

配布限定

本資料は 2001. 6. 20 日付で登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# TBP製品に含まれる微量 不純物成分に関する調査

1985年12月

住友化学工業株式会社

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

トるも  
旨、複

④ 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

配 布 限 定

PNC ~~S~~ J 899 85-04

1985年12月



## TBP 製品に含まれる微量不純物成分に関する調査\*

志賀周二郎 \*\*、永田英雄 \*\*

### 要 旨

経験的に Purex 抽出サイクルの除染能力は、系内の溶媒性能により大きく変化することが古くより判っている。それは新溶媒についても言えることで、98.5%以上の純度を持つ TBP 工業製品でもメーカーによる差が見られた。この報告はその原因を組成面と物性面から解明すべく行なった研究の内容である。

動燃事業団殿より提供された 3 種の工業製品 TBP-A、B、C の比較検討をした。基礎物性はこの三者の中で顕著な差がない。ウラン濃厚溶液との振とう後の O/W または W/O 滴の破壊時間は B、A、C の順に長くなる。DBP は A、B、C の順に多く（最大 150 ppm）なる。リン酸ジブチル = イソブチル (DNBIB) と同定された不純物は A と B ではほぼ等量の 0.2%、C はその倍量である。C には更にリン酸ジブチル = 1-メチルブチル (DNB2P) の 0.8% と分子量 354 のリン酸エステル系と考えられる 200 ppm 程度の不明成分（ピーク④）が検出される。同定不可能な微小成分はなお若干存在する。DNBIB、DNB2P およびピーク④のモデル化合物としてのリン酸トリス（2-エチルヘキシル）(T2EH) につき、それぞれ単独の、2 水準の TBP との調合溶液を作り、上記 A、B、C と合せ 9 種類の試料のウラニル・イオン移動速度係数とルテニウム分配係数を測定した。不純物の影響は抽出速度係数と抽出・逆抽出分配係数のいずれに対しても DNBIB は増大方向に働き、残りの二者は減少させる。DNB2P よりも T2EH のほうが効果は大きい。以上により A、B、C の示す抽出性、逆抽出性が定性的には理解できる。なお DNBIB と DNB2P の標品は市販品がなかったので、我々で合成した。最後に、結果のさしあたっての品質管理に対する応用方法と、今後のつめに関する方針についてまとめた。

\* 本報告書は、住友化学工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

\*\* 原子力部

# 目 次

## 第 1 章 緒 言

1. 1	目 的 .....	1
1. 2	業務内容および範囲 .....	1

## 第 2 章 TBP の基礎物性の測定

2. 1	はじめに .....	3
2. 2	測定方法および測定装置 .....	3
2. 2. 1	使用した試薬類 .....	3
2. 2. 2	比重の測定 .....	4
2. 2. 3	粘度の測定 .....	6
2. 2. 4	表面張力の測定 .....	8
2. 2. 5	TBP 純度の測定 .....	10
2. 2. 6	DBP 含有量の測定 .....	10
2. 3	結果と考察 .....	12

## 第 3 章 TBP 中の不純物の調査および試験試料の作成

3. 1	不純物の分析 .....	21
3. 1. 1	はじめに .....	21
3. 1. 2	実験および実験設備 .....	21
3. 1. 3	結果と考察 .....	23
3. 1. 4	まとめ .....	37
3. 2	不純物の合成 .....	39
3. 2. 1	はじめに .....	39
3. 2. 2	リン酸エステルの合成 .....	39
3. 2. 3	不純物の合成のまとめ .....	59
3. 3	試験試料の作成 .....	59
3. 3. 1	はじめに .....	59
3. 3. 2	試験試料の作成 .....	59

#### 第4章 相分離時間の測定

4.1	はじめに	64
4.2	測定方法および測定装置	64
4.3	結果と考察	65

#### 第5章 ウラン抽出・逆抽出挙動の測定

5.1	はじめに	67
5.2	測定方法および測定装置	67
5.2.1	使用した試薬類	67
5.2.2	測定装置	68
5.2.3	測定方法	69
5.3	結果と考察	74
5.3.1	理論的背景	74
5.3.2	予備実験	74
5.3.3	k の影響	79
5.3.4	各供試試料の物質移動速度	80
5.3.5	模擬試料の移動速度	81
5.4	まとめ	82

#### 第6章 ルテニウム分離能力の測定

6.1	はじめに	97
6.2	実験および実験装置	97
6.2.1	ニトロ・ニトラト・ニトロソルテニウム錯体標準試験試薬の調製	97
6.2.2	ルテニウムの分析	98
6.2.3	抽出・逆抽出実験	98
6.3	結果と考察	99
6.3.1	予備検討	99
6.3.2	供試試料のニトロシルルテニウム抽出・逆抽出能力比較	102
6.4	まとめ	106

#### 第7章 酸・アルカリ洗浄効果の検討

## 第8章 品質調査の問題点と今後の検討方向

8.1	試験方法、分析方法に関する技術的問題点と今後の検討方針	107
8.1.1	TBPの基礎物性の測定	107
8.1.2	TBP中の不純物の調査および試験試料の作成	107
8.1.3	相分離時間の測定	107
8.1.4	ウラン抽出・逆抽出挙動の測定	108
8.1.5	ルテニウム分離能力の測定	108
8.2	TBP品質管理に関する問題点と今後の検討方針	109

## 第9章 総 括

謝 辞	113
参考文献	114
付 錄	116

## Figure 目 次

Fig. 2.2 - 1	比重びんの形状	4
Fig. 2.2 - 2	キャノン～フェンスケ粘度計の形状	6
Fig. 2.2 - 3	Du Noüy 式表面および界面張力測定器	8
Fig. 2.2 - 4	ジアゾメタンによるメチルエステル化装置	11
Fig. 2.2 - 5	リン酸トリエチル (TEP) を内部標準物質とした DBPの検量線	13
Fig. 2.3 - 1	TBP 純度の測定に用いたガスクロマトグラム(1) : TBP-A	15
Fig. 2.3 - 2	" " (2) : TBP-B	16
Fig. 2.3 - 3	" " (3) : TBP-C	17
Fig. 2.3 - 4	DBP含有量の測定に用いたガスクロマトグラム(1) : TBP-A	18
Fig. 2.3 - 5	" " (2) : TBP-B	19
Fig. 2.3 - 6	" " (3) : TBP-C	20
Fig. 3.1 - 1	TBP-C 釜残 (エステル化) のガスクロマトグラム	22
Fig. 3.1 - 2 (1)	TBP-C の GC-MS の結果(1)	24
Fig. 3.1 - 2 (2)	" " (2)	25
Fig. 3.1 - 3	TBP-C 留出物の GC-MS の結果	26
Fig. 3.1 - 4	TBP-C 釜残 (エステル化) のガスクロマトグラム (FPD)	28
Fig. 3.1 - 5 (1)	TBP-C 釜残の FI 法による GC-MS の結果(1)	29
Fig. 3.1 - 5 (2)	" " (2)	30
Fig. 3.1 - 6	TBP-C 釜残の GC-MS の結果	32
Fig. 3.1 - 7	TBP の転位反応	34
Fig. 3.2 - 1	合成反応器	42
Fig. 3.2 - 2	減圧蒸留器(1) : 蒸留器部	43
Fig. 3.2 - 3	" " (2) : 受器部	44
Fig. 3.2 - 4	TBP-C のガスクロマトグラム	47
Fig. 3.2 - 5	リン酸ジブチル = イソブチル合成物のガスクロマトグラム	48
Fig. 3.2 - 6	リン酸ジブチル = 1-メチルブチル合成物のガスクロマトグラム	49
Fig. 3.2 - 7	GC-MS によるリン酸ジブチル = イソブチルの同定	50

Fig. 3. 2 - 8	GC-MS によるリン酸ジブチル = 1-メチルブチルの同定	51
Fig. 3. 2 - 9	リン酸ジブチル = イソブチル合成混合物のガスクロマトグラム	53
Fig. 3. 2 - 10	リン酸ジブチル = イソブチル精製品のガスクロマトグラム	54
Fig. 3. 2 - 11	リン酸ジブチル = イソブチル精製品の赤外線吸収スペクトル	55
Fig. 3. 2 - 12	リン酸ジブチル = 1-メチルブチル合成混合物のガスクロマトグラム	56
Fig. 3. 2 - 13	リン酸ジブチル = 1-メチルブチル精製品のガスクロマトグラム	57
Fig. 3. 2 - 14	リン酸ジブチル = 1-メチルブチル精製品の赤外線吸収スペクトル	58
Fig. 3. 3 - 1	試験試料 DNBIB-2 のガスクロマトグラム	61
Fig. 3. 3 - 2	試験試料 DNB 2P-3 のガスクロマトグラム	62
Fig. 3. 3 - 3	試験試料 T2EH-5 のガスクロマトグラム	63
Fig. 5. 2 - 1	ウラン抽出・逆抽出挙動測定容器製作図	70
Fig. 5. 2 - 2	ウラン抽出・逆抽出挙動測定容器用攪拌羽根製作図	71
Fig. 5. 3 - 1	抽出および逆抽出速度の計算プログラム	75
Fig. 5. 3 - 2	色素添加による混合時間の測定(1)	77
Fig. 5. 3 - 3	" " (2)	78
Fig. 5. 3 - 4	TBP-A の 0.02N-HNO <sub>3</sub> による逆抽出	83
Fig. 5. 3 - 5	TBP-C の 0.02N-HNO <sub>3</sub> による逆抽出	84
Fig. 6. 3 - 1	0.02N-HNO <sub>3</sub> 中のニトロシルルテニウム (Ru = 100 mg/l) の 吸光スペクトル	100
Fig. 6. 3 - 2	0.2N-HNO <sub>3</sub> 中のニトロシルルテニウム (Ru = 100 mg/l) の 吸光スペクトル	101
Fig. 付 - 1	ウラン分析に用いる検量線	118

## Table 目 次

Table 2.3 - 1	TBPの基礎物性の測定結果 .....	14
Table 3.3 - 1	試験試料作成時の不純物の混合割合と試験試料名 .....	60
Table 4.3 - 1	相分離時間の測定結果 .....	66
Table 5.3 - 1	TBP, 水素イオン濃度平衡データ .....	79
Table 5.3 - 2	TBP-B の物質移動速度係数と分配係数 .....	85
Table 5.3 - 3	TBP-A の物質移動速度係数 .....	86
Table 5.3 - 4	TBP-B " "	87
Table 5.3 - 5	TBP-C " "	88
Table 5.3 - 6	試薬 TBP " "	89
Table 5.3 - 7	DNBIB- 2 " "	90
Table 5.3 - 8	DNBIB- 5 " "	91
Table 5.3 - 9	DNB2P- 3 " "	92
Table 5.3 - 10	DNB2P- 10 " "	93
Table 5.3 - 11	T2EH- 1 " "	94
Table 5.3 - 12	T2EH- 5 " "	95
Table 5.3 - 13	物質移動速度係数のまとめ .....	96
Table 6.3 - 1	原子吸光法によるニトロシルルテニウムの安定性 .....	102
Table 6.3 - 2	ルテニウムの抽出条件の検討 .....	104
Table 6.3 - 3	各種 TBP のルテニウム分配係数 .....	105
Table 付 - 1	ウランの吸光光度法分析 .....	119

# 第 1 章 緒 言

## 1. 1 目 的

使用済核燃料再処理工程に使用する TBP の品質、すなわちその抽出・逆抽出性能、流动特性等は溶媒抽出工程の運転に大きく影響するが、これらの特性は、その製造メーカーによって異なるとされている。そこで、これら不純物の影響について定性的、定量的調査・検討を行ない、TBP (tributyl phosphate) の購入品質管理基準の確立に必要なデータを得る。

## 1. 2 業務内容および範囲

### 1. 2. 1 TBP の基礎物性の測定

動燃事業団殿提供試料 3 種につき下記の測定を行なう。

- (1) 比重 25 / 20°C JIS Z 8804- 1976 (比重びん法)
- (2) 粘度 25 °C (cP) JIS Z 8803- 1978 (毛管粘度計法)
- (3) 界面張力 25 °C ドヌイ表面張力計法
- (4) TBP 純度 TCD によるガスクロマトグラフィー
- (5) DBP 含有量 エステル化サンプルの FPD によるガスクロマトグラフィー

### 1. 2. 2 TBP 中の不純物の調査および試験試料の作成

- (1) 不純物の分析 GC-MS
- (2) 不純物の合成 同定および調合試料作成用。DBP以外の 1 ~ 2 種
- (3) 不純物調合試料 添加する不純物の詳細（種類、量）については協議の上決定する。試料数は科学的意義に基づき決定する。

### 1. 2. 3 相分離時間の測定

- (1) 有機相 1. 2. 1 および 1. 2. 2 (3) の 30 % TBP / ドデカン溶液
- (2) 水 相 硝酸水溶液 (0, 0.02N, 3N)、炭酸ソーダ水溶液 (25g / ℓ) および硝酸ウラニル水溶液 (0.2 N-HNO<sub>3</sub> 中 100 g / ℓ, 3 N-HNO<sub>3</sub> 中 200 g / ℓ)
- (3) 乳 化 振とう器による 50 cc 分液ろとうの振とう  
振巾、振動数および時間は実験により固定する
- (4) 相分離時間 目視により決定

#### 1.2.4 ウラン抽出・逆抽出挙動の測定

- (1) 抽出 1.2.1 および 1.2.2(3)の 30%TBP/ドデカン溶液 : 1  
硝酸ウラニル水溶液 (3N-HNO<sub>3</sub>中ウラン約 100 ppm) : 1
- (2) 逆抽出 1.2.1 および 1.2.2(3)の 30%TBP/ドデカン溶液 (+  
ウラン約 100 ppm) : 1 0.02N-HNO<sub>3</sub> : 1
- (3) 実験装置と方法 長円筒ビーカーの両相を界面が波立たないように静かに攪拌  
しつつサンプリングにより硝酸ウラニルの移動を追跡する
- (4) 分析法 水相または有機相のウラニルイオン吸光分光法

#### 1.2.5 ルテニウム分離能力の測定

- (1) 抽出 1.2.1 および 1.2.2(3)の 30%TBP/ドデカン溶液 : 1  
ニトロシルルテニウム水溶液 (3N-HNO<sub>3</sub>中ルテニウム約  
100 ppm) : 1
- (2) 逆抽出 1.2.1 および 1.2.2(3)の 30%TBP/ドデカン溶液 (+ルテ  
ニウム約 100 ppm) : 1 0.02N-HNO<sub>3</sub> : 1
- (3) 実験装置と方法 振とう器による 50cc 分液ろとうの振とう  
振巾、振動数および平衡到達時間は実験により確定する
- (4) 分析法 水相中のルテニウムの原子吸光法

#### 1.2.6 酸・アルカリ洗浄効果の検討

必要性の判断、その程度は調査の進捗に応じ協議の上決定する。

#### 1.2.7 品質調査の問題点と今後の検討方向

試験方法、分析方法に関する技術的問題点と得られた結果からの TBP 品質管理に関する問題点を指摘し、更に今後の検討方針について触れる。

## 第 2 章 TBP の基礎物性の測定

### 2.1 はじめに

ある物質の基礎物性は、その物質の特徴を最も端的に表した特性値であり、他の物質との比較には欠くことができない。しかし基礎物性の個々の値は、その物質をある側面から見たにすぎない。

ある物質を実際に使用する場合に観測される性能や特徴は、基礎物性とは異なる観点からのものであることが多い。従って、基礎物性を実用面での特性の指標として使用し、その物質の品質管理に適用するためには、基礎物性の変化と実用面での特性値の変化の相関関係を十分把握しておく必要がある。

このため、基礎物性の測定方法としては、できるだけ簡便な方法であって十分な正確さと再現性が満足されるものでなければならない。この意味で JIS に記載されている諸方法は一つの典型であろう。

本章で取扱かう基礎物性の測定には、JIS に記載されている方法では、そのうちでも正確さの点でも簡便さの点でも十分評価に耐える方法を選び、JIS に記載されていない方法についても、JIS に準ずるか或は試験・研究機関でよく使用されている方法を選んだ。

### 2.2 測定方法および測定装置

#### 2.2.1 使用した試薬類

##### (1) 基礎物性の測定に供した TBP

動燃事業団殿より提供された TBP-A、TBP-B および TBP-C をそれぞれそのまま用いた。

##### (2) 測定に用いた試薬類

1) リン酸トリエチル；試薬一級品をそのまま用いた。

2) N-メチル-N-ニトロソーピトルエンスルホンアミド(PSTA と略記する)；試薬特級品をそのまま用いた。

3) エチルエーテル(エーテルと略記する)；同 上

4) ジエチレングリコールモノエチルエーテル(カルビトールと略記する)；試薬特級品をそのまま用いた。

5) メタノール；同 上

6) 酢 酸；同 上

- 7) 水酸化カリウム；試薬特級品をそのまま用いた。
- 8) アセトン；同上
- 9) 純水；住友化学工業㈱千葉工場の工場供給純水を、実験室内の混床イオン交換塔でポリシングして用いた。比抵抗値は  $500 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  以上である。

(3) ガスクロマトグラフィに用いたガス類

- 1) ヘリウム；市販のポンベ入りヘリウムガスをそのまま用いた。
- 2) 水素；市販のポンベ入り高純度水素ガスをそのまま用いた。
- 3) 空気；住友化学工業㈱千葉工場の工場供給計器用空気をそのまま用いた。

## 2.2.2 比重の測定

(1) 測定方法

JIS Z 8804-1976 「液体比重測定方法」に記載された比重びんによる比重測定方法

(2) 比重びんによる比重測定方法

1) 測定に用いる装置および器具

- (i) 比重びん；液体の膨張、蒸発による損失を少なくするために、すり合わせのせんおよびキャップを備えたガラス製のびんで容量が約 25 ml のものを用いた。図 2.2-1 にその概要を示した。

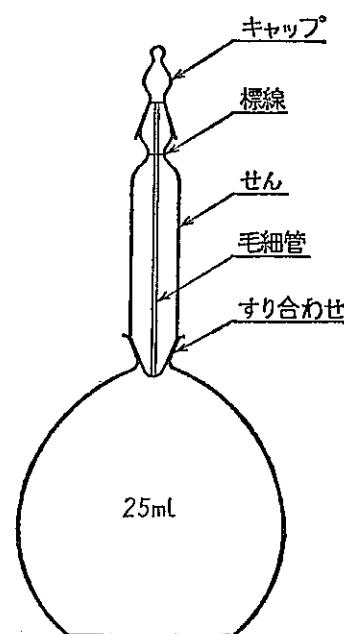


Fig. 2.2-1 比重びんの形状

- (ii) 溫度計；JIS B 7410-1982「石油類試験用ガラス製温度計」に記載されたSG-44を用いた。
- (iii) 恒温水槽；内径350mm、深さ390mmのガラス製円筒型水槽に、かきませ装置ならびに温度制御装置として電子冷熱装置および水銀感温部付きの精密温度制御装置をとりつける。また、水槽の外側には、粘度測定の場合に使用するスリットを備えたポリウレタン製の断熱材をとりつける。この結果、恒温水槽の温度は、基礎物性測定温度±0.01°Cに保たれた。

## 2) 測定

### (i) 水の質量の測定

- i) 比重びんにクロム酸混液を満たし、1日室温に放置したあと、十分水洗し、次いでアセトンで洗浄し風乾する。
- ii) 室温になるまで放置したあと、せん、キャップと共に、その質量を小数点以下4桁まで正確にはかる( $W_1$ g)。
- iii) 1)-(iii)に記した恒温水槽を25±0.01°Cに保ち、恒温水槽中に保持して、あらかじめ測定温度に保っておいた純水を、あわがはいらないよう比重びんに満たし、せんをしたのち恒温水槽中に1時間保持する。
- iv) マイクロシリジを用いて、メニスカスの最下端を標線にあわせる。
- v) 比重びんにキャップをかぶせ、比重びんを恒温水槽からとり出し、外側の水をきれいな吸湿紙でぬぐいとる。
- vi) 室温になるまで放置し、質量を小数点以下4桁まで正確にはかる( $W_2$ g)。
- vii) iii) ~ vi) の操作を2~3回くり返す。

### (ii) 試料質量の測定

- i) (i)に記した測定が終った比重びんを、アセトンで洗浄し風乾する。
- ii) 以下、純水のかわりに試料を用い、(i)-iii)~(i)-vii)の操作を行ない質量を求める( $W_3$ g)。

## 3) 比重の計算

比重  $t/t_0$  °Cの計算は次式による。

$$S t/t_0 = \left\{ \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} (St - \rho) + \rho \right\} \frac{1}{St_0}$$

ここに  $St$  ;  $t$  ℃における水の比重。25 ℃の場合 0.99708 を用いる。

$St_0$  ; 基準とした水の温度  $t_0$  ℃における比重。20 ℃の場合 0.99823 を用いる。

$\rho$  ; 測定室温における空気の比重。20 ℃の場合 0.00120 を用いる。

### 2.2.3 粘度の測定

#### (1) 測定方法

JIS Z 8803-1978 「粘度測定方法」に記載された毛管粘度計による粘度測定方法

#### (2) 毛管粘度計による粘度測定方法

##### 1) 測定に用いる装置および器具

(i) 粘度計 ; キャノン - フェンスケ粘度計のうち、Fig. 2.2-2 に示した毛細管 F の内径が約 0.4 mm のものを用いた。

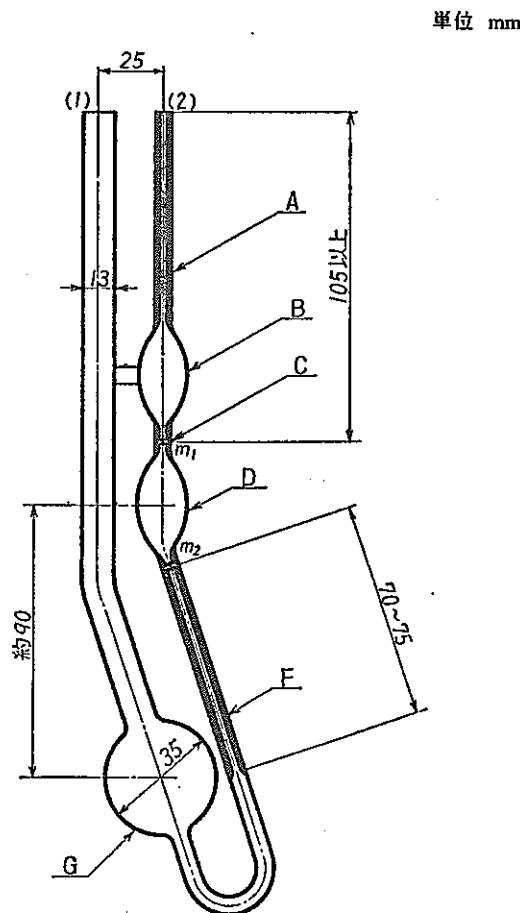


Fig. 2.2-2 キャノン - フェンスケ粘度計の形状

(ii) ピペット ; 10 ml のホールピペットを用いた。

(iii) ストップウォッチ；市販のアナログ式ストップウォッチを用いた。

(iv) 温度計；2.2.2-(2)-1)-(ii)に同じ。

(v) 恒温水槽；2.2.2-(2)-1)-(iii)に同じ。

## 2) 測定

i) 1)-(v)に記した恒温水槽を  $25 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$  に保ち、測定試料を恒温水槽中に保持して、あらかじめ測定温度に保っておく。

ii) 粘度計を恒温水槽内に、ゆれないように垂直にとりつける。取付位置は、測定中の粘度計内の試料液面が、恒温水槽の水面より  $20\text{ mm}$  以上深くなる位置とする。

iii) 試料  $10\text{ mL}$  をホールピペットで正確にはかり取り、あわがはいらないように静かに粘度計内に注ぎ込む。

iv) 試料注入後約15分間放置して、試料を測定温度に達せさせたあと、測定を行なう。

v) 試料だめ球G中の試料を、おだやかに加圧して球Bの中央部まで試料面を上げ、次いで試料を自然流下させて、 $m_1$  および  $m_2$  の標線間を通過する時間を測定する。流出時間と云う。

vi) v) の測定を3回以上くり返す。

## 3) 粘度の計算

### (i) 動粘度の計算

2)-v)で測定した流出時間の平均値を次式に代入して計算する。

$$\nu = C_1 t - \frac{C_2}{t}$$

ここに  $\nu$  ; 動粘度 (St)

$C_1$  ; 粘度計定数 (St/s)

$C_2$  ; 粘度計係数 (St · s)

$t$  ; 流出時間 (s)

なお、本測定に用いた粘度計については、あらかじめ  $C_1$  および  $C_2$  の値が測定されているので、その値を用いて次式により動粘度を計算した。

$$\nu = (0.844 \times 10^{-2}) t - \frac{(0.82 \times 10^{-2})}{t} \quad (\text{cSt})$$

### (ii) 粘度の計算

(i)で得た動粘度の値から、次式により計算する。

$$\begin{aligned}
 (\text{ボアズで表された粘度}) &= (\text{ストークスで表された動粘度}) \times \\
 &\quad (\text{グラム每立方センチメートルで表された密度})
 \end{aligned}$$

#### 2.2.4 表面張力の測定

##### (1) 測定方法

吊環法の原理を応用した Du Noüy 式表面張力測定器による測定法

##### (2) Du Noüy 式表面張力測定器による測定方法

###### 1) 測定に用いる装置および器具

(i) Du Noüy 式表面張力測定器 : 島津製作所製 Du Noüy 式表面および界面張力測定器 DN型を用いた。測定器の写真を Fig. 2.2-3 に示した。

(ii) 試料容器 : 100 ml 容量のガラス製ビーカーを用いた。

(iii) 溫度計 : 2.2.2-(2)-(1)-(ii) に同じ。

(iv) 恒温水槽 : 2.2.2-(2)-(1)-(iv) に同じ。

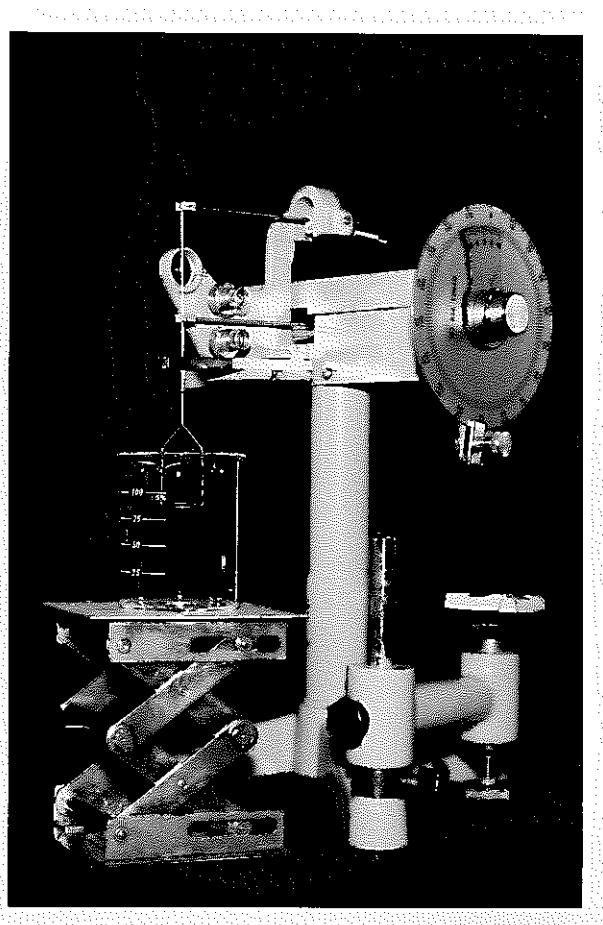


Fig. 2.2-3 Du Noüy 式表面および界面張力測定器

## 2) 測 定

- i) 1)~(iv) に記した恒温水槽を  $25 \pm 0.01$  ℃ に保ち、測定試料を恒温水槽中に保持して、あらかじめ測定温度に保っておく。
- ii) 表面張力測定器を恒温水槽の外側に設置する。
- iii) あらかじめ恒温水槽中に設置し、測定温度に保った試料容器に、i)に記した測定試料をいれ、みかけの表面張力を測定する。
- iv) みかけの表面張力の測定は 2 ~ 3 回、くり返して行なう。

### (3) 表面張力の計算

2)~iv) で得たみかけの表面張力の値を用いて、次式により計算する。

$$r \text{ (真の表面張力)} = P \text{ (実測値)} \times F \text{ (補正係数)}$$

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.01452P}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{1.679}{R/r}}$$

ここに	P	； 実測値（目盛の読み）	: dyne/cm
D	； 液体の密度	: g/ml	
d	； 空気の密度	: g/ml	
C	； 吊環の外周	: cm	
R	； 吊環の外周半径	: cm	
r	； 吊環ワイヤの半径	: cm	

なお、本測定においては、下記寸法の吊環を使用し、かつ恒温水槽

C ; 6.1874 cm

R ; 0.98475 cm

r ; 0.0292 cm

を設置した測定室の室温を 25 ℃ 近傍に保ったので

d ; 0.00119 g/ml

を採用して計算した。

当初は界面張力を測定する計画であったが、吊環法による測定は正確でなかった。これは吊環が測定時に水相および油相内を上下するために、水のぬれを次第に悪くするためと思われる。界面張力は表面張力と接触角の関数で、後者はあまり変化しないとすれば、主に前者に支配される。よってここでは表面張力で代用した。

## 2.2.5 TBP 純度の測定

### (1) 測定方法

水素炎イオン化検出器 (FID と略記する) を用いるガスクロマトグラフィ

### (2) ガスクロマトグラフィによる TBP 純度の測定方法

#### 1) 測定に用いる装置および器具

(i) ガスクロマトグラフ ; 島津製作所製 GC-7APFFP型、データ処理装置  
クロマトパック C-R 3A付設

#### 2) 測 定

##### (i) ガスクロマトグラフィ条件

- i) カ ラ ム ; PEG-20M 20% / Celite 545 (60~80 mesh)  
3 mm φ × 3 m ガラスカラム
- ii) カラム温度 ; 200°C 恒温
- iii) 試料注入口温度 ; 250°C
- iv) キャリヤガス ; ヘリウム 40 mL/min
- v) 検 出 器 ; FID
- vi) 試 料 ; TBP-A, TBP-B および TBP-C それぞれそのまま、1 μl

#### 3) 純度の計算

クロマトパック C-R 3A により算出される相対面積比較によるパーセンテージを採用した。

## 2.2.6 DBP 含有量の測定

### (1) 測定方法

ジアゾメタンによるメチルエステル化処理を施した試料の炎光光度検出器 (FPD と略記する) を用いるガスクロマトグラフィ

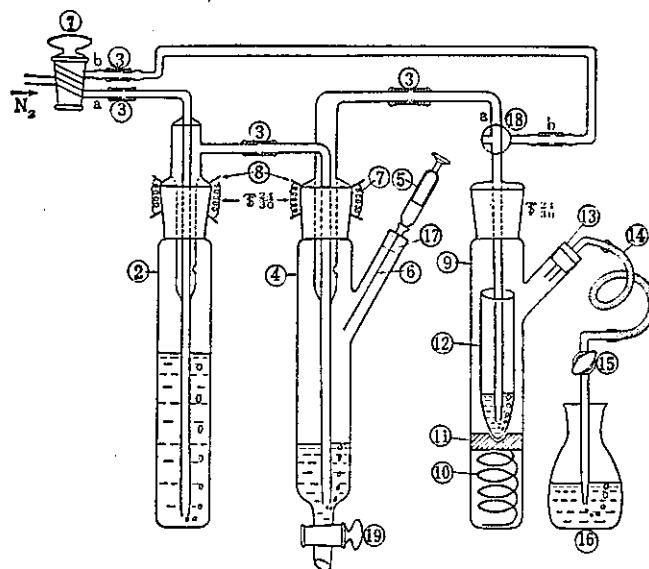
### (2) ガスクロマトグラフィによる DBP 含有量の測定方法

#### 1) 測定に用いる装置および器具

##### (i) ジアゾメタンによるメチルエステル化装置<sup>1)</sup>

装置の概要を Fig. 2.2.-4 に示した。反応管 I (④) で発生したジアゾメタンを吹込管内(②)でエーテルで飽和にされたチッ素によって、反応管 II (⑨) 内の試料溶液中に導入し DBP をメチルエステルとする。

(ii) ガスクロマトグラフ ; 2.2.5-(2)-(1)-(i) に同じ。



- |                           |                |                 |
|---------------------------|----------------|-----------------|
| ① : 三方コック *               | ⑧ : ジョイントホルダー  | ⑯ : コック         |
| ② : 吹込管                   | ⑨ : 反応管(II) ** | ⑰ : 200 ml フラスコ |
| ③ : ゴム管                   | ⑩ : バネ         | ⑱ : ゴム栓         |
| ④ : 反応管(I) * **           | ⑪ : ゴム板        | ⑲ : 三方コック * **  |
| ⑤ : 注射器(20 ml full scale) | ⑫ : 試験管        | ⑳ : コック **      |
| ⑥ : 注射針                   | ⑬ : ゴム栓        |                 |
| ⑦ : バネ                    | ⑭ : ゴム管        |                 |

\* ① - b と ⑯ - b とをゴム管およびガラス管で接続する。

\*\* 摺合せ部分は全て透明摺とする。

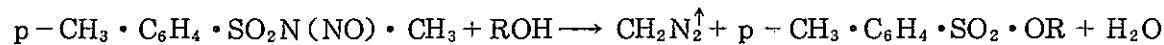
Fig. 2.2-4 ジアゾメタンによるメチルエステル化装置

## 2) 測定

### (i) ジアゾメタンによるメチルエステル化処理<sup>1)</sup>

- i) 吹込管(②)にエーテル 80 ml をいれる。
- ii) 反応管 I (④)にカルビトール 2 ml と水酸化カリウム溶液（水酸化カリウム 30 g を純水 50 ml に溶解）1 ml をいれる。
- iii) 200 ml 三角フラスコ(⑯)に酢酸 50 ml をいれる。
- iv) 試験管(⑫)に試料約 50 mg を取り、メタノール 10 % 含有エーテル溶液を 3 ~ 4 ml 加えて溶解したのち、反応管 II (⑨)内にセットする。
- v) コック - ① および ⑯ を a の方向に通じ、チッ素の流量を 50 ml / min に調整する。
- vi) N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド (PSTA) 2 g を 4 ml

のエーテルにとかし、注射器で徐々に反応管 I (④) 内に滴下する。次の反応式により、直ちにジアゾメタンが発生する。



vii) vi) で発生したジアゾメタンは、チッ素により試験管(⑫)に運ばれ、試料のメチルエステル化が行なわれる。

viii) 試料エーテル溶液の色が、過剰のジアゾメタンの存在による黄色に着色した時点から 2 分間経過した点をエステル化の終点とし、PSTA エーテル溶液の滴下を止める。

ix) 更に約 5 分間、チッ素のみを流し、過剰のジアゾメタンを追い出したあと、コック①を閉じ、試験管(⑫)を反応管 II (⑨)から取り出す。

x) 試験管(⑫)を 80 ℃以下の温湯浴にいれ、おだやかに加温して溶媒を留去する。

xi) 残留物を次にのべるガスクロマトグラフィの試料とする。

#### (ii) ガスクロマトグラフィ条件

検出器として FPD を用いること、試料として TBP-A、TBP-B および TBP-C のジアゾメタンエステル化物を用いること並びに定量用の内部標準物質としてリン酸トリエチルを用いること以外、2.2.5-(2)-2)-(i) に記した条件により測定を行なった。

#### 3) DBP 含有量の計算

あらかじめリン酸トリエチルを内部標準物質として定められた検量線をもとにして、クロマトパック C-R 3A により算出された含有量 (wt-ppm) を採用した。  
リン酸トリエチルを内部標準物質とする検量線を Fig. 2.2.-5 に示した。

### 2.3 結果と考察

すべての測定結果を Table 2.3-1 に示した。また、TBP 純度および DBP 含有量の測定に用いられたガスクロマトグラムを Fig. 2.3-1 ~ Fig. 2.3-3 および Fig. 2.3-4 ~ Fig. 2.3-6 に示した。

動燃事業団殿より提供された TBP-A、TBP-B および TBP-C の三種の TBP 試料について、基礎物性の測定を行なった結果、次に示す事項が明らかにされた。

- (1) TBP 純度および DBP 含有量には差異があり、表面張力には微妙な差がある。
- (2) 比重および粘度には殆んど差異は認められない。

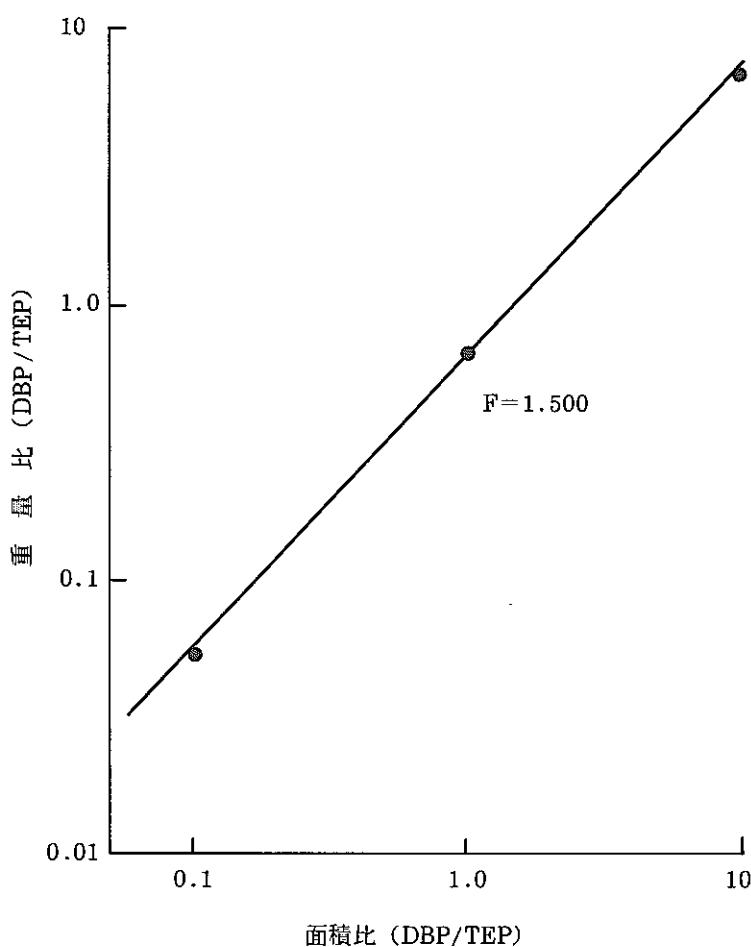


Fig. 2.2-5 リン酸トリエチル (TEP) を内部標準物質とした DBP の検量線

- (3) TBP-C には、三種類の同定し得た不純物が含まれ、かつその量も比較的多いため、TBP 純度としては 98.5 % 程度で最も低く、TBP-A および TBP-B には、上記三種類のうち一種類のみ不純物として含まれ、共に 99.8 % 程度の高い純度である。
- (4) DBP 含有量は多いもので 150 ppm 程度であり、TBP-C > TBP-B > TBP-A の順になる。
- (5) 表面張力の測定値は、強いて順序をつけると TBP-B > TBP-A > TBP-C となるが、測定値の差が小さいため、明確な差とは云えないであろう。  
相分離挙動との関連を考慮すると、測定方法の検討をも含めて、界面張力を検討する必要がある。

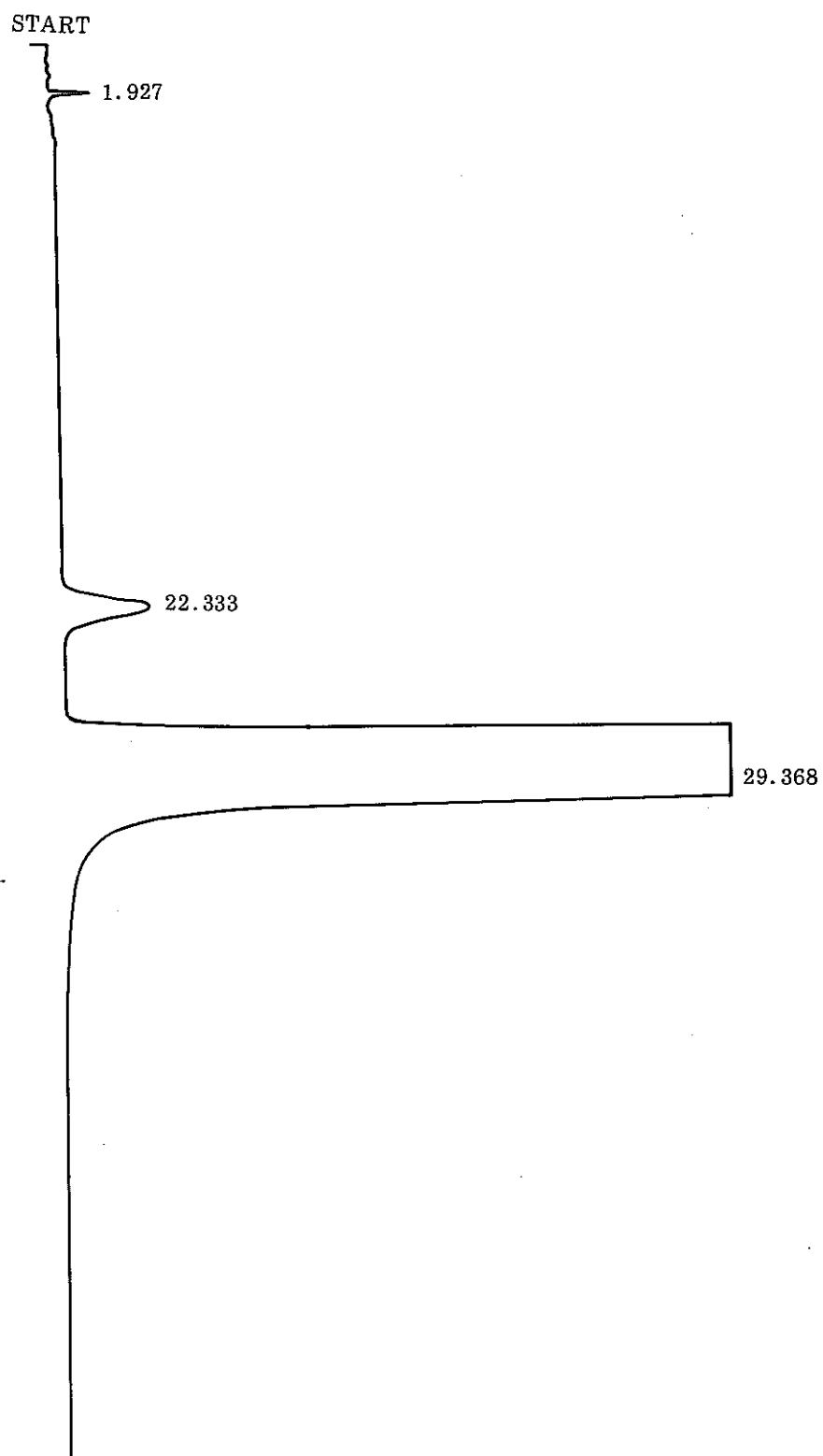
Table 2.3-1 TBP の基礎物性の測定結果

試料名	比重 (S <sub>25/20</sub> °C)	粘度 (cP)	表面張力 (dyne/cm)	TBP 純度 (wt %) *					DBP 含有量 (wt- ppm)
				n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> [未知]	(n-BuO) <sub>2</sub> (iso-BuO)P=O	(n-BuO) <sub>2</sub> (2-PenO)P=O	TBP	未知	
TBP-A	0.9745	3.38	28.73	[0.010]	0.201	ND **	99.789	ND **	40
TBP-B	0.9745	3.37	28.91	[0.004]	0.185	ND **	99.811	ND **	103
TBP-C	0.9740	3.37	28.40	0.274	0.435	0.787	98.486	0.017	149

