

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

TBP / 硝酸系におけるルテニウムの抽出挙動

Study on the Extraction of Ruthenium-Nitrosyl Complexes
from $UO_2(NO_3)_2$ -3N HNO_3 by 10 to 20 % TBP/n-Dodecane.

November 1970

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR AND NUCLEAR EUFL

DEVELOPMENT CORPORATION

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

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

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

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

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation,
Tokai, Ibaraki, Post No 319-11, Japan.

TBP / 硝酸系におけるルテニウムの抽出挙動

2001. 6. 20
変更表示

坪 谷 隆 夫 (技術部開発研究室)

広 木 俊 男 (")

星 野 忠 也 (")

要 旨

高速実験炉の使用済炉心燃料を動燃 Purex 工場において 10% TBP/n-Dodecane 抽出系で処理する場合のルテニウムの挙動をトレーサーレベルで検討した。

再処理工程におけるルテニウムの問題は供給液中のルテニウムの様々な錯体がわずかな溶液条件のちがいにより異なった組成で存在し、それぞれの錯体が異なった抽出挙動を示すことによって、ルテニウムのウラン、プルトニウムに対する除染率が制御されにくいところにある。したがって、それらの錯体が個々に示す抽出挙動を理解することが重要である。そこで、ここでは高抽出性錯体に注目し、再処理工程の主成分であるウラン、硝酸系において、その抽出係数を検討した。その結果、硝酸ウラニル-3 規定硝酸溶液から 10 ないし 20 v/o TBP/n-Dodecane に抽出される高ニトラト錯体およびジニトロ錯体の抽出係数 (E) は遊離の TBP 濃度 ($[TBP]_f$) と著るしく高い相関性を有し、その関係式は次の通りであった。

$$\log E_{D_{34}} = 2.37 \log [TBP]_f + 1.19 \sim \text{高ニトラト錯体 (D}_{34}\text{)}$$

$$\log E_{D_I} = 2.27 \log [TBP]_f - 0.24 \sim \text{ジニトロ錯体 (D}_I\text{)}$$



Study on the Extraction of Ruthenium-Nitrosyl Complexes
from $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{N HNO}_3$ by 10 to 20v/o TBP/n-Dodecane.

Takao TSUBOYA

Toshio HIROKI

Tadaya HOSHINO

Abstract

Study on the behavior of ruthenium in the extraction step with the extractant of 10 to 20v/o TBP (Tri-n-Butyl Phosphate)/n-Dodecane have been carried out.

The problem arising from ruthenium in the Purex Reprocessing Process lies in the fact that the composition of ruthenium complexes in the feed solutions may be variable with the slight different conditions and their behaviors in extraction steps differ from each other, therefore it is difficult to control the decontamination factor of ruthenium in the extraction process. Consequently, it is very important to clarify their individual properties under the various conditions of the extraction.

This report is described about the extraction coefficients (E) of extractable ruthenium complexes in uranyl nitrate-nitric acid solutions, and the following results were obtained.

Only higher nitrate complexes and di-nitro I complex (designated by D. Scargill, et al.) are extractable from the aqueous phase of considerable extent of uranyl nitrate concentration and 3 N nitric acid by 10 to 20v/o TBP/n-Dodecane.

Their extraction coefficients depend strictly on the free TBP concentration ($[\text{TBP}]_f$) and their relations are as follows:

$$\log E_{D_{34}} = 2.39 \log [\text{TBP}]_f + 1.09 \quad \text{for higher nitrate complexes (D}_{34}\text{).}$$

$$\log E_{D_1} = 2.27 \log [\text{TBP}]_f + 0.24 \quad \text{for di-nitro I complex (D}_1\text{).}$$

Technology Division,

Tokai works,

PNC,

TOKAI

November, 1970

TBP/硝酸系におけるルテニウムの抽出挙動

目 次

1. ま え が き	1
2. 実 験	2
(2-1) 準 備	2
(2-2) 抽 出 実 験	5
3. 結 果 と 考 察	6
(3-1) 遊離TBP濃度の決定	6
(3-2) ニトラト錯体の抽出性	7
(3-3) ニトロ錯体の抽出性	9
4. ま と め	10
5. 文 献	11

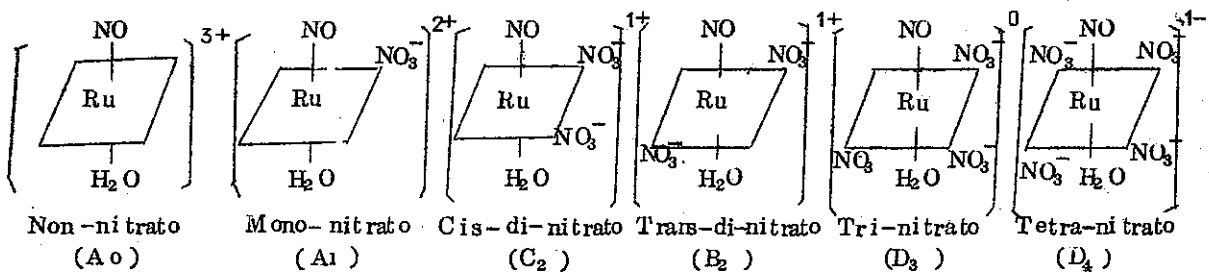
1. ま え が き

高速炉（燃料 80%UO₂ - 20%PuO₂ , 燃料度 10 0,0 0 0 MWD/T）計画の進展にともない、その使用済燃料の再処理には、高プルトニウム濃度、高燃焼度燃料に適合した方法の確立が必要となる。われわれの計画では、高速実験炉用燃料の再処理は PNC-purex plant（硝酸 - 3 0 % TBP/n-Dodecane 抽出）に多少の変更を加えておこなう予定である。その場合、炉心燃料のみを処理するケースおよび混合処理のケースがあるが、例えば前者の場合には、溶解槽、調整槽等の臨界性や、プルトニウム精製サイクルの容量から燃料処理能力は軽水炉燃料の場合約 1/20 に低下させる必要がある。したがって溶媒抽出工程に供給される溶質、特にウラン濃度は著しく低下し、軽水炉に適当な 3 0 % TBP/n-Dodecane を有機相としてそのまま使用すると、抽出目的成分であるウラン・プルトニウムのほかに、核分裂生成物（FP's）の抽出による除染係数（DF）の低下がおこると予想される。そこで、ウラン・プルトニウムを有機相に抽出し、FP's と分離することを目的とする主工程第 1 サイクル（共除染サイクル）は抽出成分の損失がおきぬ程度に抽出剤濃度を下げ、抽出剤にこれら FP's の抽出される余地をなくせば、除染率を高く保つことができるはずである。このような観点から炉心燃料を対象としたケースにおいて、ウラン・プルトニウム抽出に関しては抽出剤濃度を 3 v/o, 10 v/o とした場合の抽出データを集積解析したところ現在までにウラン・プルトニウムの抽出という点については、共除染サイクルのミキサーセトラの流量比を適当に変化すれば、TBP濃度を 1 0 % に低下しても廃液へのウラン、プルトニウム損失はあまり考えなくともよいと結論されている。

一方、FP's の中で比較的長い半減期を有する¹⁰⁶Ru (t_{1/2} = 1.0 yr) は抽出工程に二つの問題を提示している。まず、PNC-plant におけるような条件では⁹⁵Zr と同様比較的高い抽出性を有する点と、次に工程中の除染率の再現性にとほしい点である。それらの要因としては、処理供給液には TBP に対して高い抽出性を示す、Higher-nitrate-complexes*〔Tri-nitrate-nitrosyl complex(D₃), Tetra-nitrate-nitrosyl complex(D₄)〕が存在すること、

*ルテニウムは六配位錯体を作り、特に硝酸溶液における錯体の構造式は次の様に考えられている⁽⁶⁾

・ニترات・ニトロシル錯体



また、これらの Higher-nitrato complexes* と平衡に存在しうる Lower-nitrato-complexes* [Trans-di-nitrato-nitrosyl complex(C₂), Cis-di-nitrato-nitrosyl complex(B₂), Non-and mono-nitrato-nitrosyl complex(A)] や、さらに Nitro-nitrosyl complexes* などの非抽出性、低抽出性錯体が共存し、実際にはこれらの供給液における存在比が様々であることがあげられている。(1)~(4)

したがってルテニウムの抽出性の検討に際しては、これらの各錯体を分離することが必要であり、その方法として、陽イオン交換法⁽⁵⁾、アミン抽出法⁽²⁾、逆相ペーパークロマトグラフ法^{(5),(6)}などがすでに利用されている。

TBP-硝酸系におけるルテニウムの抽出性については種々のデータがあるが、各錯体を分離して、それぞれの錯体について、硝酸ウラニル濃度による抽出性の変化を調べた例は見当たらない。このような検討は、ミキサーセトラーにおけるルテニウム挙動の解析の基礎データを提供するものとして重要であるので、検討を進めてきた。

ここではルテニウムの除染にもっとも重要な共除染サイクル-Extraction 1(硝酸3規定)におけるニトラトおよびニトロニトロシル錯体の抽出性についてドデカン希釈 10~20 v/o TBP を有機相、ウラニルイオンを 0~100.0 μg/l 含む 3 規定硝酸を水相とした系で検討し、ルテニウム抽出における再現性の問題と、10 v/o TBP 系における抽出性について得られた結果を報告する。

2. 実 験

(2-1) 準 備

(2-1-1) 溶 液 調 整

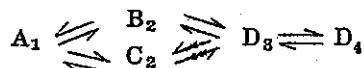
TBP(Tri-n-butyl phosphate)/n-Dodecane TBP は試薬特級をアルカリ性浴-水蒸気蒸留法⁽⁷⁾により精製し、n-Dodecane は丸善油製のものを蒸留し、203°~225°C 留分を使用した。精製した TBP および n-Dodecane から 10, 15, 20 v/o Wet-TBP/n-Dodecane (ドデカン希釈 TBP の容積比) を調整した。なおこの TBP は精製操作により水で飽和 (58g of H₂O/l of TBP)⁽⁷⁾ され TBP の真の濃度は 9.4, 14, 19 v/o TBP/n-Dodecane となる。

*ニトロ-ニトロシル錯体

構造式はまだ確からしい型でえられていないが分子式は次の形が与えられている。

- 1) Dinitro-nitrato complex (neutral or anionic).....(Dinitro-I)
 $(Ru(NO)(NO_2)_2(NO_3)(H_2O)_2)$
- 2) Dinitro-complex(cationic)(Dinitro-II)
 $(Ru(NO)(NO_2)_2(H_2O)_3)^+$

