

T
PNC-SJ 168 81-03

配布限定

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

電解還元・抽出分離機構に関する基礎研究 (II)

1981年 2月

埼玉大学工学部環境化学工学料

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

配布限定

PNC-5J168 81-03

1981年 2月



電解還元・抽出分離機構に関する基礎研究(II)*

小林秀彦** 松本史朗** 向正天**

要 旨

高速炉燃料の再処理工程におけるウラン・プラチニウム(注)の電解還元・抽出分離に関する基礎研究として、ウランおよびプラチニウムの近似模擬系の選定試験、電解還元・抽出速度の測定・解析ならびに遠隔操作による分析システムの検討を行った。

ウランの近似模擬金属としては該当するものはなく、プラチニウムにフッ素はセリウムを選定した。まず各試験に先立ち、各成分の分析方法を確立する必要性から、既存のフルカリによる電位差測定法を検討し、多成分系における各成分の同時あるいは逐次定量分析ができるように拡張した。その結果、本試験で選定したマスク剤(Ce(IV)にKBr, U(IV)に(NH₄)₂SO₄)の選択特性が十分なことから、分析精度は金属イオン濃度(Me^{m+})を10⁻³Mの範囲において相対定量誤差±1%以内であった。

多成分系の分配平衡実験から各成分の分配比を測定し、さらに各成分とTBPとの抽出機構を検討して分配平衡定数を算出した。多成分系では各成分の分配平衡定数は共存する金属イオンの影響を強く受けており、特にU(IV)の共存する系では各金属イオンとも単独系の分配平衡定数より大きくなる傾向がある。

しかし、多成分系では分配平衡定数計算法の硝酸根(NO_3^-)の取り扱い、あるいは抽出機構に問題があるためか、高硝酸濃度(4M HNO_3)では各成分の分配平衡定数は一定値を示さなかった。

単一液滴および分散液滴抽出装置により液滴上昇時における多成分系での各成分の抽出速度を測定し各成分の抽出および逆抽出速度を比較した。この結果 Ce(IV) および U(VI) の抽出速度は大きい、 Ce(IV) の逆抽出速度が大きいのに対して U(VI) の場合は比較的小さいことを見い出した。また Ce(IV) は有機相中で $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ の還元反応を起し、 Ce(III) の逆抽出のために U(VI) の抽出速度が見掛け上小さくなる。

本試験から Ce(IV) および U(VI) の抽出速度については液滴生成過程を取り扱う必要のあることがわかった。

なお、将来本プロセスの装置開発において必要となる遠隔操作分析システムの検討を行い、測定系を複雑にせず操作が簡単でかつ精度の高い定量分析法として、フロークロマトリー法に注目することとした。

* 本報告書は埼玉大学工学部環境化学工学科が動力炉・核燃料開発専業団の委託により実施した研究の成果である。

** 埼玉大学工学部環境化学工学科

目 次

1.	まえがき	1
2.	ウランおよびプルトニウムの近似模擬系の選定試験	4
2-1	文献検索による近似模擬系の選定	4
2-2	分配比の測定	6
2-3	分配平衡のモデル化および解析	7
2-3-1	各成分のTBPとの抽出機構	
2-3-2	分配平衡の数式化	
2-3-3	各成分の分配平衡定数の計算値と文献値との比較	
3.	電解還元・抽出速度の測定および解析	28
3-1	実験条件の設定	28
3-2	単一液滴法による抽出速度の測定および解析	30
3-2-1	実験方法	
3-2-2	モデル解析の誘導	
3-2-3	各成分の総括物質移動係数および抽出速度の比較検討	
3-3	分散液滴法による抽出速度の測定および解析	39
3-3-1	実験方法	
3-3-2	モデル解析の誘導	
3-3-3	各成分の抽出速度の比較	
4.	遠隔操作における分析システムの検討	69
4-1	本プロセスに要求される定量分析法	69
4-2	遠隔操作を想定した分析システム化へのアプローチ	70

5.	まとめ	-----	79
6.	今後の方針	-----	82
7.	謝辞	-----	83
8.	参考文献	-----	84
9.	補遺 — アルカリによる電位差測定法 —	-----	86

Figure and Table Index

(V)

	page
Fig. 2- 1 Effect of HNO ₃ concentration on the distribution ratio of 0.1M Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ and UO ₂ ²⁺ in 30%TBP/Dodecane at room temperature -----	14
Fig. 2- 2 Distribution ratio of HNO ₃ between Me ⁿ⁺ -HNO ₃ and 30%TBP/Dodecane -----	15
Fig. 2- 3 Distribution ratio of Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ and HNO ₃ between Ce ³⁺ -Ce ⁴⁺ -HNO ₃ and 30%TBP/Dodecane -----	16
Fig. 2- 4 Distribution ratio of Ce ³⁺ , UO ₂ ²⁺ and HNO ₃ between Ce ³⁺ -UO ₂ ²⁺ -HNO ₃ and 30%TBP/Dodecane -----	17
Fig. 2- 5 Distribution ratio of Ce ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ and HNO ₃ between Ce ⁴⁺ -UO ₂ ²⁺ -HNO ₃ and 30%TBP/Dodecane -----	18
Fig. 2- 6 Distribution ratio of Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ and HNO ₃ between Ce ³⁺ -Ce ⁴⁺ -UO ₂ ²⁺ -HNO ₃ and 30%TBP/Dodecane ----	19
Fig. 2- 7 Equilibrium constant for HNO ₃ -----	20
Fig. 2- 8 Equilibrium constant for HNO ₃ -----	21
Fig. 2- 9 Equilibrium constant for Me ⁿ⁺ ion -----	22
Fig. 2-10 Equilibrium constant for Me ⁿ⁺ ion -----	23
Table 2-1 Modeled metals for Plutonium -----	24
Table 2-2 Distribution ratio of Modeled metals -----	25
Table 2-3 Redox system and redox potential for Modeled metals -----	26
Table 2-4 Extraction mechanism of Metal ion in TBP/Dodecane ---	27
Table 2-5 Extraction mechanism of HNO ₃ in TBP/Dodecane -----	27
Fig. 3- 1 Effect of volume ratio (V _{aq} /V _{org}) on the distribution ratio of metal ions -----	48
Fig. 3- 2 Effect of mixing time on the distribution ratio of metal ions -----	49
Fig. 3- 3 Experimental apparatus -----	50
Fig. 3- 4 Relationship between rising time t _r and rising distance h at forward extraction for free rising ----	51
Fig. 3- 5 Relationship between rising time t _r and rising distance h at forward extraction for free rising ----	52
Fig. 3- 6 Relationship between rising time t _r and rising distance h at reverse extraction for free rising ----	53
Fig. 3- 7 Relationship between t _r and V _v on HNO ₃ at forward extraction for free rising -----	54

Fig. 3- 8	Relationship between t_r and V_V on Me^{n+} ion at forward extraction for free rising -----	55
Fig. 3- 9	Relationship between t_r and V_V on Me^{n+} ion at reverse extraction for free rising -----	56
Fig. 3-10	Modeled extraction for free rising between concentration of metal ion and rising time -----	57
Fig. 3-11	Experimental apparatus -----	58
Fig. 3-12	Relationship between U_d and K_{da} -----	59
Fig. 3-13	Relationship between U_d and \bar{d} -----	59
Fig. 3-14	Relationship between U_d and ϕ_d -----	60
Fig. 3-15	Relationship between pulse interval and K_{da} -----	60
Fig. 3-16	Relationship between U_d and K_{da} for Ce^{3+} , Ce^{4+} and UO_2^{2+} ion -----	61
Fig. 3-17	Relationship between U_d and K_{da} for HNO_3 -----	62
Fig. 3-18	Relationship between U_d and $(HTU)_d$ for Ce^{3+} , Ce^{4+} and UO_2^{2+} ion -----	63
Fig. 3-19	Relationship between U_d and $(HTU)_d$ for HNO_3 -----	6
Table 3-1	Experimental conditions of forward extraction for free rising at $20^\circ C$ -----	64
Table 3-2	Experimental conditions of reverse extraction for free rising at $20^\circ C$ -----	65
Table 3-3	Slope m relation between rising time t_r and $-\ln(C_d^*-C_{d2}/C_d^*-C_{d1})$ for free rising and parameter n -----	66
Table 3-4	The calculated value of overall mass-transfer coefficient during free rising -----	67
Table 3-5	Physical properties of systems at $20^\circ C$ -----	68
Table 3-6	Details of perforated plate -----	68
Fig. 4- 1	Flow-electrolysis cell -----	74
Fig. 4- 2	E-Q curves of various metal ions -----	74
Table 4-1	Quantitative analysis methods in aqueous phase for Purex process -----	75
Table 4-2	Quantitative analysis methods in organic phase for Purex process -----	78
Table 9-1	Quantitative analysis methods -----	87
Table 9-2	Determination of HNO_3 and $Ce(III)$ -----	88

Table 9-3	Determination of HNO_3 and Ce(III)	89
Table 9-4	Determination of HNO_3 and Ce(IV)	90
Table 9-5	Determination of HNO_3 and Ce(IV)	91
Table 9-6	Determination of HNO_3 and U(VI)	92
Table 9-7	Determination of HNO_3 , Ce(III) and Ce(IV)	93
Table 9-8	Determination of HNO_3 , Ce(III) and U(VI)	95
Table 9-9	Determination of HNO_3 , Ce(IV) and U(VI)	96

1. まえがき

現在、使用者核燃料を再処理する方法としては Purex プロセスが基準になっている。この方法によるウランとプルトニウムの分配工程では、 Pu^{4+} の分配係数が Pu^{3+} のそれに比べて小さいことを利用している。すなわち基本的には、有機相中の Pu^{4+} を効率よく還元して Pu^{3+} とし、水相に逆抽出するプロセスが一つの鍵である。有機相中の Pu^{4+} の還元方法として最近検討されている電解還元法では、 $U(III)$ の電解還元によって生成するウラナス $U(IV)$ を還元剤、ヒドラジン安定剤として使用している。このプロセスでは、生成したウラナスは水相中で Pu^{4+} を迅速に還元して Pu^{3+} にするが、一方では水相中のウラナスは溶媒中に抽出され、 Pu^{4+} を Pu^{3+} に還元してウラニルとなり、分配係数の関係で溶媒中にとどまるが、還元された Pu^{3+} は水相中に逆抽出される。なお、ヒドラジンは後の工程でカスとして分解除去される。

将来、プルトニウム含有量の増大が予想される高速炉燃料の再処理を対象とする場合には、系外から試薬を添加することなく抽出装置密閉器内で還元を行い、かつ副反応がほとんど生じない利点を有する電解還元と抽出分離を組み合わせたプロセスの技術開発が注目されている。

従来、水相におけるウランの電解還元プロセスはしばしば利用されてきたが、本研究のようなウランとプルトニウムの分離を目的とする電解還

元・抽出分離プロセスでは、水相-有機相の混合相で、ウラン-プルトニウム共存系に電解還元および溶媒抽出を組み合わせた分離プロセスとなり、各成分の挙動を明らかにすることが、電解還元・溶媒抽出装置の設計上重要である。特に電解還元速度-溶媒抽出速度の相互関係について信頼できる知見が必要となる。

今年度の研究では、ウラニルの電解還元とパルスカラムによる溶媒抽出を組み合わせた電解還元・抽出分離プロセスの諸元を把握するために、まずウラン-プルトニウムの電解還元・抽出分離機構をモデル化し、電解還元速度-溶媒抽出速度の相互関係を解明して上記プロセスの装置の設計、運転に反映させる基礎データを得ることを目的とした。

実験の都合上、プルトニウムの電解還元および溶媒抽出特性を模擬できる金属として文献調査によりセリウムを選定し、さらに選定したCe(III,IV)とU(VI)および HNO_3 に関して電解還元特性ならびに溶媒抽出特性を把握するために、これらの定量分析法の検討を行った。

次に、各成分の分配係数および抽出機構を検討するため、 HNO_3 -30%TBP/Dodecane系において金属イオン単独および共存系の分配比の測定ならびに解析を行った。

また、多分散系の抽出を取り扱うパルスカラム抽出装置の基礎的実験として、単一液滴発生装置および多分散液滴発生装置を使用して HNO_3 ,

Ce(Ⅲ,Ⅳ)とU(Ⅱ)の抽出速度の測定ならびにそれらの抽出機構のモデル解析を行った。

一方、将来本プロセスの装置開発において必要となる遠隔操作分析システムの検討を行い、測定系を複雑にせず操作が簡単でかつ精度の高い定量分析法として、フロークロマトリー法を注目することとした。

2. ウランおよびプルトニウムの近似模擬系の選定試験

2-1 文献検索による近似模擬系の選定

Purex プロセスに電解還元・抽出分離(分配工程)操作を導入するためには、その基礎的知見として $U(IV, VI)$, $Pu(III, IV)$ の電解還元・溶媒抽出速度、水溶液および溶媒中での接触酸化還元を含む化学的挙動を把握することが急務である。そこで HNO_3 -30% TBP / Dodecane 系における $U(IV, VI)$, $Pu(III, IV)$ について、上述した挙動を模擬しうる金属を選定するために、次の観点にもとづいて近似模擬金属の文献検索を行った。

- 1) 硝酸溶液中で金属イオンがカチオン (Me^{n+} , $MeO_m^{(m-2m)+}$) が安定に存在しかつ多価のカチオンであること。また、ウランおよびプルトニウムの化学的性質(不均化反応、加水分解など)も考慮する。
- 2) 30% TBP / Dodecane 系における $U(IV, VI)$ および $Pu(III, IV)$ の溶媒抽出特性を有効に利用しウラン、プルトニウムの抽出分離を行うために、模擬金属の分配係数および抽出速度がウラン、プルトニウムを模擬できること。
- 3) ウラン、プルトニウムの酸化還元電位差により $Pu(IV)$ を $U(IV)$ が還元し、ウラン・プルトニウムの抽出分離を遂行するために、硝酸溶液中での酸化還元電位、電解還元特性および溶媒中の接触酸化還元反応が $U(IV, VI)$ および $Pu(III, IV)$ を模擬できること。

このような基本的理解にたつて、水溶液中での金属イオン (Me^{n+} , $MeO_m^{(m-2m)+}$) に

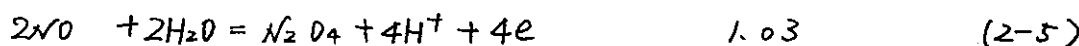
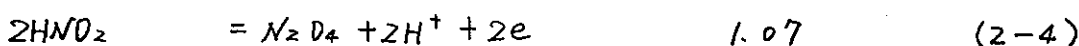
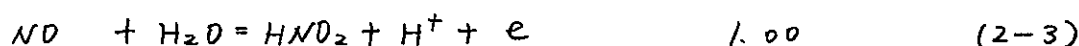
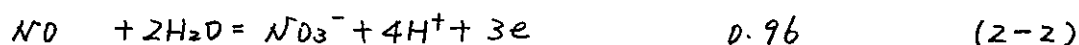
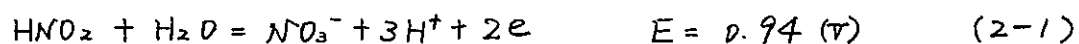
については、主に M. Pourbaix の「pH-電位ダイヤグラム」¹⁾ を参考にし、またその硝酸溶液における化学的性質に関しては、化学便覧²⁾、無機化学ハンドブック³⁾および電気化学便覧⁴⁾などにより検討した。

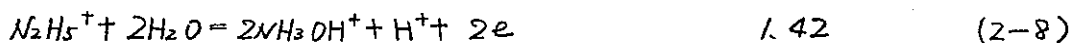
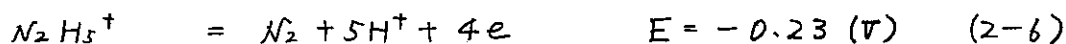
さらに溶媒抽出特性に関しては、溶媒抽出便覧⁵⁾、JAERI 1047⁶⁾および分析化学 (Annual Review⁷⁾) などにもとづいて調査を行ったが、かなりのデータ不足のため一応の目安とした。

以上の検討から、ウラン、プルトニウムの模擬金属として可能性のあるものを表 2-1~3 に示す。表 2-2~3 およびウラン、プルトニウムの化学的性質 (加水分解、錯体、イオン対の可逆あるいは不可逆反応、酸化還元反応の電子数など) から、ウランの模擬金属としては該当するものはなく、プルトニウムの模擬金属としてはセリウムが最も期待できることが明らかとなった。

各ニマ以下の実験は、U(IV)-Ce(III, IV)-HNO₃-30% TBP/Dodecane 系を使用した。また、この系に関与する硝酸およびヒドラジンの酸性溶液中での酸化還元系の電極反応⁸⁾ について次にまとめを示す。

i) 硝酸の酸化還元系



ii) ヒドラジンの酸化還元系

2-2 分配比の測定

Pu(III, IV)の近似模擬金属として選定したCe(III, IV), U(VI)およびHNO₃に対し、電解還元および希媒抽出特性とその速度に関する知見を得るために、まず定量分析法としてアルカリによる電位差測定法を検討した。その結果を補遺に示す。

さらに、Me^{m+}-HNO₃/30% TBP-Dodecane系における抽出特性および抽出速度の検討を行うために、各金属イオンの単独系および共存系における分配平衡基準の分配比を測定した。

Ce(III, IV)およびU(VI)の単独系における各金属イオンの分配比におよぼす硝酸濃度の影響を図2-1に示した。なお、U(VI)およびPu(III, IV)については測定値と比較するために既存のデータ^{9,10)}を示した。U(VI)に関しては既存のデータとよく一致していることおよびPu(III, IV)の模擬金属として選定したCe(III, IV)は各原子価においてPu(III, IV)の分配比とかなり類似していることが明らかとなった。

また図2-2には、各金属イオンとの共存系における硝酸の分配比を示す。このように共存系での硝酸の分配比の傾向は、Ce(III)との共存系以外ではそれぞれ類似していることがわかる。

次に, $Ce(III)-Ce(IV)$, $Ce(III)-U(VI)$, $Ce(IV)-U(VI)$ および $Ce(III)-Ce(IV)-U(VI)$ のような金属イオン共存系での各成分の分配比におよぼす硝酸濃度の影響を図2-3~6に示す。ここで各図中には比較のために金属イオン単独系における各成分の分配比を示しておいた。多成分系でかつ金属イオンの共存する場合には, 各金属イオンの相互作用(分配係数および抽出速度の相違)が十分に考えられるため, 単独系(金属イオン-硝酸系)の分配比との間に相違が見られる。さらに各成分の分配比および次の3章で取り扱う抽出速度にも, 各系に存在する硝酸の分配挙動が各金属イオンに大きく関与していることは注目すべきことである。

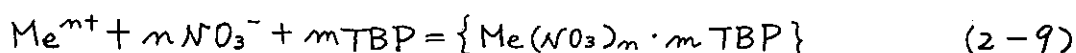
2-3 分配平衡のモデル化および解析

使用済核燃料の硝酸溶液は, 多種類のイオンを含む多成分系であり, 前節から明らかのように1成分の抽出が他成分の抽出に影響を与える複雑なものである。

したがってその理論は完成されておらず, 多成分系の解析は困難である。そこで本研究では, 再処理プロセスにおいて重要であるU, Pu(実際には模擬金属としてのCe)について検討した。

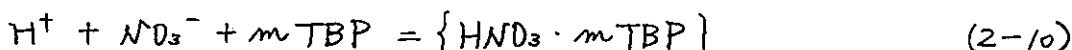
2-3-1 各成分のTBPとの抽出機構

一般に, U, Pu および Ce が硝酸水溶液中に存在する場合には金属イオン(Me^{m+})であり, 水を有機溶媒(TBP)で抽出する場合, 有機相へ移行する金属イオンは次式のようにTBPと錯体を生成して抽出される。



ここで n は原子価, m は TBP の付加数である。

また, 同様に硝酸の場合にも,



が成り立つ。

そこで (2-9) および (2-10) 式を仮定して, HNO_3 , UO_2^{2+} , Ce^{3+} および Ce^{4+} の抽出機構, 分配平衡関係を検討した。

まず (2-9) 式の見掛けの分配平衡定数は (2-11) 式で, 金属イオンについての分配係数は (2-12) 式でそれぞれあらわされる。

$$\tilde{K} = \frac{(\text{Me}(\text{NO}_3)_m \cdot m\text{TBP})}{(\text{Me}^{n+})(\text{NO}_3^-)^m(\text{TBP})^m} \quad (2-11)$$

$$K_d = \frac{(\text{Me}(\text{NO}_3)_m \cdot m\text{TBP})}{(\text{Me}^{n+})} \quad (2-12)$$

さらに各成分における抽出機構を解明するために, (2-11) および (2-12) 式の関係から (2-13) 式を誘導して, キレート系の場合と同様に取り扱えば (2-14) 式が得られる。

$$K_d = \tilde{K} (\text{NO}_3^-)^m (\text{TBP})^m \quad (2-13)$$

$$\log K_d = \log \tilde{K} + m \log (\text{NO}_3^-) + m \log (\text{TBP}) \quad (2-14)$$

ここで (NO_3^-) を一定にすると, $\log K_d - \log (\text{TBP})$ の両対数プロットに直線関係が得られる。この直線領域では上記の仮定が成立するため, その勾配から TBP

の付加数 m が推定でき、(2-9) および (2-10) 式で表現できる抽出機構が明らかになる。

この手法により、各金属イオンに対する TBP および HNO_3 の抽出機構に関する実測値と文献値¹¹⁾ を表 2-4 に示す。さらに表 2-5 には、 HNO_3 -TBP の抽出機構におよぼす各金属イオンの影響を示す。表 2-4 から明らかのように、各金属イオンと TBP との付加数は既存値と一致しており、特に本研究においては、 Ce(IV) について TBP との付加数 $m=2$ であることおよび U(IV) 、 Ce(III) では共存する硝酸濃度の影響を受け、TBP との抽出機構に相違のあることを見出した。また HNO_3 -TBP の抽出機構は、 Ce(IV) との共存系の場合のみ $m=2$ をとり、その他はすべて $m=1$ となる。

このような抽出機構にもとづいて、単独および共存系における HNO_3 、 U(IV) 、 Ce(III) および Ce(IV) の分配平衡関係の解析を次節で行った。

2-3-2 分配平衡の数式化

権田ら¹²⁾の PNCT 841-78-57 (1978) に従い、次の3種類の分配係数計算法にもとづいて検討した。

- 1) 止野、鴻坂および青地の分配係数
- 2) G. L. Richardson および J. L. Swanson の分配係数
- 3) G. Baumgärtel, W. Dachsenfeld および H. Schmieder の分配係数

1) ~ 3) の計算法は、まず各成分の見掛けの平衡定数を定義したのち、分配係数を算出するものである。つまり、1) の辻野らの計算法では、各成分の分配係数実験値を使用し見掛けの平衡定数を算出し、また分配係数を水相濃度の関数としてゐる。2) の G. L. Richardson らは、見掛けの平衡定数を硝酸根濃度の関数であるとし、分配係数実験値のフィティングより算出し、各成分の分配係数を見掛けの平衡定数と遊離 TBP の関数として求めゐる。また 3) の G. Baumgärtel らは、見掛けの平衡定数をイオン強度 μ の多項式として取り扱い、水相濃度の関数で表われ、1) と同様な手法により分配係数を計算してゐる。

本研究では 1) の辻野らの計算法にもとづいて、見掛けの分配平衡定数を次のように定義し、その算出法を検討した。

見掛けの分配平衡定数 \tilde{K} は、硝酸濃度 (H^+)、金属イオン濃度 (Me^{m+}) および遊離 TBP 濃度 ($TBP)_f$ の影響を受け、

$$\tilde{K} = f \{ (Me^{m+}) \cdot (H^+) \cdot (TBP)_f \} \quad (2-15)$$

となる。さらに \tilde{K}_H を (2-16) 式で定義し、金属イオンとの共存系においても分配平衡時の硝酸根 (NO_3^-) 濃度を補正するととめた。

これにより $Me^{m+} - HNO_3 - 30\% TBP / Dodecane$ 系における各成分の分配平衡定数 \tilde{K}_j は、(2-17) 式となる。

$$\tilde{K}_H = \frac{K_{dH}}{\{C - K_{dH}(H^+)\} (NO_3^-)} \quad (2-16)$$

$$(\tilde{K}_j)^{1/m} = \frac{\{1 + \tilde{K}_H(H^+)(NO_3^-)\} (K_{dj})^{1/m}}{\{C - m(Me^{m+})K_{dj}\} (NO_3^-)^{1/m}} \quad (2-17)$$

$$\text{また } (NO_3^-) = (H^+) + 2(UO_2^{2+}) + 3(Ce^{3+}) + 4(Ce^{4+})/M \quad (2-18)$$

ここで、 j は各成分を、 m は j 成分と TBP との付加数を、 n は j 成分の原子価を、そして C は初期 TBP 濃度をそれぞれ表わす。

しかしながら金属イオンの共存系に対しては、(2-16) および (2-17) 式を使用して各成分の分配平衡定数を算出することはできない。

そこで 2) の G. L. Richardson らの計算法に従い、各成分の分配平衡定数 \tilde{K}_j を

$$K_{dj} = (\tilde{K}_j) \cdot (NO_3^-)^m \cdot (TBP)_f^m \quad (2-19)$$

$$(TBP)_f = C - (H^+)_{org} - m_1(UO_2^{2+})_{org} - m_2(Ce^{3+})_{org} - m_3(Ce^{4+})_{org} \quad (2-20)$$

ここで C は初期 TBP 濃度、 $m_1 \sim m_3$ は各成分の TBP との抽出機構により決まる定数で表われ、既述した 1) の辻野らの計算法との比較検討を行った。その結果、両者とも一致した各成分の分配平衡定数が得られることが明確となった。

2-3-3 各成分の分配平衡定数の計算値と文献値との比較

前節の計算法に従い、単独および共存系における各成分の分配平衡定数 \tilde{K}_j を算出し、図 2-7 ~ 10 に示す。

1) 単独系における硝酸の分配平衡定数 (図 2-7)

1 成分の金属イオンが共存する場合には、硝酸の分配平衡定数は硝酸だけのときよりも小さくなる傾向にある。また、共存する金属イオンの相違による硝酸の

分配平衡定数におよぼす影響は、顕著にあらわれなかった。

Y. C. Ho ら¹³⁾は、 HNO_3 -30%TBP/Dodecane系で硝酸濃度(HNO_3) $< 4\text{M}$ において $\tilde{K}_H = 0.22 \pm 0.02$ となり、さらに高濃度硝酸では $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P} \rightarrow \text{O}-\text{HONO}_2$ の生成によるオス相の形成があり、 $\tilde{K}_H = 0.16$ となることを報告している。これらの値は本実験からの計算値とほぼ一致している。

