

振動和周波発生分光法による溶媒抽出機構の研究

原子力機構・基礎工センター

○日下良二, 渡邊雅之

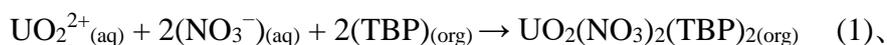
Solvent extraction mechanism studied by vibrational sum frequency generation

○Ryoji Kusaka, Masayuki Watanabe

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

【Abstract】 Liquid-liquid solvent extraction is a significantly important technique for the separation and purification of metals. Metals dissolved in aqueous phase are extracted to organic phase through the formation of metal complexes with a specific kind of ligands, so-called extractants. Generally, extractants such as tributyl phosphate (TBP) are surface active because of their amphiphilic nature, hence they come to the organic/aqueous interface and the interface is considered to be the site where the complex formation between metals and extractants occurs. However, it is difficult to observe metal complexes at the interface and understand solvent extraction mechanism taking place at the interface, partly because metal complexes transfer to organic phase after the complex formation at the interface. Recently, we were able to trap a metal complex at the interface by excluding the organic phase to prevent the metal complexes at the interface from transferring to the organic phase, and successfully investigated the structure of the interfacial metal complex using vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy.[1] By applying this technique to the system of the uranyl (UO_2^{2+}) extraction by TBP, we investigated its solvent extraction mechanism.

【序】 溶媒抽出法は極めて重要な金属の分離精製法の1つである。一般的な溶媒抽出では、金属イオンが溶けた水相と、抽出剤と呼ばれる錯形成試薬（配位子）を溶かした有機相を接触させ、金属錯体として金属を水中から有機相へ移動させて分離する。使用される抽出剤は水に難溶で界面活性であるため、界面に於いて金属と抽出剤の錯形成が起こることによって有機相へ金属が抽出されると考えられている。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の機構の詳細は未知のままである。実験が困難な理由の一つとして、界面で金属錯体が形成されると有機相へ抽出されてしまうので、界面で金属錯体を捉えることは難しいことが挙げられる。そこで最近我々は、有機相を除去することによって、抽出剤/水相界面（水溶液表面）で金属錯体を捕捉し、振動和周波発生（VSFG）分光法によって界面に於ける金属錯体を捉えることに成功した[1]。本研究では、この方法をリン酸トリブチル（TBP）によるウラニルイオン(UO_2^{2+})の抽出



に適応し、界面で TBP と UO_2^{2+} と NO_3^- の錯体を捉えることで溶媒抽出機構を調べることを試みた。

【方法 (実験)】 TBP (10^{-4} M)、硝酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0.1 M)、硝酸 (3 M) を

溶解した水溶液を調整した。TBP は界面活性のため水表面で TBP/水溶液界面を形成する。調整した試料水溶液の表面に、可視光(795 nm)と赤外光(~7000 nm)のフェムト秒レーザーパルスを集光し、和周波光(ω_{SFG})を発生させ、分光器へ導入し、CCD でマルチチャンネル検出した。GaAs 表面からの発生した和周波光強度で規格化したものを VSFG スペクトルとした。TBP の P=O 基がドナーとなって錯体が形成するため、錯体の状態を敏感に反映する TBP の P=O 伸縮振動を観測した。

【結果・考察】 図1に空気/水、TBP/水、TBP/硝酸ウラニル水溶液、TBP/硝酸ウラニル+硝酸水溶液の界面の VSFG スペクトルを示す。上3つのTBPを含む試料のスペクトルでは、 1250 cm^{-1} にTBPのP=O伸縮振動が観測され、TBPが界面に存在していることを確認できる。このTBPのP=O伸縮振動のバンドは、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を加えても、硝酸を加えても、バンドの位置はほとんど変わらない結果となった。この結果は、これら3つ全ての界面に於いて、TBPのP=Oの周りの環境は似ていることを示している。さらに、TBPが $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ と錯形成し、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ を生成した場合、TBPのP=Oのバンドは 1187 cm^{-1} にシフトすることが知られている[2]。従って図1は、TBP/水溶液界面に於いて、TBPはウラニルと錯体を形成していないことを示している。

以上の結果に基づくと TBP によるウランの溶媒抽出の機構を図2のように議論できる。図2は、中性の化学種が有機相に移動することを想定している。図2(a)は、ウラニルと TBP が界面で錯形成して抽出が起こる従来のモデルである。図2(b)は水相で錯形成が起こって抽出が起こるモデルで、図2(c)は有機相へウラニルが移った後に TBP と錯形成が起こるモデルである。今回の、界面で TBP とウラニルは錯体を形成しないという結果から (a)は否定される。さらに水相では TBP とウラニルの錯体が検出されていないことから、(b)ではなく(c)のモデルが最も妥当である。

【参考文献】

- [1] R. Kusaka and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2809-2813 (2018).
 [2] K. Nukada, K. Naito, and U. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **33**, 894 (1960).

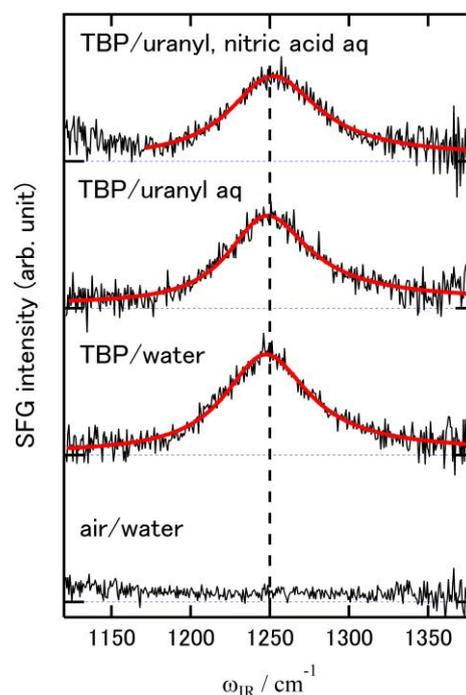


Figure 1. VSFG spectra of the interfaces of air/water, TBP/water, TBP/uranyl aqueous solution, and TBP/uranyl + nitric acid solutions in the P=O stretching region. The concentrations of TBP, uranyl nitrate, and nitric acid in the solutions are 10^{-4} M, 0.1 M and 3 M, respectively.

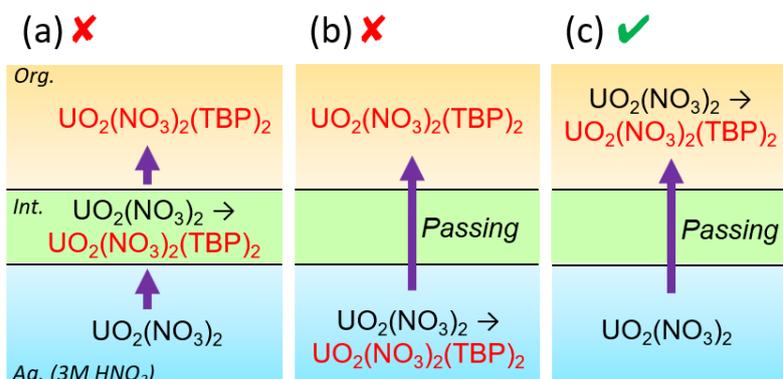


Figure 2. Three models considered for the mechanism of the solvent extraction of uranyl by TBP from a nitric acid aqueous solution to an organic phase.