

(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2021-134421
(P2021-134421A)

(43) 公開日 令和3年9月13日 (2021.9.13)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00	4 D 0 5 6
C 2 2 B 60/02 (2006.01)	C 2 2 B 60/02	4 K 0 0 1
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/26	
B 0 1 D 11/04 (2006.01)	B 0 1 D 11/04	B

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2020-34169 (P2020-34169)	(71) 出願人	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(22) 出願日	令和2年2月28日 (2020.2.28)	(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
		(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
		(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知

最終頁に続く

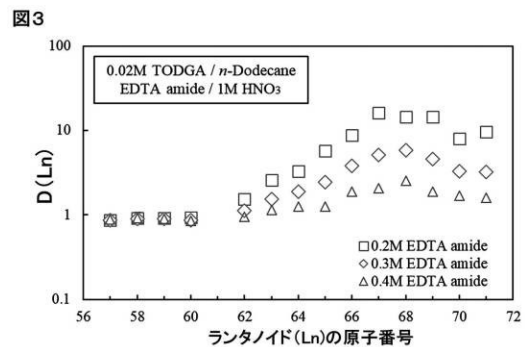
(54) 【発明の名称】ランタノイド及び/又はアクチノイドの分離法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】強酸性条件下においてランタノイド及び/又はアクチノイドの分離を効率的に行うことができる方法、並びにその方法に適した化合物を提供する。

【解決手段】少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイド、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに水相錯化剤を含む酸性水溶液を提供すること、有機相錯化剤を含む有機溶媒を提供すること、並びに、酸性水溶液と有機溶媒とを接触させて、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドと、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとを分離すること、を含むランタノイド及び/又はアクチノイドの分離方法。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイド、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイドとは異なる、少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び / 又はアクチノイド、並びに水相錯化剤を含む酸性水溶液を提供すること、

有機相錯化剤を含む有機溶媒を提供すること、並びに、

前記酸性水溶液と前記有機溶媒とを接触させて、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイドと、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び / 又はアクチノイドとを分離すること、

を含み、

10

前記有機相錯化剤は、前記有機溶媒中において、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、

前記水相錯化剤は、前記酸性水溶液中において、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び / 又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、かつ、 $-C(=O)-N(R^1)(R^2)$ で表されるアミド基を有し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基である、

ランタノイド及び / 又はアクチノイドの分離方法。

【請求項 2】

前記酸性水溶液の pH が、1.0 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸性水溶液が、1 M 以上の硝酸イオン (NO_3^-) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイド、並びに、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び / 又はアクチノイドが、それぞれ、ランタノイドから選択される少なくとも 1 種の元素である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

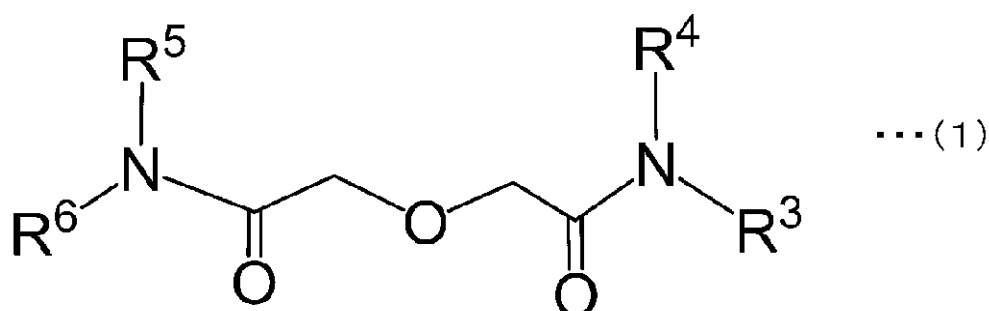
前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び / 又はアクチノイドが、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 種のランタノイド元素である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記有機相錯化剤が、下記の式 (1) で表される構造を有し、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 12 の炭化水素基である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法：

【化 1】



【請求項 7】

前記式 (1) において、 $R^3 \sim R^6$ が、炭素数 8 若しくは 12 の直鎖アルキル基、又は 2 - エチルヘキシル基である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記水相錯化剤が、アミド化されたエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、アミド化されたジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) 及びアミド化された L - アスパラギン酸 - N, N - 二酢酸 (ASDA) からなる群から選択される化合物、又はこれらの混合物であ

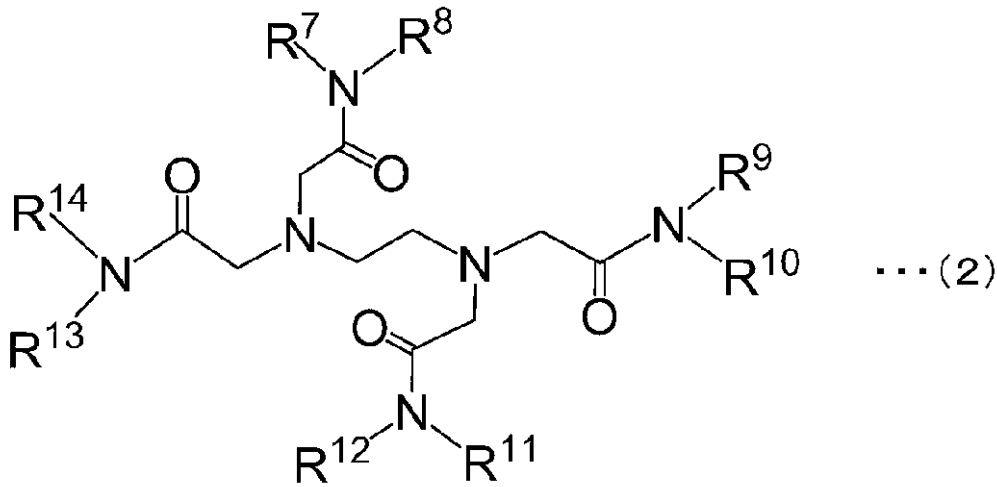
50

る、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記水相錯化剤が、下記の式 (2) で表される化合物である、請求項 8 に記載の方法：

【化 2】



[上記の式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を示す。]

20

【請求項 10】

前記酸性水溶液が、0.1 M ~ 1 M の請求項 8 又は 9 に記載の水相錯化剤、及び 0.5 M ~ 5 M の硝酸イオンを含んでおり、かつ

前記有機溶媒が、0.01 M ~ 1 M の TODGA (N, N, N', N' - tetra octhyl diglycol amide) を含んでいる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

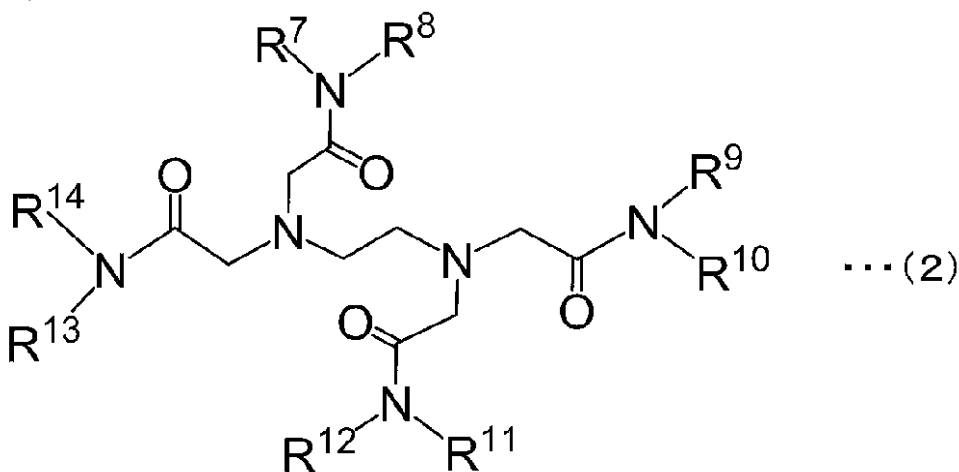
前記有機溶媒が、n - ドデカン、オクタン、ノナン、又はデカンである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

下記的一般式 (2) で表される化合物：

30

【化 3】



[上記の式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を示す。]

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本開示は、ランタノイド及びノ又はアクチノイドの分離方法に関する。また、本開示は、当該方法に用いられる錯化剤、特に当該方法に用いられる水相錯化剤にも関する。

【背景技術】

【0002】

希土類元素は、金属材料や半導体材料に微量で添加されることによって、材料の機能・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、発光材料等、先端産業における機能性材料などに利用され、産業利用性が極めて高い。例えば、ジスプロシウム(Dy)は、ハードディスクやMRIを構成するモータのほかハイブリッド車や電気自動車等の駆動用モータに使用される高性能磁石の添加剤として使用される。また、ホルミウム(Ho)は、臨床用レーザーなどに使用される。

10

【0003】

一方で、希土類元素の多くは、鉱物中濃度が低くかつ産出国に限られるため、希少性が高く、その安定供給が課題となっている。そのため、使用済み家電製品及び鉱物中からこれらの元素を効率的に回収する技術、特にランタノイドを効率的に相互分離するための技術の開発が進められている。

【0004】

特許文献1は、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液液接触工程を含む、アクチノイド及びノ又はランタノイドの抽出方法を開示している。

20

【0005】

また、原子力発電で発生する放射性廃棄物の処分場面積及び有害度を低減するために、使用済み高レベル放射性廃液に含まれるマイナーアクチノイド及びノ又はランタノイドを分離する方法が報告されている。

【0006】

非特許文献1は、N, N, N', N' - tetraoctyl - diglycolamide (TODGA) を用いて、マイナーアクチノイド及びランタノイドを有機相に抽出する方法を開示している。

【0007】

また、非特許文献2は、TALSPEAK (Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus - Reagent Extraction from Aqueous Complexes) 法について記載している。この方法では、リン酸エステル系の配位子と水溶性錯化剤とを組み合わせることによって、ランタノイドを有機相に抽出しつつ、マイナーアクチノイドを水相に選択的に保持する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特願2016-113674号明細書

【非特許文献】

40

【0009】

【非特許文献1】Journal of Alloys and Compounds, 374 (1-2), 2004, 451-455

【非特許文献2】Solvent extraction and Ion Exchange, 33, 2015 (1), 1-55

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来の方法では、強酸性条件下においてランタノイド及びノ又はアクチノイドの分離を効率的かつ選択的に行うことが困難であった。特に、使用済み家電製品及び鉱物中に存在

50

するランタノイドを相互分離することは困難であった。

【 0 0 1 1 】

本開示は上記の問題に鑑みてなされたものであり、強酸性条件下においてランタノイド及び/又はアクチノイドの分離を効率的かつ選択的に行うことができる方法、並びにその方法に適した化合物を提供することが目的である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本開示は、以下の手段によって上記の目的を達成するものである。

態様 1

少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイド、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイドとは異なる、少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに水相錯化剤を含む酸性水溶液を提供すること、

有機相錯化剤を含む有機溶媒を提供すること、並びに、

前記酸性水溶液と前記有機溶媒とを接触させて、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイドと、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び/又はアクチノイドとを分離すること、

