

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-113674

(P2016-113674A)

(43) 公開日 平成28年6月23日(2016.6.23)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)	
<b>C 2 2 B</b>	<b>60/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	60/02		4 D 0 5 6	
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F	9/06	5 8 1 H	4 K 0 0 1	
<b>B 0 1 D</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	11/04	B		
<b>C 2 2 B</b>	<b>59/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	59/00			
<b>C 2 2 B</b>	<b>3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	3/00	J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-254092 (P2014-254092)  
 (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014.12.16)

(71) 出願人 505374783  
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地  
 1  
 (71) 出願人 000180586  
 株式会社ケミクレア  
 東京都中央区日本橋室町四丁目1番6号  
 (71) 出願人 301021533  
 国立研究開発法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (74) 代理人 100100549  
 弁理士 川口 嘉之  
 (74) 代理人 100131392  
 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクチノイド及び／又はランタノイドの抽出方法

(57) 【要約】

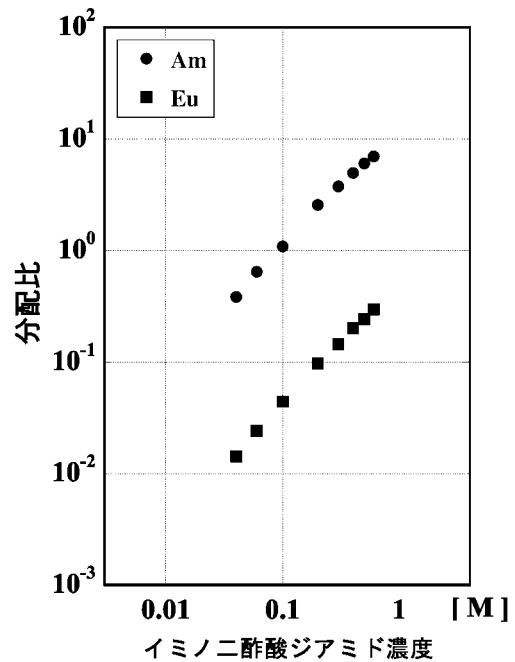
【課題】 原子力分野や鉱工業分野で利用できるアクチノイドやランタノイドの効率的な抽出方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 アクチノイド及び／又はランタノイドを含む酸性水溶液を、下記一般式(A)で表されるイミノニ酢酸ジアミドの存在下で有機溶媒に接触させることにより、アクチノイド及び／又はランタノイドを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができる。



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を、R'は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

【選択図】 図1

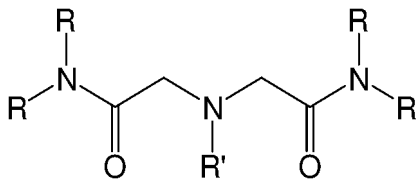


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下、前記酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程を含むことを特徴とする、アクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【化 1】



(A)

10

(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を、R'は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

## 【請求項 2】

前記酸性水溶液が、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を含む、請求項1に記載のアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【請求項 3】

前記酸性水溶液が、抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドとを含み、前記抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドを抽出して、前記非抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドと分離する、請求項1又は2に記載のアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

20

## 【請求項 4】

前記抽出対象であるアクチノイドが、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)、及びキリウム(Cm)からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項3に記載のアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

## 【請求項 5】

前記非抽出対象であるランタノイドが、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、及びガドリニウム(Gd)からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項4に記載のアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法に関し、より詳しくはイミノ二酢酸ジアミドを用いたアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

原子力分野では、高レベル放射性廃液中からアメリシウム(Am)やキュリウム(Cm)等のマイナーアクチノイドの長半減期核種を分離し、核変換する「分離・変換技術」の研究が進められている。分離・変換技術は、核廃棄物のガラス固化体の発生量を削減することができ、地層処分による環境への負荷を低減する観点からも非常に重要である。マイナーアクチノイドを核変換するためには、まず放射性廃液中に共存するアクチノイドとランタノイドを分離する必要があるが、例えばアメリシウム(Am)とランタノイドは、同一の安定な原子価を有し、かつそのイオン半径が類似しているため、相互分離が困難となることが知られている。特に3価のアメリシウム(Am)と3価のユウロピウム(Eu)は、化学的性質が酷似しており、分離は極めて困難である。

40

## 【0003】

また、ランタノイドは、希土類元素(「レアアース」とも呼ばれる。)の1種であり、

50

微量添加することによって金属材料や半導体材料の機能や物性を飛躍的に高めることができるため、構造材、電子材料、磁性材料、機能性材料等に利用され、様々な工業製品において非常に重要な役割を果たしている。例えば、ランタノイドの添加によって耐熱性に優れた強力な磁石を製造できるため、モーターの小型軽量化や高性能化に貢献しているほか、蛍光体、研磨材、電子部品、自動車の排ガス触媒等にも利用されている。このようなランタノイドは、特定の鉱石を採掘、製錬することによって生産されているが、ランタノイドを効率的に精製することができれば、これらの生産コストを低減する重要な技術となり得る。

