

本資料は 年 2001. 6. 6 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

## CMPOを用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動 (I)

1992年4月

動力炉・核燃料開発事業団  
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



## CMPOを用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動 (I)

駒 義和<sup>\*</sup>, 石井 太郎<sup>\*\*\*</sup>  
小沢 正基<sup>\*</sup>, 河田 東海夫<sup>\*\*</sup>

### 要 旨

Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (O $\phi$ D[iB]CMPO)は、III価のアクチニドを抽出するために開発された抽出剤であり、高レベル放射性廃液からAmやCmを効果的に回収できる。しかし、CMPOは単独で用いることはできず、n-パラフィンやトリクロロエチレンなどの希釈剤、およびTBPなどの相改質剤と混合して用いる必要がある。特に、被抽出化学種の装荷量を上げるためには第三相の生成を抑制することが不可欠である。

本実験では、溶媒としては0.2M CMPOと1.0M TBPをn-dodecaneで希釈したものを主に用い、硝酸抽出、Nd抽出、UとNdの抽出のそれぞれについて、温度、水相中濃度、TBP濃度に対する依存性等を調べた。

CMPOを抽出剤として使用する系では硝酸のみの抽出でも第三相が生成する場合があり、さらに第三相の生成は可逆的な過程であることを示した。また、温度、TBP濃度を上げることにより、より高濃度の溶液を処理の対象とできる可能性を示すことができた。生成する第三相の体積変化の点では被抽出化学種の濃度が高くなると体積が減少する様子が観察され、複数の元素の抽出では、それぞれの錯体間の相互作用は無視できることが分かった。

---

\* 再処理技術開発部 機器材料開発室  
\*\* 再処理技術開発部  
\*\*\* 常陽産業(株)

Behavior of third Phase Formation in Solvent Extraction using CMPO (I)



Yoshikazu Koma<sup>\*</sup>, Taro Ishii<sup>\*\*</sup>, Masaki Ozawa<sup>\*</sup>, Tomio Kawata<sup>\*</sup>

Abstract

Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide (O  $\phi$  D[iB]CMPO) was developed to extract trivalent actinides and is able to extract Am and Cm from HLLW. But, CMPO is needed to be used with n-paraffin or tri-chloro ethylene as diluent and TBP as phase modifier. Particularly, to obtain high solvent loading third phase formation should be avoided.

In this work, using 0.2M CMPO and 1.0M TBP diluted with n-dodecane as solvent, each dependency on temperature and TBP concentration for extraction of nitric acid, Nd or Nd with U was studied.

When using CMPO as extractant, even in the case of extraction of nitric acid, third phase formation was found. But we found that if we select condition of temperature and/or TBP concentration carefully, concentrated solution may be processed. And in the system of extraction of two elements, complexes didn't interact each other.

---

\* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

\*\* Joyo Industry Co. Ltd., Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

## 目 次

1. 序論	1
2. 硝酸抽出時の挙動	2
2.1 目的	2
2.2 実験	2
2.3 結果と考察	4
2.3.1 第三相生成の可逆性の確認	4
2.3.2 温度の効果	4
2.3.3 第三相生成時の組成	8
3. Nd抽出時の挙動	15
3.1 目的	15
3.2 実験	15
3.3 結果と考察	15
3.3.1 初期水相Nd濃度の効果	15
3.3.2 温度の効果	19
3.3.3 第三相の生成濃度	19
3.3.4 第三相生成時の組成	23
4. UとNdが共存する状態での挙動	31
4.1 目的	31
4.2 実験	31
4.3 結果と考察	31
5. 結論	37
参考文献	38
補遺	40

## 1. 序論

Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (以下、CMPO)は、III 価のアクチニドを抽出するために開発された抽出剤であり、高レベル放射性廃液からAmやCmを効果的に回収できる。しかし、CMPOは単独で用いることはできず、n-パラフィンやトリクロロエチレンなどの希釈剤、およびTBPなどの相改質剤と混合して用いる必要がある。これは、CMPOそれ自体が粘性が高く、また、希釈した場合でも容易に第二有機相(第三相)を生成するためである。特に、被抽出化学種の装荷量を上げるためには第三相の生成を抑制することが不可欠である。

抽出操作に用いる溶媒組成としては、0.2M CMPO + 1.2-1.4M TBP in n-dodecane をHorwitzらは推奨しており、この溶媒を用いたTRUEXプロセスのフローシートも提案している<sup>1)</sup>。湿式核種分離研究では、現行のPurexプロセスの溶媒組成(30% TBP in n-dodecane)との両立性を考慮して、0.2M CMPO + 1.0M TBP in n-dodecane を中心に実験を進めている(以下、CMPO溶媒)<sup>2)</sup>。この組成は、比較的TBP濃度が低いため、第三相の生成に対してより厳しい条件が要求されることが予想される。

本研究は、第三相の生成条件を現象的に捉え、生成機構を理論的に解明することが望まれる以上の様な背景のもとに、第三相の生成を回避する方法の開発、さらに、第三相の積極的な分離プロセスへの適用の可能性の有無を検討することを目的として行うものである。

Purexプロセスにおいては、第三相の研究は古くから行われている<sup>3-11)</sup>。最近では、Puの装荷量を上げることを主な目的として、U-Pu抽出時の挙動についての研究が行われている<sup>8-11)</sup>。

しかし、CMPO溶媒の第三相生成についての研究は多くはない<sup>12,13)</sup>。KolarikとHorwitzが希釈剤、改質剤、オクチル基の分枝数、温度等に対する効果を研究しており、フリーのTBPが第三相の生成の重要なパラメータであることを指摘している<sup>12)</sup>。また、国内での研究はほとんど行われていない<sup>14)</sup>。

## 2. 硝酸抽出時の挙動

### 2.1 目的

CMPO溶媒では、硝酸濃度と温度により、金属を含む化学種を抽出しない場合でも第三相を生成することがある。これはPurexで用いられている30% TBP in n-dodecane(以下、TBP溶媒)では見られない現象であるが、第三相の生成に対して硝酸が果たす役割を考察する上で基礎的な事象であると考えられる。また、TBPがIII価の金属の抽出に寄与する割合は無視できるものとみなされているが、硝酸の抽出に対する寄与はTBPの方が大きい。これらの点から硝酸を抽出する場合の第三相生成の検討は有用であると思われる。

本実験では、種々の濃度の硝酸溶液とCMPO溶媒を平衡させ、第三相の生成に対する温度の効果を調べるとともに、生成時の重有機相(以下、こちらを第三相と呼ぶ)と軽有機相中の組成を分析した。

### 2.2 実験

CMPOはAtochem North America、TBPはE.Merck、n-dodecaneは東京化成工業の製品をそれぞれ購入した。いずれの溶媒も特に精製は行っていない。溶媒は、0.2M CMPO + 1.0M TBP in n-dodecaneに調製し、0.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および0.02M HNO<sub>3</sub>で洗浄した。

抽出操作を行う前に、被抽出溶液と同濃度の硝酸溶液と平衡させる処理を行った。溶媒を所定の濃度の硝酸溶液と混合し、5分間振とうを行う。この操作を3回繰り返して平衡させた。

室温(22±2℃)において、分液ろうとに溶媒と硝酸溶液をそれぞれ10から15cm<sup>3</sup>入れ、5分間振とうして硝酸を抽出した。振とう後は、静置により分相し、分液を行なった。その後、恒温槽中で温度変化を加え、状態を観察した。硝酸の分配比は温度により変化するが、今回は一定量の硝酸を抽出した溶媒が第三相を生成した時に、硝酸等の成分がどのような分布を示すのかを調べるためにこのような方

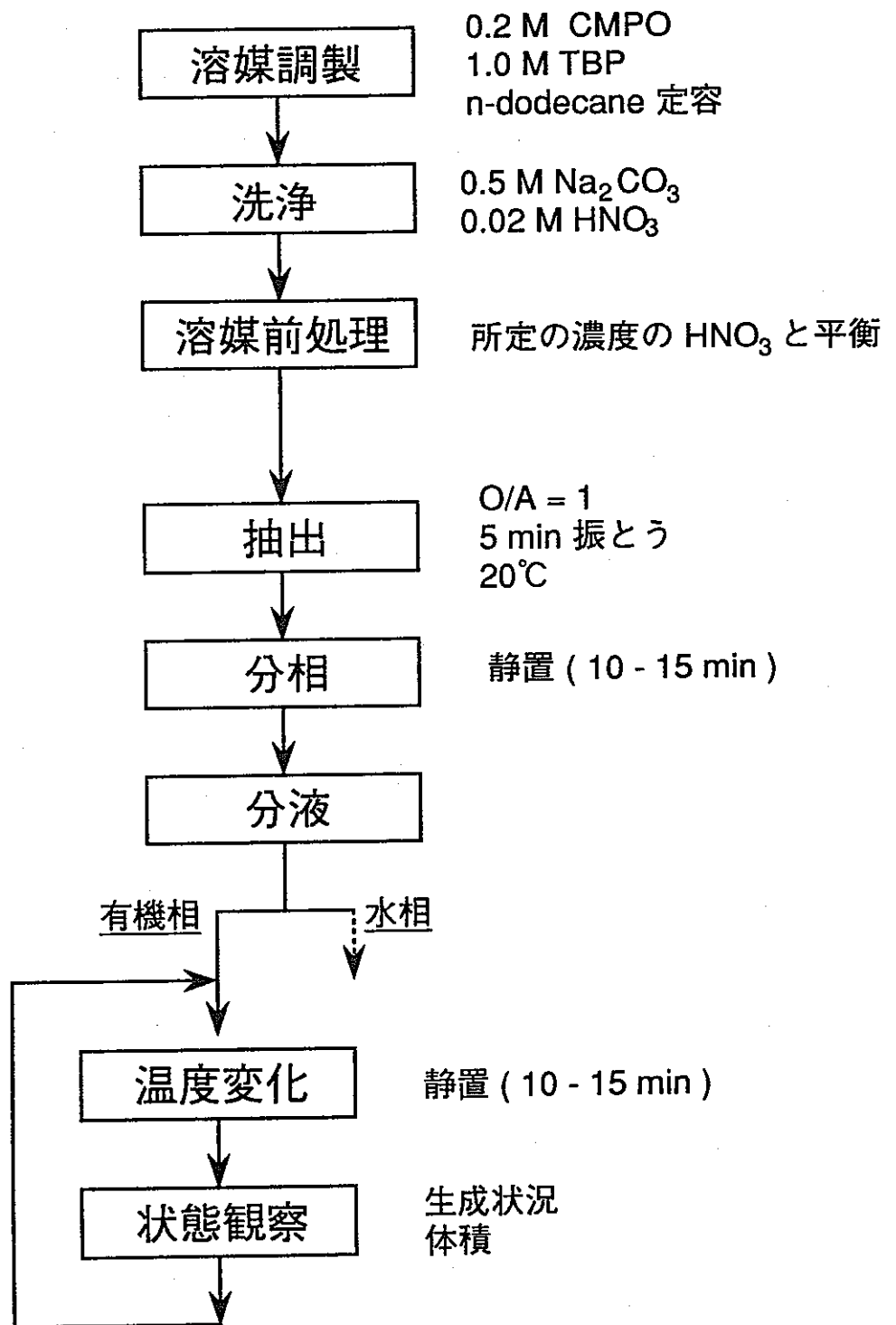


図 2-1 実験方法(硝酸抽出時の温度効果)



法で行った。また、低温化で一定条件で振とうすることが困難なことも理由の一つである。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 第三相生成の可逆性の確認

水相の硝酸濃度は1から8.6Mまでを対象とし、これらの濃度の硝酸溶液と平衡させた溶媒について第三相の生成状況を観察した。前述の抽出操作の後、有機相を10cm<sup>3</sup>分取しメスシリンダに移し換え、これを恒温槽(タバイ エスベック, PU-3FT)中で溶媒の温度を変化させ、10~15分程度静置した後、その状況を目視により観察した。以上の操作の流れを図 2-1に示す。

まず初めに、常温において硝酸を抽出した溶媒を室温から-10℃程度まで冷却して、第三相が生成することを確認した。この時の両方の相はいずれも透明であり、界面が生じていることの他には外観上の違いは認められなかった。また、再び温度を4から6℃程度ずつ段階的に上昇させることで第三相が消滅するかどうかを観察した。さらに、同じ溶媒に対して、再度温度を下げて第三相が生成するかどうかを確認した。以上の操作において、温度を変化させた後にはかくはんは行わず、目的とする温度になってから15から30分程度経過してから第三相の有無を確認した。

約-8℃に冷却した時の第三相の体積比を図 2-2に示す。温度を-15℃まで下げると溶媒は全て凝固していたが、これは、n-dodecaneの凝固点が-9.6℃とCMPOやTBPと比べて低く、かつ、n-dodecaneのCMPO溶媒中に占める割合が大きいため、凝固点についてはn-dodecaneが支配的になっているものと考えられる。0.1および0.5Mの硝酸抽出では、第三相は生成することなくCMPO溶媒は凝固していた。

