

溶媒抽出

藤 永 薫

この度、2023年の入門講座として「分離技術：原理から最新技術まで」を企画いたしました。

近年、分析技術は高精度化・高感度化が求められ、一方で分析対象物は高精密化・高機能化に伴い複雑化しております。複雑な分析対象物から有用な情報を得るために、分離技術は無くてはならない技術であり、日々多くの分析化学学者に活用されております。しかしながら、装置のブラックボックス化により、分離技術の原理まで深く理解せざる者を使用できる場合が多くなってきております。

本入門講座では、分離技術の中から11個のテーマを取り上げ、その原理と、活用事例や最新技術についてご執筆いただきました。分析化学者が普段何気なく活用している分離技術を改めて深く理解していただくことで、さらなる活用のきっかけとなれば幸いです。

〔「ぶんせき」編集委員会〕

1 はじめに

溶媒抽出法は、古くから研究されてきた非常に古典的な分離手法である。しかしながらいくつもの魅力的な利点があるので、今なお多くの研究が活発に進められている。すなわち、①主に錯体生成などの溶液中の化学反応に基づいた分離法なので、クロマトグラフィーと異なり特別な実験装置を必要としない。pHメーターと横搖れ振とう機、ホールピペットがあれば、すぐに実験が始まられる。②分離のための実験変数が多いので、例えば化学的性質の似た複数の共存成分が高濃度で存在する廃液中から少量の目的成分を分離濃縮する（システムを開発する）といった場面では、最適の分離法である。③理想的に抽出平衡が成り立つれば「Slope analysis」によって抽出機構を解析でき、抽出機構を化学式で明確に表現することが出来る。④溶液化学・錯体化学のような基礎化学的アプローチからレアメタルを資源回収するための分離技術開発研究に至るまで、研究対象になる門戸ならびに成果の応用範囲が広い、などの特長が挙げられる。

ここでは金属イオンをキレート錯体として抽出する際の解析方法である「Slope analysis」と溶媒抽出の実験操作を中心に説明する。なお、イオン会合体の溶媒抽出に

ついてはここではふれないが、関心がある方は優れた解説があるのでそちらを参照して頂きたい¹⁾²⁾。

2 溶媒抽出の原理とメカニズム

2・1 液-液分配現象について

最初に、溶質が2相間に分配する液-液分配現象について説明する。溶媒抽出に関しては、多くの良書^{3)~7)}があるので、本稿を読んでもよく理解できなかった人は併せて読むことを薦める。

今、溶質Sが有機相と水相間に分配して平衡に達したとき（反応式（1））、Nernstの分配律にしたがって分配平衡にあると定義される。この時、両相中のモル濃度の比を分配定数（ K_D : distribution coefficient）と言い、式（2）で表される。

$$S_{aq} \rightleftharpoons S_o \quad \dots \dots \dots \quad (1) \quad K_D = \frac{[S]_o}{[S]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで、添え字の_oは有機相を、_{aq}は水相を表す。 K_D 値は一定値を取るが、使用する有機溶媒によって値は異なり、特にオクタノール/水間の K_D 値は物性値として試薬の安全データシート（SDS）にも記載されている。ただし、薬学の分野では分配係数（partition coefficient : log P）と表現することが多く、SDSではlog Pがよく使われている。

溶質Sが溶液中で解離してイオン化したり重合したりして（分子量が変化して）いる場合は、両相中にある溶質のすべての化学種 S_1, S_2, \dots, S_n の濃度の総和の比をとって、分配比（ D : distribution ratio）として表す。

$$D = \frac{[S_1]_o + [S_2]_o + \dots + [S_n]_o}{[S_1]_{aq} + [S_2]_{aq} + \dots + [S_n]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

D 値は、 K_D 値と異なり、pHなどの溶液条件によって大きく変動する。 D 値と K_D 値は「Slope analysis」によって抽出機構を解析するのに使われるが、単に抽出効率を評価する際には、溶質の全質量（ W_T ）に対する有機相に抽出された溶質の質量（ W_O ）の割合で定義される抽出率（E% : percent extraction）が良く使われる。

$$E(\%) = \frac{W_o}{W_t} \times 100 = \frac{C_o V_o}{C_{aq} V_{aq} + C_o V_o} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中, C は各相における溶質の全濃度, V は容積を表す。ここで, D と $E(\%)$ の関係は次のようになる。

$$E(\%) = \frac{D}{\frac{V_{aq}}{V_o} + D} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

2・2 弱酸の分配平衡

多くのキレート配位子は、プロトンを解離してアニオン種となり、金属イオンと結合して錯体を形成する。したがって、キレート配位子の酸解離定数 (K_a) は抽出を支配する大きな要因の一つである。

今、弱酸 HA が 2 相間で分配して、図 1 のような平衡にあるとする。系中では、弱酸の分配（過程 (I)）と弱酸の解離（過程 (II)）の二つの平衡が存在し、 K_D と K_a はそれぞれ以下のように定義される。

$$K_D = \frac{[HA]_o}{[HA]_{aq}} \dots\dots\dots (6)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq} [A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}} \dots\dots\dots (7)$$

HA の分配比、 D 、は次式で表されるので、

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}} \dots\dots\dots (8)$$

式 (8) に式 (7) を代入すると式 (9) が得られ、

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_{aq} + K_a \frac{[HA]_{aq}}{[H^+]_{aq}}} \dots\dots\dots (9)$$

