

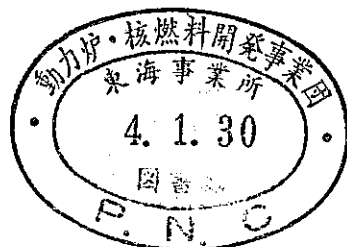
# 再処理工程におけるネプツニウムの回収 (I)

TBP-U-HNO<sub>3</sub>系におけるNp(IV), Np(VI)の分配

Neptunium Recovery in the Purex Process. (I)

Study on distribution of Np(IV) and Np(VI) in TBP-U-HNO<sub>3</sub> system.

1971年10月



動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所研究管理課 ☎ 東海(02928)2-2311 内線 238

© Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation—1971

Enquiries about copyright and reproduction should be adressed to ;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No.319-11, Japan.

## 再処理工程におけるネプツニウムの回収 ( I )

TBP-U-HNO<sub>3</sub>系におけるNp(IV), Np(VI)の分配

坪谷隆夫, 根本慎一, 星野忠也

要

旨

Np(IV)およびNp(VI)についてTBP(Tri-n-butylphosphate in dodecane diluent)-U-HNO<sub>3</sub>における抽出分配データを求めた結果, 10, 20, 30%(V/V) TBP系においていずれも $\log E_{Np}/(TBP)^2$ と $\log(NO_3)_{aq}$ の間に定量的な直線関係が成り立つことを見いだした。(ただし,  $E_{Np}$ : Np抽出係数,  $(TBP)_0$ : TBPのうち, U, HNO<sub>3</sub>と結合していないTBPの濃度(計算値),  $(NO_3)_{aq}$ : 水相の硝酸根濃度)。また, 既に求められている活量定数を用いて, 熱力学的平衡定数 $K_a$ を求めたところ, Np(IV)については $K_a = 0.66$ , Np(VI)については $K_a = 7.4$ を得た。分配データから $E_{Np}/E_U$ を求めると, Np(IV), Np(VI)ともおよそ0.2~3MのNO<sub>3</sub>濃度範囲にわたって, その値は一定であることを明らかにした。また連続抽出装置を用い, 軽水炉型フローシート(30%(V/V) TBP-U-HNO<sub>3</sub>系)におけるNp(VI)の抽出性を求め, その結果とバッチ抽出における結果にみられる差異について言及した。

## Neptunium Recovery in the Purex Process (I).

Study on the distribution of Np(IV) and Np(VI) in the system TBP-U-HNO<sub>3</sub>.

Takao TSUBOYA\*

Shinichi NEMOTO\*

Tadaya HOSHINO\*

## Abstract

From the results of batchwise extraction measurements of Np(IV) and Np(VI) in the systems 10, 20 and 30%(v/v) TBP (Tri-n-butylphosphate, diluent)-U-HNO<sub>3</sub>, it was shown that linear relations lay between  $\log(E_{\text{Np}} / (\text{TBP})_0^2)$  and  $\log(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$ , where  $E_{\text{Np}}$ ; the extraction coefficient of Np,  $(\text{TBP})_0$ ; the free TBP concentration,  $(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$ ; total nitrate concentration in the aqueous phase. Each thermodynamical equilibrium constant of Np(IV) or Np(VI) in these extraction systems,  $K_a$ , were found to be 0.66 or 7.4, respectively, using the activity coefficients of  $\gamma_{\text{TBP}}$  and  $\gamma_{\text{HNO}_3}$  given in elsewhere. Each  $E_{\text{Np}}/E_{\text{U}}$  ratio was almostly constant between 0.2 and 3 M NO<sub>3</sub>. It was described about a result of the Np(VI) extraction, scrub, and back extraction in the system 30 %(v/v) TBP-U-HNO<sub>3</sub> in counter current extraction experiments with laboratory mixer-settlers.

---

\* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Ibaraki-Ken.

## 目 次

1. まえがき	1
2. 実験	1
2.1 ネプツニウムの精製	1
2.2 分析	2
2.3 抽出実験	3
2.4 ネプツニウム(VI)の連続抽出実験	3
3. 結果および考察	4
3.1 抽出実験	4
3.2 連続抽出実験	6
4. まとめ	7
5. 謝 辞	7
参考文献	8

## 1. ま え が き

ネプツニウム ( $^{237}\text{Np}$ ) は使用済燃料中に含まれ<sup>1)</sup>、湿式再処理工程においてウラン(U)、プルトニウム(Pu)との共抽出、また、それからの分離が可能な唯一の副生成物である。ネプツニウムは高燃焼度燃料中に比較的少量に存在し、分離精製ののち原子炉で再照射することにより作りだされるプルトニウム-238 ( $^{238}\text{Pu}$ ) は良質の $\alpha$ 放射体として最近、熱源その他のエネルギー源として注目されている<sup>2)</sup>。

ところで、Purex湿式再処理工程におけるネプツニウムの挙動はその原子価によるところが大きい。Purex系(抽出剤: TBP (tri-n-butylphosphate)、希釈剤: n-ドデカン、水相: 硝酸酸性)においてネプツニウムは(IV)、(V)、(VI)価をとり、(V)価の抽出係数(E)は(IV)価および(VI)価に比べて著しく小さいことがわかっている。しかし従来から提供されているデータは酸濃度やTBPのドデカンによる希釈の割合をパラメータとする扱いがなされているものがほとんどである。本来、抽出平衡データは異なる酸濃度、TBP希釈率等によっても同一温度条件であれば唯一の平衡式で表現されるはずである。そこで、ここでは(IV)価および(VI)価の抽出係数についてプロセスの主成分であるウランおよび硝酸水相と10、20、30% (V/V) TBP相との間で室温において測定しなおしそれらの分配データを提供し、あわせて、(IV)、(VI)に関する抽出平衡式を求めることを目的とした。

## 2. 実 験

### 2.1 実験用ネプツニウムの精製

ROC (Amersham, England) より購入した酸化ネプツニウム ( $\text{NpO}_2$ ) 400mg (Npとして350mg) を10MHNO<sub>3</sub> 15ml. に加え、これに飽和KBrO<sub>3</sub> 溶液を徐々に10ml. を滴下し多少加熱して溶解させる。これをほぼ蒸発乾固させたのち3MHNO<sub>3</sub> 20ml. に溶解させる (7000cpm/ $\mu$ l)。これに0.3M Fe(SO<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 40ml. を混ぜ10分間放置する。これと0.5M TTA (Thenoyl-tri-fluoroacetone) / Xylene 60ml. を混ぜ自動シェーカーで15分間振とうしたのち水相を除く (50cpm/ $\mu$ l)。有機相は1MHNO<sub>3</sub> 20ml. で洗浄し、水相を再び除く (2cpm/ $\mu$ l)。次に逆抽液として10MHNO<sub>3</sub> 15ml. を有機相と混ぜ10分間振とうする。逆抽水相精製液 (9000cpm/ $\mu$ l) と有機相廃液 (10cpm/ $\mu$ l) を分離する。精製前のネプツニウムと精製したネプツニウムの $\alpha$ スペクトルを第1図a; 図第1ab; 図に示す。また精製方法については第2図にまとめた。

## 2.2 分析

### 2.2.1 Arsenazo-Ⅲ 吸光光度法によるネプツニウムの定量

強酸溶液中にて  $Np(IV)$  が Arsenazo-Ⅲ と錯生成し、 $660m\mu$  付近に吸収ピークを形成する性質<sup>3), 4)</sup> を利用する。 $4.3M HNO_3$   $10ml.$  に  $0.3M Fe(SO_4NH_2)_2$   $50\mu l$  を加え、これに  $Np$  試料 ( $Np: 0\sim 20\mu g$ )  $\sim 100\mu l.$  を添加して 15 分間放置したのち  $8.85 \times 10^{-4} M$  Arsenazo-Ⅲ 溶液 (みかけ濃度, Arsenazo-Ⅲ 純度 45%, 同仁化学製)  $1ml.$  を混ぜる。ブランク対照にして  $660m\mu$  における吸光度と、あらかじめ作成した検量線を用いて定量する。ただし U の存在は定量に妨害する ( $Np$  の 10 倍量の U は  $Np$  とほぼ等しい吸光度を与える)。

### 2.2.2 TTA 抽出 $\alpha$ 放射能計測法によるネプツニウムの定量法

U 溶液中の微量の  $Np$  を  $Fe(II)$  により  $Np(IV)$  に原子価調整し TTA に抽出したのち  $10M HNO_3$  に逆抽出し、定量を採取し、ステンレス試料皿に焼付けたのち  $\alpha$  放射能を  $ZnS$  シンチレーションカウンタ (日本無線医理学, ZDS-451), および必要に応じて半導体 (Si) 検出器 (ORTEC-CA-027-300-100) を用いて計測, 定量する。

○ 試薬 ① スルファミン酸第一鉄 ( $Fe(SO_4NH_2)_2$ )

0.9 M スルファミン酸に金属鉄を 0.3 M になるように溶解する。

② 0.5 M TTA/Xylene, 1.5 M  $HNO_3$ , 2 M  $HNO_3$ , 10 M  $HNO_3$ , および Xylene。

○ 方法 A : 水相試料

$Fe(SO_4NH_2)_2$   $1ml.$ , 2 M  $HNO_3$   $1ml$  を混ぜ, TTA  $1ml.$  を加えたのち試料  $200\mu l.$  を添加し自動シェーカーにて 10 分間振とうし  $Np$  を抽出する。

抽出した TTA 相を  $500\mu l$  採取し 10 M  $HNO_3$   $1ml.$  と 5 分間振とう, 逆抽出する。逆抽液  $50\sim 100\mu l$  を試料皿に焼付け  $\alpha$  放射能を測定し, 標準試料から定量する。

○ 方法 B : 有機相試料

$Fe(SO_4NH_2)_2$   $1ml.$  と Xylene  $1ml.$  を混ぜ, これに試料  $200\mu l$  を加え, 3 分間振とうし水相に逆抽出させる。逆抽水相  $500\mu l.$  に 1.5 M  $HNO_3$   $1.5ml$  を加え, 方法 A により TTA 抽出以降の操作をする。

なお, 方法 A および B において, U は TTA にある程度の抽出係数を有し, また逆抽時も  $Np$  と同様に挙動する。放射能測定上,  $Np$  に対して U が無視できない場合は  $ZnS$  シンチレーションカウンタと半導体 (Si) 検出器を並用する。

ZnS カウンタはUおよびNpの $\alpha$ エネルギーを完全に検出し、また半導体検出器は波高分析器との組合せによりUおよびNpのスペクトルを分離する。Npのピークは $^{238}\text{U}$ に対して一定の比率 $f$ にある $^{234}\text{U}$ のピークと重なる。第3図においてスペクトルAの計測値 $C_A$ はNpのフラクシオンと $^{234}\text{U}$ のフラクシオンからなり、スペクトルBの計測値 $C_B$ は $^{238}\text{U}$ のフラクシオンである。ZnSカウンタによる計測値 $C$ のうちNpに基づく値 $C_{Np}$ は次の式から求められる。

$$C_{Np} = \frac{C(C_A - C_B \cdot f)}{C_A + C_B} \quad \text{2.2.1}$$

但しAとBの中間にあらわれる $^{235}\text{U}$ のスペクトルによる計測値は無視する。

### 2.2.3 その他の分析

ウランは水相、有機相ともDBM(Di-benzoylmethane) - 直接吸光光度法、また酸はフッ化カリウムによるウランマスクののちアルカリ中和電位差滴定法を使用した。分光光度計にはBeckman DB-G, 電位差滴定にはHitachi/Hiranuma RAT-101を使用した。

### 2.3 抽出実験

水相の組成はU(0~100g/l)-Np(100mg/l)-HNO<sub>3</sub>(0.2-3.0M)でNp(VI)の場合には、この溶液2ml.に0.4M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-10<sup>-4</sup>M Ce(IV)<sup>6)</sup> 50 $\mu$ l.を加え、またNp(IV)の場合には2ml.に0.3M Fe(SO<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 100 $\mu$ l.を加え原子価調整を行なった。有機相としては、あらかじめ所定の硝酸で平衡にした、10, 20, 30% (V/V) TBP/n-Dodecaneを用いた。TBPは試薬特級をアルカリ性浴-水蒸気蒸留法<sup>6)</sup>により精製し、またn-Dodecaneは丸善石油製溶媒Np-175を蒸留し203~225 $^{\circ}$ C留分を使用した。水相および有機相の等容積を十分に室温で振とうし抽出操作を行なった。その後、両相のNpはTTA抽出- $\alpha$ 放射能計測法により定量した。なお、両相のU, HNO<sub>3</sub>濃度については、実験範囲においてNpを含まぬ系であらかじめ測定した。本実験において、Np初濃度はいずれも100mg/lであるが、それを1g/lにした場合も分配係数(E)に差異を生じない。したがってHenryの法則が適用される領域での実験であるから、これより希薄なNp濃度の場合も、同様の条件では等しい分配係数を与える。また、Np(IV)の調整に採用した鉄還元法は0.5M HNO<sub>3</sub>以下で還元性が低下し適当な方法でなく、信頼性のある結果が得られなかった。そこで、該当する酸濃度では2M HNO<sub>3</sub>中で還元したNp溶液を0.5M HNO<sub>3</sub>になるよう希釈し、ただちに抽出操作を行なった。実験はすべて室温にて行なった。

### 2.4 軽水炉燃料処理Purex共除染サイクルフローシートにおけるネプツニウム(VI)の連続抽出試験(Run-3TINI).

実験室用ミキサ・セトラ(Sonal社(フランス)製, 'Cyrano'型・ミキサ部6ml./段, セトラ部17ml./段, 段数16)を2バンク(基)を使用した。第4図のフローシートに基づき、

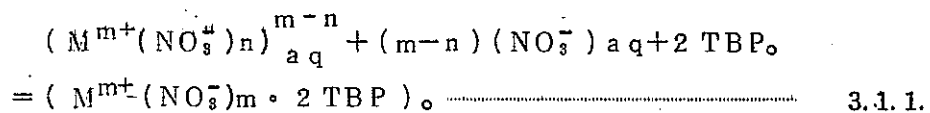


一方(1Aバンク)を抽出・洗浄用, 他方(1Bバンク)を逆抽出用に使用した。  
 供給液(1AF): 180g/1U, 3M HNO<sub>3</sub>, 72mg/1Npおよび酸化剤として $2 \times 10^{-3} M$  K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  $5 \times 10^{-6} M$  O(N)を1Aバンク8段目から供給し, 抽出液(1AX): 30% (V/V) TBP/n-Dodecane (酸濃度: 0.66M), 洗浄液(1AS): 3M HNO<sub>3</sub>をそれぞれ1Aバンク1段および16段から加えた。これらのU廃液(1AW)およびUプロダクト(1AP)は1段および16段目からとりだされ1APは1Bバンク1段目に流入し13段目および4段目から加えられる逆抽出液(1BX), 0.02M HNO<sub>3</sub>, (1B1X), 3M HNO<sub>3</sub>によりUは水相に逆抽され1段目から共除染サイクルプロダクト(1BP)としてとりだされる。21時間の連続操作のち, 各段のサンプリングを行ない, U, HNO<sub>3</sub>およびNpの濃度プロファイルを求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 バッチ抽出におけるNp(IV)およびNp(VI)の挙動

UおよびHNO<sub>3</sub>の抽出に関しては10% (V/V), 20% (V/V) TBP/n-Dodecane系における結果を第1表, 第2表にまとめた。また水相の酸初濃度が一定の場合における水相のU濃度に対する有機相のUおよびHNO<sub>3</sub>濃度について第5図, 第6図に示した。第7図は30% (V/V) TBP系での値<sup>7)</sup>をまとめたものである。次に水相の酸濃度を一定にして, 有機相のU濃度とNpの抽出係数との関係を求めた。第8図~第10図はNp(IV); 第11図~第13図はNp(VI)についての結果をTBP濃度ごとに示している。ところで, TBP-HNO<sub>3</sub>系においてNp(IV), Np(VI)またはUは次の抽出反応式が成り立つ<sup>8)</sup>。



ここでaqは水相, oは有機相をあらわす。この反応の平衡定数(モル濃度基準)をK<sub>M</sub>とすると次式が成立する。

$$K_M = E_M / (NO_3^-)_{aq}^{m-n} \cdot (TBP)_o^2 \quad 3.1.2.$$

ここでE<sub>M</sub>は対象イオンの抽出係数, また(TBP)<sub>o</sub>は次式から求められる遊離TBP濃度である。

$$(TBP)_o = (TBP)_{initial} - (2(U)_o + (H)_o) \quad 3.1.3.$$

ただしinitialはTBP濃度で10, 20, 30% (V/V)系においてそれぞれ0.344, 0.688, 1.03Mである。また, HNO<sub>3</sub>はTBPと有機相において錯体TBP·HNO<sub>3</sub>を形成するものとする<sup>8)</sup>。

3.1.2式は次のように書くこともできる。

$$E_M / (TBP)_0^2 = K_M \cdot (NO_3^-)_{aq}^{m-n} \quad \text{3.1.4}$$

そこで、第8図～第13図の結果から  $E_{Np} / (TBP)_0^2$  を計算し第3表～第8表に示した。これらの表において  $(NO_3^-)_{aq}$  は次式から算出した。

$$(NO_3^-)_{aq} = (HNO_3)_{aq} + 2(U)_{aq} \quad \text{3.1.5}$$

なお、 $E_U / (TBP)_0^2$  についても第1表、第2表に示した。これらの結果から  $E_{Np} / (TBP)_0^2$  と  $(NO_3^-)_{aq}$  の関係を図示すると第14図から第19図がえられる。両者の関係は  $Np(V)$ 、 $Np(VI)$  のいずれにも、両対数図表上に良い直線関係が成り立つことがわかる（図上の直線は  $(NO_3^-)_{aq}$  から  $E_{Np} / (TBP)_0^2$  を求める回帰式に基づいて求めたもので、いずれも相関係数  $r$  は  $r > 0.94$  である）。それぞれの直線式は次式のようにまとめることができる。

$$Np(V) : \quad 0.5 < (NO_3^-)_{aq} (M) < 2.5$$

(TBP) initial

% ( $\frac{V}{V}$ ), /

10	$\log E_{Np} / (TBP)_0^2 = 2.081 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 1$
20	$= 2.351 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 0.8$
30	$= 2.551 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 0.7$

$$Np(VI) : \quad 0.2 < (NO_3^-)_{aq} (M) < 3.5$$

10	$\log E_{Np} / (TBP)_0^2 = 2.351 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 12.5$
20	$= 2.141 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 8.8$
30	$= 2.191 \log (NO_3^-)_{aq} + \log 7.0$

3.1.6.

