

## ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による 金属抽出剤単分子膜/水界面におけるランタノイド錯体の構造研究

原子力機構・基礎工センター

○日下良二, 渡邊雅之

### A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study on structure of a lanthanide complex at metal extractant monolayer/water interfaces

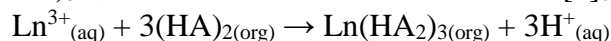
○Ryoji Kusaka, Masayuki Watanabe

*Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan*

**【Abstract】** Solvent extraction (liquid-liquid extraction) is a significantly important technique for the separation and purification of lanthanides. Because of the amphiphilic nature of extractants such as di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) used for the solvent extraction of lanthanides, the interface plays a crucial role as the site of the formation of lanthanide-extractant complexes and the subsequent transfer reaction to an organic phase. Here we studied the structure of a europium(III) ( $\text{Eu}^{3+}$ ) complex with HDEHP formed at an HDEHP monolayer/water interface by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy. The vibrational  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of the interface observed by HD-VSFG in the CH and OH stretching region demonstrate that not only HDEHP but also water molecules are bonded to  $\text{Eu}^{3+}$  at the interface. This structure of the interfacial  $\text{Eu}^{3+}$  complex is intermediated between those of the complexes in the aqueous and organic bulk phases, suggesting that in the process of the solvent extraction of  $\text{Eu}^{3+}$  by HDEHP extractant,  $\text{Eu}^{3+}$  forms the intermediate complex with HDEHP and water at the interface and then, subsequently, the transfer of  $\text{Eu}^{3+}$  occurs into an organic phase.

**【序】** 溶媒抽出法はランタノイドの分離精製法として極めて重要な手法である。例えば、原子力発電により発生する放射性廃棄物中のランタノイドとアクチノイドの分離[1]や、鉱物からのランタノイドの分離精製[2]が特に重要な溶媒抽出法の適応例である。ランタノイドを溶媒抽出する場合、抽出剤が用いられるが、一般的に抽出剤は両親媒性で界面活性であるため、界面におけるランタノイドと抽出剤の錯形成、および、これに伴う有機相への移動反応が溶媒抽出にとって重要な過程となり得る。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。本研究では、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法を用いて、界面で形成したランタノイドと抽出剤の錯体構造を研究することによって、界面まで含めた溶媒抽出機構について言及する。

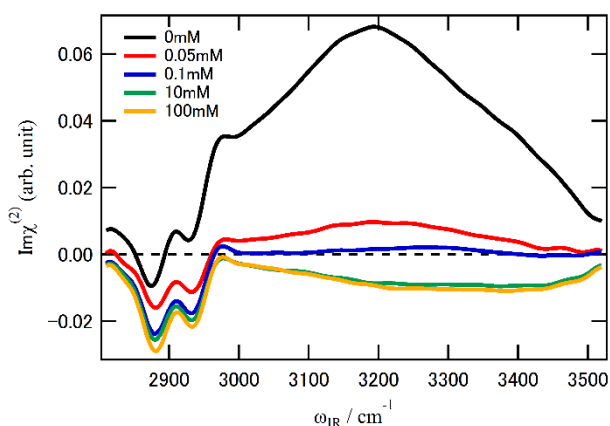
**【方法 (実験)】** 以下の反応に従って、3価のランタノイド ( $\text{Ln}^{3+}$ ) は、酸性リン酸エステル (HA) と  $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$  錯体を形成し、有機相へ移行する[3]。



