

CMPOを用いた溶媒抽出による三価の  
アクチニドとランタニドの分離(9)  
－An(III)及びLn(III)イオンの溶存状態の評価－

(研究報告)

1999年3月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194

茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Information Section,  
Administration Division,  
Tokai Works,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-33 Muramatu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

CMPO を用いた溶媒抽出による三価のアクチニドとランタニドの分離 (9)  
 — An(III) 及び Ln(III) イオンの溶存状態の評価 —  
 (研究報告)

駒 義和\*, 小山智造\*, 船坂英之\*

### 要 旨

先進的核燃料リサイクルに係わる分離技術研究開発の一環として、三価のアクチニドとランタニドを分離する方法である SETFICS 法を開発している。これは、CMPO-TBP 混合溶媒 (TRUEX 溶媒) と DTPA-塩析剤溶液を用いる溶媒抽出法である。

本検討では、上記分離系での三価金属イオン (アクチニド及びランタニド) の挙動を理論的に説明することを目的とし、以下のような検討を行った。DTPA と金属の錯生成反応や CMPO による金属の抽出反応に着目した。

#### (1) DTPA 溶液中の三価金属イオンの溶存状態

水溶液中の DTPA と金属 M の存在状態について、MDTPA<sup>2-</sup> 及び MHDTPA<sup>-</sup> 錯体が形成されるモデルを検討した。DTPA-金属錯体の生成は高酸濃度で抑制されるが、pH 1 程度から顕著となる。pH が 1~2 程度の領域では、MDTPA<sup>2-</sup> にプロトンが付加して MHDTPA<sup>-</sup> が生成する反応が寄与する。このような錯体の生成は酸性溶液中では極めて低濃度で存在する DTPA<sup>5-</sup> イオンの濃度に大きく依存する。DTPA-金属錯体の安定度が非常に大きいため、DTPA<sup>5-</sup> イオン濃度が非常に小さくとも比較的高い酸濃度から錯形成は進行しうる。

#### (2) CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液中の三価金属イオンの分配比

上記の錯体の形成に加え、CMPO による金属の抽出反応を考慮した。pH 1 以下の高酸濃度では、DTPA<sup>5-</sup> 濃度が低いために金属はほとんど抽出される。このときの分配比の大きさは CMPO の抽出平衡定数に依存する。pH が上昇するに伴って分配比は減少するが、pH に対する分配比の傾きは実験値と一致した。

#### (3) CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液中の三価金属イオンの分離係数

金属間の分離係数については、DTPA の錯形成と CMPO の分配比を用いるより簡単な表現も検討した。このモデルは、pH 2 以上において Ce 以上のランタニド及びアクチニド元素について成り立ち、実験値と良く一致した。

\* 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発グループ

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 考慮する反応 .....	2
3. DTPA 溶液中での三価金属イオンの溶存状態 .....	4
3.1 物質収支 .....	4
3.2 化学種濃度の導出 .....	4
3.3 評価の結果 .....	6
4. CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤 溶液中での三価金属イオンの溶存状態 .....	14
4.1 物質収支 .....	14
4.2 化学種濃度の導出 .....	14
4.3 分配比の計算 .....	16
4.4 評価の結果 .....	16
5. CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤 溶液中での三価金属イオンの分離係数 .....	27
5.1 分離係数の導出 .....	27
5.2 評価の結果 .....	28
6. おわりに .....	33
6.1 まとめ .....	33
6.2 今後の取り組み .....	33
引用文献 .....	34

## 図 表 目 次

表 3-1 DTPA との錯生成における安定度定数	7
表 3-2 0.05 M DTPA-0.01 M $\text{Am}^{3+}$ 溶液中の化学種の濃度	10
表 3-3 DTPA の酸解離化学種の生成分率	11
表 4-1 計算に用いた抽出平衡定数 $K_E$	18
表 4-2 0.2 M CMPO 溶媒/0.05 M DTPA-3 M $\text{NO}_3^-$ - $10^{-4}$ M $\text{Eu}^{3+}$ 溶液系における化学種の濃度	19
表 5-1 Nd-0.05 M DTPA 溶液中での各種パラメータの値	29
表 5-2 Y に対する分離係数 $\alpha$ の実験値との比較	30
図 3-1 $\text{Am}^{3+}$ を含む水溶液中での DTPA の存在状態	8
図 3-2 $\text{Am}^{3+}$ を含む水溶液中での DTPA の存在状態 (図 3-1 の拡大)	9
図 3-3 プロトン付加した錯体を考慮しない場合との比較	12
図 3-4 $\text{M}^{3+}$ を含む水溶液中での MHDTPA <sup>-</sup> の存在分布	13
図 4-1 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系における $\text{Eu}^{3+}$ の 濃度と分配比の pH 依存性	20
図 4-2 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での $\text{M}^{3+}$ の分配比	21
図 4-3 CMPO /DTPA-塩析剤溶液系における $\text{Eu}^{3+}$ の 分配比と DTPA <sup>5-</sup> 濃度の相関	22
図 4-4 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での $\text{M}^{3+}$ の 分配比 (低 pH 領域)	23
図 4-5 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での $\text{M}^{3+}$ の 分配比の実験値との比較	24
図 4-6 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での M の $\text{Am}$ に対する分離係数	25
図 4-7 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での M の $\text{Am}$ に対する分離係数 (低 pH 領域)	26
図 5-1 分離係数の計算値との比較	31
図 5-2 分離係数の実験値と計算値の比較	32

## 1. はじめに

先進的核燃料リサイクルに係わる分離技術研究開発の一環として、三価のアクチニド（以下、An(III)）とランタニド（以下、Ln）を分離するプロセスを開発している。CMPO-TBP 混合溶媒（TRUEX 溶媒）／DTPA－塩析剤溶液系において An(III) と Ln を分離する方法について検討を進めており<sup>1)</sup>、これを SETFICS 法（Solvent Extraction for Tri-valent f-elements Intra-group separation in CMPO-complexant System の略）と呼んでいる。現在までに、基礎的な分配特性とともに向流多段抽出操作における挙動を調べ、An(III) の回収率を高めるようフローシートの最適化を検討してきた。

一方、上記の溶液系での分離挙動をより基礎的に検討するため、希土類元素の相互分離挙動についてのデータを収集し、希土類の分離係数を表現する簡単なモデルを検討した<sup>2)</sup>。しかしながら、上記の溶液系の数学モデルを提示するには至っていない。

そこで本検討では、上記分離系での挙動を理論的に説明することを目的として、水溶液中での DTPA 及び三価金属イオンの溶存状態、二相系での三価金属イオンの分配比並びに分離係数を計算した。計算は以下について行った。

### (1) DTPA 溶液中での三価金属イオンの溶存状態

DTPA と三価金属イオンが共存する水溶液を想定し、DTPA 並びに金属錯体化学種の分布を計算した。

### (2) CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤 溶液中での三価金属イオンの分配比

CMPO 溶媒と DTPA－塩析剤溶液の二相系において、三価金属イオンが共存する状態を想定し、DTPA－金属錯体と CMPO－金属錯体の濃度を計算した。また、求めた濃度を用いて分配比と分離係数を算出した。

### (3) CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤 溶液中での三価金属イオンの分離係数

CMPO 溶媒と DTPA－塩析剤溶液の二相系において、三価金属イオンが共存する状態を想定し、金属の分離係数を計算した。(2) とは異なる簡易なモデルを用いて検討した。

いずれの評価においても、目的とする濃度あるいは分離係数は水素イオン濃度の関数として求めた。

## 2. 考慮する反応

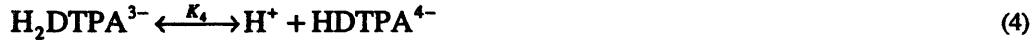
CMPO-TBP 混合溶媒と DTPA-塩析剤溶液の系を考える。含まれる成分は、三価アクチニドもしくはランタニド陽イオン  $M^{3+}$ 、抽出剤 CMPO 及び TBP、キレート化合物 DTPA、 $\text{NaNO}_3$  等の塩析剤である。 $M^{3+}$  の抽出については、CMPO と TBP による反応を考慮すべきであるが、TBP の抽出性は CMPO に比べて極めて弱いのでその寄与は無視し、本検討では対象としない。したがって、DTPA の酸解離、DTPA と金属の錯生成、CMPO による金属の抽出の反応が検討対象となる。

また、塩析剤陽イオンの種類は水溶液中の化学種の活量に影響を与えるが、本検討では簡単のため濃度を用いてすべての計算を行うため、塩析剤陽イオンは考慮しない。

以下にそれぞれの反応についてまとめる。

### (1) DTPA の酸解離

DTPA は 5 つのカルボン酸を含んでおり、以下のように酸解離する。



それぞれの平衡定数（酸解離定数）は次のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_4\text{DTPA}^-]}{[\text{H}_5\text{DTPA}]} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{DTPA}^-]} \quad (7)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{DTPA}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}]} \quad (8)$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HDTPA}^{4-}]}{[\text{H}_2\text{DTPA}^{3-}]} \quad (9)$$

$$K_5 = \frac{[\text{H}^+] [\text{DTPA}^{5-}]}{[\text{HDTPA}^{4-}]} \quad (10)$$

(2) DTPA と金属の錯生成<sup>3,4)</sup>

DTPA は  $M^{3+}$  と 1:1 錯体を形成する。



また、生成した化学種  $MDTPA^{2-}$  に  $H^+$  が付加した（プロトン化した）錯体が生成する。



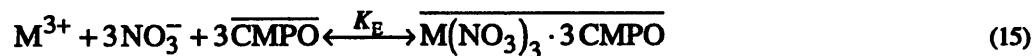
それぞれの平衡定数（安定度定数）は次のようになる。

$$K_C = \frac{[MDTPA^{2-}]}{[M^{3+}][DTPA^{5-}]} \quad (13)$$

$$K_H = \frac{[MHDTPA^-]}{[H^+][MDTPA^{2-}]} \quad (14)$$

## (3) CMPO による金属の抽出

水溶液中に存在する  $M^{3+}$  イオンを抽出する反応及びその平衡定数は次の式で表される<sup>5)</sup>。



上線を付した化学種は有機相中に存在することを示す。

$$K_E = \frac{[\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3CMPO}]}{[M^{3+}][NO_3^-]^3[\overline{CMPO}]^3} \quad (16)$$

また、分配比は次の式で表される。

$$D_E = \frac{[\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3CMPO}]}{[M^{3+}]} \quad (17)$$

対象とする水溶液の酸濃度は 0.1 M 以下であるので、 $\overline{M(NO_3)_3(CMPO)_2(CMPO \cdot HNO_3)}$  や  $\overline{M(NO_3)_3(CMPO)(CMPO \cdot HNO_3)_2}$  のような  $HNO_3$  が付加した錯体の生成は無視しうる<sup>5)</sup>。

また、本検討では簡単のため、活量脱水和反応及び  $NO_3^-$  イオンの会合は考慮していない。

### 3. DTPA 溶液中での三価金属イオンの溶存状態

DTPA と  $M^{3+}$  を含む水溶液中における DTPA の酸解離化学種の濃度、 $M^{3+}$ -DTPA 錯体の濃度を計算する。

#### 3.1 物質収支

水溶液中に存在する DTPA と  $M^{3+}$  化学種の物質収支は次の式で表される。

$$\begin{aligned} [DTPA]_{\text{total}} &= [H_5DTPA] + [H_4DTPA^-] + [H_3DTPA^{2-}] + [H_2DTPA^{3-}] \\ &\quad + [HDTPA^{4-}] + [DTPA^{5-}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] \end{aligned} \quad (18)$$

$$[M]_{\text{total}} = [M^{3+}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] \quad (19)$$

#### 3.2 化学種濃度の導出

(18) 及び (19) 式中の化学種の濃度を  $[H^+]$  の関数として表していく。 $[DTPA]_{\text{total}}$ 、 $[M]_{\text{total}}$  は既知であるとする。

まず、(6) から (10) 式を用いて酸解離に係わる DTPA の化学種の濃度を  $[DTPA^{5-}]$  を用いて書き直すと、

$$[HDTPA^{4-}] = \frac{[H^+] [DTPA^{5-}]}{K_5} \quad (20)$$

$$[H_2DTPA^{3-}] = \frac{[H^+] [HDTPA^{4-}]}{K_4} = \frac{[H^+]^2 [DTPA^{5-}]}{K_4 K_5} \quad (21)$$

$$[H_3DTPA^{2-}] = \frac{[H^+] [H_2DTPA^{3-}]}{K_3} = \frac{[H^+]^3 [DTPA^{5-}]}{K_3 K_4 K_5} \quad (22)$$

$$[H_4DTPA^-] = \frac{[H^+] [H_3DTPA^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]^4 [DTPA^{5-}]}{K_2 K_3 K_4 K_5} \quad (23)$$

$$[H_5DTPA] = \frac{[H^+] [H_4DTPA^-]}{K_1} = \frac{[H^+]^5 [DTPA^{5-}]}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} \quad (24)$$

となる。

$M^{3+}$  の物質収支式 (19) に式 (13) 及び (14) を代入して  $[M^{3+}]$  について整理する。このために、 $M^{3+}$  と DTPA の錯体の濃度を求めておく。

$$\begin{aligned} [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] &= [MDTPA^{2-}] + K_H [H^+] [MDTPA^{2-}] \\ &= (1 + K_H [H^+]) [MDTPA^{2-}] \end{aligned}$$

$$= K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [M^{3+}] [DTPA^{5-}] \quad (25)$$

これを用いると (19) 式は、

$$\begin{aligned} [M]_{\text{total}} &= [M^{3+}] + K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [M^{3+}] [DTPA^{5-}] \\ &= [M^{3+}] \left\{ 1 + K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}] \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

