

溶媒抽出の化学

田中元治著

溶媒抽出の化学

田中元治著

2k548/13



共立出版株式会社



は じ め に

“溶媒抽出”の歴史は前世紀にさかのぼるが、“溶媒抽出の化学”は新しい学問である。溶媒抽出に対する関心は戦後急速に高まり、新しい事実があいついで見いだされ、学問体系として理解が深められて来ている。

この本は溶媒抽出に含まれる化学反応を理解することを目的として書かれたものである。溶媒抽出はいうまでもなく、二相間分配を取扱うものであるが、その理解のためには、均一相内の反応を理解することが前提となる。したがって溶媒抽出の本題に入る前に、均一溶液反応の熱力学と反応機構について基本的な理解を深めることが大切である。このような考えから、この本の約四分の一は、二相間分配ではない均一溶液反応に関する記述で占められている。

金属イオンの関与する反応の理解とともに、非電解質溶液の熱力学は、非電解質の溶解度、ひいては二相間分配を理解する上で重要である。そのような意味で、第5章は有機物のみならず、金属キレートやイオン対の分配を理解するためにも、その基礎となる章である。

第6章以下では、簡単な分子の分配からはじまって、試薬を用いて形成させた化合物を抽出する系へと、複雑さの増す順に解説した。協同効果については、かなり研究が進んだので、一章を設けて、いくつかの実例をあげて述べた。第11章では、それまでの各章で十分とり上げられなかった、抽出を支配する各種要因について解説したが、この章は、溶媒抽出の現象をより深く理解するためにとくに重要である。

溶媒抽出は、物質の分離、精製あるいは定量など、いろいろな目的に用いられ、取扱う物質も多岐にわたっている。また学問的にも、溶液反応の研究の手段として有力なものである。この本が溶媒抽出を利用している方がたや、溶媒抽出に興味をもっている人達に、お役に立つことを切望している。

この本ができ上がるまで、いろいろな点に細かい配慮を惜まなかった共立出版株式会社編集部の方、校正に協力し、貴重な意見を述べてくれた気象研究所の広瀬勝己君に厚く御礼申し上げます。また貴重な資料の転載を快諾された、多くの著者の方がた、学会、出版社に感謝します。

昭和 52 年 3 月

田中 元治

目 次

第1章 溶媒抽出

1.1 用いられる術語	2
1.2 用いられる方法と器具	7
1.3 抽出系の分類と抽出過程	13
文 献	21

第2章 酸塩基平衡と錯体生成平衡の取扱い

2.1 酸塩基平衡	23
2.2 錯形成平衡	25
2.3 金属過剰の場合の配位子濃度	31
文 献	34

第3章 錯形成反応の熱力学

3.1 錯体と錯形成反応	35
3.2 錯体の生成定数と配位子の塩基性	36
3.3 ヤレート効果	39
3.4 生成定数と中心金属	42
3.5 生成定数と溶媒	46
3.6 ルイス酸塩基の硬さと軟かさ	47
文 献	52

第4章 金属錯体の置換反応の速度と機構

4.1 溶液内化学反応の速度	54
4.2 錯形成反応の機構と速度	56
4.3 配位子置換反応の機構と速度	59
——その 1——平面四角形錯体	
4.4 配位子置換反応の機構と速度	62
——その 2——八面体錯体	
4.5 配位子置換反応の機構と速度	65
——その 3——多座配位子置換反応	

文 献	68
-----	----

第5章 非電解質溶液の熱力学

5.1 理想溶液	70
5.2 無熱溶液	71
5.3 正則溶液	72
文 献	75

第6章 電荷をもたない簡単な分子の抽出

6.1 共有結合性の強い簡単な分子の抽出	76
6.2 有機酸の抽出	79
6.3 塩基の抽出	84
6.4 両性化合物の抽出	85
文 献	86

第7章 金属キレートの抽出

7.1 キレート試薬	87
7.2 金属キレートの抽出平衡	90
7.3 キレート抽出におけるマスキング	85
文 献	88

第8章 非キレート試薬による金属イオンの抽出

8.1 金属イオンの抽出平衡	99
8.2 多量体抽出種を含む系の特徴	105
文 献	108

第9章 イオン対の抽出

9.1 イオン対の抽出	109
9.2 アミンおよびアンモニウムによる抽出	115
9.3 配位性溶媒による抽出	124
文 献	129

第10章 協同効果

10.1 協同効果の機構	130
10.2 協同効果の平衡	132
10.3 混合配位子抽出種の生成定数	134

10.4 協同効果と抽出妨害	136
10.5 協同効果の熱力学	138
文 献	139

第 11 章 抽出を支配する各種要因と抽出分離

11.1 温度の影響	140
11.2 電解質の影響	143
11.3 共抽出と抽出阻害	146
11.4 中性分子のモル容と溶解パラメーター	148
11.5 抽出分離と抽出試薬	153
11.6 抽出に対する溶媒効果	156
11.7 抽出速度	161
11.8 水和と抽出	166
文 献	170

