

令和元年6月7日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07353

研究課題名(和文)CO₂応答性イオン液体のアニオン交換能を用いた金属アニオン種の抽出・逆抽出制御研究課題名(英文)A controlling of extraction and stripping of metal anionic species using the anion-exchange ability of a CO₂ responsive ionic liquid

研究代表者

上田 祐生 (Ueda, Yuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：80806638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の抽出・逆抽出の制御のために精密なpH調整が必要であり煩雑であった溶媒抽出法を用いた金属イオンの分離に対して、CO₂とN₂のバブリングのみにより容易に抽出・逆抽出の制御が可能である新規抽出系の開発を行なった。疎水性の有機系アミンであるN,N-ジシクロヘキシルメチルアミンを用いた抽出系では、数種の金属アニオン種に関するCO₂とN₂のバブリングによる抽出および逆抽出可能であったが、水溶液の条件によっては分相性に課題もあった。一方、疎水性のアミノ基導入イオン液体を用いた抽出系では、より高い疎水性を有し数種の金属アニオン種に関する抽出能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の溶媒抽出系における金属イオンの分離では、分離効率の向上のために、大量の化学薬品を使用した精密なpH調整が必要であった。本研究で検討した疎水性の有機系アミンを用いた抽出系では、化学薬品を使用することなくCO₂とN₂のバブリングにより金属アニオン種の抽出・逆抽出が可能であった。本研究成果は、ラボスケール実験において行なわれたが、スケールアップすることで、従来の溶媒抽出系と比較して、より環境リスクおよびコストを抑えた分離プロセスの構築が可能であり、その点において社会的意義のある成果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a newly extraction and stripping system for the metal anionic species using CO₂ and N₂ bubbling have been developed. In the previous separation system for the metal ions, a large amount of the chemicals is required to adjust pH for efficient extraction and stripping. The newly a hydrophobic organic amine extraction system exhibited the extraction and stripping abilities for some metal anionic species using CO₂ and N₂ bubbling. However, this organic extraction system has insufficient hydrophobicity under a limited aqueous solution condition. The newly an ionic liquid introduced an amino group extraction and stripping system has more high hydrophobicity and exhibited extraction ability for some metal anionic species.

研究分野：分離科学

キーワード：溶媒抽出 金属アニオン種 逆抽出

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

湿式分離法の1つである溶媒抽出法は、高濃度かつ大容量の水溶液を迅速かつ連続的に処理可能であるために、産業プロセスとして広範に利用されている。しかしながら、本手法には、揮発性および毒性のある有機溶媒を希釈剤に使用するため、環境への負荷が懸念され、さらに、抽出・逆抽出を制御するために、強酸および強塩基を使って、pH を精密に調整する必要があるなどの改善点がある。

有機溶媒の代替としてイオン液体を利用した溶媒抽出法に関する研究が注目されている。イオン液体はイオンの組み合わせや官能基の導入によって溶媒特性を調整可能で、従来の有機溶媒を用いた系に比べて、抽出分離能が飛躍的に向上する例が報告されている。しかしながら、高すぎる抽出能により逆抽出が困難な系もあり、未だ有望な抽出系は開発されていない。

一般的に、アミンを官能基として修飾したイオン液体は CO₂ を選択的に吸収し、熱や N₂ を加えることで CO₂ を放出する可逆的性質をもっている。このアミン修飾イオン液体は CO₂ ガス分離分野で活発に研究されているが、それ以外の応用については検討されていない。そこで研究代表者は、アミン修飾イオン液体の CO₂ 応答性を利用することで、揮発性の有機溶媒、強酸、強塩基などを使用しない、環境負荷の少ない新規分離システムを構築できると着想するに至った。本研究では、アミン修飾イオン液体が CO₂ を吸収することによって生じる HCO₃⁻ に着目し、アニオン交換反応を利用した金属アニオン種の CO₂ 応答性抽出逆抽出システムの開発を行なった。

2. 研究の目的

本研究では、(1)疎水性有機系アミンによる白金族金属の抽出・逆抽出、および(2)アミン修飾イオン液体による白金族金属の抽出・逆抽出を目的とし研究を行なった。

3. 研究の方法

アミン修飾イオン液体による抽出系の開発に先立ち、疎水性有機アミンである *N,N*-ジシクロヘキシルメチルアミン (DCMA) (図 1a) を有機相として用い、白金族金属の抽出挙動および CO₂ 応答性を検討した。DCMA は試薬会社から購入したものをそのまま使用した。DCMA は、疎水性を確保するための2つのシクロヘキシル基を有し、さらに3級アミンであるため、低 pH 条件または CO₂ と反応しカチオン性を帯び、目的イオンである白金族金属のアニオン種と相互作用可能であると考えられる。

アミン修飾イオン液体である [Me₂NC₃mim][Tf₂N] (図 1b) は、2段階の反応を経て、比較的高収率で合成された。[Me₂NC₃mim][Tf₂N] の構成イオンとしては、比較的官能基修飾が容易であるイミダゾリウムカチオンおよび、水溶液と2相を形成するために十分な疎水性を確保でき、かつ粘度を下げることでハンドリングを容易にすることができるビス(トリフルオロメタンスルホニル)アニオンを採用した。

