

課題番号 :2014A-E07
 利用課題名（日本語） :アミン—スルフィド混合抽出系におけるロジウム協同効果メカニズム解析
 Program Title (English) :Analysis of the synergistic extraction of rhodium in the amine—sulfide systems
 利用者名(日本語) :成田 弘一¹⁾, 田中 幹也¹⁾
 Username (English) :Hirokazu Narita¹⁾, Mikiya Tanaka¹⁾
 所属名(日本語) :1) 産業技術総合研究所
 Affiliation (English) :1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
 キーワード：ロジウム、XAFS、抽出錯体、協同効果

1. 概要 (Summary)

ロジウムクロロアニオンは、溶媒抽出操作において極めて抽出不活性な化学種として知られているが、我々は最近、第3級アミン化合物とスルフィド化合物の混合溶媒が、塩酸溶液中のロジウムに対し高い抽出率を示すことを見出した[1]。イオン対型抽出剤(TOA)と溶媒和型抽出剤(DHS, MOTDGA)の組合せによる、金属アニオン ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 等) 抽出における協同効果についての報告は未だなく、従来の協同効果の説明には当てはまらない特異なものである。そこで本研究では、TOA、DHS、MOTDGAによる塩酸溶液からのRh(III)抽出錯体に関してXAFSスペクトル測定を行い、内圏構造を調べることで、それらの抽出メカニズムについて考察することを目的とした。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

XAFS測定はBL11XUにおいて透過法により行った。測定試料は、(a) Rh—2 M HCl 溶液、(b) Rh—TOA 抽出錯体、(c) Rh—DHS—TOA 抽出錯体及び(d) Rh—MOTDGA—TOA 抽出錯体を、密封栓のついたポリエチレン製セルに封入したものをを用いた。抽出錯体は以下の様に作成した：抽出剤を1-オクタノールに希釈して0.5 M TOA、0.5 M DHS—0.5 M TOA、0.5 M DHS—0.5 M TOAをそれぞれ調製した。2 M HCl 溶液と予備平衡化したそれら有機溶液に等体積の0.1 M Rh 含有2 M HCl 溶液を加え、2時間攪拌し、Rhを抽出させた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Rh K-edge XANES スペクトルにおいては、(a)と(b)は類似しているが、(c)及び(d)はそれぞれ異なっていた。TOAは典型的なイオン対型抽出剤であるため、水溶液中のRhアニオンがそのまま有機相に抽出されたことにより、スペクトルの変化が少ないものと思われる。一方、Rh—DHS—TOA 抽出錯体及び Rh—MOTDGA

—TOA 抽出錯体については、DHS、MOTDGA分子がRhへ配位していると推測される。図1に(a)~(d)に関するEXAFSスペクトルのフーリエ変換図を示す。XANESスペクトルから推測されたように、(a)と(b)のスペクトルは類似しており、

フィッティングの結果いずれも $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が優勢化学種であることが分かった。一方、(c)に関しては、他のスペクトルと異なり1.9 Å付近のピークの対称性が高い。フィッティングの結果、Rh-Oの相関は無く、Rh-Cl若しくはRh-Sの相関のみ存在することが示唆された。この結果より、Rhの配位水とDHSのS原子が置換したものと推測できる。また、(d)では、(a)、(b)同様にRh-Oの相関が示されたが、FT-IR、NMR実験からカルボニルO原子のRhへの配位が確認されていることから、配位水とカルボニルO原子が置換した可能性が高い。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献:[1] 成田, 森作, 田中, 元川, 小林, 塩飽, 矢板 第32回溶媒抽出討論会 講演要旨集, p. 4 (2013).

共同実験者：元川竜平, 塩飽秀啓, 小林徹, 矢板毅 (日本原子力研究開発機構)

本研究は、科学研究費補助金(26289283)の助成を受けた。

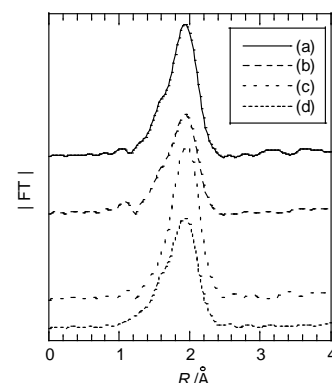


図1 Rh K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図 (位相シフト未補正) [Rh]: (a) 0.1 M (b) 0.02 M (c) 0.06 M (d) 0.08 M