次に右辺を $[HA]_{aq}$ で割って式 (6) を代入すると、式 (10) が得られる。

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \dots\dots\dots (10)$$

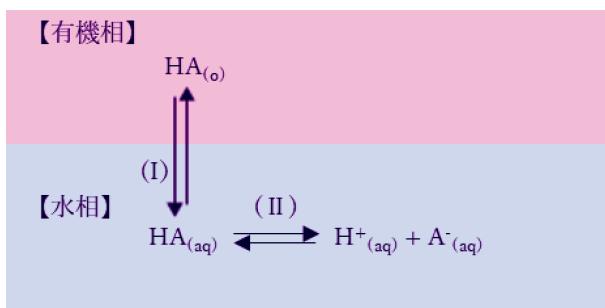


図 1 弱酸の分配

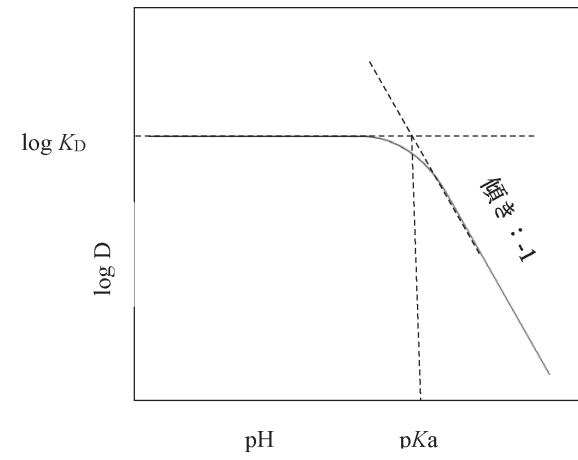


図 2 弱酸の $\log D$ 対 pH 曲線

ここで $1 \ll K_a / [\text{H}^+]$ となる pH 領域では、式 (10) の両辺対数をとると式 (11) が得られる。

$$\log D = \log K_D - \log K_a - \text{pH} \dots\dots\dots (11)$$

HA の水溶液の pH を変えて有機溶媒と振り混ぜた後に、水相中の A の全濃度 ($[\text{HA}]_{aq} + [\text{A}^-]_{aq}$) を測定して D 値を求め $\log D$ 対 pH 曲線を作成すると、図 2 が得られる。図 2 から、以下の情報が得られる。 I. 式 (11) で $\log K_D$ と $\log K_a$ は定数項であるので、 $\log D$ 対 pH 曲線は傾き -1 の直線になることを確認することによって、図 1 の平衡が成り立っているか否かが判定できる； II. 式 (10) から $[\text{H}^+]$ 値が大きい領域、即ち低 pH 領域では、 $D = K_D$ となることから HA の K_D 値が得られる； III. 同じく式 (10) から D 値が $\frac{K_D}{2}$ の時の pH をもって、HA の K_a 値であると決定できる。また図 2 は、安息香酸のような難溶性の酸性物質 HA は低 pH 領域では水と分離し、 pH の上昇と共に HA は水に溶ける、という我々が感覚的に知っている現象を定量的に図示している。

アルカロイドなどの難溶性の塩基性物質の場合、曲線は図 2 と逆向きになる。すなわち、高 pH 領域では $\log D$ 値は $\log K_D$ 値の位置で一定値となり、 pH の低下に伴って傾き 1 の直線となる。いずれの場合も、 $\log K_D$ ($\log P$) 値と pK_a 値が入手できれば、実験すること無く図 2 と同じグラフが作図できる。

2・3 キレート抽出系における抽出平衡

金属イオン (M^{n+}) の水溶液を、キレート試薬 (HL) を含む有機溶媒と振り混ぜて抽出平衡に達したとき、系中では図 3 に示すような四つの過程で平衡が存在していると仮定できる。各過程の平衡定数は、式 (12)～(15) で定義される。

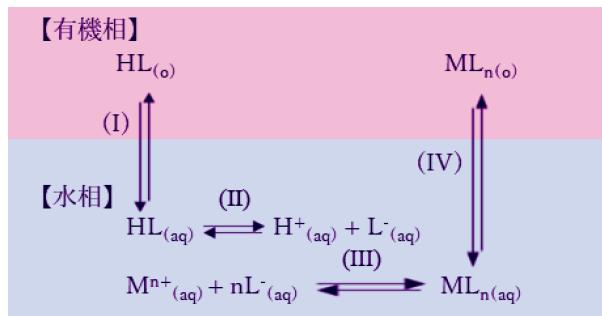


図 3 金属イオンのキレート抽出系

過程 (I) : HL の分配定数

$$K_{\text{DR}} = \frac{[\text{HL}]_o}{[\text{HL}]_{\text{aq}}} \quad (12)$$

過程 (II) : HL の解離定数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}} [\text{L}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HL}]_{\text{aq}}} \quad (13)$$

過程 (III) : 錯生成定数

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{aq}}}{[\text{M}^{n+}] [\text{L}^-]_{\text{aq}}^n} \quad (14)$$

過程 (IV) : キレート錯体の分配定数

$$K_{\text{DC}} = \frac{[\text{ML}_n]_o}{[\text{ML}_n]_{\text{aq}}} \quad (15)$$

水中で生成したキレート錯体 (ML_n) は、溶解度が小さく速やかに有機相中へと抽出されるので、水中での ML_n 濃度は無視できると仮定すると、 M^{n+} の分配比、 D は式 (16) で表される。

$$D = \frac{[\text{ML}_n]_o}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}} \quad (16)$$