・なお、ニトラト-ニトロシル錯体間の平衡には次のような関係があると考えられている。



硝酸ウラニル・硝酸(3規定)溶液

水はイオン交換水，硝酸はJIS特級，ウランはreactor-gradeを使用した。これらを用いて，硝酸ウラニル0~100 gu/ℓ，硝酸3規定溶液を調整した。

(2-1-2) ウラン，硝酸定量方法の検討

ウラン：TBP相，ならびに水相中のウランはDBM(Di-benzoyl-methane)直接吸光度法によった。

硝酸：TBP相，ならびに水相中の遊離硝酸は共存するウランをフッ化カリウムでマスクしたのち，アルカリ中和電位差滴定法を採用した。

DBM-直接吸光度法 DBM-ピリジン水溶液(DBM 1g, ピリジン500ml, 硝酸マグネシウム10.9g, EDTA-Na 12.5gを混じ水で1ℓに溶解希釈)10mlに試料~100μlを加え15分放置しDBM-ピリジン水溶液を対照にして430mμで比色する。

アルカリ中和電位差滴定法 0.2Mフッ化カリウム(JIS特級)(~PH7に調節)をマスキング剤として用い，苛性ソーダ標準液(シュレンゼン溶液から調整し，ソーダライムで外気と蔽断したもので電位差滴定する。電位差計にはHitachi-Hiranuma RAT101を使用し，終点付近はメーター感度を5倍にして終点を明示できるようにした。

(2-1-3) ニトラトニトロシル錯体原液の調製

RCC(The Radio-Chemical Centre, イギリス製)ルテニウム-106ニトラトニトロシル錯体-硝酸溶液をルテニウム濃度 5×10^{-4} mol/ℓ 硝酸濃度8Nになるように混じ，約1時間還留⁽⁹⁾し，のち室温に急冷し，冷暗所に保存した。なおルテニウムはアルカリ一過硫酸カリウム吸光度法⁽¹⁰⁾により定量し，ニトラト錯体であることは可視部の吸収スペクトル⁽⁹⁾により確認した。

(2-1-4) ニトロニトロシル錯体原液の調製

上述した方法で調整したニトラト錯体溶液を水で硝酸濃度3Nに希釈し60°~65℃にてNO-NO₂混合ガスを送気しニトロ化した。⁽⁴⁾⁽¹¹⁾約2時間断続して送気したのち，過剰に溶液中にある亜硝酸を空気を送り除き，冷却ののち冷暗所に保存した。ニトロ錯体であることはニトラト錯体同様，可視部の吸収スペクトル⁽⁴⁾により確認した。

(2-1-5) 錯体分離方法の検討~錯体分配実験予備検討

(2-1-5-1) 陽イオン交換樹脂法⁽⁵⁾

0~7℃に冷却した陽イオン交換樹脂カラムを用い0.05~4N硫酸によりクロマトグラム分離を試みFig. 1の結果をえた。

樹脂：Dowex 50W-x8 100~200 meshes 1 ml

カラム：0.3 cm φガラスカラム

試料：ニトラトまたはニトロ錯体・硝酸3N溶液(Ru: 5×10^{-5} mol/ℓ)を室温にて72時間以上静置した試料20 μl

分離条件：樹脂はH⁺型にととのえ，カラムを0°~7℃に冷却，試料を添加したのち，冷却した硫酸0.05Nから4Nに段階的に加えた。

10.5 mmHgの加圧下で操作し，分離液は尿素トレイに採取，β計測を行なった。分離液量は0.05N 2.7 ml, 0.2N, 1.0N各5.2 ml, 4N 6.5 mlである。

(2-1-5-2) 逆相クロマトグラフ法⁽⁵⁾⁽⁶⁾

TBP をしみこませた戸紙に試料をスポットし $0^{\circ}\sim 4^{\circ}\text{C}$ にて硝酸を上昇展開させルテニウムをクロマトグラムに展開した。その結果を Fig. 2 に示した。

この図において横軸右方ほど Rf 値は大きい。

口紙： Toyo No. 5 A (巾 1cm × 展開の長さ 9cm) をあらかじめ十分に乾燥させ、これを $15\text{v}/\text{oTBP}/\text{Toluene}$ に浸漬させたのち、温風にてトルエンを蒸発、除去させて用いた。この浸漬操作は使用直前におこなう。

展開槽： 口紙をつるし、展開液がその一端をぬらすことのできるガラスシリンダー。

試料： ニトратまたはニトロ錯体—硝酸 3N 溶液 ($\text{Ru} : 1 \times 10^{-7}\text{ml}/\text{l}$, 原液 $20\ \mu\text{l}$ を 3N 硝酸 1ml に希釈) を室温にて 72 時間以上静置した試料約 $0.5\ \mu\text{l}$ 。

展開条件： 展開槽中に硝酸溶液を入れ $0^{\circ}\sim 4^{\circ}\text{C}$ に冷却する。(このような錯体分離操作を低温下で行うのは、分離操作中における錯体平衡のずれを可及的に防ぐためである。) 口紙に試料をスポットし、展開する。展開時間約 30 分

展開のちたゞちに温風にて口紙を乾燥し、 3mm 巾に裁断しその各片について β 線計測を行なう。

(2-1-5-3) 錯体分離最適条件の検討

ルテニウム錯体のうち、TBP に抽出される傾向のつよい錯体は中性または陰性のトリニトрат錯体、テトラニトрат錯体およびジニトロ錯体である。したがって、これらの錯体は陽イオン交換では希薄酸によって容易に溶離されまた相互分離は困難であろう。また TBP で浸漬した戸紙による逆相クロマトグラム上では展開速度の遅い部分 (低い Rf 値) に存在するであろう。実際に、陽イオン交換では Fig. 1 のとおり、これらの成分が溶離している 0.05 規定硫酸の部分と比較するとトリニトратおよびテトラニトратの分離は勿論のこと、例えばニトрат錯体とニトロ錯体が共存している場合にはジニトロ錯体とこれらニトрат錯体を分離したり、同定することができないことを示している。

次に、逆相クロマトグラフ法での結果をみると、Fig. 2 から、ニトратまたはニトロ錯体の場合、それぞれの山が展開する酸濃度の増大につれて高い Rf 値へと移動している様子がわかる。 3.85 規定硝酸で展開すればニトрат錯体のうち、テトラニトратとトリニトратが明瞭に分離される。また 2.54 規定においてニトратとニトロ錯体のクロマトグラムを比較することにより、ニトロ錯体の展開でもっとも低い Rf 値を与えている部分は実は共存するトリまたはテトラニトрат錯体であることがわかった。同様にして 3.21 規定において両者を比較することによりニトратの場合のテトラおよびトリ錯体の山に次いで低い Rf 値を与える山は共存するニトロ錯体によることも示された。

これらの結果からニトラトまたはニトロ錯体の分離はそれぞれの展開酸濃度 3.85 規定または 2.54 規定とすることにより望ましい結果をうることができることがわかった。

このような分離条件において求められた各錯体の存在量と分析精度は Table 1 のようになる。その結果、テトラニトラト錯体の精度はひくく、これは主としてその錯体が高成分に比して存在量が少ないことに原因があると考えられる。また、トリニトラト錯体の場合やニトロ錯体の場合にはウランが共存していても標準偏差は 10% 以内におさえることができる。

(2-1-5-4) 錯体分配実験予備検討

分配実験等に供するルテニウム溶液は原液を希釈したり、原液と異なる硝酸濃度であったり、またウランを含んだりする。したがって錯体の組成は原液と異なる場合もある。そこで原液を実験溶液に希釈したのち、組成に変化がおこらなくなるまで放置し分配実験等に用いることがのぞましい。そこで原液（ニトラト錯体の場合は 8 規定硝酸、ニトロ錯体の場合は 3 規定硝酸溶液） $20 \mu\text{l}$ を 3 N 硝酸 1 ml に希釈し、冷暗所にて放置し適時に逆相クロマトグラフにより錯体組成を求めた。その結果、ニトラト錯体は 48 時間以降錯体組成の変化がみられず安定であり、ニトロ錯体は希釈直後から組成が一定であることがわかった。そこで、両者とも希釈ののち 72 時間放置して実験に用いることにした。

次にルテニウムを抽出する時に、水相と有機相の接触時間を検討する必要があった。ルテニウム錯体を抽出する場合には一般の抽出条件である抽出平衡到達に必要な時間両相を接触させる点と、抽出操作中に両相で錯体組成が変化せぬ様、短時間の接触で抽出を行なう点の二点を満す必要がある。種々の溶液で検討した結果、60 秒間両相を手動ではげしく振とう、接触させることにした。

また有機相中の錯体の分離は水相と全く同じ操作で逆相クロマトグラムに展開、解析できる。その一例を Fig. 3, Fig. 4. に示した。

(2-2) 抽出実験

(2-2-1) 10, 15, 20 v/o TBP/n-Dodecane-硝酸(3規定)系におけるウラン(VI)、硝酸の分配と遊離 TBP 濃度

あらかじめ 3 規定硝酸で平衡にした、10, 15, 20 v/o TBP/n-Dodecane 溶液と種々の濃度のウラン(VI)を含む 3 規定硝酸溶液を等量 30 分間、室温で接触させ、分離後、有機相、水相のウラン濃度および有機相の硝酸濃度を求めた。その結果は Table 2 に示した。

(2-2-2) 10, 15, 20 v/o TBP/n-Dodecane-ウラン(VI)-硝酸(3規定)系
におけるニトラトニトロシル錯体の抽出

(2-2-1) で述べた操作であらかじめ種々のウラン濃度の水相から有機相にウランを抽出したのち両相を分離しておく。次いで、水相 1 ml にルテニウム原液 20 μ l を加え、冷暗所にて 72 時間放置し、ニトラト各錯体の存在比 (fii) を逆相クロマトグラフ法により求めた。この溶液を先に分離した有機相 1 ml と 60 秒間、手動で振とう、3 分放置ののち両相から定量の試料を試料皿にとり乾固させ、 β 線計測を行ない抽出係数 E_{Ru} を求めた。また有機相からも水相同様、逆相クロマトグラムをえ、有機相の各錯体の存在比 (fio) を求めた。その結果は Table 3 にまとめた。

