

塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いたジアゾ染料の抽出

衣笠 巧* 秦 紀明* 梅木美穂* 西井靖博*

Solvent Extraction of Diazo Dyes by using Hexadecyltrimethylammonium Chloride

Takumi KINUGASA* Noriaki HADA* Miho UMEKI* Yasuhiro NISHII*

The extraction of diazo dyes, congo red (CR), benzopurpurine 4B (BP), and azo blue (AB), from aqueous solution by extractant CTAC was investigated. The diazo dyes, especially AB is relatively hydrophobic, the addition of NaCl tends to cause precipitation. 1-Octanol has been found to be suitable as an organic solvent that is less likely to precipitate. The diazo dyes has a saturation solubility. The diazo dyes are able to be extracted into CTAC/1-octanol and the extraction ratio was increased with increasing CTAC concentration and decreasing dye concentration. The extraction reaction between diazo dyes and CTAC could be explained by ion exchange mechanism. The extraction ratio of CR and BP decreased as the NaCl concentration increased, suggesting the possibility of back extraction. AB was difficult to operate at high NaCl concentration because it formed precipitate. The effect of the functional group on the extraction of the diazo dyes did not appear clearly.

1. 緒言

一般に、色素のうち水に溶解または分散した状態で繊維に親和性があり、かつ洗浄によって容易に脱離せず、光や熱などの外的要因に対して耐性があるものを染料という^[1]。染料は本来繊維を染色する目的で開発されてきた物質であるが、現在ではゴム、プラスチック、紙、皮革、油脂、毛皮、セメント、木材、金属などの着色に応用され、食品、医薬品、化粧品、情報記録用、情報表示用など幅広い分野で用いられている。このうちアゾ染料は最も多く使用されており、その種類は 3,000 以上で、商業用染料の約 65%を占めている^[2]。アゾ染料の中には、分解後に有害な芳香族アミンを生成するものがあり、1999 年のオランダ国立研究所による見解を端緒として、一部のアゾ染料を繊維製品へ使用することが禁止された。日本でも、平成 27 年 4 月に「有害物質を含む家庭用品の規制に関する法律」の一部を改正する政令が公布され、同年 7 月に「有害物質を含む家庭用品の規制に関する法律施行規則」の一部を改正する省令が公布され、平成 28 年 4 月から施行されている。このような経緯から、染色工場などの排水処理についても対策の強化が重要となっている。

全国に染色工場は 250 社程度あり、総排水量は 100 万 m³/日と推定されている^[3]。染料を含む着色排水の処理方法は、凝集沈殿、活性汚泥法、活性炭吸着などの組み合わせによっ

て行われている^[4]。これらの方法では廃棄物としてスラッジ、汚泥、活性炭などが発生し、埋立処理や焼却処理されている。しかし、埋立処分場の新設困難やダイオキシン対策のできていない焼却炉の廃棄処分のため、その処理コストは上昇しつつあり、染色工場の経営を圧迫している。さらに、いずれの方法でも排水から除去された染料は廃棄または分解され、再利用することはできない。

最近、溶媒抽出法による着色排水からの染料の除去が多く報告されている。溶媒抽出法は省エネルギー的・経済的でスケールアップ・スケールダウンが容易であり、排水処理への適用に向いている。また、溶媒抽出で除去された染料は再利用が可能である。抽出媒体としてイオン液体^[5]やカリックス[n]アレーン^[6]が提案されているが、高価なためあまり現実的ではない。本研究室では、アニオン性抽出剤を用いた塩基性染料の抽出^[7,8]およびカチオン性抽出剤を用いた酸性染料の抽出^[9]を検討してきた。このうち酸性染料としてはスルホ基をもつ 6 種類のモノアゾ染料を対象とし、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（別名、塩化セシルトリメチルアンモニウム、CTAC）を抽出剤に用いることで、モノアゾ染料の抽出が可能であることを見出した。抽出の推進力は静電的相互作用であり、イオン交換機構によって説明することができた。また、抽出平衡定数 K_{ex} の値が見積もられ、芳香環の数が多く疎水性の高いモノアゾ染料ほど K_{ex} が大きいことが

令和元年 12 月 23 日受付 (Received Dec 23, 2019)

* 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 (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

わかった。また、理由は明らかではないがアミノ基を持つモノアゾ染料の K_{ex} が非常に小さくなった。さらに、高い NaCl 濃度の水相をストリッピング液として用いることで、油相からのモノアゾ染料の回収が可能であった。

