

課題番号 : 2016A-E02  
利用課題名 (日本語) : 金属オキソアニオンとアミン系配位子によるイオン対錯体の安定化メカニズム  
Program Title (English) : Stabilization of ion-pair complexes between metal oxoanions and amine-type ligands  
利用者名(日本語) : 成田弘一, 鈴木智也  
Username (English) : H. Narita, T. Suzuki  
所属名(日本語) : 産業技術総合研究所  
Affiliation (English) : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
キーワード : XAFS、オキソアニオン、ヒ素、吸着分離

## 1. 概要 (Summary)

金属オキソアニオンは極めて安定であり、湿式法による分離不活性化学種の一つである。このようなマイナス電荷を有する金属錯体を分離するには、有機/無機配位子による電荷の中和を要する。つまり、(1) 金属オキソアニオン中の酸素原子と配位子との交換により電荷を中和する (配位型反応) か、(2) 金属オキソアニオンのマイナス電荷を、有機配位子中の負電荷を帯びた配位原子(O, N, S等)がプロトネーションシカチオンの配位子となることにより電荷を中和する又は陰イオン交換樹脂等によるオキソアニオンとOH<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>等の交換反応 (イオン対生成反応/陰イオン交換型反応) により分離が可能になる。

近年 As は銅精鉱に含まれる不純物として、それらの高効率分離技術開発が国内外を問わず非鉄金属製錬業界における喫緊の課題となっている。化学的手法による銅精鉱中の As の除去法の一つに、水酸化ナトリウム/硫化水素ナトリウム水溶液を併用したアルカリ浸出法がある。この浸出法は、As の選択的浸出が可能かつ主要元素である銅を硫化物として回収できることから、銅精鉱中に含まれる As の選択的な浸出法として有用であると考えられる[1,2]。この手法のさらなる高効率化のためには基礎的知見に基づいた詳細な分離挙動の把握が必要である。しかしながら、As は水溶液中でオキソ酸アニオンとして安定に存在し、分離が困難な元素の一つである。さらに上記のアルカリ浸出法において得られる高アルカリ溶液中での As の主要な化学種やその分離挙動に関する情報は極めて少ない。

そこで本研究では、高アルカリ溶液中の As の挙動把握のために、XAFS 法により水溶液中及び樹脂によ

り吸着された As の局所構造の解析を行うことで、As(III)及び As(V)の広範囲な pH における水溶液中の主要化学種について考察するとともに、As の吸着分離メカニズムに関して検討した。吸着剤については、配位型反応及び陰イオン交換型反応がそれぞれ見込まれるグルカミン基を有するキレート樹脂及び第4級アンモニウムカチオンを有する強塩基性陰イオン交換型樹脂を用いた。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

はじめに As の水溶液試料の調製を以下のように行った: ([Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>]系試料) ヒ酸水素ナトリウム七水和物 (Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)を純水に溶解、NaOH/HClにより pH 調整; ([As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>]系試料) 酸化ヒ素 (As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を NaOH 水溶液に溶解、NaOH/HClにより pH 調整。それぞれ pH は 1、6、12、14 に調整した (試料名: [Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>]系、As5-pH1, As5-pH6, As5-pH12, As5-pH14、[As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>]系、As3-pH1, As3-pH6, As3-pH12, As3-pH14)。これらの試料をポリエチレン製セルに分取し密封したものを XAFS 試料とした。次に、As3-pH12 系及び As5-pH12 系溶液を用いて吸着試験を行った。グルカミン基を有するキレート樹脂には IRA743 (オルガノ製) 及び第4級アンモニウムカチオンを有する強塩基性陰イオン交換型樹脂には IRA900 (オルガノ製) を用いた。As 溶液 25 mL に吸着剤をそれぞれ 250 mg 添加し、298 K で四日間振とうすることで As を吸着させた。As 吸着後の樹脂は、ろ過・乾燥後、窒化ホウ素で希釈し、XAFS 試料とした。XAFS 測定は BL-11XU にて透過法により行った。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>系 As K-edge XANES スペクトルを示す。pH が 1~14 と変化してもスペクトル形状はほと

