

CMPO, Diamide の比較評価基礎研究

— Ln(Ⅲ)抽出特性及び第三相生成挙動 —

1995年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Information Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome , Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, JAPAN

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術情報室

© 動力炉・核燃料開発事業団
(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

Basic studies about CMPO, Diamide comparison
Properties of Ln(III) extraction and behavior of third phase formation

Atsuhiko Shibata*, P. Y. Cordier**, Tatuo Inada***,
Shinichi Nemoto*, Masaki Ozawa*, Fumitoshi Okamoto*, Yasumasa Tanaka*

Abstract

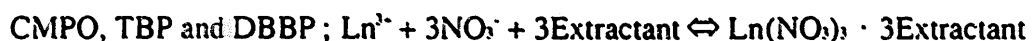
PNC has developed the TRUEX process to recover transuranium elements from high level liquid waste. This process uses CMPO as extracting solvent. DIAMEX process which uses Diamide has been developed by CEA in France.

The aim of basic studies was to get some comparison data between CMPO and Diamide. We have conducted the experiments regarding properties of Ln(III) extraction and behavior of third phase formation. Also, we have investigated properties of Ln(III) extraction with TBP and DBBP to compare bidentate ligand with monodentate ligand.

This study was conducted as a frame of PNC/CEA collaboration on minor Actinide partitioning.

The conclusions drawn from our studies can be summarized as follows;

(1) Trivalent Lanthanides extraction reaction



(2) Extraction equilibrium constant

Apparent extraction equilibrium constants were calculated from the trivalent Lanthanides extraction reaction. The value of the constants were $\text{CMPO} > \text{Diamide} \gg \text{DBBP} > \text{TBP}$. CMPO has high extraction efficiency for trivalent metals such as Am, but the back extraction is difficult in nitric acid media. Diamide indicated better behavior about both extraction and back extraction.

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

** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, France

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

(3) Separation Factors

We got separation factors (SFs) for intra-group in nitric acid. So SFs for CMPO and Diamide were nearly one, that these solvents could not separate each Lanthanides elements. The other hand, SFs for TBP and DBBP were 2 ~ 10.

(4) Behavior of third phase formation

When using CMPO or Diamide, even in the case of extraction of nitric acid, third phase formation was found. When third phase was formed, the nitric acid concentration in aqueous phase was 6 N for CMPO, 4 N for Diamide.

If Diamide diluted with Decaline was used, third phase wasn't found under ~ 6 N HNO₃ in aqueous phase. TBP - n-dodecane is superior to Decaline as diluent for CMPO.

CMPO, Diamide の比較評価基礎研究 — Ln(III) 抽出特性及び第三相生成挙動 —

柴田 淳広*¹, P. Y. CORDIER*², 稲田 達夫*¹,

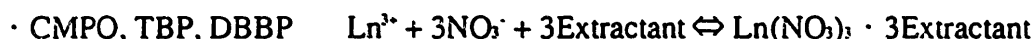
根本 慎一*¹, 小沢 正基*¹, 岡本 文敏*¹, 田中 康正*¹

要 旨

高レベル放射性廃液からの超ウラン元素の回収に関する研究・開発として、事業団ではこれまでに CMPO を抽出溶媒とする TRUEX 法を対象とした各種の基礎試験を実施している。一方、フランス CEA においては、Diamide を抽出溶媒とした DIAMEX 法の開発が進められている。本研究では、CMPO と Diamide の抽出特性並びに第三相生成領域の比較評価を主とした基礎試験を実施した。なお、抽出特性については二座配位子と単座配位子の観点からの評価も行うため、TBP, DBBP (単座配位子) も用いた。また、第三相生成に関しては、従来の希釈剤 (主に無極性) に対して極性溶媒を希釈剤とする系での比較評価も加えた。本件は、PNC/CEA 技術協力協定に基づいて湿式分離研究に関する技術者交流として CEA から PNC に派遣された技術者との共同研究として実施した。

これら基礎研究の結果、以下に示す結論を得た。

(1) 硝酸溶液中ランタニド元素の抽出反応式



(2) 見かけの抽出平衡定数

上記反応式に従い、見かけの抽出平衡定数を求めた。その結果、

CMPO > Diamide ≧ DBBP > TBP であった。CMPO は Am 等の M(III) を抽出するには好ましいが、逆抽出は硝酸系のみでは困難であるといえる。一方、Diamide は抽出、逆抽出の両者を満足させる適当な抽出溶媒であると判断される。

*1 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

*2 フランス CEA - DCC/DRDD/SEMP/SEC *3 常陽産業(株)

(3) 分離特性

Pr, Nd, Eu, Yb を用い、硝酸系での分離係数を調べた。CMPO, Diamide は共に 1 に近い分離係数であり、Ln 元素相互分離は不可能である。単座配位子である TBP や DBBP の場合、2~10 程度の分離係数が得られた。

(4) 第三相生成領域

CMPO, Diamide の両抽出溶媒とも、硝酸抽出反応において第三相を生成し、第三相生成領域は CMPO では水相硝酸濃度が 6 N 以上、Diamide では 4 N 以上であった。

Diamide 系では TPH の代わりに Decaline を用いることにより CMPO と同程度まで操作領域が改善されることが判った。しかしながら、CMPO の希釈剤としては Decaline よりも TBP - n-dodecane のほうが優れていた。

目 次

1. はじめに	1
2. 抽出特性試験	2
2.1 試験条件	2
2.1.1 抽出溶媒及び試験試薬	2
2.1.2 試薬濃度	3
2.2 酸分配試験	4
2.2.1 試験方法	4
2.2.2 結 果	4
2.3 Ln (Ⅲ) 抽出試験	5
2.3.1 試験方法	5
2.3.2 結 果	5
3. 第三相生成試験	7
3.1 試験条件	7
3.1.1 抽出溶媒及び試験試薬	7
3.2 硝酸による第三相試験	7
3.2.1 試験方法	7
3.2.2 結 果	8
3.3 Ndによる第三相試験	9
3.3.1 試験方法	9
3.3.2 結 果	9
4. まとめ	10
5. 参考文献	12
添付付録	80
SOME BASIC STUDIES ABOUT CMPO/DIAMIDE COMPARISON	81
(P. Y. CORDIER 氏のPNC駐在時のレポート)	

表一覧

- 表 1 試薬濃度 (混合溶液系)
- 表 2 試薬濃度 (単独溶液系)
- 表 3 酸分配データ
- 表 4 Ln 分配データ (混合溶液系)
- 表 5 Ln 分配データ (単独溶液系)
- 表 6 Ln 元素相互分離係数
- 表 7 抽出平衡定数
- 表 8 硝酸抽出時の第三相が生成しない最大硝酸濃度
- 表 9 最大 Nd 装荷量

図一覧

- 図 1 試験方法 (酸分配試験)
- 図 2 CMPO による硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化 (希釈剤: Decaline)
- 図 3 Diamide による硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化 (希釈剤: Decaline)
- 図 4 TBP による硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化 (希釈剤: Decaline)
- 図 5 DBBP による硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化 (希釈剤: Decaline)
- 図 6 抽出溶媒と有機相硝酸との濃度比の変化 (希釈剤: Decaline)
- 図 7 試験方法 (Ln(III) 抽出試験)
- 図 8-1 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 4 \text{ N}$)
- 図 8-2 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 6 \text{ N}$)
- 図 8-3 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 8 \text{ N}$)
- 図 9-1 Diamide 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 4 \text{ N}$)
- 図 9-2 Diamide 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 6 \text{ N}$)
- 図 9-3 Diamide 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 8 \text{ N}$)

- 図 10-1 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 4 N)
- 図 10-2 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 6 N)
- 図 10-3 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 8 N)
- 図 10-4 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 10 N)
- 図 11-1 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 4 N)
- 図 11-2 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 6 N)
- 図 11-3 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 8 N)
- 図 11-4 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (HNO₃ = 10 N)
- 図 12-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.1 mol/l CMPO in Decaline)
- 図 12-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.2 mol/l CMPO in Decaline)
- 図 12-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.3 mol/l CMPO in Decaline)
- 図 12-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.4 mol/l CMPO in Decaline)
- 図 13-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.1 mol/l Diamide in Decaline)
- 図 13-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.2 mol/l Diamide in Decaline)
- 図 13-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.3 mol/l Diamide in Decaline)
- 図 13-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (0.4 mol/l Diamide in Decaline)
- 図 13-5 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (50 % Diamide in Decaline)
- 図 13-6 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (100 % Diamide in Decaline)
- 図 14-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (50 % TBP in Decaline)
- 図 14-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (70 % TBP in Decaline)
- 図 14-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (90 % TBP in Decaline)
- 図 14-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (100 % TBP)
- 図 15-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (50 % DBBP in Decaline)
- 図 15-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (70 % DBBP in Decaline)
- 図 15-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (90 % DBBP in Decaline)
- 図 15-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (100 % DBBP)
- 図 16 試験方法 (硝酸による第三相試験)

- 図 17 CMPO による硝酸抽出時の第三相が生成しない最大水相硝酸濃度
- 図 18 Diamide による硝酸抽出時の第三相が生成しない最大水相硝酸濃度
- 図 19 CMPO による硝酸抽出時の第三相が生成しない最大有機相硝酸濃度
- 図 20 Diamide による硝酸抽出時の第三相が生成しない最大有機相硝酸濃度
- 図 21 試験方法 (Nd(III) 溶液による第三相試験)
- 図 22 硝酸濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量 (CMPO in 30 % TBP - n-dodecane)
- 図 23 硝酸濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量 (Diamide in TPH)
- 図 24 CMPO 濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量 (希釈剤 : 30 % TBP - n-dodecane)
- 図 25 Diamide 濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量 (希釈剤 : TPH)
- 図 26 抽出溶媒の違いによる最大 Nd 装荷量の比較

1. はじめに

高レベル放射性廃液からの超ウラン元素の回収に関する研究・開発として、事業団ではこれまでに CMPO^{*} を抽出溶媒とする TRUEX 法を対象とした各種の基礎試験を実施している。これらの試験結果を基に、Am/RE 分離プロセス等を付加する改良型 TRUEX フローシートの開発を進めている。

一方、フランスにおいては、マイナーアクチニド分離プロセスの確立を目指して、Diamide^{**} を抽出溶媒とした DIAMEX 法の開発が進められている。その成果の一部は PNC/CEA 湿式分離専門家会議¹⁾においても報告されている。

本基礎研究の目的は、上述の抽出溶媒（CMPO および Diamide）に関する比較データを取得することである。本基礎研究では、次の 2 項目について試験を実施した。

(1) 各抽出溶媒の抽出特性の確認

高濃度硝酸系における抽出試験を行い、各溶媒の抽出特性を比較する。なお二座配位子と単座配位子の違いを調べるため TBP や DBBP についても試験対象とし、併せて比較する。

(2) 第三相生成挙動の調査

各抽出溶媒濃度に対する第三相生成挙動を確認する。

なお、本件は、PNC/CEA 技術協力協定に基づいて湿式分離研究に関する技術者交流としてフランス CEA から PNC に派遣された技術者との共同研究として実施した。

* O φ D[iB]CMPO (octyl (phenyl) - N, N - diisobutylcalbamoyl-methylphosphine oxide)

** DMDBTDMA (Dimethyldibutyltetradecylmalonamide)

2. 抽出特性試験

2.1 試験条件

TRUEX 法において CMPO は希釈剤 n-dodecane、相改質剤 TBP と混合して用いられている。また、DIAMEX 法において Diamide は TPH により希釈され用いられている。しかしながら、本基礎研究では、CMPO と Diamide の抽出特性の直接比較を行うため、同一希釈剤、つまり Decaline を使用した。

なお二座配位子と単座配位子の違いを調べるため単座配位子である TBP と DBBP も対象とした。

2.1.1 抽出溶媒及び試験試薬

本試験に使用した抽出溶媒及び希釈剤を以下に示す。

- ・ CMPO $O \phi D[iB]CMPO$. octyl (phenyl) - N, N - diisobutylcalbamoyl-methylphosphine oxide. 分子量 407.58.
 $O=P(C_8H_{17})(C_6H_5)-CH_2-C(=O)-N(CH_2CH(CH_3)_2)_2$.
- ・ Diamide $(RR'NCO)_2CHR''$ の総称。ここで R, R', R'' はアルキル基あるいはオキシアルキル基。但し、本報告書ではほとんどの場合 DMDBTDMA のことを指す。
- ・ DMDBTDMA Dimethyldibutyltetradecylmalonamide. 分子量 438.5.
 $(C_4H_9(CH_3)NCO)_2CHC_{14}H_{29}$.
- ・ TBP tributyl phosphate. 分子量 266.32. $(C_4H_9O)_3P=O$.
- ・ DBBP dibutyl butyl phosphonate. 分子量 250. $(C_4H_9O)_2POC_4H_9$.
- ・ Decaline decahydronaphthalene. 分子量 138.25. $C_{10}H_{18}$.

DMDBTDMA は CEA で合成、精製したものを入手した。

本試験に使用した被抽出金属としては、以下の非放射性の希土類元素の硝酸塩を用いた。

- ・ $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 硝酸プラセオジム (III) 六水和物。分子量 435.01.
- ・ $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 硝酸ネオジム (III) 六水和物。分子量 438.35.
- ・ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 硝酸ユウロピウム (III) 六水和物。分子量 446.07.
- ・ $Yb(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 硝酸イッテルビウム (III) 三水和物。分子量 413.10.

2.1.2 試薬濃度

本試験の試薬濃度を表 1, 2 に示す。CMPO 濃度は 0.1~0.4 mol/l、Diamide 濃度は 0.1~0.4 mol/l および 50, 100 % (1.0, 2.0 mol/l)、TBP, DBBP 濃度は 50, 70, 90, 100 % と変化させた。

表 1 における Ln 元素濃度は Ln 元素混合溶液中の各々の Ln 元素濃度を示す。また、表 2 における Ln 元素濃度は Ln 元素単独溶液中の各々の Ln 元素濃度を示す。

2.2 酸分配試験

2.2.1 試験方法

本試験の操作フローを図1に示す。抽出溶媒は、希釈剤として Decaline を用い所定濃度に調製した。抽出溶媒と所定濃度の硝酸を $O/A = 1$ で5分間振とうし、遠心分離機により分相を行った。本操作を合計2回 (TBP, DBBP については3回) 繰り返した後、各相の酸濃度を中和滴定法により測定し、各種溶媒の酸分配データを取得した。尚、これらの振とう回数は、水相の酸濃度分析の結果、酸平衡に達するのに充分であった。

2.2.2 結果

酸分配データを表3に示す。また、有機相硝酸濃度 $[HNO_3]_{org}$ を水相硝酸濃度 $[HNO_3]_{aq}$ に対してプロットしたグラフを図2～5に示す。これらの結果から、関数 $[HNO_3]_{org} = f([HNO_3]_{aq})$ は直線であり、Y軸との切片は Diamide がマイナス、他はプラスであること、つまり、低硝酸濃度では CMPO のほうが Diamide より多く硝酸を抽出し、高硝酸濃度では Diamide のほうがより多く硝酸を抽出することが分かる。これは、低硝酸濃度では、水素イオンに対する親和力が Diamide よりも CMPO のほうが大きいためだと考えられる。また、高硝酸濃度では、 HNO_3 -Diamide 錯体が、錯体中の HNO_3 との間の水素結合により多くの HNO_3 を抽出していると推測される。

有機相硝酸濃度と抽出溶媒濃度の比を水相硝酸濃度に対してプロットしたグラフを図6に示す。このグラフから、Diamide と CMPO 及び TBP と DBBP の硝酸抽出の違いがより明確となる。TBP と DBBP は直線的に増加し、水相硝酸濃度が 10 N のところでも 1 程度である。CMPO においては、水相硝酸濃度とともに増加し、有機相硝酸濃度と抽出溶媒濃度の比が約 2 のところで飽和している。また Diamide においては、水相硝酸濃度が 2 N 以上のところで直線的に増加し、水相硝酸濃度が 8 N のところでは 3 に達している。これは抽出反応の違いを示している。TBP, DBBP と CMPO, Diamide の違いは単座配位子と二座配位子の違いであろうと考えられる。Diamide については水素結合によるものと思われる。

2.3 Ln(III) 抽出試験

2.3.1 試験方法

本試験の操作フローを図7に示す。まず、酸分配試験と同じ手順で抽出溶媒の酸平衡を行った。次に、金属含有硝酸溶液と酸平衡済抽出溶媒を等量（5～25 ml）試験管に装荷し、振とう機により15分間混合・抽出を行った。それから、抽出を行った試験管を遠心分離機にセットし、3000 rpmで5分間相分離を行った。その後、マイクロピペットにより水相サンプルを採取し、金属濃度分析を行った。

水相サンプル採取時は、マイクロピペットチップの先端が水相に達するまではピペット本体のピストンを徐々に押し、気泡を放出させ、チップ内に有機相が混入することを防止した。水相採取後はチップ内に有機相が混入していないことを確認し、水相サンプルとした。

金属濃度分析手法として、表1に示した試薬濃度条件の場合は、ICP発光分光分析法を用い、水相、有機相ともに測定した。表2に示した試薬濃度条件の場合には紫外可視分光分析法を用い、水相のみ測定し、有機相の金属濃度は抽出操作前後の水相の金属濃度の差とした。

なお、TBP, DBBP 及び一部の Diamide については Ln 元素単独系にて、Diamide 及び CMPO については Ln 元素混合系にて試験を実施した。

2.3.2 結果

分配データを表4,5に示す。また、分配比を抽出溶媒濃度 [Extractant] に対してプロットしたグラフを図8～11に示す。これらの結果から、CMPO, TBP, DBBP についてはどの硝酸濃度の場合でも、傾きはほぼ3であり、これまでに報告されている抽出反応



と同じであることが確認できた。Diamide については硝酸濃度により傾きが変化した。水相硝酸濃度が4Nのとき傾きが1.5～1.8であったのが、水相硝酸濃度の増加に伴い傾きが小さくなり、水相硝酸濃度が8Nのとき傾きが0.7～0.9となった。つまり、抽出反応が硝酸濃度により変化し



となると思われる。

分配比を水相硝酸濃度 $[\text{HNO}_3]_{aq}$ に対してプロットしたグラフを図 12 ~ 15 に示す。CMPO についてはその濃度に依らず Pr, Nd, Eu はほぼ同じ曲線にのっており、CMPO 濃度の増加とともに分配比が増加している。Diamide についてはその濃度に依らず 4 Ln 元素すべてがほぼ同じ曲線にのっており、Diamide 濃度の増加とともに分配比が増加している。しかし、その分配比は CMPO の場合に比べ 1~2 桁小さい。

TBP については TBP 濃度が 100 % のとき文献値³⁶⁾に一致しており、Pr, Nd はほぼ同じ曲線にのっており、硝酸濃度が高いところでは、Eu や Yb との間に分配比の差が生じる。TBP 濃度が違う場合も、Pr, Nd はほぼ同じ曲線にのっており、硝酸濃度が高いところでは、Eu や Yb との間に分配比の差が生じる。DBBP は TBP と同じ傾向を示している。

表 6 に Eu/Pr, Eu/Nd, Eu/Yb の分離係数を示す。CMPO, Diamide は 1 に近い分離係数であり、Ln 元素相互の分離は不可能であるが、TBP や DBBP の場合は硝酸濃度が高いところで分離が可能であることがわかる。

図 8~11 に示す最小自乗法によりフィッティングした関数を用いて計算した、見かけの抽出平衡定数 k_{Ln} を表 7 に示す。

抽出反応は次のように仮定した。



抽出平衡定数 k_{Ln} は次式により計算した。

$$k_{Ln} = \frac{[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot m \text{ Extractant}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{NO}_3^-]^3[\text{Extractant}]^m}$$

また、 $[\text{NO}_3^-] = [\text{HNO}_3]$, $[\text{Extractant}] \gg [\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot m \text{ Extractant}]$ と仮定し計算した。

どの抽出溶媒の場合においても Ln 元素の違いによる抽出平衡定数の差はみられなかった。一方、抽出溶媒が異なると、抽出平衡定数に差があり、TBP、DBBP、Diamide、CMPO の順に桁違いに大きくなる。

3. 第三相生成試験

3.1 試験条件

実プロセスでは第三相の発生しない操作範囲が重要なデータとなる。よって、希釈剤として Decaline と、実プロセスで用いられている 30 % TBP - n-dodecane (CMPO の場合) あるいは TPH (Diamide の場合) を使用した。

3.1.1 抽出溶媒及び試験試薬

本試験で対象とした抽出溶媒は CMPO と Diamide (DMDBTDMA) であり、2 章の抽出特性試験と同じく、DMDBTDMA は CEA で合成、精製したものを入手し、使用した。

本試験に使用した希釈剤を以下に示す。

- ・ Decaline decahydronaphthalene. 分子量 138.25. $C_{10}H_{18}$.
- ・ n-dodecane ノルマル-ドデカン. 分子量 170.34. $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$.
- ・ TPH hydrogenated tetrapropylene. フランスの再処理プラントで使用されている希釈剤. 工業製品級分枝ドデカン混合物.

TPH は国内で市販されていなかったため、フランスから輸入したものを使用した。

本試験に使用した被抽出金属は、硝酸ネオジム (III) 六水和物である。

3.2 硝酸による第三相試験

3.2.1 試験方法

本試験の操作フローを図 16 に示す。抽出溶媒と希釈剤 (Decaline 又は 30 % TBP - n-dodecane あるいは TPH) を定容し、所定濃度に溶媒を調製する。抽出溶媒と高濃度の硝酸を $O/A = 1$ で 5 分間振とうし、第三相を生成させる。

純水とフレッシュな溶媒を同量添加する。5 分間振とうした後、遠心分離機により分相を行う。10~15 分静置した後、第三相の有無を目視にて確認する。第三相が確認されたらこの操作を繰り返す。

第三相が消滅したら、各相の酸濃度を中和滴定法により分析した。水相サンプル採取時は、2.3.1 項 (Ln(III) 抽出試験) と同様の方法で行い、有機相の混入に注意した。有機相サンプルについては、サンプル中にエタノールを添加したのち分析した。

3.2.2 結果

硝酸抽出時の第三相が生成しない最大硝酸濃度を表 8 に示す。また、抽出溶媒濃度を変化させたときの第三相が生成しない最大水相硝酸濃度のグラフを図 17、18 に示す。

CMPO については、希釈剤が Decaline の場合、CMPO 濃度が 0.3 mol/l 以下のとき水相硝酸濃度が 6~10 N 以上で第三相が生成した。CMPO 濃度が 0.3 mol/l 以上のとき水相硝酸濃度が 6 N 以上で第三相が生成した。希釈剤が 30 % TBP - n-dodecane の場合、第三相が生成する水相硝酸濃度は、今回の試験範囲では CMPO 濃度が増加するに従い、減少した。しかし、その濃度は希釈剤が Decaline の場合よりも高かった。

Diamide については、希釈剤が TPH の場合、Diamide 濃度に依らず水相硝酸濃度が約 4 N 以上で第三相が生成した。希釈剤が Decaline の場合は、第三相生成に対する改善がみられ、水相硝酸濃度が約 6 N 以上で第三相が生成した。

図 19, 20 に抽出溶媒濃度に対する硝酸抽出時の第三相が生成しない条件での最大有機相硝酸濃度のグラフを示す。これらの結果から、30 % TBP - n-dodecane で希釈した CMPO の場合を除いて、有機相硝酸濃度は抽出溶媒濃度にほぼ比例して増加していることがわかる。

30 % TBP - n-dodecane で希釈した CMPO の場合は、溶媒中の TBP も硝酸を抽出するために、CMPO 濃度が低いときでも 1.5 mol/l 程度の硝酸を抽出している。

Diamide の場合には、希釈剤に Decaline を用いたときの方が TPH のときよりも有機相硝酸濃度が高く、図 18 の結果を裏付ける。

CMPO の場合には、TBP の効果が大きい。

3.3 Ndによる第三相試験

3.3.1 試験方法

本試験の操作フローを図 21 に示す。まず、酸分配試験と同じ手順で抽出溶媒の酸平衡を行い、抽出溶媒を準備する。次に、酸平衡済抽出溶媒と高濃度 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 硝酸溶液を等量 (0.5~3 ml) 試験管に装荷し、振とう機により 5 分間振とうし、第三相を生成させる。

所定濃度硝酸とフレッシュな酸平衡済抽出溶媒を等量添加する。5 分間振とうした後、遠心分離機により分相を行う。10~15 分静置した後、第三相の有無を目視にて確認する。第三相が確認されたらこの操作を繰り返す。

第三相が消滅したら、水相の $\text{Nd}(\text{III})$ 濃度を紫外可視分光分析法により分析した。水相サンプル採取時は、2.3.1 項 ($\text{Ln}(\text{III})$ 抽出試験) と同様の方法で行い、有機相の混入に注意した。

3.3.2 結果

Nd 抽出時の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量を表 9 に示す。また、水相硝酸濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量を図 22、23 に示す。図 22 と図 23 の比較から、CMPO と Diamide の Nd 装荷挙動が全く異なることがわかる。図 22 から関数 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_{\text{org}} = f([\text{HNO}_3]_{\text{aq}})$ は水相硝酸濃度が 2.5 mol/l 付近のところに最小値をもつ下に凸の曲線であり、抽出溶媒濃度が低いほうが最大 Nd 装荷量が高いことがわかる。一方、図 23 から関数 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_{\text{org}} = f([\text{HNO}_3]_{\text{aq}})$ は水相硝酸濃度が 1.5 mol/l 付近のところに変曲点をもつ右下がりの曲線であり、抽出溶媒濃度が高いほうが最大 Nd 装荷量が高いことがわかる。

抽出溶媒濃度を変化させた場合の第三相が生成しない最大 Nd 装荷量を図 24、25 に示す。図 24 から関数 $[\text{Nd}]_{\text{org}} = f([\text{CMPO}])$ は CMPO 濃度が約 0.25 mol/l のとき変曲点をもつ右下がりの曲線であることがわかる。図 25 から関数 $[\text{Nd}]_{\text{org}} = f([\text{CMPO}])$ は下に凸の曲線であることがわかる。

図 26 に水相硝酸濃度の関数としての最大 Nd 装荷量を抽出溶媒の違いにより比較したグラフを示す。DMDBODMA は Diamide の一種であるが、CMPO と傾向が異なるのはもちろんのこと、我々が試験で用いた Diamide の DMDBTDMA とも傾向が異なる。

4. まとめ

本研究では、CMPOとDiamideのLn(III)抽出特性及び第三相生成挙動の比較評価を主とした基礎試験を実施した。なお、抽出特性については二座配位子と単座配位子の観点からの評価も行うため、単座配位子であるTBPとDBBPも研究対象とした。また、第三相生成挙動に関しては、実プロセスで用いられている希釈剤（主に無極性）に対して、極性溶媒を希釈剤とする系での比較評価も加えた。

これら基礎試験の結果、以下に示す結論を得た。

(1) 硝酸抽出特性

単座配位子のTBP、DBBPは、抽出溶媒濃度を超えない範囲で硝酸を抽出し、二座配位子のCMPOは、抽出溶媒濃度の2倍程度の濃度で有機相硝酸が飽和した。つまり、これらの抽出溶媒は配位数と同数の硝酸を抽出するといえる。一方Diamideは、水相硝酸濃度が8Nのときには抽出溶媒濃度の3倍も硝酸を抽出した。これは、Diamideと結合している硝酸分子が水素結合により更に硝酸を抽出するためだと考えられる。

(2) 抽出反応

・CMPO、TBP、DBBPと硝酸溶液中に存在するランタニド元素との抽出反応は既に報告されている反応式で進行する。



・Diamideは系の硝酸濃度によりその反応式が異なり、シミュレーションコードで評価するには、硝酸濃度に応じた反応式とそれらの平衡データを必要とすることがわかった。



(3) 見かけの抽出平衡定数

上記反応式に従い、見かけの抽出平衡定数を求めた。大きいほうからCMPO ($10^6 \sim 10^7$), Diamide ($10^3 \sim 10^4$), DBBP ($10^3 \sim 10^3$), TBP ($10^3 \sim 10^4$)の順であった。

二座配位子と単座配位子を比較すると、二座配位子のほうが分配比が高く、抽出性は優れている。CMPOとDiamideを比較すると、高レベル廃液からAm, Cm等のM(III)を抽出するにはCMPOが好ましいが、CMPOの逆抽出は硝酸系のみでは極めて困難といえる。一方、Diamideは抽出、逆抽出の両者を満足させる適当な抽出溶媒であると判断される。

(4) ランタニド元素相互分離特性

CMPO、Diamide において硝酸濃度が変化しても Eu/Pr, Eu/Nd の分離係数は 1 から変化しなかった。つまり CMPO、Diamide 共に高濃度硝酸系でのランタニド元素相互分離は困難であることがわかった。

TBP、DBBP において硝酸濃度の上昇に伴い、Eu/Pr, Eu/Nd の分離係数の増大がみられた。また、TBP はこれまで報告されている通り硝酸濃度が高いほどランタニド元素相互分離が容易となることを確認した。DBBP も TBP と同様に硝酸濃度が高いほどランタニド元素相互分離が容易となることがわかった。

(5) 硝酸抽出による第三相生成

第三相生成領域は、CMPO では水相硝酸濃度が 6 N 以上、Diamide in TPH では同 4 N 以上、Diamide in Decaline では同 6 N 以上であった。

CMPO は Diamide よりも操作範囲が広く、CMPO では 30 % TBP - n-dodecane を、Diamide では Decaline を希釈剤として使用したほうが第三相が生成しにくいことがわかった。Diamide については希釈剤を極性溶媒である Decaline に変更したことで、CMPO と同等まで操作範囲を改善できることが判明した。

(6) Nd 装荷挙動

CMPO in 30 % TBP - n-dodecane と Diamide in TPH では様子が大きく異なる。Diamide の場合には硝酸と Nd の抽出が競争反応であると思われるが、CMPO の場合は相改質剤の TBP が添加されているため Nd の抽出反応は複雑になっている。

今後これらの抽出溶媒の実用化に向けて、Am などアクチニド元素の抽出特性を確認するとともに、第三相生成領域を把握し操作範囲を拡大するための研究開発も必要である。

5. 参考文献

- 1) 「高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関する PNC/CEA 技術協力第 2 回 専門家会議報告」, PNC ZN8100 92-012 PNC/CEA(FC)-P002, (1992)
- 2) 「高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関する PNC/CEA 技術協力第 3 回 専門家会議報告」, PNC ZNR600 93-802X PNC/CEA(FC)-P003, (1993)
- 3) 「高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関する PNC/CEA 技術協力第 4 回 専門家会議報告」, PNC ZNR100 94-801X PNC/CEA(FC)-P005, (1994)
- 4) L. BERTHON, Report CEA R-5610, (1992)
- 5) D. Scargill et al., "Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates — II, Yttrium and the Lower Lanthanide Nitrates", J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 304 - 314
- 6) E. Hesford et al., "Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Agent for Inorganic Nitrates — VI, Further Results for the Rare Earth Nitrates", J. Inorg. Nucl. Chem. 9 (1959) 279 - 289
- 7) PNCT N8410 87-08, (1987)

表1 試薬濃度 (混合溶液系)

有機相		水相		O/A
抽出溶媒	濃度 (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[Ln] (mol/l)	
Diamide	0.1	4/6/8	0.0005 each	1
	0.2	4/6/8	0.0007 each	1
	0.3	2/4/6	0.001 each	1
	0.4	2/4/6	0.001 each	1
CMPO	0.1	4/6/8	0.0005 each	1
	0.2	4/6/8	0.0007 each	1
	0.3	2/4/6	0.001 each	1
	0.4	2/4/6	0.001 each	1

表2 試薬濃度 (単独溶液系)

有機相		水相		O/A
抽出溶媒	濃度 (容量%) [*]	[HNO ₃] (mol/l)	[Ln] (mol/l)	
Diamide	50 (1.0)	4/6/8/10	0.01 (Pr, Nd, Yb), 0.04 (Eu)	1
	100 (2.0)	4/6/8/10	0.01	1
TBP	50 (1.83)	4/6/8/10	0.02	1
	70 (2.56)	4/6/8/10	0.02	1
	90 (3.29)	4/6/8/10	0.02	1
	100 (3.66)	4/6/8/10	0.02	1
DBBP	50 (1.89)	4/6/8/10	0.02	1
	70 (2.64)	4/6/8/10	0.02	1
	90 (3.39)	4/6/8/10	0.02	1
	100 (3.77)	4/6/8/10	0.02	1

* 数値のあとのカッコ内の単位は mol/l

表3 酸分配データ (1/2)

抽出溶媒	[HNO ₃] _{aq.} (N)	[HNO ₃] _{org.} (N)	分配比
0.1 mol/l Diamide in Decaline	4	0.11	0.028
	6	0.24	0.040
	8	0.33	0.041
0.2 mol/l Diamide in Decaline	4	0.19	0.047
	6	0.37	0.062
	8	0.50	0.063
0.3 mol/l Diamide in Decaline	2	0.072	0.036
	4	0.29	0.072
	6	0.56	0.094
0.4 mol/l Diamide in Decaline	2	0.11	0.055
	4	0.40	0.101
	6	0.75	0.125
0.1 mol/l CMPO in Decaline	4	0.11	0.029
	6	0.14	0.024
	8	0.17	0.021
	10	0.19	0.019
0.2 mol/l CMPO in Decaline	4	0.24	0.060
	6	0.30	0.050
	8	0.41	0.051
0.3 mol/l CMPO in Decaline	2	0.27	0.134
	4	0.35	0.087
	6	0.44	0.074
0.4 mol/l CMPO in Decaline	2	0.34	0.172
	4	0.47	0.118
	6	0.62	0.103
Decaline	4	検出限界以下	—
	6	0.001	—
	8	0.002	—
	10	0.003	—

表3 酸分配データ続き (2/2)

抽出溶媒	[HNO ₃] _{aq.} (N)	[HNO ₃] _{org.} (N)	分配比
50 % TBP in Decaline	4	1.16	0.29
	6	1.47	0.25
	8	1.58	0.20
	10	1.72	0.17
70 % TBP in Decaline	4	1.59	0.40
	6	1.96	0.33
	8	2.23	0.28
	10	2.49	0.25
90 % TBP in Decaline	4	1.89	0.47
	6	2.45	0.41
	8	2.80	0.35
	10	3.14	0.31
100 % TBP	4	1.99	0.50
	6	2.58	0.43
	8	2.97	0.37
	10	3.38	0.34
50 % DBBP in Decaline	4	1.35	0.34
	6	1.60	0.27
	8	1.76	0.22
	10	2.07	0.21
70 % DBBP in Decaline	4	1.83	0.46
	6	2.16	0.36
	8	2.37	0.30
	10	2.80	0.28
90 % DBBP in Decaline	4	2.25	0.56
	6	2.73	0.46
	8	3.10	0.39
	10	3.61	0.36
100 % DBBP	4	2.39	0.60
	6	2.99	0.50
	8	3.31	0.41
	10	3.92	0.39

表 4 Ln 分配データ (混合溶液系) (1/2)

抽出溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	ICP分析値		分配比	抽出溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	ICP分析値		分配比
			抽出前 (ppm)	抽出後 (ppm)					抽出前 (ppm)	抽出後 (ppm)	
0.1 mol/l Diamide in Decaline	Pr	4	7.3 E+1	7.0 E+1	0.043	0.3 mol/l Diamide in Decaline	Pr	4	1.5 E+2	1.4 E+2	0.071
		6	7.3 E+1	6.0 E+1	0.217			6	1.4 E+2	6.0 E+1	1.33
		8	7.2 E+1	6.2 E+1	0.161			8	1.5 E+2	7.4 E+1	1.03
	Nd	4	7.4 E+1	7.1 E+1	0.042		Nd	4	1.5 E+2	1.4 E+2	0.071
		6	7.2 E+1	5.7 E+1	0.263			6	1.5 E+2	6.5 E+1	1.31
		8	7.3 E+1	6.6 E+1	0.106			8	1.4 E+2	7.3 E+1	0.918
	Eu	4	8.0 E+1	7.7 E+1	0.039		Eu	4	1.6 E+2	1.5 E+2	0.067
		6	7.6 E+1	6.3 E+1	0.206			6	1.6 E+2	8.4 E+1	0.905
		8	7.8 E+1	6.9 E+1	0.130			8	1.5 E+2	8.2 E+1	0.829
	Yb	4	8.6 E+1	8.9 E+1	—		Yb	4	1.7 E+2	1.7 E+2	0
		6	8.4 E+1	6.7 E+1	0.254			6	1.7 E+2	1.1 E+2	0.545
		8	8.2 E+1	7.2 E+1	0.139			8	1.7 E+2	7.9 E+1	1.15
0.2 mol/l Diamide in Decaline	Pr	4	1.0 E+2	6.4 E+1	0.563	0.4 mol/l Diamide in Decaline	Pr	4	1.5 E+2	1.3 E+2	0.154
		6	1.0 E+2	6.8 E+1	0.471			6	1.4 E+2	4.1 E+1	2.41
		8	1.0 E+2	8.1 E+1	0.235			8	1.5 E+2	5.9 E+1	1.54
	Nd	4	1.0 E+2	6.8 E+1	0.471		Nd	4	1.5 E+2	1.3 E+2	0.154
		6	1.0 E+2	6.6 E+1	0.515			6	1.5 E+2	4.6 E+1	2.26
		8	1.0 E+2	8.6 E+1	0.163			8	1.4 E+2	5.9 E+1	1.37
	Eu	4	1.1 E+2	8.1 E+1	0.358		Eu	4	1.6 E+2	1.5 E+2	0.067
		6	1.1 E+2	7.5 E+1	0.467			6	1.6 E+2	6.4 E+1	1.50
		8	1.1 E+2	9.1 E+1	0.209			8	1.5 E+2	6.8 E+1	1.21
	Yb	4	1.2 E+2	1.0 E+2	0.200		Yb	4	1.7 E+2	1.7 E+2	0
		6	1.2 E+2	7.9 E+1	0.519			6	1.7 E+2	8.7 E+1	0.954
		8	1.2 E+2	9.1 E+1	0.319			8	1.7 E+2	6.2 E+1	1.74

