

## 混合溶液の相分離-再混和の観察 ～冷やすほど混ざる混合溶液～

フィジオマキナ株式会社 武田日出夫

### 【背景】

複数の液体を混合して調製した混合溶液には、水とエタノールのようにどのような比率でも混和する混和性のものと、水と油のように分離する(混和しない比率がある)非混和性のものがある。水と油のように非混和性の混合溶液の場合でもまったく混ざり合わないわけではなく、例えば水と混ざらないことで知られる1-オクタノールであっても、1Lの水(20℃)に約0.3mgであるが混和する。非混和性の混合溶液の場合、一般的に温度を上昇すると混和しやすくなり、温度を下げると二相に分離する。一方で、一部の混合溶液は温度を下げると混和し、温度上昇に伴い相分離を起こす。本アプリケーションノートでは、このような混合溶液の相分離-再混和の挙動の観察に晶析装置 Crystal16 を応用する方法を検討した。

### 【試料】

水 1 mL を入れた Crystal16 ガラスバイアル(市販の 1.5 mL ガラスバイアル)に 1-ヘキサノール(密度 0.81 g/mL)を 8.0~9.8  $\mu$ L 添加し、測定試料とした。

### 【攪拌方法の検討】

Crystal16 では、バイアル底部にスターラーを設置して攪拌する Bottom Stirrer と、バイアル上部からハンガー状の針金で攪拌する Top Stirrer の 2 種の攪拌機構が使用できる。水と 1-ヘキサノールのように密度の異なる液体を混和する場合、Bottom Stirrer では液面の中心付近に密度の低い油層が留ま

ってしまい、バイアル中を均一に混ぜることができなかった。Top Stirrer を用いた場合、液面を十分な強度で攪拌することができ、バイアル中が均一に混和、懸濁されることを確認した(図 1)。

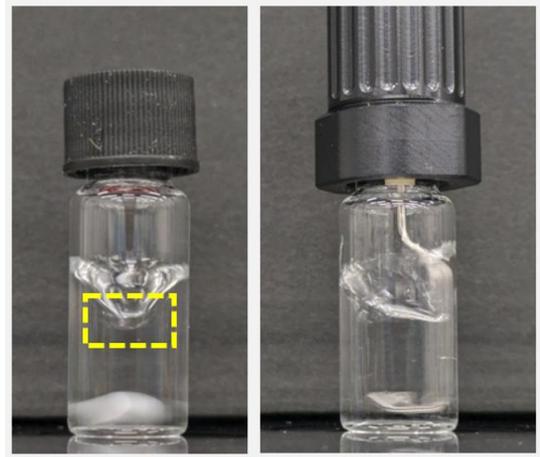


図 1 (左)Bottom Stirrer による水-1-ヘキサノール混合溶液の攪拌。黄色枠内に 1-ヘキサノールの層が形成された。(右) Top Stirrer による水-1-ヘキサノール混合溶液の均一な攪拌。

### 【実験】

1-ヘキサノール濃度が 6.5, 7.0, 7.5, 8.0 mg/mL となるよう調製した測定試料を Crystal16 にセットし、以下の条件で、水-1-ヘキサノール混合試料の温度を変化させ、相分離と混和を繰り返した。

#### Crystal16 試験条件

| バイアル温度 | 昇温速度      | 回転速度     |
|--------|-----------|----------|
| 室温     |           | 1250 RPM |
| ↓      | -20°C/min | 1250 RPM |
| 2°C    |           | 1250 RPM |
| ↓      | 2°C/min   | 1250 RPM |
| 20°C   |           | 1250 RPM |
| ↓      | -1°C/min  | 1250 RPM |
| 2°C    |           | 1250 RPM |