第 12 章 間接抽出比色法

12.1 水溶性キレートとの置換反応を用いる方法	173
12.2 有機相中の金属キレートとの置換反応を用いる方法	175
12.3 イオン対抽出種との置換反応を用いる方法	177
文 献	178

第 13 章 実験, 参考書および問題

13.1 抽出分離, 抽出比色の実験例	179
13.2 参 考 書	184
13.3 演習問題	187
付録. 溶媒物性表と抽出系のデータ	189~222

第1章 溶媒抽出

この本で取扱う題目は、溶媒抽出 (solvent extraction) あるいは液液抽出 (liquid-liquid extraction) と称せられる現象で、二相間平衡の一種である。この二相はお互いにあまり混合し合わない溶媒 (solvent) で、多くの場合、一相が水溶液で他相は有機溶媒の溶液であるが、一相が熔融塩であったり、熔融塩どうしの組み合わせや、有機溶媒どうしの組み合わせの系も最近では関心をもちあてられている。このようなほとんど混合し合わない溶媒の組み合わせの例を表 1-1 に示しておく。有機の無極性溶媒と混合しにくい溶媒は水をはじめとして極性の溶媒が多く、共有結合性化合物の熔融塩は、イオン結合性化合物の熔融塩と混合しにくいことに注目しておく。このほかにも水-プロピレンカーボネートの系のように、加熱すると均一系となり、室温にすると二相に分離する系もある¹⁾。また水-高級脂肪酸、水-炭化水素などの系には、加熱して二相分配を行い、室温に冷却すると溶媒が固化して二相分離に便利な系もある²⁾。

溶媒抽出は、一つの溶質が二つの液相間に分配する (distribute, partition) 現象で、有機化学においては古くから用いられてきた方法であるが、無機化合物あるいは錯体の抽出の歴史はかなり新しいものである。

溶媒抽出の無機化合物に対する最初の応用は、Péligot によって 1842 年になされた。彼は、エーテルによってウランが硝酸溶液から抽出されることを発見したのである³⁾。その

表 1-1 溶媒抽出に用いられる溶媒の組み合わせの例

溶媒の組み合わせ	温度°C	溶媒の組み合わせ	温度°C
水-炭化水素	室温	(K, Li)NO ₃ -ポリフェニル	150°C
水-ハロゲン化炭化水素	◇	(K, Na, Li)NO ₃ -シリコーン	◇
水-ケトン (C ₆ 以上)	◇	LiNO ₃ -HgBr ₂	254°C
水-エーテル (C ₆ 以上)	◇	KNO ₃ -AgCl	480°C
水-アルコール (C ₆ 以上)	◇	K ₂ S ₂ O ₇ -AgCl	◇
アニリン-シクロヘキサン	◇	KHSO ₄ -AgCl	◇
メタノール-二硫化炭素	◇	KNO ₃ -AgBr	450°C
メタノール-オクタフ	◇	LiCl-KAlCl ₄	625°C
ニトロベンゼン-ヘキサン	◇		

後、Braun や Skey はチオシアナト錯体の抽出によって、コバルトとニッケル、金と白金、鉄とアルミニウムなどとの分離に成功したり。有名なエーテルによる鉄(Ⅲ)の塩酸溶液からの抽出が初めて Rothe によって行われたのは前世紀の終りに近い 1892 年であった⁵⁾。

有機試薬が抽出に用いられ始めたのは、さらにおそく今世紀になってからであった。1900 年に Cazeneuve はジフェニルカルバジドによってクロム(VI)を抽出した⁶⁾。はじめて系統的に研究された試薬は有名なジチゾンで、それを化学分析に導入した榮譽は Hellmut Fischer に帰せられる⁷⁾。

