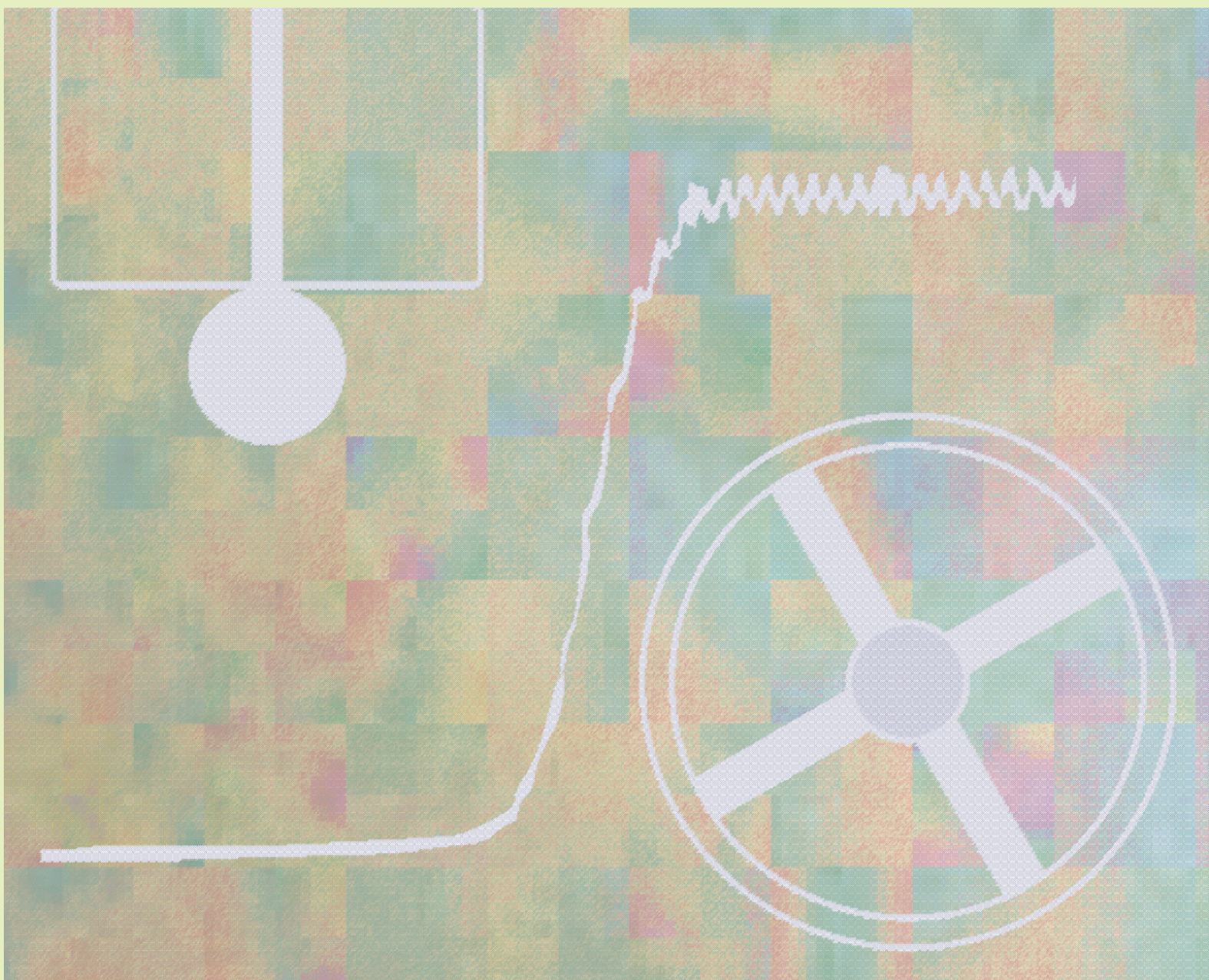


ぶんせき ①

Bunseki 2023

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会
<https://www.jsac.jp>



LC/MS用溶媒

New

PFOS・PFOA

の保証を追加!!

- / 金属不純物(13種)を保証*
- / 日本薬局方の試薬規格に適合
- / 従来の保証内容を踏襲、UHPLCシステムに最適



品目	容量	日本薬局方 適合	金属(13種) 保証	PFOS・PFOA 試験適合性
アセトニトリル	200mL、1L、3L	○	○	○
蒸留水	200mL、1L、3L		○	○
メタノール	200mL、1L、3L	○	○	○
2-プロパノール	200mL、1L、3L	○		

*金属(13種) : Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn



関東化学株式会社

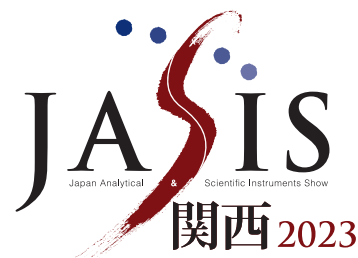
試薬事業本部 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (03)6214-1090

Smart & Compact

分析装置は「より賢く より小さく」

あなたのラボと働き方にもっとフィットする、

進化した分析体験をご紹介します。

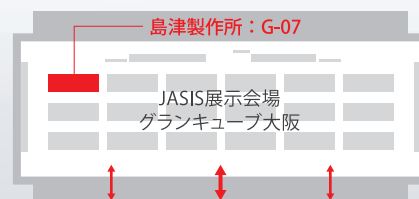


2023年2月1日(水)~3日(金)

[会場] グランキューブ大阪 Event Hall 3F (大阪府立国際会議場)

[島津ブース] G-07 [時間] 10:00~17:00

※展示会公式サイトにて事前入場登録をお済ませの上ご来場ください。



多数の新製品を展示!

