

JAERI-M
5333

放射性同位体製造資料-1138

DEHPAおよびDEHPA-ケロシン,
四塩化炭素系の放射線分解とその
 Sr^{2+} 抽出への効果

1973年7月

館盛 勝一・佐藤 彰・中村 治人・天野 恕

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

DEHPAおよびDEHPA-ケロシン，四塩化炭素系の
放射線分解とそのSr²⁺抽出への効果

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

館盛 勝一・佐藤 彰・中村 治人

天野 恕

(1973年6月26日受理)

Di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(DEHPA) を γ 線照射すると， mono (2-ethyl hexyl) phosphoric acid (MEHPA)と2-ethyl hexyl alcoholが生成し，MEHPA生成のG値は1.88 となつた。100wh/l照射したDEHPA を用いてSr²⁺抽出実験を行なうと，最初14であつた分配比が10以下に低下した。

一方，DEHPAをケロシンに溶解して照射するとMEHPAの生成は押えられたが，Sr²⁺抽出率は単独照射したDEHPAによる結果と同様であつた。

DEHPAを四塩化炭素に溶解して照射すると抽出剤の分解が急激に大きくなり(DEHPAの分解G値は約70)，MEHPA以外にクロロホルムおよび塩素化物等の分解生成物が見出された。この時のSr²⁺抽出分配比は100wh/lで5以下にまで減少した。

Radiolysis of DEHPA and DEHPA in kerosene or CCl_4
and its effect on the Sr^{2+} extraction

Shoichi TACHIMORI, Akira SATO, Haruto NAKAMURA, Hiroshi AMANO
Div. of Radioisotope Production, Radioisotope Center, JAERI
(Received June 26, 1973)

Gamma-ray irradiation of di(2-ethyl hexyl)phosphoric acid (DEHPA) causes the formation of mono(2-ethyl hexyl)phosphoric acid (MEHPA) and 2-ethyl hexyl alcohol. G value for the MEHPA formation is 1.88. Irradiation of DEHPA to the dose of 100 Wh/l reduces the distribution ratio for Sr^{2+} from 14 to 10 or lower.

The radiolytic formation of MEHPA is depressed by irradiation of the DEHPA in kerosene, but Sr^{2+} extraction is similar to the case of DEHPA alone.

Decomposition of DEHPA is increased considerably when diluted with CCl_4 (G value for the decomposition of DEHPA is about 70); chloroform and other chlorinated compounds in addition to MEHPA are produced. The distribution ratio for Sr^{2+} at 100 Wh/l is then lowered to 5 or smaller.

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 γ 線照射	2
2.3 ガスクロマトグラフィー	2
2.4 MEHPAの定量	2
2.5 Sr^{2+} 抽出率の測定	2
3. 結果と考察	2
3.1 DEHPAその他のガスクロマトグラフィー	2
3.2 DEHPAの単独照射の際の放射線効果	3
3.3 DEHPA-ケロシン溶液に対する放射線効果	4
3.4 DEHPA-四塩化炭素溶液に対する放射線効果	4
3.5 DEHPA放射線分解の Sr^{2+} 抽出への効果	6
4. 結 論	6
文 献	7

1. 序 論

大量の放射性物質を扱う際には、放射線に対する生体防護とともに、取扱い機器、および化学試薬等の放射線に対する耐久性が考慮されなければならない。前者は遮蔽体を置くことによつて解決されるが、後者は複雑な因子が入ってくるので、実際に試験を行ない得られた結果から判断を進めざるを得ない。

核燃料再処理の高レベル廃液から有用な長寿命FPを分離する技術開発においては、原料となる廃液は、放置すれば自己放射線の発熱によつて沸騰する程、極めて高放射性の試料である。このような溶液を扱うイオン交換法あるいは溶媒抽出法等の化学処理においては、当然、その放射線による影響を検討しなければならない。

この分野で豊富な経験を有する米国に於いては、FP分離プラントの運転結果からいくつかの報告が出ている。W. W. Schulz¹⁾²⁾らは、ハンフォードのSr-90抽出プラントにおいて、抽出剤であるdi(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(以下DEHPAと略す)の放射線分解によつてmono(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(以下MEHPAと略す)が生成・蓄積する結果、⁹⁰Srの抽出率が減少する(云々ゆる antagonistic effect)ことを見出している。ハンフォードでは、DEHPAの希釈剤としてクロシンないしパラフィン系炭化水素が用いられている。高放射性物質をこのように大量の可燃性溶媒とともに扱う事は、火災等の危険性をはらんでいる。著者らは今迄にSr²⁺の抽出実験を行つてきたが、その際、このような危険を避ける目的で、不燃性溶媒である四塩化炭素を希釈剤とした抽出系での抽出条件をも検討してきた。

四塩化炭素は、一般に放射線に対して不安定である事が知られているが、これを溶媒とした時に溶質であるDEHPAがいかなる作用を受け、その結果Sr²⁺の抽出率にどのような影響が現われるかは、実際に確かめてみる必要があつた。

本報告では、⁶⁰Co γ 線源を用いてDEHPAを単独に γ 線照射した時の放射線効果、およびDEHPAをクロシンまたは四塩化炭素に溶解して照射した時の希釈剤による放射線効果の差異等を、ガスクロマトグラフィーと中和滴定法により検討し、さらにその際のSr²⁺抽出率の変化をも検討したので、それらの結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

<DEHPA>

米国のUnion Carbide社製DEHPA(純度97%)をJ. A. Partridgeらの方法³⁾(銅塩の結晶を調整し、その再結晶を行なう)により精製し、滴定によつて純度99%以上である事を確認したものをを用いた。

<四塩化炭素>

小宗化学製四塩化炭素(試薬特級)をそのまま用いた。

1. 序 論

大量の放射性物質を扱う際には、放射線に対する生体防護とともに、取扱い機器、および化学試薬等の放射線に対する耐久性が考慮されなければならない。前者は遮蔽体を置くことによつて解決されるが、後者は複雑な因子が入ってくるので、実際に試験を行ない得られた結果から判断を進めざるを得ない。

核燃料再処理の高レベル廃液から有用な長寿命FPを分離する技術開発においては、原料となる廃液は、放置すれば自己放射線の発熱によつて沸騰する程、極めて高放射性の試料である。このような溶液を扱うイオン交換法あるいは溶媒抽出法等の化学処理においては、当然、その放射線による影響を検討しなければならない。

この分野で豊富な経験を有する米国に於いては、FP分離プラントの運転結果からいくつかの報告が出ている。W. W. Schulz¹⁾²⁾らは、ハンフォードのSr-90抽出プラントにおいて、抽出剤であるdi(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(以下DEHPAと略す)の放射線分解によつてmono(2-ethyl hexyl) phosphoric acid(以下MEHPAと略す)が生成・蓄積する結果、⁹⁰Srの抽出率が減少する(云々ゆる antagonistic effect)ことを見出している。ハンフォードでは、DEHPAの希釈剤としてクロシンないしパラフィン系炭化水素が用いられている。高放射性物質をこのように大量の可燃性溶媒とともに扱う事は、火災等の危険性をはらんでいる。著者らは今迄にSr²⁺の抽出実験を行つてきたが、その際、このような危険を避ける目的で、不燃性溶媒である四塩化炭素を希釈剤とした抽出系での抽出条件をも検討してきた。

四塩化炭素は、一般に放射線に対して不安定である事が知られているが、これを溶媒とした時に溶質であるDEHPAがいかなる作用を受け、その結果Sr²⁺の抽出率にどのような影響が現われるかは、実際に確かめてみる必要があつた。

本報告では、⁶⁰Co γ 線源を用いてDEHPAを単独に γ 線照射した時の放射線効果、およびDEHPAをクロシンまたは四塩化炭素に溶解して照射した時の希釈剤による放射線効果の差異等を、ガスクロマトグラフィーと中和滴定法により検討し、さらにその際のSr²⁺抽出率の変化をも検討したので、それらの結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

