

# TOPO/DTPA-塩析剤溶液系における 希土類元素の分離特性

(試験報告)

1998年11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・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地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 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,  
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1998

## TOPO/DTPA-塩析剤溶液系における希土類元素の分離特性

(試験報告)

宮原 幸子\*, 狩野 純一\*\*\*, 駒 義和\*, 小山 智造\*, 田中 康正\*\*

## 要旨

中性抽出剤と三価アクチニドに選択的なアミノポリ酢酸を用いた、三価アクチニドとランタニドの分離を検討している。これまでに、CMPO および TBP を用いた系での希土類元素の相互分離特性を報告した。本報告書では、CMPO および DTPA と同様の抽出反応をもつ有機リン系中性抽出剤 TOPO (Tri-octyl phosphine oxide) を用いて希土類元素の相互分離試験を行った。その結果を以下に示す。

- ・原子番号の増加にともない、分配比は単調に増加する
- ・La/Lu 間の分離係数は約  $10^3$

希土類金属に対して十分な DTPA が存在し、DTPA が Ln と容易に錯生成する条件 (pH 1.5 以上) では、以下の結果が得られた。

- ・分離係数は pH や塩析剤種類、濃度に依存しない
- ・Ln の分離に主に寄与するのは、TOPO の抽出反応と DTPA との錯生成反応である。
- ・TOPO 抽出の分配比と DTPA の錯生成定数を用いて分離係数を計算したところ、実験値とほぼ一致した。

TOPO を用いた系での希土類元素の分離は、CMPO, TBP を用いた系と同様の分離特性を示した。有機リン系中性抽出剤と DTPA を用いた系での希土類元素の相互分離は、一般に、抽出反応と DTPA の錯生成反応に支配されるといえる。

\* 東海事業所 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

\*\* 東海事業所 環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部

\*\*\* 檢査開発株式会社

## 目次

1 はじめに.....	1
2 目的.....	2
2.1 TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO <sub>3</sub> 系) における分配特性.....	2
2.2 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) における分離特性.....	2
2.3 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) での Ln 相互分離に寄与する因子 .....	3
3 試験方法.....	4
3.1 抽出剤.....	4
3.1.1 希釈剤への溶解度.....	4
3.1.2 純度.....	5
3.2 基本的な操作方法.....	5
3.3 分配比および分離係数の算出.....	5
3.4 試験操作の詳細 .....	6
3.4.1 TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO <sub>3</sub> 系) における分配特性 (図 3-3 ) .....	6
3.4.2 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) における分離特性 (図 3-4 ) .....	6
3.4.3 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) での Ln 相互分離に寄与する因子 .....	6
3.5 分析.....	7
3.5.1 pH 測定.....	7
3.5.2 元素濃度分析 .....	8
4 結果と考察 .....	9
4.1 TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO <sub>3</sub> 系) における分配特性.....	9
4.1.1 TOPO 濃度試験.....	9
4.1.2 塩析剤濃度試験 .....	9
4.1.3 Ln 元素別の抽出特性 .....	9
4.2 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) における分離特性 .....	10
4.2.1 振とう時間試験 .....	10
4.2.2 pH 依存性試験 .....	10
4.2.3 Ln 元素の分配傾向 .....	10
4.3 TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系での Ln の相互分離に寄与する因子 .....	11
4.4 Ln 相互分離に関する有機リン系中性抽出剤／DTPA 系の比較 .....	12
5 おわりに.....	14

## 図表目次

表 3-1 初期 pH と pH 変化.....	16
表 3-2 Eu 濃度分析値および分配比.....	16
表 4-1 TOPO／NaNO <sub>3</sub> 抽出系の Eu 濃度分析値および分配比.....	17
表 4-2 TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 抽出系の Ln 濃度分析値および分配比.....	18
表 4-3 Ln 元素抽出特性試験における Ln 濃度分析値および分配比.....	19
表 4-4 分離係数の算出に用いた値および計算値.....	20
 図 3-1 TOPO (表示純度 92 %) の <sup>31</sup> P スペクトル.....	21
図 3-2 TOPO (表示純度 99.9 %) の <sup>31</sup> P スペクトル .....	21
図 3-3 TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO <sub>3</sub> 系) の分配比測定に関わる抽出操作 .....	22
図 3-4 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA-NaNO <sub>3</sub> 系) の分配比測定に関わる抽出操作 .....	23
図 3-5 TOPO 抽出系の初期 pH と pH 変化.....	24
図 3-6 DTPA 共存系の初期 pH と pH 変化.....	25
図 3-7 逆抽出液濃度と分配比.....	26
図 4-1 TOPO 濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 96%) .....	27
図 4-2 TOPO 濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 99.9%) .....	28
図 4-3 塩析剤濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 99.9%) .....	29
図 4-4 希土類元素別分配比.....	30
図 4-5 接触時間と Ln 分配比 .....	31
図 4-6 平衡 pH と Ln 分配比 .....	32
図 4-7 希土類元素別分配比.....	33
図 4-8 分離係数の計算値との比較 .....	34
図 4-9 分離係数の計算値との比較 (CMPO 系) .....	35
図 4-10 分離係数の計算値との比較 (TBP 系) .....	36
図 4-11 分離係数の計算値との比較 (TOPO 系) .....	37

## 1 はじめに

核燃料リサイクルにおいては、三価アクチニドとランタニドの相互分離技術の開発が望まれている。化学的に類似した性質を持つ三価アクチニドとランタニドの分離を行うため、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）と三価アクチニドとの優先的な錯化を利用した CMPO-TBP 混合溶媒／DTPA-塩析剤系における分離法（SETFICS 法）の分離特性を検討している<sup>1)</sup>。駒らはこの系での ランタニド（Ln）の相互分離が、CMPO による抽出反応と DTPA による錯生成反応に支配されると考察している<sup>2)</sup>。この考察を一般に有機リン系中性抽出剤へ拡張し、f 元素の制御および SETFICS 法の理論構築に資する。これまでに、TBP を用いた系については、CMPO と同様の考察が得られており<sup>3)</sup>、本報告書では TOPO (Tri-octyl phosphine oxide) を用いた系での Ln の相互分離を検討した結果をまとめた。

有機リン系中性抽出剤である TOPO は、PUREX 法に代表される TBP と同様に、U, Pu を選択的に抽出するが、塩析剤の添加により An(III), Ln も抽出できる<sup>4)</sup>。この系にさらに DTPA を加えると、金属元素との錯化により、An(III)/Ln および Ln の相互分離が可能となる<sup>4)</sup>。

TOPO を用いた酸性溶液からの Ln 元素の抽出は、抽出剤濃度、塩析剤濃度および酸濃度に依存する。また、DTPA 共存系での Ln の分離は、主に酸濃度に依存する。本報告では TOPO-dodecane/DTPA-塩析剤系での Ln 相互分離に適した条件を調査し分離特性を調べた。

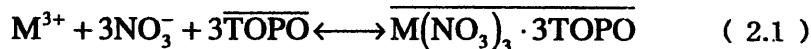
## 2 目的

有機リン系中性抽出剤／DTPA－塩析剤系における Ln の相互分離についてはこれまでに 2 種類の有機リン系中性抽出剤 (CMPO, TBP) について調査した。TOPO／DTPA－NaNO<sub>3</sub> 系における分配特性および分離挙動をまとめ、その他の有機リン系中性抽出剤と DTPA を用いた系の特性と比較、考察する。

以下の項目を目的として、試験を実施した。

### 2.1 TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO<sub>3</sub> 系) における分配特性

TOPO による Ln (M<sup>3+</sup>) の抽出は、2.1 式に示すように、TOPO 濃度、硝酸イオン濃度および酸濃度に依存する。このため、pH 領域のような低硝酸濃度溶液からの Ln の抽出は難しいが、中性塩析剤 NaNO<sub>3</sub> を添加することにより、プロトン濃度を変化させることなく抽出性を改善することができる。



今回の検討では、TOPO／DTPA 系での分配比測定のため装荷溶媒を調製する。このため TOPO 抽出系 (TOPO／NaNO<sub>3</sub>) での分配特性を調べる。TOPO 濃度依存性、NaNO<sub>3</sub> 濃度依存性、Ln 元素別の抽出特性を検討する。

### 2.2 DTPA 共存系 (TOPO／DTPA－NaNO<sub>3</sub> 系) における分離特性

TOPO／DTPA 系での Ln の分配比は pH に強く依存するものと考えられる。CMPO／DTPA 系あるいは TBP／DTPA 系と同様に、比較的低い pH 範囲では、DTPA による錯生成反応が抑制され分配比が高く、より高い pH では、pH の上昇とともに分配比は大きく低下するものと予測される。

そこで、pH 変化に対する分離の傾向および主な Ln 元素の抽出特性を調査する。Ln 相互分離に適する pH を決定し、Ln 相互分離係数の測定条件に資する。

### 2.3 DTPA 共存系 (TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) での Ln 相互分離に寄与する因子

2.1, 2.2 より、Ln の相互分離に最適な条件が決定される。これをもとに Ln と Y の分離係数を実験的に測定する。また、TOPO 抽出系 (TOPO-NaNO<sub>3</sub> 系) の分配比と既報の錯生成定数を用いて分離係数を算出し、求めた計算値と測定値を比較する。これにより DTPA 共存系 (TOPO /DTPA-NaNO<sub>3</sub> 混合系) の Ln 分離に寄与する因子を検討する。

### 3 試験方法

#### 3.1 抽出剤

抽出剤は、TOPO (Tri-octylphosphine oxide) を用いた。TOPO の物性<sup>5)</sup>を以下に示す。

	Tri-n-Octylphosphine Oxide
分子式	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> PO
分子量	386.64
外観	白色固体
融点	50°C以上
溶解性	有機溶媒に可溶
安定性	空气中で安定
用途	・リン酸からのウランの抽出剤 ・有機合成反応の溶媒や触媒
毒性	LD <sub>50</sub> 3200mg/kg 以上

##### 3.1.1 希釀剤への溶解度

TOPO を用いた金属の抽出では、約 0.02M～30% TOPO 溶媒が使用されているが<sup>5)～12)</sup>、Ln の抽出では高い濃度の報告が多い。希釀剤としては、Kerosene, Chloroform, CCl<sub>4</sub>, Benzene などが用いられるが、本検討では、PUREX 工程との親和性を考え、Dodecane を用いることとした。TOPO の Dodecane への溶解に関するデータがなかったので、溶解度を検討した。

TOPO 濃度 (M)	結晶析出の有無	備考
0.01	×	
0.02	×	
0.05	×	
0.1	×	
0.3	○	
0.5	○	
1.0	○	冷却直後に析出

0.01～1M TOPO 溶媒を 7 種類調製した。室温では、0.1M TOPO を溶解するのに 30 分を要したため、0.1M 以上の濃度の溶液については、TOPO を 50～60°Cの Water Bath で融解後、dodecane で希釀した。調製した溶媒を放置すると、1M については冷却直後、0.5M, 0.3M に

については溶媒を別容器に移す際に白色の針状結晶が析出した。また、TOPO の溶解度は温度変化に敏感なため、高濃度溶媒の調製は難しい。本試験では、溶媒が室温で安定に使用できる 0.1M TOPO を使用する。この溶液の粘性は、それほど高くなく扱いやすい。

### 3.1.2 純度

今回使用した試薬の純度を NMR により測定した。図 3-1, 3-2 に TOPO の  $^{31}\text{P}$  スペクトルを、下表に NMR 測定による純度を示す。同時に測定した粗精製の TOPO の分配比への影響は 4.1.1 項で後述する。

TOPO 純度 (%)	
表示値	測定値
min. 92	96.12
min. 99	99.93

### 3.2 基本的な操作方法

図 3-3, 3-4 に基本的な試験フローを示す。実験操作は、装荷溶媒調製操作 (TOPO-NaNO<sub>3</sub> 系) と希土類逆抽出操作 (TOPO-DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) より構成される。

TOPO 溶媒と Ln-塩析剤 水溶液を接触し、有機相と水相を分相し装荷溶媒を調製する。次に、装荷溶媒と DTPA-塩析剤溶液を接触し Ln を逆抽出する。両操作とも 25 °C で 5 分間振とう後、3 分間遠心分離し有機相と水相を分相した。

各試験溶液は、抽出(逆抽出)前後の pH と、平衡後の Ln 金属濃度を ICP-AES により測定した。有機相中の金属濃度は、同体積の 0.01M HNO<sub>3</sub> で 2 回逆抽出し、逆抽出液の金属濃度測定より算出した。

