

課題番号 : 2015B-E04
 利用課題名 (日本語) : 液-液抽出系におけるセレン及びテルル溶液錯体の構造解析
 Program Title (English) : Structural analyses of Se and Te complexes in the liquid-liquid extraction systems
 利用者名(日本語) : 成田 弘一¹⁾, 前田 素生²⁾
 Username (English) : Hirokazu Narita¹⁾, Motoki Maeda²⁾
 所属名(日本語) : 1) 産業技術総合研究所, 2) 早稲田大学
 Affiliation (English) : 1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2) Waseda University
 キーワード : セレン、テルル、XAFS、抽出錯体

1. 概要 (Summary)

セレン及びテルルはいずれもレアメタルに指定されている希少かつ有用な金属である。しかし、その溶液化学的性質に関する知見は極めて乏しく、新規分離系の開発も進んでいない。その理由の一つには、セレン、テルルともに溶液中でオキソ酸イオンを形成し易く、且つ4価と6価のいずれも比較的安定に存在し、多種の錯体を形成することが挙げられる。さらに、湿式製錬工程で多くみられる塩酸系溶液においては、より複雑な錯体の形成や価数の変化が予想される。

近年、金属アニオン抽出分離の高度化に注目が集まっており、金属-配位子間の内圏/外圏における相互作用の解明が進められている。特に、金属アニオンの外圏における配位子との相互作用や、配位子内でのプロトンの固定化といった、金属の分離効率を著しく向上させる新たな現象が報告され始めている[1]。我々は、白金族クロロアニオン錯体の高効率分離に関する研究を進めてきており、これまでにアミド含有第3級アミン化合物が、極めて高い白金族金属の抽出分離特性を有することが分かった[2, 3]。またこの化合物の中で、*N*-2-エチルヘキシル-ビス(*N*, *N*'-ジ-2-エチルヘキシル-エチルアミド)アミン(EHBAA)が高い応用特性を示した[4, 5]。2015Aにおいて水溶液系におけるセレン及びテルル錯体構造の塩酸濃度依存性をXAFS測定により調べた結果、いずれも塩酸溶液中ではオキソ酸アニオン、オキシクロロアニオン等の形成が確認されたことから、これらの抽出メカニズムと白金族クロロアニオンのそれとを比較することで、アミド含有第3級アミン分子と金属アニオン間の特異な相互作用の解明も期待できる。そこで本研究では、EHBAAによる塩酸

溶液からのセレン及びテルル抽出錯体のXAFSスペクトル測定を行い、オキソ酸及びオキシクロロアニオンの抽出メカニズムについて考察した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

はじめに、EHBAAによるSe及びTe抽出率の塩酸濃度依存性を調べた。その結果、Se(VI)化合物($\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を溶解した0.5 M塩酸からSeは約50%抽出され、またTe(IV)化合物($\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$)を溶解した6 M塩酸からTeはほぼ100%抽出された。したがって、測定試料は、(a) $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を0.5 M塩酸で溶解した水溶液、(b) (a)の溶液からSeを0.5 M EHBAAにより抽出した錯体、(c) $\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$ を6 M塩酸で溶解した水溶液、(d) (c)の溶液からTeを0.5 M EHBAAにより抽出した錯体とした。EHBAAの希釈剤には80% *n*-ドデカン-20% 2-エチル-1-ヘキサノールを用いた。測定試料溶液中のSeまたはTe濃度は(a) 0.2 M、(b) 0.1 M、(c) 0.2 M及び(d) 0.2 Mであった。また、比較のため $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 及び $\text{Te}^{\text{VI}}(\text{OH})_6$ をそれぞれ窒化ホウ素で希釈した固体試料も測定した。XAFS測定はBL11XUにおいて透過法により行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1AにSe K-edge XANES スペクトルを示す。(a)と(b)のスペクトル形状は非常に類似しており、吸収端エネルギーの位置も固体の $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ とほぼ一致していることから、いずれも6価であることが示された。次に(a)と(b)のSe K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルについてカーブフィッティングを行い、Seの内圏構造を調べた。図1Bに(a)と(b)のEXAFS スペクトルのフーリエ変換図を示す。(a)と(b)のスペクトル形状は同様であり、フィッティングの結果いずれもオキソ酸($[\text{H}_3\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$)が