式 (16) に、前節の弱酸の分配平衡の時と同様に式 (12)～(15) を順次代入して誘導すると、

$$D = \frac{K_{\text{DC}} \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_{\text{DR}}^n} \cdot \frac{[\text{HL}]_o^n}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^n} \quad (17)$$

が得られる。ここで、式 (17) 中に $[\text{M}^{n+}]$ 項が含まれておらず、理論上 D 値は $[\text{M}^{n+}]$ に影響されないことになっているが、実際には金属イオンの加水分解などの予想外の実験因子によって影響を受けることがあり得るので、実験的に確認しておくことが望ましい。

式 (17) の右辺第 1 項を抽出係数、 K_{EX} とおくと、

$$\frac{K_{\text{DC}} \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_{\text{DR}}^n} = K_{\text{EX}} \quad (18)$$

式 (17) は次のような簡単な形になる。

$$D = K_{\text{EX}} \cdot \frac{[\text{HL}]_o^n}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^n} \quad (19)$$

式 (19) の両辺対数をとると、

$$\log D = \log K_{\text{EX}} + n \log [\text{HL}]_o + n \text{pH} \quad (20)$$

が得られる。 $\log D$ と pH もしくは $\log D$ と $\log [\text{HL}]_o$ の相関をプロットすると、いずれも傾き n の曲線が得られる（図 4）。この解析法を“Slope analysis”という。

ここで、傾きの値 n は、金属イオンの価数に由来するものであり、したがって整数になる。実験によって得られた測定値から $\log D$ 対 pH 曲線および $\log D$ 対 $\log [\text{HL}]_o$ 曲線を作図し、それらの傾き n 値が金属イオンの価数と一致すれば、図 3 で仮定した抽出機構が正しいと証明されたことになるが、一致しなかった場合は図 3 以外の化学反応が抽出に関与していることを意味しているので、考えられる要素を実験的に検討していくなければならない。

2・4 金属イオンの抽出を支配する要因

金属イオンを効率的に抽出するために、抽出条件をどのように設定すれば良いかは、式 (17) を見れば明らかである。すなわち、水素イオン濃度を低くし、キレー

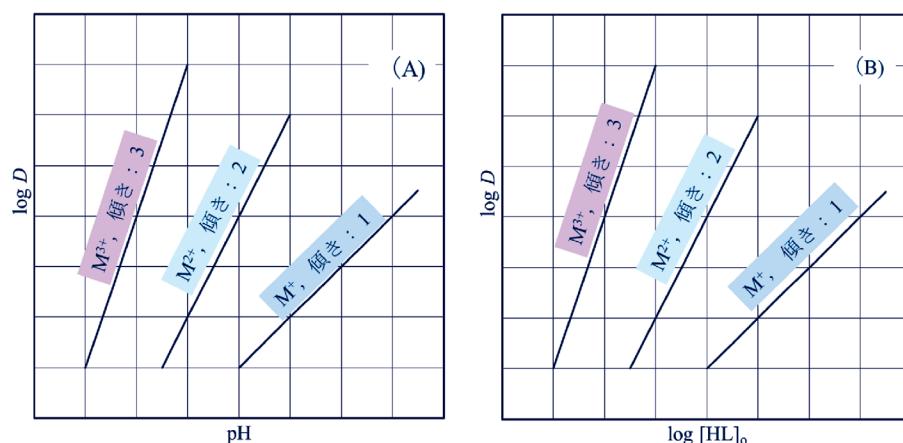


図 4 (A) $\log D$ 対 pH 曲線、(B) $\log D$ 対 $\log [\text{HL}]_o$ 曲線

ト試薬濃度を大きくすれば良い。分析化学的にはそのように実験条件を設定することに何ら問題は無い。しかし、工業的にはそれは望ましい条件では無い。分離回収の対象となる金属イオン溶液は、多くの場合鉱石や廃棄物などから酸で浸出させて得られており、(強) 酸性である。大量の溶液のpHを塩基性に調節したり、高濃度のキレート試薬溶液を用いることは、生産コストの面で不利になる。酸性溶液中からできるだけ低濃度のキレート試薬溶液で目的とする金属イオンを効率良く抽出できる抽出試薬が開発されれば、実用的価値は高い。

さらに式(17)は、 K_{EX} 値が大きいキレート試薬を選択すれば良いことも示しているが、これも簡単では無い。 K_{EX} を定義している式(18)中には2組の定数が存在している。 K_{DC} と K_{DR} が一つ目の組み合わせであり、 K_{DC} 値が大きく K_{DR} 値の小さいキレート試薬が良いことを示している。しかし、親水性のキレート試薬(K_{DR} 値小)が作る錯体は親水性になりがちである。

もう一方の K_a と β_n の組み合わせでは、図3中の過程(II)と(III)で M^{n+} と H^+ は L^- をめぐって競合しており、 K_a 値と β_n 値を同時に大きくすることは難しい。強酸(K_a 値大)の共役塩基 L^- は弱塩基であり、 M^{n+} との親和性も低く(β_n 値小)なる。

この節の結論としては、式(18)中の四つの定数は互いに効果が相反しており、単純にすべて満足する条件のキレート試薬を得ることは難しい、ということになる。とは言うものの、式(18)中で K_a 値と K_{DR} 値は n 乗になっており、酸性度の高い(K_a 値が大きく K_{DR} 値が小さい)キレート試薬は、そのことに伴って β_n 値と K_{DC} 値が低下する悪影響よりも良い効果をもたらすことが期待できる。