を含み、

前記有機相錯化剤は、前記有機溶媒中において、前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、

前記水相錯化剤は、前記酸性水溶液中において、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、かつ、 $-C(=O)-N(R^1)(R^2)$ で表されるアミド基を有し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基である、

ランタノイド及び/又はアクチノイドの分離方法。

態様 2

前記酸性水溶液の pH が、1.0 以下である、態様 1 に記載の方法。

態様 3

前記酸性水溶液が、1 M 以上の硝酸イオン (NO_3^-) を含む、態様 1 又は 2 に記載の方法。

態様 4

前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに、前記少なくとも 1 種の第 2 のランタノイド及び/又はアクチノイドが、それぞれ、ランタノイドから選択される少なくとも 1 種の元素である、態様 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

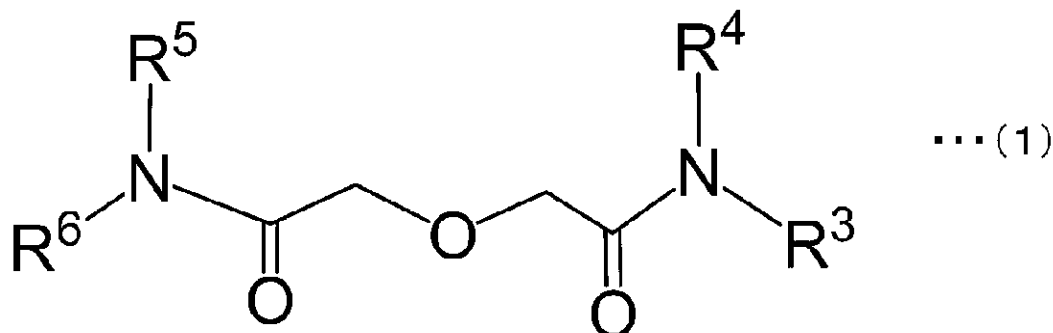
態様 5

前記少なくとも 1 種の第 1 のランタノイド及び/又はアクチノイドが、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 種のランタノイド元素である、態様 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

態様 6

前記有機相錯化剤が、下記の式 (1) で表される構造を有し、 $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 12 の炭化水素基である、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法：

【化 1】



態様 7

前記式 (1) において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ が、炭素数 8 若しくは 12 の直鎖アルキル基、又は 2 - エチルヘキシル基である、態様 6 に記載の方法。

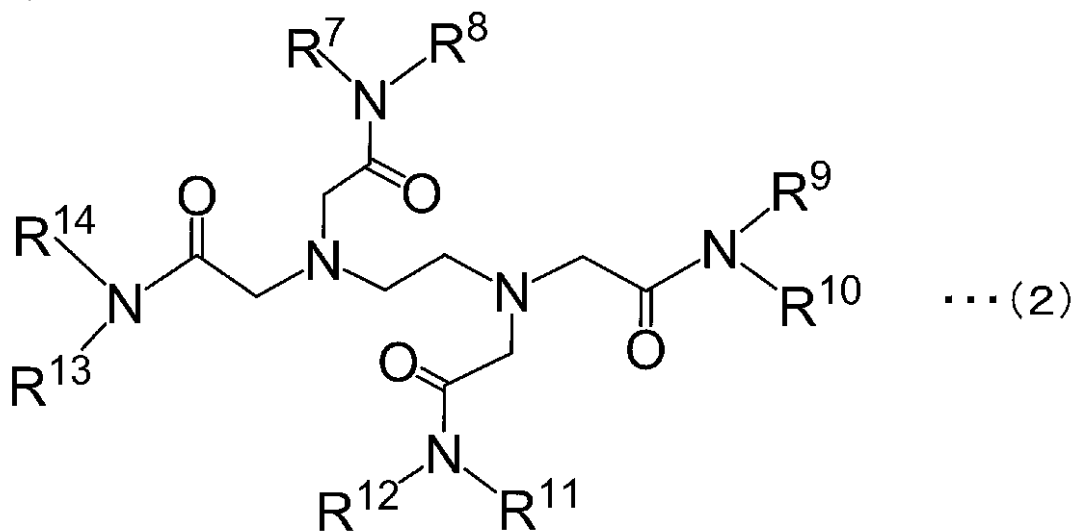
態様 8

前記水相錯化剤が、アミド化されたエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、アミド化されたジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) 及びアミド化された L - アスパラギン酸 - N , N - 二酢酸 (ASDA) からなる群から選択される化合物、又はこれらの混合物である、態様 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

態様 9

前記水相錯化剤が、下記の式 (2) で表される化合物である、態様 8 に記載の方法。

【化 2】



[上記の式 (2) 中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を示す。]。

態様 10

前記酸性水溶液が、0.1 M ~ 1 M の態様 8 又は 9 に記載の水相錯化剤、及び 0.5 M ~ 5 M の硝酸イオンを含んでおり、かつ

前記有機溶媒が、0.01 M ~ 1 M の TODGA を含んでいる、態様 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

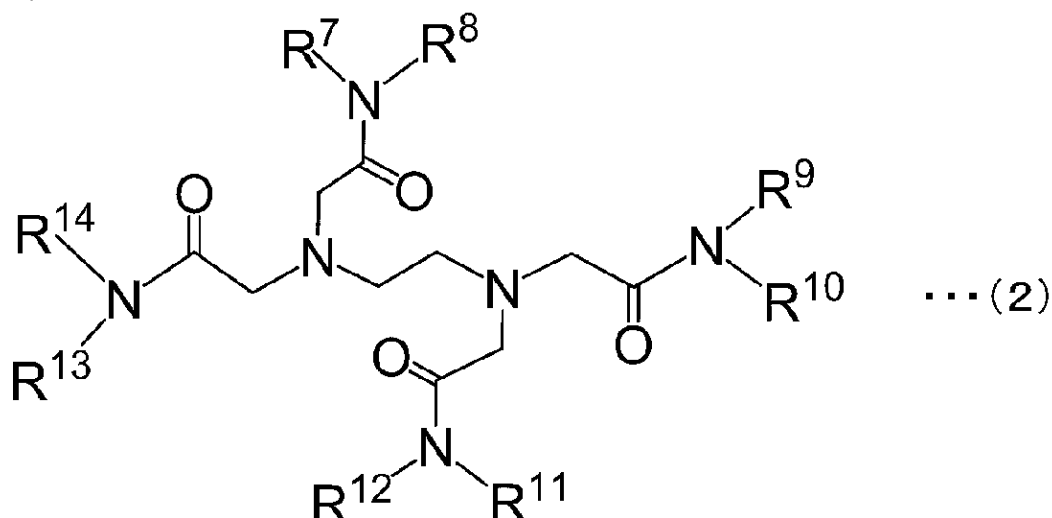
態様 11

前記有機溶媒が、n - ドデカン、オクタン、ノナン、又はデカンである、態様 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

態様 12

下記的一般式 (2) で表される化合物：

【化 3】



【上記の式(2)中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の炭化水素基を示す。】。

【発明の効果】

【0013】

本開示によれば、強酸性条件下においてランタノイド及び/又はアクチノイドの分離を効率的かつ選択的に行うことができる方法、並びにその方法に適した化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、実施例1～3及び参考例1における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図2】図2は、実施例4～6及び参考例2における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図3】図3は、実施例7～9における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図4】図4は、実施例10～12における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図5】図5は、実施例13における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図6】図6は、実施例14及び15における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図7】図7は、参考例3及び4における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図8】図8は、参考例5～7における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図9】図9は、参考例8～11における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【図10】図10は、参考例12～15における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本開示に係る方法の実施の形態を説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本開示の要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。図面に

20

30

40

50

示されている形態は、本開示の例示であり、本開示を限定するものではない。

【0016】

本開示に係るランタノイド及び/又はアクチノイドの分離方法は、

(a) 少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイド、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとは異なる、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに水相錯化剤を含む酸性水溶液を提供すること(溶液提供工程)、

(b) 有機相錯化剤を含む有機溶媒を提供すること(有機溶媒提供工程)、並びに、

(c) 酸性水溶液と有機溶媒とを接触させて、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドと、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとを分離すること(分離工程)、

を含み、

有機相錯化剤は、有機溶媒中において、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、

水相錯化剤は、酸性水溶液中において、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、かつ $-C(=O)-N(R^1)$ (R^2) で表されるアミド基を有し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数1~5の炭化水素基である。

【0017】

収量などの観点からは、強酸性条件でランタノイドの分離処理を行うことが有利であり、特に、ランタノイドの産業利用で要求される実用的な回収効率の観点から、強酸性条件でランタノイドの分離処理を行うことが有利である。例えば、鉱石からランタノイドを分離する場合、強酸性水溶液を用いることによって、溶液へのランタノイドの溶解が促進され、結果として、ランタノイドの収量が向上すると考えられる。

【0018】

ここで、従来の方法では、強酸性条件において特定のランタノイドを分離することは困難であった。例えば、従来、強酸性条件においてランタノイド及びマイナーアクチノイドを有機相に抽出することができる抽出剤が知られているが、このような抽出剤では、特定のランタノイドを選択的に分離することは困難であった。また、有機相で錯体を形成する抽出剤と水相で錯体を形成する錯化剤とを組み合わせることによって、有機相又は水相に特定のランタノイドを抽出又は保持し、それによってランタノイドを分離することが可能であるが、従来の方法に係る抽出剤と錯化剤との組み合わせでは、高い酸濃度で反応を進行させることが困難であり、また、反応を進行させるために大量の緩衝剤が必要であった。

【0019】

これに対して、本件発明者らは、有機溶媒中において錯体を形成する有機相錯化剤(抽出剤)と、酸性水溶液中において錯体を形成し、かつ $-C(=O)-N(R^1)$ (R^2) で表される基を有する水相錯化剤(錯化剤、マスキング剤)とを組み合わせることによって、強酸性条件において特定のランタノイド及び/又はアクチノイドを分離することができることを見出した。ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~5の炭化水素基である。

【0020】

理論によって限定する意図はないが、従来の方法では、錯化剤がランタノイド等と錯体を形成するためには、錯化剤が有するカルボキシル基のプロトン脱離が起こる必要があった。そのため、従来の方法で用いられる錯化剤は、強酸性条件下において、錯体の形成が阻害されていたと考えられる。これに対して、本開示に係る方法で用いられる水相錯化剤は、 $-C(=O)-N(R^1)$ (R^2) で表される基を有しており、この基を介して錯体形成を行うと考えられる。そのため、本開示に係る方法で用いられる水相錯化剤は、強酸性条件下であっても、錯体形成能が影響を受けにくいと考えられる。したがって、本開示に係る有機相錯化剤と水相錯化剤との組み合わせを用いることによって、強酸性条件下に

おいても、錯化剤の機能が低減することなく、特定のランタノイド及び/又はアクチノイドを分離することができる。

【0021】

以下では、本開示に係る発明について、より詳細に説明する。

溶液提供工程

溶液提供工程では、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイド、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとは異なる、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに水相錯化剤を含む、酸性水溶液を提供する。