一方金属イオンの共存する場合、硝酸濃度(HNO_3) $< 4\text{M}$ において \tilde{K}_H はそれぞれ、

$$(1) \text{Ce}^{3+} - \text{HNO}_3 \text{系}, \quad \tilde{K}_H \approx 0.19$$

$$(2) \text{Ce}^{4+} - \text{HNO}_3 \text{系}, \quad \tilde{K}_H \approx 0.14$$

$$(3) \text{UO}_2^{2+} - \text{HNO}_3 \text{系}, \quad \tilde{K}_H \approx 0.16$$

となる。辻野ら¹²⁾は、 UO_2^{2+} との共存系で $\tilde{K}_H = 0.242$ を得ている。これは本実験からの計算値よりわずかに大きい値である。しかしながら、 Ce^{3+} あるいは Ce^{4+} との共存系における \tilde{K}_H の値は、見当らなかった。

2) 共存系における硝酸の分配平衡定数 (図2-8)

1) の金属イオン単独系の \tilde{K}_H と比較すると、共存系における硝酸の分配平衡定数 \tilde{K}_H は、共存する金属イオンの影響をかきつけられていることがわかる。特にこの影響は、 $\text{Ce}^{3+} - \text{UO}_2^{2+}$ の共存する場合の \tilde{K}_H に顕著にあらわれている。

また、前節の計算法では (HNO_3) $> 4\text{M}$ 以上になると、 \tilde{K}_H が一定とならず、今後さらに詳細な抽出機構および硝酸根 (NO_3^-) の取り扱いを検討する必要がある。

3) 金属イオン単独系における各金属イオンの分配平衡定数 (図2-9)

プラトニウムの模擬金属として選定したセリウムについては、TBPによる抽出の観点からプラトニウムの抽出挙動を模擬できることがわかる。しかし Ce^{4+} は抽出中に化学反応(有機相中で $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ への還元反応)をとむほうため、図2-9から明らかのように Ce^{4+} の分配平衡定数 $\tilde{K}_{Ce^{(w)}}$ は一定値を示さなかった。

また UO_2^{2+} の分配平衡定数 $\tilde{K}_{U^{(w)}}$ は、辻野ら¹²⁾によると $\tilde{K}_{U^{(w)}} = 11.0$ となり本実験からの計算値とほぼ一致している。

4) 多成分系における各金属イオンの分配平衡定数 (図2-10)

2)の場合と同様に、共存する金属イオンにより各金属イオンの分配平衡定数にかなりの相違がみられる。しかしながら、 UO_2^{2+} と共存する Ce^{4+} の分配平衡定数 $\tilde{K}_{Ce^{(w)}}$ がほぼ一定値を示すことおよび UO_2^{2+} の分配平衡定数 $\tilde{K}_{U^{(w)}}$ が硝酸濃度 (HNO_3) $3M$ において共存する金属イオンの影響を受けないことは注目すべきことである。

以上のことから、多成分系における各成分の分配平衡定数は、共存する金属イオンの影響を強く受けることが明らかとなった。つまり多種類のイオンを含む多成分系では、1成分の抽出が他成分の抽出に影響を与えることを示している。

さらに多成分系においては、前節の解析方法で硝酸根 (NO_3^-) の取り扱いに問題があるためかあるいはTBPとの抽出機構が変化するためか、高濃度の硝酸中では各成分とも分配平衡定数が一定値を示さなかった。

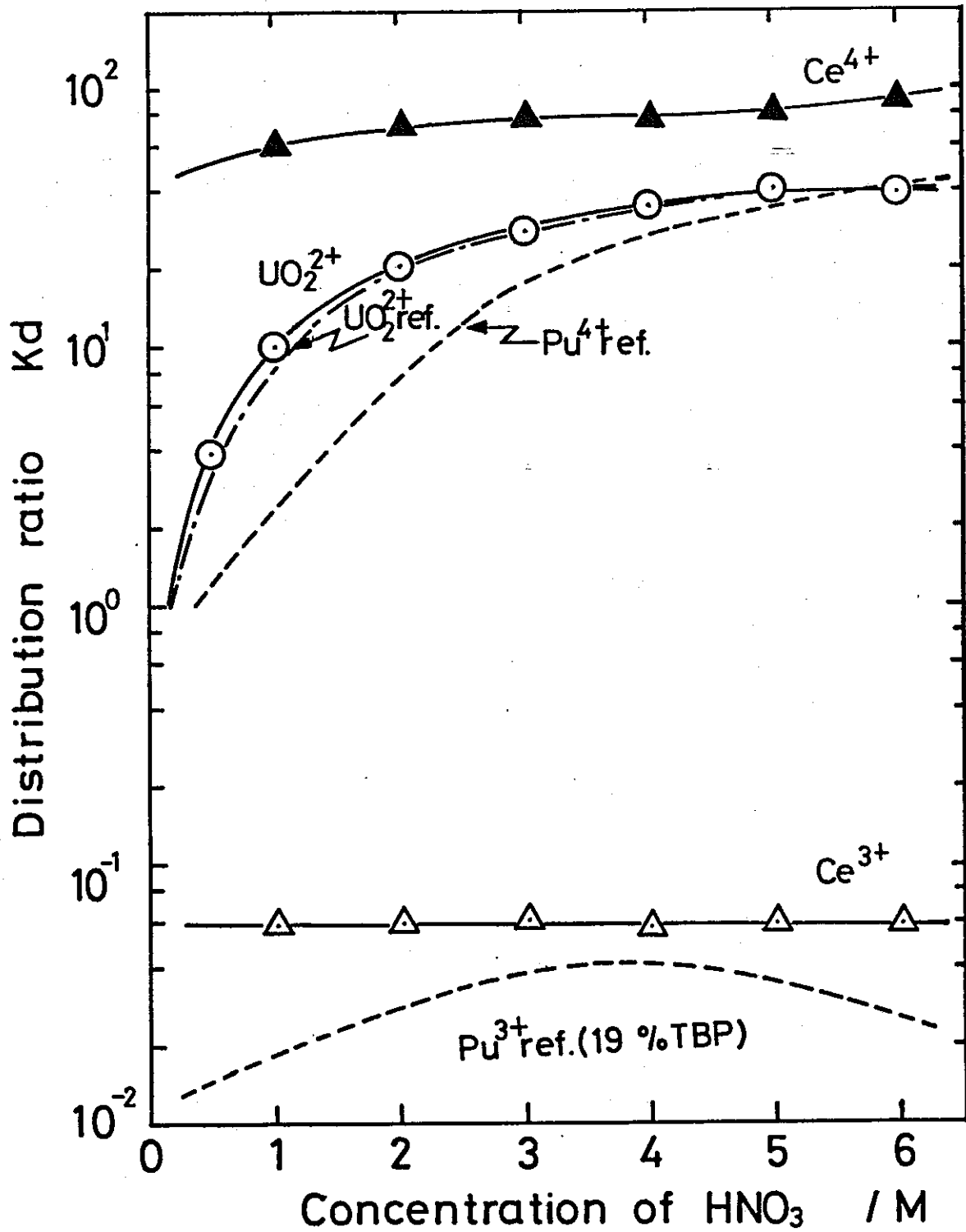


Fig. 2-1 Effect of HNO_3 concentration on the distribution ratio of 0.1M Ce^{3+} , Ce^{4+} and UO_2^{2+} in 30%TBP/Dodecane at room temperature

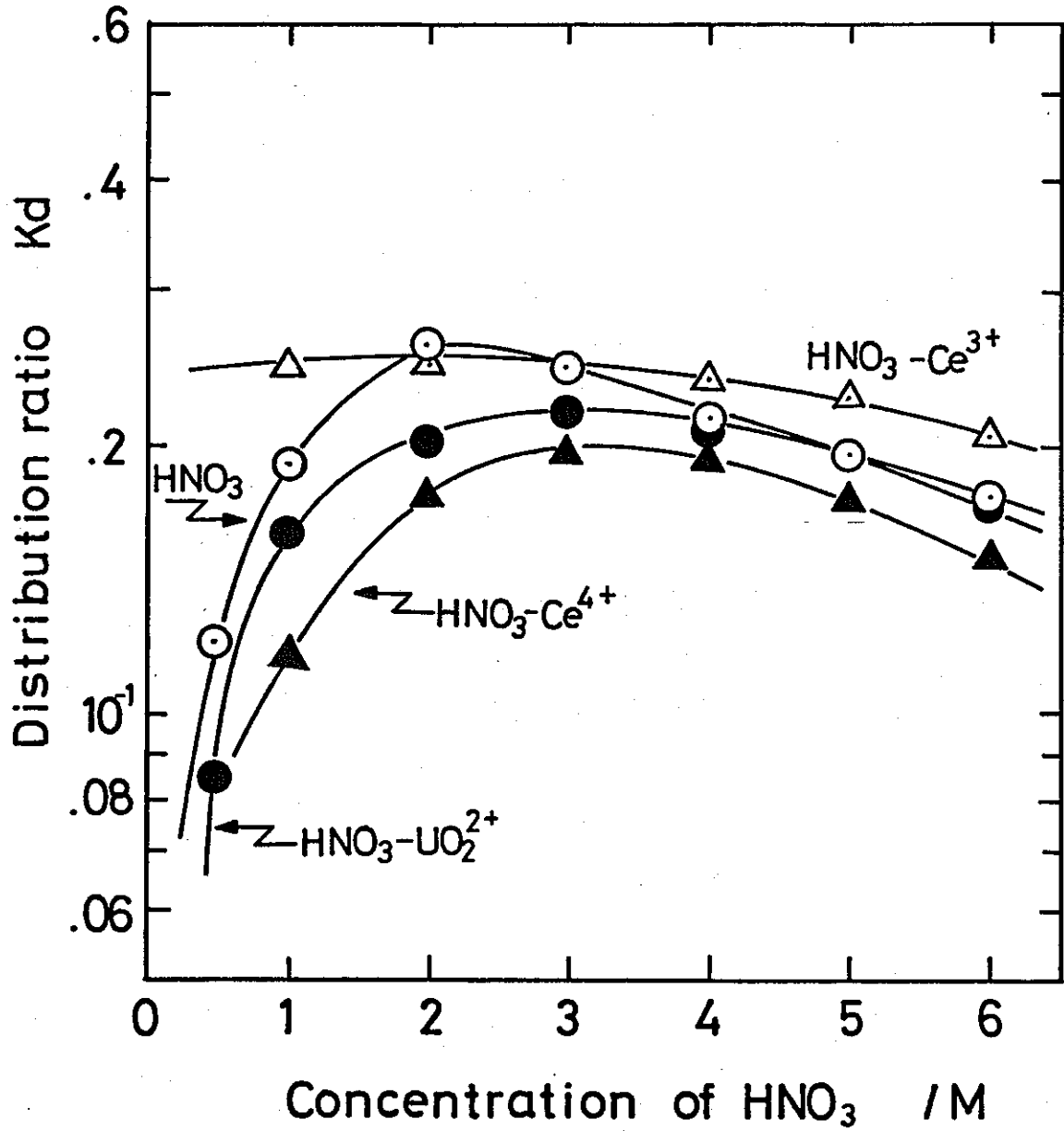


Fig. 2-2 Distribution ratio of HNO_3 between $\text{Me}^{n+}\text{-HNO}_3$ and 30%TBP/Dedecane

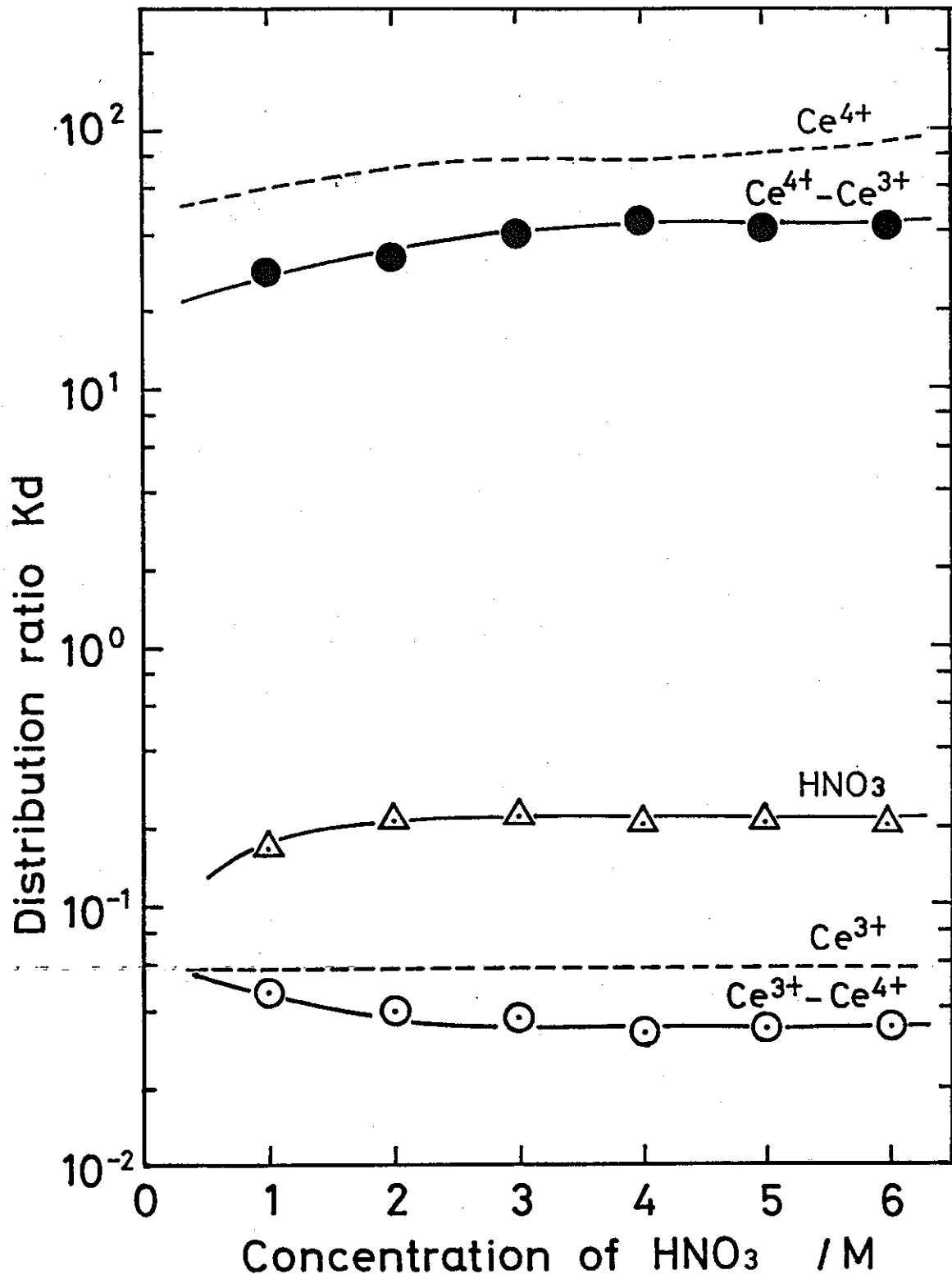


Fig. 2-3 Distribution ratio of Ce^{3+} , Ce^{4+} and HNO_3 between $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}-\text{HNO}_3$ and 30%TBP/Dodecane

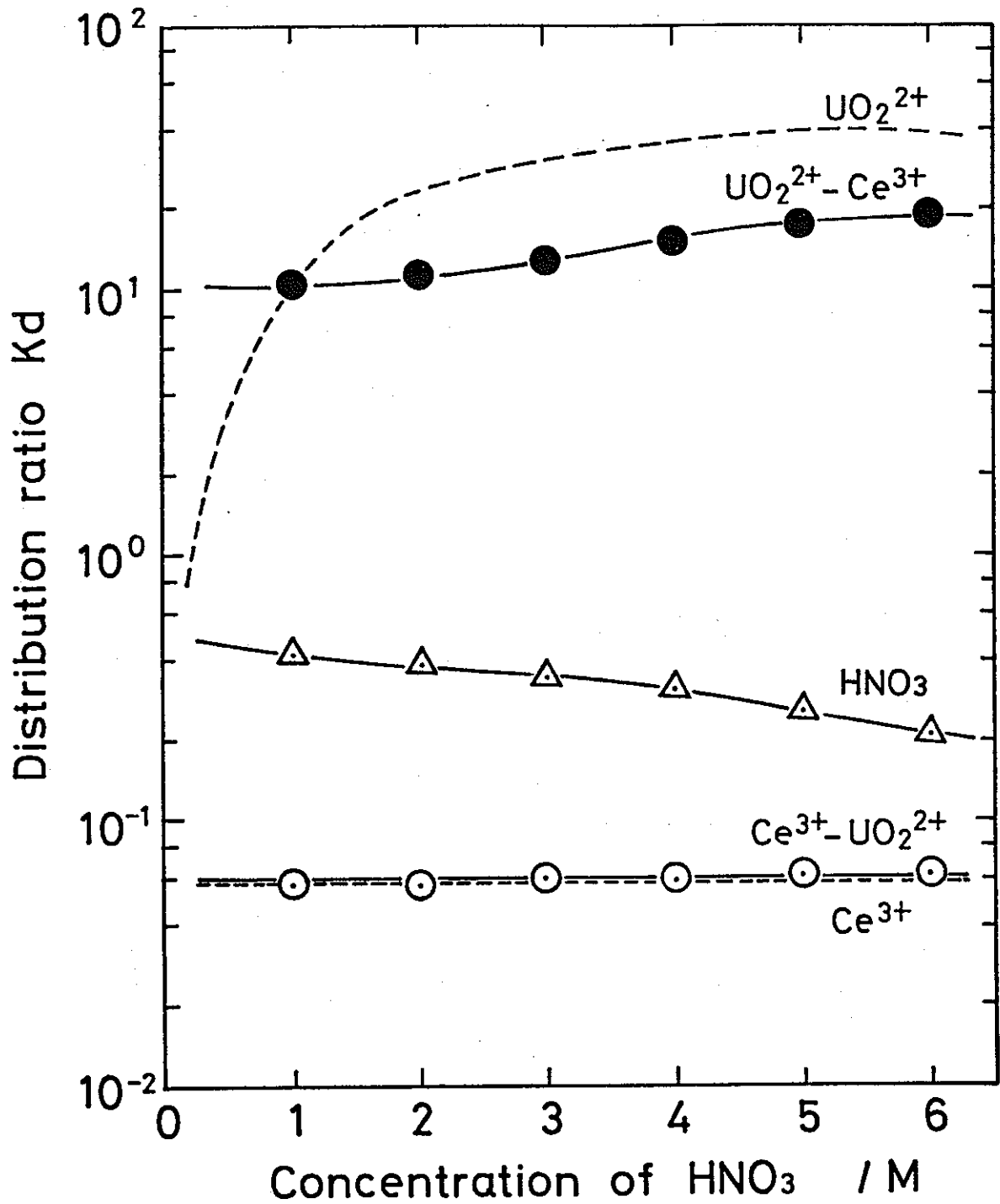


Fig. 2-4 Distribution ratio of Ce^{3+} , UO_2^{2+} and HNO_3 between $\text{Ce}^{3+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{HNO}_3$ and 30%TBP/Dodecane

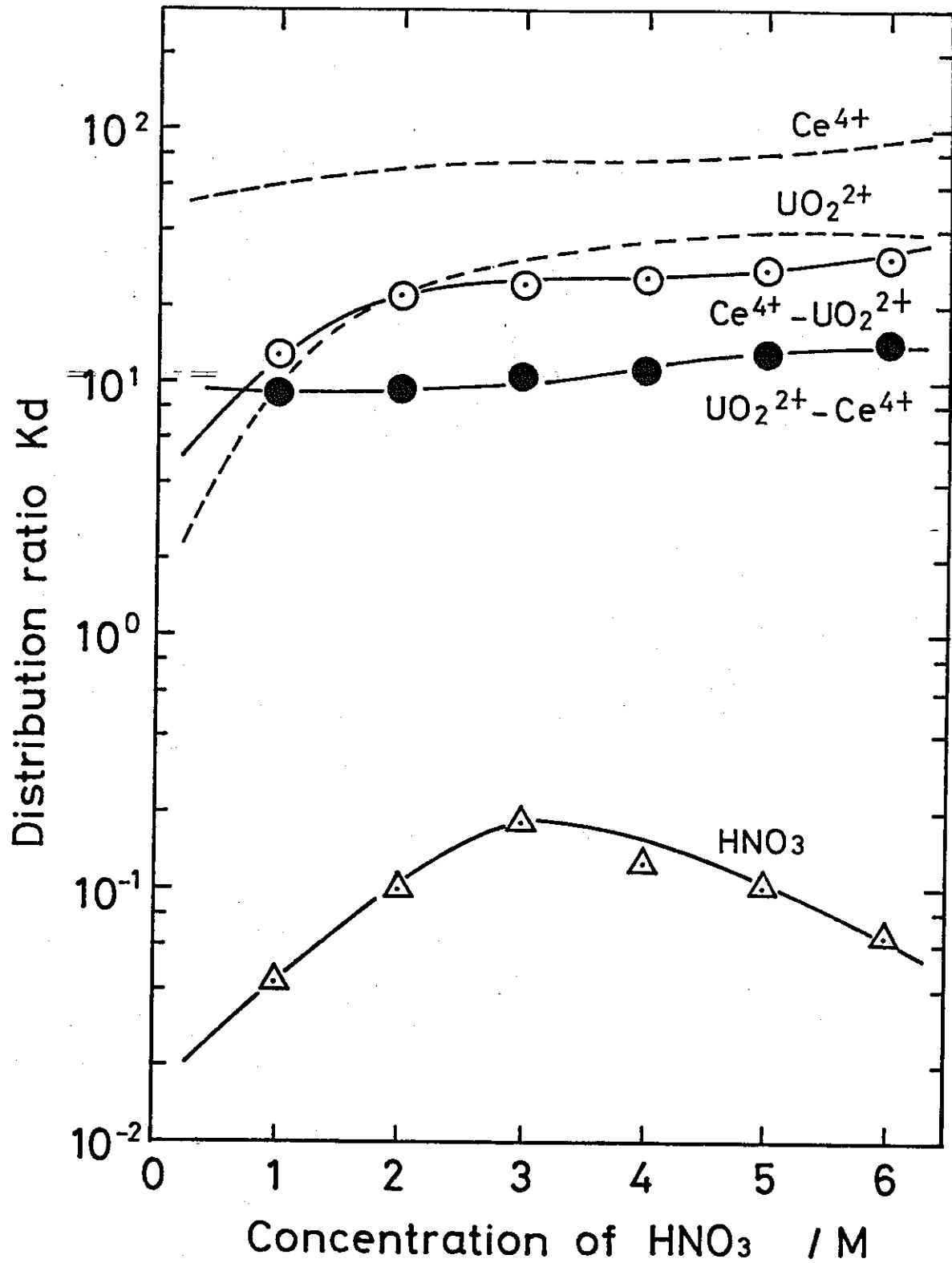


Fig. 2-5 Distribution ratio of Ce^{4+} , UO_2^{2+} and HNO_3 between $\text{Ce}^{4+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{HNO}_3$ and 30%TBP/Dodecane

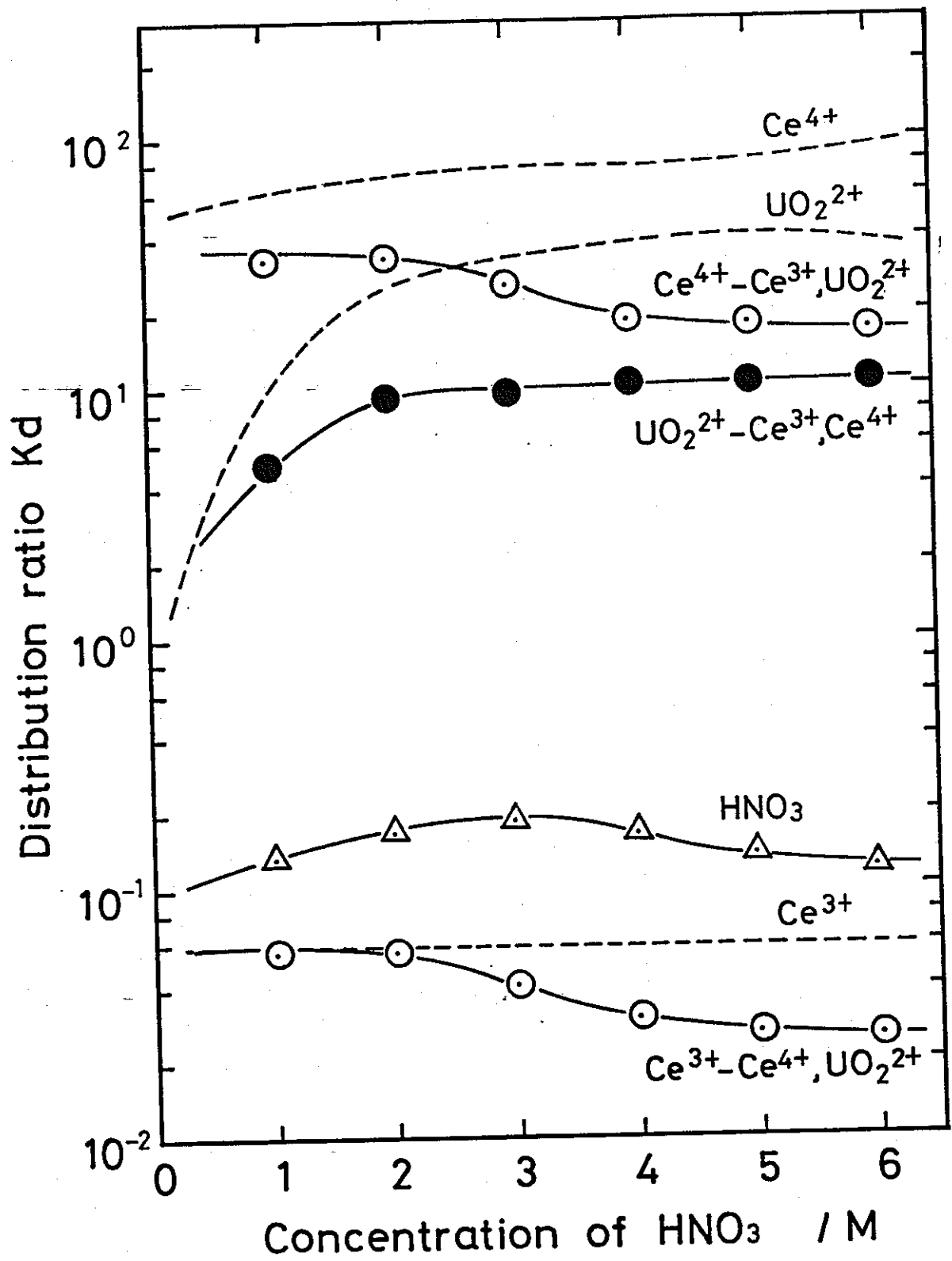


Fig. 2-6 Distribution ratio of Ce^{3+} , Ce^{4+} , UO_2^{2+} and HNO_3 between $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{4+}-\text{UO}_2^{2+}-\text{HNO}_3$ and 30%TBP/Dodecane

