

JAERI-Research
97-090



ジイソデシルリン酸／鉄抽出系で生じる第三相の抑制
－還元剤及び錯化剤の添加－

1997年12月

須郷由美・山岸 功・久保田益充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

ジイソデシルリン酸／鉄抽出系で生じる第三相の抑制
——還元剤及び錯化剤の添加——

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部
須郷 由美・山岸 功・久保田益充

(1997年11月25日受理)

群分離プロセスにおける抽出工程において、高濃度の鉄がジイソデシルリン酸へ抽出されると乳濁状の第三相を生成し分離操作上の障害となる。0.038M硝酸第二鉄の0.5M硝酸溶液にいくつかの還元剤または錯化剤をそれぞれ溶解し、0.5Mジイソデシルリン酸、0.1Mリン酸トリブチルの混合溶媒で抽出し、第三相生成を抑制する効果について検討した。アスコルビン酸(0.05M)とチオ硫酸ナトリウム(0.05M)は、3価の鉄を分配比の小さな2価へ還元することから鉄の抽出を妨げ、第三相の生成を抑制した。鉄と安定な水溶性錯体を生成するエチレンジアミン四酢酸(0.05M)とクロモトロープ酸(0.114M)は水相中で鉄をマスキングし、また1,10-フェナントロリン(0.114M)と2',2'-ビピリジン(0.114M)は有機相中で溶解度が大きく安定な疎水性錯体を生成するため、第三相の生成を抑制した。

Suppression of Third Phase in DIDPA/Fe Extraction System
— Addition of Reductants and Complexing Agents —

Yumi SUGO, Isao YAMAGISHI and Masumitsu KUBOTA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 25, 1997)

In a four-group partitioning process, which has been developed, transuranium elements are extracted with diisodecylphosphoric acid (DIDPA) from a high-level radioactive liquid waste (HLW). In a solvent extraction process, a third phase which prevents the separation is formed, when high-dense Fe(III) contained in HLW as a corrosion product is extracted with DIDPA. A variety of reductants and complexing agents were respectively dissolved in 0.038M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - 0.5M HNO_3 solutions. They were extracted with the mixed solvents of 0.5M DIDPA and 0.1M TBP, and the effects of the addition on preventing the third phase formation was examined. Since L-ascorbic acid (0.05M) and sodium thiosulfate (0.05M) reduce Fe(III) to Fe(II), and the distribution ratio of Fe(II) was small, the extraction of Fe was prevented, and the third phase formation could be suppressed. Since ethylenediaminetetraacetic acid (0.05M) and chromotropic acid (0.114M) formed stable hydrophilic complexes with Fe, and 1,10-phenanthroline (0.114M) and 2,2'-bipyridine (0.114M) formed stable hydrophobic complexes with Fe, and the solubilities of the complexes were large, these complexing agents were able to suppress the third phase formation.

Keywords: Solvent Extraction, DIDPA, Iron, Third Phase, Reductant, Complexing Agent

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2.1 試薬	2
2.2 試料の調製	2
2.2.1 有機相	2
2.2.2 水相	2
2.3 抽出実験	4
3. 結果と考察	5
3.1 還元剤の添加効果	5
3.2 還元剤と1, 10-フェナントロリンの添加効果	5
3.3 錯化剤の添加効果	6
4. まとめ	7
参考文献	7
付録：ジイソデシルリン酸中の不純物	13
A.1. 0.5M DIDPA中のFeの定量	13
A.2. 0.5M DIDPA中Fe, Mg, Ca, Alの0.5M硝酸による洗浄の効果	14

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Reagents	2
2.2 Preparation of Samples	2
2.2.1 Organic Solution	2
2.2.2 Aqueous Solution	2
2.3 Extraction	4
3. Results and Discussion	5
3.1 Effects of Reductants	5
3.2 Effects of Reductants and 1,10-Phenanthroline	5
3.3 Effects of Complexing Agents	6
4. Conclusion	7
References	7
Appendix: Impurities in DIDPA	13
A.1 Determination of Fe in 0.5M DIDPA	13
A.2 Removal of Fe, Mg, Ca, Al from 0.5M DIDPA by 0.5M Nitric Acid	14