<DEHPA>

米国のUnion Carbide社製DEHPA(純度97%)をJ. A. Partridgeらの方法³⁾(銅塩の結晶を調整し、その再結晶を行なう)により精製し、滴定によつて純度99%以上である事を確認したものを用いた。

<四塩化炭素>

小宗化学製四塩化炭素(試薬特級)をそのまま用いた。

<クロシン>

小宗化学製クロシンをそのまま用いた。その他、用いた試薬は全て試薬特級である。

2.2 γ 線照射

試料を試験管に入れコルク栓をした(開放状態)後、ビニール袋に入れ原研コバルト照射室の ^{60}Co 線源(45,000 Ci)の中心から20 cmの位置($9.7 \times 10^5 \text{ R/hr}$)で種々の時間照射した。

2.3 ガスクロマトグラフィー

ガスクロ工業製ガスクロマトグラフKOR-1により、6 mm ϕ ×2 mカラム(chromosorb GAW, 60/80 meshに5% Apiezon grease Mを充填)を用いて行なつた。検出器は熱伝導度検出器、キャリアーガスはHeを用いた。

2.4 MEHPAの定量

試料の適当量を H_2O とイソプロピルアルコールの等容量混合液20 ccに溶解し、マグネチックスターラで攪拌しながら0.1 M NaOH溶液(H_2O とイソプロピルアルコール等容量混合液)で中和滴定した。得られた滴定曲線からJ. M. Schmittらの解析法により、⁴⁾一塩基酸と二塩基酸の量を計算により求め、それらをそれぞれDEHPAおよびMEHPAの量とした。

2.5 Sr^{2+} 抽出率の測定

炭酸ストロンチウムをJRR-2($3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で、288時間照射した後硝酸に溶解し、蒸発乾固してから水に溶解して約 10^{-4} M 溶液としたものを ^{85}Sr トレーサ溶液とした。抽出実験は次の手順で行つた。 γ 線照射したDEHPAをクロシンまたは四塩化炭素に溶解して0.15 M DEHPA溶液を調整し、その20 ccを1 M 酒石酸水溶液10 ccに加え、上記トレーサ溶液数滴を加えてから両相を攪拌し、PHメータ電極を水相中にさし込んで水相のPH値が一定になる(希釈剤がクロシンの場合は、 $\text{PH}=5.00 \pm 0.05$ 、四塩化炭素の場合は、 $\text{PH}=5.50 \pm 0.05$)まで1 M NaOH溶液を加えた。その後2分間以上攪拌を続けてから静置し、両相が完全に分離するのを待つて各相から溶液をそれぞれ2 mlずつポリエチレン製棒状瓶に取り、各々の ^{85}Sr 放射能(0.51 MeVの γ 線)をNaI(Tl)シンチレーション測定器で測定して、両者の計数値の比から Sr^{2+} の分配比を求めた。

3. 結果と考察

3.1 DEHPAその他のガスクロマトグラフィー

溶媒抽出で用いられる有機試薬の分離定量法としては、活性アルミナによるクロマト分離法⁵⁾、あるいは赤外線吸収スペクトル法⁶⁾などがみられるが、ガスクロマトグラフィー⁷⁾が最も簡便で精度も良いと思われた。したがって、放射線分解生成物を分析する手段としてガスクロマト

<クロシン>

小宗化学製クロシンをそのまま用いた。その他、用いた試薬は全て試薬特級である。

2.2 γ 線照射

試料を試験管に入れコルク栓をした(開放状態)後、ビニール袋に入れ原研コバルト照射室の ^{60}Co 線源(45,000 Ci)の中心から20 cmの位置($9.7 \times 10^5 \text{ R/hr}$)で種々の時間照射した。

2.3 ガスクロマトグラフィー

ガスクロ工業製ガスクロマトグラフKOR-1により、6 mm ϕ \times 2 m カラム(chromosorb GAW, 60/80 meshに5% Apiezon grease Mを充填)を用いて行なった。検出器は熱伝導度検出器、キャリアーガスはHeを用いた。

2.4 MEHPAの定量

試料の適当量を H_2O とイソプロピルアルコールの等容量混合液20 ccに溶解し、マグネチックスターラで攪拌しながら0.1 M NaOH溶液(H_2O とイソプロピルアルコール等容量混合液)で中和滴定した。得られた滴定曲線からJ. M. Schmittらの解析法により、一塩基酸と二塩基酸の量を計算により求め、それらをそれぞれDEHPAおよびMEHPAの量とした。

2.5 Sr^{2+} 抽出率の測定

炭酸ストロンチウムをJRR-2($3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)で、288時間照射した後硝酸に溶解し、蒸発乾固してから水に溶解して約 10^{-4} M 溶液としたものを ^{85}Sr トレーサ溶液とした。抽出実験は次の手順で行った。 γ 線照射したDEHPAをクロシンまたは四塩化炭素に溶解して0.15 M DEHPA溶液を調整し、その20 ccを1 M 酒石酸水溶液10 ccに加え、上記トレーサ溶液数滴を加えてから両相を攪拌し、PHメータ電極を水相中にさし込んで水相のPH値が一定になる(希釈剤がクロシンの場合は、 $\text{PH} = 5.00 \pm 0.05$ 、四塩化炭素の場合は、 $\text{PH} = 5.50 \pm 0.05$)まで1 M NaOH溶液を加えた。その後2分間以上攪拌を続けてから静置し、両相が完全に分離するのを待つて各相から溶液をそれぞれ2 mlずつポリエチレン製棒状瓶に取り、各々の ^{85}Sr 放射能(0.51 MeVの γ 線)をNaI(Tl)シンチレーション測定器で測定して、両者の計数値の比から Sr^{2+} の分配比を求めた。

3. 結果と考察

3.1 DEHPAその他のガスクロマトグラフィー

溶媒抽出で用いられる有機試薬の分離定量法としては、活性アルミナによるクロマト分離法⁵⁾あるいは赤外線吸収スペクトル法⁶⁾などがみられるが、ガスクロマトグラフィー⁷⁾が最も簡便で精度も良いと思われた。したがって、放射線分解生成物を分析する手段としてガスクロマト

グラフィーを選び、最初に DEHPA と MEHPA の相互分離を試みた。その際、Campbell が DEHPA を他の溶媒から分離しているのでその方法にならった。しかし、カラム温度を 40 ~ 200 °C まで変化させても両者の相互分離は出来なかつた。Fig. 1 に DEHPA (あるいは MEHPA) のクロマトグラムの温度による変化を示す。100 °C 以上ではモノピークであるが、100 °C 以下ではピークは 2 つに分岐した形になつた。Table 1 には、いくつかの化合物について本実験で求めた保持値を示す。表に示した保持値は、ベンゼンの値を 1.00 として次式により計算した値である。

$$\text{保持値} = \frac{\text{空気ピークから化合物のピークまでの時間}}{\text{空気ピークからベンゼンのピークまでの時間}}$$

これらの結果から、ガスクロマトグラフィーによつて DEHPA および MEHPA をまとめて他の溶媒から分離定量することはできるが、両者の相互分離は本実験ではできないことがわかつた。したがつて以下の実験では、滴定による両者の定量との組み合わせによつてそれぞれの同定・定量を行なつた。

3.2 DEHPA の単独照射の際の放射線効果

DEHPA を単独で 158 ~ 634 watt · h / l 照射した時の各試料の液相成分のガスクロマトグラムを Fig. 2 に示す。気相成分については本実験では分析しなかつたが、 H_2 , CO , C_2H_6 などが生成することが知られている。⁸⁾ Fig. 2 では、照射により B, C, D のピークが新たに現われている。ピーク C の保持値 (9.5) が、Table 1 に示した 2-ethyl hexyl alcohol の保持値 (9.59) と良く一致する事から、C は DEHPA の側鎖が切断して生じた上記アルコールであろうと思われる。アルコールは、DEHPA 抽出系においてはクロロホルムとともに抽出作用を妨害する物質の 1 つとされている。⁹⁾ 他のピークについては同定しなかつた。

