

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. 6

[技術情報室]

CPF における高速炉燃料リサイクル試験 (19)

HAN-HNO₃-TBP 系におけるPu (IV) の逆抽出に関する研究

1 9 9 2 年 7 月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

示
示
用

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

限 定 資 料
PNC-ZN8410 92-267

1 9 9 2 年 7 月

登録区分

2006.6.6-

変更表示

C P F における高速炉燃料リサイクル試験(19)

HAN-HNO₃-TBP系におけるPu(IV)の逆抽出に関する研究

実施責任者

富樫 昭夫

報告者

根本 慎一, 野村 和則

坂井 敏幸, 木村 通

小沢 正基

要 目

使用済燃料再処理における分配工程ではTBPに抽出されているPu(IV)とU(VI)のうち、Puのみを選択的に逆抽出し、U、TBP相中のUから分離することを基本としている。Puを選択的に逆抽出分離するため、一般には還元剤を用いてPu(IV)をPu(III)に還元し、抽出性の低いPuとしつつ分離する方法が採られている。

本研究では還元剤として硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)を用いHAN-HNO₃-TBP系におけるTBP相中のPuに着目し「みかけの逆抽出速度」を求めた。以下に結果を示す。

- (1) HANが共存しないHNO₃-TBP系でのPu(IV)逆抽出速度は水相中のHNO₃濃度に依存し、濃度の低下に伴い上昇する。
- (2) この速度はHANの存在により、更に上昇する。
- (3) Pu(IV)の逆抽出速度はHAN濃度に逆比例する。これはHAN中に化合しているNO₃⁻による影響と判断される。つまりNO₃⁻がPuを抽出するため塩析剤として作用するためと思われる。
- (4) したがってHANを還元剤として用いる場合、NO₃⁻イオン濃度を十分に考慮し最適条件を選定すべきである。

目 次

1. まえがき	1
2. プルトニウム分配法	2
2.1 還元法	2
2.2 非還元法	2
3. TBP-HNO ₃ -HAN系におけるPuの挙動	4
3.1 酸化還元反応	4
3.2 みかけの逆抽出速度	5
4. 試験	6
4.1 試験	6
4.2 試験装置	6
4.3 試験条件	6
4.4 試薬調整	7
4.5 試験方法	7
5. 試験結果	9
6. 考察及び評価	12
6.1 Purex法におけるプルトニウムの挙動	12
6.2 平衡時における有機相中のプルトニウム濃度	14
6.2.1 Pu分配係数	14
6.2.2 Pu逆抽出率	15
6.3 U-Pu分配工程におけるHNO ₃ , HAN濃度	15
6.4 連続抽出器内におけるPu(IV)減少速度	16
7. まとめ	18
8. 参考文献	20

1. まえがき

現在の燃料再処理技術として確立されている方法は Purex 法であり、既存の再処理施設のはほとんどはこの Purex 法を採用している。高速炉使用済燃料の再処理にも同じ Purex 法を採用するに当たり、いくつかの検討しなければならない基本的な課題がある。プルトニウムの還元分離法はそのうちの 1 つの検討課題である。これは、使用済燃料中のプルトニウム含有量が高速炉の場合、軽水炉に比べ約 20 倍高く、従来のウラナスによるプルトニウム還元分離法を適用することは、処理設備の増大、廃液発生量の増加を招き経済的でないためである。

現段階で高速炉燃料再処理におけるプルトニウム還元分離法として有望視されている法は、電解還元法とヒドロキシルアミン法の 2 つがある。電解還元法はラボスケールでのミキサ・セトラやパルスカラムに採用されてきているが、遠心抽出器内部に電解還元用電極を設けるには構造上難点がある。一方、ヒドロキシルアミン法については還元反応が明確にされており、ウラナスに替わる還元剤として試験研究に用いられてきた実績がある。このためリサイクル機器試験施設（以後 R E T F と記す）の分配工程にもヒドロキシルアミン（硝酸ヒドロキシルアミン； HAN）の利用が予定されており、工学規模での実証が図られる計画である。R E T F では抽出器として遠心抽出器を用いる。遠心抽出器は液ホールドアップが少なく、分配工程での滞留時間はミキサ・セトラに比べてかなり短い。さらに、HAN の場合、硝酸濃度の 4 乗に逆比例して還元速度が低下し、ある程度の硝酸濃度（約 1 N）以上ではウラナスによる還元速度よりかなり遅くなる。また、過去に行われてきたプルトニウム還元速度に関する研究は水相系によるものが主であり、有機相－水相混合系での試験はほとんど行われていない。

本研究では以上の様な技術的背景をもとに、HAN-HNO₃-TBP 系における有機相中の Pu (IV) 減少速度を求め、HAN による U-Pu 分離性能の検討を目的とした基礎試験を行った。

本報告書では、HAN-HNO₃-TBP 系における有機相中の Pu (IV) の減少速度を有機相から水相への Pu (IV) の逆抽出と水相中での HAN による Pu (IV) から Pu (III) への還元との複合反応としてとらえて試験結果を解析し、この系における Pu (IV) の“みかけ”の逆抽出速度式を導出した。

また、解析結果をもとに、連続抽出器内における HAN によるプルトニウムの還元分離性能の評価も併せて行った。

2. プルトニウム分配法

2.1 還元法

使用済燃料再処理フローシートのU-Pu分配工程において、装荷溶媒からプルトニウムを分配する方法としては、一般的に還元法と非還元法に大別できる。

プルトニウムの原子価を調整して抽出性のPu(IV)を非抽出性のPu(III)へ還元する方法としては、

- (1) 硝酸第一鉄（またはスルファミン酸第1鉄）による還元法
- (2) 白金触媒による水素還元法
- (3) 硝酸ウラナスによる還元法
- (4) 電解還元法
- (5) 硝酸ヒドロキシルアミンによる還元法（HAN還元法）

等が知られている。しかし、(1)は大量の鉄の使用による廃液処理上の問題があり、(2)は還元速度はかなり速いが劣化触媒の廃棄物処理上の問題がある。(3)は、Pu/U比率の高いFBR燃料の場合、大量の硝酸ウラナスを必要とするため、分離精製したウランのプロセスへのリサイクル量が多すぎる。東海再処理工場（TRP）におけるU-Pu分配工程では、Puの還元剤としてU(IV)を採用しているが、実績として使用済燃料中のプルトニウム含有量に対して6～10倍のU(IV)を供給している。⁽¹⁾ したがって、FBR燃料再処理におけるPu(IV)の還元方法として好ましいのは、(4)の電解還元法あるいは(5)の硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）還元法であると考えられる。

電解還元法はFBR燃料の再処理においても副反応物を実質的にほとんど生じないという大きな利点があり、実際、一部のパイロットプラントにおいてかなりの成果が得られたとの報告もある。しかしながら、本法は抽出器内に装着する電極表面上の還元反応が複雑なため、電極の形状、構造、材質及び交換保守等に関するさらなる検討が必要である。一方、HAN還元法は、Pu(IV)の還元反応が均一系で進むのでスケールアップが容易である。しかし、HANが溶媒に溶けないことと還元力が若干弱いことからウラン精製系への少量プルトニウムのリークが課題となる。

2.2 非還元法

ウラン-プルトニウム分離法には還元剤を用いない非還元法もあり、代表的な方法としては

(1) 酸分配法 (A c i d s p l i t 法) ⁽³⁾

(2) 錯化法 ^{(4), (5)}

等がある。

酸分配法をウラン-プルトニウム分配に適用した場合、後工程にある還元剤の分解及びPu再酸化工程を省略または簡略化できるメリットがある。しかし、ウランとプルトニウムの分離係数を高く保つため、低温度領域（5～15°C程度）において分配を実施する必要があり、また、Pu第三相生成防止のための最大Pu濃度管理を含めた厳密な運転管理が要求される。

一方、錯化法としては、錯化剤としてギ酸 (HCOOH) や乳酸 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) を用いたPu-U分離試験の報告がある。

ギ酸の場合、容易に硝酸と反応してガスに分解できるという利点があるが、低硝酸濃度(0.5～1.0N)下でのウランとプルトニウムの分離係数が3程度と非常に低い値になる。

乳酸を錯化剤として用いた場合、0.3M乳酸-0.25N硝酸溶液におけるウランとプルトニウムの分離係数は $10^2 \sim 10^3$ 程度の高い値を示している。しかし、低硝酸濃度領域では U^{6+} の分配係数が低いことや、乳酸-硝酸溶液からPuを回収する場合に水酸化物として沈殿させる必要があるため、乳酸が工程に添加されることによって発生する問題の総合的な評価が必要である。

3. TBP-HNO₃-HAN系におけるPuの挙動

3.1 酸化還元反応

分配工程の目的は、有機相中のPu(IV)をPu(III)へ還元してウランとプルトニウムを分離することにある。しかし、本試験においてPu(IV)の還元剤として用いたHANは有機相に不溶性であるため還元反応は水相においてのみ進行する。すなわち、有機相中のPu(IV)は水相に逆抽出された後HANにより水相にてPu(III)へ還元される。このため、有機相-水相界面で還元反応が起こる場合には、還元反応速度の取扱いはかなり複雑になるものと考えられる。

権田らの物質移動（逆抽出）に対する化学反応（還元反応）の影響についての報告⁽²⁾によると、化学反応速度は物質移動速度よりも約600倍速くなり、この速度比例は界面以外においても成立することから、全ての反応場において物質移動速度が律速になるとしている。

したがって、有機相-水相界面の近傍において酸化還元反応速度が物質移動速度に及ぼす影響を考慮する必要がないため、Pu(IV)の還元反応は常に連続相内本体（水相）で起こり、有機相中のPu(IV)が水相にてPu(III)に至る過程を、概略図として次図のように説明している。

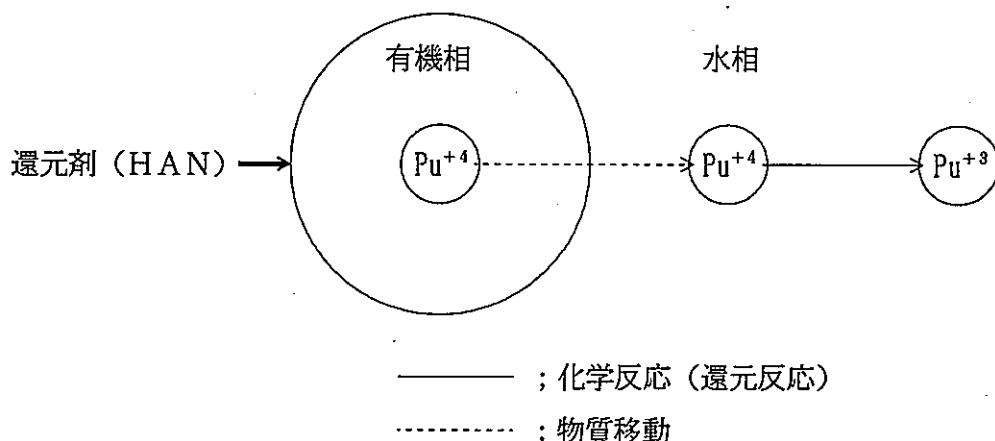


図-1 Pu(IV)の還元における化学反応と物質移動

図-1によれば、HAN還元の場合、有機相中のPu(IV)は物質移動により水相に移行し、これが水相中のHANにより還元されてPu(III)になる。

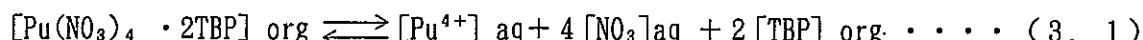
本報におけるHAN-HNO₃-TBP系でのPu(IV)の逆抽出速度とは、Pu(IV)の有機相から水相への物質移動と水相でのHANによるPu(IV)からPu(III)への還元反応を含んだ系でのみかけの逆抽出速度として取り扱った。

3.2 みかけの逆抽出速度

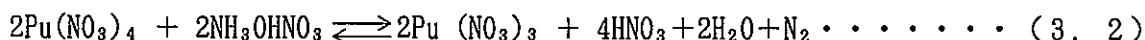
有機相中のPu(IV)は稀硝酸により水相側へ逆抽出され、水相側にてHANによりPu(IV)からPu(III)へ還元される。したがってこの系における試験結果から、HANによる還元反応を伴う有機相中Puの逆抽出速度を求めることができる。

本データを解析するに当たり、反応系を以下に示すようなモデルとして取り扱った。

① TBP中のPu(IV)は分配平衡により水相に逆抽出される。



② 逆抽出されたPu(IV)は、水相中においてHANで3価に還元される。



③ ②の反応により、水相中のPu(IV)濃度が低下し、かつ①により分配平衡が一定に保たれるため、TBP相からPu(IV)がさらに水相へ逆抽出される。

以上のように本反応系は、逆抽出反応と水相中の還元反応を伴う系であるが、本データを解析するに当たっては、TBP相中のPu濃度の減少速度のみに着目し、その反応系(HNO₃濃度、HAN濃度、TBP相中のPu濃度)をパラメータに関係を調べた。

4. 試験

4.1 試験

HNO_3 - HAN液と 30 v/o TBP/n-ドテカン液を用いて、以下のパラメータにおけるHANによる還元反応を伴う有機相中Pu (IV) の逆抽出速度の測定を行った。

