

JAERI-Research

98-050



二座配位抽出剤によるLn(III)抽出に及ぼす
ピクリン酸の協同効果

1998年9月

鈴木英哉^{*}・長繩弘親・館盛勝一

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（〒319-1195 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（〒319-1195 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 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所

二座配位抽出剤による Ln (III) 抽出に及ぼすピクリン酸の協同効果

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部
鈴木 英哉*・長繩 弘親・館盛 勝一

(1998年8月13日受理)

本研究では、超ウラン元素の分離工程のための抽出剤として現在注目されているジアミド及びCMPOを用いたラントノイドの抽出系に、さらに疎水性の陰イオンを添加することによって得られる共同効果について、そのメカニズムの解明及び抽出能の増大などについて検討した。

本研究で用いた抽出剤は、二座配位抽出剤であるジアミド (DA) (*N,N'*-dioctyl-*N,N'*-dimethyl-2-(3'-oxapentadecyl)-propane-1,3-diamide) 及び CMPO (diphenyl-*N,N'*-dibutyl carbamoyl methylene phosphine oxide) であり、また、疎水性の陰イオンとしてピクリン酸 (HPic) (2,4,6-trinitrophenol) を使用した。

DA 及び CMPO による Ln (III) の抽出系では、ピクリン酸の添加による協同効果により抽出が大幅に増大した。協同効果による抽出定数と DAのみによる Eu (III) の抽出定数の値を比較すると、約 6×10^{10} 倍の違いを示した。また、CMPOの場合では、約 8×10^{10} 倍の違いを示した。

Synergistic Effect in the Extraction of Lanthanides (III)
by DA, CMPO and Picric Acid

Hideya SUZUKI*, Hirochika NAGANAWA and
Shoichi TACHIMORI

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 13, 1998)

Both diamide(DA) and carbamoyl methylene phosphine oxide(CMPO), which are being noticed as the extractants useful for the separation of transuranium elements, were examined in the synergistic extraction of lanthanides(III) with picric acid.

The distribution ratios of lanthanides(III) were very much enhanced by the addition of picric acid. Comparing the extraction constant of Eu (III) using only DA with the synergistic effect, the magnitude of latter extraction constant was found to be about 6×10^{10} times larger than former one. In the case of CMPO, about 8×10^{10} times difference was found in the results.

Keywords: Solvent Extraction, Synergistic Effect, Lanthanides(III), DA, CMPO, Picric Acid, Hydration

*Ibaraki University

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
3. 理 論 (数式的取り扱い)	3
4. 結果と考察	8
4.1 ジアミドによる Eu (III) の抽出に及ぼすピクリン酸の協同効果	8
4.2 CMPO による Ln (III) の抽出に及ぼすピクリン酸の協同効果	14
4.3 ジアミドと CMPO による Eu (III) の抽出の比較	20
5. 今後の展望	21
参考文献	22

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
3. Theory (Statistical)	3
4. Results and Discussion	8
4.1 Synergistic Effect in the Extraction of Eu (III) by DA and Picric Acid	8
4.2 Synergistic Effect in the Extraction of Lanthanides (III) by CMPO and Picric Acid	14
4.3 Comparison of Ln (III) Extraction between DA and CMPO	20
5. Conclusion (Future)	21
Reference	22

This is a blank page.

1. 緒 言

1997年12月、京都において「地球温暖化防止会議」が開催された。化石燃料の使用は大気中のCO₂濃度の増加を促進し、地球温暖化の最も大きな原因のひとつであるといわれている。地球温暖化の防止のためのCO₂削減が叫ばれている昨今、原子力エネルギーの有効利用がその地球環境問題の改善の手段として大いに期待されている。

また、現在の化石燃料は21世紀中に枯渇することが予測されており、化石燃料に替わるエネルギー源として、原子力エネルギーの重要性が増してきている。しかしながら、原子炉で使用した核燃料には放射能の強いアクチノイド元素等が含まれ、これらの処理技術の確立が大きな課題となっている。使用済み核燃料から再利用のためにUやPuを回収した後の放射能の高い、いわゆる高レベル廃液の中からAm、Cmなどのアクチノイド元素を分離しさらに燃やしたり(消滅処理を行ったり)、有効利用するために、我が国をはじめ諸外国においても、核種分離(群分離)の技術開発が進められている。

群分離とは、核種の特性や処理法、用途に応じて、高レベル廃液中の元素(核種)をいくつかのグループに化学分離し処理し易くするもので、特にアクチノイド元素に対して非常に高い回収率が要求されている。

本研究では、アクチノイド元素の分離工程で用いる抽出剤として現在注目されている二座配位抽出剤に着目し、さらにそこに疎水性の陰イオンを添加することによって得られる協同効果について、そのメカニズムの解明及び抽出能の増大などについて検討した。

協同効果とは、抽出剤を含む有機相中に他の抽出剤を添加することによって、それぞれの抽出剤を単独で用いた場合に比べ、金属イオンの抽出を大幅に増大する現象をいう($D_{A+B} > D_A + D_B$ D_{A+B} : 協同抽出による分配比、 D_A : 抽出剤Aによる分配比、 D_B : 抽出剤Bによる分配比)。とくに抽出能のあまりよくない抽出剤の組み合わせにおいて大きな効果が得られる場合には、大変有効である。

これまでに、二座配位抽出剤を用いた系における協同効果の研究例としていくつかが報告されている。まず、キレート型抽出剤を加えての協同効果では、ジアミド(DA)〔二座配位抽出剤〕とβ-ジケトンの一つであるテノイルトリフルオロアセトン(TTA)〔キレート型の抽出剤〕などがある。¹⁾ また、イオン対型抽出剤を加えての協同効果では、カルバモイルメチレンホスフィンオキシド(CMPO)〔二座配位抽出剤〕とコバルトジカルボリド(CCD)〔イオン対型の抽出剤〕²⁾、カルバモイルメチレンホスフェート(CMP)〔二座配位抽出剤〕とCCD〔イオン対型の抽出剤〕³⁾などが報告されている。

協同効果においては、一般に選択的分離能が悪くなる傾向が見られる。そこで、ランタノイド(アクチノイド)イオンに対する選択的分離能を損なわず、またさらに、大幅に抽出能を増大させることのできる協同抽出剤を設計開発していくことが大切である。

抽出能の大きな二座配位抽出剤はその構造の複雑さゆえに、その製造法も複雑であり、高価である。したがって、より単純な構造の抽出剤が使用できることが望ましい。しかし、それらは一般に抽出能という点では不利となる。そこで、協同効果を用いることによりその欠点を補っていくことができる。

また一方、DAは使用後の廃溶媒(一般に放射性となっている)の処理において有利である。それは、燃焼処理をすると、有機リン系化合物とは違ってすべて気体となり固体廃棄物が発生しないためである。

したがって、協同効果を利用することによって、より単純な構造のDA(抽出能がよくないが、製造しやすく安価で安定)の使用が可能となる。

本研究は、比較的強い酸でありその陰イオンが疎水性陰イオンといわれているピクリン酸を協同抽出剤として用い、DAやCMPO等の二座配位抽出剤とピクリン酸イオンのような疎水性陰イオンとの協同効果について検討した。それにより陰イオンの影響の解明が可能となり、それは、より優れた新しい協同抽出系(できればDAを基本とする)の設計開発に貢献できるであろう。それはまた、アクチノイド元素の処理技術の進歩に大いに役立つであろう。

そしてさらに、より高度でしかも安全な原子力利用技術は、アクチノイド化学の一層の進歩の中から生み出されてくるはずである。

2. 実験

ランタノイド元素La(III), Eu(III), Lu(III)をそれぞれ1ppm含む硝酸水溶液と抽出剤を添加した有機相(ベンゼン)の同体積を25°Cにおいて15分間振とうした後、2相を遠心分離し、0.2 mol dm⁻³ シュウ酸水溶液で有機相から金属の逆抽出(回収率はほぼ100%)をした。振とう及び遠心分離は恒温庫(バイオチャンバー)内において、25°Cで行った。さらに、両相のLn(III)濃度をICP-MS (FISONS PQΩ)により測定した。また、ピクリン酸(HPic)を水酸化ナトリウム水溶液を用いて逆抽出し、UV-VIS吸収スペクトル測定(島津製作所製UV2200)による定量を行った。(実験操作を図1に示す。)

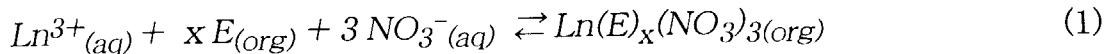
今回用いた二座配位抽出剤は、ジアミド(*N,N'*-dioctyl-*N,N'*-dimethyl-2-(3'-oxapentadecyl)-propane-1,3-diamide) (DA) (和光純薬製) 及びCMPO(dipheny-*N,N*-dibutyl carbamoyl methylene phosphine oxide) (ロシアより購入したもの) であり、これらの構造を図2に示す。また、協同抽出剤としてピクリン酸(picric acid = 2,4,6-trinitrophenol pK_a = 0.29^⑨) (HPic) (関東化学製)(図3)を用いた。

3. 理論(数式的取り扱い)

3.1 二座配位抽出剤(E)のみによる抽出

二座配位抽出剤(E)のみによる抽出平衡を次に示す。

((平衡式))



$$K_{ex,E} = \frac{[Ln(E)_x(No_3)_3]_{org}}{[Ln^{3+}][E]_{org}^x \{NO_3^-\}^3} \quad (2)$$

$K_{ex,E}$: 抽出定数

上の平衡式を用いて分配比を示すと次のようになる。

((分配比))

[分配比：有機相中の $Ln(III)$ 全濃度 / 水相中の $Ln(III)$ 全濃度]

$$\begin{aligned} D_{Ln} &= \frac{[Ln(No_3)_3]_{org} + [Ln(E)_x(No_3)_3]_{org}}{[Ln^{3+}]} \\ &\approx \frac{[Ln(E)_x(No_3)_3]_{org}}{[Ln^{3+}]} \\ &= K_{ex,E} [E]_{org}^x \{NO_3^-\}^3 \end{aligned} \quad (3)$$

D_{Ln} : Ln の分配比

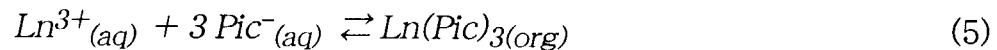
$$D_{Ln} = \sum K_{ex,E} [E]_{org}^x \{NO_3^-\}^3 \quad (4)$$

$x = 1, 2, 3, \dots$

3.2 HPicのみによるLn (III) の抽出

HPicのみによるLn (III) の抽出平衡を次に示す。

((平衡式))



$$K_{ex, HP} = \frac{[Ln(Pic)_3]_{org}}{[Ln^{3+}] \{Pic^-\}^3} \quad (6)$$

$K_{ex, HP}$: 抽出定数

上の平衡式を用いて分配比を示すと次のようになる。

((分配比))

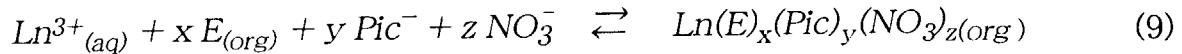
$$D_{Ln} = \frac{[Ln(NO_3)_3]_{org} + [Ln(Pic)_3]_{org}}{[Ln^{3+}]} \\ \approx \frac{[Ln(Pic)_3]_{org}}{[Ln^{3+}]} \quad (7)$$

$$D_{Ln} = K_{ex, HP} \{Pic^-\}^3 \quad (8)$$

3.3 協同効果による抽出平衡

協同効果による抽出平衡を次に示す。

((平衡式))



$$K_{ex, syn} = \frac{Ln(E)_x(Pic)_y(NO_3)_z_{(org)}}{[Ln^{3+}]_{org}^x [E]_{org}^y [Pic^-]^y [NO_3^-]^z} \quad (10)$$

$K_{ex, syn}$: 抽出定数

上の平衡式を用いて分配比を示すと次のようになる。

((分配比))

$$D_{Ln} = \sum_{x=1} \sum_{y=1} \sum_{z=0} K_{ex, syn} [E]_{org}^x [Pic^-]^y [NO_3^-]^z \quad (11)$$

3.4 ピクリン酸分子の水相-ベンゼン相間の分配

1. ピクリン酸の水相中での解離

$$K_a = \frac{\{H^+\} \{Pic^-\}}{[HPic]} \quad (12)$$

K_a : 酸解離定数

2. ピクリン酸分子のベンゼン相への分配



$$K_{d, HP} = \frac{[HPic]_{org}}{[HPic]} \quad (14)$$

3. ピクリン酸の分配比 (二座配位抽出剤が存在しないとき)

$$D_{HP} = \frac{[HPic]_{org}}{\{Pic^-\} + [HPic]} \\ = \frac{K_{d, HP}\{H^+\}}{K_a + \{H^+\}} \quad (15)$$

D_{HP} : ピクリン酸の分配比

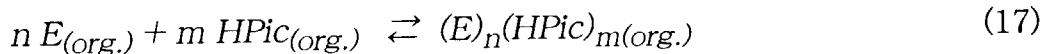
よって、

$$D_{HP}(K_a + \{H^+\}) = K_{d, HP}\{H^+\} \quad (16)$$

3.5 二座配位抽出剤とピクリン酸の錯形成

1. 二座配位抽出剤とピクリン酸の錯形成平衡

二座配位抽出剤とピクリン酸の錯形成平衡を次に示す。



$$K_{E-HP} = \frac{[(E)_n(HPic)_m]_{org}}{[E]_{org}^n [HPic]_{org}^m} \quad (18)$$

K_{E-HP} : 錯生成定数
 n : 抽出剤の数 m : ピクリン酸の数

2. ピクリン酸の分配比（二座配位抽出剤が存在するとき）

ピクリン酸の分配比を次に示す。

$$D_{HP} = \frac{[HPic]_{org} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [(E)_n(HPic)_m]_{org}}{\{Pic^-\} + [HPic]} \\ = \frac{K_{d, HP}\{H^+\}[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m K_{E-HP}(K_{d, HP}\{H^+\}\{Pic^-\})^{m-1} [E]_{org}^n]}{K_a + \{H^+\}} \quad (19)$$

$$D_{HP}(K_a + \{H^+\})/K_{d, HP}\{H^+\} - 1 \\ = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m K_{E-HP}(K_{d, HP}\{H^+\}\{Pic^-\})^{m-1} [E]_{org}^n \quad (20)$$

4. 結果と考察

4.1 ジアミドによるEu(III)の抽出に及ぼすピクリン酸の協同効果

4.1.1 ジアミドのみによるEu(III)の抽出

式(1)には、ジアミド(DA)のみによる抽出平衡を示す。HPicが入っていないときは、Eu(III)にはNO₃⁻が3個対イオンとしてはたらいているはずである。DA濃度は、0.1 mol dm⁻³と一定にして、縦軸に分配比、横軸にNO₃⁻の活量をとったグラフを図4に示した。グラフの傾きが3となることから、対イオンとしてのNO₃⁻の数が3個であることが確認できた。(NO₃⁻の活量補正は、デバイ・ヒュッケルの理論式を用いて行ったものである。)

〈デバイ・ヒュッケルの理論式〉

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

γ_{\pm} : 平均イオン活量係数
 z_+ : カチオンの電荷数
 z_- : アニオンの電荷数
 A,B : 理論係数
 a : イオンサイズパラメーター
 I : イオン強度

図5では、硝酸濃度を0.1 mol dm⁻³と一定にして、横軸に有機相中のジアミドの濃度、縦軸にはEu(III)の分配比をプロットした。(4)式より、分配比はDAの配位数のべき乗に比例するので、傾きが2となったことから、DAの配位数が2であることがわかった。

以上のことから、次のことがわかった。

1. DAのみの抽出ではEu(III)の分配比の値が小さい。
2. 抽出錯体中のNO₃⁻の数は3、DAの配位数は2であり、抽出錯体はEu(DA)₂(NO₃)₃と示される。

4.1.2 HPicのみによるEu(III)の抽出

図6は、DAを含まないHPicのみによるEu(III)の抽出の結果である。横軸には水相中のピクリン酸イオンの活量($\{Pic^-\}$)、縦軸にはEu(III)の分配比(D_{Eu})をプロットしている。加えたピクリン酸(HPic)の全濃度は一定(0.1 mol dm^{-3})として硝酸濃度を $0.01\sim 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ と変えることにより、水相中のピクリン酸イオンの活量($\{Pic^-\}$)を変化させた。

グラフより、傾きが3を示したことから、Eu(III)とともに抽出されたピクリン酸イオン(Pic^-)の数が3個であることがわかった。このことから、平衡式(5)、(6)に示される、 Pic^- の数3が確認できた。また、Eu(III)の分配比もきわめて悪いという結果となった。
(Pic^- の活量補正是デバイ・ヒュッケルの理論式を用いて行った。)

以上のことから、次のことがわかった。

1. Pic^- のみの抽出ではEu(III)の分配比の値はきわめて小さい。
2. 抽出塩(抽出イオン対)中の Pic^- の数は3である。

* NO_3^- を含むイオン対の抽出は無視できる。

4.1.3 協同効果によるEu(III)の抽出

図7は、ジアミド(DA)とピクリン酸(HPic)の両方を用いて、Eu(III)を抽出した協同効果を示した結果である。ここでは、DA濃度は 0.1 mol dm^{-3} で一定とし、HPicの濃度は $0.001\sim 0.01\text{ mol dm}^{-3}$ に変化させた。グラフは横軸に水相中の硝酸の全濃度、縦軸にEu(III)の分配比をプロットしている。