極限まで小さくなった最新鋭のシングル四重極質量分析計 LCMS-2050、高性能かつ高いユーザービリティのフーリエ変換赤外分光光度計 IRXross、卓上型のコンパクトなCT装置でありながら、高いX線出力を有する XSeeker 8000 等、多くの新製品、注目製品をご紹介します!

新技術説明会8講演を実施!

AIによるデータ解析や、良好な分析結果を取得するためのテクニック、最新装置を用いた分析結果のご紹介等、注目のトピックスから8講演を実施いたします。是非ご参加下さい。

出展予定製品

高速液体クロマトグラフ
高速液体クロマトグラフ質量分析計
ワークステーション/インフォマティクス

ガスクロマトグラフ質量分析計
カラム&クロマト消耗品
フーリエ変換赤外分光光度計

卓上X線CTシステム
天びん

<最新情報はWebサイトへ!>

島津製作所 JASIS関西2023

島津 JASIS関西2023

検索

[https://www.an.shimadzu.co.jp/
topics/2023/202302/jasis.htm](https://www.an.shimadzu.co.jp/topics/2023/202302/jasis.htm)



BAS

光学式酸素モニターシステム

基本機能の光学式酸素モニタリングに加えて、
温度およびpH(一部機種のみ)の同時測定が可能

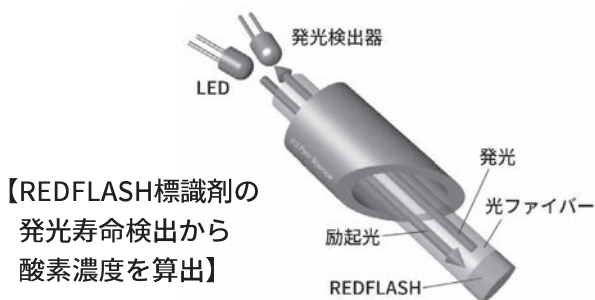
BAS FireSting



- 一台で最大4チャンネル対応。項目の組合せは自由
- 気相および液相での測定に利用できます
- 酸素濃度測定は広い濃度範囲で対応可能
- 非接触型など様々なタイプのセンサーをラインナップ



FireSting O2-C 酸素モニター(4ch)



【REDFLASH標識剤の
発光寿命検出から
酸素濃度を算出】



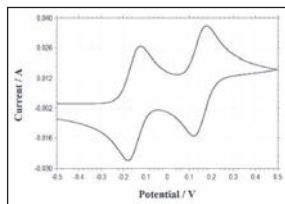
【センサー付きバイアル
内部の酸素濃度を外側
から測定可能】

分光電気化学測定

BAS SEC2020

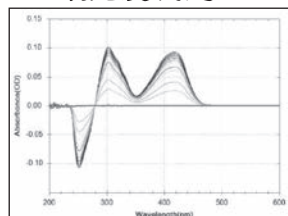


CV測定



※測定データはイメージです。

吸光度測定

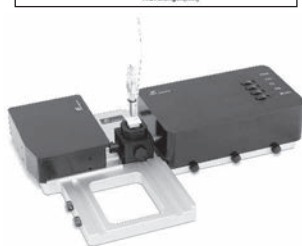


+

新登場



モデル3325
バイポテンショスタット



SEC2020スペクトロメーターシステム

分光電気化学測定とは「分光法」と
「電気化学的手法」を組み合わせた測定方法です。

同時に測定を行うことで、より正確な
実験データが得られます。

測定装置からセルなどの消耗品まで、
すべてBASの開発品のため
初めてのお客様でも簡単に測定が行えます。

● 製品の外観、仕様は改良のため予告なく変更される場合があります。

予算申請などですぐ見積書が必要なときに!

インターネット環境があればいつでもご自身でご確認いただける

WEB見積書サービスが便利です!!

**BAS**

ビー・エー・エス株式会社

本社 〒131-0033 東京都墨田区向島 1-28-12

東京営業所 TEL: 03-3624-0331 FAX: 03-3624-3387

大阪営業所 TEL: 06-6308-1867 FAX: 06-6308-6890

実験用途に適したサンプリングアクセサリも豊富にラインアップしています。
詳しくはホームページまで!!

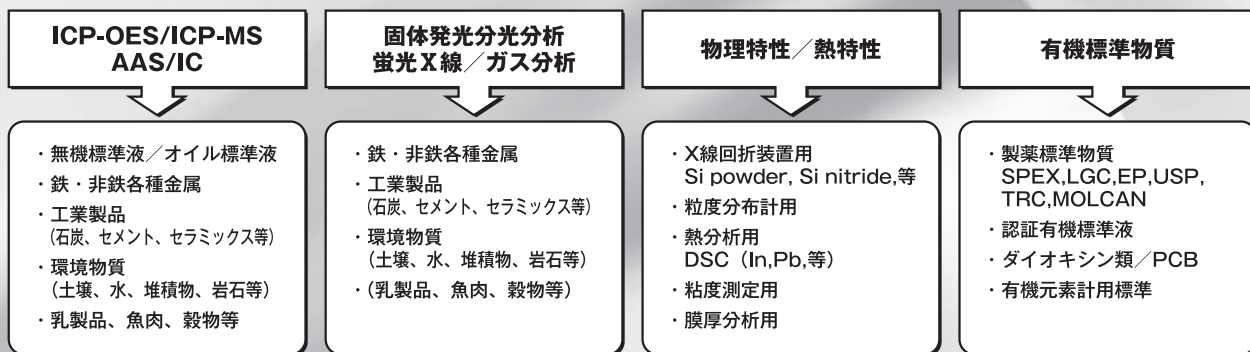
BAS 光ファイバー



製品情報・技術情報などBASの最新情報はメールニュースで

随時配信しております。配信ご希望の方はお気軽にお問い合わせ下さい ⇒ E-mail: sp2@bas.co.jp

各種標準物質 (RM, CRM)



