

再生塩化ビニルの疎水性表面を利用する化学的分離材の開発と

その応用

(課題番号：16550136)

平成16年度～平成19年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年3月

研究代表者 境 幸 夫

(宮崎大学教育文化学部)

## 目次

はしがき	1
第1章 水溶液の芳香族有機化合物の再生塩化ビニルへの分配挙動	2
第2章 再生塩化ビニルを母剤とするイオン交換体の調製と溶解度	20
第3章 再生塩化ビニルを母剤とするイオン交換体の貴金属イオンの捕集法への応用	28
資料 口頭発表要旨	42

## はしがき

この報告書は、平成16年度～平成19年度科学研究費補助金：基盤研究（C）（課題番号16550136）により、「再生塩化ビニルの疎水性表面を利用する化学的分離材の開発とその応用」を行った成果をまとめたものである。

なお、本研究課題の研究組織および研究経費は以下の通りである。

### 研究組織

- 研究代表者： 境 幸夫（宮崎大学教育文化学部教授）  
研究分担者： 中林 健一（宮崎大学教育文化学部准教授）  
研究分担者： 馬場 由成（宮崎大学工学部教授）

### 交付決定額(配分額)

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	1,800,000	0	1,800,000
平成17年度	800,000	0	800,000
平成18年度	500,000	0	500,000
平成19年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,700,000	180,000	3,880,000

### 論文発表

- 1) 境幸夫、今坂佳江、崎村由保、中林健一：廃農業用塩化ビニル再生品による芳香族有機化合物の分配挙動、宮崎大学教育文化学部紀要（自然科学）19号、印刷中

### 研究発表

- 1) 崎村由保、境幸夫：再生塩化ビニル表面を利用する貴金属イオンの吸着分離  
化学工学会鹿児島大会、2006年11月

## 第1章 水溶液の芳香族有機化合物の再生塩化ビニルへの分配挙動

### 要旨

廃棄された農業用塩化ビニルからの再生塩化ビニル粉砕物（グラッシュ）の疎水性に着目し、有機物の吸着分離材としての可能性について検討した。溶質としてフェノールおよびその類縁体、さらに他の芳香族化合物を含む水溶液を用いて、再生塩化ビニルに対する分配挙動について検討した結果溶質の疎水性が大きくなるほど分配定数が大きくなる知見が得られた。農業用塩化ビニルなどの軟質塩化ビニルには30～40%の可塑剤が含有されているため、可塑剤とPVC樹脂をそれぞれ単独に使用してフェノール類縁体の分配挙動について検討した。その結果、溶質の疎水性が大きくなる程可塑剤への分配が大きくなる結果を得た。可塑剤に比較して、PVC樹脂への吸着は疎水性が大きいほど大きくなるが、可塑剤に比べると分配量は小さい。従って、再生塩化ビニル中への芳香族化合物の分配においては、可塑剤の役割が大きいことが判明した。

### Abstract

Distribution behaviors of aromatic compounds containing phenol and its derivatives in water were investigated by mixing recycled polyvinylchloride(PVC) for agricultural purposes, mainly used in making greenhouse. To find out the plasticizer in the recycled PVC, the distribution coefficients of these aromatic compounds between di-2-ethylhexyl phthalate and water were determined to reveal that the hydrophobicity of the solute played important role for the distribution. The ability of adsorption of PVC resin for these compounds showed relatively small compared to the plasticizer. In conclusion, the hydrophobic substances in water are extracted to the plasticizer in the recycled PVC.

### 1. 緒言

廃棄物に伴う地域や地球規模での環境問題あるいは廃棄物の減量と資源の有効利用を考えたのリサイクルが叫ばれて久しい。塩化ビニルにおいてもリサイクルが行われているが、2003年現在で総排出量114万トンの塩化ビニルの内マテリアルリサイクルされた塩化ビニルは26万トン、マテリアルリサイクル率は23%に留まっている<sup>1)</sup>。

宮崎県は温暖な気候を利用して野菜の栽培が盛んに行われており、特に冬期のビニールハウスを利用して野菜の不足する時期に付加価値の高い作物の生産が行われている。このような事情を背景にして統計によるとキュウリやピーマンは日本2位の生産高を誇っている。ここで温室には軟質塩化ビニルは欠かせない素材であり、平成16年7月から平成17年6月までの1年間に日本全国では約67000トン、宮崎県においては3490トンが排出されている。廃農業用塩化ビニルについて見ると、前段の日本全国で排出される67000トンの農業用塩化ビニルの内、45200トンが再生利用されている。リサイクル率としては67.6%であり、他の塩化ビニル製品と比べると高率のリサイクル率となっているが、この背景には農家、農業団体、地方自治体などの関係者が組織した協議会が推進役となり農家、回収業者、処理業者のリサイクルシステムが機能していることが大きな理由である。宮崎県においては3490トンの

内、リサイクルに回される塩化ビニルは2930トンでリサイクル率は84%である。因みに九州管内の平均リサイクル率は熊本、福岡の90%以上の高率を背景として86.5%である<sup>2)</sup>。リサイクルされた塩化ビニルはグラッシュとして再生され、その後床材などの建築土木資材や止水シートなどの農業資材として活用されている。

本研究では、再生された塩化ビニルの化学的な利用法の可能性について検討することによって、リサイクル品の利用拡大が図れるのではないかと考えのもとに進めた。この研究のヒントとなったのは R.W.Cattrall らの研究である。R.W.Cattrall ら<sup>3)</sup> は第4級アンモニウム塩を添加した塩化ビニル樹脂膜を使い、塩化金錯体などの膜透過実験を行う中で受容液に添加したチオ尿素が膜を透過する現象を見つけた。Sakai ら<sup>4)</sup> は、この現象について検討し、チオ尿素が可塑剤に溶けることが原因であることを明らかにした。通常、農業用塩ビなどの軟質塩化ビニルシートにはフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) などの可塑剤を30~40%混入して可撓性を与えている<sup>5)</sup>。可塑剤を溶媒と見なすと、疎水性の物質は可塑剤に溶け込む可能性があり、これを利用すると直接的には水処理の素材として利用できる。塩化ビニルは比重が1.4と大きいために水に沈み、水溶液との接触面積を大きくとれる長所を持つ。このような性質に着目して、まず比較的水に溶けにくい有機物化合物類が塩化ビニルと接触させたときにどの程度抽出されるのかについて基礎的な検討を行った。

## 2. 実験

ここでは再生された農業用塩化ビニルグラッシュ (以後“再生 PVC”と記す) を用いての実験の他、その成分と考えられる塩化ビニル樹脂 (以後“PVC 樹脂”と記す) と可塑剤フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (以後“DEHP”と記す) それぞれを単独に用いて、有機物の分配実験を行った。可塑剤は液体であり有機物は溶媒抽出の原理により分配され、PVC 樹脂においては表面への「吸着」による分配と考えられるが、本論文では両者を「分配」という言葉で表すことにする。用いた有機物は現有する機器を用いて測定可能なフェノール類を対象とした。その後その他の芳香族化合物へと対象物質を広げた。

### 【試薬】

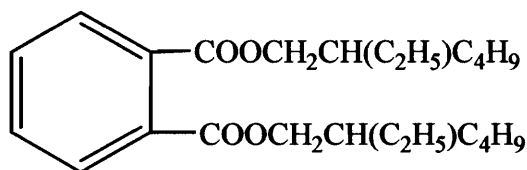
PVC 樹脂は、和光純薬製の平均重合度 1100 の化学用試薬をそのまま使用した。

DEHP は、和光純薬製 1 級フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) 試薬 (構造式を下の図に示す) をそのまま使用した。

再生 PVC グラッシュは、宮崎県産業廃棄物再生事業協同組合よりご恵与頂いたものをそのまま使用した。

その他、フェノールなどの芳香族化合物をはじめとする試薬類は市販品の中で最も品質の良い試薬を用いた。

### Di-2-EthylHexyl Phthalate (DEHP)



### 【装置】

質量測定には、メトラー・トレド社 AB-135S 上皿直示天秤を使用した。

恒温振盪機として、東京理化学器械社製 EYELA NCS-1300 を用いて温度制御と攪拌を行った。

分光器は島津フォトダイオード分光器 MltiSpec-1500 を用いて、スペクトル及び吸光度測定を行った。

遠心分離機は、KUBOTA KN-70 を用いた。

### 【実験操作】

フェノールの分配定数を求めた実験を例に実験操作を示す。

- ① 50 ml の 4 本の遠心分離管に約 2 g の DOP、PVC 樹脂試薬、再生 PVC (2 本) を入れて精秤する。
- ② 一定濃度のフェノールを含む水溶液を一定量 (25 ml) ホールピペットで計り取り、①の遠心分離管 3 本に加える。再生 PVC を入れた残りの遠心分離管 1 本には空試験として純水 25 ml 加える。
- ③ 恒温振盪機を使い 30°C の恒温とした水槽にこれらの遠心分離管を立て、毎分 150 回で振盪を行う。
- ④ 一定時間毎にこれらの遠心分離管を取り出し、遠心分離機により毎分 2000 回転で 10 分間分離した後、水相をパスツールピペットでセルに移し吸光度を測定する。

### 3. フェノール誘導体の分配挙動

フェノール水溶液のスペクトルを図 1 に示す。またフェノールおよびその誘導体の極大吸収波長( $\lambda_{max}$ )とモル吸収係数( $\epsilon$ )を表 1 にまとめて示す。いずれも 270 nm 付近に極大吸収波長を有し、モル吸収係数は約 1500 であることが分かる。この紫外線領域における吸光度を測定し、フェノール誘導体の分配係数を求めることとした。

Fig.1 Spectrum of Phenol

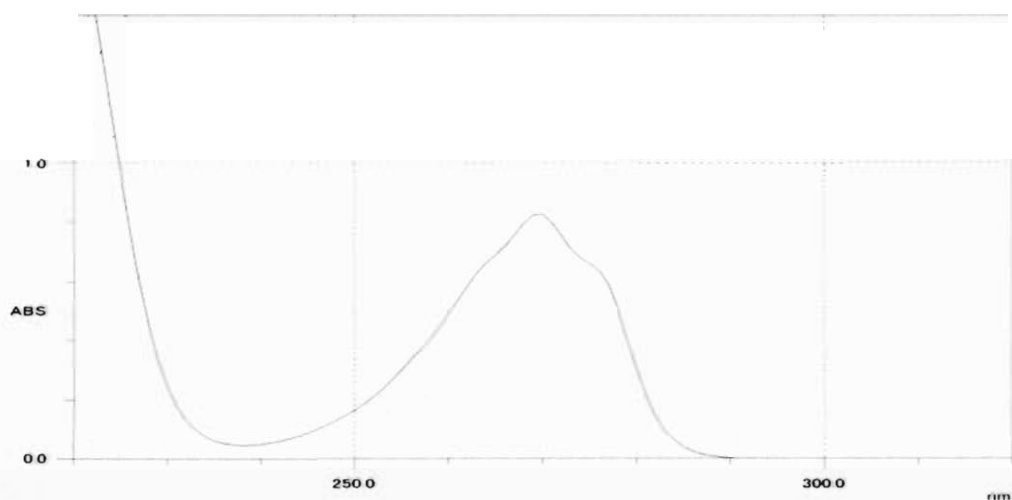
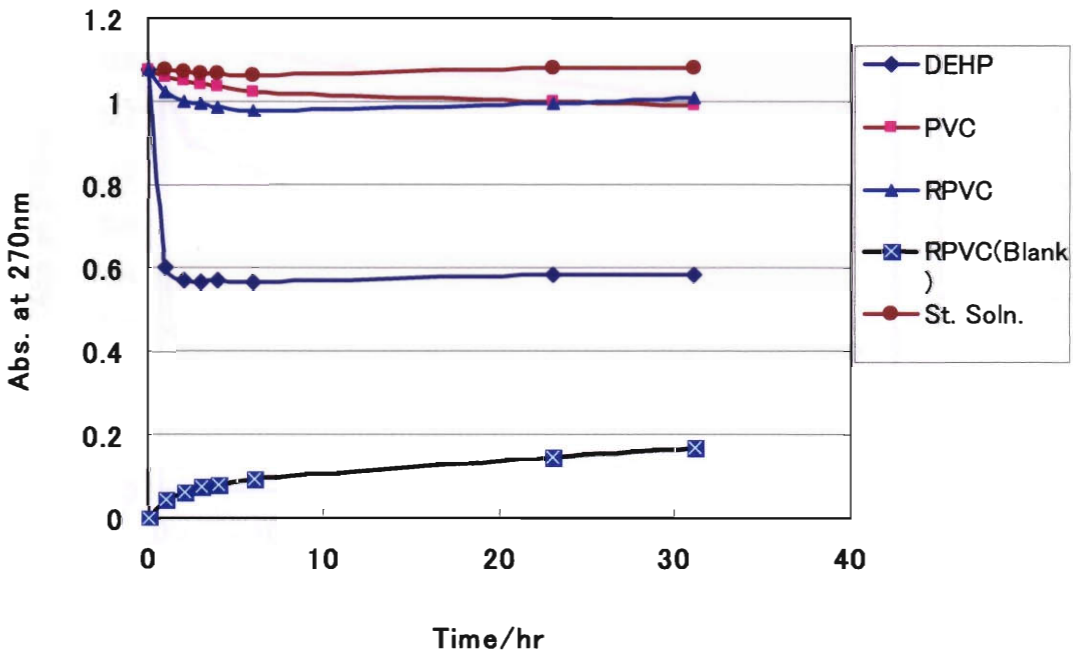


Table1 Maximum Wavelength and Molar Absorptivity of Phenol Derivatives.

Phenols	$\lambda$ max	$\epsilon$	Phenols	$\lambda$ max	$\epsilon$
Phenol	270	1434	Propylphenol	276	1455
o-Cresol	270	1555	Butylphenol	276	1610
p-Cresol	277	1647	3,5-xyleneol	272	1160
Benzylalcohol	257	180	2,6-xyleneol	269	1140
Ethylphenol	276	1622	Anisole	269	1290

フェノール水溶液に、DEHP、PVC樹脂、再生PVCを加え、一定時間毎に270nmにおける水溶液の吸光度を測定した結果をまとめてグラフにして下に示す。このグラフには最初に調整したフェノール水溶液の経時変化と再生PVCに純水を加えて振盪して得られたブランク値も示している。また、(フェノール水溶液+再生PVC)の結果から(純水+再生PVC)のブランク値を差し引いた結果も示している。

Fig.2 Distribution Behavior of phenol to PVC, Recycled PVC(RPVC) and DEHP



この結果より、液体であるDEHPに対する分配は2時間以内に平衡達するのに対し、再生PVCについては6時間程度、PVC樹脂の場合はいずれも時間とともに少しずつ吸光度は減少した。再生PVCについては攪拌時間が長くなるにつれて水相がわずかに濁りを生じたので、別に純水と再生PVCを混合して270nmの吸光度変化を同時に調べ、これをブランク値として補正することとした。これらのデータを用いてフェノールの分配定数の算出を行った。

PVC樹脂については図2に示すように少しずつ吸光度は減少しつづける様相を示すため、分配定数の算出はできなかった。

疎水性(親油性)基がフェノールに結合した場合、当然分配は大きくなることが予想できる。ここではパラ位にメチル基からブチル基までのアルキル基が結合したフェノールを用いて、脂溶性基の影響について検討した。これら4種類の試薬に対する分配挙動について検討した結果をFig.3~6に示す。p-プロピルフェノールとブチルフェノールは分配定数が大きいことを見越して、DEHPは0.2gを用いた結果を示している。これらの結果を見比べると、アルキル鎖が長くなるにつれて、PVC樹脂、再生PVCそして可塑剤DEHPに対する分配が大きくなっていることが分かる。