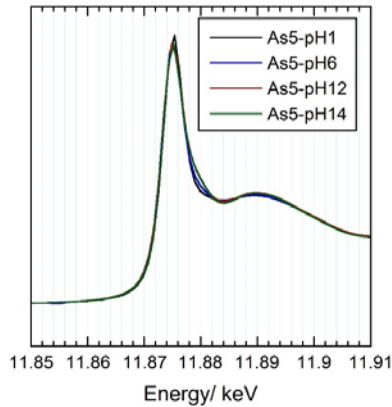


図1 Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>系 As K-edge XANES スペクトル

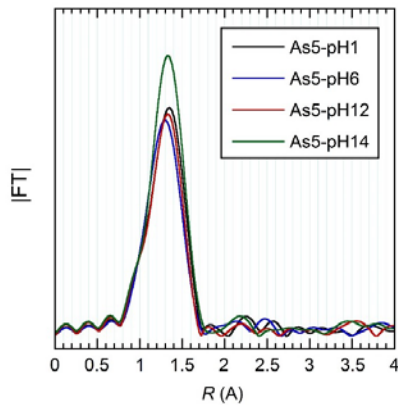


図2 Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>系 As K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正)

んど変化せず、吸収端エネルギーからいずれも As(V) であることが分かる。また、これら試料に関する  $k^3$ -weighted EXAFS のフーリエ変換図 (図2) からは、いずれもテトラヘドラル構造の  $H_xAs^V O_4$  ( $x=0-3$ ) が優勢であることが示唆された。一方、As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の As K-edge XANES スペクトル (図3) においては、酸性領域 (pH1, 6) とアルカリ性領域 (pH12, 14) でスペクトルに変化が生じた。前者に関しては、As(III)特有のピークのみ生じているが、後者に関してはこれに加えて、As(V)特有のピークが現れた。 $k^3$ -weighted EXAFS のフーリエ変換図 (図4) においても、pH1, 6 と pH12, 14 のスペクトル形状の差異は明確であり、pH12, 14 のスペクトルにおいては、pH1, 6 で生じた大きなピークに加え、結合距離の短いところにショルダーのピークが現れている。この大きなピークに関しては  $H_xAs^{III} O_3$  ( $x=0-3$ ) と考えられるが、ショルダーのピークに関しては前述の  $H_xAs^V O_4$  ( $x=0-3$ ) である可能性が高い。単結晶錯体の報告でも、As-O 間距離は As<sup>III</sup>O<sub>3</sub> 錯体が

1.786Å [3]、As<sup>V</sup>O<sub>4</sub> 錯体は 1.688Å [4] と、As<sup>III</sup>O<sub>3</sub> 錯体がより長い As-O 結合距離を有している。以上より、高アル

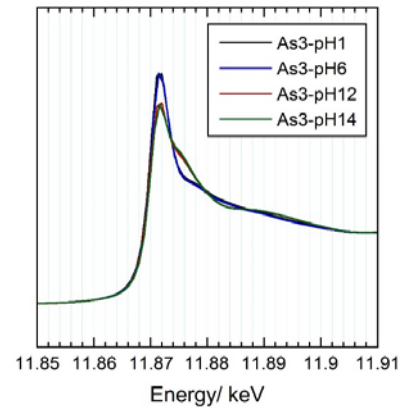


図3 As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 As K-edge XANES スペクトル

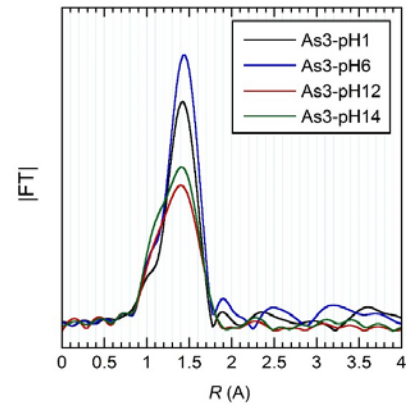


図4 As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 As K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS のフーリエ変換図 (位相シフト未補正)

