

総合論文

イオン会合を利用する分離・分析法の設計

本 水 昌 二*

(1989 年 1 月 9 日受理)

イオン会合を利用する新しい分離法と分析法の開発に関する研究を行った。イオン会合の概念をより明確にするための基礎検討を行い、イオン会合のしやすさ、抽出のされやすさについて考察した。イオン会合の様式を静電引力型と疎水構造型に分け、それぞれ静電引力型イオン会合性試薬と疎水構造型イオン会合性試薬を対応させた。疎水構造型イオン会合性試薬を用いる抽出分離法において、イオン会合体の抽出性に及ぼす抽出溶媒の影響、イオン会合性試薬の影響について検討し、それらを基に抽出定数 ($\log K_{ex}$) の推算法について考察した。四塩化炭素を基準にした場合の溶媒の抽出能 (イオン会合体の抽出のしやすさ) は E_T 値と良好な直線関係を示す。抽出定数は $\log K_{ex} = C + A$ (C : 対陽イオンの抽出性の尺度, A : 対陰イオンの抽出性の尺度) で表されるものとし、各種陽、陰イオンの C 値, A 値を決定した。又イオン骨格と置換基の寄与 (π 値) を用いる C 値, A 値の概算法も示した。 $\log K_{ex}$ を推算し、あるいは実測値を用いて、新しい抽出分離法と吸光光度法を設計し、実際にも有用な方法多数を開発した。溶媒抽出を用いない方法についても検討した。水溶液中での疎水構造型イオン会合体生成に基づく新規定量法として、酸-塩基反応を伴う吸光光度法 2 方法を検討した。一つはイオン会合体の可溶化現象を用いるもので、リン、ケイ素の定量例が示された。もう一つはイオン会合体のミセル抽出現象を用いるもので、アルキルアミン、第四級アンモニウムイオンについての検討例を示した。更に、イオン会合の概念が適用できる例として、逆相分配クロマトグラフィー及びイオン交換クロマトグラフィーによる疎水構造型イオンの分離定量例も示した。

1 緒 言

分析化学は、現在生命科学、材料科学、環境科学など極めて広い領域の研究に深くかかわっており、その重要性はますます高まっている。ミクロの試料中の微量物質を高感度、高精度に、かつ正確に分析することが要求される場合には、さまざまな分析機器の使用を避けて通ることはできない。更に、なんらかの形で分析試薬の使用は不可欠である。現在分析対象は益々複雑化し、分析結果の出来、不出来は分析試薬をいかに巧妙に使用することができたか、すなわちいかに“Chemistry”を上手に取り入れることができたかに依存していると言える。分析試薬は多種多様であるが、その試薬の反応原理をよく理解し、既成の分析法では対処しきれない分析対象にも十分対応できるようにすることが、今後益々重要になると思われる。

本稿ではイオン会合性試薬を用いる分離と分析法の研

究の成果を述べたい。

イオン会合に基づく分離、分析法は意外に古くから用いられている。塩酸溶液中から鉄(III)イオンのエーテル抽出は 1982 年に¹⁾、アンチモンのハロゲン錯陰イオンにローダミン B を加えると発色することは 1927 年²⁾に報告されている。最近ではイオン会合に関する平衡論的研究もかなり行われるようになった。特に液-液分配平衡に関してはデータもかなり蓄積され、ある程度反応を予測することができるようになった。著者は共同研究者らと共に、イオン会合を利用するより良い分離法、分析法の開発を目指し、イオン会合抽出の平衡論的考察も行ってきた。それらを基に新しい分離法、分析法の開発設計の指針になると思われるものを著者なりにまとめ、併せて今までに開発してきた実例を述べたい。

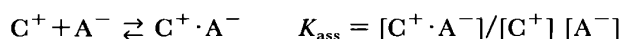
まずイオン会合とイオン会合性試薬に関する著者の考えを説明し、抽出定数の推算法、そして新規分析法の実例紹介の順に稿を進めていくことにする。

* 岡山大学理学部 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

2 イオン会合とイオン会合性試薬

金属イオンと電子供与性試薬(配位子)間の配位結合による錯体が金属錯体である。これに対し、配位結合によらない陽イオンと陰イオンの結合が“イオン会合”であり、反応生成物が“イオン会合体”である。“イオン対”も便宜上同義で用いられるが、必ずしも同じものでないことに注意する必要がある。イオン会合体は ion pair, ion triplet, ion quadruplet などすべてを含むものである。

簡単のため一価—一価イオン会合体を考える。反応は次式で示される。



ここで、 $(C^+ \cdot A^-)$ は陽イオン C^+ と陰イオン A^- の間で形成されたイオン会合体であり、 K_{ass} がイオン会合定数である。

2.1 イオン会合性(イオン会合のしやすさ)

イオン会合を引き起こす駆動力により、基本的には次の二つに分けて考えることができる。

(1) 静電引力型イオン会合

イオン会合体が外圏錯体であることを考えれば、静電引力の大きいものほどイオン会合しやすいことは容易に想像できる。この種のイオン会合は Bjerrum の式³⁾から予測でき、伝導度測定の結果からも確かめられている⁴⁾。

この型のイオン会合性は次の三つにまとめられる。

(i) 溶媒の比誘電率(ϵ): ϵ の小さい溶媒中ほどイオン会合しやすい。イオン間距離 $6.4 \text{ \AA}$ の一価—一価イオン会合の場合、 $\epsilon > 44$ の溶媒中では計算上はイオン会合は起こらない。実際に、ニトロベンゼン($\epsilon = 35$)中では Hexyl⁻(ヘキサニトロロジフェニルアミンイオン)とアルカリ金属イオンはほとんどイオン会合しないことが確かめられている⁵⁾。

(ii) イオンの大きさ: 陽イオン、陰イオンの最近接距離が短いものほどイオン会合しやすい。

(iii) イオンの電荷: 荷数の大きいイオンほどイオン会合しやすい。

この型のイオン会合は、イオンにあまり強く溶媒和しない溶媒(多くの有機溶媒)中及び水溶液中での多価イオン間で比較的良好に起こる。

(2) 疎水構造型イオン会合

疎水性の無極性分子や疎水性基を有する極性分子を水に溶解するとエントロピーは減少する(疎水構造形成)。このような挙動を示す溶質は複数個集まり、水と

の接触面を小さくしようとする。すなわち、既に形成されている疎水構造を減少させエントロピーの増大を図り、エネルギー的に安定化しようとする(疎水性相互作用)。このような疎水性相互作用は、疎水性イオン、すなわち電荷が小さく、イオン半径が大きいイオンあるいは大きな疎水性基を持つイオン間でも働き、静電引力に基づく考えからは到底不可能と思われるイオン間でイオン会合が起こることになる。生成したイオン会合体は水中に存在しにくく、系外へ除かれやすくなるため、沈殿となったり、有機相へ移行しやすくなる。

静電引力型イオン会合は溶質のイオン自身の能力(電荷)を駆動力となすものであるのに対し、疎水構造型イオン会合は、媒体である水の能力(水の構造)を駆動力とするものである。すなわち前者は水媒体、有機媒体中いずれにおいても起こり得るが、後者は水媒体中でしか起こらない。従って水溶液では疎水性相互作用と同時に静電引力も作用していることになる。

2.2 イオン会合性試薬

陽イオンと陰イオンの間には多かれ少なかれ静電引力によるイオン会合の可能性が存在する。イオン会合性試薬とは“イオン会合しやすいイオン”ということであり、静電引力型と疎水構造型イオン会合性試薬がある。しかし、これら二つの試薬に明りょうな区別はなく、普通は両方の性質がある程度混ざり合っている。長鎖アルキル基を持つスルホン酸イオンでは、スルホン基は静電引力型であるが、アルキル鎖は疎水構造型を助長する性質を持ち、後者の性質が大きく寄与すれば全体としては疎水構造型試薬ということになる。

典型的な静電引力型試薬は主に水溶液での沈殿試薬として用いられる。疎水構造型試薬は水溶液での沈殿試薬及び溶媒抽出試薬としてしばしば用いられる。

2.3 イオン会合体の抽出性に寄与する因子

イオン会合の分析的応用面は疎水構造型試薬を用いる溶媒抽出法が圧倒的に多い。本研究の大部分も溶媒抽出分離及びそれを利用する分析法の設計に関するものである。又、溶媒抽出分離の概念は、水溶液でのイオン会合、沈殿生成、逆相分配クロマトグラフィーなどにも当てはまる場合が多い。抽出性に寄与する因子をまとめると次の五つになる。

(i) イオンの荷数及び表面電荷密度

単純な静電理論が成り立つとすると、溶媒和ギブズエネルギーは電荷 z の 2 乗に比例し、半径 r に逆比例する。従って水からもう一つの溶媒への移行のギブズエネ

ルギー ΔG_{tr}° は次式で示される。

$$\Delta G_{tr}^\circ = k \cdot \frac{z^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで k は定数項である。式(1)によれば電荷が倍になれば ΔG_{tr}° は 4 倍となり、移行しにくくなることが分かる。例えば、 $Ag(CN)_2^-$, $Au(CN)_2^-$ と $Zn(CN)_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$ を比べると、後者のほうがかさ高いにもかかわらず、 $\log K_{ex}$ は前者が 4 程度大きい⁶⁾。

Table 1 にテトラブチルアンモニウムイオン TBA^+ を用いた場合の $\log K_{ex}$ を示す⁷⁾。抽出性は次のとおりである。

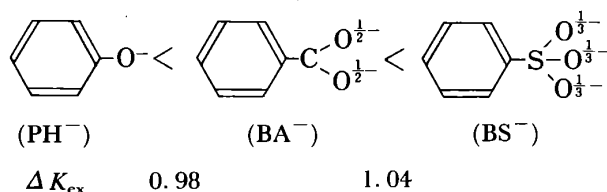


Table 1 Extraction constants for ion association complexes with tetrabutylammonium ion (TBA^+)

Substituents	$\log K_{ex}$		
	Phenolate (PH^-)	Benzoate (BA^-)	Benzenesulfonate (BS^-)
H	-0.30	0.68	1.72
2-Br	1.46	0.92	—
4-Br	1.94	1.61	2.83
2-NO ₂	2.12	1.33	2.72
3-NO ₂	1.70	1.72	3.06
4-NO ₂	2.27	1.67	3.02
2,6-Br	2.98	—	—
2,6-NO ₂	3.98	1.69	—
2,4,6-Br	4.24	2.50	—
2,4,6-I	5.36	3.01	—
2,4,6-NO ₂	5.53	2.6 [†]	4.26

Extraction solvent : chloroform. [†] Expected value [R. Modin, A. Tilly : *Acta Pharm. Suecica*, **5**, 311 (1968)]

ここで $\Delta \log K_{ex}$ は二つのイオン会合体の $\log K_{ex}$ の差を示す。左から右へ移るにつれて原子数も増すが、その寄与以上に BS^- の抽出性は大きい。これはより電荷が分散しているためと考えられる。これらのイオンに電子吸引性の置換基を導入したものを比較する。 BA^- , BS^- の 3 又は 4-位に $-Br$, $-NO_2$ を導入したものでは $\log K_{ex}$ は約 1 程度しか大きくならないが、 PH^- では 2 以上も大きくなり、2,4-位の効果は大きい。これは電子吸引性基が BA^- , BS^- では C, S を介して作用しているのに対し、 PH^- では直接作用し、電荷の分散に大きく寄与しているためである。

トリフェニルメタン系染料陽イオン (Table 8 参照) の抽出性も HV^+ , CV^+ , NF^+ , PR^+ で予想よりも約 0.8 ($\log$ 単位) 大きい。これは Scheme 1 に示すような共鳴による電荷の分散効果と考えられる⁸⁾。

(ii) 電荷の位置

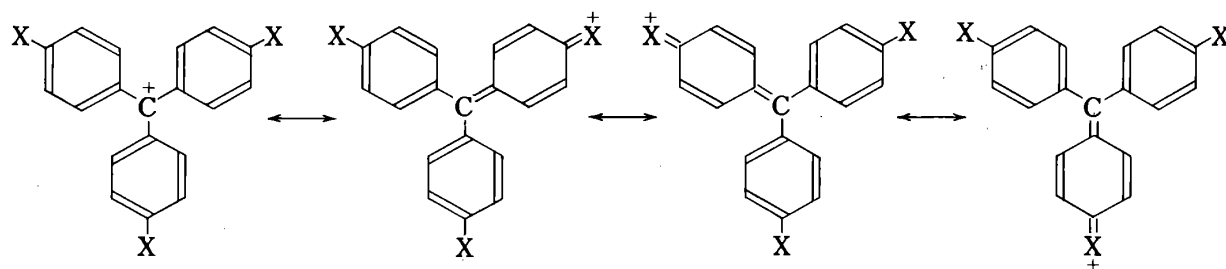
水との相互作用の点からは、電荷は水につき出ているよりも疎水性基によりマスキングされているものが良い。Table 1 から BA^- , BS^- の 2-位の置換基の寄与は 3 又は 4-位のものに比べ $\log K_{ex}$ が 0.3~0.8 程度小さいことが分かる。一方 PH^- では 2-位の置換基は $-O^-$ をよくマスキングするために、 BA^- , BS^- におけるよりも大きく寄与する。

(i) と (ii) の効果のために三置換ニトロ化合物では抽出性は一部逆転し、次頁上図の順となる。

対イオンとの近接距離から言えば、前述の議論とは逆に電荷は表面に存在しているほうが静電引力型イオン会合しやすく有利である。 $R-N(CH_3)_3^+$, R'_4N^+ (R, R' : アルキル基) のアルキル炭素数が同じものの $\log K_{ex}$ を比較すると前者は後者よりも約 1.2 大きい⁹⁾。前者のほうに対イオンが接近しやすいことによる。

(iii) イオンのかさ高さ

式(1)からも予想されるように、イオン半径が大きいほど水和しにくく ΔG_{tr}° も小さい。Fig. 1 は Hexyl⁻ を用いたアルカリ金属イオンのニトロベンゼン抽出における抽出定数とアルカリ金属イオンの結晶イオン半径 r_c



