The Japan Society for Analytical Chemistry



# トリオクチルアミンによる乳酸，酒石酸，コハク酸，クエン酸の抽出

佐藤 太一®，渡辺 泰，中村 央*

(1985 年 3 月 7 日受理)

キシレン希釈のトリオクチルアミン (TOA, $R_3N$) による乳酸，酒石酸，コハク酸及びクエン酸の抽出について比較検討した．又各酸の抽出物について赤外線吸収スペクトルを測定した．その結果抽出平衡は次のように示されることが分かった．すなわち $H_nA_{(aq)}+mR_3N_{(org)} \rightleftarrows (R_3N)_mH_nA_{(org)}$ ここで乳酸は $n, m=1$，酒石酸及びコハク酸は $n=2$，$m=1\sim2$ 及びクエン酸は $n=3$，$m=1\sim3$ が適用される．そして乳酸では水相の酸濃度の高いところで，更に乳酸の付加した化学種 $[R_3NHA]HA$ が形成される．以上の結果は TOA 抽出物の赤外線吸収スペクトルの検討からも支持される．

## 1 緒 言

近年長鎖状アルキルアミンは溶媒抽出剤として分析化学を初めとして金属の精錬などの各分野で使用されている．それゆえ著者らは溶媒抽出剤としての脂肪族アミンの適応性に関する基礎的知見を得るため，既に第3アミン（トリオクチルアミン，TOA）及び第4アンモニウム塩（トリオクチルメチルアンモニウム=クロリド，TOMAC）による無機酸の抽出を検討した[1)~4)]．本報告ではそれらの研究に引き続き更に TOA による有機酸の抽出挙動を調べ，無機酸の抽出結果との比較を行うことを目的とした．しかし有機酸の溶媒抽出に対しては低級脂肪酸に関する結果が多数発表されているので[5)]，本論文では有機酸としてオキシカルボン酸類の乳酸，酒石酸，クエン酸及び酒石酸との比較のために二塩基酸のコハク酸を研究対象に選んだ．

## 2 実 験

### 2・1 試 薬

TOA（広栄化学工業，$R_3N$，純度 99.6%）は精製せずそのままキシレンで目的濃度に希釈して使用した．有機酸溶液は乳酸（和光純薬工業），酒石酸（小宗化学薬品），クエン酸（磐田化学工業），及びコハク酸（小宗化学薬品）をそれぞれイオン交換水に溶解した．その他の試薬はすべて特級を使用した．

* 静岡大学工学部合成化学科：432 静岡県浜松市城北 3-5-1

### 2・2 操 作

キシレン希釈の TOA 溶液と所定濃度の有機酸溶液の各等量 (10 ml) を共栓付き三角フラスコ (50 ml) に入れ，一定温度の恒温水相中で5分間振り混ぜて平衡にした後，両相の有機酸濃度を決定した．抽出温度は温度の影響を調べるとき以外は 20°C を採用した．

### 2・3 分析及び測定

有機酸の定量：予備実験の各有機酸の滴定曲線に基づいて，抽出後の水相及び有機相から試料 5 ml を採取し，水相の試料はそのまま，有機相の試料には 75% エタノール 25 ml を加え，フェノールフタレインを指示薬として 1.0, 0.1 又は 0.02 mol $dm^{-3}$ 水酸化ナトリウム溶液を適宜使用して，中和滴定により各有機酸量を決定した．ただし乳酸の場合は初期乳酸濃度から有機相中の値を引いて乳酸濃度とした．分配比 $D$ は，$D=$(平衡後の有機相中の全有機酸濃度)/(平衡後の水相中の全有機酸濃度) として算出した．

水分含有量の定量：抽出後の有機相中の水分含有量はカールフィッシャー滴定（筒井理化学 Karl-Fischer 電気滴定装置 MS-2 型）で測定した[1)3)]．

赤外線吸収スペクトル：酒石酸及びクエン酸はダイフロイル（波数範囲 4000~1300 $cm^{-1}$）及びヌジョール (1300~650 $cm^{-1}$) を適宜使用し，酸抽出後の有機相は減圧下 60°C 以下の温度でキシレンを留去し，得られた抽出物をペースト法で，日本分光製自記赤外分光光度計 IRA-1 (4000~650 $cm^{-1}$) により KRS-5 セルを使用して測定した[1)3)]．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