このグラフから、次のことがわかる。

- ①. 協同効果により抽出が大幅に増大する。
- ②. 硝酸濃度の増加とともに抽出が減少する。

図8は、DA濃度を 0.1 mol dm^{-3} で一定にして、ピクリン酸イオン(Pic^-)の全濃度($[HPic]_{init}$)に対して、縦軸にはEu(III)の分配比(D_{Eu})をプロットしたものである。硝酸濃度は $0.001\sim 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ と変化させた。

これにより、硝酸濃度の増加に伴う水素イオン濃度(H^+)の増加によって、Eu(III)の分配比が減少することがわかった。

図9は、DA濃度を一定にして、 Pic^- の全濃度をとり、縦軸には Pic^- の活量をプロットしたものである。硝酸濃度は $0.001\sim 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ と変化させた。

これより、硝酸濃度の増加に伴う水素イオン濃度(H^+)の増加により、HPicの解離が押さえられ、 Pic^- の濃度が減少することが確認できた。

以上のことから、次のことがわかった。

1. Eu(III)の抽出は、水相中の Pic^- の濃度に依存している。
2. HPicの解離により生じる水相中の Pic^- の濃度は、硝酸濃度に依存している。

協同効果によるEu(III)の抽出に対する平衡式を式(9)に示す。図10はDA濃度を0.1 mol dm⁻³ で一定にして、ピクリン酸イオンの活量に対してEu(III)の分配比をプロットしている。硝酸濃度は0.001~0.1 mol dm⁻³ と変化させた。

その結果、グラフは傾き3を示しピクリン酸イオンの数が3個であることがわかった。

また、いずれの硝酸濃度においてもグラフの傾きは3となり、傾き3の一本の直線にまとまってしまうことから、NO₃⁻が含まれる錯体はほとんど存在せず、Eu(III)-DA-Pic-錯体が抽出されていることがわかった。もし、対イオンとしてNO₃⁻を含む錯体が抽出されていれば、グラフは傾き3の一本の直線にはならないはずである。つまり、NO₃⁻を含む錯体が存在するのであれば、硝酸濃度が大きくなりNO₃⁻濃度が増すと、NO₃⁻を含む錯体が形成され、Eu(III)の抽出はその分だけよくなるはずである。しかしながら、結果が示すように、いずれの硝酸濃度のデータも傾き3の一本の直線にまとまってしまうことから、Eu(III)-DA-Pic-錯体の抽出が協同効果を決定づけており、NO₃⁻を含む錯体の存在は、硝酸濃度が0.1 mol dm⁻³と以下では事実上無視できることがわかった。

以上のことから、(11)式においてy=3, z=0となり、(11)式は次の(i)式のように示すことができる。

$$D_{Eu} \approx \sum_{x=1} K_{ex, syn} [E]_{org}^x \{Pic^-\}^3 \quad (i)$$

また、(i)式は、次の(ii)式のように変形できる。

$$D_{Eu}/\{Pic^-\}^3 \approx \sum_{x=1} K_{ex, syn} [E]_{org}^x \quad (ii)$$

(ii)式を用いて、[E]_{org}と D_{Eu}/\{Pic^-\}^3 の関係を解析することによって、Eu(III)に対するDAの配位数xの値を求めることができる。

図11は、DA濃度に対して分配比をPic⁻の活量の3乗でわった値をプロットしたものである。硝酸濃度は(i)=0.005 mol dm⁻³, (ii)=0.05 mol dm⁻³, (iii)=0.1 mol dm⁻³とした。グラフは傾きが2となり、これよりDAのEu(III)への配位数xは2であることがわかった。

以上のことから、次のことがわかる。

1. 協同効果では、抽出錯体中のDAの数は2である。

4.1.4 抽出定数の比較

協同効果による抽出定数とDAのみ(HPicなし)によるEu(III)の抽出における抽出定数の比較を示す。

(iii)式と(iv)式は対イオンがPic⁻であるかNO₃⁻であるかの違いだけである。協同効果では、抽出定数の値は7.10×10¹¹(±7×10¹⁰)となり、DAのみ(HPicなし)での抽出定数の値は11.7(±1)となった。実に6×10¹⁰倍の違いである。

1. 協同効果による抽出定数 (イオン対 Pic⁻)

$$K_{ex, syn} = \frac{[Eu(DA)_2(Pic)_3]_{org}}{[Eu^{3+}][DA]_{org}^2\{Pic^-\}^3} \quad (iii)$$

$$= \boxed{7.10 \times 10^{11}}$$

2. ジアミドのみによる抽出定数 (イオン対 NO₃⁻)

$$K_{ex, DA} = \frac{[Eu(DA)_2(NO_3)_3]_{org}}{[Eu^{3+}][DA]_{org}^2\{NO_3^-\}^3} \quad (iv)$$

$$= \boxed{11.7}$$

4.1.5 硝酸水溶液とベンゼンの間におけるピクリン酸の分配

「ピクリン酸添加の系では、硝酸濃度が増加するとEu(III)の抽出の分配比が低下する」という結果について、硝酸水溶液とベンゼンの間におけるピクリン酸の分配を検討した。

図12は、ピクリン酸の初濃度を0.01 mol dm⁻³と一定にして、有機相中のDA濃度に対してEu(III)の分配比をプロットしたものである。硝酸濃度は、それぞれの曲線について、(i)=0.005 mol dm⁻³, (ii)=0.05 mol dm⁻³, (iii)=0.1 mol dm⁻³とした。

4.1.3でも述べたように、硝酸濃度が分配を大きく左右しており、酸濃度の増加によって、(12)式に示したHPicの解離がおさえられ、Pic⁻の濃度が減少し、抽出が悪くなることがここでも確認できた。

図13には、硝酸水溶液とベンゼンの間におけるピクリン酸の分配を測定した結果を示した(金属イオン及びDAは含まない)。このグラフは、横軸に水素イオンの活量、縦軸にD_{HP}[{Ka + {H⁺} }]をプロットしたものである。グラフは、傾きが1となり、(16)式の関係が成り立っていることが確認できた。すなわち、ベンゼン中でピクリン酸分子どうしの

会合は起こっていない(実験における濃度領域においては)。(16)式の関係を利用してピクリン酸の分配定数($K_{d,HP}$)を求めることができる。切片より $K_{d,HP}$ の値を求めるとき、120(±12)となった。

以上のことから、次のことがわかった。

1. 酸濃度の増加がHPicの解離を押さえ、その結果Eu(Ⅲ)の分配比が低下する。
2. ベンゼン中でピクリン酸分子どうしの会合は起こっていない。

4.1.6 ジアミドとピクリン酸の錯形成

次に述べるDAとピクリン酸(HPic)の錯形成は、抽出に悪影響を与える要因となるものである。つまり、錯体を形成してしまうことにより、お互いの濃度を減少させてしまうため、互いに抽出剤としての活性を損なうのでEu(Ⅲ)抽出の分配比が低下する。

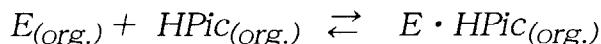
(19),(20)式を用いてピクリン酸の分配データを解析した。

図14は、水素イオンの活量とピクリン酸イオンの活量の積に対して、 $\log[D_{HP}(K_a + \{H^+\} / K_{d,HP}\{H^+\}) - 1]$ をプロットしたものである。傾きが0となったことによりmの値は1である。

図15は、DA濃度に対して $\log[D_{HP}(K_a + \{H^+\} / K_{d,HP}\{H^+\}) - 1]$ をプロットしたものである。傾きは1となり、ピクリン酸1個に対してDA 1個が結合していることがわかった。

上述の結果より、DAとピクリン酸は、1:1の錯体を形成していることが確認できた。さらに、UV-Vis領域の吸収スペクトルを測定した結果、ピクリン酸イオンの生成に対応する吸収は見られず1:1錯体は分子性の錯体であることがわかった。

式(17)～(20)におけるmの値は1、nの値は1となる。それらを用いて、錯形成定数(K_{E-HP})の値を求めるとき13.0(±1)となった。



$$K_{E-HP} = \frac{[E \cdot HPic]_{org}}{[E]_{org} [HPic]_{org}} = 13.0$$

K_{E-HP} : 錯形成定数

《分配比を低下させる2つの要素》

- ① pH の減少(酸濃度の増加) ⇒ HPicのイオン化の抑制
- ② DA とHPic の錯形成 ⇒ DA とPic⁻ の濃度の減少

図16に分配比を低下させる2つの要素を示す。

4.1.7 まとめ

1. ジアミド(DA)によるEu(III)の抽出は、ピクリン酸(HPic)の添加によって、大幅に増大する。
2. イオン対、 $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{Pic})_3$ の抽出が、この協同効果を決定づけている。
3. $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{Pic})_3$ の抽出に対して、 $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{Pic})$ 、 $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{NO}_3)(\text{Pic})_2$ の抽出は硝酸濃度が 0.1 mol dm^{-3} 以下では事実上無視できる。
4. $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{Pic})_3$ の抽出定数は、 $\text{Eu}(\text{DA})_2(\text{NO}_3)_3$ の抽出定数の大きさの約 6×10^{10} 倍である。
5. 硝酸濃度の増加に伴う協同効果の減少は、水相中のピクリン酸イオン(Pic^-)の濃度の減少によるものである。
6. DAとHPicは、有機相中において1:1の分子性の錯体を形成する。

4.2 CMPOによるLn(III)の抽出に及ぼすピクリン酸の協同効果

4.2.1 CMPO, HPicによるLn(III)の協同抽出

図17は、CMPOとピクリン酸(HPic)を用いて、La(III)を抽出した結果である。ここではCMPO濃度は 0.1 mol dm^{-3} で一定とし、HPicの濃度を $0.001\sim0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ の間で変化させている。

このグラフから、次のことがわかる。

1. 協同効果により抽出が大幅に増大すること。
2. 硝酸濃度の増加とともに抽出が減少すること。

また、Eu(III), Lu(III)についても同様の結果が得られている。(図18)

以下、二座配位抽出剤(CMPO)のみによるLn(III)の抽出、疎水性陰イオンであるピクリン酸(HPic)のみによるLn(III)の抽出、CMPOとHPicの協同効果によるLn(III)の抽出について述べ、ついでLn(III)抽出に悪影響を及ぼす要因等について述べる。

4.2.2 CMPOのみによるLn(III)の抽出

式(3)には、CMPOのみによる抽出平衡を示す。HPicが入っていないときは、La(III), Eu(III), Lu(III)のいずれも、硝酸イオン(NO_3^-)が3個対イオンとしてはたらいている。CMPO濃度を 0.1 mol dm^{-3} と一定として、縦軸に分配比(D_{Ln})、横軸に NO_3^- の活量($\{\text{NO}_3^-\}$)をとったグラフを図19に示した。このグラフの結果が示すように、分配比は NO_3^- の活量の3乗($\{\text{NO}_3^-\}^3$)に比例する(すなわち(4)式が成り立っている)ことがわかる。すなわち、対イオンとしての NO_3^- の数が3個であることが確認できた。

またさらに、硝酸濃度を一定とすると、分配比はCMPOの配位数のx乗に比例している。(活量補正はデバイ・ヒュッケルの理論式を用いて行った。)

図20は、HPicは加えずに、CMPO濃度を $0.01\sim0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ と変化させ、水溶液中の硝酸濃度が $0.05\sim0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ において、それぞれの金属の分配比を測定したものである(このとき対イオンは NO_3^- となる)。CMPO濃度を横軸にして、縦軸にはそれぞれの金属の分配比を NO_3^- の活量の3乗でわった値をプロットしたものである。この結果より、Ln(III)に配位するCMPOの数が求められる。

La(III), Eu(III), Lu(III)のグラフは、それぞれ傾きが、2.6, 2.5, 2.3となった。これより、みかけの配位数はLa(III)が2.6, Eu(III)が2.5, Lu(III)が2.3であることがわかった。

図21は、La(III), Eu(III), Lu(III)の分離の比較をおこなったものである。CMPOのみの系を図21-Aに、CMPOにHPicを加えた協同抽出系を図21-Bに示した。ここにCMPOのみと協同抽出系との違いが明確に現れている。第一には、分配比に大きな違いがみられた。当然、協同抽出系の方の分配比がCMPOのみの系より大きな値を示している。

次に、図21-Aより分配比はCMPOのみの系では $\text{Eu(III)} > \text{La(III)} > \text{Lu(III)}$ となり、 Eu(III) が最もよく抽出されている。それに対して、図21-Bが示すように、協同抽出系では $\text{La(III)} > \text{Eu(III)} > \text{Lu(III)}$ という順になる。また、CMPOのみの系では、分配の最もよい Eu(III) と最も悪い Lu では、約1オーダーの開きがあるのに対し、協同抽出系においては最もよい La と最も悪い Lu で約1.5オーダーの開きがある。一般に協同抽出においては、分離が悪くなるという傾向に反した興味深い結果が得られている

4.2.3 HPicのみによる Ln(III) の抽出

図22は、CMPOを含まないHPicのみによる Ln(III) の抽出の結果である。グラフは、 Pic^- の活量に対して Ln(III) の分配比をプロットしたものである。

まず第一に、 La(III) , Eu(III) , Lu(III) の分配比及び、分離もきわめて悪いという結果となつた。

また、(5)に示した平衡式のように Ln(III) はピクリン酸イオン(Pic^-)3個とともに抽出されているはずである。また、分配比は(8)式のように示すことができる。

グラフより、傾きが3となり、(8)式で示したように、ピクリン酸イオン3個が Ln(III) とともに有機相に抽出されることが確認できた。

以上のことから、次のことがわかった。

1. Pic^- のみの抽出では Ln(III) の分配比の値はきわめて小さい。
2. 抽出イオン対中の Pic^- の数は3である。

4.2.4 協同効果による Ln(III) の抽出

図23は、CMPO濃度を 0.1 mol dm^{-3} と一定にして、 Pic^- の活量に対して分配比をプロットしたものである(硝酸濃度は $0.01 \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ において行った)。

La(III) , Eu(III) , Lu(III) ともグラフの傾きが3を示したことから、ピクリン酸イオン(Pic^-)の数が3個であることがわかった。また、いずれの硝酸イオン濃度においてもグラフの傾きは3となり、一本の直線にまとまったことから、 NO_3^- を含む錯体はほとんど存在せず、 Pic^- を対イオンとする錯体が抽出されたことがわかった。したがって、(9)~(11)式中において、 $y = 3$, $z = 0$ となる。

もし、 NO_3^- を対イオンとして含む錯体が多く存在し抽出されれば、硝酸濃度が高い領域のプロットであるグラフの左下の傾きが3よりも小さくなるはずである。つまり、 Pic^- を3個含まない錯体も生成するはずである。しかし、いずれの硝酸濃度においても傾き3を示したことから、 NO_3^- を含む錯体の存在は事実上無視することができる。

図24は、CMPO濃度に対して、分配比を Pic^- の活量の3乗でわった値をプロットしたものである。この結果より Ln(III) に配位するCMPOの数が求められる。

$$D_{Ln} = \sum_{x=1} \sum_{y=1} \sum_{z=0} K_{ex, syn} [E]_{org}^x \{Pic^-\}^y \{NO_3^-\}^z \quad (11)$$

(11)式に、y=3, z=0を代入すると次のようになる。

$$\frac{D_{Ln}}{\{Pic^-\}^3} = \sum_{x=1} K_{ex, syn} [E]_{org}^x$$

La(III), Eu(III), Lu(III)のグラフは、いずれも傾きが3となった。図から、上の式のxは3となり、CMPOはLa(III)、Eu(III)、Lu(III)のいずれにも3個が配位していることがわかった。さらに、Eu(III)の抽出定数($K_{ex,syn}$)を求めるとき、 $8.50 \times 10^{12} (\pm 9 \times 10^{11})$ となった。

以上のことから、次のことがわかった。

1. 硝酸濃度の増加とともに抽出が減少する。
2. 抽出錯体中の Pic^- の数は3、CMPOの配位数は3であり抽出錯体は $Ln(CMPO)_3(Pic)_3$ と示される。
3. Eu(III)の抽出定数の値は、 $8.50 \times 10^{12} (\pm 9 \times 10^{11})$ である。

4.2.5 抽出錯体の水和について

協同効果によるLn(III)の抽出とCMPOのみ(HPicなし)によるLn(III)の抽出になぜこれほどまでに差が生じるのかを考えてみたい。

それぞれの系での抽出錯体の違いは対イオンがピクリン酸イオン(Pic^-)であるか硝酸イオン(NO_3^-)であるかの違いだけである。

それぞれのイオンの水和エネルギーの値(絶対値)は、 Pic^- の120 kJ/molに対して NO_3^- は270 kJ/molと大きく、 NO_3^- の方がより強く水分子を引きつけていることがわかる。また、このときの水分子は陰イオンである NO_3^- に水素側を向けて水和している。そしてさらに、水分子は Ln^{3+} には酸素側を向けて引きつけられている。そのため、例えば、 Ln^{3+} と NO_3^- が界面でイオン対を生成するとき、お互いの水和をよりいっそう強めていると考えられる(例えば、互いの水和圏の水分子間の水素結合によって)。したがって、対イオンとして NO_3^- がはたらくときは、よりいっそう水和は強くなり、水分子がより強固に金属イオンの配位座を占めると思われる。しかし、対イオンが Pic^- のときには、その疎水性の強さから、 Ln^{3+} の水和を強めるはたらきはしていない。つまり、金属イオンの配位座に容易に抽出剤が配位することができる。そのため、実験の結果が示すようにLa(III)、Eu(III)、Lu(III)のいずれの場合もCMPOは3個が配位している。しかし、 NO_3^- の場合では、CMPOは、La(III)は2.6、Eu(III)では2.5、そしてLu(III)では2.3と配位数に変化が見られた。これらは上で述べたとおり、強められた水和により、金属イオンの配位座を占める水分子のために、CMPOが配位しにくくなっているためである。さらに金属イオンの水和の強さは

