

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410162

研究課題名(和文)イオン液体抽出系におけるマトリックス効果

研究課題名(英文)Matrix effect in ionic liquid extraction system

研究代表者

平山 直紀(HIRAYAMA, Naoki)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：20260557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を抽出溶媒に用いた金属イオンの抽出において、水相に共存するさまざまなイオン性マトリックスが抽出挙動に及ぼす効果を検討した。その結果、イオン液体キレート抽出においては、金属イオン、抽出剤および陰イオン性単座配位子マトリックスからなる三元錯体形成による抽出増大が起きること、また中性多座配位子抽出剤を用いる陽イオン交換抽出においては、水相中のイオン液体構成成分マトリックスが抽出挙動に大きな影響を与えることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：In extraction of metal ions using ionic liquids as extraction solvents, effect of various ionic matrices in the aqueous phase on the extraction behavior was investigated. In ionic liquid chelate extraction, formation of ternary complex of a metal ion, a chelator and an anionic monodentate ligand matrix sometimes resulted in extraction enhancement of the metal. In cation-exchange extraction using neutral polydentate ligands, the ionic liquid cation and/or anion dissolved in the aqueous phase strongly affected the metal extraction behavior.

研究分野：分析化学

キーワード：イオン液体 マトリックス効果 キレート抽出 イオン交換抽出 三元錯体 三相系

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオンの抽出分離を目的としたイオン液体利用研究では、イオン液体のユニークな物性に起因する複雑な抽出メカニズムの解明が必須となる。イオン液体を用いた抽出では、構成成分の水相への移行によって電気的中性を維持可能なため、中性種のみならず荷電種の抽出も可能になる。それゆえ、系内に共存するさまざまなマトリックスが抽出平衡に直接寄与する可能性が有機溶媒系よりも格段に高くなる。また、イオン液体を構成するイオン種自体が単なる溶媒和以上の寄与をする場面も少なくない。

代表者は従前よりイオン液体を用いる金属イオンの抽出分離研究を手がけており、有機溶媒系とは全く異なる抽出種が優勢となるケースにしばしば遭遇してきた。そして、これらの現象を正確に理解し、金属イオンのイオン液体への抽出を制御するには、系内に共存するさまざまなマトリックスの抽出への寄与について定量的に把握し、考察することが必須であると考えに至った。

### 2. 研究の目的

イオン液体への金属イオンの抽出に際しては、その電荷中和の程度によって「陽イオン交換」「中性錯体分配」「陰イオン交換」の三種の抽出モードが存在し得る。また、イオン交換の際には水相に共存する他のイオン種が何らかの寄与をすることも当然予想される。そこで本研究ではイオン性のマトリックスに焦点を絞り、水相に共存するイオン性マトリックスが抽出に及ぼすイオン液体系特有の効果、とくに抽出増大効果について定量的な解析を実施し詳細に検証することを主たる目的とした。

### 3. 研究の方法

イオン性マトリックスの供給源と機能の違いという観点から、本研究では主に次の2項目について検討を行った。

#### (1) イオン液体キレート抽出系における陰イオン性単座配位子マトリックスの効果に関する検討

ハロゲン化物イオンに代表される陰イオン性単座配位子は、有機溶媒へのキレート抽出では一般には抽出阻害要因としてはたらく。しかし、抽出種の荷電状態や水和状態に多様性が許容されるイオン液体キレート抽出系では抽出増大要因として機能しうる。そこで、中性錯体が配位不飽和となるキレート抽出系をモデルとして用い、有機溶媒系との比較を行うことによりマトリックス効果の評価を行った。

#### (2) 荷電錯体抽出系におけるイオン液体構成成分マトリックスの効果に関する検討

抽出溶媒としてのイオン液体は疎水性ではあるが塩であるため、水に若干溶解する。また、荷電種のイオン交換抽出においては、同符号のイオン液体構成イオンが交換反応により水相へ移行する。そこで、水相に存在するこれらのイオン液体構成成分マトリックスがイオン交換抽出に及ぼす効果を、中性多座配位子抽出剤を用いる金属イオンの陽イオン交換抽出をモデル系に用い、溶媒種交換や水溶性塩添加などの手法でマトリックス組成を変化させることによりその効果を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) イオン液体キレート抽出系における陰イオン性単座配位子マトリックスの効果に関する検討