Scheme 1

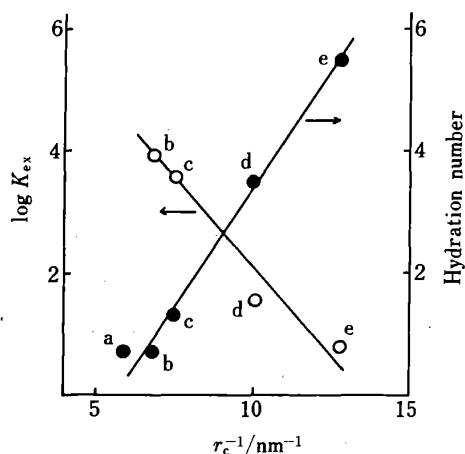
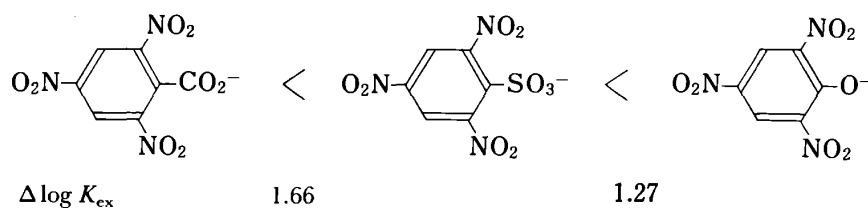
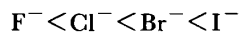


Fig. 1 The relation between the extraction constants of alkali metal ions with Hexyl⁻ and crystal ionic radii of alkali metal ions, and between the hydration number and crystal ionic radii of alkali metal ions

Hydration number: the number of water molecules coextracted into nitrobenzene with alkali metal ions (ref. 5). a: Cs⁺; b: Rb⁺; c: K⁺; d: Na⁺; e: Li⁺

との関係を示したものであるが、予想どおり r_c の小さいものほど抽出されにくい。又ニトロベンゼンへの移行に伴って共抽出される水の数（金属イオン 1 個当たりの数）との関係も示すが、 r_c^{-1} に比例して水和しやすいことが分かる⁵⁾。ゼフィラミン Zeph⁺ を用いたハロゲン化物イオンの $\log K_{\text{ex}}$ は次の順となり、 $\log K_{\text{ex}}-r_c^{-1}$ のプロットも良好な直線となる⁹⁾。



CuX_2^- (X^- : ハロゲン化物イオン) の抽出性も次の順となる¹⁰⁾。



いずれの場合にもイオンがかさ高いほど抽出性は良い。

アルキル基の $-\text{CH}_2-$ が一つ増すと $\log K_{\text{ex}}$ は 0.5~0.6 大きくなることもかさ高さの寄与によっている。

(iv) イオン表面上の親水性基, 疎水性基

Table 2 Comparison of extraction constants of inorganic anions with extraction constants of octanesulfonate ion (OS^-)

Cations ^{a)}	Anions	$\log K_{\text{ex}}$		Di.
		Experimental ^{b)}	Calcd. ^{c)}	
CTMA ⁺	OS^-	7.30	6.85	0.45
	Cl^-	3.23	3.13	0.10
	Br^-	4.40	4.32	0.08
	I^-	5.96	5.89	0.07
	ClO_4^-	6.26	6.18	0.08
TDTMA ⁺	OS^-	6.17	5.67	0.50
	Cl^-	1.85	1.95	-0.10
	Br^-	3.11	3.14	-0.03
	I^-	4.68	4.71	-0.03
TAA ⁺	OS^-	6.34	6.24	0.10
	Cl^-	2.34	2.57	-0.18
	Br^-	3.79	3.71	0.08
	I^-	5.50	5.28	0.22
TBA ⁺	OS^-	4.12	3.88	0.24
	Cl^-	0.07	0.16	-0.09
	Br^-	1.24	1.35	-0.11
	I^-	3.06	2.92	-0.14

Extraction solvent: chloroform; a) abbreviation: see Table 8; b) ref. 9; c) calculated values obtained by using eq. (5)

水と接する面に親水性基 ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}$, $-\text{NHOH}$ など) が存在すると水との親和性が増し、抽出性は悪くなる。逆に疎水性基 (アルキル基, アリル基, ハロゲンなど) が存在し、親水性基又は電荷をマスキングする場合には抽出性は良くなる。この効果は(iii)とも関連して働く。

(v) イオンの形状

イオンの形状もイオン会合性, 抽出性を左右し、特異性を発現させるのに重要な因子と思われる。形状の寄与は多分に (i)~(iv) の寄与とも関連するものである。

(ii) で $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ のほうが R_4N^+ よりも抽出性が良いことも形状の問題である。

長鎖アルキル基を持つイオンが同種の分子同志会合しやすいのと同様に、長鎖アルキル基を持つ陽イオン, 陰

Table 3 Extraction constants and percent extraction of chelate anion of cobalt with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid (nitroso-NW acid)

Cation ^{a)}	log $K_{ex}^{b)}$						E, % for CoR_3^{3-}
	Cl^-	Br^-	I^-	HR^-	R^{2-}	CoR_3^{3-}	
Zeph ⁺	4.68	5.81	7.2	7.17	12.73	25.91	100
DDTMA ⁺	1.05	1.91	3.55	3.3	5.0	14.57	100
TBA ⁺	0.07	1.24	3.06	2.45	3.45	13.19	100
$C_3H_7-AD^+$	1.11	2.49	4.26	3.86	5.99	16.63	>95
$C_2H_5-AD^+$	0.57	1.90	3.54	3.26	5.14	14.89	>95
CH_3-AD^+	-0.08	1.19	3.01				95
MB ⁺	-0.10	1.35	3.20				50

Extraction solvent : chloroform; H_2R : 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid. a) abbreviation : see Table 8; b) refs. 12 & 46

イオンはイオン会合しやすい。Table 2 に示すように、第四級アンモニウムイオンとハロゲン化物イオンはほぼ予測どおり（後述の計算法）の抽出定数となるが、長鎖アルキルスルホン酸イオンの場合には、長鎖アルキルアンモニウムイオンとの抽出定数が約 0.5 程度大きくなっている。

Table 3 に示すように、ハロゲン化物イオンの抽出定数は TBA⁺、 CH_3-AD^+ 、MB⁺ でほぼ等しい。しかし、 CoR_3^{3-} の抽出性には大きな差があり、MB⁺ では約 50% しか抽出できない。ほぼ平面と考えられる MB⁺ はキレート陰イオンの周りに 3 個も接近しにくいためであろう。

逆に MB⁺ は平面形のトリフェニルメタン系染料イオンのテトラプロモフェノールフタレインエチルエステルイオン TBPE⁻ と安定なイオン会合体を形成し、有機相に抽出されやすい。この場合にはベンゼン環の重なりによる相互作用が大きく寄与しているものと考えられる。

3 溶媒抽出を併用する分離法、分析法の設計

3.1 抽出機構

Fig. 2 には簡単のため、一価一価イオン会合体 ($C^+ \cdot A^-$) の抽出平衡を示した。イオン会合体の濃度が 10^{-4} M 程度又はこれ以下の場合には多量化反応は無視できるので、図中の破線内の反応を考慮すればよい。 K'_{ass} 、 K_D は次のように定義されている。

$$K'_{ass} = \frac{[C^+ \cdot A^-]_o}{[C^+]_o [A^-]_o} \quad K_D = \frac{[C^+ \cdot A^-]_o}{[C^+ \cdot A^-]}$$

ここで添字 o は有機相中での濃度を示す。又抽出定数

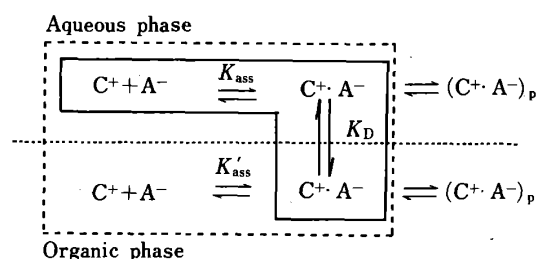


Fig. 2 Distribution equilibrium of an ion association complex between the aqueous and organic phases

($C^+ \cdot A^-$) : ion association complex; K_{ass} , K'_{ass} : ion association constants; K_D : distribution coefficient of ($C^+ \cdot A^-$)

K_{ex} は次式のように定義されている。

$$K_{ex} = \frac{[C^+ \cdot A^-]_o}{[C^+] [A^-]} = K_{ass} \times K_D$$

比誘電率 (ϵ) により、抽出溶媒を次の二つに分けて考察する。

(i) 極性の大きい溶媒 ($\epsilon > 10$)

ニトロベンゼン NB ($\epsilon=35$)、ニトロエタン ($\epsilon=28$) などの場合であり、有機相中のイオン会合体の解離が抽出性に大きく寄与することがある。Fig. 2 の破線内の反応を考慮しなければならない。NB-水系におけるアルカリ金属塩の抽出は典型的な例である。Table 4 に Hexyl⁻を用いる場合の平衡定数を示す⁵⁾。脱水した NB 中では、静電引力型イオン会合に従い、イオン半径の小さい Li^+ が最もイオン会合しやすくなっている。しかし、水で飽和した NB 中では K'_{ass} はほとんど同じ値であり、低濃度では事実上完全に解離しているとみなして

Table 4 Constants for extraction equilibrium of alkali metal ions with hexyl anion

	$r_c^{a)}$	K_{ass}	$K'_{ass}^{b)}$	K_D	K_{ex}
Li^+	0.78	8.9	3.3(52.6)	0.5	4.5
Na^+	0.98	9.4	4.0(13.9)	3.4	3.2×10
K^+	1.33	174	4.6(9.5)	20.4	3.5×10^3
Rb^+	1.48	365	4.7(7.7)	22.2	8.1×10^3
Cs^+	1.69		2.3(5.2)		$>10^5$

Extraction solvent: nitrobenzene; Anion: hexanitrodiphenylamine ion, $Hexyl^-$; a) crystal ionic radius/Å; b) ion association constants in nitrobenzene saturated with water and in dry nitrobenzene (values in parentheses)

よい。これは金属イオンに水が配位し、 Li^+ も Cs^+ もほぼ同じイオン半径になったと考えればよい。水溶液中ではイオン半径の大きいものほど K_{ass} は大きくなっている。この傾向はキャピラリー分析法によっても確かめられている¹¹⁾。

陽イオンの分配比 D_{C+} は次式で示される。

$$D_{C+} = \frac{[C^+]_o + [C^+ \cdot A^-]_o}{[C^+] + [C^+ \cdot A^-]} = K_D \left(1 + \frac{1}{K'_{ass} [A^-]_o} \right) \left(1 + \frac{1}{K_{ass} [A^-]} \right)^{-1} \quad (2)$$

式(2)から、 D_{C+} を大きくするためには K_D , K_{ass} が大きく、 K'_{ass} が小さくなるような陰イオンを用いなければならないことが分かる。これは疎水構造型試薬である。

(ii) 極性の小さい溶媒 ($\epsilon < 10$)

しばしば用いられるクロロホルムはこの分類に入る。有機相での解離はほとんど無視できるので、Fig. 2 の実線内の反応を考慮すればよい。 D_{C+} は次式で示される。

$$D_{C+} = \frac{[C^+ \cdot A^-]_o}{[C^+] + [C^+ \cdot A^-]} = K_D \left(1 + \frac{1}{K_{ass} [A^-]} \right)^{-1} \quad (3)$$

$1 > K_{ass} [A^-]$, すなわち $[C^+] > [C^+ \cdot A^-]$ のとき式(3)は(3)'となる。

$$D_{C+} = K_D \cdot K_{ass} [A^-] = K_{ex} [A^-] \quad (3)'$$

式(3)'から、水相中でイオン会合しやすく、分配係数の大きいもの、言い換えると K_{ass} と K_D の積 K_{ex} が大きいものほど良く抽出されていることが分かる。従って抽出定数 K_{ex} (又は $\log K_{ex}$) の値を用いて抽出性を議論すればよいことが分かる。式(3)より次式(4)及び活動度補正した(4)'が導かれる。

Table 5 Differences in $\log K_{ex}$ between extraction solvents and a parameter of extraction ability of solvents, S_{ex}

Extraction solvents ^{a)}	Differences in $\log K_{ex}$	$S_{ex}^{b)}$	Other parameters of solvents		
			$E_T^{c)}$	$\epsilon^{d)}$	$\delta^{e)}$
MIBK		9.37			
DCE	>1.52	7.85	41.9	10.13	9.86
DCM	>0.35	7.50	41.1	9.1	9.7
CF	>0.75	6.75	39.1	4.86	9.3
Cl_2-B	>0.73	6.02		9.93	10.0
Cl-B	>2.22	3.80	37.5	5.62	9.5
B	>2.11	1.69	34.5	2.28	9.2
T	>0.76	0.93	33.9	2.38	8.9
CTC	>0.93	0.00	32.5	2.23	8.6

a) MIBK: isobutylmethylketone; DCE: 1,2-dichloroethane; DCM: dichloromethane; CF: chloroform; Cl_2-B : o-dichlorobenzene; Cl-B: chlorobenzene; B: benzene; T: toluene; CTC: carbontetrachloride. b) standard solvent: CTC, $S_{ex} = 0$. c) transition energy (ref. 16). d) dielectric constant (ref. 17). e) solubility parameter (ref. 17)

$$\frac{1}{D_{C+}} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_{ex} [A^-]} \quad (4)$$

$$\frac{1}{D_{C+}} = \frac{1}{K_D^T} + \frac{1}{K_{ex}^T f^+ f^- [A^-]} \quad (4)'$$

ここで K_D^T , K_{ex}^T は熱力学的定数であり、 f^+ , f^- は C^+ , A^- の水相中での活量係数である。

式(4)又は(4)'に従い、対イオン濃度の逆数に対して分配比の逆数をプロットすると直線関係が得られ、縦軸の切片から K_D , 傾きから K_{ex} を求める^{9)12)~15)}ことができる。

3・2 イオン会合抽出に及ぼす抽出溶媒の影響

イオン会合抽出においては、抽出性に及ぼす溶媒の影響はキレート抽出におけるよりもはるかに顕著である。Table 5 に抽出溶媒の違いによる抽出定数の差を示している¹³⁾¹⁴⁾。これはトリフェニルメタン系染料陽イオンを用いるハロゲン化物イオン、有機陰イオンの抽出結果より得られた。イオン会合体の種類により、多少の違いはあるが、抽出溶媒間の $\log K_{ex}$ の差 $\Delta \log K_{ex}$ はほぼ等しいため、その平均値として示している。又、表中には四塩化炭素を基準とした場合の $\Delta \log K_{ex}$ を S_{ex} として示している。この S_{ex} を溶媒の抽出能と言うことにする。 S_{ex} を用いれば抽出溶媒を取り替えた場合にも抽出定数を予測することが可能である。