(2-2-3) 10, 15, 20 v/o TBP/n-Dodecane-ウラン(VI)-硝酸(3規定)系
におけるニトラトニトロシル錯体の抽出

(2-2-2) に述べたニトラト錯体の場合と全く同じ実験方法によった。その結果は Table 4 に示した。

3 結果と考察

(3-1) 遊離 TBP 濃度 [TBP] f の決定

Table 2 は Fig. 5 にまとめることができるが、さらに次式にもとずき遊離 TBP 濃度 [TBP] f ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$) を求め水相のウラン濃度との関係を示したものが Fig. 6 である。

$$[\text{TBP}] f = [\text{TBP}]_{\text{initial}} - \{2[\text{TBP}] \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + [\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3]\} \quad (1)$$

ここで、
 [TBP] initial : 有機相の TBP 濃度 ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)
 [TBP₂ · UO₂(NO₃)₂] : 有機相のウラン濃度 ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)
 [TBP · HNO₃] : 有機相の硝酸濃度 ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)

即ち、硝酸は、希釈された TBP に対し、次のように抽出される⁽⁶⁾⁽¹¹⁾



この式から次式を誘導することができる。

$$K = \frac{[\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3]}{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\text{TBP}] f} \quad (3)$$

ここで K : 平衡定数

[H⁺] : 水相の水素イオン濃度 ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)
 [NO₃⁻] : 水相の硝酸イオン濃度 ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$)
 [TBP] f : [TBP] initial - [TBP · HNO₃]

いま硝酸の抽出係数を E_H とすると

$$E_H = \frac{K_H(TBP \cdot HNO_3)}{(H^+)(NO_3)} \quad (4)$$

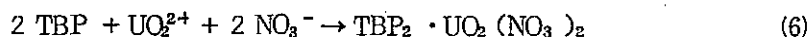
ここで E_H : 硝酸の解離定数

(4)式と(3)式より,

$$E_H = K \cdot K_H(TBP) f \quad (5)$$

(5)式より硝酸濃度が一定の場合には硝酸が $TBP \cdot HNO_3$ で抽出される時、硝酸の抽出係数 E_H と遊離TBP濃度には一次の関係が成り立つことになる。Fig. 7の硝酸に関するプロットはTable 2におけるウランを含みぬ結果より求めたもので、水相が3規定硝酸、有機相が10~20 v/o TBP系の場合によく一次の関係が成立つことを示している。

またウランについては硝酸溶液から次のように抽出されると考えられている。⁽¹³⁾



この場合は(3)式と同様に平衡定数 K は,

$$K = \frac{[TBP_2 \cdot UO_2(NO_3)_2]}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2 [TBP]^2 f} \quad (7)$$

ここで, $[UO_2^{2+}]$: 水相ウラニルイオン濃度 ($mol \cdot l^{-1}$)

いまウランの抽出係数を E_u とすると、水相で硝酸ウラニルが完全解離していると考えれば,

$$E_u = \frac{[TBP_2 \cdot UO_2(NO_3)_2]}{[UO_2^{2+}]} \quad (8)$$

(8)式および(7)式より

$$E_u / [NO_3^-]^2 = K [TBP]^2 f \quad (9)$$

したがって(9)式左辺 $E_u / [NO_3^-]^2$ と遊離TBP濃度との関係は対数図表上に勾配2の直線となって示される。Fig. 7のウランに関するプロットはTable 2から求めたもので、これと比較的よく一致する。これらの結果より今回の実験条件において遊離TBP濃度を(1)式から求められることがわかる。

(3-2) ニトラト錯体の抽出性

一般に全ルテニウム(gross ruthenium)の抽出係数 E_{Ru} 、対象とする錯体種 i の水相における抽出前の全ルテニウムに対する存在比 f_{ii} 、抽出された全ルテニウム中の錯体 i の存在比 f_{io} を実験から求め、また抽出前後において水相、有機相における錯体種の平衡のずれがなければ、錯体 i の抽出係数 E_i は(10)式で求められる。

$$E_i = \frac{ER_{ufio}}{(1+ER_u)f_{ii} - ER_{ufio}} \quad (10)$$

即ち; $E_i = [i]_{org}/[i]_{aq} \quad (10-1)$

$$[i]_{org} = [R]_{org}f_{io} \quad (10-2)$$

$$ER_u = [R]_{org}/[R]_{aq} \quad (10-3)$$

(10-3)式を(10-2)式に代入

$$[i]_{org} = [R]_{aq} \cdot ER_{ufio} \quad (10-4)$$

また $[i]_{aq} = [R]_{init}f_{ii} - [R]_{org}f_{io} \quad (10-5)$

一方 $[R]_{init} = [R]_{aq} + [R]_{org} \quad (10-6)$

但し $V_{org}/V_{aq} = 1$

(10-3)式を(10-5)式に代入

$$[i]_{aq} = [R]_{aq} \{ (1+ER_u)f_{ii} - ER_u \cdot f_{io} \} \quad (10-8)$$

(10-4)式, (10-8)式を(10-1)式に代入すれば

$$E_i = ER_{ufio}/(1+ER_u)f_{ii} - ER_{ufio} \quad (10)$$

$[i]_{org}$: 有機相における錯体 i の濃度 (抽出後)

$[i]_{aq}$: 水相 " (")

$[R]_{org}$: 有機相における全ルテニウム濃度 (")

$[R]_{aq}$: 水相 " (")

$[R]_{init}$: 水相における全ルテニウム初濃度 (抽出前)

V_{org} : 有機相容積

V_{aq} : 水相容積

ところで, Fig. 3 A によっても示されるように, ニترات錯体は3規定硝酸水溶液では90%近くが, いわゆる Lower nitrate complexesである。そしてこれは20v/o TBP/n-Dodecaneに対しても抽出性をほとんど示さない。そこでニترات錯体の場合に抽出性を検討するには Higher nitrate complexes (D_3, D_4) の挙動を求めればよい。Table 3 において第2欄はウランによるTBPの飽和度を示す。有機相のウランがTBPと錯体 $TBP_2 \cdot UO_2(NO_3)_2$ を形成するとして計算したものである。第4欄は水相における D_3, D_4 の抽出前の全ルテニウムに対する存在比, 第5欄は抽出後, 有機相に存在する全ルテニウムに対する D_4 ($D_3 + D_4$) の存在比である。有機相には D_4 のほか, 水相に5%程度共存したニトロ錯体が抽出されている。なお, 前述したように D_4 の存在比の測定は誤差が大きく有機相に抽出された D_3, D_4 を精度よく分離することは困難であり, 結局, それを一成分 D_{34} として一つの抽出係数 ED_{34} としてあらわし, それを第7欄に示した。この表から水相のウラン濃度に依らず D_{34} の存在量は全ルテニウムの10%程度であることがわかり, それらの抽出性はTBP濃

体はFig. 4Bからも明らかなように、一種類と推定されることから、それはニトロ錯体のうち、もっともTBP抽出性の高いDinitroI錯体であると考えられる。したがって、この実験で求められたニトロ錯体の抽出係数はDinitroI錯体の抽出係数(EDI)として示すことができる。Table4にまとめた結果から、抽出係数の著るしく小さい条件では、逆相クロマトグラム片の β 線計測が不可能であったので抽出係数を算出できなかつた。したがってEDIとウラン飽和度との関係を示したFig. 10にも十分なプロットが出来なかつた。しかしFig. 8との比較においてDinitroIはHigher nitrate complexesの抽出係数の1/10程度であることが明らかである。また[TBP]fとEDIとの関係を示したFig. 11において[TBP]fからEDIを推定する回帰線を求めると(12)式がえられる。

$$\log E_{DI} = 2.27 \log [TBP]f - 0.24 \quad (12)$$

(相関係数 $r : 0.936$)

この結果からDinitroI錯体の場合も、その抽出はHigher nitrate complexes 同様(1)式から求められる[TBP]fに極めて強い依存性を有することがわかつた。

4. ま と め

ウラン濃度を变化させた3規定硝酸水相から10~20v/o TBP/n-Dodecane 有機相へのルテニウムの抽出性は次のようにまとめられる。

- (1) TBP相に抽出される錯体はTrinitrato, Tetranitrato およびDinitroIが主体である。したがってルテニウムの抽出性はこれらの存在の割合によって著るしく異なる。
- (2) これらの抽出性錯体の抽出係数は遊離TBP濃度[TBP]fと密接な関係にありHigher nitrate complexes ($D_3 + D_4$) またはDinitroIの抽出係数と[TBP]fとは対数図表上にそれぞれ直線としてあらわせ、[TBP]fの増大とともにそれらの錯体の抽出係数はそれぞれ[TBP]f^{2.39}, [TBP]f^{2.27}に比例し増大する。

終りに、分析法の検討その他に協力頂いた当研究室根本慎一氏、初期の段階で指導を頂いた当事業所村瀬武男博士に感謝いたします。

5. 文 献

- (1) P. G. M. Brown and A. Naylov, *J. Appl. Chem.*, 10, 422 (1960)
- (2) D. Scargill, et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 161 (1965)
- (3) J. M. Fletcher and F. S. Martin, *A/Conf.*, P/436 (1958)
- (4) D. Scargill, R. J. W. Streeton and C. E. Lyon, AERE-R4786 (1965)
- (5) D. Scargill, AERE-R4583 (1964)
- (6) J. M. Fletcher, C. E. Lyon and A. G. Wain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1841 (1965)
- (7) K. Alcock, et al., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 39 (1956)
- (8) I. L. Jenkins and A. G. Wain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 28 (1956)
- (9) J. M. Fletcher, et al., *ibid.* 12, 154 (1959)
- (10) J. L. Woodhead, AERE-R3279 (1960)
- (11) P. G. M. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 13, 73 (1960)
- (12) H. A. C. McKay and T. V. Healy, *Progr. Nucl. Energy Series III, Process Chemistry* 2, 546 (1958)
- (13) K. Alcock, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 328 (1958)
- (14) E. Hallaba and R. Azzam, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 237, 177 (1968)
- (15) M. A. El-Guebeily, et al., *A/Conf.* 28/P/823 (1964)

