(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6573115号
(P6573115)
(45)発行日　令和1年9月11日(2019.9.11)　(24)登録日　令和1年8月23日(2019.8.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 9/40	(2006.01)	C07F	9/40	CSPB
C22B 3/38	(2006.01)	C22B	3/38	
C22B 11/00	(2006.01)	C22B	11/00	101
C22B 13/00	(2006.01)	C22B	13/00	101
C22B 15/00	(2006.01)	C22B	15/00	105

請求項の数 8　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-229570 (P2015-229570)
(22)出願日　平成27年11月25日 (2015.11.25)
(65)公開番号　特開2017-95405 (P2017-95405A)
(43)公開日　平成29年6月1日 (2017.6.1)
審査請求日　平成30年10月25日 (2018.10.25)

(73)特許権者　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　100100549
弁理士　川口　嘉之
(74)代理人　100131392
弁理士　丹羽　武司
(74)代理人　100126505
弁理士　佐貫　伸一
(72)発明者　下条　晃司郎
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

最終頁に続く

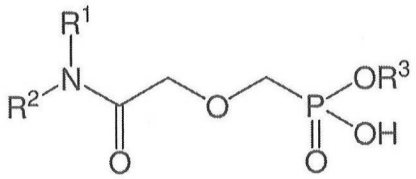
(54)【発明の名称】アミド化リン酸エステル化合物、抽出剤、及び抽出方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（１）で表される化合物又はその塩。

【化１】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

【請求項２】

請求項１に記載の化合物又はその塩からなる、金属元素を抽出するための抽出剤。

【請求項３】

抽出対象となる金属元素が、リチウム元素（Ｌｉ）、ルビジウム元素（Ｒｂ）、セシウム元素（Ｃｓ）、タリウム元素（Ｔｌ）、チタン元素（Ｔｉ）、ジルコニウム元素（Ｚｒ）、ハフニウム元素（Ｈｆ）、バナジウム元素（Ｖ）、ニオブ元素（Ｎｂ）、タンタル元素（Ｔａ）、モリブデン元素（Ｍｏ）、タングステン元素（Ｗ）、鉛元素（Ｐｂ）、クロ

ム元素（Ｃｒ）、マンガン元素（Ｍｎ）、カドミウム元素（Ｃｄ）、銅元素（Ｃｕ）、コバルト元素（Ｃｏ）、ニッケル元素（Ｎｉ）、水銀元素（Ｈｇ）、金元素（Ａｕ）、ルテニウム元素（Ｒｕ）、ガリウム元素（Ｇａ）、及びインジウム元素（Ｉｎ）からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素である、請求項２に記載の抽出剤。

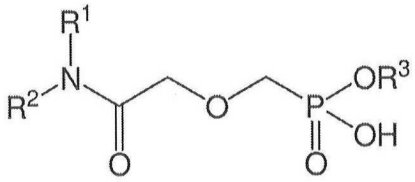
【請求項４】

溶媒抽出法用である、請求項２又は３に記載の抽出剤。

【請求項５】

抽出対象となる金属元素を含む水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程を含む、金属元素の抽出方法。

【化２】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

【請求項６】

前記準備工程で準備した水溶液のｐＨが、６．０以下である、請求項５に記載の金属元素の抽出方法。

【請求項７】

さらに前記液液接触工程で接触させた水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に、前記分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、請求項５又は６に記載の金属元素の抽出方法。

【請求項８】

前記準備工程で準備した水溶液が、非抽出対象の金属元素を含み、前記液液接触工程において前記抽出対象となる金属元素を抽出して、非抽出対象の金属元素と分離する、請求項５～７の何れか１項に記載の金属元素の抽出方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アミド化リン酸エステル化合物又はその塩に関し、より詳しくは金属元素を抽出するための抽出剤に利用することができるアミド化リン酸エステル化合物又はその塩に関する。

【背景技術】

【０００２】

レアメタルや貴金属といった有価金属は、幅広い産業分野で利用されており、資源に乏しい我が国にとって、有価金属を安定的に確保することは極めて重要である。また、産業活動等を通じて生じる廃棄物の中には、毒性の高い有害金属が含まれている場合があり、有害金属を効率良く回収することも、環境保全の観点から非常に重要である。

これらの金属を分離・回収・精製する方法としては、溶媒抽出法が主に利用されており、溶媒抽出法においてはリン酸系抽出剤、カルボン酸系抽出剤、オキシム系抽出剤といった工業用抽出剤が利用されている。代表的なリン酸系抽出剤としては、ホスホン酸エステルであるジ（２－エチルヘキシル）リン酸やその類似体である２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシルエステルが、カルボン酸系抽出剤としては、ネオデカン酸が、オキシム系抽出剤としては、２－ヒドロキシ－５－ノニルアセトフェノンオキシムや５，８－ジエチル－７－ヒドロキシ－６－ドデカオキシムが知られている。

【０００３】

ジ（２－エチルヘキシル）リン酸や２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシルエステルは、有価金属に対する抽出分離能が十分とは言い難く、例えばニッケルイオンを中性付近の高ｐＨ条件下でしか抽出することができない問題がある。また、ジ（２－エチルヘキシル）リン酸や２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシルエステルは、有害金属に対する抽出分離能も十分ではなく、例えば鉛イオンと鉛イオン以外の金属イオンが混ざっている場合、鉛イオンに対する選択性が小さく、鉛イオンを効率的に除去することが難しい。

２－メチル－２－エチル－１－ヘプタン酸は中性以上のｐＨ条件下でしか抽出が進まないため、リン酸系抽出剤と比べれば抽出能が著しく劣る。

２－ヒドロキシ－５－ノニルアセトフェノンオキシムもまた有価金属に対する抽出分離能が十分ではなく、例えばニッケルイオンを中性付近の高ｐＨ条件下でしか抽出することができない。また、抽出速度が遅く、定量的な抽出には時間を要することとなる。

【０００４】

さらに本発明者は、以前、ジグリコールアミド酸の骨格を持つ２－（２－（ジオクチルアミノ）－２－オキソエトキシ）酢酸（以下、「ＤＯＤＧＡＡ」と略す場合がある。）を抽出剤として開発した。しかし、この抽出剤はランタノイドの抽出分離能に優れているものの、その他の有価金属に対しては抽出分離能が十分ではないものと言える（例えば、非特許文献１及び２参照。）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】H. Naganawa et al., Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, 2007, 14, 151-159.

【非特許文献２】K. Shimojo et al., Anal. Sci., 2014, 30, 513-517.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物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】

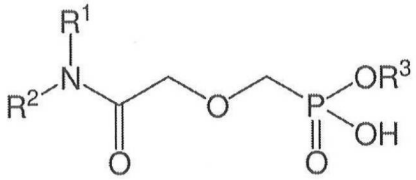
【０００７】

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、特定のアミド化リン酸エステル化合物又はその塩が金属元素を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

＜１＞ 下記一般式（１）で表される化合物又はその塩。

【化１】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

＜２＞ ＜１＞に記載の化合物又はその塩からなる、金属元素を抽出するための抽出剤。

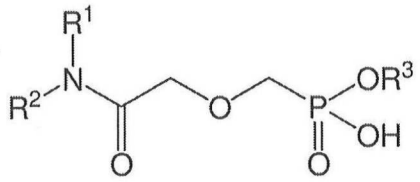
＜３＞ 抽出対象となる金属元素が、リチウム元素（Ｌｉ）、ルビジウム元素（Ｒｂ）、

セシウム元素（Ｃｓ）、タリウム元素（Ｔｌ）、チタン元素（Ｔｉ）、ジルコニウム元素（Ｚｒ）、ハフニウム元素（Ｈｆ）、バナジウム元素（Ｖ）、ニオブ元素（Ｎｂ）、タンタル元素（Ｔａ）、モリブデン元素（Ｍｏ）、タングステン元素（Ｗ）、鉛元素（Ｐｂ）、クロム元素（Ｃｒ）、マンガン元素（Ｍｎ）、カドミウム元素（Ｃｄ）、銅元素（Ｃｕ）、コバルト元素（Ｃｏ）、ニッケル元素（Ｎｉ）、水銀元素（Ｈｇ）、金元素（Ａｕ）、ルテニウム元素（Ｒｕ）、ガリウム元素（Ｇａ）、及びインジウム元素（Ｉｎ）からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素である、＜２＞に記載の抽出剤。

＜４＞ 溶媒抽出法用である、＜２＞又は＜３＞に記載の抽出剤。

＜５＞ 抽出対象となる金属元素を含む水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程を含む、金属元素の抽出方法。

【化２】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

＜６＞ 前記準備工程で準備した水溶液のｐＨが、６．０以下である、＜５＞に記載の金属元素の抽出方法。

＜７＞ さらに前記液液接触工程で接触させた水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に、前記分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、＜５＞又は＜６＞に記載の金属元素の抽出方法。

＜８＞ 前記準備工程で準備した水溶液が、非抽出対象の金属元素を含み、前記液液接触工程において前記抽出対象となる金属元素を抽出して、非抽出対象の金属元素と分離する、＜５＞～＜７＞の何れかに記載の金属元素の抽出方法。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】実施例１で合成されたブチルハイドロゲン （２－（ジオクチルアミノ）－２－オキソエトキシ）メチルホスホネート（ＤＯＡＯＢＰＡ）の^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルを示した図である。

【図２】ＤＯＡＯＢＰＡ及びジオクチルジグリコールアミド酸（ＤＯＤＧＡＡ）を用いた５６種の金属イオンの抽出率とｐＨとの関係を示した図である。

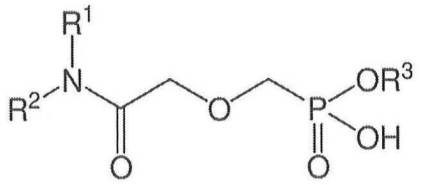
【図３】ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。

【図４】ＤＯＤＧＡＡを用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。

【図５】２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシルエステル（ＰＣ－８８Ａ）を用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。

【図６】ジ（２－エチルヘキシル）リン酸（Ｄ２ＥＨＰＡ）を用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、

Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。
【図７】各抽出剤のＰｂに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図８】各抽出剤のＣｒに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図９】各抽出剤のＭｎに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１０】各抽出剤のＣｄに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１１】各抽出剤のＺｎに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１２】各抽出剤のＣｕに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１３】各抽出剤のＣｏに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１４】各抽出剤のＮｉに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線である。
【図１５】ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＲｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕの抽出率とpHとの関係を示した抽出分離曲線である。
【図１６】ＤＯＤＧＡＡを用いたＲｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。
【図１７】ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＴｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。
【図１８】ＤＯＤＧＡＡを用いたＴｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗの抽出率とｐＨとの関係を示した抽出分離曲線である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
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。
【００１１】
＜化合物又はその塩＞
本発明の一態様である化合物又はその塩（以下、「本発明の化合物等」と略す場合がある。）は、下記一般式（１）で表されるものである。
【化３】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）
本発明者らは、有用な新規化合物、特にレアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる化合物を求めて鋭意検討を重ねた結果、一般式（１）で表される化合物又はその塩が金属元素を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを見出したのである。
一般式（１）で表される化合物は、アミド基とリン酸エステル構造がエーテル鎖を介して連結している構造となっているが、構造内に含まれるエーテル酸素、アミド基、及びリン酸エステル構造が、金属元素との結合に非常に適しているものと考えられる。そして、水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの金属元素に対する親和性が変化するため、特定の金属元素を選択的に抽出することもできる優れた抽出剤となり得るのである。特に炭化水素基の炭素数等によって有機溶媒との親和性を制御できるため、有機溶媒を利用した溶媒抽出法に好適な抽出剤となる。
なお、「その塩」とは、一般式（１）で表される化合物とイオン等によって形成される塩を意味し、塩を形成するためのイオンの種類は特に限定されないものとする。
以下、本発明の化合物等について、詳細に説明する。
【００１２】
R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表しているが、「炭

化水素基」とは、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。

R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計は、８～４８であるが、好ましくは１２以上、より好ましくは１８以上であり、好ましくは４２以下、より好ましくは３６以下である。

R^1及びR^2の炭化水素基のそれぞれの炭素数は、通常２以上、好ましくは４以上、より好ましくは６以上であり、通常１６以下、好ましくは１４以下、より好ましくは１２以下である。

R^1、R^2としては、エチル基（$-C_2H_5$）、ｎ－プロピル基（$-{}^nC_3H_7$）、ｉ－プロピル基（$-{}^iC_3H_7$）、ｎ－ブチル基（$-{}^nC_4H_9$）、ｔ－ブチル基（$-{}^tC_4H_9$）、ｎ－ペンチル基（$-{}^nC_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（$-{}^nC_6H_{13}$）、ｎ－ヘプチル基（$-{}^nC_7H_{15}$）、ｎ－オクチル基（$-{}^nC_8H_{17}$）、２－エチルヘキシル基（$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$）、ｎ－ノニル基（$-{}^nC_9H_{19}$）、ｎ－デシル基（$-{}^nC_{10}H_{21}$）、ｎ－ウンデシル基（$-{}^nC_{11}H_{23}$）、ｎ－ドデシル基（$-{}^nC_{12}H_{25}$）、ｎ－トリデシル基（$-{}^nC_{13}H_{27}$）、ｎ－テトラデシル基（$-{}^nC_{14}H_{29}$）、ｎ－ペンタデシル基（$-{}^nC_{15}H_{31}$）、ｎ－ヘキサデシル基（$-{}^nC_{16}H_{33}$）、シクロヘキシル基（$-{}^cC_6H_{11}$）、フェニル基（$-C_6H_5$）、ナフチル基（$-C_{10}H_7$）等が挙げられる。この中でも、ｎ－ヘキシル基（$-{}^nC_6H_{13}$）、ｎ－オクチル基（$-{}^nC_8H_{17}$）、２－ジエチルヘキシル基（$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$）、ｎ－デシル基（$-{}^nC_{10}H_{21}$）、ｎ－ドデシル基（$-{}^nC_{12}H_{25}$）等が特に好ましい。

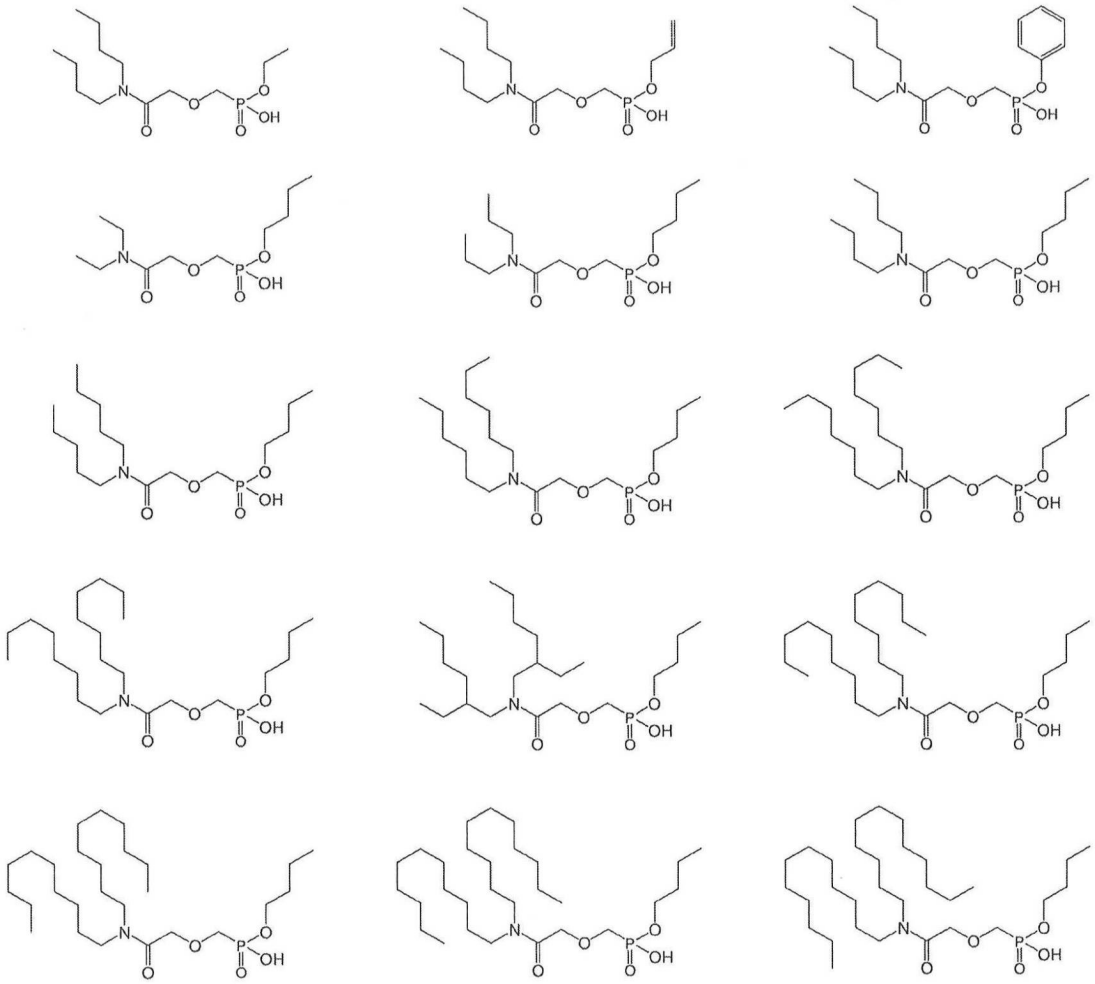
R^3の炭化水素基の炭素数は、通常１以上、好ましくは４以上、より好ましくは６以上であり、通常１６以下、好ましくは１４以下、より好ましくは１２以下である。

R^3としては、メチル基（$-CH_3$）、エチル基（$-C_2H_5$）、ｎ－プロピル基（$-{}^nC_3H_7$）、ｉ－プロピル基（$-{}^iC_3H_7$）、アリル基（$-CH_2CH=CH_2$）、ｎ－ブチル基（$-{}^nC_4H_9$）、ｔ－ブチル基（$-{}^tC_4H_9$）、ｎ－ペンチル基（$-{}^nC_5H_{11}$）、ｎ－ヘキシル基（$-{}^nC_6H_{13}$）、ｎ－ヘプチル基（$-{}^nC_7H_{15}$）、ｎ－オクチル基（$-{}^nC_8H_{17}$）、２－エチルヘキシル基（$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$）、ｎ－ノニル基（$-{}^nC_9H_{19}$）、ｎ－デシル基（$-{}^nC_{10}H_{21}$）、ｎ－ウンデシル基（$-{}^nC_{11}H_{23}$）、ｎ－ドデシル基（$-{}^nC_{12}H_{25}$）、ｎ－トリデシル基（$-{}^nC_{13}H_{27}$）、ｎ－テトラデシル基（$-{}^nC_{14}H_{29}$）、ｎ－ペンタデシル基（$-{}^nC_{15}H_{31}$）、ｎ－ヘキサデシル基（$-{}^nC_{16}H_{33}$）、シクロヘキシル基（$-{}^cC_6H_{11}$）、フェニル基（$-C_6H_5$）、ナフチル基（$-C_{10}H_7$）等が挙げられる。この中でも、ｎ－ヘキシル基（$-{}^nC_6H_{13}$）、ｎ－オクチル基（$-{}^nC_8H_{17}$）、２－ジエチルヘキシル基（$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$）、ｎ－デシル基（$-{}^nC_{10}H_{21}$）、ｎ－ドデシル基（$-{}^nC_{12}H_{25}$）等が特に好ましい。

【００１３】

本発明の化合物等としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化４】



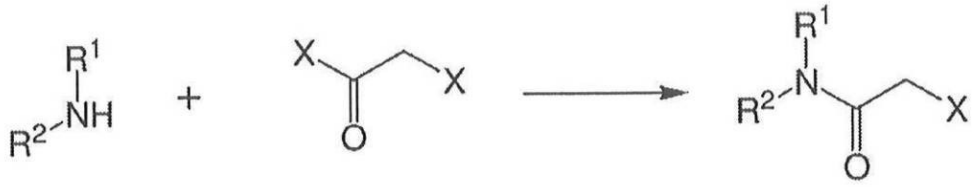
また、一般式（１）で表される化合物から形成される塩の種類としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

【００１４】

本発明の化合物等の製造方法は、特に限定されず、公知の有機合成法を適宜組み合わせて製造することができるが、下記（ｉ）～（ｉｖ）の工程を含む製造方法が挙げられる。

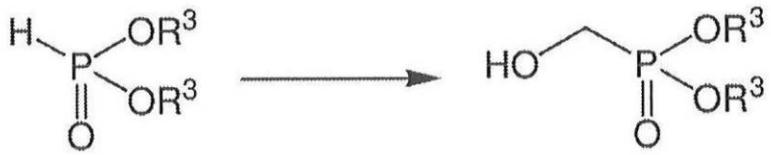
（ｉ）２－ハロゲン化アセチルハライドに対するジアルキルアミンの求核置換反応によって、２－ハロゲノ－Ｎ，Ｎ－ジアルキルアセトアミドを得る工程。

