



アミン，アンモニウムによるイオン対抽出

澤 田 清， 菊 地 洋 一

1 はじめに

イオン対抽出法は，クロマトグラフィー，フローインジェクション（FIA）法の基礎でもあり，重要な分離分析法の一つである。この中でもアミンもしくはアンモニウムイオンを用いたイオン対抽出は研究例，応用例も多く，これまでに本誌においても城¹⁾，佐藤²⁾，関根³⁾などの進歩総説で詳しく解説されている。

CASによる検索によれば，ここ6~7年の“アミン，もしくはアンモニウム”による“イオン対”“抽出”の報文は年に50~60報であり，これまでと同じ年間報文数である。本稿においては，クロマトグラフィーやイオン交換，医薬品のような多機能アミン等は誌面の都合上省き，上述の総説以後の報文を中心に，イオン対抽出の機構及び金属イオンの分離定量に焦点を絞り紹介する。表1に今回の解説に関係するアミン及びアンモニウム

表1 高分子アミン及びアンモニウム塩の略号，商品名

略号又は商品名	組成又は化合物名
第一アミン	
N1923	$\text{NH}_2\text{CHR}_1\text{R}_2$: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$
Primene JMT	NH_2R : $\text{R}=\text{C}_{18}\sim\text{C}_{22}$
第二アミン	
Amberlite LA-1	<i>N</i> -lauryl (trialkylmethyl) amine
第三アミン	
TOA	trioctylamine
TIOA	triisooctylamine
Alamine 308	triisooctylamine
Alamine 336	trialkyl ($\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$) amine
tetocen	<i>N, N, N', N'</i> -tetraoctylethylenediamine
pyridioc	<i>N, N</i> -dioctyl-2-(aminomethyl)pyridine
第四アンモニウム塩	
TAA ⁺ ·Cl ⁻	tetraalkylammonium chloride
TBA ⁺ ·Cl ⁻	tetrabutylammonium chloride
THA ⁺ ·Cl ⁻	tetraheptylammonium chloride
TLAHCL	trilaurylammonium hydrochloride
Aliquat 336	trialkyl ($\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$) ammonium chloride
TOMA ⁺ ·Cl ⁻	trioctylmethylammonium chloride
DTMA ⁺ ·Cl ⁻	decyltrimethylammonium chloride
TNOD ⁺ ·Cl ⁻	trinonyloctadecylammonium chloride
Zephiramine	benzyltrimethyltetradecylammonium chloride

Ion Pair Extraction with Amine and Ammonium.

Kiyoshi SAWADA 新潟大学理学部

Yoichi KIKUCHI 岩手大学教育学部

イオンの略号, 商品名を示した。

2 金属イオンを含まない抽出

2.1 抽出機構

イオン対抽出における陽イオンとして, 多くの官能基を持つものや金属錯体のような複雑なイオンについて数多くの研究が報告されている。金属の陽イオン錯体を例にとると, 金属に中性のアミンが配位した錯体 (例えばエチレンジアミン誘導体の錯体), 金属イオンを取り込んだ大環状ポリアミン錯体, アルカリ及びアルカリ土類金属イオンのクラウンエーテル錯体等が研究されている。これらに比べ, 第四級アンモニウムイオンは単純な構造の陽イオンであり, イオン対抽出の厳密な解析, 抽出機構の解明にも適している。錯イオンの抽出機構においては, 抽出の前の段階に錯形成の平衡を考慮に入ればよく, 第四級アンモニウムイオンのイオン対抽出の機構をそのまま適用できることが多い。また, アミンの抽出では, 水素結合のような付加的な相互作用が加わるが, プロトン付加した陽イオン化学種を考えればよい。

抽出化学種, 抽出定数や機構に加え, 抽出に及ぼす溶媒効果, イオンの大きさ, 構造, 電荷といった種々のパラメーターの影響について定量的な研究がなされてきている。ここで第四級アンモニウムイオンを Q^+ とし, 陰イオンを X^- とすると, イオン対の抽出定数は, $K_{ex} = [Q^+ \cdot X^-]_o / [Q^+][X^-]$, で定義される。添字 o は有機相中の化学種を示す。

本水⁴⁾は, これまでの種々の系の結果を総合的にまとめ, 抽出定数, $\log K_{ex}$, を陽イオン及び陰イオンの抽出性に分割し, それぞれにパラメーターを与えた。これらの値と炭素数や, 置換基等との相関を求め, 抽出定数の推定法を提案している。種々のトリフェニルメタン系の二塩基酸型色素 (H_2L) のクロロホルム相への TAA^+ による抽出が調べられた⁵⁾⁶⁾。 TAA^+ のメチレンの数の $\log K_{ex}$ への寄与はこれまでの他の系の結果と一致した。有機相へは $(Q^+)_2L^{2-}$ のほか, プロトン付加化学種 $(Q^+)HL^-$ の形で抽出される。Kocjan ら⁷⁾は, 二価陰イオンのチタン黄 (L^{2-}) の Aliquat 336 によるクロロホルムへの抽出を調べた。チタン黄の場合も $(Q^+)_2L^{2-}$ のほか, 強酸性ではプロトン付加化学種が抽出され, シリカゲルに担持した有機相からは強酸によっても脱離されにくいことを報告している。

