

JAERI-Tech

95-027



再処理溶液系における1-ブタノールの分配挙動

1995年3月

朝倉俊英・根本英幸・内山軍藏・藤根幸雄・前田 充

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。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課(〒319-11 茨城県那珂郡東海村) あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター(〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内)で複写による実費領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 Information Division,
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994
編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 (株)高野高速印刷

再処理溶液系における1-ブタノールの分配挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部

朝倉 俊英・根本 英幸・内山 軍蔵・藤根 幸雄

前田 充

(1995年2月23日受理)

再処理溶液2相系として、リン酸トリブチル（TBP）及びドデカンからなる有機溶液、硝酸及び硝酸ウラニルからなる水溶液を用い、PUREXプロセス溶液条件における1-ブタノールの分配比を測定した。1-ブタノールの分配比は、1-ブタノール濃度、有機相中のTBP濃度、ウラン濃度、水相中の硝酸濃度に依存し、約0.09～5の範囲で変化した。

Distribution Behavior of 1-butanol in Reprocessing Solution

Toshihide ASAKURA, Hideyuki NEMOTO
Gunzo UCHIYAMA, Sachio FUJINE and Mitsuru MAEDA

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

(Received February 23, 1995)

The distribution behavior of 1-butanol was studied under PUREX process conditions, using the two phase system of the organic solution of tributyl phosphate (TBP) and dodecane, and of the aqueous solution of nitric acid and uranyl nitrate. The distribution ratio of 1-butanol was measured by changing the concentration of 1-butanol, the concentration of TBP in the organic phase, the concentration of uranium in the organic phase, and the concentration of nitric acid in the aqueous phase. The ratios varied from 0.09 to 5 under the present experimental conditions.

Keywords : 1-butanol, Distribution, Reprocessing, Tributyl Phosphate, Uranyl Nitrate, Nitric Acid

目 次

1. 序 論	1
2. 低濃度における 1-ブタノールおよび硝酸ブチルの分配挙動	3
2.1 試験の目的及び試験条件	3
2.2 試験方法	4
2.2.1 試 藥	4
2.2.2 試験の手順	4
2.2.3 分析方法	4
2.3 結 果	6
2.3.1 分析結果に及ぼす試験条件の影響	6
2.3.2 1-ブタノールの分配	7
2.3.3 硝酸ブチルの分配	7
3. 高濃度における 1-ブタノールの分配挙動	9
3.1 試験の目的および試験条件	9
3.2 試験方法	9
3.2.1 試験の手順	9
3.2.2 分析方法	9
3.3 結 果	10
4. 考 察	12
5. 結 論	14
謝 辞	14
引用文献	14
補 遺	15

Contents

1. Introduction	1
2. The Distribution Behavior of 1-butanol and Butyl Nitrate at Low Concentration	3
2.1 Experimental Purpose and Experimental Conditions	3
2.2 Experimental	4
2.2.1 Reagents	4
2.2.2 Experimental Procedure	4
2.2.3 Analytical Method	4
2.3 Results	6
2.3.1 The Effect of Experimental Condition on the Analytical Results	6
2.3.2 The Distribution of 1-butanol	7
2.3.3 The Distribution of Butyl Nitrate	8
3. The Distribution Behavior of 1-butanol at High Concentration	9
3.1 Experimental Purpose and Experimental Conditions	9
3.2 Experimental	9
3.2.1 Experimental Procedure	9
3.2.2 Analytical Method	10
3.3 Results	10
4. Discussion	12
5. Conclusions	14
Acknowledgements	14
References	14
Appendix	15

List of tables

Table 1 The conditions for the distribution experiment of 1-butanol and butyl nitrate at low concentration

Table 2 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varing the concentration of 1-butanol, under the conditions of $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq} = 0$, the organic phase of 30 % TBP/dodecane

Table 3 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varing the concentration of U, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 3.3 \times 10^{-2}$ M, $[HNO_3]_{aq, init} = 0.5$ M, the organic phase of 30% TBP/dodecane

Table 4 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varing the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 5.5 \times 10^{-3}$ M, $[U]_{org} = 0$, the organic phase of 30% TBP/dodecane

Table 5 The summarized results of the experiment of butyl nitrate

Table 6 The conditions for the distribution experiment of 1-butanol at high concentration

Table 7 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of 1-butanol, under the conditions of $[TBP]_{org} = 1.1$ M, $[U]_{org} = 0.36$ M, $[HNO_3]_{aq} = 3.0$ M

Table 8 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of TBP, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10$ M, $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq} = 2.9\text{--}3.1$ M

Table 9 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of TBP, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10$ M, $[U]_{org} = 0.15$ or $0.36\text{--}0.37$ M, $[HNO_3]_{aq} = 2.6\text{--}3.1$ M

Table 10 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of U, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10$ M, $[TBP]_{org}$

= 1.1 M, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2.9\text{--}3.1 \text{ M}$

Table 11 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[\text{1-butanol}]_{\text{org. init.}} = 0.10 \text{ M}$,
 $[\text{TBP}]_{\text{org.}} = 1.1 \text{ M}, [\text{U}]_{\text{org.}} = 0$

Table 12 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varing the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[\text{1-butanol}]_{\text{org. init.}} = 0.10 \text{ M}$,
 $[\text{TBP}]_{\text{org.}} = 1.1 \text{ M}, [\text{U}]_{\text{org.}} = 0.36\text{--}0.38 \text{ M}$

Table 13 Hansen solubility parameters of water, 1-butanol, TBP and dodecane

Table 14 The correlation of the distribution ratio of 1-butanol by the concentration of free-TBP

List of figures

Fig. 1 The calibration line for the peak area of the gas chromatogram of the organic phase. □ : 1-butanol, △ : butyl nitrate.

Fig. 2 The calibration line for the peak area of the gas chromatogram of the aqueous phase. □ : 1-butanol, △ : butyl nitrate.

Fig. 3 The gas chromatogram of a) the organic phase of the blank sample of Run 10, $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq, init} = 1.0 \text{ M}$, b) the organic phase of Run 10, c) the standard sample, $[1\text{-butanol}] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[butyl\ nitrate] = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$, in TBP.

Capillary column: DB-5, 0.25 mm $\phi \times 30 \text{ m}$. Injection temp.: 200°C , column temp.: 80°C , detector temp.: 200°C . Detector: FID. Carrier gas: He, flow rate: 1.6 ml / min.

Fig. 4 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of 1-butanol in the organic phase, at low 1-butanol concentration. $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq} = 0$.

Fig. 5 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of U in the organic phase, at low 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[HNO_3]_{aq, init} = 0.5 \text{ M}$.

Fig. 6 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of HNO_3 in the aqueous phase, at low 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0$.

Fig. 7 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of 1-butanol in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[U]_{org} = 0.36 \text{ M}$, $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[HNO_3]_{aq} = 3.0 \text{ M}$.

Fig. 8 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of TBP in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0$ (□) or $0.36\text{--}0.37 \text{ M}$ (△), $[HNO_3]_{aq} = 2.6\text{--}3.1 \text{ M}$.

Fig. 9 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of U in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{\text{org. init.}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org.}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq.}} = 2.9\text{--}3.1 \text{ M}$.

Fig. 10 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of HNO_3 in the aqueous phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{\text{org. init.}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org.}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org.}} = 0$ (\square) or $0.36\text{--}0.38 \text{ M}$ (\triangle).

Fig. 11 The correlation of the distribution ratio of 1-butanol by the concentration of free-TBP in the organic phase, \blacktriangle : the results at low 1-butanol concentration, \square : the results at high 1-butanol concentration.

1. 序 論

PUREXプロセスにおいて溶媒抽出剤として用いられるリン酸トリブチル（以下TBPと略称）は、再処理の過程で、主に核分裂生成物による放射線および水溶液中の硝酸によって、それぞれ放射線分解反応及び化学的分解反応を起こし、リン酸ジブチル（以下DBP）、リン酸モノブチル（以下MBP）などに分解する。その分解反応の、もう一方の主要な生成物として、1-ブタノールと硝酸ブチルが知られている¹⁾。

1-ブタノールは、主としてTBPの放射線分解により生成すると考えられている²⁾。また、TBPの酸性水溶液との接触においても、加水分解反応を介し、1-ブタノールが生成するようと思われるが、Moffatt及びThompsonは硝酸濃度が2mol/L（以下Mと略記）以上ではTBPは主に脱アルキル化反応を起こし硝酸ブチルを生成するとしている³⁾。

1-ブタノールは、100°C以下でも、高濃度の硝酸溶液系においては反応性が高い。例えば、著者らが予備的に行った実験において、1-ブタノールを濃硝酸と混合すると激しい発熱反応が起きることが認められた。従って、これら劣化生成物の再処理溶液系における挙動を知ることは、再処理の安全性を考える上で重要と思われる。しかし、同じ劣化生成物であるDBP及びMBPについては、PUREXプロセスにおける挙動、例えば有機相－水相間の分配など数多くの研究がなされているが⁴⁾、1-ブタノール及び硝酸ブチルの挙動については殆ど知られていない。

本報告は、1-ブタノール、硝酸ブチルのPUREXプロセスにおける挙動を念頭に、これらが有機相－水相2相系においてどのように分配されるかについて試験した結果を述べたものである。有機相溶液としてTBP／ドデカンの混合溶液を、水相溶液として硝酸／硝酸ウラニル水溶液を用いた。既知量の1-ブタノールまたは硝酸ブチルの存在下において、これら2相液を体積比1：1で接触させ、両相における1-ブタノールまたは硝酸ブチルの濃度を測定した。一般的なPUREXプロセスを想定しつつ、溶液系の組成パラメータとしてウラン濃度、硝酸濃度、TBP濃度を変化させ、試験条件を設定した。実際のプロセスでは、DBP、MBPなどの他の劣化物や各種の金属等が共存するが、これらについては、今後の課題としてここでは取り扱わない。

1-ブタノールは、有機相、水相のいずれにも溶け、金属塩の溶媒抽出における2相分配に似た挙動をする。1-ブタノールが対向相（有機相または水相）に移行する化学的機構が明らかではないため、金属塩が錯形成して抽出される場合のような分配とは意味が異なるが、ここでは有機相、水相の両相にある濃度で存在することを分配と呼ぶこととする。また、測定結果の利用性を考慮し、溶媒抽出化学において用いられる分配比（着目成分(i)の水相濃度(C_{i,a})に対する有機相濃度(C_{i,o})の比(C_{i,o}/C_{i,a})）になぞらえて、濃度の測定結果を見かけの分配比に換算して整理する。

一方、硝酸ブチルは、TBP、酢酸ブチルと同様に水酸基を持たないエステルであり、一般的には、水に対する溶解性が低く、上のような見かけの分配比による整理にはなじまないと考えられる。そこで、硝酸ブチルについては有機相、水相中の濃度の測定結果を示すに

とどめた。

次の2章では、PUREXプロセスの通常運転条件下においてTBPが分解する場合を想定して設定した、低濃度の条件での1-ブタノールおよび硝酸ブチルの試験結果について述べる。3章では、1-ブタノールについて、何らかの理由により、濃度が高くなった場合を仮定して設定した、より高濃度の条件での試験結果について述べる。