カリ溶液中では As(III) は一部 As(V) に酸化されていることが示された。

IRA743 及び IRA900 による吸着試験の結果、Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>系ではそれぞれ 0.146 mmol/g 及び 0.780 mmol/g の、As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ではそれぞれ 0.579 mmol/g 及び 0.493 mmol/g の As 吸着量を示した。これら As 吸着後の4種の試料 (順に As5-743, As5-900, As3-743, As3-900) を用いて、XAFS 測定を行った。図5に吸着系における As K-edge XANES スペクトルを示す。Na<sub>2</sub>HAs<sup>V</sup>O<sub>4</sub>系である As5-743, As5-900 は類似したスペクトルであり、As(V) のヒ素 ( $H_xAs^V O_4$ ) を吸着していることが示唆された。また、図3にて示されたように、As<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では一部が As(V) に酸化しているため、As3-743, As3-900 では As(III) のピークに加え、As(V) に基づくピークが生じている。As(III) に関するピークは、As3-900 では小さく、As3-743 ではより明瞭に現れた。図6の  $k^3$ -weighted EXAFS のフ

ーリエ変換図からも As5-743、As5-900、As3-900 はほとんどが  $H_xAs^V O_4$  の陰イオン交換反応で吸着していることが推測される。一方、As3-743 については As(III) の化学種も吸着していることが示唆された。今後は詳細な構造解析を進めることで、金属オキソ酸の吸着分

離機構の解明を行う予定である。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

参考文献[1] W. Tongamp, Y. Takasaki and A. Shibayama, *Hydrometallurgy*, **101**, 64–68 (2010). [2] W. Tongamp, Y. Takasaki and A. Shibayama, *Hydrometallurgy*, **105**, 42–46 (2010). [3] P. Ballirano and A. Maras, A, Z. Krist.-New Cryst. Struct., **217**, 177-178 (2002). [4] K. D. zur Loye, A. M. Latshaw, M. D. Smith, W. M. Chance and H.-C. zur Loye, *J Chem Crystallogr*, **45**, 20-25 (2015).

本研究は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 平成28年度銅原料中の不純物低減技術に関する基礎研究／化学的手法によるヒ素分離回収の高度化に関する基礎的検討の一部として行った。

共同実験者：塩飽秀啓、小林徹（日本原子力研究開発機構）

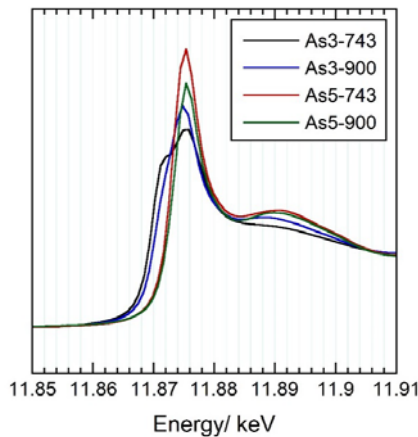


図5 As 吸着樹脂の As K-edge XANES スペクトル

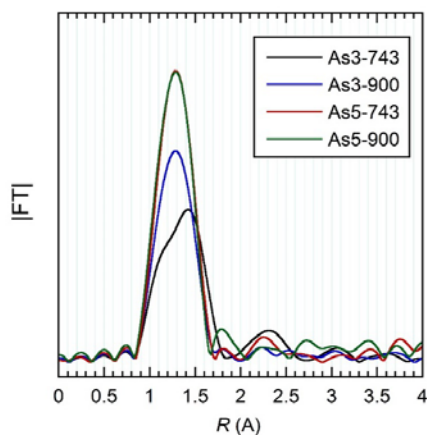


図6 As 吸着樹脂の As K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS フーリエ変換図 (位相シフト未補正)