

報 文

液液界面フロー電解セルの作製と評価：アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの促進イオン移動の検討

中村 亮太¹, 樋上 照男^{*1}

本研究では液液界面が隔膜によって縦に仕切られる構造をもつ液液界面フロー電解セルを作製した。この電解セルの性能を評価するために、イオノフォアとして3種のクラウン化合物（12-クラウン-4, 15-クラウン-5, ジベンゾ 18-クラウン-6）を用い、電解セル中の1,2-ジクロロエタン/隔膜/水界面におけるアルカリ金属イオン（ Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ）及びアルカリ土類金属イオン（ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ）の促進イオン移動ボルタモグラムの測定した。この測定結果をもとに、電解セルの隔膜などの改良を行うとともにアンペロメトリーの条件（流量、印加電位）の最適化を行った。一方、測定したボルタモグラムから定量におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの選択性を決定した。これをもとに、12-クラウン-4を用いる醤油中の Na^+ の定量を試み、再現性のよい定量値を得た。作製した液液界面フロー電解セルは分解や組立が容易であり、この電解セルを用いるアンペロメトリーがイオンの定量に有用であることが示された。

1 緒 言

最近の健康への強い関心のもと、食品中に含まれる Na^+ , K^+ , Ca^{2+} などのアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンの簡便な分析法の開発が望まれている。従来、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンの定量には、炎光光度法などの原子分光分析法やイオン選択性電極法による電気化学分析法が用いられてきた。炎光光度法は高感度で選択性にも優れているが、一般的に装置が大型で高価であるため汎用的に使用することは難しい。一方、イオン選択性電極法は、ポテンショメトリーの一種で、安価で汎用的ではあるが、定量原理が難しいことや分析信号が濃度の対数に比例するため、所定の濃度範囲での定量が難しいなどの欠点をもっている。電気化学分析法の安価で汎用的な利点を生かすためには、電流値が濃度に比例するアンペロメトリーをもとにした分析法が望まれる。しかし、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの標準電位は非常に負であるため、通常の電極ではこれらを金属に還元することが困難である。この問題を解決する方法の一つとして、油相と水相から構成される液液界面でのイオン移動を利用する電気化学測定法がある^{1)~3)}。液液界面のイオン移動は、還元などの電子移動反応を含まないため、これを用いればアンペロメトリーによる定量が可能となる。ただし、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンは一般的に親水的であり、そ

れらのイオン移動は、通常の液液界面イオン移動ボルタメトリーにおいて利用できる電位窓では観測されない。そこで、油相にクラウンエーテルなどのイオノフォアを加え、イオン移動を電位窓の範囲で起こさせる促進イオン移動を利用することになる^{4)~6)}。

上記の考え方をもとに、液液界面イオン移動のアンペロメトリー^{7)~9)}や液液界面フロー電解セルを用いたアンペロメトリー¹⁰⁾¹¹⁾並びにクーロメトリー^{12)~14)}などの分析法が既に提案されている。本研究では実分析での取り扱いやすさに配慮して、液液界面が隔膜によって縦に仕切られる構造をもつ電解セルを作製し、その性能を評価した。実際、この電解セルは油相（バッチ系）と水相（フロー系）の二つの部分から成り、油相の入れ替えや試料の導入が容易である。この電解セルを用いて、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンのクラウンエーテルによる促進イオン移動ボルタモグラムの測定を行い、そのボルタモグラムから各イオンの中点電位を求め、それらの選択性を決定した。これらの結果をふまえて、隔膜をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製の親水性メンブレンフィルターに変更するなどの電解セルの改良を行うとともに、一つの応用例として、イオノフォアとして12-クラウン-4を用いたアンペロメトリーによる醤油中の Na^+ の定量を行った。本法により求めた定量値は、95 % 信頼限界においてナトリウムイオン選択性電極による定量値と誤差範囲内で一致する値を示した。隔膜としてPTFE製の親水性メンブレンフィルターを用いた最適条件下でのフローインジェクションアンペロメトリーの定量限界は少なくとも $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ であった。

* E-mail: thinoue@shinshu-u.ac.jp

¹ 信州大学理学部理学科化学コース：390-8621 長野県松本市旭3-1-1

2 実 験

2.1 試 薬

油相の支持電解質として用いたテトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレーート (TPATPB) は等モルの臭化テトラペンチルアンモニウム (東京化成工業製, 特級) 及びカリボール (テトラフェニルボレーートのナトリウム塩) (同仁化学製, 試験研究用) から合成し, 結晶は水-アセトン (ナカライテスク製, 特級) の混合溶媒から再結晶した. イオノフォアとして 12-クラウン-4 (12C4), 15-クラウン-5 (15C5) (東京化成工業製) 及びジベンゾ-18-クラウン-6 (DB18C6) (アルドリッチ製) を用いた. 塩化マグ

