

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

# LOTUS プロセス技術開発 (I)

— 示差走査熱量計によるTBP-nドデカン系混合溶液の固液平衡図の作成 —

1991年1月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

製  
し

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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## LOTUSプロセス技術開発(I)

— 示差走査熱量計によるTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図の作成 —

根本 剛\* 大内 仁\*  
岡田 尚\* 鈴木 徹\*  
近藤 勲\* 高橋芳晴\*  
猪熊康夫\*\* 遠藤 丈\*\*

### 要 旨

再処理プロセスやスクラップ燃料湿式回収プロセスに使用しているTBP-nドデカン系混合溶媒のソルトフリー再生処理をめざして、室温以下の低温技術（凍結真空乾燥法、低温真空蒸留法、低温晶析法等）による処理の可能性について技術開発を進めている。これらの低温技術の中で低温晶析法による分離・再生技術の開発を進める際、先ず最初にその系の固液平衡関係から分離の可能性、分離成分の純度等を推定するするのが一般的であるが、TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡関係についての既存文献には見当たらない。そこで、示差走査熱量計によりTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡関係を測定した。

その結果、本系は最も単純な型である単純共融型の固液平衡関係にあることが確認できた。したがって、固液平衡図から低温晶析時の冷却速度、攪拌速度等の処理条件やそれに適した処理装置を選定することにより、低温晶析法による再生・処理の可能性があることが判明した。

\* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

\*\*住金テクノリサーチ株式会社

## 目次

1. 緒言	1
2. 実験装置及び実験方法	2
2.1 試薬及び実験装置	2
2.1.1 試薬	2
2.1.2 実験装置	2
2.2 実験方法	3
3. 実験結果及び考察	5
3.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の凝固開始温度及び融解開始温度	5
3.2 昇降温速度と凝固開始温度及び融解開始温度	7
3.3 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図	7
3.4 測定データの信頼性等	9
3.4.1 測定試薬の純度による影響	9
3.4.2 固液平衡関係の型式判断	9
4. 結論	13
5. 参考文献	14
資料編	15
TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線	16

## 1. 緒 言

使用済燃料再処理プロセスあるいは核燃料加工工場から発生するスクラップ燃料湿式回収プロセスの溶媒抽出工程では、主にTBP-nドデカン系混合溶媒を使用している。この溶媒は、抽出操作中に放射線、硝酸、熱等により劣化し、この劣化生成物により第三相の生成、相分離の困難さ、核燃料物質のリーク等支障をきたすため<sup>1)</sup>、溶媒中の劣化生成物を連続除去・再生する必要がある。これらの劣化物の除去・再生方法として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ溶液等によるアルカリ洗浄法が主流であるが<sup>2)</sup>、二次生成物として劣化物を含む放射性洗浄廃液が多量発生し、この廃液処理が問題になっている。このため、後工程の廃液処理あるいは放射性廃棄物の低減化の観点から、塩を使用しないソルトフリー洗浄法の開発が行われているが<sup>3)、4)、5)</sup>、その中でかなり有望な技術の一つと考えられる硝酸ヒドラジン洗浄法<sup>4)</sup>についても、放射性洗浄廃液中に含まれるヒドラジンの分解のために必要な電解装置の設置やヒドラジン自体の化学的不安定さ等の欠点が指摘されている。

今後の使用済燃料再処理プロセス等を含む核燃料サイクルの技術開発目標は、

- (1) 放射性物質の環境放出ゼロ
- (2) 廃棄物発生量の大幅な削減
- (3) 処理プロセスの長寿命化
- (4) 処理プロセスの簡略化・コンパクト化

を達成できることが重要である。これらの開発目標を達成すると共に新しい処理技術として、我々は従来技術の延長線上ではなく、凍結真空乾燥法、低温真空蒸留法、低温晶析法、低温凝固分離法等の室温以下の低温技術による溶媒の再生技術への適用性について技術開発を進めている。これまでに低温真空蒸留法を主要な技術として検討してきたが、本処理法では処理対象物であるTBP、nドデカンの蒸気圧が低いために処理速度が遅く、装置の大型化、処理速度の向上が開発ポイントになっている。一方、低温晶析法による予備試験の結果<sup>6)</sup>、TBPとnドデカンとを粗分離できる可能性のあることが判ってきた。

TBP-nドデカン系からなる混合溶媒を低温晶析法により分離・再生する際に、分離の可能性及び精製の程度を予想するためには、先ずその系の固液平衡関係を知る必要がある。特に、混合系溶液からの晶析分離の場合、処理対象溶液の固液平衡状態、すなわち、理想系か非理想系か、単純共融系か固溶体系物質かによりその分離効率が異なる。単純共融系混合溶液の場合には分離効率が他の系に比べて高いことが一般に知られている。

低温晶析法の基本ベースになるTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡関係に関する文献は、これまでアルカリ洗浄法が溶媒再生処理の主流であったためにほとんどない。わずかにTBP-水系についての固液平衡関係の文献<sup>7)</sup>があるにすぎない。このことは、低温技術の溶媒再生処理への適用性について検討していないことを示している。

今回は、低温晶析法による溶媒再生処理技術を検討するための第1ステップとして、TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図を示差走査熱量計により測定した結果について報告する。

## 2. 実験装置及び実験方法

### 2.1 試薬及び実験装置

#### 2.1.1 試薬

##### (1) りん酸トリ-*n*-ブチル $[[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{PO}]$

市販の特級試薬（関東化学工業製）の精製処理を行わずそのまま使用した。試薬の主な物性値を下記に示す。なお、TBP及び*n*ドデカンの純度はいずれもガスクロマトグラフィにより測定した値である。

- 密度  $[d_{20}]$  : 0.979
- 屈折率  $[n^{20}]$  : 1.424
- 純度 :  $\geq 99.5\%$

##### (2) *n*ドデカン $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]$

TBPと同様に市販の特級試薬（関東化学工業製）の精製処理を行わずそのまま使用した。試薬の主な物性値を下記に示す。

- 密度  $[d_{20}]$  : 0.748~0.752
- 屈折率  $[n^{20}]$  : 1.420~1.423
- 純度 :  $\geq 99\%$

##### (3) 混合溶媒

TBP-*n*ドデカン系混合溶媒の固液平衡図を測定するため、表-2.1に示すように上記試薬を用いてTBP濃度を10vol%間隔で0~100vol%まで変化させた混合溶媒を調整した。なお、TBP濃度95vol%以上の領域については97.5vol%を追加した。

表-2.1 TBPと*n*ドデカン系溶媒の混合組成比

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TBP(vol%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	97.5	100
<i>n</i> ドデカン(vol%)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5	2.5	0

#### 2.1.2 実験装置

2成分系混合溶液の固液平衡関係は、通常圧力一定（1気圧の場合が多い）のもとで測定するが、その測定装置として示差熱分析（Differential Thermal Analysis, DTA）や補償方式の示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）が用いられる。

今回の測定装置は、DTAと比べて次のような利点があげられるDSCを採用した。

- (1) 試料と標準物質（通常空の容器）との温度差がゼロに近いので、両者の熱リーク、その他の熱的環境をそろえやすく相殺できる
- (2) 原則的にはカロリメトリーに試料依存性のパラメータが無視できる
- (3) エネルギー補償量そのものが測定できる
- (4) 定量性が優れている

実際に使用した示差走査熱量計（DSC）の主な仕様を表-2.2に示す。また、本装置の検出部構造は熱流速型を採用しており、その検出部の基本的な構造図を図-2.1に示す。

表-2.2 示差走査熱量計（DSC）装置の主な仕様

装 置	セイコウ電子工業製示差走査熱量計（DSC-210型）
温 度 範 囲	-150～700℃
測 定 レ ン ジ	±100 μW/f.s.～±100 mW/f.s.
プログラム速度	0.01℃/min～100℃/min
試 料 量	最大100 μℓ （オープン試料容器使用時） 最大 15 μℓ （密封試料容器使用時）

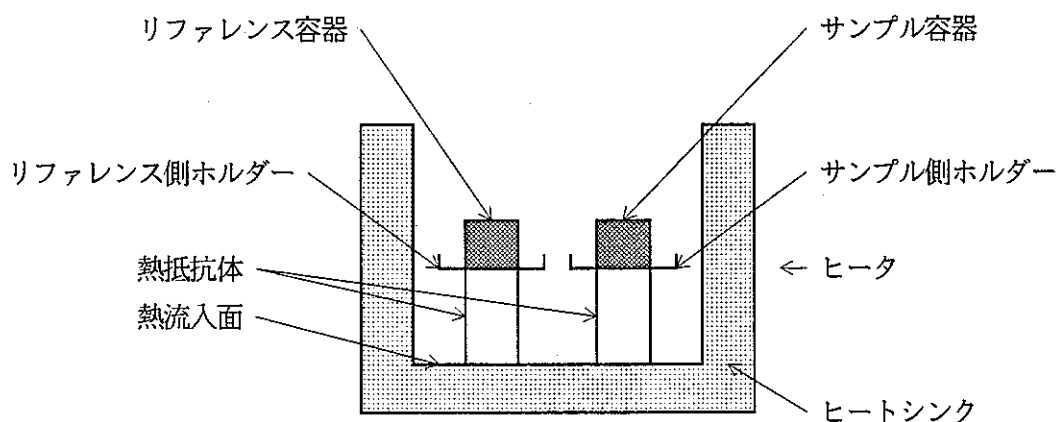


図-2.1 示差走査熱量計検出部の構造図

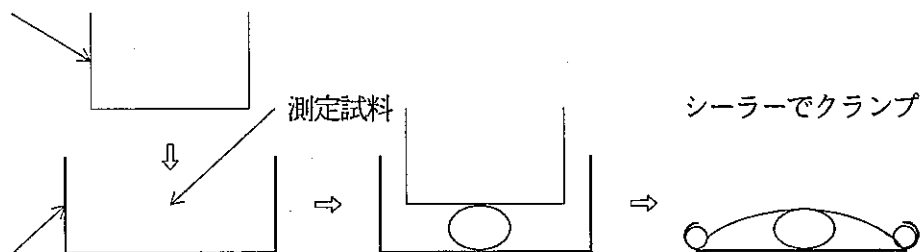
## 2.2 実験方法

組成比を変えたTBP — nドデカン系混合溶媒（5 μℓまたは10 μℓ）をマイクロピペットで分取し、アルミニウム製サンプル容器（15 μℓ）に入れる。図-2.2に示すようにアルミニウム製の蓋をしたのち、シーラーでクリンプする。また、リファレンス側は試料側と同様の試料容器を使用

し、空の状態ですり器でクランプしたものを使用した。

測定は、表-2.3に示すような条件で昇降温速度、測定開始温度、降温-昇温に移る限界温度及び保持時間、測定終了温度を設定した。冷却装置はDSC検出部の下部に低温槽を取付け伝導ブロックを通じて冷却するタイプのものを使用し、冷媒は比較的低温まで測定できること、取り扱い易いこと及び気化するため周りを汚さないこと等から液体窒素を使用した。