また、生成および消滅の温度はほぼ一致することから、第三相の変化は可逆的であり、溶媒等の構成物質が化学反応により変化しているとは考えにくい。

### 2.3.2 温度の効果

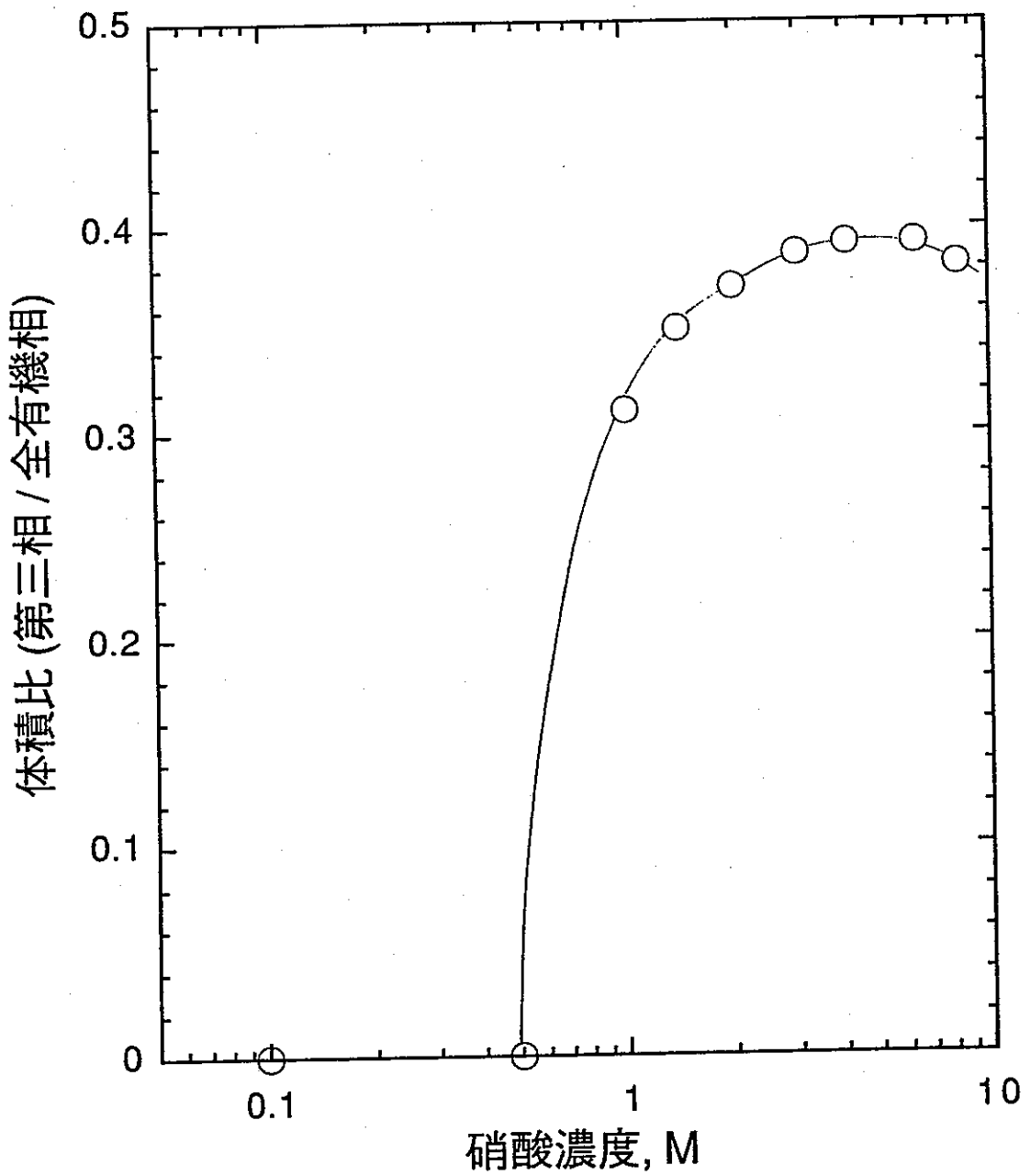


図 2-2 -8.5°Cにおける硝酸濃度に対する第三相の体積比

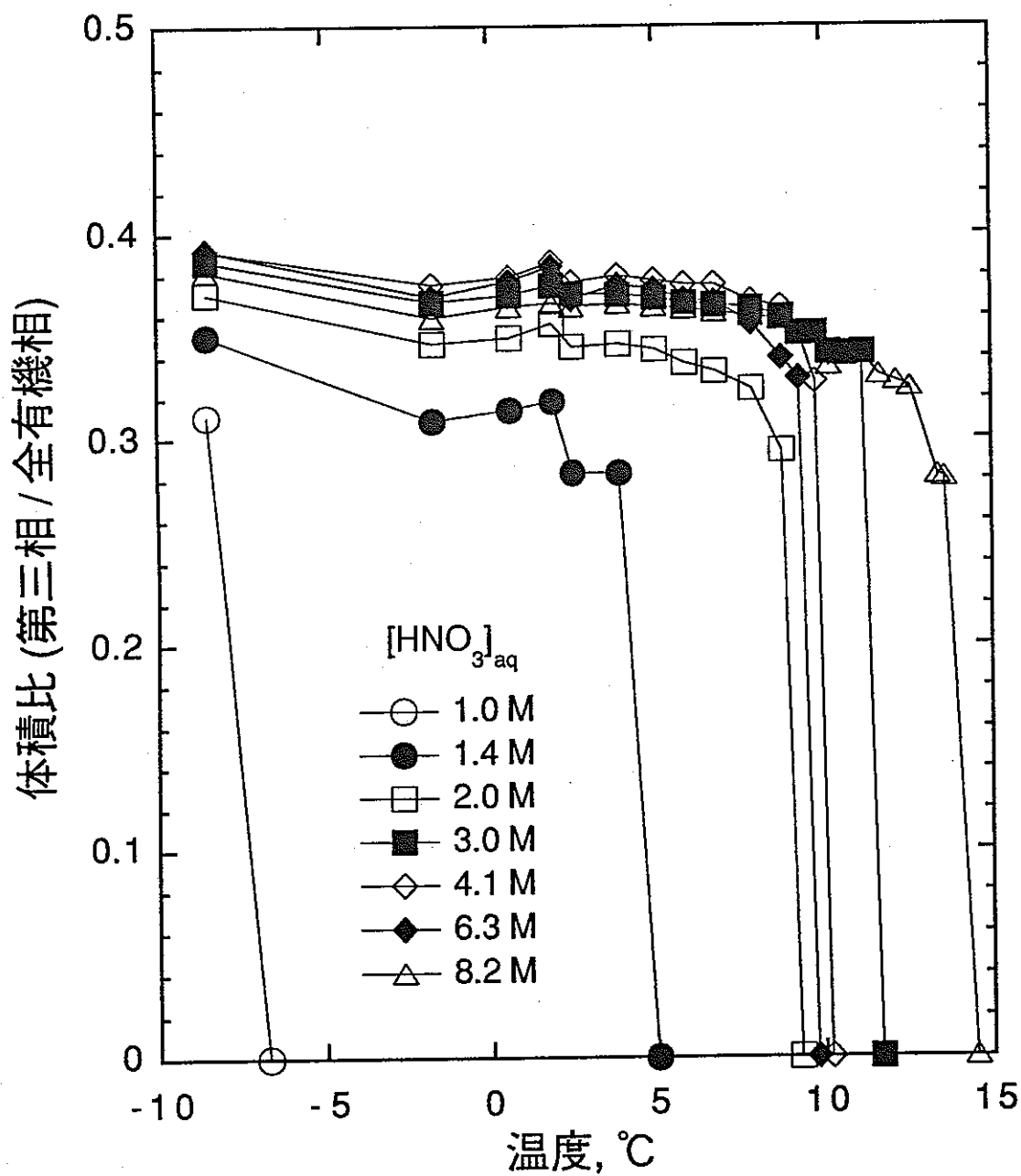


図 2-3 硝酸を抽出した溶媒の温度変化による第三相の生成とその体積変化

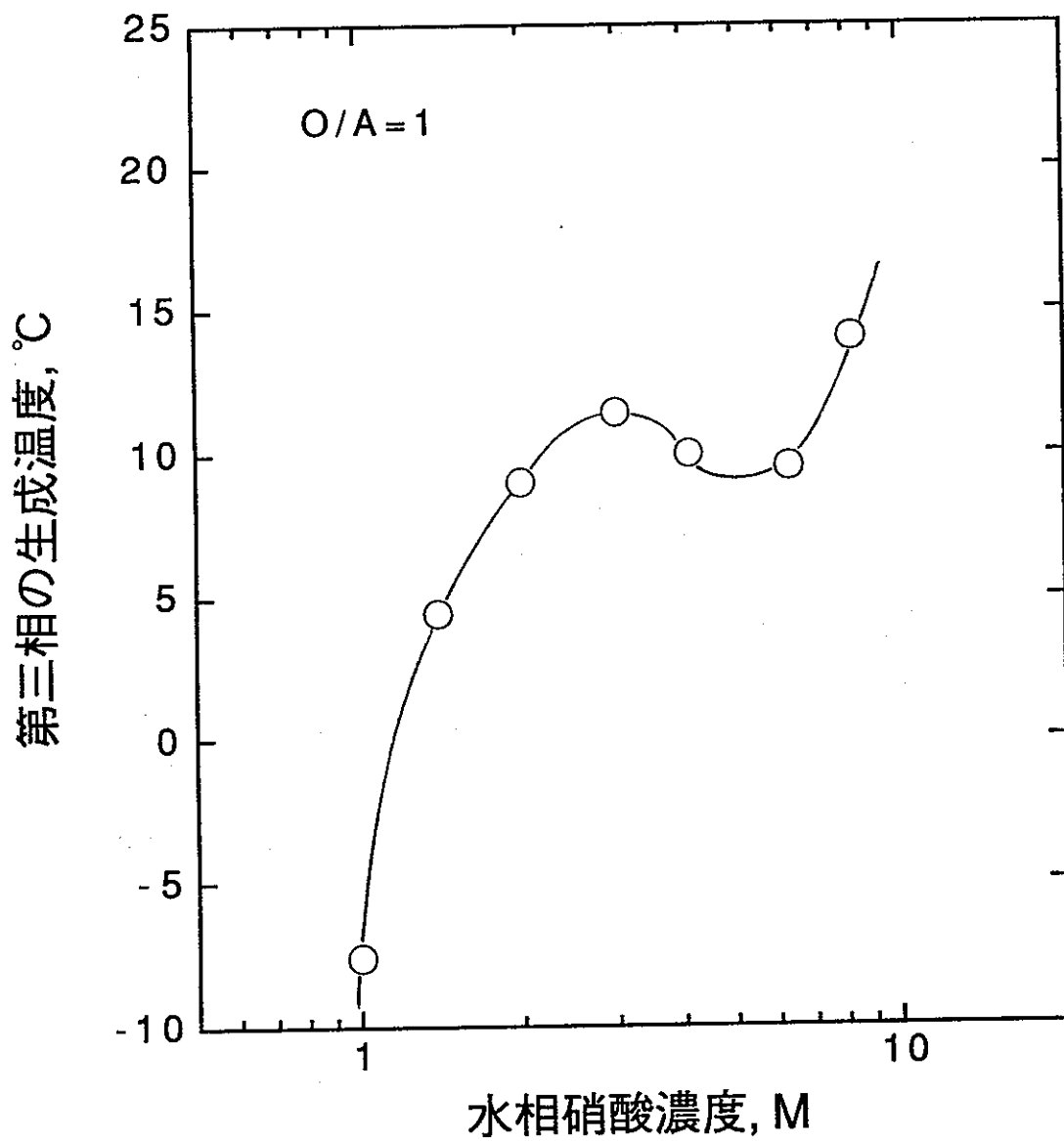


図 2-4 硝酸濃度に対する第三相生成温度の変化

第三相の生成が確認できた、1.0M以上の濃度の硝酸と平衡させた溶媒について、第三相が生成する温度近傍での体積変化を調べた。溶媒の温度は室温から下降させて、第三相が生成する時の体積変化を観察した。

第三相の体積変化の様子を図 2-3に示す。ここで分かるように、第三相は、ある一定の温度に達すると生成することが確認できた。

第三相が生成する温度に近づくと、溶媒にもやのようなものが現れ、その後全体が白く濁り、やがて分相する。そのため、明確に相が分離するまでに非常に時間がかかった。今回は、10-30min程度の時間保持した後に観察したが、分相に数時間以上の時間をかければ第三相が生成することも十分に考えられる。さらに正確な生成温度の測定には、実験操作として遠心分離等の積極的な相分離操作を行うなど、相分離に十分留意する必要がある。

第三相が生成する温度を水相の硝酸濃度に対してプロットした様子を図 2-4に示す。それぞれの点は、第三相の生成が認められない最低温度と認められた最高温度の平均で示している。3M付近に極大点が、5M付近に極小点があることが分かる。有機相中の硝酸の濃度は水相の硝酸濃度とともに単調に増加することから、3M以上の領域では、抽出機構が低硝酸濃度の領域とは異なっているものと考えられる。

N. BoukisらはTBPによる $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出による第三相の生成について報告している<sup>7)</sup>が、TBP溶媒の系では生成温度は単調に上昇しており、硝酸のみの抽出とは明らかに異なる傾向を見せている。

### 2.3.3 第三相生成時の組成

1から6M硝酸と平衡させた溶媒について、CMPO、TBP、n-dodecane、酸の各成分の定量を行なった。CMPO、TBP、n-dodecaneの分析は、ガスクロマトグラフィにより行なった。装置は(株)島津製作所製GC-15Aを使用し、カラム充填剤はOV-17(50% phenyl methyl silicone)を用いた。検出器はFIDである<sup>15)</sup>。酸は滴定により定量した。

分析の結果を図 2-5に示す。顕著な変化が見られるのは、酸、CMPO、TBPであ

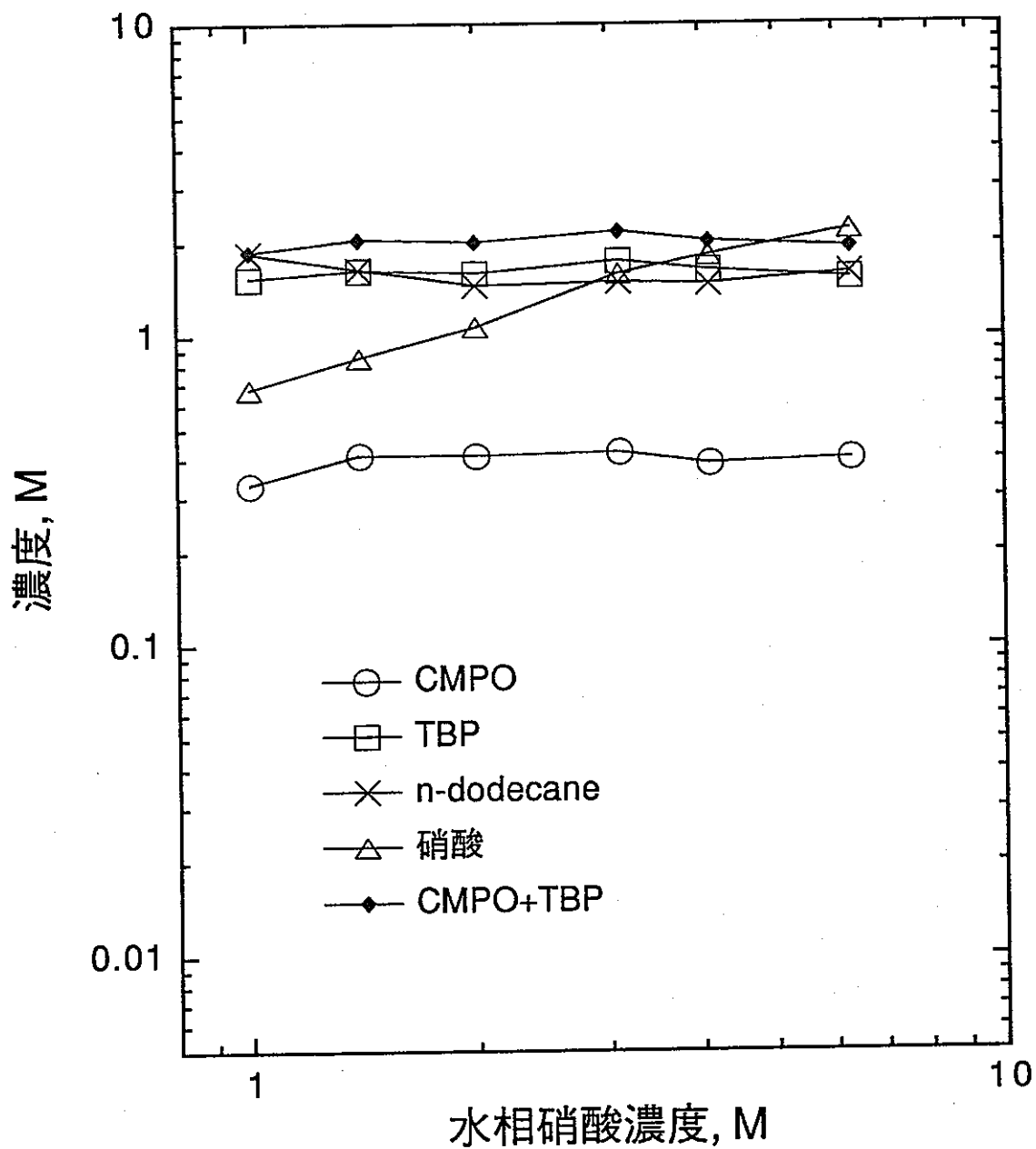


図 2-5(a) 硝酸抽出時の重有機相(第三相)中の各成分の濃度の変化

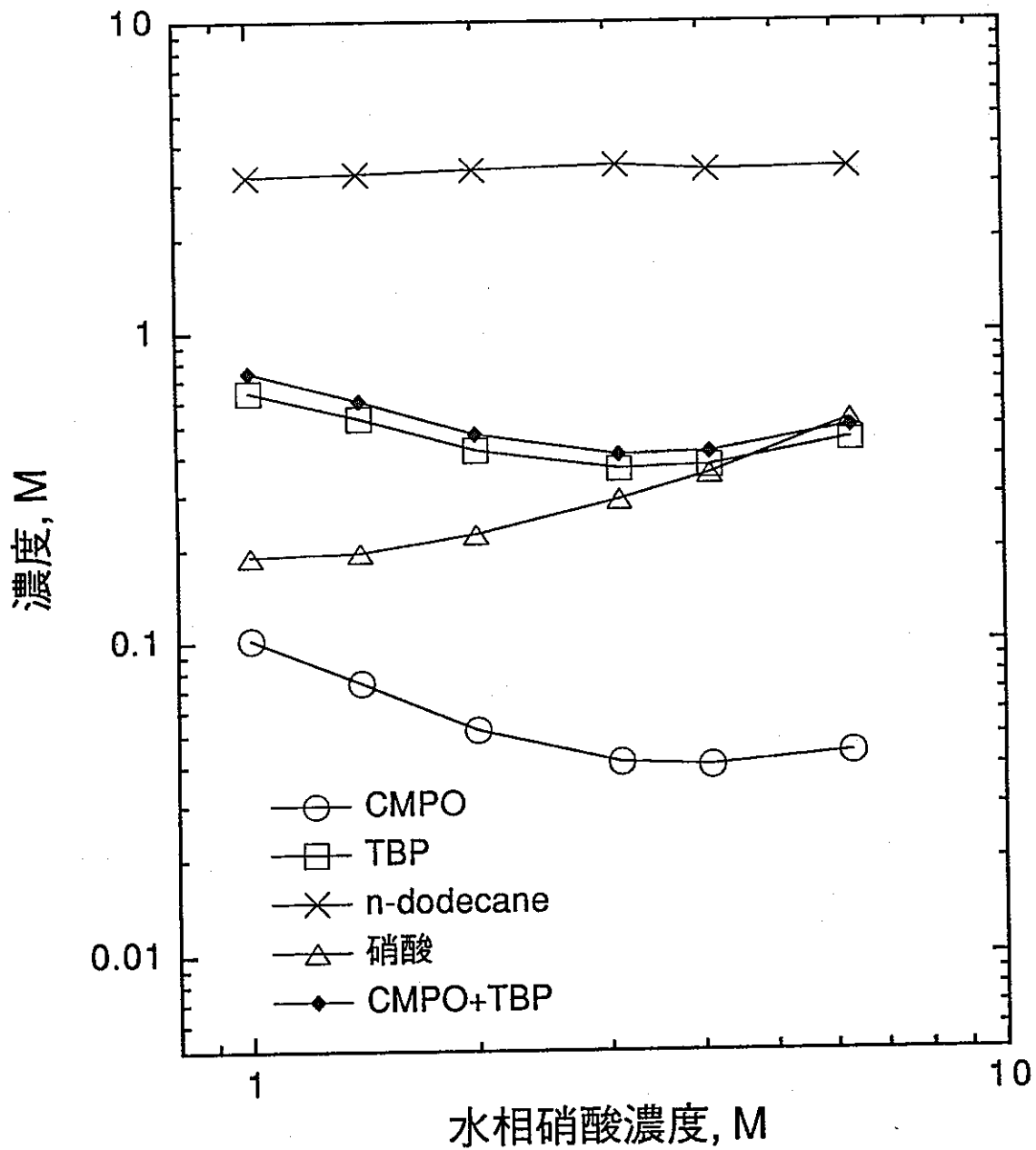


図 2-5(b) 硝酸抽出時の軽有機相中の各成分の濃度の変化

った。CMPOとTBPは軽有機相よりは重有機相中に多く分布しており、それらの濃度は水相中の硝酸濃度に依存している。水相中の酸濃度が3M程度までは、有機相間での移動が観察されるが、それ以上の濃度になるといずれもほぼ一定値となる。有機相中の酸濃度は、軽および重有機相のいずれも水相の酸濃度の上昇とともに高くなっていく。これは、CMPOおよびTBPと硝酸との錯体の構造が水相の濃度により変化していることを明らかに示すものである。特に、重有機相中のCMPOとTBPの濃度がほぼ一定となる3M以上の酸濃度においても両有機相中の酸濃度が上昇していることにより、この領域では主にTBPが酸の抽出に寄与しているものと考えられる。図に見られるように、CMPO、TBP、硝酸のそれぞれの組成は一定ではなく、それぞれの硝酸濃度で異なる構造の種々の錯体が混合していることが分かる。そのため、詳細な情報を得るためには、より直接的な分析方法が必要となる。