2・5 分離係数

ある試薬で二つの金属イオン M_1^{n+} と M_2^{n+} を水相と同体積の有機相で抽出したときに、 M_1^{n+} の $E(\%)$ が

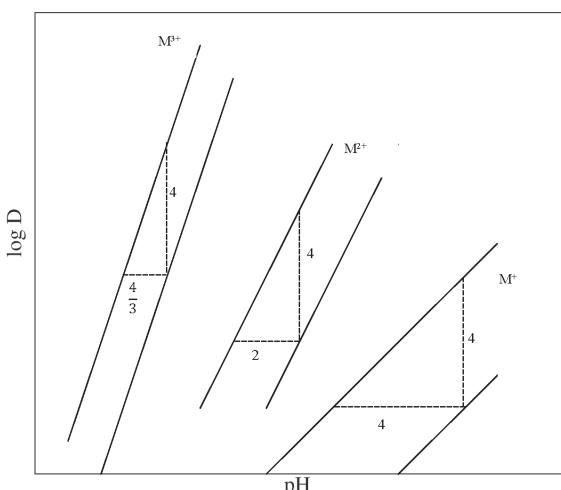


図5 二つの金属イオン間の分離

99 %以上($\log D_{M1}=2$)で M_2^{n+} の $E(\%)$ が1 %以下($\log D_{M2}=-2$)であれば、完全分離できたとみなせる。同一pH条件下での金属イオン間のD値の比を分離係数(α)と呼び、キレート試薬の分離能の評価に用いられる。

$$\alpha = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} = \frac{K_{\text{EX}1}}{K_{\text{EX}2}} \dots \dots \dots \quad (21)$$

α は、式(21)から二つの金属イオンの抽出定数 $K_{\text{EX}1}$ と $K_{\text{EX}2}$ を比べているものであることが分かる。 $\alpha=10000$ を達成するのに、理論上 M^{3+} 間では4/3pH単位が、 M^{2+} 間では2pH単位、 M^+ 間では4pH単位必要である(図5)。この関係から、 α を金属イオンの抽出率が50 %の時のpH値($pH_{1/2}$)の差で表すこともよく行われる。 $[HL]_0=1.0 \text{ mol/L}$ で抽出した場合、抽出率が50 %の時 $D=1$ であるから、式(20)より

$$pH_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{n} \log K_{\text{EX}} \dots \dots \dots \quad (22)$$

となるので、二つの $pH_{1/2}$ 値の差($\Delta pH_{1/2}$)をとっても K_{EX} 値を比較することになる。言うまでも無く、これらの数値処理が許されるのは $\log D$ 対pH曲線の傾きが理論的な整数値になっているときに限られる。

3 実験

3・1 一般的な抽出操作

溶媒抽出というと分液漏斗を連想される方が多いと思う。しかし、原子吸光光度計(AAS)やICP発光分析装置(ICP-OES)が常用されている今日では、測定に必要な液量は数mLであり、抽出には30~50mL程度のガラス製ネジロ遠沈管が多用されている。内蓋あるいはパッキンが使える遠沈管であれば、振とう中にキャップが緩んで試料溶液が漏れ出す、といった不愉快な事故

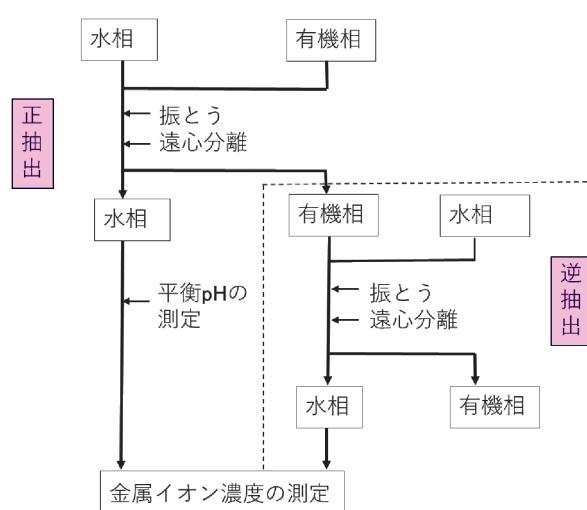


図6 抽出操作のスキーム

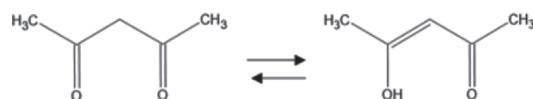
を避けることが出来て理想的である。

一般的な抽出操作のスキームを図6に示す。有機相中に抽出された金属イオンの濃度 ($[ML_n]$)_o は、有機相を酸溶液と振り混ぜて逆抽出し、その濃度を測定して決定する。ただし、用いたキレート試薬がジチオカルバミン酸（図7中⑫）のように酸と一定時間接触すると分解する場合や有機相中の金属イオンが逆抽出できない場合（4・1・4節参照）には正抽出のみを行い、間接法（あるいは簡便法）として済ませる場合がある。その場合の

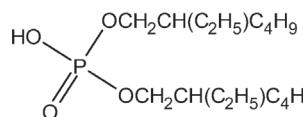
$[ML_n]$ は、抽出前の金属イオン濃度 ($[M^{n+}]_{aq,init}$) から抽出後の金属イオン濃度 ($[M^{n+}]_{aq,eq}$) を差し引いた差を用いる。

遠心分離は、2000 rpm で20分程度行えばたいていの場合相分離できる。遠心分離器のローターは遠沈管を8本装着できるので、試料数は8の倍数にしておくと実験上都合が良い。また試料の中に、水相として金属イオンと緩衝溶液やイオン強度剤（図3中過程（III）の進行に伴うイオン強度の変動の影響を消去する目的で添加