第二次大戦後、核燃料の分離精製の要求から、多くの化合物が用いられるようになったが、その中でテノイルトリフルオロアセトン⁸⁾は Calvin らによって用いられるようになり⁹⁾、この化合物との組み合わせで、多くの協同効果(10章参照)の現象を示すリン酸トリブチルが Warf (1949) によって相前後して溶媒抽出の分野に導入された⁹⁾。

抽出を支配する分配律は 1872 年に Berthelot と Jungfleisch によって発表され¹⁰⁾、その後 1891 年に Nernst によって、さらに完全な形として報告された¹¹⁾。Nernst は同時に有機酸の分配を、有機相における二量体生成をも含めて定量的に解析した。金属錯体の抽出平衡の取扱いについては、ずっとおくれで 1941 年に Kolthoff と Sandell¹²⁾ が亜鉛のジチゾン錯体の抽出を定量的に解析したのが始まりで、その後 Irving¹³⁾、Connick¹⁴⁾、Rydberg¹⁵⁾、McKay¹⁶⁾、Dyrssen および Sillén¹⁷⁾ などによって、その他の系についてもより完全な解析がなされる先鞭がつけられた。

1.1 用いられる術語

A. 分配比と分配定数

分配比 (distribution ratio) と分配定数 (partition constant)* とは混同して用いられるがちであるが、本質的に全く異なるものであって、はっきり区別して使用すべきである。

一つの溶質 S が互いに混じり合わない二つの溶媒、*o* と *w* の間に分配するとき

$$D \equiv \frac{C_{S,o}}{C_{S,w}} \quad (1.1)$$

* 分配係数 (partition coefficient) という術語もよく用いられるが、平衡定数なので分配定数のほうが適当であり、この語がだんだん用いられるようになってきた。記号として本書で用いる K_D のほか P や q が用いられている場合もある。

という式で定義される D を分配比という*。ここで $C_{S,o}$ と $C_{S,w}$ はそれぞれ o 相と w 相における溶質 S の総濃度を示す。溶質 S が $S_1, S_2, S_3, \dots$ というような化学種で存在する場合には

$$C_{S,o} = [S_1]_o + [S_2]_o + [S_3]_o + \dots$$

$$C_{S,w} = [S_1]_w + [S_2]_w + [S_3]_w + \dots$$

である。したがって、分配比 D はいま取扱っている系の中で起こる化学変化によって著しく変化し、10 のマイナス何乗という小さい値から 10 の何乗という大きい値まで何桁もちがう値をとり得る。

一方、分配定数はたとえば

$$K_D = \frac{[S_1]_o}{[S_1]_w} \quad (1.2)$$

で定義される K_D であって、一つの化学種 S_1 が有機相と水相との間に分配する平衡定数であって、一つの系について定温、定圧では定数となる (p. 14 参照)。このことはあとで述べるとおり、相律と熱力学の示すところである。

B. 抽出百分率

分配比は上述のように大幅に変化する値であり、理論的考察には便利であるが、実際に分析化学的に結果を記述するためには必ずしも便利な値ではない。分配比よりも、全体の溶質のうち何パーセントが抽出されたかを示す値の抽出百分率 $E\%$ (percent extraction) のほうが便利である。いま、容積 V_w の水相から容積 V_o の有機溶媒を用いて溶質 S を抽出した場合

$$E(\%) = \frac{100 \times C_{S,o} V_o}{C_{S,o} V_o + C_{S,w} V_w} = \frac{100 D}{D + \frac{V_w}{V_o}} \quad (1.3)$$

となり、 E は D および用いた溶媒対の容積比の関数となることがわかる。また、 D の変化は一般に非常に大きい、 $E(\%)$ は 0 から 100 までの間しか変化しない。たとえば、 D が 500 から 1,000 に変化しても $E(\%)$ は 99.8 から 99.9 になるにすぎない。このような事情は図 1-1 によってよくわ

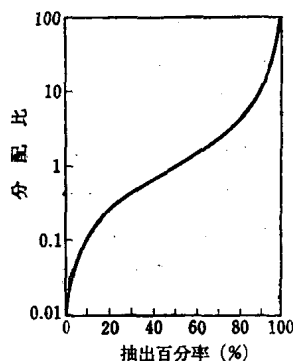


図 1-1 分配比と抽出百分率

*ヨーロッパでは分配比を q という記号で表わすことがある。また、 q を分配係数と称して分配比の意味に用いる人もあるので注意を要する。

かる。

C. 半抽出 pH, $pH_{1/2}$

金属錯体の抽出の場合などでは、あとで述べるように D は pH の関数になる場合が多い。そこである金属が抽出される pH を簡単に示すことが必要になる。そのためによく用いられるのが半抽出 pH で、 $pH_{1/2}$ という記号で表わされ、これはある条件で溶質の半分が抽出される pH である。すなわち、分配比が1となるような pH であり、ある抽出系に

