

イオン会合と分析化学

本水昌二

1 はじめに

イオン会合は、静電引力に基づく外圏錯体生成反応であり、水溶液中での生成定数はキレート生成定数に比べ比較的小さい。しかし、生成したイオン会合の水への溶解性、有機溶媒への抽出性、各種界面あるいは捕集剤への吸着性、クロマトグラフィー分離特性などを利用することにより、イオン性物質の効果的な分離法、高感度な検出法の開発が可能となる。

イオン会合試薬を用いるイオン性物質の分離・検出法は意外に古くから知られ、様々な分野で用いられてきた。硫酸バリウム生成反応は、既に1800年初頭に塩酸の純度検定に用いられている。塩酸溶液からFe(III)のエーテル抽出は1892年、アンチモンのハロゲノ錯陰イオンとローダミンBとの発色は1927年に報告されている。現在でも利用されている酸性色素を用いる第四級アンモニウムイオン、メチレンブルーを用いる陰イオン界面活性剤の抽出吸光光度法の原理は1940年代に報告されている。タンパク質(アルブミンなど)と酸性色素との発色反応も古くから分析に用いられてきた。しかし、これらの反応が“イオン会合反応”であることは、発見当時はさておき、現在でも意外に認識されていないのが実情であろう。これまでに数多くのイオン会合反応が見いだされ、分離・検出に多数応用されているが、新しい分析手法のフローインジェクション分析法(FIA)、キャピラリー電気泳動法(CE)、逆相イオン会合/高速液体クロマトグラフィー(RP-IA/HPLC)などと組み合わせることにより、新しい応用分野も開拓されている。

イオン会合を分離・分析に有効に利用するには、その本質的理解が重要である。以下、イオン会合の基礎概念を説明し、どのような応用が期待できるかについて考えてみる。

2 イオン会合反応

静電理論から予想できるイオン会合は、電荷の大きいものほど、またイオン半径の小さいものほどイオン会合しやすいということである。Bjerrumのイオン会合理論^{1)~3)}はこのことを裏付けている。Yokoyamaらは電気伝導度測定法の結果に基づいてBjerrum式を改良し、水溶液中の無機イオン間のイオン会合定数を求めている⁴⁾。この種のイオン会合は、実際的な分離・検出の点ではほとんど利用の価値はないが、学問的には大変興味深い。

多価イオンあるいはイオン半径の小さいイオン間におけるイオン会合の研究は、電気伝導度測定により古くから行われてきた。表1には、水溶液中の無機イオン間のイオン会合定数を示す⁵⁾⁶⁾。これらの定数から、イオン会合に及ぼす電荷の寄与の大きさがわかる。

Bjerrum後も数種の理論式が提案されたが、基本的には“静電理論”に基づくものである。この種のイオン会合を静電的相互作用に基づくイオン会合、あるいは単に静電的イオン会合と呼ぶ。水溶液中で多価イオンやイオン半径の小さいイオンが関

表1 水溶液中におけるイオン会合定数(1-1)イオン会合体

イオン会合体	$K_{ass}(1\text{ mol}^{-1})$
$ Z_+ \cdot Z_- = 1$	
$\text{Na}^+ - \text{OH}^-$	0.25
$\text{K}^+ - \text{NO}_3^-$	0.63
$ Z_+ \cdot Z_- = 2$	
$\text{Ba}^{2+} - \text{NO}_3^-$	8.3
$\text{Ba}^{2+} - \text{IO}_3^-$	12.6
$ Z_+ \cdot Z_- = 4$	
$\text{Ba}^{2+} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.9×10^2
$\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$	2.3×10^2
$\text{Na}^+ - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	2.5×10^2
$\text{K}^+ - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	2.0×10^2
$ Z_+ \cdot Z_- = 9$	
$\text{La}^{3+} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	5.5×10^3
$\text{La}^{3+} - \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	5.8×10^3

文献5), 6)より引用。

与するイオン会合、あるいは誘電率の小さい有機溶媒中で理論との良い一致を示す。

分離化学、分析化学で用いられるイオン会合は、明らかに静電的イオン会合とは全く逆のイオン、すなわち価数が小さく、イオン半径の大きいイオン間のものである。過塩素酸イオン(ClO_4^-)やテトラフェニルホウ酸イオンの塩(イオン会合体)は、 Na^+ よりも K^+ のほうが溶解度は小さい。また、 K 塩のほうが有機溶媒に抽出されやすい。このような例が数多く見出され、イオンの分離・分析に用いられている^{7)~14)}。この種のイオン会合を疎水的水構造に基づくイオン会合、あるいは単に疎水的イオン会合と呼ぶ。

