

イオン会合を用いた光分析化学 —抽出系からフィルム法への展開—

長沼 健

理科教育講座化学領域

Photo-analysis with Ion Association

Takeshi NAGANUMA

Department of Science Education (Chemistry), Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

はじめに

化学において錯体 Complex といえば、ほとんどキレート Chelate を意味する。大学用分析化学の教科書においても、イオン会合との比率は10:1くらいでキレートが主体である。化学的にみても、構造がしっかりしているのがキレートであり、結合論でも取り扱いやすい。一方、イオン会合体は、理論は簡単であるが、その結合が静電的な力であり、化学の世界では主流とはいえない。著者は、本学在職39年となり、本年定年を迎えるにあたり、およそ40年にわたって研究してきたイオン会合を利用した分析法を取り上げ、まとめてみることにした。イオン会合を吸光度分析へ適用した先人としては、Sandell, 大西, 本水らがおり分析学会での発表は少なくはなかった。著者が用いた測定方法も光化学であり、吸光度法を主としてより感度の良い蛍光法そして簡易法への適用では目視法も多用した。これらの検出にはモル吸光係数の大きな色素が優れている。主に用いたものは、ザンセン色素, トリフェニルメタン系色素などのカチオン色素である。著者らが最近よく用いている PVC フィルム法は安価で簡便であり、メカニズムとしても分離を含む興味ある方法である。しかし、ここに至るまでの経緯を述べるなら有機溶媒を用いた抽出系が主流であり、その基礎データや理論の上に開発されたものである。本稿では、その順を追うため、イオン会合体の溶媒抽出, 他方法への応用, フィルム法の開発で述べることにする。

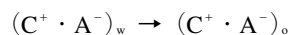
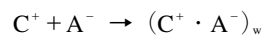
文中に出てくるデータ等はいちいち断らないが、多くの卒研生の手によるものである。

I イオン会合体の溶媒抽出

1) イオン会合体の抽出

イオン会合体の抽出機構は次のように考えられる。関係する物質は、陽イオン C^+ , 陰イオン A^- と溶媒である水と有機溶媒。陽・陰イオンの静電的な結合によるため、溶媒の誘電率や他物質（とくに塩類）の影響

などは考慮する必要がある。通常のイオン結合は生成する塩が水によく溶ける電解質であるが、ここで検討するイオン会合体はイオンがかなり大きく、その結合によって電荷がなくなるため水に不溶となる。したがって、そこへ有機溶媒を加えれば、イオン会合体は有機溶媒に分配される。陽イオン色素と生成するイオン会合体の色が同じであっても、溶媒に抽出されるのはイオン会合体のみであるため、試薬から分離される。このことから陰イオンを目的物質とした場合、定量が可能である。着色していればもちろん吸光度定量が可能である。



w: 水相, o: 有機溶媒相

イオン対の生成定数は, Bjerrum によって次のような式が提出されている。複雑なイオン同士の関係が存在するため、キレート反応のような簡潔な式では表すことが難しい。

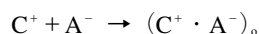
$$K = 4\pi N e^2 Q(b) / 1000 \epsilon \kappa T$$

N: アボガドロ数, e: 電荷の単位, κ : ボルツマン定数, T: 絶対温度, Q(b): 計算可能なパラメーター ($b = e^2 / a \epsilon \kappa T$)

a: 実験的なパラメーター (イオン同士の中心間の距離で見積もられる)

さらに、実験的に、抽出定数を求める方法として、

下記のような簡略化した反応式から $[A^-]$ と分配比 D_c の関係をグラフ化し、切片と傾きから求めている。



$$D_c^{-1} = K_{ex} [A^-]^{-1} + K_D^{-1}$$

これらの理論はあるものの、多くの場合、上述 (a) の見積もりにあるように経験的に両イオンの大きさの関係で開発してきたものが多い。

表1に著者の研究室で検討したものを以下に示す。主として、陽イオンにカチオン色素 (ザンセン系, トリフェニルメタン系) を用いた場合に、対となる陰イ

オンを分類してみた。

このようにイオン会合体に関与する物質は陽イオン、陰イオン、有機溶媒を主に検討する必要がある。

表1 イオン会合抽出定量可能なもの

イオン種	検討した系
単独イオン	ClO ₄ ⁻ ,
金属-有機酸	U-安息香酸, B-サリチル酸,
陰イオン界面活性剤	ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム,
金属キレート	U-TTA (テノイルトリフルオロアセトン), Th·Ni·U·Cd·Zn-ジクロロオキシシ,
ハロゲン化金属イオン	AuCl ₄ ⁻ , GaCl ₄ ⁻ , SnBr ₃ ⁻ , BF ₄ ⁻ , HgBr ₃ ⁻ , TlBr ₄ ⁻ , InBr ₄ ⁻ , SbCl ₄ ⁻ ,
その他	リン-モリブデン酸,