ネシウム及びアルカリ金属とアルカリ土類金属塩は, 特級あるいは一級試薬 (ナカライテスク製, 関東化学製) をそのまま使用した. 試料水溶液はすべてイオン交換水を用いて調製した. 油相として使用した 1,2-ジクロロエタン (DCE) (ナカライテスク製, 特級) は, 分液漏斗中で水と攪拌し, 水を飽和したのち測定に用いた. 流量を最適化する際, モデルイオンとしてテトラエチルアンモニウムクロリド (TEACl) (東京化成工業製, 一級) を用いた.

2.2 装 置

Fig. 1 に作製した液液界面フロー電解セルの断面図 (a) と平面図 (b) を示す.

電解セル本体はダイフロン (ポリクロロトリフルオロエチレン) 製で, 油相と水相の二つの部分を組み合わせて構成した. 二つの容器の間に, 分画分子量 50000 の再生セルロース製透析膜 (SPECTRUM 製, 132544T) あるいは PTFE 製の親水性メンブレンフィルター (ADVANTEC 製, H020A047A) を挟み込み, 直径 10 mm の界面を形成した. 透析膜は使用前に蒸留水に 30 分以上浸したのち使用した. 10 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の MgCl_2 水溶液をキャリヤー溶液として液体クロマトグラフ用ポンプ (島津製作所製, LC-9A) で送液し, 電解セルの上流に設置した六方バルブ付きインジェクター (日本分光製) から所定量の試料水溶液を注入した.

測定は 4 電極式で行い, 参照電極として DCE 相及び水相に Ag/AgCl 電極 ($[\text{Cl}^-] = 0.1$ あるいは 0.2 M), 対極は, DCE 相には白金線, 水相には流路の一部であるステンレス鋼管 (直径 1.06 mm, 内径 0.18 mm) を使用した. Scheme 1 に測定に用いた電気化学系を示す. ここで M は, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} である.

ポテンシostatとして北斗電工製の HA0101mM1A を用い, これをパーソナルコンピュータにより制御し, ボルタンメトリー及びアンペロメトリーを行った. なお, これらの測定はポジティブフィードバックを掛けて行った.

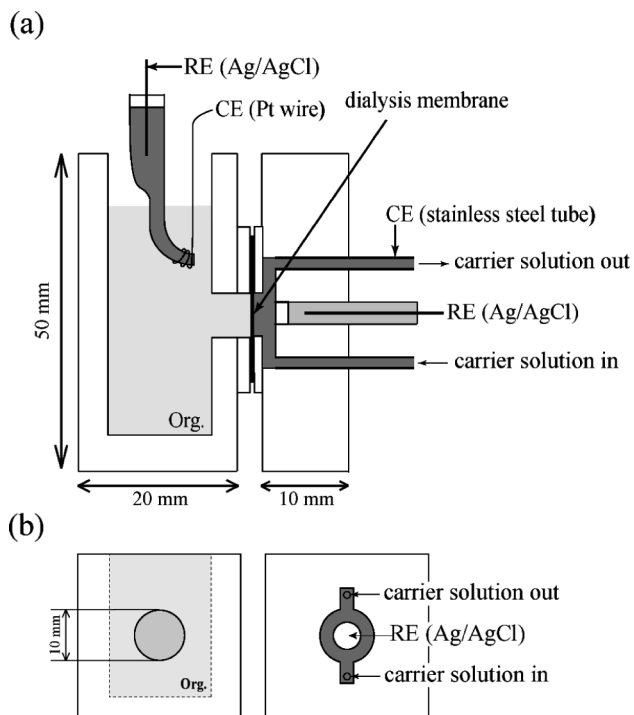


Fig. 1 Sectional (a) and plan (b) view of a flow electrolytic cell for ion transfer across a liquid/liquid interface

Test interface					
Ag/AgCl	0.1 M MgCl_2	10 mM TPATPB	10 mM MgCl_2	0.1 M MgCl_2	Ag/AgCl
	10 mM TPACl	30 mM 12C4	MCl or MCl_2		
	(W)	(DCE)	(W)	(W)	

