

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K16214

研究課題名(和文) 多種金属の一括分離及び類似金属の高効率相互分離を可能とする4相抽出システムの構築

研究課題名(英文) Establishment of four phase extraction separation system to simultaneously separation of multi metals and high performance separation of similar metals

研究代表者

杉田 剛 (Sugita, Tsuyoshi)

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 先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：80772342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多種金属イオンの一括分離を可能にする複相抽出系の構築と、それに適した抽出剤の開発を行った。イソオクタン、水、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン スルホニル)イミド、パーフルオロノナンとの組み合わせは、互いに交じり合わない安定な4相を形成した。また、レアアースをイオン液体抽出系において定量的に抽出・逆抽出可能な抽出剤を開発し、3相抽出系に応用した。有機相にPC-88A、イオン液体相に新規抽出剤を用いて3相抽出系による分離を検討した結果、Sc, La, Euをそれぞれ有機相、水相、イオン液体相に抽出・分離できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are establishment of plural-phase extraction system and development of suitable extractant. The isooctane/water/1-Butyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl)imide/perfluorononane system was successfully formed a stable four phase system. To establishment of plural-phase extraction system, novel extractant which has quantitative extraction/back extraction ability in ionic liquid system was synthesized. The organic solvent (containing PC-88A)/water/ionic liquid (containing synthesized extractant) extraction system was enabled separation of Sc, La, and Eu into organic phase, aqueous phase, and ionic liquid phase, respectively.

研究分野：溶媒抽出

キーワード：溶媒抽出 金属イオン 一括分離

1. 研究開始当初の背景

溶媒抽出法は、高濃度の金属を回収でき、また大量の水溶液を迅速且つ連続的に処理可能である。溶媒抽出法では有機溶媒/水との二液間における金属イオンの分配性の違いを利用して目的金属イオンを分離するため、新たな抽出剤を開発することで、抽出分離効率を改善する試みが一般的に行われている。しかしながら、複数の金属イオンを含む水溶液から各金属イオンを相互に分離するためには多段階の抽出工程を必要とするため、分離効率や抽出プロセスのさらなる改善が必要であった。

溶媒抽出に用いる溶媒としては、有機溶媒が最も一般的であり、多くの研究者によって詳細な研究が行われている。一方、イオンのみから構成され、室温でも液体として存在するイオン液体は、その組成によって溶媒特性を調節することができることから、有機溶媒の代替として溶媒抽出に応用されている。このイオン液体を用いた抽出系では、有機溶媒抽出系とは異なるユニークな抽出が起こることが知られている。しかし、これらの検討のほとんどは有機溶媒/水、イオン液体/水といった2相抽出系におけるものであり、複数の抽出相を有する抽出系に関する検討はほんの数例しかない。

以上の背景をふまえ、代表者は、複相抽出系の構築と、それに適した抽出剤の開発を目的とした。有機溶媒やイオン液体以外の溶媒としてフルオラス溶媒にも着目し、これらを組み合わせる事で、これまでにない4相抽出系の構築と、これを用いた金属イオンの一括分離や難分離性イオン同士の高效率分離が可能となるのでは無いかと考えるに至った。

2. 研究の目的

本研究では、(1)有機/水/イオン液体/フルオラス溶媒の4相からなる抽出系を構築、(2)複相抽出系に適した抽出剤の開発、さらに(3)多種金属イオンの一括分離を目的とし、研究を行った。

3. 研究の方法

4相を形成できる溶媒の組み合わせを検討した。4相を形成する溶媒として、有機相にイソオクタン、イオン液体相に1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) ($n = 2, 4, 6$)、フルオラス相に C_6F_{14} 、 C_9F_{20} およびスリーエムジャパン製 FC-40 を検討した。

次に、有機相に用いる抽出剤として、アミド基とリン酸基をエーテル鎖で連結した抽出剤(DOAOBPA)を検討した。また、イオン液体相に用いる抽出剤として、アミド基とリン酸エステル基をエーテル鎖で連結した構造を持つ新規中性抽出剤(DBDOAOP)を合成し

た。DBDOAOPの抽出性能と逆抽出性能を評価するため、pHを調整したPmを除くレアース(RE)を含む水相と、所定濃度の抽出剤を含む抽出相を等体積で混合し、振とうした。相分離後、水相の平衡pHを測定し、抽出相中の有害金属イオンを酸またはキレート剤を含む水相で逆抽出した。両相の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析法によって測定し、抽出率および分配比を算出した。本研究で用いた抽出剤及びイオン液体の構造を図1に示す。