1. はじめに

高レベル廃液（HLW）に含まれる元素をそれぞれの核種の半減期、放射能毒性及び有用性などに応じていくつかのグループに分離し、安全かつ合理的な処分及び有効利用を図ることを目的として群分離プロセスの開発を行っている。現在開発中の4群群分離プロセスでは、HLWの硝酸濃度を脱硝によって約0.5Mに調整した後に、超ウラン元素を0.5Mジイソデシルリン酸（diisodecylphosphoric acid ; DIDPA）、0.1Mリン酸トリブチル（TBP）の混合溶媒により抽出分離する。

使用済み燃料を再処理して得られるHLW中には腐食生成物である3価のFeイオンが存在する。DIDPA/Fe抽出系におけるFeの分配比は非常に大きく、DIDPA中のFe濃度が大きくなると乳濁状の第三相が形成され、ミキサー貯槽内の静置槽や流路を閉塞しミキサー運転上の障害となることがある。これまでのFeの抽出挙動についての研究^{1), 2)}により、有機相中のFe濃度を約0.01M以下に抑えれば第三相の生成を回避できることが分かっている。現在開発中の群分離プロセスにおいては、HLW中のFe濃度を0.038Mと想定している³⁾ので、脱硝後の模擬廃液を2倍に希釀してミキサー貯槽（有機相/水相流量比=2）へ供給することになる。しかし、希釀による処理液量の増加は群分離プロセスの効率化の観点から望ましくない。また、実廃液中のFe濃度が想定濃度より高い場合、Fe濃度に応じて運転条件を変更する必要がある。

本研究では、第三相の生成をもたらすFe(III)の影響を低減化することを目的として、次に示すような効果が期待される添加剤を抽出系に加えバッチ実験を行い、第三相生成の有無について調べた。

- ・ Fe(III)に働く還元剤を加え、Feの酸化数を変化させFeの抽出を抑制する。
- ・ Fe(III)と安定な親水性錯体を形成する錯化剤を加え、マスキングによってFeの抽出を抑制する。
- ・ Fe(III)と安定な疎水性錯体を形成する錯化剤を加え、有機相中でのFeの溶解度を上げる。

2. 実験

2. 1. 試薬

本研究に用いた試薬のうち、DIDPA を除く全ての試薬は特級品を用いた。DIDPA は(株)大八化学工業製試薬（商品名；DP-10R）をそのまま使用し、その純度は 89.8 wt% であった。
(付録参照)

2. 2. 試料の調製

2. 2. 1. 有機相

DIDPA 52.7g と TBP 6.7g を *n*-ドデカンで 250ml に希釈し、0.5M DIDPA—0.1M TBP 混合溶媒とした後、分液漏斗を用いて 0.5M 硝酸で 2 度洗浄を行い有機相を調製した。

2. 2. 2. 水相

(1)還元剤の添加

- ・アスコルビン酸
- ・チオ硫酸ナトリウム
- ・ヒドロキノン
- ・塩化ヒドロキシルアンモニウム

上記 4 種類の還元剤をそれぞれ水に溶解したものを室温のもと硝酸第二鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) の硝酸溶液に加え、Fe 濃度 0.038M、硝酸濃度 0.5M、及び還元剤濃度 0.05M になるように水相を調製した。

各還元剤の Fe(III) に対する還元力を比較するため、吸光光度法により各水相中の Fe(II) の定量を行った。

まず、検量線作製のため、Fe(II) 標準液として硫酸第一鉄 (FeSO_4) の硝酸溶液を 5 種類調製した。Fe (II) 濃度は 0.005M、0.01M、0.02M、0.03M、0.038M として、硝酸濃度はいずれも 0.5M とした。また、呈色試薬として 0.2M 1,10-フェナントロリンのエタノール溶液を調製した。

