論文特集「ランタニドの化学」——論文——

(日本化学会誌, 1993, (5), p.555~560)

© 1993 The Chemical Society of Japan

酸性有機リン化合物によるランタニドの溶媒抽出

(1992年10月15日受理)

秋葉 健一*・山田 清文†・中村 重人

酸性有機リン化合物, リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル) (BEHPA), 2-エチルヘキシルホスホン酸水素 2-エチルヘキシル(EHEHPA)およびビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸(BTMPPA), による比較的重いランタニド元素, テルビウム, ツリウムおよびルテチウムの抽出挙動を調べた。ランタニド(M)の分配比は抽出試薬濃度の三乗, 水素イオン濃度の -3 乗に比例して変化し, $M(HA_2)$ として有機相に抽出される。抽出定数は $Tb < Tm < Lu$ と原子番号の順に増加し, また抽出試薬についてはその酸解離定数の順序に $BEHPA > EHEHPA > BTMPPA$ となる。抽出定数は希釈溶媒の種類に依存し, ヘキサン $>$ 四塩化炭素 $>$ 1,2-ジクロロエタン $>$ トルエン $>$ ベンゼンの順となり, ヘキサンではとくに大きく, 有機相反応の寄与について考察した。

1 緒 言

ランタニドの分離精製には溶媒抽出法とイオン交換法が広く用いられてきた。とくにリン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)に代表される酸性有機リン化合物はランタニドに対する抽出能が大きいこと, またその隣接元素間の分離係数が大きいことから, 基礎的な分野から工業的な生産にいたるまで広い範囲の溶媒抽出に用いられている¹⁾²⁾。化学的性質の類似したランタニド元素の相互分離には液-液抽出平衡に基づいた多段操作が行われている。最近, 溶媒抽出試薬がもつ大きな分離能を利用する新しい分離法が試みられている。たとえば, これらの抽出試薬の有機相を薄膜とした液体膜法³⁾⁴⁾, 多段化により精密分離を行う遠心液-液分配クロマトグラフィー⁵⁾⁶⁾あるいは抽出試薬を疎水性樹脂に担持させたカラムクロマトグラフィー⁷⁾などに液-液抽出が展開されている。これらの分離法は基礎となる液-液抽出の平衡と速度の影響を受け, 水相から有機相への抽出のみならず, 有機相から水相への逆抽出挙動が重要となる。これらの分離にはリン酸水素ジアルキル $((RO)_2POOH)$ に加えて, 類似の組成を持つホスホン酸エステル

$((RO)RPOOH)^{8)9)}$ およびジアルキルホスフィン酸 $(R_2POOH)^{10)}$ などが用いられており, その抽出能は $(RO)_2POOH > (RO)RPOOH > R_2POOH$ となり¹¹⁾分離目的に合わせて選択できる。抽出能の低下は逆抽出にはむしろ好都合となり, とくにクロマトグラフィーでは比較的穏やかな酸性度での分離条件の設定が可能になる。さらに, ランタニドの抽出は抽出試薬のみならず, 用いる希釈溶媒によりその平衡や速度が大きく影響を受けると考えられ, それらの寄与を明らかにし希釈溶媒を適切に選択することが重要である。

本研究ではランタニドのうちでも抽出されやすく逆抽出が問題となる比較的重いランタニドのテルビウム, ツリウムおよびルテチウムについて, 酸性有機リン化合物による抽出挙動を調べ, さらに希釈溶媒による抽出定数の変化について調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

抽出試薬は, リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル) (BEHPA; ナカライテスク), 2-エチルヘキシルホスホン酸水素 2-エチルヘキシル (EHEHPA; 商品名 PC-88 A, 大八化学工業所) およびビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸 (BTMPPA; 商品名 Cyanex 272, Cyanamid Canada Inc.) を用いた。市販の各抽出試薬には不純物として二塩基酸が含まれているため, アルカリ洗浄して除去した。抽出試薬の純度は各エタノール溶液を水酸化ナトリウム溶液により電位差滴定して求めた。精製した酸性有機リン化合物の純度は BEHPA で 96 wt%, EHEHPA で 93

東北大学素材工学研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

† 現在 東京電力株式会社柏崎刈羽原子力発電所, 945-05 柏崎市青山町 16-46

- 1) D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier, W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 334(1957).
- 2) T. B. Pierce, P. F. Peck, *Analyst*, **88**, 217(1963).
- 3) H. Matsuyama, K. Komori, M. Teramoto, *J. Membrane. Sci.*, **47**, 217(1989).
- 4) S. Nakamura, M. Takeyasu, K. Akiba, *Proc. Symp. Solvent Extr.* 1991, p.45(1991).
- 5) K. Akiba, S. Sawai, S. Nakamura, W. Murayama, *J. Liq. Chromatogr.*, **11**, 2517(1988).
- 6) T. Araki, T. Ozawa, Y. Kubo, H. Ando, H. Asai, *J. Liq. Chromatogr.*, **11**, 267(1988).
- 7) Y. Wakui, H. Matsunaga, T. M. Suzuki, *Anal. Sci.*, **5**, 189(1989).