## 3 結果と考察

### 3•1 抽出平衡

水相の初期有機酸濃度を変えて有機相中に抽出された酸量を調べた結果を Fig. 1～3 に示す．抽出される各有機酸量はいずれも水相の酸濃度の増加とともに増加

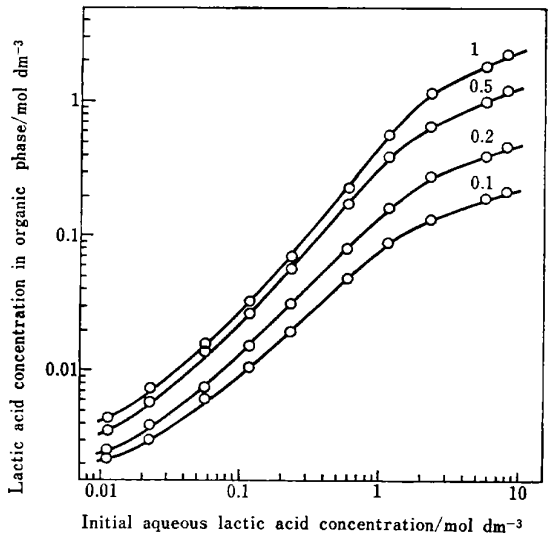


Fig. 1 Extraction of lactic acid by trioctylamine (TOA) in xylene

Numerals on curves represent initial TOA concentrations, mol dm$^{-3}$

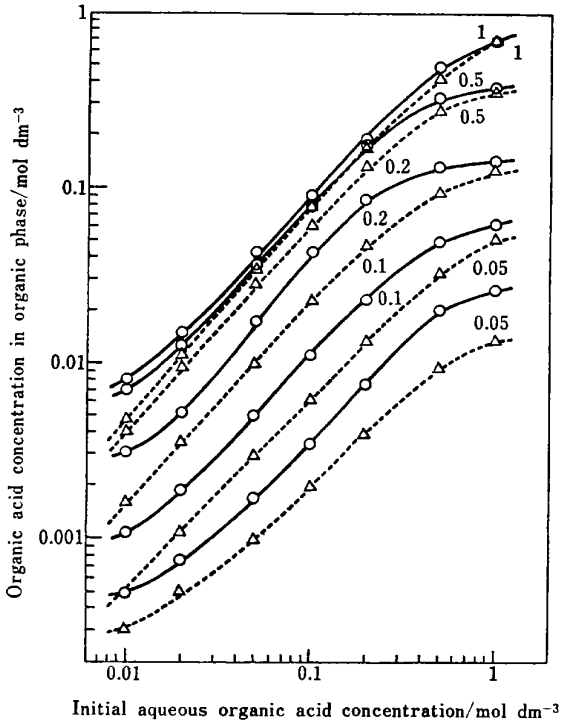


Fig. 2 Extraction of tartaric and citric acids by TOA in xylene

Numerals on curves represent initial TOA concentrations, mol dm$^{-3}$; △ and ○ denote the extraction of tartaric and citric acids, respectively.

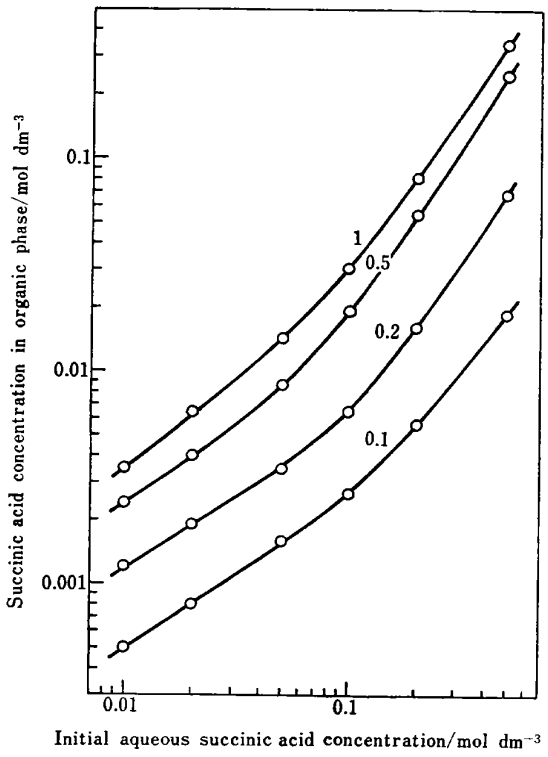


Fig. 3 Extraction of succinic acid by TOA in xylene

Numerals on curves represent initial TOA concentrations, mol dm$^{-3}$.

