

ジ(2-エチルヘキシル)リン酸逆ミセル溶液を用いた メチレンブルーの抽出に及ぼす塩の影響

衣笠 巧* 吉田奈々子* 西井靖博*

Effect of Salts on Extraction of Methylene Blue by using
Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Reversed Micellar Solution

Takumi KINUGASA* Nanako YOSHIDA* Yasuhiro NISHII*

The extraction of methylene blue (MB) from aqueous solution into DEHPA reversed micellar solution was investigated. The extraction ratio of MB from KCl and NaCl solution was increased with pH to reach 100 % above pH 6 and was independent of the salt species and its concentration. The extraction behavior could be explained by the dissociation of DEHPA and the the bond between MB and dissociated DEHPA. In CaCl₂ system, MB was not extracted because because Ca²⁺ ion was preferentially bonded to DEHPA and inhibited the MB extraction. The MB extracted DEHPA reverse micelles could be recovered into CaCl₂ aqueous solution.

1. 緒言

繊維染色工場や染料製造工場などから排出される着色排水には種々の合成染料が含まれている。染料には耐候性、耐光性、耐薬品性などの性質が要求されるため自然分解の難しいものが多く、また微量でも河川・湖沼・沿岸海域を着色して強い汚濁感を生じさせる。水質汚染防止法では、健康項目として水銀やベンゼンなどの特定の物質と生活環境項目として pH や COD などの排出基準が定められているが、着色度については規制がない。そのため排水基準は満たしているものの着色成分が未処理な場合がある。近年、いくつかの自治体が条例によって着色排水の規制を始めたが^[1]、着色度の定義が難しいこともあり、例外的な措置に過ぎない。また、中国や東南アジアの発展に伴って、これらの地域の水質汚濁は喫緊の課題となっている。水処理対策はなされつつあるものの BOD 排出量が増加傾向にあり、多くの国で汚染物質の排出による水環境への負荷は自然回復力を超えている^[2]。着色排水問題も顕著になってきており、その対策としてフィリピンやシンガポールなどの国およびインドネシアの一部の州では着色度の排出基準が導入されている^[3]。

染色工場からの着色排水処理は、無機凝集剤と高分子凝集剤による凝集処理後、活性汚泥法により生物処理を行い、さらに UV オゾン酸化や活性炭吸着することで、放流できるまでになる^[4]。これらの方法には、凝集物、汚泥、活性炭など

の処理費、オゾン発生装置の設備費や運転費などコスト面の問題がある。さらに、いずれの方法でも排水から除去された染料を再利用することはできない。

本研究室では、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (AOT) 逆ミセルによるメチレンブルー (MB) の抽出を検討し、低塩濃度水溶液からの抽出および高塩濃度水溶液への逆抽出が可能なることを見出した^[5]。さらにジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (DEHPA) 逆ミセルによる MB の抽出を検討し、DEHPA 逆ミセルの形成は pH に依存し、中性条件で MB を抽出し、弱酸性で逆抽出することを明らかにした^[6]。

これまでに、AOT 逆ミセルによる MB の抽出率は、添加塩の種類や塩濃度によって影響されることがわかっており、それを利用して抽出・逆抽出の制御ができることを明らかにしてきた。これに対して DEHPA 逆ミセルにおける添加塩の作用についてはほとんどわかっていない。そこで本研究では、DEHPA 逆ミセルによる MB の抽出のさらに詳細なデータを得るために、添加塩の影響を調べることを目的とする。

2. 実験

染料として MB、界面活性剤として DEHPA、有機溶媒として 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン)、助溶媒として 2-エチル-1-ヘキサノールを用いた。DEHPA は大八化学製 DP-8R を 6 kmol/m³ 塩酸と蒸留水で交互に 3 回洗浄し、十分

平成 29 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 2017)

* 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

に遠心分離して精製したものを用いた。水溶液は、バッファで pH を、NaCl、KCl、CaCl₂ で塩濃度 C_E を調節した溶液と染料ストック溶液を混合して調製した。有機溶液は、1 wt% 2-エチル-1-ヘキサノールを含むイソオクタンに DEHPA を濃度 C_S になるよう溶解して調製した。

水溶液と有機溶液の等量を三角フラスコに仕込み、298 K の恒温水槽中で 1 時間振盪し、抽出平衡に到達させた。平衡に達した溶液を遠心分離で二相に分相し、水相中の MB 濃度を紫外可視分光光度計 (島津 UV-1600) で 664 nm の吸光度から決定した。MB の抽出率 E を次のように定義した。

$$E = \frac{C_{org,1}V_{org,1}}{C_{aq,0}V_{aq,0}} = \frac{C_{aq,0}V_{aq,0} - C_{aq,1}V_{aq,1}}{C_{aq,0}V_{aq,0}} \quad (1)$$