Tamada ら⁸⁾は, ジカルボン酸を含む種々のカルボン酸を Alamine 336 を用いて種々の溶媒に抽出し, 抽出化学種と抽出定数を決定した。酸性溶液からはプロトン付加化学種が抽出される。赤外吸収スペクトルの測定よ

り, 抽出化学種の結合, 構造, 水素結合について報告している。また, 温度変化より抽出の熱力学的パラメーターを議論している。Eyal⁹⁾は, TOA などのアミンによる HF の抽出を調べ, 有機相中の諸物性を測定した。HF 濃度の低い条件ではイオン対抽出機構であるが, 高い領域では HF も抽出され抽出化学種においては水素結合が重要になる。Izquierdo-Hornillos ら¹⁰⁾は, ジフェニルグアニジン, Amberlite LA2, TOA によるトリフェニルメタン系色素陰イオンの低誘電率溶媒への抽出を調べ, pH, 濃度, 溶媒等の抽出への影響を報告している。

種々の Q^+ による硫酸イオンの抽出における, フェニル類による協同効果が報告されている¹¹⁾。また, Aliquat 336 による 3-ニトロフェニルホウ酸イオンの抽出への, 糖のような複数の OH 基を持った物質の影響が調べられている¹²⁾。

溶媒抽出においては, 有機相は水で飽和されている。従って, 抽出平衡に対しては, イオンの水和は抽出機構を論ずる上で重要な因子である。Kusakabe ら¹³⁾は, 1,1-, 1,2-ジクロロエタン (DCE), 4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) への $TBA^+ \cdot X^-$ ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$) の抽出平衡における水の共抽出を調べた。小さい陰イオンほど水和数が多くなり, 1, 2-DCE 中の Cl^- のイオン対には 3 分子に近い水が配位していることを報告している。Alamine 336 によるコハク酸イオンのイオン対抽出において, 共抽出される水が種々の溶媒で調べられており, イオン対で共抽出される水は溶媒への水の溶解度と正の相関があることが報告されている¹⁴⁾。Bakhman'ko ら¹⁵⁾は, 種々のアルキル硫酸イオンを数種類の高分子量アミンによりヘキサノール, トルエン等に抽出し, アルキル硫酸イオンの水和エネルギーを議論している。

2.2 有機相中の副反応: イオン対の会合, 解離

イオン対の抽出においては, 有機相中におけるイオン対の会合体の生成 $\{n(Q^+ \cdot X^-)_o \rightleftharpoons (Q^+ \cdot X^-)_n, o\}$ もしくはイオン対の解離 $\{(Q^+ \cdot X^-)_o \rightleftharpoons (Q^+)_o + (X^-)_o\}$ 等の副反応を考慮しなければならない。これらの反応はほとんどが静電的な相互作用によるものであるため, 溶媒の誘電率が最も大きく影響する。ベンゼン, トルエンのような誘電率が非常に低い溶媒中では, 双極子であるイオン対間の双極子-双極子相互作用が無視できないほど大きく, 会合体を形成する。また, 反対に誘電率の高い溶媒中では, イオン対は解離を起こす。

Sawada ら¹⁶⁾は, 低誘電率溶媒であるキシレンへの, 一連の Q^+ の無機イオンによるイオン対抽出平衡を調

べ、二量体の生成定数を求めた。通常のイオン対の抽出条件においても二量体の生成が無視できないことを示した。また、二量体生成定数の違いをイオンの構造によって説明した。

一方 Kusakabe ら¹³⁾は、1,1-, 1,2-DCE, MIBK への $TBA^+ \cdot X^-$ ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$) の抽出を解析し、これらの有機相中でのイオン対解離定数を求めている。また、Halvax ら¹⁷⁾¹⁸⁾は、有機相中のイオン対の種々の反応を考慮に入れた抽出機構の解析法を報告し、ジクロロメタンへの Q^+ のピクリン酸イオン (Pic^-) によるイオン対抽出における、有機相中でのイオン対解離を議論している。Sawada ら¹⁹⁾は、1,2-DCE 中のイオン対の解離を電気伝導度測定法により調べ、イオン対解離に及ぼすイオンの大きさ、形等の影響及びイオン対の構造の影響を説明した。このように、ジクロロエタンのような誘電率が 10 程度の溶媒中においても、イオン対濃度が 10^{-3} M 以下になるとイオン対の解離は無視できなくなる。このような解離定数は静電的なモデルから予測される値と矛盾しない。Kihara ら²⁰⁾²¹⁾は、液-液界面イオン移動ボルタンメトリー法を用いて、水溶液から種々の溶媒へのイオンの移行のエネルギーを求めており、陽イオン、陰イオンそれぞれに分割した値を提案している。一方、Aliquat 336 の分配への水相中の NaCl, NaOH の影響の解析より、水相中における Aliquat 336 のイオン対解離定数を見積もり、この値を 0.0047 とした報告もある²²⁾。

