The Japan Society for Analytical Chemistry

個々のイオン及び溶媒へのイオン対抽出定数の分割

——フェロン-陽イオン界面活性剤系——

後藤克己®，田口　茂，宮部寛志，春山健一*

(1983 年 4 月 6 日受理)

イオン対抽出において，抽出定数の対数値 $\log K_{ex}$ は，陽イオン，陰イオン，溶媒に固有な値 K_c，K_a，K_s の対数値との間に，次式で示すような加成性が成立するものと仮定した．$\log K_{ex}=\log K_c+\log K_a+\log K_s$ そして，陰イオンとしてフェロン (7-ヨード-8-キノリノール-5-スルホン酸)，陽イオンとして種々の炭素鎖の長さのアルキルトリメチルアンモニウム塩，溶媒として，1,2-ジクロロエタン，ジクロロメタン，クロロホルムを用いて抽出定数を測定し，上式に示すような加成性が成立することを確かめた．更に，水相中でのイオン会合定数 (K_A) や，イオン会合体の分配係数 (K_D) についても同様の加成性が成立するものと仮定した．$\log K_A=\log K_{A,c}+\log K_{A,a}$　$\log K_D=\log K_{D,c}+\log K_{D,a}+\log K_s$　フェロンは，水溶液中で陽イオン界面活性剤とイオン対を生成すると，スペクトルが変化するので，会合定数を直接測定することができた．分配係数は，抽出定数と会合定数の値から計算で求めた．その結果，抽出定数の場合と同様な加成性が成立することが分かった．

1 緒　　言

イオン対抽出を用いて分離分析を行う際，多くの対イオンと溶媒のうちから，最も有効な組み合わせを選び出すのは容易ではない．しかし，もし，各イオン及び溶媒の組み合わせについて，あらかじめ抽出定数が予測できるならば，対イオンや溶媒の選択は容易である．そのためには，各イオン及び溶媒の寄与を，定量的に表すことが必要である．

近年，そのような定量的な取り扱いがなされるようになり，ある程度の成果を上げている[1)~7)]．例えば，本水ら[7)]は，アルキルスルホナートイオンのメチレン基1個当たりの抽出定数への寄与を求めるとともに，各イオン間及び溶媒間の抽出定数の差を測定している．しかし，それらはいずれも，陽イオン，陰イオン，溶媒のうちの二つを固定しておいて，各イオン又は溶媒の抽出性の差を求めたものであり，抽出系全体を取り扱ったものではない．もっと広い視野に立ち，陽イオン，陰イオン，溶媒の三つを含めた取り扱いが必要である．

著者らは，抽出定数の対数値 $\log K_{ex}$ が，個々の陽イオン，陰イオン，溶媒に固有な値 K_c，K_a，K_s という互いに独立な三つの定数（固有抽出定数と記す）から成ると考え，次式が成立するのではないかと考えた[8)]．

$$\log K_{ex}=\log K_c+\log K_a+\log K_s \quad \cdots\cdots(1)$$

そして，2-(2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール誘導体のコバルト(III) 錯陽イオンを対イオンとするイオン対抽出系についてこの考え方を適用し，式(1)の関係が成立することを確かめた．しかし，これは一部の系について行っただけであり，他の系についてもこの関係が成り立つかどうかを調べる必要がある．

一方，抽出定数から知ることができるのは，抽出系全体の抽出性であるから，イオンの会合とイオン対の有機相への分配という二つの過程を含むイオン対抽出系を考察するには不十分である．そのため，会合定数と分配係数を分けて測定することが必要であるが，一般に，これらの定数を精度よく求めるのは困難である．ところが，著者らが今回選んだフェロンには，水溶液中で陽イオン界面活性剤とイオン対を生成することによって変色するという特徴があるため，会合定数と分配係数を精度よく求めることができた．そこで，会合定数と分配係数についても，式(1)と同様な加成性が成立するのではないかと考え，式(2)，式(3)を仮定した．

$$\log K_A=\log K_{A,c}+\log K_{A,a} \quad \cdots\cdots(2)$$
$$\log K_D=\log K_{D,c}+\log K_{D,a}+\log K_s \quad \cdots\cdots(3)$$

すなわち，会合定数及び分配係数の対数値 $\log K_A$，$\log K_D$ が，それぞれ陽イオン，陰イオン，溶媒に固有

* 富山大学理学部化学科：富山県富山市五福 3190

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

な値 $K_{A,c}$, $K_{A,a}$ (以下固有会合定数と記す) 及び $K_{D,c}$, $K_{D,a}$, K_s (以下固有分配係数と記す) の対数値の和で表されると考えた．そして，これらの式が成立するかどうかを実験によって確かめることにした．