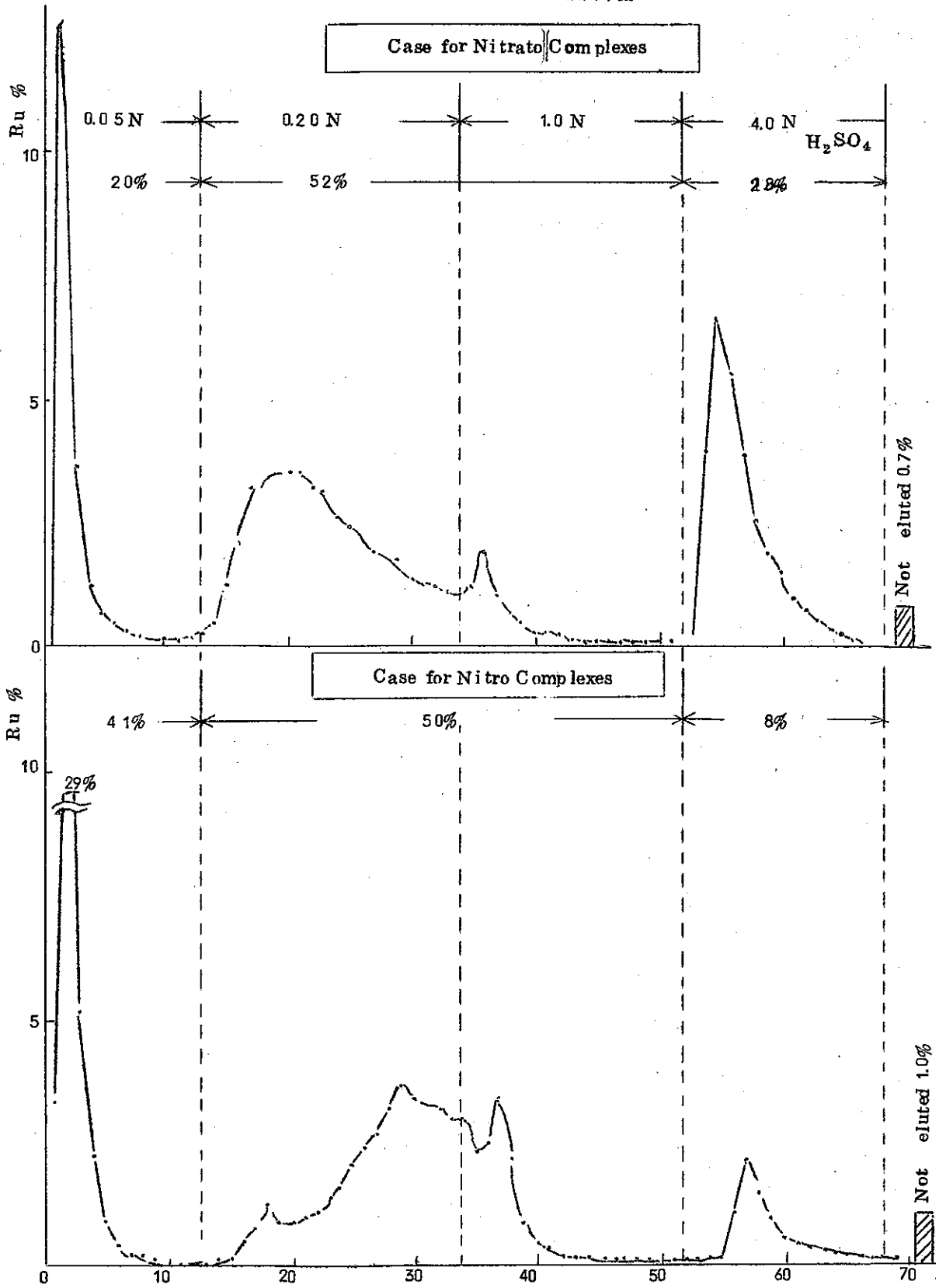


Fig. 1 Cation Exchange Separation of Nitro Complexes

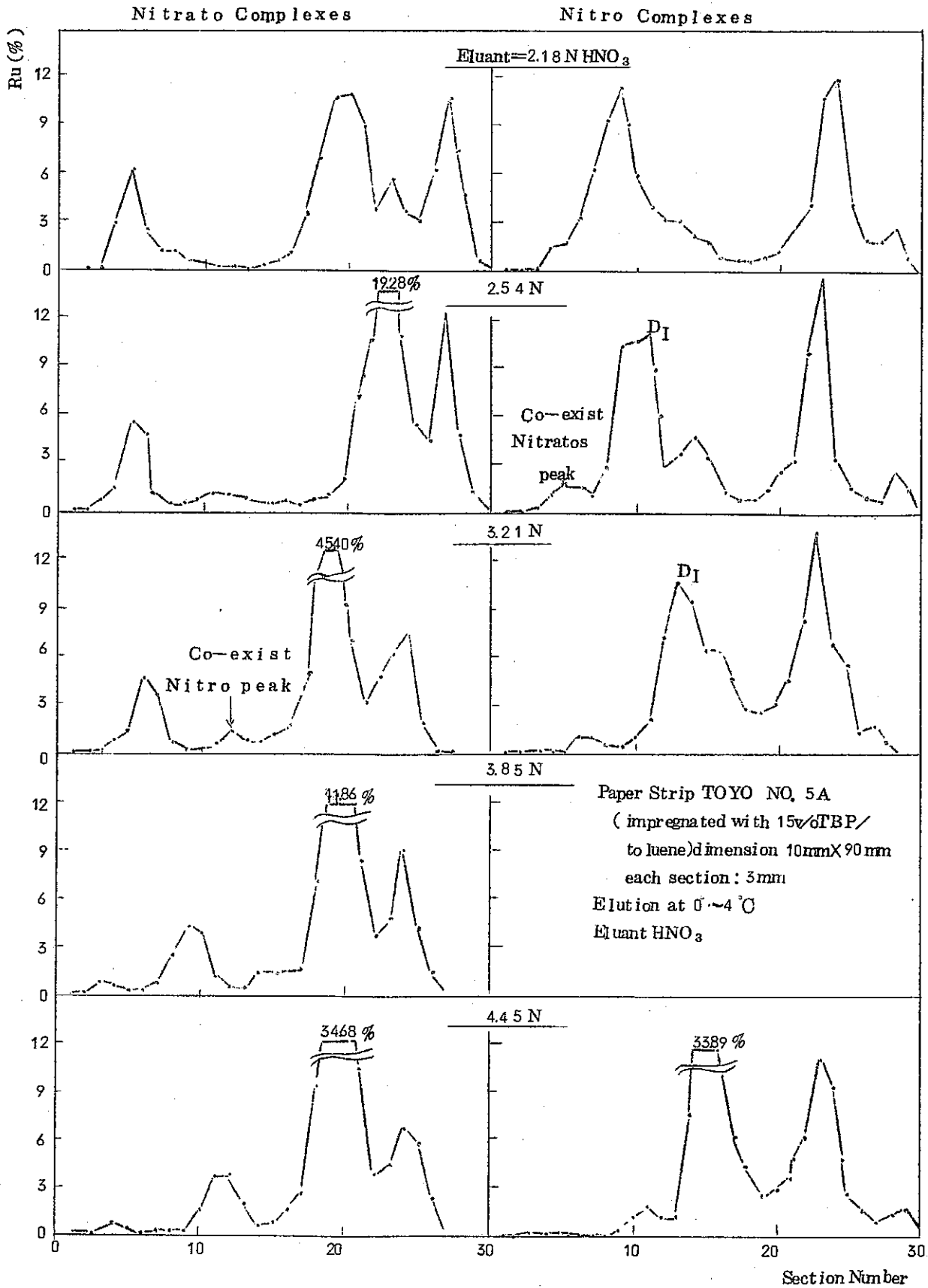


Fig. 2 Elution of Ru(NO)-nitrate complexes and nitro complexes by RPC.

Table 1. The Extractable Complexes and the Accuracy on the Analyses of RPC.

Ru Complexes in the Aqueous Solutions	Nitrate Complexes		Nitro Complexes	
	0	50~100	0	50~100
Uranium Concentration(g/l) in the Aqueous Solution				
Mean Value(n) and Standard Deviations (σ) (%)	n (N=5)	σ	n (N=5)	σ
Tri-nitrate complex (D ₃)	0.104	4.5	0.115	8.7
Tetra (D ₄)	0.0139	20.2	0.0086	23.3
Tri&Tetra (D ₃₄) ²⁾	0.118	1.95	0.123	8.8
Dinitrol (D _I)			0.399	5.2
			0.0425	9.7
			0.0434	11.6
			0.378	3.4

- 1) Number of capxperiments
- 2) Sum of the capractions of D₃ and D₄

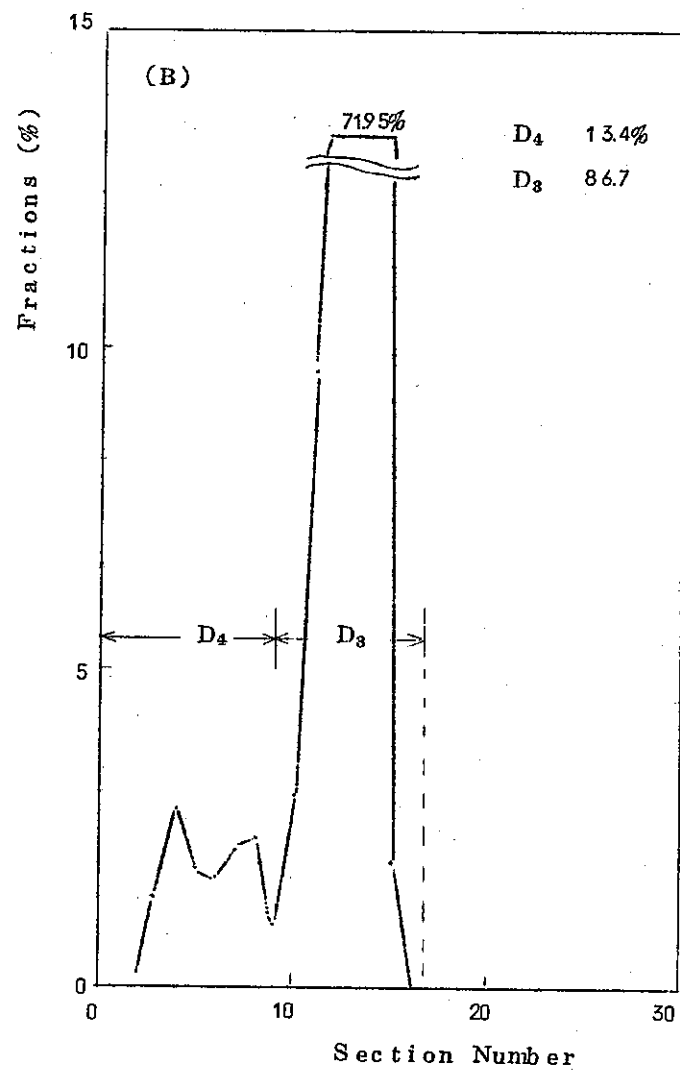
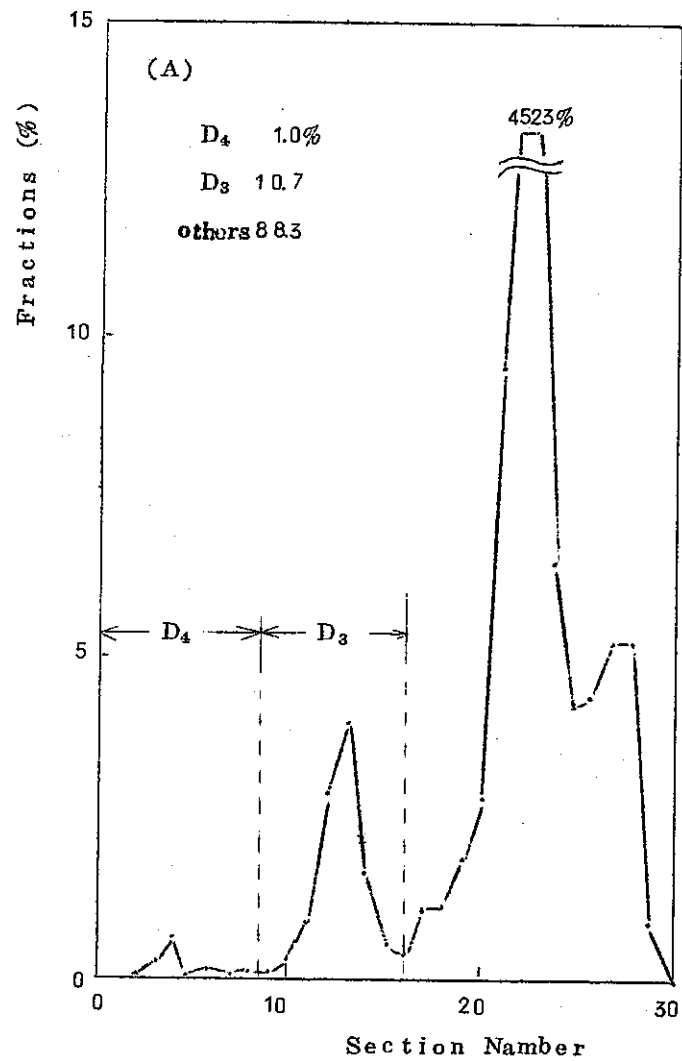