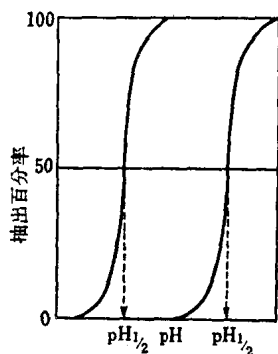


図 1-2 抽出曲線と $pH_{1/2}$

ついてこの $pH_{1/2}$ は定数となる場合が多く^{*}、そこに含まれる平衡定数によって決まる数値である。 $pH_{1/2}$ を比較することによって分離の目安をつけることができる (図 1-2 参照)。

ここで注意しなければならないことは、“理論的には”抽出が全く起こらない条件とか、抽出が100%である条件は存在し得ないということである。ただいえることは、認め得るほどには抽出が起こらない条件とか、事実上定量的に抽出が行われる条件とかいうことである (6章, 7章の取扱いおよび図参照)。

D. 協同効果

いま、金属Mを試薬Aを用いて抽出する場合と、同じ溶媒を用いて別の試薬Bを用いて抽出する場合と、試薬AおよびBを同時に用いて抽出する場合とを考える。試薬AおよびBを同時に用いた場合の抽出百分率が、AおよびBを単独に用いた場合の抽出百分率の和よりも大きいとき、試薬AとBとで協同効果 (synergism)^{**} があるという。テノイルトリフルオロアセトン (TTA) のようなキレート形成剤と、リン酸トリブチル (TBP) のような溶媒和しやすい試薬とを同時に用いるときに協同効果がみられる例が多数知られている。金属イオンの配位座がキレート試薬のみでは満たされておらず (配位不飽和ともいわれる)、第二の試薬を加えることによって金属キレートが溶媒和されて、金属イオンの配

^{*} 一般に試薬濃度のみの関数で、抽出される溶質の濃度に無関係な定数であるが、有機相における溶質の多量体化 (カルボン酸やカルボン酸塩の抽出においてよくみられる) や、水相における溶質の多量体化 (金属イオンの加水分解の際にしばしばみられる) があるような場合には溶質濃度の関数となる (8-2 節および 10 章参照)。

^{**} synergistic effect あるいは synergic effect ともいわれる。syn- は “同時に” とか “合わさる” とかいう意味で、erg は仕事という意味である。二つ以上の薬を同時に用いたとき、一つずつを単独に用いたときの薬効の和よりもずっと病気に効き目がある場合にも synergic effect があるという。Webster によれば「16世紀末薬師ルーサー教会が神のみでなく神人協同 (synergism) によって救済がなされると認めた」という。

位座が全部水分子以外の配位子によって満たされ、その結果分配定数の大きい、新しい化学種が生成されるような場合に、この現象がしばしばみられる (10 章参照)。

E. ストリッピングと逆抽出

目的成分を抽出した有機相をそのまま定量に用いる場合には、ここに説明するストリッピングの必要はないわけである。ストリッピング (stripping) とは定量の準備、あるいは選択性の向上のために目的成分を有機相から水相に移す操作をいう。そのためには大別して次の二つの方法がとられる。

A. 有機相を適当な組成の水溶液とふり混ぜてやることによって、目的成分を水相に移す (逆抽出; back-extraction)。

B. 有機溶媒を蒸発させて除去し、目的成分を水溶液とする。

第一の方法では、pH や試薬濃度などの条件を変化させて得られた抽出曲線を参照して、目的成分が最も抽出されにくい条件の水溶液を選んで、それと目的成分を含む有機相とをふり混ぜ、目的成分を水相に移すのである。この際あとの定量操作の妨害にならない錯化剤を用いてもよい。この方法は、第二の方法に比べて多くの点ですぐれている。すなわち、第一の方法では適当な水溶液の組成を選ぶことによって、ストリッピングの段階でもう一度新しい分配を行うことになる。いいかえれば、分離操作がもう一段階増すことになって、一般に選択性が向上する。そのほか操作に危険を伴わないし、時間もかからない利点があるが、反応が平衡に達するのに時間を要し、速度論的因子を考慮しなければならない場合があることに注意を要する (p. 165, 表 11-13 参照)。