表 4 Ln 分配データ (混合溶液系) 続き (2/2)

抽出溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	ICP 分析値		分配比	抽出溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	ICP 分析値		分配比
			抽出前 (ppm)	抽出後 (ppm)					抽出前 (ppm)	抽出後 (ppm)	
0.1 mol/l CMPO in Decaline	Pr	4	7.3 E+1	4.2 E+1	0.738	0.3 mol/l CMPO in Decaline	Pr	4	1.5 E+2	2 E+0	74
		6	7.3 E+1	3.5 E+1	1.09			6	1.4 E+2	4 E+0	34
		8	7.2 E+1	2.5 E+1	1.88			8	1.5 E+2	4 E+0	37
	Nd	4	7.4 E+1	4.2 E+1	0.762		4	1.5 E+2	2 E+0	74	
		6	7.2 E+1	3.5 E+1	1.06		6	1.5 E+2	4 E+0	37	
		8	7.3 E+1	2.3 E+1	2.17		8	1.4 E+2	4 E+0	34	
	Eu	4	8.0 E+1	4.0 E+1	1.00		4	1.6 E+2	3 E+0	52	
		6	7.6 E+1	3.2 E+1	1.38		6	1.6 E+2	5 E+0	31	
		8	7.8 E+1	1.7 E+1	3.59		8	1.5 E+2	3 E+0	49	
	Yb	4	8.6 E+1	6.3 E+1	0.365		4	1.7 E+2	1.6 E+1	9.63	
		6	8.4 E+1	4.5 E+1	0.867		6	1.7 E+2	2.1 E+1	7.10	
		8	8.2 E+1	1.5 E+1	4.47		8	1.7 E+2	6 E+0	27	
0.2 mol/l CMPO in Decaline	Pr	4	1.0 E+2	1.1 E+1	8.09	0.4 mol/l CMPO in Decaline	..	4	1.5 E+2	1 E+0	1.5 E+2
		6	1.0 E+2	9 E+0	10			6	1.4 E+2	2 E+0	69
		8	1.0 E+2	5 E+0	19			8	1.5 E+2	2 E+0	74
	Nd	4	1.0 E+2	1.1 E+1	8.09		4	1.5 E+2	1 E+0	1.5 E+2	
		6	1.0 E+2	8 E+0	12		6	1.5 E+2	2 E+0	74	
		8	1.0 E+2	5 E+0	19		8	1.4 E+2	2 E+0	69	
	Eu	4	1.1 E+2	1.2 E+1	8.17		4	1.6 E+2	1 E+0	1.6 E+2	
		6	1.1 E+2	8 E+0	13		6	1.6 E+2	2 E+0	79	
		8	1.1 E+2	3 E+0	36		8	1.5 E+2	2 E+0	74	
	Yb	4	1.2 E+2	3.6 E+1	2.33		4	1.7 E+2	1.0 E+1	16	
		6	1.2 E+2	1.4 E+1	7.57		6	1.7 E+2	1.1 E+1	14.5	
		8	1.2 E+2	3 E+0	39		8	1.7 E+2	3 E+0	56	

表 5 Ln 分配データ (单独溶液系) (1/4)

抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			分配比
			波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)				波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)	
50 % Diamide in Decaline	Pr	4	443.8	0.0759	0.0092	100 % Diamide	Pr	4	443.8	0.0739	0.0021	34.2
		6	443.8	0.0654	0.0205			6	443.8	0.0653	0.0057	10.5
		8	443.6	0.0553	0.0370			8	443.6	0.0558	0.0214	1.61
		10	443.6	0.0503	0.0442			10	443.6	0.0496	0.0415	0.195
	Nd	4	794.6	0.0919	0.0098	Nd	4	794.6	0.0890	0.0020	43.5	
		6	794.7	0.0842	0.0170		6	794.7	0.0819	0.0042	18.5	
		8	794.8	0.0760	0.0443		8	794.8	0.0739	0.0276	1.68	
		10	795.0	0.0701	0.0579		10	795.0	0.0691	0.0530	0.304	
	Eu	4	394.6	0.0371	0.0068	Eu	4	394.6	0.0371	0.0068	4.456	
		6	394.6	0.0361	0.0088		6	394.6	0.0361	0.0088	3.102	
		8	394.6	0.0342	0.0204		8	394.6	0.0342	0.0204	0.676	
		10	394.8	0.0305	0.0266		10	394.8	0.0305	0.0266	0.147	
Yb	4	975.0	0.0297	0.0088	Yb	4	975.0	0.0297	0.0088	2.375		
	6	975.5	0.0291	0.0085		6	975.5	0.0291	0.0085	2.424		
	8	976.0	0.0305	0.0134		8	976.0	0.0305	0.0134	1.276		
	10	976.0	0.0322	0.0242		10	976.0	0.0322	0.0242	0.331		

PNC TN8410 95-112

表 5 Ln 分配アータ (单独溶液系) 続き (2/4)

抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] ⁴⁴ (mol/l)	吸光度			抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] ⁴⁴ (mol/l)	吸光度			抽出後 (ABS)	分配比
			波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)				波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)		
50 % TBP in Decaline	Pr	4	443.8	0.1514	0.1464	70 % TBP in Decaline	Eu	4	394.6	0.0352	0.0283	0.244	
		6	443.8	0.1337	0.1309			6	394.6	0.0337	0.0114	1.956	
		8	443.6	0.1178	0.1149			8	394.6	0.0366	0.0099	2.697	
		10	443.6	0.1028	0.0999			10	394.8	0.0492	0.0374	0.316	
	Nd	4	794.6	0.1868	0.1730	4	975.0	0.0409	0.0396	0.033			
		6	794.7	0.1722	0.1653	6	975.5	0.0436	0.0315	0.384			
		8	794.8	0.1558	0.1514	8	976.0	0.0507	0.0266	0.906			
		10	795.0	0.1416	0.1365	10	976.0	0.0581	0.0139	3.180			
		4	394.6	—	0.0013	4	443.8	0.1122	0.0983	0.1041			
		6	394.6	0.0190	0.0156	6	443.8	0.1031	0.088	0.1072			
Eu	8	394.6	0.0212	0.0189	90 % PNC TN8410 95-112 TBP in Decaline	Pr	8	443.6	0.1158	0.1018	0.138		
	10	394.8	0.0349	0.0283			10	443.6	0.1000	0.0902	0.109		
	4	975.0	0.0480	0.0446			4	794.6	0.1514	0.1222	0.239		
	6	975.5	0.0507	0.0442			6	794.7	1.1449	0.1223	0.185		
	8	976.0	0.0494	0.0403			8	794.8	0.1559	0.1346	0.158		
	10	976.0	0.0571	0.0280			10	95.0	0.1416	0.1183	0.197		
Yb	4	443.8	0.1122	0.1370	Eu	Eu	4	394.6	0.0127	0.0076	0.671		
	6	443.8	0.1031	0.0968			6	394.6	0.0139	0.0084	0.655		
	8	443.6	0.1158	0.0902			8	394.6	0.03	0.0172	0.744		
	10	443.6	0.1000	—			10	394.6	0.0258	0.0118	1.186		
	4	794.6	0.1514	0.1603			4	975.0	0.0409	0.0308	0.328		
	6	794.7	0.1449	0.1292			6	975.5	0.0436	0.0229	0.904		
Nd	8	794.8	0.1559	0.1240	Yb	Yb	8	976.0	0.0507	0.0127	2.992		
	10	795.0	0.1416	0.1277			10	976.0	0.0564	0.0054	9.444		

表 5 Ln 分配データ (单独溶液系) 続き (3/4)

抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			分配比	
			波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)				波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)		
100 % TBP	Pr	4	443.8	0.1550	0.1240	50 % DBBP in Decaline	Eu	4	394.6	0.0372	0.0219	0.699	
		6	443.8	0.1370	0.1163			6	394.6	0.0374	0.0271	0.380	
		8	443.6	0.1149	0.1010			8	394.6	0.0370	0.0298	0.242	
		10	443.6	0.0997	0.0842			10	394.8	0.0344	0.0220	0.564	
	Nd	4	794.6	0.1874	0.1449		70 % DBBP in Decaline	Yb	4	975.0	0.0446	0.0280	0.593
		6	794.7	0.1718	0.1385				6	975.5	0.0505	0.0276	0.830
		8	794.8	0.1545	0.1271				8	976.0	0.0553	0.0262	1.111
		10	795.0	0.1410	0.1116				10	976.0	0.0590	0.0133	3.436
		4	394.6	0.0364	0.0222				4	443.8	0.1510	0.0989	0.527
		6	394.6	0.0363	0.0112				6	443.8	0.1302	0.1062	0.226
50 % DBBP in Decaline	Eu	8	394.6	0.0302	0.0168	PNC TN8410 95-112	Pr	8	443.6	0.1184	0.1040	0.138	
		10	394.8	0.0286	0.0118			10	443.6	0.1042	—	—	
		4	975.0	0.0455	0.0315			4	794.6	0.1868	0.1077	0.734	
		6	975.5	0.0496	0.0083			6	794.7	0.1698	0.1295	0.311	
	Yb	8	976.0	0.0508	0.0100		PNC TN8410 95-112	Nd	8	794.8	0.1533	0.1265	0.212
		10	976.0	0.0592	0.0021				10	795.0	0.1431	0.1144	0.251
		4	443.8	0.1510	0.1229				4	394.6	0.0366	0.0155	1.361
		6	443.8	0.1300	0.1184				6	394.6	0.0374	0.0215	0.740
		8	443.6	0.1195	0.1119				8	394.6	0.0356	0.0212	0.679
		10	443.6	0.1055	0.0963				10	394.8	0.0353	—	—
Nd	4	794.6	0.1868	0.1371	PNC TN8410 95-112	Eu	4	975.0	0.0435	0.0156	1.788		
	6	794.7	0.1699	0.1487			6	975.5	0.0480	0.0164	1.927		
	8	794.8	0.1536	0.1401			8	976.0	0.0520	0.0068	6.647		
	10	795.0	0.1434	0.1278			10	976.0	0.0604	0.0042	13.38		

表5 Ln 分配データ (単独溶液系) 続き (4/4) PNC TN8410 95-112

抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			抽出 溶媒	Ln	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	吸光度			分配比
			波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)				波長 (nm)	抽出前 (ABS)	抽出後 (ABS)	
90 % DBBP in Decaline	Pr	4	443.8	0.1501	0.0826	100 % DBBP	Pr	4	443.8	0.1460	0.0669	0.817
		6	443.8	0.1292	0.0922			6	443.8	0.1283	0.0862	0.401
		8	443.6	0.1171	0.0925			8	443.6	0.1161	0.0839	0.266
		10	443.6	0.1033	0.0839			10	443.6	0.1012	0.0938	0.231
	Nd	4	794.6	0.1866	0.0848		4	794.6	0.1870	0.0740	1.200	
		6	794.7	0.1699	0.1069		6	794.7	0.1703	0.0967	0.589	
		8	794.8	0.1533	0.1082		8	794.8	0.1536	0.0986	0.417	
		10	795.0	0.1432	0.0983		10	795.0	0.1436	0.0890	0.457	
	Eu	4	394.6	0.0359	0.0112		4	394.6	—	—	2.205	
		6	394.6	0.0372	—		6	394.6	0.0172	—	—	
		8	394.6	0.0363	0.0164		8	394.6	0.0214	—	1.213	
		10	394.8	0.0364	0.0283		10	394.8	0.0327	0.2173	0.180	
Yb	4	975.0	0.0431	0.0115	4	975.0	0.0459	0.0106	2.748			
	6	975.5	0.0513	0.0104	6	975.5	0.0482	0.0033	3.933			
	8	976.0	0.0515	0.0005	8	976.0	0.5160	—	102			
	10	976.0	0.0604	0.0035	10	976.0	0.0571	0.0005	16.257			

表 6 Ln 元素相互分離係數 (1/3)

抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數	抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數
0.1 mol/l Diamide in Decaline	Eu/Pr	4	0.91	0.1 mol/l CMPO in Decaline	Eu/Pr	4	1.36
		6	0.95			6	1.27
		8	0.81			8	1.91
	Eu/Nd	4	0.93		Eu/Nd	4	1.31
		6	0.78			6	1.30
		8	1.23			8	1.65
	Eu/Yb	4	—		Eu/Yb	4	2.74
		6	0.81			6	1.59
		8	0.94			8	0.80
0.2 mol/l Diamide in Decaline	Eu/Pr	4	0.64	0.2 mol/l CMPO in Decaline	Eu/Pr	4	1.01
		6	0.99			6	1.30
		8	0.89			8	1.89
	Eu/Nd	4	0.76		Eu/Nd	4	1.01
		6	0.91			6	1.08
		8	1.28			8	1.89
	Eu/Yb	4	1.79		Eu/Yb	4	3.51
		6	0.90			6	1.72
		8	0.66			8	0.92
0.3 mol/l Diamide in Decaline	Eu/Pr	4	0.94	0.3 mol/l CMPO in Decaline	Eu/Pr	4	0.70
		6	0.68			6	0.91
		8	0.80			8	1.32
	Eu/Nd	4	0.94		Eu/Nd	4	0.70
		6	0.69			6	0.84
		8	0.90			8	1.44
	Eu/Yb	4	—		Eu/Yb	4	5.40
		6	1.66			6	4.30
		8	0.72			8	1.81
0.4 mol/l Diamide in Decaline	Eu/Pr	4	0.44	0.4 mol/l CMPO in Decaline	Eu/Pr	4	1.07
		6	0.62			6	1.14
		8	0.79			8	1.00
	Eu/Nd	4	0.44		Eu/Nd	4	1.07
		6	0.66			6	1.07
		8	0.88			8	1.07
	Eu/Yb	4	—		Eu/Yb	4	10.0
		6	1.57			6	5.45
		8	0.70			8	1.32

表6 Ln元素相互分離係數(2/3)

抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數	抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數
50 % TBP in Decaline	Eu/Pr	4	—	90 % TBP in Decaline	Eu/Pr	4	6.45
		6	10.4			6	6.11
		8	4.88			8	5.39
		10	8.03			10	10.9
	Eu/Nd	4	—		Eu/Nd	4	2.81
		6	5.19			6	3.54
		8	4.21			8	4.71
		10	6.30			10	6.02
	Eu/Yb	4	—		Eu/Yb	4	2.05
		6	1.48			6	0.72
		8	5.40			8	0.25
		10	0.22			10	0.13
70 % TBP in Decaline	Eu/Pr	4	—	100 % TBP	Eu/Pr	4	2.56
		6	30.1			6	12.6
		8	9.50			8	5.78
		10	—			10	7.74
	Eu/Nd	4	—		Eu/Nd	4	2.18
		6	16.0			6	9.34
		8	10.5			8	3.69
		10	2.90			10	5.41
	Eu/Yb	4	7.39		Eu/Yb	4	1.44
		6	5.09			6	0.45
		8	2.98			8	0.20
		10	0.10			10	0.052

表 6 Ln 元素相互分離係數 (3/3)

抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數	抽出溶媒		[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	分離 係數	
50 % DBBP in Decaline	Eu/Pr	4	3.05	90 % DBBP in Decaline	Eu/Pr	4	2.70	
		6	3.88			6	—	
		8	3.56			8	4.56	
		10	5.88			10	0.78	
	Eu/Nd	4	1.93		Eu/Nd	4	1.84	
		6	2.66			6	—	
		8	2.52			8	2.91	
		10	4.62			10	0.39	
	Eu/Yb	4	1.18		Eu/Yb	4	0.80	
		6	0.46			6	—	
		8	0.22			8	0.012	
		10	0.16			10	0.011	
70 % DBBP in Decaline	Eu/Pr	4	2.58					
		6	3.27					
		8	4.92					
		10	—					
	Eu/Nd	4	1.85					
		6	2.38					
		8	3.20					
		10	—					
	Eu/Yb	4	0.76					
		6	0.38					
		8	0.10					
		10	—					

表 7 抽出平衡定数

抽出溶媒	[HNO ₃] _{aq} (mol/l)	傾き m	k _{pr}	k _{sa}	k _{su}	k _{sb}
CMPO	4	3.13	2.57 E+1	2.83 E+2	2.15 E+2	2.67
	6	3.03	6.34	5.82	6.47	4.51
	8	3.23	7.98	5.70	1.44 E+2	1.17 E+2
Diamide	4	1.63	1.47 E-1	1.68 E-1	7.78 E-2	4.34 E-2
	6	1.20	1.68 E-2	2.43 E-2	1.53 E-2	1.47 E-2
	8	0.821	1.43 E-3	1.56 E-3	1.31 E-3	2.57 E-3
TBP	4	2.52	9.99 E-5	4.04 E-4	2.57 E-4	2.57 E-4
	6	3.19	1.41 E-5	4.73 E-5	3.16 E-4	3.47 E-5
	8	3.16	1.03 E-5	9.85 E-6	4.38 E-5	3.23 E-5
DBBP	4	2.20	8.44 E-4	1.53 E-3	3.13 E-3	2.09 E-3
	6	2.60	1.04 E-4	1.39 E-4	4.94 E-4	3.17 E-4
	8	2.60	2.63 E-5	3.62 E-5	8.32 E-5	1.37 E-5
	10	2.69	3.69 E-5	2.72 E-5	—	2.09 E-4

表8 硝酸抽出時の第三相が生成しない最大硝酸濃度 (1/3)

CMPO in デカリン

CMPO (mol/l)	[HNO ₃] _{aq.ini.} (mol/l)	初期液量 (ml)	添加液 量(ml)	水相液 量(ml)	重有機相 液量(ml)	軽有機相 液量(ml)	[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[HNO ₃] _{org.} (mol/l)
0.1	13.4	3.0	0	3.0	small		—	—
			0.6	3.6	small		—	—
			0.65	3.65	small		—	—
			0.7	3.7	small		—	—
			0.8	3.8	0.0	3.8	10.1	0.195
0.2	13.4	3.0	0	3.0	有り		—	—
			1.4	4.4	有り		—	—
			1.5	4.5	有り		—	—
			1.6	4.6	small		—	—
			1.7	4.7	0.0	4.7	7.98	0.364
0.3	13.4	2.0	0	2.0	有り		—	—
			1.5	3.5	small		—	—
			1.55	3.55	small		—	—
			1.6	3.6	small		—	—
			1.7	3.7	small		—	—
			1.9	3.9	0.0	3.9	6.48	0.487
0.4	13.4	2.0	0	2.0	有り		—	—
			1.5	3.5	有り		—	—
			1.6	3.6	small		—	—
			1.65	3.65	small		—	—
			1.75	3.75	small		—	—
			1.95	3.95	0.0	3.95	6.25	0.641
0.5	13.4	1.0	0	1.0	0.4	0.6	—	—
			0.1	1.1	0.4	0.7	—	—
			0.3	1.3	0.4	0.9	—	—
			0.5	1.5	0.4	1.1	—	—
			0.7	1.7	0.3	1.4	—	—
			0.8	1.8	0.0	1.8	6.27	0.759
0.6	13.4	1.2	0	1.2	0.5	0.7	—	—
			0.2	1.4	0.6	0.8	—	—
			0.4	1.6	0.7	0.9	—	—
			0.6	1.8	0.8	1.0	—	—
			1.0	2.2	0.0	2.2	6.33	0.874
0.7	13.4	1.25	0	1.25	0.6	0.65	—	—
			0.2	1.45	0.6	0.85	—	—
			0.4	1.65	0.6	1.05	—	—
			0.6	1.85	1.0	0.85	—	—
			1.0	2.25	0.0	2.25	6.28	1.01
0.8	13.4	1.2	0	1.2	0.7	0.5	—	—
			0.2	1.4	0.7	0.7	—	—
			0.4	1.6	1.0	0.6	—	—
			0.6	1.8	1.0	0.8	—	—
			1.0	2.2	0.0	2.2	6.13	1.14

表 8 硝酸抽出時の第三相が生成しない最大硝酸濃度続き (2/3)

CMPO in 30 % TBP - n-dodecane

CMPO (mol/l)	[HNO ₃] _{aq.int.} (mol/l)	初期液量 (ml)	添加液 量(ml)	水相液 量(ml)	重有機相 液量(ml)	軽有機相 液量(ml)	[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[HNO ₃] _{org.} (mol/l)
0.1	13.4	2.0	0	2.0	1.0	1.0	—	—
			0.05	2.0	0.8	1.3	—	—
			0.07	2.0	0.8	1.3	—	—
			0.1	2.1	0.0	2.1	11.3	1.54
0.2	13.4	3.0	0	2.8	1.7	1.5	—	—
			0.1	2.9	1.7	1.6	—	—
			0.2	3.0	1.8	1.6	—	—
			0.3	3.1	1.8	1.7	—	—
			0.4	3.2	1.9	1.7	—	—
			0.5	3.3	2.1	1.6	—	—
			0.6	3.4	0.0	3.8	9.68	1.41
0.3	13.4	3.0	0	2.8	2.0	1.2	—	—
			0.2	3.0	2.1	1.2	—	—
			0.4	3.2	2.3	1.3	—	—
			0.6	3.4	2.6	1.1	—	—
			0.8	3.6	3.2	0.6	—	—
			0.9	3.7	0.0	4.0	8.69	1.72
0.4	13.4	3.0	0	2.6	2.2	1.2	—	—
			1.0	3.6	3.2	1.0	—	—
			1.5	4.0	3.2	0.6	—	—
			1.6	4.2	0.0	4.8	7.37	1.70

Diamide in Decaline

Diamide (mol/l)	[HNO ₃] _{aq.int.} (mol/l)	初期液量 (ml)	添加液 量(ml)	水相液 量(ml)	重有機相 液量(ml)	軽有機相 液量(ml)	[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[HNO ₃] _{org.} (mol/l)
0.1	13.4	2.0	0	2.0	0.0	2.0	—	—
0.2	13.4	2.0	0	2.0	0.6	1.4	—	—
			0.5	2.5	small	—	—	
			1.5	3.5	small	—	—	
			2.0	4.0	0.0	4.0	6.13	0.383
0.3	13.4	2.0	0	2.0	0.8	1.2	—	—
			0.5	2.5	small	—	—	
			1.5	3.5	small	—	—	
			2.0	4.0	0.0	4.0	5.86	0.548
0.4	13.4	2.0	0	2.0	1.0	1.0	—	—
			1.0	3.0	small	—	—	
			1.2	3.2	small	—	—	
			1.7	3.7	0.0	3.7	6.19	0.761
0.65	13.4	2.0	0	2.0	1.5	0.5	—	—
			1.0	3.0	small	—	—	
			1.5	3.5	0.0	3.5	6.38	1.28

表8 硝酸抽出時の第三相が生成しない最大硝酸濃度続き (3/3)

Diamide in TPH								
Diamide (mol/l)	[HNO ₃] _{aq. ini.} (mol/l)	初期液量 (ml)	添加液 量(ml)	水相液 量(ml)	重有機相 液量(ml)	軽有機相 液量(ml)	[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[HNO ₃] _{org.} (mol/l)
0.1	8.0	1.0	0	1.0	small		—	—
			0.3	1.3	small		—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.7	1.7	small		—	—
			0.9	1.9	0.0	1.9	3.94	0.009
0.2	8.0	1.0	0	1.0	0.2	0.8	—	—
			0.2	1.2	0.2	1.0	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.7	1.7	small		—	—
			0.9	1.9	small		—	—
			1.1	2.1	0.0	2.1	3.65	0.167
0.3	8.0	1.0	0	1.0	0.3	0.7	—	—
			0.2	1.2	0.3	0.9	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.7	1.7	small		—	—
			0.9	1.9	small		—	—
			1.1	2.1	0.0	2.1	3.57	0.257
0.4	8.0	1.0	0	1.0	0.4	0.6	—	—
			0.2	1.2	0.4	0.8	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.7	1.7	small		—	—
			0.9	1.9	small		—	—
			1.1	2.1	0.0	2.1	3.50	0.346
0.55	8.0	1.0	0	1.0	0.5	0.5	—	—
			0.2	1.2	0.5	0.7	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.9	1.9	small		—	—
			1.1	2.1	small		—	—
			1.2	2.2	0.0	2.2	3.34	0.476
0.65	8.0	1.0	0	1.0	0.6	0.4	—	—
			0.2	1.2	0.6	0.6	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.7	1.7	small		—	—
			0.9	1.9	0.0	1.9	3.66	0.615
0.75	8.0	1.0	0	1.0	0.7	0.3	—	—
			0.2	1.2	0.7	0.5	—	—
			0.5	1.5	small		—	—
			0.6	1.6	small		—	—
			0.8	1.8	0.0	1.8	3.80	0.738
1.0	8.0	1.0	0	1.0	0.8	0.2	—	—
			0.2	1.2	0.9	0.3	—	—
			0.5	1.5	0.0	1.5	4.94	1.43

表 9 最大 Nd 装荷量

抽出溶媒	[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[Nd] _{aq.} (mol/l)	[Nd] _{org.} (mol/l)
0.1 mol/l CMPO in 30 % TBP - n-dodecane	1	5.94 E-2	3.48 E-2
	2	1.63 E-3	2.34 E-2
	3	1.79 E-2	2.62 E-2
	4	5.01 E-2	4.26 E-2
0.2 mol/l CMPO in 30 % TBP - n-dodecane	1	2.80 E-3	3.09 E-2
	2	1.01 E-3	2.27 E-2
	3	1.10 E-3	2.00 E-2
	4	2.04 E-3	3.37 E-2
0.3 mol/l CMPO in 30 % TBP - n-dodecane	1	1.84 E-4	3.22 E-2
	2	1.13 E-4	1.30 E-2
	3	2.46 E-4	1.33 E-2
	4	6.11 E-4	3.27 E-2
0.4 mol/l CMPO in 30 % TBP - n-dodecane	1	7.79 E-4	2.46 E-2
	2	4.99 E-5	7.45 E-3
	3	—	—
	4	2.19 E-4	2.48 E-2
0.3 mol/l Diamide in TPH	0.5	4.233 E-1	1.205 E-2
	1	2.388 E-1	1.077 E-2
	2	5.104 E-2	1.447 E-2
	3	5.538 E-3	8.128 E-3
0.5 mol/l Diamide in TPH	0.5	3.912 E-1	3.303 E-2
	1	2.270 E-1	3.327 E-2
	2	4.985 E-2	3.231 E-2
	3	5.826 E-3	1.582 E-2
0.65 mol/l Diamide in TPH	0.5	4.233 E-1	7.036 E-2
	1	2.345 E-1	6.209 E-2
	2	5.117 E-2	5.162 E-2
	3	6.032 E-3	2.455 E-2
0.8 mol/l Diamide in TPH	0.5	4.382 E-1	1.078 E-1
	1	2.396 E-1	9.128 E-2
	2	5.432 E-2	7.371 E-2
	3	7.071 E-3	3.952 E-2

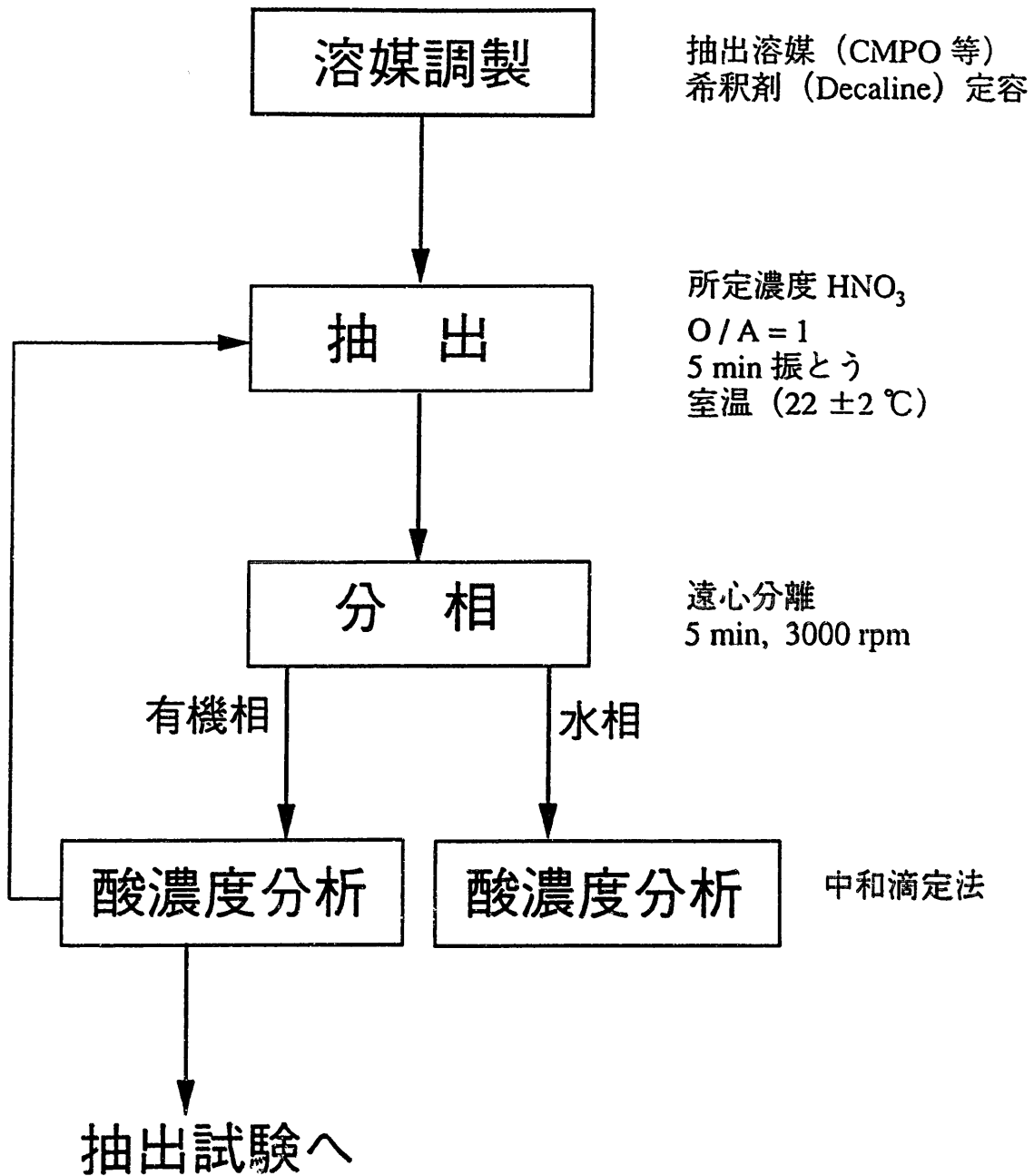


図1 試験方法 (酸分配試験)

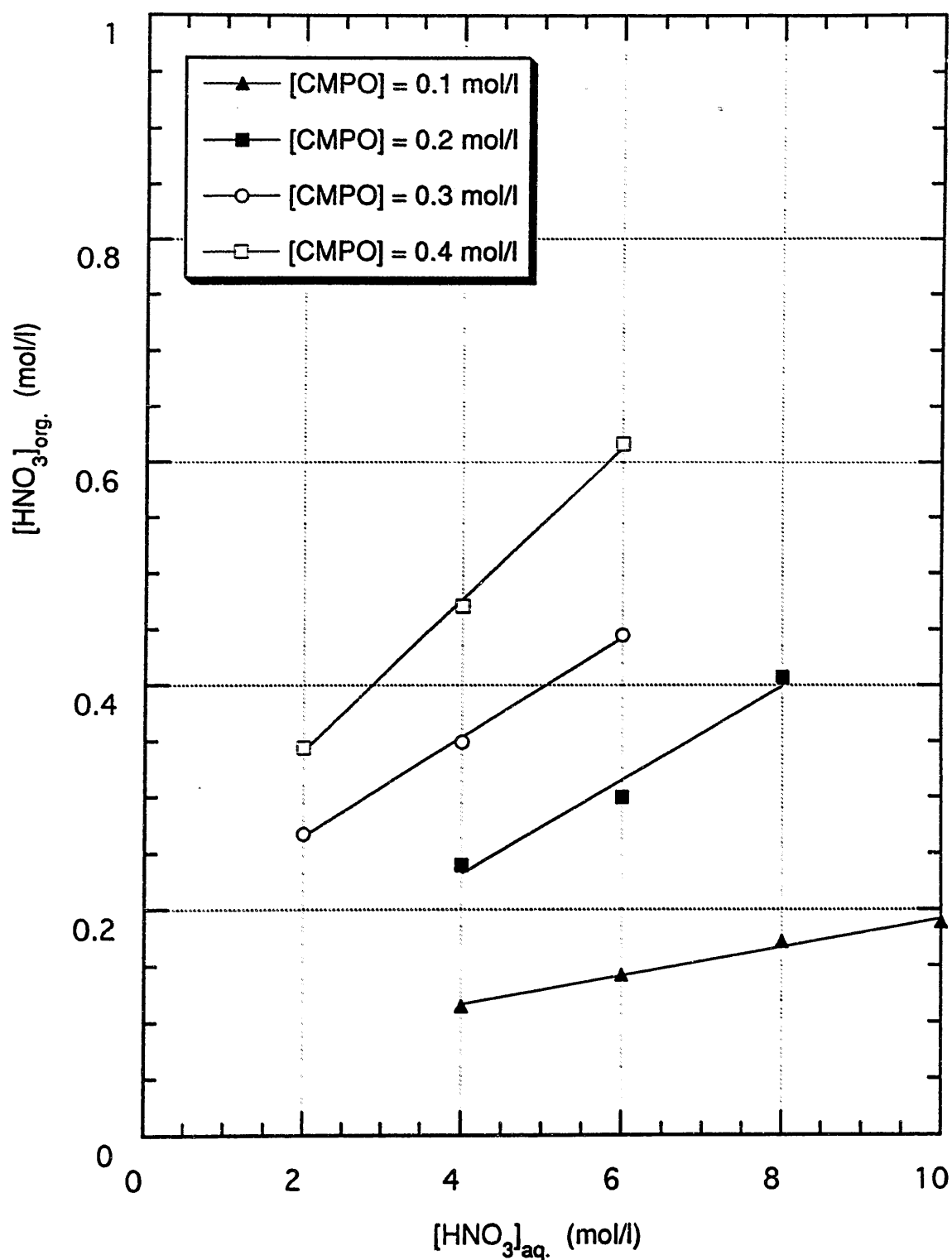


図2 CMPOによる硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化
(希釈剤: Decaline)

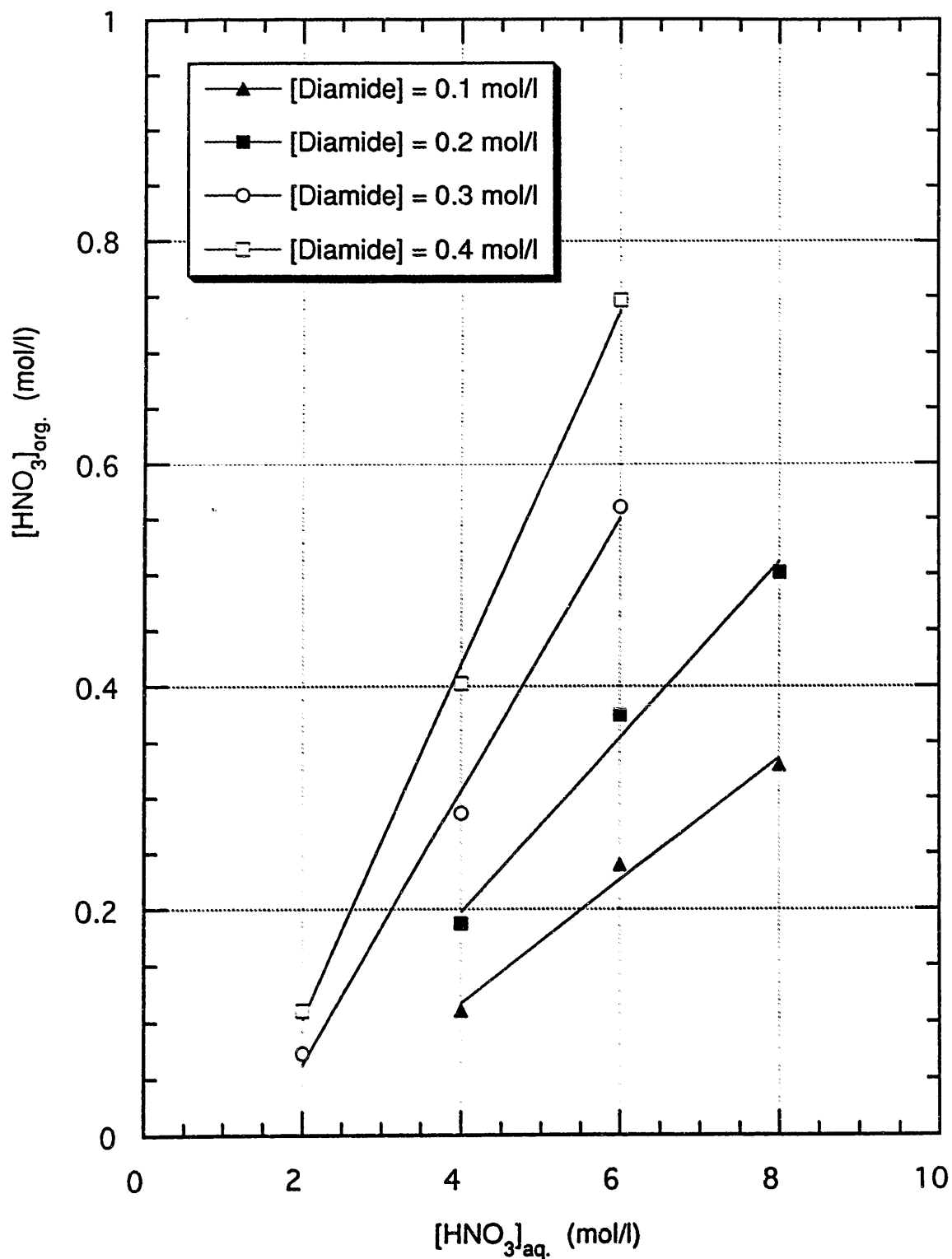


図3 Diamideによる硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化
(希釈剤: Decaline)