両相間の濃度の比を図 2-6 に示す。ここに見られるように、軽有機相と重有機相では、n-dodecaneの濃度が顕著に異なっていることが分かる。

CMPOの第三相と軽有機相間の濃度比と第三相生成温度との関係を図 2-7 に示す。現象的ではあるが、重有機相中のCMPO濃度の増加に伴い、生成温度が上昇することが分かる。

また、それぞれの有機相の構成成分のモル量を計算し、有機相間の比を求めた。水相の硝酸濃度に対する依存性を図 2-8 に示す。全体の傾向は濃度比とあまり変わってはいないが、n-dodecaneの比は硝酸濃度にかかわらず一定の値を示している。硝酸の抽出では、n-dodecaneの比を一定に保つようにその他の成分が各有機相に分散するように見える。



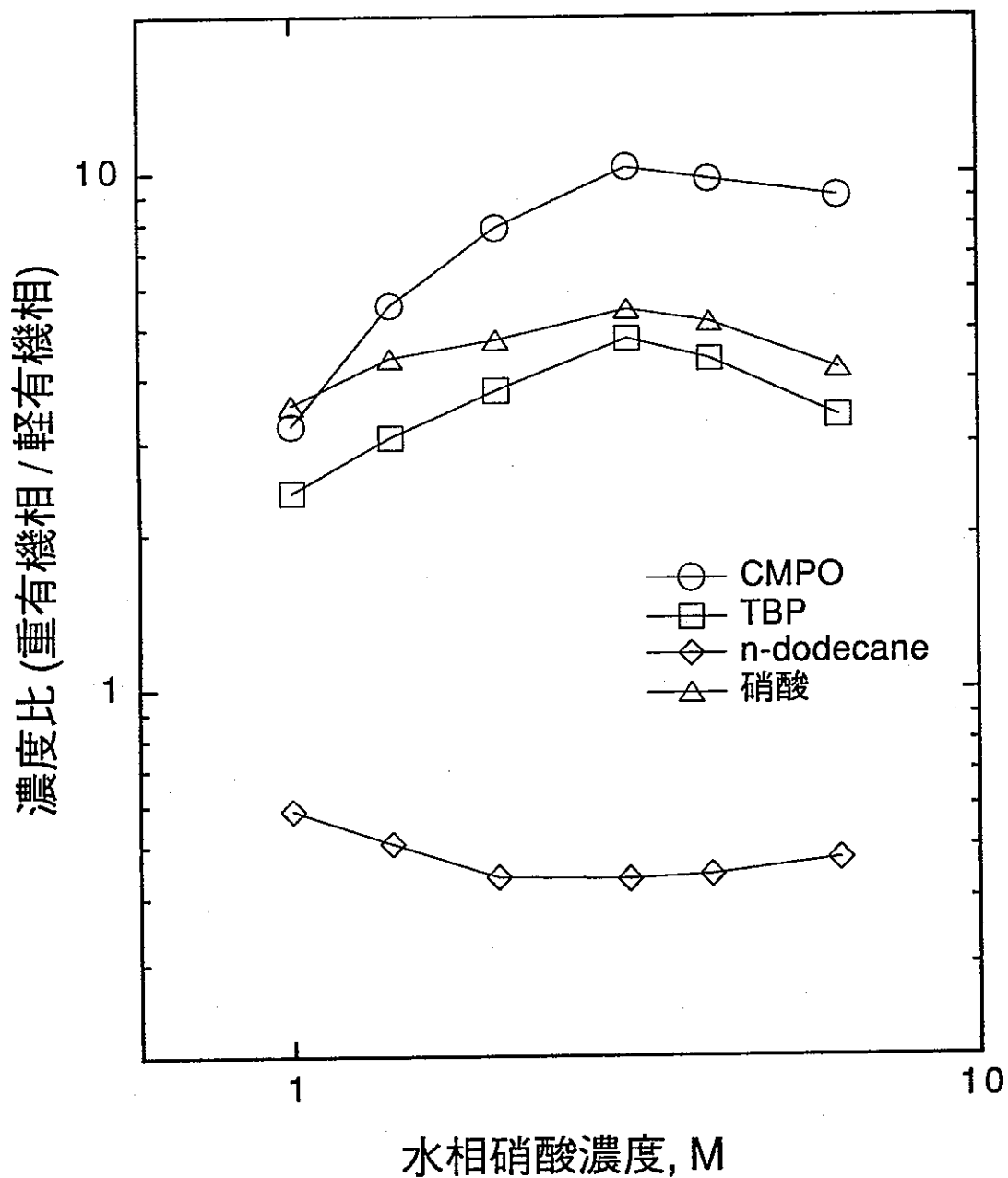


図 2-6 硝酸抽出時の重有機相(第三相)と軽有機相間の各成分の濃度比

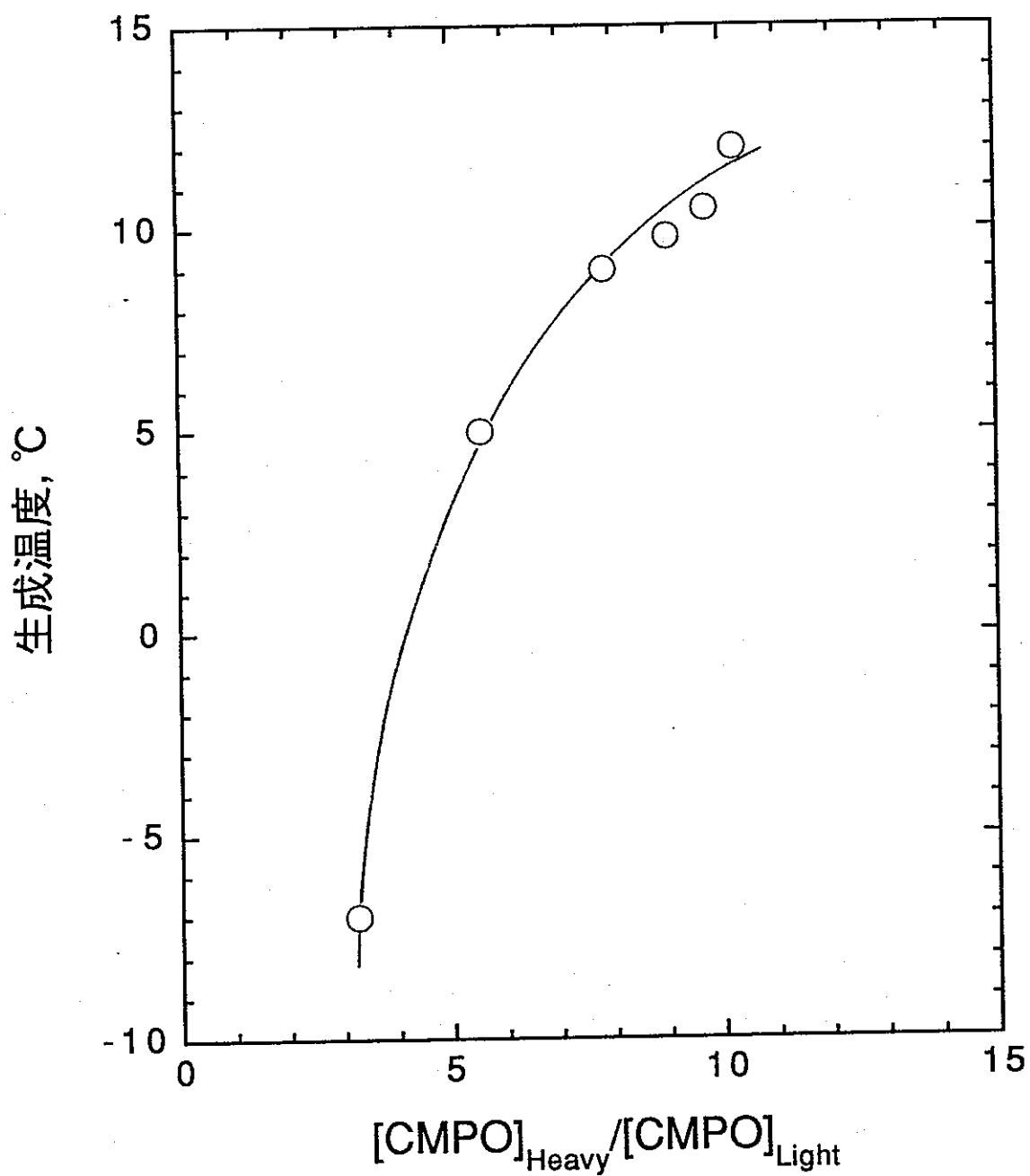


図 2-7 CMPOの重有機相(第三相)/軽有機相間の濃度比と第三相生成温度との関係

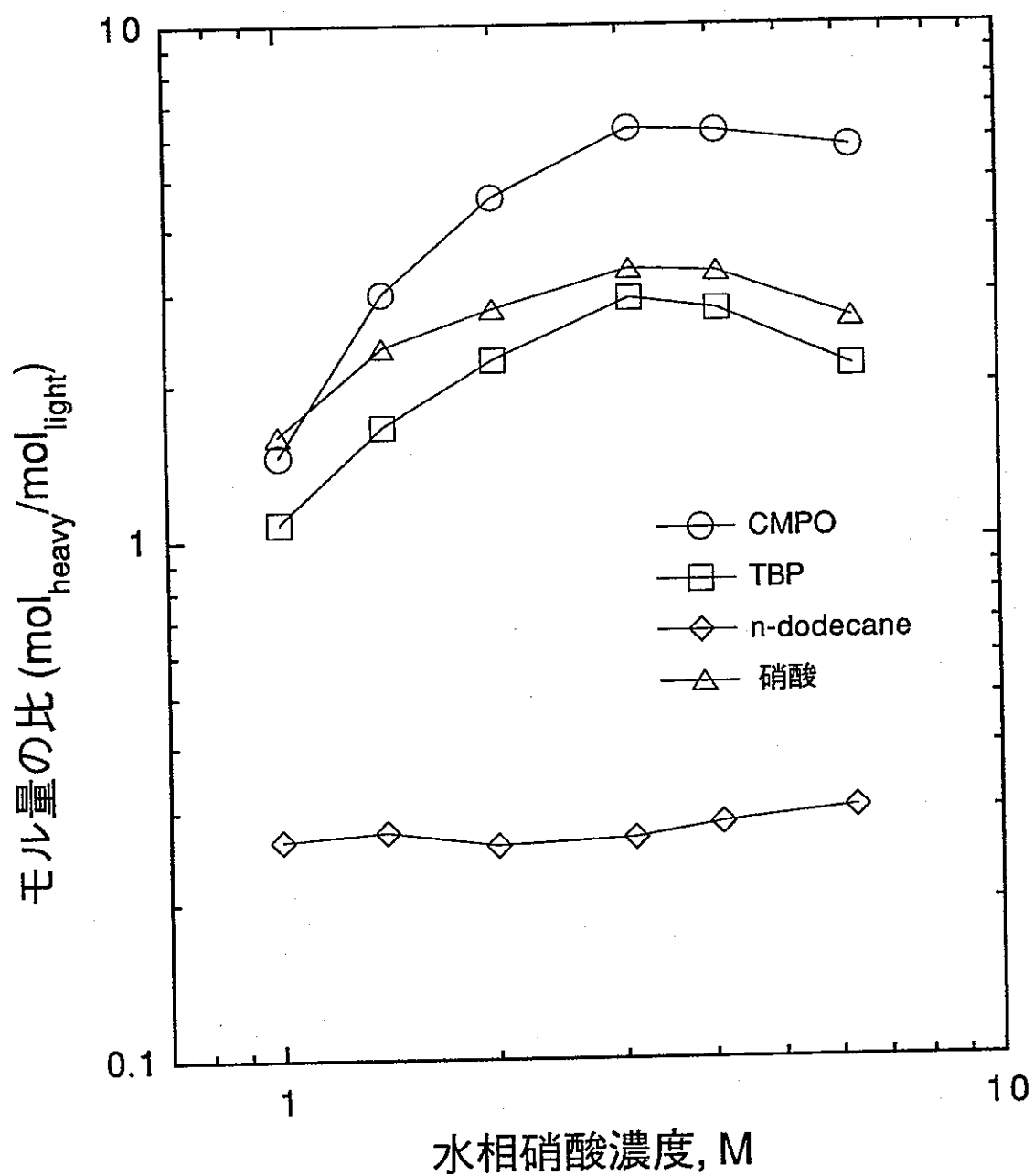


図 2-8 硝酸抽出時の重有機相(第三相)と軽有機相間の各成分のモル量の比

### 3. Nd抽出時の挙動

#### 3.1 目的

Ndは核分裂生成物の中に含まれる代表的な希土類元素の一つであり、高レベル放射性廃液を構成する主要な元素でもある。また、Amと同様に水溶液中では主にIII価で存在し、CMPO溶媒に抽出される挙動は非常に似ている。そのため、Ndについての第三相生成挙動に関する情報は、CMPO溶媒を高レベル放射性廃液に適用したときの生成挙動の予測に非常に有益であると思われる。

そこで、TBP濃度、温度に対する影響を調べ、第三相生成時の成分分析を行い、第三相生成時の抽出形態について考察する。

#### 3.2 実験

CMPO等の溶媒は硝酸での実験と同様である。Ndはレアメタリック社の硝酸塩( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%))を購入し、硝酸溶液でそのまま溶解して用いた。水溶液中のNdの濃度分析はICPで行った。

#### 3.3 結果と考察

##### 3.3.1 初期水相Nd濃度の効果

Ndの正抽出および逆抽出時の分配比が第三相の生成とともに変化する様子を調べた。抽出は3M  $\text{HNO}_3$  溶液に対して行い、0.01M  $\text{HNO}_3$  で逆抽出した。操作は室温において、予め3M  $\text{HNO}_3$  で前処理した溶媒を用いて行った。

結果を図3-1に示す。水相中の初期のNd濃度が0.015M程度までは、分配比は正・逆抽出ともにほぼ一定値を示している。しかし、それ以上になると、水相中の濃度が上昇し始め、分配比は急激に下降していく。この実験においては、第三相の生成が顕著であり、操作の前後での第三相の有無との相関を考慮する必要がある。第三相の生成状況を表3-1に示す。図との比較から、分配比の低下は第三相が生

