

本資料は 2001. 6. 月6 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

溶媒劣化に関する基礎研究 (I)

1994年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

るもの
がない
さい。



溶媒劣化に関する基礎研究 (I)

報告者 市毛 良明*, 菅沼 隆*

岡本 文敏*, 富樫 昭夫*

要 旨

Purex 法再処理プロセスにおいて使用する T B P ・ドデカンは、放射線や酸の存在下において相乗効果的に劣化する。

プロセス・分析開発室では、溶媒の劣化によるプロセスへの影響を予測評価するための基礎データを整備することを目的として、溶媒劣化に関する基礎的な研究を進めている。今回、その一環として、(1)溶媒劣化物分析法の確立試験、(2)新規 T B P 劣化物の同定試験、(3)溶媒の劣化に与える酸、放射線等複数因子による影響把握試験、(4)劣化溶媒のウラン抽出特性の把握試験、(5)酸、放射線等の共存下における劣化物の生成速度評価試験、(6)アルカリ等による T B P 劣化物の洗浄試験を実施した。

得られた成果を以下に示す。

- (1) T B P の劣化物として新たにりん酸ジブチル 2 オキシブチル、りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルの 4 物質を同定した。
- (2) ガスクロマトグラフィによる溶媒劣化物の分析法を確立した。本法における T B P 劣化物 4 種の定量下限は約 2 ppm であった。また、再現精度 (C.V) は、試料中に T B P 劣化物が約 2000 ppm 含まれる場合、約 5 % であった。
- (3) 新たに同定した 4 種の T B P 劣化物は、硝酸のみの存在下では生成せず、放射線の存在下で生成すること、また共存する金属イオン、還元剤等の種類によって生成量が異なることを明らかにした。なお、照射線量と劣化物の生成量には相関関係が成立することから、共存する物質及びその濃度が決定されれば、その生成量から溶媒の照射履歴を推定することが可能である。

- (4) 高濃度硝酸を接触させ、 $2 \times 10^5 \text{ Gy}$ の γ 線を照射した劣化溶媒においてもウランの抽出性能には影響はないが、逆抽出性能が低下した。また、未照射でも溶媒中に硝酸が装荷されることによりウランの逆抽出性能が低下することが分かった。さらに、溶媒の劣化は硝酸などの接触による化学的な劣化よりも放射線劣化が支配的であることが分かった。
- (5) 新たに見出したTBP劣化物4種の生成速度は、照射線量、硝酸濃度及び共存物質によって異なるが、およそ0～50ppm/hであった。特に硝酸装荷濃度による影響は顕著であり、硝酸装荷量の違いにより5～10倍の生成速度変化が生じることが分かった。
- (6) 新たに見出したTBP劣化物4種のうち、りん酸ジブチル2オキシブチルは水酸化ナトリウムによって完全に洗浄されることが分かった。しかし、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、硝酸、水酸化ナトリウム、HDZ、HANではほとんど洗浄されず、溶媒の照射履歴を推定する上での指標物質として有力である。

目 次

1. 緒 言	1
2. 溶媒劣化物分析法の確立試験	2
2.1 はじめに	2
2.2 GC法の原理及び装置の構成	2
2.3 実験装置及び試薬	3
2.4 劣化溶媒の調製	3
2.5 測定条件の検討	4
2.6 再現精度及び定量下限値の確認	8
2.7 まとめ	9
3. 新規TBP劣化物の同定試験	11
3.1 はじめに	11
3.2 劣化物の文献調査	11
3.3 劣化物の同定	11
3.4 まとめ	18
4. 溶媒劣化に与える酸・放射線等複数因子による影響把握試験	19
4.1 はじめに	19
4.2 実験装置及び試薬	19
4.3 劣化溶媒の調製	20
4.4 試験結果及び考察	21
4.5 TBP劣化物の生成速度評価	24
4.6 まとめ	24
5. 劣化溶媒のウラン抽出特性把握試験	26
5.1 はじめに	26
5.2 実験装置及び試薬	26
5.3 試験試料	26
5.4 ウランの抽出、逆抽出条件及び試験方法	27
5.5 試験結果	28
5.6 まとめ	29
6. アルカリ等によるTBP劣化物の洗浄試験	30
6.1 はじめに	30

6. 2	実験装置及び試薬	30
6. 3	試験内容	31
6. 4	試験結果	31
6. 5	まとめ	32
7.	結 言	33
8.	今後の課題	36
9.	参考文献	37

目 次

表-1	キャリヤガスと燃焼ガスの適正流量範囲	38
表-2	TBP劣化物測定における再現精度	38
表-3	ピーク①のフラグメンテーション	39
表-4	ピーク②のフラグメンテーション	40
表-5	ピーク③のフラグメンテーション	41
表-6	ピーク④のフラグメンテーション	42
表-7	TBP劣化物の推定結果	43
表-8	模擬廃液SW-11の組成表	43
表-9	各試料中の HNO_3 濃度	44
表-10	試験パラメータ	44
表-11	照射溶媒のクラッドの定性結果	45
表-12	TBP劣化物の生成速度評価1	45
表-13	TBP劣化物の生成速度評価2. 1	45
表-14	TBP劣化物の生成速度評価2. 2	46
表-15	TBP劣化物の生成速度評価3	46
表-16	劣化溶媒を用いた時の溶媒のウラン抽出率	47
表-17	TBP劣化物を装荷した時の溶媒のウラン抽出率	48
表-18	酸、アルカリ、還元剤等によるTBP劣化物の抽出試験結果	49
表-19	酸、アルカリ、還元剤等によるTBP劣化物抽出前後における 保持時間の変化	50

図 目 次

図-1	ガスクロマトグラフの基本構成	51
図-2	FID検出器の原理図	52
図-3	FPD検出器の原理図	53
図-4	γ 線照射に使用した装置の概略図	54
図-5	劣化溶媒の調製フロー(1)	55
図-6	低極性カラム(CBP-1)を用いた時の劣化溶媒のガスクロマトグラム	56
図-7	キャピラリカラムの平均流速とキャピラリカラムのHETP	57
図-8	昇温条件の検討(1)	58
図-9	昇温条件の検討(2)	59
図-10	酸性りん酸エステル13物質の同定結果	60
図-11	γ 線照射した劣化溶媒中の劣化物の同定結果	61
図-12	γ 線未照射溶媒のガスクロマトグラム(FPD)	62
図-13	1 MGy γ 線照射溶媒のガスクロマトグラム(FPD)	63
図-14	1 MGy γ 線照射溶媒のCI/GCMS測定結果(トータルイオンクロマト グラム)	64
図-15	ピーク①のCI/GCMS測定結果(マススペクトル)	65
図-16	ピーク②のCI/GCMS測定結果(マススペクトル)	66
図-17	ピーク③のCI/GCMS測定結果(マススペクトル)	67
図-18	ピーク④のCI/GCMS測定結果(マススペクトル)	68
図-19	1 MGy γ 線照射溶媒のGC/FTIR測定結果(トータルレスポンス クロマトグラム)	69
図-20	ピーク①のGC/FTIR測定結果(赤外線吸収スペクトル)	70
図-21	ピーク②のGC/FTIR測定結果(赤外線吸収スペクトル)	71
図-22	ピーク③のGC/FTIR測定結果(赤外線吸収スペクトル)	72
図-23	ピーク④のGC/FTIR測定結果(赤外線吸収スペクトル)	73
図-24	1 MGy γ 線照射溶媒のEI/GCMS測定結果(トータルイオンクロマト グラム)	74
図-25	ピーク①のEI/GCMS測定結果(マススペクトル)	75
図-26	ピーク②のEI/GCMS測定結果(マススペクトル)	76
図-27	ピーク③のEI/GCMS測定結果(マススペクトル)	77

図-28	ピーク④のEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)	78
図-29	りん酸ジブチル4 オキシブチルのEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)	79
図-30	劣化溶媒の調製フロー(2)	80
図-31	劣化溶媒の調製フロー(3)	80
図-32	γ 線照射中の液温の変化 ($2.6 \times 10^2 \text{C/kg} \cdot \text{h}$ で20時間照射)	81
図-33	未照射溶媒 (アルカリ洗浄前) のガスクロマトグラム	82
図-34	未照射溶媒 (アルカリ洗浄後) のガスクロマトグラム	83
図-35	0.5MGy γ 線照射溶媒 (アルカリ洗浄前) のガスクロマトグラム	84
図-36	0.5MGy γ 線照射溶媒 (アルカリ洗浄後) のガスクロマトグラム	85
図-37	1 MGy γ 線照射溶媒 (アルカリ洗浄前) のガスクロマトグラム	86
図-38	1 MGy γ 線照射溶媒 (アルカリ洗浄後) のガスクロマトグラム	87
図-39	TBP劣化物の生成量と照射線量との関係	88
図-40	未照射TBP・ドデカン (HNO_3 振とうなし) のガスクロマトグラム	89
図-41	未照射TBP・ドデカン (0.02N HNO_3 と振とうした溶媒) の ガスクロマトグラム	90
図-42	未照射TBP・ドデカン (3 N HNO_3 と振とうした溶媒) の ガスクロマトグラム	91
図-43	未照射TBP・ドデカン (9 N HNO_3 と振とうした溶媒) の ガスクロマトグラム	92
図-44	未照射TBP・ドデカン (13.4N HNO_3 と振とうした溶媒) の ガスクロマトグラム	93
図-45	$1 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (HNO_3 振とうなし) の ガスクロマトグラム	94
図-46	$1 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (0.02N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	95
図-47	$1 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (3 N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	96
図-48	$1 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (9 N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	97
図-49	$1 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (13.4N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	98
図-50	$2 \times 10^5 \text{Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (HNO_3 振とうなし) の ガスクロマトグラム	99

図-51	$2 \times 10^5 \text{ Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (0.02N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	100
図-52	$2 \times 10^5 \text{ Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (3 N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	101
図-53	$2 \times 10^5 \text{ Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (9 N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	102
図-54	$2 \times 10^5 \text{ Gy}$ で γ 線照射したTBP・ドデカン (13.4N HNO_3 と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム	103
図-55	りん酸ジブチル2オキシブチルの生成量と照射線量との関係	104
図-56	りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルの生成量と照射線量との関係	105
図-57	りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係	106
図-58	りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係	107
図-59	HNO_3 -HDZ-HAN溶液と接触させながら照射したTBP・ドデカンの ガスクロマトグラム	108
図-60	模擬廃液SW-11と接触させながら照射したTBP・ドデカンの ガスクロマトグラム	109
図-61	りん酸ジブチル2オキシブチルの生成量と照射線量との関係	110
図-62	りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルの生成量と照射線量との関係	111
図-63	りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係	112
図-64	りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係	113
図-65	油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル2オキシブチル 生成量の比較	114
図-66	油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル3ヒドロキシブチル 生成量の比較	115
図-67	油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル2ニトロオキシブチル 成量の比較	116
図-68	油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル3ニトロオキシブチル 成量の比較	117
図-69	ウランの抽出・逆抽出フロー	118
図-70	DBM法によるウラン分析フロー	119
図-71	逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)	120
図-72	逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)	121
図-73	逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)	122
図-74	逆抽出回数とウラン回収率との関係 (純品溶媒)	123

図-75	逆抽出回数とウラン回収率との関係（アルカリ洗浄後）	124
図-76	逆抽出回数とウラン回収率との関係（アルカリ洗浄後）	125
図-77	逆抽出回数とウラン回収率との関係（アルカリ洗浄後）	126
図-78	逆抽出回数とウラン逆抽出率との関係（アルカリ洗浄前）	127

1. 緒 言

Purex法再処理プロセスにおいて、抽出溶媒として用いられるTBP・ドデカンは、放射線や酸の存在下で劣化する。特に高速炉の使用済燃料では共存する核分裂生成物(以下「FP」という)の量も多くなることから、溶媒の劣化の度合いが大きくなることが予想される。

溶媒の劣化はU、Puの回収率低下やFPの除染効率低下の原因となるため、プロセス運転の適正管理及びU、Pu製品側へのFPの混入による作業員の被ばく量増加等の観点から、その特性を把握することが重要な課題となっている。

これらのことから、溶媒の劣化に関する研究は1950年代後半から数多く行われているが、その研究の多くは劣化物の中でもU、Puの回収率低下やFPの除染効率低下の主原因となる物質であるDBPの影響に関するものがほとんどであり、他の劣化物については同定が一部行われているだけで、それらの物質の特性評価に関する報告例は数少ない。

プロセス・分析開発室では、「溶媒劣化に関する基礎研究」を安全研究テーマとして位置づけ、平成3年度から7年度の5ヵ年計画で試験研究を開始した。

本研究では、溶媒の劣化によるPurex法再処理プロセスへの影響を予測評価するための基礎データを整備することを目的として、(1)ガスクロマトグラフィによる溶媒劣化物分析法の確立、(2)ガスクロマトグラフマスマススペクトロメータ及びガスクロマトグラフフーリエ変換赤外線分光分析装置を用いた未同定TBP劣化物の同定試験、(3)溶媒劣化に与える酸、放射線等の影響把握、(4)劣化溶媒のウラン抽出特性の把握、(5)酸、放射線等の共存下における劣化物の生成速度評価を行うとともに、これらのデータベース化を行うこととしている。

本報告書は、平成3年度から5年度におけるコールド試験結果の成果を第1報として取りまとめたものである。

2. 溶媒劣化物分析法の確立試験

2.1 はじめに

溶媒の劣化によって生じるU、Puの回収率低下及びFPの除染効率低下は、工程上重要な問題である。この原因は、溶媒劣化によって生成する劣化物がU、Pu及び一部のFPと錯体を形成するためである。

このことから、溶媒の劣化によって生成する劣化物の把握及び生成量評価は非常に重要であり、そのため劣化物分析法の確立は不可欠である。

劣化物の分析法としては、ガスクロマトグラフ法（以下「GC法」という）や赤外線分光分析法等いくつかの方法があるが、①高感度分析であること、②前処理が不要なこと、③検出手段が多いこと等からGC法を選定し、GC法による劣化物分析法を検討することとした。

2.2 GC法の原理及び装置の構成

クロマトグラフィとは、試料中に含まれる物質の吸着剤に対する吸着性の違いあるいは二つの液相間の分配差を利用し、カラム中で成分分離を行う方法の総称であり、GC法とは、カラム中で試料成分を入り口から出口へ運ぶ手段に、気体を利用するものを言う。

分離された物質は、その物質の性質に応じた検出器により検出され、検出量の違いにより定量される。装置の構成を図-1に示す。

検出器には熱伝導度検出器（以下「TCD検出器」という）、水素炎イオン化検出器（以下「FID検出器」という）、電子捕獲検出器（以下「ECD検出器」という）、炎光光度検出器（以下「FPD検出器」という）等約30種類の検出器が提案されている¹⁾が、ここでは試験に使用したFID検出器とFPD検出器について説明する。

