

イオンの電解溶媒抽出

吉田裕美*

1. 電解溶媒抽出とは

電解溶媒抽出は、水相と有機相に挿入した電極間に任意の電位差を印加し、水相と有機相間におけるイオン性物質の分配比を変えて溶媒抽出を行う方法である。一般的な溶媒抽出法では、pH や溶媒の混合比などの溶液組成を変えて分配比を変化させるのに対し、同法では、電位制御のみで分配比を調整できるため、溶液組成を変化させることなく目的イオンを抽出分離することができる。また、同法によってイオンが電解抽出される際、イオンの抽出量に応じて電流が流れるため、イオンの抽出量をモニターすることが可能である。同法は、液液界面イオン移動ボルタンメトリー、すなわち水相 | 有機相界面に電位差を加え、それによって生じるイオンの界面移動を電流として測定する方法を進展させて開発された。

2. 高効率な電解溶媒抽出を実現させるための条件

電解溶媒抽出では「短時間で目的イオン全量を移動させる」ことが重要である。通常の溶媒抽出では、水相と有機相を物理的に振り混ぜるため、数秒で目的イオン全量の分配平衡が達成されるのに対し、通常の液液界面イオン移動ボルタンメトリーでは、静止した界面近傍の拡散層内でのみ物質の分配が生じるため、目的イオン全量の分配を短時間で達成することが難しい。短時間で電解溶媒抽出を達成させるため、電解

セル内に形成した水相 | 有機相界面を物理的に攪拌する方法¹⁾などが考案されたが、現在では、水相や有機相を拡散層の厚みまで薄層にする方法^{2,5)}によって、目的イオン全量の短時間抽出に成功している。

水相を薄層にした電解溶媒抽出用セルでは、目的イオン全量を水相から有機相へ短時間に抽出することができる。厚さ数十 μm のスぺーサーに水相用流路を形成することによって、水相中に存在する目的イオンの全量移動を数十秒以内に達成し、目的イオンの移動に伴う電荷移動量を電流として測定することで、水相中に存在する目的イオンの物質量が決定された²⁾。スぺーサーを用いた方法よりも簡便に水相を薄層化する目的で、有機相を含浸させた多孔質テフロンチューブ内に水相用電極である銀塩化銀線を挿入し、テフロンチューブと銀塩化銀線との間隙に水相を流す電解セルも開発された³⁾。それを用いて、イオノファーを有機相に添加することによる選択的なイオン分離・イオン定量^{3,6,7)}や、それらフローセルを連結させることによる多段分離定量法^{6,7)}が報告されている。

有機相を薄層にした電解溶媒抽出に関しては、導電性高分子で被覆した固体電極上に厚さ数～数十 μm の有機相保持膜を重ねた電極を水相に挿入して電解抽出する方法が開発された⁸⁾。同法を用いて、目的イオンを水相から有機薄膜へと電解抽出した後、印加電位を切り替えることにより、有機薄膜に濃縮された目的イオンを水

*京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門准教授

相へと逆抽出する、すなわちストリッピング法を実現している⁹⁻¹²⁾。

水相と有機相の両相を薄層化することによって、試料溶液中の目的イオン全量を抽出分離するだけでなく、抽出した目的イオンを再び水相に逆抽出し、従来の抽出・逆抽出の操作を電位操作のみで実現する電解セルも開発された^{5, 13)}。両相を薄層化した電解セルでは、2種類の液体が接する界面を物理的に制御することが、技術的に難しくなる。そのため、複雑な電極配置を必要としない、最もシンプルな2電極式が選択された。Fig. 1には、著者らが開発した電解セルを示す⁵⁾。電解セルは、フローセルとなっており、導電性高分子によって被覆されたPt電極、有機相を含浸させたテフロン多孔質膜、水相用流路が形成されたスペーサー、銀塩化銀電極を積層させた単純な構造となっている。電解セルの小型化が容易であり、従来の抽出では困難であった数 μL の試料溶液の電解抽出分離に応用された。