しており，TOA 濃度を変えても各有機酸の抽出曲線の形状にはあまり変化が認められない．そして各有機酸の抽出曲線に対して 1 mol dm$^{-3}$ TOA による抽出の場合を比較すると，酒石酸とクエン酸では有機相中への酸の抽出量が約 1 mol dm$^{-3}$ 付近に漸近するのに対し，乳酸では 2 mol dm$^{-3}$ 付近で一定となる傾向を示している（ただしコハク酸は水に対する溶解度が低く，0.5 mol dm$^{-3}$ までしか測定できなかったので明確ではないが，酒石酸と同様な傾向を示すものと考えられる）．そのため酒石酸，（コハク酸）及びクエン酸は TOA と 1 対 1 の化学種 $R_3NH_nA$ を形成するのに対し，乳酸は水相の酸濃度が高くなると無機酸の抽出[1)3)]で観察されたと同様に更に乳酸の付加した化学種 $[R_3NH_nA]H_nA$ の形成が予想される．ここで $H_nA$ は乳酸 ($n=1$)，酒石酸及びコハク酸 ($n=2$) 及びクエン酸 ($n=3$) をそれぞれ表す．

一方 TOA 初濃度に対する各有機酸の分配比の依存性について検討するため，各酸の一定濃度における分配比と TOA 濃度の log-log プロットを取り，その傾きを調べた結果 Table 1 を得た．Table 1 よりこれら曲線の傾きは乳酸では約 0.5～1，酒石酸及びコハク酸では約 1～2 及びクエン酸では約 1～3 と条件により変化す

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



Table 1 Dependence of distribution ratio on TOA concentration

| Initial aqueous organic acid concn./mol dm$^{-3}$ | Slope | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Lactic acid | Tartaric acid | Succinic acid | Citric acid |
| 0.01 | 0.48† (0.1～1)†† | 1.6 (0.05～1) | 0.88 (0.2～1) | — |
| 0.02 | 0.52 (0.1～1) | 1.7 (0.05～1) | 0.96 (0.2～1) | 2.0 (0.05～0.2)<br>1.0 (0.2～1) |
| 0.05 | 0.58 (0.1～1) | 1.9 (0.05～1) | 1.1 (0.1～1) | 2.3 (0.05～0.5) |
| 0.1 | 0.62 (0.1～1) | 2.1 (0.05～0.5) | 1.4 (0.1～0.5) | 2.4 (0.05～0.5) |
| 0.2 | 0.76 (0.1～1) | 2.3 (0.05～0.5) | 1.7 (0.1～0.5) | 2.5 (0.05～0.5) |
| 0.5 | 0.84 (0.1～1) | 2.2 (0.1 ～0.5) | 1.7 (0.2～1) | 2.9 (0.05～0.5) |
| 1 | 0.84 (0.1～1) | 1.8 (0.2～1) | — | 1.8 (0.05～1) |

† $\partial \log D/\partial \log[\mathrm{TOA}]_{\mathrm{equilibrium}}$; †† Initial TOA concentration, mol dm$^{-3}$

ることが明らかになった．

以上の結果に基づいて TOA による各有機酸の抽出平衡式は次のように表されると推論できる．すなわち

$$H_nA_{(aq)} + mR_3N_{(org)} \rightleftarrows (R_3N)_mH_nA_{(org)}$$

ここで乳酸には $m=1$，酒石酸及びコハク酸には $m=1$～2 及びクエン酸には $m=1$～3 がそれぞれ適用される．なお平衡式での有機相の化学種としては，有機酸の付加以外にその多量化及び解離平衡の影響などが考慮される．

更に抽出に伴う有機相中の水分含有量の変化を調べたが，$[H_2O]_{org}/[H_nA]_{org}$ のモル比はいずれも水相の酸濃度の増加とともに減少し，乳酸では水相の酸濃度が 8 mol dm$^{-3}$ で 0.48，酒石酸では 1 mol dm$^{-3}$ で 1.45，コハク酸では 0.5 mol dm$^{-3}$ で 0.6 及びクエン酸では 1 mol dm$^{-3}$ で 0.98 の値を得た．しかしこれらの値は酸濃度の増加に従って更に減少する傾向が認められるので，化学種の水の含有量は著しく減少すると考えられる．

