

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20563

研究課題名(和文)分離境界のリアルタイムな可視化による微量希土類元素分析の実現

研究課題名(英文)Real time visualization of separation boundaries for trace rare earth element analysis

研究代表者

和田 彩佳 (Wada, Ayaka)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：80711176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：ネオジム磁石には、主成分「ネオジム(Nd)」以外に、貴重な資源である「ジスプロシウム(Dy)」が少量含まれ、リサイクルでの確実な回収が望まれる。効率的なDy回収のためには、Dy抽出元となる「廃ネオジム磁石溶解液」中のDy含有量を正確に把握することがカギとなるが、微量Dyの測定は技術的に難しい。その主要因は、分離境界が変動しやすいために化学分離の再現性が低いことにある。本研究では、分離境界の見極めが不要な化学分離法と、Nd由来の分光干渉を低減できるトリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析法を併用することで、廃ネオジム磁石溶解液中のDyの含有量の把握が簡便にできると期待される分析法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案する分析法(化学分離法とトリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析計の併用)では、簡便な作業で正確に廃ネオジム磁石溶解液中微量ジスプロシウムを測定できる。プラントスケールでのリサイクル工程の開始前に少量の試料で簡便にDyの含有量を把握することで、設計や条件設定の最適化に貢献できる。また、操作が簡便なため分析現場への導入障壁は小さい。したがって、本方法の適用によって、作業の迅速化やコストの削減につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：Neodymium (Nd) magnets contain a small amount of dysprosium (Dy) in addition to the main component Nd, and Dy is a valuable resource that should be recovered reliably through recycling. In order to design an efficient Dy recovery facility, the key is to accurately determine the Dy content in the "waste Nd magnet dissolver solution" in advance. However, measuring trace amounts of Dy is technically difficult. The reason for this is the low reproducibility of chemical separation due to the variability of the separation boundary.

In this study, a simple analytical method was developed to determine the Dy content in waste Nd magnet dissolver solution. This method is a combination of a chemical separation method that does not require the determination of separation boundaries and a triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry method that can measure Dy even if some Nd remains in the sample after the chemical separation.

研究分野：無機分析化学

キーワード：ネオジム ジスプロシウム ICP-MS 化学分離 ネオジム磁石 希土類元素

1. 研究開始当初の背景

ネオジム磁石には、主成分である希土類元素「ネオジム (Nd)」以外に、産業需要は大きいが入手が困難な希土類元素「ジスプロシウム (Dy)」も少量含まれ、リサイクルによって確実に回収することが望まれる。効率的な Dy 回収設備を設計するには、Dy 抽出元となる“廃ネオジム磁石溶解液”中の Dy 含有量を化学分析によって正確に把握することがカギとなるが、微量 Dy の測定は技術的に難しい。その主たる要因は、微量 Dy の測定前処理として主成分 Nd をカラム分離する必要があるが、Dy/Nd 分離境界が温度等の影響で変動しやすく再現性が低いことである。

2. 研究の目的

本研究では、Dy/Nd 分離境界の低再現性を解決するためのアイデアとして、Dy/Nd 分離境界を可視化するカートリッジの開発を目指した (図 1)。蛍光特性を持つユーロピウム (Eu) は、本研究で想定した化学分離において Dy と同じ挙動をすることから、可視化カートリッジの開発には Eu を利用することとした。また、化学分離後の測定には、装置内に四重極を 2 つ設置することで干渉回避機能を備えたトリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS/MS) を用いることで、大量の Nd に由来する分光干渉の影響を低減した Dy の測定を目指した。

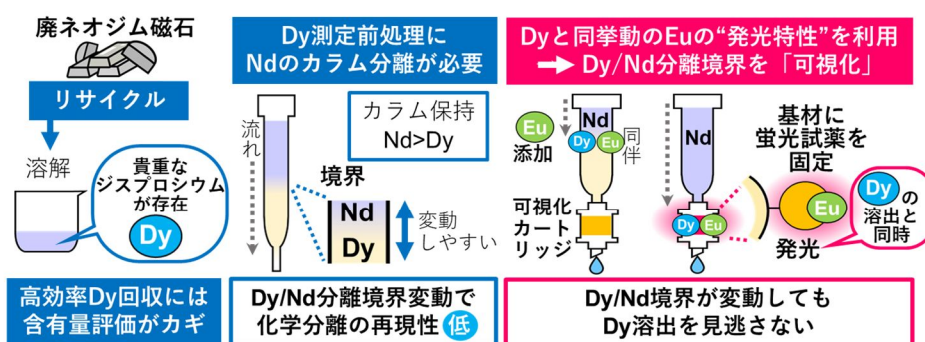


図1 希少な希土類元素ジスプロシウムの分析を可能にする「可視化カートリッジ」の構想

3. 研究の方法

本研究は (1) 可視化カートリッジの開発、(2) ICP-MS/MS による高濃度 Nd 溶液中の Dy 測定条件の最適化、(3) 化学分離による希土類元素のグループ分離、の順に進めた。