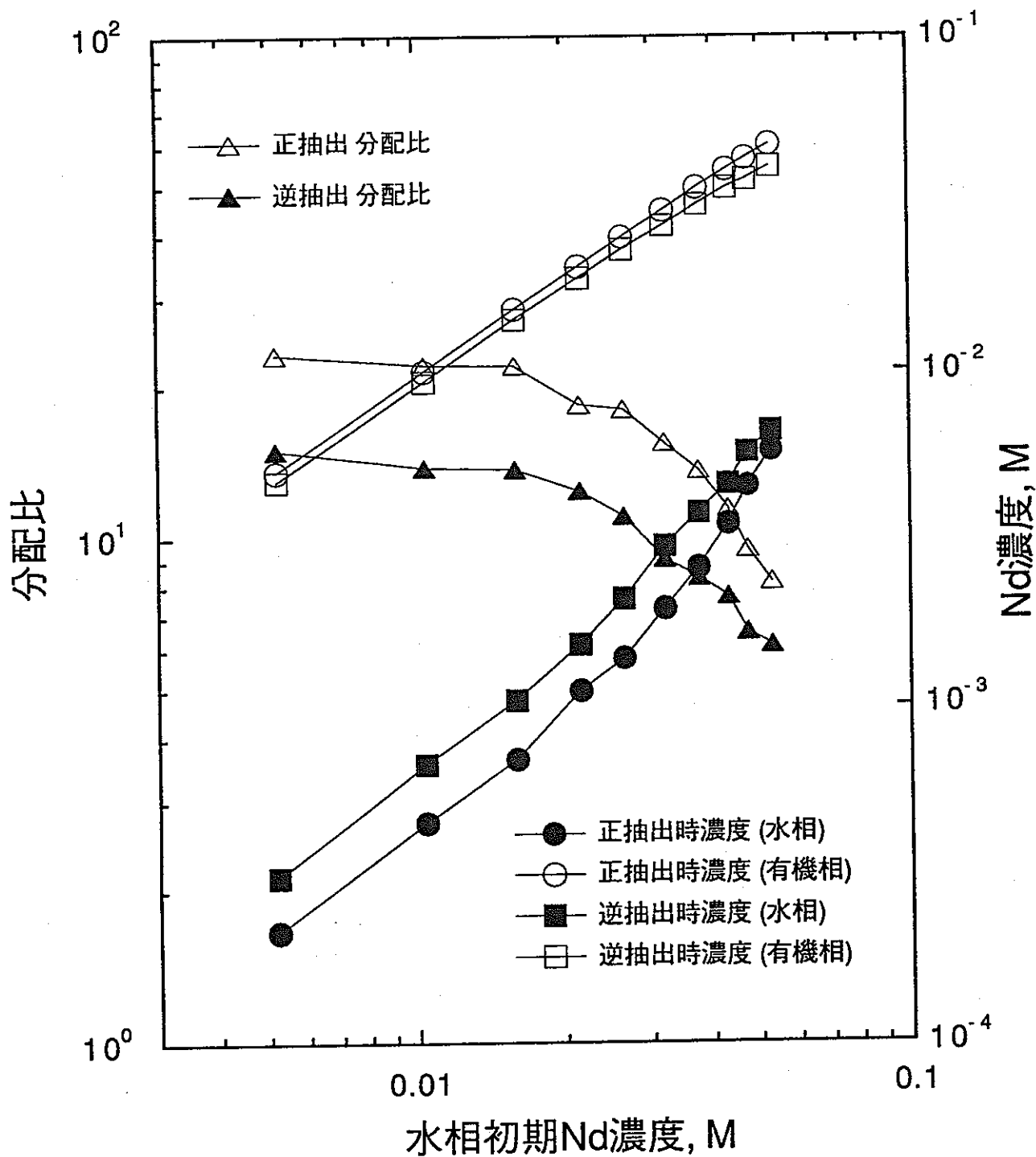


図 3-1 正逆抽出におけるNdの分配比と各相中のNd濃度

表3-1 種々の濃度のNd溶液に対する正・逆抽出  
操作での第三相の生成の有無

水相中の初期Nd濃度, M	抽出後	逆抽出後
0.0052	×	×
0.010	×	×
0.016	○	×
0.021	○	×
0.026	○	×
0.032	○	×
0.037	○	○
0.043	○	○
0.047	○	○
0.053	○	○

○: 第三相あり  
×: 第三相なし

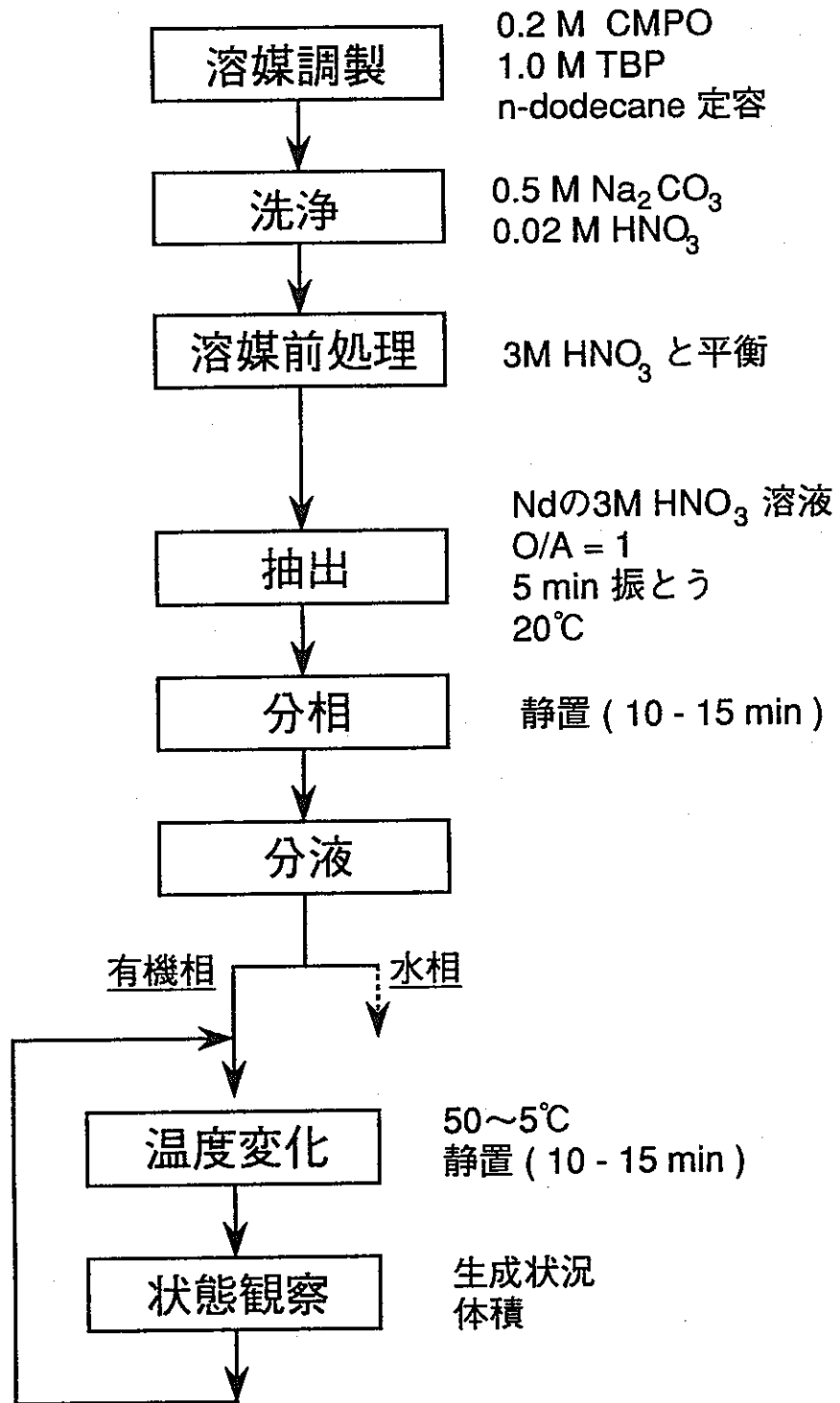


図 3-2 実験方法(Nd抽出時の温度効果)

成してから始まっていることが分かる。また、逆抽出後においても、有機相中の硝酸濃度が十分低下しないため、初期のNd濃度が高い場合には第三相は消滅することはなかった。

### 3.3.2 温度の効果

硝酸抽出の実験方法に準じ、有機相が分相していない状態から、温度を低下させ、第三相が生成していく挙動を調べた。水相の硝酸濃度は3.0Mとし、溶媒を前処理して抽出操作の前後での硝酸濃度の変化がないようにした。また、初期の水相中のNd濃度は、0.0054から0.042Mとした。Nd濃度によっては、室温で第三相を生成するものがあるが、その場合には、約50℃において第三相が消失したことを確認した後、以後の操作を行った。実験の流れは図3-2に示す。

実験の結果を図3-3に示す。水相中のNdの濃度が高くなると、第三相が生成するときの体積変化が緩やかになっている。この現象は、図2-3のような硝酸のみの抽出とは異なっている。

第三相が生成する温度と初期の水相中のNd濃度との相関を図3-4に示す。水相中のNdの初期濃度が0のときのデータは、硝酸抽出時のものである。図から分かるように、生成温度は単調な増加を示している。

また、図3-5には、Ndの初期濃度に対する第三相の体積の変化の様子を表す。Ndの濃度が高くなるにつれ、第三相の体積が減少していく様子が分かる。同時に、第三相の色がNdの濃度とともに濃くなっていくことが、定性的にはあるが観察された。

### 3.3.3 第三相の生成濃度

Ndの3M硝酸溶液に対して、常温での第三相が生成する濃度領域を把握する実験を行った。溶媒には0.7から1.4MのTBP濃度の溶媒を用いている。

実験の流れを図3-6に示す。水相中の初期濃度 $C_0$ は、添加濃度を $\Delta C$ 、初期体積を $V_0$ 、添加体積を $\Delta V$ として、