ここで C は MB 濃度、 V は体積、添字 aq は水相、 org は有機相、0 は初期、1 は抽出後である。

逆抽出のための水溶液は、バッファで pH を、CaCl₂ で塩濃度 C_E を 0.2 kmol/m³ に調節した。MB を抽出した有機相と逆抽出水溶液の等量を三角フラスコに仕込み、1 時間振盪して逆抽出を行った。平衡到達後、二相に遠心分離し、水相中の MB 濃度を決定して次式で定義される逆抽出率 E_B を求めた。

$$E_B = \frac{C_{aq,2}V_{aq,2}}{C_{org,1}V_{org,1}} = \frac{C_{aq,2}V_{aq,2}}{C_{aq,0}V_{aq,0} - C_{aq,1}V_{aq,1}} \quad (2)$$

ここで添字 2 は逆抽出後を示す。なお、本実験では抽出の前後で沈殿などの生成は見られず、物質収支が成り立つとし、また、振盪前後で水相と有機相の体積変化は無視できるとした。

3. 結果と考察

3-1 メチレンブルーの正抽出に及ぼす塩の影響

Fig.1 に、種々の pH における MB の抽出率を、MB 初濃度を変えて測定したときの結果を示す。Fig.1 (a) は水相を KCl 水溶液、Fig.1 (b) は NaCl 水溶液、Fig.1 (c) は CaCl₂ 水溶液とした場合である。全体的にデータのばらつきが大きいので、定量的な評価は難しいが、およそ KCl 系と NaCl 系はよく似た抽出挙動を示しているのに対して、CaCl₂ 系ではほとんど MB の抽出が起こっていない。

まず、KCl 系と NaCl 系での抽出率は、pH が 3~4 の範囲では小さく、pH 5 付近で急激に増大し、pH 6 以上ではほぼ 100% に達している。pH による抽出率の変化は抽出剤 DEHPA の解離挙動によって説明できる。DEHPA の pK_a は 5.7 であることが知られている^[7]。したがって、pH が 5.7 より十分小さければ DEHPA はまったく解離していないため、正電荷をもつ MB と静電的に引き合うことがなく、抽出されない。しかし、pH が 5.7 に近づくにつれて DEHPA が解離を始めて負電荷をもつため、MB の抽出が起こる。MB に比べて DEHPA は大過剰に存在しているため、容易に抽出率が 100% に達したと考えられる。また、染料濃度が 20 倍変化しても抽出率にその影響が見られないのも、DEHPA が大過剰に存在することから説明できる。今回は DEHPA 濃度を 0.05 kmol/m³ に固定して実験を進めたが、もっと低い濃度でも抽出が可能であることが

示唆された。ただし、NaCl 系では pH 3~4 の範囲で DEHPA がほとんど解離していないにもかかわらず、MB の抽出率が 30% 程度もあった。この理由は今のところ不明である。