Fig.3 Distribution Behavior of p-Cresol

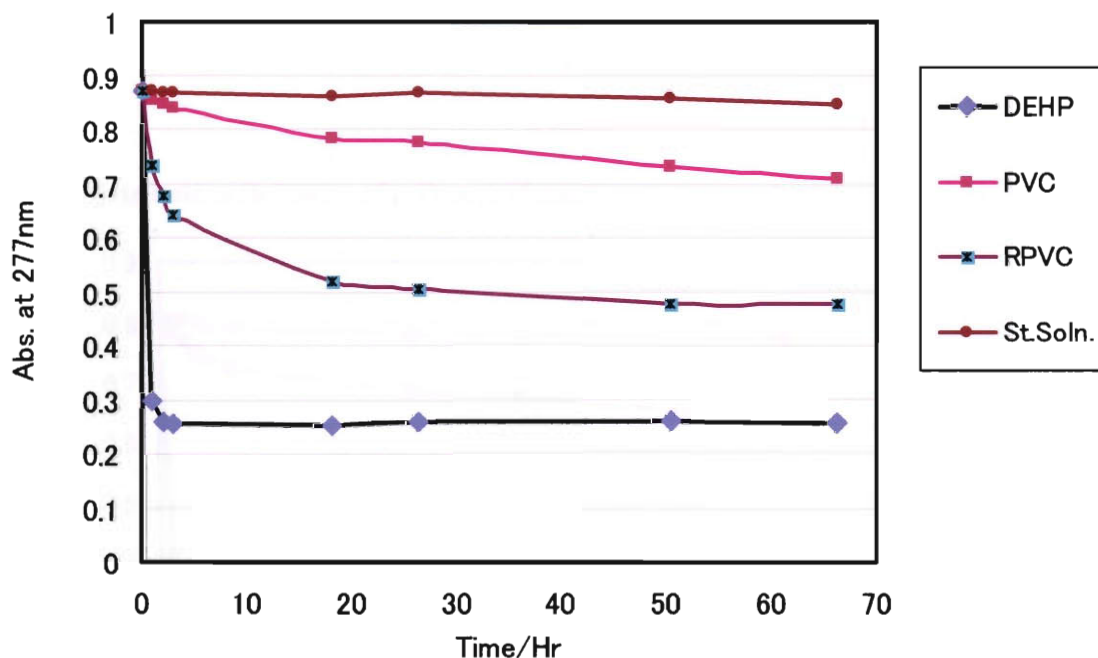




Fig.4 Distribution Behavior of p-Ethyl Phenol

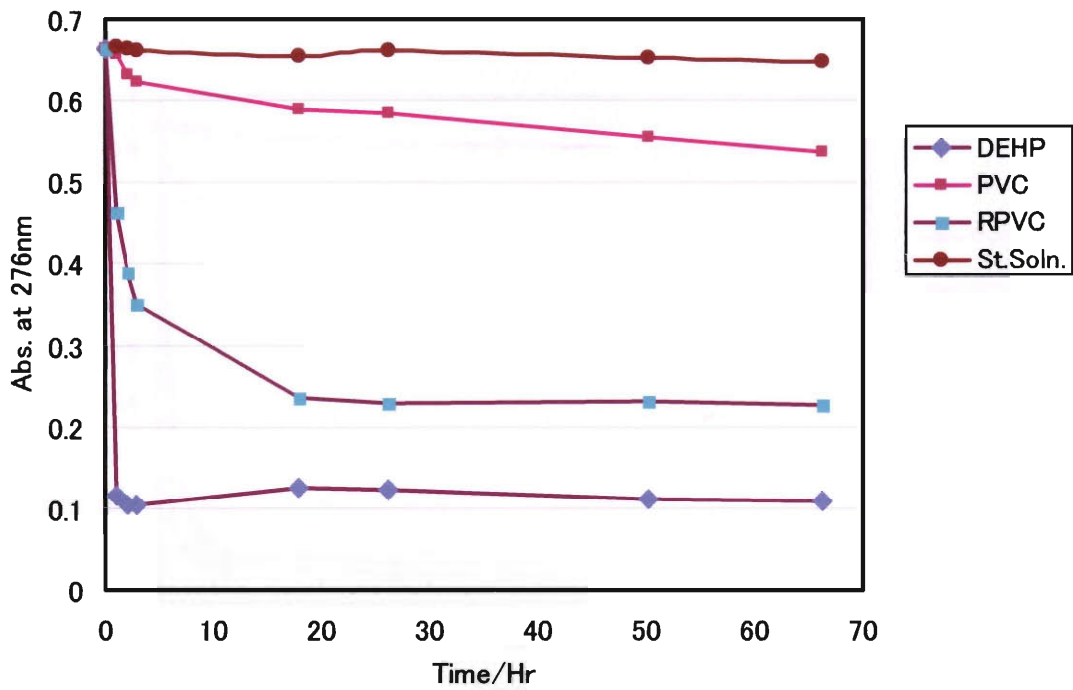


Fig.5 Distribution Behavior of p-Propyl Phenol

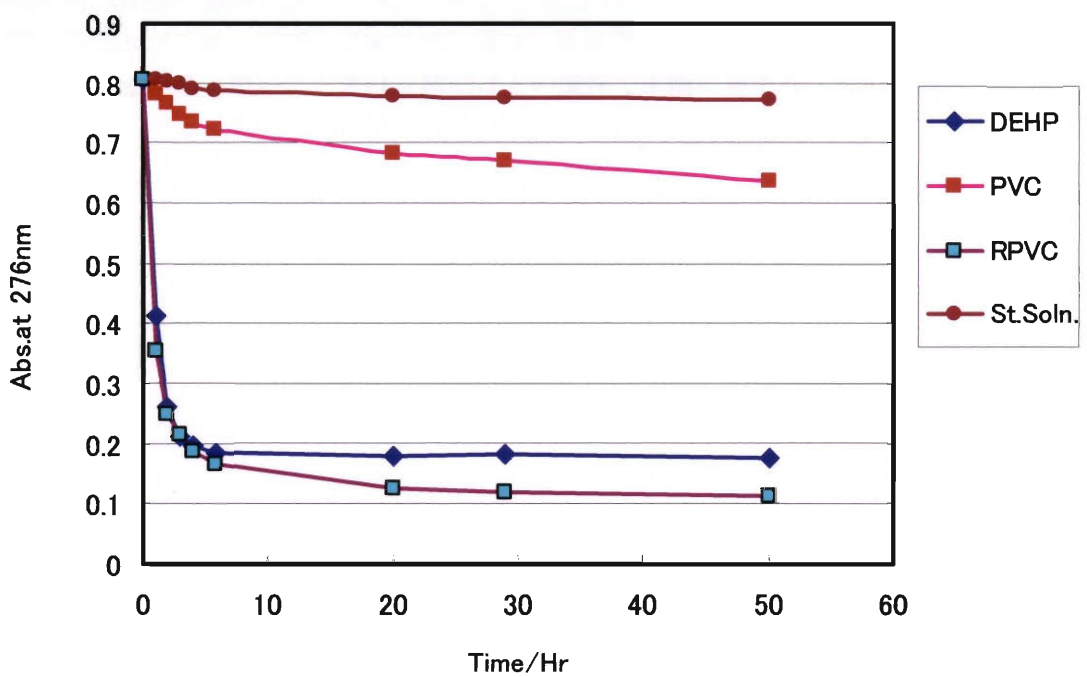


Fig.6 Distribution Behavior of p-Buthyl Phenol

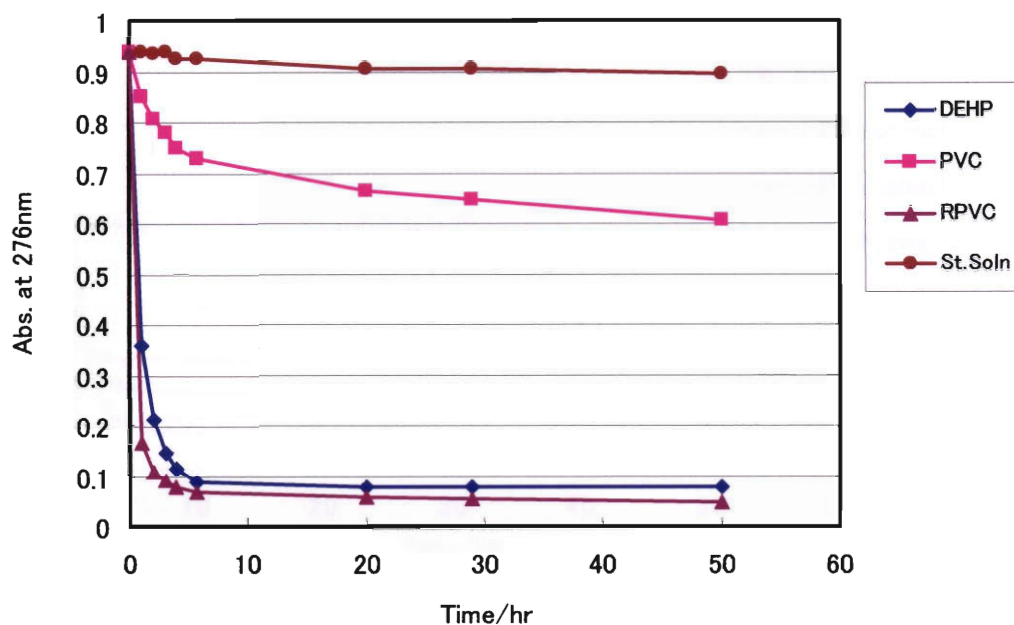
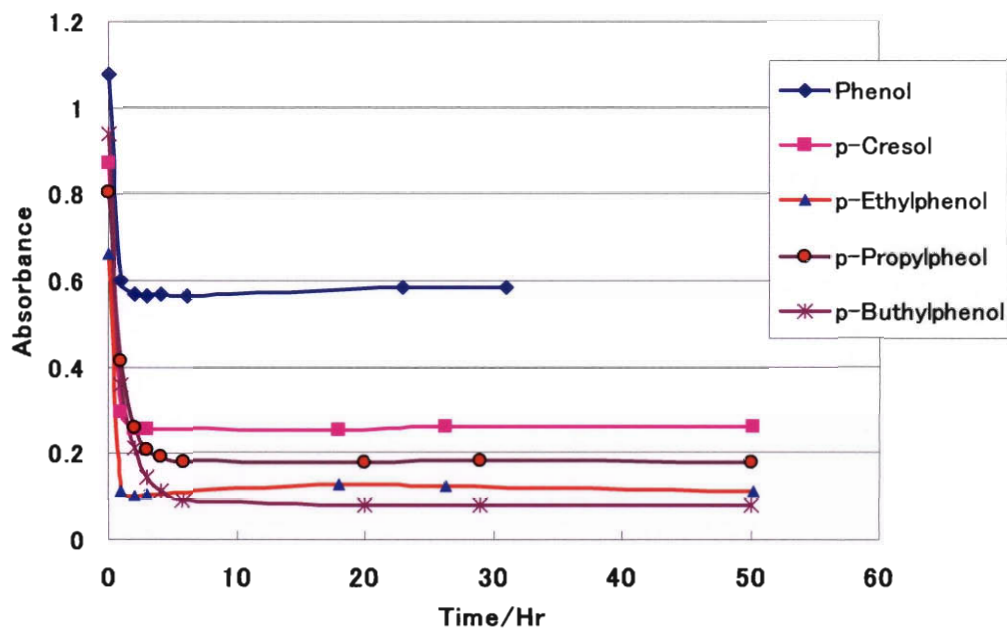


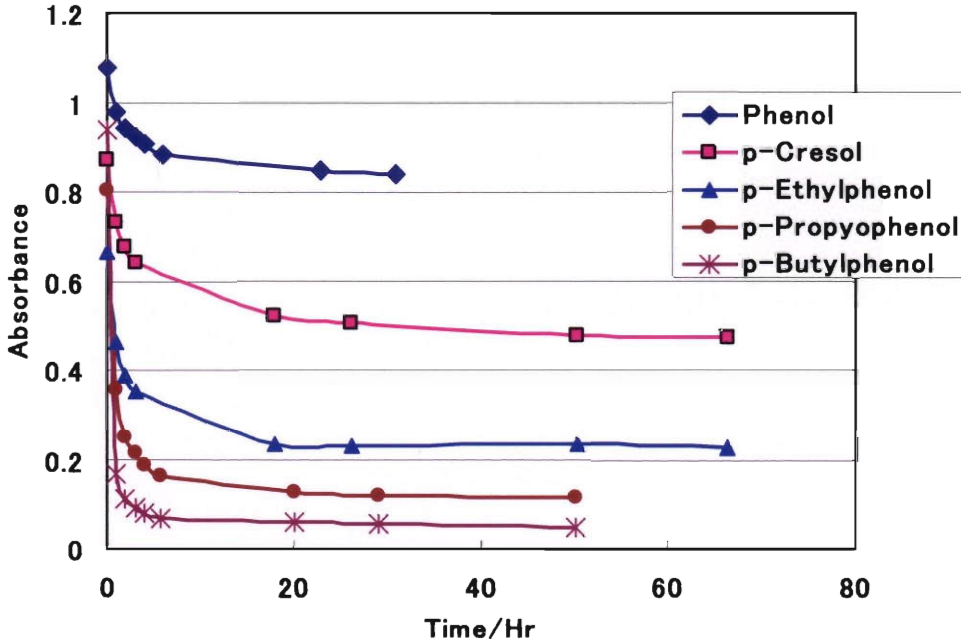
Fig. 2~5 までの結果から、可塑剤 DEHP を用いてフェノールおよびフェノール誘導体の水溶液と混合したときの、水溶液中のフェノール誘導体の吸光度変化を Fig 6 にまとめて示す。ここで用いた DEHP 量はフェノール、クレゾール、エチルフェノールは 2 g、分配定数の大きいプロピルフェノール、ブチルフェノールは 0.2 g である。DEHP 量によって平衡に達する時間は変化するが 2 g 用いたときは 2 時間ほどの攪拌で平衡に達することが分かる。

Fig.7 Distribution of Phenol Derivatives between DEHP and Water



また、再生 PVC 2 g とフェノール水溶液 2.5 ml を混合し、分配の経時変化を測定した結果を Fig.7 にまとめて示す。これらの結果はいずれも実験時に再生 PVC と純水を混合して、時間変化を測定し、これをブランク値としてフェノール溶液を使っての実験結果から差し引いた値を示している。どの場合もほぼ 40 時間程度で平衡状態に達していることが分かる。先にも述べたように、温室用塩化ビニルシートは軟質塩化ビニルであり、その中に可塑剤を 30% 以上含むものと思われる。また、可塑剤も DEHP が汎用されており、このフェノール類の分配には、再生塩化ビニル中の可塑剤が溶媒としての役割を果たしていると考えられる。ここで用いた再生塩化ビニルは約 2 g であり、可塑剤の推定量も 0.6 g 前後と考えられるため、分配速度も小さくなるものと思われる。

Fig.8 Distribution of Phenol Derivatives between Recycled PVC and Water



#### 4. 分配定数の算出

フェノール類の DEHP、再生 PVC に対する分配は Fig.3、Fig.4 に示されるように一定時間攪拌後に平衡に達したので、これらのデータをもとに分配定数の算出を以下により行った。

一定の温度と圧力のもとで、溶質 S が水相と有機相の間に分配されて平衡が成り立つ時、次式で表される分配定数 (Kd) は一定となる。

$$K_d = [(S)_{ol}] / [(S)_{w}] \quad (1)$$

式中の [(S)ol] は有機相中濃度、[(S)w] は水相中濃度を示す。今、有機相 (可塑剤または PVC) 中の濃度を測定することは難しいため、物質収支の式を利用して有機相中濃度を推定する。

[(S)w]i = [(S)ol] + [(S)w] ((S)w]i は有機相混合前の水相の初濃度を示す) これより

$$[(S)ol] = [(S)w]i - [(S)w] \quad (2)$$

この式の中で右辺の初濃度は既知であり、平衡濃度は吸光度から実測可能であるため、有機相に分配された溶質の物質質量を知ることができる。有機相の体積  $V_o$  は質量と密度から計算でき、水相の体積を  $V_w$  とすると

$$[(S)ol] = \Delta Abs \times (V_w / V_o) \times 1 / \epsilon \quad (3)$$

( $\Delta Abs$  は始めの水相の吸光度と分配平衡後の吸光度の差を示す)。

分配平衡後の水相中の溶質濃度

$$[(S)w] = Abs \times 1 / \epsilon \quad (4)$$

で求められるので、(3)、(4) 式を (1) 式に代入して

$$K_d = [(S)ol] / [(S)w] = (\Delta Abs \times (V_w / V_o) \times 1 / \epsilon) / (Abs \times 1 / \epsilon)$$

$$= (\Delta \text{Abs} \times (V_w/V_o)) / (\text{Abs})$$

この式により溶質の分配定数を決定した。ここで質量から体積を求めるために、DEHP については密度  $0.986 \text{ g/cm}^3$ 、PVC については  $1.4 \text{ g/cm}^3$  を用いた。