3.1.2式はモル濃度基準の平衡式であるが、熱力学的平衡定数  $K_{a,M}$  を用いると3.1.4式は次のようになる。

$$E_M / (TBP)_0^2 \cdot r_{TBP}^2 = K_{a,M} \cdot (NO_3^-)_{aq}^{m-n} \cdot r_{NO_3^-}^{m-n} \quad \text{3.1.7}$$

$Np(V)$ 、 $Np(VI)$  に対する計算結果は既述した回帰法を用いて整理し  $m-n$ 、 $K_{a,Np(V)}$ 、 $K_{a,Np(VI)}$  を求め、第9表に示した。ここで  $r_{TBP}$  は10、20、30% ( $\frac{V}{V}$ ) TBP について求められている TBP のモル活量係数<sup>9)</sup> ( $r_{TBP}^2$  はそれぞれ 2.84、2.33、2.03) を用い、水相における  $NO_3^-$  のモル活量係数  $r_{NO_3^-}$  は  $HNO_3$  について求められている値<sup>10)</sup> を採用した。

Table 9 • Thermodynamical equilibrium constant,  $K_a$ , for  $Np(IV)$  and  $Np(VI)$  in the TBP- $HNO_3$ -U system

	TBP	m-n	$K_a, Np$
$Np(IV)$	10	1.98	0.62
	20	2.13	0.63
	30	2.33	0.73
	mean value	2.15	0.66
$Np(VI)$	10	2.22	8.4
	20	2.15	6.6
	30	2.07	7.1
	mean value	2.15	7.4

第9表においてm-nの平均値がm-n=2であることから $Np(IV)$ ,  $Np(VI)$ はそれぞれ  $Np(NO_3)_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  の錯形で抽出されることを示している。また、平衡定数  $K_a, Np$  は  $Np(IV)$ ,  $Np(VI)$  に対してTBP濃度によらず一定値を与え、その値にそれぞれ0.66, 7.4をえた。 $Np(IV)$ は0.5~3M  $HNO_3$  の範囲で $Np(NO_3)_2^{2+}$ ,  $Np(NO_3)_2^{2+}$  が主要錯体であることが知られている<sup>11)</sup>。また $Np(VI)$ <sup>12)</sup>は $U(VI)$ <sup>13)</sup>と同様にほとんど硝酸錯生成能を示さない。したがって $Np(IV)$ ,  $Np(VI)$ に対して、いずれも(m-n)=ca. 2を与えることは妥当である。

ところで、二種のイオンの抽出係数 $E_{M1}$ ,  $E_{M2}$ は3.2.1式から次のように示される。

$$E_{M1}/E_{M2} = K \cdot (NO_3)_{aq}^{(m_1-n_1)-(m_2-n_2)} \dots\dots\dots 3.1.8$$

抽出プロセスにおける主成分のUの抽出係数は抽出装置内の各段毎に正確に求められているので3.1.8式により容易に $E_{Np(IV)}$ ,  $E_{Np(VI)}$ を知ることができ、プロセス設計上、有効である。すでに $Pu(IV)$ ,  $Pu(VI)$ ,  $Th(IV)$ についてUとの比較がなされているが<sup>7-9)</sup>,  $Np(IV)$ ,  $Np(VI)$ で試みた結果が第14図, 第15図である。また、各平均値を求め第10表にしめした。 $Np(IV)$ ,  $Np(VI)$ に対し、実験過程の $NO_3^-$ 濃度においては、一定値(k)を与えることがわかる。

3.2. 連続抽出試験

$Np$ , U,  $HNO_3$  の各段濃度プロファイルを第16図, 第17図に示した。各出口段での分析結果から、U,  $Np$ の物質収支はそれぞれ1.03, 0.98であり、バンクは平衡にあることを示した。1Aバンクにおける $Np$ の濃度プロファイルから $Np$ は供給段近傍の洗浄段

Table 10. Ratio (k) of  $E_{Np}(W)$  or  $E_{Np}(VI)$  to  $E_U$ .

	TBP (%)	k	$(NO_3)_{aq}$ (M)
$Np(W)$	10	$0.05 \pm 0.01$	0.5 to 2.7
	20	$0.07 \pm 0.02$	
	30	$0.09 \pm 0.03$	
$Np(VI)$	10	$0.5 \pm 0.1$	0.2 to 3.7
	20	$0.6 \pm 0.1$	
	30	$0.5 \pm 0.1$	

水相において異常な濃度増加をみせている。そのため  $Np$  の抽出係数  $E_{Np}$  が低下し、 $E_{Np}/E_U$  も低い値を与えている。一方、Bバンクにおいては  $E_{Np}$  と  $E_U$  に大きな差異を生ぜず、 $Np(VI)$  の水相への向流的な逆抽には  $U$  とほぼ等しい段数が必要であることを示した。

バンクが定常状態にあると考えられるから、Aバンクにおいては多量の酸化剤の供給にもかかわらず  $Np(V)$  の存在が予想され、またBバンクではネプツニウムの逆抽出が行なわれにくいことを示している。

#### 4. ま と め

$Np(W)$  および  $Np(VI)$  について TBP-HNO<sub>3</sub>-U 系における抽出分配データを求めた結果、10, 20, 30% ( $V/V$ ) TBP 系において、いずれも  $\log E_{Np}/(TBP)^2$  と  $\log (NO_3)_{aq}$  の間に TBP の希釈の程度によらず一本の直線関係が成り立つことを見いだした。また、既に求められている  $r_{TBP}$ ,  $r_{NO_3^-}$  を用いて、熱力学的抽出平衡定数  $K_a$  を求めたところ  $Np(W)$  については  $K_a = 0.66$ ,  $Np(VI)$  については  $K_a = 7.4$  を得た。分配データから  $E_{Np}/E_U$  を求めたところ  $Np(W)$ ,  $Np(VI)$  とともに  $NO_3^-$  濃度の広い範囲にわたって、その値は一定であることを明らかにした。また、連続抽出装置を用い軽水炉型共除染フローシート (30% TBP-U-HNO<sub>3</sub> 系) における  $Np(VI)$  の抽出性を求め、その結果のバッチ抽出における結果にみられる差異について言及した。

#### 5. 謝 辞

試料分析等に協力をいただいた、当研究室広木俊男氏、田中忠三郎氏 (外来研究員、住友金属鉱山中央研究所) に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Deonigi, D. E., BNWL-140(Rev. 1)(1966).
- 2) Baybarz, R. D., At. Energy Rev. 8, 327(1970).
- 3) Savvin, S. B., Talanta 11, 1(1964).
- 4) Chudinov, E. G., Yakovlev, G. N., Radiokhimiya 4, 505(1962).
- 5) Srinivasan, N., Ramaniah, M. V., Patil, S. K., Ramakrishna, V. V., B. A. R. C. -428(1969).
- 6) Alcock, K., Grimley, S. S., Healy, T. V., Kennedy, J., McKay, H. A. C., Trans. Faraday Soc., 52, 39(1956).
- 7) - a) Coddling, J. W., Haas, Jr. W. O., Heumann, F. K., Ind. Eng. Chem. 50, 145(1958).  
b) For the case of trace concentration of U, Siddall III, T. H., A/Conf. P/521(1958).
- 8) McKay, H. A. C., Healy, T. V., Progr. Nucl. Energy Series III, Process Chemistry 2, 546(1958).
- 9) Hallaba, E., Azzam, R., Z. Phys. Chem. 237, 177(1968).
- 10) International Critical Tables 7, 239(1930).
- 11) Shilin, I. V., Nagorov, V. K., Radiokhimiya 8, 474(1964).
- 12) Gainar, I., Sykes, K. W., J. Chem. Soc., 4452(1964).
- 13) Ohashi, H., Morozumi, T., 日本原子力学会誌 9, 65(1967).

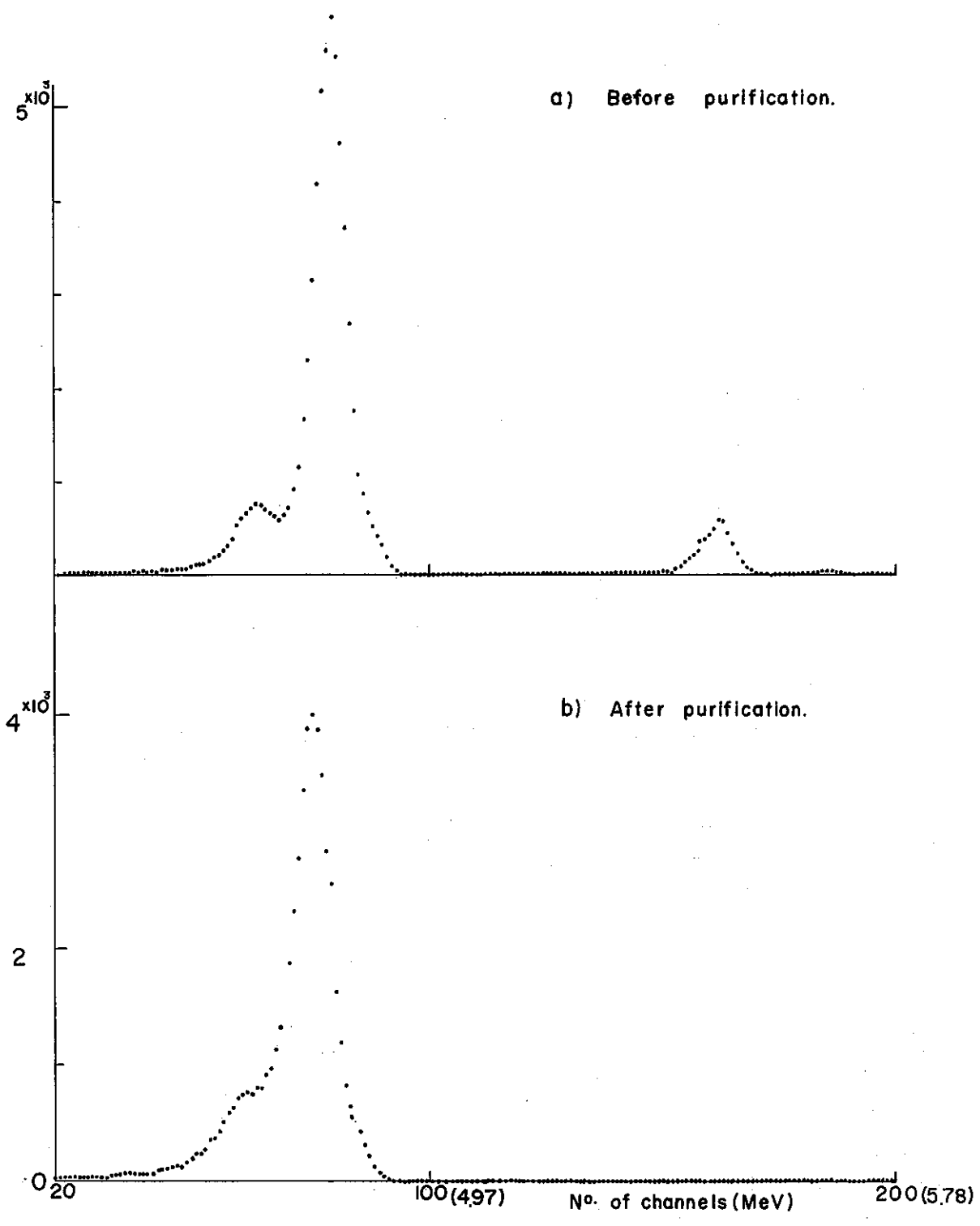


Fig. 1. Pulse Height Analysis of neptunium samples ; a) before purification, b) after purification.

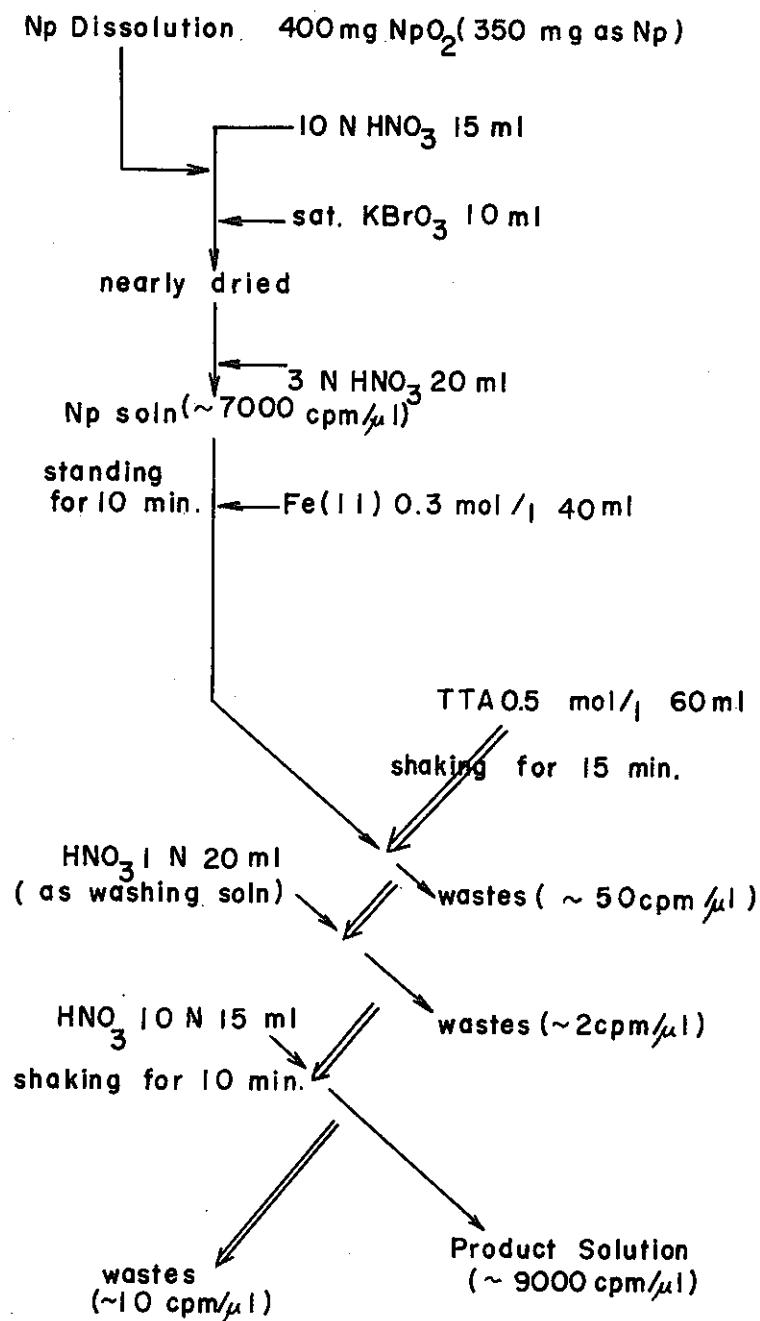


Fig. 2. Np purification procedure for laboratory use.