2　試薬及び装置

2•1　試　薬

(1)　フェロン溶液：和光純薬製特級試薬フェロン (7-ヨード-8-キノリノール-5-スルホン酸) 0.1756 g を水に溶かし，1 l にする (5.00×10^{-4} M)．

(2)　陽イオン界面活性剤溶液：以下に示す第4級アンモニウム塩の界面活性剤を水に溶かして調製した．

i) 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (東京化成製 1 級)，ii) 臭化セチルトリメチルアンモニウム (東京化成製 1 級)，iii) 臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム (東京化成製特級)，iv) 臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (東京化成製特級)，v) 臭化デシルトリメチルアンモニウム (東京化成製特級)，vi) 塩化ベンジルセチルジメチルアンモニウム (東京化成製 1 級)，vii) 塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム (ゼフィラミン) (同仁化学研究所製)，viii) 塩化セチルピリジニウム (東京化成製 1 級)

他の試薬及び抽出溶媒は市販特級品を使用した．

2•2　装　置

分光光度計：日立製 340 型自記分光光度計
pH メーター：東亜電波製 HM-12A 型
振とう機：大洋科学製 SR-II 型
遠心分離機：日立製 05P-21 型

3　抽出定数，会合定数，分配係数の測定

3•1　抽出定数の測定

抽出定数を求めるに当たって，次のような抽出系を仮定した．つまり，水相中でフェロン陰イオン L^- と，陽イオン界面活性剤イオン Q^+ がイオン対 L^-Q^+ を生成し，これが水相と有機相に分配する．このとき，有機相でのイオン対の解離又は重合は起こらないと仮定した．

この抽出系の抽出定数 K_{ex}，イオンの会合定数 K_A，イオン対の分配係数 K_D 及びフェロンについての分配比 Dは，それぞれ式(4)～式(7) のように表せる．なお，添字 aq, org は各々水相及び有機相中での濃度であることを示している．又，式(2)，式(3) を式(1) に代入すると，抽出定数は会合定数と分配係数の積で表せることが分かる．

$$K_{ex}=\frac{[L^-Q^+]_{org}}{[L^-]_{aq}[Q^+]_{aq}}=K_AK_D \quad \cdots\cdots(4)$$

$$K_A=\frac{[L^-Q^+]_{aq}}{[L^-]_{aq}[Q^+]_{aq}} \quad \cdots\cdots(5)$$

$$K_D=\frac{[L^-Q^+]_{org}}{[L^-Q^+]_{aq}} \quad \cdots\cdots(6)$$

$$D=\frac{[L^-Q^+]_{org}}{[L^-]_{aq}+[L^-Q^+]_{aq}} \quad \cdots\cdots(7)$$

ここで式(4)，式(6)を式(7) に代入すれば式(8) が得られる．

$$\frac{1}{D}=\frac{1}{K_{ex}}\frac{1}{[Q^+]_{aq}}+\frac{1}{K_D} \quad \cdots\cdots(8)$$

すなわち，抽出平衡後の水相中の陽イオン界面活性剤の濃度の逆数に対して，フェロンの分配比の逆数をプロットすれば，その直線の傾きから抽出定数を求めることができる．分配比は水相及び有機相のフェロンの濃度を吸光光度法で求め，算出した．なお，今回対象とした抽出系においてはいずれも，式 (8) の関係が成立し，$1/D$ と $1/[Q^+]_{aq}$ の関係は良好な直線となった．このことから，有機相ではイオン対の解離や重合が起こっていないとする先の仮定が満足されていると考えた．

実験の操作は次のとおりである．

共栓付き遠心管に，塩化カリウム溶液 (2.5 M) 0.35 ml，フェロン溶液 (5×10^{-4} M) 1 ml，酢酸緩衝溶液 (pH 5.0) 1 ml を加え，水で全量を 10 ml にする．有機溶媒 10 ml を加え，2 分間振とう (300 回/分) の後，25 °C の恒温水槽中に 1 時間放置する．次いで更に 2 分間振とうの後，2 相を遠心分離 (4000 rpm, 2 分間) し，水相の吸光度を測定して濃度を求める．有機相の濃度は，振とう前後の水相の濃度の差から算出した．