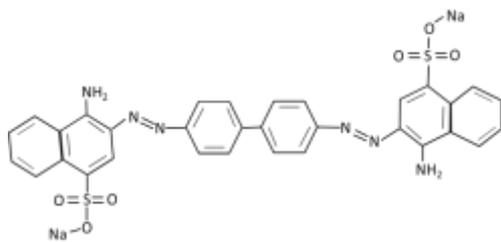
本研究では、CTAC を用いた 3 種類のジアゾ染料の抽出を検討する。染料濃度、抽出剤濃度、塩濃度などの操作条件が抽出率に及ぼす影響を調べ、モノアゾ染料と比較することで抽出機構を明らかにし、染料構造が抽出に及ぼす影響などを考察する。

2. 実験

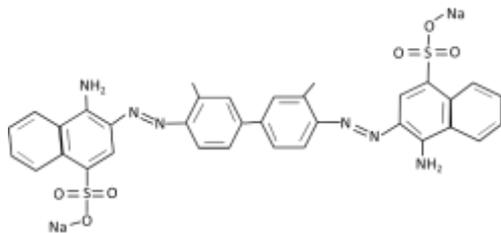
Fig.1 に本研究で用いた染料の化学構造を示す。コンゴレッド (CR) とベンゾパープリン 4B (BP) はナフタレン環の 1 位にアミノ基、アゾブルー (AB) は水酸基が結合している。また、AB と BP はビフェニルの 3 位と 3' 位にメチル基を持っている。染料は東京化成から得た。CTAC は和光純薬製を精製せずに用いた。溶媒として用いた 1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノールは和光純薬から得た。

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、水相中の染料濃度を紫外可視分光光度計 (島津 UV-1600) で測定した吸光度から決定した。染料の抽出率 E を次のように定義した。

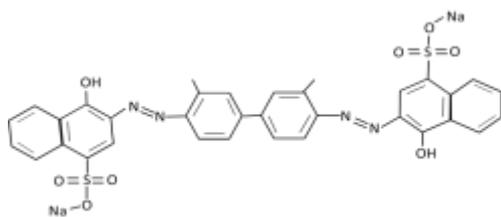
$$E = \frac{C_{org,1}V_{org,1}}{C_{aq,0}V_{aq,0}} = \frac{C_{aq,0}V_{aq,0} - C_{aq,1}V_{aq,1}}{C_{aq,0}V_{aq,0}} \quad (1)$$



(a) Congo red (CR)



(b) Benzopurpurine 4B (BP)



(c) Azo Blue (AB)

Fig.1 Chemical structure of diazo dyes used in this study.

ここで C は染料濃度、 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。なお、抽出の前で沈殿などの生成が見られ、物質収支が成り立たないと判断された場合は、抽出率を求めていない。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。したがって、式(1)は次のように簡略化される。

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

3. 結果と考察

3-1 沈殿生成に及ぼす塩とアルコールの影響

予備実験より、ジアゾ染料はモノアゾ染料に比べて沈殿を生成しやすいことがわかっている。これはジアゾ染料の疎水性が高く水への溶解度が低いためと考えられる。溶媒抽出操作では二相の分相性を高めるなどの目的で水相に塩を添加することが多いが、塩析効果によって沈殿の生成が促されるおそれがある。塩水溶液に各ジアゾ染料を加えたところ、AB が最も沈殿を生じやすく、沈殿を生じさせないためには $5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ の AB に対して NaCl であれば 0.05 mol/cm^3 以下の濃度に下げる必要がある。

CTAC は無極性溶媒への溶解度が低いので、有機溶媒としてアルコールを用いた。アルコールを選択するために、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノールの 3 種類を比較した。各アルコールに種々の濃度の CTAC を溶解し、各染料の抽出実験を行い、沈殿の生成や液の濁りを観察した。その結果、1-オクタノールが最も沈殿や濁りを生じにくいことから、有機溶媒として適していると判断した。

3-2 染料の物理的溶解

アルコールを選択するための実験において、CTAC を含まないアルコールにも染料が抽出される現象が観測された。これはアルコールへの染料の物理的溶解であると考えられる。そこで、種々の染料濃度で、CTAC を含まない 1-オクタノールへの各染料の抽出実験を行った。その結果を Fig.2 に示す。有機相の染料濃度は、抽出前後の水相染料濃度の変化量から、