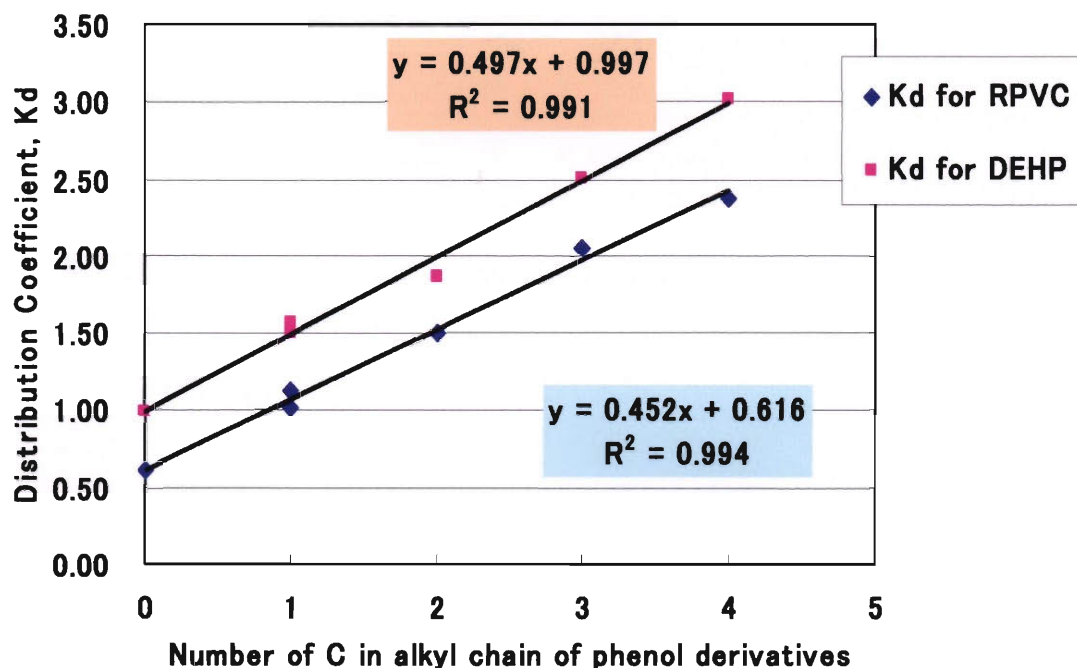
フェノールおよびフェノール誘導体の水溶液と DEHP、再生 PVC 間の分配定数をまとめて次の表に示す。

Table 2 Distribution Coefficients(Kd) of Phenols for DEHP/H<sub>2</sub>O and Recycled PVC/ H<sub>2</sub>O

Phenols	DEHP		Recycled PVC	
	Kd	Log Kd	Kd	Log Kd
Phenol	10	1.00	4	0.61
o-Cresol	37	1.57	10	1.01
p-Cresol	29	1.50	13	1.12
Benzylalcohol	3	0.44	2	0.30
p-Ethylphenol	61	1.86	32	1.50
p-Propylphenol	353	2.51	122	2.05
p-Butylphenol	1309	3.02	240	2.38
3,5-xyleneol	85	1.93	12	1.08
2,6-xyleneol	133	2.12	21	1.32
Anisole	200	2.30	111	2.05

この結果よりフェノールの DEHP 可塑剤にたいする分配定数は 10、再生 PVC (RPVC) に対する分配定数は 4 と求められた。Table 2 には各フェノール誘導体の分配定数 (Kd) とその対数値をまとめて示しているが、フェノール誘導体の内パラ位に結合しているアルキル基の影響については、アルキル鎖が大きく (長く) なるに従って、分配定数値は大きくなった。アルキル鎖の炭素数を横軸にとり、分配定数の対数値を縦軸にとりプロットした結果を Fig. 8 に示す。DEHP、再生 PVC 共にフェノール < p-クレゾール = o-クレゾール < p-エチルフェノール < p-プロピルフェノール < p-ブチルフェノールの順に分配定数は直線的に増加する。DEHP についてその傾きは約 0.497 であることから、炭素数が 1 つ増えると 3.1 倍大きな分配定数となる。再生 PVC についても同様の傾向が認められたが、その傾きは 0.451 であり、炭素数 1 増加すると 2.8 倍増加する。両者ともにほぼ増加割合は近いことは、再生 PVC に含まれる可塑剤が DEHP である可能性が高く、その溶媒としての働きには大きな差は無いことを示唆している。通常の農業用塩化ビニルに混入される可塑剤は約 30~40% であることを考えると、フェノールに対する DEHP の分配定数 (10) と再生 PVC (2g) の分配定数 (4) の違いは、可塑剤量の違いを反映したものと考えられる。Fig. 2 に示したように PVC 樹脂によるフェノールの吸着が小さい事実を考えると、再生 PVC のフェノール分配に可塑剤が大きな役割を果たしていることは疑いないと思われる。

Fig. 9 Log Kd of Phenol Derivatives for DEHP/H<sub>2</sub>O and Recycled PVC/ H<sub>2</sub>O

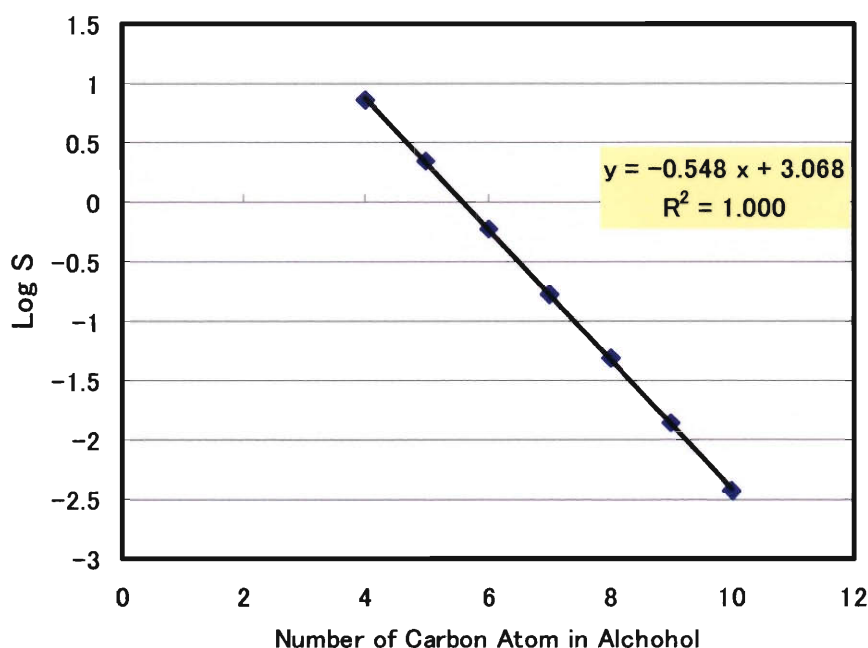


分配定数の規則的な増加は、フェノールに結合しているアルキル鎖の疎水性の増加、言い換えれば親有機性の増加によるものである。これは例えば水に対する直鎖型アルコールの溶解度について、アルキル鎖の影響を調べてみても明かである。Table 3 に示したデータは、篠田<sup>6)</sup> のアルコールの溶解度をモル濃度から水への溶解度 [g/100g] に計算し直したものである。アルキル鎖が長くなるにつれてアルコール類の水に対する溶解度は規則的に減少する。溶解度の対数値をアルキル鎖の炭素数に対してプロットしたグラフを Fig. 6 に示すが、直線の傾きよりアルキル鎖の炭素数が1つ増す毎に水に対する溶解度は規則的にほぼ3～4分の1に減少する。本実験で求められたフェノール類のアルキル鎖の違いによる可塑剤や再生塩化ビニルに対する分配定数の増加割合は、アルコール類のアルキル鎖の違いによる溶解度の減少割合に匹敵する数値である。即ちアルキルフェノールの可塑剤や再生 PVC に対する分配定数の違いはアルキル鎖の疎水性の違いを反映していることは明かである。

Table 3 Solubility [g/100g] of Alcohols in water

Alcohols	分子式	Solubility	LogS
n-Butanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	7.2	0.86
n-Pentanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	2.2	0.34
n-Hexanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.6	-0.22
n-Heptanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.17	-0.77
n-Octanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.049	-1.31
n-Nonanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.014	-1.85
n-Decanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.0037	-2.43

Fig 10 Effect of Number of Carbon Atom in Alcohols on Solubility (log S)



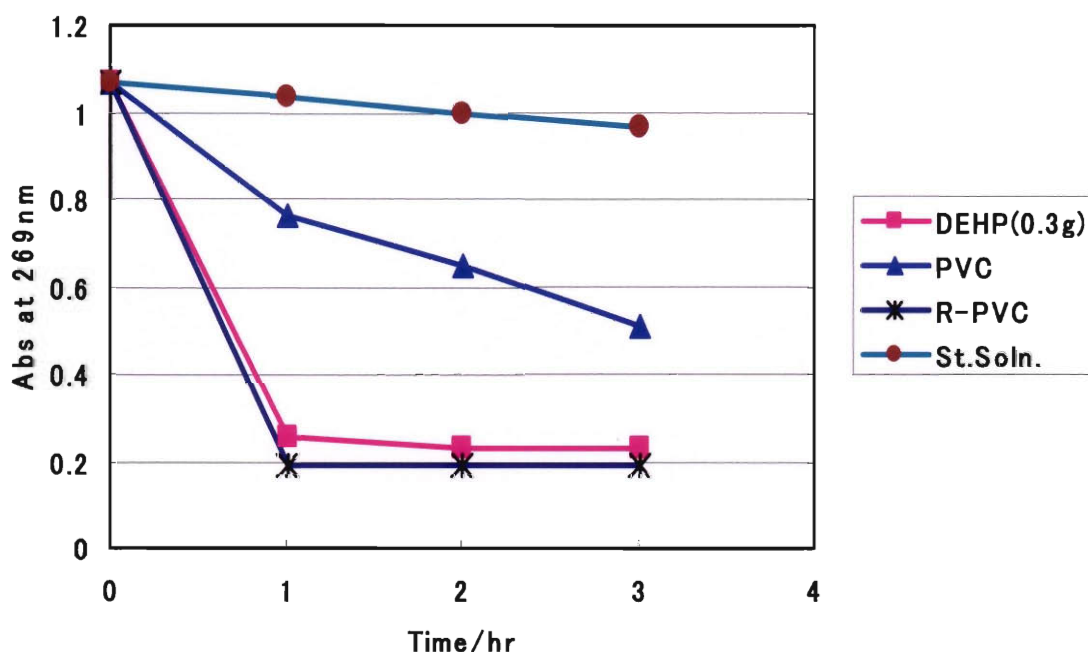
クレゾールとの異性体ベンジルアルコールとアニソールの分配挙動についても検討を行った。ベンジルアルコールはクレゾールに比べて分配定数は10分の1程度に減少した。この理由については不明であるが水酸基がフェニル基から離れた結果水酸基の自由度の増加による水との親和性の増加、あるいはベンゼン環による水和に対する立体障害の減少のためではないかと思われる。同様の傾向は以下に述べるアニリン誘導体においても認められた。即ちp-メチルアニリンのK<sub>d</sub>は2.0であったが、ベンジラミンのそれは2と10分の1に減少した。

これに対し、アニソールのK<sub>d</sub>はクレゾールの4倍程度に増加した。アニソールの分配挙動をFig. 7に示す。水酸基がメトキシ基に変わったことにより、フェノールのように水との水素



結合が出来なくなり疎水性が大きく増加したためと理解できる。同じ傾向は p-エチル安息香酸と安息香酸エチルの間においても認められた。水酸基やカルボキシル基のエーテル化やエステル化による水素結合のブロックは疎水性を大きく増加させる。分配定数の大きな化合物においては、当然のことながら Fig. 10 に示されるように PVC 樹脂や再生 PVC に対する分配も大きくなっている。DEHP と再生 PVC に対するアニソールの分配は 1 時間ほどの攪拌で平衡に達している。得られた分配定数 (K<sub>d</sub>) は DEHP については 200, 再生 PVC については 111 である。また、PVC 樹脂については見かけの分配定数は 5, 7, 16 と時間と共に増加する。水酸基をメトキシ基とする疎水性増加効果はキシレノールの結果と合わせると一つのメチル基をベンゼン環に導入する効果に相当する。

Fig. 11 Distribution Behavior of Anisole to PVC, Recycled PVC and DEHP



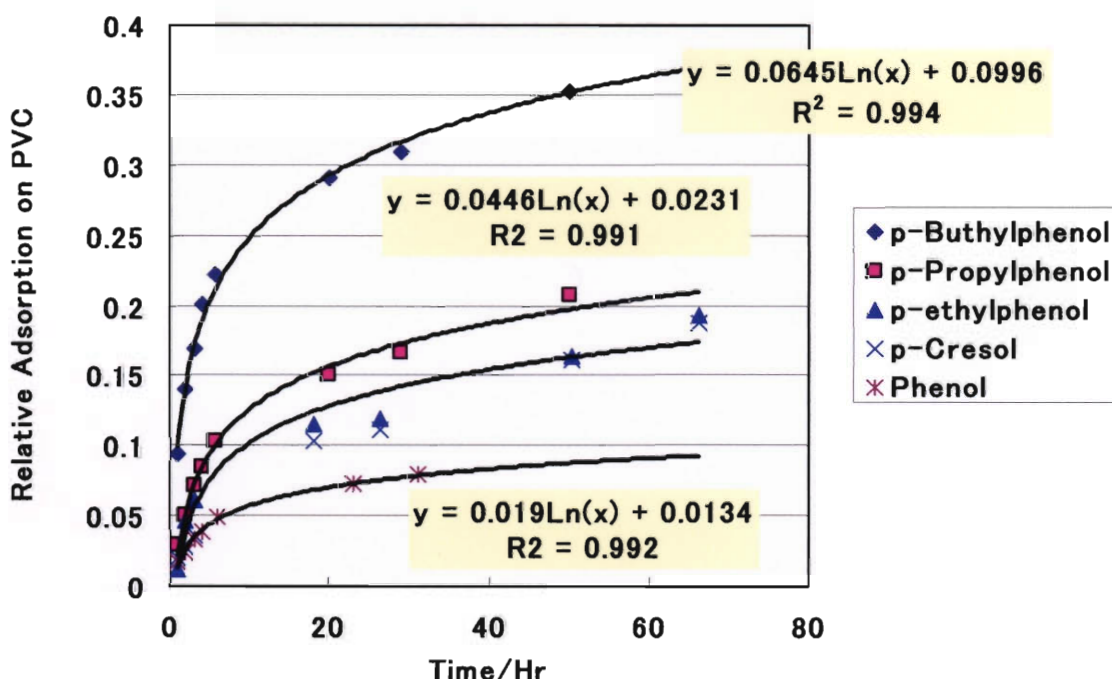
疎水性の観点から 3,5-キシレノールと 2,6-キシレノールについては興味ある結果が得られた。3,5-キシレノールの炭素数はエチルフェノールと同じであるが、DEHP に対する分配定数は 1.5 倍ほど大きくなる。これは 3, 5 位に結合した 2 つのメチル基による電子供与性が大きくなり、水酸基上の電子密度が高まった結果、溶媒和における水素結合能が弱められたと解釈できる。また、2, 6-キシレノールの分配定数は 3,5-キシレノールのそれよりも大きい値となっているが、これもオルト位の 2 つのメチル基による電子供与性とフェノール基の両隣位にあることにより、水酸基と水との溶媒和を阻害する立体障害の効果によるものと解釈できる。類似の傾向は o-クレゾールと p-クレゾールの間でも認められるが、分配定数の差はキシレノールほど大きくは無い。



## 5. 塩化ビニルによるフェノール類の吸着

フェノール誘導体水溶液に PVC 樹脂 2 g を加えて、その吸着挙動を検討した。水溶液の吸光度は時間と共に減少したが、最初の水溶液の吸光度がまちまちであるため、吸着量を比較するために、吸着により減少した溶液の吸光度をスタート時点の吸光度で割ることにより相対的な吸着割合を求めた。結果を Fig. 11 に示すが、縦軸は相対的な吸着割合、横軸は時間を表す。いずれも相対的吸着量は時間の対数近似が良く成り立っていることが分かる。この結果より、PVC 樹脂に対するフェノール類の吸着量はその疎水性が大きくなるにつれて増加することが明らかである。即ち、ブチルフェノール>プロピルフェノール>エチルフェノール=クレゾール>フェノールの順である。吸着機構が不明であるため、極限值を求めることは出来なかったが、近似式より攪拌後 20 時間の吸着割合を計算してみると、ブチルフェノール (0.29)、プロピルフェノール (0.16)、エチルフェノール、クレゾール (0.12)、フェノール (0.07) である。PVC 樹脂の疎水性表面が大きな役割を果たしている。

Fig.12 Relative Adsorption Behavior of Phenol Derivatives on PVC resin



### 【その他の芳香族化合物の分配挙動】

フェノールとその類縁体の分配実験から可塑剤 DEHP に対する分配挙動はフェノール類縁体の疎水性 (または親有機性) に密接に関係していること、疎水性が大きな溶質ほど再生 PVC や PVC 樹脂そのものに対する分配も大きくなることなどの結果を得た。可塑剤に対する分配平衡は 1~2 時間の間に達することから、可塑剤 DEHP に対する分配定数を求めることにより、有機物の再生 PVC に対する分配予測が可能であるように考えられる。そこで水酸基以外の置換基を持つ芳香族有機化合物の DEHP に対する分配定数を求めた。結果をまとめて

Table4 に示す。

Table 4 Distribution coefficients of aromatic compounds between DEHP and water

Solute	Kd	Solute	Kd
Benzene	120	Aniline	8
Toluene	300	p-Toluidine	20
Nitrobenzene	120	p-Ethylaniline	57
Benzoic acid	8	Benzylamine	2
p-Ethyl Benzoic acid	14	2-Phenylethylamine	3
Ethyl Benzoate	210	3-Phenylpropylamine	6
Benzenesulfonic acid	-	4-Phenylbutylamine	18