さらに、多種金属イオンの一括分離を目指し、イソオクタン/水/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の3相系を用いた Sc, La, Eu の一括分離分離を検討した。各溶媒の体積を 400 μL とし、イソオクタンに市販のリン酸系抽出剤の PC-88A、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ に DBDOAOP を添加し、抽出試験を行った。相分離後、有機相には 5 M HNO_3 、イオン液体相には NaOH を添加して pH を 4 に調整した 0.1 M クエン酸溶液を用いて逆抽出を行い、各相に分配した金属イオン濃度を算出した。

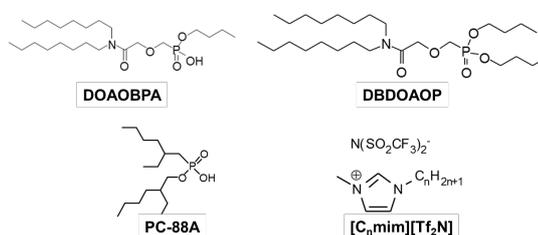


図1 本研究で用いた抽出剤及びイオン液体

4. 研究成果

(1) 4相系の構築

4相系の構築にあたり、最初にイソオクタン/水/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ / C_6F_{14} の組み合わせを検討した。この組み合わせは一旦4相を形成したものの、振り混ぜた後静置すると、イソオクタンと C_6F_{14} が混和し、4相を安定に形成できないことが明らかとなった。次に、フルオラス相として C_9F_{20} や FC-40 といったよりフッ化炭素鎖の長い溶媒を用いて検討した。図2に、水相を Ni イオン、イオン液体相を Au イオンで着色した4相系を示す。この系は、振り混ぜても安定であり、静置後は迅速に分相することが明らかとなった。

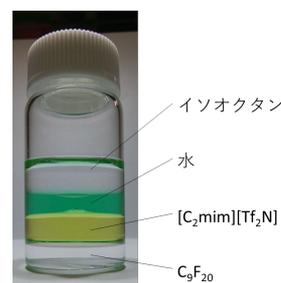


図2 有機/水/イオン液体/フルオラス溶媒4相系

(2) 複相抽出系に適した抽出剤の開発

イオン液体相に用いる抽出剤として、DBDOAOP を新たに合成し、レアアースを対象とした抽出試験を行った。DBDOAOP は有機溶媒中では殆ど抽出能を示さなかったものの、イオン液体抽出系においてはレアアースの定量的な抽出が可能であった(図3)。また、このときの抽出能は pH 及び硝酸濃度に依存し、DBDOAOP と金属イオンの錯体のイオン交換による抽出と、DBDOAOP のプロトン化の競争反応である事が示唆された。さらに、イオン液体相に抽出されたレアアースは、pH 4 ~ 10 に調整した 0.1 M クエン酸溶液を用いることで逆抽出できる事が明らかとなった。イオン液体中でのみ抽出能を有し、且つ金属イオンの定量的な逆抽出が可能である中性抽出剤は、複相抽出系の構築に有用であった。

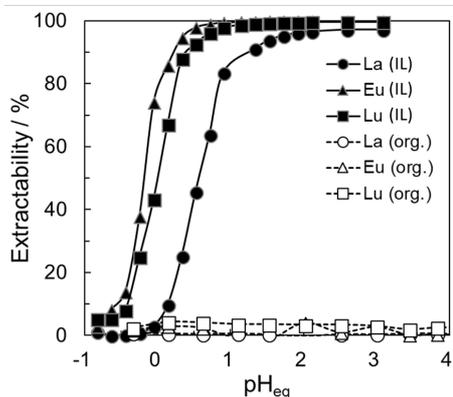


図3 DBDOAOP による La, Eu, Lu 抽出
水相: 0.01 mM La, Eu, Lu

イオン液体相: 5 mM DBDOAOP in [C₂mim][Tf₂N]
有機相: 10 mM DBDOAOP in iso-octane

有機相に用いる抽出剤として DOAOBPA を検討した。DOAOBPA は広範な金属イオンに対し極めて優れた抽出能を有していたが、[C₂mim][Tf₂N]などのイオン液体相にも分配することがわかり、複相抽出系には不適であった。そのため、複相抽出系ではイオン液体に分配し難い PC-88A を用いた。

また、フルオラス相に用いる抽出剤として、高度にフッ素化したアミド基を有する新規抽出剤の合成を試みたが、予定していた期間内に合成できなかったため、先に有機/水/イオン液体で構成される 3 相抽出系の検討を行った。

(3) 3 相抽出系を用いたレアアースの抽出分離

PC-88A を含むイソオクタン/金属イオンを含む水相/DBDOAOP を含む[C₂mim][Tf₂N]で構成される 3 相抽出系を用いて、Sc, La, Eu の一括分離を検討した。図4に結果を示す。水相に存在した金属イオンは、30 分の振とう