静電的イオン会合と疎水的イオン会合の違いは、イオンの周りの水構造の違いによる。これは、Frank-Wenのモデルから説明できる。図1(a)に示すように、 Li^+ や F^- などのイオン半径の小さいイオンの周りには、強く溶媒和した水和殻(A領域という)があり、A領域の外側には水構造が破壊された領域(B領域という)がある。B領域の外側は、バルクの水である。このようなイオン(水構造形成イオン: water structure-former, WSFイオン)間では、イオン会合によりA領域が減少し、エントロピーが増加することにより、イオン会合が起こる。これが、代表的な静電的イオン会合である。

K^+ や I^- などのように、イオン半径が大きくなると{図1(b)}, B領域を持つイオン(水構造破壊イオン: water structure-breaker, WSBイオン)となり、これらのイオン間のイオン会合性は極めて小さい。

テトラブチルアンモニウムイオンやテトラフェニルホウ酸イオンなどのように、さらに大きなイオンでは{図1(c)}, イオンの周りに“負の水和殻(疎水性水和殻: D領域)”が形成される。このようなイオン(疎水性水構造促進イオン: hydrophobic water-structure promoter, HSPイオン)間では、

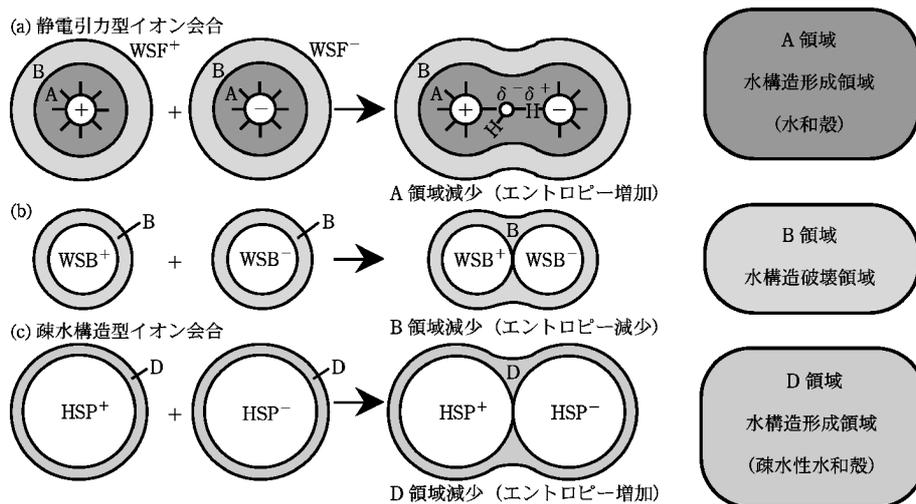
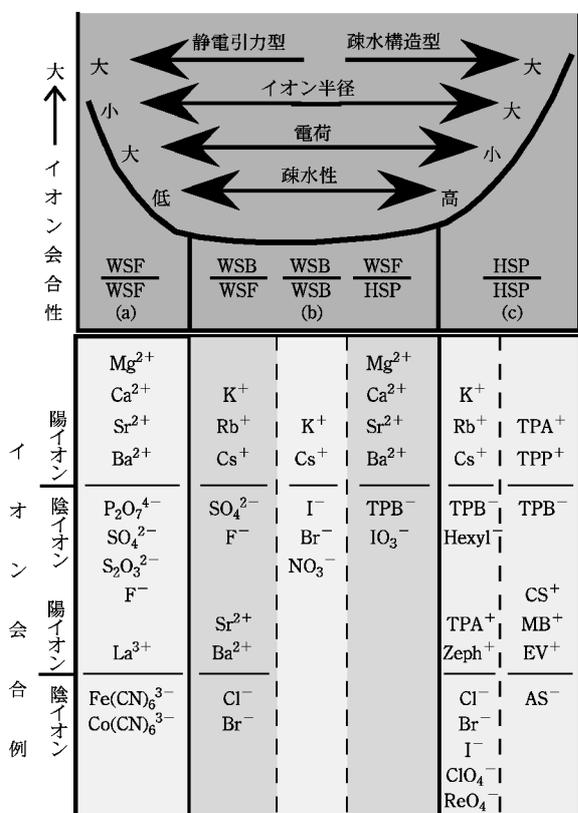


図1 水溶液内イオン会合モデル



TPA⁺: テトラフェニルアルソニウムイオン, TPP⁺: テトラフェニルホスホニウムイオン, TPB⁻: テトラフェニルホウ酸イオン, Hexyl⁻: ヘキサニトロジフェニルアミンイオン, EV⁺: エチルバ イオレット, CS⁺: 陽イオン界面活性剤, AS⁻: 陰イオン界面活性剤, Zeph⁺: テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン。