【0004】

水溶液に溶存した金属元素を抽出分離する方法としては、メチルイミノ-N,N-ビスジアルキルアセトアミドを用いる方法が提案されており、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、パラジウム(Pd)、テクネチウム(Tc)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)等の金属類を抽出分離することができることが報告されている(特許文献1及び2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-101641号公報

【特許文献2】特開2014-025144号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、原子力分野や鉱工業分野で利用できるアクチノイドやランタノイドの効率的な抽出方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を、特定のイミノ二酢酸ジアミドの存在下で有機溶媒に接触させることにより、アクチノイド及び/又はランタノイドを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

<1> アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下、前記酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程を含むことを特徴とする、アクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

【化1】



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を、R'は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

<2> 前記酸性水溶液が、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を含む、<1>に記載のアクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法。

<3> 前記酸性水溶液が、抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドとを含み、前記抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドを抽出して、前記非抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドと分離する、<1>又は<2>に記載のアクチノイド及び/又はランタノ

10

20

30

40

50

イドの抽出方法。

< 4 > 前記抽出対象であるアクチノイドが、ネプツニウム ( N p )、アメリカシウム ( A m )、及びキリウム ( C m ) からなる群より選択される少なくとも 1 種である、< 3 > に記載のアクチノイド及び / 又はランタノイドの抽出方法。

< 5 > 前記非抽出対象であるランタノイドが、サマリウム ( S m )、ユウロピウム ( E u )、及びガドリニウム ( G d ) からなる群より選択される少なくとも 1 種である、< 4 > に記載のアクチノイド及び / 又はランタノイドの抽出方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、アクチノイド及び / 又はランタノイドを効率良く抽出することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】3 価のアメリカシウムイオン ( A m ( I I I ) ) 及び 3 価のユウロピウムイオン ( E u ( I I I ) ) の分配比 ( D ) とイミノ二酢酸ジアミド濃度との関係を表したグラフである。

【図 2】3 価のアメリカシウムイオン ( A m ( I I I ) ) 及び 3 価のユウロピウムイオン ( E u ( I I I ) ) の分配比 ( D ) と硝酸濃度との関係を表したグラフである。

【図 3】硝酸水溶液中の 3 価のネオジウムイオン ( N d ( I I I ) ) 濃度と有機相中に抽出されたネオジウムイオン ( N d ( I I I ) ) 濃度との関係を表したグラフである。

20

【図 4】3 価のセリウムイオン ( C e ( I I I ) ) の分配比と振とう時間との関係を表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

【 0 0 1 1 】

< アクチノイド及び / 又はランタノイドの抽出方法 >

本発明の一態様であるアクチノイド及び / 又はランタノイドの抽出方法 ( 以下、「本発明の抽出方法」と略す場合がある。 ) は、アクチノイド及び / 又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程 ( 以下、「準備工程」と略す場合がある。 )、並びに下記一般式 ( A ) で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下、前記酸性水溶液と有機溶媒を接触させる液液接触工程 ( 以下、「液液接触工程」と略す場合がある。 ) を含むことを特徴とする。

30

【化 2】



40

( 式 ( A ) 中、R はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を、R ' は水素原子又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を表す。 )

本発明者らは、原子力分野や鉱工業分野で利用できるアクチノイドやランタノイドの効率的な抽出方法を求めて検討を重ねた結果、アクチノイド及び / 又はランタノイドを含む酸性水溶液を、一般式 ( A ) で表されるイミノ二酢酸ジアミド ( 以下、「イミノ二酢酸ジアミド」と略す場合がある。 ) の存在下で有機溶媒に接触させることにより、アクチノイド及び / 又はランタノイドを有機溶媒に溶解させて、効率良く抽出することができることを見出したのである。

イミノ二酢酸ジアミドは、水に対しても有機溶媒に対しても親和性が高く、またアクチ

50

ノイドやランタノイドとの結合に非常に適した構造を有していると考えられる（イミド基と2つのアミド基が、アクチノイドやランタノイドと結合に有効に作用するものと考えられる。）。そのため、水溶液と有機溶媒の液液接触によって、イミノ二酢酸ジアミドがアクチノイドやランタノイドと会合し、水溶液中のアクチノイドやランタノイドが有機溶媒に可溶化して、抽出されるものと考えられる。

また、イミノ二酢酸ジアミドは、例えば水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの元素に対する親和性が変化するため、特定の元素を選択的に抽出することも可能となる。そのため、例えばアメリカシウム（Am）とランタノイドのように従来分離が困難であった元素同士を、効率的に抽出分離することが可能となり、高レベル放射性廃液の処理や希土類元素（レアアース）の生産に応用することができるのである。

