吉田 裕美 准教授

お問合せ先
corc@kit.ac.jp
産学公連携推進センター

■キーワード
クーロメトリー　フロー電解セル　導電性高分子被覆電極　溶媒抽出　電気分析化学

電気化学を利用した分析法の開発
電位制御によるイオンの電解溶媒抽出と絶対定量

■研究の概要

試料を含む水溶液（水相）を有機溶媒（有機相）と振り混ぜる溶媒抽出は、試料の分離・濃縮法の基本的な操作の一つです。本研究は、水相と有機相を２本の電極で挟み込み、両相間に電位をかけることによって、イオン性物質を電位制御で自在に抽出・逆抽出する方法を開発しました。水相と有機相を数十μmまで薄くしたことによって、１分以内にイオン性物質全量を抽出・逆抽出することができます。一方、イオン性物質の抽出・逆抽出にともなって電流が流れますので、これを積算した電荷量から抽出されたイオンの総量を直接見積もることができます。これは、検量線を必要としない定量法（絶対定量法）で、貴重な測定法となります。

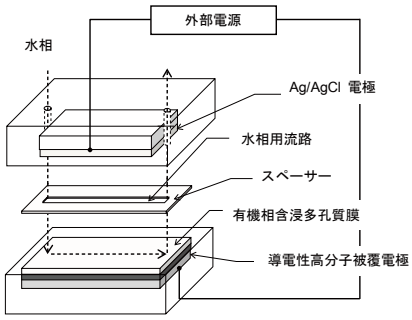

図1：液液界面薄層電解フローセル

■研究・技術のプロセス／研究事例

(1)導電性高分子被覆電極を利用した薄層電解フローセルの開発

水相と有機相をAg/AgCl電極と導電性高分子被覆電極で挟み込んだ薄層電解セルを開発しました（図１）。水相を流すフローセルに設計しています。外部電源を用いて両電極間に電位差をかけますと、電位差に応じて、イオン性物質の水相と有機相間の分配比が変わります。有機相用の電極として導電性高分子被覆電極を用いましたので、同電極の有機溶媒中における電極特性も調査しました。

(2) フローインジェクション法による絶対定量法

支持電解質を含む水相を流しながら、一定電位をかけた薄層電解フローセルに、イオン性物質を含む試料溶液を注入すると、イオン性物質が電解抽出され、それと同時に電流ピークが観察されます[図2（a)]。この電流ピークの電気量を見積もりますと、±10%の誤差範囲で、注入したイオン性物質全量が有機相へ電解抽出されていることが分りました[図2（b)]。この方法では、Faradayの法則（ $Q= zFn$, z: イオンの電荷, F: ファラデー定数, n: 物質量）に基づいて物質量を決定するため、検量線を必要としません。

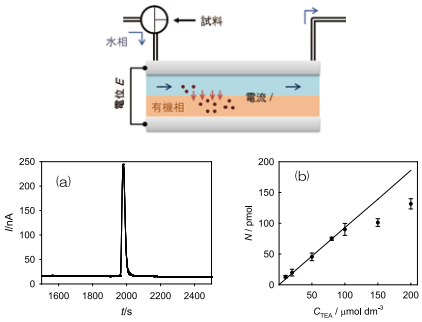

図2：フローインジェクション法による絶対定量
(a) 有機アンモニウムイオン（TEA^+）の電解抽出に伴う電流ピーク、
(b) 各種濃度の試料溶液１μLを注入した時の電流ピークから見積もった物質量（N）[実線は理論値]

(3)電解フローセルを用いた濃縮定量法

電解フローセルを用いれば、イオン性物質を電解抽出することによって有機相に濃縮したのち、逆抽出する電位に操作することによって、濃縮されていたイオン性物質を一気に逆抽出することができます（ストリッピング法）。この方法は、イオン性物質の濃縮・分離法として利用できます。さらに、濃縮されたイオン性物質を短時間に逆抽出することによって大きな電流が流れますので、イオンの高感度定量を実現できます。同法により、１μM程度の試料の定量を実現しました（図３）。

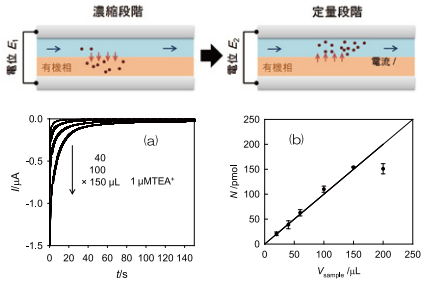

図3：ストリッピング法による絶対定量
(a) 有機相に濃縮された有機アンモニウムイオン（TEA^+）の逆抽出に伴う電流と流した TEA^+ 溶液の体積との関係、
(b) 電流から見積もった物質量（N）[実線は理論値]

■セールスポイント

開発した電解セルは、シンプルな構造であるため、微小化が容易です。試料を1μL程度にすることで、pmolの物質量を定量できます。多量の標準試料を手にいれることができない微量試料への応用が期待できます。