第二の方法はこれにひきかえ、有機溶媒を蒸発させるわけであるから、溶媒が可燃性の場合には特に注意を要する。バーナーの直火で熱するようなことはせずに、必ず水浴上で蒸発を行うようにしなければならない。すなわち、有機溶媒相を分離して、それに少量の水 (目的に応じて少量のアルカリまたは酸を含む) を加えて水浴上で蒸発し、残渣を強熱して含まれている有機物を完全に分解する。この残渣は次の定量操作に適当な溶液で溶解する。この方法を用いる場合、金属キレートには、ポロニウムなどのジチゾン錯体やアセチルアセトン錯体のように比較的低温でも揮発するものがあることに注意しなければならない。

F. 溶媒相洗浄

この操作はストリッピングの第一の操作に似ているが、本質的には全く異なるものである。この操作では有機相に抽出された目的成分はそのままにしておいて、残存している不

純物を水相に移して除去するのが目的である。したがって、用いた抽出条件にできるだけ近い組成の水溶液と有機相とをふり混ぜてやる必要がある。そうすると目的成分と不純物が再び二相間に分配されるが、目的成分の分配比は大きく、不純物のそれは小さいから有機相中の不純物は著しく減少し、目的成分はほとんど有機相に残ることになる。したがって、ストリップングの第一の操作とはちがった意味で、この簡単な溶媒相洗浄 (backwashing) の操作によって選択性は大いに改善されるわけである。なお、この操作は沈殿による分離の場合の再沈殿の操作と対比することができよう。

たとえば、塩酸溶液から過塩素酸イオンをメチレンブルーとの会合体として抽出する際、1, 2-ジクロロエタンで会合体を一度抽出してから、有機相を塩酸で洗浄してやると、過塩素酸を含む会合体以外の抽出化学種はほとんど水相に移り、ブランク値が非常に低くなる。

溶媒相洗浄の洗浄液として、抽出条件とは全く異なる組成の水溶液が用いられる場合がある。たとえば、コバルト (II) は抽出されると空気酸化によってコバルト (III) 錯体を生成する場合が多い。コバルト (III) 錯体は置換不活性 (inert) なので (4 章参照)、強酸性溶液や強アルカリ性溶液とふり混ぜても分解されにくく、多くの場合、安定に有機相に留まる。このような強い条件で溶媒相洗浄を行うことによって、きわめて選択性よくコバルトを抽出比色することに成功している例がいくつか報告されている (11.7 節参照)。

G. 塩析剤

溶媒抽出において、目的成分の分配比をよくするために加える塩類のことを塩析剤 (salting-out agent) という。無機化合物の場合には会合体の抽出の際に塩析剤はすばらしい働きをする。むしろある場合には塩析剤の使用は不可欠でさえある。

それではなぜ塩析剤を加えることによって分配比がよくなるのであろうか？ その理由是有機物の場合と無機物の場合とで異なる。有機物の場合には主として目的成分の水への溶解度を減じることによって分配比が大となるのである。無機物の場合には抽出可能な錯体の成分 (すなわち配位子) の濃度を増すことによって目的の錯体の濃度が増加することがおもな理由である。しかしそれだけではない。水和された錯体は一般に抽出されにくい。そこで、塩析剤はこのように水に囲まれて有機相に移れない錯体から、水を奪いとってやる作用 (水の活量を減じる作用) もすると考えられる。また、水相の塩濃度の増加によって水相の誘電率は低下し、抽出されるイオン会合体の生成が促進されることも忘れてはならない (11.2 節参照)。