Fig. 3 Composition of Mixtures of Ru(NO)-Nitrate Complexes by RPC.
 (Eluent 3.85N HNO_3) (A) and (B), aqueous (3N HNO_3) and organic (10v/o
 TBE/Dodecane, 0.2N HNO_3) phase

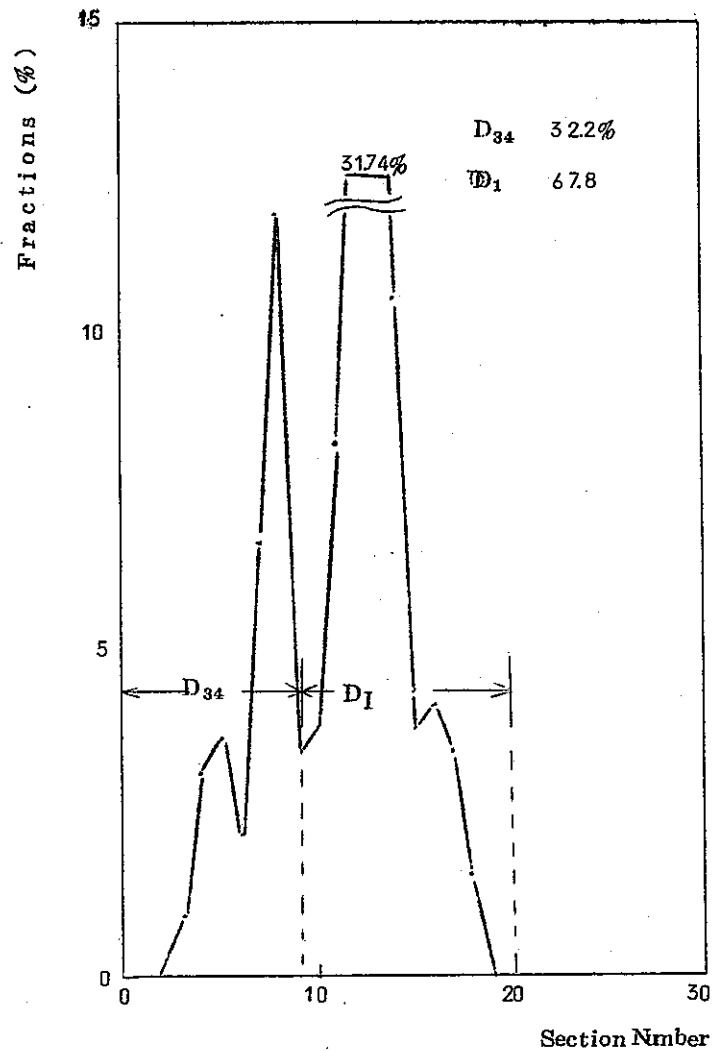
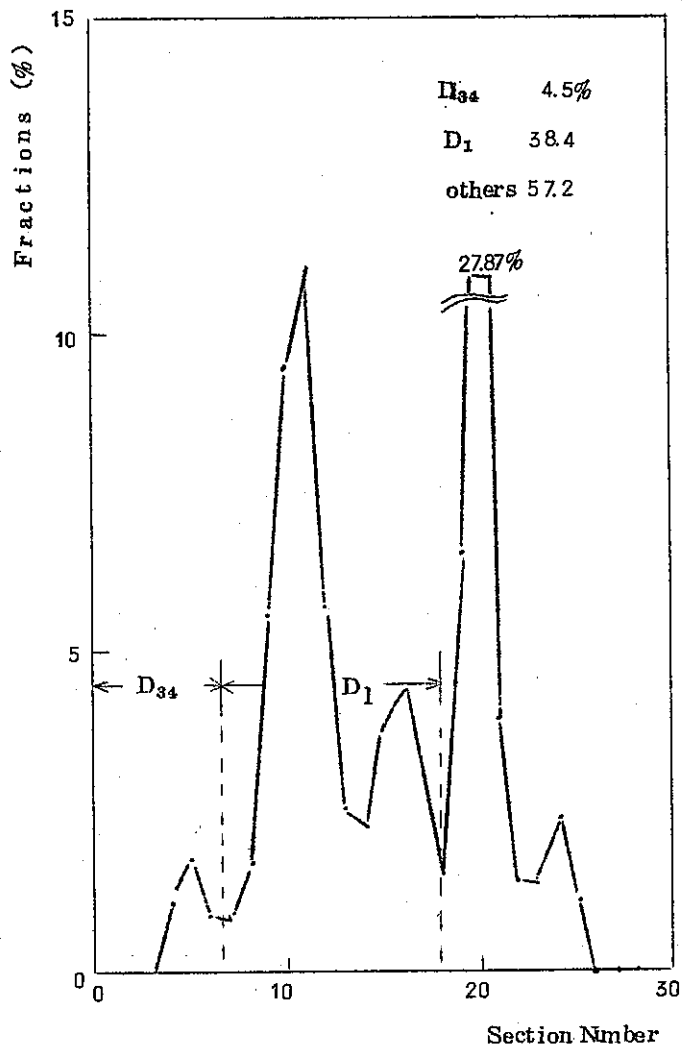


Fig. 4 Composition of Mixtures of $Ru(NO)_2$ -Nitro Complexes by RPC.
 (Eluant 2.54N HNO_3) (A) and (B), aqueous (3N HNO_3) and organic
 (20% TBP/Dodecane, 0.4N HNO_3)

Table 2. Distributions of Uranyl Ion and Nitric Acid between
10.15&20v/oTBP/Dodecane and 3N Nitric Acid Solutions

Acidity of the aqueous feed : 3N HNO₃

Phases ratio : 1/1

Contact time : 30 mins

	Wet- TBP (v/o)	Uranium in g/l			Extraction Coefficients of U Eu	Eu / [NO ₃ ⁻] _{aq} ²	Acidity of organic phase (N)	[TBP] (mol l ⁻¹)
		Feed	After equilibrium					
			Aq	Org				
1	10*	0	0	0		0.208	0.136	
2	"	0.989	0.093	0.898	9.60	1.052	0.188	
3	"	2.933	0.278	2.85	10.25	1.118	0.182	
4	"	10.06	1.14	9.38	8.22	0.879	0.160	
5	"	24.68	4.83	20.8	4.31	0.437	0.109	
6	"	51.38	20.2	29.8	1.47	0.134	0.062	
7	"	102.8	64.8	35.7	0.55	0.0398	0.009	
1	15**	0	0	0		0.314	0.202	
2	"	0.989	0.065	0.945	14.5	1.586	0.291	
3	"	2.933	0.173	2.94	17.0	1.845	0.280	
4	"	10.06	0.705	9.76	13.8	1.474	0.260	
5	"	24.68	2.37	22.1	9.36	0.946	0.188	
6	"	51.38	11.5	37.9	3.29	0.303	0.116	
7	"	102.8	47.5	51.2	1.08	0.0855	0.058	
1	20***	0	0	0		0.411	0.277	
2	"	0.989	0.041	0.977	23.8	2.564	0.392	
3	"	2.933	0.122	2.99	24.5	2.674	0.385	
4	"	10.06	0.584	9.98	17.1	1.822	0.352	
5	"	24.68	1.51	23.4	15.6	1.587	0.288	
6	"	51.38	5.51	45.8	8.32	0.776	0.182	
7	"	102.8	32.9	67.1	2.04	0.157	0.088	

* 0.344 mol. l⁻¹

** 0.516 "

*** 0.688 "

Table3. Extractions of Higher Nitrate Complexes (D_{34}) from 3N-Nitric Acid Containing Uranyl Nitrate Aqueous Solutions by 10, 15 & 20 v/o TBP/n-Dodecane