となり、

$$\therefore [M^{3+}] = \frac{[M]_{\text{total}}}{1 + K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}]} \quad (27)$$

が得られる。次に、DTPA の物質収支式 (18) を  $[DTPA^5]$  に注目して書き直す。(20)~(25) 及び (27) 式を用いる。

$$\begin{aligned} [DTPA]_{\text{total}} &= \frac{[H^+]^5 [DTPA^{5-}]}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^4 [DTPA^{5-}]}{K_2 K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^3 [DTPA^{5-}]}{K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^2 [DTPA^{5-}]}{K_4 K_5} \\ &\quad + \frac{[H^+] [DTPA^{5-}]}{K_5} + [DTPA^{5-}] + K_C [M^{3+}] \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}] \\ &= \frac{[H^+]^5 + K_1 [H^+]^4 + K_1 K_2 [H^+]^3 + K_1 K_2 K_3 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 [DTPA^{5-}]}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} \\ &\quad + \frac{K_C [M]_{\text{total}} \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}]}{1 + K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}]} \\ &= [DTPA^{5-}] \frac{\sum_{n=1}^5 \left( [H^+]^{5-n} \prod_{m=1}^n K_m \right) + [H^+]^5}{\prod_{n=1}^5 K_n} + \frac{[M]_{\text{total}}}{\frac{1}{K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) [DTPA^{5-}]} + 1} \end{aligned} \quad (28)$$

この式を  $[DTPA^5]$  について整理するが、煩雑となるため次のように置き換える。

$$\begin{aligned} A &\equiv \frac{\sum_{n=1}^5 \left( [H^+]^{5-n} \prod_{m=1}^n K_m \right) + [H^+]^5}{\prod_{n=1}^5 K_n} \\ B &\equiv K_C \left( 1 + K_H [H^+] \right) \\ C &\equiv [M]_{\text{total}} \\ D &\equiv [DTPA]_{\text{total}} \end{aligned} \quad (29)$$

これらを用いて (28) 式は、

$$D = A [DTPA^{5-}] + \frac{C}{\frac{1}{B [DTPA^{5-}]} + 1} \quad (30)$$

となり、

$$\begin{aligned}
 & (D - A[DTPA^{5-}]) \left( \frac{1}{B[DTPA^{5-}]} + 1 \right) = C \\
 & (D - A[DTPA^{5-}]) (B[DTPA^{5-}] + 1) = BC[DTPA^{5-}] \\
 & AB[DTPA^{5-}]^2 + \{A + B(C - D)\}[DTPA^{5-}] - D = 0
 \end{aligned} \tag{31}$$

のように二次式で書き下ろせる。[H<sup>+</sup>]を与えた上で(31)式を解き、[DTPA<sup>5-</sup>]を得る。その他の化学種の濃度は[DTPA<sup>5-</sup>]と(13)、(14)、(20)～(24)、(27)式を用いて求められる。

### 3.3 評価の結果

金属-DTPA錯体の安定度定数( $K_c$ 及び $K_h$ )は表3-1の値を用いた<sup>3,4)</sup>。Ce( $K_h$ )とPmについてはデータが示されていない。DTPAの酸解離定数は $pK_1=1.82$ 、 $pK_2=2.65$ 、 $pK_3=4.28$ 、 $pK_4=8.53$ 、 $pK_5=10.45$ を用いた<sup>6)</sup>。

[DTPA]<sub>tot</sub>が0.05M、[Am<sup>3+</sup>]<sub>tot</sub>が0.01Mの溶液中でのAmとDTPA化学種の濃度分布を計算した結果を図3-1に示す。また、図3-2にはpH0から4の範囲でのAm<sup>3+</sup>イオンの化学種の変化を拡大してプロットし、表3-2には数値を示した。

DTPAはpH0ではほとんど酸解離しておらず、Am<sup>3+</sup>はフリーのイオンとして存在している。pHの増加に伴いDTPAの酸解離は段階的に進行する。pHが0.5以上になるとMHDTPA<sup>-</sup>が生成する。pH1付近からMDTPA<sup>2-</sup>が生成するようになり、pH1.5以上ではフリーのAm<sup>3+</sup>はほとんど存在しなくなる。pHが4以上になると、実質的にAmイオンはMDTPA<sup>2-</sup>の形態でのみ存在することになる。

MDTPA<sup>2-</sup>あるいはMHDTPA<sup>-</sup>の形の錯体が生成するには、DTPA<sup>5-</sup>が存在することが不可欠である。pH1程度から[M<sup>3+</sup>]は減少しているが、pH1での[DTPA<sup>5-</sup>]は10<sup>-24</sup>M程度と非常に小さい。参考として表3-3にDTPAの酸解離化学種の生成分率を示す。DTPAの安定度定数が非常に大きいことによって、低いpHから金属-DTPA錯体が生成すると考えられる。

図3-3にはMDTPA<sup>2-</sup>錯体のプロトン付加反応を考慮しない場合について計算した結果を示した。MHDTPA<sup>-</sup>錯体の生成を考慮しないと、より高いpHにおいてフリーのM<sup>3+</sup>イオンが存在することになる。ランタニド元素とAm、CmのMHDTPA<sup>-</sup>錯体濃度のpH依存性を計算した。結果を図3-4に示す。CeとPmについては $K_h$ の文献値がないため計算していない。LaとPr、Ndを除き、濃度のピークはpH1.4付近にある。また、MHDTPA<sup>-</sup>錯体の生成を考慮しない計算では、金属元素の種類に拘わらずフリーのM<sup>3+</sup>イオンが主に存在するpHが0.3～0.4程度増加した。

表 3-1 DTPA との錯生成における安定度定数

元素	$\log K_c$	$\log K_h$	出典
Y	22.05	1.91	3)
La	19.48	2.60	
Ce	20.5		
Pr	21.07	2.38	
Nd	21.60	2.39	
Pm			
Sm	22.34	2.20	
Eu	22.39	2.15	
Gd	22.46	2.39	
Tb	22.71	2.14	
Dy	22.82	2.19	
Ho	22.78	2.25	
Er	22.74	2.00	
Tm	22.72	1.90	
Yb	22.62	2.30	
Lu	22.44	2.18	
Am	22.92	2.06	4)
Cm	22.99	2.02	

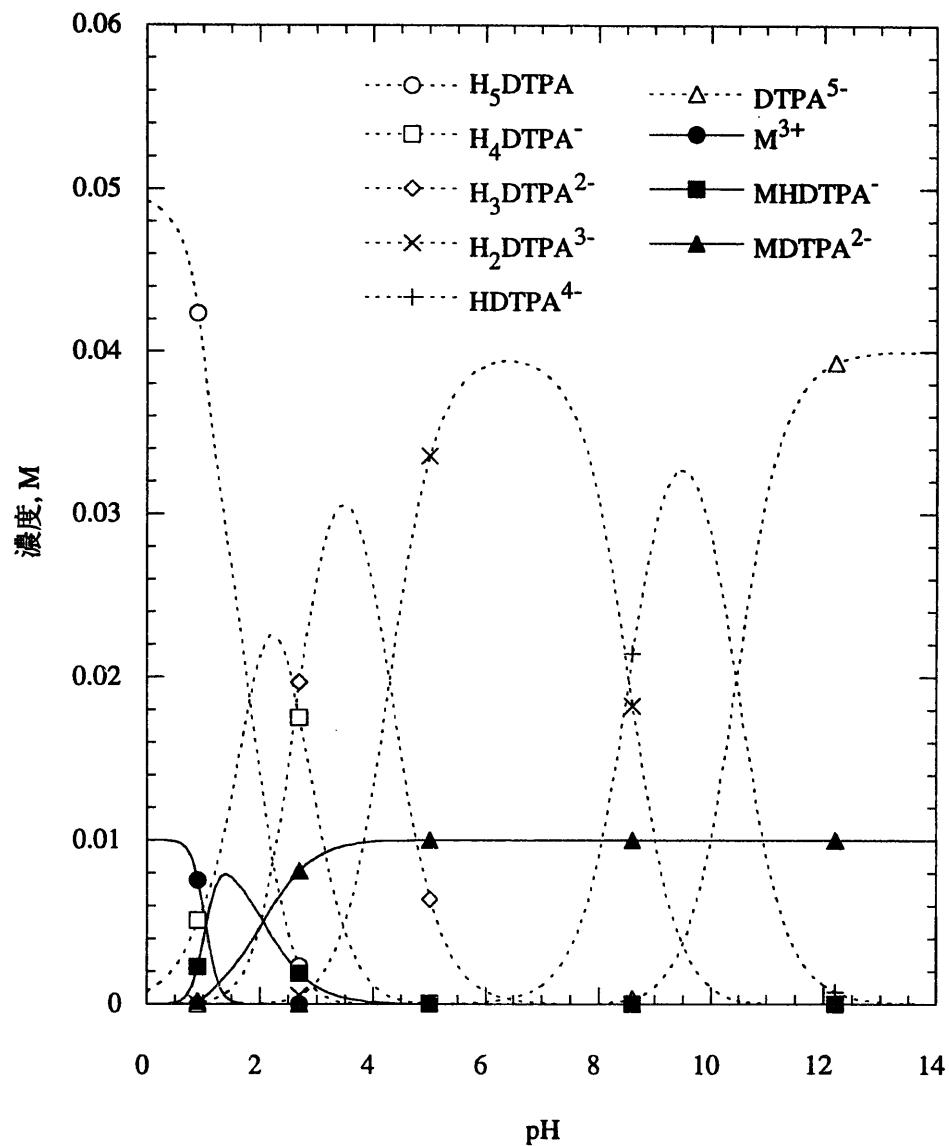


図 3-1  $Am^{3+}$  を含む水溶液中での DTPA の存在状態  
 $[DTPA]_{total}=0.05\text{ M}$ ,  $[Am^{3+}]_{total}=0.01\text{ M}$

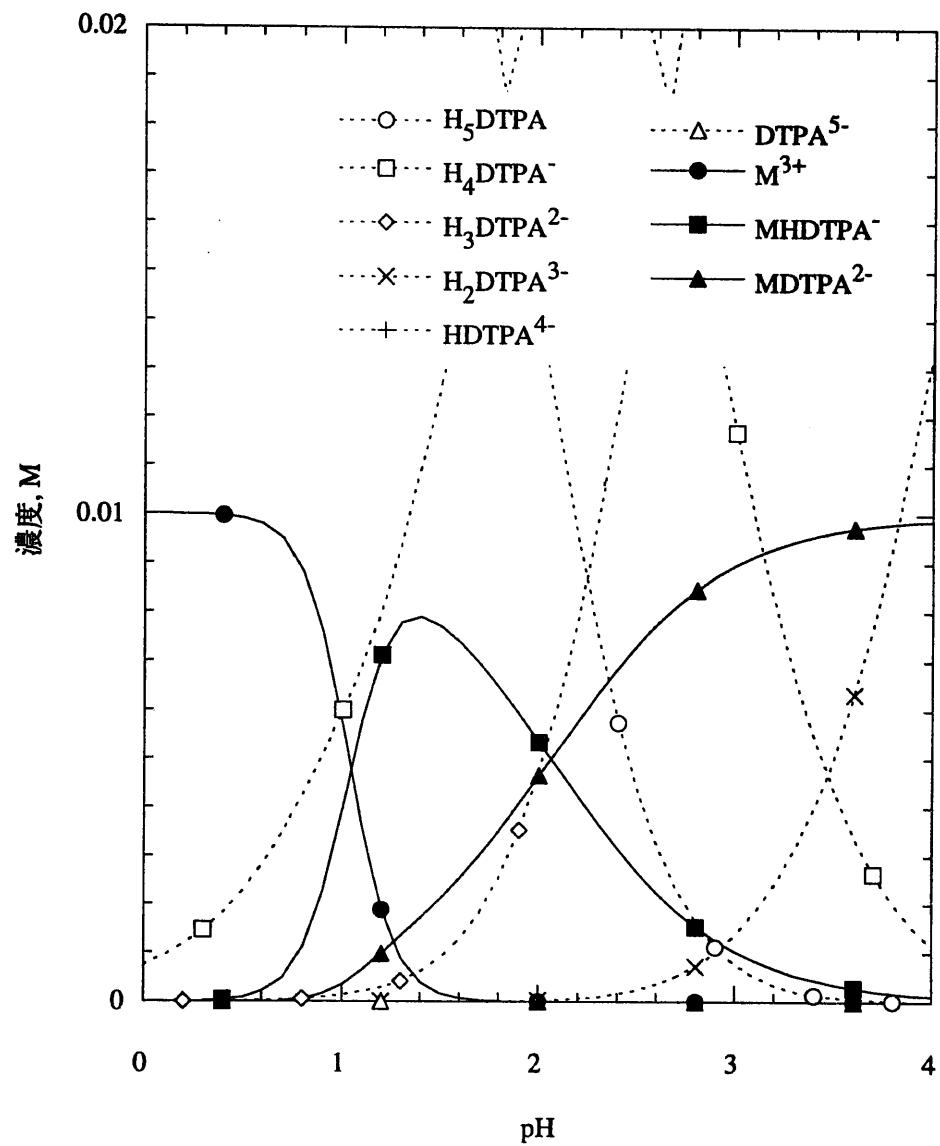


図 3-2  $Am^{3+}$  を含む水溶液中での DTPA の存在状態 (図 3-1 の拡大)  
 $[DTPA]_{total}=0.05\text{ M}$ ,  $[Am^{3+}]_{total}=0.01\text{ M}$

