

ポリエチレングリコール／硫酸ナトリウム水性二相系における 相平衡の温度制御に関する研究

日大生産工(院) ○赤沼 友美子

日大生産工 齊藤 和憲 渋川 雅美

【緒言】

水性二相(ABS)抽出法は、有機溶媒を使用しない環境にやさしい液/液抽出法として知られている¹⁾。水性二相抽出法はこれまで、生体物質、細胞小器官および生細胞などの分離・精製や、金属イオンの分離に利用されてきた。しかし、基本的に高極性溶媒である水を主体として構成される抽出系であるために、これに溶解しない疎水性物質に関しては分離が難しい。一方、水は高温高压下では極性が大きく低下することが知られている。そこで本研究では、このような水の性質を利用し、水性二相法による疎水性物質の分離を可能にするとともに、温度を変化させることによって抽出率を制御できる新しい液/液抽出システムである、高温高压水水性二相抽出システム (Superheated-water Aqueous Biphasic Extraction System ; SW-ABS)の開発を行っている。

本研究では、ポリエチレングリコール (PEG)-4000／硫酸ナトリウムからなる水性二相系について、試作した SW-ABS 装置を用いて状態図の作成を行い、相平衡に及ぼす温度の影響を検討した。また有機化合物の分配係数を測定し、その温度依存性を検討した。

【実験】

1. 相平衡の観察および状態図の作成

本研究で使用した SW-ABS 装置の概略を Fig.1 に示す。

任意の濃度の PEG-4000 水溶液と Na_2SO_4 水溶液を反応槽に HPLC ポンプで送液し、撹拌しながら反応槽の温度を 60～100℃の範囲で変化させ、二相系を形成させた。100℃におい

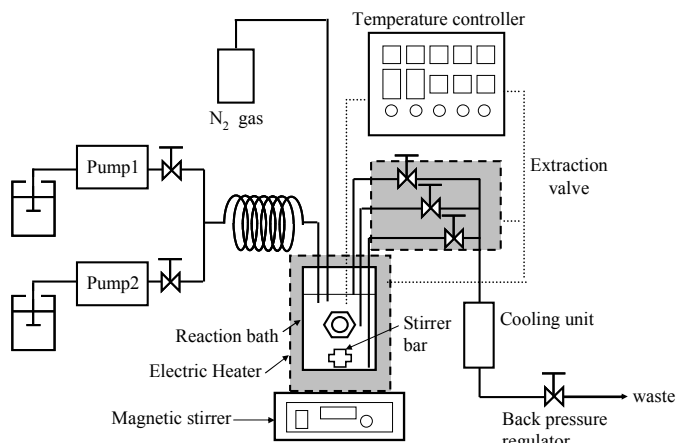


Fig.1 Superheated-water Aqueous Biphasic Extraction System ; SW-ABS

て抽出を行う際に、背圧を 1.0 MPa に設定した。温度が一定になったところで撹拌を止め、約 1 時間静置した。採取した上相と下相の溶液をそれぞれメスフラスコに一定量採取し、溶離液で定容とした。この溶液を試料溶液として、HPLC により各相の組成を決定した。

HPLC システムのカラムには、Toyopearl HW-50S をステンレス製のクロマト管 (100 mm×8.0 mm i.d.)に充填したものを用い、溶離液には 10 mM Na_2SO_4 水溶液を使用し、示差屈折計を用いて検出した。

2. SW-ABS における有機化合物の分配

モデル化合物としてアセトニトリル (MeCN)を選択し、任意の温度における分配係数を測定した。

常温においては均一相となる 9%(w/w) PEG-4000／7%(w/w) Na_2SO_4 混合溶液に MeCN を 1%(w/w)になるように加えた。この混合溶液を SW-ABS 装置に導入し、1 と同様にして上相・下相を採取した。

**Study on Phase Equilibrium Control of Temperature in Aqueous Poly (Ethylene glycol)
／Sodium Sulfate Biphasic Extraction System**

Yumiko AKANUMA, Kazunori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

20 ml メスフラスコに上相は 0.1 g, 下相は 0.5 g 採り, 溶離液で希釈した後, 1 と同様の HPLC システムを用いて上相および下相に含まれる MeCN 濃度を定量した. また, 分配係数は以下の式により定義した.

$$K = \frac{[\text{MeCN}]_{\text{top}}}{[\text{MeCN}]_{\text{bottom}}}$$

ここで $[\text{MeCN}]_{\text{top}}$ と $[\text{MeCN}]_{\text{bottom}}$ はそれぞれ, 平衡状態における PEG(top)および塩(bottom)相中に含まれる MeCN の濃度を示す.