2. 低濃度における1-ブタノールおよび硝酸ブチルの分配挙動

2.1 試験の目的及び試験条件

本節の試験では、1-ブタノール及び硝酸ブチルについて、PUREXプロセスの通常運転条件下において想定される程度の低濃度条件における見かけの分配比データの取得を目的とする。

PUREXプロセスの溶液条件は、工程により様々に変化する。共除染工程はTBPが受ける放射線照射量及びTBPが接触する水溶液の硝酸濃度において、1-ブタノール及び硝酸ブチルの生成に支配的な影響を及ぼす抽出工程の一つと考えられる。そこで、試験条件は、基本的には共除染工程を念頭に設定した。

有機相溶液は30%TBP-ドデカンを基本とした。周知のように硝酸ウラニル及び硝酸はTPと錯体を形成し有機相に抽出されるので、有機相におけるこれらの濃度は変化させ得る。試験パラメータとして、初期1-ブタノール濃度、初期硝酸ブチル濃度、有機相中ウラン(硝酸ウラニル)濃度及び水相中硝酸濃度を変化させた。

13回の試験(Run1~13)における、試験パラメータ及び固定した試験条件をTable1に示す。本試験における1-ブタノールと硝酸ブチルの濃度は低く、分配過程における両者の相互作用は無視できると考えられるので、試験の効率上、1-ブタノールと硝酸ブチルが共存した状態で分配させ、両成分の濃度を同時に測定した。

Run1~4は、1-ブタノールまたは硝酸ブチル濃度に対する分配比の依存性を調べるための試験である。1-ブタノールまたは硝酸ブチルの溶液中濃度は、プロセスの運転条件、抽出器の形式、放射性核種の濃度や種類等によって変化し、また、生成した1-ブタノールまたは硝酸ブチルが、硝酸等との反応によって分解し、それらの濃度が減少することも考えられる。しかし、現実のPUREX工程におけるこれらの濃度はほとんど知られていない。ここでは、定量分析下限を考慮し 10^{-3} ~ 10^{-1} Mの範囲でそれぞれの初期濃度を変化させた。 10^{-3} Mのような低濃度条件では、ウランや硝酸の存在が分析精度に影響することが考えられるため、これらの試験ではウラン濃度、硝酸濃度をともに0とした。

Run5~8は、有機相中のウラン濃度に対する分配比の依存性を調べるための試験である。ウラン濃度は、共除染工程におけるウラン濃度の変化を想定して、0~92g-U/Lの範囲で変化させた。初期1-ブタノール濃度(3.3×10^{-2} M)、硝酸ブチル濃度(2.3×10^{-2} M)が高めなのは、ウランの存在が測定結果に及ぼす影響を小さくするため、分配平衡後、濃度測定時に試料を希釈することを考慮したためである。硝酸濃度については、共除染工程を想定するならば3M程度が望ましい。しかし、2.3.1項で述べるように、硝酸の共存が硝酸ブチルの定量に影響するので、これを抑えるために水相硝酸濃度をより低い0.5Mとした。

Run9~12は、Run3と併せて、水相中硝酸濃度の分配比への影響を調べるために行った試験であり、ウラン非共存下で硝酸濃度を0~4.5Mの範囲で変化させた。

PUREXプロセスの抽出工程の多くは、水溶液が硝酸水溶液で、上のRun1~12の条件で或る程度模擬できると考えられる。しかし、溶媒洗浄工程は、水溶液がアルカリ溶液であるた

めRun1～12の条件では模擬できない。Run13は、この溶媒洗浄工程を模擬した条件として設定した。

2.2 試験方法

2.2.1 試薬

1-ブタノール、TPB、ドデカン及び硝酸は和光純薬工業製の特級試薬を、硝酸ウラニルは三菱マテリアルから入手したものを、硝酸ブチルは住友化学から入手したもの（純度91%）を、それぞれそのまま用いた。

2.2.2 試験の手順

プラスチック製の蓋付きのガラス製試料瓶（容量30mL）に、既知量の1-ブタノール、硝酸ブチルを含む30%TBP/ドデカン溶液、及び抽出後において有機相中のウラン濃度が既定値（0～92g-U/L、0～4.5N）となるよう調製した硝酸－硝酸ウラニル水溶液をそれぞれ10mLずつ分取し、密栓した。恒温で分配平衡条件を与えるため、この試料瓶（30mL）を20℃の水をいれた蓋付きプラスチック容器に入れ、5分間手で激しく震蕩し、1-ブタノール、硝酸ブチル、ウラン及び硝酸を有機相／水相に分配させた。静置により有機相／水相に分相させた後、有機相を別のガラス製試料瓶に移した。両相の試料をマイクロシリジンで分取し、ガスクロマトグラフ分析によって、有機相及び水相中の1-ブタノール濃度、及び硝酸ブチル濃度を定量した。有機相中のウラン濃度は、電位差滴定法によって確認した。分配平衡後の水相中硝酸濃度については、Table1の条件でのTBPによる硝酸抽出量は少ないと考えて、確認はしなかった。

2.3.1項で詳しく述べるが、硝酸ブチルを定量する場合に、分析試料における硝酸及び硝酸ウラニルの存在が硝酸ブチルの分析に影響することがわかった。そこで、分配時の水相に硝酸が存在する試料（Run5～12）の場合には、0.5～4.5Mの硝酸水溶液（Run5、9～12）または0.5M硝酸／硝酸ウラニル水溶液（Run5～8）と30%TBP／ドデカンを用いて、混合時間、分析を開始するまでの時間などの実験操作を全く同一に行ったプランク試料を別に調製し、これを分析した。

2.2.3. 分析方法

分析装置としては、GC-14A型ガスクロマトグラフ（島津理化器械製）を用いた。有機相試料と水相試料との場合では、分析手順、分離カラムなどが異なるので、以下それについて述べる。

(1) 有機相試料

各々の有機相試料は、前処理として無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。ウランを含まない試料（Run1～4、9～13）の場合は、それをそのまま1μL、マイクロシリジンで分取

し、ガスクロマトグラフで分析した。ウランを含む試料（Run5～8）の場合には、ウランの分析への影響を小さくするため、さらに30%TBP／ドデカンで20倍に希釈した後、 $1\mu\text{L}$ をマイクロシリンジで分取し、ガスクロマトグラフの試料気化室に全量注入した。

分離カラムには、低濃度の分析に適した、長さ30m、内径0.25mmのDB-5キャピラリカラム（J&W Scientific 製、95%-メチル／5%-フェニル溶融シリカ、有機薄膜層の膜厚 $0.25\mu\text{m}$ 、微極性）を用いた。キャリアガスには高純度ヘリウムガス（キャリアガス圧 1.0kgw/cm^2 ）を用い、SPL-14試料導入装置（島津理化器械製）を用いて、スプリット方式（注入した試料の一定部分のみをカラムに導入する方法）により、キャリアガス流量 1.6mL/min 、スプリット流量 17mL/min で分析を行った。カラム温度 80°C 、試料気化室温度 200°C 、検出器温度 200°C でクロマト分離を行い、水素炎イオン化検出器（FID）を用いて検出した。なお、試料注入5分後からは、TBP及びドデカンを追い出すために、カラム温度を $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温させた。

1-ブタノールの保持時間は $2.0\sim2.4$ 分、硝酸ブチルの保持時間は $2.9\sim3.3$ 分であり、各ピーク面積値を用いて、多点検量線法により濃度を決定した。検量線は、1-ブタノール濃度 $1.1\times10^{-3}\sim1.1\times10^{-2}\text{M}$ 、硝酸ブチル濃度 $7.8\times10^{-4}\sim7.8\times10^{-3}\text{M}$ のTBP溶液を用いて作成した。Fig. 1に検量線を示す。硝酸ブチルの定量に当って、2.2.2.で述べたように水相に硝酸が存在するRun5～12の場合には、試験試料のピーク面積値から、プランク試料のピーク面積値を差し引くことにより濃度を決定した。

(2) 水相試料

水相試料のうち、遊離硝酸を含む試料（Run5～12）は、先ず前処理によって中和した。ついで、ウランを含まない試料（Run1～5、9～13）の場合は蒸留水で2倍に希釈した後に、またウランを含む試料（Run6～8）の場合には20倍に希釈した後に、それぞれ1または $2\mu\text{L}$ をマイクロシリンジで分取し、ガスクロマトグラフの試料気化室に全量注入した。

有機相試料の分析に用いたキャピラリカラムは、分配層であるカラム内壁の有機薄膜が加水分解するため、水相試料には適用できない。そこで、水相試料の分析には、主に水中のアルコール分析に適しているとされる、長さ2mのSunpak-A（多孔性ポリマービーズ）担体-Thermon-1000（ポリアルキレングリコールフタル酸エステル、5%）液相充填ガラスカラム（信和化工製）を用いた。キャリアガスは高純度ヘリウムガスで、キャリアガス圧 0.6kgw/cm^2 （ 70mL/min に相当）、カラム温度 180°C 、気化室温度 200°C 、検出器温度 200°C でクロマト分離を行い、FIDにより検出した。

1-ブタノールの保持時間は $7.6\sim8.2$ 分、硝酸ブチルの保持時間は $21\sim22$ 分であり、これらのピーク面積値を用いて多点検量線法により濃度を決定した。検量線は、1-ブタノール濃度 $1.1\times10^{-3}\sim1.1\times10^{-2}\text{M}$ 、硝酸ブチル濃度 $7.8\times10^{-4}\sim7.8\times10^{-3}\text{M}$ のエタノール溶液を用いて作成した。Fig. 2に検量線を示す。

2.3. 結果

2.3.1. 分析結果に及ぼす試験条件の影響

既に述べたようにTBPは硝酸と加水分解反応または脱アルキル化反応を起こす可能性がある。本章で対象とする低濃度におけるブタノールまたは硝酸ブチルの分配比を測定する場合には、これらの反応によって設定した試験条件や分配平衡後の測定結果が影響を受けないよう配慮することが望ましい。

反応の起こる主要な過程は、厳密に考えると、分配平衡に到達させるための2相液の混合過程とガスクロマトグラフでの測定過程に大別されるであろう。前者における反応は、仮に有意な量であっても測定結果が正しければ、試験条件が当初予定の条件からずれた程度の影響に留まる。後者での反応は測定結果に直接的な影響を及ぼすおそれがある。しかし、後者の過程は、高温条件ではあるものの、TBPと硝酸等が接触する時間は短いので、測定値への影響は小さいと考えられる。しかし、これを定量的に示すことは困難である。以上のことから、試験条件、試験方法を考える上で次の2点を考慮した。

①TBPと硝酸との反応の観点から、硝酸濃度等の溶液条件、混合時間等の試験条件を考慮すること。

②水相及び有機相両相におけるブタノールまたは硝酸ブチル濃度を測定し、分配平衡前後での物質収支を確認すること。

①の観点から、Table1の条件とともに、混合温度を20°C、混合時間を5分としたことは既に述べた。②については、次節以降において具体的な値として示すが、物質収支の悪い結果は分配比の算出には用いなかった。