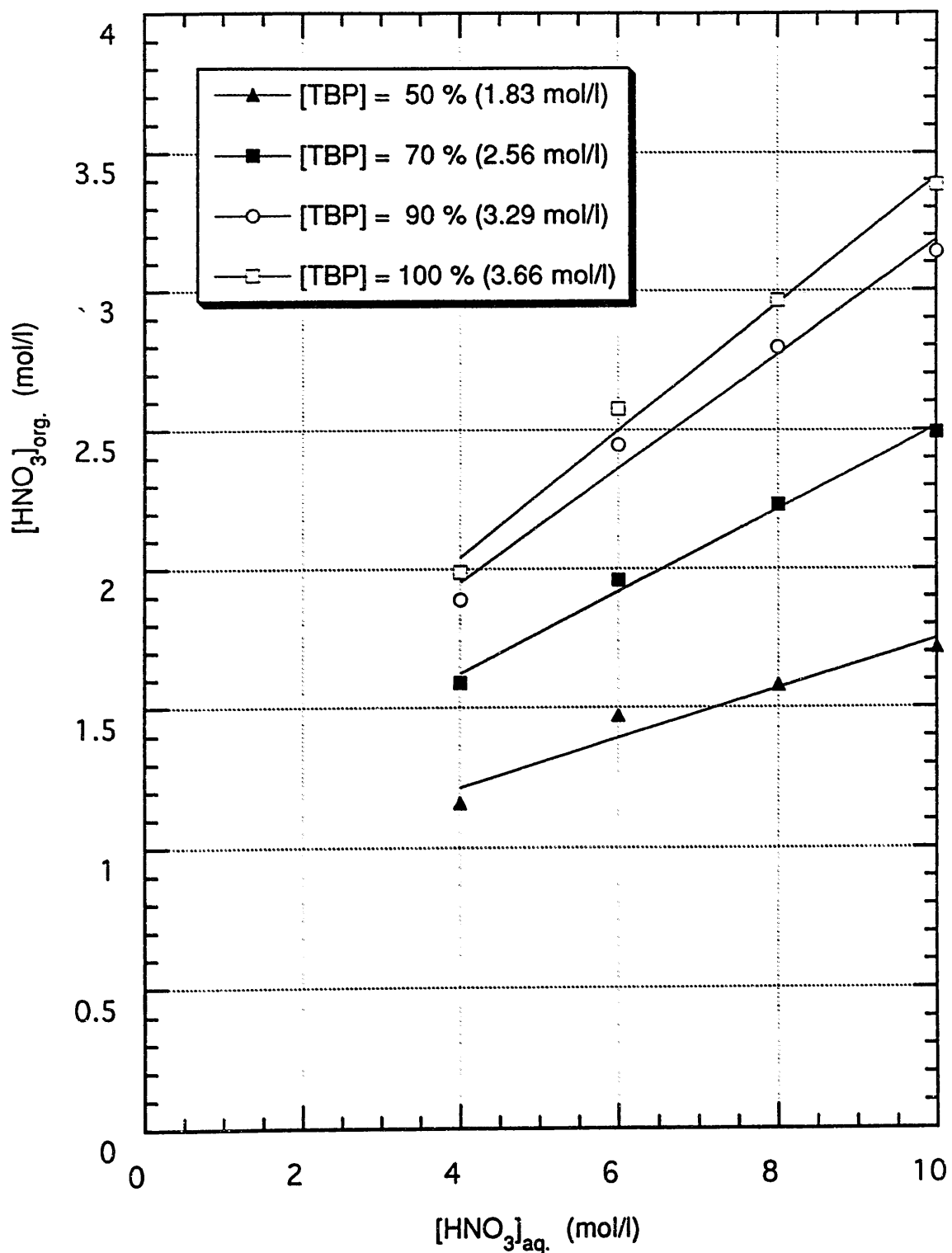


図4 TBPによる硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化
(希釈剤: Decaline)

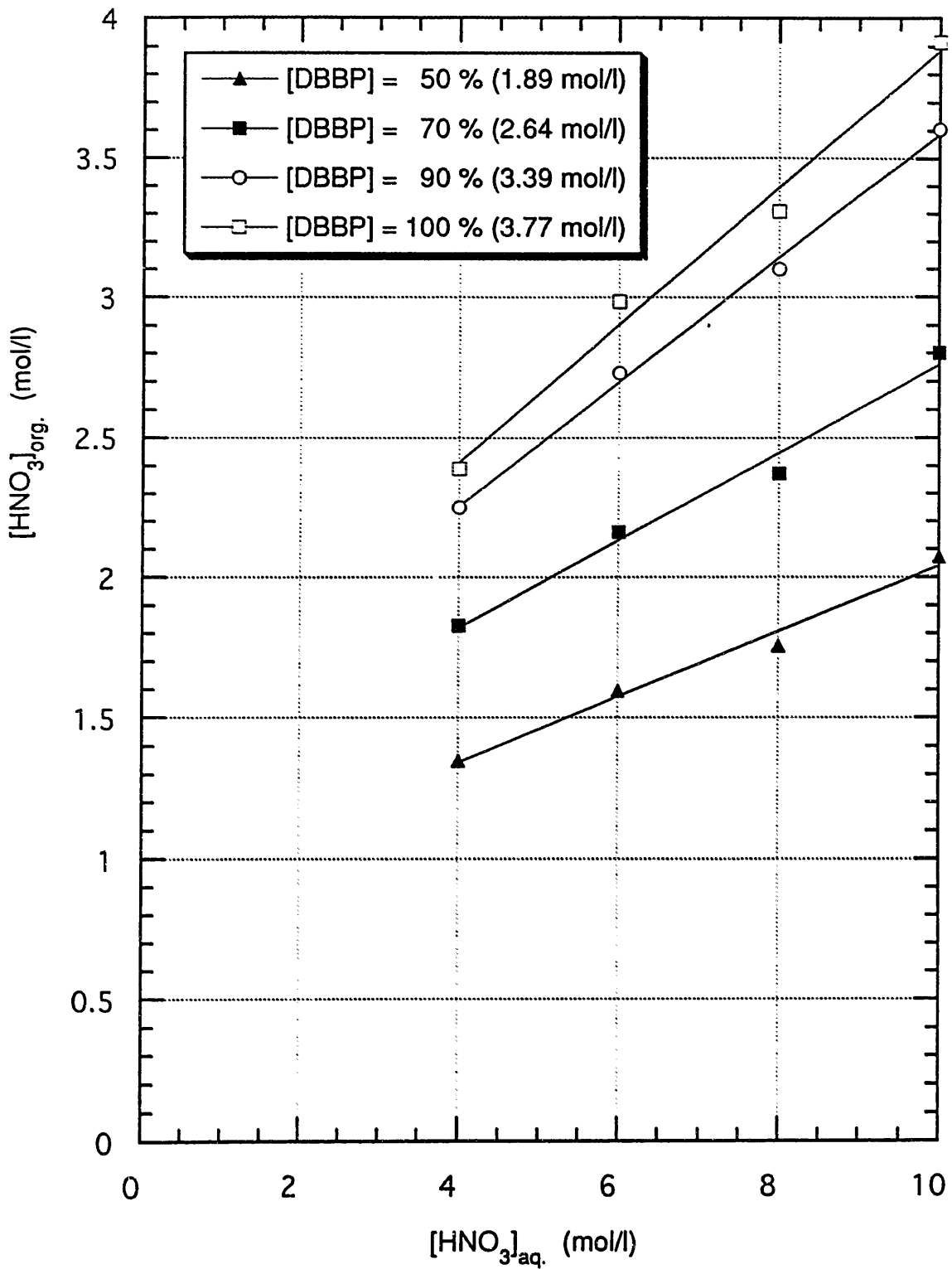


図5 DBBPによる硝酸抽出時の有機相硝酸濃度変化
(希釈剤：Decaline)

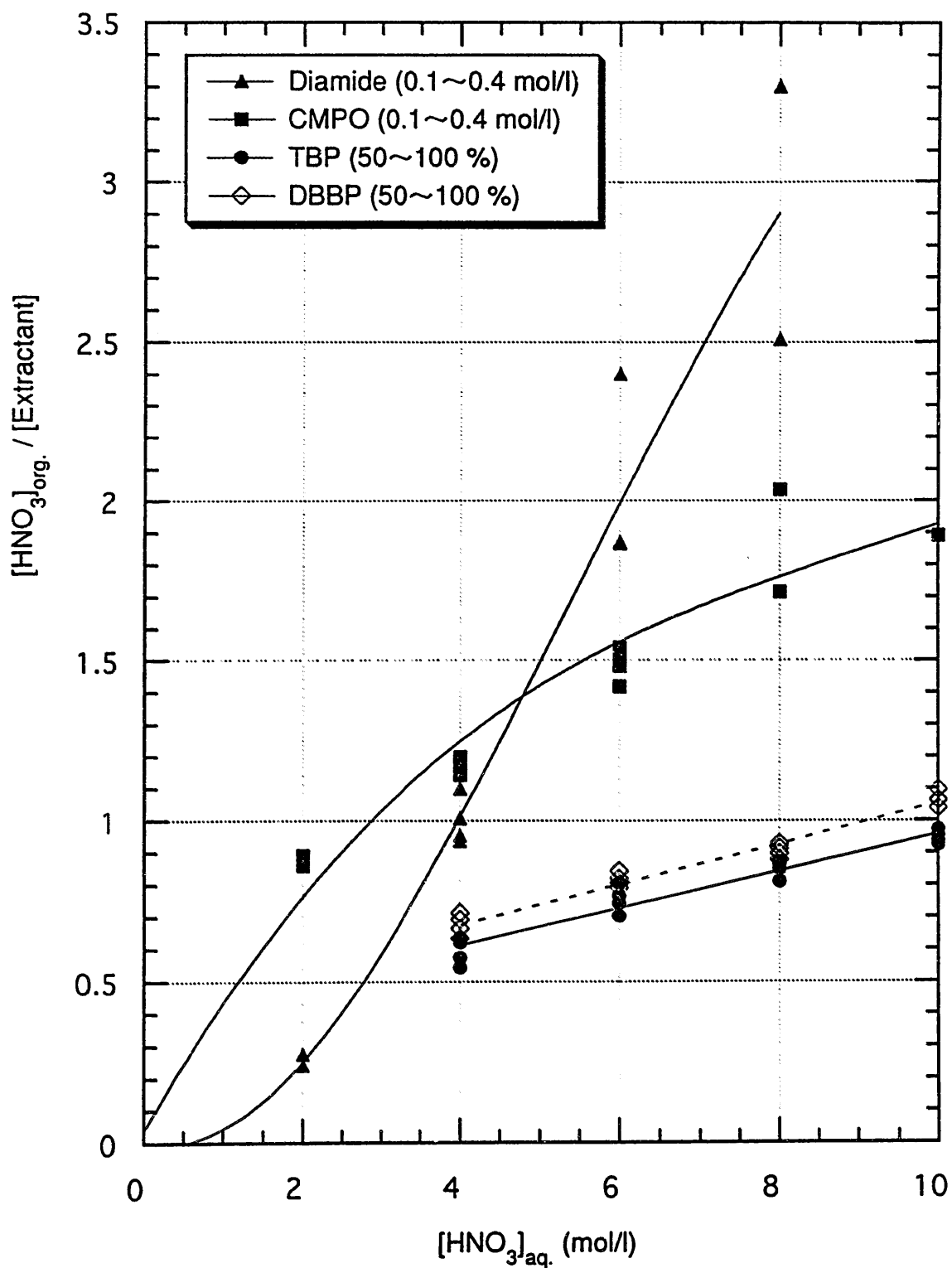


図6 抽出溶媒と有機相硝酸との濃度比の変化
(希釈剤: Decaline)

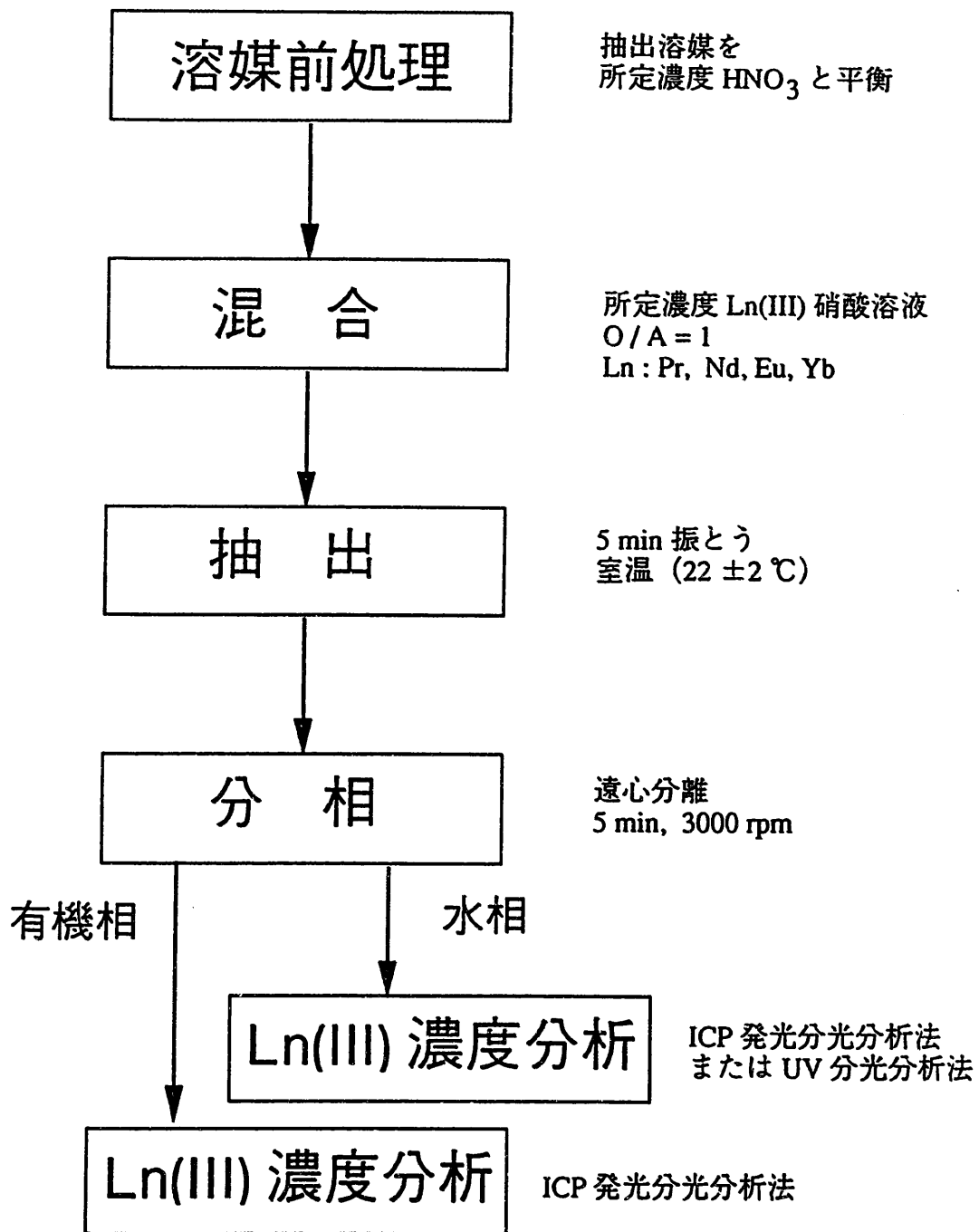


図 7 試験方法 (Ln(III) 抽出試験)

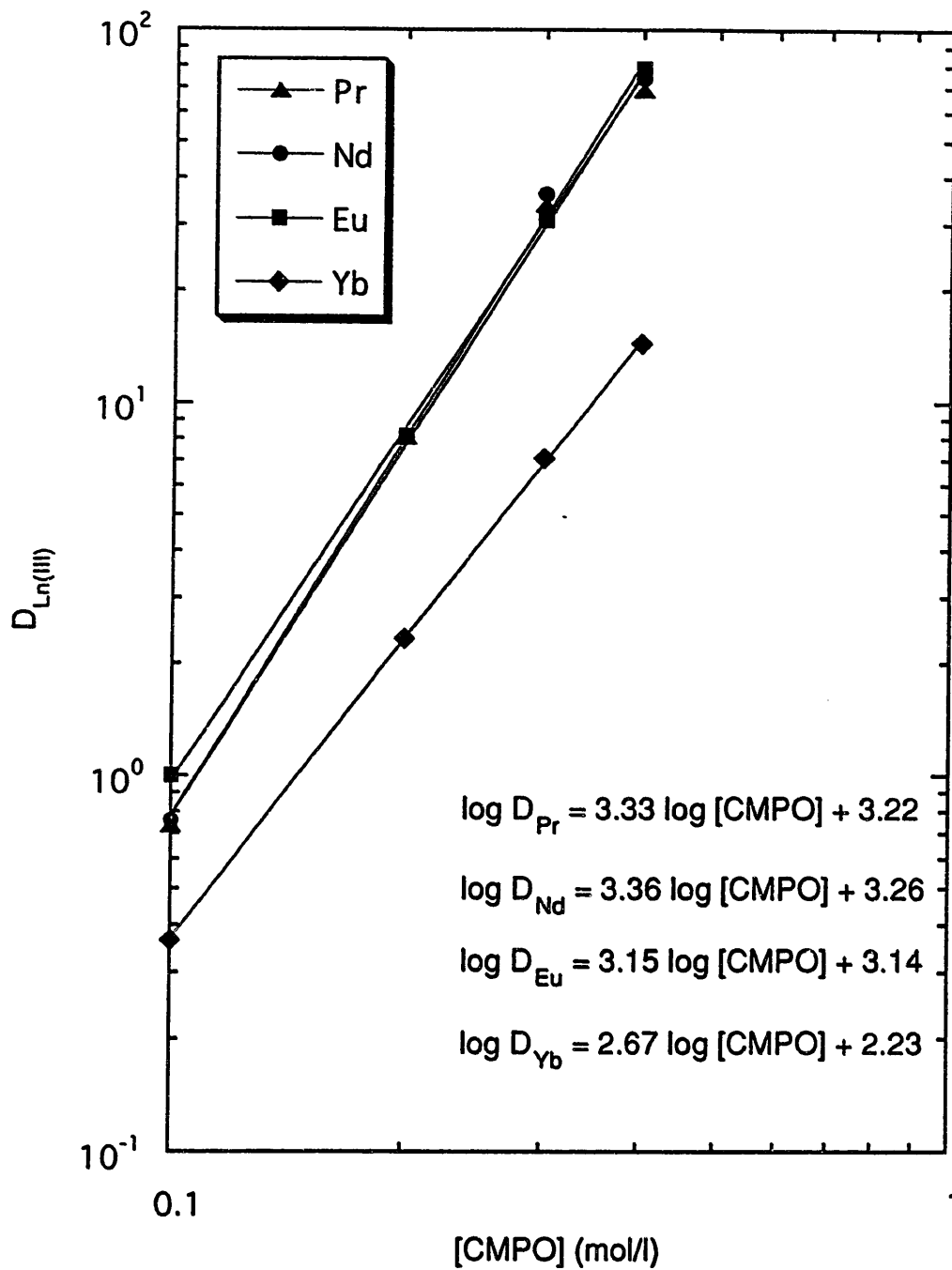


図 8-1 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($HNO_3 = 4 N$)

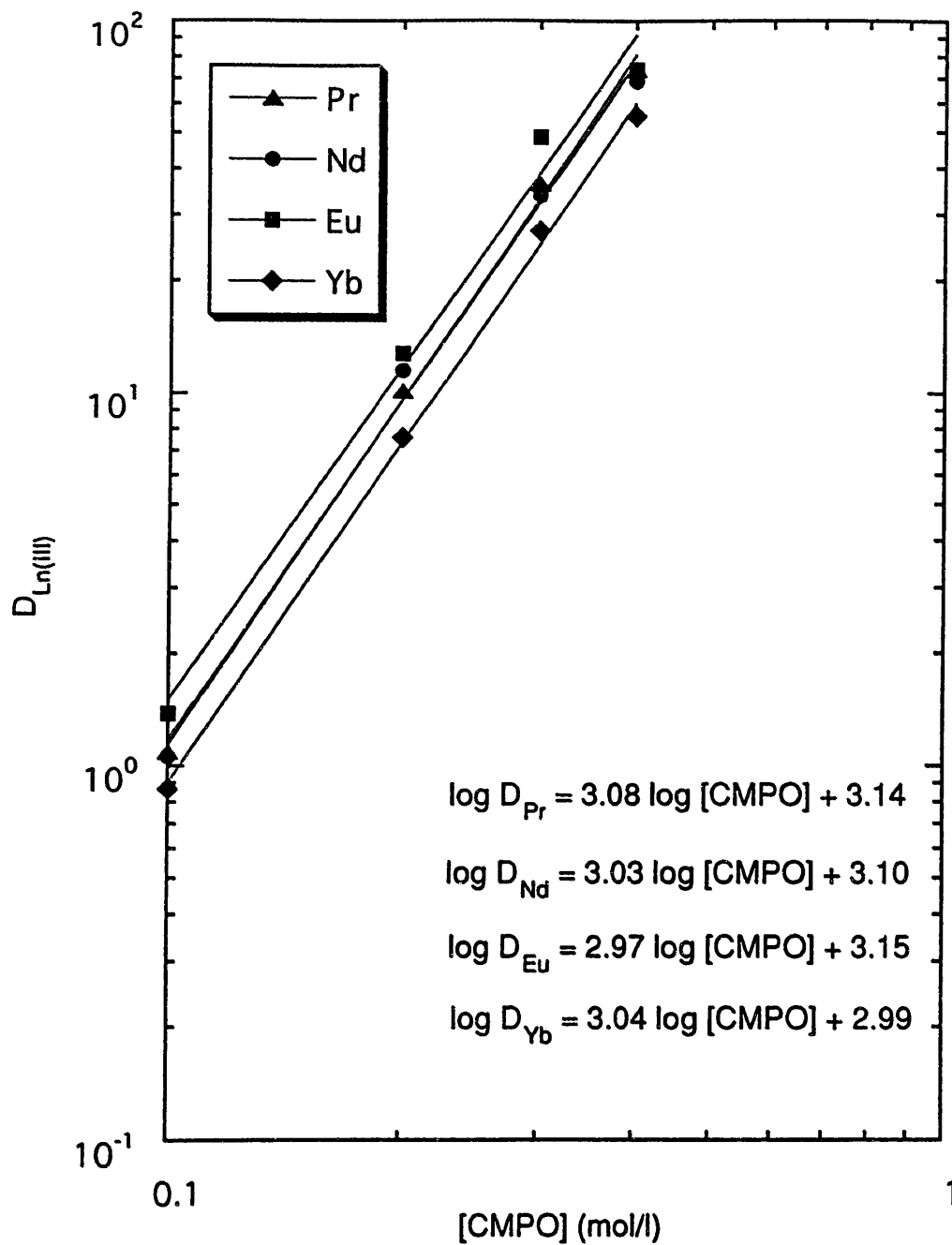


図 8-2 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 6 N)

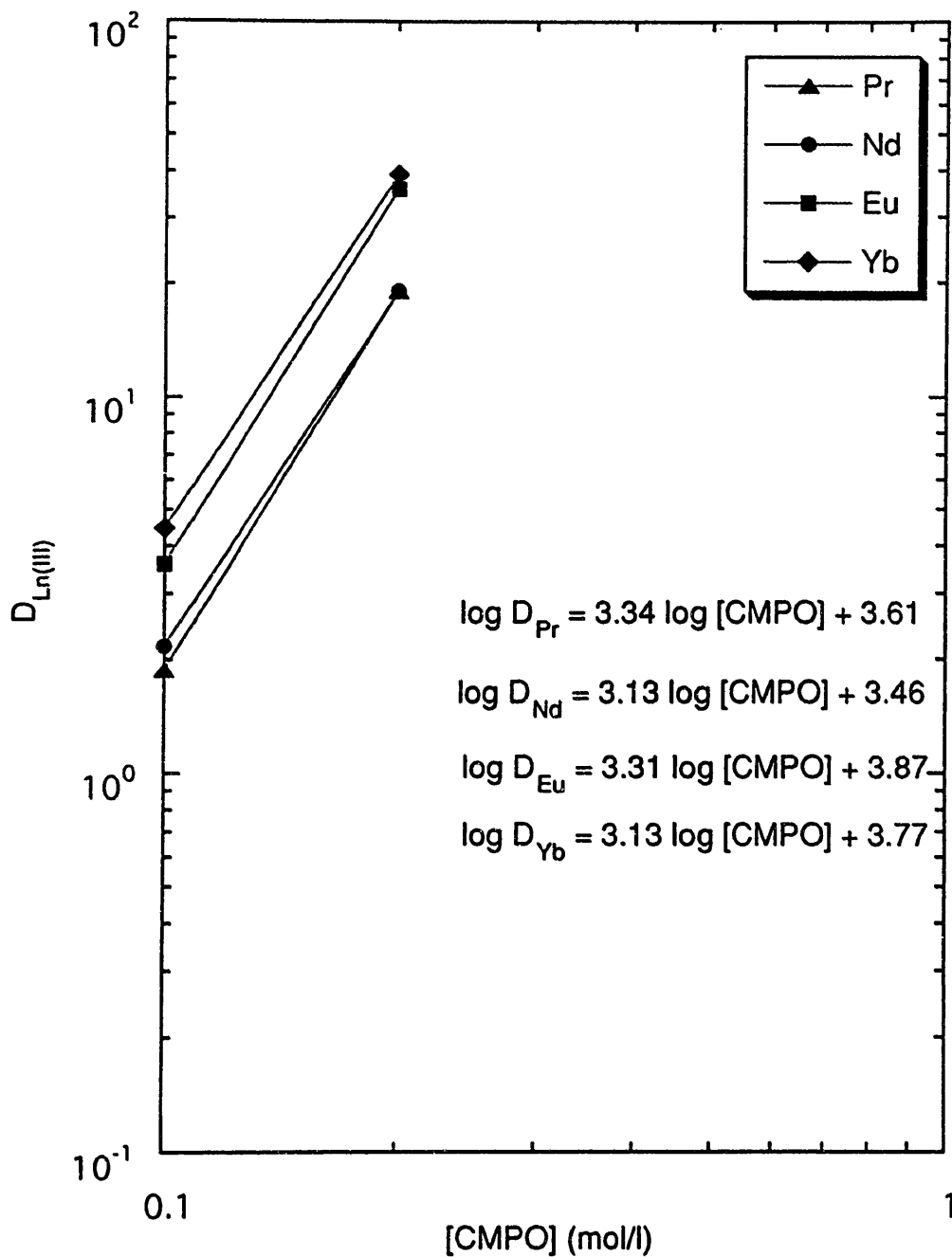


図 8-3 CMPO 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 8 N)

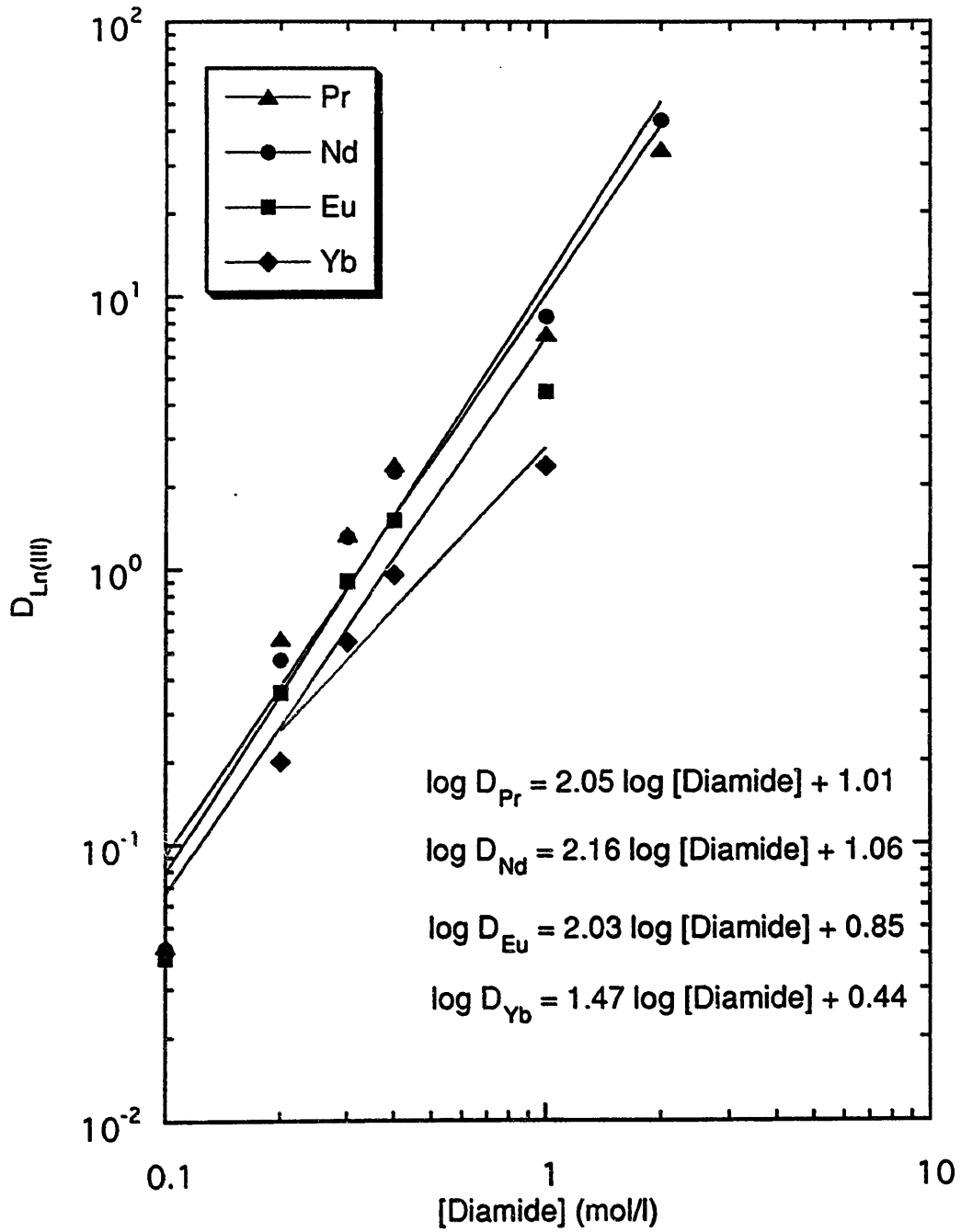


図 9-1 Diamide濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($\text{HNO}_3 = 4 \text{ N}$)

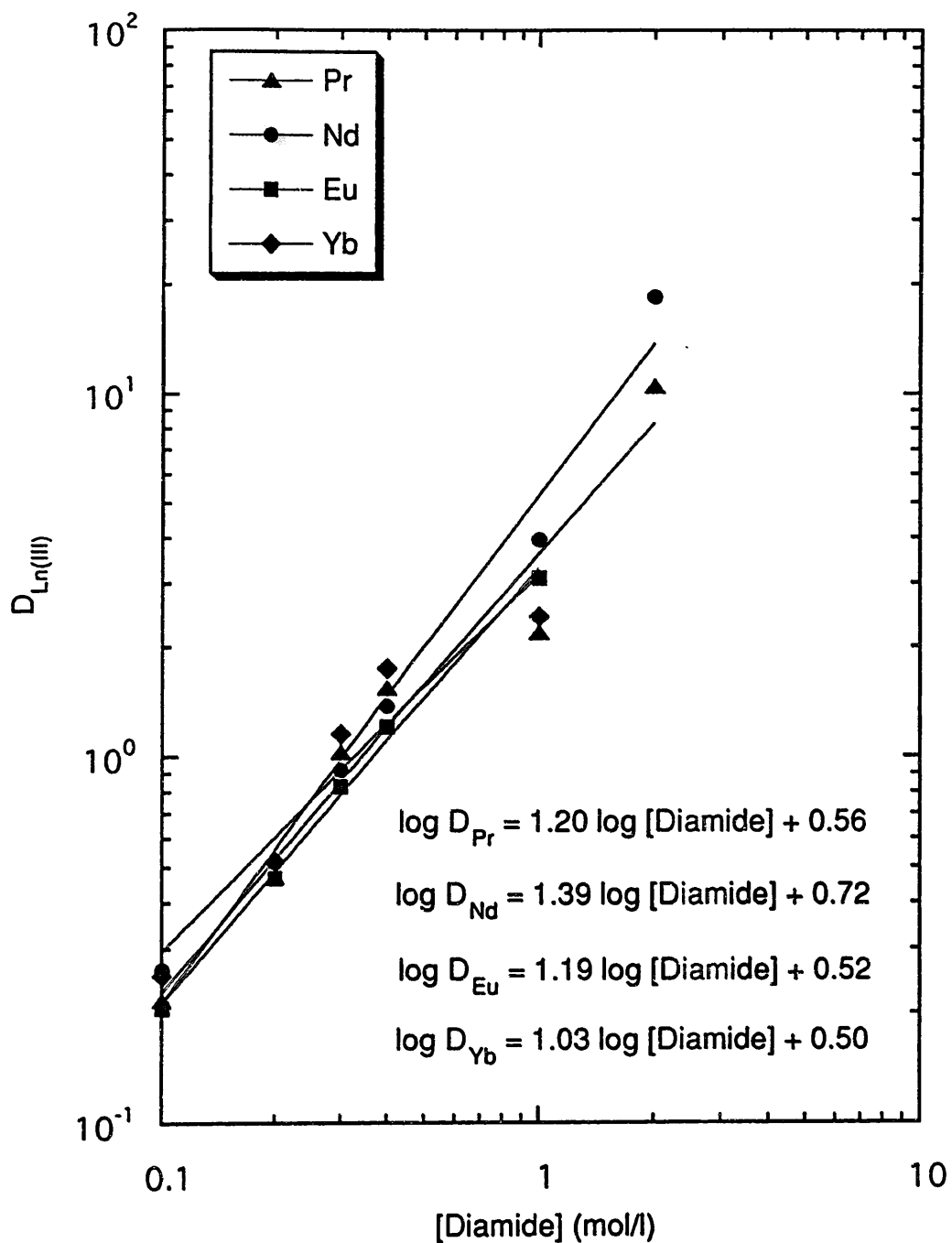


図 9-2 Diamide 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($\text{HNO}_3 = 6 \text{ N}$)

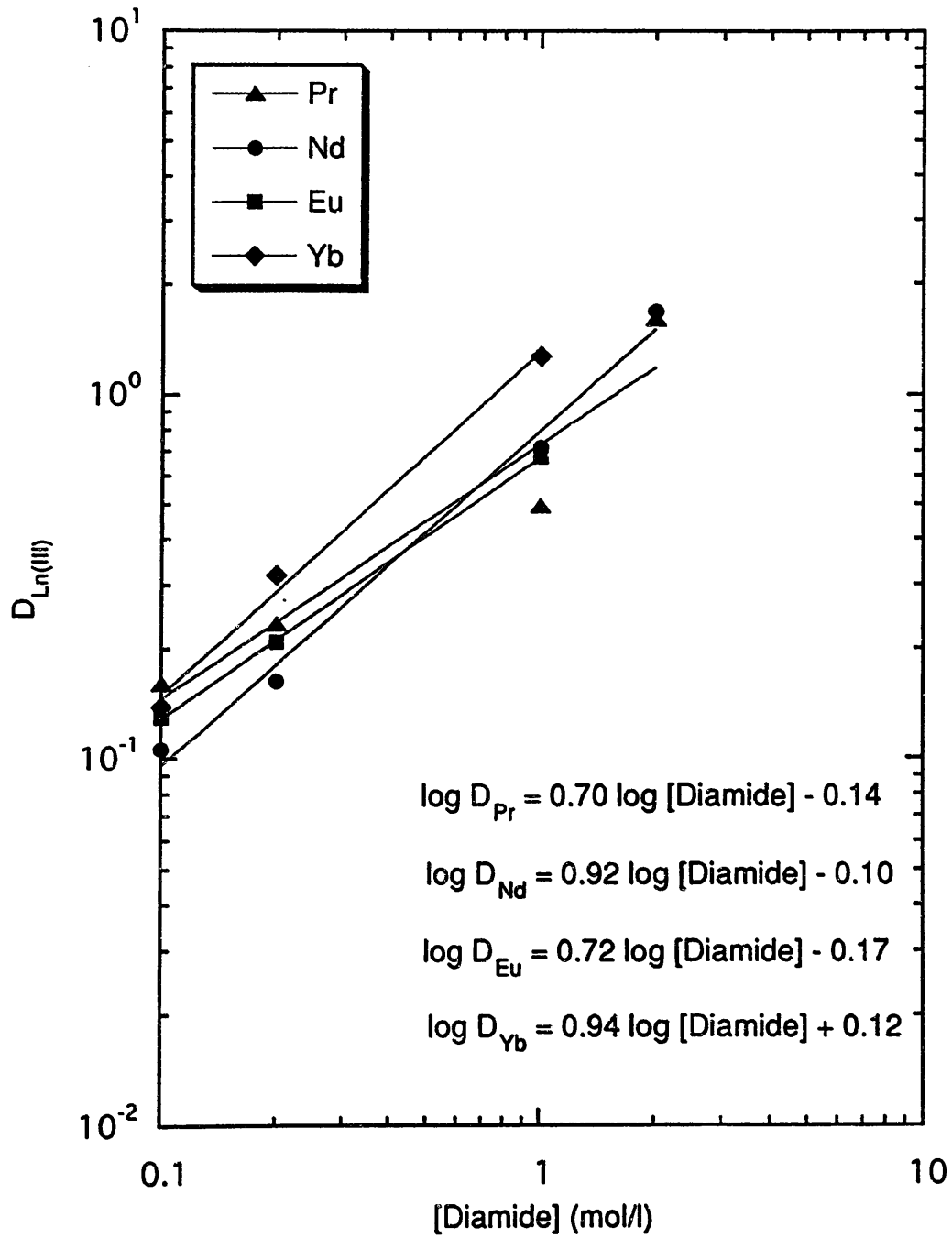


図 9-3 Diamide 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 ($\text{HNO}_3 = 8 \text{ N}$)