アルミニウム製蓋



アルミニウム製  
サンプル容器

図-2.2 測定試料の調整法

表-2.3 示差走査熱量計の測定条件

項 目	条 件
試料容器	アルミニウム製密封容器 (15 $\mu$ l)
サンプル量	5 $\mu$ l または 10 $\mu$ l
昇温・降温速度	10 $^{\circ}$ C/min または 20 $^{\circ}$ C/min
保持時間	1~5 min



### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の凝固開始温度及び融解開始温度

各種測定条件下で測定したDSC曲線の降温及び昇温過程における転移点の温度は、それぞれのベースライン及びピーク傾斜の接線の交点からそれぞれ凝固開始温度及び融解開始温度とした。TBP-nドデカン系混合溶媒の実験結果を表-3.1に示す。

表-3.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の凝固開始温度及び融解開始温度 (1)

試料No.	TBP濃度 (vol%)	試料量 ( $\mu$ l)	降温/昇温速度 ( $^{\circ}$ C/min)	凝固開始温度 ( $^{\circ}$ C)	融解開始温度 ( $^{\circ}$ C)	平均温度 ( $^{\circ}$ C)
1-1	0	5	10	-16.87	-10.32	-13.60
-2		10	10	-15.76	-10.65	-13.21
-3		10	20	-17.60	-8.67	-13.14
-4		10	20	-17.36	-8.53	-12.95
2-1	10	5	10	-17.62	-12.35	-14.99
-2		10	20	-19.33	-12.17	-15.75
-3		10	20	-19.33	-12.52	-15.93
3-1	20	5	10	-19.97	-13.12	-16.55
-2		10	20	-22.89	-12.37	-17.63
-3		10	20	-16.40	-14.22	-15.31
4-1	30	5	10	-20.06	-13.69	-16.88
-2		10	20	-22.20	-13.77	-17.99
5-1	40	5	10	-21.50	-13.93	-17.72
-2		10	5	-21.25	-14.86	-18.06
-3		10	20	-21.19	-14.01	-17.60
-4		10	10	-21.78	-13.61	-17.70
-5		10	15	-23.38	-13.65	-18.52
-6		10	10	-18.67	-16.35	-17.51
-7		10	20	-21.38	-12.71	-17.05
-8		10	20	-23.80	-12.94	-18.37
-9		10	30	-23.11	-12.50	-17.81

表-3.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の凝固開始温度及び融解開始温度(2)

試料No.	TBP濃度 (vol%)	試料量 ( $\mu\ell$ )	降温/昇温速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	凝固開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	融解開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	平均温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
6-1	50	5	10	-22.41	-15.17	-18.79
-2		5	10	-22.33	-14.75	-18.54
-3		10	20	-21.87	-14.63	-18.25
7-1	60	5	10	-23.22	-15.58	-19.40
-2		5	10	-22.29	-16.29	-19.29
-3		10	20	-24.93	-16.04	-20.49
8-1	70	5	10	-25.38	-18.15	-21.77
-2		10	20	-24.86	-17.76	-21.31
9-1	80	5	10	-30.08	-19.95	-25.02
-2		10	5	-26.94	-22.38	-24.66
-3		10	10	-30.55	-20.82	-25.69
-4		10	15	-31.25	-20.63	-25.94
-5		10	20	-32.50	-19.50	-26.00
-6		10	20	-30.98	-20.98	-25.98
-7		10	30	-32.90	-19.93	-26.42
10-1	90	5	10	-38.35	-27.01	-32.68
-2		10	20	-40.57	-----	-----
11-1	95	5	10	-47.89	-32.81	-40.35
-2		10	20	-51.50	-----	-----
12-1	97.5	5	10	-62.05	-40.12	-51.09
-2		10	20	-62.60	-----	-----

-----: 凝固開始温度の判定ができないことを示す。

### 3.2 昇降温速度と凝固開始温度及び融解開始温度

DSC測定時の昇降温速度は、凝固温度及び融解温度の測定値に影響を及ぼすことが考えられるため、TBP-nドデカン系混合溶媒のTBP組成比が40vol%と80vol%の試料について、昇降温速度を5～30°C/minの範囲で変えてDSC測定を行い、その影響を評価した。測定結果をそれぞれ図-3.1～3.2に示す。

昇降温速度は、速度が速い方が試料内部の温度勾配が大きくなるため、単位時間当たりの流れる熱も増すので見掛け上感度が上がることになる。また、転移等の熱変化がある場合には、温度勾配が大きい方が流れる熱も多く転移を短時間で終わる。しかし、その分だけ試料内部の温度変化も大きくなる。したがって、転移についても昇降温速度が大きい方が見掛け上感度が上がることになる<sup>8)</sup>。

また、結晶性高分子の融解の場合のように、ある温度幅で転移するような時には、試料量(試料厚)を変えて測定し、ピーク温度やピーク開始点、終了点等を試料量零に外挿するようなことを行う必要がある。

図-3.1～3.2に示すように、昇降温速度が速いほど凝固開始温度が低めに現れるのに対して、融解開始温度は高めになった。その傾向は昇降温速度が10～15°C/min以下で大きく変化しており、凝固開始温度と融解開始温度の差は昇降温速度が遅くなるほど急激に少なくなる傾向が認められた。しかし、凝固開始温度と融解開始温度の平均温度は、昇降温速度に関係なくほぼ一定の値を示した。このことから、固液平衡図作成時にはこの平均温度を使用することにより、測定条件の影響が抑制できるものと考え、この平均温度を液相線の値とした。

また、DSC測定時の凝固開始温度と融解開始温度とのずれは、測定データのDSC曲線から過冷却の現象のようにも考えられるが、

- (1) データが極めて良い再現性を示すこと
- (2) 測定試料量が少ないことも考慮する必要があるが、あとで示すように試料量が5 $\mu$ lと10 $\mu$ lで測定値に大きな差がないこと
- (3) 図-3.1～3.2に示したように、凝固開始温度と融解開始温度は昇降温速度の影響を受け、10°C/min以下の低速で測定した場合、その影響が顕著に現れること

等からDSC測定装置固有の装置定数と考えられる。本来、両者の値は一致するものと考えられるので、測定試料と類似の標準物質(凝固または融解開始温度既知)で装置定数を補正しておく必要がある。しかし、今回の測定では凝固・融解両方の値を測定しているので、その平均温度を液相線の温度としても妥当な温度と考えられる。

### 3.3 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図

TBP-nドデカン系混合溶媒の試料量及び昇降温速度をそれぞれ5 $\mu$ l、10°C/min及び10 $\mu$ l、20°C/minの2条件でDSCを測定し、曲線から凝固開始温度、融解開始温度及び平均温度を求め、TBP組成比との関係を求めた。測定結果をそれぞれ図-3.3～3.4に示す。

DSC測定時の昇降温速度は、凝固開始温度及び融解開始温度の測定値に影響し、速いほど凝固温度は低く、融解温度は高めになった。しかし、両者の平均温度は昇降温速度に関係なくほぼ一定値を示した。また、DSC測定時の試料量の差による影響は顕著に認められなかった。このため、固液平衡図作成時の液相値は測定条件の影響を抑制できることから、この平均温度を使用することとした。

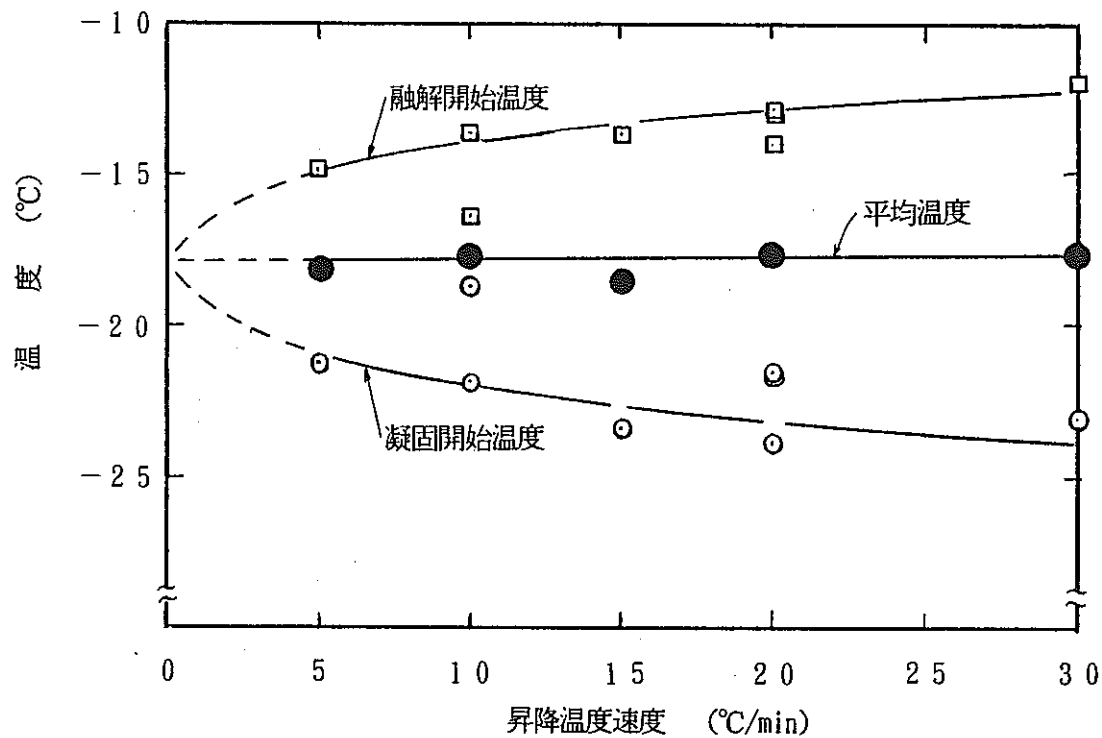


図-3.1 昇降温速度による凝固開始温度と融解開始温度への影響 (1)  
(40 vol% TBP-nドデカン系混合溶媒)

