

研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2007～2008  
課題番号：19750060  
研究課題名（和文） 迅速分離・濃縮・定量を目指した薄層液液界面電気化学セルの開発  
研究課題名（英文） Novel thin layer electrochemical cell for voltammetry at the liquid | liquid interface  
研究代表者  
吉田 裕美 (YOSHIDA YUMI)  
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授  
研究者番号：40314306

## 研究成果の概要：

液液界面イオン移動ボルタンメトリーにおいて水相と有機相を薄層にすると、短時間で効率よくイオンを分配させることができる。これによって、イオン性化学種の絶対定量や、濃縮・分離が達成できる。しかし、それぞれの相には電極を挿入する必要があるため、電極反応物が相を汚染するなどの理由で薄層化が困難であった。本研究では、水相には銀・塩化銀電極を、有機相には導電性高分子で被覆したITO電極を用いることで、水相と有機相を薄層化した電気化学セルの開発を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	800,000	0	800,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	270,000	1,970,000

研究分野：電気分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：(1) 分離分析 (2) 電気分析化学

## 1. 研究開始当初の背景

水相 | 有機相界面に界面電位差を印加し、それによって移動したイオンの量を電流として測定する方法は、液液界面イオン移動ボルタンメトリーとして、電気分析化学の一分野を担ってきた。同法は、従来の電気

化学測定法と同様の手法が適用できるにもかかわらず、測定対象は、全く異なる。従来の方法では、酸化還元化学種しか測定できないが、同法では、イオン性であれば酸化還元しない化学種でも測定できる。

分析操作上の分離・濃縮・定量という観点

において、同法は、大きな可能性を秘めている。まず、分離・濃縮法としては、印加する電位差を操作することによって抽出性を制御できる電解抽出が可能である。イオンが移動する界面電位差はイオンの疎水性と相関があるので、界面電位差の操作によって疎水性の異なる目的イオンを選択的に有機相に移動できる。さらに、界面電位差を切り替えることによって、有機相に移動したイオンを再び水相に戻し、逆抽出することができる。これは、電位操作で行う簡便な分離・濃縮が可能であることを示唆する。一方、定量法として最も期待される方法は、イオン移動に基づいたクーロメトリーである。つまり、水相に存在するイオン種をすべて有機相へ移動させることができれば、イオンの電荷とイオン移動電流のクーロン数に基づいて、クーロメトリーができる。この方法は、酸化還元しないイオンの絶対モル数の定量法となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、世界で初めて水相と有機相を薄層にした液液界面電気化学セルを開発し、実用可能な分析ツールとして提案することである。この電気化学セルを用いて、超高速分離濃縮およびイオン移動に基づくクーロメトリーを実現させる。

## 3. 研究の方法

電気化学セルとして図1に示す薄層セルを作成した。銀・塩化銀電極と導電性高分子を被覆したITO電極から成り、電極間に薄層の水相と有機相を形成した。水相は、テフロン製スペーサ内(厚さ75 $\mu$ m)に形成し、有機相はテフロン多孔質膜(厚さ75 $\mu$ m)に含浸させて薄層とした。

## 4. 研究成果

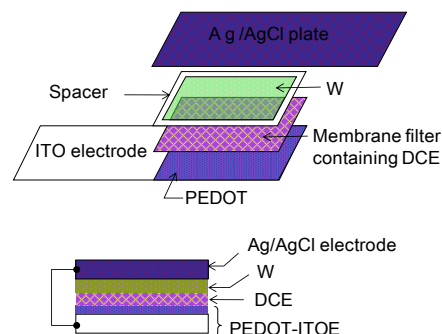


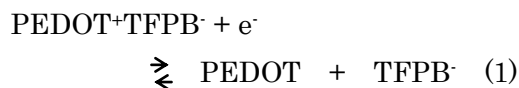
図1 薄層電気化学セル

本研究では、水相には銀・塩化銀電極を、有機相には導電性高分子で被覆したITO電極を用いることで、水相と有機相を薄層化した電気化学セルの開発を行った。

(1) 有機相用導電性高分子被覆電極の作成  
有機相で用いる導電性高分子として、各種ポリチオフェン誘導体を検討した。その結果、ポリマーの酸化電位がそれほど高くなく、ジクロロエタンなどの有機溶媒にも溶解しない poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT, が電極を被覆する導電性高分子として最適であることが分かった。PEDOT に対して、有機相中の支持電解質アニオン tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate, TFPB<sup>-</sup>, をドーピングさせることで、有機相を汚染しない PEDOT 被覆電極を作成した。