〔註〕 \* TBP 中の不純物の成分名は、同定された物質についてのみ記した。

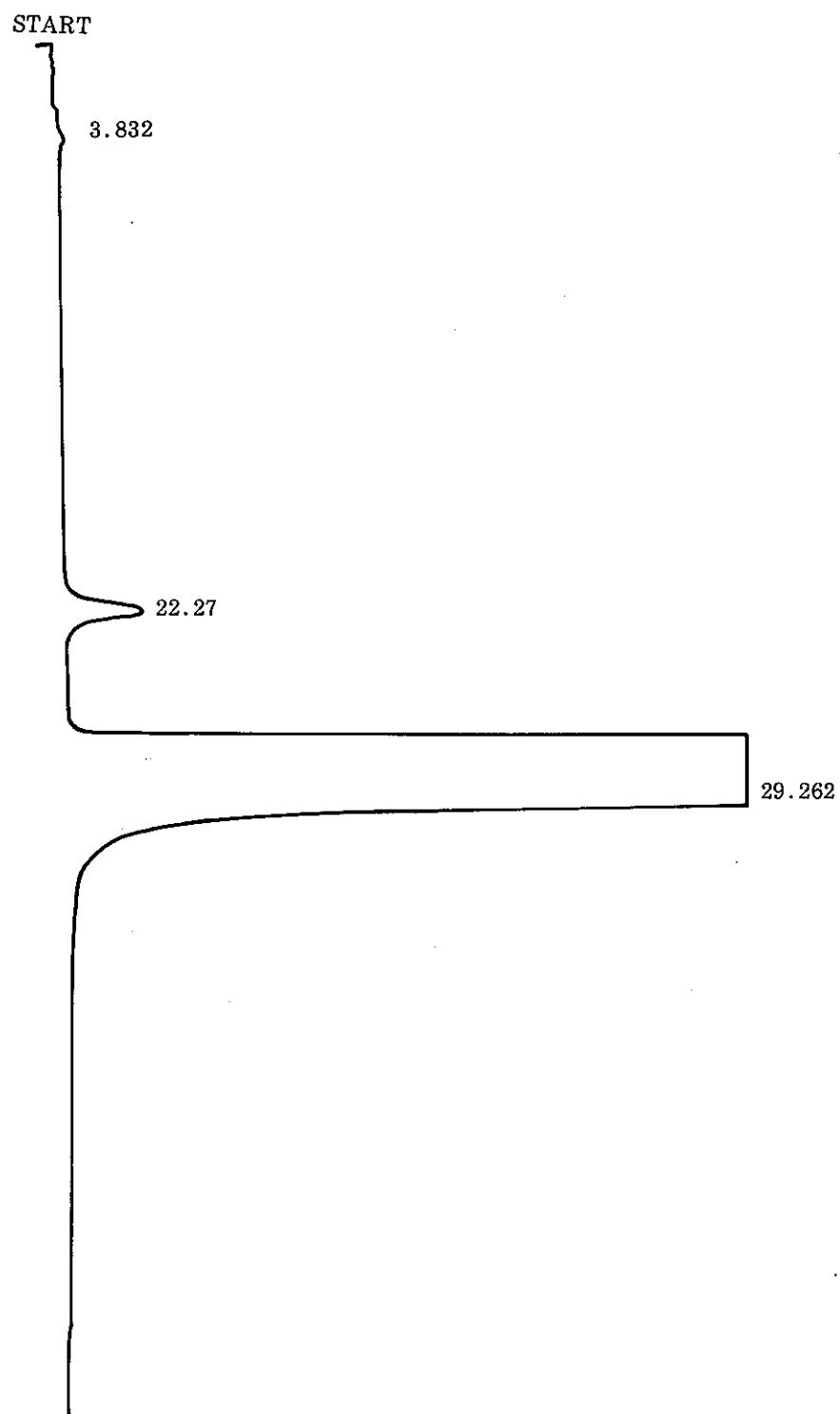
同定していない物質は「未知」とした。

\*\* not detectable



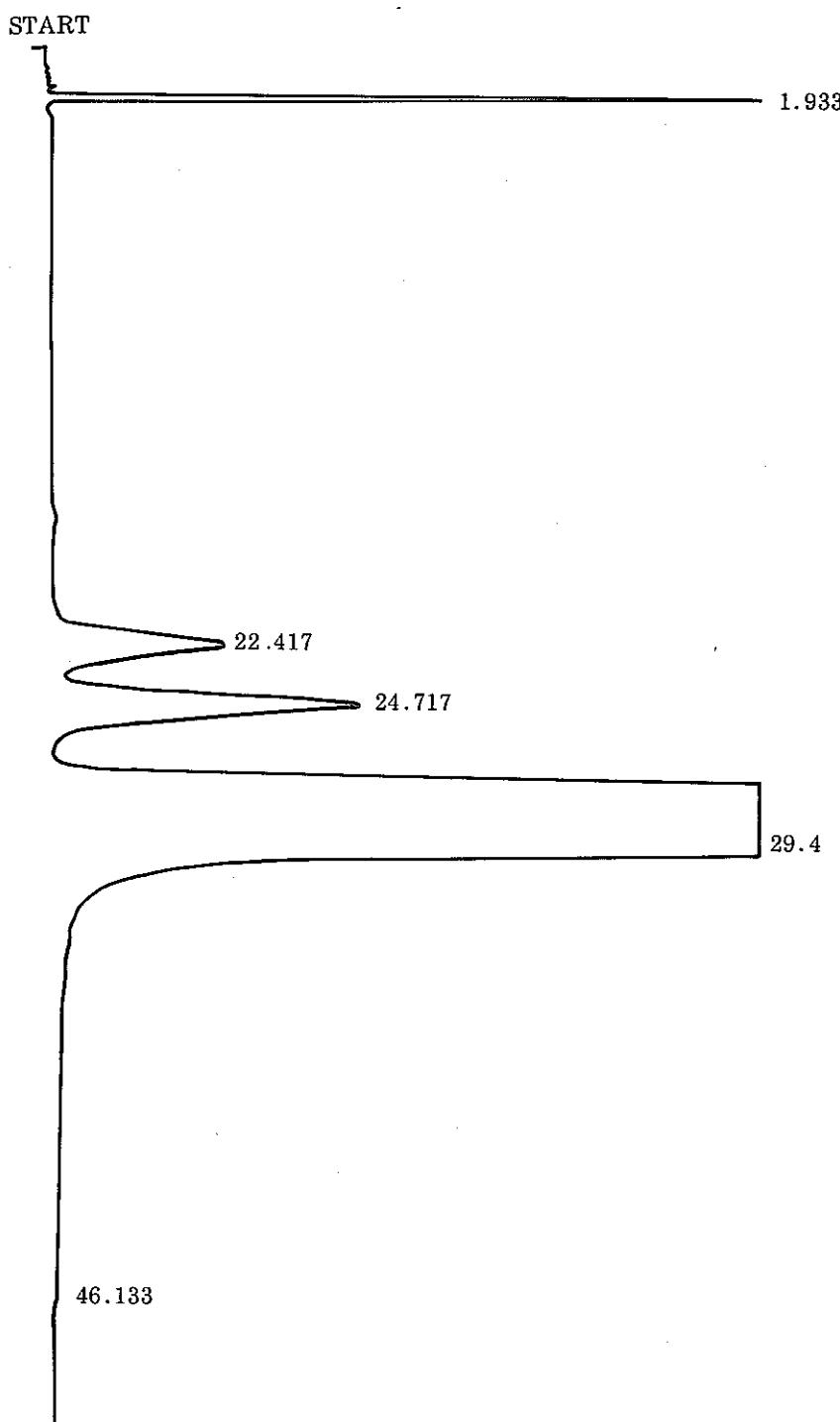
PKNO	TIME	AREA	CONC.
1	1.927	2645	0.0098
2	22.333	54076	0.2012
3	29.368	26819730	99.789
		.....	.....
TOTAL	26876450	100	

Fig. 2.3-1 TBP 純度の測定に用いたガスクロマトグラム(1) : TBP-A



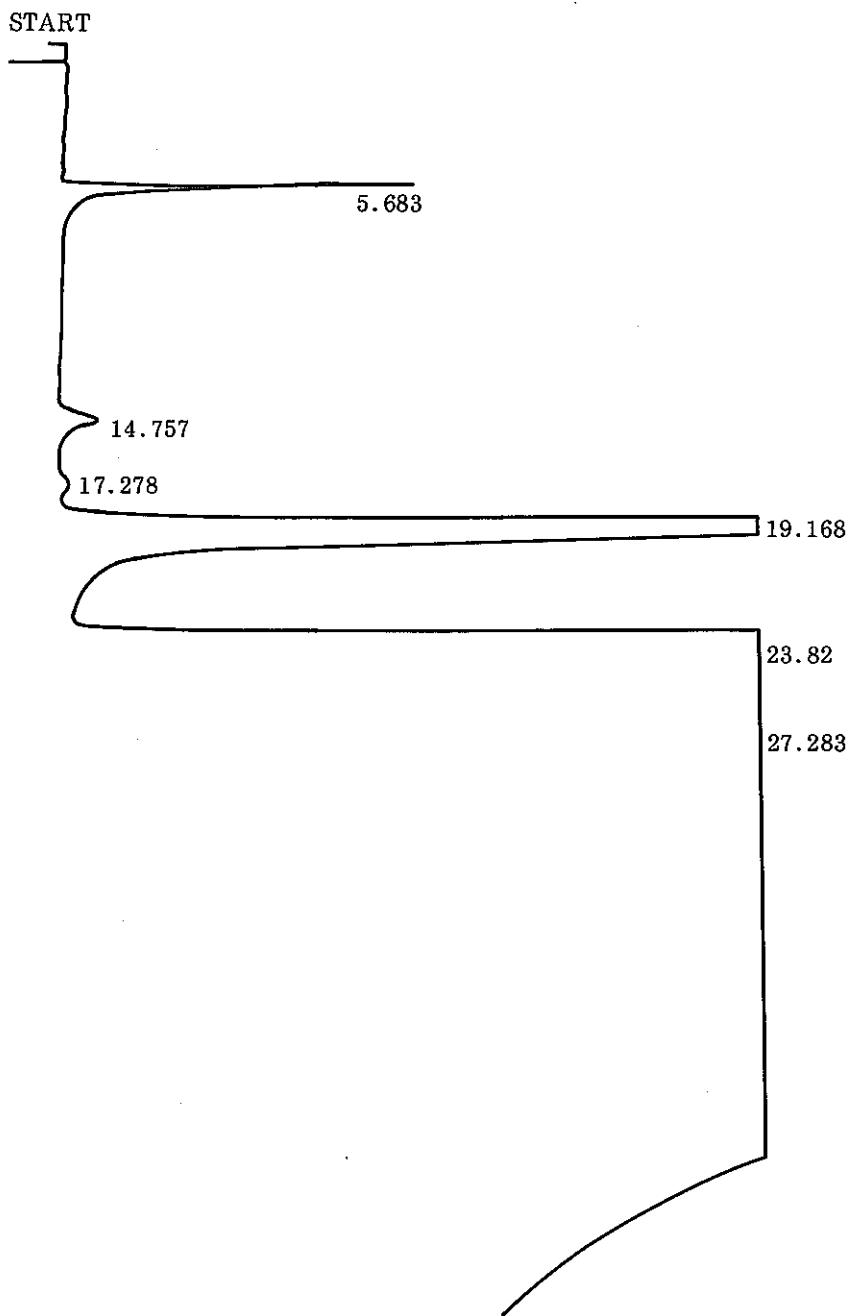
PKNO	TIME	AREA	CONC.
1	3.832	1007	0.0039
2	22.27	47743	0.1847
3	29.262	25854454	99.8114
		.....	.....
	TOTAL	25854454	100

Fig. 2.3-2 TBP 純度の測定に用いたガスクロマトグラム(2) : TBP- B



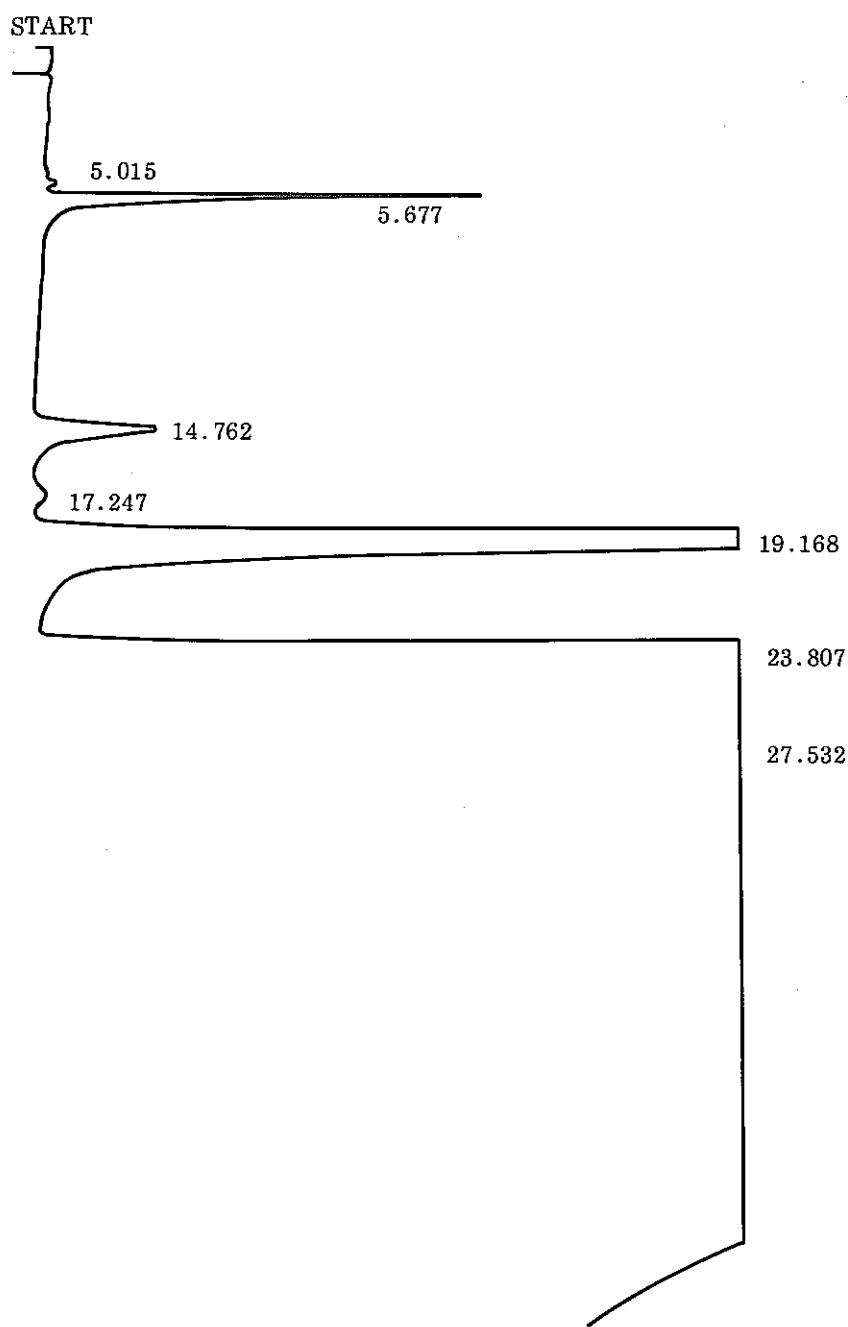
PK NO	TIME	AREA	CONC.
1	1.933	70721	0.2743
2	22.417	112211	0.4353
3	24.717	202980	0.7873
4	29.4	25389886	98.4859
5	46.133	4424	0.0172
		.....	.....
	TOTAL	25780220	100

Fig. 2.3-3 TBP 純度の測定に用いたガスクロマトグラム(3) : TBP-C



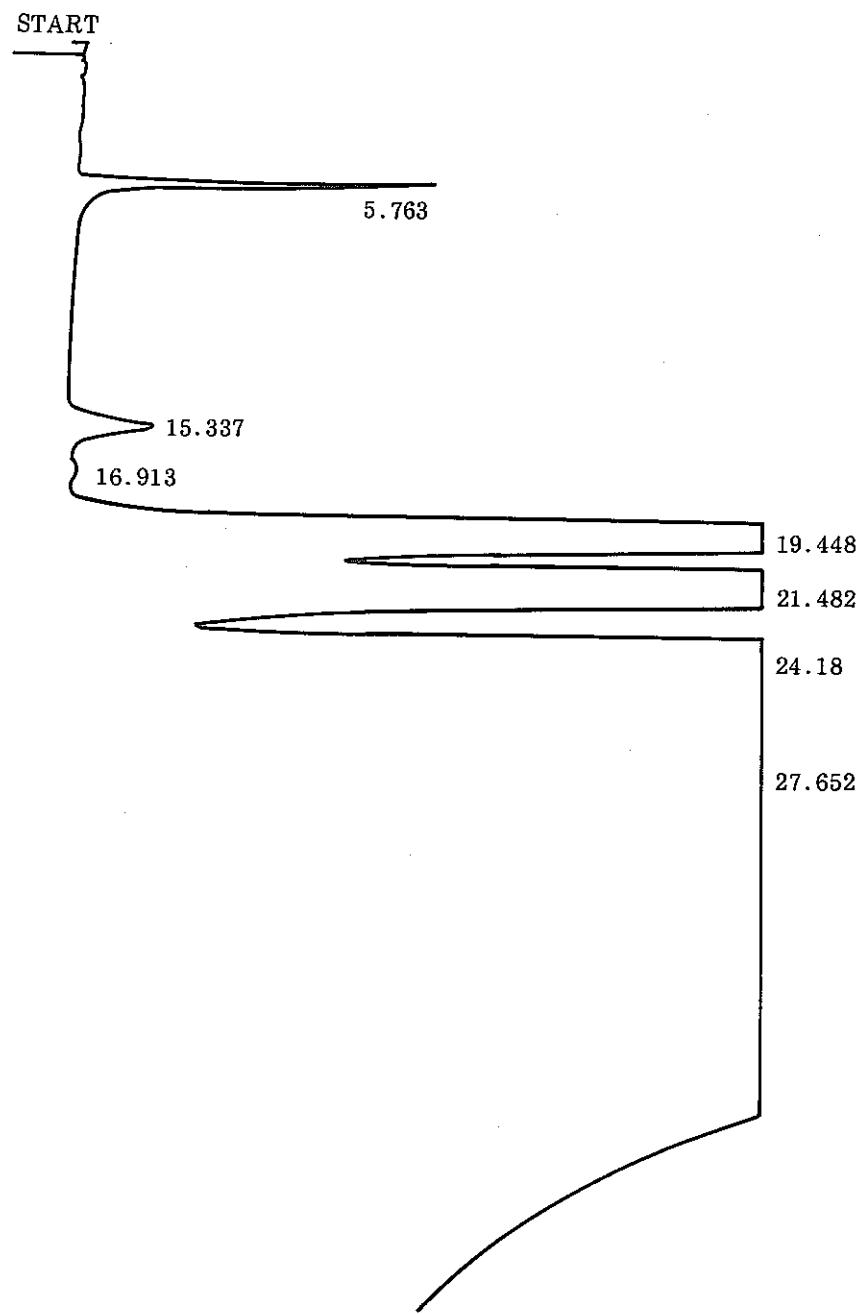
PKNO	TIME	AREA	IDNO	CONC.	NAME
1	5.683	72178	1		TEP
2	14.757	19476	3	0.004	DBP
3	19.168	776808	4	0.1076	
4	23.82	10111020	5	1.4008	TBP
5	27.283	40051096	6	5.549	TBP
		.....		.....	
	TOTAL	51030576		7.0615	

Fig. 2.3-4 DBP含有量の測定に用いたガスクロマトグラム(1)：TBP-A



PKNO	TIME	AREA	IDNO	CONC.	NAME
1	5.677	87919	1		TEP
2	14.762	60300	3	0.0103	DBP
3	19.168	824152	4	0.0937	
4	23.807	10331816	5	1.1751	TBP
5	27.532	42670124	6	4.8533	TBP
		.....		.....	
	TOTAL	53974310		6.1325	

Fig. 2.3-5 DBP含有量の測定に用いたガスクロマトグラム(2)：TBP-B



PKNO	TIME	AREA	IDNO	CONC.	NAME
1	5.763	75543	1		TEP
2	15.337	75500	3	0.0149	DBP
3	19.448	1550786	4	0.2063	
4	21.482	2480150			
5	24.18	9472974	5	1.254	TBP
6	27.652	35521552	6	4.7022	TBP
		.....	.....	.....	.....
	TOTAL	49176504		6.1774	

Fig. 2.3-6 DBP含有量の測定に用いたガスクロマトグラム(3) : TBP-C

## 第3章 TBP中の不純物の調査および試験試料の作成

### 3.1 不純物の分析

#### 3.1.1 はじめに

動燃事業団殿よりの提供試料は三つの不純物を含む。ガスクロマトグラフィー上TBPより前に出る二つのピーク（順にピーク①②と称する）とTBPの後に出る小さいピーク（ピーク④と称する）の三つである。本節はこれらの分析に関するものである。はじめのピークは供試試料に共通であるが、のこりのピークはTBP-Cだけの不純物である。動燃事業団殿の話では、この試料には幾分のコンタミネーションが考えられるとの事であった。本請負業務本来の目的の外に、この特異な物質の分子構造はその来歴を考える上で、またこの試料の製法、履歴を考える上で重要な情報であろう。

#### 3.1.2 実験および実験設備

##### (1) 試料の濃縮

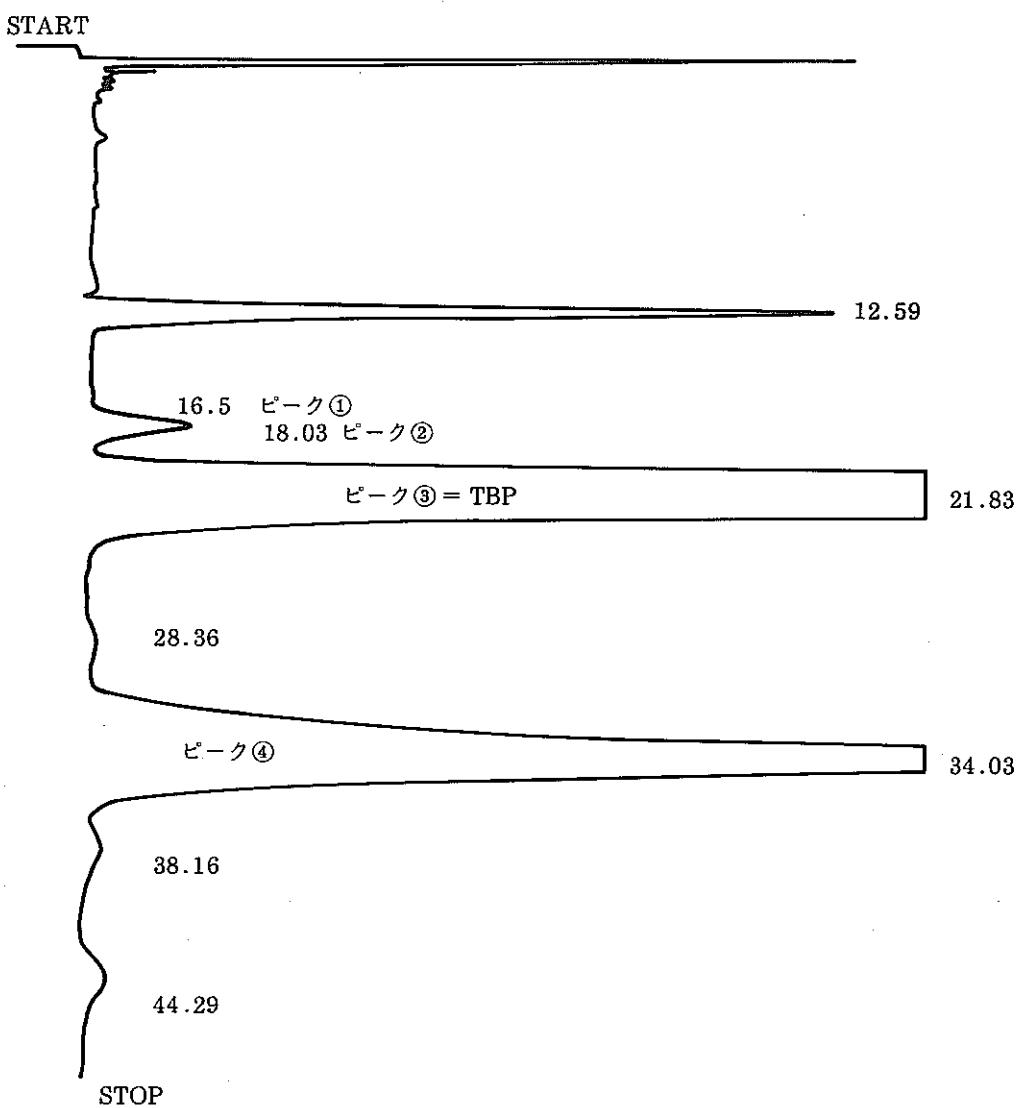
真空単蒸留設備 (Fig. 3.2-2～-3) に試料約 500 gを入れ、0.8 mm Hgで 0.35 g に濃縮した。これによりピーク④は原液ではほとんどトレース程度であったのが、Fig. 3.1-1 に示される通り面積比 14 % 程まで濃縮された。

##### (2) ガスクロマトグラフィー (GC)

FIDまたはFPD検出器をつけた島津 GC-7A をもちいた。カラムには PEG 20 M の  $3 \text{ mm} \phi \times 2 \text{ m}$  ガラスカラムをもちい、温度 200 °C で操作した。そのときの試料注入口温度および検出器温度 (FID) は共に 230 °C である。キャリヤーガスは  $40 \text{ ml/min}$  のヘリウムであった。注入試料量は特記せざるかぎり  $1.0 \mu\ell$  である。試料のエステル化は必要に応じて以前報告の方法により実施した。現在その方法の詳細を別途検討中である。

##### (3) ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー (GC-MS)

日本電子製 JMS D-300 をもちいた。GCの操作条件は上に準じた。ただし注入量は  $10 \mu\ell$  である。EI法のときの MS の電子衝撃エネルギーは 70eVとした。FI法のときはシリコーン・エミッターをエミッター電流 23 mA、カソード電圧 4 kV で使った。



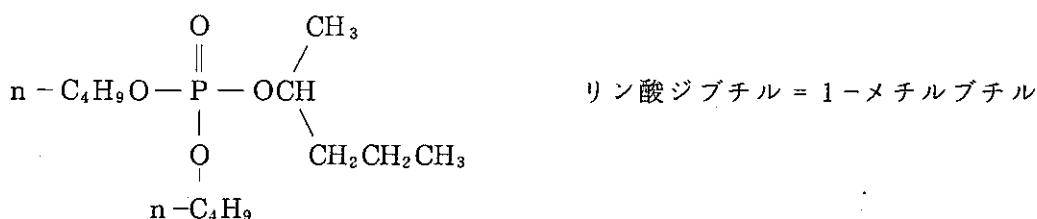
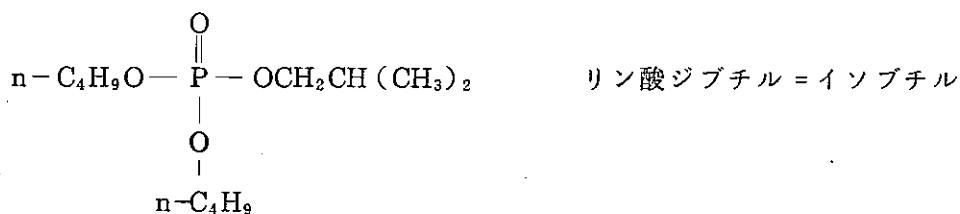
PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.66	0.0622	28062
2	0.75	0.2513	113243
3	0.89	0.064	28841
4	1.17	0.0386	17415
5	1.32	0.0147	6638
6	1.46	0.0125	5631
7	1.69	0.017	7681
8	4.41	0.0194	8742
9	12.59	2.2325	1005796
10	16.5	0.026	11738
11	18.03	0.4985	224601
12	21.83	84.042	37862704
13	28.36	0.0986	44432
14	34.03	12.1967	5494874
15	38.16	0.1751	78922
16	44.29	0.2503	112784
		.....	.....
TOTAL		99.9999	45052104

Fig. 3.1-1 TBP-C 残（エステル化）のガスクロマトグラム

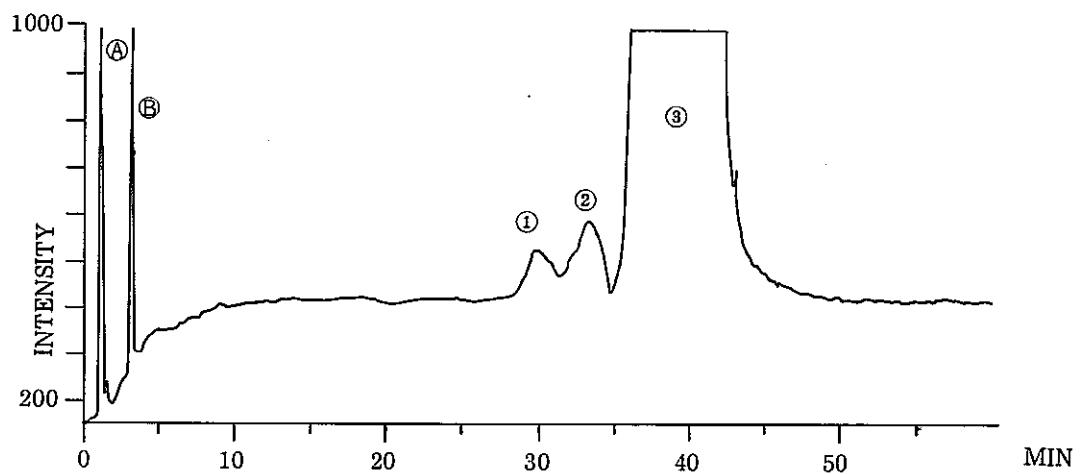
### 3. 1. 3 結果と考察

#### (1) ピーク①および②の同定

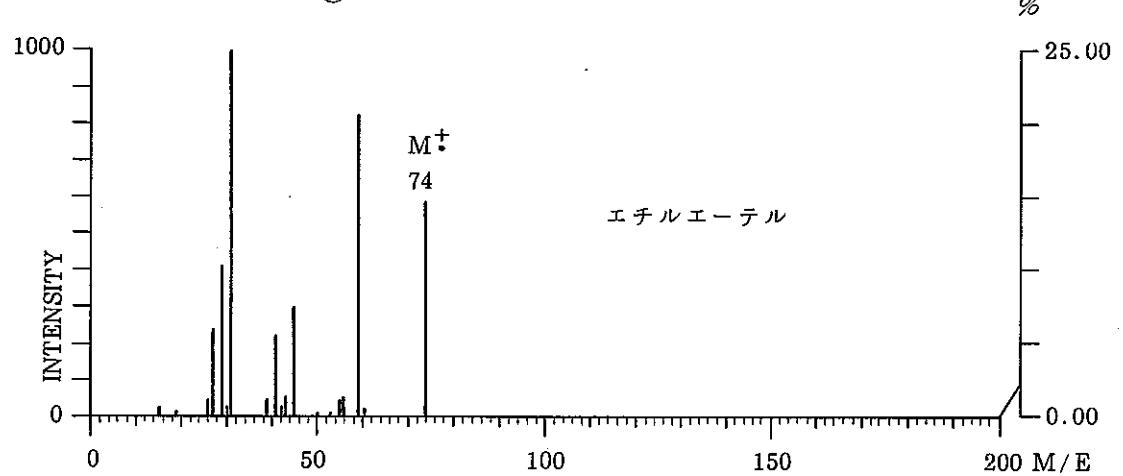
Fig. 3. 1 - 2 に原試料の、Fig. 3. 1 - 3 に濃縮試料（留出分）の GC-MS の結果を示す。両図とも(a)が全イオン検出(TIM)クロマトグラムであり、(b)以下は各ピークのスペクトルである。ただし Fig. 3. 1 - 3 の(c)はマスクロマトグラムを示す。スペクトルの類似性と後に述べる合成試料とのスペクトルおよびGCの保持時間の対比よりピーク①は容易にリン酸ジブチル=イソブチルと同定できた。ピーク②の同定は Fig. 3. 1 - 2 だけからは困難だし、Fig. 3. 1 - 3 を加えても決定的ではない。しかし後述の Fig. 3. 1 - 5 (b)によって分子量が 280 と決まるのでブチル基二つとペンチル基一つが入っていると考えられる。M/e = 237 がプロピル・ラジカルの飛んだ結果であり、211がペンテニル・ラジカルの飛んだ結果である。したがってこのペンチル基は 1-メチルブチル基であることがわかる。後述の合成試料の GC の結果もこれを支持した。なお特に示さないが、これらの物質は FPD に感応しリン化合物であることを示す。以下にそれぞれの構造式を記す。



(a) TBP-C の TIM クロマトグラム



(b) TBP-C ピーク(A)のマススペクトル



(c) TBP-C ピーク(B)のマススペクトル

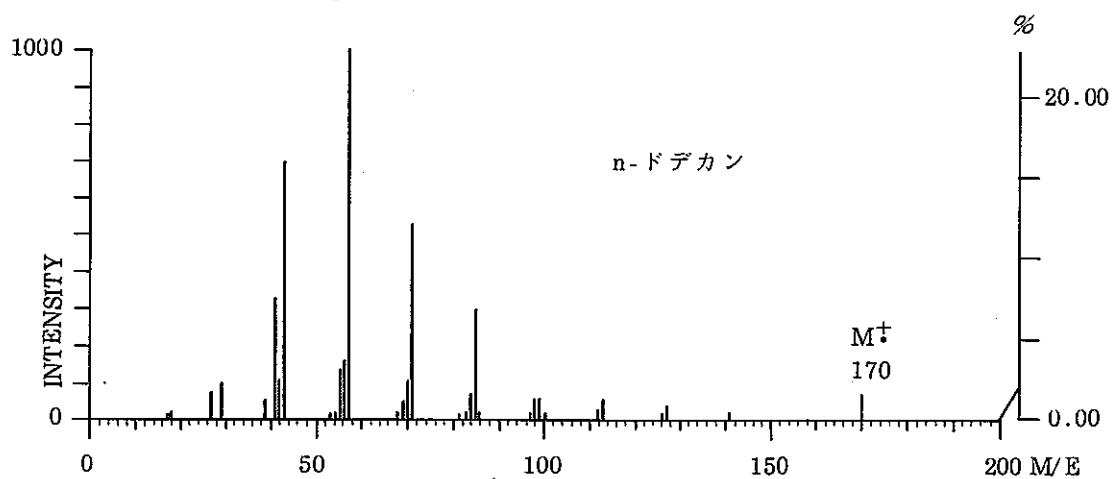
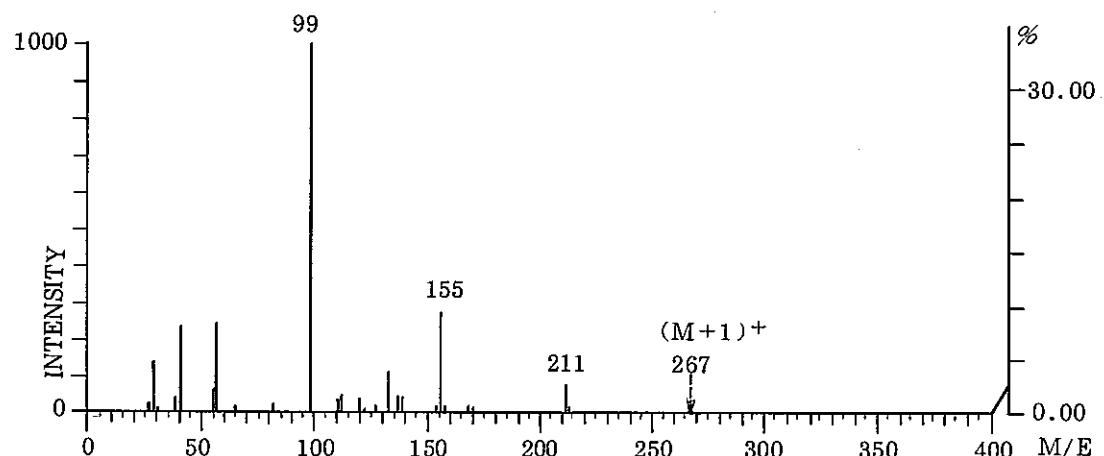
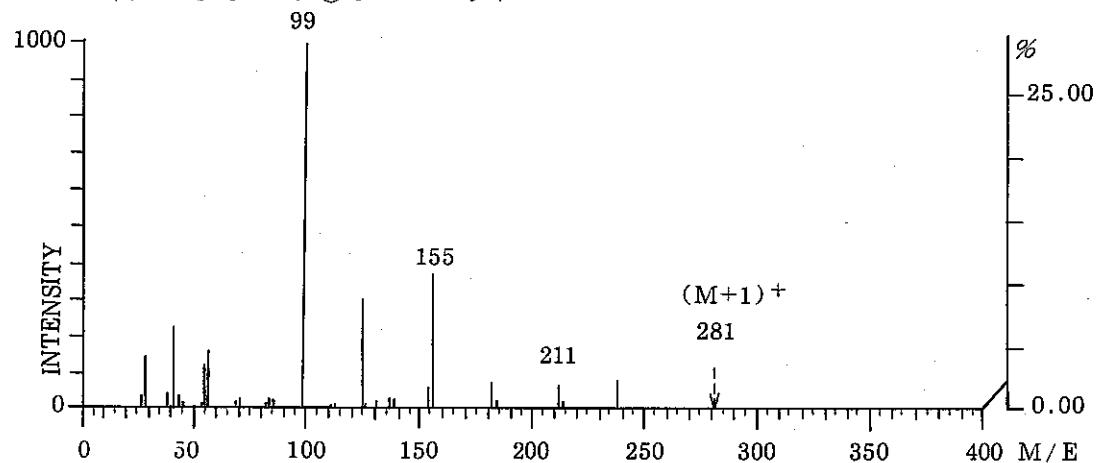


Fig. 3.1-2 (1) TBP-C の GC-MS の結果 (1)