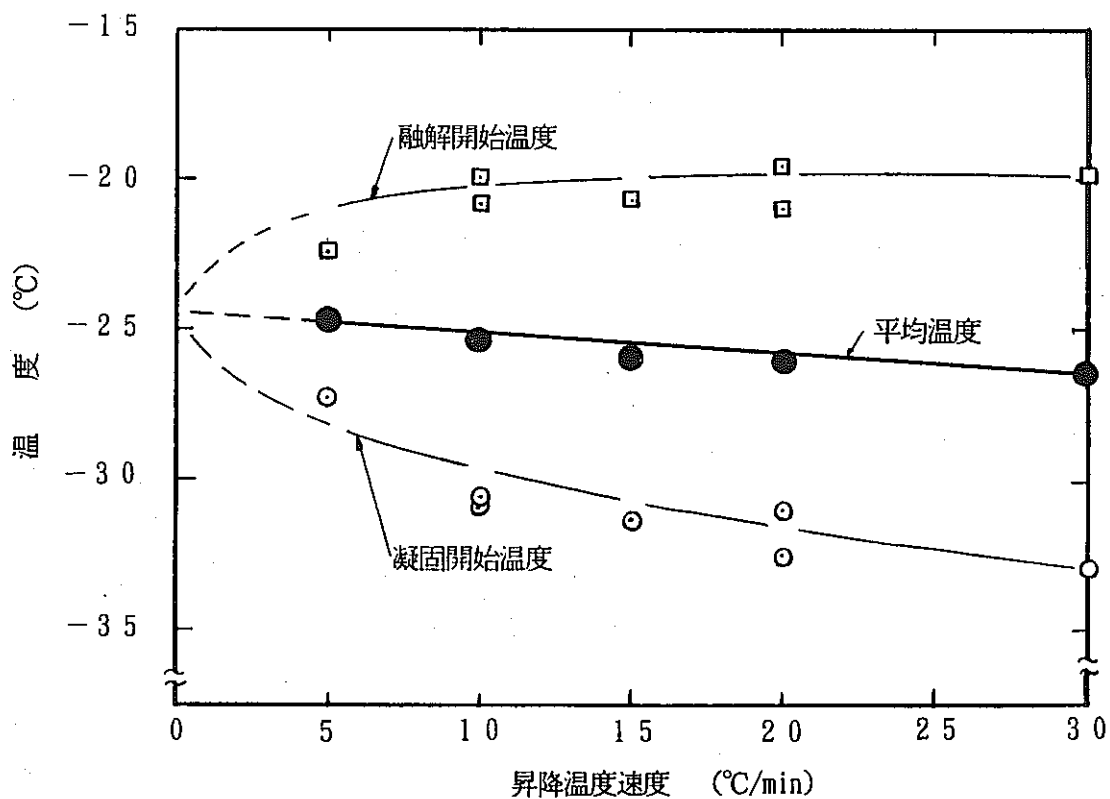


図-3.2 昇降温速度による凝固開始温度と融解開始温度への影響 (2)  
(80 vol% TBP-nドデカン系混合溶媒)

この平均温度を用いてプロットしたTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図を図-3.5に示す。

この固液平衡曲線から、次のことが確認できた。

- (1) TBP組成比が80 vol %以上になると、凝固温度及び融解温度が急に低下する傾向が認められた。特に、TBP組成比が90 vol %以上で昇降温速度20°C/minでは、昇温時のピークが小さくなるため融解開始温度の判定が困難になり、融解開始温度を求めることができなかった。
- (2) TBPが100%の場合、-130°Cでも転移点は認められなかった。
- (3) 我々の行った別の冷却晶析実験<sup>6)</sup>において、TBP-nドデカン系混合溶媒のTBP組成比が30 vol %及び50 vol %のいずれの場合でも、三角錐状の結晶が生成すること及びそれぞれの結晶物質の純度をガスクロマトグラフィにより測定した結果、99.5%以上がnドデカンであること等から、単純共融型固液平衡をとるものと考えられる。
- (4) なお、実験に使用したTBP試薬の純度の悪さからTBP組成比が高くなるとDSC曲線の乱れが生じたために、詳細な解析が困難であった。

### 3.4 測定データの信頼性等

#### 3.4.1 測定試薬の純度による影響

固液平衡測定時における問題点には、測定法自体から生ずるものや測定に用いる試料から生ずるもの等がある。例えば、今回の予備実験のように相平衡の測定時に市販の試薬を用いる場合が多いが、完全に純粋な物質を入手することが困難である。一般に、その試薬の純度及び不純物の濃度は、ガスクロマトグラフィによる分析結果として表示される値によって判断している。しかし、現実的には通常の方法では検出されない微量の不純物が多種混入している場合が多い。今回の実験に用いた試料は、市販の特級試薬であるため、必ずしも適切な試料でないことが当初から予想されていた。特に、TBP混合比が高い領域では、付図-10~付図-12に示すように、TBPの純度の悪さから相対的に不明物質の増加による影響がDSC曲線の変化として顕著に現れている。したがって、測定データの信頼性を高めるためには、使用する試薬を可能なかぎり精製操作を繰り返し、高い純度にする必要がある。

#### 3.4.2 固液平衡関係の型式判断

TBP-nドデカン系混合溶媒のように2成分系の場合には、種々の固液平衡図をとることが考えられるが、全率固溶体型か単純共融型が最も可能性がある。全率固溶体型は、両成分が完全に溶解性があること、融点が接近していることが挙げられる。これに対して、単純共融型は特に両成分の融点でかなりの差が有ること及び固相中にTBPが混入しないこと等である。TBP-nドデカン系混合溶媒の場合、実験結果と固液平衡関係の判定条件等から、単純共融型の固液平衡関係になるものとした。

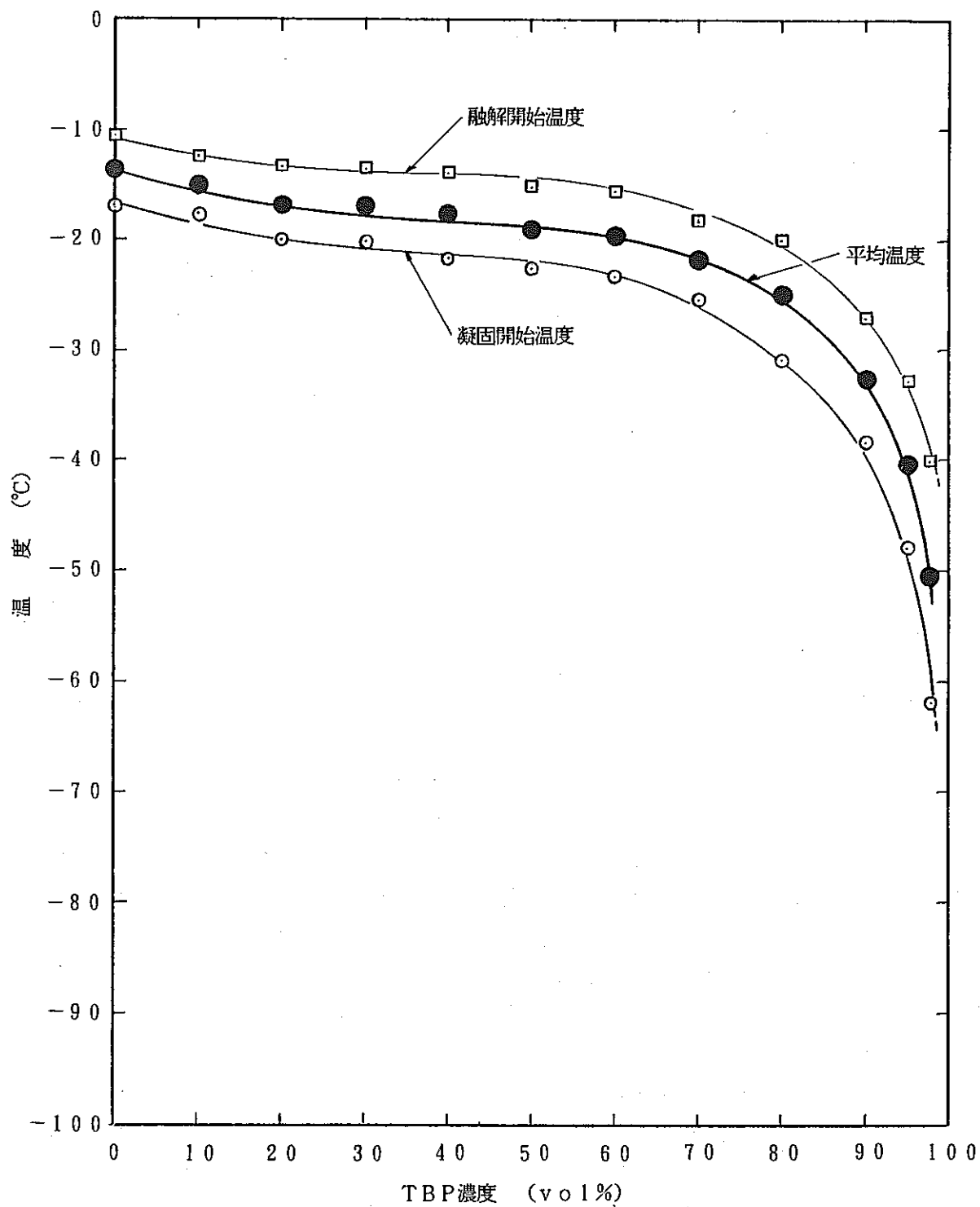


図-3.3 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡 (1)

— 凝固, 融解温度及びその平均温度 —

試料量: 10  $\mu$ l, 昇降温速度: 20°C/min

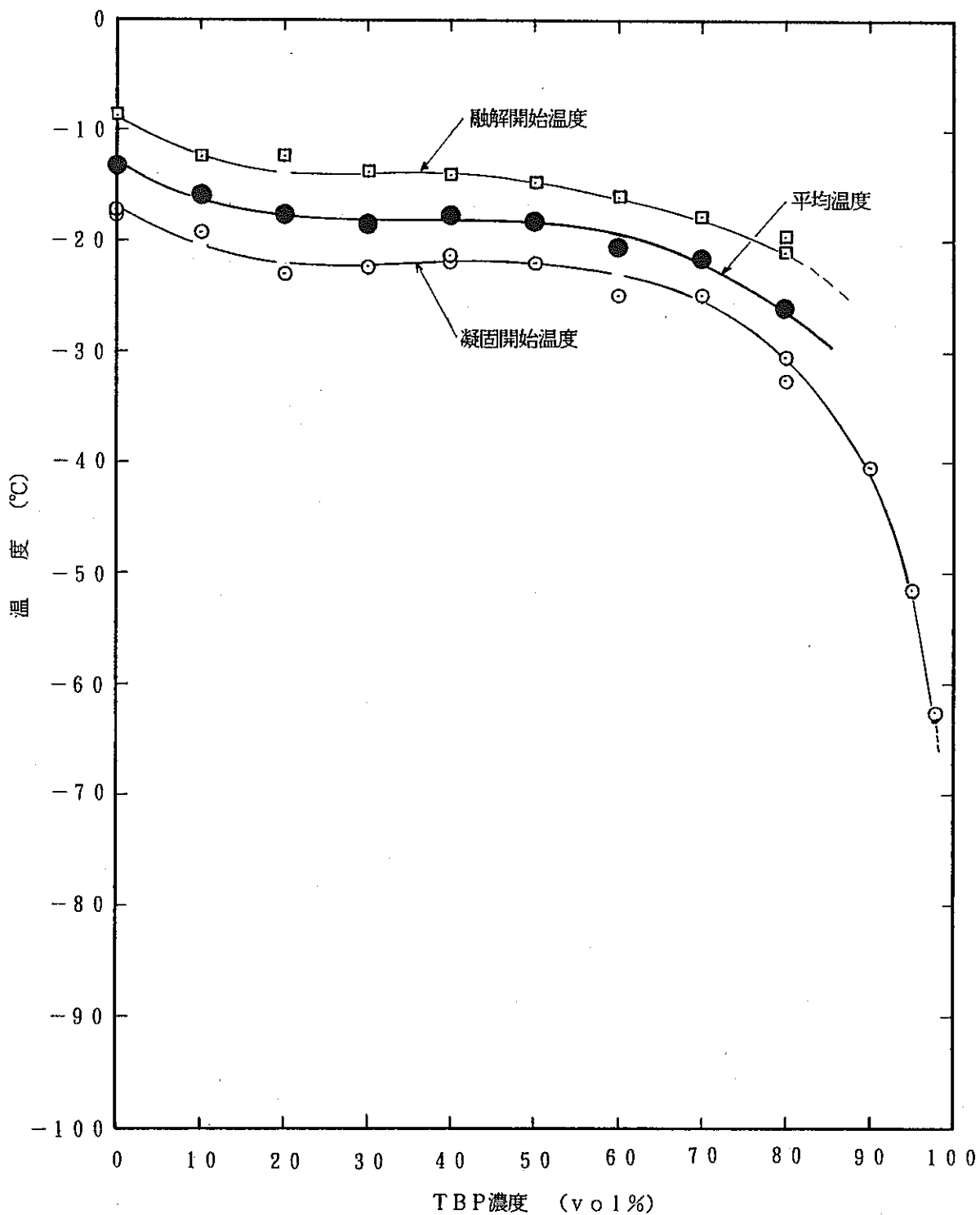


図-3.4 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡 (2)