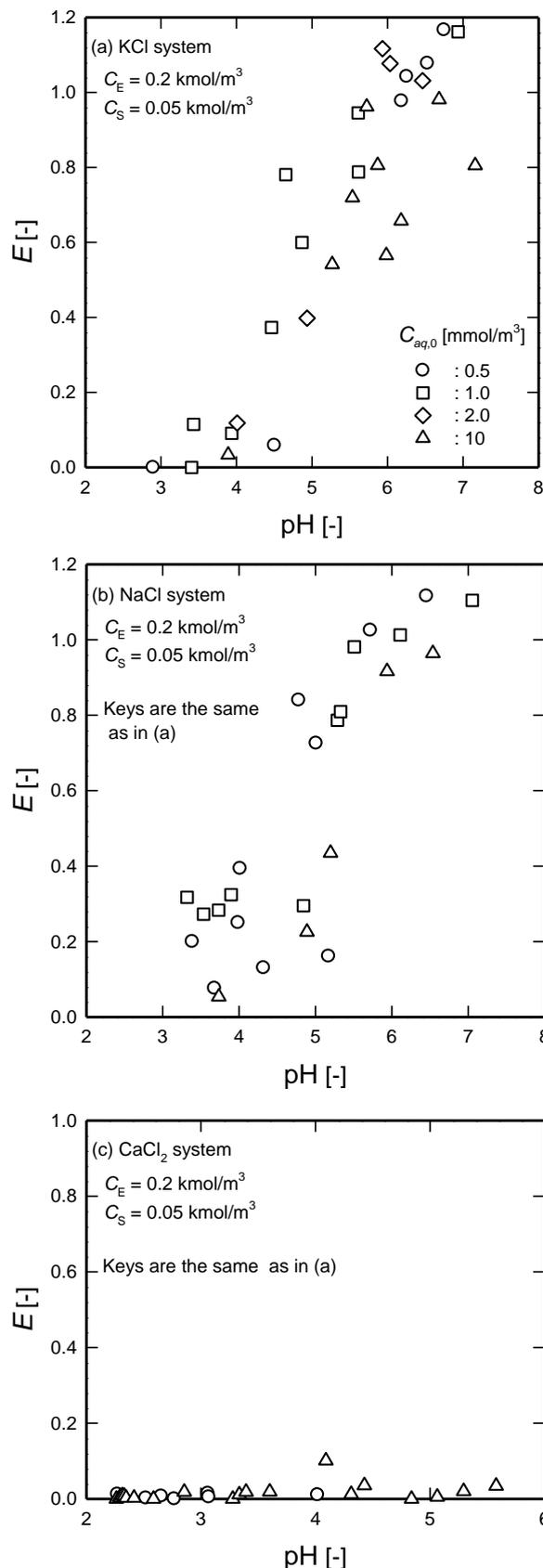


Fig.1 Effect of pH and dye concentration on extraction ratio of methylene blue. (a) KCl, (b) NaCl, and (c) CaCl₂ systems.

KCl 系と NaCl 系を比べると、pH 3~4 付近を始め、若干 NaCl 系の方が抽出率が高いようにも見える。しかし、測定誤差を考慮するとほとんど差がないと判断すべきであろう。AOT を抽出剤とする逆ミセル抽出においては、添加塩として NaCl を用いた場合の方が KCl のときよりも染料の抽出率が高くなることが報告されている¹⁵⁾。DEHPA はリン酸基、AOT はスルホ基を親水基とする点に異なるのに対して、疎水基はどちらも 2-エチルヘキシル基の 2 本鎖でありよく似ている。親水基が陰イオンとなって染料やタンパク質と静電的に結合することが抽出の主な推進力であるので、親水基の違いによって添加塩の影響の受け方が異なると推測される。

次に、CaCl₂ 系の抽出率は pH によらず非常に小さかった。一般にアルカ土類金属イオンはアルカリ金属イオンに比べて陰イオンとの結合度が大きいことから、Ca²⁺イオンが DEHPA と強く結合し、MB の抽出に寄与しなくなるためであると考えられる。

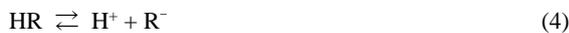
3-2 メチレンブルーの抽出平衡の解析

これまでの結果を定量的に検討するために、次式で定義される分配比 m で評価する。

$$m = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (3)$$

Fig.2 に、pH に対する MB の分配比の関係を表す。分配比は、抽出率が 100 % に近いときのデータは誤差が大きくなるので一部カットしている。

DEHPA による MB の抽出は、DEHPA の解離反応および MB と DEHPA の結合反応の 2 段階で起こると考えられる。



ここで HR は DEHPA、R⁻ は解離した DEHPA、D⁺ は MB 陽イオン、DR は MB に DEHPA が静電的に結合した化合物である。したがって、C_S は HR の濃度、C_{aq} は D⁺ の濃度、C_{org} は DR の濃度としてよい。DEHPA は式(5)の反応によって MB と結合し、化合物 DR を形成するため、有機相中の DEHPA 濃度は抽出が進むとともに低下するはずである。しかし、DEHPA は MB に対して大過剰に存在するので、その低下量は無視できるほど小さいと仮定できる。式(4)、式(5)の反応の平衡定数は次のように与えられる。

$$K_a = \frac{C_{H^+} C_{R^-}}{C_S} \quad (6)$$

$$K_{ex} = \frac{C_{org}}{C_{aq} C_{R^-}} \quad (7)$$

式(6)の K_a は $pK_a = 5.7$ より求められる。式(3)、(5)、(6)より次式を得る。

$$\log m = pH + \log(K_a K_{ex} C_S) \quad (8)$$

この式から抽出平衡定数 K_{ex} を求めることができる。

Fig.2 (a), (b) を見ると、KCl 系と NaCl 系の MB の分配比の対数は pH に対して、ばらつきは大きいものの傾き 1 の直線上に分布している。これは式(8)が成り立っていることの証左

である。前述したように KCl 系と NaCl 系では抽出挙動にほとんど差が見られなかったことから、2 つの系の抽出平衡定数は等しくなるとした。すると、Fig.2 (a), (b) に実線で示すよ