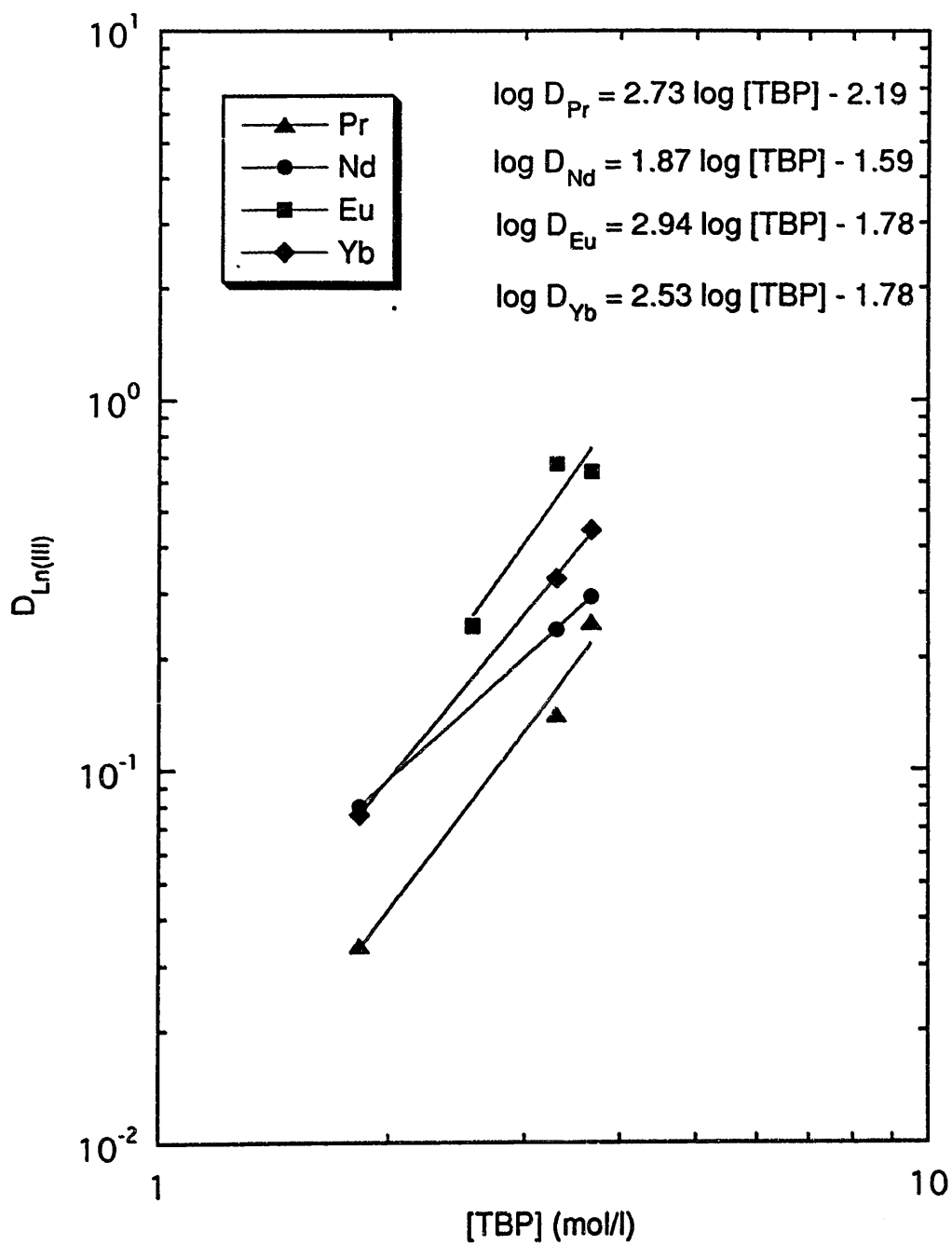


図 10-1 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 4 N)

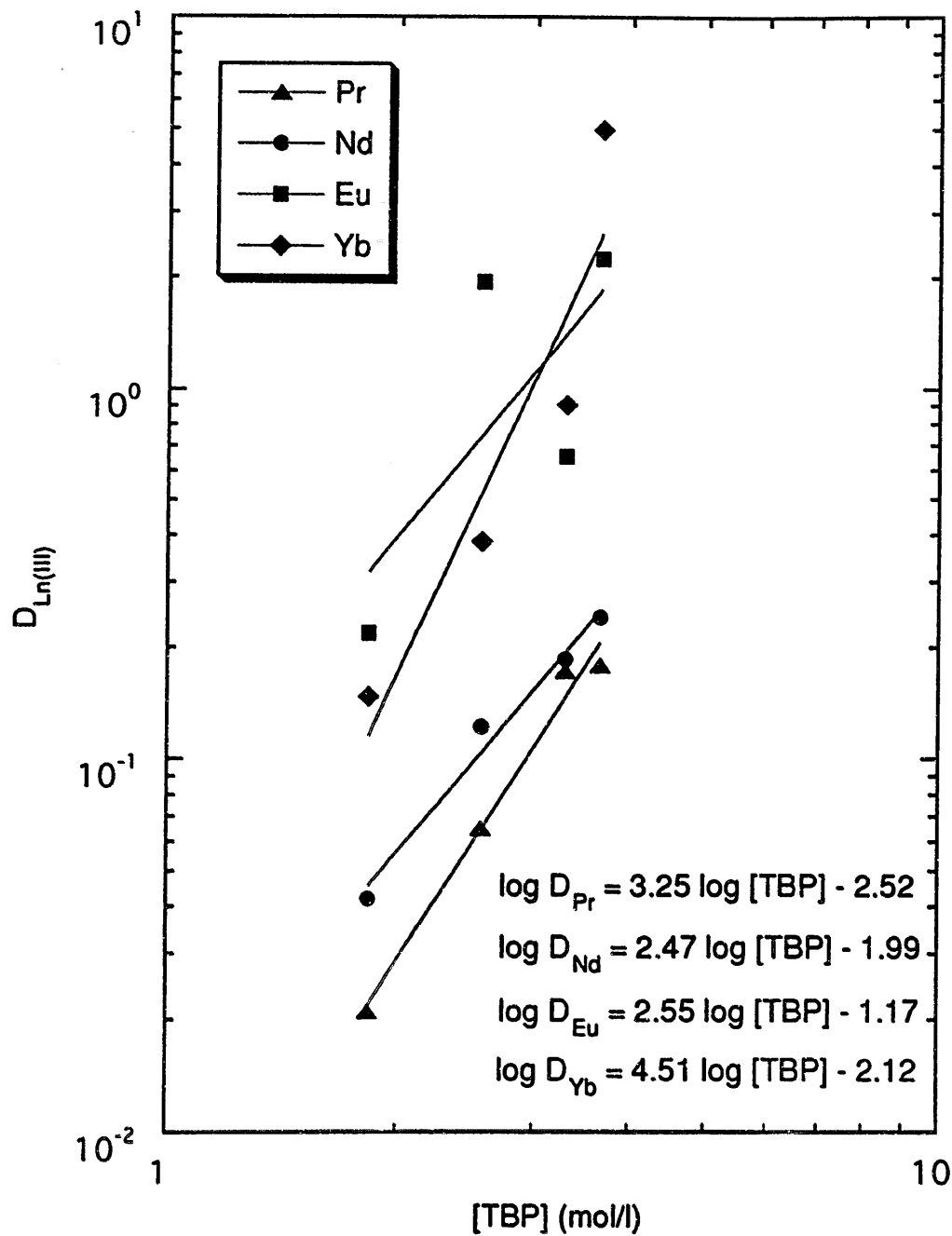


図 10-2 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 6 N)

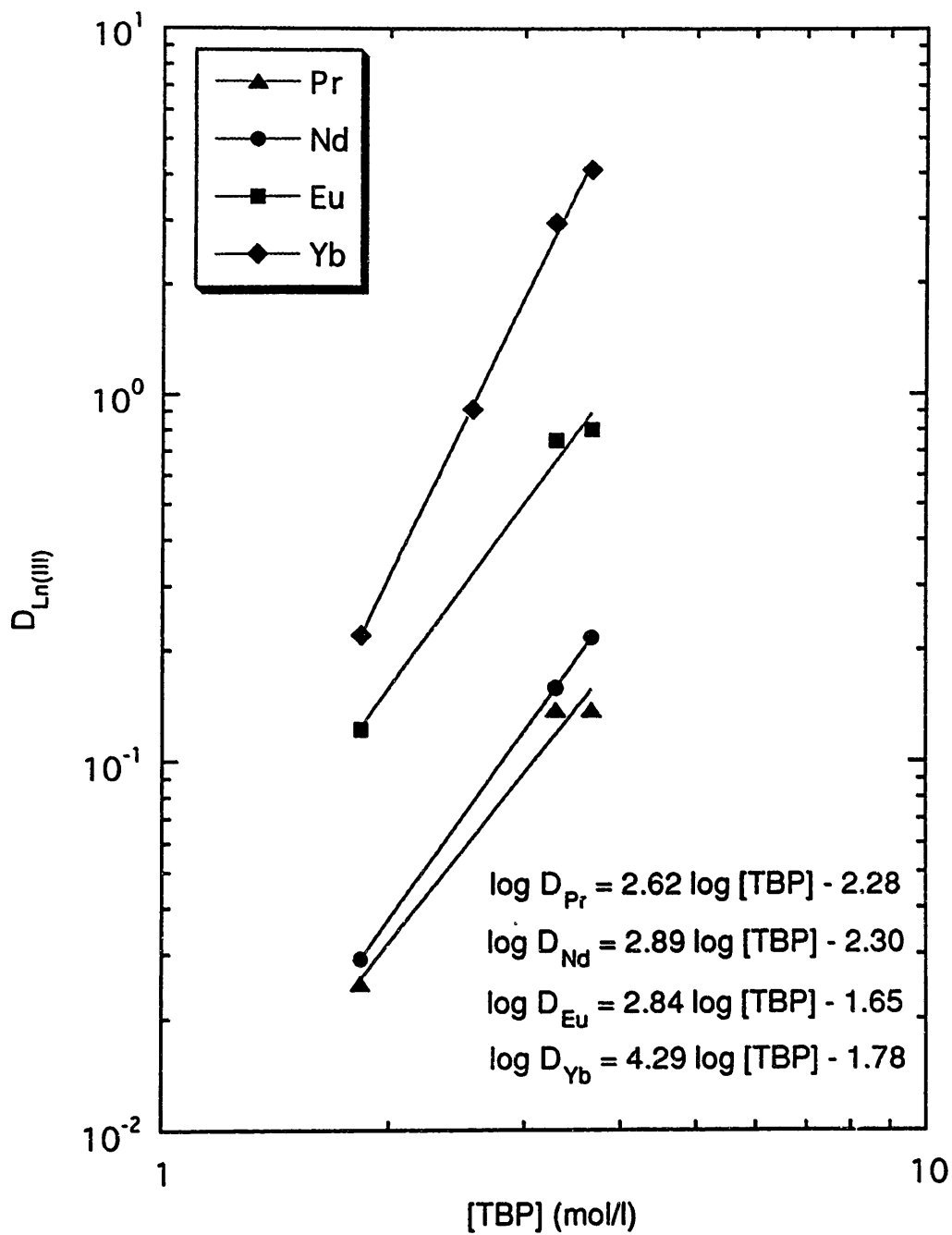


図 10-3 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($HNO_3 = 8 N$)

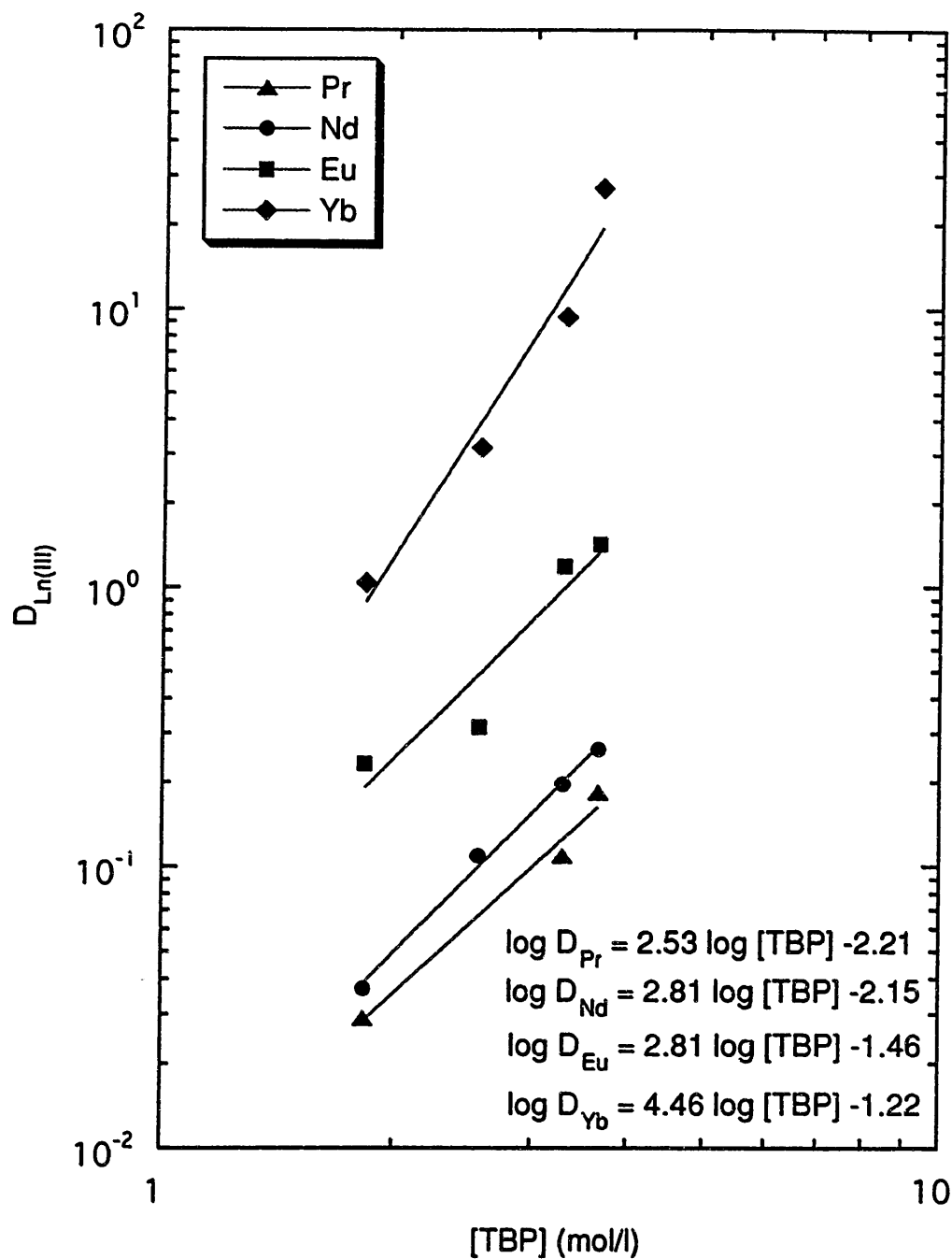


図 10-4 TBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
 ($\text{HNO}_3 = 10 \text{ N}$)

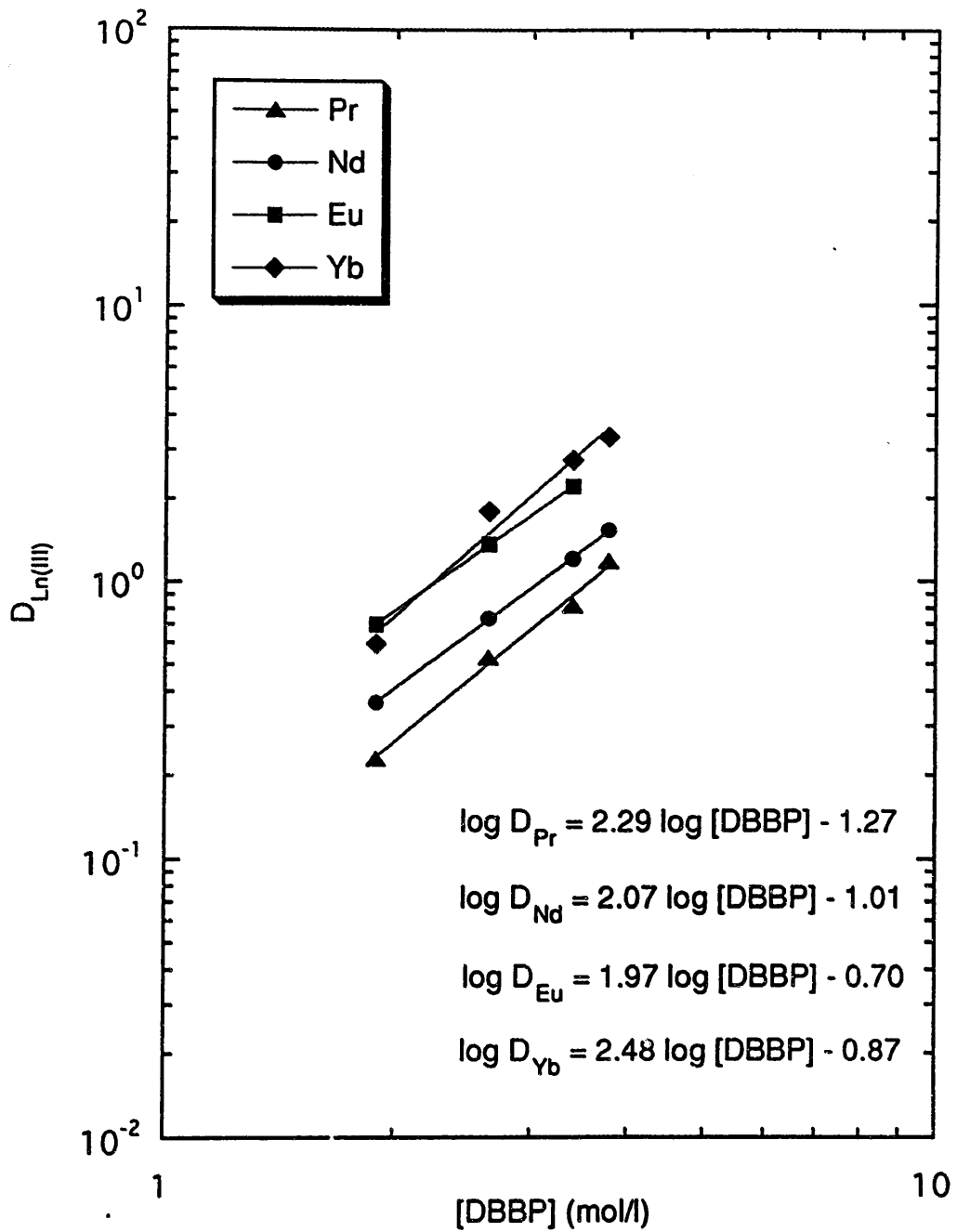


図 11-1 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 4 N)

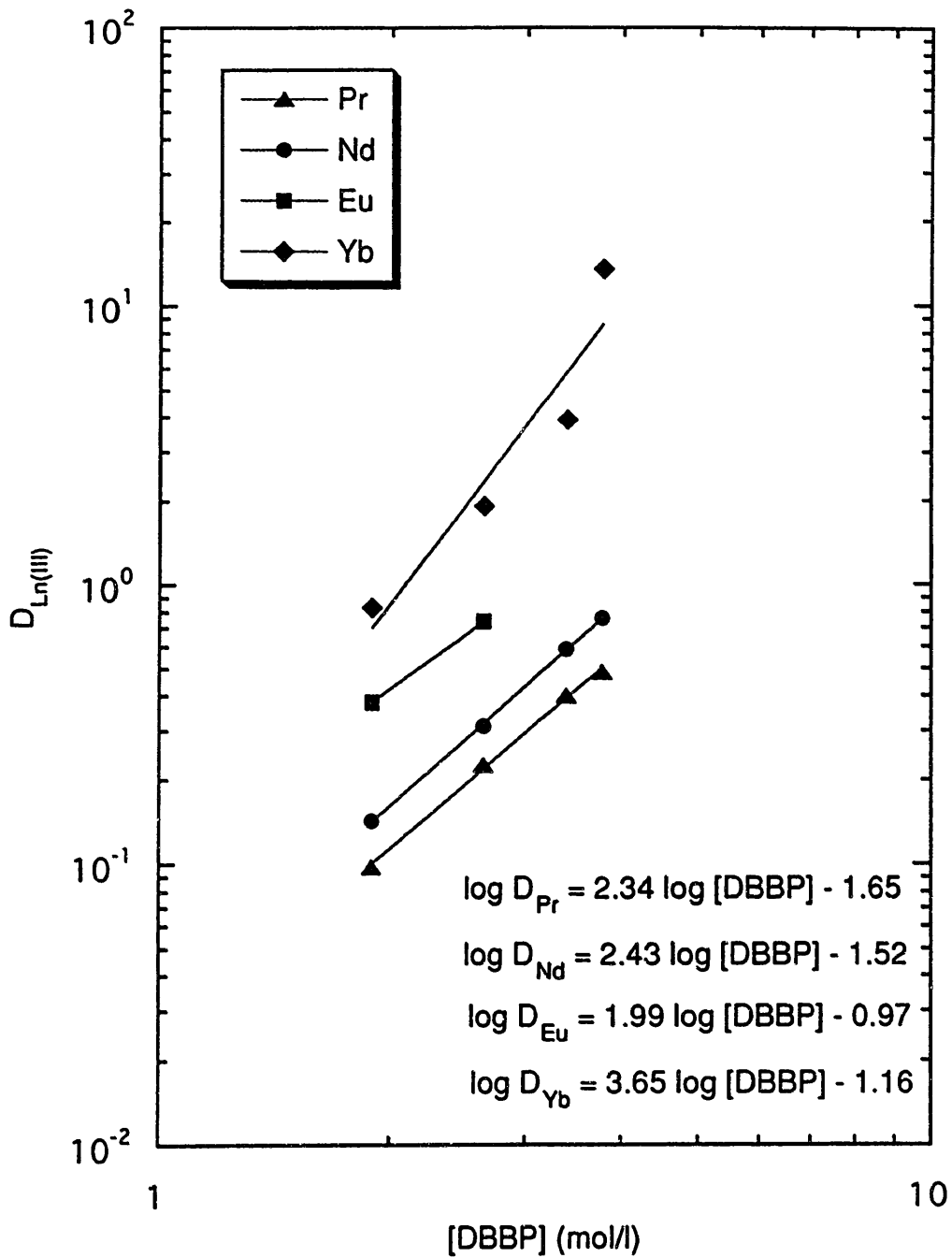


図 11-2 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($HNO_3 = 6 N$)

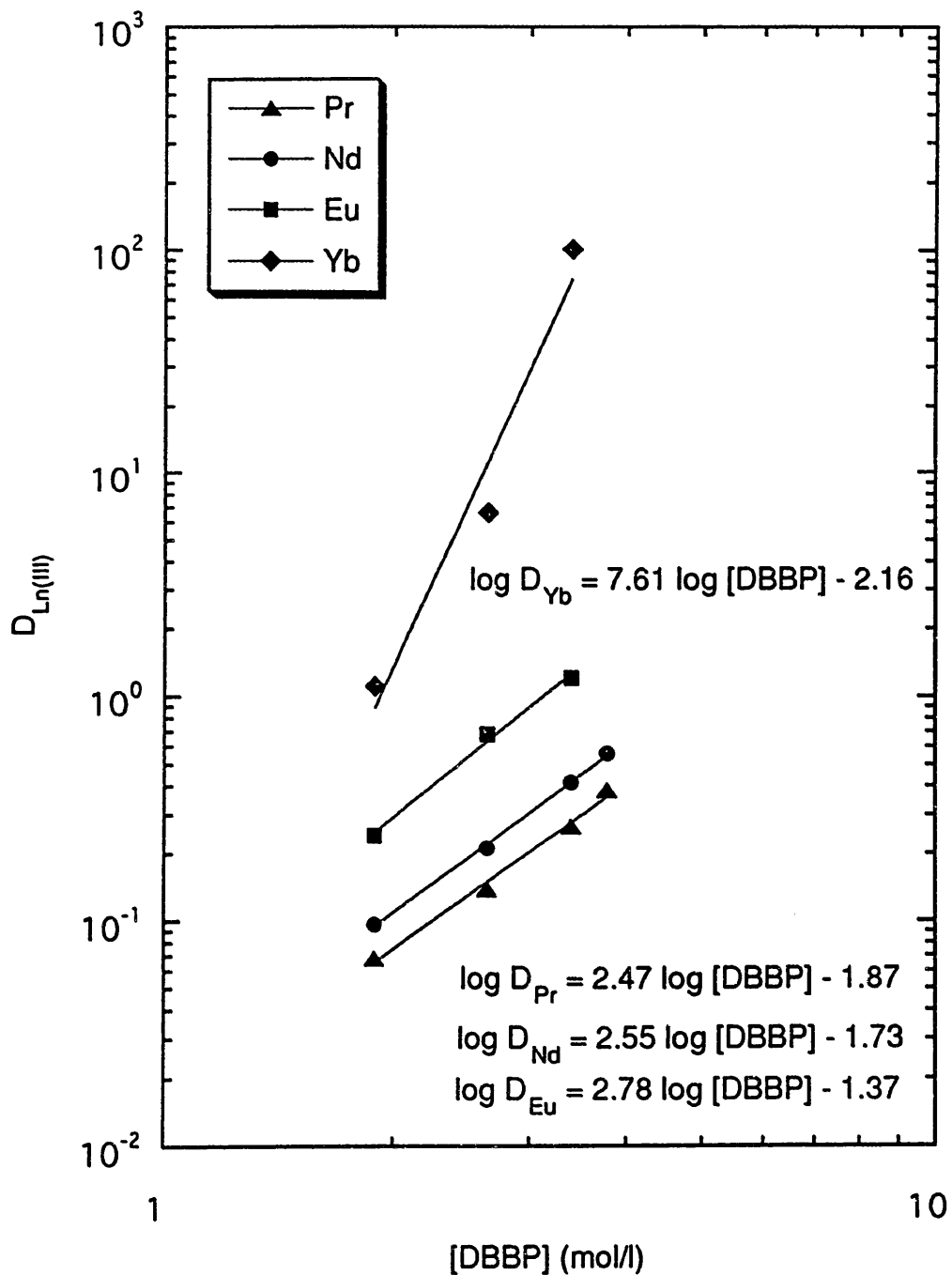


図 11-3 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
($HNO_3 = 8 N$)

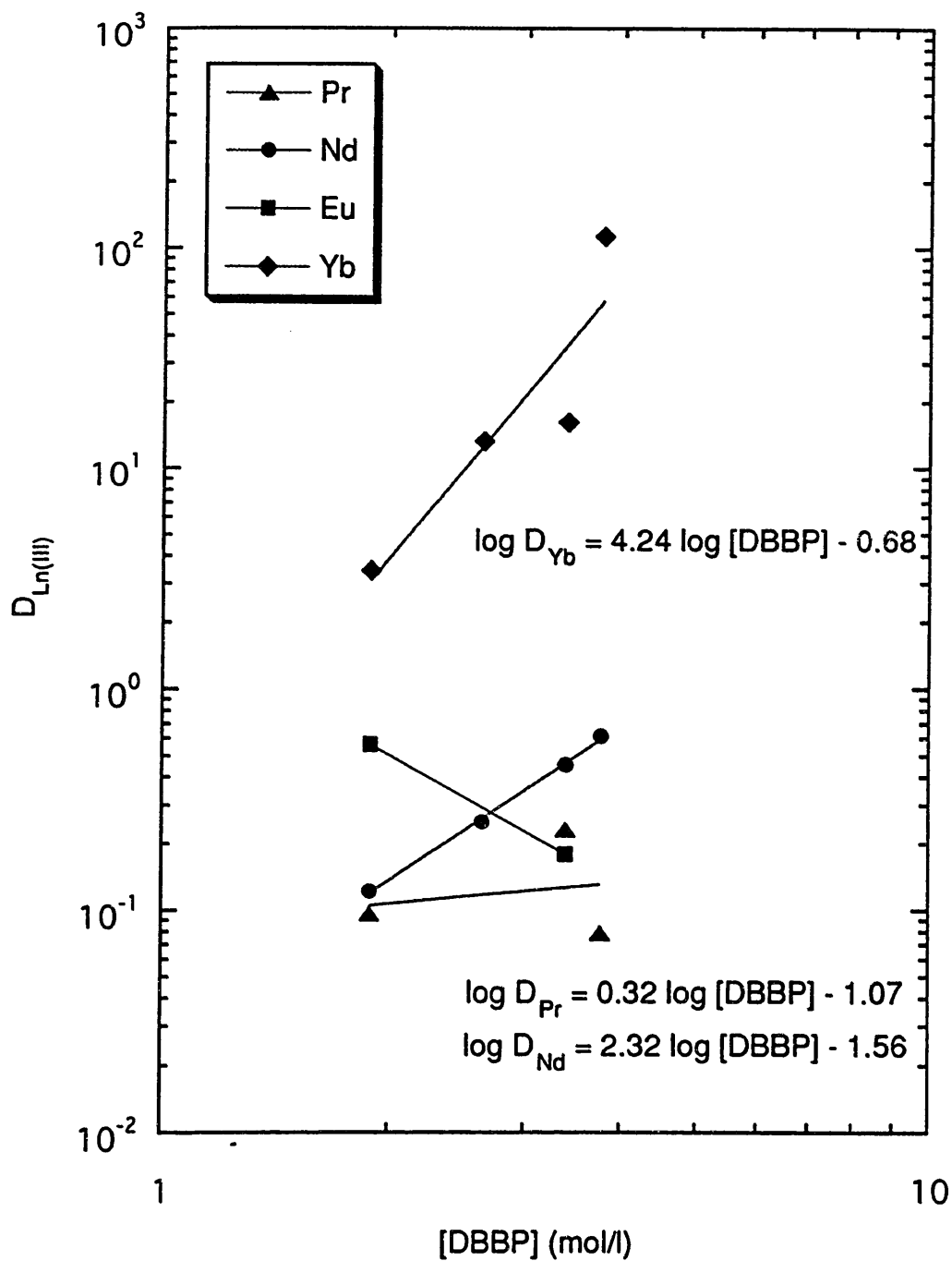


図 11-4 DBBP 濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(HNO₃ = 10 N)

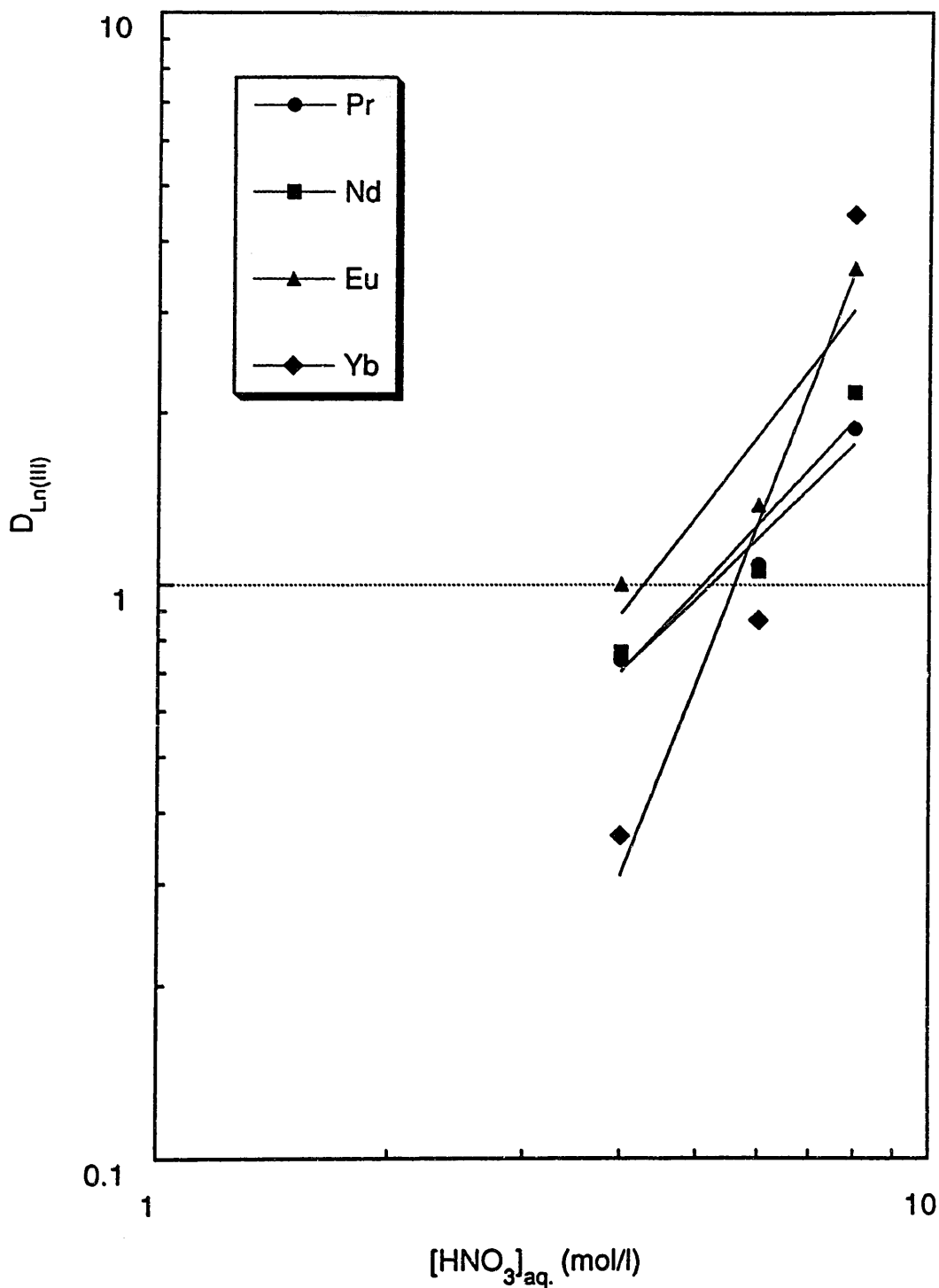


図12-1 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.1 mol/l CMPO in Decaline)

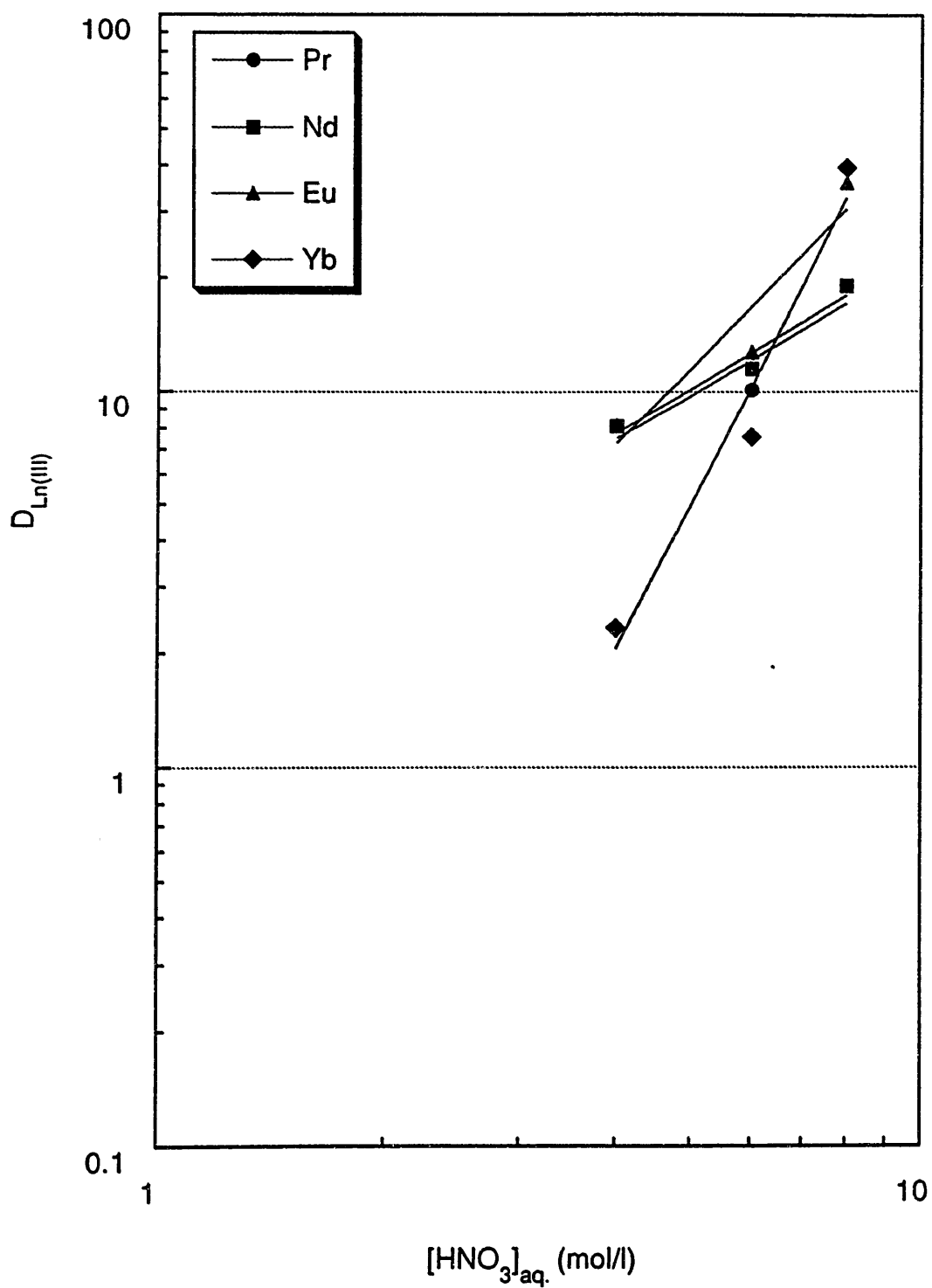


図 12-2 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.2 mol/l CMPO in Decaline)