以上のように、通常用いられる実験条件においても、有機相中の会合、解離が無視できない場合もあり、厳密な抽出機構の解析においては、これらの副反応を十分に考慮に入れる必要がある。

以上の溶媒抽出のほかに、界面への分配について幾つか報告されている。Amankwa ら²³⁾は、水-クロロホルム界面への Q^+ のピクリン酸イオンとのイオン対の吸着平衡を調べ、界面上でイオン対の解離定数を求め、有機相中での解離と比較検討している。Bonilha ら²⁴⁾²⁵⁾は、種々のアルキル鎖長を持った第一～第四級のアミン及びアンモニウムイオンの、ドデシル硫酸ミセル表面への吸着平衡を調べた。アミン、アンモニウムイオンのアルキル鎖長の吸着定数への影響は、抽出への影響とほとんど同じと考えてよいと報告している。ホルムアミド表面における $TBA^+ \cdot Br^-$ イオン対生成が X 線光電子分光法 (XPS) により調べられている²⁶⁾。固相 {アクリルエステル (XAD7)} に有機溶媒 (ヘキサン等) を担持させた系での、Aliquat 336 によるベンゼンスルホン酸等の抽出平衡が調べられており、水相、有機相、固相表面の

3 相間の平衡の熱力学が議論されている²⁷⁾。

2.3 定量法

イオン対抽出法によるアミンの定量法が幾つか報告されている。第一～三級アミンが Orange II により抽出され比色法により定量された²⁸⁾。 Q^+ をピクリン酸イオンでクロロホルムへ抽出し、蒸発乾固後水溶液にしピクリン酸イオンを微分パルスポーラログラフィーで測定し間接定量した²⁹⁾。 Q^+ がテトラプロモフェノールフタレインエチルエーテル (TBPE-) により、非イオン性界面活性剤である Triton X-100 のミセルへ抽出され、比色定量された。FIA へも応用された³⁰⁾。プロモチモールブルーを用い、テトラブチルアンモニウムイオンの FIA 法による比色定量法が報告されている³¹⁾。アンモニアの定量法としてインドフェノールに転換した後、クロロホルムへ抽出し比色定量された³²⁾。

第四級アンモニウムイオンを用いた抽出による色素の比色定量法も報告されている。Alamine 336 により化粧品中の色素の抽出定量が行われた³³⁾。 Q^+ で化粧品中の色素を抽出し、テトラフェニルホウ酸イオンで水相に逆抽出した後、HPLC で分離定量された³⁴⁾。溶媒の抽出性の違いを利用して、テトラベンチルアンモニウムイオンを用いて、7-オキソステロイド誘導体陰イオンの分離定量が行われた³⁵⁾。

3 金属イオンの抽出

アミン及びアンモニウムイオンによる金属イオンの抽出は、抽出機構から次の三つに大別される：(1) 金属イオンをその酸化物イオンあるいはヘテロポリ酸イオンとしてイオン対抽出する系、(2) 金属イオンをハロゲン錯体、シアノ錯体等の陰イオンとしてイオン対抽出する系、(3) キレート試薬との組み合わせにより抽出する系。

(2) は従来より研究例が多いが、最近の傾向では (3) に関する報告が増加している。また、中性有機リン化合物による協同効果との比較を行う研究が多数見られた。先の分類に従って、金属イオンの抽出に関する主な研究を表 2 にまとめた。全体の研究動向については表 2 を参照されたい。本総説では、(1) については省略し、(2)、(3) の研究例を以下に幾分詳しく概説する。

3.1 ハロゲン錯体、シアノ錯体としての抽出

Yamamoto ら^{40)~43)}は、炭素数の異なる一連の長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩 (グループ I) と、対称形のテトラアルキルアンモニウム塩 (グループ II) を用い、金属イオンをハロゲン化物塩の水溶液からクロ