2) 陰イオンの検討

簡単な単独イオンでの抽出で、温度を変化させることで抽出性が変化することから下記の式により熱力学的諸量を算出した。

$$\Delta G_{\text{ex}} = -2.303RT \log K_{\text{ex}}$$

$$\log K_{\text{ex}} = (\Delta S_{\text{ex}}/2.303) - (\Delta H_{\text{ex}}/2.303)T^{-1}$$

実験より求めた ΔG_{ex} (イオン対の抽出自由エネルギー) は陰イオンの水和自由エネルギー (ΔG_{h}) と良い相関性がみられた。その関係を示したのが図1である。

また、陰イオンの水和エンタルピー変化 (ΔH_{h}) とイオン対の抽出エンタルピー変化 (ΔH_{ex}) でも直線

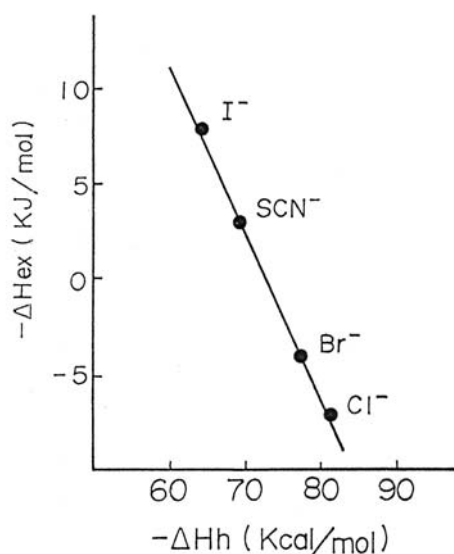


図1 抽出エネルギーと水和エネルギーの関係
色素：ピロニン B

構造をもたない SCN⁻も含めて良い相関性を示した。

一方、カールフィッシャー法により共抽出された水分量を測定したところ、表2のような結果が得られ各イオン間に差がみられ、熱力学的諸量より得られた結論と一致した。

表2 共抽出水分量

陰イオン	共抽出された水 (mol/mol)
Cl ⁻	5.3
Br ⁻	2.3
I ⁻	1.8

大きなイオンについては、金属を抽出定量する場合は、陰イオン態にする必要がある。その方策として良く利用されてきたのが、金属ハロゲン化錯陰イオンの形成である。1) で述べたようにハロゲン化イオンとくに塩化物イオンや臭化物イオンは単独イオンとしてはイオン対を作りにくいことから、試薬ブランクとしては問題がない。金属ハロゲン化錯陰イオンについての研究は、イオン交換樹脂に対して行われており、陰イオン交換樹脂に金属のハロゲン化酸溶液を通したときの吸着量で予想が立てられる。

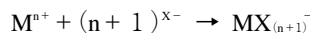


表1に示したように多くの金属イオンがカチオン色素と錯陰イオンを形成し、溶媒抽出された。塩酸系の場合、錯イオンが形成される酸濃度の違いにより、分別定量が可能であった。とくに Ga³⁺は 6 mol HCl 系であり、低い酸濃度で一度抽出すれば、他金属が分離される特徴をもつ。また、酸濃度が高いとカチオン系色素の溶媒への抽出、いわゆる試薬ブランクはほとんどなく、分析法としては感度良い方法である。

図2に HCl 系の酸濃度と抽出金属種の関係を示し

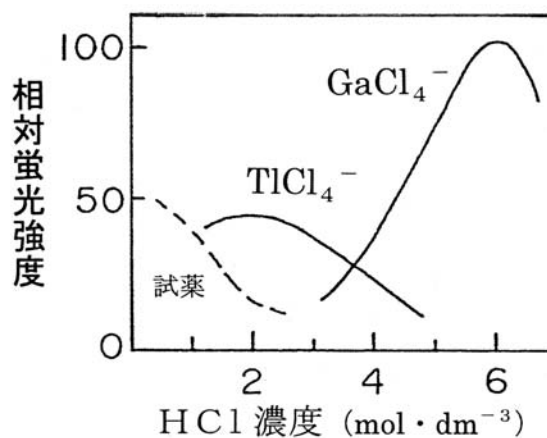


図2 HCl 酸濃度と抽出金属
色素：ローダミン B

た。ハロゲン化物の中で、HF系は、反応でHFを使用するためガラス器具を用いることができず、プラスチック製の分液ロートを用いた。また、HI系はヨウ化物錯イオンを生成する金属は多くあるものの、溶媒抽出の際の溶媒がヨウ素を溶解してしまい、試薬blankが増大し、試料との区別が難しいという問題点があった。したがって、主に検討した金属錯陰イオンはHCl系とHBr系である。