① FID検出器

Harley²⁾ら及びMc William³⁾らによって開発されたもので、カラム出口の先にノズルを設置し、その両側に2つの電極を置き、両者の間に直流電圧をかけておく。その状態でカラム出口ガスに水素ガスをおよそ10%で混合、燃焼させるとキャリア単独では電流は流れないが、ここに有機物質が混入してくると有機物質の量に比例した電流が流れる原理を利用したものである。FID検出器の原理図を図-2に示す。

② FPD検出器

S. Brody とJ. Chaney⁴⁾によって開発されたもので、イオウ化合物またはりん化合物のみを測定する選択性のある検出器である。原理はバーナノズルの先端で水素を燃焼させフレイムを作り、カラムで分離した試料成分をその中で燃焼させると、イオウ化合物や

りん化合物はフレイム中で水素炎の作用によって、それぞれ特異な波長の光を発することを利用したものである。FPD検出器の原理図を図-3に示す。

2.3 実験装置及び試薬

(1) 実験装置

- ① ガスクロマトグラフ：島津製GC-15A型
- ② データ処理装置：島津製CR-4A型
- ③ スターラー：東京理化器械製RC-10型
- ④ 温度記録計：CHINO 多点打点式記録計

(2) 試薬

- ① TBP：試薬特級品（1N NaOH溶液と1対1で10分間振とうし、DBPを除去したもの）を使用した。
- ② ドデカン：試薬特級品を使用した。
- ③ 30v/v%TBP・ドデカン：上記の①と②を3対7の割合で混合したものを使用した。
- ④ 3N HNO₃：試薬特級品を希釈して使用した。
- ⑤ 0.2N HNO₃：試薬特級品を希釈して使用した。
- ⑥ 1N NaOH：試薬特級品40gを水で溶解したのち1ℓとしたものを使用した。
- ⑦ 劣化溶媒：調製方法の詳細は2.4項に示す。
- ⑧ りん酸ジブチル2オキソブチル：純度89%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。
- ⑨ りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル：純度94%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。
- ⑩ りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル：純度68%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。
- ⑪ りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル：純度78%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。

2.4 劣化溶媒の調製

2.4.1 溶媒γ線照射場所

高線量のγ線照射ができる場所として、日本原子力研究所高崎研究所のコバルト第2棟に設置された⁶⁰Coを放射線源とするγ線照射設備を選定した。

γ線照射に使用した装置の概略図を図-4に示す。

2.4.2 溶媒照射線量

溶媒の照射線量を選定する基準としては、以下の2点が挙げられる。

- ① GC法で測定できるだけの量の劣化物が生成すること。
- ② U、Puの回収率及びFPの除染効率に影響を与える量の溶媒の劣化物が生じること。

以上のことから、溶媒の照射線量として0.1～1 MGyを選定した。

2.4.3 劣化溶媒の調製

γ線を照射する溶媒は、プロセスでの使用環境にできる限り近づけることとし、30% TBP・ドデカンを3 N硝酸と振とうしたものとした。さらにγ線照射後は、アルカリ洗浄（1 N水酸化ナトリウム）、希硝酸洗浄（0.2 N硝酸）を行い、アルカリ洗浄前後でサンプリングを行った。

γ線の照射線量は、1回当たり0.1 MGyとし、10回繰り返しγ線照射を行い、0.1～1 MGyのγ線を照射した溶媒を調製した。

また、照射中は溶媒試料の均一化を考慮し、スターラーで常時攪拌した。劣化溶媒の調製フローを図-5に示す。

2.5 測定条件の検討

本法では測定試料を前処理することなく直接ガスクロマトグラフ装置に注入して測定することから、前処理操作についての検討は不要であり、TBP劣化物の分析法を確立するためには、まずTBP劣化物の測定条件を選定し、その測定条件を使用して再現精度、定量下限値を求めれば良い。

そのため、本項ではTBP劣化物の測定条件の検討を行う。

(1) 検討項目及び方法

① カラムの選定

カラムには充填カラムとキャピラリカラムがあるが、分離性能の良いキャピラリカラムを選定し、極性カラムと無極性カラムについては、2.4項で調製した劣化溶媒を用いて劣化物の分離性能から選定した。また、カラムの内径、固定液相の膜厚、カラムの長さについてはカラムメーカーのテクニカルデータを参考に決定した。

② キャリヤガスの選定

キャリヤガスとして一般に用いられる窒素、ヘリウム、水素の中から、HETP（一理論段に相当する高さ）及び安全性を考慮し選定した。

③ 検出器の選定

検出器は2.2項で説明したように約30種類が提案されているが、実際に使用されてい

るのはTCD検出器、FID検出器、ECD検出器、FPD検出器、FTD検出器の5種類程度である。

今回は、検出感度、選択性、保守性から判断して選定した。

④ カラム、試料注入口及び検出器の温度の選定

カラム温度の選定は、成分の分離状況及び所要時間に大きな影響をもつ。最近では昇温分析により、低温度で溶出する成分から高温で溶出する成分まで良く分離することができる。今回は昇温条件を変えて、2.4項で調製した劣化溶媒の測定結果から選定した。

試料注入口及び検出器の温度については、劣化物の溶出がすべて終了するときの温度前後にするのが一般的であるため、その温度に設定した。

⑤ キャリヤガス流量の選定

キャリヤガス流量は、検出感度を最高に保つために、キャリヤガスと燃焼ガスを適切な流量比に設定する必要がある。今回は、メーカーが推奨している流量比を採用した。

⑥ その他の条件

試料注入量、スプリット比、セプタムパージ流量について、ガスクロマトグラフィに関する資料及び測定結果を基に選定した。なお、スプリット比とは注入された試料量とカラム内に入る試料量との比で、スプリット法（試料注入法の一つで試料を試料気化室からカラム内に入る過程で分取する方法）を採用した際の一つの測定条件である。また、セプタムパージ流量とは試料注入口のセプタム（ゴム栓）に付着した試料のコンタミを防止するために流す空気の流量のことである。

(2) 検討結果

① カラムの選定

低極性カラムとしてはメチルシリコンを固定相とする島津製CBP1を、高極性カラムとしてPEG-20Mを固定相とするJ & W製DB-WAXを選んで劣化溶媒の測定を行った。

その結果、(イ)保持時間が長い領域においても多くのピークを溶出したこと、(ロ)溶出したピークがシャープな形状であったこと、(ハ)カラムの最高使用温度が高いこと、より低極性カラムを選定した。

カラムの内径、固定液相膜厚及びカラムの長さについては、一般的に用いられる0.33mm、0.50 μ m、12.5(25)mを選定した。

選定した低極性カラムを用いたときの劣化溶媒の測定結果を図-6に示す。

② キャリヤガスの選定

キャピラリカラムの分離性能の表現であるHETPの関係は、Golayにより理論的に

導かれており、下記の式で表される。

$$H = \frac{B}{u} + (C_g + C_l) u$$

$$B = 2 D_g$$

$$C_g = \frac{1 + 6 k^2 + 11 k^3}{24 (1 + k)^2} \cdot \frac{r^2}{D_g} \quad : \text{気相での非平衡遅れ拡散}$$

$$C_l = \frac{2 k}{3 (1 + k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l} \quad : \text{液相での非平衡遅れ拡散}$$

ここで、 H : HETP (一理論段に相当する高さ)

u : キャリヤガスの平均線速度

D_g : 気相中での試料化合物の拡散係数

D_l : 固定液相中での試料化合物の拡散係数

r : カラムの内半径

d_f : 固定液相膜厚

k : 分配比

この式を基に、ヘプタデカンを試料として測定した文献例を図-7に示す⁵⁾。

この結果より、HETPはキャリヤガスの平均流速によって窒素、ヘリウム、水素それぞれ異なることが分かった。この結果で最適条件は平均流速約10cm/secに固定し、窒素を使用することであるが、窒素は平均流速の違いによってHETPが大きく異なり、試験研究で平均流速が異なる可能性があるため適当とは言いがたい。ヘリウム、水素は平均流速の違いによるHETPの差が少なく使用上問題ないと思われる。

また、安全性から評価した場合は、不活性のヘリウムが優れていることからヘリウムを選定した。

③ 検出器の選定

検出器の選定にあたっては、文献¹⁾を基に特徴を調査した。調査結果を以下に示す。

・ TCD検出器

構造・取扱いが簡単で、キャリヤガス以外はすべて検出できるが、検出感度が比較的低いという短所がある。

- FID検出器

ほとんどの有機物の測定が可能で、検出感度が高い（TCD検出器の数千倍）。また、ダイナミックレンジ（直線性がある範囲で測定できる試料濃度範囲）が $10^6 \sim 10^7$ と非常に広く、不純物の影響も少ない。

- ECD検出器

ダイナミックレンジは狭い（約 10^3 ）が、特定成分（ハロゲン化合物等）に対して極めて高い検出感度を有する。

- FPD検出器

イオウ化合物とりん化合物の専用検出器である。検出感度はFIDよりも高い。

- FTD検出器

窒素及びりん化合物の専用検出器である。検出感度は高いがダイナミックレンジは狭い（約 10^3 ）。検出器は劣化し易い。

今回の試験では多種生成する劣化物をそれぞれ測定する必要性から、十分な検出感度及び汎用性が要求される。また、TBPの劣化物を測定する場合、りん化合物に選択性のある検出器が必要である。その他、保守も考慮してFID検出器とFPD検出器の2種を選定した。

④ カラム、試料注入口及び検出器の温度の選定

劣化物の分析には、昇温方式を採用することとしたため、昇温条件としてやや低い温度から分析を開始し、短い保持時間の後にやや速く昇温を行う場合（ 80°C （4分）- $4^\circ\text{C}/\text{分}$ - 260°C ）と、少し高めの温度から分析を開始し、やや長い保持時間の後、ゆっくり昇温を行う場合（ 100°C （8分）- $3^\circ\text{C}/\text{分}$ - 260°C ）について劣化溶媒を測定して比較評価した。

これらの結果を図-8及び図-9に示す。

この結果より、双方の分離状況にはほとんど差がないことが分かった。今回はTBPの劣化物に主眼を置くため、TBPよりも保持時間の長い成分の分離が若干良い後者（ 100°C （8分）- $3^\circ\text{C}/\text{分}$ - 260°C ）の条件を選定した。

試料注入口及び検出器の温度については、劣化物の溶出がすべて終了するときのカラム温度が約 250°C であることから、双方とも 250°C とした。

⑤ キャリヤガス流量の選定

キャリヤガス流量は、検出感度を最高に保つために、キャリヤガスと燃焼ガスの適正な流量比が設定されている^{6)・7)}。キャリヤガスと燃焼ガスの適正流量範囲を表-1に示す。

また、キャピラリカラムを使用する場合の最適キャピラリカラム内流量は一般的に $0.5 \sim 2 \text{ ml}/\text{分}$ である。

このため、キャピラリカラムの出口に、メイクアップガスラインを取り付け、FID、FPD共に60ml/分で流すこととした。キャピラリカラム内流量は前述のとおり0.5～2 ml/分で使用することとした。

⑥ その他の条件

試料注入量、スプリット比、セプタムパージ流量についてそれぞれ選定した結果を以下に示す。

・ 試料注入量

最適な試料注入量及びスプリット比とは、100種類程度存在する劣化物が完全に分離する条件の中で、測定する劣化物の定量下限をできる限り下げたときの値である。

今回は、①～⑤の結果等から、試料注入量として1 μl、スプリット比として1対15を選定した。

また、セプタムパージ流量については、メーカー側が推奨している約3 ml/分とした。

2.6 再現精度及び定量下限値の確認

前2.5項の検討により確立した劣化物分析の測定条件に基づき、本項では、TBP劣化物標準試料測定における再現精度及び定量下限値を評価した。なお、本検討で使用するTBP劣化物の標準試料は次3章で同定した4物質（りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル）とした。

(1) 検討項目及び方法

① TBP劣化物標準試料測定における再現精度の確認

りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルをアセトンで希釈した混合液（各2000ppm）について6回の並行測定を行い、以下の方法により変動係数（C. V）として算出した。

$$C. V (\%) = \frac{S}{X}$$

C. V : 変動係数 (%)

S : 標準偏差

X : 平均値

② TBP劣化物標準試料測定における定量下限値の確認

TBP劣化物標準試料測定における定量下限値は、検出感度及びブランク試料測定時におけるノイズ値によって決定される。今回はTBP・ドデカン試料を測定してノイズ値を求め、TBP劣化物4種の中から代表としてりん酸ジブチル3ヒドロキシブチルのファクタ（濃度／ピーク強度）を使用して下記の式から算出した。

$$Q = F \times 2 N \times 3$$

Q：定量下限値（ppm）

F：ファクタ（ppm／ピーク強度）

N：ノイズ値（－）

(2) 検討結果

① TBP劣化物標準試料測定における再現精度の確認

りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルのそれぞれについて再現精度を求めた結果を表－2に示す。

この結果より、各成分の再現精度は2.7～4.2%であった。このことから、30% TBP・ドデカン中のTBP劣化物の濃度が2000ppm程度の試料の場合は約5%と考えてよいと思われる。

② TBP劣化物標準試料測定における定量下限値の確認

TBP・ドデカン試料を測定して求めたノイズ値とりん酸ジブチル3ヒドロキシブチルのファクタから算出した定量下限値は2.1ppmであった。他のTBPの劣化物も検出感度に大きな差がないことから約2ppmと考えてよいと思われる。

2.7 まとめ

劣化溶媒中の劣化物を分析するため、GC法によるTBP劣化物の分析法の検討を行い、TBP劣化物の測定条件を選定するとともに、TBP劣化物測定における再現精度及び定量下限値を求めた。これらの結果を以下に示す。

(1) TBP劣化物の測定条件

① カラム：低極性キャピラリカラムCBP1

内径0.33mmΦ

膜厚0.25μm

② キャリヤガス：ヘリウム

③ 検出器：FID及びFPD

④ 温度：カラム100℃(8分)－3℃／分－260℃

試料注入口250℃

検出器250℃

⑤ ガス流量：キャリアガス約60ml/分（カラム内流量0.5～2.0ml/分）

メイクアップガス約60ml/分

⑥ 試料注入量：1 μ l

⑦ スプリット比：1対15

⑧ セプタムパージ流量：約3 ml/分

(2) TBP劣化物測定における再現精度及び定量下限値

① 再現精度：約5%（TBP劣化物が約2000ppmの場合）

② 定量下限値：約2 ppm

3. 新規TBP劣化物の同定試験

3.1 はじめに

溶媒の劣化物は多種存在し、2.項「溶媒劣化物分析法の確立試験」における劣化物のGC測定結果からも分かるように、その数は100種程度にも及ぶ。これらの劣化物の中で、どの物質がプロセスに影響を与えているのかを確認するには、まず劣化物の同定を行い、劣化物の化学形態を明らかにする必要がある。本章では、まず劣化物に関する文献を調査したのち、同定されていない劣化物の中からGC法で測定可能なTBP劣化物に着目して同定を行う。