【0022】

酸性水溶液を提供する様式は、特に限定されず、例えば、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイド並びに少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドを含む水溶液に酸を添加することによって酸性水溶液を提供してよく、又は、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイド並びに少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドを溶解させるために酸性水溶液とし、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイド並びに少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドを含んだものを、当該溶液に添加してもよい。

【0023】

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。

【0024】

本開示に係る方法の1つの実施態様では、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドが、それぞれ、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素である。この実施態様によれば、ランタノイドの相互分離を行うことができる。具体的には、例えば、原子番号が比較的大きいランタノイド(群)を、原子番号が比較的小さいランタノイド(群)から分離することが可能である。また、この実施態様によれば、特定のランタノイド(群)を、その他のランタノイドから選択的にかつ効率よく分離することができる。

【0025】

特には、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドが、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種のランタノイド元素、又は、Dy、Ho、Er、及びTmから選択される少なくとも1種のランタノイド元素である。また、特には、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドが、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLu以外の元素から選択される少なくとも1種のランタノイド元素、又は、Dy、Ho、Er、及びTm以外の元素から選択される少なくとも1種のランタノイド元素である。

【0026】

アクチノイドは、具体的には、アクチノイド(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(Nb)、ローレンシウム(Lr)である。なお、ウラン(U)より原子番号の大きいアクチノイドからプルトニウム(Pu)を除いたネプツニウム(Np)、アメリシウム(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(Nb)、ローレンシウム(Lr)を、特にマイナーアクチノイド(MA)と呼

10

20

30

40

50

ぶ。

【 0 0 2 7 】

本開示に係る方法の別の実施態様では、

少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイドが、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素であり、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドが、マイナーアクチノイドから選択される少なくとも1種の元素であり、又は、

少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドが、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素であり、かつ少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイドが、マイナーアクチノイドから選択される少なくとも1種の元素である。

10

この実施態様によれば、ランタノイドをマイナーアクチノイドから分離することが可能である。

【 0 0 2 8 】

酸性水溶液における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイド、並びに少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドの濃度は、特に限定されないが、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドに含まれる各元素の濃度、並びに少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドに含まれる各元素の濃度が、それぞれ、0.01 ppm ~ 100, 000 ppmの範囲であってよく、又は、0.1 ppm ~ 10, 000 ppm、0.5 ppm ~ 1, 000 ppm、1 ppm ~ 100 ppm、若しくは1.5 ppm ~ 50 ppmの範囲であってよい。

20

【 0 0 2 9 】

(酸性水溶液)

酸性水溶液の水素イオン濃度は、0.8 M以上10 M以下であってよく、好ましくは5.0 M以下、より好ましくは4.0 M以下、さらにより好ましくは3.5 M以下、特に好ましくは3.0 M以下であり、かつ/又は、好ましくは1.0 M以上、より好ましくは1.2 M以上、特に好ましくは1.5 M以上、最も好ましくは2.0 M以上である。

【 0 0 3 0 】

酸性水溶液のpHは、好ましくは、1.0以下、又は0.9以下、より好ましくは0.0以下、特に好ましくは-0.1以下である。酸性水溶液のpHが上記の範囲である場合には、酸性水溶液におけるランタノイド等が沈殿することを回避できるとともに、酸性水溶液におけるランタノイド等の溶解性がさらに向上する。より具体的には、上記のpH範囲では、酸性水溶液中でLn³⁺の形で安定的に存在することができる。その結果として、上記のpH範囲では、ランタノイド等の分離処理がより容易になるとともに、ランタノイド等の収量がさらに増加すると考えられる。また、酸性水溶液のpHが上記の範囲である場合には、分離工程において、有機錯化剤及び/又は水相錯化剤の錯体形成能がさらに向上する場合があるため、有利である。

30

【 0 0 3 1 】

本開示に係る酸性水溶液は、例えば、硫酸、塩酸、過塩素酸及び/又は硝酸を含んでよい。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上の酸を混合して用いてもよい。本開示に係る酸性水溶液としては、硝酸を用いることが好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

本開示に係る酸性水溶液に含有される硝酸イオン(NO³⁻)の濃度は、0.5 M以上、0.6 M以上、0.7 M以上、0.8 M以上、0.9 M以上、1.0 M以上、若しくは1.5 M以上であってよく、かつ/又は、10 M以下、8.0 M以下、7.0 M以下、6.0 M以下、5.0 M以下、4.0 M以下、若しくは3.5 M以下であってよい。

【 0 0 3 3 】

なお、酸性水溶液は、その他の元素を含んでいてもよい。その他の元素としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)等のアルカリ金属元素、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム

50

(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)等のアルカリ土類金属元素、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)等の遷移金属元素等が挙げられる。

【0034】

(水相錯化剤)

本開示に係る水相錯化剤は、酸性水溶液中において、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができ、かつ $-C(=O)-N(R^1)(R^2)$ で表されるアミド基を有し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5の炭化水素基である。

【0035】

ここで、「炭素数1～5の炭化水素基」としては、例えば、直鎖状の飽和炭化水素基、炭素-炭素不飽和結合を含む炭化水素基、分岐状の飽和炭化水素基、環状構造を有する炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、特に、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよい。

【0036】

強酸性条件下における溶解性及び錯体形成能がさらに向上するため、本開示に係る水相錯化剤は、 $-C(=O)-N(R^1)(R^2)$ で表されるアミド基を、一分子中に2つ以上有していることが好ましく、 $-C(=O)-N(R^1)(R^2)$ で表されるアミド基を、一分子中に4つ有していることが特に好ましい。

【0037】

溶解性がさらに向上するため、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1又は2の炭化水素基であることがさらに好ましく、炭素数2の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0038】

また、合成が容易であるため、 R^1 及び R^2 が、互いに同一であることが好ましい。すなわち、好ましくは、水相錯化剤が、 $-C(=O)-N(R)_2$ で表されるアミド基を有しており、Rが、炭素数1～5の炭化水素基である。

【0039】

水相錯化剤としては、例えば、アミド化されたエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、アミド化されたジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)及びアミド化されたL-アスパラギン酸-N,N-二酢酸(ASDA)、及びアミド化されたN-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸三ナトリウム二水和物(HEDTA)からなる群から選択される化合物、又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0040】

特に、水相錯化剤としては、EDTAの一分子内のカルボキシル基のうち4つがアミド化された化合物、DTPAの一分子内のカルボキシル基のうち5つがアミド化された化合物が挙げられる。

【0041】

水相錯化剤におけるアミド化の程度、すなわち一分子内におけるアミド基の数は、用いる酸性水溶液の酸性度を考慮して決定することができる。

【0042】

水相錯化剤としては、特に、下記の式(2)、(3)及び(4)で表される化合物が挙げられる。

【0043】

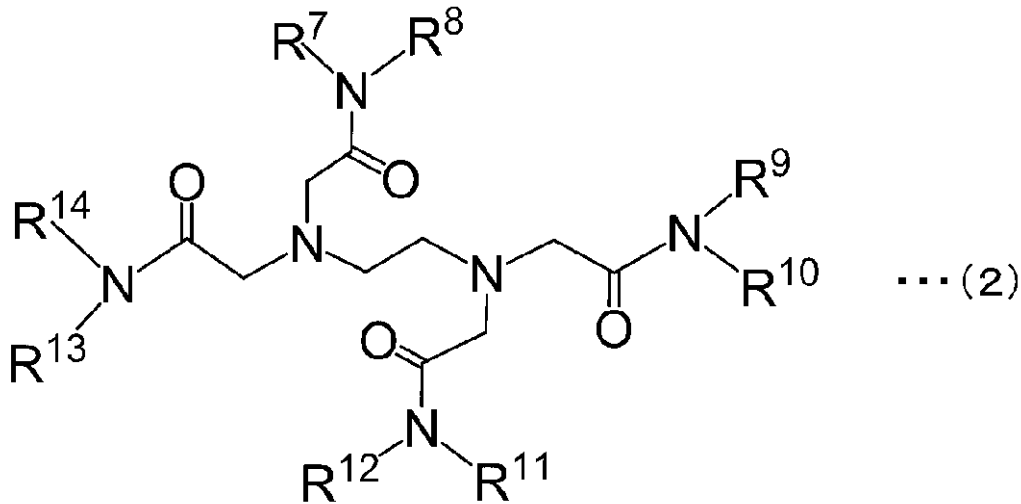
10

20

30

40

【化4】



[上記の式(2)中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の炭化水素基を示す。]

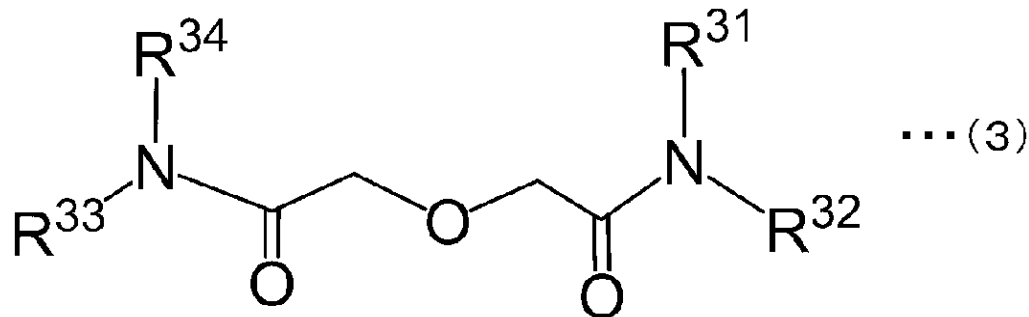
【0044】

上記の式(2)において、溶解性がさらに向上するため、 $R^7 \sim R^{14}$ が、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1又は2の炭化水素基であることがより好ましい。また、合成が容易であるため、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、及び R^{13} と R^{14} が、それぞれ互いに同一であることが好ましく、 $R^7 \sim R^{14}$ が、すべて互いに同一であることがよりに好ましい。

20

【0045】

【化5】



[上記の式(3)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基を示す。]