分析法としては、蛍光法を主に用いて高感度法を検討、新しく開発したものにローダミンBによるスズ、ピロニンGによる水銀の蛍光法が報告されている。

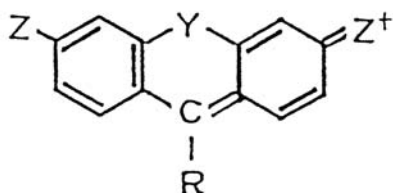
3) 金属キレートを含むイオン会合体

金属キレート系については、多くの場合キレート自身がイオン性を示さず、そのまま溶媒抽出される。しかし、水環境での反応性をよくするため合成された試薬ではpKaの大きなものもある。このようなキレートについていくつかイオン会合体として抽出されることを見出した。分子が大きくなるためモル吸光係数は大きくなり、また価数によっては1:1以外の組成比を生成する可能性もあり高感度が期待される。すでに報告済のNi-5,7-ジクロロオキシシン系は、骨格のオキシシンでは抽出不可であった。β-ジケトン系はキレートが色をもたないことでカチオン色素とイオン会合体を形成することでウランの分析法を作った。このように、キレートとして確立された系の再検討により新しい分析法が開発されることも可能と思われる。

1. カチオン色素の構造

本研究で用いたカチオン色素はほとんどがザンセン系かトリフェニルメタン系である。基本骨格を図3に示す。

ザンセン色素について、陰イオンを変化させて抽出定数(Kex)を求めたところ抽出定数の大小は見られるものの、抽出については同じ挙動であった。しかし、実際の分析に用いる場合には、カウンターイオンの大



トリフェニルメタン系： Y=なし

R：フェニル基

ザンセン系： Y=酸素

R：フェニル基

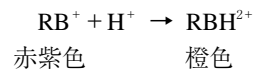
(フェニル基でないものはピロニン類)

図3 ザンセン色素とトリフェニルメタン色素の骨格

きさによって優劣が見られる。

トリフェニルメタン系は緑～紫の最大吸収波長が590~610nmを示し、ザンセン系は分子の大きさにより450~570nmの赤色を示した。また、トリフェニルメタン系は蛍光を示さないのに対し、ザンセン系は非常に強い蛍光を示した。これは前者に架橋原子がなく、光吸収で励起されたエネルギーを分子振動などのエネルギーとして失活してしまうためであろう。

また、いずれの系も酸に容易に溶解する。この機構は、プロトン化により溶解性が大きくなったためである。またプロトン化により変色が起こり、吸収波長は短波長側にシフトする。この状態では有機溶媒には全く分配しない。先のGaが6 mol/L-HCl溶液でローダミンBで抽出されるが、このときほとんど試薬blankが気にならないのは、この理由による。



3. 有機溶媒の影響

水が誘電率約80のため、塩類は空気中より結合が1/80となりイオンがばらばらになって水にとけていく。イオン会合体は無電荷の化合物と同じであり水には溶けないが、元来は静電的な結合であるので、通常の塩類と同じ要素をもつ。したがって、極性の小さい溶媒の方が安定になるはずである。

イオンに働くクーロン力fは次のように表される。

$$f = e \cdot e' / \epsilon \cdot r^2$$

e・e'は電荷、εは溶媒の誘電率、rはイオン中心間の距離

本系で用いられる溶媒は上記の意味からも、ベンゼン、トルエンなどの芳香族が用いられることが多い。これらの溶媒中ではザンセン色素などはイオン型では溶け切れないので、無電荷の構造に平衡移動している。

表3 イオン会合抽出における各構成要素

陽イオン	Δlog C	陰イオン	Δlog K _A
ピロニンB	0	ClO ₄ ⁻	0
ローダミンB	-1.47 (-1.12)	Cl ⁻	-3.95
ローダミンG	(-1.72)	Br ⁻	-2.13
ローダミンS	0.22 (1.24)	I ⁻	-0.46
溶媒	Δlog K _s	SCN ⁻	-0.92
ベンゼン	0	GaCl ⁴⁻	1.18
トルエン	-0.40	InBr ₄ ⁻	1.02
キシレン	-0.69		
メシチレン	-1.17		
酢酸ブチル	0.97		