【化５】



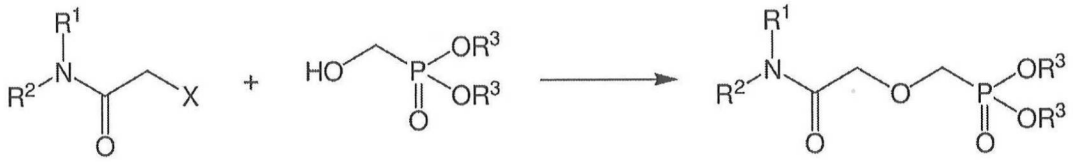
（ｉｉ）亜リン酸ジエステルに対するヒドロキシメチル化反応によって、ヒドロキシメチルリン酸ジエステルを得る工程。

【化６】



（ｉｉｉ）２－ハロゲノ－Ｎ，Ｎ－ジアルキルアセトアミドに対するヒドロキシメチルリン酸ジエステルの求核置換反応によって、アセトアミド化したリン酸ジエステル誘導体を得る工程。

【化７】

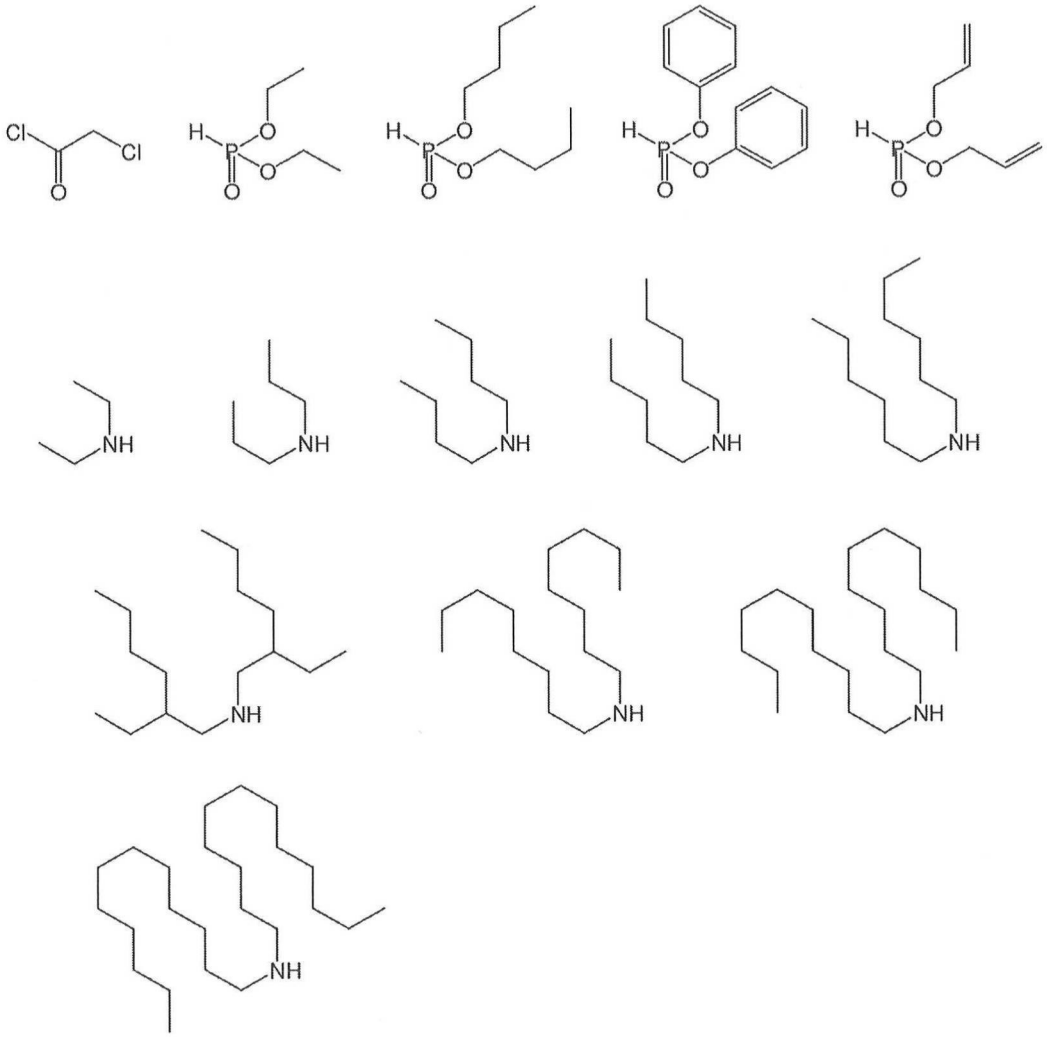


（ｉｖ）アセトアミド化したリン酸ジエステル誘導体のエステルの１つを加水分解することによって、本発明の化合物等を得る工程。

【化８】

なお、下記式で表される化合物は、市販されており、適宜入手して一般式（１）に該当する幅広い化合物を製造することができる。

【化９】



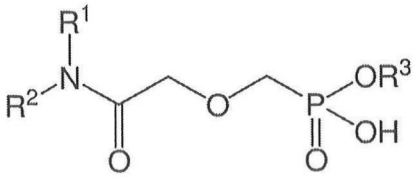
【００１５】
＜抽出剤＞
本発明の化合物等が、レアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として非常に好適であることを前述したが、本発明の化合物等からなり、金属元素を抽出するための抽出剤（以下、「本発明の抽出剤」と略す場合がある。）も本発明の一態様である。
以下、本発明の抽出剤について、詳細に説明する。
【００１６】
本発明の抽出剤が抽出対象とする金属元素は、特に限定されないが、
リチウム元素（Ｌｉ）、ナトリウム元素（Ｎａ）、カリウム元素（Ｋ）、ルビジウム元素（Ｒｂ）、セシウム元素（Ｃｓ）等の第１族元素（アルカリ金属元素）；
マグネシウム元素（Ｍｇ）、カルシウム元素（Ｃａ）、ストロンチウム元素（Ｓｒ）、バリウム元素（Ｂａ）等の第２族元素（アルカリ土類金属元素）；
スカンジウム元素（Ｓｃ）、イットリウム元素（Ｙ）等の第３族元素；
チタン元素（Ｔｉ）、ジルコニウム元素（Ｚｒ）、ハフニウム元素（Ｈｆ）等の第４族元素；
バナジウム元素（Ｖ）、ニオブ元素（Ｎｂ）、タンタル元素（Ｔａ）等の第５族元素；
クロム元素（Ｃｒ）、モリブデン元素（Ｍｏ）、タングステン元素（Ｗ）等の第６族元素；
マンガン元素（Ｍｎ）、テクネチウム元素（Ｔｃ）、レニウム元素（Ｒｅ）等の第７族

元素；
鉄元素（Ｆｅ）、ルテニウム元素（Ｒｕ）、オスミウム元素（Ｏｓ）等の第８族元素；
コバルト元素（Ｃｏ）、ロジウム元素（Ｒｈ）、イリジウム元素（Ｉｒ）等の第９族元素；
ニッケル元素（Ｎｉ）、パラジウム元素（Ｐｄ）、白金元素（Ｐｔ）等の第１０族元素；
銅元素（Ｃｕ）、銀元素（Ａｇ）、金元素（Ａｕ）等の第１１族元素；
亜鉛元素（Ｚｎ）、カドミウム元素（Ｃｄ）、水銀元素（Ｈｇ）等の第１２族元素；
アルミニウム元素（Ａｌ）、ガリウム元素（Ｇａ）、インジウム元素（Ｉｎ）、タリウム元素（Ｔｌ）等の第１３族元素；
ゲルマニウム元素（Ｇｅ）、スズ元素（Ｓｎ）、鉛元素（Ｐｂ）等の第１４族元素；
ヒ素元素（Ａｓ）、アンチモン元素（Ｓｂ）、ビスマス元素（Ｂｉ）等の第１５族元素；
ランタン元素（Ｌａ）、セリウム元素（Ｃｅ）、プラセオジム元素（Ｐｒ）、ネオジム元素（Ｎｄ）、プロメチウム元素（Ｐｍ）、サマリウム元素（Ｓｍ）、ユウロピウム元素（Ｅｕ）、ガドリニウム元素（Ｇｄ）、テルビウム元素（Ｔｂ）、ジスプロシウム元素（Ｄｙ）、ホルミウム元素（Ｈｏ）、エルビウム元素（Ｅｒ）、ツリウム元素（Ｔｍ）、イッテルビウム元素（Ｙｂ）、ルテチウム元素（Ｌｕ）等のランタノイド；
アクチニウム元素（Ａｃ）、トリウム元素（Ｔｈ）、プロトアクチニウム元素（Ｐａ）、ウラン元素（Ｕ）、ネプツニウム元素（Ｎｐ）、プルトニウム元素（Ｐｕ）、アメリシウム元素（Ａｍ）、キュリウム元素（Ｃｍ）、バークリウム元素（Ｂｋ）、カリホルニウム元素（Ｃｆ）、アインスタイニウム元素（Ｅｓ）、フェルミウム元素（Ｆｍ）、メンデレビウム元素（Ｍｄ）、ノーベリウム元素（Ｎｏ）、ローレンシウム元素（Ｌｒ）等のアクチノイド
が挙げられる。
この中でも、リチウム元素（Ｌｉ）、ルビジウム元素（Ｒｂ）、セシウム元素（Ｃｓ）、タリウム元素（Ｔｌ）、チタン元素（Ｔｉ）、ジルコニウム元素（Ｚｒ）、ハフニウム元素（Ｈｆ）、バナジウム元素（Ｖ）、ニオブ元素（Ｎｂ）、タンタル元素（Ｔａ）、モリブデン元素（Ｍｏ）、タングステン元素（Ｗ）、鉛元素（Ｐｂ）、クロム元素（Ｃｒ）、マンガン元素（Ｍｎ）、カドミウム元素（Ｃｄ）、銅元素（Ｃｕ）、コバルト元素（Ｃｏ）、ニッケル元素（Ｎｉ）、水銀元素（Ｈｇ）、金元素（Ａｕ）、ルテニウム元素（Ｒｕ）、ガリウム元素（Ｇａ）、及びインジウム元素（Ｉｎ）が好ましい。