(d) TBP-C ピーク ① のマススペクトル



(e) TBP-C ピーク ② のマススペクトル



(f) TBP-C ピーク ③ のマススペクトル

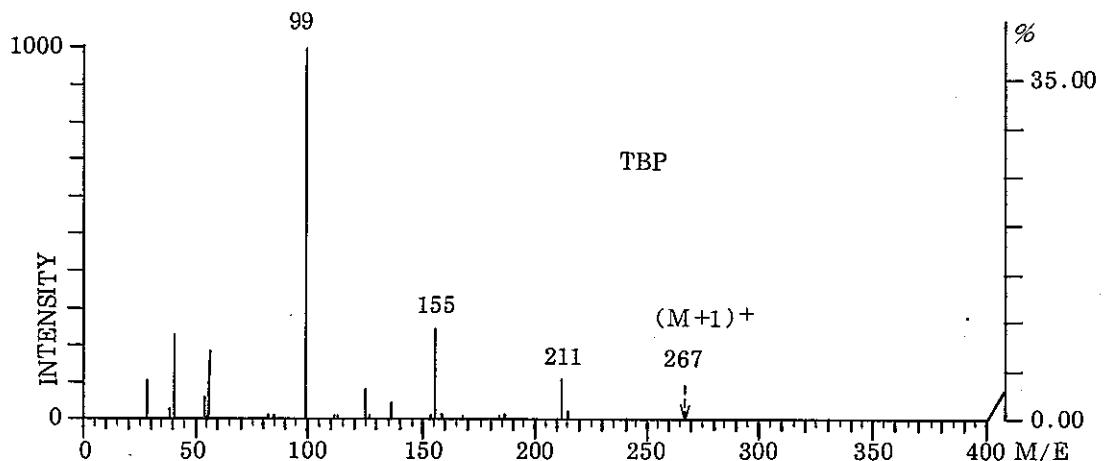
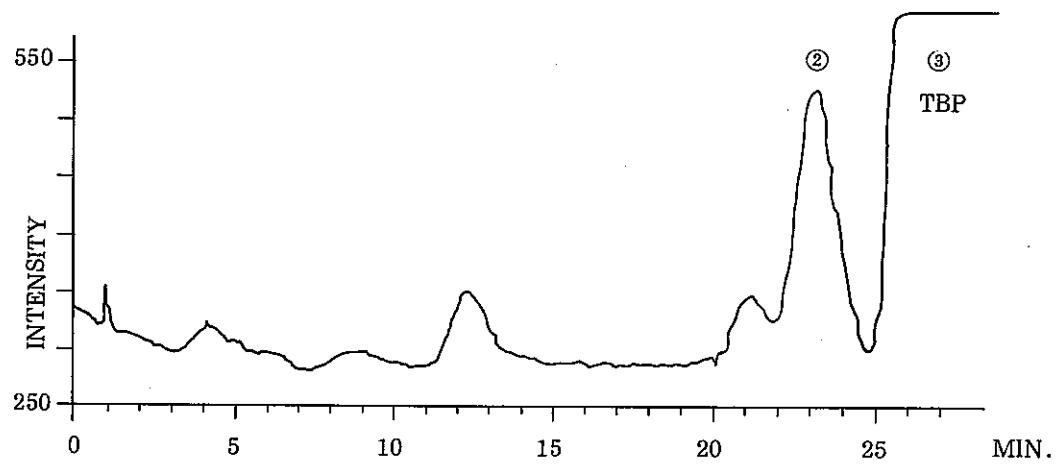
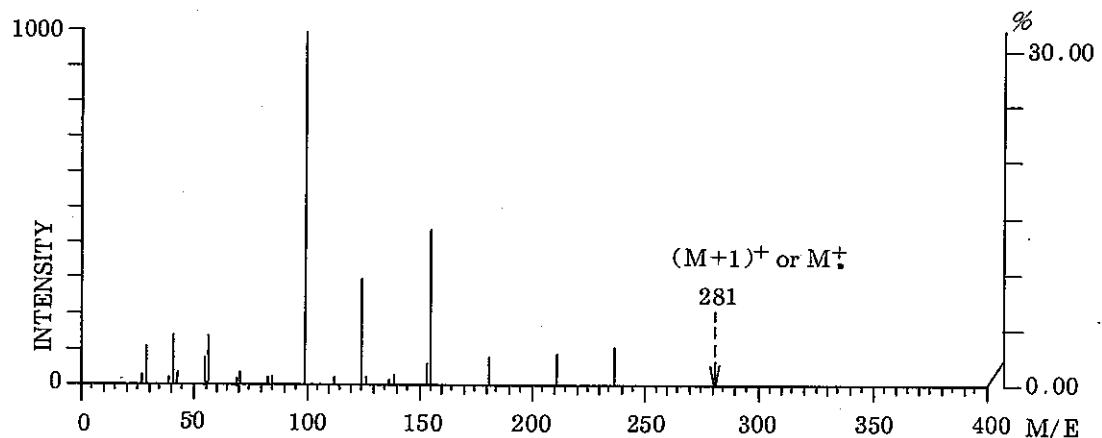


Fig. 3.1-2 (2) TBP-C の GC-MS の結果(2)

(a) TBP-C留出物のRICクロマトグラム



(b) TBP-C留出物ピーク②のマススペクトル



(c) TBP-C留出物ピーク②のマスクロマトグラム

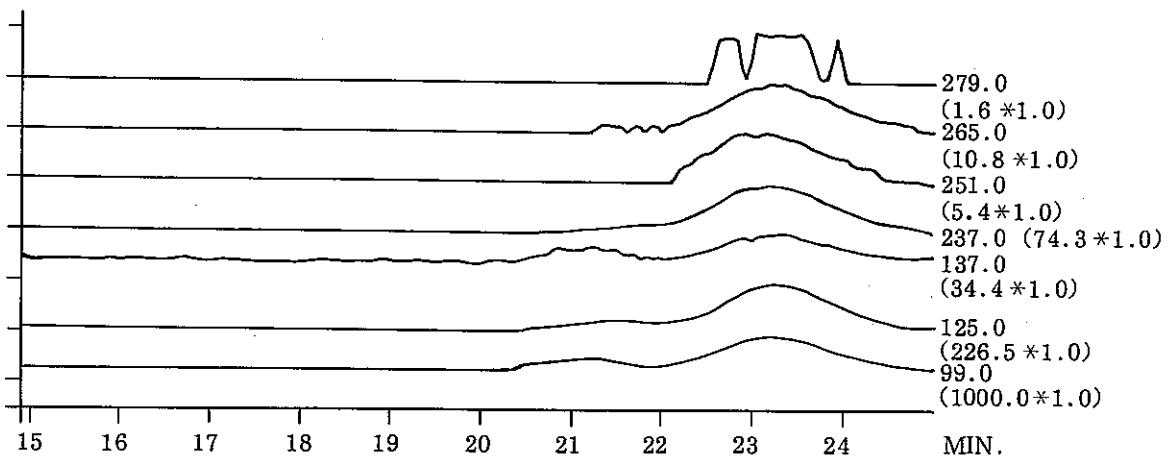


Fig. 3.1-3 TBP-C留出物のGC-MSの結果

## (2) ピーク④の同定

### 1) 直感的解析

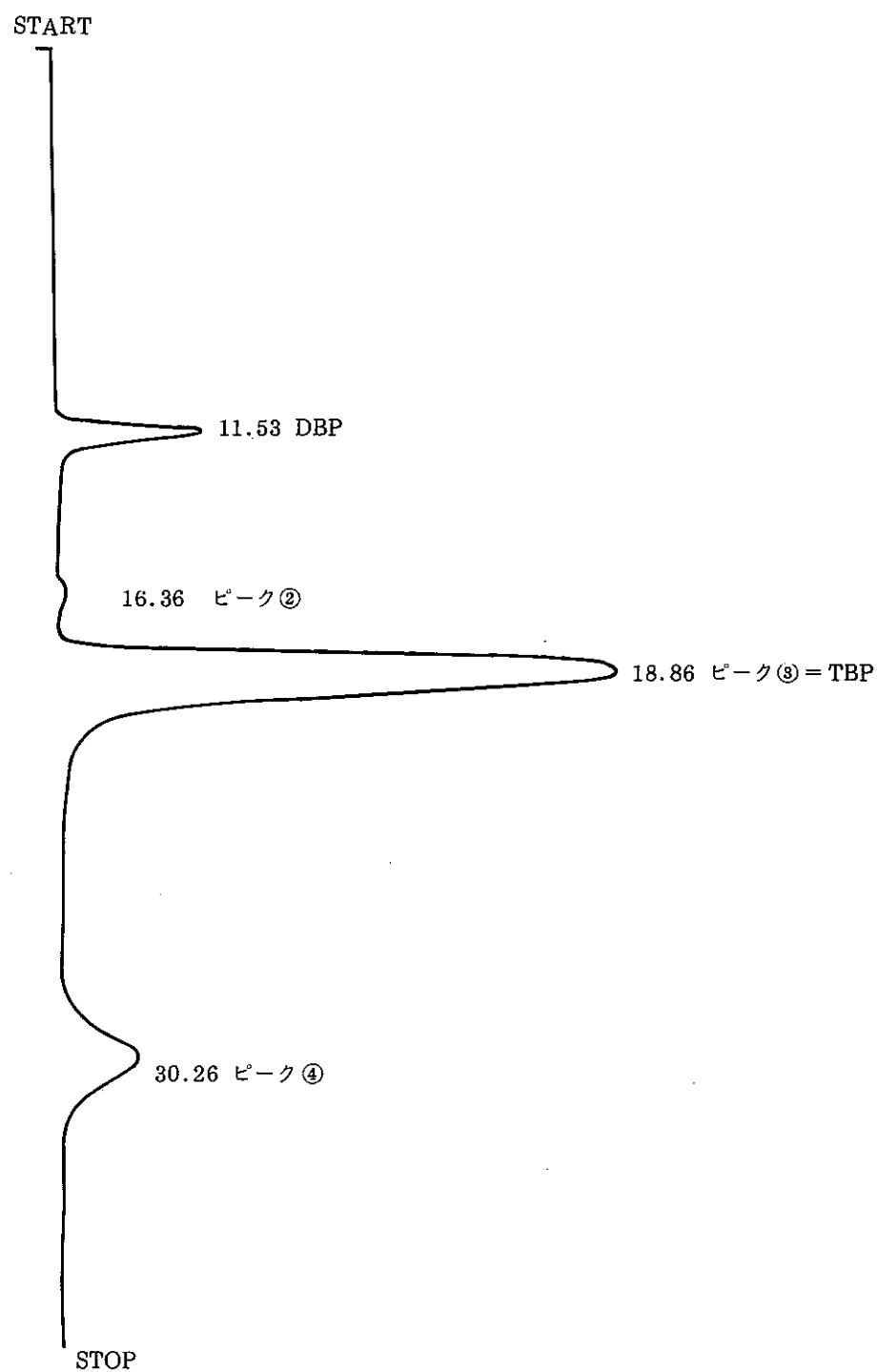
ピーク④の GC-FTIR によるキャラクタリゼーションは成功しなかった。理由は IR に見合う濃度がセル内で得られなかったからである。分取あるいは単離操作はこの場合非常に困難と考えられるため敢えて試みなかった。以下に GC および GC-MS による解析結果を述べる。

#### i) 元素分析と分子イオン

ピーク④は濃縮試料（釜残）の FPD クロマトグラム Fig. 3.1 - 4 に明らかなどとく、リン又は硫黄を含む。光フィルターはリンに合わせてあるが、硫黄にもある程度感應する。硫黄を含む可能性は、TBP の製造法、あるいはプロセス内の可能なコンタミネーションからは考えがたい。リン酸エステルと仮定し、アルキル基の長さと単位重量あたりの FID および FPD クロマトグラム面積の関係に注目すれば、GC-MS の示す分子量 364 または 365 では 1 分子あたりのリンの数は 1 ~ 2 と考えられる。この推測には FPD および FID クロマトグラム面積の試料重量比例性（硫黄では二乗に比例する）および後者の炭素数に関する法則性<sup>2)</sup>を利用した。前者のリン数依存性は TBP なみと考えたが、先の炭素数に関する法則性と同様に十分な実験的背景があるのではない。この点今後の検討が望まれる。MS による元素分析は同位体元素比の解析にもとづく。その場合分子イオンの信頼性が基本となるが、残念ながら GC-MS では定量性に乏しい。何故なら、この物質の相対濃度が低いためのノイズ、類似物質の不完全分離、分子イオンを生じにくい性質であること、GC-MS のエレクトロニクスの特徴などが重なるからである。

Fig. 3.1 - 5 はこの濃縮試料の GC-MS の結果を示す。ここでは分子イオンを強調するために、MS にフィールドイオン化 (FI) 法を採用した。(a) が全イオン検出 (TIM) によるクロマトグラム、(b) から (e) までは、各ピークのマススペクトルで、(f) は各質量数／電荷数 ( $M/e$ ) のマスクロマトグラムである。マススペクトルには各ピークの分子イオンとみられるスペクトル線にその  $M/e$  を記入した。TBP であるピーク③のマススペクトルにはノイズがほとんど無いのに対し、②と④のように小さなピークではかなりのノイズをひらっている。(a) のピーク②④の鋭いスパイクは FI ではフィールドに高電圧をかけているための放電である。

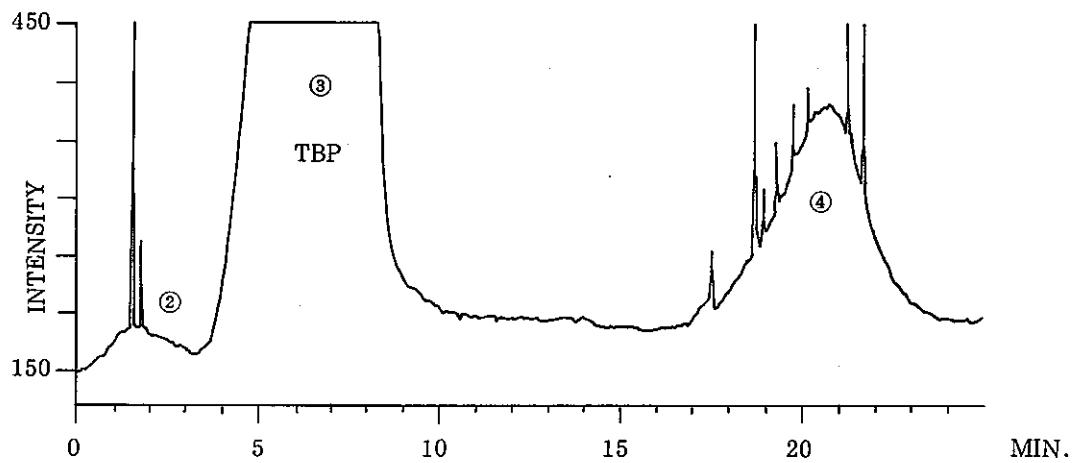
(f) のマスクロマトグラムを見ると  $M/e = 351$  と 365 の物質が同じピーク④に混ざっていることが判る。前者は後者の主に両端野に分布するが、後者の分布中心で



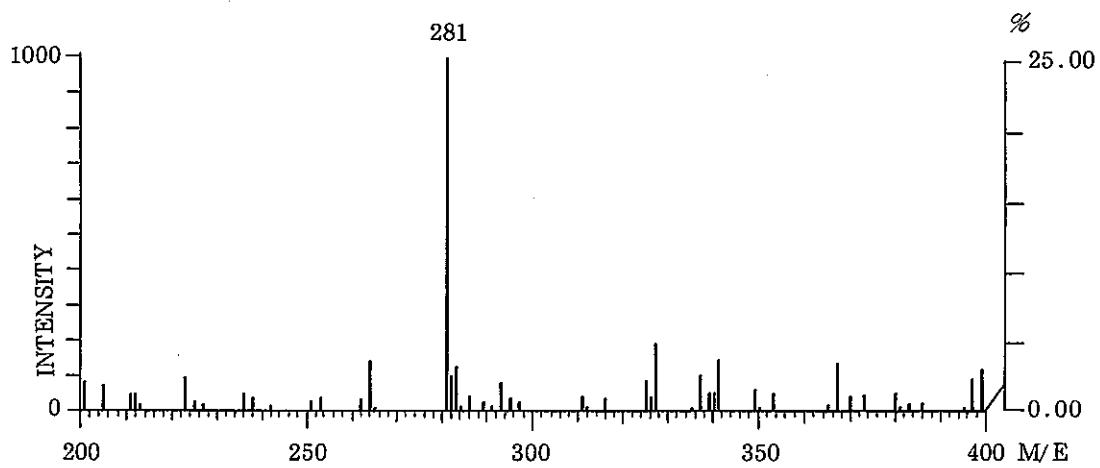
PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	11.53	8.5018	101843
2	16.36	0.6739	8073
3	18.86	76.8113	920123
4	30.26	14.0128	167860
		.....	.....
TOTAL		100	1197900

Fig. 3.1-4 TBP-C釜残（エステル化）のガスクロマトグラム (FPD)

(a) TBP-C釜残の TIM クロマトグラム



(b) TBP-C釜残ピーク②の FI-MS



(c) TBP-C釜残ピーク③の FI-MS

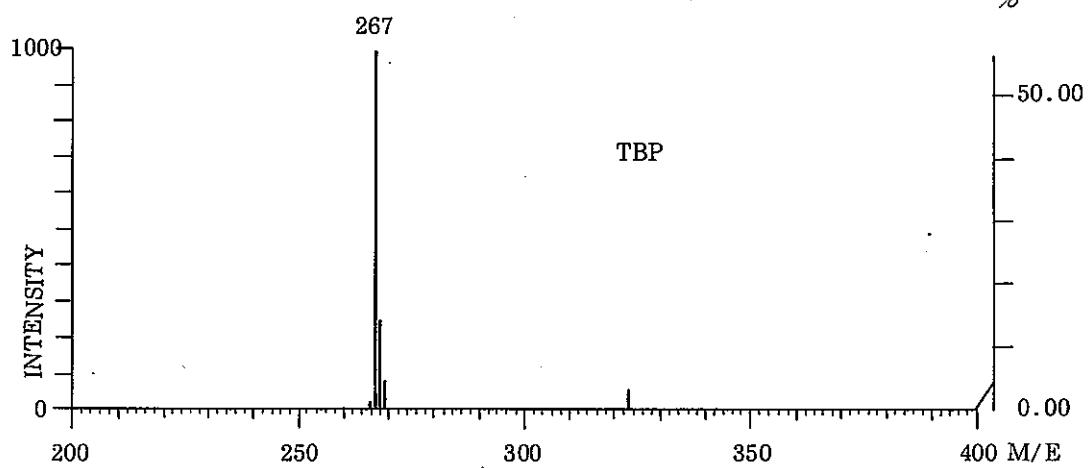
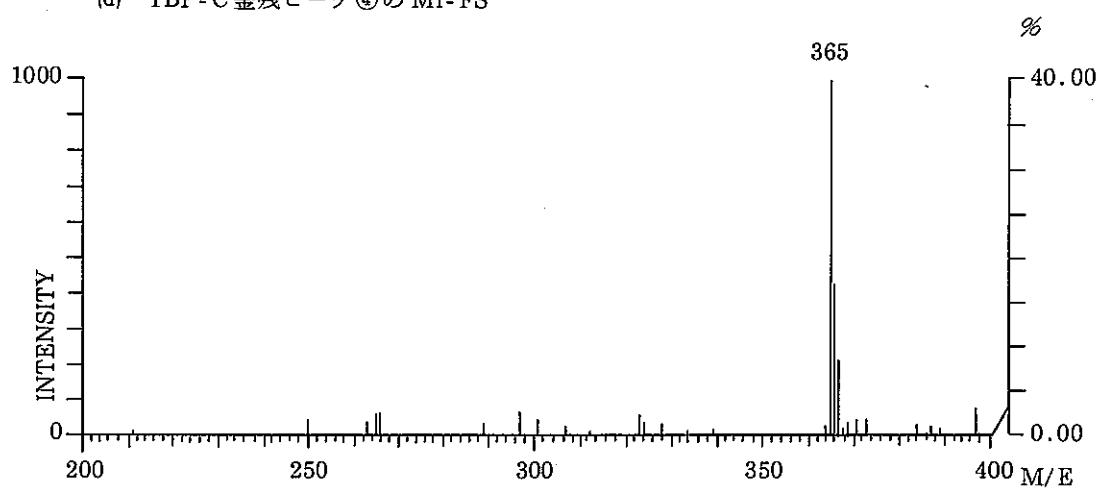
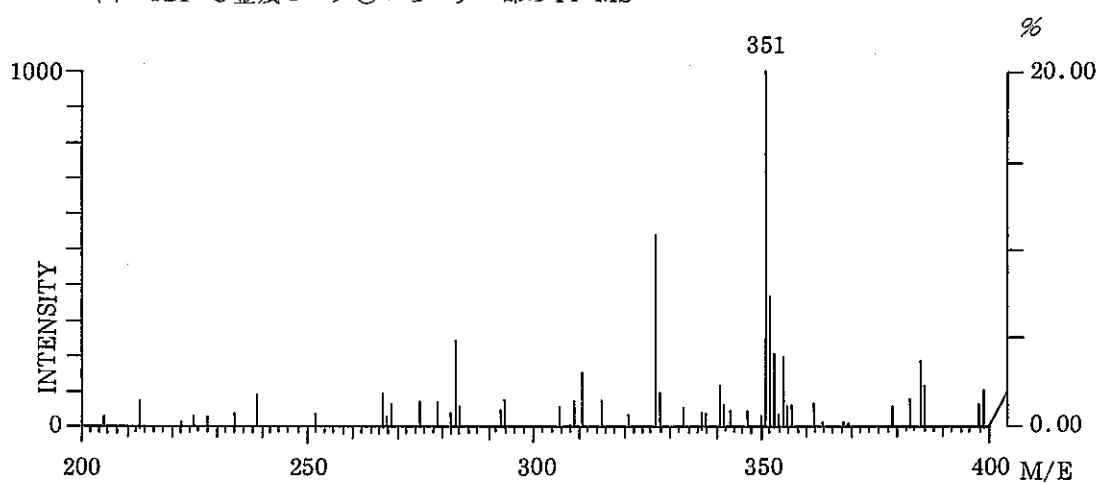


Fig. 3.1-5 (1) TBP-C釜残の FI法による GC-MS の結果(1)

(d) TBP-C 釜残ピーカ④の MI-MS



(e) TBP-C 釜残ピーカ④ ショルダー部の FI-MS



(f) TBP-C 釜残のマス (FI) クロマトグラム

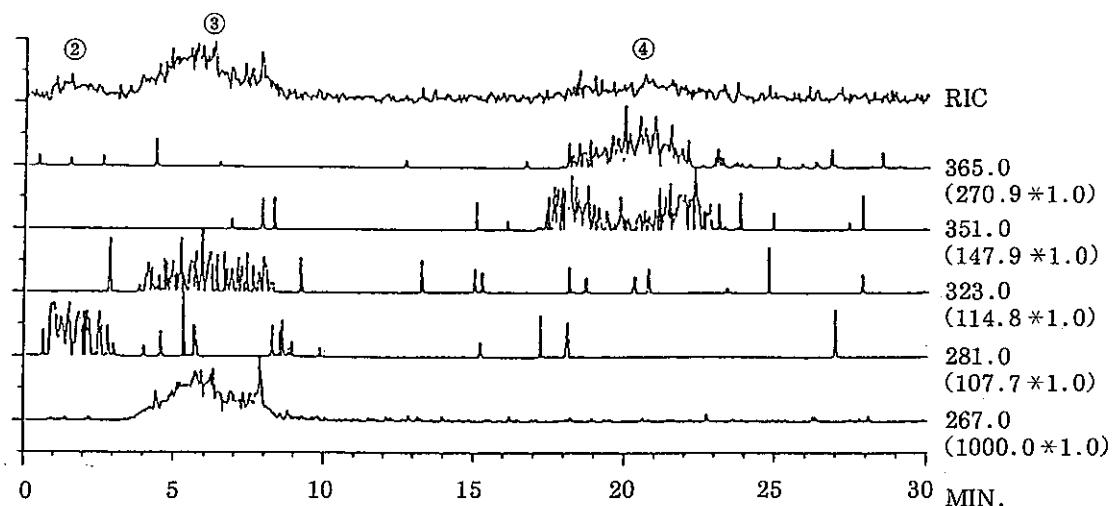


Fig. 3.1-5 (2) TBP-C 釜残の FI 法による GC-MS の結果 (2)

もある程度の濃度を保っている。これは後の精密な解析を制約している。さて既知のピーク③の分子イオンの同位体分布を調べてみる。これは炭素数が 12 で酸素数が 4 であるから、 $M + 1$  と  $M + 2$  の  $M$  に対する天然存在比は  $M$  を 100 とすれば、それぞれ 12 と 1.2 である。(c) ではそれが 24 と 8 ぐらいになっている。FI の  $M + 1$ 、 $M + 2$  が理論どうりにならず、かなり大きくすることはよく経験する事であるが、その理由や定量的な関係については未だ何も判っていない。 $M + 1$  の大きさから  $M/e = 365$  の炭素数を推定すると 19 となる。これは  $M/e = 365$  が同じリン酸エステル系である場合にのみ有効な数字である。

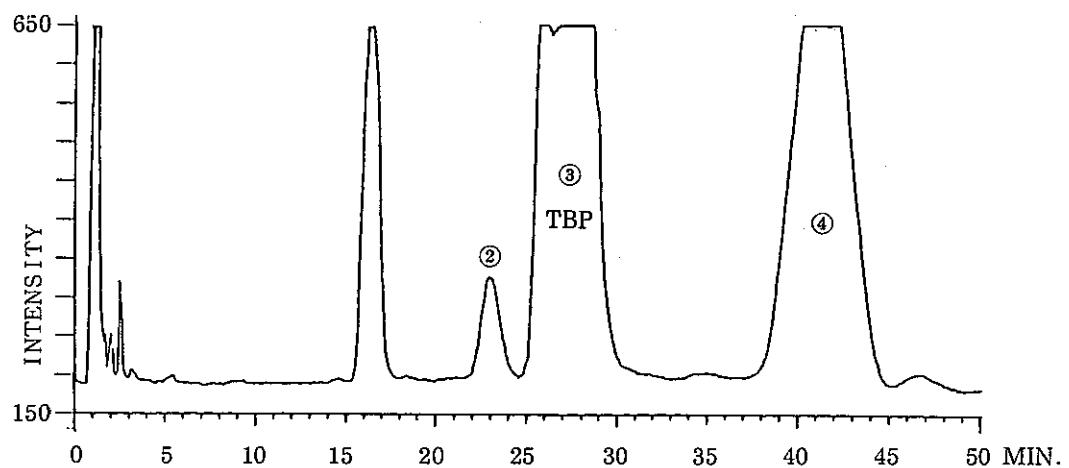
なお TBP の  $M/e = 267$  より判るとおり、分子イオンはイオン分子反応を受けて、 $(M + 1)^+$  となっている。EI-MS でも  $Me_2MBP$  および  $MeDBP$  の最大質量数イオンは  $M^+$  であったのに TBP のそれは  $(M + 1)^+$  であった<sup>3)</sup>。ここでは同じリン酸エステルでも TBP 以上は  $(M + 1)^+$  になるとして、議論を進めたい。後述の EI スペクトルの低質量数部を見ると一連の奇数の線が並んでいる。これらを通常よくやるように  $EE^+$  イオンと解釈すると窒素は含まれない事になる。これについては次の構造解析に於いて総合的に調べよう。

## ii) フラグメンテーションと構造解析

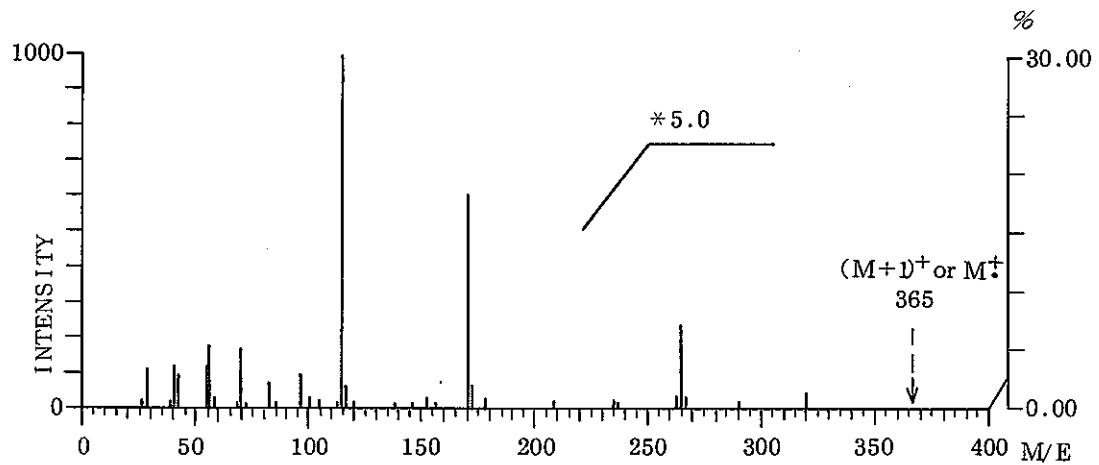
Fig. 3. 1 ~ 6 (a), (b) および(c) に EI による濃縮試料の TIM クロマトグラム、ピーク④のマススペクトルおよびマスクロマトグラムをそれぞれ示した。電子衝撃エネルギー 70 eV はこの MS に付設されたスペクトル・ライブラリーからサーチをするために必要な条件である。しかしライブラリーには前節に述べた条件に当てはまる化合物は見いだされなかったので、以下の通りフラグメンーションによる解析を試みた。70 eV のデータはライブラリーになくとも他と比較するときの標準として必須である。ただ得られたスペクトルが高質量側において簡単過ぎるくらいがあるので MS 操作条件は更に検討を要する。ピーク④のショルダーにある異物質に所属する  $M/e = 101, 157$  および 251 がベースラインの操作によりうまく除去できていることが示されている。

もしリン酸エステルであれば、分子量よりの 3 個のアルキル基の合計は炭素 19、水素 41 で飽和しており同位元素比からの推測とも一致する。リン酸基は EI 程度のエネルギーでは分解しない事は我々の過去の報告<sup>3)</sup>からも明らかである。従ってその開裂によるフラグメントは、95 より大きい  $M/e$  の多分最も強いスペクトルとして現れるであろう。それが 115 のスペクトル線と考えられる。

(a) TBP-C 釜残の TIM クロマトグラム



(b) TBP-C 釜残ピーク④のマススペクトル



(c) TBP-C 釜残ピーク④付近のマスクロマトグラム

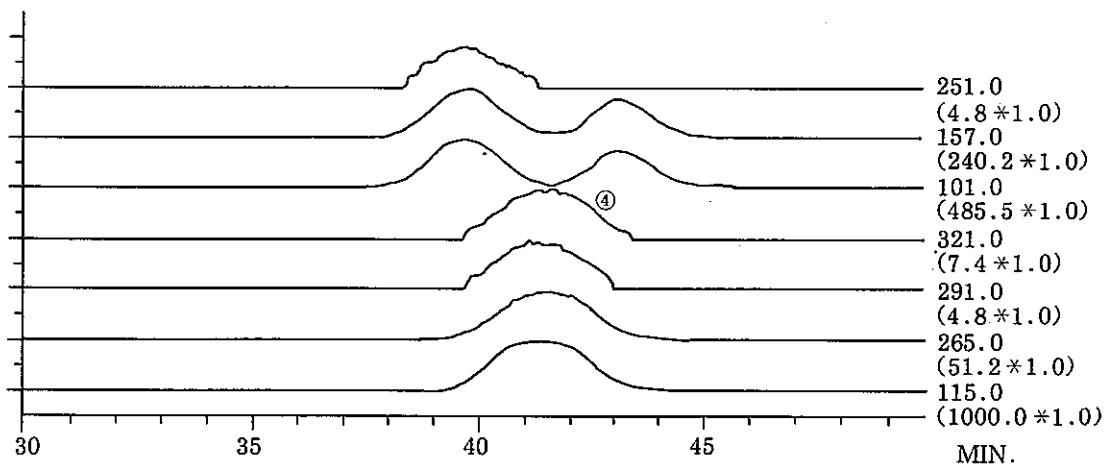


Fig. 3.1-6 TBP-C 釜残の GC-MS の結果

ちなみに  $\text{Me}_2\text{MBP}$ 、 $\text{MeDBP}$  および  $\text{TBP}$  の対応スペクトルの  $M/e$  はそれぞれ 127, 113 ならびに 99 であった。 $(\text{RR}' \text{R}'' \text{PO}_4 + 1)^+$  の形になっている。ここに  $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$  は  $\text{H}$  または  $\text{CH}_3$  を示す。これらのスペクトルは明らかに McLafferty + 1 転位を中心とする反応によって生成した。その様子を  $\text{TBP}$  について参考までに Fig. 3.1 - 7 に示した。 $\text{MeDBP}$  および  $\text{Me}_2\text{MBP}$  では末端基の長さがこの転位反応に足らない  $\text{OCH}_3$  が残る。従って 14 づつおおきいスペクトルが現れる。ピーク④の 115 のスペクトルは 16 だけおおきいので  $\text{CH}_3$  の代わりに  $\text{OH}$  を考えねばならない。過リン酸である。あるいは  $-\text{O}-\text{O}-$  のかわりに  $-\text{S}-$  を考えたほうがよいのかもしれない。GC ではエステル化せずともピークを分離できたから強い活性水素は存在しない。ピーク④がフリーの過リン酸なら弱酸である。いずれにせよ少なくとも元素組成について正確な情報がないとこれ以上の同定是不可能と思われる。

$M/e = 171$  のスペクトルは先のリン酸基系のスペクトルに比較して 56 多いのでやはり McLafferty + 1 転位が行われたと解釈すべきである。その場合中性のブチル・ラヂカルが離脱したのは  $\text{TBP}$  の場合と同じである。従って  $M/e = 170$  の  $\text{OE}^+$  を経ており、これは 266 の  $\text{OE}^+$  の脱  $\text{C}_4\text{H}_8$  によっている。265 のピークはこの McLafferty 転位の系列と縁がないものだろう。長い  $\text{R}-$  ほどスペクトルに出にくい。リン酸ジブチル = 1-メチルブチルの場合を参照すれば判る。

低質量数側のスペクトルを眺めてみる。 $\text{TBP}$  のそれは極めて単純に 57, 41, 29 の列を為す。これは  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  イオンが脱メタン、脱エチレンして  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  イオン、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$  イオンを生じたことを示す。ピーク④の 100 までのイオンはこれらの外に 97, 83, 71, 55, 43 である。もし炭素と水素だけより成るものであれば、それぞれに  $\text{C}_7\text{H}_{13}^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ 、 $\text{C}_4\text{H}_7^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7^+$  が相当する。上述のとおり過リン酸又はヘテロリン酸エステルであるならば質量数より明らかにこのエステルは不飽和結合を 1 個持っている。ブチル基の証拠はすでに  $\text{TBP}$  との比較から挙がっている。これは電子衝撃によってアルキル基に結合した酸素がイオン・ラヂカル化し、それに誘起されてブチル・イオンが離脱したものである。この生成は  $\text{O}=\text{P}\leq$  よりは容易でないと考えられる。その証拠に 20 eV にすると、とたんに各低  $M/e$  イオンはなくなってしまう。同じ考え方で小さい  $M/e$  イオンを見るとエステルのアルコール残基の残りは  $\text{C}_7\text{H}_{15}$  と  $\text{C}_7\text{H}_{13}$  と考えられる。ヘプチル・イオンは脱メタン、脱エチレンしてそれぞれヘキセニル・イオンとペンチル・イオンに変化している。 $M/e$  43 および 55 のスペクトルもこのような説明の延長線上にある。また大きい

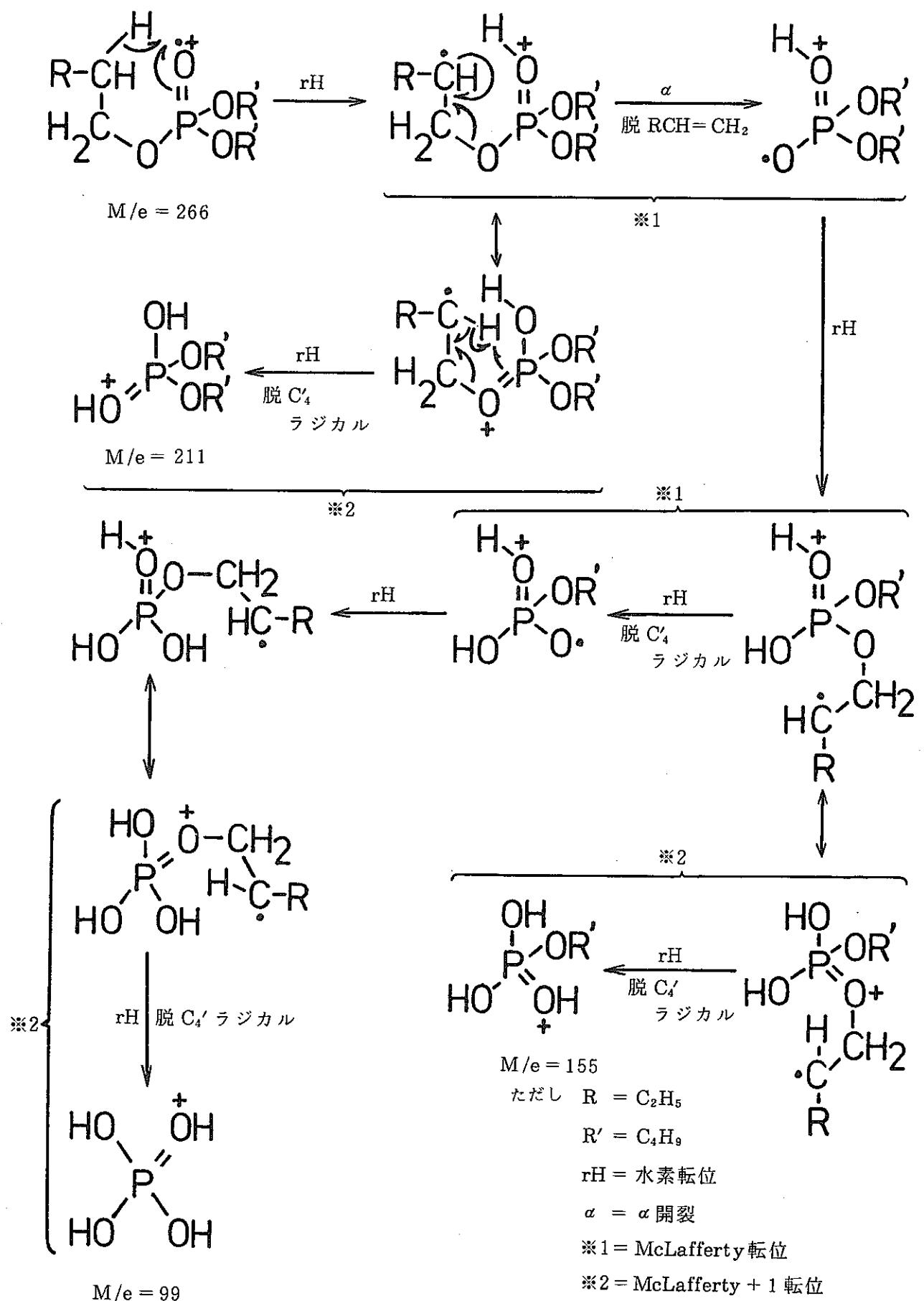
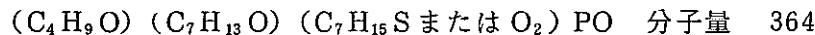


Fig. 3.1-7 TBP の転位反応

$M/e$  に属する 265 のスペクトルは最も簡単には S-R 結合の  $\sigma$  開裂でヘキシル・ラジカルが飛んだと解釈できる。

以上の議論は一応ピーク④は



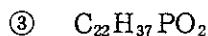
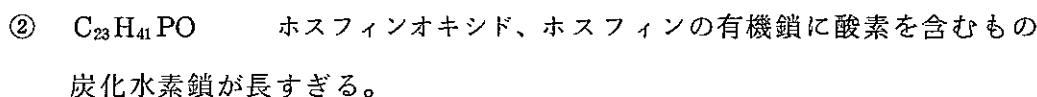
と考えることを支持する。ただ  $-S-$  結合を考えると  $M/e = 115$  と 171 の  $M + 2$  イオンが少ないのが問題である。 $-O-O-$  結合では TBP とのフラグメンテーション類似性に疑問がある。

## 2) 総合解析

まず親の分子式を決めよう。炭素、水素、リン、酸素より成るとする。硫黄は酸素 2 個と等価である。リンは 1 個ないし 2 個とする。スペクトルからは芳香環は見出されなかったから、炭化水素鎖に不飽和結合が 5 個以上あるとは考えにくい。また炭化水素鎖の長さは 7 個どまりである。従って炭素数が 7 に炭化水素鎖数を掛けた数字を越すのは非現実的である。また 7 以下でもおかしい。ブチル基があることは立証されているので、末端炭化水素鎖のすくなくとも 1 つはこれである。これらを基準に選別すると案外候補の数は少ないのである。以下に簡単な分子式から順に検討の結果を述べる。炭化水素鎖には最も不飽和度の低いものをあげる。分子式の右隣にその代表的な化合物の名をあげる。硫黄置換体は省略する。



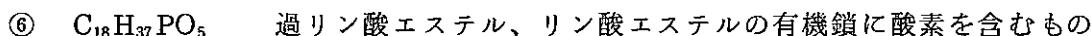
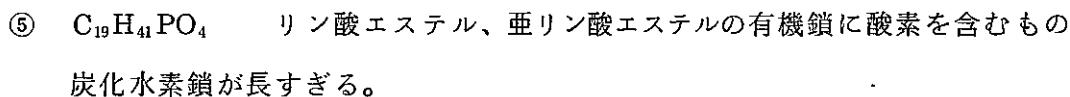
炭化水素鎖が長すぎる。



炭化水素鎖が長すぎる。5 個の不飽和結合



炭化水素鎖が長すぎる。6 個の不飽和結合



5 個の不飽和結合



### 6 個の不飽和結合

- ⑨  $C_{19}H_{42}P_2O_2$
- ⑩  $C_{18}H_{38}P_2O_3$
- ⑪  $C_{17}H_{34}P_2O_4$
- ⑫  $C_{16}H_{30}P_2O_5$
- ⑬  $C_{15}H_{26}P_2O_6$
- ⑭  $C_{14}H_{22}P_2O_7$  ピロリン酸エステル

### 5 個の不飽和結合

次に  $M/e = 171$  のイオン式を考えよう。この場合はリンがなくてもよい。また炭素数の制限も取扱われよう。以下では可能なもののみをあげよう。

- ①  $C_{11}H_{23}O$

$C_7-O-C_4$  のようなエーテル形のイオンあるいはアルコキシイオンが考えられる。

- ②  $C_{10}H_{19}O_2$

エステル形が考えられる。

- ③  $C_9H_{15}O_3$

- ④  $C_8H_{11}O_4$

- ⑤  $C_{10}H_{20}P$

- ⑥  $C_9H_{16}PO$

- ⑦  $C_8H_{12}PO_2$

- ⑧  $C_4H_{12}PO_5$

最後に  $M/e = 115$  のイオン式を考える。

- ①  $C_7H_{15}O$

- ②  $C_6H_{11}O_2$

- ③  $H_4PO_5$

$M/e = 115$  のイオンの内、③の可能性は前項で既に検討（硫黄の場合も含めて）した。①はアルコキシイオンと考えると過リン酸の  $-O-O-$  構造が開裂したことになるので興味深い。これを  $M/e = 171$  の①に例示したエーテル形イオンからの開裂を考えるのは  $M/e = 115$  が基準スペクトルであるため困難であろう。アルコキシイオンと考えると過リン酸の  $C-O-O-$  の  $C-O$  結合が開いてヘプチルイオンを生じる可能性もでてくる。問題の過リン酸半エステルイオンラジカルの生成はまだほとんど研

究されていないのではないか。TBP の開裂をその他のルートから説明している例もある（我々は、例えばポリエチレンの back biting 機構のように環化反応になれているので、Fig. 3.1 - 7 をとった）とうり、機構から推定出来るほど進歩していないのが現状である。