PEDOT 被覆電極は、電解重合によって作成した。電解時間、電解電位など様々な電解条件を検討し、PEDOT 膜の接着性・電位安定性が良好な電解条件を選択した。

PEDOT 被覆電極では、以下の電極反応が生じる。



したがって、電極電位  $E$  は、有機相中の TFPB<sup>-</sup> 濃度と PEDOT の酸化体と還元

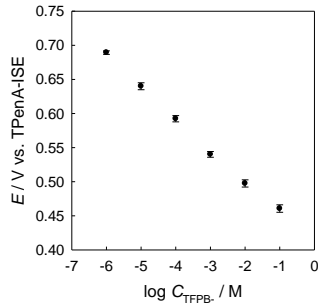


図2 疎水性イオン濃度に対する電極応答性

体の比に依存する。

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{PEDOT}^+\text{TFPB}^-}}{a_{\text{PEDOT}}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{TFPB}^- (\text{Org})} \quad (2)$$

図2は、PEDOT 被覆電極の電位応答性を示す。同電極は、有機相中の支持電解質アニオン(TFPB<sup>-</sup>)の濃度に対して 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-2</sup> M の濃度範囲で良好なネルンスト応答 (54.2 mV/decade) を示した。同一条件下で電極を作成した場合、電極電位は、再現よく一致した (0.498 ± 0.005 V at 0.01 M TFPB<sup>-</sup>)。これらの結果は、同電極が、式(1)で示す酸化還元反応によって復極していることを示している。したがって、PEDOT 被覆電極が有機相中の参照電極として有効である。

#### (2) 薄層液液界面電気化学セルの作成

PEDOT 被覆電極を有機相中の対極および参照電極として用い、2電極式の薄層液液界面電気化学セルを作成した(図1)。同セルを用いて、tetraethylammonium cation の水相 | ジクロロエタン界面での移動ボルタモグラムの測定した(図3)。その結果、可逆なイオン移動ボルタモグラムを得ることに成功した。ボルタモグラムの解析の結果、水相から有機相への移動は、TEA<sup>+</sup> の拡散に律速されるピークであったが、有機相から水相への

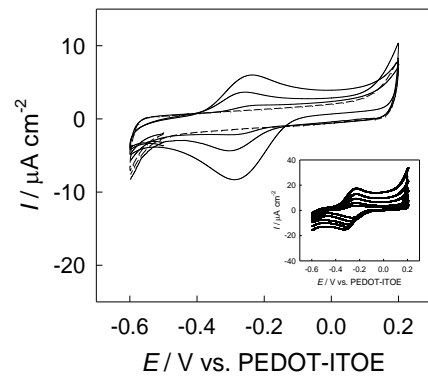


図3 薄層液液界面イオン移動ボルタモグラム

移動は、有機相の薄層効果を受けていることが分かった。

本研究では、水相と有機相を薄層にするための基盤技術を確立し、この技術に基づいて水相と有機相を薄層にした2電極式のプレセルを作成した。これらの基盤技術に基づけば、セルをマイクロ化することも可能である。同セルを用いることによって、微量のイオン性化学種の分離・濃縮・定量法が実現できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Yumi Yoshida, Satoshi Yamaguchi, Kohji Maeda, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-ITO Electrode as a Reference-counter Electrode in Organic Phase and Its application to Voltammetry at the Liquid | Liquid Interface, 査読有, Anal. Sci., (2009) in press.

[学会発表] (計6件)

① Yumi Yoshida, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-ITO Electrode as a Reference-counter Electrode of Organic Phase in Voltammetry for the Ion Transfer at the Liquid | Liquid Interface, 42<sup>nd</sup> Heyrovsky Discussion, Jun 17, 2009, Castle Trest, Czech Republic

② 山口聡士, 吉田裕美, 前田耕治, 導電性高分子被覆電極の作製と薄層有機相 | 水相界面イオン移動ボルタメトリーへの応用, 第70回分析化学討論会, 2009年5月16

日，和歌山大学・和歌山市

③ 吉田裕美，山口聡士，前田耕治，有機相中の参照電極および対極として適用可能な導電性高分子被覆電極の作成—薄層有機相 | 水相界面イオン移動ボルタンメトリーへの応用—，電気化学会第 76 回大会，2009 年 3 月 29 日，京都大学・京都市

④ 山口聡士，吉田裕美，前田耕治，ポリチオフェン被覆電極を利用した水相 | 薄層有機相界面でのイオン移動ボルタンメトリー，第 69 回分析化学討論会，2008 年 5 月 15 日，名古屋国際会議場・名古屋市

⑤ 山口聡士，吉田裕美，前田耕治，ポリチオフェン被覆電極を用いた有機溶媒用参照電極の基礎的検討，第 53 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会，2007 年 11 月 24 日，神戸大学・神戸市

⑥ 吉田裕美，山口聡士，前田耕治，水相 | 有機相薄層電気化学セルの開発：ポリチオフェン被覆 ITO 電極を用いた有機溶媒用参照電極の基礎的検討，日本分析化学会第 56 年会，2007 年 9 月 19 日，徳島大学・徳島市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 裕美 (YOSHIDA (SHIRAI) YUMI)  
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・  
准教授  
研究者番号：40314306

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：