加速速度熱量計（ARC）を用いたTRUEX溶媒等の安全性確認試験

（研　究　報　告）

1999年2月

核燃料サイクル開発機構
東　海　事　業　所

本資料の全部または一部を複写・転載する場合は，下記にお問い合わせください。
〒319-1194　茨城県那珂郡東海村大字村松４番地33
核燃料サイクル開発機構　東海事業所
運営管理部　技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Techinical Information Section
Administration Division Tokai Works
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1194,
Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

加速速度熱量計（ARC）を用いたTRUEX溶媒等の安全性確認試験

（研　究　報　告）

佐藤　嘉彦[*1]、蛭町　秀[*1]、武田　伸荘[*2]
金沢　吉人[*3]、笹谷　真司[*3]

要旨

先進的核燃料リサイクル技術の研究開発における高レベル廃液から超ウラン元素を分離回収するためのTRUEX溶媒（CMPO-TBP-nドデカンの混合溶媒）について工学的な安全性を確認することを目的として、加速速度熱量計（ARC）を用いて、実際のプラントに比べて過酷な工学的条件である密封断熱系でのPUREX溶媒（30%TBP-nドデカン混合溶媒）、TRUEX溶媒等を加熱したときの熱挙動や圧力挙動及び溶媒と硝酸の発熱反応の熱挙動や圧力挙動を測定した。またARCでの測定データから反応速度の評価に必要なアレニウスパラメータ（活性化エネルギー及び頻度因子）の検討を実施した。並びにARCにおける溶媒と硝酸との発熱反応における反応生成物の化学形態を明らかにするために、反応生成物の分析方法及び分析条件を検討し、定性的評価を実施した。主な結果を以下に示す。

① TBP、CMPO、nドデカン、10M硝酸のいずれも単体ではほとんど発熱しなかった。

② ARCで発熱量を評価すると、溶媒と10M硝酸とを接触させ、平衡にした後の溶媒相（単相系試料）については、PUREX溶媒と比べてTRUEX溶媒の方が単位試料重量あたりの発熱量が大きい傾向があった。しかし、溶媒と10M硝酸を試料容器に同時に封入した試料（二相系試料）については、PUREX溶媒とTRUEX溶媒は単位溶媒重量あたりの発熱量はほぼ同等であった。

③ 反応速度論的解析を行い、TBP-10M硝酸単相系試料については反応の活性化エネルギーが118kJ/molと求められ、これはNicholsによる112kJ/molに近い結果となった。反応速度定数を算出し、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料とTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数はほぼ同等であることが示された。

④ ARC測定により求めた反応速度定数及びSC-DSCにより測定した発熱量を用いて、小池らがモデルプラントのプルトニウム蒸発缶に対する安全解析を行った手法に従い自己加速反応の開始温度の試算を行った。混入する溶媒が100gの場合、いずれの溶媒も自己加速反応の開始温度は再処理施設における蒸発缶等の加熱容器の熱的制限値である135℃を上回った。

⑤ 反応生成物の分析試料は、密閉した容器での約-15℃での冷蔵保管で、成分の変化はないと考えられた。酸化分解生成物として予想される成分は、分析試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であった。有機物成分の定性分析は検出器としてGC/MSを用いることにより可能であった。

*1　東海事業所　安全管理部　安全工学Gr
*2　東海事業所　安全管理部
*3　原子力技術株式会社

Safety Confirmation Study of TRUEX Solvent by Accelerating Rate Caorimeter (ARC)

Yoshihiko Sato[*1]、Suguru Hirumachi[*1]、Shinso Takeda[*2]
Yoshito Kanazawa[*3]、Shinji Sasaya[*3]

Summary

In order to confirm the engineering safety on the TRUEX solvent (mixed solvent of CMPO/TBP/n-dodecane) for separating the transuranics from high-level activity liquid waste in advanced nuclear fuel recycling technological R&D, thermal behavior and pressure behavior in heating PUREX solvent (mixed solvent of 30% TBP-n-dodecane), TRUEX solvent and in the exothermic reaction of TRUEX solvent etc. and nitric acid in sealed adiabatic system which was severer condition than actual plant were measured by using accelerating rate calorimeter (ARC). The Arrhenius parameters (activation energy and frequency factor) which are necessary for the evaluation of reaction rate was examined from the measurement data in ARC. Analytical method and analysis condition of reaction products were examined in order to clarify chemical form of reaction products in exothermic reaction between solvent and nitric acid in ARC, and the qualitative evaluation was carried out. Main results are shown in the following.

① TBP, CMPO, n-dodecane and 10M nitric acid hardly exothermed in the simple substance.

② On the solvent phase after the solvent contacted 10M nitric acid and chose equilibrious (single phase system sample), it tended to be bigger the heat quantity per unit sample weight of the TRUEX solvent than the PUREX solvent when heat quantity was evaluated in ARC. However, on the sample enclosed solvent and 10M nitric acid in sample container simultaneously (two phase system sample), the heat quantity per unit solvent weight was almost equivalent for PUREX solvent and TRUEX solvent.

③ The kinetic analysis was carried out, and on the TBP-10M nitric acid single phase system sample, the activation energy of the reaction was evaluated with 118kJ/mol. Its activation energy was approximate to 112kJ/mol by Nichols. Reaction rate canstant was calculated, and it was shown that reaction rate constant of PUREX solvent-10M nitric acid single phase system sample and TRUEX solvent-10M nitric acid single phase system sample was almost equivalent.

④ Using the heat quantity measured by SC-DSC and reaction rate constant evaluated by the ARC measurement result, self accelerated reaction start temperature was estimated according to the technique in which Koike et al. carried out safety analysis for plutonium evaporator of model plant. The self accelerated reaction start temperatures of each solvent also surpassed 135℃ which was the thermal limiting value of heating cantainers such as the evaporator in reprocessing plant, when mixing solvent was 100g.

⑤ There was seemed to no change of the component on the assay sample of reaction product in cold storage at about -15℃ by sealed container. The analysis by the gas chromatography was possible for the component anticipated as an oxidation decomposition product without pretreating the assay sample. The qualitative analysis of the organic substance component was possible by using GC/MS as a detector.

*1 Safety Engineering Group, Health and Safety Division, JNC Tokai Works.
*2 Health and Safety Division, JNC Tokai Works.
*3 Nuclear Technology and Engineering Co., Ltd..

目　次

1．はじめに ····· 1

2．化学プロセスの安全性評価技術について ····· 2

3．ARCを用いた熱分析 ····· 3
3.1　試験の方法及び条件 ····· 3
3.1.1　ARCの測定原理 ····· 3
3.1.2　ϕ補正 ····· 3
3.1.3　測定条件 ····· 4
3.2　試験結果 ····· 5
3.2.1　溶媒及び硝酸単体の熱挙動と圧力変化 ····· 5
3.2.2　溶媒と硝酸との発熱反応の熱挙動と圧力変化 ····· 5
3.2.3　反応速度論的検討 ····· 8
3.3　熱分析のまとめ ····· 12

4．反応生成物の分析法の検討及び定性的評価 ····· 13
4.1　分析法の検討 ····· 13
4.1.1　試験の方法及び条件 ····· 13
4.1.2　サンプリング及び保管法の検討 ····· 13
4.1.3　分析手法の検討 ····· 14
4.2　分析結果 ····· 15
4.2.1　保管法の検討 ····· 15
4.2.2　分析手法の検討及び定性的評価 ····· 15
4.3　分析法の検討及び定性的評価のまとめ ····· 17

5．まとめ ····· 19

参考文献 ····· 20

別添　ARC測定データに対するϕ補正 ····· 72

図表目次

図1　加速速度熱量計（ARC）の概略図 …… 22
図2　ARCのロジックオペレーション …… 23
図3　試料セル周辺の概略図 …… 23
図4　TBPの時間vs.温度、圧力プロット …… 24
図5　CMPOの時間vs.温度、圧力プロット …… 24
図6　nドデカンの時間vs.温度、圧力プロット …… 25
図7　10M硝酸の時間vs.温度、圧力プロット …… 25
図8　TBP-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 26
図9　TBP-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 26
図10　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 27
図11　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 27
図12　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 28
図13　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 28
図14　TBP-10M硝酸単相系試料のガス発生速度（試算） …… 29
図15　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料のガス発生速度
（低温側の反応、試算） …… 29
図16　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料のガス発生速度
（低温側の反応、試算） …… 30
図17　TBP/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 31
図18　TBP/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 31
図19　nドデカン/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 32
図20　nドデカン/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 32
図21　CMPO/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 33
図22　CMPO/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 33
図23　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 34
図24　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 34
図25　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット …… 35
図26　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット …… 35
図27　TBP/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算） …… 36
図28　nドデカン/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算） …… 36
図29　CMPO/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算） …… 37
図30　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算） …… 37
図31　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算） …… 38
図32　アレニウスパラメータ算出の一例（TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の
低温側の発熱ピークの温度vs.擬0次反応速度定数プロット） …… 38
図33　溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数の比較 …… 39
図34　溶媒/10M硝酸二相系試料の反応速度定数の比較 …… 39

図35　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算（ARC測定による）…… 40
図36　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算（DSC測定による）…… 40
図37　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算
（Nicholsのデータによる）…… 41
図38　PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算…… 41
図39　TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算…… 42
図40　TBP-硝酸平衡溶媒が混入したときの蒸発缶内の圧力上昇の試算…… 42
図41　PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒が混入したときの
蒸発缶内の圧力上昇の試算…… 43
図42　TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒が混入したときの
蒸発缶内の圧力上昇の試算…… 43
図43　反応生成物サンプリング装置の概略図…… 44
図44　TBP、TBP-10M硝酸単相系試料及び二相系試料のクロマトグラム…… 45
図45　nドデカン及びnドデカン/10M硝酸二相系試料のクロマトグラム…… 46
図46　CMPO及びCMPO/10M硝酸二相系試料のクロマトグラム…… 47
図47　PUREX溶媒、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料及び二相系試料の
クロマトグラム…… 48
図48　TRUEX溶媒、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料及び二相系試料の
クロマトグラム…… 49

表1　ARCで測定、評価が可能な項目…… 50
表2　溶媒-10M硝酸単相系試料のARC測定結果…… 51
表3　溶媒/10M硝酸二相系試料のARC測定結果…… 52
表4　溶媒と硝酸との発熱反応のアレニウスパラメータ…… 53
表5　自己加速反応温度の試算に使用した係数…… 54
表6　溶媒が混入した場合の蒸発缶内の断熱温度上昇及び圧力上昇の試算…… 55
表7　分析試料及び試料条件…… 56
表8　ガスクロマトグラフィー（FID検出器使用）の分析条件…… 57
表9　ガスクロマトグラフ質量分析の分析条件…… 58
表10　ガスクロマトグラフィー（TCD検出器使用）の分析条件…… 59
表11　TBP-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 60
表12　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 61
表13　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 62
表14　TBP/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 64
表15　nドデカン/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 64
表16　CMPO/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 65
表17　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 65
表18　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果…… 65
表19　TBPの酸化分解生成物の定性分析結果…… 66

表20　nドデカンの酸化分解生成物の定性分析結果 …… 68
表21　CMPOの酸化分解生成物の定性分析結果 …… 69
表22　主な無機ガス成分の分析結果 …… 71

1. はじめに

先進的核燃料リサイクル技術の研究開発では、高レベル廃液から超ウラン元素を分離回収し、高速炉を用いて燃焼させる高速炉燃料サイクルの高度化研究が行われている。抽出溶媒に30%TBP-nドデカン混合溶媒を用いた現在のPUREXプロセスでは、ウランやプルトニウムの抽出に対する選択性は高いが、超ウラン元素の抽出分離性能は低いため、CMPO等の新抽出剤の開発等の研究開発が行われている[1)]。CMPOは米国アルゴンヌ国立研究所（ANL）がハンフォードにあるプルトニウム精製工場の抽出残廃液から超ウラン元素を抽出するために開発したTRUEX法に使用される抽出剤であり、0.2M CMPO-1.0M TBP-nドデカン混合溶媒（TRUEX溶媒）として使用される[2)]。このTRUEX溶媒についてはPUREX溶媒に比べて、火災爆発に関する研究等はほとんど行われていない。また、溶媒と硝酸との反応に起因する不安定な熱分解性物質（ニトロ化物等）の蓄積などが火災・爆発事故の原因になる可能性があり、PUREX溶媒については溶媒と硝酸との発熱反応での反応生成物の分析等が行われているが[3)]、TRUEX溶媒についてはほとんどなされていない。本試験ではTRUEX溶媒及びそれを構成する溶媒並びに溶媒と硝酸との反応の熱特性を把握し、TRUEX溶媒と硝酸との反応の反応生成物の把握をすることにより、TRUEX溶媒の工学的な安全性を確認することを目的とする。

これまでにTRUEX溶媒を構成する各々の溶媒及び混合溶媒について引火点、発火点の測定を行った。また、これらの溶媒と硝酸の発熱反応における密封非断熱系での発熱量の測定を、密閉セルを用いた示差走査熱量計（SC-DSC）により行った。その結果、引火点、発火点及び発熱量はPUREX溶媒（30%TBP-nドデカン混合溶媒）とTRUEX溶媒で大きな差がないことを確認した[4)]。

本試験ではTRUEX溶媒の安全な操作範囲をさらに確認するために、加速速度熱量計（ARC）を用いて、実際のプラントに比べて過酷な工学的条件である密封断熱系でのPUREX溶媒、TRUEX溶媒等を加熱したときの熱挙動や圧力挙動及び溶媒と硝酸の発熱反応の熱挙動や圧力挙動を測定した。またARCでの測定データから反応速度の評価に必要なアレニウスパラメータ（活性化エネルギー及び頻度因子）の検討を実施した[5)]。並びにARCにおける溶媒と硝酸との発熱反応における反応生成物の化学形態を明らかにするために、反応生成物の分析方法及び分析条件を検討し、定性的評価を実施した。

2. 化学プロセスの安全性評価技術について

化学プロセスにおいて取り扱う物質の中には、熱的に不安定な物質で自分自身あるいは他の物質と化学反応を起こしやすい物質等が存在する可能性がある。これらの反応の例としては有機物の硝酸酸化、ニトロ化反応及びそれらの生成物の分解等が挙げられる。以上の反応は発熱反応であり、急激な温度、圧力上昇による事故例も知られている[6]。これらの事故を防止するためにはプロセス内の物質、反応の潜在的危険性を正しく知ることが重要であり、一般には以下の手順で工学的な安全性の評価が行われている[7, 8]。

① 引火点・発火点等の物性調査
② SC-DSCによる発熱量測定等
③ 断熱系での発熱量測定等
④ 実プラントを模擬した開放系での発熱量測定等

本試験では以上の手順のうち、加速速度熱量計（ARC）を用いた断熱系でのTRUEX溶媒等の溶媒及びそれらと硝酸との反応の発熱挙動の測定を行った。

3. ARCを用いた熱分析

3.1 試験の方法及び条件

3.1.1 ARCの測定原理

ARCは試料を断熱条件に保って昇温させることにより、反応が暴走してから終了するまでの熱挙動と圧力変化（ガスの発生挙動）等を測定評価できる。ARCの概略を図1に、ロジックオペレーションを図2に示す。ARCでは、ジャケットの中心に内容積約9mlの球形の試料容器を設置する。試料からの発熱は試料容器に密着させた熱電対により検知し、ジャケットヒーターにより雰囲気内を加熱することにより温度勾配をできるだけ小さくし、系全体を断熱状態に保つ。測定に際しては、試料容器をあらかじめ設定した初期温度まで加熱し、熱平衡を待つための一定の待機時間の後、自己発熱速度が設定値（本試験では0.02℃/min）を超えるかどうかを探索する。発熱が検知されない場合は、試料温度を設定した温度（本試験では3℃）だけ上げた後、同様の探索を繰り返す。いったん発熱が検知されると、自動的に断熱制御になり時間、温度、自己加速速度、圧力のデータを記録する。ARCで測定、評価が可能な項目を表1に示す。

3.1.2 φ補正

ARCでは、図3に示すように試料の温度を試料容器の外側から測定しており、試料から発生した熱の一部は試料容器に奪われるため、測定された温度は真の試料の温度ではない。その熱容量の補正として、φ補正がよく知られている[9~11]。

断熱系では常に熱的平衡が保たれているため、試料の温度上昇（ΔT）は試料容器の温度上昇（ΔT_{obs}）に比例する。φをその比例定数とすると次式が成り立つ。

$$\Delta T = \phi \cdot \Delta T_{obs} \quad \text{(3.1.1)}$$

試料の温度上昇ΔTからは、試料の重量及び比熱をそれぞれM_s及びC_{ps}とすると、発生熱量Qが次式で求められる。

$$Q = M_s \cdot C_{ps} \cdot \Delta T \quad \text{(3.1.2)}$$

一方、ARCでは発生熱量が試料及び試料容器の加熱に使われるため、試料容器の重量及び比熱をそれぞれM_b及びC_{pb}とすると発生熱量Qが次式で求められる。

$$Q = (M_b \cdot C_{pb} + M_s \cdot C_{ps}) \cdot \Delta T_{obs} \quad \text{(3.1.3)}$$

ARCでは試料及び試料容器の系においての熱平衡が成立しているとできるため、(3.1.2)式および(3.1.3)式から比例定数φは次式で表される。

$$\phi = 1 + Mb \cdot Cpb/(Ms \cdot Cps) \quad \text{(3.1.4)}$$

(3.1.4)式から、試料量が小さいほどφは大きくなり、ΔTobsが小さくなることがわかる。また、逆に容器に熱が全く逃げないか、試料が無限大に存在する場合にはφ=1となり、ΔTとΔTobsが等しくなることがわかる。

例えばある反応の真の断熱温度上昇を知りたいときには、φ値を計算しARCで測定された断熱温度上昇に乗ずれば良い。さらに詳しいφ補正法は別添に示す。

3.1.3 測定条件

① 測定装置

Accelerating Rate Calorimeter （Columbia Scientific Industries社製）

Euro ARC （Thermal Hazard Technology社製）

② 測定条件

a. 初期設定温度 50～80℃
b. 待機時間 10分
c. 探索時間 10分
d. 発熱検知感度 0.02℃/min
e. ステップ温度 3℃
f. 試料容器 チタン製試料容器（耐圧450kg/cm^2、内容積約9ml）
g. 試料量 1～7g

③ 試料の状態

a. 単相系試料

溶媒と10M硝酸を接触させ、平衡にした後の溶媒相だけを分離した試料を単相系試料とした。

b. 二相系試料

溶媒と10M硝酸を試料セルに同時に封入した試料を二相系試料とした。

④ 測定試料

a. TBP、CMPO、nドデカン、10M硝酸
b. TBP-10M硝酸単相系試料
c. PUREX溶媒（30%TBP-nドデカン混合溶媒）-10M硝酸単相系試料
d. TRUEX溶媒（0.2M CMPO-1.0M TBP-nドデカン混合溶媒）-10M硝酸単相系試料
e. TBP/10M硝酸二相系試料
f. CMPO/10M硝酸二相系試料
g. nドデカン/10M硝酸二相系試料
h. PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料

i. TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料

3.2 試験結果

3.2.1 溶媒及び硝酸単体の熱挙動と圧力変化

TBP0.1g、CMPO0.7g、nドデカン0.1g及び10M硝酸1.3gを、ARCにより80～300℃に加熱したときの温度及び圧力をそれぞれ図4～7に示す。発熱はなかったか、あっても非常に小さい発熱であり、溶媒と硝酸の発熱反応を測定する際には無視できるものと考えられる。

TBPにおいて、圧力は230～260℃で急激な上昇を示し、最終では約6×10^5Paに達した。TBPは110℃以上で熱的に不安定であり、ゆっくり分解し、分解速度は沸点域（268～293℃）に近づくにつれて増加することが知られており[12]、この圧力の上昇は分解の際に生成した1-ブテンなどによるものであると思われる。CMPOでの圧力は、300℃で約3×10^5Paになるまで緩やかに圧力が上昇した。物質の蒸気圧はアントワン式で表される[13]。

$$\log P_{i0} = A_i - B_i / (C_i + T) \qquad (3.2.1)$$

P_{i0}は成分の蒸気圧、Tは温度、Ai、Bi、Ciは定数である。式（3.2.1）から、蒸気圧は温度に対して指数関数的に増大することが分かる。CMPOは揮発性が比較的低いため、物質の蒸気圧を示すアントワン式に沿って圧力が上昇していると考えられる。nドデカンでの圧力は最終では3×10^5Paに達した。圧力は温度に比例して増加しており、nドデカンは揮発性が比較的高いため、理想気体の状態方程式に沿って圧力が上昇していると考えられる。10M硝酸では、最終では2×10^6Paに達した。圧力は200℃付近までは指数関数的に増加し、200℃以上では温度に比例して増加した。

3.2.2 溶媒と硝酸との発熱反応の熱挙動と圧力変化

(1) 単相系試料

TBP-10M硝酸単相系試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料及びTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料をARCを用いて測定した。その際の時間-温度曲線、温度-自己発熱速度曲線をそれぞれ図8～13に示す。また、T_{0ARC}（発熱開始検知温度、ARCの設定値である自己発熱速度0.02℃/minを超えた時の温度）、Tf（反応終了時の到達温度）、ΔT_{obs}（断熱系での温度上昇）、Pf（反応終了時の到達圧力）を表2に示す。

自己発熱速度曲線を見ると、全般的には温度はアレニウス型の反応に沿った上昇を示し、これらの反応はn次反応（反応次数については3.2.3節で考察する）であることがわかる。しかし、反応初期の部分はn次反応と仮定した場合の曲線にあわない。このような曲線は自己触媒反応の時に現われるものであり、反応の初期には自己触媒的な反応が進行している可能性がある。

T_{0ARC}について各々の溶媒を比較すると、TBP-10M硝酸単相系試料に比べて、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料及びTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料は低い値を示した。これはSC-DSCによる反応開始温度の測定結果[4]と一致する傾向であり、nドデカンが混在していることによる影響であると思われる。

ΔT_{obs}は、TBP-10M硝酸単相系試料が最も大きな値を示し、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の順で小さくなっていった。断熱系で熱平衡が成立しているとすると、発生熱量Qは次式で表される。

$$Q = Ms \cdot Cps \cdot \phi \cdot \Delta Tobs \quad \text{---------- (3.2.2)}$$

Msは試料重量、Cpsは試料の比熱、ϕはϕ値である。式（3.2.2）を用いてΔT_{obs}から発熱量を算出すると、TBP-10M硝酸単相系試料については0.84kJ/g-試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料については低温側の発熱と高温側の発熱を合計して0.26kJ/g-試料、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料については低温側の発熱と高温側の発熱を合計して0.44kJ/g-試料であった。PUREX溶媒とTRUEX溶媒とを比較すると、TRUEX溶媒の方が単位試料重量あたりの発熱量が大きくなる傾向を示した。これは、TRUEX溶媒の方が硝酸を多く抽出しているためであると考えられる。SC-DSCによって測定された発熱量はTBP-10M硝酸単相系試料については1.35kJ/g-試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料については低温側の発熱と高温側の発熱を合計して0.62kJ/g-試料、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料については低温側の発熱と高温側の発熱を合計して0.99kJ/g-試料（重溶媒相）であり[4]、ARCの測定結果から推定した発熱量は、SC-DSCで測定された発熱量より小さめに評価された。ARCでは発熱量を式(3.1.2)で評価しているため、比熱を定数として扱っている。しかし、比熱は温度や反応の進行に応じて変化し、真の比熱の値を決定することが困難であることから、発熱量が小さめに評価されたと考えられる。また、SC-DSCの測定条件と比べて圧力が大きいため、反応自体が変化している可能性も考えられる。

ARCで測定された圧力から、試料単位重量から発生するガスの発生速度およびモル数を試算した。また、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料およびTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料については低温側の反応について試算を行った。溶媒と硝酸との反応が完全酸化するとして、発生ガスはCO_2とN_2と考え、理想気体と見なせるとした。発生ガスの発生速度Qa（mol/g/min）は、理想気体の状態方程式から次式で表される[14]。

$$Qa(1) = 0$$
$$Qa(I+1) = \{K2(I+1) \cdot (Vw - Vs)\} / \{R \cdot Ms \cdot (ta(I+1) - ta(I)\}$$
$$K2(I+1) = Ps(I+1) / (Ts(I+1)+273.15) - Ps(I) / (Ts(I)+273.15) \quad \text{---------- (3.2.3)}$$

Iは1、2、3、・・・の自然数、Vw、Vsはそれぞれ試料容器と試料残渣の体積、

Rは気体定数、Msは試料重量、taはφ補正後の時間である。ガスの発生速度が決定すると、次式より発生ガスのモル数Qsが求められる。

$$Qs(1) = 0$$
$$Qs(I+1) = Qs(I) + Qa(I+1) \cdot \{ta(I+1) - ta(I)\} \cdot Ms \quad \text{---------- (3.2.4)}$$

以上で求めたTBP-10M硝酸単相系試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料およびTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料のガスの発生速度を図14～16に示す。また、反応終了時のTBP-10M硝酸単相系試料の発生ガス量は4.34×10^{-3} mol/g-溶媒、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）は3.39×10^{-4} mol/g-溶媒、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）は7.42×10^{-4} mol/g-溶媒であった。

PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）とTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）を比較すると、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）の方がPUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の発生ガス量（低温側の反応）より約2倍発生ガス量が大きいことが推測された。

(2) 二相系試料

TBP/10M硝酸二相系試料、CMPO/10M硝酸二相系試料、nドデカン/10M硝酸二相系試料、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料及びTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料をARCを用いて測定した。その際の時間-温度曲線、温度-自己発熱速度曲線をそれぞれ図17～26に示す。また、T_{0ARC}（ARCの設定値である自己発熱速度0.02℃/minを超えた時の温度）、Tf（反応終了時の到達温度）、ΔT_{obs}（断熱系での温度上昇）、Pf（反応終了時の到達圧力）を表3に示す。

自己発熱速度曲線を見ると、単相系試料の場合と同様に反応初期に自己触媒的反応を持つn次反応が生じていることが予想される。また、SC-DSCによる測定では低温側の反応の発熱が単相系試料に比べて大きくなり、高温側の発熱ピークが低温側の発熱ピークのテーリングで隠されるが[4]、ARCにおいても単相系試料では2つの発熱ピークが存在したのに対し、二相系試料では1つの発熱ピークしか存在しなかった。

T_{0ARC}について各々の溶媒を比較すると、CMPO/10M硝酸二相系試料については92～94℃と低めの値になったが、その他の試料は100～105℃の範囲にありほとんど差がなかった。また、単相系試料と比べると高温側から反応が開始する傾向が見られた。

ΔT_{obs}から発熱量を評価し、TBP/10M硝酸二相系試料については7.3kJ/g-溶媒、nドデカン/10M硝酸二相系試料については16～17kJ/g-溶媒、CMPO/10M硝酸二相系試料については11kJ/g-溶媒、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料については15kJ/g-溶媒、TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料については13kJ/g-溶媒となり、

PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料とTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料ではほぼ同等の発熱量と評価された。SC-DSCによって測定された発熱量はTBP/10M硝酸二相系試料については21.1kJ/g、nドデカン/10M硝酸二相系試料については32.4kJ/g、CMPO/10M硝酸二相系試料については21.4kJ/g、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料については27.7kJ/g、TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料については27.5kJ/gであり[4]、ARCで評価された発熱量は、SC-DSCで測定された発熱量より小さめに評価された。

ARCで測定された圧力から、試料単位重量から発生するガスの発生速度およびモル数を試算した。試算の方法および条件は単相系試料と同様に行った。

求めたTBP/10M硝酸二相系試料、nドデカン10M硝酸二相系試料、CMPO/10M硝酸二相系試料、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料およびTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料のガスの発生速度を図27～31に示す。また、反応終了時のTBP/10M硝酸二相系試料の発生ガス量は6.83×10^{-2} mol/g-TBP、nドデカン/10M二相系試料の発生ガス量は1.62×10^{-1} mol/g-nドデカン、CMPO/10M硝酸二相系試料の発生ガス量は7.67×10^{-2} mol/g-CMPO、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の発生ガス量は1.33×10^{-1} mol/g-PUREX溶媒、TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の発生ガス量は8.79×10^{-2} mol/g-TRUEX溶媒であった。

nドデカン/10M硝酸二相系試料の発生ガス量が、TBP/10M硝酸二相系試料及びCMPO/10M硝酸二相系試料の発生ガス量より約2倍大きいことが確認された。このことから、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料やTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の発生ガス量がTBP/10M硝酸二相系試料及びCMPO/10M硝酸二相系試料の発生ガス量より大きいのは、nドデカンが混在しているためであることが推測された。

3.2.3 反応速度論的検討

(1) アレニウスパラメータの算出

断熱系における自己発熱速度は次式で表わされる。

$$m=k\cdot C_0^{n-1}\cdot\{(T_f-T)/\Delta T\}^n\cdot\Delta T \quad \text{----------} \quad (3.2.5)$$

mは自己発熱速度、kは反応速度定数、C_0は反応物初期濃度、T_fは最終到達温度、ΔTは温度上昇である。今、(3.2.5)式において擬0次反応速度定数k^*を定義する。

$$k^*=k\cdot C_0^{-1}=A\cdot C_0^{n-1}\cdot\exp(-E/RT) \quad \text{----------} \quad (3.2.6)$$

Aは頻度因子、Eは活性化エネルギー、Rは気体定数である。(3.2.5)式に(3.2.6)式を代入して次式を得る。

$$k^*=m/[\{(T_f-T)/\Delta T\}^n\cdot\Delta T] \quad \text{----------} \quad (3.2.7)$$

また、(3.2.6)式の両辺の対数をとると次式を得る。

$$\ln k^{\cdot} = \ln(A \cdot C_0^{n-1}) - E/RT \quad \text{---------- (3.2.8)}$$

(3.2.7)式において、nの値を仮定し実測値を代入すると$k^{\cdot}$が求められる。$\ln k^{\cdot}$を1/Tに対してプロットすると、(3.2.8)式が成立するためには直線となる必要がある。すなわち、nの値を種々変えてプロットし、直線が得られたときのnが求める反応次数となる。また、(3.2.8)式よりその直線の傾きから活性化エネルギーが求められ、直線上の一点から頻度因子が求められる[9]。プロットの例を図32に示す。

(2) 反応速度定数の比較

TBP、PUREX溶媒、TRUEX溶媒と硝酸との反応における発熱について1次反応として、活性化エネルギー、頻度因子をARCによる測定データから算出した。単相系溶媒については、低温側の発熱反応について、活性化エネルギー及び頻度因子を算出した。表4にARC測定で得られた熱分析データから求めた活性化エネルギー、頻度因子を示す。

ARCによって求めた活性化エネルギー、頻度因子はDSCによって求めたものより大きい値を示した。TBP-10M硝酸単相系試料については、118kJ/molという活性化エネルギーであり、これはNicholsによる112kJ/molに近い結果となった[15]。

以上で求めた活性化エネルギー、頻度因子を用いて反応速度定数を算出した。その結果を図33及び34に示す。

単相系試料においては、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料とTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料はほぼ同等の反応速度定数になった。また、TBP-10M硝酸単相系試料に比べて、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料は反応速度定数が大きくなる傾向を示した。Nicholsによって求められたアレニウスパラメータより算出したTBP-硝酸平衡溶媒の反応速度定数は、ARC測定によって推定された反応速度定数とほぼ等しい値となった。