これらの結果より、親水基を持たないベンゼンやトルエンは100～300の大きな分配定数であるのに対し、強電解質のベンゼンスルホン酸においては、ほとんど分配は認められない。安息香酸やアニリンなどの芳香族化合物については、フェノールと類似の分配定数(8～10)である。これらの化合物へのアルキル鎖が導入効果についても、フェノールの場合と同じく傾向が認められた。即ち、ベンゼン環へのアルキル鎖の導入は分配定数を数倍大きくするが、アニリン類縁体(ベンジルアミンなど)で見られるように解離基とベンゼン環の間にアルキル鎖が入る場合分配定数は小さくなる。

これまで得られた芳香族有機化合物の DEHP に対する分配定数を構造式と一緒にまとめて Fig12 に示す。ベンゼン環中央に示した数値が水と DEHP 間の分配定数を示している。どのような構造がより疎水性であり、有機溶媒に解けやすいのかを予測するための一助となるものと思われる。

Fig.13 Distribution Coefficients(Kd) of Aromatic Compounds between DEHP and H<sub>2</sub>O  
(Each number in the center of benzene ring was Kd value determined)

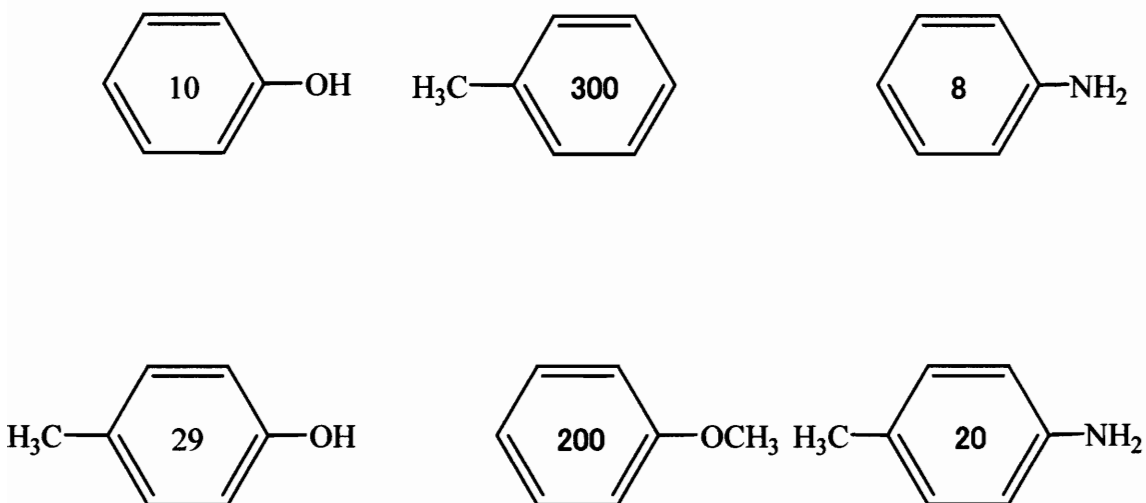


Fig.13 (Contd.)

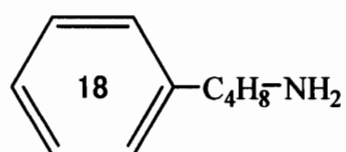
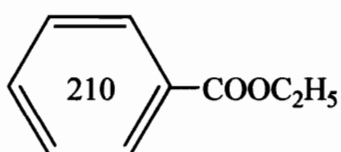
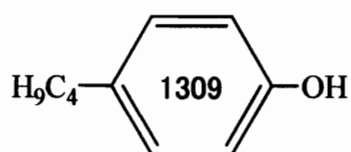
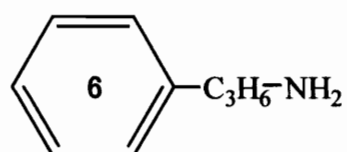
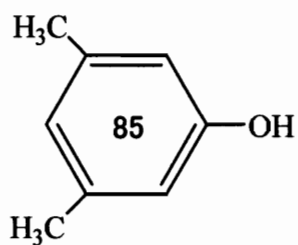
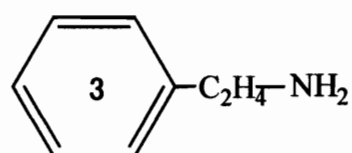
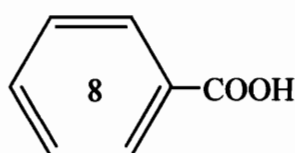
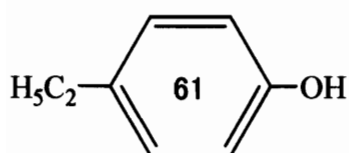
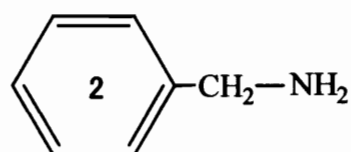
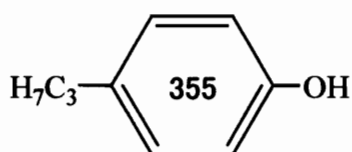
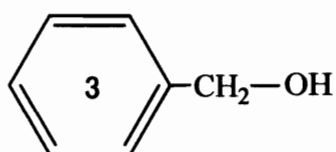
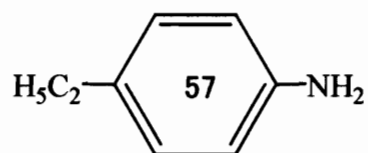
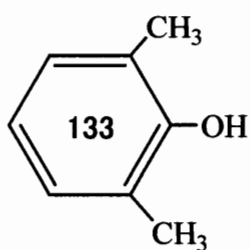
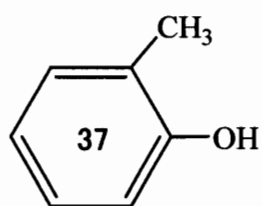
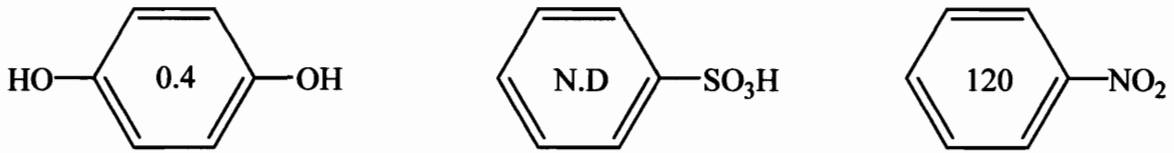


Fig.13 (Contd.)



## 6. 結語

廃農業用塩化ビニルから再生される塩化ビニルグラッシュの活用を図る目的で、水に溶けている有機物の分配について検討を行った。有機物として紫外部に吸収を示すフェノールその他芳香族化合物を用いた。再生 PVC は軟質塩化ビニルであり、PVC 樹脂と可塑剤を含んでいる。本実験では、これらの成分ごとの役割を明らかにするため、再生 PVC の他可塑剤 (DEHP) と PVC 樹脂を単独に用いて、芳香族化合物の分配挙動について検討した。得られた結果は次のようにまとめることができる。

- 1) ベンゼン、トルエンなどの親水性の置換基を持たない芳香族化合物の分配定数は 100 ~ 300 程度である。
- 2) 強酸性であるベンゼンスルホン酸の分配は認められないほど小さいが、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの弱酸性、弱塩基性の解離基を有する芳香族有機物の分配定数はおよそ 8 ~ 10 である。
- 3) 弱酸性、弱塩基性置換基をもつ芳香族化合物への置換基効果として、アルキル鎖については、メチル基 < エチル基、 < プロピル基 < ブチル基と炭素数が 1 つ増える毎に分配定数は約 3 倍大きくなる。
- 4) アルキル鎖が水酸基やアミノ基とベンゼン環の間に入る場合は、逆に分配は小さくなる。
- 5) 水酸基やカルボキシル基をエーテルやエステルとした場合、分配定数は 10 倍以上大きくなる。

純水と再生 PVC の混合によって水の 270 nm 付近の吸光度は少しずつ増えていくことから、可塑剤などの溶け出しはある。再生 PVC の減量について検討した結果、25 ml 水を 2 g の再生 PVC と 72 時間混合した場合、4 mg 程度の質量の減少が見られた。可塑剤などの水への溶け出しを抑制する方法などの課題を解決することによって、再生 PVC グラッシュの水処理への応用が可能と思われる。

## 文献

- 1) 塩ビ工業・環境協会、塩ビファクトブック p-35 (2006)
- 2) 農林水産省 農林業使用済みプラスチック排出及び処理状況(平.16.7.1~平.17.6.30 までの実績)

<http://www.tdb.maff.go.jp/toukei/a02smenu4?TokID=P007&TokKbn=B&TokID1=P007B2005-018&TokID2=P007B2005-018-002&TokID3=P007B2005-018-002-001&HNen=H1>

7&Nen=2005#TOP

- 3) G.Argiropoulos, R.W.Cattrall, I. C.Hamilton, S.D.Kolev, and R.Paimin, *J.Membr.Sci.*, 138, 279 (1998)
- 4) Y.Sakai, R.W.Cattrall, I.D.Potter, S.D.Kolev, and R.Paimin, *Sep.Sci.and Technol.*, 35, 1979 (2000)
- 5) 古谷正之、(プラスチック材料講座 18)「塩化ビニル樹脂」、日刊工業新聞社、p 208 (1979)
- 6) 篠原耕三、「溶液と溶解度」丸善、p 119 (1974)

## 第2章 再生塩化ビニルを母剤とするイオン交換体の調製と溶解度

### 要旨

再生塩化ビニルに液状陰イオン交換体である塩化トリオクチルメチルアンモニウム (TOMAC) を50%のTHF水溶液から担持させた。担持させたTOMACの水への溶出挙動について銀滴定法およびピクリン酸を用いるイオン対抽出法により測定した。その結果水への溶解度は無視できない程大きいことが判明した。しかし、電解質を添加することによって水溶液への溶解度は大幅に減少させることができた。塩酸溶液においても溶解度は大幅に減少することが分かった。

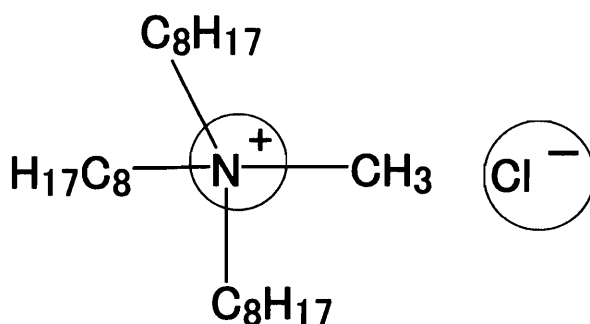
### Abstract

The surface of the recycled PVC(RPVC) was coated with trioctyl methyl ammonium chloride (TOMAC) by mixing its 50% THF-H<sub>2</sub>O solution with RPVC. The TOMAC in water solution was estimated by titrating chloride anion with AgNO<sub>3</sub> after the anion-exchange reaction with KNO<sub>3</sub> or by extraction and photometric determination with picric acid. These results show that a considerable amount of TOMAC is soluble in water. But it was found that the solubility was depressed by the addition of an electrolyte substance. The decreasing effect of the solubility was observed with hydrochloric acid solution.

### 1. 緒言

1章において、可塑剤は親油性有機物を溶解する溶媒としての働きがあり、これを多量に含有するビニールハウスなどの温室などに用いられる軟質塩化ビニールシートから再生された塩化ビニルもまたこれらの有機物の捕集材としての可能性があることを示した。本章では再生塩化ビニルに親油性の液状陰イオン交換試薬を担持させて、陰イオン交換体として利用できないか、その可能性について検討した。本実験で用いた液状イオン交換体は、商品名が Aliquat または Capriquot と称される塩化トリオクチルメチルアンモニウム (TriOctylmethyl ammonium Chloride) (以後 TOMAC と略称する) である。TOMACの構造式は下図に示すように、第4級のアンモニウム塩であり、金属イオンの陰イオン錯体をイオン交換によって捕集することが可能であり、金属イオンのイオン対抽出試薬として利用されている。TOMACを担持した再生塩化ビニルができると、金、白金、パラジウムなどの貴金属イオンを例えば塩化物錯体としてイオン交換樹脂的に利用することが可能である。そのためにはどの程度のTOMACが担持できるか、担持されたTOMACの溶液への溶け出しを調べることが必要である。そこで本章ではこれらの内容について検討を行った。

Structure of TriOctylMethylAmmonium Chloride (TOMAC)



## 2. 再生塩化ビニルによるTOMACの担持

TOMACを可塑剤としてポリ塩化ビニル（PVC）に添加し、PVC膜として貴金属イオンの膜分離に使用する方法はすでいくつかの報告がある<sup>1, 2)</sup>。その際、塩化ビニル樹脂とTOMACを均一な膜とする場合に、テトラヒドロフラン（THF）溶媒に両試薬を溶かし、その後THF溶媒を揮散させて製膜している。この手法に倣い、THFを用いることにした。

### 2-1) 再生PVCのTHF／水混合溶液への溶解度

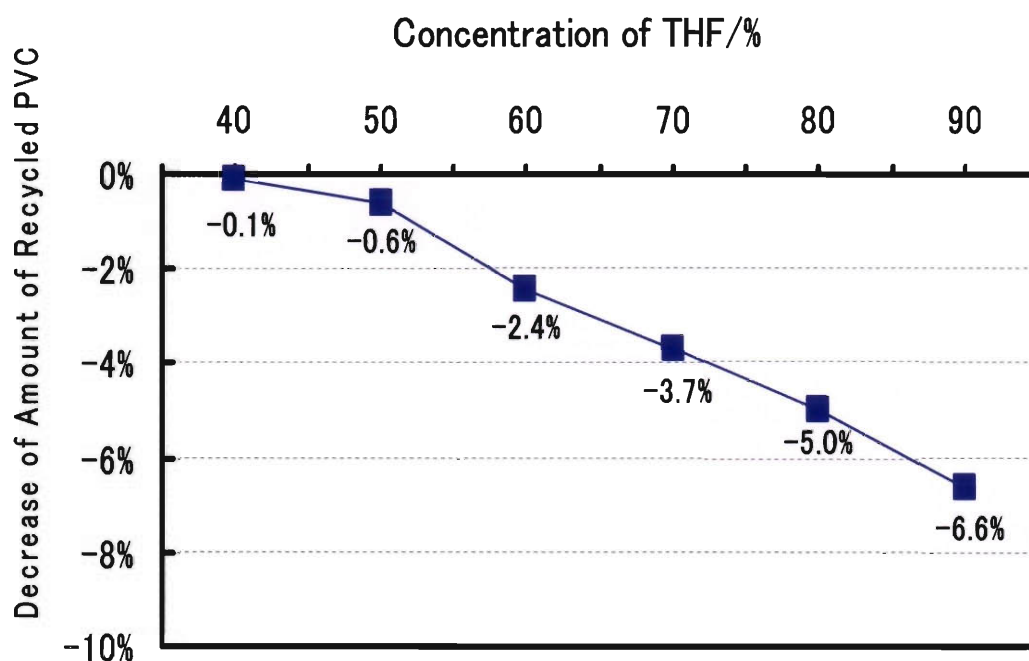
最初に再生PVCのTHFの対する溶解度について検討した。

#### 【実験】

- 1) 水とTHFを10～50%の割合に混合した溶液を調製する。
- 2) 再生PVCを約1g精秤し、これに水／THF溶液10mlを加え、30分間攪拌を続ける。
- 3) その後再生PVCをガラス濾過器で濾別し、60℃で3時間乾燥後、精秤し減量を求める。

このようにして得られた結果をFig. 1に示す。この結果から分かるように、再生PVCはTHF濃度が50%までは1%以下の減量であるが、60%以上になると2.4%さらにTHF濃度が増えるに従って溶解度が増加することが分かる。本研究では再生PVC表面に迅速にTOMACを担持させることが肝要と考えて、混合溶媒としてTHFを50%の水溶液として使用することにした。この濃度において、10ml溶液に対しTOMACは少なくとも2gまでは溶解することを確認した。

Fig.1 Dissolution of Recycled PVC in Solution of THF and H<sub>2</sub>O



## 2-2) TOMACの再生PVCへの担持量

50%THF水溶液を用いた場合の再生PVCへのTOMACの担持量について検討した。

### 【実験】

- 1) 50%THF水溶液10mlにTOMAC 1gを溶解させる。
- 2) この溶液に精秤した1gの再生PVCを加え、30分間攪拌する。
- 3) 攪拌後再生PVCをガラス濾過器により濾別後50℃で3時間乾燥し、質量を測定する。

得られたいくつかの結果をまとめてTable 1に示す。

Table1 Amount of TOMAC loaded onto Recycled PVC from 10% TOMAC Solution

Run	1	2	3	4
R-PVC*, taken(g)	1.0017	1.0093	1.0285	1.0063
R-PVC loaded TOMAC (g)	1.0297	1.0386	1.0572	1.0304
TOMAC, g	0.0280	0.0293	0.0287	0.0241