Scheme 1

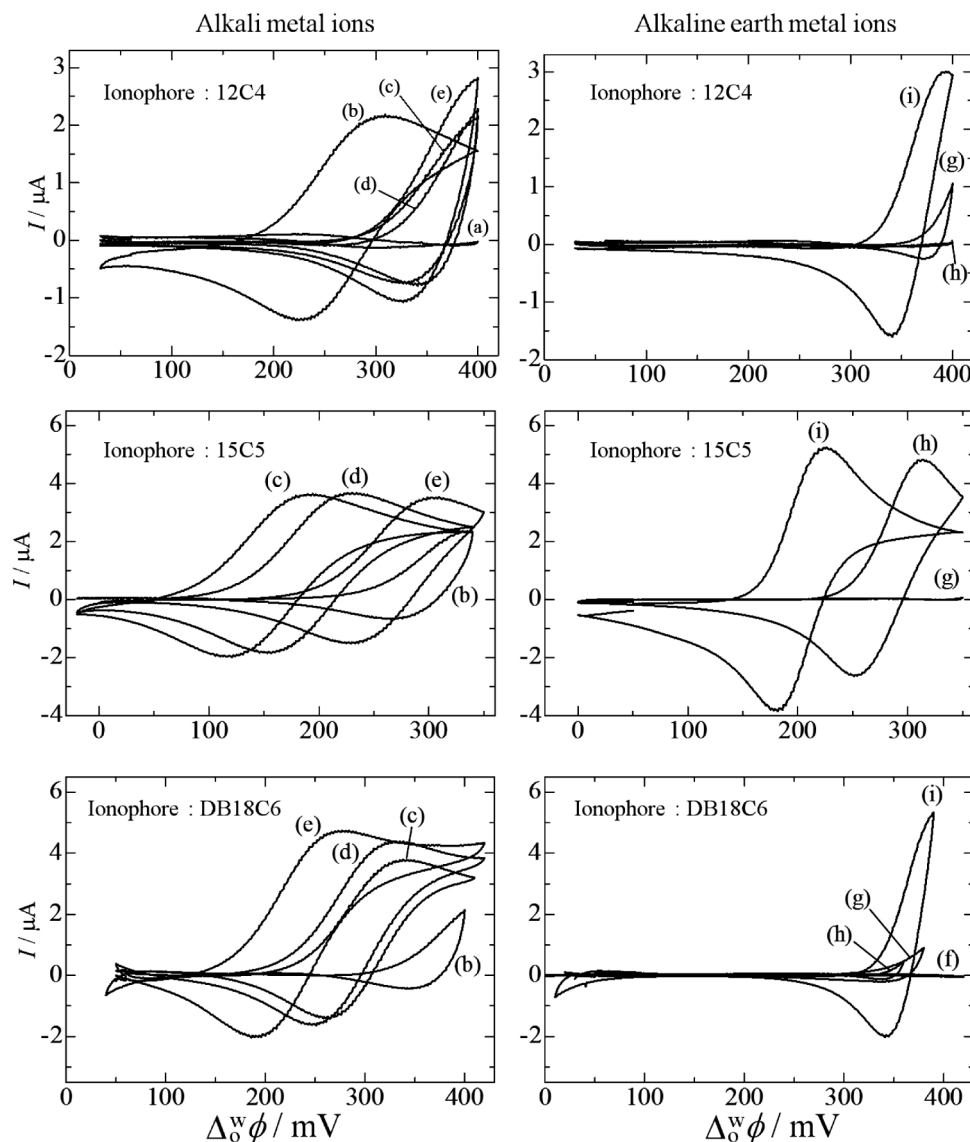


Fig. 2 Cyclic voltammograms for promoted ion transfers of alkali (left) and alkaline earth (right) metal ions in the presence of ionophores

(a) Li^+ , (b) Na^+ , (c) K^+ , (d) Rb^+ , (e) Cs^+ , (f) Mg^{2+} , (g) Ca^{2+} , (h) Sr^{2+} , (i) Ba^{2+} . The concentration of each ion was $100 \mu\text{M}$. The supporting electrolytes were 10 mM MgCl_2 when 12C4 and 15C5 were used and 10 mM LiCl when DB18C6 was used. The sample solutions were pumped at 1.5 mL min^{-1} to the flow electrolytic cell. Dialysis membrane with a molecular fraction weight of 50000 was put between the DCE and aqueous phase.