なお、「アクチノイド」、「ランタノイド」とは、それぞれアクチノイド、ランタノイドに属する金属元素を意味し、酸性水溶液や有機溶媒中の酸化数、状態等は特に限定されないものとする。

また、「一般式（A）で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下」とは、通常有機溶媒にイミノ二酢酸ジアミドが存在していることを意味し、予め有機溶媒に含有させていても、或いは酸性水溶液と有機溶媒を接触させるときに別途イミノ二酢酸ジアミドを添加するものであってもよいものとする。

#### 【0012】

本発明の抽出方法は、アクチノイド及び/又はランタノイドの抽出方法であるが、抽出対象であるアクチノイド及びランタノイドの具体的種類は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

なお、アクチノイドは、具体的にはアクチニウム（Ac）、トリウム（Th）、プロトアクチニウム（Pa）、ウラン（U）、ネプツニウム（Np）、プルトニウム（Pu）、アメリカシウム（Am）、キュリウム（Cm）、バークリウム（Bk）、カリホルニウム（Cf）、アインスタイニウム（Es）、フェルミウム（Fm）、メンデレビウム（Md）、ノーベリウム（No）、ローレンシウム（Lr）である。

また、ランタノイドは、具体的にはランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）である。

抽出対象としては、プルトニウム（Pu）、バークリウム（Bk）、カリホルニウム（Cf）、アインスタイニウム（Es）、フェルミウム（Fm）、メンデレビウム（Md）、ノーベリウム（No）、ローレンシウム（Lr）を除くアクチノイド、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）、ルテチウム（Lu）を除くランタノイドが好ましく、アメリカシウム（Am）、ネプツニウム（Np）、キュリウム（Cm）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）がより好ましく、アメリカシウム（Am）、キュリウム（Cm）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）が特に好ましい。上記のものであると、特に効率良く抽出することができる。

なお、アクチノイド及びランタノイドの酸化数は、通常1～6価であり、それぞれの元素に応じた安定な酸化数を有しているが、3価、4価、5価が好ましく、3価が特に好ましい。

#### 【0013】

（準備工程）

準備工程は、アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する工程であるが、準備方法は特に限定されず、アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を入手しても、或いはアクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を自ら

10

20

30

40

50

調製してもよい。

また、アクチノイド及び/又はランタノイドを含む酸性水溶液を自ら調製する場合の調製方法も特に限定されず、アクチノイド及び/又はランタノイドを含む水溶液に酸を添加しても、或いはアクチノイド及び/又はランタノイドを溶解させるために酸性水溶液とし、それにアクチノイド及び/又はランタノイドを含んだものを添加してもよい。

#### 【0014】

酸性水溶液は、抽出対象であるアクチノイド及び/又はランタノイドを含むものであれば、その他の元素を含むものであってもよい。その他の元素としては、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Pm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテウム (Lu) 等の非抽出対象であるランタノイド、アクチニウム (Ac)、トリウム (Th)、プロトアクチニウム (Pa)、ウラン (U)、プルトニウム (Pu)、バークリウム (Bk)、カリホルニウム (Cf)、アインスタイニウム (Es)、フェルミウム (Fm)、メンデレビウム (Md)、ノーベリウム (No)、ローレンシウム (Lr) 等の非抽出対象であるアクチノイド、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) 等の希土類元素、鉄 (Fe)、クロム (Cr) 等のアクチノイド及びランタノイド以外の元素等が挙げられる。

10

#### 【0015】

酸性水溶液の水素イオン濃度は、通常 0.001 ~ 10 M の範囲であり、好ましくは 3.0 M 以下、より好ましくは 2.0 M 以下、さらに好ましくは 1.5 M 以下であり、好ましくは 0.01 M 以上、より好ましくは 0.1 M 以上、さらに好ましくは 1.0 M 以上である。

20

また、アメリシウム (Am) を抽出対象とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは 3.0 M 以下、より好ましくは 2.0 M 以下、さらに好ましくは 1.5 M 以下であり、好ましくは 0.01 M 以上、より好ましくは 0.1 M 以上、さらに好ましくは 1.0 M 以上である。

また、セリウム (Ce) を抽出対象とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは 3.0 M 以下、より好ましくは 2.0 M 以下、さらに好ましくは 1.5 M 以下であり、好ましくは 0.01 M 以上、より好ましくは 0.1 M 以上、さらに好ましくは 1.5 M 以上である。

30

また、ネオジム (Nd) を抽出対象とする場合の酸性水溶液の水素イオン濃度は、好ましくは 3.0 M 以下、より好ましくは 2.0 M 以下、さらに好ましくは 1.5 M 以下であり、好ましくは 0.01 M 以上、より好ましくは 0.1 M 以上、さらに好ましくは 1.0 M 以上である。