軽希土から重希土へいくほど大きくなるために、La(III)よりもEu(III)、さらにはLu(III)と水和は強くなっていく。したがって、 NO_3^- が対イオンのときは、La(III)よりもEu(III)、Eu(III)よりもLu(III)と、CMPOが配位しにくくなり、 $2.6 \rightarrow 2.5 \rightarrow 2.3$ と配位数が減少していくことがよく理解できる。それに対して対イオンとして Pic^- が働いているときは、水和を強めあうことはなく、配位座に容易に抽出剤が配位することができるため、いずれもLn(III)に配位できる最大数である3個のCMPOが配位したものと考えられる。したがって、配位が容易に起こる Pic^- の場合には、Ln(III)の抽出が圧倒的によくなるのであろう。

また、もう一つ抽出に影響を与えている大きな要因として、生成した錯体そのものの疎水性の違いがある。対イオンが疎水性ならば、生成する錯体も水和の小さいものとなる。錯体が形成されたとしても、その親水性が大きいと(NO_3^- の対イオンのときのように)、錯体は水相中のバルクの水分子との相互作用により、有機相中に抽出されにくい。しかし、錯体の疎水性が大きいときは(Pic^- が対イオンのときのように)、このような相互作用は小さく有機相中に抽出されやすくなる。

以上の二つの理由で対イオンとなる陰イオンの違いによる抽出能の差が説明できる。

4.2.6 ピクリン酸とCMPOの錯形成

次に述べるCMPOとHPic分子の錯形成は、抽出に悪影響を与える要因となるものである。つまり、CMPOとHPic分子が錯体を形成してしまうことにより、お互いの濃度を減少させてしまうため、抽出が悪くなってしまう。

図25はCMPO濃度に対して、ピクリン酸の分配比をピクリン酸の水相中の全濃度で割った値をプロットしたものである。グラフは傾きが1～2へと変化しておりCMPOはピクリン酸に対して、1個から2個結合していることがわかる。つまりCMPOとピクリン酸は1:1及び2:1の錯体を形成していることが確認できたわけである。さらに、UV-Vis吸収スペクトルを測定した結果を図26に示す。2:1錯体では400 nm付近にみられる大きな吸収より、錯体中のピクリン酸イオンの生成が確認できた。また、1:1錯体はその吸収を示さなかった。その結果より、1:1錯体は主に分子性の錯体であり、2:1錯体はイオン性の錯体であることがわかった。

《抽出を悪くする要素》

- ① CMPO と Pic^- の錯形成 \Rightarrow CMPO と Pic^- の濃度の減少
- ② pH の減少(酸濃度の増加) \Rightarrow HPicのイオン化の抑制

4.2.7 抽出定数の比較

次に協同効果による抽出定数とCMPOのみ(HPicなし)によるEu(III)の抽出における抽出定数の比較を示した。協同効果では、抽出定数の値は 8.50×10^{12} ($\pm 9 \times 10^{11}$)となり、CMPOのみ(HPicなし)での抽出定数の値は 1.16×10^2 (± 10)となった。実に 8×10^{10} 倍の違いである。

1. 対イオンがピクリン酸イオンのときの抽出定数 (協同抽出系)

$$K_{\text{ex, syn}} = \frac{[\text{Eu(CMPO)}_2(\text{Pic})_3]_{\text{org}}}{[\text{Eu}^{3+}][\text{CMPO}]_{\text{org}}^3 \{\text{Pic}^-\}^3}$$

$$= 8.50 \times 10^{12}$$

2. 対イオンが硝酸イオンのときの抽出定数 (CMPOのみの単独抽出系)

$$K_{\text{ex, CMPO}} = \frac{[\text{Eu(CMPO)}_2(\text{NO}_3)_3]_{\text{org}}}{[\text{Eu}^{3+}][\text{CMPO}]_{\text{org}}^3 \{\text{NO}_3^-\}^3}$$

$$= 1.16 \times 10^2$$

水和エネルギー	NO_3^- : -270 kJ/mol
	Pic^- : -120 kJ/mol

4.2.8 まとめ

1. CMPOによるランタノイド(III)($\text{Ln}(\text{III})$)の抽出は、ピクリン酸(HPic)の添加によって、大幅に増大する。
2. イオン対、 $\text{Ln}(\text{CMPO})_3(\text{Pic})_3$ の抽出が、この協同効果を決定づけている。また、対イオンであるピクリン酸イオン(Pic^-)の疎水性の強さが抽出に大きな影響を及ぼしている。
3. $\text{Ln}(\text{CMPO})_3(\text{Pic})_3$ の抽出に対して、 $\text{Ln}(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ln}(\text{CMPO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{Pic})$, $\text{Ln}(\text{CMPO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{Pic})_2$ の抽出は事実上無視できる。
4. $\text{Ln}(\text{CMPO})_3(\text{Pic})_3$ の抽出定数は、 $\text{Ln}(\text{CMPO})_3(\text{NO}_3)_3$ の抽出定数の大きさの約 $5 \times 10^{10} \sim 8 \times 10^{10}$ 倍である。
5. 硝酸濃度の増加に伴う協同効果の減少は、水相中のピクリン酸イオン(Pic^-)の濃度の減少によるものである。
6. CMPOとHPicは、有機相中において1:1錯体及び、2:1錯体を形成し、1:1のものは主に分子性の錯体であり、2:1のものはイオン性の錯体である。

4.3 ジアミドとCMPOによるEu(III)の抽出の比較

図27にEu(III)の抽出におけるジアミド(DA)とCMPOの比較を示す。

《共通点》

DAとCMPOのどちらも、協同効果がみられ、分配比は大幅に増大した。また、どちらも抽出錯体中のPic⁻の数は3であった。

《相違点》

抽出剤の配位数や、抽出剤と対イオンとの間の形成錯体などに相違点がみられた。それらについて以下に示す。

錯体中における抽出剤の配位については、DAではNO₃⁻が対イオンの場合もPic⁻の対イオン場合もEu(III)への配位数は2であった。それに対してCMPOではNO₃⁻が対イオンの場合はEu(III)への配位数は2.5で、Pic⁻の場合の配位数は3となり、対イオンによって配位数に変化がみられた。

DAとピクリン酸(HPic)の錯形成では、DAとHPicは1:1の錯体を形成していることが確認できた。さらに、これらの吸収スペクトルを測定した結果、その1:1錯体は分子性の錯体であることがわかった。

CMPOとHPicは、1:1及び2:1の錯体を形成していることが確認できた。1:1錯体はおもに分子性の錯体であり、UV-Visスペクトルの測定により400 nm付近にみられる大きな吸収より、Pic⁻の生成が確認でき、2:1錯体はイオン性の錯体であることがわかった。

5. 今後の展望

協同効果を用いたLn(Ⅲ)の協同抽出において、分配比を低下させる原因として、次の二つの要素があることがわかった。

① pH の減少(酸濃度の増加)

⇒ 協同抽出剤(HPic)から解離して生じる協同効果を決定づけている疎水性陰イオン(Pic⁻ 等)のイオン化の抑制。

② 抽出剤と 疎水性陰イオンと
の間の錯形成

⇒ 抽出剤と 疎水性陰イオンのお互いの濃度の減少。

本研究において用いたピクリン酸は、強い酸性物質であり、硝酸濃度が比較的高い領域においても(0.1 mol dm^{-3} 程度まで)解離することができる。また、ピクリン酸が解離して生じる陰イオン(Pic⁻)の疎水性が強く、優れた協同効果が現れる可能性を持つ。しかも定量が容易であり(400nmにおけるモル吸光係数 = 約 1×10^4)、このような基礎研究においては非常に有用な物質である。

しかし、ピクリン酸は爆薬でもあり、実際の工程での使用が難しい物質である。また、実際のアクチノイド元素の分離工程における高レベル廃液の硝酸濃度は高く(約 3 mol dm^{-3})、その硝酸濃度に近い領域において、協同効果が見られる抽出剤が望まれる。

したがって、今後ピクリン酸を用いた系以外の協同抽出系を開発設計していくことが大きな課題となる。

協同抽出剤として適している条件は、前述の、抽出に不利な要素を取り除いた次のようなものである。その条件を以下に示す。

1. 強い酸性物質であること。

⇒ イオンに解離して、対イオンになる必要がある。硝酸濃度が高い条件においても、協同効果が現れるために酸として強い必要がある。

2. 疎水性が強い物質であること。

⇒ 陰イオンの親水性が強いと有機相に抽出されにくいため。

3. 安定な物質であること。

そこで、上記のような条件を持つ協同抽出剤を探求した結果、スルホン酸の一つである、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸(2,4,6-trimethylbenzenesulfonic acid)メシチレンスルホン酸を当面の候補として用い、協同効果について検討した。

CMPOとメシチレンスルホン酸、また、DAとメシチレンスルホン酸を用いて、La(Ⅲ), Eu(Ⅲ), Lu(Ⅲ)の抽出実験を行った結果、予想どおり、いずれも硝酸濃度大きい領域(1 mol dm^{-3} 以上)においても協同効果がみられた。しかし、Pic⁻などの疎水性がないために、十分な抽出能の増加は見られなかった。そこで今後は、より疎水性の高い構造のスルホン酸(例えばより長いアルキル鎖をもつもの)を検討することによって、さらにLn(Ⅲ)に対する抽出能を向上させ、より優れた新しい抽出系を設計開発することが望まれる。

参考文献

- 1) Y. Sasaki , G. R. Choppin Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry , Articles, 207 , 383 (1996) .
Y. Sasaki , G. R. Choppin Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry , Articles, 222 , 271 (1996) .
- 2) J. Rais , S. Tathimori , Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry , Articles , 188 , 157 (1994) .
- 3) J. Rais , S. Tathimori , P. Selucky , L . Kadlecova , Separation Sci . Technol . , 29 , 261 (1994) .
- 4) 化学便覧基礎編Ⅱ P996 , 1975 .

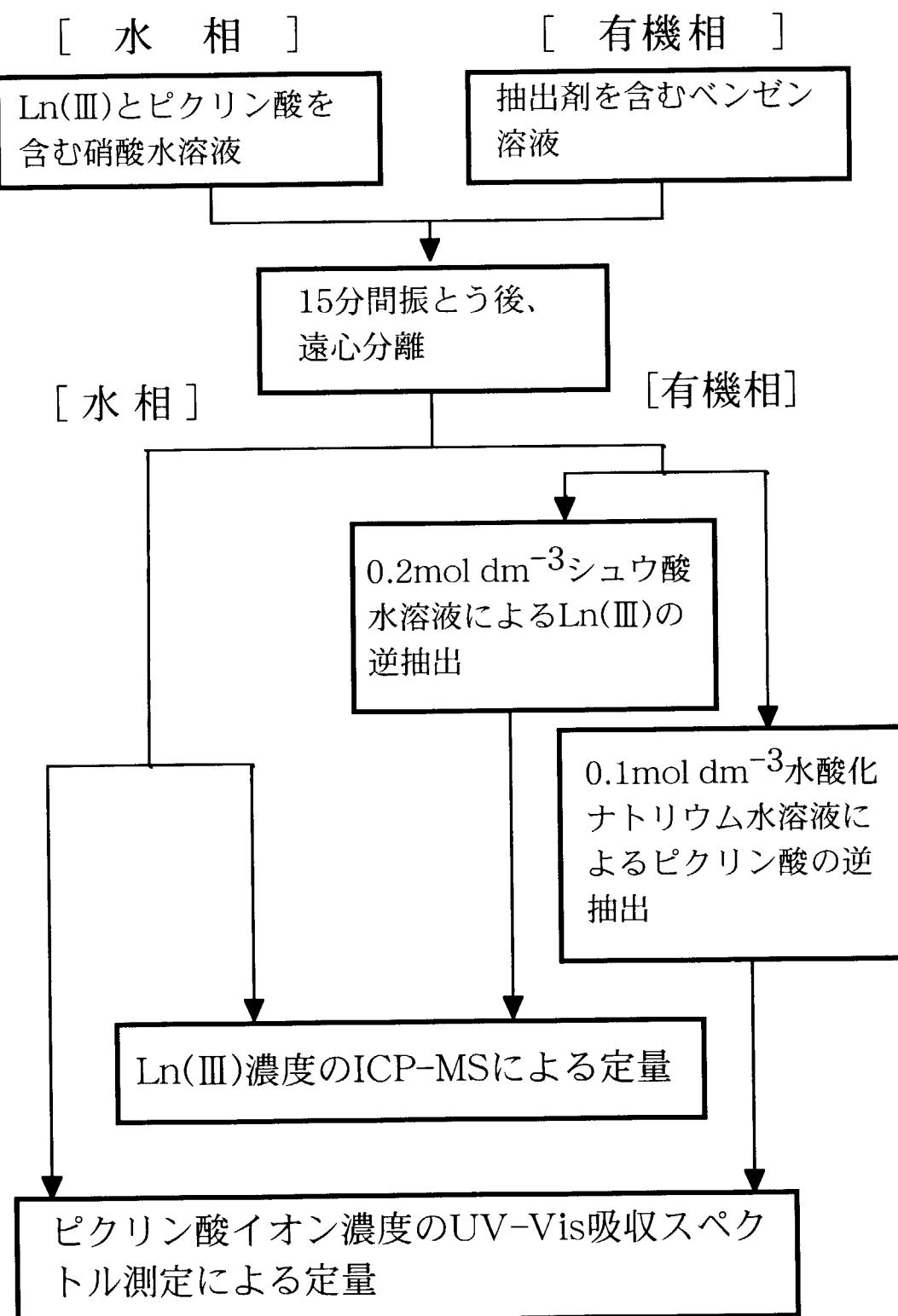
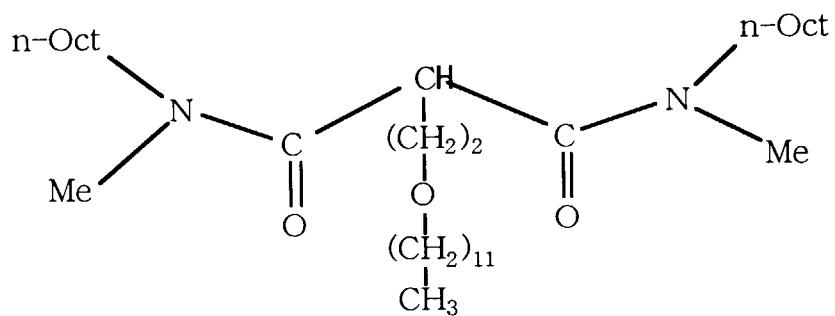
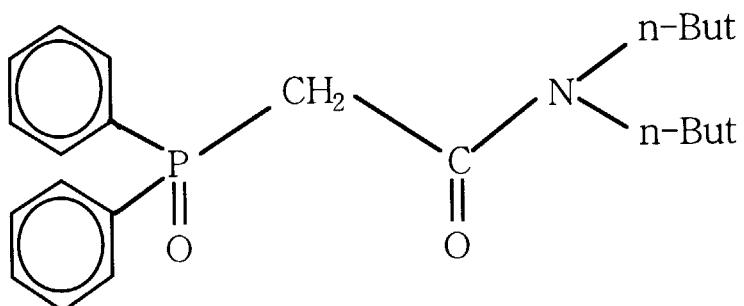


図1 実験操作

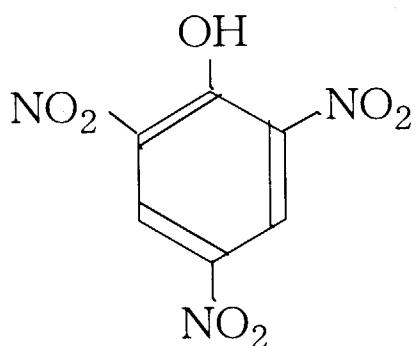


ジアミド(*N,N*-dioctyl-*N,N*-dimethyl-2-(3'-oxapentadecyl)-propane-1,3-diamide) (DA)



CMPO (diphenyl-*N,N*-dibutyl carbamoyl methylene phosphine oxide)

図2 ジアミド及びCMPO の構造



ピクリン酸 (picric acid) (HPic)
(2,4,6-trinitrophenol)