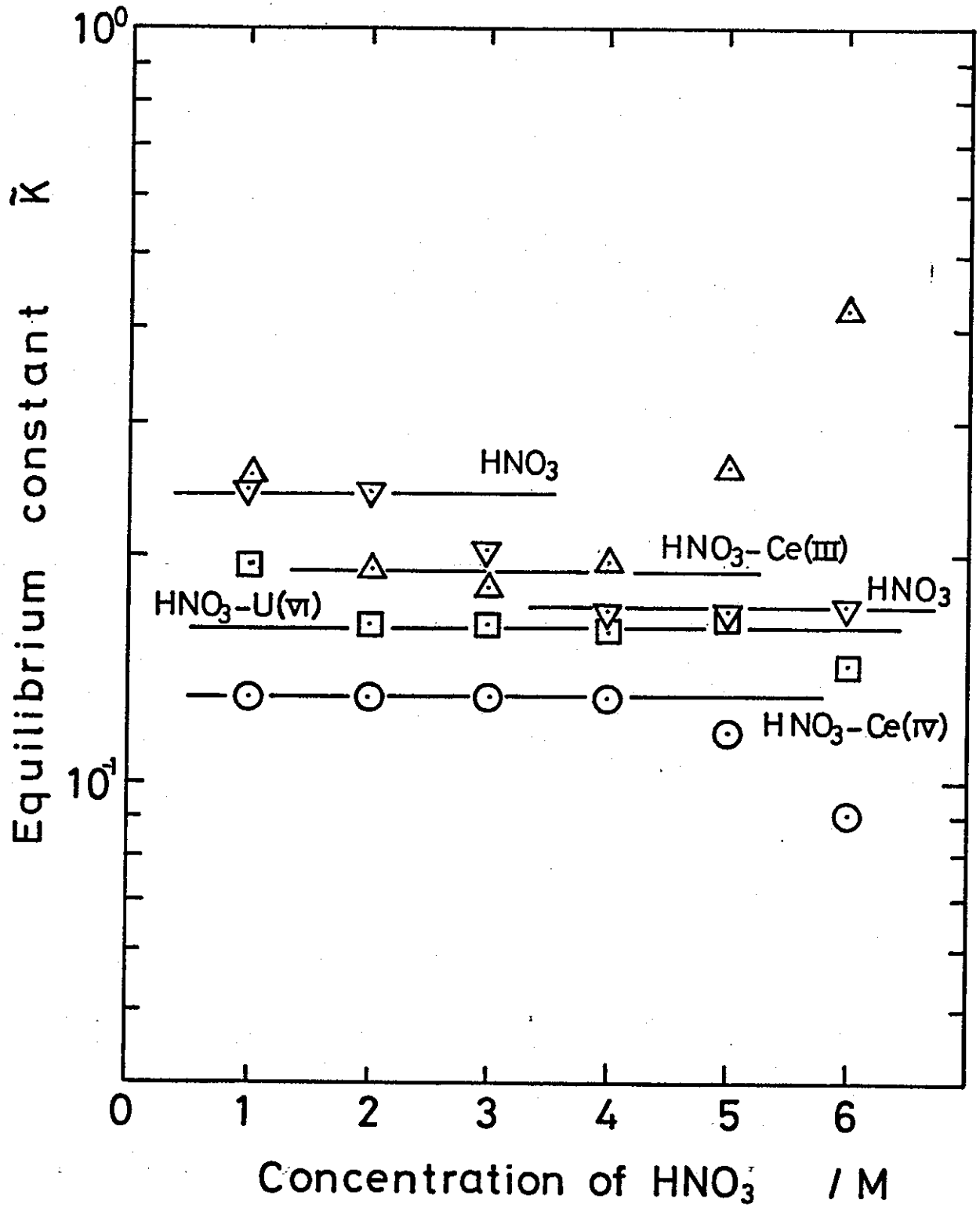


Fig. 2-7 Equilibrium constant for HNO_3

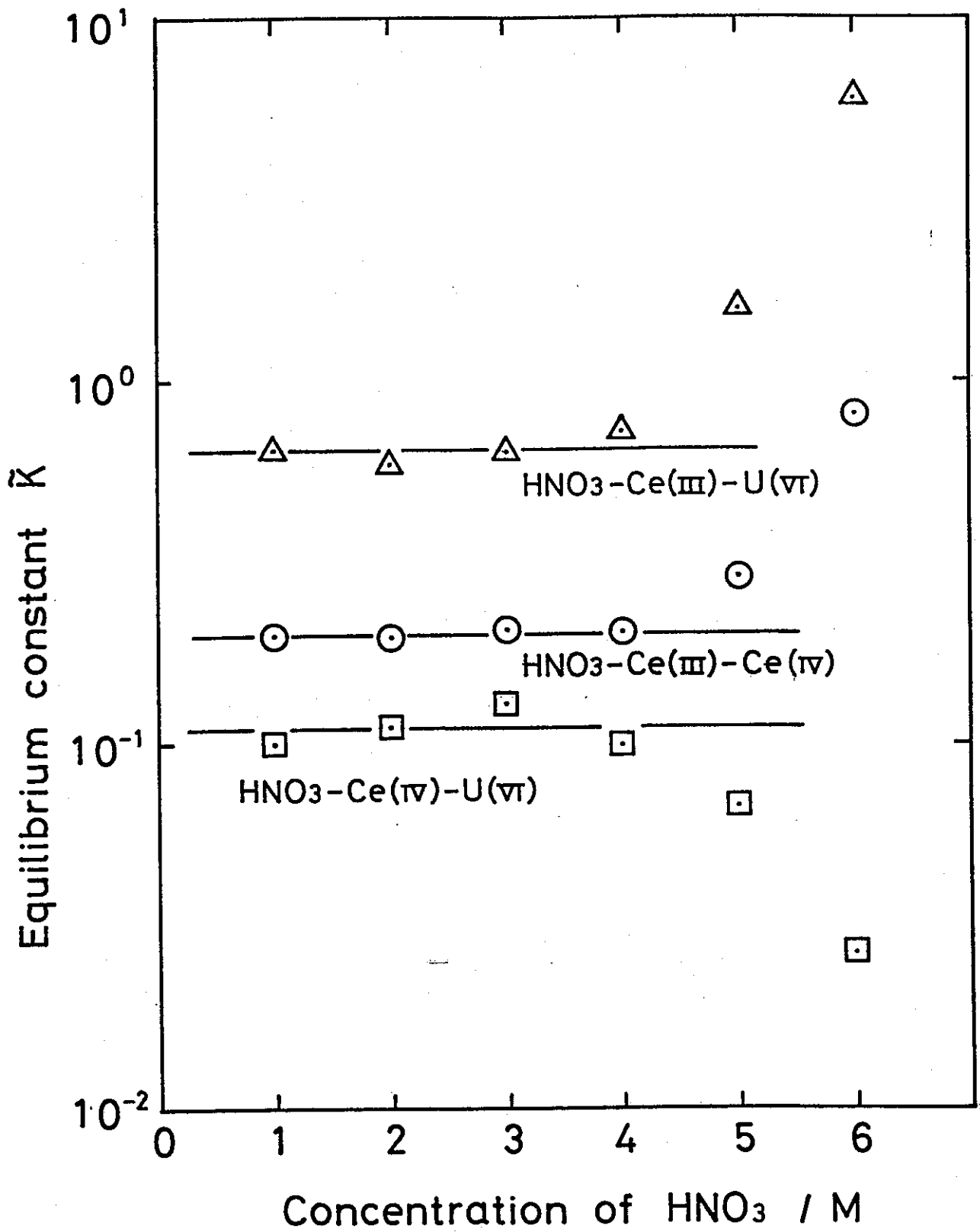


Fig. 2-8 Equilibrium constant for HNO_3

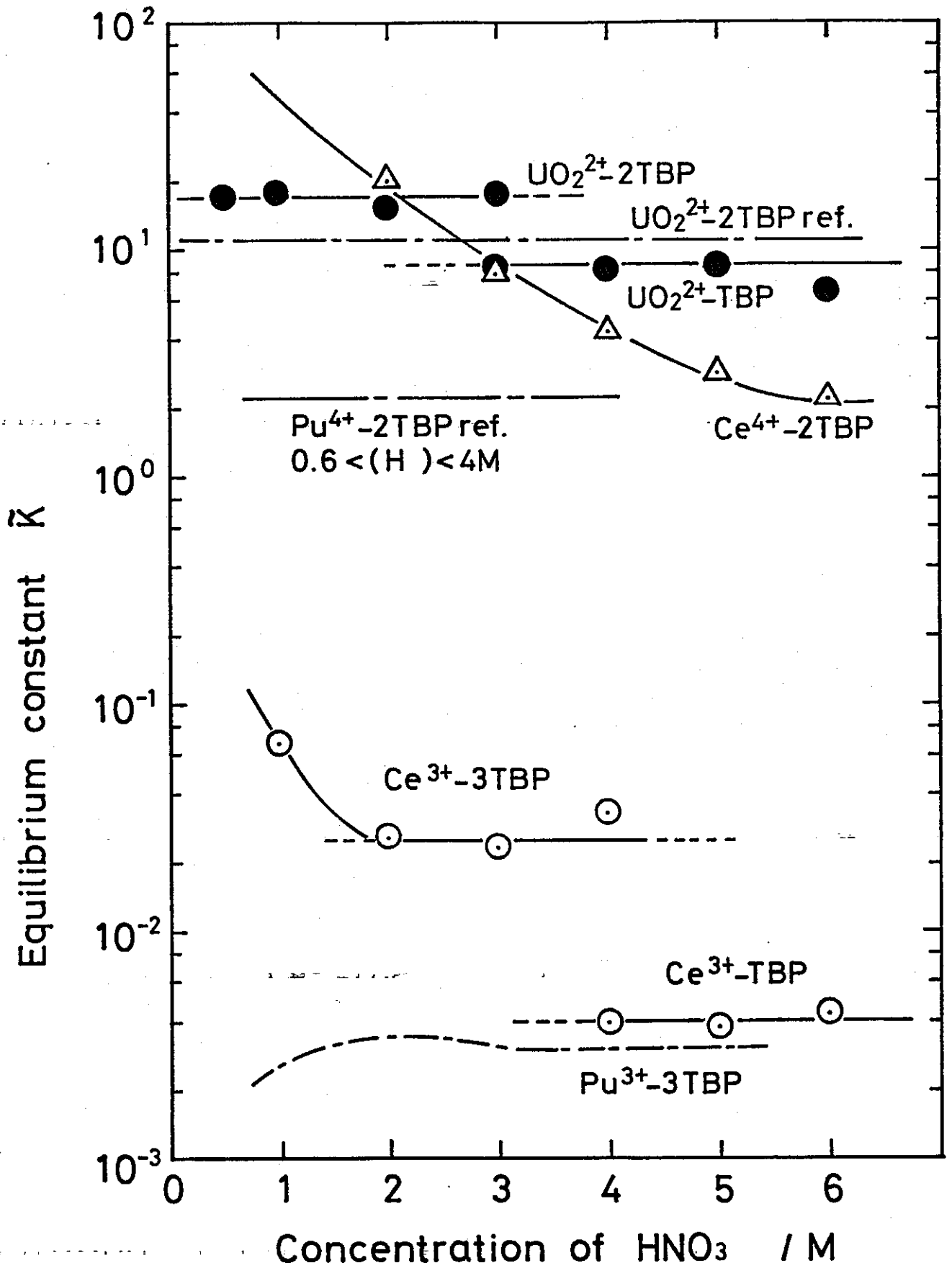


Fig. 2-9 Equilibrium constant for Me^{n+} ion

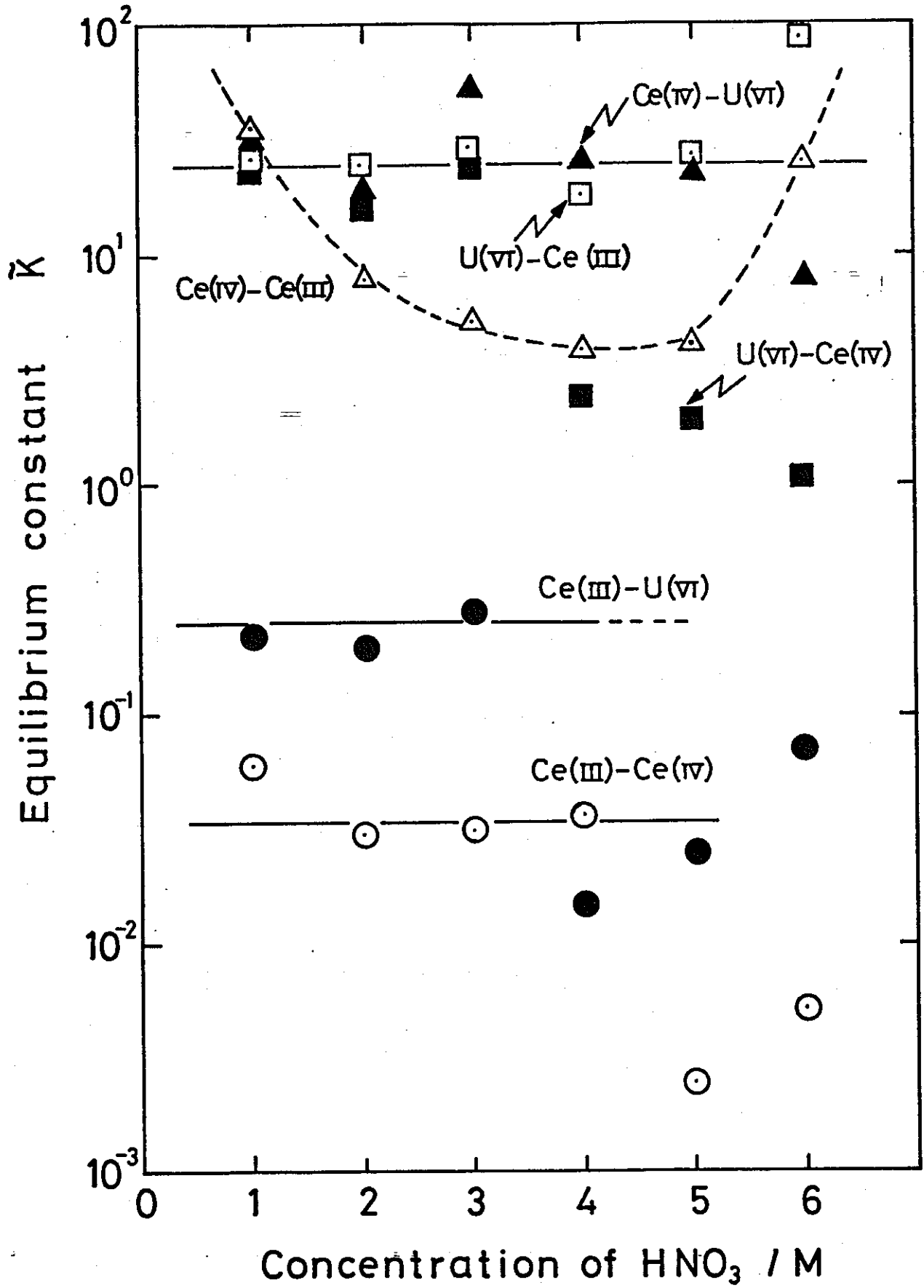


Fig. 2-10 Equilibrium constant for Men^+ ion

Table 2-1 Modeled metals for Plutonium

Metal	Me ⁿ⁺ or MeO _m ^{(n-2m)+}		Me(NO ₃) _n
U	U ³⁺	U ⁴⁺	UO ₂ (NO ₃) ₂ •6H ₂ O
	UO ₂ ⁺	UO ₂ ²⁺	
Pu	Pu ³⁺	Pu ⁴⁺	(Pu(NO ₃) ₃)
	PuO ₂ ⁺	PuO ₂ ²⁺	
Ti	Ti ²⁺	Ti ³⁺	————
V ³⁾	V ²⁺	V ³⁺	————
	VO ²⁺	VO ₂ ⁺	
Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ •9H ₂ O
Mn	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
Fe ²⁾	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O
Co	Co ²⁺	Co ³⁺	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
Cu ²⁾	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O
Ga	Ga ²⁺	Ga ³⁺	Ga(NO ₃) ₃ •nH ₂ O
Rh ^{1, 3)}	Rh ⁺	Rh ²⁺ Rh ³⁺	Rh(NO ₃) ₃ •2H ₂ O
Ag	Ag ⁺	Ag ²⁺ AgO ⁺	AgNO ₃
In	In ⁺	In ³⁺	In(NO ₃) ₃ •3H ₂ O
Sn	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sn(NO ₃) ₄
Ce	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ Ce(OH) ₂ ²⁺	Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O, Ce(NO ₃) ₃ •2(NH ₄ NO ₃)•4H ₂ O Ce(NO ₃) ₄ •2(NH ₄ NO ₃)•nH ₂ O
Sm	Sm ²⁺	Sm ³⁺	Sm(NO ₃) ₃ •6H ₂ O
Eu	Eu ²⁺	Eu ³⁺	————
Yb	Yb ²⁺	Yb ³⁺	Yb(NO ₃) ₃ •4H ₂ O
Au	Au ⁺	Au ³⁺	Au(NO ₃) ₃ •HNO ₃ •3H ₂ O
Hg ³⁾	Hg ⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ (NO ₃) ₂ •2H ₂ O, Hg(NO ₃) ₂ •0.5H ₂ O
Tl ⁴⁾	Tl ⁺	Tl ³⁺	TlNO ₃ , Tl(NO ₃) ₃
Pb	Pb ²⁺	Pb ⁴⁺	Pb(NO ₃) ₂

1) Rh⁺, Rh²⁺ の存在は十分に確認されていない

2) 不安定なイオン種が存在する

3) Hg(I) は不均化しやすい

4) Tl(III) は空気中で分解しやすい

5) 硝酸水溶液中での挙動が不明

Table 2-2 Distribuiton ratio of
Modeled metals

Metal	Distribution ratio D	
	25%TBP	100%TBP
U(VI)	1×10^1	4×10^1
Pu(III)	1×10^{-1} ²⁾	9×10^{-3}
(IV)	1×10^0 ²⁾	2×10^2
(VI)	3×10^{-1} ²⁾	6×10^1
V(?)	—	1×10^{-2}
Mn(II)	—	2×10^{-3}
Fe(III)	2×10^{-4}	7×10^{-3}
Co(?)	—	1×10^{-3}
Cu(II)	—	9×10^{-3}
Ag(?)	2×10^{-3}	2×10^{-2}
Sn	—	—
Ce(III)	1×10^{-3}	2×10^{-1}
Au(III)	3×10^1	4×10^3
Hg(II)	5×10^{-1}	2×10^0
Tl(III)	—	2×10^{-1}
Pb(?)	—	1×10^{-2}

1) 原研 JAERI 1047 pp12,13 の図から概算して
2M HNO₃ における値を示す

2) 19% TBP / kerosene

Table 2-3 Redox system and redox potential for Modeled metals

Metal	Redox system	Redox potential/V	Modeled for
U	U^{4+}/U^{3+}	-0.61	
	UO_2^{2+}/UO_2^+	0.05	
	UO_2^+/U^{4+}	0.62	
	UO_2^{2+}/UO_2^+	0.33	
Pu	PuO_2^{2+}/PuO_2^+	0.93	
	Pu^{4+}/Pu^{3+}	0.97	
	PuO_2^{2+}/Pu^{4+}	1.04	
	PuO_2^+/Pu^{4+}	1.15	
V	VO^+/V^{2+}	0.13	U
	VO^{2+}/V^{3+}	0.34	U
Mn	Mn^{3+}/Mn^{2+}	1.51	Pu
Fe	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0.77	Pu
Cu	Cu^{2+}/Cu^+	0.15	U
Rh	Rh^{2+}/Rh^+	0.60	U or Pu
	Rh^{3+}/Rh^+	1.20	Pu
Sn	Sn^{4+}/Sn^{2+}	0.15	U
Ce	Ce^{4+}/Ce^{3+}	1.44	Pu
Au	Au^{3+}/Au^+	1.40	Pu
Hg	Hg^{2+}/Hg^+	0.92	Pu
Tl	Tl^{3+}/Tl^+	1.25	Pu
Pb	Pb^{4+}/Pb^{2+}	1.69	Pu

Table 2-4 Extraction mechanism of Metal ion
in TBP/Dodecane

Metal	n	m(ref.)	m(obs.)
U ⁴⁺	4	2	—
UO ₂ ²⁺	2	2	2, 1 ¹⁾
Pu ³⁺	3	3	—
Pu ⁴⁺	4	2	—
Ce ³⁺	3	3	3, 1 ²⁾
Ce ⁴⁺	4	—	2

1) HNO₃ ≥ 3 M

2) HNO₃ ≥ 4 M

Extraction Mechanism



Table 2-5 Extraction mechanism
of HNO₃ in TBP/Dodecane

HNO ₃	m(obs.)
HNO ₃ only	1
HNO ₃ -UO ₂ ²⁺	1
HNO ₃ -Ce ³⁺	1
HNO ₃ -Ce ⁴⁺	2

Extraction Mechanism



3. 電解還元・抽出速度の測定および解析

パルスカラム型電解還元・抽出装置内では、多成分系(複数の金属イオンが共存するような)の分散液滴抽出となる。そこで本章では、抽出速度の測定および解析を取り扱う上で、その基礎的知見となり得る単一液滴および分散液滴抽出実験により各成分の抽出速度を測定し、そのモデル解析を行う。

3-1. 実験条件の設定

抽出速度および逆抽出速度の測定を行うために、実験装置として単一液滴、分散液滴発生装置の使用を考慮して、

- 1) 抽出および逆抽出におよぼす体積比 (V_{aq}/V_{org})
- 2) 分配平衡基準の抽出および逆抽出速度

の実験を行い、基礎的知見および操作条件を検討した。

まず1)の実験では、体積比(V_{aq}/V_{org})を1~80の範囲で変化させ、 HNO_3 , UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} -30%TBP/Dodecane系における Forward および Reverse Extraction の分配比を測定した(図3-1)。Forward Extraction については、体積比の増大とともに分配比は小さくなる傾向を示し、(V_{aq}/V_{org}) ≥ 20 においてほぼ一定値となる。その際の各成分の分配比は $K_{d(\text{Ce(III)})} \approx 0.05 \sim 0.065$, $K_{d(\text{Ce(IV)})} = 6.80$ および $K_{d(\text{U(III)})} = 1.15$ である。

また Reverse Extraction では、体積比の増大に対して Ce(III) および Ce(IV) の分

配比は大きく、 $(V_{02}/V_{01}) \geq 40$ で $K_{dCe(III)} \approx 1$, $K_{dCe(IV)} \approx 18$ である。しかしながら、 $U(VI)$ の分配比は $(V_{02}/V_{01}) \leq 10$ まで $K_{dU(IV)} = 19.0$ の一定値、さらに $(V_{02}/V_{01}) \geq 40$ では $K_{dU(IV)} \approx 7$ とほぼ安定する。

このように分配比は体積比 (V_{02}/V_{01}) に依存しているが、各成分とも $(V_{02}/V_{01}) \geq 40$ で Forward および Reverse Extraction の分配比は、ほぼ一定となる。

ここで、Forward および Reverse Extraction の分配比は、

Forward Extraction, $A_2 \longrightarrow O_2$ について;

$$K_d = \frac{(V_{02}/V_{01}) E}{100 - E} \quad (3-1)$$

Reverse Extraction, $O_2 \longrightarrow A_2$ について;

$$K_d = \frac{100 - E}{(V_{02}/V_{01}) E} \quad (3-2)$$

で算出できる。

次に2)の実験として、 Ce^{3+} , Ce^{4+} および UO_2^{2+} の分配比におよぼす振り混ぜ時間の影響を図3-2に示す。振り混ぜ時間に対する抽出速度は、Forward および Reverse Extraction において $Ce^{4+} > UO_2^{2+} > Ce^{3+}$ の順になる。さらに各成分とも振り混ぜ時間は、100秒以上でほぼ一定の分配比を示す。

本実験で使用する抽出装置では、有機相の分散時間が5秒以内であることから、各成分の分配が平衡に達するまでに抽出速度の測定が行えることが明らかとなった。

3-2. 単一液滴法による抽出速度の測定および解析

本節では単一液滴発生装置により各成分の抽出速度を測定し、そのモデル解析から抽出機構および抽出速度の検討を行う。

3-2-1. 実験方法

使用した実験装置の概略図を図3-3に示す。ここで、生成した液滴の捕集は有機相-水相の接触界面積を一定 (0.20 cm^2) にして、液滴捕集時の物質移動効果を小さくし終端効果が一定となるようにした。

実験操作としては、有機相を微量定量ポンプで抽出塔内の静止水相中にノズル(内径 0.10 および 0.15 cm) により供給した。さらに水相はテフロンストッパーからマイクロシリンジにより、有機相は液滴捕集器によりそれぞれサンプリングした。

抽出速度の測定は、Forward Extraction の場合は連続相に HNO_3 、 HNO_3 - UO_2^{2+} 、 HNO_3 - Ce^{4+} および HNO_3 - Ce^{4+} - UO_2^{2+} 系を、分散相に 30% TBP/kerosene を使用した。Reverse Extraction の場合は連続相に HNO_3 を、分散相に HNO_3 、 HNO_3 - UO_2^{2+} および HNO_3 - Ce^{4+} を 30% TBP/kerosene にローティングした系を使用した。なお、塔長を $3 \sim 18 \text{ cm}$ まで変化させ液滴上昇時間を調整した。この液滴上昇時間は、生成した液滴がノズルを離れて液滴捕集器に到達するまでの時間とした。さらに液滴径は有機相の捕集体積と液滴固数の関係から算出した。

また各成分の物質収支をとるために、各相の定量分析にはアルカリによる電位差滴定法を使用した。その際、分析試料として、水相はそのサンプリング溶液を、有機相はサンプリング溶液を 2M HNO₃ でストリップングした水相をそれぞれ使用した。