- 8) E. O. Otu, A. D. Westland, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **8**, 759(1990).
- 9) D. F. Peppard, G. W. Mason, I. Hucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 245(1961).
- 10) S. Muralidharan, R. Cai, H. Freiser, *J. Liq. Chromatogr.*, **13**, 3651(1990).
- 11) X. Fu, Z. Hu, Y. Liu, J. A. Golding, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **8**, 573(1990).

wt% および BTMPPA で 89 wt% であった。各ランタニドの標準液として、原子吸光分析用標準液（和光純薬工業）を適宜希釈して用いた。その他の試薬はすべて特級試薬を使用した。

2.2 液-液抽出

抽出試薬を含む有機溶液 15 cm³ と 2 ppm の各ランタニドを含む水溶液 15 cm³ を共栓付き遠沈管に入れ、25 °C の恒温室内で 1 時間振とうした。イオン強度は硝酸および硝酸ナトリウムにより 0.1 とした。また、抽出平衡後、ガラス電極を用いて pH を測定した。有機相および水相中のランタニドの濃度は誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP-AES）により求めた。有機相中の濃度は、抽出されたランタニドを 1 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硝酸に逆抽出して定量した。水相中のランタニド濃度の測定では、pH や溶液中のナトリウムイオン濃度が異なるため、抽出平衡後の水相 8 cm³ に 1 M 硝酸ナトリウムを含む 1 M 硝酸溶液を 2 cm³ 加え

て液性を整えた後、ICP-AES で定量した。使用した検量線作成用の各ランタニド標準液は試料溶液と同じ液性とした。

3 結 果

BEHPA などによる抽出平衡は従来から調べられているが、希釈溶媒間での相互比較できるデータは少ない。それぞれの抽出試薬についてここでは代表的な希釈溶媒であるヘキサン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トルエンおよびベンゼンでのランタニドの抽出挙動を調べた。なおこれらの酸性有機リン抽出剤は希釈溶媒中では二量体として存在すると考えられるので、各試薬とも二量体濃度として表示した¹²⁾。

3.1 BEHPA による抽出平衡

抽出試薬 BEHPA を用いて希釈溶媒をヘキサン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンおよびベンゼンに変えて抽出を行った。有機

Fig. 1 Distribution ratio of lanthanides with 0.01 M (BEHPA)₂ as a function of pH

△: Hexane, □: Carbon tetrachloride, ▽: 1,2-Dichloroethane, ○: Benzene
0.10 M (H, Na)NO₃

Fig. 2 Distribution ratio of lanthanides at pH 1.37 as a function of BEHPA concentration

For symbols, see Fig. 1

12) C. F. Baes, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 707(1962).

相を 0.01 M (BEHPA)₂, 水相を 0.1 M (H, Na)NO₃ 水溶液として二相間のランタニドの分配を調べた。各ランタニドの分配比の pH 依存性を図 1 に示す。それぞれのランタニドの抽出平衡について, pH に対する $\log D$ のプロットの傾きは 2.7~2.8 と 3 に近い値となり, 原子番号が大きいほど分配比は大きい。なお, ヘキサンを溶媒とした場合は分配比が高くなり, ツリウムおよびルテチウムでは十分なプロットが得られていない。このような場合には逆抽出も困難になる。

一定の pH (1.37) における各ランタニドの分配比の抽出試薬濃度依存性を図 2 に示す。いずれの場合も, 分配比の広い範囲で対数プロットの傾きは約 3 の直線関係を示している。これらの結果より抽出平衡式は (1) 式のように考えられる。

ここで M はランタニド, HA は抽出試薬, 添字の aq, org は, それぞれ水相, 有機相中の化学種を示す。抽出定数 K_{ex} は (2) 式で示される。

$$K_{ex} = \frac{[M(HA_2)_3]_{org}[H^+]_{aq}^3}{[M^{3+}]_{aq}[(HA)_2]_{org}^3} \quad (2)$$