— 凝固, 融解温度及びその平均温度 —

試料量: 5  $\mu$ l, 昇降温速度: 1.0°C/min

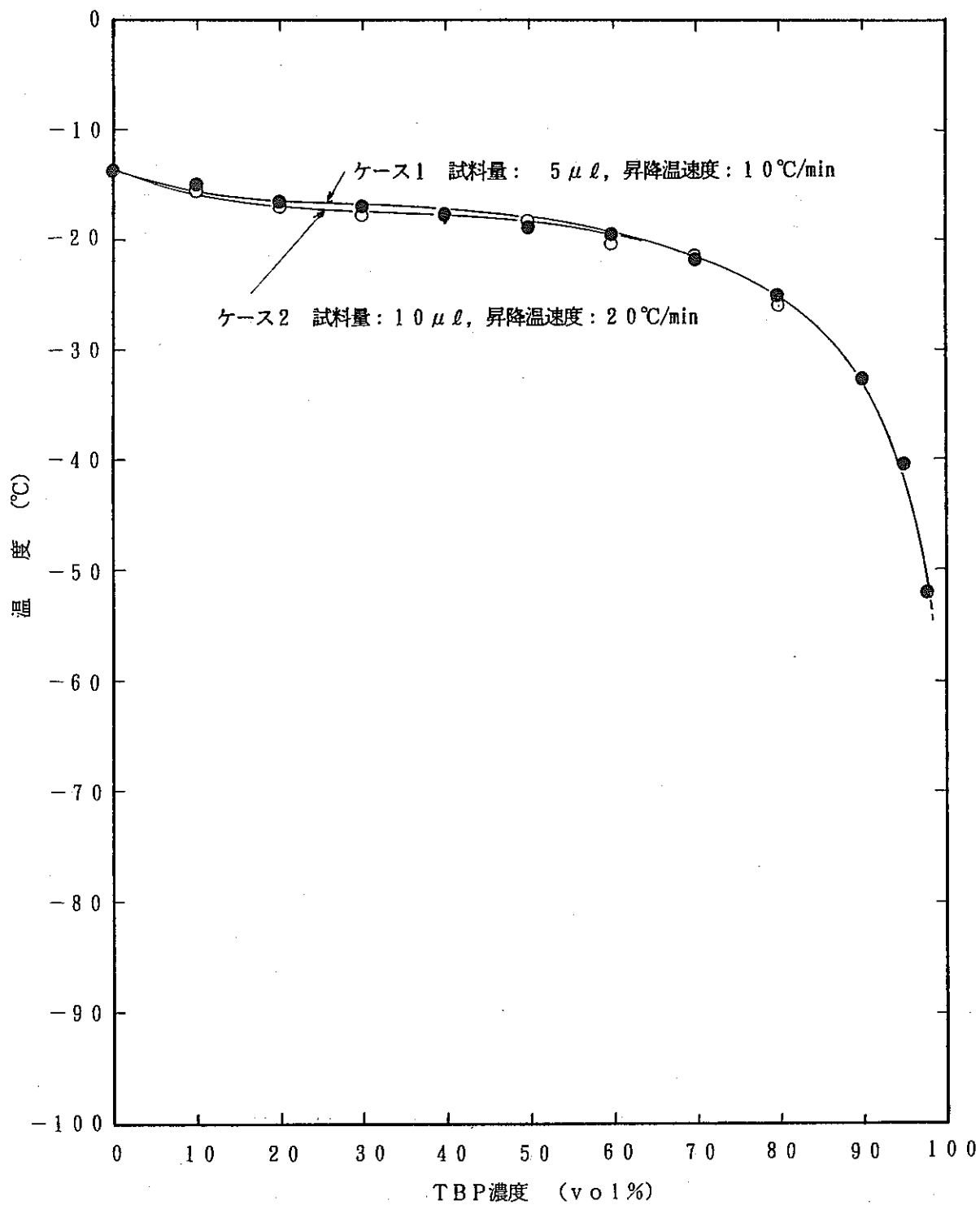


図-3.5 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡 (3)  
ケース1: 試料量: 5 μl , 昇降温速度: 10°C/min  
ケース2: 試料量: 10 μl , 昇降温速度: 20°C/min



#### 4. 結 論

低温晶析法による溶媒再生処理技術を検討するための第1ステップとして、示差走査熱量計(DSC)により、TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図を測定した結果、次のことが明らかになった。

- (1) TBP, nドデカンの融点差から単純共晶型の固液平衡関係をとることを予想していたが、測定した固液平衡図から単純共融型の固液平衡関係をとることが確認できた。
- (2) 単純共融型である場合、当然共融温度、TBPの共融組成等が求められるが、今回はTBP試薬の純度の悪さから確定した値が得られなかった。したがって、今後測定に使用する試薬の純度に充分配慮する必要がある。
- (3) さらに、今回使用した測定装置により凝固温度と融解温度に差が生じたが、この差を補正するために本系と同様な標準物質により補正係数を求める必要がある。
- (4) 本系が単純共融型の固液平衡関係をとることが確認できたことから、低温晶析時の処理条件や処理装置について最適な選定をすることにより、低温晶析法のTBP-nドデカン系混合溶媒の再生処理への適用性があることが明らかになった。

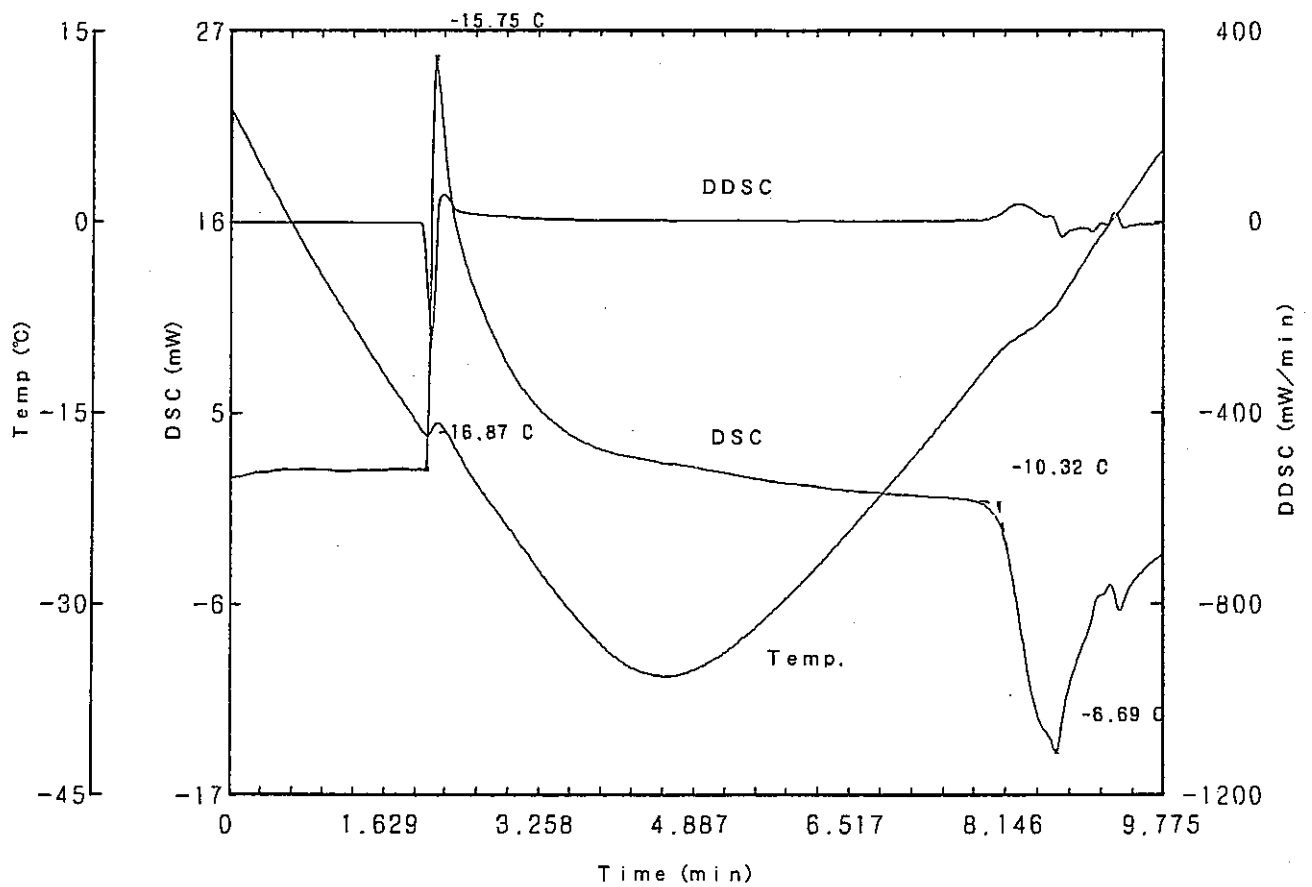
以上の測定結果から、溶媒抽出工程で使用する溶媒の低温晶析法による再生・処理の可能性が明らかになったため、今後新しい再生処理法として技術開発を進める計画である。