次に、滴定法により求めた照射済み試料中の DEHPA, MEHPA およびその他の分解生成物の生成量を Table 2 に示す。滴定法においては、分解生成物の酸成分を MEHPA のみと考えた。¹⁾ Schulz も同様に考えて解析を行なつている。Kuzin らは磷酸の生成も報告しているが¹⁰⁾ 本滴定実験では三塩基酸は検出されなかつた。各生成物の生成量を吸収エネルギーに対してプロットしたのが Fig. 3 である。ここで、吸収エネルギー W (watt · hr / l) は次式により計算した。

$$w = 2.78 \times 10^{-9} \cdot D_0 \cdot M$$

ここで

D_0 : 線量 (rad)

M : 試料 1 l の重量 (g / l)

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g}$$

$$= 6.242 \times 10^{13} \text{ eV/g}$$

$$= 10^{-5} \text{ watt} \cdot \text{sec/g} = 2.78 \times 10^{-9} \text{ watt} \cdot \text{hr/g}$$

Fig. 3 において、MEHPA の生成量を直線で近似してその生成反応の G 値を計算すると 1.88 という値を得た。この値は他の文献値、1.7,¹⁰⁾ 1.16⁸⁾ と良く一致している。なお上記文献中には、その他の生成物としてポリマー等が報告されている。

3.3 DEHPA-ケロシン溶液に対する放射線効果

0.15M DEHPA-ケロシン溶液について、 γ 線照射を行なった試料と未照射試料のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。図からわかるように、ケロシンは種々の炭化水素化合物の混合物であることに対応して多くのピークに分れるが、照射により特に大きな影響は認められない。溶液中のMEHPAの生成について中和滴定法で検討したところ、DEHPAの吸収エネルギーに換算して630w・h/lに相当する試料中のMEHPAの生成量は3.8wt・%(G=0.76)となり、Fig. 3の9.3wt・%に比べ半分以下の値となつた。この原因としては、 γ 線照射により最初DEHPAに与えられたエネルギーがDEHPAの周囲に存在するケロシン溶媒により吸収された、即ちケロシンの保護効果が働いていると考えられる。Kuzin¹⁰⁾らが、ベンゼンとDEHPAの等モル溶液を γ 線照射して同様の効果を見出していることはこの推察を裏付けている。

3.4 DEHPA-四塩化炭素溶液に対する放射線効果

0.15M DEHPA-CCl₄溶液に対して種々の線量を照射すると、Fig. 5に示すようにそのガスクロマトグラムには変化が生じた。その中で最も顕著なものは、DEHPA(MEHPA)のピークの消失とピークA(保持値:17.9)の成長である。その他にB(保持値:3.34)、C(0.68)等のピークも現われた。これらピークの高さの増加をTable 3とFig. 6に示し、DEHPAのピークの減少はTable 4とFig. 7に示す。Fig. 6において黒印と白印とはそれぞれ異なる照射バッチを表わし、前者は照射後数十日間、後者は照射後1週間それぞれ放置後測定を行なった結果である。両者の結果には差異が認められるので、以後の解析は夫々別々に進め、考察は後に行なう。Fig. 6, 7の結果から、ピークAの高さはDEHPAの分解消失とともに飽和値に達し、ピークB, Cは吸収エネルギーに比例して増大していることがわかる。Aのピークの高さとDEHPAの分解率とをプロットするとFig. 8が得られ、B, Cのピークの高さを両軸に目盛るとFig. 9が得られた。これらの結果では、白印に多少の不規則性がみられるが黒印は正比例直線に載っている。このことから、AはDEHPAの分解を契機として生成し、B, Cはそれとは無関係を共通の生成因を持つといえる。特にCの保持値はクロロホルムの値(0.62)に合うので、Cは四塩化炭素の分解生成物であるクロロホルムと考えられ、Bも同様に溶媒の分解生成物と考えて良い。

次にFig. 7の結果からDEHPA(MEHPA)の分解反応のG値を次式に従つて求める。

$$N_x = N_0 \exp\left(-\frac{G \cdot M \cdot x}{6.02 \times 10^{25}}\right)$$

ここで、 N_0, N_x はそれぞれ未照射および x eV/g だけ照射した時に存在するDEHPAの分子数、 M は分子量、 G はG値である。Fig. 7より読み取つた N_x/N_0 および x の値を用いてG値を求めると、約70となつた。

DEHPAおよびMEHPAの各々の量を求めるために中和滴定実験を行つた。試料中には極めてゆつくりとした反応を起す成分が含まれていた(攪拌によつて最大pH値巾5/時間もの減少が観察された)ので、全ての実験条件を同一にするために自動滴定装置により、アルカリ溶液を0.01~0.02ml/minの一定速度で滴下して滴定曲線を得た。この曲線にはDEHPA+

MEHPAのものと類似の終点が2ヶ所認められたので、一塩基酸と二塩基酸の混合型と仮定して以下のような解析を行った。

最初に存在したDEHPA(m_0)はFig. 7に示した割合で分解し、残存率(f)をかけると残ったDEHPA(m_x)となる。DEHPAのピークにはMEHPAも含まれるので、 m_x にはMEHPA(M_x)も含まれる。

$$m_x = m_0 \cdot f = D_x + M_x \quad (1)$$

D_x : DEHPAの残存量

M_x : MEHPAの残存量

分解したDEHPAは、一塩基酸(HX)と二塩基酸(H_2Y)および酸でない化合物(P)になるとすると、

$$\text{DEHPAの分解量} : m_0(1-f) = \text{HX} + \text{H}_2\text{Y} + \text{P} \quad (2)$$

とおくことができる。DEHPAから直接生成しない酸(これを一塩基酸と仮定してHZとおく)も一応考慮して全体を整理すると、

$$\text{検出された全ての酸の量} : D_x + M_x + \text{HX} + \text{H}_2\text{Y} + \text{HZ} \quad (3)$$

$$\text{検出された一塩基酸の量} : D_x + \text{HX} + \text{HZ} \quad (4)$$

$$\text{検出された二塩基酸の量} : M_x + \text{H}_2\text{Y} \quad (5)$$

となる。以上の値のうち(1)と(2)はFig. 7により、また(3)、(4)、(5)の値は滴定曲線から求めることができる。さらに、DEHPAの分解の結果生じた酸の中でMEHPA以外の酸、換言すれば、DEHPA(MEHPA)のピークに含まれない酸の量を上式の(3)-(1)より計算で求めることができる。

$$\text{MEHPA以外に生成した酸} : \text{HX} + \text{H}_2\text{Y} + \text{HZ} \quad (6)$$

以上の値をTable 5に示し、結果をFig. 10, 11に図示する。Fig. 10の試料はFig. 11の試料よりも照射から測定までの時間が長い(Fig. 6に同じ)。