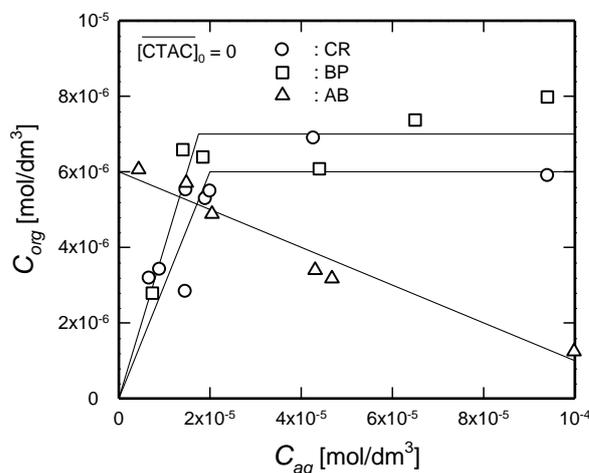


Fig.2 Solubilization of dyes into 1-octanol.

物質収支によって求めた計算値である。CR と BP は、ある染料濃度までは有機相に溶解する染料濃度が比例して増加したのち一定値に達するという結果が得られた。これは CR と BP の物理的溶解に飽和量があることを示唆する。一方、AB は見かけ上、水相染料濃度の増加とともに有機相染料濃度が低下した。しかし、目視では水相染料濃度が高くなると有機相の着色の程度はほとんど変わらないように見えたため、物質収支が合っていないと考えられる。おそらく、CR と BP のように AB の有機相染料濃度も水相染料濃度が高くなるとほぼ

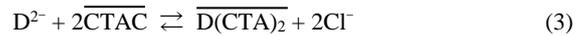
一定値を示すのではないかと推測される。ただし、AB は沈殿を生じやすい染料であるが、沈殿の生成は観測されておらず、このような結果になった理由は不明である。AB の物理的溶解の飽和量は正確にはわからないが、3 つの染料であまり差がないように見受けられる。

3-3 CTAC による染料の抽出

Fig.3 に、CTAC/1-オクタノールを有機相として、塩を含まない染料水溶液からの各染料の抽出率を測定した結果を示す。いずれの染料も CTAC 濃度の増加とともに抽出率は上昇し、CTAC が抽出剤としてはたらいっていることが確認された。なお、CTAC を含まない条件 ($[CTAC]_0 = 0$) でも若干の抽出が観測され、物理的溶解が起こっていることがわかった。また、染料濃度が高い方が抽出率は低下した。染料濃度が高くなると相対的に抽出剤 CTAC が少なくなるためと考えられる。低い染料濃度の場合、CTAC 濃度が高くなると CR と BP の抽出率はほぼ 100% に達した。AB は、CTAC 濃度が高く染料濃度が低くなると沈殿を生じたため、その場合でのデータは掲載していない。染料の種類で抽出率を比較すると、それほど明確な差ではないが、およそ $CR > BP > AB$ の順になっていることがわかる。この順序は、染料の物理的溶解と CTAC との反応の両方を含んだ有機相への抽出の起こりやすさである。

3-4 抽出平衡定数

染料の有機相への移動は物理溶解および CTAC との反応によると考えられる。物理溶解する化学種は、染料アニオンの Na 塩 DNa_2 であろう。一方、染料アニオン D^{2-} は CTAC と 1:2 の複合体 $D(CTA)_2$ を形成すると考えられ、染料の抽出反応は次式のようなイオン交換機構で表せる。



