薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
102 (5) 492-494 (1982)

液滴による水相からの改良抽出法¹⁾

原 昭二,* 岡 希太郎, 土橋保夫

東京薬科大学

A Procedure for Efficient Extraction from Aqueous Phase by Using Droplet Current Distribution¹⁾

SHOJI HARA,* KITARO OKA and YASUO DOBASHI

Tokyo College of Pharmacy, Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-03, Japan

(Received October 31, 1981)

Droplet current distribution technique by using an aqueous stationary phase and immiscible organic solvent as a mobile phase was examined to improve the common separation procedure which has been carried out by a batch process. Control of pH and the addition of salts in the aqueous stationary phase were found to be useful for the effective isolation of the model compound with flow manipulations employing the minimum amount of solvent.

Keywords—extraction; solvent extraction; droplet current extraction; droplet current distribution; aqueous phase distribution

有機合成反応物から目的物を単離する場合、有機溶媒を用いる水相からの抽出は不可欠の操作である。抽出工程では分液ロートが用いられ、多回の分配、転溶が繰返される。²⁾ 抽出の回数を増やせば溶質の回収率は向上するが、操作が不連続なので煩雑であり、長時間を必要とする。そこでこの過程を改良し、連続的な操作に変えて効率化することを試みた。

実 験 の 部

装置 空カラム管としてガラスカラム管、内径 6 mm×長さ 15 cm (CIG カラム管, 草野科学) を 10 本、内径 1 mm の PTFE 管により連結し、送液ポンプ KP-9H, 紫外線検出器 UVILOG-III (草野科学) を接続した。検出波長: 254 nm.

液滴分配操作 Et₂O を流速 5 または 1.5 ml/min で送り、水、飽和食塩水または HCl, Na₂CO₃, NaOH 各 5% の水溶液を通過させる。試料 (市販品) を Et₂O または水に溶かし、PTFE 管のループを用いて液滴抽出カラムに注入する。ピロガロール, ピリジンは各 1 mmol/500 μ l を、混合試料は各成分 25 mg を 1 ml に溶かし注入した。

Fig. 1. Flow Diagram for Droplet Current Distribution

結果および考察

多回の抽出を行う場合、順次に新しい二液相を加え、溶質を向流分配の形式で分配させる。一方、水相を固定し、有機溶媒相のみを移動させる抽出法として液滴抽出が知られている。この方法は連続操作として実施できる点で、通常の不連続な多段階抽出法より優れている。しかし、加圧に耐える構造、送液装置などを必要とするため、日常的には使用されていない。最近高性能液体クロマトグラフィーが普及し、機器およびその部品が容易に入手できるようになったので、これらを用いる簡易な液滴抽出装置を組立て、その性能について検討した。

Fig. 2. Elution Curve of the Droplet Current Extraction

Phase system: diethyl ether/water.

装置の概略はつぎの通りである。ガラス製耐圧カラム管を PTFE 管で連結し、定流量の送液ポンプを用いてジエチルエーテルなどの有機溶媒を送る。液滴をカラム管中の水相を通過させ、管の出口に接続した液体クロマトグラフィー用の検出器により抽出液をモニターする (Fig. 1)。

向流分配の理論によれば,⁹⁾ 固定液相の管の数を増すと溶質成分の分離度は向上するが、抽出・回収に要する移動液相の量は大きくなり、より長い操作時間が必要になる。一方、水性二相の抽出においては、しばしば水相の pH, イオン濃度を变化させ、有機溶媒相への分配を大きくすることができ、この調整法は実際にひろく利用されている。したがって、液滴抽出においても、水相の塩濃度の調節などにより分配比を調整すれば、速やかな抽出が可能になるであろう。ここではモデル化合物としてピロガロール、ピリジンを選び、水相からの抽出と飽和食塩水を加えた固定液相からの抽出とを比較した。塩の添加によって、水相からの抽出ピークにみられるテーリングはなくな

Fig. 3. Flow Chart for Separation of the Mixture by using Extraction Procedure

Fig. 4. Elution Curve of Acetophenone by using Droplet Current Extraction and TL Chromatogram of the Solutes

り、より少ない溶媒量によって定量的な抽出・回収ができた (Fig. 2).

水相の pH を調節して強酸性、弱酸性、塩基性、中性の溶質をそれぞれ選択的に抽出・分離する過程は、有機合成反応生成物から目的物を単離するための基本的な操作の一つであるが、この過程に液滴抽出法を適用することが可能である。モデル実験として、簡単な有機化合物の混合物を選び、そのジエチルエーテル溶液を、順次塩酸、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム水溶液の固定相中を通過させる実験を試みた (Fig. 3)。固定相液のカラム端から流出する移動相液をモニターすると Fig. 4 が得られる。

また塩酸、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの固定相液を中和したのち、ジエチルエーテルの液滴抽出を行うと、それぞれ塩基性、強酸性、弱酸性の画分がほぼ定量的に回収される。分離された画分の薄層クロマトグラフィーはそれぞれ単一のスポットを示した (Fig. 4)。

以上の液滴抽出において、抽出液をモニターすることによって使用される溶媒の無駄はなくなり、従来の分液ロートを用いる手操作におけるよりも少なくて済む。また装置が閉鎖系であるから実験室内の有機溶媒蒸気による汚染は少ない。実際に種々の有機合成反応の単離工程にこの方法を組み込み、その有用なことを認めた。

引用文献および注

- 1) 日本薬学会第 101 年会で発表, 熊本, 1981 年 4 月.
- 2) J. Cason, H. Rapoport, "Laboratory Text in Organic Chemistry," 2nd ed., Prentice-Hall, N.J., USA, 1963, p. 259.
- 3) 原 昭二, "有機液相クロマトグラフ分析," 共立出版, 東京, 1965, p. 16.