3-2-2 モデル解析の誘導

本研究では、Lewis および Whitman の気-液境膜を取り扱った二重境膜説を液-液系に適用し、さらに下図に示すように溶液本体と境膜との濃度分布を直線で近似することによりモデル解析を試みた。

Forward Extraction の場合、抽出速度 V_r はそれぞれ境膜内において、

水相液境膜では；

$$V_r/A = k_{lc} (C_c - C_i) \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (3-3)$$

有機相液境膜では；

$$V_r/A = k_{ld} (C_{di} - C_d) \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (3-4)$$

となる。

さらに液-液界面では瞬時に平衡が成り立つと仮定し、水相濃度 C_c および有機相濃度 C_d の分配平衡時濃度をそれぞれ C_c^* および C_d^* とすると、

$$C_d^* = K_d C_c \quad (3-5)$$

$$C_d = K_d C_c^* \quad (3-6)$$

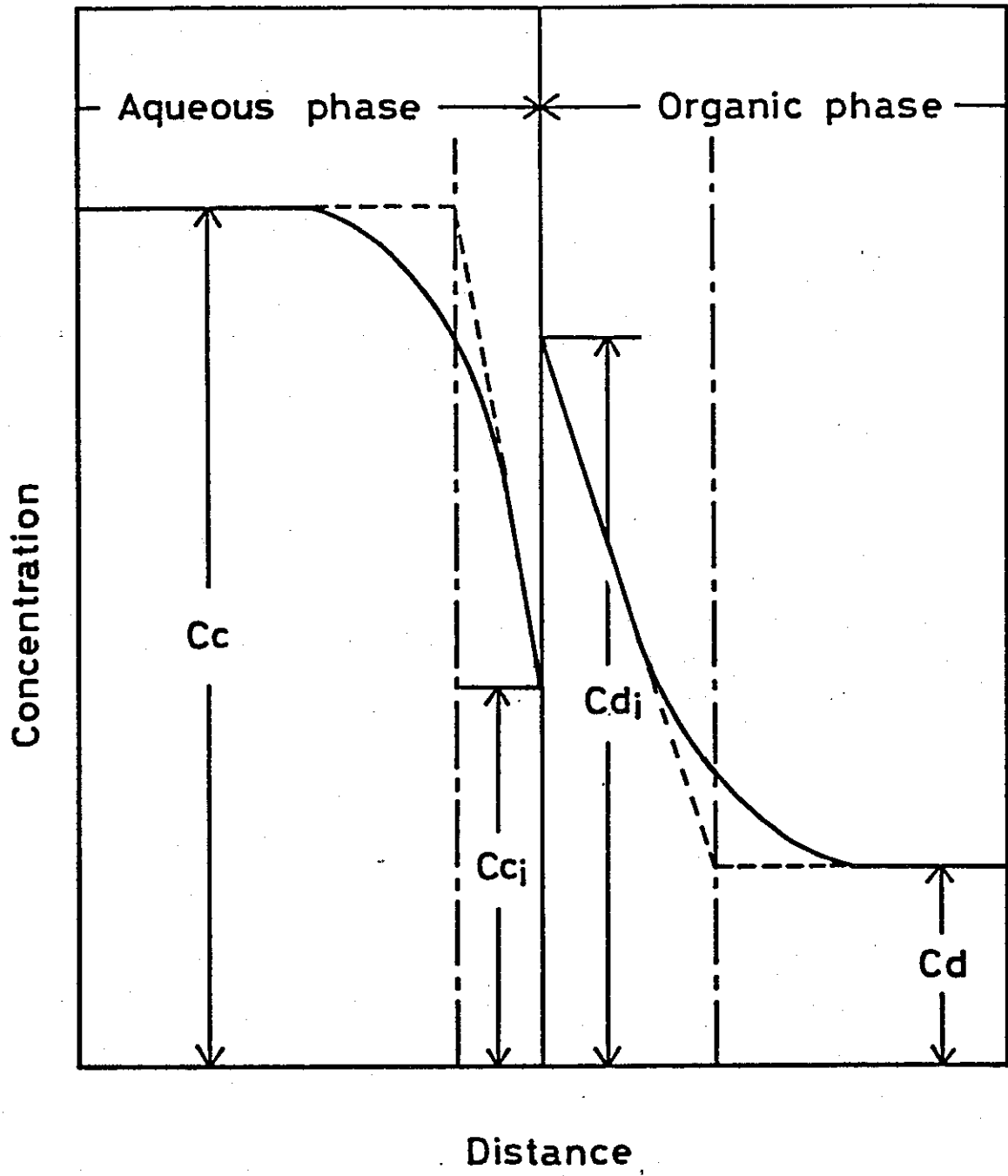


Fig. Double film theory

と表わせる。

また(3-3)および(3-4)式を有機相濃度基準、水相濃度基準でそれぞれ表現すると、

$$\frac{V_v}{A} = \frac{C_d^* - C_d}{\frac{K_d}{k_c} + \frac{1}{k_d}} \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (3-7)$$

$$\frac{V_v}{A} = \frac{C_c - C_c^*}{\frac{K_d}{k_c} + \frac{1}{k_d}} \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) \quad (3-8)$$

が得られる。

一方、総括物質移動係数 k_d あるいは k_c は次のようにあらわせる。

有機相側総括物質移動係数 k_d ;

$$\frac{1}{k_d} = \frac{K_d}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (3-9)$$

水相側総括物質移動係数 k_c ;

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{K_d k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (3-10)$$

本実験範囲内では水相濃度の変化が無視できるため、(3-7)および(3-9)式を使用して解析を行った。

次に、(3-9)式で表現できる総括物質移動係数の誘導を自然上昇時の単一液滴に対して使用する。

まず単一液滴が上昇開始してから微小時間 dt_r における物質収支の関係

から,

$$-d(vC) = K_d A (C_d^* - C_d) dt_r \quad (3-11)$$

が得られる。また生成した液滴の体積 < 水相の体積より、液滴が完全な球形であると仮定すると,

$$-\frac{dC_d}{(C_d^* - C_d)} = \frac{6}{d} K_d dt_r \quad (3-12)$$

となる。

ここで、上昇時間 t_r における瞬時の総括物質移動係数 K_d が t_r のべき関数であるとすると,

$$K_d = K_{d0} t_r^n \quad (3-13)$$

さらに(3-13)式を(3-12)式に代入し、 $t_r=0$ のとき $C_d=C_{d1}$ 、 $t_r=t_r$ のとき $C_d=C_{d2}$ の条件で積分すると,

$$-\ln \frac{(C_d^* - C_{d2})}{(C_d^* - C_{d1})} = \frac{6}{d} \int_0^{t_r} K_d dt_r = \frac{6}{d} \cdot \frac{1}{n+1} K_{d0} t_r^{n+1} \quad (3-14)$$

となる。

以上の解析から、Forward Extractionにおける K_d および V_v は(3-15)、(3-16)

式であらわせる。

$$K_d = \frac{(n+1)d}{6t_r} \ln \left\{ \frac{(C_d^* - C_{d2})}{(C_d^* - C_{d1})} \right\} \quad (\text{cm/sec}) \quad (3-15)$$

$$V_v = A K_d (C_d^* - C_{d2}) \quad (\text{mol/sec}) \quad (3-16)$$

同様な手法により、Reverse Extractionの場合も K_d および V_r は、

$$K_d = - \frac{(n+1) \bar{d}}{6 \tau r} \ln \left\{ \frac{(C_{d2} - C_d^*)}{(C_{d1} - C_d^*)} \right\} \quad (3-17)$$

$$V_r = A K_d (C_{d2} - C_d^*) \quad (3-18)$$

となる。

3-2-3 各成分の総括物質移動係数および抽出速度の比較・検討

前節のモデル解析により、多成分系に関して各成分の総括物質移動係数および抽出速度の計算式を誘導した。また本抽出実験では実際の再処理における分配工程を想定し、意図的に各成分の濃度差の大きい系を取り扱った。

ここでは次の

- 1) 生成した液滴の上昇距離 h と上昇時間 t_r との関係
- 2) パラメータ n の決定
- 3) 各成分の総括物質移動係数 K_d
- 4) 各成分の抽出速度 V_v

について検討した。

1) 生成した液滴の上昇距離 h と上昇時間 t_r との関係

物質移動が存在する条件において、各系について上昇距離 h と上昇時間 t_r の測定値を \log - \log プロットし、図3-4~6に示す。各図中の測定値は、生成した液滴150~300個(この範囲は各成分の定量分析を十分な精度で行うためである)の平均値を示している。生成した液滴の自然上昇において、 $h > 4\text{cm}$ で終端速度に達していることがわかる。また生成した液滴径の変化に伴って $h \sim t_r$ の関係も変化し、液滴径が大きくなると、 h はわずかに小さくなる傾向が見られ、当然終端速度に達する h も小さくなる。図3-4~6から明らかなように、各成分の h と t_r の関係は

ほぼ一致している。これは各系の密度差が非常に小さいことから、生成した液滴に作用する力が各成分ともほとんど変わらないためである。

2) パラメータ n の決定

本研究では、表3-1, 2 に示すように、各系とも初期濃度、液滴生成時間および液滴径を一定にしているため、生成した液滴がノズルから離れた直後の濃度は、各系において一定とみなすことができる。そこで(3-14)式より $-\ln(Cd^* - Cd_2 / Cd^* - Cd_1)$ と t_r の関係を $\log - \log$ プロットし、その勾配 m を求めた。その際に得られた勾配 m およびパラメータ n を表3-3 に示す。

ここで $n=0$ においては(3-13)式から K_d が上昇時間 t_r に関係なく一定値を示すことがわかる。

3) 各成分の総括物質移動係数 K_d

2) において総括物質移動係数 K_d は液滴上昇時間 t_r のべき関数で表わされるとして、パラメータ n の決定を行った(表3-3)。このパラメータ n を使用して各成分の総括物質移動係数 K_d を算出し、まとめて表3-4 に示す。

本実験はほとんど終端速度に達している範囲で行ったため、 K_d は上昇時間 t_r に関係なく一定値を示している。このことは、一般に生成した液滴の加速上昇中での内部循環流が、終端速度に達してもただちに減少しないで慣性によりなお存在しているためと考えられている。

しかしながら、表3-4から明らかなように液滴の上昇時間 t_r の増大とともに K_d が変化する場合もある。このような現象は次のように考えると説明できるが、 Ce^{4+} に関しては抽出中の化学反応も考慮しなければならない。まず生成した液滴は、ノズルから離れて終端速度に達するまで加速抵抗により内部循環流が強められ界面の攪乱も激しくなるが、終端速度に達したのちはこれが減衰する傾向にあることから、 K_d は t_r とともに減少する。

4) 各成分の抽出速度 V_v

多成分系における各成分の抽出速度 V_v と液滴上昇時間 t_r の関係を図3-7-9に示す。

(1) 硝酸の抽出速度 (図3-7)

図3-7から明らかなように、終端速度に達する液滴上昇時間 $t_r > 0.4 \text{ sec}$ では硝酸の抽出速度は t_r に関係なくほぼ一定値を示している。

しかしながら、共存する金属イオンの影響を受けるため硝酸の抽出速度に相違が見られる。

(2) 各金属イオンの抽出速度 (図3-8)

Ce^{4+} および UO_2^{2+} の単独系における各金属イオンの抽出速度と両金属イオンの共存する場合の抽出速度を比較すると、後者では有機相中で Ce^{4+} の還元生成物である Ce^{3+} の逆抽出が関与するために、 UO_2^{2+} の抽出速度は見掛け上小さくなる。

この事実を説明するために、 Ce^{4+} - UO_2^{2+} 共存系における Ce^{4+} および UO_2^{2+} の抽出速度の液滴上昇時間に対する挙動をモデル化して 図3-10に示した。このモデルから Ce^{4+} の抽出は液滴生成過程で急激に起こり、液滴上昇時では有機相中で $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ の還元反応で生成した Ce^{3+} の逆抽出がかなり進行していることがわかる。

(3) 各金属イオンの逆抽出速度 (図3-9)

Ce^{4+} は、液滴上昇時間 t_r に対する逆抽出速度が大きいことから、移動量も大きくなる。しかし UO_2^{2+} は Ce^{4+} と逆の傾向を示しており、逆抽出されにくいことがわかる。

このことはウラン・セリウムの電解還元・抽出分離機構を考える際に好都合となる。

3-3 分散液滴法による抽出速度の測定および解析

前節では単一液滴の自然上昇時における多成分系の抽出を取扱い、各成分の抽出速度の基礎的知見を得たが、さらにこの実験の拡張として分散液滴による多成分系での各成分の抽出速度測定およびそのモデル解析を行った。

まず抽出装置内における2液相の流動特性を把握することにより、パルスカラム抽出装置での各成分の抽出速度の検討に必要な知見を得るこ

とも試みた。

3-3-1 実験方法

図3-11に分散液滴抽出装置の概略図を示す。使用する連続相は流量計を経て抽出塔内に流入させた。一方、分散相は流量計を経て電磁弁により脈動状に塔下部へ流入させ、目皿から分散液滴を発生させた。ここで、両相界面の位置は界面調節器により、また電磁弁の作動(ON-OFF)時における分散相流速の変動防止は圧力調節塔によりそれぞれ行った。

抽出塔は内径6.0cm、塔長25.0cmのガラス製である。使用した溶液の物性値および目皿の孔径、孔数、開孔率をそれぞれ表3-5,6に示す。溶液のサンプリングは定常状態に達した後、連続相の入口、出口および分散相の出口で行った。

また定量分析法としてアルカリによる電位差滴定法を使用し、各成分の物質収支をとった。

3-3-2 モデル解析の誘導

分散液滴抽出装置の性能評価として、一般的には容量係数およびHTUを使用している。

そこで本実験では、抽出塔内での流動特性および物質移動に関する

基礎的知見を得るために、ホールドアップ、液滴径、容量係数 および HTU をパラメータとして測定値を解析した。

各パラメータの算出法をまとめると次のようになる。

1) 分散相ホールドアップ ϕ_d の算出法

ホールドアップ ϕ_d は連続相中に占める分散相の割合と定義され、抽出塔内での両相の接触面積に影響を与える。実験的には両相界面の位置変化から求められるが、本研究では分散相流量と液滴の平均塔内滞留時間を測定し次式から算出した。

$$\phi_d = \frac{Q \cdot \theta}{V_c} \quad (3-19)$$

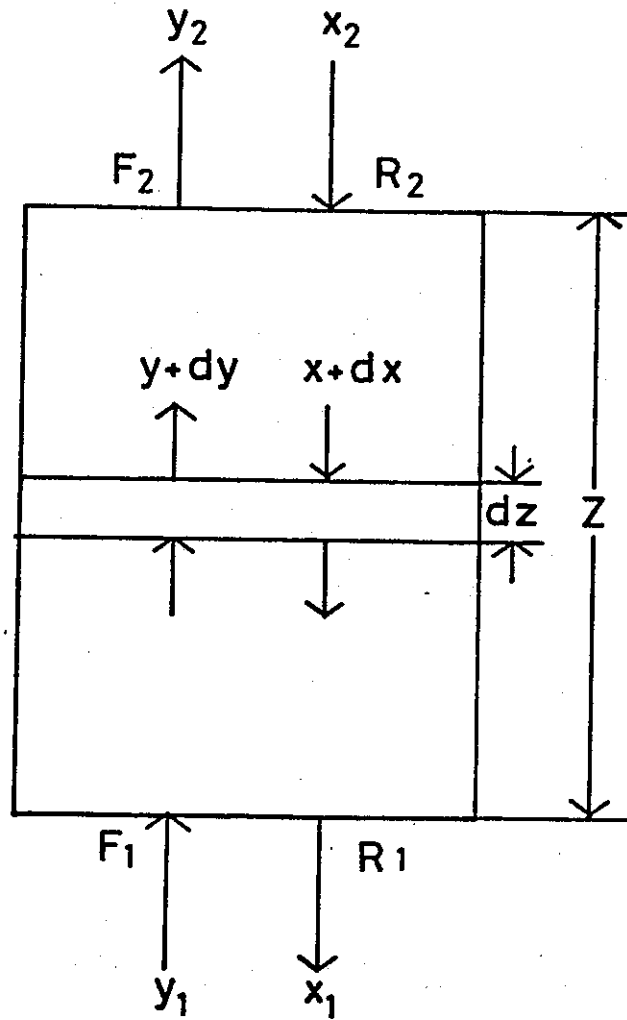
2) 分散相液滴径 \bar{d} の算出法

目皿孔から発生する分散相液滴の直径 \bar{d} は、溶液の物性値を使用する Haywarth-Treybal の式から求めた。

$$\begin{aligned} v_p + 0.317 \times 10^{-9} v_p^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_d u_0^2}{\Delta P} \\ = 2.10 \times 10^{-4} \frac{\bar{d}}{\Delta P} + \frac{0.388 \times 10^{-2} \bar{d}^{-1.12} u_0^{0.547} \mu_c^{0.279}}{\Delta P^{1.15}} \quad (3-20) \end{aligned}$$

3) 容量係数 $K_d a$ および HTU の算出法

実験結果の解析に、下図のような塔式向流微分抽出モデルを取扱う。



その際の移動量 dN を二重境膜説により、また $(y^* - y)$ を流括駆動力とすると次式が得られる。

$$dN = K_d a dz (y^* - y) = d(F_y) \quad (3-21)$$

ここで

$$d(F_y) = F(1-y) d\left(\frac{y}{1-y}\right) = F_i \cdot \frac{dy}{(1-y)^2} \quad (3-22)$$

とおくと、(3-21) および (3-22) 式より

$$dz = \frac{F_i dy}{K_d a (1-y)^2 (y^* - y)} \quad (3-23)$$

ゆえに HTU は、

$$(HTU)_{oy} = \frac{F_i}{k_y a} \quad (3-24)$$

$$\frac{z}{(HTU)_{oy}} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(1-y)^2 (y^* - y)} \quad (3-25)$$

となる。

4) NTUの算出法

二重境膜両相の平衡曲線が直線並似できる場合、総括駆動力は2液相間の濃度差の対数平均値 Δy_{lm} となるから、 $(NTU)_{oy}$ は

$$(NTU)_{oy} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y^*)} = \frac{(y_1 - y_2)}{\Delta y_{lm}} \quad (3-26)$$

ここで、

$$\Delta y_{lm} = \frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{\ln \left\{ (y_1 - y_1^*) / (y_2 - y_2^*) \right\}} \quad (3-27)$$

であらわせる。

また、HTU および NTU の関係は次のようになる。

$$z = (HTU)_{oy} (NTU)_{oy} \quad (3-28)$$

5) 総括物質移動係数 K_d の算出法

3) の容量係数 $K_d a$ から単位体積当りの有効接触面積 a を分離するために、 a を次式で表わし総括物質移動係数 K_d を算出する。

$$a = \frac{6 \phi_d}{d} \quad (3-29)$$

3-3-3 各成分の抽出速度の比較

2M HNO₃/30% TBP-Kerosene 系における容量係数 $K_d a$ と分散相空塔速度 U_d の関係を図3-12に示す。また $K_d a$ におよぼす諸因子の影響を検討するために、抽出塔内の液滴径 d と U_d の関係を図3-13に、さらに図3-14には分散ホールドアップ ϕ_d と U_d との関係をそれぞれ示した。

図3-13から明らかなように、 U_d の増加に伴い液滴径が減少するために、両相の接触面積が増加し、 $K_d a$ は大きくなる。同様に、目皿孔径を増大させると液滴径が増大するために、 $K_d a$ は小さくなる。このように容量係数 $K_d a$ におよぼす U_d および目皿の影響は、生成する液滴径に依存することになった。

次に、 $K_d a$ におよぼすパルス間隔の影響を図3-15に示す。ここで、生成した液滴の塔内滞留時間が約2秒であることを考慮すると、パルス間隔の $K_d a$ に与える影響はないと考えられる。

以上のことから、抽出実験は目皿孔径0.1cm、パルス間隔1秒を使用した。図3-16には UO_2^{2+} 、 Ce^{3+} および Ce^{4+} の $K_d a$ におよぼす U_d の影響を、さらに図3-17には HNO₃ の $K_d a$ におよぼす U_d の影響を示す。また UO_2^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} および HNO₃ の $(HTU)_d$ と U_d の関係を図3-18, 19に示す。

ここで、 $(HTU)_d$ により相対的な抽出速度を取り扱えば、単独系では $Ce^{4+} > Ce^{3+}$ となる。 UO_2^{2+} - Ce^{4+} 共存系の場合は、各成分の単独系と比較すると、 Ce^{4+} の抽出速度

は大きくなり、逆に UO_2^{2+} は減りする。この事実は有機相中で $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ への還元反応が起こるため、生成した Ce^{3+} が逆抽出されて Ce^{4+} の抽出速度が見掛け上大きくなること、さらに抽出速度が $Ce^{4+} > UO_2^{2+}$ であることにより十分に説明できる。

硝酸においては、抽出速度も単独系の場合と比較すると、 Ce^{3+} および Ce^{4+} との共存系では影響が小さいが、 UO_2^{2+} との共存系ではかなりの影響を受けることがわかった。

Ce^{3+} に関しては、分配比が小さく抽出量が少ないため、定量分析操作において誤差をかなり含んでしまうことから、解析値の検討を行わなかった。

記号

A	水相と有機相の接触面積
a	単位体積当りの有効接触面積
C	TBP濃度
$C_c(C_d)$	水相(有機相)濃度
$C_c^*(C_d^*)$	分配平衡時の水相(有機相)濃度
\bar{d}	液滴径
dN	移動量
E	抽出率
$F(F_i)$	溶剤の量
HTU	単位移動高さ
h	塔長
\bar{K}	見掛けの分配平衡定数
K_d	分配係数
$K_c(K_d)$	水相(有機相)側総括物質移動係数
$K_d a$	容量係数
$k_c(k_d)$	水相(有機相)側物質移動係数
m	付加数
NTU	単位移動数

n	原子価
t_r	液滴上昇時間
\bar{u}	液滴の平均上昇速度
$U_c (U_d)$	水相 (有機相) 空塔速度
U_0	ノズル吹き出し速度
U_s	水相と有機相間のスリップ速度
V_c	抽出塔体積
V_v	抽出速度
V_p	液滴体積
Z	塔高
θ	液滴の平均塔内滞留時間
μ_c	水相粘度
ρ_d	有機相密度
$\Delta\rho$	水相と有機相間の密度差
σ	界面張力
ϕ_d	ホルドアップ

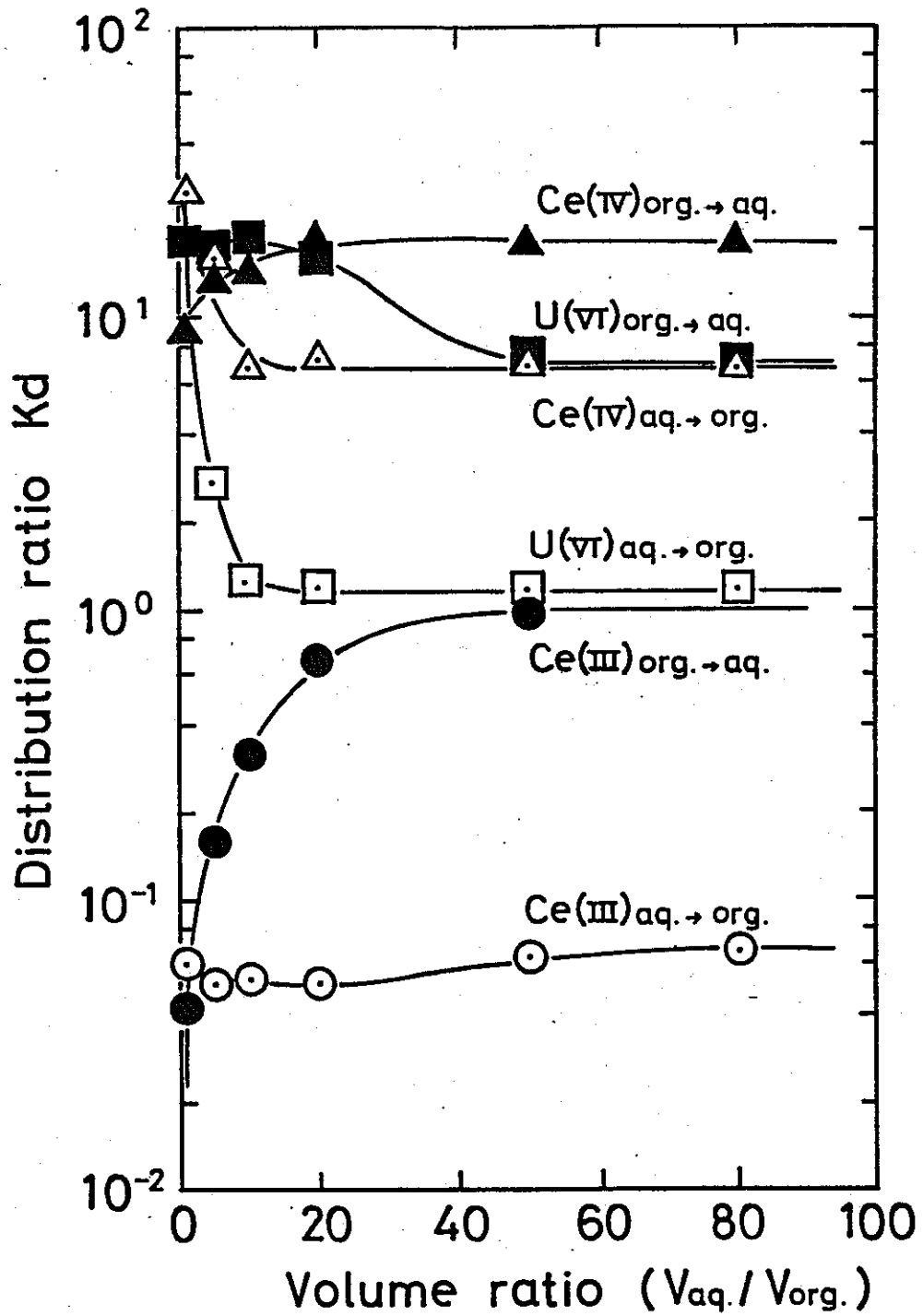


Fig. 3-1 Effect of volume ratio (V_{aq}/V_{org}) on the distribution ratio of metal ions