### 3.3 分配比および分離係数の算出

各相の金属濃度分析値から、分配比を算出する。分配比は、水相に対する有機相の金属濃度で定義する。

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (3.2.1)$$

各元素の相互分離の評価には、分離係数を用いる。分離係数は、Y に対する Ln の分配比で定義する。

$$SF = \frac{D_M}{D_Y} \quad (3.2.2)$$

### 3.4 試験操作の詳細

#### 3.4.1 TOPO 抽出系 (TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系) における分配特性 (図 3-3)

試験溶液の組成を以下に示す。

有機相 : 0.01~0.1 M TOPO-dodecane

水相 : 0.005M Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-0.005M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-1~3 M NaNO<sub>3</sub> ( pH 2.0 )

水相は、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を各 0.005M (合計 0.01M) 使用した。Nd は水溶液中で淡紫色を呈すため、正確な分析の前に、金属元素の分配の様子を直接観察することができる。この試験の ICP-AES での金属濃度分析は、Ln で最も感度の良い Eu についてのみ行った。

一連の Ln 系列元素の分配比を測定した場合は、15 元素 (Y を含む) を合計で 0.01M 使用した。

#### 3.4.2 DTPA 共存系 (TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) における分離特性 (図 3-4)

試験溶液の組成を以下に示す。

##### 装荷溶媒調製

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane

水相 : 0.003M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-0.003M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-0.003M Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-1M NaNO<sub>3</sub> ( pH 2.0 )

##### Ln 逆抽出

有機相 : 装荷溶媒

水相 : 0.05 M DTPA-1M NaNO<sub>3</sub> (pH 0.07~3.0)

#### 3.4.3 DTPA 共存系 (TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) での Ln 相互分離に寄与する因子

この試験では、TOPO 抽出系 (TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系) の試験データを用いて DTPA 共存系

(TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) の分離係数を算出し実験値と比較するため、pH 一定の条件で両系の試験を行った。TOPO 抽出系、DTPA 共存系とも、Ln の分配比は pH に依存し、特に DTPA 共存系ではその傾向が顕著となる。このため、平衡時に両系が同 pH 条件となるように水相の pH を調整した。Ln 元素 (M) は Y, La~Lu の 15 元素を合計 0.01 M 使用した。

• TOPO 抽出系 (TOPO/NaNO<sub>3</sub> 溶液系) (図 3-3)

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane

(0.3M NaNO<sub>3</sub> pH 2.0 溶液で平衡操作済み)

水相 : M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> (pH 2.27/2.30)

• DTPA 共存系 (TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) (図 3-4)

装荷溶媒調製

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane

水相 : M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-1.5M NaNO<sub>3</sub> (約 pH 2.0)

Ln 逆抽出

有機相 : 装荷溶媒

水相 : 0.05 M DTPA-1.5 M NaNO<sub>3</sub> (pH 2.59)

分配比は平衡後の pH に依存するため、あらかじめ予備試験を行い平衡前の pH を決定する必要がある。抽出操作の前後で pH が変化するのでその様子を調べた。図 3-5 に、TOPO 抽出系の初期 pH と抽出後の pH を示したが、塩析剤を用いない系では pH 変化がほとんどなく、初期 pH と抽出後の pH はほぼ等しい。一方、塩析剤を使用した系では、抽出前後の pH が変化し、経験的には、塩析剤濃度の高い方が pH 変化は大きい。図 3-6 に DTPA 逆抽出系での pH 変化を示した。pH 1 以上では初期 pH 上昇とともに平衡後の pH は低下し、Ln の分配比変化の傾向と類似している。分配比の傾向については、4.2.3 項で後述する。

### 3.5 分析

#### 3.5.1 pH 測定

pH の測定には、東亜電波工業（株）製 pH メータ HM-60V および標準電極 (GST-5421 C) を用いた。pH メータの校正には、シュウ酸塩 (pH 1.68)、フタル酸塩 (pH 4.01)、および中性

リン酸塩 (pH 6.86) の pH 標準緩衝液を用いた。

### 3.5.2 元素濃度分析

元素濃度の分析には、島津製作所（株）製 ICP 発光分光分析 (ICP-AES) 装置 ICPS 2000 を用いた。分析装置の第一分析波長を使用し、 $10^{-2}$  M  $\text{HNO}_3$  以下であるため硝酸イオン濃度については考慮していない。

有機相は同体積の硝酸で逆抽出し分析を行う。逆抽出液濃度を決定するため、0.05M Eu の装荷溶媒を 0.01～5M の  $\text{HNO}_3$  で逆抽出した結果を図 3-7 に示す。この試験の溶媒試料は、バーナーで灰化後、硝酸および次亜塩素酸で溶解、塩酸の水溶液として ICP-AES で分析した。この分析法は、CMPO 溶媒試料ほどではないが、試料の灰化に長い時間を要し操作が複雑であることから、本試験では、硝酸逆抽出による分析法の方が適していると考えられる。

硝酸濃度 0.1M までは分配比は増加し、0.1M 以降は減少する。今回の試験範囲では、5 M で効率的に Ln を逆抽出できるが、硝酸濃度が高いため ICP-AES による金属濃度分析値に影響を与えると考えられる。0.01M を用いると、逆抽出能力はやや劣るが、試験溶液と近い酸濃度の溶液で約 90% の Ln を逆抽出できた。以上より、以下の試験での有機相の分析前処理は、0.01M の硝酸で 2 回逆抽出することとした。

## 4 結果と考察

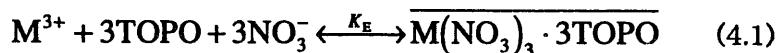
### 4.1 TOPO 抽出系 (TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系) における分配特性

#### 4.1.1 TOPO 濃度試験

溶媒抽出系での金属の分配比は、抽出剤濃度に依存する。TOPO 濃度 0.01 ~0.1M での分配特性を調査した。水相は、約 pH 2.0 に調整した Ln 溶液を用い、塩析剤は使用していない。表 4-1 に金属濃度の分析値を、図 4-1 に TOPO 濃度と Eu の分配比の関係を示した。TOPO 濃度は、0.01M から、室温で容易に調製・抽出操作の行える 0.1M までとした。TOPO 濃度の増加にともない、分配比は増加し、この時の酸濃度に対する分配比の傾きは約 2 であった。この試験では純度約 96% の粗精製の TOPO を使用したことから不純物の影響が懸念される。TOPO 純度の抽出への影響を調査するため、約 99.9% の TOPO を用いて同様の試験を行った（図 4-2）。TOPO 0.01M の分配比については、有機相の Eu 濃度が定量限界値未満であったことから算出していない。この時の傾きは、3 であることから、TOPO は TBP と同様に硝酸イオン 3 分子と溶媒和を生成して Ln を抽出されると考えられる。このように、TOPO の純度は、Ln の抽出に大きく影響を与える。

#### 4.1.2 塩析剤濃度試験

本抽出系の重要な因子の一つである塩析剤濃度の影響を調査した。0.1M TOPO を用いて、NaNO<sub>3</sub> 濃度 1~3 M について試験を行った。水相の pH は約 2.0 とした。表 4-1 に各相の金属濃度の分析値を、図 4-3 に塩析剤濃度 (NaNO<sub>3</sub> 1~3 M) に対する Eu の分配比を示した。3 M NaNO<sub>3</sub> については定量限界値未満のためプロットしていない。データの点数は少ないが、NaNO<sub>3</sub> 濃度に対する分配比の傾きは約 3 であり、他の phosphine oxide 系の報告と同様である。4.1.1, 2 の試験から、TOPO-dodecane 系での Ln の抽出反応は以下の式で表現されることとなる。



#### 4.1.3 Ln 元素別の抽出特性

1M TOPO-dodecane を用いて 15 種類の希土類元素の抽出を行った（表 4-3, 図 4-4）。1.5M NaNO<sub>3</sub> の場合における水溶液の分析値は検出限界値に近いため誤差が大きい。各元素の分

配比は、0M および 0.3M NaNO<sub>3</sub> のいずれにおいても Sm までは増加し Eu 以降で減少する。一方、CMPO/DTPA 系および TBP/DTPA 系では、軽希土類元素から重希土類元素にかけてほぼ一定値を示したが、TOPO 系についても顕著な選択性はみられなかった。有機リン系中性抽出剤を用いた系の Ln 抽出傾向はほぼ同様な結果となった。

## 4.2 DTPA 共存系 (TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系) における分離特性

### 4.2.1 振とう時間試験

TOPO 抽出系では、接触時間を 5 分以内とする報告が多いことから、本検討においても同様に 5 分間として試験を実施したが、DTPA 共存系では系の平衡に要する時間の検討は報告されていない。そこで、TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系での平衡に要する時間を検討した（表 4-2, 図 4-5）。組成の等しい溶液を同条件下で、5, 10, 30, 60 分の接触時間について検討したところ、分配比はほぼ一定であったことから、この系は 5 分以内に平衡に達すると考えられる。そこで、以下の試験では、装荷溶媒と DTPA 水溶液を 5 分間接触することとした。

### 4.2.2 pH 依存性試験

DTPA 共存系での Ln 分配比は pH に依存する。初期 pH 0.07~3.0 間で 8 点の測定を行い、pH に対する分配比の傾向をみた（表 4-2, 図 4-6）。pH 0~1.5 間で分配比は上昇するが、この領域では TOPO による抽出反応の影響の寄与が大きいものと考えられる。図 3-6 に示したように、TOPO による Ln の抽出は硝酸濃度に依存し、分配比は 0.1~1 M 付近で最大となる。以降、硝酸濃度の低下とともにあって抽出が難しくなることから、DTPA 共存系（図 4-6）においても低 pH 側で分配比が低下したと考えられる。pH 1.5 以上では、DTPA と Ln の錯生成により全体的に分配比は低下する。この時、重希土類元素は優先的に DTPA と錯生成し、軽希土類と分離する。DTPA との錯生成反応は pH に大きく依存するので、Ln を分離するには pH をある程度高い条件の設定する必要がある。この試験においては、pH 2.25 以上が適当と考えられ、pH 2.25 以上では pH に対する各 Ln の分配比は傾き約 -3 の平行な直線で近似でき、各元素間の分離は pH に依存せず一定と考えられる。前報で報告した抽出剤として CMPO および TBP を用いた系でも、分配比は -3 の傾きを示したことから、これらの分離反応は同様であると推測される。4.2.3 の試験では、Ln 元素を十分に相互分離するため pH 2.2~2.3 とした。

### 4.2.3 Ln 元素の分配傾向

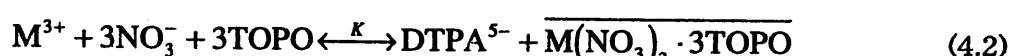
15 種類の希土類元素を用いて相互分離試験を行った。表 4-3, 図 4-7 に各 Ln 元素の分配比を示した。全体としては原子番号の増加にともない La~Yb まで単調に減少し、La/Lu 間の

分離係数は約  $10^3$  であった。各元素間での分配比の差異は主に、軽希土類元素については DTPA との錯生成能力の差、重希土類元素については TOPO 抽出能力の差に帰因すると考えられる。これらの傾向は、CMPO/DTPA 系および TBP/DTPA 系と同様である。

#### 4.3 TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系での Ln の相互分離に寄与する因子

TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系での Ln の分離は、TOPO による抽出反応と、DTPA との錯生成反応に支配されている試験結果が得られた。これを前報と同様に議論していく。

Ln の TOPO 抽出の反応は、CMPO あるいは TBP 系と同様に 4.2 式で表される。



この反応式の平衡定数 ( $K_E$ ) と分配比 ( $D_E$ ) は次式で示される。

$$K_E = \frac{[M(NO_3)_3 \cdot 3TOPO]}{[M^{3+}] [NO_3^-]^3 [\overline{TOPO}]^3} \quad (4.3)$$

$$D_E = \frac{[M(NO_3)_3 \cdot 3TOPO]}{[M^{3+}]} \quad (4.4)$$

また、DTPA と Ln の錯生成反応とその平衡定数 ( $K_C$ ) は次式で示される。



$$K_C = \frac{[M \cdot DTPA^{2-}]}{[M^{3+}] [DTPA^{5-}]} \quad (4.6)$$

以上より、すべての  $M^{3+}$  は TBP または DTPA と結合し、フリーの状態の  $M^{3+}$  は無視できると仮定すると、TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系での Ln の抽出は、4.7 式の反応であると考えられる。4.8 式にその平衡定数を示す。



$$K = \frac{[DTPA^{5-}] [M(NO_3)_3 \cdot 3TOPO]}{[M DTPA^{2-}] [NO_3^-]^3 [TOPO]^3} \quad (4.8)$$

このときの Ln の分離係数 ( $S_{12}$ ) は、TOPO 抽出反応の分離係数 ( $S_{E12}$ ) と、錯生成反応の平衡定数 ( $K_C$ ) を用いて表すことが出来る。

$$S_{12} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{D_{E2}}{K_{C2}} \cdot \frac{K_{C1}}{D_{E1}} = S_{E12} \cdot \frac{K_{C1}}{K_{C2}} \quad (4.9)$$