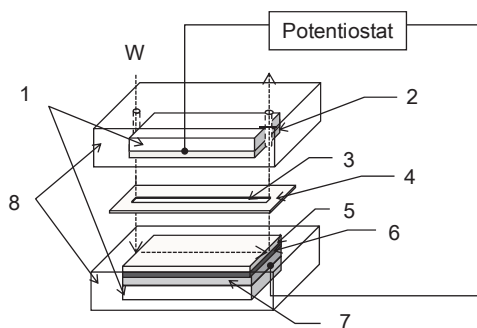


Fig. 1 Construction of the thin-layer flow cell: (1) polyacrylic block, (2) Ag/AgCl plate, (3) internal flow path (width: 2mm, length: 22mm and depth: 50 μm), (4) PTFE spacer (thickness: 50 μm), (5) PTFE porous membrane containing the organic phase (thickness: 30 μm), (6) conducting polymer, (7) Pt plate, (8) poly(dimethylsiloxane). Reprinted from ref. 5).

3. 電解溶媒抽出用電解セルで生じる反応

電解抽出を実現する電解セルでは、水相と有機相にそれぞれ電極を挿入し、水相と有機相の界面電位を制御すると述べたが、電解セルで生じる反応は、目的イオンの界面移動だけではない。著者らが開発した電解セルにおける反応の概要を Fig. 2 に示す。電解抽出では、目的イオンの抽出・逆抽出が水相 (W) と有機相 (Org) 間で生じるが、その時、水相に挿入した銀塩化銀電極では塩化銀の酸化還元反応 ($\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$) が、有機相に挿入した導電性高分子被覆電極 (PEDOT 被覆電極) では導電性高分子の酸化還元反応 ($\text{PEDOT}^+\text{TFPB}^- + e^- \rightleftharpoons \text{PEDOT} + \text{TFPB}^-$) が同時に生じている。[PEDOT は、導電性高分子 poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) を、TFPB は疎水性支持電解質アニオン tetrakis [3, 5-bis

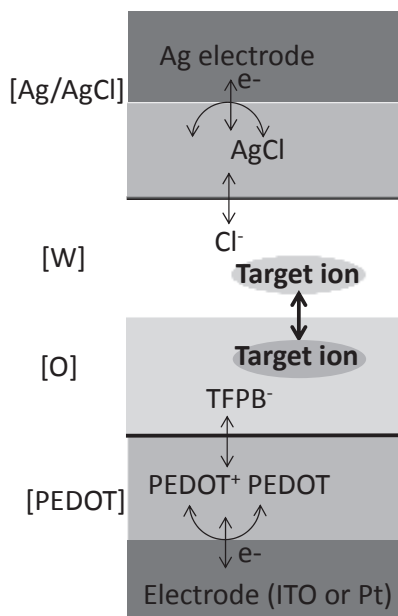


Fig. 2 Whole reactions in the thin-layer electrolysis cell. PEDOT: poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), TFPB: tetrakis [3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl] borate

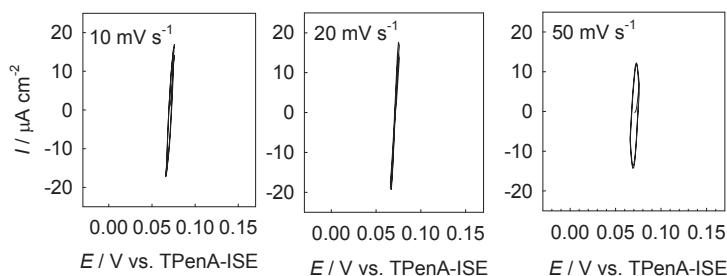


Fig. 3 Voltammograms of the PEDOT-electrode in Org. Reprinted from ref. 14).