\*Recycled Poly Vinyl Chloride

この結果より、1gの再生PVCに対し約30mgの質量の増加が認められた。これはTOMACの分子量より計算して約0.075mmolに相当する。再生塩化ビニルは50%THF水溶液に0.6%程度溶解するので、担持されたTOMACはこの増量よりも大きいと考えられる。

そこで、担持されたTOMAC量を見積もるため、TOMAC中の塩化物イオンを硝酸カリウム溶液と攪拌混合してイオン交換させ、その後硝酸銀による滴定を行って見積もることとした。

通常イオン交換樹脂では1gあたり数m当量の交換容量であり、これに比べるとかなり低い交換容量の樹脂ということになる。イオン交換体を多く担持させるためには、THFに再生PVCとTOMACを溶かし、その後にTHFを揮発させることも考えられる<sup>1)</sup>。この方法であれば、いかようにもその比率を変えることが可能である。しかし、この研究においては手軽に迅速に調製できる抽出材の開発という点を念頭において、まずこのTOMAC担持再生PVCを用いて実験を行った。



### 2-3) 銀滴定による再生塩化ビニル中のTOMAC量の推定及び安定性

再生塩化ビニルのTOMACのイオン交換容量を求めることにより、担持されたTOMACの物質量及び質量の推定を行った。原理的には、TOMACの対イオンである塩化物イオンを硝酸イオンとイオン交換し、遊離した塩化物イオンを銀滴定により定量するものである。

#### 【実験】

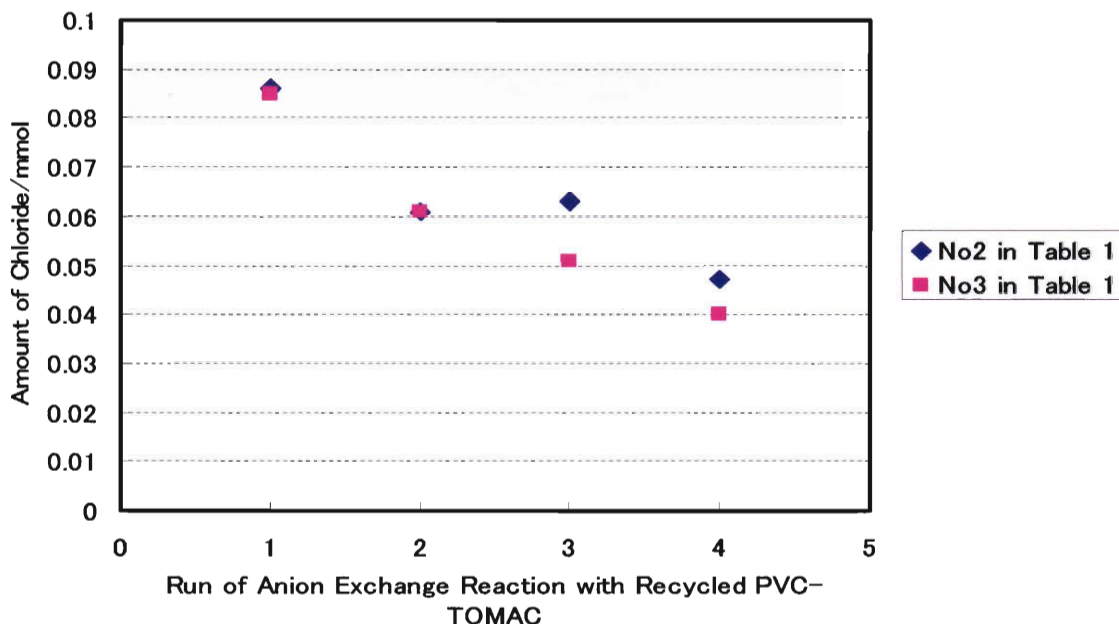
- 1) Table 1に示したNo 2とNo 3の試料を100mlビーカーに取り、これに0.1M-KNO<sub>3</sub> 20mlを加えて、30分間攪拌する。
- 2) 攪拌後、再生塩化ビニルを濾別する。ろ紙上の再生塩化ビニルを脱塩水で洗浄し、洗浄液も1)の濾液と合一する。
- 3) 濾液に0.5M-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 2mlを加え、0.01M-AgNO<sub>3</sub> (f=1.0089)で滴定を行う。

得られた結果はNo 2の試料については硝酸銀8.50ml、No 3の試料については8.40mlで当量となり、再生PVCに担持されたTOMACは各々0.086mmol, 0.085mmolの結果が得られた。再生塩化ビニルに担持されたTOMAC量としては、35mg、34mgに相当する。Fig. 1に示した50%THF水溶液に対する再生PVCの溶解量-0.6%であったことを考慮すると、ほぼこの結果は合理的と考えられる。

調製した再生PVC-TOMACイオン交換体の繰り返し使用の安定性について、【実験】を繰り返すことにより検討した。即ち、イオン交換してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>形となっている再生PVC-TOMACに0.1M-NaCl溶液20mlを加え、30分間攪拌して再びCl<sup>-</sup>形とし、その後【実験】操作に従って銀滴定によりTOMAC担持量に変化があるか、否かについて検討した。

5回の繰り返し結果をFig. 2に示す。縦軸は滴定より求めたCl<sup>-</sup>量を、横軸はイオン交換の繰り返し回数を示している。これより、定量値は実験を繰り返す毎に少しずつ、減少していることが分かる。これは、担持したTOMACが、溶液に溶け出している可能性を示している。

Fig. 2 Change of  $\text{Cl}^-$  Concentration by Repeating Ion Exchange Reaction between Recycled PVC-TOMAC and  $\text{NO}_3^-$  Anion



#### 2-4) 水溶液中のTOMACの溶出

再生塩化ビニルに担持させた抽出剤TOMACがどの程度水に溶けるかは、抽出剤の性能評価に関わる重要な要因である。そこで、直接的に水中のTOMACの定量を試みた。

TOMACはオクチル基を3つ持つ疎水性のアンモニウム塩と考えられている。そこで、脂溶性をさらに高める対陰イオンを用いて溶媒抽出が可能である<sup>3)</sup>。対陰イオンが色素であれば吸光光度定量が可能である。そこで、このような場合に良く用いられるピクリン酸を用いてTOMACをクロロフォルムに抽出して吸光光度定量することにした。

予備実験によりクロロフォルムに抽出されたTOMAC-ピクリン酸塩の極大吸収波長とモル吸光係数はそれぞれ366 nm、14500である。

まず、TOMAC担持させた再生PVCからTOMACがどの程度水に溶解するかについて調べた。

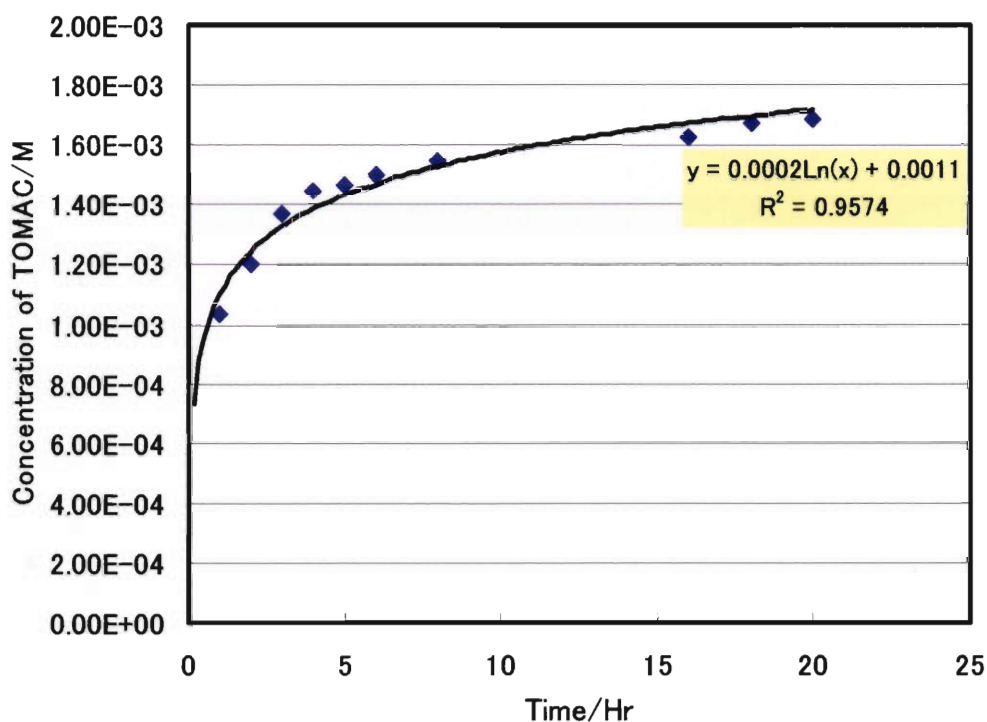
#### 【実験】

- 1) 約1 gのTOMAC担持再生PVCに脱塩水50 ml加える。
- 2) これを振盪機で1時間攪拌する。
- 3) その後2 mlを採取し、20 mlに希釈する。
- 4) 希釈溶液を10 ml遠心沈殿管にとり、0.025 Mピクリン酸溶液5 ml、pH8ホウ酸緩衝液5 mlを加え、これにクロロフォルムを8 ml加える。
- 5) 遠心分離管を10分攪拌した後、10分間遠心分離を行う。
- 6) 水相を捨てた後、クロロフォルム相を吸光光度測定用セルに移し、吸光度を測定する。

得られた結果をF g. 3に示す。この結果より、TOMACは1時間で $1.0 \times 10^{-3}$ Mほど溶解する。

50mlの脱塩水を用いた場合は、約60%のTOMACが再生PVCより溶け出すことになる。1-3)の銀滴定においてはこれほど多量のTOMACの溶出は認められなかった。両者の実験条件の違いは、その溶液組成である。本実験で用いたのは、脱塩水であり、1-3)においては0.1M-KNO<sub>3</sub>溶液であった。そこで、種々の電解質のTOMAC溶解度に対する影響について検討した。

Fig. 3 Dissolution of TOMAC from Recycled PVC resin in Deionized Water



2-5) TOMACの溶解度に対する電解質の影響

ここでは、直接的にTOMACと電解質溶液を混合し、その溶解度を求めた。

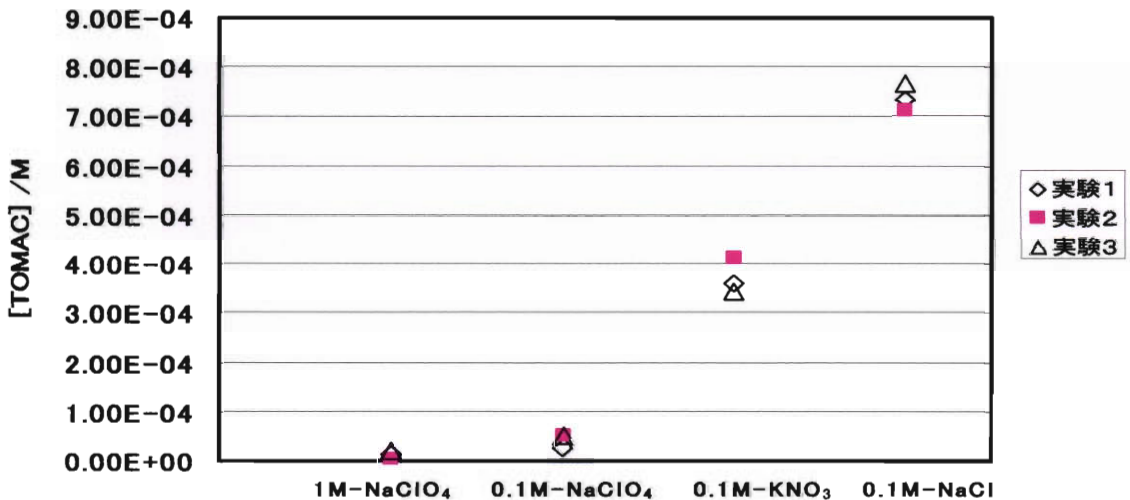
即ち、0.1Mの種々電解質溶液25mlに0.5gのTOMACを加え、30分攪拌を行い、その後遠心分離する。その後、水相を20倍に希釈し、その10mlに0.0025Mピクリン酸溶液5mlとpH8ホウ酸溶液を8ml加え、クロロフォルム8mlで抽出を行った。

3回の実験を行い、得られた結果をTable2とFig.4に示す。これよりTOMACの溶解度は電解質の種類や濃度に依存して大きく変化することが分かる。即ち、電解質の種類としては、 $\text{NaCl} > \text{KNO}_3 > \text{NaClO}_4$ の順番に小さくなる。また、濃度が大きくなるにつれて小さくなることは $\text{NaClO}_4$ の例より明かである。これらの電解質の効果については、一つには塩析剤効果、2つめにはTOMACの対陰イオンが変化することによる溶解度の変化の2つの要因が考えられる。塩析剤としては水和されやすいイオン半径が小さい、電荷が大きい塩が効果的に働くとされている<sup>4)</sup>。今回用いた塩について、陽イオンについてはこの塩析の効果が認められるが、陰イオンについてはイオン半径の大きなものが溶解度を減少させている。これは2つめの要因であるTOMACの対イオンが変化したために溶解度が減少したためと理解できる。因みに過塩素酸イオンを対イオンとしたTOMACは、流動性が少なくなるという物性の変化が認められる<sup>5)</sup>。

Table 2 Solubility of TOMAC (/M) in Various Electrolyte Solutions

Run	1	2	3
1N- $\text{NaClO}_4$	$1.32 \times 10^{-5}$	$2.21 \times 10^{-6}$	$1.99 \times 10^{-5}$
0.1N- $\text{NaClO}_4$	$2.76 \times 10^{-5}$	$5.08 \times 10^{-5}$	$4.97 \times 10^{-5}$
0.1N- $\text{KNO}_3$	$3.62 \times 10^{-4}$	$4.10 \times 10^{-4}$	$3.44 \times 10^{-4}$
0.1N- $\text{NaCl}$	$7.36 \times 10^{-4}$	$7.11 \times 10^{-4}$	$7.69 \times 10^{-4}$

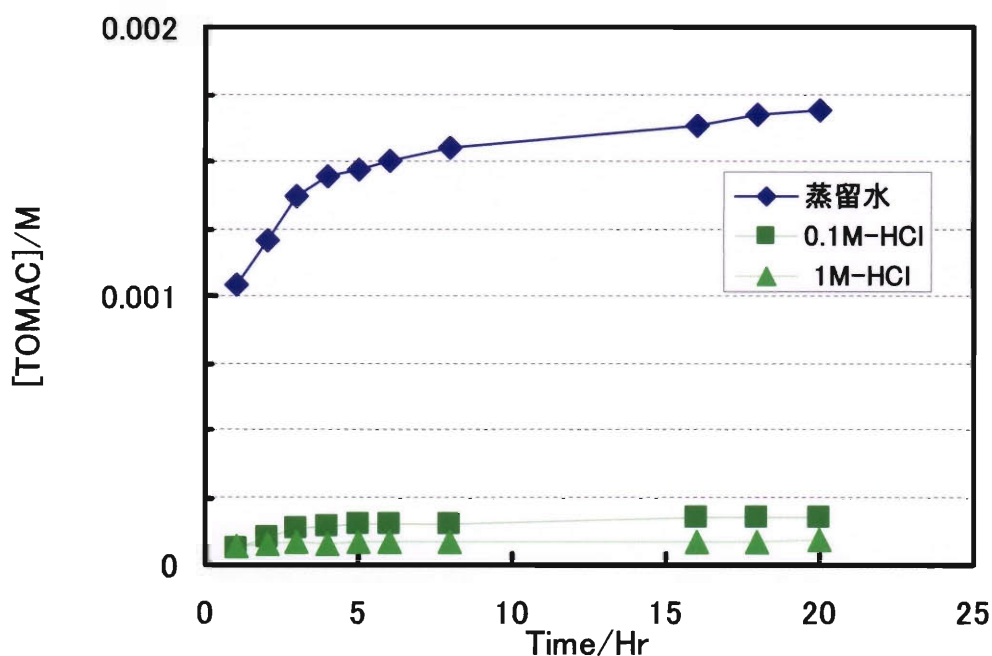
Fig.4 Solubility of TOMAC in Various Electrolyte Solutions



先に電解質のTOMAC溶解度に対する影響についての検討結果を述べた。その中で陰イオンの種類による影響が大きい結果が得られた。貴金属イオンの分離においては、塩酸溶液を用いて陰イオン錯体とし、イオン交換によって濃縮分離するケースが多い。ここでは、塩酸のTOMACの溶解度に及ぼす影響について検討した結果を先に示した脱塩水の結果と共にFig. 5に示す。この結果より、1M-塩酸では、TOMACの溶解度は $10^{-4}$ M以下に減少することが分かる。この場合は塩析の効果に加えて塩化物イオンが多量に存在するため、共通イオン効果もあることが考えられる。R.W.Catrrall ら<sup>1)</sup>も、PVC膜を用いる金の抽出実験において、PVC膜からのTOMAC (Aliquat336) の水への溶出が約30%であるのに対し、2.5M塩酸溶液中では3%程度に低く抑えられる結果を報告しており、これは塩析効果によるものであろうと結論している。