Phase ratios : 1/1

Contact time : 60sec

	Wet-TBP (v/o)	Degree of Saturation of TBP by U (%)	[TBP]f (mol. l ⁻¹)	Initial Fraction of D_3, D_4 in Aqueous			Extracted D_{34} (fraction of D_{34} in org Ru) $f_{D_{34}o}$	Extraction Coefficients of Gross Ru E_{Ru}	Extraction Coefficients of D_{34} $E_{D_{34}}$
				f_{D_3i}	f_{D_4i}	$f_{D_{34}i}$			
1	10	0	0.136	0.107	0.010	0.117	1.000	0.0138	0.131
2	"	2.19	0.148	0.107	0.013	0.120	0.975	0.0139	0.125
3	"	6.98	0.138	0.098	0.009	0.107	0.973	0.0135	0.139
4	"	22.9	0.105	0.108	0.012	0.120	—	0.0075	0.061
5	"	50.9	0.060	0.106	0.008	0.114	—	0.0026	0.023
6	"	72.7	0.032	0.114	0.007	0.121	—	0.0005	0.004
7	"	87.2	0.009				—	<0.0001	nil
1	15	0	0.202			0.127	1.000	0.0392	0.422
2	"	1.54	0.217	0.106	0.013	0.119	0.924	0.0341	0.344
3	"	4.81	0.211	0.103	0.010	0.113	0.924	0.0290	0.292
4	"	15.9	0.174	0.095	0.010	0.105	0.972	0.0187	0.203
5	"	36.0	0.142	0.109	0.017	0.126	0.925	0.0117	0.093
6	"	61.6	0.082	0.111	0.008	0.119	—	0.0022	0.019
7	"	83.3	0.028	0.133	0.009	0.142	—	<0.0003	nil
1	20	0	0.277	0.105	0.014	0.119	0.931	0.0471	0.548
2	"	1.19	0.288	0.095	0.019	0.114	0.896	0.0545	0.689
3	"	3.63	0.278	0.114	0.009	0.123	0.921	0.0418	0.428
4	"	12.2	0.252	0.106	0.009	0.115	0.975	0.0399	0.481
5	"	28.6	0.203	0.113	0.018	0.131	0.895	0.0279	0.228
6	"	55.8	0.122	0.103	0.006	0.109	1.000	0.0061	0.060
7	"	82.0	0.036	0.113	0.012	0.125	—	0.0009	0.007

Table 4. Extraction of Nitro Complex(Dinitröl)-from 3N-Nitric A
Acid Contaning Uranyl Nitrate Aqueous Solution by
10, 15 & 20 v/o TBP n-Dodecane

Phase ratios : 1/1

Contact time : 60 sec

	Wet-TBP (v/o)	Degree of Saturation of TBP by U (%)	[TBP]f (mol-l-1)	Initial Fraction of D _I in Aqueous f _{DIi}	Extracted D _I (fraction of D _I in org. Ru) f _{DIo}	Extraction Coefficients of Gross Ru E _{Ru}	Extraction Coefficients of D _I E _{DI}
1	10	0	0.136	0.384	0.647	0.0046	0.0078
2	"	2.19	0.148	0.404	0.606	0.0066	0.0099
3	"	6.98	0.138	0.386	0.483	0.0046	0.0057
4	"	22.9	0.105	0.390	—	0.0026	—
5	"	50.9	0.060	0.387	—	0.0009	—
6	"	72.7	0.030	0.388	—	0.0002	—
7	"	87.2	0.009	0.397	—	0.0001	—
1	15	0	0.202	0.442	0.564	0.0116	0.0141
2	"	15.4	0.217	0.385	0.645	0.0139	0.0236
3	"	48.1	0.211	0.364	0.566	0.0101	0.0158
4	"	15.9	0.174	0.389	0.481	0.0070	0.0087
5	"	36.0	0.142	0.388	—	0.0033	—
6	"	61.6	0.082	0.364	—	0.0008	—
7	"	83.3	0.028	0.383	—	0.0002	—
1	20	0	0.277	0.395	0.678	0.0267	0.0467
2	"	1.19	0.288	0.382	0.687	0.0243	0.0446
3	"	3.63	0.278	0.384	0.560	0.0170	0.0250
4	"	12.2	0.252	0.374	0.617	0.0154	0.0257
5	"	28.6	0.203	0.371	0.525	0.0085	0.0121
6	"	55.8	0.122	0.362	—	0.0024	—
7	"	82.0	0.036	0.372	—	0.0003	—

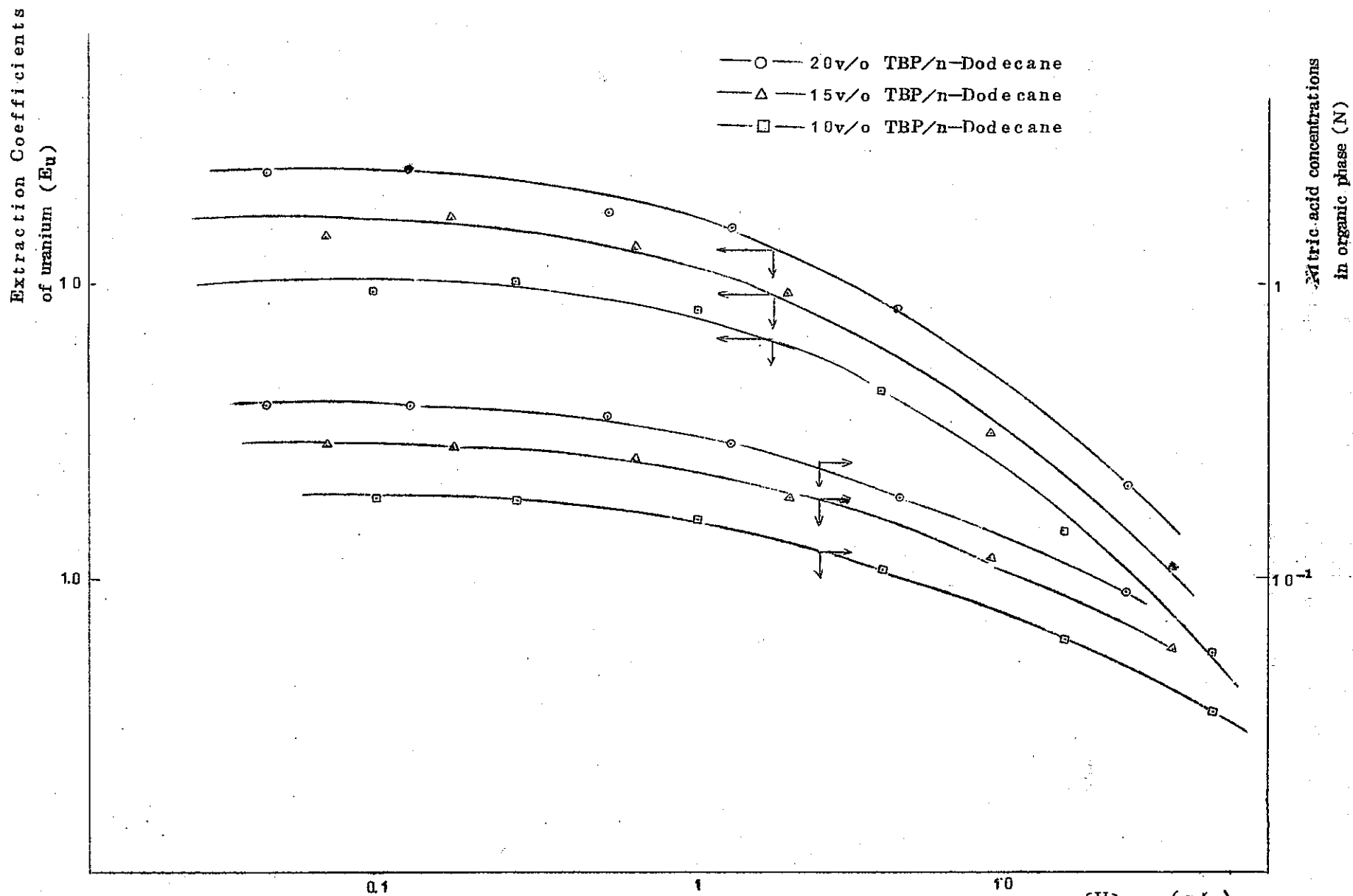


Fig. 5 Relation of the Extraction of Uranium by 10, 15 & 20 v/o TBP/n-Dodecane ($[U]_{aq}$ (g/l) and Organic Nitric Acid Concentrations to Aqueous Uranium Concentrations at 3N Nitric Acid Solution.