3.2 劣化物の文献調査

劣化物に関する文献が発表されはじめたのは1950年代の後半からである。当初は同定できる分析機器が市販されていなかったために赤外分光分析による官能基の確認のみであった⁸⁾。

1960年代に入ると、Huggardと Warnerによるモデル化合物を用いてのZナンバーの測定、FPの除染効率低下の原因物質としてヒドロキサム酸が有力であることの報文が発表された⁹⁾。

1960年後半になると、ガスクロマトグラフーマススペクトロメータ(以下「GCMS」という)の普及により、劣化物の同定が本格的に開始された。

1970年代初期には、BeckerとStieglitzが酸性りん酸エステル13物質及び脂肪酸エステル2種(カプリル酸メチル、カプリン酸メチル)を同定している。酸性りん酸エステル13物質の同定結果を図-10に示す。またBeckerらは、分子量800と1005のTBPの3量体及び4量体に相当するオリゴマーりん酸エステルを見出している¹⁰⁾。

1980年代では、Tallentと Mailenらが飽和アルコールとして13種、不飽和アルコールとして8種、脂肪酸ブチルエステルとして5種を同定している¹¹⁾。また井垣はγ線照射した劣化溶媒の多くの成分を同定している。同定結果を図-11に示す¹²⁾。また、劣化物の同定と並行して、U、Puの回収率低下及びFPの除染効率低下の原因物質として考えられているDBPについては、酸、放射線による生成量の確認、金属イオン共存下による生成量変化の確認等が数多く行われている¹³⁾。

3.3 劣化物の同定

3.3.1 はじめに

溶媒の劣化物の中で、特に同定を行わなければならないのはU、Puの抽出剤であるTBP

の劣化物である。TBPの劣化物は、りん化合物であることからFPD検出器で測定することにより判断することができる。今回は、2項で調製した劣化溶媒をGC法を用いて測定してTBPの劣化物を調査したのち、その劣化物についてGCMS、ガスクロマトグラフーフォーリエ変換赤外線分光分析装置（以下「GC-FTIR」¹⁴⁾ という）により同定を行った。

3.3.2 実験装置

- (1) GCMS : Hewlett-Packard 製5840A/GC-5985B/MS
- (2) GC-FTIR : Hewlett-Packard 製5890A/GC-5965A/FTIR

3.3.3 同定方法及び測定原理

劣化溶媒中の劣化物の同定では、下記の3手法を用いて行った。

(1) 電子イオン化GCMS法 (EI法)

EI法は、GCによって成分を単離したのち、電子線を単離物質に入射し、開裂させ、生成したフラグメントイオンを質量分析計によって測定する方法で、目的物質のマススペクトルを得ることができる。

(2) 化学イオン化GCMS法 (CI法)

CI法は、EI法のように直接電子線を単離物質に入射するのではなく、まず電子線を反応ガスに入射し反応イオンを発生させ、このイオンと単離物質との間でイオン-分子反応を起こさせイオン化する方法で、単離物質の分子イオンピークを得ることができ、分子量の確定ができる。

(3) GC-FTIR法

GC-FTIR法は、GCによって成分を単離したのち、FTIR検出器により単離物質の赤外線吸収スペクトルを測定する方法で、単離物質の官能基の確定ができる。

3.3.4 測定条件

(1) 電子イオン化GCMS法 (EI法)

① ガスクロマトグラフの条件

- ・分離カラム : キャピラリカラムULTRA-1 (低極性) 15m
内径0.25mm、膜厚0.25 μ m
- ・カラム温度 : 100°C(8分保持) - 3°C/分 - 260°C
- ・試料注入温度 : 250°C
- ・キャリアガス : ヘリウム
- ・カラム内流量 : 1 ml/分
- ・セプタムパージ流量 : 2 ml/分

- ・スプリットベント流量：30ml/分
 - ・試料注入方式：スプリット法（スプリット比1対30）
 - ・試料注入量：1 μ l
- ② 質量分析検出器の条件
- ・衝撃電子エネルギー：70ev
 - ・エレクトロンマルチプライヤ印加電圧：1800V
 - ・チューニング：パーフルオロトリブチルアミンを標準試料とする完全自動チューニング

(2) 化学イオン化GCMS法（CI法）

① ガスクロマトグラフの条件

- ・分離カラム：キャピラリカラムDB-1（低極性）30m
内径0.25mm、膜厚0.25 μ m
- ・カラム温度：100℃(2分保持) - 5℃/分 - 260℃
- ・試料注入温度：250℃
- ・キャリアガス：ヘリウム
- ・カラム内流量：1 ml/分
- ・セプタムパージ流量：2.5ml/分
- ・スプリットベント流量：20ml/分
- ・試料注入方式：スプリット法（スプリット比1対20）
- ・試料注入量：1 μ l

② 質量分析検出器の条件

- ・衝撃電子エネルギー：70ev
- ・エレクトロンマルチプライヤ印加電圧：3000V
- ・反応ガス：イソブタン（流量5 ml/分）
- ・チューニング：パーフルオロトリブチルアミンを標準試料とする完全自動チューニング

(3) GC-FTIR法

① GCの条件

- ・分離カラム：キャピラリカラムULTRA-1（低極性）25m
内径0.32mm、膜厚0.52 μ m
- ・カラム温度：一段目 100℃(2分保持) - 5℃/分 - 150℃
二段目 20℃/分 - 260℃
- ・試料注入温度：260℃
- ・キャリアガス：ヘリウム

- ・カラム内流量：1 ml/分
- ・セプタムパージ流量：2 ml/分
- ・スプリットベント流量：10 ml/分
- ・メイクアップガス：30 ml/分
- ・試料注入方式：スプリット法（スプリット比1対10）
- ・試料注入量：1 μ l

② FTIRの条件

- ・フローセル：直径1 mm、長さ12 mm
窓材（KBr）
- ・フローセルメイクアップ流量：1 ml/分
- ・フローセル温度：270°C
- ・トランスファライン温度：270°C
- ・検出器温度：液体窒素温度
- ・走査波数分解能：8 cm^{-1}

3.3.5 同定劣化物

2項で調製した劣化溶媒（ γ 線未照射、1 MGyの γ 線照射）をGC法（FPD検出器）により測定した結果を図-12、図-13に示す。

図-13の結果より、TBPの前後に溶出している5本のピークが、TBPの劣化物であることが分かる。しかし、図-12の結果より、TBPの前に溶出している劣化物は γ 線未照射の劣化溶媒でも検出されていることから、 γ 線照射で生成するものではないと判断できる。

このことから、このTBPの後に溶出する4つの劣化物について同定を行うこととした。

3.3.6 TBP劣化物の同定

(1) 化学イオン化GCMS法（CI法）による分子量の確定

2項で調製した劣化溶媒を化学イオン化GCMS法（CI法）により測定した結果を図-14～図-18に示す。

この図-14はトータルイオンクロマトグラムで、図-13の4物質に相当する。

① ピーク①

図-15の $m/e=281$ のピークは、疑似分子イオン（以下「 $Q M^+$ 」という）であると判断できる。

TBPは、イソブタンを反応ガスとするCI/GCMS法で $[M+1]^+$ の $Q M^+$ を与えることが知られている¹⁵⁾。

このことから、ピーク①に対応する化合物の分子量は280である。

② ピーク②

図-16の $m/e=283$ のピークは、 QM^+ であると判断できる。このことから、ピーク②に対応する化合物の分子量は282である。

③ ピーク③

図-17の $m/e=328$ のピークは、 QM^+ であると判断できる。このことから、ピーク③に対応する化合物の分子量は327である。

④ ピーク④

図-18の $m/e=328$ のピークは、 QM^+ であると判断できる。このことから、ピーク④に対応する化合物の分子量は327である。

(2) GC-FTIR法による官能基の確認

2項で調製した劣化溶媒をGC-FTIR法により測定した結果を図-19～図-23に示す。

この図-19はトータルレスポンスクロマトグラムで、図-13の4物質に相当する。

赤外線吸収スペクトルの解読による4物質の官能基を確認した結果を以下にまとめた。

- ・ピーク①～④とも、 $1033\sim1036\text{cm}^{-1}$ 及び $1301\sim1304\text{cm}^{-1}$ の吸収がありこれらはいずれもりん酸エステルに起因する吸収である。前者はP-O-アルキルの伸縮振動に、後者はP=Oの伸縮振動にそれぞれ帰属される。
- ・ピーク①のスペクトルには、 1737cm^{-1} に吸収が認められる。 1737cm^{-1} の吸収は、ケトン或いはアルデヒドに起因するカルボニル基の伸縮振動に帰属される。
- ・ピーク②のスペクトルは、TBPのスペクトルに類似で、特徴的な吸収は見出せない。
- ・ピーク③とピーク④のスペクトルは、ほぼ同じスペクトルである。これらのスペクトルには、 $1736\sim1752\text{cm}^{-1}$ 、 $1578\sim1583\text{cm}^{-1}$ 、 1650cm^{-1} に吸収が認められる。 $1736\sim1752\text{cm}^{-1}$ の吸収は、カルボニル基のC=O伸縮振動に、 $1578\sim1583\text{cm}^{-1}$ の吸収は、ニトロ基の NO_2 伸縮振動に、 1650cm^{-1} の吸収は、硝酸エステル(ナイトレート)或いは亜硝酸エステル(ナイトライト)の NO_2 伸縮振動にそれぞれ帰属される。

以上のことから、ピーク①～④はすべてりん酸エステルであることが分かる。また、官能基は、ピーク①がカルボニル基、ピーク②は官能基不明、ピーク③、④がカルボニル基又はニトロ基であることが推定される。

(3) 電子イオン化GCMS法(EI法)によるフラグメントイオンの推定

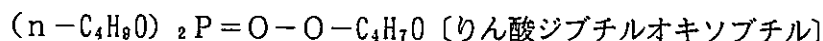
2項で調製した劣化溶媒を電子イオン化GCMS法(EI法)により測定した結果を図-24～図-28に示す。

この図-24はトータルイオンクロマトグラムで、図-13の4物質に相当する。

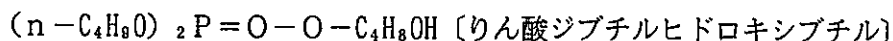
4物質の同定に際して、まず化学イオン化GCMS法(CI法)及びGC-FTIR法の結果から4物質の推定を行った。

4物質は分子量、官能基の推定から以下の構造と考えられる。

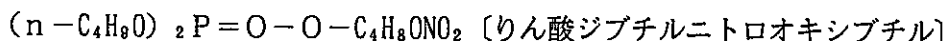
- ・ピーク①



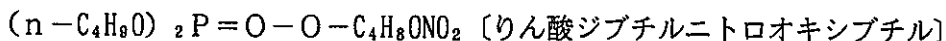
- ・ピーク②



- ・ピーク③



- ・ピーク④



これらの推定を基に、得られたマスペクトルからフラグメントイオンを推定した結果を表-3～表-6に示す。

また、これらのフラグメントイオンの推定結果から4物質を推定した結果を表-7に示す。

(4) 4物質の合成

前項(3)で4物質を推定した。本項では、推定物質を合成し、前項の方法で測定を行い、4物質が推定どおりの物質であることを確認する。

① 合成方法

(イ) りん酸ジブチル2オキシブチル

ジブチルフォスホロクロリドとトリエチレンジアミンの混合液に1-ブタノール-2-オンを加え反応後、有機相を乾燥・回収した。

また、精製にはカラムクロマトグラフィを用い、シリカゲル吸着材に試料を注入した後、四塩化炭素、ベンゼン、ジクロルメタン、酢酸エチル、アセトン、メタノールを流して行った。りん酸ジブチル2オキシブチルはジクロルメタン、酢酸エチルに良く濃縮された。

精製したりん酸ジブチル2オキシブチルのマスペクトルは、前2項で調製した劣化溶媒のピーク①のマスペクトルと良い一致を示していることから、ピーク①の物質はりん酸ジブチル2オキシブチルであることが分かった。

(ロ) りん酸ジブチル4オキシブチル

ジブチルフォスホロクロリドとトリエチレンジアミンの混合液に1-ブタノール-4-アルを加え反応後、有機相を乾燥・回収した。

りん酸ジブチル4オキシブチル及びピーク①の電子イオン化GCMS法(BI法)の測定結果を図-29に示す。この結果よりそれぞれのマスペクトルは異なり、同一物質ではないことが分かった。

このため、精製は行わないこととした。

(ハ) りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル

りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの合成は、カルボニル基の水素化ホウ素ナトリウムによる選択的還元反応による方法で行った。したがって、まず、りん酸ジブチル 3 オキシブチルを合成し、水素化ホウ素ナトリウムにより還元してりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルを合成した。

- ・りん酸ジブチル 3 オキシブチルの合成

ジブチルフォスホロクロリデイトとトリエチレンジアミンの混合液に 1-ブタノール-3-オンを加え反応後、有機相を乾燥・回収した。

- ・りん酸ジブチル 3 オキシブチルの水素化ホウ素ナトリウム還元によるりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの合成

水素化ホウ素ナトリウムとイソプロピルアルコールの混合液にりん酸ジブチル 3 オキシブチルを加え、反応させる。塩酸、炭酸水素ナトリウムを加えた後、エーテルでりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルを抽出し、乾燥・回収した。

また、精製にはりん酸ジブチル 2 オキシブチルと同じ方法で行った。りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルはりん酸ジブチル 2 オキシブチルと同様にジクロルメタン、酢酸エチルに良く濃縮された。

精製したりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルのマススペクトルは、前 2 項で調製した劣化溶媒のピーク②のマススペクトルと良い一致を示していることから、ピーク②の物質はりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルであることが分かった。

(ニ) りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル

りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルは、TBP の一つのブチル基の 2 位に水酸基をもつりん酸ジブチル 2 ヒドロキシブチルの硝酸エステルであることから、りん酸ジブチル 2 オキシブチルを水素化ホウ素ナトリウムにより還元してりん酸ジブチル 2 ヒドロキシブチルを合成したのち、硝酸を加えて合成した。