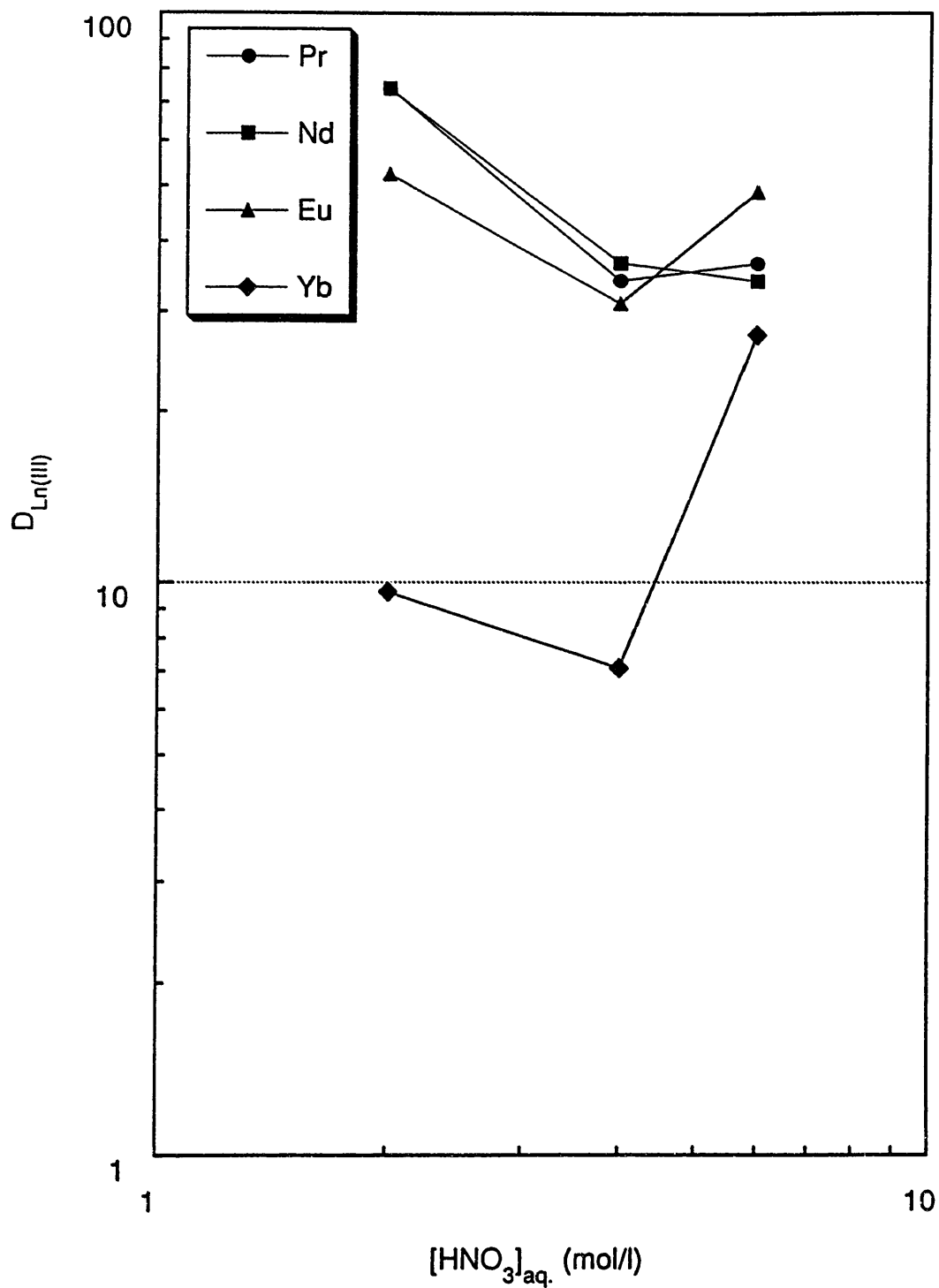


図12-3 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.3 mol/l CMPO in Decaline)

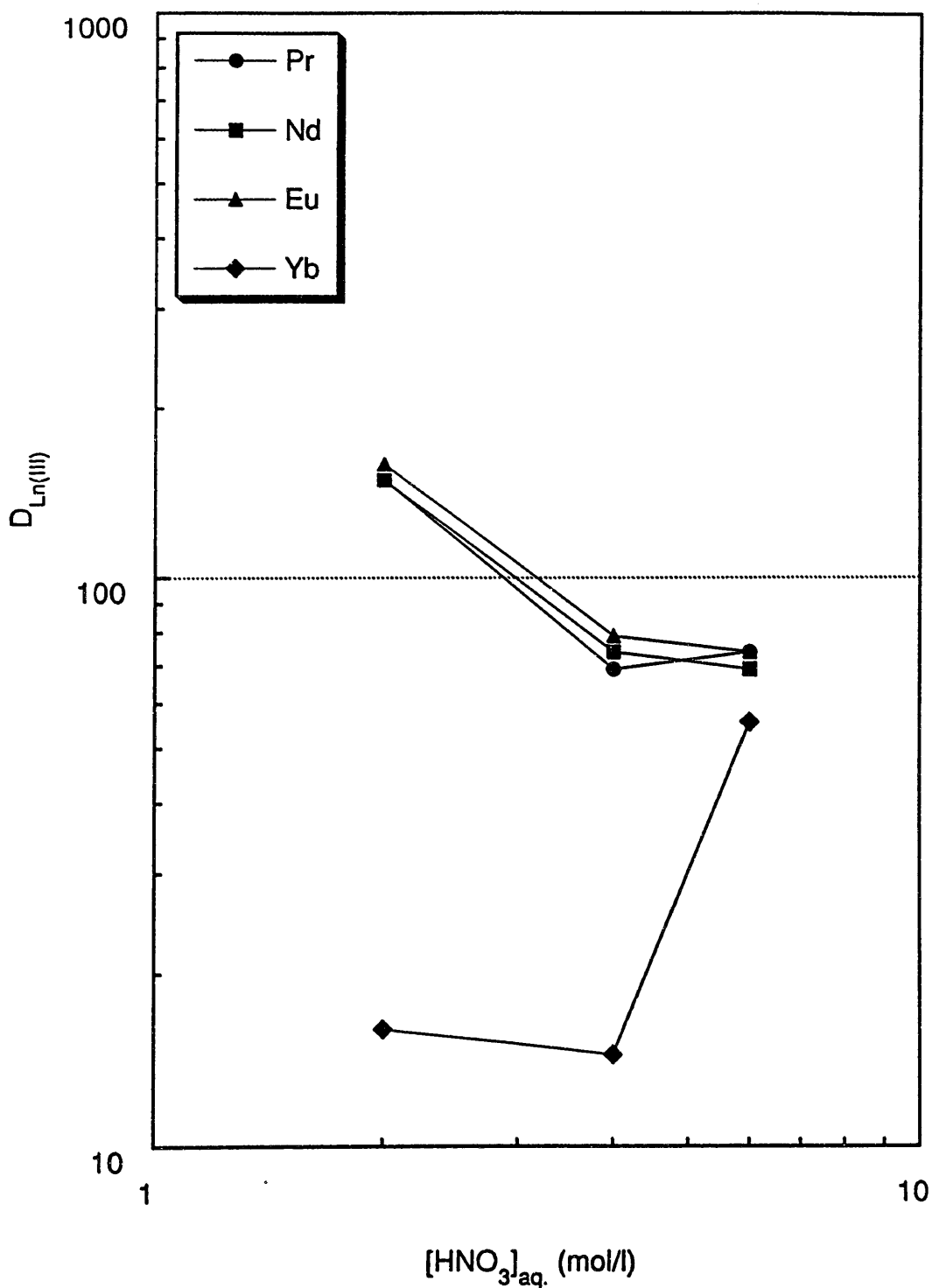


図12-4 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.4 mol/l CMPO in Decaline)

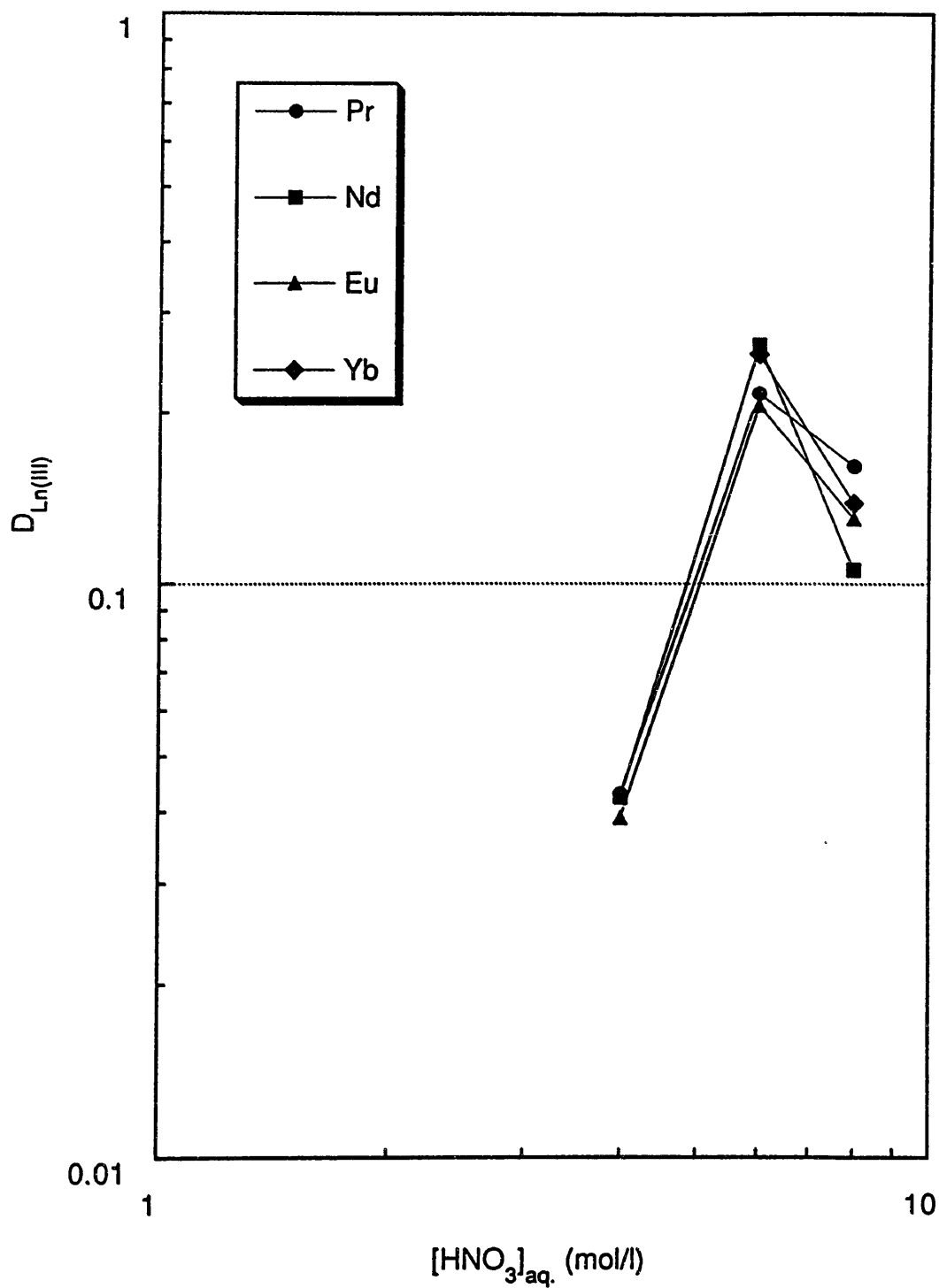


図 13-1 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.1mol/l Diamide in Decaline)

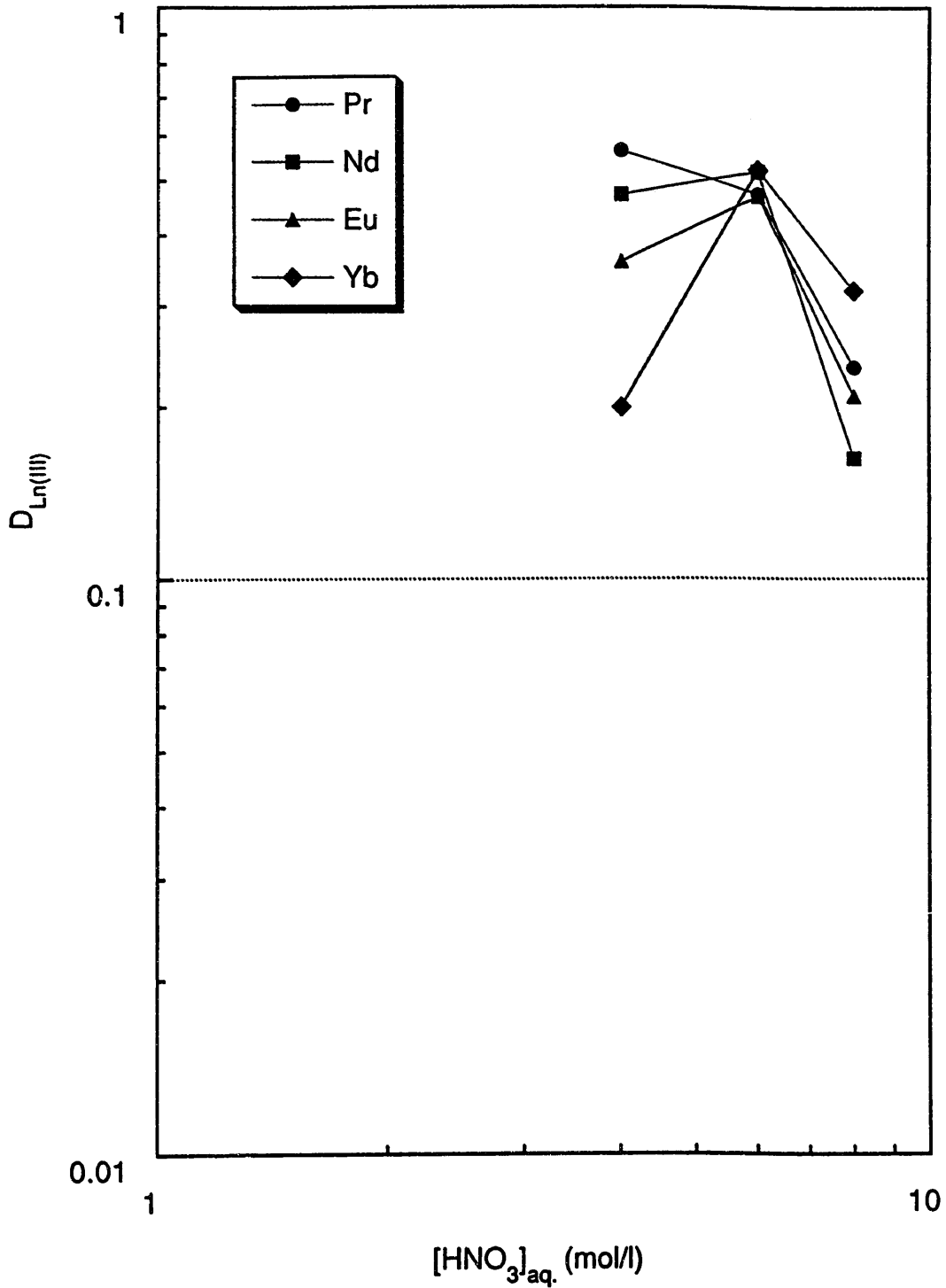


図 13-2 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.2mol/l Diamide in Decaline)

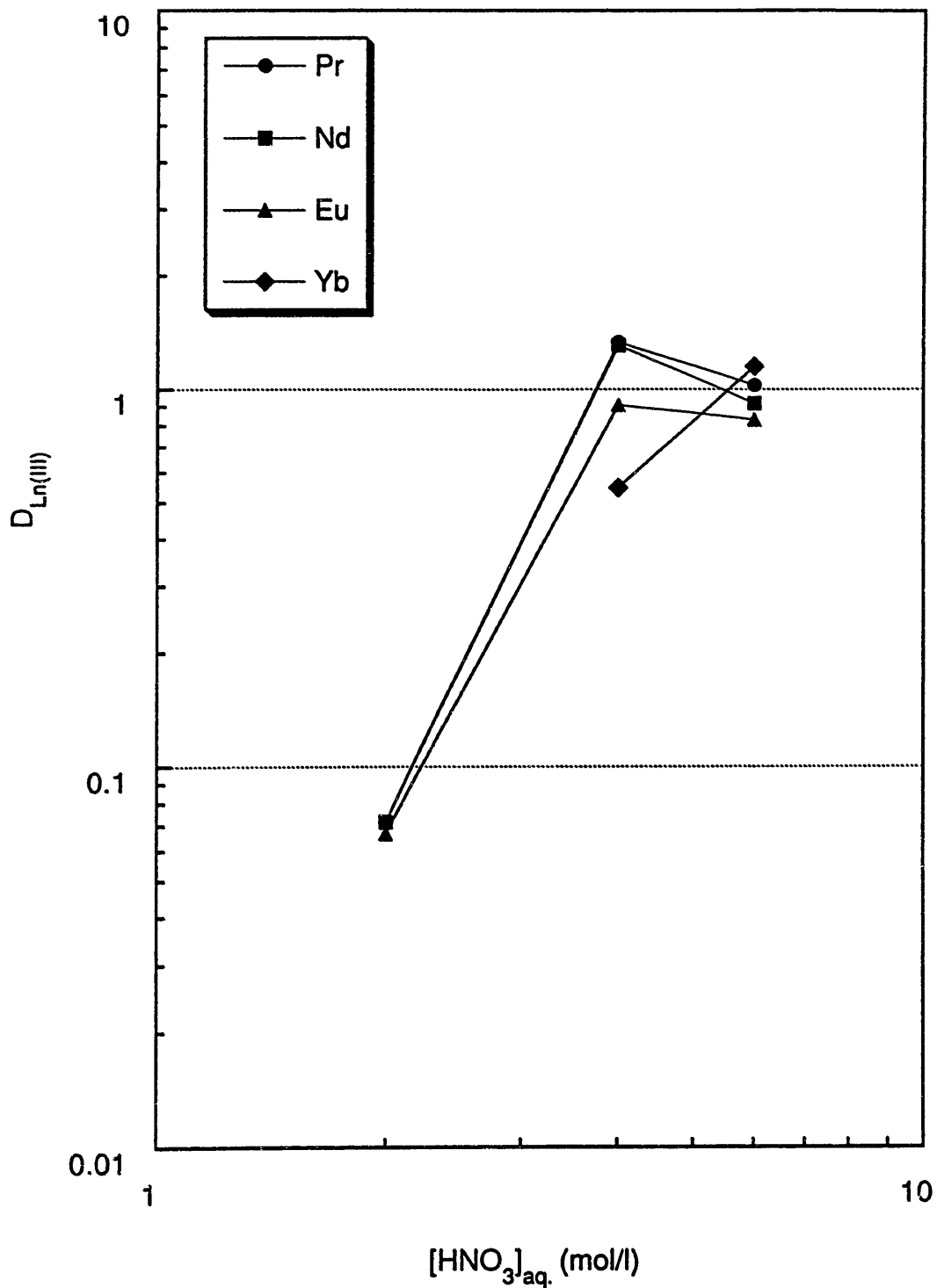


図 13-3 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.3 mol/l Diamide in Decaline)

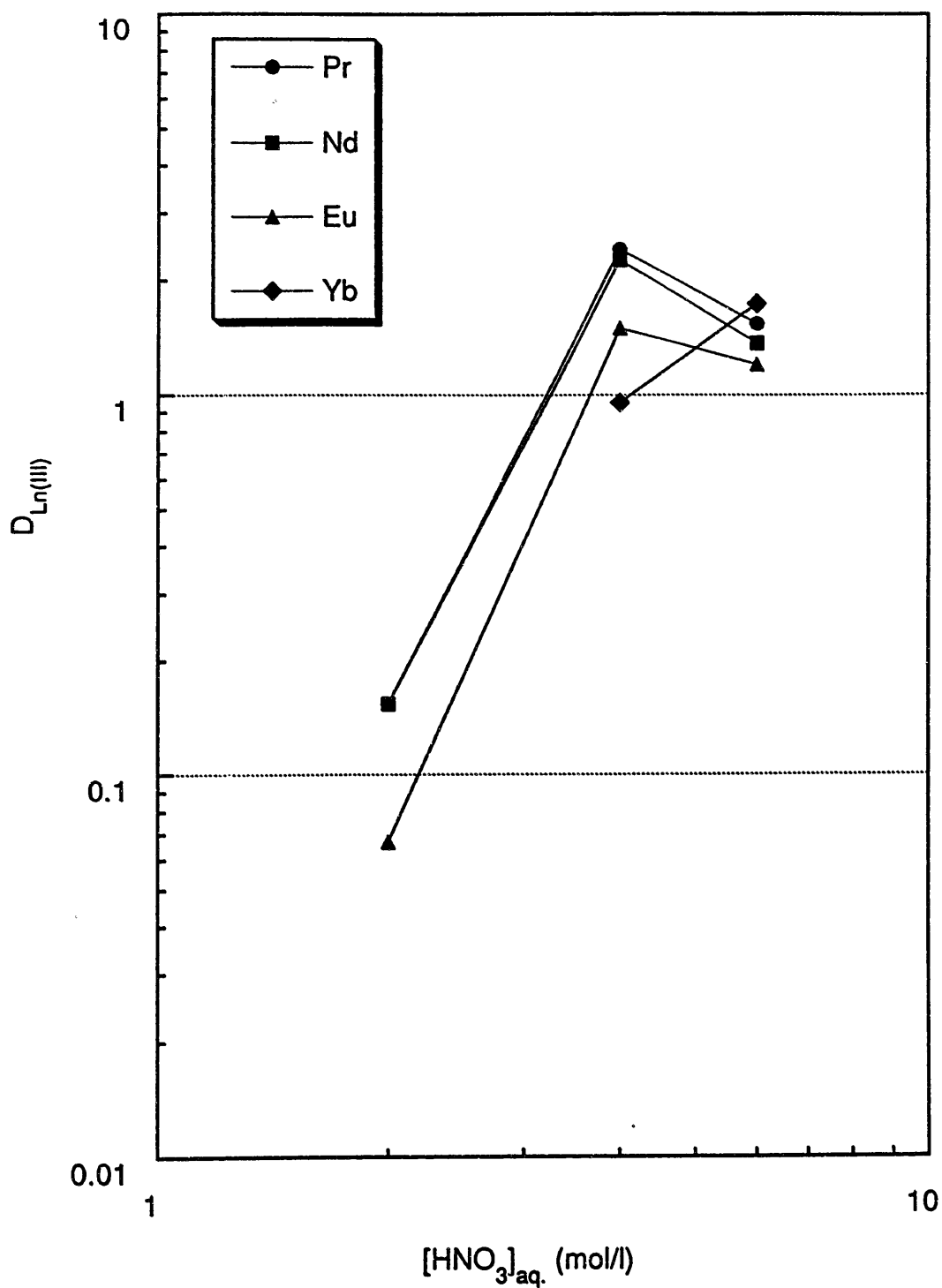


図 13-4 硝酸濃度を変化させた場合のLn(III)の分配比
(0.4 mol/l Diamide in Decaline)

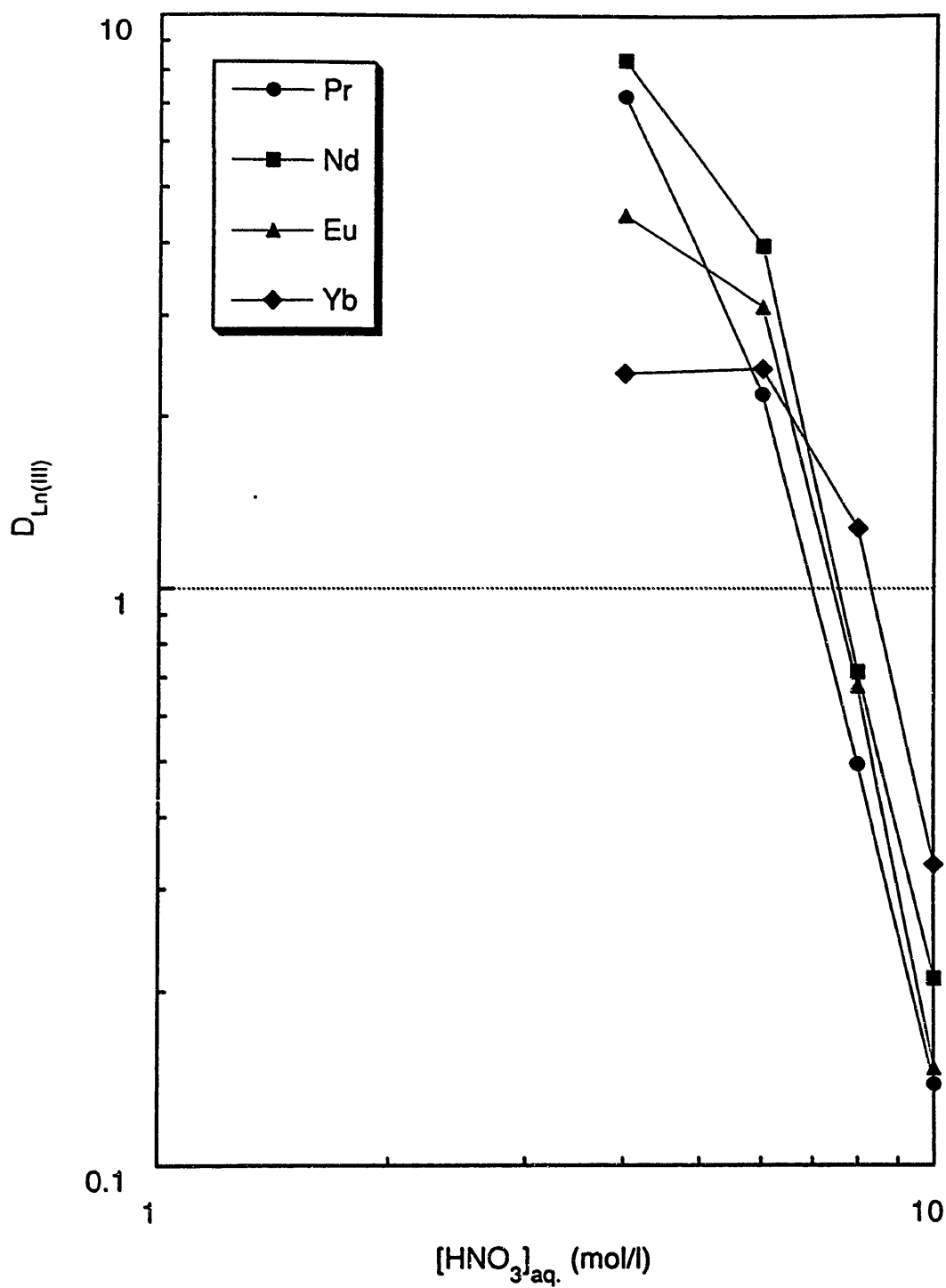


図 13-5 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(50 % Diamide in Decaline)

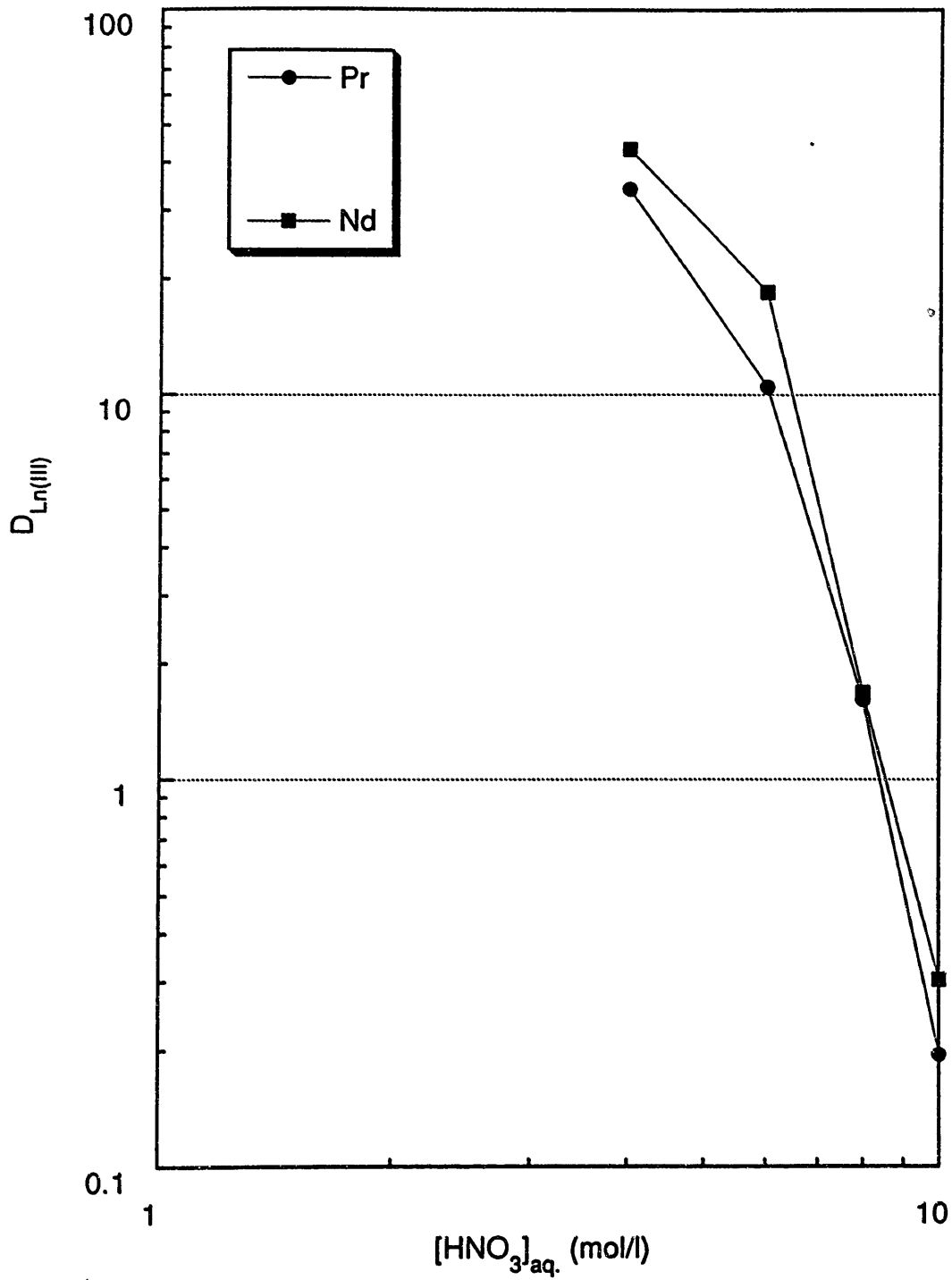


図 13-6 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (100% Diamide)

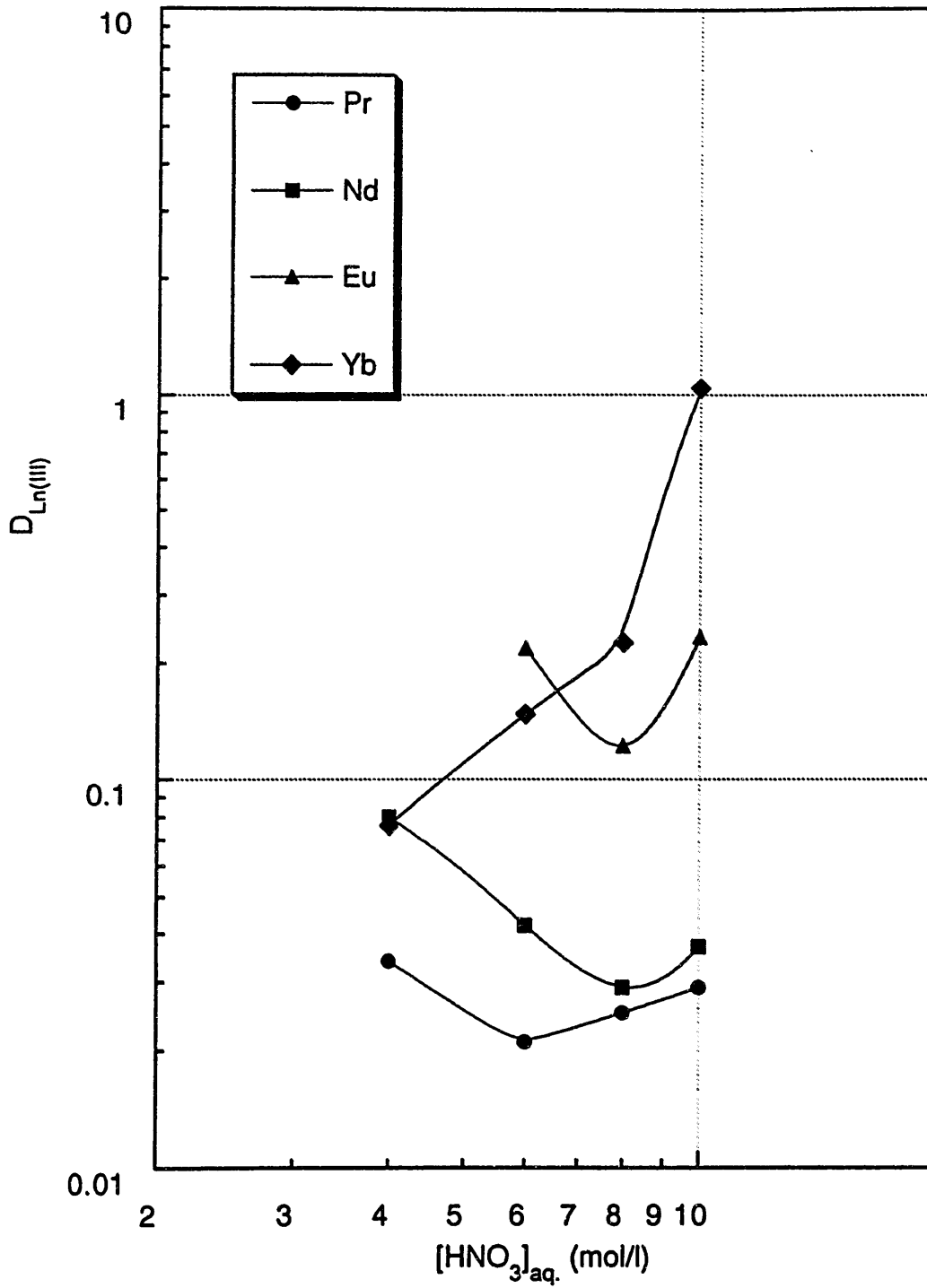


図 14-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(50 % TBP in Decaline)

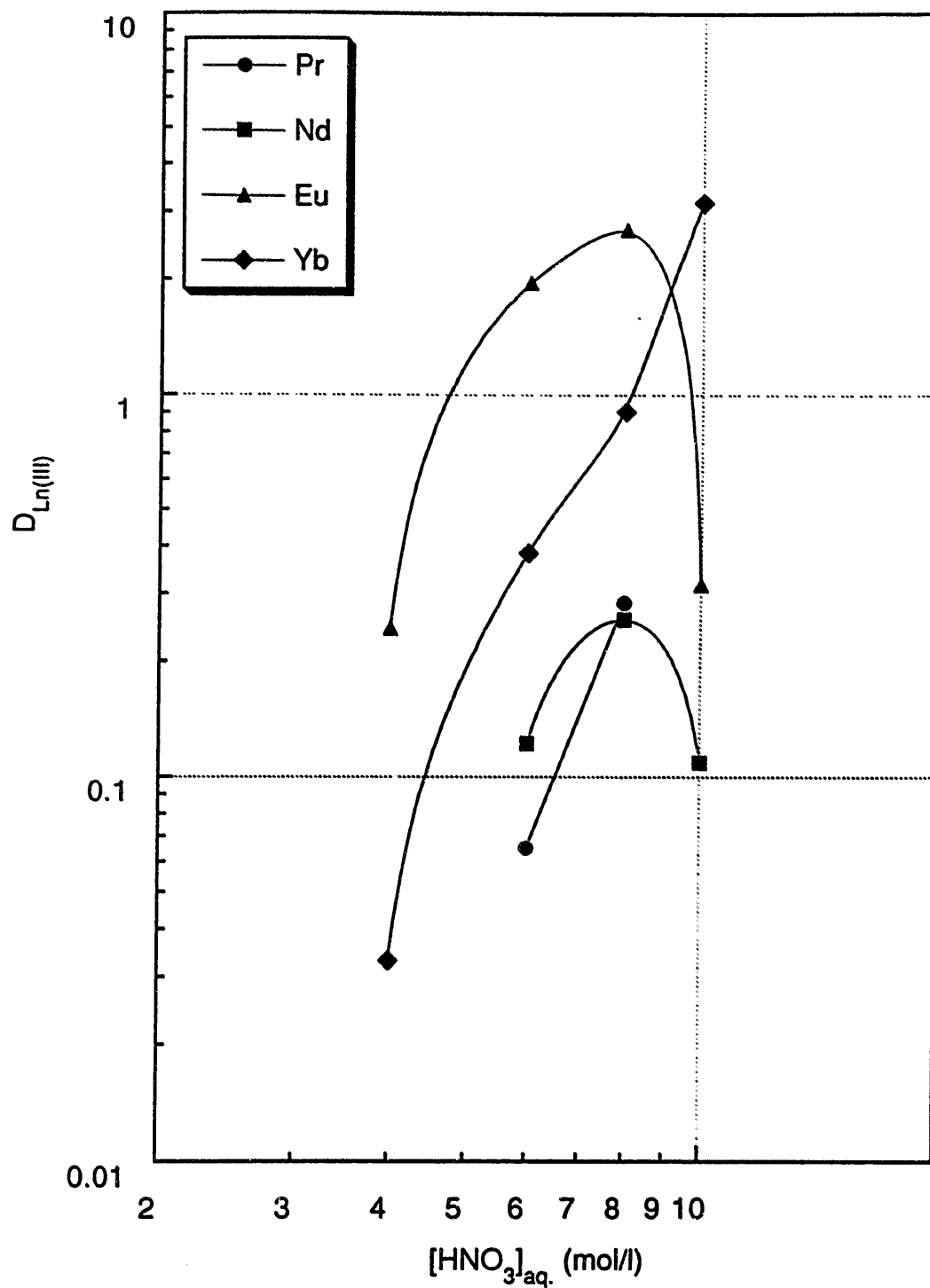


図 14-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(70 % TBP in Decaline)