starting material :  $\text{NpO}_2$

final product : Neptunium nitrate solution

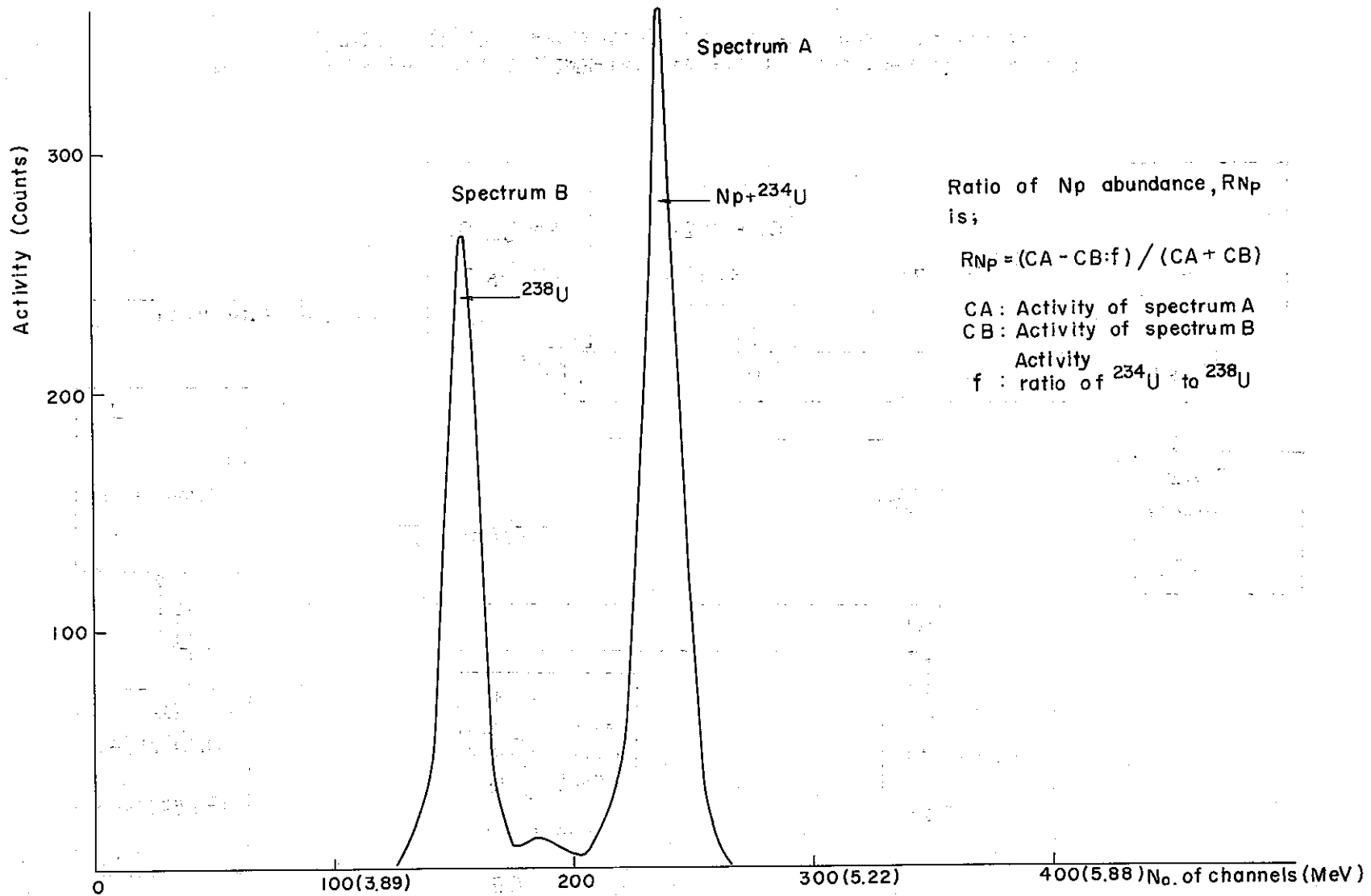


Fig. 3. Pulse Height Analysis of neptunium, contaminated with uranium.  
(Spectrum A for Np+<sup>234</sup>U, spectrum B for <sup>238</sup>U).



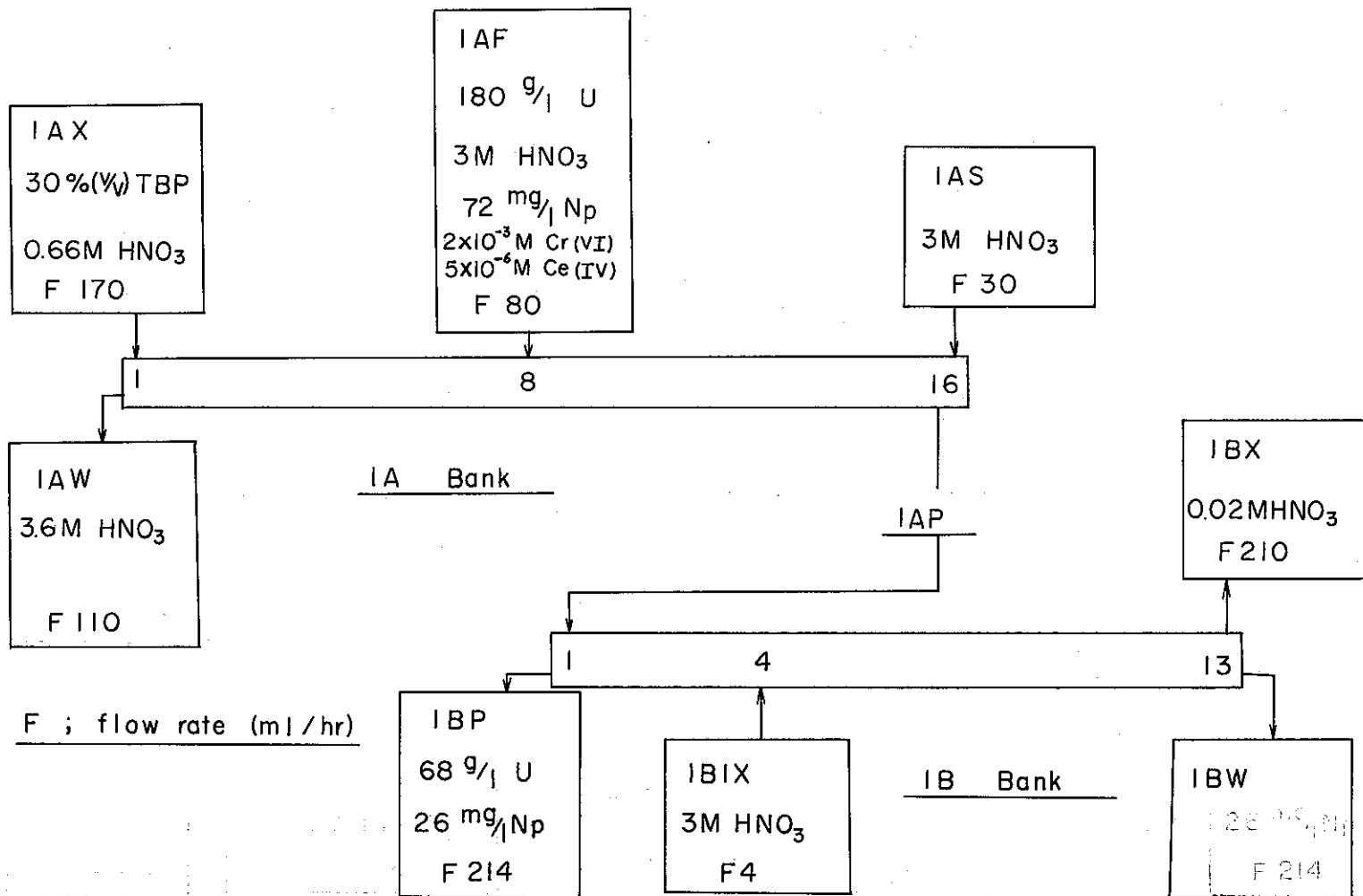


Fig. 4. Flowsheet for the LWR-1st cycle/cold-experimental scale for 3TlN1. (Np(VI) extraction, scrub, and backextraction).

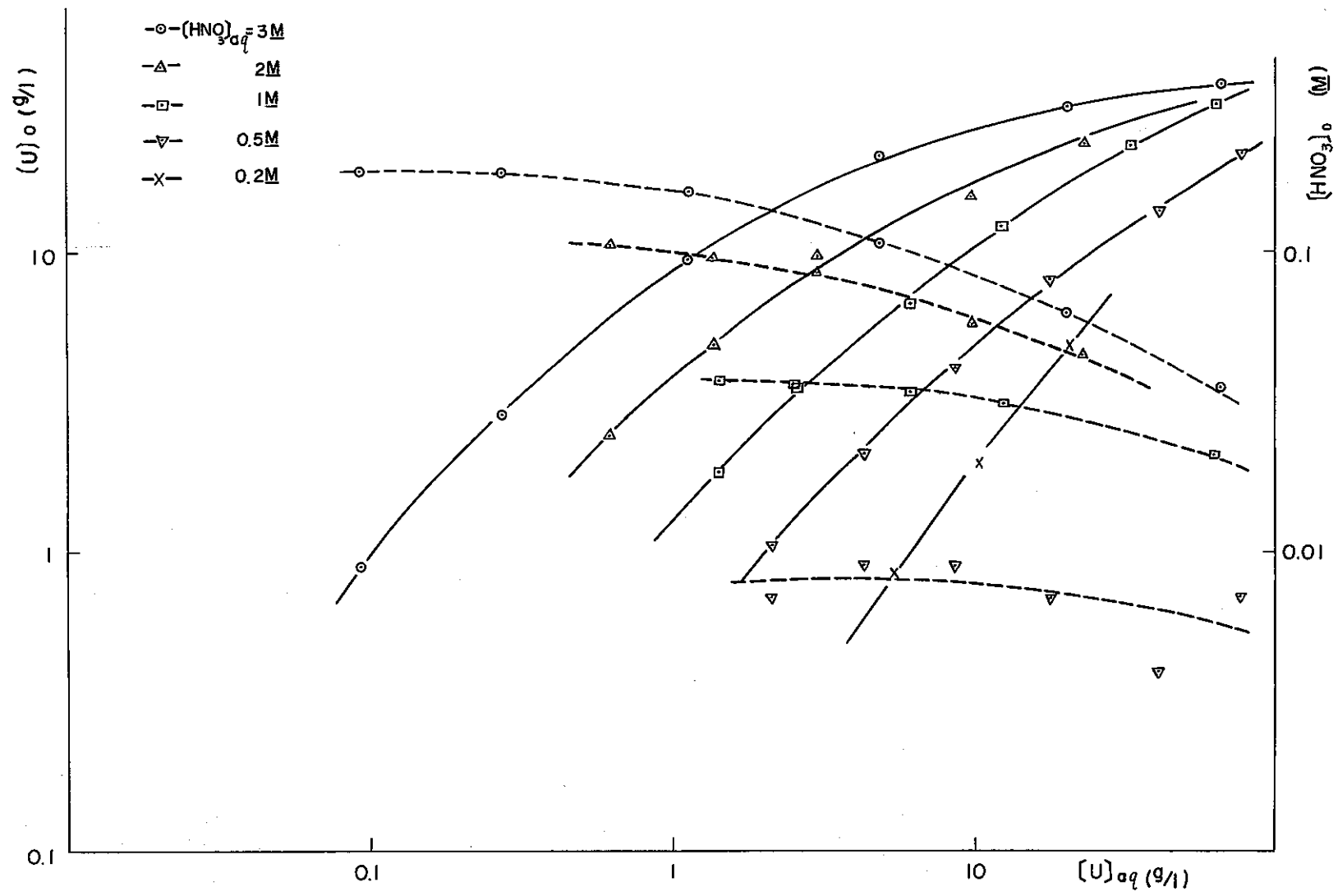


Fig. 5. Uranium distribution in 10 % (v/v) TBP- $HNO_3$  system.

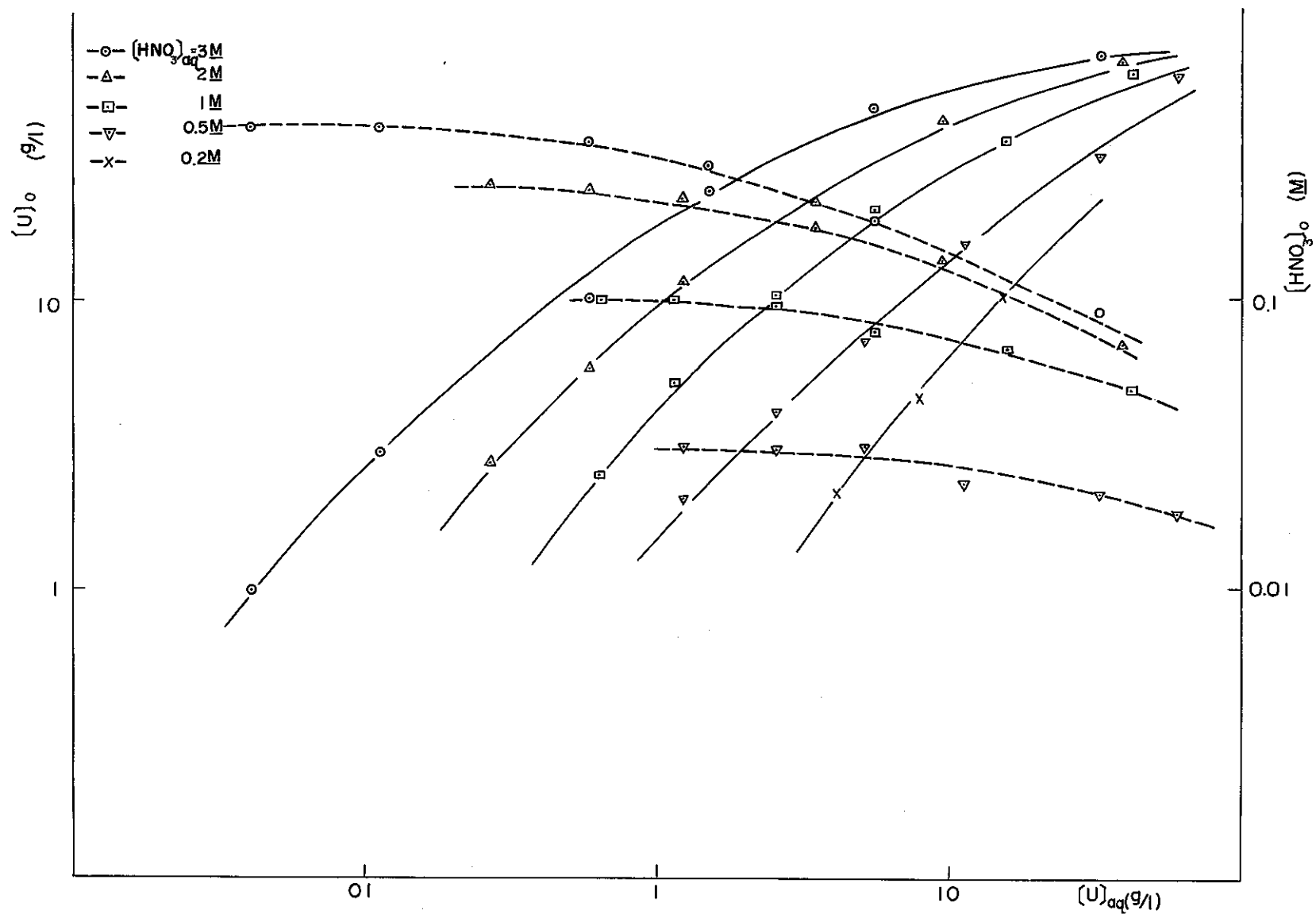


Fig. 6. Uranium distribution in 20 % (v/v) TBP-HNO<sub>3</sub> system.