二相系試料については、TBP/10M硝酸二相系試料及びnドデカン/10M硝酸二相系試料は、高温側でPUREX溶媒/10M硝酸二相系試料及びTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料より大きな反応速度定数を示した。また、CMPO/10M硝酸二相系試料は、PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料及びTRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料とほぼ同等の反応速度定数を示した。単相系試料の反応速度定数と比較すると、単相系試料より小さい反応速度定数となる傾向を示した。これは、二相系試料では硝酸の蒸発による効果及び硝酸が溶媒との界面から溶媒に移行するときの速度の効果などがあり[16]、単相系試料より複雑な反応過程を経ていることによると考えられる。

(3) 安全解析のケーススタディ

ARCの測定において、溶媒と硝酸との発熱反応は再処理施設における加熱機器の熱的制限値（135℃）以下でも反応速度は小さいが穏やかに進行していること

が確認された。しかし、Smithら[16]やBarneyら[17]による圧力開放系での溶媒と硝酸との反応に関する研究により、水相が沸騰している状態では水および硝酸の蒸発潜熱により、万一溶媒が混入したとしてもその温度は一定に保たれると考えられている。また、開放系であれば酸化力のある化学種であるNO_2が系外に逃散するため、密封断熱系に比べておだやかな反応になると推定される。よって、①高純度の溶媒を使用している限り、②蒸発缶が閉塞しない限り、③蒸発缶内の溶質が過濃縮しない限り、④断熱状態でない限り、缶内温度が上昇し自己加速反応の開始温度に達して、溶媒と硝酸との急激な反応が起こるとは考えがたい。

そこで、ここではARC測定により求めた反応速度定数及び過去にSC-DSCにより測定した発熱量[4]を用いて、小池らがモデルプラントのプルトニウム蒸発缶に対する安全解析を行った手法[18]に従い自己加速反応の開始温度の試算を行い、TBP、PUREX溶媒及びTRUEX溶媒の相対的な安全裕度について検討を行った。また、TBPについてはSC-DSCにより推定した反応速度定数及びNicholsにより求められたアレニウスパラメータを用いて算出した反応速度定数を使い自己加速反応の開始温度の試算を行い、比較した。

モデルプラントのプルトニウム蒸発缶は以下の状態になっていると想定した。

① 蒸発缶の寸法は0.2mφ×10mの円筒体である。

② 蒸発缶には6～7M硝酸を含む約250g/Lのプルトニウム水溶液が170L蓄えられている。

③ 溶媒が蒸発缶に混入し、なおかつ加熱水蒸気温度が熱的制限値を超え、その結果プルトニウム水溶液が過濃縮し温度が上昇すると想定する。

④ 溶媒と硝酸の熱分解反応は急激であるため、水相から溶媒相への硝酸の移動は無視できるとする。

⑤ 混入する溶媒の量は保守的な想定として100g以上とする。我が国の再処理施設では硝酸プルトニウム溶液中に残留したTBPは希釈剤洗浄塔でnドデカンにより洗浄されており、混入溶媒量の設定はこれを無視した安全側の混入である。また、nドデカンは蒸発缶内では速やかに水蒸気蒸留により除去される。

⑥ 蒸発缶の放熱はプルトニウム水溶液と接している間の外壁から自然対流熱伝達で行われるとする。これも接液部以外の放熱を無視した保守的な設定である。

⑦ 蒸発缶の閉塞により、酸化性ガスの逃散もないものとする。

以上の想定を踏まえて、発熱と放熱の熱均衡は以下のように表すことができる。

$$\Delta H \cdot m \cdot [HNO_3] \cdot S \cdot \exp(-E/RT)+Q=U \cdot A \cdot (T-T_j) \quad \text{----------} \quad (3.2.9)$$

ここでΔHは発熱反応の発熱量、mは混入した溶媒の重量、Sは頻度因子、Eは活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは缶内温度、Qは蒸発缶内のプルトニウムの崩壊熱、Uは蒸発缶の総括伝熱係数、Aは缶外の雰囲気に放熱を与える缶壁の伝熱面積、T_jは缶外の雰囲気温度である。また、$[HNO_3]$は溶媒に配位した硝酸の分率を示しており、ここでは硝酸が完全に配位したときの発熱量を計算に用いるた

め、[HNO_3]=1とする。それぞれの係数の数値を表5に示す。

TBP、PUREX溶媒及びTRUEX溶媒の計算結果を図35～39に示す。図中、発熱曲線が放熱曲線を下回る温度領域では自己加速反応は起こらないが、高温側の発熱曲線が放熱曲線を上回る温度領域では反応が自己加速的に進む領域であることを示している。TBPについては、混入する溶媒が100gの場合、ARC測定によって得られたパラメータを用いた時の自己加速反応の開始温度は183℃、DSC測定によって得られたパラメータを用いた時の自己加速反応の開始温度は189℃、Nicholsにより求められたパラメータを用いたときの自己加速反応の開始温度は196℃であり、Nicholsによって求められたパラメータを用いたときの自己加速反応の開始温度は多少高めに評価される傾向があった。また、ARC測定によって得られたパラメータを用いると、混入する溶媒が100gの場合、PUREX溶媒の自己加速反応の開始温度は161℃、TRUEX溶媒の自己加速反応の開始温度は148℃であり、いずれの溶媒も自己加速反応の開始温度は熱的制限値である135℃を上回っていることがわかる。さらに、蒸発缶に供給される溶液は希釈剤洗浄が行われているため、混入すると想定した溶媒の量は十分保守的な量であり、また、開放系であれば蒸発潜熱の効果が期待できるため、蒸発缶内で閉塞、過濃縮等がおきない限り異常な発熱反応の発生は考えがたい。

また、蒸発缶内に平衡溶媒が万一混入し、平衡溶媒が完全に反応したときの断熱温度上昇及び圧力上昇を試算した。蒸発缶は上記の解析に用いた状態にあるとした。また、溶媒は100g混入したと仮定した。

蒸発缶内の断熱温度上昇ΔTは次式により推定した。ここでは溶媒に硝酸が完全に配位した平衡溶媒が反応し、反応が完結するとしている。

$$Q=(M_s \cdot C_{ps}+M_a \cdot C_{pa}) \cdot \Delta T \quad \text{----------} \quad (3.2.10)$$

ここで、Qは発熱反応の発熱量、M_s及びM_aは混入した溶媒及び蒸発缶内の内容物の重量、C_{ps}及びC_{pa}は混入した溶媒及び蒸発缶内の内容物の比熱、ΔTは断熱温度上昇である。ここでは内容物の比重が約1.5g/cm^{3}である[19]として、M_a=255kg、C_{pa}=0.75cal/g/deg[20]とした。また、溶媒の比重及び比熱は約1g/cm^{3}及び約0.5cal/g/degであるとした。

蒸発缶内の圧力上昇は、ARCでの測定結果を用いて次式により試算した[14]。

$$P_b(I+1) = P_b(I) + S_b(I+1) \cdot \{t_a(I+1) - t_a(I)\}$$
$$S_b(I+1) = (M_e/M_s) \cdot \{(V_w-V_s)/V_e\} \cdot [(T_a(I+1)+273.15)/(t_a(I+1)-t_a(I)) \cdot \{P_a(I+1)/(T_a(I+1)+273.15) - P_a(I)/(T_a(I)+273.15)\}+\{P_a(I+1)/(T_a(I+1)+273.15) - P_a(1)/(T_a(1)+273.15)\} \cdot m_a(I+1)] \quad \text{----------} \quad (3.2.11)$$

ここで、M_eおよびM_sはそれぞれ混入したと想定した溶媒およびARC測定時の溶媒の重量、V_w - V_sおよびV_eはそれぞれARCの試料容器および想定した蒸発缶の

空体積である。また、初期圧力は1×10^5Paとした。

計算結果を表6および図40～42に示す。断熱温度上昇は、TBP-硝酸平衡溶媒については0.19℃、PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒については0.05℃、TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒については0.12℃であった。また、圧力は、TBP-硝酸平衡溶媒については0.2×10^5Pa、PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒については0.01×10^5Pa、TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒については0.02×10^5Paの圧力上昇が見られた。より詳細な蒸発缶内の昇温挙動及び圧力挙動を把握するためには、Jamesら[21]が行ったような質量、エネルギー、成分の保存式を用いた過渡解析を行う必要がある。

3.3 熱分析のまとめ

加速速度熱量計（ARC）を用いて、密封断熱系におけるTBP、PUREX溶媒及びTRUEX溶媒と硝酸との反応による発熱挙動及び圧力挙動の測定を行い、以下の結果を得た。

① TBP、CMPO、nドデカン、10M硝酸のいずれも単体ではほとんど発熱しなかった。

② ARCで発熱量を評価すると、溶媒と10M硝酸とを接触させ、平衡にした後の溶媒相（単相系試料）については、PUREX溶媒と比べてTRUEX溶媒の方が単位試料重量あたりの発熱量が大きい傾向があった。しかし、溶媒と10M硝酸を試料容器に同時に封入した試料（二相系試料）については、PUREX溶媒とTRUEX溶媒は単位溶媒重量あたりの発熱量はほぼ同等であった。

③ 反応速度論的解析を行い、TBP-10M硝酸単相系溶媒については反応の活性化エネルギーが118kJ/molと求められ、これはNicholsによる112kJ/molに近い結果となった。反応速度定数を算出し、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料とTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数はほぼ同様の値をとった。また、TBP-10M硝酸単相系試料と比べると、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数は大きかった。これはSC-DSCによるデータを用いた解析結果と一致するものであり、nドデカンが混在したことによる影響であると思われる。

④ ARC測定により求めた反応速度定数及びSC-DSCにより測定した発熱量を用いて、小池らがモデルプラントのプルトニウム蒸発缶に対する安全解析を行った手法に従い自己加速反応の開始温度の試算を行った。混入する溶媒が100gの場合、いずれの溶媒も自己加速反応の開始温度は熱的制限値である135℃を上回った。

4. 反応生成物の分析法の検討及び定性的評価

4.1 分析法の検討

4.1.1 試験の方法及び条件

(1) 試験の概要

溶媒と硝酸との発熱反応における反応生成物の化学形態を明らかにするために、ARCを用いて溶媒と硝酸を反応させ、生成した反応生成物を分析した。

ARCに分析試料を仕込み、熱分析の時と同様に昇温させ、密閉系で溶媒と硝酸を反応させた。図43に示した反応生成物サンプリング装置を用いて、反応終了後のガスと試料セル内の残渣をサンプリングし、有機物成分及び無機ガスの分析を行った。

(2) 分析試料

以下の試料の分析を実施した。試料の詳細は表7に示す。比較として、TBP、CMPO及びnドデカンを熱分解させたものを分析した。

① TBP-10M硝酸単相系試料
② PUREX溶媒（30%TBP-nドデカン）-10M硝酸単相系試料
③ TRUEX溶媒（0.2M CMPO-1.0M TBP-nドデカン）-10M硝酸単相系試料
④ TBP/10M硝酸二相系試料
⑤ nドデカン/10M硝酸二相系試料
⑥ CMPO/10M硝酸二相系試料
⑦ PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料
⑧ TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料
⑨ TBP、CMPO、nドデカン単体

4.1.2 サンプリング及び保管法の検討

(1) サンプリングの検討

密閉系で反応させているためサンプリングライン内は非常に大きな圧力になるため、サンプリング容器に用いたガラス製の真空捕集ビンの耐圧以上の圧力にならないように、サンプリングラインに設けたバルブを操作し、ライン内のガスを放出することにより圧力を調整した。無機ガスの分析における空気による汚染を防ぐため、真空捕集ビン内を真空ポンプにより脱気し、その後サンプリングラインを用いて反応後のガスを採取した。この状態では捕集ビン内は負圧になるため、不活性ガスであるアルゴンガスの入ったテドラバックをこの捕集ビンとつなげ、捕集ビン内の圧力を1気圧として、この捕集ビン内の期待を分析試料とした。また、微量成分の壁面への吸着を防ぐために、分析の際捕集ビンを温めてから試料をサンプリングした。

反応後の残渣については、試料セル内からガラス容器に採取し、試料の汚染を防ぐために密閉した。

(2) 保管法の検討

採取した残渣試料は密封したうえ、採取した試料の変質を防ぐために-15℃で冷却保存した[3]。その冷却した試料を1週間後及び4か月後にガスクロマトグラフィー（FID検出器）により分析を行い、そのクロマトグラムを比較し、成分の変化の有無を調査、検討した。

4.1.3 分析手法の検討

(1) 有機物成分の分析

反応後の残渣及びガス中の有機物成分の定性分析を以下の方法で行った。

① ガスクロマトグラフィー

a. 分析方法

ガスクロマトグラフィー（FID検出器使用、GC(FID)）

b. 使用装置

日立163型 ガスクロマトグラフ

c. 分析条件

表8にGC(FID)の分析条件を示す。

② ガスクロマトグラフ質量分析

a. 分析方法

ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）

b. 使用装置

ヒューレット・パッカード HP5890シリーズII Plus型

c. 分析条件

表9にGC/MSの分析条件を示す。

(2) 無機ガス及びメタン等の分析

反応後のガス中の無機ガス（O_2、N_2、CO、CO_2、N_2O等）、メタン（CH_4）及び窒素酸化物（NOxガス）の定量分析を以下の方法で実施した。

① ガスクロマトグラフィー

a. 分析方法

ガスクロマトグラフィー（TCD検出器使用、GC(TCD)）

b. 使用装置

日立163型 ガスクロマトグラフ

c. 分析条件

表10にGC(TCD)の分析条件を示す。

②オゾン酸化－イオンクロマトグラフィー

a. 分析方法

0.1%過酸化水素水を吸収液に用いて、オゾン酸化－イオンクロマトグラフィーを行った。

b. 使用装置

ダイオネクス　DX-AQイオンクロマトグラフ

4.2 分析結果

4.2.1 保管法の検討

TBP-10M硝酸単相系試料、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料及びTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料について、密閉した後約-15℃で1週間保管した試料と、同条件で約4か月後の試料のGC(FID)によるガスクロマトグラムを比較した結果、クロマトグラムの変化は見られなかった。よって、密閉した容器での約-15℃での冷蔵保管で、成分の変化は無視できると考えられる。

4.2.2 分析手法の検討及び定性的評価

(1) 有機物成分の分析

反応後の残渣及びガスの定性分析結果を表11～21に示す。ガスクロマトグラフィーは、主として揮発性の低分子量化合物の定性・定量分析を得意とする分析法であり、酸化分解生成物として予想される低分子量の成分及び低沸点の成分は、分析試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であった。

一方、揮発しにくく高分子量の成分の分析では、高速液体クロマトグラフィーでの分析が適していると言われている。酸化分解生成物として予想される成分の中で、揮発しにくく分離が困難とされる成分として有機酸が考えられるが、今回使用したカラムでは、試料の前処理を行わずに有機酸の分離が可能であることがわかった。

従って、酸化分解生成物の分析には、ほとんどの生成物において試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であると考えられる。より詳細な情報を得るためには、各温度ごとのサンプリングを行い、反応生成物の変化を把握すること、リン原子を含む化合物を選択的に検出できるFPD検出器を用いてTBP及びCMPO起源の生成物を把握すること及び炭素原子及び窒素原子を含む化合物を選択的に検出できるAED検出器を用いて窒素原子を含むニトロ化物等の生成物を把握することが必要であると考えられる。

また、有機物成分の定性分析は検出器として質量分析計を用いることにより可能であった。検出器にFIDを用いた場合、標準試料とピーク保持時間を比較することにより成分の同定が可能であるが、酸化分解生成物の成分数が多い場合や、標準試料の入手が困難である場合には成分の同定が困難であり、すべての成分を同定することはできないと考えられる。

分析結果を見ると、ARCの圧力計に使われているシリコンオイルに由来すると

思われるケイ素化合物や、標準試料として用いているジターシャルブチルペルオキシド（DTBP）及びトルエンそのものやそれらに由来すると思われる化合物等が検出されており、サンプリングラインがそれらの物質により汚染されていたと思われる。サンプリング手法については今後検討していく必要がある。

目的物質以外で汚染されている結果ではあるが、有機物成分の定性分析の結果から、特徴的な点を以下に示す。

① TBPと硝酸との反応

クロマトグラフを図44に示す。TBP-10M硝酸単相系及び二相系試料の分析結果を見ると、TBPの加水分解生成物のnブタノール、その分解生成物の酸化物であるカルボン酸、また、ブタノールとこれらのカルボン酸のエステルが検出された。また、単相系試料の方は二相系試料と比べてカルボン酸が少なく、エステル成分が多かった。並びに、単相系試料はTBPの量に比べて硝酸の量が少ないためTBPが過剰に存在し、TBPの熱分解によって生成したと思われるピーク保持時間で10分以内の低分子量の直鎖飽和炭化水素が多く検出された。西尾らは、開放系の反応容器でTBP/nドデカンと硝酸を反応させ、反応途中の生成ガスのサンプリング及び分析を行い、TBPのニトロ化合物を検出したが[3]、ARCで反応終了まで加熱したため、これらのニトロ化合物は分解したものと考えられる。

② nドデカンと硝酸との反応

クロマトグラフを図45に示す。nドデカン/10M硝酸二相系試料の分析結果を見ると、酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸が検出された。西尾らは、開放系の反応容器でTBP/nドデカンと硝酸を反応させ、反応途中の生成ガスのサンプリング及び分析を行い、nドデカンのニトロ化合物を検出したが[3]、ARCで反応終了まで加熱したため、これらのニトロ化合物は分解したものと考えられる。

③ CMPOと硝酸との反応

クロマトグラフを図46に示す。分析結果を見ると、酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸が検出された。また、CMPO特有の生成物として、ベンゼンやニトロベンゼンが検出された。しかしこれらは不純物として存在したトルエンから生成されたものである可能性もある。

④ PUREX溶媒と硝酸との反応

クロマトグラフを図47に示す。分析結果を見ると、酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸が検出された。また、ドデカン由来であると考えられるドデケン等の二重結合を持つ不飽和炭化水素や、2-ドデカノン等のケトンが検出された。西尾らは、開放系の反応容器でTBP/nドデカンと

硝酸を反応させ、反応途中の生成ガスのサンプリング及び分析を行い、TBP及びnドデカンのニトロ化合物を検出したが[3]、ARCで反応終了まで加熱したため、これらのニトロ化合物は分解したものと考えられる。

⑤ TRUEX溶媒と硝酸との反応

クロマトグラフを図48に示す。分析結果を見ると、酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸が検出された。また、ドデカン由来であると考えられるドデケン等の二重結合を持つ不飽和炭化水素や、2-ドデカノン等のケトンが検出された。また、CMPO特有の生成物として、ベンゼンやニトロベンゼンが検出された。しかしこれらは不純物として存在したトルエンから生成されたものである可能性もある。

(2) 無機ガス成分の分析

無機ガス成分の分析については、ガスクロマトグラフィーに検出器としてTCDを用い、標準試料と比較することによって成分の定性・定量分析が可能であった。主な無機ガス成分の分析結果を表22に示す。なお、この測定ではサンプリングラインを脱気もしくはアルゴンガス等の不活性ガスでの置換をしていなかったので、表22は空気の影響を含んでいる。

4.3 分析法の検討及び定性的評価のまとめ

ARCにおける溶媒と硝酸との発熱反応における反応生成物の化学形態を明らかにするために、反応生成物の分析方法及び分析条件を検討し、定性分析を行った。主な結果を以下に示す。

① 密閉した後約-15℃で1週間保管した試料と、同条件で約4か月後の試料のGC(FID)によるガスクロマトグラムを比較した結果、クロマトグラムの変化は見られなかった。よって、密閉した容器での約-15℃での冷蔵保管で、成分の変化はないと考えられる。

② 酸化分解生成物として予想される低分子量の成分及び低沸点の成分は、分析試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であった。また、今回使用したカラムでは、試料の前処理を行わずに高分子量、高沸点である有機酸などの分離が可能であることがわかった。従って、酸化分解生成物の分析には試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であると考えられる。

③ 有機物成分の定性分析は検出器として質量分析計を用いることにより可能であった。検出器にFIDを用いた場合、標準試料とピーク保持時間を比較することにより成分の同定が可能であるが、酸化分解生成物の成分数が多い場合や、標準試料の入手が困難である場合には成分の同定が困難であり、すべての成分を同定することはできないと考えられる。

④ 定性分析の結果、TBPについては加水分解生成物のnブタノール、その分解生

成物の酸化物であるカルボン酸、また、ブタノールとこれらのカルボン酸のエステルが検出された。nドデカンについては酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸及びドデケン等の二重結合を持つ不飽和炭化水素や、2-ドデカノン等のケトンが検出された。CMPOについては酸化分解生成物と考えられる酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸が検出された。また、CMPO特有の生成物として、ベンゼンやニトロベンゼンが検出された。しかしこれらは不純物として存在したトルエンから生成されたものである可能性もある。

5. まとめ

先進的核燃料リサイクル技術の研究開発における高レベル廃液から超ウラン元素を分離回収するためのTRUEX溶媒（CMPO-TBP-nドデカンの混合溶媒）について工学的な安全性を確認することを目的として、加速速度熱量計（ARC）を用いて、実際のプラントに比べて過酷な工学的条件である密封断熱系でのPUREX溶媒（30%TBP-nドデカン混合溶媒）、TRUEX溶媒等を加熱したときの熱挙動や圧力挙動及び溶媒と硝酸の発熱反応の熱挙動や圧力挙動を測定した。またARCでの測定データから反応速度の評価に必要なアレニウスパラメータ（活性化エネルギー及び頻度因子）の検討を実施した。並びにARCにおける溶媒と硝酸との発熱反応における反応生成物の化学形態を明らかにするために、反応生成物の分析方法及び分析条件を検討し、定性的評価を行った。

TBP、CMPO、nドデカン、10M硝酸のいずれも単体ではほとんど発熱しなかった。溶媒-10M硝酸単相系試料については、PUREX溶媒と比べてTRUEX溶媒の方が単位試料重量あたりの発熱量が大きい傾向があった。しかし、溶媒/10M硝酸二相系試料については、PUREX溶媒とTRUEX溶媒は単位溶媒重量あたりの発熱量はほぼ同等であった。また、反応速度論的解析を行い、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料とTRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数はほぼ同様の値をとった。TBP-10M硝酸単相系試料と比べると、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の反応速度定数は大きかった。

反応生成物の分析試料は、密閉した容器での約-15℃での冷蔵保管で、成分の変化はないと考えられた。酸化分解生成物として予想される低分子量の成分及び低沸点の成分は、分析試料の前処理を行わずにガスクロマトグラフィーによる分析が可能であった。また、今回使用したカラムでは、試料の前処理を行わずに高分子量、高沸点である有機酸などの分離が可能であることがわかった。有機物成分の定性分析は検出器としてGC/MSを用いることにより可能であった。

参考文献

1) 小沢　正基　他、二座配位型抽出剤による再処理レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離研究：動燃技報、No.82、p56 (1992)
2) G.F.Vandegrift et al., Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the Truex Solvent Extraction Process - Preliminary Development Studies : ANL-84-45 (1984)
3) 西尾　軍治　他、再処理施設における溶媒の熱化学反応に関する安全性実証試験（受託研究）：JAERI-Tech 95-029 (1995)
4) 林　直美　他、TRUEX溶媒の熱特性及び硝酸との発熱反応に関する試験：動燃技報、No.97、p18 (1996)
5) 佐藤　嘉彦　他、加速速度熱量計(ARC)によるTRUEX溶媒と硝酸との発熱反応の熱分析、日本原子力学会1998年春の年会要旨集K11、p536 (1998)
6) 田村　昌三　他、反応危険　－事故事例と解析－：施策研究センター、東京 (1995)
7) 村山　謙二　他、マレイン酸のエポキシ化反応における反応危険性：第27回安全工学研究発表会講演予稿集、p55 (1994)
8) 三宅　淳巳　他、反応熱量計を用いた有機過酸化物の反応危険性評価：1st RC User Forum Japan, November 1994
9) 菊池　武史、ARCによる反応性化学物質の熱暴走危険性の評価：住友化学、1989-I、p61 (1989)
10) J. E. Huff, Emergency Venting Requirements : Plant/Ope. Prog., Vol.1, No.4, p211 (1982)
11) J. E. Huff, Emergency Venting Requirements for Gassy Reactions from Closed-System Tests : Plant/Ope. Prog., Vol.3, No.1, p50 (1984)
12) L. L. Buger, Physical Properties, in Wallance. W. Shultz et al., Science and Technology of Tributyl Phosphate Vol.1 : CRC Press (1984)
13) 日本化学会編、改訂3版　化学便覧　基礎編II：丸善 (1984)
14) J. Singh, Vent Sizing for Gas-Generating Runaway Reactions : J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 7, No. 6, p481 (1994)
15) G. S. Nichols, Decomposition of the Tributyl Phosphate-Nitrate Complexes : DP-526 (1960)
16) J. R. Smith et al., Isothermal Heat Measurements of TBP-Nitric Acid Solutions(U) : WSRC-TR-94-0540 (1994)
17) G. S. Barney et al., The Chemistry of Tributyl Phosphate at Elevated Temperatures in the Plutonium Finishing Plant Process Vessels : WHC-EP-0737 (1994)
18) 小池　忠雄　他、再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験（受託研究）：JAERI-Tech 95-005 (1995)
19) PUREX Technical Manual : HW-31000 (1955)

20) 科学技術庁原子力安全局核燃料規制課編、臨界安全ハンドブック：にっかん書房(1988)

21) N. J. James et al., Red oil hazards in nuclear fuel reprocessing : Nuclear Engineering and Design, Vol. 130, p59 (1991)