3•2　会合定数の測定

会合定数は，フェロンが陽イオン界面活性剤とイオン対を生成したときに起こる，紫外部の吸収スペクトルの変化を利用して求めた．Fig. 1 に種々の条件下でのフェロンの吸収スペクトルを示す．実線及び点線は各々，界面活性剤がないときとあるときである．フェロンは二塩基酸なので，酸解離によって三つの化学種に変わる．その中で，HL^- 型の化学種のスペクトルが界面活性剤の存在で大きく変化していることが分かる．このときのスペクトルは他の H_2L 型や L^{2-} 型のフェロンのスペクトルとはピークの位置や形が明らかに異なっている．このスペクトルの変化は界面活性剤とのイオン対の生成に基づくと考えた．界面活性剤の濃度をいろいろと変えたときの HL^- 型フェロンのスペクトルの変化の様子を Fig. 2 に示す．等吸収点が存在することから，ただ1種類のイオン対が生成していることが分かる．なお，界面活性剤の濃度はいずれも臨界ミセル濃度[9]以下なので，

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

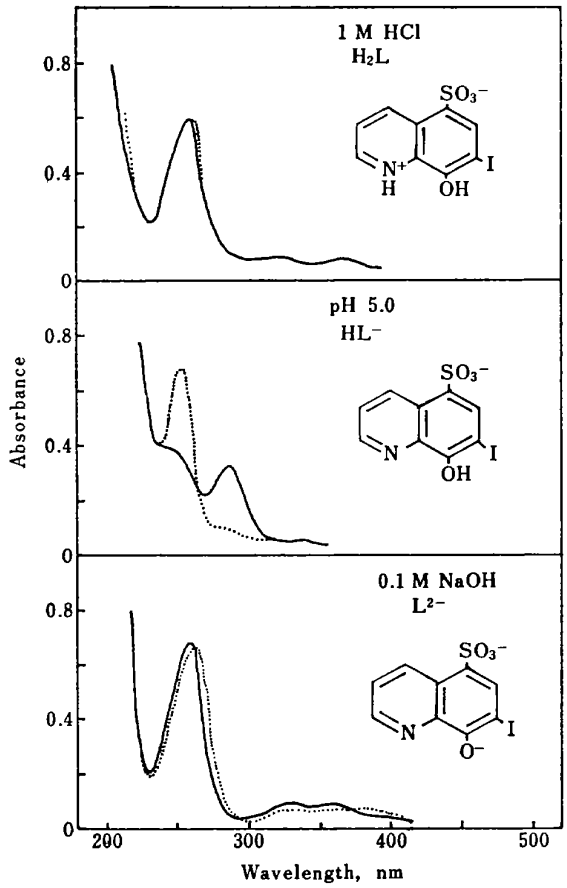

Fig. 1 Absorption spectra of 2×10^{-5} M ferron solutions at various pH values in the absence (—) and presence (···) of C16TMAB (6×10^{-4} M)

ミセルの形成は考慮しなくてもよい.

このような事実を基に，文献[10]に従い，会合定数を次式を用いて求めた.

$$\frac{L_T Q_T}{\varepsilon_L L_T - A} = \frac{1}{K_A(\varepsilon_L - \varepsilon_1)} + \frac{L_T + Q_T}{\varepsilon_L - \varepsilon_1} \quad \cdots(9)$$

ここで，L_T, Q_T はフェロン及び界面活性剤の全濃度であり，ε_L, ε_1 はフェロン及びイオン対のモル吸光係数，A は全吸光度である，すなわち，L_T+Q_T に対して，$L_TQ_T/(\varepsilon_L L_T - A)$ をプロットすれば，その直線の切片と傾きから，K_A を求めることができる.

実験操作は次のとおりである.

50 ml メスフラスコに塩化カリウム溶液 (2.5 M) 1.73 ml，フェロン溶液 (5.00×10^{-4} M) 2 ml，酢酸緩衝溶液 (pH 5.0) 5 ml を順次加える．これに必要量の界面活性剤溶液を加え，水で全量を 50 ml にする．25 °C の恒温水槽中に 2 時間放置の後，水を対照として波長 285 nm での吸光度を測定する.