表 3-2 0.05 M DTPA-0.01 M  $\text{Am}^{3+}$  溶液中の化学種の濃度

pH	濃度								
	[DTPA <sup>5-</sup> ]	[HDTPA <sup>4-</sup> ]	[H <sub>2</sub> DTPA <sup>3-</sup> ]	[H <sub>3</sub> DTPA <sup>2-</sup> ]	[H <sub>4</sub> DTPA] <sup>-</sup>	[H <sub>5</sub> DTPA]	[M <sup>3+</sup> ]	[MDTPA <sup>2-</sup> ]	[MHDTPA]
0	9.17e-30	2.58e-19	8.76e-11	1.67e-6	7.45e-4	0.0493	0.0100	7.63e-9	8.76e-7
0.1	2.89e-29	6.47e-19	1.74e-10	2.63e-6	9.35e-4	0.0491	0.0100	2.40e-8	2.19e-6
0.2	9.09e-29	1.62e-18	3.46e-10	4.16e-6	0.00117	0.0488	0.0100	7.56e-8	5.47e-6
0.3	2.86e-28	4.04e-18	6.85e-10	6.54e-6	0.00147	0.0485	0.0100	2.37e-7	1.37e-5
0.4	8.96e-28	1.01e-17	1.36e-9	1.03e-5	0.00183	0.0481	0.0100	7.43e-7	3.40e-5
0.5	2.80e-27	2.50e-17	2.68e-9	1.61e-5	0.00228	0.0476	0.00991	2.31e-6	8.39e-5
0.6	8.74e-27	6.19e-17	5.27e-9	2.52e-5	0.00283	0.0469	0.00979	7.11e-6	2.05e-4
0.7	2.71e-26	1.52e-16	1.03e-8	3.91e-5	0.00349	0.0460	0.00949	2.14e-5	4.89e-4
0.8	8.29e-26	3.70e-16	1.99e-8	6.01e-5	0.00425	0.0445	0.00883	6.09e-5	0.00111
0.9	2.50e-25	8.86e-16	3.78e-8	9.06e-5	0.00510	0.0424	0.00757	1.57e-4	0.00227
1	7.36e-25	2.08e-15	7.03e-8	1.34e-4	0.00599	0.0395	0.00567	3.47e-4	0.00399
1.1	2.15e-24	4.80e-15	1.29e-7	1.96e-4	0.00694	0.0364	0.00356	6.36e-4	0.00580
1.2	6.25e-24	1.11e-14	2.38e-7	2.86e-4	0.00805	0.0336	0.00189	0.00098	0.00712
1.3	1.83e-23	2.59e-14	4.39e-7	4.19e-4	0.00939	0.0311	8.86e-4	0.00135	0.00776
1.4	5.37e-23	6.02e-14	8.12e-7	6.16e-4	0.0110	0.0288	3.87e-4	0.00173	0.00789
1.5	1.56e-22	1.39e-13	1.49e-6	9.00e-4	0.0127	0.0266	1.63e-4	0.00212	0.00771
1.6	4.50e-22	3.19e-13	2.71e-6	0.00130	0.0146	0.0242	6.82e-5	0.00256	0.00737
1.7	1.28e-21	7.19e-13	4.86e-6	0.00185	0.0165	0.0217	2.85e-5	0.00303	0.00694
1.8	3.56e-21	1.59e-12	8.55e-6	0.00258	0.0183	0.0191	1.19e-5	0.00354	0.00645
1.9	9.75e-21	3.46e-12	1.48e-5	0.00354	0.0199	0.0166	5.04e-6	0.00409	0.00591
2	2.61e-20	7.36e-12	2.49e-5	0.00475	0.0212	0.0140	2.14e-6	0.00465	0.00534
2.1	6.84e-20	1.53e-11	4.12e-5	0.00623	0.0221	0.0116	9.20e-7	0.00523	0.00477
2.2	1.75e-19	3.11e-11	6.65e-5	0.00800	0.0225	0.00940	3.98e-7	0.00580	0.00420
2.3	4.38e-19	6.18e-11	1.05e-4	0.0100	0.0224	0.00743	1.74e-7	0.00635	0.00365
2.4	1.07e-18	1.20e-10	1.62e-4	0.0123	0.0218	0.00574	7.72e-8	0.00686	0.00314
2.5	2.55e-18	2.27e-10	2.44e-4	0.0147	0.0207	0.00433	3.46e-8	0.00734	0.00266
2.6	5.95e-18	4.22e-10	3.59e-4	0.0172	0.0193	0.00320	1.57e-8	0.00776	0.00224
2.7	1.36e-17	7.65e-10	5.17e-4	0.0197	0.0175	0.00231	7.19e-9	0.00814	0.00186
2.8	3.04e-17	1.36e-9	7.30e-4	0.0220	0.0156	0.00163	3.34e-9	0.00846	0.00154
2.9	6.67e-17	2.37e-9	0.00101	0.0242	0.0136	0.00113	1.57e-9	0.00874	0.00126
3	1.44e-16	4.05e-9	0.00137	0.0262	0.0117	7.72e-4	7.50e-10	0.00897	0.00103
3.1	3.05e-16	6.82e-9	0.00184	0.0278	0.00986	5.17e-4	3.62e-10	0.00916	8.36e-4
3.2	6.36e-16	1.13e-8	0.00242	0.0291	0.00819	3.41e-4	1.76e-10	0.00932	6.76e-4
3.3	1.31e-15	1.85e-8	0.00314	0.0299	0.00670	2.22e-4	8.70e-11	0.00946	5.44e-4
3.4	2.65e-15	2.97e-8	0.00401	0.0304	0.00541	1.42e-4	4.34e-11	0.00956	4.37e-4
3.5	5.31e-15	4.73e-8	0.00507	0.0305	0.00431	9.01e-5	2.19e-11	0.00965	3.50e-4
3.6	1.05e-14	7.42e-8	0.00632	0.0302	0.00339	5.63e-5	1.11e-11	0.00972	2.80e-4
3.7	2.04e-14	1.15e-7	0.00777	0.0296	0.00263	3.47e-5	5.75e-12	0.00978	2.24e-4
3.8	3.94e-14	1.76e-7	0.00944	0.0285	0.00202	2.11e-5	3.00e-12	0.00982	1.79e-4
3.9	7.48e-14	2.65e-7	0.0113	0.0271	0.00153	1.27e-5	1.59e-12	0.00986	1.42e-4
4	1.40e-13	3.95e-7	0.0134	0.0255	0.00114	7.52e-6	8.49e-13	0.00989	1.14e-4

表 3-3 DTPA の酸解離化学種の生成分率

pH	酸解離の分率					
	H <sub>3</sub> DTPA	H <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> DTPA <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> DTPA <sup>3-</sup>	HDTPA <sup>4-</sup>	DTPA <sup>5-</sup>
0	0.985	0.0149	3.34e-5	1.75e-9	5.17e-18	1.83e-28
0.1	0.981	0.0187	5.27e-5	3.48e-9	1.29e-17	5.78e-28
0.2	0.976	0.0234	8.31e-5	6.91e-9	3.23e-17	1.82e-27
0.3	0.971	0.0293	1.31e-4	1.37e-8	8.07e-17	5.72e-27
0.4	0.963	0.0366	2.06e-4	2.71e-8	2.01e-16	1.79e-26
0.5	0.954	0.0457	3.23e-4	5.36e-8	5.01e-16	5.62e-26
0.6	0.943	0.0568	5.06e-4	1.06e-7	1.24e-15	1.76e-25
0.7	0.929	0.0705	7.90e-4	2.08e-7	3.08e-15	5.47e-25
0.8	0.912	0.0871	0.00123	4.07e-7	7.58e-15	1.70e-24
0.9	0.891	0.107	0.00190	7.94e-7	1.86e-14	5.25e-24
1	0.866	0.131	0.00293	1.54e-6	4.54e-14	1.61e-23
1.1	0.836	0.159	0.00449	2.97e-6	1.10e-13	4.92e-23
1.2	0.801	0.192	0.00682	5.67e-6	2.65e-13	1.49e-22
1.3	0.760	0.230	0.0103	1.07e-5	6.32e-13	4.48e-22
1.4	0.713	0.271	0.0153	2.01e-5	1.49e-12	1.33e-21
1.5	0.661	0.316	0.0224	3.72e-5	3.47e-12	3.89e-21
1.6	0.604	0.364	0.0324	6.77e-5	7.96e-12	1.12e-20
1.7	0.542	0.411	0.0462	1.21e-4	1.80e-11	3.19e-20
1.8	0.478	0.457	0.0645	2.14e-4	3.98e-11	8.91e-20
1.9	0.414	0.497	0.0885	3.69e-4	8.64e-11	2.44e-19
2	0.350	0.530	0.119	6.23e-4	1.84e-10	6.52e-19
2.1	0.290	0.553	0.156	0.00103	3.83e-10	1.71e-18
2.2	0.235	0.563	0.200	0.00166	7.78e-10	4.37e-18
2.3	0.186	0.561	0.251	0.00262	1.55e-9	1.09e-17
2.4	0.144	0.546	0.307	0.00404	3.00e-9	2.67e-17
2.5	0.108	0.519	0.367	0.00609	5.69e-9	6.38e-17
2.6	0.0799	0.482	0.429	0.00897	1.05e-8	1.49e-16
2.7	0.0577	0.438	0.491	0.0129	1.91e-8	3.40e-16
2.8	0.0408	0.390	0.551	0.0182	3.40e-8	7.60e-16
2.9	0.0283	0.341	0.606	0.0253	5.92e-8	1.67e-15
3	0.0193	0.292	0.654	0.0343	1.01e-7	3.59e-15
3.1	0.0129	0.246	0.695	0.0459	1.71e-7	7.62e-15
3.2	0.00853	0.205	0.726	0.0604	2.83e-7	1.59e-14
3.3	0.00555	0.168	0.749	0.0784	4.62e-7	3.27e-14
3.4	0.00356	0.135	0.761	0.100	7.44e-7	6.63e-14
3.5	0.00225	0.108	0.763	0.127	1.18e-6	1.33e-13
3.6	0.00141	0.0848	0.756	0.158	1.86e-6	2.62e-13
3.7	8.68e-4	0.0659	0.739	0.194	2.87e-6	5.11e-13
3.8	5.28e-4	0.0505	0.713	0.236	4.40e-6	9.84e-13
3.9	3.17e-4	0.0382	0.679	0.283	6.63e-6	1.87e-12
4	1.88e-4	0.0285	0.637	0.334	9.87e-6	3.50e-12

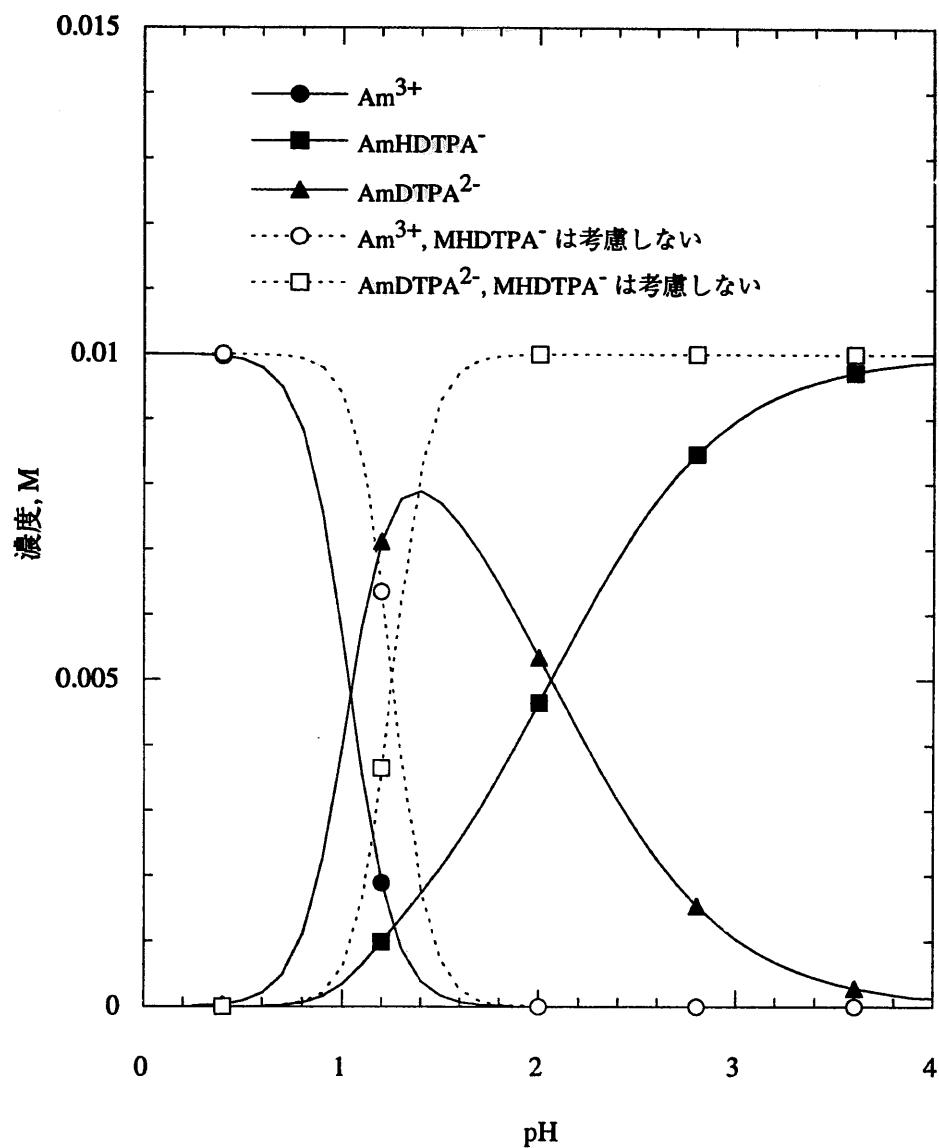


図 3-3 プロトン付加した錯体を考慮しない場合との比較  
 $[\text{DTPA}]_{\text{total}}=0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{Am}^{3+}]_{\text{total}}=0.01 \text{ M}$