表2 アミン, アンモニウムによる金属イオンの抽出

金属イオン	アミン	キレート剤	有機相	水相	内容	文献
(1) 金属酸化物イオン, ヘテロポリ酸イオンの抽出						
Cr(IV)	TIOA		キシレン	(H, Li, Na) (Cl, Br, NO ₃ , ClO ₄)	抽出化学種, 抽出定数, 酸による抽出機構の違い	36)
Mo(VI)	TNOD ⁺ ·Cl ⁻		クロロホルム, 四塩化炭素, トルエン, トルエン-デカン	H ₂ O ₂ , (H, Na)Cl	抽出化学種, 溶媒の影響, 陰イオン交換定数	37)
Re(VI)	N1923		オクタン	(H, Na)Cl	抽出速度	38)
Mo, W	Aliquat 336		シクロヘキサソ	H ₃ PO ₄	分配比, Mo; W の分離	39)
(2) ハロゲン錯体, シアノ錯体としての抽出						
Cu(I)	第四級アンモニウム塩(7種類)		クロロホルム	KCl	抽出化学種, 抽出定数	40)
Pd(II)	第四級アンモニウム塩(10種類)		クロロホルム	KI	抽出化学種, 抽出定数	41)
Pd(II)	第四級アンモニウム塩(9種類)		クロロホルム	Na(Cl, Br, I)	抽出化学種, 抽出定数	42)
Bi(III)	第四級アンモニウム塩(8種類)		クロロホルム	NaI	抽出化学種, 抽出定数	43)
Au(III)	TLAHCL		トルエン	HCL	抽出化学種, 抽出定数	44)
Cu(II)	Amberlite LA-1		ジクロロエタン	HCl	抽出化学種, 抽出定数	45)
Pd(II), Pt(IV)	Alamine 336, Aliquat 336, tetocen, pyridioc		ベンゼン-イソデカノール	HCl	抽出化学種, 抽出定数, ジアミンとモノアミンの比較	46)
Pd(II), Pt(IV)	TOA		キシレン	(Na, H) (Cl, HSO ₄)	抽出化学種, 抽出定数, TOPO との比較	51)
Re(VII)	TOA, TOMA ⁺ ·Cl ⁻		ベンゼン	HCl	抽出化学種, 分配比, TOPO, TBP との比較	52)
Zr(IV)	Alamine 336, Aliquat 336		ベンゼン	HCl	抽出化学種, 分配比, 協同抽出	53)
Au(I)	Primene JMT		キシレン	H ₂ SO ₄ , CN ⁻	分配比, 抽出化学種	54)
Au(III)	N1923		クロロホルム	HCl	抽出速度	55)
Bi(III)	TOMA ⁺ ·NO ₃ ⁻		キシレン	HBr-HNO ₃	微量分析法	56)
Cd(II)	TOMA ⁺ ·Cl ⁻		キシレン	(H, Na)Cl	カラム法に適用, 微量分析法	57)
In(III)	Aliquat 336		ヘキサソ-MIBK	NaCl	生体試料中の微量分析	58)
(3) キレート試薬との組み合わせによる抽出						
Eu(III)	TBA ⁺ ·Cl ⁻	HTTA	クロロホルム, トルエン, MIBK	NaNO ₃ , NaCl	抽出定数, 溶媒の比較	59)
Eu(III)	第四級アンモニウム塩(4種類)	HTTA	クロロホルム	NaNO ₃ , NaCl	抽出定数, 第四アンモニウム塩の比較	60)
Eu(III)	TBA ⁺ ·Cl ⁻	β -ジケトン(5種類)	クロロホルム	NaNO ₃	抽出定数, キレート剤の比較	61)
Eu(III), La(III), Lu(III), Sc(III), In(III)	TBA ⁺ ·Cl ⁻	HTTA	四塩化炭素	NaNO ₃	抽出化学種, 抽出定数	62)
U(VI)	Alamine 308	Cyanex 301	ベンゼン	HCl	抽出化学種, 分配比, 協同効果	66)
Pr(III), Eu(III), Zephramine, Yb(III)		2,3-naphthalenediol	クロロホルム	NaCl	抽出化学種, 抽出定数, ランタノイドの分離	68)
Ga(III)	第四級アンモニウム塩	ベンゼン, ナフタレンの <i>o</i> -dihydroxy 誘導体	シクロヘキサソ, シクロエタン, トルエン, ニトロベンゼン	NaOH	抽出率, 強アルカリ性溶液からの抽出	69)
Pd(II)	THA ⁺ ·Cl ⁻ , DTMA ⁺ ·Cl ⁻	Diocetyl sulfide, KELEX 100	クロロホルム	Na ₂ SO ₄ , NaCl	抽出速度	70)
V(V)	TOMA ⁺ ·Cl ⁻	Salicyl-hydroxamic acid	トルエン	KNO ₃	条件抽出定数	71)
Pd(II)	Aliquat 336	Na salicylate	キシレン	Na salicylate	Pd の分離定量	72)
Cd(II), Hg(II)	Aliquat 336	Na salicylate	トルエン	Na salicylate	Cd, Hg の分離定量	73)

略号: [アミン]表1参照 [キレート剤] Cyanex 301: dialkyldithiophosphinic acid, KELEX 100: 7-(1-vinyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol, HTTA: 2-thenoyltrifluoroacetone; [中性有機リン化合物] TBP: tributylphosphate, TOPO: trioctylphosphine oxide