その外にも上記結果からは多くの可能性が考えられるが、ここではこれ以上追求しない。元素分析および結合状態の同定が先決である。

### 3) コンピュータ検索

マススペクトルは他のスペクトルにくらべれば、デジタル化し易いのでコンピュータ検索化が容易である。その意味で分析化学の中では真先に自動化され、人工知能のはしりとなった。既にこの質量分析計内蔵のファイルスペクトル・ライブラリーからコンピュータ検索した結果はあまり参考にならなかったことを述べたが、その主なものをリストアップすると以下の通りである。

- ① n-butyloctadecanamide
- ② 2-acetamido- $\alpha$ -galactopyranoside-1, 3, 6-trimethyl-4-
- ③ 2-pentadecyl-4, 5-dimethyl-1, 3-dioxane
- ④ 5- $\alpha$ -androstan-3-one ethylene ketal
- ⑤ bis (4-chloro-o-benzoquinone 2-oximato) copper (II)
- ⑥ tri-butyl phosphate
- ⑦ 1-methyl vinyl di-n-butyl phosphate
- ⑧ N, N-diethyldodecanamide
- ⑨ glutaric acid di-n-butyl ester

このうちリン化合物は TBP と 1-methyl vinyl di-n-butyl phosphate の 2 種であった。どちらも一見して誤りであることが判る。逆にこのコンピュータ・ソフトの実力はこの程度のもので状況が悪いと分析研究者の手を借りなければとんでもない結論を生むことを示す。ただしコンピュータ自身はこの検索の確度を適合確率の形で現している。その最後の glutaric acid di-n-butyl ester は  $M/e = 115$  と 171 のメインスペクトルが一致しているので、今後かんがえを進めるのに役だつかもしれない。

#### 3.1.4 まとめ

ガスクロマトグラフィー (GC) - マススペクトロメトリー (MS) を中心に検討した。真空単蒸留によりある程度濃縮し、カラム充填剤を PEG とした結果、TBP より軽沸側に 2 ピーク、高沸側に 1 ピークの同定可能と思われる程度の高さを持った不純物を分離

した。GCの分離の早い順にそれぞれピーク①、②、④となぞけた。ピーク①は TBP-A、B、C すべてに共通であったが、ピーク②と④は TBP-C のみに含まれる不純物である。いずれもスペクトル・ライブラリーには見出されなかつたが、ピーク①、②は比較的容易に MS のフラグメンテーションに関する考察によりそれれリン酸ジブチル=イソブチルおよびリン酸ジブチル=1-メチルブチルと同定できた。その結果は更に別途合成した試料によって確認された。ピーク④は完全には解析できなかつた。これは、FPD を装備した GC により含リン有機化合物と考えられ、GC-FI-MS により  $M/e = 365$  の分子イオンが検出された。GC-EI-MS および GC-FI-MS による同位体元素解析から C、H、O、P 以外の元素の可能性は低いと思われる。リン酸エステル系と仮定すると、この物質のリンは 1 個で、リン酸基の外に酸素をもう 1 個何等かの形一例えは過リノ酸や含酸素有機官能基で余計に含む不飽和エステルで、メイン・スペクトルと低質量数のフラグメントの分布から n-ブチル、n-ヘプチル、n-ヘプテニル基の存在が推測される。ただし以上は直感的に解析した結果で、分子イオンから考え得る検討すべき化合物の形態は非常に多い。その化合物をリストアップした。このピーク④の同定を更にすすめるには、例えは薄層クロマトグラフィーにより物質の単離を行なつた後、その単離品について、NMR、IR、元素分析などを加えて解析をする必要がある。

### 3.2 不純物の合成

#### 3.2.1 はじめに

未知の化合物を同定する方法は、化学の誕生と同時に開発に着手されたと云ってよく、化学の発展の基礎を確固たるものにしてきた。最近は、化合物の合成、分離、精製、物理的・化学的特性値の測定方法等が著しく進歩し、同定方法も洗練の度を加えているが、基本的には、未知の化合物を、それが存在する系からできるだけ純粹に分離し、諸物理的・化学的特性値を測定したうえで、既知の標準物質の諸特性値と、ほぼ完全に一致することを確認することにつきる。既知の標準物質となる化合物が市販されていない場合の方が圧倒的に多いため、未知の化合物の同定の最も重要な過程の一つとして、標準物質の合成がある。

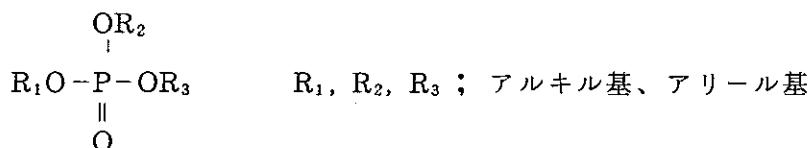
また、本業務の必須の項目として、試験試料作成用の不純物を合成する必要があり、合成方法の確立は極めて重要である。

本業務で対象とする TBP 試料中に存在する不純物は、3.1 で詳述されている通り、リン酸のエステル構造をもつ。従って、ここでは、リン酸のエステルの合成について述べる。

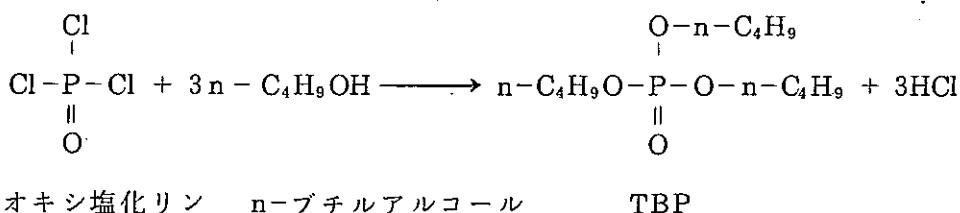
#### 3.2.2 リン酸エステルの合成

##### (1) 概論

一般的に云って、リン酸のエステルは、リン原子に結合しているハロゲン原子を、アルコキシ基で置換することによって合成され、典型的な化合物がリン酸トリブチル(TBP)で、下に示す一般式の  $R_1 = R_2 = R_3 = n-C_4H_9-$  に相当する。

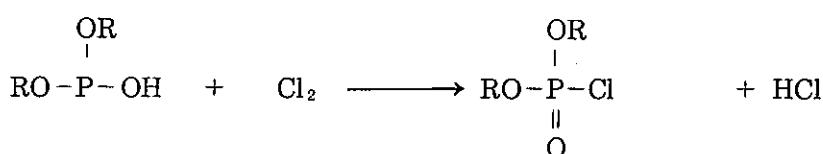
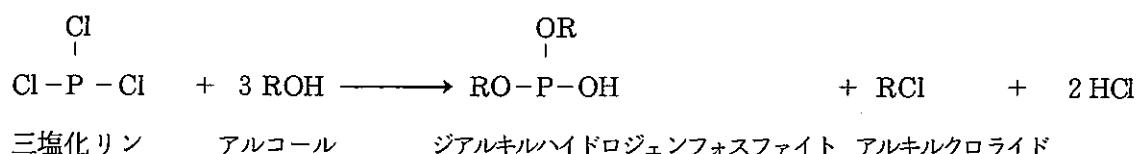


その合成反応式は、次式で示される<sup>4)</sup>。

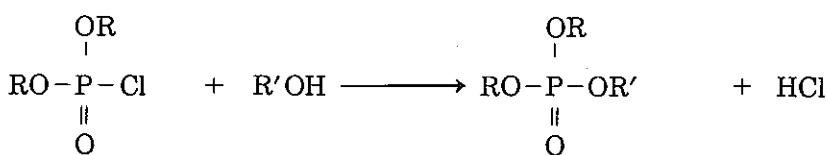


しかし、TBP試料中に存在する不純物は、一般式の  $R_1 = R_2 \neq R_3$  或は  $R_1 \neq R_2, R_2 \neq R_3, R_1 \neq R_3$  の可能性があり、現在知られている技術では、 $R_1 = R_2 \neq R_3$  の場合に、 $R_1, R_2$  および  $R_3$  の鎖長或は立体構造によっては、かなり純度高く合成することが可能であるのみで、 $R_1, R_2$  および  $R_3$  がすべて異なる場合は、单一の化合物としては合成し得ない<sup>4)</sup>。

$R_1 = R_2 \neq R_3$  の場合は、次に示す三段階を経る合成経路により合成できる<sup>4), 5)</sup>。



ジアルキルクロロロフォスフォネイト



## (2) 実験の部

### 1) 使用した試薬類

- (i) 三塩化リン ; 試薬特級品をそのまま用いた。
- (ii) n-ブチルアルコール ; 試薬特級品を水素化カルシウムで乾燥して用いた。
- (iii) イソブチルアルコール ; 同 上
- (iv) 2-ペンタノール ; 同 上
- (v) 四塩化炭素 ; 同 上
- (vi) ベンゼン ; 同 上
- (vii) ピリジン ; 同 上
- (viii) トリエチレンジアミン ; 試薬特級品をそのまま用いた。
- (ix) エチルエーテル ; 同 上
- (x) 塩素 ; 市販ポンベ入り 99.5 %以上品をそのまま気化して用いた。

- (xi) 水素化カルシウム ; 試薬をそのまま用いた。  
(xii) 炭酸ナトリウム ; 試薬特級品をそのまま用いた。

## 2) 実験装置

合成反応器の概略図を Fig. 3.2-1 に、また減圧蒸留器を Fig. 3.2-2 および Fig. 3.2-3 にそれぞれ示した。なお、実験の規模により多少の変更が加えられることがある。

### 3) ジブチル-ハイドロジェンフォスファイトの合成<sup>5)</sup>

内容量 2,000 ml の四口フラスコに滴下沪斗、還流冷却器および温度計をとりつけ、マグネティックスターラ上に設置する。

反応系は、湿気の侵入を防止するため、乾燥チッ素で置換しておくと共に、反応中も少量の乾燥チッ素を流通させておく。

四口フラスコ内に 453.6 g (6.12 mol) の n-ブチルアルコールを 500 ml の四塩化炭素にとかしていれ、一方 399.9 g (2.18 mol) の三塩化リンは 100 ml の四塩化炭素にとかして滴下沪斗にいれる。

四口フラスコを氷水浴で冷却し、反応系の温度を 20 ~ 25 °C に保持しながら、三塩化リンの四塩化炭素溶液を滴下する。滴下は約 2 時間で終了するので、その後、1 時間反応系の温度を上記温度に保つ。

反応終了後、反応により生じた HCl および n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl (n-ブチルクロライド) の大半を留去するため、乾燥チッ素を反応系に一夜流通する。このあと反応生成物を減圧蒸留装置に移し、減圧蒸留する。沸点 87 °C / 0.5 mm Hg の主留分 304.2 g を得る。収率 72%。

### 4) ジブチル-クロロフォスフォネイトの合成<sup>5)</sup>

内容量 500 ml の四口フラスコにガス吹込管、還流冷却器および温度計をとりつけ、マグネティックスターラ上に設置し、3) と同様、湿気侵入防止対策をとっておく。

四口フラスコに 3) で得たジブチル-ハイドロジェンフォスファイト 304.2 g (1.57 mol) をいれ、氷水浴で系内温度を 5 ~ 10 °C に保持しながら塩素ガスを吹込む。

塩素ガスの吹込は約 1 時間で終了し、反応系には過剰の塩素の存在を示す淡黄色の着色がみられる。更に 5 分間塩素ガスの吹込をつづけ、反応を完了する。

反応完了後、過剰の塩素および反応で生成した HCl を除去するため、乾燥チッ素を 72 時間にわたり流通させる。その後なお系内に残存する少量の HCl をピリジンの塩として固定化するため、ピリジンを添加する。ピリジンの添加の終点は塩生成による

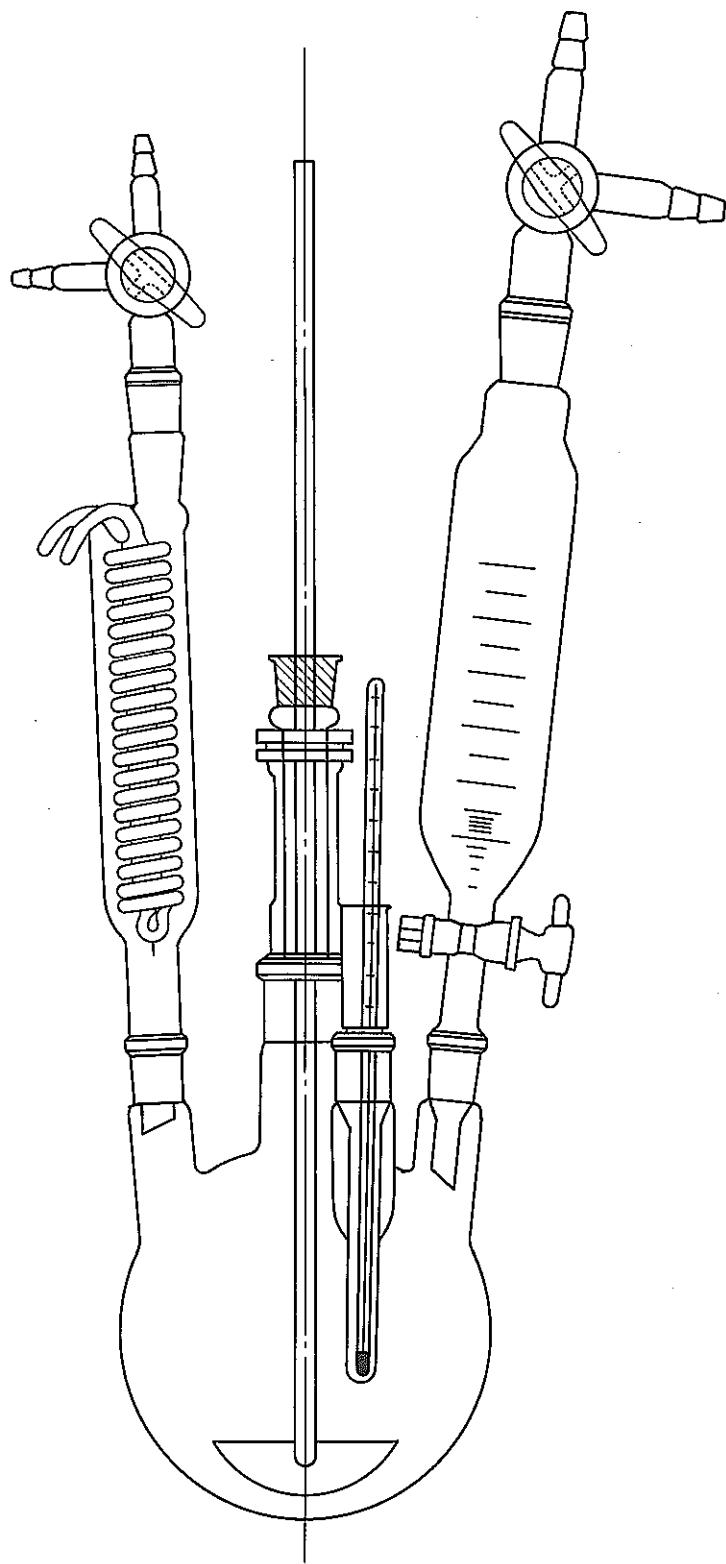


Fig. 3.2-1 合成反応器

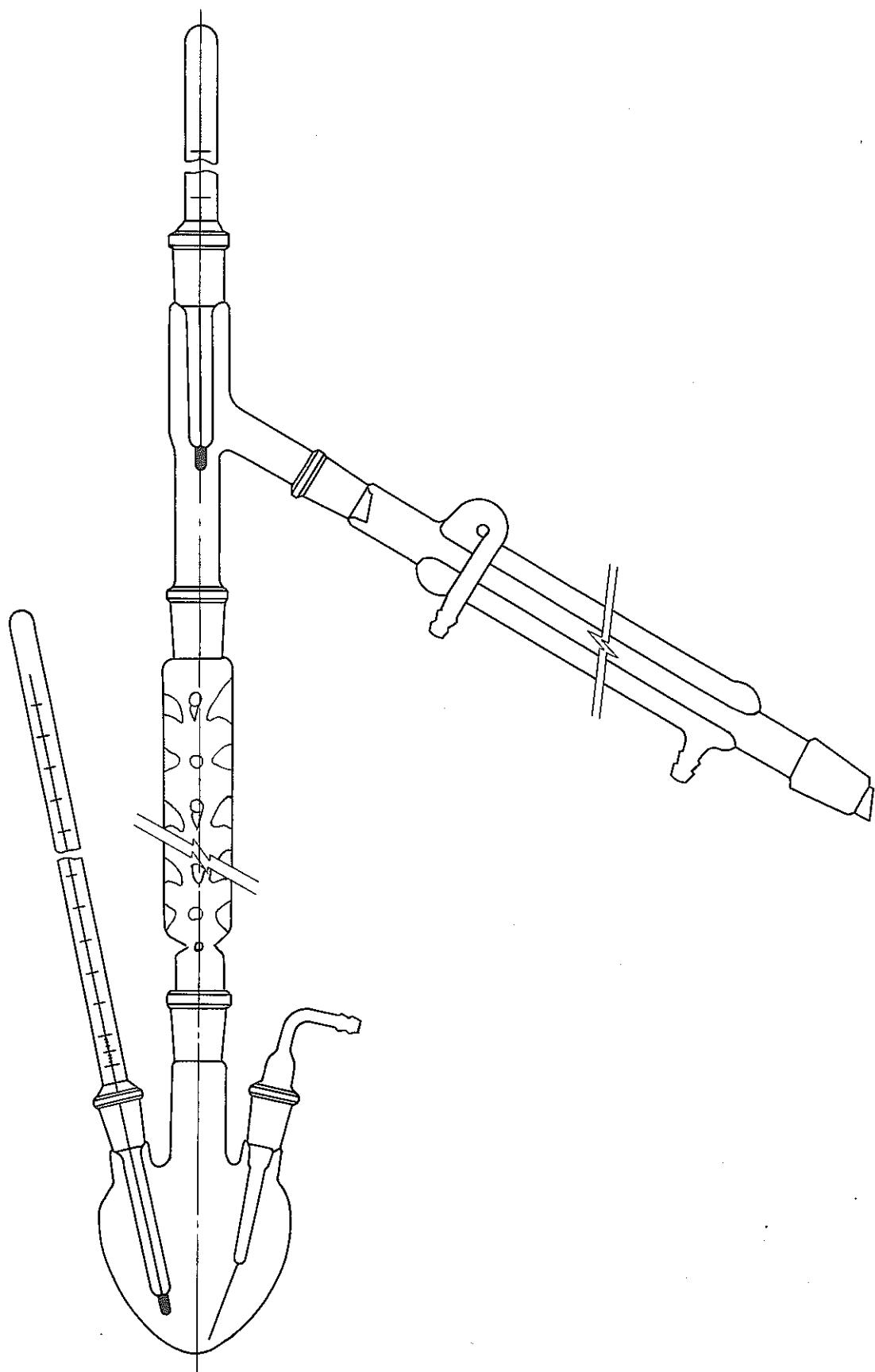


Fig. 3.2-2 減圧蒸留器(1)：蒸留器部

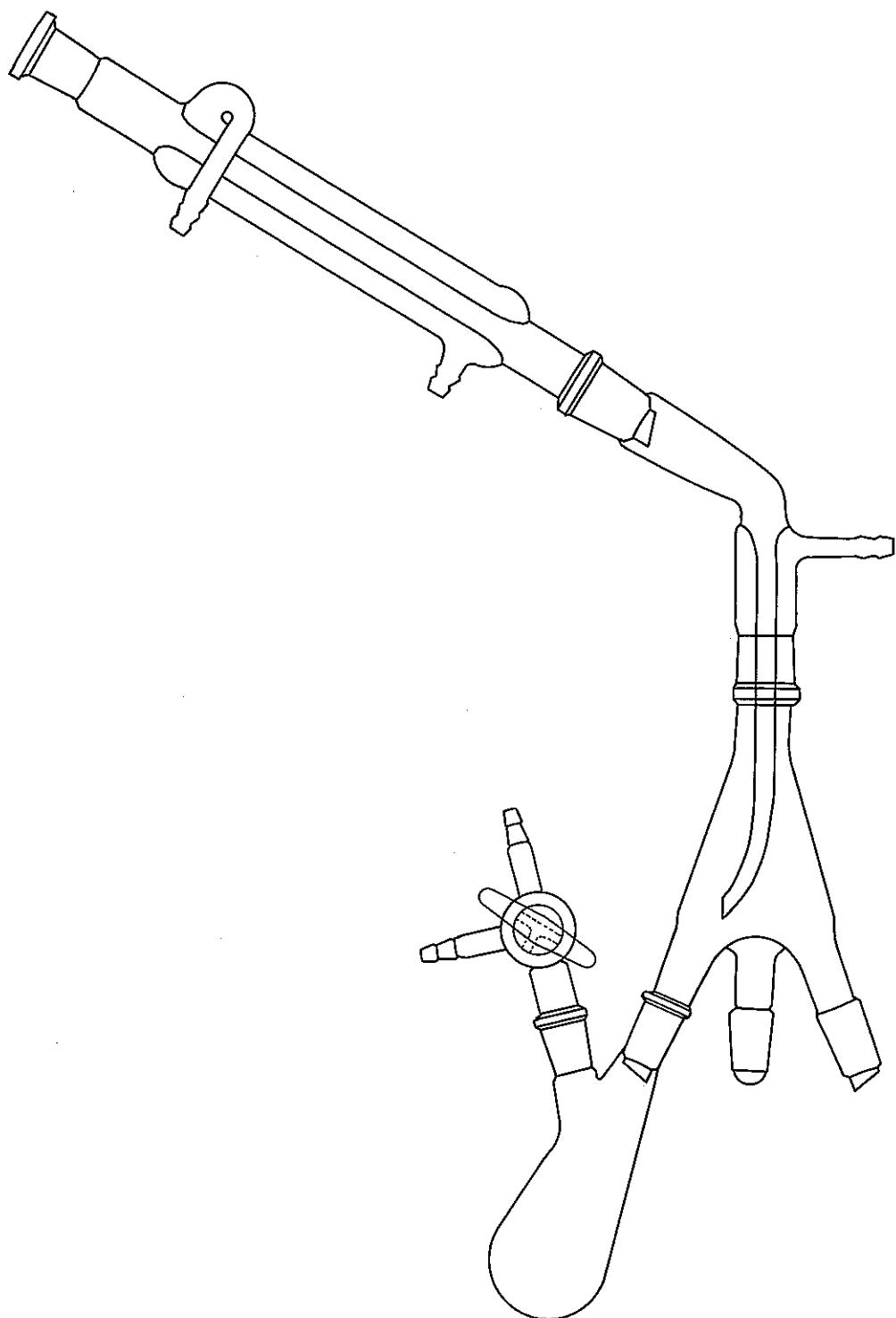


Fig. 3.2-3 減圧蒸留器(2)：受器部

白濁がもはや認められなくなる点とする。ピリジンは 20 ml 添加し、白濁を生じないことを確認した。

ピリジンの添加直前の計量によるジブチルークロロフォスフォネイトの収量は 352.8 g であり、収率 98 % に相当する。

#### 5) リン酸ジブチル=イソブチルの合成<sup>4)</sup>

内容量 1,000 ml の四口フラスコを用いた 3) と同一様式の反応器を設置し、3) と同様、湿気侵入防止対策をとっておく。

四口フラスコ内に 100.3 g (1.35 mol) のイソブチルアルコール、98.0 g (1.23 mol) のピリジンおよび溶媒のベンゼン 300 ml をいれ、滴下沪斗に 4) で得たジブチルーカロロフォスフォネイト 280.0 g (1.23 mol, ピリジン添加混合物として 296 g) をいれる。

四口フラスコをメタノールードライアイス浴で冷却し、系内温度を -5 ℃ に保持しながらクロロフォスフォネイトを滴下する。滴下は約 1 時間で終了するので、メタノールードライアイス浴をとり外し、反応系の温度を自然に室温に戻す。次いで 2 時間還流下に反応を進め、反応終了後室温に戻るのを待って、反応系内に 500 ml の水を注ぎ反応を停止する。

30 分間水との攪拌を続けたあと、反応混合物を分液沪斗に移し有機物相と水相を分離する。

水相を、各 100 ml のエチルエーテルで 2 回抽出し、有機物相を合せ、有機物相を 50 ml の炭酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄したあと、各 100 ml の純水を用いて 2 回洗浄する。有機物相を少量のモレキュラーシーブで乾燥する。

有機物相から溶媒を減圧下に留去し、主生成物を減圧蒸留で取得する。93 ℃ / 0.7 mm Hg の主留分が 259.3 g 得られた。収率は 80 % である。

#### 6) リン酸ジブチル=1-メチルブチルの合成<sup>4)</sup>

反応で生成する HCl の捕捉剤として、ピリジンにかえてトリエチレンジアミンを用い、ジブチルーカロロフォスフォネイト 500.0 g (2.19 mol) および 2-ペンタノールを 196.8 g (2.23 mol) を用いる、5) と同一様式の反応、後処理および減圧蒸留を行なった。

95 ℃ / 0.8 mm Hg の主留分が 444.4 g 得られた。収率は 73 % である。

#### 7) リン酸ジブチル=イソブチルおよびリン酸ジブチル=1-メチルブチル合成物のガスクロマトグラフィ

##### (i) ガスクロマトグラフィ条件

装 置 ; 島津ガスクロマトグラフ GC-7 APTF型  
データ処理装置 クロマトパック C-R 1 B 付設  
カラム ; PEG-20M 20% / Celite 545 (60~80 mesh)  
3 mm φ × 2 m ガラスカラム  
カラム温度 ; 200 °C  
試料注入口温度 ; 230 °C  
キャリヤーガス ; ヘリウム 40 ml/min  
検出器 ; FID  
試料量 ; 1 μl

#### (ii) ガスクロマトグラフィ結果

不純物のピーク位置を明確にしておくため、TBP-C のガスクロマトグラムを Fig. 3.2-4 に示した。

リン酸ジブチル = イソブチルおよびリン酸ジブチル = 1-メチルブチル合成物のガスクロマトグラムを、TBP-C のそれと対比して、それぞれ Fig. 3.2-5 および Fig. 3.2-6 に示した。

TBP-C 中に存在する不純物のうちピーク①の保持時間がリン酸ジブチル = イソブチルのそれとほぼ一致し、ピーク②の保持時間がリン酸ジブチル = 1-メチルブチルのそれとほぼ一致することが確認された。

8) リン酸ジブチル = イソブチルおよびリン酸ジブチル = 1-メチルブチル合成物のガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリ(GC-MS)による同定

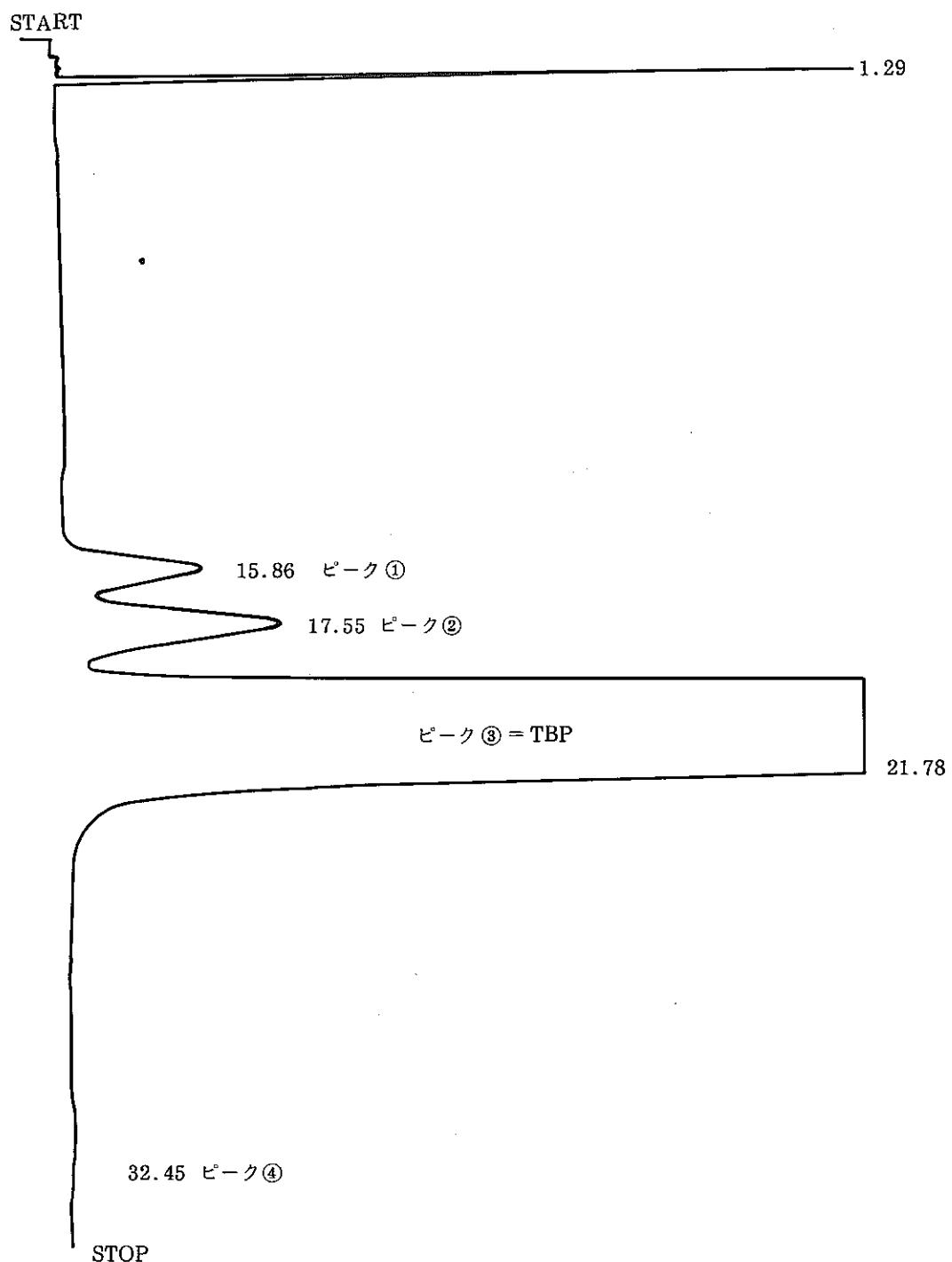
#### (i) 条件

装 置 ; 日本電子製 JMS D-300 型  
測 定 条 件 ; ガスクロマトグラフィ条件は 7) に準ずる。  
試料注入量 10 μl  
EI 法 電子衝撃エネルギー 70 eV

#### (ii) 結 果

リン酸ジブチル = イソブチル合成物のマススペクトルを TBP-C 中の不純物ピーク①のそれと対比して、Fig. 3.2-7 に、また、リン酸ジブチル = 1-メチルブチルのマススペクトルを TBP-C 中の不純物ピーク②のそれと対比して、Fig. 3.2-8 に、それぞれ示した。

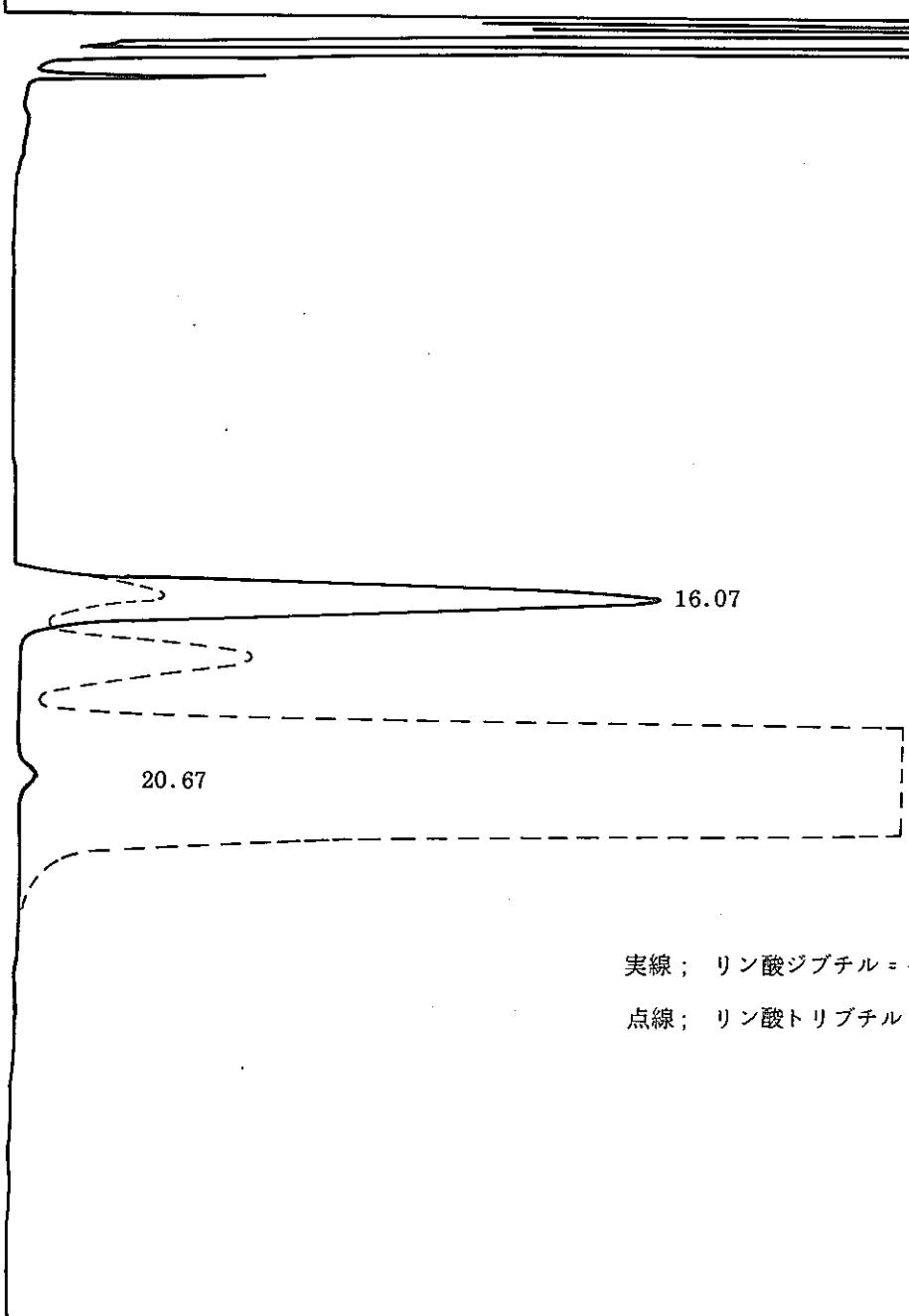
いずれも、マススペクトルがほぼ完全に一致し、TBP-C 中のピーク①は、リン



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	1.29	0.2555	186788
2	15.86	0.3917	286317
3	17.55	0.7525	549944
4	21.78	98.5828	72046336
5	32.45	0.0172	12606
.....			
TOTAL	100		73081991

Fig. 3.2-4 TBP-Cのガスクロマトグラム

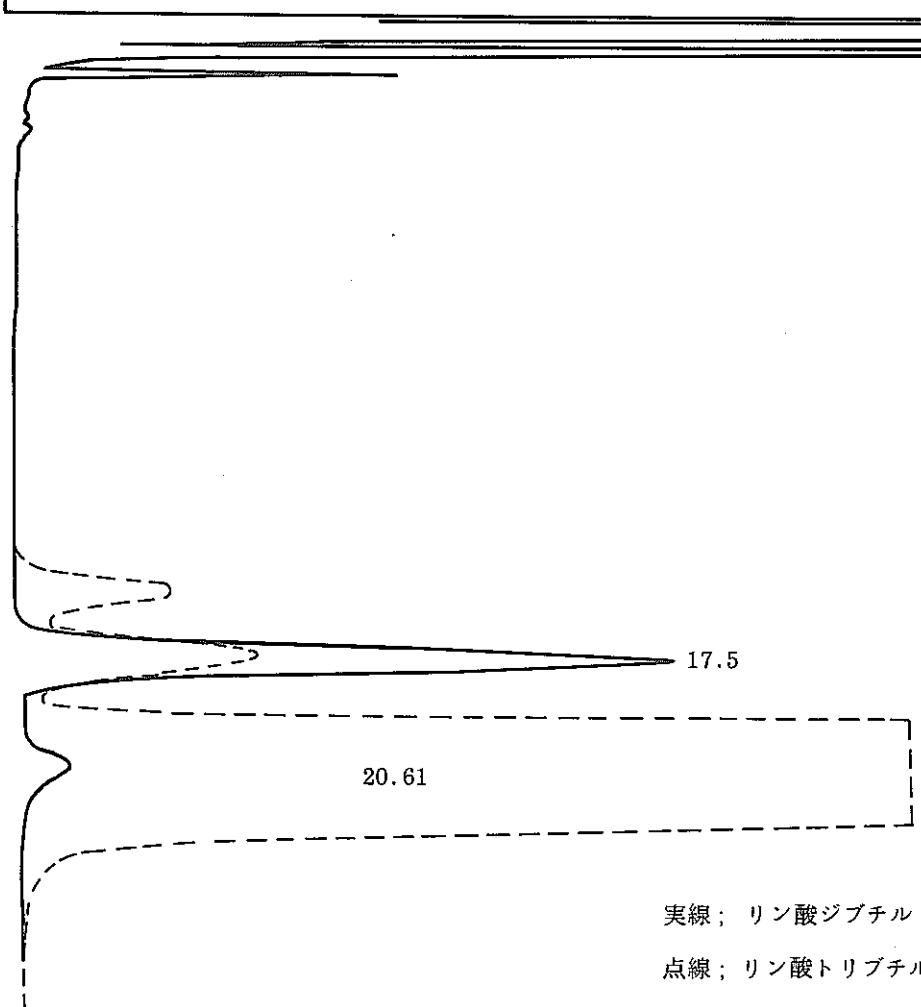
START



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.59	16.4869	5326329
2	0.75	15.1228	4885626
3	0.92	29.7738	9618813
4	0.99	12.185	8936525
5	1.47	20.9449	6766513
6	2.11	0.2011	64998
7	16.07	3.1728	1025013
8	20.67	2.1123	682421
		.....	.....
TOTAL		100	32306238

Fig. 3.2-5 リン酸ジブチル＝イソブチル合成物のガスクロマトグラム

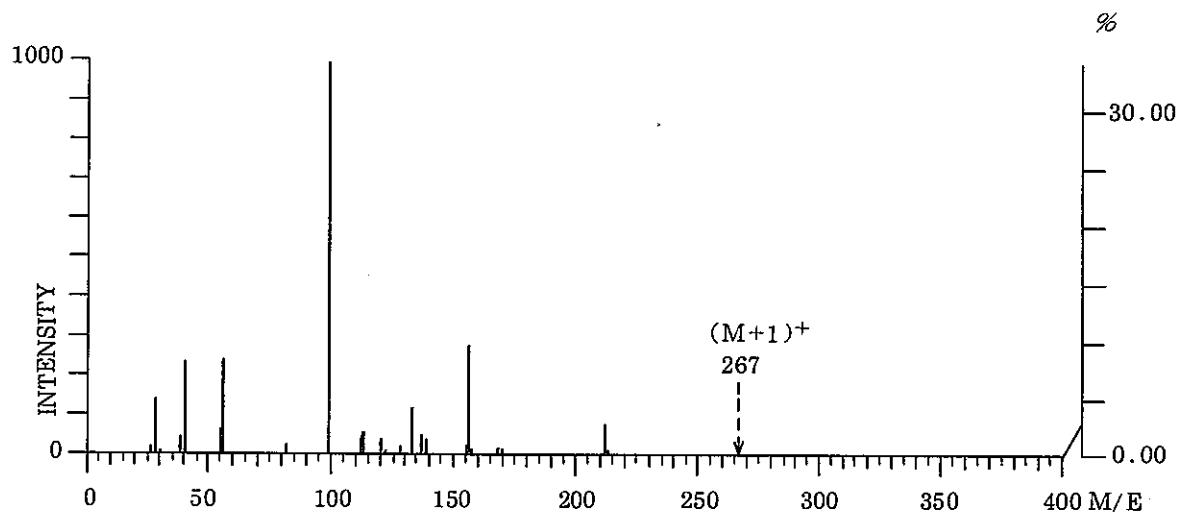
START



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.58	10.7012	4121048
2	0.74	13.5969	5236149
3	0.91	28.027	10793146
4	1.03	18.6697	7189704
5	1.46	26.7268	10292472
6	2.09	0.2284	87975
7	3.64	0.0151	5821
8	17.5	0.6652	256191
9	20.61	4.3692	527308
.....			
TOTAL		100	38509814