- ・りん酸ジブチル 2 オキシブチルの水素化ホウ素ナトリウム還元によるりん酸ジブチル 2 ヒドロキシブチルの合成

水素化ホウ素ナトリウムとイソプロピルアルコールの混合液にりん酸ジブチル 2 オキシブチルを加え、反応させる。塩酸、炭酸水素ナトリウムを加えた後、エーテルでりん酸ジブチル 2 ヒドロキシブチルを抽出し、乾燥・回収した。

- ・りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルの合成

発煙硝酸と無水酢酸の混合液に、りん酸ジブチル 2 ヒドロキシブチルを加え、反応させる。有機相をエーテルを用いて抽出し、乾燥・回収した。

また、精製にはりん酸ジブチル 2 オキシブチルと同じ方法で行った。りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルはりん酸ジブチル 2 オキシブチルと同様にジクロルメタ

ン、酢酸エチルに良く濃縮された。

精製したりん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルは、前 2 項で調製した劣化溶媒のピーク③のマスペクトルと良い一致を示していることから、ピーク③の物質はりん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルであることが分かった。

(ホ) りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル

りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルは、TBP の一つのブチル基の 3 位に水酸基をもつりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの硝酸エステルであることから、りん酸ジブチル 3 オキシブチルを水素化ほう素ナトリウムにより還元してりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルを合成したのち、硝酸を加えて合成した。

- ・りん酸ジブチル 3 オキシブチルの水素化ほう素ナトリウム還元によるりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの合成

水素化ほう素ナトリウムとイソプロピルアルコールの混合液にりん酸ジブチル 3 オキシブチルを加え、反応させる。塩酸、炭酸水素ナトリウムを加えた後、エーテルでりん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルを抽出し、乾燥・回収した。

- ・りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルの合成

発煙硝酸と無水酢酸の混合液に、りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルを加え、反応させる。有機相をエーテルを用いて抽出し、乾燥・回収した。

また、精製はりん酸ジブチル 3 オキシブチルと同じ方法で行った。りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルはりん酸ジブチル 3 オキシブチルと同様にジクロルメタン、酢酸エチルに良く濃縮された。

精製したりん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルは、前 2 項で調製した劣化溶媒のピーク④のマスペクトルと良い一致を示していることから、ピーク④の物質はりん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルであることが分かった。

3.4 まとめ

TBT 劣化物の中で生成量の多い 4 物質について、化学イオン化 GCMS 法 (CI 法) による分子量の確定、GC-FTIR 法による官能基の確認及び電子イオン化 GCMS 法 (EI 法) によるフラグメントイオンの推定を行い、化学式を推定した。さらに推定した化学式を基に 4 物質の合成を行い、GC 法による分析結果から、劣化溶媒中の 4 物質と合成物質が同一のものであることを確認した。

以上の結果、新たに見出した TBT の劣化物 4 物質は以下の物質であることを確認した。

ピーク①：りん酸ジブチル 2 オキシブチル

ピーク②：りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル

ピーク③：りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル

ピーク④：りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル

4. 溶媒劣化に与える酸・放射線等複数因子 による影響把握試験

4.1 はじめに

酸、放射線が溶媒劣化に与える影響は、これまでに報告された数多くの文献や前2項で実施した劣化溶媒のガスクロマトグラフィ測定結果より明らかである。

本項では、前2項で確立した測定条件を基に、硝酸、放射線で劣化させた溶媒の劣化物を定量することにより、硝酸量、放射線量と劣化物生成量との関係について評価を行うとともに、溶媒中に金属イオン、還元剤等が共存した場合の劣化物の生成量変化についての評価も行い、溶媒劣化に関する基礎データとする。

4.2 実験装置及び試薬

(1) 実験装置

- ① ガスクロマトグラフ：島津製GC-15A型
- ② データ処理装置：島津製CR-4A型
- ③ 自動滴定装置：平沼製コモタイト8型
- ④ スターラー：PNC改良型
- ⑤ 温度記録計

(2) 試薬

- ① 0.02, 9, 13.4N HNO_3 ：試薬特級品を希釈して使用した。
- ② 0.2M HDZ（希硝酸系）：試薬特級品に HNO_3 を加え、弱酸性にした後、自動滴定装置でHDZ濃度を分析し、その結果を基に希釈して使用した。
- ③ 0.2M HAN（希硝酸系）：自動滴定装置でHAN濃度を分析し、その結果を基に希釈して使用した。
- ④ 模擬高レベル廃液（SW-11）：1/5希釈液（3N HNO_3 溶液）SW-11の組成を表-8に示す。
- ⑤ 劣化溶媒：以下の3種を用意した。
 - (イ) 溶媒と3N HNO_3 を混合・振とう後、溶媒のみを0.1～1MGyの γ 線を照射したもの — 調製の詳細は前2.4項参照
 - (ロ) 溶媒と0, 0.02, 3, 9, 13.4N HNO_3 を混合・振とう後、 1×10^5 及び 2×10^5 Gyの γ 線を照射したもの — 調製の詳細は4.3項参照
 - (ハ) 溶媒と3N HNO_3 , 3N HNO_3 +0.2M HDZ, 3N HNO_3 +0.2M HDZ+0.2M HAN及びSW-11（1/5希釈液）を混合・振とう後、 1×10^4 , 5×10^4 , 1×10^5 又は 5×10^5 Gyの γ 線

を照射したもの — 調製の詳細は4.3項参照
他の試薬は前2.3項と同じものを使用した。

4.3 劣化溶媒の調製

(1) 劣化物生成量評価溶媒 (A) の調製

本試料は、照射線量をパラメータとした劣化物生成量評価のための劣化溶媒試料であり、前2項に記述した劣化物分析法の検討のために調製したものと同一試料を用いた。

溶媒の照射場所、調製方法の詳細は前2.4項を参照のこと。

(2) 劣化物生成量評価溶媒 (B) の調製

本試料は、硝酸量と照射線量をパラメータとした劣化物生成量評価のための劣化物試料である。

γ線を照射する溶媒は、プロセス試験での使用条件にできる限り近づけることとし、30v/v%TBP・ドデカンを用いた。0, 0.02, 3, 9, 13.4N硝酸と1対1で振とうしたものとした。γ線照射線量は 1×10^5 , 2×10^5 Gyとし、 1×10^5 Gyの試料は照射線量率 1.3×10^2 C/Kg・hで20時間照射、 2×10^5 Gyの試料は 2.6×10^2 C/Kg・hで20時間照射した。劣化溶媒の調製フローを図-30に示す。

なお、溶媒中の硝酸濃度は、自動滴定装置による中和滴定法により測定した。

各試料中の酸濃度分析結果を表-9に示す。

(3) 劣化物生成量評価溶媒 (C) の調製

本試料は、金属イオン、還元剤等が共存した場合と γ 線量による劣化物生成量評価のために調製したもので、30v/v%TBP・ドデカン¹を3N硝酸、3N硝酸+0.2M HDZ、3N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HAN又はSW-11（1/5 希釈液）と1対1で振とうしたものとした。 γ 線照射線量は、 1×10^4 、 5×10^4 、 1×10^5 、 2×10^5 Gyとし、 1×10^4 Gyの試料は 2.6×10^2 C/Kg・hで1時間照射、 5×10^4 Gyの試料は 2.6×10^2 C/Kg・hで5時間照射、 1×10^5 Gyの試料は 1.3×10^2 C/Kg・hで20時間照射、 2×10^5 Gyの試料は 2.6×10^2 C/Kg・hで20時間照射した。

なお、前(1)、(2)項の劣化溶媒の調製では溶媒のみを γ 線照射したが、本項では水相共存での評価を行うため、油水共存系で常時攪拌しながら γ 線照射を行った。

γ 線照射線量率及び照射時間等のパラメータを表-10に示す。また、劣化溶媒の調製フローを図-31に、 γ 線照射中の液温の変化の一例を図-32に示す。

ここで、20時間 γ 線照射においても液温は30度までの上昇にとどまっていた原因は、 γ 線照射によることも一因であるが、スターラ自体の温度上昇による寄与の方が大きいと考えられる。

4.4 試験結果及び考察

前4.3項で調製した劣化溶媒をGC法により測定して、照射線量、酸濃度と劣化物生成量との関係を調べた。また、還元剤や金属イオンが共存した場合の劣化物生成量を測定して、劣化物生成に与える共存物質の影響を調べた。

なお、GC法の測定条件は、前2章で確立した条件に基づき、測定する劣化物は前3章で同定したTBPの劣化物4種とした。

(1) 照射線量による劣化物生成量評価

未照射、0.5MGy γ 線照射、1MGy γ 線照射のアルカリ洗浄前及びアルカリ洗浄後の劣化溶媒のガスクロマトグラムを図-33～図-38に示す。また、これらの結果より、前3章で同定したTBPの劣化物4種の生成量と照射線量との関係を求めた結果を図-39に示す。

なお、本劣化溶媒中には約0.6Nの硝酸が含まれている。

これらより、得られた知見を以下に示す。

- (イ) 4つの物質は未照射溶媒中には生成していない。
- (ロ) りん酸ジブチル2オキシブチルは、図-39の分析結果に示すように、アルカリ洗浄前と洗浄後の比較においてアルカリ洗浄後溶媒中の濃度が約1/10に低下していることから、アルカリ洗浄によってかなり除去される物質であると言える。
- (ハ) りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルとりん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、りん酸ジブチル2オキシブチルとりん酸ジブチル2ニトロオキシブチルに比べて生成量が多い。生成量は、1MGyの γ 線照射時でりん酸ジブチル2オキシブチルが600ppm、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルが900ppm、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルが500ppm、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルが1000ppmであった。しかし、これはドデカンの劣化物の生成量約5000ppmと比較するとかなり少ない。
- (ニ) りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル及びりん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、アルカリ洗浄によって除去されず、照射線量と生成量には正の相関があることから、この3物質のうちいずれかの生成量を測定すれば溶媒の照射履歴を判断できる可能性がある。

(2) 硝酸量による劣化物生成量評価

0, 0.02, 3, 9, 13.4Nの硝酸と溶媒を1対1で振とうして硝酸を含有させた劣化溶媒(γ 線照射線量: 未照射, 1×10^5 , 2×10^5 Gy)のガスクロマトグラムを図-40～図-54に示す。また、これらの結果より、前3項で同定したTBPの劣化物3種の生成量と酸濃度との関係を求めた結果を図-55～図-58に示す。

これらより、得られた知見を以下に示す。

- (イ) りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルの一定の照射線量における生成量は装荷される硝酸濃度の影響を受ける。しかし、溶媒中に含まれる硝酸量との相関は認められず、13.4

N硝酸と振とうした溶媒が本試験条件の中では最も生成量が少ない。

- (ロ) リン酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルは、硝酸が含まれていない系では $2 \times 10^5 \text{ Gy}$ の γ 線照射においても生成しない。また、その生成量は、リン酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルに比べて約 1/5 と少なく 9 N硝酸と振とうした劣化溶媒を $2 \times 10^5 \text{ Gy}$ の γ 線で照射しても、その生成量は約 100ppm である。
 - (ハ) リン酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルは、照射線量と生成量との関係において、リン酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルと比較的良く似た傾向を示す。しかし、生成量はリン酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルの約 2 倍である。
 - (ニ) 前記(イ)～(ハ)の 3 物質ともにその生成量は、溶媒中に含まれる硝酸量との相関はないが、照射線量と生成量には正の相関がある。生成量は 9 N硝酸と振とうした場合が最大で 13.4 N と振とうすると、リン酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルを除き生成量は最小となる。
 - (ホ) 溶媒中に硝酸が装荷されることによって、前記 3 物質の生成量は変化するが、前 4.4 項(1)の結果と同じように照射線量と生成量には一定の相関があることから、溶媒中の硝酸量が分かっている場合は、3 物質のいずれにおいてもその生成量を測定すれば、溶媒の照射履歴を判定することができると考えられる。(リン酸ジブチル 2 オキシブチルはアルカリ洗浄によって除去される可能性があることから適用できない)。
- (3) 劣化物生成に与える共存物質の影響

3 N硝酸, 3 N硝酸+0.2M HDZ, 3 N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HAN又はSW-11 (1/5 希釈液) と 1 対 1 で振とうした溶媒 (γ 線照射線量: 1×10^4 , 5×10^4 , 1×10^5 , $5 \times 10^5 \text{ Gy}$) のガスクロマトグラムの一例を図-59～図-60に示す。また、これらの結果より、前 3 章で同定したTBPの劣化物 4 種の生成量と酸濃度との関係を求めた結果を図-61～図-64に示す。

また、いずれの γ 線照射後溶媒においても界面にクラッドの生成が認められたため、クラッドを 5 bろ紙を用いてろ過し、希硝酸で洗浄後、クラッドをけい光 X 線分析装置で測定し、成分の定性分析を行った。クラッドの定性分析結果を表-11に示す。

これらより、得られた知見を以下に示す。

- (イ) リン酸ジブチル 2 オキシブチルの生成量は、上記の 4 つの共存下の条件では 3 N硝酸単独溶媒と振とうした場合が最も多く、次いで 3 N硝酸+0.2M HDZ、3 N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HAN、SW-11 (1/5 希釈液) の順で、共存成分が複雑化するにつれ減少する傾向を示した。これは、生成した劣化物質が共存物質と反応して新たな化学形の劣化物に変化した可能性が考えられる。
- (ロ) リン酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの生成量は、3 N硝酸+0.2M HDZと振とうした場合が最も多く、次いで 3 N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HAN、3 N硝酸、SW-11 (1/5 希釈

液)の順となる。これは、生成した劣化物質がりん酸ジブチル3オキシブチルの還元によって生成する物質であることから(前章3.3.6 TBP劣化物の同定参照)、還元剤としてのHANの共存により3N硝酸単独の場合より生成が促進されたものと考えられる。また、このことはりん酸ジブチル2オキシブチルの生成量がHDZ、HANの共存下によって低下したことからも説明できる。

- (ハ) りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルの生成量は、SW-11 (1/5 希釈液)と振とうした場合が最も多く、次いで3N硝酸、3N硝酸+0.2M HDZ、3N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HANの順となる。

HDZ、HANの共存によって生成量が低下した原因は(イ)の理由と同じように、生成した劣化物質が新たな化学形の劣化物に変化した可能性が考えられる。SW-11 (1/5 希釈液)と振とうした場合の結果が(イ)と異なった理由は、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルがSW-11の成分元素と反応しないためと考えられる。