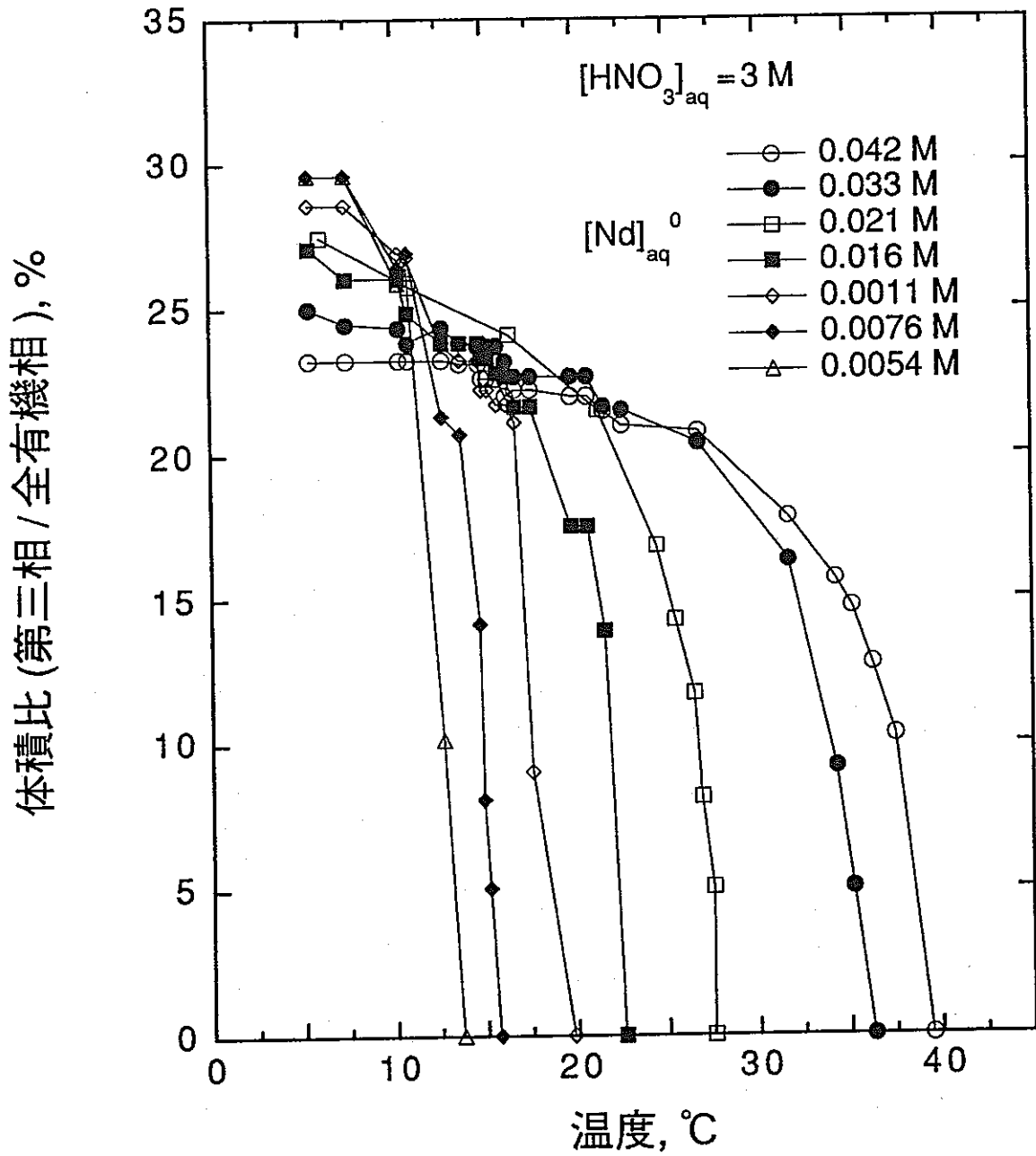


図 3-3 Ndを抽出した温度変化による第三相の生成とその体積変化  
抽出時の有機相と水相の体積比(O/A) = 1

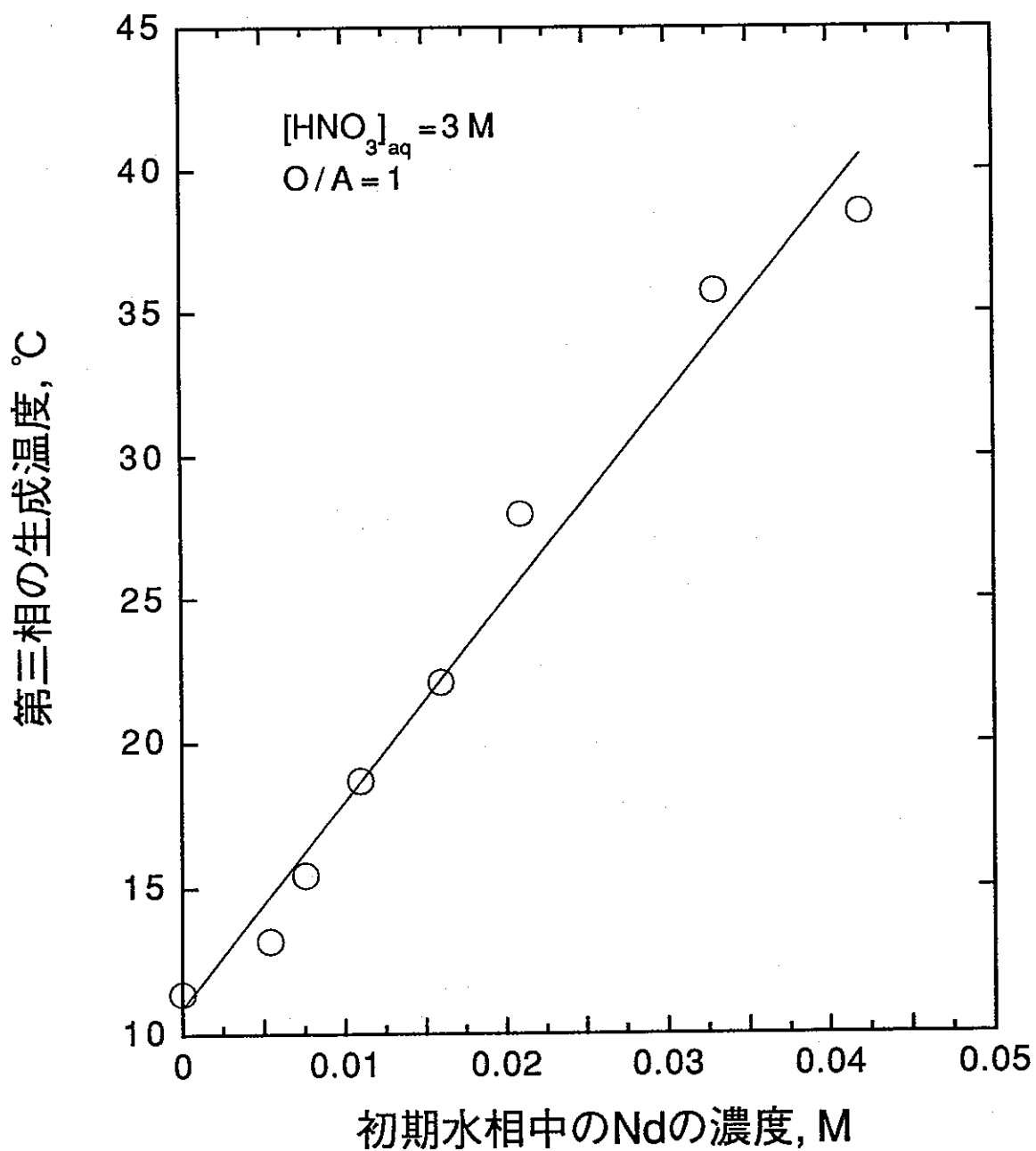


図 3-4 初期硝酸溶液中のNdの濃度に対する第三相の生成温度の変化

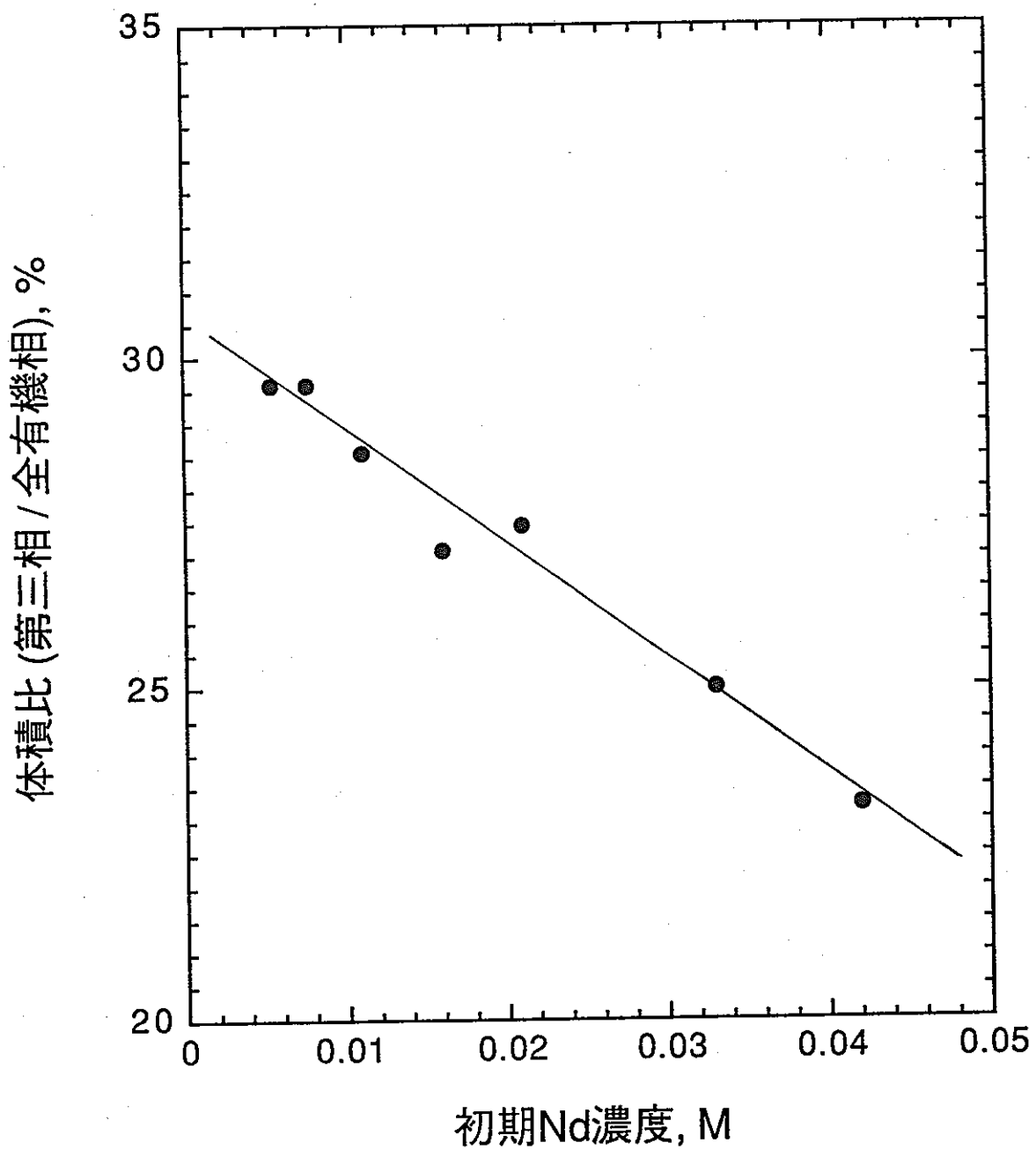


図 3-5 初期のNd濃度に対する第三相の体積変化

$$C_0 = \frac{\Delta C \Sigma \Delta V}{V_0 + \Sigma \Delta V}$$

の式から求めた。振とう時の体積比は1である。分相は日立工機製の遠心分離器(CT-4D)を用いて行った。遠心分離後には液温は約30℃にまで上昇しており、生成する境界の近傍では第三相は消失している。そこで、改めて25℃で静置し、状態を観察した。

本実験では、第三相が生成したときのNdの濃度は測定しておらず、結果はすべて水相中の初期の濃度で示してある。

結果を図3-7に示す。それぞれのTBP濃度の曲線の上側が第三相が生成する領域である。

TBP濃度を0.7から1.4と2倍にすることで、第三相の生成境界の濃度は約1桁上昇している。

本実験での値は、1.2M TBPの溶媒を用いたKolarikらの実験値<sup>12)</sup>よりも低い値となっている。これは、第三相を生成/消滅する際の実験方法の相違によるものであると考えられる。一つは、境界濃度を生成時に測定するか消滅時に測定するかとの相違であり、もう一つは、第三相の判定方法である。

Kolarikらは予め第三相を生成させ、溶媒を添加することにより第三相を消失させ、そのときの濃度を測定して限界濃度を求めているが、本実験ではその逆の方法により行っている。第三相が生成する限界濃度/温度での相分離には、非常に時間がかかる。特に、第三相を短時間で消滅させるには、必要過多の濃度/温度条件にする必要があることが、経験的な事実として実験を通じて分かってきた。そのため、定性的には消滅→生成の方法では限界濃度が低くなるということができる。

また、判定方法であるが、Kolarikらは軽有機相に"cloudiness"が現れたときに第三相が消滅したものとしているが、本実験では、第三相は明らかに相が分離し、境界面が明瞭になった時をもって生成したと判定した。

### 3.3.4 第三相生成時の組成

初期の水相中のNd濃度は0.025M、硝酸濃度は1から8Mとした。これは、

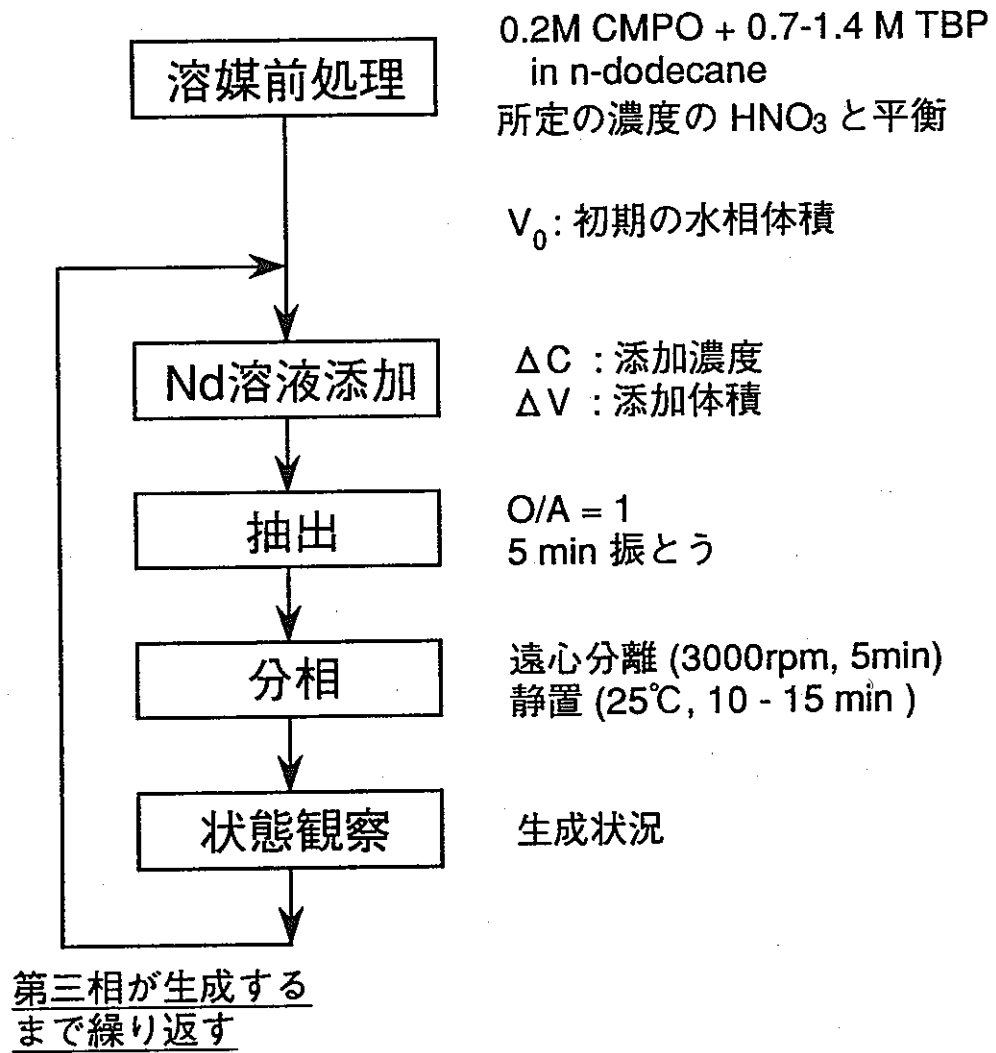


図 3-6 実験方法(Nd抽出時の生成境界)

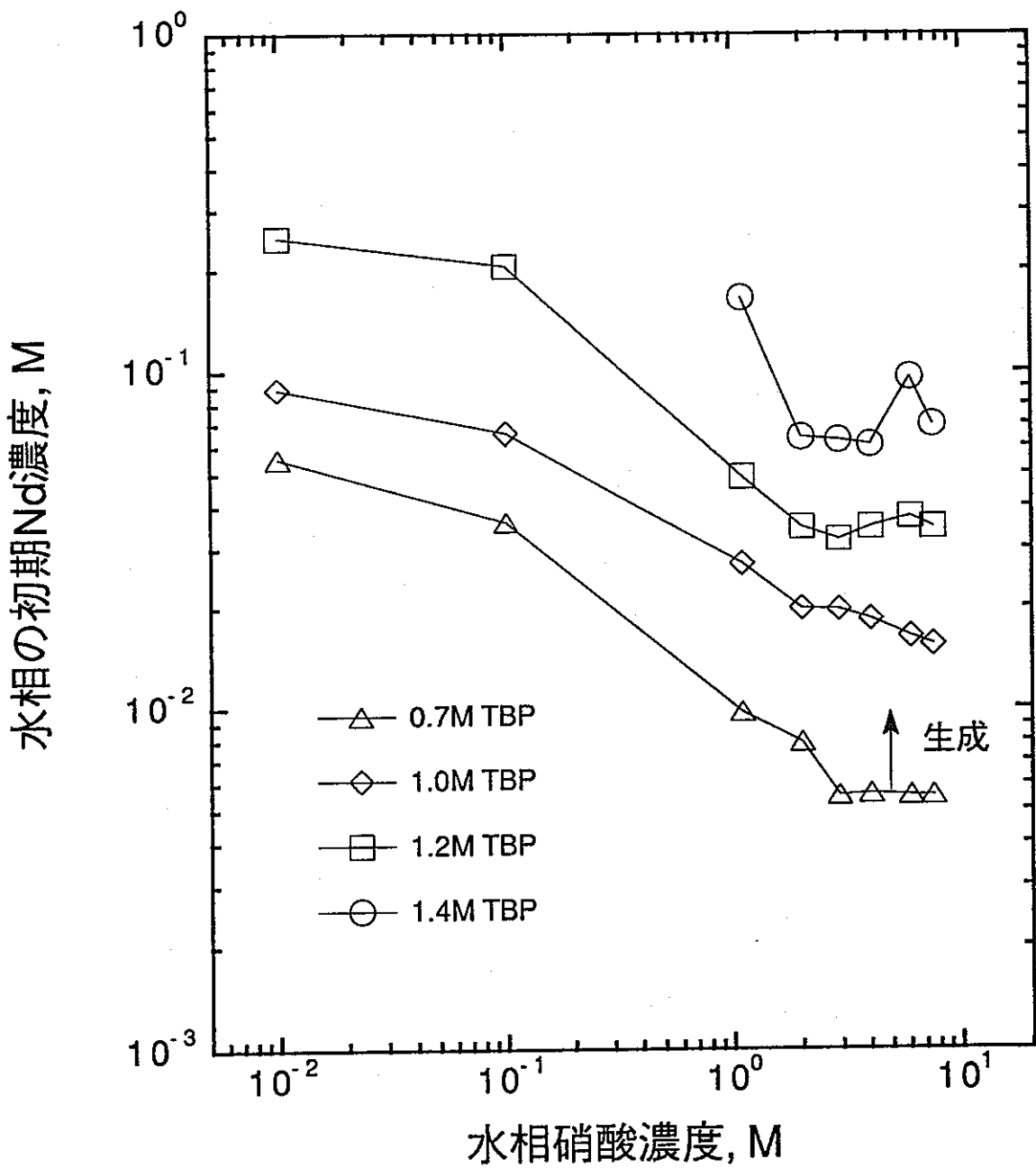


図 3-7 Ndの抽出による第三相生成濃度の境界  
0.2M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

室温においても第三相が生成する濃度条件である。分析方法は硝酸での実験と同様である。

結果は重有機相(第三相)と軽有機相とに分けて図 3-8に示す。

重有機相においては、Nd以外の各成分は硝酸のみの抽出と異なる傾向は認められない。Ndの濃度は水相中の硝酸濃度にかかわらず、ほぼ一定である。

軽有機相でも、水相の硝酸濃度とともに硝酸濃度が高くなる様子が観察されるが、Nd濃度は逆に減少していく。また、Nd濃度とCMPO濃度はほぼ同じ傾向を示している。これらのことから、軽有機相中の組成は重有機相中の硝酸、Nd、CMPOの濃度に強く依存しているものと考えられる。

各成分の重有機相と軽有機相中の濃度の比を図 3-9に示す。Ndの濃度は3Mで一旦低下するもののそれ以上では再び増加している。n-dodecaneの濃度が重有機相で低いのは硝酸と同様である。N. BoukisらのTBP溶媒系の $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出のデータ<sup>7)</sup>と比較しても、体積変化の点では同じような傾向を示している。

硝酸抽出の場合と同様に、成分のモル量の有機相間の比を求めた。水相の硝酸濃度に対する依存性を図 3-10に示す。いずれの成分も硝酸濃度とともに増加する傾向が認められ、硝酸抽出時とは異なりn-dodecaneの比も一定ではない。n-dodecaneの比は、むしろTBPやNdの濃度と同じような傾向を示し、さらに、図 3-9の体積比と比較すると曲線の形状も似ていることがわかる。これは、Ndを有機相に抽出したことにより、n-dodecaneの周囲の分子や錯体の状況が硝酸のみの抽出時とは異なったためと考えられるが、本質的な原因は不明である。いずれにしてもn-dodecaneの近傍の分子および錯体の構成は変化しているものと予想できる。