### 3・2 赤外線吸収スペクトル

各有機酸及びそれらの TOA による抽出物に対し赤外線吸収スペクトル測定を行った[6] (Fig. 4)．乳酸のスペクトルには水酸基とカルボキシル基による OH 伸縮振動を 3760～2160 cm$^{-1}$ の幅広い吸収バンドとして示す．そして C=O 伸縮振動は 1660 cm$^{-1}$ 付近に肩を持つ 1720 cm$^{-1}$ の強い吸収として観察される．又 C-O 伸縮と OH 面内変角振動のカップリングによる 1220

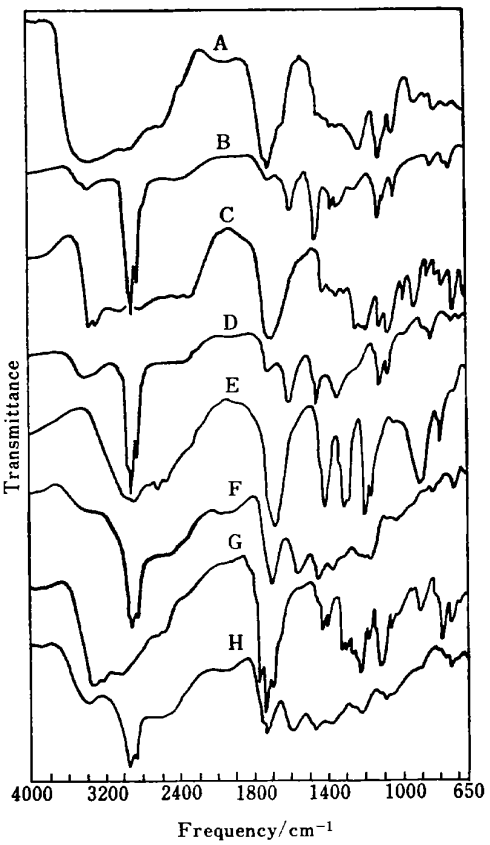


Fig. 4 Infrared spectra of organic acids and their extracts with 0.5 mol dm$^{-3}$ TOA

A : lactic acid; B : extract from 1 mol dm$^{-3}$ lactic acid; C : tartaric acid; D : extract from 1 mol dm$^{-3}$ tartaric acid; E : succinic acid; F : extract from 0.5 mol dm$^{-3}$ succinic acid; G : citric acid; H : extract from 1 mol dm$^{-3}$ citric acid

cm$^{-1}$ を中心とした一連の吸収バンド，-C-OH 伸縮振動の 1100 cm$^{-1}$ に肩を持つ 1125 と 1040 cm$^{-1}$ の吸収，及び 920 cm$^{-1}$ の OH 面外変角振動が認められる．一方乳酸抽出物のスペクトルでは 3760～2160 cm$^{-1}$ 及び 1720 cm$^{-1}$ の吸収強度はいずれも減少し，代わって非対称及び対称 $COO^-$ 伸縮振動が 1595 及び 1370 cm$^{-1}$ ($CH_2$ 対称変角振動と重複) に現れ，又 -C-OH 伸縮振動が 1095 と 1040 cm$^{-1}$ に認められ，乳酸が TOA と結合していることを示している．しかし水相の乳酸濃度が増加するに従ってスペクトルにはしだいに乳酸の吸収バンドが加わる．この現象は抽出化学種に更に乳酸の付加した $[R_3NHA]HA$ が形成されることを示唆している．

酒石酸のスペクトルには水酸基の OH 伸縮振動が 3380 及び 3300 cm$^{-1}$ に分裂した吸収バンドとして，又カルボキシル基のそれは上記の吸収と一部重なって 3300～2280 cm$^{-1}$ の領域に認められる．そして C=O 伸縮振動の強い吸収は 1720 cm$^{-1}$，C-O 伸縮と OH 面内変角振動のカップリングによる吸収バンドが 1420, 1335,

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



1315, 1255, 1220 及び 1185 $cm^{-1}$ に現れる．更に C-OH 伸縮振動による吸収バンドが 1130, 1080 及び 990 $cm^{-1}$ に，OH 面外変角振動の吸収が 935 と 870 $cm^{-1}$ に観察される．これに対し酒石酸抽出物のスペクトルでは 3300～2280 $cm^{-1}$ の吸収強度の減少に伴って，3400 $cm^{-1}$ 付近の水酸基による OH 伸縮振動の幅広い吸収が明確となる．又 C=O 伸縮振動が 1720 $cm^{-1}$，非対称及び対称 $COO^-$ 伸縮振動が 1605 及び 1350 $cm^{-1}$ ($CH_2$ 対称変角振動と重複）にそれぞれ現れる．更に C-OH 伸縮振動が 1115 及び 1075 $cm^{-1}$ に，OH 面外変角振動が 995 及び 890 $cm^{-1}$ に弱い幅広い吸収バンドとして認められる．この結果抽出物のスペクトルは酒石酸のそれよりもかなり単純な吸収状態を示す．

