

JAERI-Research
98-005



再処理溶液系におけるTRU元素の
原子価状態評価モデル

1998年2月

内山軍藏・藤根幸雄・吉田善行・前田 充・本山 聡*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

再処理溶液系におけるTRU元素の原子価状態評価モデル

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター燃料サイクル安全工学部

内山 軍藏・藤根 幸雄・吉田 善行⁺

前田 充・本山 聡*

(1998年1月23日受理)

再処理溶液系におけるTRU元素の原子価状態を評価するモデルを開発した。本モデルの基本式は、(1)原子価が異なる化学種濃度の物質収支式、(2)ネルンストの酸化還元平衡式、(3)酸化、還元及び不均化反応の速度式、並びに(4)カチオン電荷の総和がアニオン電荷の総和に等しい電荷中性式の4式である。

本モデルは酸化還元平衡(定常)状態あるいは非定常状態にある溶液系を計算対象としている。本モデルは多成分系で、しかも高放射線下であるために測定が困難なTRU元素の原子価状態を、比較的容易に測定できるTRU元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度及び温度などの溶液データをもとに評価するものである。

A Model on Valence State Evaluation of TRU Nuclides in Reprocessing Solutions

Gunzo UCHIYAMA, Sachio FUJINE, Zenko YOSHIDA⁺,
Mitsuru MAEDA and Satoshi MOTOYAMA^{*}

Department of Fuel Cycle Safety Research
Nuclear Safety Research Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 23, 1998)

A mathematical model was developed to evaluate the valence state of TRU nuclides in reprocessing process solutions. The model consists of mass balance equations, Nernst equations, reaction rate equations and electrically neutrality equations. The model is applicable for the valence state evaluation of TRU nuclides in both steady state and transient state conditions in redox equilibrium. The valence state which is difficult to measure under high radiation and multi component conditions is calculated by the model using experimentally measured data for the TRU nuclide concentrations, nitric acid and redox reagent concentrations, electrode potential and solution temperature.

Keywords: Mathematical Model, TRU Nuclides, Valence, Reprocessing, Purex Process, Redox

⁺ Advanced Science Research Center

^{*} The Japan Research Institute, Limited

目 次

1. はじめに	1
2. 原子価状態評価モデルの基本式	1
2.1 定常計算	1
2.2 非定常計算	4
3. 原子価状態評価モデルの計算例	6
3.1 定常計算	6
3.2 非定常計算	6
4. おわりに	7
謝 辞	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Equations of the Evaluation Model of Valence State	1
2.1 Steady State Calculation	1
2.2 Transient State Calculation	4
3. Examples of the Results by the Evaluation Model of Valence State	6
3.1 Steady State Calculation	6
3.2 Transient State Calculation	6
4. Conclusions	7
Acknowledgements	8
References	9

This is a blank page.

1. はじめに

使用済み燃料再処理の経済性の向上あるいは廃棄物発生量の低減の観点から、PuやNpなどのTRU元素を高度に分離制御可能な再処理プロセスの開発が重要となっている¹⁾。これらTRU元素は、再処理溶液系において抽出性が異なる複数の原子価状態で存在するために複雑な抽出分離挙動を示すことが知られている²⁾。そのため、TRU元素を高度に分離制御するためにはそれらの原子価状態を把握する技術及び原子価制御技術を開発する必要がある。高放射線下で、かつ、多成分系の再処理溶液中のTRU元素の原子価測定技術については分光法などに基づく分析手法の開発がなされている^{3) 4) 5)}。また、原子価制御技術については、塩フリー有機還元剤ブチルアルデヒド異性体を用いるU、Np及びPuの相互分離プロセスが開発されている⁶⁾。

著者らは、再処理プロセスにおけるTRU元素の移行挙動を理解することを主な目的として、比較的容易に測定が可能なTRU元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度、温度などの溶液データをもとにTRU原子価状態を評価する計算モデルを開発した。本報告では、原子価状態評価モデルで使用している基本式、計算手順、本モデルによる計算例結果などについて述べる。

2. 原子価状態評価モデルの基本式

原子価状態評価モデルの基本式は、

- (1) 物質収支式 (元素濃度=原子価が異なる化学種濃度の和)
- (2) 酸化還元平衡式 (ネルンストの式)
- (3) 反応速度式 (酸化, 還元, 不均化反応)
- (4) 電荷中性の式 (カチオン電荷の総和=アニオン電荷の総和)

の4式であり、酸化還元平衡(定常)時及び酸化還元試薬供給直後の原子価状態変化(非定常)時にある溶液系を対象とする。本モデルにより、多成分系であることや高放射線下であることなどのために測定が困難な上記元素の原子価状態を、元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度及び温度など比較的容易に測定が可能な溶液条件などの入力データをもとに推定することができる。

以下に本モデルによる定常時及び非定常時の各計算方法について述べる。

2.1 定常計算

定常計算では、基本式のうち物質収支式、酸化還元平衡式及び電荷中性の式を用いて各化学種の濃度を計算する。

(1) 物質収支式

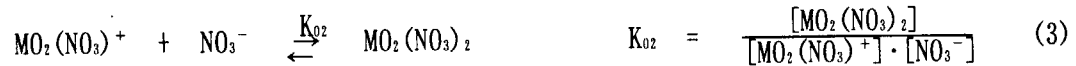
例えば、硝酸水溶液中に6価、5価、4価及び3価の陽イオンで存在する元素Mについて考えると、その物質収支式は以下ようになる。

$$[M]_{\text{total}} = \sum_{i=3}^6 [M(i)]_{\text{total}} \quad (1)$$

$$M(i) = MO_n^{i-2n} \quad (n=0 \text{ for } i \leq 4, \quad n=2 \text{ for } i \geq 5)$$

ここで、上式の化学種について硝酸イオンとの錯体形成を考慮し、各化学種濃度を逐次安定度定数Kや錯体安定度定数βを用いて表せば以下のようなになる。

例えば $[MO_2^{2+}]$ について



$$\beta_{01} = K_{01}, \quad \beta_{02} = K_{01} \cdot K_{02}$$

よって、

$$[MO_2^{2+}]_{total} = [MO_2^{2+}] + [MO_2(NO_3)^+] + [MO_2(NO_3)_2] \quad (4)$$

$$= [MO_2^{2+}] + K_{01} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-] + K_{02} \cdot [MO_2(NO_3)^+] \cdot [NO_3^-] \quad (5)$$

$$= [MO_2^{2+}] + K_{01} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-] + K_{01} \cdot K_{02} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-]^2 \quad (6)$$

$$= (1 + K_{01} \cdot [NO_3^-] + K_{01} \cdot K_{02} \cdot [NO_3^-]^2) \cdot [MO_2^{2+}] \quad (7)$$

$$= (1 + \beta_{01} \cdot [NO_3^-] + \beta_{02} \cdot [NO_3^-]^2) \cdot [MO_2^{2+}] \quad (8)$$