4. 抽出系のまとめ

本水らによる、イオン会合体の三要素の固有定数化を試みた。この方法は、イオン会合を構成する、陽イオン、陰イオン、有機溶媒に固有な定数を仮定し、それぞれ独立した定数が割り振られ、次の式が成り立つとしたものである。

$$\text{LogKex} = \text{logKc} + \text{logK}_\lambda + \text{logK}_s$$

この固有数を求めるためには変数一つとして抽出定数を求めて相対化する方法をとった。

表3にその一部を載せたが、今後これらの相対化されたものから、三条件の最適化を探る必要がある。

II イオン会合を用いた分析法

イオン会合体の陽イオンにザンセン色素を用いた金属の吸光度法や蛍光法については、論文紹介に留めここではそれ以外の分析法の開発を述べる。

1. イオン対クロマトグラフィー

イオン対抽出の溶媒をシリカゲルに吸着させ、反応を界面で起こさせることで、分配比の異なる成分のクロマト分離が可能になる。以下に例としてSb, Ga, Tlの分配比とクロマトを載せた。イオン対抽出のクロマトグラフィーへの応用は新たな開発であった。

図4は、HCl濃度での金属イオンの分配比であり、5 mol/Lでは、Sb, Tl, Gaの順に分配比が大きいが5 mol/Lでは、Sb, Ga, Tl, の順に変わる。分配比が大きいくほど早期に溶出し、その差が大きいくほど溶出分の重なりは小さくなる。分離度Rsと保持比αの関係は次式で表されるが、図5の本系の場合、理論値とよく一致したことから、色素を用いたイオン対クロマトグラフィーは、イオン対抽出のシステムをクロマト化できたものといえる。

$$R_s = 1/4 (\alpha - 1/\alpha) \sqrt{N}$$

N: 理論段数

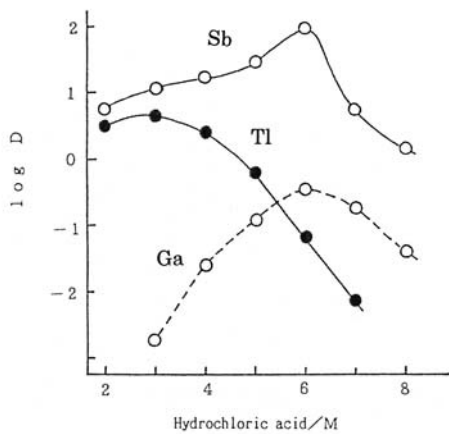


図4 ローダミンB-HCl系の分配比

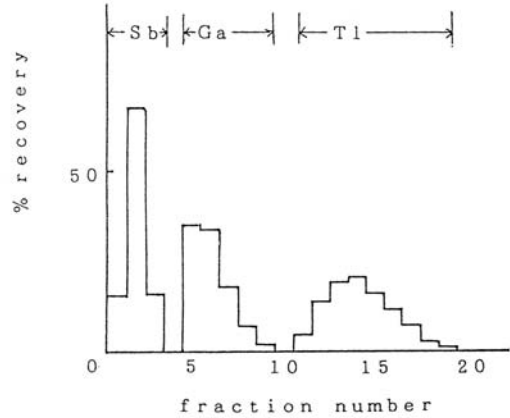


図5 Sb, Ga, Tlのイオン対クロマトグラフィー
カラム：ローダミンB吸着シリカゲル
溶離液：ベンゼン

2. 沈殿捕集法

イオン会合体は分子が大きくなると、明らかな沈殿が起こるが、メンブランフィルターを使用することで捕集できる。色素にpH指示薬を用いると、タンパク質のような大きな分子との会合でタンパク誤差といわれる色素の構造変化が起こり、試薬ブランクと色調に差が見られる。以下にBPB(プロモフェノールブルー)を使用したときのpHの影響の結果を載せる。

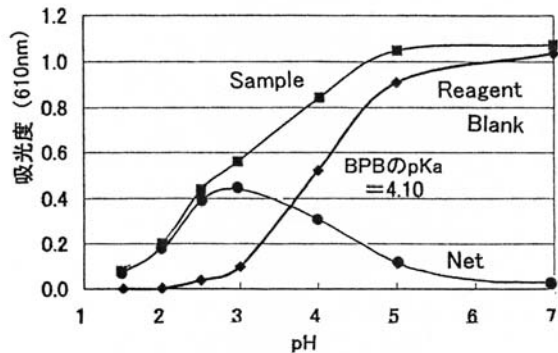


図6 BPBの最適pH条件 (タンパク質系)

III フィルム分析法

溶媒抽出に用いられる有機溶媒は一般的に揮発性が多く、環境安全面から使用を再検討することにした。イオン会合体は水に不溶であることから、その分配先は有機性を持つものになる。ここで、液体ではなく固体への吸着性を考え、高分子フィルムを取り上げた。