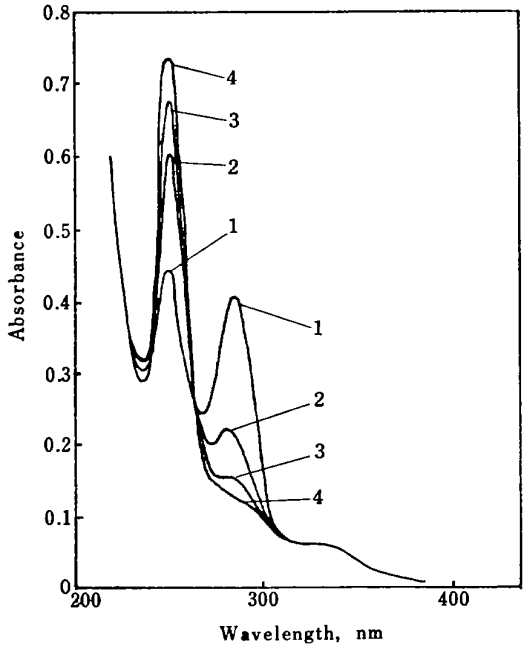

Fig. 2 Absorption spectra of ferron in the presence of C16TMAB

Ferron : 2×10^{-5} M; pH : 5.0; Ionic strength : 0.1; Total acetate : 0.02 M; Reference : Water; C16TMAB (M)——1 : 0, 2 : 2×10^{-4}, 3 : 4×10^{-4}, 4 : 6×10^{-4} M

3•3 分配係数の測定

分配係数 (K_D) は，直接実験によっては精度よく測定できないので，式 (4) の関係から，つまり，K_{ex} を K_A で除して求めた．この方法で求めた $\log K_D$ の値は，例えば，テトラデシルトリメチルアンモニウム-クロロホルム系では，1.2 ± 0.1 となり，比較的精度よく求められた．一方，式 (8) の関係において，切片が $1/K_D$ となることを利用しても K_D を求めることができる．しかし，この方法では，例えば上述と同じ系の $\log K_D$ は 1.1 ± 0.2 となり精度は悪い．K_D は大きくなるにつれて，$1/K_D$ を精度よく読み取ることは一層むずかしくなる.

4 結果及び考察

4•1 固有定数の割り当て

4•1•1 固有抽出定数 固有抽出定数の割り当て方は既報[8]で述べたが，本報でも簡単に説明する．つまり，式 (1) の関係が成立するとすれば，陰・陽イオン，溶媒の三つの要素のうち，二つを固定し，一つの要素の種類をいろいろ変えて求めた各々の抽出定数の相互の差は，そのまま固有抽出定数の差となる．同様のことを他の要素についても行うと，すべての陰・陽イオン，溶媒の固有抽出定数相互の差が求まる．これらはすべて差の値にすぎないが，イオン，溶媒の中から適当に二つを選

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

び，基準値を設けてやると他のすべての成分の固有抽出定数が定まることになる．既報[8]の抽出系ではベンゼンの $\log K_s$ を0，過塩素酸イオンの $\log K_a$ を1.0と定めて，式(1)が成り立つことを確かめた．今回の抽出系では，ベンゼンや過塩素酸イオンを用いてないので，新たに，フェロンの $\log K_a$ 及びクロロホルムの $\log K_s$ をともに1.0と定めた．将来，すべての抽出系に共通の基準を定める必要がある．ちなみに本水ら[7]の報告を参考にすれば，ベンゼンの $\log K_s$ を0とした場合，クロロホルムのその値は5.9となる．いずれにせよ，基準値の設定などに関する詳細な検討は今後に譲ることにする．

Table 1 に固有抽出定数を割り当てた結果をまとめた．Obs. 欄の数値は $\log K_{ex}$ の測定値である．この値と先に述べた基準値を用いて固有抽出定数を割り当て，対数で示したのが（ ）内の数値である．そして，この固有抽出定数を用いて，逆に抽出定数を計算したのが，Calc. 欄の値である．この結果から，この抽出系においても式(1)の関係が成立しており，固有抽出定数の考えが有用であることが分かる．

Table 1　Extraction constants of ion-pairs

Cation	Solvent: 1,2-Dichloroethane (1.6) Obs.	1,2-Dichloroethane (1.6) Calc.	Dichloromethane (1.4) Obs.	Dichloromethane (1.4) Calc.	Chloroform (1.0)† Obs.	Chloroform (1.0)† Calc.
C_{18} (2.4)	5.1	5.0	4.9	4.8	4.4	4.4
C_{16} (2.6)	5.2	5.2	5.1	5.0	4.6	4.6
C_{14} (2.5)	5.0	5.1	5.0	4.9	4.5	4.5
C_{12} (2.1)	4.5	4.7	4.6	4.5	4.3	4.1
C_{10} (1.3)	3.7	3.9	3.6	3.7	3.5	3.3
C_{16Bz} (3.0)	5.6	5.6	5.5	5.4	4.9	5.0
C_{14Bz} (2.7)	5.4	5.3	5.2	5.1	4.6	4.7
$C_{16}P$ (2.9)	5.6	5.5	5.2	5.3	4.9	4.9