$$= (1 + \sum_{i=1}^2 \beta_{0i} \cdot [NO_3^-]^i) \cdot [MO_2^{2+}] \quad (9)$$

他の原子価についても同様にして

$$[MO_2^+]_{total} = [MO_2^+] + [MO_2(NO_3)] \quad (10)$$

$$= (1 + \sum_{i=1}^1 \beta_{1i} \cdot [NO_3^-]^i) \cdot [MO_2^+] \quad (11)$$

$$[M^{n+}]_{total} = [M^{n+}] + [M(NO_3)^{(n-1)+}] + [M(NO_3)_2^{(n-2)+}] + [M(NO_3)_3^{(n-3)+}] \quad (12)$$

$$+ [M(NO_3)_4^{(n-4)+}] + \dots \quad (13)$$

$$= (1 + \sum_{i=1}^n \beta_{2i} \cdot [NO_3^-]^i) \cdot [M^{n+}] \quad (14)$$

$$[M^{(n-1)+}]_{total} = [M^{(n-1)+}] + [M(NO_3)^{(n-2)+}] + [M(NO_3)_2^{(n-3)+}] + [M(NO_3)_3^{(n-4)+}] + \dots$$

$$= (1 + \sum_{i=1}^{n-1} \beta_{3i} \cdot [NO_3^-]^i) \cdot [M^{(n-1)+}] \quad (15)$$

となる。

従って、元素Mに関する錯体形成を考慮した物質収支式は次式となる。

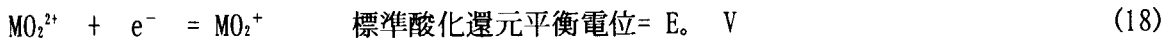
$$\begin{aligned}
 [M(i)]_{\text{total}} &= \sum_{j=0}^{i-2n} [M(i) (NO_3)^{i-2n-j}] \\
 &= \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ij} \cdot [MO_n^{i-2n}] [NO_3^-]^j
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$[M]_{\text{total}} = \sum_{i=3}^6 \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ij} [MO_n^{i-2n}] [NO_3^-]^j \tag{17}$$

(2) 酸化還元平衡式

元素Mについて、次式のような酸化還元平衡式と標準酸化還元平衡電位とから各化学種濃度の関係が得られる。

たとえば、 MO_2^{2+} 、 MO_2^+ との間の酸化還元平衡式は以下のようなになる。



上式は、ネルンストの式より

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[MO_2^{2+}]_{\text{total}}}{[MO_2^+]_{\text{total}}} \tag{19}$$

$$[MO_2^{2+}]_{\text{total}} = \exp \left(\frac{(E-E_0) \cdot nF}{RT} \right) \cdot [MO_2^+]_{\text{total}} \tag{20}$$

ただし、F:ファラデー定数、R:気体定数、T:溶液温度 K

酸化還元平衡時の各化学種の濃度計算は、各化学種と錯体形成する硝酸イオン濃度が既知であれば、各元素ごとに上記の物質収支式と酸化還元平衡式とからなる連立一次方程式を解くことにより計算することができる。本コードでは上式をガウスの消去法を用いて計算する。

(3) 電荷中性の式

溶液は電氣的に中性が保たれており、次式が成立する。

$$\text{「アニオン電荷の総和」} = \text{「カチオン電荷の総和」} \tag{21}$$

$$\text{「アニオン電荷の総和」} = [OH^-] + [NO_3^-] + [NO_2^-] + \dots \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
 \text{「カチオン電荷の総和」} &= [M \text{に関するカチオン}] + [H^+] \\
 &= \sum_{i=3}^6 \sum_{j=0}^{i-2n} (i-2n-j) [M(i) (NO_3)^{i-2n-j}] + [H^+]
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=3}^6 \sum_{j=0}^{i-2n} (i-2n-j) \beta_{ij} [\text{MO}_n^{i-2n}] [\text{NO}_3^-]^j + [\text{H}^+] \quad (23)$$

定常計算では、(1)物質収支式、(2)酸化還元平衡式及び(3)電荷中性の式の各式を用いて、溶液中の各元素の化学種ごとの濃度を計算する。定常計算の流れ図をFig. 1に非定常計算の流れ図とともに示す。定常計算では、水素イオン濃度を変数とし、繰り返し計算により化学種濃度を決定する。まず、水素イオン濃度に任意の初期値を与える。上式の(17)式及び(20)式を用いて錯体形成を考慮した各化学種濃度を求める。次に化学種濃度の計算結果を(21)式の電荷中性の式に代入し、水素イオン濃度を計算する。定常計算は、この水素イオン濃度が収束するまで繰り返し行う。

2.2 非定常計算

非定常計算では、平衡状態にある溶液系に酸化還元試薬を添加した場合（たとえば、溶解液の原子価調整操作など）の元素の原子価ごとの時間変化を計算する。本コードでは、溶液に酸化還元試薬を添加することにより反応対象としている元素の原子価割合が変化し、また、その原子価割合の変化とともに溶液電位が変化することとしている。

非定常時の化学種の濃度計算は、定常計算時と異なり、2つの変数（水素イオン濃度と溶液電位）が未定となり、これらを繰り返し計算により求める。以下に計算手順を示す。

(1) 反応経路の選定及び反応速度式の指定

試薬添加により進行する酸化還元反応の経路及び反応に関する速度式を指定する。

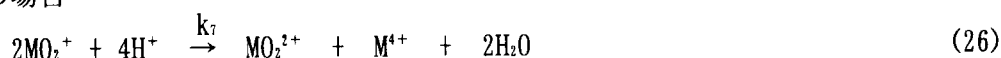
・酸化反応の場合



・還元反応の場合

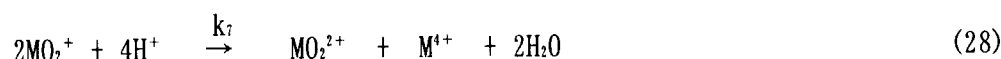


・不均化反応の場合



たとえば、 MO_2^{2+} 、 MO_2^+ 、 M^{4+} 及び M^{3+} の状態が存在する元素Mの試薬Xによる還元反応の場合の反応経路及び反応速度式は以下ようになる。

反応経路



反応速度式

$$- \frac{d[\text{MO}_2^{2+}]_{\text{total}}}{dt} = k_6 \cdot [\text{MO}_2^{2+}]^1 \cdot [\text{X}]^m - 0.5 \cdot k_7 \cdot [\text{MO}_2^+]^0 \cdot [\text{H}^+]^p \quad (30)$$

$$- \frac{d[\text{MO}_2^+]_{\text{total}}}{dt} = k_7 \cdot [\text{MO}_2^+]^o \cdot [\text{H}^+]^p - k_6 \cdot [\text{MO}_2^{2+}]^l \cdot [\text{X}]^m \quad (31)$$

$$- \frac{d[\text{M}^{4+}]_{\text{total}}}{dt} = k_4 \cdot [\text{M}^{4+}]^q \cdot [\text{X}]^r - 0.5 \cdot k_7 \cdot [\text{MO}_2^+]^o \cdot [\text{H}^+]^p \quad (32)$$

$$- \frac{d[\text{M}^{3+}]_{\text{total}}}{dt} = -k_4 \cdot [\text{M}^{4+}]^q \cdot [\text{X}]^r \quad (33)$$