図3 ピクリン酸の構造

$$[DA]_{o,t} = 0.1 \text{ mol d m}^{-3} = \text{const.}$$

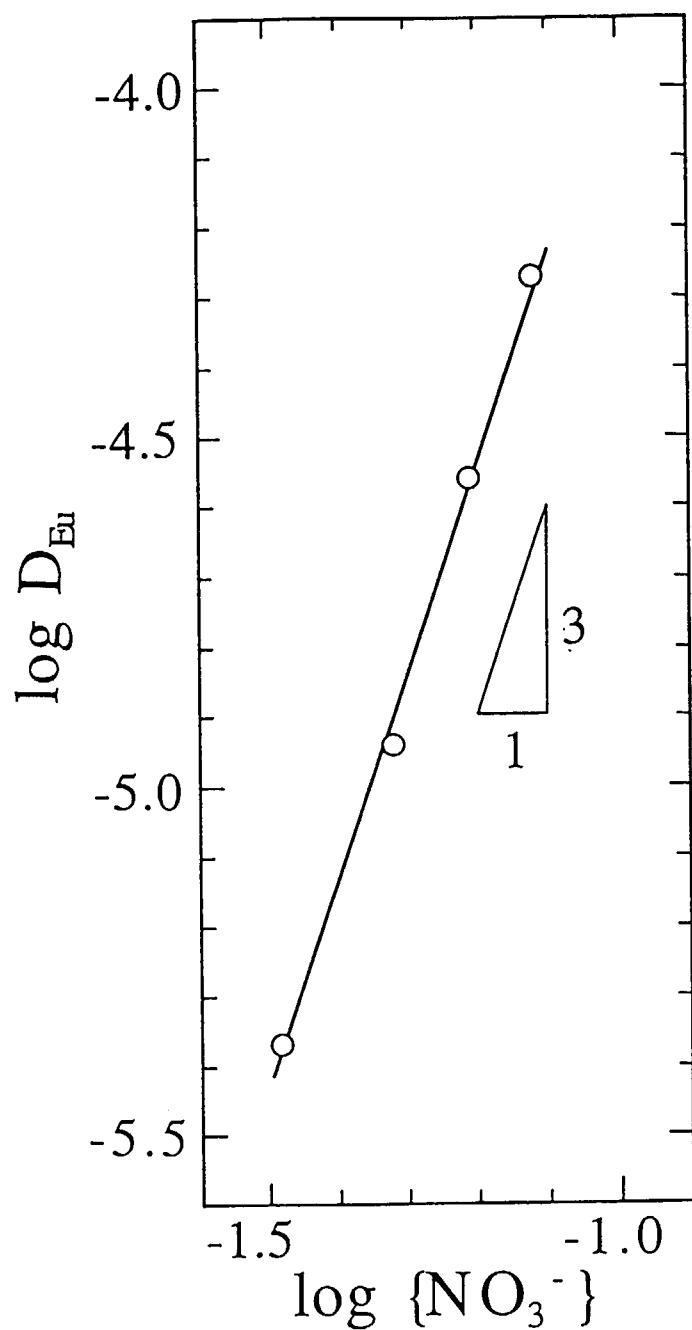
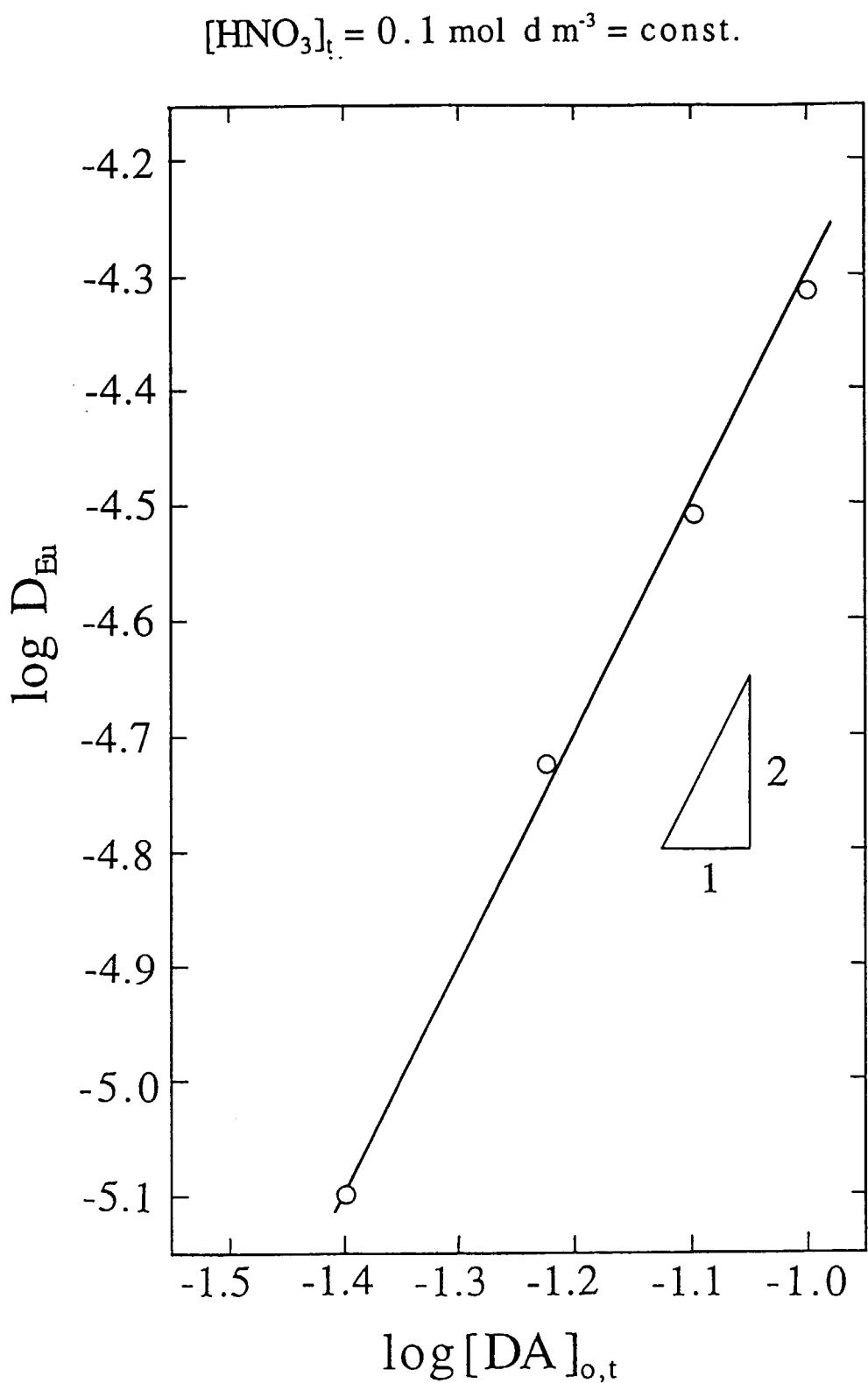


図4 Eu^{3+} の対イオンとしての NO_3^- の数 (HPicなし)

図5 DA の Eu^{3+} への配位数 (HPicなし)

$[HPic]_{init} = 0.1 \text{ mol d m}^{-3} = \text{const.}$
 $[HNO_3]_t = 0.01 \sim 0.1 \text{ mol d m}^{-3}$

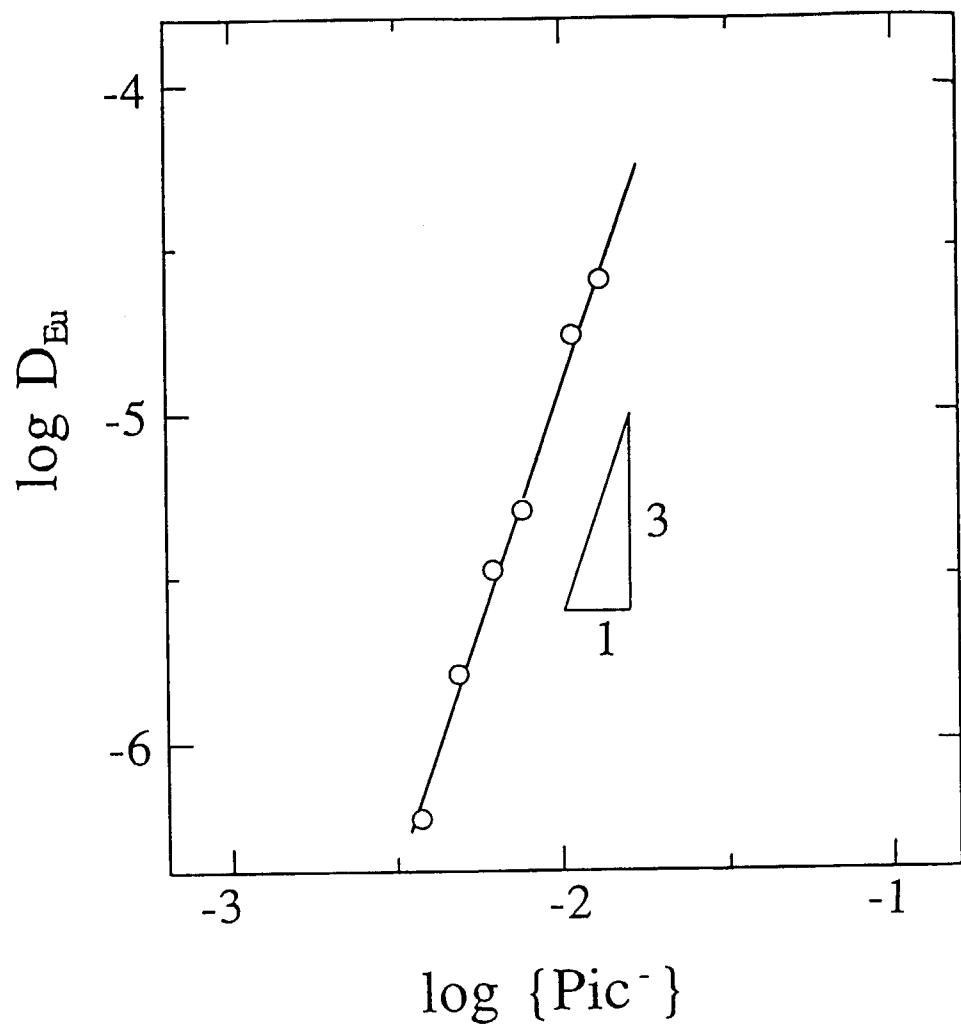


図6 $(DA)nLn^{3+}$ の対イオンとしての Pic^- の数 (DAなし)

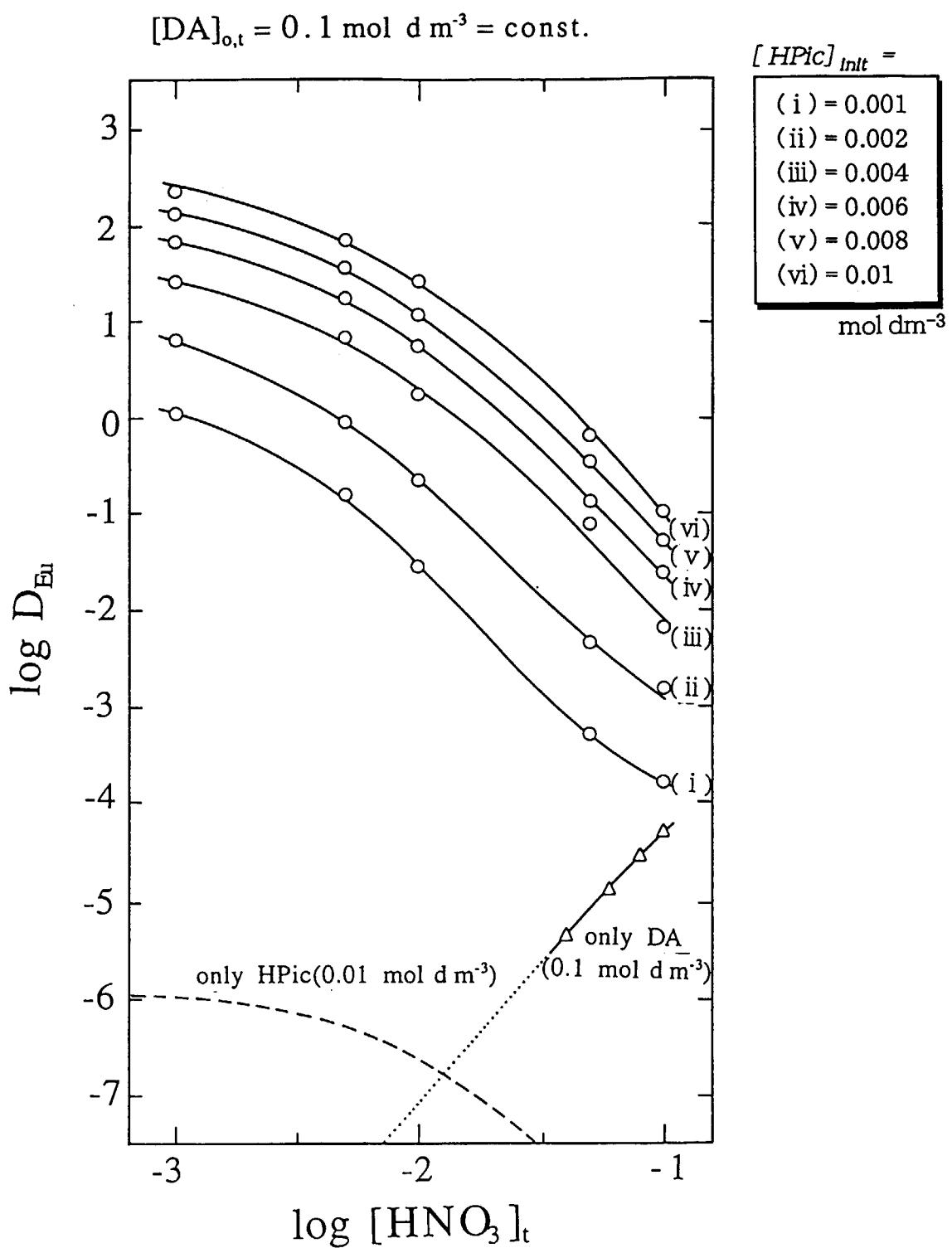


図7 DA-HPic による Eu(III) の協同抽出

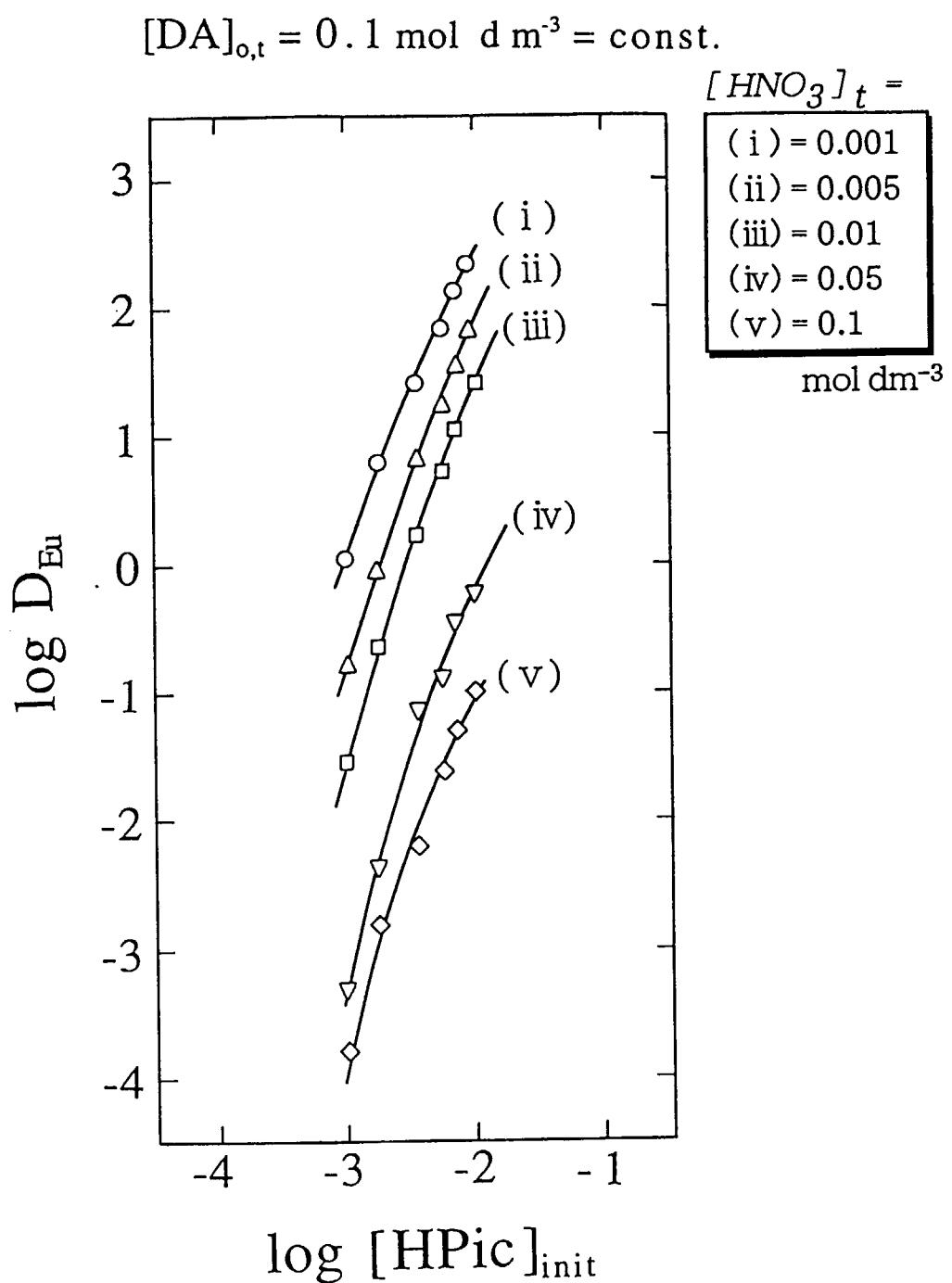


図8 種々の硝酸濃度におけるHPic 初濃度に対する
Eu(III) の分配比 (DA濃度一定)