これらの実験結果から見積もられた抽出定数の値を表 1 に一覧す

る。各ランタニドで最大の抽出定数を示すヘキサンと最小値を示すベンゼンでの $\log K_{ex}$ の差は 3 を越え 希釈溶媒が大きく影響することがわかる。

3.2 EHEHPA による抽出平衡

同じように希釈溶媒を変えて有機相を 0.03 M (EHEHPA)₂ とし, 分配比の pH 依存性を調べた結果を図 3 に示す。各ランタニドおよび各希釈溶媒において, pH に対する $\log D$ のプロットの傾きは約 3 となった。また, 一定の pH における分配比の試薬濃度依存性をルテチウムの場合について図 4 に例示する。各プロットの傾きは約 3 となった。これらの結果は, 前述の BEHPA と同じであり, 抽出平衡式は (1) 式のように考えられる。抽出定数も BEHPA と同様に求め表 1 に示す。最大のヘキサンと最小のベンゼンとの間の $\log K_{ex}$ の差は各ランタニドで 2.4~2.6 を示し, 希釈溶媒の影響は大きい。

3.3 BTMPPA による抽出平衡

各希釈溶媒で有機相を 0.04 M (BTMPPA)₂ とした分配比の pH 依存性を図 5 に示す。直線の傾きは 2.5~2.9 となり, 3 より幾分小さい値となっている。一般に pH の増加によって $\log D$ は直線的に増加し, やがて一定値となる。抽出能が弱い BTMPPA では, 低い $\log D$ 値で一定値に近づきはじめる。見かけ上小さな傾

Table 1 Extraction constants of lanthanides with BEHPA, EHEHPA and BTMPPA

Extractant	Lanthanide	$\log K_{ex}$				
		Hexane	Carbon tetrachloride	1,2-Dichloroethane	Toluene	Benzene
BEHPA	Tb	3.39	1.54	0.65		0.29
	Tm	5.19	3.33	2.34		2.00
	Lu	6.00	4.11	3.08		2.78
EHEHPA	Tb	0.81	-0.93	-1.32	-1.40	-1.74
	Tm	2.41	0.78	0.45	0.29	-0.01
	Lu	3.50	1.48	1.20	1.10	0.92
BTMPPA	Tb	-1.80	-2.85	-3.41		-3.47
	Tm	-0.14	-1.02	-1.78		-1.76
	Lu	0.63	-0.22	-0.93		-0.97

Fig 3 Distribution ratio of lanthanides with EHEHPA as a function of pH

0.03 M (EHEHPA)₂, Δ : Hexane, $\square$: Carbon tetrachloride, $\bullet$: Toluene, $\circ$: Benzene
0.01 M (EHEHPA)₂, ∇ : 1,2-Dichloroethane

きを示すと考えられる。この場合でも抽出平衡は(1)式になると考えられ、抽出定数 K_{ex} を求め表1に示す。ヘキサンとベンゼン間の $\log K_{ex}$ の差は BEHPA や EHEHPA の場合に比べて幾分小さく 1.6~1.7 となり、また、1,2-ジクロロエタンとベンゼン間の差はほとんどない。

4 考 察

表1からわかるように、 K_{ex} は金属、抽出試薬および希釈溶媒の組み合わせにより大きく異なっており、ルテチウム-BEHPA-ヘキサン系で最も大きく、テルビウム-BTMPPA-ベンゼン系で最も小さい。いずれの系でも K_{ex} は $Tb < Tm < Lu$ となり、これはランタニド収縮により電荷密度が増加し、錯形成しやすくなることによる。

4.1 希釈溶媒の影響

希釈溶媒を変えることにより K_{ex} は大きく変化し、たとえば

Fig. 4 Distribution ratio of lutetium as a function of EHEHPA concentration

For symbols, see Fig.3

pH 1.35 (pH 1.92 only for 1,2-dichloroethane)

ルテチウム-EHEHPA 系では、ヘキサン>四塩化炭素>1,2-ジクロロエタン>トルエン>ベンゼンの順となっている。ツリウムおよびテルビウムの場合も同様の順となり、特にヘキサン系の

Fig. 6 Relation between extraction constants of lanthanides with EHEHPA and solubility parameters of diluents

Fig. 7 Extraction equilibria of lanthanides with organophosphorus acids

Fig. 5 Distribution ratio of lanthanides with 0.04 M (BTMPPA)₂ as a function of pH