この式より、TOPO 抽出系 (DTPA を含まない系 (図 4-4)) での Ln の分離係数と、Ln と DTPA の錯生成定数 (文献値) を用いて、DTPA 共存系での Y に対する Ln の分離係数を算出した (表 4-4)。また、実測値との比較のため実験的に求めた TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系の Ln の分配比を示した。

図 4-8 に計算値と実験値を示した。計算には NaNO<sub>3</sub> 濃度の異なる 2 つのデータ (図 4-4) を用いたが、求めた分離係数にはほとんど影響がないことから塩析剤濃度は Ln の相互分離に影響しないことがわかる。計算値と実験値がほぼ一致したことから、Ln の相互分離に主に寄与するのは TOPO による抽出反応と、DTPA との錯生成反応と考えられる。

#### 4.4 Ln 相互分離に関する有機リン系中性抽出剤/DTPA 系の比較

これまでに抽出剤として CMPO, TBP, TOPO を用いて有機リン系中性抽出剤/DTPA 系での Ln の相互分離試験を実施し、各試験とも 4.3 項と同様に抽出反応の分離係数と DTPA の錯生成定数より DTPA 共存系の分離係数を算出した。その結果を 図 4-9~11 に示す。この検討での計算値は、抽出剤による抽出と DTPA との錯生成の 2 つの反応のみを考慮したが、実際には、多数の反応が混在している。MHDTPA<sup>-</sup> の log K (K = 錯生成定数) は MDTPA<sup>2-</sup> のものより 1 衡程度低いが、特に軽希土類元素において生成しやすい。TBP 系でみられるような軽希土類元素 (Ce~Tb) での差異は、MHDTPA<sup>-</sup> 錯体の生成が影響している可能性もある。また、CMPO および TBP 系では、原子番号の大きな元素 (特に Yb, Lu) でのずれが目立つなど、他の反応因子を考慮する必要がある。全体的にみると塩析剤濃度の高い試料ほど誤差が大きく、TOPO, CMPO, TBP の順にずれが大きくなる。塩析剤に含まれるアルカリ金属も、Ln と同様に DTPA と錯生成することから、log K は Ln のものより 1 衡程度小さいが、Ln の分配比に微妙に影響を与える。

ると考えられる。また、アルカリ金属は ICP-AES 分析の際の妨害元素となるため、分配比の大きい又は小さいデータについては測定誤差が生じる可能性がある。

このように多少の差異があるが、全体としては各試験とともに計算値と実験値はほぼ一致したので、有機リン系中性抽出剤／DTPA 系は、同様の抽出機構であると結論でき、有機リン系中性抽出剤／DTPA 系での Ln の分離に主に寄与するのは、抽出剤による抽出反応と DTPA との錯生成反応であると推察される。

## 5 おわりに

TOPO-dodecane/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系での Ln の分離を検討し、以下の結果を得た。

### TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系

- TOPO 濃度の増加とともに分配比は増加する
- 塩析剤濃度の増加とともに分配比は増加する
- 分離係数は、塩析剤濃度に依存しない

### TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系

- 原子番号の増加にともない分離係数は単調減少する
- 分離係数は、Ln 濃度に対して十分な DTPA<sup>5-</sup> が存在する条件 (pH 2.25 以上) では、pH や塩析剤濃度に依存しない。
- 上記の条件で、Ln の分離に主に寄与するのは、TOPO の抽出反応と DTPA との錯生成反応である。

TOPO/NaNO<sub>3</sub> 系、TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 系ともに CMPO および TBP を用いた系と同様の傾向を示した。有機リン系中性抽出剤/DTPA 系での Ln の分離は、抽出剤による抽出反応と DTPA との錯生成反応でほぼ説明でき、DTPA 非共存系のデータから DTPA 共存系の分離係数が予測可能である。

今後は、塩基性抽出剤などの抽出剤、DTPA 以外の錯形成剤を用いて同様の検討を行い、本報告での考察を一般の抽出剤やアミノポリ酢酸に拡張していきたい。

## 参考文献

- 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, No.101, 87-93 (1997)
- 2 CMPO を用いた溶媒抽出による三価アクチニドとランタニドの分離 (7), 駒 他, PNC ZN8410 97-024 (1997)
- 3 TBP/DTPA-塩析剤溶液系における希土類の分離特性, 宮原 他, PNC ZN8410 98-069 (1998)
- 4 Semiannual report of the chemistry department,center for nuclear studies at fontenay-aux-roses,direction of neuclear materials and fuels, CEA-N-856 (1967)
- 5 有機ホスフィン化合物カタログ, 北興化学工業株式会社 ファインケミカル部
- 6 Chinese Experience in the Removal of Actinides from Highly Active Waste by Trialkylphosphine-oxide Extraction, Y. Zhu, R. Jiao, Nuclear Technology, 108, 361-369 (1994)
- 7 Correlation Between Basicity of Solvating Extractants and Extractability Order of Lanthanoids(III) , T. Uchiyama, M. Tanaka, T. Uno, N. Masaki, Y. Hasegawa, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 205 (1992)
- 8 Kinetic Study of the Association of  $\beta$ -Diketones with TOPO in Carbon Tetrachloride, A. Hokura, S. Kusakabe, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 61 (1993)
- 9 Solvent Extraction of Manganese(II) From Hydrochloric Acid Solutions by Neutral Organophosphorus Compounds, T. Sato, M. Mochizuki, H. Yasumura, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 107 (1991)
- 10 Solvent Extraction of Titanium(IV) From Hydrochloric And Sulphuric Acid Solutions by Trioctylphosphine Oxide, T. Sato, K. Sato, H. Kamamori, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 345 (1991)
- 11 Solvent Extraction of Tungsten(VI) from Hydrochloric Acid Solutions in the Presence of Tartaric Acid by Neutral Organophosphorus Compounds, T. Sato, T. Takayanagi, T. Takagi, Y. Noguchi, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 99 (1992)
- 12 Solvent Extraction of Trivalent Gallium, Indium and Thallium from Hydrochloric acid Solutions by Trioctyl Phospine Oxide, T. Sato, H. Yasumura, Y. Mizuno, Y. Noguchi, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 59 (1993)

表 3-1 初期 pH と pH 変化

抽出系	NaNO <sub>3</sub> 濃度 (M)	初期 pH	平衡 pH	pH 変化
0.1M TOPO / NaNO <sub>3</sub>	1.5	2.01	2.09	0.08
		2.28	2.26	-0.02
	0.3	2.02	2.01	-0.01
		2.51	2.36	-0.15
	0	1.98	1.99	0.01
		2.50	2.49	-0.01
0.1M TOPO / 0.05M DTPA - NaNO <sub>3</sub>	1.5	3.06	2.59	-0.47
		2.52	2.26	-0.26
		2.07	1.93	-0.14
		1.81	1.76	-0.05
		1.52	1.57	0.05
		1.10	1.21	0.11
		0.650	0.758	0.108
		0.069	0.127	0.058

表 3-2 Eu 濃度分析値および分配比

	項	TOPO 純度 (%)	逆抽出液 HNO <sub>3</sub> 濃度 (M)	Eu 濃度 (ppm)		分配比
				有機相	水相	
逆抽出試験	3.1.3	96	0.01	9.75E+00	1.95E+02	5.00E-02
			0.1	1.00E+02	2.73E+02	3.67E-01
			1	7.36E+01	9.96E+01	7.39E-01
			5	1.67E+00	1.77E+02	9.42E-03
	99.9		0.01	2.71E+01	1.95E+02	1.39E-01
			5	1.12E+01	2.51E+02	4.45E-02

表 4-1 TOPO/NaNO<sub>3</sub> 抽出系の Eu 濃度分析値および分配比

	項	TOPO 純度 (%)	TOPO 濃度 (M)	塩析剤濃度 (M)	Eu 濃度 (ppm)		分配比
					有機相	水相	
TOPO 濃度依存性試験	4.1.1	96	0.01	0	8.17E+00	9.37E+02	8.72E-03
			0.02		3.60E+01	9.83E+02	3.66E-02
			0.05		5.58E+01	7.84E+02	7.11E-02
			0.1		8.43E+02	7.52E+02	1.12E+00
	4.1.1	99.9	0.01	0	4.42E+02	—	—
			0.02		4.30E+02	6.95E-01	3.23E-03
			0.05		4.09E+02	1.45E+01	7.09E-02
			0.1		3.41E+02	4.92E+01	2.88E-01
塩析剤濃度依存性試験	4.1.2	99.9	0.1	1	3.45E+00	3.31E+02	1.92E+02
				2	6.92E-01	3.85E+02	1.11E+03
				3	—	3.94E+02	—

-) 定量限界値未満

表4-2 TOPO/DTPA-NaNO<sub>3</sub>系のLn濃度分析値および分配比

試験 No	項	平衡 pH	振とう時間 (min)	Ln 濃度 (ppm) 有機相			分配比		
				水相			La	Eu	Yb
				La	Eu	Yb			
振とう時間 試験	4.2.2		5	4.14E+02	1.46E+02	5.02E+01	1.83E+01	5.02E-01	1.18E-01
				2.26E+01	2.90E+02	4.26E+02			
			10	4.12E+02	1.52E+02	5.34E+01	1.95E+01	5.11E-01	1.21E-01
				2.11E+01	2.98E+02	4.41E+02			
			30	4.11E+02	1.39E+02	4.50E+01	1.58E+01	4.54E-01	1.09E-01
				2.59E+01	3.07E+02	4.14E+02			
			60	4.06E+02	1.46E+02	4.98E+01	1.84E+01	5.12E-01	1.16E-01
				2.20E+01	2.85E+02	4.28E+02			
DTPA 逆抽出試験	4.2.2	2.592	2.264	1.60E+02	6.80E-04	1.88E+00	6.92E-01	1.56E-06	4.21E-03
				2.32E+02	4.37E+02	4.47E+02			
				3.47E+02	1.22E+01	4.21E+00	4.66E+00	2.77E-02	9.17E-03
				7.44E+01	4.41E+02	4.59E+02			
			1.934	4.11E+02	1.39E+02	4.50E+01	1.58E+01	4.54E-01	1.09E-01
				2.59E+01	3.07E+02	4.14E+02			
				4.24E+02	2.97E+02	1.39E+02	1.88E+01	1.77E+00	3.95E-01
				2.26E+01	1.67E+02	3.52E+02			
			1.763	4.08E+02	4.17E+02	3.20E+02	1.47E+01	8.40E+00	1.72E+00
				2.78E+01	4.96E+01	1.86E+02			
				3.83E+02	4.46E+02	4.77E+02	8.22E+00	3.36E+01	1.07E+01
				4.66E+01	1.33E+01	4.48E+01			
			1.566	2.82E+02	4.01E+02	5.31E+01	2.21E+00	1.35E+01	3.73E+00
				1.28E+02	2.96E+01	1.43E+01			
				1.99E+01	1.38E+02	5.31E+01	6.13E-02	5.20E-01	3.73E+00
				3.25E+02	2.66E+02	1.43E+01			
			0.758	1.99E+01	1.38E+02	5.31E+01	6.13E-02	5.20E-01	3.73E+00
				3.25E+02	2.66E+02	1.43E+01			
			0.127	1.99E+01	1.38E+02	5.31E+01	6.13E-02	5.20E-01	3.73E+00
				3.25E+02	2.66E+02	1.43E+01			