これらを時間について差分化を行う。たとえば、 M^{4+} 濃度の経時変化は

$$- \frac{[\text{M}^{4+}]_{\text{total}, t} - [\text{M}^{4+}]_{\text{total}, t_0}}{\Delta t} = k_4 \cdot [\text{M}^{4+}]^q_{\text{total}, t_0} \cdot [\text{X}]^r - 0.5 \cdot k_7 \cdot [\text{MO}_2^+]^o_{\text{total}} \cdot [\text{H}^+]^p \quad (34)$$

(2) 物質収支式

物質収支式は定常計算と同様の次式が成立する。

$$[\text{M}]_{\text{total}} = \sum_{i=3}^6 \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ij} [\text{MO}_n^{i-2n}] [\text{NO}_3^-]^j \quad (35)$$

(3) 酸化還元平衡式

M以外の元素について定常計算と同様の酸化還元平衡式から求める。

(4) 電荷中性の式

定常計算時と同様の関係が成立する。

$$\text{「アニオン電荷の総和」} = \text{「カチオン電荷の総和」} \quad (36)$$

非定常計算の流れ (Fig. 1) は、あらかじめ定常計算を行い、試薬添加前の平衡状態における化学種濃度を計算した後に行う。非定常計算では、上記各式のうち化学反応に係わる元素 (M) の反応速度式、物質収支式及び酸化還元平衡式の各式を用いて、

$$[\text{MO}_2^{2+}]_{\text{total}, t}, \quad [\text{MO}_2^+]_{\text{total}, t}, \quad [\text{M}^{n+}]_{\text{total}, t}, \quad [\text{M}^{(n-1)+}]_{\text{total}, t}, \quad \dots, \\ [\text{NO}_3^-]_t, \quad [\text{NO}_2^-]_t, \quad [\text{H}^+]_t \quad \text{及び溶液電位 (E}_t\text{)}$$

を求める。

次に、得られた溶液電位 (E_t) を定数とし、他の元素について物質収支式、酸化還元平衡式及び電荷中性の式を用いて化学種濃度を求める。

なお、本モデルは基本式から明らかなようにTRU元素以外の元素についても原子価状態を計算することが可能である。

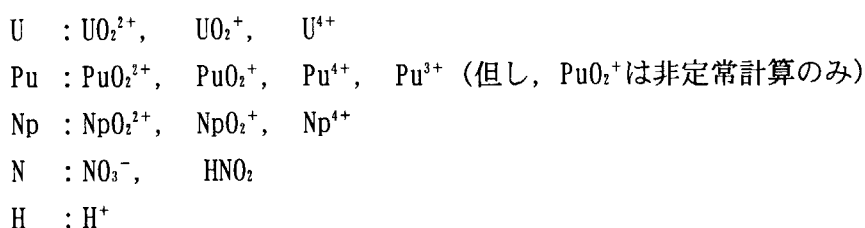
3. 原子価状態モデルの計算例

再処理溶液系の原子価状態について本モデルを用いて得られた計算結果を以下に示す。下記の各元素及び化学種に関する硝酸水溶液系での標準酸化還元電位及び錯体安定度定数など計算の基本となるデータに関する文献等の情報は未だ不十分である。ここでは、過塩素酸溶液系に関する種々のデータを使用した。

3.1 定常計算

(1) 対象元素及び原子価

計算の対象元素及び原子価は以下の通りである。



(2) 酸化還元平衡式及び錯体安定度定数 β

計算に使用した酸化還元平衡式¹⁵⁾・¹⁶⁾及び錯体安定度定数¹⁷⁾をTable 1及びTable 2に示す。

(3) 計算結果

・Pu, U及びNpについて、水素イオン濃度(H⁺)と溶液電位(E)との関係をFig. 2, Fig. 3及びFig. 4にそれぞれ示す。

・Pu, U及びNpについて、全原子価濃度に対するある原子価濃度の比で定義した存在率と溶液電位(E)との関係をFig. 5, Fig. 6及びFig. 7にそれぞれ示す。

Npの原子価ごとの存在率と溶液電位(E)との関係を実際に測定した。硝酸: 3 M, Np: 4.3×10^{-4} Mの溶液の溶液電位は1.11 V(対 NHE)で、Np(V)とNp(VI)の存在率はそれぞれ57%, 43%であった。この結果はFig. 7に示した計算結果から得られるそれぞれの存在率Np(V): 75%, Np(VI): 25%と比較的よく一致している。両者の差異については、同図の計算条件として、既往の文献データの不足のためNp(V)及びNp(VI)の錯体安定度定数をすべて0と仮定したためと考える。両者をさらに一致させるには今後これら不足の入力データを入手することが必要である。

3.2 非定常計算

ここでは、下記の濃度の5元素が酸化還元平衡状態で共存する3 M硝酸水溶液(溶液電位: 0.95 V)に亜硝酸(0.01 M)を新たに添加した時のPu(IV)がPu(III)に、Pu(VI)がPu(IV)に還元される挙動を非定常計算により調べた。

U	0.1	M	Pu	0.01	M	Am	0.0001	M
Np	0.001	M	N	3.0	M			

計算手順は、あらかじめ定常計算を行い、還元試薬添加前の全元素について原子価濃度及び溶液電位を求める。次に、試薬添加後のPuの各原子価濃度の経時変化を指定した反応速度式をもとに計算する。溶液電位は、試薬添加及び反応とともに変化する硝酸と亜硝酸の濃度比と酸化還元平衡式とから溶液電位の経時変化を計算する。得られた溶液電位をもとに他の元素の原子価濃度の経時変化を計算する。

(1) 対象元素及び原子価

対象元素及び原子価は定常計算時と同じである。定常計算を行った後に非定常計算を行う。

(2) 対象速度式

Puの原子価に関する反応速度式として、Pu(IV)の亜硝酸による還元速度式及びPu(VI)の亜硝酸による還元速度式を用いた。

Pu(IV)の亜硝酸による還元速度式¹⁰⁾

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = 1.28 \cdot \frac{[\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (37)$$

Pu(VI)の亜硝酸による還元速度式¹¹⁾

$$-\frac{d[\text{PuO}_2^{2+}]}{dt} = 10 \cdot [\text{PuO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+] \quad (38)$$

