

## 4P029 液液相分離の新しい検出方法の開発と各種溶液の相図の作成

(千葉大理<sup>1</sup>・千葉大VBL<sup>2</sup>・British Columbia大<sup>3</sup>・千葉大院自然科学<sup>4</sup>)

加藤 仁<sup>1</sup>, 片柳英樹<sup>2</sup>, 古賀精方<sup>3</sup>, 西川恵子<sup>4</sup>

### 【序】

液液相分離曲線を描くことは溶液化学において重要であり、これまで様々な方法により多くの相図が描かれてきた。従来の相分離点を見分ける方法は大きく2つに分けられる。1つは相分離した際に白濁が生じるという性質を利用したものである。すなわちこの白濁を吸光光度計等を用いた分光的手段により検知し、相分離を判断する方法である。しかしこの白濁は溶液の種類、濃度等の条件によっては生じない場合もあり、その場合は相分離を見分けることができない。また空気が混ざって白濁しているように見える場合もあるため信頼性に欠ける。もう1つは、あらかじめ二相に分かれた液体について各相を別々に取り出し、化学分析によりそれぞれの組成を求めて相分離点を算出する方法である。だが、これらの方法はいずれも多大な手間と時間を要するものである。そこで我々は、前述の短所を全て解消した全く新しい相分離の検出方法を考案した。これを用いれば、簡単な装置で非常に簡便に相分離曲線を作成することができる。

一般に二相に相分離した溶液において、一方の相が限りなく少量である場合はそれを確認するのは非常に困難である。だが、この極めて薄い相を一点に寄せ集めることができれば、特殊な装置を使わずに簡単に肉眼で確認することができる。我々はその点に着目し、溶液に定常状態の渦巻きを発生させることを考えた。相分離した二相の液体は比重が異なるため、軽い相は重い相の作る渦(Rankine渦)の中心に寄せ集められる。このとき前述の極めて薄い相が上相であるならば、それを確認するのは容易である。そこで、我々は渦巻きを発生させる方法として攪拌子とマグネチックスターラーを用いた。

### 【実験】

#### 装置と相分離検出方法

装置の概略図を Fig.1 に示した。試料容器は内容量約 50ml のガラス製の2重槽であり、内側に試料を入れる。外側には恒温水槽(HAAKE F6-C25)から恒温水を循環させることにより、内側の液体の温度を調節している。マグネチックスターラー(ADVANTEC SRS111AA)は回転速度を連続的に変えることができるものを使用している。

まず試料容器に溶液を取り、循環恒温水槽で溶液の温度を一定とする。次に攪拌子で十分に攪拌する。一度攪拌を止め、液体の流れが止まっていることを確認してから徐々にマグネチックスターラーの回転速度を上げていく。すると容器内の溶液に渦流が発生する。このとき溶

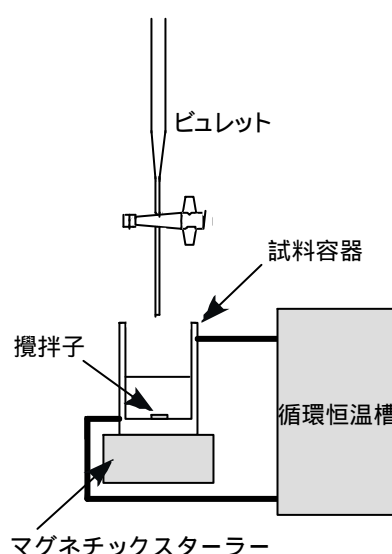


Fig.1 実験装置

液が相分離している場合、上相の液体は次第に中央に集められ、下へ向かおうとする流れに引っ張られるように上相が下に突起して見える。ただしここで速度を強めすぎると溶液が攪拌されて上相が全体に分散してしまうため、慎重に調節し渦巻きの定常状態を作る必要がある。この方法なら上相が微量であっても相分離を確認することができる。したがってある液体 A にビュレットで別の液体 B を滴下していき、一滴滴下するごとに上述の方法で相分離しているか否かを確認することにより、A-B の液液相分離点を明確に知ることができる。ただしこのとき滴下する液体 B の比重は液体 A の比重より小さくなるようにする。