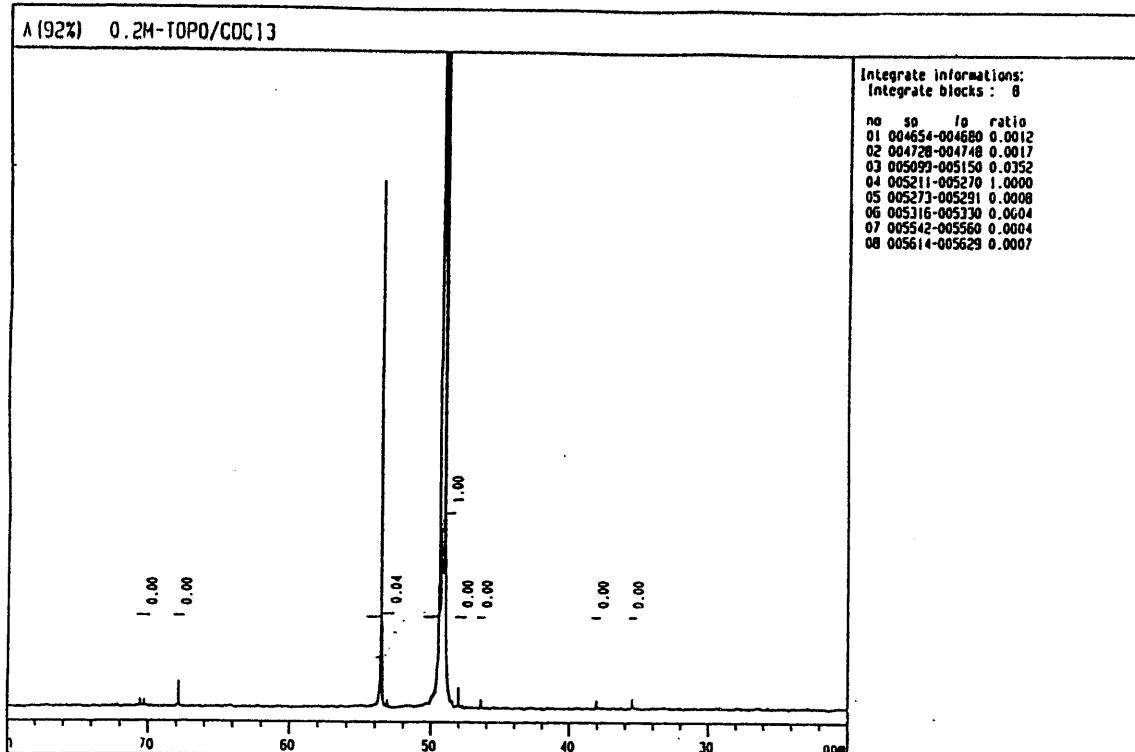
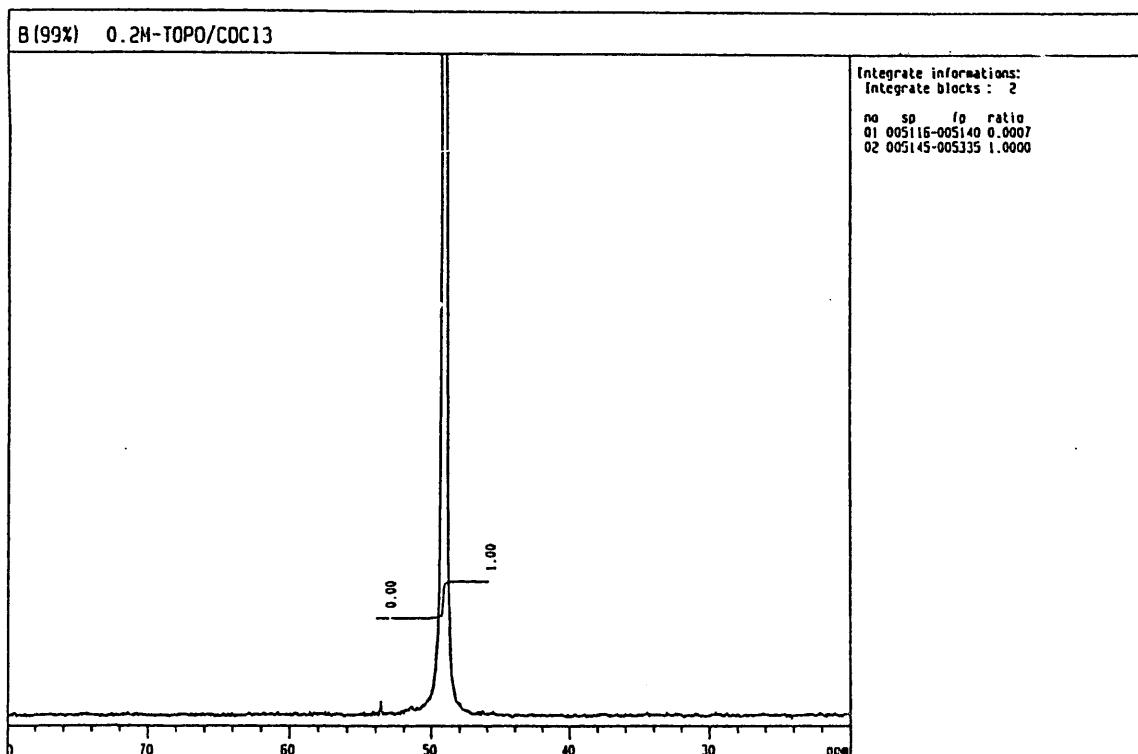
表 4-3 Ln 元素抽出特性試験における Ln 濃度分析値および分配比

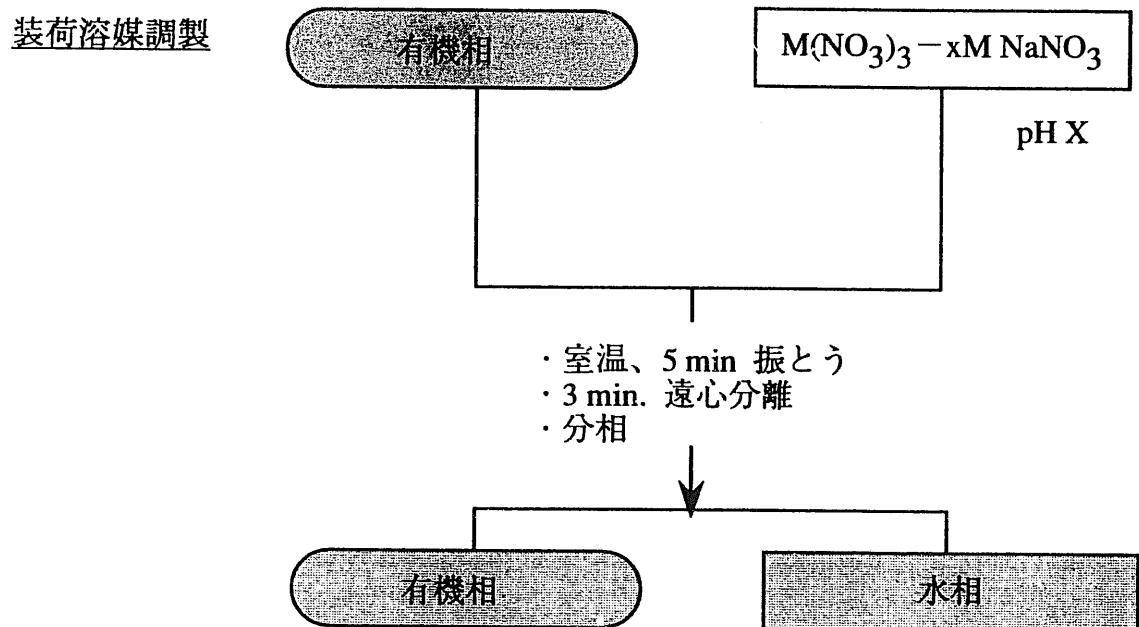
抽出系	0.1M TOPO /DTPA-1.5M NaNO <sub>3</sub>			0.1M TOPO /1.5M NaNO <sub>3</sub>			0.1M TOPO /0.3M NaNO <sub>3</sub>			0.1M TOPO			
	元素	濃度	有機相	分配比	濃度	有機相	分配比	濃度	有機相	分配比	濃度	有機相	分配比
			水相			水相			水相			水相	
La	7.50E+01	1.59E+01	6.24E+01	6.50E+01	7.52E+01	4.37E+00	6.05E+00	7.10E-02	8.52E+01	1.07E-01	7.58E+00	1.07E-01	7.08E+01
	4.72E+00												
Ce	5.30E+01	3.00E+00	5.48E+01	—	7.14E+01	7.93E+00	7.58E+00	1.07E-01	9.00E+00	7.08E+01	7.08E+01	7.70E+01	1.47E-01
	1.77E+01												
Pr	3.90E+01	1.15E+00	5.92E+01	—	8.10E+01	1.01E+01	1.13E+01	1.47E-01	8.03E+00	7.70E+01	7.70E+01	7.70E+01	1.47E-01
	3.38E+01												
Nd	2.24E+01	4.44E-01	5.76E+01	—	8.04E+01	1.21E+01	1.28E+01	1.78E-01	6.62E+00	7.22E+01	7.22E+01	7.22E+01	1.78E-01
	5.04E+01												
Sm	8.77E+00	1.42E-01	5.92E+01	—	8.50E+01	1.74E+01	1.93E+01	2.76E-01	4.88E+00	7.00E+01	7.00E+01	7.00E+01	2.76E-01
	6.18E+01												
Eu	6.48E+00	9.36E-02	6.56E+01	—	9.12E+01	1.61E+01	2.02E+01	2.61E-01	5.65E+00	7.75E+01	7.75E+01	7.75E+01	2.61E-01
	6.92E+01												
Gd	3.80E+00	5.69E-02	6.12E+01	—	8.52E+01	1.18E+01	1.27E+01	1.62E-01	7.25E+00	7.84E+01	7.84E+01	7.84E+01	1.62E-01
	6.68E+01												
Tb	2.93E+00	3.53E-02	6.80E+01	—	9.28E+01	1.15E+01	1.37E+01	1.59E-01	8.10E+00	8.63E+01	8.63E+01	8.63E+01	1.59E-01
	8.30E+01												
Dy	1.40E+00	1.96E-02	5.44E+01	—	7.36E+01	1.01E+01	9.16E+00	1.28E-01	7.30E+00	7.18E+01	7.18E+01	7.18E+01	1.28E-01
	7.16E+01												
Ho	1.46E+00	1.78E-02	6.32E+01	—	8.44E+01	7.64E+00	8.25E+00	9.58E-02	1.11E+01	8.61E+01	8.61E+01	8.61E+01	9.58E-02
	8.18E+01												
Er	1.36E+00	1.51E-02	7.12E+01	1.63E+02	9.00E+01	6.02E+00	7.40E+00	7.53E-02	1.50E+01	9.83E+01	9.83E+01	9.83E+01	7.53E-02
	9.02E+01												
Tm	1.06E+00	1.37E-02	6.04E+01	—	7.46E+01	4.92E+00	4.94E+00	5.94E-02	1.52E+01	8.31E+01	8.31E+01	8.31E+01	5.94E-02
	7.70E+01												
Yb	1.28E+00	1.22E-02	8.72E+01	5.93E+01	1.02E+02	4.23E+00	3.60E+00	7.20E+00	2.41E+01	1.20E+02	1.20E+02	1.20E+02	7.20E+00
	1.05E+02												
Lu	1.51E+00	1.55E-02	7.52E+01	—	8.82E+01	3.59E+00	2.20E+02	4.59E-02	2.46E+01	1.10E+02	1.10E+02	1.10E+02	4.59E-02
	9.70E+01												
Y	3.18E+00	6.60E-02	3.86E+01	1.04E+02	4.58E+01	4.07E+00	2.69E+00	4.93E-02	1.13E+01	5.45E+01	5.45E+01	5.45E+01	4.93E-02
	4.82E+01												