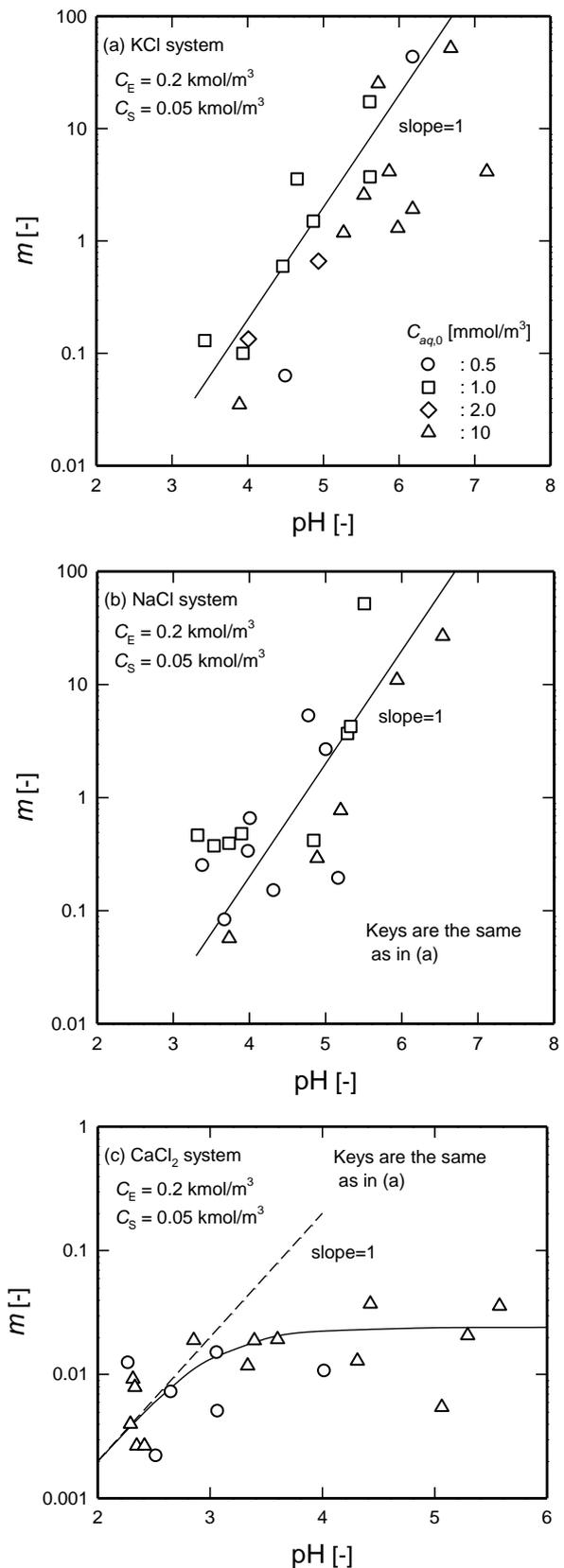


Fig.2 Distribution ratio of methylene blue by DEHPA. (a) KCl, (b) NaCl, and (c) CaCl₂ systems.

うに、 $K_{ex} = 200 \text{ m}^3/\text{kmol}$ としたときの計算値がもっともよく実験値にあてはまった。しかし、データのばらつきが大きいので、 $K_{ex} = 50 \sim 800 \text{ m}^3/\text{kmol}$ くらいの誤差はあると推定できる。

CaCl_2 系の場合は、前述したように DEHPA と Ca^{2+} イオンの結合を考慮する必要がある。この反応は次のように表せる。



ここで CaR_2 は DEHPA の Ca 塩である。この反応の平衡定数 K_1 は次式で表せる。

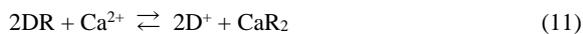
$$K_1 = \frac{C_{\text{CaR}_2}}{C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{R}^-}^2} \quad (10)$$

そこで式(4)、(5)と式(9)の反応が同時に起こっていると考え、実験結果にフィッティングするように平衡定数 K_1 を推定した。ただし、抽出平衡定数 K_{ex} が KCl 系と NaCl 系で等しいとして差し支えなかったことから、式(9)の反応とは独立しているとして、 CaCl_2 系でも $K_{ex} = 200 \text{ m}^3/\text{kmol}$ になると仮定した。計算値は $K_1 = 1 \times 10^7 \text{ m}^6/\text{kmol}^2$ としたとき、Fig.2 (c)の実線で示すようにもっともよく実験値に合った。この値もデータのばらつきを考慮すると、 $K_1 = 2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7 \text{ m}^6/\text{kmol}^2$ 程度の誤差はある。なお、破線は式(9)の反応を考慮しなかった場合の計算線である。式(9)の反応が MB の抽出を大きく阻害していることが計算からも支持された。