8-(*p*-トルエンスルホンアミド)キノリン (Htsq) をキレート抽出剤とする2価金属イオンの1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ([C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]) への抽出をモデル系として、ハロゲン化物イオンの共存が抽出挙動に与える効果に関する検討を行った。その結果、Zn(II)に対してハロゲン化物イオン共存による特異的な抽出増大効果が見られること、また、その効果の強さがハロ錯体の安定度の順、およびイオン液体カチオンの疎水性の順と同じ傾向を示すことを見いだした、このうち、塩化物イオン共存時の抽出増大が中性三元錯体 Zn(tsq)Cl の生成に起因することを示した。また、ハロゲン化物イオンの種類によって三元錯体の組成や電荷が異なることを示唆する結果も得られた。

#### (2) 荷電錯体抽出系におけるイオン液体構成成分マトリックスの効果に関する検討

中性配位子 1,10-フェナントロリン (phen) と Fe(II) および Fe(III) との錯体 (Fe(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> および Fe(phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup>) を [C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] へ陽イオン交換抽出する際、水相にイオン液体構成成分 Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> を一定量添加すると両錯体の抽出性の差が増大し、前者を選択的に抽出する条件設定が可能となることを見いだした。これは、Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 添加による陽イオン効果の促進効果が前者でより顕著となることによるものであり、イオン液体構成成分の添加効果に電荷依存性があることを示唆する。また、phen と類似した骨格を有する 2,2'-ビピリジル (bpy) に中性配位子を変えることにより、両者の分離がより向上するという知見が得られた。さらに、もうひとつの抽出相となるシクロヘキサン相と別の中性配位子トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) を導入して三相系を構築すると、Fe(III) をシクロヘキサン相にトラップして両者の分離がさらに向上すること、またこのトラップの際にカウンターイオンとしても Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> が機能していることがわかった。

一方、中性配位子  $N,N,N',N'$ -テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン (tpen) と Ni(II) との錯体を陽イオン交換抽出する際、有機溶媒へのイオン対抽出とは全く異なる抽出抑制現象が見られた。解析の結果、水への溶解度が大きいイオン液体陽イオンを選択すると抑制効果が大きくなるという、通常のイオン交換とは正反対の挙動を示すことが確かめられた。

次に、キレート試薬 2-メルカプトピリジン  $N$ -オキシド (HSPyO) をキレート抽出剤とするイオン液体キレート抽出において Cd(II) との 1:3 錯体  $Cd(SP_{2}O)_{3}$  が抽出される際、抽出剤濃度を低下させても抽出低下が見られないのに対し、 $Tf_{2}N^{-}$  の添加は抽出抑制をもたらすという知見が得られた。

なお、複数種類のイオン液体を混合してイオン交換抽出相として用いた場合、その組成と金属錯イオンのイオン交換抽出特性とが非線形の相関を示すという新たな知見が得られた。これは、当該マトリックスの機能制御の方法の一つとして混合イオン液体の利用を検討する余地を与えるものと考えられる。

また、8-キノリノール (HQ) をキレート抽出剤とする Fe(III) や 3 価 13 族金属イオンの  $[C_{n}mim][Tf_{2}N]$  への抽出において、配位不飽和の陽イオン錯体が優先種として陽イオン交換抽出される現象についても検討を行い、水相に分配してプロトン化した  $H_{2}Q^{+}$  の陽イオン交換抽出がこの現象に大きな影響を与えるという知見を得た。今回設定したテーマとは若干異なるが、これも一種のイオン性マトリックスの効果ということができる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

Ayano Eguchi, Kotaro Morita and Naoki Hirayama  
Distribution equilibria of amphoteric 8-quinolinol between 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and aqueous phases and their effect on ionic liquid chelate extraction behavior of iron(III)  
Analytical Sciences, 査読有, 33 巻 12 号, 2017, 1447-1451  
DOI:10.2116/analsci.33.1447

Natsumi Asano, Kotaro Morita and Naoki Hirayama  
Anomalously suppressed ion-exchange extraction behavior of Ni(II) into ionic liquids with using  $N,N,N',N'$ -tetrakis(2-

pyridylmethyl)ethylenediamine as a neutral chelator  
Proceedings of ISEC2017, 査読有, 1 巻, 2017, 142-145  
<http://www.solventextraction.gr.jp/isec2017/proceedings/22.pdf>

平山直紀  
金属イオン分離材としてのイオン液体の機能解析  
日本イオン交換学会誌, 査読有, 28 巻 2 号, 2017, 37-44  
DOI:10.5182/jaie.28.37

Mami Onizaki, Kotaro Morita and Naoki Hirayama  
Synergistic ion-pair extraction of strontium ion with tri- $n$ -octylphosphine oxide and dicyclohexano-18-crown-6  
Analytical Sciences, 査読有, 32 巻 12 号, 2016, 1367-1370  
DOI:10.2116/analsci.32.1367