しかし、先の無機塩類の溶解度に対する効果を考え合わせるとTOMACの対陰イオンの変化に伴う溶解度の影響も大きい効果を持つと結論できる。

Fig. 5 Effect of HCl on the Solubility of TOMAC



### 3. 結語

再生PVC 1 gに50%THFからTOMACを30mg程度担持させることができる。担持されたTOMACは水に溶け出すが、この時電解質の添加によって溶解を抑制することが可能である。塩酸溶液でも同様の効果が認められた。電解質の抑制効果は、 $\text{NaCl} < \text{KNO}_3 < \text{NaClO}_4$ の順に大きくなった。電解質の役割としては塩析効果によるもの他、TOMACの対陰イオンの交換に伴う溶解度の変化によるものと考えられる。

### 第3章 再生塩化ビニルを母剤とするイオン交換体の貴金属イオンの捕集法への応用

#### 要旨

TOMAC担持の再生PVC樹脂を用いて、1M-HCl溶液から金、白金、パラジウムの各貴金属イオンの分配挙動について検討を行った。分配速度は金(Ⅲ) > 白金(Ⅳ) > パラジウム(Ⅱ)の順に小さくなった。他に鉄(Ⅲ)、銅(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)の分配についても検討したが、これは貴金属イオンに比べて分配速度が小さく、亜鉛(Ⅱ) > 銅(Ⅱ) > 鉄(Ⅲ)の順になる。鉄(Ⅲ)は殆ど樹脂に分配されない。分配された貴金属イオンの溶離実験についてチオ尿素を溶離剤として試みたが、金(Ⅲ)イオンの溶離が最も良く80%程度回収できた。これに対し、白金(Ⅳ)イオンはわずかに10%程度しか回収できなかった。

#### Abstract

The distribution behaviors of gold(Ⅲ), platinum(Ⅳ) and palladium(Ⅱ) in 1M-HCl were investigated. The rate of distribution was found to decrease as follows; Au(Ⅲ) > Pt(Ⅳ) > Pd(Ⅱ). The distribution ratio of the metal ions such as Zn(Ⅱ), Cu(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) was small compared to that of precious metal ions. Elution of the adsorbed precious metal ions from recycled PVC loaded was investigated using 0.1M thiourea solution. The recovery of Au(Ⅲ) was about 80%. On the other hand, the recoveries of Pd(Ⅱ) and Pt(Ⅳ) were about 40% and 10% respectively under the same condition.

#### 1. 緒言

2章で液状陰イオン交換試薬であるTOMACを再生塩化ビニルに担持させ、その溶出実験を行い、電解質を共存させることにより大幅にTOMACの溶け出しを抑制する効果のあることが明らかになった。再生塩化ビニルの付加価値を高めるには、このイオン交換体を希少価値の高い金属イオンである貴金属イオンの捕集に応用することが一番であろう。そこで、本章では貴金属イオンの濃縮分離を目的として、その基礎的諸条件について検討した。一般に、貴金属イオンは、安定な塩化物イオン錯体を生成することが知られている。これらは陰イオン錯体であり、TOMACの塩化物イオンとのイオン交換が可能である。S.D.KolevらはTOMACとPVCをTHFに溶解し、その後シャーレ中に静置してTHFを揮発させてTOMACを可塑剤とするPVC膜を製膜し、そのパラジウムイオンの分離材としての性能評価を行った。30~50%のTOMACを担持させた膜を使用して、80ppmのパラジウムイオンを30%TOMACでは約5時間、40%TOMACでは約2時間で捕集出来ることを報告している<sup>2)</sup>。この時、パラジウムは塩化物陰イオン錯体として、TOMACとイオン交換により、捕集されものと考えられる。

本章では、2章で調製したTOMAC担持再生PVCを用いて、パラジウムを含む貴金属イオンの捕集剤としての可能性について検討を行った。さらに、捕集された貴金属錯体の溶離法についても検討を行った。

## 2. 貴金属イオンのイオン交換反応

四塩化パラジウム(Ⅱ)酸イオン錯体の全安定度定数は $10^{-12.24}$ 、四塩化金(Ⅲ)酸イオンは $10^{-26} \sim 10^{-31}$ の値が文献<sup>6)</sup>に見られる。六塩化白金(Ⅳ)酸イオンについては不明であるが、大きな安定度定数を有することは疑いない。ヨルゲンセンによれば、1M-HCl溶液中においてこれらの貴金属イオンは全て塩化物陰イオン錯体となっている<sup>7)</sup>。従って、再生PVCに担持されたTOMACとのイオン交換反応による捕集が期待できる。

### 【実験】

#### 【試薬】

使用した貴金属イオンは、いずれも和光純薬製1000ppmの原子吸光分析用標準試薬(1M-HCl溶液)を購入し、必要に応じて1M-HClで希釈して用いた。

#### 【実験操作】

- 1) 1M-HCl溶液とした種々濃度の各 $Au^{3+}$ 、 $Pt^{4+}$ 、 $Pd^{2+}$ の貴金属イオン溶液を50mlビーカーに計り取る。
- 2) TOMACを担持した再生PVC、約1gを1)の溶液に加え、スターラーで攪拌し、1時間毎に2mlをサンプリングし、これを20mlに希釈した後、金属イオン濃度を原子吸光分析により分析する。
- 3) また、2)の溶液中に溶出したTOMACを2章のピクリン酸/クロロフォルム法による抽出法によって吸光光度分析する。

## 3. 結果と考察

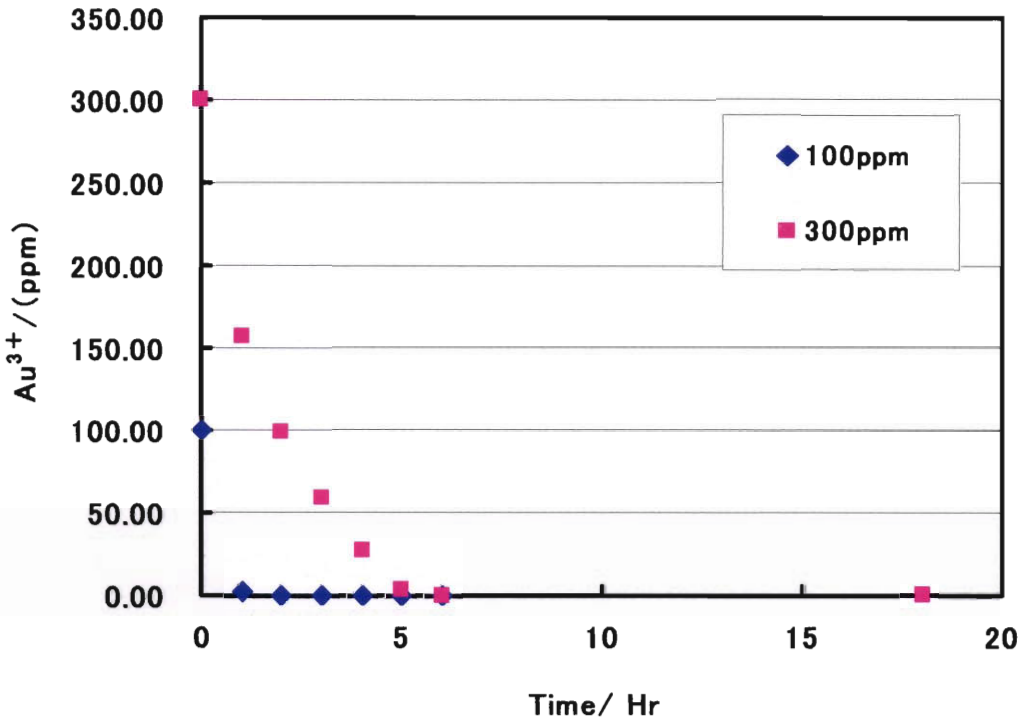
### 3-1) $Au^{3+}$ イオン

$Au^{3+}$ イオンは、本実験で検討した3種類の貴金属イオンの中で比較的速くイオン交換される。 $Au^{3+}$ イオンについては100、300ppmの溶液を用いて1M-HCl溶液からの分配について検討を行ったが100ppm溶液についてはFig.1に示すように、約1時間でイオン交換され、捕集される。300ppmについても同様に約6時間で捕集される。30mgのTOMACに対し、300ppmの $Au^{3+}$ イオン溶液50mlではほぼ $Au^{3+}$ イオン濃度に匹敵する量であるが、結果を見ると6時間程度で完全に捕集されており、本方法では金イオンを比較的迅速にまた多量の金イオンを捕集できる可能性があることを示している。

このように迅速な反応は $Au^{3+}$ イオンの塩化物錯体 $[AuCl_4]^-$ が極めて安定度定数大きいことが一因であると同時に錯体が-1価であるため、可塑剤に溶けているTOMACとのイオン交換が迅速に行われる結果と思われる。通常の陰イオン交換樹脂による分配定数も金については、塩酸濃度が小さくても大きな値を示す<sup>8)</sup>。また、同様の傾向は塩化トリオクチルアンモニウム第3級アンモニウム塩を用いる溶媒抽出においても見られる<sup>9)</sup>。



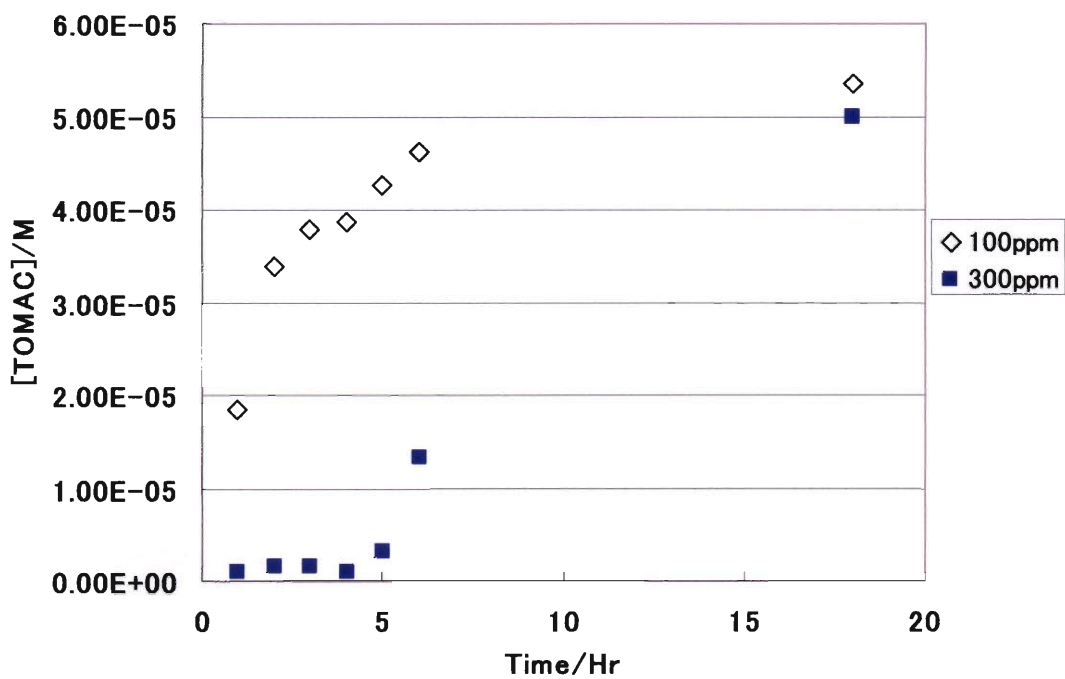
Fig.1 Extraction of Au<sup>3+</sup> ion with Recycled PVC loaded TOMAC from 1M-HCl



1M-HCl 溶液から Au<sup>3+</sup>イオンを吸着する場合に、溶液に溶け出してくるTOMACを分析した。その結果を Fig.2 に示すが、100ppm、300ppm の場合いずれも金イオン抽出時は純水の場合と比べて溶解度は減少したが、その減少の様子は 2 つの場合で異なる。特に 300ppm の金溶液との攪拌では、約 5 時間は明確な溶出が認められなかった。これは前章で述べた 1M-HCl の溶解抑制効果だけでは説明ができない。TOMAC の溶解度は対陰イオンの種類によって大きく異なることが、溶媒抽出法の結果から推定される<sup>5)</sup>。この場合、抽出された四塩化金 (III) 酸イオンが対イオンとなり、かつ金濃度が大きいために殆どの TOMAC がこの陰イオンとイオン対を形成したために、水への溶解度が抑制されたと考えられる。これに対し 100ppm の場合は、四塩化金酸イオンに対して TOMAC 濃度が高いために、イオン交換されない試薬が溶け出したのではないかと考えられる。



Fig.2 Dissolution of TOMAC during the Ion-Exchange Reaction of Au<sup>3+</sup> in 1M-HCl



### 3-2) Pd<sup>2+</sup>イオン

Pd<sup>2+</sup>イオンの分配挙動とその際のTOMACの溶出挙動についての検討結果を Table1 にまとめて示す。また、Pd<sup>2+</sup>イオンの分配挙動を Fig.3 に示す。これらは 100ppm と 200ppm の測定結果である。これより、100ppm においても完全に捕集されるまでに 10 時間以上かかることがわかる。200ppm では 18 時間でまだ 50ppm 以上が溶液中に残存しているがこれは、TOMAC 試薬の欠乏によるものであろう。なお、PVC 70%とTOMACを30%使い、製膜した場合にも完全捕集までには 5 時間程度必要であり<sup>2)</sup>、四塩化パラジウム (II) 酸イオンとTOMACのイオン交換反応の速度は、金イオンに比べて格段に遅い。

Table 1

攪拌時間 (hour)	Pd <sup>2+</sup> /(ppm)		TOMAC/(mol/L)	
	100ppm	200ppm	(100ppm)	(200ppm)
1	63.72	178.53	9.19E-06	7.06E-06
2	52.27	149.05	1.28E-05	9.42E-06
3	41.93	134.85	6.43E-06	1.03E-05
4	33.78	121.48	1.54E-05	1.18E-05
5	26.03	111.23	1.92E-05	1.12E-05
6	20.34	-	2.04E-05	-
13	1.60	-	4.48E-05	-
18	-	58.81	-	1.89E-05

Fig.3 Extraction of Pd<sup>2+</sup> ion with Recycled PVC loaded TOMAC from 1M-HCl

