

## 中性子小角散乱による塩化金酸液—液抽出系における凝集構造解析

SANS analysis of aggregation structures of  $\text{AuCl}_4^-$  in the liquid-liquid extraction system

成田 弘一<sup>1)</sup>

Hirokazu NARITA

元川 竜平<sup>2)</sup>

Ryuhei MOTOKAWA

上田 祐生<sup>2)</sup>

Yuki UEDA

阿久津 和宏<sup>3)</sup>

Kazuhiro AKUTSU

<sup>1)</sup>産総研    <sup>2)</sup>原子力機構    <sup>3)</sup>CROSS

### (概要)

ジブチルカルビトール(DBC)/塩化金酸( $\text{AuCl}_4^-$ )/水分子/抽出錯体による混合溶液の構造を中性子小角散乱装置 (SANS-J) により観察した。中性子小角散乱 (SANS) 測定では、重水素化された DBC を用いたコントラストマッチング法を用いることで、水分子の空間分布状態に着目した検討を行った。その結果、水分子は一様に溶液内で分散せずにナノサイズの不均一な疎密をつくることが示された。

キーワード：溶媒抽出、塩化金酸、ジブチルカルビトール

### 1. 目的

本研究では、塩化金酸( $\text{AuCl}_4^-$ )イオンの液—液抽出分離メカニズムにおいて、未知の領域である有機相の凝集構造を明らかにすることで、これまで不明であった  $\text{AuCl}_4^-$  のジブチルカルビトール (DBC)抽出系における特異な挙動 (水分子の相間移動、大きな Au 抽出容量など)<sup>[1]</sup>の原因を明らかにすることを目的とする。

### 2. 方法

重水素化した DBC (DBC-*d*;  $\text{C}_{12}\text{H}_{8.13}\text{D}_{1217.9}\text{O}_3$ ) と H 体 DBC (DBC-*h*;  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ) の散乱長密度 (SLD) は、それぞれ  $4.46 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$  と  $-0.001 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$  である。この 2 つを DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 の体積比で混合した溶液の SLD は  $\text{HAuCl}_4$  の  $2.94 \times 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$  と等しくなる (マッチングポイント)。そのため、SANS 測定で DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 の溶液を用いた場合には、DBC と  $\text{HAuCl}_4$  からの小角散乱は観測されず、抽出相内の水(+塩酸)からの小角散乱成分のみを観測することが可能になる。本実験では、DBC-*d*/DBC-*h* = 0.658 を使い、抽出時における水相中の  $\text{HAuCl}_4$  濃度を変化させて得られた複数の抽出相を厚さ 2 mm 石英セルに封入して SANS 測定を行った。試料と検出器間の距離は 2 m と 4 m の 2 条件を選択し、波長  $\lambda = 0.65 \text{ nm}$  ( $\Delta\lambda/\lambda = 0.15$ ) の中性子線を試料に照射した。各試料 3 時間の測定を室温下で行った。得られたデータは、検出器面での感度補正を行い、波数 ( $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ) に対する散乱強度としてプロットされた。その後、試料の透過率を考慮して石英セルと溶媒 (DBC-*d*/DBC-*h* 混合液) の散乱成分を差し引くことで試料からの中性子散乱成分  $I(Q)$  を得た。

### 3. 結果及び考察

DBC による水相からの  $\text{AuCl}_4^-$  抽出において、水相中の  $[\text{AuCl}_4^-]$  が 0.1 M 以下の場合には抽出相に取り込まれる水分子の体積分率は 1% に満たない。そのため、有意な SANS シグナルを観察することができなかった。一方、 $[\text{AuCl}_4^-] = 0.5 \text{ M}$  と 1.0 M では抽出相の水分子の体積分率は 5% と 10% になる。そのため、有意な SANS シグナルを観測することができた。2 条件で得られた SANS データを Guinier 近似で評価したところ、その回転半径は 1-2 nm 程度のサイズであり、水分子が抽出相内で一様に分散せず数 nm の疎密をつくることが示された。X 線小角散乱法を用いて同一の溶液を測定した場合、抽出相内で原子番号の最も大きい金を含む  $\text{HAuCl}_4$  を観察することができる。この結果からは、条件によって  $\text{HAuCl}_4$  がナノサイズの凝集体をつくることが確認されている。そのため、水分子の不均一性と  $\text{HAuCl}_4$  の凝集構造との関係性に着目した検討を進める予定である。水分子の空間分布が  $\text{HAuCl}_4$  のそれと一致するならば配位水として取り扱うことが妥当であるが、濃度揺らぎとして捉えるのであればウォータープールのような不均一構造を考える必要があり、さらなる SANS 実験を計画している。

### 4. 引用(参照)文献等

[1] H. Narita, R. Kasuya, T. Suzuki, R. Motokawa, M. Tanaka, "Precious Metal Separations" Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry (2020) DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2756.