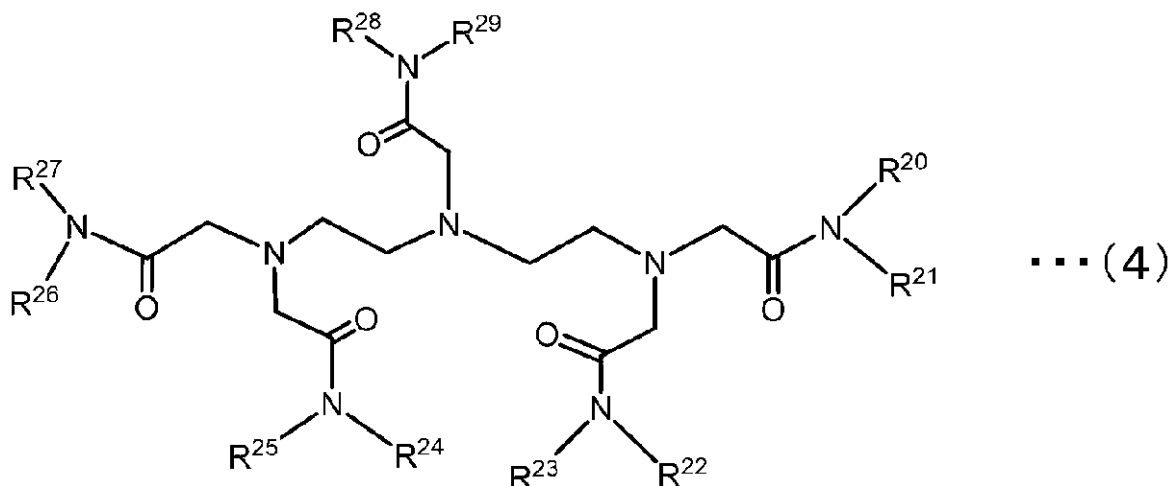
【0046】

上記の式(3)において、水溶性がさらに向上するため、 $R^{31} \sim R^{34}$ が、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1又は2の炭化水素基であることがより好ましい。また、合成が容易であるため、 R^{31} と R^{32} 及び R^{33} と R^{34} が、それぞれ互いに同一であることが好ましく、 $R^{31} \sim R^{34}$ が、すべて互いに同一であることがより好ましい。炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよく、特に、直鎖状のアルキル基であってよい。

40

【0047】

【化 6】



[上記の式(4)中、 $R^{20} \sim R^{29}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の炭化水素基を示す。]

【0048】

上記の式(4)において、溶解性がさらに向上するため、 $R^{20} \sim R^{29}$ が、それぞれ独立に、炭素数1～3の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1又は2の炭化水素基であることがさらに好ましい。また、合成が容易であるため、 R^{20} と R^{21} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{24} と R^{25} 、 R^{26} と R^{27} 、及び R^{28} と R^{29} が、それぞれ互いに同一であることが好ましく、 $R^{20} \sim R^{29}$ が、すべて、互いに同一であることがより好ましい。炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってよく、特に、直鎖状のアルキル基であってよい。

20

【0049】

酸性水溶液における水相錯化剤の濃度は、特に限定されないが、0.001M～1.0Mの範囲であってよく、好ましくは0.001M～1M、より好ましくは0.005M～0.75M、特に好ましくは0.01M～0.5M、最も好ましくは、0.01M～0.5Mである。

30

【0050】

有機溶媒提供工程

有機溶媒提供工程では、有機相錯化剤を含む有機溶媒を提供する。

【0051】

(有機相錯化剤)

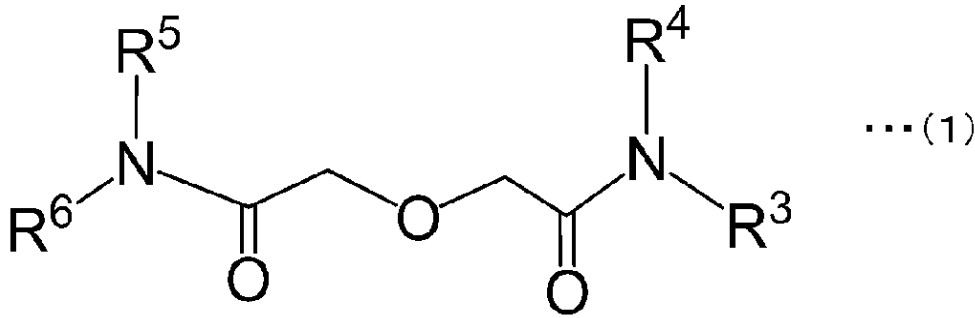
本開示に係る有機相錯化剤は、有機溶媒中において、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドと少なくとも錯体を形成することができる。

【0052】

本開示に係る1つの実施態様では、有機相錯化剤が、下記の式(1)で表される構造を有し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に炭素数6～12の炭化水素基である。

40

【化 7】



【0053】

ここで、「炭素数6～12の炭化水素基」としては、例えば、直鎖状の飽和炭化水素基、炭素-炭素不飽和結合を含む炭化水素基、分岐状の飽和炭化水素基、環状構造を有する炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、特に、直鎖状又は分岐状のアルキル基、又はアリール基であってよい。アリール基は、置換基を有してよく、特にフェニル基であってよい。

【0054】

$R^3 \sim R^6$ のうちの少なくともいずれかが、置換基を有していてもよいフェニル基である場合には、アミド基の電気陰性度が高まることによって、有機相錯化剤の配位性がさらに向上する場合がある。

20

【0055】

$R^3 \sim R^6$ に関して、置換基を有しているフェニル基としては、例えば、パラ位に炭素数1～12のアルキル基を有するフェニル基が挙げられる。

【0056】

式(1)において、特に好ましくは、 $R^3 \sim R^6$ が、炭素数8若しくは12の直鎖アルキル基、又は2-エチルヘキシル基である。

【0057】

有機溶媒における有機相錯化剤の濃度は、特に限定されないが、0.001M～5.0Mの範囲であってよく、好ましくは0.001M～1.0M、より好ましくは0.005M～0.5M、特に好ましくは、0.01M～0.1M、最も好ましくは、0.05M～0.1Mである。

30

【0058】

(有機溶媒)

有機溶媒は、当該有機溶媒中において有機相錯化剤が錯体を形成することができるものであれば、特に限定されない。有機溶媒としては、n-ドデカン、オクタン、ノナン、デカンn-ヘキサン、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、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。

40

【0059】

分離工程

分離工程では、酸性水溶液と有機溶媒とを接触させて、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドと、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとを分離する。

【0060】

(分離)

本開示において、「分離」とは、特に、分離処理後の有機溶媒又は酸性水溶液における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイドの、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドに対する濃度が、分離処理前の酸性水

50

溶液における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/若しくはアクチノイドの、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/若しくはアクチノイドに対する濃度よりも、大きくなることを意味する。

【0061】

本開示に係る方法では、例えば、原子番号が比較的大きいランタノイド(群)を、原子番号が比較的小さいランタノイド(群)から、選択的かつ効率的に分離することができる。より具体的には、例えば、ランタノイドのうち、重希土類元素を、軽希土類元素から分離することができる。

【0062】

また、本開示に係る方法では、例えば、特定のランタノイド(群)を、その他のランタノイドから、選択的にかつ効率よく分離することができる。例えば、Dy、Ho、及びErからなる元素群をその他のランタノイドから分離することができ、あるいは、Ho元素をその他のランタノイド元素から分離することができる。

【0063】

(接触)

分離工程において酸性水溶液及び有機溶媒を接触させる様式は、特に限定されず、液系抽出に利用される公知の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することが挙げられる。容器としては、向流抽出装置等の抽出装置、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。

【0064】

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、5秒以上であってよく、好ましくは1分以上、さらに好ましくは5分以上、特に好ましくは10分以上である。振とう時間の上限は、特に限定されないが、3時間以下、1時間以下、又は30分以下であってよい。上記範囲内であるとランタノイドの相互分離を、より効率よく行うことができる。

【0065】

接触は、1回に限られず、接触と分液を複数回にわたって繰り返してもよい。接触の回数は、1回~20回の範囲であってよく、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。

【0066】

接触させる酸性水溶液と有機溶媒の体積比(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、1/100~100/1であってよく、好ましくは1/10~10/1、より好ましくは1/5~5/1、さらに好ましくは1/2~2/1、特に好ましくは1/1.5~1.5/1である。

【0067】

本開示に係る方法では、酸性水溶液と有機溶媒とを接触させた後に、酸性水溶液と有機溶媒を分液する「分液操作」、及び/又は、有機溶媒又は水を留去する「溶媒留去操作」を、さらに行ってよい。分液操作では、例えば、遠心分離によって有機相と水相とに相分離させて、分液を行うことができる。

【0068】

特に、本発明を用いることによって、ランタノイド元素の種類に応じて、有機相における濃度と水相における濃度の比(分配比)の差を生じさせることができる。ランタノイド元素の種類に応じた分配比の差を利用することで、特定のランタノイド元素(群)を、その他の元素から分離することができる。

【0069】

本開示に係る方法では、有機相錯化剤の種類・濃度、水相錯化剤の種類・濃度、水素イオン濃度を適宜選択することによって、特定の元素を分離する際の選択性をさらに向上させることが可能となる。理論によって限定する意図はないが、これは、有機相錯化剤の種

10

20

30

40

50

類及び水相錯化剤の種類に応じて、それぞれの元素に対する親和性が異なり、かつ、錯化剤の濃度及び水素イオン濃度に応じて、それぞれの元素に対する親和性が変化するためであると考えられる。

【 0 0 7 0 】

例えば、本開示に係る方法では、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドの分配比が、少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドの分配比よりも大きく又は小さくなるように、有機溶媒における有機相錯化剤の濃度並びに酸性水溶液における水相錯化剤及び前記硝酸イオンの濃度を決定することができる。以下では、特定のランタノイド元素を選択的に相互分離する場合の条件を例示する。なお、下記のTODGA、EDTAmide及びC2-DGAに関しては、実施例における記載を参照することができる。

10

【 0 0 7 1 】

(Ho、Er及びTmの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Ho、Er及びTmを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、すなわち、例えば、少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてHo、Er及びTmを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてHo、Er及びTm以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法は、好ましくは、下記の条件を有する：

0.01M~1.0M、好ましくは0.1M~0.8M、より好ましくは0.15M~0.5M、特に好ましくは0.2~0.4Mの、水相錯化剤としてのEDTAmide

20

、
0.5M~5M、好ましくは0.8M~3M、より好ましくは1.0M~2.0Mの硝酸イオン、及び

0.01~0.2M、好ましくは0.015~0.15M、特に好ましくは0.018~0.1M、最も好ましくは0.02~0.05Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

【 0 0 7 2 】

(Dy、Ho及びErの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Dy、Ho及びErを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、すなわち、例えば、本開示の方法における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてDy、Ho及びErを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてDy、Ho及びEr以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法は、好ましくは、下記の条件を有する：

30

0.01M~1.0M、好ましくは0.15M~0.8M、より好ましくは0.2M~0.8M、特に好ましくは0.25~0.6Mの、水相錯化剤としてのEDTAmide、

0.5M~6.0M、好ましくは0.8M~5.0M、より好ましくは1.0M~4.0M、特に好ましくは1.0M~3.0Mの硝酸イオン、及び

0.005~0.3M、好ましくは0.008~0.2M、より好ましくは0.008~0.15M、特に好ましくは0.01~0.1Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

40

【 0 0 7 3 】

(Ho及びErの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Ho及びErを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、例えば、本開示の方法における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてHo及びErを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてHo及びEr以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法は、好ましくは、下記の条件を有する：

0.005M~0.1M、好ましくは0.008M~0.05M、より好ましくは0.01M~0.02Mの、水相錯化剤としてのC2-DGA、

50

0.5 M ~ 5.0 M、好ましくは1.0 M ~ 4.0 M、より好ましくは2.0 M ~ 3.5 M、最も好ましくは2.5 M ~ 3.0 Mの硝酸イオン、及び

0.005 ~ 0.2 M、好ましくは0.008 ~ 0.1 M、特に好ましくは0.008 ~ 0.05 M、最も好ましくは0.01 ~ 0.02 Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