## 5. 参考文献

- (1) L. N. Lazarev, R. I. Lyubtsev, B. Ya. Galkin, V. G. Voden and V. N. Romanovskiy; "Requirements for extraction systems allowing for maximum radiation loads in the reprocessing of FNR fuel elements", ERDA-Tr-199 (1976)
- (2) B. -G. Brodda and E. Merz; "Über die Wirksamkeit von Ammoniumcarbonate und Ammoniaklösungen bei der Tributylphosphat-Solventwäsche", Atomkernenergie/Kerntechnik, vol. 43, p. 114~p. 116 (1983)
- (3) H. Goldacker, H. Schmieder; F. Steinbrunn and L. Stieglitz, "A newly developed solvent wash process in nuclear fuel reprocessing decreasing the waste volume", Kerntechnik vol. 18, p. 426~p. 430 (1976)
- (4) O. K. Tallent and J. C. Mailen; "An Alternative Solvent Cleanup Method Using a Hydrazine Oxalate Wash Reagent", Nucl. Technol., vol. 59, p. 51 ~p. 62 (1982)
- (5) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker and H. Hausberger; "Electrolytic Techniques in the Purex Process", ORNL-tr-2999 (1974)
- (6) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁; "劣化溶媒の低温処理", 日本原子力学会年会要旨集 (第II分冊), L37, p. 247 (1990)
- (7) W. W. Schulz and J. D. Navratil; "Science and Technology of Tributyl Phosphate", vol. 1 p. 38, CRC Press Inc. (1984)
- (8) 日本熱測定学会編, "熱分析の基礎と応用 —— 生物からセラミックスまで, その多彩な展開 ——", p. 33, (株式会社科学技術社 (1985))

資料編

TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線 (付図-1~12)  
(TBP濃度: 0~97.5 vol%)



付図-1 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 0 vol% (表-3.1の1-1)

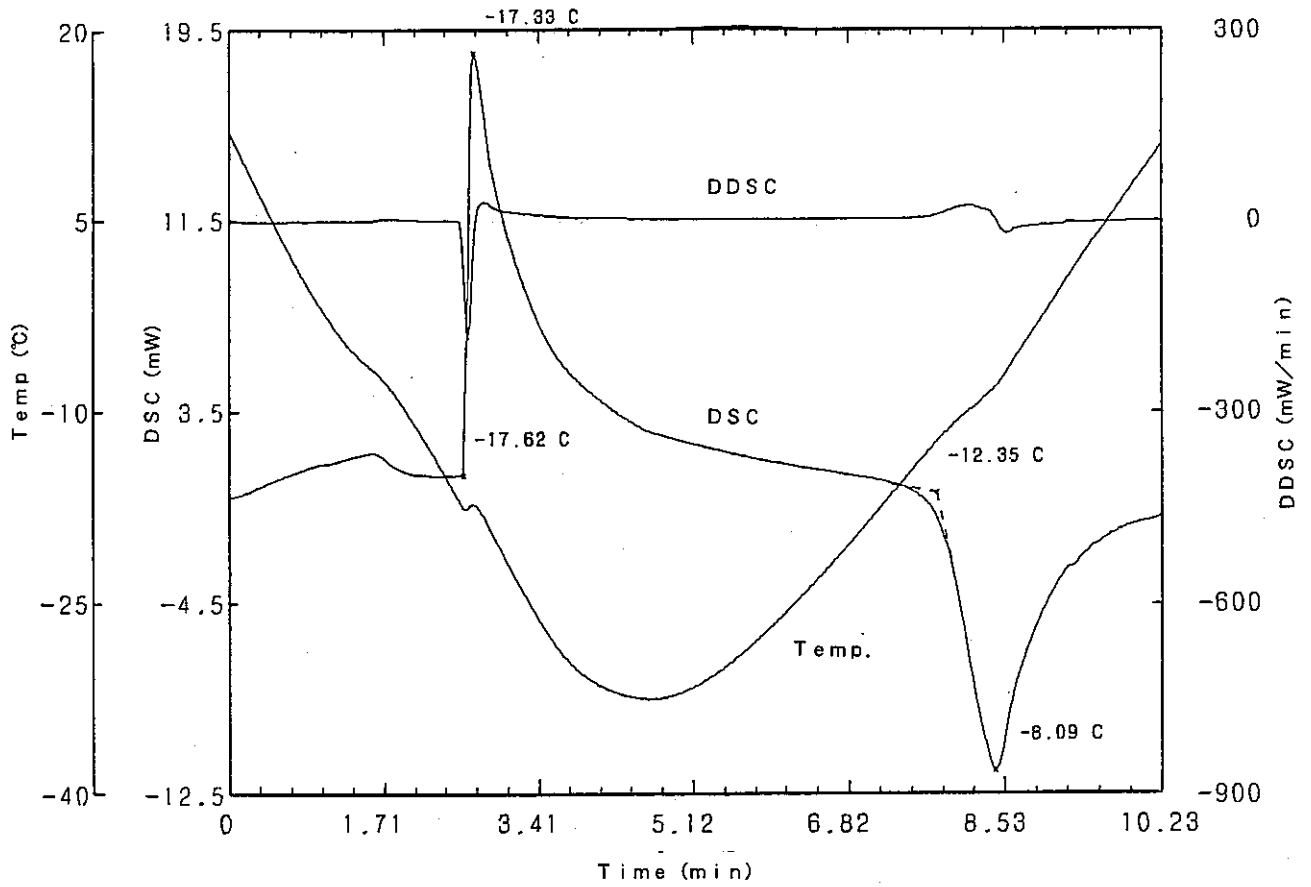
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

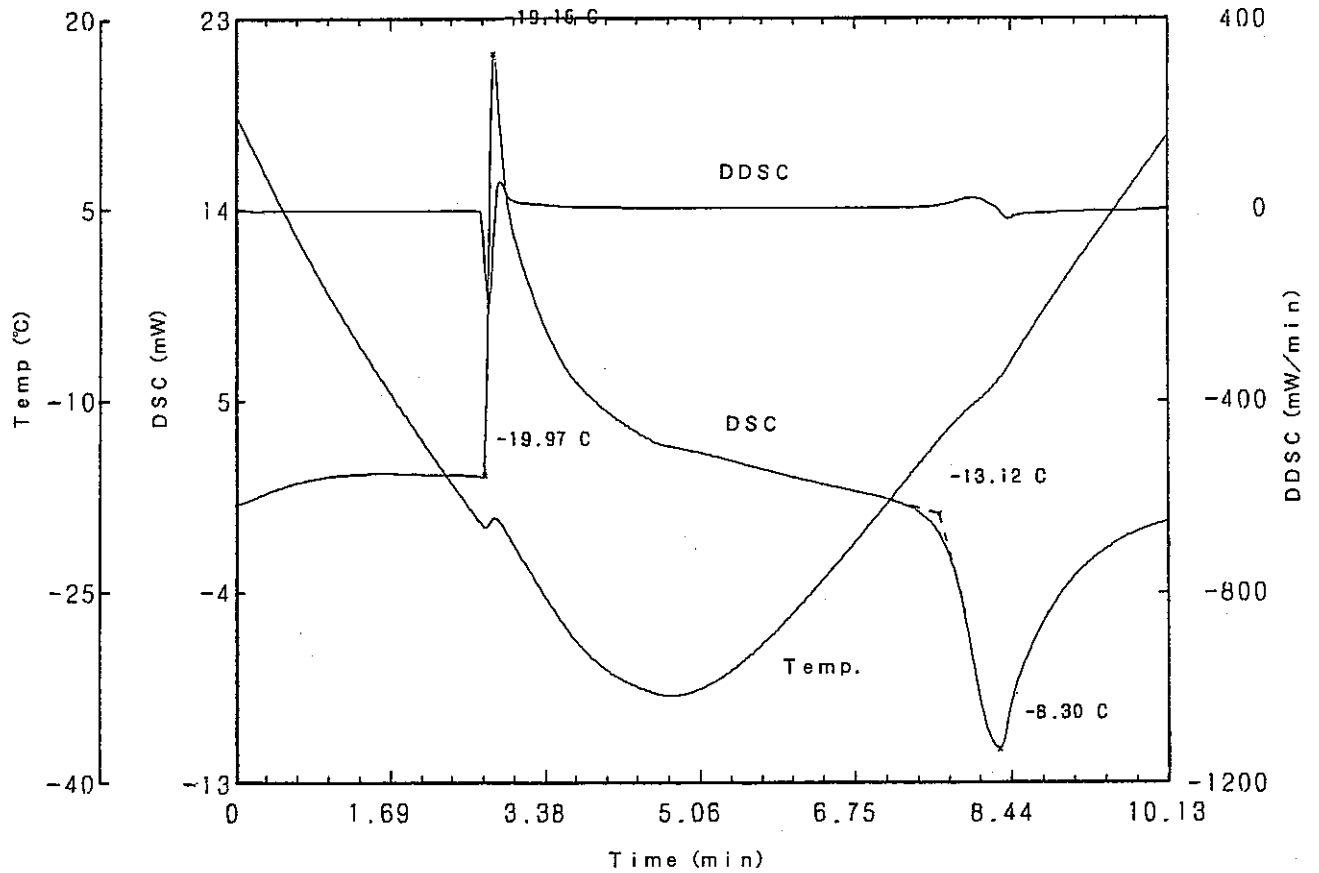
昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-2 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線  
 TBP組成 : 10 vol% (表-3.1の2-1)  
 対象 : 空気  
 試料量 : 5  $\mu$ l  
 昇降温速度 : 10°C/min  
 試料容器 : Al, 密封型  
 冷媒 : 液体窒素



付図-3 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 20 vol% (表-3.1の3-1)