抽出実験はバッチ法により行なった。水相の pH は、pH -1-1 では、10 M HCl と超純水を、pH 1-6 では、0.1 M HCl と 0.1 M NaCl を含んだ 0.050 M 酢酸ナトリウム水溶液を混合し調整した。各金属イオンの標準液 ([PdCl₂] = 1000 ppm in 1 M HCl, [RhCl₃] = 1000 ppm in 0.1 M HCl, [H₂PtCl₆] = 1000 ppm in 1.0 M HCl, [AuCl₃] = 1000 ppm in 1.0 M HCl) を用い 1 mM の混合ストック溶液を調製し使用した。水相は、所定の pH に調整した水溶液に対し、各金属イオン濃度が 0.01 mM となるようにストック溶液を加え調製した。有機相は DCMA を、イオン液体相は [Me₂NC₃mim][Tf₂N] をそのまま使用した。等体積の水相と有機相またはイオン液体相を混合し、5 分間の CO₂ バブリング後、25、1800 rpm で 1 時間振とうすることで抽出を行なった。5000 rpm で 3 分間の遠心分離により相分離した。抽出後の水相を分取し ICP-MS (NexION 300X, Perkin Elmer) により金属イオン濃度を測定し、抽出率を算出した。一方、逆抽出は正抽出後有機相またはイオン液体相を分取し、等体積の超純水と混合し、5 分間の N₂ バブリング後、逆抽出を行なった。逆抽出後の水相を分取し、金属イオン濃度を測定し、逆抽出率を算出した。抽出率および逆抽出率はそれぞれ物質収支から算出した。

4. 研究成果

(1) 疎水性有機系アミンによる白金族金属の抽出・逆抽出

図 2 に DCMA による白金族金属イオンの抽出率におよぼす初期 pH の影響の結果を示す。図 2 の結果から、pH 2-6 における各金属イオンの抽出序列は Au >> Rh > Pd > Pt であった。ここで、塩化物イオン濃度 0.1 M 以上における Au(III)、Rh(III)、Pd(II)、および Pt(IV) の主要化学種は、それぞれ AuCl₄⁻、RhCl₅(H₂O)²⁻、PdCl₄²⁻、および PtCl₆²⁻ であることから、より

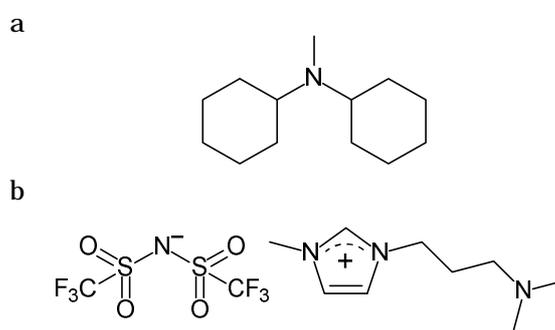


図 1 本研究で用いた疎水性有機アミンおよびアミン修飾イオン液体の構造。

電荷が小さい AuCl_4^- が有機相に優先的に抽出されたと考えられる。この結果から、負電荷の小さいアニオンに対しては、抽出能力を示したものの、より負電荷の大きいアニオンに対しては、抽出能力を示さないことが明らかとなった。一方、pH 2–6 からの抽出後有機相からの逆抽出を行なったところ、Au、Rh、Pd、および Pt の逆抽出率はそれぞれおよそ 15%、0%、58%、および 20%程度であり定量的な逆抽出は困難であった。さらに、初期水素イオン濃度 3 M 以上において、有機相と水相が均一相となり、抽出操作が困難であることが明らかとなった。これは、DCMA の窒素原子がプロトン化することにより、二相を形成するための十分な疎水性を確保できなかったためであると考えられる。

(2) アミン修飾イオン液体による白金族金属の抽出・逆抽出

抽出操作に必要な疎水性と CO_2 応答性を確保するために、 $[\text{Me}_2\text{NC}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を合成し白金族金属イオンの抽出・逆抽出を検討した。 $[\text{Me}_2\text{NC}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ は、出発原料である 1-メチルイミダゾールからの 2 段階の反応を経て、収率 84% で合成された。合成した $[\text{Me}_2\text{NC}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ と様々な pH の水相溶液との分相性の検討を行なったところ、pH 1–6 において安定に 2 相が形成されることを確認した。次に、白金族金属イオンの抽出・逆抽出を検討したところ、本研究で行なった抽出条件下では、有意な抽出能力を示さなかった。これは、 $[\text{Me}_2\text{NC}_3\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ は、水相と 2 相を形成するために十分な疎水性は有しているものの、十分な疎水性を有した金属アニオン種との錯体を形成することができなかったためであると考えられる。これらの結果から、少なくともより疎水性の高い有機系アミンまたはアミン修飾イオン液体を用いた抽出系でなければ、白金族金属イオンの抽出・逆抽出を達成できないと考えられる。