により Sc は有機相、Eu はイオン液体相に移行し、La は水相に残ったままとなった。すなわち、本研究において、一回の抽出操作によって 3 種の成分をそれぞれ異なる溶媒に分離・抽出できることが明らかとなった。ここで示す有機相およびイオン液体相の抽出率は、各相から逆抽出された金属イオン濃度から算出した。なお、Sc の回収率が低い理由は、PC-88A を含むイソオクタン中の Sc が、5 M 硝酸では定量的に逆抽出できないことが原因であると考えられる。

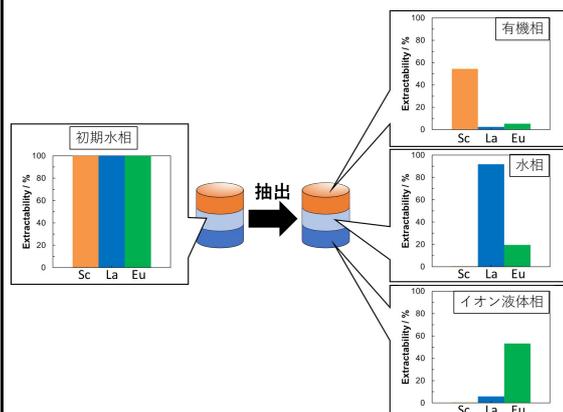


図4 3 相抽出系を用いた Sc, La, Eu の一括分離

以上より、複相抽出系を用いた多種金属イオンの一括分離の可能性が示唆された。また、本研究によって有機/水/イオン液体/フルオラス溶媒を用いた安定な 4 相系が構築可能であることが明らかとなり、今後さらに効果的な複相抽出系による多種金属イオンの一括相互分離法の開発が期待できる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tsuyoshi Sugita, Iori Fujiwara, Hiroyuki Okamura, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Hirochika Naganawa, Kojiro Shimojo
“A Comprehensive Extraction Study Using a Mono-alkylated Acid Extractant: Comparison Between a Secondary Amide Group and a Tertiary Amide Group”
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 24, 61 – 69 (2017), 査読有,
DOI: 10.15261/serdj.24.61

〔学会発表〕(計 10 件)

上田祐生、杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎
“ウレア導入イオン液体による Pd(II)と Pt(IV)の抽出分離”
日本化学会 第 98 春季年会、2018 年 3 月 20 日 ~ 23 日、日本大学理工学部 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日～
15日、関西大学、千里山キャンパス

T. Sugita, I. Fujiwara, H. Okamura, T. Oshima,
Y. Baba, H. Naganawa, K. Shimojo,
“Effect of amide group and ether chain in
diglycolamic acid-type extractants on extraction
performance”
ISEC 2017 – The 21st International Solvent
Extraction Conference, November 5 – 9, 2017,
Seagaia Convention Center in Phoenix Seagaia
Resort

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

“構成アニオンの異なる各種イオン液体への
3価ランタノイドの抽出”

第33回日本イオン交換研究発表会、2017年
10月26日～17日、山梨大学甲府キャンパス

下条晃司郎、藤原伊織、杉田剛、上田祐生、
岡村浩之、大島達也、馬場由成、長縄弘親
“チオジグリコールアミド酸型抽出剤の網羅
的抽出特性評価：ソフトドナーの影響”

日本分析化学会第66年会、2017年9月9日、
東京理科大学葛飾キャンパス

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日、
東京理科大学葛飾キャンパス

杉田剛、岡村浩之、上田祐生、長縄弘親、
下条晃司郎

“リン酸エステル化アミド型配位子の開発と
イオン液体抽出系への応用”

日本分析化学会第66年会、2017年9月9日、
東京理科大学葛飾キャンパス

杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎
“三座配位構造を持つリン酸系配位子の開発
と金属イオン抽出特性の評価”

第35回溶媒抽出討論会、2016年11月28日、
産業技術総合研究所つくばセンター共用講
堂

杉田剛、岡村浩之、長縄弘親、下条晃司郎
“三座配位構造を持つ新規リン酸系抽出剤に
おける金属イオン抽出特性の評価”

日本化学会第27回茨城地区交流会、2016年
11月25日、東海村産業・情報プラザ

杉田剛、下条晃司郎、岡村浩之、長縄弘親
“三座配位構造を持つ新規リン酸系抽出剤を
用いた金属イオンの網羅的抽出の検討”

日本分析化学会第65年会、2016年9月14日、
北海道大学工学部

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 先端基礎研究セ
ンター・博士研究員
研究者番号：80772342

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉田 剛 (Sugita, Tsuyoshi)