ロホルム中へ抽出する平衡について検討を行い、抽出化学種、抽出定数を明らかにした。更に $\log K_{ex}$ と第四アンモニウム塩の炭素数の直線関係から、メチレン基一つ当たりの $\log K_{ex}$ への寄与を求めている。Cu(I) を KI 水溶液から抽出する系⁴⁰⁾では、メチレン基の $\log K_{ex}$ への寄与は 0.59 単位であった。炭素数が同一の場合には、グループ I の系はグループ II に対して $\log K_{ex}$ が 0.4 単位大きい。また、Pd(II) を種々のハロゲン化物塩水溶液から抽出する系⁴¹⁾⁴²⁾では、メチレン基の $\log K_{ex}$ への寄与は 0.63 単位であった。炭素数が同一の場合には、グループ I 系はグループ II 系に対してクロロ錯体で 3.2 単位、プロモ錯体では 2.3 単位、 $\log K_{ex}$ が大きい。このようにグループ I 系の抽出定数が大きいことは、イオン対を形成する両電荷間の距離の接近によりイオン対生成定数が増大するためと考えられる。Bi(III) を NaI 水溶液から抽出する系⁴³⁾でも同様の検討を行い、それぞれの金属ハロゲン錯陰イオンの $\log K_{ex}$ への寄与についても議論している。これらの研究は、イオン対成分の各フラグメントによる $\log K_{ex}$ への寄与を個々に明らかにしようとするものである。

Tait ら⁴⁶⁾は、Cl⁻ 溶液からの Pd(II)、Pt(IV) の抽出において、抽出剤としてジアミン (pyridioc, tetocen) とモノアミン (Aliquat 336, Alamine 336) を使い、比較を行った。pH 1~5 における Pd(II) の分配比は、Aliquat 336, Alamine 336, pyridioc ではほぼ一定であるが、tetocen では pH 2 において急激な増加が見られ、pH 2 の前後で明らかに抽出機構が変化している。彼らは吸収スペクトルの解析からそれぞれの抽出化学種は、(Alamine H⁺)₂PdCl₄²⁻、(Aliquat⁺)₂PdCl₄²⁻、(pyridioc) PdCl₂ (pyridioc は Pd にキレート配位している) であり、tetocen では pH 2 以下では (tetocen H₂²⁺) PdCl₄²⁻ としてイオン会合型で、pH 2 以上では (tetcen) PdCl₂ としてキレート型で抽出することを明らかにした。また、pyridioc は Pd の抽出能が最も高い一方、Pt の抽出能が低いことから Pd の分離試薬として有効であると報告している。抽出定数、Pt の抽出化学種については原報を参照されたい。また、Co(II) の抽出においても同様の検討を行っている⁴⁷⁾⁴⁸⁾。その他、In, Bi, W の抽出についてのジアミンとモノアミンの比較も報告されている⁴⁹⁾⁵⁰⁾。

Hasegawa ら⁵¹⁾は、Pt(IV) と Pd(II) を 4.0 M (Na, H) (Cl, HSO₄) 溶液からクロロ錯体としてキシレン中へ抽出する場合の抽出剤として、TOA と TOPO の比較を行っており、プロトン付加した TOA 塩 (TOAH⁺·Cl⁻)、TOPO 塩 {H(TOPO)₂⁺·Cl⁻} と Pt(IV) 及び

Pd(II) のクロロ錯陰イオンとの陰イオン交換定数は両金属とも TOA のほうが約 1 けた大きいことを示している。Sato ら⁵²⁾は、塩酸溶液中からの Re(VII) の抽出における抽出剤として TOA, TOMA⁺·Cl⁻, TBP, TOPO の比較を行い、3 M 以下の塩酸溶液からは TOA > TOMA⁺·Cl⁻ > TOPO > TBP, 3 M 以上の塩酸溶液では TOMA⁺·Cl⁻ > TOA > TOPO > TBP の順に抽出性が高いことを明らかにした。これらの研究は金属ハロゲン錯体の抽出においては中性有機リン化合物よりも高分子量アミン類のほうが抽出性が高いことを示している。Mishra ら⁵³⁾は、Zr(IV) の塩酸溶液からの抽出について Aliquat 336 あるいは Alamine 336 と dioctyl sulfoxide (DOSO) の混合抽出剤を用いることにより、それぞれ単独の抽出剤よりも抽出能が高いことを示している。混合抽出剤による抽出化学種は (Aliquat⁺)₂ZrCl₆²⁻·DOSO, (Alamine H⁺)₂ZrCl₆²⁻·DOSO と報告されている。