【0074】

(Euの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Euを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、すなわち、例えば、本開示の方法における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてEuを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてEu以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法で用いられる材料は、好ましくは、下記の条件を有する：

10

0.001 M ~ 0.5 M、好ましくは0.005 M ~ 0.1 M、より好ましくは0.01 M ~ 0.02 Mの、水相錯化剤としてのC2-DGA、

0.5 M ~ 5.0 M、好ましくは0.8 M ~ 4.0 M、より好ましくは1.0 M ~ 3.5 M、最も好ましくは2.0 M ~ 3.0 Mの硝酸イオン、及び

0.005 M ~ 0.5 M、好ましくは0.005 M ~ 0.25 M、より好ましくは0.01 M ~ 0.1 Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

【0075】

(Ce、Pr及びNdの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Ce、Pr及びNdを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、すなわち、例えば、本開示の方法における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてCe、Pr及びNdを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてCe、Pr及びNd以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法で用いられる材料は、好ましくは、下記の条件を有する：

20

0.01 M ~ 0.5 M、好ましくは0.02 M ~ 0.25 M、より好ましくは0.03 M ~ 0.1 Mの、特に好ましくは0.04 ~ 0.06 Mの、水相錯化剤としてのC2-DGA、

0.5 M ~ 5.0 M、好ましくは1.0 M ~ 4.0 M、より好ましくは2.0 M ~ 3.5 M、最も好ましくは2.5 M ~ 3.0 Mの硝酸イオン、及び

30

0.01 M ~ 1.0 M、好ましくは0.05 M ~ 0.5 M、より好ましくは0.08 M ~ 0.25 M、特に好ましくは0.1 ~ 0.2 Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

【0076】

(Pr、Nd、Sm及びEuの相互分離)

本開示に係る方法に従って、Pr、Nd、Sm及びEuを対象元素としてランタノイドを相互分離する場合、すなわち、例えば、本開示の方法における少なくとも1種の第1のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてPr、Nd、Sm及びEuを選択し、かつ少なくとも1種の第2のランタノイド及び/又はアクチノイドとしてPr、Nd、Sm及びEu以外のランタノイド元素を選択する場合、本開示に係る方法で用いられる材料は、好ましくは、下記の条件を有する：

40

0.005 M ~ 0.5 M、好ましくは0.01 M ~ 0.25 M、より好ましくは0.02 M ~ 0.1 Mの、特に好ましくは0.04 ~ 0.06 Mの、水相錯化剤としてのC2-DGA、

0.5 M ~ 5.0 M、好ましくは1.0 M ~ 4.0 M、より好ましくは2.0 M ~ 3.5 M、最も好ましくは2.5 M ~ 3.0 Mの硝酸イオン、及び

0.005 M ~ 0.5 M、好ましくは0.01 M ~ 0.25 M、より好ましくは0.02 M ~ 0.1 M、特に好ましくは0.04 ~ 0.06 Mの、有機相錯化剤としてのTODGA。

【実施例】

50

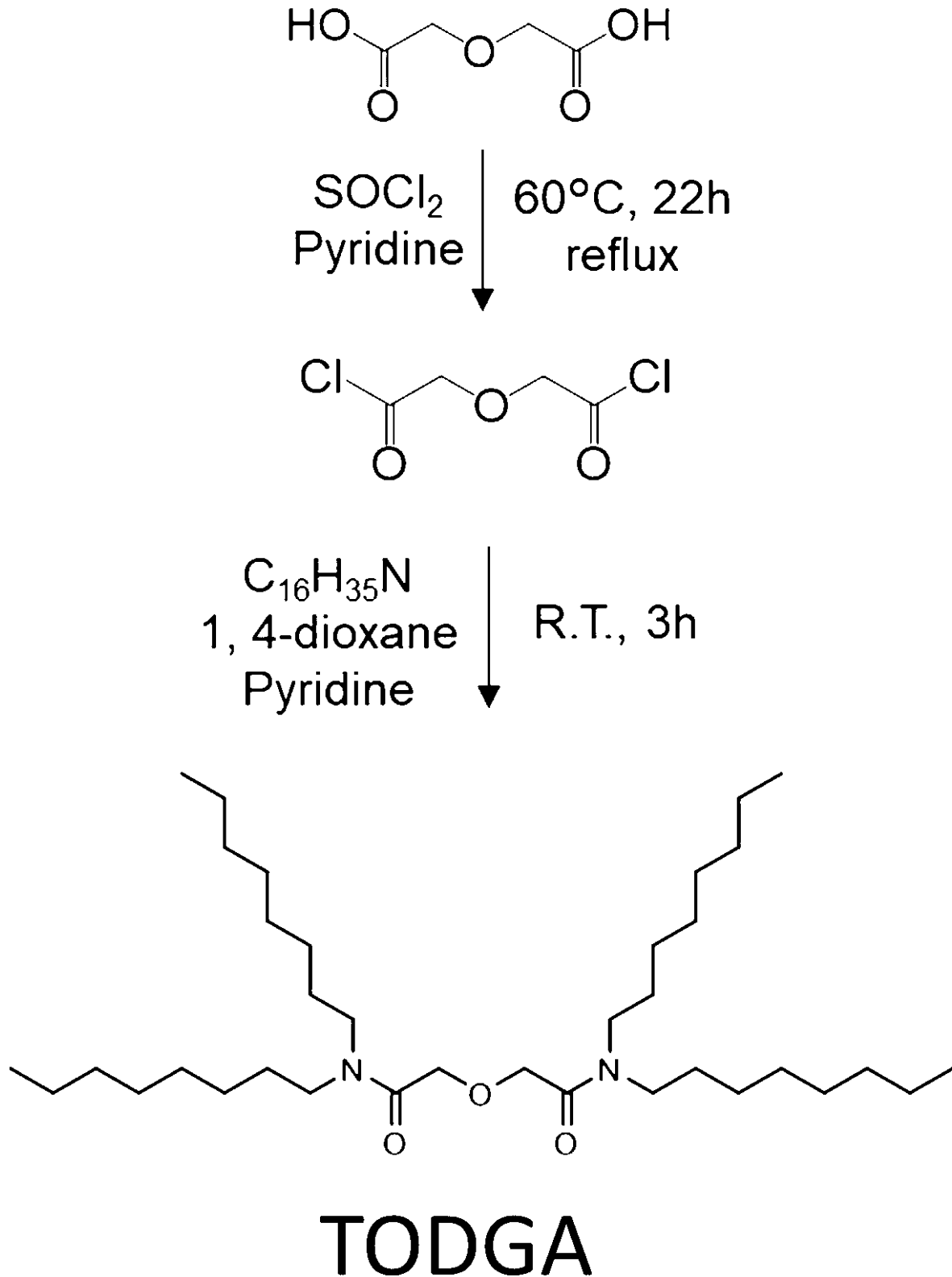
【0077】

合成例1：TODGAの合成

下記のとおり、TODGA (N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide) を合成した。

【0078】

【化8】



【0079】

ジグリコール酸と塩化チオニル、ピリジンを混合して60℃で22時間加熱還流した後
に得られた反応溶液に、ジ-n-オクチルアミン、1,4-ジオキサン、及びピリジン
を加えて室温で3時間混合することにより、TODGAを得た。¹H NMRによって、目的
物が得られたことを確認した。

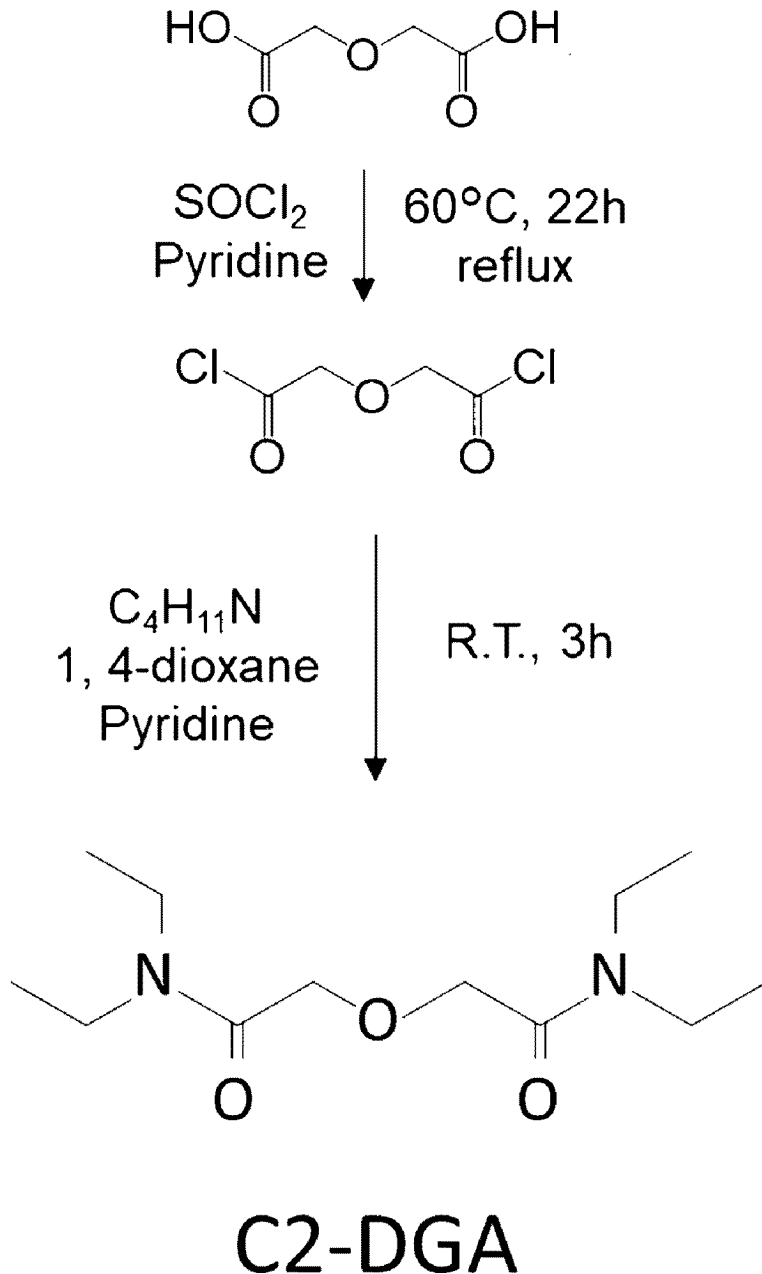
【0080】

合成例2：C2-DGAの合成

下記のとおり、C2-DGA (N,N,N',N'-tetraethyl diglycolamide) を合成した。

【0081】

【化9】



【0082】

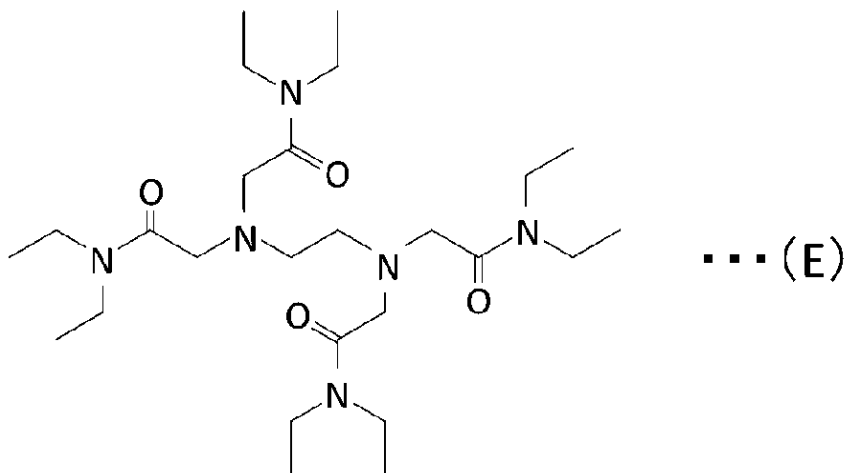
ジグリコール酸と塩化チオニル、ピリジンを混合して60℃で22時間加熱還流した後
に得られた反応溶液に、ジエチルアミン、1,4-ジオキサン、ピリジンを加えて室温で
3時間混合することにより、C2-DGAを得た。¹H NMRによって、目的物が得ら
れたことを確認した。