- (ニ) りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルの生成量はりん酸ジブチル2ニトロオキシブチルと比べると約2～3倍であるが、両物質ともに共存物質の影響は比較的良く似た傾向を示している。

- (ホ) クラッドの定性分析結果において、3N硝酸+0.2M HDZ+0.2M HANと振とうした溶媒よりSi及びPが検出された。Siは照射試験に使用したガラス製のフラスコからの汚染が、Pは溶媒の劣化によって生成したDBP、MBPがクラッドの生成に寄与したものと考えられる。

また、SW-11と振とうした溶媒ではSiとPの他に、Pd、Zr、Feが検出されている。これも、DBP等との反応によってSW-11中のこれらの元素がクラッドを形成し、析出したためと考えられる。

- (ハ) いかなる条件においても、共存物質の種類によって劣化物の生成量が異なるが、照射線量と生成量には全て相関関係が成立する。このことより、共存物質の存在下においても、その共存する物質の成分と濃度が分かれば、劣化物の生成量から溶媒の照射履歴を推定することが可能であると考ええる。特にりん酸ジブチル2ニトロオキシブチルとりん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは金属イオンが共存しても生成量に変化が少ないことから照射履歴を推定する場合の指標物質として最も適していると考えられる。

油水共存系でγ線照射した場合と、油水分離後の溶媒のみをγ線照射した場合の比較評価を行うため、前(2)項の硝酸量による劣化物生成量評価データと一緒にグラフ化した結果を図-65～図-68に示す。

この結果より、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルは油水共存系と溶媒単独系の両条件においても、その生成量に差はなかった。しかし、りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、

油水共存系の方が溶媒単独で γ 線照射した場合に比べ生成量が約2割増加することが分かった。この差は、多量に存在する硝酸及び水によるTBPの加水分解によるものと推定でき、りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルに比べ、加水分解による寄与が大きいことが推定できる。

4.5 TBP劣化物の生成速度評価

前4.4項で得られたデータを基にTBP劣化物の生成速度を評価した結果を表-12～15に示す。

これらより、得られた知見を以下に示す。

- (イ) 照射線量率が $5.2 \times 10^1 \text{C/Kg} \cdot \text{h}$ と低い場合には4種のTBP劣化物の生成速度は1.7～4.7ppm/hであり、劣化物による生成速度差が最も小さい。
- (ロ) 照射線量率 $1.3 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{h}$ において、硝酸濃度を変化させた場合は、4種のTBP劣化物の生成速度は0～15ppm/hであり、硝酸濃度による生成速度の影響は顕著である。
- (ハ) 照射線量率 $2.6 \times 10^2 \text{C/Kg}$ において、硝酸濃度を変化させた場合は、4種のTBP劣化物の生成速度は0～26ppm/hであり、油水分離して溶媒単独で γ 線照射した場合に対して油水分離せずに γ 線照射した場合は生成速度が2～3倍であった。これは前項でも述べたように、加水分解の寄与によるものと考えられる。また、HDZ、HAN、SW-11の共存によるTBP劣化物の生成速度も生成速度の速いものと遅いもので約1～7倍の差が生じ、3N硝酸とHDZが共存した場合、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルの生成速度は50ppm/hとなり、今回の試験条件の中では最も生成速度が速いことが分かった。

4.6 まとめ

前2章で確立したキャピラリカラムを使用したGC法を基に、硝酸、放射線で劣化させた溶媒の劣化物測定より、硝酸量、放射線量と劣化物生成量との関係について評価を行うとともに、金属イオン、還元剤等が共存した場合の劣化物の生成量変化について評価を行った。

その結果、測定した4種のTBP劣化物は硝酸のみの存在下では生成せず、放射線(γ)の存在下で生成すること及び共存する金属イオン、還元剤等の種類によって生成量が異なることがわかった。この原因を特定することはGC法の測定結果からでは不可能であるが、これまでに採取したデータより、溶媒の加水分解や、それぞれの劣化物と共存物質との反応によって差が生じたと考えられる。

また、劣化物の生成量は共存物質の種類によっても異なるが、照射線量と生成には正の相関関係が成立することから、共存する物質及び濃度が決定できれば溶媒の照射履歴を推定することが可能であると考えられる。

油水共存系で γ 線照射した場合と溶媒を単独で γ 線照射した場合の劣化物生成量の比較では、りん酸ジブチル2オキソブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルが差を生じ、溶媒単独系に比べ油水共存系の方が約2割生成量が増加することが分かった。この結果から、りん酸ジブチル2オキソブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルの生成には硝酸、水による加水分解が大きく寄与していることが推定できる。

TBP劣化物の生成速度は、照射線量、硝酸濃度及び共存物質の種類によって異なるが、およそ0～50ppm/hであった。特に硝酸濃度による影響は顕著であり、硝酸装荷量の違いにより、5～10倍の生成速度差が生じることが分かった。

5. 劣化溶媒のウラン抽出特性把握試験

5.1 はじめに

溶媒が劣化することによってU、Puの回収率が低下し、FPの除染性能を低下させることは既に知られているが、その特性データの報告例は数少ない。そこで本項では前4章で調製した劣化溶媒及び前3章で同定したTBP劣化物の標準試料を装荷させた溶媒を用いてウランの抽出性能及び逆抽出性能を確認する。

5.2 実験装置及び試薬

(1) 実験装置

- ① 分光光度計：日本分光製UVIDEC-660型

吸収セル10mm

- ② シェーカー

(2) 試薬

- ① 30v/v%TBP・ドデカン

- ② 劣化溶媒：溶媒と0, 0.02, 3, 9, 13.4N HNO₃を混合・振とう後 1×10^5 Gy又は 2×10^5 Gyの γ 線を照射したもの（調製の詳細は前章4.3項参照）

- ③ りん酸ジブチル2オキソブチル：純度89%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。

- ④ りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル：純度94%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。

- ⑤ りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル：純度68%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。

- ⑥ りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル：純度78%の合成品をTBP・ドデカンやアセトンで希釈して使用した。

- ⑦ 硝酸(0.02, 3 N)：試薬特級品を希釈して使用した。

- ⑧ ウラン 1×10^{-3} M in 3 N HNO₃：硝酸ウラニル溶液を3 N HNO₃で希釈して使用した。

- ⑨ ジベンゾイルメタン (DBM) 溶液 (0.1%)

5.3 試験試料

- (1) 劣化溶媒（溶媒と0, 0.02, 3, 9, 13.4N硝酸を混合・振とう後、 1×10^5 及び 2×10^5 Gyの γ 線を照射したもの）－調製の詳細は前章4.3項参照

- (2) TBP劣化物(りん酸ジブチル 2 オキシブチル、りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル) を単独で1000 ppm装荷した溶媒

5.4 ウランの抽出、逆抽出条件及び試験方法

溶媒のウラン抽出性能は、溶媒中に含まれる硝酸濃度によって変化するため、試験に使用する劣化溶媒及びTBP劣化物 4 種を添加した溶媒は、ウランの抽出前に 3 N硝酸と10分間振とうし、劣化溶媒中の硝酸濃度を約0.6Nに調製した。次に図-69に示したウランの抽出・逆抽出フローに従い、ウランの抽出・逆抽出を行い各抽出操作ごとにサンプリングを行った。溶媒中のウラン濃度の測定には、測定が簡便でかつ水溶液系、溶媒系それぞれ測定が可能なDBM吸光光度法を採用した¹⁶⁾。DBM吸光光度法によるウラン分析フローを図-70に示す。

その他の測定条件を下記に示す。

また、ウランの抽出率及び逆抽出率は5.4.(1)及び(2)式により算出した。

① ウランの抽出条件

ウラン濃度： 1×10^{-3} モル (硝酸 3 N 溶液)

抽出比：1 / 1 (O / A)

抽出回数：1 回

抽出時間：10 分

② ウランの逆抽出条件

逆抽出溶液：0.02N硝酸溶液

逆抽出比：1 / 1 (O / A)

逆抽出回数：1 回

逆抽出時間：10 分

$$\text{ウランの抽出率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{抽出後の水相中のウラン濃度}}{\text{抽出前の水相中のウラン濃度}} \right) \times 100$$

..... 5.4.(1)式

$$\text{ウランの逆抽出率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{抽出後の有機相中のウラン濃度}}{\text{抽出前の有機相中のウラン濃度}} \right) \times 100$$

..... 5.4.(2)式

5.5 試験結果

(1) 劣化溶媒を用いたウラン抽出試験

① ウラン抽出試験結果

ウランの抽出率をまとめた結果を表-16に示す。この結果より、ウランの抽出率はすべての試料とも1回の抽出操作において96%以上であり、純品溶媒と比較しても差がないことから、13.4N硝酸と振とうし、硝酸を約1.0N装荷した溶媒を 2×10^5 Gy γ 線で照射した劣化溶媒においてもウランの抽出性能にはほとんど影響しないことが分かった。

② ウラン逆抽出試験結果

アルカリ洗浄前の劣化溶媒及び純品溶媒のウラン逆抽出率結果を図-71～図-74に示す。図-71から分かるように、ウランの逆抽出率は純品溶媒においても溶媒中に硝酸が装荷されていると低下し、溶媒中の硝酸装荷量が1.2Nの場合、硝酸が装荷されていない溶媒と比べると約1/2である（逆抽出操作3回の場合）。また、図-72～図-73から分かるように照射溶媒の場合は逆抽出率は更に低下し、照射線量が 2×10^5 Gyでは溶媒中の硝酸装荷量に関係なく、硝酸が装荷されていない溶媒と比べると逆抽出3回の場合において約1/7であった。

アルカリ洗浄後の劣化溶媒のウラン逆抽出率結果を図-75～図-77に示す。これらの結果から分かるように、ウランの逆抽出率は溶媒をアルカリ洗浄することにより純品溶媒の逆抽出率とほぼ同程度に回復する。これはウランの逆抽出率を低下させる要因物質であるDBP等の酸性劣化物が、溶媒のアルカリ洗浄によって除去されるためと考えられ、Purexプロセスにおける溶媒洗浄の有効性が、この結果からも説明できる。

(2) TBP劣化物の標準試料を装荷させた溶媒を用いたウラン抽出試験

① ウラン抽出試験結果

ウランの抽出率をまとめた結果を表-17に示す。この結果より、ウランの抽出率はすべての試料とも1回の抽出操作において96%以上であり、純品溶媒と比較しても差がないことから、4種のTBP劣化物（りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル）が単独で1000ppm含まれる場合でもウランの抽出性能に影響しないことが分かった。この結果は、劣化溶媒を用いたウラン抽出試験結果とほぼ同じ結果であった。

② ウラン逆抽出試験結果

TBP・ドデカンの場合と、TBP・ドデカン中にりん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル及びりん酸ジブチル3ニトロオキシブチルを単独で1000ppm装荷した場合のウラン逆抽出率結果を図-78に示す。この結果より、上記4物質によるウラン逆抽出率への影響は認められな

かったことから、これらの劣化物はウランの逆抽出性能には影響しない物質であることが分かった。

5.6 まとめ

硝酸及び γ 線照射によって劣化させた溶媒及びTBP劣化物4種を添加した溶媒を用いてウランの抽出試験及び逆抽出試験を行った。

この結果、硝酸約1.0Nを装荷し、 2×10^5 Gyの γ 線で照射した溶媒及びTBP劣化物としてりん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル1000ppmをそれぞれ単独で添加した溶媒ともにウランの抽出率への影響は認められず、今回の試験条件において、溶媒の劣化はウランの抽出性能に影響を与えないことが分かった。

しかし、ウランの逆抽出率については、溶媒劣化の影響が認められ、硝酸及び γ 線で劣化した溶媒は純品溶媒と大きく異なり、硝酸約1.0Nを装荷し、 2×10^5 Gyの γ 線で照射した溶媒では純品溶媒に比べ逆抽出率が約1/7に低下した。（逆抽出3回の場合）しかし、アルカリ洗浄を行うことにより、純品溶媒とほぼ同程度の性能に回復することからアルカリ洗浄の有効性がこの結果から確認できた。なお、TBP劣化物4物質については、いずれにおいてもウランの逆抽出に影響を及ぼさないことが分かった。

6. アルカリ等によるTBP劣化物の洗浄試験

6.1 はじめに

前3章の試験において、TBP劣化物4種について酸、放射線による生成量を評価した。

りん酸ジブチル2オキソブチルについてはアルカリ洗浄後の溶媒に γ 線照射を繰り返し行うことにより生成量は増加するが、アルカリ洗浄によって一定量まで除去されることが確認された。

そこで、本章では、プロセス添加物として混入することが考えられる酸、アルカリ、還元剤等共存におけるTBP劣化物の洗浄試験を行い、4種のTBP劣化物が溶媒の照射履歴を推定する上での指標物質としての可能性を確認する。

6.2 実験装置及び試薬

(1) 実験装置

① ガスクロマトグラフ：島津ガスクロマトグラフGC15A型

データ処理装置CR4A型付設

② 分光光度計

③ シェーカー

(2) 試薬

① りん酸ジブチル2オキソブチル：純度89%の合成品をTBP・ドデカン又はアセトンで希釈して使用した。

② りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル：純度94%の合成品をTBP・ドデカン又はアセトンで希釈して使用した。

③ りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル：純度68%の合成品をTBP・ドデカン又はアセトンで希釈して使用した。

④ りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル：純度78%の合成品をTBP・ドデカン又はアセトンで希釈して使用した。

⑤ 30v/v%TBP・ドデカン

⑥ アセトン

⑦ 3N HNO₃：特級HNO₃を希釈して使用した。

⑧ 1.5N HNO₃：特級特級品60gを水で溶解したのち1ℓとしたものを使用した。

⑨ 0.2M HDZ（希硝酸系）：試薬特級品に硝酸を加え、弱酸性にした後自動滴定装置でHDZ濃度を分析し、その結果を基に希釈して使用した。

⑩ 0.2M HAN（希硝酸系）：自動滴定装置でHAN濃度を分析し、その結果を基に希釈して使用した。

⑪ ウラン $1 \times 10^{-3} \text{M}$ in 3N HNO_3 ：硝酸ウラニル溶液を3N HNO_3 で希釈して使用した。

6.3 試験内容

TBP劣化物各1000ppm（りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルのみ500ppm）をTBP・ドデカンで希釈した試料を3N硝酸、1.5N水酸化ナトリウム、0.2M HDZ、0.2M HAN及びこれらの混合液と1対1で振とうした。油水分離後、有機相中のTBP劣化物を測定し、6.3.(1)式からTBP劣化物の抽出率を評価した。（1.5N水酸化ナトリウムと混合液にて振とうした試料は1昼夜放置後も測定）また、これらの試薬との反応による化学変化の有無は抽出前後の保持時間の比較から評価した。

$$\text{抽出率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{抽出を行った後のTBP劣化物のピーク強度}}{\text{抽出を行う前のTBP劣化物のピーク強度}} \right) \times 100$$