Sawada らは、環境試料中のトレース量の Bi(III) の溶媒抽出-黒鉛炉原子吸光法による分析法を開発し⁵⁶⁾、抽出機構も明らかにした⁵⁷⁾。この分析法では、Bi(III) を HBr, HNO₃ の混合溶液から、6% の TOMA⁺·NO₃⁻ によりキシレン中へ高濃縮率で定量的に抽出した後、1.0 M HNO₃ 溶液で有機相を洗浄することにより、共存イオンをほぼ完全に除去できる。200 倍濃縮時の検出限界は 0.08 ppb (S/N=3) である。抽出化学種は (TOMA⁺)₃Bi(NO₃)₆³⁻ と報告されている。また、親油性表面処理された樹脂へ TOMA⁺·Cl⁻ キシレン溶液を担持させたカラムにより、Cd(II) の抽出高濃縮法が報告されている⁵⁸⁾。Zheng ら⁵⁹⁾は、Aliquat 336 を用いた溶媒抽出法と原子吸光法を組み合わせた生体試料中の ppb レベルの In の定量法を報告している。

3.2 キレート試薬との組み合わせによる抽出

Sekine らは、β-ジケトン類による種々の金属イオンのキレート抽出系に、第四級アンモニウム塩を添加した場合の効果について系統的な研究を行い、中性有機リン化合物による協同効果との比較を行っている^{60)~66)}。Eu(III) を HTTA により四塩化炭素へ抽出する系の抽出化学種は Eu(TTA)₃ であるが、この系に TBA⁺ を加えると Eu(TTA)₄·TBA⁺ のイオン対が生成し Eu の抽出性は大きく増加する。彼らはこの系を中心に抽出系の構成要素について個々に検討し、以下のような結果を得ている。①抽出溶媒は、クロロホルム、トルエンを用いても四塩化炭素同様に TBA⁺ の添加の効果が見られるが、MIBK では Eu(TTA)₃ への強い溶媒和のため TTA·TBA⁺ の付加が起こらず抽出性は増加しない⁶⁰⁾。

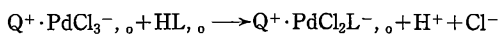
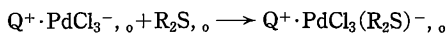
②抽出性の増加をもたらす第四級アンモニウムイオンは、テトラエチルアンモニウムイオンよりも炭素数の多いイオンである⁶¹⁾。③キレート抽出剤(β-ジケトン類)にCF₃-基を含む場合に抽出性の増加が起こる⁶²⁾。④Eu(III)のほかにLa(III), Lu(III)においてもTBA⁺の添加による抽出性の増加が起こるが、Sc(III), In(III)ではその効果がない⁶³⁾。彼らは更にβ-ジケトン類によるアルカリ土類金属イオン⁶⁴⁾、二価遷移金属イオン⁶⁵⁾の抽出系、及びβ-ジケトン類以外のキレート剤による種々の金属イオンの抽出系についても同様の検討を行っている。これらについては原報を参照されたい。

Routら⁶⁷⁾は、U(VI)をCyanex 301により塩酸溶液からベンゼン中へ抽出する系に、Alamine 308, TBP, ジデシルスルホキシド(DDSO)を添加した場合の協同効果について報告している。また、U(VI)は2M以上の塩酸溶液から5% Alamine 308により抽出されるが、これにTBPあるいはDDSOを添加した場合の効果についても報告している。その他、Eu(III), Gd(III)を第四級アンモニウムイオン、TTA⁻, NO₃⁻の組み合わせで抽出する研究も報告されている⁶⁸⁾。

金属イオン間の分離には、金属イオンのpHによる抽出挙動の違いが利用されるが、その抽出系のpH依存性は抽出平衡において放出されるプロトン数に支配される。Takayanagiら⁶⁹⁾は、ランタノイドの分離を目的として、抽出剤に二塩基酸のキレート試薬、2,3-ナフタレンジオール(H₂L)、とゼフィラミン(Q⁺·Cl⁻)の組み合わせを用いた。この抽出系の抽出化学種は(Q₃⁺·(ML₃)³⁻)であり、6次のpH依存性がある。これによりEu/Pr=10^{2.4}, Yb/Eu=10^{3.3}という高い分離係数を得ている。

これまで長鎖アルキル基を導入したキレート試薬により、金属イオンを強アルカリ性溶液から抽出する研究が報告されているが、Obiら⁷⁰⁾は、ベンゼンあるいはナフタレンのo-ジヒドロキシ誘導体と第四級アンモニウムイオンの組み合わせにより、1~4M NaOH溶液からGa(III)を抽出する系について報告している。

Baziら⁷¹⁾は、ジオクチルスルフィド(R₂S)とTHA⁺·Cl⁻及びKelex 100(HL)とDTMA⁺·Cl⁻の組み合わせによるPdCl₃⁻の抽出速度について検討した。その結果、それぞれの系の律速段階は、