10ml メスフラスコに Fe(II) 標準液 50 μl 、1,10-フェナントロリン溶液 200 μl をとり、蒸留

水で希釈しよく振り混ぜ発色させた。分光光度計を用いて、可視光領域（400~800nm）の吸収曲線を描き、各濃度のFe(II)標準液について極大吸収波長における吸光度を測定し、検量線を作製した。

あらかじめ調製しておいた還元剤を添加した4種類の水相について、Fe(II)標準液を発色させたときと同じ操作で発色させ吸光度を測定し、検量線からFe(II)の濃度を求めた。

また、各水相中のFe元素濃度をICP発光分光分析法により測定し、Fe元素濃度に対するFe(II)濃度の割合から還元率(%)を求めた。

(2)還元剤と1,10-フェナントロリンの添加

(1)と同様に還元剤をそれぞれFe(NO₃)₃硝酸溶液に加え十分に攪拌した後、あらかじめ調製しておいた1.0M1,10-フェナントロリンのエタノール溶液を水相全体の15vol%になるようになぞぞれ添加した。水相中のFe、硝酸、還元剤、及び1,10-フェナントロリンの各濃度はそれぞれ0.038M、0.5M、0.05M、0.15Mとした。各水相をそれぞれ200倍に希釈し(1)で作成した検量線を用いてFe(II)濃度を測定した。

(3)錯化剤の添加

- ・エチレンジアミン四酢酸(EDTA)
- ・クロモトロープ酸(1,8-ジオキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸)
- ・1,10-フェナントロリン
- ・2,2'-ビピリジン
- ・尿素
- ・シュウ酸
- ・マロン酸
- ・アセトヒドロキサム酸
- ・クエン酸
- ・酒石酸
- ・マンニトール
- ・アセチルアセトン
- ・フェニルアラニン
- ・5-スルホサリチル酸
- ・タイロン(カテコール-3,5-ジスルホン酸)
- ・8-ヒドロキシキノリン

上記16種類の錯化剤をそれぞれ水に溶解したものを室温のもとFe(NO₃)₃の硝酸溶液に加え、水相を調製した。Fe濃度、硝酸濃度はそれぞれ0.038M、0.5Mとした。錯化剤濃度は、各錯化剤の溶解度、配位基の数に応じて0.05M~0.5Mとした。但し、1,10-フェナントロリンと8-ヒドロキシキノリンは水への溶解度が小さいため、エタノール溶液とした後、水相全体の20vol%になるように添加した。

2. 3. 抽出実験

容量 10ml の遠沈管に有機相と水相をそれぞれ 2.5ml とり、25°C に設定した孤動式恒温振盪器（ストローク幅 80mm, 振盪数 250rpm）で 10 分間振盪した。振盪後直ちに遠心分離器（3000rpm）に約 3 分間かけ、相分離状況を目視した。第三相が生成せず有機相と水相の相分離が良好であったサンプルについて、水相を分取し ICP 発光分光分析法により Fe 元素濃度を測定した。分配比 (D) は、水相中初期濃度 ($[Fe]_{init}$) と抽出後の水相中濃度 ($[Fe]_{aq}$) から次式により算出した。

$$D = \frac{[Fe]_{init} - [Fe]_{aq}}{[Fe]_{aq}}$$

3. 結果と考察

3. 1. 還元剤の添加効果

各水相について、1,10-フェナントロリンで発色させるといずれも $[Fe^{II}(phen)_3]^{2+}$ ($phen$; 1,10-フェナントロリン) 錯体に特有な濃赤色を呈し、510nm に極大吸収をもつ吸収曲線が得られた。Fe(II) 標準液を用いて作成した 510nm における検量線から求めた各水相中の Fe (II) 濃度と、ICP 発光分光分析法によって測定した各水相中の Fe 元素濃度がそれぞれ一致したことから、全ての還元剤の還元率は 100% であることが分かった。

しかし、各水相をそれぞれ有機相と振盪した結果、表 1 に示すようにアスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウムを添加した場合には相分離が良好であったのに対し、ヒドロキノン、塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加した場合には有機相と水相の境界面に乳濁状の第三相が生成した。