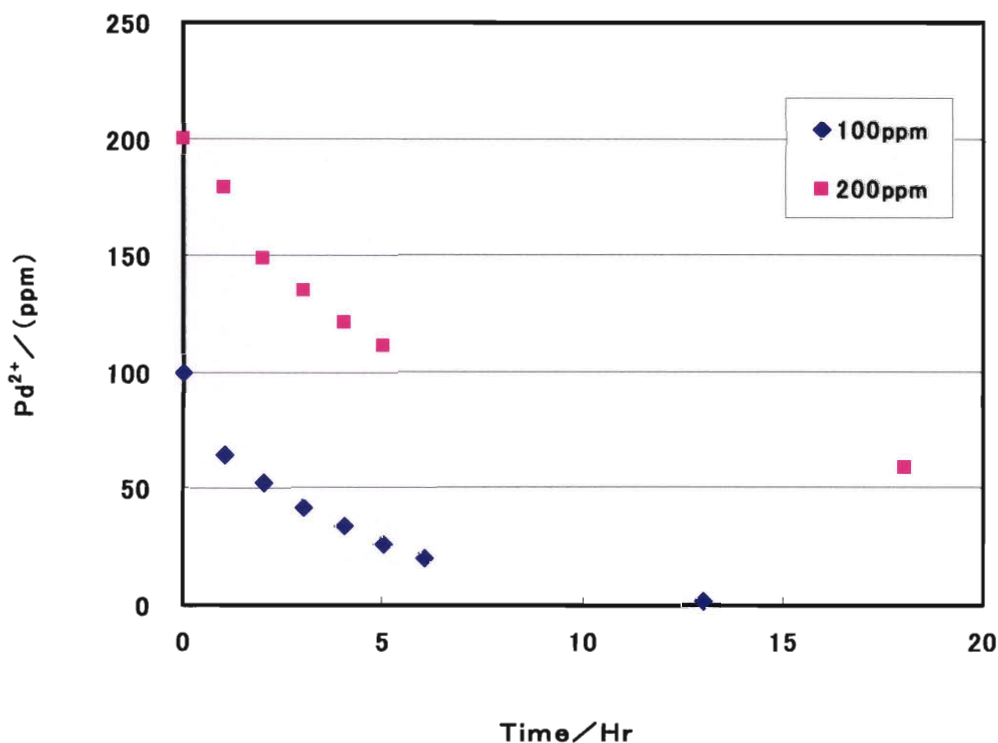
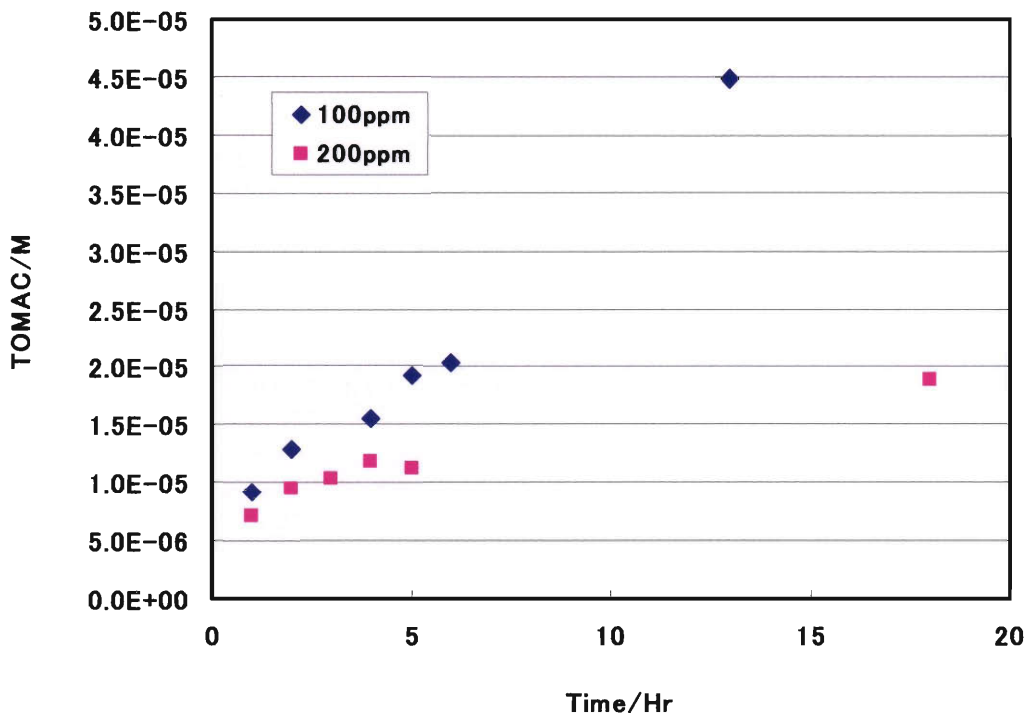


Fig.4はTable1のTOMACの溶出量を示したものである。金イオンの場合と同様に、Pd<sup>2+</sup>イオン濃度が大きい方が、TOMACの溶液への溶け出しが小さい。また、Au<sup>3+</sup>イオンの場合と比べると、攪拌後から少しずつ溶け出しているが、これはパラジウムイオンの捕集速度がAu<sup>3+</sup>に比べて小さいことによるためと思われる。

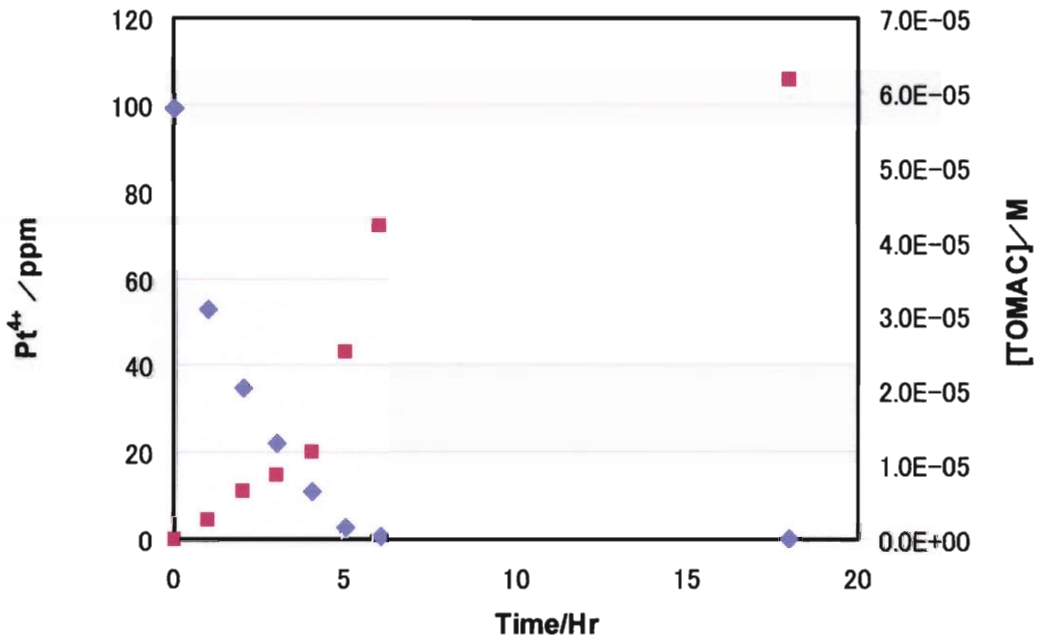
Fig.4 Dissolution of TOMAC during the Ion-Exchange Reaction of Pd<sup>3+</sup> in 1M-HCl



### 3-3) Pt<sup>4+</sup>イオン

得られた結果 Fig.6 に示す。横軸は攪拌時間、縦軸は左軸に貴金属イオンの分析濃度 (ppm)、右軸にはTOMAC濃度を示している。Pt<sup>4+</sup>イオンも金同様5時間程度でイオン交換されていることが分かる。また、この結果においても Pt<sup>4+</sup>イオンが捕集される攪拌初期5時間程度はTOMACの溶出量も押さえられている。

Fig.5 Extraction of Pt<sup>4+</sup> ion with Recycled PVC loaded TOMAC from 1M-HCl and Dissolution of TOMAC during the Extraction



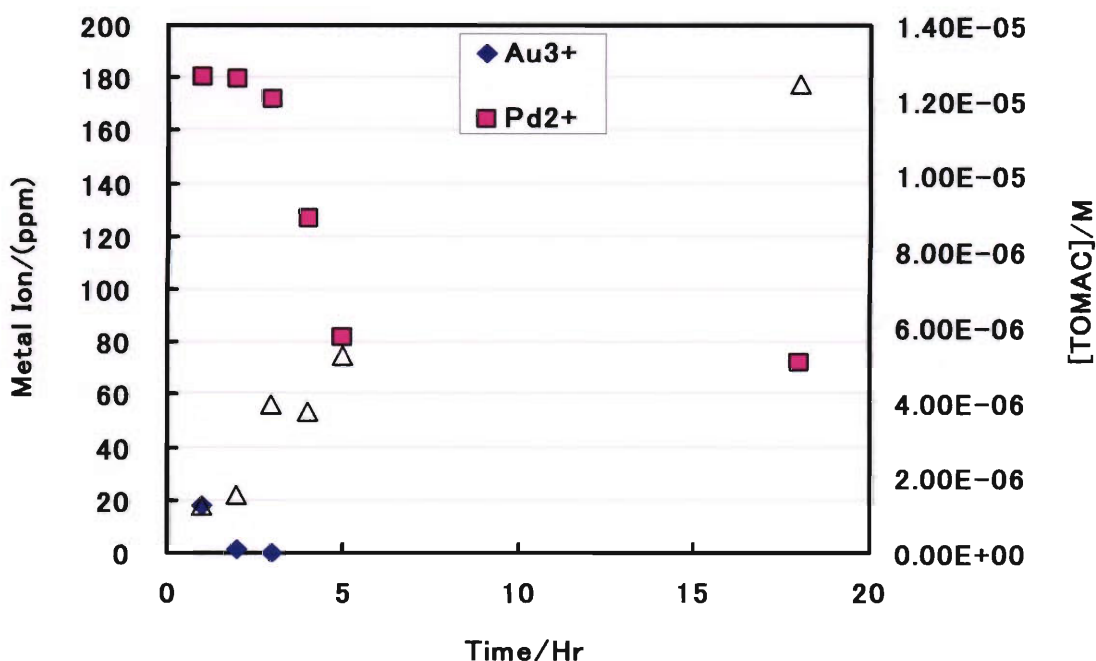
### 3-4) Au<sup>3+</sup>とPd<sup>2+</sup>混合イオン溶液からの分配挙動

これまでの結果で貴金属イオンのTOMACへの分配速度に大きな開きがあることが判明した。ここでは、分配速度の大きなAu<sup>3+</sup>イオンと分配速度の小さいPd<sup>2+</sup>の共存する溶液からの分配速度と同時にTOMACの溶出濃度の測定を行った。この場合、金属イオン濃度はそれぞれ200ppmの溶液を使用している。得られた結果をTable2とFig.6に示す。攪拌開始後2時間程度で殆どのAu<sup>3+</sup>イオンがPVC樹脂相に分配するのに対し、Pd<sup>2+</sup>イオンは大きな濃度変化が認められない。金属イオン濃度に比べて、TOMAC濃度が均衡している状態で速度定数の大きく異なることが一因と考えられる。TOMAC濃度も攪拌18時間後で1.2x10<sup>-5</sup>Mと溶出が抑制されている。これらの結果から、TOMACを担持した再生PVCは金イオンに対する選択的な分離材となる可能性をもっていることが明かとなった。

Table2 Distribution behaviors of Au<sup>3+</sup> and Pd<sup>2+</sup> Ions from their mixed solution and Dissolution of TOMAC

Time/ (Hr)	Au <sup>3+</sup> (ppm)	Pd <sup>2+</sup> (ppm)	TOMAC/M
1	18.14	180.34	1.25E-06
2	1.68	179.36	1.54E-06
3	0	172.05	3.94E-06
4		126.77	3.74E-06
5		81.48	5.22E-06

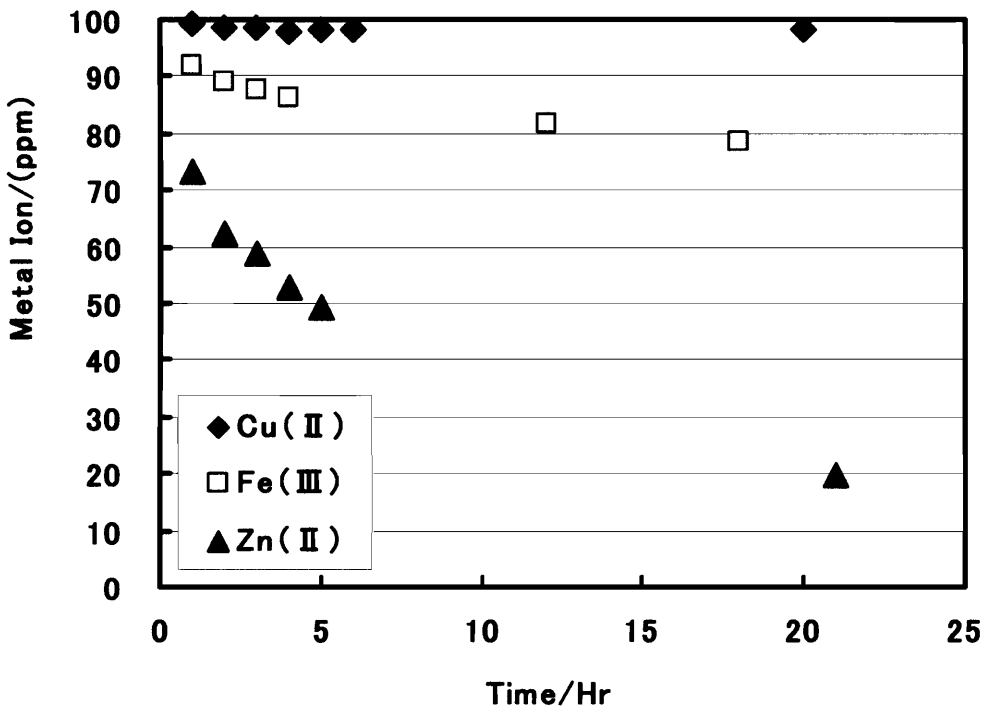
Fig.6 Distribution behaviors of Au<sup>3+</sup> and Pd<sup>2+</sup> Ions from their mixed solution



### 3-5) その他の金属イオンのイオン交換反応

ここでは、一般的な金属イオンに対するイオン交換反応について検討を行った。即ち、鉄、銅、亜鉛の各イオンである。実験方法は貴金属イオンに準じた。各金属イオンとも 100ppm 溶液を用いた。実験結果を Fig.6 にまとめて示す。分配速度は  $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$  の順に小さくなる。これらの金属イオンについては塩化物イオンの錯体の安定度定数は大きくは無く、1M-HCl 溶液中では主な化学種は、 $[ZnCl(H_2O)_x]^+$  のような 1 塩化物である。それにも関わらず、亜鉛イオンは特に時間とともに分配されている。この理由は不明であるが、わずかに生成する  $[ZnCl_3(H_2O)_x]^-$  のような錯体が抽出されているのかも知れない。

Fig. 6 Extraction of Metal ions with Recycled PVC loaded TOMAC from 1M-HCl



(まとめ)

これまで得られた100ppmの貴金属イオンの結果をまとめて Fig.6 に示す。これより、TOMAC担持再生塩化ビニルへの分配速度はAu<sup>3+</sup>>Pt<sup>4+</sup>>Pd<sup>2+</sup>の順となることが明確に分かる。1M-HCl 溶液中でこれらのイオンは次のような錯生成反応により、陰イオン錯体を形成していると考えられる。

- ① Au<sup>3+</sup> + 4Cl<sup>-</sup> → [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>
- ② Pt<sup>4+</sup> + 6Cl<sup>-</sup> → [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>
- ③ Pd<sup>2+</sup> + 4Cl<sup>-</sup> → [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

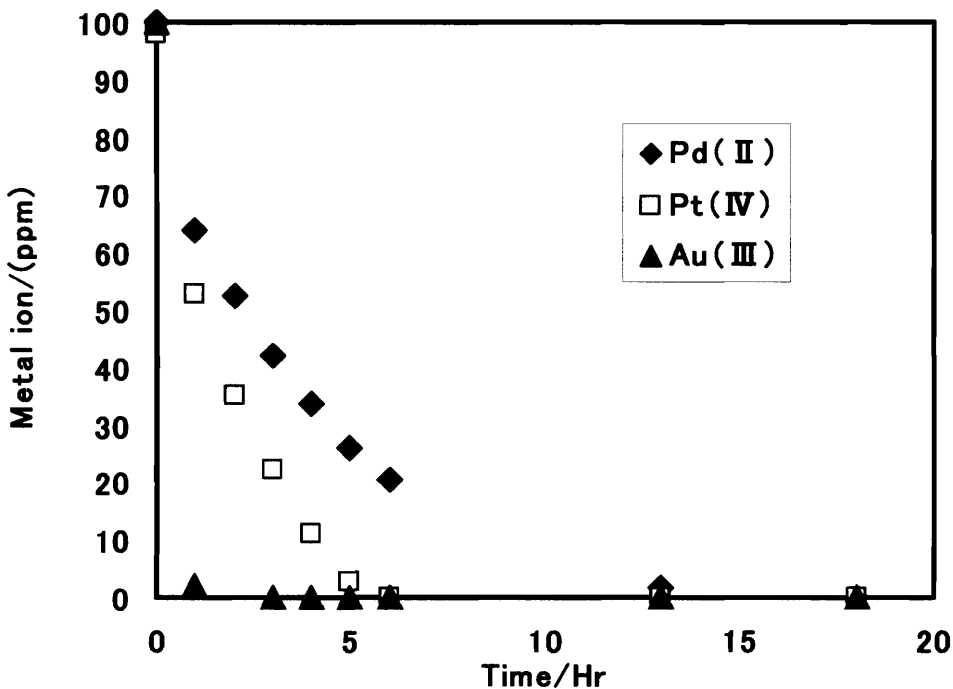
各錯体の安定度定数は、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>は10<sup>26</sup>~10<sup>31</sup>、[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は10<sup>12.2</sup>であり<sup>1R)</sup>、いずれも平面正方形型の構造である<sup>R2)</sup>。[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>の安定度定数については不明であるが、1M-HCl 溶液中でこの化学形で存在している<sup>R2)</sup>。

これらの貴金属錯イオンが、再生PVC表面のTOMACの塩化物イオンとのイオン交換反応により、捕集される。この場合のイオン交換反応はパラジウムイオンを例にとると次の式で表される。

(反応式: 2(T<sup>+</sup>)<sub>R</sub> + PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> = (T<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>)<sub>R</sub> ; TはTOMACを、RはPVC樹脂を表す)

先のPVC膜を使ったイオン交換反応の解析によれば、パラジウムイオンについてはこの平衡定数  $K = \frac{[(T_2PdCl_6^{2-})_R]}{[(T^+)_R]^2 [PdCl_6^{2-}]} = 0.03$  と求められている。同様の解析により、金イオンや白金イオンの平衡定数も求めることは可能であるが、本実験条件では担持されるTOMAC量が不明であるため、その濃度を一定にしての実験が必要である。三つの貴金属イオンではその分配速度に大きな開きがあり、それがどのような理由によるものかを、今後の検討課題としたい。

Fig.7 Extraction of Precious Metal Ions with Recycled PVC loaded with TOMAC



### 3-6) 溶離実験

再生PVCに分配された貴金属イオンの回収法について検討を行った。貴金属イオンはいわゆるソフトな金属イオンであり、ソフトな配位子と安定な化合物を形成することが知られている。本法では、チオ尿素を用いて回収実験を行った。Fig.8 に示した結果は金イオンの回収結果を示す。下線部の矢印と TU はその時点でチオ尿素を添加したことを示す。

3者の中で金の回収が最も高率であり、約80%の回収率であった。この結果をみると、金イオンは攪拌後1時間ではほぼ完全に再生PVC上に吸着されている。12時間後に0.1M濃度のチオ尿素溶液を50ml加えて回収を開始したところ、1時間で40%以後徐々に回収率は増加したが、13時間後で約80%と100%の回収には至らなかった。チオ尿素は、可塑剤DEHPに溶ける可能性がある。Fig.8にはTOMACの溶液への溶け出しについて調べた結果も併せて示しているが、結果から明かなように金イオンのチオ尿素による溶離が始まると同時にTOMACの濃度も急激に高くなっている。先に述べたようにTOMACの対イオンの種類によってその溶解度は大きく変化するためと考えられる。

Fig.9 と Fig.10 にはそれぞれPd<sup>2+</sup>とPt<sup>4+</sup>の結果を示す。Pd<sup>2+</sup>については回収率40%、Pt<sup>4+</sup>については10%程度の回収率であった。Pd<sup>2+</sup>については溶離液内のTOMACの濃度を測定したが、Au<sup>3+</sup>の場合と同じく溶離と同時に溶離液中のTOMAC濃度は急激に増加した。

Fig.8 Elution of Au<sup>3+</sup> ion and TOMAC from Recycled PVC loaded TOMAC with 0.1M Thiourea (TU) .