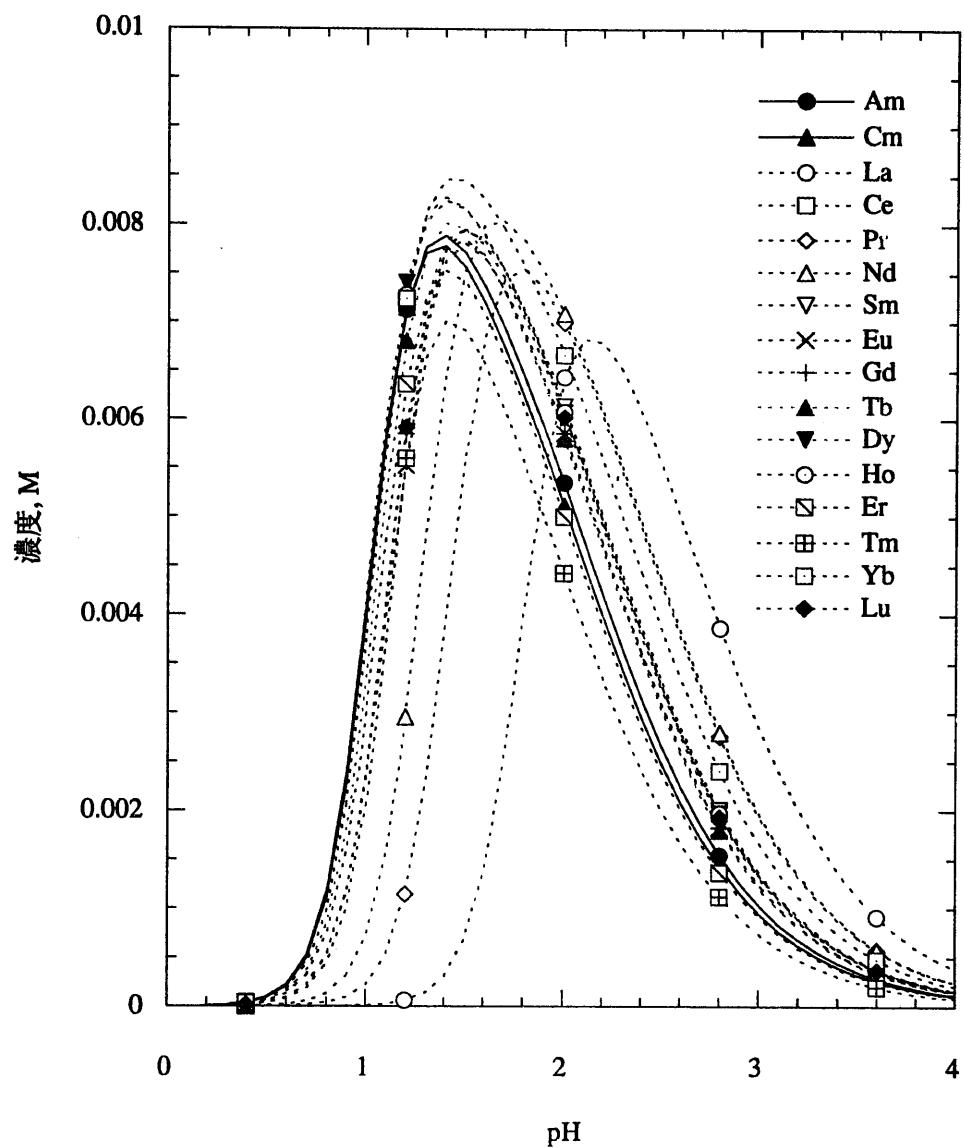


図 3-4  $M^{3+}$  を含む水溶液中での MHDTPA<sup>-</sup> の存在分布  
 $[DTPA]_{total}=0.05\text{ M}$ ,  $[M^{3+}]_{total}=0.01\text{ M}$

#### 4. CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤 溶液中での三価金属イオンの溶存状態

CMPO 溶媒と DTPA-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 溶液の二相系における DTPA 酸解離化学種、M<sup>3+</sup>-DTPA 錯体、M<sup>3+</sup>-CMPO 錯体の濃度を計算する。

##### 4.1 物質収支

溶液系に存在する DTPA と M<sup>3+</sup> についての物質収支は次の式で表される。

$$\text{DTPA}_{\text{total}} = V_a \left( [H_5\text{DTPA}] + [H_4\text{DTPA}^-] + [H_3\text{DTPA}^{2-}] + [H_2\text{DTPA}^{3-}] + [HDTPA^{4-}] + [DTPA^{5-}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] \right) \quad (32)$$

$$M_{\text{total}} = V_a ([M^{3+}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-]) + V_o [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 \text{CMPO}}] \quad (33)$$

ここで、上線は有機相中の化学種を表す。V<sub>a</sub>、V<sub>o</sub> はそれぞれ有機相と水相の体積である。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と CMPO はいずれも M<sup>3+</sup> の抽出反応に関与するが、抽出される M<sup>3+</sup> の濃度が [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 及び [CMPO] に比べて十分に小さいと仮定して次のように近似する。

$$NO_3^-_{\text{total}} = V_a [NO_3^-] + 3V_o [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 \text{CMPO}}] \approx V_a [NO_3^-] \quad (34)$$

$$CMPO_{\text{total}} = V_o (\overline{[CMPO]} + 3[\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 \text{CMPO}}]) \approx V_o [\overline{CMPO}] \quad (35)$$

##### 4.2 化学種濃度の導出

(32) 及び (33) 式中の化学種の濃度を [H<sup>+</sup>] の関数として表していく。DTPA<sub>total</sub>、M<sub>total</sub>、NO<sub>3 total</sub>、CMPO<sub>total</sub> が既知であるとする。

まず、DTPA の物質収支式 (32) を (20)~(25) 式を用いて [DTPA<sup>5-</sup>] と [M<sup>3+</sup>] について整理していく。

$$\begin{aligned} \frac{\text{DTPA}_{\text{total}}}{V_a} &= \frac{[H^+]^5 [DTPA^{5-}]}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^4 [DTPA^{5-}]}{K_2 K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^3 [DTPA^{5-}]}{K_3 K_4 K_5} + \frac{[H^+]^2 [DTPA^{5-}]}{K_4 K_5} \\ &\quad + \frac{[H^+] [DTPA^{5-}]}{K_5} + [DTPA^{5-}] + K_C (1 + K_H [H^+]) [M^{3+}] [DTPA^{5-}] \\ &= \frac{[H^+]^5 + K_1 [H^+]^4 + K_1 K_2 [H^+]^3 + K_1 K_2 K_3 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5} [DTPA^{5-}] \\ &\quad + K_C (1 + K_H [H^+]) [M^{3+}] [DTPA^{5-}] \\ &= \frac{\sum_{n=1}^5 \left( [H^+]^{5-n} \prod_{m=1}^n K_m \right) + [H^+]^5}{\prod_{n=1}^5 K_n} [DTPA^{5-}] + K_C (1 + K_H [H^+]) [M^{3+}] [DTPA^{5-}] \end{aligned}$$

$$= [DTPA^{5-}] \left\{ \frac{\sum_{n=1}^5 \left( [H^+]^{5-n} \prod_{m=1}^n K_m \right) + [H^+]^5}{\prod_{n=1}^5 K_n} + K_C (1 + K_H [H^+]) [M^{3+}] \right\} \quad (36)$$

この式は煩雑であるので次の式を用いて置き換える。

$$\begin{aligned} A &\equiv \frac{DTPA_{total}}{V_a} \\ B &\equiv K_C (1 + K_H [H^+]) \\ C &\equiv \frac{\sum_{n=1}^5 \left( [H^+]^{5-n} \prod_{m=1}^n K_m \right) + [H^+]^5}{\prod_{n=1}^5 K_n} \end{aligned} \quad (37)$$

$$\therefore A = (C + B[M^{3+}]) [DTPA^{5-}] \quad (38)$$

次に、 $M^{3+}$  の物質収支式 (32) は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} M_{total} &= V_a ([M^{3+}] + K_C (1 + K_H [H^+]) [M^{3+}] [DTPA^{5-}]) + V_o [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO}] \\ &= V_a [M^{3+}] (1 + B [DTPA^{5-}]) + V_o [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO}] \end{aligned} \quad (39)$$

また、(16) 式を  $\boxed{[M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO]}$  について変形する。(34) 及び (35) 式を用いる。

$$\begin{aligned} K_E &= \frac{[\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO}]}{[M^{3+}] [NO_3^-]^3 [CMPO]^3} \\ &\approx \frac{V_a^3 V_o^3 [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO}]}{[M^{3+}] [NO_3^-]_{total}^3 [CMPO]_{total}^3} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\therefore [\overline{M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO}] = \frac{K_E [NO_3^-]_{total}^3 [CMPO]_{total}^3}{V_a^3 V_o^3} [M^{3+}] \equiv D [M^{3+}] \quad (41)$$

ここで、 $D$  は定数である。

(38)、(39) 及び (41) 式を  $[DTPA^{5-}]$  の関数に整理していく。(38) 式は

$$[M^{3+}] = \frac{A - C [DTPA^{5-}]}{B [DTPA^{5-}]} \quad (42)$$

となり、これと (41) 式を (39) 式に代入して、 $[M^{3+}]$  と  $\boxed{[M(NO_3)_3 \cdot 3 CMPO]}$  を消去する。

$$\begin{aligned} M_{total} &= [M^{3+}] (V_a + V_a B [DTPA^{5-}]) + V_o D [M^{3+}] \\ &= [M^{3+}] (V_a + V_o D + V_a B [DTPA^{5-}]) \\ &= \frac{A - C [DTPA^{5-}]}{B [DTPA^{5-}]} (V_a + V_o D + V_a B [DTPA^{5-}]) \end{aligned} \quad (43)$$

$$\therefore V_e BC [DTPA^{5-}]^2 + \{M_{total} B + (V_e + V_o D)C - V_e AB\} [DTPA^{5-}] - A(V_e + V_o D) = 0 \quad (44)$$

結果として  $[DTPA^{5-}]$  の二次式に書き下ろせる。 $[H^+]$  を与えた上で (44) 式を解き  $[DTPA^{5-}]$  を得る。

$M^{3+}$  化学種の濃度は  $[DTPA^{5-}]$  と (13)、(14)、(41)、(42) 式を用いて求める。DTPA の酸解離化学種は (20)～(24) 式から求める。

#### 4.3 分配比の計算

$M^{3+}$  の分配比は以下の式で表される。

$$D = \frac{[M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{CMPO}]}{[M^{3+}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-]} \quad (45)$$

前述のようにして求めた化学種の濃度を用いて算出する。

#### 4.4 評価の結果

金属の錯生成定数並びに DTPA の酸解離定数は 3.3 と同様の値を用いた。CMPO による抽出に係わる平衡定数は Am については Chaiko らの報告<sup>5)</sup>があるものの、すべての希土類元素についてのデータはない。そこで、本検討では Eu の  $K_E$  を仮定し、他の希土類元素の  $K_E$  は Eu の  $K_E$  を求めて分配比の実験値<sup>2)</sup>から換算した。Eu の  $K_E$  は 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane/0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub> 溶液系での実験値<sup>7)</sup>から 7000 とした。Am と Cm は他の希土類元素よりも分配比が高いので  $10^4$  とした。計算に用いた抽出平衡定数  $K_E$  を表 4-1 に示す。

ランタニド元素として Eu を取り上げ、有機相及び水相濃度、分配比の pH 依存性を計算した。溶媒中の CMPO 濃度は 0.2 M、水溶液は 0.05 M DTPA-3 M NO<sub>3</sub>- $10^4$  M Eu<sup>3+</sup> とした。表 4-2 に計算した濃度の値を、図 4-1 にプロットした結果をそれぞれ示す。なお、pH 0.6 以下では、計算の有効桁数の問題から金属濃度の物質収支が合っていないため、表には示していない。pH 1 以下では、水相中の Eu<sup>3+</sup> 濃度は  $10^{-7}$  未満と非常に低く、ほとんどが有機相に抽出されている。pH 2 以上で有機相中の Eu<sup>3+</sup> 濃度は顕著に減少していく。pH 2.5 以上では、水相中の Eu<sup>3+</sup> 濃度は  $10^{-4}$  でほぼ一定となるが、有機相中濃度は見かけ上 -3 の傾きで減少していく。これに伴い、分配比も -3 の傾きを示す。この結果は実験結果と一致している<sup>7)</sup>。

いくつかの希土類元素と Am 及び Cm について、分配比の pH 依存性を求めた。結果を図 4-2 に示す。いずれの元素の分配比も pH の増加とともに減少していく。分配比の減少は pH 1 程度から始まり、分配比は pH 11 以上ではほぼ一定となる。曲線の傾きも pH の増加とともに減少する。この分配比の pH 依存性について、DTPA 錯体の生成に直接的に関与する DTPA<sup>5-</sup> の寄与を考える。図 4-3 には、分配比と  $[DTPA^{5-}]$  をプロットした。比較の都合上、 $[DTPA^{5-}]$  は大小関係を逆に示している。pH 2 以上で曲線の形

状が良く一致していることが分かる。今回検討したモデルでは、高 pH 領域での分配比は DTPA<sup>5-</sup> 濃度に依存していることになる。しかしながら、10<sup>3</sup> 以下の低い分配比を実験的に求めることは非常に困難であり、高 pH での分配比の計算結果を検証することは不可能であると考えられる。

図 4-4 には pH 2 付近を拡大した様子を示す。pH 1 程度までの低い pH の領域では、分配比は一定であり、元素間の分配比の差は CMPO の抽出平衡定数に起因するものと考えられる。pH の上昇に伴い、分配比は低下していくが、DTPA との安定度定数の大きな金属がより低い pH から減少していく傾向を示す。Ce の分配比が減少する傾向は他の元素と異なっているが、これは MDTPA<sup>2-</sup> 錯体のプロトン化反応を考慮していないためである。