3-3 CaCl_2 水溶液を用いたメチレンブルーの逆抽出

これまでの結果より、 Ca^{2+} イオンの添加による DEHPA 逆ミセル溶液からの MB の逆抽出の可能性が示唆される。そこで、KCl 系または NaCl 系で抽出した後、 CaCl_2 水溶液で逆抽出した場合の結果を Table 1 に示す。いずれも 90 % 以上の逆抽出率を達成できた。これまでの報告では、DEHPA 逆ミセルからの逆抽出は pH 6 以上では起こらず、pH 5 以下の酸性条件を必要としてきたが⁶⁾、 CaCl_2 を用いることで中性条件 pH 6.5 で逆抽出が可能であることがわかった。

Ca^{2+} イオンによる逆抽出は次の反応によるものと推定される。



式(11)の反応の平衡定数 K_2 は次式で与えられる。

$$K_2 = \frac{C_{\text{aq}}^2 C_{\text{CaR}_2}}{C_{\text{org}}^2 C_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{K_1}{K_{ex}^2} \quad (12)$$

したがって、式(11)の反応は、式(5)と式(9)の反応の組み合わせであることがわかる。そこでここでは、式(4)、(5)、(9)の反応が同時に起こっていると考えて計算することにした。すでに求められている各反応の平衡定数を誤差も含めて適用し、Table 1 の条件に当てはめて逆抽出率を推定すると、94~99 % になった。実験値は計算値に届かなかったが、高い逆抽出率を得られることが計算からも確認できた。

4. 結論

DEHPA 逆ミセル溶液を用いた MB の抽出・逆抽出に及ぼす塩の影響を調べ、以下の結論を得た。

Table 1 Backward extraction ratio of MB by using CaCl_2 strip solution.

Forward extraction		
C_E	KCl 0.2 kmol/m ³	NaCl 0.2 kmol/m ³
pH	6.5	6.5
E	99.7 %	98.2 %
Backward extraction		
C_E	CaCl_2 0.2 kmol/m ³	CaCl_2 0.2 kmol/m ³
pH	6.5	6.5
E_B	90.2 %	92.7 %
$C_{aq,0} = 10 \text{ mmol/m}^3$, $C_S = 0.05 \text{ kmol/m}^3$		

- (1) 添加塩として KCl と NaCl を用いたとき、DEHPA 逆ミセルによる MB の抽出率は塩の種類や濃度にほとんど影響を受けず、pH 6 以上で抽出率 100 % を得た。このときの抽出挙動は、DEHPA の解離反応および MB と DEHPA の結合反応で説明できた。
- (2) 添加塩として CaCl_2 を用いたとき、MB はほとんど抽出されなかった。これは Ca^{2+} イオンが優先的に DEHPA と結合して、MB の抽出を阻害するためであることがわかった。
- (3) 逆抽出溶液に CaCl_2 を添加することで、DEHPA 逆ミセルから 90 % 以上の MB 逆抽出率を達成できた。

引用文献

- [1] 川崎市公害防止等生活環境の保全に関する条例，三郷市公害防止条例施行規則，和歌山市排水の色等規制条例
- [2] 日本環境会議「アジア環境白書」編集委員会：「アジア環境白書 2010/11」，東洋経済新報社，pp.334-337 (2010)
- [3] 製品評価技術基盤機構：「平成 28 年度アジア諸国の化学物質管理制度の現状に関する調査報告書」(2017)
- [4] 和田洋六：「用水・排水の産業別処理技術」，東京電機大学出版会，pp.258-261 (2011)
- [5] T.Kinugasa, H.Kashima, S.Kumeno, S.Tanaka, Y.Nishii: "Forward and backward extraction of methylene blue by using AOT/isooctane reversed micellar solution", Separ.Sci.Technol., Vol.47, pp.1957-1962 (2012)
- [6] T.Kinugasa, T.Hashimoto, Y.Nishii: "Reversed micellar extraction of methylene blue by using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid", Solvent Extr.Res.Dev., Jpn., Vol.22, pp.169-176 (2015)
- [7] T.Kinugasa, A.Hisamatsu, K.Watanabe, H.Takeuchi: "A reversed micellar system using mixed surfactants of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and di(2-ethylhexyl) phosphoric acid for extraction of proteins", J.Chem.Eng.Jpn., Vol.27, pp.557-562 (1994)