For symbols, see Fig.1

K_{ex} 値は大きい。有機相の寄与が著しいことから、試みに希釈溶媒の溶解パラメーター δ_{org} に対して EHEHPA 系の抽出定数をプロットすると、図 6 が得られる。各金属錯体の K_{ex} 値は δ_{org} が増すにつれて一様に減少し、 $\delta_{org}=9.15$ (cal mol⁻¹ cm⁻³)^{1/2} のベンゼン付近で最小となり、さらに 1,2-ジクロロエタンで増大している。BEHPA や BTMPPA についても類似の変化を示している。通常、 β -ジケトンなどのキレート試薬による金属の抽出では、希釈溶媒を変えても K_{ex} は大きく変わらないことが知られている¹³⁾¹⁴⁾。 K_{ex} が希釈溶媒に大きく影響される酸性有機リン化合物抽出系では、キレート抽出系と類似の溶媒効果に加えて、この系に特有の効果が作用していると推測される。ランタニドの液-液抽出に含まれる個別の平衡は図 7 のように表すことができる。ここで、 K_{dim} は抽出試薬の二量化定数、 P_{HA} は試薬の分配定数、 K_a は試薬の酸解離定数、 β_{MA3} は錯体の安定度定数、 P_{MA3} は錯体の分配定数、および $\beta_{S,3}$ は自己付加錯体生成定数を表す。以上の関係より抽出定数 K_{ex} は (3) 式で表せる。

$$K_{ex} = \frac{\beta_{MA3} \cdot P_{MA3} \cdot \beta_{S,3} \cdot K_a^3}{K_{dim}^3 \cdot P_{HA}^3} \quad (3)$$

β_{MA3} と K_a^3 は水相反応の平衡定数であり希釈溶媒が変化しても抽出定数に影響しない。一方、 P_{MA3} と P_{HA}^3 は二相間の分配定数であり、また $\beta_{S,3}$ と K_{dim}^3 は有機相中での反応の平衡定数であるのでそれぞれ希釈溶媒の影響を受けると考えられる。ここで、キレート抽出系では抽出試薬とその錯体の分配係数の間には (4) 式の相関関係があることが知られている¹³⁾¹⁴⁾。

$$\log P_{MA3} = n \log P_{HA} + \text{const.} \quad (4)$$

この関係が酸性有機リン化合物抽出系にも適用できるならば、 P_{MA3} と P_{HA} の変化は互いに補償しあい、溶媒が変化しても P_{MA3}/P_{HA}^3 に大きな変化はないと考えられる。最も希釈溶媒の変化の影響をうけるのは $\beta_{S,3}$ および K_{dim} と予想される。ここで同じ有機リン化合物であるリン酸水素ジブチルの二量化定数は、ヘキサン>四塩化炭素>トルエン>ベンゼンの順となる¹⁵⁾ことが知られている。また、ここで使用した酸性有機リン化合物についても二量体定数はヘプタン>ベンゼンの関係があることが報告されており¹⁶⁾、おそらく二量化定数の希釈溶媒による変化はリン酸水素ジブチルの場合と類似していると考えられる。一方、 $\beta_{S,3}$ も有機相中の付加反応であることを考慮すると、希釈溶媒の影響は先の二量化定数の序列に類似していると考えられる。実際キレートと中性配位子の付加錯体生成定数は希釈溶媒の溶解パラメーターが増すと減少することが知られている¹⁷⁾。これらのことから $\beta_{S,3}$ もヘキサン>四塩化炭素>トルエン>ベンゼンの序列になると予想される。したがって、 $\beta_{S,3}$ と K_{dim} の変化の序列は同じと

なり、 $\beta_{S,3}/K_{dim}^3$ の比は相互に補償しあうため K_{ex} の変化は小さくなると思われる。ここで K_{ex} 自身がヘキサン>四塩化炭素>トルエン>ベンゼンの序列になっていることは K_{dim}^3 に比べて $\beta_{S,3}$ の変化の影響が大きいことを示唆している。

このように希釈溶媒は抽出平衡に大きな影響を及ぼすことから、逆抽出も考慮に入れて分離に最適の希釈溶媒を選択することが大切である。またこれらの希釈溶媒を適宜混合して用いることにより最適の抽出定数に調節することも可能になる¹⁸⁾。

4.2 抽出試薬の比較

表 1 から、ランタニドの抽出定数は BEHPA>EHEHPA>BTMPPA の順となることがわかる。BEHPA では二つのアルキル基が酸素原子を介してリン原子に結合し、また EHEHPA では一つのエステル結合と、もう一つのアルキル基が直接リン原子と結合している。また、BTMPPA では二つのアルキル基が直接リン原子と結合している。エステル結合を介してリン原子に結合している場合、アルキル基の電子供与性が弱まり、 $\downarrow$ 酸解離定数は BEHPA>EHEHPA>BTMPPA の順となり、BEHPA の方が試薬アニオンの濃度が高くなり、抽出が増すと考えられる。なお、25% 水-75% エタノール中の pK_a はアルキル鎖に依存せず、(RO)₂POOH でおよそ 4、(RO)RPOOH で 5 および R₂POOH で 6 と報告されており¹⁹⁾、上記の順となっていることがわかる。