- ・PFOS PFOA、塩素化パラフィン類、臭素系難燃剤、RoHs 規制、TSCA 規制など取り扱っております。
 - ・核燃料関連 (ウラン、トリウム、プルトニウム) ・環境中放射能標準物質などもございます。
- お探しの標準物質ございましたら、お問い合わせください。

SPEX社 前処理機 (フリーザーミル・ボールミル)

凍結粉碎機 (Freezer/Mill)

粉碎容器にインバクター (粉碎棒) とサンプルを一緒に入れ、液体窒素にてサンプルを常時凍結させて運転を開始します。

インバクターを磁化させ、往復運動させる事による衝撃でサンプルを粉碎します。
やわらかいサンプルや熱に弱い生体サンプルに最適です。

〈サンプル例〉プラスチック、ゴム、生体サンプルなど、
〈使用例〉ICP, XRF, GC, LCの前処理 DNA/RNAの抽出の前処理

ボールミル (Mixer/Mill)

SPEX独自の8の字運動により、効率的な粉碎、混合が可能。
サンプルに合った粉碎容器、ボールを選択可能。

〈サンプル例〉岩石、植物、錠剤、合金など
〈使用例〉ICP, XRFの前処理 メカニカルアロイイング



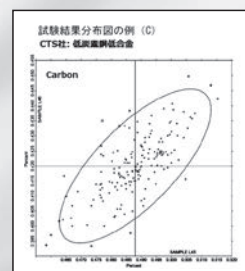
海外技能試験輸入代行サービス

技能試験とは・・・

技能試験提供機関が提供する未知サンプルを分析することによって、分析者の分析技能を測るテストです。
分析能力に関して中立的な評価が得られ、国内外の参加試験所と分析能力の比較が出来ます。
国内では毒物劇物取締法など特殊な法令に沿った通関手続きが必要でございます。
当社はコンプライアンスを遵守し、ノウハウを活かし、輸入の代行を致します。

〈サンプル例〉

金属材料中元素分析、フタル酸エステル類、物性試験 (引張・曲げ・硬さ)
ニッケル溶出試験、医薬品、化粧品、環境分野、オイル、食品、玩具規制専用試験など



YouTubeチャンネル【西進商事公式】

弊社取り扱い製品の情報を公開中です。(順次アップロード予定)



SEISHIN

標準物質専門商社

西進商事株式会社

<https://www.seishin-syoji.co.jp/>

本社 〒650-0047 神戸市中央区港島南町1丁目4番地4号
TEL.(078)303-3810 FAX.(078)303-3822
東京支店 〒105-0012 東京都港区芝大門2丁目12番地7号 (RBM芝パークビル)
TEL.(03)3459-7491 FAX.(03)3459-7499
名古屋営業所 〒450-0003 名古屋市中村区名駅南1丁目24番地30 (名古屋三井ビル本館)
TEL.(052)586-4741 FAX.(052)586-4796
北海道営業所 〒060-0002 札幌市中央区北二条西1丁目10番地 (ピア2・1ビル)
TEL.(011)221-2171 FAX.(011)221-2010

JASCO

リサーチグレードでありながら、 ダウンサイジングを追求

FT/IR-4X は、小型の筐体でありながら堅牢性を誇り、性能、機能、拡張性はリサーチグレードクラスであり、高分解、高 S/N、高感度検出器、測定波数拡張、マルチチャンネル顕微鏡、ラピッドスキャンに対応しています。試料室は大型装置と変わらない幅 200 mm あり、サードパーティー製を含む大型付属品も使用できます。

Fourier Transform Infrared Spectrometer
フーリエ変換赤外分光光度計

New

FT/IR-4X



究極の FTIR + 次世代ラマンが生み出す 分光分析の新境地

異物の定性分析に効果的な FTIR とラマン分光光度計の複合分析が、低価格でコンパクトになりました。赤外・ラマン測定ともに前処理は不要で、試料を動かさずに簡単な操作で測定手法の切換えが可能です。



ATR に取付けて FTIR との複合分析

ラマン測定を、手の中に。

PR-1s/PR-1w は、手のひらに収まる超小型ラマン分光光度計です。測定波数範囲とレーザー出力の異なる 2 つのモデルをラインアップしています。測定対象の自由度が高く、専用試料室やバイアルホルダーも用意しており、シンプルで手軽なラマン測定を実現します。

New

PalmTop Raman Spectrometer
パームトップラマン分光光度計



PR-1s/PR-1w

JASIS
Japan Analytical Scientific Instruments Show
関西 2023

2023 2/1 (水) ▶ 3 (金)
グランキューブ大阪 (大阪府立国際会議場)

日本分光ブース : I-03

■新技術説明会

【LC & LC/MS】参考書では教えてくれないノウハウ～ベースラインドリフト発生時の対処法～
【FTIR・ラマン】今日から使える分析テクニック～顕微分析の測定・解析手法を一挙公開！～

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町 2967-5
TEL 042(646)4111 (代)
FAX 042(646)4120