(trifluoromethyl) phenyl] borate を示す。) したがって、電流が流れる場合、(水相における銀塩化銀電極での酸化還元) + (イオンの界面移動) + (有機相における PEDOT 被覆電極での酸化還元) が同時に生じている。それらの反応は直列であるために、イオンの界面移動が生じない場合は電流が流れない。

電極を水相や有機相に直接挿入する場合、電極反応物が水相や有機相を汚染すると予測される。これを避けるため、電極反応生成物が水や有機相に難溶性であるもの (Ag/AgCl, PEDOT/PEDOT⁺TFPB) を電極の酸化還元系に利用している。一方、水相と有機相の界面電位差を正確に制御するために、水相と銀塩化銀電極、有機相と PEDOT 被覆電極の間は、電流が流れても一定の電位を示さなくてはならない。そのため、電極反応生成物 AgCl, PEDOT⁺TFPB が、水相や有機相に含まれる支持電解質 (Cl⁻, TFPB⁻) の塩として機能し、一定の電位を示すようになっている。例えば、Fig. 3 には、有機相中における PEDOT 被覆電極のサイクリックボルタモグラムの電流が流れても電極電位はほぼ一定の電位を示している。

4. 電解溶媒抽出の応用例

電解セルでは、目的イオンを添加してサイク

リックボルタモグラムの測定することで、電解抽出の時に加える最適電位を評価することができる。Fig. 4 には、著者らが開発した薄層電解フローセルで測定したサイクリックボルタモグラムの電位は、有機相に対する水相の電位として示している。正電流が、目的イオンである tetraethylammonium cation (TEA⁺) の水相から有機相へ移動、負電流が同イオンの有機相から水相への逆抽出を示している。同ボルタモグラムから、TEA⁺ を水相から有機相へ抽出させるには、0.2V よりも正の電位を加え、また抽出した TEA⁺ を有機相から逆抽出させるには、0.1V よりも負の電位に切り替えればよいことが分かる。

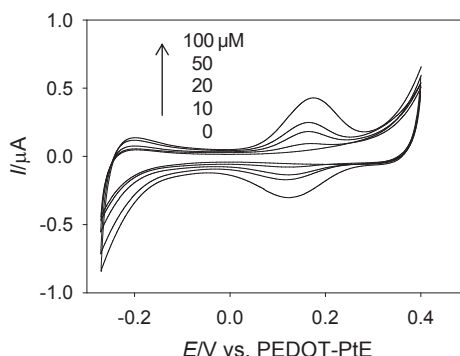


Fig. 4 Cyclic voltammograms for tetraethylammonium cation (TEA⁺) transfer at the W|Org interface in the thin-layer flow cell. $C_{\text{TEA}^+} = 0, 10, 20, 50$ and $100 \mu\text{M}$. Scan rate: 5 mV s^{-1} . Reprinted from ref. 5).

4.1 フローインジェクション法によるクーロメトリー

開発した薄層電解セルを用いて、フローインジェクション法によるクーロメトリーを行った例を示す⁵⁾。目的イオンを含む試料溶液を注入し、目的イオンが抽出される電位を印加した電解セルへ流すと、電解セルを流れている間に、目的イオンは有機相へと抽出される。この時、目的イオンの界面移動量に相当する電荷量が電流として流れる。Fig. 5 (a)は、フローインジェクション法で得られた目的イオンの抽出を示す電流ピークである。同ピークを積分して得られた移動電荷量を見積もると、Faradayの法則に基づいて目的イオンの移動量を評価できる。Fig. 5 (b)は、注入した試料溶液中に含まれる