酸性水溶液に使用する酸の具体的種類は、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。なお、塩酸を使用する場合、酸性水溶液は塩化物イオン ( $Cl^-$ ) を含み、硫酸を使用する場合、酸性水溶液は硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) を含み、硝酸を使用する場合、酸性水溶液は硝酸イオン ( $NO_3^-$ ) を含むと表現することができる。この中でも硝酸を使用すること、即ち酸性水溶液は硝酸イオン ( $NO_3^-$ ) を含むことが好ましい。

40

#### 【0016】

酸性水溶液の抽出対象であるアクチノイド及びランタノイドの濃度は、通常 0 M ( $mol/dm^3$ ) より大きく、0.3 M 以下の範囲であり、好ましくは 0.2 M 以下、より好ましくは 0.15 M 以下、さらに好ましくは 0.1 M 以下である。上記範囲内であると、アクチノイド及び/又はランタノイドをより効率良く抽出することができる。

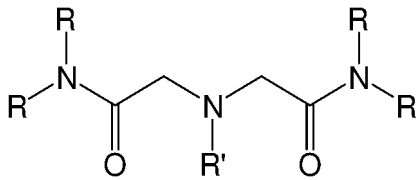
#### 【0017】

(液液接触工程)

液液接触工程は、一般式 (A) で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下、酸性水溶液と有機溶媒を接触させる工程であるが、一般式 (A) で表されるイミノ二酢酸ジアミドの具体的種類は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

50

## 【化3】



(A)

(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を、R'は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

Rはそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。また、Rの炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、さらに好ましくは4以上、さらに好ましくは6以上であり、好ましくは18以下、より好ましくは15以下である。

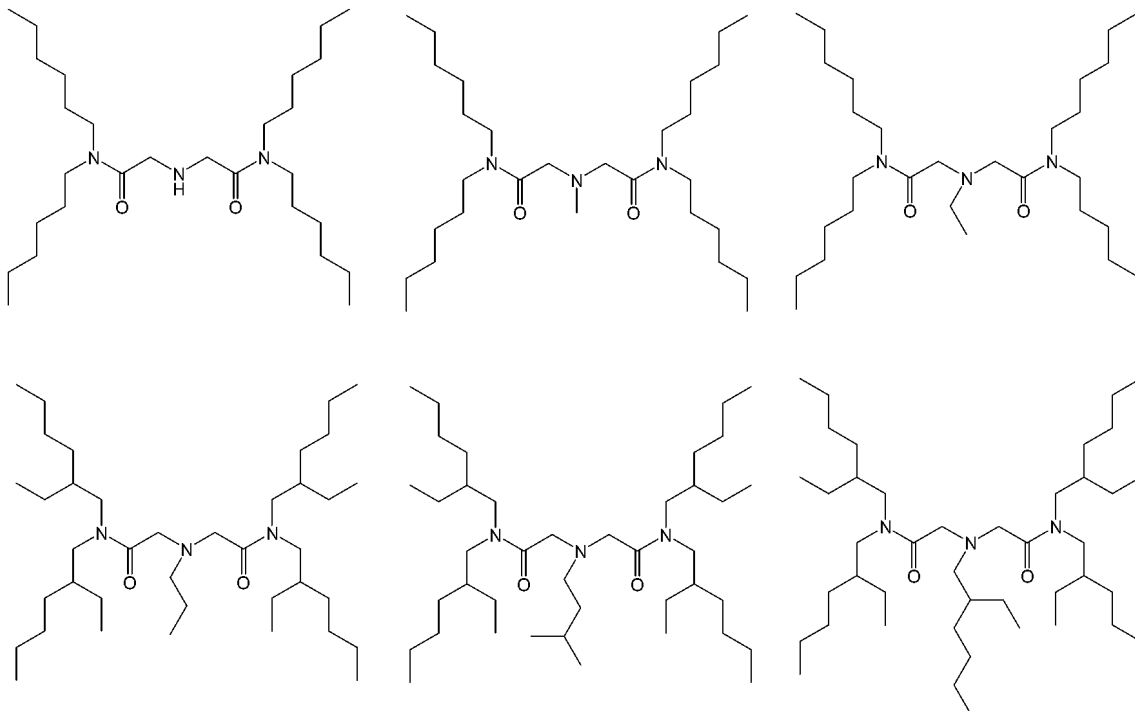
Rとしては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、2,2-ジメチルヘキシル基等が挙げられる。

R'は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」は、Rと同様に、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。また、R'が炭化水素基である場合の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、好ましくは15以下、より好ましくは12以下である。

R'としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、2,2-ジメチルヘキシル基等が挙げられる。

一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

## 【化4】



## 【0018】

一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドの使用量(存在量)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、有機溶媒の容積を基準(有機溶媒に溶解している場合の濃度)とした場合、通常0.001~2M(mol/dm<sup>3</sup>)の範囲であり