- (1) HNO_3 濃度を一定とし、HAN濃度を変化させた系
- (2) HAN濃度を一定とし、 HNO_3 濃度を変化させた系

また、HANを添加せず、 HNO_3 濃度をパラメータとした試験も併せて実施した。

なお、本試験に用いたプルトニウム溶液は高レベル放射性物質研究施設（以後 CPF という）にて実施した FBR 使用済燃料による溶解試験及び抽出試験（ダブルスクラブと HAN 単独分配試験）で得られたプルトニウムプロダクト液であり、 Pu^{4+} ; 13.9 g/l, H^+ ; 2.02 N である。

4.2 試験装置

本試験に使用した試験装置の概略を図-2に示す。この装置は今回の試験を実施するに当たり新たに考案した装置であり、本装置を CPF、分析室の Pu 系グローブボックス内に設置し、試験を実施した。

本装置の主要構成機器は以下のとおりである。

- ・溶媒抽出速度測定装置（アクリル製。内槽壁面に油水分離ろ紙 [Whatman 社製、1PS] 装着）
- ・リサイクルポンプ（イワキ製、MDG-M2S100）
- ・攪拌機（回転数調整器付き）

本装置の内槽内にてプルトニウム抽出溶媒（30 v/o TBP/n-ドテカン液）と HNO_3 - HAN溶液を攪拌して反応させることにより有機相中のPu (IV) は水相側へ逆抽出し、さらに水相側にてHANによりPu (IV) からPu (III) へ還元される。

この時に内槽壁面に装着された油水分離ろ紙を通過して溶媒抽出速度測定装置底部より流出する溶媒をバッチで適時サンプリングして溶媒中のプルトニウム残量（Pu (IV)）を測定することにより、還元反応を伴うプルトニウムの逆抽出速度を測定する。

4.3 試験条件

本試験では合計 12 試験を実施した。各試験での抽出溶媒プルトニウム含有量、試薬の HNO_3 、HAN濃度は表-1に示すとおりである。 HNO_3 および HAN濃度については

RET F の試験条件パラメータ⁽³⁾ の範囲にある。

プルトニウムの還元剤として HAN を使用する場合、プルトニウムに対して約 3 倍当量⁽⁶⁾ が望ましいとされている。

本試験では TBP からのプルトニウムのみかけの逆抽出速度を求めるため HAN はプルトニウムに対して大過剰となる条件を選定し、反応中の HAN 濃度を極力一定とさせるようにした。

4.4 試薬調整

(1) 溶媒の洗浄

本試験に使用した 30 v/o TBP/n-ドデカン液は DDP 等の不純物を除去するため、あらかじめアルカリおよび酸洗浄を実施している。溶媒洗浄の方法は以下のとおりである。

- ① 30 v/o TBP/n-ドデカン液と同量の 0.5 N-Na₂CO₃ 液を攪拌槽に投入し、10 分間攪拌する。
- ② 上記液を静置し油水分離した後に水相を廃棄し、一度洗浄した溶媒と新たな同量の 0.5 N-Na₂CO₃ 液を攪拌槽に投入し、10 分間攪拌する。
- ③ ふたたび静置、油水分離した後、アルカリ洗浄済溶媒と同量の 0.02 N-HNO₃ 液を攪拌槽により 10 分間攪拌し、油水分離する。

(2) Pu 抽出溶媒の調整

本試験での水相試薬組成、プルトニウム溶液量、抽出溶媒量、溶媒中の Pu 推定濃度を表-2 に示す。

Pu 抽出溶媒は、表-2 に示すプルトニウム溶液と 30 v/o TBP/n-ドデカン液規定量により図-3 の試験フローに従って調整した。

4.5 試験方法

本試験概略手順は以下のとおりである。なお、試験フローを図-3 に示す。

- (1) 表-2 に示したプルトニウム溶液と 30 v/o TBP/n-ドデカン液規定量を分液ポートにて 10 分間振盪し、プルトニウム抽出溶媒を調整する。
- (2) プルトニウム抽出溶媒を溶媒抽出速度測定装置の内槽に投入して、攪拌機により溶媒を 800 rpm で攪拌しながらリサイクルポンプを作動させ、装置内の溶媒を循環させる。
- (3) 装置の内槽に水相試薬 (HNO₃-HAN 液) を投入して溶媒と反応させる。この時、装置底部より流出する溶媒を規定時間ごとにバッチにてサンプリングする。

溶媒抽出速度測定装置内槽壁面の油水分離ろ紙を通過して装置底部より流出する溶媒は、リサイクルポンプにより内槽へ隨時循環されている。したがって、内槽内で水相と反応して

いる溶媒は油水分離ろ紙からサンプリングポイントまで到達する時間遅れを補正することにより、プルトニウムのHANによる還元を併せた逆抽出速度を測定できる。

なお、溶媒の油水分離ろ紙流出速度は約 10 ml/min. であるのに対してリサイクルポンプの吐出流量を 2000 ml/min. で、リサイクルラインを可能な限り短くかつ細くすることにより、プルトニウム濃度の高い溶媒が内槽へ循環されることによる反応系への影響が無視できるよう考慮している。

溶媒中のプルトニウム濃度の分析は、 α スペクトロメトリにて実施する。

5. 試験結果

表-1に示した試験パラメータに基づく各試験における有機相中プルトニウム濃度の経時変化を図-4から図-6ならびに表-3-1, 表-3-2に、さらに、各試験における水相試薬組成、平衡時のプルトニウムの分配係数、初期設定のHAN/Pu比(モル比)を表-4に示す。

図-4から図-6の縦軸は有機相中のPu(IV)の濃度を、横軸はHNO₃-HAN水相試薬投入後の経過時間をそれぞれ表している。また、各図は水相試薬中のHNO₃濃度を基準にまとめられており、たとえば図-4はHNO₃濃度を約0.4N一定としてHAN濃度を0, 0.1, 0.2, 0.4 mol/lと変化させた場合の有機相中のプルトニウム濃度の経時変化を表した図である。

また、本試験におけるHAN/Pu比(モル比)は、前述のとおり反応開始時において約20倍を目標に設定しており、反応開始の有機相中プルトニウム濃度は水相溶液中のHAN濃度により異なる。

本試験結果より明らかになった点を以下に示す。

- (1) HNO₃単独系では、反応開始(試薬投入)後約5分でほぼ分配平衡に達しているが、平衡後の有機相中のプルトニウム残存度は大きい。(試験No.10, 11, 12)
- (2) HNO₃-HAN混合系では、HNO₃単独系に比較して分配平衡時の有機相中のPu濃度が低下しており、反応開始からほぼ分配平衡に達するまで約8分を要している。これは、有機相から水相側へ逆抽出されたPu(IV)が水相中でHANによりPu(III)へ還元されることにより分配平衡がくずれさらにPu(IV)の水相側への逆抽出が継続されていくため、有機相中のプルトニウムの減少度が大きくかつ分配平衡到達時間が長くなっているものと推測される。
- (3) 有機相中のプルトニウムの減少量、すなわち反応開始から平衡到達までの有機相中プルトニウムの減少率は、HAN濃度が低い方が大きい傾向が見られる。この傾向はHNO₃濃度を変えた場合でも同様である。
- (4) HNO₃濃度の影響については、HNO₃濃度を低くした方が全体的に有機相中プルトニウムの減少量が大きくなる。この傾向は、各HAN濃度においても同様である。

また、HNO₃単独系においても同様に、HNO₃濃度が低くなるほど有機相中プルトニウムの減少量は大きくなる。すなわち、有機相中プルトニウムの水相側への逆抽出量はHNO₃濃度に依存する。

- (5) 反応開始直後の有機相中プルトニウムの減少率は、 HNO_3 濃度が低くなるほど大きくなる。この減少率は HAN 濃度にはほとんど関係なくほぼ一定であり、また、各 HAN 濃度において同様である。
- (6) 観察記録によると、 HNO_3 - HAN 混合系では溶媒抽出速度測定装置の内槽内でプルトニウム抽出溶媒と HNO_3 - HAN 溶液が反応を開始してから数秒後には、内槽内の有機相／水相混合液は茶褐色から青色に変化し始めている。このことから、有機相中のプルトニウムは、反応開始直後から水相側へ逆抽出され、この逆抽出されたPu (IV) は水相側で HAN によりただちにPu (III) に還元されているものと推測される。また、 HNO_3 単独系では、反応開始後も内槽内の有機相／水相混合液の色は茶褐色であり、分配平衡に達した後も混合液の色はほとんど変化していない。

本試験では、溶媒抽出速度測定装置底部から流出して内槽内へ循環している溶媒を図-4～図-6中にプロットしてある経時変化ごとに各1.0～1.2 mlをバッチでサンプリングしているが、各試験において採取した溶媒は経過時間に従って茶褐色が薄くなっていくのが観察された。

また、反応系から少量の有機相のみを連続的に抜き出し、分析試料を採取したのち、再び系に戻しているが、これによる時間のずれは

流出速度 ······ 10 ml/min

リサイクルポンプ流量 ······ 2000 ml/min

ラインインベントリー ······ 流下部； 5 ml
 ·ポンプリサイクルライン； 4 ml
 ······ 合計； 9 ml

流出速度に対するポンプ流量比 (R)

$$R = \frac{10 \text{ (ml/min)}}{2000 \text{ (ml/min)}} \\ = 0.3$$

ラインインベントリーに対する滞留時間 (t)

$$t = \frac{9 \text{ (ml/min)}}{2000 \text{ (ml/min)}} \\ = 0.27 \text{ sec}$$

である。

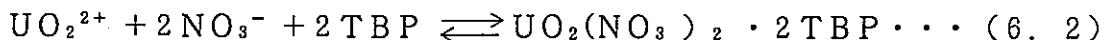
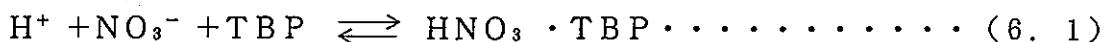
つまり、今回の試験では流出速度をはるかに越えるリサイクルポンプを用いたことと、リサイクルラインのインベントリーを極力少なくしたことにより、系外に出ている溶媒（反応にあずからない溶媒）の滞留時間を短く、かつ量を少なくした。このため今回の解析では反応系に与える影響を無視した。

6. 考 察 及 び 評 價

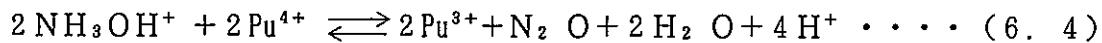
6.1 Purex法におけるプルトニウムの挙動

Purex法におけるプルトニウムの挙動は、一般的に以下のように考えられている。

まず、抽出工程においてTBPを抽出剤として使用した場合、TBPは水相側へ移動せず、有機相中に均一に分布すると考えられている。 $H^+ - UO_2^{2+} - Pu^{4+} - NO_3^-$ 系における分配平衡としては、水相／有機相間で次に示す関係が成立する。



分配工程におけるプルトニウムはHANをPu(IV)の還元剤として用いた場合、



の反応式に従い、有機相中のPu(IV)は逆抽出された後HANによりPu(III)へ還元されることにより、ウランとプルトニウムの分離が達成される。

本逆抽出速度におけるパラメータは、有機相中Pu濃度、 HNO_3 濃度、HAN濃度の3点であることから、速度式は

$$\gamma = K [Pu(IV)]^1 \cdot [HNO_3]^m \cdot [HAN]^n \dots \dots \dots \quad (6.5)$$

と表すことができる。

まず、有機相中Pu(IV)濃度と逆抽出速度の関係は、

$$\gamma_1 = K_1 [Pu(IV)]^1 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6.6)$$

となる。図-7から図-9より試験No.1～9における有機相中Pu(IV)濃度に対する逆抽出速度の各勾配の平均値、すなわち有機相中Pu(IV)濃度についての反応次数 n は2.6となる。また、HNO₃の反応次数 m は図-10に示すように-0.6を得る。HANの反応次数 n については、図-11より-2.0を得る。

以上の各変数及び各試験条件を(6.5)式に代入して各試験条件下でのKを算出すると、その平均値は2.0×10²となる。

したがって、HAN-HNO₃-TBP系におけるPu(IV)のみかけの逆抽出速度、すなわち有機相中Pu(IV)の減少速度の実験式として下式が導出される。

$$\gamma = \frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = -2.0 \times 10^2 \frac{[\text{Pu(IV)}]^{2.6_{\text{avg}}}}{[\text{HNO}_3]^{0.6} [\text{HAN}]^{2.0}} \dots \quad (6.7)$$

γ : Pu(IV)の還元反応を伴う逆抽出速度 (mo1/l·min)

[\text{Pu(IV)}] : 有機相中Pu(IV)濃度 (mo1/l)

[\text{HNO}_3] : 水相溶液中HNO₃濃度 (N)

[\text{HAN}] : 水相溶液中HAN濃度 (mo1/l)

本実験式は、前述したように有機相から水相へのPu(IV)の逆抽出と、水相側でのHANによるPu(IV)からPu(III)への還元反応を併せたPu(IV)のみかけの逆抽出速度式である。

本式に各条件を代入して算出したPu(IV)逆抽出速度を表-4に示す。有機相中Pu(IV)濃度を同一とした計算結果によると、本試験範囲内ではHAN-HNO₃-TBP系における還元反応を伴うPu(IV)逆抽出速度は、両者とも最も低いHNO₃; 0.1N, HAN; 0.1mo1/lの条件下で最も速くなる。

水相単体系におけるHANによるPu(IV)の還元反応を以下に示す。権田ら⁽⁸⁾の報告によるとHAN(一般には硝酸塩としてNH₃OHNO₃の化学形で使用される)の水相におけるPu(IV)の還元反応速度式としては、G.S.Barney⁽⁹⁾, G.L.Richardson⁽¹⁰⁾らによって、