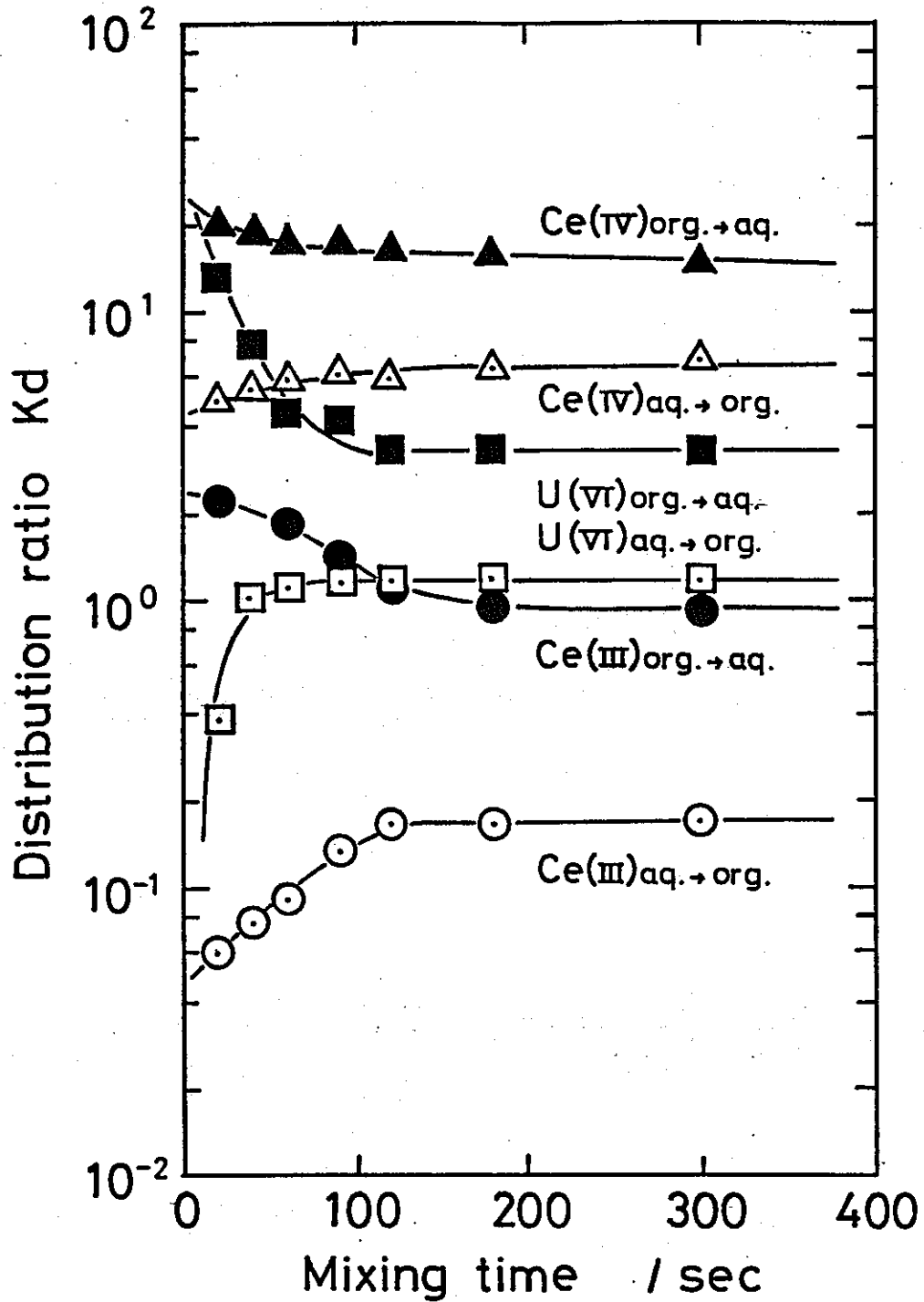


Fig. 3-2 Effect of mixing time on the distribution ratio of metal ions

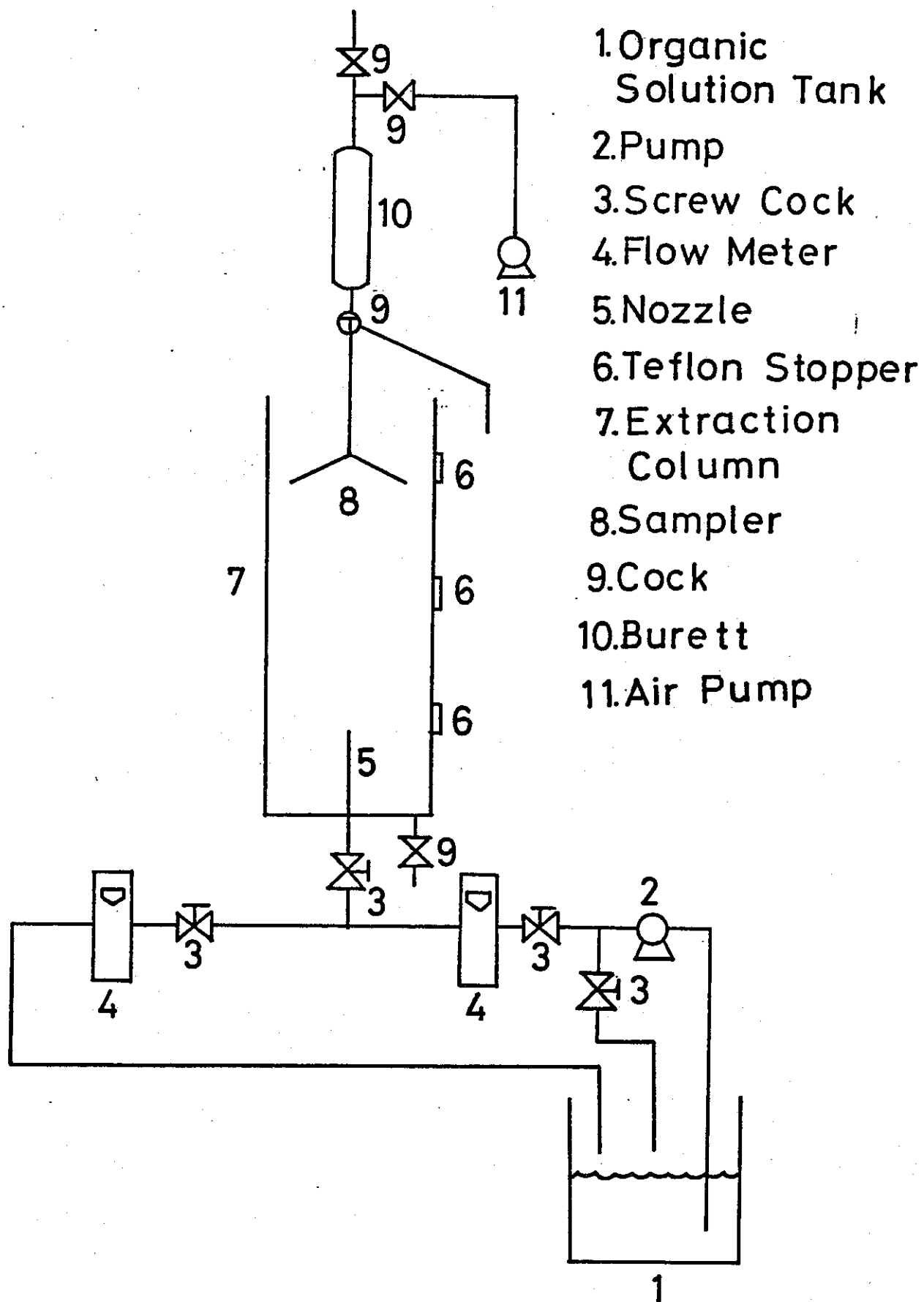


Fig. 3-3 Experimental apparatus

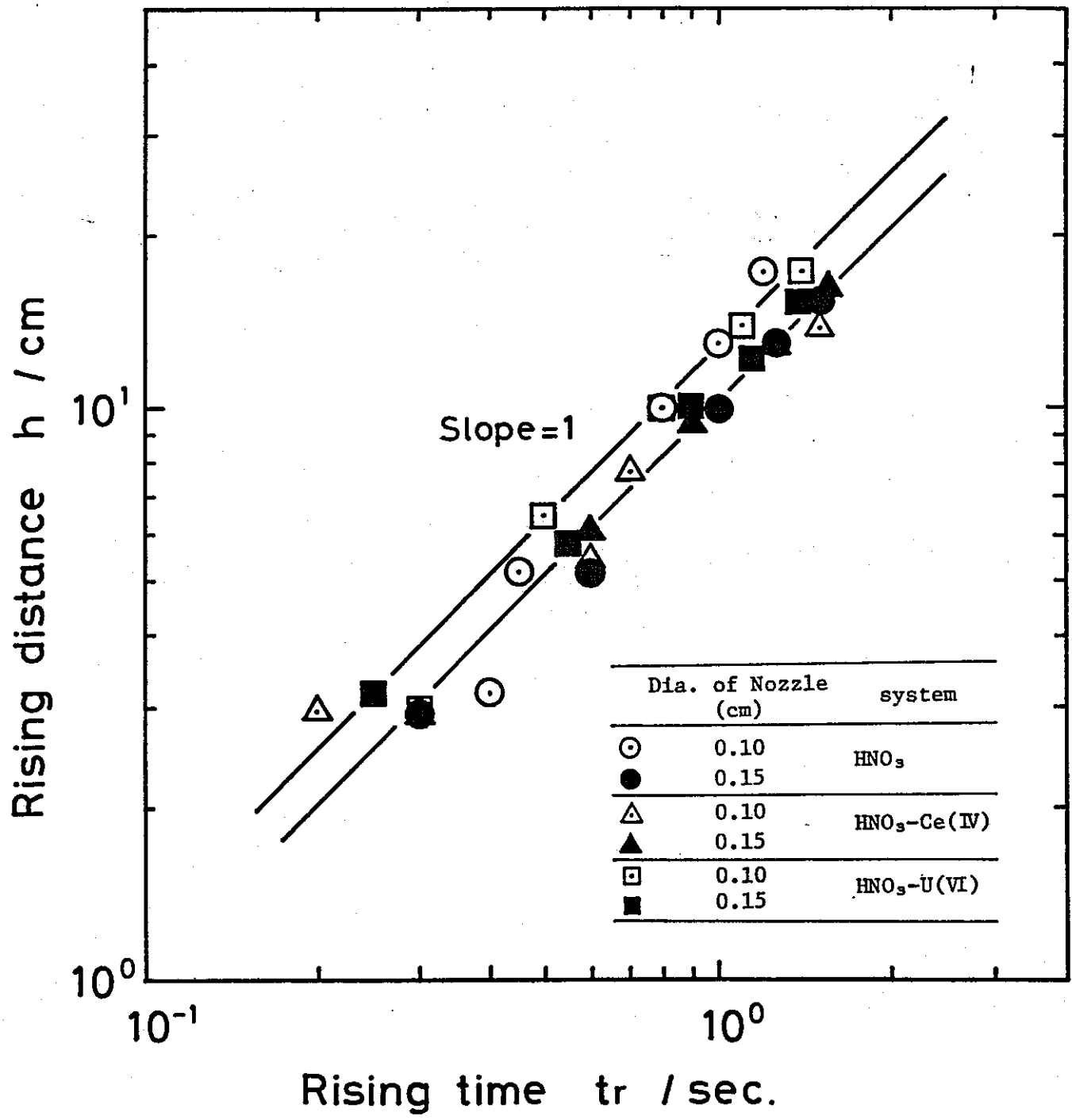


Fig. 3-4 Relationship between rising time t_r and rising distance h at forward extraction for free rising

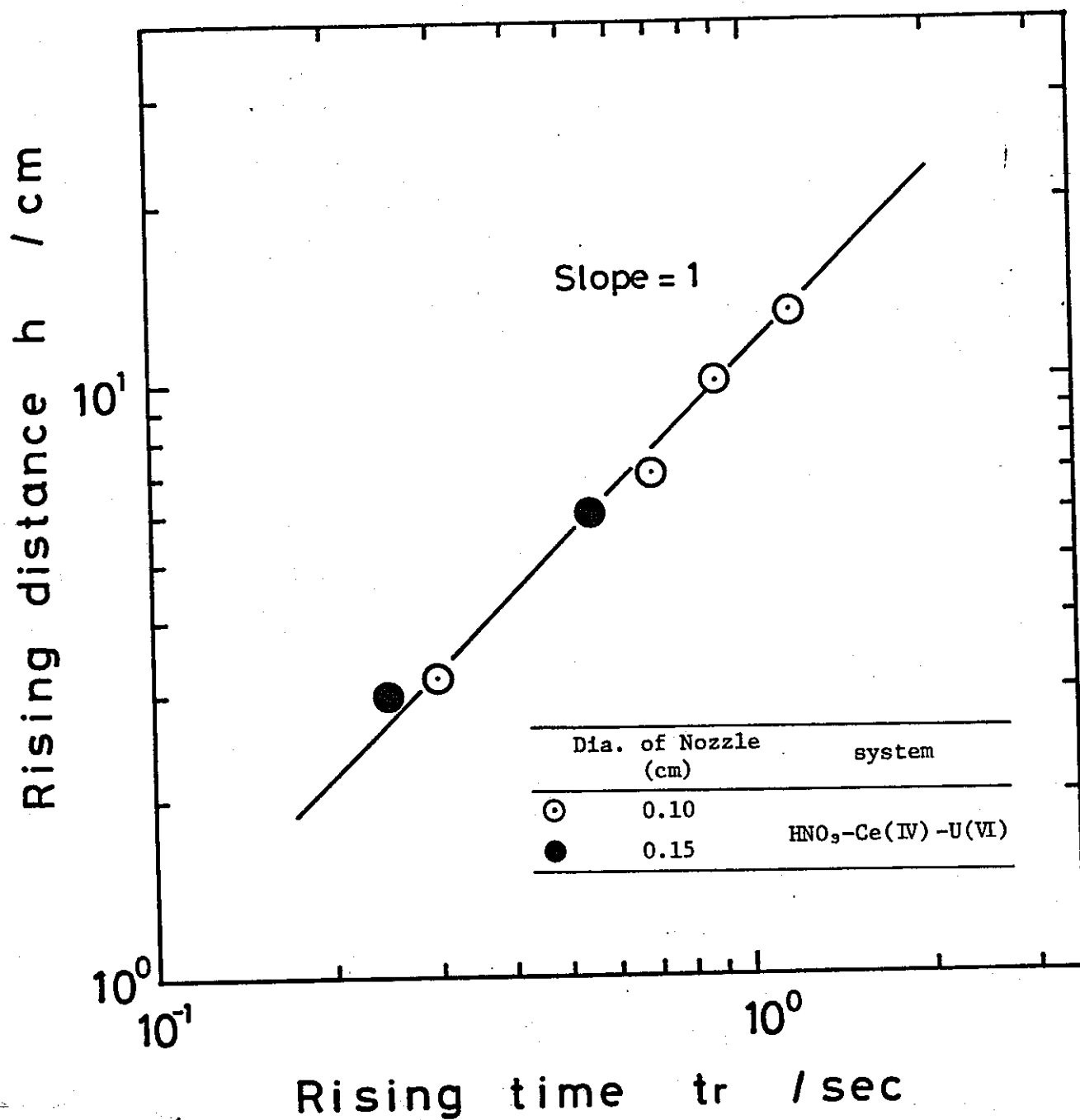


Fig. 3-5 Relationship between rising time t_r and rising distance h at forward extraction for free rising

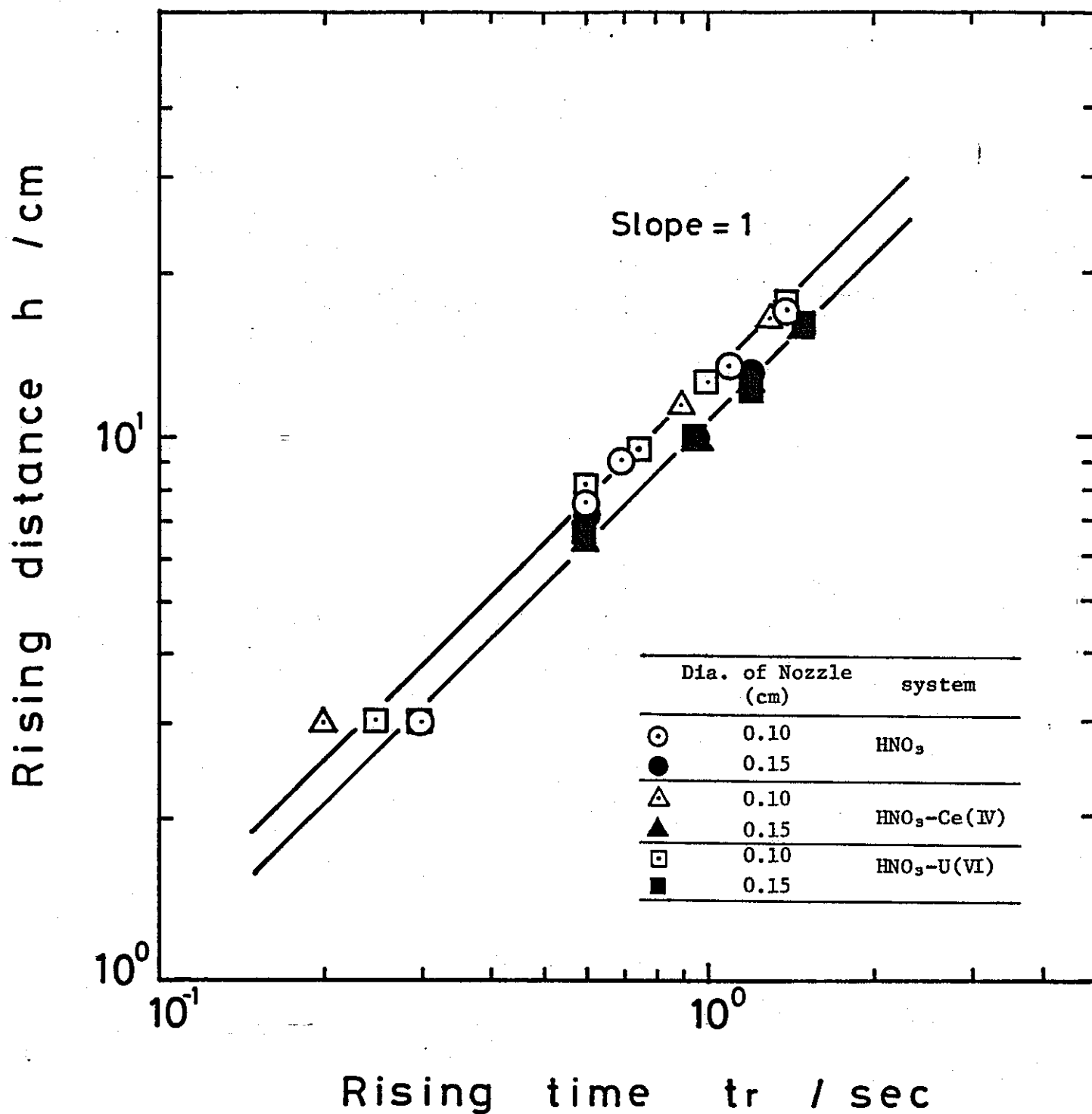


Fig. 3-6 Relationship between rising time t_r and rising distance h at reverse extraction for free rising

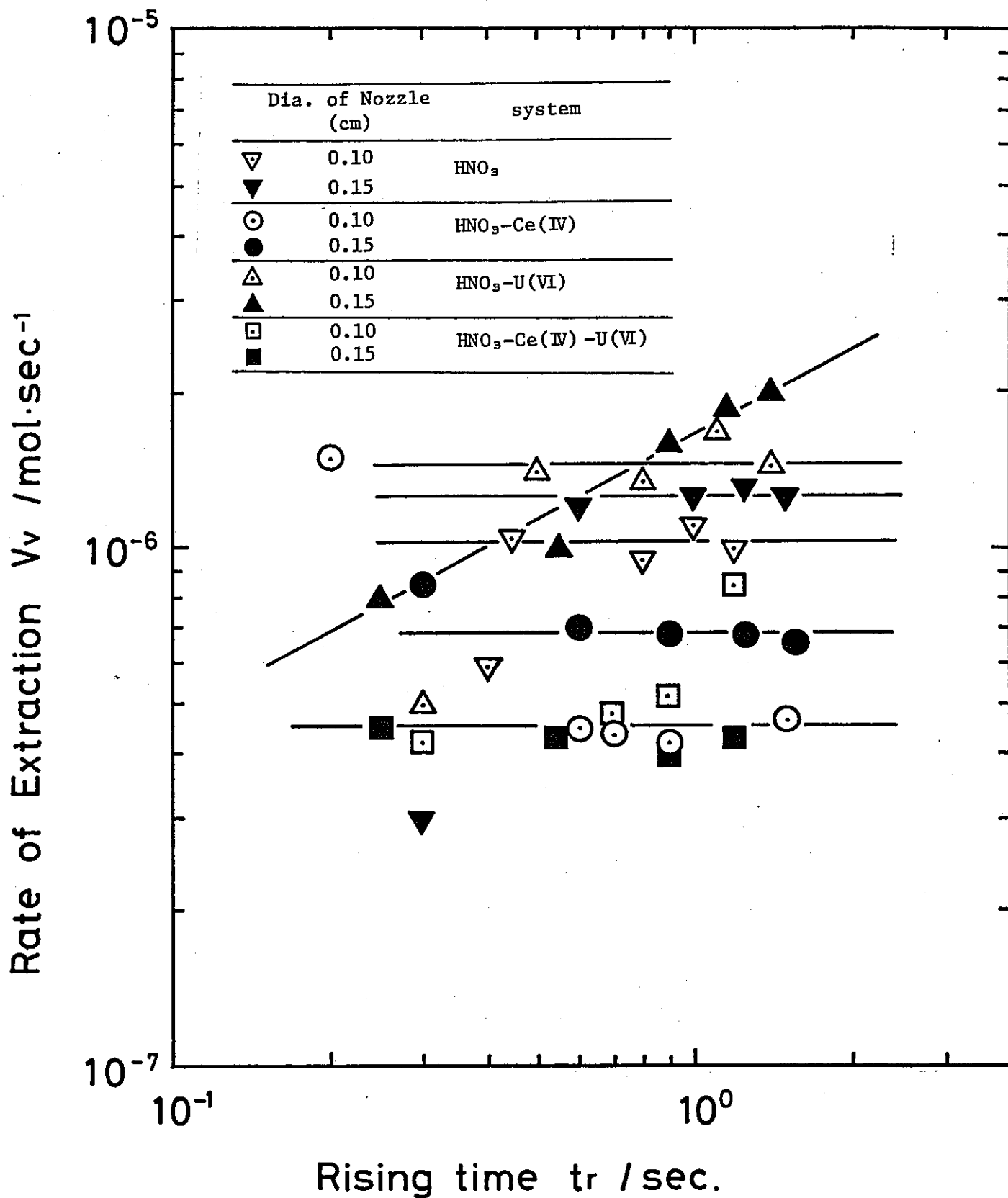


Fig. 3-7 Relationship between t_r and V_v on HNO₃ at forward extraction for free rising

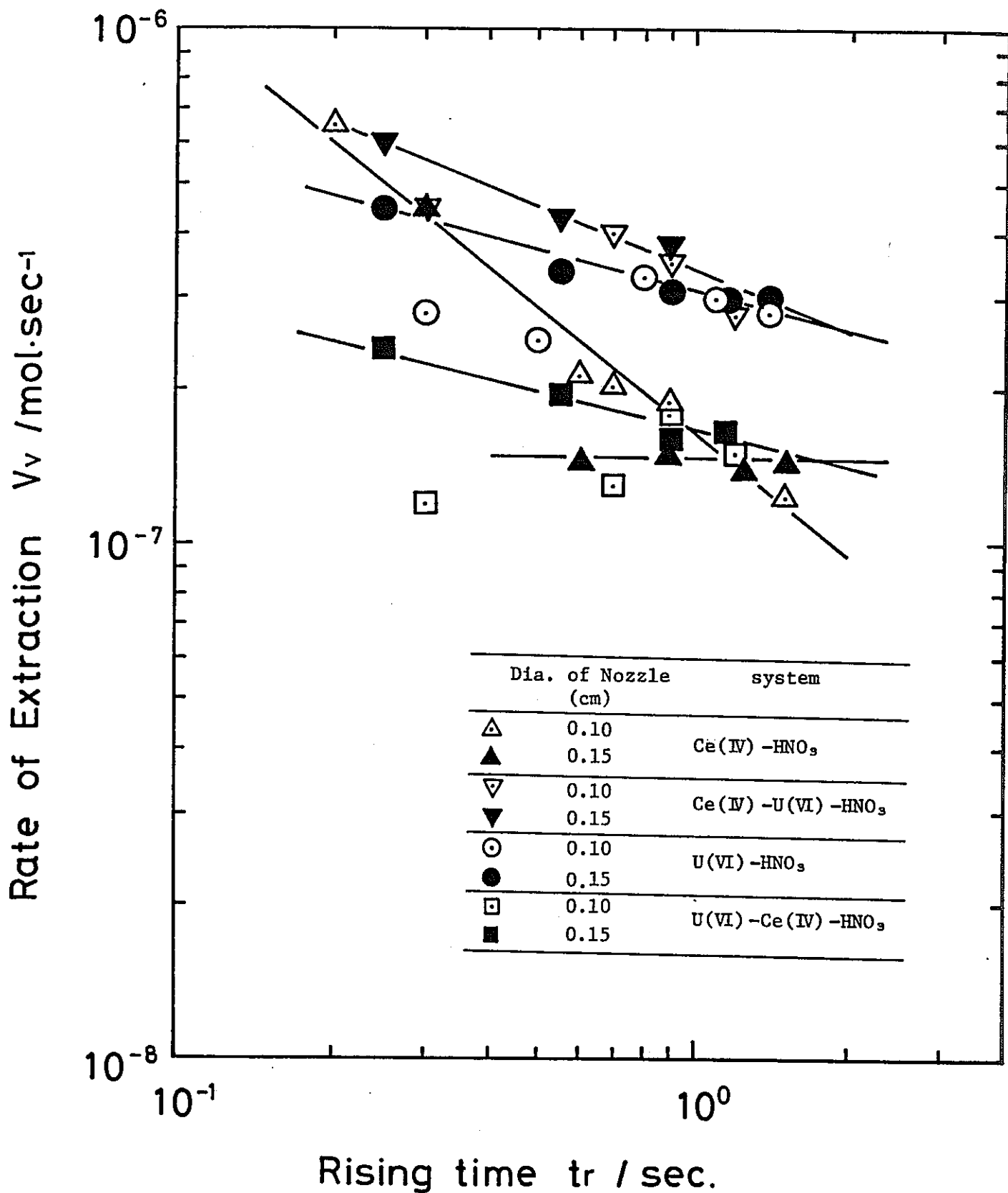


Fig. 3-8 Relationship between t_r and V_v on Me^{n+} in at forward extraction for free rising