ここでオーバーバーは有機相を意味する。抽出平衡定数は次のように定義される。

$$K_{ex} = \frac{[\overline{D(CTA)_2}][Cl^-]^2}{[D^{2-}][CTAC]^2} \quad (4)$$

染料、CTAC、塩化物イオンの物質収支から次式を得る。

$$[D^{2-}]_0 = [D^{2-}] + [\overline{DNa_2}] + [\overline{D(CTA)_2}] \quad (5)$$

$$[CTAC]_0 = [CTAC] + 2[\overline{D(CTA)_2}] \quad (6)$$

$$[Cl^-] = 2[\overline{D(CTA)_2}] \quad (7)$$

抽出は、物理的溶解と CTAC との反応によって起こるため、式(2)で定義される抽出率 E は次式で表せる。

$$E = \frac{[\overline{DNa_2}] + [\overline{D(CTA)_2}]}{[D^{2-}]_0} \quad (8)$$

これらの式から、抽出率の実験値に計算値が一致するように抽出平衡定数 K_{ex} の値を求めることを試みた。Fig.3 の曲線は、各染料について抽出平衡定数が 10^4 のときの計算値である。染料濃度が低く、抽出率が高い範囲では計算値と実験値の違いが大きいが、染料濃度 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 以上の範囲では概ね一致している。これより、ジアゾ染料の抽出は式(3)で示した CTAC とのイオン交換反応によって起こることが確認された。ただし、抽出平衡定数のオーダーを変えても計算値にそれほ

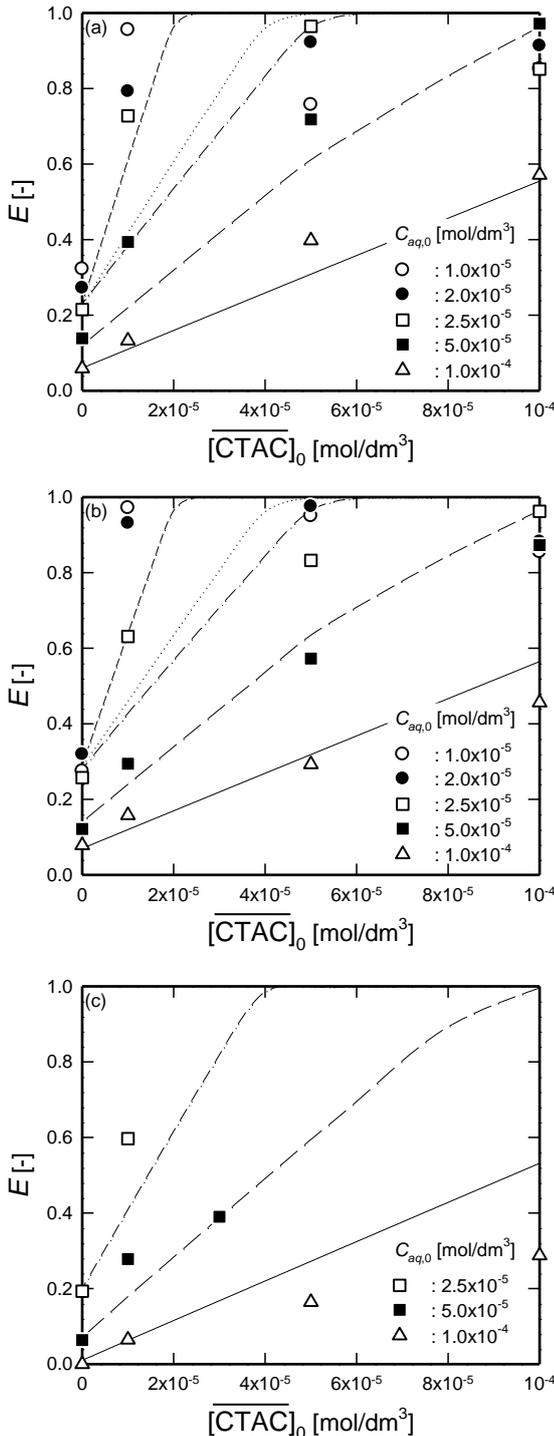


Fig.3 Extraction ratio of dyes into CTAC/1-octanol. (a) CR, (b) BP, and (c) AB. Lines are calculated values.

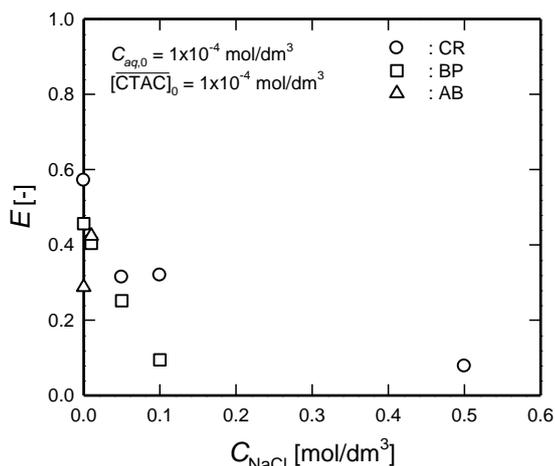


Fig.4 Effect of NaCl concentration on extraction ratio of dyes into CTAC/1-octanol.