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

日本分光HP



JASCO

JASCO は日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および各仕様は、
改善のため予告なく変更することがあります。

標準物質



標準物質とは

分析機器の校正、性能向上
分析技術の進歩、確立
分析対象物の値づけ

に用いられます。

より正確な分析データを求めるには、高い信頼性のある標準物質を御使用下さい。

標準物質は以下の分野に数多くあります。

- | | | |
|------------|-------------|----------|
| ・環境、生体、食物 | ・ガラス、セラミックス | ・粘度、密度 |
| ・石炭、石油(燃料) | ・有機、無機分析 | ・比表面積、粒径 |
| ・残留農薬 | ・薬局方試料、臨床化学 | ・X線分析各種 |
| ・金属、鉱石、鉱物 | ・抗血清 | ・放射能、核物質 |
| ・ガス分析 | ・高分子(ポリマー) | ・光学分析各種 |
| ・安定同位体 | ・熱分析各種 | ・度量衡 |

☆世界の代表的な標準物質製造・作成者一覧☆

NIST(NBS)/NATIONAL INSTITUTE OF STD. & TEC.	標準物質一般
LGC/LABORATORY OF THE GOVERNMENT CHEMIST.	標準物質一般
BCR/COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE	標準物質一般
BAS/BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LTD.	金属
SP ² /SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS INC.	ポリマー
PL/POLYMER LABORATORIES LTD.	ポリマー
μM/MICRO MATTER CO.	けい光X線用薄膜
IAEA/INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY	生体・環境
NANOGEN/NANOGENS INTERNATIONAL	農薬(溶液、原体)
CANMET/CANADA CENTRE FOR MINERAL & ENERGY TEC.	鉱石・鉱物
NRCC/NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA	水質環境用標準物質
ONL/OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY	安定同位体
KENT/KENT LABORATORY	抗血清
DSC/DUKE SCIENTIFIC CORPORATION	球型、表面積
EP/EUROPEAN PHARMACOPEDIA	医薬品
USP/U.S.P. REFERENCE STANDARDS	医薬品
BP/BRITISH PHARMACOPEDIA	医薬品
NIES/国立環境研究所	環境・生体

ここに記載されている他にも、多数の標準物質を取り扱っております。
カタログ及び資料希望、お問い合わせについては下記へご連絡下さい。

GSC 株式会社 ゼネラルサイエンスコーポレーション

〒170-0005 東京都豊島区南大塚3丁目11番地8号 TEL.03-5927-8356 (代) FAX.03-5927-8357
ホームページアドレス <http://www.shibayama.co.jp> e-mail アドレス gsc@shibayama.co.jp

ESIイオン源一体型 マイクロチップ・キャピラリー電気泳動装置

ZipChip™

お使いのMSが高速CE-ESI/MSになります！

ZipChip™ プラットフォームは、キャピラリー電気泳動 (CE) とエレクトロスプレーイオン化 (ESI) を一つのマイクロ流体チップに統合し質量分析計にスプレーするシステムです。

広範囲の生体試料の調整、分離、イオン化を迅速に行い試料を質量分析計へ直接導入可能です。

CE/ESIチップはユニット内にクリップで装着するだけです。分析時間は通常3分程度で完了し、ほとんどのLCよりも短時間でより良い分離品質を得ることができます。

シンプルなワークフローと複数のキットオプションにより、多数のバイオセラピー、メタボローム、およびプロテオミクスのアプリケーションをサポートします。

ZipChip™ の特徴

- 迅速な分析時間 (ほとんどの分析時間は2~3分)
- 高感度・高安定のナノレベルスプレー
- 少ない試料消費 (ピコグラム~ナノグラム)
- オンラインの脱塩により、サンプル調整が最小限

アプリ別に便利な分析キットが用意されています。

- ペプチド用
- インタクトタンパク質用
- ネイティブタンパク質用
- 代謝物 (アミノ酸) 用
- オリゴ核酸用

下記メーカーの質量分析計でご使用いただけます。

- ThermoFisher Scientific社
- Bruker社
- SCIEX社

(対応モデル名・型式につきましては別途ご照会ください。)



S.T.JAPAN INC.

輸入総販売元

株式会社 エス・ティ・ジャパン
http://www.stjapan.co.jp

東京本社 /
〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10
TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店 /
〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27
TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880

分析業界のコストカッター ディスポチューブでらくらく粉砕!!

立体8の字®原理による 秒速粉砕機 マルチビーズショッカー®

㊦ 卓上型・省スペース ㊦ 極静音 MB3000シリーズ



豊富な種類の粉砕容器

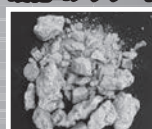
2ml ~ 最大 100ml チューブまで
ラインナップ!!

粉砕チューブ一例

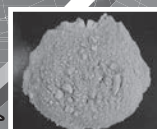


各サンプル量に合わせた最適粉砕を実現!
タンダステンカーバイド、チタン、メノウ、酸化ジルコニウム、
PTFE など豊富なラインナップ!

硬化コンクリート



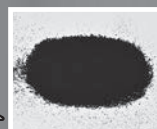
粉砕時間
60秒
常温



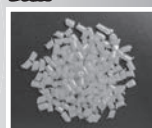
ゴム



粉砕時間
10秒
液体窒素
条件下



樹脂



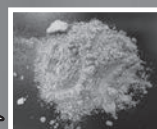
粉砕時間
10秒
液体窒素
条件下



植物生葉



粉砕時間
10秒
液体窒素
条件下



ヨーロッパ安全基準適合



アプリケーションラボ完成!