優勢化学種であることが分かった。 $[\text{H}_x\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{x-2}$ は、低 pH 領域ではオキソ酸アニオン $[\text{HSe}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ として存在しているため、 $[\text{HSe}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ はプロトン化した EHBAA とのイオン対反応により抽出されていると推測される。

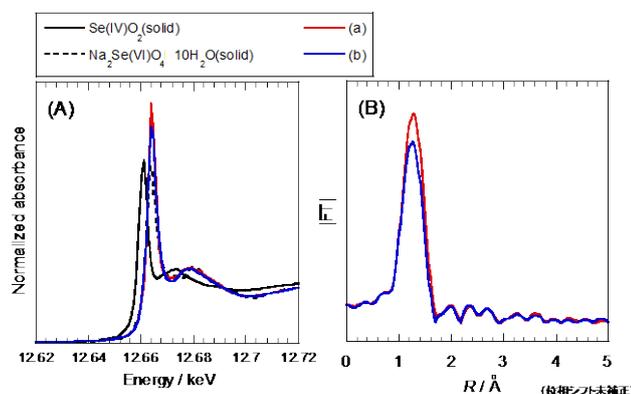


図 1 (A) Se K-edge XANES スペクトル及び (B) Se K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図

図 2A に Te K-edge XANES スペクトルを示す。(c)と(d)の吸収端の位置は固体の $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$ のそれとほぼ一致しており、いずれも 4 価であることが示された。続いて(c)と(d)の Te K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルについてカーブフィッティングを行い、Te の内圏構造を調べた。図 2B に(c)と(d)の EXAFS スペクトルのフーリエ変換図を示す。(c)は 2.0 \AA 付近にブロードなピークが生じており、フィッティングによって $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{OH})]$ が優勢であることが推測された。一方、(d)は(c)と異なり 2.0 \AA 付近のピークの対称性が高い。フィッティングの結果、Te-O の相関は無く、Te-Cl の相関のみであり $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ が優勢化学種であることが示唆された。したがって、水溶液中のオキソクロロアニオン $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{OH})]$ は、プロトン化した EHBAA により抽出された後、有機相中でクロロアニオン $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ に変化したものと考えられる。

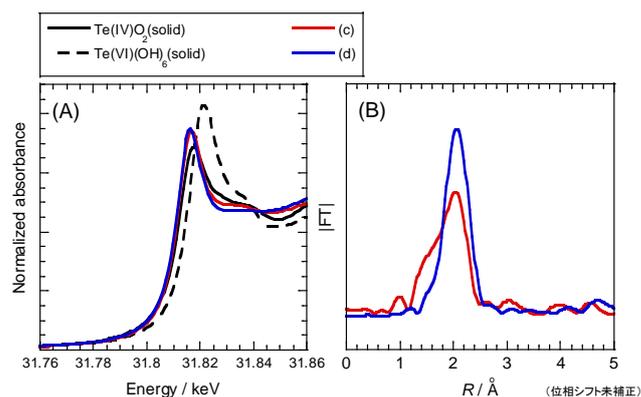


図 2 (A) Te K-edge XANES スペクトル及び (B) Te K-edge k^3 -weighted EXAFS スペクトルのフーリエ変換図

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献: [1] J. R. Turkington, P. J. Bailey, J. B. Love, A. M. Wilson, P. A. Tasker, *Chem Commun.*, **49**, 1891-1899 (2013). [2] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Chem Commun.*, 5921-5923 (2008). [3] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **33**, 407-417 (2015). [4] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, K. Nagao, T. Fuchikami, T. Yoshida, K. Kuroda, In *Proceedings of the 7th International Symposium on Hydrometallurgy 2014*, Vol. II, pp 389-394(2014). [5] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, K. Nagao, T. Fuchikami, T. Yoshida, K. Kuroda, In *Proceedings of ISEC 2014*, pp 1058-1063(2014).

共同実験者：元川竜平，塩飽秀啓，矢板毅（日本原子力研究開発機構）