Sumiyuki Kimura, Yoshio Shimizu, Ayano Eguchi and Naoki Hirayama  
Extraction behavior of divalent metal cations with 2-mercaptopyridine  $N$ -oxide in ionic liquid chelate extraction  
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, 23 巻 2 号, 2016, 145-150  
DOI:10.15261/serdj.23.145

Motoya Sakato and Naoki Hirayama  
A specific synergistic effect in ionic liquid chelate extraction based on neutral ternary chloro-complex formation  
Analytical Sciences, 査読有, 30 巻 8 号, 2014, 783-785  
DOI:10.2116/analsci.30.783

[学会発表] (計 4 5 件)

江口綾乃, 岡村浩之, 杉田 剛, 上田祐生, 森田耕太郎, 下条晃司郎, 長縄弘親, 平山直紀  
3 価ランタノイドのイオン液体キレート抽出におけるイオン液体アニオンパーフルオロアルキル鎖長の効果  
第 78 回分析化学討論会, 2018. 5.27, 山口大学常盤キャンパス(宇部市)

戸井田美月, 森田耕太郎, 平山直紀  
TOPO を用いるイオン液体三相抽出系における新たな相の形成とその影響  
第 78 回分析化学討論会, 2018. 5.26, 山口大学常盤キャンパス(宇部市)

江口綾乃, 岡村浩之, 杉田 剛, 上田祐生, 森田耕太郎, 下条晃司郎, 長縄弘親, 平山直紀

2-テノイルトリフルオロアセトンを用いるランタノイドの各種イオン液体抽出系の構築

第 14 回茨城地区分析技術交流会,  
2017.12. 1, いばらき量子ビーム研究センター(東海村)

Ayano Eguchi, Kotaro Morita,  
Hiroyuki Okamura and Naoki Hirayama  
Effect of chelating agent on ionic liquid chelate extraction of trivalent metals using bidentate ligands  
The 21st International Solvent Extraction Conference, 2017.11. 7,  
シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)

Natsumi Asano, Kotaro Morita and Naoki Hirayama  
Anomalously suppressed ion-exchange extraction behavior of Ni(II) into ionic liquids with using *N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine as a neutral chelator  
The 21st International Solvent Extraction Conference, 2017.11. 7,  
シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)

Hiroyuki Okamura, Masayoshi Mizuno, Naoki Hirayama, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa and Hisanori Imura  
Synergistic ionic-liquid extraction for the selective separation of lanthanoids(III)  
The 21st International Solvent Extraction Conference, 2017.11. 7,  
シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)

江口綾乃, 岡村浩之, 杉田 剛, 上田祐生, 森田耕太郎, 下条晃司郎, 長縄弘親, 平山直紀  
構成アニオンの異なる各種イオン液体への3価ランタノイドの抽出  
第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

山田佳林, 森田耕太郎, 平山直紀  
パーフルオロアルキル基を有する  $\beta$ -ジケトンのイオン液体キレート抽出における抽出特性  
第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

中川知子, 森田耕太郎, 平山直紀  
イオン液体アニオン交換抽出に及ぼすイミダゾリウム溶媒カチオン混合の効果

第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

須田藍佳, 森田耕太郎, 平山直紀  
イオン液体支持液膜法における亜鉛チオシアナト錯体の輸送機構の解析  
第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

津崎 航, 森田耕太郎, 平山直紀  
1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを用いる3価ランタノイドのイオン液体キレート抽出  
第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

戸井田美月, 森田耕太郎, 平山直紀  
イオン液体三相系を用いる Fe(II)と Fe(III)の分別抽出系の構築  
第 33 回日本イオン交換研究発表会,  
2017.10.26,  
山梨大学甲府キャンパス(甲府市)

津崎 航, 森田耕太郎, 平山直紀  
1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを用いる多価金属イオンのイオン液体キレート抽出  
日本分析化学会第 66 年会, 2017. 9.10,  
東京理科大学葛飾キャンパス(東京都)

中川知子, 森田耕太郎, 平山直紀  
低疎水性イオン液体添加によるイオン液体アニオン交換抽出の制御  
日本分析化学会第 66 年会, 2017. 9.10,  
東京理科大学葛飾キャンパス(東京都)

山田佳林, 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
Htta 及びその類縁体を用いたイオン液体キレート抽出におけるアニオン性化学種抽出の機構  
日本分析化学会第 66 年会, 2017. 9.10,  
東京理科大学葛飾キャンパス(東京都)