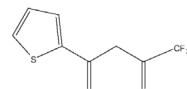
O,O-配位型



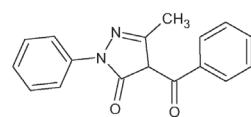
① アセチルアセトン (Hacac)



③ リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル) (DEHPA)

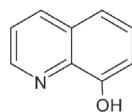


② テノイルトリフルオロアセトン (TTA)

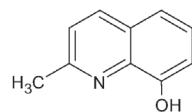


④ 4-ベンズイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン
(BMPP)

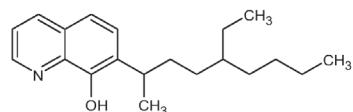
N,O-配位型



⑤ 8-キノリノール

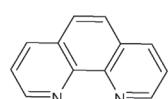


⑥ 2-メチル-8-キノリノール

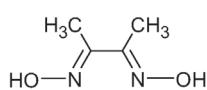


⑦ 7-(4-エチル-1-メチルオクチル)-8-キノリノール
(Kelex 100)

N,N-配位型

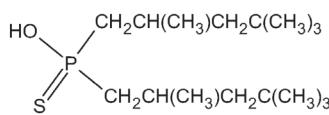


⑧ 1,10-フェナントロリン(phen)

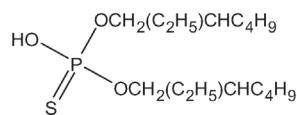


⑨ ジメチルグリオキシム

S,O-配位型

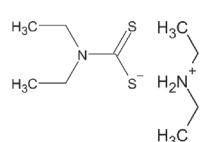


⑩ ピス(2,4,4-トリメチルペンチル)モノチオホスフィン酸 (Cyanex 302)

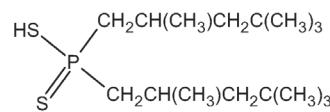


⑪ チオリン酸O,O-ビス(2-エチルヘキシル) (BOHTP)

S,S-配位型



⑫ ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム (DEDTC)



⑬ ピス(2,4,4-トリメチルペンチル)ジチオホスフィン酸 (Cyanex 301)

図7 代表的なキレート試薬
括弧内は略記号。

する)を含む溶液を用いて、キレート試薬を含まない有機溶媒と共に振り混ぜたものを0%抽出プランクとして加えておいて、その測定値を $[M^{n+}]_{aq,init}$ として用いると、特に間接法の場合には測定誤差を低減できる。また、金属イオンを除いて緩衝溶液とイオン強度剤のみを含む水溶液を水相として、有機相にキレート試薬溶液を用いて振り混ぜたものを100%抽出プランクとして加えておくと、試薬から M^{n+} の汚染があった場合に検知できるので、これらの使用を推奨しておく。

3・2 抽出に影響するいくつかの操作条件

3・2・1 温 度

溶媒抽出におよぼす温度の影響は2種類ある。一つ目は生成したキレート錯体の有機溶媒中への溶解過程に関係している。水から有機溶媒への相間移行標準自由エネルギー(ΔG_f^0)は、溶媒和に関係するエンタルピー(ΔH_f^0)項と溶媒の配向性などのエントロピー(ΔS_f^0)項の和で決まり、銅や亜鉛のアセチルアセトン錯体のような中性で親水性のキレート錯体の場合、 ΔH_f^0 項が正の値(吸熱的)で支配的であるために温度が上がるほどD値は増大する⁸⁾。しかし、2項のどちらが支配的なかは錯体-溶媒間の組み合わせ個々の状況によって異なるため、一概には言えない。

一方、錯生成過程が発熱的であれば、温度の上昇は抑圧的に働くのでD値は低下することになる。Kelex100(図7中⑦)による水酸化ナトリウム溶液中からのガリウムイオン(Ga^{3+})とアルミニウムイオン(Al^{3+})の抽出系などでこの現象が知られている⁹⁾。逆に錯生成過程が吸熱的であれば、加温下で抽出することによって抽出速度が加速されることになる¹⁵⁾。

いずれにしても温度変化はD値に影響するので、抽出操作は恒温環境下で行うことが望ましい。

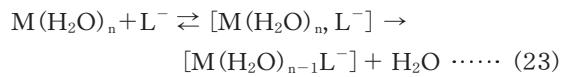
3・2・2 振とう時間

溶媒抽出は、多くの場合正抽出・逆抽出共に非常に早く(数分程度)平衡に到達するので、振り混ぜ時間は60分に設定すれば十分である。ただし、抽出速度が遅い系もいくつかあるので、抽出平衡に達するまでの所要時間を確かめておく必要がある。抽出速度の律速過程は、主に図3中の過程(I)と(III)である。

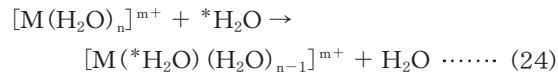
水相中のキレート試薬濃度が低いと抽出速度は遅くなる。特に、疎水性の強いキレート試薬を使った場合には過程(I)が抽出速度を支配する要因になる。水溶性の試薬であっても、図1から分かるように酸性側では水相中のキレート試薬濃度は低くなる。特に新規化合物で抽出する場合は、pHの異なるいくつかの溶液で平衡到達時間を確認しておくと良い。