【結果および考察】

常温においては均一相となる 9%(w/w) PEG-4000/7%(w/w) Na_2SO_4 混合溶液を反応槽に入れ, 温度を 60℃以上に上昇させると二相が形成された.

25℃と 60℃における状態図を Fig.2 に示す. 25℃における臨界濃度²⁾と比較すると, 60℃における臨界濃度は減少していることがわかる.

また総組成が, 11.2 % (w/w) PEG-4000 / 8.0%(w/w) Na_2SO_4 である溶液を昇温したときに生成する上下相の組成の変化を Fig.3 に示す. 各温度についてのタイラインの長さは温度上昇に伴って長くなっていることがわかる. これらの結果は, 温度が上昇すると上相と下相の組成差が大きくなることを示している.

さらに, 60℃および 80℃における MeCN の分配係数を測定した. 9%(w/w) PEG-4000 / 7%(w/w) Na_2SO_4 / 1%(w/w) MeCN 水溶液を反応槽に入れ, 温度を 60℃以上に上昇させると二相が形成された. 各相における MeCN 濃度から分配係数を計算すると, $K=0.95$ (60℃), $K=1.10$ (80℃), $K=1.23$ (100℃)であり, 温度を上昇させるにしたがって分配係数は上昇することがわかった.

【まとめ】

60~100℃における状態図を作成し, 温度上昇に伴って臨界濃度が減少することが明らかとなった.

MeCN の分配係数を求めたところ, 温度上昇に従って増加することがわかった.

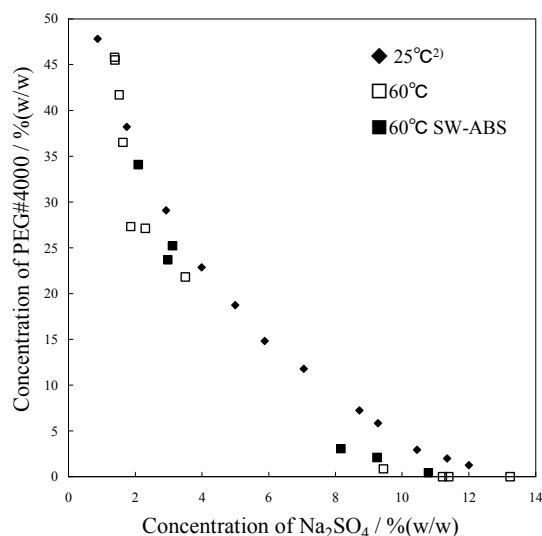


Fig.2 Phase diagrams for the aqueous biphasic PEG-4000/ Na_2SO_4 system at 25 and

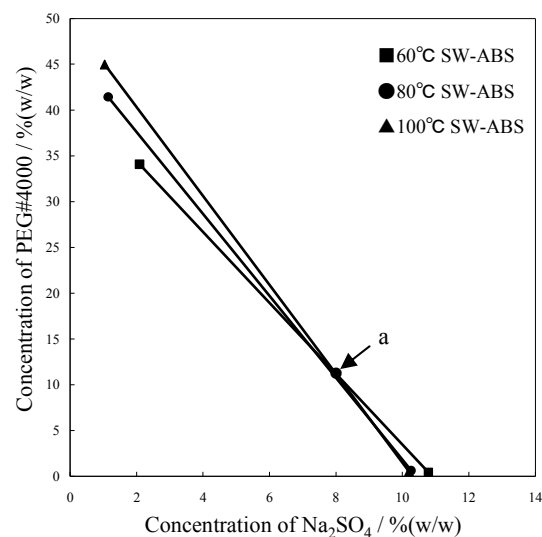


Fig.3 Composition of the two phases formed for the aqueous biphasic PEG-4000/ Na_2SO_4 system at 60 , 80 , and 100℃

a ; total composition (PEG-4000 : 11.2% , Na_2SO_4 : 8.0%)

【文献】

1. P.A. Albertsson, “水性二層分配法” 学会出版センター, (1972).
2. M. Shibukawa , N. Nakayama , T. Hayashi , D. Shibuya , Y. Endo , S. Kawamura , *Anal. Chim. Acta*, **427** , 293 (2001).