Fig. 3 に極性のパラメーターである遷移エネルギー

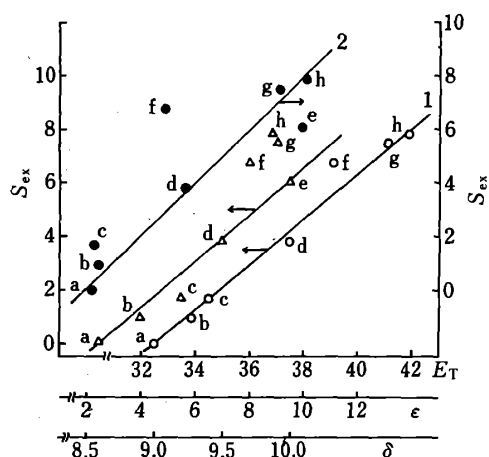


Fig. 3. The relation between S_{ex} and E_T , ϵ and δ

S_{ex} : a parameter of the extraction ability of a solvent for an ion association complex; E_T : transition energy (kJ mol^{-1}); ϵ : dielectric constant; δ : solubility parameter. 1: E_T ; 2: ϵ ; 3: δ . a: carbontetrachloride; b: toluene; c: benzene; d: chlorobenzene; e: *o*-dichlorobenzene; f: chloroform; g: dichloromethane; h: 1,2-dichloroethane

E_T ¹⁶⁾, 比誘電率 ϵ ¹⁷⁾, 溶解パラメーター δ ¹⁷⁾ との関係を示している。クロロホルムはいずれのプロットにおいても直線から外れている。これはイオン会合体、特に陰イオンに溶媒和しやすいためと考えられる。 E_T との直線の相関はクロロホルムを除いては大変良好である。溶媒のパラメーター特に E_T 値が既知であれば Fig. 3 の関係から抽出能を予測することができる。

3.3 イオン会合体の抽出性の予測

イオン会合抽出系の設計のためには、対イオンと抽出溶媒の選択が重要である。従来は身近にある試薬、溶媒の中からより良い抽出系を選び出すことで満足してきたきらいがある。そのため、報告されている抽出系の中には必ずしも最適とは言えないものも数多い。溶媒の選択などで少し改良すれば、かなり有望な分析法となり得る。

抽出溶媒の選択は Table 5, Fig. 3 の関係を利用して

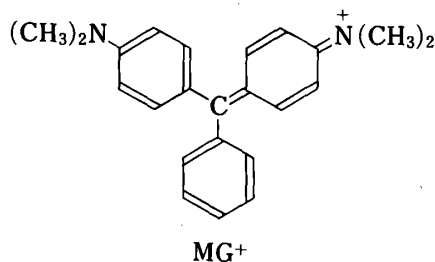


Table 6 Group contribution values (π values)

Group	π values	Group	π values
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	0.59*	$-\text{OH}(m)$	-1.18
$-\text{C}_6\text{H}_5$	2.90*	(p)	-0.54
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	3.20*	$-\text{OCH}_3(p)$	0.11
$-\text{C}_{10}\text{H}_7$	4.43*	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.23
$-\text{NO}_2(m, p)$	1.05	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.23
(o)	0.5	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	2.23
$-\text{Cl}(m, p)$	1.04	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	3.23
(o)	0.3	$-\text{NH}(\text{CH}_3)$	-0.69
$-\text{Br}(m, p)$	1.1	$-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$	0.04
$-\text{I}(m, p)$	1.4	$-\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)$	0.69
$-\text{CN}(m, p)$	0.6	$-\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)$	1.29
$-\text{CF}_3(m, p)$	1.3	$-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	0.83
$-\text{NH}_2(m)$	-1.58	$-\text{N}=\text{N}-$	0.31
(p)	-1.81		

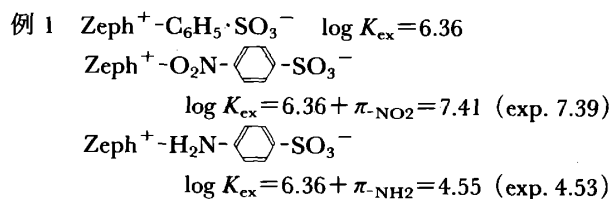
π value: substituents on an aromatic ring, except the groups with asterisk

行えばよい。ここでは対イオンの選択について考察する。

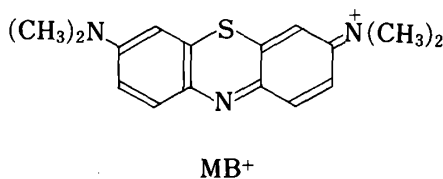
抽出性の予測は大きく分けて、次の三つの方法で行われる。

(i) 比較類推法：既に知られている抽出系から類推し、より合目的性の抽出系を考え出す半経験的方法であり、日常よく行われている方法である。

(ii) 置換基の寄与及びその加減性に基づく方法：(i) に定量性を加味したものである。あらかじめ求められている置換基の寄与分 (π 値) を加減することにより、抽出性を予測するものである。Table 6 に π 値の一部を示す。 π 値は次の例のように用いられる。ここで $\log K_{ex}$ は抽出溶媒にクロロホルムを用いたときのものである (exp.: 実測値)。



例 2 マラカイトグリーン MG^+ とメチレンブルー MB^+ の抽出性の差



構造式から, MG^+ は MB^+ に比べ C_6H_5 分程度抽出定数が大きくなると予測される. $\pi_{\text{C}_6\text{H}_5} = 2.9$ であるので

$$\Delta \log K_{\text{ex(MG-MB)}} = 2.9$$

となる (exp. 3.04).

(iii) フラグメント法: (ii) を更に発展させたものである. イオン会合体を陽イオン C^+ と陰イオン A^- に分け, 更に C^+ , A^- を構成成分 (フラグメント: $f_1, f_2, f_3, \dots$) に分け, それぞれのフラグメントの抽出性への寄与分 ($\pi_{f_1}, \pi_{f_2}, \pi_{f_3}, \dots$) の和を求めることにより, 抽出定数を計算で求めようとするものである. 次節で詳細な説明を行う.

3.4 フラグメント法による抽出定数 ($\log K_{\text{ex}}$) の予測

本節ではイオン会合抽出の平衡論的データの多い水-クロロホルム系について議論する.

3.4.1 抽出性の尺度の基準 Fig. 4 は炭素数 ($-\text{CH}_2-$) の異なる第四級アンモニウムイオンと各種陰イオンとのイオン会合体の $\log K_{\text{ex}}$ 値をアルキル基の総炭素数に対してプロットしたものである. (a)は長鎖アル

キル基を持つ $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3^+$, (b)は対称性の良い R_4N^+ のものである. 炭素数が 20 を越えると若干直線から外れてくるが, いずれも良好な直線関係を示している. 直線の傾きは平均 0.59 である ($\pi_{\text{CH}_2} = 0.59$)⁹⁾. これらの直線を炭素数 0 まで外挿したときの縦軸の切片は,

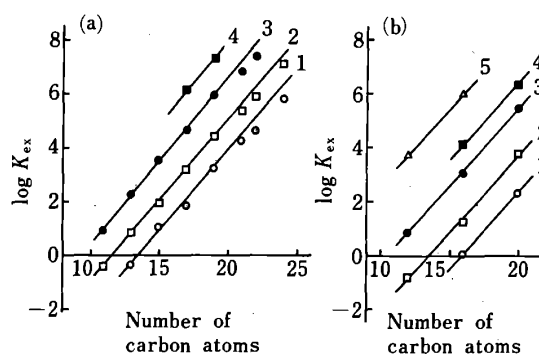


Fig. 4 The relation between $\log K_{\text{ex}}$ and the number of carbon atoms in quaternary ammonium ions

(a) alkyltrimethylammonium ions; (b) tetraalkylammonium ions. Counter ions: 1, Cl^- ; 2, Br^- ; 3, I^- ; 4, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$; 5, picrate ion

Table 7 C values for ionic skeletons of cations

Cation	Ionic skeleton	C value
Long-chain alkyltrimethylammonium ions	$-\text{N}\leq^+$	0.00
Symmetrical tetraalkylammonium ions	$-\text{N}^+$	-1.20
N-Alkylpyridinium ions		2.95
Monoalkylammonium ions	$-\text{NH}_3^+$	-0.56
Dialkylammonium ions	$>\text{NH}_2^+$	0.40
Trialkylammonium ions	$\geq\text{NH}^+$	1.29
Alkylpyridinium ions		4.72
Azo-dye cations (R-AD^+)		7.59
Tetraphenylphosphonium (arsonium) ion	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$	9.36, 9.49
Triphenylmethane dye cations	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4^-)_3^+$	10.74

それぞれの陰イオンの抽出性の尺度となるであろう。この値を陰イオンの A 値とすると、これはアルキル基を持たない仮想的な陽イオン $[-\dot{N}-]^+$ を基準にとったことになる。陽イオンの抽出性の尺度を C とし、 $R-N(CH_3)_3^+$ 型の $[-\dot{N}-]^+$ を基準 $C=0$ とする。このように陽イオン、陰イオンの抽出性の尺度を決めると、抽出定数は次式で計算できる。

$$\log K_{ex} = C + A \quad \cdots \cdots (5)$$

従って、各種陽イオンの C 値、陰イオンの A 値をあらかじめ計算又は実測により求めておくと、それらの値の組み合わせにより $\log K_{ex}$ を求め、新しい抽出系の評価をすることができる。

3・4・2 陽イオンの抽出性の尺度： C 値 総炭素数 n 個の $R-N(CH_3)_3^+$ の C 値は次式で計算できる。

$$C = 0.59n \quad (n \leq 20) \quad \cdots \cdots (6)$$

$n > 20$ では次式を用いる

$$C = 0.58n \quad (n > 20) \quad \cdots \cdots (6')$$

Fig. 4 の (a) と (b) を比べると炭素数が同じとした場合、 R_4N^+ は平均 1.20 小さくなっている。従って C 値は次式(7), (7')で計算できる。

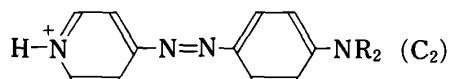
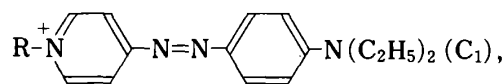
$$C = 0.59n - 1.20 \quad (n \leq 20) \quad \cdots \cdots (7)$$

$$C = 0.58n - 1.20 \quad (n > 20) \quad \cdots \cdots (7')$$

しばしば用いられる陽イオンのイオン骨格の C 値を Table 7 に示す。Table 8 には分離分析においてよく用いられる陽イオン試薬の C 値をまとめて示している。

Table 7 のイオン骨格の C 値と Table 6 の π 値を用いて陽イオンの C 値を計算できる。次に二、三の例を示す。

(i) アゾ系染料陽イオン

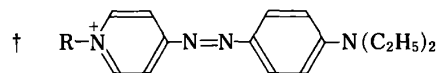


$$C_1 = \pi_R + 2.95 + 0.31 + 2.90 + 1.23 \\ = \pi_R + 7.39 \quad (\text{exp. } 7.59 \pm 0.17)$$

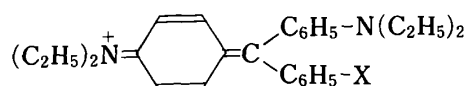
$$C_2 = 4.72 + 0.31 + 2.90 + \pi_{NR_2} \\ = \pi_{NR_2} + 7.93 \quad (\text{exp. } 8.03 \pm 0.13)$$

Table 8 C values for cations

Cation	C value
Quaternary ammonium ions	
$C_{16}H_{33} \cdot N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)^+$ (CDMBA ⁺)	13.85
$C_{14}H_{29} \cdot N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)^+$ (Zeph ⁺)	12.76
$C_{18}H_{37} \cdot N(CH_3)_3^+$ (STMA ⁺)	12.25
$C_{16}H_{33} \cdot N(CH_3)_3^+$ (CTMA ⁺)	11.29
$C_{14}H_{29} \cdot N(CH_3)_3^+$ (TDTMA ⁺)	10.03
$C_{12}H_{25} \cdot N(CH_3)_3^+$ (DDTMA ⁺)	8.85
$C_{10}H_{21} \cdot N(CH_3)_3^+$ (DTMA ⁺)	7.67
$C_8H_{17} \cdot N(CH_3)_3^+$ (OTMA ⁺)	6.49
$(C_5H_{11})_4N^+$ (TAA ⁺)	10.60
$(C_4H_9)_4N^+$ (TBA ⁺)	8.24
$(C_3H_7)_4N^+$ (TPA ⁺)	5.88
$(C_6H_5)_4P^+$, $(C_6H_5)_4As^+$	9.4
Methylene Blue (MB ⁺)	8.16
Azo-dye cations (R-AD ⁺) [†]	
$R = CH_3 - (CH_3 - AD^+)$	8.21
$= C_2H_5 - (C_2H_5 - AD^+)$	8.85
$= C_3H_7 - (C_3H_7 - AD^+)$	9.39
$= C_4H_9 - (C_4H_9 - AD^+)$	9.97
Triphenylmethane dye cations	
Ethyl Violet (EV ⁺)	14.31
Brilliant Green (BG ⁺)	13.14
Hofmann's Violet (HV ⁺)	12.54
Crystal Violet (CV ⁺)	11.95
Malachite Green (MG ⁺)	11.20
New Fuchsin (NF ⁺)	8.72
Para Rosaniline (PR ⁺)	6.69



(ii) トリフェニルメタン系染料陽イオン



$$C = 2(0.59 \times 2) + 2.90 + 0.59 + 2(2.90 + 1.23) \\ = 14.11 \quad (\text{exp. } 14.31)$$



$$C = 14.11 - 1.23 = 12.88 \quad (\text{exp. } 13.14)$$

MG⁺ は BG⁺ の $-N(C_2H_5)_2$ を $-N(CH_3)_2$ に変えたものである。

$$C = 12.88 - 2 = 10.88 \quad (\text{exp. } 11.20)$$

EV⁺, BG⁺, MG⁺ では実測値と計算値の差は 0.2~0.3 程度であるが、 $-NH_2$ 三つ持つ NF⁺, PR⁺, $-NR_2$ 基を三つ持つ HV⁺, CV⁺ などでは実測値は計算値よりも約 0.8 大きい。この大きな差は 2・3 で述べたように共鳴による寄与分と考えられる。共鳴による効果はア

ミノ基の親水性が大きいものほど大きいため、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-NH_2$ で顕著に現れるものと考えられる⁸⁾。

3・4・3 陰イオンの抽出性の尺度：A 値 無機陰イオンの A 値は現在のところ実測値からしか求めることができない。Table 9 に第四級アンモニウムイオンとの抽出定数から求めた A 値を示す。Table 9 の A 値を結晶イオン半径 r_c の逆数に対してプロットすると良好な直線関係を示す (Fig. 5)。水との相互作用の大きい OH^- 、対称性が悪く r_c の算定が困難な SCN^- では若干直線から外れている。Fig. 6 は水→クロロホルムへのイオン移動標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta G_{tr}^\circ/kJ mol^{-1}$) に対して A 値をプロットしたものである。 ΔG_{tr}° は木原