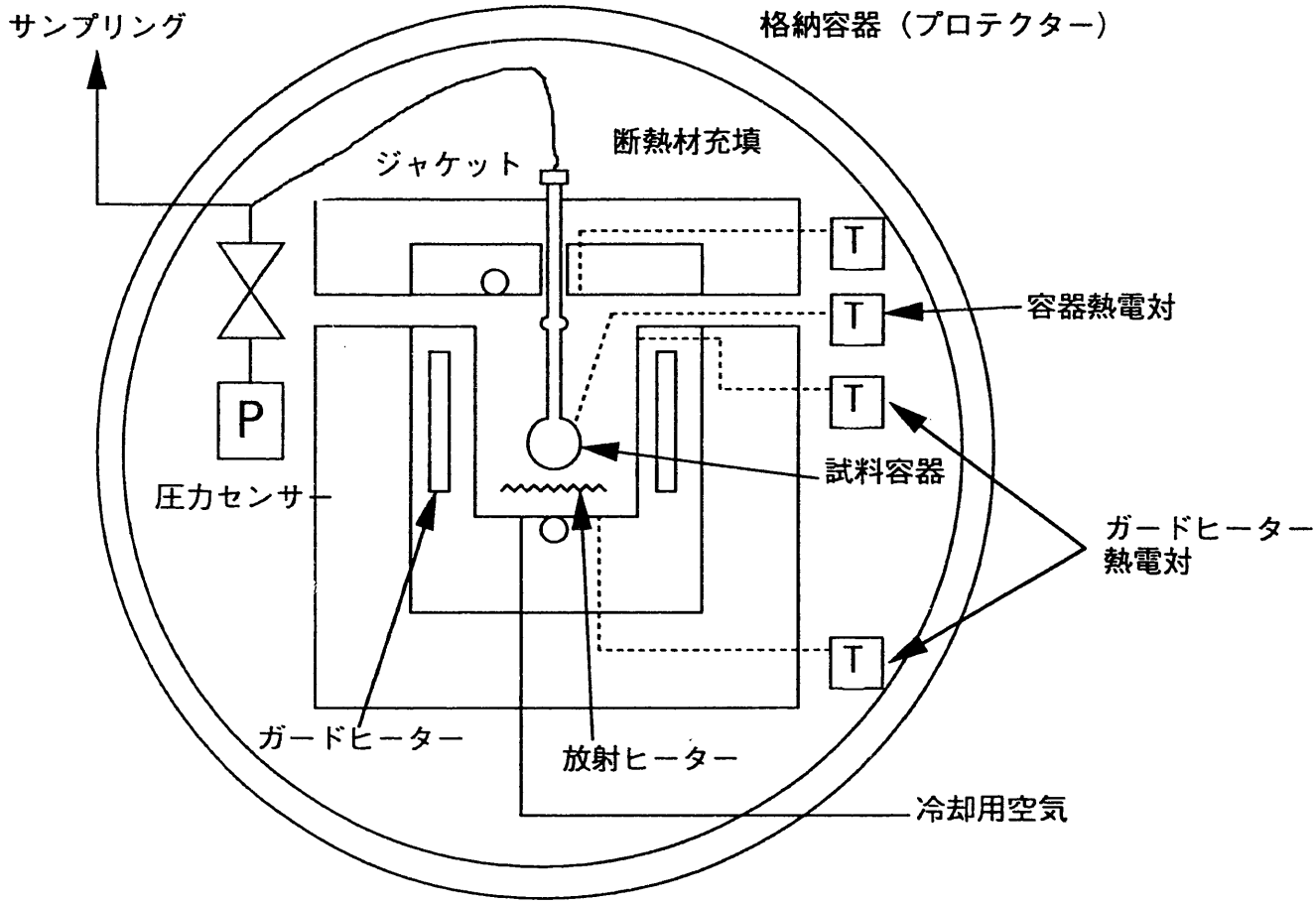


図1　加速速度熱量計（ARC）の概略図

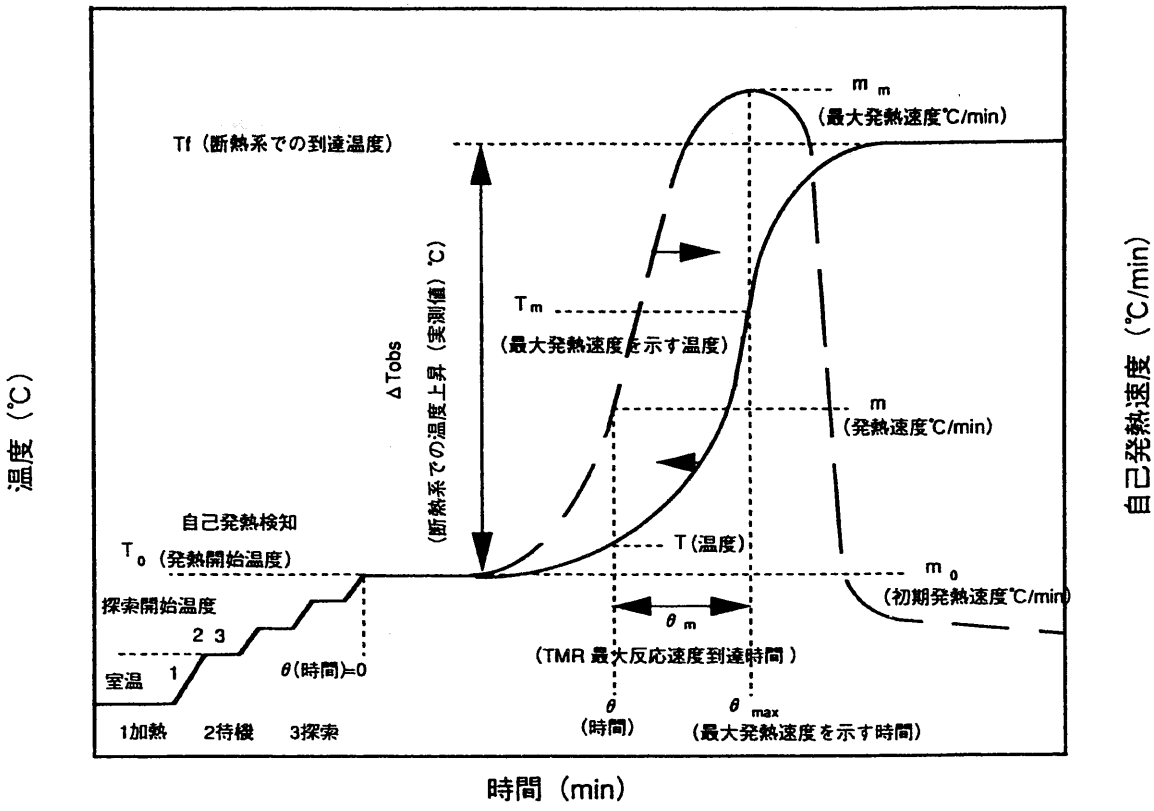


図2　ARC のロジックオペレーション

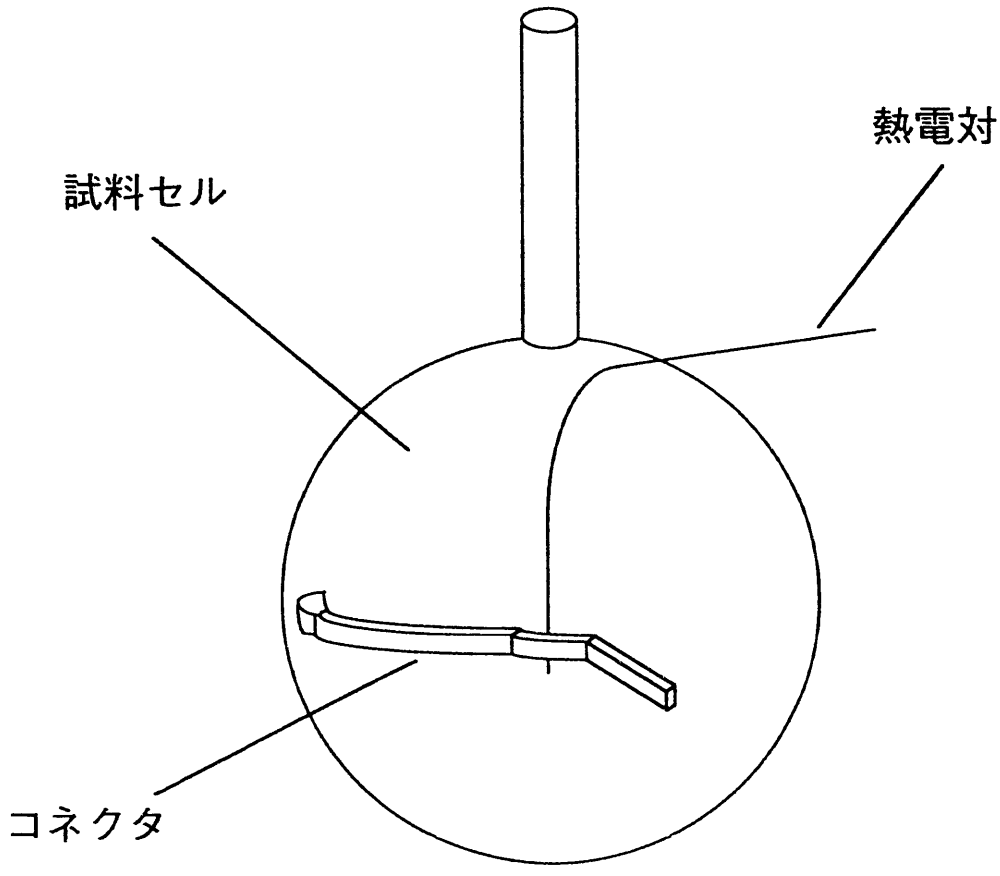


図3　試料セル周辺の概略図

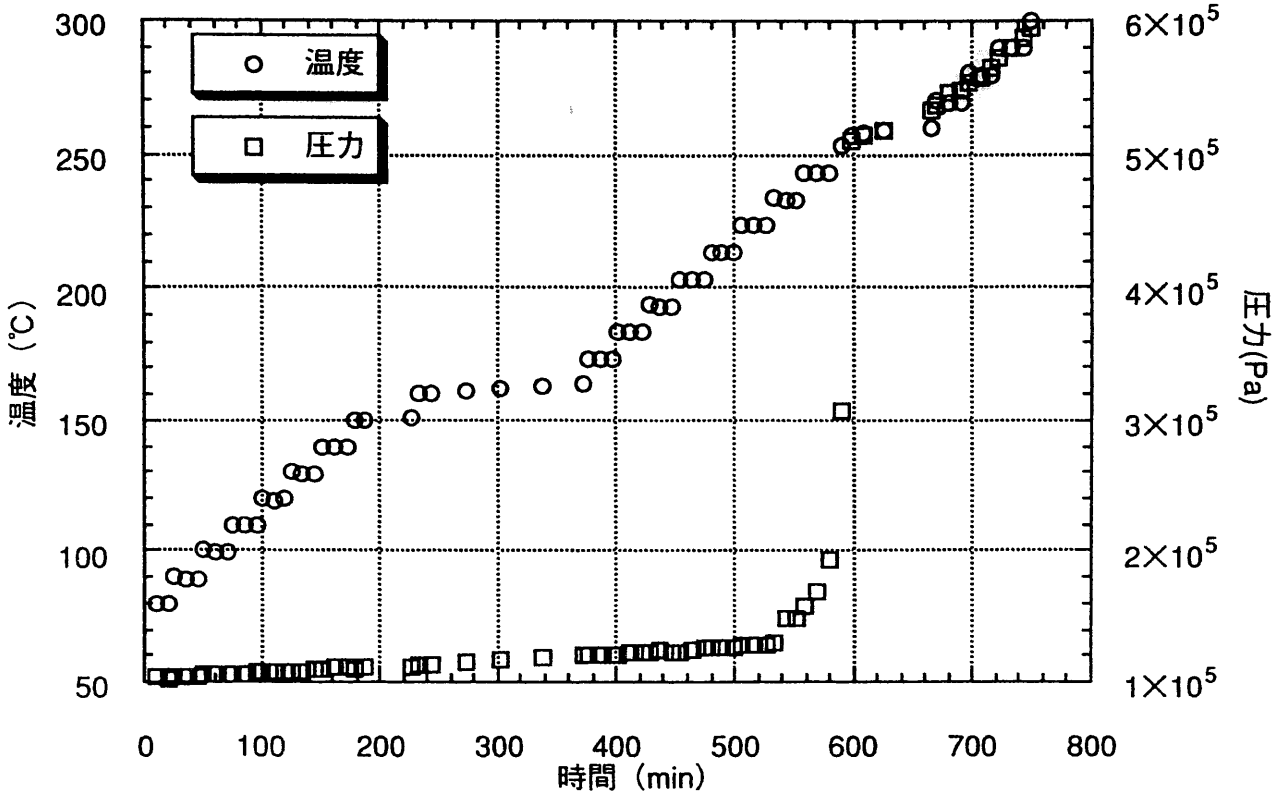


図4　TBPの時間vs.温度、圧力プロット

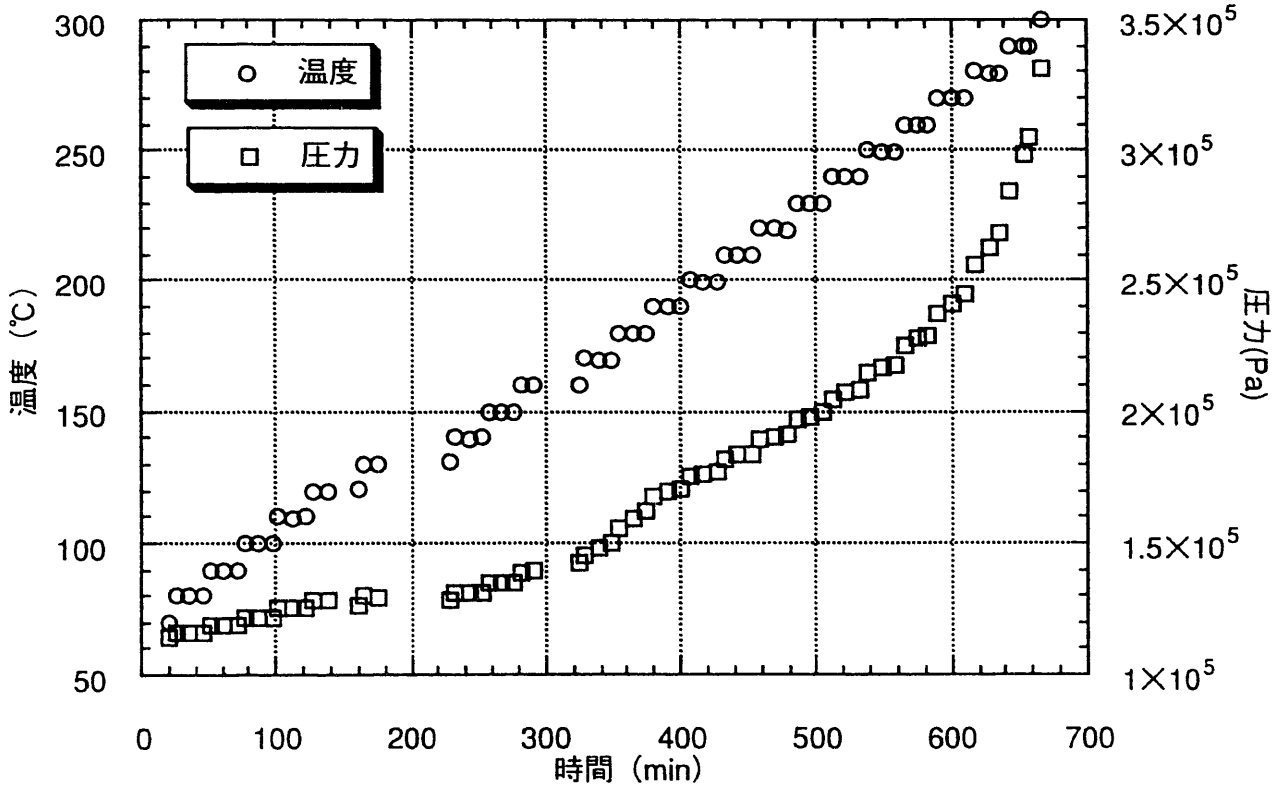


図5　CMPOの時間vs.温度、圧力プロット

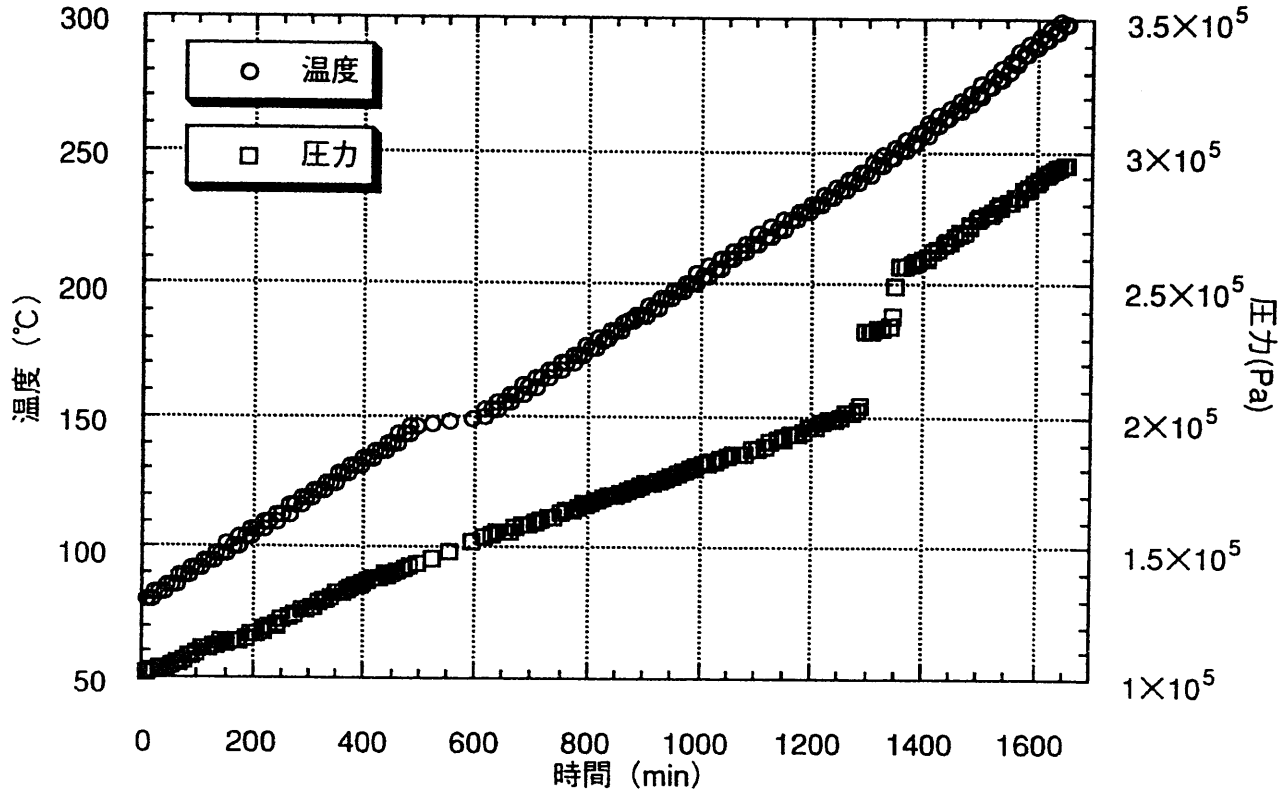


図6　nドデカンの時間vs.温度、圧力プロット

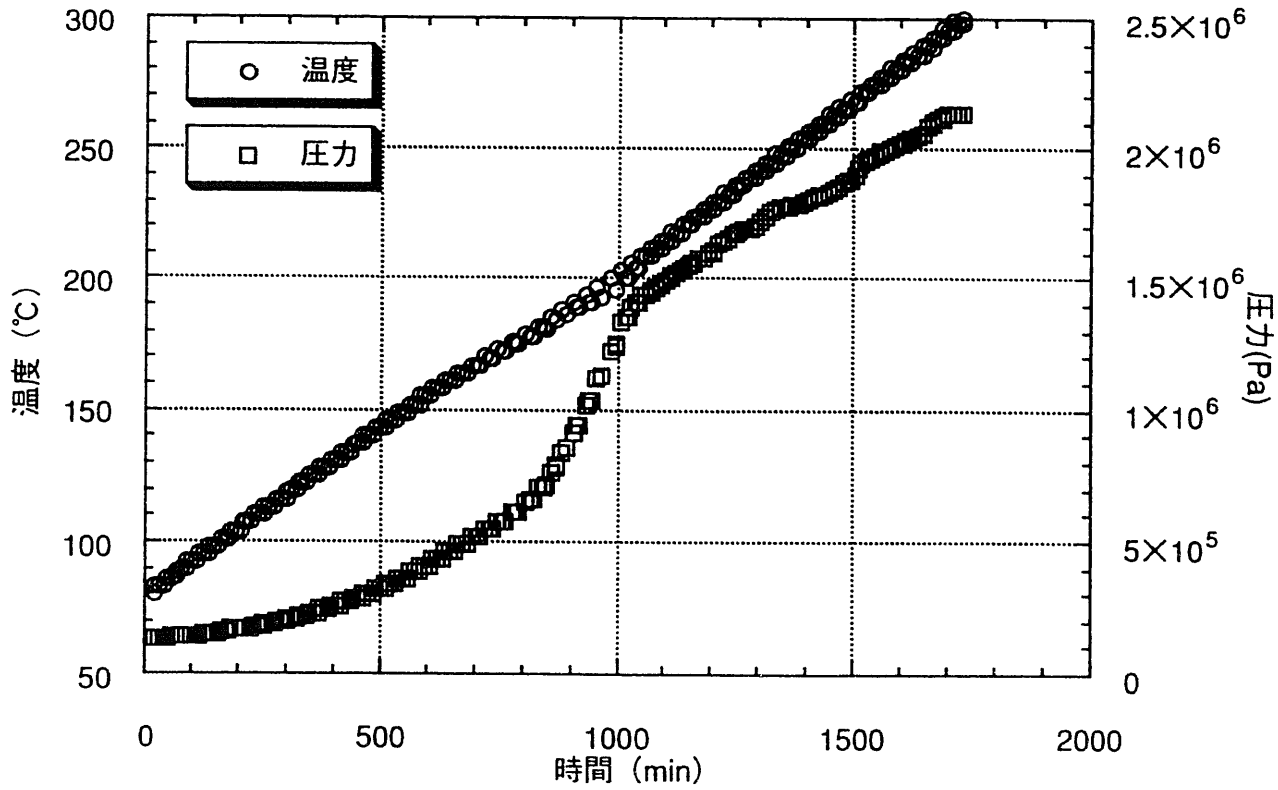


図7　10M硝酸の時間vs.温度、圧力プロット

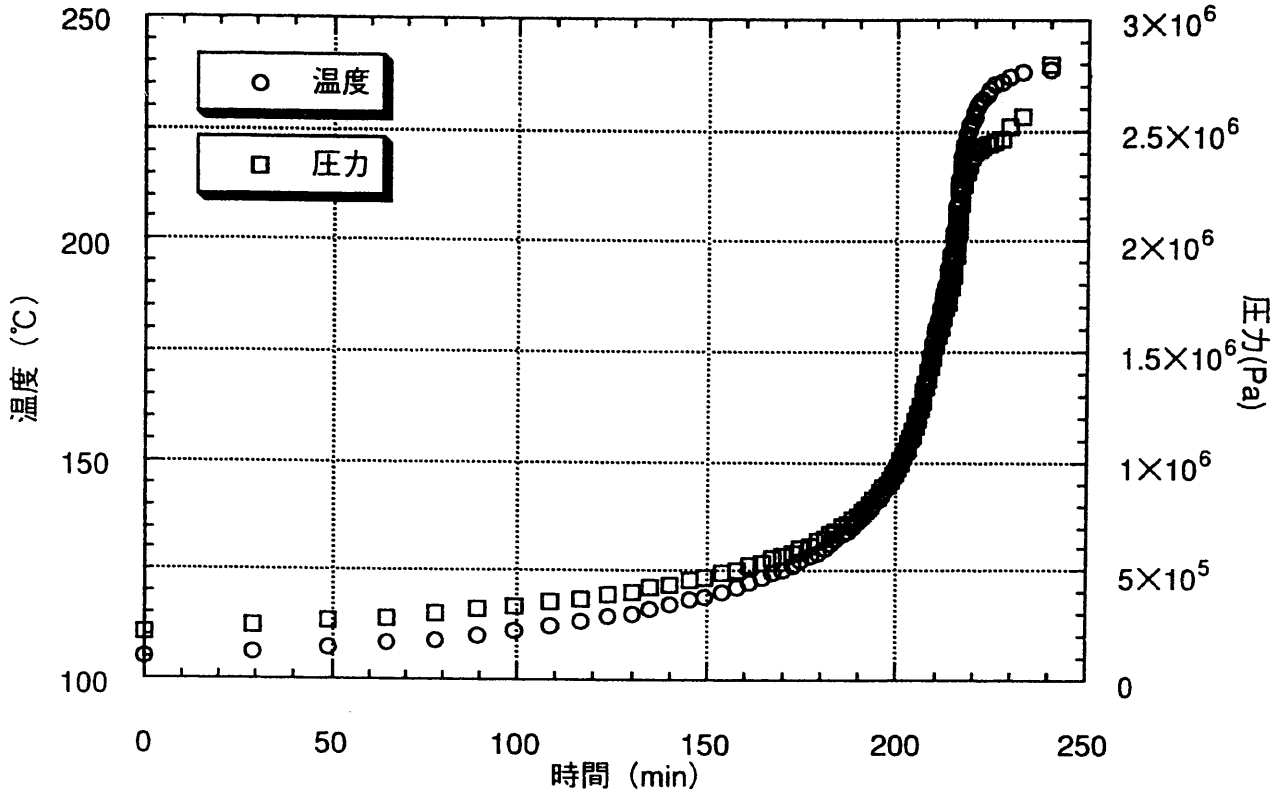


図8　TBP-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

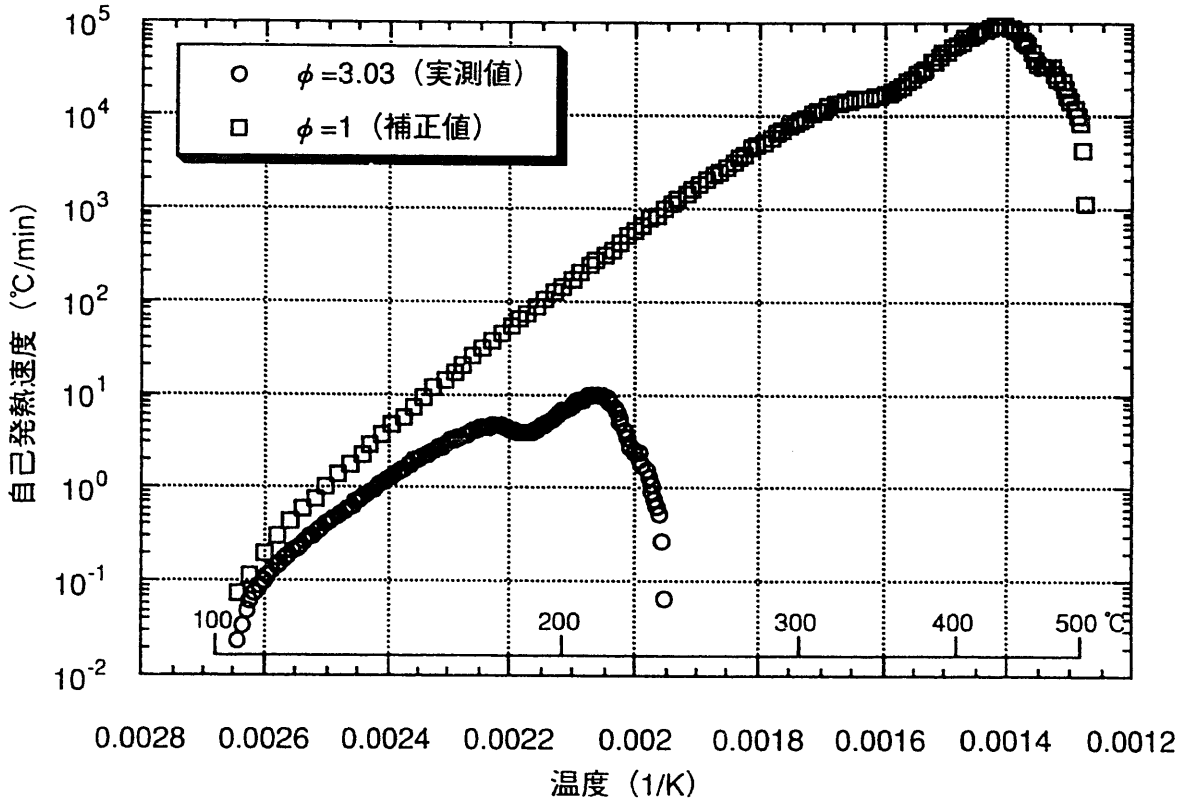


図9　TBP-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

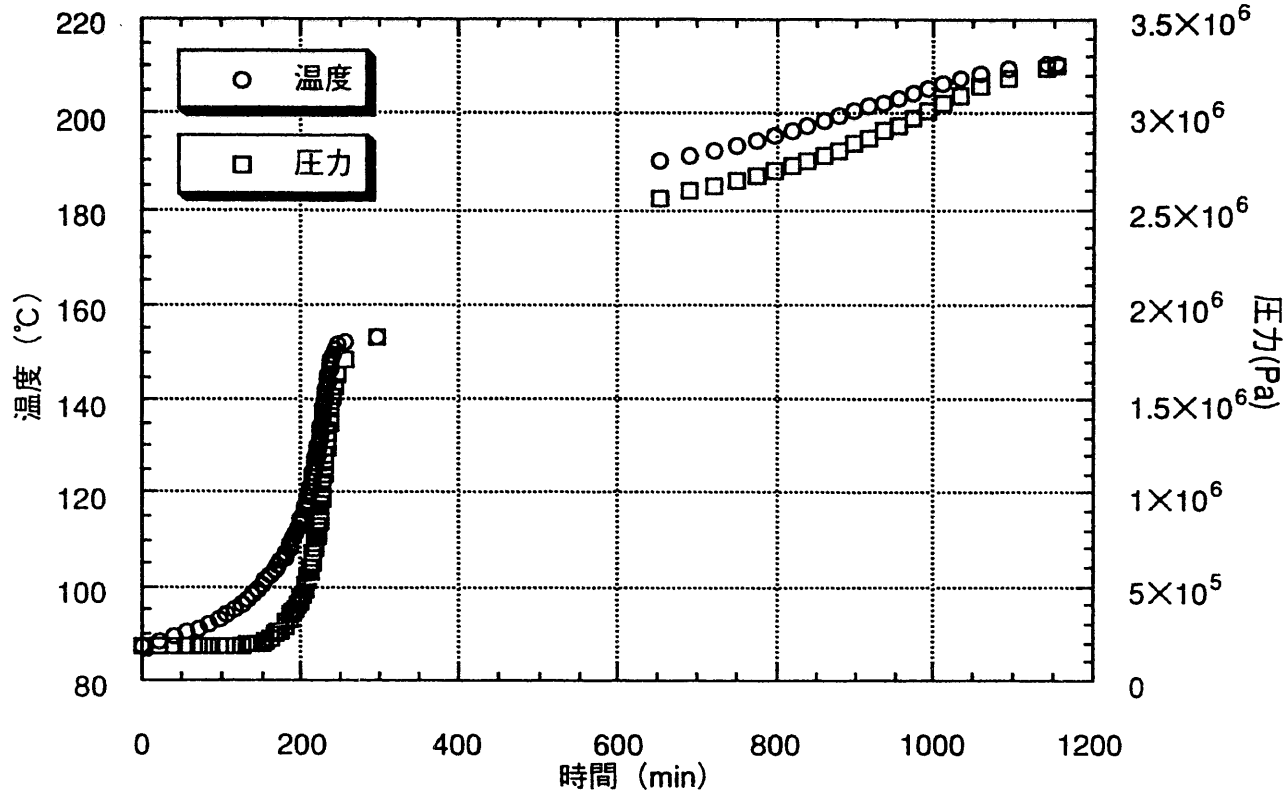


図10　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

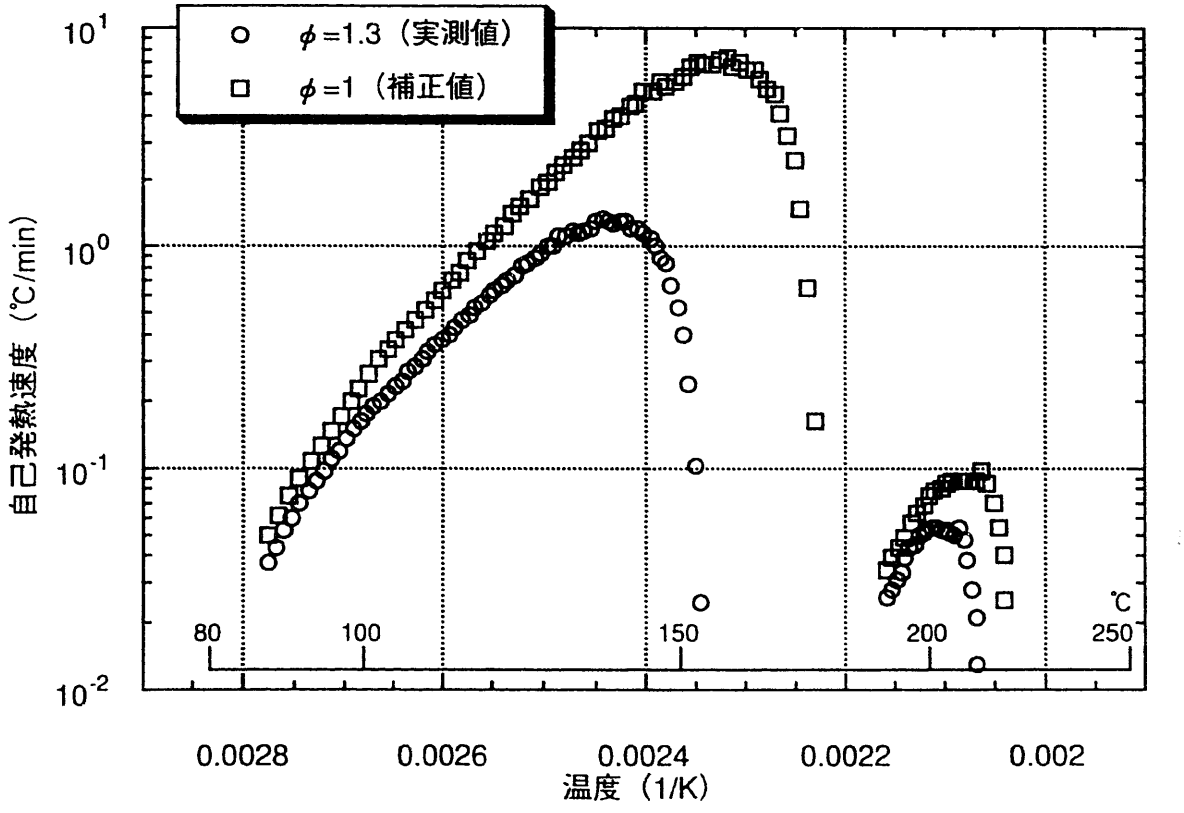


図11　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

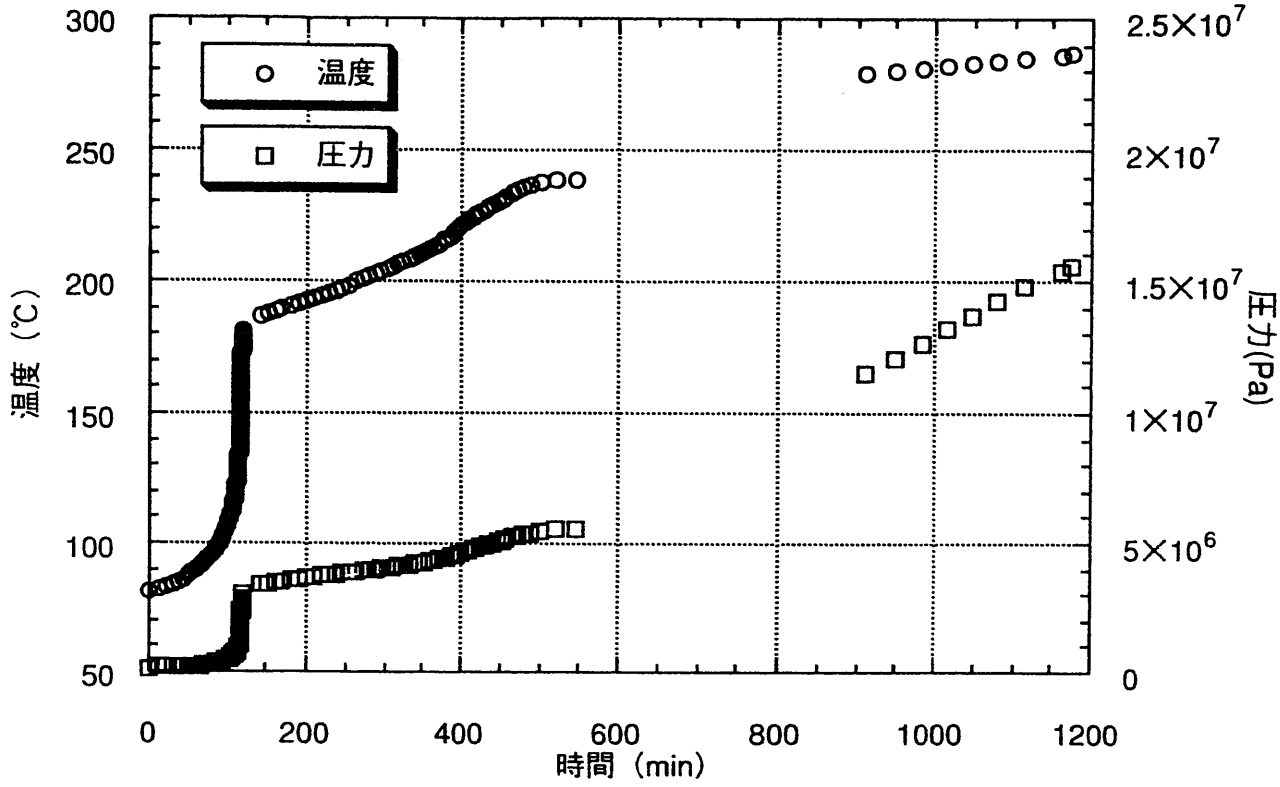


図12　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

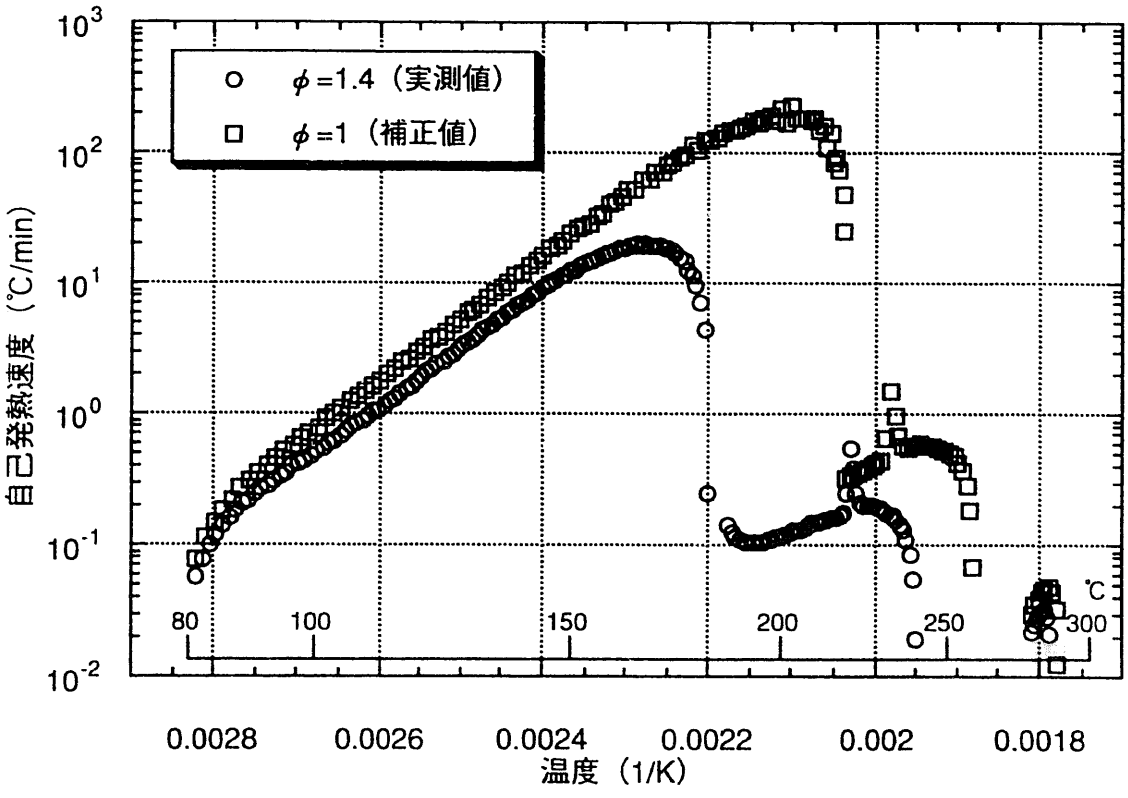