今ひとつは、過程(III)の錯生成が遅い場合である。水溶液中で金属イオンは水和イオンとして存在してお

り、錯生成反応は多くの金属イオンで下式のように2段階(Eigen-Wilkins機構と言われる)で進む。



この反応式中で、2段目は配位している水分子が L^- によって置換されるプロセスであり、この過程は配位子の種類によらずほぼ一定であることから、水和金属イオンの配位水とバルクの水分子(* H_2O)との交換反応(反応式(24))の速度定数 k_{H2O} がNMRなどによって実験的に求められ、この交換反応の速度が錯生成反応の反応速度ひいては抽出速度を支配しているとしてよく引用される。



k_{H2O} 値が大きい銅イオン(Cu^{2+})やカドミウムイオン(Cd^{2+})などは多くのキレート試薬によって迅速に抽出されるのに対して、交換反応の遅いクロムイオン(Cr^{3+})などの金属イオンでは、抽出に時間がかかる場合がある。例えば、 Cr^{3+} は室温下では8-キノリノール(図7中⑤、慣用名はオキシン)によって事実上抽出できない。他にも、 Co^{3+} の k_{H2O} は 10^{-1} 程度であり、 k_{H2O} が 10^6 程度の Co^{2+} は正抽出はスムーズに進行するにもかかわらず、抽出操作中に酸化されると逆抽出できない、という問題を引き起こすことが知られている。

抽出の速度に影響する因子は、金属イオンとキレート試薬の組み合わせやキレート試薬濃度、pH、溶媒、温度などいくつかあるが、普通はキレート試薬濃度が支配的で濃度を上げれば速度は増大する。また、水相のpHを高くしても抽出速度は早くなるが、マスキング剤を添加していないと金属イオンが加水分解して全く抽出されなくなるので、この点にも注意が必要である。しかしながら、EDTAのような強力なマスキング剤を使用すると、かえって抽出速度が遅くなることもある。抽出に影響する実験因子が多いことは、それだけ工夫の余地が多いということであり、溶媒抽出法の醍醐味と言える。

錯生成の速度論的な解析に关心のある方は、解説を参照して頂きたい¹⁰⁾。

4 試 薬

溶媒抽出で使用する主な試薬は、金属塩類、キレート試薬、有機溶媒、マスキング剤、イオン強度を保つために添加する塩類である。抽出に影響する要因を上でいくつか紹介してきたが、金属イオンの抽出挙動に一番大きく影響するのはキレート試薬である。ここでは、キレート試薬と溶媒を紹介する。

4・1 キレート試薬

キレート試薬は通常、HSAB 則の考え方にもとづいて抽出対象の金属イオンに対する親和性を考慮して選択される。キレート試薬には多種多様なものがあるが、ここでは 2 座配位子に限って配位原子による分類で紹介する。略称で示した各試薬の正式名称と構造式を図 7 に示した。

4・1・1 O,O-配位型

O,O-配位型の代表的なキレート試薬には、アセチルアセトン（図 7 中①）に代表される β -ジケトン類と呼ばれる一群のキレート試薬がある。アセチルアセトンのメチル基をトリフルオロメチル基に変えて酸性度を高めた TTA（図 7 中②）等数多くの誘導体が開発され、古くから数多くの研究例が報告されている。Hacac は、溶液中でケト型とエノール型の互変異性の平衡状態で存在している。O,O-配位の代表的な工業用試薬は、DEHPA（図 7 中③）に代表されるアルキルリン酸誘導体であり、希土類元素やアクチニド元素の湿式冶金に使われる。O,O-配位型のキレート試薬は他にも数多くあるが、優れた抽出能を有する試薬として 4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン（図 7 中④）の名前だけを紹介しておく。

4・1・2 N,O-配位型

N,O-配位型キレート試薬も数多くあるが、オキシンが最も代表的な試薬で、40 種類以上の金属イオンの溶媒抽出に用いられている。オキシンの誘導体の中では、2-メチル置換体（図 7 中⑥）が立体障害のために Al^{3+} と結合できないことで有名である。7 位に長鎖アルキル基で置換した Kelex100 は、長鎖アルキル基の立体障害のために Fe^{3+} の抽出速度が非常に遅いことを利用して、 Fe^{3+} からの Cu^{2+} の工業的分離に用いられてきた。

4・1・3 N,N-配位型

1,10-フェントロリン（図 7 中⑧、慣用名は α -フェナントロリン）は Fe^{2+} と選択的に結合して錯イオン $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ を生成するので、現在でも環境化学の分野で Fe^{3+} と Fe^{2+} の分別定量によく用いられている。 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ は、過塩素酸イオンのようなかさ高い陰イオンとイオン会合体を形成して極性溶媒中に抽出されることで有名である。ジメチルグリオキシム（図 7 中⑨）に代表される α -ジオキシム類やヒドロキシオキシム類（N,O-配位型）多くの化合物が存在する。

4・1・4 O,S-配位型

実のところ、O,S-配位型キレート試薬は Cyanex 302（図 7 中⑩）以外に安定な良い試薬がない。硬い酸（金属イオン）の抽出には O,O-配位型キレート試薬が、軟

らかい酸には S,S-配位型キレート試薬が適している。O,S-配位型キレート試薬は必然的に両者の中間的な性質を持ち、硬い酸と軟らかい酸の両方に親和性がありながら、O,O-配位型や S,S-配位型試薬ほど金属イオンと強く結合しないので、非常に有用な立場を占める配位型であるが良い試薬がない。一例を挙げると、硬い酸であるスカンジウムイオン (Sc^{3+}) は O,O-配位型リン酸エステルと容易に抽出されるが、結合が強固であるために逆抽出できなかった。著者らが BOHTP（図 7 中⑪）を開発して、定量的な回収に初めて成功したが¹¹⁾、この試薬は依頼合成によって入手したもので、市販されていない。良い試薬の開発が望まれる。