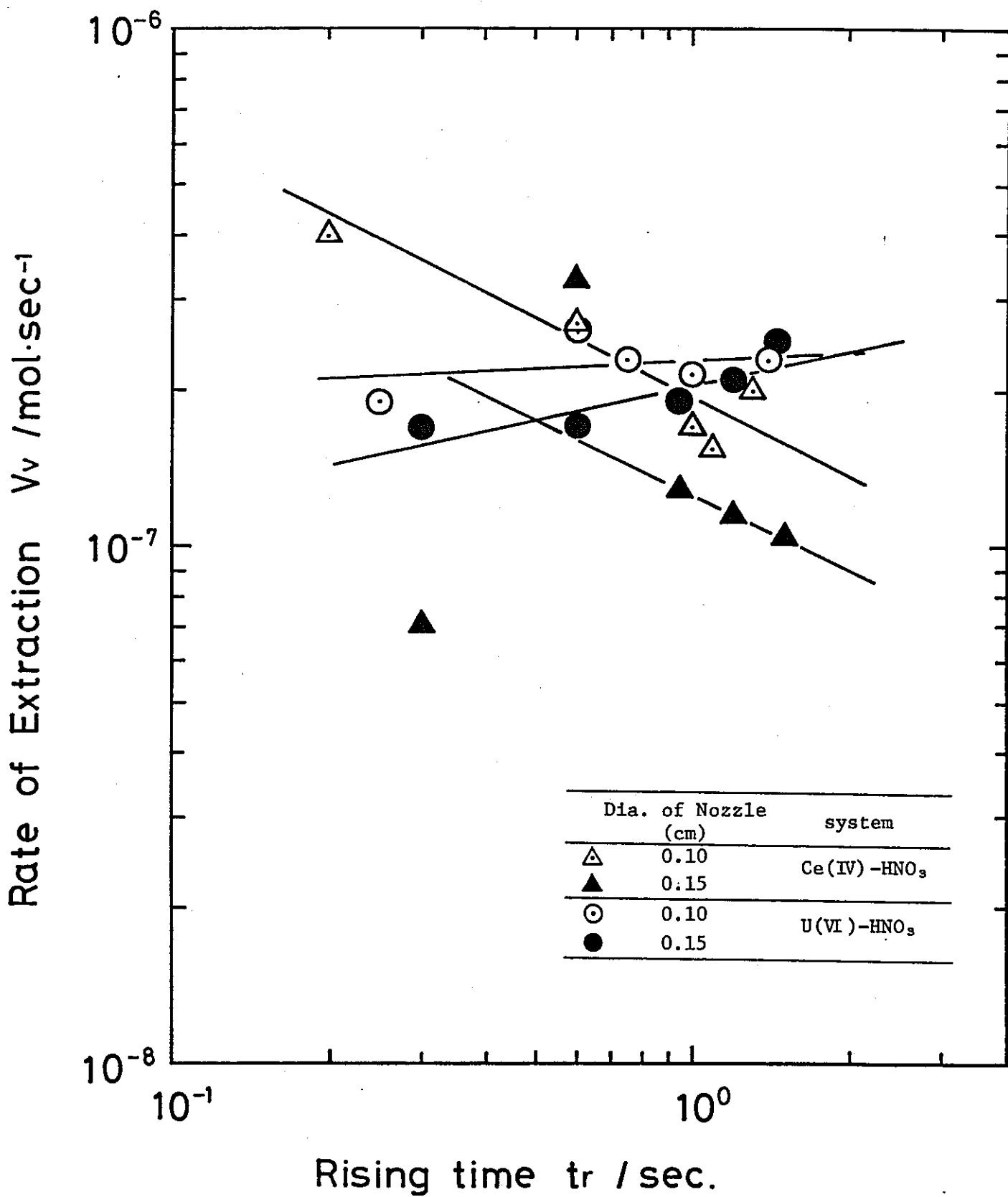


Fig. 3-9 Relationship between t_r and V_v on Me^{n+} in at reverse extraction for free rising

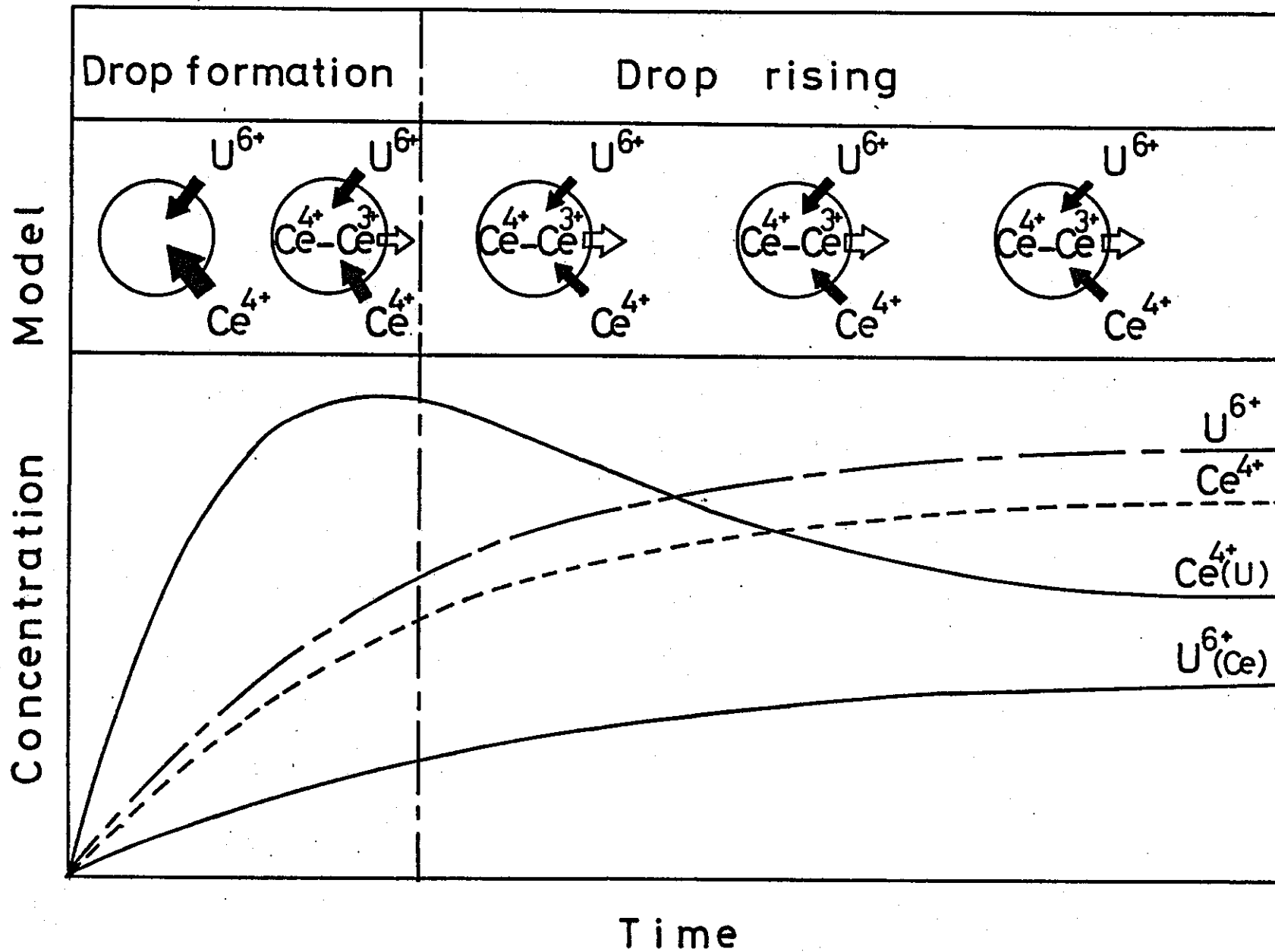
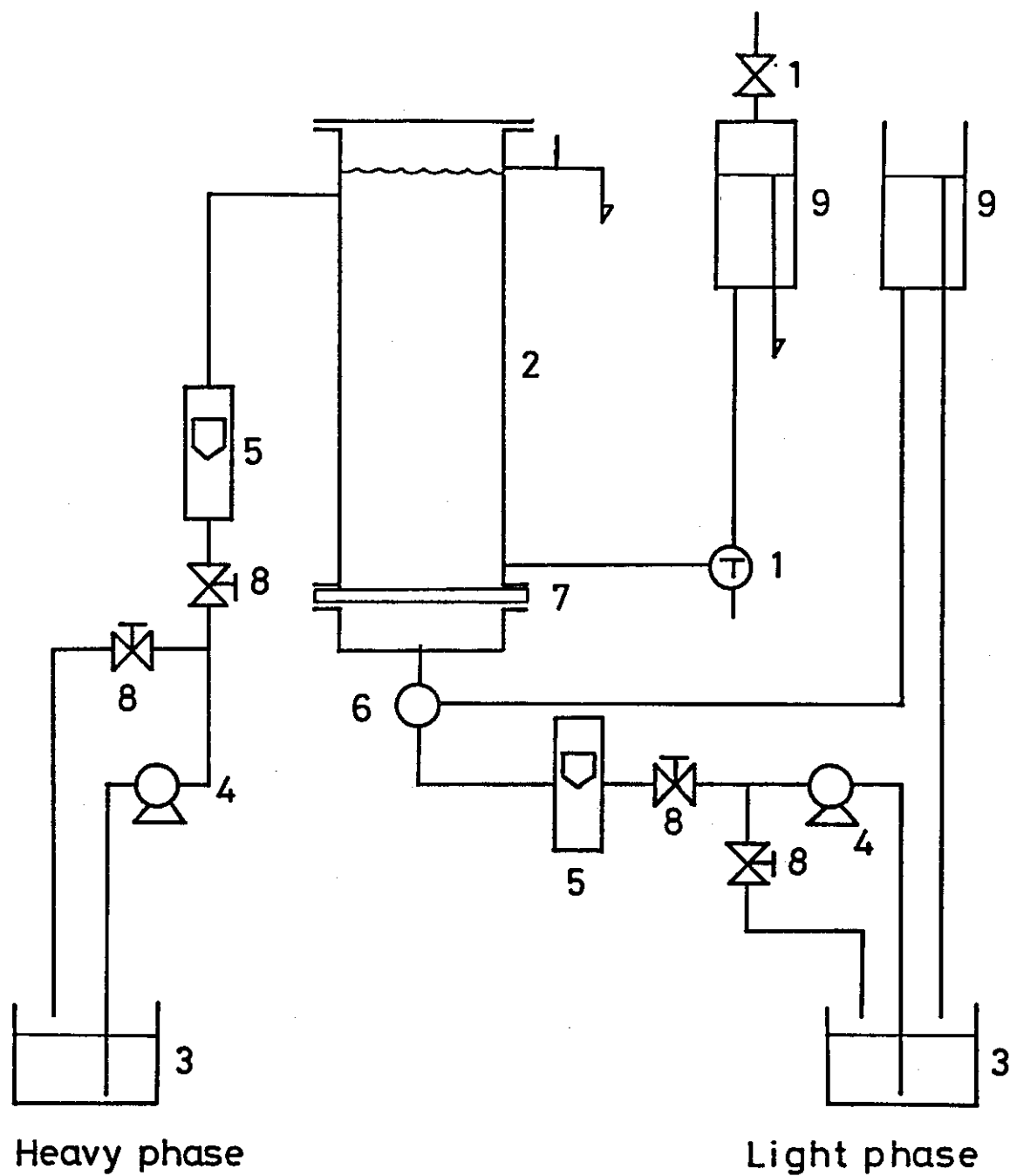


Fig. 3-10 Modeled extraction for free rising between concentration of metal ion and rising time



- | | | |
|--------------|---------------------|------------------|
| 1. Cock | 5. Flow meter | 9. Overflow tank |
| 2. Column | 6. Magnetic valve | |
| 3. Reservoir | 7. Perforated plate | |
| 4. Pump | 8. Screw cock | |

Fig. 3-11. Experimental apparatus

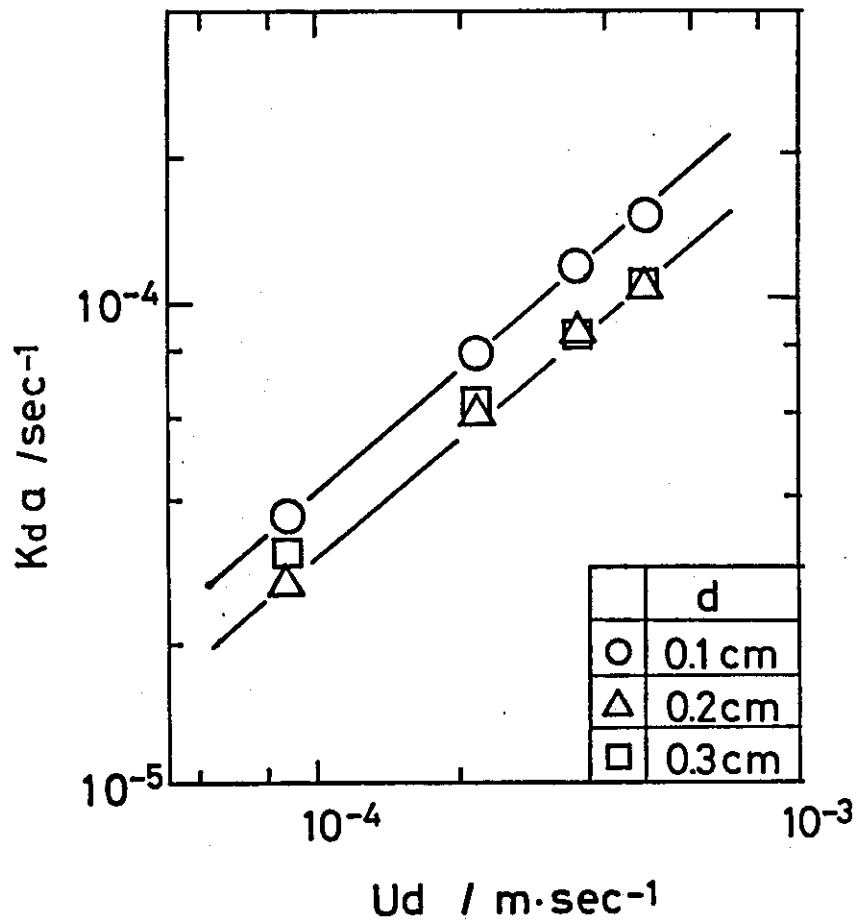


Fig.3-12 Relationship between U_d and $K_d a$

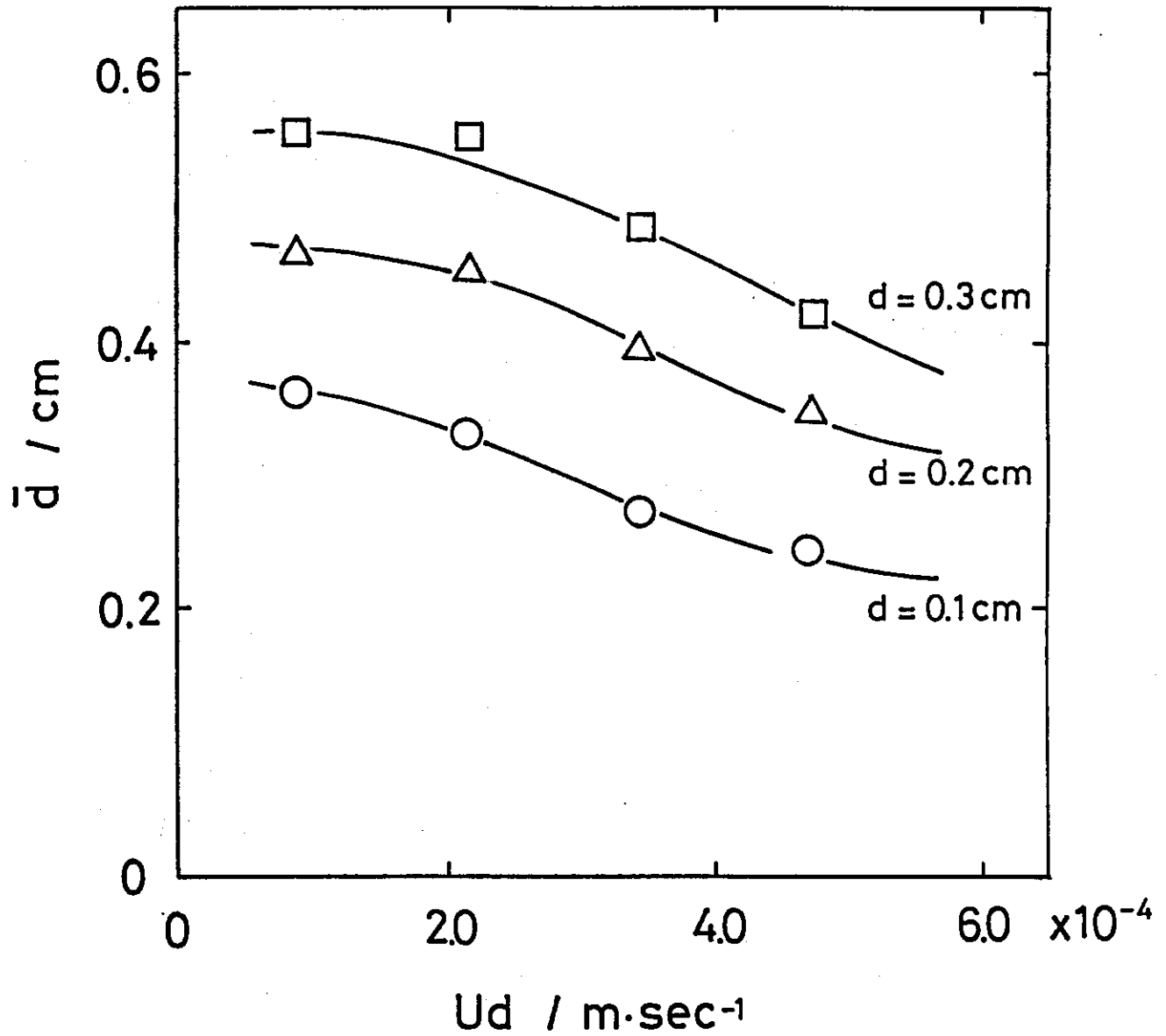


Fig. 3-13 Relationship between U_d and \bar{d}

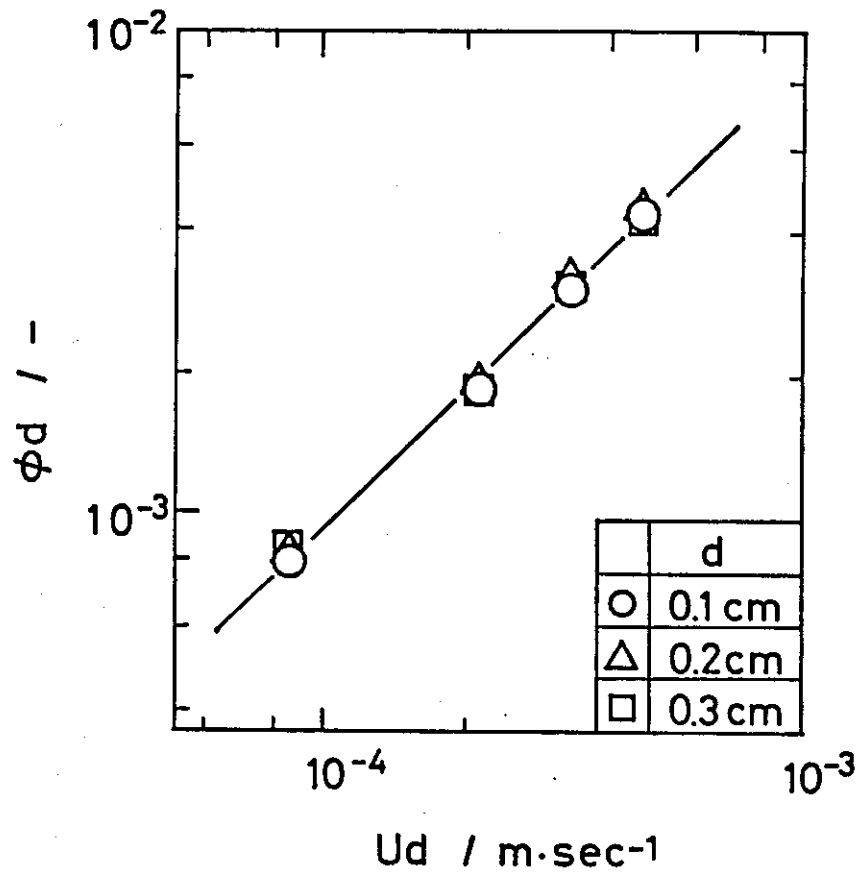


Fig. 3-14 Relationship between U_d and ϕ_d

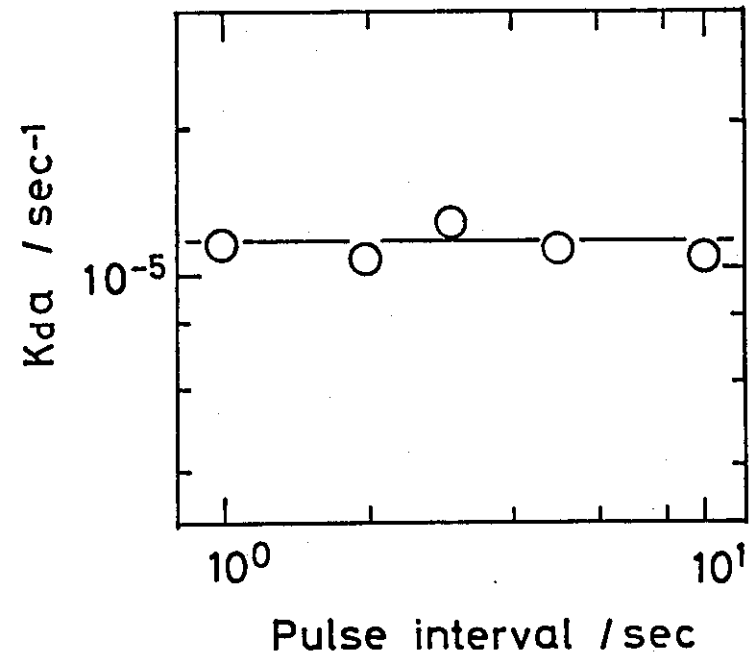


Fig. 3-15 Relationship between pulse interval and K_{da}

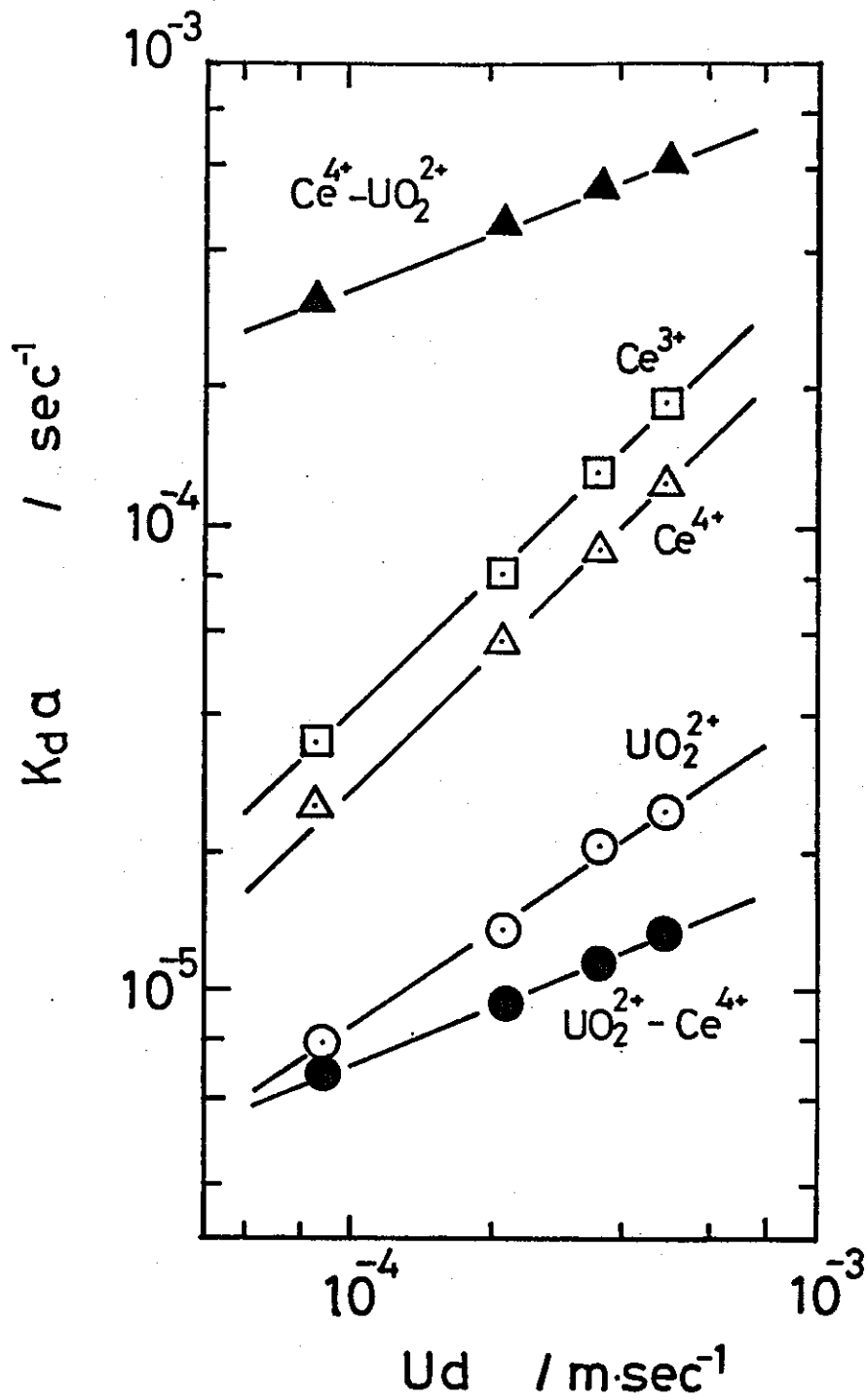


Fig. 3-16 Relationship between U_d and $K_d a$ for Ce^{3+} , Ce^{4+} and UO_2^{2+} ion