テスト粉砕とデモは無料で実施します。
遠慮なくお問合せ下さい!



SINCE1953:お陰様で創業70周年

製造発売元 **安井器械株式会社** 本社・工場 〒534-0027 大阪市都島区中野町2-2-8

TEL.06-4801-4831 FAX.06-6353-0217
E-mail:s@yasuikikai.co.jp http://www.yasuikikai.co.jp

©2023 Yasui Kikai Corporation, all rights reserved

221216

【ア行】

(株)アメナテック…………… A8
(株)エス・ティ・ジャパン…………… A3

【カ行】

関東化学(株)…………… 表紙 4
(株)クロマニックテクノロジー…………… A9

【シ行】

(株)島津製作所…………… 表紙 2

西進商事(株)…………… カレンダー裏
(株)ゼネラルサイエンス
コーポレーション…………… A2

【ナ行】

日本分光(株)…………… A1

【ハ行】

(株)パーキンエルマージャパン…………… A5
ビー・エー・エス(株)…………… 表紙 3

(株)日立ハイテクサイエンス…………… A12
フロンティア・ラボ(株)…………… A11

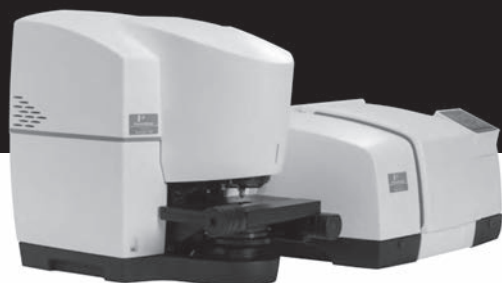
【ヤ行】

安井器械(株)…………… A4

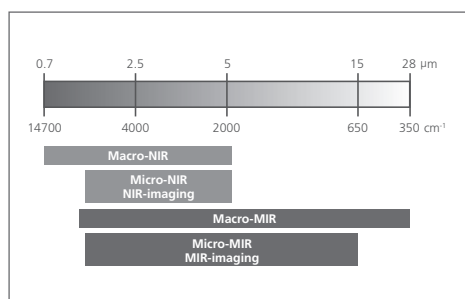
【ラ行】

(株)リガク…………… A8

製品紹介ガイド…………… A6 ~ 7



各測定モードの測定波数範囲



IR イメージングシステム Spotlight 400

中赤外から近赤外まで 1 システムで対応

- マクロ中赤外+近赤外
- 顕微中赤外+近赤外
- 中赤外イメージング+近赤外イメージング

イメージングの特長

- ピクセルサイズの選択 (6.25 μm , 25 μm , 50 μm)
- ATR イメージング (最小 1.56 μm /ピクセルの空間分解能を実現)

低波数 650 cm^{-1} (透過・反射) までの
イメージング測定が可能

100 μm $\times$ 100 μm から 50 mm $\times$ 50 mm までの
イメージング領域を任意に選択

株式会社 パーキンエルマージャパン

www.perkinelmer.co.jp



PerkinElmer
For the Better

シームレス多次元ピクセル検出器 XSPA-400 ER



SmartLab へ

高性能 2 次元検出器の搭載が可能に！

SmartLab
X-RAY DIFFRACTOMETER
全自動多目的 X 線回折装置



www.Rigaku.com

画期的なシームレス多次元ピクセル検出器
0,1,2次元測定可能なピクセル検出器でありながら
高いエネルギー分解能を実現

- 1 高いエネルギー分解能
✓ 低BG(バックグラウンド)測定を実現
- 2 ピクセル多次元検出器
✓ 0, 1, 2次元測定が可能
- 3 広いダイナミックレンジ
✓ 低強度から高強度まで検出可能
✓ 高い直線計数性を実現
- 4 フィルターレス測定
✓ K β フィルターレスの測定が可能
- 5 多様な測定モード
✓ 目的に応じた測定モード選択
✓ 高強度優先モード
✓ 高角度分解能優先モード
✓ 工具不要の簡便な切替機能

株式
会社

リガク 〒196-8666 東京都昭島市 松原町 3-9-12 電話 (042)545-8111 <代表電話案内> FAX.(042)544-9795 e-mail : info-gsm@rigaku.co.jp
●東京 : (03)5312-7077 ●東北 : (022)264-0446 ●大阪 : (072)696-3387 ●名古屋 : (052)931-8441 ●九州 : (093)541-5111

高周波溶融装置

ビード&フューズサンブラ

AmenaTech



オートサンブラ機能搭載
TK-4500

高周波誘導加熱方式による
蛍光 X 線分析用ガラスビードの作成や
ICP や AA 分析用アルカリ融解処理を行う
無機材料の前処理装置です。

- ・ 温度コントロールが容易で
軽元素の飛散を抑え、難溶解物を溶融させます。
- ・ 卓上タイプとオートサンブラ機能を搭載した 2 機種の
ラインナップで研究開発部門から品質管理部門まで
幅広くサポートします。



卓上タイプ TK-4100

* 白金ルツボ等の化学分析用白金製品の改鋳も承ります。

株式会社アメナテック

〒224-0003 神奈川県横浜市都筑区中川中央 2-5-13 メルヴューサガノ 401
TEL : 045-548-6049 / FAX : 0445-548-6179
e-mail : info@amena.co.jp URL : <http://www.amena.co.jp>