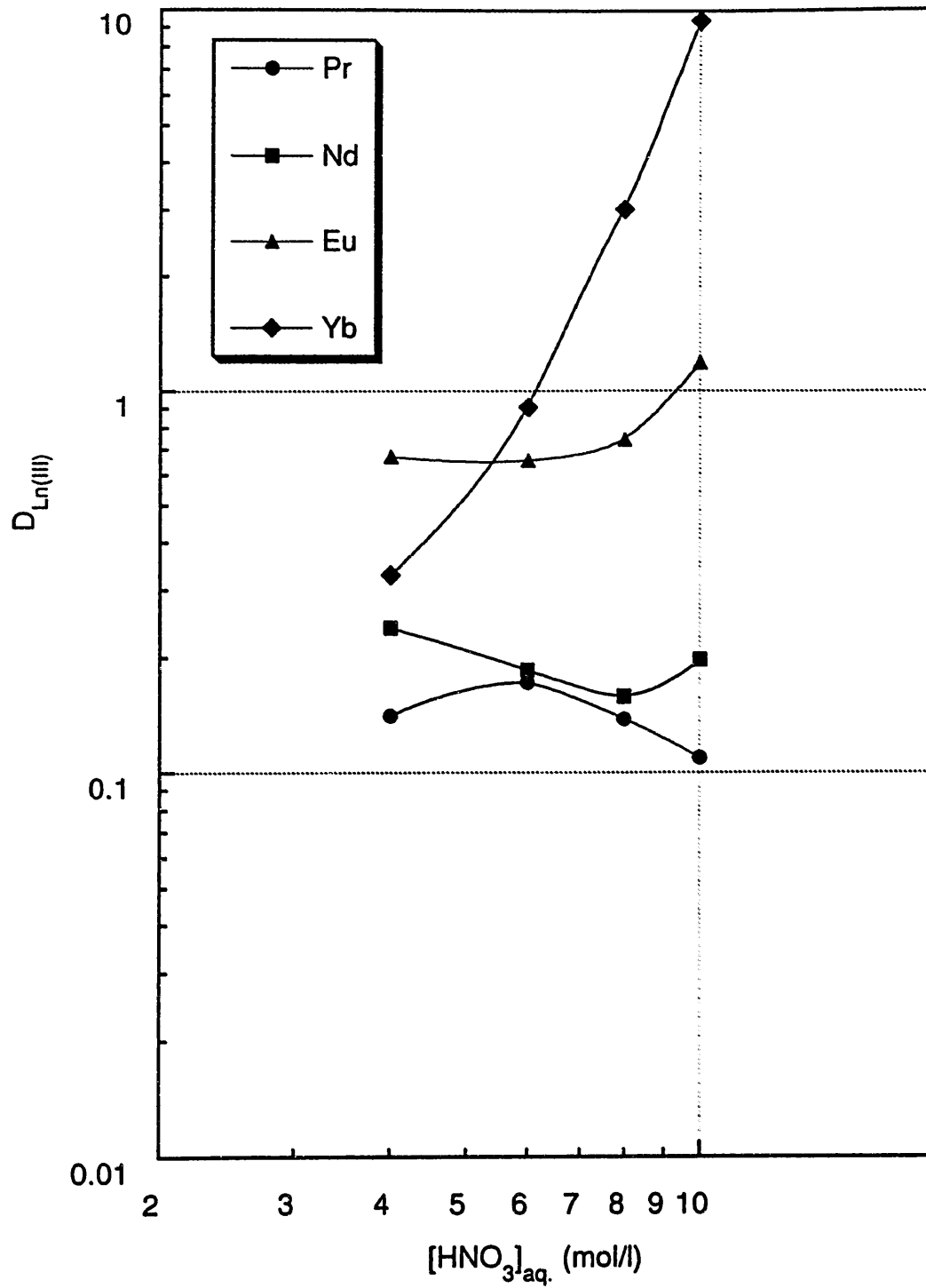


図 14-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(90 % TBP in Decaline)

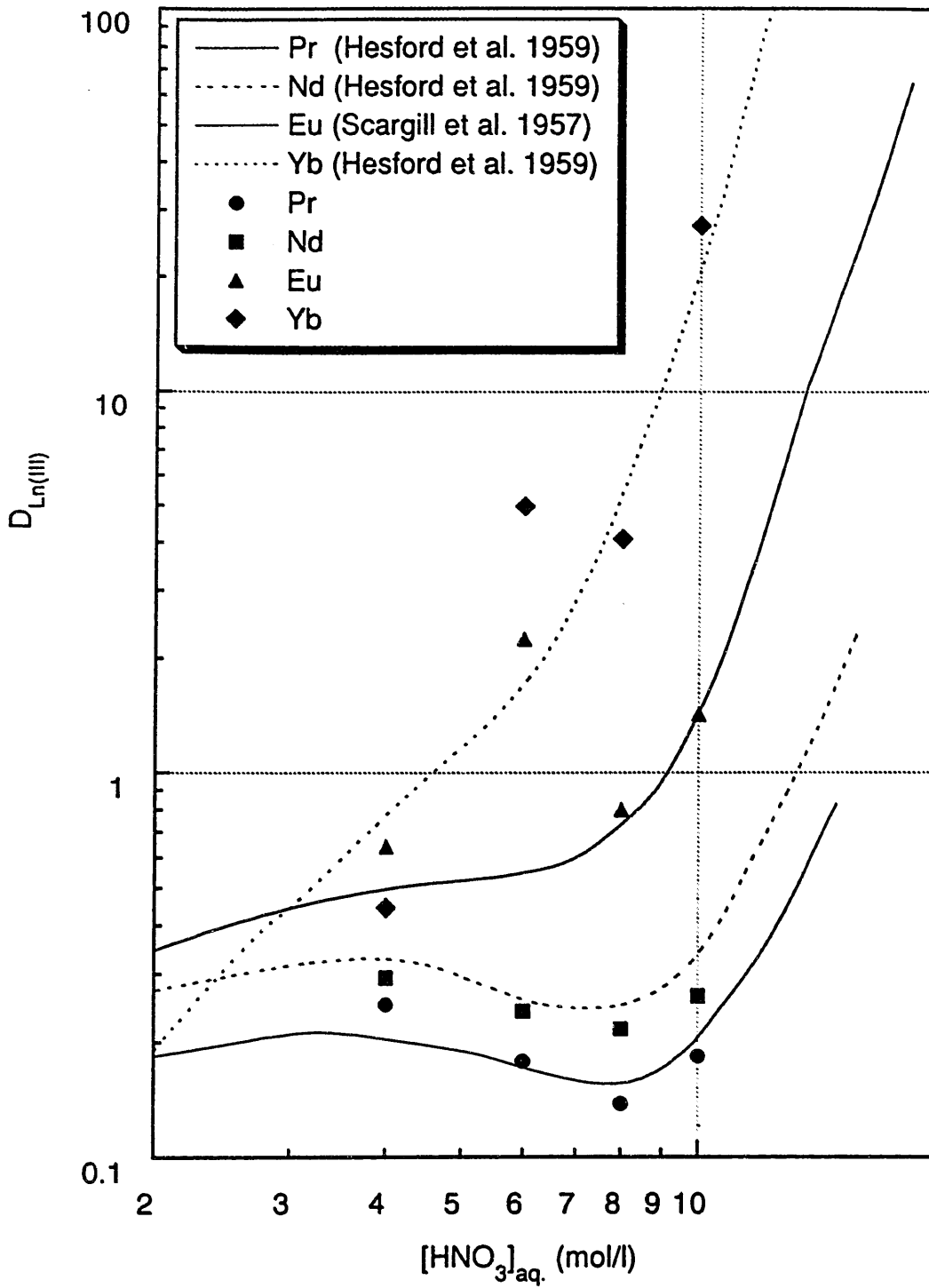


図 14-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (TBP100%)

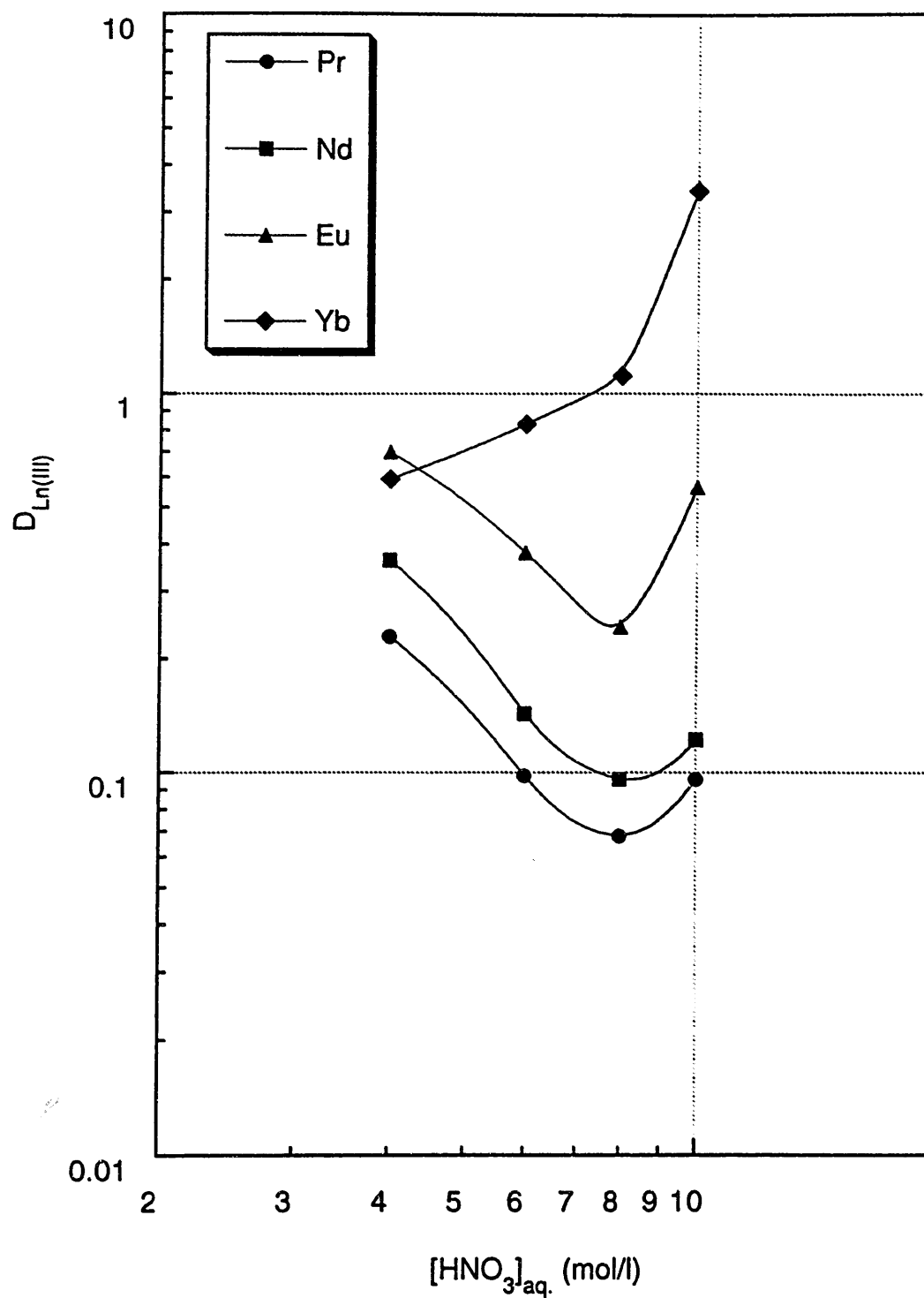


図 15-1 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(50 % DBBP in Decaline)

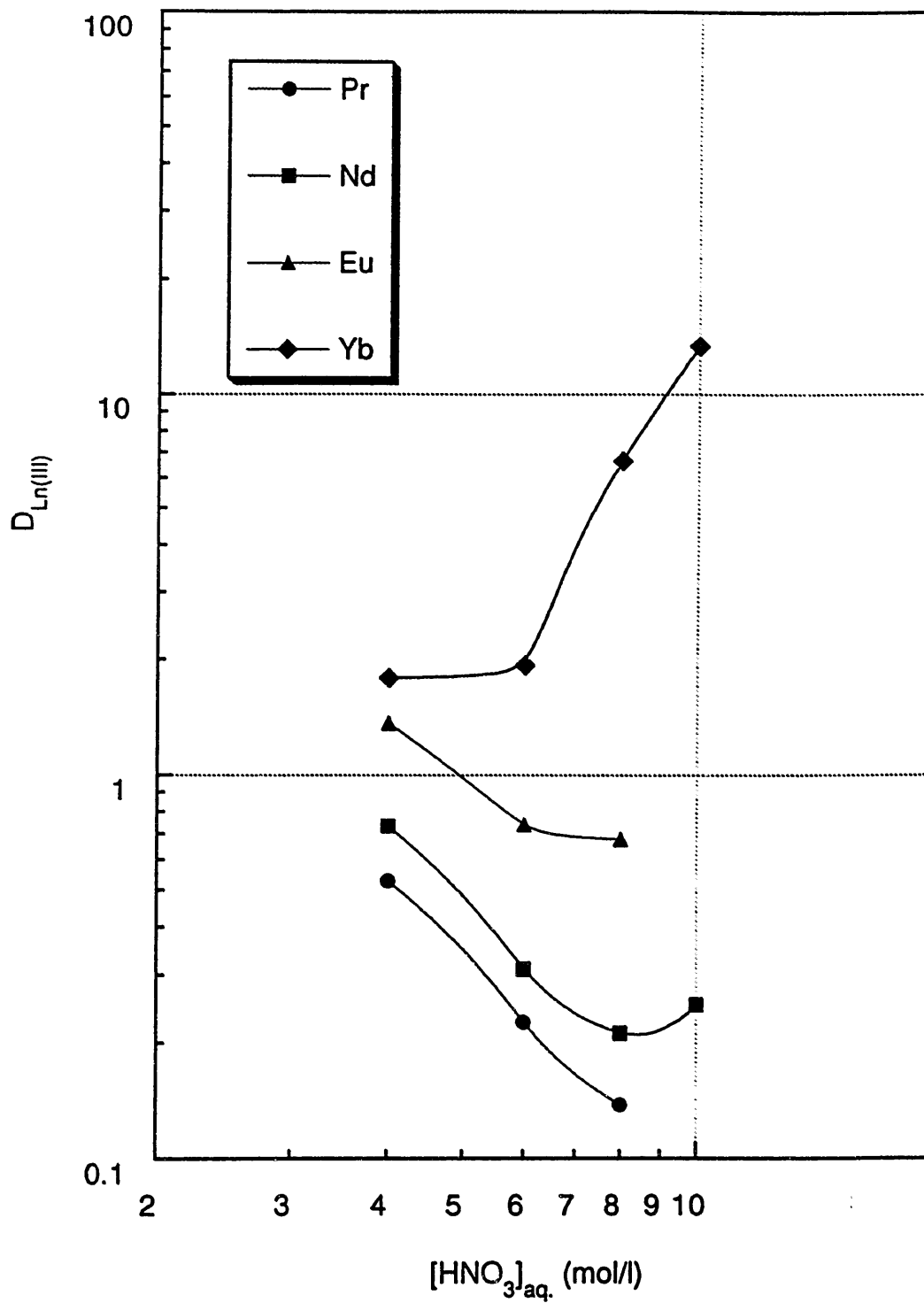


図 15-2 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(70 % DBBP in Decaline)

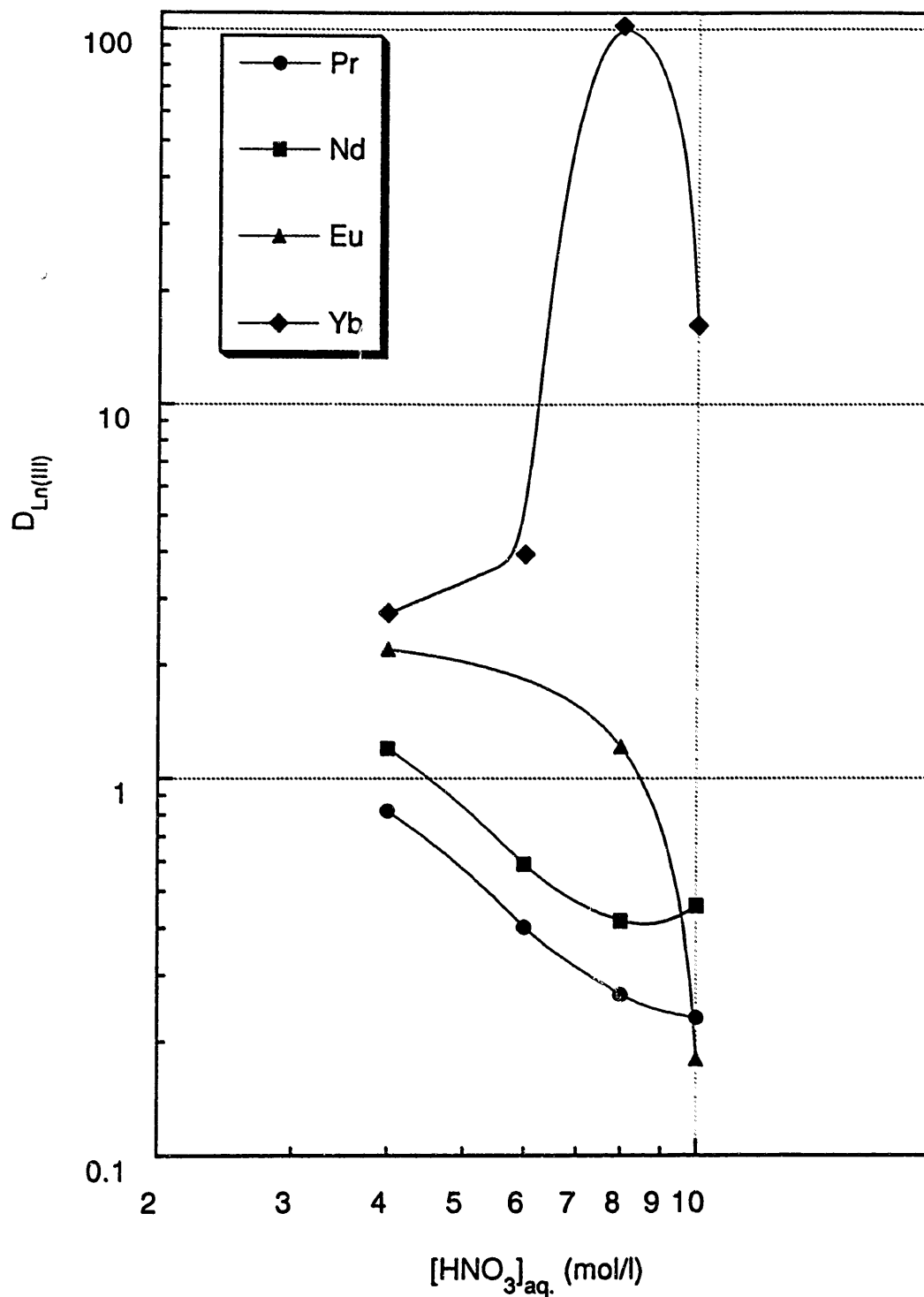


図 15-3 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比
(90 % DBBP in Decaline)

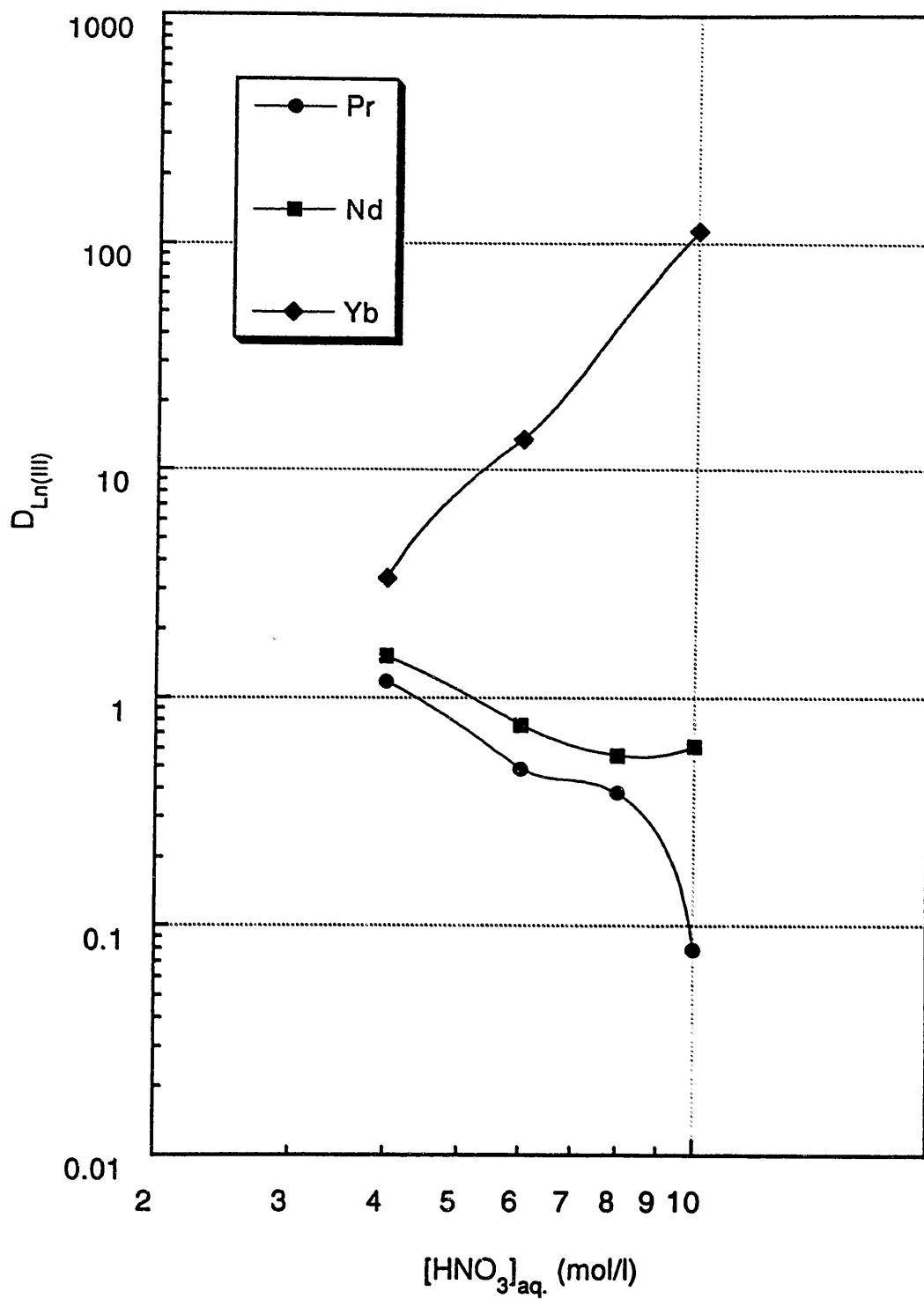


図 15-4 硝酸濃度を変化させた場合の Ln(III) の分配比 (100 % DBBP)

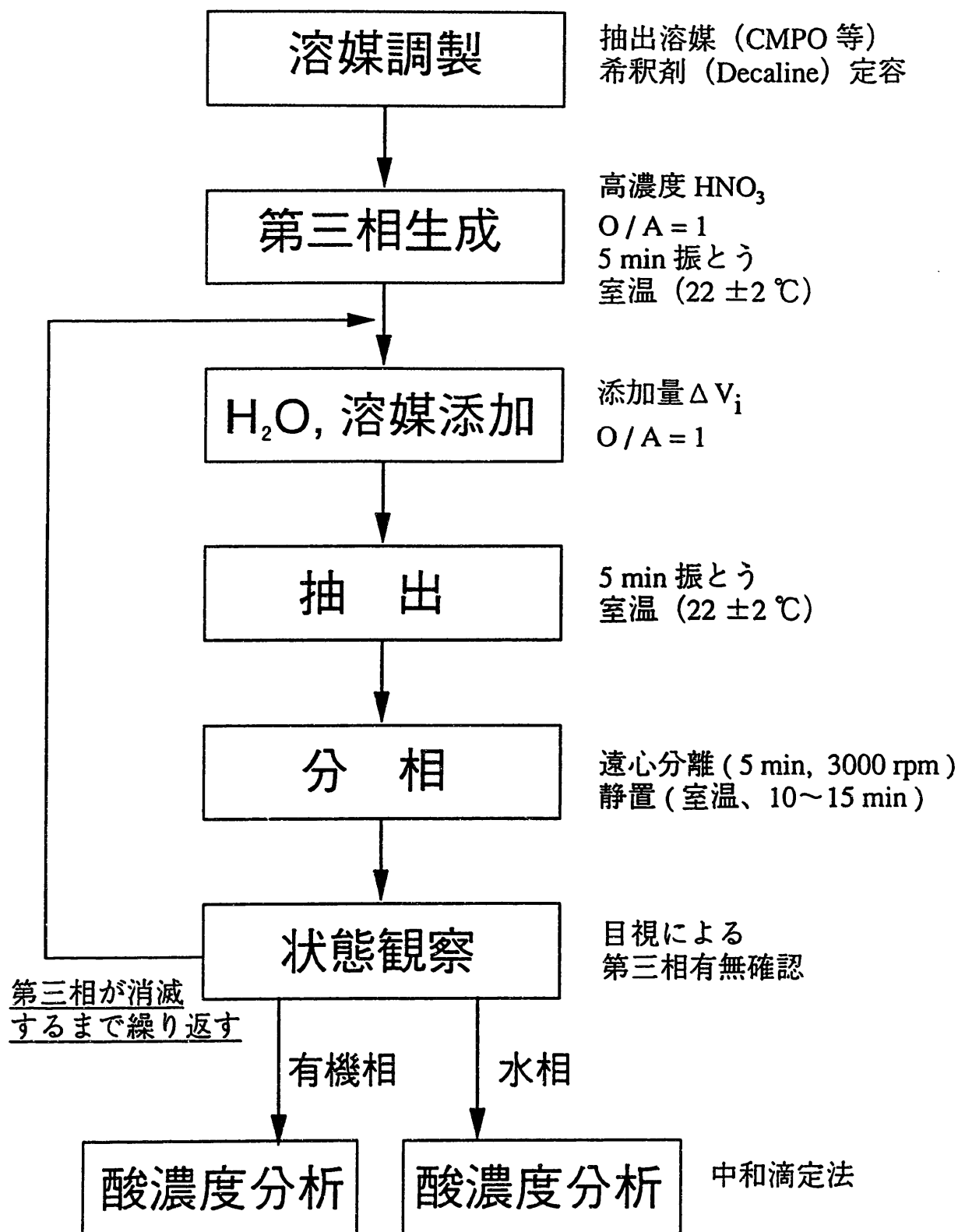


図 16 試験方法 (硝酸による第三相試験)