図 4-5 には実験結果<sup>7)</sup>と比較した様子を示した。本検討では、pH 2 付近の実験値に合わせて Eu の抽出平衡定数を設定して分配比を求めたので、計算値と実験値は一致している。また、他の元素については、pH 2 以上での傾きが良く一致している。このことから、pH 3 程度までの低 pH 領域については、検討したモデルは実験事実を良く表現できていると判断される。一方で、低 pH 領域での分配比の値は異なっている。今回の検討では、CMPO の抽出平衡定数  $K_E$  は暫定的に設定した値を用い、また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と CMPO の活量は無視している。今後は、これらをより詳細に評価する必要があろう。

計算した分配比から Am に対する分離係数を求めた。図 4-6 及び 4-7 に計算結果をプロットした。図 4-7 は低 pH 領域について拡大したものである。pH 1 程度から分離係数が変化し、Am よりも DTPA との安定度定数が小さい金属は分離係数が増加する。分離係数は pH 3 程度でほぼ一定となる。金属濃度に対して十分な DTPA<sup>5-</sup> 濃度が得られれば、分離係数は変化しないものと考えられる。

表 4-1 計算に用いた抽出平衡定数  $K_E$ 

元素	分配比 $D_E^*$	平衡係数 $K_E$
Y	0.40	1200
La	2.2	6800
Ce	2.9	8900
Pr	2.5	7600
Nd	2.7	8100
Sm	2.7	8200
Eu	2.3	7000
Gd	1.7	5200
Tb	1.5	4500
Dy	1.2	3700
Ho	0.88	2700
Er	0.64	1900
Tm	0.43	1300
Yb	0.32	990
Lu	0.24	730
Am	—	10000
Cm	—	10000

\* 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane/0.2 M NaNO<sub>3</sub>溶液系での実験値

表 4-2 0.2 M CMPO 溶媒／0.05 M DTPA－3 M NO<sub>3</sub>－10<sup>4</sup> M Eu<sup>3+</sup> 溶液系における化学種の濃度

pH	濃度, M										
	[DTPA <sup>5-</sup> ]	[HDTPA <sup>4-</sup> ]	[H <sub>2</sub> DTPA <sup>3-</sup> ]	[H <sub>3</sub> DTPA <sup>2-</sup> ]	[H <sub>4</sub> DTPA <sup>-</sup> ]	[H <sub>5</sub> DTPA]	[M <sup>3+</sup> ]	[MDTPA <sup>2-</sup> ]	[MHDTPA]	[M] <sub>org. total</sub>	[M] <sub>org. total</sub>
0.7	2.73e-26	1.54e-16	1.04e-8	3.95e-5	0.00352	0.0464	6.61e-8	4.44e-11	1.25e-9	6.74e-8	9.99e-5
0.8	8.49e-26	3.79e-16	2.04e-8	6.15e-5	0.00435	0.0456	6.61e-8	1.38e-10	3.08e-9	6.93e-8	9.99e-5
0.9	2.62e-25	9.31e-16	3.97e-8	9.52e-5	0.00536	0.0445	6.61e-8	4.26e-10	7.57e-9	7.41e-8	9.99e-5
1	8.06e-25	2.27e-15	7.70e-8	1.47e-4	0.00655	0.0433	6.61e-8	1.31e-9	1.85e-8	8.59e-8	9.99e-5
1.1	2.46e-24	5.51e-15	1.48e-7	2.25e-4	0.00797	0.0418	6.61e-8	3.99e-9	4.48e-8	1.15e-7	9.99e-5
1.2	7.46e-24	1.33e-14	2.84e-7	3.41e-4	0.00961	0.0401	6.60e-8	1.21e-8	1.08e-7	1.86e-7	9.98e-5
1.3	2.24e-23	3.16e-14	5.37e-7	5.13e-4	0.0115	0.0380	6.59e-8	3.62e-8	2.56e-7	3.58e-7	9.96e-5
1.4	6.64e-23	7.45e-14	1.01e-6	7.63e-4	0.0136	0.0357	6.56e-8	1.07e-7	6.02e-7	7.74e-7	9.92e-5
1.5	1.95e-22	1.73e-13	1.86e-6	0.00112	0.0158	0.0331	6.50e-8	3.10e-7	1.39e-6	1.76e-6	9.82e-5
1.6	5.62e-22	3.98e-13	3.39e-6	0.00162	0.0182	0.0302	6.35e-8	8.76e-7	3.11e-6	4.05e-6	9.60e-5
1.7	1.60e-21	8.98e-13	6.07e-6	0.00231	0.0206	0.0271	6.01e-8	2.36e-6	6.64e-6	9.06e-6	9.09e-5
1.8	4.45e-21	1.99e-12	1.07e-5	0.00323	0.0228	0.0239	5.36e-8	5.85e-6	1.31e-5	1.90e-5	8.10e-5
1.9	1.22e-20	4.32e-12	1.84e-5	0.00442	0.0249	0.0207	4.27e-8	1.28e-5	2.27e-5	3.55e-5	6.45e-5
2	3.26e-20	9.18e-12	3.11e-5	0.00593	0.0265	0.0175	2.90e-8	2.32e-5	3.28e-5	5.61e-5	4.39e-5
2.1	8.53e-20	1.91e-11	5.14e-5	0.00778	0.0276	0.0145	1.68e-8	3.52e-5	3.94e-5	7.46e-5	2.54e-5
2.2	2.18e-19	3.88e-11	8.30e-5	0.00998	0.0281	0.0117	8.58e-9	4.60e-5	4.10e-5	8.70e-5	1.30e-5
2.3	5.46e-19	7.71e-11	1.31e-4	0.0125	0.0280	0.00927	4.10e-9	5.49e-5	3.89e-5	9.38e-5	6.20e-6
2.4	1.33e-18	1.50e-10	2.02e-4	0.0153	0.0272	0.00716	1.90e-9	6.22e-5	3.50e-5	9.71e-5	2.87e-6
2.5	3.18e-18	2.84e-10	3.04e-4	0.0183	0.0259	0.00541	8.73e-10	6.82e-5	3.05e-5	9.87e-5	1.32e-6
2.6	7.43e-18	5.26e-10	4.48e-4	0.0214	0.0240	0.00399	4.02e-10	7.34e-5	2.60e-5	9.94e-5	6.08e-7
2.7	1.70e-17	9.54e-10	6.45e-4	0.0245	0.0219	0.00288	1.87e-10	7.78e-5	2.19e-5	9.97e-5	2.82e-7
2.8	3.79e-17	1.70e-9	9.10e-4	0.0275	0.0195	0.00204	8.76e-11	8.16e-5	1.83e-5	9.99e-5	1.32e-7
2.9	8.33e-17	2.95e-9	0.00126	0.0302	0.0170	0.00141	4.15e-11	8.48e-5	1.51e-5	9.99e-5	6.28e-8
3	1.79e-16	5.06e-9	0.00171	0.0326	0.0146	9.63e-4	1.99e-11	8.76e-5	1.24e-5	1.00e-4	3.01e-8
3.1	3.80e-16	8.51e-9	0.00229	0.0347	0.0123	6.45e-4	9.64e-12	8.99e-5	1.01e-5	1.00e-4	1.46e-8
3.2	7.93e-16	1.41e-8	0.00301	0.0362	0.0102	4.26e-4	4.72e-12	9.18e-5	8.18e-6	1.00e-4	7.13e-9
3.3	1.63e-15	2.30e-8	0.00391	0.0374	0.00836	2.77e-4	2.33e-12	9.34e-5	6.61e-6	1.00e-4	3.53e-9
3.4	3.31e-15	3.71e-8	0.00500	0.0380	0.00675	1.78e-4	1.17e-12	9.47e-5	5.32e-6	1.00e-4	1.76e-9
3.5	6.62e-15	5.90e-8	0.00632	0.0381	0.00538	1.12e-4	5.89e-13	9.57e-5	4.28e-6	1.00e-4	8.91e-10
3.6	1.31e-14	9.26e-8	0.00788	0.0377	0.00423	7.02e-5	3.01e-13	9.66e-5	3.43e-6	1.00e-4	4.55e-10
3.7	2.55e-14	1.43e-7	0.00970	0.0369	0.00329	4.33e-5	1.55e-13	9.73e-5	2.74e-6	1.00e-4	2.35e-10
3.8	4.91e-14	2.19e-7	0.0118	0.0356	0.00252	2.64e-5	8.11e-14	9.78e-5	2.19e-6	1.00e-4	1.23e-10
3.9	9.33e-14	3.31e-7	0.0141	0.0339	0.00190	1.58e-5	4.29e-14	9.83e-5	1.75e-6	1.00e-4	6.49e-11
4	1.75e-13	4.92e-7	0.0167	0.0318	0.00142	9.38e-6	2.30e-14	9.86e-5	1.39e-6	1.00e-4	3.48e-11

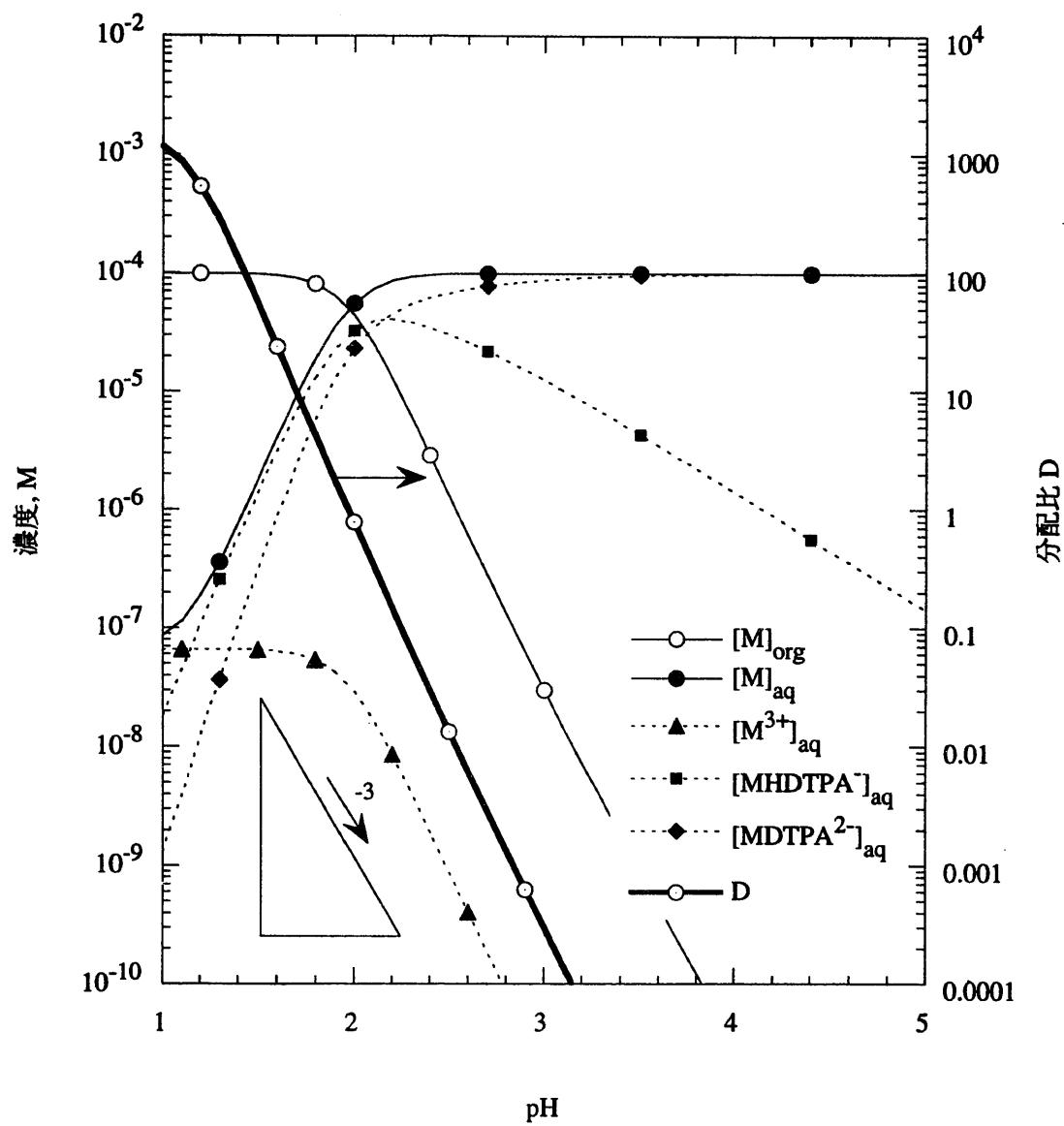


図 4-1 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系における  $\text{Eu}^{3+}$  の濃度と分配比の pH 依存性

有機相 : 0.2 M CMPO  
 水相 : 0.05 M DTPA - 3 M  $\text{NO}_3^-$  - 0.0001 M  $\text{Eu}^{3+}$   
 CMPO 抽出の平衡定数は 7000 として計算