分相の良かったアスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウムを添加した場合の分配比はそれぞれ 0.15、0.11 であった。この場合 3 倍の Fe イオンが分配比の小さな 2 倍へ還元され、有機相への Fe の抽出が抑えられたために第三相の生成を回避できたと考えられる。

ヒドロキノンと塩化ヒドロキシルアンモニウムは共に不安定で酸化・分解され易いため、硝酸共存下で振盪すると Fe(III) に対する還元力が著しく低下してしまうことが第三相の生成に起因していると考えられる。

3. 2. 還元剤と 1,10-フェナントロリンの添加効果

ヒドロキノンと塩化ヒドロキシルアンモニウムを添加した場合には、Fe 還元率が 100% であったにも拘らず第三相の生成を回避できなかった。そこで、Fe(II) と強く錯形成する 1,10-フェナントロリンを更に添加して抽出を試みた。

その結果、表 1 に示すように両者とも第三相の生成が認められず相分離は良好で、分配比はヒドロキノンの場合が 0.08、塩化ヒドロキシルアンモニウムの場合が 0.11 であった。よって、ヒドロキノン、塩化ヒドロキシルアンモニウムで Fe(III) を還元する場合、1,10-フェナントロリンを共存させることによって硝酸溶液中における Fe(II) の安定性が向上し、有機相と振盪しても第三相の生成を回避できることがわかった。

3. 3. 錯化剤の添加効果

各錯化剤の水相中濃度、振盪前後における有機相と水相の色の変化、振盪後の相分離状況、及び分配比（D）を表2に示す。

錯化剤をそれぞれ水またはエタノールに溶解し室温のもと $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の硝酸溶液に添加したところ、ほとんどが帶色したことから、これらの錯化剤は水溶液中で Fe と錯形成していることが認められた。

調製した水相を直ちに有機相と振盪したところ、EDTA、クロモトロープ酸、1,10-フェナントロリン、及び 2,2'-ビピリジンを添加した場合には相分離が良好であったが、その他の錯化剤を添加した場合には有機相と水相の境界面に乳濁状の第三相が生成してしまった。

第三相が生成したサンプルでは、振盪前には帶色していたにもかかわらず有機相と振盪した後にはほとんどが退色してしまったことから、これらの錯化剤は水溶液中では Fe と錯形成していたが、有機相と振盪することにより、Fe イオンはより安定な DIDPA 錯体を形成するため有機相へ抽出され、第三相が生成してしまったと考えられる。

EDTA、クロモトロープ酸を添加した場合には、振盪前の水相がそれぞれ黄色、橙色を呈していたが、有機相と振盪しても水相は退色せず有機相は無色のままだった。また、振盪後の分配比（D）がそれぞれ 0.36、0.18 と小さいことから、EDTA 及びクロモトロープ酸は水相中で鉄と安定な錯体を形成し、有機相と振盪しても Fe イオンは DIDPA へ抽出されずに水相へ残るために、第三相が生成せず相分離が良好であったと言える。

一方、1,10-フェナントロリン、2,2'-ビピリジンを添加した場合には、振盪前の水相がそれぞれ橙色、赤褐色を呈していたが、有機相と振盪すると水相がわずかに退色し、有機相がいずれも黄色を帯びた。また、振盪後の分配比（D）がそれぞれ 140、2200 と大きいにもかかわらず第三相が生成しなかった。従って、1,10-フェナントロリン及び 2,2'-ビピリジンを添加することにより、有機相中で溶解度が大きく安定な疎水性錯体が生成したため第三相の生成を回避できたと考えられる。

4. まとめ

0.038M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の 0.5M 硝酸溶液中に 4 種類の還元剤、16 種類の錯化剤をそれぞれ溶解し、0.5M DIDPA-0.1M TBP の混合溶媒で抽出し第三相の生成状況を調べた。