ど大きな変化はみられず、抽出平衡定数の値で染料の比較など、これ以上の考察をすることは困難であった。

3-5 抽出に及ぼす塩濃度の影響

Fig.4 に、各染料の抽出におよぼす NaCl 濃度の影響を示す。BP は NaCl 濃度 0.5 mol/cm^3 のとき、AB は 0.05 mol/cm^3 以上のとき、塩析効果による沈殿を生じた。CR と BP は NaCl 濃度の増加とともに抽出率は低下した。Cl⁻イオン濃度の増加により、式(3)のイオン交換反応が進みにくくなったためと考えられる。AB の場合、NaCl 濃度が 0 から 0.01 mol/cm^3 に増加したとき、抽出率が若干増加した。この原因は定かではないが、3-2 で示した見かけ上の油相染料濃度の増加と関係があるかもしれない。

この結果から、CR と BP に関しては、ストリッピング液に NaCl 水溶液を用いることで、染料の逆抽出が可能であることが示唆された。しかし、AB は沈殿生成のために逆抽出は難しく、この沈殿生成を利用した染料の回収法を検討した方がよいかもしれない。

3-6 モノアゾ染料との比較

モノアゾ染料の場合、有機相への物理的溶解は見られず、CTAC とのイオン交換反応によって抽出が起こることが報告されている^[9]。このイオン交換反応はジアゾ染料の反応機構と同じである。また、その抽出平衡定数は $4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 程度であった。これらのことから、ジアゾ染料の CTAC との反応機構は、スルホ基との反応という点でモノアゾ染料と同じと考えてよい。しかし、ジアゾ染料はその高い疎水性のために有機相への物理的溶解や沈殿の生成など、複雑な現象が併発する。また、モノアゾ染料の場合、アミノ基を有する染料の抽出率が非常に低くなったが、ジアゾ染料では官能基の影響が明確には見られなかった。ジアゾ染料の分子量はモノアゾ染料に比べて 2 倍程度あり、主骨格の疎水性の影響が大きく個々の官能基の寄与が小さかったと考えられる。

4. 結論

CTAC を用いたジアゾ染料の抽出について検討し、以下の結論を得た。

- (1) ジアゾ染料は比較的疎水性が高いため、NaCl の添加により沈殿を生じやすくなる。沈殿を生じにくい有機溶媒として、1-オクタノールが適切であることがわかった。
- (2) ジアゾ染料は 1-オクタノールに少し物理的に溶解し、飽和溶解量をもつ。
- (3) ジアゾ染料は CTAC によって 1-オクタノール中に抽出される。CR や BP に比べて AB は沈殿を生じやすい。
- (4) ジアゾ染料と CTAC との抽出反応はイオン交換によって説明できた。
- (5) NaCl 濃度が高くなると CR と BP の抽出率は低下し、逆抽出の可能性が示唆された。AB は NaCl 濃度が高くなると沈殿を生じるため、操作が困難であった。
- (6) ジアゾ染料の抽出に及ぼす官能基の影響は明確には表れなかった。

引用文献

- [1] 今田邦彦：「染料技術者のための染料化学（その 1）」、繊維機械学会誌, Vol.54, pp.413-419 (2001)
- [2] L. H. Ahlström, C. S. Eskilsson, E. Björkund: "Determination of banned azo dyes in consumer goods", Trends Anal. Chem., Vol. 24, pp.49-56 (2005)
- [3] 牧 教雄：「染色排水の汚泥減少技術」、繊維機械学会誌, Vol.56, pp.86-88 (2003)
- [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] C. Li, B. Xin, W. Xu, Q. Zhang: "Study on the extraction of dyes into a room-temperature ionic liquid and their mechanisms", J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol.82, pp.196-204 (2007)
- [6] O. Gungor, A. Yilmaz, S. Memon, M. Yilmaz: "Evaluation of the performance of calix[8]arene derivatives as liquid phase extraction material for the removal of azo dyes", J. Hazard. Mater., Vol.158, pp.202-207 (2008)
- [7] 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)
- [8] 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)
- [9] T. Kinugasa, A. Ohta, Y. Nishii: "Removal and recovery of acid azo dyes by solvent extraction using cetyltrimethylammonium chloride", Separ. Sci. Technol., Vol.50, pp.1369-1376 (2015)