Fig. 3.2-6 リン酸ジブチル=1-メチルブチル合成物のガスクロマトグラム

(a) ピーク①のマススペクトル



(b) リン酸ジブチル=イソブチル合成物 [(n-BuO)<sub>2</sub> (iso-BuO)P = 0] のマススペクトル

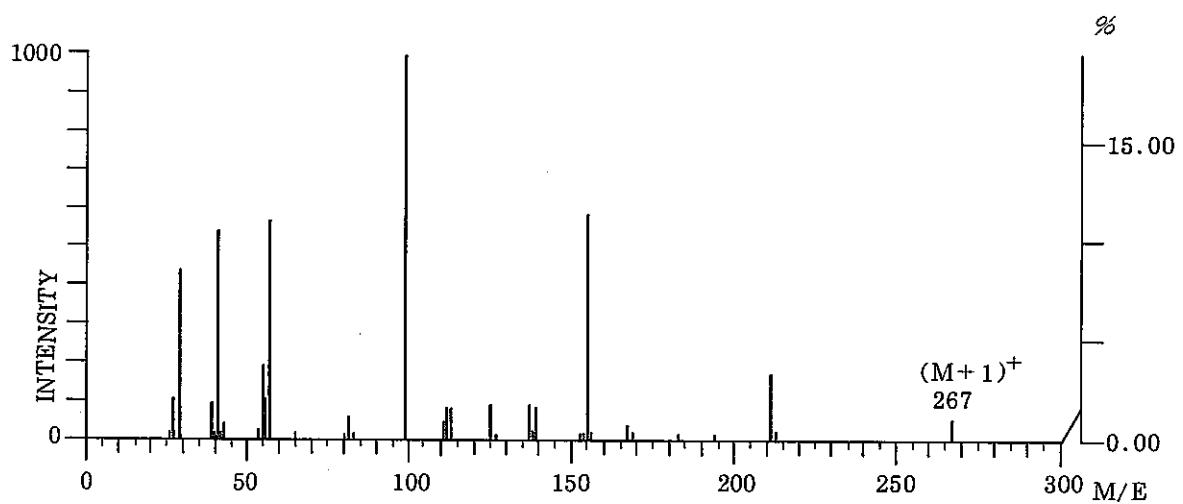
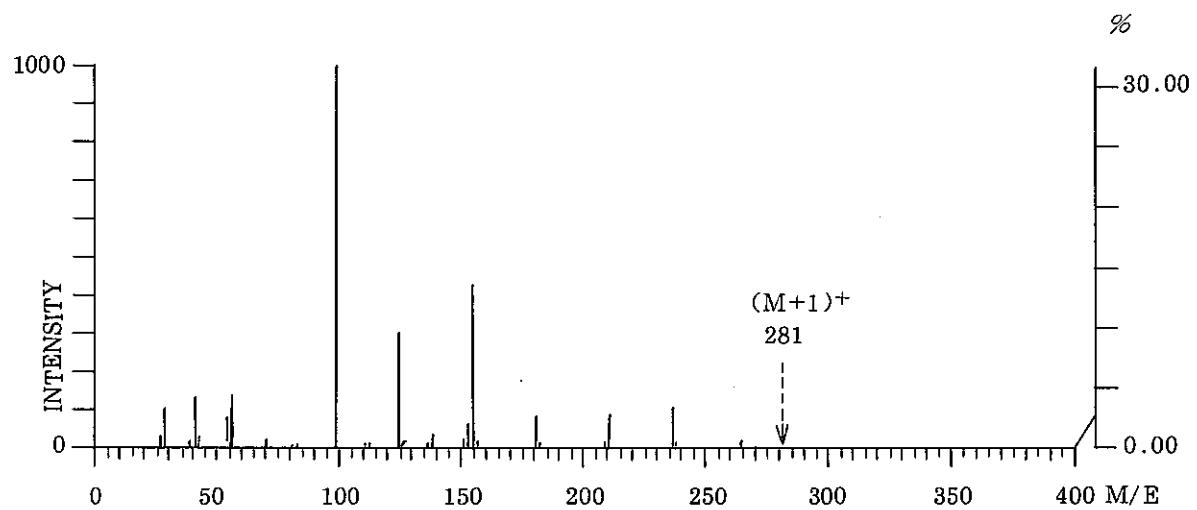


Fig. 3.2-7 GC-MSによるリン酸ジブチル=イソブチルの同定

(a) ピーク②のマススペクトル



(b) リン酸ジブチル = 1 - メチルブチル合成物 [(n-BuO)<sub>2</sub> (2-PenO)P = 0] のマススペクトル

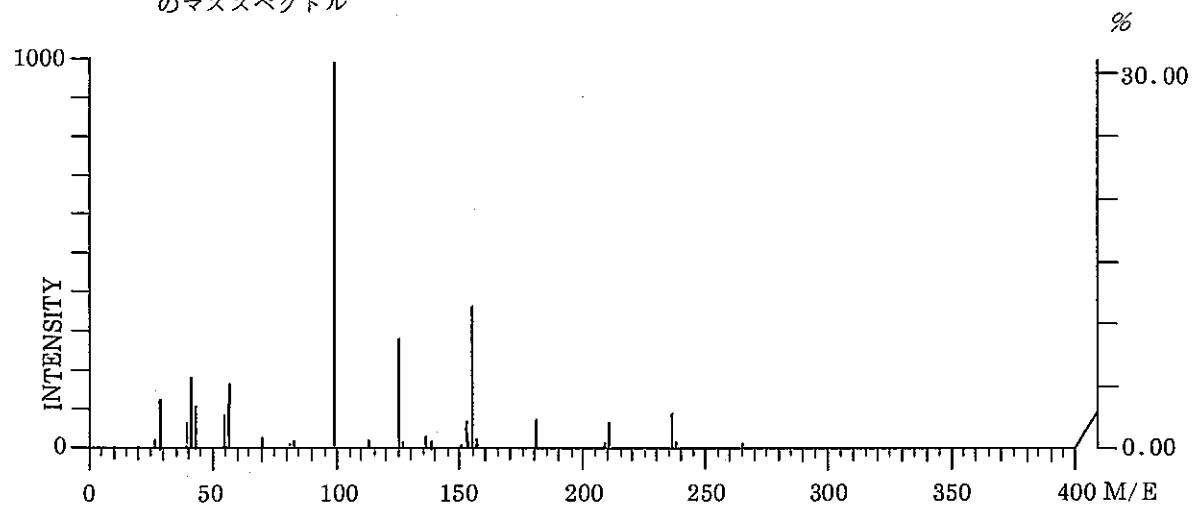


Fig. 3.2-8 GC-MS によるリン酸ジブチル = 1 - メチルブチルの同定

酸ジブチル = イソブチル、ピーク②は、リン酸ジブチル = 1-メチルブチルと同定された。

9) リン酸ジブル = イソブチルおよびリン酸ジブチル = 1-メチルブチルの精留による精製

(i) 精留装置

- i) 精留塔 ; 充填部 : 内径 30 mm  $\phi$  充填高さ 550 mm  
                          真空ジャケット付ガラス製精留塔  
                          自動還流比調節装置付スチルヘッド装着
- ii) 充填物 ; ステンレス製ヘリパック #3
- iii) 真空ポンプ ; 油回転式真空ポンプ

(ii) 精留結果

0.7 mm Hgにおいて全還流 - 還流比 20 / 1 による少量の留出をくり返し、留出物のガスクロマトグラフィによる組成分析を並行して進め、目的の純度の留出物が得られることを確認したあと、還流比を 10 / 2 として、主留分を留出させた。その結果次に示す目的物を得た。

i) リン酸ジブチル = イソブチル

94 ~ 95° / 0.7 mm Hg    ガスクロマトグラフィによる純度 97 %

元素分析値 ; C : 53.6 %, H : 9.8 %, P : 11.2 %

(計算値 ; C : 54.1 %, H : 10.2 %, P : 11.6 %)

ガスクロマトグラムを Fig. 3.2 - 9 および Fig. 3.2 - 10 に、赤外線吸収スペクトルを Fig. 3.2 - 11 に示した。

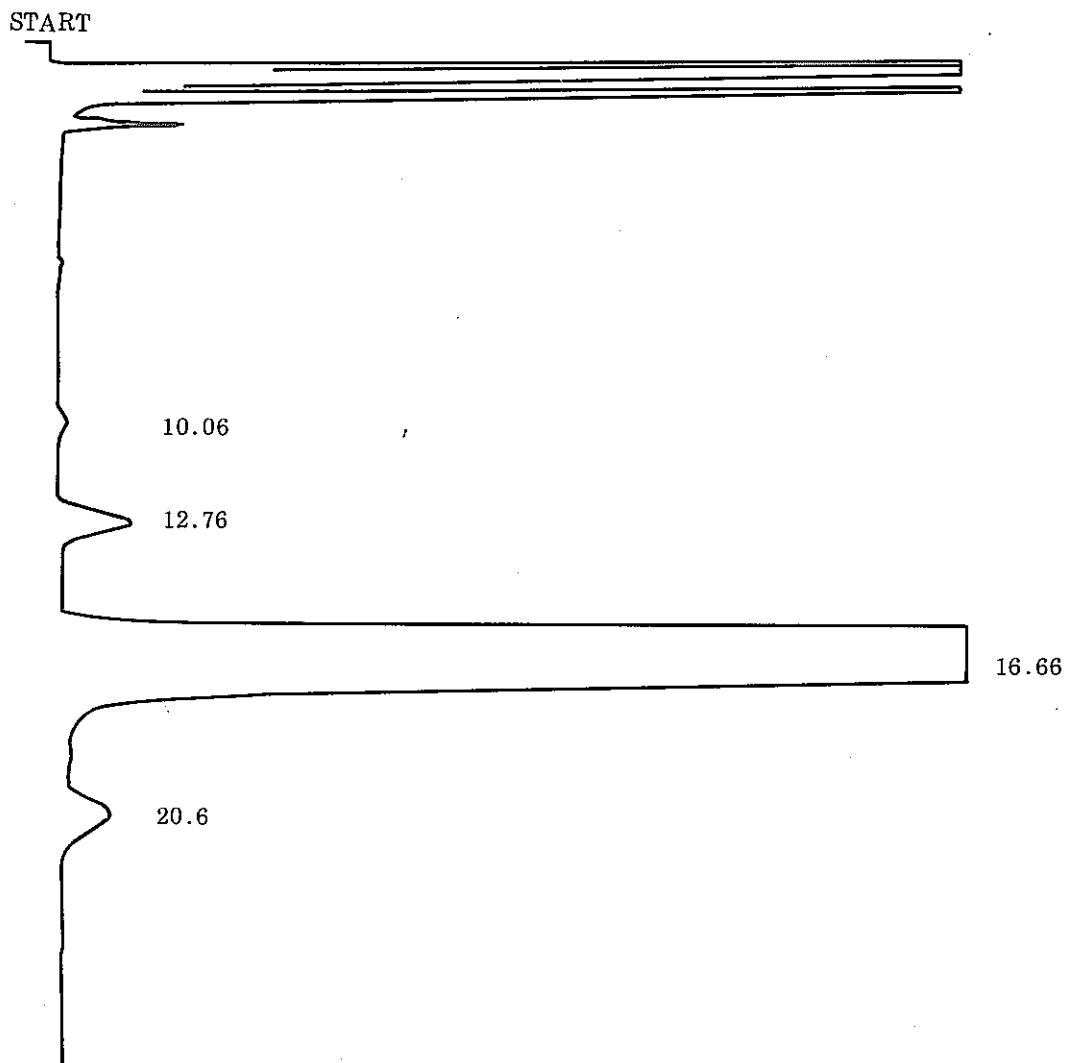
ii) リン酸ジブチル = 1-メチルブチル

95 ~ 96° / 0.7 mm Hg.    ガスクロマトグラフィによる純度 95 %

元素分析値 ; C : 55.4 %, H : 10.6 %, P : 10.9 %

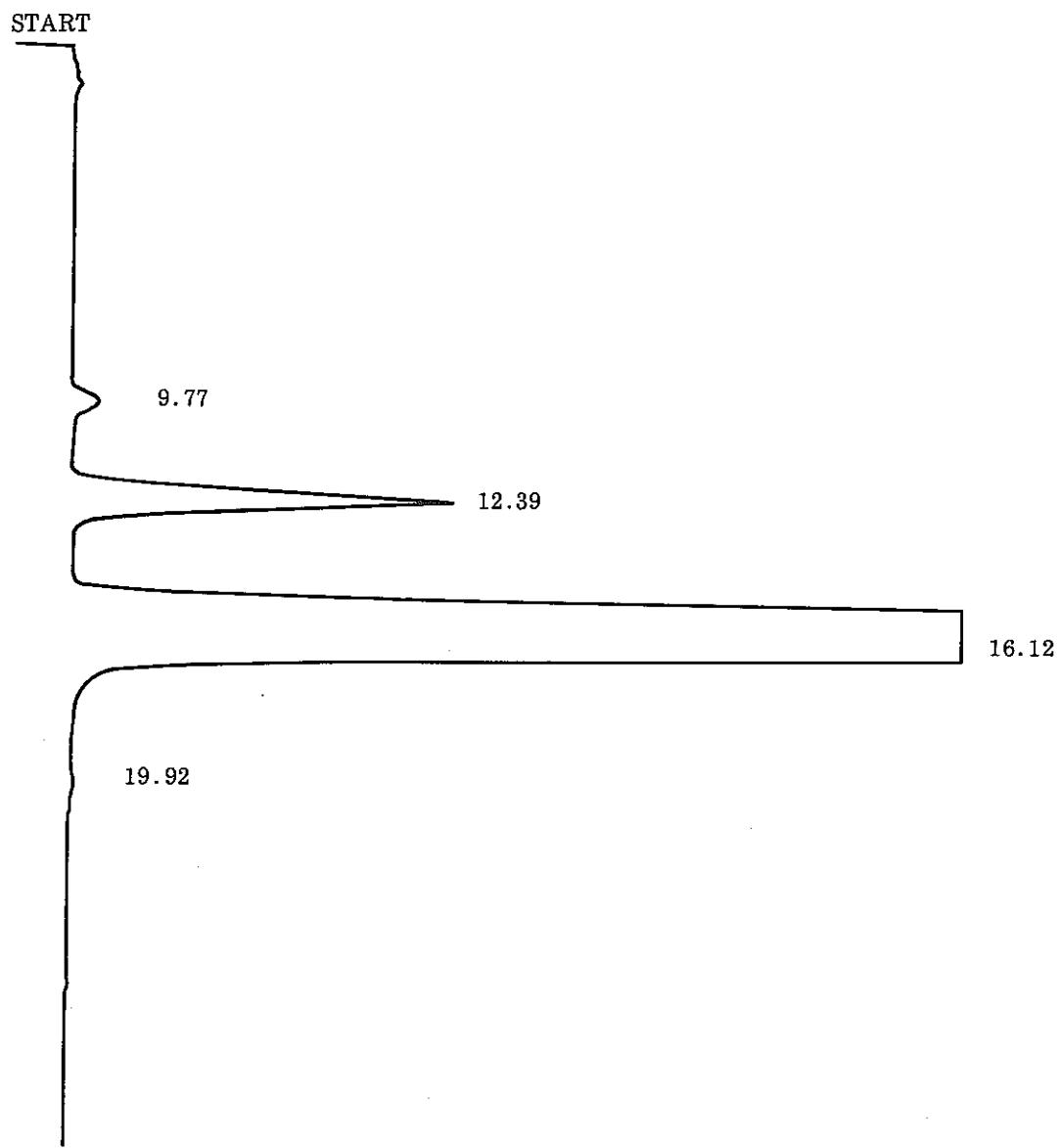
(計算値 ; C : 55.7 %, H : 10.4 %, P : 11.1 %)

ガスクロマトグラムを Fig. 3.2 - 12 および Fig. 3.2 - 13 に、赤外線吸収スペクトルを Fig. 3.2 - 14 に示した。



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.75	3.2926	1219613
2	0.92	28.4346	10532465
3	1.01	5.5344	2050025
4	1.49	9.1891	3403752
5	2.25	0.1283	47554
6	10.06	0.0269	9988
7	12.76	0.2633	97563
8	16.66	52.8437	19573844
9	20.6	0.2866	106192
		.....	.....
TOTAL		99.9999	37040996

Fig. 3.2-9 リン酸ジブチル=イソブチル合成混合物のガスクロマトグラム



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	9.77	0.1465	26485
2	12.39	2.6478	478665
3	16.12	97.1323	17559240
4	19.92	0.0733	13259
		.....	.....
	TOTAL	100	18077648

Fig. 3.2-10 リン酸ジブチル=イソブチル精製品のガスクロマトグラム

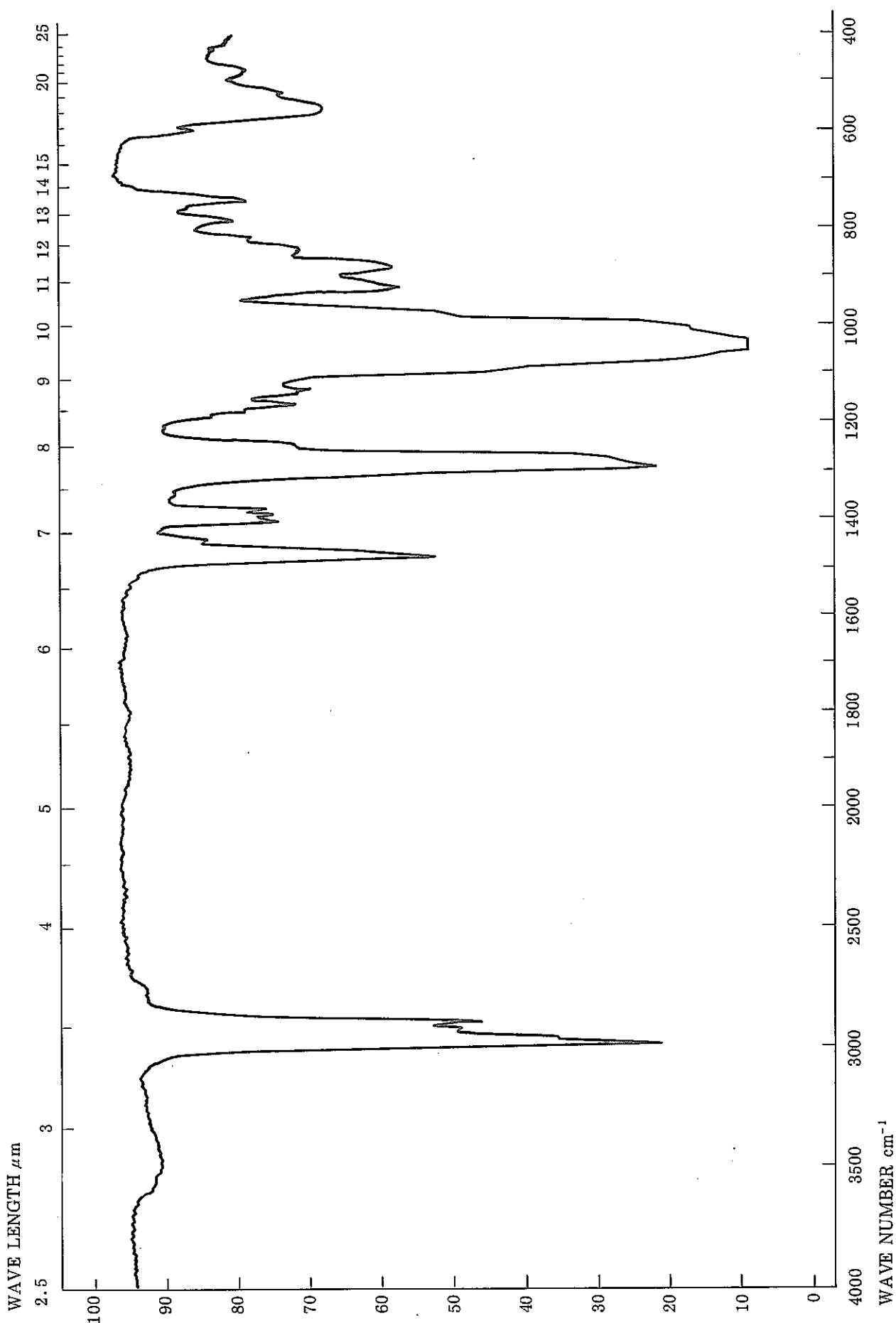
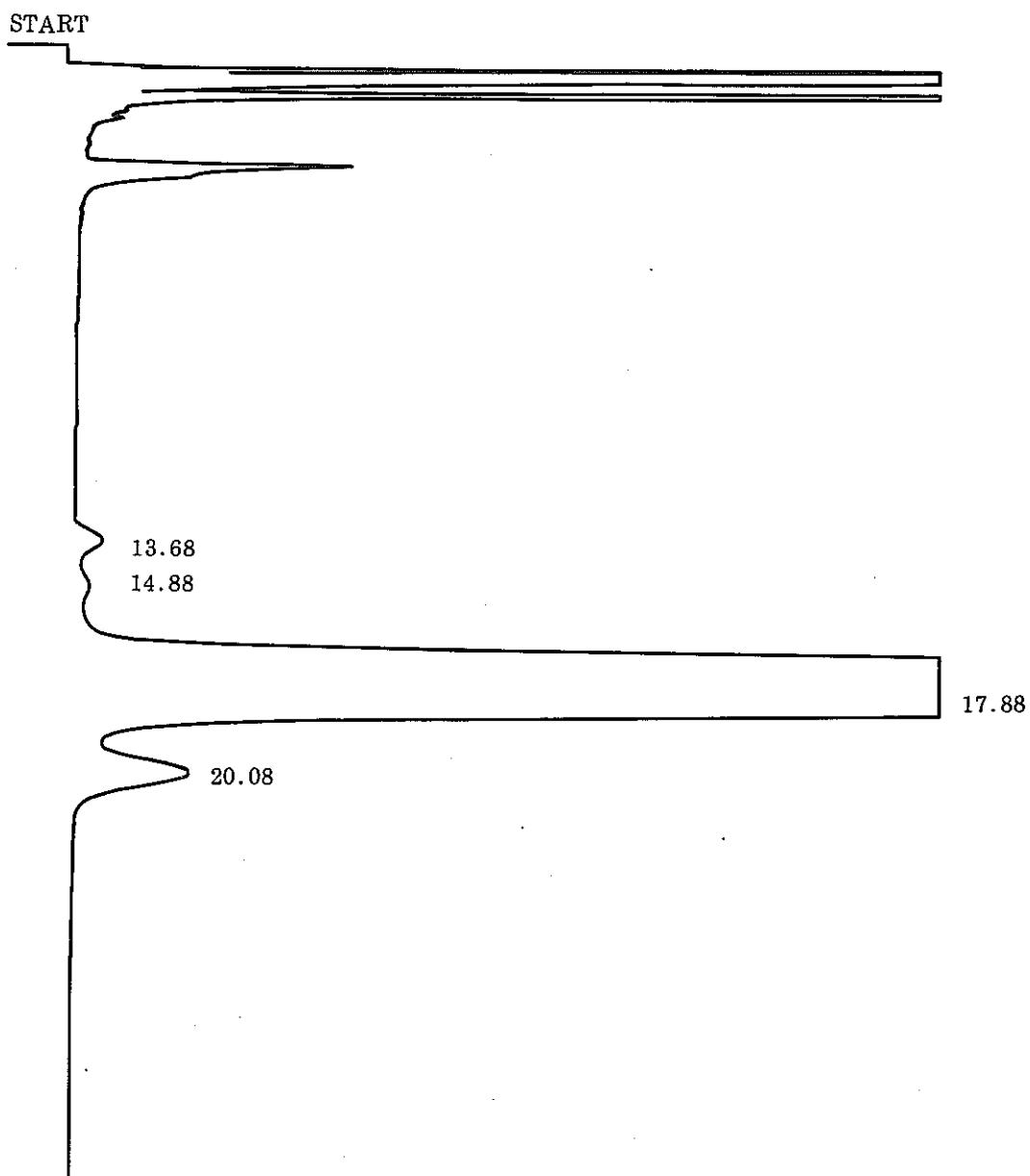
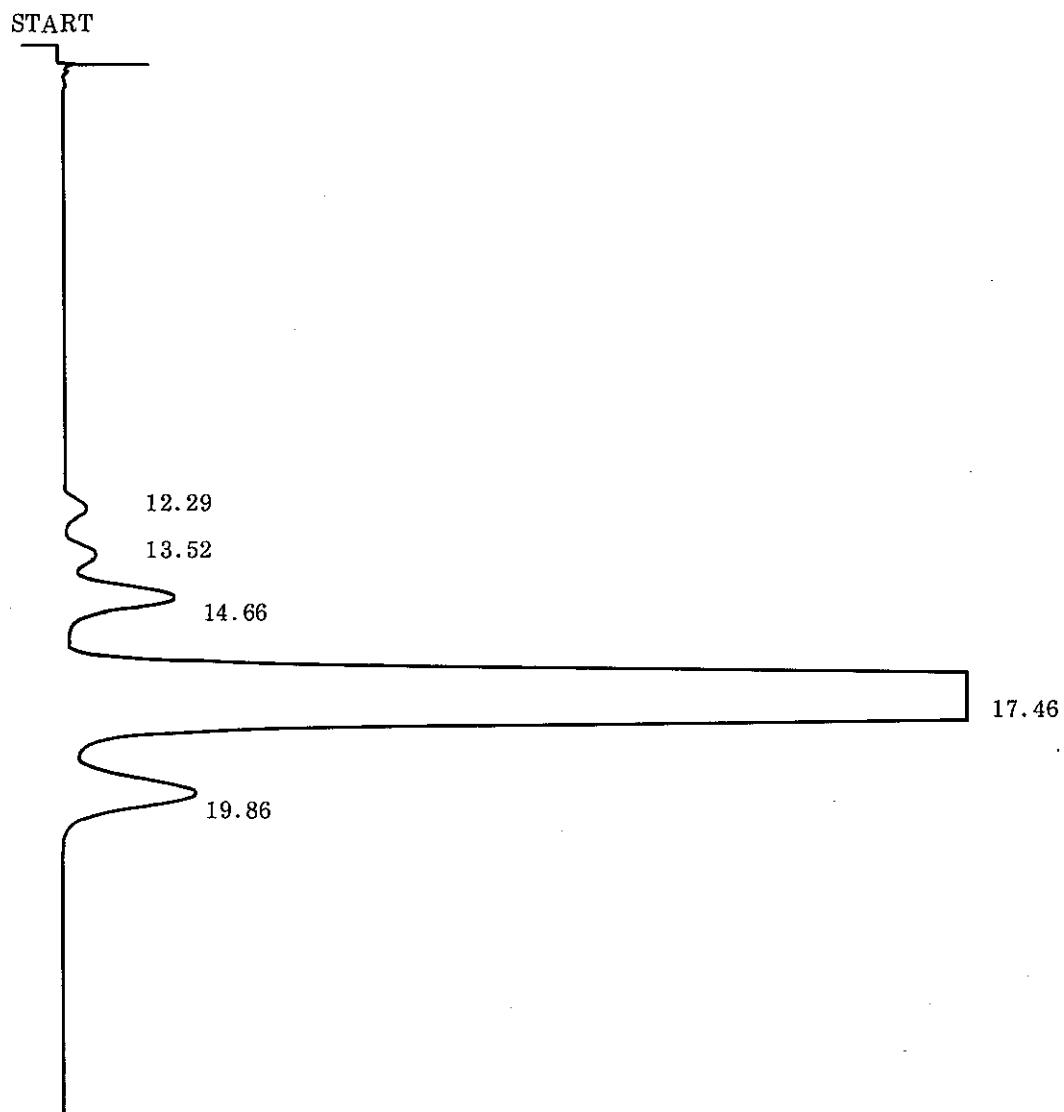


Fig. 3.2-11 リン酸ジブチル=イソブチル精製品の赤外線吸収スペクトル



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.64	0.0476	19058
2	0.74	1.477	590401
3	0.9	26.6755	10662365
4	1.03	10.1557	4059307
5	1.45	4.7445	1896438
6	3.39	0.4864	194439
7	13.68	0.1086	43410
8	14.88	0.0783	31327
9	17.88	55.5868	22218350
10	20.08	0.6389	255392
		.....	.....
TOTAL		99.9999	39970493

Fig. 3.2-12 リン酸ジブチル=1-メチルブチル合成混合物のガスクロマトグラム



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	0.56	0.0695	7590
2	12.29	0.2349	25660
3	13.52	0.3928	42906
4	14.66	1.5319	167305
5	17.46	95.4363	10422937
6	19.86	2.3344	254949
		.....	.....
		100	10921347

Fig. 3.2-13 リン酸ジブチル=1-メチルブチル精製品のガスクロマトグラム

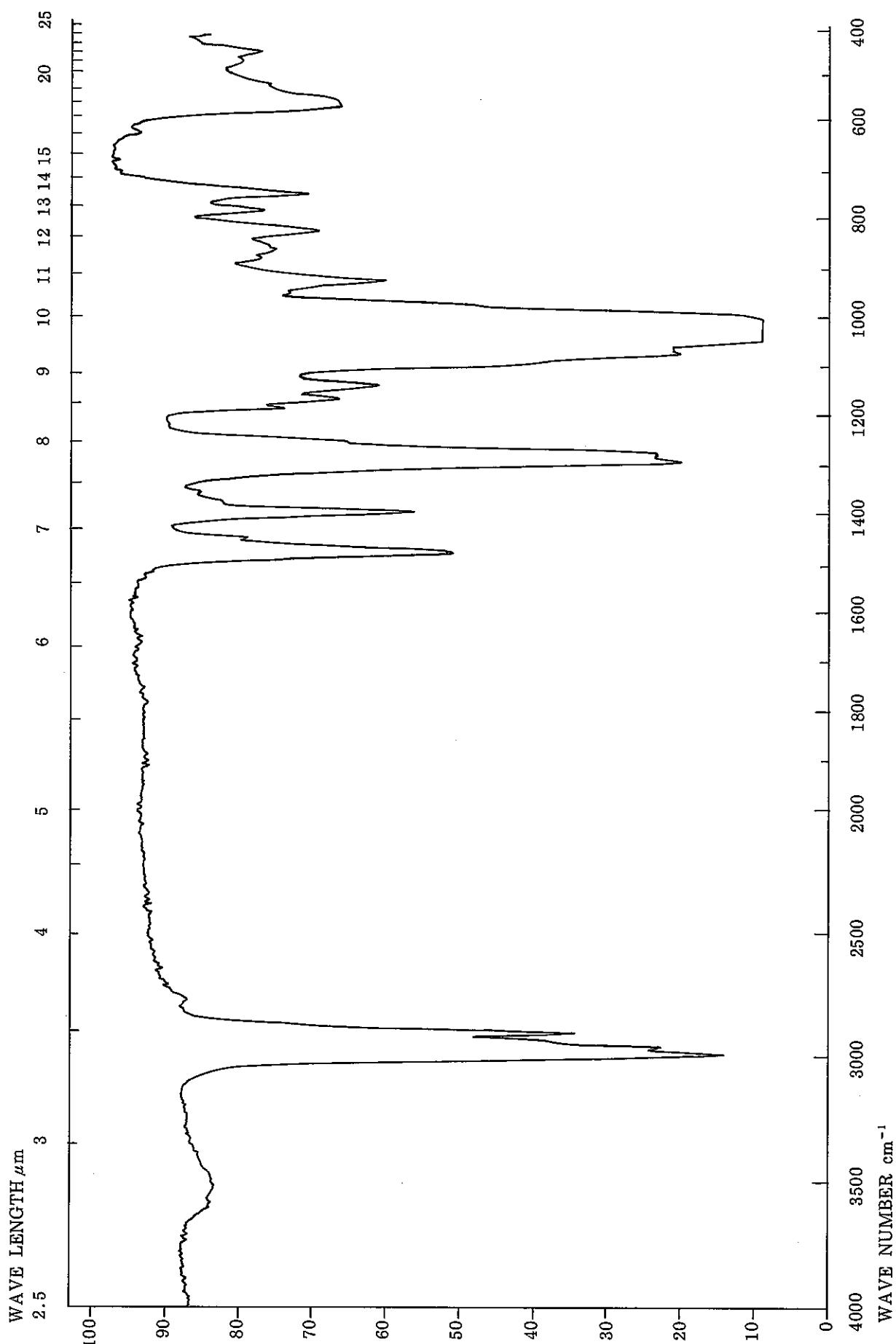


Fig. 3.2-14 リン酸ジブチル=1-メチルブチル精製品の赤外線吸収スペクトル

### 3.2.3 不純物の合成のまとめ

- (1) 動燃事業団殿提供のTBP試料中に含まれる不純物を同定するため、 $(R_1O)_2(R_2O)P = O$ 型のリン酸エステルの合成を行ない、二つの不純物ピークを同定した。
- (2) (1)の同定結果にもとづき、第3章以下にのべる諸試験に供する試験試料を作成するため、同定された二種類のリン酸エステル—リン酸ジブチル=イソブチルおよびリン酸ジブチル=1-メチルブチルの合成を行なった。
- (3) (2)で合成した二種類のリン酸エ斯特ルを精留により精製し、高純度の標準物質を得た。次節でのべる試験試料の作成に用いる。

### 3.3 試験試料の作成

#### 3.3.1 はじめに

動燃事業団殿提供の三種類のTBP試料中に含まれる不純物が、Purex processの抽出溶媒としてTBPが發揮すべき特性に与える影響を検討するため、次章以降に詳述する諸試験に供する試験試料を作成する。

試験試料は、前節で詳述した二種類のリン酸エ斯特ルおよびTBP-C試料中の不純物で同定し得ずに残されたもののモデル化合物としての長鎖アルキル基をもつリン酸エ斯特ルを、TBP試薬に一定量混合することにより作成された。

#### 3.3.2 試験試料の作成

##### (1) 使用した試薬類

TBP；試薬特級品をそのまま用いた。本試験試料の作成に用いたTBPは、すべて同一ロットの製品とした。

リン酸ジブチル=イソブチル(DNBIBと略記する)；3.2.2-(2)-9に記した精製品をそのまま用いた。

リン酸ジブチル=1-メチルブチル(DNB 2Pと略記する)；同上  
リン酸トリス(2-エチルヘキシル)(T 2EHと略記する)；試薬化学用品をそのまま用いた。3.3.1に記したモデル化合物として用いる。

##### (2) 不純物の混合割合

2.2.5に記されたTBP純度の測定結果をもとに、動燃事業団殿と協議し、Table 3.3.-1に示す通りに決定した。

Table 3.3-1 試験試料作成時の不純物の混合割合  
と試験試料名

混合割合 (%) 不純物名	1	2	3	5	10
DNBIB		DNBIB-2		DNBIB-5	
DNB2P			DNB2P-3		DNB2P-10
T2EH	T2EH-1			T2EH-5	

### (3) 試験試料の作成

Table 3.3-1 に記した計画に従って六種類の試験試料を作成した。

(1)に記された四種類の試薬類は、すべて純度 100 % であるものとして取扱い、混合割合は重量によるものとして、上皿天秤で秤量し得る精度で計画通り混合した。

代表例として、DNBIB-2、DNB2P-3 および T2EH-5 のガスクロマトグラムを Fig. 3.3-1 ~ Fig. 3.3-3 に示した。なお、DNBIB および DNB2P は、3.2.2-(2) - (7) に記したガスクロマトグラフィ条件で分析し得るが、T2EH は、モデル化合物として用いたリン酸トリス（2-エチルヘキシル）の保持時間が長くなるため、カラムおよび温度条件を次のように変更して分析した。

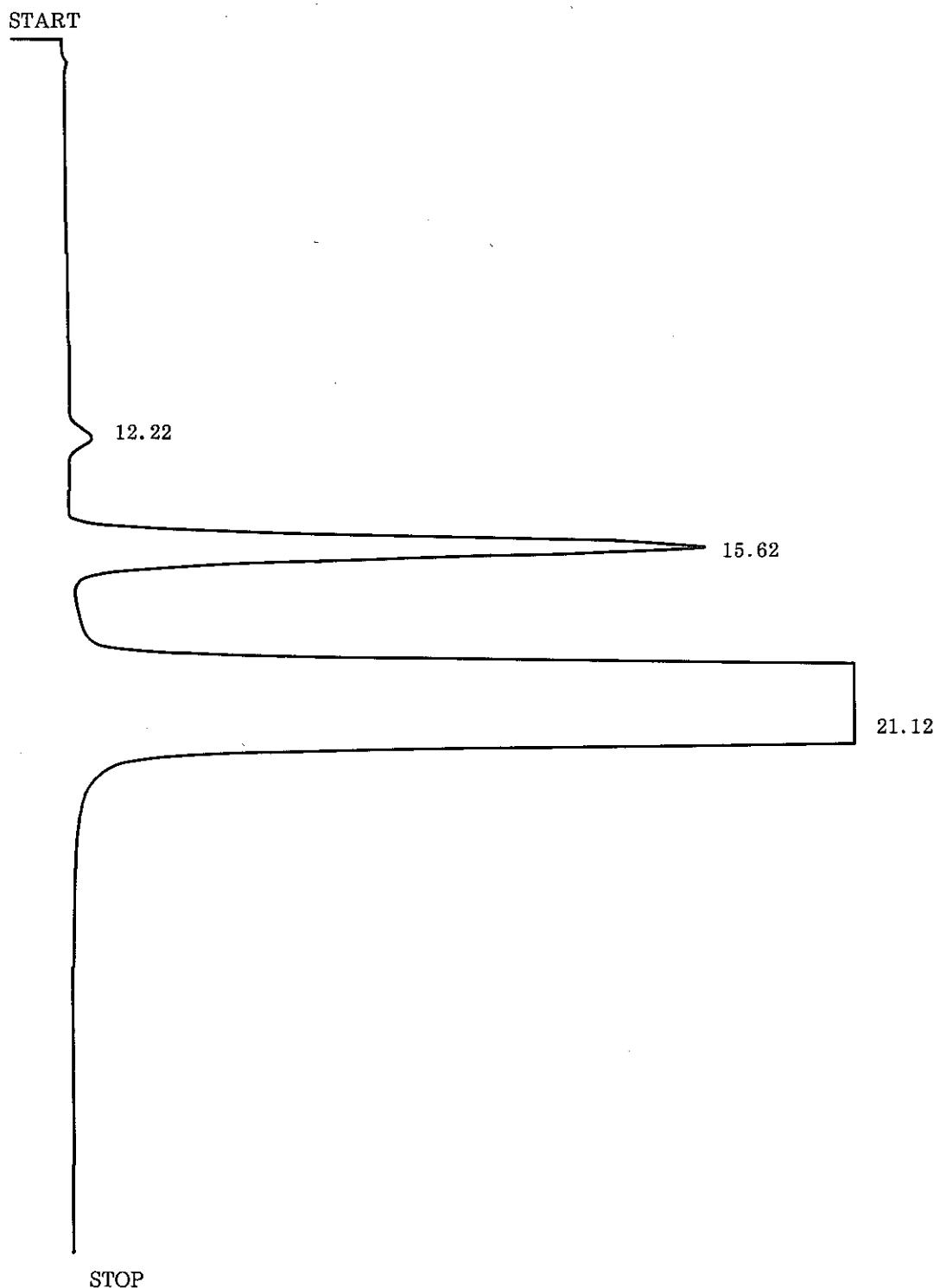
#### 試験試料 T2EH 分析のための変更点

カラム ; Silicon OV-101 3 % / Chromosorb WHP (80~100 mesh)

3 mm φ × 2m ガラスカラム

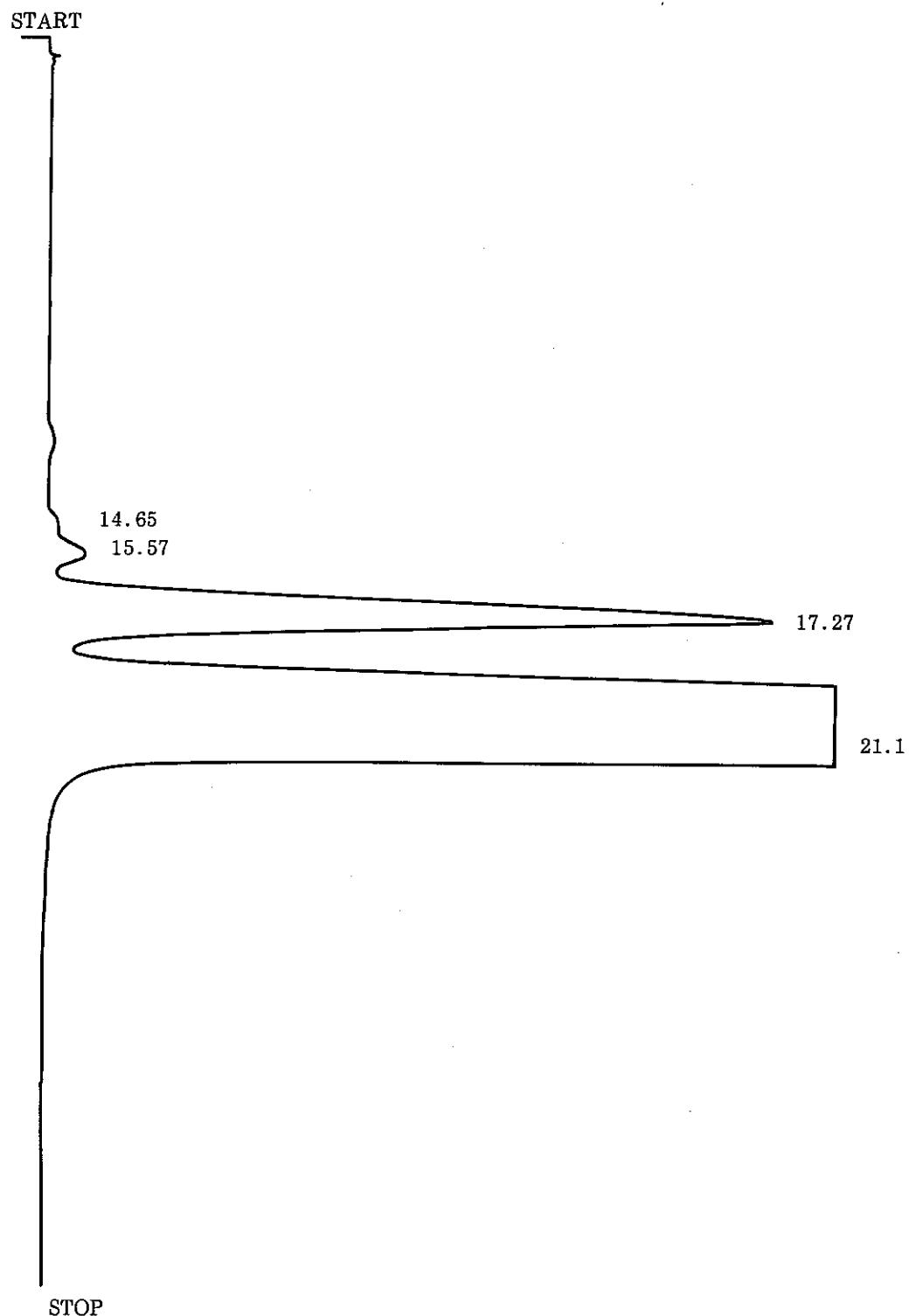
カラム温度 ; 210 °C

試料注入口温度 ; 260 °C



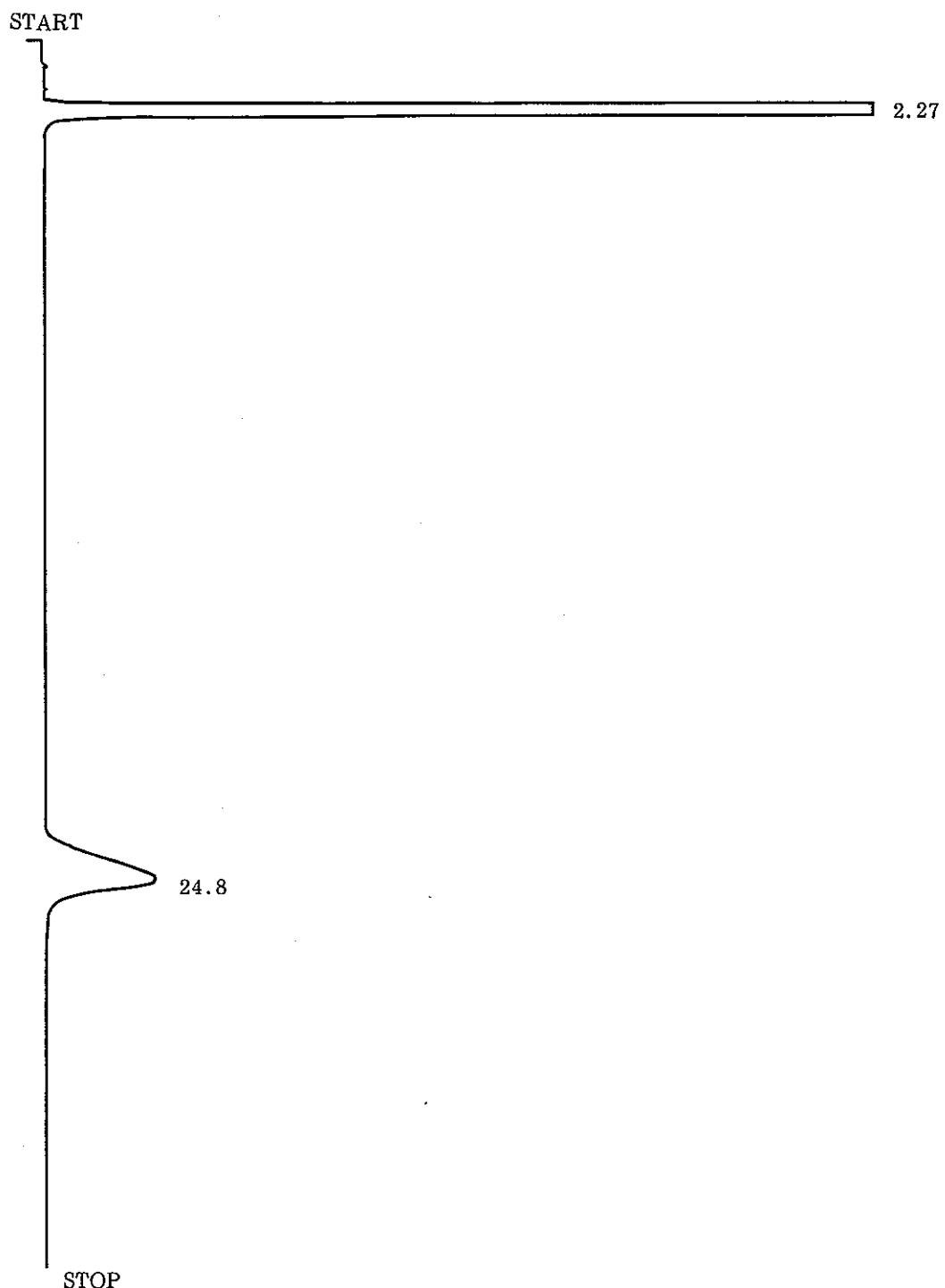
PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	12.22	0.0591	31880
2	15.62	2.1884	1179844 DNBIB
3	21.12	97.7524	52700916 TBP
		.....	.....
		99.9999	53912640