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = 6.5 \frac{[\text{Pu(IV)}]^2 [\text{NH}_3 \text{OH}^+]^2}{[\text{Pu(III)}]^2 [\text{H}^+]^4 (1 + 4.3 [\text{NO}_3^-])^2} \dots \quad (6.8)$$

が導かれている。なお、有機相においては、HANは有機相(30v/o TBP/n-ドデカン液)に抽出されない⁽¹⁰⁾ので、還元反応は起こらないとされる。

Pu(IV)の還元剤として同じHANを使用している本実験式(6.7)式と(6.8)式を比較してみると、(6.7)式では有機相中Pu(IV)濃度の減少速度はHAN濃度に逆比例しているが(6.8)式では水相中Pu(IV)濃度の還元速度はNH₃OH⁺に比例し

NO_3^- に逆比例している。この場合、(6. 8)式ではHAN ($\text{NH}_3 \cdot \text{OHNO}_3$)を化学反応に即して $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}^+$ と NO_3^- に分けて評価している。一方(6. 7)式では、あえてHANを分解せずに $\text{NH}_3 \cdot \text{OHNO}_3$ として評価していることに両式の相違の一因があると考えられる。

水相溶液中HAN濃度に対する分配平衡時の有機相中Pu(IV)濃度を図-12に示す。HAN-HNO₃-TB_P系における各試験での平衡時の有機相中Pu(IV)濃度は、いずれのHNO₃濃度においても水相溶液中HAN濃度の上昇に比例して高くなっている。すなわち、水相溶液中のHAN濃度を低くすることにより有機相中Pu(IV)の水相への逆抽出量は多くなる。さらに、水相溶液中合計 NO_3^- 濃度の上昇に伴い平衡時のPu(IV)の有機相への残存度は大きくなる。したがって、HAN添加量の増加に伴い水相溶液中の合計 NO_3^- 濃度が増大し、 NO_3^- の塩析効果により有機相中Pu(IV)の逆抽出量が減少するために、有機相中Pu(IV)の逆抽出速度と水相溶液中HAN濃度が逆比例の関係になるものと考えられる。HANによる水相におけるPu(IV)の還元反応速度式である(6. 8)式においてもPu(IV)の還元反応速度は NO_3^- に逆比例していることから、(6. 7)式と(6. 8)式は結果的には同様の傾向を示しているものと考えられる。

なお、本試験結果より導出した(6. 7)式は、Pu(IV)の有機相から水相への逆抽出反応ならびに水相でのPu(IV)からPu(III)への還元反応を考慮したみかけの逆抽出速度の実験式である。したがって、本式はPurexプロセスでのウラン・プルトニウムの挙動により近似した実用的な式であると考えられる。

6.2 平衡時における有機相中プルトニウム濃度

6.2.1 Pu分配係数

本試験における有機相中プルトニウム濃度の分析はα-スペクトロメトリにて実施しているため、厳密には、有機相中のプルトニウム濃度はPu(III), Pu(IV)の合計プルトニウム濃度となる。しかしながら、Pu(III)の分配係数は低硝酸濃度領域において 10^{-2} 程度と低いため、Pu(IV)が水相側へ逆抽出されてPu(III)に還元されたのちの有機相への抽出量は無視できる程度であると考えられる。

したがって、本報においては上記分析結果のプルトニウム濃度を有機相中Pu(IV)濃度、反応による有機相中プルトニウムの全減少量を水相中のPu(III)+Pu(IV)とした。

すなわち、平衡時のPuの分配係数は

$$K_d = \frac{[\text{Pu(IV)}_{\text{org}}]}{[\text{Pu(III)}]_{\text{aq}} + [\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (6. 9)$$

として、表-4に示した値を算出した。

HNO_3 -TBP系における平衡時のPuの分配係数は、表-4に示すようにHAN- HNO_3 -TBP系に比べて全体的に高い値となっている。（試験No.10, 11, 12が HNO_3 -TBP系における試験である。）しかしながら、試験No.10, 11, 12の分配係数（実験値）と既往文献値^{(11), (12)}を比較してみると、図-15に示すとおり、本実験値は既往文献値とほぼ一致する。したがって、試験No.10, 11, 12は、試験終了時にはほぼ分配平衡に到達していたと考えられる。

6.2.2 Pu逆抽出率

平衡時におけるPuの逆抽出率を表-4に示したが、 HNO_3 -TBP系においては水相中の HNO_3 濃度が0.4Nの場合には平衡時のPu逆抽出率が55.2%であるのに対し、 HNO_3 濃度を0.1Nとした場合では88.5%となる。

一方、HAN- HNO_3 -TBP系では、いずれの試験条件においても平衡時のPu逆抽出率は90%前後と、 HNO_3 -TBP系の値を上回っている。特に、 HNO_3 濃度0.2N以下、HAN濃度0.2mol/l以下における逆抽出率は95%以上の高い値を示している。

HNO_3 -TBP系に比べてHAN- HNO_3 -TBP系における平衡時のPu逆抽出率が高いのは、逆抽出されたPu(IV)が水相中でHANによりPu(III)へ還元されることにより分配平衡がくずれ、さらにPu(IV)の逆抽出が継続されるためと考えられる。

また、 HNO_3 -TBP系ならびにHAN- HNO_3 -TBP系のいずれの系においても HNO_3 およびHAN濃度が高くなるほど逆抽出率が低くなるのは、6.1項で記述した NO_3^- の塩析効果によるものと考えられる。

6.3 U-Pu分配工程における HNO_3 , HAN濃度

高速炉使用済燃料再処理のU-Pu分配工程における最適な試薬濃度について、検討を行ってみる。本試験においてはHANならびに HNO_3 をパラメータとしていることから、これらについての検討となる。

まず、 HNO_3 濃度についてであるが、本実験式である(6.7)式よりPu(IV)逆抽出速度は HNO_3 濃度の0.6乗に逆比例することおよび表-4に示した平衡時のPu(IV)逆抽出率は HNO_3 濃度が低くなるにつれて高くなる傾向にあることから、 HNO_3 濃度を低くすることがPuの回収率を高める上で有効である。しかし、 HNO_3 濃度をあまり低くするとPu(IV)の重合の危険性がある。Pu(IV)の重合防止の観点からすれば HNO_3 濃度が高い方が好ましいこととなる。

権田らの報告によると、Pu(IV)のリークを充分に抑え、かつ重合防止できる酸濃度とし

て $[H^+] = 0.15\text{ M}$ が良いとされている。本試験結果でも、硝酸濃度が 0.1 N と 0.2 N では Pu の逆抽出率はほぼ同様である。したがって、Pu(IV) の重合防止および Pu(IV) の逆抽出率を考慮すると、水相溶液中の HNO_3 濃度は 0.2 N 程度が適当であると考えられる。

次に HAN については、(6.7) 式により Pu(IV) の逆抽出速度は HAN 濃度の 2.0 乗に逆比例するが、現実的には HAN 量を少なくすると Pu(IV) の還元反応が不十分となり、ウラン装荷溶媒への Pu(IV) のリーク量が多くなると考えられる。

U-Pu 分配工程における HAN 濃度については、装荷溶媒中の含有 Pu(IV) 濃度と逆抽出液中の HAN 濃度、すなわち、 $[\text{HAN}] / [\text{Pu}]$ (モル比) について検討する必要がある。ミキサ・セトラ計算結果による Pu(IV) のリーク抑止および Pu(IV) 還元速度の向上を考慮した HAN 量は次式で表される。⁽¹³⁾

$$\text{HAN} / \text{Pu(IV)} \geq 2.5 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6.10)$$

また、J.M. McKibben ら⁽¹⁴⁾ は、フローシートスタディにおいて $[\text{HAN}] / [\text{Pu}] = 3.5$ (モル比) を使用している。

これらは U-Pu 分配工程に供給される装荷溶媒中の Pu 量に対する逆抽出液中の HAN 量のモル比であり、抽出器内の各段においては $2.5 \sim 3.5$ の最小値から溶媒出口近傍、つまり HAN を含む逆抽出液供給段におけるこの比はより大きくなる。CPF での小型ミキサ・セトラを用いた FBR 燃料再処理の抽出試験結果によると、U-Pu 分配工程段における HAN/Pu (モル比) は約 $3 \sim 3 \times 10^5$ となる。

本試験においては、バッチ法であることから、初期条件下での $[\text{HAN}] / [\text{Pu}]$ を約 17.2 としたが、反応時間と共に有機相中の Pu(IV) 濃度が低下し、逆抽出速度と HAN/Pu 比の関係を示した図-14 によると、約 97% の Pu が逆抽出された時点での HAN/Pu は約 350 となる。したがって本試験条件は U-Pu 分配工程の連続抽出器内のある段を模擬していると考えられる。

以上のことから、Pu の回収率を高める上では、低濃度の HAN (0.1 mol/l 程度) を低い HAN/Pu 比 (3 程度) で供給することが有効であると考えられる。

6.4 連続抽出器内における Pu(IV) 減少速度

本試験結果より、連続抽出器内における有機相中 Pu(IV) 濃度の減少速度について考察を行う。

図-16 に反応経過時間に対する有機相中 Pu(IV) 濃度減少率を示す。本図は $[\text{HNO}_3] = 0.2\text{ N}$ 一定として $[\text{HAN}]$ を $0.1 \sim 0.4\text{ mol/l}$ と変化させた場合の有機相中

Pu (IV) 濃度の減少率を図表化したものである。本図によると、反応開始当初の有機相中Pu (IV) 濃度減少率はHAN濃度に関係なくほぼ一定の関係を示しており、本図条件下での有機相中Pu (IV) 濃度の半減時間は約13秒となる。

連続抽出器内の装荷溶媒と逆抽出液の向流を考えると、溶媒供給段付近では高Pu濃度の溶媒と低HAN濃度の逆抽出液が反応するが、逆抽出液供給段近傍では逆に、低Pu濃度の溶媒と高HAN濃度の逆抽出液が反応することになる。しかしながら、速度論⁽⁷⁾的には反応速度は濃度によって決まり、反応の進行とともに濃度が変化することから時間とともに変化する。したがって、図-16の有機相中Pu (IV) の減少速度を r' とすれば

$$r' = \frac{d [Pu(IV)]}{dt} K [Pu(IV)] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6.11)$$

と表すことができる。(6.11)式を積分して、反応開始の有機相中 $[Pu(IV)]_0$ とすれば、

$$[Pu(IV)] = [Pu(IV)]_0 e^{-kt} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6.12)$$

となり、図-16に示す有機相中Pu (IV) 減少速度は一次反応となる。

すなわち、連続抽出器内における有機相中Pu (IV) 濃度は常に一定の速度で減少すると考えられる。

7. ま と め

本試験では、新たに考案した溶媒抽出速度測定装置により、HAN-HNO₃-TBP系における有機相中のPu(IV)濃度の減少速度を測定した。

この系においては、有機相から水相への逆抽出及び水相中でのHANによるPu(IV)からPu(III)への還元の2反応が伴うが、有機相中のPu(IV)濃度に着目し、その減少速度をこの系におけるPu(IV)のみかけの逆抽出速度として試験結果の解析および評価を行った。

これら一連の解析および評価をとおして、下記の項目が明らかとなった。

- (1) HAN-HNO₃-TBP系における有機相中Pu(IV)のみかけの逆抽出速度（減少速度）はHNO₃またはHAN濃度を低くするほど速くなる傾向にある。
- (2) HAN-HNO₃-TBP系におけるHAN(NH₃OHNO₃)による還元反応を伴うPu(IV)のみかけの逆抽出速度は、以下の反応速度式で表される。

$$\gamma' = -2.0 \times 10^2 \frac{[\text{Pu(IV)}]^{2.6}_{\text{org}}}{[\text{HNO}_3]^{0.6}_{\text{aq}} [\text{HAN}]^{2.0}_{\text{aq}}}$$

HAN濃度の増加に伴い水相中合計NO₃⁻イオンが上昇し、NO₃⁻の塩析効果によりPu(IV)の分配比が高くなり、結果としてHAN濃度が高くなるにつれてPu(IV)の逆抽出速度はみかけ上遅くなる。

- (3) 平衡時のPu(IV)の逆抽出率は、HNO₃-TBP系よりHAN-HNO₃-TBP系の方が大きくなり、いずれの系においても、HNO₃またはHAN濃度が低くなるにつれて大きくなる傾向にある。これは、前述した水相中のNO₃⁻イオン濃度によるものと判断される。

以上のことから、HAN-HNO₃-TBP系において迅速なPu(IV)の逆抽出を行う上では、みかけ上HAN及びHNO₃濃度を低くすることが有効であるが、これらの化合物に含まれるNO₃⁻イオンの影響を考慮した上で条件を定める必要がある。

HAN濃度については、0.1 mol/lにおいても充分なPu(IV)の還元反応が進行することが確認された。また、HNO₃濃度については、HNO₃濃度が低い方がPu(IV)の逆抽出速度は速くなる傾向にあるが、平衡時のPu(IV)の逆抽出率については、HNO₃濃度が0.1Nと0.2Nでは大きな差異は認められなかった。