、好ましくは0.01M以上、より好ましくは0.05M以上、さらに好ましくは0.1M以上であり、好ましくは1.5M以下、より好ましくは1M以下、さらに好ましくは0.6M以下である。上記範囲内であると、アクチノイド及び/又はランタノイドをより効率良く抽出することができる。

#### 【0019】

液液接触工程の操作手順は、特に限定されず、液液抽出に利用される公知の操作手順を適宜選択することができる。例えば、任意の容器に酸性水溶液と有機溶媒を投入し、振とう機等を用いて酸性水溶液と有機溶媒を十分に混合した後、遠心分離によって相分離させて、分液を行うことが挙げられる。また、容器の代わりに向流抽出装置等の抽出装置や分液漏斗等の公知の抽出装置又は抽出器具を用いることもできる。

なお、酸性水溶液と有機溶媒を振とうする場合の振とう時間は、通常10秒以上、好ましくは20秒以上、より好ましくは30秒以上、さらに好ましくは60秒以上である。上記範囲内であると、アクチノイド及び/又はランタノイドをより効率良く抽出することができる。

液液接触工程は、1回に限られず、接触と分液を複数回繰り返してもよい。液液接触工程の回数は、通常1回～20回の範囲であり、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上、さらに好ましくは4回以上であり、好ましくは15回以下、より好ましくは10回以下、さらに好ましくは5回以下である。上記範囲内であると、アクチノイド及び/又はランタノイドをより効率良く抽出することができる。

また、一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下で酸性水溶液と有機溶媒を接触させる方法は、例えば下記の(a)～(c)の方法が挙げられる。

(a)一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドを含む有機溶媒溶液を、容器内等で酸性水溶液と接触させる方法。

(b)一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドを含む酸性水溶液を、容器内等で有機溶媒と接触させる方法。

(c)一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドと酸性水溶液と有機溶媒をそれぞれ容器等に投入し、接触させる方法。

この中でも、より効率良く抽出することができることから、(a)が特に好ましい。

#### 【0020】

有機溶媒は、特に限定されず、水との液液抽出に利用される公知のものを適宜選択することができる。具体的には、n-ヘキサン、n-ドデカン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でも、疎水性が高いことから炭化水素系溶媒が好ましく、n-ドデカンが特に好ましい。

#### 【0021】

接触させる酸性水溶液と有機溶媒の容積比(酸性水溶液/有機溶媒)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、通常1/100～100/1の範囲であり、好ましくは1/50以上、より好ましくは1/10以上、さらに好ましくは1/5以上であり、好ましくは50/1以下、より好ましくは10/1以下、さらに好ましくは5/1以下である。上記範囲内であると、アクチノイド及び/又はランタノイドをより効率良く抽出することができる。

#### 【0022】

本発明の抽出方法は、前述の準備工程と液液接触工程を含むものであれば、その他の工程を含むものであってもよい。例えば、前記酸性水溶液と前記有機溶媒を分液する分液工程、有機溶媒を留去する溶媒留去工程等が挙げられる。

#### 【0023】

<アクチノイド及び/又はランタノイドの分離方法>

前述のように、イミノ二酢酸ジアミドは、例えば水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの元素に対する親和性が変化するため、特定の元素を選択的に抽出すること

10

20

30

40

50



も可能となる。従って、酸性水溶液に抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドが含まれる場合、抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドを抽出し、非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと分離することにも利用することができる。

なお、酸性水溶液が、抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドを含み、抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドを抽出して、非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと分離する態様は、本発明の抽出方法の好ましい態様の1つである。かかる態様は、言い換えれば下記のように表現することができる。

抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドを含む酸性水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(A)で表されるイミノ二酢酸ジアミドの存在下、前記酸性水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドを抽出し、非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと分離する液液接触工程を含むことを特徴とする、アクチノイド及び／又はランタノイドの分離方法。

【化5】



(式(A)中、Rはそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基を、R'は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)

【0024】

抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドとしては、ネプツニウム(Np)、アメリカシウム(Am)、キリウム(Cm)等が挙げられる。

非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドとしてはキリウム(Cm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)等が挙げられる。

抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドと非抽出対象であるアクチノイド及び／又はランタノイドの組合せとしては、アメリカシウム(Am)とランタノイド、キリウム(Cm)とランタノイドが好ましく、アメリカシウム(Am)とサマリウム(Sm)、アメリカシウム(Am)とユウロピウム(Eu)、アメリカシウム(Am)とガドリニウム(Gd)、キュリウム(Cm)とサマリウム(Sm)、キュリウム(Cm)とユウロピウム(Eu)、キュリウム(Cm)とガドリニウム(Gd)、アメリカシウム(Am)とキュリウム(Cm)、ユウロピウム(Eu)とガドリニウム(Gd)が好ましい。