であり、Q⁺は相移動触媒として作用していると報告している。

このほか、イオン対を含む四元錯体の有機相における吸収スペクトルの解析から、条件抽出定数を求める簡便な方法⁷²⁾や、Aliquat 336を用いた抽出法と分光光度法を組み合わせたPd, Cd, Hgの定量法⁷³⁾⁷⁴⁾についての報告がある。

4 おわりに

“はじめに”で述べたようにアミン、アンモニウムを用いたイオン対抽出の論文の年間報文数はここ数十年大きくは変化していないことより、この抽出法が分析法としてはほぼ定着したことを示しているものと考えられる。一方、本稿で紹介したように、抽出平衡及びその機構については副反応等も考慮された厳密な取り扱いが報告されている。イオン対の溶媒抽出という主題から幾分離れるので今回は紹介できなかったが、非水溶媒中での最も基本的な電解質としてのアンモニウムイオンの構造、動的挙動更にイオン対の構造も調べられている。これらのNMR, X線, 分光学的ないしは電気化学的手法によって得られる知見との総合的解析により、イオン対抽出の本質がより明確にされてゆくことが期待される。更に錯イオンのような複雑なイオン対の構造もかなり明らかにされるものと考えられる。

文 献

- 1) 城 昭典: ぶんせき, 71 (1990).
- 2) 佐藤太一, 中村高遠: ぶんせき, 1986, 101.
- 3) 関根達也, 長谷川佑子: ぶんせき, 1978, 53.
- 4) 本水昌二: 分析化学, 38, 147 (1989).
- 5) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Talanta*, 38, 477 (1991).
- 6) K. Yamamoto: *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A. Phys. Chem.*, 56, 87 (1992).
- 7) R. Kocjan, S. Przeszlakowski, A. Gorska: *Chem. Anal. (Warsaw)*, 37, 447 (1992).
- 8) J. A. Tamada, A. S. Kertes, C. J. King: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1319 (1990).
- 9) A. M. Eyal: *Solvent Extr. Ion Exch.*, 7, 971 (1989).
- 10) R. Izquierdo-Hornillos, J. L. Peral Fernandez, B. Canas-Montalvo: *Microchem. J.*, 40, 263 (1989).
- 11) E. M. Rakhman'ko, N. A. Sloboda: *Zh. Neorg. Khim.*, 38, 1254 (1993).
- 12) L. A. Randel, T. K. F. Chow, J. King: *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12, 765 (1994).
- 13) S. Kusakabe, M. Shinoda, K. Kusafuka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 333 (1989).
- 14) J. A. Tamada, C. J. King: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1333 (1990).
- 15) E. M. Bakhman'ko, N. S. Snigireva: *Zh. Prikl. Khim.*, 65, 2045 (1992).