Ayano Eguchi, Kotaro Morita,  
Hiroyuki Okamura and Naoki Hirayama  
Extraction behavior of trivalent metals in ionic liquid chelate extraction using bidentate ligands  
Royal Society of Chemistry Tokyo International Conference 2017, 2017. 9. 8,  
幕張メッセ(千葉市)

江口綾乃, 森田耕太郎, 岡村浩之, 平山直紀  
2-メルカプトピリジン *N*-オキシドによるイオン液体への3価金属イオンの抽出

- 挙動  
平成 29 年度日本分析化学会関東支部若  
手交流会, 2017. 7.15,  
ホテルニュー塩原(那須塩原市)
- 山田佳林, 江口綾乃, 森田耕太郎,  
平山直紀  
イオン液体キレート抽出におけるアニ  
オン性抽出種の安定化に及ぼす抽出剤  
フルオロアルキル基の寄与  
第 77 回分析化学討論会, 2017. 5.27,  
龍谷大学深草学舎(京都市)
- 中川知子, 森田耕太郎, 平山直紀  
カチオン混合イオン液体へのアニオン  
性錯体のイオン交換抽出挙動  
第 77 回分析化学討論会, 2017. 5.27,  
龍谷大学深草学舎(京都市)
- 戸井田美月, 森田耕太郎, 平山直紀  
TOPO による Fe(III)のシクロヘキサン/  
水ノイオン液体三相系抽出挙動  
第 77 回分析化学討論会, 2017. 5.27,  
龍谷大学深草学舎(京都市)
- 21 須田藍佳, 森田耕太郎, 平山直紀  
イオン液体支持液膜法による亜鉛-チオ  
シアナト錯体の輸送挙動  
第 77 回分析化学討論会, 2017. 5.27,  
龍谷大学深草学舎(京都市)
- 22 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
2-メルカプトピリジン N-オキドを用  
いた 3 価金属イオンのイオン液体キレ  
ート抽出  
第 35 回溶媒抽出討論会, 2016.11.28,  
産業技術総合研究所つくばセンター  
(つくば市)
- 23 戸井田美月, 森田耕太郎, 平山直紀  
2,2'-ピリジンと TOPO を用いたイオン  
液体三相抽出系における Fe(II)と Fe(III)  
の抽出挙動  
第 35 回溶媒抽出討論会, 2016.11.28,  
産業技術総合研究所つくばセンター  
(つくば市)
- 24 津崎 航, 森田耕太郎, 平山直紀  
1-(2-ピリジルアゾ)ナフトールを用いる  
二価金属イオンのイオン液体キレート  
抽出  
第 35 回溶媒抽出討論会, 2016.11.28,  
産業技術総合研究所つくばセンター  
(つくば市)
- 25 須田藍佳, 森田耕太郎, 平山直紀  
亜鉛-チオシアナト錯体のイオン液体へ  
のアニオン交換輸送挙動 - バッチ抽出  
と支持液膜輸送の比較  
第 32 回日本イオン交換研究発表会,  
2016.10.27,  
関西大学千里山キャンパス(吹田市)
- 26 森田耕太郎, 平山直紀  
ジエチルアニリン修飾炭素電極による  
市販塩素系漂白剤中の次亜塩素酸イオ  
ンの定量  
日本分析化学会第 65 年会, 2016. 9.16,  
北海道大学工学部(札幌市)
- 27 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
2-メルカプトピリジン N-オキドを用  
いた 13 族金属イオンのイオン液体キレ  
ート抽出  
日本分析化学会第 65 年会, 2016. 9.14,  
北海道大学工学部(札幌市)
- 28 Kotaro Morita and Naoki Hirayama  
Amperometric determination of sodium  
hypochlorite at N,N-diethylaniline-grafted  
carbon electrode  
Royal Society of Chemistry Tokyo  
International Conference 2016, 2016. 9. 9,  
幕張メッセ(千葉市)
- 29 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
8-キノリノールを用いる Al(III), Ga(III)お  
よび In(III)のイオン液体キレート抽出  
第 76 回分析化学討論会, 2016. 5.28,  
岐阜薬科大学・岐阜大学(岐阜市)
- 30 岡村浩之, 水野正義, 平山直紀,  
下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則  
Htta-TOPO-イオン液体協同効果系におけ  
るランタノイドの抽出および付加錯体生  
成平衡の定量的評価  
第 34 回溶媒抽出討論会, 2015.10.24,  
金沢工業大学扇が丘キャンパス  
(野々市市)
- 31 浅野夏海, 森田耕太郎, 平山直紀  
ペンダントアーム型中性配位子を用い  
た金属イオンのイオン液体抽出におけ  
るイオン液体カチオンの効果  
第 31 回日本イオン交換研究発表会,  
2015.10.23,  
金沢工業大学扇が丘キャンパス  
(野々市市)
- 32 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
8-キノリノールを用いる 13 族金属イオ  
ンのイオン液体キレート抽出  
第 34 回溶媒抽出討論会, 2015.10.23,  
金沢工業大学扇が丘キャンパス  
(野々市市)
- 33 江口綾乃, 森田耕太郎, 平山直紀  
8-キノリノールを用いる鉄(III)のイオン  
液体キレート抽出に及ぼす抽出剤分配  
平衡の寄与