以上得られたデータをもとに、特にMEHPA以外の生成酸(6)について検討する。まず、抽出剤の分解量($\text{HX} + \text{H}_2\text{Y} + \text{P}$)との関係をみるために両者を2軸にとつてプロットするとFig. 12が得られた。ここで照射後の放置時間が長いバッチ(図の黒丸)は正比例直線にのり、短いバッチ(図の白丸)ではそれよりも不規則に酸の量が多くなっている。図の直線の傾きが1以上であるのは、1当量のDEHPAから1当量以上の酸が生成したか、あるいは溶媒等からも酸が生成したかのいずれかである。次にDEHPAの分解生成物であるピークAの高さに対して生成酸の量をプロットするとFig. 13が得られる。この場合もやはり、放置時間の長いバッチ(黒丸)では正比例関係が認められ、短い時間のバッチ(白丸)は酸の量が不規則に多い。正比例関係が認められるという事はピークAが生成した酸に対応していることを意味する。Fig. 12, 13の結果は、滴定実験で見出された酸のうちDEHPA, MEHPA以外の酸には抽出剤の分解により生成した酸(HX, H_2Y)と、溶媒等から生成した酸(HZ)があり、照射後の時間経過とともに後者が減少してくるとすれば説明出来る。さらに、照射後に試料液面から刺激臭のある煙の発生が観察された事から、溶媒の放射線分解で生じた塩素から塩化水素ができ、それが時間とともに試料から揮散するとするのが妥当であろう。Fig. 6における2つの試料の間の差も、このような照射中あるいは照射後における溶媒およびその他生成物の揮散による

と考えられる。DEHPAの分解生成酸($HX+H_2Y$:ピークAに相当する物質)の生成量が比較的多いことから、その生成反応は比較的起りやすい反応であるといえる。ガスクロマトグラフィーの結果からは、四塩化炭素の放射線分解によつて $CHCl_3$ その他の化合物が生成している。 $CHCl_3$ は CCl_4 の塩素原子1個が水素と置換したものであり、この事から塩素(Cl ・ラジカル)がDEHPAの側鎖部分の水素と置換する可能性も大きく、このような塩素化反応は起りやすいであろう。したがつて、上記の酸はDEHPA(あるいはMEHPA)が塩素化して出来る化合物と考えられる。

Kuzinらは¹⁰⁾ DEHPAと四塩化炭素の等モル混合溶液を照射して、その時のMEHPA生成反応のG値を4.3と報告しているが、彼らの測定法については知り得なかつた。本実験では生成物中の二塩基酸の総量(M_x+H_2Y)から M_x のみを分離定量出来なかつたので、二塩基酸生成反応の全体としてのG値を求め、1.3という値を得た。

3.5 DEHPA放射線分解の Sr^{2+} 抽出への効果

つぎにDEHPAの放射線分解の Sr^{2+} 抽出率に及ぼす影響を調べた。その結果をTable 6およびFig. 14に示す。クロシンおよび四塩化炭素両系において、吸収エネルギーとともにKd値が減少しているが、最初にクロシン系を見てみるとFig. 14に見られるように、実測されるKd値の変化は、照射分解によつてDEHPAが減少する事により変化するKdの推定値(抽出実験により得られた)よりもはるかに大きい事がわかる。図の上部の直線は照射によつて生成したMEHPAによるantagonistic effectのみを考慮した時に生じるKdの減少を、TBP添加系で示したものである。3.2節においてDEHPAの分解によつて2-ethyl hexyl alcoholも生成する事が見出されたが、この物質も Sr^{2+} 抽出の妨害作用を有する²⁾。したがつて、実際の照射効果は、DEHPA濃度の減少、MEHPAの生成、2-ethyl hexyl alcoholの生成等の総合作用として解釈される。図でDEHPAのクロシン溶液を照射した場合と、照射したDEHPAをクロシンに溶解した場合は、DEHPAの吸収エネルギーに対するKd値に相異がみられない。この事は照射におけるクロシンの効果がない事を示しているように見える。しかし、3.3節で述べたように、クロシン溶液の場合にはMEHPAの生成が抑えられた事を考慮すると、他の要因、例えば抽出剤の会合とか、アルコール等の妨害物質の生成が促進されたと考えるのが妥当であろう。

四塩化炭素系では、3.4節でみたDEHPAの急激な分解に起因すると思われるKdの急激な低下がみられる。500wh/l以上の照射では、Kdは1以下になつた。

以上の結果と動燃再処理廃液の発熱量が約10w/lである点を考慮すると、四塩化炭素を希釈剤として採用してこの廃液を繰り返し扱うならば、抽出剤の分解、反応生成物(塩素、 HCl などをも含む)の発生が問題となるであろう。

4. 結 論

DEHPAの放射線分解により、その抽出作用を妨害するMEHPAおよび2-ethyl hexyl alcoholが生成した。MEHPAの生成反応では他の文献値とも良く一致するG値が得られた。

と考えられる。DEHPAの分解生成酸($HX+H_2Y$:ピークAに相当する物質)の生成量が比較的多いことから、その生成反応は比較的起りやすい反応であるといえる。ガスクロマトグラフの結果からは、四塩化炭素の放射線分解によつて $CHCl_3$ その他の化合物が生成している。 $CHCl_3$ は CCl_4 の塩素原子1個が水素と置換したものであり、この事から塩素(Cl :ラジカル)がDEHPAの側鎖部分の水素と置換する可能性も大きく、このような塩素化反応は起りやすいであろう。したがつて、上記の酸はDEHPA(あるいはMEHPA)が塩素化して出来る化合物と考えられる。

Kuzinらは¹⁰⁾ DEHPAと四塩化炭素の等モル混合溶液を照射して、その時のMEHPA生成反応のG値を4.3と報告しているが、彼らの測定法については知り得なかつた。本実験では生成物中の二塩基酸の総量(M_x+H_2Y)から M_x のみを分離定量出来なかつたので、二塩基酸生成反応の全体としてのG値を求め、1.3という値を得た。

3.5 DEHPA放射線分解の Sr^{2+} 抽出への効果

つぎにDEHPAの放射線分解の Sr^{2+} 抽出率に及ぼす影響を調べた。その結果をTable 6およびFig. 14に示す。クロシンおよび四塩化炭素両系において、吸収エネルギーとともにKd値が減少しているが、最初にクロシン系を見てみるとFig. 14に見られるように、実測されるKd値の変化は、照射分解によつてDEHPAが減少する事により変化するKdの推定値(抽出実験により得られた)よりもはるかに大きい事がわかる。図の上部の直線は照射によつて生成したMEHPAによる antagonistic effectのみを考慮した時に生じるKdの減少を示し、TBP添加系で示したものである。3.2節においてDEHPAの分解によつて2-ethyl hexyl alcoholも生成する事が見出されたが、この物質も Sr^{2+} 抽出の妨害作用を有する²⁾。したがつて、実際の照射効果は、DEHPA濃度の減少、MEHPAの生成、2-ethyl hexyl alcoholの生成等の総合作用として解釈される。図でDEHPAのクロシン溶液を照射した場合と、照射したDEHPAをクロシンに溶解した場合には、DEHPAの吸収エネルギーに対するKd値に相異がみられない。この事は照射におけるクロシンの効果がない事を示しているように見える。しかし、3.3節で述べたように、クロシン溶液の場合にはMEHPAの生成が抑えられた事を考慮すると、他の要因、例えば抽出剤の会合とか、アルコール等の妨害物質の生成が促進されたと考えるのが妥当であろう。

四塩化炭素系では、3.4節でみたDEHPAの急激な分解に起因すると思われるKdの急激な低下がみられる。500wh/l以上の照射では、Kdは1以下になつた。

以上の結果と動燃再処理廃液の発熱量が約10w/lである点を考慮すると、四塩化炭素を希釈剤として採用してこの廃液を繰り返し扱うならば、抽出剤の分解、反応生成物(塩素、 HCl などをも含む)の発生が問題となるであろう。

4. 結 論

DEHPAの放射線分解により、その抽出作用を妨害するMEHPAおよび2-ethyl hexyl alcoholが生成した。MEHPAの生成反応では他の文献値とも良く一致するG値が得られた。