図13　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

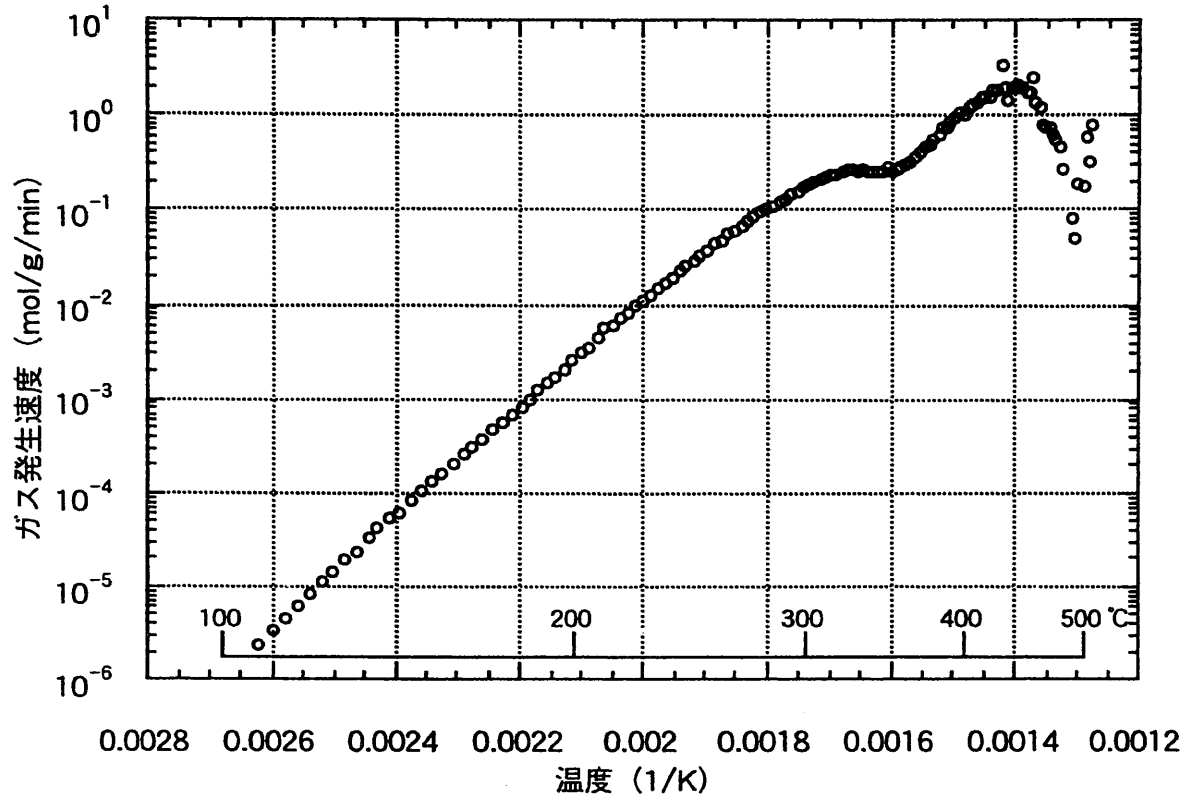


図14　TBP−10M硝酸単相系試料のガス発生速度（試算）

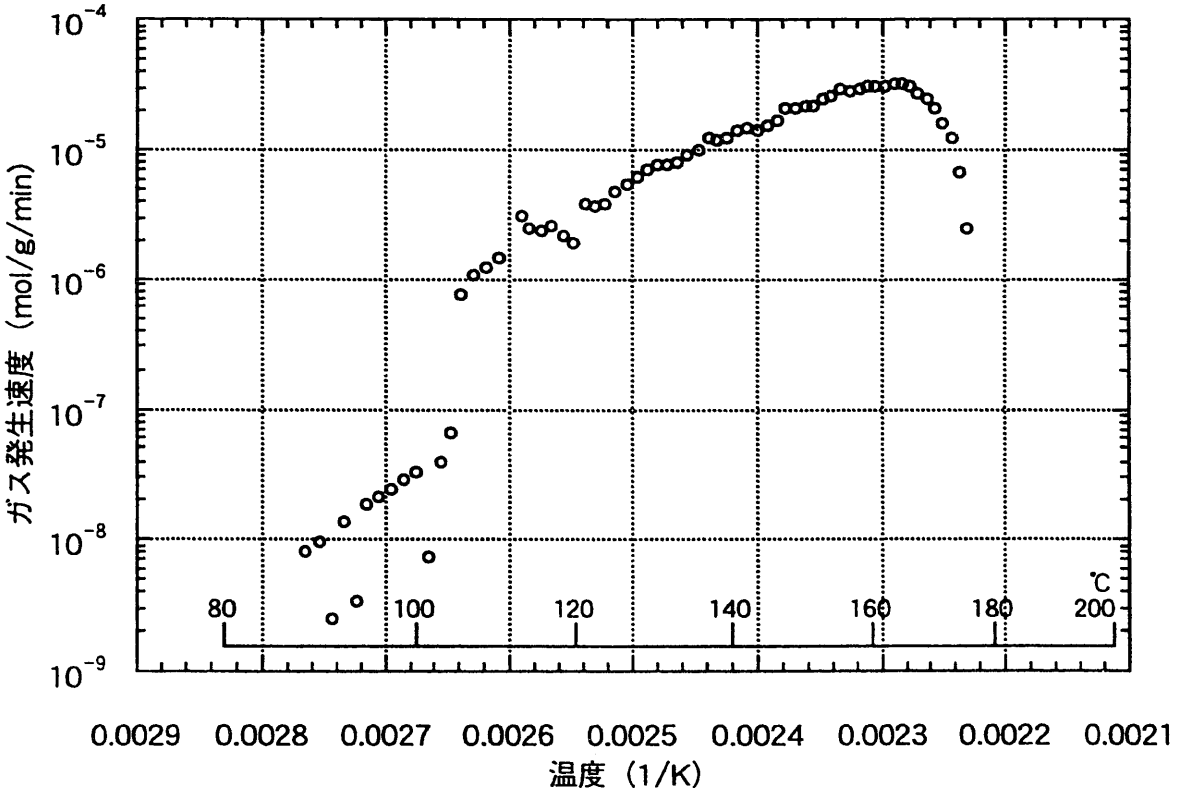


図15　PUREX溶媒−10M硝酸単相系試料のガス発生速度（低温側の反応、試算）

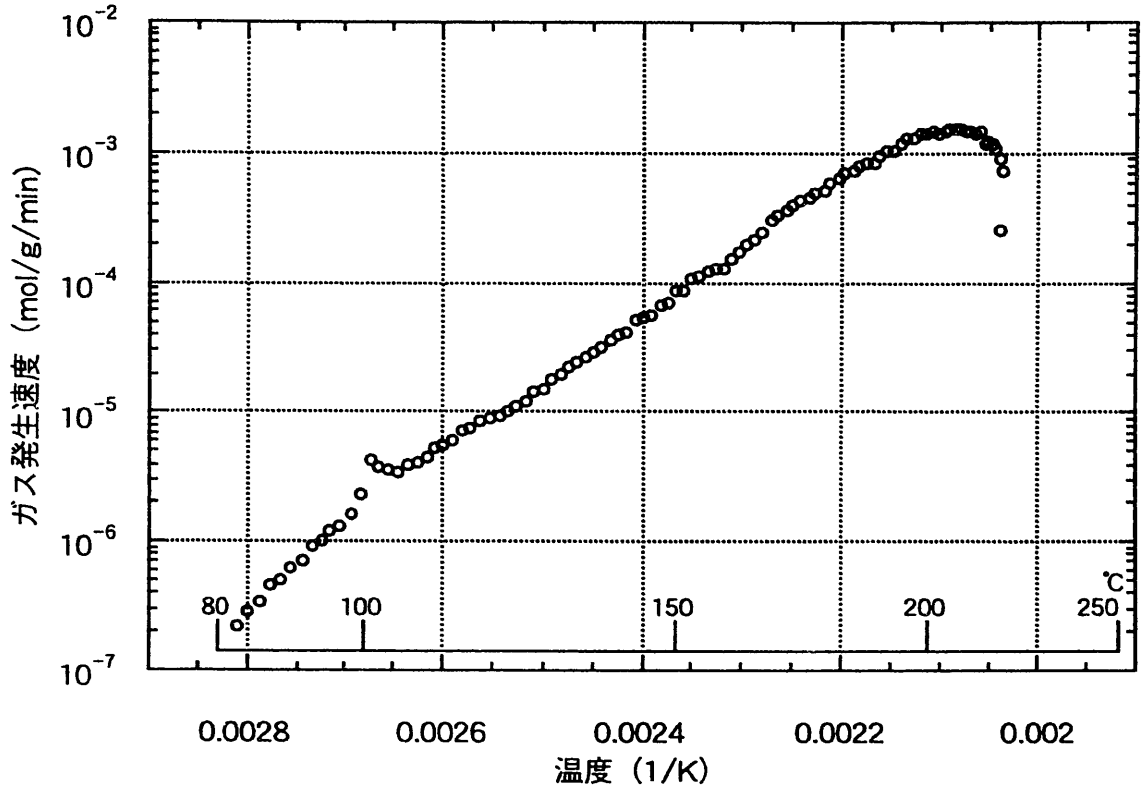


図16　TRUEX溶媒−10M硝酸単相系試料のガス発生速度（低温側の反応、試算）

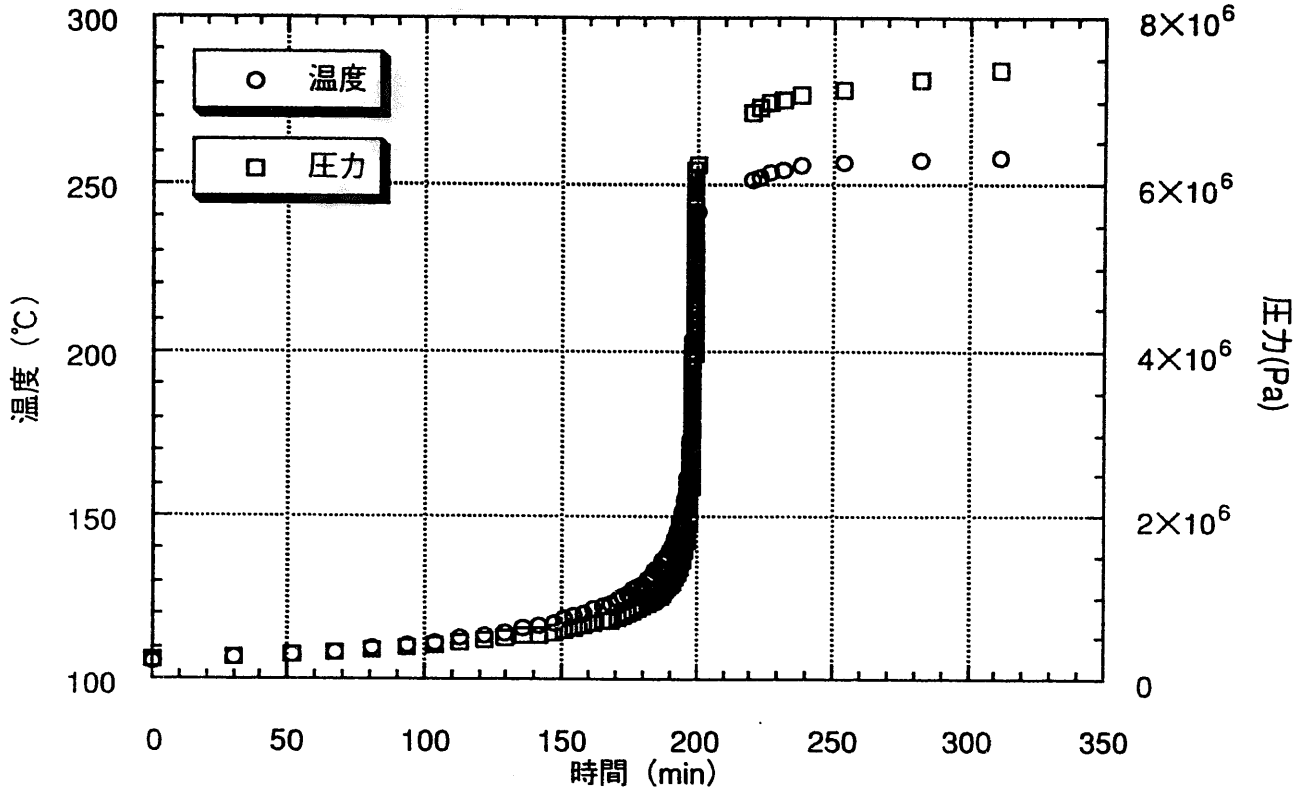


図17　TBP/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

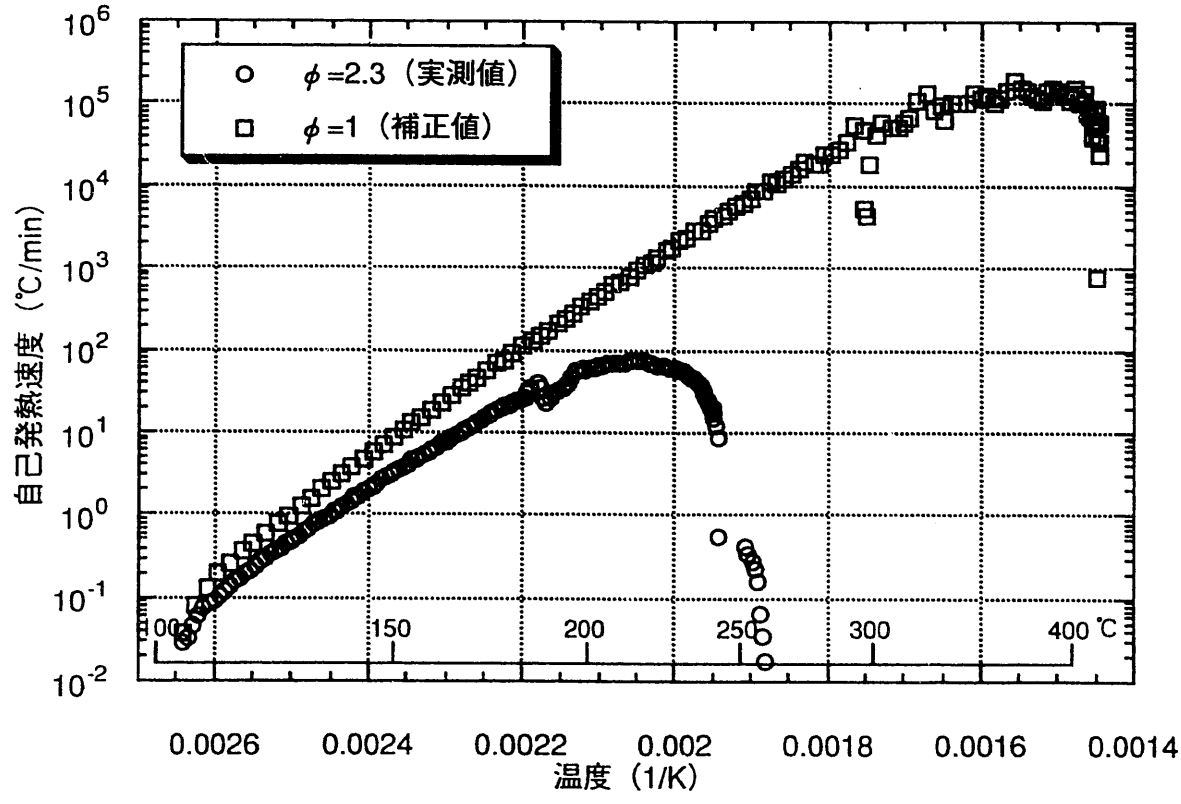


図18　TBP/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

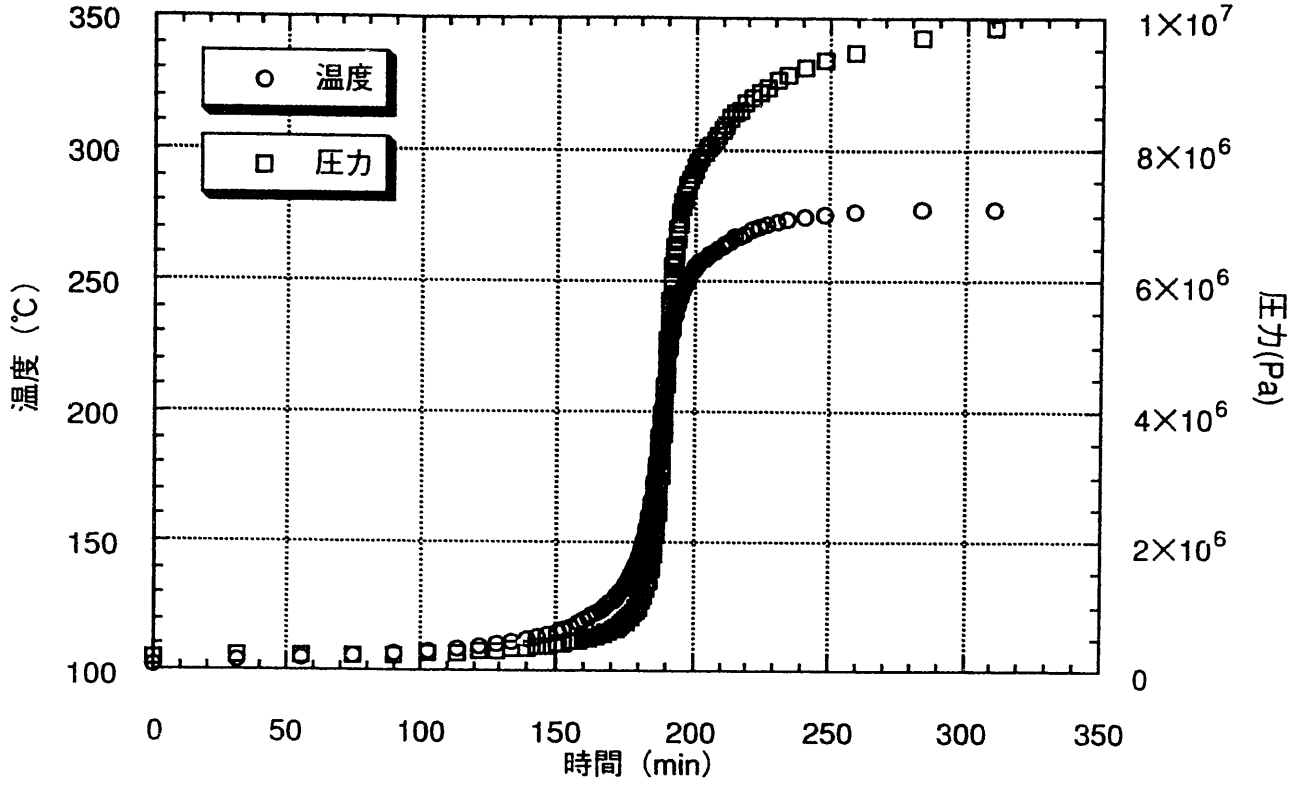


図19　nドデカン/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

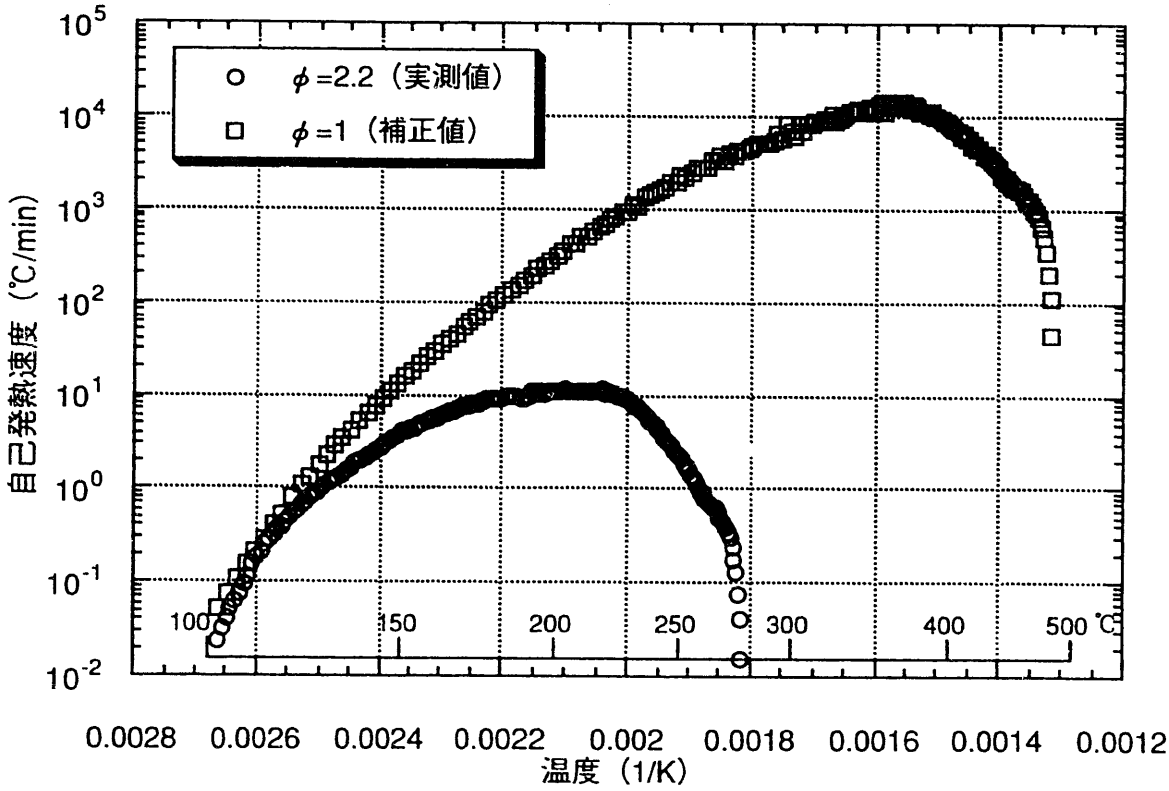


図20　nドデカン/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

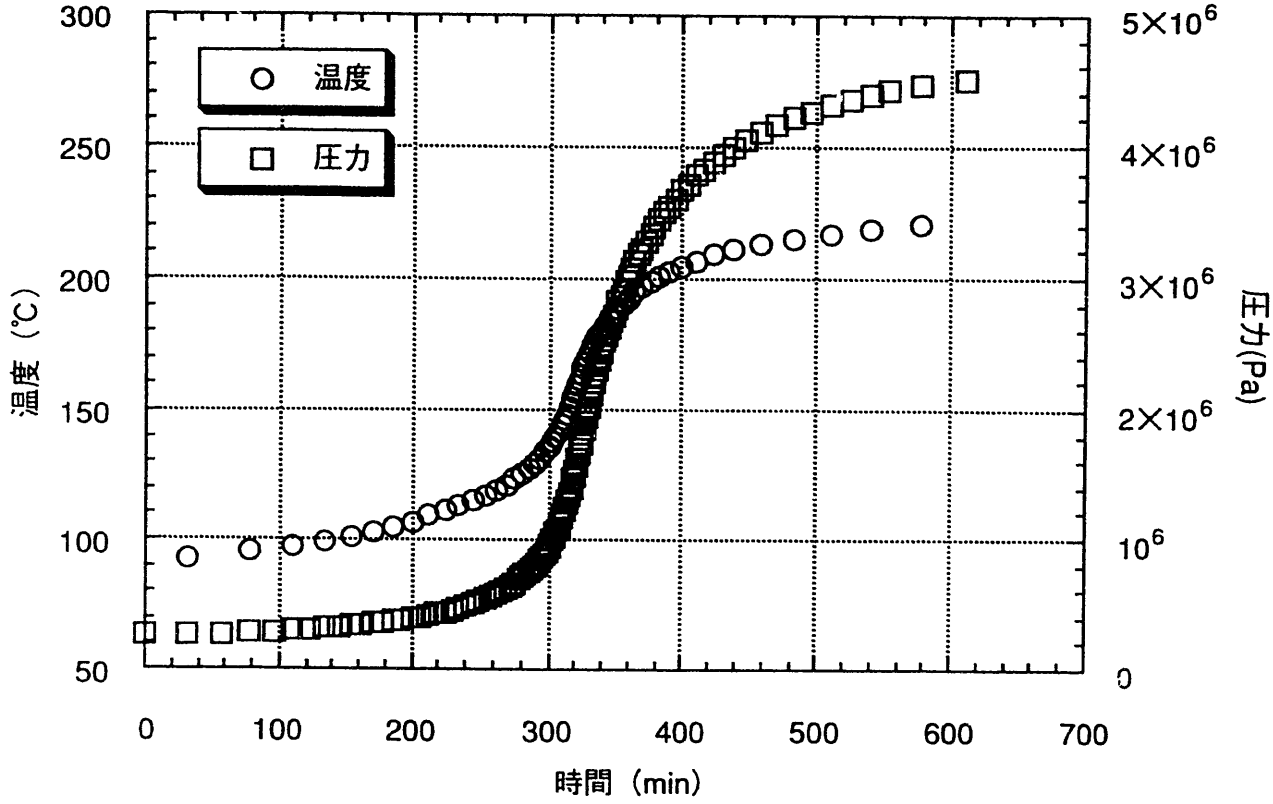


図21　CMPO/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

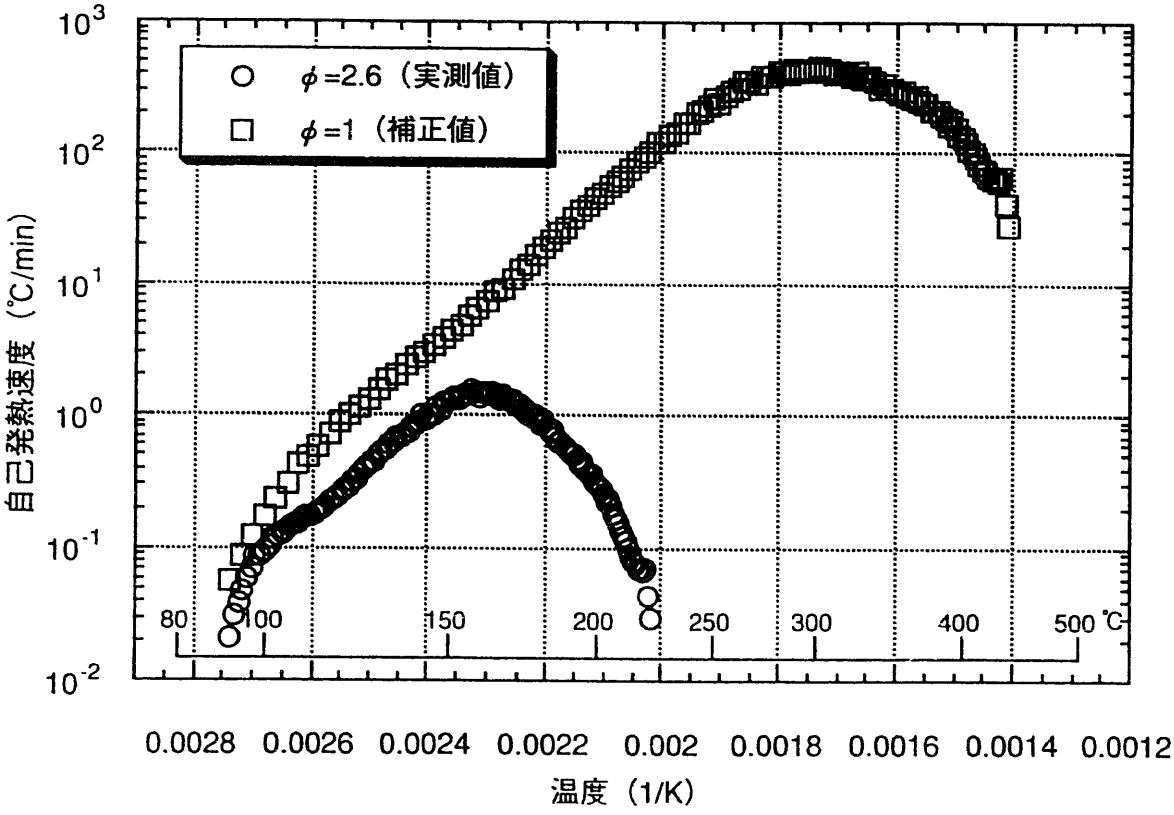


図22　CMPO/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

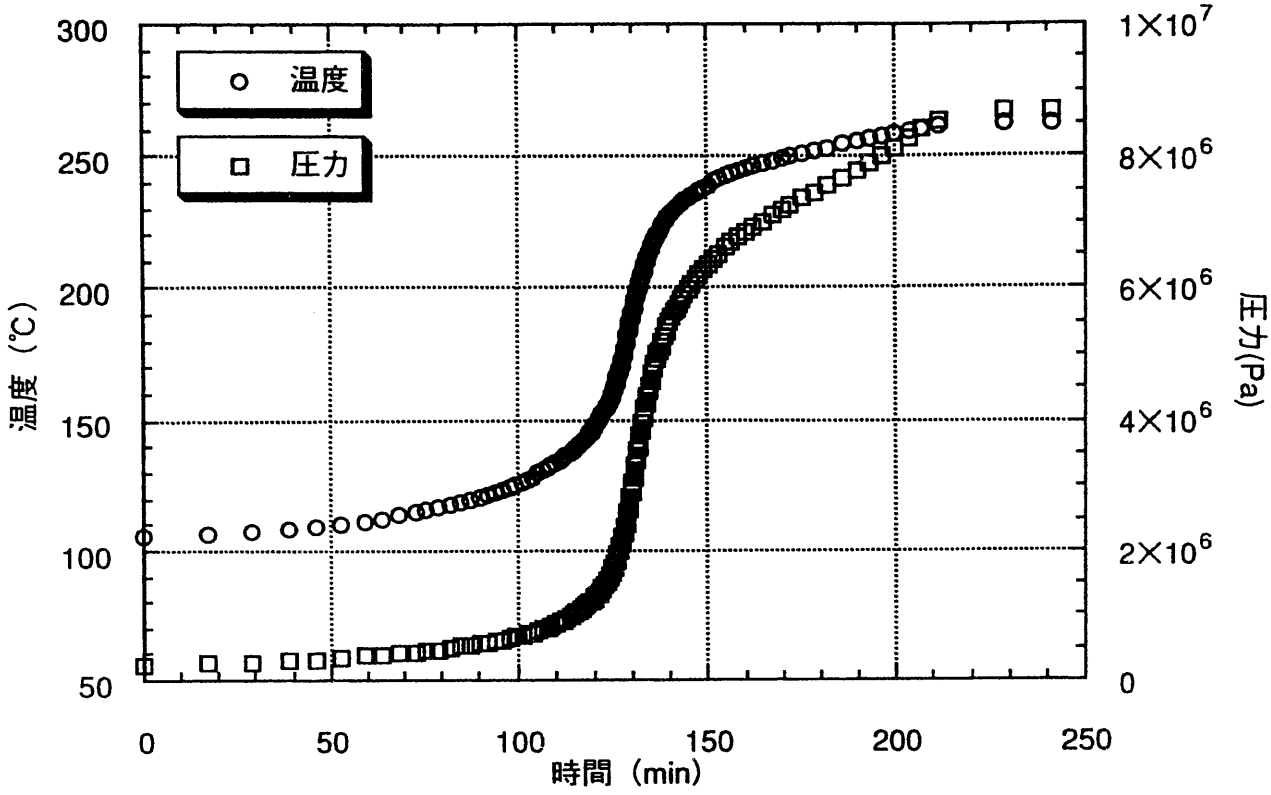


図23　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