コハク酸のスペクトルはカルボキシル基の OH 伸縮振動が 2910 $cm^{-1}$ を中心として，2620 と 2520 $cm^{-1}$ に小さな吸収を伴った 3440～1960 $cm^{-1}$ に至る幅広い吸収バンドとして現れる．そして C=O 伸縮振動が 1685 $cm^{-1}$，C-O 伸縮と OH 面内変角振動のカップリング吸収バンドが 1410, 1305, 1200 及び 1175 $cm^{-1}$，及び OH 面外変角振動が 890 $cm^{-1}$ に肩を持つ 910 $cm^{-1}$ の吸収としてそれぞれ認められ，これらの吸収バンド強度はいずれも強い．これに対してコハク酸抽出物のスペクトルでは 3400 $cm^{-1}$ を中心とした弱い幅広い吸収が認められるが，これは抽出の際に付随した水分子（水相のコハク酸初濃度が 0.5 mol $dm^{-3}$ で $[H_2O]_{org}/[H_nA]_{org}$ のモル比 0.60）によるものと考えられる．C=O 伸縮振動は1720 $cm^{-1}$，非対称及び対称 $COO^-$ 伸縮振動吸収バンドが 1565 及び 1370 $cm^{-1}$ ($CH_2$ 対称変角振動と重複）にそれぞれ現れる．しかしカルボキシル基に起因する 2910 $cm^{-1}$ を中心とした幅広い吸収バンド，C-O 伸縮振動と OH 面内変角振動のカップリングに基づく 1245, 1200 及び 1175 $cm^{-1}$ の吸収，及び OH 面外変角振動の吸収強度はいずれも減少し，TOA がコハク酸のカルボキシル基に結合していることを示唆している．

クエン酸のスペクトルには水酸基による OH 伸縮振動が 3350～3300 $cm^{-1}$ に，カルボキシル基の OH 伸縮振動が 3300～2500 $cm^{-1}$ の領域に重なって現れ，又 C=O 伸縮振動は 1750, 1720 及び 1685 $cm^{-1}$ に分裂し，C-O 伸縮振動と OH 面内変角振動のカップリングによる吸収バンドが分裂した多重バンドとして 1420, 1395, 1305, 1295, 1258, 1230, 1210 及び 1190 $cm^{-1}$ に現れる．更に水酸基の C-OH 伸縮振動による吸収が 1105, 1050 及び 1015 $cm^{-1}$ に，OH 面外変角振動による吸収が 890 $cm^{-1}$ に認められる．これに対しクエン酸抽出物のスペクトルでは，クエン酸濃度の変化によってあまり差異が認められず，3350～3300 $cm^{-1}$ の吸収強度の減少に伴って，水酸基の OH 伸縮振動が 3400 $cm^{-1}$ 付近の幅広い吸収として明確になる．C=O 伸縮振動は 1725$cm^{-1}$ の吸収となり，非対称及び対称 $COO^-$ 伸縮振動が 1590 及び 1370 $cm^{-1}$ ($CH_2$ 対称変角振動と重複）に現れ，更に C-O 伸縮振動と OH 面内変角振動のカップリングに基づく吸収バンド強度は減少し，全体としてクエン酸よりも単純な吸収状態となる．又 -C-OH 伸縮振動は吸収強度を減少して 1095 $cm^{-1}$ に現れる．これらはクエン酸のカルボキシル基に TOA が結合するが，そのカルボキシル基は TOA により全部は占有されていないことを示唆している．

以上の赤外線吸収スペクトル測定の結果は前述の抽出平衡の結論とよく対応している．

### 3・3 抽出温度効果

抽出温度を 20～50°C と変化させ，抽出温度に対する各有機酸の抽出の依存性について検討した結果を Table 2 に例示する．有機酸の分配比は抽出温度の上昇に伴って減少し，この現象は抽出条件が異なる場合でも変化しないことが分かる．

