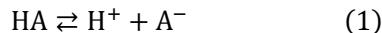


水性二相系におけるアセチルアセトンの抽出挙動の解析

日大生産工(院) ○有泉 太陽
日大生産工 朝本 紘充, 南澤 宏明, 齊藤 和憲

1. 緒論

従来の液液抽出法には、混ざり合わない二つの相を形成する水と有機溶媒が用いられている。この方法は、操作が容易であり、目的物質の濃縮および選択的分離が可能であることから水中からの金属イオンの抽出などに幅広く使用されている。しかし、優れた抽出溶媒として使用されるベンゼン、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機溶媒は人体に有害なものが多い。また、これらの有機溶媒は高い揮発性や残留性を有するので環境への悪影響が懸念されている。そこで近年、環境に優しい液液抽出法として水性二相抽出法が注目されている。水性二相系は、2種類の水溶性高分子または高分子と塩の水溶液から構成される。本研究室では、ポリエチレンギリコール(PEG)/硫酸ナトリウム水性二相系における金属イオンの抽出に関する研究を行ってきた。抽出剤には水/有機溶媒二相抽出法で使用されるアセチルアセトン(AA)を用いている。これまでの論文で、PEG/Na₂SO₄水性二相系のpHが2-9の範囲ではアセチルアセトン(AA)の分配比は変化しないことが報告されている[1]。ここで、AAの酸解離平衡は(1)式で示され、pHとAAのpK_a8.9が同じとき、AA分子とH⁺が解離した陰イオンがそれぞれ50%ずつ存在する。



そのため、pH 8.9以上のとき、AAの分配比は減少すると考えられるが、この報告では分配比は変化しなかった。そこで、本研究では、AAのpK_aよりも高い塩基性条件におけるPEG/Na₂SO₄水性二相系内でのAAの抽出挙動の解析を行った。

2. 実験

2.1 水性二相抽出

遠沈管にて50%(w/w)PEG#4000水溶液を3 g 20%(w/w)Na₂SO₄水溶液6 gを混合し、水性二相

系を調製した。これにpH調整溶液(pH 9.0-14.0)とAAを添加した。pH調整は0.8 M 硫酸シクロヘキシル-3-アミノプロパン(CAPS)緩衝液および2.0 M NaOHで行った。次にpH調整した二相系を恒温槽で25°Cに保ち、15分間振とう、15分間2000 rpmで遠心分離を行った。その後、上相(PEGが富む相)と下相(Na₂SO₄が富む相)を取り分けて、それぞれメスフラスコに所定の量を採取し、5 mM HNO₃で定容した。この溶液を試料溶液として紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測定した。さらに、上相および下相に含まれるAA濃度を定量するために、検量線を作成した。0.025~0.15 MのAA水溶液をメスフラスコに所定の量を採取し、5 mM HNO₃で定容し、この溶液を試料溶液として紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測定し、検量線を作成した。また、上相と下相のAA濃度から分配比D(-)、抽出率E(%)および回収率R(%)は(2), (3)および(4)式で算出した。

$$D(-) = \frac{[\text{AA}]_{\text{PEG}}}{[\text{AA}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \quad (2)$$

$$E(\%) = \frac{[\text{AA}]_{\text{PEG}} V_{\text{PEG}}}{n_{\text{AA}}} \times 100 \quad (3)$$

$$R(\%) = \frac{[\text{AA}]_{\text{PEG}} V_{\text{PEG}} + [\text{AA}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4} V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{AA}}} \times 100 \quad (4)$$

ここで [AA]_{PEG}, [AA]_{Na₂SO₄} はそれぞれ上相および下相に含まれるAA濃度 (M), n_{AA}はAAの添加量 (mol), V_{PEG}, V_{Na₂SO₄}は上相および下相の体積 (ml)を示す。

3. 結果および考察

3.1 最大吸収波長の決定および検量線の作成

紫外可視分光法を用いて、AAを定量するために検量線を作成した。AA溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、274.5 nmにピークがみられた。AAは極性溶媒中で、ケト型が安定に存在しており、274.0 nmに紫外吸収を示す[2]。そのため、274.5 nmをAAの最大吸収波長

Analysis of the extraction behavior of acetylacetone in aqueous two-phase systems