また、水相に中性塩を添加することによって、エマルションの生成を防ぐことができる場合もある。

無関係塩であると思って加えた塩が、目的成分と水溶性錯体を生成するような場合には、かえって塩の添加によって抽出が悪くなることもある。

H. 半抽出容

半抽出容 (half-extraction volume) は、連続抽出法 (1.2 節参照) の効果を比較するのに便利な量である。連続抽出を行っているとき、単位の溶媒に抽出されてくる溶質の量が半分になるまでに要する溶媒の量を、 cm^3 で表わしたものである。いま、毎回 5cm^3 ずつ取出してその中の溶質量を定量することにし、各フラクションに 1, 2, 3, …… という番号を打つ。グラフの横軸に 1, 2, 3, …… を等間隔に目盛り、縦軸に各フラクション中の溶質量の対数を目盛ると、このグラフは一般に直線となる。任意のフラクション中の溶質量を a とし、溶質量が $a/2$ になるまでに要した溶媒量 V をグラフから読みとる (図 1.3 参照)。 V が半抽出容であって分配定数と次のような関係がある。

$$K_D = \frac{0.693 W}{V}$$

ここで W はもとの溶液の容積を cm^3 で表わしたものである。

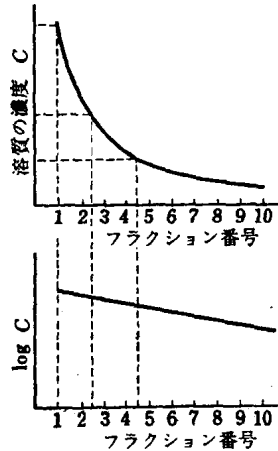


図 1.3 半抽出容

1.2 用いられる方法と器具

溶媒抽出においては二つの溶媒を接触させて目的成分を一つの相に集めるわけで、そのためには普通に用いられる分液漏斗 (図 1.4) のほか、目的によっていろいろの形の器具が考案されている。その数はきわめて多く、とうてい全部をあげて紹介することはできないが、その二、三の例を方法別に次に示すことにしよう。

A. バッチ抽出

この方法は最も普通に分析の操作として行われるもので、一定量の溶媒と、一定量の溶

質を含む溶液とをふり混ぜてから二液を分離する。1回の抽出の操作によって分配比 D から予想されるように分配が起こる。分配がよい場合には、2回の抽出で十分であることは自明であるが、溶質 w g を含む水溶液 V_w cm³ を、これと混ざらない V_o cm³ の有機溶媒で抽出する場合を考えてみよう。 n 回抽出したあとに、水相に残っている溶質の量を w_n で表わせば

$$D = \frac{(w - w_1)/V_o}{w_1/V_w} \quad (1.4)$$

だから

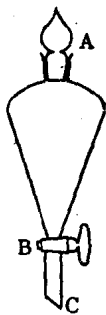
$$w_1 = w \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)$$

となり、

$$w_n = w \left(\frac{V_w}{DV_o + V_w} \right)^n$$

となる。式(1.4)を用いると、 D の値が既知ならば、何回抽出を行えば目的を達するかを予測することができるし、逆にこのような実験を行って D を知ることでもある。また、バッチ抽出法は未知の抽出法を検討する場合に、分配比と pH あるいは試薬濃度などの実験条件との関係を研究するのに用いられる。

バッチ抽出に用いられる最も普通の器具は、分液漏斗である(図 1.4)。市販のものは脚部Cが不必要に長すぎるものが多い。Cの長さは5 cm 程度が使いやすい。また、活せんBおよびふたAのすり合わせは念入りにすり合わせたものを用い、グリースをつけないで使用できるものでなければならない。グリースを使用することによって、エマルションが生成し、何とも手のほどこしよのなくなることがある。



バッチ抽出にはこのほか注射器の先にコックをつけたガラス管を連絡して、水より重い溶媒の場合も、水より軽い溶媒の場合もぐあいよく用いることができるし、図 1.5 に示すような微量抽出器も目的によっては便利であろう。

また、水より重い溶媒で抽出を行う場合には、図 1.6 に示すような器具を用いれば、層を分け取ることなく吸光度測定が行えるので便利である(名古屋大学水圏科学研究所 金森悟博士私信)。この器具を用いた場合、吸光度測定に際して器壁に付着した水滴の影響が避けられないの

図 1.4 分液漏斗

で非常に精密な測定はできないが、たとえば、水相の pH を連続的に変化させたときの分配比の変化を予備的に調べるような場合には非常に便利である。すなわち、緩衝液の成分になるような物質（たとえば酢酸）を加えておき、アンモニアを少量ずつ加えて pH を徐々に変化させながら、適時ふり混ぜては有機相の吸光度の測定と水溶液のほうの pH の測定を行えば、一つの試料を用いてほしいの抽出曲線を描くことができる。また、この器具を用いて簡単に分光光度計による抽出滴定を行うことができる。