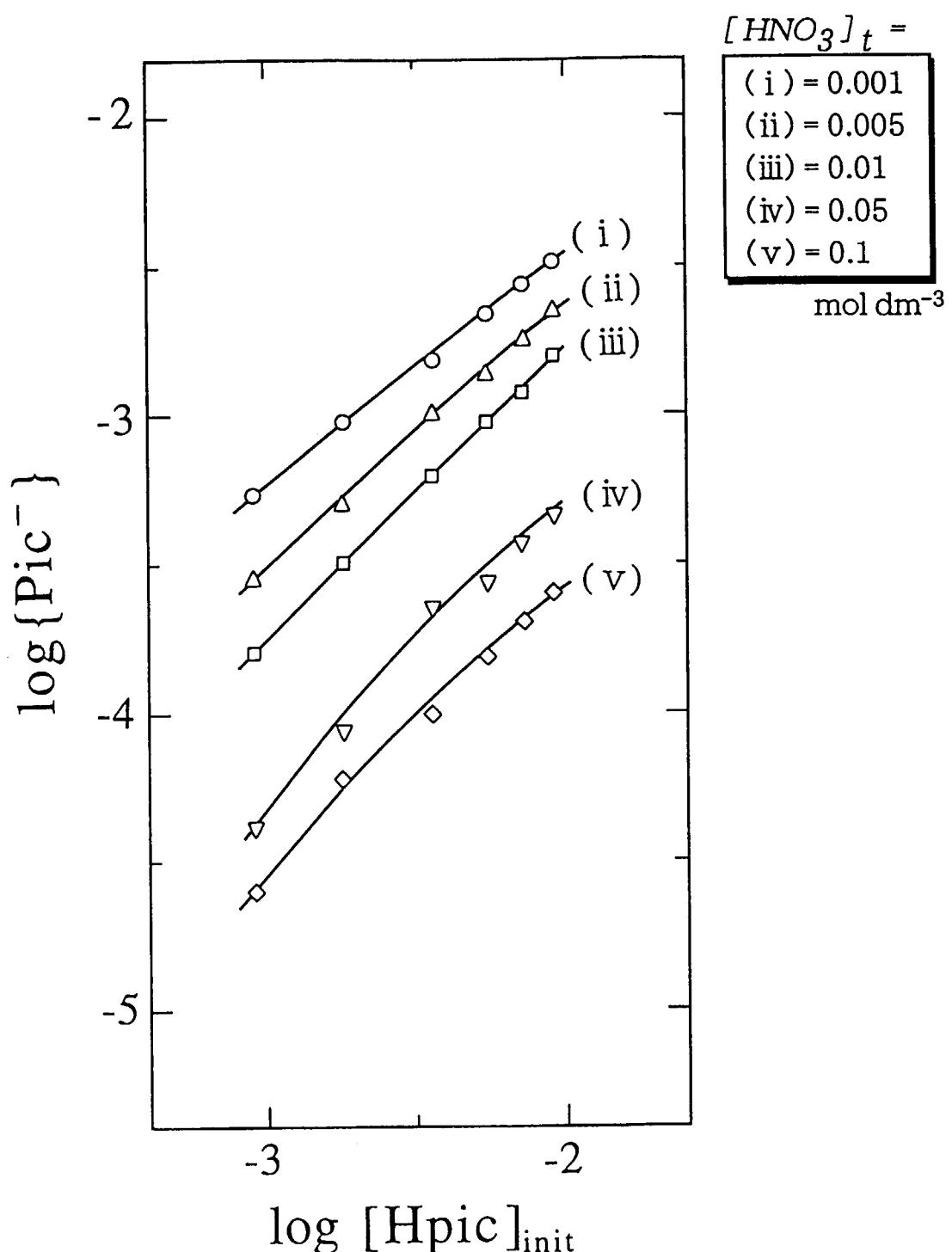
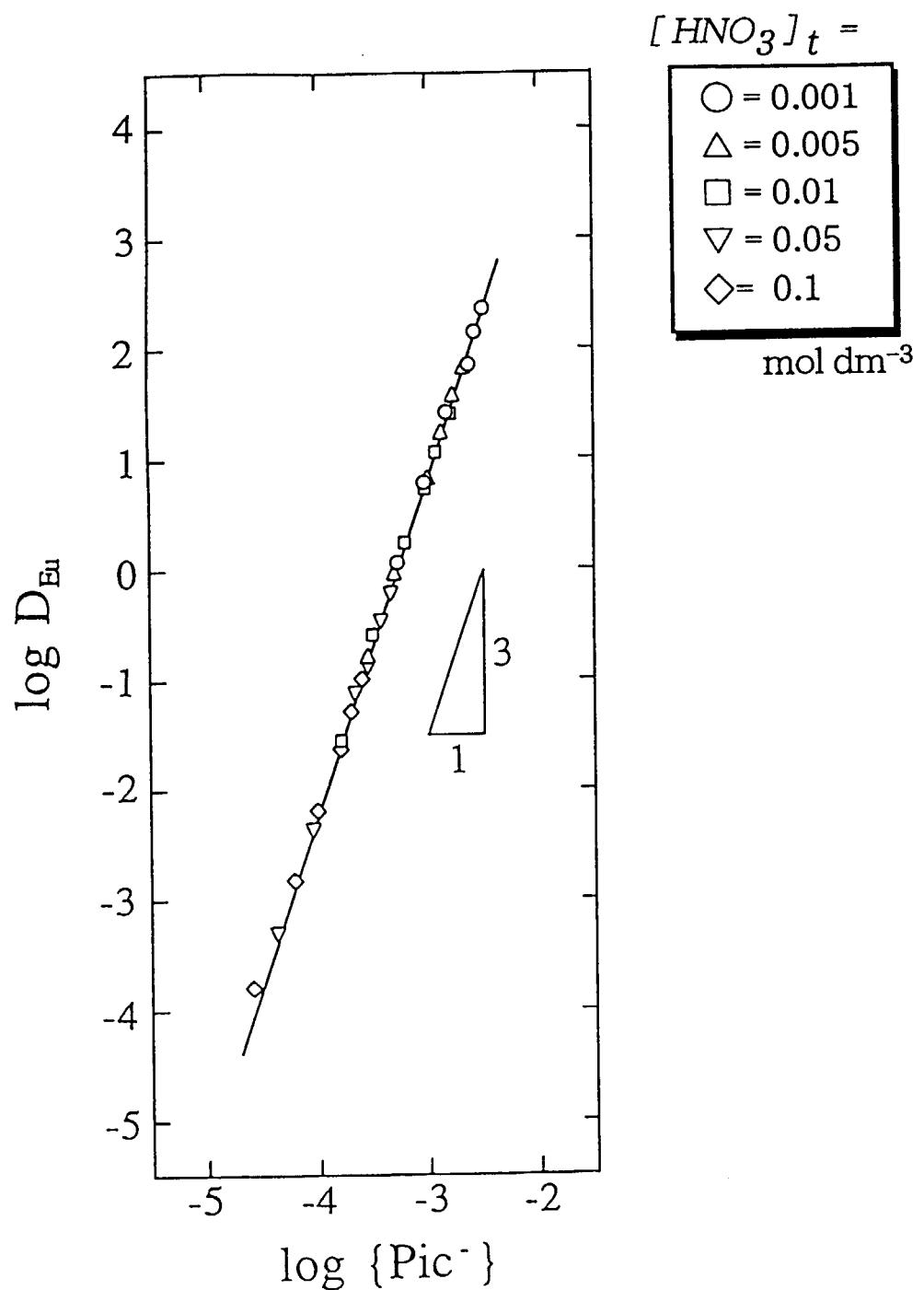
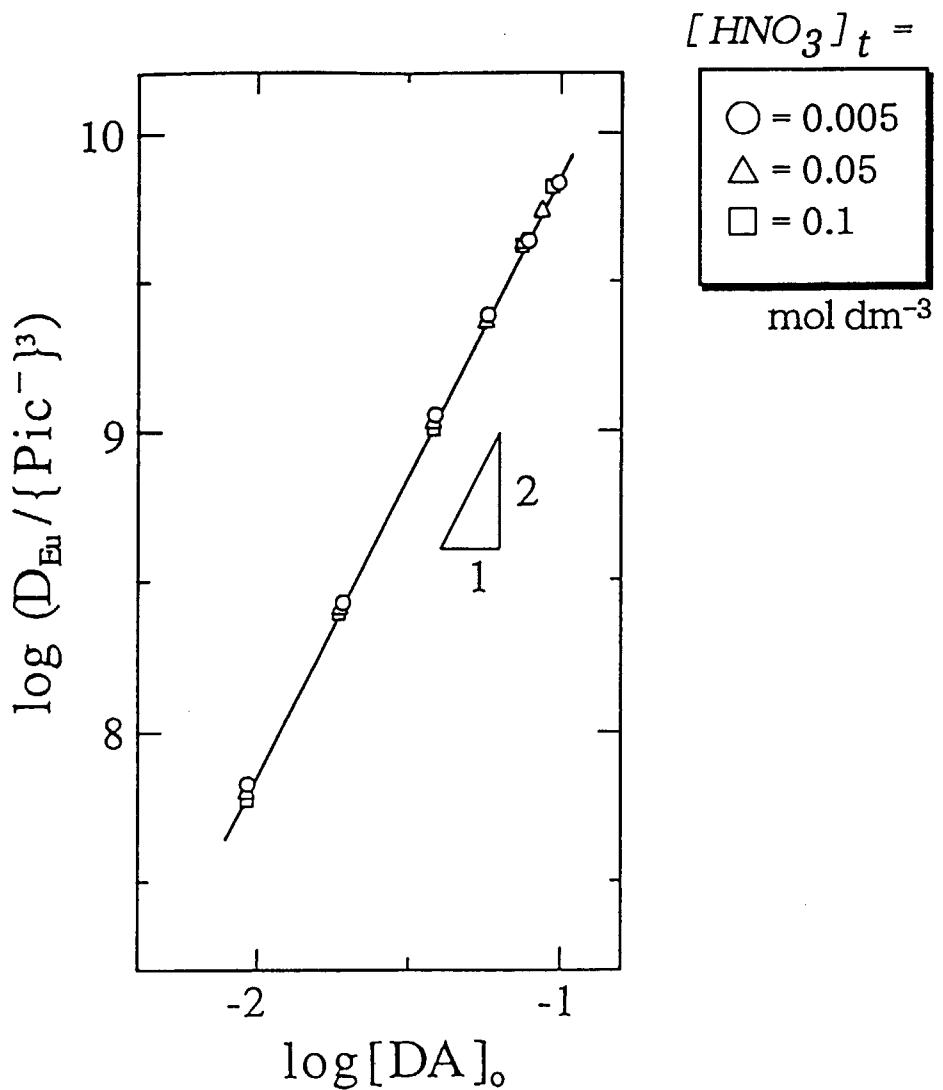
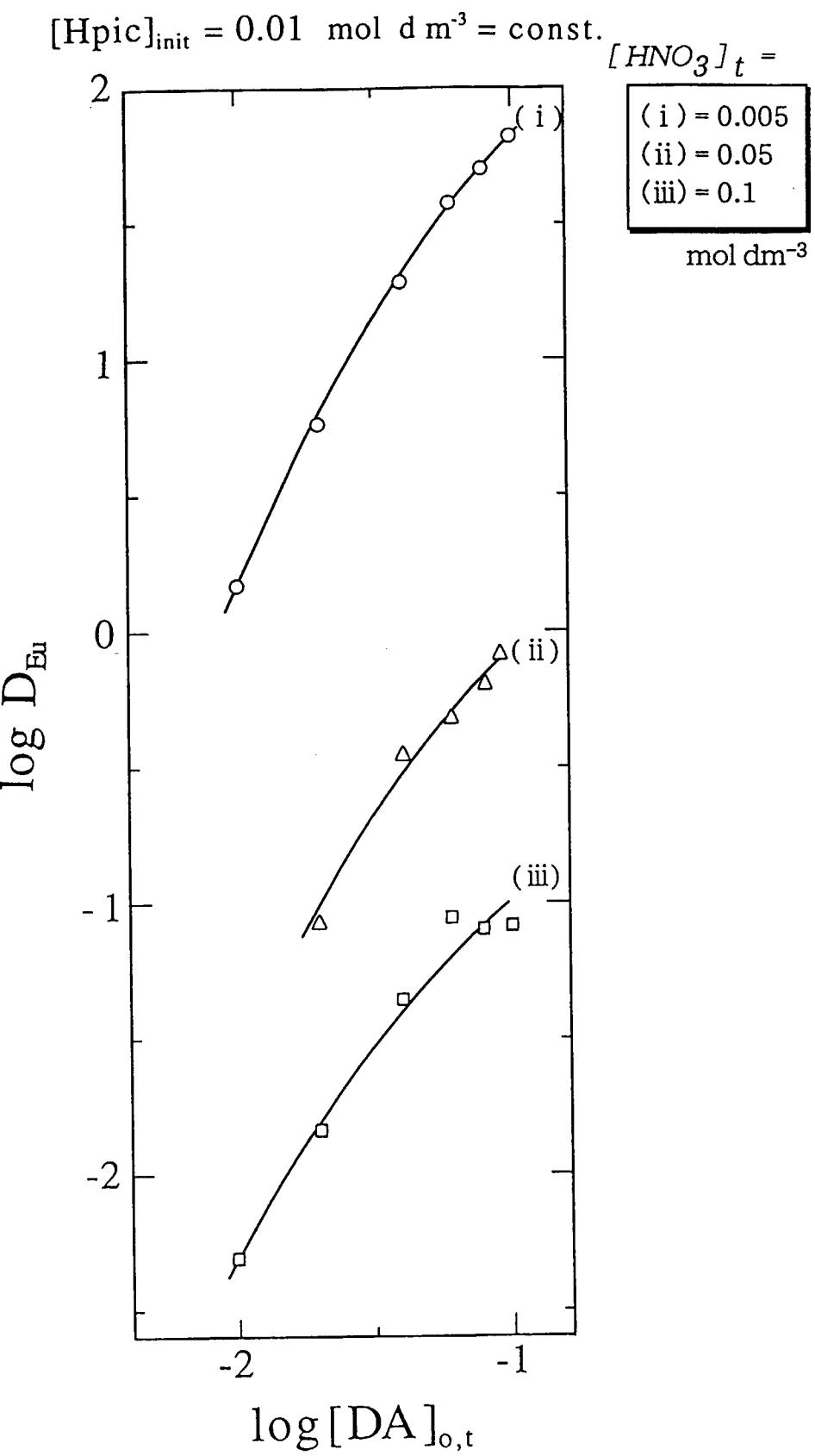


図9 ピクリン酸の解離に及ぼす硝酸濃度の影響

図10 $(DA)_nLn^{3+}$ の対イオンとしての Pic^- の数 (協同効果)

図11 Eu^{3+} へのDAの配位数(協同効果)

