

高レベル廃液の溶媒抽出法の向上を目指した界面の分光研究

A Spectroscopic study on interface toward improvement of solvent extraction method

for high-level liquid waste

*日下 良二, 渡邊 雅之

日本原子力研究開発機構

高レベル廃液の処理法として溶媒抽出技術の向上を目指すために、水相と有機相の界面で起こる溶媒抽出機構の解明を試みている。今回、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いることで、抽出される金属が、約 1 nm の極薄界面において、バルク相中とは異なった構造の錯体を形成して、存在していることを示す結果を得た。

キーワード: 分離変換, 溶媒抽出, 界面, 和周波発生分光

1. 緒言 水相と有機相の境界領域である液液界面は、溶媒抽出において重要な働きを担っていることが知られている。しかしながら、実験的な困難さが原因で、界面で起こる溶媒抽出機構の詳細は未知のままである。従って、界面で起こる溶媒抽出機構を解明することができれば、その新しい知見に基づいて、高レベル廃液の処理法としての溶媒抽出技術の向上に資することができるのではないかと考え、本研究を進めている。講演では、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法という、約 1nm の極薄界面における分子の構造情報を得ることができる非線形分光法を紹介し、この方法を用いることによって、抽出される金属が界面でどのような状態で存在しているかを明らかにする研究について発表する。

2. 方法 酸性リン酸(HA)は高効率でランタノイド(Ln)を水相から有機相へ抽出する。以下の反応に従って生成した $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ 錯体が有機相に移行すると考えられている。



本研究では、この様な Ln と HA の錯体が空気/水界面で存在するかどうか、存在する場合、どのような状態で存在しているかを明らかにする。有機相と違って、空気中へは錯体は移行しないため、金属錯体が界面活性であれば、比較的簡単に空気/水界面で金属錯体を捉えられると考え、今回は空気/水界面を選んだ。

試料は、一般的に工業的にも用いられているジ-2-エチルヘキシルリン酸 (HDEHP) と硝酸ユウロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を溶かした水溶液を用いた。この試料水溶液の表面に、可視光(800 nm)と赤外光(~3200 cm^{-1})の超短レーザーパルスを集光し、和周波光(ω_{SFG})を発生させた。時間的に遅延した別個に発生させた和周波光(ω_{LO})と ω_{SFG} を同軸で分光器へ導入し、CCD で検出した。同様の測定を z-cut 水晶に対して行うことで、界面の振動スペクトルに対応する $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを得た ($\text{Im}\chi^{(2)}$ は、二次の非線形感受率の虚部)。

3. 結果 水分子の OH 伸縮振動領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを観測することで、界面に存在する水分子の配向や水素結合の強さについての情報を得た。その結果、HDEHP のみを溶かした水溶液の空気/水界面 (表面) と、HDEHP 及び Eu を溶かした水溶液の表面では、水分子の配向が大きく異なっていることが分かった。これは、HDEHP と Eu の錯体が界面に存在していることを示唆する結果である。さらにその錯体はバルク相中とは異なった構造で存在していることを示す実験結果を得た。講演ではこの結果を踏まえて、界面まで含めた溶媒抽出機構について言及する。

*Ryoji Kusaka and Masayuki Watanabe

Japan Atomic Energy Agency