(3) 計算結果

亜硝酸添加後のPuの原子価ごとの存在率の経時変化をFig. 8に示す。亜硝酸添加とともにPu(IV)及びPu(VI)が減少し、Pu(III)が増加している。亜硝酸添加後の溶液電位の経時変化をFig. 9に示す。亜硝酸添加とともに溶液電位が急激に下がり、その後は徐々に増加している。この急激な溶液電位の低下は亜硝酸濃度の急激な増加に対応し、その後の緩やかな増加は亜硝酸がPu(VI)及びPu(IV)により徐々に酸化されて硝酸になるために硝酸濃度の亜硝酸濃度に対する比率が増加するためである。

以上のように定常計算及び非定常計算により、各元素の原子価状態変化を評価できることがわかった。

4. おわりに

再処理溶液系におけるPu及びNpなどのTRU元素の原子価状態に関する情報を得ることを目的とする原子価状態評価モデルを開発した。

本モデルの基本式は、(1)物質収支式、(2)酸化還元平衡式、(3)反応速度式及び(4)電荷中性の式の4式である。本モデルにより、多成分系で高放射線下であるために測定が困難なTRU元素の原子価状態を、元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度及び温度など比較的容易に測定が可能な溶液条件などのデータをもとに評価することができることがわかった。

今後は、本モデルによる計算結果をより現実の再処理溶液系の原子価状態に近づけるために、下記の検討が必要である。

(1) 定常計算

- ・硝酸溶液系の標準酸化還元電位を使用する。
- ・活量係数、錯体安定度定数などのデータを文献調査や実験により取得する。

(2) 非定常計算

- ・TRU元素の酸化還元反応速度式をさらに整備する。

謝 辞

本研究は、電源開発促進対策特別会計予算に基づく科学技術庁からの受託研究として実施したものである。前燃料サイクル安全工学部部長内藤俣孝氏を初めとする多くの方々からご指導・ご支援を頂いた。また、本モデルの開発にあたりプロセス安全工学研究室員の方々から多くのご協力を頂いた。本報告書をまとめるに当たり、上記諸氏の方々に深く感謝の意を表します。

参考文献

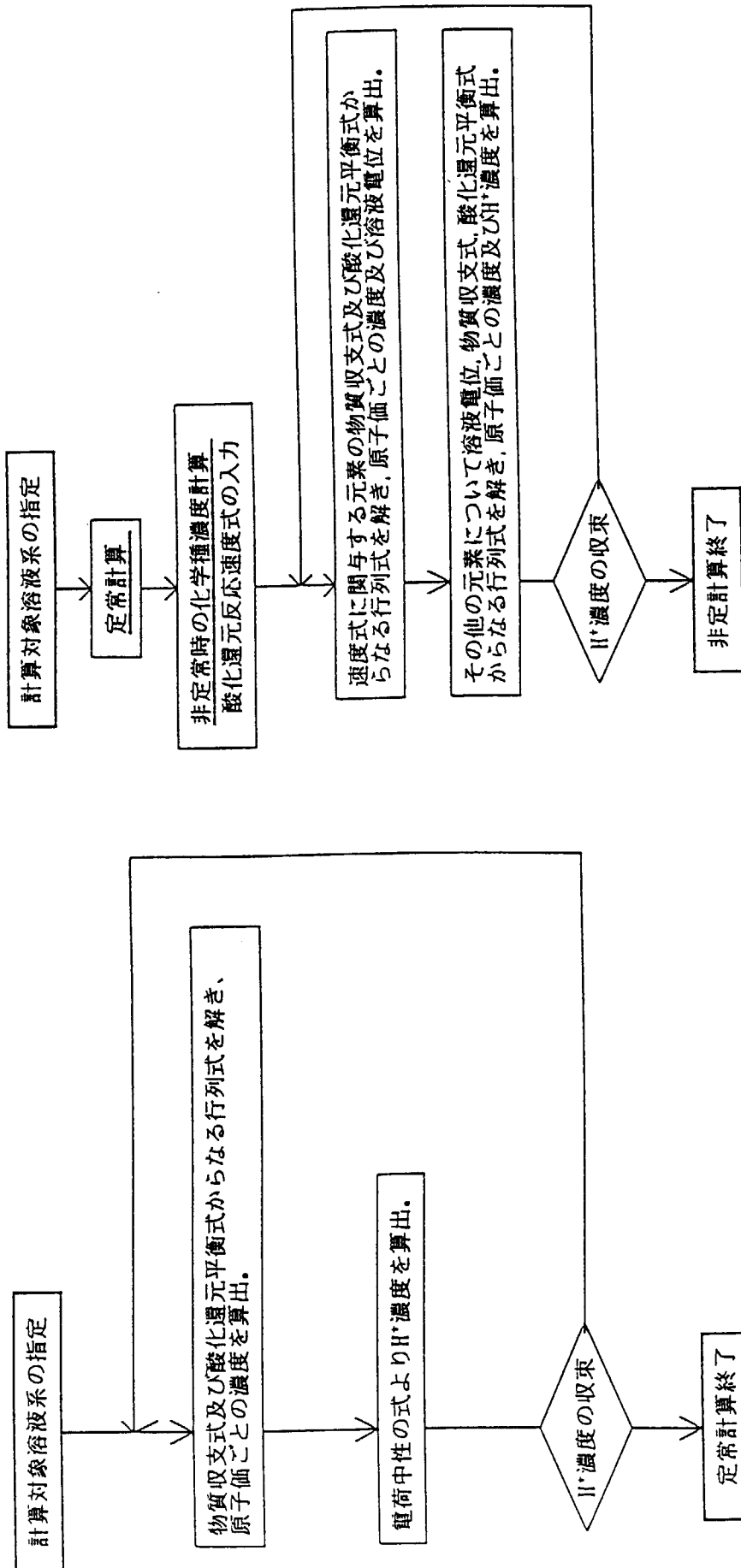
- 1) M. MAEDA, S. FUJINE, G. UCHIYAMA, T. KIHARA, T. ASAKURA, T. SAKURAI and T. TSUJINO, "A process conception of an advanced reprocessing based on Purex process incorporating the partitioning function", Proc. of Global'95(1995)556.
- 2) D. ALEXANDE, P. LEDERNMANN and C. BERNARD, "Operational performance of the reprocessing plants of COGEMA LA HAGUE site", Proc. of the 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD'94(1994).
- 3) R. KIENZE and J. I. KIM, Radiochim. ACTA, **44/45**(1988)77.
- 4) S. I. SINKOV, B. F. MYASOEDOV, T. KIHARA, S. FUJINE and M. MAEDA, "Dual cell-single beam laser induced photoacoustic spectroscopy in solution advantages and limitations", Proc. of 8th Russian-Japan Joint Sympo. on analytical Chemistry RJSAC'96(1996)12.
- 5) T. KIHARA, S. FUJINE, T. MATSUI, T. KITAMORI, M. MAEDA and M. SAKAGAMI, "Development of laser induced photoacoustic spectroscopy system for TRU with flow type cell", International Solvent Extraction Conference(1990).
- 6) G. UCHIYAMA, S. FUJINE, S. HOTOKU and M. MAEDA, "New separation process for neptunium, plutonium and uranium using butyraldehydes as reductants in reprocessing, Nucl. Technol., **102**(1993)341.
- 7) 玉虫伶太: "電気化学", (1967)299, (東京化学同人).
- 8) 富田功, 木村幹: "無機化学全書XVII-27^{ルニウム}", (1967)145, (丸善).
- 9) V. H. Lahr and W. Knoch: "Bestimmung von stabilitatskonstanten einiger aktinidenkomplexe, "Radiochim. Acta, **13**(1970)1.
- 10) V. S. Koltunov, V. I. Marchenko: "Reaction between plutonium(III) and nitrous acid" Radiokhimiya, **15**(1973)781.
- 11) V. S. Koltunov, A. A. Ryabova: "Kinetics of the reversible reaction between plutonium(VI) and nitrous acid" Radiokhimiya, **22**(1980)635.