図12 Eu^{3+} の抽出に及ぼす硝酸濃度の影響（協同効果）

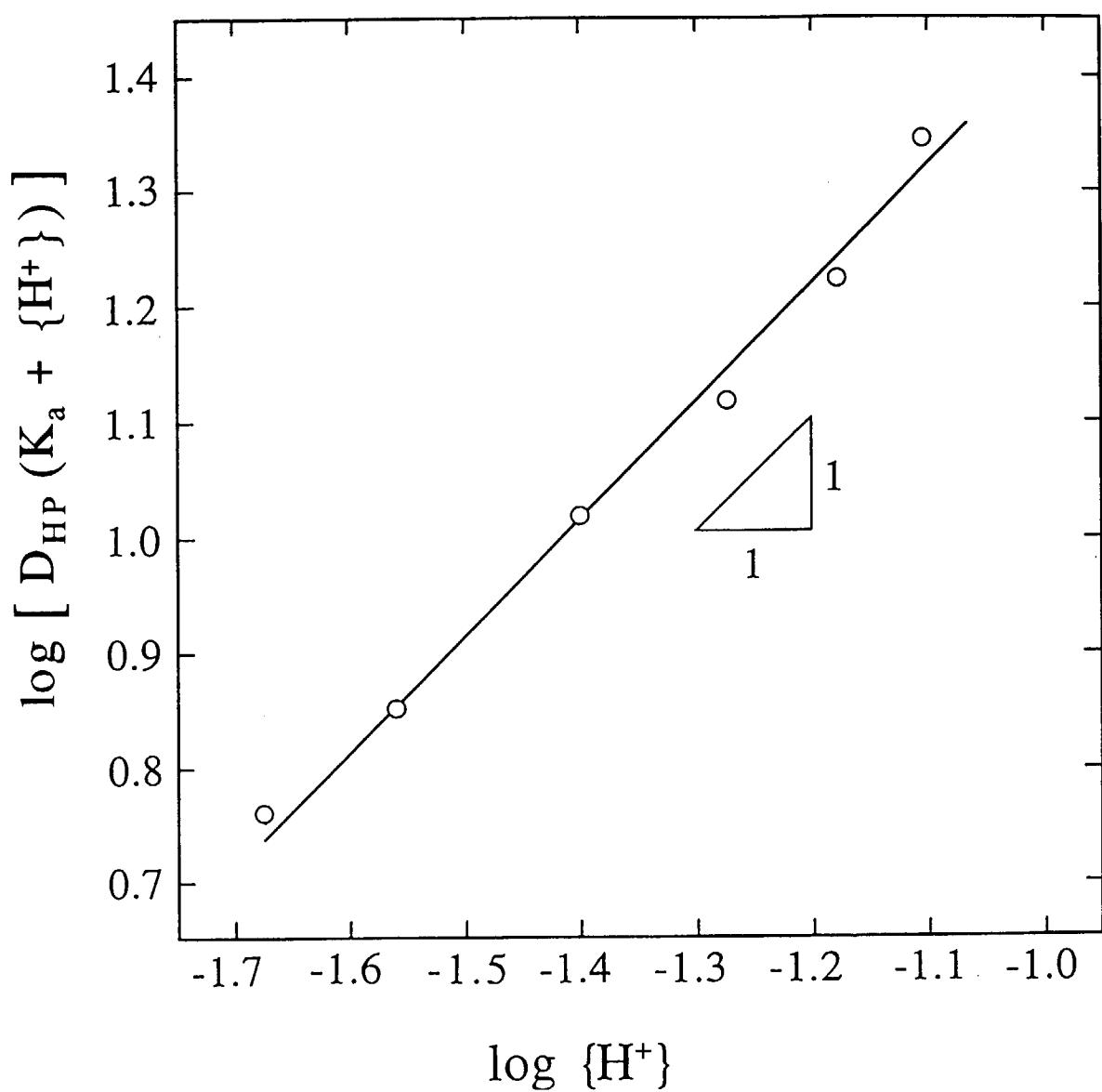


図13 硝酸水溶液とベンゼン間におけるピクリン酸の分配

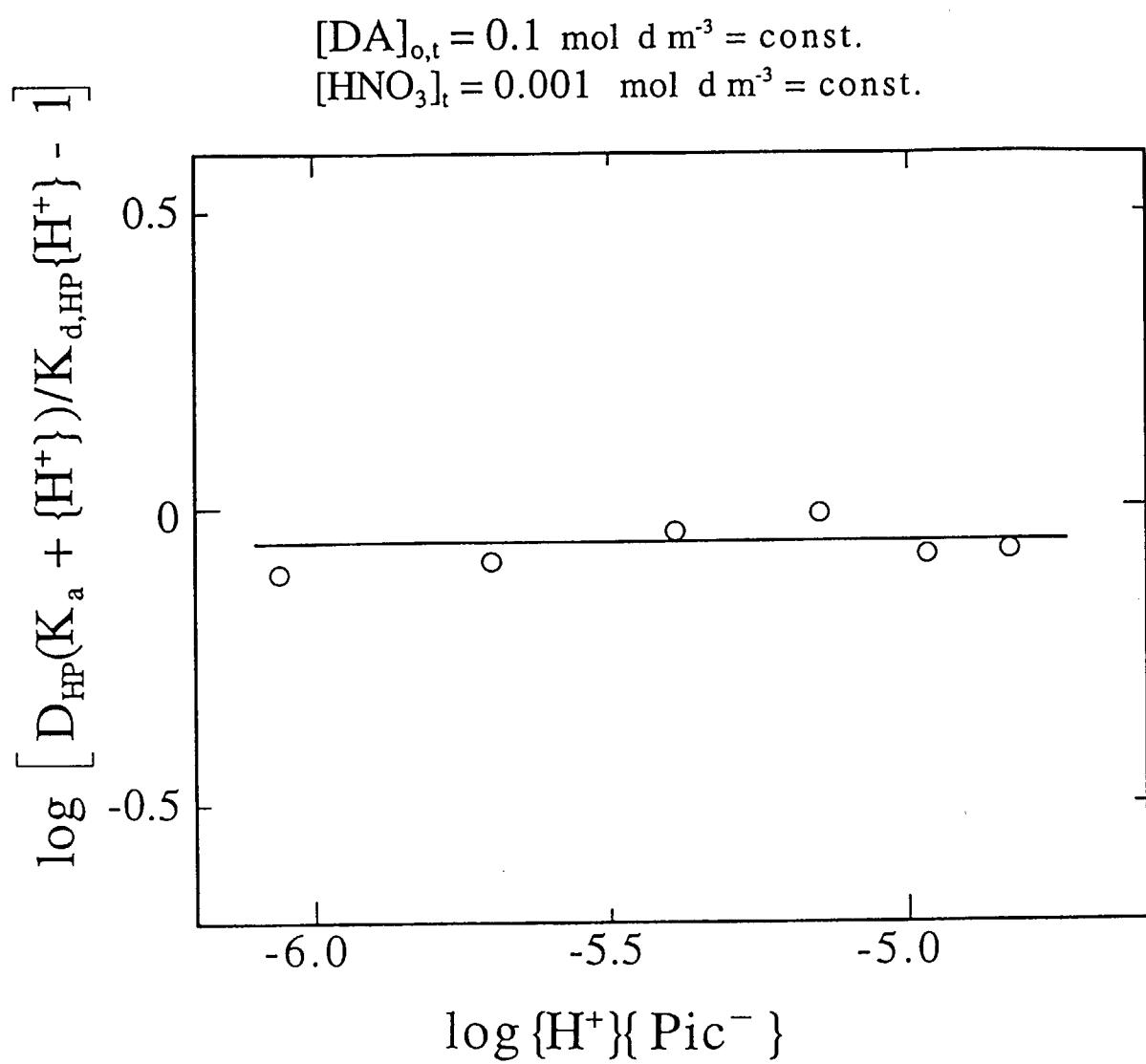


図14 ジアミドとピクリン酸の錯形成 (DA濃度一定)

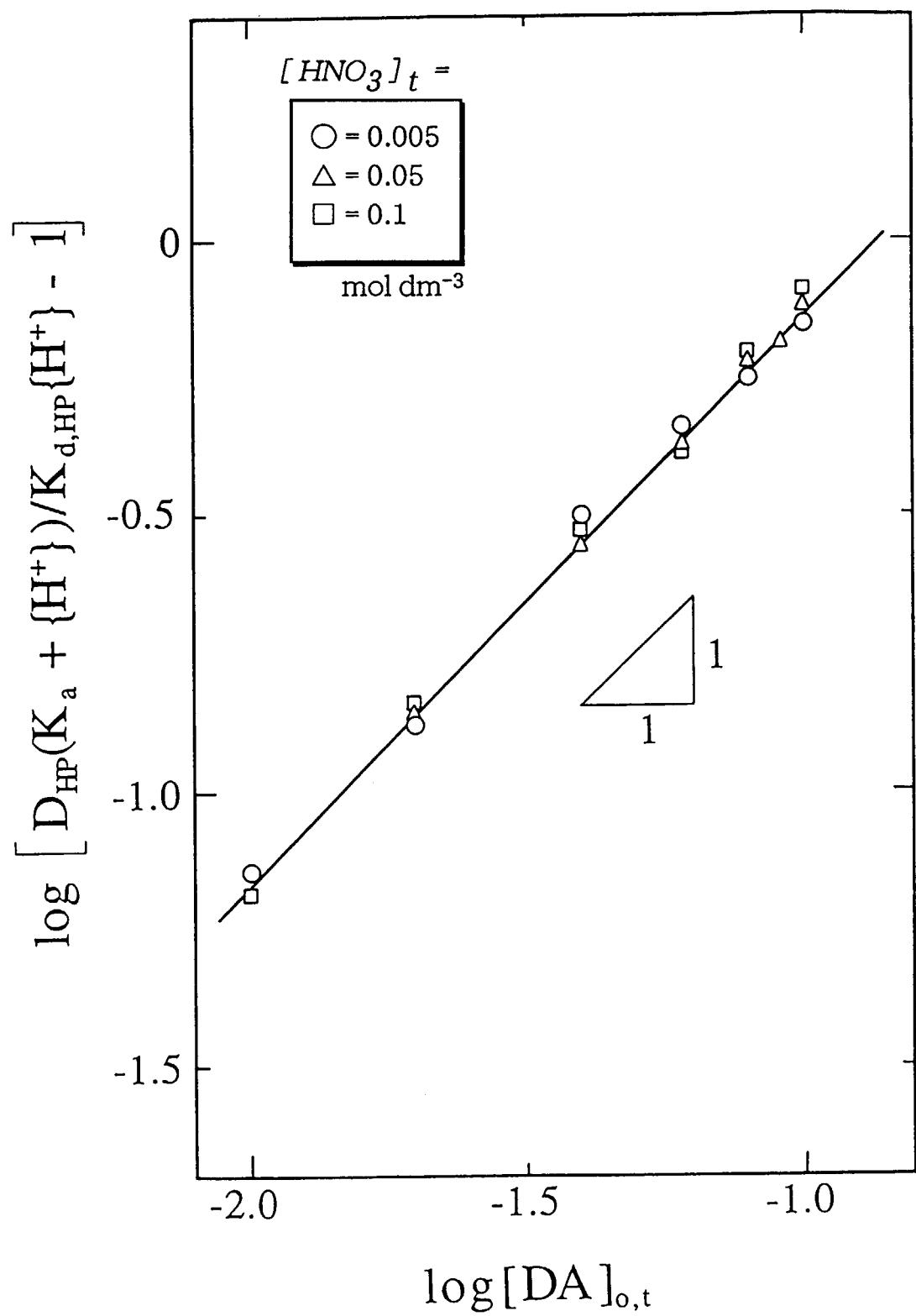
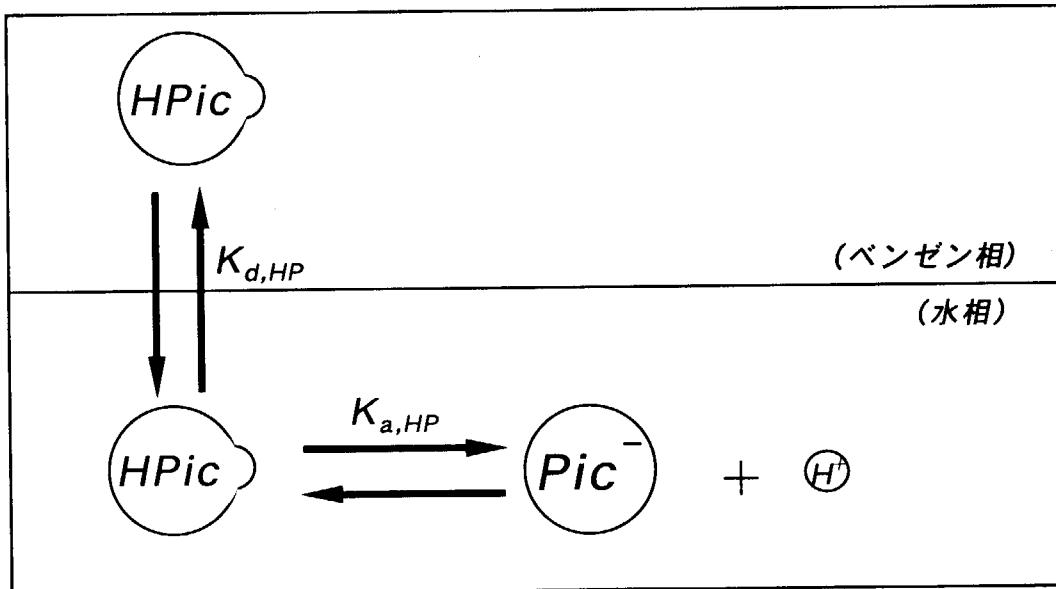
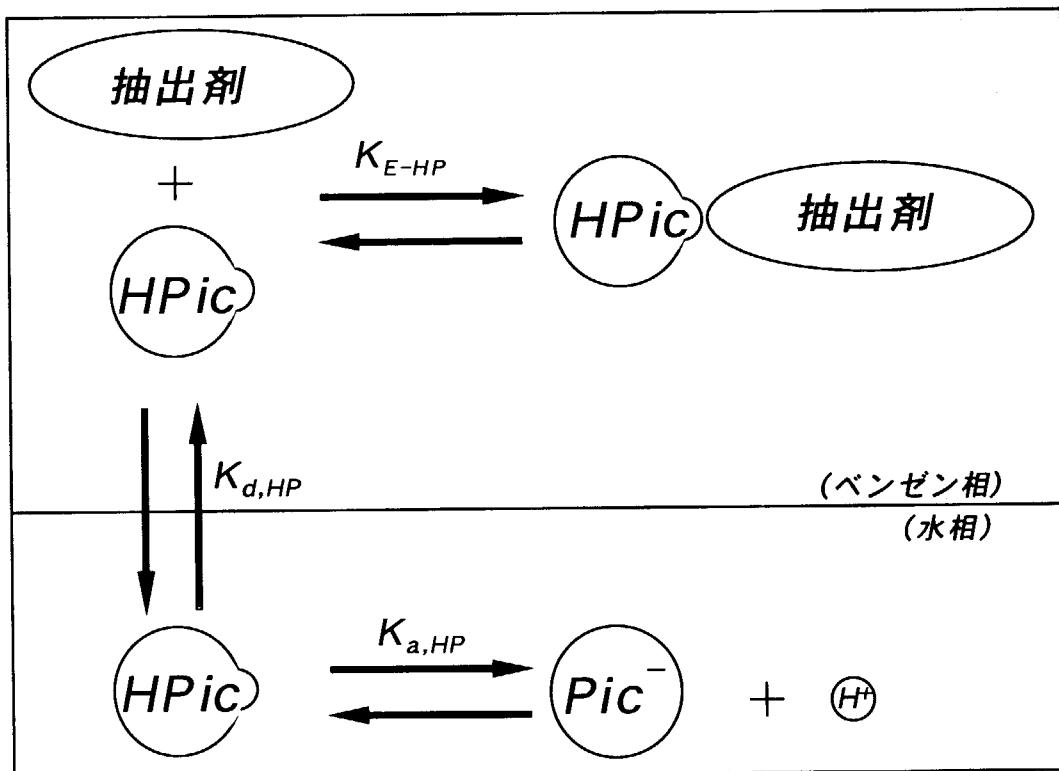


図15 ジアミドとピクリン酸の錯形成

1. ピクリン酸分子($HPic$)の有機相への分配2. 有機相中のピクリン酸($HPic$)と抽出剤の錯形成図16 水相中の Pic^- の濃度を減少させる 2 つの要素