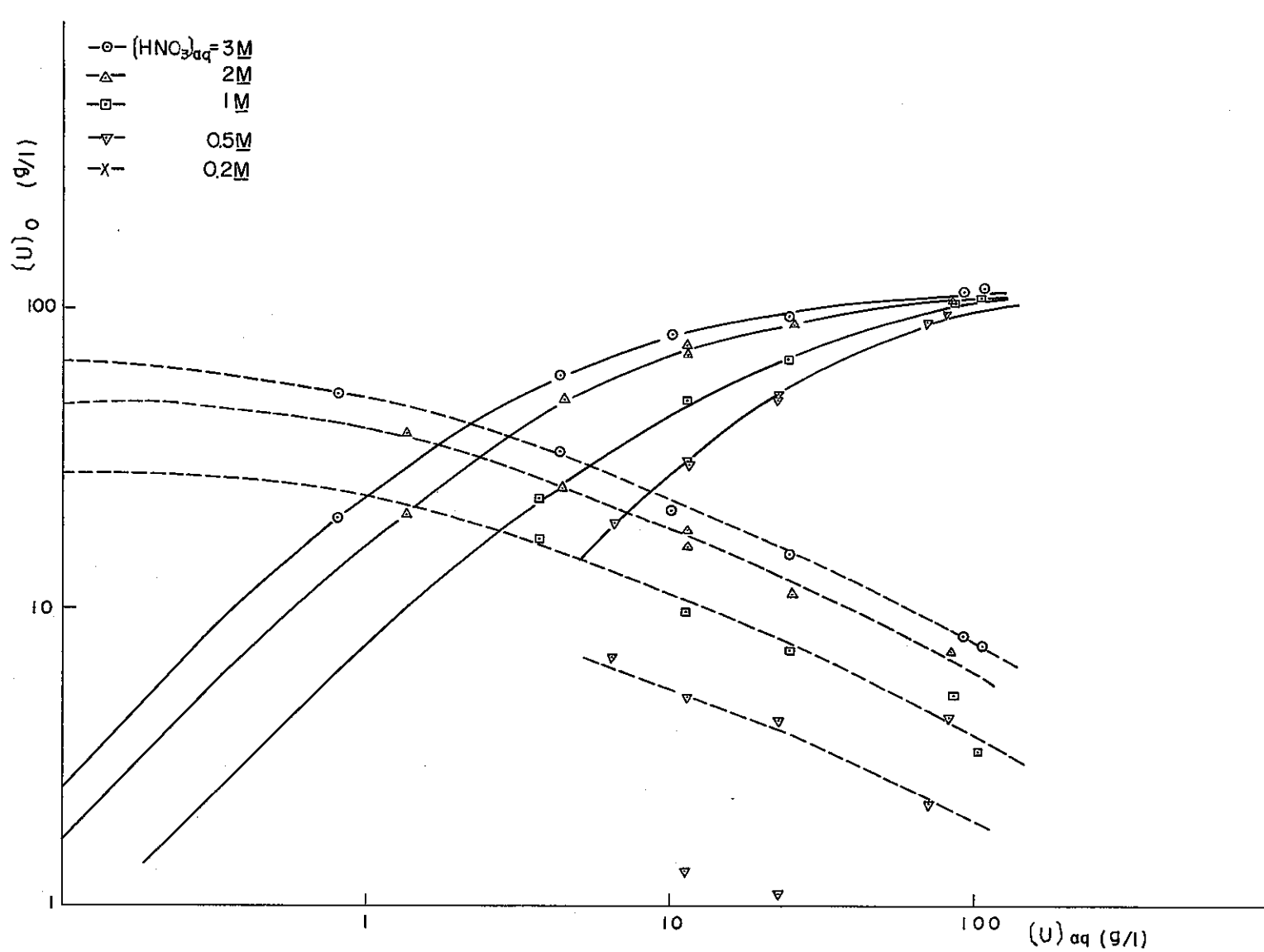


Fig. 7. Uranium distribution in 30 % (v/v) TBP- $HNO_3$  system<sup>7)</sup>. (Derived from Ref. 7).

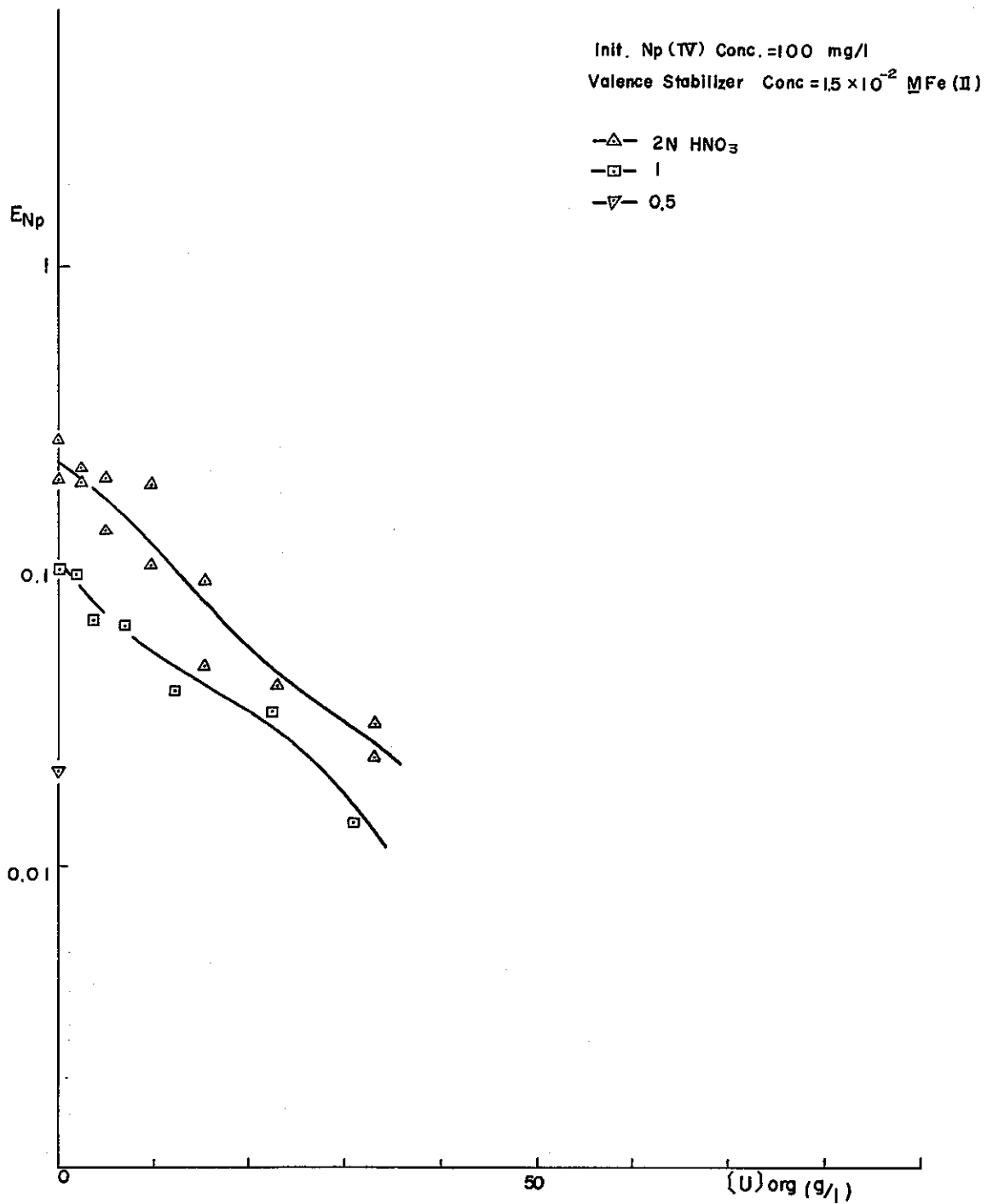


Fig. 8. Variation of the extraction coefficient of Np(IV) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 10 % (v/v) TBP.

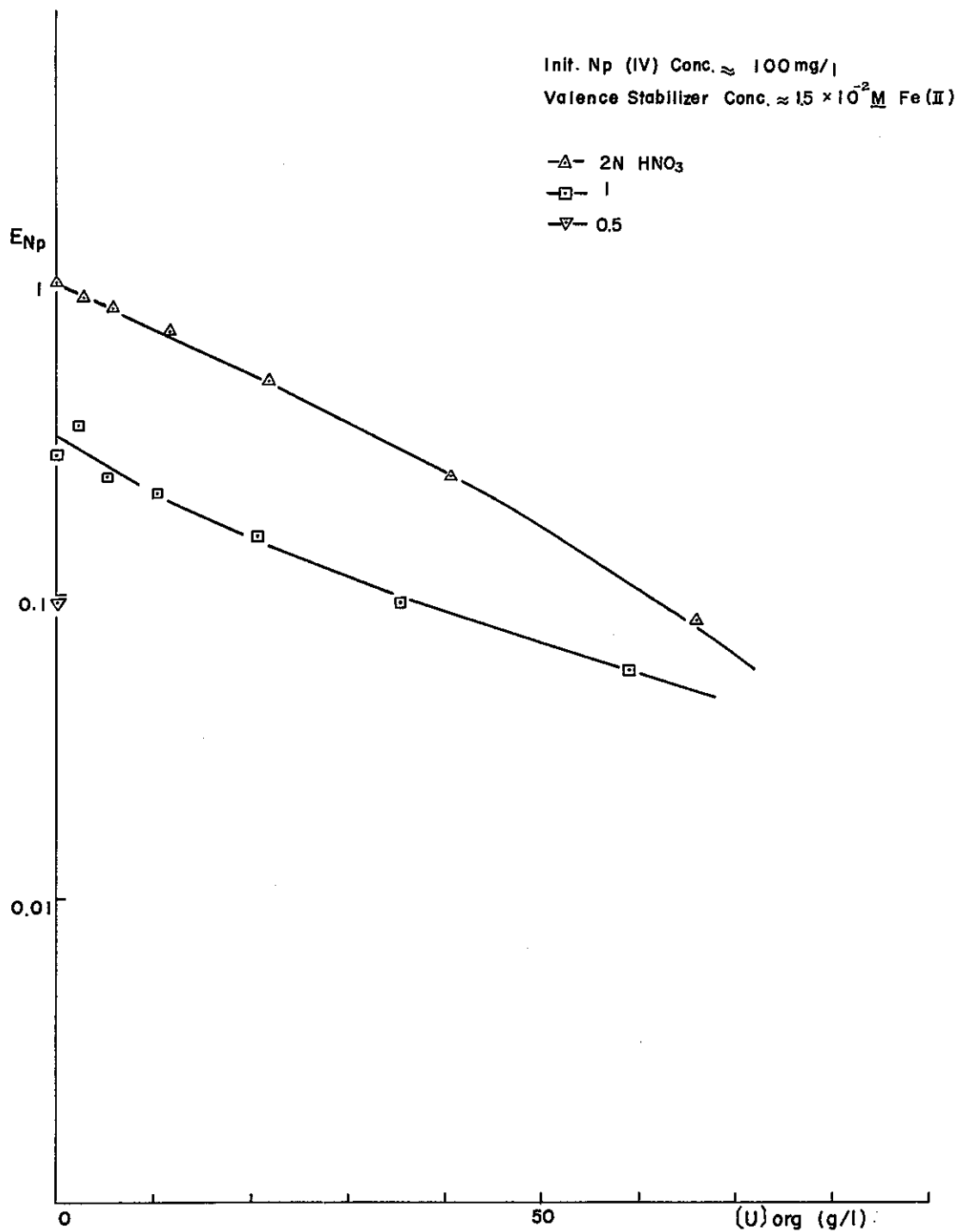


Fig. 9. Variation of the extraction coefficient of Np(IV) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 20 % (v/v) TBP.

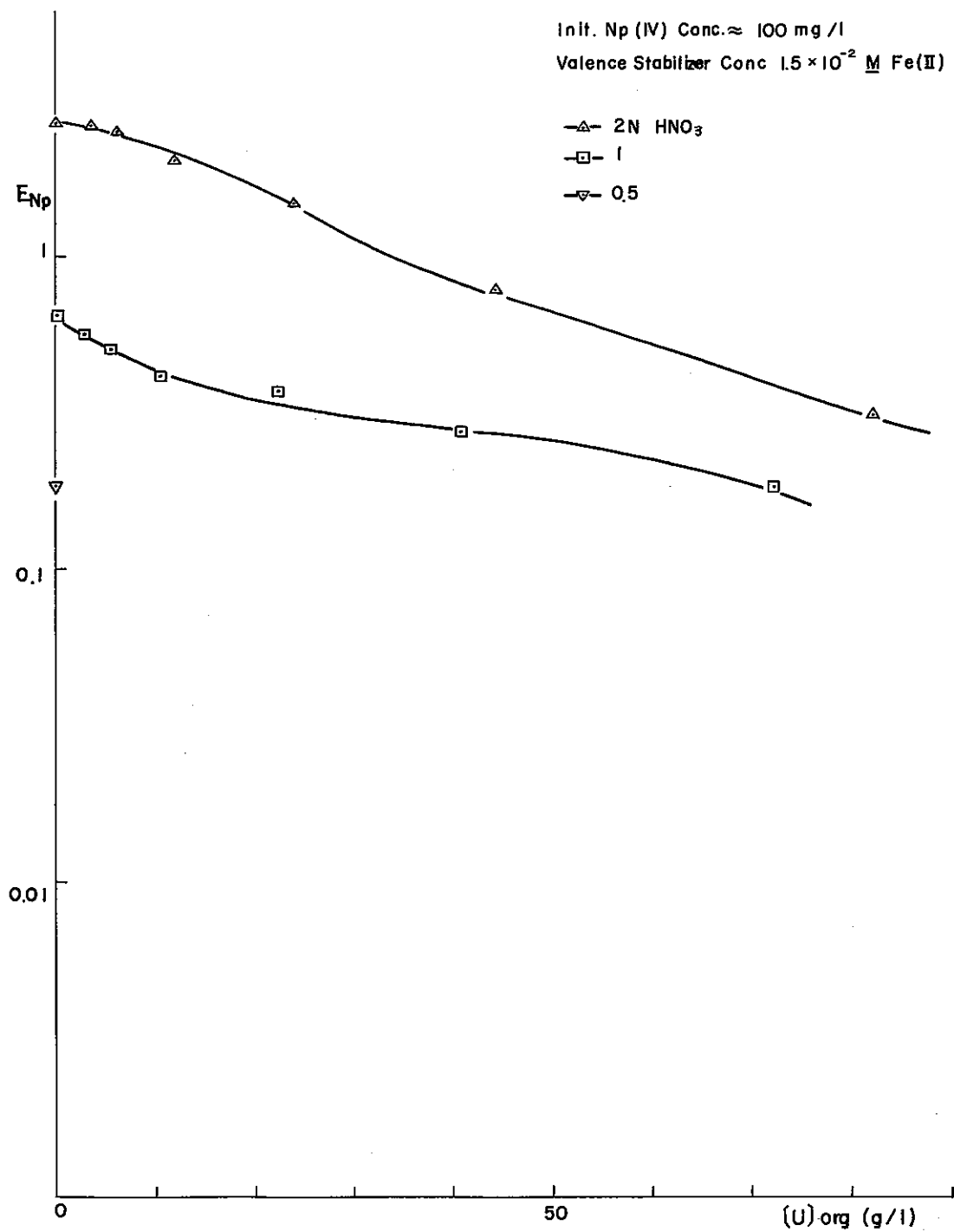


Fig. 10. Variation of the extraction coefficient of Np(IV) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 30 % (v/v) TBP.

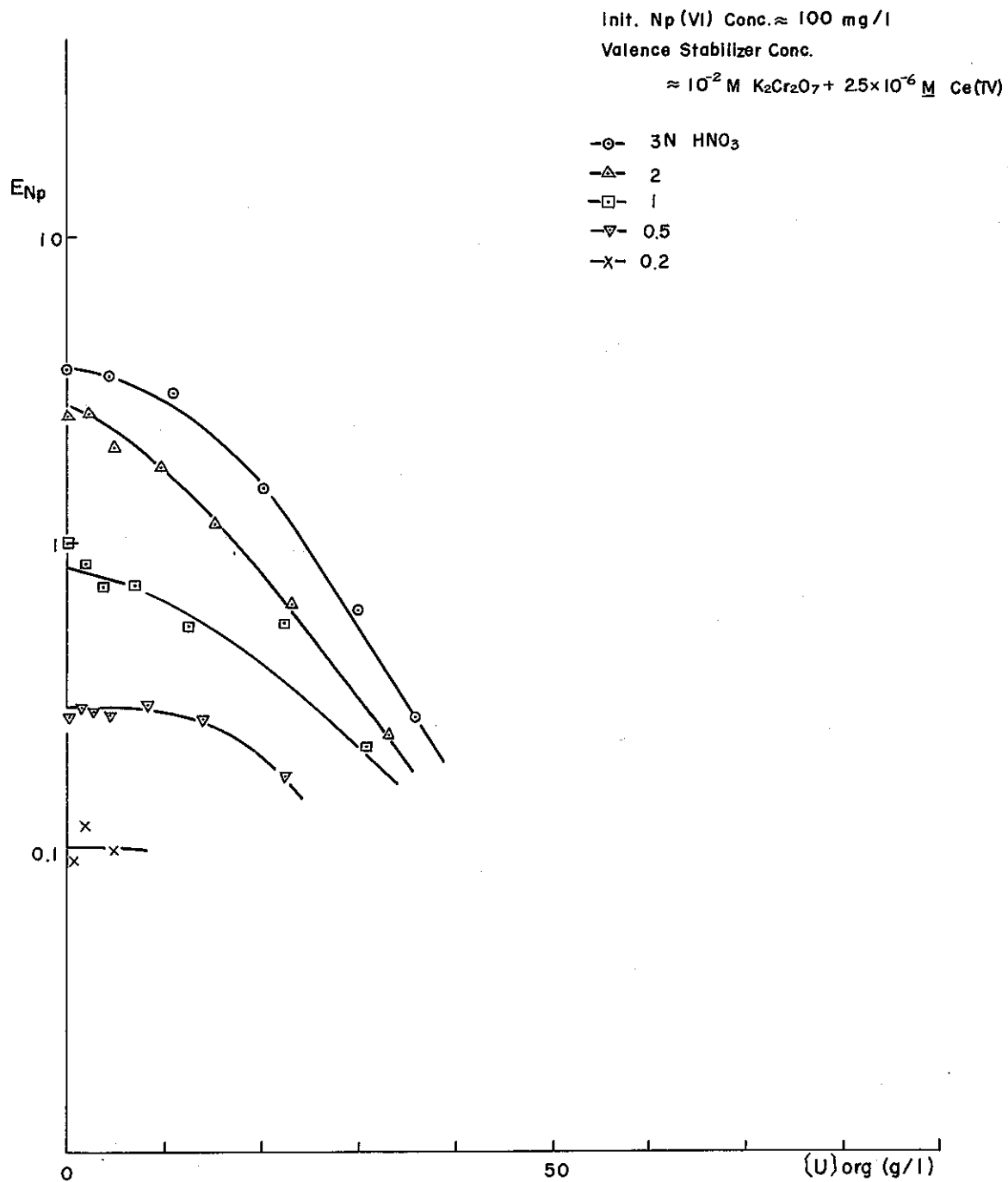


Fig. 11. Variation of the extraction coefficient of Np(VI) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 10 % (v/v) TBP.