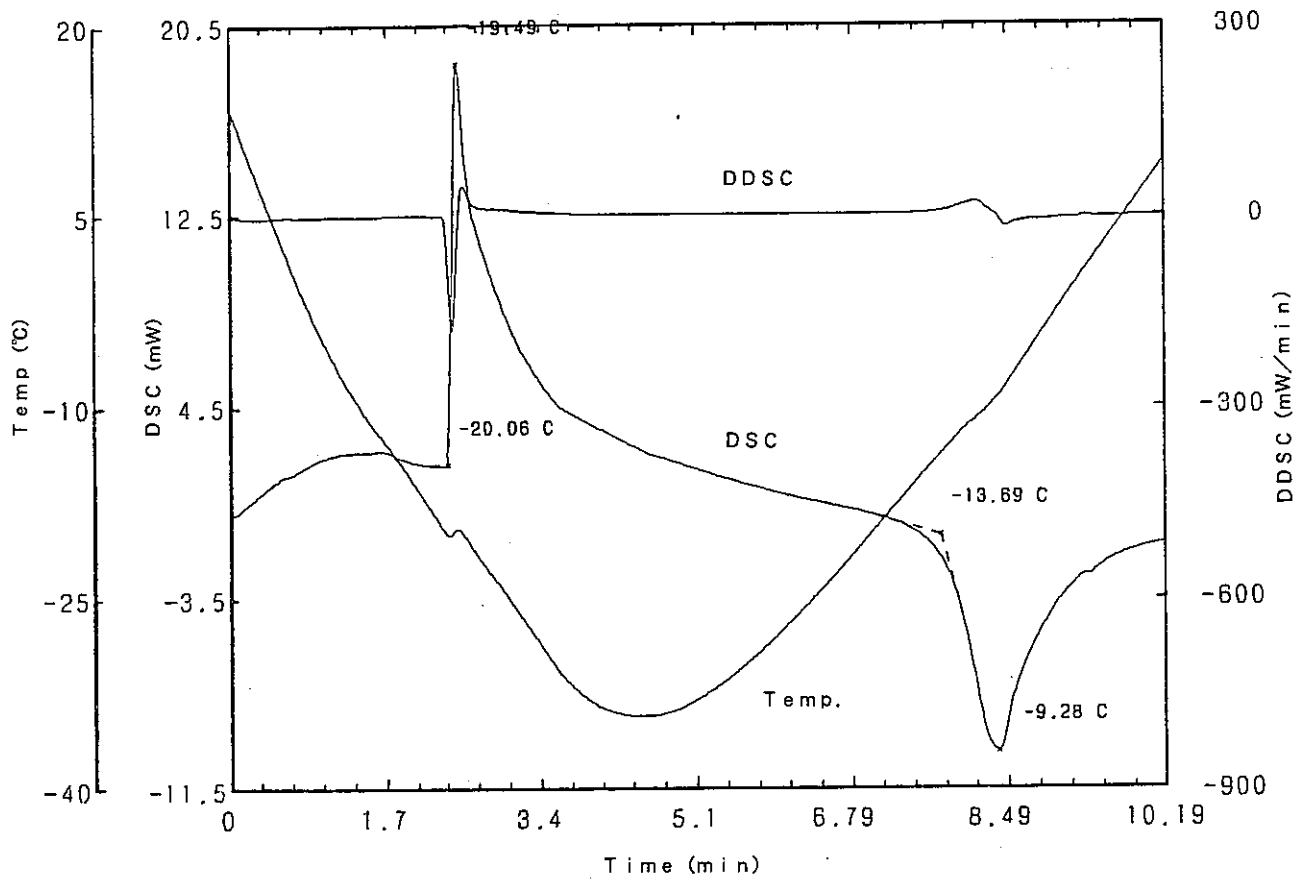
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

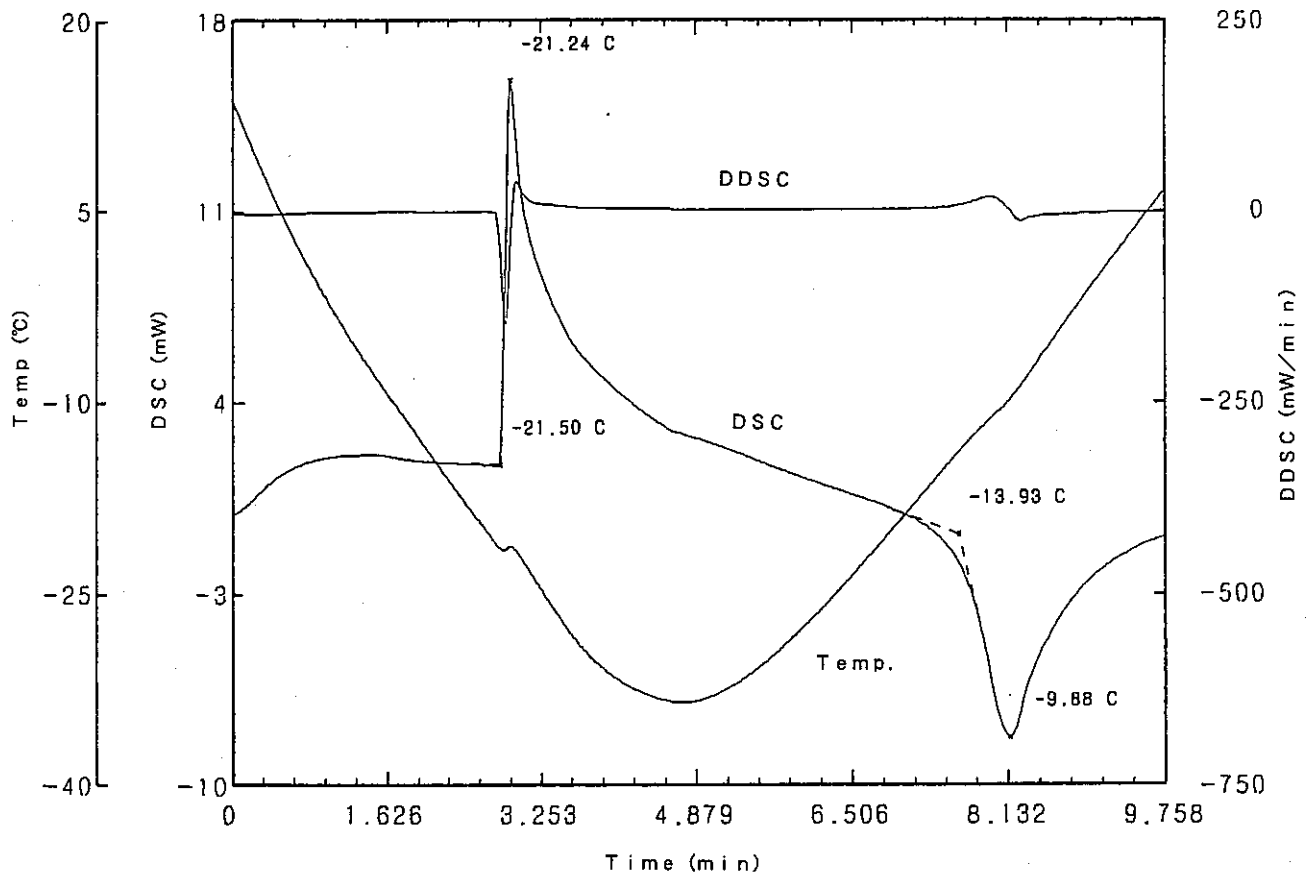
試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-4 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 30 vol% (表-3.1の4-1)  
 対象 : 空気  
 試料量 : 5  $\mu$ l  
 昇降温速度 : 10  $^{\circ}$ C/min  
 試料容器 : Al, 密封型  
 冷媒 : 液体窒素



付図-5 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 40 vol% (表-3.1の5-1)

対象 : 空気

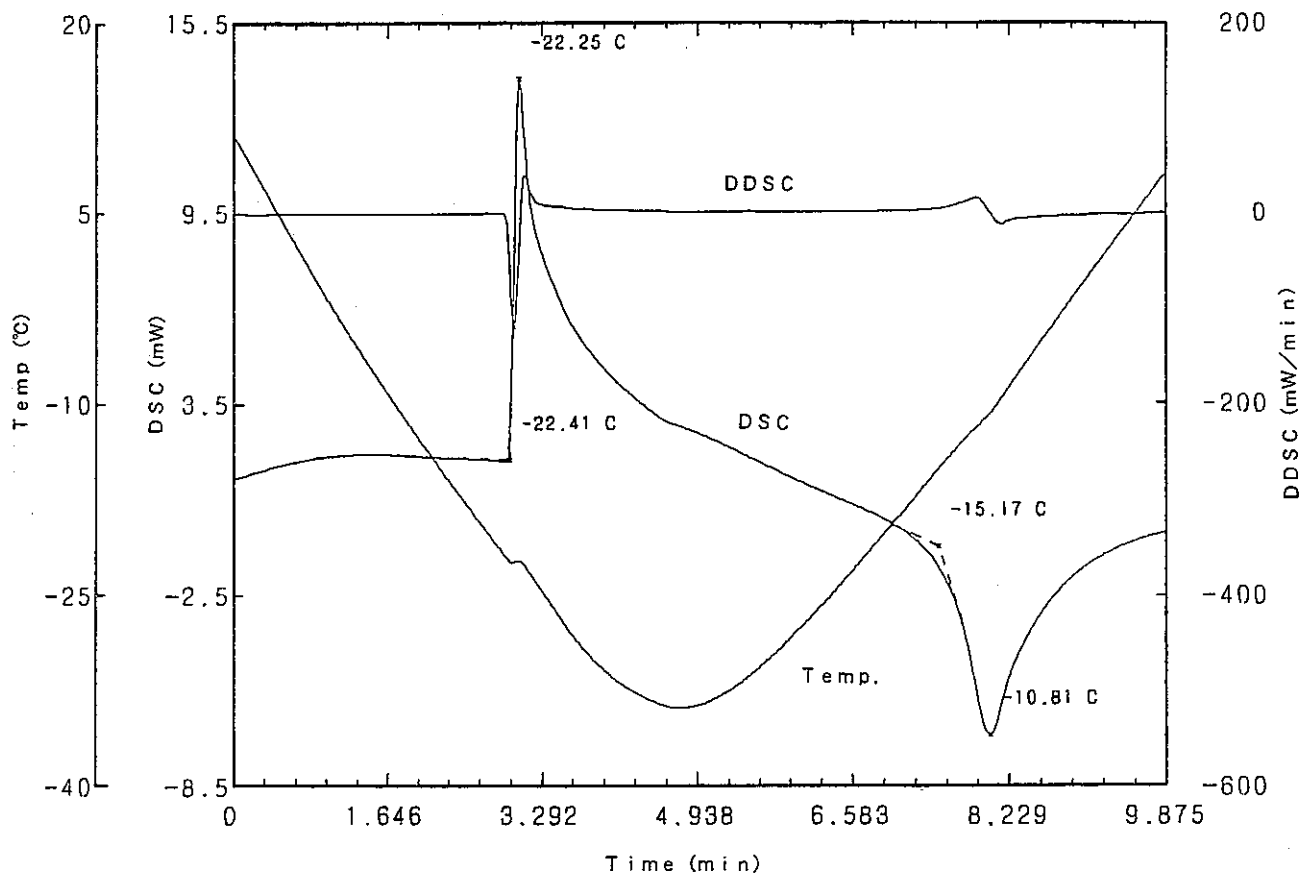
試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素





付図-6 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 50 vol% (表-3.1の6-1)