2.3 試料

試料には市販の醤油を用いた。醤油 5.00 mL を 50 mL のメスフラスコに移し、 10 mM MgCl_2 水溶液で 10 倍に希釈した。この操作を繰り返して最終的に 5000 倍まで希釈し、これを保存溶液とした。保存溶液 5.00 mL を 50 mL のメスフラスコに移し、これに 10 mM MgCl_2 を含む 10 mM NaCl 水溶液を適量加え、 Na^+ の濃度が $0 \sim 300 \mu\text{M}$ 、 MgCl_2 濃度が 10 mM となるように試料溶液を調製した。

3 結果と考察

3.1 アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの促進移動

イオノフォア存在下におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの促進イオン移動ボルタンメトリーを行った。ここでは 3 種のイオノフォアに対して検討した。Fig. 2 に、DCE 相に 12C4, 15C5 及び DB18C6 をイオノフォアとして加えたときのアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンのサイクリックボルタモグラムを示す。

これらのボルタモグラムはフロー電解セルを用いて試料

Table 1 Voltammetric parameters obtained from the cyclic voltammograms in Fig. 2

Ion	Ionophore	$\Delta_O^W \phi_{pa}/\text{mV}$	$\Delta_O^W \phi_{pc}/\text{mV}$	$\Delta_O^W \phi_m/\text{mV}$	$\Delta(\Delta_O^W \phi_p)/\text{mV}$	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$D_{app}/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Na^+	12C4	309	222	266	87	2.18	2.13
K^+	15C5	194	121	158	73	3.64	5.93
Rb^+	15C5	230	156	193	74	3.68	6.05
Ba^{2+}	15C5	226	182	204	44	5.25	1.54
Sr^{2+}	15C5	313	251	282	62	4.82	1.30
Cs^+	DB18C6	284	186	235	98	4.74	1.01
Rb^+	DB18C6	331	251	291	80	4.39	8.63
TEA^+	—	295	225	260	70	1.82	1.48

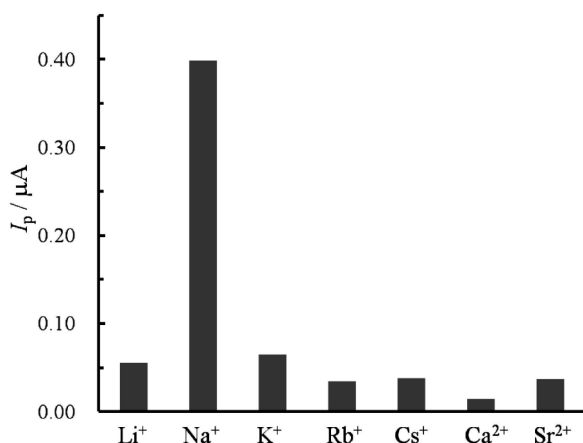


Fig. 3 Comparison among the peak currents of the alkali and alkaline earth metal ions obtained by flow-injection amperometry

Each sample solution was an aqueous solution containing 100 μM alkali or alkaline earth metal ion and 10 mM MgCl_2 . A 500 μL of the sample solution was injected. The carrier solution was pumped at 1.5 mL min^{-1} . The potential was fixed at 270 mV. The dialysis membrane was put between the DCE and the aqueous phase.

溶液を 1.5 mL min^{-1} で送液しながら測定したものである。試料溶液は 100 μM のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンと 10 mM の支持電解質を含む。イオノフォアが 12C4 及び 15C5 のときには支持電解質に MgCl_2 を使用し、DB18C6 のときには LiCl を用いた。イオノフォアを加えない場合、低濃度であればこれらのイオンのイオン移動波は観測できなかったが、Fig. 2 から分かるように、多くのイオンに対してそのイオン移動波が観測された。ボルタモグラムは、試料溶液を一定速度で送液したのにもかかわらず、限界電流をもつ S 字型の定常ボルタモグラムとはならず、ピーク電流をもつ通常のサイクリックボルタモグラムと同様の形を示した。このことは、移動するイオンの透析膜中における拡散に起因すると考えられ、透析膜中は水相が浸み込んだ状態または DCE 相と水相とが混じり合った状態であることが推察される。Table 1 に Fig. 2 のサイク

リックボルタモグラムから得られた種々のパラメーターを示す。

1 価イオンに対するピーク電位差 $\Delta(\Delta_O^W \phi_p)$ は、 K^+ の 73 mV から Cs^+ の 98 mV まで変化し、25 $^{\circ}\text{C}$ における理論値である 59 mV より大きくなった。一方、2 価イオンでは Ba^{2+} と Sr^{2+} に対し、それぞれ、44 と 62 mV となり、理論値の 30 mV よりは大きくなったが、1 価イオンより小さな値を示し、傾向として理論との一致が認められた。正のピーク電流 (I_{pa}) をもとに見積もった見掛け上の拡散係数 D_{app} は¹⁵⁾、 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーとなり、水溶液中の値に比べて数分の 1 から 1/10 程度小さな値を示した。さらに、通常の液液界面での拡散係数が $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である TEA^+ の拡散係数¹⁶⁾ を本法で求めたところ、その値は $1.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。B. Hundhammer らは、ニトロベンゼン/透析膜/水界面のイオン移動ボルタンメトリーの検討から、 ClO_4^- の見掛け上の拡散係数が単純なニトロベンゼン/水界面の値より約 1/10 に減少したと報告している¹⁷⁾。しかし、千田らは DCE/透析膜/水においては、拡散層が膜の水相側に形成されるため Na^+ などの拡散係数は水中での値とほぼ同じであると述べている¹⁸⁾。これらのことから、Table 1 の D_{app} の水中よりも小さな値は、本研究では透析膜中でのイオンの拡散に起因するもので、拡散層は透析膜中に形成されたと推察される。