→) 定量限界値未満

表 4-4 分離係数の算出に用いた値および計算値

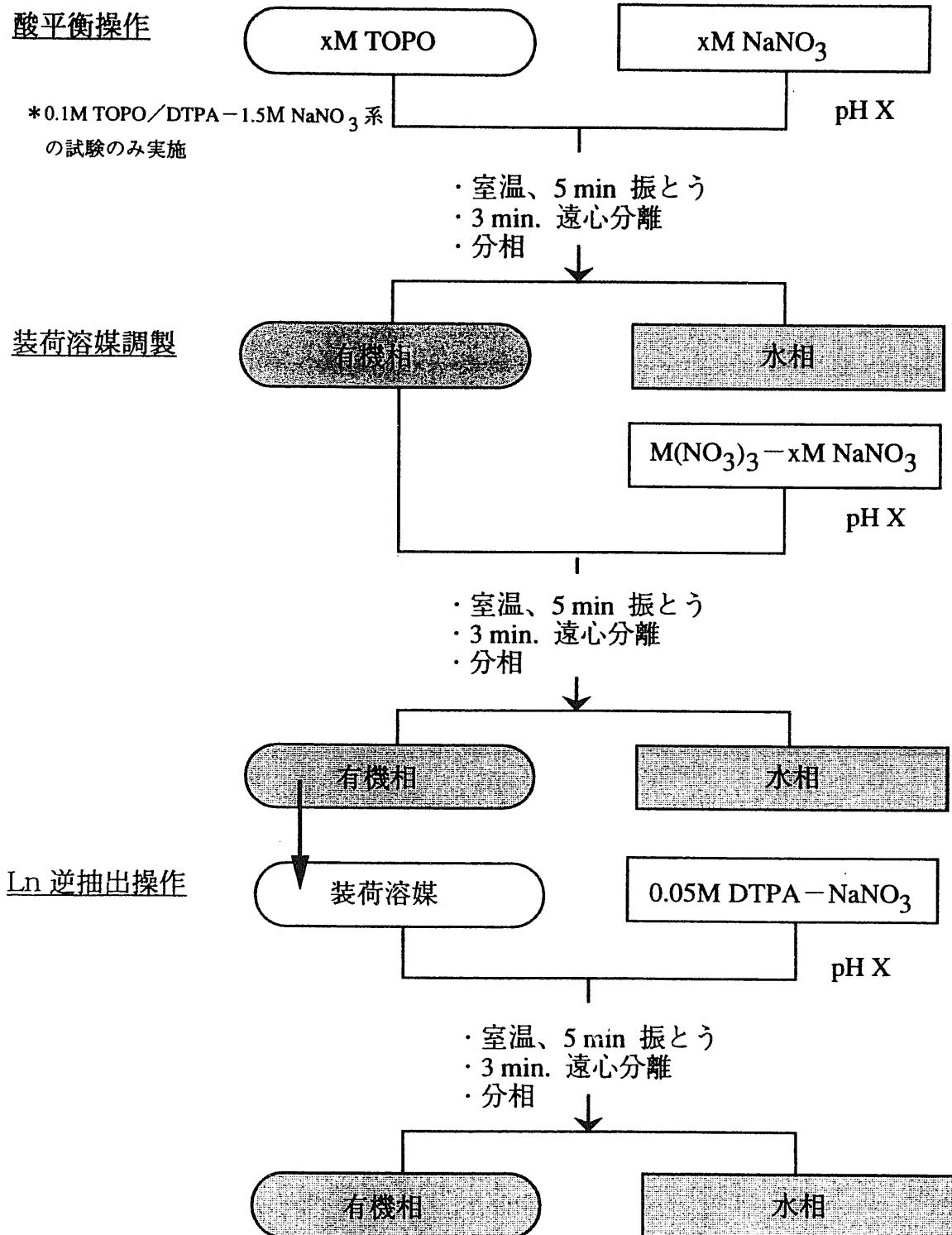
元素	TOPO 抽出				DTPA 錯生成		TOPO/DTPA 系抽出		
	0.3M NaNO <sub>3</sub>		NaNO <sub>3</sub> なし		平衡定数 log K	分離係数 S	分離係数 S		実験値
	分配比 D	分離係数 S	分配比 D	分離係数 S			計算値	NaNO <sub>3</sub> なし	
Y	4.07E+00	1.00E+00	4.93E-02	1.00E+00	22.05	1	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
La	4.37E+00	1.07E+00	7.10E-02	1.44E+00	19.48	0.00269	3.99E+02	5.35E+02	2.41E+02
Ce	7.93E+00	1.95E+00	1.07E-01	2.17E+00	20.5	0.0282	6.91E+01	7.70E+01	4.55E+01
Pr	1.01E+01	2.48E+00	1.47E-01	2.98E+00	21.07	0.105	2.36E+01	2.84E+01	1.75E+01
Nd	1.21E+01	2.98E+00	1.78E-01	3.61E+00	21.6	0.355	8.40E+00	1.02E+01	6.73E+00
Sm	1.74E+01	4.28E+00	2.76E-01	5.59E+00	22.34	1.95	2.20E+00	2.87E+00	2.15E+00
Eu	1.61E+01	3.96E+00	2.61E-01	5.28E+00	22.39	2.19	1.81E+00	2.41E+00	1.42E+00
Gd	1.18E+01	2.89E+00	1.62E-01	3.28E+00	22.46	2.57	1.12E+00	1.28E+00	8.62E-01
Tb	1.15E+01	2.81E+00	1.59E-01	3.22E+00	22.71	4.57	6.16E-01	7.04E-01	5.35E-01
Dy	1.01E+01	2.48E+00	1.28E-01	2.59E+00	22.82	5.89	4.20E-01	4.39E-01	2.96E-01
Ho	7.64E+00	1.88E+00	9.58E-02	1.94E+00	22.78	5.37	3.49E-01	3.62E-01	2.70E-01
Er	6.02E+00	1.48E+00	7.53E-02	1.53E+00	22.74	4.9	3.02E-01	3.11E-01	2.28E-01
Tm	4.92E+00	1.21E+00	5.94E-02	1.21E+00	22.72	4.68	2.58E-01	2.58E-01	2.08E-01
Yb	4.23E+00	1.04E+00	6.00E-02	1.22E+00	22.62	3.72	2.79E-01	3.27E-01	1.85E-01
Lu	3.59E+00	8.82E-01	4.59E-02	9.30E-01	22.44	2.45	3.60E-01	3.80E-01	2.36E-01

図 3-1 TOPO (表示純度 92 %) の  $^{31}\text{P}$  スペクトル図 3-2 TOPO (表示純度 99 %) の  $^{31}\text{P}$  スペクトル



\*網掛けした溶液は金属濃度を測定した

図 3-3 TOPO 抽出系 ( $TOPO / NaNO_3$  系)  
の分配比測定に関わる抽出操作



\* 網掛けした溶液は金属濃度を測定した

図 3-4 DTPA 共存系 (TOPO / DTPA - NaNO<sub>3</sub> 系)  
の分配比測定に關わる抽出操作

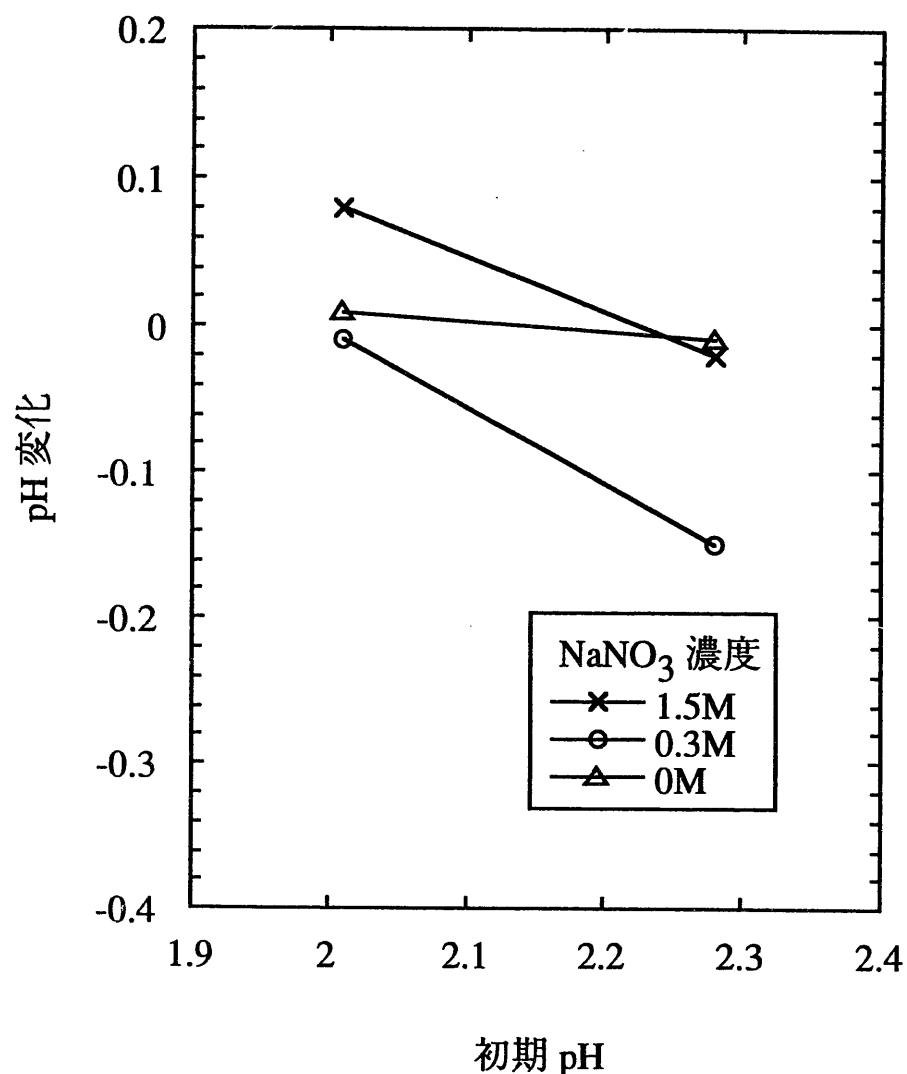


図 3-5 TOPO 抽出系の初期 pH と pH 变化

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane, 水相 : 0~1.5 M  $\text{NaNO}_3$