らの液-液界面ポラログラフィーにより得られた値であり¹⁸⁾、実験方法は異なっているが非常に良好な直線関係を示している。A 値も一種のイオン移動に関する平衡定数という考えから、ギブズエネルギー変化に換算して ΔG_{tr}° に対してプロットすると、傾きは予想よりも少し小さい 0.8 となった。

これら Fig. 5, Fig. 6 の関係から、 r_c 、 ΔG_{tr}° などが既知のイオンに対してはそのイオンの A 値を見積もることも可能である。

Table 10 にはしばしば遭遇する有機イオンの陰性基の A 値を示す。 $-COO^-$ と $-SO_3^-$ の差は 1.30 であり、液-液界面ポラログラフィーによる $R-COO^-$ と $R-SO_3^-$ の差 ($-CH_2-$ 約 2 個分) とよく一致¹⁹⁾²⁰⁾している。

Table 10, Table 6 の値を用いて、次のように A 値を計算することも可能である。

(i) $n-C_8H_{17}\cdot SO_3^-$ (A_1), $C_6H_5\cdot SO_3^-$ (A_2)

$$A_1 = 0.59 \times 8 - 9.08 = -4.36$$

(exp. -4.19 : TBA⁺, TAA⁺ より計算)

Table 9 A values for inorganic anions

Anion	$r_c^\dagger/\text{\AA}$	A value
F^-	1.33	-11.06
OH^-	1.45	-9.07
NO_2^-		-8.11
Cl^-	1.81	-8.08
NO_3^-	1.89	-7.05
Br^-	1.96	-6.89
BF_4^-		-5.80
I^-	2.20	-5.32
SCN^-	2.15	-5.17
ClO_4^-	2.36	-5.03
ReO_4^-		-4.45
$CuCl_2^-$		-4.83
$CuBr_2^-$		-3.67
CuI_2^-		-2.32

[†] Crystal ionic radius

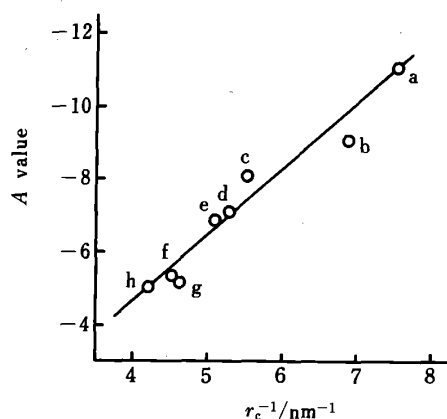


Fig. 5 The relation between the parameter for anion extractability, A value and crystal ionic radii of anions

a: F^- ; b: OH^- ; c: Cl^- ; d: NO_3^- ; e: Br^- ; f: I^- ; g: SCN^- ; h: ClO_4^-

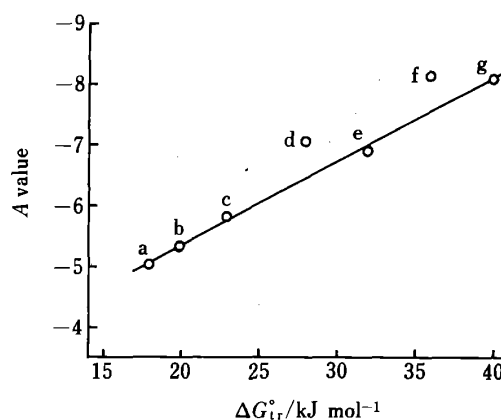


Fig. 6 The relation between the parameter for anion extractability, A value and the standard Gibbs transfer energy, ΔG_{tr}°

a: ClO_4^- ; b: I^- ; c: BF_4^- ; d: NO_3^- ; e: Br^- ; f: NO_2^- ; g: Cl^- . ΔG_{tr}° : ref. 18

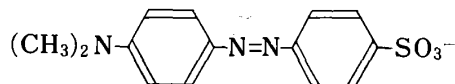
Table 10 A values for anionic groups

Group	A value
$-OSO_3^-$	-8.41
$-SO_3^-$	-9.08
$-COO^-$	-10.38
$-O^-$	-11.44

$$A_2 = 2.90 - 9.08 = -6.18$$

(exp. -6.40 : Zeph⁺より計算)

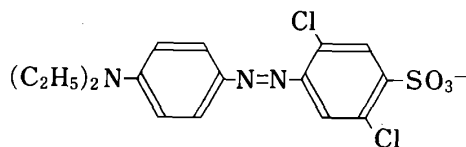
(ii) メチルオレンジ系染料陰イオン



(メチルオレンジ : MO⁻)

$$A = 0.23 + 2.90 + 0.31 + 2.90 - 9.08 = -2.74$$

(exp. -2.50 ± 0.18)



(エチルオレンジの誘導体 : Cl₂-EO⁻)

$$A = 1.23 + 2.90 + 0.31 + 2.90 + 1.04 + 0.3 - 9.08 = -0.40$$

(exp. -0.40 ± 0.12)

Table 11 には実測値から求めた A 値の例を示す。

3・5 抽出定数の推算と抽出系の設計

C 値と A 値を知れば, 式(5)より容易に $\log K_{ex}$ を推算できる。Table 12 には $\log K_{ex}$ の計算値と実測値を示す。両者はほぼ一致していることが分かる。

Table 7~12 の数値は水-クロロホルム系のものであるが, Table 5 又は Fig. 3 の関係を用いて他の抽出系へ換算することができる。

現在のところ, フラグメント法の適用範囲は一価一価イオン会合体である。実際には複雑な形状の多価イオンを取り扱う場合も多い。そのような場合にも, 置換基の寄与, 抽出溶媒の効果, 対イオンの抽出性などを考慮してより良い抽出系を設計することが可能である。Fig. 7 は Table 5, Table 8 の関係をまとめたものである。水平な線と染料陽イオンの交点の抽出系では, 同程度の抽出定数となることを示している。図中の EV⁺-トルエン, MB⁺-クロロホルム, PR⁺-1,2-ジクロロエタン系などは同程度の抽出定数となる。この種の関係図をよく用いられるイオン会合性試薬に対して作成しておけばより良い抽出系の設計が容易となる。

4 抽出分離を伴う吸光光度定量法の設計

4・1 陰イオン界面活性剤 (洗剤) の定量法

陰イオン界面活性剤 AS⁻ は疎水性の長鎖アルキル基を持つイオンであり, 染料陽イオン CD⁺ とのイオン会合体は有機溶媒に抽出されやすい。Table 5, Table 8

Table 11 A values for organic anions

Anion	A value
Salicylate	-6.02
Phthalate	-5.88
4-Nitrophenolate	-5.97
2,4-Dinitrophenolate	-4.11
Picrate (Pic ⁻)	-2.45
2,4,6-Trichlorophenolate	-4.80
2,4,6-Tribromophenolate	-4.00
2,4,6-Triiodophenolate	-2.88
2,4-Dinitrobenzoate	-6.25
2,6-Dinitrobenzoate	-6.55
2,4,6-Tribromobenzoate	-6.42
2,4,6-Triiodobenzoate	-5.91
2,4,5-Trichlorobenzene sulfonate	-3.69
2,4,6-Trinitrobenzene sulfonate	-3.98
Hexyl ⁻	0.36
Methyl Orange (MO)	-2.50
Ethyl Orange (EO)	-1.52
Propyl Orange (PO)	-0.38
Cl ₂ -MO ^{a)}	-1.43
Cl ₂ -EO ^{b)}	-0.40
C ₁₂ H ₂₅ ·SO ₃ ⁻ (DS ⁻)	-1.70
C ₁₂ H ₂₅ ·OSO ₃ ⁻ (LS ⁻)	-1.02
C ₁₂ H ₂₅ ·C ₆ H ₄ ·SO ₃ ⁻ (DBS ⁻)	0.43

a) dichloro derivative of MO; b) dichloro derivative of EO

Table 12 Comparison of estimated extraction constants with experimental values

Cation	Anion	$\log K_{ex}$		
		Calcd.	Exp.	Ref.
TBA ⁺	Pic ⁻	5.79	5.91	21
TPA ⁺	Pic ⁻	3.43	3.64	21
TEA ⁺ a)	Pic ⁻	1.07	1.32	21
TPA ⁺	I ⁻	0.56	0.51	22
TAA ⁺	Pic ⁻	8.15	8.5	22
TBA ⁺	NS ⁻ b)	3.59	3.45	23
TAA ⁺	NS ⁻	5.95	5.79	23
TPA ⁺	TS ⁻ c)	0.29	0.00	23
CH ₃ -AD ⁺	ClO ₄ ⁻	3.18	3.16	12
C ₃ H ₇ -AD ⁺	C ₆ H ₅ ·SO ₃ ⁻	3.21	3.16	12
CH ₃ -AD ⁺	Cl ⁻	0.13	-0.08	12
CH ₃ -AD ⁺	Br ⁻	1.32	1.19	12
HV ⁺	C ₂ H ₅ ·SO ₃ ⁻	4.64	4.55	13
HV ⁺	C ₄ H ₉ ·SO ₃ ⁻	5.82	5.95	13
MB ⁺	ClO ₄ ⁻	3.13	3.4	13
MB ⁺	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	1.98	1.8	13

Extraction solvent : chloroform; a) tetraethylammonium ion; b) 2-naphthalenesulfonate ion; c) toluenesulfonate ion

の溶媒と染料を組み合わせると様々な抽出系が考えられる。その中の一つが JIS 法など²⁴⁾で採用されている MB^+ -クロロホルム抽出系であるが、抽出性は十分大きいとは言えず、複数回の抽出、洗浄操作を必要とする。そこで新しい抽出系の設計を計画した。環境水への適用

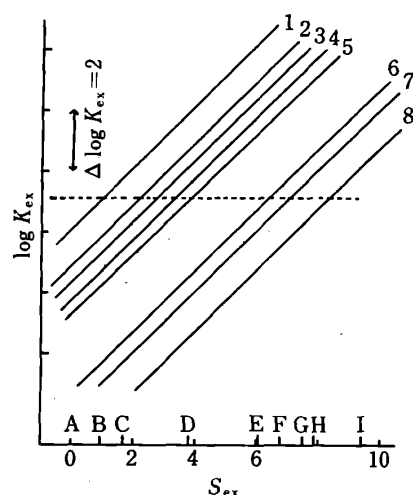


Fig. 7 Prediction diagram for extractability of an ion association complex with a cationic dye and an extraction solvent

Dye cations: 1, EV^+ ; 2, BG^+ ; 3, HV^+ ; 4, CV^+ ; 5, MG^+ ; 6, NF^+ ; 7, MB^+ ; 8, PR^+ . Extraction solvents: A, carbon tetrachloride; B, toluene; C, benzene; D, chlorobenzene; E, *o*-dichlorobenzene; F, chloroform; G, dichloromethane; H, 1,2-dichloroethane; I, isobutylmethylketone

を考慮し、次の条件を満たす系を目的とした。

(i) $2 \times 10^{-5} \text{ M } \text{CD}^+$ 下で、 $5 \times 10^{-7} \text{ M } \text{AS}^-$ の 95% 以上を 1 回の抽出操作で、20 倍濃縮が可能なこと。

(ii) $5 \times 10^{-4} \text{ M } \text{Cl}^-$ の共存下で試薬から試験値が 0.01 以下 ($[\text{CD}^+ \cdot \text{Cl}^-]_0 < 10^{-7} \text{ M}$) であること。

(i) を満足させるためには、 $(\text{CD}^+ \cdot \text{AS}^-)$ の $\log K_{\text{ex}}$ は 7.3 以上であればよい。もし、99% 以上抽出したい場合には $\log K_{\text{ex}} \geq 8$ であればよい。

(ii) を満足させるためには $(\text{CD}^+ \cdot \text{Cl}^-)$ の $\log K_{\text{ex}}$ は 1 以下であればよい。

Table 13 は (i), (ii) の条件を考慮して可能性の高いと思われる抽出系を選び出し、実際に実験により確かめたものである。抽出溶媒の沸点、毒性、水との相互溶解、操作上の便宜を考慮し、若干抽出率は悪いが EV-トルエン系を推奨している²⁵⁾。実際に得られたモル吸光係数を見ても、 MB^+ -クロロホルム系よりも優れていることが分かる。

海水は約 0.5 M の食塩を含んでいる。多量の Cl^- は過剰の CD^+ を伴って抽出され、正の誤差を与える。EV 法では試薬から試験値 0.2 の増大となる。この場合に有機相を酸²⁶⁾又は蒸留水²⁷⁾で洗浄すれば 0.02 程度に下げることができる。この方法は海水、河川水又はこれらの混合試水に適用できる有用な方法である。

CD^+ を用いる抽出/吸光光度法の原理が FIA にも適用された。Fig. 8 に示す流路を用いて、1 時間 20 試料の分析も可能である。FIA の利点は迅速、簡便のほか、微少な吸光度変化を再現性良く検出できるので高感度であること。そして閉鎖系で行うことができるので抽

Table 13 The extraction constants predicted and experimentally obtained, and the molar absorptivities for anionic surfactants

Cationic dye ^{a)}	Solvent ^{b)}	$\log K_{\text{ex}}$ for Cl^-		$\log K_{\text{ex}}$ calcd.			Molar absorptivities/ $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		
		Exp.	Calcd.	DS ^{-c)}	LS ^{-c)}	DBS ^{-c)}	DS ⁻	LS ⁻	DBS ⁻
PR^+	DCE	-0.4	-0.3	6.1	6.8	8.4	5.04(538)	9.31(537)	9.54(537)
	CF	-1.9	-1.4	5.0	5.7	7.3	3.89(550)	6.34(549)	6.68(550)
CV^+	Cl-B	0.8	0.9	7.3	8.0	9.6	7.85(598)	9.33(599)	9.10(599)
	B	-1.9	-1.2	5.2	5.9	7.5	4.41(612)	8.25(612)	8.20(612)
	T	<-2	-2	4.4	5.1	6.7	1.20(612)	6.89(612)	6.96(612)
EV^+	B	0.6	1.2	7.6	8.2	9.8	11.00(615)	10.70(615)	11.30(615)
	T	-0.4	0.2	6.8	7.5	9.1	9.89(615)	9.86(615)	10.60(615)
MB^+	DCE	1.4	1.2	7.6	8.2	9.9	9.86(658)	7.56(658)	11.20(658)
	CF	0.0	0.1	6.5	7.1	8.8	7.63(654)	6.35(654)	9.47(654)
$\text{CH}_3\text{-AD}^+$	CF	-0.1	0.1	6.5	7.2	8.8		6.70(564)	

a) abbreviation: see Table 8. b) abbreviation: see Table 5. c) DS^- : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_3^-$; LS^- : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{OSO}_3^-$; DBS^- : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3^-$. The values in parentheses are the maximum wavelength.