Fig. 3のa)は水相硝酸濃度1.0M(ウラン濃度は水相、有機相とともに0g/L)、有機相TBP濃度30%におけるプランク試料(両相の初期1-ブタノール及び硝酸ブチル濃度ともに0M)におけるクロマトグラムを、Fig. 3のb)はRun10の試験試料(水相硝酸濃度1.0M(ウラン濃度は水相、有機相とともに0g/L)、30%TBPにおける初期1-ブタノール濃度 5.5×10^{-3} M、硝酸ブチル濃度 3.8×10^{-3} M)のクロマトグラムを、またFig. 3のc)は検量線作成に用いた標準液(1-ブタノール濃度 1.1×10^{-3} M、硝酸ブチル濃度 7.8×10^{-4} M)のクロマトグラムを、それぞれ示す。

Fig. 3a)とFig. 3b)との比較から明らかなように、プランク試料のクロマトグラムには硝酸ブチルとほぼ同じ保持時間のピークが認められる。しかも、このピークの高さは添加した硝酸ブチルに比べ無視できない。この有機物質については、クロマト分離以外の分析を行なってはおらず、またFig. 3a)とFig. 3b)やc)と比較すると保持時間やピーク形状は僅かに異なっており、必ずしも硝酸ブチルであるとは断定できない。しかし、Fig. 3b)のような結果をそのまま硝酸ブチル濃度に換算すると、殆どの試験において分配平衡前後の硝酸ブチル収支は1を相当上回る値となることが分かった。

以上のことから、硝酸ブチルの分析では、2.3.2項で述べたように、分配時の水相に硝酸が存在する試料については、硝酸、硝酸ウラニル濃度等の溶液条件、混合時間、分析を開

始するまでの時間などの実験操作を同一にして行ったブランク試料を試験条件毎に調製し、試験試料のピーク面積値からブランク試料のピーク面積値を差し引くことにより濃度を決定する方法を取った。その結果、後述するように、大半の試験において硝酸ブチルの収支値は1近傍に収束した。

2.3.2. 1-ブタノールの分配

まず、初期1-ブタノール濃度をパラメータとした試験（Run1～4）の結果について述べる。2.1. 節に述べたように、これらの溶液にはウラン及び硝酸が含まれていない。Table2に、有機相中の初期1-ブタノール濃度値、分配後の有機相及び水相中の1-ブタノール濃度、これらの値及び両相の体積に基づく物質収支値（分配前後の1-ブタノール量が一致する場合を1とする）及び見かけの分配比を示す。Fig. 4は、見かけの分配比を有機相中の初期1-ブタノール濃度に対してプロットしたものである。これらの結果から、1-ブタノールは溶媒により溶けやすく、1-ブタノール濃度とともに分配比は増加する。溶液中にウランや硝酸が共存しない場合であるが、初期1-ブタノール濃度が 1.1×10^{-3} Mから 9.8×10^{-2} Mへ増加するのに伴い、分配比2.7から4.3に増加している。有機相／水相の体積比にもよるが、この程度の値であれば、1-ブタノールが有機相に局在することはない。

有機相中ウラン濃度をパラメータとしたRun5～9の試験における、ウラン濃度（有機相中）、分配後の有機相及び水相中の1-ブタノール濃度の測定値、物質収支値、見かけの分配比をTable3に示す。Fig. 5に、有機相中のウラン濃度に対して分配比をプロットした結果を示す。溶媒中のウラン（硝酸ウラニル）の存在は1-ブタノールの有機相への移行を抑制する方向に作用し、有機相中のウラン濃度が0Mから0.39Mへ増加するのに伴い、分配比3.9から1.5へ減少した。

水相中硝酸濃度の効果に関するRun2およびRun9～12の結果をTable4に示す。前表と同様に、水相中硝酸濃度、分配後の有機相及び水相中の1-ブタノール濃度の測定値、物質収支値、見かけの分配比をまとめたものである。Run12では、物質収支の値が0.44であり1-ブタノールが一部分解した可能性も考えられるため、見かけの分配比の値は空欄とした。Fig. 6に水相中の硝酸濃度に対して分配比をプロットした結果を示す。この図から、硝酸の存在もまた、1-ブタノールの有機相移行の抑制または水相移行を促進させる方向に作用することが分かる。しかし、その効果はウランほど顕著ではなく、水相中の硝酸濃度が、0Mから3.0Mへ増加するのに伴って、分配比は3.4から2.1へ減少する程度である。

Table1に示すRun13の条件は溶媒洗浄工程を模擬したものであり、0.3MのNa₂CO₃溶液と30%TBPの2相溶液系において分配比を測定した。初期1-ブタノール濃度 3.3×10^{-2} Mに対し、分配後の有機相中濃度が 2.9×10^{-2} M、水相中濃度が 5.5×10^{-3} Mで、1-ブタノールに関する物質収支は1.0、見かけの分配比は5.8であった。この値は、初期1-ブタノール濃度が同じで水相が0.5M硝酸水溶液であるRun5の場合の3.9よりも大きく、さらに、初期1-ブタノール濃度がより高い 9.8×10^{-2} Mで水相が純水であるRun4の場合の4.3よりも大きい。この原因の一つとして、1-ブタノールとの親和性の低い塩の水相濃度が増加したことによっ

て1-ブタノールの水相移行が抑制された可能性が考えられるが、詳細は不明である。

2.3.3. 硝酸ブチルの分配

Table5に、各試験（Run1～13）条件下での、ブランク試料により補正した試験試料の硝酸ブチル濃度、物質収支値を示す。物質収支の値は0.94～1.1であり、ブランク試料の測定によって、試験試料の分析結果への影響を取り除くことができたと考えられる。

この表から明らかなように、全ての試験条件において水相の硝酸ブチル濃度は検出下限 ($1.6 \times 10^{-4} M$) 以下であり、水相に存在し得る硝酸ブチルの量は極めて僅かであることを示している。

3. 高濃度における1-ブタノールの分配挙動

3.1. 試験の目的および試験条件

本章の試験では、何らかの理由により抽出工程の状態が通常運転時の条件から偏きした場合を念頭に、通常運転時の抽出器で生成する非リン酸系TBP分解生成物が全て1-ブタノールであると仮定した場合に想定される濃度に比べ、1-2桁高い値を仮定して分配比を測定する。また、試験パラメータとして、前章と同様の水相硝酸濃度、有機相ウラン濃度に加えて、有機相中TBP濃度についても考慮する。一方、低濃度域ではあるが、前章の試験において、硝酸ブチルは濃度によらず水相に殆ど溶けないことが確認され、この特性は高濃度の場合でも基本的に当てはまると考えられるため、本章では測定の対象から略することとした。

初期1-ブタノール濃度は、仮想的に、抽出溶媒（30%TBP／ドデカン）中のTBPモル濃度の1/10程度の値に相当する0.1Mを基本条件とした。

Table6に、各試験（Run14～34）における、分配前の有機相中の1-ブタノール濃度（添加量から求めた計算値）、有機相中のTBP濃度（調製時の計算値）、1-ブタノール添加前の有機相中のウラン濃度（0を除き実測値）、水相中の硝酸濃度（0を除き実測値）等の試験条件を示す。

Run14～17は1-ブタノール濃度を、Run18～22はウランが共在しない有機相におけるTBP濃度を、Run23～25はウランが共存する有機相におけるTBP濃度を、Run26～28は有機相におけるウラン濃度を、Run29～31はウランが共存しない水相における硝酸濃度を、Run32～34はウランが共存する水相における硝酸濃度をパラメータとして、それらに対する1-ブタノールの分配比の依存性を試験するために設定した条件である。ただし、Run23については、ウラン濃度が35g-U/Lで、Run24、25の試験条件と異なっている。これは有機相におけるTBP濃度が低い（10vol%）ために、ウラン濃度が有機相中のTBP濃度で定まる最大抽出容量（飽和濃度）に達したためである。それゆえ、ウラン飽和時の条件として括弧づきで表に示した。

3.2. 試験方法

3.2.1. 試験の手順

1-ブタノール濃度が高いために若干簡略化した部分もあるが、基本的手順は、前章と同様である。すなわち、

有機相中のウラン濃度及びTBP濃度、及び水相中の硝酸濃度等が目標とする試験条件になるよう調整した両相溶液を混合・接触させた後、静置して、1-ブタノール添加前の有機相及び水相のストック溶液を準備する。これら有機相中のウラン濃度及び水相中の硝酸濃度は電位差滴定法によって確認した。

この2相溶液を3mLずつガラス製試料瓶（10mL）に分取し、既知量の1-ブタノールを添加した後、密栓して、ガラス製試料瓶を20°Cの水を入れたプラスチック製試料瓶に移し、分配平衡に近づけるため、全体を5分間振蕩・混合させる。静置により有機相／水相を分離

し、さらに10分間遠心分離を行った後に、マイクロシリンジにより有機相、水相を各1μlづつ分取する。この試料を全量ガスクロマトグラフ装置の試料気化室に注入し1-ブタノール濃度の分析を行う。

3.2.2. 分析方法

ガスクロマトグラフ分析装置として、GC-14A型ガスクロマトグラフ（島津理化器械製）を用いた。分離カラムには、長さ3mのPorapak-Q（多孔性ポリマービーズ、80~100mesh、Waters社製）充填ステンレスカラムを用いた。キャリアガスには高純度窒素ガスを用い、キャリアガス圧0.6kgw/cm²（70mL/minに相当）、カラム温度150°C、気化室温度160°C、検出器温度200°Cで分離を行い、FID検出器を用いて測定した。

この分析条件では、1-ブタノールは10~11分で溶出した。2.1.4項と同様な方法により多点検量線法により検量線の直線性を確認した後、個々の試験では、有機相試料については1-ブタノール濃度0.11または1.1MのTBP溶液を、水相試料については1-ブタノール濃度0.11Mの水溶液を標準溶液として、一点検量線法によって濃度を決定した。

3.3. 結果

1-ブタノール濃度の依存性に関するRun14~17の試験について、有機相中初期1-ブタノール濃度、分配後の有機相及び水相中1-ブタノール濃度の測定値、1-ブタノールの物質収支値、見かけの分配比の結果をTable7に示す。また、Fig.7には、有機相中初期1-ブタノール濃度に対して分配比をプロットした結果を示す。初期1-ブタノール濃度が 1.8×10^{-2} Mから0.92Mへ増加するのに伴い、分配比は0.63から1.3へ増加している。1-ブタノール濃度の増加とともに分配比も増加する傾向は、低濃度域において同じ濃度依存性を整理したFig.4の結果と一致している。しかし、Fig.7の有機相には高濃度のウラン（85g/L、飽和度66%）が含まれている。このため、Fig.4の結果に比べ、分配比の値そのものは逆に低く成る結果を示している。

有機相TBP濃度の依存性に関するRun18~22の試験について、有機相中TBP濃度、分配後の有機相及び水相中の1-ブタノール濃度、物質収支値、見かけの分配比等の試験結果をTable8に示す。ただし、これらの有機相にはウランが含まれていない。有機相にウランが共在する場合について行ったRun16、23~25の試験結果はTable9にまとめられている。なお、Run23の結果はウラン濃度が飽和した条件における値であるため括弧づきで示してある。Fig.8は、Table8及びTable9の結果をまとめて、有機相中のTBP濃度に対して分配比をプロットしたものである。有機相中のウランの有無によらず、TBP濃度の増加と共に1-ブタノールの分配比も増加している。また、有機相にウランが含まれていない場合の方が高い分配比を与える傾向は、2章等において既に示した結果と同じである。