還元剤は、3 倍の Fe イオンを分配比の小さな 2 倍へ還元することから Fe の抽出を妨げ、第三相の生成を抑制した。アスコルビン酸 (0.05M)、チオ硫酸ナトリウム (0.05M) を添加した場合の分配比は、それぞれ 0.15、0.11 であった。硝酸共存下で特に不安定なヒドロキノン (0.05M)、塩化ヒドロキシルアンモニウム (0.05M) を還元剤として用いる場合には、1,10-フェナントロリン (0.15M) を共存させることによって、分配比をそれぞれ 0.08、0.11 に抑えられ第三相の生成を回避できた。

錯化剤のうち、EDTA (0.05M)、クロモトロープ酸 (0.114M) は鉄と安定な水溶性錯体を生成し水相中で鉄をマスキングするため、分配比はそれぞれ 0.36、0.18 と小さく第三相の生成を抑制した。また 1,10-フェナントロリン (0.114M)、2,2'-ビピリジン (0.114M) は有機相中で溶解度が大きく安定な疎水性錯体を生成するため、分配比がそれぞれ 140、2200 と大きいにも拘らず第三相の生成を抑制することができた。

本研究では Fe イオンのみの单一系で抽出挙動を調べたが、これらの添加剤を群分離プロセスへ適用するためには、他の金属イオンを含む多成分系での抽出挙動も当然考慮しなくてはならない。例えば EDTA は、多くの種類の金属イオンと容易に錯形成することで知られており、HLW 中に含まれる Sr, Ba, Ni, Cd, La 等が EDTA 錯体を形成してしまうことが予想される。添加剤として相応しい条件は、Fe イオンのみを選択的に還元、またはマスキングすることができ、更に耐放射線性に優れ、試薬の回収が容易でリサイクルが可能なことである。これらの条件にあてはまるか否かを、今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 : JAERI-M 85-161, “群分離法の開発：高レベル廃液に含まれる金属イオンの DIDPA による抽出挙動” (1985).
- 2) 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-M 89-139, “群分離法の開発：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動” (1989).
- 3) M. Kubota, T. Fukase : *J. Nucl. Sci. Tech.*, 17 (10), 783 (1980).

4. まとめ

0.038M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の 0.5M 硝酸溶液中に 4 種類の還元剤、16 種類の錯化剤をそれぞれ溶解し、0.5M DIDPA-0.1M TBP の混合溶媒で抽出し第三相の生成状況を調べた。

還元剤は、3 倍の Fe イオンを分配比の小さな 2 倍へ還元することから Fe の抽出を妨げ、第三相の生成を抑制した。アスコルビン酸 (0.05M)、チオ硫酸ナトリウム (0.05M) を添加した場合の分配比は、それぞれ 0.15、0.11 であった。硝酸共存下で特に不安定なヒドロキノン (0.05M)、塩化ヒドロキシルアンモニウム (0.05M) を還元剤として用いる場合には、1,10-フェナントロリン (0.15M) を共存させることによって、分配比をそれぞれ 0.08、0.11 に抑えられ第三相の生成を回避できた。

錯化剤のうち、EDTA (0.05M)、クロモトロープ酸 (0.114M) は鉄と安定な水溶性錯体を生成し水相中で鉄をマスキングするため、分配比はそれぞれ 0.36、0.18 と小さく第三相の生成を抑制した。また 1,10-フェナントロリン (0.114M)、2,2'-ビピリジン (0.114M) は有機相中で溶解度が大きく安定な疎水性錯体を生成するため、分配比がそれぞれ 140、2200 と大きいにも拘らず第三相の生成を抑制することができた。

本研究では Fe イオンのみの单一系で抽出挙動を調べたが、これらの添加剤を群分離プロセスへ適用するためには、他の金属イオンを含む多成分系での抽出挙動も当然考慮しなくてはならない。例えば EDTA は、多くの種類の金属イオンと容易に錯形成することで知られており、HLW 中に含まれる Sr, Ba, Ni, Cd, La 等が EDTA 錯体を形成してしまうことが予想される。添加剤として相応しい条件は、Fe イオンのみを選択的に還元、またはマスキングすることができ、更に耐放射線性に優れ、試薬の回収が容易でリサイクルが可能なことである。これらの条件にあてはまるか否かを、今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 : JAERI-M 85-161, “群分離法の開発：高レベル廃液に含まれる金属イオンの DIDPA による抽出挙動” (1985).
- 2) 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-M 89-139, “群分離法の開発：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動” (1989).
- 3) M. Kubota, T. Fukase : J. Nucl. Sci. Tech., 17 (10), 783 (1980).