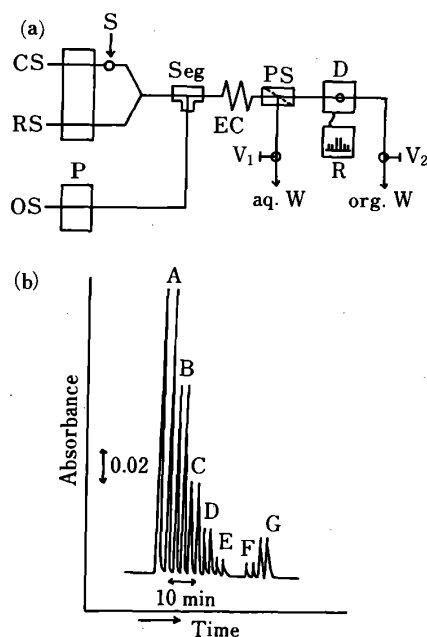


Fig. 8 Flow diagram for anionic surfactant determination (a) and flow signals for lauryl sulfate (b)

(a): CS, carrier(H_2O); RS, reagent solution($\text{MB}^+ + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH 5); OS, *o*-dichlorobenzene; P, pumps (0.8 ml min^{-1}); S, sample injection ($100 \mu\text{l}$ or $300 \mu\text{l}$); Seg, segmentor; EC, extraction coil ($0.5 \text{ mm i.d.} \times 300 \text{ cm}$); PS, phase separator; D, detector (658 nm); R, recorder; V_1 and V_2 , needle valves; aq. W, aqueous phase waste; org. W, organic phase waste. (b): lauryl sulfate/ $\mu\text{g l}^{-1}$: A, 600; B, 401; C, 199; D, 101; E, 40; F, tap water; G, river water

出溶媒による環境汚染も少ないことである。抽出系は、 $\text{CH}_3\text{-AD}^+$ -クロロホルム²⁸⁾、 MB^+ -*o*-ジクロロベンゼンが好ましい、特に後者²⁹⁾は溶媒の沸点が高いことから推奨される。

4・2 アルカリ金属イオン (Na^+ , K^+) の定量法

クラウン化合物を併用すればアルカリ金属イオンのイオン会合抽出性は大幅に改善される。例えばジベンゾ-18-クラウン-6 (DB18C6)、ピクリン酸イオン Pic^- を用いればベンゼンにも抽出できる。抽出平衡定数は次の値となることが報告されている³⁰⁾。

$$K_{E(M)} = \frac{[\text{ML}^+ \cdot \text{Pic}^-]_o}{[\text{M}][\text{L}]_o[\text{Pic}^-]}$$

$$\log K_{E(\text{Na})} = 2.2, \log K_{E(\text{K})} = 4.65$$

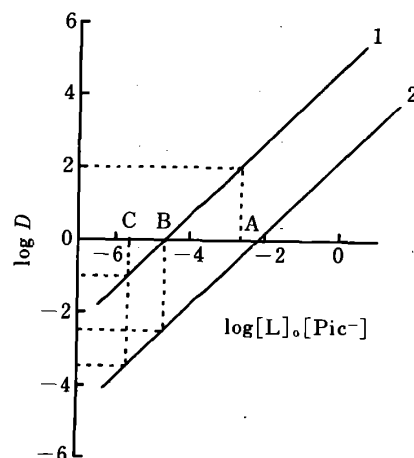


Fig. 9 The relation between $\log D$ and $\log [\text{L}]_o \times [\text{Pic}^-]$

D : distribution ratio of alkali metal ions; L : dibenzo-18-crown-6; Pic^- : picrate ion; Extraction solvent: benzene; 1, K^+ ; 2, Na^+

多量の Na^+ 共存下での K^+ の定量では、 Na^+ は正の誤差を与える。このような場合不完全抽出の条件を選べば Na^+ の妨害を低減させることができる。DB18C6 と Pic^- 系で $[\text{Na}^+] = 10[\text{K}^+]$ の場合を考えてみる。分配比 D は次式で表される。

$$D_{\text{Na}} = 10^{2.2} [\text{L}]_o [\text{Pic}^-], \log D_{\text{Na}} = 2.2 + \log [\text{L}]_o [\text{Pic}^-]$$

$$D_{\text{K}} = 10^{4.65} [\text{L}]_o [\text{Pic}^-], \log D_{\text{K}} = 4.65 + \log [\text{L}]_o [\text{Pic}^-]$$

Fig. 9 に $\log D - \log [\text{L}]_o [\text{Pic}^-]$ の関係を示す。 K^+ を 99% 抽出する系、すなわち $\log D_{\text{K}} = 2$ (図中の A) では $\log D_{\text{Na}} = -0.45$ となり、 Na^+ は 260% の正の誤差を与える。 $\log D_{\text{K}} = 0$ (B) では Na^+ は +4%, $\log D_{\text{K}} = -1$ (C) では +3% の誤差を与える。計算上は不完全抽出のほうが Na^+ の影響はより小さいが、抽出率の低下に伴い、感度及び精度が低下する。

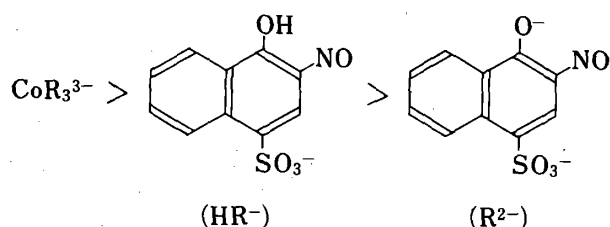
FIA は再現性に優れ、感度は電氣的に向上させられるので、低い反応収率の系にも適用できる。従って K^+ の定量には好都合である。 Pic^- の代わりに抽出性が良く、モル吸光係数の大きいアゾ系陰イオン染料 $\text{Cl}_2\text{-TOO}^-$ (トロペオリン OO のジクロロ体) を用いた。 $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ の K^+ の抽出率は約 30% で、20 倍モル量の Na^+ も約 7% の正の誤差³¹⁾を与えるのみであった。 $\text{Cl}_2\text{-EO}^-$ 、ベンゾ-18-クラウン-6 (B18C6) を用い、抽出溶媒を (ベンゼン+クロロベンゼン=1+1) とした。B18C6 が低濃度のときには K^+ のみを定量³²⁾でき、高濃度になると Na^+ , K^+ も抽出される。シリカ

ゲルカラムを流路に組み込むことにより、 Na^+ と K^+ を分離定量することが可能となった³³⁾。対陰イオンに TBPE^- を用いれば Na^+ と K^+ を高感度に定量できることも分かった³⁴⁾。

4.3 金属に配位しない陰性基を持つキレート試薬を用いる金属イオンの抽出分離・定量

4.3.1 過剰試薬の除去法を併用するキレート陰イオンの選択的抽出 金属に配位しないスルホン基を持つ試薬は、水溶性キレート陰イオンを生成するので水溶液中での吸光度定量にしばしば用いられる。Ziegler らは $-\text{SO}_3^-$ 基を持つキレート陰イオンも疎水性の大きい陽イオンを用いれば有機相に抽出できる³⁵⁾ことを示した。我が国でも疎水性の大きい第四級アンモニウムイオンを用いる抽出法が多数開発された。この種の抽出/吸光度法の欠点は、(i) 過剰試薬もかなり抽出されるため、試薬から試験値が大きいく、(ii) 試薬から試験値及びキレートの抽出性が共存陰イオンの影響を受けやすい、ことである。これらの欠点を改善する目的で抽出平衡論に基づく検討を行った。

ニトロソ-NW 酸 (H_2R) を用いるクロロホルム抽出系について考察する。置換基の π 値及び荷数からキレート及び試薬の抽出性は次のようになると予想される。



CoR_3^{3-} では、親水性基の $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}$ が金属イオンの方へ向いているため、 HR^- よりも抽出性は良いが差はわずかであろう。 R^{2-} は抽出性はかなり悪いであろう。Table 3 の抽出定数からもこのことは分かる。Fig. 10 は対陽イオンとして Zeph^+ を用いた場合の Cl^- 共存下での抽出率の計算結果を示している。 $\text{pH} \gg \text{pK}_a (= 6.16)$ の下で $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ とすれば、 R^{2-} 型の試薬はほとんど抽出されないことになる³⁶⁾。過剰の試薬が除去されたことにより、312 nm での測定も可能となりモル吸光係数 (ϵ) $= 6.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の高感度定量法が開発された。これは従来法 (530 nm, $\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の 5 倍の高感度である。

本法のように光吸収を示さない陰イオンを適量加え

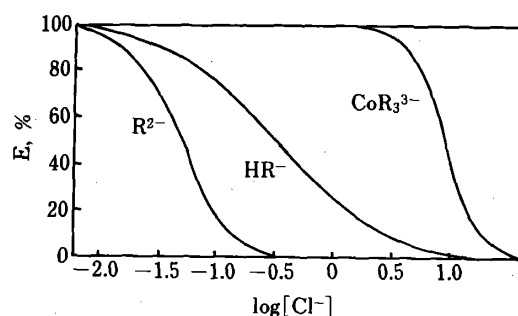


Fig. 10 The relation between percent extraction and $\log [\text{Cl}^-]$

H_2R : 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid; Counter cation: Zephiramine (10^{-3} M); extraction solvent: chloroform

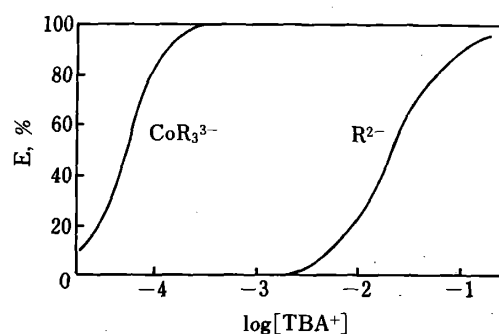


Fig. 11 The relation between percent extraction and $\log [\text{TBA}^+]$

H_2R : 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid; TBA^+ : tetrabutylammonium ion; Extraction solvent: chloroform; pH 8.6

るという単純な操作により二つの欠点は除かれた。本法の概念は幅広い応用性を持つものであり、ニトロソ-NW 酸でニッケル³⁷⁾、銅の定量法³⁸⁾も確立された。更にホウ素^{39)~42)}、鉄⁴³⁾、アルミニウム⁴⁴⁾⁴⁵⁾などの定量にも応用された。

4.3.3 最適対陽イオンを用いるキレート陰イオンの選択的抽出 キレートと試薬の抽出性に差があるとすれば最適の対イオンで希望のもののみを選択的に抽出分離できる。4.3.2 の方法は抽出性の極めて良い対イオン 1 種類と適当な陰イオンを準備すればよいが、ここでは、あまり抽出性の良くない対陽イオンを用いて、その濃度変化により選択的抽出分離を行おうとするものである。Table 3 の TBA^+ を用いる場合を説明する。Fig. 11 に $\log [\text{TBA}^+]$ と抽出率の関係を示す。 $[\text{TBA}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ 程度にすれば CoR_3^{3-} のみを選択的に抽出することが可能である⁴⁶⁾。307 nm での ϵ は $6.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1}$

cm⁻¹であった。

4・3・4 染料陽イオンを用いるキレート陰イオンの抽出に基づく高感度定量法 TBA⁺と同程度の抽出性を示す陽イオンに CH₃-AD⁺, MB⁺がある (Table 3). TBA⁺の代わりに染料陽イオンを用い, その染料の吸収を利用すれば, n 個の -SO₃⁻ 基を持つキレートの場合には見掛けのモル吸光係数は ($n \times \epsilon$) となる (ϵ : 染料陽イオンのモル吸光係数). CoR₃³⁻ (H₂R: ニトロソ-NW 酸) について検討したところ, MB⁺, トリフェニルメタン系染料陽イオンでは抽出率は予想よりもかなり悪いが, アゾ系染料 R-AD⁺ を用いれば定量的に抽出できることが分かった (抽出溶媒: クロロホルム). 抽出率-log[R-AD⁺] の関係から, C₂H₅-AD⁺ で 10⁻⁴ M, C₃H₇-AD⁺ では 3×10⁻⁵ M 程度とすればよいことが分かった. C₃H₇-AD⁺ を用いると, 566 nm で $\epsilon=1.66 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となり, アゾ染料の ϵ のほぼ 3 倍となることが分かった¹²⁾. FeR₃⁴⁻ (H₂R: ニトロソ-NW 酸) の抽出にも適用され $\epsilon=2.1 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (555 nm) であった⁴⁷⁾. この原理も陰性基 (-SO₃⁻) を持つキレート陰イオンの抽出に広く適用できる高感度吸光光度法である。

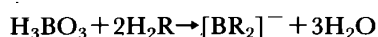
4・4 染料陽イオンを用いる錯陰イオンの抽出分離に基づく吸光光度法

4・4・1 キレート陰イオン 金属イオンの配位数は満足されているが, 電荷は中和されず陰イオン性キレートとなる場合がしばしばある. これらのキレート陰イオンは一般に親水性部を中心金属イオンに向けているた

め, 疎水性のイオンとなりやすく, 染料陽イオンを用いると有機溶媒に抽出されやすい。

Fe²⁺ はニトロソフェノール HR と反応し [FeR₃]⁻ を生成する. ローダミン B (Rhod B⁺) とのイオン会合体はベンゼンにも抽出される. 電子吸引性の置換基を持つニトロソフェノール, ニトロソナフトール類はかさ高さと電荷分散の寄与により抽出性は大きい⁴⁸⁾.