この有機相中のウラン濃度の効果は、Run16、20及びRun26~29において、より系統的に調べた。Table10に有機相中のウラン濃度、分配後の有機相及び水相中の1-ブタノール濃度、物質収支値、見かけの分配比の結果を示す。また、有機相中ウラン濃度に対する分配比の

整理結果をFig. 9に示す。有機相中のウラン濃度が0から 1.2×10^2 g-U/Lへ増加するのに伴い、分配比は、1.5から0.40へ減少している。1-ブタノール濃度が低い場合について同様の依存性を調べたFig. 5等の結果と比較すると、ウランの存在により有機相への1-ブタノールの分配が抑制され、有機相ウラン濃度の増加とともに分配比が減少するという点において定性的には一致している。しかし、より高い1-ブタノール濃度で測定したFig. 9の結果の方が小さな分配比を示している。この比較では水相硝酸濃度の違い (Fig. 9 : 3M、Fig. 5 : 約0.5M) を考慮する必要があるが、既に述べたようにその効果は比較的小さい。このように3章の試験では、全体的に、2章の試験に比べ低めの分配比を与える傾向が認められる。この理由の一つとして、1-ブタノール濃度の分析法の違いをあげることができるが、両章の試験においてブタノールの物質収支値がともに良く一致していることも考慮する必要がある。

水相硝酸濃度の影響について試験を行ったRun20及びRun29～31の結果をTable11に示す。ただし、これらの試験では水相、有機相とともにウランが含まれていない。ウランが共在する場合について行ったRun16及びRun32～34の結果はTable12に示されている。Fig. 10は、Table11及びTable12の結果をまとめて、水相硝酸濃度に対して分配比をプロットしたものである。ウランが共存しない場合、硝酸濃度が0.58Mから4.6Mへ増加するのに伴って分配比が2.2から1.5へ減少し、85～92g-U/Lのウランが有機相中に共存した場合、硝酸濃度が0.56Mから4.0Mへ増加するのに伴って分配比が1.1から0.72へ逆に減少している。水相硝酸濃度に対して、弱い依存性であるが、濃度増加と共に分配比が減少する傾向は、既に2章の結果と良く一致している。

以上の試験結果が示すように、1-ブタノールはTBPを含む有機相に対し、より分配しやすい傾向がある。しかし、試験条件、分析法等の違いにより幅はあるものの、測定された分配比はいずれも高々5程度以下であり、通常の抽出工程条件はもとより異常時の条件を考慮しても過度に大きな値を示す可能性は考えられない。一方、硝酸ブチルは、全ての試験条件において水相の硝酸ブチルに関する分析下限以下であり、水相に存在し得る硝酸ブチルの量は極めて僅かであることを示している。

4. 考 察

以上の結果が示すように、1-ブタノールの分配挙動は溶液条件に依存して変化する。すなわち、有機相中の初期1-ブタノール濃度及び有機相中のTBP濃度の上昇に伴って、1-ブタノールの有機相への分配比が上昇し、一方、有機相中のウラン濃度及び水相中の硝酸濃度の上昇に伴って、分配比は低下する。

初期1-ブタノール濃度に分配比が依存する理由については、おそらく、1-ブタノールが水溶液あるいは有機溶媒に溶解して安定に存在し得る機構そのものに依存しているものと思われる。硝酸や硝酸ウラニルのような場合には、溶媒に溶解性の錯体の形成における化学平衡が決定因子となっているが、このような場合には、分配化学種の濃度の増加とともに分配比は下がる傾向を示す。1-ブタノールの場合には、溶媒分子との間のもっと弱い相互作用、例えば、水素結合や静電的相互作用が関係していることも考えられる。あるいはこれら作用における動力学的な因子が関与している可能性も否定できない。

有機相中のTBP濃度に対する分配比の依存性は、1-ブタノールと水、TBP及びドデカンとの間の混合のしやすさの違いで容易に説明ができる。1-ブタノールと水、TBP及びドデカンとの間の混合性の違いは、それぞれの液体についてのHansenの溶解度パラメータ、 δ_a 、 δ_b 、 δ_h （補遺）によって示される⁵⁾。溶解度パラメータは、2つの液体の混合のしやすさの指標として用いられるもので、この値が近いほどこれら液体は混合しやすいと考えてよい。溶解度パラメータの値の近さの指標としては、 R_{ij} （補遺）が用いられる。Table13に、水、1-ブタノール、TBP及びドデカンのHansenの溶解度パラメータ値⁵⁾を示す。また、この表中に、1-ブタノールと各々の液体との間のRの値を併せて示す。この表から明らかなように、Rの値は、1-ブタノールとTBPの場合が最も小さく、1-ブタノールとドデカンの場合がこれに次ぎ、1-ブタノールと水の場合が最も大きい。これは、1-ブタノールは、ドデカンよりもTBPと混合しやすいことを示す。ゆえに、有機相中のTBP濃度が上昇すると、有機相全体としての1-ブタノールとの混合のしやすさが高くなるが、水相へのTBP溶解度は非常に小さく、水相への1-ブタノールの混合のしやすさは水との相互作用によって支配されているので、有機相中のTBP濃度が上昇すると1-ブタノールの有機相への分配比が上る結果となる。

ただし、この説明は、分配比の値そのものの議論にはかならずしも適用できるわけではない。例えば、Table13のRの値からは、1-ブタノールは水よりもドデカンと混合しやすいと考えられるが、このことは、Run18の有機相が100%ドデカンである場合で、分配比が 8.7×10^{-2} であることとは一致しない。

有機相中のウラン濃度、水相中の硝酸濃度に依存した分配比の挙動については、ウラン及び硝酸が有機相、水相のどちらにも存在しうるために、上に述べた、ほとんど水に溶けないTBPの場合と異なり、容易には説明できない。例えば、有機相中のウラン濃度が上昇する場合、同時に水相中のウラン濃度も上昇し、分配比がどちらの濃度に依存して変化するのか、あるいは両方に依存しているのかはわからない。硝酸についても同様のことといえ

る。

上で述べたように、ウランや硝酸などの分配では、錯体形成に与り得る有機相中の自由TBP濃度、すなわち錯体を形成していないTBPという概念を用いて説明することができる。1-ブタノールは、組成の明らかなTBP錯体を作るわけではなく、ウランや硝酸の場合の自由TBPという概念が応用できることが明らかなわけではない。しかし、TBPとウランや硝酸との錯体形成を通じて、1-ブタノールとの混合性の高い（上のR値で言えば1-ブタノールとの値が小さい）、自由なTBPの濃度が減少すると考えることによって、自由TBP濃度を用いて1-ブタノールの分配比を整理することを試みる。この方法により見かけの分配比を整理することができれば、実用上は便利である。

Table14に、初期1-ブタノール濃度が同じであるRun16、18~34の分配比、有機相中のウラン濃度及び硝酸濃度、計算上のTBP濃度および計算上の自由TBP濃度を示す。自由TBP濃度は、次式によって算出した。

$$[\text{free-TBP}]_{\text{org}} = [\text{TBP}]_{\text{org}} - 2[\text{U}]_{\text{org}} - [\text{HNO}_3]_{\text{org}}$$

ここで、

$[\text{free-TBP}]_{\text{org}}$ =自由TBPのモル濃度

$[\text{TBP}]_{\text{org}}$ =初期装荷TBPのモル濃度

$[\text{U}]_{\text{org}}$ =有機相中の硝酸ウラニルのモル濃度

$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ =有機相中の硝酸のモル濃度

上式において、有機相中のウラン及び硝酸濃度に掛かる係数は、それぞれとの錯体形成に関与するTBPの分子数を示す。硝酸の場合、厳密には、この分子数について1/2、1、2の場合を考慮しなければならないが、ここでは、取り扱いを容易にするために1とした。

2章での結果についても同様の整理を行った。ただし、前述したように、2章の試験では有機相中の硝酸濃度は測定していない。そこで、分配係数等をもとに有機相中の硝酸濃度を推定することとした。これは、硝酸の分配係数は一般に低く、推定に伴う誤差が自由TBP濃度へ及ぼす影響は小さいと考えられるためである。Run5、9、及び11については、3章において、水相中の硝酸濃度が近い条件において有機相中硝酸濃度が実測されているので、この値を適用することとした。Run6、7及び8では、TBPに対する抽出性が高い硝酸ウラニルが共存し、かつ水相の硝酸濃度も低い(<0.5M)ので、有機相中の硝酸濃度を0と仮定した。

Fig. 11は、Table13の自由TBP濃度と分配比との関係を両対数グラフ上にプロットしたものである。図は、自由TBP濃度と分配比との間には見かけ上の相関関係があることを示している。直線の傾きから、分配比は有機相中の自由TBP濃度の約0.6乗に比例している。

5. 結 論

再処理溶液系において、1-ブタノールは有機相、水相の両相に分配し得る。水相濃度に対する有機相濃度の比率、本報告で言うところの見かけの分配比は、溶液条件、すなわちウラン濃度、硝酸濃度（およびTBP濃度）に依存して変化するが、Purex共除染工程の溶液条件を念頭に設定した本試験の条件では、およそ0.09～5の範囲にある。分配比に及ぼす有機相ウラン濃度及び水相中硝酸濃度の影響は、見かけ上、自由TBPモデルにより整理できる。

謝 辞

本試験の実施に当っては、燃料サイクル安全工学部・小林岩夫部長からは御支援を頂くとともに、同部エアロゾル安全工学研究室・西尾軍治室長、同室・小池忠雄主査より貴重な試料を提供して頂いた。燃料サイクル安全工学部プロセス化学研究室・館盛勝一室長、同室・白田重和主任研究員、東京大学工学部応用化学科・戸嶋直樹助教授より、非常に参考となる意見や資料を頂いた。ここで、心から謝意を表します。

引用文献

- 1) Science and technology of tributyl phosphate, volume 1 (synthesis, properties, reactions and analysis), Ed. by Schultz W. W. and Navratil J. D., CRC Press, Boca Raton, Chapter 5, 7 (1984).
- 2) L. L. Burger and E. D. McClanahan: Ind. Eng. Chem., 50, 153(1958).
- 3) A. J. Moffat and R. D. Thompson: J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 365(1961).
- 4) C. J. Hardy and D. Scargill: J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 128(1959).
- 5) "Polymer handbook, 3rd ed.", Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Jhon Willey & Sons, Newyork, pp.519-559(1989).

5. 結 論

再処理溶液系において、1-ブタノールは有機相、水相の両相に分配し得る。水相濃度に対する有機相濃度の比率、本報告で言うところの見かけの分配比は、溶液条件、すなわちウラン濃度、硝酸濃度（およびTBP濃度）に依存して変化するが、Purex共除染工程の溶液条件を念頭に設定した本試験の条件では、およそ0.09～5の範囲にある。分配比に及ぼす有機相ウラン濃度及び水相中硝酸濃度の影響は、見かけ上、自由TBPモデルにより整理できる。

謝 辞

本試験の実施に当っては、燃料サイクル安全工学部・小林岩夫部長からは御支援を頂くとともに、同部エアロゾル安全工学研究室・西尾軍治室長、同室・小池忠雄主査より貴重な試料を提供して頂いた。燃料サイクル安全工学部プロセス化学研究室・館盛勝一室長、同室・白田重和主任研究員、東京大学工学部応用化学科・戸嶋直樹助教授より、非常に参考となる意見や資料を頂いた。ここで、心から謝意を表します。

引用文献

- 1) Science and technology of tributyl phosphate, volume 1 (synthesis, properties, reactions and analysis), Ed. by Schultz W. W. and Navratil J. D., CRC Press, Boca Raton, Chapter 5, 7 (1984).
- 2) L. L. Burger and E. D. McClanahan: Ind. Eng. Chem., 50, 153(1958).
- 3) A. J. Moffat and R. D. Thompson: J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 365(1961).
- 4) C. J. Hardy and D. Scargill: J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 128(1959).
- 5) "Polymer handbook, 3rd ed.", Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Jhon Willey & Sons, Newyork, pp.519-559(1989).

