

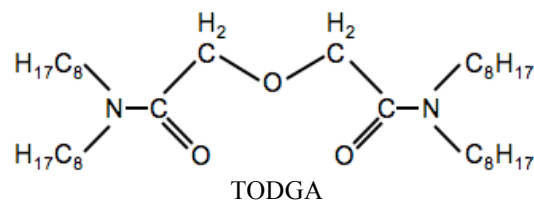
2B04

紫外レーザーによる電子励起過程を利用した溶媒抽出法の開発

(原子力機構) ○佐伯盛久、佐々木 祐二、横山 淳

【序】元素分離は原子力分野における再処理プロセスのみならず、一般産業分野においても重要な技術であり、現在では有機相／水相の2相系による溶媒抽出法を中心とした研究が進められている。しかし、既存の溶媒抽出法では溶液中での元素イオンの化学的挙動の違いを利用するため、化学的性質が類似した元素群を効率的に分離するのは困難である。一方、レーザーを用いると元素固有の電子励起状態を利用して特定の元素だけを選択的に酸化または還元できることが知られており、この光酸化・還元過程と溶媒抽出法を組み合わせると、既存の手法では困難な元素群の分離が容易になる可能性がある。本研究では、有機相／水相での元素選択的なレーザー誘起溶媒抽出法の開発を目指し、塩化ユウロピウム EuCl_3 と有機配位子 TODGA (N,N,N',N'-Tetraoctyldiglycolamide)

が錯形成した有機相と、水相で形成された2相系において、有機相にレーザーを照射して Eu^{3+} イオンを光還元した時の Eu イオンの分配挙動を調べたので報告する。



【実験】図1に実験の手順を示す。まず、0.05M-TODGA in 1-Octanol / 0.03M- EuCl_3 in H_2O 溶液の2相系において pH 調節により水相から有機相へ Cl^- イオンと共に Eu^{3+} イオンを抽出し、 Eu^{3+} と TODGA および Cl^- が錯形成した $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ の 1-Octanol 溶液を用意する。次に、作成した $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ in 1-Octanol 溶液と水で2相系を形成し、有機相—水相間で反応 $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + n\text{TODGA} + 3\text{Cl}^-$ が平衡になるよう5分間攪拌する。その後、有機相側だけに 266 nm のナノ秒パルス紫外レーザー光 (10Hz, 80mJ/cm²) を照射し、その時の有機相および水相における Eu イオンの発光・吸収スペクトルを測定した。なお、発光スペクトル測定では 266nm のナノ秒パルスレーザー光で励起し、レーザー照射後 100–900ns に発生する発光だけを分光器 (SPEX 270M) で検出した。また、水中での Eu イオンの発光強度は弱くて検出しにくいいため、水相側に 15-Crown-5-Ether を添加して Eu イオンの発光強度を増強させた。

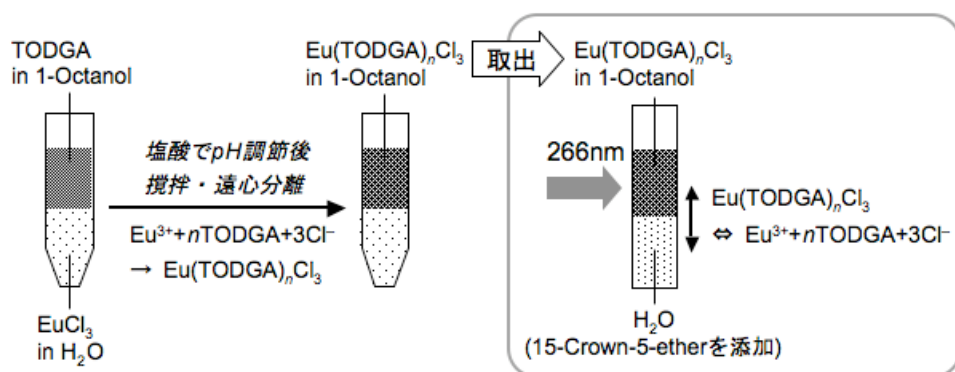


図1 実験手順

【結果および考察】図2(a)に Eu^{3+} イオン抽出前と抽出後に測定した有機相の吸収スペクトルを示す。抽出前には~310nm 付近に TODGA のカルボニル基部分の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属できる弱