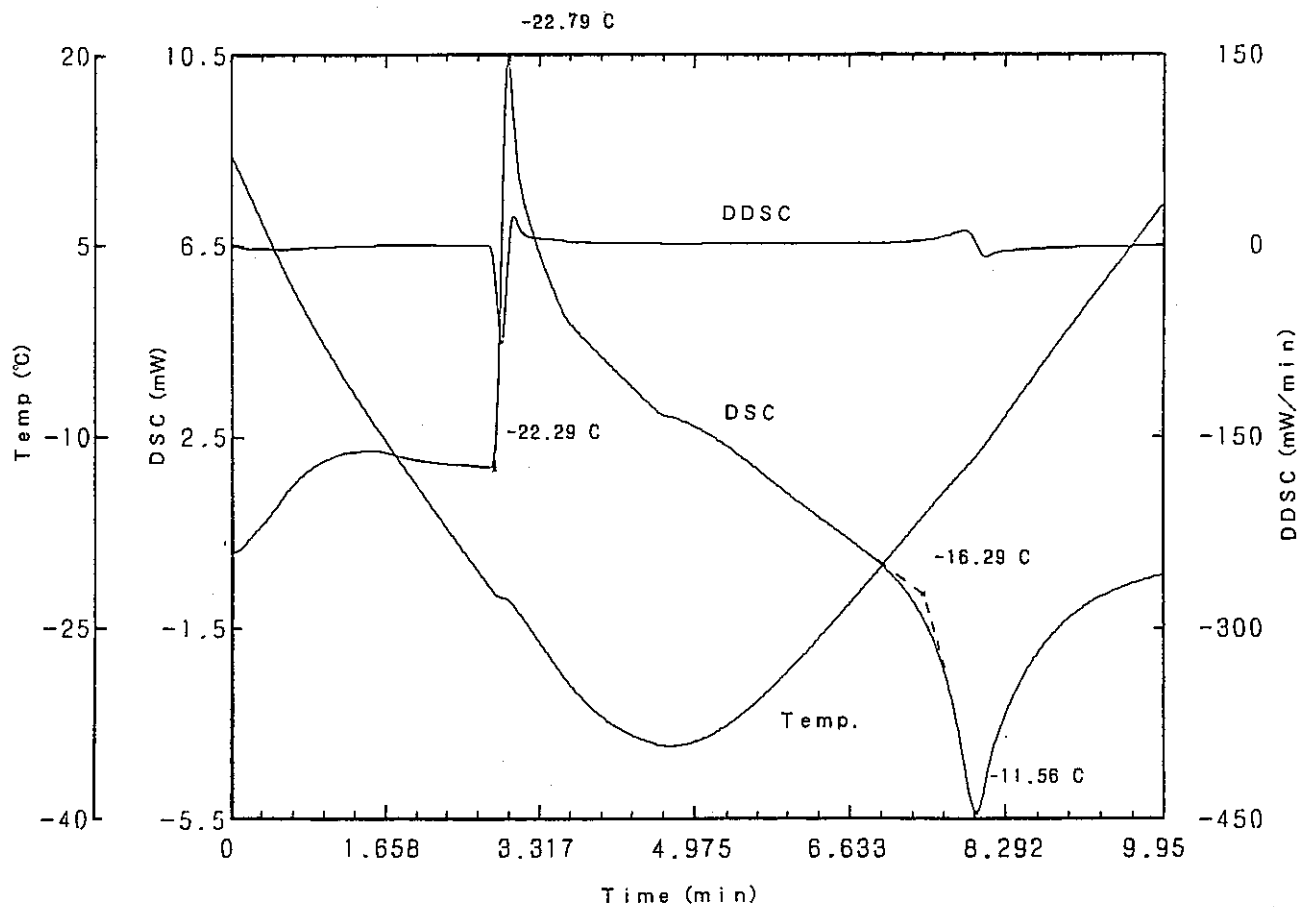
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-7 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 60 vol% (表-3.1の7-1)

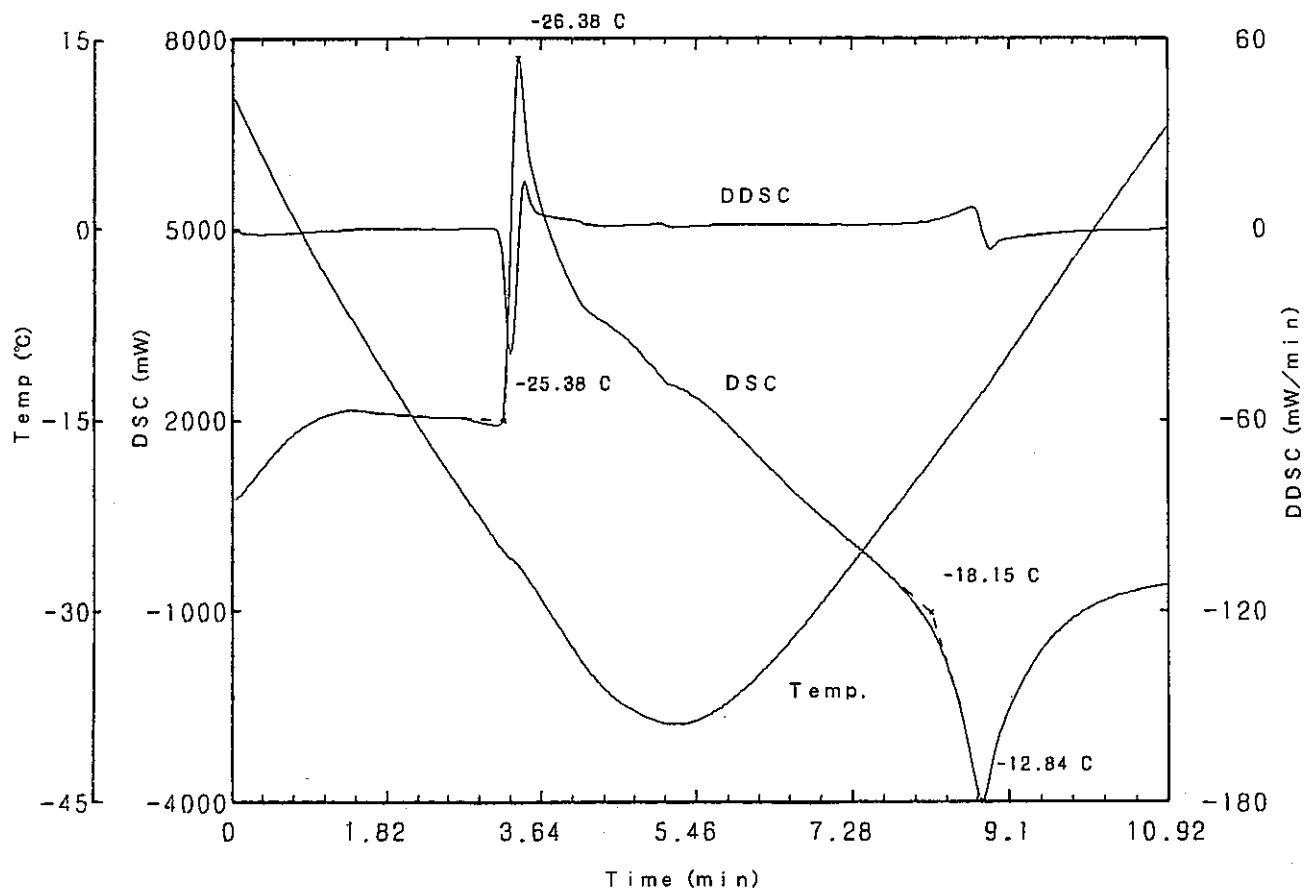
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-8 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 70 vol% (表-3.1の8-1)

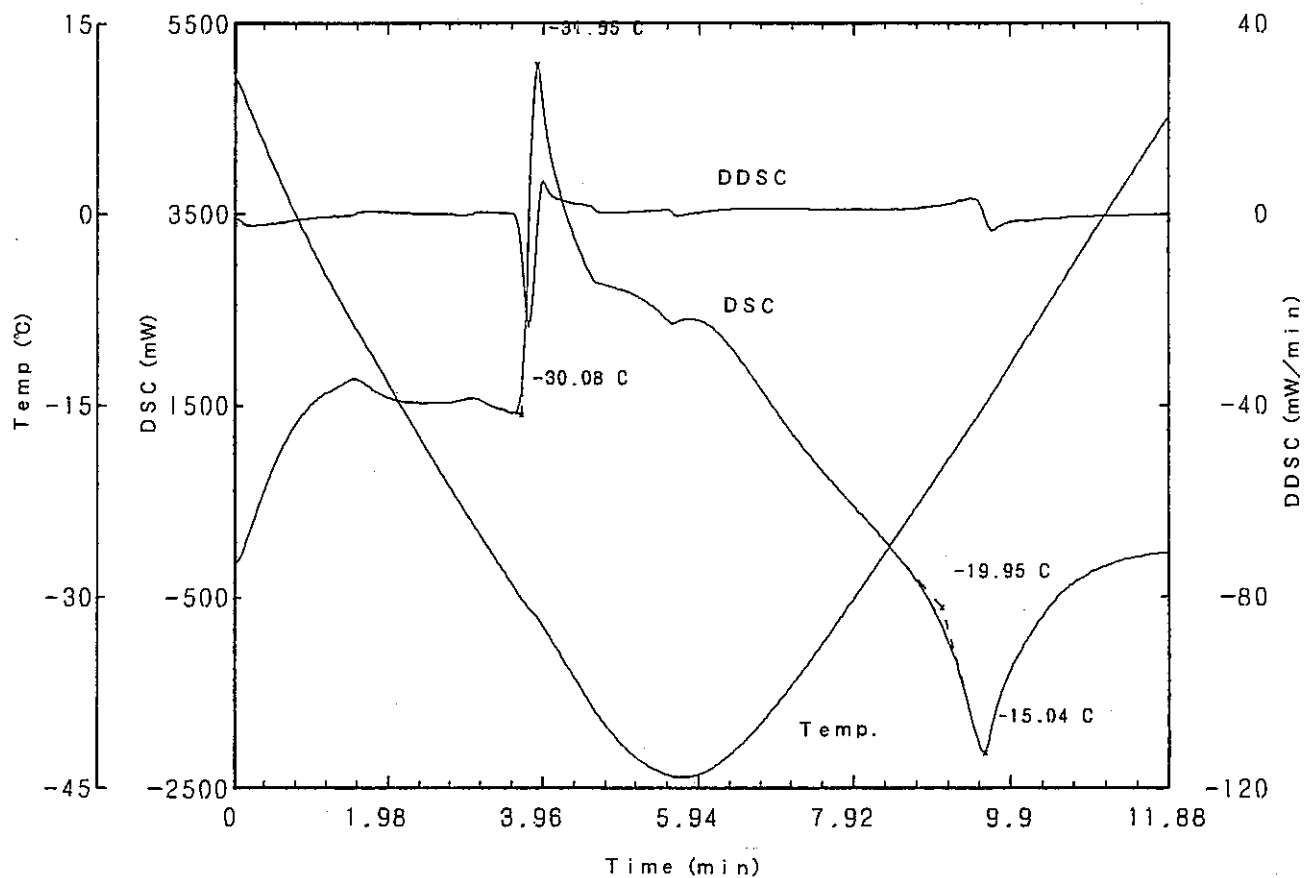
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-9 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 80 vol% (表-3.1の9-1)