- 16) K. Sawada, T. Sohara, Y. Kikuchi : *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 643 (1995).
- 17) J. J. Halvax, J. M. Reijn, G. Wiese, W. P. van Bennekom, A. Bult : *Anal. Chim. Acta*, **248**, 473 (1991).
- 18) J. J. Halvax, J. M. Reijn, G. Wiese, W. P. van Bennekom, A. Bult : *Anal. Chim. Acta*, **248**, 483 (1991).
- 19) K. Sawada, F. Cigira : *J. Molecular Liq.*, in press.
- 20) K. Ogura, S. Kihara, M. Suzuki, M. Matsui : *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **352**, 131 (1993).
- 21) M. Suzuki, S. Kihara, K. Ogura, O. Shirai, M. Matsui : *Anal. Sci.*, **7**, 623 (1991).
- 22) S. Asai, H. Nakamura, Y. Furuichi : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 653 (1991).
- 23) L. Amankwa, F. F. Cantwell : *Anal. Chem.*, **62**, 2270 (1990).
- 24) J. B. S. Bonilha, R. M. Z. Georgetto, E. Abuin, E. Lissi, F. Quina : *J. Colloid. Interface Sci.*, **135**, 238 (1990).
- 25) J. B. S. Bonilha, R. M. Z. Georgetto, A. C. Tedesco, L. Miola, D. G. Whitten : *J. Phys. Chem.*, **93**, 367 (1989).
- 26) F. Böman, O. Bohman, H. O. G. Siegbahn : *J. Phys. Chem.*, **96**, 2278 (1992).
- 27) S. Ramakrishnan, G. F. Payne : *Langmuir*, **10**, 3827 (1994).
- 28) S. Ei, H. Koike : *Fujita Gakuen Igakkaishi*, **14**, 121 (1990).
- 29) J. Gasparic, V. Koula, D. Kucova : *Chem. Listy*, **84**, 437 (1990).
- 30) 細井康宏, 本水昌二 : 分析化学, **38**, 205 (1989).
- 31) C. C. Lindgren, P. K. Dasgupta : *Talanta*, **39**, 101 (1992).
- 32) N. Yamamoto, N. Kasahara, T. Shirai : *Talanta*, **37**, 1063 (1990).
- 33) J. A. Tamada, C. J. King : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1327 (1990).
- 34) T. Shibata, S. Tsuji, K. Inamori, M. Inoue, Y. Ito : *J. SCCJ*, **22**, 190 (1988).
- 35) J. Iwata : *Jpn. J. Clin. Chem.*, **18**, 165 (1989).
- 36) Y. H. Huang, C. Y. Chen, J. F. Kuo : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 149 (1991).
- 37) E. M. Rakhmanko, N. A. Sloboda, O. A. Trosko : *Russian J. Inorg. Chem.*, **37**, 846 (1992).
- 38) H. Gai, J. Shen, M. A. Hughes : *Hydrometallurgy*, **25**, 293 (1990).
- 39) N. R. Das, P. Chattopadhyay : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3278 (1989).
- 40) K. Yamamoto, S. Motomizu : *Talanta*, **36**, 561 (1989).
- 41) S. Motomizu, M. Oshima, A. Arita : *Anal. Chim. Acta*, **229**, 121 (1990).
- 42) K. Yamamoto, T. Fujibayashi, S. Motomizu : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 459 (1992).
- 43) K. Yamamoto, M. Endo : *Anal. Sci.*, **10**, 755 (1994).
- 44) I. Villaescusa, N. Miralles, J. de Pablo, V. Salvado, A. M. Sastre : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11**, 613 (1993).
- 45) W. Zaborška, M. Leszko, A. Krzymowska-Hachula : *Talanta*, **36**, 1295 (1989).
- 46) B. K. Tait, D. P. Shillington : *S. Afr. J. Chem.*, **45**, 17 (1992).
- 47) B. K. Tait, D. P. Shillington : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 1 (1992).
- 48) D. P. Shillington, B. K. Tait : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 423 (1991).
- 49) N. I. Steblevskaya, M. A. Medkov, E. V. Shumilina : *Zh. Neorg. Khim.*, **34**, 1813 (1989).
- 50) M. A. Medkov, N. I. Steblevskaya, A. A. Smolkov, V. V. Zheleznov : *Zh. Neorg. Khim.*, **35**, 2416 (1990).
- 51) Y. Hasegawa, I. Kobayashi, S. Yoshimoto : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 759 (1991).
- 52) T. Sato, K. Sato : *Hydrometallurgy*, **25**, 281 (1990).
- 53) P. K. Mishra, V. Chakravorty, K. C. Dash, N. R. Das, S. N. Bhattacharyya : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **131**, 281 (1989).
- 54) C. Caravaca, F. J. Alguacil : *Mem. Etudes Scientifiques Rev. Metallurgie-Mars*, **1992**, 184.
- 55) S. Sixiu, Z. Gao, J. Shen, J. Chai : *Huaxue Xuebao*, **50**, 989 (1992).
- 56) A. Minagawa, K. Sawada, T. Suzuki : *Anal. Chim. Acta*, **278**, 287 (1993).
- 57) K. Sawada, T. Sohara, Y. Kikuchi : *Anal. Sci.*, **11**, 711 (1995).
- 58) 澤田 清, 大掛 賢, 小林倫子, 鈴木俊雄 : 分析化学, **42**, 741 (1993).
- 59) W. Zheng, I. G. Sipes, D. E. Carter : *Anal. Chem.*, **65**, 2174 (1993).
- 60) J. Noro, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 450 (1993).
- 61) J. Noro, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 804 (1993).
- 62) J. Noro, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1647 (1993).
- 63) J. Noro, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2729 (1992).
- 64) T. Sekine, K. Takagi, N. T. K. Dung : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2558 (1993).
- 65) T. Sekine, N. T. K. Dung, J. Noro : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 432 (1994).
- 66) J. Noro, T. Sekine : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1910 (1992).
- 67) K. C. Rout, P. K. Mishra, V. Chakravorty, K. C. Dash : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **181**, 3 (1994).
- 68) F. Shen, L. Saiji, L. Fan : *Beijing Keji Daxue Xuebao*, **11**, 173 (1989).
- 69) T. Takayanagi, T. Yotsuyanagi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1835 (1994).
- 70) H. Obi, T. Segawa, T. Yotsuyanagi : *Chem. Lett.*, **1989**, 547.
- 71) S. J. Al-Bazi, H. Freiser : *Inorg. Chem.*, **28**, 417 (1989).
- 72) J. L. Martinez-Vidal, A. R. Fernandez-Alba, D. C. Ocana, F. Salinas : *Talanta*, **39**, 81 (1992).
- 73) N. M. Sundaramurthi, V. M. Shinde : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1508 (1990).
- 74) P. L. Malvankar, V. M. Shinde : *Indian J. Chem., Sect. A*, **32A**, 81 (1993).