レアメタル抽出試薬開発のための XAFS 法による溶液系錯体構造解析

Structural Analysis of Metal Complexes in Solution to Develop Extractants for Rare Metals by XAFS Method

成田 3-1 田中 幹也1 矢板 毅1 岡本 芳浩1 塩飽 秀啓1

2) 鈴木 伸一,2) 池田 篤史 2)

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

Shinichi SUZUKI, Atsushi IKEDA

1) 産総研 2) 原子力機構

ジグリコールアミドによるインジウムの抽出メカニズム解明のために、インジウム抽出分配比のスロープ解析及び X 線吸収微細構造(XAFS)法による抽出錯体の構造解析を行った。 キーワード:XAFS、構造解析、溶媒抽出、インジウム、ジグリコールアミド

<u>1.目的</u> 近年、インジウムの工業的利用の増加に伴い、そのリサイクルの重要性が増している。リサイクル工程における金属の分離精製には溶媒抽出法が広く用いられていることから、インジウムの抽出メカニズムに関する知見は、分離プロセスの効率化のためにも重要である。本研究では、 N,N^2 ジメチル- N,N^2 ジ-n-オクチル-ジグリコールアミド(DGA)による塩酸溶液からのインジウムの抽出挙動とXAFS測定で得られた抽出錯体構造との関係について調べた。

<u>2. 方法</u> インジウム(III)塩酸溶液は、塩化インジウム(III)四水和物を所定濃度の塩酸に溶解し調製した。DGAの希釈剤にはクロロホルムを用いた。XAFS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。

3. 研究成果 図 1 にインジウム抽出分配比のDGA濃 度依存性を示す。フィッティングで得られたスロープ値 は、水相の塩酸濃度が 5 M及び 10 Mの際、それぞれ 2.8 及び 0.8 と異なる値になった。この結果は、有機相中で In: DGA = 1:3 及び 1:1 錯体がそれぞれ優勢であるこ とを示唆している。続いてこれらの抽出錯体について XAFS測定を行った。図 2 に 0.1 M、5 M、10 M塩酸溶 液中のIn(III)及び上記の抽出錯体に関するIn K-edge k³-weighted EXAFSのフーリエ変換図を示す。フィッ ティングを行ったところ、0.1 M、5 M及び 10 M塩酸 溶液に関しては、それぞれ、[InCl₃(H₂O)₃]、 [InCl₅(H₂O)]²·及び[InCl₆]³·が優勢な化学種であるこ とが分かった。一方、5 M及び 10 M塩酸溶液から抽 出されたIn(III)錯体のスペクトルは、塩酸溶液中のス ペクトルとは形状が異なっており、フィッティングの 結果、いずれも正四面体[InCl4]の構造を示した。

4. 結論・考察 インジウム(III)抽出分配比のスロープ解析により得られた抽出錯体の組成は、水相の塩酸濃度が 5 M及び 10 Mで大きく異なっているが、EXAFS測定より得られたIn(III)抽出錯体の内圏構造はいずれも $[InCl_4]$ であった。この結果は、DGAによるIn(III)抽出メカニズムがイオン対型であること及び塩酸濃度 5 M及び 10 Mから抽出された錯体では外圏におけるDGAの個数が異なっていることを示唆している。

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).

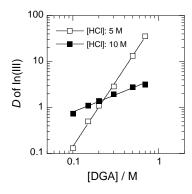


図 1. インジウム抽出分配比の DGA 濃度依存性 水相: 5 M or 10 M HCl, [In]: 10⁻⁸ M

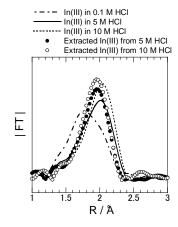


図 2. In K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正) [In]: 10·2~10·1 M