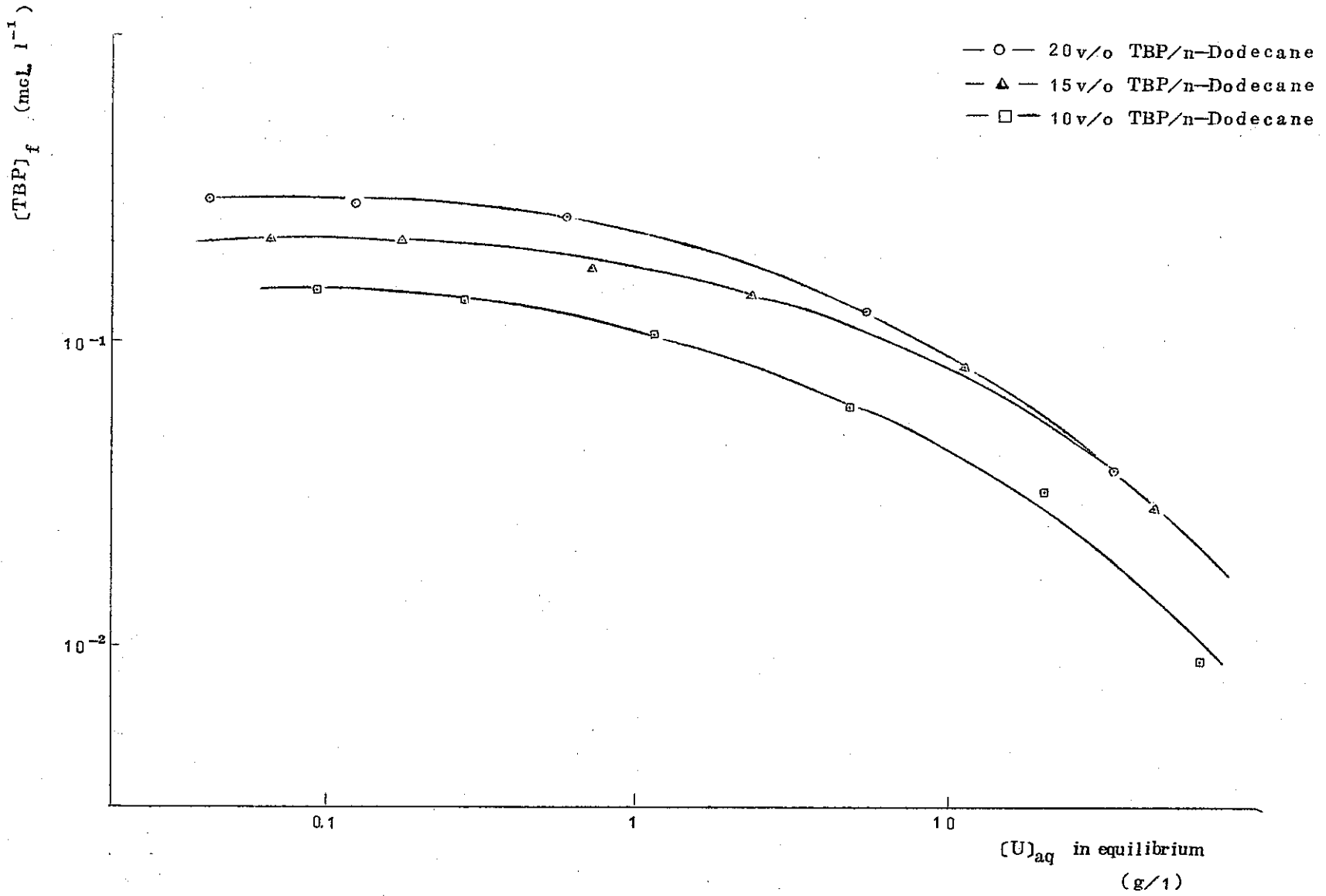


Fig. 6 Relations between Free TBP and Aqueous Uranium Concentrations

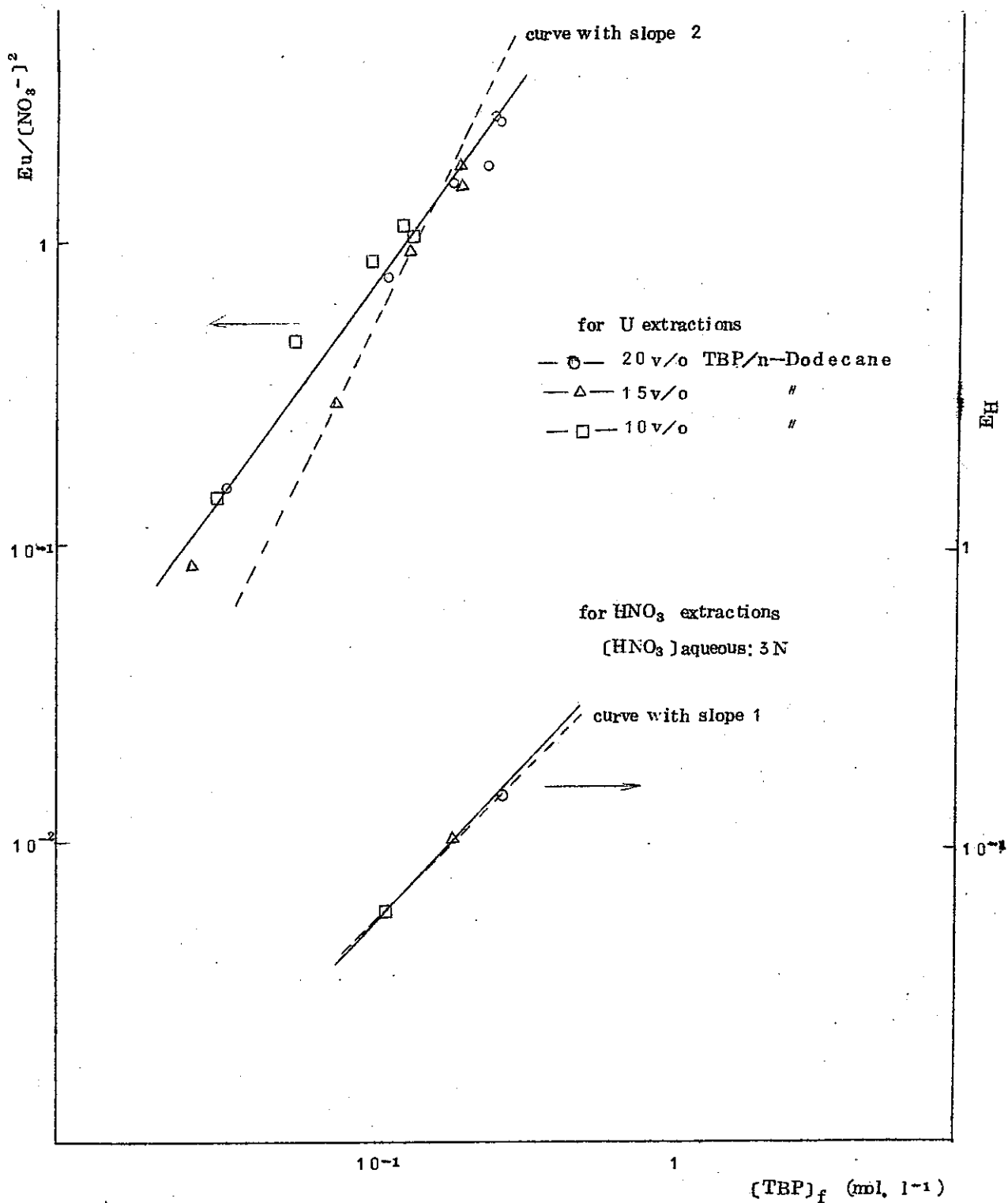


Fig. 7 The Extraction of Uranyl Nitrate and Nitric Acid by Free TBP.

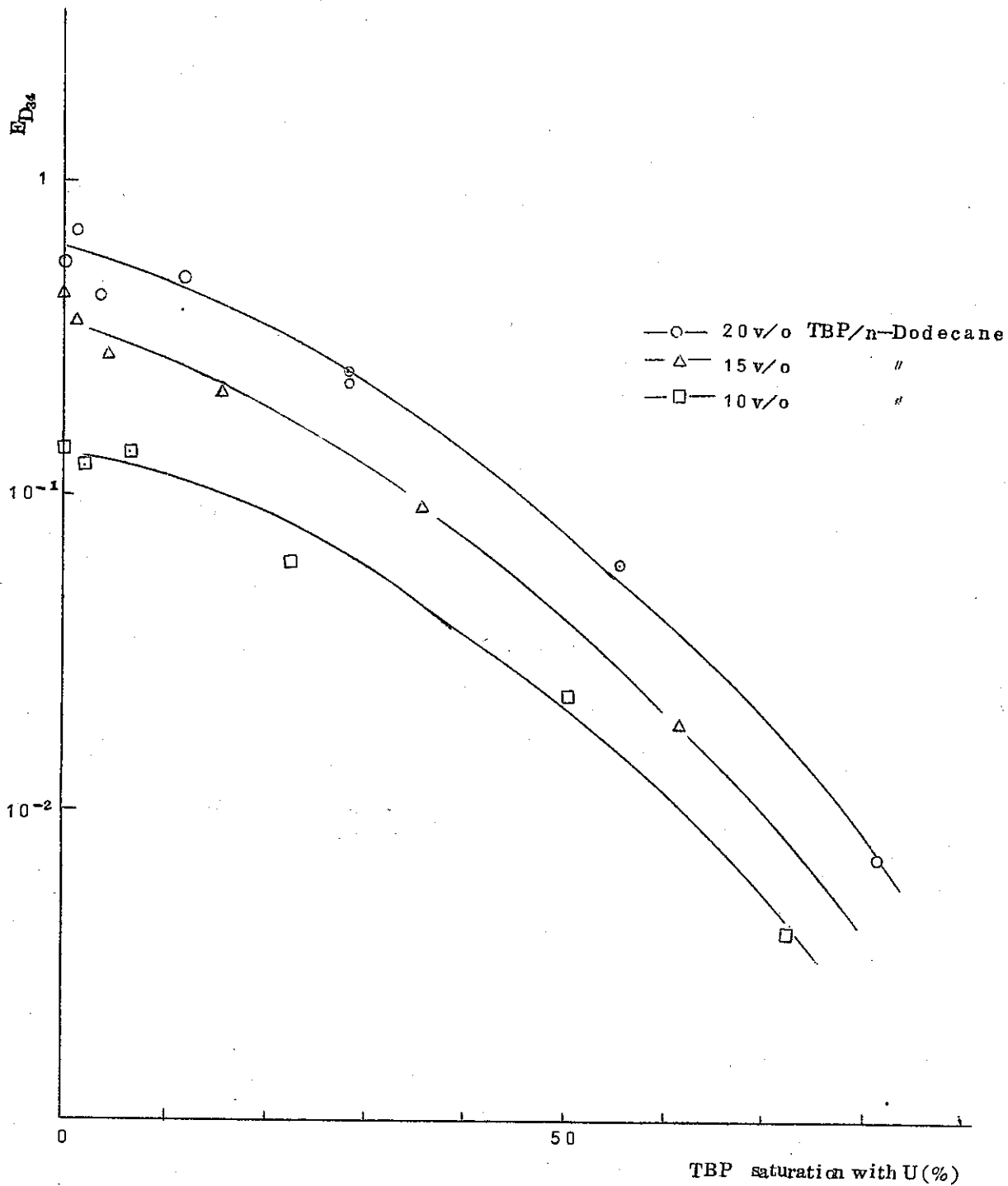


Fig. 8 Variations of $E_{D_{34}}$ with the TBP Phase Saturation by Uranium. (Aqueous phase acidity: 5NHNO₃)