次に各酸性有機リン抽出剤系での $\log K_{ex}$ 値の比較を図 8 に示す。ここでは仮に、EHEHPA における各金属イオンの $\log K_{ex}$ 値に対して他の系の値をプロットした。それぞれの系で大部分のプロットは勾配 1 の直線に近く、ほぼ比例していることがわかる。また四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンおよびベンゼンを希

Fig. 8 Comparison of extraction constants of lanthanoids with organophosphorus acids

△△: Hexane, □■: Carbon tetrachloride, ▽▽: 1,2-Dichloroethane, ○●: Benzene

13) 秋葉健一, 分析化学, 21, 1630(1972).

14) K. Akiba, N. Suzuki, H. Asano, T. Kanno, *J. Radioanal. Chem.*, 7, 203(1971).

15) Y. Marcus, A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley-Interscience, London (1969) p. 533.

16) Y. Miyake, H. Matsuyama, M. Nishida, M. Nakai, N. Nagase, M. Teramoto, *Hydrometallurgy*, 24, 19 (1990).

17) K. Akiba, M. Wada, T. Kanno, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1031(1981).

18) 新苗正和, 斎藤 勇, 坂本 宏, 中廣吉孝, 若松貴英, 日本金属学会誌, 55, 310(1991).

19) P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, G. Mason, L. Kaplan, E. P. Horwitz, H. Diamond, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3, 435(1985).

積溶媒とした場合のプロットは直線に近い値を示すのに対し、ヘキサンの場合は BEHPA では幾分大きい方へ、BTMPPA では幾分小さい方へずれを示している。BTMPPA の下方へのずれは、試薬がヘキサン中で二量体に加えて多量体も含んでいる可能性を示唆している。かなりのばらつきはあるものの、このような比例関係は分配比の予想や希釈溶媒の選択の目安としても役立つと考えられる。

5 結 論

ランタニドは $M(HA_2)_3$ として有機相に抽出され、その抽出定

数は原子番号の順に増加する。酸性有機リン化合物の抽出能は $BEHPA > EHEHPA > BTMPPA$ の順に低下し、より穏やかな酸性度での逆抽出が可能となり多段の分離操作に都合がよい。抽出平衡は希釈溶媒の影響を受け抽出定数はヘキサン>四塩化炭素>1,2-ジクロロエタン>トルエン>ベンゼンの順となった。ここで得られた抽出定数の序列は抽出試薬や希釈溶媒の選択の指針として有用である。

A Special Edition for Lanthanide Chemistry

Solvent Extraction of Lanthanides by Acidic Organophosphorus Compounds

Kenichi AKIBA*, Kiyofumi YAMADA† and Shigeto NAKAMURA

*Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University; 2-1-1 Katahira, Aoba-ku,
Sendai-shi 980 Japan*

† *Present address: Kashiwazaki Kariwa Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company;
16-46 Aoyama-cho, Kashiwazaki-shi 945-03 Japan*

Organophosphorus acids have been widely employed for extraction separation of lanthanides owing to their high extractability and large separation factor for lanthanide elements. The extraction behavior of heavier lanthanides, terbium, thulium and lutetium, was investigated by employing three kinds of organophosphorus acids, bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate (BEHPA), 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate (EHEHPA) and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (BTMPPA). An organic extractant solution was equilibrated with an equal volume of aqueous solution containing lanthanide ions for 1 h at 25 °C. After centrifugation, the concentration of lanthanide in the aqueous phase and in the acidic stripping solution from the organic phase was determined by ICP-AES. Lanthanides(M) were extracted as $M(HA_2)_3(HA)_2$ is the dimer of extractant). The extraction constant (K_{ex}) increased with atomic number owing to lanthanide contraction and decreased in the order, $BEHPA > EHEHPA > BTMPPA$ (see Table 1) in accordance with the decreasing order of their acid dissociation constants. The K_{ex} value greatly depended on the diluent used: hexane>carbon tetrachloride>1,2-dichloroethane>toluene>benzene for each lanthanide-EHEHPA complex. Organic phase reactions such as dimerization of extractants and self adduct formation presumably play important roles in extraction equilibria. These regular trends would be useful guide for the selection of suitable diluents.