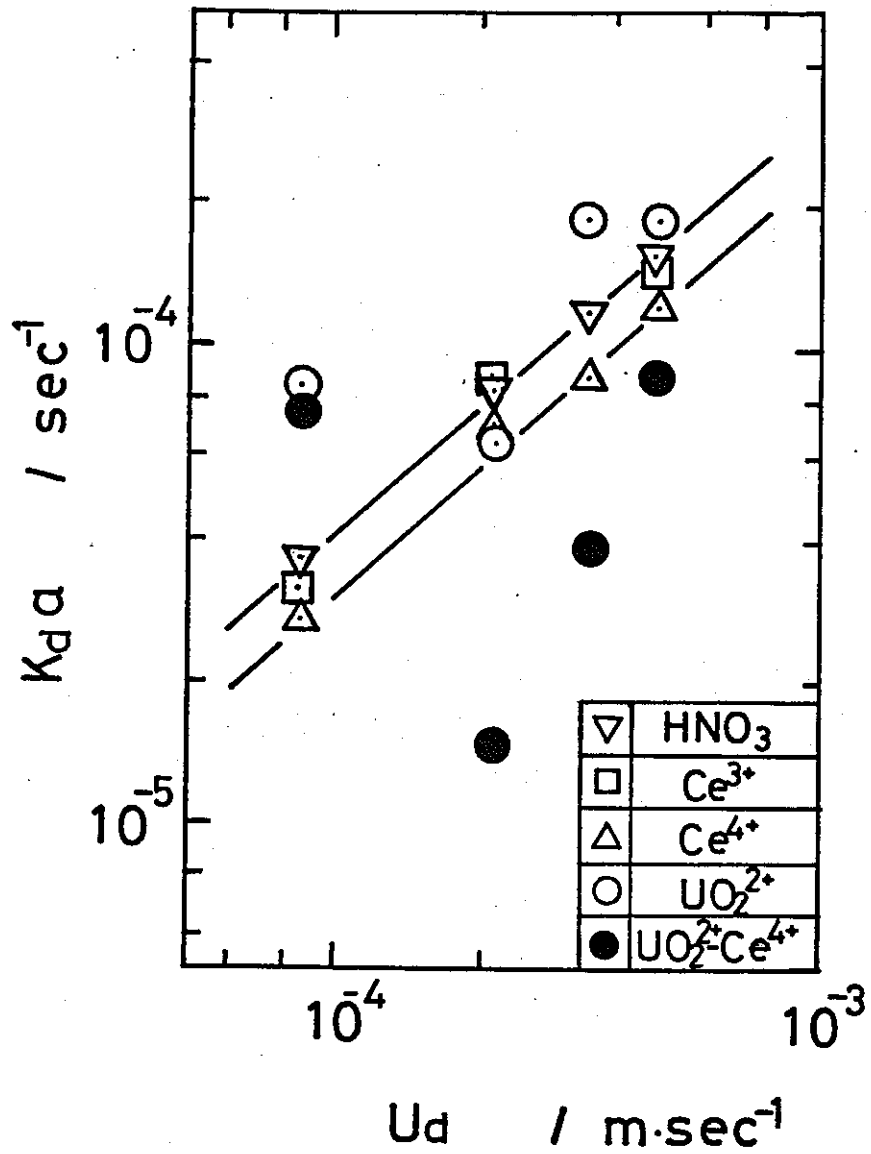


Fig. 3-17 Relationship between U_d and K_{da} for HNO_3

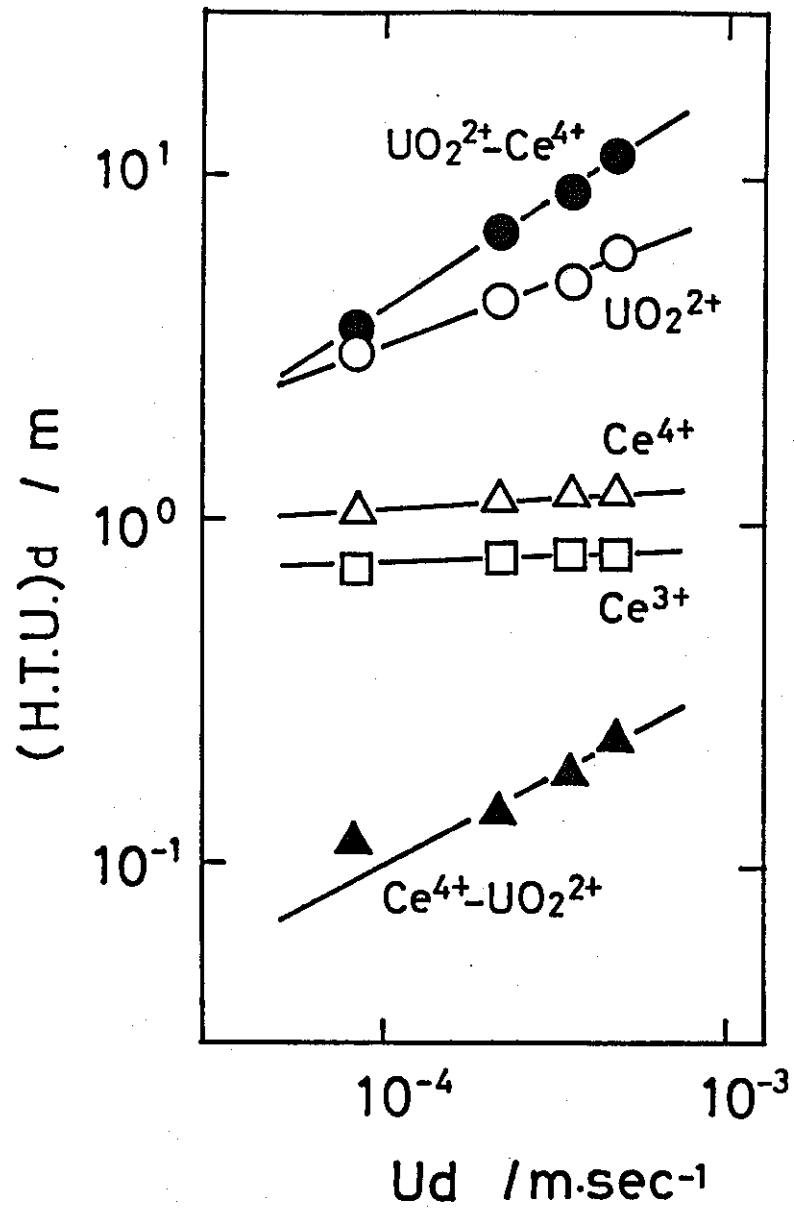


Fig. 3-18 Relationship between U_d and $(HTU)_d$ for Ce^{3+} , Ce^{4+} and UO_2^{2+} ion

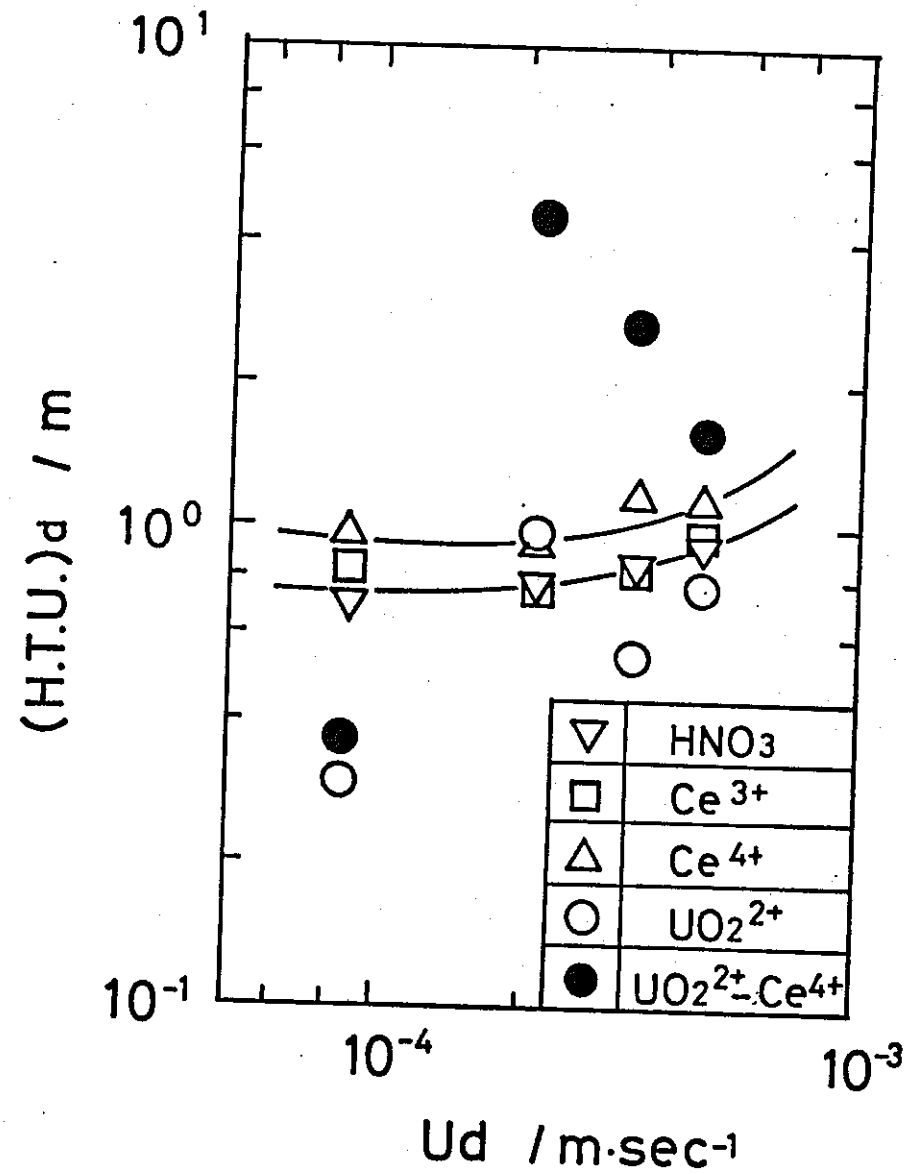


Fig. 3-19 Relationship between U_d and $(HTU)_d$ for HNO_3

Table 3-1 Experimental conditions of forward extraction for free rising at 20°C

-30%TBP/Kerosene Systems	Dia. of Nozzle (cm)	Initial concd (mol/l)	Dia. of drop (cm)	Distance of rising (cm)	Time of drop formation (sec)
HNO ₃ -	0.10	1.95	0.26	3 ~ 18	0.75 ± 0.05
	0.15	1.98	0.31	3 ~ 16	0.75 ± 0.05
HNO ₃ -Ce(IV) -	0.10	1.95 (HNO ₃) 0.100 (Ce(IV))	0.28	3 ~ 14	0.75 ± 0.05
	0.15	2.00 (HNO ₃) 0.100 (Ce(IV))	0.36	3 ~ 17	0.85 ± 0.05
HNO ₃ -U(VI) -	0.10	2.00 (HNO ₃) 0.114 (U(VI))	0.29	3 ~ 17	0.75 ± 0.05
	0.15	1.99 (HNO ₃) 0.104 (U(VI))	0.35	3 ~ 15	0.75 ± 0.05
HNO ₃ -Ce(IV) -U(VI) -	0.10	2.00 (HNO ₃) 0.100 (Ce(IV)) 0.112 (U(VI))	0.29	3 ~ 13	0.85 ± 0.05
	0.15	1.99 (HNO ₃) 0.100 (Ce(IV)) 0.102 (U(VI))	0.34	3 ~ 13	0.75 ± 0.05

Table 3-2 Experimental conditions of reverse extraction for free rising at 20°C

-30%TBP/Kerosene Systems	Dia. of Nozzle (cm)	Initial concd (mol/l)	Dia. of drop (cm)	Distance of rising (cm)	Time of drop formation (sec)
HNO ₃ -	0.10	0.700	0.31	3 ~ 18	0.80 ± 0.05
	0.15	0.741	0.34	3 ~ 17	0.70 ± 0.05
HNO ₃ -Ce(IV) -	0.10	0.345 9.96 × 10 ⁻² (HNO ₃) (Ce(IV))	0.31	3 ~ 18	0.75 ± 0.05
	0.15	0.343 9.73 × 10 ⁻² (HNO ₃) (Ce(IV))	0.36	3 ~ 17	0.75 ± 0.05
HNO ₃ -U(VI) -	0.10	0.251 8.96 × 10 ⁻² (HNO ₃) (U(VI))	0.31	3 ~ 18	0.85 ± 0.05
	0.15	0.276 0.101 (HNO ₃) (U(VI))	0.36	3 ~ 17	0.80 ± 0.05

Table 3-3 Slope m relation between rising time t_r and $-\ln(C_d^*-C_{d2}/C_d^*-C_{d1})$ for free rising and parameter n

	Dia. of Nozzle (cm)	Forward extraction		Reverse extraction	
		m	n	m	n
HNO_3	0.10	1.5	0.5	1.0	0
	0.15	1.5	0.5	1.0	0
HNO_3 -Ce(IV)	0.10	1.0	0	1.0	0
	0.15	1.0	0	1.0	0
HNO_3 -U(VI)	0.10	2.0	1.0	—	—
	0.15	2.0	1.0	—	—
$Ce(IV)$ - HNO_3	0.10	1.0	0	1.0	0
	0.15	1.0	0	1.0	0
$U(VI)$ - HNO_3	0.10	1.5	0.5	1.0	0
	0.15	1.0	0	1.5	0.5
HNO_3 -Ce(IV)-U(VI)	0.10	1.0	0	—	—
	0.15	1.0	0	—	—
$Ce(IV)$ -U(VI)- HNO_3	0.10	1.5	0.5	—	—
	0.15	1.5	0.5	—	—
$U(VI)$ - HNO_3 -Ce(IV)	0.10	1.0	0	—	—
	0.15	1.0	0	—	—

where; $m = n + 1$

Table 3-4 The calculated value of overall mass-transfer coefficient during free rising

	Forward extraction		Reverse extraction	
	Dia. of Nozzle (cm)		Dia. of Nozzle (cm)	
	0.10	0.15	0.10	0.15
<u>HNO₃</u>	variable	variable	$1.48 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$	$4.88 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
<u>HNO₃-Ce(IV)</u>	1.00×10^{-2}	9.92×10^{-3}	3.75×10^{-2}	3.03×10^{-2}
<u>HNO₃-U(VI)</u>	variable	variable	—	—
<u>Ce(IV)-HNO₃</u>	2.48×10^{-2}	8.47×10^{-3}	1.46×10^{-2}	4.18×10^{-3}
<u>U(VI)-HNO₃</u>	variable	1.32×10^{-2}	7.77×10^{-3}	4.15×10^{-3}
<u>HNO₃-Ce(IV)-U(VI)</u>	7.72×10^{-3}	6.27×10^{-3}	—	—
<u>Ce(IV)-U(VI)-HNO₃</u>	variable	variable	—	—
<u>U(VI)-HNO₃-Ce(IV)</u>	6.09×10^{-3}	6.30×10^{-3}	—	—

Table 3-5 Physical properties of systems at 20°C

	Density (kg/m ³)	Viscosity (Pa·s)	Interfacial tension (N/m)
2M HNO ₃	1.072×10 ³	1.068×10 ⁻³	9.989×10 ⁻³
0.1M Ce ^{IV} -2M HNO ₃	1.104×10 ³	1.163×10 ⁻³	1.041×10 ⁻²
0.1M Ce ^{IV} -2M HNO ₃	1.105×10 ³	1.087×10 ⁻³	1.050×10 ⁻²
0.1M UO ₂ ⁺² -2M HNO ₃	1.106×10 ³	1.160×10 ⁻³	1.077×10 ⁻²
0.1M Ce ^{IV} -0.1M UO ₂ ⁺² 2M HNO ₃	1.132×10 ³	1.140×10 ⁻³	1.021×10 ⁻²
30%TBP/Kerosine	8.500×10 ²	1.713×10 ⁻³	

Droplet size (Hayworth-Treybal's equation)

$$v_p + 0.317 \times 10^{-9} v_p^{2/3} \frac{\rho_d u_o^2}{\Delta \rho}$$

$$= 2.10 \times 10^{-4} \frac{\sigma' d_o}{\Delta \rho} + \frac{0.588 \times 10^{-2} d_o^{1.12} u_o^{0.547} \mu^{0.279}}{\Delta \rho^{1.5}}$$

Table 3-6 Details of perforated plate

hole dia. d _o [cm]	holes n	free area [%]
0.1	360	10
0.2	90	10
0.3	40	10

4. 遠隔操作における分析システムの検討

多成分(ウラン・プルトニウム共存など)系の電解還元・抽出分離操作を迅速に行うためには、物質収支をとり各成分(HNO_3 , $\text{U}(\text{IV}, \text{VI})$ および $\text{Pu}(\text{III}, \text{IV})$ など)の挙動を把握し、簡単に装置操作条件のコントロールが可能なものはならない。

そこで電解還元・抽出分離を遠隔操作により追跡するために、近似模擬系に関して分析システムの検討を行う。

4-1 本プロセスに要求される定量分析法

多成分系の同時(あるいは逐次)定量分析および遠隔操作による分析システムの開発を目的とし、

- 1) 測定系が複数のイオン種を含むため、重量分析法ではなく容量分析法および吸光分光光度法を使用する。
- 2) 系外からの試薬の添加による測定系の複雑化を避け、定量分析操作は簡単でかつ迅速であること。
- 3) 確立した単独系の定量分析法が共存系の分析操作にも十分に適用できること。
- 4) 検討している微量定量分析法は分析感度の向上ではなく、物質収支を求めると十分な分析精度があること。

以上のような方針により文献検索ならびに既存の分析法をもとにして検討した。

さらに、辻野らがまとめた Purex プロセス上の分析法⁽⁴⁾も参考にした。(表4-1, 2)。

表4-1, 2から明らかのように、これらの分析法では多成分系に対し目的成分の定量性は十分であるが、各成分の同時あるいは逐次定量については取り扱うことができない。

これらの点を考慮して、本研究では既存のアルカリによる電位差滴定法を多成分系における各成分の同時および逐次定量ができるように拡張した。この定量分析法ではマスク剤および遊離剤の選抜特性が強く要求されるが、操作が簡単でかつ高精度な定量分析法であることから、遠隔操作に対し有効な分析法であると考えられる。

4-2 遠隔操作を想定した分析システム化へのアプローチ

フローシステムによる定量分析は、プロセス化学工業の分野におけるプロセス制御の観点から有望な方法である。そこで既存の定量分析法の中から、多成分系において各成分の物質収支がとれ、かつフローシステム化の可能な分析法について検討した。

前節で取り扱った定量分析法は、遠隔操作を想定したフローシステム化への拡張を考えると、測定系が複雑となり困難である。そこで本節ではフローシステムも考慮して、測定系を複雑にせず操作が簡単でかつ精度の高い定量分析法として具体的に、

1) 吸光分光光度法による直接定量

各成分特有の吸収ピークを使用することから、共存する成分の影響を多少ややくモル吸光係数と自身も小さいが、その反面自動化に適する。

2) ポーラログラフィー法 (またはストリッピング・ポルタンメトリー法)

多成分系に対し各金属イオンの定量分析に有効であるが、酸化還元電位の近いものの定量については問題がある。

3) イオン選択電極法

多成分系について各成分の溶解度積の差が選択特性となる点では期待できるが、材質(イオン選択膜、電極など)にまだ問題があり、寿命が比較的短いことも難点である。

を考えた。

本研究では2)の分析法のうち、最近注目されているフロークロマトリー法を選定し分析システム化へのアプローチを試みた。このフロークロマトリー法は流液中の被検物を電解し、その際に得られるクロマトリックな電解電流を測定する方法であり、ファラデー則にもとづいて絶対定量ができる。一方、この方法を使用する場合の注意点および問題点としては、

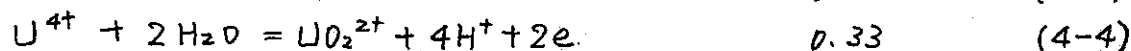
- (1) 試料流液を電解セルに供給し、ただちに電解平衡に達するようにしなければならない。
- (2) 流入液に対する表面積の極めて大きい電極を有する電解セルを使用する必要がある。
- (3) かなり大きな残余電流が生じることから、感度を向上させるための障害となる。

を考慮する必要がある。

次に、フークロナトリ法に関し電解セルおよび各種イオンのE-Q曲線の例を図4-1, 2¹⁵⁾に示す。

このようにフークロナトリ法では、明らかに物質移動律速過程を取り扱うことになる。そこで本研究において、予想される測定系の各成分の電極反応をこれらの電極電位¹⁶⁾から検討した。ただし、電極電位は熱力学的平衡から計算したものであるから、電極反応速度に対する知見は得られない。

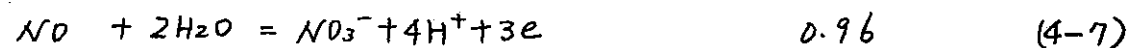
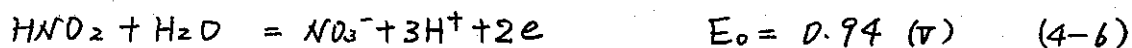
ウランの酸化還元系



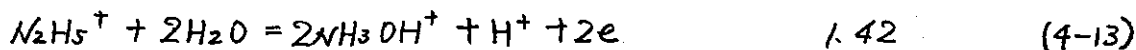
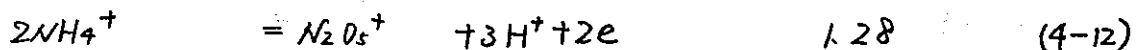
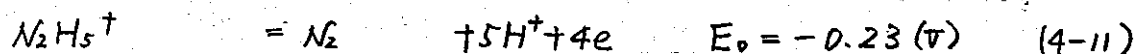
セリウムの酸化還元系



硝酸の酸化還元系

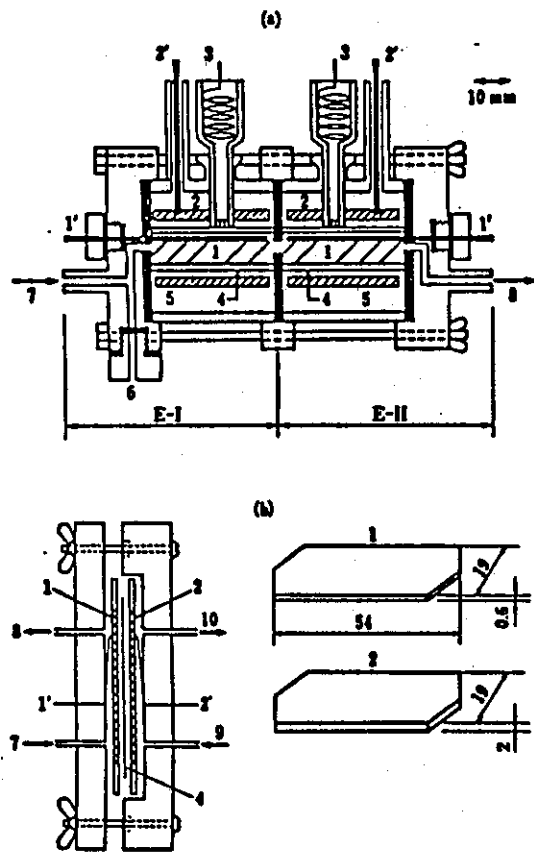


ヒドラジンの酸化還元系



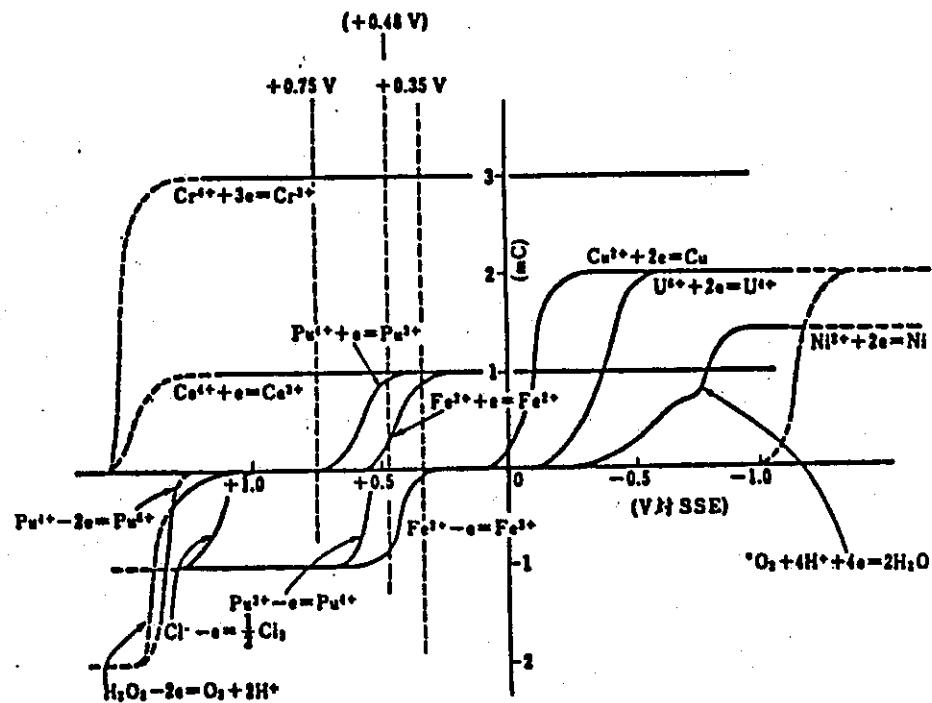
各成分に対しそれぞれクロマトグラフ評価をするためには、電解セルは多段にし、電解電流あるいは電極電位は各電解セル中で1対の酸化還元反応のみ起るようコントロールすればよい。さらに酸化あるいは還元反応を優先的に行わせる方法として、電極面積比を大きくとるかまたは非電導性で化学変化しない粒子を介在させることも可能である。

以上のことから、遠隔操作を想定した分析システムとしてフロークロマトー法はかなり期待できると考えられる。



(a) 二段階フロークロマトリー用電解セル；(b) 液体クロマトグラフ検出器用電解セル；1：作用電極；1'：作用電極リード；2：対極；2'：対極リード；3：参照電極；4：電解隔膜；5：対極液；6：試料注入口；7：キャリアー溶液入口；8：キャリアー溶液出口；9：対極液入口；10：対極液出口