【００１７】
本発明の抽出剤は、イオン交換等の固相抽出法、溶媒抽出法等の何れの抽出法に利用してもよいが、溶媒抽出法に利用することが好ましい。

【００１８】
＜金属元素の抽出方法＞
本発明の抽出剤を溶媒抽出法に利用することが好ましいことを前述したが、溶媒抽出法、即ち、抽出対象となる金属元素を含む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（１）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程（以下、「液液接触工程」と略す場合がある。）を含む金属元素の抽出方法（以下、「本発明の抽出方法」と略す場合がある。）も本発明の一態様である。

【化１０】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

なお、「一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下」とは、通常有機溶媒に一般式（１）で表される化合物又はその塩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、或いは水溶液と有機溶媒を接触させるときに別途一般式（１）で表される化合物又はその塩を添加するものであってもよいものとする。

また、「抽出対象となる金属元素」は、本発明の抽出剤において説明したものと同様のものが挙げられる。

以下、本発明の抽出方法について、詳細に説明する。

【００１９】

準備工程は、抽出対象となる金属元素を含む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、抽出対象の金属元素を含む水溶液を入手しても、或いは抽出対象となる金属元素を含む水溶液を自ら調製してもよい。

【００２０】

水溶液は、抽出対象となる金属元素を含むものであれば、その他については特に限定されないが、通常水溶液は抽出対象となる金属元素が抽出できる条件（非抽出対象となる金属元素も含む場合には、抽出対象となる金属元素の抽出率と非抽出対象となる金属元素の抽出率に差が生じる条件）に調製されるものであり、水溶液は酸性水溶液に調製されることが好ましい。

水溶液が酸性水溶液の場合のｐＨも特に限定されず、抽出対象となる金属元素、目的等に応じて適宜選択されるべきであるが、通常６．０以下、好ましくは５．５以下、より好ましくは５．０以下である。

例えば、抽出対象が鉛元素（Ｐｂ）である場合のｐＨは、通常６．０以下、好ましくは４．０以下、より好ましくは３．０以下である。

抽出対象がニッケル元素（Ｎｉ）である場合のｐＨは、通常６．０以下、好ましくは５．５以下、より好ましくは５．０以下である。

また、抽出対象の金属元素を含む酸性水溶液を自ら調製する場合、その調製方法は特に限定されず、抽出対象となる金属元素を含む水溶液に酸を添加して（ｐＨを調製して）も、或いは抽出対象となる金属元素を溶解させるために酸性水溶液としてもよい。

なお、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、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。塩酸を使用する場合、水溶液は塩化物イオン（Cl^-）を含み、硫酸を使用する場合、水溶液は硫酸イオン（SO_4^{2-}）を含み、硝酸を使用する場合、水溶液は硝酸イオン（NO_3^-）を含み、リン酸を使用する場合、水溶液はリン酸イオン（PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$）を含み、亜リン酸を使用する場合、水溶液は亜リン酸イオン（HPO_3^{2-}、$H_2PO_3^-$）を含み、次亜リン酸を使用する場合、水溶液は次亜リン酸イオン（$H_2PO_2^-$）を含むと表現することができる。

【００２１】

液液接触工程は、本発明の抽出剤、即ち一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下、準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象となる金属元素を抽出する液液接触工程であるが、液液接触工程の操作手順は、特に限定されず、液相抽出法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、任意の容器に水溶液と有機溶媒を投入し、振とう機等を用いて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。

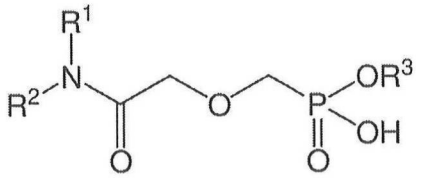
また、一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下で水溶液と有機溶媒を接触させる方法は、例えば下記（イ）～（ハ）の方法が挙げられる。

（イ）一般式（１）で表される化合物又はその塩を含む有機溶媒溶液を、容器内等で水溶液と接触させる方法。

（ロ）一般式（１）で表される化合物又はその塩を含む水溶液を、容器内等で有機溶媒と

接触させる方法。
（ハ）一般式（１）で表される化合物又はその塩と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、（イ）の方法が特に好ましい。
【００２２】
一般式（１）で表される化合物又はその塩の使用量（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、有機溶媒中の濃度として、通常０．０１～１．６ｍｏｌ／Ｌの範囲であり、好ましくは０．１～０．７ｍｏｌ／Ｌの範囲である。
【００２３】
有機溶媒としては、ケロシン等の石油系溶媒；ヘキサン、イソオクタン、ドデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒；ドデシルアルコール、オクタノール等の高級アルコール系溶媒等を挙げることができる。なお、有機溶媒は、単独でも２種以上を混合して使用してもよい。
【００２４】
接触させる水溶液と有機溶媒の容積比（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以上である。
【００２５】
本発明の抽出方法は、前述の準備工程及び液液接触工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、さらに下記の分液工程及び逆抽出工程を含むことが特に好ましい。
・液液接触工程で接触させた水溶液と有機溶媒を分液する分液工程
・分液工程で分液した有機溶媒に、分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液を接触させて逆抽出する逆抽出工程
【００２６】
分液工程で分液した水溶液とは別の水溶液は、逆抽出に利用できるものであれば特に限定されないが、酸性水溶液、又はエチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）若しくはチオ尿素等の錯化剤を含む水溶液が好ましい。なお、酸性水溶液の場合、そのｐＨは、準備工程で準備した酸性水溶液のｐＨよりも低く調整されていることが好ましく、その水素イオン濃度は０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．２ｍｏｌ／Ｌ以上である。なお、使用する酸としては、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。
【００２７】
前述のように、本発明の化合物等は、例えば水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの金属元素に対する親和性が変化するため、特定の金属元素を選択的に抽出することも可能となる。従って、水溶液に抽出対象となる金属元素と非抽出対象の金属元素が含まれる場合、抽出対象となる金属元素を抽出し、非抽出対象の金属元素と分離することにも利用することができる。
なお、水溶液が、非抽出対象の金属元素を含み、液液接触工程において抽出対象となる金属元素を抽出して、非抽出対象の金属元素と分離する態様は、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。
抽出対象の金属元素と非抽出対象の金属元素を含む水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式（１）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備した水溶液と有機溶媒を接触させて、抽出対象の金属元素を抽出し、非抽出対象の金属元素と分離する液液接触工程を含む、金属元素の分離方法。

【化１１】



（１）

（式（１）中、R^1、R^2、及びR^3は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、R^1、R^2、及びR^3の炭化水素基の炭素数の合計が、８～４８である。）

【００２８】

非抽出対象の金属元素としては、

リチウム元素（Ｌｉ）、ナトリウム元素（Ｎａ）、カリウム元素（Ｋ）、ルビジウム元素（Ｒｂ）、セシウム元素（Ｃｓ）等の第１族元素（アルカリ金属元素）；

マグネシウム元素（Ｍｇ）、カルシウム元素（Ｃａ）、ストロンチウム元素（Ｓｒ）、バリウム元素（Ｂａ）等の第２族元素（アルカリ土類金属元素）；

スカンジウム元素（Ｓｃ）、イットリウム元素（Ｙ）等の第３族元素；

チタン元素（Ｔｉ）、ジルコニウム元素（Ｚｒ）、ハフニウム元素（Ｈｆ）等の第４族元素；

バナジウム元素（Ｖ）、ニオブ元素（Ｎｂ）、タンタル元素（Ｔａ）等の第５族元素；

クロム元素（Ｃｒ）、モリブデン元素（Ｍｏ）、タングステン元素（Ｗ）等の第６族元素；

マンガン元素（Ｍｎ）、テクネチウム元素（Ｔｃ）、レニウム元素（Ｒｅ）等の第７族元素；

鉄元素（Ｆｅ）、ルテニウム元素（Ｒｕ）、オスミウム元素（Ｏｓ）等の第８族元素；

コバルト元素（Ｃｏ）、ロジウム元素（Ｒｈ）、イリジウム元素（Ｉｒ）等の第９族元素；

ニッケル元素（Ｎｉ）、パラジウム元素（Ｐｄ）、白金元素（Ｐｔ）等の第１０族元素；

銅元素（Ｃｕ）、銀元素（Ａｇ）、金元素（Ａｕ）等の第１１族元素；

亜鉛元素（Ｚｎ）、カドミウム元素（Ｃｄ）、水銀元素（Ｈｇ）等の第１２族元素；

アルミニウム元素（Ａｌ）、ガリウム元素（Ｇａ）、インジウム元素（Ｉｎ）、タリウム元素（Ｔｌ）等の第１３族元素；

ゲルマニウム元素（Ｇｅ）、スズ元素（Ｓｎ）、鉛元素（Ｐｂ）等の第１４族元素；

ヒ素元素（Ａｓ）、アンチモン元素（Ｓｂ）、ビスマス元素（Ｂｉ）等の第１５族元素；

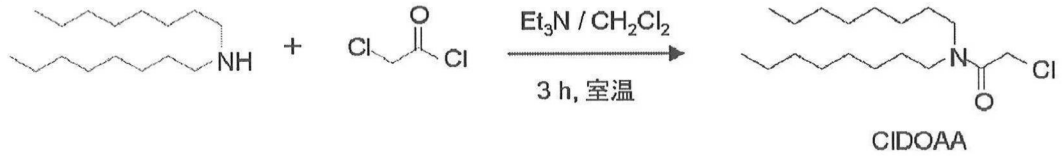
ランタン元素（Ｌａ）、セリウム元素（Ｃｅ）、プラセオジム元素（Ｐｒ）、ネオジム元素（Ｎｄ）、プロメチウム元素（Ｐｍ）、サマリウム元素（Ｓｍ）、ユウロピウム元素（Ｅｕ）、ガドリニウム元素（Ｇｄ）、テルビウム元素（Ｔｂ）、ジスプロシウム元素（Ｄｙ）、ホルミウム元素（Ｈｏ）、エルビウム元素（Ｅｒ）、ツリウム元素（Ｔｍ）、イッテルビウム元素（Ｙｂ）、ルテチウム元素（Ｌｕ）等のランタノイド；

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

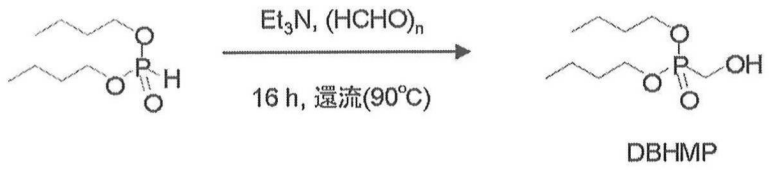
が挙げられる。

この中でも、ナトリウム元素（Ｎａ）、カリウム元素（Ｋ）、マグネシウム元素（Ｍｇ）、オスミウム元素（Ｏｓ）、ロジウム元素（Ｒｈ）、イリジウム元素（Ｉｒ）、白金元素（Ｐｔ）が好ましい。