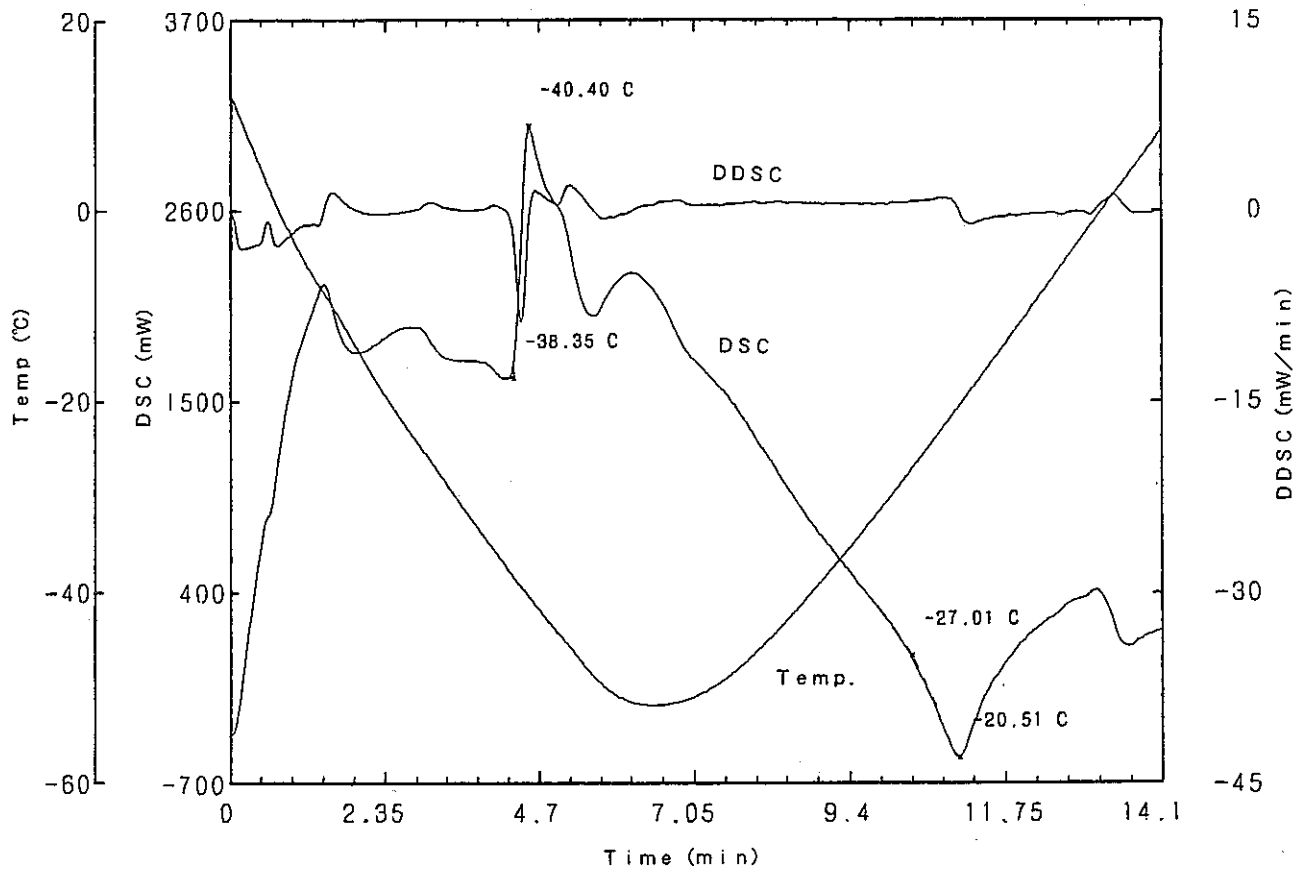
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-10 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 90 vol% (表-3.1の10-1)

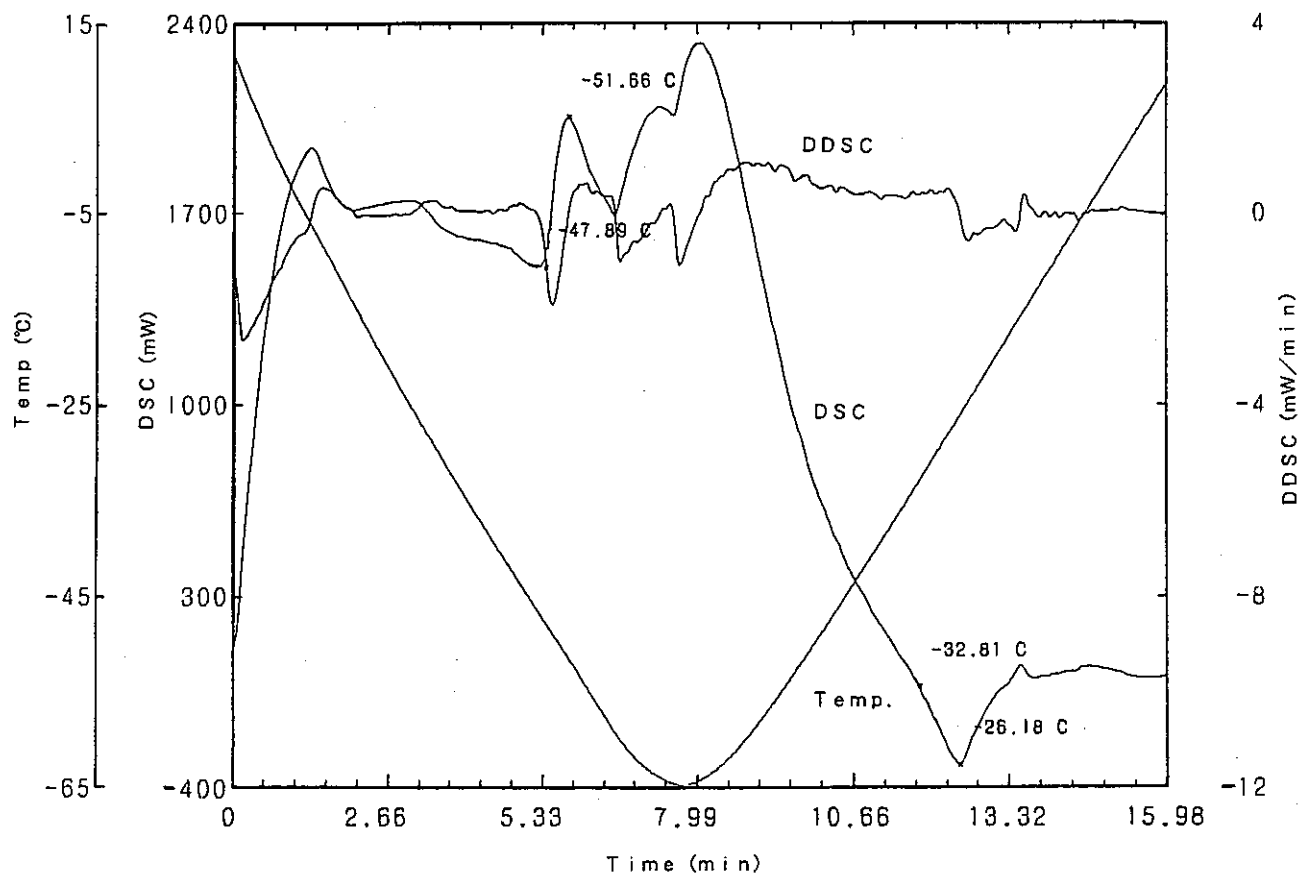
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-11 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 95 vol% (表-3.1の11-1)

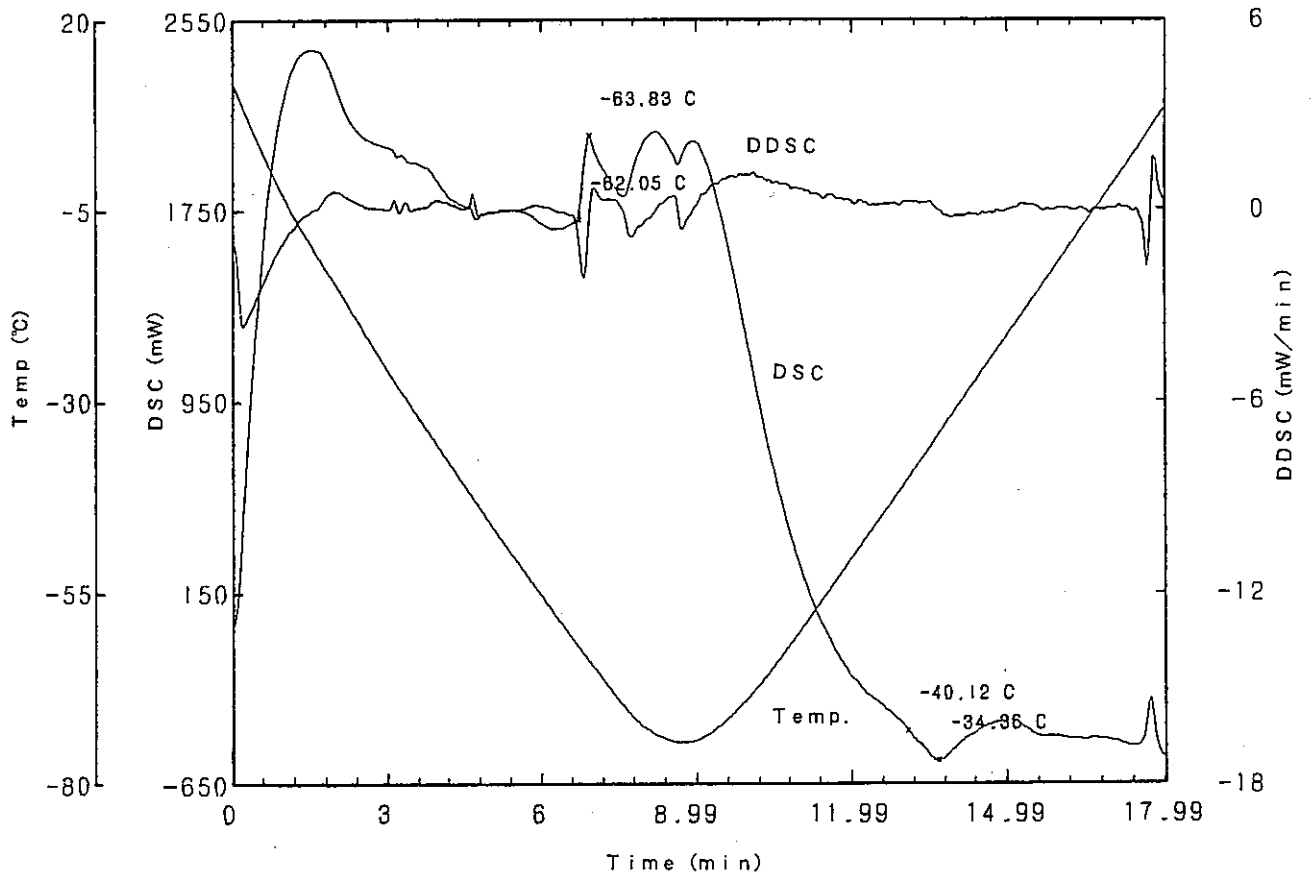
対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素



付図-12 TBP-nドデカン系混合溶媒のDSC曲線

TBP組成 : 97.5 vol% (表-3.1の12-1)

対象 : 空気

試料量 : 5  $\mu$ l

昇降温速度 : 10°C/min

試料容器 : Al, 密封型

冷媒 : 液体窒素