あらゆるHPLCで
高分離を



~ メタノール/水移動相でも、常用圧力20MPa未満 ~

プロミナート ProMinert

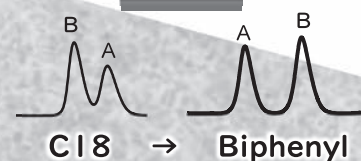
セール
実施中

汎用HPLC条件下 高分離実現カラム

- ①高い理論段数、Prominert C18
- ②類縁分離、Prominert Biphenyl

セール期間：~2023年3月31日

BiphenylカラムによるCH/ π 選択性のイメージ



1本目
2本目以降
30~40%OFF

Coming
Soon

アーマーシェル ArmorShell

高耐久型コアシェルカラム (ArmorShellの使用可能pH範囲：1~12)
高い基材性能を有し、特に、アルカリ移動相下での安定性に優れます。

新

サンシェル バイオ

SunShell Bio

バイオ医薬向け高度不活性化コアシェルカラム (C18, C4, Phenyl*)
1000 Åの極大細孔により、中~高分子の良好な分離と溶出を実現します。

開発・製造・販売

*SunShell Bio Phenylは現在開発中です。

株式会社クロマニクテクノロジーズ

代表取締役社長 長江 徳和 カラムサポート：小山 隆次
〒552-0001 大阪府大阪市港区波除 6-3-1

TEL: 06-6581-0885 E-mail: info@chromanik.co.jp URL: http://chromanik.co.jp



カラム選定・デモカラム・分析条件に
関するご相談など、お気軽にどうぞ。

ChromaNyk
ChromaNik Technologies Inc.

高分子材料分析の強力な戦力！

マルチショット・パイロライザー **EGA/PY-3030D**

未知試料へ多面的にアプローチ

- 室温から1050°Cまでの幅広い温度領域を任意設定
- 発生ガス分析や瞬間熱分析などの組み合わせにより未知試料を多面的に分析

前処理なしで迅速に分析

- あらゆる形態のポリマー試料を煩雑な前処理なしで簡単・迅速に分析

高性能で高信頼

- サーモグラムとパイログラムの高い再現性を保証

豊富な周辺装置

新製品

目的に合わせて選べる周辺装置で分析業務をサポート

- ✓ メンテナンス性が向上！
より使いやすくなった
自動分析用オートサンプラー **AS-2020E**
- ✓ ライブラリー登録数が大幅増！
ポリマー・添加剤を瞬時に同定できる
マススペクトル検索ソフトウェア **F-Search**
- ✓ 簡単操作でパワフル！
各種試料の粉碎・攪拌・分散に最適な
卓上可搬型 凍結粉碎装置 **IQ MILL-2070**
- ✓ 微量ポリマーの検出感度が大幅向上！
スプリットレス熱分解用オプション装置
MFS-2015E

最新のアプリケーション

280報を超える多彩なアプリケーションでユーザーをサポート

- Py-GC/MS分析における水素キャリアーガスの影響
- マイクロプラスチックの分析

ほか



製品情報



テクニカルノート

フロンティア・ラボ 株式会社

お気軽にお問い合わせください

www.frontier-lab.com/jp info@frontier-lab.com

高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

持続可能な将来を支える日立ハイテクの先端機器

HITACHI High-Tech's advanced instruments support sustainable future.

自然環境と社会発展が共存するサステナブル社会の構築を目指し、
私たち日立ハイテクは、機器分析で、
“研究開発”、“産業製造”、“環境保全”を支援します。



◎ 株式会社 日立ハイテク ◎ 株式会社 日立ハイテクサイエンス

本社 〒105-6409 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門ヒルズ ビジネスタワー 電話03-3504-6111

インターネットでも製品紹介しております。

URL www.hitachi-hightech.com/jp/science/

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度化・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は、分離技術はなくてはならない技術であり、日々多くの分析化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ずともそれ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 メーターと横揺れ振とう機、ホールピペットがあれば、すぐに実験が始められる。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っていれば「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

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。

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

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。

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

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。

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

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。

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

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。

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

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

HA の分配比、 D 、は次式で表されるので、

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

式(8)に式(7)を代入すると式(9)が得られ、

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

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

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

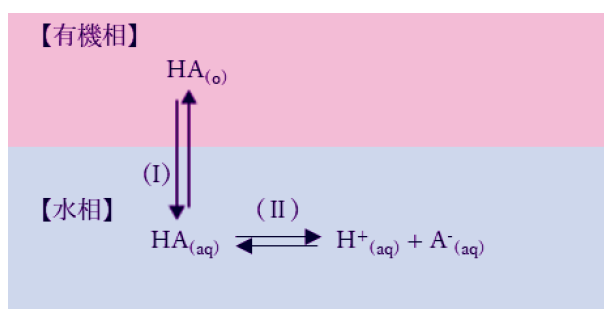


図 1 弱酸の分配

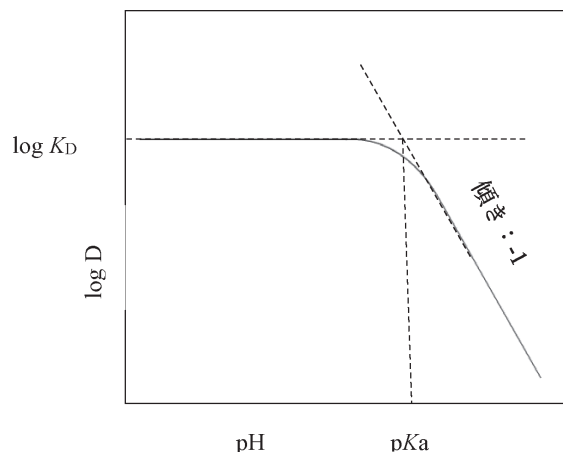


図 2 弱酸の $\log D$ 対 pH 曲線

ここで $1 \ll K_a/[H^+]$ 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。

$$\log D = \log K_D - \log K_a - pH \quad \cdots (11)$$

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 ($[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}$) 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 $[H^+]$ 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。