5. 結 論

再処理溶液系において、1-ブタノールは有機相、水相の両相に分配し得る。水相濃度に対する有機相濃度の比率、本報告で言うところの見かけの分配比は、溶液条件、すなわちウラン濃度、硝酸濃度（およびTBP濃度）に依存して変化するが、Purex共除染工程の溶液条件を念頭に設定した本試験の条件では、おおよそ0.09～5の範囲にある。分配比に及ぼす有機相ウラン濃度及び水相中硝酸濃度の影響は、見かけ上、自由TBPモデルにより整理できる。

謝 辞

本試験の実施に当っては、燃料サイクル安全工学部・小林岩夫部長からは御支援を頂くとともに、同部エアロゾル安全工学研究室・西尾軍治室長、同室・小池忠雄主査より貴重な試料を提供して頂いた。燃料サイクル安全工学部プロセス化学研究室・館盛勝一室長、同室・白田重和主任研究員、東京大学工学部応用化学科・戸嶋直樹助教授より、非常に参考となる意見や資料を頂いた。ここで、心から謝意を表します。

引用文献

- 1) Science and technology of tributyl phosphate, volume 1 (synthesis, properties, reactions and analysis), Ed. by Schultz W. W. and Navratil J. D., CRC Press, Boca Raton, Chapter 5, 7 (1984).
- 2) L. L. Burger and E. D. McClanahan: Ind. Eng. Chem., 50, 153(1958).
- 3) A. J. Moffat and R. D. Thompson: J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 365(1961).
- 4) C. J. Hardy and D. Scargill: J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 128(1959).
- 5) "Polymer handbook, 3rd ed.", Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Jhon Wiley & Sons, Newyork, pp.519-559(1989).

補 遣

1. Hildebrandtの溶解度パラメータ（非極性物質液体）

 δ_i : 化学種 *i* 液体の溶解度パラメータ

2種類の非極性物質液体の混合を考えると、

$$\Delta G_m = \Delta H_m + T\Delta S_m$$

 ΔG_m : 2種類の液体の混合によるGibbs自由エネルギー変化 ΔH_m : 混合のエンタルピー変化 ΔS_m : 混合のエントロピー変化

$$\Delta H_m = V((\Delta E^v_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E^v_2/V_2))^2 \phi_1 \phi_2$$

 V : 混合物の体積 ΔE^v_i : 化学種 *i* 液体のモル当たりの気化エネルギー V_i : 化学種 *i* 液体のモル体積 ϕ_i : 混合物中の化学種 *i* 液体の体積分率

$$\delta_i = (\Delta E^v_i/V_i)^{1/2}$$

$$= ((\Delta H^v_i + RT)/V_i)^{1/2}$$

 ΔH^v_i : 化学種 *i* 液体の蒸発潜熱

混合のエントロピー変化がほぼ一定であれば、溶解度パラメータが近いほど混合しやすい。

2. 極性物質への拡張

Hansenの溶解度パラメータ（極性物質液体）

 δ : 極性物質の液体に拡張したHildebrandtの溶解度パラメータ

$$\delta = \{(\Delta H^v + RT)/V\}^{1/2}$$

 ΔH^v : 極性物質液体の蒸発潜熱 V : 極性物質液体のモル体積

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

 δ_d : 分散項 δ_p : 永久双極子間相互作用項 δ_h : 水素結合項

2種類の極性物質液体の間で、各項の値が互いに近いほど混合しやすい。値の近さの指標には、

$$R_{ij} = \{(\delta_{id} - \delta_{jd})^2 + (\delta_{ip} - \delta_{jp})^2 + (\delta_{ih} - \delta_{jh})^2\}^{1/2}$$

が用いられる。

(polymer handbook, 3rd ed)

Table 1 The conditions for the distribution experiment of 1-butanol and butyl nitrate at low concentration

Run No.	[1-butanol] _{org, init} (M)	[butyl nitrate] _{org, init} (M)	[U] _{org} (g-U/l)	[U] _{org} (M)	[HNO ₃] _{aq, init} (M)
1	1.1×10 ⁻³	7.6×10 ⁻⁴	0	0	0
2	5.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0	0	0
3	1.1×10 ⁻²	7.6×10 ⁻²	0	0	0
4	9.8×10 ⁻²	9.1×10 ⁻¹	0	0	0
5	3.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	0	0	0.5
6	3.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	39	0.16	0.5
7	3.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	82	0.34	0.5
8	3.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	92	0.39	0.5
9	5.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0	0	0.5
10	5.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0	0	1.0
11	5.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0	0	3.0
12	5.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0	0	4.5

Run No.	[1-butanol] _{org, init} (M)	[butyl nitrate] _{org, init} (M)	[U] _{org} (g-U/l)	[U] _{org} (M)	[Na ₂ CO ₃] _{aq} (M)
13	3.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	0	0	0.3

Table 2 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varying the concentration of 1-butanol, under the conditions of [U]_{org} = 0, [HNO₃]_{aq} = 0, the organic phase of 30 % TBP/dodecane

Run No.	[1-butanol] _{org, init} (M)	[1-butanol] _{org} (M)	[1-butanol] _{aq} (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
1	1.1×10 ⁻³	8.2×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	1.0	2.7
2	5.5×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	1.0	3.4
3	1.1×10 ⁻²	8.9×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	1.0	3.6
4	9.8×10 ⁻²	8.5×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	1.1	4.3

Table 3 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varying the concentration of U, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0.5 \text{ M}$, the organic phase of 30 % TBP/dodecane

Run No.	$[\text{U}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
5	0	2.7×10^{-2}	7.0×10^{-3}	1.0	3.9
6	0.16	2.6×10^{-2}	8.3×10^{-3}	1.1	3.2
7	0.34	2.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	0.94	1.9
8	0.39	2.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.0	1.5

Table 4 The results of the distribution experiment of 1-butanol at low concentration, varying the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org}} = 0$, the organic phase of 30 % TBP/dodecane

Run No.	$[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
2	0	4.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.0	3.4
9	0.5	4.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.1	2.8
10	1.0	4.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.1	2.7
11	3.0	3.6×10^{-3}	1.7×10^{-3}	0.97	2.1
12	4.5	5.2×10^{-4}	1.9×10^{-3}	0.44	-

- : not determined

Table 5 The summarized results of the experiment of butyl nitrate

Run No.	[butyl nitrate] _{org, init} (M)	[butyl nitrate] _{org} (M)	[butyl nitrate] _{aq} (M)	mass balance (-)
1	7.6×10^{-4}	8.0×10^{-4}	n.d.	1.1
2	3.8×10^{-3}	4.0×10^{-3}	n.d.	1.1
3	7.6×10^{-3}	8.2×10^{-3}	n.d.	1.1
4	9.1×10^{-2}	1.0×10^{-1}	n.d.	1.1
5	2.3×10^{-2}	2.3×10^{-2}	n.d.	1.0
6	2.3×10^{-2}	2.5×10^{-2}	n.d.	1.1
7	2.3×10^{-2}	2.4×10^{-2}	n.d.	1.0
8	2.3×10^{-2}	2.4×10^{-2}	n.d.	1.0
9	3.8×10^{-3}	4.1×10^{-3}	n.d.	1.1
10	3.8×10^{-3}	4.3×10^{-3}	n.d.	1.1
11	3.8×10^{-3}	3.6×10^{-3}	n.d.	0.95
12	3.8×10^{-3}	3.9×10^{-3}	n.d.	1.0
13	2.3×10^{-2}	2.4×10^{-2}	n.d.	1.0

n.d. : not detected.

Table 6 The conditions for the distribution experiment of 1-butanol at high concentration

Run No.	$[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}}$ (M)	$[\text{TBP}]_{\text{org}}$ (vol%)	$[\text{U}]_{\text{org}}$ (g-U/l)	(M)	$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (M)
14	1.8×10^{-2}	30	1.1	85	0.36
15	4.0×10^{-2}	30	1.1	85	0.36
16	0.10	30	1.1	85	0.36
17	0.92	30	1.1	85	0.36
18	0.10	0	0	0	3.1
19	0.10	10	0.37	0	0
20	0.10	30	1.1	0	0
21	0.10	60	2.2	0	0
22	0.10	100	3.7	0	0
(23	0.10	10	0.37	35	0.15
24	0.10	60	2.2	88	0.37
25	0.10	100	3.7	85	0.36
26	0.10	30	1.1	54	0.23
27	0.10	30	1.1	97	0.41
28	0.10	30	1.1	1.2×10^2	0.50
29	0.10	30	1.1	0	0
30	0.10	30	1.1	0	0
31	0.10	30	1.1	0	0
32	0.10	30	1.1	90	0.38
33	0.10	30	1.1	90	0.38
34	0.10	30	1.1	92	0.39

Table 7 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of 1-butanol, under the conditions of $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0.36 \text{ M}$, $[HNO_3]_{aq} = 3.0 \text{ M}$

Run No.	$[1\text{-butanol}]_{org, init}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{org}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{aq}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
14	1.8×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.6	-
15	4.0×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.9×10^{-2}	1.2	0.63
16	0.10	4.6×10^{-2}	6.4×10^{-2}	1.1	0.72
17	0.92	0.49	0.39	0.93	1.3

- : not determined.