Fig. 3.3-1 試験試料 DNBIB-2 のガスクロマトグラム



PKNO	TIME	CONC.	AREA
1	14.65	0.0295	15350
2	15.57	0.1297	67496
3	17.27	3.0772	1600448 DNB2P
4	21.1	96.7634	50325616 TBP
	TOTAL	99.9999	52008910

Fig. 3.3-2 試験試料 DNB2P-3 のガスクロマトグラム



PKNO	TIME	CONC.	AREA	
1	2.27	92.65	3605885	TBP
2	24.8	7.3499	286056	T2EH
	TOTAL	99.9999	3891941	

Fig. 3.3-3 試験試料 T2EH-5 のガスクロマトグラム

## 第4章 相分離時間の測定

### 4.1 はじめに

よく分散した状態の油水混合系が静置されて、油相と水相の二相に分離するに要する、いわゆる相分離時間の長短は、液-液抽出工程の死命を制する。Purex processにおける溶媒の劣化に関する文献では、何らかの形で、溶媒の劣化による相分離時間の長時間化がもたらす工程への影響の問題に言及している。

簡便な方法で、TBP試料が示す相分離時間の微妙な差異が判別できれば、TBPの品質管理上有力な評価手段となり得る。

### 4.2 測定方法および測定装置

#### (1) 使用した試薬類

- 1) TBP ; 動燃事業団殿より提供をうけた TBP-A、TBP-B および TBP-C ならびに 3.3.2 に記した DNBIB-2、DNBIB-5、DNB2P-3、DNB2P-10、T2EH-1 および T2EH-5
- 2) ドデカン ; 試薬特級品をそのまま用いた。本章以降の章でのべる試験に用いたドデカンは、すべて同一ロットの製品とした。
- 3) 硝 酸 ; 試薬特級品をそのまま用いた。
- 4) 炭酸ナトリウム ; 同 上
- 5) 硝酸ウラニル ; 試薬98%以上品をそのまま用いた。
- 6) 純 水 ; 住友化学工業㈱千葉工場工場供給純水を実験室内の混床イオン交換塔でポリシングして用いた。比抵抗値  $500 \times 10^4 \Omega \cdot cm$  以上。

#### (2) 測定器具

測 定 容 器 ; 50mℓ内容量の比色管

振 と う 器 ; ヤマト科学㈱製 シェーカー SA-31型

#### (3) 測定方法

##### 1) 有機相の調製

(1)に記した9種類のTBPを容積比で30%となるようドデカンに溶解した。

##### 2) 水相の調製

(i) 硝 酸 ; 3N、0.2N および 0.02N となるよう試薬 Sp. Gr. 1.38 品を純水で稀

釀した。

- (ii) 炭酸ナトリウム; 25g/lとなるよう試薬の無水炭酸ナトリウムを純水に溶解した。
- (iii) 硝酸ウラニル; ① 0.2N-HNO<sub>3</sub>中100g/l : 硝酸ウラニル 21.10gを0.2N-HNO<sub>3</sub>にとかして100mlとした。  
② 3N-HNO<sub>3</sub>中200g/l : 硝酸ウラニル 42.20gを3N-HNO<sub>3</sub>にとかして100mlとした。

### 3) 乳化

- (i) 有機相と水相は容積比で1:1としそれぞれ20ml使用する。
- (ii) 測定容器は、有機相および水相が同一液深となるよう平底一直胴型の比色管を用いる。
- (iii) 乳化のための振とうはシェーカーを用いて行なうがその条件はあらかじめ行なった予備試験により、次の通り定められた。
  - ① 振とう方向；水 平
  - ② 振 巾；約40 mm シェーカーの構造上の最大巾
  - ③ 振とう回数；約300回/min シェーカーの最大値
  - ④ 振とう時間；10分 TBP-C 試料と炭酸ナトリウム水相との振とう結果から決定。10分より長くしても相分離時間は変わらない。

### 4) 相分離時間の測定

- (i) シェーカーでの振とう停止を“0”時間とし、ほぼ同時に測定容器をシェーカーからとり外し垂直に静置して、二相の分離状態を観察する。
- (ii) 油水界面が確定した時間をストップウォッチで計時する。
- (iii) 測定結果は、新有機相と新水相による第1回目のデータを正式データとして採用する。但し、測定は、傾向把握のため2回くり返して行なう。

## 4.3 結果と考察

### (1) 結 果

まとめて Table 4.3-1 に示した。

### (2) 考 察

- 1) TBP-A、TBP-B および TBP-C の三種類の動燃事業団殿提供試料が示す相分離挙動には、次の傾向がある。

(i) 純水との分離挙動には、表面張力で観測された微妙な差が反映されている可能性がある。

(ii) 酸性或はアルカリ性の水相との分離時間が純水との場合より短くなる。

(iii) 濃厚なウラン溶液との分離時間が長くなる。

2) TBP(試薬)とそれに不純物を意識的に加えた試料計7種についての相分離挙動の比較では、1)に記したような傾向が見出されない。

従って、本測定の結果からは、調合に用いた不純物の影響はあってもごく僅かであろう。

3) 1)および2)をあわせて判断すると、TBP-A、TBP-BおよびTBP-Cの三種類の工業製品には、基礎物性の測定においては把握されていない物質が含まれている可能性を否定できない。

Table 4.3-1 相分離時間の測定結果

水相 TBP試料	純水	0.02N硝酸	3N硝酸	25g/l炭酸ナトリウム	100gウラン/l・0.2N硝酸	200gウラン/l・3N硝酸
相 分 離 時 間 秒	TBP-A	90 ( 87)	75 ( 77)	78 ( 81)	71 ( 73)	76 ( 74)
	TBP-B	80 ( 80)	75 ( 77)	73 ( 77)	60 ( 61)	83 ( 77)
	TBP-C	100 (104)	80 ( 84)	79 ( 80)	63 ( 64)	69 ( 68)
	TBP(試薬)	65 ( 68)	63 ( 66)	76 ( 81)	62 ( 64)	55 ( 52)
	DNBIB-2	66 ( 66)	71 ( 71)	66 ( 68)	53 ( 54)	66 ( 66)
	DNBIB-5	73 ( 77)	57 ( 58)	62 ( 64)	66 ( 68)	67 ( 67)
	DNB2P-3	70 ( 72)	70 ( 72)	70 ( 73)	61 ( 62)	69 ( 68)
	DNB2P-10	66 ( 71)	66 ( 69)	77 ( 79)	61 ( 62)	66 ( 66)
	T2EH-1	63 ( 66)	64 ( 66)	65 ( 68)	61 ( 63)	63 ( 66)
	T2EH-5	59 ( 64)	70 ( 75)	69 ( 74)	70 ( 73)	65 ( 66)
〔註〕① すべての欄について、( ) 内の数字は第2回目の測定結果を示す。						
② TBP-A、TBP-B、TBP-Cの各試料について、3N硝酸、25g/l炭酸ナトリウム、100gウラン/l・0.2N硝酸、200gウラン/l・3N硝酸との振とう停止時、有機物相の上端部に約5mmの泡の層が認められた。泡は相分離時間内に消滅する。						

## 第 5 章 ウラン抽出・逆抽出挙動の測定

### 5.1 はじめに

TBP の品質管理情報の一環として、ウラン抽出・逆抽出挙動の測定を行なう。これは、TBP が使用済核燃料再処理施設に使われるに当って今更説明の要のない最も大切な性質である。従って、その実験法としては最も精度の高い方法が望まれる。

本研究を開始するに当っての動燃事業団殿との打合せでは、2つの方法が討議された。その一つは、液滴生成法であり、もう一つは攪拌槽法である。前者については Popovich ら<sup>6)</sup>、Rajan ら<sup>7)</sup>、Nitsch ら<sup>8)</sup>あるいは Heideger ら<sup>9)</sup>の文献が動燃事業団殿より手渡された。この方法は後者よりははるかに実際のパルスカラムに類似した条件で実験することができ、実用的である。これはパルスカラムのある部分の非常に限定した条件の比較検討などには好適である。しかし、今回の目的のように一般的に溶媒の良否をうんぬんせねばならないときなどには、適切と言い切れない。まず実験上の困難がある。流通系であるのでバランスよく運転するための装置上の工夫が必要し、データは上記各文献が示すようにどうしてもばらつくのである。半ば静止系でやる工夫もあるが、そのときは実際との対応関係は犠牲にせねばならない。また液滴生成および上昇または下降運動の際の複雑な形状のためにどうしても界面積と真の物質移動係数の分離は曖昧であろうし、液滴生成時の活発な物質移動と液滴消滅前の遅い移動の分離も取扱い困難である。

一方、攪拌槽法は前者とは逆に実際との対応関係はあきらめねばならないが、実験精度は半静止系であるために高く、かつ物質移動係数と接触界面積の分離も比較的容易であろう。かなり良く品質管理された、高純度の工業製品の性能比較のような微妙な検討には、少なくとも、この方法ぐらいの実験精度は必須であると考えられるし、実際との対応も、ある程度の攪拌速度であれば不可能ではないと考え、本報告ではこの攪拌槽法を採用した。すでに装置的に対応関係がずれているので、実験条件は思い切って簡素化し、データの精度を向上させることに意を用いた。

### 5.2 測定方法および測定装置

#### 5.2.1 使用した試薬類

##### (1) ウランの抽出・逆抽出挙動の測定に供した試薬類

1) TBP ; 4.2-(1)に同じ

- 2) ド デ カ ン ; 4.2-(1)に同じ
- 3) 硝 酸 ; 同 上
- 4) 硝酸ウラニル ; 同 上
- 5) 純 水 ; 同 上

(2) ウランの吸光光度法による分析に用いた試薬類

- 1) ジベンゾイルメタン ; 試薬特級品をそのまま用いた。
- 2) 水酸化ナトリウム ; 同 上
- 3) エタノール (95%) ; 同 上
- 4) ピリジン ; 同 上
- 5) 硝酸マグネシウム ; 同 上
- 6) EDTA ; キレート滴定用試薬をそのまま用いた。

### 5.2.2 測定装置

(1) ウランの抽出・逆抽出挙動測定容器

本試験の測定のように、攪拌槽型の測定容器内で、ある大きさの界面を通しての物質移動を測定しようとする場合、界面を接している二つの相における物質収支を、できるだけ完全に把握する必要がある。

このためには、両相の内部は、ほぼ完全に均一に混合されている必要があるが、一方では、測定の精度向上のため、界面を乱さないことも要求される。更に分析に供するサンプルの総量が各相の全体量に対して過大とならない大きさが要求される。

一方使用する試薬類の性質からみて、容器を製作する材質としては、ガラスが最も好ましい。

化学工学便覧<sup>10)</sup>によれば、均一相内によりよい混合状態を達成するための要件は、偏平底面円筒型槽 - 4枚羽根攪拌翼の場合、相直径 = 相高、羽根直径 = 相直径 / 2、羽根巾 = 相直径 / 10 であり、羽根の位置は相中央でよいと考えられる。

一方、ウランの吸光光度法による分析に必要な1回当たりの最低必要サンプル量は、水相および有機物相とも 1.5 ml であるので、一測定当りのサンプリング回数を10回と想定すると、サンプリング総量は両相とも 15 ml となり、サンプリング総量が全体の物質収支の把握に影響を及ぼさない両相の最低必要容積として 500 ml を想定した。

これらの条件を満足する測定容器として、上相が有機物相、下相が水相である、高さ =

2(直径)である長円筒型のガラス容器を製作することとし、サンプリングその他実際の測定の容易さに配慮を加えた設計とした。

ウラン抽出・逆抽出挙動測定容器およびその攪拌羽根の製作図を Fig. 5.2-1 および Fig. 5.2-2 に示した。図には、水相および有機相とも 500 ml とした場合の計画寸法と製作した二組の容器および攪拌羽根の実寸が示されている。ガラス製の器具としては精度よく製作された。

なお、予備槽として、両相とも 1,000 ml とした槽も二組製作したが、予備実験において、両相とも 500 ml とした系で十分な精度の結果が得られたため、試験には使用しなかった。

## (2) ウランの吸光光度法による分析に用いた装置

日立製作所製 U-3200 形 自記分光光度計

### 5.2.3 測定方法

#### (1) ウランの抽出・逆抽出挙動の測定

##### 1) 試薬類の調製

(i) 30% TBP／ドデカン溶液 ; 4.2-(3)に同じ

(ii) 3 N 硝酸 ; 同 上

(iii) 0.02 N 硝酸 ; 同 上

(iv) ウラン含有標準溶液

i) 100 mg U / 3N 硝酸 ; あらかじめ、30% TBP／ドデカン溶液と十分接触させ、平衡に達せしめた 3 N 硝酸に 10.55 mg の  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をとかして 50 ml とした。

ii) 100 mg U / 30% TBP / ドデカン ; あらかじめ、0.02 N 硝酸と十分接触させ平衡に達せしめた 30% TBP / ドデカン溶液に、10.55 mg の  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をとかして 50 ml とした。溶解の際に分離する結晶水は分離せず、上澄相を用いた。

##### 2) 測定装置の設置

水平な実験台上に測定容器を固定し、四箇所のサンプリング口に #0-B シリコンゴム栓を挿入する。

攪拌羽根を回転数可変の実験室用かきませ装置にとりつけ、羽根の位置が水相および

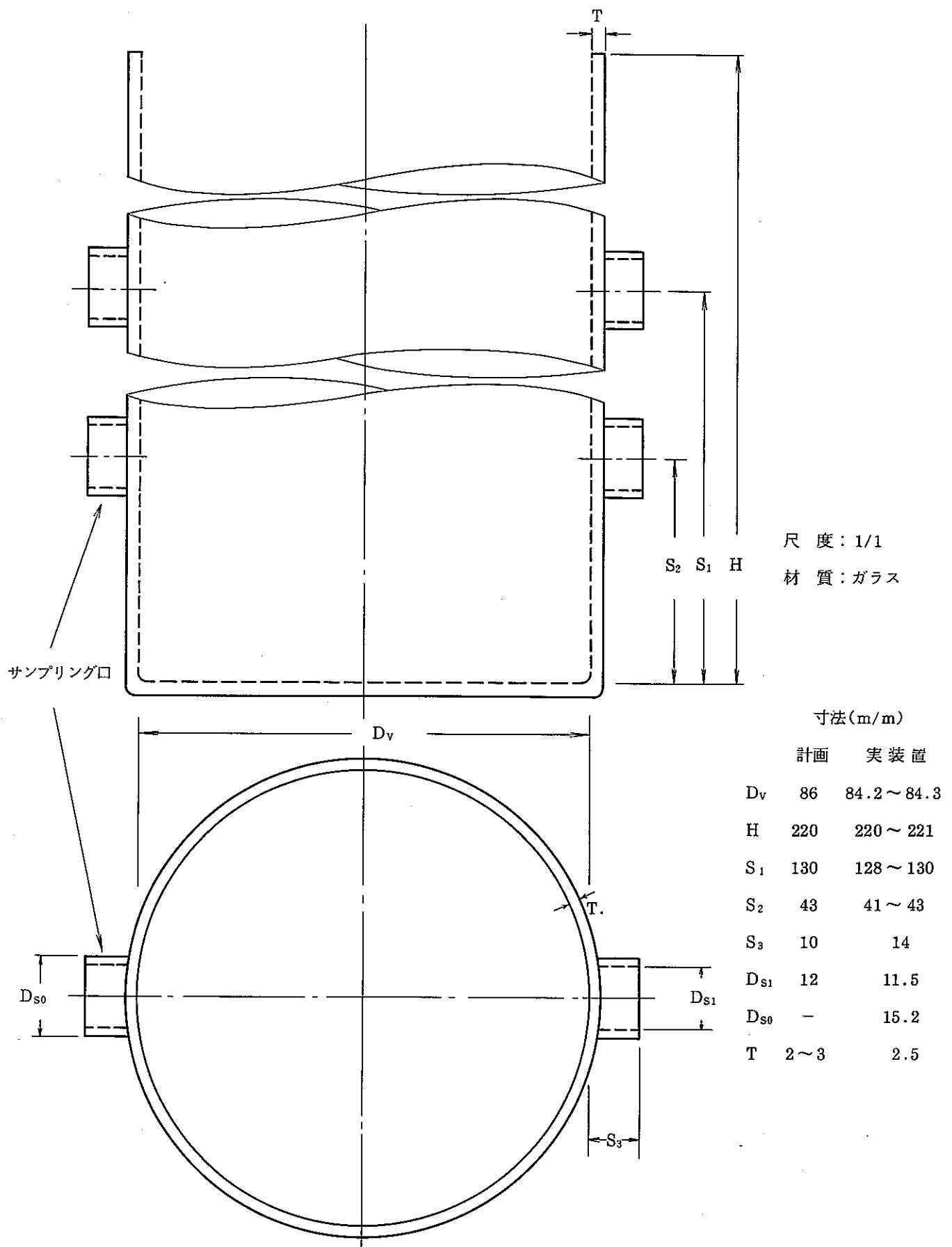


Fig. 5.2-1 ウラン抽出・逆抽出挙動測定容器製作図

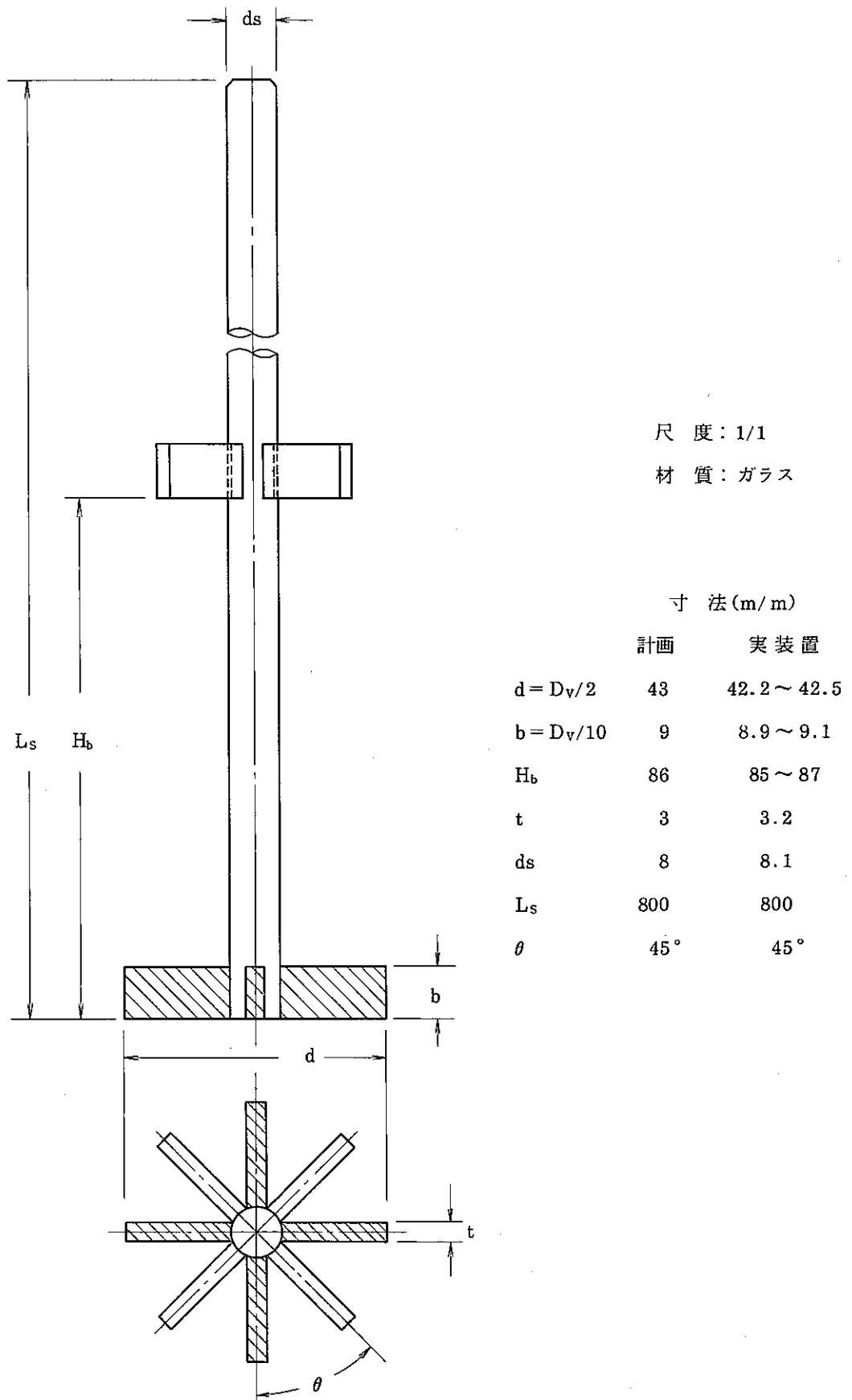


Fig. 5.2-2 ウラン抽出・逆抽出運動測定容器用搅拌羽根製作図

有機物相の中央にくるように設置する。

測定容器には、アルミニウム板を加工した取外し可能な蓋をかぶせる。

抽出および逆抽出の挙動が一組のデータとして取得できるように、測定装置は同時に二組設置する。

### 3) 測 定

#### (i) 水相-有機物相間の平衡化

所定の位置に設置された測定容器に、有機物相がくる部分には水相を付着させないように注意しながら、まず水相を注入し、次いで、有機物相を水相のうえに静かに注入する。両相の体積の測定は 500 ml のメスシリンドによる。

両相注入後、攪拌羽根の回転数を 150 rpm に固定して、室温-エアコンディショナで制御し得る精度で 25 °C に保持-において 16 時間かきませる。

#### (ii) 測 定

(i)において、平衡化が完了した系に、ウラン初濃度が 100 mg/l となる量のウラン標準溶液を注入して測定を開始する。回転数は 150 rpm。抽出側の測定には、 1)-(iv)-i) を水相に、逆抽出側の測定には、 1)-(iv)-ii) を有機物相に、それぞれ 0.5 ml をマイクロシリジンを用いてすばやく注入する。

ウラン標準液の注入時点を "0" 時間として、下に示す時間間隔で両相のサンプリングを行ない、吸光光度法によるウランの分析に供する。

5 秒(初濃度測定用)、0.5、1.0、2.0、3.0 および 5.0 時間。所要試料量は、両相とも 1 回当たり 1.5 ml で、サンプリング口に挿入したシリコンゴム栓を通じて、ガラス製注射器で吸引採取する。

### (2) ウランの吸光光度法による測定

調査した各種ウラン分析法<sup>18)～21)</sup> を付録にまとめた。

#### 1) 水相中のウランの測定

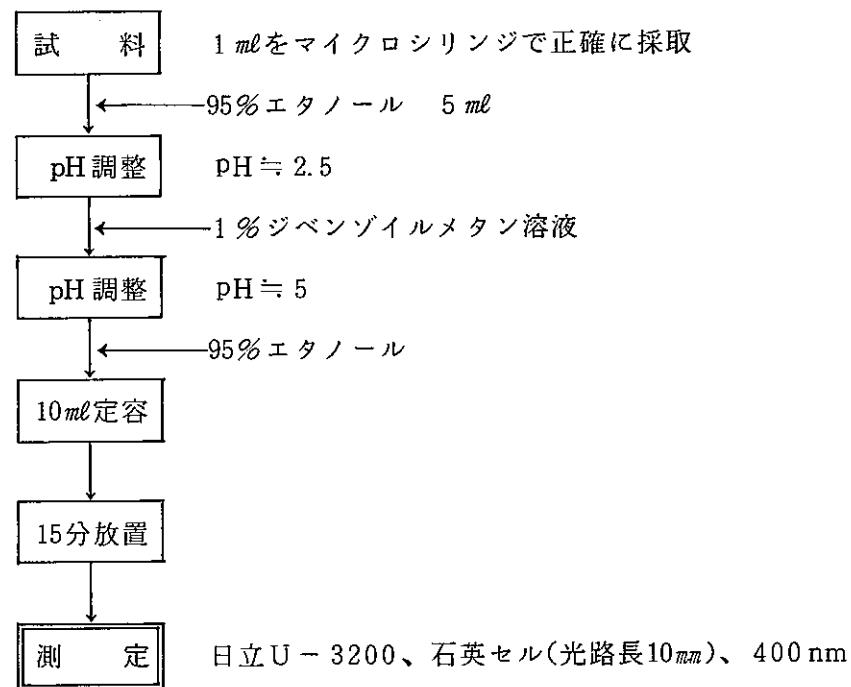
##### (i) 測 定 方 法；ジベンゾイルメタン法

##### (ii) 試薬の調製；

i) ジベンゾイルメタン溶液；ジベンゾイルメタン 1 % をエタノール(95%) 99 % に溶解する。

ii) 1 N 水酸化ナトリウム溶液；4 % の水酸化ナトリウムを純水 50 ml に溶解したあと、エタノール(95%) で 100 ml とする。

(iii) 測定のフローチャート



2) 有機物相中のウランの測定

(i) 測定方法；ジベンゾイルメタン法

(ii) 試薬の調製

i) ジベンゾイルメタン溶液

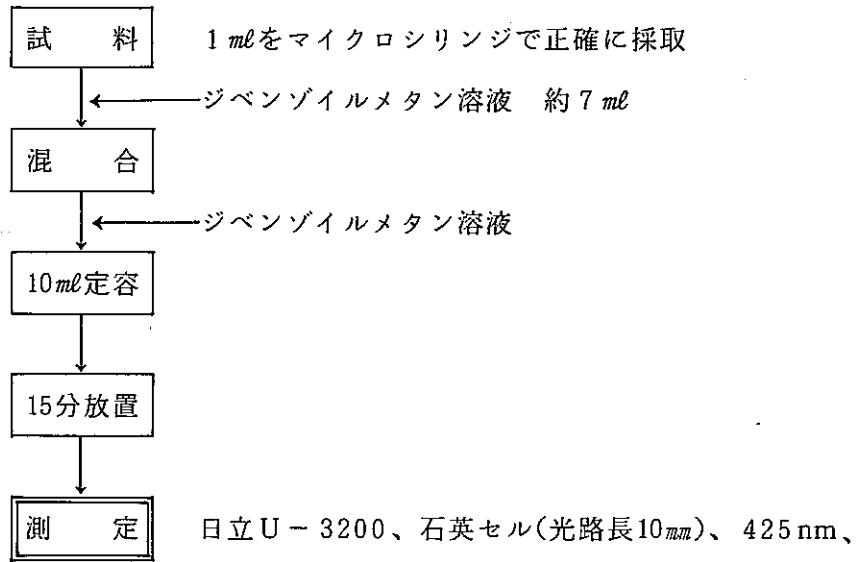
- ① ジベンゾイルメタン 0.5 g をピリジン 250 ml に溶解する。
- ② 硝酸マグネシウム 6 g を純水 50 ml に溶解する。
- ③ EDTA 7 g を純水 50 ml に溶解する。

①、②および③を混合し、純水で全量を 500 ml とする。

なお、調製後時間が経過して、硝酸マグネシウム結晶が析出することがあるが、

加温溶解して使用すればよい。

### (iii) 測定のフローチャート



### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 理論的背景

本報告では有機相を基準に物質移動を考えることとする。 $C'$  を水相における濃度、 $C$  を有機相における濃度とし、下付添字<sub>0</sub> によって初期を表わすこととする。 $K$  を接触界面単位面積あたりの総括物質移動係数、 $k$  を分配係数(平衡有機相濃度／平衡水相濃度)、 $S$  を接触界面積、 $t$  を時間とすると以下の物質収支式と移動速度式が成立つ。

$$-VdC' = VdC \quad (1)$$

$$= KS (kC' - C) dt \quad (2)$$

上式中の $V$  は水相または有機相の体積で前節に説明のとおり両者は等しく、それを共通の記号で表した。式(1)を積分すると次式を得る。

$$C_0' - C' = C - C_0 \quad (3)$$

$$C' = (C_0 + C_0') - C \quad (4)$$

式(4)を式(2)に代入し積分の後変形する。

$$K = \frac{2.303 V}{(k+1)tS} \log \left\{ \frac{C_0 - k'(C_0 + C_0')}{C - k'(C_0 + C_0')} \right\} \quad (5)$$

$$\text{ただし、 } k' = k/(k+1) \quad (6)$$

上式は抽出、逆抽出双方に適用できる。

上式を計算して多くのデータと共に表示できるように組んだプログラムを Fig. 5.3-1 に示す。プログラムは N-BASIC に基づいて書かれた。プログラム中  $C_0 + C_0'$  は  $C_0$ 、

```

10 REM 抽出および逆抽出速度の計算
20 REM プログラム名 "CHUUSHU6"
30 LPRINT:LPRINT:LPRINT
40 LINEINPUT "WRITE HEAD TITLE. ";A$
50 LPRINT A$
60 LPRINT
70 LPRINT " EXPERIMENTAL CONDITION"
80 LINEINPUT "WRITE EXPERIMENTAL CONDITION. 1. TEMPERATURE IN CENTIGRADE=?";B$
90 LPRINT " TEMPERATURE=";B$;" CENTIGRADE"
100 LINEINPUT "WRITE EXPERIMENTAL CONDITION. 2. REVOLUTIONAL SPEED IN RPM=?";C$
110 LPRINT " REVOLUTIONAL SPEED=";C$;" RPM"
120 T(0)=0:T(1)=.5:T(2)=1:T(3)=2:T(4)=3:T(5)=5
130 REM "T(I) IS THE I-TH SAMPLING TIME."
140 INPUT "VOLUME OF EACH PHASE=";V
150 INPUT "SURFACE AREA:S=";S
160 INPUT "DISTRIBUTION COEFFICIENT K=";K
170 INPUT "TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'=";CO
180 KD=K/(1+K)
190 AO=CO-KD*CO
200 PRINT "AO=";AO
210 I=0
220 T$=STR$(T(I))
230 PRINT "TIME BETWEEN START TO SAMPLING=";T$
240 INPUT "CONCENTRATION IN ORGANIC PHASE AT THE TIME:C=";C(I)
250 A1=C(I)-KD*CO
260 PRINT "A1=";A1
270 IF I=0 THEN AO=A1:GOTO 360
280 IF AO=0 THEN J=I:GOTO 390
290 IF A1=0 THEN J=I:GOTO 390
300 A=AO/A1
310 PRINT "A=";A
320 IF A<=0 THEN J=I:GOTO 390
330 REM "LOG IN THIS PROGRAM IS NATURAL LOGARITHM."
340 KL=V*LOG(A)/(K+1)/S/T(I)
350 KL(I)=KL
360 I=I+1
370 IF I<6 THEN GOTO 220
380 IF I=6 THEN J=6
390 LPRINT " VOLUME OF EACH PHASE=";V;"ML"
400 LPRINT " INTERFACE AREA=";S;"CM2"
410 LPRINT " DISTRIBUTION COEFFICIENT=";K
420 LPRINT " TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'=";CO
430 LPRINT
440 LPRINT " RESULTS"
450 LPRINT" TIME CONCN IN ORG PHASE MASS TRANS COEFF"
460 LPRINT" (HR) (PPM) (CM/HR)"
470 LPRINT "-----"
480 I=0
490 LPRINT USING " #.# #####.###";T(I),C(I)
500 SK=0
510 GOTO 540
520 LPRINT USING " #.# #####.### #####.#####";T(I),C(I),KL(I)
530 SK=SK+KL(I)
540 I=I+1
550 IF I<J THEN GOTO 520
560 SK=SK/(J-1)
570 LPRINT "-----"
580 LPRINT USING " & & #####.#####";"AVE",SK
590 END

```

Fig. 5.3-1 抽出および逆抽出速度の計算プログラム

$C_0$ は $C(0)$ 、 $C$ は $C(I)$ 、 $k$ は $K$ 、 $k'$ は $KD$ 、 $K$ は $KL(I)$ 、 $t$ は $T(I)$ のように記されている。またLOGは自然対数を示すので、注意が必要である。各定数は計算者が隨時与えられるように組んであるが、ただサンプリング時間 $T(I)$ および $I$ の最大値は我々のそれに固定した。利用の際は注意いただきたい。

### 5.3.2 予備実験

サンプリング方法を定めるには、攪拌槽バルク部の拡散速度がある程度わかつていなければならぬ。またこれは界面における物質移動速度との関連において、基本的にこの方法が目的に添っているかどうかの判断にも使える。そのために、注入された赤色色素の、槽内均一化までの時間を測定する、以下の実験を行なった。

実験装置は前節に記述したものと同一である。水だけを所定量(本実験の際使用する水の分だけ)入れて攪拌中の槽に濃厚な食用赤色102号水溶液を注入する。反対側のサンプリング口から、注入の時と同じように、注射器によりサンプルを取る。注射器の容量は本実験と同じ1.5 mlであった。

得られた結果をFig. 5.3-2とFig. 5.3-3に示す。前者は本実験において水相0.5 l TBP相0.5 lを入れる予定の攪拌槽であり、後者はそれぞれ1 lを入れる予定の攪拌槽である。どちらも約3秒まで均一化することが判かる。勿論攪拌速度が早いほど均一化速度は早い。後述のとおり、この系による物質移動速度の測定は時間単位であるので、バルク部における拡散遅れの測定結果に与える影響はほとんど考えなくてよいこととなる。ただ攪拌速度が上ってくると界面の波立ちもだんだん激しさを増すので、界面積 $S$ の算出法は困難になり、かつ結果の精度は荒くなる。今回の目的には必ずしも $S$ を分離した結果を求められているわけではないが、後日のために本報告ではこれを分離することとしたので、結局攪拌速度としては、小装置に対して150 rpmを選んだ。参考までに使わなかった大装置の対応する攪拌速度は攪拌の相似則(次式)により125 rpmと計算される。

$$n^3 D^2 = \text{一定} \quad (7)$$

ここに $D$ は槽の直径である。

本実験ではTBP濃度や酸濃度の測定は行なわなかった。これは前節で説明のとおり両相は既に平衡にあるためである。Table 5.3-1は水相中のTBP濃度と水素イオン濃度の平衡関係を測定した結果である。TBP濃度も水素イオン濃度も4時間も接触すれば充分平衡に達している。実際には約16時間攪拌接觸させた後使用した。その間のTBPの加水分解は実質上ゼロであった。

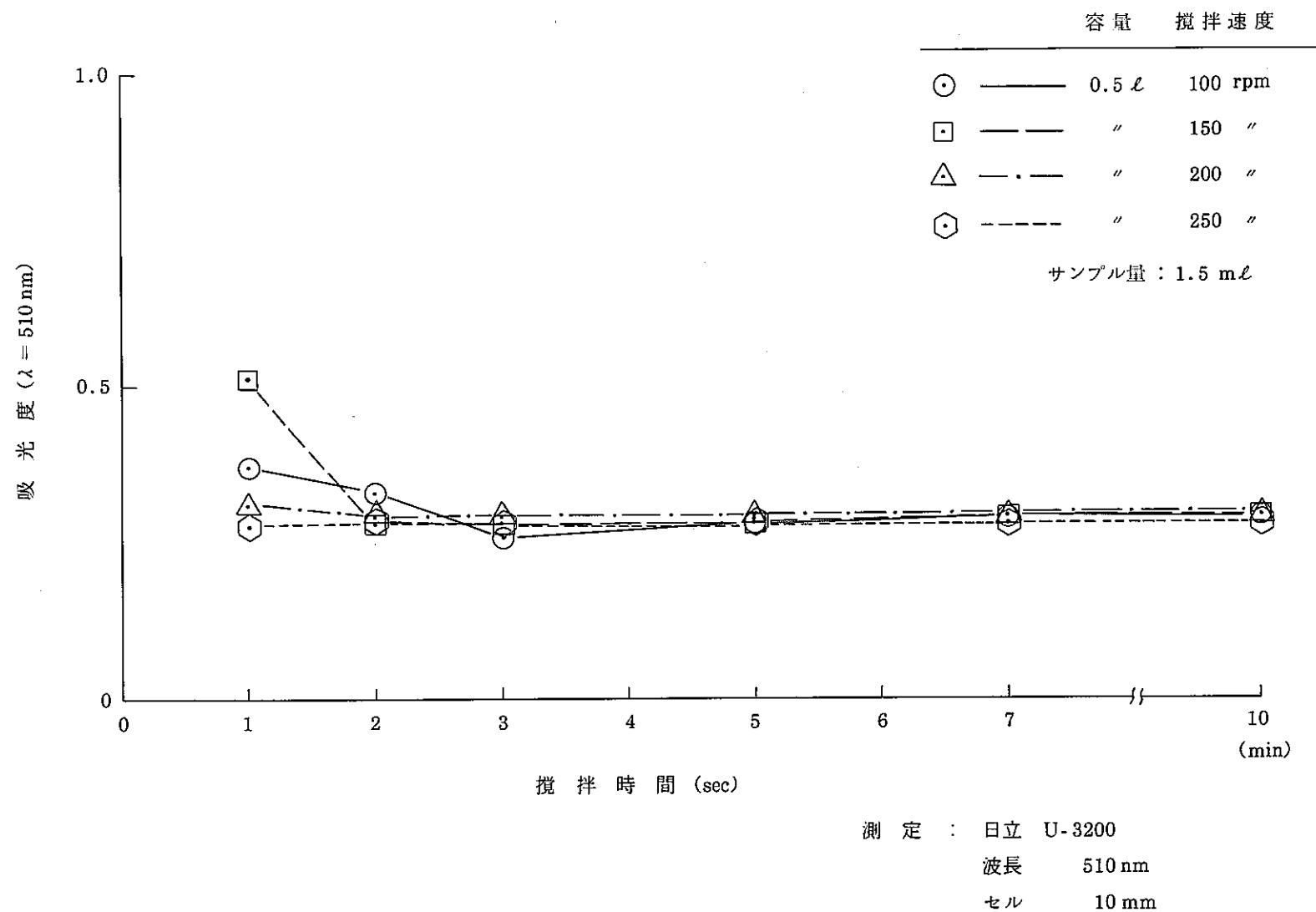


Fig. 5.3-2 色素添加による混合時間の測定(1)