DEHPAの減少と反協同試薬の生成によつて、照射済み抽出剤を用いて Sr^{2+} 抽出を行なうと K_d は減少した。次に抽出剤をクロシンあるいは四塩化炭素に溶解した状態で照射したところ、クロシンではMEHPAの生成が抑制されるが、 Sr^{2+} 抽出率の減少は緩和されず、DEHPAの単独照射の場合と同じ K_d になつた。四塩化炭素溶液として照射するとDEHPAの分解は数十倍に促進され、溶媒の分解によるクロロホルムをはじめMEHPA以外の分解生成物も認められた。 Sr^{2+} 抽出率は急激に下り、500wh/l照射では K_d が1にまで減少した。したがつて、高放射性物質を溶媒抽出法により取扱う際に、希釈剤として四塩化炭素は好ましい溶媒ではないことが結論された。

文 献

- 1) W. W. Schulz., Nucl. Technol., 13, 159('72)
- 2) W. W. Schulz., BNWL-759('68)
- 3) J. A. Partridge., J. inorg. nucl. Chem., 31, 2587('69)
- 4) J. M. Schmitt, C. A. Blake Jr., ORNL-3548('64)
- 5) M. A. Wade et al., TID-7655 P. 181('62)
- 6) U. K. Atomic Energy Authority, Prod. Group. PG Rept. 569('64)
- 7) M. H. Campbell., Anal. Chem., 33(2), 237('66)
- 8) R. M. Wagner, I. H. Towle., AECU-4053('58)
- 9) V. S. Schmidt, E. A. Mezhev, S. S. Novikova, Radiokhimiya., 9(3), 317('67)
- 10) I. A. Kuzin, A. M. Semushin, V. N. Romanovskii., Khim. Vys. Energ., 3(3), 275('69)

DEHPAの減少と反協同試薬の生成によつて、照射済み抽出剤を用いて Sr^{2+} 抽出を行なうと K_d は減少した。次に抽出剤をクロシンあるいは四塩化炭素に溶解した状態で照射したところ、クロシンではMEHPAの生成が抑制されるが、 Sr^{2+} 抽出率の減少は緩和されず、DEHPAの単独照射の場合と同じ K_d になつた。四塩化炭素溶液として照射するとDEHPAの分解は数十倍に促進され、溶媒の分解によるクロロホルムをはじめMEHPA以外の分解生成物も認められた。 Sr^{2+} 抽出率は急激に下り、500wh/l照射では K_d が1にまで減少した。したがつて、高放射性物質を溶媒抽出法により取扱う際に、希釈剤として四塩化炭素は好ましい溶媒ではないことが結論された。

文 献

- 1) W. W. Schulz., Nucl. Technol., 13, 159('72)
- 2) W. W. Schulz., BNWL-759('68)
- 3) J. A. Partridge., J. inorg. nucl. Chem., 31, 2587('69)
- 4) J. M. Schmitt, C. A. Blake Jr., ORNL-3548('64)
- 5) M. A. Wade et al., TID-7655 P. 181('62)
- 6) U. K. Atomic Energy Authority, Prod. Group. PG Rept. 569('64)
- 7) M. H. Campbell., Anal. Chem., 38(2), 237('66)
- 8) R. M. Wagner, I. H. Towle., AECU-4053('58)
- 9) V. S. Schmidt, E. A. Mezhev, S. S. Novikova, Radiokhimiya., 9 (3), 317('67)
- 10) I. A. Kuzin, A. M. Semushin, V. N. Romanovskii., Khim. Vys. Energ., 3 (3), 275('69)

Table 1 Gas chromatographic data

Material	Retention
Benzene	1.00
CCl ₄	1.02
CHCl ₃	0.62
TBP	0.21
DEHPA (MEHPA)	2.34
2-ethyl hexyl alcohol	9.59
n-octane	2.58
2,2,4-methyl pentane	1.20

Column temp. : 80°C

Inject. temp. : 190°C

Carrier gas : He, 71ml/min.

Column dead space : 32.6 ml

Table 2 Radiolysis of DEHPA and its effect on the distribution ratio of Sr²⁺

Sample	Absorbed energy (W·h/l)	DEHPA (%)	MEHPA (%)	Others (%)	* Kd (Sr)
1	26.8	99.28	0.55	0.17	10.7
2	78.9	97.34	1.45	1.21	10.0
3	158	95.64	2.57	1.79	9.66
4	263	93.03	4.04	2.93	9.50
5	452	88.27	6.88	4.85	7.45
6	634	83.77	9.35	6.88	6.88

* Obtained by 0.15M DEHPA-kerosene solution prepared with irradiated DEHPA

Aqueous phase is 1M sodium tartrate solution at pH 5.0.

Table 3 Growth of peaks in the gas chromatograms of the irradiated DEHPA- CCl_4 solutions as the absorbed energy

Sample No	Absorbed energy(wh/l)	Peak A	Peak B	Peak C
11 [†]	20.5	9 mm	1.0 mm	10 mm
12 [†]	63.0	27	4.5	45
13 [†]	121	45	12	120
14 [†]	184	52	15	150
15 ^{††}	78.5	15	3.5	37
16 ^{††}	146	29	8.5	70
17 ^{††}	221	37	13	100

† Data obtained 2 months after the irradiation

†† Data obtained 1 week after the irradiation

Retention values A : 17.9 B : 3.34 C : 0.68

Benzene : 1.00

Table 4 Decrease of the DEHPA and MEHPA peak heights in the gas chromatograms of the irradiated DEHPA- CCl_4 solutions as the absorbed energy

Sample No	Absorbed energy (Wh/l)	DEHPA peak height in CCl_4 soln.
0	0	100
11 [†]	20.5	100
12 [†]	63.0	90
13 [†]	121	45
14 [†]	184	15
15 ^{††}	78.5	52
16 ^{††}	146	28
17 ^{††}	221	14

† Data obtained 2 months after the irradiation

†† Data obtained 1 week after the irradiation

Table 5 Variation of the amounts of the acidic products in the irradiated DEHPA-CCl₄ solutions as the absorbed energy

Sample (1 ml)	No. 11†	No. 12 †	No. 13 †	No. 14 †	No. 15††	No. 16††
Absorbed energy (Wh/L)	20.5	63.0	121	184	78.5	146
Decomposition factor	0.84	0.58	0.35	0.20	0.50	0.28
D _x +M _x +HX+H ₂ Y+HZ (mmol)	0.1483	0.1511	0.1664	0.1775	0.1969	0.1996
D _x +HX + HZ (mmol)	0.1428	0.1386	0.1414	0.1331	0.1802	0.1650
M _x + H ₂ Y (mmol)	0.0056	0.0125	0.0250	0.0444	0.0166	0.0347
D _x + M _x (mmol)	0.1210	0.0835	0.0504	0.0288	0.0750	0.0416
HX + H ₂ Y + P (mmol)	0.0230	0.0605	0.0936	0.1162	0.0750	0.1085
HX + H ₂ Y + HZ (mmol)	0.0274	0.0676	0.1160	0.1487	0.1219	0.1581

* Measured 2 months after the irradiation

** Measured 1 week after the irradiation

Table 6 Dependence of K_d of Sr² on the absorbed energy in the irradiated DEHPA solutions

Sample No.	Composition of irradiating sample	Absorbed energy (W·h/L)	K _d (Sr)
7	0.15 M DEHPA 0.15 M TBP in kerosene	630	14.2
8	0.15 M DEHPA 0.15 M TBP in CCl ₄	630	1.50
9	0.15 M DEHPA in Kerosene	630	7.01
10	"	263	8.67
11	0.15 M DEHPA in CCl ₄	20.5	8.06
12	"	63.0	6.28
13	"	121	4.54
14	"	184	3.01
15	"	78.5	6.49
16	"	146	4.42
17	"	221	3.54
18	"	263	2.55
19	"	630	0.69