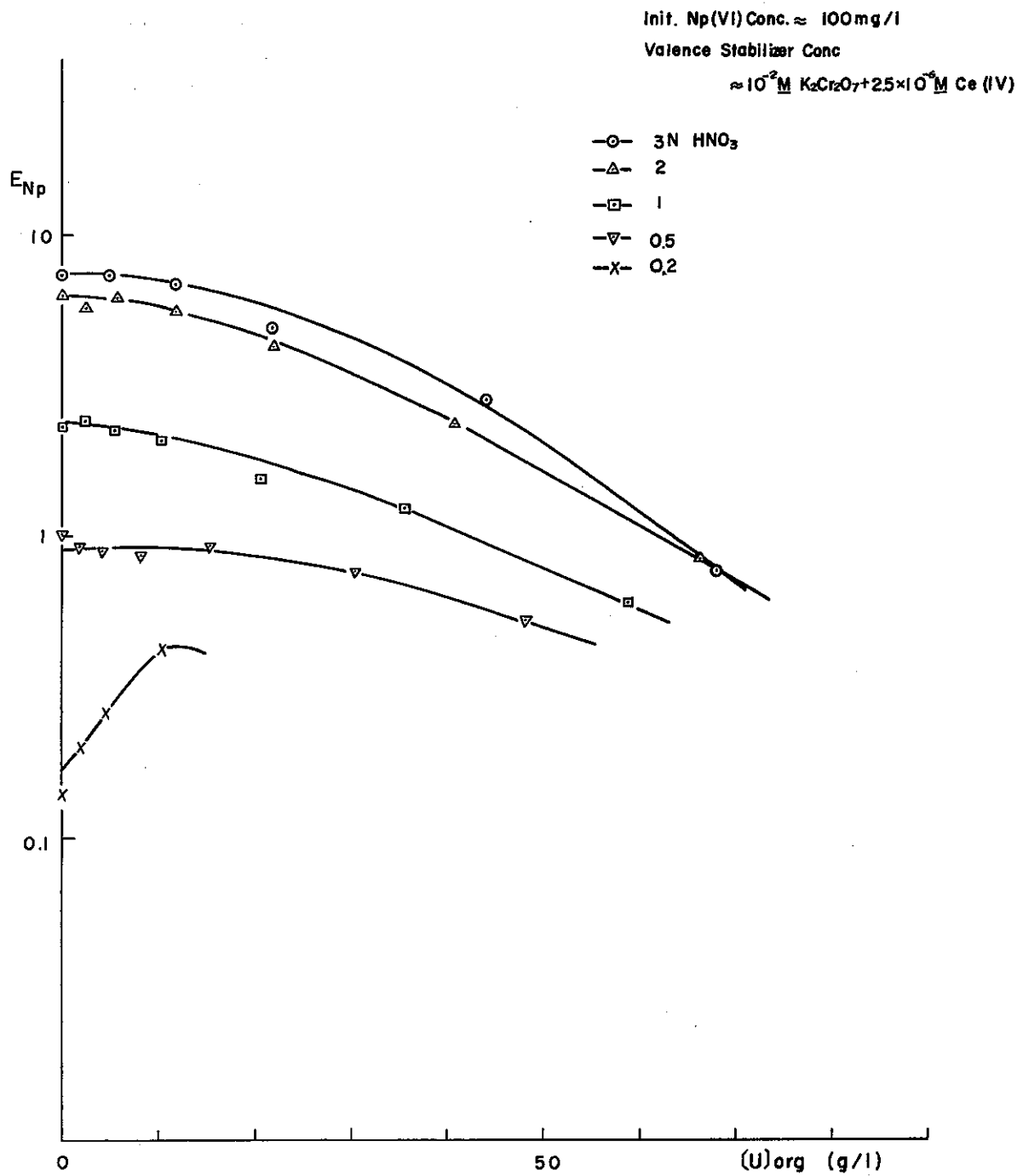


Fig. 12. Variation of the extraction coefficient of Np(VI) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 20 % (v/v) TBP.

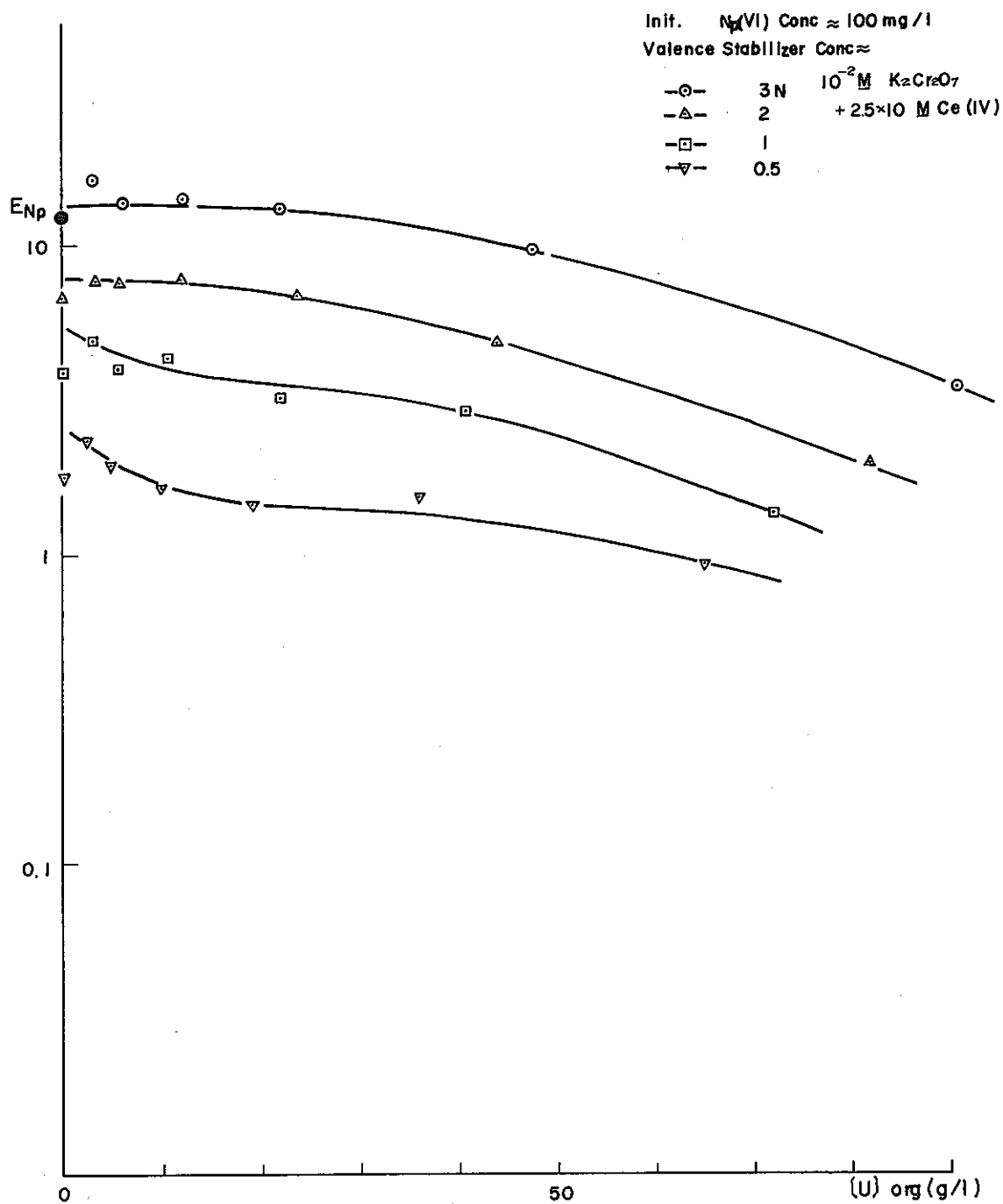


Fig. 13. Variation of the extraction coefficient of Np(VI) ( $E_{Np}$ ) by the organic uranium concentration at various nitric acid concentration in aqueous phase at 30 % (v/v) TBP.

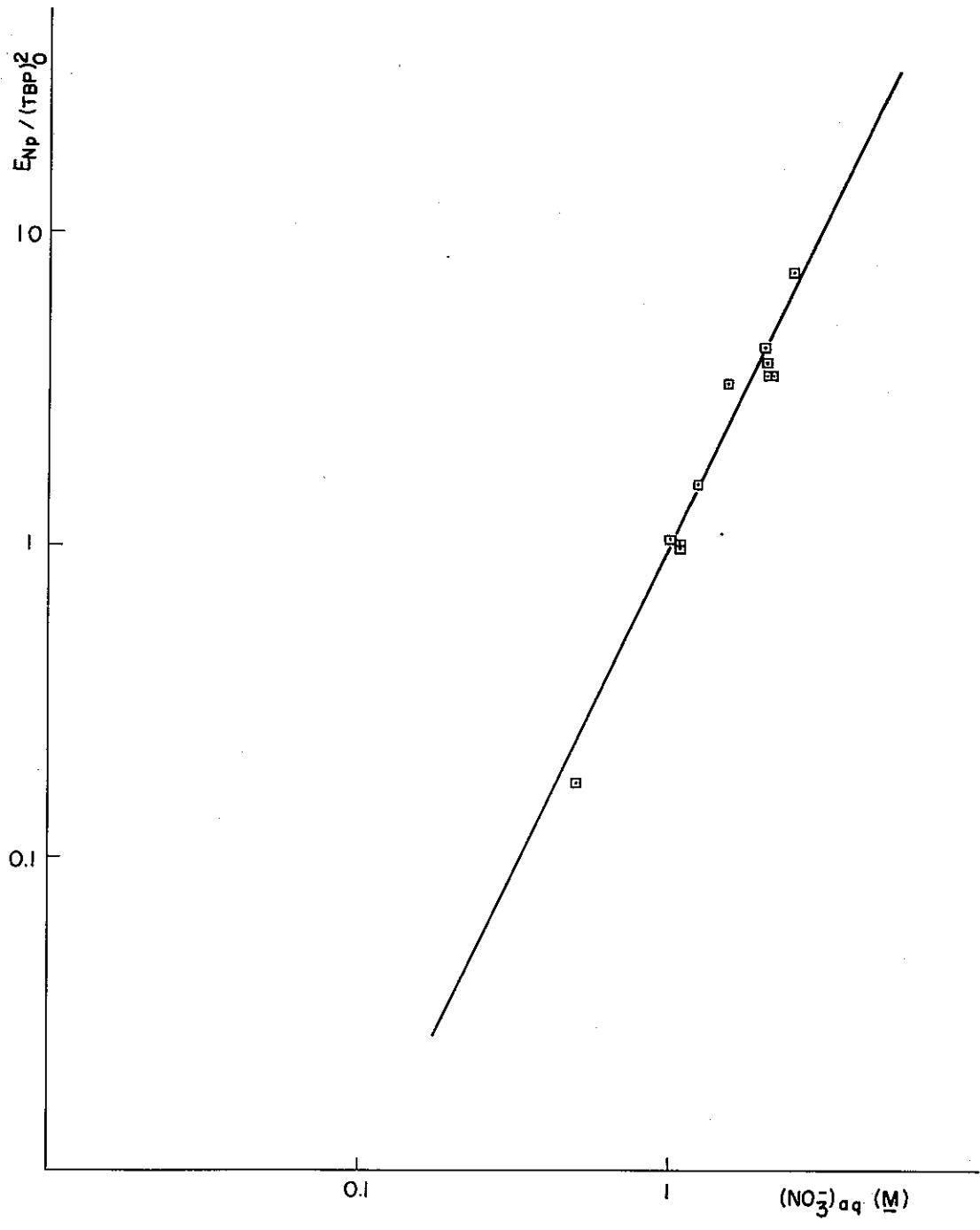


Fig. 14. Variation of  $\log(E_{Np} / (TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(IV) on the 10 vol.%TBP/Dodecane System.

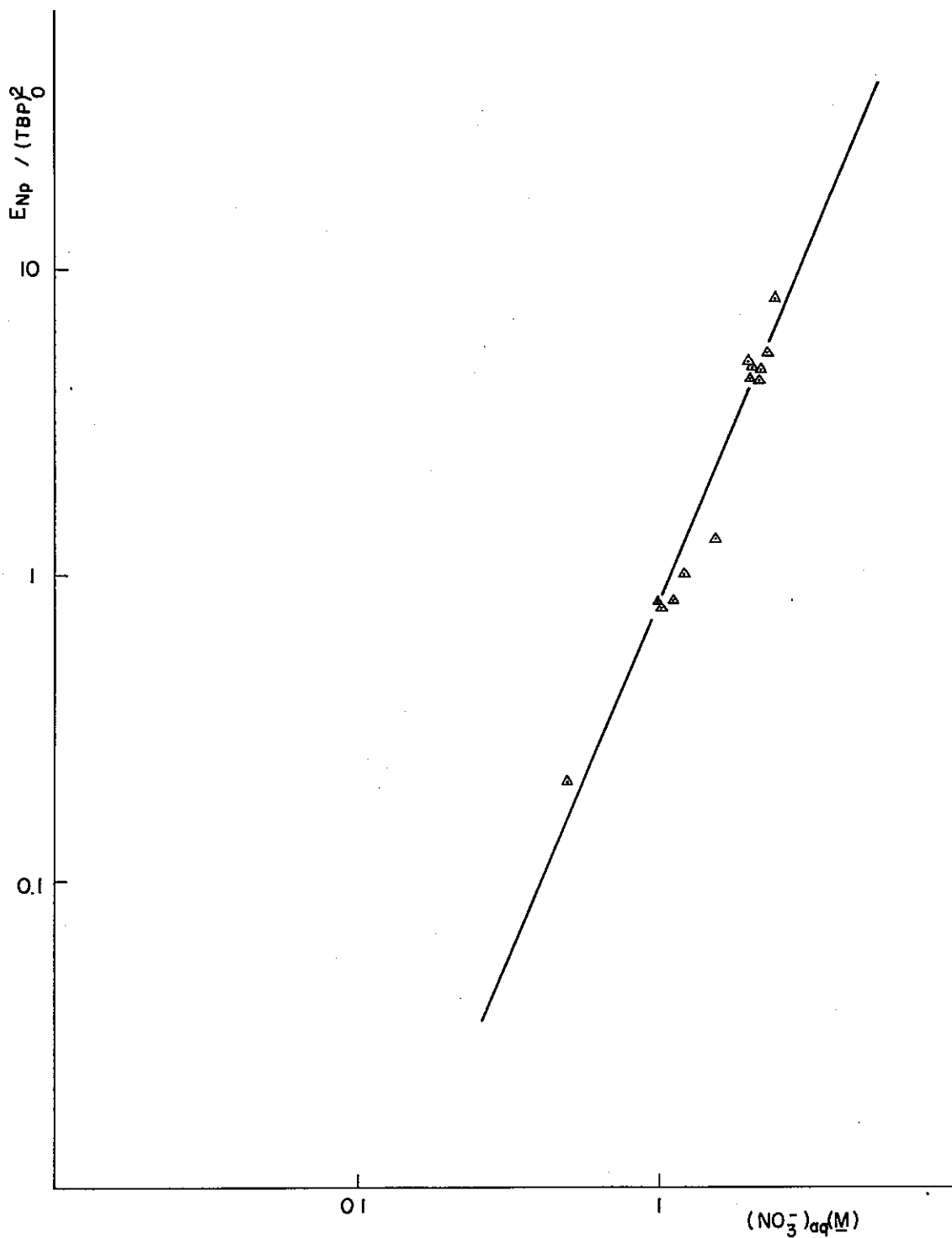


Fig. 15. Variation of  $\log(E_{Np} / (TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(IV) on the 20 vol.% TBP/Dodecane System.