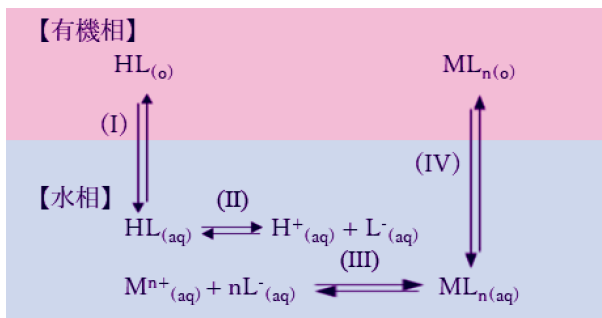


図3 金属イオンのキレート抽出系

過程 (I) : HL の分配定数

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

過程 (II) : HL の解離定数

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

過程 (III) : 錯生成定数

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

過程 (IV) : キレート錯体の分配定数

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

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 $ML_{n(aq)}$ 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。

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

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、

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

が得られる。ここで、式 (17) 中に $[M^{n+}]$ 項が含まれておらず、理論上 D 値は $[M^{n+}]$ 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、

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

式 (17) は次のような簡単な形になる。

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

式 (19) の両辺対数をとると、

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

が得られる。 $\log D$ と pH もしくは $\log D$ と $\log [HL]_o$ 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 $\log [HL]_o$ 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かなければならない。

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

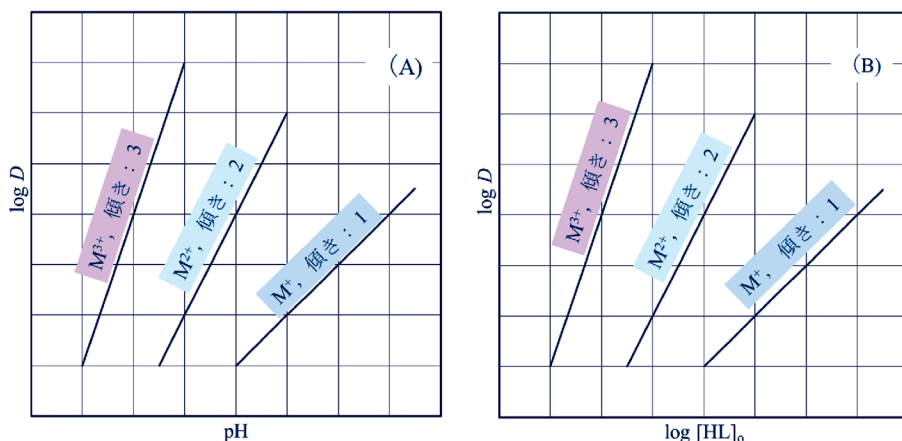


図4 (A) $\log D$ 対 pH 曲線, (B) $\log D$ 対 $\log [HL]_o$ 曲線

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

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。

$$\alpha = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} = \frac{K_{EX1}}{K_{EX2}} \dots\dots\dots (21)$$

α は、式(21)から二つの金属イオンの抽出定数 K_{EX1} と K_{EX2} 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 $4/3$ pH 単位が、 M^{2+} 間では 2 pH 単位、 M^+ 間では 4 pH 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。 $[HL]_o = 1.0 \text{ mol/L}$ 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

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

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} 値を比較していることになる。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口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

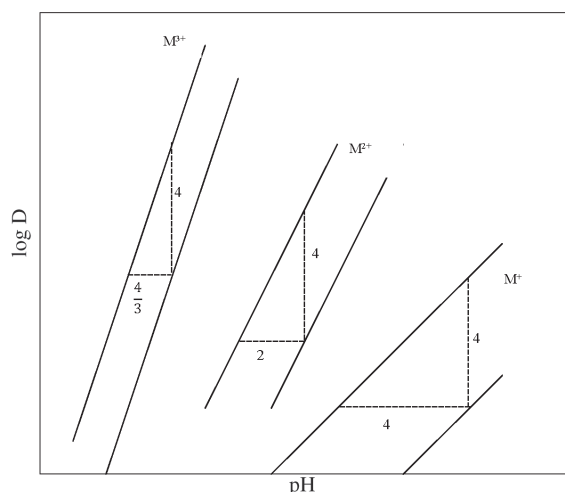


図5 二つの金属イオン間の分離

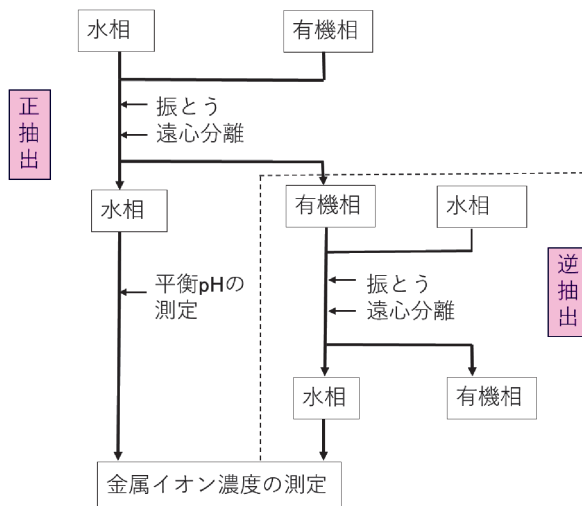


図6 抽出操作のスキーム

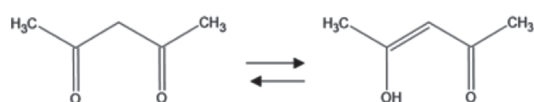
を避けることが出来て理想的である。

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⑩) 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