【実施例】
【００２９】
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。
【００３０】
＜実施例１：ブチルハイドロゲン （２－（ジオクチルアミノ）－２－オキソエトキシ）メチルホスホネート（ＤＯＡＯＢＰＡ）の合成＞
下記反応式で表される反応によって、２－クロロ－Ｎ，Ｎ－ジオクチルアセトアミド（以下、「ＣｌＤＯＡＡ」と略す場合がある。）を合成した。
【化１２】

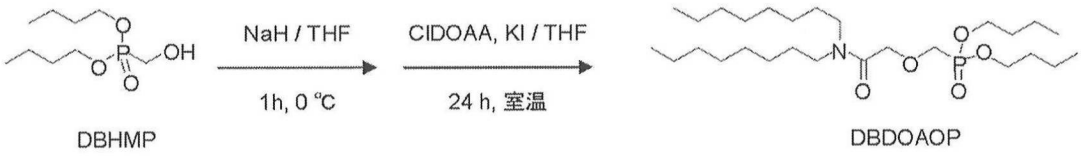


ジオクチルアミン２５ｇ（純度９８％，１０１ｍｍｏｌ）を１００ｍＬの脱水ジクロロメタンに溶解させ、さらにトリエチルアミン１０．３２ｇ（純度９９％，１０１ｍｍｏｌ）を加えて氷浴で撹拌した。この溶液に脱水ジクロロメタン１０ｍＬに溶解させた塩化クロロアセチル１４．１ｇ（純度，９７％，１２１ｍｍｏｌ）を、氷浴中アルゴン置換の下、ゆっくり滴下した。滴下後、室温で３時間撹拌して反応を終了した。反応後、０．１ｍｏｌ／Ｌ塩酸１００ｍＬで３回、超純水１００ｍＬで４回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒　ヘキサン：酢酸エチル＝３：１）により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、黄色粘性液体２８．１ｇ（収率：８７．５％）を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法（ＮＭＲ）、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ／ＭＳ）を用いて同定したところ、２－クロロ－Ｎ，Ｎ－ジオクチルアセトアミド（ＣｌＤＯＡＡ）であることを確認した。
【００３１】
下記反応式で表される反応によって、ジブチルヒドロキシメチルホスホネート（以下、「ＤＢＨＭＰ」と略す場合がある。）を合成した。
【化１３】

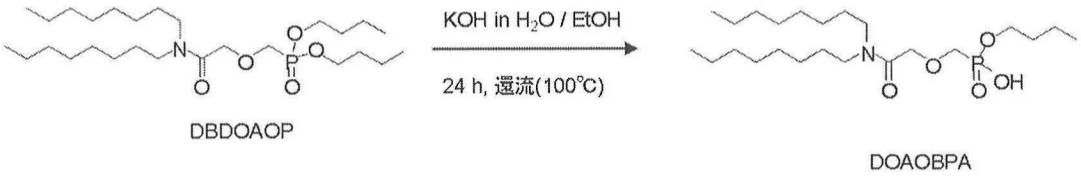


亜リン酸ジブチル２５．２３ｇ（純度９５％，１２３．４ｍｍｏｌ）とパラホルムアルデヒド４．３３ｇ（純度９４％，１３５．７ｍｍｏｌ）にトリエチルアミン１３．２４ｇ（純度９９％，１２９．５ｍｍｏｌ）を加え、アルゴン置換の下、９０℃で１６時間還流した。還流後、反応溶液を室温に放冷し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。生成物をジクロロメタン４０ｍＬに溶解し、塩化アンモニウム飽和水溶液４０ｍＬ、炭酸ナトリウム飽和水溶液４０ｍＬ、塩化アンモニウム飽和水溶液４０ｍＬ、塩化ナトリウム飽和水溶液４０ｍＬ、超純水４０ｍＬの順で分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、溶媒を完全に減圧留去することで、無色透明液体２１．１１ｇ（収率７６．３％%）を得た。得られた生成物をＮＭＲを用いて同定したところ、ジブチルヒドロキシメチルホスホネート（ＤＢＨＭＰ）であることを確認した。

【００３２】
下記反応式で表される反応によって、ジブチル（２－（ジオクチルアミノ）－２－オキシエトキシ）メチルホスホネート（以下、「ＤＢＤＯＡＯＰ」と略す場合がある。）を合成した。
【化１４】



ＤＢＨＭＰ７．７ｇ（３４．３ｍｍｏｌ）を脱水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）６０ｍＬに溶解し、氷浴で冷却しながら水素化ナトリウム１．６５ｇ（純度６０％　ｉｎ　ｏｉｌ，４１．３ｍｍｏｌ）を加えた。アルゴン置換の下、０℃で１時間撹拌した。ヨウ化カリウムを微量加え、脱水ＴＨＦ２０ｍＬに溶解させたＣｌＤＯＡＡ１２．０ｇ（３７．７ｍｍｏｌ）を０℃でアルゴン置換の下、ゆっくり滴下し、室温で２４時間撹拌した。反応後、塩化アンモニウム飽和水溶液５０ｍＬで分液を行い、回収した有機相をエバポレーターにより減圧留去した。生成物を酢酸エチル５０ｍＬに溶解し、超純水５０ｍＬで２回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒：ヘキサン→酢酸エチル）により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、無色透明液体１０．７８ｇ（収率６２．１％）を得た。得られた合成物をＮＭＲを用いて同定したところ、ジブチル（２－（ジオクチルアミノ）－２－オキシエトキシ）メチルホスホネート（ＤＢＤＯＡＯＰ）であることを確認した。
【００３３】
下記反応式で表される反応によって、ブチルハイドロゲン（２－（ジオクチルアミノ）－２－オキソエトキシ）メチルホスホネート（以下、「ＤＯＡＯＢＰＡ」と略す場合がある。）を合成した。
【化１５】



上記で合成したＤＢＤＯＡＯＰ５．０６ｇ（１０ｍｍｏｌ）をエタノール１５０ｍＬに溶解した。超純水１０ｍＬに溶解させた水酸化カリウム０．６６ｇ（純度８５％，１０ｍｍｏｌ）をアルゴン置換の下、ゆっくり滴下し、１００℃で２４時間還流した。還流後、エバポレーターによりエタノールを減圧留去し、クロロホルム１００ｍＬを加えた。１ｍｏｌ／Ｌ塩酸１００ｍＬで３回、超純水１００ｍＬで３回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、展開溶媒 クロロホルム：エタノール＝１００：１）により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、無色透明液体３．５１ｇ（収率７８．１％）を得た。得られた合成物をＮＭＲ、元素分析、ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ／ＭＳを用いて同定したところ、ＤＯＡＯＢＰＡであることを確認した。なお、図１に^{1}Ｈ ＮＭＲの結果を示す。
^{1}Ｈ ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$，２５℃）：δ０．８８（ｍ，６Ｈ，ＣＨ$_{3}$），０．９３（ｔ，３Ｈ，ＣＨ$_{3}$），１．２８（ｓ，２０Ｈ，ＣＨ$_{3}$（ＣＨ$_{2}$）$_{5}$ＣＨ$_{2}$），１．４０（ｓｅｘｔｅｔ，２Ｈ，ＣＨ$_{3}$ＣＨ$_{2}$），１．５２（ｍ，４Ｈ，ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$Ｎ），１．６７（ｑｕｉｎｔｅｔ，２Ｈ，ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＯＰ），３．１１（ｔ，２Ｈ，Ｃ

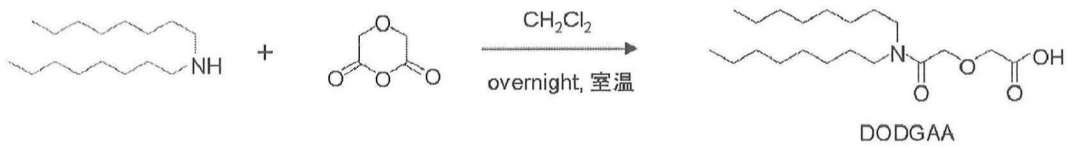
H_2N），３．３０（ｔ，２Ｈ，CH_2N），３．９２（ｄ，２Ｈ，OCH_2P），４．０９（ｑｕａｒｔｅｔ，２Ｈ，CH_2OP），４．３３（ｓ，２Ｈ，$COCH_2O$），９．５６（ｓ，１Ｈ，ＰＯＨ）．

【００３４】

＜比較例１：ジオクチルジグリコールアミド酸（ＤＯＤＧＡＡ）の合成＞

比較例１として、ジオクチルジグリコールアミド酸（以下、「ＤＯＤＧＡＡ」と略す場合がある。）を準備した。ＤＯＤＧＡＡは、下記反応式で表される反応によって合成した。なお、ＤＯＤＧＡＡの合成方法については、本発明者らが既に報告している非特許文献１等を参照することができる。

【化１６】



無水ジグリコール酸４．１７ｇ（０．０３６ｍｏｌ）を三角フラスコに入れ、４０ｍＬのジクロロメタンに懸濁させた。滴下漏斗にジクロロメタン１０ｍＬに溶解させたオクチルアミン７ｇ（０．０２８４ｍｏｌ）を入れ、氷浴の下、撹拌しながらゆっくり滴下した。滴下後、室温で一晩撹拌し、溶液が透明になっていることを確認し、反応を終了した。超純水で中性になるまで４回分液を行い、水溶性不純物を除去した。分液後の溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、硫酸ナトリウムを濾過により取り除いた。エバポレーターにより溶媒を減圧留去した後、真空ポンプで完全に溶媒を除去した。ヘキサンで溶液が透明になるまで３回再結晶を行い、凍結乾燥機で完全に乾燥させた。白色粉末。収量９．５７ｇ、収率９４．２％。得られた合成物は元素分析及び^{1}Ｈ ＮＭＲにより、ＤＯＤＧＡＡであることを確認した。