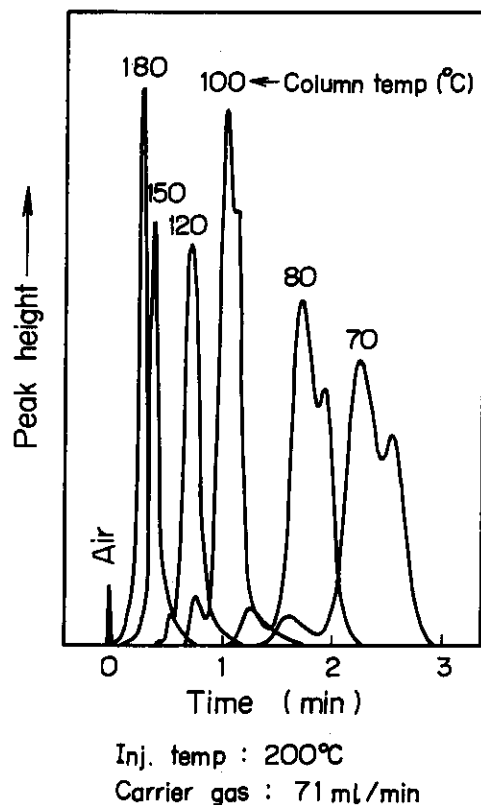


Fig. 1 Gas chromatograms of DEHPA(MEHPA) at various temperatures

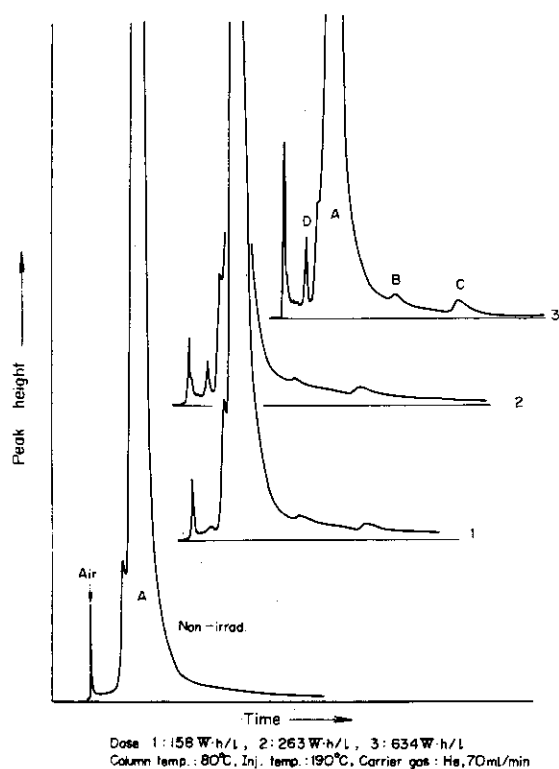


Fig. 2 Gas chromatograms of the γ -irradiated DEHPA

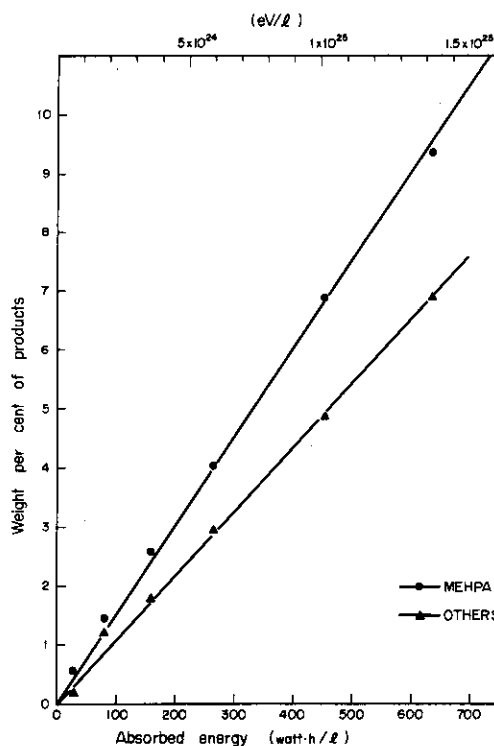


Fig. 3 Formation of MEHPA by the radiolysis of DEHPA

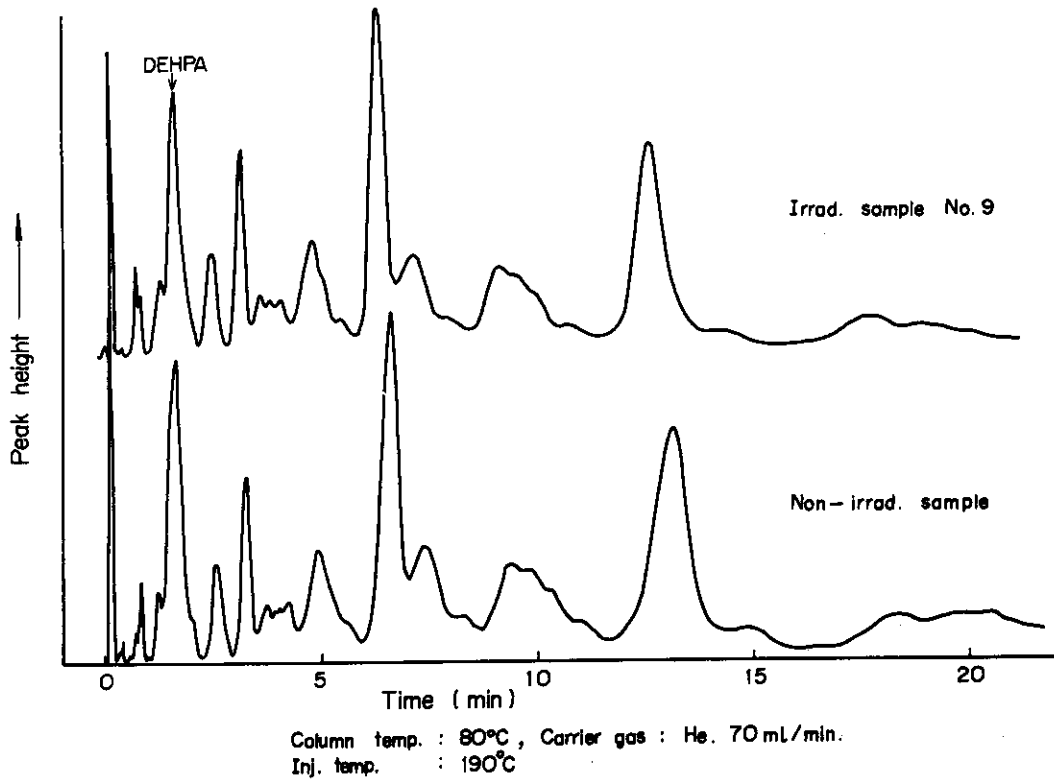


Fig. 4 Gas chromatograms of the irradiated and non-irradiated 0.15M DEHPA-kerosene solutions