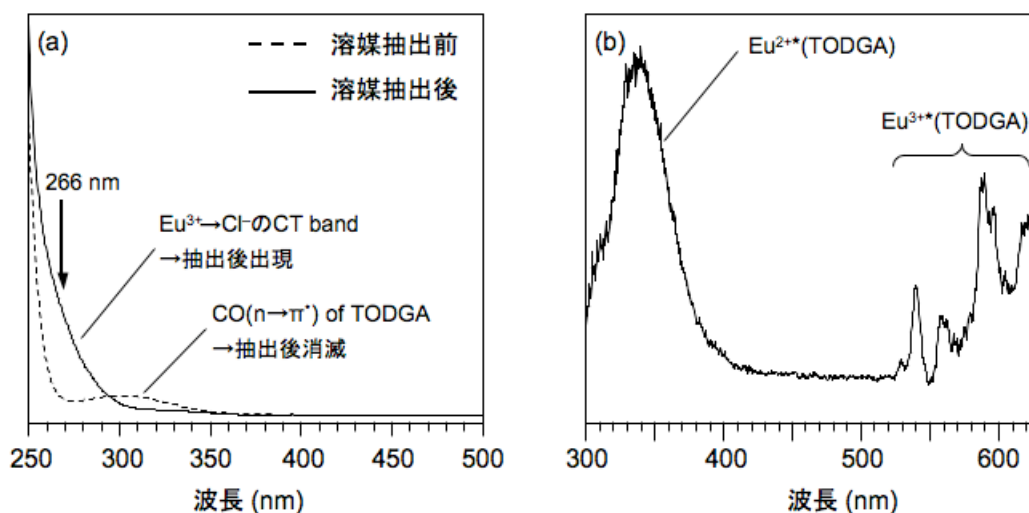
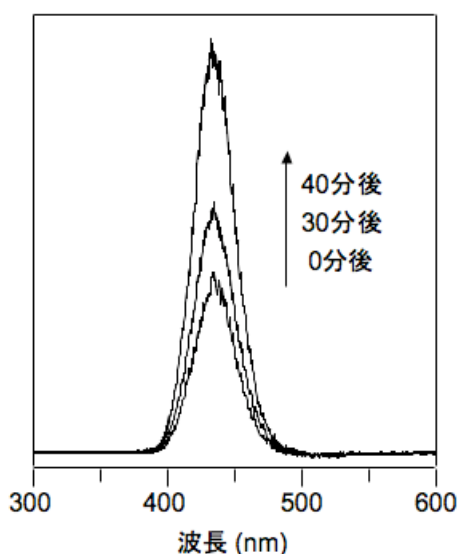


図2 有機相の(a)発光スペクトル、および(b)吸収スペクトル

い吸収バンドが観測されたのに対し、イオン抽出後には~310nm 付近の吸収バンドは消失し、その一方で<300nm の領域に $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ 内の $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ への電荷移動に帰属できる強い吸収バンドが出現した。さらに、強い吸収バンドを 266nm の紫外レーザーで励起しその発光スペクトルを測定した結果、図 2 (b)に示すように、励起した $\text{Eu}^{3+}*(\text{TODGA})_n$ からの発光 (530–630nm 付近) と共に電荷移動により還元された $\text{Eu}^{2+}*(\text{TODGA})_n$ からの発光 (~340nm 付近) が観測された。以上の結果より、 Eu^{3+} イオンは TODGA とカルボニル基部位において錯形成しており、また $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ 内の電荷移動吸収帯を励起することにより Eu^{3+} イオンを Eu^{2+} イオンへ還元できることを確認した。

次に、有機相側だけに 266nm の紫外レーザー光を照射して $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ 内の $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ への電荷移動吸収帯を励起した時の、水相側の発光スペクトル変化を測定した。その結果、図 3 に示すように、 Eu^{2+} イオンと 15-Crown-5-Ether が錯形成した $\text{Eu}^{2+}(\text{15-Crown-5-Ether})_n$ からの発光が 440nm 付近に観測され、有機相にレーザーを照射し続けるとその発光強度が増大する、すなわち水相における Eu^{2+} イオンの量が増加することがわかった。このことは、有機相中で $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3$ 内の電荷移動吸収帯を励起することにより、有機相から水相への Eu イ



オンの移動が促進されることを示唆している。現在、有機相中において電荷移動により生成した $\text{Eu}^{2+}*(\text{TODGA})_n$ が還元により生じる余剰エネルギーにより分解し、その結果発生した Eu^{2+} イオンが有機相から水相へ移動してくるのではないかと考え、メカニズム解明のための実験を引き続き行っている。

図3 有機相にレーザー照射中の水相側の発光スペクトル。0分後（レーザー照射前）から観測されているバンドは反応 $\text{Eu}(\text{TODGA})_n\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + n\text{TODGA} + 3\text{Cl}^-$ により水相側に移動してきた Eu^{3+} イオンに由来する。