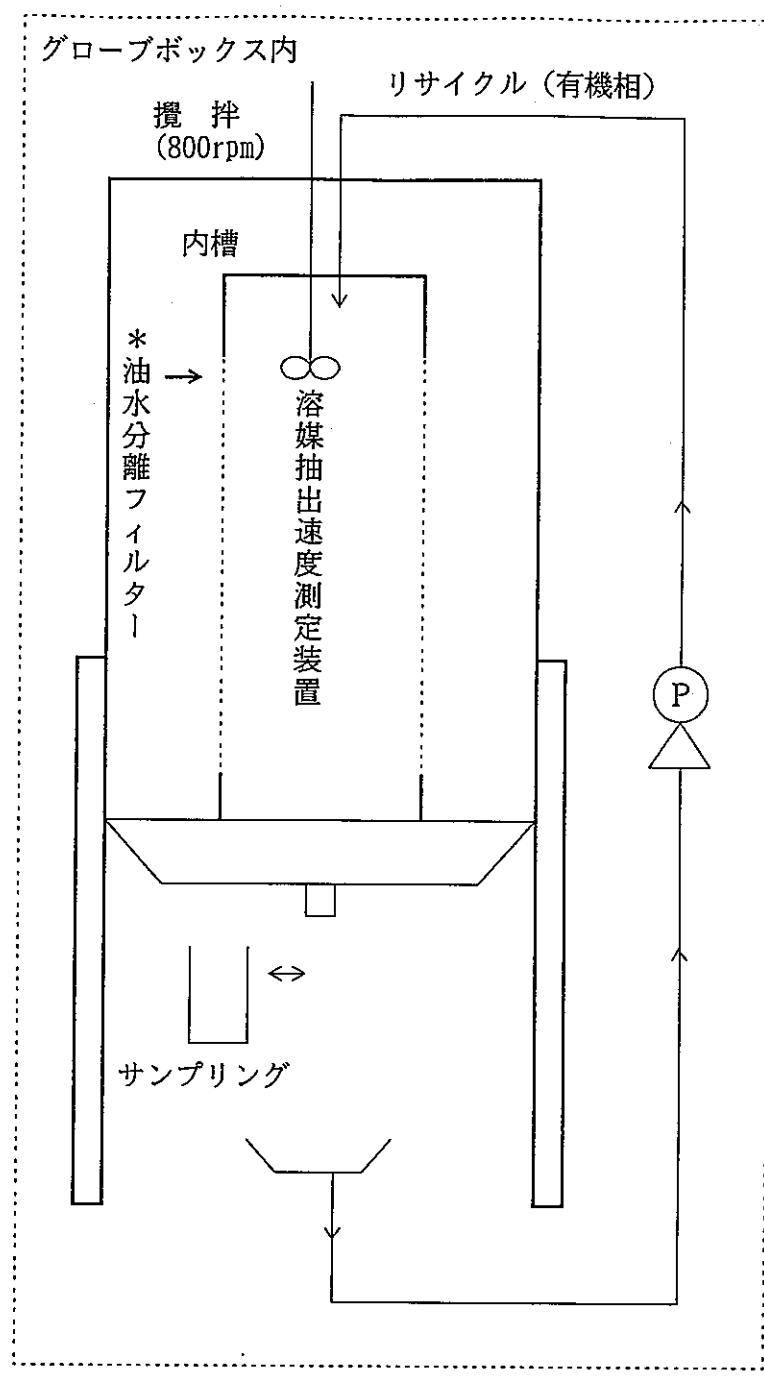
本試験はバッチ法にて実施したため、遠心抽出器等の連続系における実際のPuの分配をより具体的に評価するためには、さらなる詳細な検討が必要であろう。しかしながら、これまでのHANによるPu(IV)の還元反応に関する研究はそのほとんどが水相単独系におけるものであるのに対し、本研究は実際の反応系である有機相-水相混合系(HAN-HNO₃-TBP系)におけるものである。

したがって、実際のU-Pu分配工程の詳細検討を行う上での基礎データとして、本研究は多少なりとも役立つものと考える。

8. 参 考 文 献

- (1) 星野ら「電解還元法のPur e xプロセスへの応用」,
SN 841-81-07 (1981年1月)
- (2) 権田ら「高速炉燃料再処理溶媒抽出工程の設計及び試験(II)」,
PNC ZN 841-82-29 (1982年3月)
- (3) 武田ら「リサイクル機器試験施設化学設備試験計画(第1期)」,
PNC I 8020 90-001 (1990年3月)
- (4) 角田ら「高レベル放射性廃液の群分離に関する研究(第7報)」,
SN 841-78-19 (1978年2月)
- (5) 角田ら「再処理高レベル廃液中の放射性核種の群分離に関する研究」,
PNCT N 8410 87-08 (1987年5月)
- (6) 権田, 松田「電解還元のPur e xプロセスへの応用」,
PNCT 841-80-65 (1980年9月)
- (7) 慶伊富長「反応速度論」,
東京化学同人 (1972)
- (8) 権田ら「Purexプロセス計算コードRevised MIXSET」,
PNCT 841-79-26 (1979年2月)
- (9) G. S. Barney, "A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium (IV) with Hydroxylamine"
ARH-SA-207 (1975)
- (10) G. L. Richardson and J. L. Swanson, "Plutonium Partitioning in the PUREX Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate",
HEDL-TME-75-31 (1975)
- (11) 「再処理分析技術検討報告書(2)」のうち、広木 俊男「Pu溶液中の非抽出分離分の挙動実験検討報告書」,
PNC SN 8410 90-044 (1990年3月)
- (12) 権田, 福田「30%TBP/n-Dodecane-U(VI), Pu(IV), Pu(III), HNO₃のU(VI), Pu(IV), Pu(III)およびHNO₃の分配係数」,
PNCT 841-78-57 (1978年10月)
- (13) 権田ら「高速炉燃料再処理抽出工程の設計及び試験」,
PNC ZN 841-80-68 (1980年10月)

- (14) J. M. McKibben & J. E. Bercaw, "Hydroxylamine Nitrate as a Plutonium Reductant in the Purex Solvent Extraction Process,"
DP-1248 (1971)



* 溶媒流出速度 = 10 cc/min.