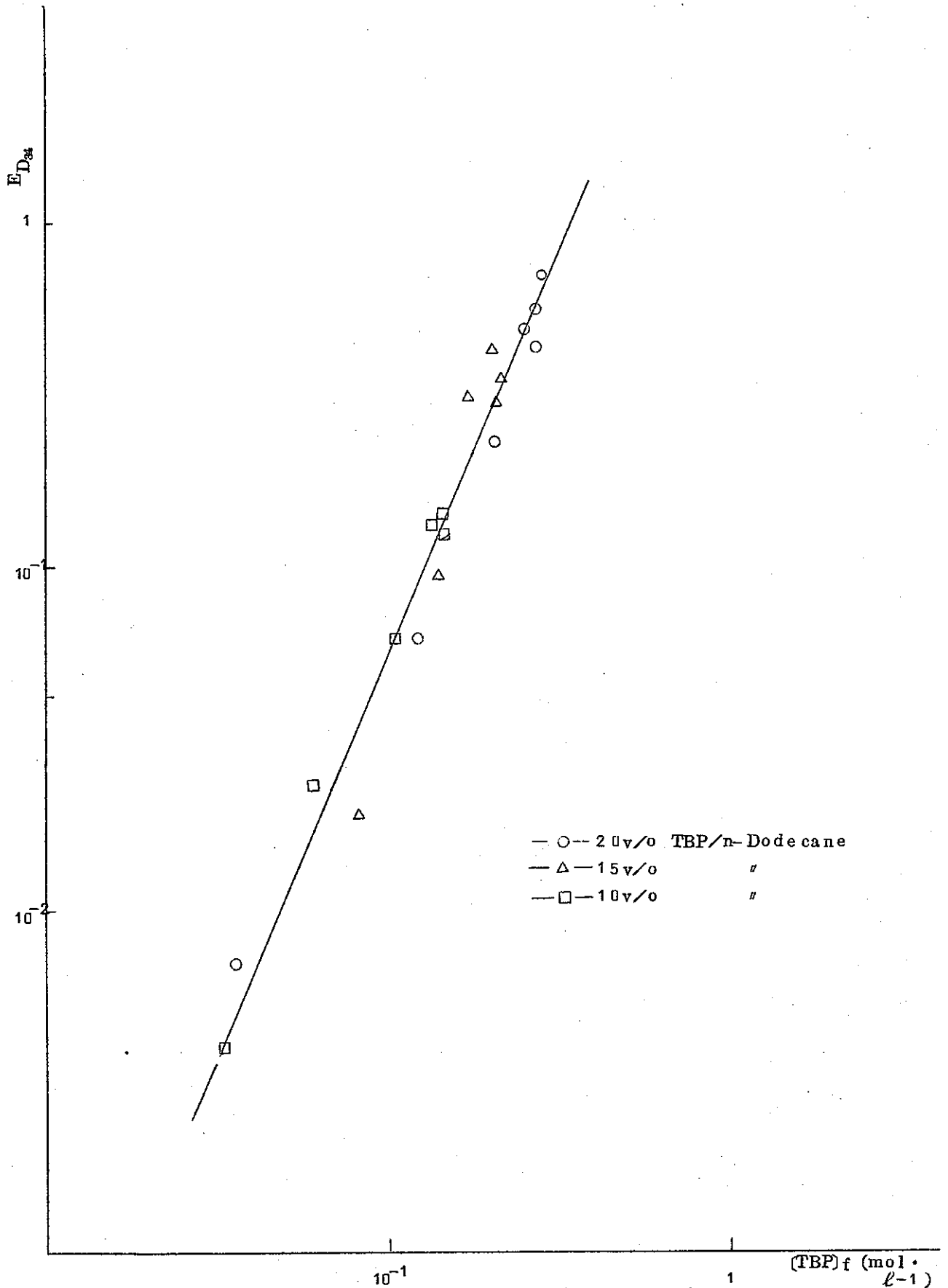


Fig. 9 Relation between Extraction Coefficients of Higher Nitrate Complexes(D_{34}) and $[TBP]_f$ at 3N HNO_3 .

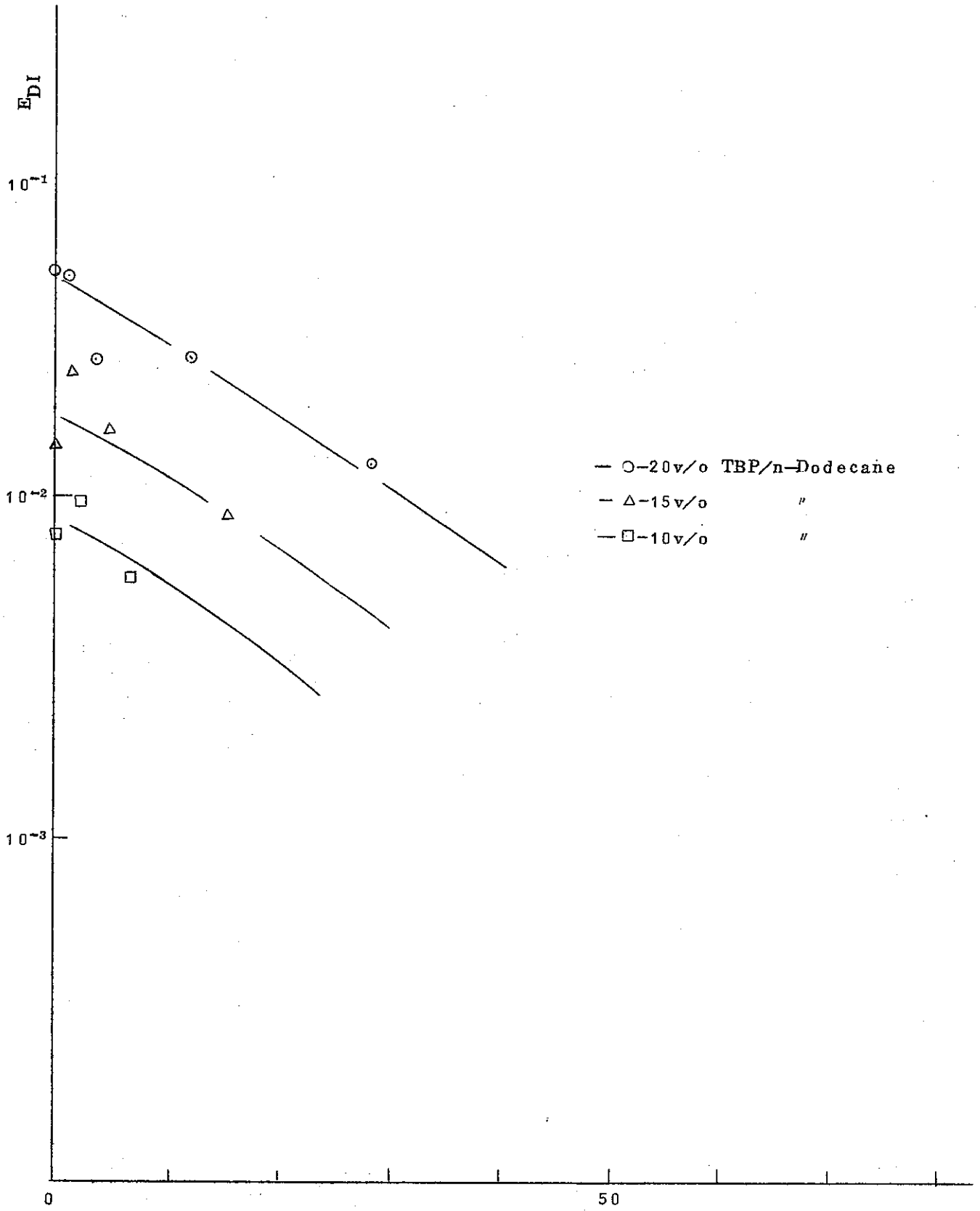


Fig. 10 Variations of EDI with the TBP Phase Saturation by Uranium (Aqueous phase acidity: 3N HNO₃)

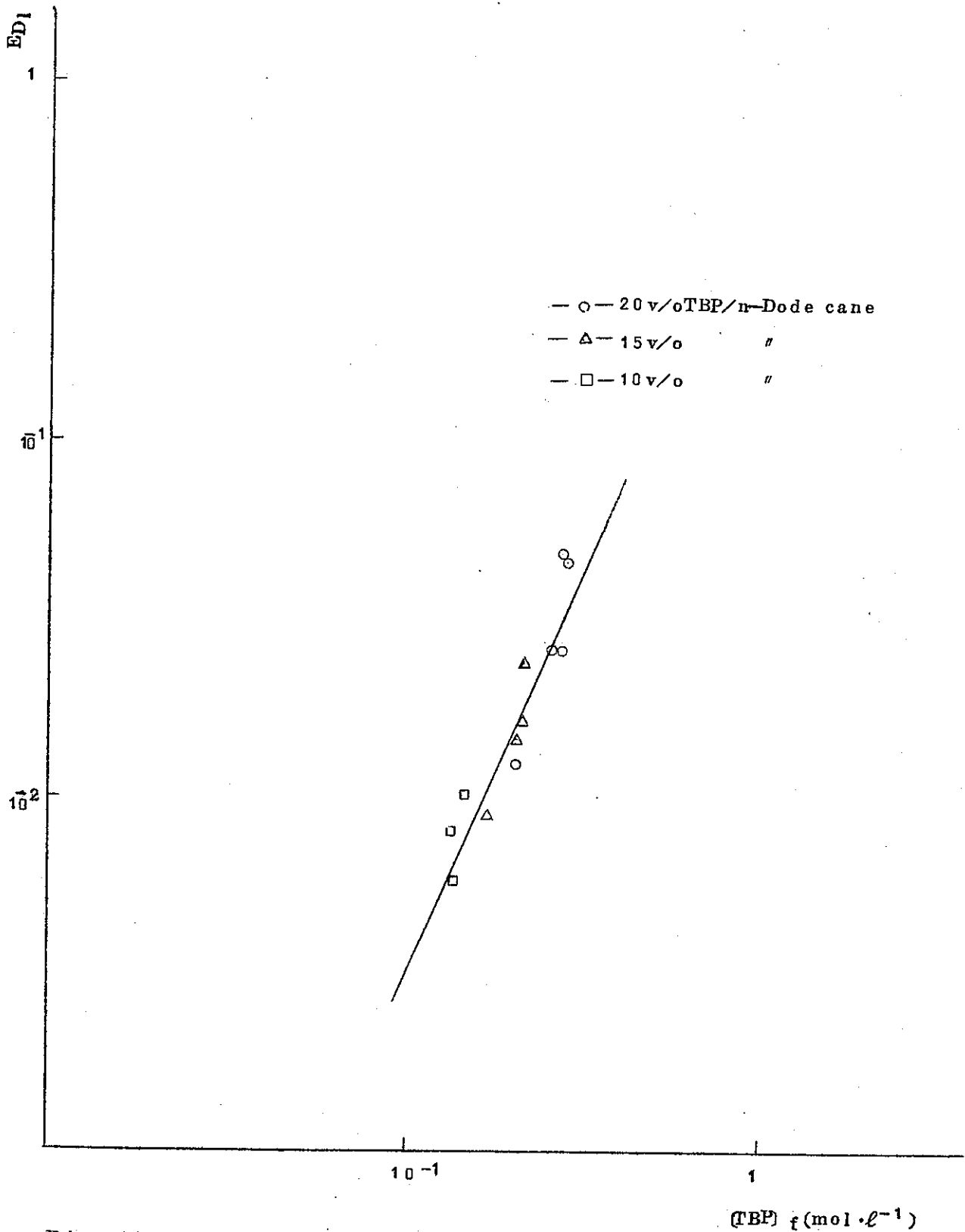


Fig. 11 Relation between Extraction Coefficients of Nitro Complex(Dinitro-I) and [TBP]_f at 3NHNO₃