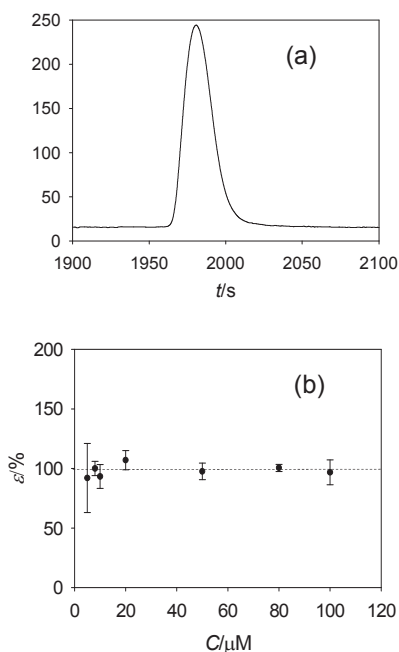


Fig. 5 (a) Current response obtained by injecting $1\mu\text{L}$ of $100\mu\text{M}$ TEA⁺ solution into the thin-layer flow cell and (b) dependence of the electrolysis efficiency (ϵ) on the TEA⁺ concentration. Applied potential, 0.35V ; flow rate, $2\mu\text{L min}^{-1}$. Reprinted from ref. 5).

目的イオンの物質質量に対する、実際に抽出された目的イオンの物質質量を、電解効率 (ϵ) として示したものである。いずれの濃度においても、100%に近い電解効率を示しており、試料に含まれる目的イオンがすべて電解抽出されていることが分かる。

4.2 ストリッピング法による濃縮・高感度定量

開発した薄層電解セルに連続的に試料溶液を流しながら目的イオンを抽出すると、目的イオンを薄層有機相に濃縮分離でき、さらに、その後、加えていた電位差を逆抽出の電位に切り替えることによって、短時間のうちに濃縮した目的イオンを逆抽出させることができる。このようなストリッピング法は、従来、水銀電極上で生じる金属の析出・溶出を利用したものであるが、本法のように、酸化還元しないイオンの電解溶媒抽出に基づいても実現可能である。Fig. 6に、ストリッピング法で得られた目的イオンの有機相から水相への逆抽出を示すクロノアンペログラムを示す⁵⁾。濃縮時に流した試料溶液の体積が増加するほど、それに比例して目的イオンが有機相に濃縮されたことが分かる。クロノアンペログラムの電流からバックグラウンド電流を差し引き、残りを積分することによって、有機相へと抽出された目的イオンの物質質量を見積もった。その結果、電解効率は100%に近く、試料溶液に含まれる目的イオンの全量が定量的に電解抽出・逆抽出されていることが分かった。

5. おわりに

本稿では、液液界面イオン移動ボルタンメトリーの知見に基づいて開発された迅速電解溶媒抽出について述べた。1970年代以降、液液界面イオン移動ボルタンメトリーが、新しい電気

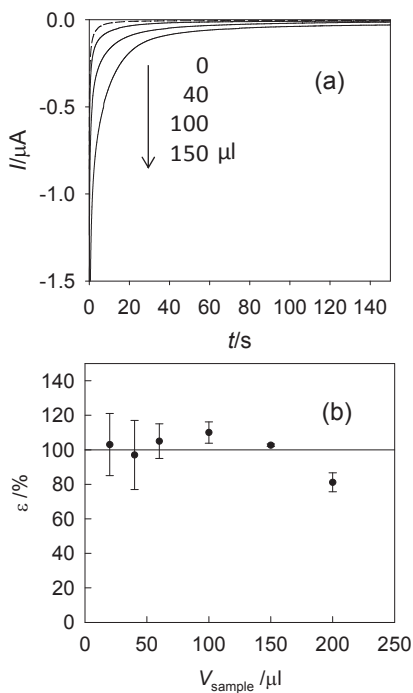


Fig. 6 (a) Current for the transfer of TEA⁺ from the thin Org to W by potential step chronoamperometry after concentrating TEA⁺ from sample solution of various volumes into the thin Org and (b) electrolysis efficiency (ϵ) determined using the stripping technique after concentrating the TEA⁺ from an aqueous sample solution of various volumes (V_{sample}) into the thin Org. The applied potential: -0.1V. Concentration of TEA⁺ in sample solution: 1 μM . Reprinted from ref. 5).

