

レーザー光化学反応による希土類イオンの相互分離

Separation of rare earth ions using photochemical reaction

草場 光博(KUSABA Mitsuhiro)

溶液中におけるランタニドイオンやアクチニドイオンは、真空紫外から紫外領域にかけて幅広い吸収スペクトルを示す。この吸収帯は電荷移動吸収帯または $d \leftarrow f$ 遷移によるものである。さらに可視から近赤外領域にかけて元素イオン固有の幅の狭い $f' \leftarrow f$ 遷移による吸収線を示す。 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} および Sm^{3+} の光酸化還元反応は電荷移動吸収帯または $d \leftarrow f$ 遷移による吸収帯を1光子励起することにより、誘起されることが知られている。 $f' \leftarrow f$ 遷移の1光子励起では、 f' 電子励起状態からの発光のみが観測され、光酸化還元反応を誘起させることはできない。しかしながら、 Eu^{3+} の f' 電子励起状態から、さらに高い電荷移動状態へ多光子励起させることにより、光酸化還元反応が誘起することが報告されている。フェムト秒レーザーを用いた場合、3光子過程で誘起され、その効率が0.3で、かなり高いことが分かっている。 $f' \leftarrow f$ 遷移を利用した多光子励起による光酸化還元反応は、ランタニドイオンやアクチニドイオンの元素分離プロセスへの応用が期待される。これらの元素分離プロセスではリン酸溶液が用いられており、リン酸溶液中での光酸化還元反応についての反応性や反応収量などの情報が分離プロセスを考える上で重要なデータとなる。そこで2007年度では、リン酸溶液中(有機相中)での Eu^{3+} の光還元反応を利用した逆抽出を試み、2008年度では、その抽出効率を評価するための基礎データとなる蛍光寿命を測定する装置を構築した。

逆抽出実験では、リン酸試料として、 $D2EHPA$ に $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ のメタノール溶液および15-Crown-5を加え、 Eu の濃度を0.02Mに調整したものをを用いた。励起光源は、XeClエキシマレーザー(308 nm, Lambda Physik COMPex102)を用いた。 Eu^{3+} の光還元反応は、レーザー照射前後の蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルの変化を測定することによって調べた。蛍光スペクトル測定には、蛍光分光光度計(日本分光、FP-6600DS)、吸収スペクトル測定には、分光光度計(日立、U-3500)を用いた。 Eu^{3+} のリン酸溶液を試料セルに入れ、さらに15-Crown-5を加えた水溶液を入れ、それぞれを有機相および水相とし、リン酸試料にレーザーを照射し、光還元反応によって生じた Eu^{2+} を水相側へ逆抽出することを試みた。有機相中で Eu^{3+} の光還元反応が誘起され、生成した Eu^{2+} はD2EHPAから離れて水相側へ移行すること、つまり、レーザー光化学反応により、 Eu イオンを有機相から水相へ逆抽出できることを実証した。

この溶媒抽出システムを評価するためには、生成した2価イオンの定量する必要がある。高感度な定量法として、蛍光分析法があるが、それを用いるには2価イオンの蛍光寿命、蛍光収量などの蛍光特性を調べる必要がある。そこで蛍光寿命を測定するための N_2 レーザー励起の

蛍光寿命測定装置を構築し、今まで報告のなかった Sm^{2+} の蛍光特性(クラウンエーテル(18C6と15C5)の効果)について調べた。 Sm^{2+} の蛍光寿命が Sm^{2+} (18C6)では15nsであったが、 Sm^{2+} (15C5)では4.1 μs となり、約270倍の差があることが分かった。また、Phodamine 101を用いて蛍光収量を求めたところ、 Sm^{2+} (18C6)では0.00087、 Sm^{2+} (15C5)では0.050となり約57倍の差があることが分かった。これらの成果は、第23回化学反応討論会(2007年6月)および日本化学会第89春季年会(2009年3月)にて報告した。