ホウ酸の形で存在するホウ素は水溶液中では反応性に乏しく, 又反応生成物と反応試薬の吸収波長の差も小さい. そこで染料陽イオンとのイオン会合を利用することを考え, ホウ酸と錯陰イオンを形成する試薬の開発を行った. 試薬としてはプロトン解離性の基を二つ持つ H₂R が好ましい. 次のように反応し, 錯陰イオンを形成する。



このような試薬として, 2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオール, 2,6-ジヒドロキシ安息香酸及びカテコール誘導体を見いだした。

ヒ酸も H₂R 型試薬, 例えばカテコール及びその誘導体と反応し [AsR₃]⁻ を生成し, 染料陽イオンを用いて有機溶媒に抽出される。

酸素配位を好むモリブデン酸イオンも H₂R 型試薬のカテコール類と反応し, 次のような錯陰イオンを形成し, MG⁺ でトルエンに抽出される。

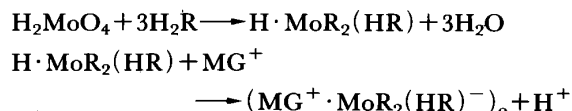


Table 14 Spectrophotometric methods based on the formation of chelate anions and their solvent extraction with cationic dyes

Metal ion	Chelate agent (HR or H ₂ R)	Chelate anion	Dye ^{a)}	Extr. solvent ^{b)}	λ_{max} /nm	$\epsilon^{\text{c)}$	Ref.
Fe ²⁺	4-Chloro-2-nitrosophenol	FeR ₃ ⁻	Rhod. B ⁺ ^{d)}	B	558	9.0	48, 50
	5-Chloro-2-nitrosophenol	FeR ₃ ⁻	Rhod. B	B	554	9.0	48
	4-Chloro-2-nitrosophenol	FeR ₃ ⁻	Rhod. B ⁺	B	560	9.0	48
Ni ²⁺	4-Chloro-2-nitrosophenol	NiR ₃ ⁻	CV ⁺	T	611	8.2	49
	4-Chloro-2-nitrosophenol	NiR ₃ ⁻	CH ₃ -AD ⁺	CF	564	6.2	12
B(III)	2,4-Dinitro-1,8-naphthalene-diol	BR ₂ ⁻	BG ⁺	T	637	10.3	51, 52
	2,6-Dihydroxybenzoic acid	BR ₂ ⁻	CH ₃ -AD ⁺	CF	570	6.6	53
	2,6-Dihydroxybenzoic acid	BR ₂ ⁻	MG ⁺	Cl-B	628	9.5	54
	3,5-Di- <i>t</i> -butylcatechol	BR ₂ ⁻	EV ⁺	T	610	10.5	55
	4,6-Di- <i>t</i> -butyl-3-methoxycatechol	BR ₂ ⁻	EV ⁺	T	610	10.2	56
As(V)	Catechol	AsR ₃ ⁻	BG ⁺	T	642	9.6	57
	4-Nitrocatechol	AsR ₃ ⁻	BG ⁺	T	637	10.9	57
Mo(VI)	4,6-Di- <i>t</i> -butyl-3-methoxycatechol	MoR ₂ (HR) ⁻	MG ⁺	T	635	8.0	58

a) abbreviation : see Table 8. b) abbreviation : see Table 5. c) molar absorptivity/10⁴ l mol⁻¹ cm⁻¹. d) Rhodamine B

Table 14 に著者らが開発した吸光光度定量法を示す。抽出性の良い染料イオンと抽出溶媒を用いれば、キレートイオンの抽出率も良くなるが、試薬から試験値も大きくなる。この種の定量法では試薬から試験値の小さい染料と抽出溶媒の選択が重要なポイントになる。試薬から試験値を小さくするためには、適当な濃度の希硫酸で有機相を洗浄し、染料及び過剰の試薬をプロトン付加体として除去することも効果的である。又、過酸化水素によりトリフェニルメタン系染料陽イオンをカルビノール型に変えることも試薬から試験値を小さくする効果的な方法である⁵⁵⁾。

4・4・2 銅ハロゲノ錯陰イオンの抽出分離 銅(II)イオンはハロゲン化物イオン X^- の共存下で還元剤により容易に還元され錯イオン CuX_2^- を生成する。適当な陽イオンを用いて有機相に抽出することも可能である。例えば、 $CuCl_2^-$ は $Zeph^+$ でクロロホルムに定量的に抽出される。この抽出分離法は銅イオンに非常に選択的であり、分離、濃縮法として有用である³⁸⁾⁵⁹⁾。

第四級アンモニウムイオンとの抽出平衡の検討結果によれば、 $CuCl_2^-$ は ClO_4^- よりも抽出性が高いことが分かり、 EV^+ を用いる抽出吸光光度法を確立することができ⁶⁰⁾、鉄鋼中、アルミニウム中の微量銅の定量に応用された⁶¹⁾。

更に、アゾ系染料陽イオンを用いて、 $CuCl_2^-$ 、 $CuBr_2^-$ 、 CuI_2^- の抽出性について検討し、抽出性の尺度を決めた¹⁰⁾。抽出性の順序は次のとおりである。

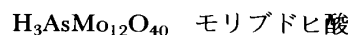
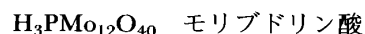
$$CuCl_2^- < CuBr_2^- < CuI_2^-$$

A 値	-4.83	-3.67	-2.32
-----	-------	-------	-------

金属錯イオンとハロゲン化物イオンの抽出性の差は $CuBr_2^-$ が最も大きい。又 $CuBr_2^-$ の抽出性も比較的良好いことから、抽出吸光光度法に用いればよいことが予想される。Table 8 の染料陽イオンと Table 5 の抽出溶媒の組み合わせの中から定量法として可能性のある抽出系を選び実際にそれらの良否を確認したところ、感度と試薬から試験値の点から、 $CuBr_2^-$ 、 CV^+ を用いるクロロベンゼン抽出法が最良と判断した。吸収極大波長は 608 nm で、 $\epsilon=9.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、試薬から試験値は 0.057 であった。

4・5 染料陽イオンを用いるヘテロポリ酸イオンの抽出分離とリン、ヒ素の定量

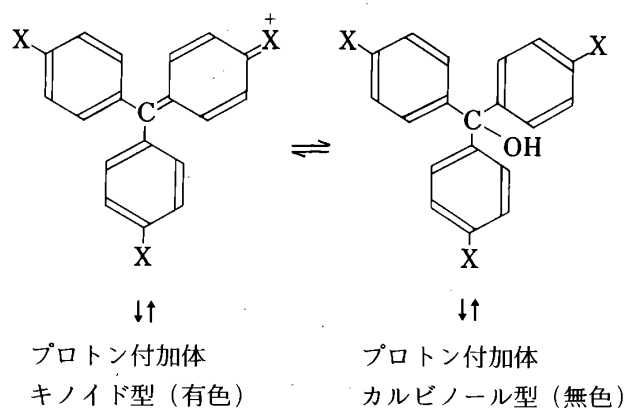
リン酸、ヒ酸は酸性溶液中でモリブデン酸と反応し、次のようなヘテロポリ酸を生成する。



これらのヘテロポリ酸は 300~400 nm に光吸収を示すが ϵ は $(1\sim2) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度である。

モリブドリン酸イオンは CD^+ とイオン会合体を形成し、有機溶媒に抽出される。Babko らは 9 種の CD^+ について検討し、 CV^+ -(ブタノール+シクロヘキサノール) 混合溶媒を用いたとき最高の感度を得ている ($\epsilon=8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁶²⁾。これは、 CV^+ 自身のモル吸光係数からすると、約 25% の抽出率に相当する。Shida らはモリブドリン酸- $Zeph^+$ のイオン会合体が {シクロヘキサン(CH)-MIBK} 混合溶媒に抽出されることを報告している⁶³⁾。 EV^+ の C 値は $Zeph^+$ よりも約 1.4 大きい。すなわち、 EV^+ を対陽イオンに用いればヘテロポリ酸を定量的に抽出できることが予想される。実際に確かめたところ (CH+MIBK=1+3) 混合溶媒を用いれば、602 nm で $\epsilon=2.7 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、試薬から試験値 0.08 (2 倍濃縮時) という既存の方法に比べても最も高感度、しかも抽出操作 1 回、洗浄操作を必要としない非常に簡便な方法が開発⁶⁴⁾された。ヒ素(V) もリンと同じ条件下で反応することが分かり、温泉水⁶⁵⁾、鉄鋼試料⁶⁶⁾中のリン、ヒ素の定量に応用した。しかし、次の 2 点に不満足を感じた。(i) 振り混ぜ時間が長く、30 分以上では徐々に吸光度が減少する、(ii) 試薬から試験値が大きいため、抽出濃縮を有効に利用できない。

まず(ii)について再検討したところ、この原因の一部は試薬(モリブデン酸)中の不純物によるものであることが判明した。(i)についても考察を進め、これは EV^+ の化学的特性であることを確認した。一般にトリフェニルメタン系染料は次に示すように、無色のカルビノール型と有色のキノイド型として存在し、それらはプロトン付加体と平衡にある。



酸性では有色のキノイド型が安定であると予想されるが、 EV^+ 、 CV^+ 、 BG^+ などでは 0.5 M 硫酸中では 30 分もすれば無色のカルビノール型になることが分かった。一方、 MG^+ 、 PR^+ などは上記硫酸中でもキノイド型のプロトン付加体として長期間安定であることも分かった。

以上のことから、酸性溶液中でも安定な MG^+ の使用を考えた。 EV^+ と MG^+ の C 値には約 3 の差がある。この差は抽出溶媒により補われなければならない。 CH の抽出能は比誘電率 (2.0)、溶解パラメーター (8.2) から考えて四塩化炭素よりかなり低いと予想される。従って、 CH の代わりにベンゼン (B) を用いれば約 3 程度は補われるものと予想される。実際に、 CH -MIBK、 B -MIBK、トルエン (T)-MIBK 混合溶媒について検討した。(1+3) の混合溶媒で ϵ (630 nm) はそれぞれ、 16×10^4 、 23×10^4 、 23×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ となり、T-MIBK も予想外に良いことが分かった。溶媒のより低い毒性の点から (T+MIBK=1+3) を採用することとした。 MG^+ は酸性でも安定なため、あらかじめモリブデン酸塩、 MG^+ 、硫酸の混合溶液を調製し、生じた沈殿を分別後用いることにした。これにより、試薬添加操作の簡便化と同時に試薬から試験値を大幅に低下させることができた⁶⁷⁾。

MG 法では振り混ぜ時間は 2 分間で十分である。20 倍の抽出濃縮も可能で、1 ng ml⁻¹ のリンを含む試料水の場合、吸光度は 0.15 程度得られる。

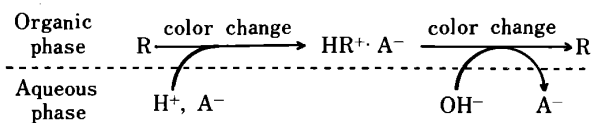
MG 抽出法に基づく FIA では、検出限界 0.1 ng ml⁻¹ P であり、0~30 ng ml⁻¹ (試料注入量 300 μ l)、0~0.1 μ g ml⁻¹ (試料注入量 10 μ l) の範囲で検量線は直線性を示した⁶⁸⁾。迅速、高感度な定量法として推奨される。

4・6 色変化を伴う酸、塩基のニュートラルキャリアー

一般に、イオン会合性試薬はイオン会合によりあまり鋭敏に変色しない。しかし、イオン会合に酸-塩基反応を組み合わせると、結果としてイオン会合体生成により色の変化をもたらすことができる。この種の試薬のうち、電気的に中性の試薬 (color-changeable neutral carrier) には、Fig. 12 に示すように、酸に対する acidophore と塩基に対する alkaliphore が考えられる。alkaliphore には、Hexyl·H、TBPE·H のような酸性色素がある。acidophore には Rhod. B などがある。

acidophore として次に示すようなものを合成し、検討した⁶⁹⁾⁷⁰⁾。

(a) Acidophore: R



(b) Alkaliphore: RH

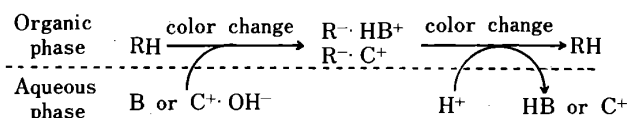


Fig. 12 Scheme for the reactions of an acidophore with an acid and an alkaliphore with a base

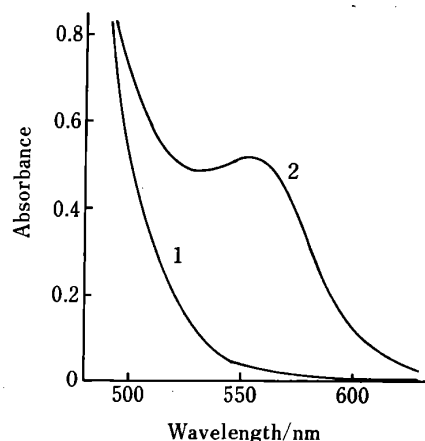
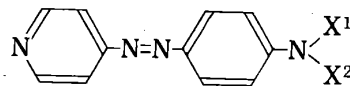


Fig. 13 Absorption spectra

Acidophore: 4-(*N,N*-dibutylaminophenylazo)-pyridine (5×10^{-5} M); pH 2; Extraction solvent: chloroform; 1, reagent blank; 2, lauryl sulfate (9×10^{-6} M)



$X^1 = H$, $X^2 = -CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, $-C_6H_5$
 $X^1 = X^2 = -CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$

これらの試薬はクロロホルムによく溶け、黄色をしているが、酸 HA を取り込むことにより、長波長側に吸収を示す (Fig. 13)。 A^- として陰イオン界面活性剤及び Pic^- を用いて基礎検討を行った。関与する平衡定数は次のように定義されている。

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HR^+]}{[H_2R^{2+}]}, \quad K_{a2} = \frac{[H^+][R]}{[HR^+]}$$

$$K_D = \frac{[R]_o}{[R]}, \quad K_{ex} = \frac{[HR^+ \cdot A^-]_o}{[HR^+][A^-]}$$

$$K_E = \frac{[HR^+ \cdot A^-]_o}{[R]_o[H^+][A^-]} = \frac{K_{ex}}{K_{a2} \cdot K_D}$$

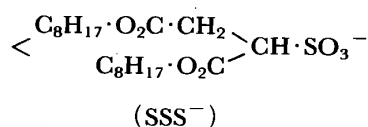


Table 15 に各平衡定数を示す。Pic⁻ の *A* 値を用い、各試薬の HR⁺ 型の *C* 値を求めた。結果を Table 16 に示す。これらの *C* 値を用いて各陰イオン界面活性剤の *A* 値を求めた。対陽イオンによらず、ほぼ同じ値を示していることが分かる。これらの *A* 値から、陰イオン界面活性剤の抽出性は次の順になることが分かる。

DS⁻, LS⁻, DBS⁻ の *A* 値は Table 6, Table 10 の値を用いて次のように計算され、実測値ともほぼ一致している。

$$\text{DS}^- \quad A = 0.59 \times 12 - 9.08 = -2.0 \quad (\text{exp.} -1.7)$$

$$\text{LS}^- \quad A = 0.59 \times 12 - 8.41 = -1.3 \quad (\text{exp.} -1.1)$$

$$\text{DBS}^- \quad A = 0.59 \times 12 + 2.9 - 9.08 = 0.9 \quad (\text{exp.} 0.4)$$

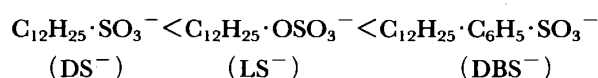
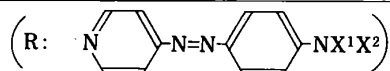