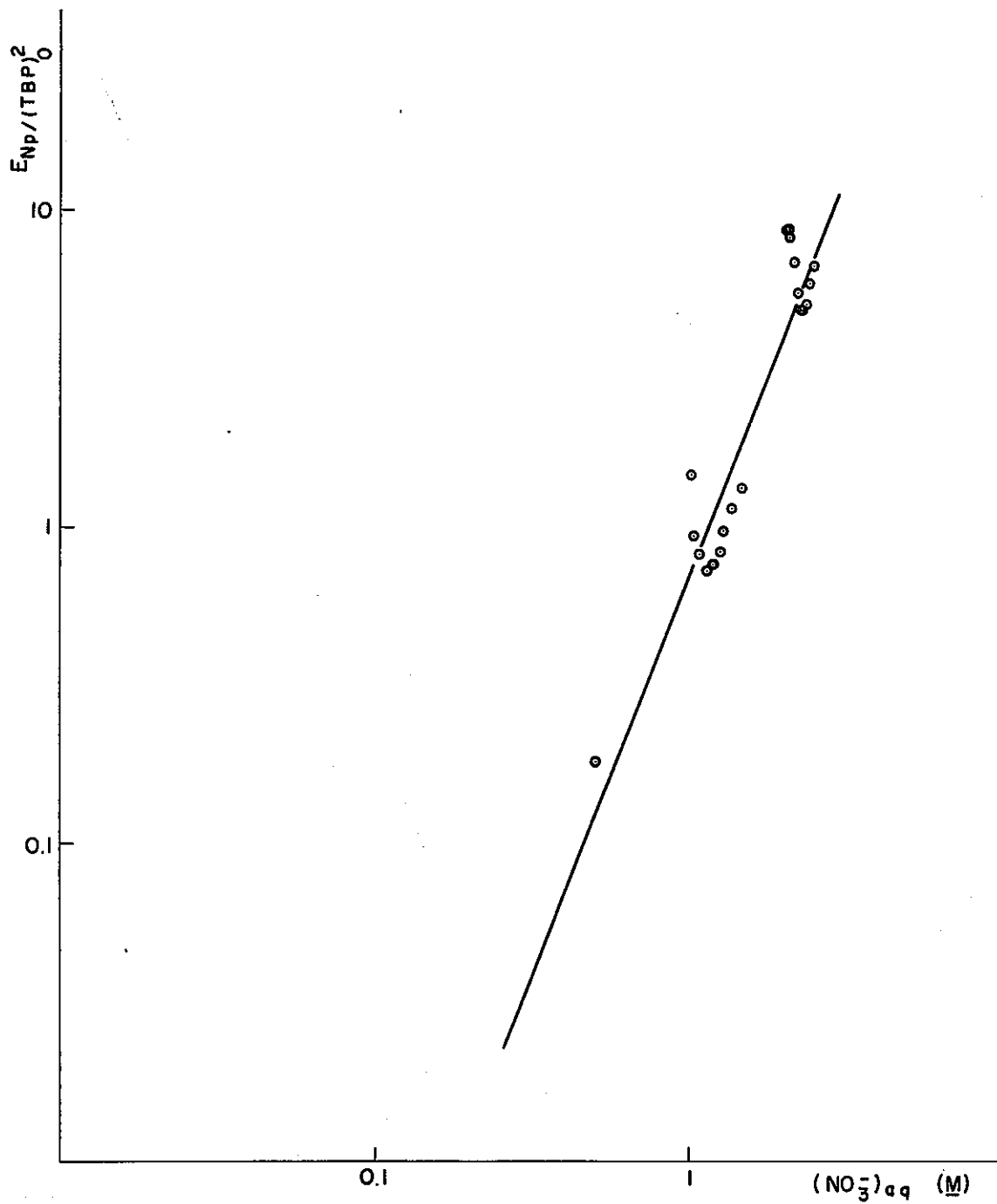


Fig. 16. Variation of  $\log(E_{Np}/(TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(IV) on the 30 vol.% TBP/Dodecane System.

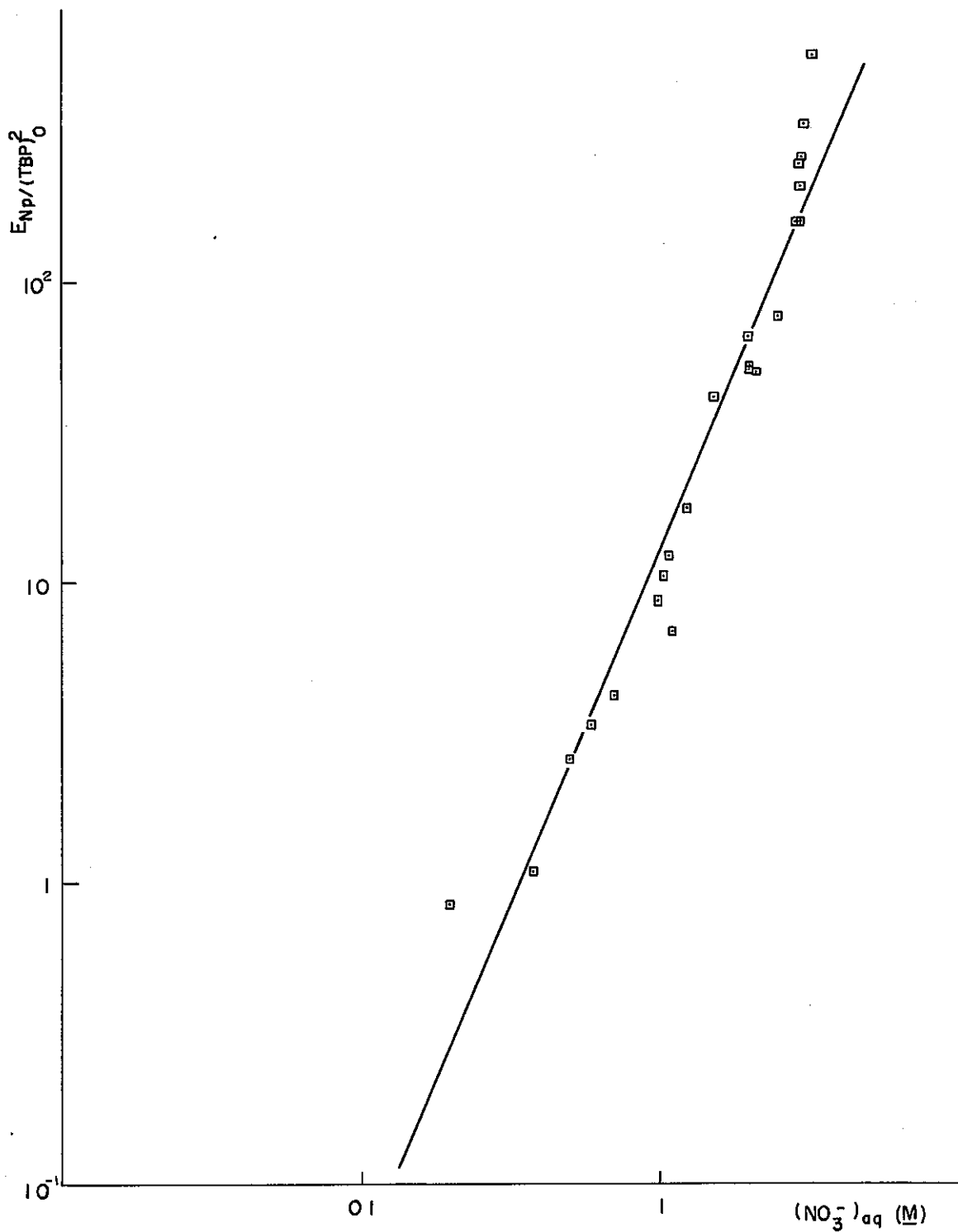


Fig. 17. Variation of  $\log(E_{Np}/(TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(VI) on the 10 vol.% TBP/Dodecane System.

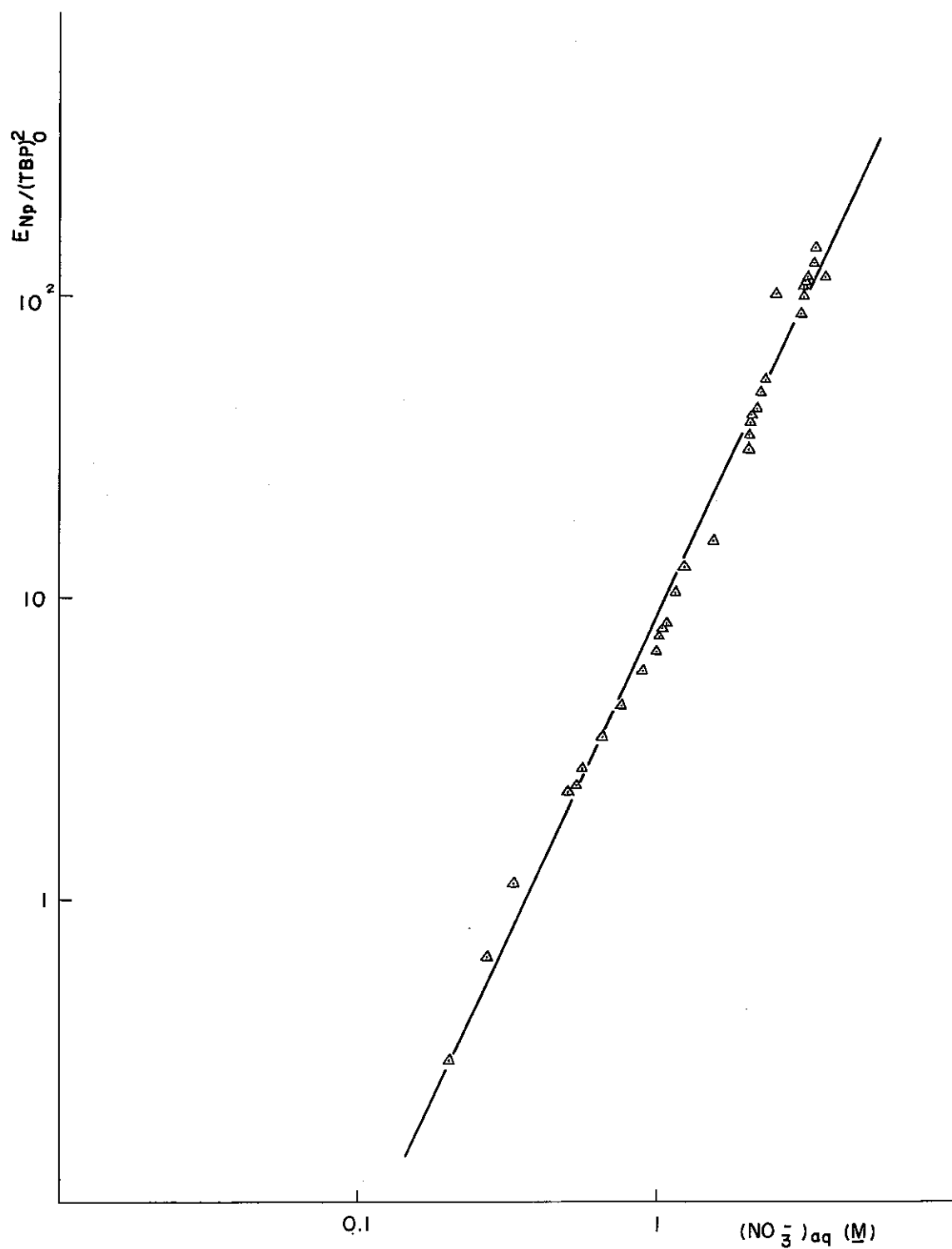


Fig. 18. Variation of  $\log(E_{Np} / (TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(VI) on the 20 vol.% TBP/Dodecane System.

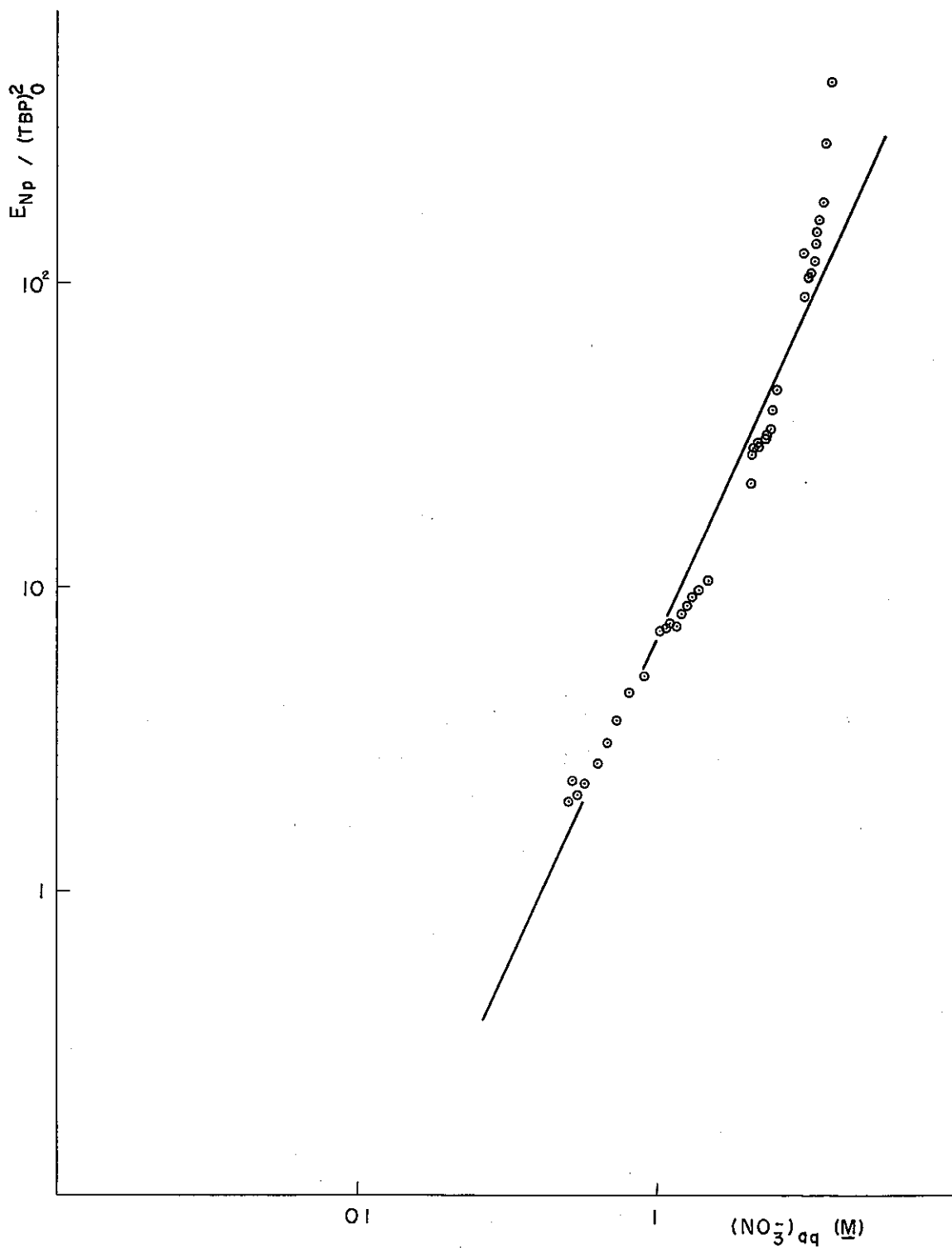


Fig. 19. Variation of  $\log(E_{Np}/(TBP)_f^2)$  versus  $\log(NO_3^-)_{aq}$  for Np(VI) on the 30 vol.%TBP/Dodecane System.



