

選択的分離のための XAFS 法による白金族金属溶液錯体構造解析

Structural Analysis of the Platinum Group Metals Complexes in Solution for Selective Separation by XAFS Method

成田 弘一,¹⁾ 田中 幹也,¹⁾ 矢板 毅,²⁾ 岡本 芳浩,²⁾ 塩飽 秀啓²⁾

Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU

¹⁾産総研 ²⁾原子力機構

白金族金属分離精製工程における新規抽出系開発のための基礎研究として、ロジウムの溶液錯体構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)法により調べた。

キーワード：EXAFS、構造解析、ロジウム、塩酸

1. 目的 白金族金属含有製品の増加に伴い金属リサイクルの重要性が増している。白金族金属の分離精製は湿式法が主流であることから、白金族金属イオン溶液錯体の構造情報は、新規分離系開発のための基礎データとして重要である。特に白金族金属は高濃度塩酸溶液から分離されることから、本研究では、0.5 M~10 M塩酸溶液中のロジウムアニオン錯体の局所構造をEXAFS法により解析した。

2. 方法 測定試料には、塩化ロジウム(III)三水和物を所定濃度の塩酸に溶解した水溶液([Rh]: 0.1 M)をポリエチレン製セルに封入したものをを用いた。EXAFSスペクトル測定は、SPring-8 BL-11XUにおいて透過法により行った。解析はWinXAS, Ver.2.3[1]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算はFEFF8[2]を用いた(CN : coordination number, r : atomic distance, σ : Debye-Waller factor, ΔE : the shift in threshold energy)。3価ロジウムは6配位を示すことから $CN_{Rh-O} + CN_{Rh-Cl}$ は6で固定した。 S_0^2 (amplitude reduction factor)値は3 M塩酸溶液のスペクトルで得られた値(0.93)で固定した。

3. 研究成果 図1に、Rhの0.5, 1, 2, 6, 10 M塩酸溶液の、Rh K-edge k^3 -weighted EXAFSスペクトルのフーリエ変換図を示す。0.5 M塩酸溶液中のスペクトルでは $\sim 1.7 \text{ \AA}$ 及び $\sim 2.0 \text{ \AA}$ にそれぞれO(H₂O)及びClとの相間に基づくピークが確認でき、カーブフィッティングを行ったところ、(Rh-O) $CN:1.6(4)$, $r:2.04(1) \text{ \AA}$, $\sigma^2:0.0004(9) \text{ \AA}^2$ (Rh-Cl) $CN:4.4(4)$, $r:2.311(8) \text{ \AA}$, $\sigma^2:0.0034 \text{ \AA}^2$, $\Delta E:3.2 \text{ eV}$ であった。塩酸濃度の増加に伴いRh-Oのピークは減少し、塩酸10 MではRh-Clのピークのみ生じている(Rh-Cl: $CN:6$, $r:2.341(8) \text{ \AA}$, $\sigma^2:0.0034(5) \text{ \AA}^2$, $\Delta E:2.6 \text{ eV}$)。得られた結合距離は、単結晶ロジウムアクアクロロ錯体[RhCl₅(H₂O)]²⁻ (Rh-O: 2.090 \AA , Rh-Cl: 2.338 \AA (ave.) [3])及び[RhCl₆]³⁻ (Rh-Cl: 2.346 \AA (ave.) [4])と近い値を示した。また塩酸3 MではRh-Oの相関も確認できたが($CN_{Rh-O}:0.7(3)$)、塩酸6 MではRh-Clのみであった。

4. 結論・考察 塩酸溶液中のRhの優勢な化学種は、塩酸濃度が0.5 M→10 Mへと増加するにつれて[RhCl₄(H₂O)]²⁻→[RhCl₆]³⁻と変化した。また、3 Mを超えると、[RhCl₆]³⁻が優勢になってくることが示された。これは、[RhCl₅(H₂O)]²⁻を抽出するが[RhCl₆]³⁻は抽出しないジアミド含有3級アミンによる、ロジウム抽出率と塩酸濃度の関係[5]と一致している。

5. 引用(参照)文献等

[1] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, **5**, 118 (1998). [2] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998). [3] P. G. Bugli et al.: *Acta Crystallogr. Sect. B*, **37**, 1394 (1981). [4] R. D. Gillard al.: *Polyhedron*, **15**, 225 (1996). [5] H. Narita et al.: *Chem. Commun.*, 5921 (2008).

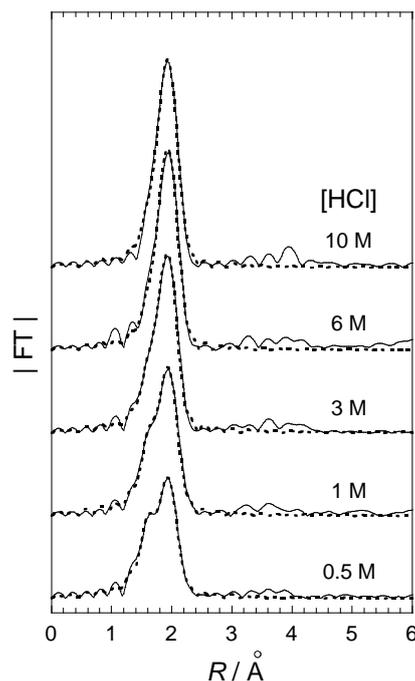


図1. Rh K-edge k^3 -weighted EXAFSスペクトルのフーリエ変換図 (位相シフト未補正)
実線: 実験値、点線: フィッティング値