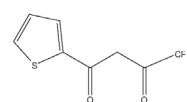
$[ML_n]_o$ は、抽出前の金属イオン濃度 ($[M^{n+}]_{aq,init}$) から抽出後の金属イオン濃度 ($[M^{n+}]_{aq,cq}$) を差し引いた差を用いる。

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の倍数にしておくの実験上都合が良い。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

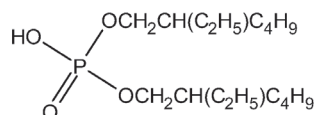
O,O-配位型



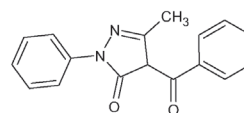
① アセチルアセトン (Hacac)



② テノイルトリフルオロアセトン (TTA)

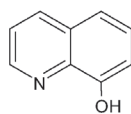


③ リン酸水素ビス (2-エチルヘキシル) (DEHPA)

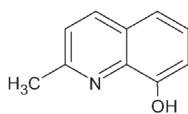


④ 4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン (BMPP)

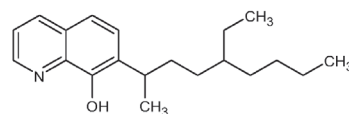
N,O-配位型



⑤ 8-キノリノール

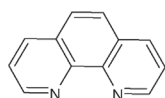


⑥ 2-メチル-8-キノリノール

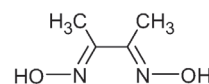


⑦ 7-(4-エチル-1-メチロクチル)-8-キノリノール (Kelex100)

N,N-配位型

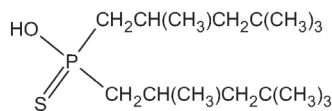


⑧ 1,10-フェナントロリン(phen)

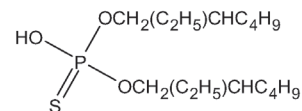


⑨ ジメチルグリオキシム

S,O-配位型

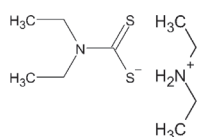


⑩ ビス (2,4,4-トリメチルペンチル) モノチオホスフィン酸 (Cyanex 302)

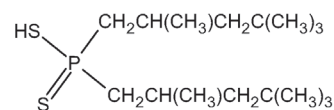


⑪ チオリン酸 O,O-ビス(2-エチルヘキシル) (BOHTP)

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 ビス (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%抽出ブ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%抽出ブ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_w^0)は、溶媒和に関係するエンタルピー(ΔH_w^0)項と溶媒の配向性などのエントロピー(ΔS_w^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_w^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のかは錯体-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。

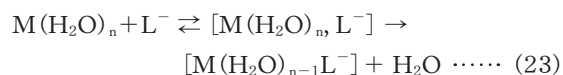
3・2・2 振とう時間

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。

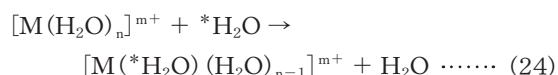
水相中のキレート試薬濃度が低いと抽出速度は遅くなる。特に、疎水性の強いキレート試薬を使った場合には過程(I)が抽出速度を支配する要因になる。水溶性の試薬であっても、図1から分かるように酸性側では水相中のキレート試薬濃度は低くなる。特に新規化合物で抽出する場合は、pHの異なるいくつかの溶液で平衡到達時間を確認しておくとうまい。

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段階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_{H_2O} 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_{H_2O} 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、慣用名はオキシシ)によって事実上抽出できない。他にも、 Co^{3+} の k_{H_2O} は 10^{-1} 程度であり、 k_{H_2O} 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関心のある方は、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、溶液中でケトン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ノイ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 $Fe(phen)_3^{2+}$ 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。 $Fe(phen)_3^{2+}$ 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）も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⑬）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⁾

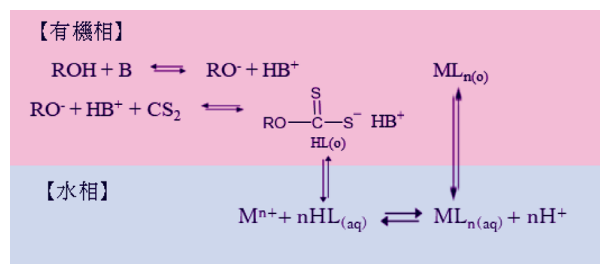
易固化性溶媒	融点 /℃	比重 ¹⁾	固化挙動
p-キシレン	13	0.861 (20)	上層固化
ジフェニルメタン	26~27	1.006 (20)	下層固化
フェニルエーテル	27	1.148 (20)	下層固化
アセトフェノン	20	1.024 (25)	上層 または 下層固化
プロピオフェノン	21	1.013 (16)	上層 または 下層固化
1,2,4-トリクロロベンゼン	17~18	1.446 (26)	下層固化

1) かつ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 Fe^{3+} を塩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 (CS_2) 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出来る。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 CS_2 、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索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リドが Cd^{2+} 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、試してみようことを推奨する。

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) 分析に必要な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]