

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 弘一,¹⁾ 田中 幹也,¹⁾ 矢板 毅,²⁾ 岡本 芳浩,²⁾ 塩飽 秀啓,²⁾
鈴木 伸一,²⁾ 池田 篤史²⁾Hirokazu NARITA, Mikiya TANAKA, Tsuyoshi YAITA, Yoshihiro OKAMOTO, Hideaki SHIWAKU,
Shinichi SUZUKI, Atsushi IKEDA¹⁾産総研 ²⁾原子力機構

アミド含有3級アミン化合物によるロジウム抽出メカニズム解明のために、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、ロジウム、アミド含有3級アミン

1. 目的 ロジウムは極めて抽出不活性な金属であり、白金族金属分離工程においても抽出残液から回収されている[1]。我々は、最近アミド含有3級アミン化合物がロジウムに対して高い抽出特性を有することを見出した[2]。そこで、本研究では、ロジウム抽出メカニズム解明のために、アミド含有3級アミン化合物 *N*-*n*-ヘキシル-ビス(*N*-メチル-*N*-*n*-オクチルエチルアミド)アミン (HBMOEAA) (図1)を用い、塩酸溶液からのロジウム抽出錯体の構造をXAFS測定により調べた。

2. 方法 ロジウム(III)塩酸溶液は、塩化ロジウム(III)三水和物を所定濃度の塩酸に溶解し調製した。HBMOEAA は文献2に記載の方法で合成した。HBMOEAAの希釈剤には2-エチルヘキサノールを用いた。抽出錯体試料は、0.1 MのRh(III)を含む2 M塩酸溶液から0.5 M HBMOEAAを含む有機溶液へRh(III)を抽出させたものを用いた。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.3.1[3]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算はFEFF8[4]を用いた。

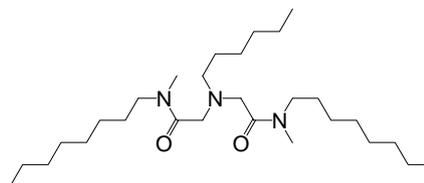


図1. HBMOEAA の構造

3. 研究成果 図2に2 M塩酸溶液中のRh(III)及びHBMOEAAによる抽出錯体に関するRh K-edge k^3 -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、2 M塩酸溶液中のRh(III)は、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が優勢な化学種であることが分かった。また、Rhの抽出錯体のスペクトル形状は、抽出に用いた水相である2 M塩酸溶液のものと同様であり、Rh-O/N:Rh-Clの個数比は約1:5となった。

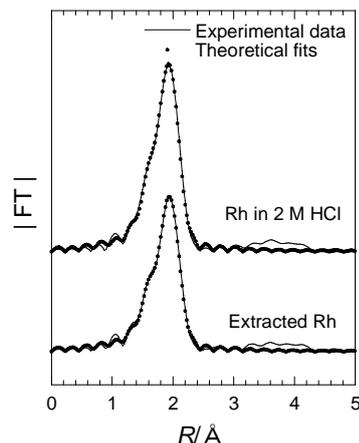
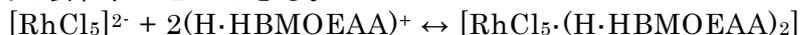


図2. Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正) [Rh]: 0.1 M (2 M HCl), 0.08 M (Extracted Rh)

4. 結論・考察 これまでの研究より、HBMOEAAは塩酸濃度2 M付近で高いRh抽出率を示し、さらに抽出錯体中のRh(III)とHBMOEAAの比は1:2であることが示唆されている[2]。今回のXAFS測定の結果から、Rh(III)の内圏構造は抽出錯体中と水相中とでほぼ同じであることが分かった。つまり、プロトン化したHBMOEAAによるイオン対抽出が優勢である可能性が高い。よって、HBMOEAAによるRh(III)の抽出反応は下記の式で表わすことができる。



しかし、同じイオン対抽出反応をするトリオクチルアミンは、同条件下でほとんどRh(III)を抽出しないことより、HBMOEAA系ではRh(III)の外圏における相互作用の存在が推測される。

5. 引用(参照)文献等

[1]芝田ら, 資源と素材, 118, 1 (2002). [2] H. Narita et al., *Chem. Commun.*, 5921 (2008). [3] T. Ressler: *J.*

Synchrotron. Rad., **5**, 118 (1998). [4] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).