ネプツニウム(Np)、アメリカシウム(Am)、キリウム(Cm)等のアクチノイドとサマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)等のランタノイドの分離は、従来非常に困難であったが、本発明の抽出方法を活用することにより、効率的に抽出分離することができる。また、アメリカシウム(Am)とキュリウム(Cm)のようなアクチノイド同士の分離、ユウロピウム(Eu)とガドリニウム(Gd)のようなランタノイド同士の分離にも本発明の抽出方法を活用することができる。アメリカシウム(Am)とキュリウム(Cm)の分離、ユウロピウム(Eu)とガドリニウム(Gd)の分離は、特に困難であるが、これらの元素の分配比(後述の実施例1を参照。)に差が出る、即ちこれらの元素同士について十分な分離係数(後述の実施例1を参照。)が得られることを本発明者らは明らかとしている。特に分配比と分離係数が高くなるように、抽出装置、有機溶媒、添加剤等を選択することによって、これらを効率良く抽出分離することができるのである。

【実施例】

【0025】

10

20

30

40

50

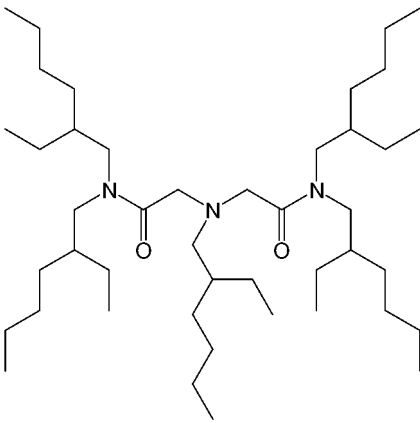
以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0026】

<実施例1：アクチノイドとランタノイドの抽出分離（分配比のイミノ二酢酸ジアミド濃度依存性）>

トレーサー量（約10ppb）の3価のアメリカシウムイオン（Am(III)）と3価のユウロピウムイオン（Eu(III)）を含んだ1.5Mの硝酸水溶液と、下記式で表されるイミノ二酢酸ジアミドをそれぞれ所定の濃度（0.04～0.6M）含んだn-ドデカン溶液をそれぞれ準備した。なお、硝酸として多摩化学工業株式会社製の超高純度分析用試薬TAMAPURE-AA-100を、希釈水として超純水製造装置（Milli-Q Merck Millipore社製）を用いて調製した超純水を、n-ドデカンとして和光純薬株式会社製の特級試薬を用いた。

【化6】



準備した硝酸水溶液とn-ドデカン溶液を等量（容積比）容器に投入し、振とう機（YS-8D 株式会社ヤヨイ社製）を用いて、 $25 \pm 1$  で20分間振とうした。その後、5分間遠心分離（CN-820 アズワン株式会社製）を行って相分離させ、水相と有機相からそれぞれ溶液をサンプリングし、溶液からの線をゲルマニウム半導体検出器（GCD-20180 BSI社製）により計測して、Am(III)とEu(III)の濃度をそれぞれ定量した。得られた値からAm(III)とEu(III)の分配比（D）を算出し、その値とイミノ二酢酸ジアミド濃度との関係をグラフにまとめた。結果を図1に示す。なお、分離比（D）、分離係数（ $SF_{Am/Eu}$ ）は、下記式により算出することができる。

【数1】

$$\text{分配比 (D)} = \frac{[\text{有機相中の金属イオン濃度}]}{[\text{水相中の金属イオン濃度}]}$$

$$\text{分離係数 (} SF_{Am/Eu} \text{)} = \frac{[\text{有機相中のAm(III)濃度}] / [\text{水相中のAm(III)濃度}]}{[\text{有機相中のEu(III)濃度}] / [\text{水相中のEu(III)濃度}]}$$

$$\text{分離係数 (} SF_{Am/Eu} \text{)} = \frac{[\text{有機相中のAm(III)濃度}] / [\text{水相中のAm(III)濃度}]}{[\text{有機相中のEu(III)濃度}] / [\text{水相中のEu(III)濃度}]}$$

図1の結果から、Am(III)とEu(III)の分配比は、何れもイミノ二酢酸ジアミド濃度の増加に伴って増加することが明らかである。また、いずれの濃度であっても

、Am(III)とEu(III)の分離係数( $SF_{Am/Eu}$ )は25以上となり、Am(III)とEu(III)の分離が可能であることが明らかである。

【0027】

<実施例2：アクチノイドとランタノイドの抽出分離(分配比の硝酸濃度依存性)>

イミノ二酢酸ジアミドの濃度を0.1Mとし、硝酸( $HNO_3$ )の濃度をそれぞれ所定の濃度(0.1~4.0M)に変更した以外、実施例1と同様の方法により、Am(III)とEu(III)の濃度を定量し、分配比(D)を算出して、その値と硝酸濃度との関係をグラフにまとめた。結果を図2に示す。