表1 還元剤の添加

org / aq = 2.5ml / 2.5ml for 10min at 25°C

org ; 0.5M DDPDA - 0.1M TBP (washed with 0.5M HNO_3)aq ; 0.038M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 0.05M reductant (and 0.15M 1,10-phenanthroline)** in 0.5M HNO_3

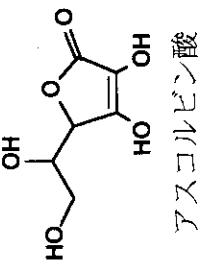
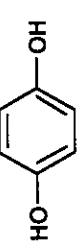
還元剤	相分離状況*	分配比 (D)	1,10-フェナントロリン添加**	
			相分離状況*	分配比 (D)
	○	0.15	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	○	0.11	—	—
	×	—	○	0.08
$(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$	×	—	○	0.11
相分離状況* ; ○…良好、×…第三相生成				

表2 錯化剤の添加 (1/4)

org / aq = 2.5ml / 2.5ml for 10min at 25°C
 org ; 0.5M DIIDPA - 0.1M TBP (washed with 0.5M HNO₃)
 aq ; 0.038M Fe(NO₃)₃ and complexing agent in 0.5M HNO₃

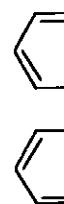
錯化剤	錯化剤濃度 (M)	振盪前 (水相) →		相分離状況*	分配比 (D)
		振盪前 (水相)	振盪後 (有機相 / 水相)		
$\text{HO}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)	0.05	黄色 → 無色／黃色	○	0.36	
 1,10-フェナントロリン	0.114 (in 20vol% EtOH)	橙色 → 黃色／淡黃色	○	0.18	
 2,2'-ビピリジン	0.114	赤褐色 → 黃色／淡赤色	○	2200	相分離状況* ; ○…良好

表2 (2/4)

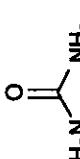
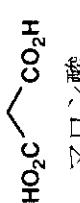
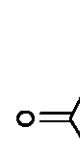
錯化剤	錯化剤濃度 (M)	振盪前 (水相) →		相分離状況*
		振盪後 (有機相／水相)		
 尿素	0.5	無色 → 無色／無色	×	
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ シュウ酸	0.1	黃色 → 無色／無色	×	
 マロニ酸	0.5	淡綠色 → 無色／無色	×	
 アセトヒドロキサム酸	0.5	濃赤紫色 → 無色／無色	×	相分離状況* ; × … 第三相生成

表2 (3/4)

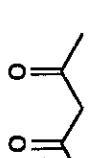
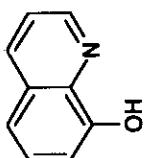
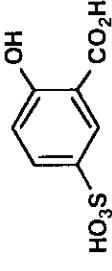
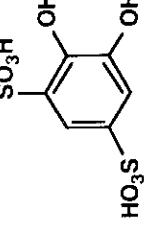
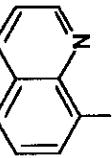
錯化剤	錯化剤濃度(M)	振盪前(水相) →		相分離状況*
		振盪後(有機相／水相)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ クエン酸	0.5	濃黄色 → 無色／無色	×	
$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 酒石酸	0.5	濃黄色 → 無色／無色	×	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ マンニトール	0.25	淡黄色 → 無色／無色	×	
 アセチルアセトン	0.114	赤色 → 橙色／無色	×	相分離状況* ; ×…第三相生成

表2 (4/4)