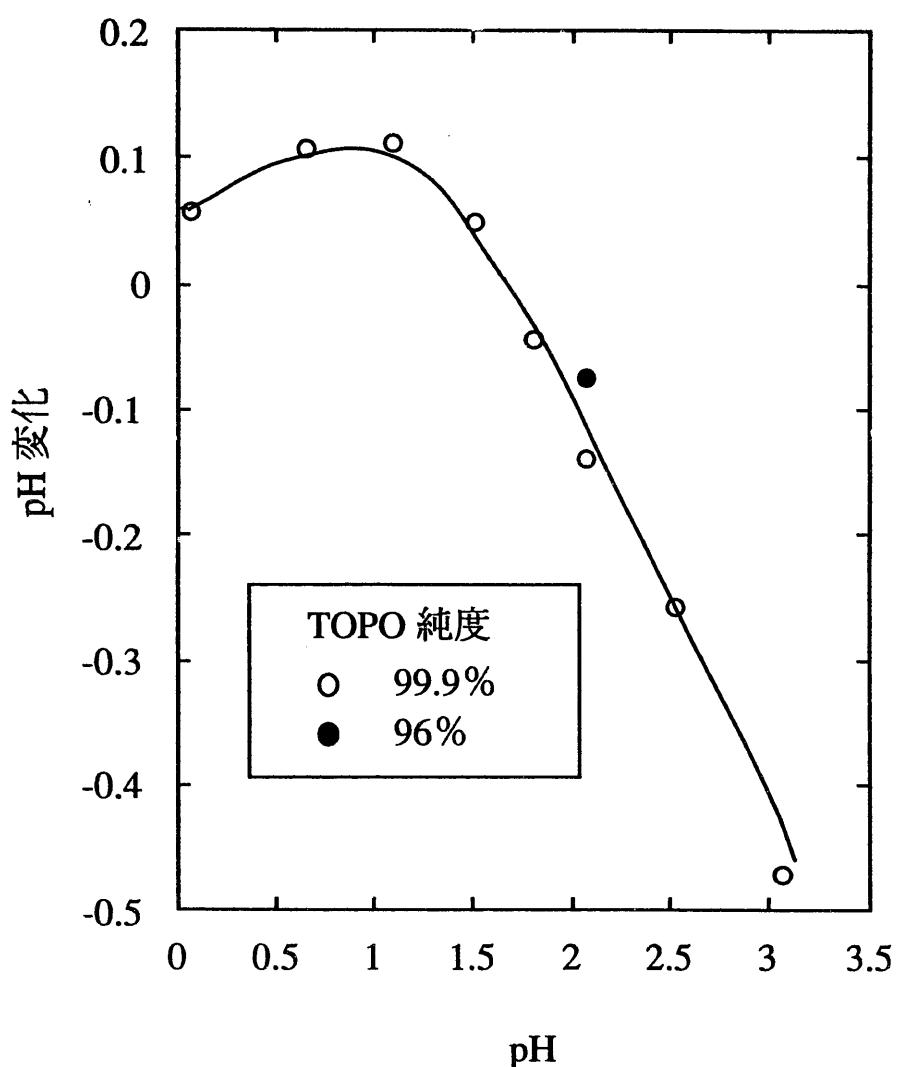


図 3-6 TOPO/DTPA 系の初期 pH と pH 変化

有機相：1.0M TOPO-dodecane, 水相：0.05M DTPA-1M NaNO<sub>3</sub>

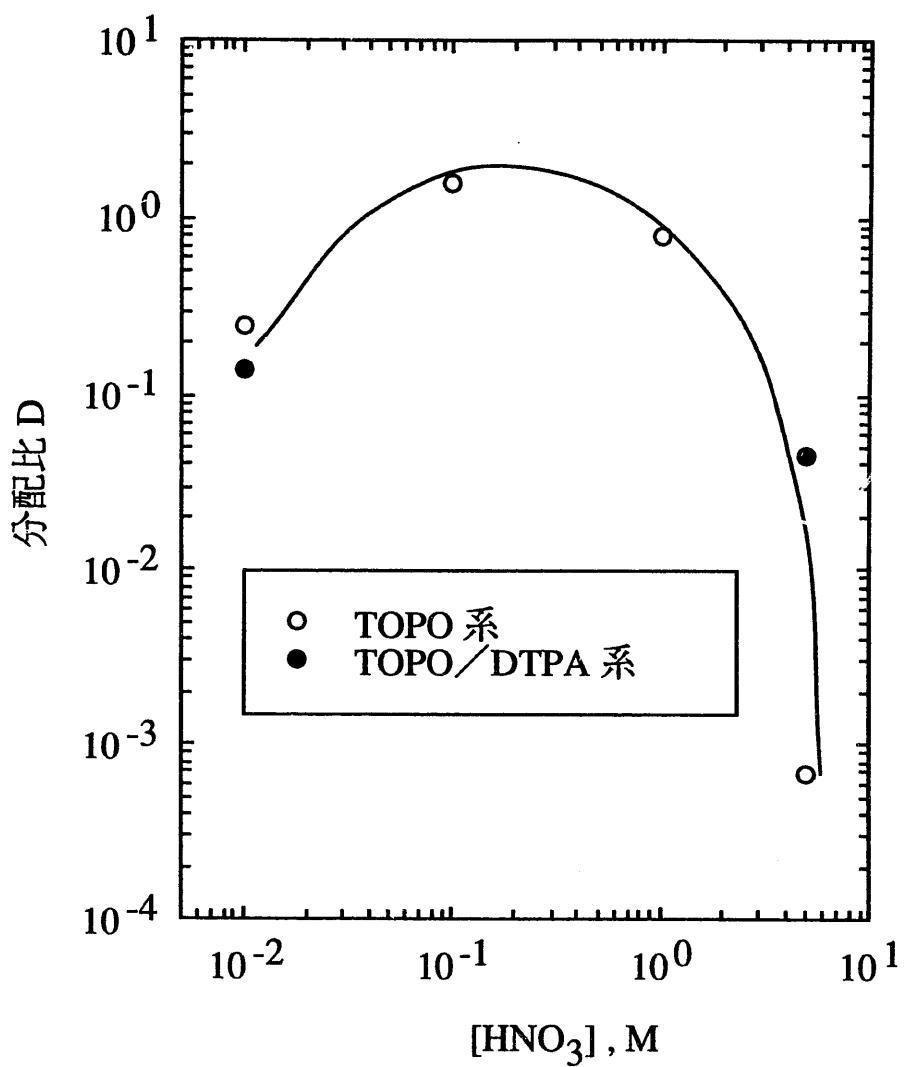


図 3-7 逆抽出液濃度と分配比

TOPO 系 (有機相 : 0.1M TOPO, 抽出時水相 : 1.5M NaNO<sub>3</sub>)

TOPO/DTPA 系 (有機相 : 0.1M TOPO-dodecane,  
抽出時水相 : 0.05M DTPA - 1.5M NaNO<sub>3</sub>)

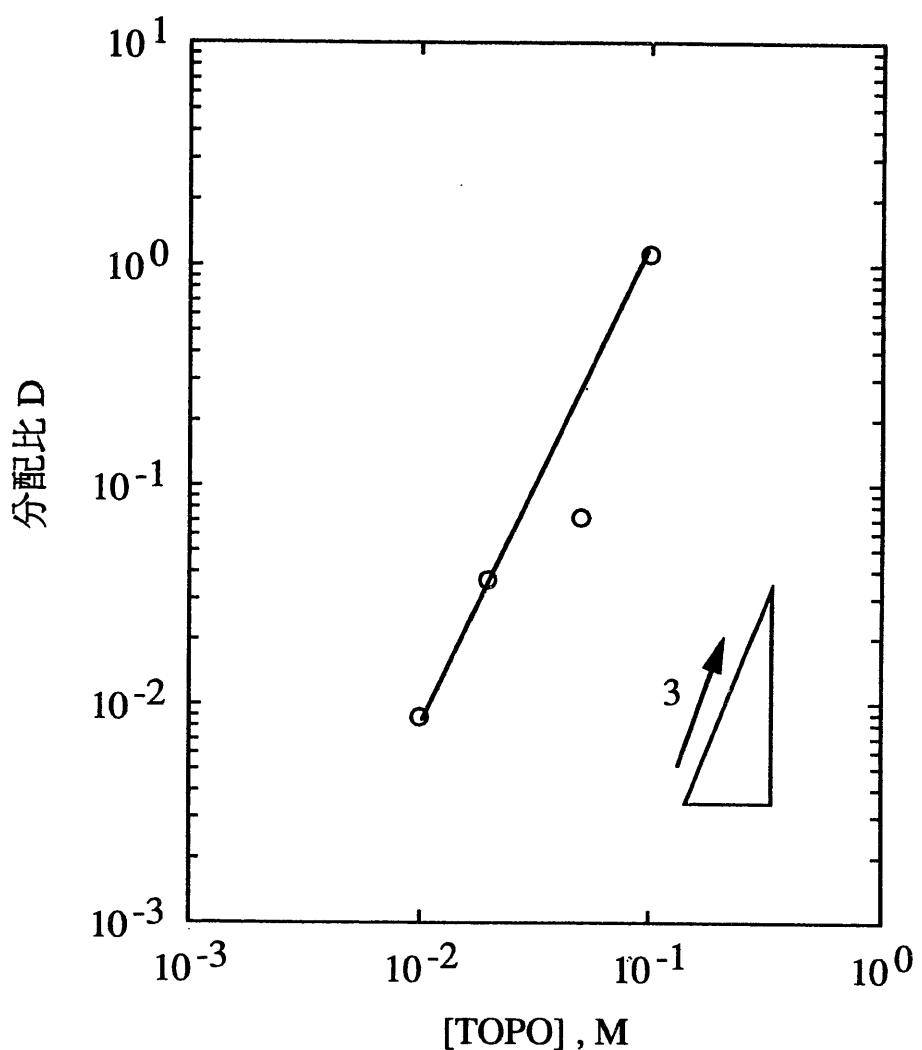


図 4-1 TOPO 濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 96%)

有機相 : 0.01~0.1M TOPO-dodecane, 水相 : pH 2.0

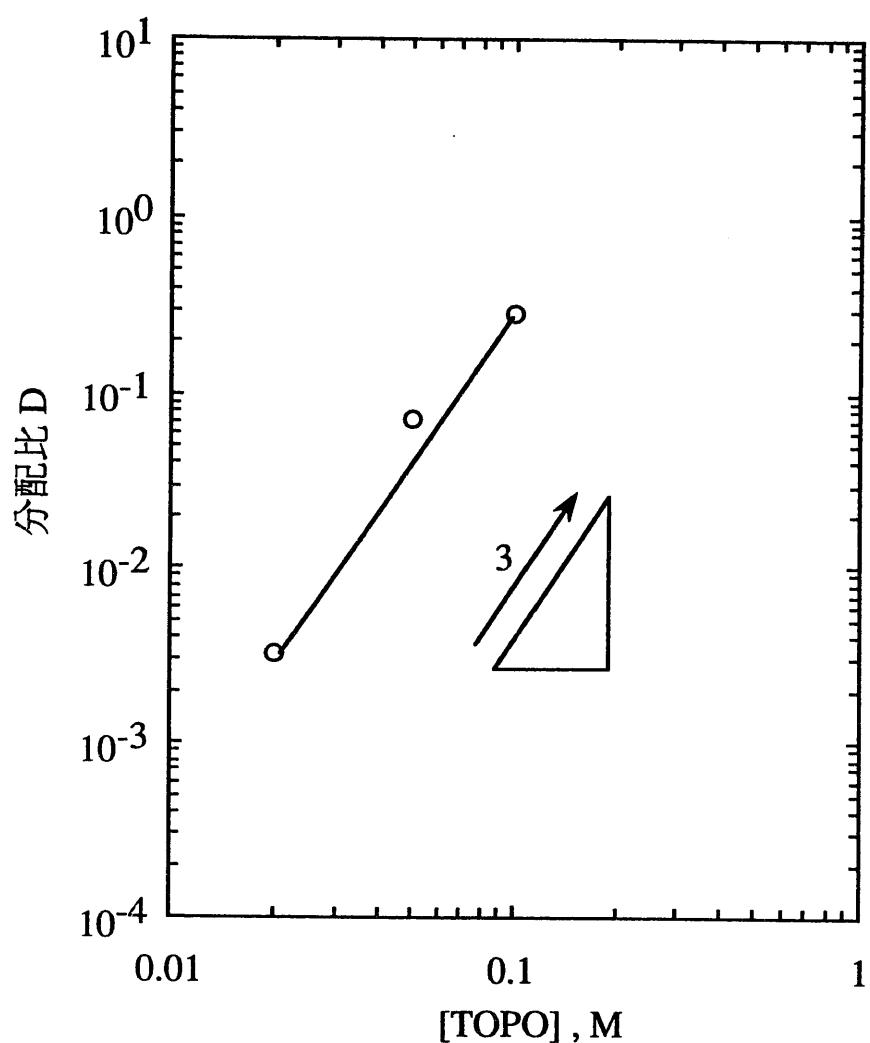


図 4-2 TOPO 濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 99.9%)

有機相 : 0.01~0.1M TOPO-dodecane, 水相 : pH 2.0

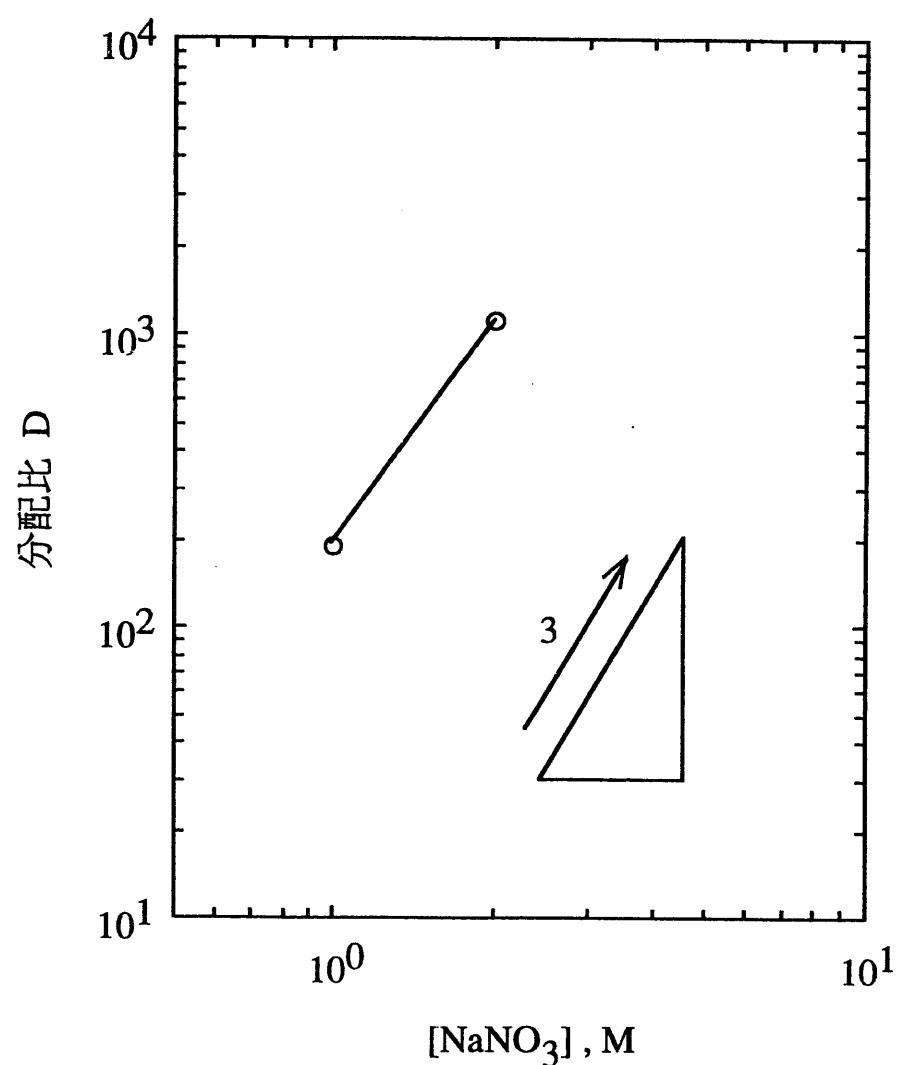


図 4-3 塩析剤濃度と Eu 分配比 (TOPO 純度 99.9%)

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane, 水相 : 1~3 M NaNO<sub>3</sub>

