

溶液系におけるレアメタル—有機配位子間相互作用の研究

Study on the Interaction between Rare Metals and Organic Ligands
in Solution

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 IKEDA

¹⁾産総研 ²⁾原子力機構

混合抽出剤によるロジウム抽出分離特性を調べるため、3級アミン—チオジグリコールアミド系における抽出錯体を XAFS 法により測定し、ロジウムの内圏構造解析を行った。

キーワード：XAFS、抽出錯体、硝酸、ロジウム、3級アミン、チオジグリコールアミド

1. 目的 近年、白金族金属含有製品の増加により白金族資源の重要性が増している。それに伴い、高レベル放射性廃液中の白金族金属を将来の資源として確保することが注目され始めた。よって、これまで幅広く研究されてきた塩酸溶液からの抽出分離研究に加え、硝酸系における研究も必要になってきている。硝酸系における白金族金属(特にロジウム)の抽出は極めて困難であるが、最近、3級アミンとスルフィド含有アミド化合物の混合抽出剤を用いると、硝酸溶液からのロジウム抽出に対し優れた性能を示すことが分かった[1]。そこで、抽出メカニズム解明のために、硝酸溶液中のロジウムイオン及びトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)—*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド(MOTDGA)混合抽出剤による硝酸ロジウム抽出錯体について、Rh K-edge XAFS 測定を行った。

2. 方法 ロジウム溶液は硝酸ロジウム水和物を硝酸溶液に溶解したものをを用いた。抽出錯体試料は、0.1 M の Rh(III)を含む 7 M 硝酸溶液から 0.5 M TOA—0.5 M MOTDGA を含む有機溶液(2-エチルヘキサノール)へ Rh(III)を抽出させたものをを用いた。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[2]にて行い、後方散乱因子及び位相シフト計算は FEFF8[3]を用いた。

3. 研究成果 7 M 硝酸溶液中のロジウム及びロジウム抽出錯体に関する Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図を図 1 に示す。硝酸溶液中のロジウムのスペクトルにおいては、1.6 Å 付近にピークが生じているが、それ以外に顕著なピークは見られない。これは、硝酸イオンが直接ロジウムに配位しておらず $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 錯体が優勢であることを示唆している。一方、抽出錯体のスペクトルは 1.6 Å 付近のピークに加え 2 Å 付近にもピークが生じている。カーブフィッティングの結果、後者のピークは Rh-S の相関に対応していることが分かった。また、抽出錯体の FT-IR 測定より、MOTDGA の酸素原子がロジウムへ配位していることが分かっており、MOTDGA が硫黄原子及び酸素原子による多座でロジウムへ配位していると推測できる。

4. 結論・考察 MOTDGA/TOA—硝酸ロジウム系の抽出挙動を EXAFS 法によるロジウムの内圏構造解析より調べた。今回の結果より、抽出錯体において、MOTDGA がロジウムへ直接配位していることが示唆された。しかし、ロジウム抽出率を向上させている TOA の構造化学的な役割については更なる解析が必要である

5. 引用(参照)文献等

- [1] 成田ら, 日本原子力学会 2010 秋の大会(2010).
[2] T. Ressler: *J. Synchrotron. Rad.*, 5, 118 (1998). [3] A.L. Ankudinov et al.: *Phys. Rev. B*, 58, 7565 (1998).

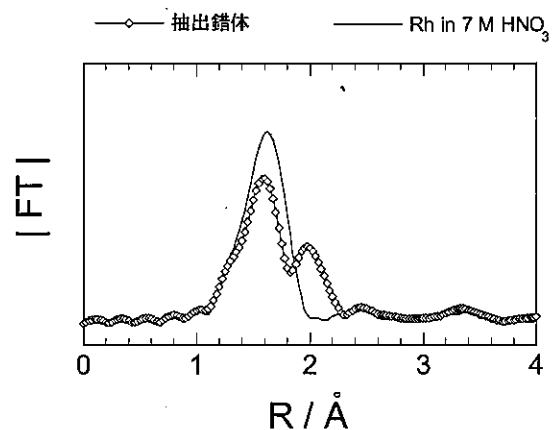


図 1 ロジウム硝酸溶液及びロジウム抽出錯体に関する Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正)