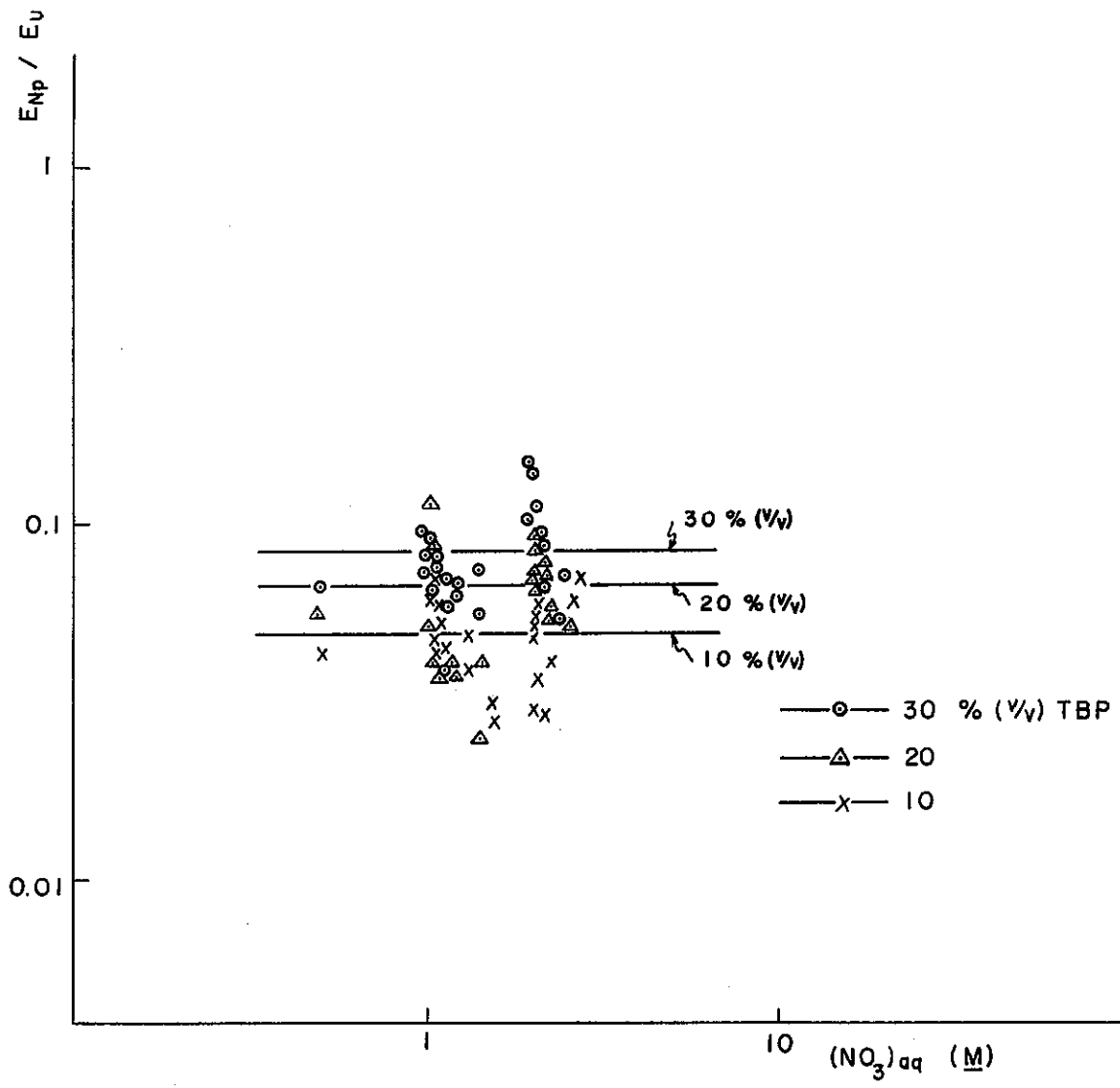


Fig. 14. Relation between  $E_{Np}/E_U$  and  $(NO_3)_{aq}$  for Np(IV).

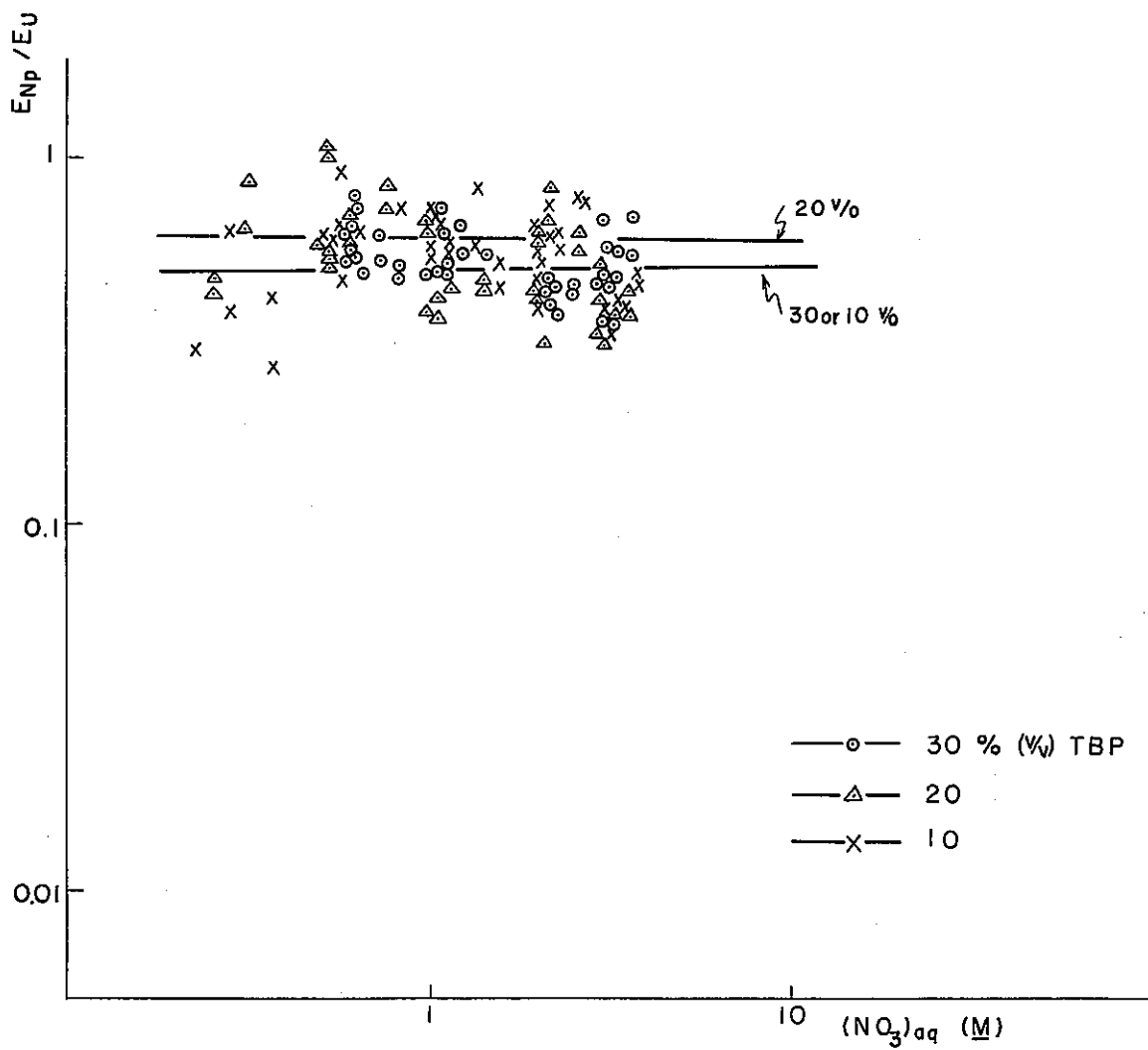


Fig. 15. Relation between  $E_{Np}/E_U$  and  $(NO_3)_{aq}$  for Np(VI).

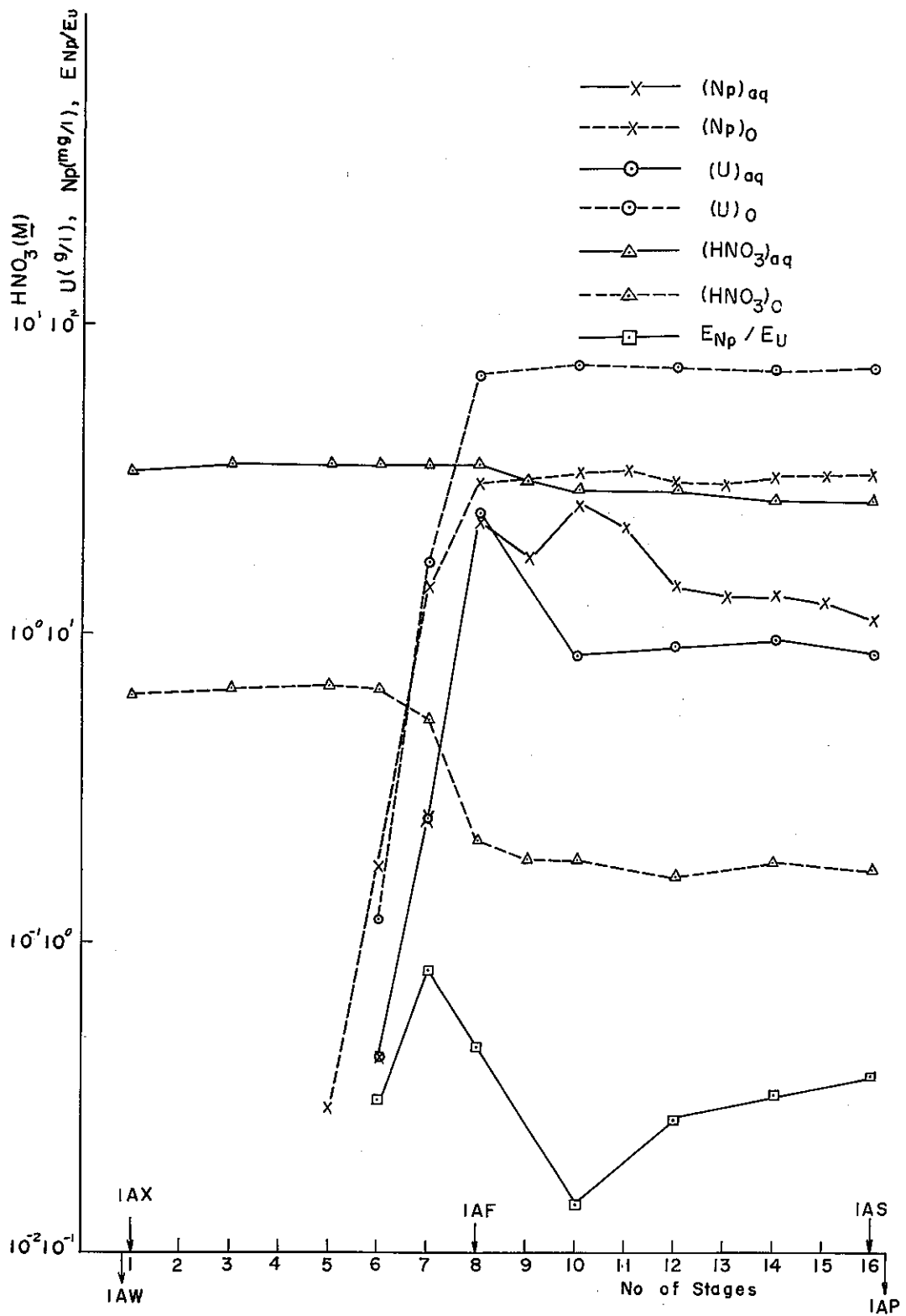


Fig. 16. Stage concentration profiles for Run-3T1N1-A bank ( $\text{Np(VI)}$  distribution in a mixer settler for a LWR-1st cycle flow sheet).

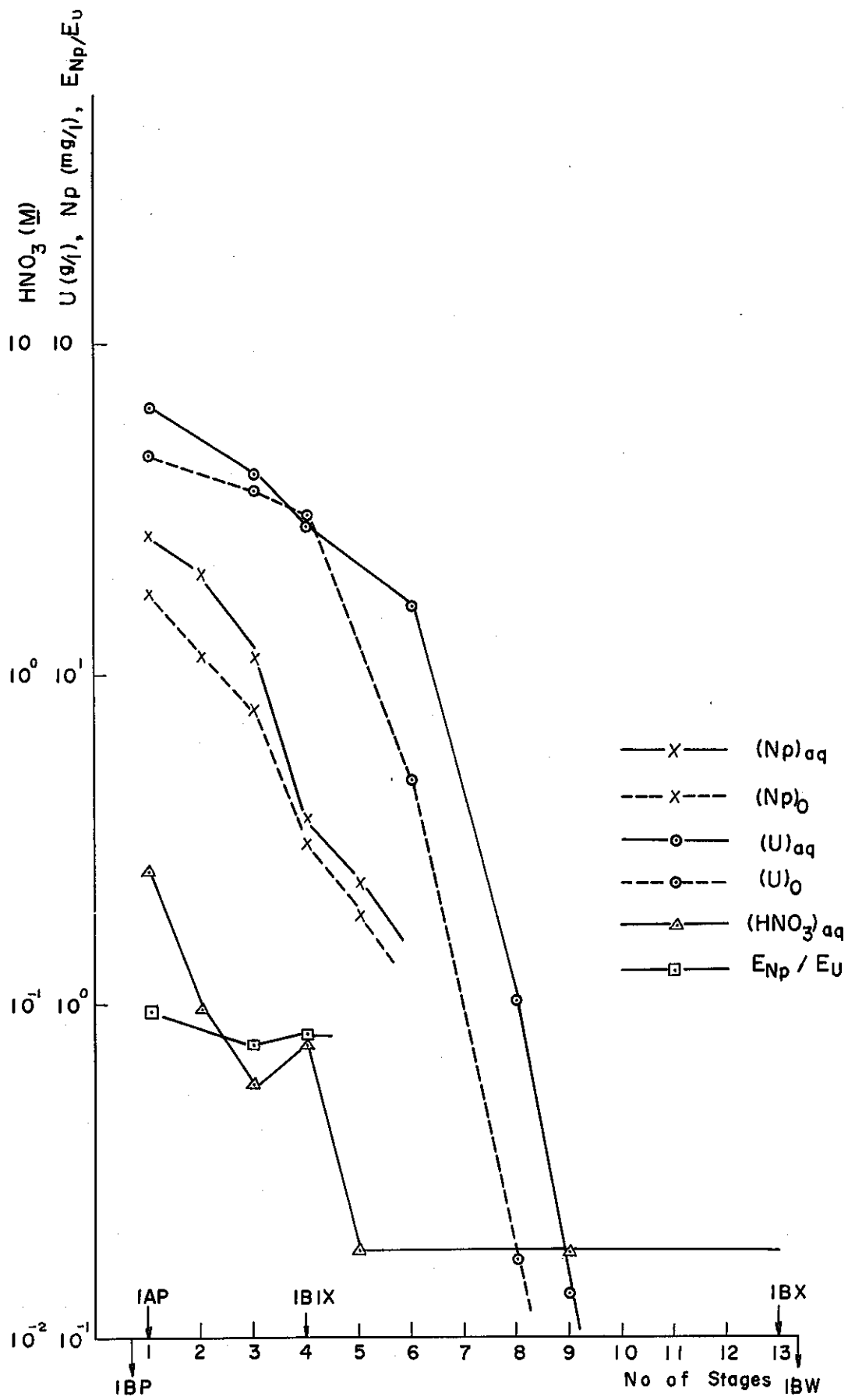


Fig. 17. Stage concentration profiles for Run-3T1N1-B bank.

Table 1. Results of uranium distribution in aqueous and organic phase.

(TBP) 10 % (V/V) (0.344 mole.l<sup>-1</sup>)

(U) <sub>aq</sub> (g.l <sup>-1</sup> )	(U) <sub>org</sub> (g.l <sup>-1</sup> )	E <sub>U</sub>	(HNO <sub>3</sub> ) <sub>org</sub> (M)	(TBP) <sub>o</sub> (mole.l <sup>-1</sup> )	E <sub>U</sub> /(TBP) <sub>o</sub> <sup>2</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>aq</sub> (M)	Remark (HNO <sub>3</sub> ) <sub>aq.i</sub> (M)
5.42	0.845	0.16	nil	0.337	1.4	0.246	0.2
10.4	2.00	0.19	nil	0.327	1.8	0.288	0.2
20.9	4.90	0.23	nil	0.303	2.5	0.375	0.2
45.0	3.90	0.087	nil	0.311	0.90	0.578	0.2
2.17	1.05	0.48	0.007	0.328	4.5	0.524	0.5
4.38	2.16	0.49	0.009	0.317	4.9	0.543	0.5
8.60	4.13	0.48	0.009	0.300	5.3	0.576	0.5
17.8	8.07	0.45	0.007	0.269	6.2	0.656	0.5
40.2	13.8	0.34	0.004	0.224	6.8	0.847	0.5
76.8	22.5	0.29	0.007	0.148	13	1.15	0.5
1.51	1.86	1.3	0.037	0.291	15	1.02	1.0
2.56	3.50	1.4	0.036	0.279	18	1.03	1.0
6.16	6.73	1.1	0.031	0.253	17	1.06	1.0
12.6	12.1	0.96	0.031	0.211	22	1.12	1.0
33.8	22.4	0.66	0.025	0.131	38	1.30	1.0
63.7	30.7	0.48	0.021	0.064	1.2x10 <sup>2</sup>	1.56	1.0
0.629	2.45	3.9	0.11	0.218	82	2.02	2.0
1.38	4.96	3.6	0.095	0.207	84	2.04	2.0
3.02	9.78	3.2	0.085	0.177	1.0x10 <sup>2</sup>	2.06	2.0
9.88	15.3	1.6	0.057	0.158	64	2.15	2.0
23.3	23.0	0.99	0.045	0.105	90	2.27	2.0
67.6	33.0	0.49	0.027	0.040	3.1x10 <sup>2</sup>	2.66	2.0
0.093	0.898	9.6	0.188	0.148	4.4x10 <sup>2</sup>	3.02	3.0
0.278	2.85	10.	0.182	0.138	5.3x10 <sup>2</sup>	3.03	3.0
1.14	9.38	8.2	0.160	0.105	7.4x10 <sup>2</sup>	3.06	3.0
4.83	20.8	4.3	0.109	0.060	1.2x10 <sup>3</sup>	3.14	3.0
20.2	29.8	1.5	0.062	0.032	1.5x10 <sup>3</sup>	3.31	3.0
64.8	35.7	0.55	0.035	0.009	6.8x10 <sup>3</sup>	3.71	3.0

Table 2. Results of uranium distribution in aqueous and organic phase.