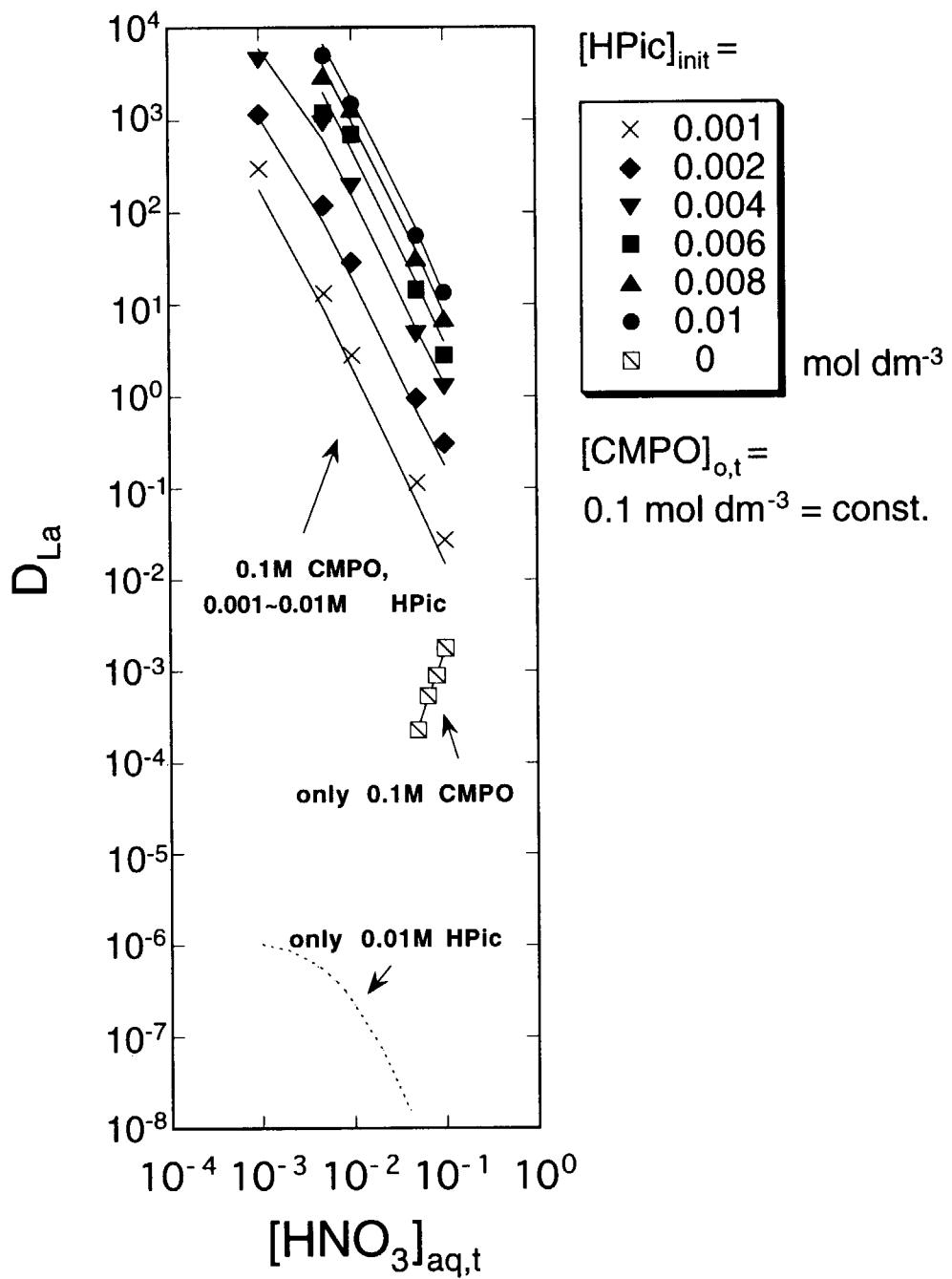


図17 CMPO-HPicによるLa(III)の協同抽出

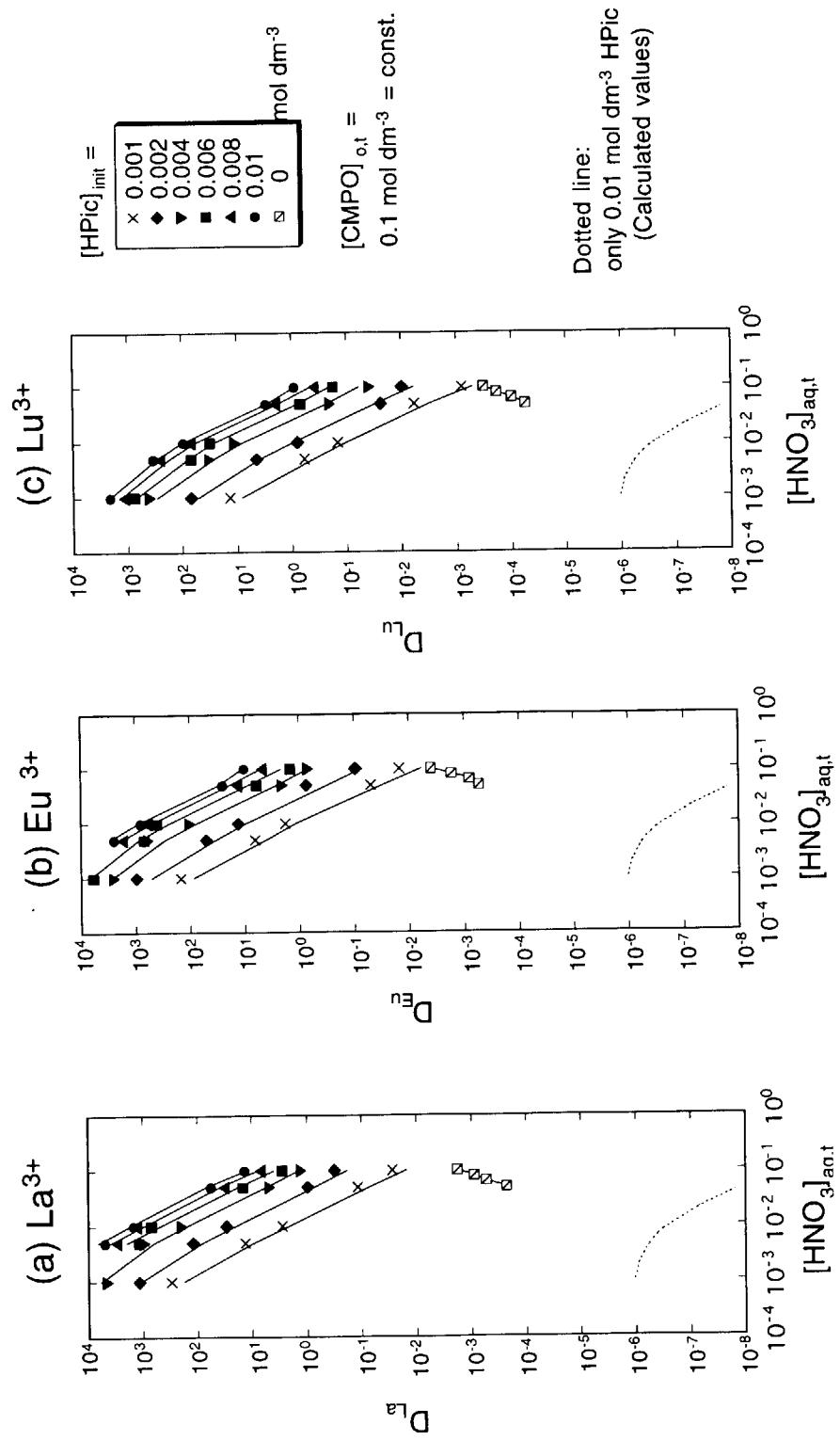


図18 CMPO-HPicによる Ln^{3+} の協同抽出

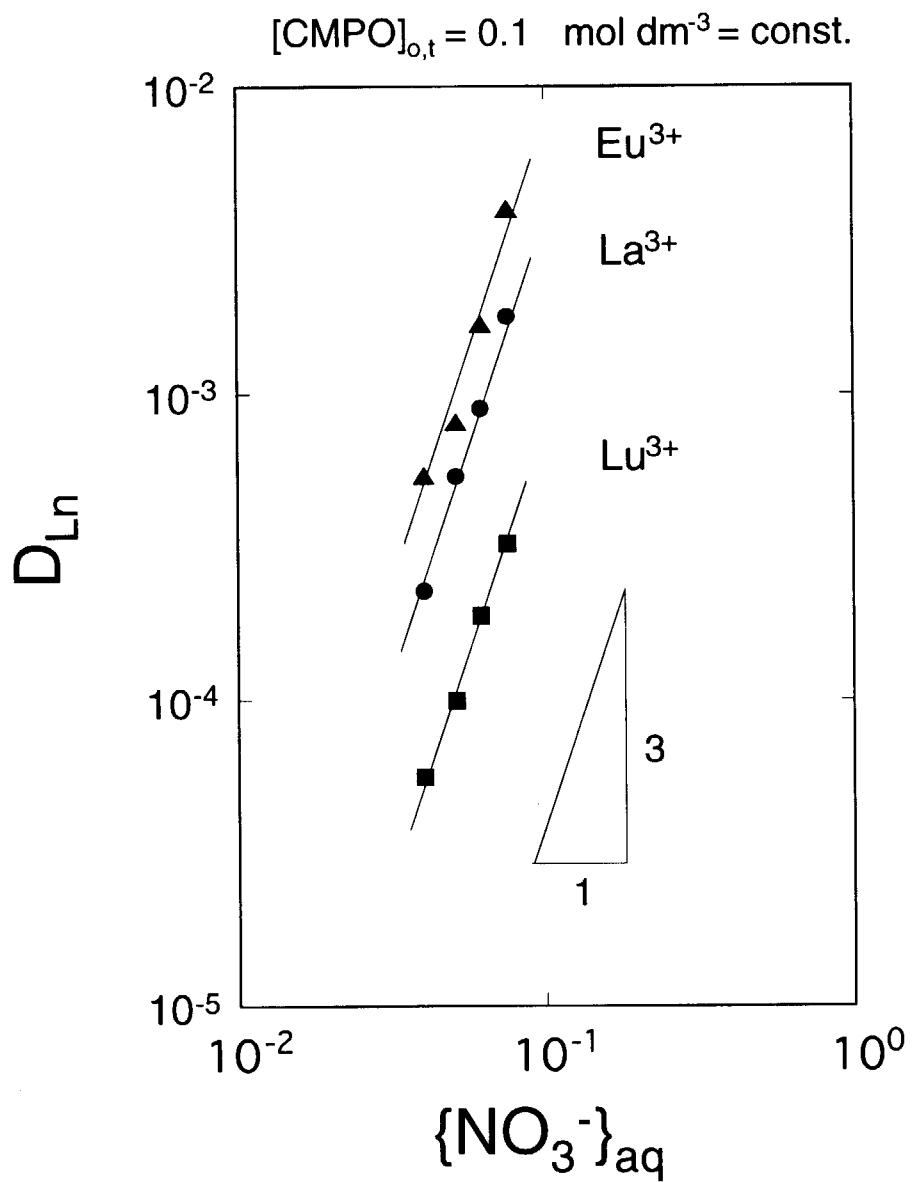


図19 $(CMPO)nLn^{3+}$ の対イオンとしての NO_3^- の数
(HPicなし)

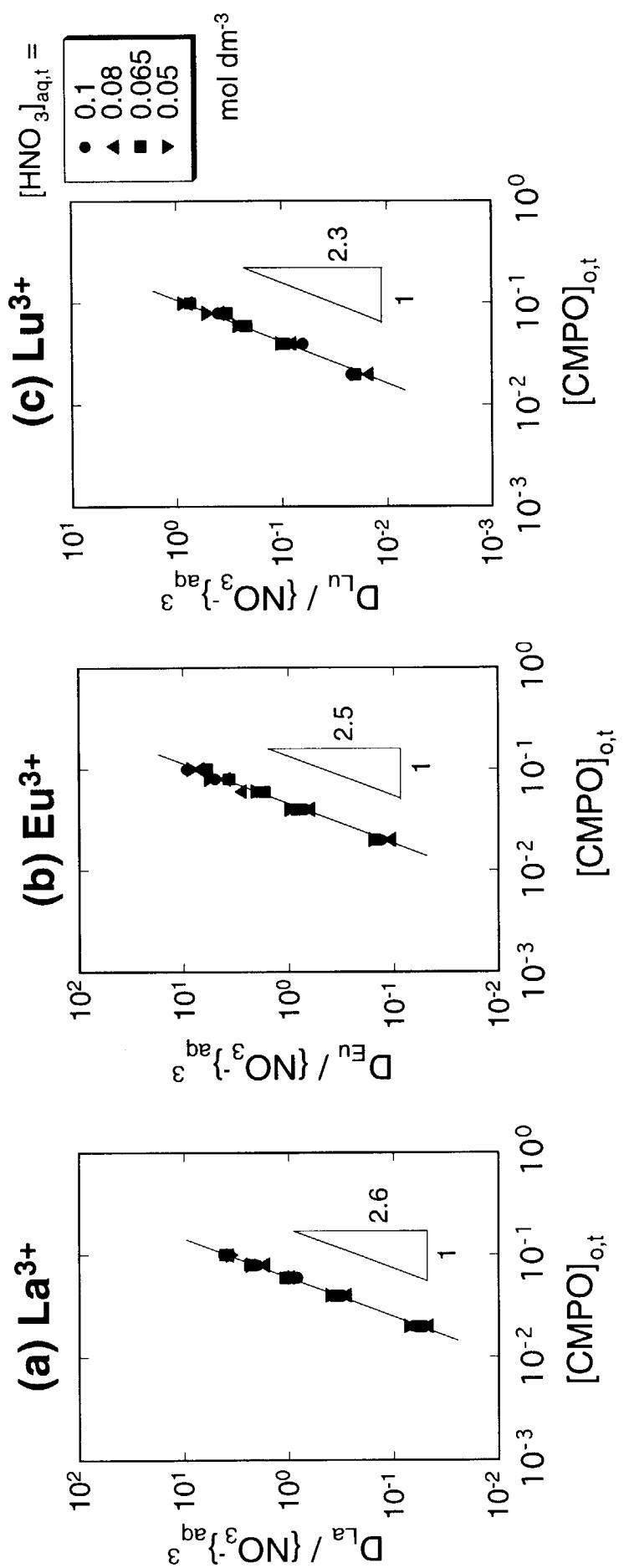
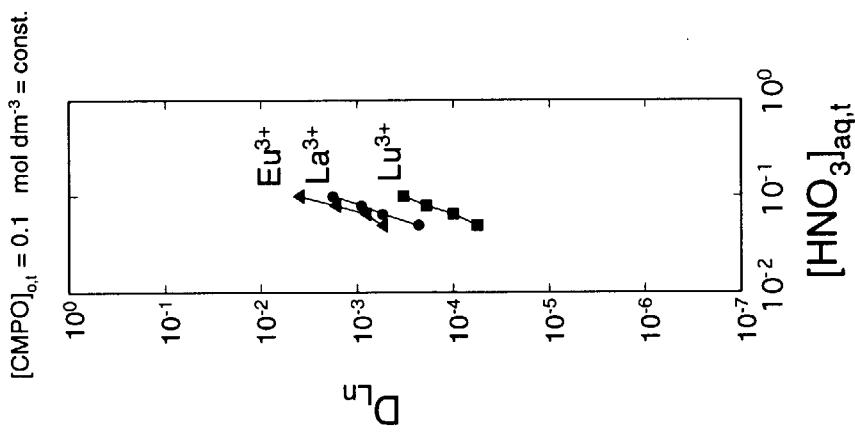
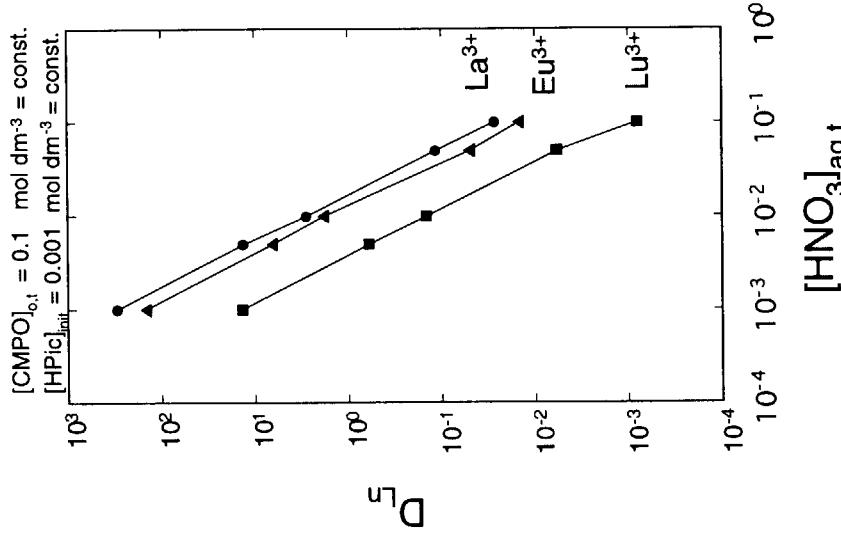


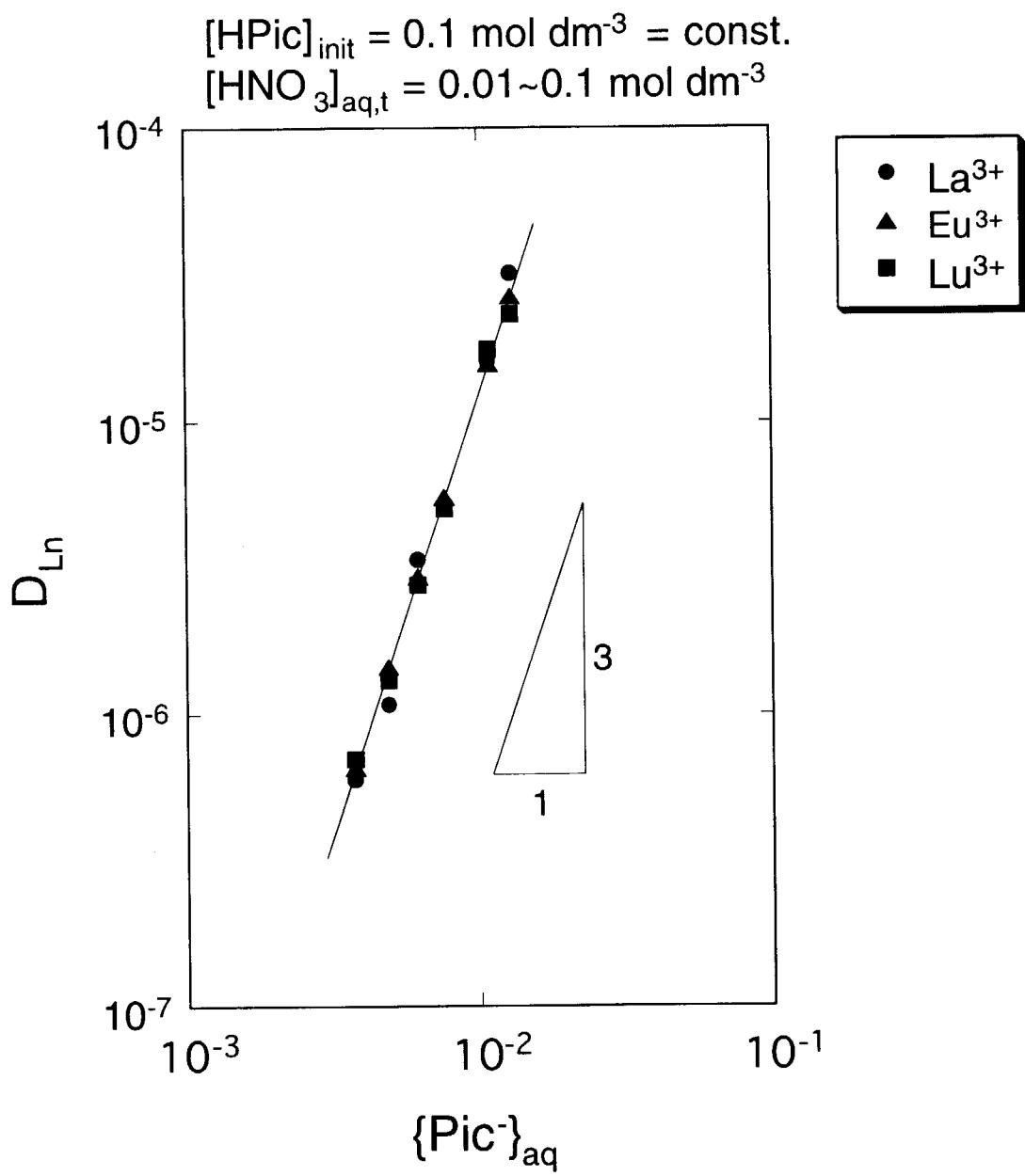
図20 CMPO の配位数 Ln^{3+}
(CMPO のみ)