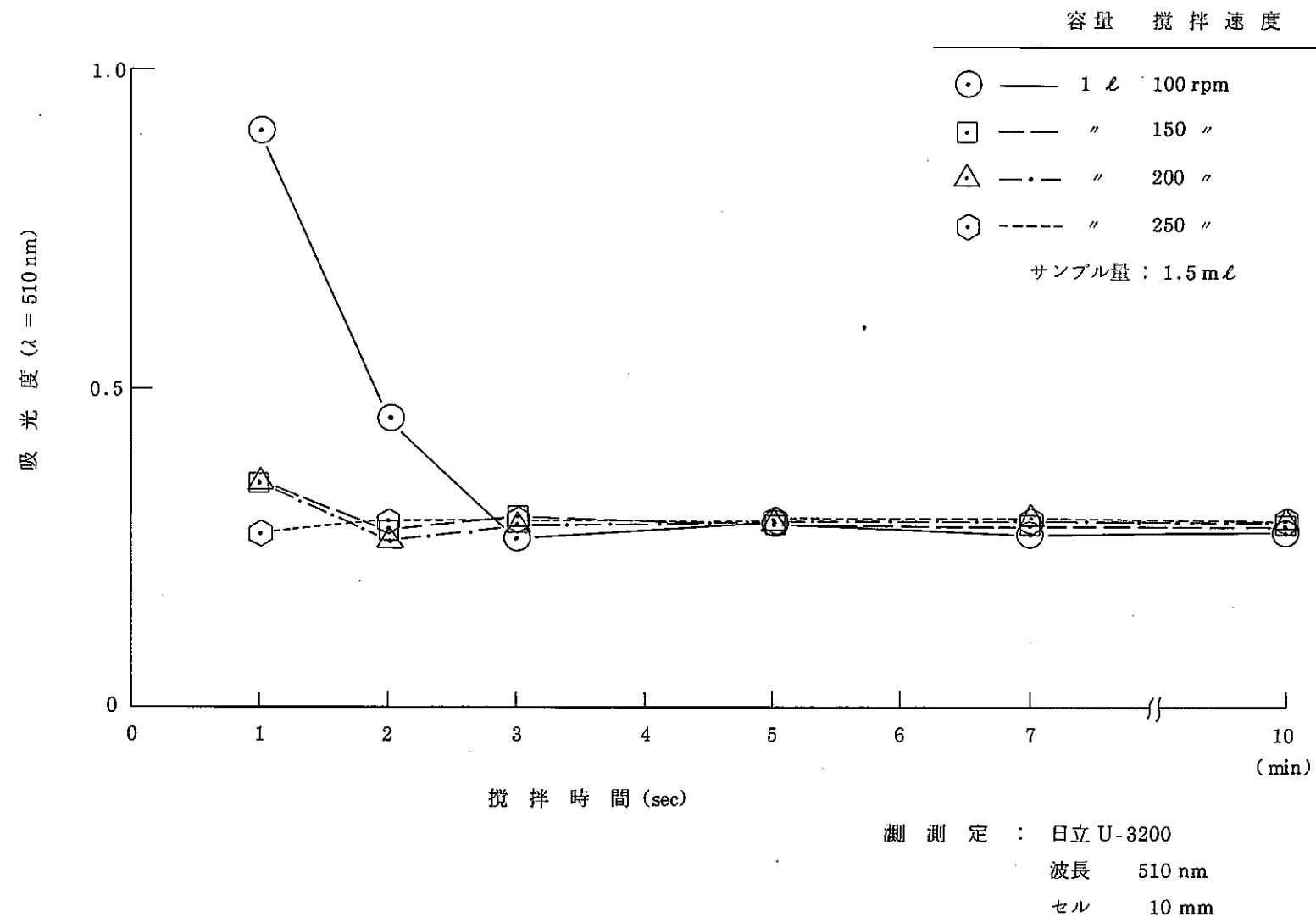


Fig. 5.3-3 色素添加による混合時間の測定(2)

Table 5.3-1 TBP, 水素イオン濃度平衡データ

測定項目		測 定 時 間 (Hr)					
		0	0.5	1.0	2.0	4.0	16.0
抽出	水相中のTBP濃度 (ppm)	—	120.5	142.4	185.5	205.3	203.0
	水相中のHNO <sub>3</sub> 濃度 (N)*	2.96	2.70	2.56	2.50	2.44	→
	油相中のHNO <sub>3</sub> 濃度 (N)*	—	0.34	0.42	0.84	0.54	→
逆抽出	水相中のTBP濃度 (ppm)	—	93.8	142.0	201.0	206.4	225.1
	水相中のHNO <sub>3</sub> 濃度 (N)*	0.0172	0.0168	→	→	→	→
	油相中のHNO <sub>3</sub> 濃度 (N)*	—	0.0003	→	0.0004	→	→

〔註〕\*(N)；規定度

## 5.3.3 k の影響

Benedict らの著書<sup>11)</sup>のFigure 10.13によれば、HNO<sub>3</sub>濃度が3Nの場合の分配係数kは22、0.02Nのときのそれは0.012程度と推定される。しかし、実験者によっては別の数字をあげている場合もあるので、その影響について検討した。

まず、式(5)はtとlog{C - k'(C<sub>0</sub> + C<sub>0'</sub>)}の直線関係を要求していることを利用して、kの妥当性を検討して見た。TBP-AおよびTBP-Cの逆抽出の場合についてk値を種々にふらせてみた結果をFig. 5.3-4およびFig. 5.3-5に示す。ただ、この図では縦軸にはlog(C/k' - C<sub>0</sub>)但し、(C<sub>0</sub> = 0)を使った。kが0.007から0.05ぐらいまでならkの値いかんにもかかわらず、データはすべて直線で整理され、かつその相関は極めて良い。その勾配もほとんど変らない。これは逆抽出の場合は、あまりk値に左右されずにTBPの品質比較が出来ることを意味する。しかし k 値の大きな抽出では物質移動速度係数は k と共に大きく変化する。その例としてTBP-Bのk = 10, 22, 50の3つのケースについて試算した結果をTable 5.3-2に表示した。表中MASS TRANS COEFF(CM/HR)で示された欄が物質移動速度係数Kを表わす。この違いは主として式(5)からもあきらかなところで、log{ }の中ではなく分母の(k+1)にある。だがここでは、kの変化は後の問題として残し、計算上は全実験に対し同一の値22を使用する。ただし、表現上は物質移動速度係数の違いとして表わすので留意いただきたい。

Fig. 5.3-4 や Fig. 5.3-5 ではデータのばらつきが少ないと先に指摘したが、これは実験法や分析値が妥当であることを示す。

#### 5.3.4 各供試試料の物質移動速度

Table 5.3-3 ~ 5 は動燃事業団殿よりの提供サンプルの物質移動速度係数である。上半は抽出、下半は逆抽出のそれを表示する。いくつかの特徴が見出される。その一つは、抽出側の抵抗が逆抽出側よりも大きいこと、二つは、逆抽出側があまり速度の点でサンプル間に変化がないのに対して、抽出側はかなり変化すること、つまり TBP-A, B, C の間に差が認められることである。

前者は後述の調製試薬でも共通である。抽出と逆抽出で移動速度係数が一桁も異なるのは非常に興味ある現象である。しかしこれには TBP,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  の作る錯体との平衡と反応または逆反応速度がからむので、詳細な議論は今回の検討の目的ではない。以下は錯化反応を擬一次可逆と仮定し、水素イオン、硝酸イオンあるいは水和の影響を一切無視した定性的な考察である。

化学工学便覧改訂三版には化学反応を伴なう吸収についての理論がまとめられている<sup>12)</sup>。その中から可逆一次反応に与えられた解を借用して我々の場合の物質移動速度式を導く。その結果、有機相、水相物質移動係数をそれぞれ  $k(T)$ ,  $k(W)$  とすると総括物質移動係数  $K$  との関係は、有機相内の TBP- $\text{UO}_2^{2+}$  錯体と  $\text{UO}_2^{2+}$  の平衡係数を  $E$  とすると次式で表わされることがわかる。

$$\frac{1}{K(1+E)} = \frac{k}{k(W)(1+E)} + \frac{1}{\beta k(T)} \quad (8)$$

上式は、便覧の式(7.70)を単独および錯体中のウラニル・イオン合計濃度基準に書き替えたものである。式中の  $\beta$  は便覧の式(7.64)で与えられる。すなわち

$$\beta = \frac{1 + \frac{ED(A)}{D(B)}}{1 + \left\{ \frac{ED(A)}{D(B)} \right\} \frac{\tanh \{ r \sqrt{1+D(B)/ED(A)} \}}{r \sqrt{1+D(B)/ED(A)}}} \quad (9)$$

ここに  $r$  は  $r = \sqrt{x(B)D(B)/k(T)}$  で定義される無次元数である。その中の  $x(B)$  はウラニル・イオン(B)が錯体(A)化するときの反応速度定数を示す。D は拡散定数である。式(9)は境膜説に基づいて導出された。 $r \rightarrow 0$  なら  $\beta = 1$  となって物理吸収の場合に対応し、 $r \rightarrow \infty$  とすれば

$$\beta = 1 + \frac{ED(A)}{D(B)} \quad (10)$$

のように簡単になるが、これは有機相のいたるところで化学平衡が成立している、いわゆる瞬間可逆反応を伴う場合の反応係数を与える。また一次近似的には  $D(B) = D(A)$  であるから、式(10)は  $\beta = 1 + E$  と簡単になる。

さて  $E$  は大きな数字である。仮にこれが硝酸濃度ゼロの場合のウラニル・イオンの分配係数に対するおのおのの比であるとすると、硝酸濃度 0.02 N に対し約 10、3 N に対しては 1 万以上の数字となる。 $k(W)$  と  $k(T)$  はオーダー的にはほぼ同じであろう。各硝酸濃度のときの分配係数をいれて式(8)を考えると、逆抽出の  $k$  は抽出の  $k$  よりも有機相中で錯体化が早いときは 1 衡以上おおきいことになる。実際はほぼ 1 衡大きいのであるが、一応定性的には説明できたと考える。

二つめの特徴は物質に依存している。抽出速度係数は TBP-A, B, C の順に小さくなる。これが、第 3 章で発見された不純物の影響であるかどうかを以下の模擬試料で確かめた。

### 5.3.5 模擬試料の移動速度

Table 5.3-6 ~ 12 は模擬試料の物質移動速度係数を計算した結果である。Table 5.3-6 には試薬 TBP のそれを、Table 5.3-7 には DNBIB-2 のそれを、Table 5.3-8 には DNBIB-5 のそれを、Table 5.3-9 には DNB2P-3 のそれを、Table 5.3-10 には DNB2P-10 のそれを、Table 5.3-11 には T2EH-1 のそれを、また Table 5.3-12 には T2EH-5 のそれをそれぞれ表示した。Table 5.3-13 は平均の一覧表である。データのはらつきは小さいので、以下この表を参照しながら議論を進める。

添加物のレベルは既に説明の通り二水準である。低水準側で 2 ~ 5 倍、高水準側で更にその 2 ~ 3 倍に取った。これは微量の添加では実験精度が悪いときは判定を困難にするのを防ぐ目的であった。その前提として添加による傾向は増大のときも減少のときも変らず単調に増減するとの暗黙の前提があった。これは第 6 章に後述するように平衡関係を考えるときは当っていたが、本章の速度関係をつかうような場合には微妙であることが、データにより示されている。すなわちまずリン酸ジブチル = イソブチル(DNBIB)で見ると逆抽出の際は変わらないのに、抽出のときは高濃度のときのほうが低い係数になっている。リン酸ジブチル = 1-メチルブチル(DNB2P)では全く様子が変って、高濃度側で抽出・逆抽出共係数が高くなる。またリン酸トリス(2-エチルヘキシル)(T2EH)は DNBIB とよく似ていて、逆抽出の際は変わらないのに、抽出のときは高濃度のときのほうが低い係

数になっている。一つ一つのデータは既に述べた通り精度は高いが、再現性を支配する因子に関する検討はなされていない。上に記した添加物の傾向はただ一対のデータに基づいているので、濃度の影響と言い切れないと思う。TBPの品質管理上からはこのような高濃度側の知見は不要である。従ってここでは、高濃度側のデータには触れずに、低濃度側のデータのみに準拠し、0～低濃度までの変化は単調であると仮定して議論を進める。言うまでもなく再現性の問題は低濃度側にも共通があるので、適正な時期に実験的に研究されるべきである。

添加物の影響の序列は

DNBIB > 無添加 TBP > T2EH > DNB2P

と考えられる。無添加 TBP より左は抽出に対する物質移動係数を大きくし、右はその逆である。逆抽出に対する影響はほとんどなく、あるとすれば DNB2P がやや低くする効果を持つと言えそうである。上記の問題点にもかかわらず、第 8 章に明らかにする通りこの序列は第 6 章のルテニウムの分配係数と相關しているが、その理由は不明である。

#### 5.4 まとめ

攪拌槽型の抽出・逆抽出実験装置を組み、比較的おだやかな攪拌条件化で界面からのウラン・イオンの移動を測定し、TBP の品質の差を物質移動速度係数の差として把握した。TBP-A, B, C の間にはわずかながら数字上の差が見出された。抽出の場合は品質上の差として認識出来るものであったが、逆抽出のそれは、検出値の差が小さく、実験精度や再現性の確認を待って判断すべき程度であった。調合試料による不純物の影響に対する実験の結果、実用上 TBP 中に許容される程度の含有量の範囲では、抽出に対してリン酸ジブチル＝イソブチルは TBP の移動速度係数を増大し、リン酸ジブチル＝1-メチルブチル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)はこの順序で減少効果が強くなる。前者の効果はあってもごくマイルドである。逆抽出については、物質によるいくらかの差はあったが、TBP-A, B, C について述べたのと同じ理由で物性上の差と断言できるところまでは行かなかった。抽出時の差は、有機相内の  $TBP-UO_2^{2+}$  錯体とフリーの  $UO_2^{2+}$  イオンの間に熱力学的平衡の変化が含まれている。逆抽出の際は、あまり大きな差が現われなかつたことから、この平衡の変化がかなり効いていると見るのが順当であろう。これらの結果は TBP-A, B, C 間の差を少なくとも一部は説明したと考えられる。しかし定量的な発言にするためには、実験方法の定量性に対するかなりな追加検討と不純物の系統的な検討が望ましい。DBP は除染に影響が大きいと言われているだけに、そのデータは是非揃えて置くことが望ましい。

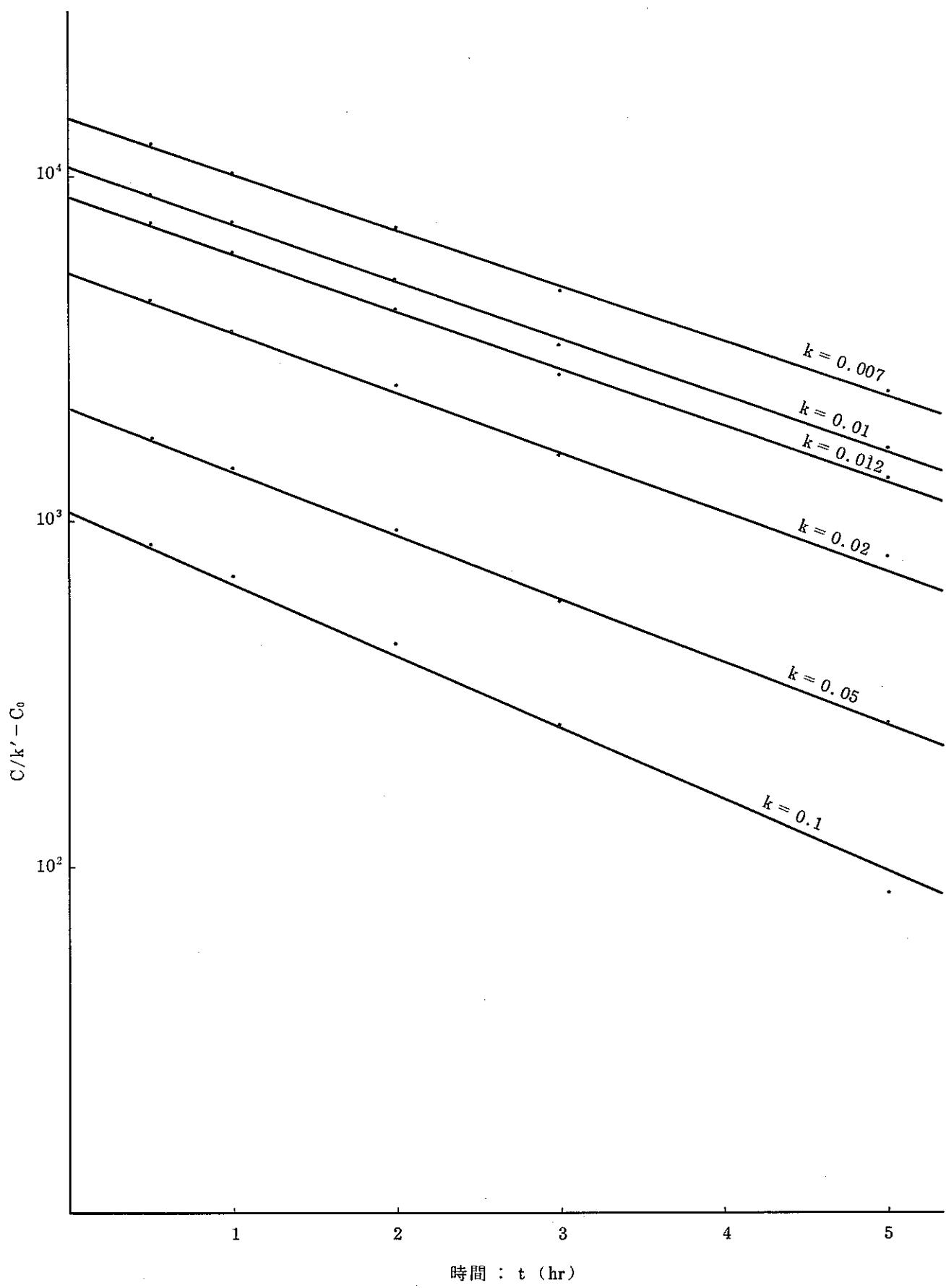


Fig. 5.3-4 TBP-A の  $0.02\text{N}-\text{HNO}_3$  による逆抽出

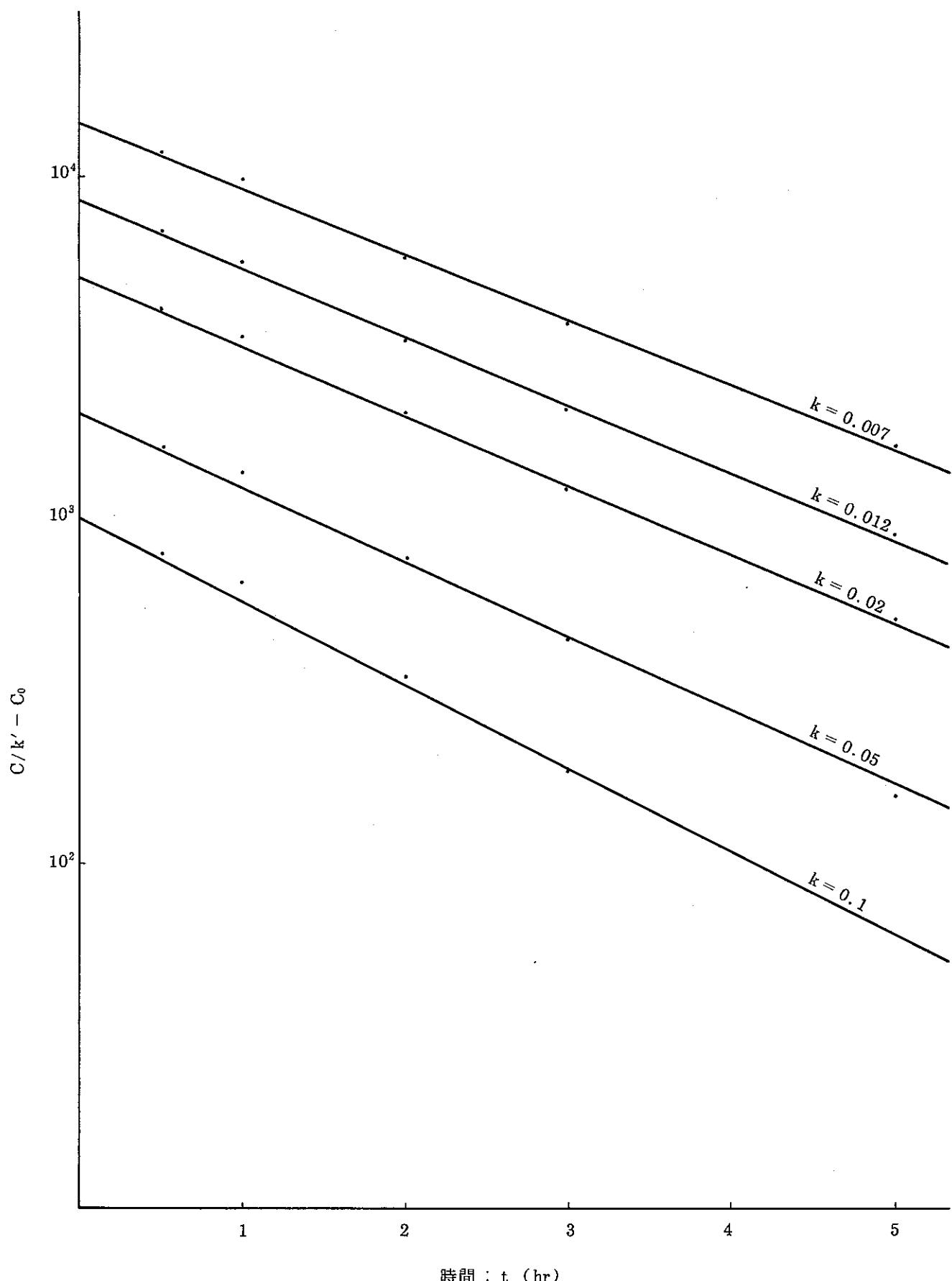


Fig. 5.3-5 TBP-C の 0.02 N-HNO<sub>3</sub> による逆抽出

Table 5.3-2 TBP-B の物質移動速度係数と分配係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO TBP-B

## EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE

REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM

VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML

INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>

DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22

TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO<sup>1</sup>= 113.2

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	38.900		3.6027E-01
1.0	64.500		3.6646E-01
2.0	92.500		3.8972E-01
3.0	97.900		3.1632E-01
AVE			3.5819E-01

## EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE= 25CENTIGRADE

REVOLUTIONAL SPEED= 150 RPM

VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML

INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>

DISTRIBUTION COEFFICIENT= 10

TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO<sup>1</sup>= 113.2

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	38.900		8.0353E-01
1.0	64.500		8.3391E-01
2.0	92.500		9.6932E-01
3.0	97.900		8.5251E-01
AVE			8.6482E-01

## EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE= 25CENTIGRADE

REVOLUTIONAL SPEED= 150 RPM

VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML

INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>

DISTRIBUTION COEFFICIENT= 50

TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO<sup>1</sup>= 113.2

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	38.900		1.5752E-01
1.0	64.500		1.5883E-01
2.0	92.500		1.6358E-01
3.0	97.900		1.3008E-01
AVE			1.5250E-01

Table 5.3 - 3 TBP-A の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO TBP-A

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 105.2

RESULTS

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	0.100	
0.5	42.700	4.4615E-01
1.0	70.000	4.8098E-01
2.0	88.800	4.3302E-01
AVE		4.5339E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN TBP-A TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT=.012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 107.9

RESULTS

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	107.900	
0.5	89.600	3.4637E+00
1.0	73.700	3.5573E+00
2.0	51.500	3.4620E+00
3.0	33.300	3.6877E+00
5.0	17.600	3.4523E+00
AVE		3.5246E+00

Table 5.3 - 4 TBP-B の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO TBP-B

## EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 113.2

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	38.900		3.6027E-01
1.0	64.500		3.6646E-01
2.0	92.500		3.8972E-01
3.0	97.900		3.1632E-01
AVE			3.5819E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN TBP-B TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

## EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 107.8

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	99.100		
0.5	86.500		2.5364E+00
1.0	66.700		3.6999E+00
2.0	46.000		3.5992E+00
3.0	32.400		3.5110E+00
5.0	20.400		3.0025E+00
AVE			3.2698E+00

Table 5.3 - 5 TBP-Cの物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO TBP-C

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 109.5

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	25.700		2.2786E-01
1.0	48.800		2.5382E-01
2.0	80.500		2.9612E-01
3.0	92.400		2.8849E-01
5.0	102.700		3.1880E-01
AVE			2.7702E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN TBP-C TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT=.012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 101.1

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	100.900		
0.5	82.300		3.7981E+00
1.0	69.000		3.5464E+00
2.0	41.200		4.1997E+00
3.0	26.200		4.2407E+00
5.0	12.200		4.0544E+00
AVE			3.9679E+00

Table 5.3 - 6 試薬 TBP の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO PURE TBP

EXPERIMENTAL CONDITION  
 TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 106.9

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	RESULTS	
		MASS TRANS	COEFF (CM/HR)
0.0	0.000		
0.5	40.600	4.0948E-01	
1.0	66.300	4.2299E-01	
2.0	87.300	3.8901E-01	
3.0	94.600	3.4970E-01	
5.0	102.000	4.8602E-01	
AVE		4.1144E-01	

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN PURE TBP TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION  
 TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT=.012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 109.7

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	RESULTS	
		MASS TRANS	COEFF (CM/HR)
0.0	109.700		
0.5	84.800	4.8006E+00	
1.0	70.800	4.0882E+00	
2.0	47.400	3.9319E+00	
3.0	32.100	3.8577E+00	
5.0	19.300	3.3027E+00	
AVE		3.9962E+00	

Table 5.3 - 7 DNBIB-2 の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO DNBIB-2

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 101.5

RESULTS

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	0.300	
0.5	42.100	4.5762E-01
1.0	64.600	4.4177E-01
2.0	89.900	5.2613E-01
3.0	95.300	5.3849E-01
AVE		4.9100E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN DNBIB-2 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 102.7

RESULTS

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	102.700	
0.5	84.200	3.7020E+00
1.0	69.300	3.6712E+00
2.0	44.600	3.9080E+00
3.0	33.300	3.5304E+00
5.0	18.300	3.2776E+00
AVE		3.6178E+00

Table 5.3 - 8 DNBIB-5 の 物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO DNBIB-5

EXPERIMENTAL CONDITION  
 TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 99.2

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.400		
0.5	31.600		3.2437E-01
1.0	54.600		3.4496E-01
2.0	73.600		3.0156E-01
3.0	84.700		3.0045E-01
AVE			3.1784E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN DNBIB-5 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION  
 TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 104.8

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	104.800		
0.5	85.200		3.8594E+00
1.0	68.800		3.9286E+00
2.0	47.200		3.7359E+00
3.0	32.800		3.6431E+00
5.0	20.300		3.1136E+00
AVE			3.6561E+00

Table 5.3 - 9 DNB 2 P- 3 の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO DNB2P-3

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT=22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 104.5

TIME (HR)	RESULTS	
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	0.000	
0.5	14.400	1.2590E-01
1.0	30.200	1.4557E-01
2.0	51.600	1.4692E-01
3.0	73.800	1.8084E-01
5.0	86.400	1.6170E-01
AVE		1.5219E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN DNB2P-3 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT=.012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 108.8

TIME (HR)	RESULTS	
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	MASS TRANS COEFF (CM/HR)
0.0	105.500	
0.5	91.100	2.7355E+00
1.0	75.000	3.1847E+00
2.0	51.900	3.3214E+00
3.0	36.400	3.3353E+00
5.0	22.200	2.9545E+00
AVE		3.1063E+00

Table 5.3 - 10 DNB 2 P- 10 の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO DNB2P-10

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 110.8

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	40.900		3.9465E-01
1.0	63.000		3.6521E-01
2.0	89.500		3.7654E-01
3.0	103.100		4.8623E-01
5.0	102.100		2.6763E-01
AVE			3.7805E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN DNB2P-10 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 113.9

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	113.900		
0.5	88.100		4.7893E+00
1.0	73.200		4.1279E+00
2.0	47.900		4.0600E+00
3.0	33.100		3.8797E+00
5.0	19.300		3.3769E+00
AVE			4.0468E+00

Table 5.3 - 11 T2EH-1 の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO T2EH-1

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 108.9

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	RESULTS	
		MASS TRANS COEFF	(CM/HR)
0.0	0.000		
0.5	33.000	3.0834E-01	
1.0	54.300	2.9811E-01	
2.0	80.800	3.0244E-01	
3.0	91.700	2.8638E-01	
AVE		2.9882E-01	

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN T2EH-1 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE  
 REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM  
 VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML  
 INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>  
 DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012  
 TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 119.4

TIME (HR)	CONCN IN ORG PHASE (PPM)	RESULTS	
		MASS TRANS COEFF	(CM/HR)
0.0	103.800		
0.5	88.300	3.0195E+00	
1.0	69.200	3.7929E+00	
2.0	48.800	3.5429E+00	
3.0	36.300	3.3009E+00	
5.0	19.700	3.1688E+00	
AVE		3.3650E+00	

Table 5.3 - 12 T2 EH-5 の物質移動速度係数

EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN 3N-HNO<sub>3</sub> TO T2EH-5

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE

REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM

VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML

INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>

DISTRIBUTION COEFFICIENT= 22

TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 103.4

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	0.000		
0.5	36.100		3.6755E-01
1.0	60.200		3.7967E-01
2.0	87.000		4.2840E -01
3.0	92.000		3.5908E-01
AVE			3.8367E-01

REVERSE EXTRACTION OF URANYL ION BETWEEN T2EH-5 TO 0.02N-HNO<sub>3</sub>

EXPERIMENTAL CONDITION

TEMPERATURE=25 CENTIGRADE

REVOLUTIONAL SPEED=150 RPM

VOLUME OF EACH PHASE= 500 ML

INTERFACE AREA= 53.72 CM<sup>2</sup>

DISTRIBUTION COEFFICIENT= .012

TOTAL INITIAL CONCENTRATION:CO+CO'= 102.7

TIME (HR)	RESULTS		MASS TRANS COEFF (CM/HR)
	CONCN IN ORG PHASE (PPM)		
0.0	102.700		
0.5	87.100		3.0701E+00
1.0	68.900		3.7254E+00
2.0	46.800		3.6805E+00
3.0	32.700		3.5883E+00
5.0	18.900		3.2141E+00
AVE			3.4557E+00

Table 5.3-13 物質移動速度係数のまとめ

対応表番号	試料名 *1	添加物 *2	濃度 *3 %	平均抽出速度係数 cm/hr	平均逆抽出速度係数 cm/hr
5.3-3	TBP-A	—	—	0.453	3.52
-4	TBP-B	—	—	0.358	3.27
-5	TBP-C	—	—	0.277	3.97
-6	TBP(試薬)	—	—	0.411	4.00
-7	DNBIB-2	DNBIB *4	2	0.491	3.62
-8	DNBIB-5	DNBIB *4	5	0.318	3.66
-9	DNB2P-3	DNB2P *5	3	0.152	3.11
-10	DNB2P-10	DNB2P *5	10	0.378	4.05
-11	T2EH-1	T2EH *6	1	0.299	3.37
-12	T2EH-5	T2EH *6	5	0.384	3.46

\*1 TBP/ドデカン=30/70(v/v)で使用

\*2 TBP(試薬)に添加した薬品名

\*3 添加物の調合TBPに対する重量%

\*4 リン酸ジブチル=イソブチル

\*5 リン酸ジブチル=1-メチルブチル

\*6 リン酸トリス(2-エチルヘキシル)

## 第 6 章 ルテニウム分離能力の測定

### 6.1 はじめに

核分裂物質の内ルテニウムは再処理設備において最も除染の困難なもの一つである。その理由として多くの同族体の平衡的存在関係やある種の化合物の比較的に高い蒸気圧などが挙げられているが、必ずしも明確とは言えない。前半の問題は更に具体的には各種ニトロ・ニトラト・ニトロソ錯体間の環境による平衡移動とその変化速度がその根本にあると想像される。これらの錯体は互いに液液分配係数が異なると言う。吾勝がまとめた分配係数の文献値<sup>23)</sup>を引用すると、1N-HNO<sub>3</sub>においてジニトラト(シス)ニトロソルテニウム錯体は分配係数が0.0155であるのに対し、1,3ジニトロ-2-ニトラトルテニウム錯体は10.74を示すと言う。従って液液間の分配を問題にする時は各錯体毎の平衡を取り扱うべきであるが、錯体ごとに分離定量することは不可能ではないにせよ分析法の確立に多くの段階が控えていて早急な実施は困難である。ここでは溶媒品質管理の実用的な指標の確立を目的とするので、標準試験試薬の調製法の固定とその経時変化の確認によりこの問題を一応回避した。分析化学的に面白い問題であり、我々の調査範囲ではあまり例を見ない研究である。今後更に追及したいテーマである。

### 6.2 実験および実験装置

#### 6.2.1 ニトロ・ニトラト・ニトロソルテニウム錯体標準試験試薬の調製

Fletcher法<sup>24)</sup>を我々の目的に合わせた修正をして用いた。その方法は既に動燃事業団殿に報告済みである<sup>25)</sup>。抽出・逆抽出実験用のニトロシルルテニウム溶液はまず母液を作り、それを必要に応じて希釀する事とした。まず三塩化ルテニウムの水溶液に硝酸銀を加えて塩化物イオンを塩化銀として固定化した後、これにNO<sub>x</sub>ガスを吹き込み、硝酸濃度を2Nに調整し、ニトロ・ニトラト・ニトロソルテニウム(以下ニトロシルルテニウムと称する)母液(ルテニウム濃度 約10,000mg/l)とした。

原子吸光測定用のニトロシルルテニウム標準液は全く同一の方法で、市販の塩化ルテニウム原子吸光標準溶液(ルテニウム濃度 1,000mg/l)をニトロシル化し、それを必要な濃度に希釀して用いた。

### 6.2.2 ルテニウムの分析

噴霧バーナー法の日立ゼーマン原子吸光装置 180-80型を用いた。バーナーは予混合ランマーフロー方式のアセチレン-空気炎で、長さ10cm高さ7.5cmとした。電流15mAのルテニウム中空陰極ランプ(HCL)の波長349.9nmの光をスリット幅0.4mmで吸光度分析に用いた。ニトロシルルニウムの安定性試験のための吸光分光には島津自記分光光度計UV-240型を用いた。試料調整は以下の方法に拠った。抽出水相のときは10mℓを逆抽出水相のときは15mℓを50mℓのビーカーに加え、水浴上で蒸発乾固する。次に1:1 HClをそれぞれ2.5mℓまたは1mℓ加え、水浴上で加熱溶解させる。これをそれぞれ50mℓまたは10mℓのメスフラスコにいれた後水で標線まで希釈した。本実験の範囲すなわち100ppmの濃度までは検量線は直線で、1ppmの定量も容易であった。

### 6.2.3 抽出逆抽出実験

#### (1) 抽出操作

200mℓのガラス製分液ろうとに0.02N-HNO<sub>3</sub>溶液40mℓ(ルテニウム100mg/lを含む)及びTBP/ドデカン:30/70v/v%混合液40mℓ(あらかじめ0.02N-HNO<sub>3</sub>を飽和させる)を入れる。これを振幅2cm、振とう回数90回/minの振とう器で5分間振る。その後15分間静置する。水相を抜き取り、分析に供する。

#### (2) 逆抽出操作

上記操作で残った有機相に3N-HNO<sub>3</sub>40mℓ(あらかじめTBP/ドデカン溶液を飽和させたもの)を加える。次に振とう器により20分間振とうする。更に15分間静置し、水相を抜き去り分析に供する。

#### (3) 分配係数の評価方法

ルテニウムの分配係数を下記の式に従って計算する。濃度はいずれも水相におけるそれである。

抽出操作のとき

$$\text{分配係数} = (\text{水相体積}) \{ (\text{初期濃度}) - (\text{残存濃度}) \} / (\text{有機相体積}) \cdot (\text{残存濃度})$$

逆抽出操作のとき

$$\text{分配係数} = (\text{水相体積}) \{ (\text{初期濃度}) - (\text{残存濃度}) - (\text{逆抽出時の残存濃度}) \} / (\text{有機相体積}) \cdot (\text{逆抽出時の残存濃度})$$

上式では抽出時の残存濃度を単に残存濃度と書いた。水相体積は操作毎の体積(等量使用)で、合計体積ではない。

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 予備検討

##### (1) ニトロシルルテニウムの安定性

高濃度  $\text{HNO}_3$  中のニトロシルルテニウムの安定性については経験的確証があるが、希薄溶液におけるそれは硝酸の安定化作用が低下しているかも知れないので検討の必要を感じた。0.02 および 0.2 N- $\text{HNO}_3$  の 100 ppm ルテニウム溶液につき 1 週間の安定性確認のための実験を行った。これは可視吸光光度計のスペクトルと原子吸光によるルテニウム分析で経時変化を追うことにより判定した。Fig. 6.3-1 は 0.02 N- $\text{HNO}_3$  中のニトロシルルテニウムの可視吸光スペクトルの経時変化を示し、Fig. 6.3-2 は 0.2 N- $\text{HNO}_3$  中のそれを示す。6 日後も大きな変化はあらわれなかった。原子吸光法によるルテニウムの分析感度はルテニウムの化学形態によって著しく変化することは例えば塩化ルテニウムとニトロシルルテニウム錯体とを比較するとよくわかる。塩化物のはうは 5 分の 1 ぐらいの感度しか示さない。Table 6.3-1 は 5 日後までの原子吸光法によるニトロシルルテニウムの安定性を調べた結果である。A 法による分析結果では殆ど変化がないことが判る。B 法は  $\text{NO}_x$  ガス処理を分析試料に行った後 A 法と同一の分析を行ったものである。これは、ありうるニトロシル基の減量を補う意味であるが、分析ロスを増やすだけの結果になった。結論としてこの範囲で安定であると言えることを知った。これはこの方法の実用化に有用な知見である。

##### (2) 原子吸光装置

通常、フレームレス原子吸光はフレーム式よりも高感度の場合が多い。そこでグラファイト炉方式の原子吸光装置について定量性の検討を行った。その結果高感度ではあるが、再現性、濃度比例性などで実用化には、試料の作成その他にかなりの検討を要することが明らかとなった。理由は不明であるが、蒸発の後灰化させると 800 °C にはなるので  $\text{RuO}_4$  の揮発が結果を複雑にするのではないかと考えられる。フレーム方式ではこの問題はおこらなかった。

##### (3) 振とう時間

約 5 分の振とうで抽出は十分平衡に達することが判った。逆抽出はやや長時間を要する傾向が見られたので、40 分までのトライアルの後、安全を見て 20 分に固定した。

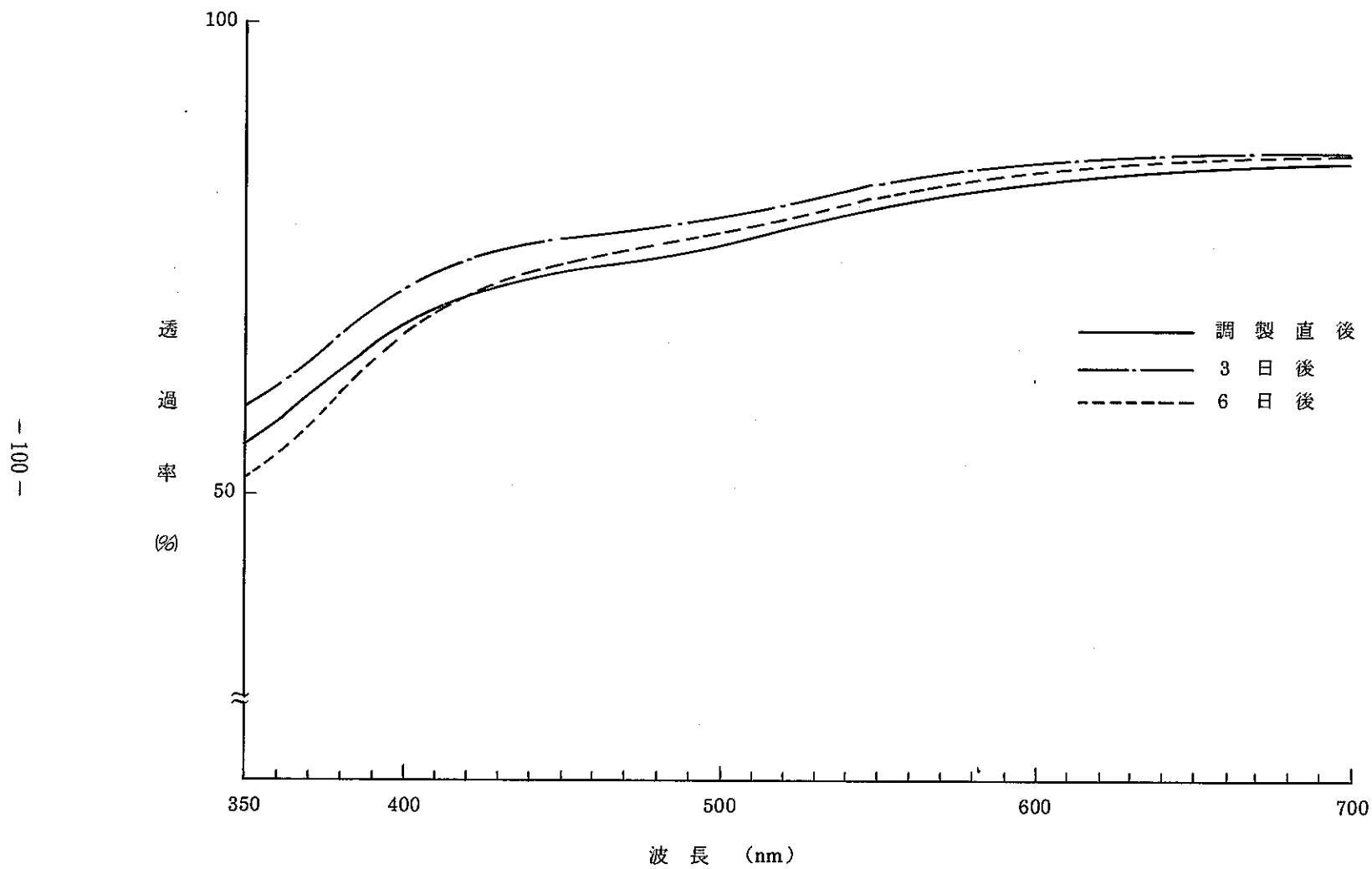


Fig. 6.3-1 0.02N-HNO<sub>3</sub>中のニトロシリルテニウム ( $R_u = 100 \text{ mg/l}$ ) の吸光スペクトル