【 0 0 8 3 】

合成例 3 : E D T A a m i d e の合成

【 0 0 8 4 】

【 化 1 0 】



【 0 0 8 5 】

エチレンジアミン及び2-クロロ-N,N-ジメチルアセトアミドを原料として、上記の式(E)で表されるEDTAamideを合成した。¹H-NMR、ガスクロマトグラフィー、LC/MS、IRによって、目的物の生成を確認した。

20

【 0 0 8 6 】

実施例 1 ~ 1 2

【 0 0 8 7 】

実施例 1 ~ 1 2 では、有機相錯化剤としてTODGAを用い、水相錯化剤としてEDTAamideを用い、かつ、下記の表1に示されている組成で、本開示に係る方法に従って、ランタノイド元素14種類の分離を行った。具体的な手順を下記に示す。

【 0 0 8 8 】

有機溶媒の調製

n-ドデカンに、有機相錯化剤としてのTODGAが所定濃度となるように添加し、かつ混合して、有機相錯化剤を含む有機溶媒を調製した。

30

【 0 0 8 9 】

酸性水溶液の調製

$1.0 \sim 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (以下、「 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 」を「M」と略記する。

)の硝酸水溶液に、金属溶液を、各金属イオンの濃度が2ppmとなるように溶解させて、溶液Aを調製した。金属溶液としては、Ln14種を含むICP混合標準液F(関東化学株式会社製)を用いた。この溶液Aに、水相錯化剤としてのEDTAamideを、下記の表1に示される濃度になるように溶解させて、酸性水溶液を調製した。

【 0 0 9 0 】

分離工程

分離工程では、容器体積が 2 cm^3 のマイクロチューブに、上記のようにして調製した有機溶媒と酸性水溶液とを体積比1:1で各々注入し、振とう機(BC-730, 株式会社バイオクラフト製)にて振とう温度298K、振とう速度 120 min^{-1} で20分間振とうし、遠心分離機で有機相(抽出相)と水相とを分液した。

40

【 0 0 9 1 】

評価: 相互分離性

Ln元素14種(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)それぞれについて、抽出特性の評価を行った。具体的には、分離工程前の酸性水溶液(試験前水相)と、分離工程後に有機相を完全に除去し純水で適宜希

50

析することによって得られた水相（試験後水相）について、それぞれ、金属イオン濃度を、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS，SHIMADZU製）によって測定した。内標準溶液としてLn標準溶液（和光純薬工業株式会社製）及びPb標準溶液（和光純薬工業株式会社製）を用いた。

【0092】

（抽出分配比）

上記のようにして得た金属イオン濃度に基づいて、抽出特性の評価指標としての抽出分配比 $D(Ln)$ を算出した。用いた抽出分配比 $D(Ln)$ は、以下の式(X)により算出した。

【0093】

【数1】

$$D(Ln) = \frac{C_{aq} \cdot i_{ni} - C_{aq}}{C_{aq}} \dots (X)$$

[式(X)において、Lnは、ランタノイド元素を示す； C_{aq} は、試験後水相における金属イオン濃度[ppm]を示す； $C_{aq \cdot i_{ni}}$ は、試験前水相における金属イオン濃度[ppm]を示す]。

【0094】

（分離係数）

ランタノイド(Ln)の相互分離の程度を評価するために、分離係数(SF：Separation Factor)を用いた。分離係数SFは、以下の式(Y)により算出した。

【0095】

【数2】

$$SF = \frac{D(M)}{D(M')} \dots (Y)$$

[式(Y)中、 $D(M)$ 及び $D(M')$ は、それぞれ、金属イオンM及びM'の抽出分配比を意味する。]

【0096】

実施例1～12についての結果を、図1～4並びに下記の表1及び表2に示す。

【0097】

図1は、実施例1～3及び参考例1における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。図3は、実施例7～9における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。図1及び図3で見られるように、1Mの HNO_3 の条件において、TODGAとEDTAamideを組み合わせることによって、Lnの抽出傾向が変化し、かつ、EDTAamide濃度の上昇と共にLnが水相に保持される傾向が強くなることが確認された。また、TODGA濃度の上昇に伴って、EDTAamide濃度の違いによる $D(Ln)$ の値に大きな変化が見られ、EDTAamide濃度の違いによる $D(Ln)$ の値の差が大きくなることが確認された。特に、原子量が比較的小さいランタノイド元素（軽Ln）においてEDTAamide濃度の上昇に伴う $D(Ln)$ の値の変化が明瞭に確認でき、TODGAの濃度を上昇させることで、徐々に、原子量が比較的大きいランタノイド元素（重Ln）における $D(Ln)$ の値の変化が小さくなる減少が確認された。このことから、TODGAとEDTAamideとでは、TODGAの方がLn元素により強く

働いており、そのバランスをうまく取れる条件では、Ln元素の相互分離性がより向上すると考えられる。

【0098】

ここで図3をみると、いずれのEDTAamide濃度においても軽Lnでは $D(Ln)$ の値に大きな変化はなくいずれの元素も $D(Ln) = 1$ 程度を示したが、軽Lnから中Ln(原子量が中程度であるランタノイド元素)にかけて $D(Ln)$ の値は増加し、その後中Lnから重Lnにかけて減少する傾向が確認された。一方、EDTAamide濃度の上昇による抽出傾向の変化を見てみると、EDTAamide濃度が上がるにつれて中Lnから重Lnにかけての $D(Ln)$ の値が低くなる傾向が確認された。

【0099】

図2は、実施例4~6及び参考例2における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。図2で見られるように、3Mの HNO_3 の条件では、EDTAamide濃度の上昇に伴い、 $D(Ln)$ の値が全体的に減少する傾向が確認された。また、軽Ln及び重Lnにおける $D(Ln)$ の挙動は、1M HNO_3 の時と比較して軽LnではEDTAamide濃度の上昇に従って $D(Ln)$ の値が段階的に減少し、重LnではTODGAのみものものと比較して大きく減少する傾向が確認された。TODGAは中性抽出剤であり、錯体の電荷が中和されるほど平衡が抽出側に移りやすい性質を有していることから $[NO_3^-]$ が多いほどLnを抽出しやすいため、高酸濃度条件である3Mの HNO_3 では抽出側(有機相側)に平衡が偏り、このような傾向が見られたものと推察される。同様に中性の水溶性錯化剤であるEDTAamideも酸濃度が高く $[H^+]$ が大きいほどLn元素と錯形成しやすいため、EDTAamideの効果も同時に強くなっていると考えられる。このことから、3Mの HNO_3 の条件においては $D(Ln)$ の値が全体的に上下する傾向が得られたと推察される。重Lnとの錯形成については、TODGAよりもEDTAamideの方が、配位強さが大きいいため、EDTAamideのマスクング効果がTODGAの抽出能に優り、重Ln領域で分配比が低下した結果として、上に凸の特徴的な分配傾向が得られたと考えられる。

【0100】

図4は、実施例10~12における、各ランタノイド元素の抽出分配比 $D(Ln)$ を示す。図4で見られるように、軽Lnでは、抽出剤濃度に関わらず $D(Ln) = 1$ 程度であったが、中Lnから重Lnにかけては $D(Ln)$ の値が変化する傾向が確認された。特に中Ln以降の領域において0.02MのTODGAの傾きは0.05M及び0.1MのTODGAの傾きと比較して小さく、0.05M及び0.1MのTODGAとはわずかに異なる抽出挙動を示した。これは、0.4MのEDTAamideとTODGAの間の錯形成強さがこの間に変化していることに起因すると考えられる。さらに、重Lnでは再び $D(Ln)$ が減少するが、軽Lnに比べるとTODGA濃度によって抽出傾向に差異が出ていることが確認された。これは、原子半径が小さい元素を抽出しやすいTODGAによって重Lnの方がより有機相に抽出されやすいため、このような違いが生じたものと推察される。このことから、TODGAとEDTAamideを組み合わせることによるイオン認識性の効果は硝酸濃度の大小に応じて大きく異なり、TODGAの抽出性能が出やすい高酸濃度の方が特徴的な抽出傾向を示すことが確認された。

【0101】

以上、図1~4で見られるように、水相錯化剤としてのEDTAamideは、強酸性条件下において、ランタノイド元素を水相に保持する機能を有することが確認された。

【0102】

また、図1~4で見られるように、有機相錯化剤としてのTODGAに加えて水相錯化剤としてEDTAamideを用いた場合には、ランタノイドのうち比較的原子番号が大きい元素であるDy~Luに関して、TODGA単独の場合と比較して、特徴的な分配傾向を示した。具体的には、例えば、実施例7では、Ho、Er及びTmの分配比が、それら以外のランタノイド元素の分配比よりも大きい値を示した。

【0103】

10

20

30

40

50

水相錯化剤が、硝酸濃度 1 M 以上の条件において、水相へのランタノイド保持効果を示した場合を、下記の表 1 の「強酸性条件での反応性」で、「○」として示している。一方で、このような保持効果が観察されなかった場合、又は、硝酸濃度 1 M 以上の条件において水相錯化剤の溶解性が不十分であったために水相錯化剤の働きを評価できなかった場合を、下記の表 1 の「強酸性条件での反応性」で、「×」として示している。

【 0 1 0 4 】

また、下記の表 1 では、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 つのランタノイド元素と、その他のランタノイド元素との相互分離に関して、TODGA 単独の場合とは異なる特徴的な分配傾向を示した場合を、「○1」として表している。

10

【 0 1 0 5 】

実施例 1 ~ 1 2 について、Nd に対する各ランタノイド元素 (Ln) の分離係数 SF を、下記の表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