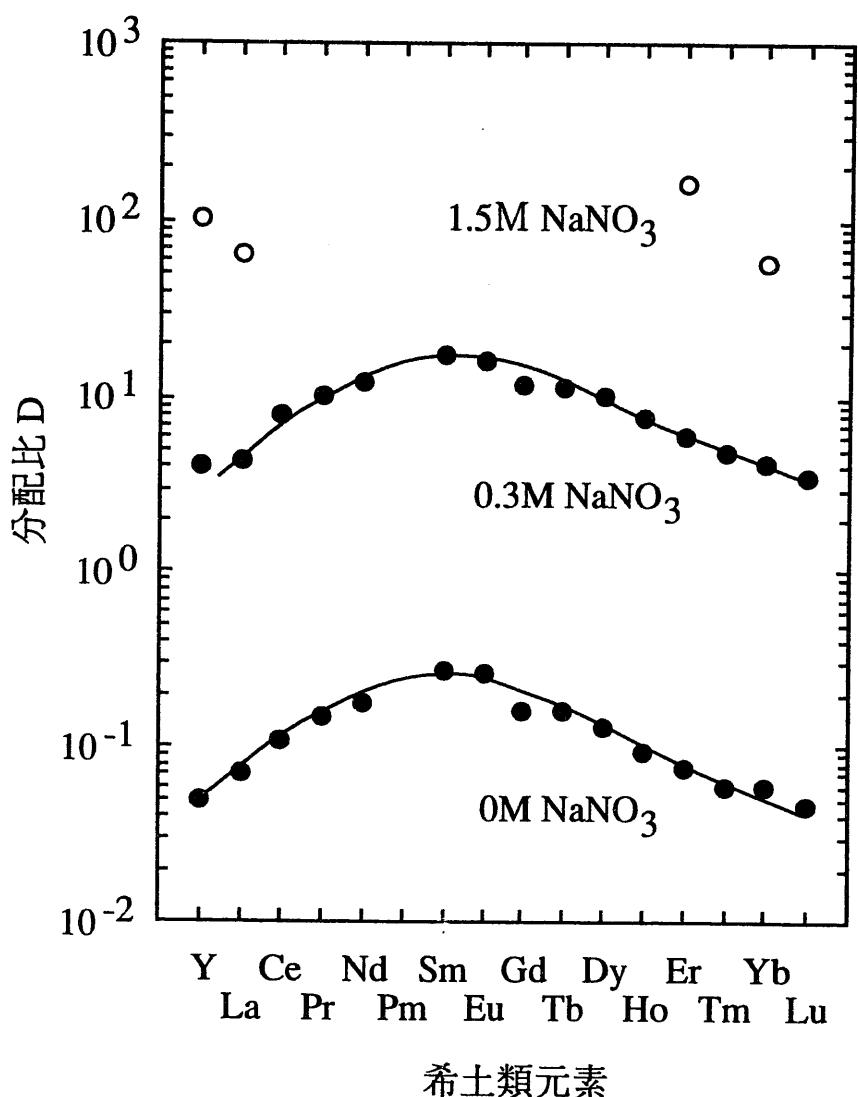


図 4-4 希土類元素別分配比

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane, 水相 : 0~1.5 M  $\text{NaNO}_3$

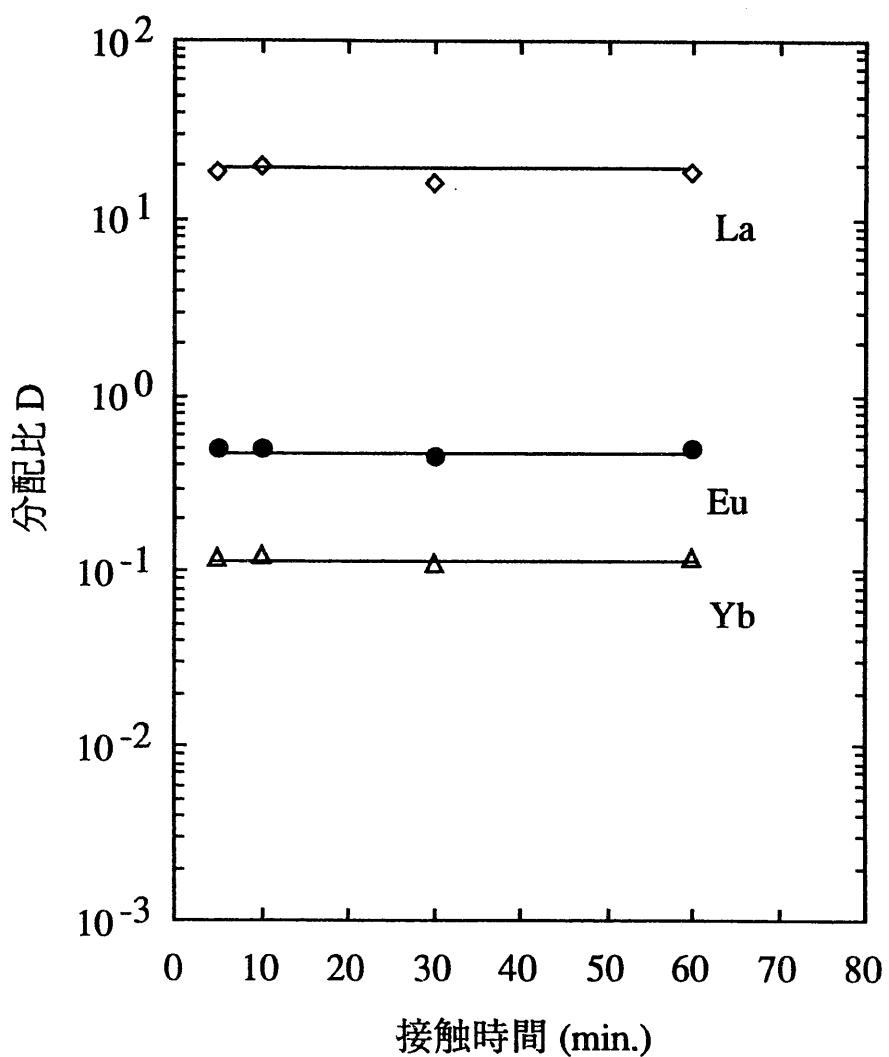


図 4-5 接触時間と分配比

有機相 : 0.01M TOPO-dodecane, 水相 : 0.05M DTPA-1M NaNO<sub>3</sub>

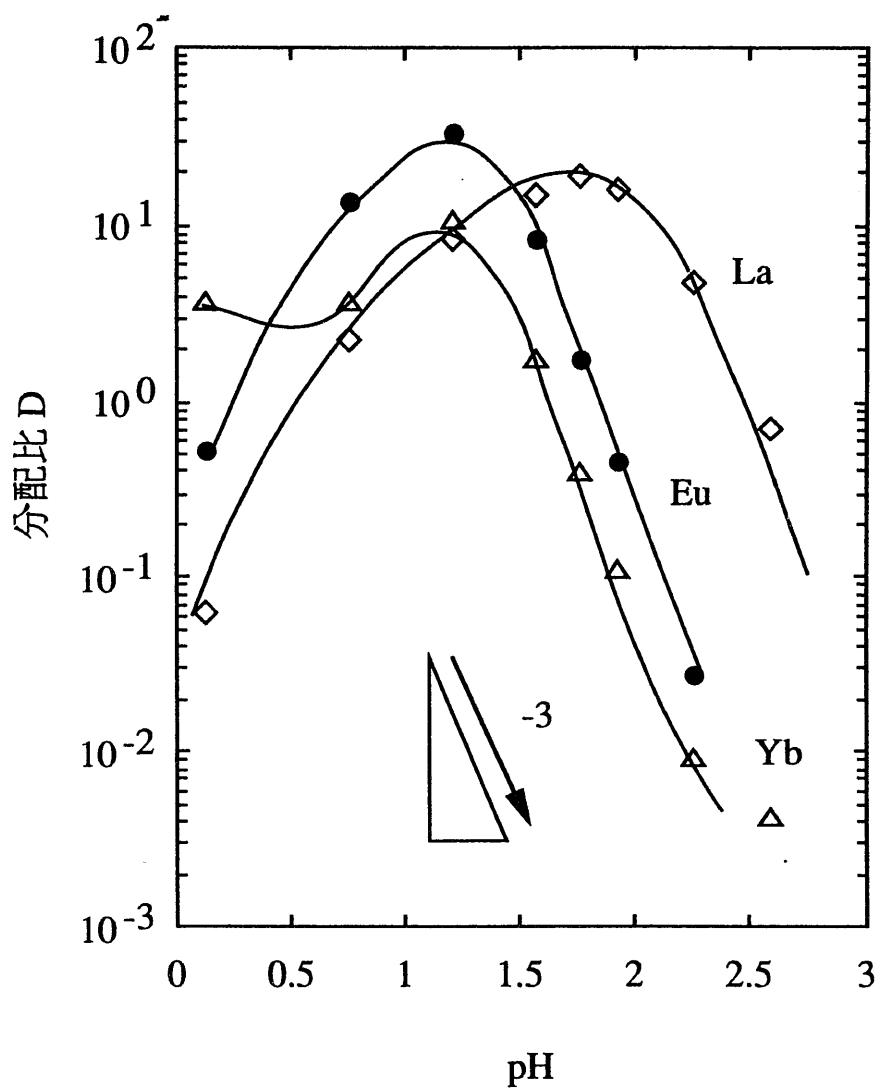


図 4-6 平衡 pH と Ln 分配比

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane, 水相 : 0.05M DTPA - 1.0M NaNO<sub>3</sub>