Taiyo ARIIZUMI, Hiromichi ASAMOTO, Hiroaki MINAMISAWA and Kazunori SAITO

に決定した。次に、274.5 nmで0.10-0.60 mMのAA溶液の吸光度を測定した結果、相関係数 r^2 が0.9999の検量線が得られた。

3.2 水性二相系におけるAAの抽出挙動の解析

0.8 M CAPS緩衝液(pH 9.0, 10.0)および2.0 M NaOH(pH 14.0)でpH調整したPEG/Na₂SO₄水性二相系にAAを添加し、抽出操作を行った。その結果をTable 1に示す。Table 1ではAAの分配比と抽出率はpH 9.0-14.0で増加したが、回収率が89%以下と低い値を示した。また、下相のpHを測定した結果、pH 9.0-10.0よりも低い値を示した。AAの回収率が低くなった原因として、上相および下相の体積が大きく影響していると考え、遠沈管の目盛りの校正を行った。また、水性二相系をpH 9.0-10.0にするため、pH 11.0に調整した0.8 M CAPS緩衝液を添加し、再び抽出操作を行った。その結果をTable 2に示す。校正した遠沈管で抽出を行うと、AAの回収率は97%以上まで改善し、妥当性を得ることができた。また、AAの分配比は体積はほとんど影響しないので、pH 6.7-13.0でのAAの分配比の変化をFig. 1に示す。pHが6.0-8.0では分配比はほとんど変化しないが、pH 9.0-13.0では、分配比は増加した。前述したように酸解離平衡を示す(1)式からpK_aよりも高い塩基性条件ではAA分子のH⁺が解離し、陰イオンになる。主に上相は電気的に中性な物質が抽出されるので、AAの分配比は減少すると想定していた。しかし、Fig. 1の結果は、pH 9.0-13.0でAAが上相に移動したことを示唆する。これは、Na⁺とA⁻が会合したこと、電気的に中性になったと考えられる。

Table 1 Measured pH, distribution ratio, percent extraction, and recovery of AA in a PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system.

pH of bottom phase	Measured pH (-)	Distribution ratio (-)	Percent extraction (%)	Recovery (%)
0.8 M CAPS (pH 9.00)	6.7	4.08	60.8	81.7
0.8 M CAPS (pH 10.00)	7.8	3.78	57.7	78.6
2.0 M NaOH	12.9	5.66	71.7	88.6

Amount of AA added, 0.5 mmol; solutions used for pH adjustment, 0.8 M CAPS (pH 9.0, 10.0), 2.0 M NaOH (pH 14.0)

Table 2 Measured pH, distribution ratio, percent extraction, and recovery of AA in a PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system.

pH of bottom phase	Measured pH (-)	Distribution ratio (-)	Percent extraction (%)	Recovery (%)
0.8 M CAPS (pH 11.00)	9.3	4.78	75.3	97.3
2.0 M NaOH	13.0	5.48	77.9	99.3

Amount of AA added, 0.5 mmol; solutions used for pH adjustment, 0.8 M CAPS (pH 11.0), 2.0 M NaOH (pH 14.0)

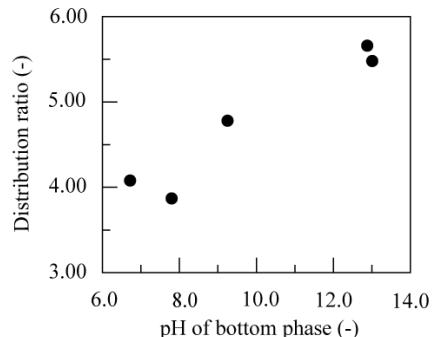


Fig. 1 Dependence of distribution ratio of AA on pH in a PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system.
Solutions used for pH adjustment, 0.8 M CAPS, 2.0 M NaOH

4. 結論

紫外可視分光法でAAを定量するために、検量線の作成を行った。AAの最大吸収波長を274.5 nmに決定し、相関係数が0.9999の検量線が得られた。また、pH 6.7-13.0に調整したPEG/Na₂SO₄水性二相系にAAを添加し、抽出操作を行った。その結果、PEG/Na₂SO₄水性二相系のpHをAAのpK_aよりも高い塩基性条件にすると、AAの分配比が増加した。これは、Na⁺とA⁻が会合したこと、上相に抽出されたことが考えられる。

参考文献

- 1) 齊藤和憲, 清水真吾, 西垣敦子, 南澤宏明, 渋川雅美 分析化学(BUNSEKI KAGAKU), **74**, 321-327, (2025)
- 2) G. S. Hammond, W. G. Borduin, G. A. Guter, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4682-4686, (1958)