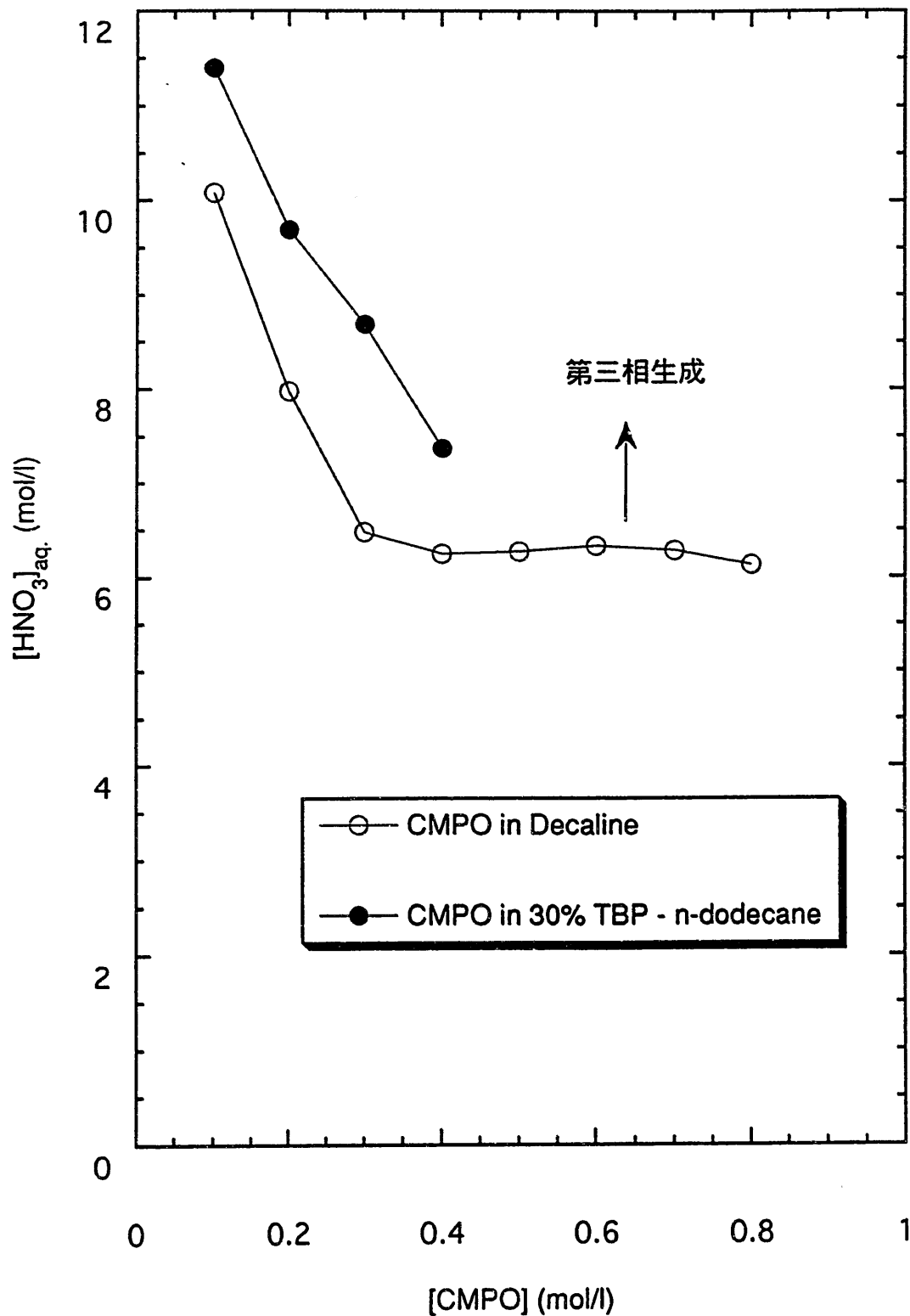


図 17 CMPO による硝酸抽出時の
第三相が生成しない最大水相硝酸濃度

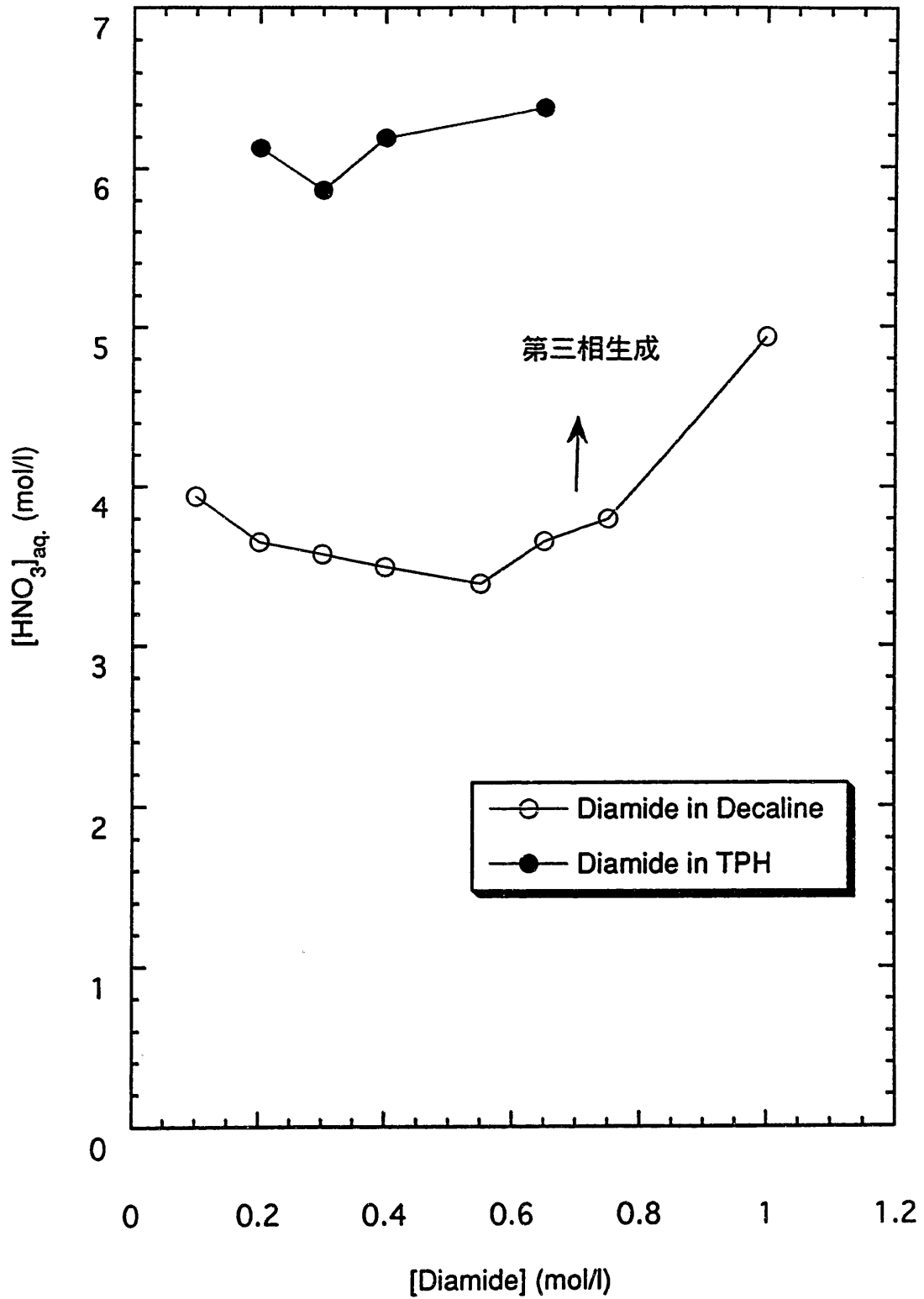


図 18 Diamide による硝酸抽出時の
第三相が生成しない最大水相硝酸濃度

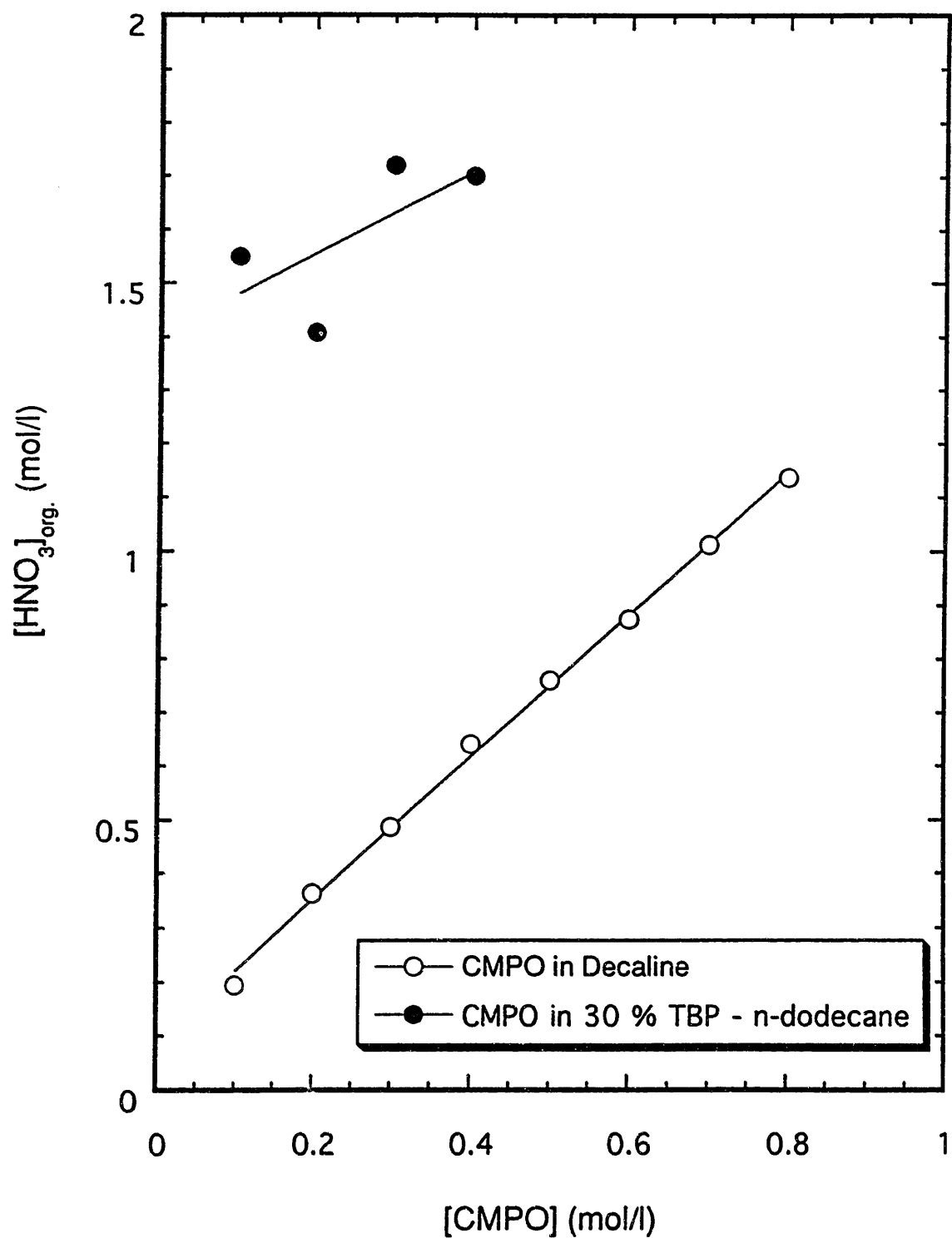


図19 CMPOによる硝酸抽出時の
第三相が生成しない最大有機相硝酸濃度

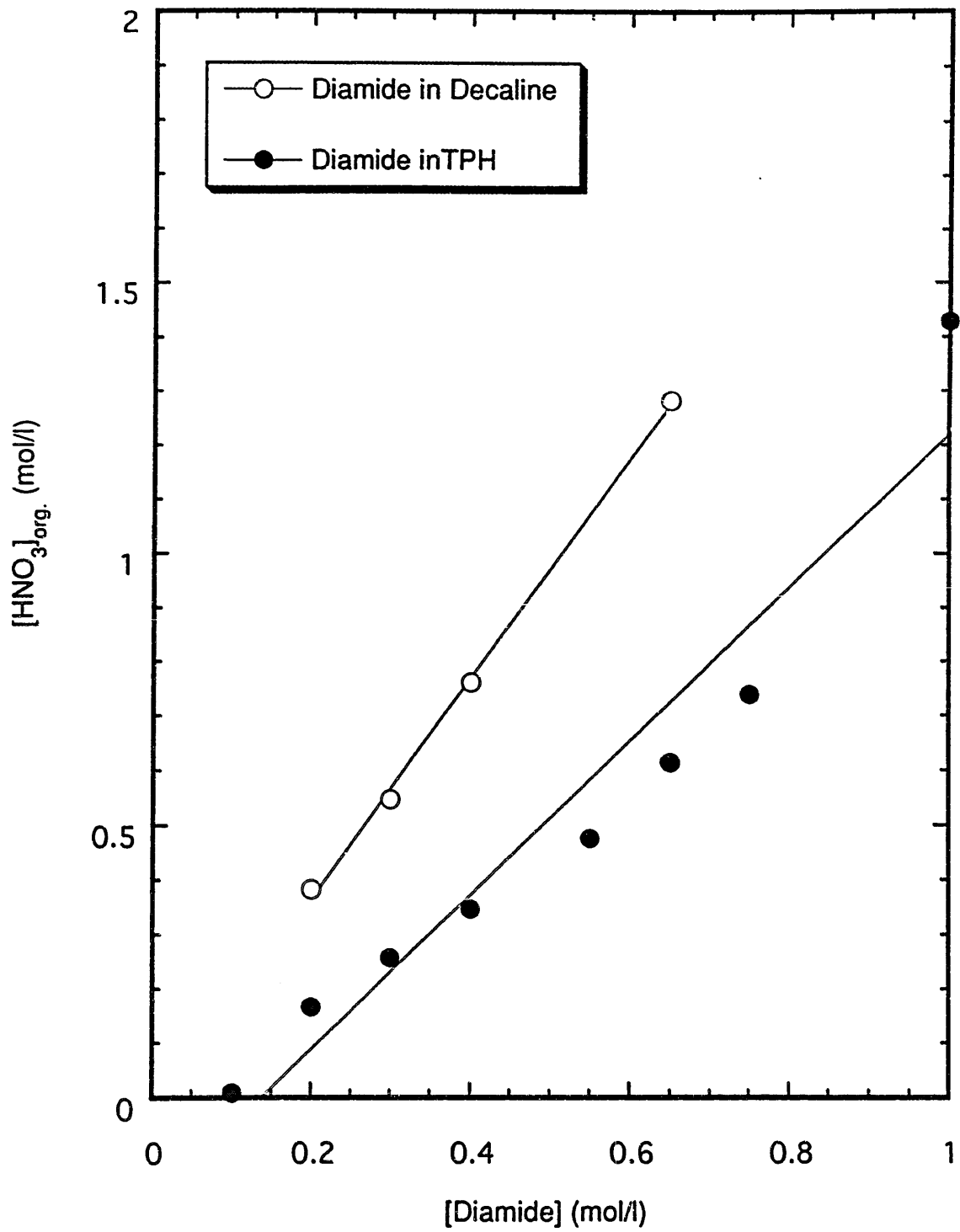


図 20 Diamide による硝酸抽出時の
第三相が生成しない最大有機相硝酸濃度

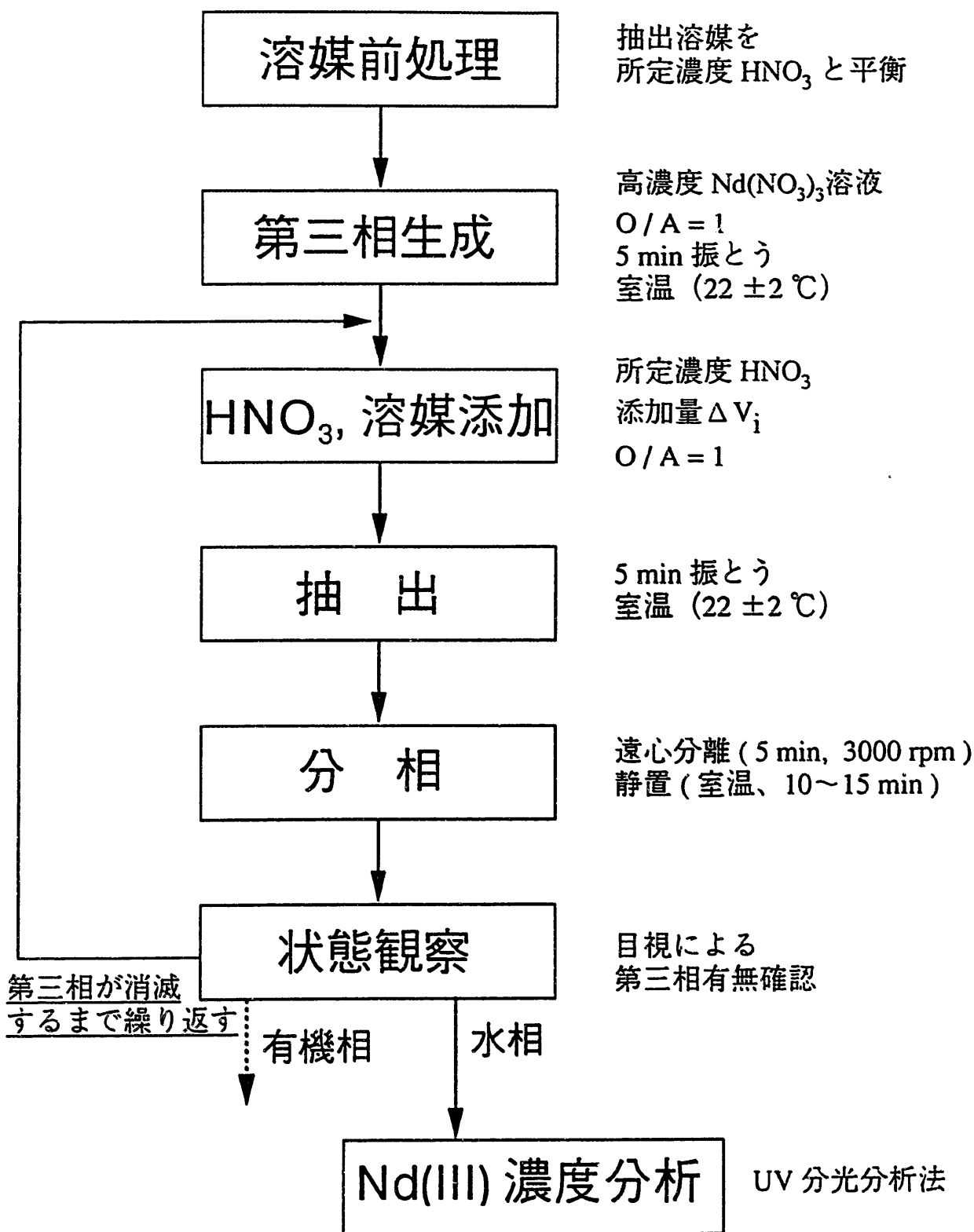


図 21 試験方法 (Nd(III) 溶液による第三相試験)

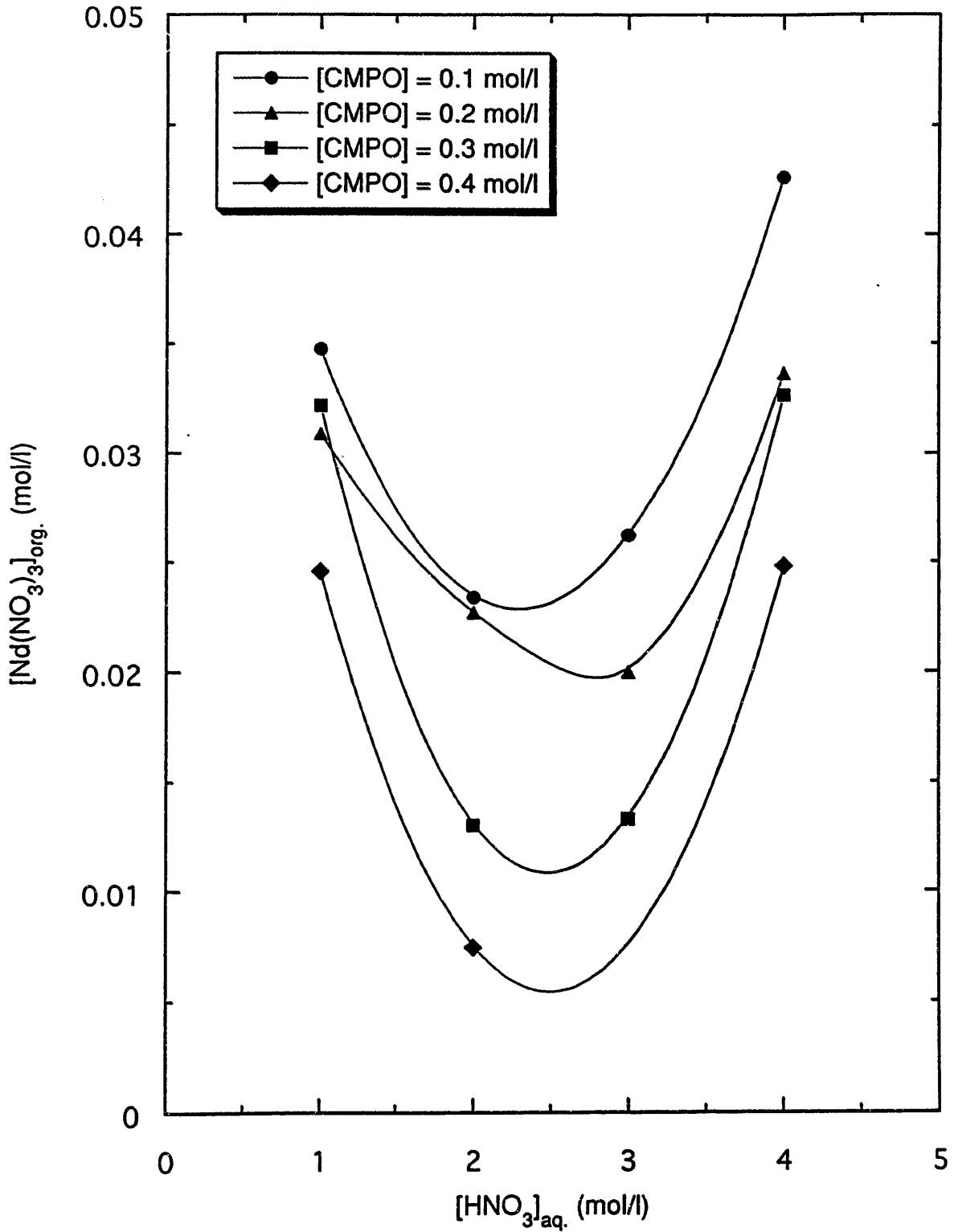


図 22 硝酸濃度を変化させた場合の
第三相が生成しない最大 Nd 装荷量
(CMPO in 30 % TBP - n-dodecane)

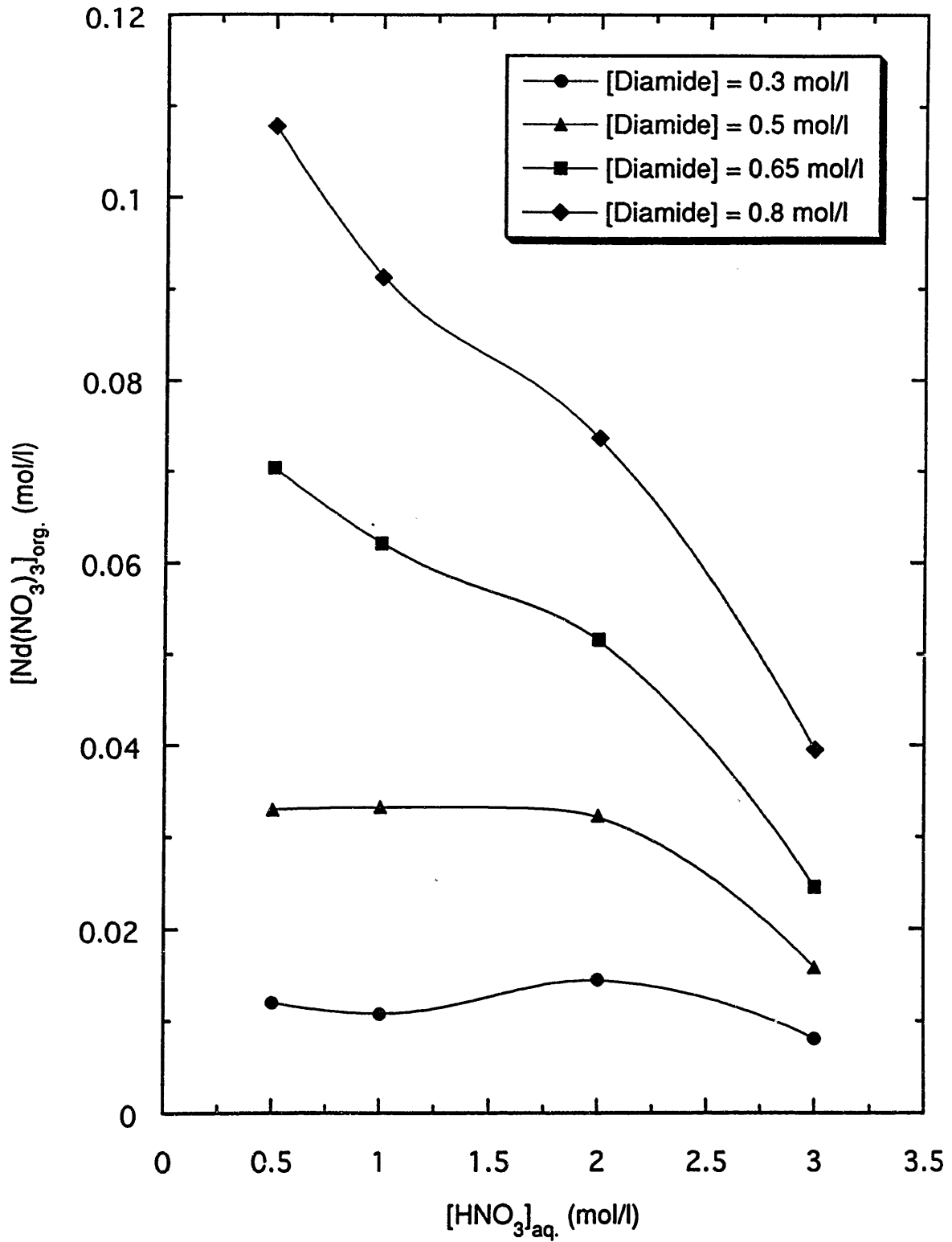


図 23 硝酸濃度を変化させた場合の
第三相が生成しない最大 Nd 装荷量
(Diamide in TPH)

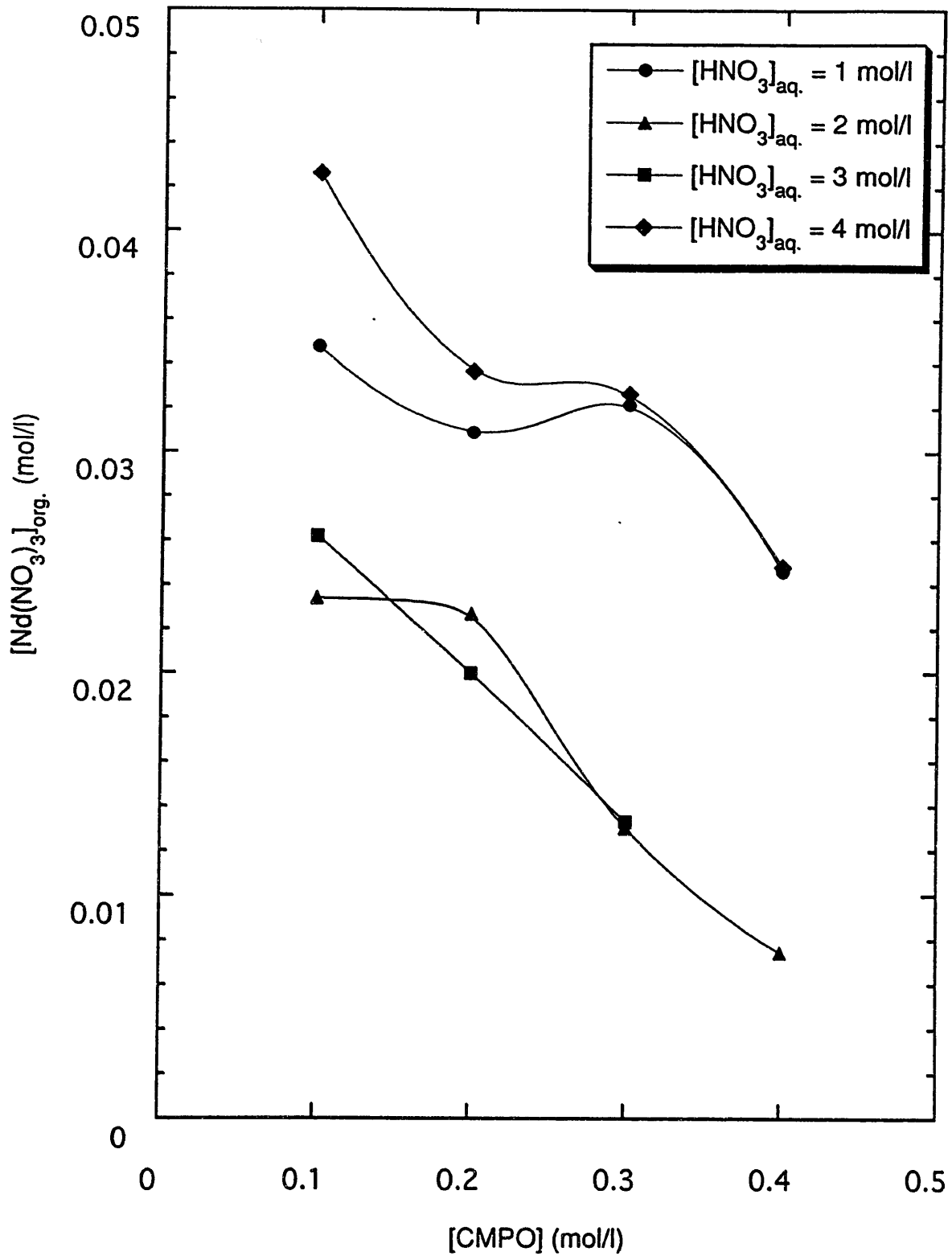


図 24 CMPO 濃度を変化させた場合の
第三相が生成しない最大 Nd 装荷量
(希釈剤：30% TBP - n-dodecane)

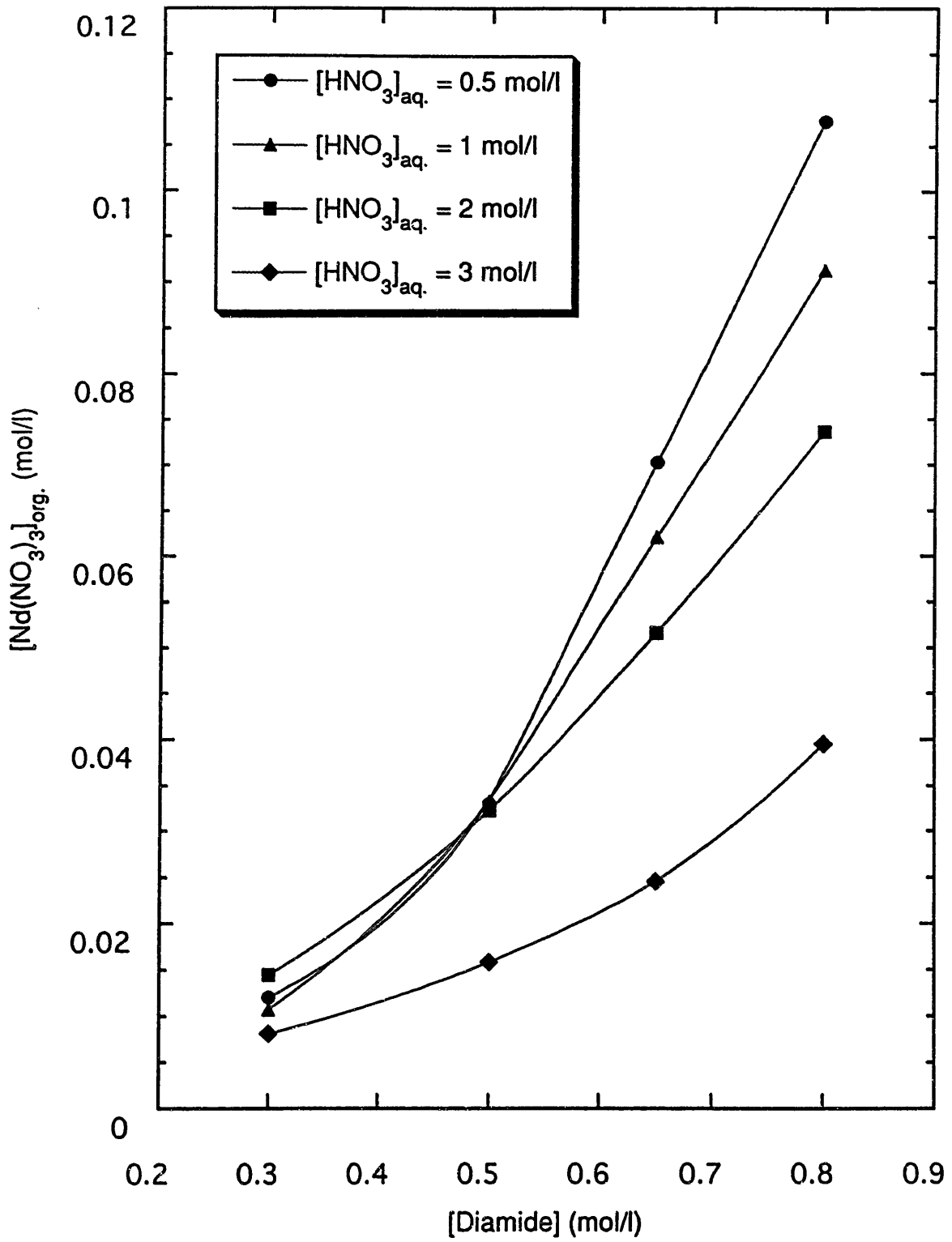


図 25 Diamide 濃度を変化させた場合の
第三相が生成しない最大 Nd 装荷量
(希釈剤：TPH)

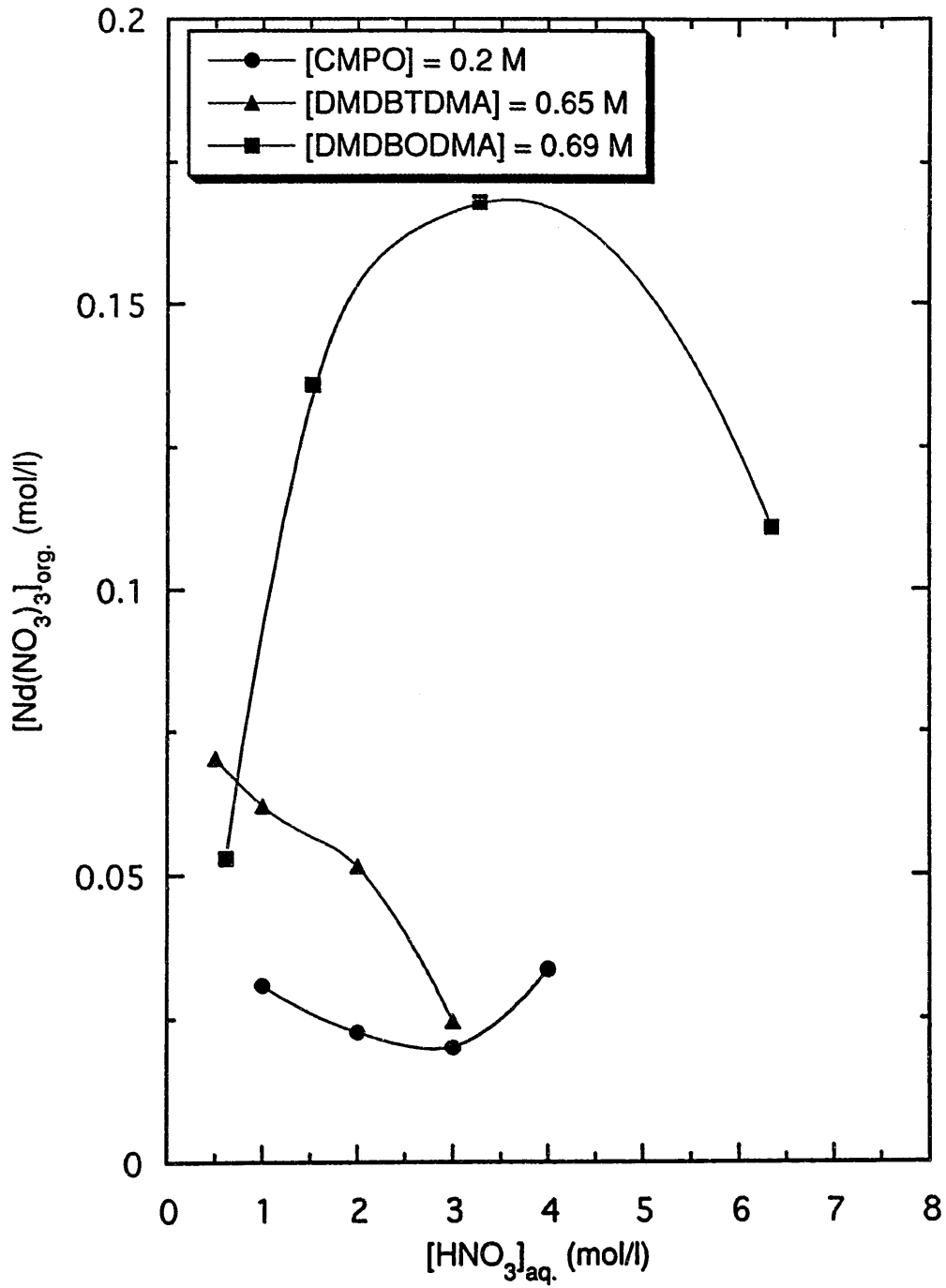


図 26 抽出溶媒の違いによる最大 Nd 装荷量の比較

添 付 付 録

SOME BASIC STUDIES ABOUT CMPO/DIAMIDE COMPARISON

PNC / CEA Collaboration

July 1994 - January 1995

P.Y. CORDIER, A. SHIBATA, S. NEMOTO and M. OZAWA

PNC Tokai-Works

CONTENTS

I/ INTRODUCTION

II/ BASIC STUDIES : COMPARISON BETWEEN DIAMIDE AND CMPO

II.1/ Experimental conditions

II.2/ Results

II.2.1 Nitric acid extraction

II.2.2 Trivalent Lanthanides extraction

II.2.3 Third phase formation with nitric acid

III/ PROPERTIES OF DIAMIDE AND CMPO IN EXTRACTION FROM HIGH NITRIC ACID MEDIA

III.1/ Experimental conditions

III.2/ Results

IV/ THIRD PHASE FORMATION FOR PROCESS CONDITIONS

IV.1/ Experimental conditions

IV.2/ Results

V/ NEODYMIUM LOADING CAPACITIES FOR PROCESS CONDITIONS

V.1/ Experimental conditions

V.2/ Results

VI/ ADDITIONAL RESULTS

VI.1/ CMPO titration by HClO_4

VI.1.1 Diamide analysis

VI.1.2 CMPO analysis

VI.1.3 Conclusion

VI.2/ Third phase formation point determination by titration

VII/ CONCLUSION

VIII/ REFERENCES

I/ INTRODUCTION

The aim of the studies we have undertaken was to get some comparative data about CMPO and Diamide, the two extractants under development in PNC and CEA.

These data deal with basic properties such as the extraction of nitric acid, and the extraction of some trivalent lanthanides.

We have also investigated the behavior of these molecules regarding the third phase formation phenomenon.

We have conducted the experiments regarding two points of view :

First, we compared some properties of the molecules by testing them in the same conditions (diluent, concentration).

Then, we made the studies about their properties using the same conditions as the practical conditions of the processes (TRUEX and DIAMEX) they are used in. Thus, we had some comparison data about the process by itself.

Also, we have investigated the behavior of Diamide in contact with high concentrated nitric acid solutions, in comparison with TBP and DBBP.

II/ BASIC STUDIES: COMPARISON BETWEEN DIAMIDE AND CMPO

II.1 Experimental conditions :

Both molecules were diluted into the same diluent, i.e. Decalin. The experiments were conducted in the following range :

Table 1 : Summary of all the experiments carried out

ORGANIC PHASE		AQUEOUS PHASE		O/A
Extractant	Concentration (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[RE] (mol/l)	
DMDBTDMA	0.1	4 / 6 / 8	0.0005 each	1
DMDBTDMA	0.2	4 / 6 / 8	0.0007 each	1
DMDBTDMA	0.3	2 / 4 / 6	0.001 each	1
DMDBTDMA	0.4	2 / 4 / 6	0.001 each	1
CMPO	0.1	4 / 6 / 8	0.0005 each	1
CMPO	0.2	4 / 6 / 8	0.0007 each	1
CMPO	0.3	2 / 4 / 6	0.001 each	1
CMPO	0.4	2 / 4 / 6	0.001 each	1

Experimental procedure :

First, the solvent was preequilibrated 2 times with the corresponding nitric acid aqueous phase. Nitric acid titration was performed on the organic phase. Then, an equal volume (10 ml) of acid preequilibrated solvent and aqueous phase of the corresponding acidity containing the RE were contacted in 30 ml test tube. Shaking was then performed for 15 min, and the tubes were centrifuged for 5 min, to help the disengagement of the phases. After that, an aliquot (5 ml) of the aqueous phase was taken, and the sample was sent for analysis by ICP (Inductively Coupled Plasma emission spectrometer). The difference between the RE's concentration at equilibrium and before contact is assumed to be the RE's concentration in organic phase.

II.2. Results :

II.2.1 Nitric acid extraction.

The nitric acid concentration in organic phase was measured after 2 preequilibrations. Thus, it is considered that the organic phase is saturated in nitric acid, for the given conditions. The results are displayed in Fig 1 and 2.

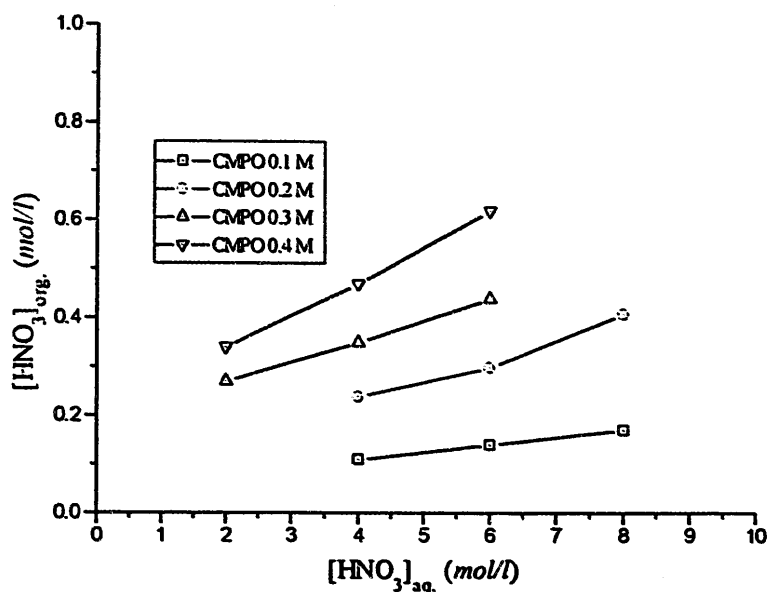


Fig.1 : HNO₃ extraction by CMPO in Decalin

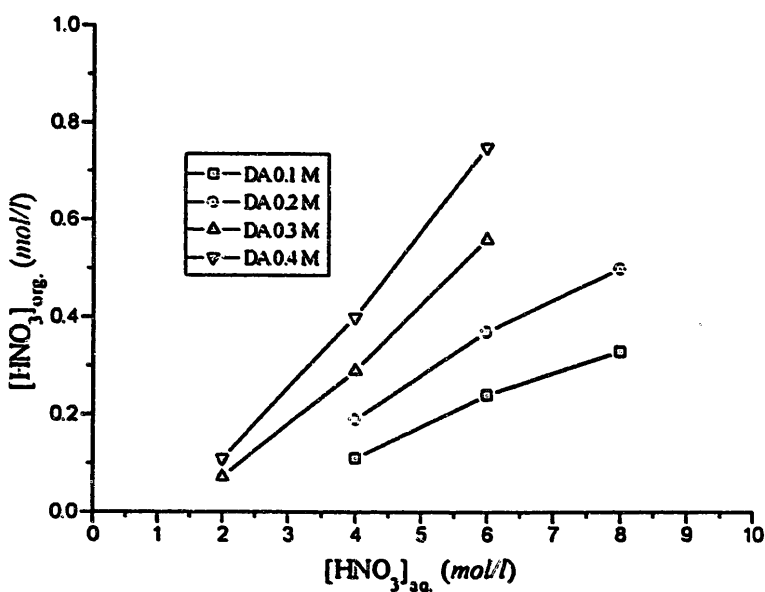


Fig.2 : HNO₃ extraction by DA in Decalin

From these results, we see that CMPO extracts more nitric acid than Diamide for low acidities; and Diamide more nitric acid for high acidities.

For low acidities, this can be explained by a greater affinity of CMPO than Diamide for the proton. For higher acidities, we can assume that the HNO₃-Diamide complex allows the extraction of more HNO₃ molecules, by hydrogen bindings between these molecules and the HNO₃ bound to the Diamide[1].

In Fig. 3, for acidities higher than 4 M in aqueous phase, and for both extractants, the ratio of the concentration of organic nitric acid over the concentration of the extractant is superior to one. Also, this curve shows that the HNO₃ extraction by hydrogen binding occurs in the case of CMPO, but to a lesser extent.

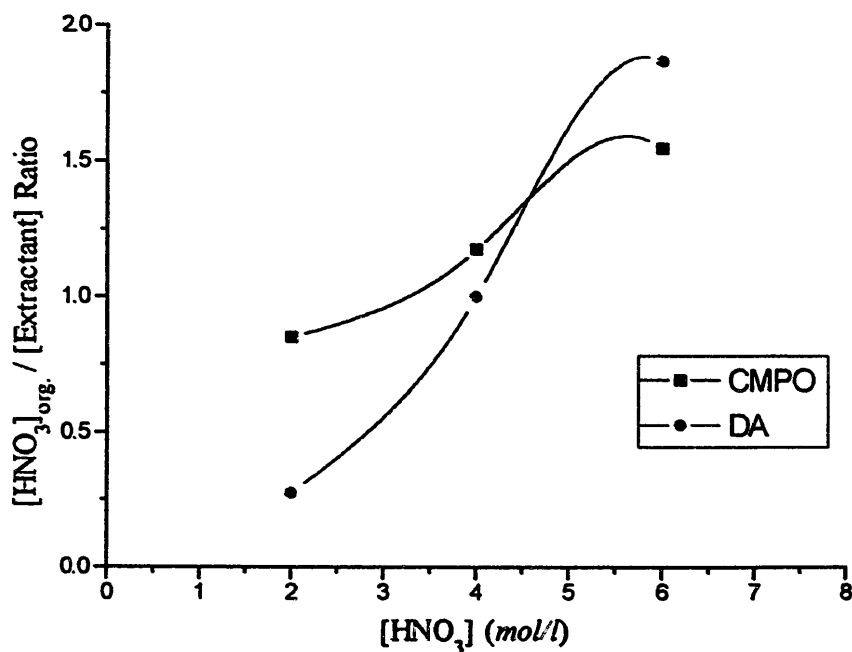


Fig.3 : HNO₃ extraction by DA and CMPO, 0.4 M in Decalin

II.2.2 Trivalent lanthanides extraction

The experiments were conducted in a way that a direct comparison of the complexing properties of Diamide and CMPO would be possible: same aqueous phase (nitric acid solution containing the RE nitrates), same diluent (Decalin), same concentrations of the extractants.