図2 水溶液におけるイオン会合性

D領域が減少することによりエントロピーが増加し、イオン会合しやすくなる。これが、代表的な疎水のイオン会合である。

前述の3種のイオン(WSF, WSB, HSP)間で形成される6種のイオン会合体の会合性(イオン会合のしやすさ)を模式的に示したものが図2である。図の下半分には、6種のイオン会合体の実例を示し、上半分にはそれらの定性的なイオン会合性を示している。水溶液中では、(WSF⁺-WSF⁻)及び(HSP⁺-HSP⁻)が大きいイオン会合性を示す。分離・分析的

に重要なイオン会合は図2の右側にあるHSPイオンが関与するイオン会合、すなわち疎水的イオン会合である。

3 イオン会合反応の解析

通常の有機溶媒の誘電率(ϵ)は約30以下であり、イオン会合反応解析には電気伝導度測定法が用いられてきた。たとえば、ニトロベンゼンの ϵ は34(25°C)であり、静電理論からの予想どおり、かさ高い陰イオン、たとえばヘキシル(ジピクリルアミンイオン)のアルカリ金属塩はほとんど解離している¹⁶⁾が、 ϵ が10以下では、イオン会合定数は $10^3 \sim 10^{10}$ となる。

有機溶媒中に比べ、水溶液中のイオン会合定数の決定は極めて困難である。通常、水溶液では、イオン会合定数は小さく、さらにイオン会合体は沈殿しやすい。電気伝導度法は、純粋な塩を用いて濃度の異なる溶液を調製しなければならない。当然、塩の加水分解は生じてはならない。これらの問題に加え、反応解析法は仮定を含み、信頼性に不安が残る。

イオン会合反応を直接的に解析する方法として、次のものがある。

(1) 吸光光度法: メチルオレンジ系の陰イオンは第四級アンモニウムイオンとイオン会合することにより、大きな吸光度変化を示す。この変化量を解析することにより、イオン会合反応が解析できる¹⁷⁾。

(2) 溶媒抽出法: 有機相中のイオン会合体の濃度とイオン会合定数が分かり、水相中のイオン濃度が分かれば、水溶液中のイオン会合定数を求めることができる¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。この方法では、抽出されやすいものほどイオン会合定数の信頼性が損なわれるという欠点がある。

(3) 電気泳動移動度測定法: 最近では、キャピラリー電気泳動装置によるイオンの移動度測定がかなり正確に行われるようになった。溶液中で目的とするイオンが泳動液の成分イオンとイオン会合すれば、イオン会合の程度に応じて目的イオンの見かけの移動度は変化する。この変化量の解析により、イオン会合定数が求められる。この方法は、電気伝導度法のように純粋な塩を必要とせず、比較的低濃度で測定でき、しかもpHやイオン強度の調整も可能で、対イオンの濃度を自由に変えることもできる。さらに、複数のイオンを同時に解析できるという大きな利点もある²⁰⁾。本法により、かさ高い疎水性有機イオンや無機イオンが関与する多数のイオン会合反応が解析された²⁰⁾²¹⁾。

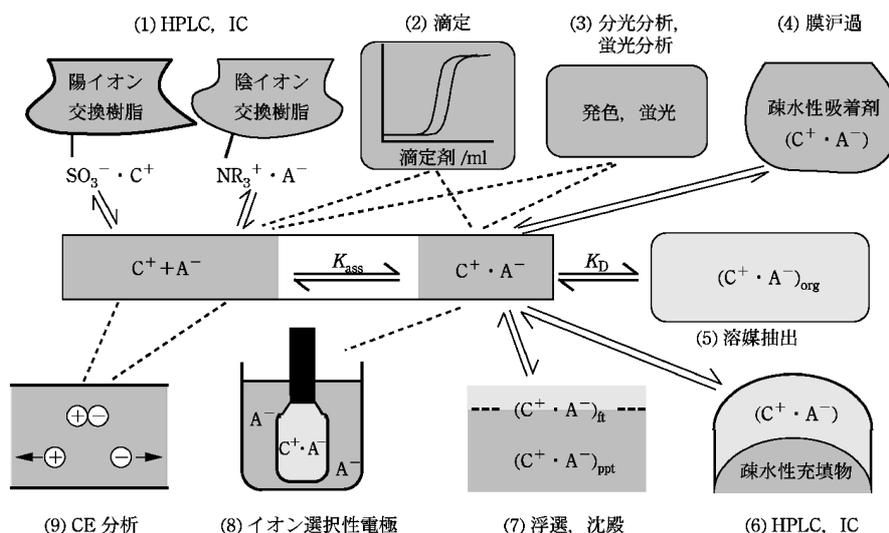


図3 イオン会合に基づく分離・分析法

以上の各種解析法により、疎水的イオン会合の妥当性が多くのイオン会合反応系で検証された。結果はいずれも、かさ高いイオンほどイオン会合しやすいことを示している。

4 イオン会合反応の分離・分析的応用

図3に、イオン会合反応の分離・分析への応用例の主なものをまとめて示す。水溶液中でイオン会合反応を直接利用する分析法としては、吸光光度法、蛍光光度法、電気泳動分析法(CE)、イオン会合滴定などがある。溶媒抽出分離法では、抽出定数値に 10^4 以上の差が必要であるが、CEではわずかのイオン会合性の違いも分離に有効に利用できる。