化学的手法として広く研究され、実用的な分析法としての応用も試みられてきたが、イオン移動が界面近傍でのみ生じることもあり、効率の良い電解溶媒抽出法は実現されなかった。しかし、近年、水相あるいは有機相を薄層化する技術が向上し、イオンの全量を短時間に抽出できる電解セルが開発されたことにより、電解溶媒抽出法としての新たな展開が期待されている。

電解溶媒抽出の最大の特徴は、イオンの抽出にともなって電流が流れることで、これを利用

すれば、目的イオンの抽出を電流でモニターできるだけでなく、流れた電荷量から目的イオンの物質量を直接見積もることができる。電解溶媒抽出では、電位操作によって抽出・逆抽出が出来るため、電氣的制御による自動化が容易で、また、分離・検出した後の試料溶液の組成が変化しないため、次の分析装置へ導入する際、組成の再調整を必要としないという利点も有する。以上のような特徴は、無人モニタリング装置における前処理・定量装置として有効であろう。

今後、電解溶媒抽出の進展は、同法でしか分離・定量できない試料があるかどうかにかかっている。電解溶媒抽出では、目的イオンの他に水相と有機相に支持電解質を添加するため、電解溶媒抽出に適用できる目的イオンは支持電解質イオンよりも界面移動しやすいイオン（適度な疎水性を有するイオン）であり、従来の溶媒抽出と比較すると測定対象となるイオンの種類は限られている。しかし、従来の溶媒抽出と同様に有機相に特定のイオンフォアを添加することによって、様々なイオンに対する選択的抽出も実現できることや、ヘパリンなど二イオン性生体成分や薬物なども測定できることを考慮すると、その応用範囲は広いと考えられる。特に、電解セルをマイクロデバイス化すれば、微量で貴重な試料を抽出・定量し、引き続きその試料を質量分析など次の機器分析に導入できることから、測定対象として最も期待されるものは、微量生体成分であろう。今後、電解溶媒抽出用電解セルを用いて、微量生体成分の分離・定量・検出を目指した研究が展開されると考えられる。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、京都工芸繊維大学前田耕治教授および京都工芸繊維大学学生

諸氏とともに行われたものである。ここに深く感謝の意を表す。同研究は、文部科学省科研費（19750060, 22550073, 26410150）、科学技術振興機構さきがけ（構造機能と計測分析）の支援により行われた。

引用文献

- 1) Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, H. Kudo, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **520**, 133 (2002).
- 2) S. Sawada, M. Taguma, T. Kimoto, H. Hotta, T. Osakai: *Anal. Chem.*, **74**, 1177 (2002).
- 3) A. Yoshizumi, A. Uehara, M. Kasuno, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 275 (2005).
- 4) E. Grygolowicz-Pawlak, E. Bakker: *Anal. Chem.*, **82**, 4537 (2010).
- 5) Y. Yoshida, S. Nakamura, J. Uchida, A. Henmi, K. Maeda: *J. Electroanal. Chem.*, **707**, 95 (2013).
- 6) M. Kasuno, Y. Kakitani, Y. Shibafuji, T. Okugaki, K. Maeda, T. Matsushita, S. Kihara: *Electroanalysis*, **21**, 2022 (2009).
- 7) T. Okugaki, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, A. Yoshizumi, H. Kubota, Y. Shibafuji, K. Maeda, Z. Yoshida, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **629**, 50 (2009).
- 8) J. Guo, S. Amemiya: *Anal. Chem.*, **78**, 6893 (2006).
- 9) J. D. Guo, S. Amemiya: *Anal. Chem.*, **78**, 6893 (2006).
- 10) Y. Kim, S. Amemiya: *Anal. Chem.*, **80**, 6056 (2008).
- 11) P. Jing, Y. Kim, S. Amemiya: *Langmuir*, **25**, 13653 (2009).
- 12) Y. Kim, P. J. Rodgers, R. Ishimatsu, S. Amemiya: *Anal. Chem.*, **81**, 7262 (2009).
- 13) Y. Yoshida, J. Uchida, S. Nakamura, S. Yamaguchi, K. Maeda: *Anal. Sci.*, **30**, 351 (2014).
- 14) Y. Yoshida, S. Yamaguchi, K. Maeda: *Anal. Sci.*, **26**, 137 (2010).