4・1・5 S,S-配位型

このグループに属する試薬として、ジチオカルバミン酸類と Cyanex301（図 7 中⑬）を紹介する。ジチオカルバミン酸類（図 7 中⑫）は環境水中のクロム（Ⅲ）とクロム（Ⅳ）の濃縮光度定量が報告されている¹²⁾。

上記以外にクラウンエーテル類やカリックスアレーン類など数多くの試薬が合成されて、抽出性能や分離性能に優れた試薬が探索されている。リチウムイオンなどの需要の高い金属イオンに対して、選択的に抽出分離能を有するキレート試薬を新規に開発できれば、産業構造を一変させることも可能であり、夢は尽きない。

4・2 抽出溶媒

4・2・1 通常溶媒

かつては、抽出溶媒にクロロホルム (CHCl_3) が重用されていたが、現在は健康への被害が考慮されてほとんど使われていない。替わって現在では、*n*-ヘキサンとトルエンが常用されている。抽出溶媒には、極言すれば何を用いても良い（4・2・2 節、4・2・3 節参照）が、トリグリセリド（脂肪油）のような粘性の高い溶媒が抽出操作によって乳化し、エマルジョンになるのは溶媒抽出を行う際に最も不愉快な現象である。

抽出溶媒に求められる条件としては、

- 1) 疎水性である,
- 2) 水と比重が異なる（1 に近いと分相しにくい）,
- 3) 蒸気圧が小さい,
- 4) 水と安定なエマルジョンを形成しない,
- 5) 化学的に安定である,

等が上げられる。

最近では、リモネンなどの天然物由来の溶媒が人の健康に影響しない環境調和性の溶媒として、検討されている。

4・2・2 易固化性溶媒

溶媒抽出法で最も煩わしい操作は抽出平衡到達後の相分離である。もし有機相が固化できれば水相を傾しゃ法

表 1 易固化性溶媒の固化挙動と化学的性質¹⁶⁾

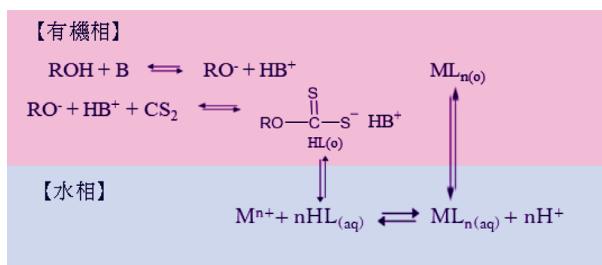
易固化性溶媒	融点 /℃	比重 ¹⁾	固化挙動
p-キシレン	13	0.861 (20)	上層固化
ジフェニルメタン	26~27	1.006 (20)	下層固化
フェニルエーテル	27	1.148 (20)	下層固化
アセトフェノン	20	1.024 (25)	上層 または 下層固化
プロピオフェノン	21	1.013 (16)	上層 または 下層固化
1,2,4-トリクロロベンゼン	17~18	1.446 (26)	下層固化

1) かっこ内の温度における4℃の水に対する値。

で除去できるので、相分離操作が簡便に行える。この観点から、ナフタレンを有機相に用い、融点(m.p. 80.2℃)以上の温度で抽出平衡に到達せしめた後放冷して有機相を固化せしめる方法を用いて、種々の抽出光度法が開発された¹³⁾。

溶融ナフタレン抽出法は、高温で抽出操作を行う点と、相分離後の有機相が固体であるという二つの点に特徴がある。第一の特徴は、抽出平衡に到達するのに時間がかかる系においては通常の溶媒抽出法と比べて本質的に優位である、ことを意味している。例えば、0.2 mol/LのTTA溶液でFe³⁺を塩酸酸性溶液から抽出した場合、平衡に達するのに12時間以上かかるのに対して、佐竹らは90℃でナフタレン中に1分以内の振り混ぜで定量的に抽出している¹⁴⁾。他にも室温下では通常の有機溶媒によって抽出されない金属イオンが、溶融ナフタレン抽出法では多くの場合非常に短時間で抽出できており、100報以上の研究例が報告されている¹⁵⁾。一方で、固体溶媒を用いる高温抽出法における相分離は簡単であるものの、有機相中に抽出された化学種をAASやICP-OESなどによって定量するには他の溶媒に溶解して液化させなければならず、濃縮比の点で不利である。また、高温での抽出操作は初学者には安全管理上問題が多い。

これに対し、融点が室温付近にある易固化性溶媒は、固体溶媒のこの欠点を補う。すなわち、易固化性溶媒を有機相に用いて室温下で抽出平衡到達後、冷却遠心分離を行うと有機相は固化する。傾斜法によって相分離後、室温で暫時放置しておくだけで有機相は再び液化するので以後の分析法に直接供与でき、操作性のみならず濃縮比の点でも有利である。−2℃、3000回転で30分間冷却遠心分離したときに固化することが確かめられている難溶性溶媒を、表1にまとめて示す。