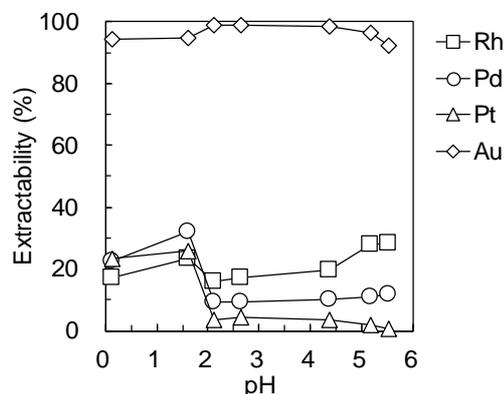


図 2 DCMA による Rh(III)、Pd(II)、および Pt(IV) の抽出率におよぼす pH の影響。

有機相: neat DCMA

水相: $[\text{Rh(III)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(IV)}, \text{Au(III)}] = 0.01 \text{ mM}$.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Maria Atanassova, Hiroyuki Okamura, Ayano Eguchi, Yuki Ueda, Tsuyoshi Sugita, Kojiro Shimojo
 “Extraction ability of 4-benzoyl-3-phenyl-5-isoxazolone towards 4f-ions into ionic and molecular media”
 Analytical Sciences, 34, 973–978 (2018), 査読有, DOI: 10.2116/analsci.18P166

〔学会発表〕(計 13 件)

菊池圭、上田祐生、杉田剛、下条晃司郎、長縄弘親
 “チオウレア基を導入したイオン液体による Pd(II) の抽出”
 日本分析化学会関東支部 第 15 回茨城地区分析技術交流会、2018 年 12 月 7 日、茨城大学水戸キャンパス講堂
上田祐生、菊池圭
 “白金族金属の選択的抽出のための新規イオン液体開発”
 化学工学会 第 50 回秋季大会、2018 年 9 月 18–20 日、鹿児島大学郡元キャンパス
Yuki Ueda
 “Extraction and separation of Pd(II) and Pt(IV) by a urea-substituted ionic liquid”
 RSC Tokyo International Conference 2018、2018 年 9 月 6–7 日、Convention Hall B, Makuhari-Messe
 Kei Kikuchi, Yuki Ueda
 “Selective extraction of Pd(II) with a thiourea-introduced ionic liquid”
 RSC Tokyo International Conference 2018、2018 年 9 月 6–7 日、Convention Hall B, Makuhari-Messe
 Ayano Eguchi, Hiroyuki Okamura, Tsuyoshi Sugita, Yuki Ueda, Kotaro Morita, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa, Naoki Hirayama
 “Odd-even effect of ionic liquid anion perfluoroalkyl chain length on ionic liquid chelate extraction of trivalent lanthanoids”
 RSC Tokyo International Conference 2018、2018 年 9 月 6–7 日、Convention Hall B, Makuhari-Messe
 菊池圭、上田祐生

“チオ尿素型イオン液体を用いた Pd(II)の選択的抽出”

日本分析化学会東北・関東支部 平成 30 年度東日本分析若手交流会、2018 年 7 月 6-7 日、新富亭 宮城県

江口綾乃、岡村浩之、杉田剛、上田祐生、森田耕太郎、下条晃司郎、長縄弘親、平山直紀

“構成アニオンの側鎖長が異なるイオン液体への三価ランタノイドの抽出”

日本分析化学会東北・関東支部 平成 30 年度東日本分析若手交流会、2018 年 7 月 6-7 日、新富亭 宮城県

上田祐生、杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎

“Urea-introduced ionic liquid for the extraction and separation of Pd(II) and Pt(IV)”

日本化学会 第 98 回春季年会、2018 年 3 月 20-23 日、日本大学船橋キャンパス

上田祐生、杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎

“ウレア基を導入したイオン液体による Pd(II)と Pt(IV)の抽出分離”

化学工学会 第 83 年会、2018 年 3 月 13-15 日、関西大学千里山キャンパス

上田祐生、杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎

“ウレア型 Task-specific イオン液体による Pd(II)と Pt(IV)の抽出・分離”

日本分析化学会関東支部 第 14 回茨城地区分析技術交流会、2017 年 12 月 1 日、いばらき量子ビーム研究センター

Yuki Ueda

“Urea-substituted ionic liquid for the extraction and separation of Pd(II) and Pt(IV)”

2017 International Symposium on Separation Science and Technology、2017 年 11 月 10 日、北九州市立大学

Yuki Ueda、Shintaro Morisada、Hidetaka Kawakita、Kentarō Ohmi、Mitsuharu Fujita、Jan J. Weigand、Kojiro Shimojo、Hirochika Naganawa、Keisuke Ohto

“Extraction of Pt() from HCl solutions with amide and urea substituted extractants”

ISEC2017 The 21th International Solvent Extraction Conference、2017 年 11 月 5-9 日、Seagaia Convention Center, Miyazaki

上田祐生、杉田剛、岡村浩之、下条晃司郎、長縄弘親、森貞真太郎、川喜田英孝、大渡啓介

“アミドおよびウレア型抽出剤による Pt(IV)の抽出に関する分光学的解析”

日本分析化学会 第 66 年会、2017 年 9 月 9-12 日、東京理科大学葛飾キャンパス

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。