Table 1 酸化還元平衡式

(1) U	
$E = 0.05 + 0.059 \log$	$\frac{[UO_2^{2+}]}{[UO_2]}$
$E = 0.620 + 0.059 \log$	$\frac{[UO_2] \cdot [H^+]^4}{[U^{4+}]}$
(2) Pu	
$E = 1.10 + \frac{0.059}{2} \log$	$\frac{[PuO_2] \cdot [H^+]^4}{[Pu^{4+}]}$
$E = 1.040 + 0.059 \log$	$\frac{[Pu^{4+}]}{[Pu^{3+}]}$
(3) Np	
$E = 1.15 + 0.059 \log$	$\frac{[NpO_2^{2+}]}{[NpO_2]}$
$E = 0.75 + 0.059 \log$	$\frac{[NpO_2] \cdot [H^+]^4}{[Np^{4+}]}$
(4) N	
$E = -0.24 + \frac{0.059}{4} \log$	$\frac{[N_2] \cdot [H^+]^5}{[N_2H_5^+]}$
$E = 0.39 + \frac{0.059}{4} \log$	$\frac{[H_2N_2O_2] \cdot [H^+]^6}{[NH_2OH]^2}$
$E = 0.71 + \frac{0.059}{2} \log$	$\frac{[NO]^2 \cdot [H^+]^2}{[H_2N_2O_2]}$
$E = 0.86 + \frac{0.059}{4} \log$	$\frac{[HNO_2]^2 \cdot [H^+]^4}{[H_2N_2O_2]^2}$
$E = 0.940 + \frac{0.059}{2} \log$	$\frac{[NO_2^-] \cdot [H^+]^3}{[HNO_2]}$
$E = 0.96 + \frac{0.059}{3} \log$	$\frac{[NO_2^-] \cdot [H^+]^4}{[NO]}$
$E = 1.03 + \frac{0.059}{4} \log$	$\frac{[N_2O_4] \cdot [H^+]^4}{[NO]^2}$
$E = 1.07 + \frac{0.059}{2} \log$	$\frac{[N_2O_4] \cdot [H^+]^2}{[HNO_2]^2}$
$E = 1.28 + \frac{0.059}{2} \log$	$\frac{[N_2H_5] \cdot [H^+]^3}{[NH_4^+]^2}$
$E = 0.70 + \frac{0.059}{8} \log$	$\frac{[HN_3] \cdot [H^+]^{11}}{[NH_4^+]^3}$

Table 2 U, Pu及びNpの錯体安定度定数

U	$\beta_{U61}=2.94$	$\beta_{U62}=0.03$	$\beta_{U51}=0.0$	$\beta_{U41}=0.84$
	$\beta_{U42}=3.76$	$\beta_{U43}=0.37$	$\beta_{U44}=0.50$	
Pu	$\beta_{P61}=0.27$	$\beta_{P62}=0.28$	$\beta_{P51}=0.0$	$\beta_{P41}=4.88$
	$\beta_{P42}=2.66$	$\beta_{P43}=0.0$	$\beta_{P44}=0.19$	$\beta_{P31}=15.14$
	$\beta_{P32}=1.17$	$\beta_{P33}=0.19$		
Np	$\beta_{NP61}=0.57$	$\beta_{NP62}=1.57$	$\beta_{NP51}=0.53$	$\beta_{NP41}=0.03$
	$\beta_{NP42}=0.68$	$\beta_{NP43}=0.15$	$\beta_{NP44}=0.13$	



(a) 定常計算の流れ

(b) 非定常計算の流れ

Fig. 1 原子価状態評価プログラムの計算の流れ

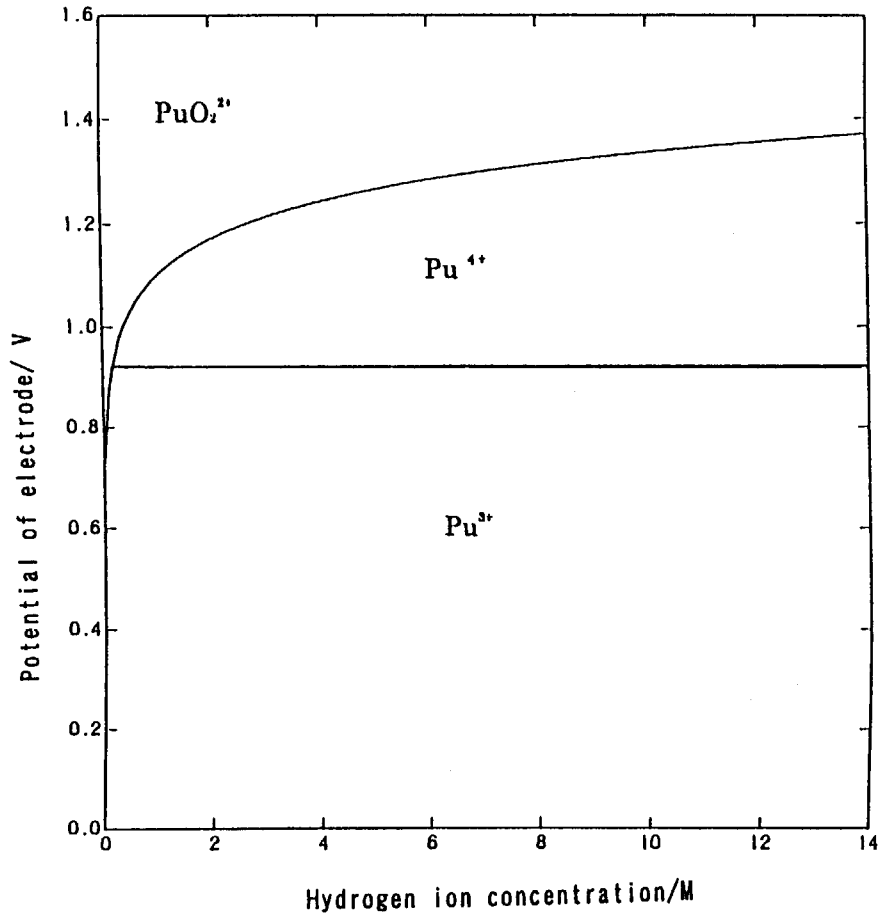


Fig. 2 Puの原子価状態図
(E - H⁺線図)