高分子については以下のような要素が影響を及ぼす。水の浸透性は、水溶液との接触のため疎水性と親水性のバランスが必要となる。透視性は吸光度法を行

う場合、透明性と可視吸収がないことが望ましい。極性は有機溶媒の代用として用いるためには極性の小さいものが良いかを検討、しかしフィルムでの極性は柔軟性を持たず可塑剤が大きな要素となっている。

以下これらの検討について行った。

1. 高分子フィルムの特徴

表4にフィルムの性質をまとめた。

	浸透性	透明性	可塑剤	フィルム法
ナイロン	×	△	無	△
PVA	○	○	無	×
PVC	△	○	有	○
ポリエチレン	×	△	無	×
PET	×	○	無	△
サラン	△	○	有	○

実際にフィルムを使って、溶媒の代用になるか、すなわち試薬ブランクと試料の差が見られるかについての結果（クリスタルバイオレットとラウリル硫酸ナトリウム系）と上記の性質を比較し、フィルムとしての活用を考えた。表4フィルム法の欄の○は、差が見られる系、△はフィルム表面に付着するが、洗うと流失し定量は難しい、×は付着しない。この結果、PVC（ポリ塩化ビニル）、サラン（ポリ塩化ビニリデン）が良好であったが、この2種に共通しているものは塩素を含んでいることと、可塑剤が含まれている点であった。

2. 可塑剤の影響

1) 可塑剤への分配

可塑剤として主に用いられているフタル酸系のアルキル側鎖の長さや分配比との関係をクリスタルバイオレット—陰イオン界面活性剤を例として図7に示す。

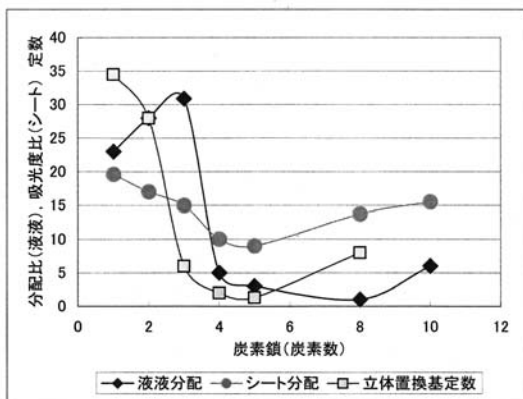


図7 可塑剤の炭素鎖数と分配挙動

この炭素鎖が有機化合物のどの特性によるものかを、ハメット則の定数と比較したところ、立体置換効果がよく一致した挙動を示している。このことは、置換基の位置による極性の影響を示しているとも考えることができる。可塑剤としては、本系では通常使用されているフタル酸ジオクチルが良好であった。

2) 可塑剤の割合

PVC中の可塑剤の割合は、2つの面での影響が見られる。一つは使用上、表面がべたべたしないなどの扱いやすさがある。これは可塑剤の量が多くなると扱いにくい。しかし、分配の面を考慮すると、表面に可塑剤が多く存在することで分配比は大きくなる。

一般的には、市販軟質PVCと同様の重量比35%で使用するが、特殊な場合に可塑剤比を上げて特殊なフィルムを作成することもある。その例として、マラカイトグリーン—モリブデン酸系によるリン酸イオンのPVCフィルム吸着法があげられる。この系はリン—モリブデン酸のヘテロポリ酸を形成し、大きな複合体を形成する。これに色素マラカイトグリーンが結合してイオン会合体ができる。しかし、PVCフィルムではPVCの網目構造から、その会合体が網をくぐって可塑剤に到達することは困難である。そこで可塑剤比を大きくし、フィルム表面に可塑剤が存在する形をとることで、取り込まれた。

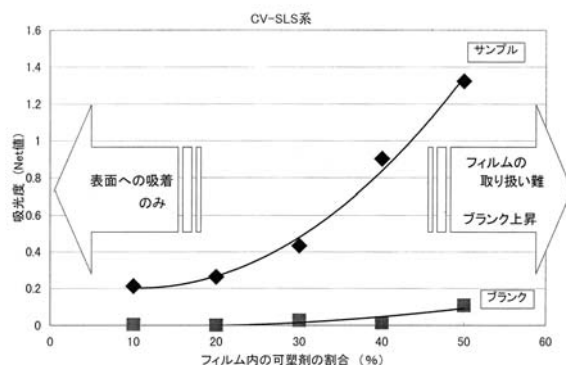


図8 フィルム内の可塑剤の割合

3. フィルム法の操作法

PVCフィルムは固体—液体分配であるので、接触方法によって分配が異なるおそれがある。そこで、再現性のあるかつ感度のよい方法を探った。しかし、数種の方法のうち分析環境によって選択することができる。