----- 6.3.(1)式

6.4 試験結果

りん酸ジブチル2オキシブチル、りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル各1000ppm、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル500ppm（30v/v% TBP・ドデカン希釈）と3N硝酸、1.5N水酸化ナトリウム、0.2M HDZ、0.2M HAN及び3N硝酸－0.2M HDZ－0.2M HAN混合液を1対1で10分間振とうし、油水分離後測定した結果（1.5N NaOHと混合液にて振とう試料は1昼夜放置後も測定）を表-18に示す。

これらの結果を以下に示す。

① りん酸ジブチル2オキシブチルについて

- ・1.5N水酸化ナトリウムにより完全に洗浄される。
- ・0.2M HANにより約4割洗浄される。
- ・水、3N硝酸、0.2M HDZではほとんど洗浄されない。
- ・混合液（3N硝酸－0.2M HDZ－0.2M HAN）では油水分離後約10%強が抽出されるが、1昼夜放置後では8%弱となり、ほとんど洗浄されない。

② りん酸ジブチル3ヒドロキシブチルについて

- ・3N硝酸、1.5N水酸化ナトリウム、水、0.2M HDZではほとんど洗浄されない。
- ・0.2M HANにより10%強洗浄される。
- ・混合液（3N硝酸－0.2M HDZ－0.2M HAN）では油水分離後約3割が洗浄されるが、1昼夜放置後では10%弱となり、ほとんど洗浄されない。

③ りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルについて

- ・試験したすべての抽出剤においてほとんど洗浄されない。

④ りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルについて

りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルと良く似た傾向を示し、試験したすべての抽出剤においてほとんど洗浄されない。

また、TBP劣化物と共存物質との反応によるTBP劣化物の化学変化の有無については、TBP劣化物の保持時間の変化より推定した。酸、アルカリ等と振とうする前及び振とうした後のTBP劣化物の保持時間を表-19に示す。

この結果より、4 物質とも振とう前後で保持時間の差はなく化学変化は生じていないものと思われる。

6.5 まとめ

水、硝酸、水酸化ナトリウム、HDZ、HANによるTBP劣化物の洗浄試験を行った結果、りん酸ジブチル 2 オキシブチルは1.5N水酸化ナトリウムによって完全に洗浄されることが分かった。また、りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル、りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルは1.5N水酸化ナトリウムではほとんど洗浄されず、再処理工場の溶媒再生工程においても除去されない物質であることが分かった。りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチルとりん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルは上記抽出剤によってほとんど抽出されず、溶媒の照射履歴を推定する上での指標物質として有力であることが分かった。

7. 結 言

溶媒の劣化は、FPの除染効率低下やU、Puの回収率低下の原因となることから、溶媒劣化によるPurex法再処理プロセスへの影響を予測評価するための基礎データを整備することを目的として、(1)溶媒劣化物分析法の確立試験、(2)新規TBP劣化物の同定試験、(3)溶媒劣化に与える酸、放射線等複数因子による影響把握試験、(4)劣化溶媒のウラン抽出特性把握試験、(5)酸、放射線等の共存下における劣化物の劣化速度評価試験、(6)アルカリ等によるTBP劣化物の洗浄試験を実施し、以下に示す成果が得られた。

(1) TBP劣化物分析法

GC法によるTBP劣化物分析法を確立した。選定したTBP劣化物の測定条件及びTBP劣化物測定における再現精度及び定量下限値を以下に示す。

(測定条件)

- ① カラム：低極性キャピラリカラムCBP1
内径0.33mm
膜厚0.25 μ m
- ② キャリヤガス：ヘリウム
- ③ 検出器：FID及びFPD
- ④ 温度：カラム100℃(8分)－3℃/分－260℃
試料注入口250℃
検出器250℃
- ⑤ ガス流量：キャリヤガス約60ml/分(カラム内流量0.5～2.0ml/分)
メイクアップガス約60ml/分
- ⑥ 試料注入量：1 μ l
- ⑦ スプリット比：1対15
- ⑧ セプタムパージ流量：約3ml/分

(TBP劣化物測定における再現精度及び定量下限値)

- ① 再現精度：約5% (TBP劣化物が約2000ppmの場合)
- ② 定量下限値：約2ppm

(2) 新規TBP劣化物の同定結果

GC法で測定できるTBPの劣化物の中で生成量の多い4物質について、化学イオン化GCMS法(CI法)による分子量の確定、GC-FTIR法による官能基の確認及び電子イオン化GCMS法(EI法)によるフラグメントイオンの推定を行い、化学式を推定した。さらに推定

した化学式を基に4物質の合成を行い、劣化溶媒中の4物質と合成物質が同一のものであることを確認した。

以上の結果、新たに見出したTBPの劣化物4物質は以下の物質であることを確認した。

りん酸ジブチル2オキシブチル

りん酸ジブチル3ヒドロキシブチル

りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル

りん酸ジブチル3ニトロオキシブチル

(3) 溶媒劣化に与える酸、放射線等の複数因子による影響把握

硝酸、放射線で劣化させた溶媒の劣化物測定より、硝酸量、放射線量と劣化物生成量との関係について評価を行うとともに、金属イオン、還元剤等が共存した場合の劣化物の生成量変化について評価を行った。

この結果、測定した4種のTBP劣化物は硝酸のみでは生成せず、放射線の存在下で生成すること及び共存する金属イオン、還元剤等の種類によってその生成量が異なることがわかった。この原因を特定することはGC法の結果のみでは不可能であるが、これまでに採取したデータより、それぞれの劣化物と共存物質との反応性の差によるものと考えられる。

また、生成量は共存物質によって異なるが、照射線量と生成量には相関関係が成立することから共存する物質及びその濃度が把握できれば溶媒の照射履歴を推定することが可能であると考えられる。

(4) 劣化溶媒のウラン抽出特性の把握

硝酸及びγ線照射によって劣化させた溶媒及びTBP劣化物を装荷させた溶媒を用いてウランの抽出試験及び逆抽出試験を実施した結果、ウランの抽出率には硝酸約1.0Nを装荷し、 2×10^5 Gyのγ線で照射した溶媒、新たに見出した4種のTBP劣化物を各々1000ppm単独で装荷した溶媒とも影響はなかった。また、ウランの逆抽出には、新たに見出した4種のTBP劣化物による影響は認められなかったものの、硝酸約1.0Nを装荷し、 2×10^5 Gyのγ線で照射した溶媒では影響し、純品溶媒に比べ逆抽出率が約1/7に低下した。(逆抽出3回の場合)

(5) 酸、放射線による劣化物の劣化速度評価

TBP劣化物の生成速度は、照射線量、硝酸濃度及び共存物質によって異なるが、およそ0～50ppm/hであった。特に硝酸濃度による影響は顕著であり、硝酸装荷量の違いにより5～10倍の生成速度差が生じることが分かった。

(6) アルカリ等によるTBP劣化物の洗浄試験

新たに見出したTBP劣化物4種のうち、りん酸ジブチル2オキシブチルは水酸化ナトリウムによって完全に洗浄されることが分かった。しかし、りん酸ジブチル2ニトロオキシブチル、りん酸ジブチル3ニトロオキシブチルは、硝酸、水酸化ナトリウム、HDZ、

HANではほとんど洗浄されず、溶媒の照射履歴を推定する上での指標物質として有力である。

これらの成果は、溶媒劣化に関するデータベースとして活用が期待され、特に劣化物の分析法確立は、Purex法再処理プロセスの臨界安全管理上重要なラフィネート側へのPuリークの一因となる溶媒の劣化物を調査・検討する上で有用な技術となる。

8. 今後の課題

(1) 酸による溶媒の生成速度評価試験

硝酸による劣化物の生成速度評価のために、硝酸と接触させて調製した模擬劣化溶媒を用いて劣化物の把握及び定量を行い、劣化物の生成速度を評価する。

(2) 燃料溶解液を用いた溶媒劣化試験

α 線、 β 線による溶媒劣化の評価を行うため、使用済燃料溶解液と接触させて調製した実劣化溶媒を用いて劣化物の把握及び定量を行う。

(3) データベース化

本研究において得られる劣化物及び溶媒劣化特性データについてデータベース化を行う。

9. 参考文献

- 1) 島津ガスクロマトグラフィ講座講習会テキストp. 11
- 2) J. Harley, W. Nel., V. Pretorius: Nature, 181, 177(1958)
- 3) I. G. McWilliam, R. A. Dewar: "Gas Chromatography 1958" D. H. Desty, Ed. p. 142. Academic, New York(1958).
- 4) S. Brody, E. Chaney: j. GC. 2, 42(1966)
- 5) R. R. Freeman(Editor), High Resolution Gas Chromatography: 2nd Ed., Hewlett-Packard Co., Calif., pp. 18(1981)
- 6) ガスクロマトグラフGC-7 A取扱説明書221-20225, CM186-008F: (株) 島津製作所, 京都, p. 29(1983)
- 7) ガスクロマトグラフGC-7 A/7 AG型用ダブルフレームホトメトリックディテク FPD-D 7 取扱説明書221-20537: (株) 島津製作所, 京都, pp10~11(1983)
- 8) Degradation of Diluents used with TBP in Solvent Extraction, B. O. Field E. N. Jenkins: AERE-R3507, Dec. 1960
- 9) Investigations to Determine the Extent of Degradation of TBP/Odorless Kerosens Solvent in the New Separation Plant, Windscale, A. J. Huggard, B. F. Warner: Nuclear Science and Engineering, Vol. 17, 638 ~650(1963)
- 10) Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System 20Vol-% Tributyl phosphat Dodekan-Salpetersaure II. Produktanalyse, R. Becker, L. Stieglitz: KFK1373, Nov. 1973
- 11) Purex Diluent Degradation, O. K. Tallent, J. C. Mailen, K. D. Pannell: ORNL/TM-8814, Feb. 1984
- 12) 廃溶媒処理試験-第1報-溶媒の放射線損傷, 山田進, 島田一夫, 浦上学, 青木寿治, 大谷精弥, 井垣浩侑, 酒井郁男, 山田耕一: 日本原子力学会 昭和60年会講演予稿集, 第II分冊, pp. 9(1985)
- 13) "Chemical and Radiolytic Solvent Degradation in the PUREX process "Nuclear Entsorgung, Band2. 21(KFK Report)1983
- 14) Hewlett-Packard 社HP5965-IRDカタログ: Hewlett-Packard Publication No23-5954-0665(1986)
- 15) 土屋正彦, 化学イオン化マスペクトロメトリ: 分析化学, 23 1440~1451(1974)
- 16) 再処理分析マニュアル(工程分析編) PNC SN8520 86-15(1986)

表-1 キャリヤガスと燃焼ガスの適正流量範囲

検出器 ガスの種類	FID	FPD	
		上	下
キャリヤガス（ヘリウム）流量 (ml/分)	40～60	40～60	
燃焼ガス（水素）流量 (ml/分)	30～60	105～135	
		35～45	
空気流量 (ml/分)	400～600	200～220	

表2 TBP劣化物測定における再現精度

		りん酸ジブチル2オキシ ブチル（ピーク①）	りん酸ジブチル3ヒドロ キシブチル（ピーク②）	りん酸ジブチル3ニトロ キシブチル（ピーク④）
測定 値 ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	1	3034	2649	1450
	2	3077	2830	1532
	3	3180	2930	1558
	4	2990	2714	1446
	5	2953	2700	1492
	6	2985	2639	1447
\bar{X}		3036.5	2743.7	1487.5
σ		82.5	114	48.5
C. V(%)		2.72	4.15	3.26

表-3 ピーク①のフラグメンテーション

m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン
29	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+$	151	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{P}^+ \\ \\ \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	207	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{O}=\text{P}^+ \\ \\ \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
57	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}$				
99	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	155	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	211	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$
112	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{CO}-\text{OH} \end{array}$	169	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	224	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$
113	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{OH} \end{array}$				
139	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_3 \end{array}$				
151	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{P}^+ \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	195	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_3 \end{array}$	225	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{HO}-\text{P}^+=\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$

表-4 ピーク②のフラグメンテーション

m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン
29	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+$	153	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	209	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OC}_4\text{H}_7 \end{array}$
31	$\text{HO}^+=\text{CH}_2$				
45	$\text{HO}^+=\text{CH}-\text{CH}_3$	155	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
99	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	171	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	211	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$
125	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_3 \end{array}$			227	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
127	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	181	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_3 \end{array}$		
153	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{P}^+ \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_7 \end{array}$	183	$\begin{array}{c} \text{HO}^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	267	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}^+=\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{OH}^+ \end{array}$

表-5 ピーク③のフラグメンテーション

m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン
46	$[\text{NO}_2]^+$	153	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OC}_4\text{H}_7$	209	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OC}_4\text{H}_9$
99	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OH}$				$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OC}_4\text{H}_7$
112	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_2\text{CO}-\text{OH}$	155	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OC}_4\text{H}_9$	216	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$
113	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_3\text{CO}-\text{OH}$	168	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_2\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$	272	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OC}_4\text{H}_9$
118	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{ONO}_2]^+$	169	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_4\text{H}_9$		$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$
139	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_3$	195	$\text{HO}-\text{P}^+(\text{OH})-\text{H}_3\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_3$		

表-6 ピーク④のフラグメンテーション

m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン	m/z	フラグメントイオン
46	$[\text{NO}_2]^+$	153	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_4\text{H}_7}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$	209	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_4\text{H}_7}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$
99	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OH}}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$				
		155	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$	211	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$
118	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{ONO}_2]^+$				
125	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_2\text{H}_3}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$	181	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_2\text{H}_3}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	216	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ONO}_2}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$
126	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$	182	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	265	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)}{ }}{\text{P}}}-\text{O}$
127	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{ }}{\text{P}}}-\text{OH}$	183	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	272	$\text{HO}-\overset{\overset{+}{\text{O}}}{\underset{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ONO}_2}{ }}{\text{P}}}-\text{OC}_4\text{H}_9$

表-7 TBP劣化物の推定結果

ピーク番号	CI/GC-MS法 分子 量	GC-FTIR法 官能基・置換基	BI/GC-MS法 フラグメンテーション解析
①	280	りん酸エステル C=O	$\begin{array}{c} \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H} \end{array}$ 或は
②	282	りん酸エステル -OH	$\begin{array}{c} \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3 \end{array}$
③	327	りん酸エステル	$\begin{array}{c} \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3 \end{array}$
④		-ONO ₂	$\begin{array}{c} \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3 \\ \text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3 \end{array}$