#### 性能評価

本方法の性能を評価するために、既に相図が報告されている NaCl/H<sub>2</sub>O/1-propanol および NaCl/H<sub>2</sub>O/1-butanol の系について、<sup>1)</sup> それぞれ 25 °C の条件で相図を作成した。

#### 【結果と考察】

Fig.2 に NaCl/H<sub>2</sub>O/1-propanol および NaCl/H<sub>2</sub>O/1-butanol の相図を示した。Fig.2 から、測定によって得られた値は文献値と非常に良く一致する。したがってこの方法は従来の方法と比較しても同程度の精度があると結論される。本方法では一滴ごとに短時間で相分離を判別できるため測定誤差は非常に小さく、また従来に比べ非常に迅速に作業を行える。はじめに述べた従来の方法の短所はすべてこれによって解決される。

本方法を用いて、Hofmeister series の塩について相図を作成した。その一例として、NH<sub>4</sub>Cl/H<sub>2</sub>O/1-propanol および tetramethylammonium chloride (TMAC)/H<sub>2</sub>O/1-propanol の相図を Fig.3 に示す。当日はこれらの相図を用いて、各種イオンが水の構造化に及ぼす影響を及ぼすかを議論する。

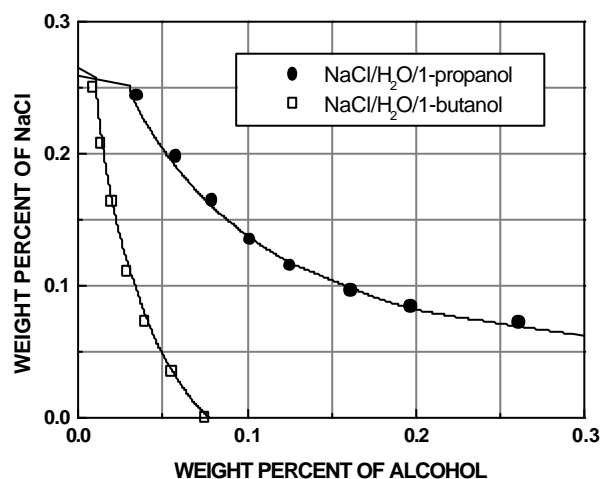


Fig.2 NaCl/H<sub>2</sub>O/1-propanol および NaCl/H<sub>2</sub>O/1-butanol の相図 (25 °C)  
● は測定値、○ は文献値<sup>1)</sup>

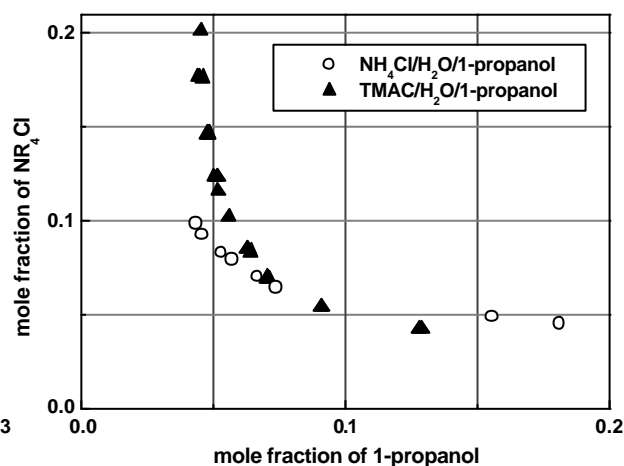


Fig.3 NR<sub>4</sub>Cl (R=H, CH<sub>3</sub>)/H<sub>2</sub>O/1-propanol の相図 (25 °C)

1) R. D. Santis, L. Marrelli and P. N. Muscetta : The Chemical Engineering Journal 11(1976)207-214