図-2 試験装置概略

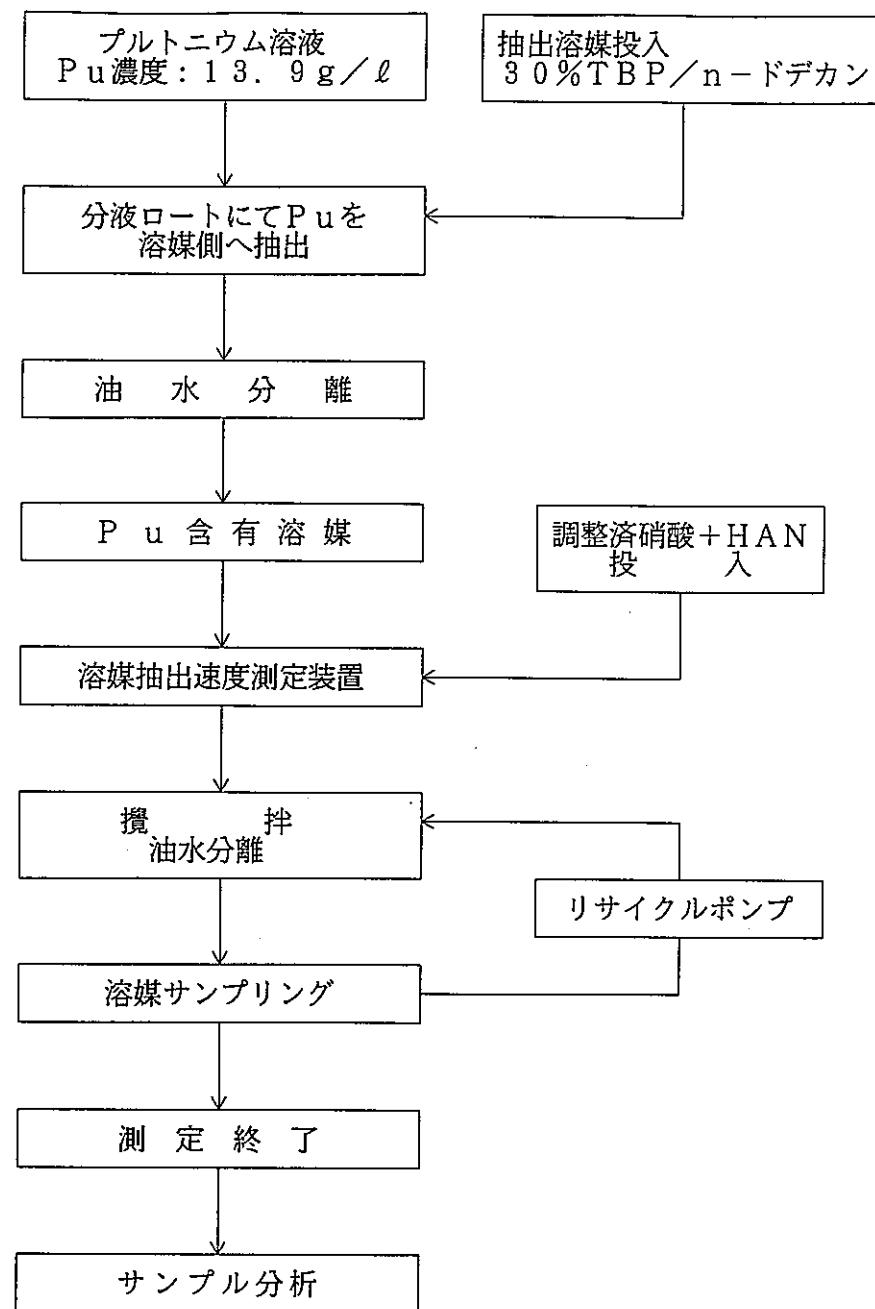


図-3 試験フロー

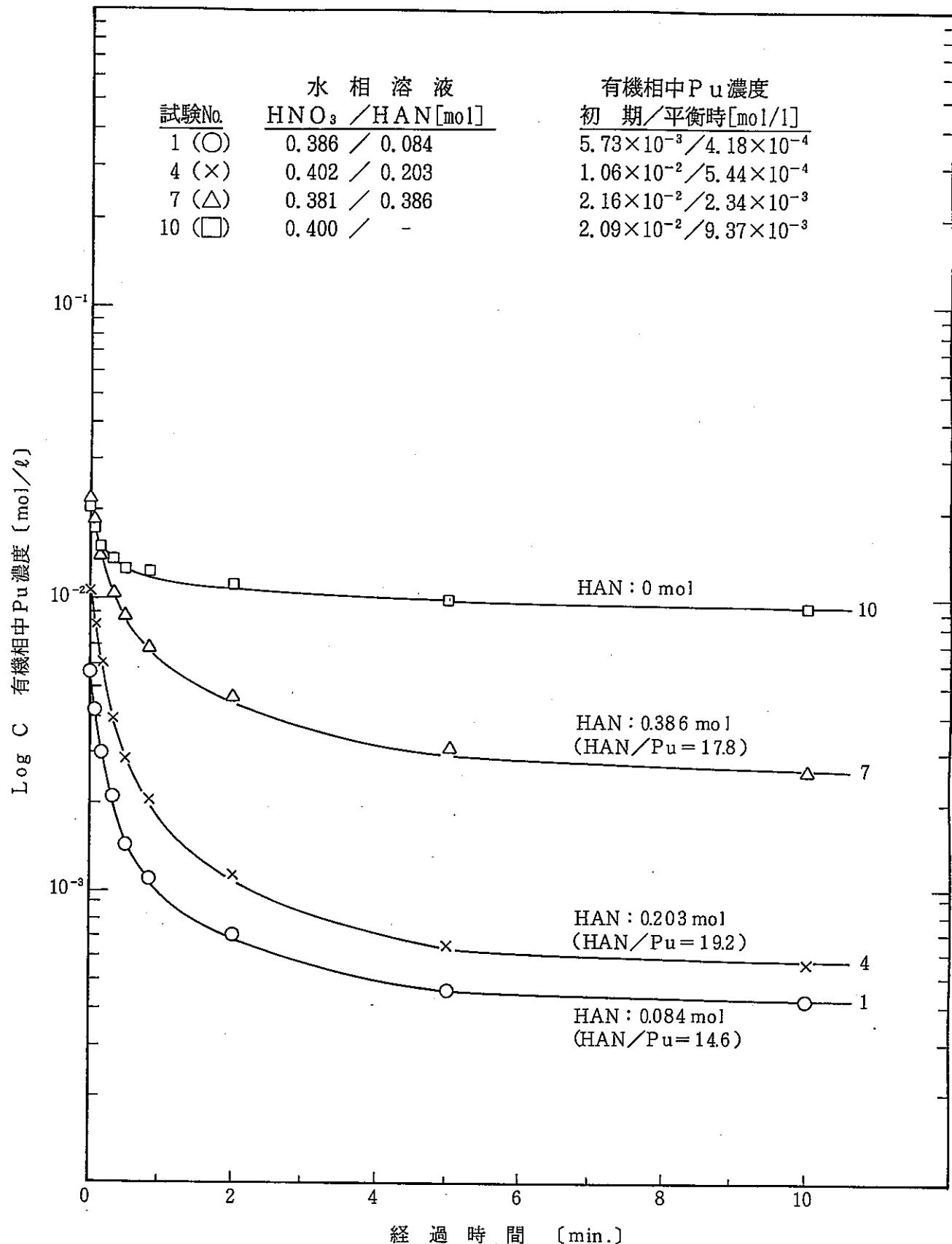


図-4 有機相中Pu濃度の経時変化

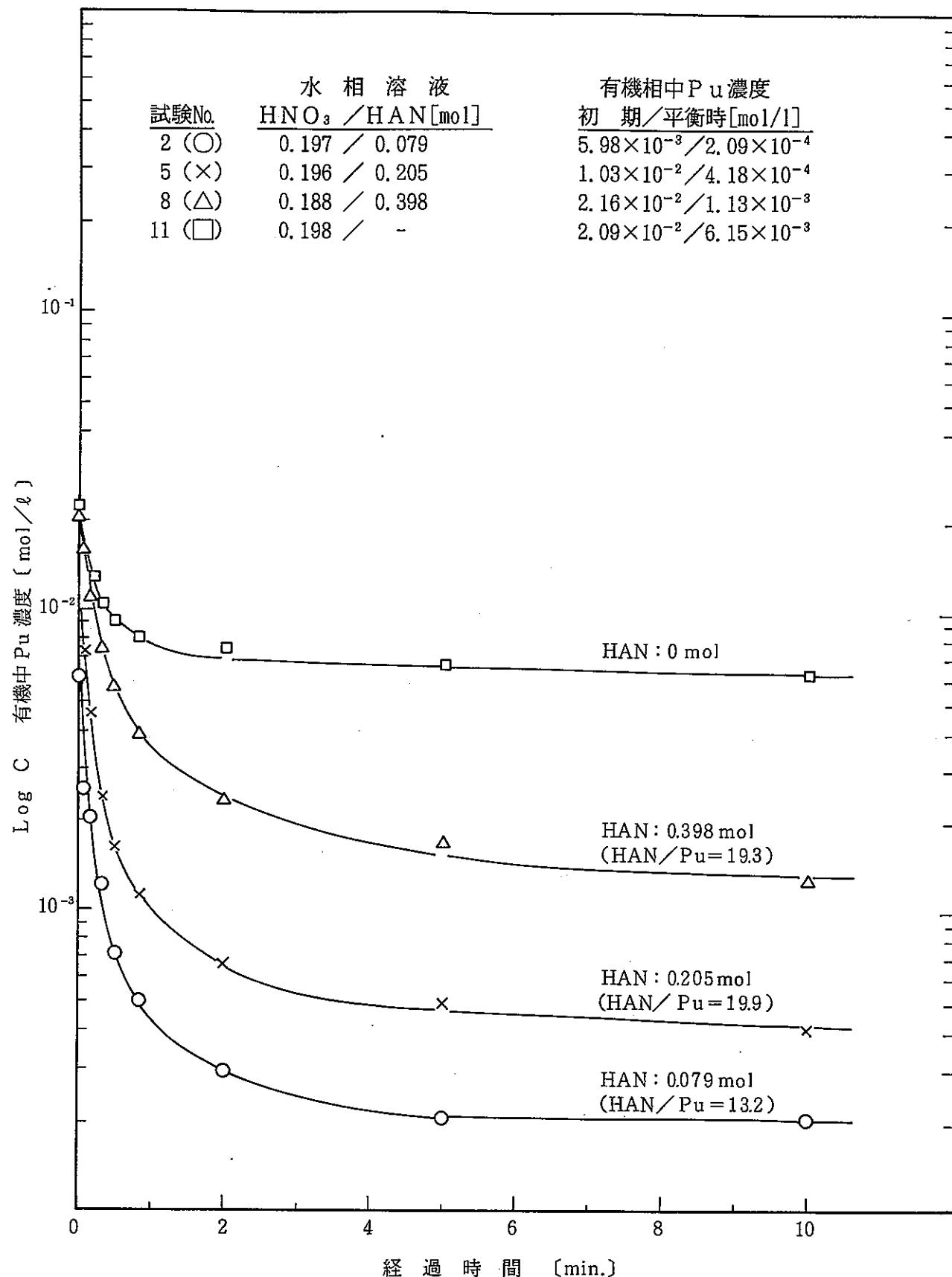


図-5 有機相中Pu濃度の経時変化

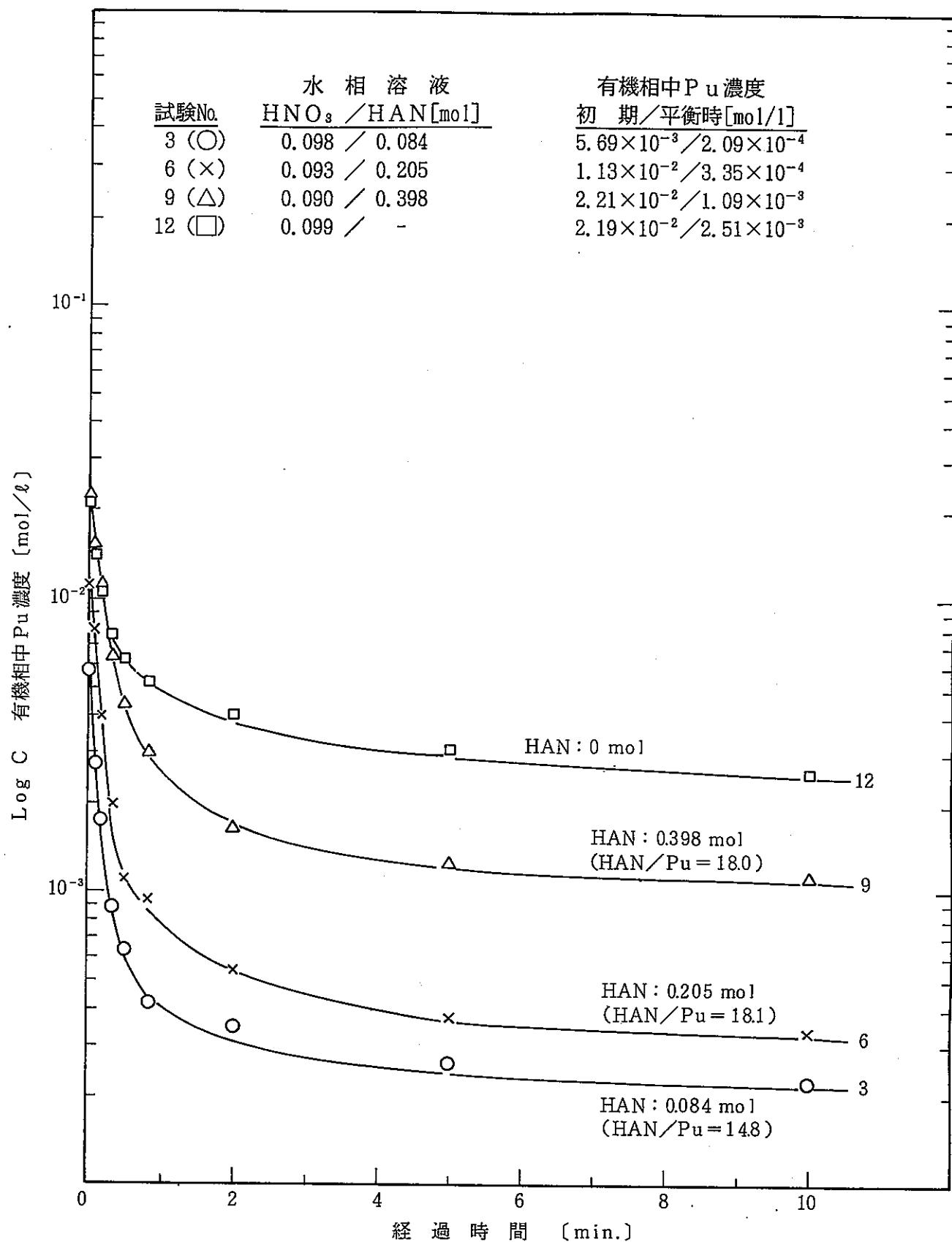