1) スターラー法（精密法）

最も感度も再現性もよく、実験室で行う場合は最適である。しかし、スターラーが必要であり、高校以上

でないと実際は無理である。

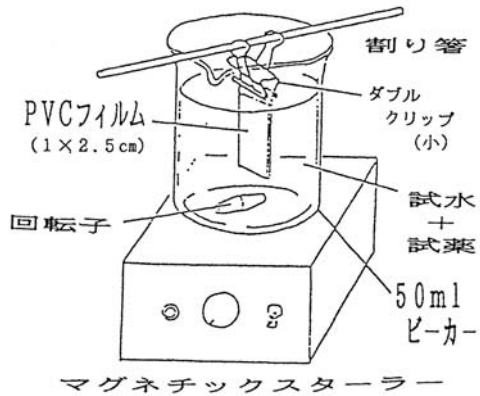


図9 スターラー—吊り下げ法

2) サンプルびん法 (簡易法)

環境教育で界面活性剤 (中性洗剤の主成分) の分析を行おうとするとき、上記 (1) の方法では難しい。そこで誰もができて、携帯性がよく簡便にできる方法として開発した。サンプルびんはスクリュー式が密閉性、割れにくさなどの扱いやすさで良好であった。

容積は20mlを使用し、PVCフィルムは10mm×250mmの大きさで、液中に浸すことが可能である。



図10 サンプルびん—静置法

3) 試験管つり下げ法

本系は温度の影響を若干受ける。とくに冬はかなり

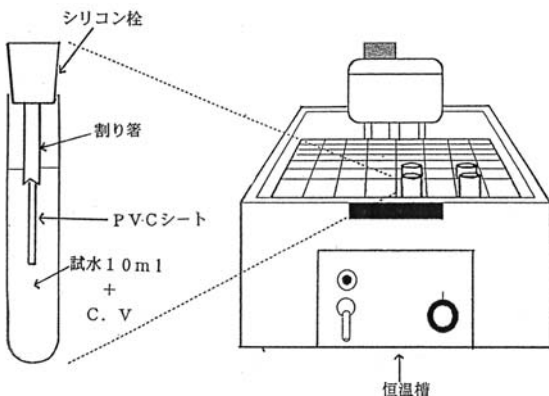


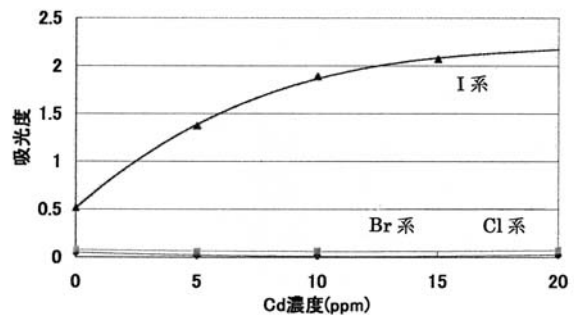
図11 試験管吊り下げ法

温度が下がり反応が鈍くなる。そのために一度に湯浴に入れられるように試験管にゴム栓をし、栓からPVCを吊り下げる方法を使用した。温度を一定で行うときに都合がよい。

4. PVC フィルム法での分析例

1) ヨウ素系によるカドミウムの吸光度分析

ヨウ素は有機溶媒にI₂の形で容易に溶解するため、カチオン色素を用いたイオン対抽出では、ヨウ素系は行われてこなかった。フィルム法での摘要についてカドミウム系で検討した。ヨウ素系も大きな錯イオンとなるため沈殿が容易に起こりやすい。そこで、フィルムに入りやすくするため、溶解性を増すために有機溶媒を加えた。結果としてはアセトンの添加でCdI₂がフィルムを通して可塑剤中でイオン会合体を形成し分析可能となった。このことから、溶媒抽出系において結果のでなかった系についても、フィルム法では工夫することによって分析法が開発される。



I系：ローダミン B-I-H₂SO₄+アセトン
図12 フィルム法によるCd—ハロゲン化物系

2) クリスタルバイオレットによる陰イオン界面活性剤の吸光度分析

最も、PVC法の中で実用化されている方法で、従来のメチレンブルー—クロロホルム抽出法に比べて、有毒なクロロホルムを使用しない。反応する物質が陰イオン界面活性剤以外はほとんどない。これは、従来の方法では洗剤の濃度とは表示できずメチレンブルー活性物質濃度と表示しなければならなかった。その理由として、メチレンブルーがイオン会合体を形成するものは、大きな他のイオンも含まれていた。本フィルム法はPVCの網目があり、大きなイオンについては会合体が網目を通過できないためフィルムが着色しないことになる。したがって、本系で着色したものは陰イオン界面活性剤と断定できる。