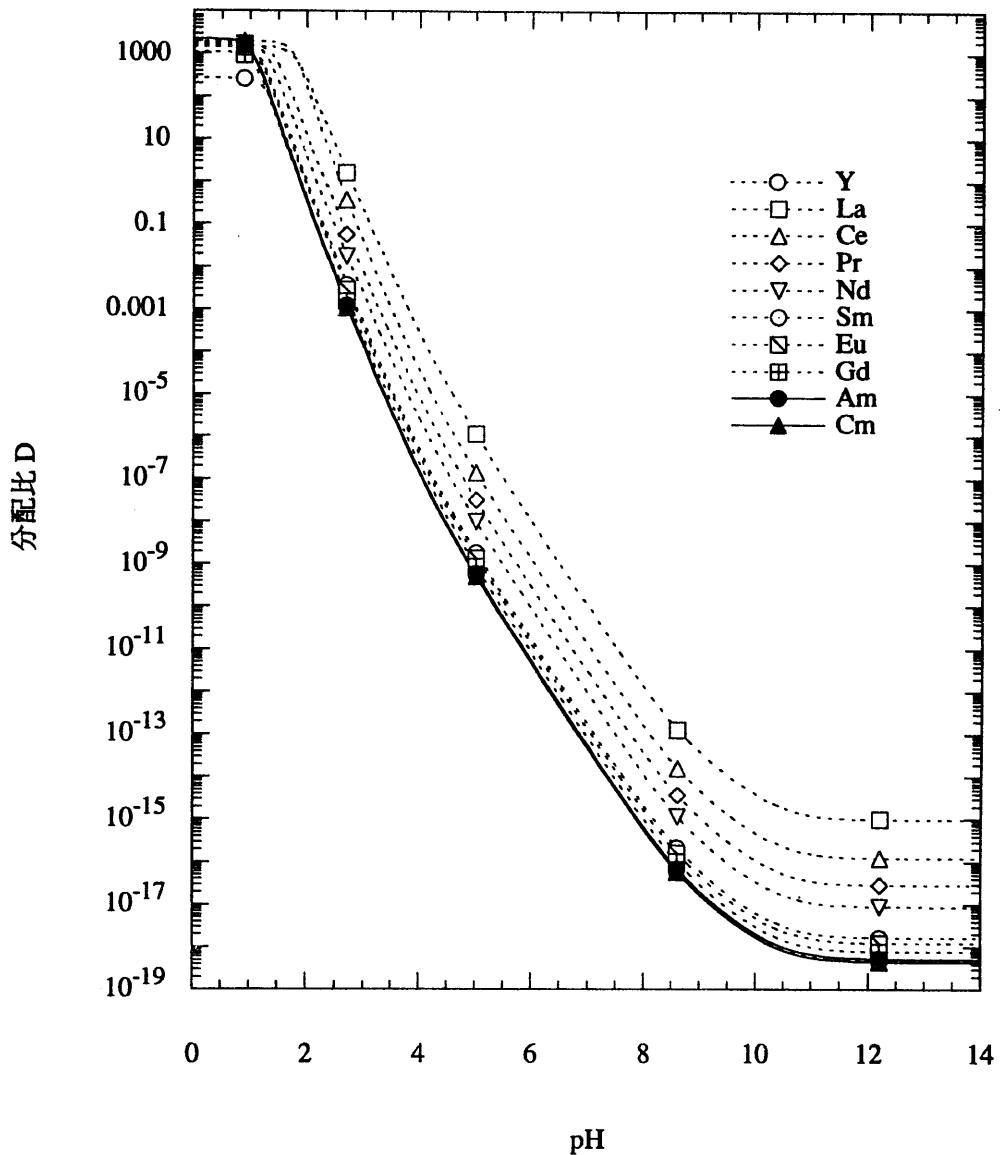


図 4-2 CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤溶液系での  $M^{3+}$  の分配比

有機相：0.2 M CMPO  
水相： 0.05 M DTPA - 3 M  $\text{NO}_3^-$  - 0.0001 M  $M^{3+}$

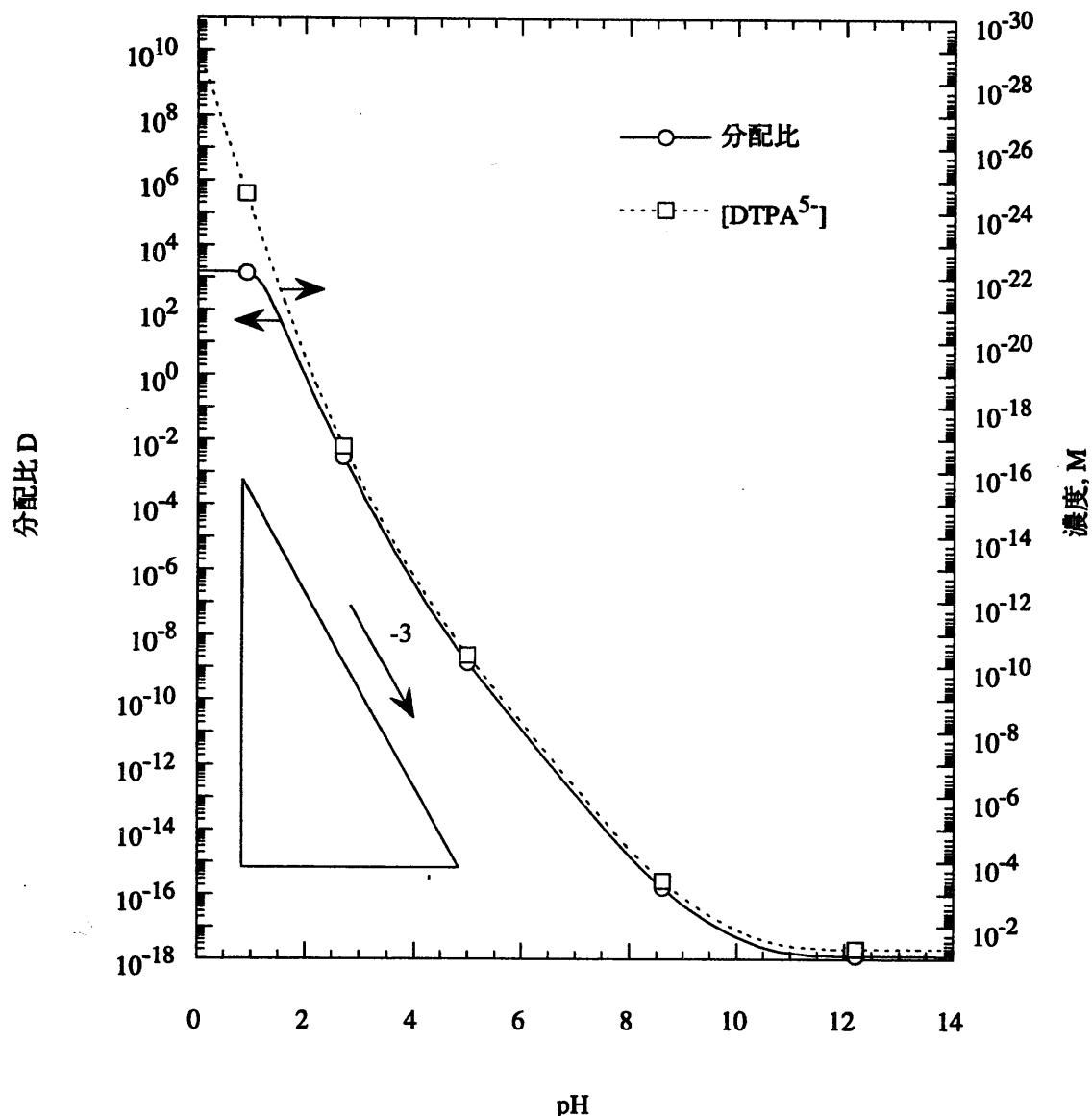


図 4-3 CMPO / DTPA - 塩析剤溶液系における  $\text{Eu}^{3+}$  の分配比と  $\text{DTPA}^{5-}$  濃度の相関

有機相: 0.2 M CMPO  
 水相: 0.05 M DTPA - 3 M  $\text{NO}_3^-$  - 0.0001 M  $\text{Eu}^{3+}$   
 CMPO 抽出の平衡定数は 7000 として計算

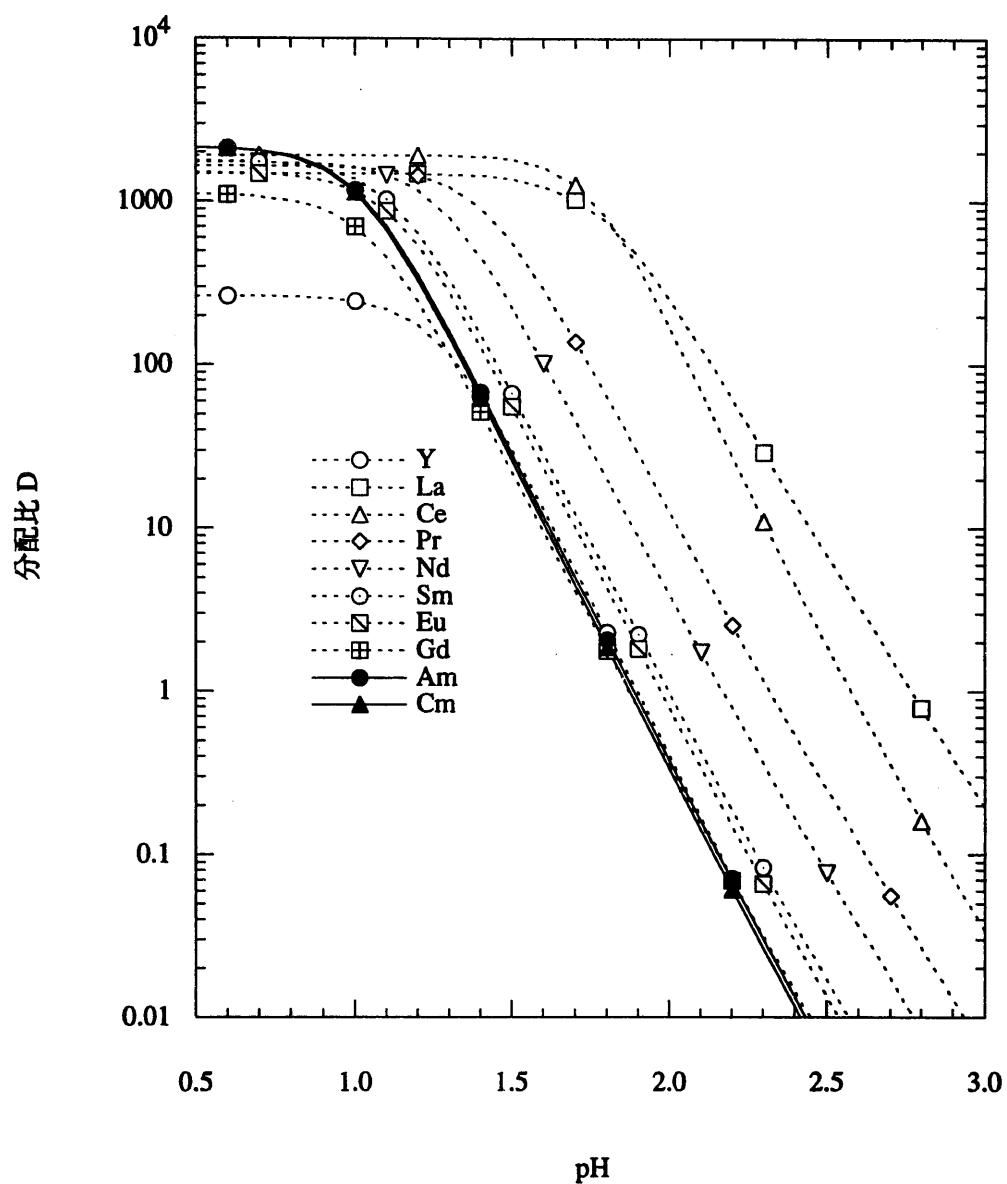


図 4-4 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での  $M^{3+}$  の分配比（低 pH 領域）

有機相：0.2 M CMPO  
 水相： 0.05 M DTPA-3 M  $NO_3^-$ -0.0001 M  $M^{3+}$

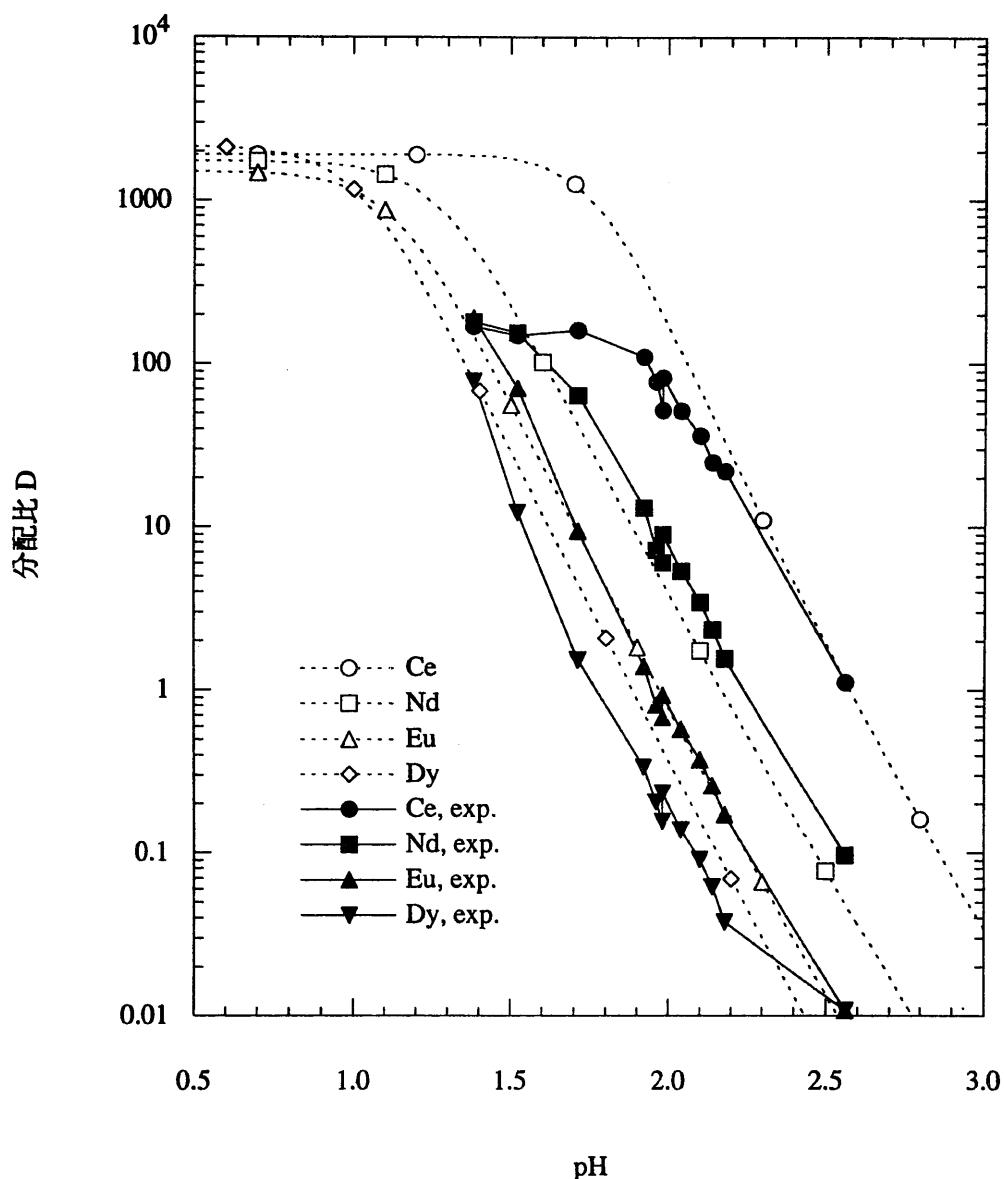


図 4-5 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での  $M^{3+}$  の分配比の実験値との比較