表-8 模擬廃液SW-11組成表

元 素 名	各元素濃度 (g/l)	元 素 名	各元素濃度 (g/l)
Na	22.56	Sm	0.76
P	0.40	Bu	0.12
Fe	4.34	Gd	0.06
Cr	0.20	Zr	3.29
Ni	0.55	Mo	2.94
Rb	0.32	Ru	1.71
Cs	2.14	Rh	0.82
Sr	0.77	Pd	0.92
Ba	1.33	Ag	0.04
Y	0.44	Cd	0.05
La	1.10	Sn	0.04
Ce	8.24	Te	0.46
Pr	1.06	Mn	0.61
Nd	3.60		

表－9 各試料中のHNO₃濃度

No.	試 料	混合比	振とう時間 (分)	HNO ₃ 濃度 (N)
1	TBP・ドデカン+ 0N HNO ₃	1 対 1	10	0
2	TBP・ドデカン+0.02N HNO ₃	〃	〃	<0.1
3	TBP・ドデカン+ 3N HNO ₃	〃	〃	0.55
4	TBP・ドデカン+ 9N HNO ₃	〃	〃	1.05
5	TBP・ドデカン+13.4N HNO ₃	〃	〃	1.08

表－10 試験パラメータ

試 料	混合比	振とう時間(分)	γ線照射線量 (c/kg)			
			2.6×10 ² *1	1.3×10 ³ *2	2.6×10 ³ *3	5.2×10 ³ *4
TBP・ドデカン+ 3 N HNO ₃	1 対 1	10	○	○	○	○
TBP・ドデカン+ 3 N HNO ₃ +0.2M HDZ	〃	〃	○	○	○	○
TBP・ドデカン+ 3 N HNO ₃ +0.2M HDZ+0.2M HAN	〃	〃	○	○	○	○
TBP・ドデカン+SW-11 (1/5希釈液)	〃	〃	○	○	○	○

*1：γ線照射線量率2.6×10²(c/kg・h)で1時間γ線照射した。

*2：γ線照射線量率2.6×10²(c/kg・h)で5時間γ線照射した。

*3：γ線照射線量率1.3×10²(c/kg・h)で20時間γ線照射した。

*4：γ線照射線量率2.6×10²(c/kg・h)で20時間γ線照射した。

表-11 照射溶媒のクラッドの定性結果

No.	試料名	界面生成物
1	HNO ₃ -HDZ-HAN-溶媒	Si, P
2	模擬廃液SW-11-溶媒	Si, P, Pd, Zr, Fe

表-12 TBP劣化物の生成速度評価1

-照射線量による劣化物生成量評価データより算出-

照射線量率(C/kg・h)	硝酸濃度(N)	りん酸ジブチル 2 オキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)
5.2×10 ¹ (油水分離系)	0.5	4.7	2.8	1.7	2.8

表-13 TBP劣化物の生成速度評価2.1

-硝酸量による劣化物生成量評価データより算出-

照射線量率(C/kg・h)	硝酸濃度(N)	りん酸ジブチル 2 オキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)
1.3×10 ² (油水分離系)	0 (0.02N硝酸と 1対1で振盪)	2.4	3.7	0	0
	0.6 (3 N硝酸と 1対1で振盪)	9.0	6.2	0.7	2.1
	1.0 (9 N硝酸と 1対1で振盪)	12	15	1.7	4.6
	1.1 (9 N硝酸と 1対1で振盪)	0.8	0	0.9	3.8

表-14 TBP劣化物の生成速度評価2.2

-硝酸量による劣化物生成量評価データより算出-

照射線量率(C/kg・h)	硝酸濃度(N)	りん酸ジブチル 2 オキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)
2.6×10 ² (油水分離系)	0 (0.02N 硝酸と 1 対 1 で振盪)	3.3	7.0	0	0.8
	0.6 (3 N 硝酸と 1 対 1 で振盪)	18	18	0	5.0
	1.1 (9 N 硝酸と 1 対 1 で振盪)	16	26	4.7	8.6
	1.0 (13.4N 硝酸と 1 対 1 で振盪)	1.8	2.9	6.9	7.0

表-15 TBP劣化物の生成速度評価3

-硝酸量による劣化物生成量評価データより算出-

照射線量率(C/kg・h)	共存成分	りん酸ジブチル 2 オキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)	りん酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル の生成速度(ppm/h)
2.6×10 ² (油水共存系)	3 N 硝酸	32	26	3.6	14
	3 N 硝酸 0.2M NDZ	17	50	2.6	8.8
	3 N 硝酸 0.2M HDZ 0.2M HAN	10	38	1.0	6.0
	3 N 硝酸 1/5 SW-11	5.6	16	7.0	15

表-16 劣化溶媒を用いた時の溶媒のウラン抽出率

試 料		ウラン抽出率 (%)
吸収線量(Gy)	硝酸装荷物量 (N)	
未 照 射	0 (硝酸振とうなし)	97.7
	0 (0.02N硝酸と振とう)	96.1
	0.5 (3 N硝酸と振とう)	98.9
	1.0 (9 N硝酸と振とう)	97.9
	1.2 (13.4N硝酸と振とう)	99.0
1×10^5	0 (硝酸振とうなし)	97.9
	0 (0.02N硝酸と振とう)	97.9
	0.6 (3 N硝酸と振とう)	96.6
	1.0 (9 N硝酸と振とう)	97.0
	1.1 (13.4N硝酸と振とう)	96.6
2×10^5	0 (硝酸振とうなし)	97.4
	0 (0.02N硝酸と振とう)	97.6
	0.6 (3 N硝酸と振とう)	97.3
	1.1 (9 N硝酸と振とう)	97.6
	1.0 (13.4N硝酸と振とう)	96.5
純 品 溶 媒		96.6

表-17 TBP劣化物を装荷した時の溶媒のウラン抽出率

試 料		ウラン抽出率(%)
装荷した劣化物及び濃度	硝酸装荷量(N)	
りん酸ジブチル 2 オキシ ブチル 1000ppm	0.6	97.7
りん酸ジブチル 3 ヒドロ キシブチル 1000ppm	0.6	98.2
りん酸ジブチル 2 ニトロ オキシブチル 1000ppm	0.6	97.1
りん酸ジブチル 3 ニトロ オキシブチル 1000ppm	0.6	96.6
装荷なし (TBP・ドデカンのみ)	0.6	97.4

表-18 酸、アルカリ、還元剤等によるTBP劣化物の抽出試験結果

抽 出 剤	りん酸ジブチル2オキシ ブチル (ピーク①)	りん酸ジブチル3ヒドロ キシブチル (ピーク②)	りん酸ジブチル2ニトロ キシブチル (ピーク③)	りん酸ジブチル3ニトロ キシブチル (ピーク④)
3N HNO ₃ (油水分離後)	0	4	0	0
1.5N NaOH (油水分離後)	96	0	0	0
同 上 (1日放置後)	100	0	0	0
水 (油水分離後)	0	0	0	0
0.2M HDZ (油水分離後)	5	7	6	4
0.2M HAN (油水分離後)	39	14	0	1
3N HNO ₃ , 0.2M HDZ 0.2M HAN 混合液 (油水分離後)	16	31	9	10
同 上 (1日放置後)	8	9	8	3

抽出率 (%)

表-19 酸、アルカリ、還元剤等によるTBP劣化物抽出前後における保持時間の変化

	りん酸ジブチル2オキシ ブチル (ピーク①)		りん酸ジブチル3ヒドロ キシブチル (ピーク②)		りん酸ジブチル2ニトロ オキシブチル (ピーク③)		りん酸ジブチル3ニトロ オキシブチル (ピーク④)	
	抽 出 前	抽 出 後	抽 出 前	抽 出 後	抽 出 前	抽 出 後	抽 出 前	抽 出 後
3 N HNO ₃	15.71	15.78	16.18	16.25	18.55	18.60	19.26	19.31
1.5N NaOH		15.73		16.23		18.60		19.32
水		15.75		16.22		18.60		19.31
0.2M HDZ	15.77	15.79	16.25	16.26	18.61	18.62	19.32	19.33
0.2M HAN		15.78		16.25		18.61		19.33
3N HNO ₃ , 0.2M HDZ 0.2M HAN 混合液		15.81		16.29		18.64		19.35