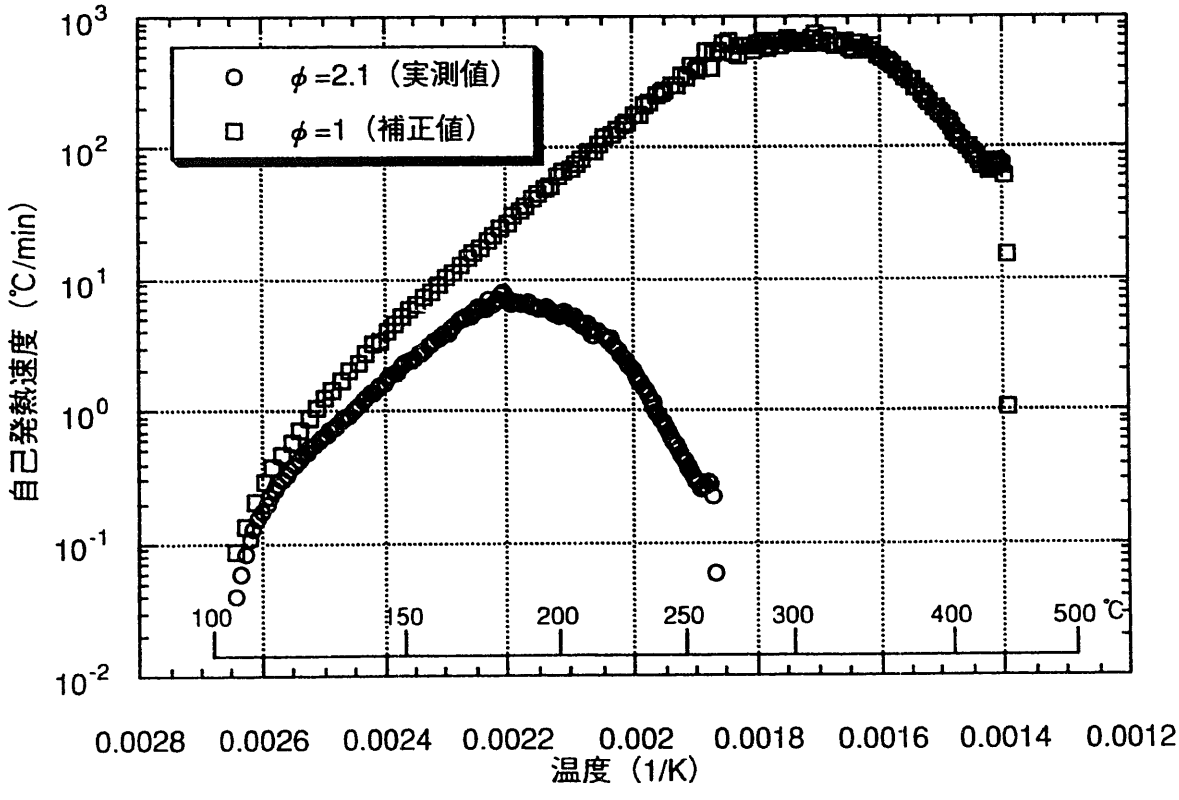


図24　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

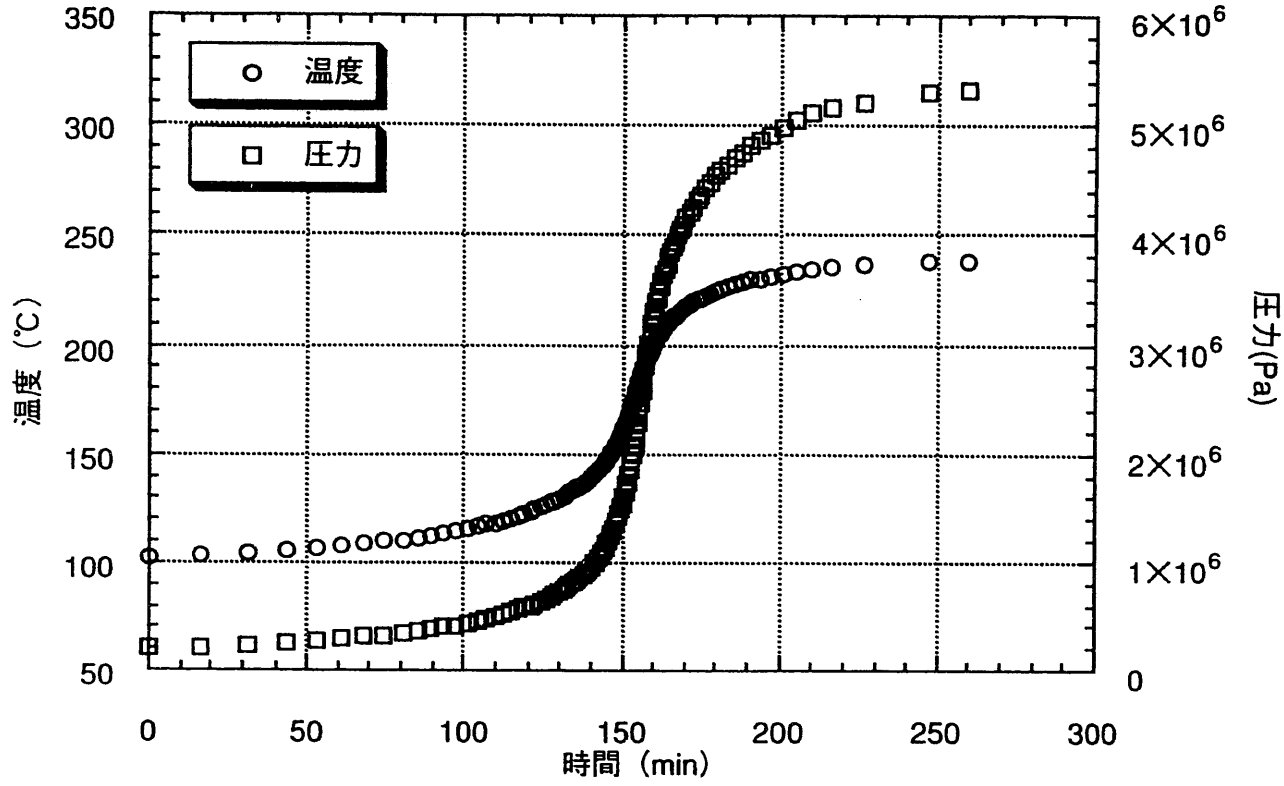


図25　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の時間vs.温度、圧力プロット

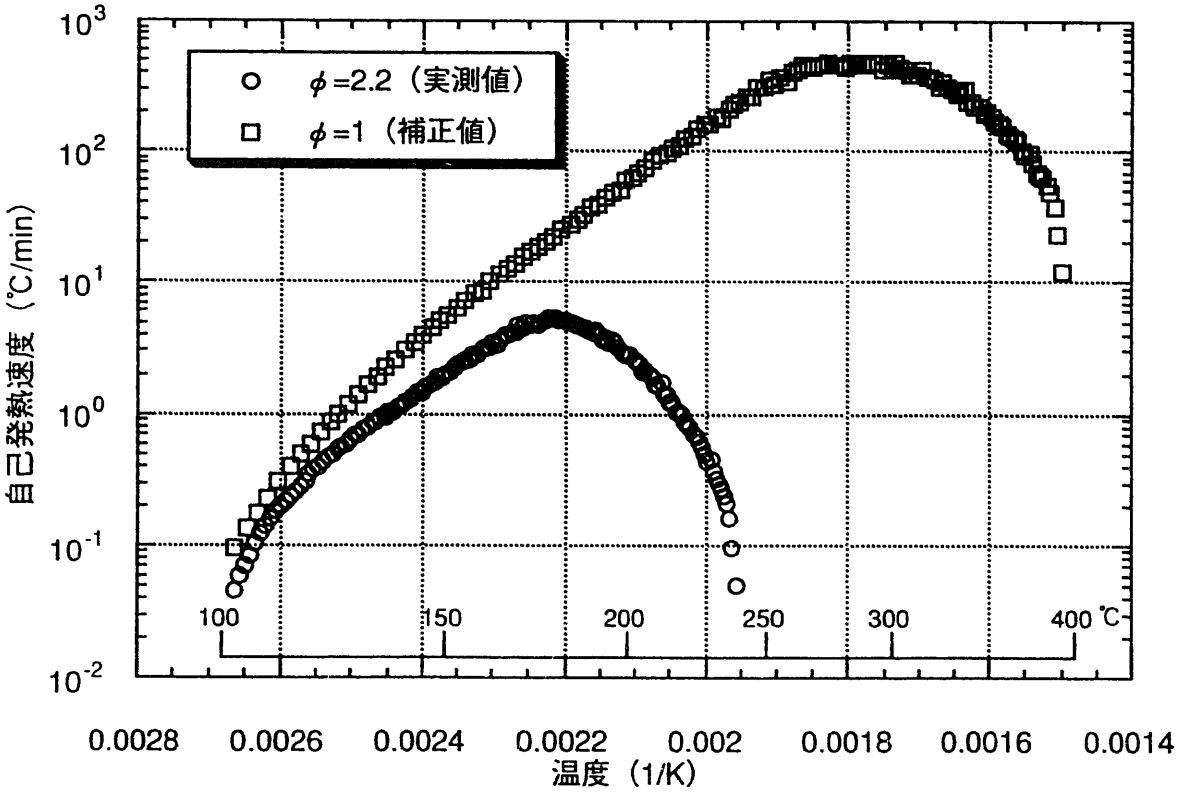


図26　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の温度vs.自己発熱速度プロット

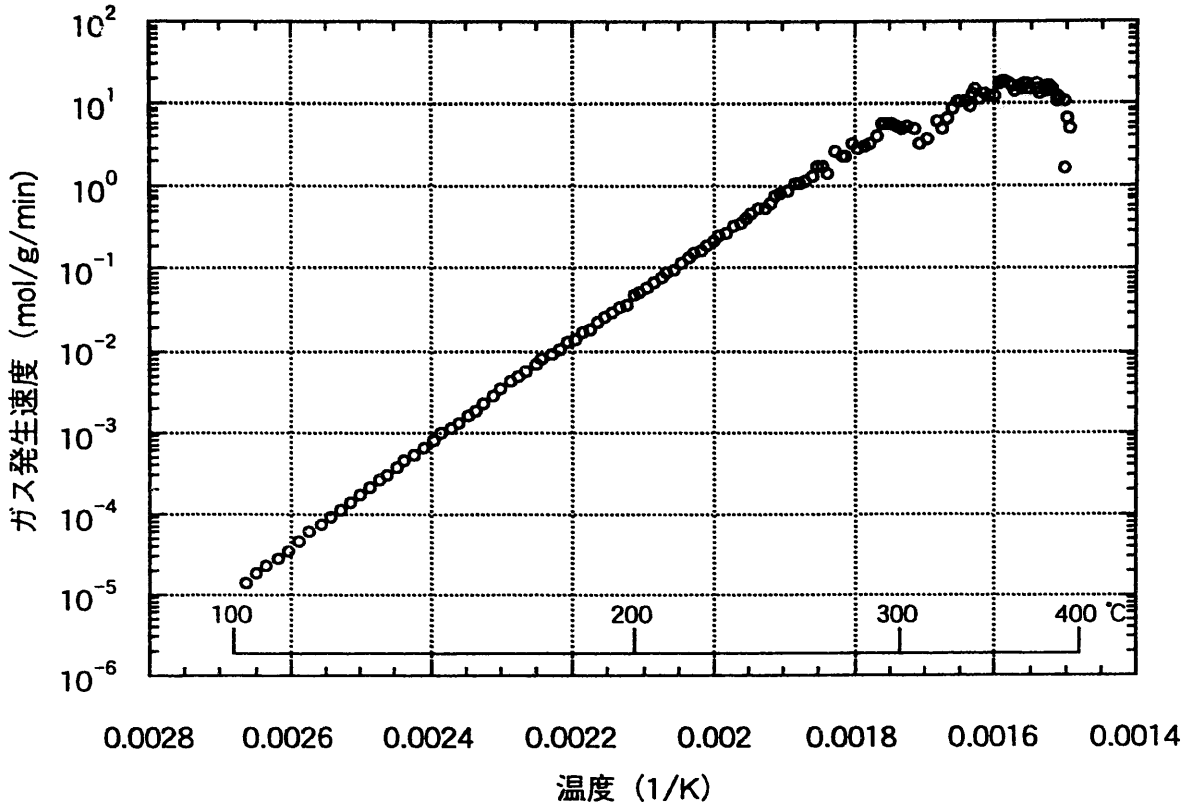


図27　TBP/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算）

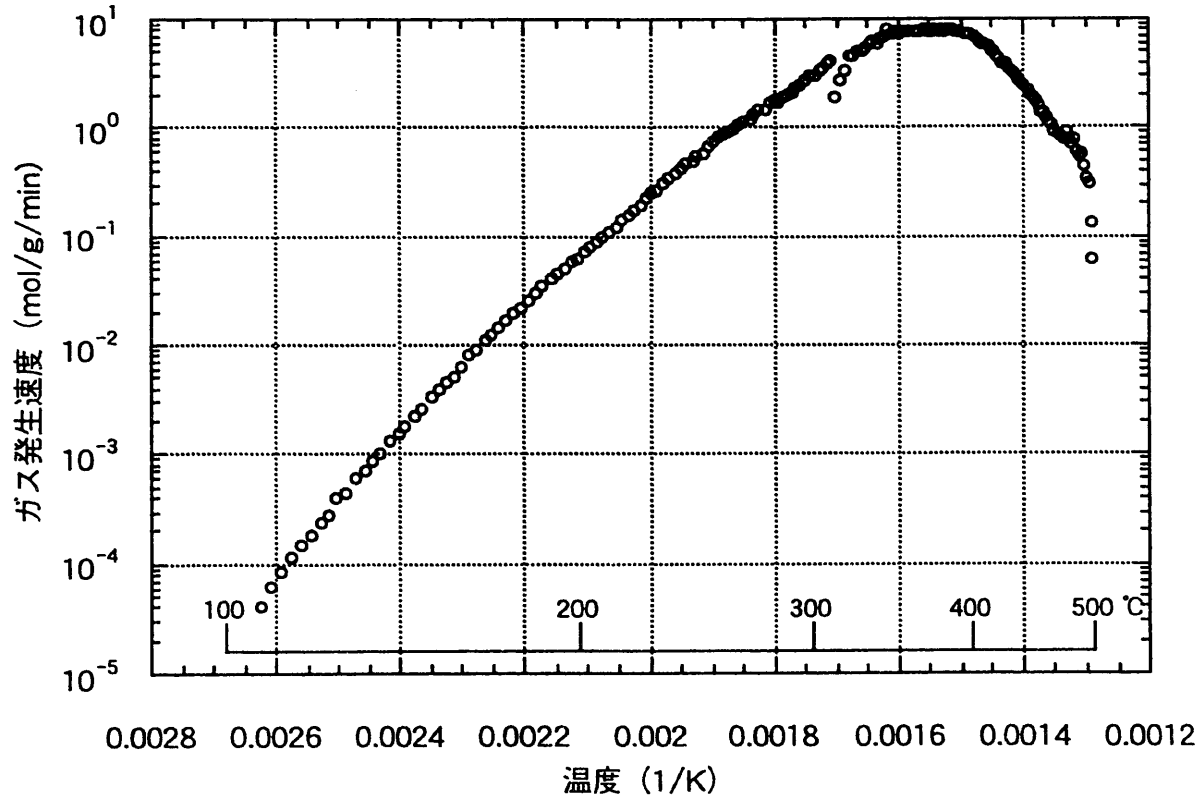


図28　nドデカン/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算）

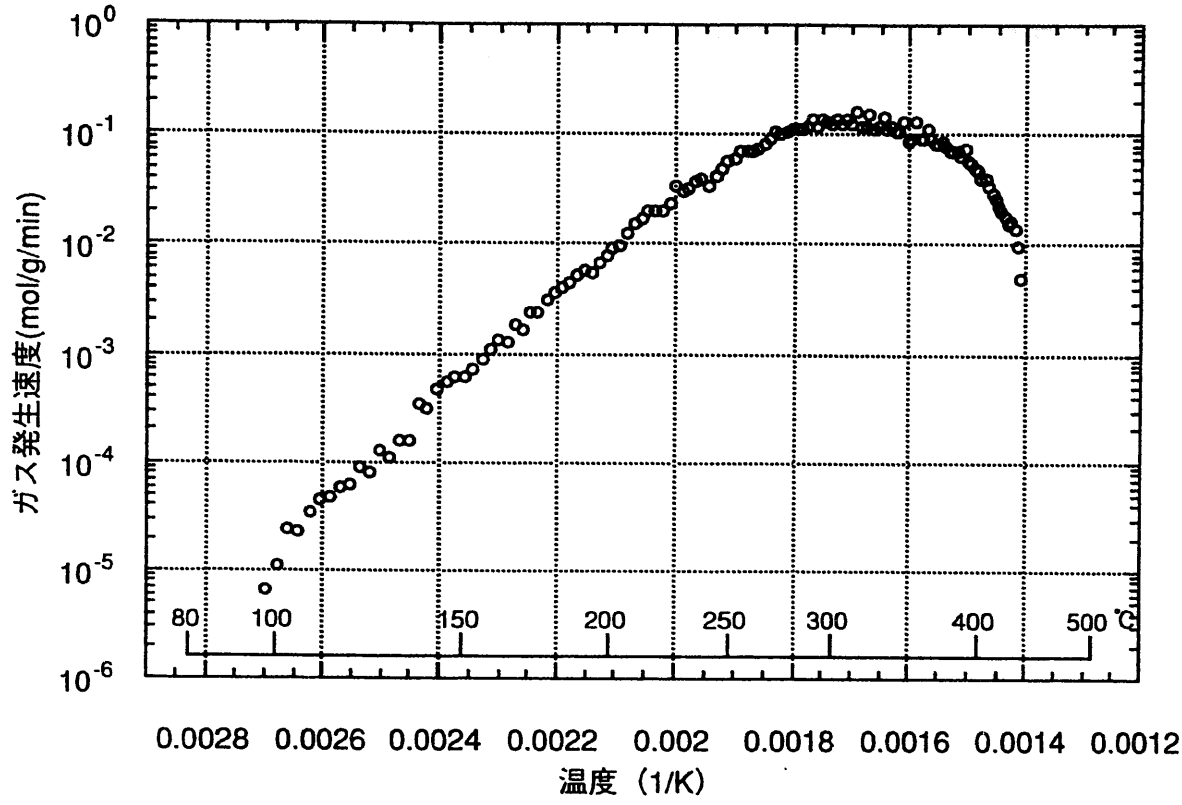


図29　CMPO/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算）

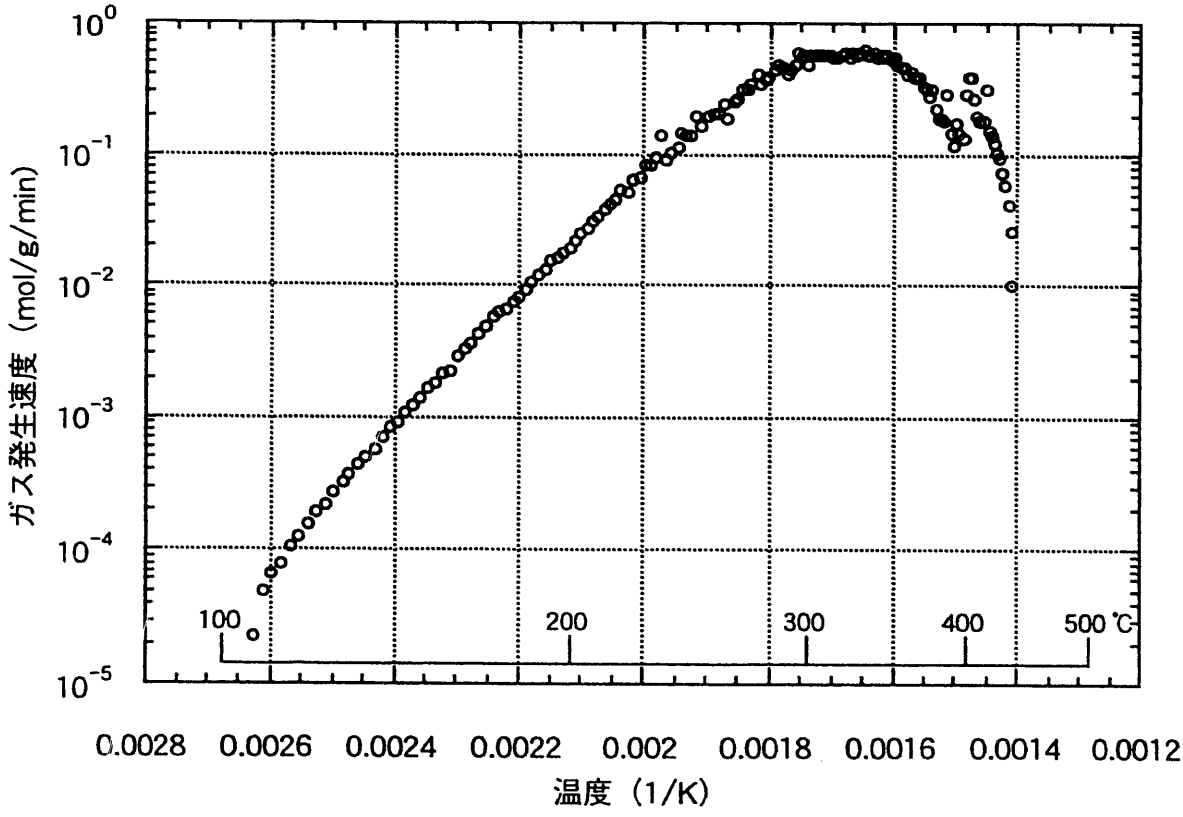


図30　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算）

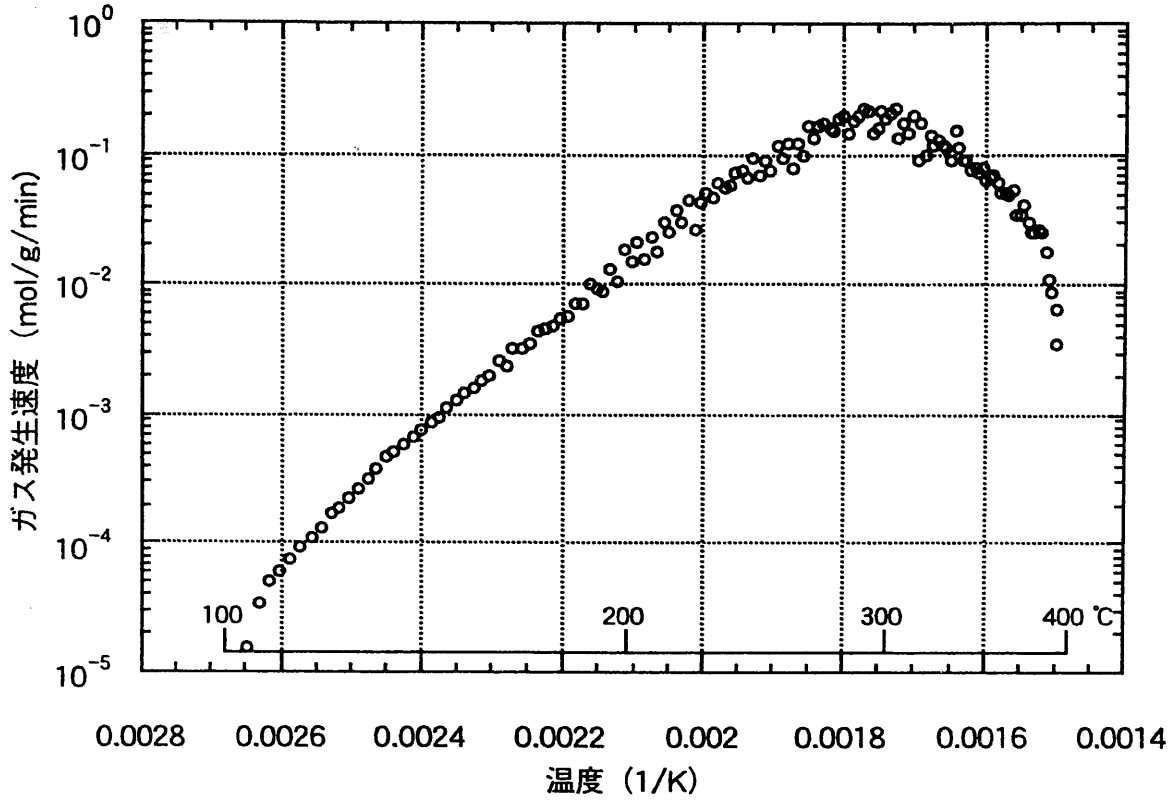


図31　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料のガス発生速度（試算）

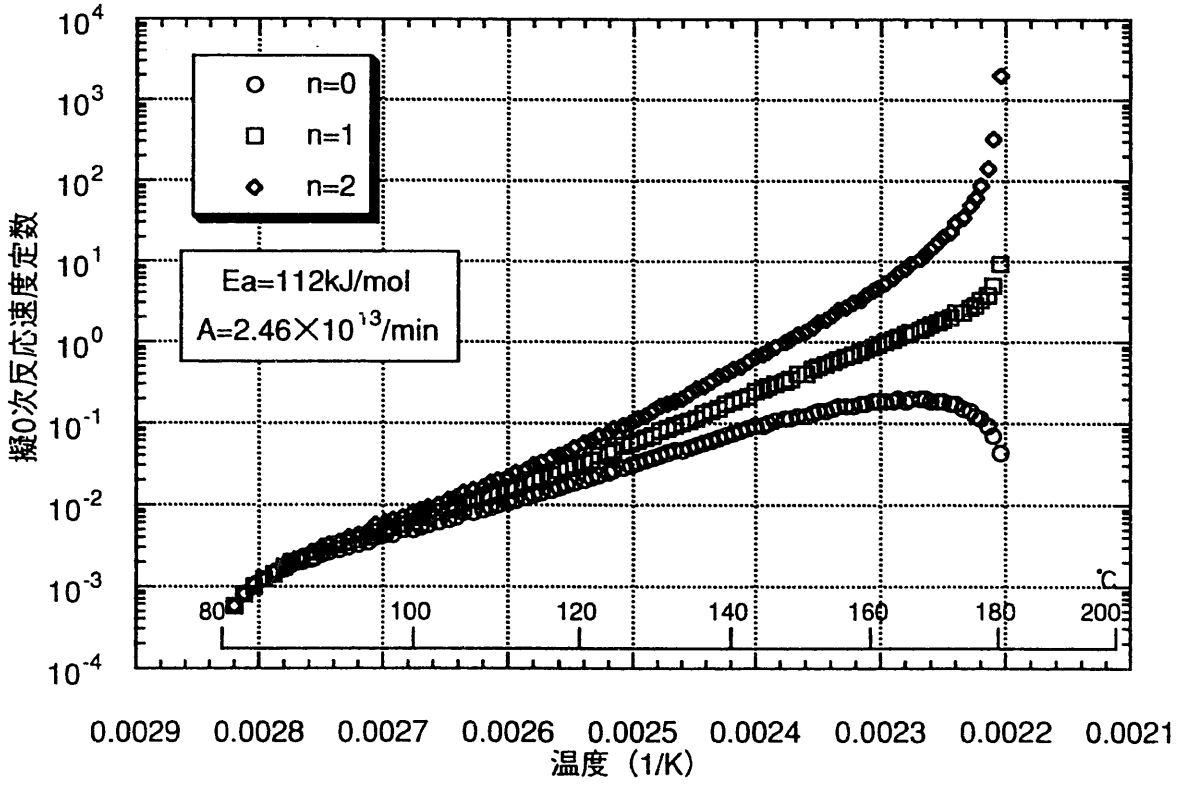


図32　アレニウスパラメータ算出の一例（TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の低温側の発熱ピークの温度vs.擬0次反応速度定数プロット）