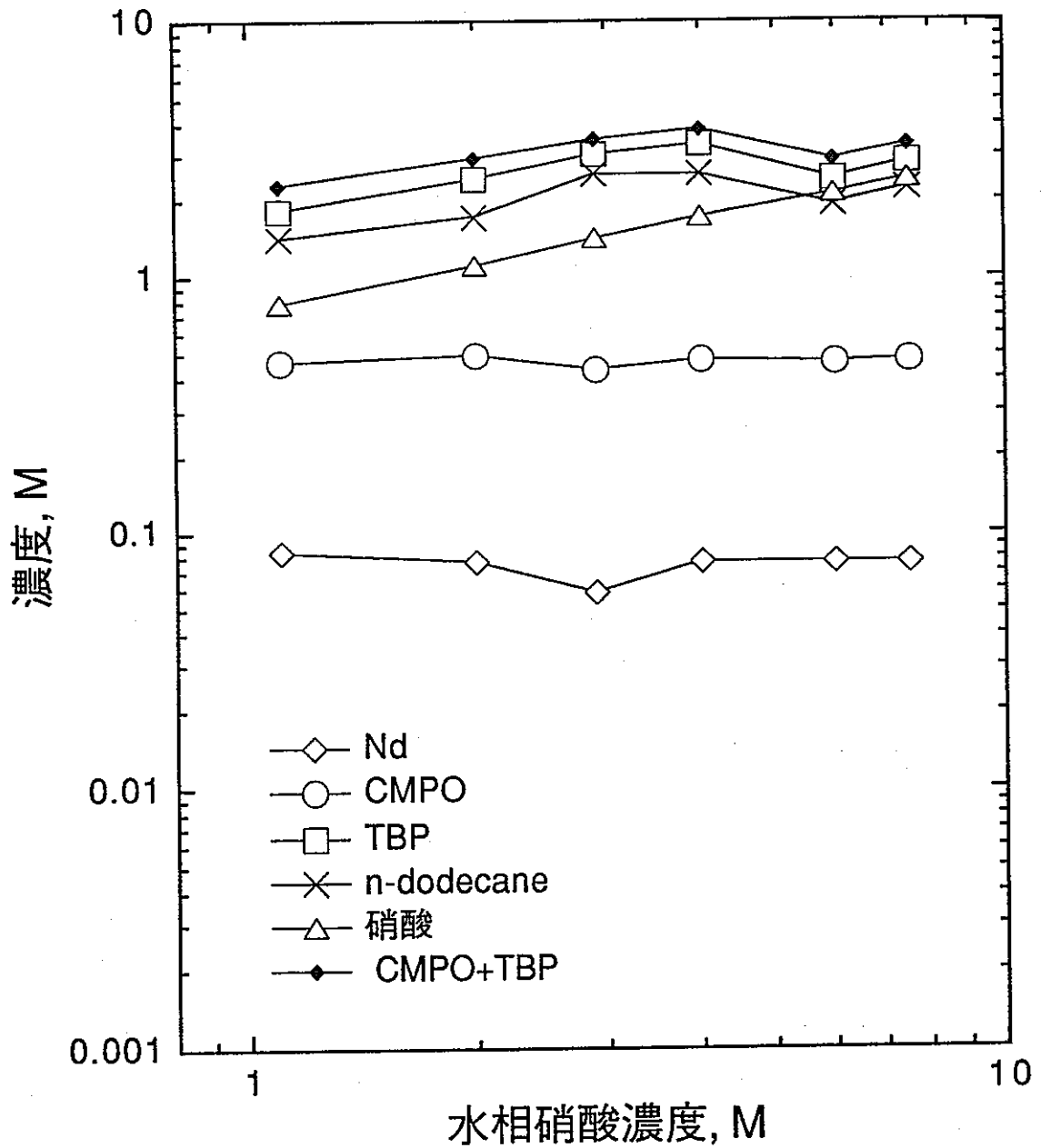


図 3-8(a) Nd抽出時の重有機相(第三相)中の各成分の濃度



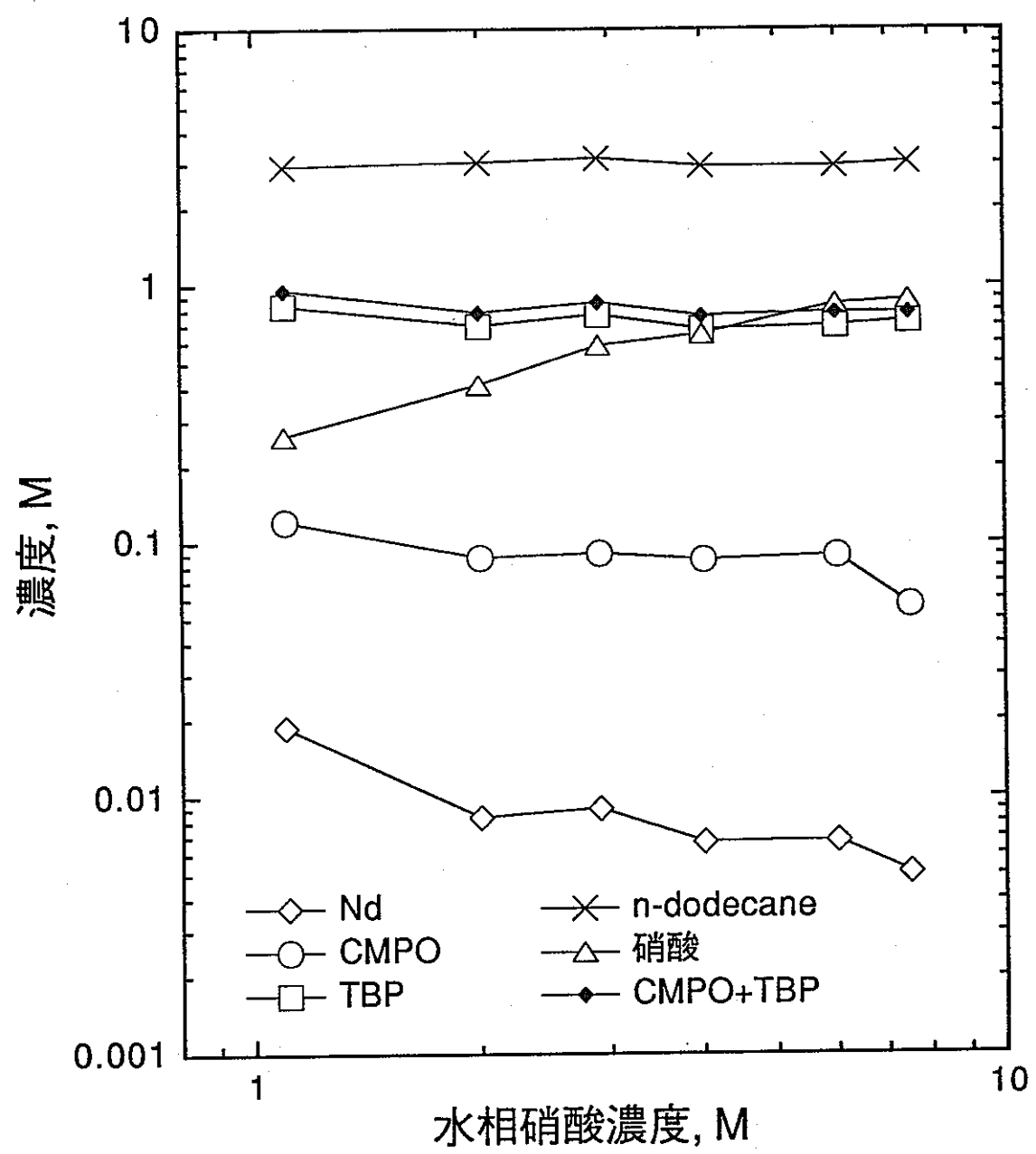


図 3-8(b) Nd抽出時の軽有機相中の各成分の濃度

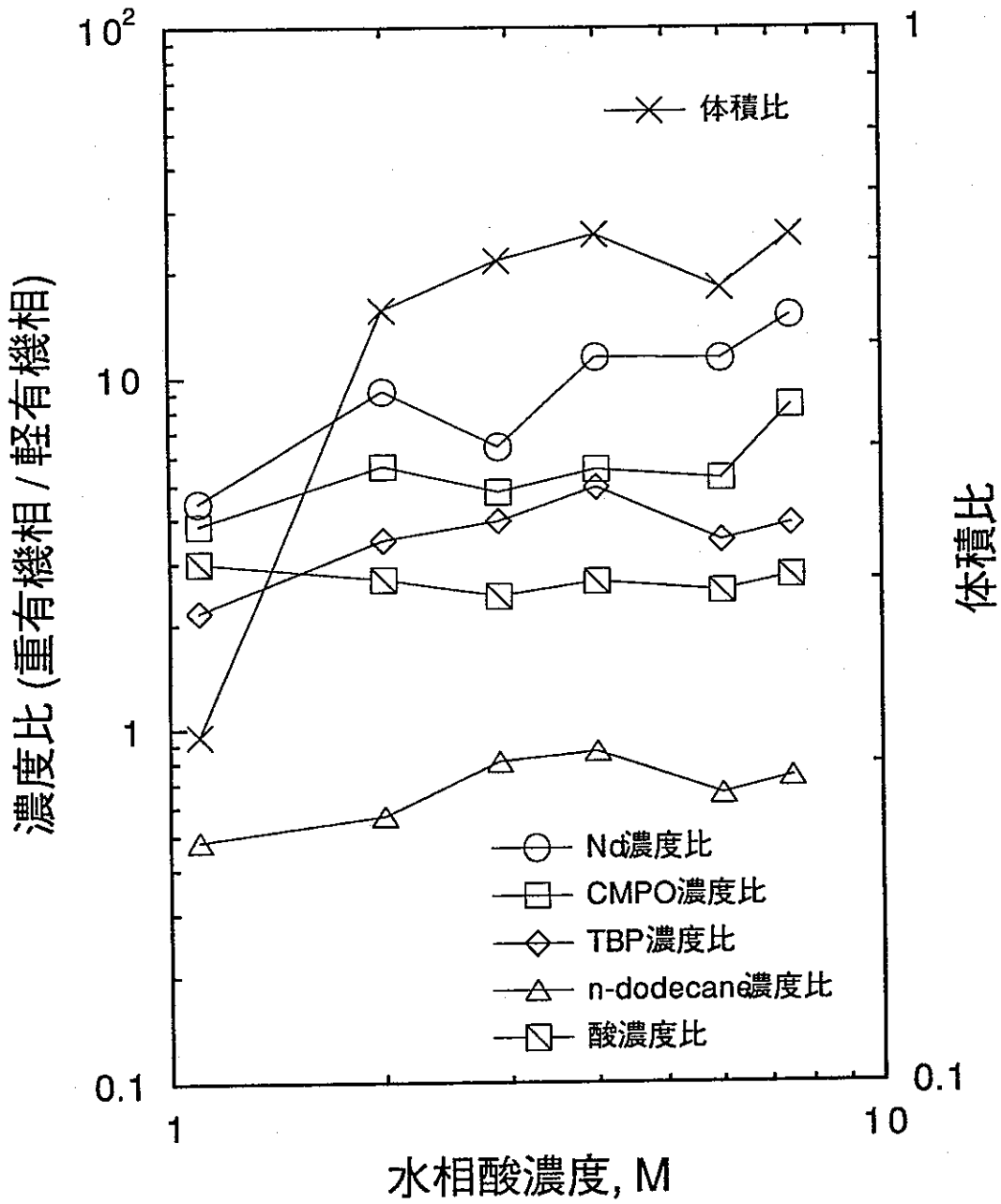


図 3-9 Nd抽出時の重有機相(第三相)と軽有機相中の各成分の濃度比

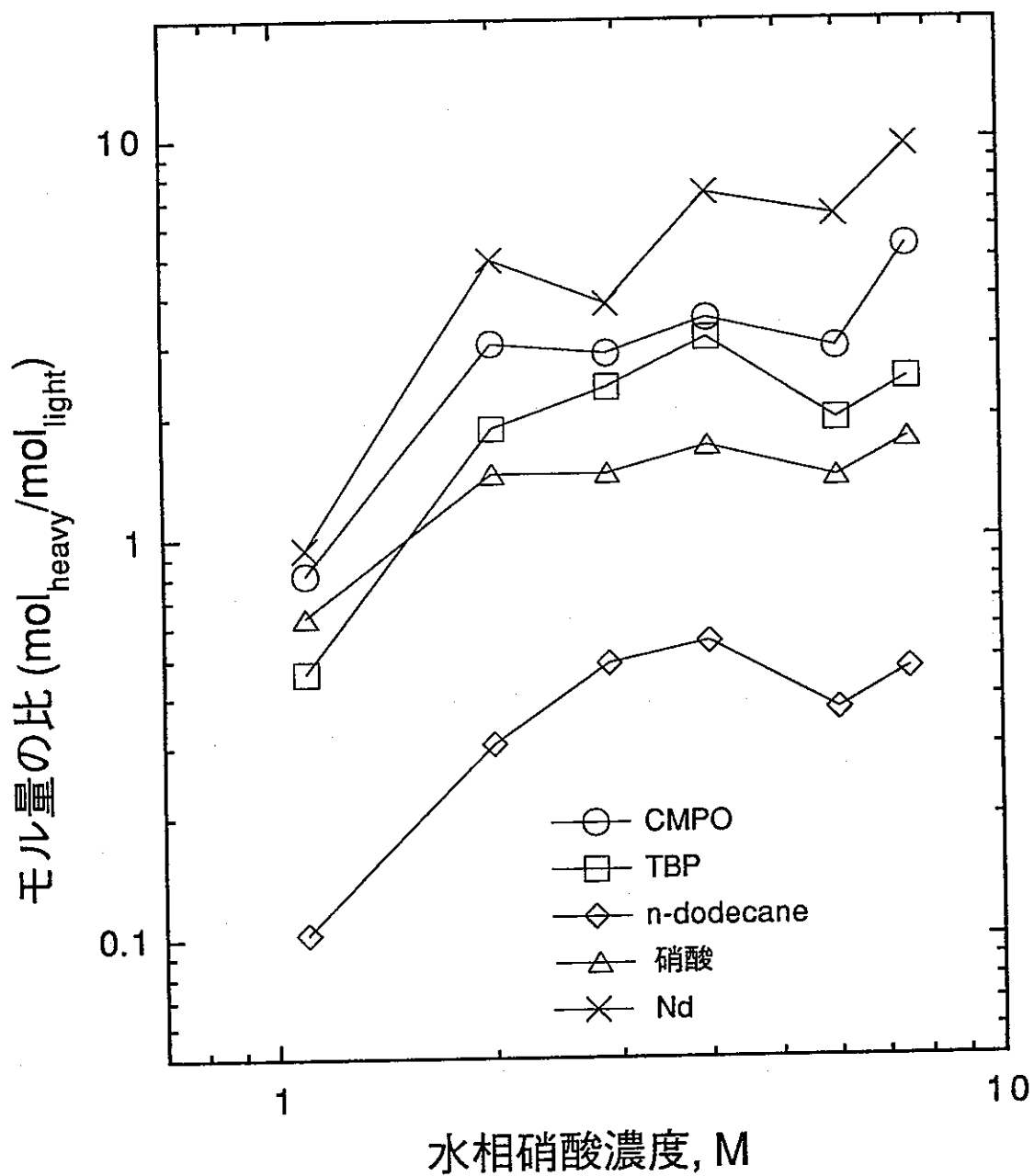


図 3-10 Nd抽出時の重有機相(第三相)と軽有機相間の各成分のモル量の比

## 4. UとNdが共存する状態での挙動

### 4.1 目的

CMPO溶媒を用いる対象である高レベル放射性廃液やラフィネートには、U(VI)やPu(VI)のVI価の化学種も含有されているが、CMPO溶媒はこれらをIII価のものよりもはるかに高い分配比で抽出する。そのため、VI価の化学種の存在が第三相の生成に影響することが考えられ、この影響の評価を行う必要がある。そこで、UとNdが共存する系で第三相が生成する濃度を求める実験を行った。

### 4.2 実験

U硝酸溶液を用いて第三相を生成することなく通常の抽出操作を行った有機相-水相の系に、Nd溶液を少量ずつ添加し第三相を生成させ、その時の添加量から初期の水相濃度を計算から求めた。

Uは硝酸溶液として保存してあったものを希釈して用いた。溶媒、Nd等については前述のとおりである。

0から0.01MのUを含む硝酸溶液と0.1および0.04MのNdの硝酸溶液を調製する。硝酸濃度は、いずれも2.9Mである。このU溶液2cm<sup>3</sup>を分取し、CMPO溶媒2cm<sup>3</sup>と混合し、10分間振とうする。その後、30から40℃の温度で温浴し、3000rpmで5分間遠心分離を行う。有機相が二相に分離していないことを確認した後、恒温槽もしくはウォーターバスで25℃に冷却、10～15分程度保持し、第三相の生成を目視により確認する。実験の流れを図4-1に示す。温度制御には、恒温槽もしくはウォーターバス(ヤマト科学, BS-48)を用いた。