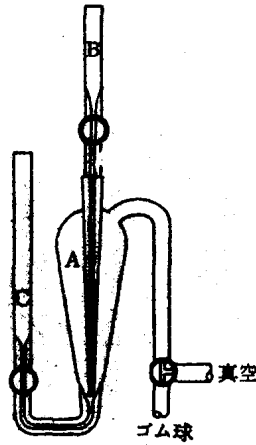


図 1.5 微量バッチ抽出器
A: 接触容器, B: 抽出液
取出口, C: 試料, 溶媒
およびかき混ぜ用の空気入
口



図 1.6 吸光度
測定用試験管
付きふり混ぜ
器

抽出平衡の研究をする場合には、すり合わせのふた付き遠心分離管（約 50 cm³）中で二相をふり混ぜるのが便利である。この管をやや傾けて、振とう機つきの恒温槽中でふり混ぜ、遠心分離してからビベットまたはスポイトで有機相を分離して分析に供する。pH の測定はこの容器から試水を移しかえることなく行うことができる。

B. 連続抽出

分配比が小さくてバッチ法では定量的分離が困難な場合に、連続抽出法を用いると便利である。いままでに考案されている数多くの装置は原理的には共通な点が多い。まず、沸腾フラスコから抽出溶媒を蒸留し、それを凝結させて留出液を連続的に抽出すべき溶液中を通過させる。抽出液は分離して受器にもどり、そこで蒸発してまた循環する。抽出効率をよくするために二液の接触面積を大きくし、十分平衡に達するようにするため、ガラスフィルターや小さい穴から溶媒を微粒として出すようにしたり、衝撃やスターラーを用いて液と液の接触をよくするように工夫してある場合もある。

連続抽出法の効率を比較するためには、1.1 節の H 項 (p. 7) で説明した半抽出容によると便利である。

用いられる器具のうちで、水より軽い溶媒を用いる微量抽出器を図 1.7 に示す。溶媒は

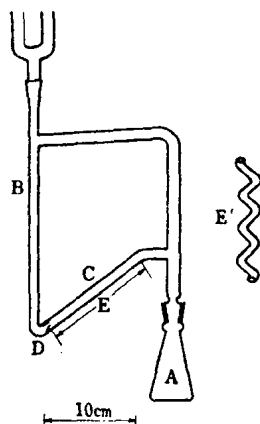


図 1-7 水よりも軽い溶媒を用いる微量抽出器

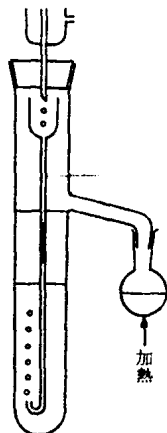


図 1-8 水よりも軽い溶媒を用いる連続抽出器

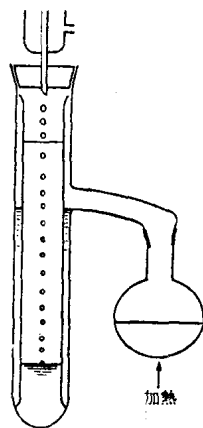


図 1-9 水よりも重い溶媒を用いる連続抽出器

Aで沸騰して、蒸気は管を上昇し凝結してBに落ち、そこで抽出管Cを通して溶媒の点滴を押し上げるだけの圧力を得る。この抽出管はE'に示すように波形になっていて、溶媒がゆっくり上がっていき、接触時間が長くなるようになっている。この装置と同じ原理で水よりも重い溶媒を用いる連続抽出器が設計されている。

図1-8は最も原始的な連続抽出器で、水より軽い溶媒を用いるときに使用されるが、この装置の抽出容器内の内管を太いものに変えれば、水より重い溶媒を用いる装置となる(図1-9)。この装置を用いるときには、まず容器に抽出溶媒を適量入れてから、内管に試料の水相を入れて図1-9のようにし、フラスコを加熱する。

C. 向流分配

向流分配(counter-current distribution)は、分配比が同じくらいの化合物、特に有機物の分別抽出に用いられて大いに成功を収めている。

U_r		U_0, U_1, U_2, U_3				L_0, L_1, L_2, L_3				L_r
管の番号 移しかえの数		0	1	2	3		7			
		0	1.0							
		1	0.5	0.5						
		2	0.25	0.5	0.25					
		3	0.125	0.375	0.375	0.125				
		4	0.0625	0.25	0.375	0.25	0.0625			
n										

図 1-10 向流分配