図2の結果から、Am(III)とEu(III)の分配比は、硝酸濃度1.5M程度までは硝酸濃度の増加に伴って増加する一方、硝酸濃度1.5M以上では硝酸濃度の増加に伴って低下することが明らかである。また、例えば硝酸濃度1.0Mにおいて、Am(III)の分配比は1を超える一方、Eu(III)の分配比は1未満となるため、Am(III)とEu(III)の分離が可能であることが明らかである。

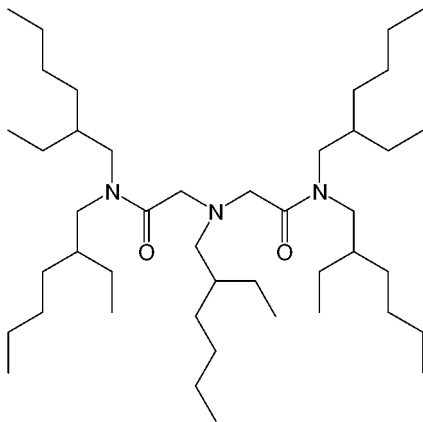
10

【0028】

<実施例3：ランタノイドの抽出>

3価のネオジウムイオン(Nd(III))を所定の濃度(10~333mM)含んだ1.5Mの硝酸水溶液と、下記式で表されるイミノ二酢酸ジアミドを0.5M含んだn-ドデカン溶液をそれぞれ準備した。

【化7】



20

30

準備した硝酸水溶液とn-ドデカン溶液を等量(容積比)容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$ で20分間振とうした。その後、5分間遠心分離を行って相分離させ、有機相の溶液をサンプリングし、ICP-AES(ICPS-7510株式会社島津製作所製)によりNd(III)の濃度を定量した。準備した硝酸水溶液中のNd(III)濃度(水相中の初期濃度)と有機相中に抽出されたNd(III)濃度との関係をグラフにまとめた。結果を図3に示す。

図3の結果から、ネオジウム(Nd)のようなランタノイドも十分に抽出可能であることが明らかである。

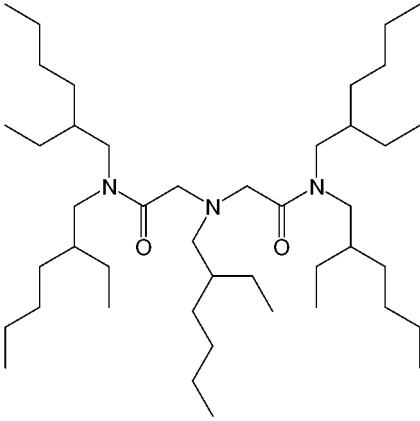
40

【0029】

<実施例4：ランタノイドの抽出(抽出速度)>

3価のセリウムイオン(Ce(III))を100ppm含んだ1.5Mの硝酸水溶液と、下記式で表されるイミノ二酢酸ジアミドを0.1M含んだn-ドデカン溶液をそれぞれ準備した。

## 【化 8】



10

準備した硝酸水溶液と n - ドデカン溶液を等量（容積比）容器にそれぞれ投入し、振とう機を用いて、 $25 \pm 1$  で所定の時間（10 ~ 300 秒）振とうした。その後、5 分間遠心分離を行って相分離させ、水相と有機相からそれぞれ溶液をサンプリングし、ICP - AES（ICPS - 7510 株式会社島津製作所製）によりそれぞれの溶液について Ce（III）の濃度を定量した。得られた値から Ce（III）の分配比（D）を算出し、その値と振とう時間との関係をグラフにまとめた。結果を図 4 に示す。

20

図 4 の結果から、10 秒間の振とう以降、Ce（III）の分配比が一定となり、抽出平衡に達していることが明らかである。0.1 M のイミノ二酢酸ジアミドを用いて、10 秒間の振とうで抽出平衡となることから、アクチノイドやランタノイドに対して十分に速い抽出速度を有することが明らかである。

## 【産業上の利用可能性】

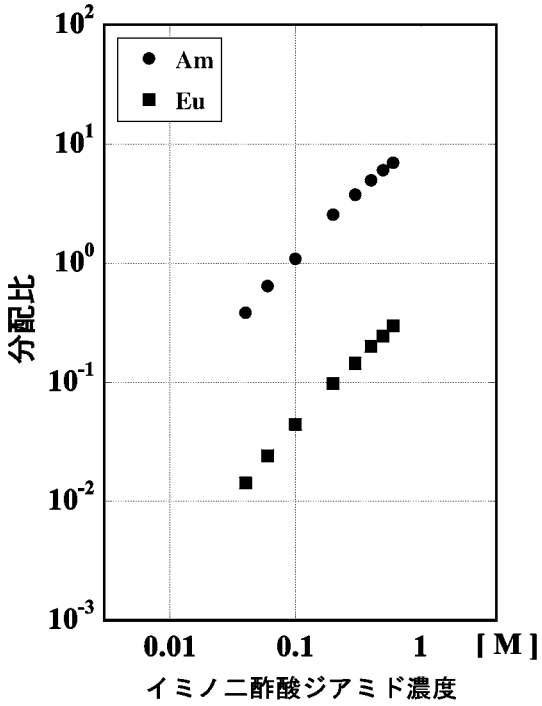
## 【0030】

本発明の抽出方法によれば、放射性廃液中に共存するアクチノイドとランタノイドを分離することができる。例えばアメリシウム（Am）とランタノイド、特に相互分離が困難な 3 価のアメリシウム（Am）と 3 価のユウロピウム（Eu）を効率的に分離することが可能となる。