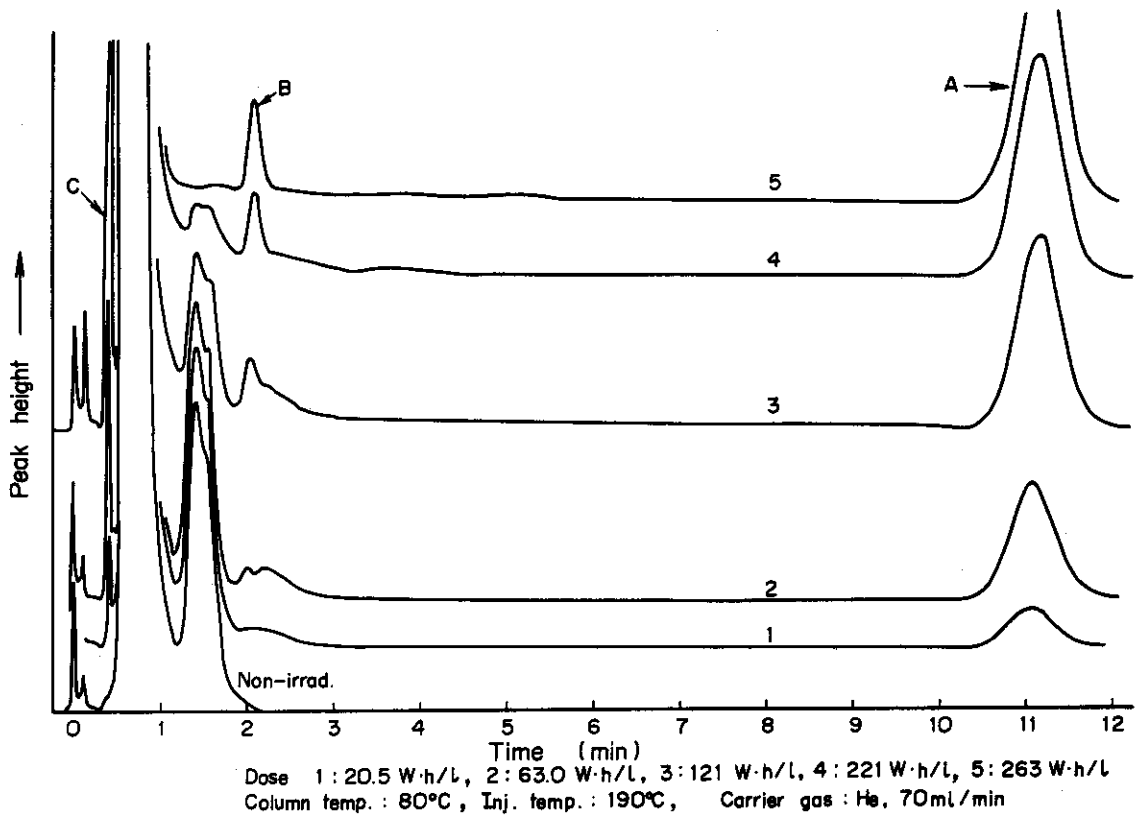


Fig. 5 Gas chromatograms of the γ -irradiated 0.15M DEHPA in the CCl_4 solution

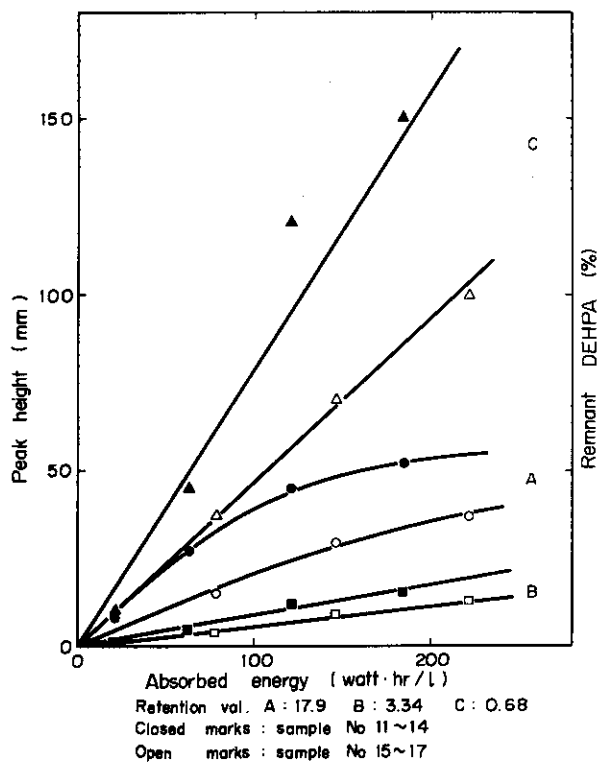


Fig. 6 Increase of the radiolytic products in the γ -irradiated 0.15M DEHPA- CCl_4 solutions

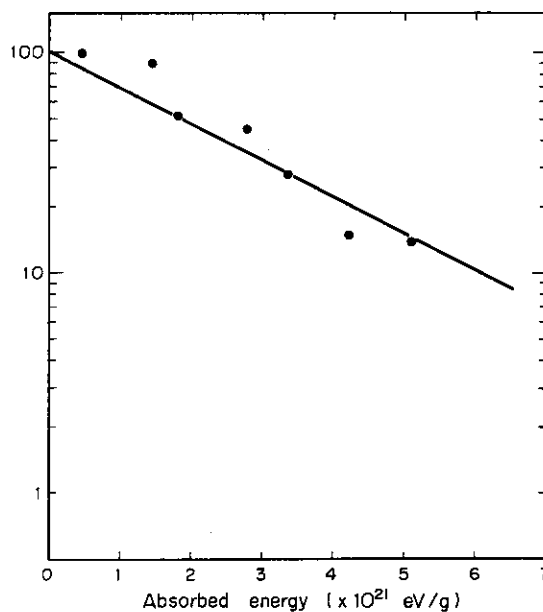


Fig. 7 Decomposition of DEHPA in the CCl_4 solution by the γ -ray irradiation

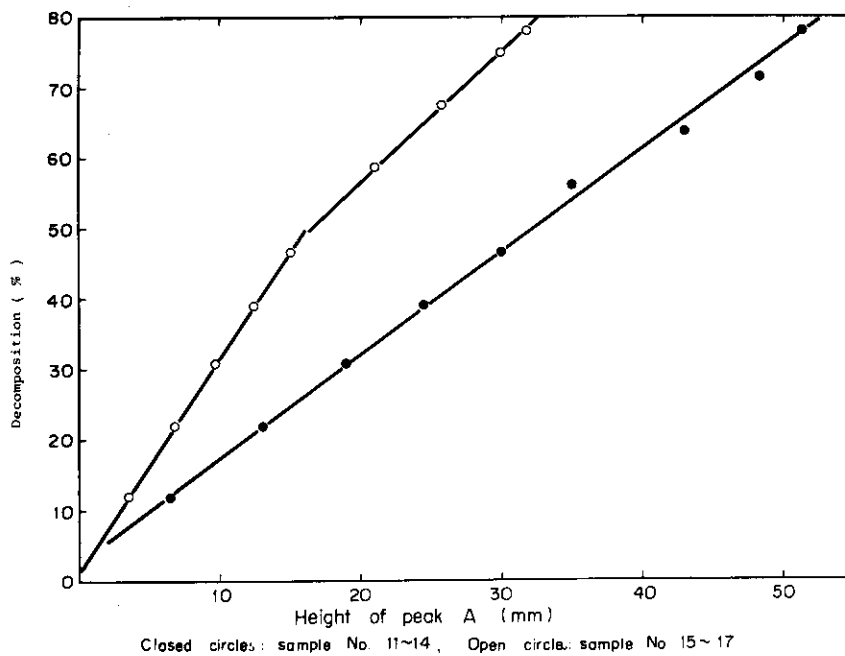


Fig. 8 Plots of the amount of the decomposed DEHPA versus peak height of the product A