Fig. 4-1 Flow-electrolysis cell



試料： 10^{-4} mol；* 空気飽和した硫酸 10 μ l；キャリアー溶液：0.5M 硫酸；流速：1 ml min $^{-1}$

Fig. 4-2 E-Q curves of various metal ions

Table 4-1 Quantitative analysis methods in aqueous phase for Purex process

目的成分	要 旨	適用範囲および精度
ウラン共存中の遊離硝酸(1)	共存するウランをヨウ化カリウムで沈殿除去してのち NaOH で滴定する。	適用範囲 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} M$ 分析精度 相対誤差 常に正。1~2 Mで 8~1.5%
(2)	微酸性溶液 (PH5~6) 中で、ウランをシュウ酸ナトリウムで錯塩として除去してのち、NaOH で滴定する。	適用範囲 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} M$ 分析精度 $\pm 0.5 \%$
プルトニウム共存中の遊離硝酸(3)	共存するプルトニウムを10% $Na_2C_2O_4 \cdot 5H_2O$ でmask し (pH11までppt.を生成しない)メチルレッドを指示薬としてNaOHで滴定する。	適用範囲 0.8 ~ 7.5 M 分析精度 $\pm 0.73 \sim \pm 6.02 \%$
ウラン(U) (Nitrate) 共存中の遊離硝酸(4)	シュウ酸カリウム(飽和溶液)を加えてウランを除去してのちNaOHで滴定する。	適用範囲 $\sim 0.2 M$
Pu (1)	プルトニウムを4価に交換してのち、TTA/Xylene で抽出し、これを分取して蒸発乾固する。のち α -counting によつて定量する。	適用範囲 0.003 ~ 0.2 μg 分析精度 通常下限 $\pm 25 \%$ 最も条件の良好な場合 $\pm 3 \%$
Pu (2)	プルトニウムの抽出分離を行わず、直接蒸発乾固を行つてのち、 α -counting によつて定量する。	適用範囲 0.001 ~ 0.4 μg 分析精度 $\pm 3 \%$
Pu (3)	プルトニウムをスルファミン酸第1鉄で還元してのち、亜硝酸ナトリウムでPu(IV)に酸化し、陰イオン交換樹脂に吸着させてのち、0.5 M硝酸で溶離する。	Fe, U, Mo, Am, F.P.s 等の分離に最適。
Pu (4)	プルトニウムを $NH_2OH \cdot HCl$ で3価に還元して示差光度法によつて定量する。(565 m μ)	適用範囲 $\sim 5 mg/ml$ 分析精度 $\pm 0.28 \%$
Pu (5)	トロン-I] (III) アルセナゾ-III, クロロホスホナゾ-III等, Chelate 試薬による光度定量する。	Thoron I pH = 0~3, 分子吸光係数 16900 Thoron II pH = 0~2.5 " 18250 Arsenazo III 4~8 M HNO_3 " 136000 Chlorophosphonazo III 3~5 M HNO_3 " 138000

(Continued)

Pu (6)	硝酸溶液中のPu(N)を硝酸-硫酸液中でスルファミン酸を共存させて、Ti(III)でPu(III)に還元し、O-フェナンスロリンF _o (II)を指示薬としてCe ⁴⁺ で滴定。	適用範囲 8~50 mg 分析精度 ±1% 最適条件±0.5%
U(N) (1)	硝酸、ヒドロキシルアミン、SO ₄ ²⁻ 、N ₂ H ₄ 、U(V)共存中で、U(N)の光度定量を行う(655 mμ)	適用範囲 3~30 mg 分析精度 ±0.8%
U(N) (2)	ヒドラジン、硝酸共存中で、U(N)をNaFによりUF ₄ として沈殿させ、スルファミン酸の共存でHNO ₃ -H ₂ SO ₄ で溶解後、K ₂ Cr ₂ O ₇ で滴定する。	適用範囲 20~250mg 分析精度 ±1% 最適条件±0.5%

目的成分	要 旨	適用範囲および精度
U(N) (3)	トリン(トロン)との錯塩を生成させ、光度法で定量する。 (540 mμ)	適用範囲 10~80 μg 分析精度 ±5 μg
U(N) (4)	過剰のF _o (III)と反応させ、生成したF _o (II)とO-phenanthrolineとcomplexの光度定量(506, 480, 475 mμ)	
U(V) (1)	硝酸中のU(V)に塩化第一錫およびチオシアン酸アンモニウムを添加して、ウランのチオシアン酸塩とし、光度定量する。 (420, 400 mμ)	適用範囲 50~400 mg/l 分析精度 ±100 μg
U(V) (2)	U(N)の大多量の共存においてU(V)をcomplexone IIIで錯塩をつくり抽出し、U(N)と分離してのちarsenazo IIIで再抽出してU(N)を光度定量する(665 mμ)	適用範囲 0.2~500 μg 分析精度 ±10%
H ₂ N.NH ₂ (1)	ヒドラジンを酸性溶液中でパラ-ジメチルアミノベンズアルデヒドと反応させ、アルコール中でジメチルアミノベンズアルデヒドを生成させ、光度法により定量する。(460 mμ)	適用範囲 1.25~10 μg 分析精度 ±0.5 μg

(Continued)

$H_2N \cdot NH_2$ (2)	遊離酸を中和してのち、ホルムアルデヒドを加えヒドラジンに結合している酸を除去してのち、苛性ソーダで滴定する。	適用範囲 分析精度	3~60 mg ±0.5%
Am^{241}, Cm^{242}	プルトニウム共存中で、Pu(V)を、 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ でPu(III)に還元してのち、Pu(IV)とし、6N HNO_3 中でトリオクテチルホスフィン酸化物でPuとUを抽出する。のちα-countingする。	適用範囲 分析精度	$10^{-4} \mu g$ ±10%
NH_2SO_3H (1)	亜硝酸ナトリウムを使用して、電圧滴定法によつて定量する。	適用範囲 分析精度	1~20 mg ±0.5%
NH_2SO_3H (2)	$Fe(III), N_2H_4$ 共存中で、 HNO_2 を加え excess の HNO_2 を NaN_3 で光度滴定を行い、460 mμにおける FeN_3^{2+} の吸収を利用する。	適用範囲 分析精度	0.05 M~0.4 M 標準偏差 0.0012~0.011 M
$Fe(II)$ (1)	ウランの共存する硝酸溶液中の $Fe(II)$ を $Fe(III)$ に酸化してのち、微酸性 (pH 4.5) でティロンを指示薬として EDTA を滴定する。	適用範囲 分析精度	10~120 mg ±1% 最適条件 ±0.2%
$Fe(III)$ (2)	$Fe(III)$ をヒドロキシアミンで $Fe(II)$ に還元し、pH を 8 に調整後 O-フェナンスロリンで発色 (505 mμ)	適用範囲 分析精度	6~50 μg ±1 μg

Table 4-2 Quantitative analysis methods in organic phase for Purex process

目的成分	要 旨	適用範囲および精度
U(V)	酸性溶液中にU(V)を逆抽し、過剰のFe(III)を添加して、U(V)と反応させ、生成したFe(II)とO-phenanthrolineのcomplexの光度測定を行う。(506 m μ)	
U(V)	U(V)に塩化第1錳およびチオシアン酸アンモニウムを加え、ウラン-チオシアン酸塩を生成し、ブチルセロソルブを加えて溶液を均一にし、420 m μ で定量する。	適用範囲 150 ~ 1200 μ g 分析精度 $\pm 30 \mu$ g
Pu(V)	Pu(V)を塩酸ヒドロキシルアミンでPu(III)とし、水相に逆抽してのち、蒸発乾固して α -countingを行う。	適用範囲 0.004 ~ 0.4 μ g 分析範囲 通常 ± 20 %, 最適条件 ± 8 %
Pu(V), (VI)	U \gg Pu のとき、Uとともに、逆抽出し、acetate buffer (pH 8.8)で沸化物として沈殿。Pu(V)は、0.1 M NH ₂ OHで還元、フッ化セリウムで沈殿、 \rightarrow counting	

5. まとめ

この報告書は、高速炉燃料の再処理を対象とした電解還元・抽出分離に関する基礎研究(II)であり、

- 1) ウランおよびプルトニウム近似模擬系の還元試験
- 2) 電解還元・抽出速度の測定および解析
- 3) 遠隔操作における分析システムの検討

を含み、多成分系における各成分の分配係数、抽出速度の測定および解析を意図したものである。

以上の試験およびモデル解析より次の結果を得た。

- (1) 本研究に必要な定量分析法として、既存のアルカリによる電位差滴定法を拡張しさらに確立した。この定量分析法の大きな特徴は、高濃度硝酸中で複数種のイオンあるいは異種の金属イオンが共存するような多成分系に対してもおのづかの成分について逐次定量分析ができることである。

また、定量分析精度としては、金属イオン濃度 (Me^{m+}) $\geq 10^{-3} M$ の範囲において、相対定量誤差 $\pm 1\%$ 以内であった。

- (2) 本試験を実施するために、 $Pu(III, IV)$ の近似模擬金属として選定した $Ce(III, IV)$ は、 $HNO_3-30\%TBP/Dodecane$ 系において $Pu(III, IV)$ の挙動——特に溶媒抽出特性——を十分に模擬できることが明らかとなった。
- (3) 多成分(例えば $UO_2^{2+}-Ce^{3+}-Ce^{4+}-HNO_3-30\%TBP/Dodecane$)系における

各成分の分配係数を測定し、さらに各成分とTBPとの抽出機構を検討した。

またこの抽出機構にもとづいて分配平衡定数も算出した。

多種類のイオンを含む多成分系では、1成分の抽出が他成分の抽出に影響を与えること、および各成分の分配平衡定数は共存する金属イオンの影響を強く受けることが明らかとなった。

しかしながら Ce^{4+} の共存する系では有機相中で $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ への還元反応が起こるため、 Ce^{4+} の分配平衡定数を算出できなかった。

- (4) 抽出による物質移動速度に関しては、多成分系において金属イオンの相互作用一特に抽出速度の相違による競合的抽出—が起こるために、各金属イオンとも単独系と比較して小さくなる傾向がある。また分配係数においても同様な傾向が認められた。
- (5) Ce^{4+} の抽出および逆抽出の速度はかなり大きく、一方 UO_2^{2+} の抽出速度は大きい。逆抽出速度は非常に小さいことがわかった。また、各金属イオンの抽出および逆抽出速度に共存する硝酸の挙動が関与してくることが注目された。
- (6) Ce^{4+} は器媒中に抽出されると $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ への還元反応が自発的に起こる。このため、 UO_2^{2+} 、 Ce^{4+} 共存系の抽出において、両成分の分配係数および抽出速度の相違から Ce^{4+} が優先的に抽出されるが、直ちに還元されて Ce^{3+} の逆抽出が起こり、 UO_2^{2+} の抽出が Ce^{3+} の逆抽出のために、見掛け上抑制されることが明らかとなった。

なお、将来本プロセスの装置開発において必要となる装置の遠隔操作を想定し、その分析システムの検討を行い、測定系を複雑にせず操作が簡単かつ精度の高い定量分析法とし、フロークロマトリ-法に注目することとした。

b. 今後の方針

電解還元・溶媒抽出分離機構に関する基礎研究をさらに具体的、実質的なものとするためには、次のような問題が考えられる。

- (1) $\text{Pu}(\text{III}, \text{IV})$ の近似模擬金属として選定した $\text{Ce}(\text{III}, \text{IV})$ は、十分に $\text{Pu}(\text{III}, \text{IV})$ の挙動を模擬できることがわかったが、 $\text{Ce}(\text{IV})$ とヒドラジンを共存させると酸化還元反応の関係から $\text{Ce}(\text{IV})$ が測定系に存在しなくなる。このため、今後の試験においてヒドラジンの使用を再検討する必要がある。
- (2) 近似模擬 ($\text{UO}_2^{2+} - \text{Ce}^{4+} - \text{HNO}_3 - 30\% \text{TBP} / \text{Dodecane}$) 系における電解還元・抽出特性およびそれらの速度の測定をさらに一層詳細に行い、特に電解還元速度と抽出速度との関係を把握する必要がある。
- (3) 小規模なパルスカラム型電解還元・抽出装置を試作し、電解還元・抽出速度およびそれらにともなう諸因子(電解還元による2液相の流動特性、電解還元速度、流速速度および生成した液滴の挙動など)の抽出速度および物質移動係数におよぼす影響について検討する。
- (4) 電解還元・抽出装置の遠隔操作を想定し、フロークロマトリ-法による分析システムの開発に必要な基礎データを整理し、本システム実用化の可能性を検討する。

7. 謝 辞

本試験研究は動力炉・核燃料開発事業団の委託研究として昭和55年9月より昭和56年2月の期間に行ったものであります。

実施にあたり同事業団東海事業所技術部開発研究室の星野忠也氏、都築清次氏、山原宏一氏および根本慎一氏から適切なる御指導、御助言を、また同事業団核燃料部の瀬川猛氏からは有益なる御助言を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

8. 参考文献

- 1) M. Pourbaix ; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution" NACE, USA (1974)
- 2) 日本化学会編 ; "化学便覧, 基礎編 I, II" 改訂2版 (丸善) (1975)
- 3) 無機化学ハンドブック編集会編 ; "無機化学ハンドブック" 2版 (技報堂) (1979)
- 4) 電気化学会編 ; "電気化学便覧" 新版 (丸善) (1979)
- 5) 任アマスレンコ ; "溶媒抽出便覧" (日ノ通信社) (1972)
- 6) 日本原子力研究所 ; "Data of Inorganic Solvent Extraction (I)" JAERI-1047 (1963)
- 7) 分析化学会 ; "進歩総説 Annual Review" 分析化学 (1960~1974)
- 8) 例えは玉虫伶太 ; "電気化学" (東京化学同人) pp 299~309 (1974)
- 9) J. T. Long ; "Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing" pp 192 ANS, USA (1978)
- 10) 柴田・木村監修 ; "無機化学全書 XVII-2. フリニウム" pp 79 (丸善) (1967)
- 11) ISU原子力情報リサーチグループ編 ; "核燃料再処理" pp 66 (ISU) (1977)
- 12) 権田, 福田 ; "30% TBP/m-Dodecane-U(IV), Pu(IV), Pu(III), HNO₃系のU(IV), Pu(IV), Pu(III)およびHNO₃の分配係数" FNCT 841-78-57, pp 1~4 (1978)
- 13) 例えは Y. C. Hoh, W. K. Wang ; "Rate Studies on Nitric Acid Tributyl Phosphate Extraction and Stripping" I & EC, P.D.D vol. 19 pp 64~67 (1980)
- 14) 辻野, 八木, 栢 ; "ウラナス[U(IV)]によるフリニウムの還元分離工程" JAERI-memo 2428 (1966)

- 15) 木原, 壯林 ; "フロ-ク-ロ+)-" ぶんせき pp 850 ~ 858 (1980)
- 16) K. Motojima, K. Izawa ; "Potentiometric Titration of Free Acid and Uranium in Uranium (VI) Solutions with Alkali" Anal. Chem. vol. 36 pp 733 ~ 735 (1964)

9. 補遺 — アルカリによる電位差測定法 —

本研究を遂行するためには、多成分系での各成分（ウラン、セリウムおよび硝酸）にかつ物質収支のとれる定量分析法を確立することが急務である。

ここで取り扱った定量分析法は、既に K. Motojima ら¹⁶⁾ による U(VI) - 各種酸系に対し行われたアルカリによる電位差測定法を、さらに U(VI), Ce(III), Ce(IV) - HNO_3 の共存系にまで拡張したものである。特に本研究では、金属イオンの共存系における各成分を定量するために、選択特性のよいマスク剤および遊離剤を選定し、同時ならびに逐次定量分析を行った。

以下に実験条件および操作を表 9-1 に、また多成分系での各成分の分析精度を表 9-2 ~ 9 にまとめを示す。

Table 9-1 Quantitative analysis methods

component	masking	demasking	quantity
HNO ₃	————	————	(H ⁺) / (OH ⁻) = 1 / 1
Ce(III)	———— ————	H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂) / (Ce(III)) ≥ 3	(Ce(III)) / (OH ⁻) = 1 / 3
Ce(IV)	KBr 3 ≤ (KBr) / (Ce(IV)) < 30	H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂) / (Ce(IV)) ≥ 3	(Ce(IV)) / (OH ⁻) = 1 / 3
U (VI)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ / U(VI) > 5	H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂) / (U(VI)) > 4	(U(VI)) / (OH ⁻) = 1 / 2.2

Fig. 9-2 Determination of HNO₃ and Ce(III)

Taken		Found ^{b)}		Relative error(%)	
HNO ₃ (M)	Ce(III)(mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(III)(mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(III)
1.968	3.509	1.964 ± 0.008	3.503 ± 0.047	- 0.203	- 0.171
1.978	4.161	1.970 ± 0.010	4.157 ± 0.047	- 0.404	- 0.096
1.971	5.495	1.979 ± 0.010	5.511 ± 0.060	+ 0.406	+ 0.291
1.984	7.060	1.984 ± 0.012	7.053 ± 0.068	± 0	- 0.099
1.982	14.00	1.980 ± 0.012	13.97 ± 0.09	- 0.101	- 0.214
1.967	20.81	1.975 ± 0.008	20.86 ± 0.08	+ 0.407	+ 0.240
1.980	35.02	1.972 ± 0.004	34.94 ± 0.08	- 0.404	- 0.228
1.968	52.55	1.964 ± 0.008	52.65 ± 0.10	- 0.203	+ 0.209
1.980	63.06	1.972 ± 0.004	63.13 ± 0.10	- 0.404	+ 0.111
1.966	70.07	1.962 ± 0.004	69.81 ± 0.12	- 0.203	- 0.371

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations

Table 9-3 Determination of HNO₃ and Ce(III)

Taken		Found ^{b)}		Relative error(%)	
HNO ₃ (M)	Ce(III) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(III) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(III)
0.994	3.517	0.992 ± 0.008	3.503 ± 0.047	- 0.2021	- 0.398
1.968	3.509	1.964 ± 0.008	3.503 ± 0.047	- 0.2033	- 0.171
3.924	3.533	3.914 ± 0.008	3.546 ± 0.047	- 0.2548	+ 0.368
1.000	35.03	1.002 ± 0.008	34.90 ± 0.06	+ 0.200	- 0.371
1.980	35.02	1.972 ± 0.004	34.94 ± 0.08	- 0.404	- 0.228
3.981	35.15	3.973 ± 0.004	35.26 ± 0.08	- 0.201	+ 0.313
1.000	70.20	1.004 ± 0.004	69.98 ± 0.08	+ 0.400	- 0.313
1.966	70.07	1.962 ± 0.004	69.91 ± 0.09	- 0.203	- 0.228
3.987	69.93	3.994 ± 0.002	69.71 ± 0.09	+ 0.176	- 0.315

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations

Table 9-4 Determination of HNO₃ and Ce(IV)

Taken		Found ^{b)}		Relative error(%)	
HNO ₃ (M)	Ce(IV) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(IV) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(IV)
1.986	6.864	1.984 ± 0.008	6.832 ± 0.049	- 0.101	- 0.466
1.986	14.202	1.984 ± 0.011	14.210 ± 0.046	- 0.101	+ 0.056
1.986	21.781	1.980 ± 0.008	21.852 ± 0.027	- 0.302	+ 0.326
1.986	28.104	1.980 ± 0.010	28.071 ± 0.047	- 0.302	- 0.117
1.992	35.387	1.992 ± 0.011	35.450 ± 0.030	± 0	+ 0.178
1.992	42.916	1.992 ± 0.008	43.004 ± 0.039	± 0	+ 0.205
1.960	49.242	1.966 ± 0.014	49.182 ± 0.038	+ 0.306	- 0.122
1.992	56.784	1.996 ± 0.011	57.042 ± 0.036	+ 0.201	+ 0.454
1.992	63.824	1.998 ± 0.012	64.075 ± 0.050	+ 0.301	+ 0.393
1.986	71.060	1.988 ± 0.013	71.214 ± 0.080	+ 0.101	+ 0.217

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution.

b) Based on five determinations

Table 9-5 Determination of HNO₃ and Ce(IV)

Taken		Found ^{b)}		Relative error (%)	
HNO ₃ (M)	Ce(IV) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(IV) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(IV)
0.996	7.011	0.998 ± 0.005	7.033 ± 0.060	+ 0.201	+ 0.314
1.996	6.864	1.984 ± 0.011	6.838 ± 0.059	- 0.101	- 0.379
3.992	7.240	4.000 ± 0.012	7.273 ± 0.076	+ 0.200	+ 0.456
1.004	35.055	1.006 ± 0.004	35.135 ± 0.087	+ 0.199	+ 0.228
1.992	35.387	1.992 ± 0.011	35.450 ± 0.030	± 0	+ 0.178
3.980	35.279	3.974 ± 0.010	35.297 ± 0.068	- 0.151	+ 0.051
0.998	70.572	0.994 ± 0.005	70.342 ± 0.084	- 0.401	- 0.326
1.986	71.060	1.988 ± 0.013	71.214 ± 0.082	+ 0.101	+ 0.217
3.992	70.574	3.984 ± 0.018	70.297 ± 0.104	- 0.200	- 0.397

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) based on five determinations

Table 9-6 Determination of HNO₃ and U(VI)

Taken		Found ^{b)}		Relative error(%)	
HNO ₃ (M)	U(VI) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	U(VI) (mg) ^{B)}	HNO ₃	U(VI)
1.982	3.770	1.978 ± 0.007	3.724 ± 0.029	- 0.202	- 1.220
1.981	5.060	1.972 ± 0.002	5.002 ± 0.016	- 0.454	- 0.751
1.980	7.595	1.982 ± 0.002	7.637 ± 0.012	+ 0.101	+ 0.553
1.978	10.13	1.968 ± 0.004	10.15 ± 0.05	- 0.506	+ 0.279
1.977	12.66	1.968 ± 0.006	12.69 ± 0.03	- 0.455	+ 0.279
1.962	37.70	1.956 ± 0.008	37.83 ± 0.08	- 0.306	+ 0.345
1.955	50.60	1.948 ± 0.002	50.52 ± 0.14	- 0.358	- 0.158
1.941	75.95	1.936 ± 0.004	76.79 ± 0.25	- 0.258	+ 0.316
1.926	101.3	1.929 ± 0.005	101.1 ± 0.5	+ 0.156	- 0.197
1.912	126.6	1.912 ± 0.005	126.5 ± 0.6	± 0	- 0.079

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations

Table 9-7 Determination of HNO₃, Ce(III) and Ce(IV)

HNO ₃ (M)	Taken		Found ^{b)}			Relative error (%)		
	Ce(III) (mg)	Ce(IV) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(III) (mg) ^{B)}	Ce(IV) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(III)	Ce(IV)
1.960	7.006	7.005	1.952 ± 0.007	7.066 ± 0.114	7.046 ± 0.117	- 0.408	+ 0.856	+ 0.585
1.960	7.006	56.09	1.956 ± 0.008	7.040 ± 0.103	56.05 ± 0.48	- 0.204	+ 0.485	+ 0.071
1.960	14.12	14.18	1.960 ± 0.002	14.34 ± 0.09	14.06 ± 0.08	± 0	+ 0.850	- 0.846
1.960	14.01	28.22	1.960 ± 0.005	13.92 ± 0.10	28.50 ± 0.11	± 0	- 0.642	+ 0.992
1.980	14.08	56.24	1.984 ± 0.010	14.13 ± 0.07	55.72 ± 0.42	+ 0.202	+ 0.355	- 0.925
1.944	28.52	28.13	1.948 ± 0.006	28.71 ± 0.14	28.02 ± 0.13	+ 0.206	+ 0.666	- 0.391
1.944	28.21	42.00	1.952 ± 0.010	28.35 ± 0.18	41.66 ± 0.14	+ 0.412	+ 0.496	- 0.810

(Continued)

(Continued)

1.952	35.13	35.21	1.960 ± 0.002	35.40 ± 0.13	35.17 ± 0.16	+ 0.410	+ 0.796	- 0.114
1.956	42.07	27.88	1.952 ± 0.006	42.27 ± 0.30	27.70 ± 0.21	- 0.204	+ 0.475	- 0.646
1.956	56.15	6.987	1.962 ± 0.006	56.62 ± 0.25	6.918 ± 0.109	+ 0.307	+ 0.837	- 0.988
1.956	56.11	14.15	1.952 ± 0.002	56.45 ± 0.21	14.08 ± 0.07	- 0.204	+ 0.606	- 0.495

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations

Table 9-8 Determination of HNO₃, Ce(III) and U(VI)

HNO ₃ (M)	Taken		HNO ₃ (M) ^{A)}	Found ^{b)}		Relative error(%)		
	Ce(III) (mg)	U(VI) (mg)		Ce(III) (mg) ^{B)}	U(VI) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(III)	U(VI)
1.998	3.504	116.3	2.003 ± 0.012	3.523 ± 0.102	117.0 ± 2.2	+ 0.250	+ 0.531	+ 0.600
1.968	5.603	116.3	1.964 ± 0.008	5.617 ± 0.111	117.1 ± 1.9	- 0.203	+ 0.253	+ 0.730
1.982	7.036	116.3	1.976 ± 0.010	7.096 ± 0.093	115.7 ± 2.8	- 0.303	+ 0.848	- 0.502
1.978	28.09	115.7	1.981 ± 0.004	28.18 ± 0.275	116.6 ± 0.9	+ 0.152	+ 0.320	+ 0.778
1.990	35.17	115.3	1.993 ± 0.008	35.26 ± 0.269	114.6 ± 1.4	+ 0.151	+ 0.242	- 0.605

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations

Table 9-9 Determination of HNO₃, Ce(IV) and U(VI)

HNO ₃ (M)	Taken		Found ^{b)}			Relative error (%)		
	Ce(IV) (mg)	U(VI) (mg)	HNO ₃ (M) ^{A)}	Ce(IV) (mg) ^{B)}	U(VI) (mg) ^{B)}	HNO ₃	Ce(IV)	U(VI)
1.520	6.997	116.3	1.521 ± 0.006	6.974 ± 0.202	115.5 ± 2.5	+ 0.0658	- 0.332	- 0.688
2.002	7.003	11.63	2.009 ± 0.023	6.990 ± 0.257	11.68 ± 0.44	+ 0.350	- 0.186	+ 0.447
1.998	35.02	58.15	1.992 ± 0.011	34.91 ± 0.192	58.37 ± 0.92	- 0.300	- 0.314	+ 0.371
1.520	35.01	116.3	1.525 ± 0.006	34.93 ± 0.99	116.8 ± 2.8	+ 0.329	- 0.226	+ 0.460
1.520	70.05	116.3	1.532 ± 0.004	69.79 ± 0.74	115.8 ± 2.4	+ 0.789	- 0.368	- 0.430
1.998	70.02	116.3	1.986 ± 0.006	69.15 ± 0.63	116.0 ± 1.9	- 0.101	- 0.771	+ 0.258

a) Sample solution 5ml was titrated with A) 2mol/l KOH, B) 0.1mol/l KOH solution

b) Based on five determinations