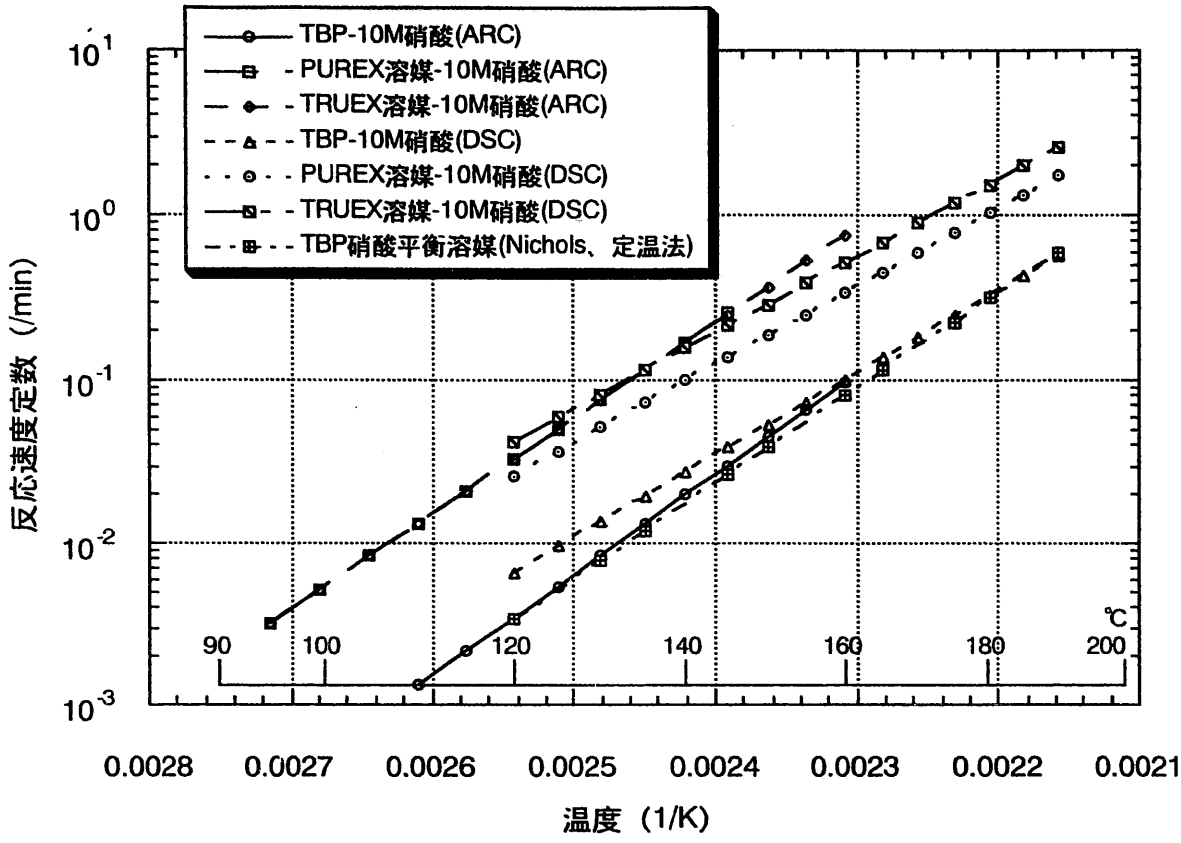


図33　溶媒-10M硝酸平衡溶媒の反応速度定数の比較

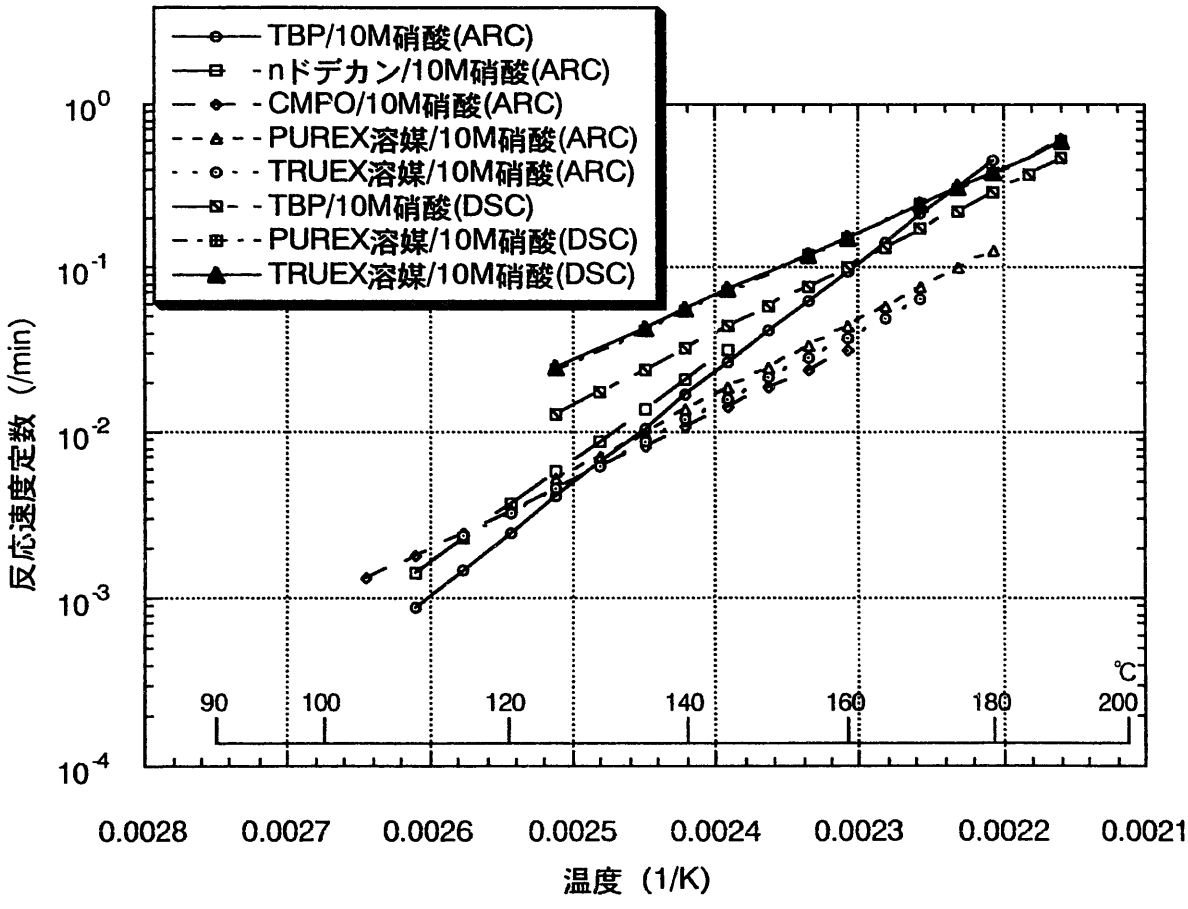


図34　溶媒/10M硝酸二相系溶媒の反応速度定数の比較

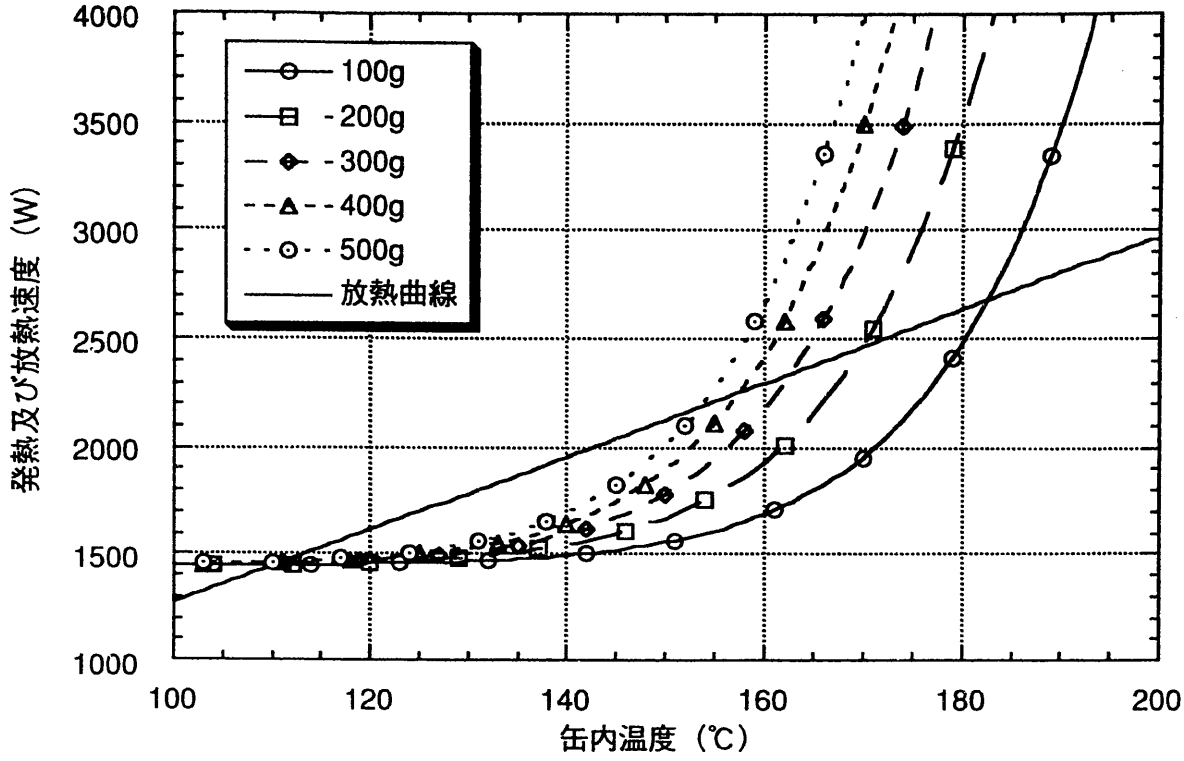


図35　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算（ARC測定による）

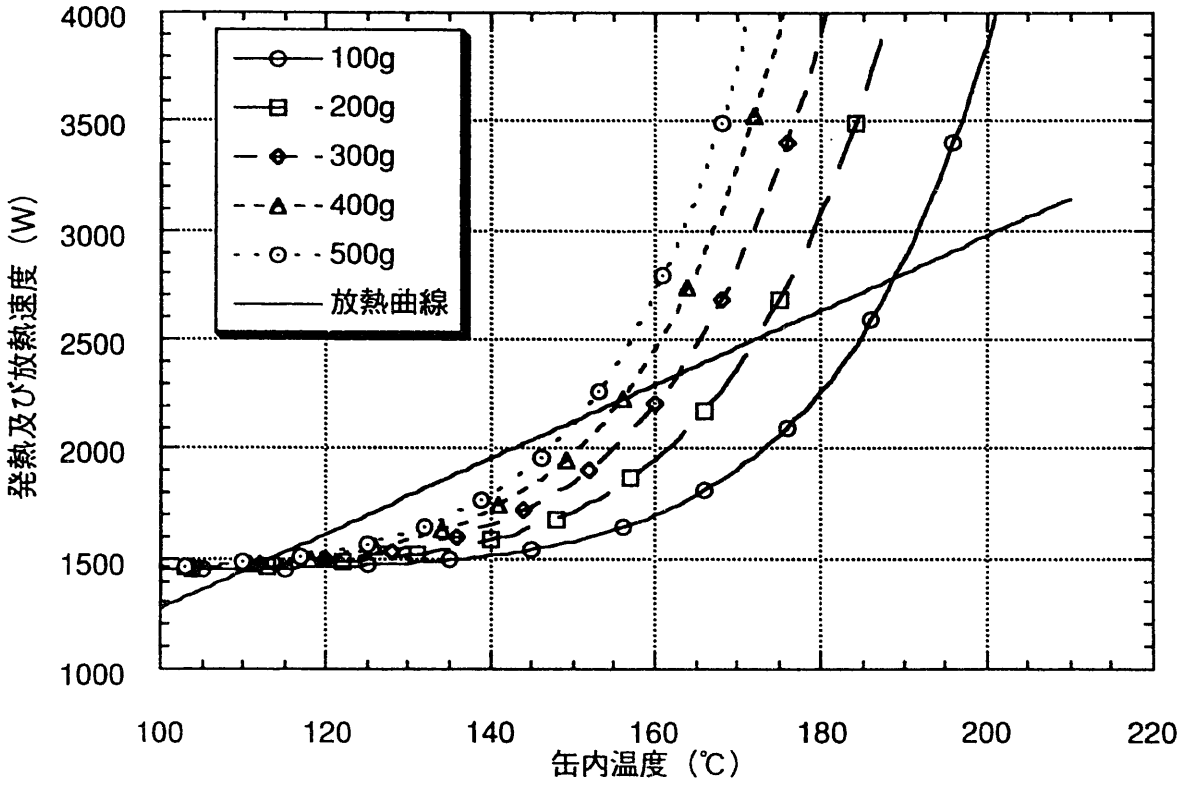


図36　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算（DSC測定による）

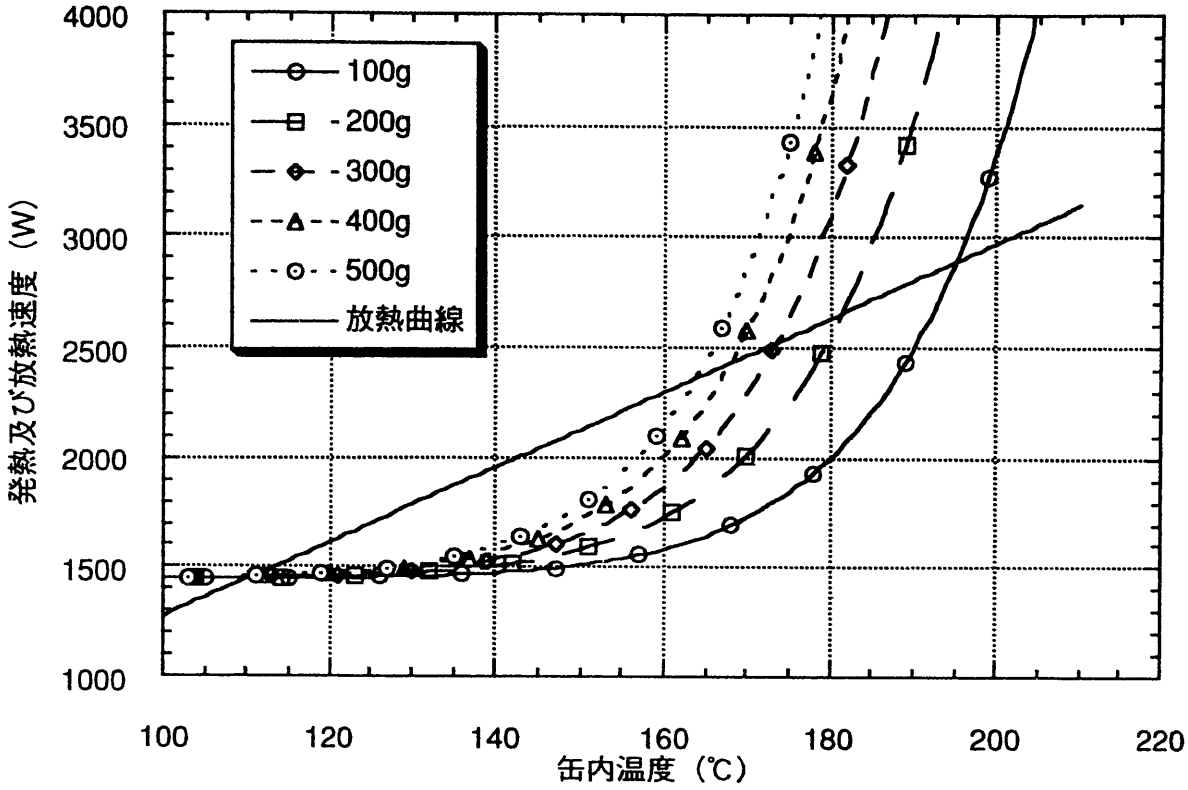


図37　TBP-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算（Nicholsのデータによる）

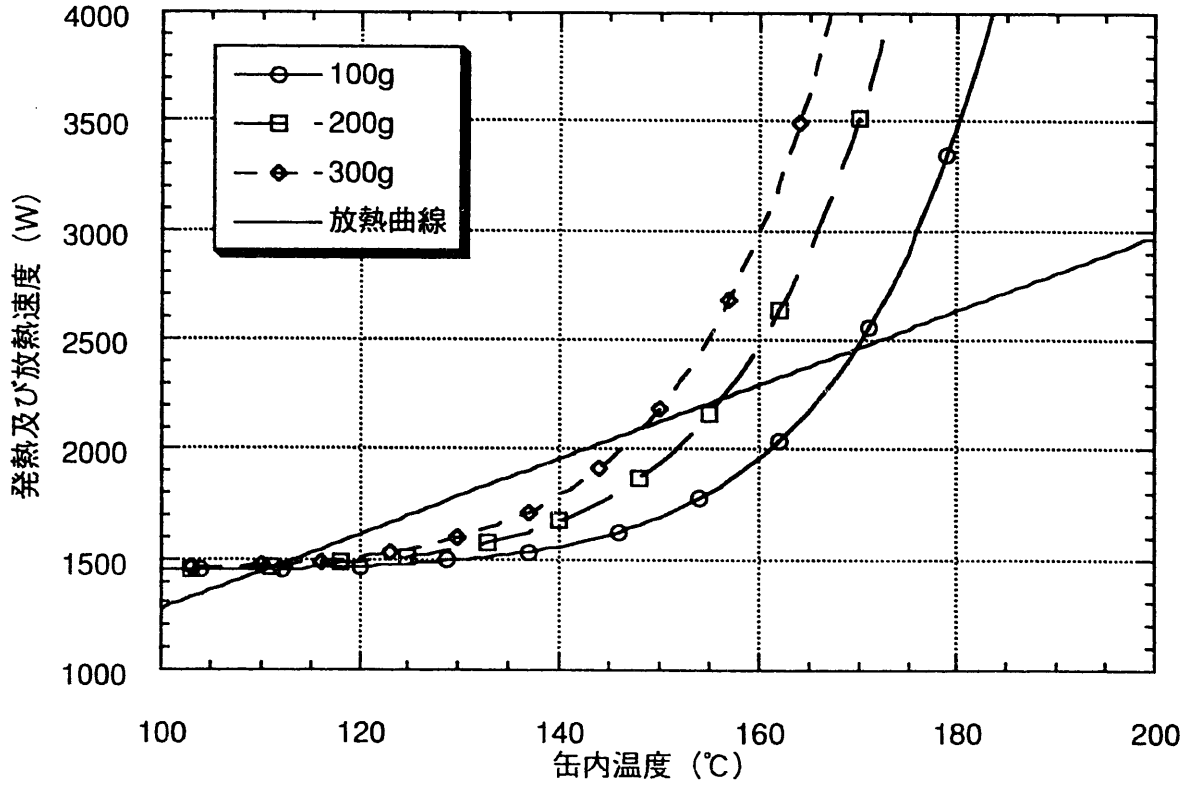


図38　PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算

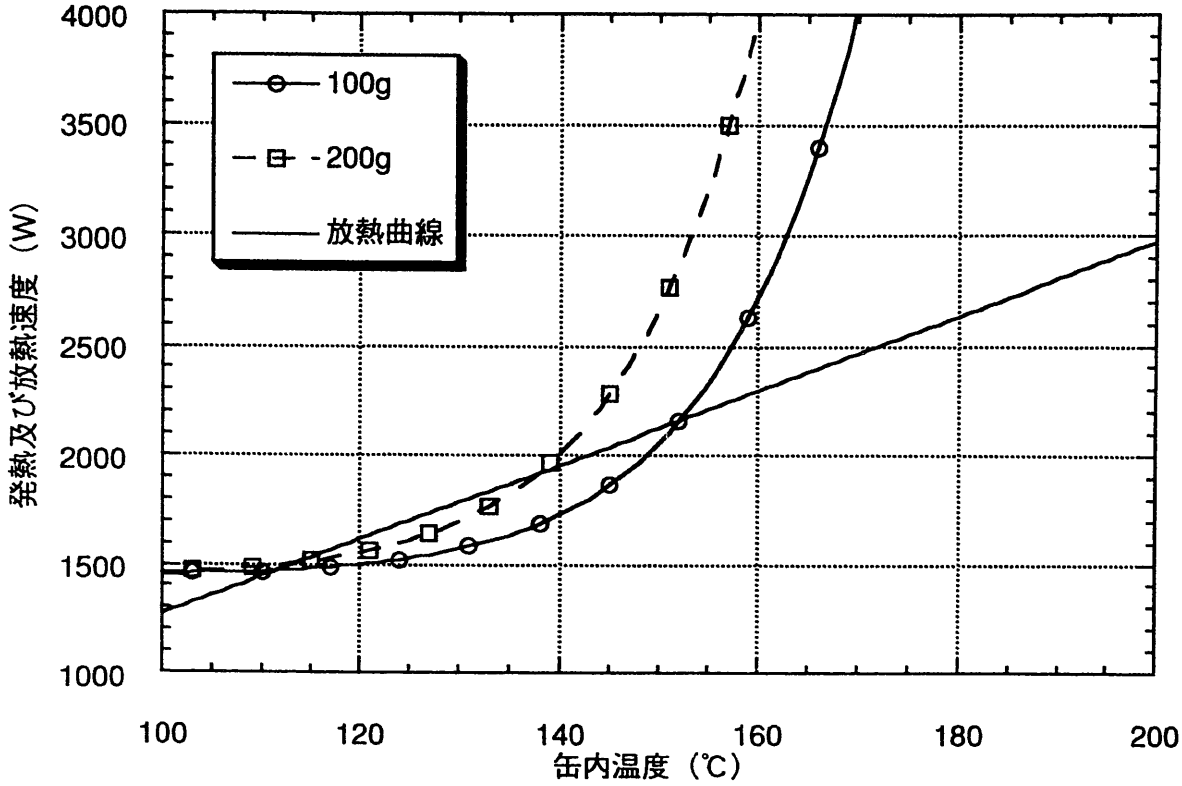


図39　TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒の自己加速反応温度の試算

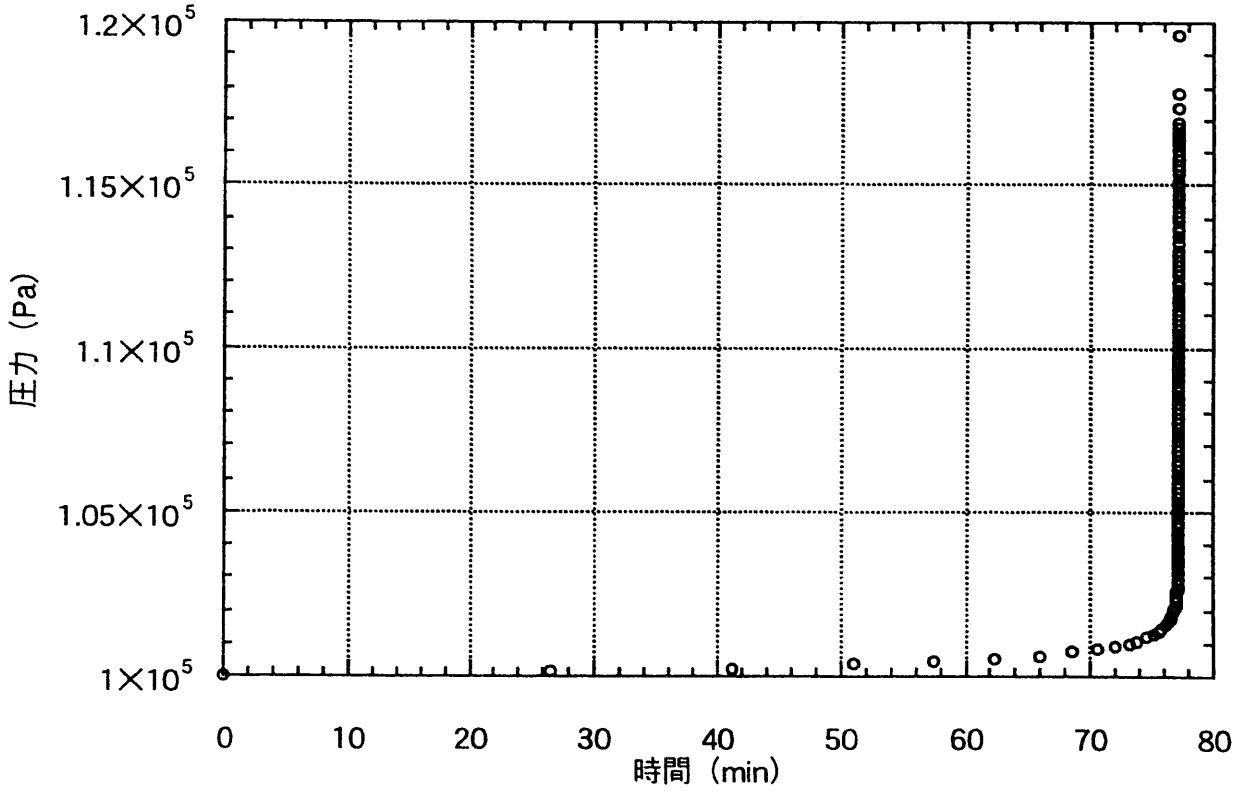


図40　TBP-硝酸平衡溶媒が混入したときの蒸発缶内の圧力上昇の試算

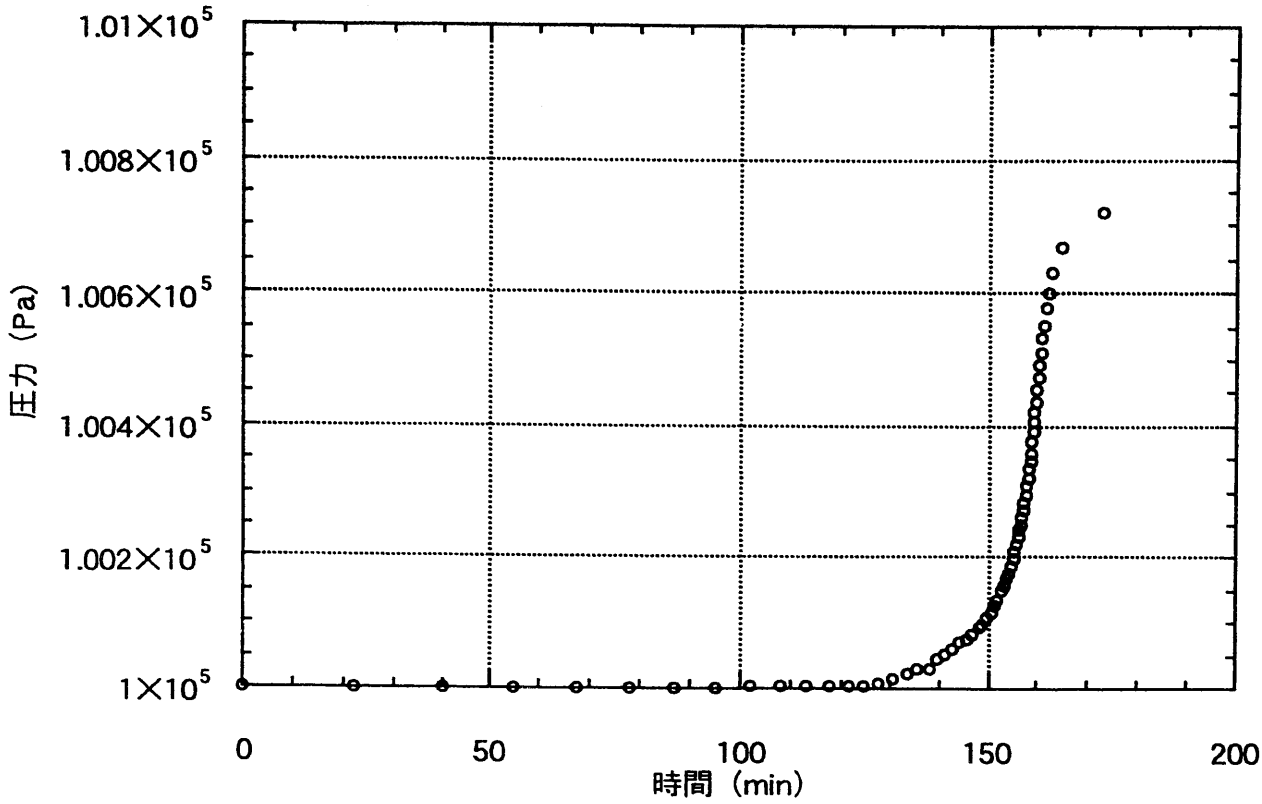


図41　PUREX溶媒−硝酸平衡溶媒が混入したときの蒸発缶内の圧力上昇の試算

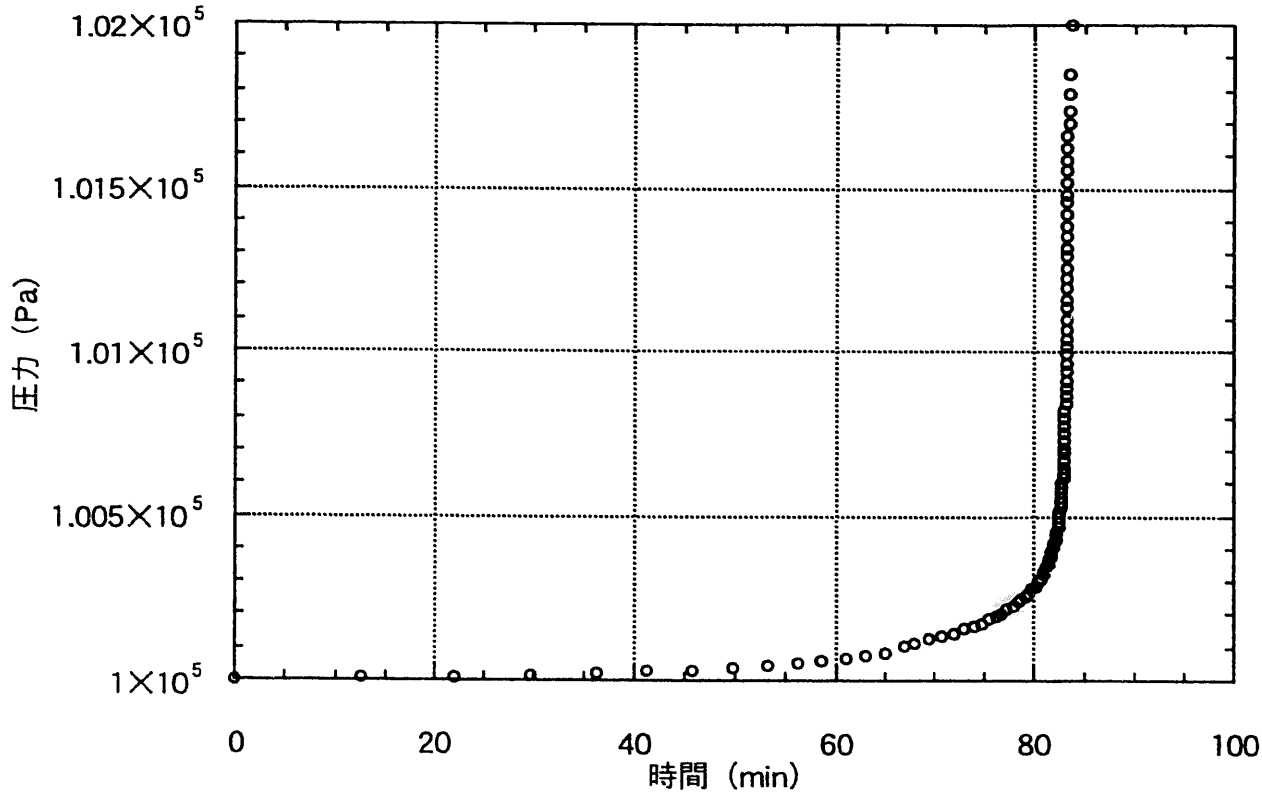


図42　TRUEX溶媒−硝酸平衡溶媒が混入したときの蒸発缶内の圧力上昇の試算

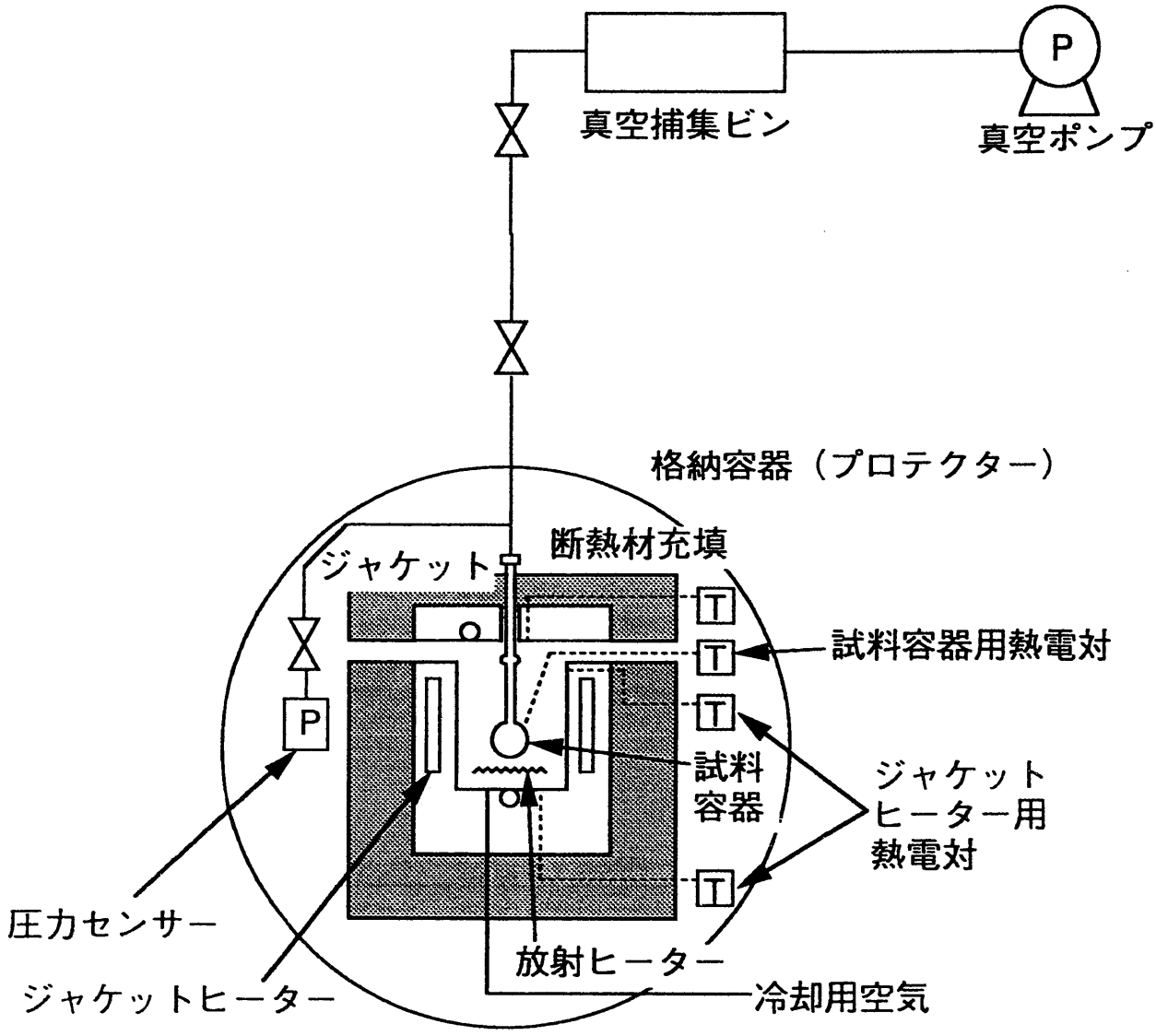
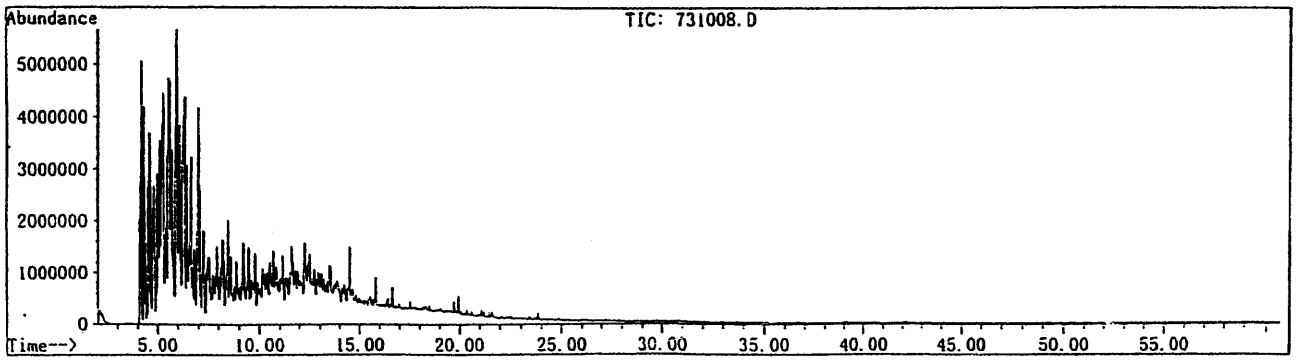
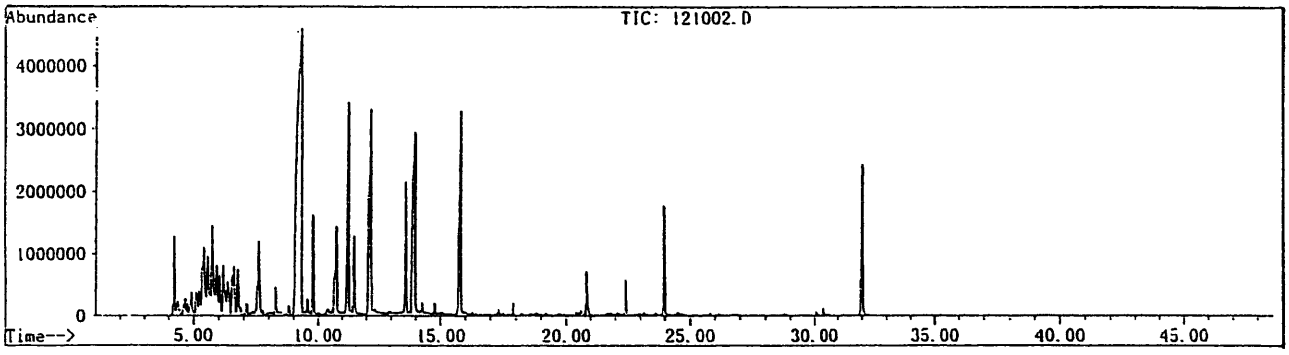


図43　反応生成物サンプリング装置の概略図





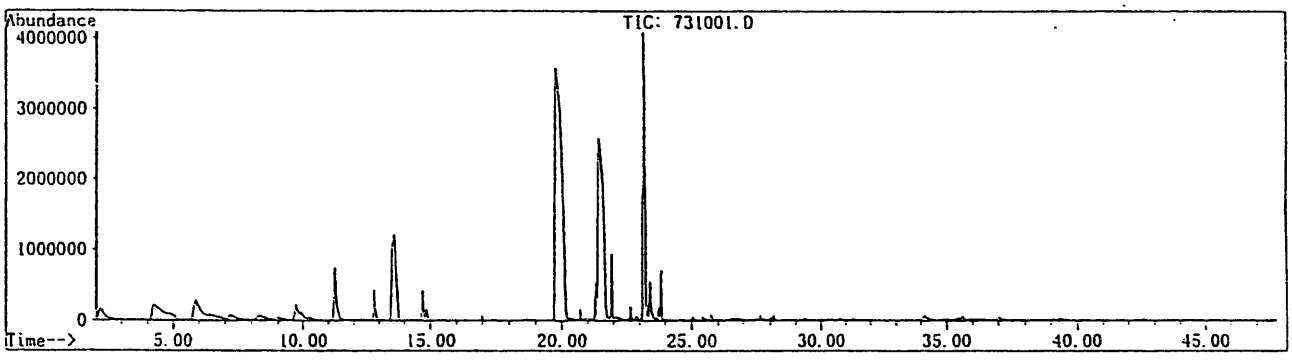
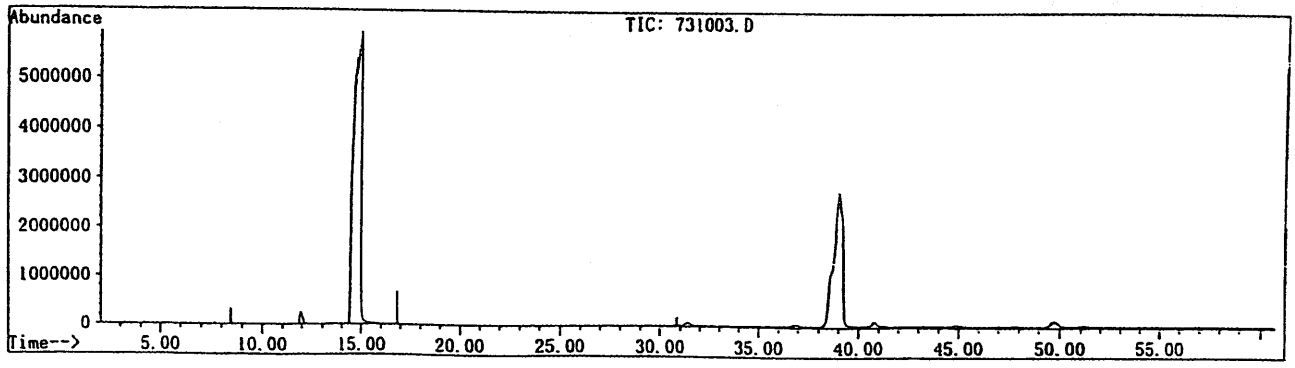


図44　TBP、TBP-10M硝酸単相系試料
及び二相系試料のクロマトグラム



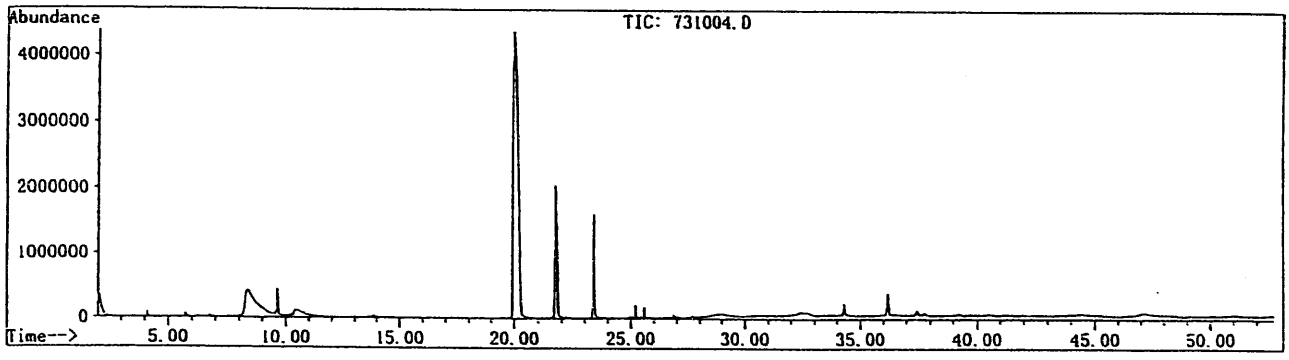
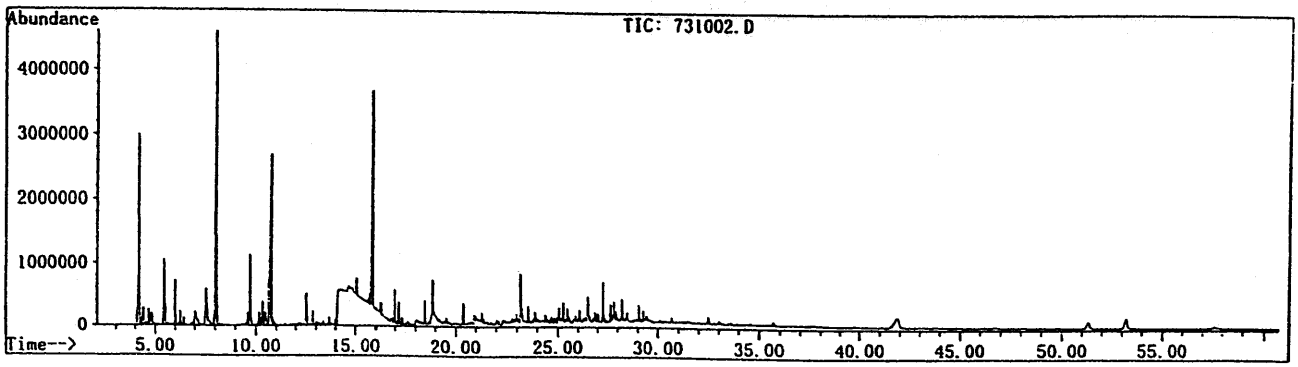


図45　nドデカン及びnドデカン/10M硝酸
二相系試料のクロマトグラム



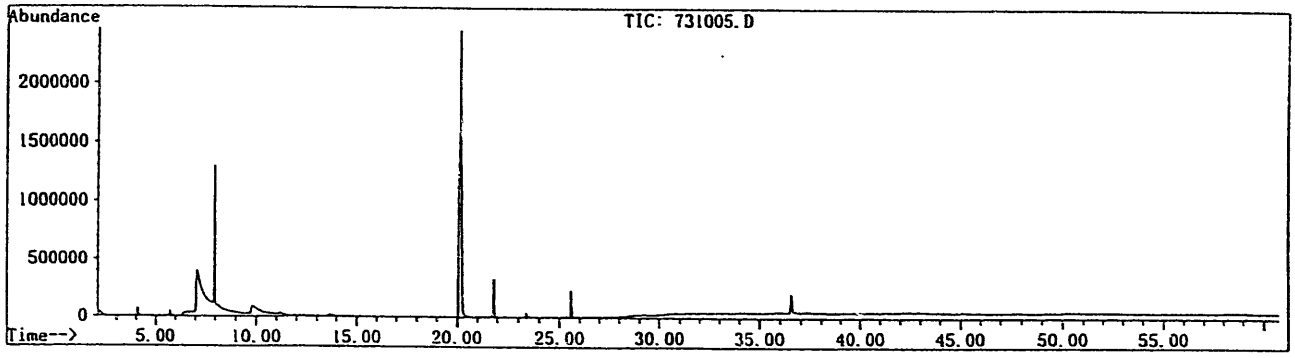
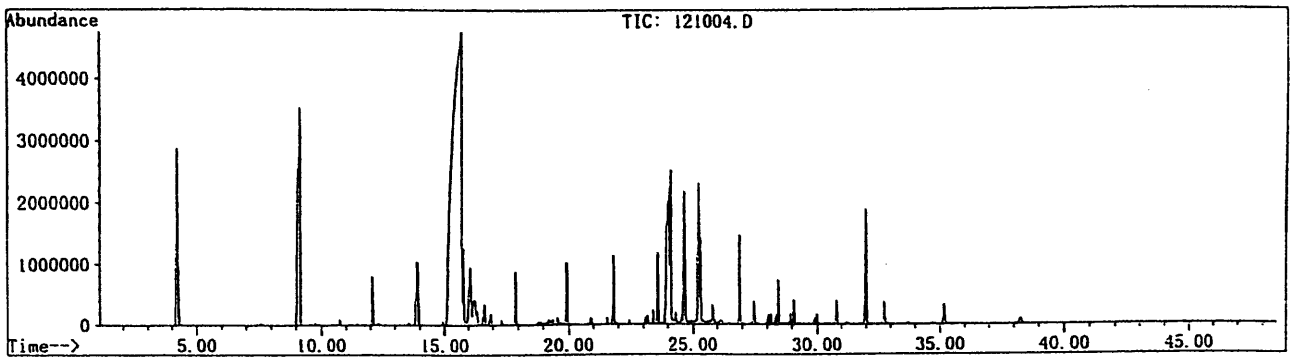


図46　CMPO及びCMPO/10M硝酸
二相系試料のクロマトグラム



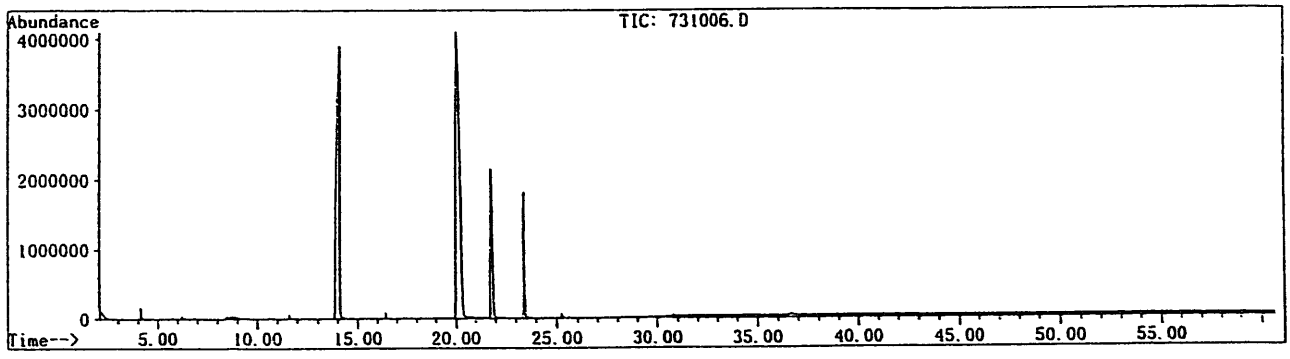
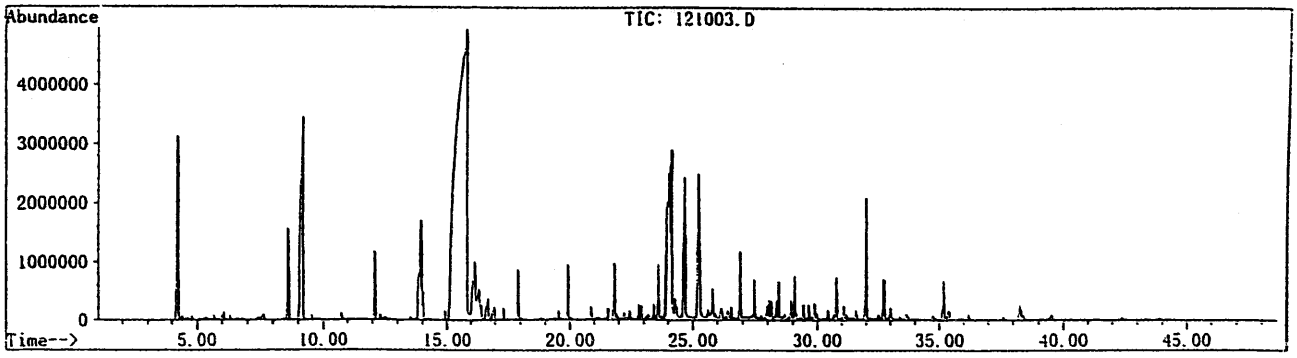


図47　PUREX溶媒、PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料及び二相系試料のクロマトグラム



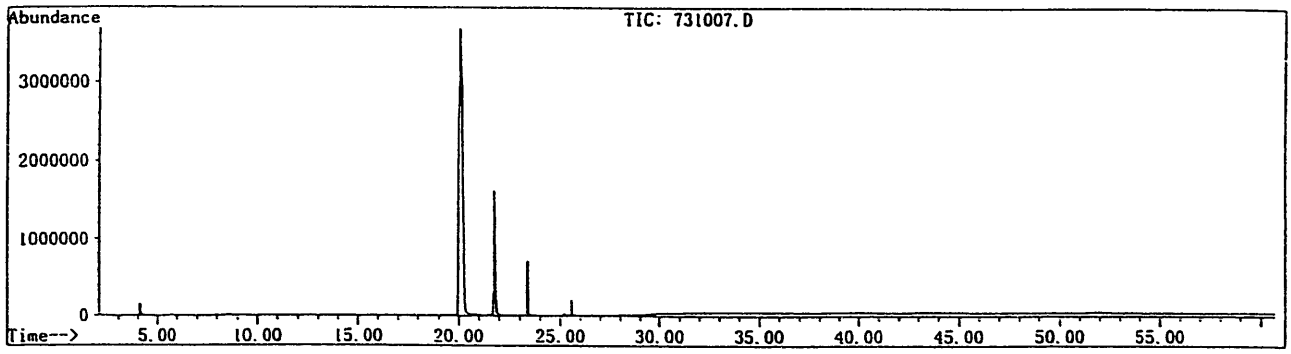


図48　TRUEX溶媒、TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料及び二相系試料のクロマトグラム

表1　ARCで測定、評価が可能な項目

実測値		
温度	発熱開始温度	[℃]
	断熱到達温度	[℃]
	自己発熱速度	[℃/min]
圧力	発生圧力	[psi]
	圧力上昇速度	[psi/min]
時間	暴走までの残り時間　(TMR)	[min]
計算値		
	断熱温度上昇	[℃]
	活性化エネルギー	[kJ/mol]
	反応次数	[－]
	反応速度定数	[1/min] 等
	頻度因子	[1/min] 等
応用		
	暴走限界温度(TNR)	[℃]
	自己加速分解温度(SADT)	[℃]

表2　溶媒-10M硝酸単相系試料のARC測定結果

試料	試料重量(g)	Bomb重量(g)	T_{0ARC}(℃)	T_f(℃)	ΔT_{obs}(℃)	P_f(×10^5Pa)	備考
TBP-10M硝酸単相系試料	1.251	9.722	105	239	134	28	図8、9
	1.324	9.735	105 256	243 265	138 9	30 49	
	1.320	9.720	104 253	242 256	138 3	30 46	
PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料	7.745	9.853	87 190	153 211	66 21	18 33	図10、11
	7.012	9.871	90 189	155 217	65 28	17 27	
	7.018	9.877	81 185	154 209	73 24	23 46	
	7.020	9.857	88 190	157 209	69 19	23 46	
TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料	7.002	9.845	81 187 279	181 239 286	100 52 7	30 56 156	図12、13
	7.000	9.874	84 189 276	183 248 278	99 59 2	32 83 155	
	7.075	9.819	81 183 282	182 236 287	101 53 5	34 49 112	

T_{0ARC}：発熱開始検知温度（ARCの設定値である自己発熱速度0.02℃/minを超えたときの温度）

T_f：反応終了時の到達温度

ΔT_{obs}：断熱系での温度上昇

P_f：反応終了時の到達圧力

表3　溶媒/10M硝酸二相系試料のARC測定結果

試料	試料重量(g)	Bomb重量(g)	T_{0ARC}(℃)	T_f(℃)	ΔT_{obs}(℃)	P_f(×10^5Pa)	備考
TBP/10M硝酸二相系試料	TBP:0.178g 硝酸:1.413g	9.748	100 241	233 249	133 8	50 57	
	TBP:0.178g 硝酸:1.311g	9.762	105 252	242 258	137 6	62 74	図17、18
nドデカン/10M硝酸二相系試料	nドデカン:0.100g 硝酸:1.458g	9.797	102	278	176	98	図19、20
	nドデカン:0.100g 硝酸:1.302g	9.732	105	276	171	93	
CMPO/10M硝酸二相系試料	CMPO:0.100g 硝酸:1.057g	9.793	92	222	130	45	図21、22
	CMPO:0.103g 硝酸:1.010g	9.725	91	220	129	38	
	CMPO:0.100g 硝酸:1.006g	9.672	94	223	129	40	
PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料	PUREX:0.100g 硝酸:1.437g	9.772	105	259	154	88	図23、24
	PUREX:0.101g 硝酸:1.436g	9.800	105	263	158	87	
	PUREX:0.100g 硝酸:1.430g	9.811	109	255	146	82	
	PUREX:0.101g 硝酸:1.432g	9.708	105	259	154	83	
TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料	TRUEX:0.102g 硝酸:1.427g	9.690	102	238	136	53	図25、26

T_{0ARC}：発熱開始検知温度（ARCの設定値である自己発熱速度0.02℃/minを超えたときの温度）

T_f：反応終了時の到達温度

ΔT_{obs}：断熱系での温度上昇

P_f：反応終了時の到達圧力

表4　溶媒と硝酸との発熱反応のアレニウスパラメータ

試料	活性化エネルギー(kJ/mol)	頻度因子(/min)
TBP-10M硝酸単相系試料	118	1.65×10^{13}
PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料	112	2.49×10^{13}
TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料	112	2.46×10^{13}
