

溶媒抽出において有機相中でつくられる溶液構造と第三相生成メカニズムの解明

Microscopic structure of organic phase during solvent extraction and elucidation of third-phase formation mechanism

*元川 竜平¹, 小林 徹¹, 遠藤 仁^{1,2}

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 高エネルギー加速器研究機構

リン酸トリブチル (TBP) とオクタンからなる有機相中に、硝酸ジルコニウムを液-液抽出したときにつくられる溶液構造を中性子小角散乱 (SANS) 法と EXAFS 法を用いて明らかにした。この溶液構造と有機相の相分離現象 (第三相の形成) について考察した。

キーワード: 抽出, 第三相, 階層構造

1. 緒言

液-液抽出法は、PUREX プロセスやランタノイド、白金族金属等を分離するための基盤技術である。その有機相には金属錯体に加えて水、酸、有機配位子が含まれるため、4 成分による複雑なナノ集合構造が形成される。この複雑液体は、それぞれの組成比に依存してミセル、逆ミセル、或いはマイクロエマルジョンを形成することが予想されるものの、その微視的構造はこれまでに明らかにされていない。また、これらの構造の粗大化は有機相の相分離 (第三相の生成) に深く関係するため、その解明が求められる。そこで、本研究では EXAFS 法と SANS 法を用いて液-液抽出系における有機相中の微視的構造を観察した。¹⁻³

2. 実験

水相にジルコニウム-硝酸 (10.5 N)、有機相にリン酸トリブチル (TBP, 0.5 M) -オクタンによる液-液抽出系で得られた有機相について、抽出される金属錯体の濃度を 7.0 - 32 mM の範囲で変化させたときのナノ構造変化を EXAFS 及び SANS 法により観察した。EXAFS 実験は放射光施設 (SPring-8) に設置される分光器 (BL-11XU) を用いて行い、SANS 実験は米国オークリッジ国立研究所の核破砕中性子源 (SNS) に設置される EQ-SANS (BL-6) を用いて実施した。

3. 結果と考察

錯体濃度の異なる 4 種類の有機相について EXAFS 測定を行ったところ、得られたスペクトルは濃度に依存せずに同様の結果を示した。そのスペクトルを解析したところ、金属錯体は硝酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$) であることがわかった。次に、同様の試料について SANS 法を用いて測定した結果、6-7 個の硝酸ジルコニウム錯体の親水性部分が硝酸・水分子・有機配位子を介して水素結合ネットワークを形成し、外側が疎水的な逆ミセル的会合体 (Primary cluster) を有機相中でつくること。さらに、これらの会合体がクーロン相互作用あるいは枯渇効果を介して集合することでさらに大きな凝集物 (Super cluster) を形成することを明らかにした。また、Primary cluster による凝集挙動 (溶液構造の粗大化) はファンデアワールスの状態方程式に従うことが明らかにされた。このことは、Primary cluster の希薄溶液は熱力学的には気相として取り扱えることを示唆している。

4. 参考文献

- [1] Motokawa, R. et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 34, 399-406, 2016
- [2] Mu, J. et al., *J. Phys. Chem. B*, 122, 1439-1452, 2018
- [3] Motokawa, R. et al., *ACS Cent. Sci.* 2019 (DOI: 10.1021/acscentsci.8b00669)

*Ryuhei Motokawa¹, Tohru Kobayashi¹, and Hitoshi Endo^{1,2}

¹Japan Atomic Energy Agency, ²KEK