(1) 可視化カートリッジの開発

最初に、適切な蛍光試薬と基材となる樹脂の選定を行った。蛍光試薬は Eu が配位することを条件とした。また、蛍光試薬と基材の結合には、エポキシ開環反応の利用を想定し、反応部位がアミノ基とエポキシ基の組み合わせになるように選定した。次に、選定した蛍光配位子と樹脂の結合のための実験条件を検討した。その後、結合した樹脂に対して、固定後も蛍光特性を失わずに発光すること、および化学分離で用いる溶液内でも発光することを条件として可視化カートリッジとしての性能を検証した。

(2) ICP-MS/MS による高濃度 Nd 溶液中の Dy 測定条件の最適化

化学分離後の試料の測定を ICP-MS/MS で実施することとし、測定条件の最適化を行った。希土類元素の測定には酸素ガスの利用が有効であるとされている。高純度酸化ネオジム (公称純度 99.99%) を硝酸で溶解して調製した Nd1000 mg/kg 溶液を試料とし、不純物希土類元素の精密測定のために、ガス流量、測定質量数について条件検討を行った。

(3) 化学分離による希土類元素のグループ分離

可視化カートリッジの実現が困難であったため、視点を変えて分離境界の見極めが不要かつ簡便な分析法の開発を目指した。(2)と同じ試料を用い、試料から Nd を除去し、Dy 等の重希土類元素のみを濃縮して回収する化学分離法の開発に取り組んだ。分離後の試料については、酸素ガスをを用いた ICP-MS/MS で測定することで、開発した分析法による希土類元素の回収率を評価し、試料中の重希土類元素の含有量を測定した。

4. 研究成果

(1) 可視化カートリッジの開発

検討の結果、蛍光試薬は ATBTA-Eu3+ (東京化成工業)、基材となる樹脂は EG50 (昭和電工マテリアズ・テクノサービス) を選択した。ATBTA-Eu3+は、Eu がすでに配位し、末端にアミ

ノ基を持つ黄色い蛍光試薬である。EG50 は表面にエポキシ基を大量に持つ白い樹脂である。顕微鏡写真を図 2 に示す。EG50 の顕微鏡写真は (図 2 (a)) であり、UV ライトを照射しても発光しない (図 2 (b))。本研究では 2.5 mg の ATBTA-Eu³⁺ と 30 mg の EG50 をエタノール溶媒下で 80 °C の湯浴に 30 時間つけることでエポキシ開環反応による結合を試みた。作製した樹脂 (結合樹脂) は黄色く (図 2 (c)) UV ライトの照射によって赤い蛍光を呈した (図 2 (d))。

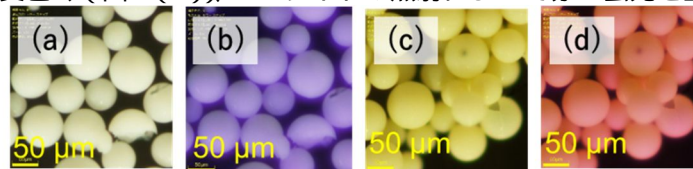


図 2 樹脂の顕微鏡写真

(a): 自然光下EG50, (b): UVライト下EG50, (c): 自然光下結合樹脂, (d): UVライト下結合樹脂

次に、結合樹脂から Eu の遊離を試みた。0.25 mol/L までの硝酸の添加では変化はなかったが、0.5 mol/L 以上の硝酸を添加することで結合樹脂が白くなり蛍光が消失した (図 3 (a))。これにより、0.5 mol/L 以上の硝酸によって蛍光試薬ごと基材から脱落したと推測した。

また、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 溶液を用いたところ、0.5 mol/L 以下の EDTA 溶液を添加しても変化がなかったが、1 mol/L 溶液の添加で樹脂は、黄色を保持したまま蛍光特性だけが消失した (図 3 (b))。よって、1 mol/L EDTA 溶液を用いて、結合樹脂から Eu のみを離脱できたと推察した。