- 日本分析化学会第 64 年会, 2015. 9.11,  
九州大学伊都キャンパス(福岡市)
- 34 岡村浩之, 水野正義, 平山直紀,  
下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則  
イオン液体協同効果系の抽出平衡解析  
法: ランタノイド(III)-Htta-TOPO 系  
日本分析化学会第 64 年会, 2015. 9.10,  
九州大学伊都キャンパス(福岡市)
- 35 平山直紀 (依頼講演)  
金属イオン抽出におけるイオン液体抽  
出相の機能  
日本分析化学会第 64 年会, 2015. 9.10,  
九州大学伊都キャンパス(福岡市)
- 36 Kotaro Morita, Naoki Yamada,  
Misuzu Nakada, Hirohisa Nagatani,  
Naoki Hirayama and Hisanori Imura  
Photoluminescent properties of carbon  
nanodots prepared by pyrolytic synthesis  
Royal Society of Chemistry Tokyo  
International Conference 2015, 2015. 9. 3,  
幕張メッセ(千葉市)
- 37 鈴木宏明, 平山直紀  
イオン液体を用いたカチオン交換抽出  
による鉄(II)と鉄(III)の相互分離  
第 33 回溶媒抽出討論会, 2014.12.11,  
ホテルプラザ神戸(神戸市)
- 38 江口綾乃, 平山直紀  
8-キノリノールを用いる鉄(III)のイオン  
液体キレート抽出におけるイオン液体  
カチオンの効果  
第 33 回溶媒抽出討論会, 2014.12.11,  
ホテルプラザ神戸(神戸市)
- 39 浅野夏海, 平山直紀  
イオン液体抽出系における open 抽出剤  
の構造効果  
第 33 回溶媒抽出討論会, 2014.12.11,  
ホテルプラザ神戸(神戸市)
- 40 Hiroaki Suzuki and Naoki Hirayama  
Mutual extraction separation of iron(II) and  
iron(III) using 1,10-phenanthroline and an  
ionic liquid  
6th International Conference of Ion  
Exchange, 2014.11.11,  
沖縄コンベンションセンター  
(宜野湾市)
- 41 Motoya Sakato and Naoki Hirayama  
A specific synergistic effect by halides in  
ionic liquid chelate extraction  
6th International Conference of Ion  
Exchange, 2014.11.11,  
沖縄コンベンションセンター  
(宜野湾市)
- 42 新保貴大, 加藤由里子, 平山直紀  
キレート抽出におけるヒドロキシ基起  
因の抽出増大に及ぼす溶媒の寄与  
日本分析化学会第 63 年会, 2014. 9.19,  
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- 43 鈴木宏明, 平山直紀  
イオン液体カチオン交換抽出を用いた  
鉄(II)と鉄(III)の相互分離  
日本分析化学会第 63 年会, 2014. 9.17,  
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- 44 Motoya Sakato and Naoki Hirayama  
Extraction of metal-chelator-halide ternary  
complexes in ionic liquid chelate extraction  
The IUMRS International Conference in  
Asia 2014, 2014. 8.26,  
福岡大学(福岡市)
- 45 浅野夏海, 平山直紀  
ペンダントアーム型エチレンジアミン  
誘導体による二価金属イオンのイオン  
液体への抽出挙動  
第 74 回分析化学討論会, 2014. 5.25,  
日本大学工学部(郡山市)
- 〔図書〕(計 1 件)  
平山直紀 他  
(小熊幸一, 酒井忠雄 編著)  
朝倉書店  
基礎分析化学  
2015, 担当分 15-28, 36-51
6. 研究組織  
(1)研究代表者  
平山直紀 (HIRAYAMA NAOKI)  
東邦大学・理学部・教授  
研究者番号: 20260557
- (2)研究分担者  
なし
- (3)連携研究者  
なし