15C5 及び DB18C6 を用いた場合、イオン移動の midpoint 電位は互いに近く、アンペロメトリーによる特定のイオンの選択的定量は難しいと予想された。しかし、12C4 を用いた場合、 Na^+ (b) の midpoint 電位 (266 mV) は、その他のイオンに比べ大きく異なり、他のイオンの妨害が低くなると予想した。Fig. 3 にイオノフォアとして 12C4 を用いたときの各イオン (100 μM) のピーク電流を示す。ピーク電流は電解セルに Na^+ の midpoint 電位である 270 mV を印加したときのフローインジェクションアンペログラム (アンペログラムの例としては Fig. 6 参照) より得た。

この図から分かるように Na^+ の移動によるピーク電流値は最も妨害が大きい K^+ に比べて 6 倍以上であった。あとで述べるように、このことをもとにして醤油中の Na^+ の定量

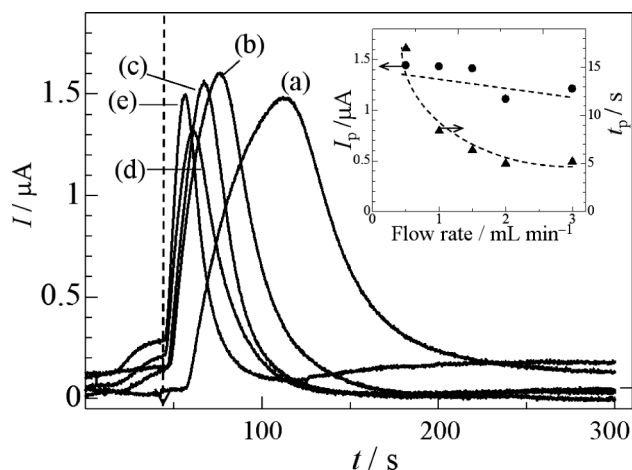


Fig. 4 Effect of the flow rate of the carrier solution on the flow-injection amperogram of TEA⁺

(a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0, (e) 3.0 mL min⁻¹. The sample solution was an aqueous solution containing 300 μM TEA⁺ and 10 mM LiCl. The carrier solution was 10 mM LiCl. A 500 μL of the sample solution was injected. The dotted line indicates the time when the injection was finished. Inset: Flow-rate dependence of the peak current (I_p) and the time from the injection to the peak (t_p).

を行った。

3・2 フロー電解セルの最適化

3・2・1 流量の影響 フローインジェクションアンペロメトリーに対するキャリアー溶液の最適流量を決定するために、モデルイオンとして TEA⁺を用い、0.5～3.0 mL min⁻¹の各流量でのアンペログラムを測定した。Fig. 4に各流量で測定したアンペログラムを示す。また、挿入図はアンペログラムをもとに作成し、ピーク電流 (I_p) と試料注入からピークが現れるまでの時間 (t_p) の流量依存性を示す。

試料溶液は 10 mM の LiCl 及び 300 μM の TEA⁺を含む水溶液とし、キャリアー溶液には 10 mM LiCl 水溶液を用いた。また、図中の点線の矢印は 500 μL の試料溶液を注入した時間を示す。注入後、5～10 s 経ったとき TEA⁺の水相から DCE 相へのイオン移動の電流が流れ始め、やがてピークとなり、150～250 s 後にはほぼ 0 となった。挿入図から分かるように、流量が 0.5～3.0 mL min⁻¹の範囲で大きくなるに従い、 I_p はわずかに減少したが、 t_p は急激に小さくなったのち一定の値に近づく傾向を示した。一方、流量が小さいとき、ピークの形は幅が広く非対称であったが、流量が大きくなるに従い、ピークは鋭く、対称となった。流量が 2 mL min⁻¹より大きくなるとインジェクターのバルブ操作時に起きる圧力変動のために流量が変化し、余計な充電電流が流れる傾向を示した。また、それ以上大