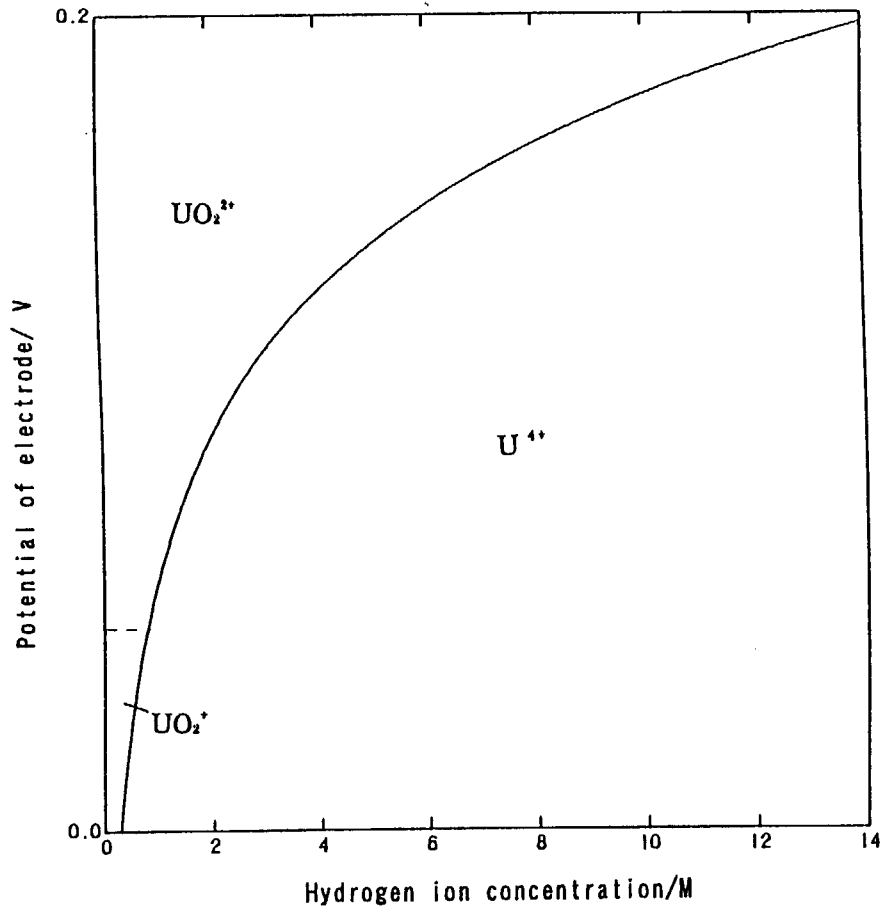


Fig. 3 Uの原子価状態図
(E - H^+ 線図)

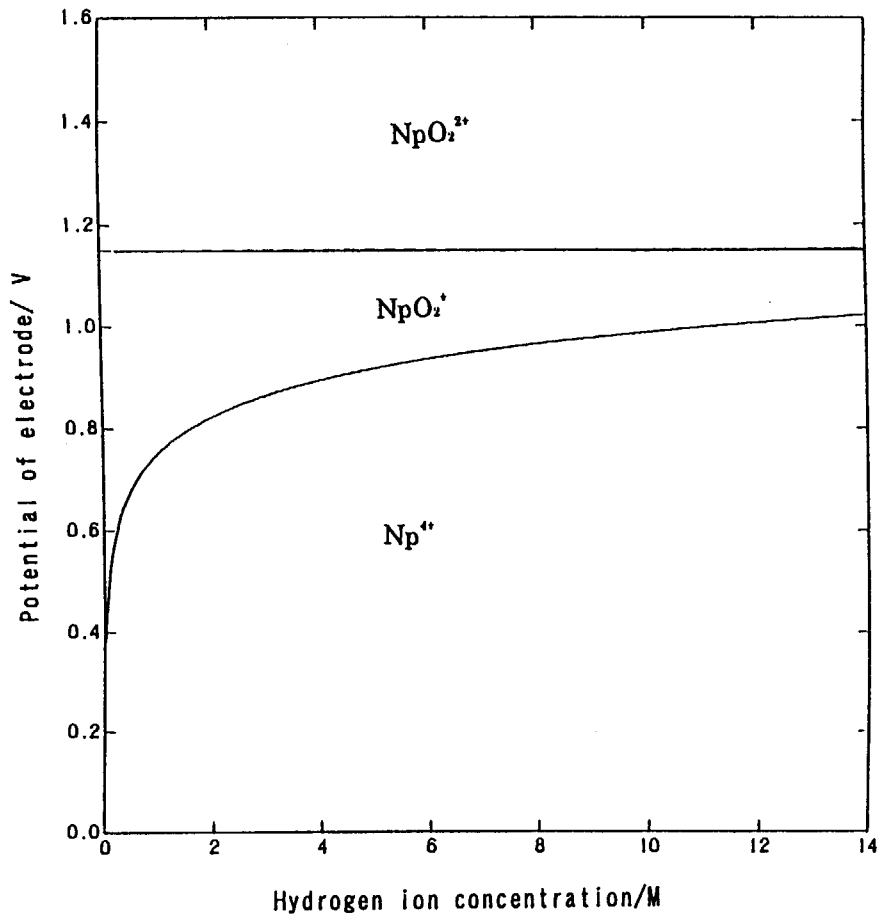


Fig. 4 Npの原子価状態図
(E - H⁺線図)