固-液、液-液間の反応を利用するものとして、イオン選択性電極法やイオン交換樹脂を用いるイオン交換分離法がある。また、イオン会合体の分配や吸着を利用することもできる。疎水性の対イオン、たとえばTBA⁺を用いる陰イオンの逆相イオン会合クロマトグラフィーではわずかなイオン会合性の違いも利用できる。これらイオン会合体の分配や吸着性に関しては、イオンの抽出されやすさの尺度である陽イオン、陰イオンのC値、A値を用いて推算できる⁹⁾¹⁰⁾。

5 おわりに

分析化学上興味深いイオン会合は、電荷が小さく、イオン半径の大きいイオン間のものである。しかし、この種のイオン会合の概念構築に必要な水溶液内の平衡論的データは、その測定の高難度のために、数年前まではごく限られたものであった。最近では、新しいイオン会合試薬・測定手法の開発により、水溶液も含め、イオン会合に関する平衡論的研究がかなり進展し、イオン会合の概念はより論理的・合理的なものとなった。液-液分配平衡に関するデータもかなり蓄積され、反応の予測・設計に利用できるまでになった。これらの新しい知見を用いれば、反応そのものを正しく認識でき、分離・検出の最適化も論理的・合理的にできる。

文 献

- 1) N. Bjerrum : *Det Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.*, **7**, 1 (1926).
- 2) H. S. Harned, B. B. Owen : *"The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd Ed."*, p. 70, 170, 283 (1964), (Reinhold Publ. Corp.,

New York).

- 3) 岡崎 敏, 坂本一光 : "溶媒とイオン", p. 9, 146 (1990), (谷口印刷).
- 4) H. Yokoyama, H. Yamatera : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1770, 3002 (1975).
- 5) C. W. Davies : *"Ion Association"*, p. 169 (1962), (Butterworths, London).
- 6) G. H. Nancollas : *"Interactions in Electrolyte Solutions"*, p. 179 (1966), (Elsevier, New York).
- 7) 本水昌二, 桐栄恭二 : *分析化学*, **27**, 213 (1978).
- 8) 本水昌二, 大島光子, 桐栄恭二 : *Analysis and Research*, **18**, 175, 229 (1980).
- 9) 本水昌二 : *分析化学*, **38**, 147 (1989).
- 10) 本水昌二 : "最新分離・精製・検出法", 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 中村 洋監修, p. 147 (1997), (エス・ティール・エス).
- 11) 田口 茂, 中村和憲, 平出 武, 後藤克己 : *分析化学*, **31**, 548 (1982).
- 12) 後藤克己, 田口 茂, 宮野寛志, 春山健一 : *分析化学*, **32**, 678 (1983).
- 13) G. Shill : *"Ion Exchange, Solvent Extraction Vol. 6"*, Edited by J. A. Marinsky, Y. Marcus, p. 1 (1974), (Marcel Dekker, New York).
- 14) G. Shill : *"Separation Methods for Drugs and Related Organic Compounds"*, p. 1 (1978), (Apotekarsocieteten, Sweden).
- 15) H. S. Frank, W.-Y. Wen : *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
- 16) S. Motomizu, K. Toei, T. Iwachido : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1006 (1969).
- 17) 高 雲華, 本水昌二 : *分析化学*, **45**, 1065 (1996).
- 18) M. Yamane, T. Iwachido, K. Toei : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 745 (1971).
- 19) 桐栄恭二, 岩知道正 : "新しい有機試薬・有機反応と微量分析", p. 1 (1975), (化学同人).
- 20) 本水昌二 : *分析化学*, **48**, 151 (1999).
- 21) 高柳俊夫 : *化学と工業*, **55**, 117 (2002).



本水昌二 (Shoji Motomizu)

岡山大学理学部化学科 (〒700-8530 岡山市津島中3-1-1)。岡山大学大学院理学研究科修士課程修了。理学博士。◀現在の研究テーマ▶超微量分析化学：反応、流れ、分離および機器分析化学をベースとした方法論開発。◀主な著書▶"基礎教育 分析化学演習" (東京学社)。◀趣味▶馬術 (観戦のみ)。

E-mail : motomizu@cc.okayama-u.ac.jp