Anion : log K_a (ferron) = 1.0 (Reference value); The numbers in parentheses are log K values assigned to individual ions or solvents. C_n : n is chain length of alkyltrimethylammonium. Bz : Benzyl group; P : Pyridinium; † Reference value

4•1•2　固有会合定数　Table 2 にフェロンと陽イオン界面活性剤の水相での会合定数の測定値を対数 ($\log K_A$) で示した．イオンの会合に溶媒は関与しないから，この値はフェロンと界面活性剤の二つの固有定数に割り当てるとよい．そこで，フェロンの固有会合定数の対数 ($\log K_{A,a}$) を基準値1.0と定め，各界面活性剤の固有会合定数 ($K_{A,c}$) を求めた．Table 2 の下の欄に $\log K_{A,c}$ の値を示した．

4•1•3　固有分配定数　$\log K_{ex}$, $\log K_A$ の測定値と

Table 2　Association constants

	C_{18}	C_{16}	C_{14}	C_{12}	C_{10}	C_{16Bz}	C_{14Bz}	C_{16P}
$\log K_A$	4.3	3.9	3.4	2.6	2.0	3.8	3.5	3.9
$\log K_{A,c}$	3.3	2.9	2.4	1.6	1.0	2.8	2.5	2.9

Reference value : $\log K_{A,a} = 1.0$ (ferron);　C_n : n is chain length of alkyltrimethylammonium.　Bz : Benzyl group;　P : Pyridinium

Table 3　Distribution coefficients of ion-pairs

Cation	Solvent: 1,2-Dichloroethane (1.6) Obs.	1,2-Dichloroethane (1.6) Calc.	Dichloromethane (1.4) Obs.	Dichloromethane (1.4) Calc.	Chloroform (1.0) Obs.	Chloroform (1.0) Calc.
C_{18} (−0.9)	0.7	0.7	0.5	0.5	0.1	0.1
C_{16} (−0.4)	1.2	1.2	1.0	1.0	0.5	0.6
C_{14} (0.1)	1.6	1.7	1.6	1.5	1.1	1.1
C_{12} (0.5)	1.9	2.1	2.0	1.9	1.7	1.5
C_{10} (0.3)	1.7	1.9	1.6	1.7	1.5	1.3
C_{16Bz} (0.1)	1.8	1.7	1.7	1.5	1.1	1.1
C_{14Bz} (0.2)	1.9	1.8	1.7	1.6	1.1	1.2
C_{16P} (0.0)	1.7	1.6	1.3	1.4	1.0	1.0

Anion : log $K_{D,a}$ (ferron) = 0.0;　The numbers in parentheses are log K values assigned to individual ions or solvents.　C_n : n is chain length of alkyltrimethylammonium.　Bz : Benzyl group;　P : Pyridinium

式(3)を用いて，$\log K_D$ を求めたのが Table 3 の Obs. 欄の値である．

固有分配定数の割り当ては次のようにした．まず，溶媒であるが，式(1)，式(3)から分かるように，固有分配定数は固有抽出定数と等しい．さて，式(1)～式(4)から，次の式(10)，式(11)で表される関係が導かれる．

$$\log K_a = \log K_{A,a} + \log K_{D,a} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

$$\log K_c = \log K_{A,c} + \log K_{D,c} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (11)$$

ここで，先にフェロンの $\log K_a$ と $\log K_{A,a}$ をともに1.0と定めてあるので，式(10)から $\log K_{D,a}$ は0となる．界面活性剤については $\log K_c$ と $\log K_{A,c}$ が既に求まっているので式(11)を用いて各 $\log K_{D,c}$ を求めることができる．このようにして求めた，各固有分配係数の対数値を Table 3 の（ ）内に示した．この固有分配係数の値から式(3)を用いて分配係数を計算してみたのが Calc. 欄の値である．Obs. 欄の値と Calc. 欄の値の差はいずれも ±0.2 以内で，よく一致している．このことから，分配係数も三つの要素に割り当てることができるという考えが成り立っていることが分かる．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