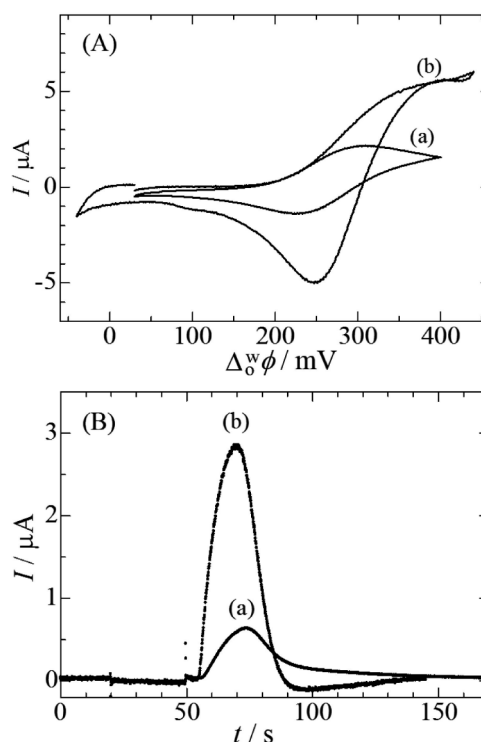


Fig. 5 Effect of the membrane separating the DCE and aqueous phase on a cyclic voltammogram (A) and an amperogram (B) of promoted ion transfer of Na⁺ with 12C4

(a) cellulose dialysis membrane, (b) PTFE hydrophilic membrane filter. A sample solution was an aqueous solution containing 100 μM NaCl and 10 mM MgCl₂. In the voltammetric measurements, the sample solution was continuously pumped at 1.5 mL min⁻¹ in the flow electrolytic cell. The scan rate was 5 mV s⁻¹. In the amperometric measurements, a 500 μL of the sample solution was injected in the carrier solution (10 mM MgCl₂) pumped at 1.5 mL min⁻¹. The potential was fixed at 310 mV when the dialysis membrane was used and at 350 mV when the membrane filter.

きな流量では、送液の圧力により水相の参照電極と電解セル本体との隙間から溶液が漏れ出すこともあった。このような結果から、最適流量を 1.5 mL min⁻¹とした。

3・2・2 隔膜の選択 これまでの検討では DCE 相と水相を隔てる隔膜として再生セルロース製の分画分子量が 50000 の透析膜を用いてきた。この膜は DCE に対する化学的耐久性があまり優れておらず、長時間の測定においてはアンペログラムのピーク電流値の減少が見られた。このため、これに代わる隔膜として PTFE 製の親水性メンブレンフィルターを用いて実験を行った。Fig. 5 (A) に透析膜 (a) とメンブレンフィルター (b) を隔膜としたときの Na⁺の促進イオン移動サイクリックボルタモグラム及び (B) にアンペログラムを示す。

上に述べたように、隔膜を透析膜としたときのサイク

リックボルタモグラムは、通常のサイクリックボルタモグラムと同様の形を示したが、隔膜にメンブレンフィルターを用いたときは、負から正への順方向の電位走査では電流は定常的な限界電流を示し、正から負への逆方向への電位走査ではピーク電流を示した。また図には示していないが、水相の送液を止めてサイクリックボルタモグラムを測定すると、順方向の電位走査でピーク電流を示した。このことから、順方向の電位走査での水相からDCE相へのイオン移動電流は、送液により起こされる対流によるもので、逆方向の電位走査でのDCE相から水相へのイオン移動電流は、膜中での拡散によると考えられる。このことから、メンブレンフィルターの膜内部はDCEがしみ込んだ状態で、順方向の電位走査において拡散層は膜/水相界面

の水相側で形成されると推察される。送液による対流の電流へ影響は、流量の1/3乗に比例することから¹⁹⁾、本実験において実際に許される流量の範囲(0.5~2.0 mL min⁻¹)ではあまり大きな電流の増加は期待できない。したがって、以降の実験においても流量を1.5 mL min⁻¹とした。一方、Fig. 5 (B)のアンペログラムから分かるように、メンブレンフィルターを用いたときの電流が透析膜を用いたときよりも約4.5倍増大した。これは隔膜の孔の数の増大、すなわち、界面積の増大によると考えられる。また、メンブレンフィルターは透析膜に比べて、比較的長時間の測定においてもピーク電流の減少は少なかった。これらの結果から、醤油中のNa⁺の定量には、隔膜としてメンブレンフィルターを用いることにした。さらに、注入する試料量を500から100 µLへと減らすことにより、隔膜に対する機械的負荷をできる限り軽減した。