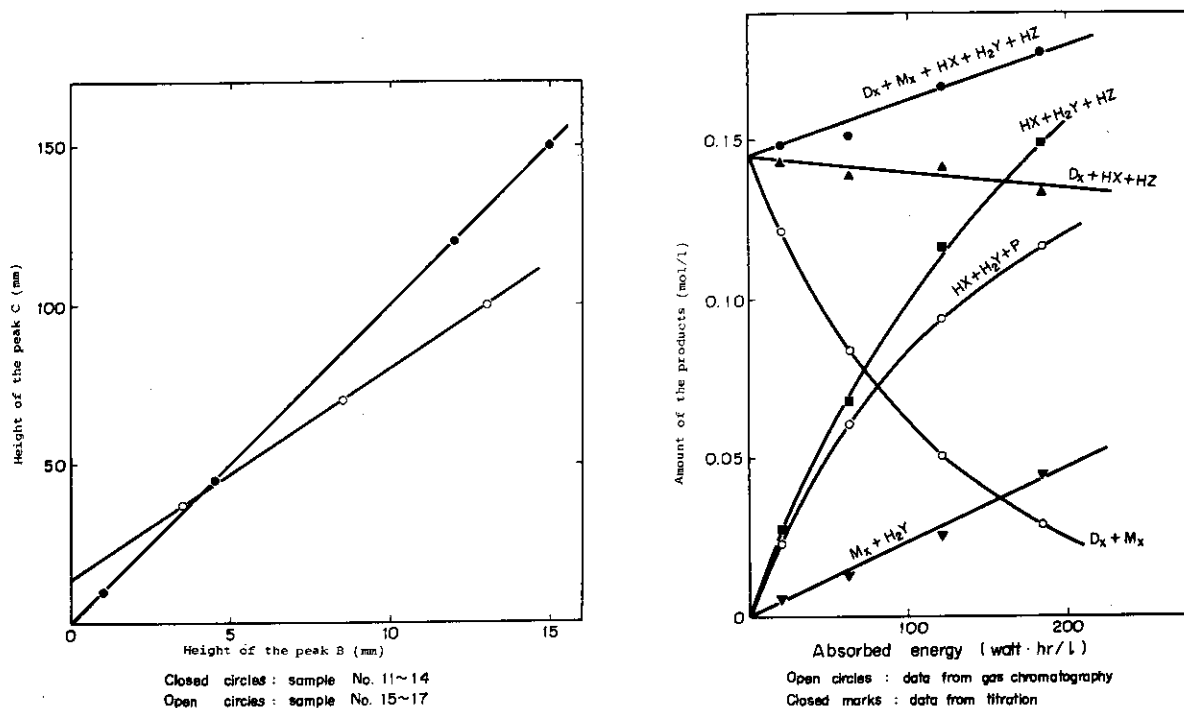


Fig. 9 Relationship between the heights of the peaks B and C

Fig. 10 Variation in the composition of the γ -irradiated DEHPA- CCl_4 solutions (sample No. 11~14)

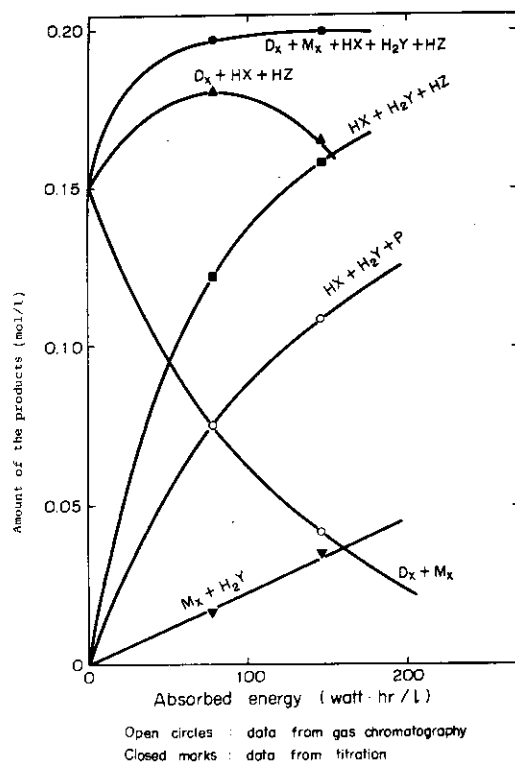


Fig. 11 Variation in the composition of the γ -irradiated DEHPA- CCl_4 solutions (sample No. 15, 16)

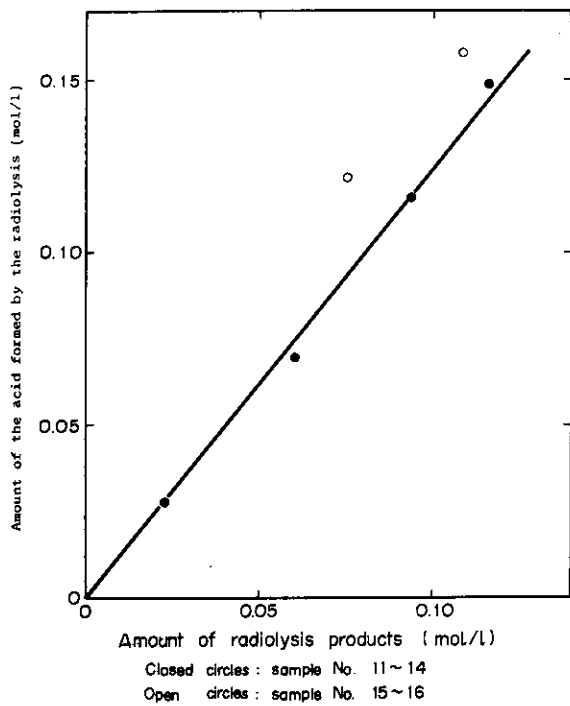


Fig. 12 Total amount of the acids formed by the radiolysis of DEHPA in the CCl_4 solution plotted versus the amount of the radiolytic products of DEHPA

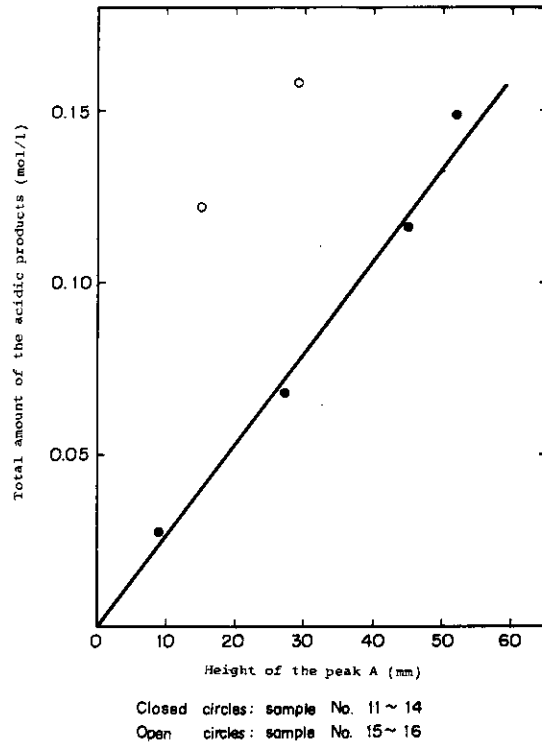


Fig. 13 Total amount of the acidic products formed by the radiolysis of DEHPA versus the height of the peak A

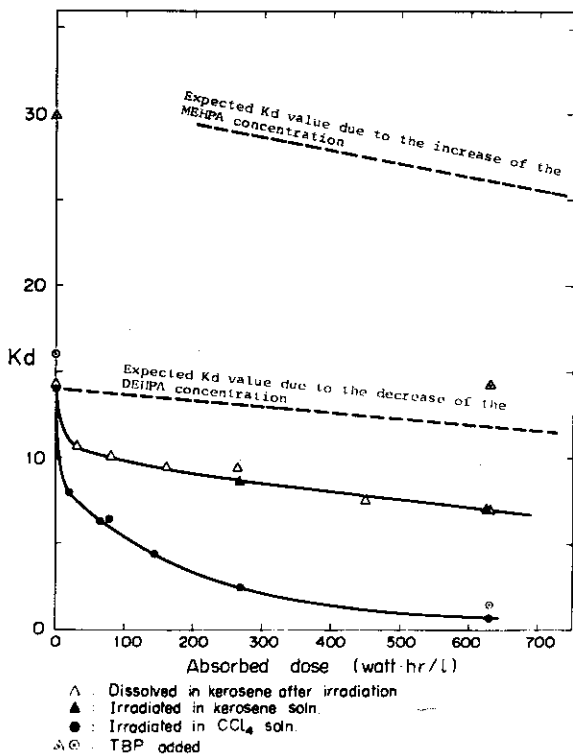


Fig. 14 Effect of the γ -ray irradiation of the DEHPA solution on K_d of Sr^{2+}