Table 8 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of TBP, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq} = 2.9 - 3.1 \text{ M}$

Run No.	$[TBP]_{org}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{org}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{aq}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
18	0	9.0×10^{-3}	0.10	1.1	8.7×10^{-2}
19	0.37	4.6×10^{-2}	6.9×10^{-2}	1.1	0.67
20	1.1	6.9×10^{-2}	4.5×10^{-2}	1.1	1.5
21	2.2	9.1×10^{-2}	3.3×10^{-2}	1.2	2.7
22	3.3	9.0×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.1	3.3

Table 9 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of TBP, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org}} = 0.15 \text{ or } 0.36\text{--}0.37 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2.6\text{--}3.1 \text{ M}$

Run No.	$[\text{TBP}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
(23	0.37	1.7×10^{-2}	8.7×10^{-2}	1.0	0.19)
16	1.1	4.6×10^{-2}	6.4×10^{-2}	1.1	0.72
24	2.2	7.0×10^{-2}	4.1×10^{-2}	1.1	1.7
25	3.3	8.3×10^{-2}	3.1×10^{-2}	1.1	2.7

Table 10 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of U, under the conditions of $[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2.9\text{--}3.1 \text{ M}$

Run No.	$[\text{U}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[1\text{-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
20	0	6.9×10^{-2}	4.5×10^{-2}	1.1	1.5
26	0.23	6.1×10^{-2}	6.3×10^{-2}	1.2	0.97
16	0.36	4.6×10^{-2}	6.4×10^{-2}	1.1	0.72
27	0.41	4.7×10^{-2}	6.6×10^{-2}	1.1	0.71
28	0.50	2.8×10^{-2}	7.6×10^{-2}	1.0	0.40

Table 11 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[\text{1-butanol}]_{\text{org, init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org}} = 0$

Run No.	$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ (M)	$[\text{1-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[\text{1-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
29	0.58	7.9×10^{-2}	3.5×10^{-2}	1.1	2.2
30	1.6	7.2×10^{-2}	3.7×10^{-2}	1.1	1.9
20	3.1	6.9×10^{-2}	4.5×10^{-2}	1.1	1.5
31	4.6	6.8×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1.1	1.5

Table 12 The results of the distribution experiment of 1-butanol at high concentration, varying the concentration of HNO_3 , under the conditions of $[\text{1-butanol}]_{\text{org, init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org}} = 0.36 - 0.38 \text{ M}$

Run No.	$[\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ (M)	$[\text{1-butanol}]_{\text{org}}$ (M)	$[\text{1-butanol}]_{\text{aq}}$ (M)	mass balance (-)	distribution ratio (-)
32	0.56	5.5×10^{-2}	5.2×10^{-2}	1.0	1.1
33	1.7	5.0×10^{-2}	5.4×10^{-2}	1.0	0.93
16	3.0	4.6×10^{-2}	6.4×10^{-2}	1.1	0.72
34	4.0	4.3×10^{-2}	6.0×10^{-2}	1.0	0.72

Table 13 Hansen solubility parameters of water, 1-butanol, TBP and dodecane

solvent	solubility parameters [†] $((\text{MPa})^{1/2})$				R value between 1-butanol
	δ_D	δ_P	δ_H	δ	
water	15.5	16.0	42.4	47.9	28.5
1-butanol	16.0	5.7	15.8	23.1	0
TBP	16.4	6.3	4.3	18.0	11.5
dodecane	16.0	0	0	16.0	16.8

† Values are referred from "polymer handbook, 3rd ed."

Table 14 The correlation of the distribution ratio of 1-butanol by the concentration of free-TBP

Run No.	1-butanol	U	concentration in the organic phase (M)	TBP [†]	free-TBP [‡]	distribution ratio (-)
			HNO ₃			
18	9.0×10 ⁻³	0	(5.5×10 ⁻²)	0	0	8.7×10 ⁻²
28	2.8×10 ⁻²	0.50	0.11	1.10	0	0.40
23	1.7×10 ⁻²	0.15	1.7×10 ⁻²	0.37	0.03	0.19
34	4.3×10 ⁻²	0.39	0.23	1.10	0.09	0.72
19	4.6×10 ⁻²	0	0.23	0.37	0.14	0.67
27	4.7×10 ⁻²	0.41	0.12	1.10	0.16	0.71
26	6.1×10 ⁻²	0.23	0.47	1.10	0.17	0.97
16	4.6×10 ⁻²	0.36	0.19	1.10	0.19	0.72
31	6.8×10 ⁻²	0	0.88	1.10	0.22	1.5
33	5.0×10 ⁻²	0.38	9.2×10 ⁻²	1.10	0.25	0.93
32	5.5×10 ⁻²	0.38	1.6×10 ⁻²	1.10	0.32	1.1
20	6.9×10 ⁻²	0	0.66	1.10	0.44	1.5
24	7.0×10 ⁻²	0.37	0.79	2.19	0.66	1.7
30	7.2×10 ⁻²	0	0.37	1.10	0.73	1.9
21	9.1×10 ⁻²	0	1.22	2.19	0.97	2.7
29	7.9×10 ⁻²	0	0.13	1.10	0.97	2.2
25	8.3×10 ⁻²	0.36	1.39	3.65	1.54	2.7
22	9.0×10 ⁻²	0	1.88	3.65	1.77	3.3
8	2.1×10 ⁻²	0.39	≤0**	1.10	0.32	1.5
7	2.0×10 ⁻²	0.34	≤0**	1.10	0.42	1.9
6	2.6×10 ⁻²	0.16	≤0**	1.10	0.78	3.2
5	2.7×10 ⁻²	0	0.13*	1.10	0.97	3.9
11	3.6×10 ⁻³	0	0.66*	1.10	0.44	2.1
9	4.3×10 ⁻³	0	0.13*	1.10	0.97	2.8
2	4.3×10 ⁻³	0	0	1.10	1.10	3.4

[†]These values are calculated by using the value of the density of TBP, 0.9724 g cm⁻³ at 25°C, the molecular weight of TBP, 266.32 and the volume percentage of TBP. For example, that value is calculated to be 1.10 M in the case of 30 % TBP/dodecane.

[‡]The values of [free-TBP] was estimated by the equation, [free-TBP] = [TBP] - 2[U] - [HNO₃].

*Each value of these runs at low 1-butanol concentration is assumed to be the same as that of the run, in which the concentration of HNO₃ was near, at high 1-butanol concentration.

** These value are estimated to be near zero because of the existence of U.

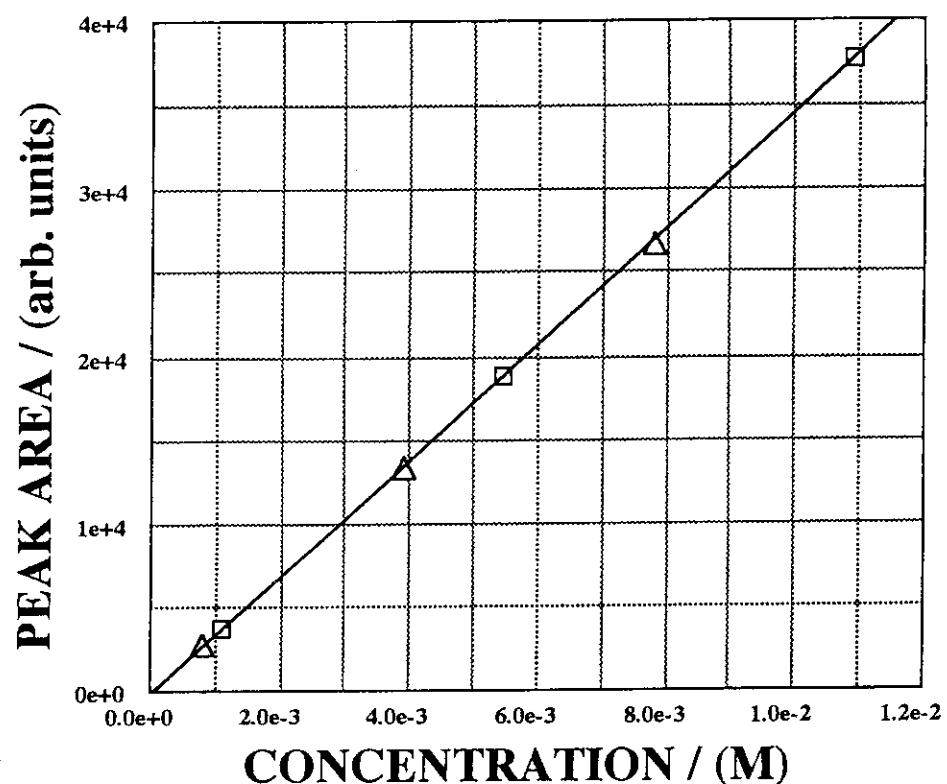


Fig. 1 The calibration line for the peak area of the gas chromatogram of the organic phase.
□ : 1-butanol, △ : butyl nitrate.

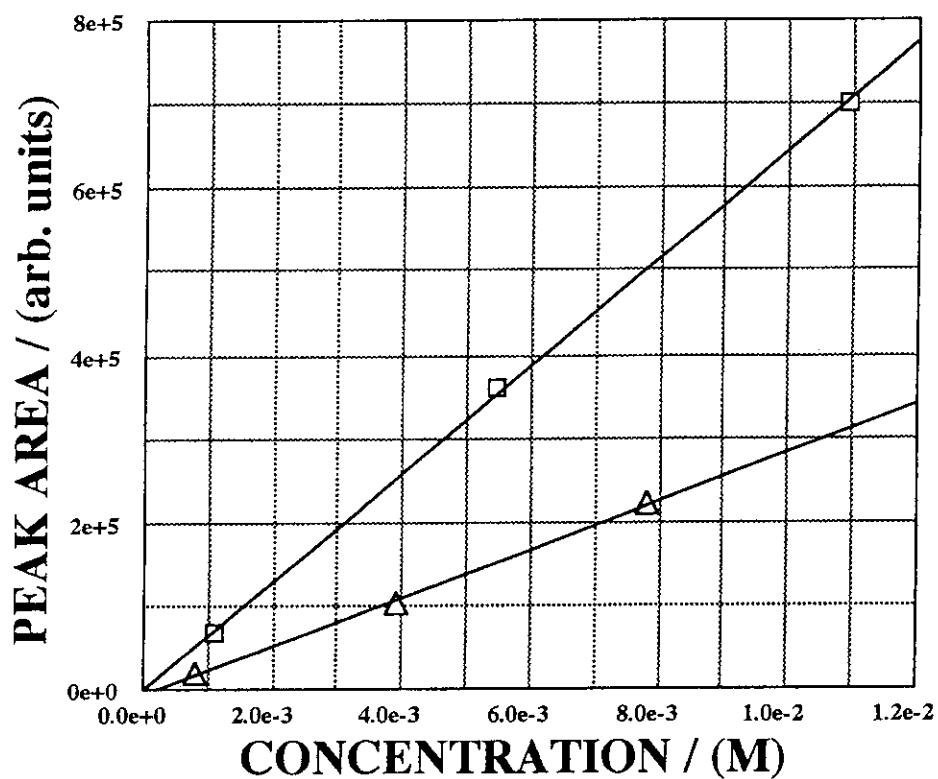


Fig. 2 The calibration line for the peak area of the gas chromatogram of the aqueous phase.
□ : 1-butanol, △ : butyl nitrate.