表 2 で見られるように、3 M の HNO₃、0.01 M の TODGA、及び 0.4 M の EDTAamide の条件 (実施例 6) において、原子番号 67 の Ho で SF (Ho / Nd) = 51.6 と最大値を取り、その前後の⁶⁶Dy、⁶⁸Er についても 40 程度であった。一方で、その他の元素の SF は 30.4 以下に減少していたことから、この条件では、Dy、Ho 及び Er と他の Ln 元素との相互分離性が比較的高いことが示された。

20

【 0 1 0 7 】

また、表 2 で見られるように、1 M の HNO₃、0.1 M の TODGA、及び 0.4 M の EDTAamide の条件 (実施例 1 2) において、⁶⁷Ho で SF (Ho / Nd) = 77.1 と最大値を取り、⁶⁸Er の SF は、55.4、⁶⁹Tm の SF は、65.2 であった。一方で、その他の元素の SF は、31.5 以下に減少したことから、この条件においては Ho、Er、Tm と他の Ln 元素との相互分離性が比較的高いことが示された。

【 0 1 0 8 】

TODGA などの従来有機相錯化剤については、原子番号の増加に伴って D (Ln) の値が大きくなることが知られているが、特定の重 Ln のみを認識することは困難であった。これに対して、上記の結果は、TODGA に加えて EDTAamide を水溶性錯化剤として援用することにより、特定の重 Ln に対するイオン認識性を向上させることができることを示す。

30

【 0 1 0 9 】

実施例 1 3 ~ 1 5

水相錯化剤として C2-DGA を用いたこと以外は、上述の実施例 1 ~ 1 2 に係る方法と同様にして、ランタノイドの分離を行った。

【 0 1 1 0 】

実施例 1 3 ~ 1 5 についての結果を図 5 及び 6、並びに下記の表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 1 1 】

図 5 は、実施例 1 3 における、各ランタノイド元素の抽出分配比 D (Ln) を示す。図 5 で見られるように、1 M の HNO₃ では 0.01 M の C2-DGA の条件において、軽 Ln から中 Ln の D (Ln) の値が上昇して原子番号 63 の Eu で最大値を取り、その後重 Ln に向けて再び減少していくという特徴的な抽出傾向が確認された。

40

【 0 1 1 2 】

図 6 は、実施例 1 4 及び 1 5 における、各ランタノイド元素の抽出分配比 D (Ln) を示す。図 6 で見られるように、C2-DGA は、3 M の HNO₃ でも特徴的な抽出傾向を示すことが確認された。特に 0.05 - 0.1 M の TODGA 及び 0.05 M の C2-DGA の条件では、TODGA 濃度が上昇するにつれて最大値の部分が軽 Ln 側に推移する傾向が確認された。

【 0 1 1 3 】

以上、図 5 及び 6 で見られるように、水相錯化剤としての C2-DGA は、強酸性条件

50

において、ランタノイド元素を水相に保持する効果を示した。水相錯化剤が、硝酸濃度 1 M以上の条件において、水相へのランタノイド保持効果を示した場合を、下記の表 1 の「強酸性条件での反応性」で、「○」として示している。

【 0 1 1 4 】

また、図 5 及び 6 で見られるように、有機相錯化剤としての TODGA に加えて水相錯化剤として C2 - DGA を用いた場合には、TODGA 単独の場合と比較して、特徴的な分配傾向が観察された。

【 0 1 1 5 】

下記の表 1 では、Sm、Eu、Gd 及び Tb から選択される少なくとも 1 つのランタノイド元素とその他のランタノイド元素との相互分離に関して、TODGA 単独の場合とは異なる特徴的な分配傾向を示した例について、「○2」として表している。

10

【 0 1 1 6 】

また、下記の表 1 では、La、Ce、Pr 及び Nd から選択される少なくとも 1 つのランタノイド元素とその他のランタノイド元素との相互分離に関して、TODGA 単独の場合とは異なる特徴的な分配傾向を示した例について、「○3」として表している。

【 0 1 1 7 】

実施例 13 ~ 15 について、Yb に対する各ランタノイド元素 (Ln) の分離係数 SF を、下記の表 2 示す。

【 0 1 1 8 】

表 2 をみると、特徴的な抽出挙動を示した 0.1 M の TODGA、0.01 M の C2 - DGA の条件 (実施例 13) では、⁶³Eu の SF が最も高く 3.03 を示し、前後の元素についても 2 付近の値であった。

20

【 0 1 1 9 】

また、表 2 で見られるように、0.1 M の TODGA、0.05 M の C2 - DGA の条件 (実施例 15) では、Ce、Pr 及び Nd が、5 以上の SF (Ln / Yb) を示し、かつその前後の元素と比較しても大きい値であったことから、この条件では、相互分離性が比較的高いことが示された。

【 0 1 2 0 】

比較例 1

有機相錯化剤として TODGA を用い、かつ水相錯化剤として EDTA を用いることによって、実施例 1 ~ 15 について既述したのと同様の方法によって、ランタノイドの分離を試みた。しかしながら、1 M 以上の硝酸イオン濃度を有する酸性水溶液に対して、EDTA の溶解性が不十分であったため、分離操作を行うことができなかった。結果を下記の表 1 に示す。硝酸濃度 1 M 以上の条件において水相錯化剤の溶解性が不十分であったために水相錯化剤の働きを評価できなかった場合を、下記の表 1 の「強酸性条件での反応性」で、「×」として示している。

30

【 0 1 2 1 】

参考例 1 及び 2

有機相錯化剤としての TODGA を用い、かつ水相錯化剤を用いない場合について、実験を行った。具体的には、水相錯化剤を用いなかったこと、並びに TODGA 及び硝酸の濃度を表 1 に示される値としたこと以外は、実施例 1 ~ 12 について上述したのと同様の方法によって、ランタノイドの分離処理を行った。結果を、図 1 及び図 2 (黒丸のグラフ) に示す。

40

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表1

例	金属イオン濃度 [ppm]	有機相錯化剤	TODGAの濃度 (M)	水相錯化剤	水相錯化剤の濃度 [M]	硝酸濃度 [M]	有機溶媒	強酸性条件下での反応性	相互分離特性
実施例1	2	TODGA	0.1	EDTAamide	0.1	1	n-ドデカン	○	○1
実施例2	2	TODGA	0.1	EDTAamide	0.2	1	n-ドデカン	○	○1
実施例3	2	TODGA	0.1	EDTAamide	0.3	1	n-ドデカン	○	○1
実施例4	2	TODGA	0.01	EDTAamide	0.2	3	n-ドデカン	○	○1
実施例5	2	TODGA	0.01	EDTAamide	0.3	3	n-ドデカン	○	○1
実施例6	2	TODGA	0.01	EDTAamide	0.4	3	n-ドデカン	○	○1
実施例7	2	TODGA	0.02	EDTAamide	0.2	1	n-ドデカン	○	○1
実施例8	2	TODGA	0.02	EDTAamide	0.3	1	n-ドデカン	○	○1
実施例9	2	TODGA	0.02	EDTAamide	0.4	1	n-ドデカン	○	○1
実施例10	2	TODGA	0.02	EDTAamide	0.4	1	n-ドデカン	○	○1
実施例11	2	TODGA	0.05	EDTAamide	0.4	1	n-ドデカン	○	○1
実施例12	2	TODGA	0.1	EDTAamide	0.4	1	n-ドデカン	○	○1
実施例13	2	TODGA	0.1	C2-DGA	0.01	1	n-ドデカン	○	○2
実施例14	2	TODGA	0.05	C2-DGA	0.05	3	n-ドデカン	○	○2
実施例15	2	TODGA	0.1	C2-DGA	0.05	3	n-ドデカン	○	○3
比較例1	2	TODGA	0.1	EDTA	-	1	n-ドデカン	×	(×)
参考例1	2	TODGA	0.1	-	-	1	n-ドデカン	-	-
参考例2	2	TODGA	0.01	-	-	3	n-ドデカン	-	-

【 0 1 2 3 】

【表 2】

表2

	分離係数(SF)													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
実施例1	0.43	0.54	0.75	1	5.06	7.92	9.82	13.70	16.10	17.60	17.30	14.70	8.90	5.98
実施例2	0.60	0.67	0.76	1	3.57	6.15	9.91	16.40	25.30	34.70	38.00	28.80	15.40	10.60
実施例3	0.45	0.70	0.86	1	1.98	3.18	5.60	9.50	14.60	17.90	17.10	11.80	6.71	4.88
実施例4	0.14	0.30	0.65	1	9.49	15.70	18.50	35.00	51.20	60.40	54.60	46.70	24.20	13.10
実施例5	0.21	0.33	0.63	1	7.98	14.10	20.10	31.20	35.60	35.60	27.50	17.50	8.30	5.05
実施例6	0.23	0.52	0.56	1	5.52	10.00	19.40	28.50	42.10	51.60	46.80	30.40	14.10	8.78
実施例7	0.92	0.97	0.97	1	1.64	2.73	3.51	6.12	9.29	17.20	15.30	15.40	8.49	10.30
実施例8	1.00	1.05	1.03	1	1.31	1.79	2.16	2.80	4.42	5.94	6.69	5.30	3.77	3.72
実施例9	1.03	1.07	1.05	1	1.11	1.34	1.47	1.47	2.20	2.43	2.95	2.20	1.95	1.85
実施例10	0.87	0.84	0.86	1	1.81	2.65	3.66	6.51	9.83	15.10	16.20	12.50	6.01	4.29
実施例11	0.55	0.57	0.66	1	3.62	6.79	8.06	24.60	30.30	66.20	52.40	52.50	13.90	9.88
実施例12	0.50	0.53	0.63	1	3.95	7.56	8.17	28.50	31.50	77.10	55.40	65.20	15.60	12.70
実施例13	1.01	1.10	1.29	1.74	2.29	3.03	2.42	2.53	2.14	1.64	1.54	1.12	1	0.77
実施例14	1.51	1.79	2.13	2.29	2.24	2.37	1.80	1.54	1.33	1.17	1.19	1.01	1	0.86
実施例15	3.41	5.00	6.24	5.89	2.86	2.16	1.54	1.28	1.17	1.10	1.13	1.02	1	0.88

【 0 1 2 4 】

以上の結果から、水相錯化剤としてのEDTAamide及びC2-DGAは、強酸性条件下において、有機相錯化剤であるTODGAと拮抗して、ランタノイド元素を水相に保持することができることがわかる。また、上記の結果から、有機相錯化剤としてのTODGAに加えて水相錯化剤としてEDTAamide又はC2-DGAを用いた場合には

、有機相錯化剤である TODGA のみを用いた場合と比較して、ランタノイドの相互分離に関して特徴的な分配傾向が見られることがわかる。

【 0 1 2 5 】

参考例 3 ~ 1 5

参考例 3 ~ 1 5 では、有機相錯化剤として TODGA を用いる一方で、水相錯化剤を用いずに、上記の方法に従って、ランタノイドの分離処理を行った。実験条件を下記の表 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

分離工程の後に、実施例 1 ~ 1 2 について上述した方法に従って、ランタノイド元素 1 4 種の分配比を算出し、グラフを作成した。結果を、図 7 ~ 1 0 に示す。