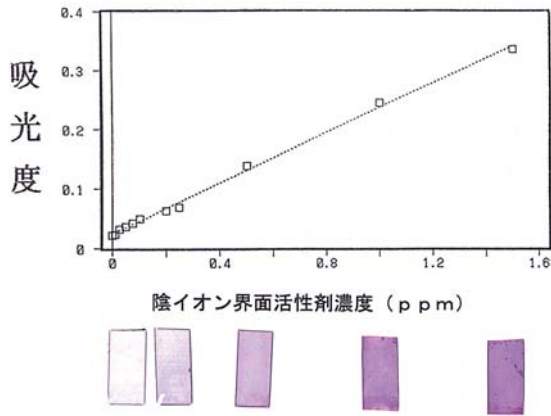


図13 PVC フィルム法での検量線とフィルム

3) マラカイトグリーン-モリブデン酸系によるリン酸イオンの吸光度分析

上述、可塑剤の割合で述べたリン酸の定量については、PVC法の新しい展開として、大きな分子のフィルム分析に成功した。

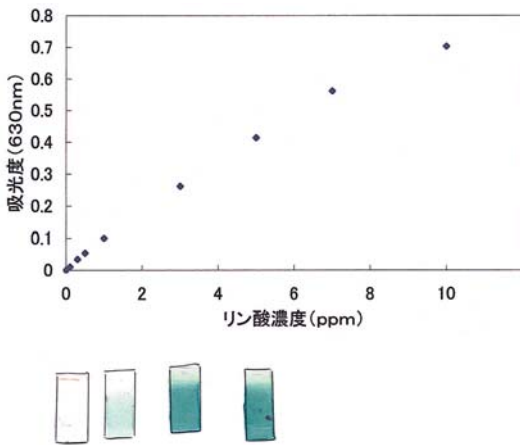


図14 リン酸の検量線

反応機構は、色素マラカイトグリーン (MG+ : 緑色) が硫酸中で HMG^{2+} (黄色) となり、モリブデンとヘテロポリ酸をつくったリンと反応して、

$$3\text{HMG}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \cdot 12\text{MoO}_3 \rightarrow (3\text{MG} \cdot \text{PO}_4^{3-} \cdot 12\text{MoO}_3)$$
 のイオン会合体 (緑色) を形成すると考えられる。しかし、イオン会合体が形成されてしまうと PVC の網目構造を通りにくいので、それぞれの構成成分が可塑剤に入りながら会合体を形成して行く。そのためにも可塑剤の割合の大きなフィルムが有効であった。

従来、この系はメンブランフィルターろ過法でのみ報告されていたものでフィルム分析としては新開発である。リンの検量線と着色フィルムを示す。

4) ローダミン B-HCl 系による金の吸光度分析

HCl 中で、多くの金属はハロゲン化錯イオンを形成する。金 (III) は、 $1 \sim 6 \text{ mol/cm}^3$ の HCl 溶液からローダミン B などに抽出される。しかし高濃度の HCl では Ga や Fe が同様の挙動をするため、HCl 濃度を調整することで Au の分析を可能とした。

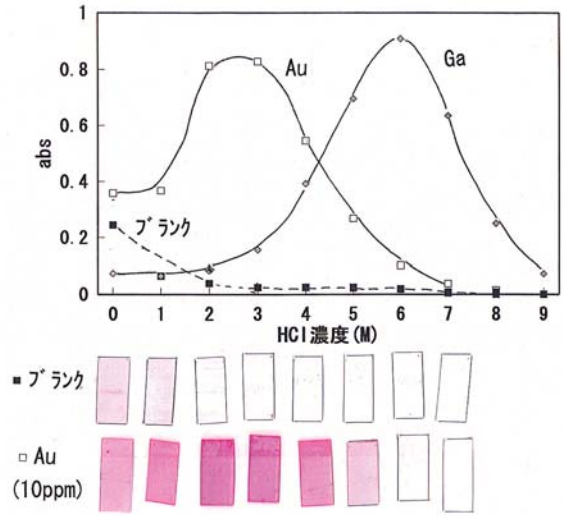


図15 HCl 濃度と金属吸着量 (ローダミン B 系)

5. PVC フィルム以外の分析方法

PVC フィルム法の原理をさらに他の素材にも応用し、定量法を開発した。今後さらに開発が期待される。

1) 白いビニルテープによる分析

PVC フィルムも市販品を使用すれば、簡単な方法であるが、手元にあるもので簡単にということで、白いビニルテープ (材質は PVC) の接着面に、色素とサンプルを少量混ぜ、1 滴落として 10 分間待ち、余分な液を吸い取ると、ビニル面に着色する。クリスタルバイオレットで陰イオン界面活性剤を吸着する系で目視法で確認できた。テープが白い場合、目視法では有効であった。