4 サイクル  
繰り返し

## 【結果】

Crystal16 ソフトウェアの測定画面(一部を日本語に変換)を図2に示す。赤線はバイアル温度、水色～緑色の線は各バイアルの透過率である。透過率が100%の状態では溶液は混和しており、透過率が100%未満の状態では相分離が発生し、攪拌により懸濁した状態である。温度上昇と下降に伴い、混和と相分離を繰り返していることが記録された。この相分離温度に対してバイアル中の1-ヘキサノール濃度をプロットすると、図3のように負の傾きのグラフが得られた。負の傾きは、温度上昇に伴い1-ヘキサノールの溶解度が低下していることを示している。相分離が発生し始める温度を臨界温度と呼ぶが、この実験においては、Crystal16を使用することで、2種

の液からなる混合溶液の臨界温度を迅速に測定することに成功した。参考として、低温で混和した状態のバイアルと温度上昇に伴い相分離が発生したバイアルの画像を図4に示す。

## 【まとめ】

Crystal16は、その名称の通り結晶(固体)の晶析操作により溶解度曲線を取得することが主な用途であるが、混和溶液においても臨界温度の決定に使用できることを確認することができた。Top Stirrerによる攪拌は密度の異なる液から成る相分離状態の攪拌に適しており、さまざまな混合溶液への利用が期待できる。

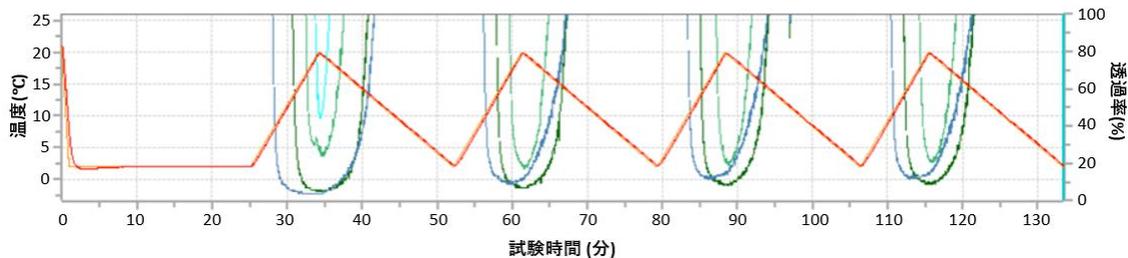


図2 Crystal16 ソフトウェアの測定画面(軸ラベルを日本語に編集済)。赤色の直線はバイアル温度、水色～緑色の線は各バイアルの透過率を示す。温度、透過率ともに Crystal16 にて自動取得された値。

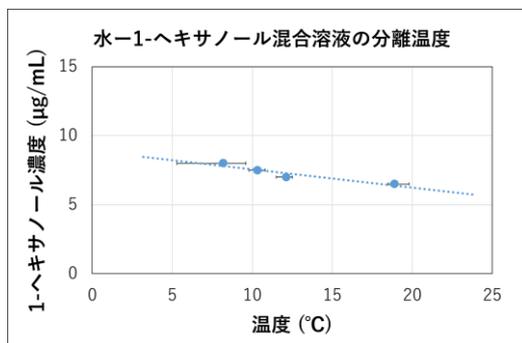


図3 Crystal16 の実験結果から作成した1-ヘキサノールの分離開始温度(臨界温度)プロット。

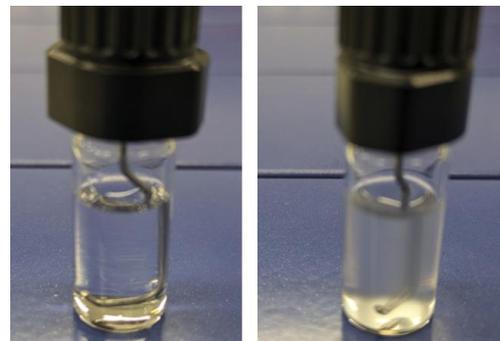


図4 (左)低温で混和溶液状態のバイアル。(右)温度上昇により相分離し、懸濁したバイアル。