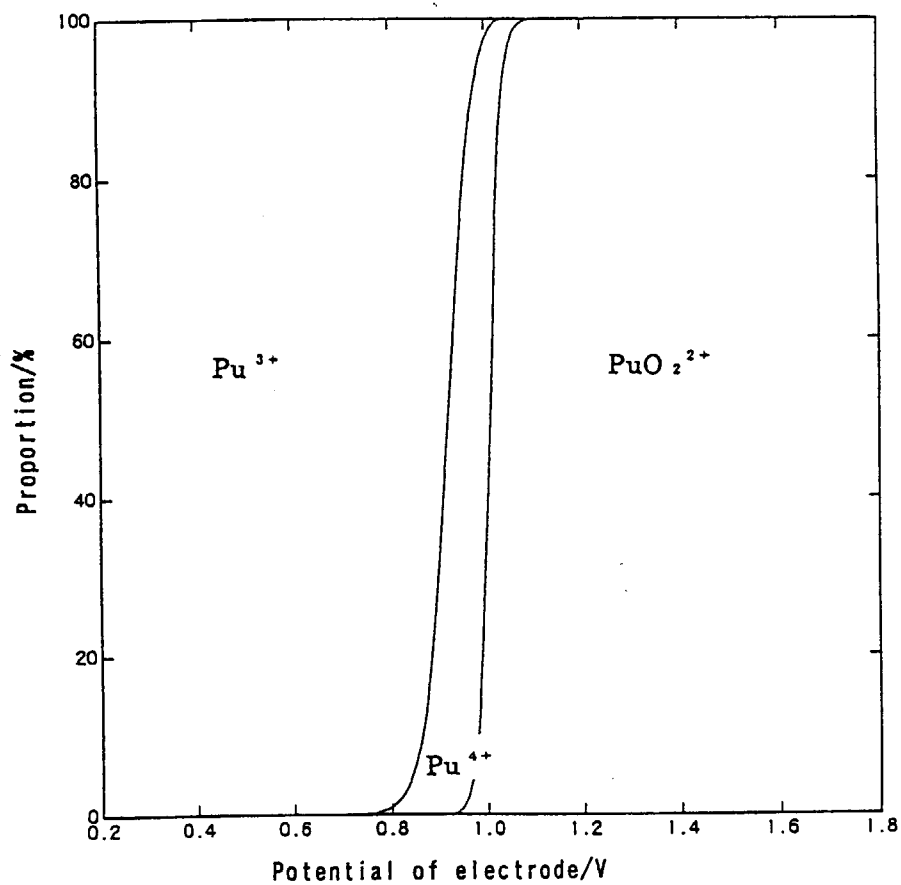


Fig.5 Puの原子価ごとの存在率と溶液電位との関係

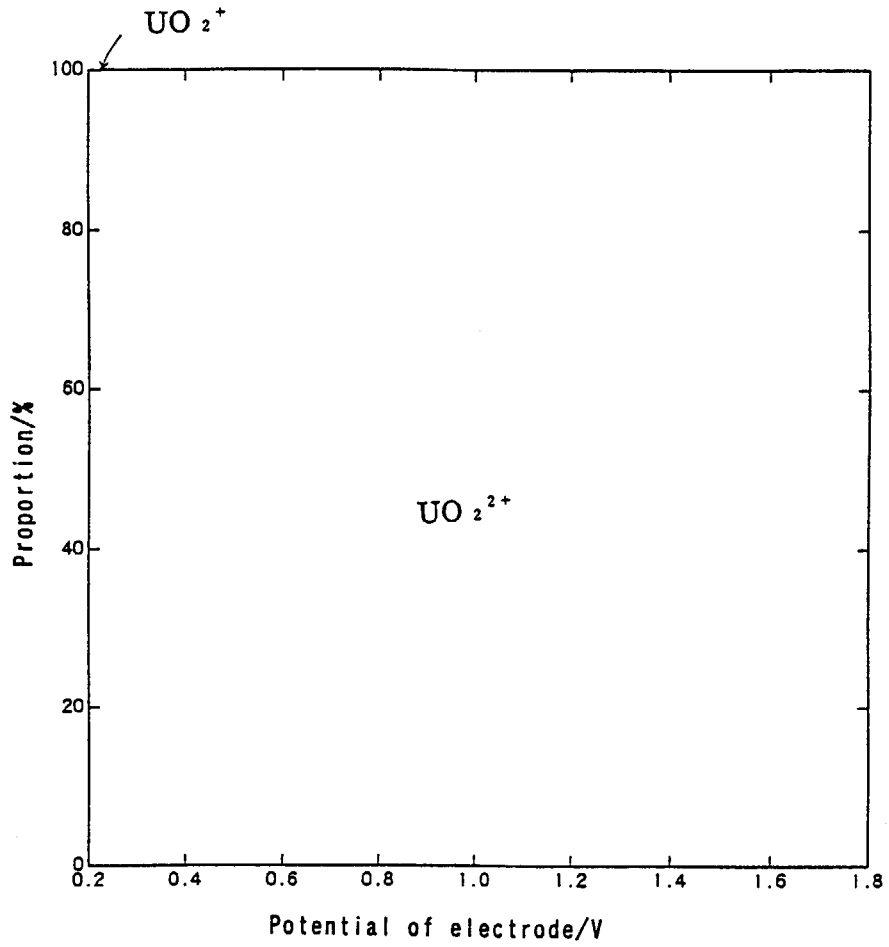


Fig. 6 Uの原子価ごとの存在率と溶液電位との関係

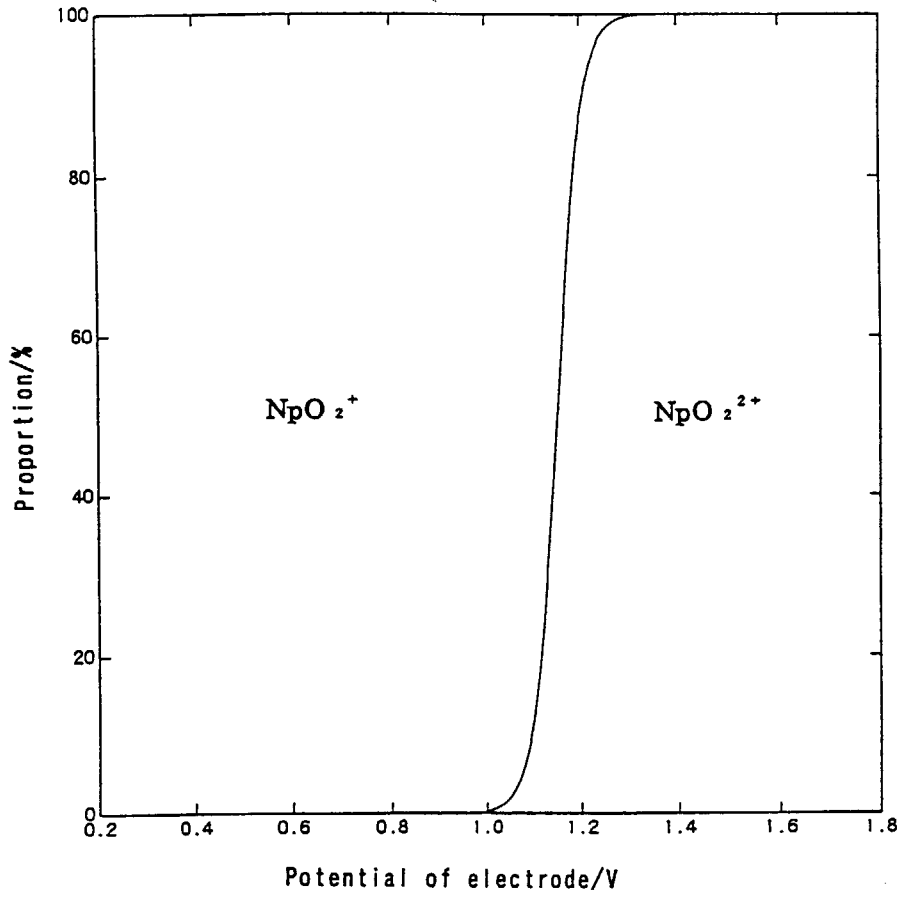


Fig. 7 Npの原子価ごとの存在率と溶液電位との関係

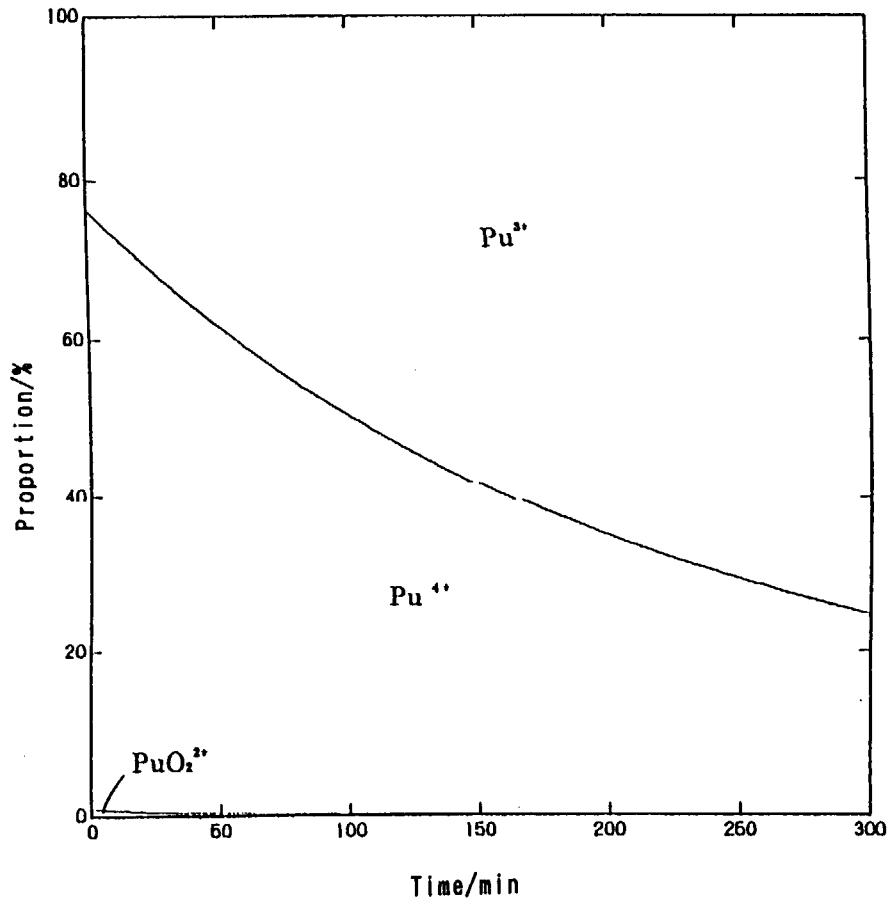


Fig. 8 亜硝酸によるPuの還元反応時のPu原子価割合の経時変化

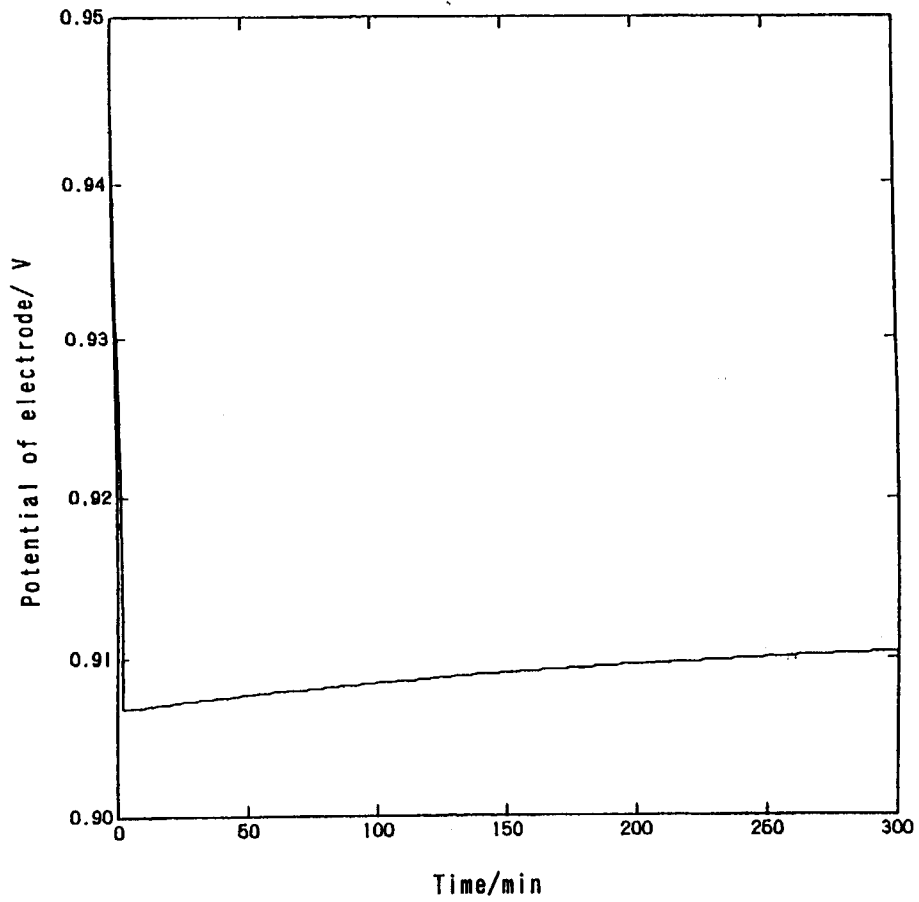


Fig. 9 亜硝酸によるPuの還元反応時の溶液電位の経時変化

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m
1 b=100fm²=10⁻²⁸m²
1 bar=0.1MPa=10⁵Pa
1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²
1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
1 R=2.58×10⁴C/kg
1 rad=1cGy=10⁻²Gy
1 rem=1cSv=10⁻²Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局1985年刊行による。ただし, 1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC関係理事会指令では bar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘 度 1Pa·s(N·s/m²)=10P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻⁴	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ¹⁶	2.24694×10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸
	1.60218×10 ⁻¹⁹	1.63377×10 ⁻²⁰	4.45050×10 ⁻²⁶	3.82743×10 ⁻²⁰	1.51857×10 ⁻²²	1.18171×10 ⁻¹⁹	1

1 cal= 4.18605J (計量法)
= 4.184J (熱化学)
= 4.1855J (15°C)
= 4.1868J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS(馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10 ⁻¹¹
	3.7×10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

再処理溶液系におけるTRU元素の原子価状態評価モデル