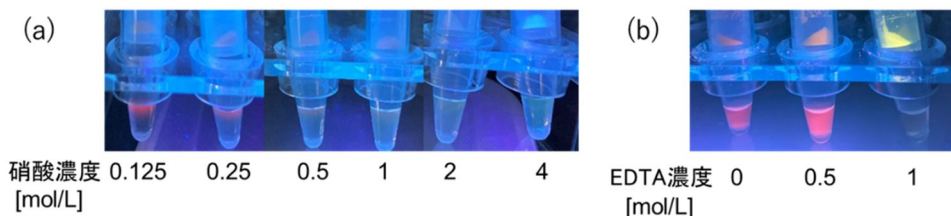


図 3 結合樹脂からのEuの離脱条件検討結果

(a): 硝酸添加後にUVライトを照射した結合樹脂, (b): EDTA溶液添加後にUVライトを照射した結合樹脂

Eu を外した結合樹脂について、Eu の再配位による発光の可能性を検証した。10 mg/kg ~ 1000 mg/kg の Eu 溶液を添加したところ、発光しなかったため、結合樹脂の状態では Eu は再配位しないことを確認した。これにより、化学分離カラムの後に、この結合樹脂を充填したカートリッジを設置しても、Eu の通過で発光しないため、この基材と配位子の組み合わせによる「可視化カートリッジ」開発は困難であると結論付けた。この課題を解決するには、蛍光配位子および基材の選定から再検討が必要な可能性がある。そのため、視点を変えて、Nd/Dy 分離境界の見極めがそもそも不要な化学分離法を用いた Dy の簡便な分析法の開発に目標を変更した。

(2) ICP-MS/MS による高濃度 Nd 溶液中の Dy 測定条件の最適化

酸化ネオジム (Alfa Aesar 製 Nd₂O₃、公称純度 99.99%以上) を硝酸に溶解し、1000 mg/kg の Nd 標準液を調製した。さらに 10 mg/kg に希釈した溶液を試料とし、高濃度の Nd 溶液に含まれる微量の希土類元素の測定条件を検討した。測定は装置内に 2 つ四重極 (Q1 と Q2 とする) を持ち、その間に酸素や水素などの反応ガスを導入できる ICP-MS/MS (iCAP TQ, Thermo Fisher Scientific 社製) を使用した。希土類元素の測定には酸素ガスの利用が有効だとされている。本研究では酸素ガスの流量および検出質量数について検討した。

試料は化学分離などの前処理をしていない Nd 10 mg/kg 溶液と XSTC-1 (希土類元素混合標準液, SPEX 社製) を用いた。酸素ガスは 0 mL/min ~ 1 mL/min で測定した。検出質量数の検討では、オンマスモード (Q1 と Q2 の質量数が同じ) とマスシフトモード (Q1 の質量数+16 (酸素の質量数) が Q2 の質量数) の比較をした。Nd の酸化物による分光干渉のシグナルは、Eu とイッテルビウム (Yb) 以外の希土類元素の測定で、0.3 mL/min の酸素ガスを使用したマスシフトモードによって低減できた。ただし、Dy やテルビウム (Tb) は、マスシフトモードでも Nd に酸素が 2 つついた分子イオンのシグナルが分光干渉となったことが示唆された (図 4)。これにより、Nd マトリックス

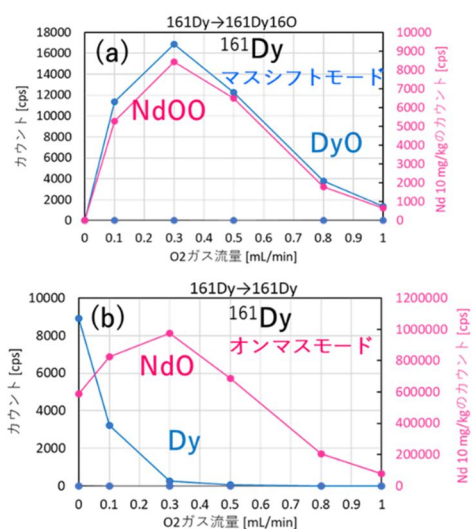


図 4 ICP-MS/MSでのNdマトリックス中のDyの測定条件最適化

●: XSTC-1 1 μg/kg測定結果,
●: Nd 10 mg/kg測定結果,
(a): ¹⁶¹Dyのマスシフトモードでの測定結果,
(b): ¹⁶¹Dyのオンマスモードでの測定結果