図-6 有機相中Pu濃度の経時変化

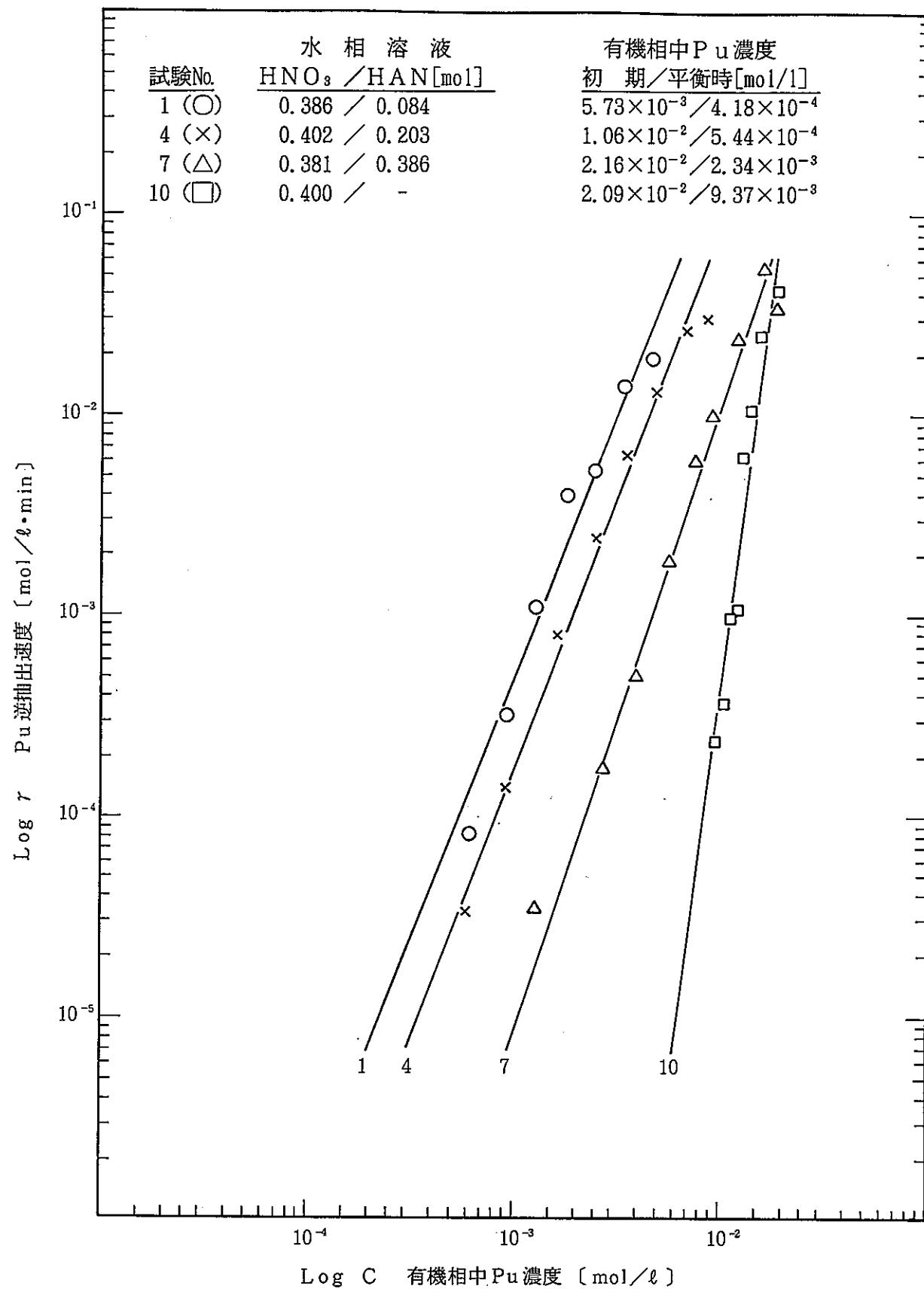


図-7 有機相中Pu濃度に対する逆抽出速度

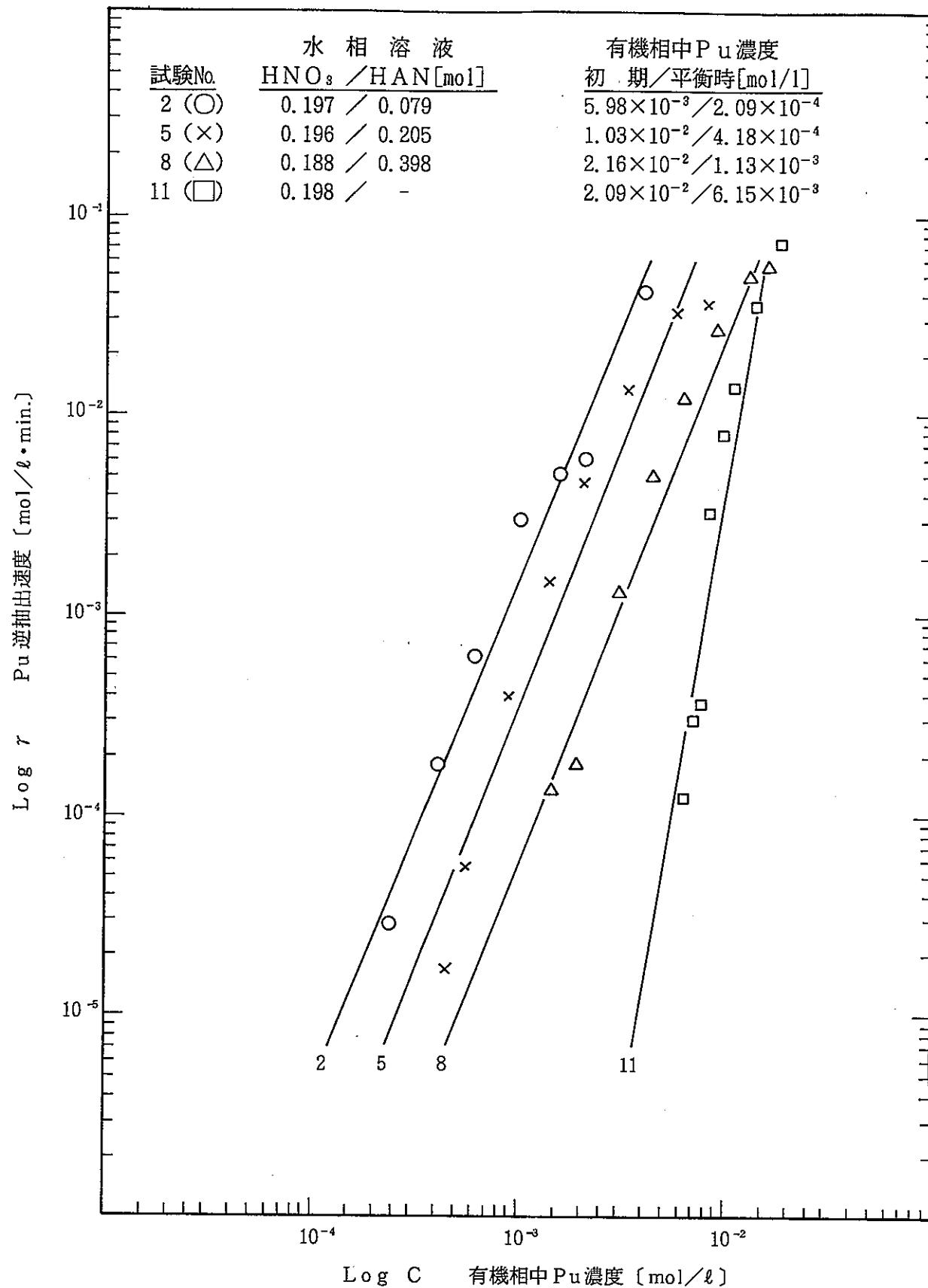


図-8 有機相中Pu濃度に対する逆抽出速度

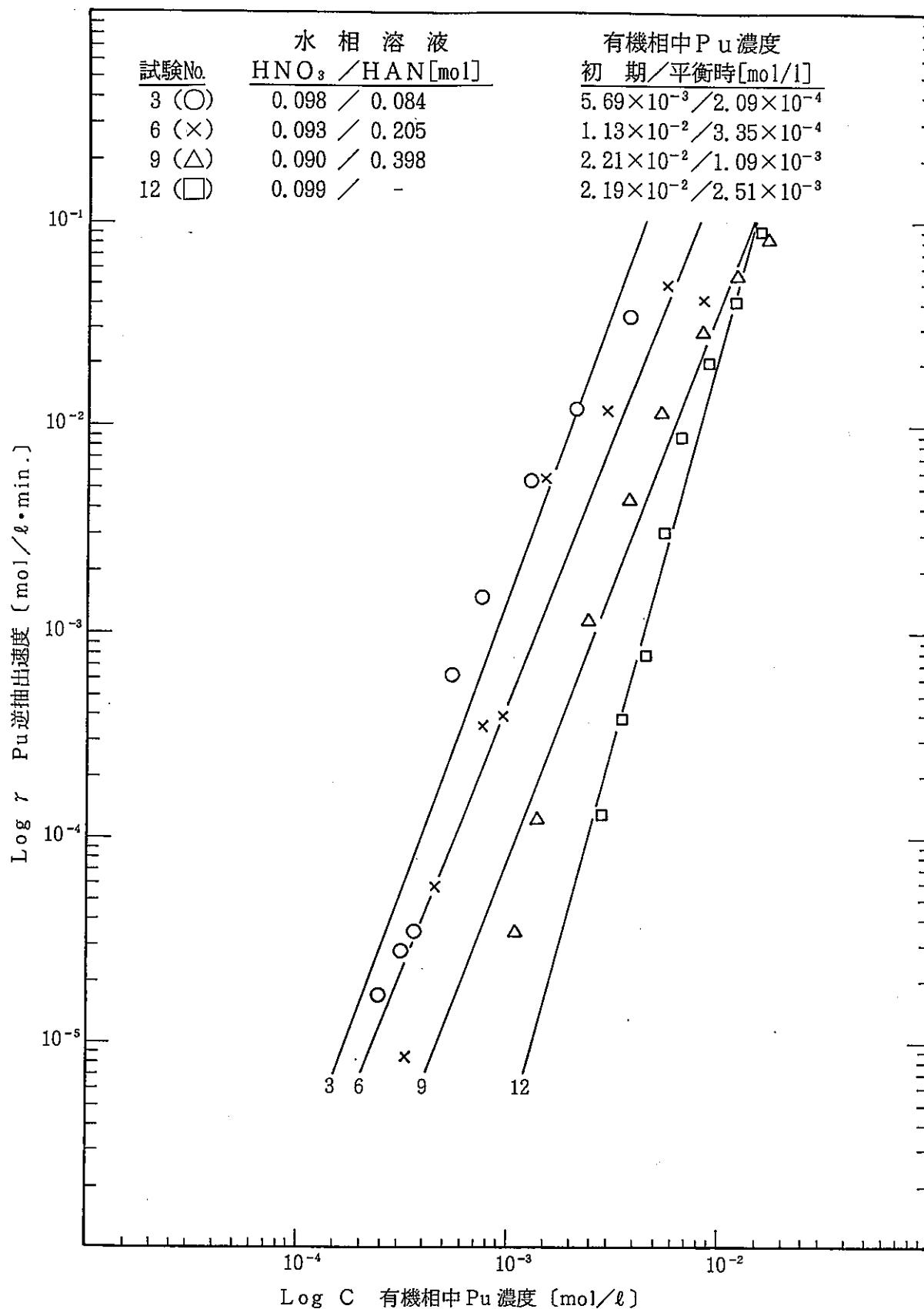
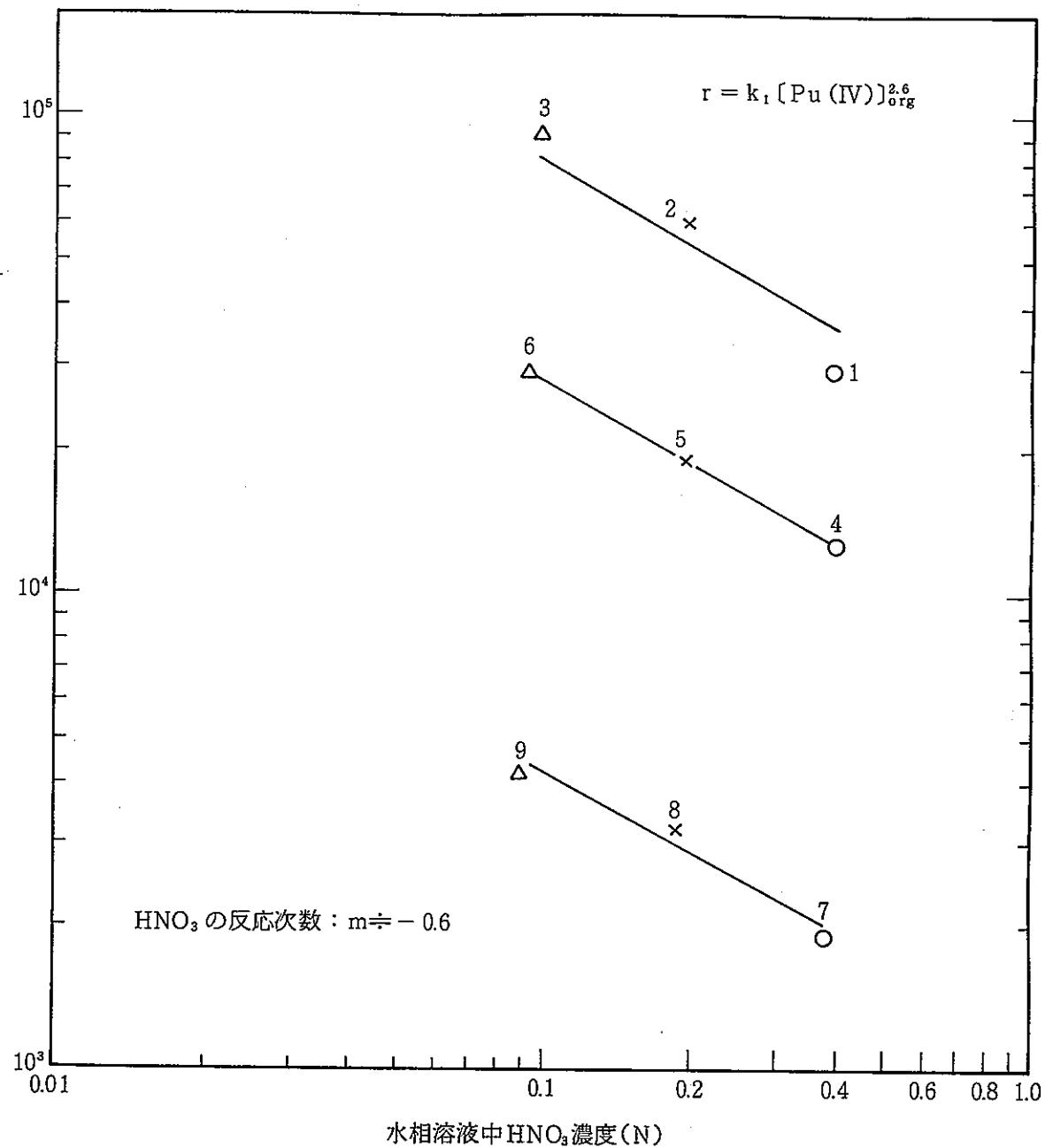