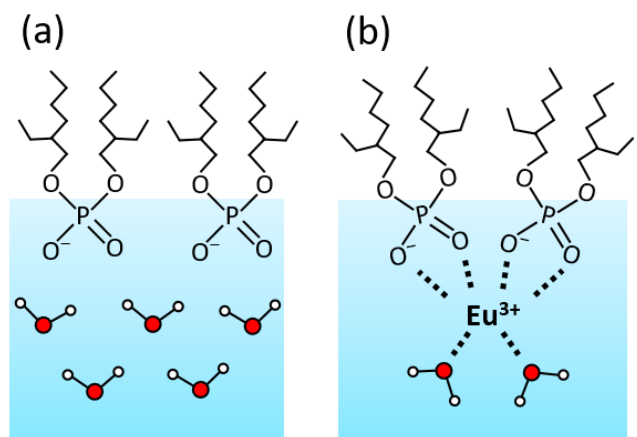
本研究では、抽出剤として工業的にも用いられているジ-2-エチルヘキシルリン酸 (HDEHP) と 3 価のユウロピウム ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を対象にして、HDEHP 単分子膜/水界面におい

て形成した  $\text{Eu}^{3+}$  と HDEHP の錯体構造を調べた。測定試料として、HDEHP の飽和水溶液と硝酸ユウロピウム  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$  水溶液を 1:3 の体積比で混合した水溶液を用いた。 $\text{Eu}^{3+}$  濃度は、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  の溶解量を変えることによって調整した。調整した試料水溶液の表面に、可視光(795 nm)と赤外光( $\sim 3000$  nm)のフェムト秒レーザーパルスを集光し、和周波光( $\omega_{\text{SFG}}$ )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( $\omega_{\text{LO}}$ )と  $\omega_{\text{SFG}}$  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、試料水溶液表面の振動  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを得た。

**【結果・考察】** 図 1 の黒のスペクトルは、 $\text{Eu}^{3+}$  を含んでいない水溶液試料の HDEHP/水界面の  $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  領域における  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルである。符号が正の  $3200\text{ cm}^{-1}$  を中心としたブロードなバンドは水の OH 伸縮振動のバンドであり、符号が負の  $\sim 2880\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  および、符号が正の  $\sim 2975\text{ cm}^{-1}$  のバンドは HDEHP のメチル基の CH 伸縮振動のバンドである。水のバンドが正の符号であることは、界面で水分子は OH 基を上に向けて存在していることを示しており[4]、これは、HDEHP が界面でプロトン脱離した状態で存在し、HDEHP/水界面が負に帯電していることによる (図 2 (a))。ここへ  $\text{Eu}^{3+}$  を加えていくと、図 1 に示したスペクトルの変化が観測された。水分子の OH バンドのみが急激に減少し、 $\text{Eu}^{3+}$  が  $10\text{ mM}$  に達すると、水の OH バンドの符号が負に転じる結果となった。この負のバンドは、HDEHP/水界面に  $\text{Eu}^{3+}$  が吸着し、この吸着した  $\text{Eu}^{3+}$  に水分子がさらに OH 基を下に向けて配位した結果、観測されたバンドと考えられる (図 2 (b))。すなわち、 $\text{Eu}^{3+}$  は HDEHP/水界面において、HDEHP と水の両方に配位された構造の錯体を形成して存在していることを示唆している。また、 $\text{Eu}^{3+}$  を  $100\text{ mM}$  加えても  $10\text{ mM}$  のスペクトルに比べ、ほとんど変化しなかったことから、この界面における  $\text{Eu}^{3+}$  と HDEHP の錯形成は  $10\text{ mM}$  で完了していると考えられる。



**Fig. 1.** Vibrational  $\text{Im}\chi^{(2)}$  spectra of HDEHP/water interfaces, which are formed at the surfaces of the aqueous sample solutions. The spectral feature alters depending on the concentration of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  dissolved in the solutions. The concentration of HDEHP is constant for all the samples.



**Fig. 2.** Schematic representation of structure at the interfaces of (a) HDEHP/neat water and (b) HDEHP/aqueous solution of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .

### 【参考文献】

- [1] H. Suzuki *et al.* *Anal. Sci.* **32**, 477 (2016)
- [2] F. Xie *et al.* *Miner. Eng.* **56**, 10 (2014)
- [3] K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **33**, 1 (2015)
- [4] S. Nihonyanagi *et al.* *J Chem Phys* **130**(20), 204704 (2009)