Table 15 Equilibrium constants for 4-(alkylaminophenylazo) pyridine

Reagent	pK_{a1}	pK_{a2}	$\log K_D^{a)}$	$\log K_E^{b)}$				$\log K_{ex}^{c)}$			
				DS^-	LS^-	DBS^-	SSS^-	DS^-	LS^-	DBS^-	SSS^-
$X^1=H$											
$X^2=-CH_3$	3.66	5.45	3.55	7.57	8.24	9.62	10.30	5.67	6.34	7.72	8.40
$X^2=-C_2H_5$	3.80	5.49	4.21	7.09	8.36	9.88	10.37	6.41	7.08	8.60	9.09
$X^2=-C_3H_7$	3.80	5.55	5.00	7.62	8.36	9.81	10.33	7.07	7.81	9.26	9.78
$X^2=-C_4H_9$	3.77	5.48	5.36	7.69	8.37	9.87	10.34	7.57	8.25	9.75	10.22
$X^2=-C_6H_5$	2.08	5.08	5.17	7.17	7.79	9.27	9.76	7.26	7.86	9.36	9.85
$X^1=X^2$											
$-CH_3$	3.67	5.60	4.70	7.60	8.03			6.70	7.13		
$-C_2H_5$	3.82	5.67	5.57	7.79	8.36			7.69	8.26		
$-C_3H_7$	3.91	5.68	6.48	7.75	8.21			8.57	9.03		
$-C_4H_9$	3.72	5.58	7.48	7.77	8.42			9.67	10.32		



Extraction solvent : chloroform; a) $K_D = [R]_o/[R]$; b) $K_E = [HR^+ \cdot A^-]_o/[R]_o[H^+][A^-]$; c) $K_{ex} = [HR^+ \cdot A^-]_o/[HR^+][A^-]$

Table 16 *C* values for 4-(alkylaminophenylazo) pyridinium ion and *A* values for anionic surfactants

Reagent	log K_{ex} for pic ⁻	C value	A value			
			DS ⁻	LS ⁻	DBS ⁻	SSS ⁻
X ¹ =H						
X ² =-CH ₃	4.92	7.37	-1.70	-1.03	0.35	1.03
X ² =-C ₂ H ₅	5.65	8.10	-1.69	-1.02	0.50	0.99
X ² =-C ₃ H ₇	6.30	8.75	-1.68	-0.94	0.45	1.03
X ² =-C ₄ H ₉	6.90	9.35	-1.78	-1.10	0.40	0.87
X ² =-C ₆ H ₅	6.44	8.89	-1.63	-1.03	0.47	0.96
X ¹ =X ²						
-CH ₃		8.42	-1.72	-1.29		
-C ₂ H ₅		9.47	-1.78	-1.21		
-C ₃ H ₇		10.29	-1.72	-1.26		
-C ₄ H ₉		11.49	-1.82	-1.17		

Extraction solvent : chloroform

SSS⁻ の A 値は次のように計算される。

$$\begin{aligned}\text{SSS}^- \quad A &= 0.59 \times 18 + 2(\pi_{\text{CO}_2^-}) - 9.08 \\ &= 1.54 + 2(\pi_{\text{CO}_2^-})\end{aligned}$$

実測値は 0.98 であり、1.54 よりも約 0.6 小さい。 $\pi_{\text{CO}_2^-}$ は負の値と予想され、 $\pi_{\text{CO}_2^-} = -0.3$ ということであろう。

陰イオン界面活性剤定量の点からは、抽出性の良いジブチル誘導体が好ましい。LS⁻ とのイオン会合体の吸収極大波長は 557 nm, $\epsilon = 5.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。又、使用できる pH 範囲の広さ及び強酸性域ということを考えれば、フェニル誘導体も実用性に富む試薬である。

これらの試薬の利点は、使用後 pH 6~7 とすることにより、中性種の形で有機相に回収でき、そのまま繰り返し使用できることである。

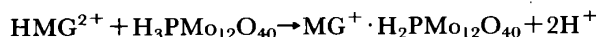
5 水溶液中でのイオン会合に基づく吸光光度法

イオン会合に基づく定量法は抽出分離を伴うものが圧倒的に多い。これは、(i) イオン会合による吸収波長のシフトが小さい、(ii) イオン会合体が水に溶けにくい、ことによる。(i) は例えば酸-塩基反応を伴わせることにより解決でき、(ii) は可溶化剤、ミセルなどを利用すれば解決できる。代表的二例を示す。

5.1 ヘテロポリ酸と染料陽イオンの反応に基づくリン、ケイ素の定量

MG⁺ は酸性溶液中 (pH < 2) で下に示すようなプロトン付加体 (黄色) となっている。

次の反応式のようにヘテロポリ酸は HMG²⁺ と反応し、MG⁺ の色を発する。



1:1 イオン会合体生成反応は速いが、時間の経過と共に

に 2:1, 3:1 も生成し、沈殿となる。そこで試薬溶液添加後、ポリビニルアルコールを加え反応を停止させると共に沈殿生成を防ぐ。本法の ϵ は約 $8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である⁷¹⁾。環境水中の微量リン定量に応用可能で簡便、高感度な定量法と言える。

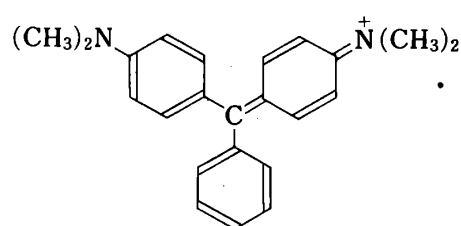
この定量原理は FIA に応用された⁷²⁾。最近では市販分析装置にも応用され、細管型反応器を組み込むと、全リンの定量も可能である⁷³⁾。

モリブドリン酸の代わりに、三元ヘテロポリ酸のモリブドバナドリリン酸 ($\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$) を用いるとヒ酸、ケイ酸の妨害を減ずることもできる。 $\epsilon = 1.1 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (650 nm) と高感度である⁷⁴⁾。選択性向上の点から、三元ヘテロポリ酸の利用は期待される反応系である。

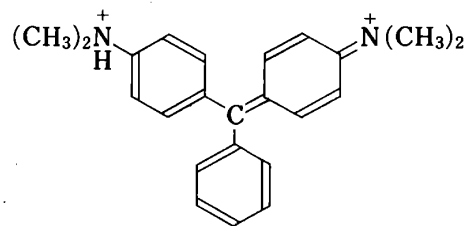
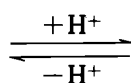
ケイ酸はリン酸よりも高い pH でヘテロポリ酸を生成する。しかし、pH 2 以上では MG⁺ の形で存在しておりイオン会合による吸収変化は小さい。諸条件を検討の結果、0.15 M 硫酸酸性で反応⁷⁵⁾を行わせることとした。発色の安定性には 60 分間を要するが、 $\epsilon = 1.0 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の高感度法である。MG とのイオン会合体を浮選分離し、アセトン溶解後、吸光光度定量する方法は若干操作は煩雑となるが、 $\epsilon = 3.5 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と非常に高感度でしかも濃縮も可能な定量法である⁷⁶⁾。

5.2 ミセル抽出を利用するアミン、第四級アンモニウムイオンの定量

有機溶媒の代わりにミセルを用いる抽出法について述べる。Fig. 14 に示すように、ミセル形成剤の存在下 pH 4 で TBPE は酸型 (黄色) の TBPE·H として存在している。ミセル形成剤として Triton X-100 (TX) を用いて検討した。0.01% TX (TX の臨界ミセル濃度は 0.015%) 共存下で TBPE·H は可溶化している。この状態では、TBPE·H 1 分子当たり、TX は 10 分子となっている。疎水性の TBPE·H の回りに TX が疎水性部を向けて集まり、混合ミセルを作っているものと考えられる。この TBPE·H と疎水性陽イオン C⁺ はイオン会合し、生成したイオン会合体 (C⁺·TBPE⁻) は TX とミ



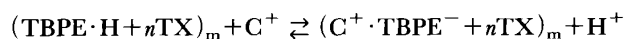
MG⁺: 緑色, $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$



HMG²⁺: 黄色, $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$

セルを形成し、安定に水溶液中に存在する。

この反応は次のように示される。



ここで添字 m はミセルを示す。この反応の平衡定数 (ミセル抽出定数) は次式となる。

$$K_{\text{ex}(m)} = \frac{[(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)_m] [\text{H}^+]}{[(\text{TBPE} \cdot \text{H})_m] [\text{C}^+]} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式(8)に従うものと考え、第四級アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンの $\log K_{\text{ex}(m)}$ を求めた結果を Table 17 に示す⁷⁷⁾。各陽イオンの C 値に対して $\log K_{\text{ex}(m)}$ をプロットすると $C=10$ 程度まではほぼ直線の相関を示している。

この反応系はバッチ法でも利用できるが、FIA に適用すれば、溶媒抽出を必要としない簡便、迅速な定量法

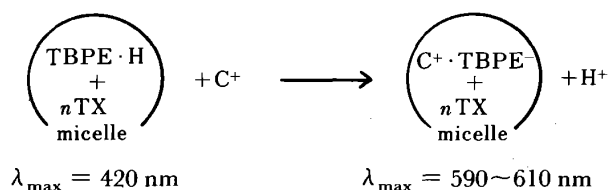


Fig. 14 Scheme for micelle extraction of a hydrophobic cation with TBPE·H

TBPE·H: tetrabromophenolphthalein ethylester;
TX: Triton X-100 (0.01%); pH 4.0

となる。Fig. 15 に示すように 2 流路でよく、医薬品などの分析にも応用できる有用な方法である。

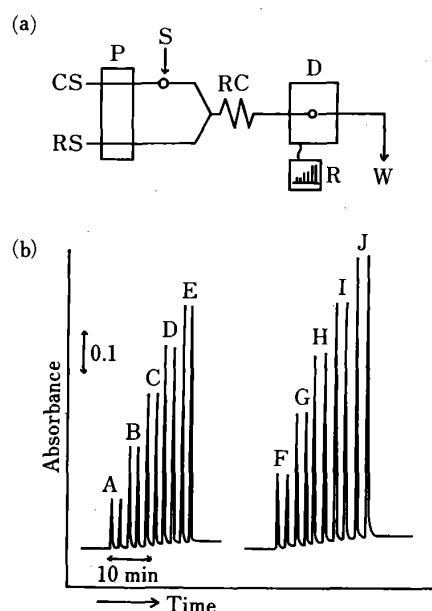


Fig. 15 Flow diagram (a) and flow signals for quinine and berberine (b)

(a): CS, carrier (H_2O); RS, reagent solution ($2 \times 10^{-5} \text{ M TBPE} \cdot \text{H} + 0.02\% \text{ TX}$, pH 4.0); P, pump (0.8 ml min^{-1}); S, sample injection ($40 \mu\text{l}$); RC, reaction coil ($0.5 \text{ mm i.d.} \times 100 \text{ cm}$); D, detector (605 nm); R, recorder; W, waste.
(b): A~E, quinine; F~J, berberine; A, F, $2 \times 10^{-5} \text{ M}$; B, G, $4 \times 10^{-5} \text{ M}$; C, H, $6 \times 10^{-5} \text{ M}$; D, I, $8 \times 10^{-5} \text{ M}$; E, J, $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Table 17 Micelle extraction constants for alkylammonium ions, quaternary ammonium ions, and related cations

Ammonium ion	λ_{max}	$\log K_{\text{ex}(m)}^{\text{a)}$	Ammonium ion	λ_{max}	$\log K_{\text{ex}(m)}^{\text{a)}$
R-NH_3^+			$\text{R-N}(\text{CH}_3)_3^+$		
$\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}-$	590	-1.37	$\text{R} = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-$	592	-1.15
$= n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}-$	595	-0.63	$= n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$	600	-0.47
$= n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$	604	0.08	$= n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}-$	606	0.14
$= n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}-$	604	0.46	$= n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-$	604	0.53
$= n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-$	603	0.63	$= n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}-$	603	0.72
$= n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}-$	603	0.63			
R_2NH_2^+			R_4N^+		
$\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}-$	605	0.68	$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$	590	-1.43
$= 2\text{-ethylhexyl}$	607	0.35	$= n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	606	0.17
			$= n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	608	1.17
$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NH}^+$			$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$	605	-0.03
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3-, \text{R}^3 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$	600	-0.24	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+$	595	-0.96
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3-, \text{R}^3 = n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-$	600	0.37	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$	605	0.08

Triton X-100(0.01%), pH=4.0. a) $K_{\text{ex}(m)} = [(\text{C}^+ \cdot \text{A}^-)_m][\text{H}^+]/[(\text{HA})_m][\text{C}^+]$; HA: TBPE·H

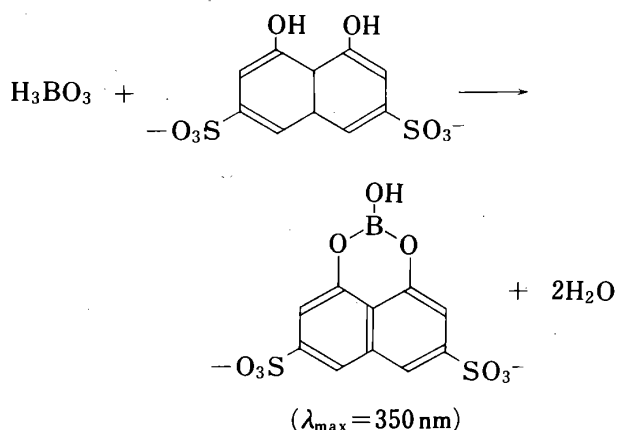
6 クロマトグラフィー分離を併用する定量法

抽出性にわずかの差しか認められない場合でも、クロマトグラフィーの手法を用いれば良好な分離を達成することも可能である。イオン会合の概念が適用できる二つの方法を紹介する。

6・1 逆相分配クロマトグラフィーによる錯陰イオンの分離

表面に親油性基を化学結合させたゲル（例えば ODS）の表面は親油性のため、メタノールなどの有機溶媒が吸着し、有機相の役割をしている。対イオンとして TBA^+ を用いると陰イオンの分離が可能である。溶媒抽出法からも予測できるように、溶離液中の TBA^+ の濃度を増せば、溶出時間は長くなる。又、溶離液中の有機溶媒の割合を増せば溶出時間は短くなる。

ホウ酸は水溶液中でクロモトローブ酸と反応し、錯陰イオンを形成するが、吸収波長が試薬とほとんど同じであるので、過剰の試薬共存下では吸光光度定量できない。



10 cm 長の ODS カラムを用いる逆相分配クロマトグラフィーにより、過剰試薬と錯陰イオンを分離することができた。350 nm の吸光度を測定することにより微量ホウ素の定量が可能となった⁷⁸⁾。