錯化剤	錯化剤濃度(M)	振盪前(水相) → 振盪後(有機相／水相)	相分離状況*
	0.114	無色 → 無色／無色	×
フェニルアラニン			
	0.5	濃紫色 → 無色／無色	×
5-スルホサリチル酸			
	0.5	濃青色 → 無色／無色	×
タイロン			
	0.114 (in 20vol% EtOH)	濃緑色 → 無色／黄色	×
8-ヒドロキシキノリン			相分離状況* ; ×…第三相生成

付録：ジイソデシルリン酸中の不純物

0.1M NaOH 水溶液を用いた酸塩基滴定により、(株)大八化学工業製ジイソデシルリン酸（商品名；DP-10R）の化学組成を求めた結果を表 A-1 に示す。DIDPA の純度は 89.8wt% で、不純物として副生成物であるモノイソデシルリン酸やイソデシルアルコールの他に、Fe, Mg, Ca, Al 等の金属イオンを含む。

DIDPA/Fe 抽出系において第三相生成をもたらす Fe の影響を検討する際には、抽出剤中に不純物として含まれる Fe の濃度を考慮しておく必要がある。そこで標準添加法に基づき ICP 発光分光分析法により、0.5M DIDPA 中の Fe の定量を行った。

また、不純物として主に含まれる Fe, Mg, Ca, Al について、硝酸による洗浄の効果についても併せて検討した。

A. 1. 0.5M DIDPA 中の Fe の定量

水相として 3 種類の 0.002M, 0.004M, 0.006M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 0.5M 硝酸溶液を調製した。DIDPA 10.54g を *n*-ドデカンで 50ml に希釈し、0.5M DIDPA 溶媒を調製し、洗浄せずにそのまま有機相として用いた。容量 10ml の遠沈管に有機相と水相をそれぞれ 2.5ml とり、25°C に設定した孤動式恒温振盪器（ストローク幅 80mm, 振盪数 250rpm）で 1 時間振盪した。振盪後直ちに遠心分離器（3000rpm）に約 3 分間かけた後、有機相と水相をそれぞれ分取し ICP 発光分光分析法により Fe 濃度を定量した。

3 種類の水相について、それぞれ水相中初期 Fe 濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{init}}$) と抽出後の水相中 Fe 濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{aq}}$) の測定を行い、次式により振盪によって有機相へ抽出された Fe の濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{ext}}$) を求めた。

$$[\text{Fe}]_{\text{ext}} = [\text{Fe}]_{\text{init}} - [\text{Fe}]_{\text{aq}} \quad (\text{M})$$

分取した 3 種類の有機相をそれぞれ *n*-ドデカンで 5 倍に希釈したものを、*n*-ドデカンをブランクとして Fe による ICP 発光の強度を測定し、0.006M の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を抽出して得られたサンプルの Fe 発光強度を 50 とした時の相対発光強度を求めた。

横軸に水相分析によって得られた有機相へ抽出された Fe の濃度 ($[\text{Fe}]_{\text{ext}}$) をとり、縦軸に有機相分析によって得られた有機相中の Fe の相対発光強度をプロットすると、図 A のような直線が得られた。この直線について線形回帰分析を行うと、傾きが 8370、y 切片が 1.26 であった。0.5M DIDPA 中に不純物として含まれる Fe の濃度は、y 切片 / 傾きで求められ

0.15mM と決定できた。0.5M DIDPA 抽出において第三相の生成を回避できる Fe 許容濃度（約 10mM）をはるかに下回るので、DIDPA 中に不純物として含まれる Fe は第三相の生成に何ら影響を及ぼすものではないと言える。

振盪後の有機相中の正味の Fe 濃度 ($[Fe]_{org}$) は次式で表される。

$$[Fe]_{org} = ([Fe]_{init} - [Fe]_{aq}) + 1.5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{M})$$