実験での溶液組成  
有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
水相： 0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub>

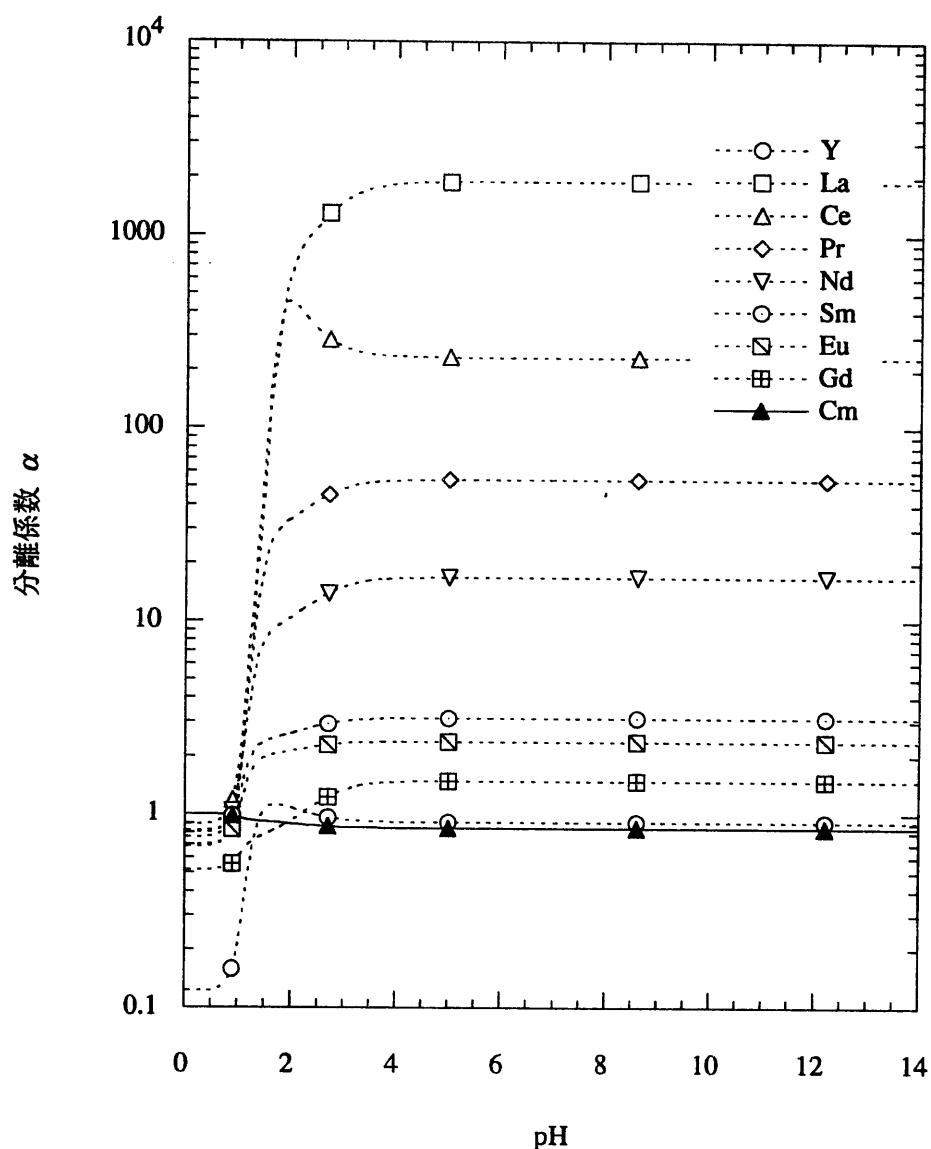


図 4-6 CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤溶液系での M の Am に対する分離係数

有機相：0.2 M CMPO  
水相： 0.05 M DTPA－3 M  $\text{NO}_3^-$ －0.0001 M  $M^{3+}$

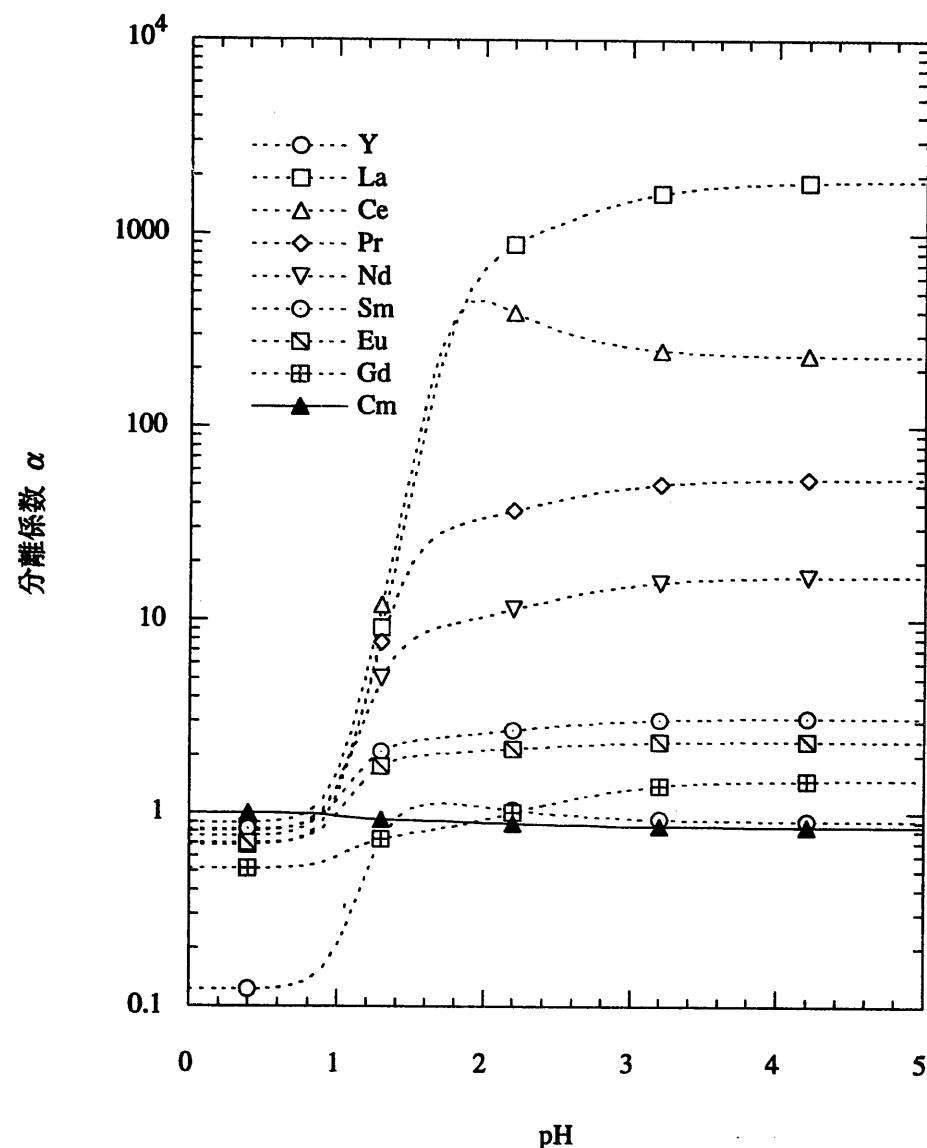


図 4-7 CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤溶液系での M の Am に対する分離係数（低 pH 領域）

有機相：0.2 M CMPO  
水相： 0.05 M DTPA - 3 M  $\text{NO}_3^-$  - 0.0001 M  $\text{M}^{3+}$

## 5. CMPO 溶媒/DTPA-塩析剤 溶液中の三価金属イオンの分離係数

CMPO 溶媒と DTPA- $\text{NO}_3^-$  溶液の二相系における二種類の金属イオンの相互分離係数をより簡単なモデルで表現して計算する。

### 5.1 分離係数の導出

二種類の金属  $M_1$  と  $M_2$  の分離係数を導出する。 $M^{3+}$  の分配比  $D$  は (45) 式で表される。

初めに (25) 式を用いて  $D$  ((45) 式) 中の  $[MDTPA^2]$  と  $[MHDTPA]$  を消去する。

$$D = \frac{[M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ CMPO}]}{[M^{3+}] + K_C[M^{3+}][DTPA^{5-}](1 + K_H[H^+])} \quad (46)$$

この式の中の水相及び有機相中の  $M$  の濃度は、(17) 式により置き換えられる。

$$\begin{aligned} D &= \frac{[M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ CMPO}]}{[M^{3+}]\{1 + K_C[DTPA^{5-}](1 + K_H[H^+])\}} \\ &= \frac{D_E}{1 + K_C[DTPA^{5-}](1 + K_H[H^+])} \end{aligned} \quad (47)$$

水溶液中で  $M^{3+}$  が  $MDTPA^2$  や  $MHDTPA$  を生成し、CMPO による抽出が抑制される条件では、

$$1 \ll K_C[DTPA^{5-}](1 + K_H[H^+]) \quad (48)$$

と近似できるので、

$$D \approx \frac{D_E}{K_C[DTPA^{5-}](1 + K_H[H^+])} \quad (49)$$

と近似できる。

$M_1$  と  $M_2$  の分離係数  $\alpha_{12}$  はこれを用いて

$$\alpha_{12} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{D_{E_1} K_{C_2} (1 + K_{H_2}[H^+])}{D_{E_2} K_{C_1} (1 + K_{H_1}[H^+])} \quad (50)$$

と書き表される。この式は、(48) 式の条件のもとに成立し、 $[\text{NO}_3^-]$  には依存しない。

## 5.2 評価の結果

水溶液として 0.05 M DTPA 溶液 (pH 2) を想定し、Y に対するランタニド元素の分離係数を計算した。金属の錯生成定数は表 3-1 の値を、また、分配比は 0.2 M CMPO 溶媒による実験値<sup>2)</sup>をそれぞれ用いた。表 5-1 には Nd/Y の分離係数の計算における (49) 式中の変数の計算値を示した。MDTPA<sup>2-</sup> の生成は [DTPA<sup>5-</sup>] に依存するが、Nd-DTPA 錯体の安定度定数が大きいため、[DTPA<sup>5-</sup>] 濃度が低くとも  $K_c[DTPA^{5-}]$  はかなり大きい値となり、pH 1.8 では 10 以上の値が得られる。MHDTPA<sup>-</sup> の生成の程度は  $K_h[H^+]$  が指標となるが、pH 3 以下では 0.1 以上であり、低 pH 条件では考慮することが適当であろう。pH 2 では  $K_c[DTPA^{5-}](1+K_h[H^+])$  は 400 以上であり、(48) 式の近似が十分に成り立つ条件である。Ce 以降のランタニド元素は pH 2 以上で概ね (48) 式の近似が成り立つ。

Y に対するランタニド元素の分離係数  $\alpha$  を計算した結果を表 5-2 に示す。MHDTPA<sup>-</sup> 錯体の生成を考慮しない場合の計算値も記した。分離係数を原子番号に対してプロットしたものを図 5-1 に示す。全般的に計算値は実験値とかなり良く一致しているが、MHDTPA<sup>-</sup> の生成を考慮することにより計算値と実験値がより良く一致するようになる。図 5-2 には実験値と計算値の相関を示したが、非常に良く一致していることが分かる。

今回用いた安定度定数等の基礎的なデータは比較的イオン強度が小さい溶液中のものであるので、本分離系のような強イオン強度での安定度定数及び抽出定数の変化は別途評価する必要性があろう。