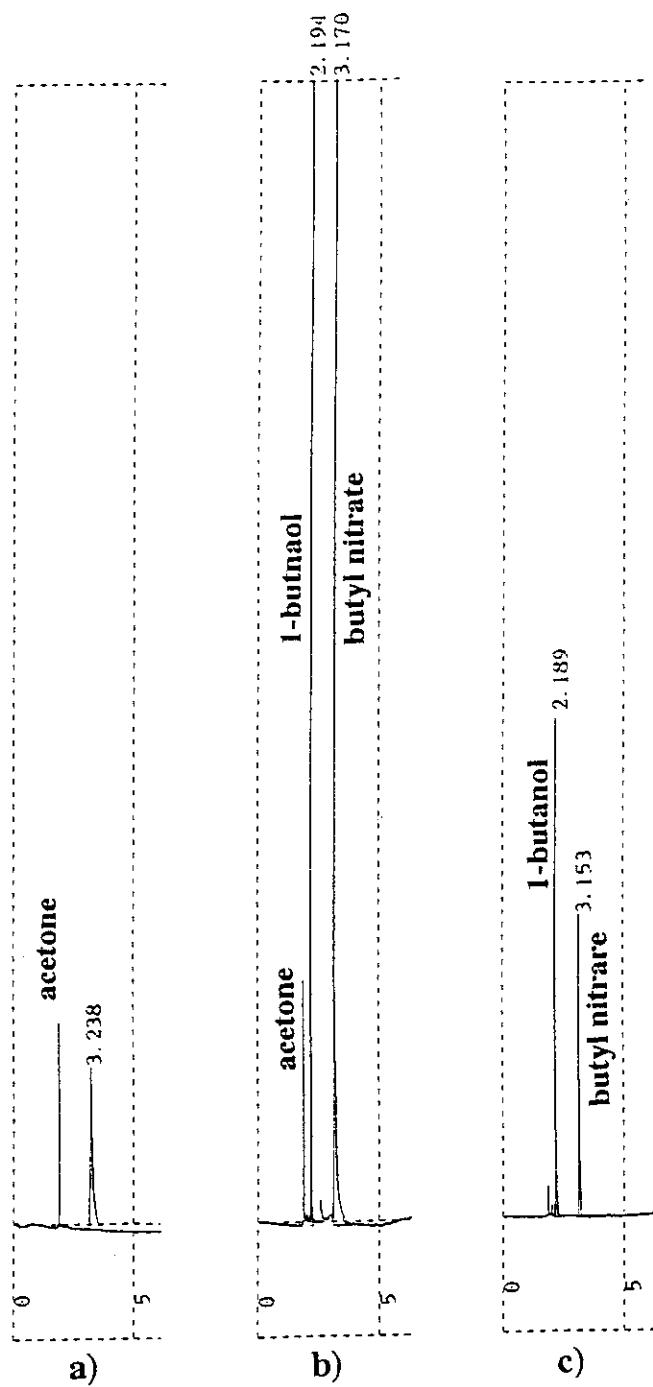


Fig. 3 The gas chromatogram of a) the organic phase of the blank sample of Run 10.
 $[U]_{\text{org}} = 0$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq. init.}} = 1.0 \text{ M}$, b) the organic phase of Run 10, c) the standard sample,
 $[\text{1-butanol}] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{butyl nitrate}] = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$, in TBP.
 Capillary column : DB-5, $0.25 \text{ mm} \phi \times 30 \text{ m}$. Injection temp. : 200°C , column temp.
 $: 80^\circ\text{C}$, detector temp. : 200°C . Detector : FID. Carrier gas : He, flow rate : 1.6 ml/min .

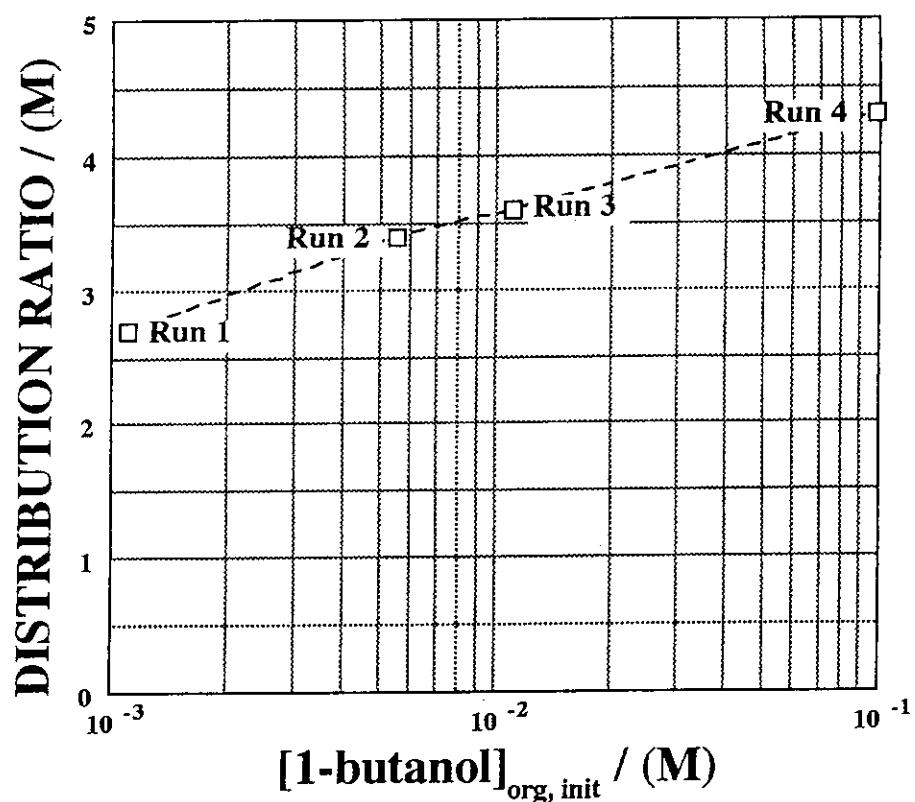


Fig. 4 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of 1-butanol in the organic phase, at low 1-butanol concentration. $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0$, $[HNO_3]_{aq} = 0$.

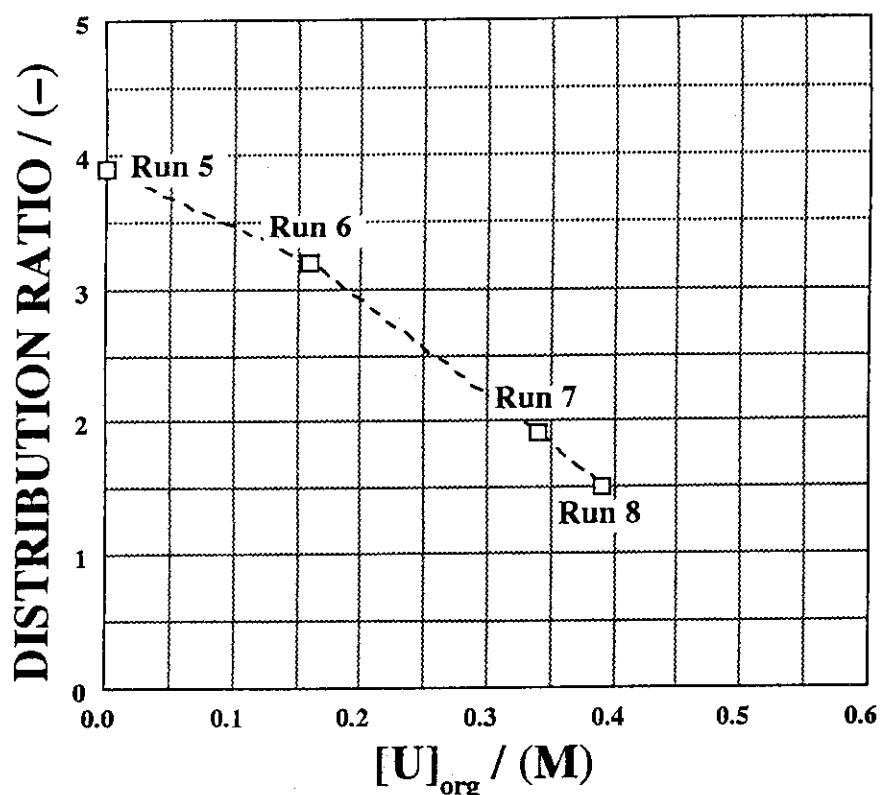


Fig. 5 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of U in the organic phase, at low 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{\text{org. init}} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $(\text{TBP})_{\text{org}} = 1.1 \text{ M}$, $(\text{HNO}_3)_{\text{aq. init}} = 0.5 \text{ M}$.

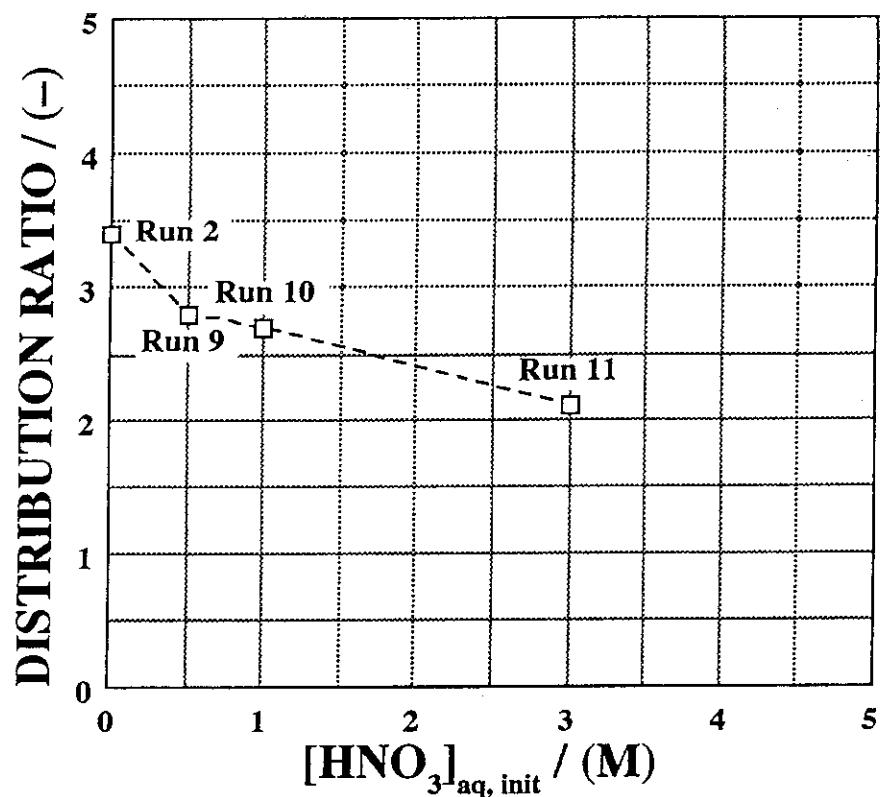


Fig. 6 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of HNO₃ in the aqueous phase, at low 1-butanol concentration. [1-butanol]_{org, init} = 5.5×10⁻³ M, [TBP]_{org} = 1.1 M, [U]_{org} = 0.

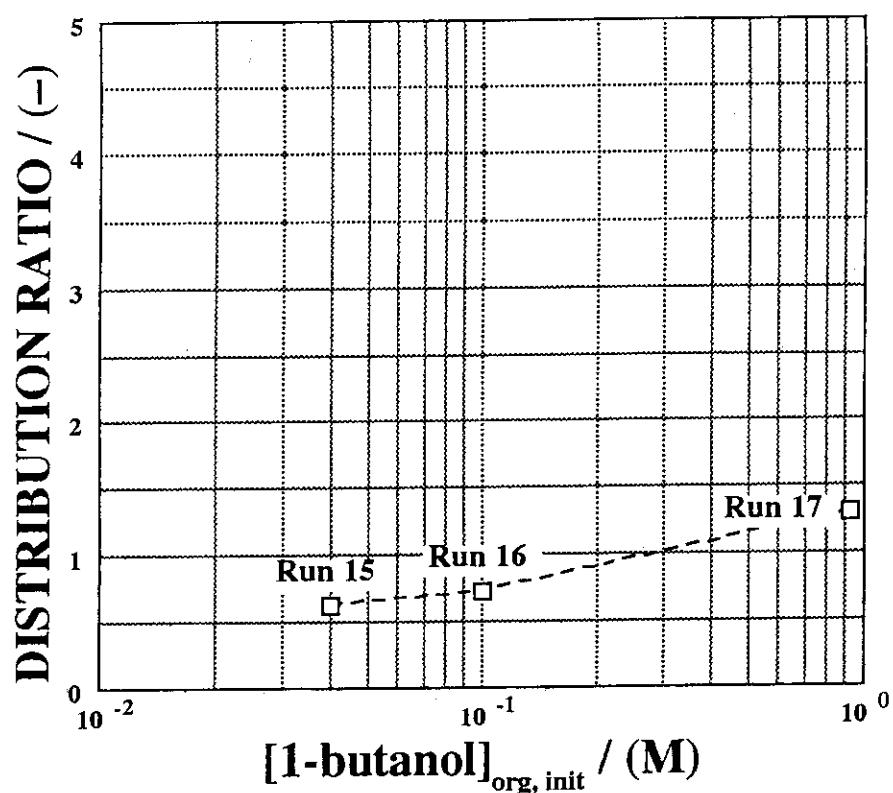


Fig. 7 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the initial concentration of 1-butanol in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[U]_{org} = 0.36 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{aq} = 3.0 \text{ M}$.