And more, the concentrations of the RE were chosen in order to be neglected over the concentration of the extractant. In that case, we can perform the slope analysis technique, assuming that the concentration of the free extractant in the organic phase is stable.

The results of the experiments are displayed on Fig.4 and 5.

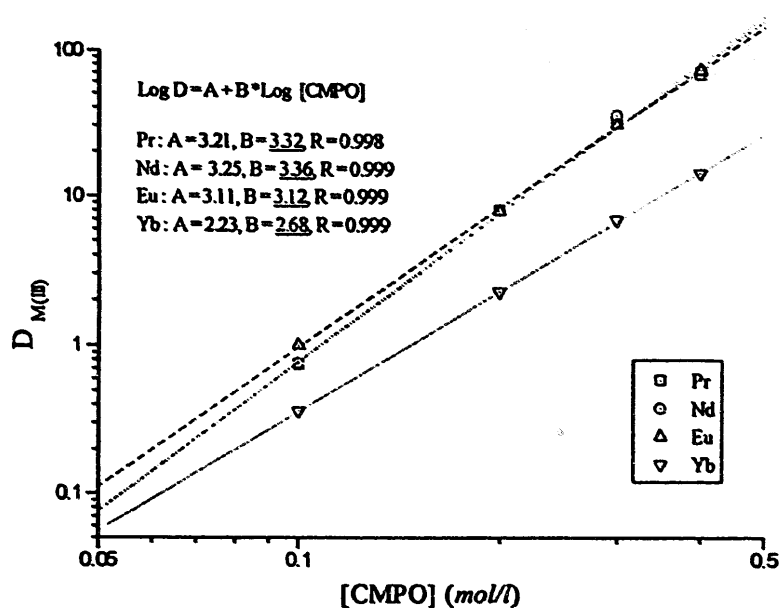


Fig.4: Ln (III) extraction by CMPO in Decalin for HNO₃ = 4 M

For CMPO, the average slope for the Lanthanides extraction by CMPO is : 3.1.

Thus, we can propose, regarding the experimental conditions, that the formula of the complex should be :

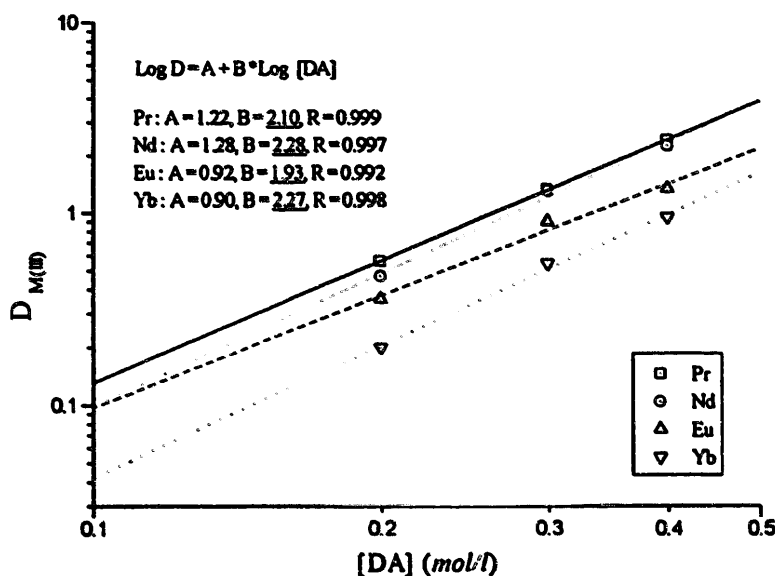
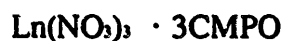
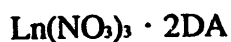


Fig.5: Ln(III) extraction by DA in Decalin for HNO₃ = 4 M

The average slope for Lanthanides extraction by Diamide is : 2.1.

In the same manner as for CMPO, this figure leads us to a possible formula for the complex as :



The two others main results are:

* In the case of the Diamide, the back extraction of the Lanthanides is very easy. But it is a difficult task for CMPO as shown in table 2.

Table 2 : Back extraction of Nd from DA and CMPO solutions, 0.4 M in Decalin

	Vorg. / Vaq.	Aqueous phase	Shaking time	% back extraction
CMPO	1 / 2	H ₂ O	5 hours	0
Diamide	1 / 1	H ₂ O	5 minutes	95

* These results show that more or less, the distribution coefficient for the Lanthanides ($D_{M(III)}$) are 10 times greater for CMPO than for Diamide, all experimental conditions alike.

II.2.3 Third phase formation with nitric acid

The formation of a third phase, or heavy organic phase, must be prevented by any means in a liquid-liquid extraction process. Furthermore, the conditions of occurrence of this phenomenon are quite fuzzy, and depending on a lot of parameters : concentration of the extractant and nitric acid, temperature, nature and purity of the solvent....

Thus, in this part of the study, we have investigated the condition of third phase formation, in the case of nitric acid extraction for Diamide and CMPO in the same diluent. This gave us information about the affinity of the extractants for the proton.

Experimental conditions :

The maximum solvent loading without the formation of a third phase was determined in the following way : the same volumes (usually 2 to 5 ml) of solvent and high nitric acid aqueous solution were contacted in order to create a third phase. After this, the system is diluted by equal volumes of fresh organic and pure water. Then, shaking is applied for 10 minutes, and the phases were disengaged by centrifugal forces. This procedure was repeated until the third phase disappears.

The two phases were analyzed after separation. All this procedure is conducted at room temperature, i.e. in our case, 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

To obtain one experimental point, this procedure was repeated 2 or 3 times, in order to ensure a good precision.

The results are shown on figure 6 and 7 :

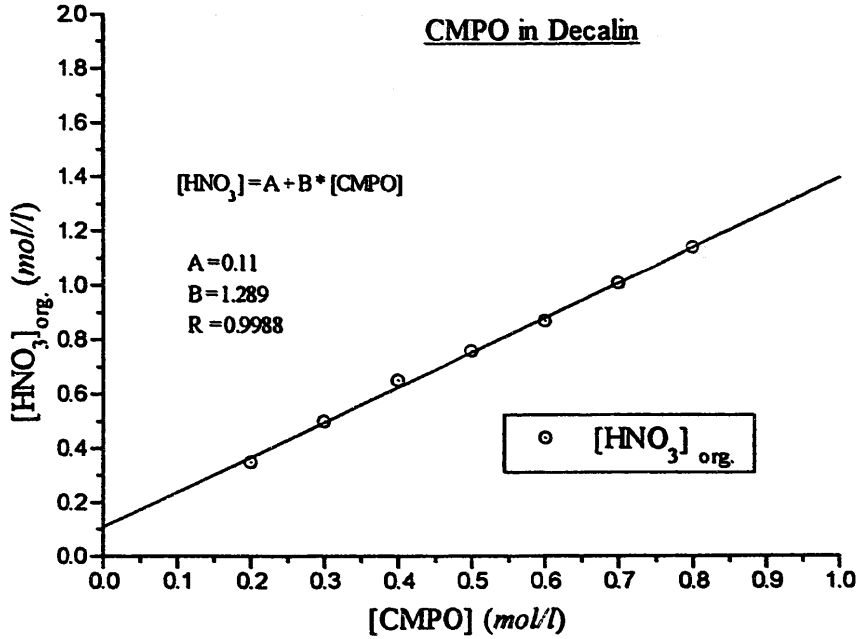


Fig.6 : Maximum $[HNO_3]_{org.}$ before 3rd phase apparition CMPO in Decalin

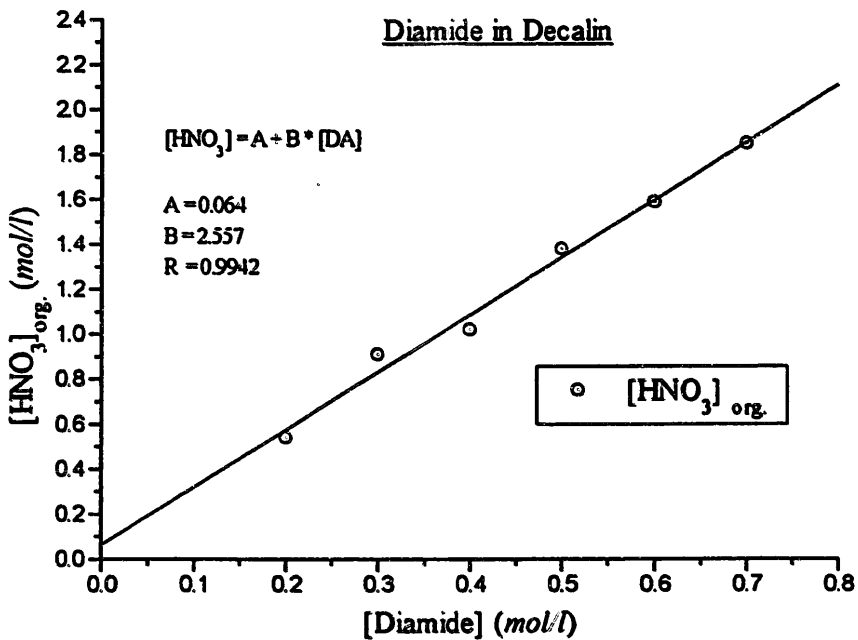


Fig.7 : Maximum $[HNO_3]_{org.}$ before 3rd phase apparition Diamide in Decalin

These curves show that the nitric acid concentration is higher for Diamide than for CMPO. But the distribution ratio are of the same order for both extractants (i.e. for CMPO and DA, 0.4 M in Decalin : $D(HNO_3) = 0.1$ and 0.12 respectively).

In aqueous phase, for a range of concentration of the extractants from 0.2 to 0.7 M, the maximum HNO_3 concentration is :

- for CMPO : 6.4 M
- for DA : 8.4 M

Besides, for both extractants the fact that $[HNO_3]_{org,max} = f([Extractant])$ is a straight line shows that just before the third phase formation the system is like a classical extraction system.

And last, in some case, we could not find any third phase :

For $[DA] > 0.8$ M, there is no third phase up to 13 M nitric acid in aqueous phase.

For $[CMPO] < 0.1$ M, there is no third phase up to 13 M nitric acid in aqueous phase.

III/ PROPERTIES OF DIAMIDE AND CMPO IN EXTRACTION FROM HIGH NITRIC ACID MEDIA

III.1 Experimental conditions :

The experimental procedure was almost the same as describe earlier. The differences were that the Lanthanides were tested separately, for reason of accuracy of the analysis, and that the analysis was conducted using direct U.V. spectrometry.

The experiments conducted are registered in table 3 :

Table 3 : Summary of the experiments carried out

ORGANIC PHASE		AQUEOUS PHASE		O/A
Extractant	Concentration (% vol.)	$[HNO_3]$ (mol/l)	$[RE]$ (mol/l)	
TBP	100	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
TBP	90	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
TBP	70	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
TBP	50	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
DBBP	100	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
DBBP	90	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
DBBP	70	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
DBBP	50	4 / 6 / 8 / 10	0.02 each	1
DMDBTDMA	100	4 / 6 / 8 / 10	0.01 each	1
DMDBTDMA	50	4 / 6 / 8 / 10	0.01 each	1

III.2 Results

This experiment was conducted to investigate the behavior of Diamide as an extractant from very strong acidic media (up to $HNO_3 = 10M$). As a matter of fact, it has been shown that phosphorous extractants (e.g. TBP) present an ability for Lanthanides intragroup separation at high acidities (up to 15 M)[2]. We wanted to know if such a capacity could be found for Diamide. Also, these results can be compared to the one obtained for CMPO in Decalin, although the CMPO concentration was lower (0.2 M) for these acidities.

Some results are shown in Fig. 8 and 9 :

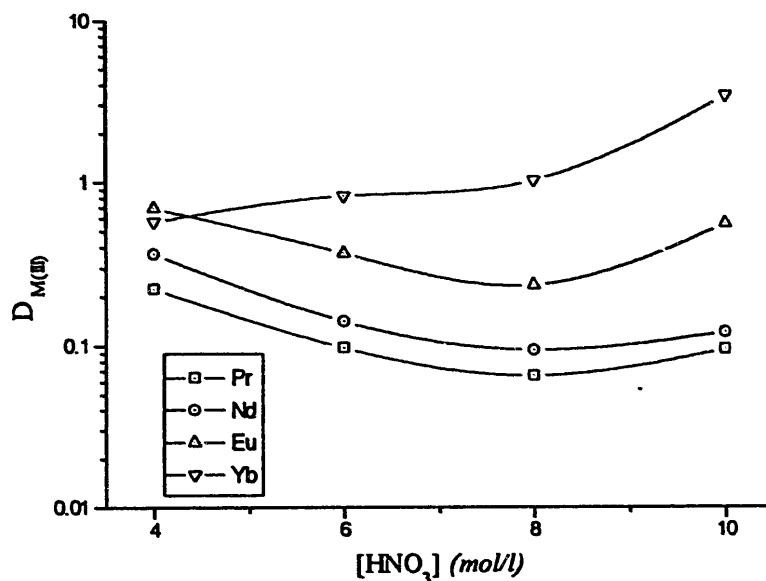


Fig.8 : Ln(III) extraction by DBBP, 50 % in Decalin

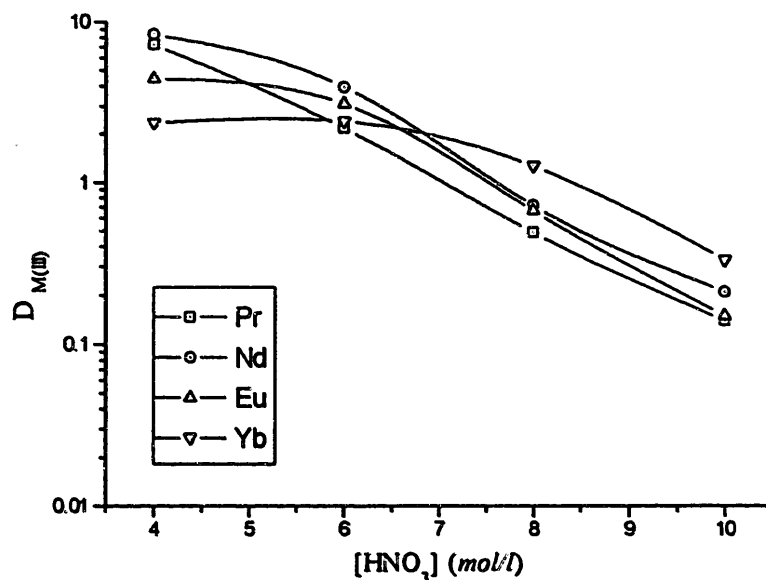


Fig.9 : Ln(III) extraction by Diamide, 50 % in Decalin

These results show that for Diamide at high acidities, we only find the classical competition for extraction between the proton and the metallic cation, which is responsible for the decrease of the extraction coefficient. It was also very interesting that heavier Lanthanide, i.e. Yb, showed significant difference of $D_{M(III)}$ comparing that of light Lns in the lower nitric acid conditions.

For DBBP, the same effect as observed for TBP is pointed out, naming an increase in the distribution coefficients and the separation factors when the acidity increases. The explanation for this effect is not quite clear yet. The distribution ratio are obviously related to the ionic radius of the trivalent Lanthanide : the heavier the Lanthanide, the stronger the extraction. But the fact that this distinction between elements occurs only for high nitrates concentration is quite difficult to explain.

This can be compare, to a lesser extent, to the data we collected before, for the lanthanide extraction by CMPO 0.2 M into Decalin. The nitric acid concentration in the aqueous phase was up to 8 M(Fig. 10).

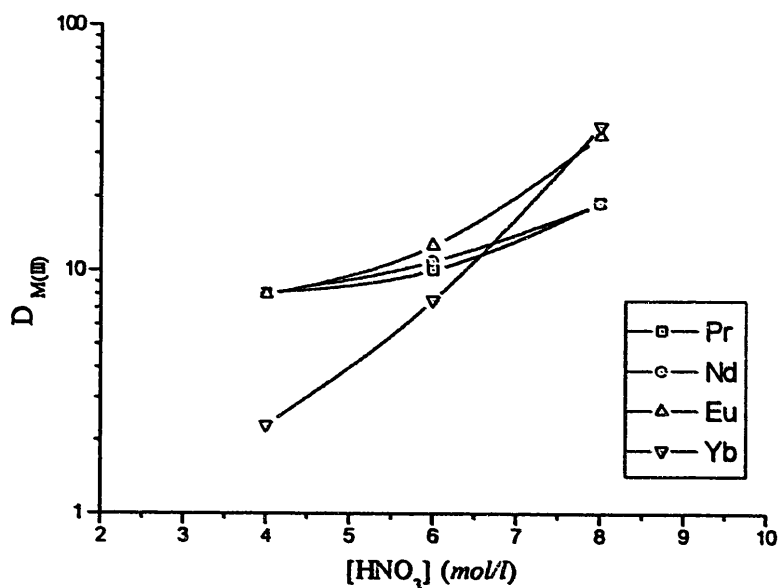


Fig. 10 : Ln(III) extraction by CMPO, 0.2 M in Decalin

The curve shows an increase of the distribution coefficient for all lanthanides with the increase of HNO₃. We can also point out that for CMPO and Diamide, the distribution coefficients of Yb (the heaviest Lanthanide in our study) are lower than the others at low acidities (4 M), indicating the importance of the covalent binding in the mechanism of extraction for these two molecules.

IV/THIRD PHASE FORMATION FOR PROCESS CONDITIONS

This time, the investigations about the third phase were carried out using the classical conditions of the TRUEX (0.2 M CMPO in nDD/ 30 % TBP) and the DIAMEX (0.65 M DA in TPH) processes. This enables us to compare the process and not the extractants, from this peculiar point of view.

IV.1 Experimental conditions

The experiments were conducted using exactly the same procedure as described above (II 2.3).

IV.2 Results

This time, the nitric acid concentration in organic is higher for CMPO than for Diamide. The curves show that the solvent is saturated in HNO₃, due to the high concentration of HNO₃ in the aqueous (from 8 to 11 M) and to the extraction by the TBP. For the Diamide, the straight line shows a simple extraction system, without saturation. The aqueous HNO₃ concentration is lower (4 M).

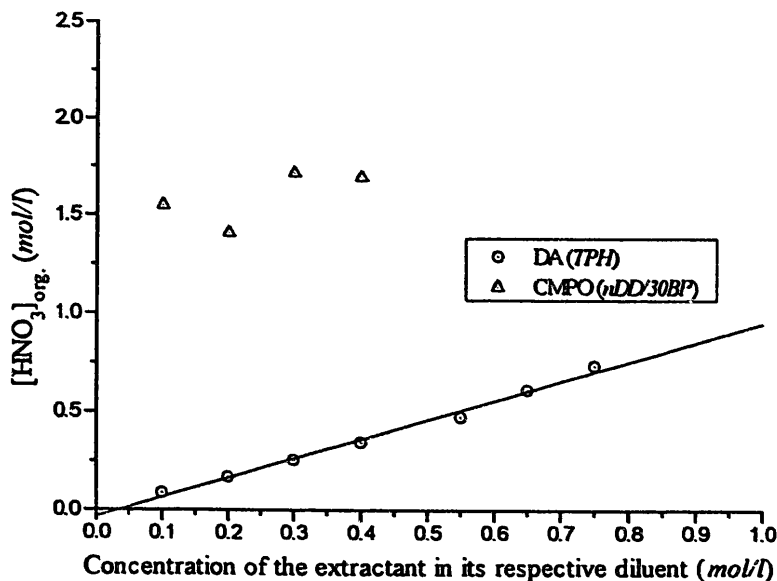


Fig.11 : Maximum HNO₃ concentration in organic

V/NEODYMIUM LOADING CAPACITIES FOR PROCESS CONDITIONS

V.1 Experimental conditions

The same procedure as the one for the determination of the third phase formation with nitric acid was applied : the organic phase was first pre-equilibrated with the nitric acid phase, then contacted with a solution of same acidity containing the Neodymium nitrate in high concentration. Then, the system was then diluted by pre-equilibrated solvent and nitric acid solution.

V.2 Results

The experiments pointed out a completely different behavior for Diamide and CMPO.

First, if the concentration of CMPO increased in organic phase, the loading capacity decreased. Then, regarding to acidity, there was a minimum loading capacity for HNO₃ = 3 M.

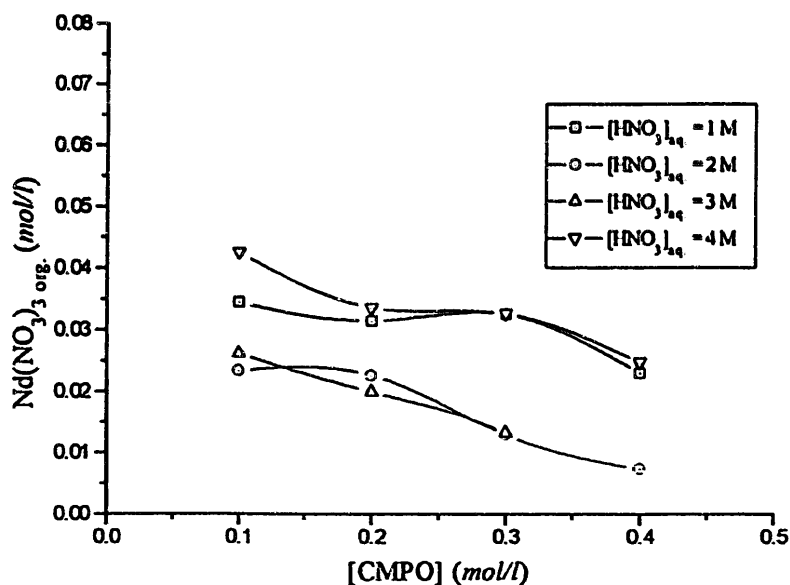


Fig.12 : Maximum Nd concentration in organic phase before third phase apparition

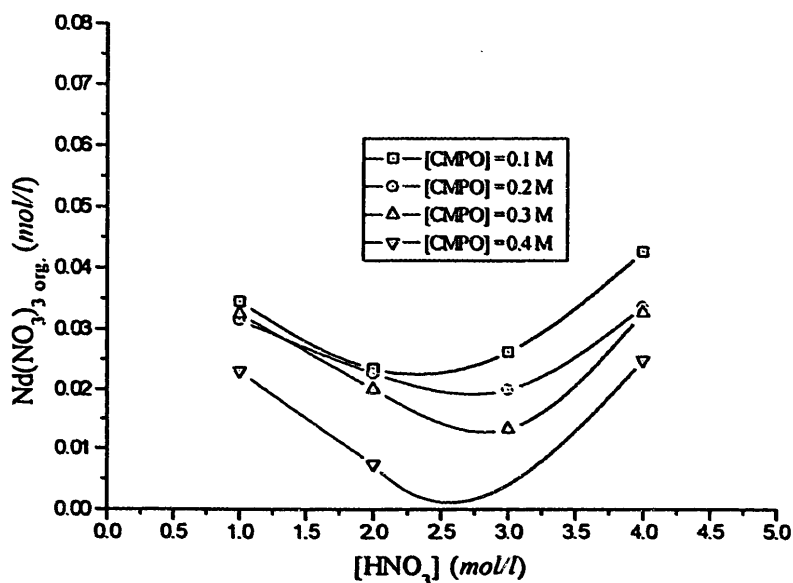


Fig.13 : Loading capacity of CMPO in nDD / 30 % TBP

These results show that in the case of CMPO, the loading capacity in Nd (III) depends on various parameters :

- Extraction of the Neodymium nitrate.
- Solubility of the complexes metal-extractant.
- TBP / CMPO ratio in organic.
- Free TBP fraction.

An equilibrium between the influence of these parameters may explain the results we obtained.

For Diamide, the evolution is opposite : if the Diamide concentration increases in organic, the loading capacity also increases. And for a rise in the acidity in aqueous, there is a constant decrease in the loading capacity.

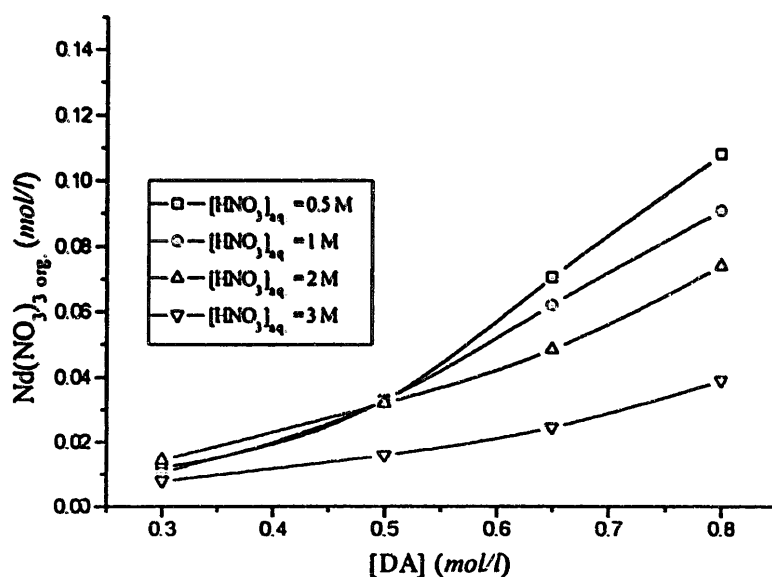


Fig.14 : Maximum Nd concentration in organic phase before third phase a apparition

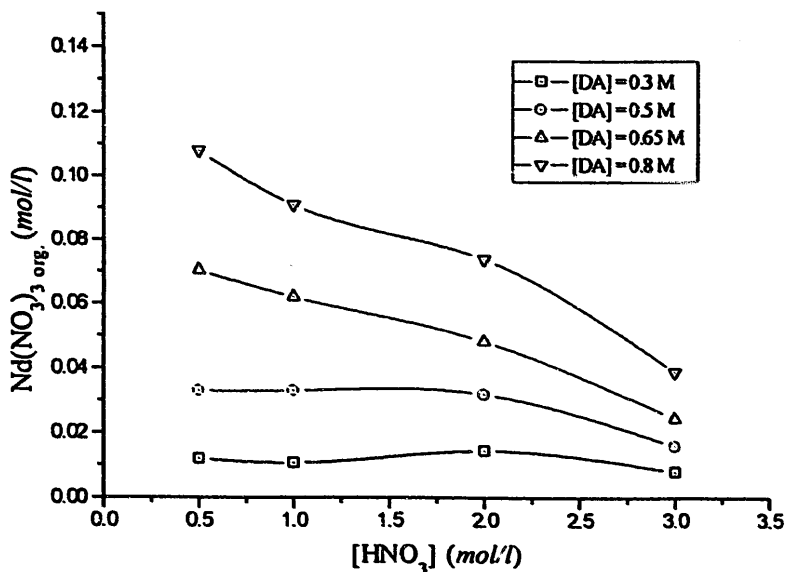


Fig.15 : Loading capacity of DA in TPH for different acidities

For Diamide, the loading capacity in Nd(III) follows also the dependency on the same parameters (extractability and solubility). But the mechanism is easier to understand ; we can think that the most important parameter is the extraction one : the loading capacity increase when the concentration in extractant increases because of the increase in the Nd(III) distribution ratio. The loading capacity decreases for higher acidities because of the competition for the extraction by nitric acid.

If we compare the loading capacity for CMPO 0.2 M in TBP/nDD and DA 0.65 M in TPH, we find more or less the same result, i.e. 0.02 M of Neodymium nitrate in organic phase.

Finally, we got some data about the composition of the third phase.

The experiments were conducted with the same aqueous solutions, creating third phases for both extractants into their respective diluents.

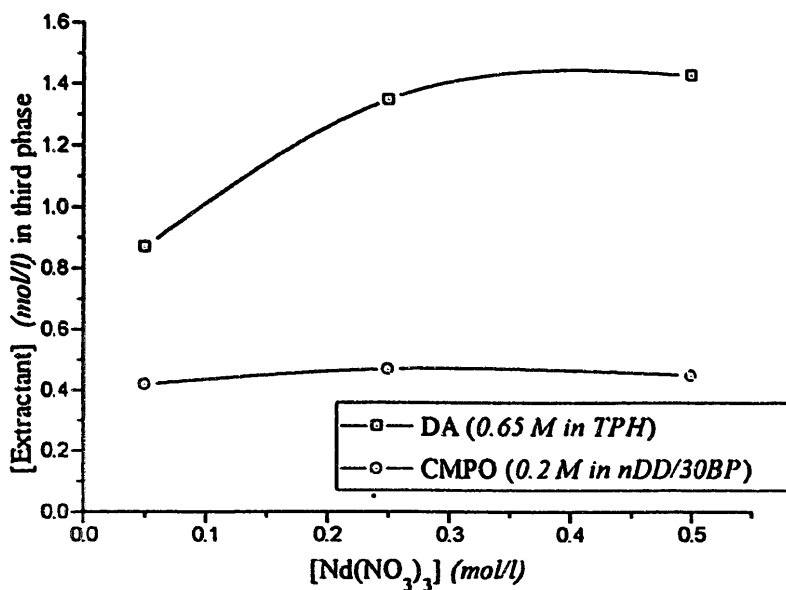


Fig.16: Concentration of extractant in the third phase

The curves show that the CMPO is immediately concentrated in the third phase, and that whatever the Neodymium concentration. On the opposite, the concentration of Diamide increases in third phase with the Neodymium concentration in aqueous, to its maximum (all Diamide in third phase). The mechanism of third phase formation is different.

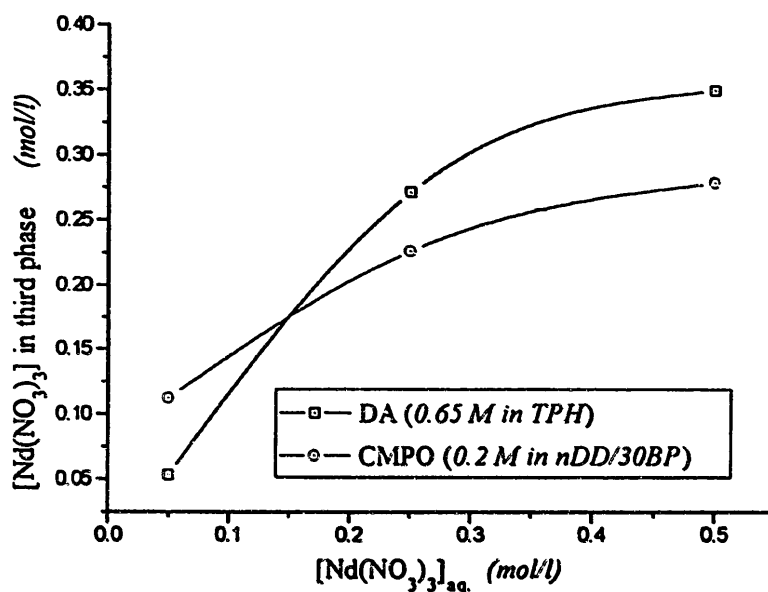


Fig.17: Neodymium(III) in third phase

But with both extractants, we find an increase of neodymium concentration in third phase when the aqueous neodymium concentration increases. For Diamide it can be explained by the increase of the extractant concentration, and for CMPO by the increase of distribution ratios of Neodymium.

The table 4 summarizes the ratio of the Neodymium concentration in third phase over the extractant concentration in the same phase :

Table 4 : Metallic cation over extractant ratio

[HNO ₃] _{aq.} (mol/l)	[Nd(NO ₃) ₃] _{aq. init.} (mol/l)	[Nd] / [CMPO]	[Nd] / [DA]
3	0.05	0.26	0.06
3	0.25	0.47	0.2
3	0.5	0.62	0.24

VI/ADDITIONAL RESULTS

VI.1 CMPO titration by HClO₄

In CEA's laboratories, in Fontenay-aux-Roses, the analysis of the concentration of Diamide in different organic solvents is performed by using non aqueous acid-base titration. We try to transfer such a method for the analysis of the concentration of CMPO in organic solvents.

VI.1.1 Diamide analysis

Diamide is analyzed by acid-base titration. But, due to the fact that Diamide is a very weak base, this titration must be performed in a non aqueous medium. The reagents used are as follows :

—Titration solution : perchloric acid (HClO₄), 0.1 M, in pure acetic acid.

—Media : acetic anhydride

Since Diamide and CMPO present strong similarities, the same kind of titration has been checked in the case of CMPO.

VI.1.2 CMPO analysis

Different concentrations of CMPO, in different organic diluents have been checked. Here are some results :

Table 5 : CMPO titration

[CMPO] (mol/l)	Solvent	Eq. pt. (calc.)	Eq. pt. (graph.)	[CMPO] (titro) (mol/l)
0.1	Decalin	0.919		0.104
0.4	TBP-30%nDD	1.871		0.426
0.2	TBP-30%nDD		1.85	0.211
5.15 E-4 mol	pure		4.55	5.18 E-4 mol

VI.1.3 Conclusion

The titration were done with a hand-made solution of perchloric acid instead of a commercial one generally used.

Also, standard aqueous electrodes were used instead of the specific electrodes required to have a clear end point titration.

But, despite these conditions, the titration is quite accurate. It seems that this technique, used in good conditions offers a very interesting analysis solution.

VI.2. Third phase formation point determination by titration

The experimental procedure we used to determine the maximum HNO_3 concentration in organic is considered as a classical one.

But the fact that it involves the experimentator's observation to determine if or not there is a third phase, the accuracy of this technique is difficult to measure.

Another way is to contact the same organic solution with different aqueous nitric solution, the acidity increasing step by step, and to determine the concentration of HNO_3 in organic (and after third phase formation, light organic) by titration.

The curve $[\text{HNO}_3]_{\text{org.}} = f([\text{HNO}_3]_{\text{aq.}})$ will show immediately the point where the third phase appears.

The use of the acid-base titration to monitor the nitric acid concentration in organic seems more reliable.

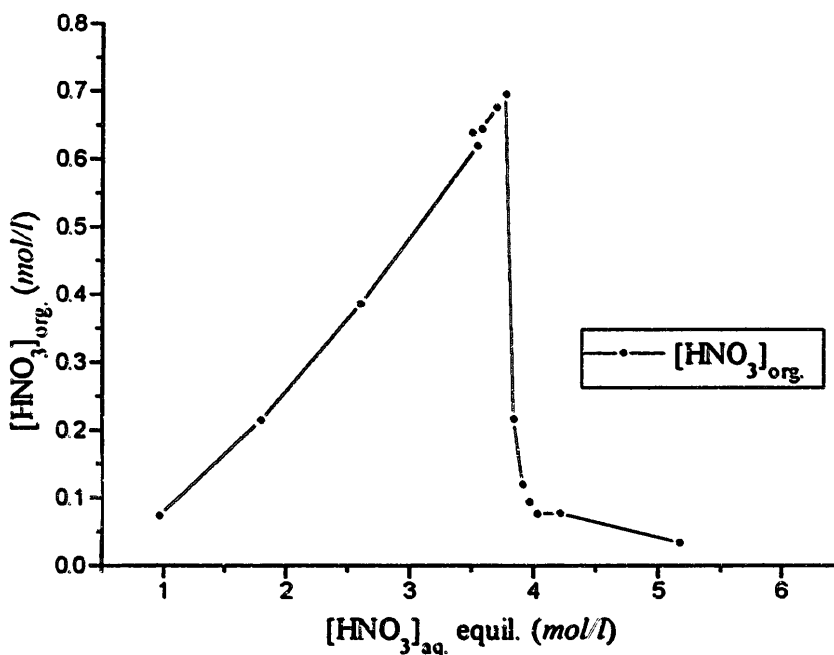


Fig.18 : $[\text{HNO}_3]$ in light organic for DA 0.65M in TPH

VII/CONCLUSION

In this work, a lot of different fields have been investigated.

What is pointed out in this study is the different behavior of the extractants for very simple systems, such as nitric acid and lanthanides(III) extraction. This behavior can be sometimes completely opposite, in the case of the third phase formation.

To investigate furthermore these phenomena, more studies are needed. And we need some basic data to understand the relation between the diluent and the extractant, especially in the case of the CMPO with the TBP modifier. This point is a key problem for the understanding of the mechanism of third phase formation.

Also, the separation effect pointed out for DBBP in high nitric acid condition will have to be investigated. One way will be to replace the nitric acid by another nitrate : Lithium or Aluminum nitrate.

The aim of this study was not to establish a ranking between TRUEX and DIAMEX process. But these comparative studies, either upon the molecules by themselves, or upon the molecule in their process conditions, are a very interesting way to point out the strong point and weak point of each process.

For example, CMPO in Decalin has a better behavior in acidic media, but the back-extraction is difficult. Diamide in Decalin is more sensible to nitric acid, but the back-extraction is easy.

So, we can only hope that these kind of studies, made possible by internal cooperation such as PNC/CEA one, will continue in the future.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank Mr. Inada for his assistance with much of the experimental work. They also wish to thank Prof. Dr. Miyake of Osaka University for helpful discussions.

VIII/REFERENCES

- 1 Report CEA R-5610
L.BERTHON, 1992

- 2 Tri-n-Butyl Phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-II. Yttrium and the lower lanthanide nitrates.
D. SCARGILL, K. ALCOCK, J.M. FLETCHER, E. HESFORD and
H.A.C. McKAY, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 4, pp. 304-314, 1957