Uの分析は、硫酸アンモニウム・過酸化水素添加によるウランおよび酸の同時滴定法、もしくはジベンゾイルメタン直接吸光光度法により行った<sup>16)</sup>。

### 4.3 結果と考察

第三相が生成している状態の写真を図4-2に示す。これは、Nd溶液を添加して

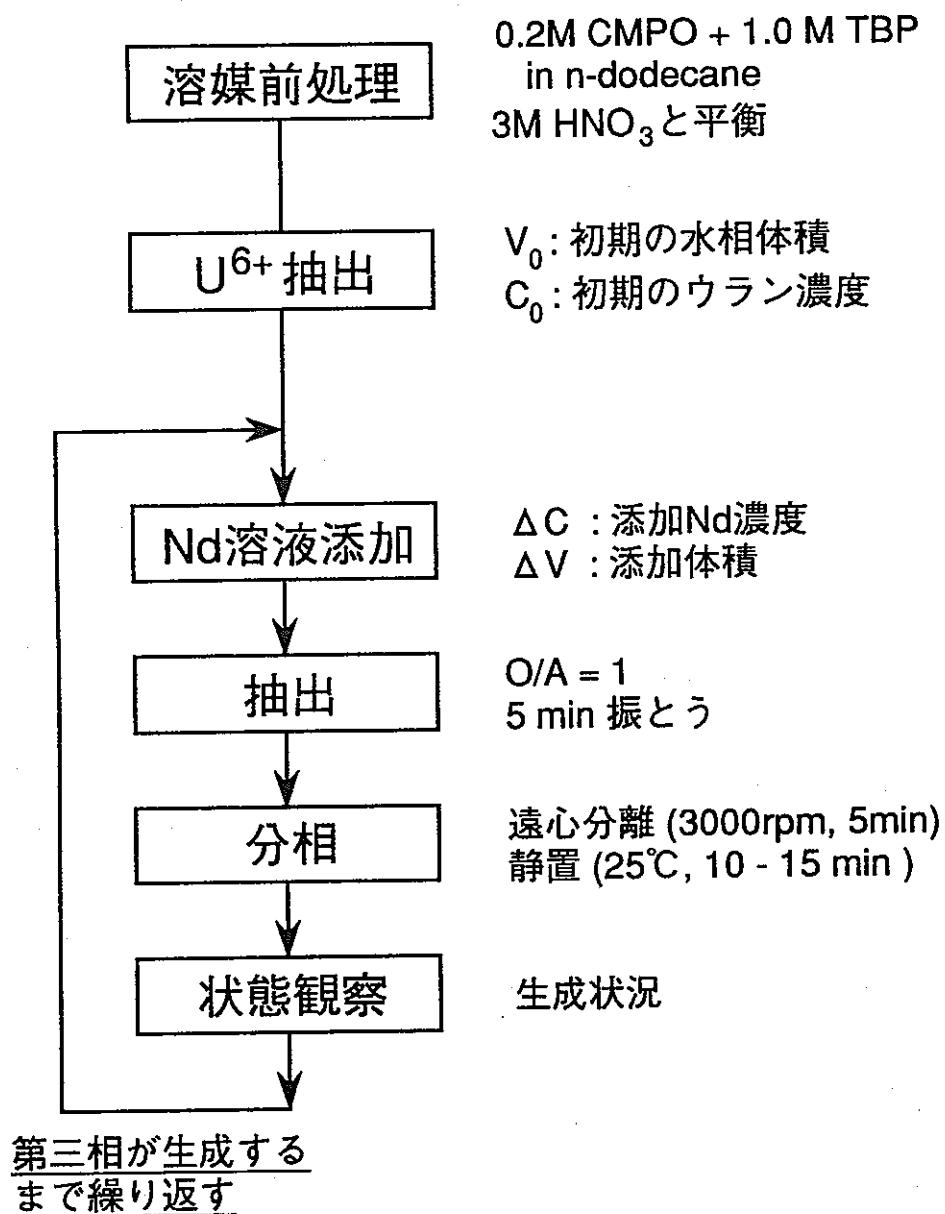


図 4-1 実験方法(U-Nd抽出時の生成境界)

U濃度 高 ←————→ Nd濃度 高

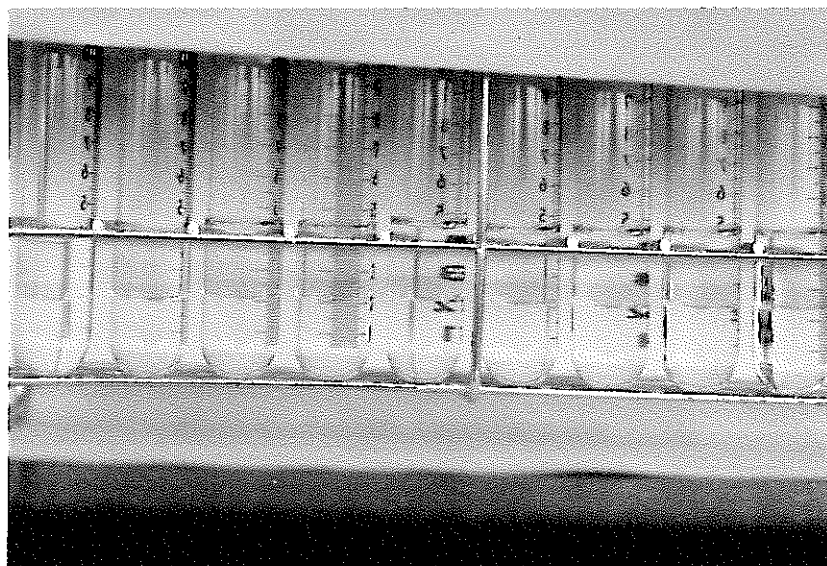


図 4-2 UとNdの抽出により生成した第三相

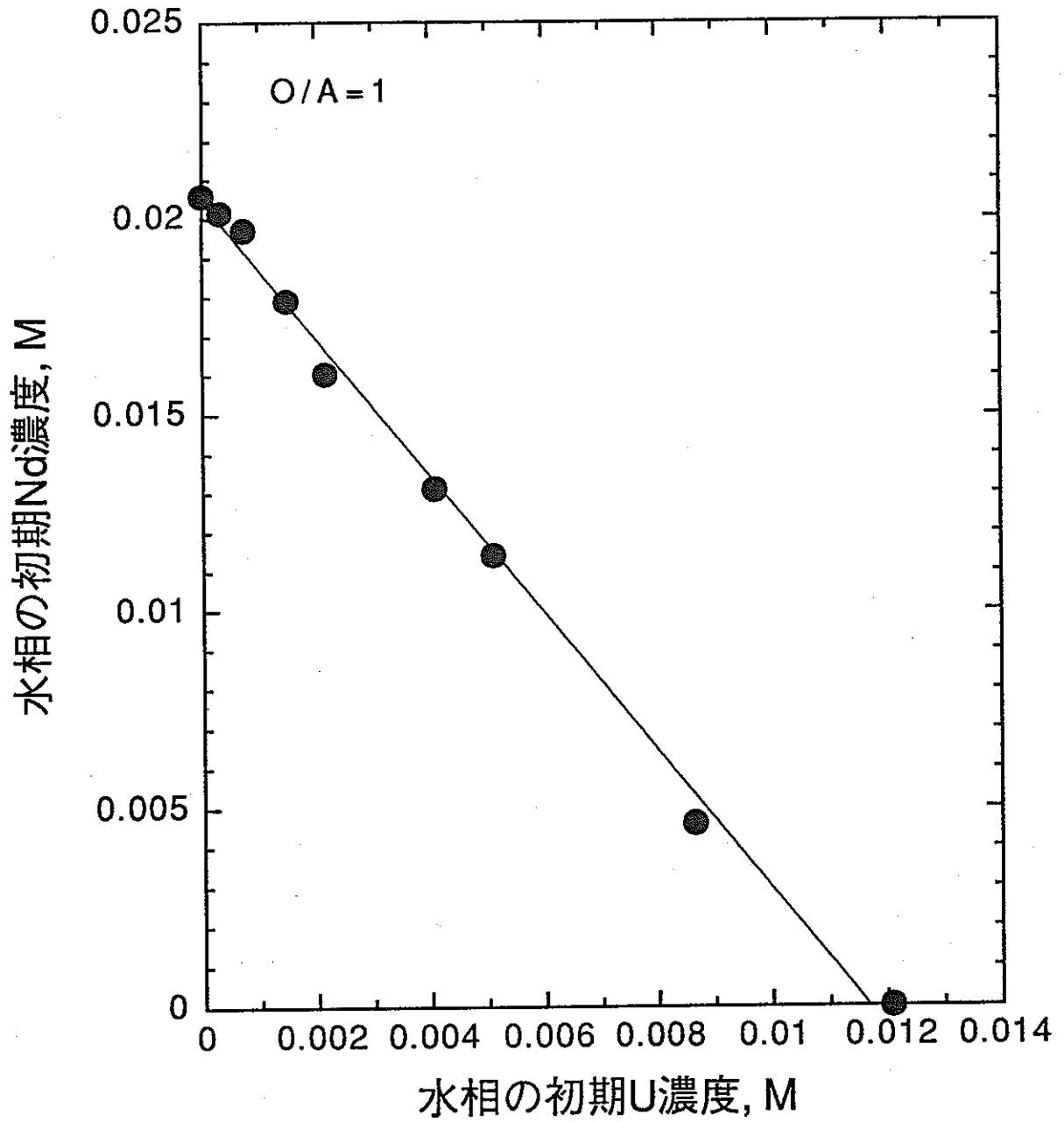


図 4-3 UとNdの抽出による第三相の生成濃度

いき、第三相が生成した時点でのものである。実験の結果は図 4-3 に示すとおりである。第三相が生成する領域はそれぞれの点の上側であり、境界はほぼ直線となっている。U および Nd が単独で存在する場合の第三相の生成濃度はそれぞれ約 0.012、0.02M であるが、このことから 6 価である  $\text{UO}_2^{2+}$  の方が、3 価の  $\text{Nd}^{3+}$  よりも第三相を生成しやすいことが分かる。さらに、2 つの元素が混在する領域では、生成の境界は直線であるが、このことは、それぞれの金属錯体の間に相互作用がないことを示唆するものである。

小型ミキサセトラの連続試験装置により高レベル放射性廃液(FBR燃料再処理ラフィネート)を用いた試験を行った<sup>2)</sup>が、その試験では第三相の生成は観察されなかった。試験に使用した廃液と濃縮廃液の組成の一例を表 4-1 に示すが、FBR燃料再処理のラフィネートでは、全ての希土類元素と Am、Cm の合計の濃度は約 0.05M 程度である。また、アクチニド元素でもっとも高濃度である U の濃度は 0.0007M 程度である。この 2 つの濃度は図 4-3 では第三相が生成しない領域にある。このことは、連続試験で第三相の生成が見られなかったことを裏付けるものである。しかし、濃縮高レベル廃液では、Nd の濃度が既に生成領域に入っており、0.2M CMPO - 1.0M TBP の組成の溶媒を適用することは困難であると予想される。そのため、TBP 濃度および温度を上げる、対象液を希釈するなどの操作を検討する必要がある。



表4-1 高レベル放射性廃液の元素組成

元素	FBR燃料再処理ラフィネート		模擬濃縮廃液 (SW-11)	
	g/L	M	g/L	M
H		4.5E+00		2.53E+00
Rb			0.266	3.11E-03
Sr	0.046	5.25E-04	0.745	8.50E-03
Y	0.035	3.94E-04	0.44	4.95E-03
Zr	0.003	3.29E-05	3.09	3.39E-02
Mo	0.12	1.25E-03	2.21	2.30E-02
Tc	0.021	2.16E-04		
Ru	0.31	3.07E-03	1.68	1.66E-02
Rh	0.026	2.53E-04	0.351	3.41E-03
Pd	0.002	1.88E-05	0.895	8.41E-03
Ag			0.0175	1.62E-04
Te			0.455	3.57E-03
Cs	0.32	2.41E-03	1.93	1.45E-02
Ba			1.32	9.61E-03
La	0.085	6.12E-04	1.08	7.78E-03
Ce	0.14	9.99E-04	8.22	5.87E-02
Pr	0.043	3.05E-04	1.07	7.59E-03
Nd	0.25	1.73E-03	3.6	2.50E-02
Sm	0.067	4.45E-04	0.796	5.29E-03
Eu	0.0091	5.99E-05	0.128	8.42E-04
U	0.17	7.14E-04		
Np	0.01	4.22E-05		
Pu	0.016	6.56E-05		
Am	0.12	4.94E-04		
Cm	0.0003	1.21E-06		
Lanthanides	0.5941	0.004155	22.6995	0.105126
Actinides	0.3163	0.001317		

## 5. 結論

本実験では、CMPOを抽出剤として使用する系での第三相の生成挙動の基礎的な実験を行った。CMPO溶媒は硝酸のみの抽出でも第三相が生成し、その過程は可逆的であることが分かった。第三相はある温度で生成し、その体積は硝酸濃度に依存することを示すことができた。

また、NdおよびUを抽出するときの温度および濃度に対する特性を調べ、温度もしくはTBP濃度を上げることにより、より高濃度の溶液を処理の対象とできる可能性を示すことができた。体積変化の点では被抽出化学種の濃度が高くなると体積が減少する様子が観察された。さらに、複数の元素を抽出する場合、それぞれの錯体間の相互作用は無視できることなどが判明した。

CMPO溶媒を適用する対象の溶液としては、再処理のラフィネートや濃縮高レベル廃液等が考えられる。このうち、ラフィネートに対しては0.2M CMPO - 1.0M TBPの組成の溶媒が使用可能であるが、濃縮高レベル廃液に対してはその適用は困難であることが予想できる。そこで、模擬および実濃縮高レベル廃液を用いた試験を行い、第三相の生成を回避できる条件を見いだすことが今後の課題の一つである。

また、生成機構の解明では、TBP溶媒の系で注目すべき基礎的な研究がなされており、評価する必要がある。三頭らは、水の非常に少ない系では、III価のランタニドが抽出可能であることを示している<sup>17)</sup>が、これは、III価の金属の抽出に対する水の重要性を示唆するものである。また、Naganawaらは、TBPの水和の基礎研究を行なっている<sup>18)</sup>。今後、CMPO溶媒の系においても分子の水和の状況を把握する実験を行う必要があるだろう。

## 参考文献

- 1) E. P. Horwitz, W. W. Schulz, "Application of the TRUEX Process to the Decontamination of Nuclear Waste Streams", ISEC '86, 11-16 Sep. 1986
- 2) 湿式核種分離技術研究, PNC ZN8410 91-171 (1991)
- 3) A.S. Kertes, "The Chemistry of the Formation and Elimination of a Third Phase in Organophosphorus and Amine Extraction Systems," in International Conference on the Chemistry of the Solvent Extraction of Metals, Macmillan, New York, (1965) 377-400
- 4) A. L. Mills, W.R. Logan, "Proc. Int. Conf. Solvent Extraction Chemistry", Gothenburg, 27 August - 1 September 1966, North Holland, Amsterdam (1967) 322-326
- 5) D. E. Horner, "Formation of Third Phase and the Effect of Temperature on the Distribution of Plutonium and Uranium in Extractions by Tri-n-Butyl Phosphate", ORNL-4724, (1971)
- 6) Z. Kolarik, "Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC '77)", CIM Spec. Vol. 21, Canad. Inst. Metallurgy, Montreal, (1979) 178-182
- 7) N. Boukis, B. Kanellakopoulos, "Extraktive Phasenverteilung des Uranyl-nitrats mit Tri(n-butyl)phosphat II: Die Bildung einer dritten Phase im System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{HNO}_3$ ", KfK 3352, (1983)
- 8) T. Nakashima, Z. Kolarik, Solvent Extraction and Ion Exchange, 1(3) (1983) 497-513
- 9) K. Gonda, K. Oka, Nuclear Technology, 64 (1984) 14-18
- 10) T. G. Srinivasan et al., Radiochimica Acta, 40 (1986) 151-154
- 11) T. G. Srinivasan et al., Separation Science and Technology, 23(12&13) (1988) 1401-1408
- 12) Z. Kolarik, E. P. Horwitz, Solvent Extraction and Ion Exchange, 6(1) (1988) 61-91
- 13) D. B. Chamberlain, et al., ANL-89/29, (1990)
- 14) 藤田健一 et al., 日本原子力学会 「1991年秋の大会」, J54
- 15) TBP-ドデカン中のCMPO分析法の開発, PNC ZN 8410 91-241 (1991)

- 16) 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 標準分析作業法, PNC SN 852-79-08  
(1978)
- 17) 三頭聰明, 鴨志田守, 日本原子力学会 「1992年 春の年会」, C53
- 18) H. Naganawa, S. Tachimori, Symposium on Solvent Extraction 1991, Toyooka,  
Osaka, 4-6th December 1991