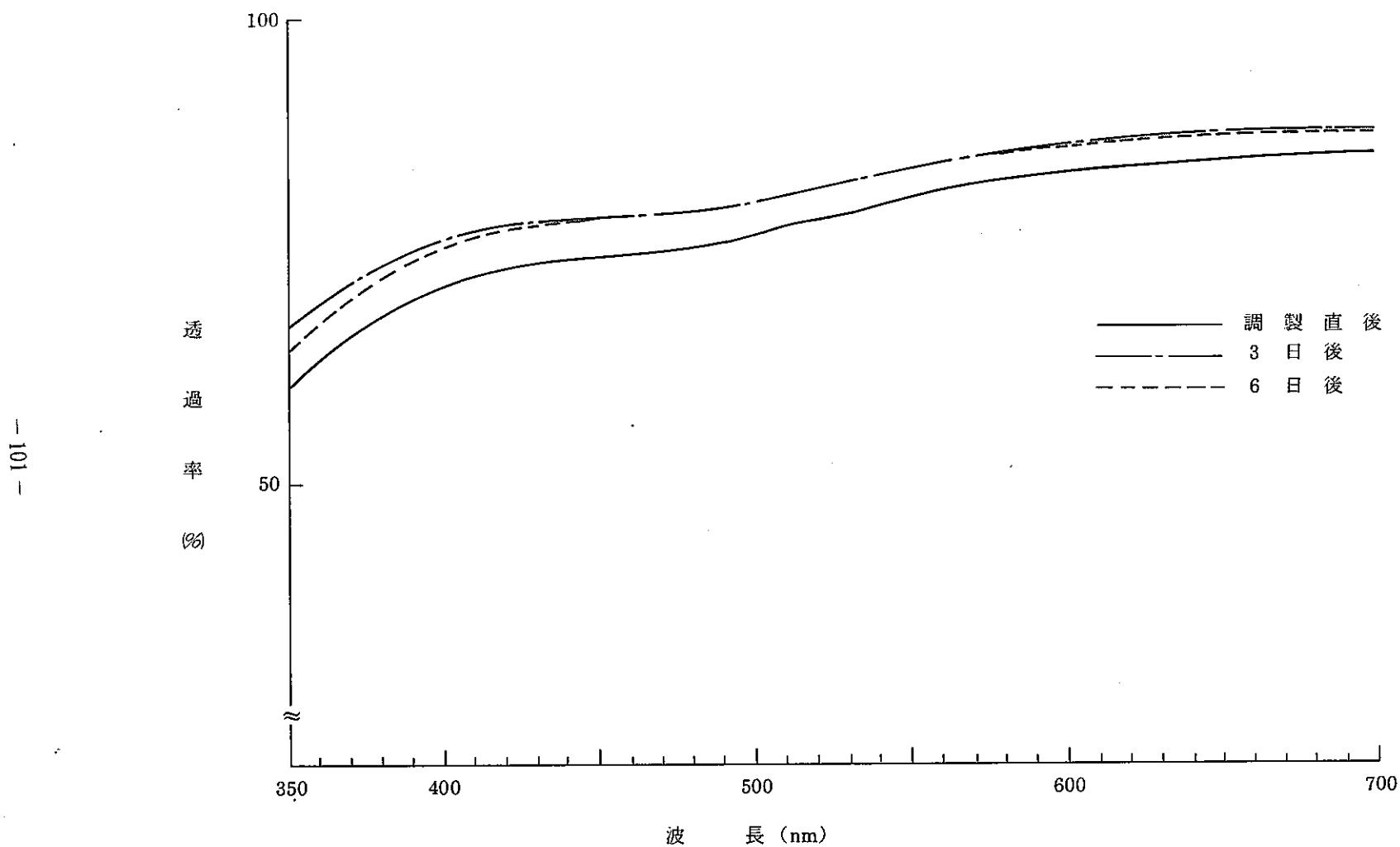


Fig. 6.3-2 0.2 N-HNO<sub>3</sub> 中のニトロシリルテニウム (Ru = 100 mg / l) の吸光スペクトル

Table 6.3-1 原子吸光法によるニトロシルルテニウムの安定性

溶液調製後 の経過日数	硝酸濃度 (N)	設定ルテニウム 濃度 (mg/l)	検出ルテニウム濃度(mg/l)	
			A 法	B 法
調製直後	0.02	96	97	96
	0.2	96	97	95
2 日後	0.02	96	93	58
	0.2	96	94	30
3 日後	0.02	96	99	87
	0.2	96	97	88
5 日後	0.02	96	95	82
	0.2	96	95	79
平均値	—	—	95.9	76.9
標準偏差	—	—	1.96	22.4
$(\sigma / \bar{x}) \times 100\%$	—	—	2.0	29

## (4) 抽出水相および逆抽出水相の硝酸濃度

水相中の硝酸濃度は有機相との接触によって減少する。有機相と水相の比が1:1のとき抽出水相の濃度は0.0193Nでありほとんど初めの濃度0.02Nと変わらないが、逆抽出水相の濃度は2.35Nとややもとのそれに比べて変化する。有機相を飽和させるための操作のときに2.84Nに下がり、次の抽出有機相との接触で2.35Nに下がることが観察された。

## 6.3.2 供試試料のニトロシルルテニウム抽出逆抽出能力比較

Table 6.3-2に試薬(和光純薬特級品)を用いた実験結果及びそれから計算される分配係数をまとめて示した。試薬による分析の標準偏差は抽出水相に対し1.06ppm(1.15%)、逆抽出水相に対し0.472ppm(28.5%)であった。ただしこれは実験条件の相異から来る系統的偏差を全く無視しているので、すなわち振とう時間の差、有機相と水相の体積比の差、TBP濃度の差などを無視した結果であるので、分析だけの偏差はおそらくこの数分の1であろう。原子吸光法としての通常の精度である。さて実験番号No.10-12と13-15はその中で振とう時間だけを変化させた結果である。前のグループと後のグループの間では時間

に対する傾向が逆になっている。No.10の場合もっと時間の長いNo.11や12より有機相の濃度が高く出ているのは振とう時間の影響が分析誤差範囲に入っていることを示す。No.10-12とNo.13-15の差は有機相と水相の比率の差であるが、逆抽出の場合には明らかに水相の酸濃度の影響が見られる。すなわち後者では有機相の量が多い為に酸の溶解が多く、そのため分配係数は小さくなっている。No.16と17はTBP濃度を倍にしたもので当然分配係数は高くなった。No.16とNo.17の比較は有機相と水相の比の差を与える。やはり後者のほうが小さく出ている。こうしてみると、水相のみの分析であるためのデータの荒さは目に付くものの実験の意味づけには最小限の精度を確保していると考えてよい。

分配係数の数値から明らかなように、この実験の結果は通常ルテニウムについて云われている酸濃度の影響と逆である。すなわち酸濃度が高いほど有機相へ抽出されやすくなる結果である。その理由はニトロシルルテニウムの組成とその各々の分配係数が明らかでないと判らない。しかしその研究は業務の範囲からはずれるので、後日の問題とした。また本報告において、原子吸光による分析値が、抽出逆抽出で調合試料と組成が変化しているときも同じ結果を与えると云うことに厳密な保証はないことにも留意する必要がある。

次にTable 6.3-3に試料TBP-A, B, C、試薬および各種の調合試料の実験結果と分配係数を示す。実験番号No.30および33の和光試薬は実験番号No.20より29の調合試料のベースとなつたTBPで、その詳細は第3章に説明した。まず抽出における分配係数を比較する。TBP-A, B, Cの分配係数はその順に小さくなる。調合試料に於いてTBPに添加した薬剤の効果はさほど大きなものではないが、リン酸ジブチル=イソブチルでは正であり、他の二つでは負であるのが注目される。その二つとはリン酸ジブチル=1-メチルブチルとリン酸トリス(2-エチルヘキシル)でどちらも分子量がTBPよりも大きいリン酸エステルである。その効果の大きさには双方の間に大きな相異はない。TBP-CはTBP-A, Bより高次のリン酸化合物を含むことを分析結果として既に説明した。その含有量は調合試料のそれとはかなり小さいのであるが、ある程度はこれらの不純物のために分配係数を低くしていることが判る。しかしこの結果だけをもって直ちに検出の不純物だけに原因を求めることはできないだろう。

次に逆抽出の分配係数は抽出のそれと殆ど同じ傾向を示す。DNBIBは係数を増大する傾向が強まり、DNB2PよりT2EHのほうが低下させる能力が高いことが示された。これらは少なくともTBP-Cの低い分配係数の一部の説明はしていると思われる。組成的にはTBP-AとBの間にはあまり差が検出されていない。分配係数に関する要因の差として

Table 6.3-2 ルテニウムの抽出条件の検討

実験 No.	TBPの種類	抽出							逆抽出			分配係数			
		設定ルテニウム濃度 (mg/l)	HNO <sub>3</sub>		TBP/ドテカン溶液		振とう時間 (分)	水相中のルテニウム濃度 (mg/l)	3N-HNO <sub>3</sub>		振とう時間 (分)	水相中のルテニウム濃度 (mg/l)	抽出	逆抽出	
			濃度(N)	容量(ml)	TBP濃度 (v/v%)	容量(ml)			前	後					
10	和光 特級	96	0.02	40	39.9	30	40	5	90.3	40	38.7	5	0.86	$6.3 \times 10^{-2}$	5.63
11	" "	96	0.02	40	39.8	30	40	5	92.3	40	38.7	20	0.76	$4.0 \times 10^{-2}$	3.87
12	" "	96	0.02	40	39.7	30	40	5	93.3	40	38.7	40	0.62	$2.9 \times 10^{-2}$	3.35
13	" "	96	0.02	40	39.7	30	80	5	92.3	40	37.9	5	0.94	$2.0 \times 10^{-2}$	1.47
14	" "	96	0.02	40	39.9	30	80	5	91.8	40	37.7	20	0.80	$2.3 \times 10^{-2}$	2.13
15	" "	96	0.02	40	39.8	30	80	5	91.3	40	37.7	40	0.84	$2.6 \times 10^{-2}$	2.30
16	" "	96	0.02	40	39.9	60	40	5	91.8	40	37.8	20	0.30	$4.6 \times 10^{-2}$	13.0
17	" "	96	0.02	40	39.8	60	80	5	89.8	40	36.7	20	0.44	$3.5 \times 10^{-2}$	6.5
18	" "	0	0.02	40	39.8	30	40	5	0.5	40	38.7	20	0.03	—	—
19	" "	0	0.02	40	39.7	60	80	5	0.0	40	36.7	20	0.07	—	—

Table 6.3-3 各種 TBP のルテニウム分配係数

実験 No.	TBPの種類	抽出							逆抽出			分配係数		水相への回収率(%)		
		設定ルテニウム濃度(mg/ℓ)	HNO <sub>3</sub>		TBP/ドテカン溶液		振とう時間(分)	水相中のルテニウム濃度(mg/ℓ)	3N-HNO <sub>3</sub>		振とう時間(分)	水相中のルテニウム濃度(mg/ℓ)	抽出	逆抽出		
			濃度(N)	容量(ml)	TBP濃度(v/v%)	容量(ml)			前	後						
20	TBP-A	0	0.02	40	39.8	30	40	5	0.5	40	38.7	20	0.11	—	—	
21	TBP-A	96	0.02	40	39.8	30	40	5	92.5	40	38.7	20	0.27	$3.8 \times 10^{-2}$	12.0	97.2
22	TBP-B	96	0.02	40	39.9	30	40	5	94.5	40	38.6	20	0.39	$2.1 \times 10^{-2}$	2.85	98.8
23	TBP-C	96	0.02	40	39.9	30	40	5	95.0	40	38.6	20	0.35	$1.6 \times 10^{-2}$	1.86	99.3
24	DNBIB-2	96	0.02	40	39.6	30	40	5	92.6	40	38.7	20	0.32	$3.7 \times 10^{-2}$	9.63	96.9
25	DNBIB-5	96	0.02	40	39.6	30	40	5	89.3	40	38.7	20	0.25	$7.5 \times 10^{-2}$	25.8	93.4
26	DNB2P-3	96	0.02	40	39.7	30	40	5	94.5	40	38.6	20	0.28	$1.6 \times 10^{-2}$	4.36	99.4
27	DNB2P-10	96	0.02	40	39.6	30	40	5	95.0	40	38.6	20	0.28	$1.1 \times 10^{-2}$	2.57	99.4
28	T2EH-1	96	0.02	40	39.7	30	40	5	95.0	40	38.8	20	0.64	$1.1 \times 10^{-2}$	0.563	99.7
29	T2EH-5	96	0.02	40	39.6	30	40	5	94.1	40	38.8	20	0.25	$2.0 \times 10^{-2}$	6.5	98.4
30	和光特2	96	0.02	40	39.6	30	40	5	94.1	40	38.8	20	0.25	$2.0 \times 10^{-2}$	6.5	98.4
31	DNB2P-3.	0	0.02	40	39.6	30	40	5	0.5	40	38.6	20	0.10	—	—	—
32	T2EH-1	0	0.02	40	39.6	30	40	5	0.0	40	38.6	20	0.10	—	—	—
33	和光特2	0	0.02	40	39.7	30	40	5	0.0	40	38.7	20	0.10	—	—	—

は上記以外ではわずかなDBPの相異があるのみである。これらの疑問を解くためには更に微細に亘る比較検討が望まれるが、そのためには以下のような精度を上げるための研究が必須である。

まず有機相中のルテニムウ分析技術を完成すること。逆抽出の分配係数が分析精度が良いのにも拘わらずばらつきが大きい第1の原因是水相分析値と物質収支から計算しているためである。これはある程度の手間を覚悟するなら別段困難な事ではない筈である。たとえその方法が今の水相の分析法を凌駕できなかったとしてもそれは少なくとも実験の取捨選択には十分役立つと思われる。次に分配係数のもうすこしだけ大きなニトロシルルテニウムを与える製法あるいはルテニウム濃度をひとけたあげた実験が考えられる。実験の繰り返し回数を多くする手段も有るが、評価法としての実用性が低くなる。

#### 6.4 まとめ

等量の有機相と水相を分液ろうと振とうする方法により、TBPのルテニウム分配係数を、抽出と逆抽出の両方について求めた。ニトロシルルテニウム試験液および標準液の調製は、低酸性高濃度を可能にするために、我々なりにFletcher法を改良して用いた。分析には原子吸光法を用いた。

抽出時も逆抽出時もTBP種類による傾向はほとんど同一であった。TBP-A, B, Cの分配係数はこの順序で小さくなる。調合試料によりTBP中の不純物の影響を調べた。リン酸ジブチル=イソブチルは分配係数を増大する。一方リン酸ジブチル=1-メチルブチルはリン酸トリス(2-エチルヘキシル)と同様に分配係数を減少させる。その効果は後者のほうが大きい。これらの結果は、TBP-A, B, Cに対する結果をある程度説明するものである。

また、まったく異なる実験なのにも拘わらず第5章のウラニル・イオンの移動速度に関する結果と、これらの結果が奇妙に符合することが判った。これもウラニル・イオンの移動速度の差が分配係数の差から来ている部分が大きいとする前章の推論を支持する。ただTBP-A, B, Cの分配係数に関して定量的説明に達するためには、前章とまったく同様に、ただしこの場合は調合試料の濃度および種類の系統性に関してもう少し徹底する必要がある。

### 第7章 酸・アルカリ洗浄効果の検討

分析により見出された不純物が酸アルカリ洗浄と無縁であることは自明であるので、今回の検討には含めなかった。

## 第8章 品質調査の問題点と今後の検討方向

### 8.1 試験方法、分析方法に関する技術的問題点と今後の検討方針

#### 8.1.1 TBP基礎物性の測定

気液界面張力すなわち表面張力は測定できたが、液液界面張力はドヌイ表面張力計では困難であった。品質管理項目として考慮する価値はあるので、毛管法その他別法を検討する必要がある。純度測定のGCは総て面積法であるが、検討が進んで正確さが要求されれば、同定のできている化合物に対しては、内標法による較正曲線を描かねばならない。当初はTCDによるGCを予定したが、極微量の不純物が存在するためFID-GCとした。酸性不純物に対するエ斯特ル化方法は現在別途検討中である。

#### 8.1.2 TBP中不純物の調査および試験試料の作成

本報告に示したピーク④の解析は現在のGC-MS法のほぼ限界を示すものと言える。前述の通りピーク④の物質が抽出・逆抽出にかなりの抑止作用を持つと予測出来るので、同定しておきたい。そのためにはこのピークの物質の単離が基本である。薄層クロマトグラフィーはその目的に対し最も簡単な方法である。単離されたならばNMR, IRその他の方針を精度良く活用できる。MSでも元素分析の可能な精度の高いスペクトルが得られる。GC-MSでもMSの条件を幅広く変えることにより更に有効な知見が期待できよう。本報告の結果を更に一般化してそれを品質管理基準とするには、そのための系統的な検討が必要である。まずTBPの製造工程を調査し、そこから入りうる不純物ないし副生物について検討しなければならない。TBPは工業的には、例えば $\text{POCl}_3 + n - \text{BuOH}$ で作られるが、反応自身からくる副生物や原料からくる副生物について調査せねばならない。TBPはバッチ方式で作られるのが普通であるから、反応釜の前歴も大切である。これは予想し得ざる不純物の混入の可能性を意味するので、文献的に既知の異常招来物質についてはあらかじめの検討が望まれる。例えば、KfKのBeckerら<sup>26), 27)</sup>によりHf分配係数を高めると指摘された、TBP多量体や一塩基性酸性高級リン酸エ斯特ルなどはこの対象である。

#### 8.1.3 相分離時間の測定

フレッシュな溶媒では例え炭酸ソーダ水溶液がもう一方の相であっても、眞の乳化は起らない。従って相分離時間の測定はO/WおよびW/O液滴の破壊完了迄の時間であり判

定は明確にできた。実用上もプロセス内が、試験に使用した振とう器以上に激烈であるとは信じられない。以上の理由で、これ以外の方法の検討の必要性は感じなかった。

#### 8.1.4 ウラン抽出・逆抽出挙動の測定

実際との対比を言うときは、今回実施の条件だけでは不充分なことはあきらかである。問題はプロセス内でどの部分が抽出あるいは逆抽出のネックになっているかであろう。それと試験方法としての簡便性、理論的検討の可能性などとのバランスで考えなければならない。今回提出の方法は微量不純物との対応性が問題であったので、条件をなるべく簡素とし、添加物の影響が検出されることを第一義に考え、それに出来るだけ実際を加味するよう考えた。しかし対応するのは第2サイクルのウラン濃度の稀薄な部分の抽出と逆抽出で、ウラン濃度が濃厚な場合とか核分裂物質が混入している場合にも直接的な対応関係を求めるのはむつかしいであろう。装置、実験法の再現性あるいは精度に対する検討を実施する余裕はなかったが、試験法として採用するには欠かせない検討である。また本文中に指摘しているように、みかけの物質移動係数が実はウラニル・イオンとその錯体の平衡関係の問題である可能性があるので、今回は検討対象から外した有機相内化学平衡について追加検討すべきである。

#### 8.1.5 ルテニウム分離能力の測定

ニトロシルルテニウム錯体の安定性については一応の実験的証明を受けたが、完全とは言えないので、試験法として採用するには更につっこんだ検討が要る。それには結局この錯体を構成する各種の化合物それぞれの分析が必要になる。40種近くも数えられている化合物を分析することはかなり困難と思わねばならないが、一旦確立出来れば、今迄不明点の多かったプロセス内のルテニウムの挙動をかなりに解明できよう。これはニトロシルルテニウムと総称される化合物の分配係数は広範囲に分布していて、最大と最小の比は2桁以上になることを考えると理解できる。

次に有機相の分析法の確立がある。その精度次第であるが、ことに逆抽出の分配に関する知見は著しく改善されるであろう。その精度が高くなとも、少なくとも水相の分析値による結果を確証できることは大きい。

## 8.2 TBP品質管理に関する問題点と今後の検討方針

一般には以上の結果は、TBP工業製品の受入検査あるいはプロセス運転管理用の品質試験法として直接の応用が可能なものである。実際にテストした試料は僅か3種類であったので、工業製品に起りうべき問題は、この試験法で全て網羅し尽したかどうかは不明であるが、動燃事業団殿の長年の経験から選ばれたサンプルなので、それに近いと考えるなら、あとは、これをいかに絞り込み、有効化するかである。今回の試験的応用で明確に有効と判断できたのは、組成分析、ウラン抽出・逆抽出挙動の測定およびルテニウム分離能力の測定であった。ただ判断水準としていくらに取るかは、プロセスとの対応関係が現時点では明確ではないので何も言えない。これに関しては今後鋭意データを重ねればよい。

## 第9章 総 括

経験的に Purex 抽出サイクルの除染能力は、系内の溶媒性能により大きく変化することが古くより判っている。それは新溶媒についても言えることで、98.5%以上の純度を持つTBP 工業製品でもメーカーによる差が見られると言う。この報告はその原因を組成面と物性面から解明すべく行なった研究の内容である。

### (1) 基礎物性

まず動燃事業団殿より提供された3種の工業製品 TBP-A, B, C の基礎物性を比較した。基礎物性とは比重びん法による比重、毛管粘度計法による粘度、ドヌイ表面張力計による界面張力、ガスクロマトグラフ法による TBP 純度および DBP 含有量である。DBP はサンプルをジアゾタンによりエステル化したのち炎光光度検出計(FPD)付のガスクロマトグラフによって測定した。この方法は昨年来我々の手により開発中の方法である。実験法としては液液間の界面張力測定に困難を感じた以外は特別の問題を生じなかった。TBP 純度と DBP 含有量の間には後述の興味ある差異が見られた。

### (2) 不純物の調査および試験試料の作成

試供試料の分析は主としてガスクロマトグラフィー(GC)-マススペクトロメトリー(MS)により実施した。同定可能と考えた3つのピークの内、ガスクロマトグラムに早くでてくる二つはフラグメンテーションに対する考察からリン酸ジブチル=イソブチル(DNB1B)、リン酸ジブチル=1-メチルブチル(DNB2P)と同定した。これは後述の合成品によって証明された。しかし高沸点の第三ピークは完全には解明出来なかった。一応高級リン酸エステル系物質と考えたが、含有量 200 ppm 弱の微量成分なので、真空蒸留程度の濃縮では限界があり、今後薄層クロマトグラフィーなどをを使った単離が望まれる。調合試料用のモデル化合物にはリン酸トリス(2-エチルヘキシル)(T2EH)を選んだ。DBP は A, B, C の順に多く(最大 150 ppm) なる。DNB1B と同定された不純物は A と B ではほぼ等量の 0.2%、C はその倍量である。C には更に DNB2P の 0.8% と先述の 200 ppm 程度の不明成分が検出される。同定不可能な微小成分はなお若干存在する。T2EH には市販品が利用できたが、残りの二つにはなかったので、合成した。合成法は三塩化リンより出発し、中間物質の一塩基性酸性亜リン酸エステルを塩素で酸化する。このあとリンに結合する塩素をイソブタノールあるいは 2-ペンタノールと反応させてアルキル基が異なるエステルを作るが、前者はともかく後者は文献の一般的方法ではきわめて収率が低く必要量が得られなかった。しかしこの問題は塩酸捕促剤をピリジンからトリエチ

レンジアミンに変更することにより解決された。不純物各 1 種を含む濃度 2 水準の TBP との調合溶液を作り、以下の試験に供した。

### (3) 相分離時間

ウラン濃厚溶液との振とう後の相分離時間は B, A, C の順に長くなる。振とう時両相は細かくいりまじるが、所謂エマルジョンからは程遠い。この相分離時間は O/W または W/O 液滴が破壊して元の二層に回復する時間である。硝酸水溶液あるいは炭酸ソーダ水溶液では殆ど差がなく、また調合試料間の相違もわずかであった。この分離時間に影響の大きいと考えられる第 1 の物性は液液間の界面張力であるが、その信頼できる測定ができなかったために、相関関係に対する作業は今後に持越された。

### (4) ウラン抽出・逆抽出挙動とルテニウム分離能力

調合試料と A, B, C のウラニル・イオン移動速度係数とルテニウム分配係数を測定した。前者は有機相と水相が界面を作る長円筒形の攪拌槽に、それぞれの相を攪拌する 4 枚羽根攪拌翼を装備した実験設備により測定した。後者は通常の分液ろうと振とう法による測定である。ウラニル・イオンの分析にはジベンゾイルメタンを発色試薬とする可視吸光分光法を用いた。ルテニウム分析には原子吸光法を用いた。ルテニウムの分配実験用の試料にニトロシルルテニウム錯体と総称した錯体混合物を用いた。この錯体は我々の Fletcher 改良法により調製された。一旦錯体母液を作り、これを一貫して使用した。そのため母液の安定性を可視スペクトルおよび原子吸光度から確認した。ここに言うルテニウム分配係数はこの錯体混合物の見かけのそれである。今後広く応用できる分配係数とするために、ルテニウム各組成の分離分析の確立が望まれる。不純物の影響はウラニル・イオンの抽出速度係数とルテニウムの抽出・逆抽出分配係数のいずれに対しても DNBIB は増大方向に働き、残りの二者は減少させる。DNB2P よりも T2EH のほうが効果は大きい。逆抽出速度係数にはほとんど影響が出なかった。ここに言う速度係数は真の移動係数と有機相中の化学平衡定数を含んだものである。後者の影響が大きいことが想定された。以上により、A, B, C の示す抽出性、逆抽出性が定性的には理解できる。

### (5) 品質管理への応用

今回研究した内容の内、ガスクロマトグラフ法による不純物分析、ウラン抽出・逆抽出速度の測定、ルテニウム分配係数の測定は、今 TBP 品質管理に直接応用できる方法である。ただ前章にまとめた通り、方法としての確立には、まだ多くの積残された問題がある。またその一方で、品質管理基準の数字をどう取るかと言うプロセスとの対比を必要とする問題もある。更に

今迄は触れなかった、その他の方法たとえばルテニウム分配係数に対する Zr 値や Hf 分配係数の共用あるいは選別にあたっての、めいめいの価値づけなども、仕上げるための逃れられないワン・ステップであろう。

## 謝　　辞

この報告の作成にあたり、動力炉・核燃料開発事業団殿には格別のご協力とご指導を賜った。ことに再処理工場技術開発部技術課の方々には、懇切な教示をいただいた。また帰化分析センター藤本武利および岸和田侑の両氏には第6章に関し多大のご尽力をいただいた。付記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 最新ガスクロマトグラフィー、舟橋渡、池川信夫、臼井浩、吉富和彦：広川書店、Ⅱ応用編、第13章脂肪酸(1977)
- 2) ガスクロマトグラフィー、荒木峻：第3版、東京化学同人、東京、p. 111 (1981)
- 3) セル内溶媒分析装置の設計研究、志賀周二郎、芦田啓次、山本征也、大垣雄二：PNC-ZJ 199 85-02 (2), p. 61 (1985)
- 4) 実験化学講座 19、日本化学会編：丸善、東京、p. 206 (1957)
- 5) Esters containing Phosphorus. Part I., H. McCombie, B. Saunders, G.J. Stacey : J. Chem. Soc., 1945 pp. 380- 382.
- 6) Mass transfer during single drop formation, A. T. Popovich, R. E. Jervis, O. Trass : Chem. Eng. Sci., Vol. 19, pp. 357- 365 (1964)
- 7) Drop Formation Mass Transfer, S. M. Rajan, W. J. Heideger : AIChE J., Vol. 17, No. 1, pp. 202- 206 (1971)
- 8) Liquid / Liquid-Mass Transfer at Swarms of Droplets : Kinetics of Mass Transfer, in the System Uranyl nitrate, Nitric Acid, Tributylphosphate, W. Nitsch, U. Schuster. Separation Sci. Technol., Vol. 18 No. 14 & 15, pp. 1509- 1533 (1983)
- 9) Mass Transfer During Drop Formation, W. J. Heideger, S. E. Dubois : AIChE J., Vol. 31, No. 3, pp. 483- 484 (1985)
- 10) 化学工学便覧、化学工学協会：新版、丸善、東京、pp. 817- 819 (1958)
- 11) Nuclear Chemical Engineering, M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi : 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, p. 502 (1981)
- 12) 化学工学便覧、化学工学協会：改訂三版、丸善、東京、pp. 482- 487 (1968)
- 13) JIS M 8402 (1977)
- 14) Colorimetric Determination of Traces of Metals, E. B. Sandell : 3rd Ed., Interscience, p. 908 (1959)
- 15) K. Motojima, et al. : Anal. Chem., Vol. 32, p. 1083 (1960)
- 16) C. A. Francois : Anal. Chem., Vol. 30, pp. 50- 54 (1960)
- 17) D. A. Johnson, T. M. Florence : Anal. Chim. Acta., Vol. 53, pp. 73- 79 (1971)
- 18) P. Pakalns : Anal. Chim. Acta., Vol. 69, pp. 211- 215 (1974)
- 19) T. P. Lynch, A. F. Taylor, J. N. Wilson : Analyst, Vol. 108, pp. 470- 475 (1983)
- 20) 大西寛、樋田行雄：分化、Vol. 14, pp. 1141- 1146 (1965)

- 21) 分析化学便覧、日本分析化学学会編：改訂3版、丸善、東京、p. 201 (1981)
- 22) 原子炉化学、内藤 翱：下巻、東大出版、東京、p. 178 (1978)
- 23) ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学、吾勝永子：JAERI-M 9159, p. 2 (1981)
- 24) J. M. Fletcher, I. L. Jenkins, F.M. Lever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd : J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 1, pp. 378- 401 (1955)
- 25) 高速炉燃料再処理装置材料の選定試験、三木他 : PNC-ZJ- 199- 85- 18(1) p. 28. (1985)
- 26) Untersuchung der strahlenchemischen TBP-Zersetzung unter den Bedingungen des Purex-Prozesses, R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz : KfK 3639, Kernforschungs-zentrum Karlsruhe, pp. 25- 33, Dez. (1983)
- 27) Untersuchung der Zersetzungprodukte im System 20% Vol. Tributylphosphat - Dodekan-Salpetersäure, II. Produktanalyse, R. Becker, L. Stieglitz : KfK 1373, Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, pp. 36- 37 Nov. (1973)

## 付録 一 ウラン分析法

### 1. はじめに

本研究のように、100 ppmまでのウラニルイオン  $\text{UO}_2^{2+}$  を含む多数の試料を迅速に定量を行なおうとするとき、まず頭に浮ぶのは、光分析法である。そのうちけい光法、けい光X線法は試料が液体であるため不適である。従って吸光光度法か発光分析法である。そのなかから筆者らは、設備上の制約も考えて可視分光吸光光度法を選んだ。可視分光吸光光度法にも、試料の特徴に対応して多くの方法が提案されている。それぞれの特徴には、溶液が水性か非水性であるかの区別、濃度、妨害イオン等の種類などがからんでいる。

本研究に使用する系は、TBPードデカン／硝酸中の不純物を考えなくてよいウラニルイオンで、試料としては最も単純である。従って、方法の選択は、試料濃度のみから考えればよい。また妨害イオンを除去するための抽出操作がある場合は、これを省略できることは当然である。ここにあげる諸方法は、当然動燃事業団殿では熟知されていると思うが、必ずしも筆者らが採用しようとする方法が、細部にわたって動燃事業団殿の方法と一致はしないであろうし、検討対象も異なるので、あえて本節を記載することとした。

### 2. 可視吸光光度法のレビュー

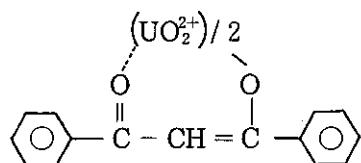
Table 付-1に文献調査の結果を要約した。発色試薬の種類に応じて測定できるウラン濃度が大幅に変化することがわかる。ここにあげた6種の発色試薬の他にも、文献14)には2-アセトアセチルピリジン法、シアノ化鉄法、メルカプトアセテート法、8-ハイドロキノリン法、あるいはモリン法その他が記載されている。またマラカイトグリーン法<sup>19)</sup>やクロロスルフォナゾ法<sup>20)</sup>あるいはPAN法<sup>21)</sup>やアルセナゾI<sup>21)</sup>法も検討されていると云う。しかしここでは深くは検討しなかった。妨害イオンは、この際は考慮の必要がないが、将来の可能性を考えて簡単にレビューしてある。これらはもちろん全元素について実験された結果ではなく、ある視点—大部分がウラン鉱石の不純物と云う視点—から実験された結果である。従って再処理への応用を考えるときは、核分裂物質を始めとする諸元素イオンの妨害について、かなり検討を追加せねばならないだろう。表中にある測定中心濃度は、吸光度  $E = \log I_0/I$  の相対誤差が最小となる  $E = 0.434$  におけるウラン濃度(w/v)で、感度よりベル則を前提に計算した。但しセル長は1 cmとした。

高濃度相が100 ppm程度で、分配比が1:60<sup>22)</sup>程度であるなら、この実験では、ジベンゾイルメタン法と過酸化水素法又はチオシアノ化アンモン法の2法を使うのが適當だろう。

### 3. ジベンゾイルメタン法によるウラン水溶液の分析<sup>14)</sup>

ウラン(VI) 0.01 ~ 0.2 mg を含む試料の酸性溶液 5 ~ 10 ml に、95% エチルアルコール 28 ml を加える。水により全容を 40 ~ 45 ml とする。pH メータを使って pH を 2 ~ 3 に調整する。正確に 1% ジベンゾイルメタンアルコール溶液 1 ml を加える。混合後 pH を 7 にし、発色させ定容フラスコで 50 ml に希釈する。試薬ブランクに対する 400 nm の吸光度を計る。色は安定で、吸光度はウラン濃度に比例している。

発色錯体構造式



### 4. 過酸化水素法によるウラン水溶液の分析<sup>14)</sup>

ウランの 0.05 ~ 2 mg を含む試料溶液に 10% 炭酸ソーダ溶液 5 ml、10% カセイソーダ 1 ml および 3% 過酸化水素水 2 ml を加える。この調整で pH が 12 以上になっているはずであるが、試料が強酸性の場合はアルカリ量を増加する必要があるかも知れない。この点は予めチェックする。全量を水で 25 ml とする。同様のブランク溶液に対して 370 ~ 400 nm の吸光度を測定する（感度は低波長側で高いが、試薬による吸光も増大する）。もし炭酸ガスの吸収による pH の低下がなければ発色は安定で 1 日又はそれ以上もつ。色強度は分光光度計を用いれば、濃度に比例する。

発色種:  $\text{U}_2\text{O}_{16}^{2-}$ ,  $\text{UO}_6^{4-}$  及び  $\text{UO}_4^{2-}$  主体の Peruranates

※注意) 有機物質は塩基性媒体中で吸光することがある。微量の溶解有機抽剤 (TBP / ドデカン) の影響も一応はチェックしておく必要がある。

### 5. チオシアノ化アンモン法によるウラン水溶液の分析<sup>14)</sup>

試薬 硝酸アルミニウム

結晶水を含む試薬級特硝酸アルミニウム 1880 g を水 500 ml に加温しながら溶解する。冷却後 1 : 1 アンモニア水 200 ml を徐々に加え沈殿が溶解するまで攪拌する。室温に冷し全体を 2 l とする。

チオシアノ化アンモン

チオシアノ化アンモン 46 g に L-アスコルビン酸 2 g を加え、体積比 11 : 4 のブチルセロソルブー水混合液に溶かして全体を 150 ml とする。

試料水性溶液 3 ml を硝酸又はカセイソーダで pH 0 ~ 3 に調整し、上記硝酸アルミニウム溶液 15 ml を加える。MIBK 20 ml と 2 分間振とうする。遠心分離により相分離する。有機抽出物 10 ml にチオシアノ化アンモン溶液 15 ml を入れ、混合し 375 nm で試薬ブランクに対する吸光度を測定する（吸光度が 1 を超えるときは 420 nm）。色強度は 15 分の間に一定値になり 48 時間は不変である。吸光度はウラン濃度に比例する。

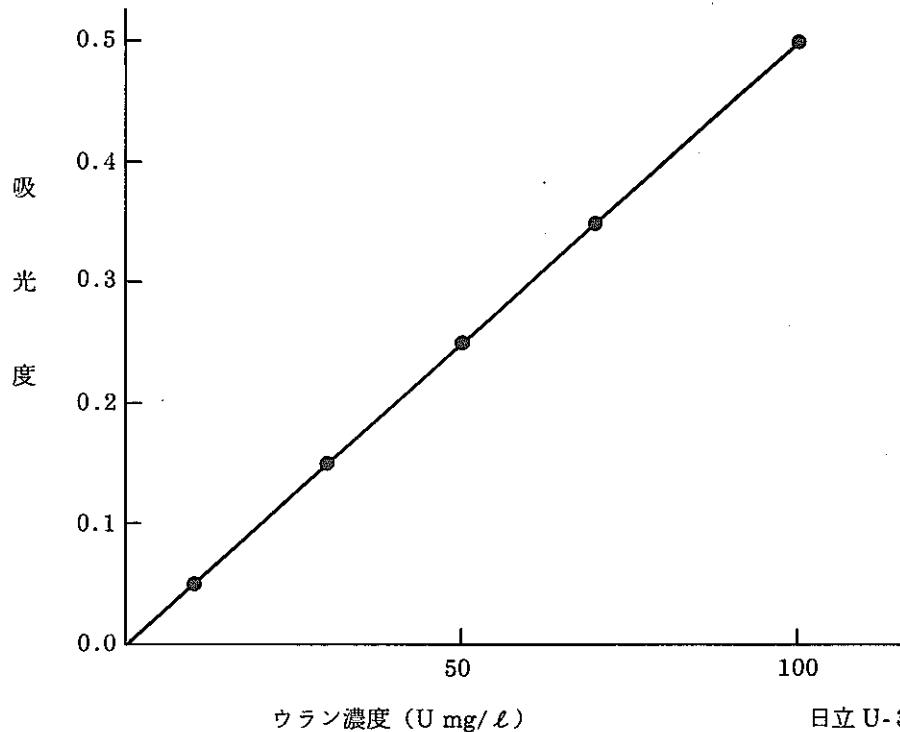
発色原子団  $\text{UO}_2(\text{CNS})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{CNS})_2$ , 及び  $\text{UO}_2(\text{CNS})^-$

## 6. ジベンゾイルメタン法による有機相中のウランの分析

ウラン 0.01 mg ~ 0.1 mg を含む試料 1 ml をマイクロシリングを用いて正確に 10 ml 定容フラスコに採取して、ジベンゾイルメタン溶液を加えて発色させ、全量を 10 ml にする。攪拌後 10 分以上放置したのち、波長 420 nm、セル 10 mm で試薬ブランクに対する吸光度を測定する。

試薬 ジベンゾイルメタン溶液の調製

- ① ジベンゾイルメタン 0.5 g をピリジン 250 ml に溶解する。
- ② 硝酸マグネシウム 6 g を純水 50 ml に溶解する。
- ③ EDTA 7 g を純水 50 ml に溶解する。
- ④ ①、②、③ を混合して純水で全容を 50 ml に希釈する。



日立 U-3200

Fig. 付-1 ウラン分析に用いる検量線

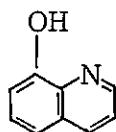
Table 付-1 ウランの吸光光度法分析

引用番号	発色試薬	発色条件	測定波長(nm)	感度 $\mu\text{g}/\text{cm}^3 / 0.001\text{吸光度}$	測定中心 <sup>*1</sup> 濃度(ppm)	試料量(mg)	妨害イオン	備考
13, 14	過酸化水素	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ~ NaOH, pH 12	390~420	0.25	110	0.5~10	Cr <sup>6+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , V <sup>5+</sup>	
14	チオシアノ化アンモニウム	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , pH 0~3 MIBK	375 or 420	0.09	39		Hg <sup>2+</sup> , Zr, V <sup>4+</sup>	
15	キノリノール <sup>*2</sup>	pH 7.5~8.5, CHCl <sub>3</sub> 抽出, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 逆抽出示差法	380	0.033	14	0.02~0.4	Th, Y, ランタノイド	EDTA抽出で妨害イオン除去可
14	ジベンゾイルメタン <sup>*3</sup>	pH 6.5~8.5	395	0.013	6	0.01~0.2	重金属イオン, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 他	
16		pH adjust, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> TBP-イソオクタン抽出液	410			0.05~0.5	Bi <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> ,	
17	5-(ジエチルアミノ)-2-(5-ブロモ-2-ビリジルアゾ)フェノール <sup>*4</sup>	pH 7.85, エタノール	578	0.003	1.3	0.0005~0.1	Zr, Th, PO <sub>4</sub>	妨害イオンは抽出除去で逃げる
18		Solid のテフロンボンベ溶解				0~0.2	Zr, B, La, Cr, V	U鉱石, 妨害イオン抽出除去
19		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> TBP/C <sub>8</sub> 抽出				1~20 ppm		FIA法
20	アルセナゾⅢ <sup>*5</sup>	HCl-Zn還元, 乾固, 溶解	665	0.002	0.9	0.003~0.03	Zr, Th	しうう酸マスク法

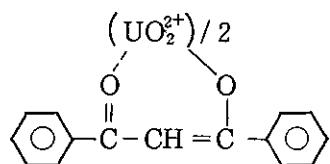
註)

※ 1. 吸光度  $E = \log I_0 / I$  の相対誤差が最小となる  $E = 0.434$  におけるウラン濃度 (w/v)  
で、感度よりベール則前提に計算した。セル長 1 cm

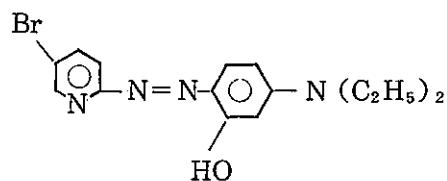
※ 2. 8 - quinolinol



※ 3. dibenzoylmethane (構造式は  $\text{UO}_2^{2+}$  との錯体)



※ 4. 2 - (5 - bromo - 2 - pyridylazo) - 5 - diethylaminophenol (Br - PADAP)



※ 5. arsenazo III  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$