TBP/10M硝酸二相系試料	129	3.41×10^{14}
nドデカン/10M硝酸二相系試料	117	1.28×10^{13}
CMPO/10M硝酸二相系試料	78	7.81×10^{7}
PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料	88	1.80×10^{9}
TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料	86	8.74×10^{8}

表5　自己加速反応温度の試算に使用した係数

溶媒の種類	活性化エネルギー (kJ/mol)	頻度因子 (/min)	発熱量*1 (kJ/g-溶媒)	気体定数 (J/K・mol)	プルトニウムの崩壊熱*2(W)	総括伝熱係数*2 ($W/m^2 \cdot K$)	伝熱面積*2 (m^2)
TBP-硝酸平衡溶媒 (ARCによる)	118	1.65×10^{13}	1.51	8.314	1445	5	3.4
TBP-硝酸平衡溶媒 (DSCによる)	96	3.80×10^{10}	1.51	8.314	1445	5	3.4
TBP-硝酸平衡溶媒 (Nicholsによる)	112	2.50×10^{12}	1.08	8.314	1445	5	3.4
PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒	112	2.49×10^{13}	0.64	8.314	1445	5	3.4
TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒	112	2.46×10^{13}	1.25	8.314	1445	5	3.4

*1　参考文献4)による。
*2　参考文献18)による。

表6　溶媒が混入した場合の蒸発缶内の断熱温度上昇及び圧力上昇の試算

溶媒	断熱温度上昇（℃）	圧力上昇（$\times 10^5$Pa）
TBP-硝酸平衡溶媒	0.19	0.2
PUREX溶媒-硝酸平衡溶媒	0.05	0.007
TRUEX溶媒-硝酸平衡溶媒	0.12	0.02

*溶媒が100g混入したと仮定した。

表7　分析試料及び試料条件

試料	試料重量
TBP-10M硝酸単相系試料	1.500g
PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料	6.958g
TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料	7.011g
TBP/10M硝酸二相系試料	TBP：0.502g 10M硝酸：3.892g
CMPO/10M硝酸二相系試料	CMPO：0.543g 10M硝酸：5.199g
nドデカン/10M硝酸二相系試料	nドデカン：0.505g 10M硝酸：6.498g
PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料	PUREX溶媒：0.300g 10M硝酸：4.285g
TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料	TRUEX溶媒：0.300g 10M硝酸：4.286g
TBP	6.012g
CMPO	3.218g
nドデカン	5.523g

表8　ガスクロマトグラフィー（FID検出器使用）の分析条件

カラム	TC-FFAP 60m ×0.32mm I.D. 0.25 μ m
カラム槽温度	50℃→200℃（5℃/minで昇温）
試料気化室温度	250℃
キャリヤーガス	種類：ヘリウム 入口圧力：0.8kg/cm^2 流量：1mL/min
試料導入	方法：スプリット 導入量：1 μ L スプリット比：1/100
検出器	FID（水素炎イオン化検出器）

表9　ガスクロマトグラフ質量分析の分析条件

カラム	TC-FFAP 60m ×0.32mm I.D. 0.25 μ m
カラム槽温度	50℃→200℃（7℃/minで昇温）
試料気化室温度	250℃
キャリヤーガス	種類：ヘリウム 入口圧力：0.8kg/cm^2 流量：1mL/min
試料導入	方法：スプリット 導入量：1 μ L スプリット比：1/100
検出器	MS（質量分析計）

表10　ガスクロマトグラフィー（TCD検出器使用）の分析条件

カラム	H_2、O_2、N_2、CH_4、CO	モレキュラシーブMS-5A　2M×3mm ϕ
	CO_2、N_2O	PorapacR　2m×3mm ϕ
カラム槽温度	50℃→200℃（5℃/minで昇温）	
試料気化室温度	40℃	
キャリヤーガス	種類：アルゴン 流量：30mL/min	
試料導入	1mL、2mL	
検出器	TCD（熱伝導度検出器）	
検出器槽温度	100℃	

表11　TBP-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.19	1-Propene,2-methyl	1-Butene
2	4.36	2-Butene,2-methyl-	Cyclopropane,1,1-dimethyl-
3	4.64	Pentane,2,3-dimethyl-	
4	4.92	2-Octane,(E)-	
5	5.11	1-Pentene,2,4,4-trimethyl-	2-Hexene,5,5-dimethyl-,(Z)-
6	5.23	Cyclopentane,ethyl-	2-Hexene,2-methyl-
7	5.43	3,4-Dimethyl-2-hexene(c,t)	3-Hexene,3,4-dimethyl-
8	5.57	Di-tert-butyl peroxide	4-Decene,2,2-dimethyl-,(Z)-
9	5.76	4-Methyl-2-heptene	2-Heptene,4-methyl-,(E)-
10	5.93	3,4-Dimethyl-2-hexene(c,t)	2-Hexene,2,3-dimethyl-
11	6.05	Acetone	
12	6.19	2-Pentenen,2,3,4-trimethyl-	Cyclohexane,1,4-dimethyl
13	6.38	3-Heptene,3-methyl-	5-Methyl-3-heptene
14	6.63	2-Hexene,2,3-dimethyl-	(C2H5)2C=C(CH3)2
15	6.77	2,3-Dimethyl-2-hexanol	Oxirane,tetramethyl-
16	7.11	Butanal	
17	7.33	Cyclopentene,1,2,3-trimethyl-	1,4-Pentadiene,2,3,3-trimethyl-
18	7.59	2-Propanol,2-methyl-	
19	8.26	Isopropyl Alcohol	
20	8.80	Formic acid,1-methylpropyl ester	
21	9.28	n-Butyl esther	
22	9.58	2-Pentanone	
23	9.79	Acetic acid,1-methylpropyl ester	
24	10.42	Butanoic acid,3,7-dimethyl-6-octe	2-Allyl-2-methyl-1,3-cyclopentaned
25	10.76	2-Butanol	
26	11.23	Toluene	
27	11.47	Propanoic acid,1,-methylpropyl ester	
28	12.15	acetic acid,butyl ester	
29	12.34	2-Hexanone	
30	13.61	Butanoic acid,1-methylethyl ester	Butanoic acid,1-methylpropyl ester
31	13.95	Propanoic acid,butyl ester	Oxetane,2,3,4-trimethyl-,(2.alph
32	14.24	3-Heptanone	
33	14.76	2-Propenoic acid,butyl ester	
34	15.79	Butanoic acid,butyl ester	
35	17.33	1,2,4-Trimethylbenzene	Benzene,1,3,5-trimethyl-
36	17.88	Pentanoic acid,butyl ester	Pentanoic acid,propyl ester
37	20.38	Benzene,1,2,4,5-trtramethyl-	
38	20.60	Benzene,1-ethyl-2,4-dimethyl-	
39	20.82	Acetic acid	
40	22.41	Propanic acid	
41	23.96	Butanoic acid	
42	30.06	3,5-Diamino-1,2,4-triazole	Phosphoric acid,dibutyl 1-methyle
43	30.35	butanedioic acid,dibutyl ester	butanedioic acid,dipropyl ester
44	32.00	Phosphoric acid tributyl ester	