補遺

本報告中で扱ったデータの表を以下に掲げる。

表 1 硝酸抽出時の第三相の生成とその体積変化

表 2 硝酸抽出時の第三相の生成温度

表 3 硝酸抽出時の第三相(重有機相)と軽有機相中の各成分の濃度

表 4 Ndの正・逆抽出時の各相の濃度と分配比

表 5 Nd抽出時の第三相の生成とその体積変化

表 6 Nd抽出時の第三相の生成温度

表 7 Nd抽出による第三相の生成濃度

表 8 Nd抽出時の第三相(重有機相)と軽有機相中の各成分の濃度

表 9 U-Nd共存時の第三相の生成濃度

表1 硝酸抽出時の第三相の生成とその体積変化

温度, °C	体積, cm <sup>3</sup>												体積比(V(third)/V(total))									
	水相硝酸濃度, M												水相硝酸濃度, M									
	1		1.4		2		3		4.1		6.3		8.2		1	1.4	2	3	4.1	6.3	8.2	
	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)	V(third)	V(total)								
14.5													0	9.91							0	
13.6													2.78	9.9							0.281	
13.4													2.79	9.9							0.282	
12.6													3.22	9.9							0.325	
12.2													3.25	9.9							0.328	
11.7							0	9.9					3.28	9.9				0			0.331	
11.2							3.39	9.9					3.38	9.9				0.342			0.341	
10.7							3.4	9.95					3.4	9.95				0.342			0.342	
10.2							3.39	9.9	0	9.86			3.32	9.89				0.342	0		0.336	
9.8							3.49	9.92	3.23	9.85	0	9.86	3.48	9.88				0.352	0.328	0	0.352	
9.3					0	9.9	3.48	9.9	3.47	9.86	3.26	9.88	3.48	9.88			0	0.352	0.352	0.330	0.352	
8.8					2.91	9.9	3.56	9.9	3.58	9.83	3.35	9.86	3.53	9.86			0.294	0.360	0.364	0.340	0.358	
7.9					3.21	9.89	3.6	9.9	3.62	9.86	3.52	9.88	3.56	9.9			0.325	0.364	0.367	0.356	0.360	
6.8					3.29	9.88	3.61	9.88	3.69	9.83	3.61	9.84	3.57	9.87			0.333	0.365	0.375	0.367	0.362	
5.9					3.33	9.88	3.62	9.88	3.69	9.83	3.63	9.86	3.58	9.85			0.337	0.366	0.375	0.368	0.363	
5					0	9.87	3.4	9.89	3.65	9.9	3.71	9.83	3.68	9.86			0	0.344	0.369	0.377	0.373	0.364
3.9					2.79	9.85	3.41	9.84	3.66	9.88	3.72	9.8	3.69	9.84			0.283	0.347	0.370	0.380	0.375	0.366
2.5					2.78	9.81	3.4	9.85	3.65	9.84	3.69	9.8	3.62	9.83			0.283	0.345	0.371	0.377	0.368	0.365
1.9					3.12	9.8	3.5	9.82	3.69	9.84	3.78	9.79	3.77	9.81			0.318	0.356	0.375	0.386	0.384	0.366
0.6					3.08	9.8	3.43	9.81	3.64	9.83	3.71	9.79	3.7	9.81			0.314	0.350	0.370	0.379	0.377	0.365
-1.7					3.02	9.78	3.4	9.8	3.6	9.81	3.67	9.78	3.62	9.8			0.309	0.347	0.367	0.375	0.369	0.359
-6.7	0	9.8															0					
-8.5	2.97	9.55	3.41	9.73	3.62	9.76	3.78	9.77	3.81	9.72	3.83	9.76	3.73	9.77	0.311	0.350	0.371	0.387	0.392	0.392	0.382	

表2 硝酸抽出時の第三相の生成温度

水相硝酸濃度, M	温度, °C		
	生成	消滅	平均
1	-8.5	-6.7	-7.6
1.4	3.9	5	4.45
2	8.8	9.3	9.05
3	11.2	11.7	11.45
4.1	9.8	10.2	10
6.3	9.3	9.8	9.55
8.2	13.6	14.5	14.05

表3 硝酸抽出時の第三相（重有機相）と軽有機相中の各成分の濃度

水相硝酸濃度	体積比	硝酸				CMPO				TBP			
		重有機相	軽有機相	濃度比	全濃度	重有機相	軽有機相	濃度比	全濃度	重有機相	軽有機相	濃度比	全濃度
		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
1	0.31	0.78	0.26	3.00	0.42	0.33	0.10	3.23	0.17	1.53	0.64	2.40	0.92
1.4	0.35	1.1	0.41	2.68	0.65	0.41	0.074	5.55	0.19	1.62	0.53	3.07	0.91
2	0.37	1.4	0.58	2.41	0.88	0.41	0.052	7.83	0.18	1.58	0.42	3.79	0.85
3.1	0.38	1.7	0.64	2.66	1.04	0.42	0.041	10.24	0.18	1.73	0.36	4.77	0.88
4.1	0.39	2.1	0.84	2.50	1.33	0.38	0.040	9.71	0.17	1.62	0.37	4.36	0.86
6.3	0.39	2.4	0.87	2.76	1.47	0.40	0.044	9.01	0.18	1.52	0.45	3.38	0.87

水相硝酸濃度	n-dodecane				CMPO+TBP	
	重有機相	軽有機相	濃度比	全濃度	重有機相	軽有機相
	M	M	M	M	M	M
1	1.84	3.14	0.59	2.74	1.86	0.74
1.4	1.63	3.22	0.51	2.66	2.03	0.60
2	1.45	3.31	0.44	2.62	1.99	0.47
3.1	1.49	3.43	0.43	2.69	2.15	0.40
4.1	1.46	3.30	0.44	2.58	2.00	0.41
6.3	1.59	3.36	0.47	2.67	1.92	0.49

表4 Ndの正・逆抽出時の各相の濃度と分配比

初期水相濃度		正抽出				逆抽出			
		水相濃度		有機相濃度	分配比	水相濃度		有機相濃度	分配比
ppm	M	ppm	M	M		ppm	M	M	
750	0.005	31	0.00021	0.0050	23.19	45	0.00031	0.0047	14.98
1500	0.010	65	0.00045	0.0099	22.08	97	0.00067	0.0093	13.79
2300	0.016	100	0.00069	0.015	22.00	150	0.0010	0.014	13.67
3100	0.021	160	0.0011	0.020	18.38	220	0.0015	0.019	12.36
3800	0.026	200	0.0014	0.025	18.00	300	0.0021	0.023	11.00
4600	0.032	280	0.0019	0.030	15.43	430	0.0030	0.027	9.05
5400	0.037	370	0.0026	0.035	13.59	540	0.0037	0.031	8.31
6200	0.043	500	0.0035	0.040	11.40	660	0.0046	0.035	7.64
6800	0.047	650	0.0045	0.043	9.46	820	0.0057	0.037	6.50
7600	0.053	830	0.0058	0.047	8.16	950	0.0066	0.040	6.13

・水相硝酸濃度 = 3M



表5 Nd抽出時の第三相の生成とその体積変化

温度 ℃	初期水相Nd濃度												温度 ℃	初期水相Nd濃度														
	0.042M			0.033M			0.016M			0.011M				0.0076M			0.0054M			0.021M								
	体積	体積比	%	体積	体積比	%	体積	体積比	%	体積	体積比	%		体積	体積比	%	体積	体積比	%	体積	体積比	%	体積	体積比	%			
第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%	第三相 mL	全体 mL	%					
41.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.8	-	-	-
39.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29.6	-	-	-
37.5	1.05	10.2	10.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28.5	-	-	-
36.3	1.3	10.2	12.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27.5	0.5	9.85	5.08
35.2	1.5	10.2	14.71	0.5	9.9	5.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26.9	0.8	9.8	8.16
34.3	1.6	10.2	15.69	0.9	9.8	9.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26.5	1.15	9.8	11.73
31.7	1.8	10.1	17.82	1.6	9.8	16.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.5	1.4	9.8	14.29
26.8	2.1	10.1	20.79	2	9.8	20.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.5	1.65	9.8	16.84
22.6	2.1	10	21.00	2.1	9.75	21.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21.3	2.1	9.75	21.54
21.6	2.15	10	21.50	2.1	9.7	21.65	1.35	9.7	13.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.4	2.35	9.75	24.10
20.7	2.2	10	22.00	2.2	9.7	22.68	1.7	9.7	17.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	2.5	9.7	25.77
19.8	2.2	10	22.00	2.2	9.7	22.68	1.7	9.7	17.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	2.65	9.65	27.46
17.6	2.2	9.9	22.22	2.2	9.7	22.68	2.1	9.7	21.65	0.9	9.95	9.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16.7	2.2	9.9	22.22	2.2	9.7	22.68	2.1	9.7	21.65	2.1	9.95	21.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16.2	2.2	10	22.00	2.25	9.7	23.20	2.2	9.7	22.68	2.15	9.9	21.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.7	2.25	9.95	22.61	2.3	9.7	23.71	2.2	9.65	22.80	2.15	9.9	21.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15.2	2.25	9.95	22.61	2.3	9.7	23.71	2.25	9.65	23.32	2.2	9.9	22.22	0.5	9.9	5.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.9	2.25	9.95	22.61	2.3	9.7	23.71	2.25	9.65	23.32	2.2	9.9	22.22	0.8	9.9	8.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.7	2.3	9.95	23.12	2.3	9.7	23.71	2.3	9.65	23.83	2.3	9.9	23.23	1.4	9.9	14.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13.7	2.3	9.95	23.12	2.3	9.65	23.83	2.3	9.65	23.83	2.3	9.9	23.23	2.05	9.9	20.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.7	2.3	9.9	23.23	2.35	9.65	24.35	2.3	9.65	23.83	2.35	9.9	23.74	2.1	9.85	21.32	1	9.85	10.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.8	2.3	9.9	23.23	2.3	9.65	23.83	2.4	9.65	24.87	2.65	9.9	26.77	2.65	9.85	26.90	2.6	9.85	26.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.3	2.3	9.9	23.23	2.35	9.65	24.35	2.5	9.6	26.04	2.65	9.85	26.90	2.6	9.85	26.40	2.55	9.85	25.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.4	2.3	9.9	23.23	2.35	9.6	24.48	2.5	9.6	26.04	2.8	9.8	28.57	2.9	9.8	29.59	2.9	9.8	29.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.4	2.3	9.9	23.23	2.4	9.6	25.00	2.6	9.6	27.08	2.8	9.8	28.57	2.9	9.8	29.59	2.9	9.8	29.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表6 Nd抽出時の第三相の生成温度

初期水相Nd濃度, M	温度, °C		
	生成	消滅	平均
0.042	37.5	39.5	38.5
0.033	35.2	36.3	35.8
0.021	27.5	28.5	28.0
0.016	21.6	22.6	22.1
0.011	17.6	19.8	18.7
0.0076	15.2	15.7	15.5
0.0054	12.7	13.7	13.2

表7 Nd抽出による第三相の生成濃度

## (1) 1.0M TBP

初期水相酸濃度, M	0.01	0.1	1.1	2	2.9	4	6	7.5
初期水相Nd濃度, M	0.0884	0.0624	0.0208	0.0156	0.0154	0.0158	0.0154	0.0154
添加Nd濃度, M	0.104	0.104	0.1525	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
初期液量, mL	1	1	1	1	1	1	1	1
0	0.088	0.062	0.021	0.016	0.015	0.016	0.015	0.015
0.02	0.089	0.063	0.023	0.017	0.017	0.018	0.017	
添加液量, mL	0.04	0.089	0.064	0.026	0.019	0.019	0.019	
0.06		0.065	0.028	0.021	0.020			
0.08		0.065						
0.1		0.066						

## (2) 0.7M TBP

初期水相酸濃度, M	0.01	0.1	1.1	2	2.9	4	6	7.5
初期水相Nd濃度, M	0.052	0.0312	0.0083	0.0031	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
添加Nd濃度, M	0.104	0.104	0.1525	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
初期液量, mL	1	1	1	1	1	1	1	1
0	0.052	0.031	0.0083	0.0031	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
0.02	0.053	0.033	0.011	0.0051	0.0046	0.0046	0.0046	0.0046
添加液量, mL	0.04	0.054	0.034	0.0070	0.0065	0.0065	0.0065	0.0065
0.06	0.055	0.035		0.0088				
0.08	0.056	0.037						

## (3) 1.2M TBP

初期水相酸濃度, M	0.01	0.1	1.1	2	2.9	4	6	7.5
初期水相Nd濃度, M	0.2124	0.2024	0.0458	0.0312	0.0312	0.0312	0.0312	0.0312
添加Nd濃度, M	0.5338	0.5061	0.1525	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
初期液量, mL	1	1	1	1	1	1	1	1
0	0.212	0.202	0.0458	0.0312	0.0312	0.0312	0.0312	0.0312
0.02	0.219	0.208	0.0478	0.0326	0.0326	0.0326	0.0326	0.0326
添加液量, mL	0.04	0.225	0.0499	0.0340		0.0340	0.0340	0.0340
0.06	0.231			0.0353		0.0353	0.0353	0.0353
0.08	0.236						0.0366	
0.1	0.242						0.0378	
0.12	0.247							
0.14	0.252							

## (4) 1.4M TBP

初期水相酸濃度, M	1.1	2	2.9	4	6	7.5
初期水相Nd濃度, M	0.1573	0.0529	0.052	0.0503	0.086	0.052
添加Nd濃度, M	0.4229	0.4229	0.416	0.4021	0.4298	0.416
初期液量, mL	1	1	1	1	1	1
0	0.157	0.0529	0.0520	0.0503	0.0860	0.0520
0.02	0.163	0.0601	0.0591	0.0572	0.0927	0.0591
添加液量, mL	0.04	0.168	0.0671	0.0660	0.0638	0.0992
0.06						0.0660
						0.0726

(注) は第三相を生成した点

表8 Nd抽出時の第三相（重有機相）と軽有機相中の各成分の濃度

水相硝酸濃度 M	体積			体積比	硝酸濃度				CMPO濃度				TBP濃度				n-dodecane濃度			
	全体積 mL	重有機相 mL	軽有機相 mL		重有機相 M	軽有機相 M	濃度比		全濃度 M	重有機相 M	軽有機相 M	濃度比		全濃度 M	重有機相 M	軽有機相 M	濃度比		全濃度 M	
							濃度比	全濃度				濃度比	全濃度				濃度比	全濃度		
1.1	40	7	33	0.175	0.78	0.26	3.00	3.684	0.46	0.12	3.83	2.172	1.8	0.83	2.17	8.506	1.4	2.9	0.483	6.67
2	40	14	26	0.350	1.1	0.41	2.68	2.053	0.49	0.087	5.63	0.912	2.4	0.69	3.48	4.47	1.7	3	0.567	3.23
2.9	40	15	25	0.375	1.4	0.58	2.41	2.348	0.43	0.09	4.78	0.719	3	0.76	3.95	5.02	2.5	3.1	0.806	4.24
4	36	14	22	0.389	1.7	0.64	2.66	2.69	0.47	0.085	5.53	0.741	3.3	0.67	4.93	5.20	2.5	2.9	0.862	4.01
6	36	13	23	0.361	2.1	0.84	2.50	3.74	0.46	0.088	5.23	0.816	2.4	0.69	3.48	4.27	1.9	2.9	0.655	3.44
7.5	36	14	22	0.389	2.4	0.87	2.76	3.80	0.47	0.056	8.39	0.740	2.8	0.72	3.89	4.42	2.2	3	0.733	3.54

水相硝酸濃度 M	(CMPO+TBP)濃度		Nd濃度								
	重有機相 M	軽有機相 M	初期水相Nd濃度		重有機相 ppm	軽有機相		濃度比	全濃度 M		
			ppm	M		M	ppm				
1.1	2.26	0.95	3800	0.0264	12000	0.083	2700	0.0187	4.44	0.035	
2	2.89	0.777	3800	0.0264	11000	0.076	1200	0.0083	9.17	0.021	
2.9	3.43	0.85	3800	0.0264	8300	0.058	1300	0.0090	6.38	0.014	
4	3.77	0.755	3800	0.0264	11000	0.076	960	0.0067	11.46	0.015	
6	2.86	0.778	3700	0.0257	11000	0.076	970	0.0067	11.34	0.021	
7.5	3.27	0.776	3700	0.0257	11000	0.076	730	0.0051	15.07	0.018	

表9 Nd-U共存系での第三相の生成濃度

U濃度		添加溶液			第三相有り					第三相無し			
初期濃度	初期体積	濃度	体積	濃度	添加体積	Nd濃度	U濃度	(Nd+U)濃度	添加液量	Nd濃度	U濃度	(Nd+U)濃度	
M	mL	元素	(1回目)	(1回目)	(2回目以後)	mL	M	M	M	mL	M	M	M
0	2	Nd溶液	0.12	0.35	0.12	0.05	0.021	0	0.021	0.04	0.0204	0	0.0204
0.00037	2	Nd溶液	0.12	0.30	0.12	0.09	0.020	0.00031	0.021	0.08	0.0199	0.00031	0.0203
0.00087	2	Nd溶液	0.12	0.30	0.12	0.08	0.020	0.00073	0.021	0.07	0.0195	0.00074	0.0202
0.0017	2	Nd溶液	0.12	0.30	0.12	0.04	0.018	0.0015	0.020	0.03	0.0177	0.0015	0.0192
0.0025	2	Nd溶液	0.12	0.25	0.12	0.05	0.016	0.0022	0.018	0.04	0.0158	0.0022	0.0180
0.0046	2	Nd溶液	0.12	0.20	0.12	0.04	0.013	0.0041	0.017	0.03	0.0129	0.0041	0.0170
0.0060	2	Nd溶液	0.12	0.14	0.042	0.23	0.011	0.0051	0.017	0.22	0.0114	0.0051	0.0165
0.0092	2	Nd溶液	0.12	0.05	0.042	0.09	0.0047	0.0086	0.013	0.08	0.0045	0.0087	0.0132
0.0092	2	U溶液	0.1	0	0.1	0.07	0	0.012	0.012	0.06	0	0.012	0.0119