ニトロソ-NW 酸のコバルト錯体も本クロマトグラフィーで分離されることが分かり、ニッケル塩中のコバルトの定量に応用された⁷⁹⁾。

6・2 イオン交換クロマトグラフィーによる錯陰イオンの分離

6・1 では対陽イオンを溶離液に溶かしている。陰イオ

ン交換樹脂は、対陽イオンの疎水性を無限に大きくし、常に充てん剤に保持させた状態とみなすことができる。溶媒抽出法との違いは、有機相への移行を必要としないため、静電引力型イオン会合も十分利用でき、疎水部が同じものでは荷数の大きいものほど固定相に強く保持されることである。

6・1 のホウ素-クロモトローブ酸系に適用した。溶離液として 0.2 M 過塩素酸イオンを含むものを用いると過剰の試薬とホウ素錯陰イオンを分離⁸⁰⁾⁸¹⁾することができた。

本クロマトグラフィーは、逆相分配クロマトグラフィーに比べ、(i) 充てん剤の耐久性、(ii) 高価な対イオンを必要としない、(iii) 廃液処理が簡単、などの点で優れており、6・1 のクロマトグラフィーに有利に取って代わりうる将来性のある分析法と言えるであろう。

7 結 語

本論文の題目からすれば、イオン会合反応に基づく新しい分離法、分析法を開発するための設計指針になるものは何か、を明確に示し、机上で最適の方法を確立できるようにしなければならない。しかし、それは著者の長年の夢であり、残念ながら未だ不十分なデータしか持ち合わせていない。今後もより充実させていきたいという願いを込めて、現在までの結果を述べた。

イオン会合を利用する分離法の中で最もしばしば用いられるものは溶媒抽出法であり、その平衡論的考察を進めるうえで中心的役割を担うものが抽出定数である。本報の抽出定数推算法には更に精密さが要求され、十分というにはほど遠い。現在も新しいより信頼できるデータを用いて改良している段階である。この論文での議論には著者らの研究データを主に用いた。あまり重みを考えずに平均値を採用しているため、ある場合には実験値と推算値の開きは大きくなりすぎるきらいもある。

抽出溶媒間の差もイオン会合体の種類により若干異なるようである。クロロホルムはハロゲン化物イオンなどには溶媒和しやすいようである。この点を考えると、クロロホルムを基準溶媒に用いたのは得策とは言えないかもしれない。この点も今後考えてみたい。

液-液界面ポーラログラフィーにより求められたイオン移動標準ギブズエネルギー (ΔG_m°) とイオンの抽出性の尺度との非常に良好な相関を見れば、今後この種の研究成果を十分に活用させていただき、イオンの抽出性の尺度 C 値、 A 値をより普遍的なものに統一する必要性も感じている。

このように、今後なお多くの改良点はあると思うが、

本論文の内容が当面の問題解決の一助にでもなれば望外の喜びである。なお、誌面の都合上、他の多くの研究者との接点及び優れた多くの分析法などについては論ずることができなかった。文献 82)~90)などを参照していただければ幸いである。

ここで述べた研究の大部分は桐榮恭二教授(現岡山理科大学)の下で行ってきたものであり、先生の御指導に対し感謝の意を表したい。又、これらの研究を進めるに当たり協力いただいた学部生、大学院生をはじめとする多くの協同研究者の方々に感謝の意を表したい。最後に本稿を書く機会を与えて下さった本誌編集委員長鈴木信男教授に心よりお礼申し上げる。

文 献

- 1) J. W. Rothe : *Stahl.u. Eisen*, **12**, 1052 (1982).
- 2) E. Eegriwe : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **70**, 400 (1927).
- 3) N. Bjerrum : *Kgl. Danske Selskab.*, **7**, 1 (1926).
- 4) H. S. Harned, B. B. Owen : "*The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*", 3rd Ed., (1958), (Reinhold Pub., New York).
- 5) S. Motomizu, K. Tôei, T. Iwachido : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1006 (1969).
- 6) H. M. N. H. Irving, A. D. Damodaran : *Anal. Chim. Acta*, **53**, 267 (1971).
- 7) 本水昌二, 秋山 宏 : 日本分析化学会第 37 年会講演要旨集, p.1097 (1988).
- 8) 本水昌二 : 分析化学, **33**, 31 (1984).
- 9) 本水昌二, 浜田正一, 桐榮恭二 : 分析化学, **32**, 648 (1983).
- 10) 山本幸市, 本水昌二 : 日本化学会中国四国支部九州支部合同大会講演予稿集, p.246 (1988).
- 11) K. Sano, M. Sakuma, S. Motomizu, T. Iwachido, K. Tôei : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2457 (1969).
- 12) S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **120**, 267 (1980).
- 13) S. Motomizu, S. Fujiwara, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
- 14) 本水昌二, 藤原章弘, 桐榮恭二 : 分析化学, **32**, 91 (1983).
- 15) 本水昌二, 浜田正一, 桐榮恭二 : 分析化学, **32**, 703 (1983).
- 16) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann : *Liebigs. Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
- 17) "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 62nd ed., Edited by R.C. Weast, C-700, (1981), (CRC Press Inc., Florida); 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信 : "溶液反応の化学", p.224 (1977), (学会出版センター) ; J. A. Riddick, W. B. Bunger : "*Organic solvent*", (1970), (Wiley-Interscience, New York).
- 18) S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, M. Matsui : *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 147 (1986).
- 19) S. Kihara, M. Suzuki, M. Sugiyama, M. Matsui : *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 109 (1988).
- 20) 吉田善行, 木原壮林 : *ぶんせき*, **1987**, 472.
- 21) K. Gustavii : *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 233 (1967).
- 22) S. O. Jansson, T. Nordgren, G. Schill : *Acta Pharm. Suecica*, **14**, 435 (1977).
- 23) R. Modin, G. Schill : *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 301 (1967).
- 24) JIS K 0102, 工場排水試験方法(1986); APHA-AWWA-WPCF : "*Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, 14th ed., p.600 (1975), (American Public Health Association, Washington DC).
- 25) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Tôei : *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 26) 山本幸市, 本水昌二 : 分析化学, **36**, 335 (1987).
- 27) K. Yamamoto, S. Motomizu : *Analyst* (London), **112**, 1405 (1987).
- 28) S. Motomizu, Y. Hazaki, M. Oshima, K. Tôei : *Anal. Sci.*, **3**, 265 (1987).
- 29) S. Motomizu, M. Oshima, T. Kuroda : *Analyst* (London), **113**, 747 (1988).
- 30) A. Sadakane, T. Iwachido, K. Tôei : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60 (1975).
- 31) T. Iwachido, M. Onoda, S. Motomizu : *Anal. Sci.*, **2**, 493 (1986).
- 32) S. Motomizu, M. Onoda, M. Oshima : *Analyst* (London), **113**, 743 (1988).
- 33) 本水昌二, 米田直生, 岩知道 正 : 分析化学, **37**, 642 (1988).
- 34) S. Motomizu, M. Onoda : *Anal. Chim. Acta*, **214**, 289 (1988).
- 35) M. Ziegler, O. Glemser : *Angew. Chem.*, **68**, 522 (1956); M. Ziegler, O. Glemser, N. Petri : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **153**, 415 (1956).
- 36) S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **89**, 167 (1977).
- 37) S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **97**, 335 (1978).
- 38) 本水昌二, 桐榮恭二 : 分析化学, **27**, 213 (1978).
- 39) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Analyst* (London), **103**, 745 (1978).
- 40) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Lett.*, **13**, 455 (1980).
- 41) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Analyst* (London), **105**, 955 (1980).
- 42) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **120**, 321 (1980).
- 43) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **104**, 369 (1979).
- 44) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Talanta*, **27**, 33 (1980).
- 45) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Analyst* (London), **105**, 328 (1980).
- 46) S. Motomizu, K. Tôei : *Talanta*, **29**, 89 (1982).
- 47) 本水昌二, 桐榮恭二 : 分析化学, **30**, 245 (1981).
- 48) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Anal. Chim. Acta*, **65**, 335 (1973).
- 49) K. Tôei, S. Motomizu, H. Yokosu : *Anal. Chim. Acta*, **110**, 329 (1979).
- 50) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Tôei : *Talanta*, **21**,

- 645 (1974).
- 51) K. Kuwada, S. Motomizu, K. Tōei : *Anal. Chem.*, **50**, 1788 (1978).
 - 52) K. Tōei, S. Motomizu, M. Oshima, H. Watari : *Analyst* (London), **106**, 776 (1981).
 - 53) M. Oshima, K. Fujimoto, S. Motomizu, K. Tōei : *Anal. Chim. Acta*, **134**, 73 (1982).
 - 54) 大島光子, 本水昌二, 桐栄恭二 : 分析化学, **32**, 268 (1983).
 - 55) M. Oshima, S. Motomizu, K. Tōei : *Anal. Chem.*, **56**, 948 (1984).
 - 56) M. Oshima, K. Shibata, T. Gyouten, S. Motomizu, K. Tōei : *Talanta*, **35**, 351 (1988).
 - 57) 桑田清明, 本水昌二, 桐栄恭二 : 分析化学, **26**, 609 (1977).
 - 58) 大島光子, 西崎陽子, 本水昌二 : 分析化学, **37**, 554 (1988).
 - 59) 石 成瑞, 本水昌二, 桐栄恭二 : 分析化学, **34**, 643 (1985).
 - 60) K. Yamamoto, S. Motomizu : *Analyst* (London), **112**, 1011 (1987).
 - 61) 山本幸市, 本水昌二 : 分析化学, **36**, 343 (1987).
 - 62) A. K. Babko, Yu. F. Shkaravskii, V. I. Kulik : *Zh. Anal. Khim.*, **21**, 196 (1966).
 - 63) J. Shida, T. Matsumoto : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2868 (1980).
 - 64) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Anal. Chim. Acta*, **138**, 329 (1982).
 - 65) 本水昌二, 脇元利明, 桐栄恭二 : 分析化学, **31**, 717 (1982).
 - 66) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Analyst* (London), **108**, 944 (1983).
 - 67) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Talanta*, **31**, 235 (1984).
 - 68) S. Motomizu, M. Oshima : *Analyst* (London), **112**, 295 (1987).
 - 69) 本水昌二, 出射昌枝 : 日本分析化学会第 36 年会講演要旨集, p.699 (1987).
 - 70) 本水昌二, 久保田弘貴, 岩知道 正 : 日本化学会中国四国支部九州支部合同大会講演予稿集, p.247 (1988).
 - 71) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Analyst* (London), **108**, 361 (1983).
 - 72) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei : *Talanta*, **30**, 333 (1983).
 - 73) M. Aoyagi, Y. Yasumasa, A. Nishida : *Anal. Chim. Acta*, **214**, 229 (1988).
 - 74) S. Motomizu, M. Oshima, A. Hirashima : *Anal. Chim. Acta*, **211**, 119 (1988).
 - 75) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Ojima : *Anal. Sci.*, **5**, 85 (1989).
 - 76) 大島光子, 尾島由香, 本水昌二 : 日本分析化学会第 37 年会講演要旨集, p.840 (1988).
 - 77) 本水昌二, 細井康宏 : 日本分析化学会第 36 年会講演要旨集, p.660 (1987).
 - 78) S. Motomizu, I. Sawatani, M. Oshima, K. Tōei : *Anal. Chem.*, **54**, 1629 (1983).
 - 79) 沢谷郁夫, 大島光子, 本水昌二, 桐栄恭二 : 分析化学, **33**, 119 (1984).
 - 80) Z. Jun, M. Oshima, S. Motomizu : *Analyst* (London), **113**, 1631 (1988).
 - 81) 鄒 駿, 大島光子, 本水昌二 : 分析化学, **37**, T228 (1988).
 - 82) 四ツ柳隆夫, 星野 仁 : 化学の領域, **33**, 746 (1979).
 - 83) 松永英之, 四ツ柳隆夫 : 日化, **1982**, 785.
 - 84) 四ツ柳隆夫 : 分析化学, **34**, 583 (1985).
 - 85) 田口 茂, 中村和憲, 平出 武, 後藤克己 : 分析化学, **31**, 548 (1982).
 - 86) 後藤克己, 田口 茂, 宮野寛志, 春山健一 : 分析化学, **32**, 678 (1983).
 - 87) 桐栄恭二, 本水昌二 : ぶんせき, **1979**, 65.
 - 88) 本水昌二, 岩知道 正, 桐栄恭二 : ぶんせき, **1980**, 234.
 - 89) 本水昌二, 大島光子, 桐栄恭二 : *A&R*, **18**, 175 (1980); **18**, 229 (1980).
 - 90) 酒井忠雄, 本水昌二 : ぶんせき, **1989**, 61.

☆

Design of useful methods for separation and analysis based on ion association reactions. Shoji MOTOMIZU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

Methods for the separation and analysis of ionic and nonionic species based on ion association reactions were developed. A concept for ion association reactions and ion association reagents was proposed. The ion association reactions may be divided into two categories : an electrostatic interaction-induced ion association and a hydrophobic interaction-induced ion association. The latter ion association reaction has been often used in solvent extraction procedures. The effect of extraction solvents on the extractability of ion association complexes was examined : the differences in the extraction constant ($\log K_{ex}$) between two extraction solvents were almost equal in various ion association complexes. The difference in $\log K_{ex}$ between the standard solvent (carbontetrachloride) and a given solvent may be defined as S_{ex} : a parameter for the extraction ability of a solvent for an ion association complex. The extraction constant was divided into two parameters, C and A , assigned to the cation and anion; thus $\log K_{ex} = C + A$. A method for estimating C and A was proposed. By using $\log K_{ex}$ predicted or experimentally obtained, novel solvent extraction/spectrophotometrical methods were designed and used in practical analysis, for example, in the determination of anionic surfactants, alkaline metals and other metal ions, phosphorus, arsenic and silicon, boron, and organic ionic species. Applications of ion association reactions to analytical use in an aqueous medium were developed. One was based on the solubilization of ion association complexes, and the other on the micelle extraction of ion association complexes. Chromatographic separations and determination of chelate anions were also

mentioned.

(Received January 9, 1989)

Keyword phrases

ion association reaction; electrostatic interaction and hydrophobic interaction induced ion association; hydrophobic-interaction ion association reagent; parameter for solvent extraction ability; parameter for extractability of cations and anions; prediction of extraction constants; design of solvent extraction/spectrophotometry; solubilization of ion association complexes; micelle extraction of ion association; chromatography of chelate anions.

rophobic-interaction ion association reagent; parameter for solvent extraction ability; parameter for extractability of cations and anions; prediction of extraction constants; design of solvent extraction/spectrophotometry; solubilization of ion association complexes; micelle extraction of ion association; chromatography of chelate anions.

.....