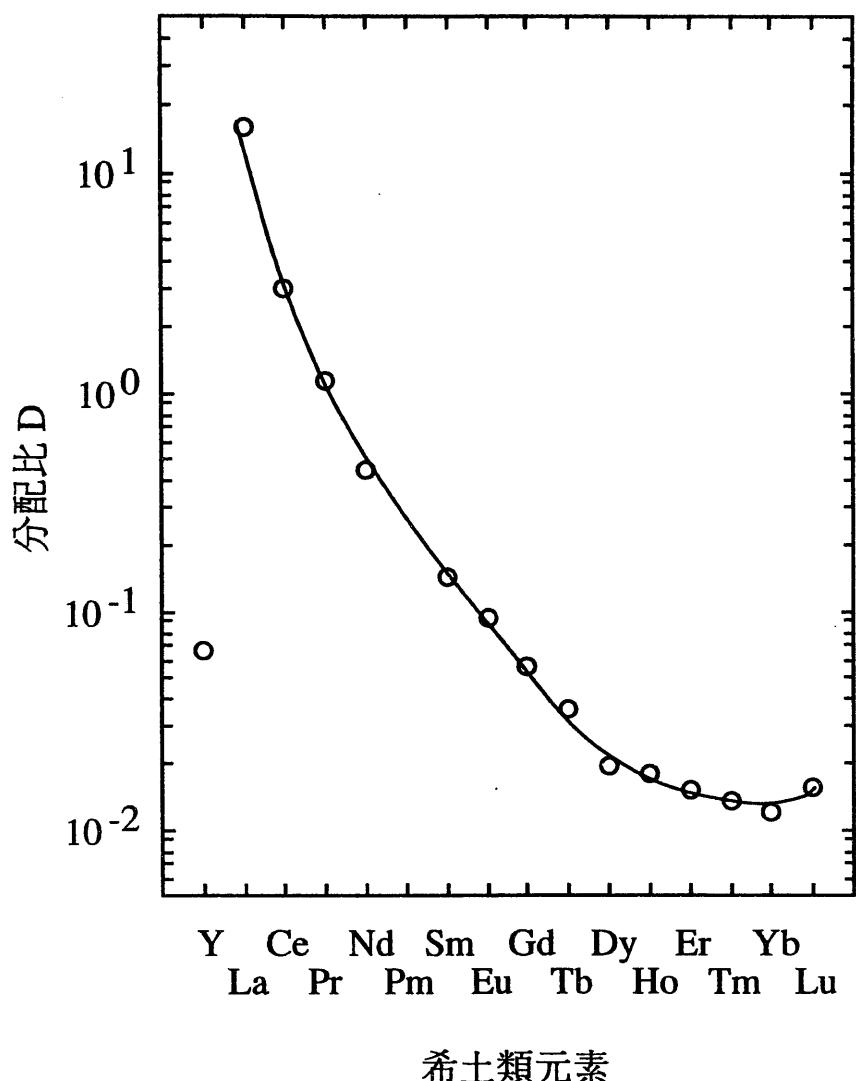


図 4-7 希土類元素別分配比

有機相 : 0.1M TOPO-dodecane, 水相 : 0.05M DTPA - 1.5M NaNO<sub>3</sub>

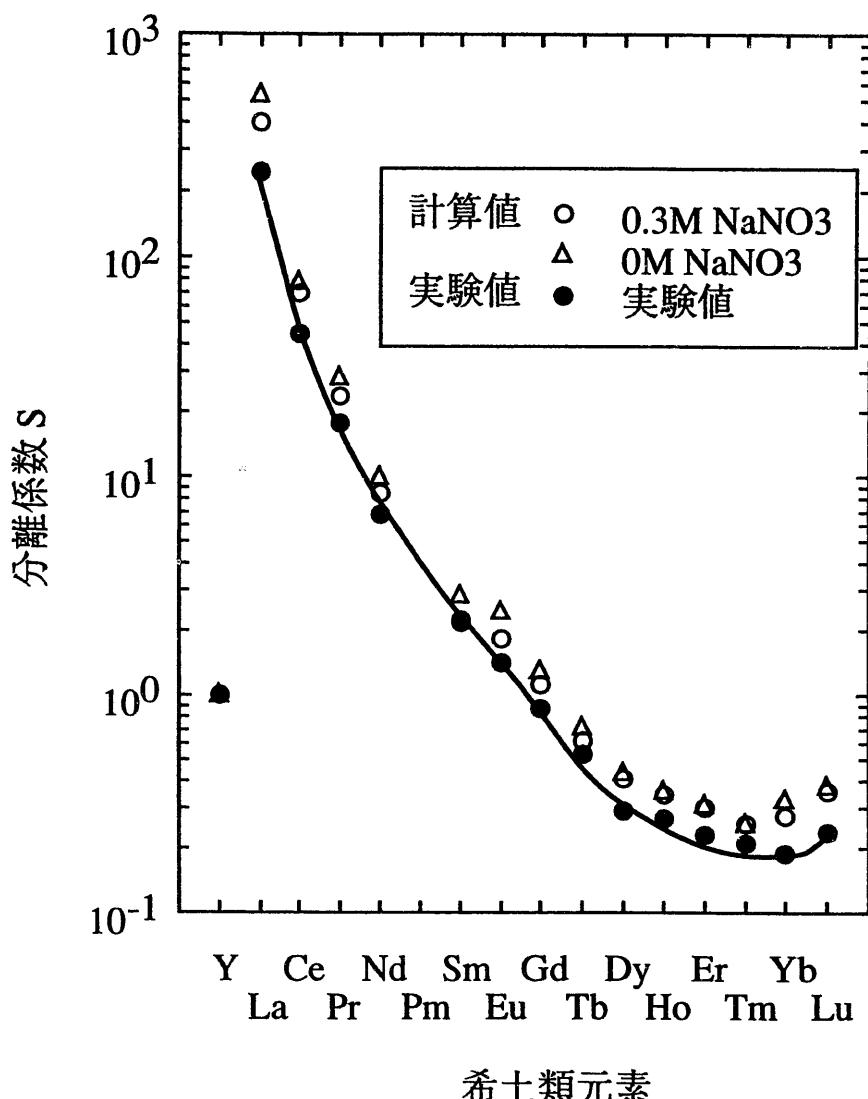


図 4-8 分離係数の計算値との比較

実験値 (有機相: 0.1 M TOPO, 水相: 0.05M DTPA - 1.5M NaNO<sub>3</sub>)計算値 (有機相: 0.1 M TOPO - 0.3M NaNO<sub>3</sub>, 水相: 0 ~ 0.3M NaNO<sub>3</sub> 実験データ

および Moeller らによる DTPA と三価金属の安定度定数を使用。)

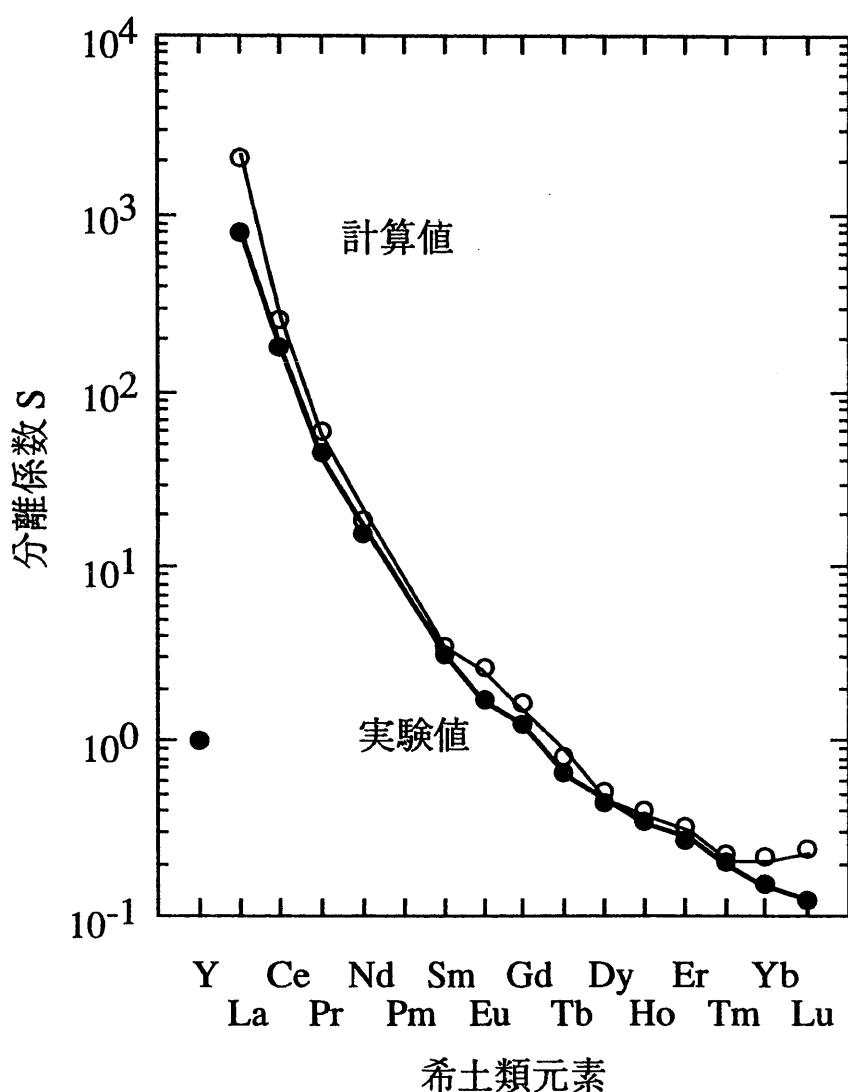


図 4-9 分離係数の計算値との比較 (CMPO 系)

実験値 (有機相 : 0.2M CMPO-1.0M TBP, 水相 : 0.05M DTPA-3M NaNO<sub>3</sub>)計算値 (有機相 : 0.2M CMPO-1.0M TBP, 水相 : 0.2M NaNO<sub>3</sub>, 実験データおよび  
Moeller らによるDTPAと三価金属の安定度定数を使用)

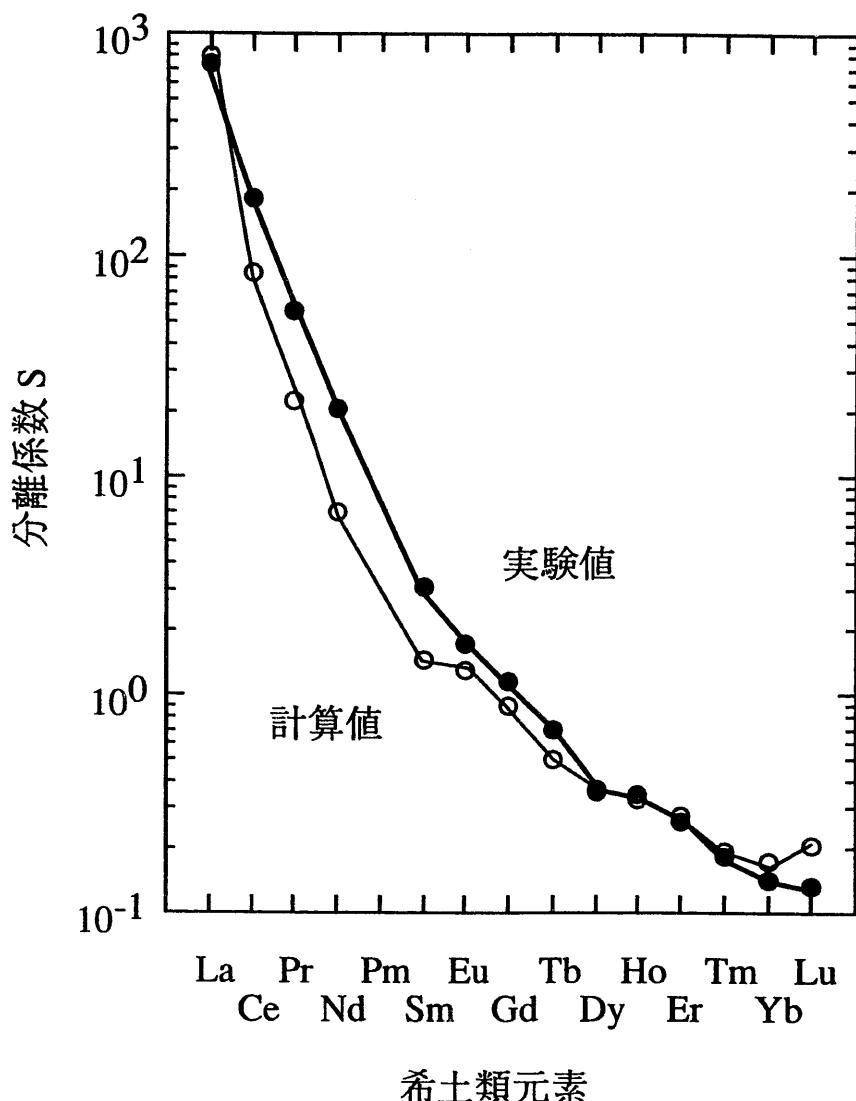


図 4-10 分離係数の計算値との比較 (TBP 系)

実験値 (有機相: 100% TBP, 水相: 0.05M DTPA - 5M LiNO<sub>3</sub>)計算値 (有機相: 100% TBP, 水相: 1.5M LiNO<sub>3</sub> 実験データおよび  
Moeller らによる DTPA と三価金属の安定度定数を使用)

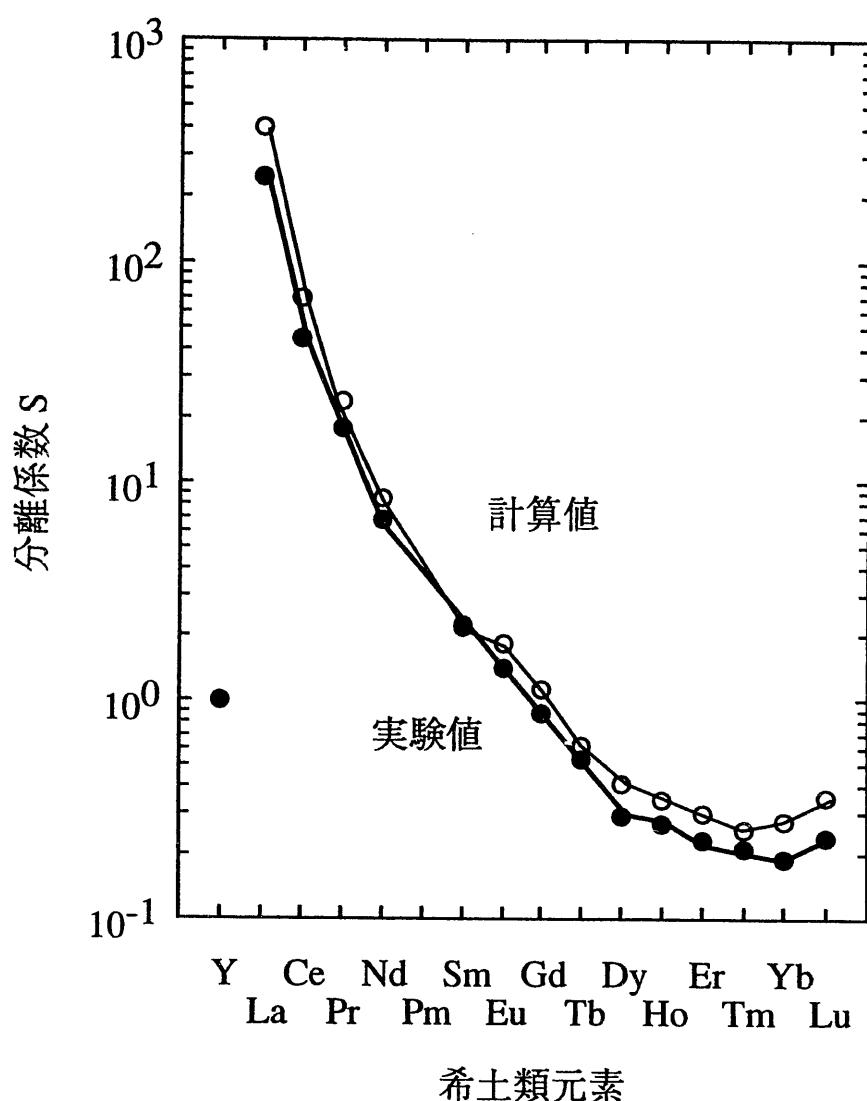


図 4-11 分離係数の計算値との比較 (TOPO系)

実験値 (有機相: 0.1 M TOPO, 水相: 0.05M DTPA - 1.5M NaNO<sub>3</sub>)

計算値 (有機相: 0.1 M TOPO, 水相: 0.3M NaNO<sub>3</sub> 実験データ  
および Moeller らによる DTPA と三価金属の安定度定数を使用)