

# 東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	イオン液体三相系による金属イオンの抽出分離に関する研究
作成者（著者）	戸井田, 美月
公開者	東邦大学
発行日	2021.03.17
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 平山直紀
著者版フラグ	none
報告番号	32661甲第1003号
学位記番号	甲第160号
学位授与年月日	2021.03.17
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	<a href="https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD28182540">https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD28182540</a>

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

平成30年入学	研究分野	化学	氏名	戸井田美月
審査委員	(主査) 東邦大学理学部	教授	平山 直紀	
	(副査) 東邦大学理学部	教授	高橋 正	
	(副査) 東邦大学理学部	教授	幅田 揚一	
	(副査) 東邦大学理学部	准教授	森田耕太郎	
(論文題目)				
イオン液体三相系による金属イオンの抽出に関する研究				
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨)				
<p>本論文は、疎水性イオン液体 (IL) を用いて抽出相を2つもつ三相抽出系を構築し、これを金属イオンの抽出分離に適用するための基礎的検討を行ったものであり、その研究成果は以下の通りである。</p> <p>溶媒抽出法は二相間の物質分配を利用した物質分離法であり、抽出相が1つであることから、1回の操作で単離できる物質は原理的に1種に限定される。これに対し、互いに混和しない三相系を構築すれば1回の操作で複数の物質を同時分離できるが、三相を構成できる2種の疎水性非水溶媒の選択肢が限られており、その構築は必ずしも容易ではない。そこで本研究では、近年抽出相溶媒として注目されている疎水性ILが高い極性を有することを利用して新たな三相系を構築し、これを金属イオン分離に利用する可能性について検討を行った。</p> <p>論文第二章では、疎水性ILである1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (<math>[C_4mim][Tf_2N]</math>) が無極性溶媒であるシクロヘキサンと混和しないことを利用してシクロヘキサン/水/<math>[C_4mim][Tf_2N]</math>三相系を構築し、この系を用いてFe(II)とFe(III)の同時分離を試みた。IL相へのFe(II)の抽出には2,2'-ビピリジン (bpy) を用いたイオン交換抽出を、シクロヘキサン相へのFe(III)の抽出にはトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) を用いたイオン対抽出をそれぞれ適用することで、酸化状態の異なる同一元素の同時分離に成功した。</p> <p>論文第三章では、第二章の三相系におけるFe(III)の抽出速度がシクロヘキサン/水二相系より遅い原因を検討した。その結果、IL相自体ではなくIL相成分の存在が影響している可能性が示唆された。酸性条件下の水/IL二相系で実験を試みたところ、どちらの相にも混和しない微小体積相 (以下「新たな相」) が形成されることを発見した。そしてこの相へのFe(III)の抽出挙動が三相系のシクロヘキサン相への抽出挙動と類似していることから、三相系ではこの「新たな相」の成分がシクロヘキサン相に溶存し、こ</p>				

れが抽出速度低下に結びつくと結論づけた。

論文第四章では、この「新たな相」の構成成分について評価するとともに、水/IL二相系の振とうで生じるこの「新たな相」を金属イオンの濃縮分離の場として利用するというもうひとつの三相抽出系の構築可能性について検討を行った。「新たな相」が形成される条件とその物理的性質を精査した結果、 $(\text{H}_3\text{O})\text{TOPO}^+$ 、 $\text{TOPO}$ 、 $\text{Tf}_2\text{N}^-$ のほか $\text{C}_4\text{mim}^+$ も含まれること、およびこの相が $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ よりも低極性であることを見いだした。類似の相は有機溶媒系でも形成されることがあり、その場合は有機溶媒より高極性であることが知られているが、今回の相はそれとは逆の性質を示した。さらにこの相が微小体積であることから、敢えてこれを抽出相として用いることを検討し、いくつかの金属イオンについて選択的抽出が可能であるという知見を得た。

これらの成果は、抽出相溶媒として最近注目されている疎水性ILの三相抽出系への広汎な適用可能性を示すものとして注目されている。第二章で取り扱った三相系自体は従前より知られている系であるが、これを同一元素の化学種分離に適用した例はこれまで報告がなく、さまざまな分野での応用可能性がある。また、第三章で紹介した「新たな相」は、その微小さゆえにこれまで発見されておらず、またこの相の発見によりIL抽出系でいくつか指摘されていた奇妙な現象を説明可能となるという点で高く評価できる。さらに、第四章で構築した三相系は、これまでにないタイプの新たな物質濃縮分離の場として期待できる。

以上の結果から、本論文は博士(理学)の学位を授与するに値する十分な内容を有するものであると全員一致で判定した。

# 東邦大学審査学位論文（博士）の要旨

## 論文要旨

戸井田 美月

### 論文題目

イオン液体三相系による金属イオンの抽出分離に関する研究

### 論文要旨

一般に溶媒抽出は抽出相が一つである二相系で行われ、一度の操作で一つの物質しか選択的に抽出することができない。しかし、二つの抽出相を備える三相系を用いれば、一度に二つの物質を別々の相へ分離することができる。本研究では、近年抽出溶媒として注目されているイオン液体 (Ionic liquid; IL) を用いた三相系による金属イオンの抽出分離を目的とした。IL はイオンのみで構成される不揮発性液体である。さらに、その抽出過程で生じた現象についても検討し、新規抽出系構築の足掛かりとなる知見の収集も試みた。

無極性抽出相としてシクロヘキサン、高極性抽出相として疎水性 IL の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $C_4mimTf_2N$ ) を用いたシクロヘキサン/水/IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出を行った。Fe(II) と Fe(III) の抽出剤として 2,2'-ビピリジン (bpy) およびトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) をそれぞれ選択した。Fe(II)-bpy 錯体が IL カチオン ( $C_4mim^+$ ) とのイオン交換により IL 相に抽出され、一方で、Fe(III)-TOPO 錯体は IL アニオン ( $Tf_2N^-$ ) とイオン対を形成することでシクロヘキサン相に抽出されると推定される。三相抽出系において  $2.7 \leq pH \leq 3.5$  の条件下で Fe(II) と Fe(III) の相互分離が可能であると示唆された。実際に Fe(II) と Fe(III) の同時分離を試みたところ、それぞれ IL 相とシクロヘキサン相へ定量的に抽出され、Fe(II) と Fe(III) の相互分離が達成された。

この系において Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下が生じたため、次にその原因を追究した。飽和濃度に近い  $C_4mimTf_2N$  が水相中に存在するときに速度低下が生じたことから、 $C_4mimTf_2N$  が Fe(III) の抽出剤である TOPO に影響を与えていると推測された。そこで TOPO を用いた水/IL 二相抽出系による Fe(III) の抽出を行ったところ、水-IL 界面に『新たな相』が形成され、この新たな相への Fe(III) の抽出速度はかなり遅かった。さらに新たな相がシクロヘキサンに可溶であることから、三相抽出系のシクロヘキサン相にはこの新たな相を構成する成分が存在し、それが三相抽出系における Fe(III) の抽出速度低下を引き起こしていると考えられる。

上記の『新たな相』は  $C_4mimTf_2N$  系において  $pH < 5.5$  で形成された。成分には  $(H_3O)TOPO^+$ 、 $Tf_2N^-$ 、フリーの TOPO および  $C_4mim^+$  が関与すると考えられる。体積は IL 相体積の約 4% となり、目的物質を約 100 倍に濃縮することが可能となる。また、どのような金属でも程度は異なるが新たな相へ抽出されたことから、新たな相を抽出相として利用可能であることが示唆された。