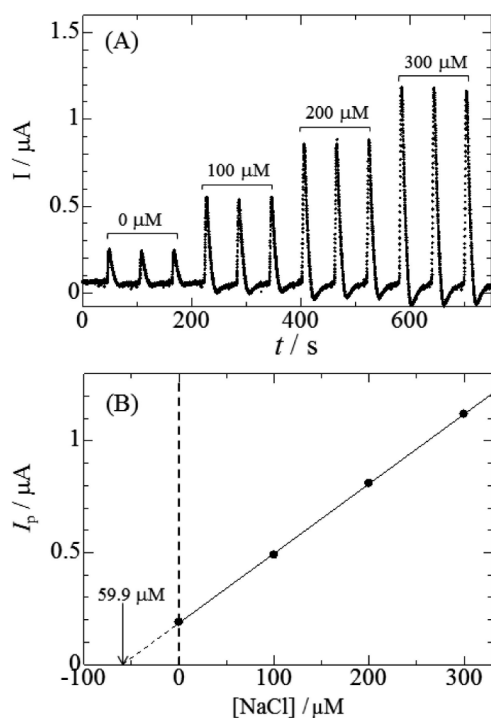


Fig. 6 Standard addition method for the amperometric determination of Na⁺ in soy sauce

(A) amperograms for the standard addition, (B) a plot of the peak current I_p against the Na⁺ concentration [NaCl]. The amperograms were measured in the carrier solution (10 mM MgCl₂) pumped at 1.5 mL min⁻¹. Sample solutions of 100 µL with different concentrations of NaCl were injected.

3.3 醤油中のNa⁺の定量

作製したフロー電解セルを用いる実分析の適用例として醤油中のNa⁺の定量を試みた。定量にはフローインジェクションアンペロメトリーを用い、標準添加法で行った。Fig. 6に所定量のNaCl水溶液を添加したときのアンペログラム(A)とそのピーク電流-NaCl濃度(I_p -[NaCl])の関係(B)を示す。ピーク電流は電流が立ち上がる時からピークに達するまでの電流とし、同濃度のNaCl水溶液の3回の注入に対する平均値をピーク電流 I_p とした。なお、アンペログラムにおいて、0.1 µA以下のバックグラウンド電流が観察されたが、この電流は送液による充電電流と考えられる。

I_p -[NaCl]の関係から希釈した醤油中のNa⁺濃度を求め、これをもとに醤油中のNa⁺濃度を求めた。Table 2に本法で求めた定量値及びナトリウムイオン選択性電極(HORIBA製, B-722)による定量値を示す。

ちなみに、醤油メーカーによる公称値は2.80 Mであった。本法による定量値は95%信頼限界で表すと2.99±0.22 Mとなりイオン選択性電極による定量値及び公称値と誤差範囲内で一致する値を示した。また、測定の精確度の向上のために、パルスアンペロメトリーによる測定を試みたが、実験の精確度には大きな違いは見られなかった。本研究での測定は短時間であったため12C4を使用した。しかし、この化合物の水への分配は大きく²⁰⁾長時間の測定

Table 2 Concentrations of Na⁺ in soy sauce, determined by flow injection amperometry and potentiometry with a Na⁺ selective electrode

Method	[Na ⁺]/M
Flow injection amperometry proposed in this work	2.99 ± 0.14 (n = 4)
Potentiometry with a Na ⁺ selective electrode	2.78

では DCE 相の組成の変化が起こり分析結果に影響を及ぼすことも予想される。今後, より精確度の高い定量を行うために疎水性の高いイオノフォア (例えば, ベンゾ-12-クラウン4) を選択する必要があると考えている。

4 結 言

実分析を目標にして, 液液界面を含む小型で取り扱いやすいフロー電解セルを作製し, これを用いてクラウンエーテル (12C4, 15C5, DB18C6) によるアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの促進イオン移動を検討した。この結果をもとにして, 電解セルの構造の改良を行うとともにアンペロメトリーの条件の最適化を行った。この最適条件において, フローインジェクションアンペロメトリーによる醤油中の Na^+ の定量を行った。その結果, 定量値は 95 % 信頼限界で表すと $2.99 \pm 0.22 \text{ M}$ となりナトリウムイオン選択性電極による定量値及び公称値と誤差範囲内で一致する値を示した。なお, 現時点での定量限界は少なくとも $10 \mu\text{M}$ である。今後, 更なる性能向上への条件検討を行い, この方法を利用して野菜などの生鮮食料品中の Na^+ や他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの実分析に発展させたい。