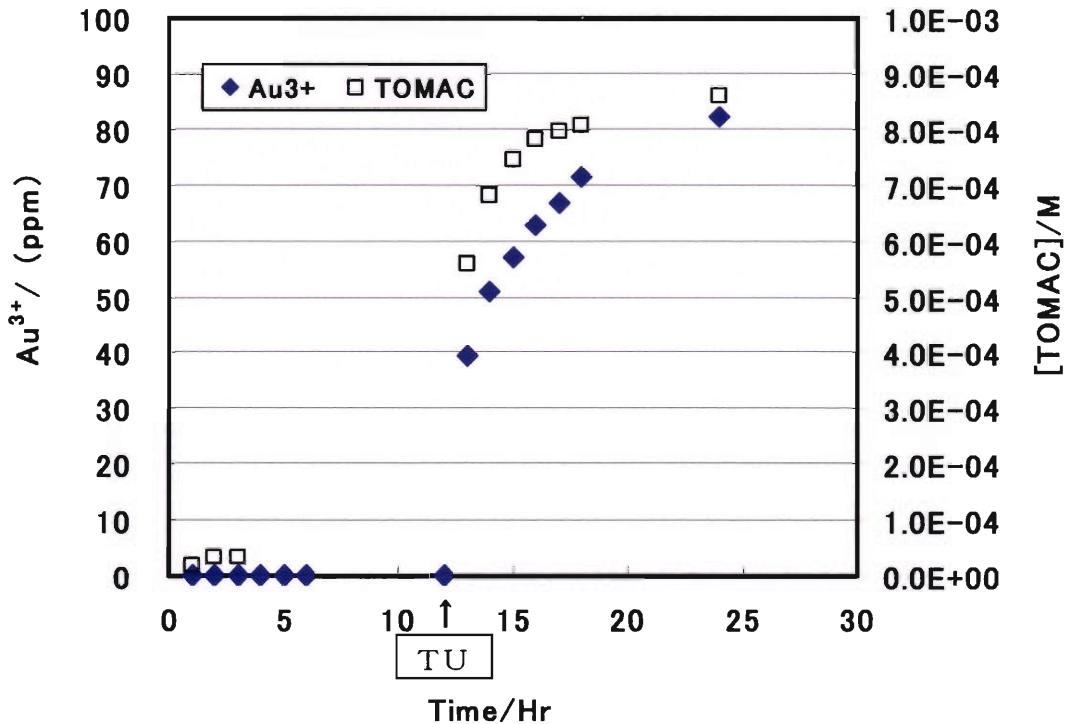




Fig.9 Elution of Pd<sup>2+</sup> ion and TOMAC from Recycled PVC loaded TOMAC with 0.1M Thiourea.

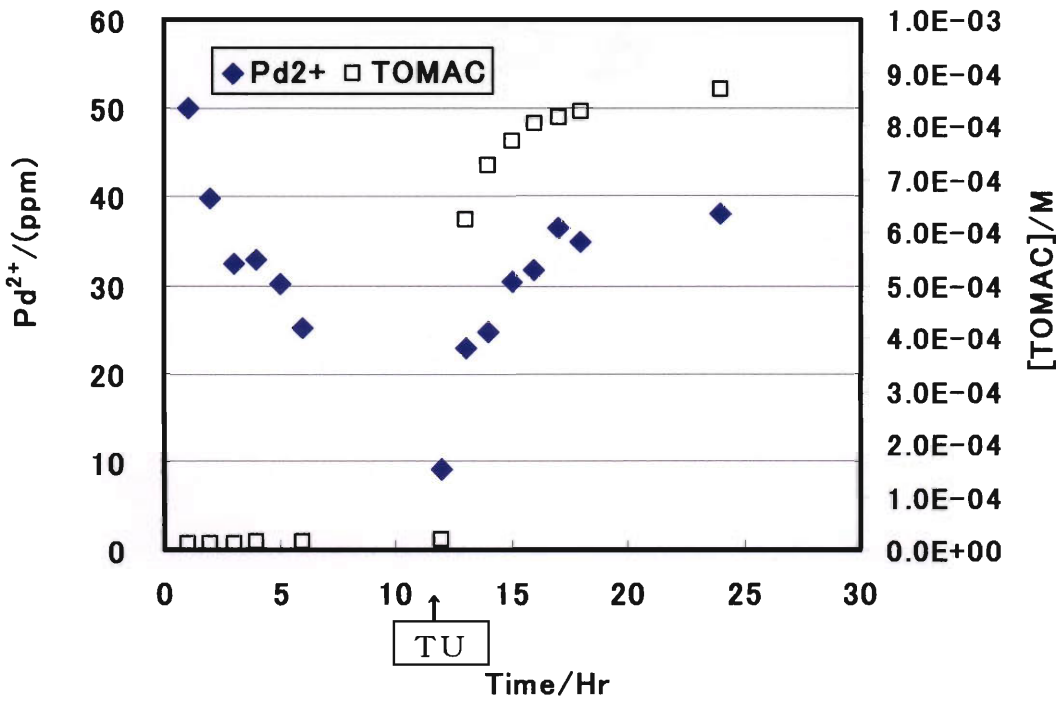
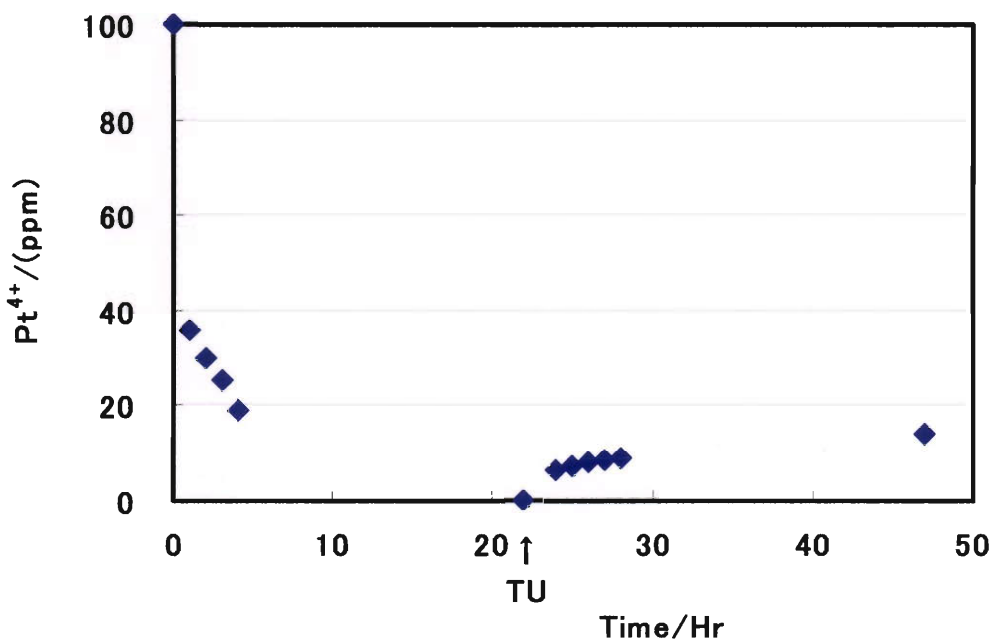


Fig.9 Elution of Pt<sup>4+</sup> ion from Recycled PVC loaded TOMAC with 0.1M Thiourea.



#### 4. 結語

TOMAC担持の再生PVCを用いる金属イオンの分配について検討を行って得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 貴金属イオンとして金(Ⅲ)、パラジウム(Ⅱ)、白金(Ⅱ)イオンを対象にその分配平衡速度について検討した結果、金(Ⅲ) > パラジウム(Ⅱ) > 白金(Ⅱ)の順に速度は小さくなった。金(Ⅲ)の速度は大きく、約1時間で少なくとも90%以上が捕集される。
- 2) 一般的な金属イオンとして鉄(Ⅲ)、亜鉛(Ⅱ)、銅(Ⅱ)イオンについて検討した結果、貴金属イオンほど大きな分配速度、あるいは分配比は認められなかった。
- 3) TOMACの溶解度についても同時に測定を行った結果、溶解度は純水を用いたときに比べて、格段に小さい。特に貴金属イオンが捕集され初めて5時間程度は溶解度は小さくなった。また、金属イオン濃度が大きくなるほど、溶解度は小さいことから、対イオンとして金属錯体を有するTOMACの溶解度が小さいことが推定された。
- 4) チオ尿素溶液を用いて、再生PVCより貴金属イオンの溶離を試みた。その結果、回収率は、金(Ⅲ)で最も大きく80%に達したが、パラジウム(Ⅱ)では40%、白金(Ⅱ)では10%程度であった。

以上の検討結果からTOMACを担持させた再生PVCを、カラムに充填して連続的な貴金属イオンの分離あるいは回収するという当初の研究目的を達成することは出来ていない。しかし、本研究で明らかになったように、TOMAC担持の再生PVCは金(Ⅲ)に対する選択性が極めて高い結果を得た。他の貴金属イオンと比較して分配速度が大きいことを利用すれば、バッチ方式で金(Ⅲ)イオンの選択的な捕集材として利用できるであろう。

実用に向けて解決すべき課題は多いが、

高橋<sup>10)</sup>は、「抽出技術の動向と問題点」の中で、本法のような有機溶媒を用いないポリ塩化ビニルに抽出剤を含浸した固体膜による抽出法の可能性を指摘しているが、同時にその前提として抽出剤の漏出がないことを指摘している。本研究において、溶液サイドの条件を整えればその溶解度をかなり抑えられることが分かったが、ポリマー表面に担持されたTOMACをポリマーサイドで溶出を防ぐ何らかの手だてが必要である。

#### 文献

- 1) G.Argiropoulos, R.W.Catrrall, I. C.Hamilton, S.D.Kolev, and R.Paimin, *Membr.Sci.*, 138, 279 (1998)
- 2) S. D. Kolev, Y. Sakai, R. W. Catrrall, R. Paimin and I. D. Potter, *Anal. Chim. Acta*, 413, 214-216 (2000)
- 3) 酒井忠雄、分析化学, 27, 444, (1978)
- 4) 日本分析化学会編、分離分析化学事典, p 44 朝倉書店
- 5) 境幸夫、未発表データ
- 6) Stability constants of metal-ion complex, Special Publication No. 17 (London: The Chemical

Society) p284-289 (1964)

7) C. K. ヨルゲンセン、「無機錯体の化学」, p 52、共立出版、東京 (1970)

8) A. リングボム、「錯形成反応-分析化学における応用-」, p 216、産業図書、東京 (1966)

9) J. Fu, S. Nakamura and K. Akiba, *Anal. Sci.*, **11**, 149 (1995)

10) 高橋勝六、 化学工学, **65** p 393 (2001)

## 再生塩化ビニル表面を利用する貴金属イオンの吸着分離

(宮崎大教育) ○ (学) 崎村由保・(正) 境幸夫\*

### 【緒言】

宮崎県では、年間約5700トンの農業用塩化ビニル(PVC)シートが廃棄されているが、そのうちの約半分が埋立・焼却され、残りの半分がマテリアルリサイクルされ、再生されたPVCは床材などに加工されている。本研究は、リサイクルにより再生されたPVCの有効利用を図る目的で行ったものである。すなわち、PVC表面の疎水性に着目し、これに親油性の液状イオン交換体を担持させることにより、イオン交換体としての機能を持たせ、貴金属イオンの濃縮・分離材としての可能性を探った。

### 【実験】

再生PVC樹脂は 液状イオン交換体として、トリオクチルメチルアンモニウム塩化物(商品名カプリコート)を用いた。

(PVCイオン交換体の調製) カプリコートを50% THF水溶液に溶解し、これに再生PVC樹脂を加え30分攪拌したのち、ろ別、乾燥(60℃)した。この操作によって、約3%のカプリコートが担持される。

(金属イオンの吸着挙動) 100ppmの金属イオンを含む1モル濃度の塩酸溶液に、PVCイオン交換体を添加して攪拌する。一定時間ごとにサンプリングし、金属イオンを原子吸光分析法により分析する。

### 【結果および考察】

(抽出剤の溶出について) カプリコートの水への溶出について検討した。水に溶けたカプリコートの分析は、ピクリン酸とクロロフォルムを用いるイオン対抽出法によって行った。その結果、イオン交換体から純水には $10^{-3}$ M程度のカプリコートが溶け出すことが判明した。しかし、1M塩酸溶液中では $10^{-5}$ Mに低下する。これは共通イオン効果と塩析効果によるものと考えられる。カプリコートの水への溶解度は、対陰イオンによって変化する。過塩素酸イオン>硝酸イオン>塩化物イオンの順に小さくなる。

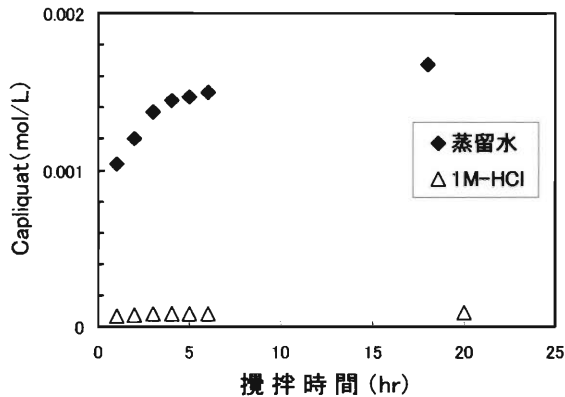


図1 カプリコートの溶出挙動

### (貴金属イオンの吸着挙動)

貴金属イオンとして、金(III)、白金(IV)、パラジウム(II)イオンを用い、PVCイオン交換体に対する吸着挙動について検討した。結果をまとめて図2に示す。これより、金(III)は1時間の攪拌時間で完全に吸着されるのに対し、白金(IV)は6時間、パラジウム(II)は13時間と、金(III)>白金(IV)>パラジウム(II)の順に吸着速度は小さくなった。これは、塩化物錯体の安定度定数の順と一致する。

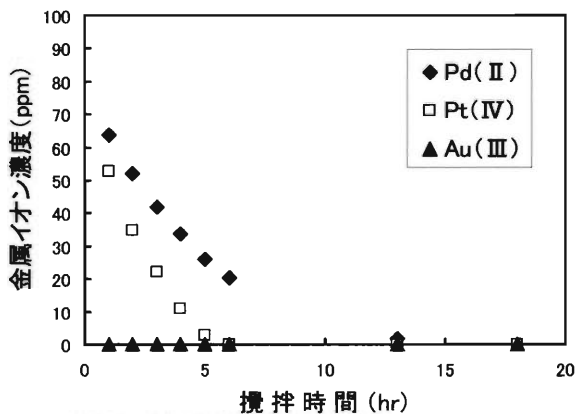


図2 貴金属イオンの吸着挙動

(謝辞) 本研究は平成16年度科学研究費(一般C、16550136)によって行ったことを記し、謝意を表する。

\* ysakai@cc.miyazaki-u.ac.jp