【００３５】

＜実施例２：ＤＯＡＯＢＰＡを用いた金属イオンの抽出＞

アルカリ金属（Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ）、アルカリ土類金属（Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）、希土類金属（Ｓｃ，Ｙ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｎｄ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ）、遷移金属（Ｔｉ，Ｖ，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｚｒ，Ｎｂ，Ｍｏ，Ｈｆ，Ｔａ，Ｗ，Ｒｅ）、貴金属（Ｒｕ，Ｒｈ，Ｐｄ，Ａｇ，Ｏｓ，Ｉｒ，Ｐｔ，Ａｕ）、典型金属（Ａｌ，Ｚｎ，Ｇｄ，Ｃｄ，Ｉｎ，Ｈｇ，Ｔｌ，Ｐｂ）をそれぞれ０．０１ｍＭ（Ｎａ又はＫに対しては０．１ｍＭ）含んだｐＨ－１．０～５．０の水溶液を調製した。このとき、ｐＨ１．０～５．０の水溶液は２－モルホリノエタンスルホン酸（ＭＥＳ）緩衝液に硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。ｐＨ１．０以下の水溶液については硝酸のみで調製した。ただし、Ｎａの抽出実験では、水酸化ナトリウムの代わりに水酸化リチウムを用いた。また、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕの抽出実験では、０．１Ｍ塩化ナトリウムを含んだ酢酸ナトリウム緩衝液に０．１Ｍ塩酸を加えてｐＨ１．０～５．０に調整し、ｐＨ１．０以下の水溶液については塩酸のみで調製した。

調製した水溶液と、それと同体積の１０ｍＭ ＤＯＡＯＢＰＡを含むイソオクタン溶液を混合し、２５℃で３０分間以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はｐＨ測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、誘導結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ）又は誘導プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を用いて、各金属イオンの濃度を測定した。

【００３６】

一方、分取した有機相と、それと同体積の逆抽出水溶液を混合し、２５℃で１時間以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出溶液は５Ｍ硝酸を用いた。但し、Ｈｆ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕについては、５Ｍ塩酸、１Ｍチオ尿素水溶液、

又は０．２Ｍ ＥＤＴＡ水溶液を用いた。また、Ｔｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅについては、５Ｍ硝酸又は０．２Ｍ ＥＤＴＡ水溶液を用いた。逆抽出相中の金属イオン濃度をＩＣＰ－ＭＳ又はＩＣＰ－ＡＥＳを用いて測定した。得られた金属イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質量／初期条件の物質量×１００で定義し、算出した。ＤＯＡＯＢＰＡを用いた５６金属イオンの抽出挙動を図２に示す。図２の横軸は水相の抽出後のｐＨ、縦軸は抽出率（単位：％）、黒丸がＤＯＡＯＢＰＡを用いた抽出率の結果である。

【００３７】

＜比較例２：ＤＯＤＧＡＡを用いた金属イオンの抽出＞

水相のｐＨを０．０～６．０に調整し、抽出剤ＤＯＤＧＡＡをイソオクタン（５％１－オクタノール）に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例２と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図２に示し、白丸がＤＯＤＧＡＡを用いた抽出率の結果である。

【００３８】

（結果）

Ｌｉの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ３．７以上で少なくとも抽出率が１６％を超え、ｐＨ４．５で抽出率が４６％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｎａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ４．２で抽出率が２５％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｋの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ４．２で抽出率が３３％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｒｂの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ３．７以上で少なくとも抽出率が１６％を超え、ｐＨ４．５で抽出率が３３％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｃｓの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ３．７以上で少なくとも抽出率が１６％を超え、ｐＨ４．５で抽出率が３５％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

【００３９】

Ｍｇの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ２．０以上で少なくとも抽出率が３８％を超え、ｐＨ２．９以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｃａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．１以上で少なくとも抽出率が２５％を超え、ｐＨ２．０以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｓｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．６以上で少なくとも抽出率が４５％を超え、ｐＨ２．５以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｂａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．６以上で少なくとも抽出率が３６％を超え、ｐＨ２．５以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

【００４０】

Ｓｃの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．２以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｙの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｌａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上で少なくとも抽出率が４０％を超え、ｐＨ０．６以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｃｅの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－０．７以上で少なくとも抽出率が７３％を超え、ｐＨ０．４以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡ

と比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｐｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－０．７以上で少なくとも抽出率が８４％を超え、ｐＨ０．４以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｎｄの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－０．７以上で少なくとも抽出率が８４％を超え、ｐＨ０．４以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｓｍの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｅｕの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｇｄの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｔｂの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｄｙの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｈｏの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｅｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．３以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｔｍの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．２以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｙｂの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．２以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｌｕの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ２．２以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

【００４１】

Ｔｉの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が９５％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ３．６以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｖの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ２．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が５５％を超え、特にｐＨ３．０以上ｐＨ３．６以下の範囲で少なくとも抽出率が７２％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｃｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．４以上で少なくとも抽出率が４０％を超え、ｐＨ２．０以上で少なくとも抽出率が９６％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｍｎの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．６以上で少なくとも抽出率が５０％を超え、ｐＨ２．６以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｆｅの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．５以下の範囲で少なくとも抽出率が７０％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ２．０以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、強酸性条件では抽出能が飛躍的に向上し、弱酸性条件では抽出能が低下した。

Ｃｏの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ２．２以上で少なくとも抽出率が５２％を超え、ｐＨ３．２以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｎｉの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ２．４以上で少なくとも抽出率が５７％を超え、ｐＨ３．２以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｃｕの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．８以上で少なくとも抽出率が４４％を超え、ｐＨ２．６以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｚｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が７６％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ３．６以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｎｂの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が９０％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ３．６以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｍｏの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が９４％を超え、特にｐＨ０．５以上ｐＨ３．１以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｈｆの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ３．０以下の範囲で少なくとも抽出率が５０％を超え、特にｐＨ－１．０以上ｐＨ１．５以下の範囲で定量的な抽出が起こった。また、ｐＨ３．０以上ｐＨ４．０以下の範囲で少なくとも抽出率が５０％を超え、ｐＨ４．０で抽出率が９７％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出挙動に大きな違いがあり、強酸性条件では抽出能が飛躍的に向上した。

Ｔａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が９０％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ２．０以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｗの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が４６％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ２．５以下の範囲で少なくとも抽出率が８５％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｒｅの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．８以下の範囲で少なくとも抽出率が１０％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ１．５以下の範囲で少なくとも抽出率が２０％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が若干向上した。

【００４２】

Ｒｕの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ２．０以上で抽出が起こり、ｐＨ３．５付近で抽出率が５７％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が若干向上した。

Ｒｈ、Ｐｄ、Ｐｔの場合、ｐＨ－１．０以上ｐＨ４．０以下の範囲でＤＯＡＯＢＰＡ及びＤＯＤＧＡＡのどちらを用いてもほとんど抽出されなかった。

Ｏｓ、Ｉｒの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ３．５以下の範囲でほとんど抽出されず、ｐＨ４．０付近で抽出率が７％であった。ＤＯＤＧＡＡはほとんど抽出能を示さなかった。

Ａｇの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ３．０以上で少なくとも抽出率が３２％を超え、ｐＨ４．１で抽出率が８０％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ａｕの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ－１．０以上ｐＨ４．０以下の範囲で少なくとも抽出率が６０％を超え、特にｐＨ－１．０以上ｐＨ０．５以下で少なくとも抽出率が９３％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が向上した。

【００４３】

Ａｌの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．１以上ｐＨ３．０以下の範囲で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、強酸性条件では抽出能が飛躍的に向上し、弱酸性条件では抽出能が低下した。

Ｚｎの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．８以上で少なくとも抽出率が５０％を超え、ｐＨ２．９以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｇａの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．５以上ｐＨ３．０以下の範囲で少なくとも抽出率が６０％を超え、特にｐＨ１．１以上ｐＨ２．５以下の範囲で少なくとも抽出率が９６％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、強酸性条件では抽出能が飛躍的に向上し

、弱酸性条件では抽出能が低下した。

Ｃｄの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．６以上で少なくとも抽出率が４３％を超え、ｐＨ２．６以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

Ｉｎの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．０以上ｐＨ４．０以下の範囲で少なくとも抽出率が４３％を超え、特にｐＨ０．０以上ｐＨ２．０以下の範囲で少なくとも抽出率が９４％を超えた。ＤＯＤＧＡＡと比較して、強酸性条件では抽出能が飛躍的に向上し、弱酸性条件では抽出能が低下した。

Ｈｇの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ１．５以上で少なくとも抽出率が７７％を超え、ｐＨ３．０以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が向上した。

Ｔｌの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ３．０以上で少なくとも抽出率が２２％を超え、ｐＨ４．０で抽出率が７３％に達した。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が飛躍的に向上した。

Ｐｂの場合、ＤＯＡＯＢＰＡを用いるとｐＨ０．８以上で少なくとも抽出率が５３％を超え、ｐＨ１．６以上で定量的な抽出が起こった。ＤＯＤＧＡＡと比較して、抽出能が大幅に向上した。

【００４４】

＜実施例３：ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出分離＞

Ｐｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄをそれぞれ０．０１ｍＭ含んだｐＨ０．０～４．８の水溶液を調製した。このとき、ｐＨ１．０～４．８の水溶液はＭＥＳ緩衝液に硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。ｐＨ１．０以下の水溶液については硝酸のみで調製した。

調製した水溶液と、それと同体積の１０ｍＭ ＤＯＡＯＢＰＡを含むイソオクタン溶液を混合し、２５℃で３０分間以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はｐＨ測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、ＩＣＰ－ＭＳを用いて、各金属イオンの濃度を測定した。

一方、分取した有機相と、それと同体積の逆抽出水溶液を混合し、２５℃で１時間以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出溶液は３Ｍ硝酸を用いた。逆抽出相中の金属イオン濃度をＩＣＰ－ＭＳを用いて測定した。得られた金属イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質量／初期条件の物質量×１００で定義し、算出した。抽出結果を図３に示す。

【００４５】

＜比較例３：ＤＯＤＧＡＡを用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出分離）

水相のｐＨを２．０～６．０に調整し、抽出剤ＤＯＤＧＡＡをイソオクタン（５％ １－オクタノール）に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例３と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図４に示す。

【００４６】

＜比較例４：ＰＣ－８８Ａ又はＤ２ＥＨＰＡを用いたＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ，Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄの抽出分離＞

水相のｐＨを０．８～７．０に調整し、抽出剤（２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシルエステル（ＰＣ－８８Ａ）、ジ（２－エチルヘキシル）リン酸（Ｄ２ＥＨＰＡ））をイソオクタンに溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例３と同じ方法で抽出実験を行った。ＰＣ－８８Ａによる抽出結果を図５、Ｄ２ＥＨＰＡによる抽出結果を図６に示す。