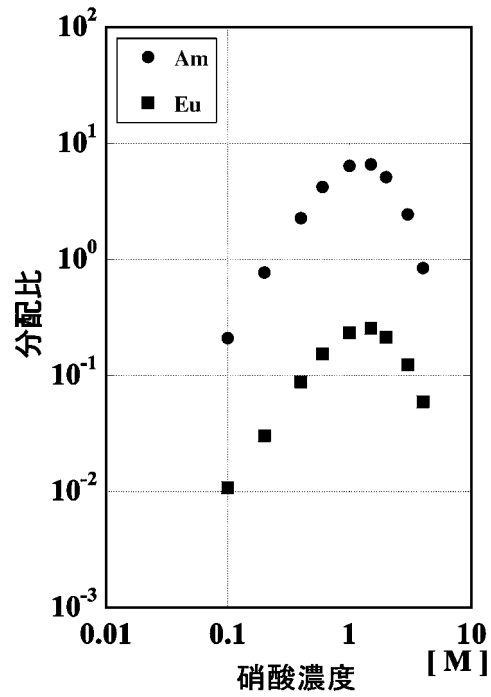
30

また、希土類元素（レアアース）の 1 種であるランタノイドの生産に応用することができる。

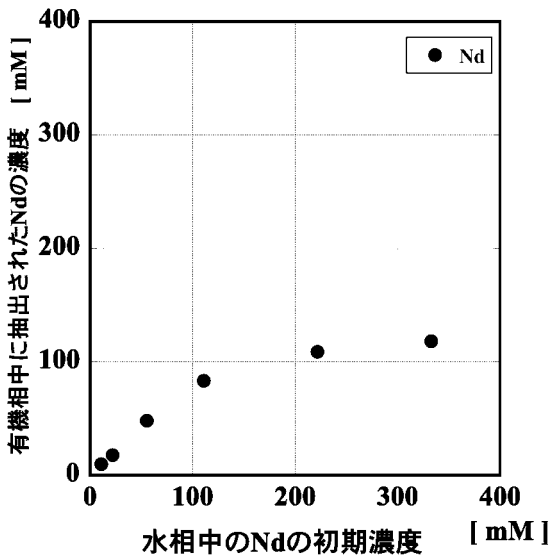
【図 1】



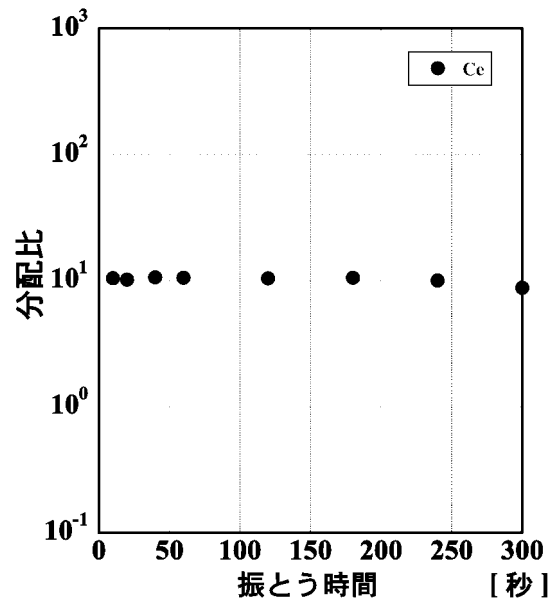
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100126505  
弁理士 佐貫 伸一
- (72)発明者 鈴木 英哉  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内
- (72)発明者 松村 達郎  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内
- (72)発明者 卜部 峻一  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内
- (72)発明者 黒澤 達也  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内
- (72)発明者 川崎 倫弘  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所  
内
- (72)発明者 国井 茂  
東京都中央区日本橋室町四丁目 1 番 6 号 株式会社ケミクレア内
- (72)発明者 吉田 貴昌  
福島県いわき市泉町下川字大剣 1 - 1 3 3 株式会社ケミクレア小名浜研究センター内
- (72)発明者 成田 弘一  
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 田中 幹也  
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- F ターム(参考) 4D056 AB07 AC11 BA08 CA13 CA39 DA05  
4K001 AA32 AA39 BA21 DB27