文 献

- 1) J. Koryta : *Electrochim. Acta*, **24**, 293 (1979). J. Koryta : *Electrochim. Acta*, **29**, 445 (1984). J. Koryta : *Electrochim. Acta*, **33**, 189 (1988).
- 2) M. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai : *Electrochim. Acta*, **36**, 253 (1991).
- 3) F. Reymond, D. Fermín, H. J. Lee, H. H. Girault : *Electrochim. Acta*, **45**, 2647 (2000).
- 4) N. K. Harris, S. Jin, G. J. Moody, J. D. R. Thomas : *Anal. Sci.*, **8**, 545 (1992).
- 5) Y. Kudo, Y. Takeda, H. Matsuda : *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 333 (1995).
- 6) H. Katano : *Rev. Polarogr.*, **45**, 77 (1999).
- 7) 山本行隆, 布 俊晴, 大塚利行, 千田 貢 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 589 (1989).
- 8) 山本行隆, 大塚利行, 千田 貢 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 655 (1990).
- 9) 山田正之, 片野 肇, 千田 貢 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 919 (1998).
- 10) S. Sawada, H. Torii, T. Osakai, T. Kimoto : *Anal. Chem.*, **70**, 4286 (1998).
- 11) J. A. Ortuño, A. Gil, C. Sánchez-Pedreño : *Sens. Actuators, B*, **122**, 369 (2007).
- 12) S. Sawada, M. Taguma, T. Kimoto, H. Hotta, T. Osakai : *Anal. Chem.*, **74**, 1177 (2002).
- 13) A. Yoshizumi, A. Uehara, M. Kasuno, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida, S. Kihara : *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 275 (2005).
- 14) Y. Yoshida, S. Nakamura, J. Uchida, A. Hemmi, K. Maeda : *J. Electroanal. Chem.*, **707**, 95 (2013).
- 15) A. J. Bard, L. R. Faulkner : “*Electrochemical Method : Fundamentals and Applications*”, p. 231, (2001), (J. Wiley & Sons, New York).
- 16) Md. A. Rahman, H. Doe : *J. Electroanal. Chem.*, **424**, 159 (1997). T. Hinoue, E. Ikeda, S. Watariguchi, Y. Kibune : *Anal. Chem.*, **79**, 291 (2007). M. Velický, K. Y. Tam, R. A. W. Dryfe : *J. Electroanal. Chem.*, **683**, 94 (2012).
- 17) B. Hundhammer, S. K. Dhawan, A. Bekele, H. J. Seidlitz : *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 253 (1987).
- 18) 澤出恵夫, 大塚利行, 千田 貢 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 539 (1990).
- 19) A. J. Bard, L. R. Faulkner : “*Electrochemical Method : Fundamentals and Applications*”, p. 448, (2001), (J. Wiley & Sons, New York).
- 20) Y. Kudo : *Rev. Polarogr.*, **49**, 3 (2003).

Manufacture of Flow Electrolytic Cell with a Liquid/Liquid Interface: Examination of Promoted Ion Transfer of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions

Ryota NAKAMURA¹ and Teruo HINOUE^{*1}

^{*} E-mail : thinoue@shinshu-u.ac.jp

¹ Course of Chemistry, Department of Science, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390-8621

(Received October 16, 2015; Accepted December 26, 2015)

In this work, a flow electrolytic cell for ion transfer across a DCE/W interface was manufactured from a block of Daiflon (Polychlorotrifluoroethylene resin). The cell was compact, and had a structure in which the DCE and W phases were separated by a membrane. To evaluate the cell performance, voltammograms of the promoted ion transfer of alkali and alkaline earth metal ions were measured. As ionophores for the ion transfer, 12-crown-4, 15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6 were employed. Based on the measurements, the cell was improved, and various parameters (flow rate and the potential added) for amperometry were optimized. Two membranes separating the DCE and W phases, the cellulose dialysis membrane and the PTFE (polytetrafluoroethylene) hydrophilic membrane filter were tested. When the dialysis membrane was used, ion-transfer occurred in the dialysis membrane at the DCE/dialysis membrane/W interface. On the other hand, when the membrane filter was used, ion-transfer occurred in the W phase in the vicinity of the DCE/membrane filter/W interface. In practice, since the membrane filter was chemically resistant to DCE and mechanically stronger than the dialysis membrane, flow-injection amperometry was carried out with the membrane filter. Subsequently, the selectivity among the alkali and alkaline earth metal ions was examined. As a result, it was confirmed that Na⁺ could be selectively detected when 12C4 was employed. Based on this result, Na⁺ in soy sauce was determined. The determination value was $2.99 \pm 0.14 \text{ mol dm}^{-3}$ ($n=4$). The value of 2.99 mol dm^{-3} was in agreement with the certified value of 2.80 mol dm^{-3} within the 95 %-confidence limit. The relative standard deviation was 4.7 %, which shows a reasonable reproducibility of this determination method using the electrolytic cell. The flow electrolytic cell manufactured in this work is easily handled, and can be used in actual analyses of various ions in the aid of flow injection amperometry.

Keywords: liquid/liquid interface; promoted ion transfer; ionophore; amperometry; flow injection analysis.