表12　PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.19	1-Propene, 2-methyl	1-Butene
2	9.14	n-Butyl ether	
3	10.74	2-Butanol	
4	12.09	Acetic acid, butyl ester	
5	13.90	1-Butanol	
6	14.93	2-Heptanone	
7	15.68	Dodecane	
8	16.07	3-Dodecene, (E)-	5-Dodecene, (Z)-
9	16.24	3-Dodecene, (E)-	3-Dodecene, (Z)-
10	16.64	2-Dodecene, (Z)-	5-Dodecene, (Z)-
11	16.90	2-Dodecene, (Z)-	1-Decene
12	17.34	2-Octanone	
13	17.91	Pentanoic acid, propyl ester	Pentanoic acid, butyl ester
14	19.21	5, 7-Dodecadiene, (E, Z)-	5, 7-Dodecadiene, (Z, Z)-
15	19.37	Naphthalene, decahydro-1, 6-dimethy	5, 7-Dodecadiene, (E, Z)-
16	19.54	2-Nonanone	2, 4-Dodecadiene, (E, Z)-
17	19.91	Hexanoic acid, butyl ester	Hexanoic acid, 2-methylpropyl ester
18	20.89	Acetic acid	
19	21.54	2-Decanone	
20	21.80	Heptanoic acid, butyl ester	
21	22.44	Propanoic acid	
22	23.10	6-Dodecanol	1-Tridecyn-4-ol
23	23.20	2-Butenoic acid, hexyl ester	3-Heptanol, 2, 2-dimethyl-
24	23.42	2-Undecanone	
25	23.60	Butyl caprylate	Acetamide, N-cyclopentyl-
26	24.10	4-Dodecane	
27	24.31	Butane, 1-1'-[ethylidenebis(oxy)]b	Acetaldehyde, di-sec-butyl acetal
28	24.56	3-Dodecanone	
29	25.23	2-Dodecanone	
30	25.81	Pentanoic acid	Butanoic acid
31	26.91	Butyl decanoate(Butyl caprate)	Oxirane, 2, 3-bis(1-methylethyl)-,
32	27.47	Hexanoic acid	
33	28.05	Eicosane	Eicosane, 10-methyl
34	28.14	Tridecane, 2-methyl-	Nonacosane
35	28.44	Oxirane, 2, 3-bis(1-methylethyl)-,	Cyclopentanecarboxylic acid, 2-ami
36	28.94	Dodecane	Tetradecane
37	29.07	Heptanoic acid	
38	29.88	Cyclohexane, 1, 2, 4, 5-tetraethyl-,	Cyclohexane, 1, 3, 5-trimethyl-
39	29.98	Butyl dodecanoate	Cyclopentanecarboxylic acid, 2-ami
40	30.78	Octanoic Acid	
41	31.99	Phosphoric acid tributyl ester	
42	32.75	Nonanoic acid	
43	35.17	Decanoic acid	
44	38.27	Undecanoic acid	

表13　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果(1/2)

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.21	1-Propene,2-methyl	1-Butene
2	4.38	Hexane	
3	4.60	3-Hexene,(E)	3-Hexene,(Z)
4	4.78	Heptane	
5	5.11	1-Heptene	2-Heptene
6	5.36	Heptane,3-methyl-	Hexane,2,4-dimethyl-
7	5.68	Octane	
8	6.06	Acetone	
9	6.32	1-Octene	trans-1-Buthyl-2-methylcyclopropane
10	6.63	2-Octane,(E)-	2-octane,(Z)-
11	7.45	Ethanol,2-butoxy-	n-Butyl ether
12	7.63	2-Butanone	
13	8.58	Benzene	1,3-Hexadien-5-yne
14	9.15	n-Butyl ether	
15	9.54	2-Pentanone	
16	10.73	2-Butanol	
17	12.09	Acetic acid,butyl ester	
18	12.32	2-Hexanone	
19	13.55	Butanoic acid,2-methylpropyl ester	Butanoic acid,1-methylpropyl ester
20	13.93	1-Butanol	
21	14.94	2-Heptanone	
22	15.78	Dodecane	
23	16.16	3-Dodecene,(E)-	5-Dodecene,(E)-
24	16.32	3-Dodecene,(E)-	2-Dodecene,(Z)-
25	16.71	1-Decene	2-Dodecene,(Z)-
26	16.97	2-Dodecene,(Z)-	1-Decene
27	17.36	2-Octanone	
28	17.92	Pentanoic acid,propyl ester	Pentanoic acid,butyl ester
29	19.53	2-Nonanone	
30	19.91	Hexanoic acid,butyl ester	
31	20.87	Acetic acid	
32	21.18	Undecane,2-methyl-	Hexadecane,7,9-dimetyl
33	21.40	Tridecane,5-propyl-	Eicosane,10-methyl-
34	21.54	2-Decanone	
35	21.80	Heptanoic acid,butyl ester	
36	22.21		
37	22.43	Pentadecane,5-methyl-	Decane,3,8-dimethyl-
38	22.81	1-Butanamine,N-butyl-N-butyl=n=nitroso-	1-Butanamine,N-pentylidene-
39	22.92	Propanic acid,2-methyl-	
40	23.12	5-Undecanol,2-methyl-	Propanedinitrile,cyclohexyl(2-met
41	23.21	4-Nonanol,2,6,8-trimethyl-	1-Octen-4-ol
42	23.43	2-Undecanone	
43	23.60	Butyl caprylate	Acetamide,N-cyclopentyl-
44	23.73	Heptane,3,4-dimethyl-	2,4,4-Trimethyl-1-pentanol
45	24.11	4-Dodecane	
46	24.27	1,4-Dioxin,2,3-dihydro-	Benzoic acid,4-amino-,2-(diethyl
47	24.66	3-Dodecanone	
48	25.23	2-Dodecanone	
49	25.61	Acetamide,N,N-dibutyl-	1-Hexadecanamine
50	25.79	Pentanoic acid	Butanoic acid
51	26.14	5-Dodecanol	4-Nonanol
52	26.42	Dicyclomine	Benzoic acid,4-amino-,2-(diethyl
53	26.56	1-Propanamine,N,N-diethyl-	1,2-Ethanediamine,N,N-diethyl-
54	26.90	Butyl decanoate(Butyl caprate)	Oxirane,2,3-bis(1-methylethyl)-,
55	27.46	Hexanoic acid	Pentanoic acid
56	27.76	N-Methyl-N-propyl-propylamine	Aceric acid,propyldiphenyl-,2-(d
57	28.04	Hexadcane	Pentadecane
58	28.15	Tridecane,2-methyl-	Tetradecane
59	28.43	Oxirane,2,3-bis(1-methylethyl)-,	Cyclopentanecarboxylic acid,2-ami
60	28.56	Tridecane 6-cyclohexyl-,6-cyclohe	Undecane 4-cyclohexyl-,4-cyclohex
61	28.67	3-Dodecanone	Cyclohexane,octyl-
62	28.93	Tetradecane	Dodecane
63	29.06	Heptanoic acid	Hexanoic acid

表13　TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果(2/2)

64	29.44	1,2-Ethanediamine,N,N-diethyl-	2-(2-Hydroxyethyl)heptanoic acid
65	29.65	2-Dodecanone	11-Heneicosanone
66	29.88	3-Octanone	Octane,2,7-dimethyl-
67	30.44	6-Tridecanone	6-Undecanone
68	30.77	Octanoic Acid	
69	31.07	Carbetapentane	1-Butanamine,N-butyl-
70	31.20	7-Dodecene-6-one	Thiophene,2-(1-methylethyl)-
71	31.59	2-Pentanone,5-(trimethylsilyl)-	1,3-Dioxocane,2-Pentadecyl-
72	31.99	Phosphoric acid tributyl ester	
73	32.52	Ethanamine,N,N-diethyl-2-(2-metho	Clenbuterol
74	32.74	Nonanoic acid	Hexanoic acid
75	33.00	1,4-Dioxin,2,3-dihydro-	1-Dodecanamine,N,N-diethyl-
76	33.37	Diazene,[1-(2,2-dimethylhydrazino	n-Amil-n-butyl amine
77	33.64	Propane,2-isothiocyanato-2-methyl	o-Methyl N-t-butylformimidate
78	34.75	Hexylamine,N-methyl-N-propyl-	1,3,5-Triazine-1,3,5(2H,4H,6H)-tri
79	35.17	Decanoic acid	Dodecanoic acid
80	35.37	2-(2-Hydroxyethyl)heptanoic acid	Dyethylaminoacetone
81	36.20	Octadecanamide,N-butyl-	1,2-Cyclohexanediol,1-(1-methylet
82	37.58	Diethylaminoacetone	DL-Leucine,N-acetyl-,ethyl ester
83	38.26	Undecanoic acid	
84	39.51	Thiazole,5-methoxy-	Decanomide,N,N-diethyl-

表14　TBP/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	2.19	Methanamine,-N-methyl-	Silanne,methyl-
2	4.23	Carbon dioxide	Ethylene oxide
		Nitrous acid,butyl ester	Nitrous Oxide
3	5.86	Acetone	
		Butanedione	
4	9.71	Methane,isocyano-	Acetonitrile
5	11.24	acetic acid,butyl ester	
6	12.79	Propanoic acid,butyl ester	
7	13.57	1-Butanol	
8	14.67	Butanoic acid,butyl ester	
9	14.83	Isoxazole,5-methyl-	
10	19.74	Acetic acid	
11	20.69	2,7-Diphenylindole	
12	21.30	Formic acid	
13	21.41	Propanic acid	
14	21.90	Ethyl Acetate	
15	22.64	2-Butanone,4-(acetyloxy)-	
16	23.14	Butanoic acid	
17	23.40	2-Propanic acid	
18	23.73	Propanoic acid,ethyl ester	
19	23.83	Butanoic acid,4-chloro-	Butyrolactone

表15　nドデカン/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.11	Carbon dioxide	Acetaldehyde
2	8.37	Cyclotrisiloxane,hexamethyl-	
3	9.64	Methane,isocyano-	Acetonitrile
4	10.43	Cyclotetrasiloxane,octamethyl-	
5	19.95	Acetic acid	
6	21.74	Propanic acid	
7	23.37	Butanoic acid	
8	25.20	Pentanoic acid	
9	25.56	Benzene,nitro-	
10	34.30	Pentanoic acid,4-oxo-	
11	36.18	4-Acetylbutyric acid	
12	37.45	1-Piperazineethanamine	

表16　CMPO/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.08	Carbon dioxide	Ethylene oxide
2	5.73	Acetone	
3	7.09	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	
4	7.96	Benzene	1,3-Hexadien-5-yne
5	9.83	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	
6	20.10	Acetic acid	
7	21.80	Propanic acid	
8	25.57	Benzene, nitro-	
9	36.53	Butanoic acid	

表17　PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.12	Carbon dioxide	Ethylene oxide
2	11.59	Undecane	Dodecane
3	14.09	Dodecane	
4	16.41	Tridecane	
5	20.01	Acetic acid	
6	21.76	Propanic acid	
7	23.40	Butanoic acid	
8	25.23	Pentanoic acid	

表18　TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料の酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.09	Carbon dioxide	Ethylene oxide
2	20.01	Acetic acid	
3	21.76	Propanic acid	
4	23.37	Butanoic acid	Pentanoic acid
5	25.57	Benzene, nitro-	

表19　TBPの酸化分解生成物の定性分析結果(1/2)

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	2.12	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadeane	
2	4.13	Isobutane	
3	4.18	1-Propene,2-methyl	1-Butene
4	4.29	Pentane,2-methyl-	
5	4.40	Pentane,2,3-dimethyl-	
6	4.46	Butane,2,2,3-trimethyl-	
7	4.53	Hexane,2-methyl-	
8	4.58	Pentane,2,3-dimethyl-	
9	4.65	Pentane,3,4-dimethyl-,(Z)-	Pentane,4,4-dimethyl-,(Z)-
10	4.82	Hexane,2,4-d5methyl-	
11	4.91	2-Chloro-2,4-dimethylpentene	
12	4.97	3-Ethyl-4-methyl-2-pentene	
13	5.08	Heptane,3,4-dimethyl-	
14	5.18	3-Ethyl-4-methyl-2-pentene	
15	5.25	Cyclooctane	3-Hexene,2,3-dimethyl-
16	5.41	2-Heptene,4-methyl-,(E)-	
17	5.52	4-Methyl-2-heptene	3-Heptene,4-methyl-
18	5.58	trans-3,4,4-trimethyl-2-pentene	2-Pentene,2,4,4-trimethyl-
19	5.69	trans-3,4-Dimethyl-2-hexene	3,4-Dimethyl-2-hexene(c,t)
20	5.91	2-Pentenen,2,3,4-trimethyl-	Cyclohexane,1,4-dimethyl
21	6.07	5-Methyl-3-heptene	trans-3,4-Dimethyl-2-hexene
22	6.23	4-Methyl-2-heptene	4-Heptene,3-methyl-
23	6.29	2-Hexene,2,3-dimethyl-	
24	6.41	1-Pentene,3-ethyl-4-methyl-	
25	6.54	n-C4H9C(CH3)=C(CH3)2	
26	6.63	Cyclohexane,propyl-	
27	6.70	(E)-4-C9H18	
28	6.81	3-Ethyl-2-methyl-2-heptene	
29	6.98	6-Dodecanol	
30	7.06	3,5-Dimethyl-3-heptene	
31	7.12	Cyclohexane,1,2,3-trimethyl-	
32	7.25	Cyclohexane,1,1,3,3-tetramethyl-	
33	7.41	2H-Pyran,3,4-dihydro-	
34	7.50	Cyclohexane,1-methyl-2-propyl-	
35	7.63	Cyclohexane,2,3-dimethyl-	
36	7.71	5-Dodecene,(E)-	
37	7.91	3-Hexene,-3-ethyl-2,5-dimethyl-	
38	7.97	3-Hexene,-3-ethyl-2,5-dimethyl-	
39	8.08		
40	8.17	n-C4H9C(CH3)=C(CH3)2	
41	8.23	4-Hexen-1-ol,5-methyl-2-(1-methyl	
42	8.32	Cyclohexane,1-ethyl-1,4-dimethyl-	
43	8.45	Butane,1-butoxy-2-methyl-	
44	8.53	4-Octene,2,6-dimethyl-,[S-(E)]-	
45	8.59		
46	8.78	Cyclohexane,1-methyl-2-propyl-	
47	8.86	Cyclohexane,1-methyl-2-propyl-	
48	8.97		
49	9.08	2,3-Dimethyl-1-hexene	
50	9.18	cis-3-Decene	
51	9.37	Cyclohexane,1-methyl-2-propyl-	
52	9.44	n-C5H11C(CH3)=C(CH3)2	
53	9.58	Cyclohexane,1-methyl-2-propyl-	
54	9.63	5-Undecene,5-methyl-	

表19　TBPの酸化分解生成物の定性分析結果(2/2)

55	9.77	4-Octene, 2, 3, 6-trimethyl-	
56	9.90	3-Octene, 4-ethyl-	
57	9.99		
58	10.06	3-Undecene, (E)-	
59	10.14		
60	10.25		
61	10.38	Cyclopropane, nonyl-	
62	10.50	Cyclohexane, pentyl-	
63	10.66	Cyclohexane, 2, 4-diethyl-1-methyl-	
64	10.79	4-Octene, 2, 3, 6, 7-tetramethyl-	
65	10.90	Cyclopentane, (2-methylbutyl)-	
66	11.03	5-Undecene, 4-methyl-	
67	11.12	3-Heptene, 4-propyl-	
68	11.27	2, 6-Octadienal, 3, 7-dimethyl-	
69	11.33	4-Dodecene, (E)-	
70	11.56	4-Octene, 2, 3, 6, 7-tetramethyl-	
71	11.65	6-Dodecene, (E)-	
72	11.78	4-Undecene, 5-methyl-, (Z)-	
73	11.90	Cyclopropane, 1-hexyl-2-propyl-,	
74	12.01	6-Dodecene, (E)-	
75	12.25	3-Heptene, 4-propyl-	
76	12.40	2-Dodecene, (Z)-	
77	12.48	Cyclododecane	
78	12.72	6-Dodecene, (E)-	
79	12.88	6-Dodecene, (E)-	
80	12.98	4-Undecene, 4-methyl-, (Z)-	
81	13.08	4-Undecene, 4-methyl-, (Z)-	
82	13.19	6-Dodecene, (E)-	
83	13.28	3-Dodecene, (E)-	
84	13.37	6-Dodecene, (E)-	
85	13.52		
86	13.52	Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl-	
87	13.77	4-Undecene, 6-methyl-	
88	13.85		
89	14.13	Cyclododecane	
90	14.24	2-Dodecene, (Z)-	
91	14.38	2-Undecanethiol, 2-methyl-	
92	14.48	Dodecane	
93	14.61	6-Dodecene, (E)-	
94	14.96		
95	15.47	Cyclotetradodecane	
96	15.53	Cyclododecane	
97	15.65	7-Tetradecene, (Z)-	
98	15.74	1, 2, 4-Trimethylbenzene	
99	15.81	Benzene, (1-methylpropyl)-	
100	16.39		
101	16.63	1, 2, 4-Trimethylbenzene	
102	17.54	Benzene, 4-ethyl-1, 2-dimethyl-	
103	19.71	Benzene, 1, 2, 4, 5-tetramethyl-	
104	19.94	Benzene, 1, 2, 4, 5-tetramethyl-	
105	21.08	Benzene, pentamethyl-	
106	23.84	Benzene, pentamethyl-	

表20　nドデカンの酸化分解生成物の定性分析結果

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	8.44	n-Butyl esther	
2	11.91	Undecane	
3	14.95	Dodecane	
4	16.82	Tridecane	
5	30.80	Phosphoric acid tributyl ester	
6	39.03	Phenol, 3-methyl-4-(methylthio)-	Benzene, 1-methoxy-4-(methylthio)-
7	40.79	Silane, methyltriphenoxy-	
8	49.73	Phenol, 3, 5-dimethoxy-	

表21　CMPOの酸化分解生成物の定性分析結果(1/2)

No.	ピーク保持時間	検出成分	検出成分
1	4.17	1-Propene,2-methyl	
2	4.28	Pentane,2-methyl	
3	4.35	1-Hexene	
4	4.39	Pentane,2,4-dimethyl	
5	4.66	Pentane,4,4-dimethyl	Pentane,3,4-dimethyl,(Z)-
6	4.78	Hexane,2,5-dimethyl-	
7	5.43	Octane	
8	5.99	1-Octene	
9	6.25	2-Octene,(E)-	
10	6.43	2-Octene,(E)-	
11	7.01	Methanediamine,N,N,N',N'-tetrabuthyl-	
12	7.55	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methyl	
13	8.01	Benzene	
14	9.56	Propanenitrile,2-methyl-	
15	9.69	Acetonitrile	
16	10.17	2,4-Hexadiene,2,5-dimethyl-	
17	10.33	4-Decence,2-methyl-,(E)-	
18	10.44	4-Decence,2-methyl-,(E)-	
19	10.74	1-Propanamine,2-methyl-N,N-bis(2-	
20	10.81	Decane,2-methyl-	
21	12.50	2-Piperidinecarboxamide,1-buthyl-	
22	12.83	Butane,1-isocyano-	
23	13.69	Butanenitrile-3-methyl-2-methylen	
24	13.97	Benzene,(1-methylethyl)-	
25	14.20	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
26	14.31	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
27	14.42	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
28	14.63	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
29	15.05	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
30	15.67	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
31	15.83	Pentanenitrile,4-methyl-	
32	16.25	1-Propanamine,2-methyl-N-(2-methy	
33	16.97	Pyridine,3-methyl-	
34	17.18		
35	17.33	1H-Pyrrole,2-ethyl-4-methyl-	
36	18.46	2-Methyl,5-heptadiene(c,t)	
37	18.84	2-Pentyne	
38	18.98	N-acethyl-N-prooryl-3,4-methylenedio	
39	20.36	Spiro[3.3]heptane-2,6-dione	
40	20.91	Clonitazene	
41	20.98	N-acethyl-N-prooryl-3,4-methylenedio	
42	21.27	5-Ethylthiazole	
43	22.01	Thiocyanic acid,2-benzothiazolyl	
44	22.36	Benzene,(1-ethylhexyl)-	
45	22.97		
46	23.16	Acetoamide,N-(4-methylphenyl)-	
47	23.23	Nonanenitrile	
48	23.54	1-(6-Methyl-2-pyridyl)propane-2-one	
49	23.88	Benzene,1,2-dimethoxy-4-(1-propen	
50	24.39	Phenanthrene,3,6-dimethyl-	
51	24.68	1H-pyrazole,3,5-diphenyl-	
52	24.84	Butanenitrile-3-methyl-	
53	25.00	Phenanthrene,3,6-dimethyl-	

表21　CMPOの酸化分解生成物の定性分析結果(2/2)

54	25.04	Benzene,octyl-	
55	25.26	1,4-Naphthalenedione,5,8-dihydrox	
56	25.47	Benxenepropanic acid.alpha.,4-b	
57	25.88	1,5-Dibuthylallopurinol	
58	26.07	7-Methoxy-1-tetralone	
59	26.48	Maltol	
60	26.87	2-Propanone,1-(4-methoxyphenyl)-	
61	27.01	Ethanol,2-(4-cyclohexyphenoxy)-	
62	27.27	Anisole,p-octyl-	
63	27.65	Ethanol,2-[(3-methylphenyl)amino]	
64	27.78		
65	27.83		
66	27.90	2,2':5',2''-Terthiophene	
67	28.22	Piperidine,1-(5-aminopentyl)-2-et	
68	28.48	Propane,2-isothiocyanato-2-methyl	
69	29.05	1-Butanamine,N-butyl-	
70	29.25	Benzaldehyde,oxime	
71	29.38	4-(3'-pentyl-2',4'-dione)pyridine	
72	32.47		
73	41.89	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	
74	51.29	Metharbital	
75	53.22	Quinoline,2,4-dimethyl-	

表22　主な無機ガス成分の分析結果

試料名	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	N_2O	NO_x
TBP-10M硝酸単相系試料	4.0	16.0	69	<0.05	<0.05	3.2	<0.05	<0.05
PUREX溶媒-10M硝酸単相系試料	2.1	4.6	30	0.2	3.0	5.1	2.3	<0.05
TRUEX溶媒-10M硝酸単相系試料	2.0	1.4	12	1.0	5.5	12	2.2	<0.05
TBP/10M硝酸二相系試料	4.7 15	<0.05 <0.05	64 9.5	7.2 0.06	0.9 4.3	13 15	7.8 9.4	2.4 0.7
nドデカン/10M硝酸二相系試料	0.1	<0.05	17	<0.05	3.6	19	7.5	5.7
CMPO/10M硝酸二相系試料	5.2	6.3	57	<0.05	1.9	14	3.2	0.6
PUREX溶媒/10M硝酸二相系試料	2.8	0.1	13	2.2	1.9	14	5.2	9.3
TRUEX溶媒/10M硝酸二相系試料	1.2	13	77	<0.05	1.0	6.7	1.7	0.1
TBP	12	1.0	4.6	0.6	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
nドデカン	<0.05	0.7	8.4	<0.05	0.1	0.5	0.1	0.05
CMPO	0.06	1.6	11	0.5	0.3	6.4	<0.05	<0.05

*：単位はvol.%である。

**：TBP/10M硝酸二相系試料については2回測定を行い、その結果を記載した。

別添　ARC測定データに対するφ補正[1,2)]

本補正における仮定は以下のとおりである。

・試料容器外側境膜伝熱係数は小さく、試料容器表面温度と雰囲気温度との差が小さいため、試料容器から雰囲気への熱損失は無視できる。
・蒸発による熱移動は、反応熱に比べて小さいから無視できる。
・活性化エネルギーは着目している反応率及び温度の範囲でほぼ一定である。
・濃度＝初期濃度×(Tf-T)/(Tf-To)の関係が成り立つ。
・着目している全濃度、全温度範囲において、温度上昇速度mは次式で表わされる。

$$m=A_d \cdot F \cdot A\exp(-E_a/RT)$$

A_d：断熱度、F：濃度項

・測定温度範囲を超えた温度においても反応機構は変化しない。

① 試料温度の推定

試料及び試料容器の温度をTs及びTw、時定数をtcとおくと、次式が成り立つ。

$$T_s-T_w=t_c \cdot m_w$$

時定数を次式で定義する。

$$t_c=M_w \cdot C_{pw}/h_i \cdot S_i$$

ただしhiは試料側境膜伝熱係数、Siは試料容器接液部伝熱面積である。

Huffらによると、ARC標準の9ml試料容器に液を半分満たした場合のtcの値は、実験的に次式で与えられる。

$$t_c=2.9M_w \cdot C_{pw}\ (s)$$

ただし2.9という係数を±50%振ってみたが、最終的な補正後の温度はせいぜい0.5%変わる程度であり係数の大きさについては鈍感であると考える。よってすべての補正において係数2.9を適用する。

以上より次式で試料温度の推定を行う。

$$T_s(1)=T_w(1)$$
$$T_s(I+1)=T_w(I+1)+t_c \cdot m_w(I+1)$$
$$t_c=2.9 \cdot M_w \cdot C_{pw} \cdot 4.1868/60\ (min)$$

② 試料温度上昇速度の推定

Tsが求められたため、試料温度上昇速度は次式で推定される。

$$m_s(I+1)=\{T_s(I+1)-T_s(I)\}/\{t(I+1)-t(I)\}$$

③ 温度の補正

断熱度A_dを次式により定義する。

$$A_d=1/\{1+[M_w \cdot C_{pw} \cdot (dT_w/dt)]/[M_s \cdot C_{ps} \cdot (dT_s/dt)]\}$$

A_dは試料容器の温度上昇と試料の温度上昇が等しければ、一般に使用されている補正係数ϕの逆数である。A_dを用いて次式により補正後の温度が表わされる。

$$T_a(1)=T_w(1)$$
$$T_a(I+1)=T_a(I)+\{T_s(I+1)-T_s(I)\}/A_d$$

④ 温度上昇速度の補正

仮定として次式が成立している。

$$m=A_d \cdot F \cdot A\exp(-E_a/RT)$$

A_d：断熱度、F：濃度項

補正前と補正後の温度上昇速度の比は次式で示される。

$$m/m_{obs}=(1/A_d)\exp\{-E_a/R(1/T-1/T_{obs})\}$$

よって次式により補正後の温度上昇速度が推定できる。

$$m_a(I+1)=\{m_s(I+1)/A_d\}\exp(-E_a \cdot K(I+1)/R\}$$

ただし

$$K(I+1)=1/\{T_1(I+1)+273.15\}-1/\{T_2(I+1)+273.15\}$$
$$T_1(I+1)=[T_a(I+1)+T_a(I)]/2$$
$$T_2(I+1)=[T_s(I+1)+T_s(I)]/2$$

⑤ 時間の補正

補正後の時間は次式により表わされる。

$$t_a(1)=0$$
$$t_a(I+1)=t_a(I)+[T_a(I+1)-T_a(I)]/m_a(I+1)$$

⑥ 補足

・試料温度の推定

ARCの試料容器を図A.1の様にモデル化した場合、試料から試料容器の壁に伝わる熱量は次式で表わされる。

$$qw=Mw \cdot Cpw \cdot mw$$
$$=hi \cdot Ai(Ts-Tw)$$

ここで時定数tcを次式で定義する。

$$tc=Mw \cdot Cpw/hi \cdot Ai$$

以上の式から次式が導かれる。

$$Ts-Tw=qw/hi \cdot Ai$$
$$=Mw \cdot Cpw \cdot mw/hi \cdot Ai$$
$$=tc \cdot mw$$

・断熱度

ARCの試料容器を図A.1の様にモデル化した場合、試料から発する熱は次式で表わされる。

$$qs=Ms \cdot Cps \cdot ms+qw$$

ここで断熱度Adを次式で定義する。

$$Ad=(Ms \cdot Cps \cdot ms)/qs$$

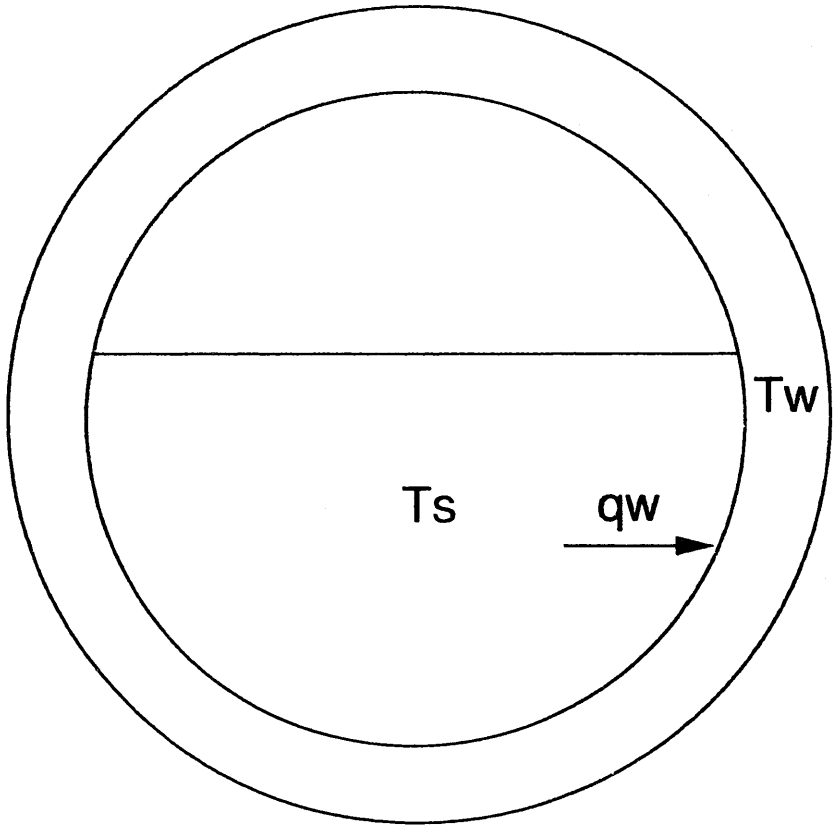
qs及びqwが求められているため、Adは次式で表わされる。

$$Ad=Ms \cdot Cps \cdot ms/(Ms \cdot Cps \cdot ms+Mw \cdot Cpw \cdot mw)$$
$$=1/\{1+[Mw \cdot Cpw \cdot mw]/[Ms \cdot Cps \cdot ms]\}$$

（参考文献）

1) J.E.Huff, "Emergency Venting Requirement", Plant/Ope. prog., 1(4), p211 (1982)

2) J.E.Huff, "Emergency Venting Requirements for Gassy Reactions from Closed-System Tests", Plant/Ope. prog., 3(1), p50 (1984)



Ts：試料の温度
Tw：試料セルの温度
qw：試料から試料セルに伝わる熱量

図A.1　ARCの試料セルのモデル図