2) 接着剤による吸着法

イオン会合体が難溶性の粒子であることから、沈降することが多い。沈降途中で吸着できないかということで、接着剤を主として検討した。ゴム系接着剤の場合、初期の極微粒子沈殿を吸着でき、 Cu-o^- フェナンスロリン錯体と陰イオン性色素エオシン Y との会合体で分析できた。

6. フィルム分析の吸着機構

1) イオン会合体の生成：イオン会合体が水溶液中で生成、主にカチオン色素を用いた本系では、陰イオンとしては、次のようなものが多い。

・単独イオン A^-

・金属ハロゲン化物イオン MX_n⁻

2) フィルム表面への吸着：フィルムの表面に色素が吸着し、会合体が吸着する。初期の段階では力によって表面が剥離する場合もある。したがって、フィルム法に用いられる色素は染着力のあるローダミン B やクリスタルバイオレットなどの色素が有効であった。抽出系では用いられていたメチレンブルーなどは吸着不可であった。

3) 可塑剤への分配：PVC 表面に吸着した会合体は、フィルム中の可塑剤に浸透していく。この過程を光化学的に追った結果から、数日間要すようである。しかし、可塑剤の中に入ると会合体は安定する。トリフェニルメタン系色素は光退色の心配があるが、現在までのところ10年以上通常の保存においては退色はみられない。ただし、ビニルテープなど分配面が表面にでているものについてはその限りではない。

7. フィルム法の応用

1) 環境調査の分析に利用

フィルム法は採取現場で、目視法で測定できる利点をもっている。また、洗剤測定では水の汚れ COD (化学的酸素消費量) との関係も確認しており、操作が簡単なことから、学校現場で数多く使用された。図16に COD と陰イオン界面活性剤の関係を逢妻女川 (豊田市) で示した。また他の河川についても調べた結果同様な結果となり、両者に相関関係が見られた。この結果は、洗剤の使用は必要ときに用いられるわけで、その対象物の油や汚れは、COD の主たる成分であるといえる。したがって、下水が完備していない河川ではこのような関係が通常見られることがわかる。

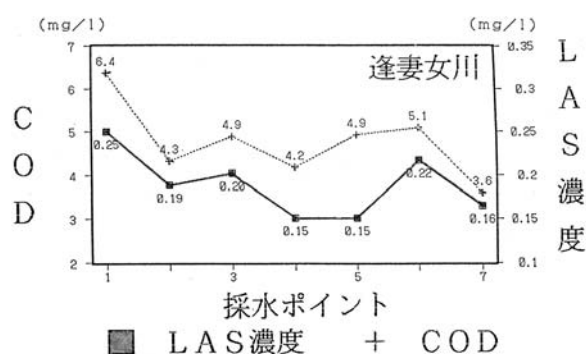


図16 河川水における洗剤と COD の関係

2) 水質マップの作成

河川の上流から下流および支流からの流入について、測定したフィルムを地図上にはってマップを作成することで視覚的に生活排水の混入がわかる。このマップは長期間安定であることは、本法の特徴でもある。詳細は文献を参照して欲しいが、調査が一つの形として成果となる点は参加者に達成感を与える。

8. 結 語

約40年間、イオン会合体主に陽イオンにザンセンおよびトリフェニルメタン系色素を用いて、抽出からフィルム法へと原理は変わらないながら、そのちょっとした違いを利用して新しい分析法を開発してきた。フィルム法はシンプルな中に抽出系とは一線を画した新しい素材であった。そして何よりも開発した方法を多くの方が試していただき反応を示してくれたことである。その一方で、抽出系の理論研究を扱ってくれた初期の卒研生の努力があったからこそ、新しい出発にスムーズに旅立てたのである。

ここに、短い内容ですが、卒業研究生と一緒に研究したイオン会合体の分析への応用に関してまとめてみました。

謝 辞

このように、イオン会合体についての研究をまとめるに当たり改めて多くの卒研生の研究の賜物と感謝しております。全員の名前をあげなければいけないのですが、紙面の関係上割愛させていただきます。

色素で赤や紫に手や白衣を染めた姿が目には浮かびます。共同研究者として謝意を申し上げます。

参 考 文 献

- ・本稿は、本誌に投稿した論文および昭和45年度から長沼研究室で行われた卒業論文 (研究) をベースとしている。
- 1) 長沼健 & 卒研生：愛教大研報28～56韻 (1979～)
- 2) 長沼研究室の卒業論文 (卒業研究) (1946～)
- 3) 田中元治：溶媒抽出の化学, (1977) 共立出版,
- 4) 本水昌二：分析化学, 48, p151 (1999)
- 5) 長沼健他：化学と教育, 44, p329 (1996)

(2008年9月12日受理)