4•2 抽出定数，会合定数，分配係数と陽イオン界面活性剤の炭素鎖の長さについて

Table 1 から分かるように陽イオン界面活性剤の炭素鎖が長くなると抽出定数は C_{12}-までは増加するがそれ以上の長さではほぼ一定である．著者らはこれと類似の現象を陰イオン界面活性剤の抽出挙動で見いだしている[11]．その際は抽出定数しか測定できなかったので，それ以上の知見は得られなかった．今回は，会合定数や分配係数も求められたので，これらについても考察できる．Table 2 から会合定数の変化をみると，炭素鎖が長くなるほど定数は大きくなっている．これに対して，分配係数は Table 3 から分かるように C_{12}-まではわずかに大きくなっているが，それ以上では逆に小さくなっている．このことから，抽出定数が C_{14}-以上で大きくならなかったのは分配係数が小さくなったためであると言える．分配係数が小さくなった事実からすれば，界面活性剤の炭素鎖が長くなるにつれて有機相への溶解性が水相へのそれと比べて相対的に減少したことになるが，その原因は不明である．

5 結　　語

フェロンと陽イオン界面活性剤を用いるイオン対抽出系において，抽出定数の対数値は，陽イオン，陰イオン及び溶媒に固有な値，K_c, K_a, K_s の対数値の和で表せることを実験で確めた．

更に，抽出定数ばかりでなく，会合定数と分配係数についても同様な加成性が成り立ち，各イオン及び溶媒に固有な値を割り当てられることが分かった．

文　　献

1) 本水昌二，藤原章弘，桐栄恭二：*Anal. Res.*, **18**, 175 (1980).
2) S. Motomizu, S, Fujiwara, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
3) E. Iwamoto, K. Ito, Y. Yamamoto : *J. Phys. Chem.*, **85**, 894 (1981).
4) S. Motomizu, K. Tôei : *Talanta*, **29**, 89 (1982).
5) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Tôei : *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
6) 松永英之，四ツ柳隆夫：日化，**1982**, 785.
7) 本水昌二，藤原章弘，桐栄恭二：分化，**32**, 91 (1983).
8) 田口　茂，中村和憲，平出　武，後藤克己：分化，**31**, 548 (1982).
9) K. Goto, S. Taguchi, K. Miyabe, K. Haruyama : *Talanta*, **29**, 569 (1982).
10) J. C. Rossotti, H. Rossotti : "*The Determination of Stability Constants*", p. 65 (1961), (Mc Graw-Hill, New York).
11) 田口　茂，笠原一世，後藤克己：分化，**30**, 513 (1981).

☆

Division of ion-pair extraction constants into individual ions and solvents; Ferron-cationic surfactants system.

Katsumi GOTO, Shigeru TAGUCHI, Kanji MIYABE, and Ken-ichi HARUYAMA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama)

It is found that the extraction constant K_{ex}, for the ion-pair extraction systems is made up of three independent constants (individual extraction constants), K_c, K_a, and K_s in accordance with the equation:

$$\log K_{ex} = \log K_c + \log K_a + \log K_s \quad \cdots\cdots (1)$$

where the subscripts c, a, and s denote cation, anion, and solvent, respectively. The anion, cations, and solvents studied were 7-iodo-8-quinolinol-5-sulfonic acid (ferron), eight cationic surfactants and 1,2-dichloroethane, dichloromethane, and chloroform. Cationic surfactants used in this work are alkyltrimethylammonium salts with alkyl chain lengths from 10 to 18 methylene groups, and several quaternary ammonium salts. Logarithm K values for several cations, anion, and solvents were calculated from experimental values of $\log K_{ex}$ by tentatively assigning the $\log K$ values 1.0 and 1.0 to ferron and chloroform, respectively, as reference value. It was also shown that the association constant, K_A and the distribution constant, K_D are made up of independent constants $K_{A,c}$, $K_{A,a}$, (individual association constants) and $K_{D,c}$, $K_{D,a}$, K_s (individual distribution constants), respectively, in accordance with the equations:

$$\log K_A = \log K_{A,c} + \log K_{A,a} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\log K_D = \log K_{D,c} + \log K_{D,a} + \log K_s \quad \cdots\cdots (3)$$

where subscript c, a, and s have the same meaning as in equation (1). Experimental data, are presented to show the validity of the above three equations.

(Received April 6, 1983)

Keyword phrases

individual extraction constant; individual association constant; individual distribution constant; extraction constant for ion-pairs; assignment of extraction constant; ion-pair extraction.

NII-Electronic Library Service