10

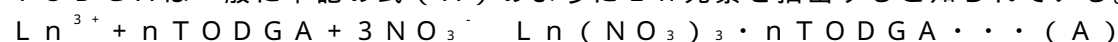
【 0 1 2 7 】

図 7 ~ 1 0 で見られるように、硝酸濃度の増加に伴い、分配比 $D(L_n)$ が全体的に増加することが確認された。また、硝酸濃度及び TODGA 濃度が一定の条件では、原子番号の増加と共に分配比も増加する傾向が確認され、原子番号 6 7 の Ho 以降で、 $D(L_n)$ が横ばいになる現象も確認された。さらに、わずかながら $D(L_n)$ の値が波打つような現象が確認され、この波打ちは、La - Nd, Pm - Gd, Gd - Ho, Er - Lu 周期で起こっていた。これは、4 f 軌道の電子数とスピンの向きによって 4 f 電子軌道の電子雲拡大効果が L_n 元素の内部エネルギーに影響することによりみられるテトラド効果によるものであると考えられ、これに起因してこのような抽出挙動の差異が生じたと推察される。

20

【 0 1 2 8 】

TODGA は一般に下記の式 (A) のように L_n 元素を抽出すると知られている。



【 0 1 2 9 】

式 (A) より、硝酸濃度の上昇に伴い平衡は右に傾くため、高酸濃度の方がよく L_n 元素を抽出すると考えられる。これに起因し、本試験においても酸濃度が高くなるほど L_n の抽出が促進され、 $D(L_n)$ の値が高くなったと推察される。また、本試験においても前述のようにテトラド効果とみられる傾向が確認された。また、軽 L_n 、中 L_n 、重 L_n のそれぞれの領域の抽出傾向を比較すると、各々抽出挙動が異なることが確認された。軽 L_n は $D(L_n)$ の値の上昇が緩やかであったが、中 L_n は軽 L_n と比較するとやや急峻になり、重 L_n では $D(L_n)$ の値の変化がほとんど見られないことが示された。このことから、一連の L_n 元素の中でもわずかなイオン半径や電荷の違いから抽出挙動が変化すると示唆された。さらに、何れの硝酸濃度においても TODGA 濃度が高い条件では $D(L_n)$ の値にばらつきが生じることが確認された。これは、酸濃度の高さや抽出剤濃度の高さが影響して $D(L_n)$ の値が大きくなり過ぎたことに起因し、水相中にわずかに残存している L_n 濃度を ICP - MS で正確に計測できていないためであると考えられる。

30

【 0 1 3 0 】

図 7 ~ 1 0 で見られるように、各 L_n 元素間での抽出傾向に大きな差異はなく、TODGA のみで L_n 元素の相互分離を行うことは困難であることが確認された。

【 0 1 3 1 】

40

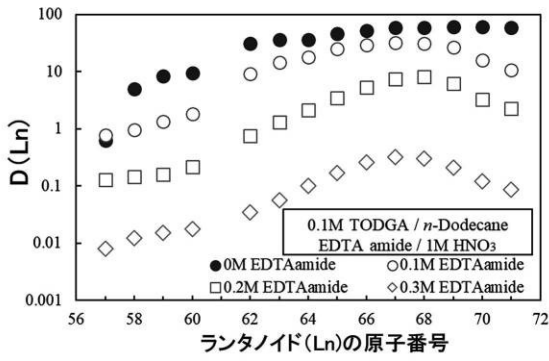
【表 3】

表3

例	金属イオン濃度 [ppm]	TODGAの濃度(M)	水相錯化剤	硝酸濃度 [M]	有機溶媒
参考例3	2	0.005	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例4	2	0.005	-	3	<i>n</i> -ドデカン
参考例5	2	0.01	-	1	<i>n</i> -ドデカン
参考例6	2	0.01	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例7	2	0.01	-	3	<i>n</i> -ドデカン
参考例8	2	0.005	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例9	2	0.01	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例10	2	0.02	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例11	2	0.05	-	2	<i>n</i> -ドデカン
参考例12	2	0.005	-	3	<i>n</i> -ドデカン
参考例13	2	0.01	-	3	<i>n</i> -ドデカン
参考例14	2	0.02	-	3	<i>n</i> -ドデカン
参考例15	2	0.05	-	3	<i>n</i> -ドデカン

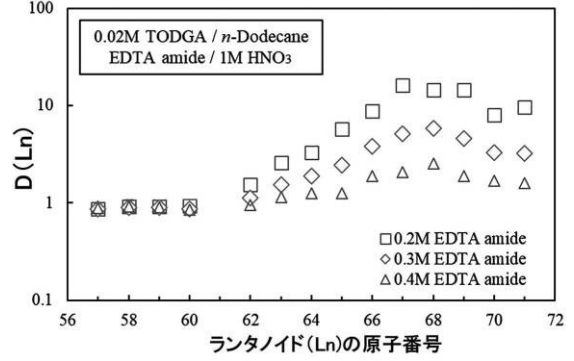
【 図 1 】

図1



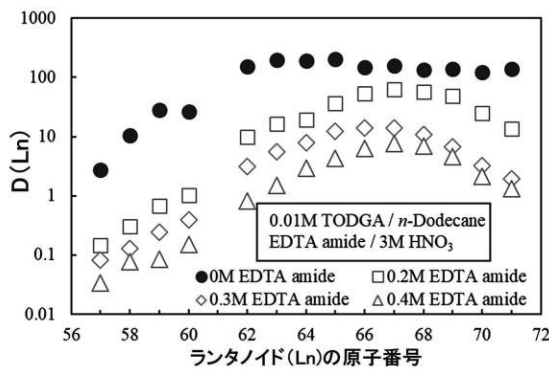
【 図 3 】

図3



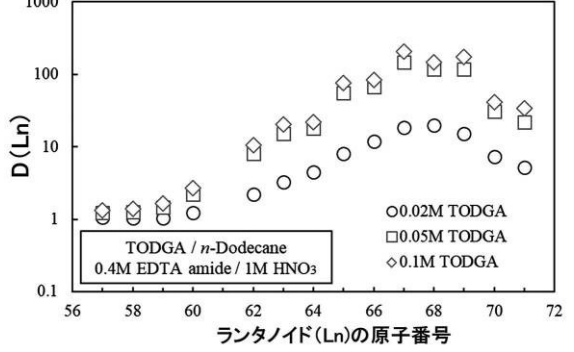
【 図 2 】

図2



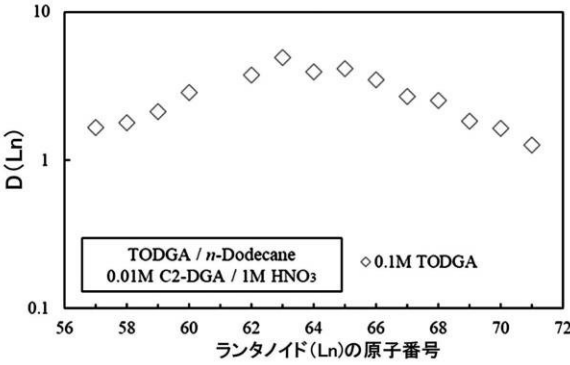
【 図 4 】

図4



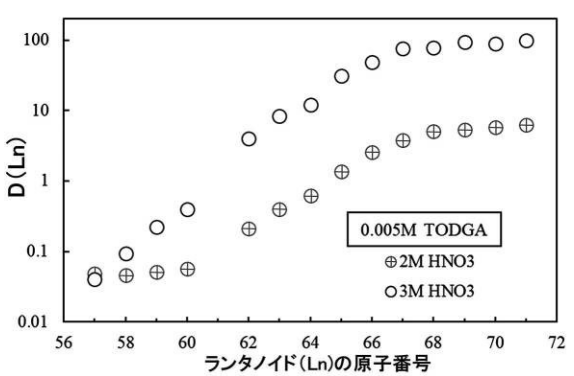
【 図 5 】

図5



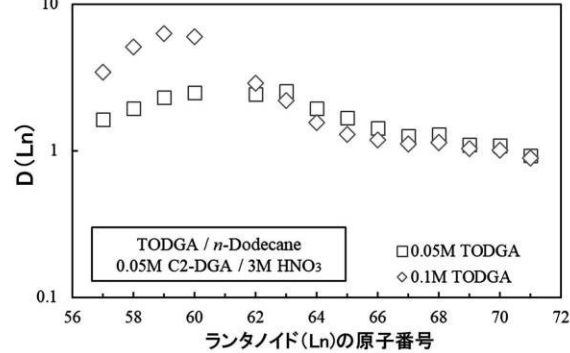
【 図 7 】

図7



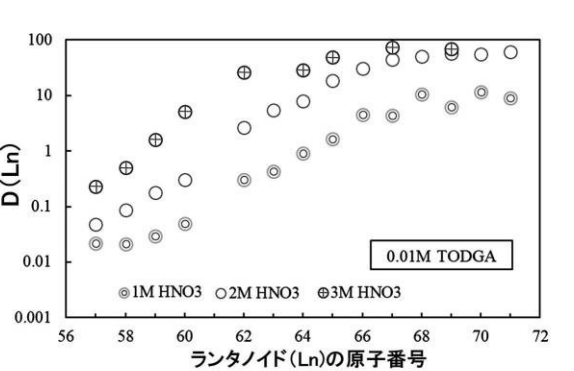
【 図 6 】

図6



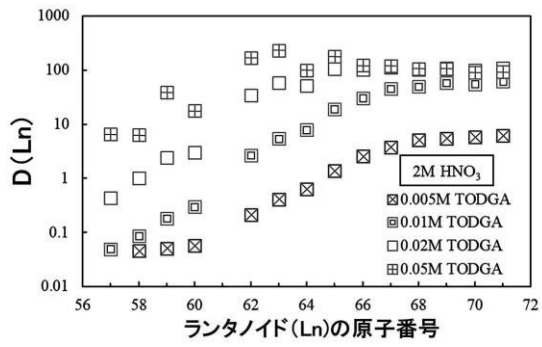
【 図 8 】

図8



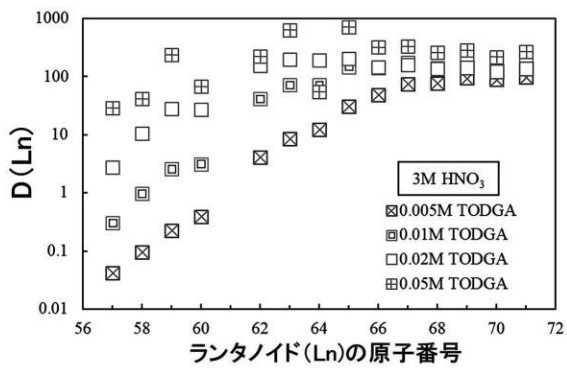
【 図 9 】

図9



【 図 10 】

図10



フロントページの続き

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100217179

弁理士 村上 智史

(72)発明者 中瀬 正彦

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 竹下 健二

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 佐々木 祐二

茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内

F ターム(参考) 4D056 AB07 AC11 BA08 CA13 CA39 DA05 DA06

4K001 AA32 AA39 DB26 DB34