表 5-1 Nd-0.05 M DTPA 溶液中での各種パラメータの値

pH	[DTPA <sup>5-</sup> ]	K <sub>c</sub> [DTPA <sup>5-</sup> ]	K <sub>h</sub> [H <sup>+</sup> ]	K <sub>c</sub> [DTPA <sup>5-</sup> ](1+K <sub>h</sub> [H <sup>+</sup> ])
0	1.83e-28	3.65e-08	245.4709	9.00e-06
0.1	5.78e-28	1.15e-07	194.9845	2.25e-05
0.2	1.82e-27	3.62e-07	154.8817	5.64e-05
0.3	5.72e-27	1.14e-06	123.0269	0.0001
0.4	1.79e-26	3.57e-06	97.7237	0.0004
0.5	5.62e-26	1.12e-05	77.6247	0.0009
0.6	1.76e-25	3.49e-05	61.6595	0.0022
0.7	5.47e-25	0.00011	48.9779	0.0054
0.8	1.70e-24	0.00034	38.9045	0.0135
0.9	5.25e-24	0.00104	30.9030	0.0333
1.0	1.61e-23	0.00321	24.5471	0.0820
1.1	4.92e-23	0.00980	19.4984	0.2009
1.2	1.49e-22	0.02969	15.4882	0.4895
1.3	4.48e-22	0.08910	12.3027	1.1853
1.4	1.33e-21	0.26445	9.7724	2.8488
1.5	3.89e-21	0.77492	7.7625	6.7902
1.6	1.12e-20	2.23775	6.1660	16.0356
1.7	3.19e-20	6.35666	4.8978	37.4902
1.8	8.91e-20	17.73185	3.8905	86.7167
1.9	2.44e-19	48.49556	3.0903	198.3612
2.0	6.52e-19	129.86379	2.4547	448.6416
2.1	1.71e-18	340.13366	1.9498	1003.3414
2.2	4.37e-18	870.68530	1.5488	2219.2172
2.3	1.09e-17	2177.42096	1.2303	4856.2340
2.4	2.67e-17	5319.35990	0.9772	1.05e+04
2.5	6.38e-17	1.27e+04	0.7762	2.26e+04
2.6	1.49e-16	2.96e+04	0.6166	4.79e+04
2.7	3.40e-16	6.77e+04	0.4898	1.01e+05
2.8	7.60e-16	1.51e+05	0.3890	2.10e+05
2.9	1.67e-15	3.32e+05	0.3090	4.35e+05
3.0	3.59e-15	7.16e+05	0.2455	8.91e+05
3.1	7.62e-15	1.52e+06	0.1950	1.81e+06
3.2	1.59e-14	3.16e+06	0.1549	3.65e+06
3.3	3.27e-14	6.50e+06	0.1230	7.30e+06
3.4	6.63e-14	1.32e+07	0.0977	1.45e+07
3.5	1.33e-13	2.64e+07	0.0776	2.85e+07
3.6	2.62e-13	5.22e+07	0.0617	5.54e+07
3.7	5.11e-13	1.02e+08	0.0490	1.07e+08
3.8	9.84e-13	1.96e+08	0.0389	2.04e+08
3.9	1.87e-12	3.72e+08	0.0309	3.84e+08
4.0	3.50e-12	6.97e+08	0.0245	7.14e+08

表 5-2 Y に対する分離係数  $\alpha$  の実験値との比較

元素	CMPO 抽出		DTPA 錫生成 分離係数 $\alpha$		CMPO/DTPA 系 分離係数 $\alpha$		
	分配比 $D_E$ (実験値)	分離係数 $\alpha$ (実験値)	(文献値)	(文献値) MHDTPA の生成を 考慮しない場合	(計算値)	(計算値) MHDTPA の生成を 考慮しない場合	(実験値)
			1	1	1	1	1
Y	0.403	1					
La	2.24	5.57	0.00475	0.00269	1173	2069	819
Ce	2.91	7.23		0.0282		257	178
Pr	2.50	6.21	0.145	0.105	42.9	59.3	45.3
Nd	2.65	6.58	0.495	0.355	13.3	18.5	15.7
Pm							
Sm	2.71	6.72	2.31	1.95	2.91	3.45	3.16
Eu	2.30	5.70	2.50	2.19	2.28	2.61	1.74
Gd	1.69	4.21	3.59	2.57	1.173	1.637	1.27
Tb	1.49	3.70	5.20	4.57	0.713	0.810	0.660
Dy	1.22	3.03	6.93	5.89	0.436	0.514	0.441
Ho	0.881	2.19	6.62	5.37	0.330	0.407	0.351
Er	0.639	1.59	5.12	4.90	0.310	0.324	0.271
Tm	0.426	1.06	4.66	4.68	0.227	0.226	0.207
Yb	0.324	0.803	4.77	3.72	0.168	0.216	0.153
Lu	0.239	0.593	2.87	2.45	0.207	0.241	0.124

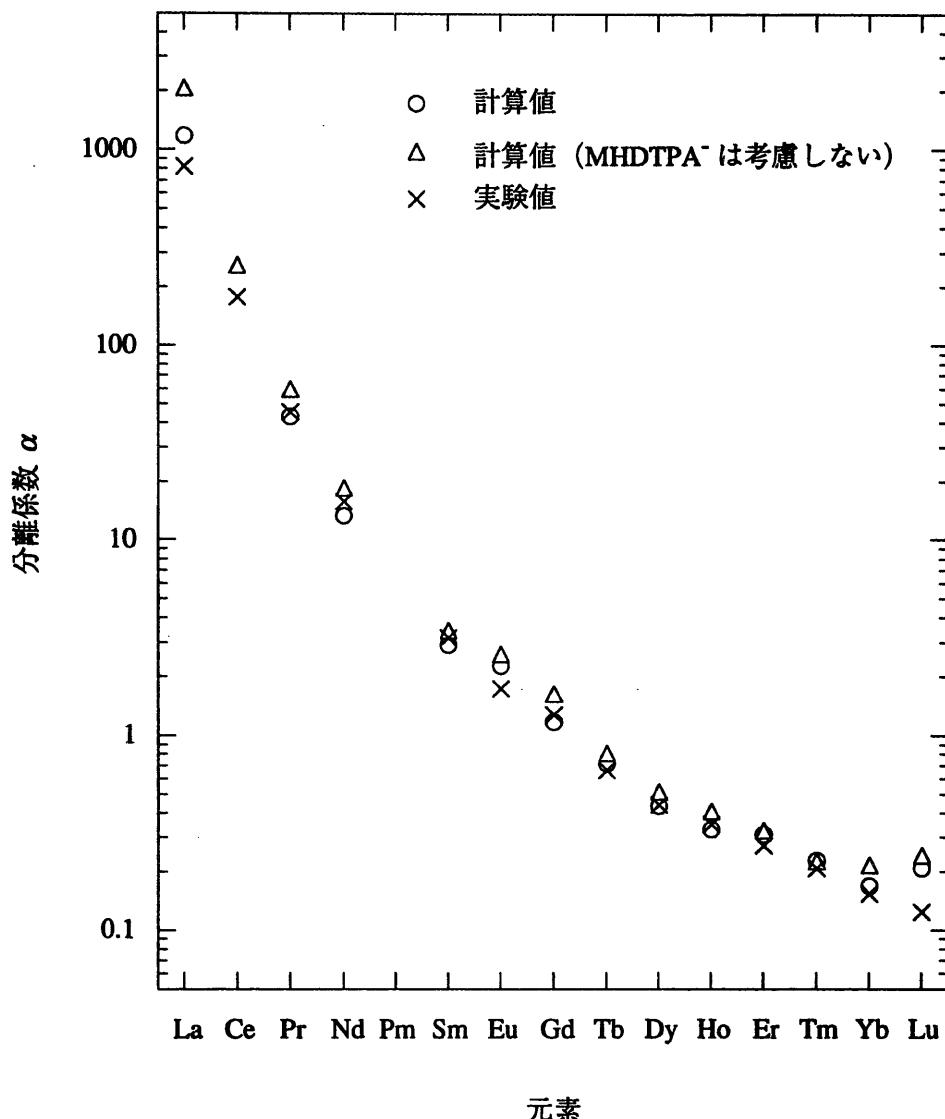


図 5-1 分離係数の計算値との比較

実験での溶液組成  
 有機相: 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相: 0.05 M DTPA-NaNO<sub>3</sub> (pH 2) 溶液

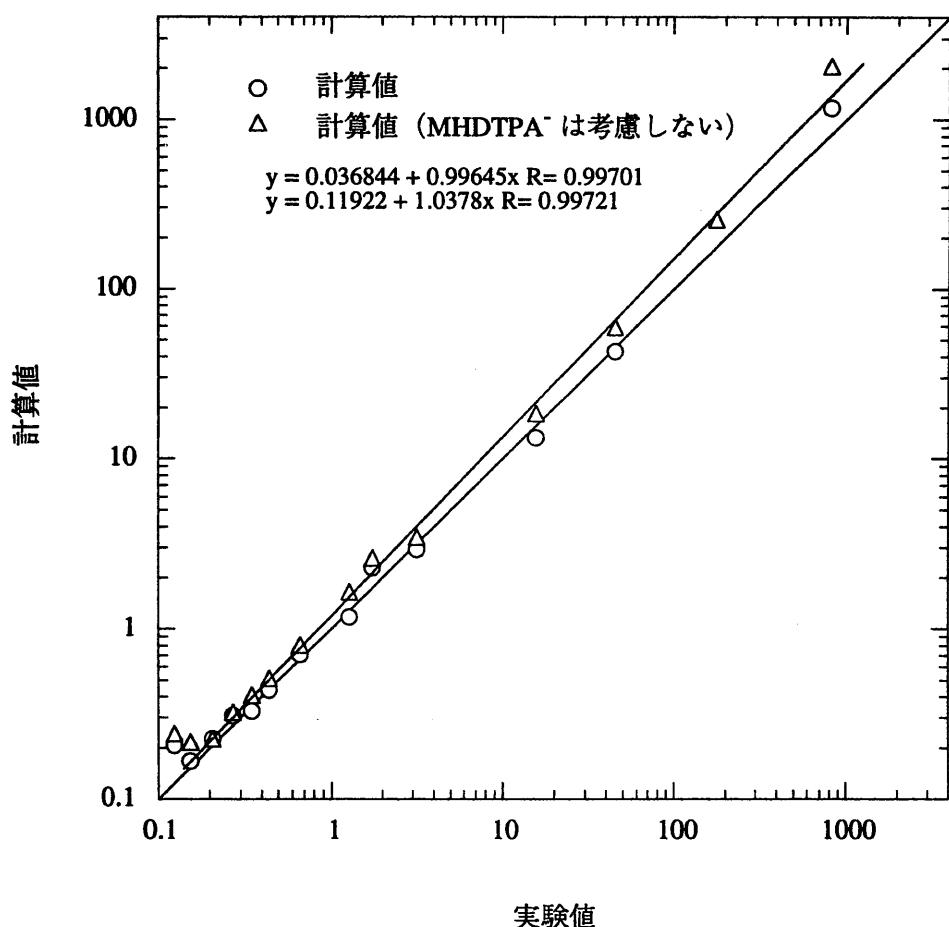


図 5-2 分離係数の実験値と計算値の比較

実験での溶液組成  
有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
水相： 0.05 M DTPA-NaNO<sub>3</sub> (pH 2) 溶液

## 6. おわりに

### 6.1 まとめ

CMPO 溶媒／DTPA－塩析剤溶液系における三価アクチニドと希土類元素の存在状態を推算した。

DTPA と金属の錯生成反応や CMPO による金属の抽出反応に着目して検討した。

水溶液中での DTPA と金属の存在状態については、MDTPA<sup>2-</sup> 及び MHDTPA<sup>-</sup> 錯体が形成されるモデルを検討した。DTPA－金属錯体の生成は高酸濃度では抑制されるが、pH 1 程度から顕著となる。pH が 1 ~ 2 程度の領域では、MDTPA<sup>2-</sup> にプロトンが付加して MHDTPA<sup>-</sup> が生成する反応が寄与する。このような錯体の生成は酸性溶液中では極めて低濃度で存在する DTPA<sup>5-</sup> イオンの濃度に大きく依存する。DTPA－金属錯体の安定度が非常に大きいため、DTPA<sup>5-</sup> イオン濃度が非常に小さくとも比較的高い酸濃度から錯形成は進行しうる。

二相系では、上記の錯体の形成に加え、CMPO による金属の抽出反応を考慮した。pH 1 以下の高酸濃度では、DTPA<sup>5-</sup> 濃度が低いために金属はほとんど抽出される。このときの分配比の大きさは CMPO の抽出平衡定数に依存する。pH が上昇するに伴って分配比は減少するが、pH に対する分配比の傾きは実験値と一致した。分配比の減少は DTPA<sup>5-</sup> 濃度の増加と相關しているものと考えられる。金属間の分離係数は、pH 3 以上ではほぼ一定となる。

金属間の分離係数については、DTPA の錯形成と CMPO の分配比を用いるより簡単な表現も検討した。このモデルは、pH 2 以上において Ce 以上のランタニド及びアクチニド元素について成り立ち、実験値と良く一致した。

### 6.2 今後の取り組み

今回の検討では、化学種の濃度は水素イオン濃度が既知であるとして計算したので、このままでは物質移動を考慮する抽出計算コードに組み込むことはできない。投入する物質量をもとにすべての化学種の濃度を計算できるように拡張する必要がある。

また、より精度の高い計算評価を行うために、高イオン強度溶液中での活量係数の効果を考慮した検討が重要であると考えられる。

引用文献

- 1) 溶媒抽出による三価アクチニドとランタニドの分離, 駒 他, 動燃技報, 101, 87-93 (1997)
- 2) CMPO を用いた溶媒抽出による三価のアクチニドとランタニドの分離 (7), 駒 他, PNC ZN8410 97-024 (1997)
- 3) T. Moeller, L. C. Thompson, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 499-510 (1962)
- 4) R. D. Baybarz, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1831-1839 (1965)
- 5) "Thermodynamic modeling of chemical equilibria in metal extraction", D. J. Chaiko, D. R. Fredrickson, L. Reichley-Yinger, G. F. Vandegrift, CONF-871016-1 (1987)
- 6) 化学便覧、改訂3版、日本化学会編
- 7) CMPO を用いた溶媒抽出による三価のアクチニドとランタニドの分離 (2), 駒 他, PNC ZN8410 95-193 (1995)