A. 2. 0.5M DIDPA 中 Fe, Mg, Ca, Al の 0.5M 硝酸による洗浄の効果

0.5M DIDPA の *n*-ドデカン溶液と 0.5M 硝酸をそれぞれ 2.5ml ずつ遠沈管にとり 25°C で 1 時間振盪し、振盪前後の有機相について Fe, Mg, Ca, Al の ICP 発光強度を測定した。振盪前の 0.5M DIDPA 中に不純物として含まれる Fe, Mg, Ca, Al の発光強度に対する振盪後のこれら 4 元素の相対発光強度から、0.5M 硝酸による各元素の洗浄率 (%) を求めた。その結果、表 A-2 に示すように、Mg と Ca は硝酸に逆抽出され易くそれぞれ 99.4%、87.9% が有機相から除去され高い洗浄効果を示したのに対し、Fe と Al については 0.5M 硝酸による洗浄の効果が認められなかった。但し、不純物 Al の濃度は ICP の発光強度からみて他の 3 元素と比較してかなり小さいため、群分離抽出工程での Al の影響は十分無視しうるものである。

表 A-1 DIDPA (DP-10R) の化学組成

成分	含有率 (wt %)
ジイソデシルリン酸 (DIDPA)	89.8
モノイソデシルリン酸 (MIDPA)	4.7
その他の不純物 (イソデシルアルコール および Fe, Mg, Ca, Al 等)	5.5

表 A-2 0.5M DIDPA 中 Fe, Mg, Ca, Al の
0.5M 硝酸による洗浄効果

元素	洗浄率 (%)
Fe	2.2
Mg	99.4
Ca	87.9
Al	0.0

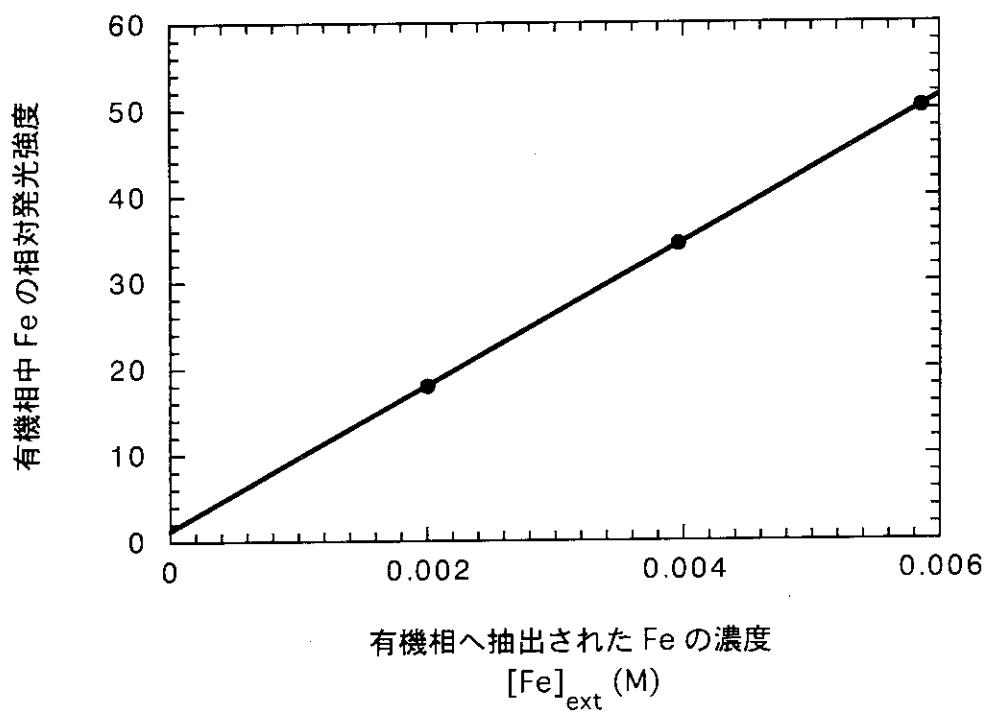


図 A 0.5M DIDPA 中の Fe 濃度
org / aq = 2.5ml / 2.5ml, for 1hr, at 25°C
org ; 0.5M DIDPA
aq ; 0.002, 0.004, 0.006M Fe in 0.5M HNO₃