図-9 有機相中Pu濃度に対する逆抽出速度

有機相中 Pu (VI) 濃度に対する速度定数 k_1 図-10 有機相中 Pu(IV) 濃度に対する HNO₃ の反応次数

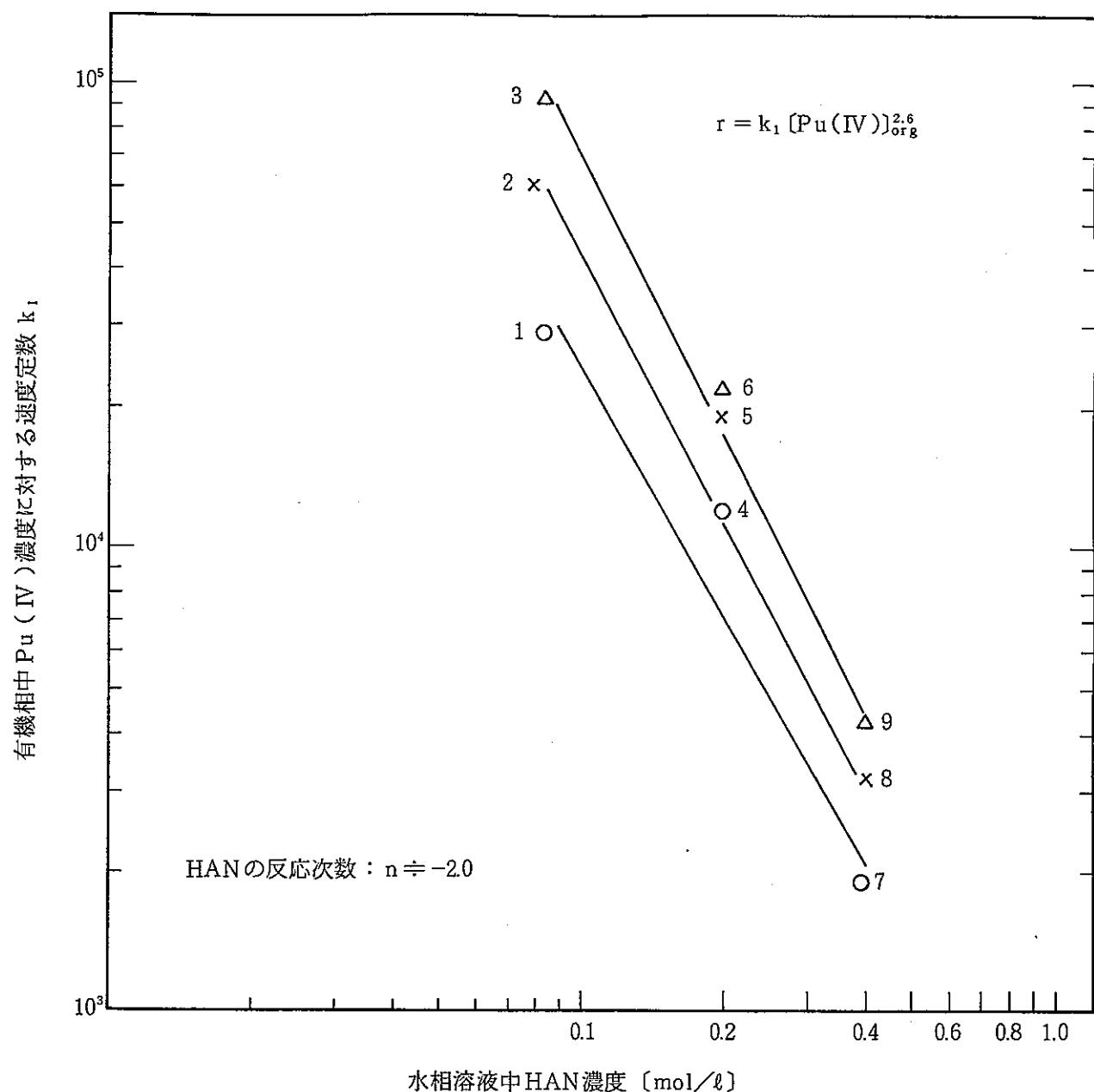


図-11 有機相中 Pu(IV) 濃度に対する HAN の反応次数

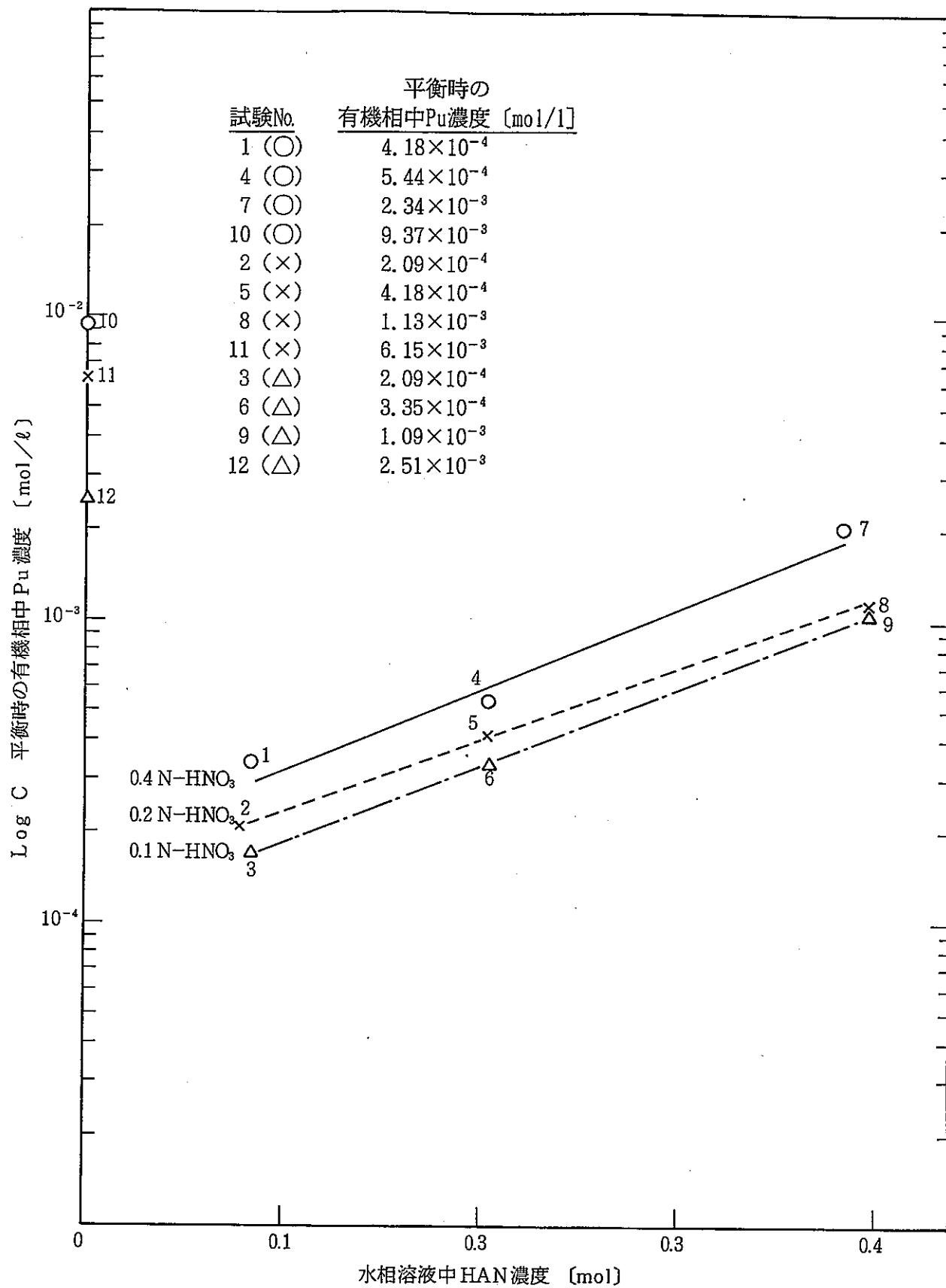
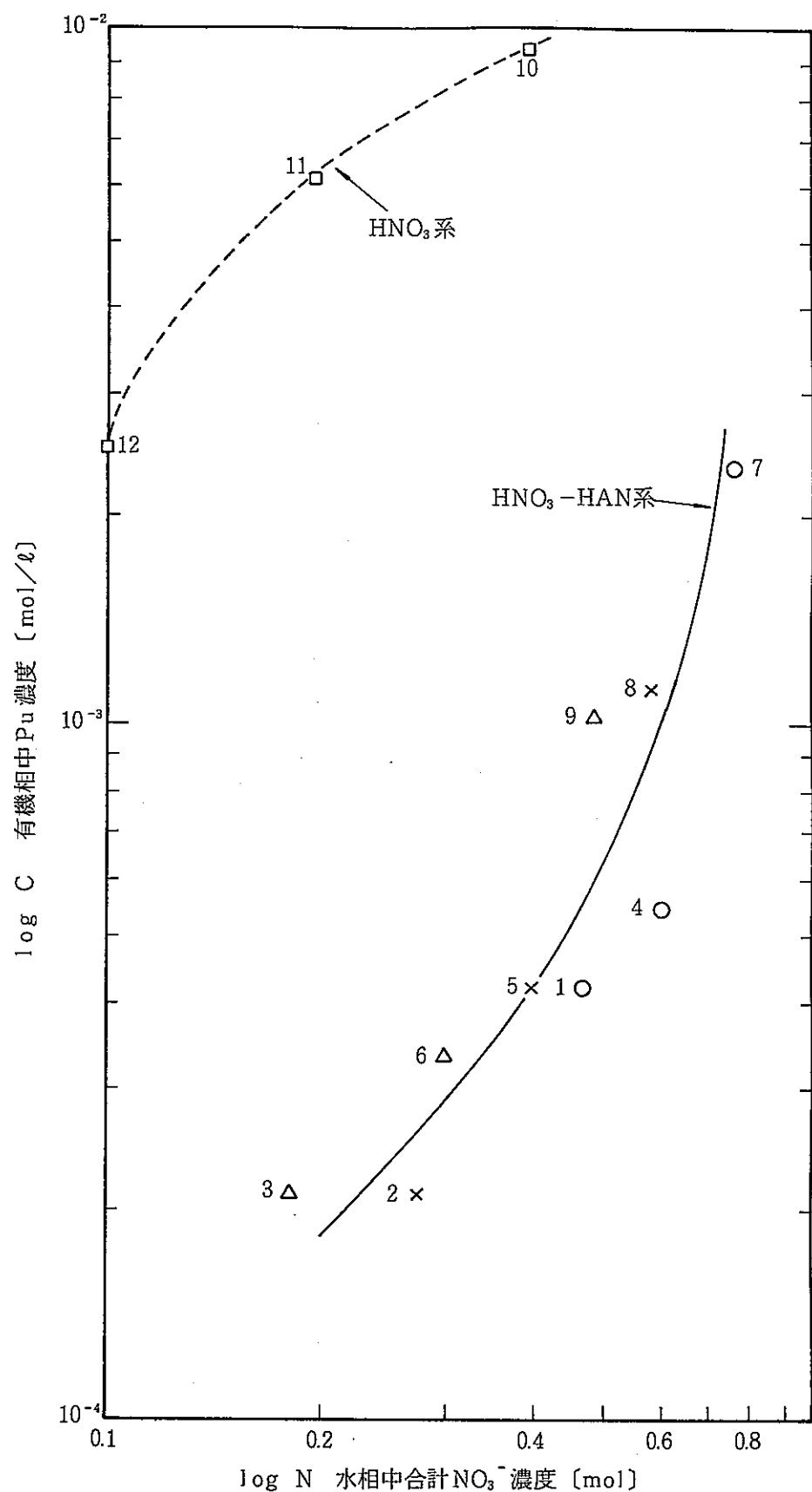


図-12 HAN濃度に対する有機相中Pu濃度

図-13 合計NO₃⁻濃度に対する平衡時Pu濃度

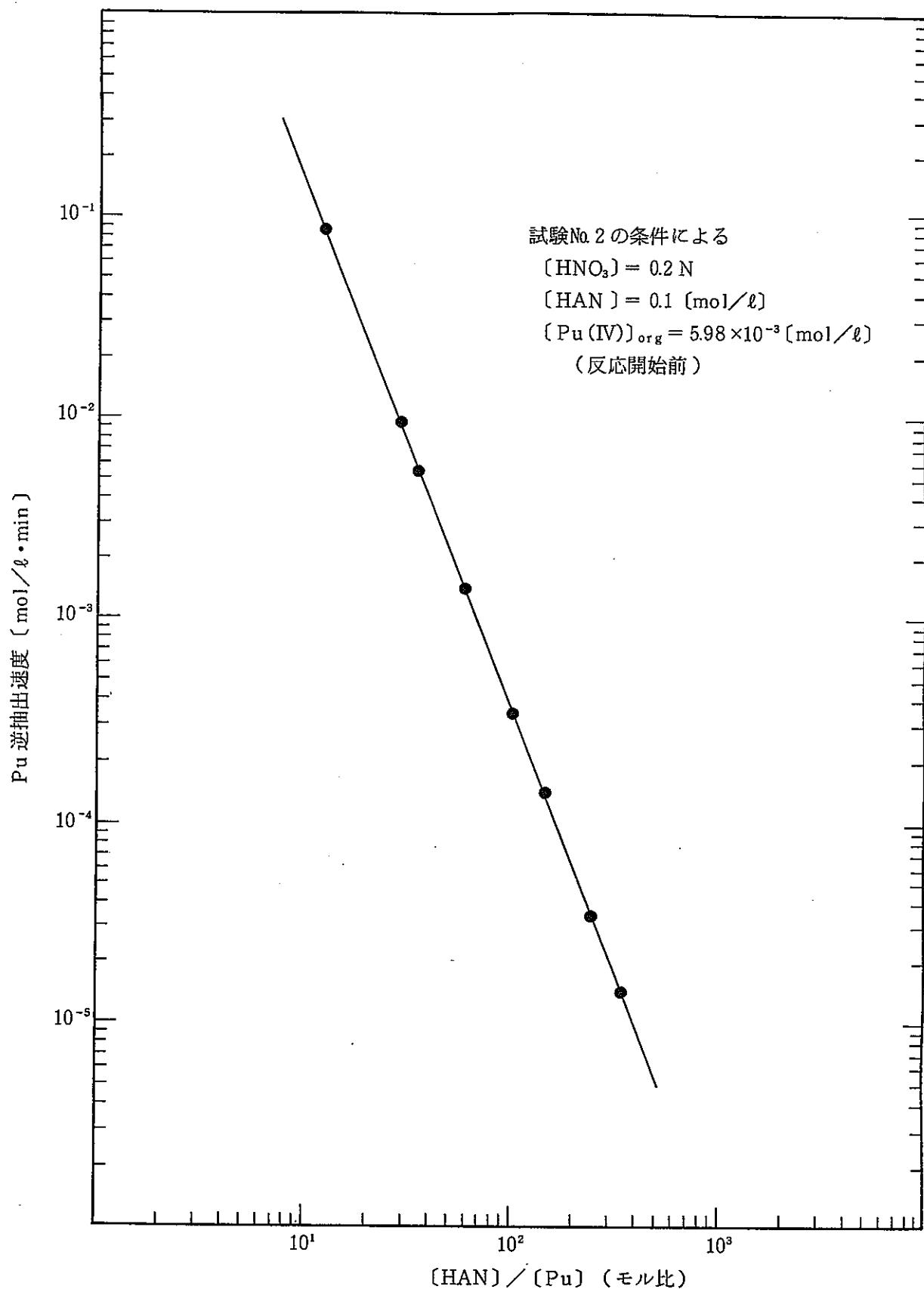
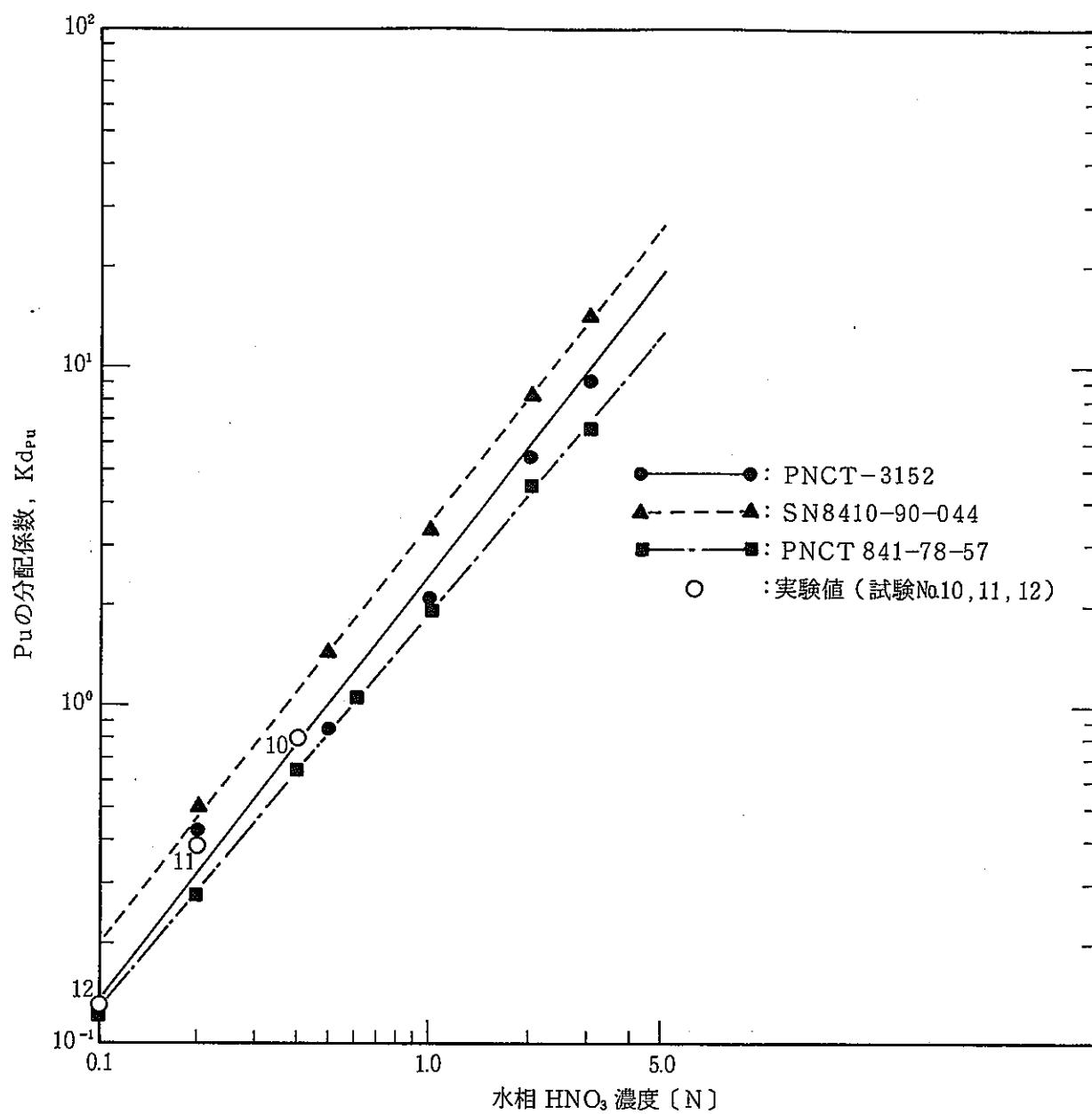