【００４７】

（各抽出剤のＰｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄに対する抽出挙動の比較）

ＤＯＡＯＢＰＡ、ＤＯＤＧＡＡ、ＰＣ－８８Ａ、Ｄ２ＥＨＰＡのＰｂに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図７、Ｃｒに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図８、Ｍｎに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図９、Ｃｄに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図１０、Ｚｎに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図１１、Ｃｕに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図１２、Ｃｏに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図１３、Ｎｉに対する抽出挙動の比較を示した抽出曲線を図１４に示す。

【００４８】

（結果）

図３に示すように、実施例の抽出剤（ＤＯＡＯＢＰＡ）を用いた場合、Ｐｂ＞Ｃｒ＞Ｍｎ＝Ｃｄ＞Ｚｎ＝Ｃｕ＞Ｃｏ＞Ｎｉの順番で金属イオンを抽出し、Ｐｂに対して選択性を示した。例えば、水溶液のｐＨを１．０程度に調整して抽出を行えば、Ｐｂを選択的に抽出し、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｎｉから分離することができる。また、本発明の抽出剤の抽出特性を利用すれば、ｐＨを調整することによって、各金属を個別に抽出する多段階の工程を組み、それぞれの成分ごとに分離するプロセスを構築できる。

【００４９】

一方、図４に示すように、比較例の抽出剤（ＤＯＤＧＡＡ）の場合、Ｐｂ＞Ｃｕ＞Ｃｄ＞Ｚｎ＞Ｍｎ＞Ｃｏ＞Ｎｉ＞Ｃｒの順番で金属イオンを抽出し、Ｐｂに対して選択性を示した。しかし、ＤＯＤＧＡＡはＤＯＡＯＢＰＡに比べてＰｂに対する抽出能が低く、強酸性溶液の条件ではＰｂを十分に抽出することができなかった。例えば、ＤＯＡＯＢＰＡはｐＨ１．６以上でＰｂを定量的に抽出できるが、ＤＯＤＧＡＡはｐＨを４．２以上に調整しなければＰｂを定量的に抽出できない。

また、図５および図６に示すように、比較例のリン酸系抽出剤（ＰＣ－８８Ａ、Ｄ２ＥＨＰＡ）の場合、ＰＣ－８８ＡはＺｎ＞Ｐｂ＞Ｃｕ＞Ｍｎ＞Ｃｄ＞Ｃｏ＞Ｃｒ＞Ｎｉの順番で、Ｄ２ＥＨＰＡはＺｎ＞Ｐｂ＞Ｍｎ＝Ｃｄ＝Ｃｕ＝Ｃｒ＞Ｃｏ＞Ｎｉの順番で金属イオンを抽出し、両抽出剤共にＺｎに対して選択性を示した。つまり、リン酸系抽出剤ではＺｎを含む場合、Ｐｂの分離は困難である。

【００５０】

また、図７から図１４に示すようにＤＯＡＯＢＰＡは、ＤＯＤＧＡＡ、ＰＣ－８８Ａ、Ｄ２ＥＨＰＡのどれよりも Ｐｂ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄに対して高い抽出能を示した。例えば、ＤＯＤＧＡＡ、ＰＣ－８８Ａ、Ｄ２ＥＨＰＡを用いた場合、水溶液を弱酸から中性に調整しなければＣｏ及びＮｉを定量的に抽出できないが、ＤＯＡＯＢＰＡを用いた場合、ｐＨ３．２以上でＣｏ及びＮｉを定量的に抽出できる

【００５１】

＜実施例４：ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＲｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕの抽出分離＞

Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕをそれぞれ０．０１ｍＭ含んだｐＨ－１．０～４．７の水溶液を調製した。このとき、ｐＨ１．０～４．７の水溶液は０．１Ｍ塩化ナトリウムを含んだ酢酸ナトリウム緩衝液に０．１Ｍ塩酸を加えて調製した。ｐＨ１．０以下の水溶液については塩酸のみで調製した。

調製した水溶液と、それと同体積の１０ｍＭ ＤＯＡＯＢＰＡを含むイソオクタン溶液を混合し、２５℃で３０分間以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はｐＨ測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、ＩＣＰ－ＭＳを用いて、各金属イオンの濃度を測定した。

一方、分取した有機相と、それと同体積の逆抽出水溶液を混合し、２５℃で１時間以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出溶液は５Ｍ塩酸、１Ｍチオ尿素水溶液、又は０．２Ｍ ＥＤＴＡ水溶液を用いた。逆抽出相中の金属イオン濃度をＩＣＰ－ＭＳを用いて測定した。得られた金属イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質量／初期条件の物質量×１００で定義し、算出した。抽出結果を図１５に示す。

【００５２】

＜比較例５：ＤＯＤＧＡＡを用いたＲｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕの抽出分

離＞

水相のｐＨを０．０～６．０に調整し、抽出剤ＤＯＤＧＡＡをイソオクタン（５％ １－オクタノール）に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例４と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図１６に示す。

【００５３】

（結果）

図１５に示すように、実施例の抽出剤（ＤＯＡＯＢＰＡ）を用いることで、Ａｕの抽出率がｐＨ－１．０～２．０の範囲で６３％以上、特にｐＨ－１．０～０．５の範囲で９３％以上を示した。ＲｕはｐＨ２．０以上で抽出が起こり、ｐＨ３．５付近で抽出率が５７％に達した。他のＲｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、ＰｔはｐＨ－１．０～４．０の範囲でほとんど抽出されないことが確認された。つまり水溶液のｐＨを－１．０～２．０の範囲に調整して抽出を行えば、Ａｕを選択的に抽出し、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔから分離することができる。

一方、図１６に示すように、比較例の抽出剤（ＤＯＤＧＡＡ）では、Ａｕの抽出率が最大で５０％程度であり、定量的な抽出ができない。ＤＯＤＧＡＡはＤＯＡＯＢＰＡに比べてＡｕに対する抽出能が低く、Ａｕの分離に適していない。

【００５４】

＜実施例５：ＤＯＡＯＢＰＡを用いたＴｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗの抽出分離＞

Ｔｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗをそれぞれ０．０１ｍＭ含んだｐＨ０．０～５．０の水溶液を調製した。このとき、ｐＨ１．０～５．０の水溶液はＭＥＳ緩衝液に硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。ｐＨ１．０以下の水溶液については硝酸のみで調製した。

調製した水溶液と、それと同体積の１０ｍＭ ＤＯＡＯＢＰＡを含むイソオクタン溶液を混合し、２５℃で３０分間以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はｐＨ測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、ＩＣＰ－ＭＳを用いて、各金属イオンの濃度を測定した。

一方、分取した有機相と、それと同体積の逆抽出水溶液を混合し、２５℃で１時間以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出溶液は５Ｍ硝酸又は０．２Ｍ ＥＤＴＡ水溶液を用いた。逆抽出相中の金属イオン濃度をＩＣＰ－ＭＳを用いて測定した。得られた金属イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質量／初期条件の物質量×１００で定義し、算出した。抽出結果を図１７に示す。

【００５５】

＜比較例６：ＤＯＤＧＡＡを用いたＴｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗの抽出分離＞

水相のｐＨを１．０～６．０に調整し、抽出剤（ＤＯＤＧＡＡ）をイソオクタン（５％ １－オクタノール）に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例５と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図１８に示す。

【００５６】

（結果）

図１７に示すように、実施例の抽出剤（ＤＯＡＯＢＰＡ）を用いた場合、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａの抽出率がｐＨ０．０～３．６の範囲で少なくとも９０％以上を示した。Ｖにおいて、ｐＨ２．０～３．８の範囲で少なくとも抽出率が５５％を超え、特にｐＨ３．０～３．６の範囲で少なくとも抽出率が７２％を超えた。Ｗにおいて、ｐＨ０．０～３．８の範囲で少なくとも抽出率が４６％を超え、特にｐＨ０．０～２．５の範囲で少なくとも抽出率が８５％を超えた。

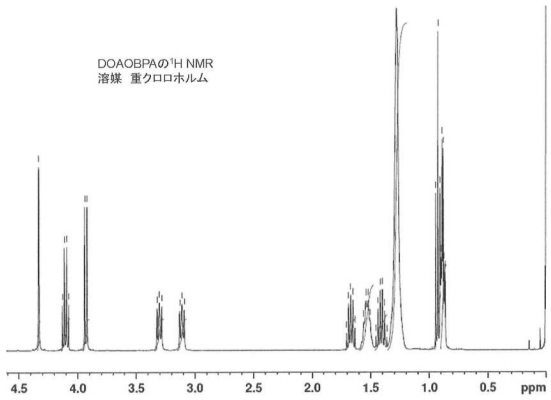
一方、図１８に示すように、比較例の抽出剤（ＤＯＤＧＡＡ）を用いた場合、Ｖの抽出率はｐＨ２．５で１１％に達するが、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、ＷはｐＨ１．０～４．０の範囲でほとんど抽出されなかった。つまり、Ｔｉ、Ｖ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗいずれにおいても、ＤＯＤＧＡＡはＤＯＡＯＢＰＡに比べて著しく抽出能が劣ることが確認された。