(TBP) 20 % (V/V) (0.688 mole·l<sup>-1</sup>)

(U) <sub>aq</sub> (g·l <sup>-1</sup> )	(U) <sub>org</sub> (g·l <sup>-1</sup> )	E <sub>U</sub>	(HNO <sub>3</sub> ) <sub>org</sub> (M)	(TBP) <sub>o</sub> <sup>2</sup> (mole·l <sup>-1</sup> )	E <sub>U</sub> /(TBP) <sub>o</sub> <sup>2</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>aq</sub> (M)	Remark (HNO <sub>3</sub> ) <sub>aq·i</sub> (M)
4.18	2.12	0.51	0.007	0.670	1.1	0.235	0.2
7.99	4.55	0.57	nil	0.650	1.3	0.265	0.2
15.4	10.2	0.67	nil	0.602	1.8	0.329	0.2
41.0	9.20	0.22	nil	0.611	0.59	0.544	0.2
1.24	2.04	1.6	0.031	0.540	3.9	0.511	0.5
2.58	4.04	1.6	0.030	0.624	4.1	0.524	0.5
5.04	8.14	1.6	0.031	0.589	4.6	0.543	0.5
11.5	15.5	1.3	0.023	0.535	4.5	0.606	0.5
32.6	30.2	0.93	0.021	0.413	5.5	0.785	0.5
60.2	48.2	0.80	0.018	0.265	11	1.02	0.5
0.628	2.46	3.9	0.099	0.568	12	1.02	1.0
1.16	5.17	4.5	0.099	0.546	15	1.02	1.0
2.58	10.2	4.0	0.094	0.508	16	1.04	1.0
5.53	20.6	3.7	0.077	0.438	19	1.08	1.0
15.9	35.2	2.2	0.067	0.325	21	1.18	1.0
43.9	58.9	1.3	0.048	0.145	62	1.43	1.0
0.273	2.76	10	0.249	0.416	58	2.02	2.0
0.581	5.69	9.8	0.236	0.404	60	2.04	2.0
1.23	11.6	9.5	0.220	0.370	69	2.06	2.0
3.50	21.8	6.2	0.175	0.330	57	2.12	2.0
9.57	40.7	4.2	0.133	0.213	93	2.22	2.0
48.5	66.4	1.4	0.068	0.062	3.6×10 <sup>2</sup>	2.61	2.0
0.041	0.977	24	0.392	0.288	2.9×10 <sup>2</sup>	3.02	3.0
0.122	2.99	25	0.385	0.278	3.2×10 <sup>2</sup>	3.03	3.0
0.584	9.98	17	0.352	0.252	2.7×10 <sup>2</sup>	3.06	3.0
1.51	23.4	16	0.288	0.203	3.9×10 <sup>2</sup>	3.14	3.0
5.51	45.8	8.3	0.182	0.122	5.6×10 <sup>2</sup>	3.28	3.0
32.9	67.1	2.0	0.088	0.036	1.5×10 <sup>3</sup>	3.60	3.0

Table 3. Relation of  $E_{\text{Np}}/(\text{TBP})_0^2$  to  $(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$  for Np(IV).

(TBP) 10 % (V/V) (0.344 mole·l<sup>-1</sup>)

$(U)_{\text{org}}$ (g·l <sup>-1</sup> )	$(\text{HNO}_3)_{\text{org}}$ (N)	$(\text{TBP})_0$ (mole·l <sup>-1</sup> )	$E_{\text{Np(IV)}}$	$E_{\text{Np}}/(\text{TBP})_0^2$	$(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$ (M)	Remark $(\text{HNO}_3)_{\text{aq}\cdot i}$ (N)
0	0.008	0.336	0.021	0.19	0.50	0.5
0	0.038	0.306	0.10	1.1	1.00	1.0
5	0.036	0.266	0.070	0.99	1.04	1.0
10	0.033	0.227	0.052	1.0	1.09	1.0
20	0.026	0.150	0.036	1.6	1.24	1.0
30	0.021	0.071	0.017	3.4	1.52	1.0
0	0.11	0.234	0.24	4.4	2.00	2.0
5	0.094	0.207	0.17	3.8	2.03	2.0
10	0.080	0.180	0.12	3.6	2.06	2.0
20	0.052	0.124	0.054	3.5	2.18	2.0
30	0.029	0.063	0.030	7.6	2.50	2.0

Table 4. Relation of  $E_{\text{Np}}/(\text{TBP})_0^2$  to  $(\text{NO}_3)_{\text{aq}}$  for Np(IV).

(TBP) 20 % (V/V) (0.688 mole·l<sup>-1</sup>)

0	0.030	0.658	0.094	0.22	0.500	0.5
0	0.10	0.588	0.29	0.83	1.00	1.0
5	0.098	0.548	0.24	0.80	1.01	1.0
10	0.093	0.511	0.22	0.82	1.03	1.0
20	0.081	0.439	0.15	0.78	1.07	1.0
30	0.068	0.368	0.11	0.84	1.13	1.0
40	0.060	0.292	0.087	1.0	1.22	1.0
50	0.042	0.226	0.068	1.3	1.55	1.0
0	0.24	0.448	1.0	5.2	2.00	2.0
5	0.23	0.416	0.87	5.0	2.01	2.0
10	0.22	0.389	0.73	4.8	2.03	2.0
20	0.18	0.340	0.52	4.5	2.08	2.0
30	0.15	0.284	0.36	4.5	2.14	2.0
40	0.13	0.227	0.25	4.9	2.20	2.0
50	0.095	0.172	0.16	5.5	2.30	2.0
60	0.072	0.112	0.10	8.2	2.45	2.0

Table 5. Relation of  $E_{Np}/(TBP)_o^2$  to  $(NO_3)_{aq}$  for Np(IV).

(TBP) 30 % (V/V) (1.03 mole.l<sup>-1</sup>)

$(U)_{org}$ (g.l <sup>-1</sup> )	$(HNO_3)_{org}$ (N)	$(TBP)_o$ (mole.l <sup>-1</sup> )	$E_{Np(VI)}$	$E_{Np}/(TBP)_o$	$(NO_3)_{aq}$ (M)	Remark $(HNO_3)_{aq.i}$ (N)
0	0.078	0.952	0.18	0.20	0.500	0.5
0	0.28	0.750	0.84	1.5	1.00	1.0
5	0.25	0.738	0.51	0.94	1.04	1.0
10	0.22	0.726	0.43	0.82	1.07	1.0
20	0.17	0.692	0.35	0.73	1.13	1.0
30	0.14	0.638	0.31	0.76	1.19	1.0
40	0.12	0.576	0.28	0.84	1.23	1.0
50	0.10	0.510	0.26	0.98	1.29	1.0
60	0.085	0.441	0.23	1.2	1.35	1.0
70	0.072	0.370	0.19	1.4	1.44	1.0
0	0.48	0.550	2.6	8.7	2.00	2.0
5	0.46	0.528	2.5	8.8	2.02	2.0
10	0.43	0.516	2.2	8.3	2.05	2.0
20	0.37	0.492	1.7	6.8	2.12	2.0
30	0.32	0.458	1.1	5.4	2.18	2.0
40	0.28	0.414	0.83	4.8	2.23	2.0
50	0.24	0.370	0.66	4.8	2.28	2.0
60	0.21	0.321	0.52	5.1	2.34	2.0
70	0.18	0.264	0.41	5.9	2.39	2.0
80	0.15	0.213	0.30	6.6	2.48	2.0



Table 6. Relation of  $E_{Np}/(TBP)_0^2$  to  $(NO_3)_{aq}$  for Np(VI).

(TBP) 10 % (V/V) (0.344 mole·l<sup>-1</sup>)

(U) <sub>org</sub> (g·l <sup>-1</sup> )	(HNO <sub>3</sub> ) <sub>org</sub> (N)	(TBP) <sub>0</sub> <sup>2</sup> (mole·l <sup>-1</sup> )	$E_{Np(VI)}$	$Np/(TBP)_0^2$	(NO <sub>3</sub> ) <sub>aq</sub> (M)	Remark (HNO <sub>3</sub> ) <sub>aq.i</sub> (N)
0	0	0.344	0.1	0.85	0.200	0.2
5	0	0.302	0.1	1.1	0.376	0.2
0	0.008	0.336	0.29	2.6	0.500	0.5
5	0.008	0.253	0.29	3.4	0.587	0.5
10	0.007	0.210	0.27	4.2	0.711	0.5
20	0.006	0.253	0.20	6.9	1.11	0.5
0	0.038	0.306	0.82	8.8	1.00	1.0
5	0.036	0.266	0.74	11	1.04	1.0
10	0.033	0.227	0.64	12	1.09	1.0
20	0.026	0.150	0.40	18	1.24	1.0
30	0.021	0.071	0.21	42	1.52	1.0
0	0.11	0.234	3.6	66	2.00	2.0
5	0.094	0.207	2.3	58	2.03	2.0
10	0.080	0.180	1.7	53	2.06	2.0
20	0.052	0.124	0.78	51	2.18	2.0
30	0.029	0.063	0.31	78	2.50	2.0
0	0.19	0.154	3.8	$1.6 \times 10^2$	3.00	3.0
5	0.18	0.127	3.4	$2.1 \times 10^2$	3.02	3.0
10	0.16	0.106	2.9	$2.7 \times 10^2$	3.04	3.0
20	0.11	0.104	1.5	$3.5 \times 10^2$	3.12	3.0
30	0.062	0.030	0.52	$5.8 \times 10^2$	3.30	3.0

Table 7. Relation of  $E_{Np}/(TBP)_0^2$  to  $(NO_3)_{aq}$  for Np(VI).

(TBP) 20 % (V/V) (0.688 mole·l<sup>-1</sup>)

(U) <sub>org</sub> (g·l <sup>-1</sup> )	(HNO <sub>3</sub> ) <sub>org</sub> (N)	(TBP) <sub>o</sub> (mole·l <sup>-1</sup> )	$E_{Np(VI)}$	$E_{Np}/(TBP)_0^2$	(NO <sub>3</sub> ) <sub>aq</sub> (M)	Remark (HNO <sub>3</sub> ) <sub>aq.i</sub> (N)
0	0	0.688	0.14	0.30	0.200	0.2
5	0	0.646	0.27	0.65	0.269	0.2
10	0	0.604	0.42	1.2	0.326	0.2
0	0.030	0.658	1.0	2.3	0.500	0.5
5	0.029	0.617	0.92	2.4	0.529	0.5
10	0.027	0.577	0.92	2.8	0.562	0.5
20	0.025	0.495	0.86	3.5	0.643	0.5
30	0.022	0.414	0.76	4.4	0.743	0.5
40	0.020	0.332	0.63	5.7	0.880	0.5
50	0.018	0.250	0.50	8.0	1.05	0.5
0	0.10	0.588	2.30	6.7	1.00	1.0
5	0.098	0.548	2.30	7.7	1.01	1.0
10	0.093	0.511	2.10	8.0	1.03	1.0
20	0.081	0.439	1.6	8.3	1.07	1.0
30	0.068	0.368	1.5	11	1.13	1.0
40	0.060	0.292	1.1	13	1.22	1.0
50	0.042	0.226	0.8	16	1.55	1.0
0	0.24	0.448	6.3	31	2.00	2.0
5	0.23	0.416	6.2	36	2.01	2.0
10	0.22	0.389	5.8	38	2.03	2.0
20	0.18	0.340	4.7	41	2.08	2.0
30	0.15	0.284	3.5	43	2.14	2.0
40	0.13	0.227	2.5	49	2.20	2.0
50	0.095	0.172	1.6	54	2.30	2.0
60	0.072	0.112	1.4	1.0×10 <sup>2</sup>	2.45	2.0
0	0.40	0.288	7.3	88	3.00	3.0
5	0.38	0.266	7.2	1.0×10 <sup>2</sup>	3.02	3.0
10	0.35	0.254	7.1	1.1×10 <sup>2</sup>	3.05	3.0
20	0.29	0.230	6.0	1.1×10 <sup>2</sup>	3.12	3.0
30	0.24	0.196	4.6	1.2×10 <sup>2</sup>	3.18	3.0
40	0.20	0.157	3.2	1.3×10 <sup>2</sup>	3.24	3.0
50	0.15	0.118	2.1	1.5×10 <sup>2</sup>	3.33	3.0
60	0.083	0.101	1.2	1.2×10 <sup>2</sup>	3.59	3.0

Table 8. Relation of  $E_{Np}/(TBP)_0^2$  to  $(NO_3)_{aq}$  for Np(VI).

(TBP) 30 % (V/V) ( $1.03 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$(U)_{org}$ ( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$(HNO_3)_{org}$ (N)	$(TBP)_0$ ( $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$E_{Np(VI)}$	$E_{Np}/(TBP)_0^2$	$(NO_3)_{aq}$ (M)	Remark $(HNO_3)_{aq.i}$ (N)
0	0.078	0.952	1.8	2.0	0.500	0.5
5	0.074	0.914	2.0	2.3	0.517	0.5
10	0.070	0.876	1.7	2.2	0.534	0.5
20	0.062	0.800	1.5	2.3	0.571	0.5
30	0.050	0.728	1.4	2.6	0.624	0.5
40	0.045	0.649	1.3	3.1	0.667	0.5
50	0.039	0.571	1.2	3.6	0.720	0.5
60	0.034	0.492	1.1	4.6	0.796	0.5
70	0.029	0.413	0.86	5.1	0.894	0.5
0	0.28	0.750	4.0	7.1	1.00	1.0
5	0.25	0.738	4.0	7.3	1.04	1.0
10	0.22	0.726	4.0	7.6	1.07	1.0
20	0.17	0.692	3.6	7.5	1.13	1.0
30	0.14	0.638	3.3	8.1	1.19	1.0
40	0.12	0.576	2.9	8.8	1.23	1.0
50	0.10	0.510	2.4	9.2	1.29	1.0
60	0.085	0.441	1.9	9.8	1.35	1.0
70	0.072	0.370	1.4	10	1.44	1.0
0	0.48	0.550	6.7	22	2.00	2.0
5	0.46	0.528	7.7	28	2.02	2.0
10	0.43	0.516	7.6	29	2.05	2.0
20	0.37	0.492	7.0	29	2.12	2.0
30	0.32	0.458	6.2	30	2.18	2.0
40	0.28	0.414	5.3	31	2.23	2.0
50	0.24	0.370	4.3	31	2.28	2.0
60	0.21	0.321	3.4	33	2.34	2.0
70	0.18	0.264	2.7	38	2.39	2.0
80	0.15	0.213	2.0	44	2.48	2.0
0	0.66	0.370	12	90	3.00	3.0
5	0.66	0.328	14	$1.3 \times 10^2$	3.00	3.0
10	0.59	0.356	14	$1.1 \times 10^2$	3.07	3.0
20	0.51	0.352	13	$1.1 \times 10^2$	3.15	3.0
30	0.46	0.318	12	$1.2 \times 10^2$	3.21	3.0
40	0.41	0.284	11	$1.3 \times 10^2$	3.27	3.0
50	0.36	0.250	9.1	$1.5 \times 10^2$	3.33	3.0
60	0.31	0.216	7.5	$1.6 \times 10^2$	3.39	3.0
70	0.26	0.182	6.0	$1.8 \times 10^2$	3.46	3.0
80	0.23	0.128	4.7	$2.9 \times 10^2$	3.51	3.0
90	0.18	0.094	4.0	$4.7 \times 10^2$	3.63	3.0