図-14 HAN/Pu比に対する逆抽出速度

図-15 HNO_3 -TBP系における平衡時のPuの分配係数

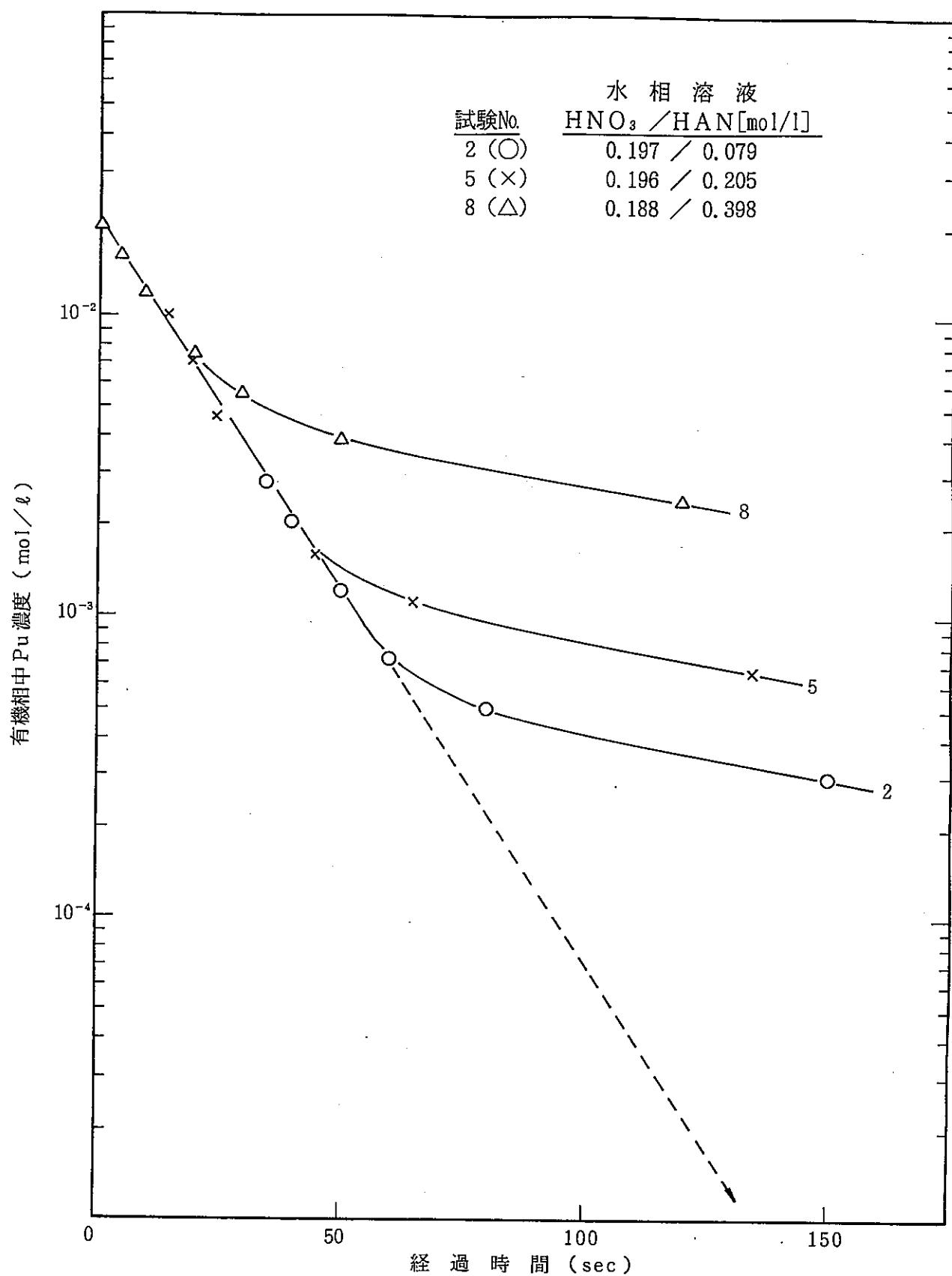


図-16 有機相中Pu濃度減少率

表-1 試験パラメータ

溶媒抽出 プルトニウム含有量 [g/l]	6.0	1.5	3.0	6.0
HAN [mol] \backslash HNO ₃ [mol]	0	0.1	0.2	0.4
0.1	12	3	6	9
0.2	11	2	5	8
0.4	10	1	4	7

注：枠内の数字（1～12）は、試験No.を表わす。

表-2 試薬組成

試験No.	水相試薬組成* (HNO ₃ /HAN) [mo l/l]	プルトニウム溶液量 [ml]	Pu推定濃度 [g/l]	抽出溶媒量 (30%TBP/n-ドヘン) [ml]
1	0.386 0.084	26	1.5	250
2	0.197 0.079	26	1.5	
3	0.098 0.084	26	1.5	
4	0.402 0.203	52	3.0	
5	0.196 0.205	52	3.0	
6	0.093 0.205	52	3.0	
7	0.381 0.386	106	6.0	
8	0.188 0.398	106	6.0	
9	0.090 0.398	106	6.0	
10	0.400 —	106	6.0	
11	0.198 —	106	6.0	
12	0.099 —	106	6.0	

*: 上段はHNO₃濃度、下段はHAN濃度を表わす。

表-3-1 有機相中プルトニウム濃度の経時変化

試験 No.	1	2	3	4	5	6
水相試薬組成 $\text{HNO}_3(\text{N})/\text{HAN}(\text{mol}/\ell)$	0.386/0.084	0.197/0.079	0.098/0.084	0.402/0.203	0.196/0.205	0.093/0.205
経過時間(秒)	有機相中プルトニウム濃度 (mol/ℓ)					
0 (反応開始)	5.73×10^{-3}	5.98×10^{-3}	5.69×10^{-3}	1.06×10^{-2}	1.03×10^{-2}	1.13×10^{-2}
5	4.18×10^{-3}	2.55×10^{-3}	2.76×10^{-3}	8.16×10^{-3}	7.28×10^{-3}	7.99×10^{-3}
10	3.01×10^{-3}	2.05×10^{-3}	1.76×10^{-3}	6.03×10^{-3}	4.64×10^{-3}	3.97×10^{-3}
20	2.13×10^{-3}	1.21×10^{-3}	8.79×10^{-4}	3.89×10^{-3}	2.42×10^{-3}	2.01×10^{-3}
30	1.46×10^{-3}	7.11×10^{-4}	6.28×10^{-4}	2.85×10^{-3}	1.63×10^{-3}	1.09×10^{-3}
50	1.09×10^{-3}	5.02×10^{-4}	4.18×10^{-4}	2.05×10^{-3}	1.13×10^{-3}	9.62×10^{-4}
120	7.11×10^{-4}	2.93×10^{-4}	3.35×10^{-4}	1.13×10^{-3}	6.69×10^{-4}	5.44×10^{-4}
300	4.60×10^{-4}	2.09×10^{-4}	2.51×10^{-4}	6.28×10^{-4}	5.02×10^{-4}	3.77×10^{-4}
600	4.18×10^{-4}	2.09×10^{-4}	2.09×10^{-4}	5.44×10^{-4}	4.18×10^{-4}	3.35×10^{-4}

表-3-2 有機相中プルトニウム濃度の経時変化

試験 No.	7	8	9	10	11	12
水相試薬組成 $\text{HNO}_3(\text{N})/\text{HAN}(\text{mol}/\ell)$	0.381/0.386	0.188/0.398	0.090/0.398	0.400/ -	0.198/ -	0.099/ -
経過時間(秒)	有機相中プルトニウム濃度 (mol/ℓ)					
0 (反応開始)	2.16×10^{-2}	2.06×10^{-2}	2.21×10^{-2}	2.09×10^{-2}	2.19×10^{-2}	2.19×10^{-2}
5	1.88×10^{-2}	1.61×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.75×10^{-2}	1.57×10^{-2}	1.44×10^{-2}
10	1.44×10^{-2}	1.20×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.54×10^{-2}	1.28×10^{-2}	1.11×10^{-2}
20	1.04×10^{-2}	7.53×10^{-3}	6.36×10^{-3}	1.37×10^{-2}	1.05×10^{-2}	7.66×10^{-3}
30	8.79×10^{-3}	5.56×10^{-3}	4.44×10^{-3}	1.27×10^{-2}	9.21×10^{-3}	6.19×10^{-3}
50	6.86×10^{-3}	3.89×10^{-3}	2.97×10^{-3}	1.23×10^{-2}	8.12×10^{-3}	5.19×10^{-3}
120	4.73×10^{-3}	2.34×10^{-3}	1.63×10^{-3}	1.12×10^{-2}	7.70×10^{-3}	4.27×10^{-3}
300	3.22×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.26×10^{-3}	1.01×10^{-2}	6.78×10^{-3}	3.14×10^{-3}
600	2.34×10^{-3}	1.13×10^{-3}	1.09×10^{-3}	9.37×10^{-3}	6.15×10^{-3}	2.51×10^{-3}

表-4 試験結果

試験No.	水相溶液組成		有機相中Pu濃度 (mol/l)		平衡時の Pu分配係数	平衡時のPu(IV) 逆抽出率 (%)	Pu(IV)逆抽出 ¹⁾ 速度(計算値) (mol/l・min)	初期設定 HAN/Pu (モル比)
	NHO ₃ (N)	NAN(mol/l)	反応開始時	平衡到達時				
1	0.386	0.084	5.73×10^{-3}	4.18×10^{-4}	7.87×10^{-2}	92.7	1.38×10^{-2}	14.6
2	0.197	0.079	5.98×10^{-3}	2.09×10^{-4}	3.62×10^{-2}	96.5	2.34×10^{-2}	13.2
3	0.098	0.084	5.69×10^{-3}	2.09×10^{-4}	3.81×10^{-2}	96.3	3.15×10^{-2}	14.8
4	0.402	0.203	1.06×10^{-2}	5.44×10^{-4}	5.42×10^{-2}	94.9	2.31×10^{-3}	19.2
5	0.196	0.205	1.03×10^{-2}	4.18×10^{-4}	4.23×10^{-2}	95.9	3.49×10^{-3}	19.9
6	0.093	0.205	1.13×10^{-2}	3.35×10^{-4}	3.06×10^{-2}	97.0	5.46×10^{-3}	18.1
7	0.381	0.386	2.16×10^{-2}	2.34×10^{-3}	1.21×10^{-1}	89.2	6.60×10^{-4}	17.8
8	0.188	0.398	2.06×10^{-2}	1.13×10^{-3}	5.81×10^{-2}	94.8	9.49×10^{-4}	19.3
9	0.090	0.398	2.21×10^{-2}	1.09×10^{-3}	5.18×10^{-2}	95.1	1.48×10^{-3}	18.0
10	0.400	—	2.09×10^{-2}	9.37×10^{-3}	8.14×10^{-1}	55.2	—	—
11	0.198	—	2.19×10^{-2}	6.15×10^{-3}	3.90×10^{-1}	70.7	—	—
12	0.099	—	2.19×10^{-2}	2.51×10^{-3}	1.29×10^{-1}	88.5	—	—

注. 1): [Pu(IV)] = 3×10^{-3} (mol) 一定として算出。