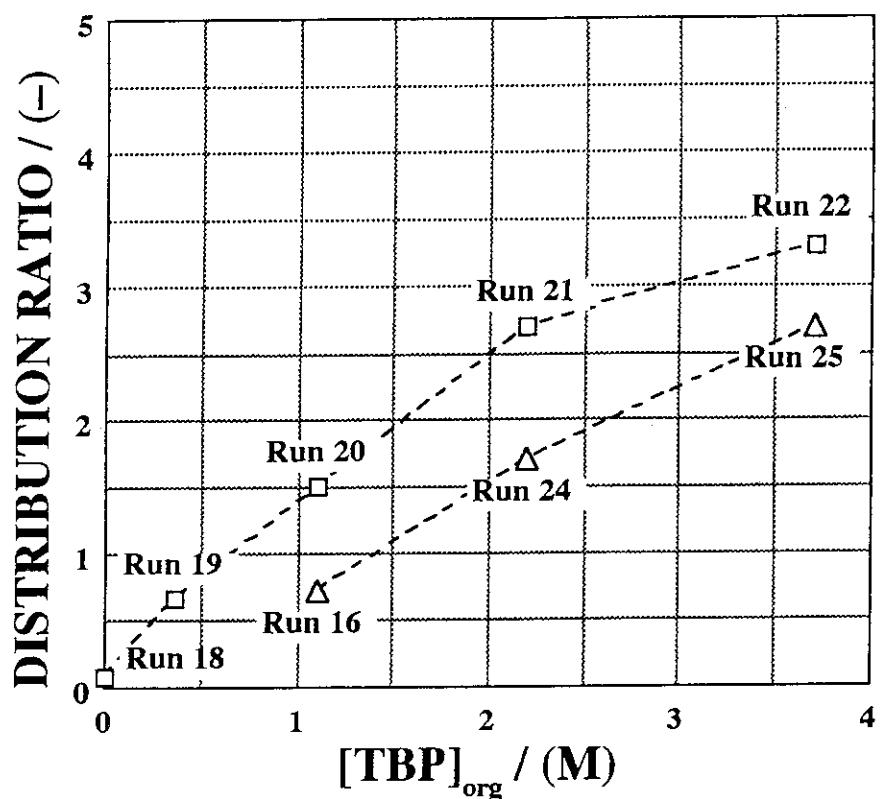


Fig. 8 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of TBP in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{\text{org, init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{U}]_{\text{org}} = 0 (\square)$ or $0.36\text{--}0.37 \text{ M} (\triangle)$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2.6\text{--}3.1 \text{ M}$.

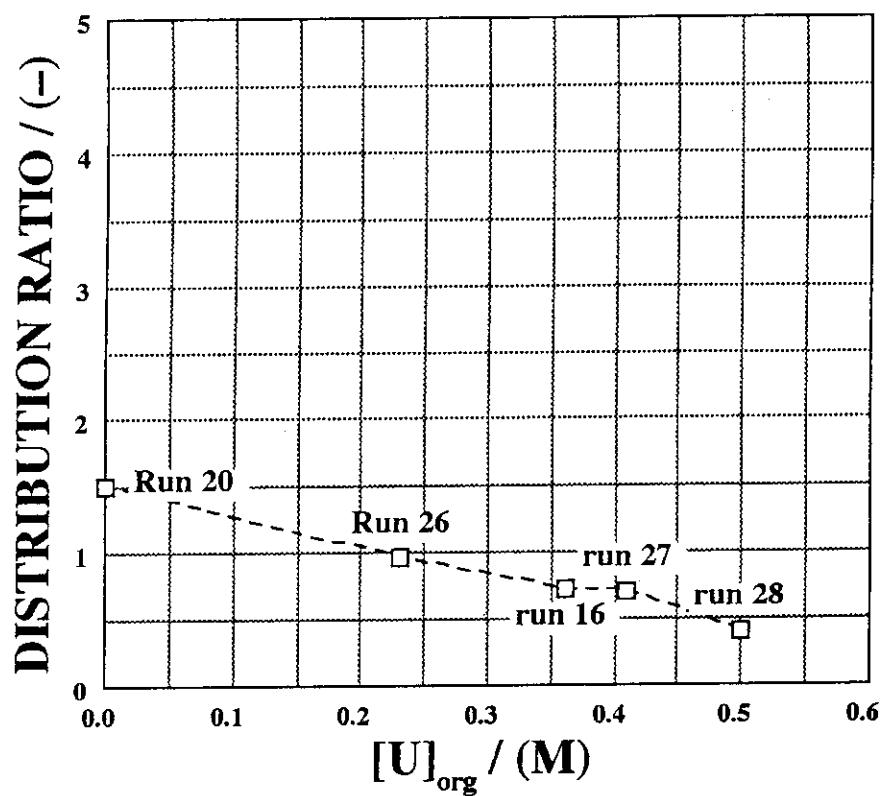


Fig. 9 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of U in the organic phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{\text{org. init}} = 0.10 \text{ M}$, $[\text{TBP}]_{\text{org}} = 1.1 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2.9\text{--}3.1 \text{ M}$.

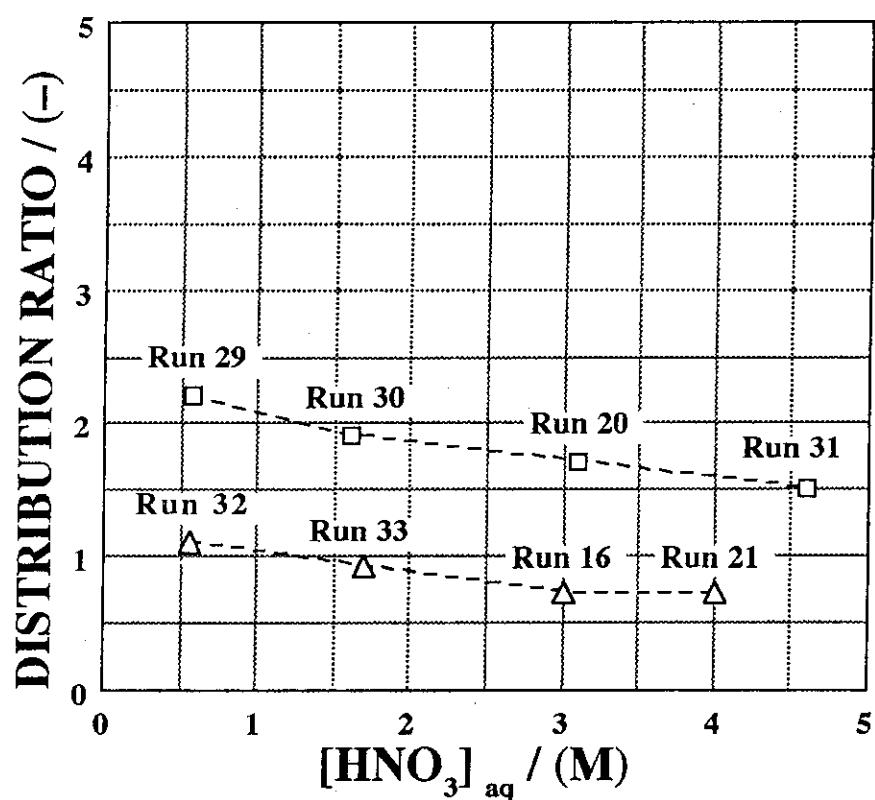


Fig. 10 The dependence of the distribution ratio of 1-butanol on the concentration of HNO_3 in the aqueous phase, at high 1-butanol concentration. $[1\text{-butanol}]_{org, init} = 0.10 \text{ M}$, $[TBP]_{org} = 1.1 \text{ M}$, $[U]_{org} = 0 (\square)$ or $0.36\text{--}0.38 \text{ M} (\triangle)$.

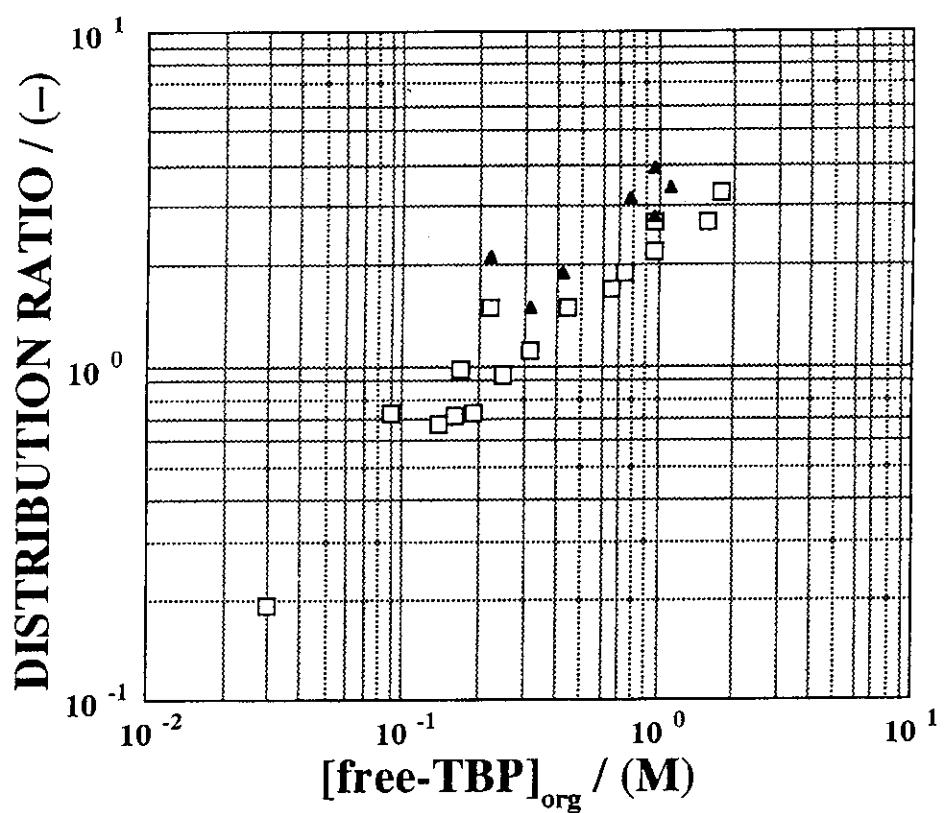


Fig. 11 The correlation of the distribution ratio of 1-butanol by the concentration of free-TBP in the organic phase. ▲ : the results at low 1-butanol concentration. □ : the results at high 1-butanol concentration.