中の微量重希土類元素の精確な分析には、ICP-MS/MSでの測定に加え、前処理として化学分離によるNdの除去の併用が有効である可能性があるとした。

(3) 化学分離による希土類元素のグループ分離

本研究の目的から、化学分離は(1) Dy等の重希土類元素を定量的に回収可能である、(2) Ndと重希土類元素の分離境界の見極めが不要である、(3) Ndを除去可能である、を条件として設計した。分離に使用する固相抽出材は、LN2 Resin (Eichrom Technologies社製)を選択した。LN2 Resinについて、硝酸および塩酸における希土類元素の分配係数を調べ、図5の化学分離手順を設定した。この手順においてXSTC-1を用いた添加回収試験を実施した結果、Ndの除去率は99.9%以上となり、イットリウム(Y), Dy, Tb, ホルミウム(Ho), エルビウム(Er), ツ

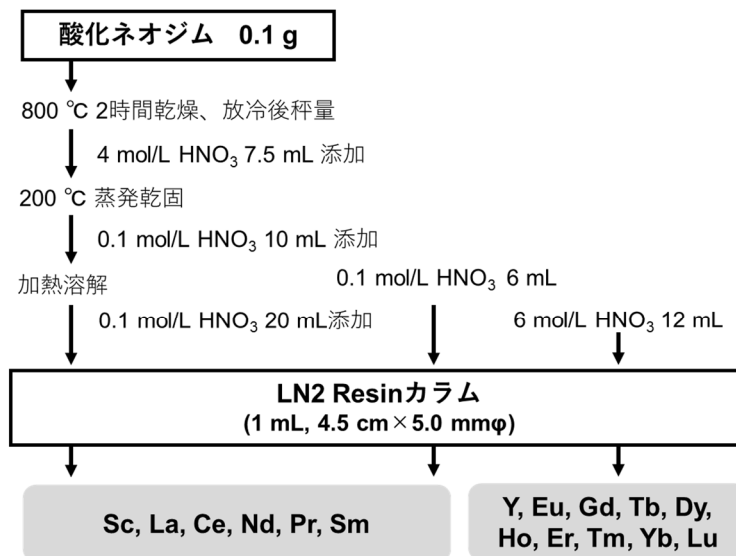


図5 ICP-MS/MSによる酸化ネオジム中重希土類元素測定用の化学分離手順

リウム(Tm), イッテルビウム(Yb), ルテチウム(Lu)が定量的に回収できたことを確認した。また、高純度酸化ネオジム中の重希土類元素の分析に適用したところ、酸素ガスを利用したICP-MS/MSとの併用により、微量のDyやTbについてNdの分光干渉の影響を低減した定量値が得られた(表1)。この化学分離法は操作が簡便であるだけでなく、微量成分を濃縮するために高い感度での測定が可能となった。さらに、溶媒が硝酸のみであるため、ICP-MSでの測定において、塩酸等のほかの溶媒よりも分光干渉となる分子イオンの生成を抑えることができた。

表1 高純度酸化ネオジム中Tb, Dy, Hoの質量分率 [ng/g]

	化学分離なし		化学分離あり	
	ICP-MS	ICP-MS/MS, O ₂	ICP-MS	ICP-MS/MS, O ₂
¹⁵⁹ Tb	1830000	14100	26700	205
¹⁶³ Dy	43900	2760	998	167
¹⁶⁵ Ho	62000	251	625	18.3

今後の展望としては、本分析法の不確かさ評価およびネオジム磁石への適用を考えている。本法の適用によって、ネオジム磁石のリサイクルに際してプラントスケールでの処理に入る前に、廃ネオジム磁石溶解液から少量を取り出してDyやTbの含有量を簡便かつ正確に把握することができる。これにより、最適化された精製条件でのリサイクル実施が可能となり、作業の迅速化やコストの削減につながると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tutomu Miura and Ayaka Wada	4. 巻 10
2. 論文標題 Precise Purity Analysis of High-Purity Lanthanum Oxide by Gravimetric Analysis Assisted With Trace Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemis tr	6. 最初と最後の頁 888636
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fchem.2022.888636	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 和田 彩佳、浅井 志保、三浦 勉、大 畑 昌輝
2. 発表標題 ICP-MS/MSを用いたネオジム標準液中の不純物希土類元素の分析に関する検討
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------