Table 2 Temperature-dependence of distribution ratio for the extraction of organic acids with 0.2 mol $dm^{-3}$ TOA

| Organic acid | Initial aqueous organic acid concn./mol $dm^{-3}$ | Distribution ratio | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C |
| Lactic acid | 0.1 | 0.153 | 0.129 | 0.099 | 0.084 |
| | 1 | 0.163 | 0.142 | 0.114 | 0.094 |
| | 5 | 0.074 | 0.068 | 0.066 | 0.066 |
| Tartaric acid | 0.01 | 0.188 | 0.133 | 0.097 | 0.075 |
| | 0.1 | 0.310 | 0.145 | 0.087 | 0.039 |
| | 1 | 0.147 | 0.128 | 0.098 | 0.053 |
| Succinic acid | 0.1 | 0.069 | 0.041 | 0.034 | 0.027 |
| | 0.5 | 0.167 | 0.069 | 0.040 | 0.033 |
| Citric acid | 0.01 | 0.374 | 0.100 | 0.059 | 0.039 |
| | 0.1 | 0.735 | 0.266 | 0.110 | 0.051 |
| | 1 | 0.167 | 0.139 | 0.134 | 0.114 |

終わりに TOA は広栄化学工業株式会社及びクエン酸は磐田化学工業株式会社より提供されたものであることを付記し，謝意を表する．

## 文　献

1) T. Sato : *J. Appl. Chem.*, **15**, 10 (1965).
2) T. Sato, H. Watanabe : *Anal. Chim. Acta*, **49**, 463 (1970).
3) T. Sato, H. Watanabe, S. Kikuchi : *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**, 63 (1975).
4) 佐藤太一，渡辺　豢，小沢房治：日本鉱業会誌，**99**, 1143 (1983).

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry



5) V. B. Kogan, A. N. Trofimov : *Gidroliz. Lesokhim. Prom.*, **1972**, 11; {Chem. Abstr., **78**, 57569g (1972)}. E. V. Komarov, V. G. Shumkov, R. N. Kiseleva, V. V. Khitum : *Khim. Termodin. Rastvorov*, **3**, 154 (1973); {Chem. Abstr., **81**, 17470g (1973)}. A. Heyberger, D. Balcarova, J. Bulicka, J. Prochazka : *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1663 (1974); {Chem. Abstr., **81**, 177413k (1974)}. I. M. Korenman, I.A. Gur'ev, G. S. Denisova : *Zh. Fiz. Khim.*, **50**, 401 (1976); {Chem. Abstr., **84**, 141392a (1976)}. 井上勝利，馬場由成：化学工学論文集，**3**, 212 (1977), **4**, 93 (1978). M. Niitsu, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 705 (1978). V. S. Schmidt, K. A. Rybakov : *CIM Spec.*, **1979**, 21. K. C. Judson : *Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1980*, Vol. 2, paper 80-86, 9 (1980). Y. Fujii, M. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3696 (1981). 河野恵宣，草野一仁，中塩文行：化学工学論文集，**8**, 410 (1982), **9**, 211 (1983). K. Yuej, H. P. Greger : *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 421 (1983).

6) L. J. Bellamy : "*Advances in Infrared Group Frequencies*", p. 172 (1968), (Methuen & Co., Ltd., London). K. Nakamoto : "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 3rd Ed., p. 230 (1977), (Wiley-Interscience, New York).

☆

**Extraction of lactic, tartaric, succinic, and citric acids by trioctylamine.**

Taichi SATO, Hiroshi WATANABE, and Hiroshi NAKAMURA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432)

The extraction of lactic, tartaric, succinic, and citric acids from aqueous solutions by trioctylamine (TOA, $R_3N$) was investigated under various conditions. As a result, it was found that the concentration of acid in the organic phase increases with increasing aqueous acid concentration and this tendency is little influenced at different TOA concentrations. The log-log plots of distribution ratio *vs.* [TOA] revealed the following power dependence: 0.5～1 for lactic acid, 1～2 for tartaric and succinic acids, and 1～3 for citric acid. Hence the extraction of organic acids by TOA is expressed by the equilibrium equation $H_nA_{(aq)} + mR_3N_{(org)} \rightleftarrows (R_3N)_mH_nA_{(org)}$ where $n$ and $m=1$ for lactic acid, $n=2$ and $m=1$～2 for tartaric and succinic acids, and $n=3$ and $m=1$～3 for citric acid. The formation of the organic species is also supported by infrared spectral results. Moreover the temperature-dependence of distribution ratio indicates that the extraction of organic acids decreases with increasing temperature.

(Received March 7, 1985)

***Keyword phrases***

extraction of organic acid; trioctylamine; lactic, tartaric, succinic, and citric acids.

NII-Electronic Library Service