【産業上の利用可能性】

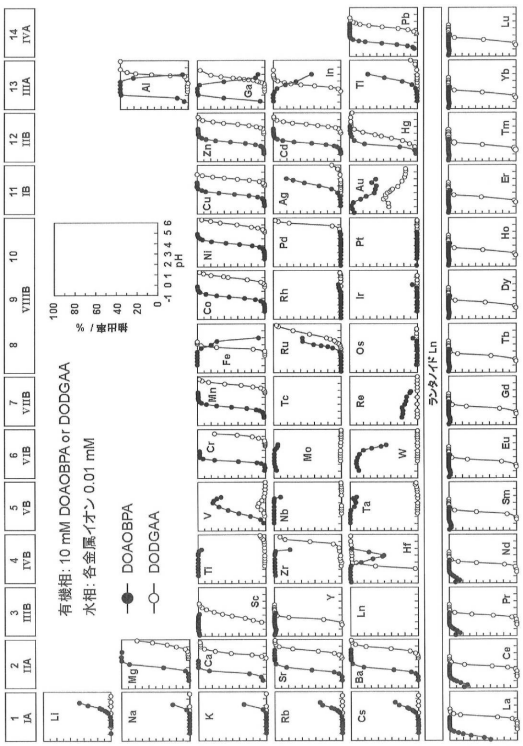
【００５７】

本発明の化合物等は、レアメタルや貴金属等の有価金属や毒性の高い有害金属を抽出するための抽出剤として利用することができる。

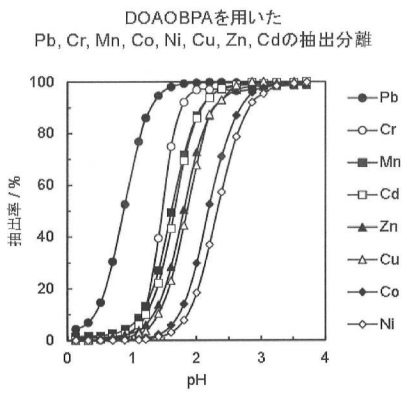
【図１】



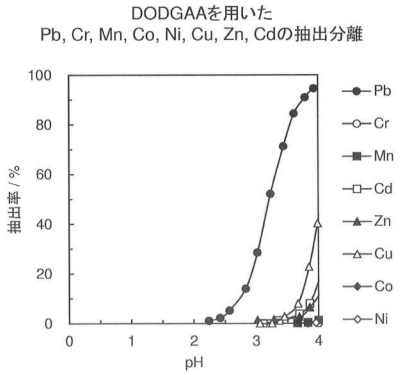
【図２】



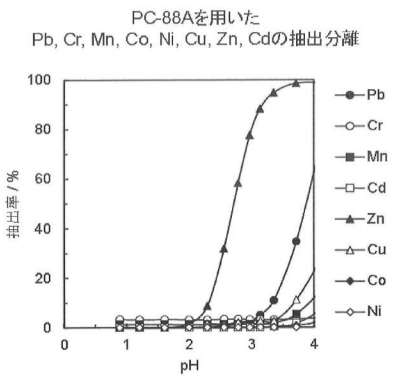
【図３】



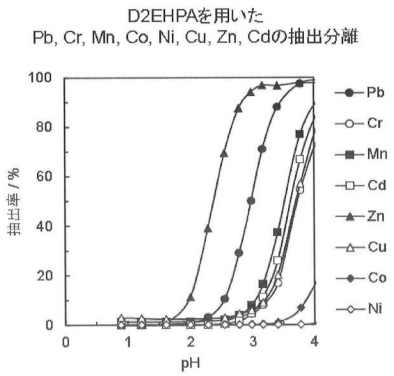
【図４】



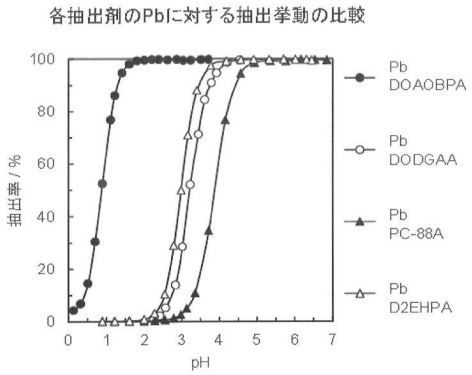
【図５】



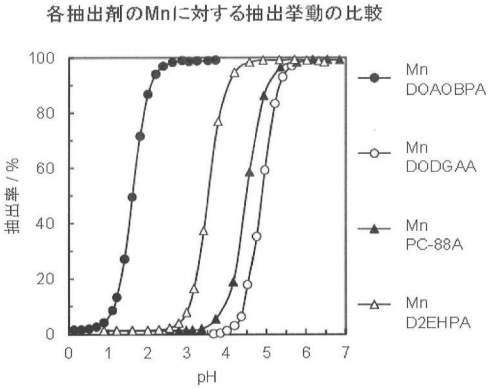
【図６】



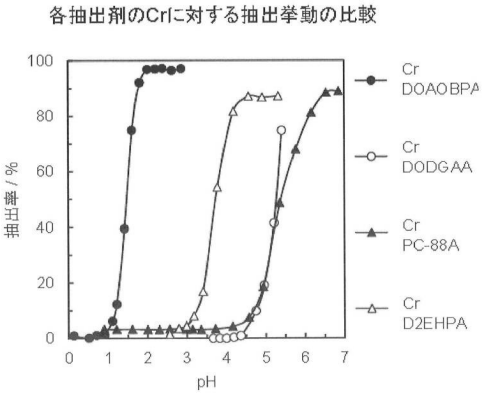
【図７】



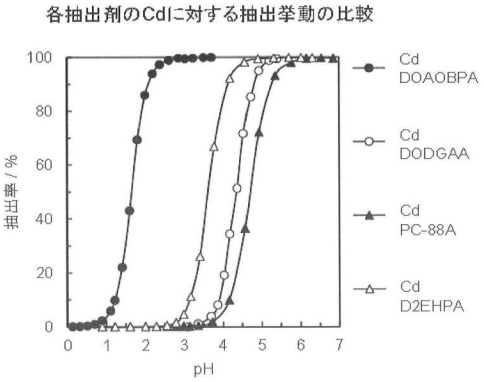
【図９】



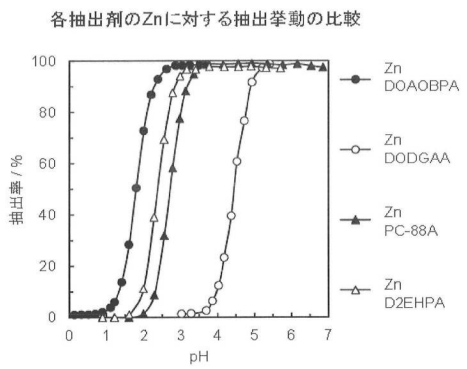
【図８】



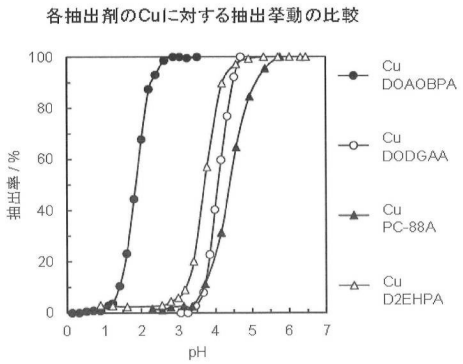
【図１０】



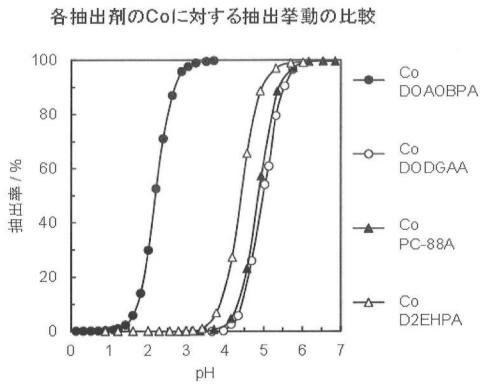
【図１１】



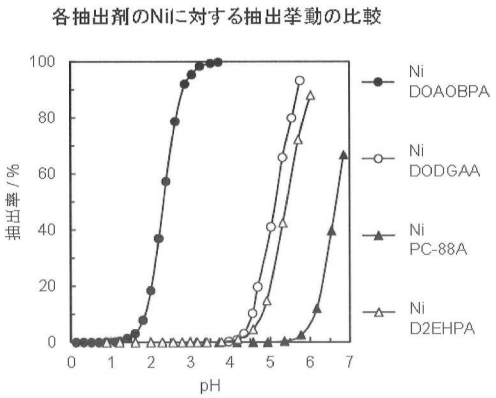
【図１２】



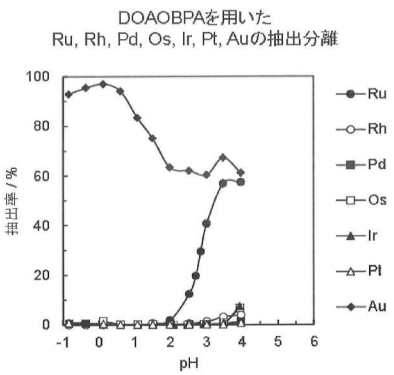
【図１３】



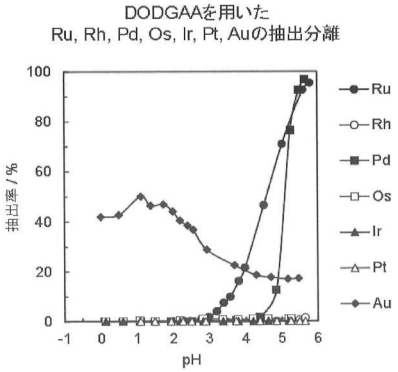
【図１４】



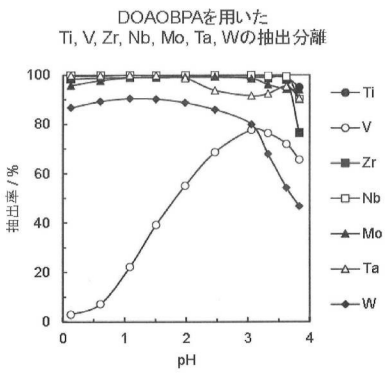
【図１５】



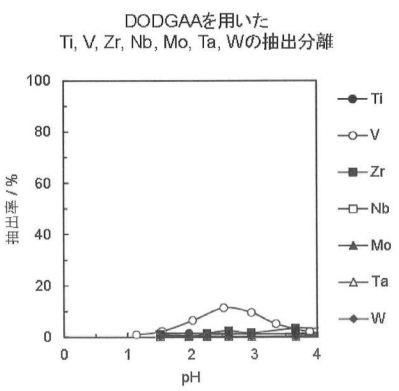
【図１６】



【図１７】



【図１８】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ		
Ｃ２２Ｂ	17/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	17/00	１０１
Ｃ２２Ｂ	23/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	23/00	１０２
Ｃ２２Ｂ	26/12	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	26/12	
Ｃ２２Ｂ	26/10	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	26/10	
Ｃ２２Ｂ	34/30	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	34/30	
Ｃ２２Ｂ	34/20	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	34/20	
Ｃ２２Ｂ	34/10	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	34/10	
Ｃ２２Ｂ	43/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	43/00	１０２
Ｃ２２Ｂ	47/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	47/00	
Ｃ２２Ｂ	58/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	58/00	
Ｃ２２Ｂ	61/00	(2006.01)	Ｃ２２Ｂ	61/00	
Ｂ０１Ｄ	11/04	(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	11/04	Ｂ

(72)発明者　長縄　弘親
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
(72)発明者　岡村　浩之
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
(72)発明者　杉田　剛
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

審査官　伊藤　幸司

(56)参考文献　特開２０１２－１０２０６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－３２７０８５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第５５８０９５２（ＵＳ，Ａ）
特開平３－７２４８８（ＪＰ，Ａ）
New J. Chem.，２０１２年，36，pp.2048-2059
Analytical Sciences，２０１４年，30，pp.513-517

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｆ
Ｂ０１Ｄ
Ｃ２２Ｂ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０／ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）