A. CMPOのみ

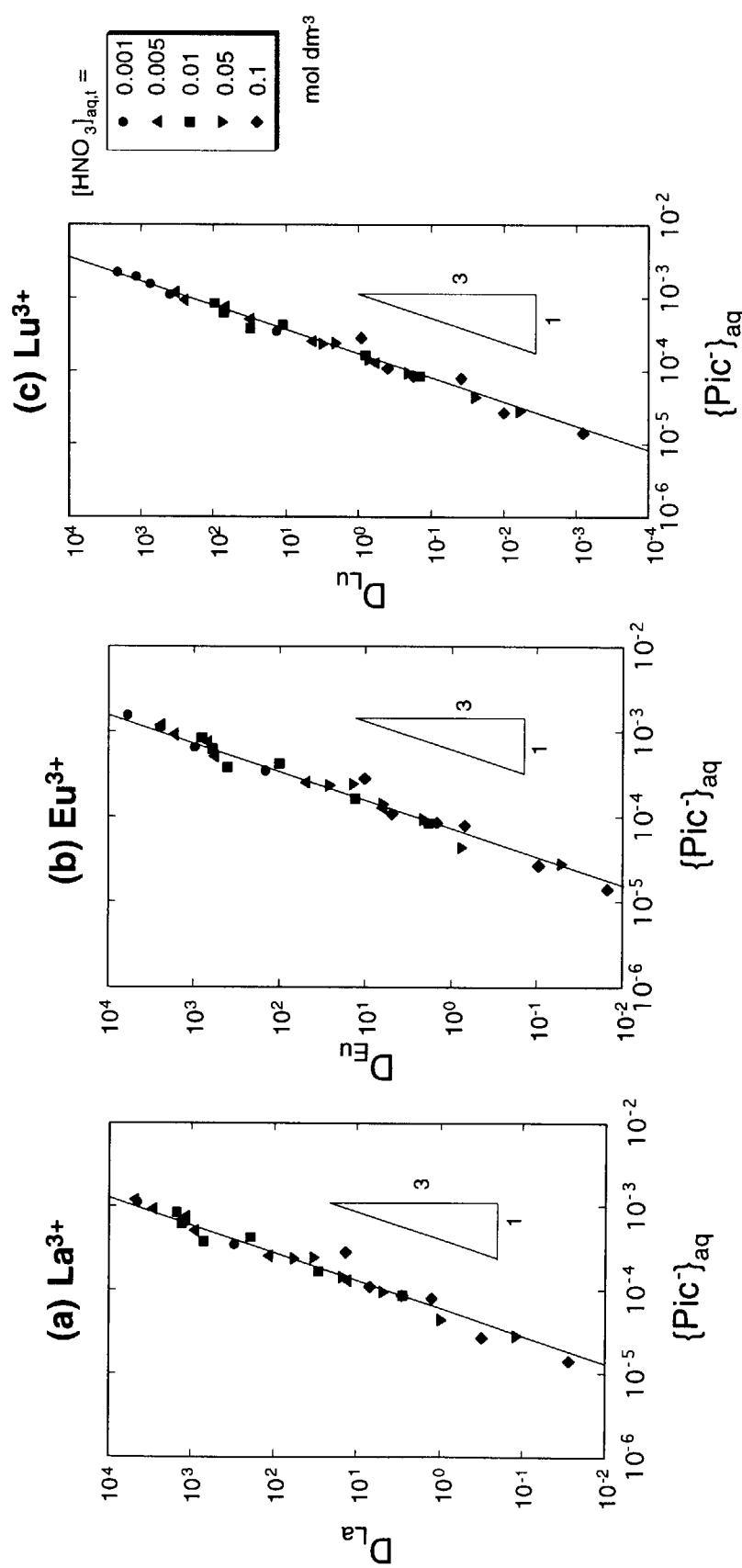


B. 協同効果

図21 La, Eu, Lu の分離能の比較 (CMPOのみ、協同効果)



**図22 Ln^{3+} の対イオンとしての Pic^- の数
(CMPOなし)**



$[\text{CMPO}]_{\text{o,t}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} = \text{const.}$
 $[\text{HPic}]_{\text{init}} = 0.001 \sim 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$

図23 $(\text{CMPO})nL n^{3+}$ の対イオンとしての Pic^- の数
(協同効果)

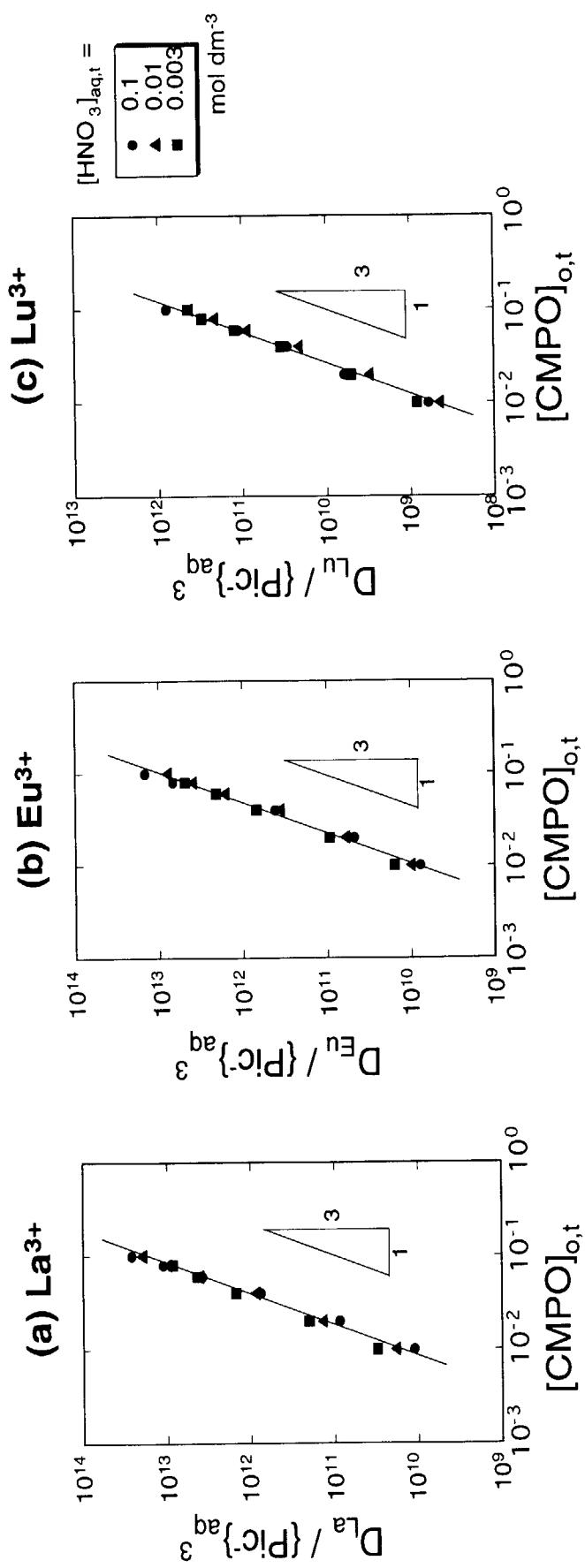


図24 Ln^{3+} へのCMPOの配位数
(協同効果)

- $[CMPO]_{o,t} = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$, $[HPic]_{\text{init}} = 0.00025 \text{ M} = \text{const.}$
- ▲ $[CMPO]_{o,t} = 0.002 \sim 0.02 \text{ M}$, $[HPic]_{\text{init}} = 0.00025 \text{ M} = \text{const.}$

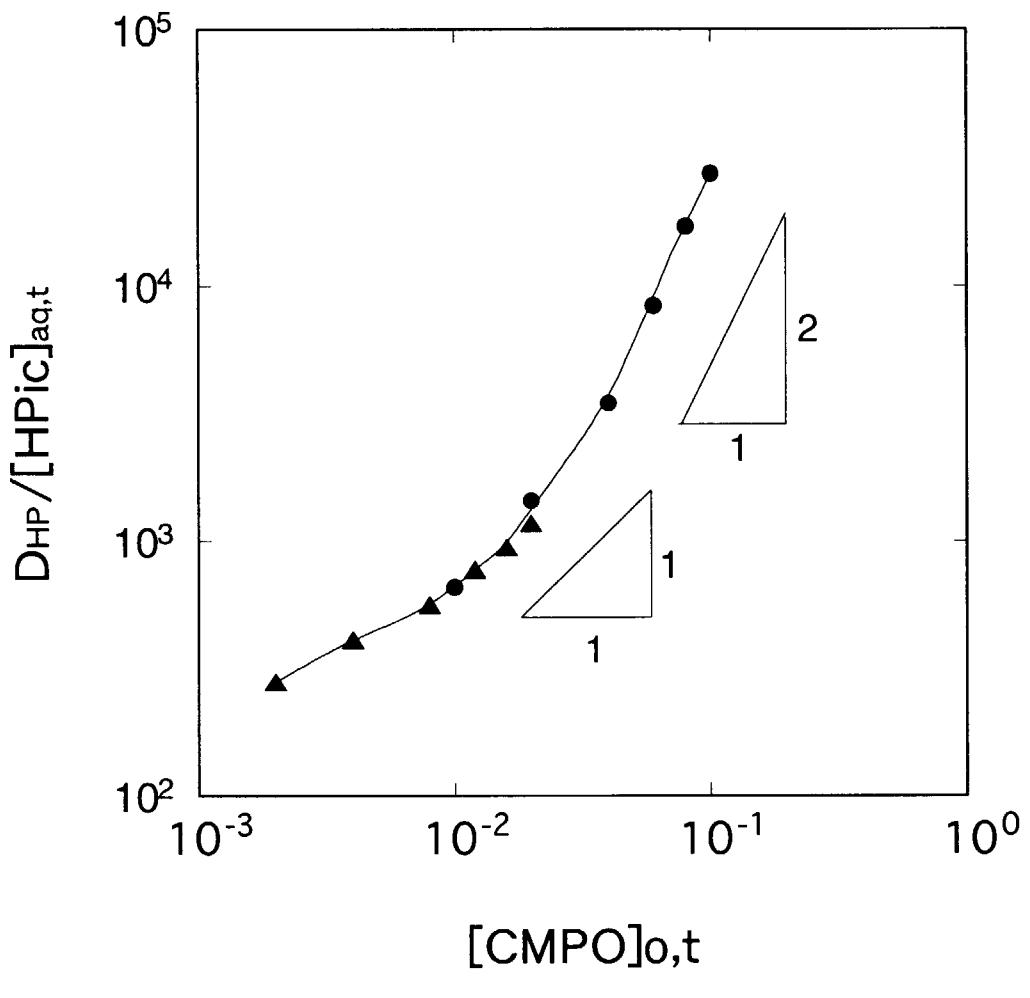


図25 CMPOとピクリン酸の錯形成

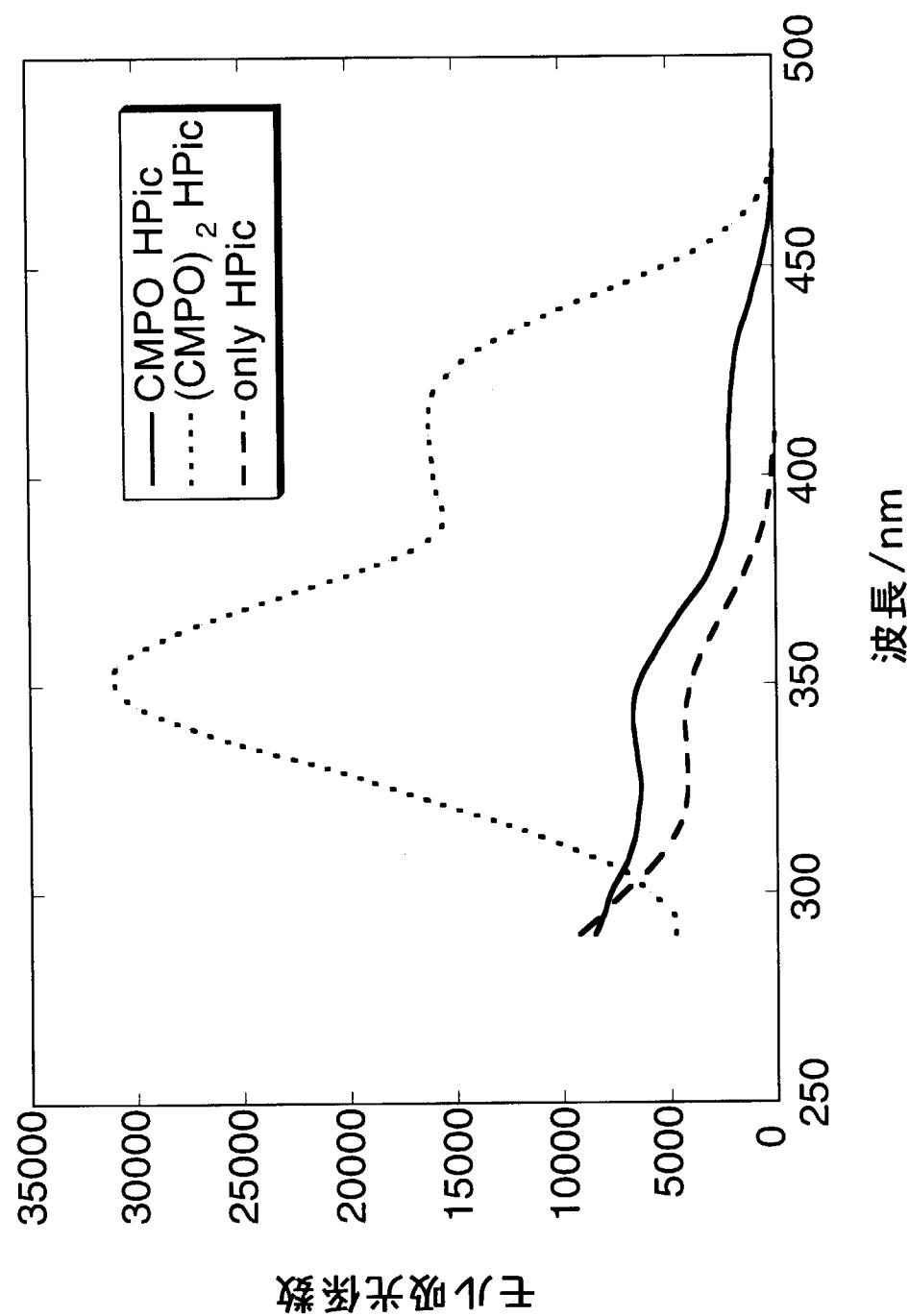
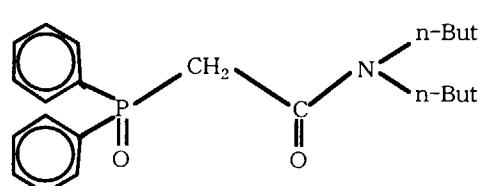
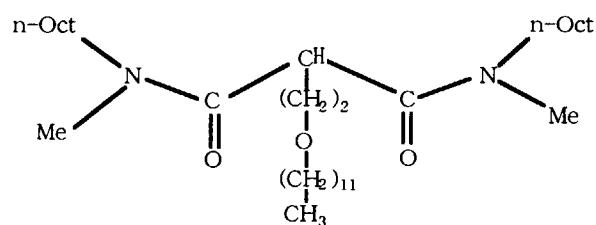


図26 CMPO-HPic 錯体と HPic のみ吸収スペクトル

	<i>CMPO</i>	ジアミド
<i>HPic</i> との協同効果	◎	◎
抽出錯体 <i>Ln(CMPO)₃ (Pic)₃</i>	<i>Ln(DA)₂ (Pic)₃</i>	
<i>Eu³⁺</i> への配位数 (対イオン: <i>NO₃⁻</i>)	2.5	2
<i>Eu³⁺</i> への配位数 (対イオン: <i>Pic⁻</i>)	3	2
<i>HPic</i> との形成錯体	<i>CMPO · HPic</i> (分子性錯体) <i>(CMPO)₂ HPic</i> (イオン性錯体)	<i>DA · HPic</i> (分子性錯体)

*CMPO**Diamide (DA)*図27 ジアミドと*CMPO*の比較

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