図8 3元混合溶媒による金属イオンの抽出機構
ROH:アルコール, B:ピリジン, HL:キサントゲン酸

易固化性溶媒を用いた抽出操作法については、先に本誌解説で紹介されているので参照して頂きたい¹⁷⁾。

4・2・3 反応性溶媒

いくつかの反応性有機溶媒を混合して有機相に用いて金属イオンの抽出を行うと、振とう操作中に系中でキレート試薬が生成し、キレート試薬を用いることなく金属イオンを抽出できる。一例を紹介すると、アルコール類とピリジン、二硫化炭素(CS₂)の混合溶媒を有機相に用いて金属イオンの抽出を行うと、系中でアルキルキサントゲン酸が生成し、金属イオンはキサントゲン酸錯体として抽出される(図8)。この時に生成するアルキルキサントゲン酸の骨格は用いるアルコールによって決まり、使用するアルコール類の種類を変えることによって種々のキサントゲン酸誘導体の抽出性能を個々のキレート試薬を合成することなしに検討することができる。このような抽出法をin situ抽出剤生成法といい、これまでにキサントゲン酸生成系、ジチオカルバミン酸生成系(2級アミン類とCS₂、希釈溶媒)、アルドキシム生成系(アルデヒド類と希釈溶媒)などいくつかの抽出系が開発されている。

in situ抽出剤生成法は、新規キレート試薬開発のための探査ツールとして使うことが出来るので、この方法によってアントラセンメチルキサントゲン酸により抽出されるカドミウム錯体が蛍光を有していることや2-ピリジンカルボキシアルデヒドがCd²⁺を選択的に抽出することが見いだされている¹⁸⁾¹⁹⁾。

近年では、イオン液体や深共晶溶媒などが防災安全上の観点から抽出溶媒として関心を集めている。特にイオン液体は、陰イオン種にキレート配位子アニオンを用いると金属イオン抽出能を付与できるので、反応性溶媒として多くの研究がなされている。イオン液体については詳しい総説²⁰⁾があるので、参照して頂きたい。

5 おわりに

ICP-MSのような高感度の機器が行き渡ってきた今日では、分離濃縮の必要性を意識する人は少なくなっているかもしれない。しかし、どれほど高感度な測定機器であろうと定量下限は存在する。定量下限以下の極低

濃度領域の物質の挙動を解明しなければならない時には、目的化学種を選択的に濃縮分離するより手立てがない。このような場面でデータ解析法に優れ、抽出条件を多様に選択できる溶媒抽出法によって前濃縮法を検討すれば、案外早く解決策を見つけられるかもしれない。また、検討の結果得られた抽出系が金属イオンの選択的抽出能などの点で秀でていれば、固相抽出法やクロマトグラフィーに応用できるだけでなく、レアメタルの資源回収などの工業的用途に展開することも可能である。溶媒抽出法にはこのように優れた特徴があるので、試してみることを推奨する。

文 献

- 1) 本水昌二：ぶんせき (*Bunseki*), **2003**, 734.
- 2) 本水昌二：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 31 (1984).
- 3) 田中元治, 金森悟訳：“溶媒抽出分析法”，(1959)，(丸善)；G. H. Morrison, H. Freiser : “*Solvent Extraction in Analytical Chemistry*”, (1957), (John Wiley & Sons, Inc.. New York).
- 4) 田中元治：“溶媒抽出（基礎分析化学講座 23）”，(1965), (共立出版).
- 5) 田中元治 他訳：“キレート化合物の抽出”，p.43 (1972), (培風館)；Ю.А. Золотов : “Экстракция внутрикомплексных соединений”，(1968), (Наука, Москва).
- 6) 田中元治, 赤岩英夫：“溶媒抽出化学”，(2000), (裳華房).
- 7) 今泉洋 他：“基礎分析化学”，pp.124-138 (2015), (化学同人).
- 8) J. Rydberg (Ed.) : “*Principles and Practices of Solvent Extraction*”,

- p.82, 226, 229 (1992), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 9) 佐藤太一：軽金属，**36**, 137 (1986).
 - 10) 舟橋重信, 田中元治：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **18**, 1035 (1969).
 - 11) K. Fujinaga, M. Yoshimori, Y. Nakajima, S. Oshima, Y. Watanabe, G. W. Stevens, Y. Komatsu : *Hydrometallurgy*, **133**, 33 (2013).
 - 12) 阿久津哲也, 清水得夫, 上原伸夫：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 693 (2009).
 - 13) 藤永太一郎, 桑元融, 中山英一郎, 佐竹正忠：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **18**, 398 (1969).
 - 14) M. Satake, M. Shimizu : *Mem. Fac. Eng. Fukui Univ.*, **25**, 147 (1977).
 - 15) B. K. Puri, K. W. Jackson, M. Katyl : *Microchem. J.*, **36**, 135 (1987).
 - 16) N. A. Lange : “*Lange's Handbook of Chemistry*”, 12th Edition, Edited by J. A. Dean, (McGraw-Hill book Company, New York), (1979) pp. 7-54.
 - 17) 藤永 薫：ぶんせき (*Bunseki*), **2008**, 118.
 - 18) 藤永 薫：海洋化学研究, **21**, 61 (2008).
 - 19) 藤永 薫：海洋化学研究, **35**, 34 (2022).
 - 20) 平山直樹：ぶんせき (*Bunseki*), **2014**, 177.



藤永 薫 (Kaoru FUJINAGA)

金沢工業大学 (〒 921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1). 元生活環境研究所. 同志社大学工学研究科博士課程後期 (工業化学専攻) 修了. 博士 (工学). 《趣味》家庭菜園.

E-mail: fujinaga8267@outlook.jp

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要となる試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会
(E-mail : bunseki@jsac.or.jp)