保持時間 : min

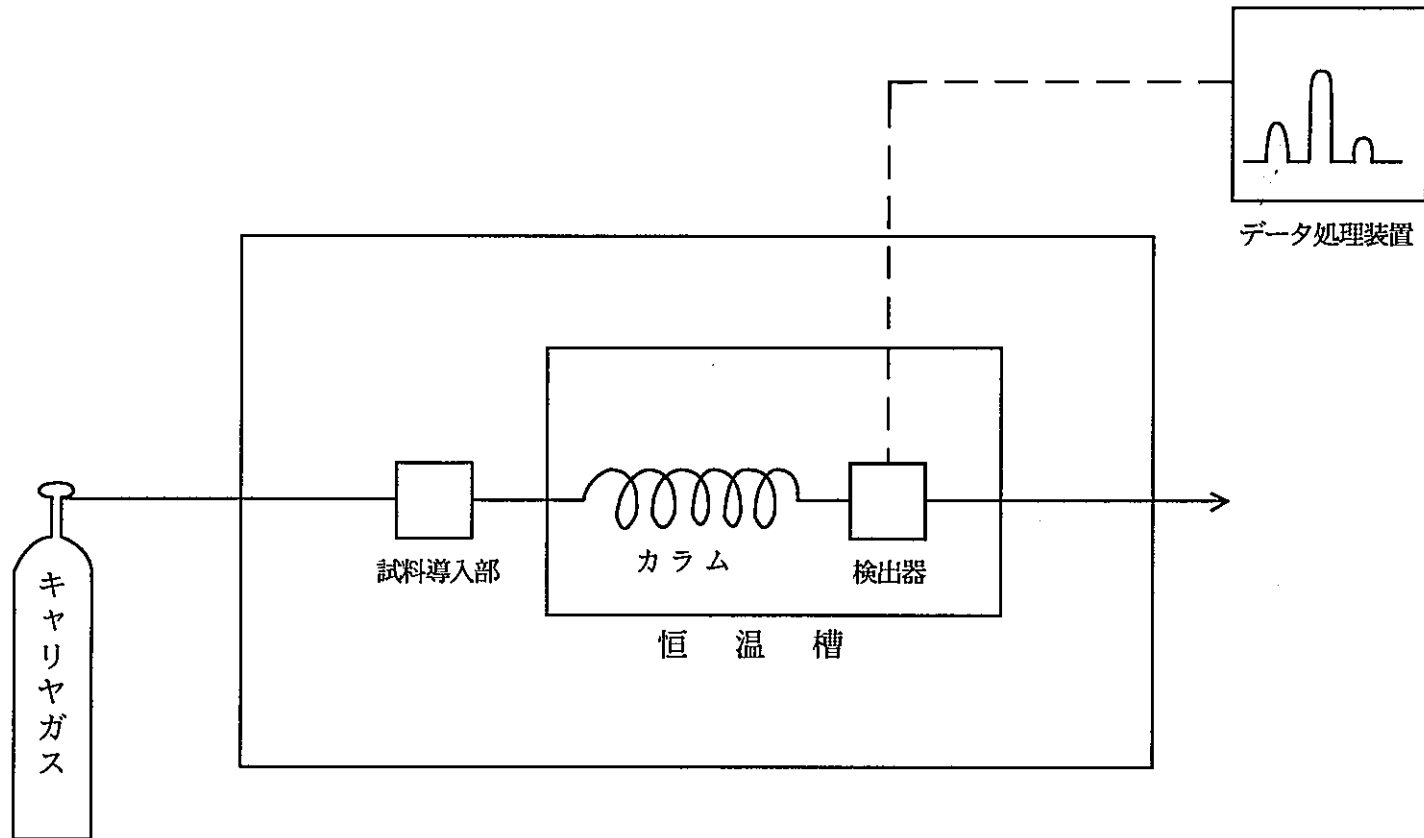


図-1 ガスクロマトグラフの基本構成

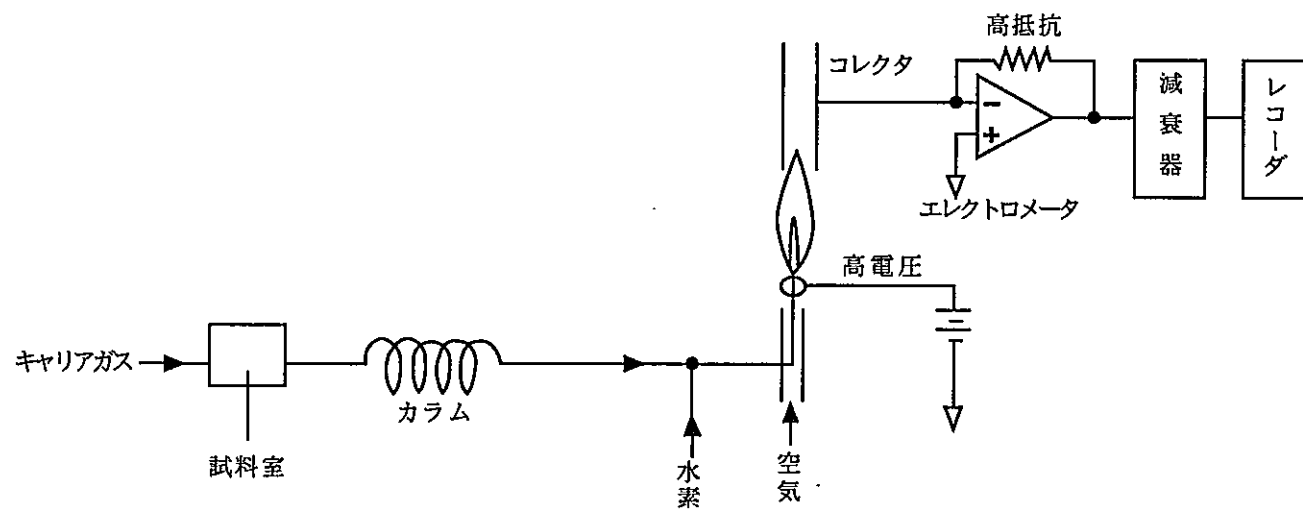


図-2 FID検出器の原理図

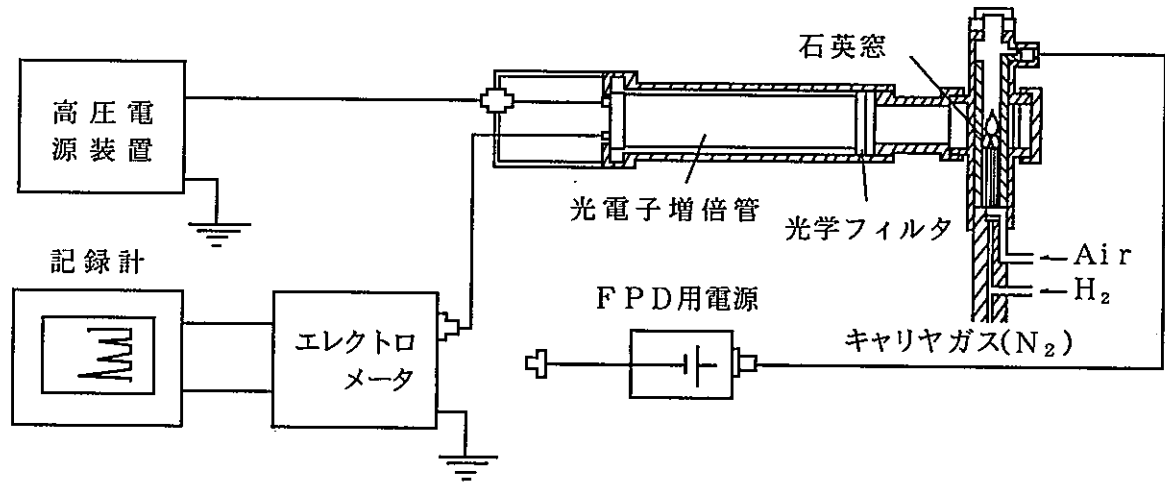


図-3 FPD検出器の原理図

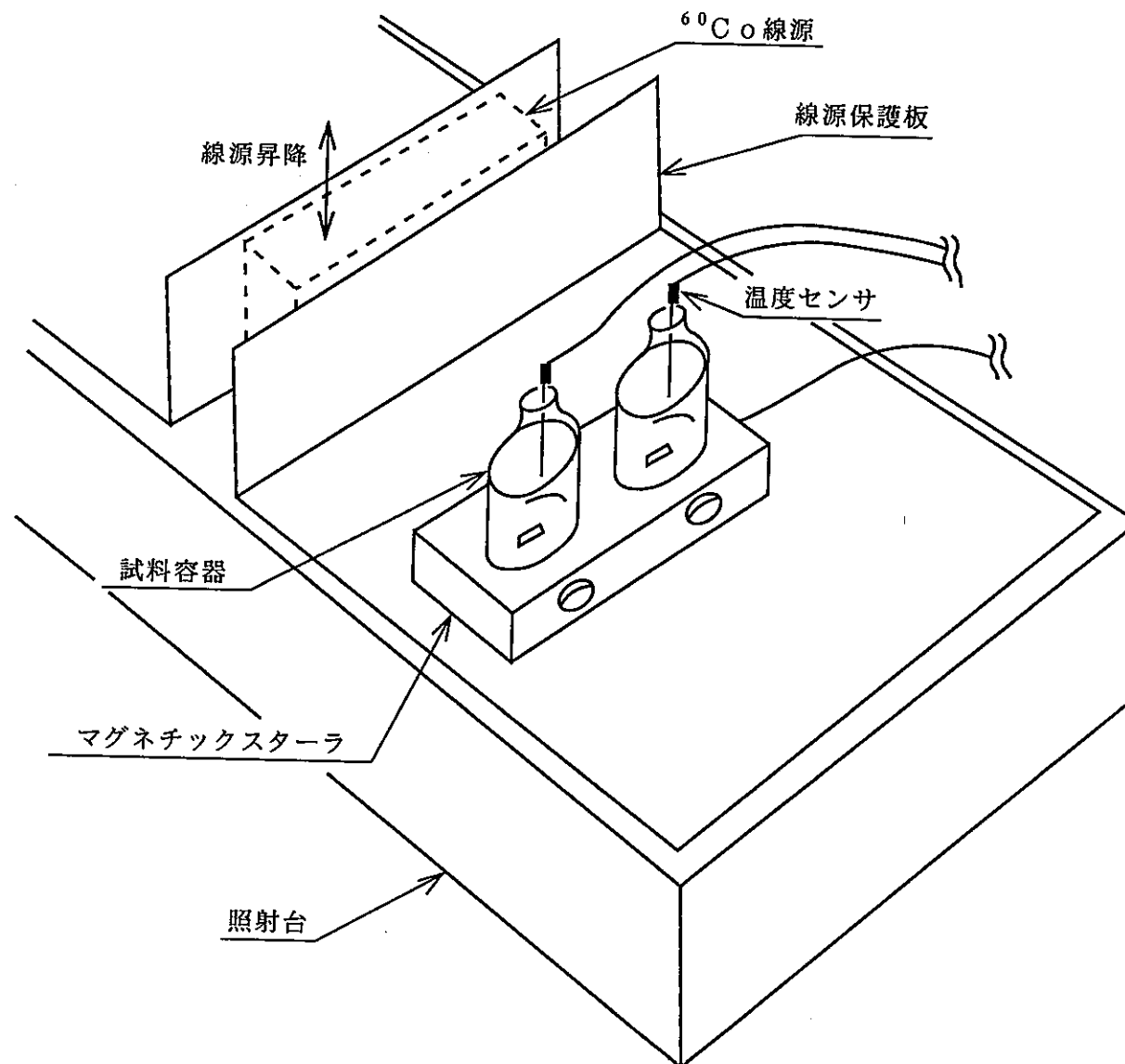
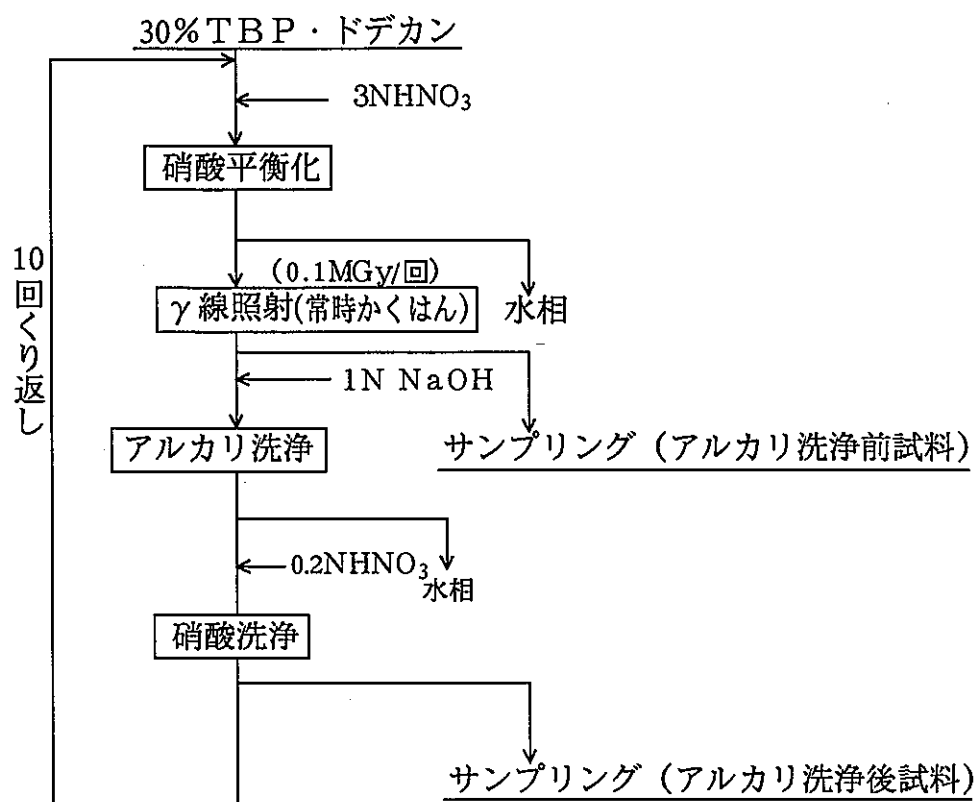


図-4 γ 線照射に使用した装置の概略図



図－5 劣化溶媒の調製フロー(1)

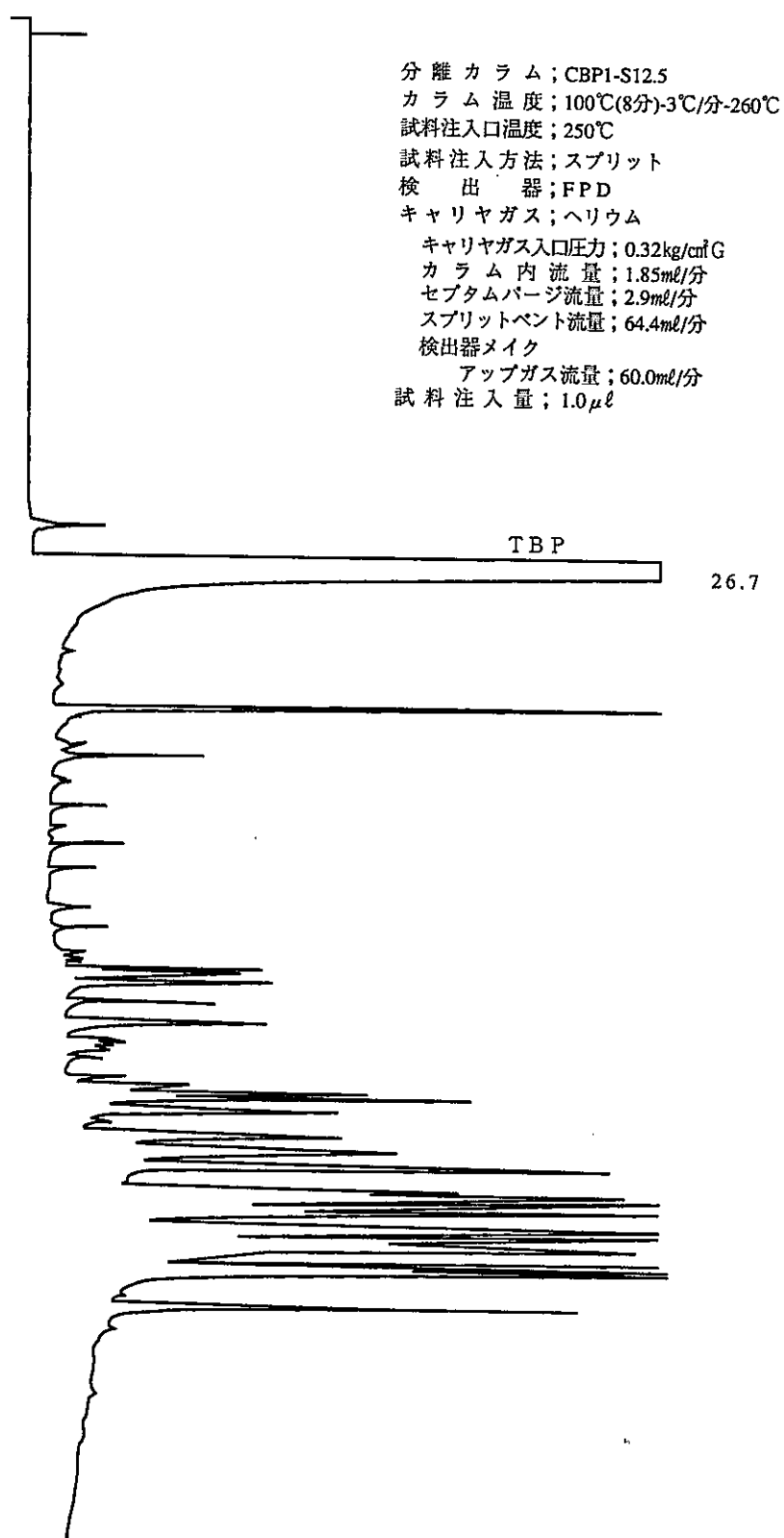


図-6 低極性カラム (CBP-1) を用いた時の劣化溶媒のガスクロマトグラム

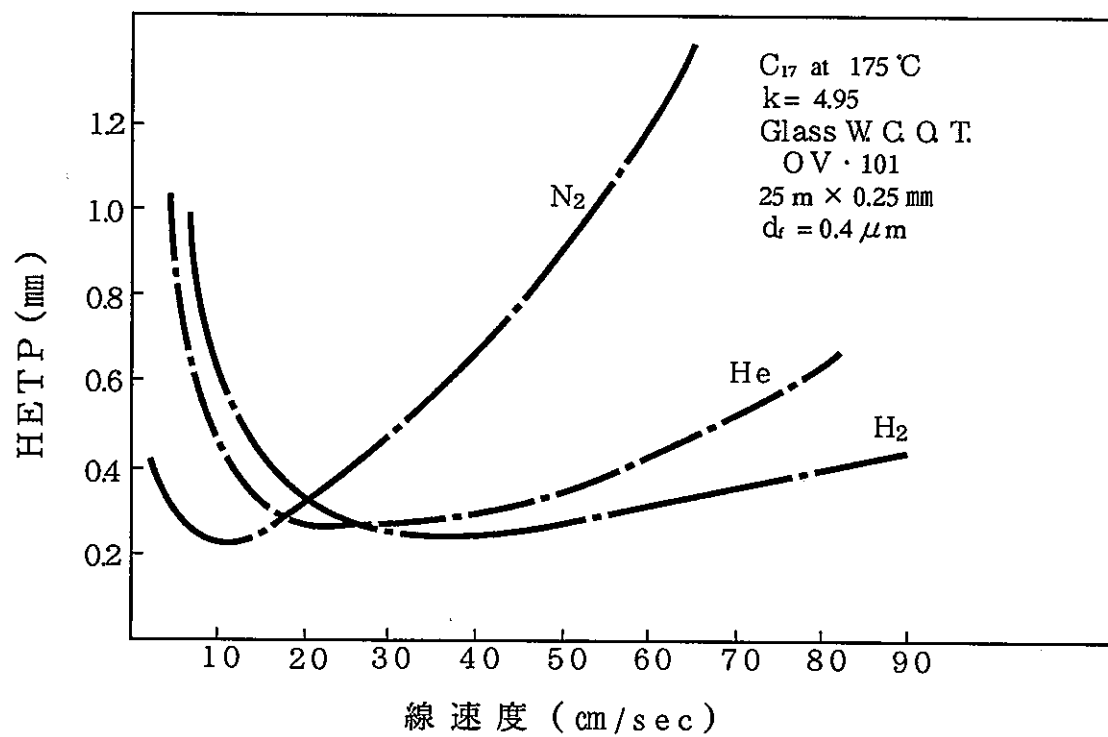


図-7 キャピラリカラムの平均流速とキャピラリカラムのHETP

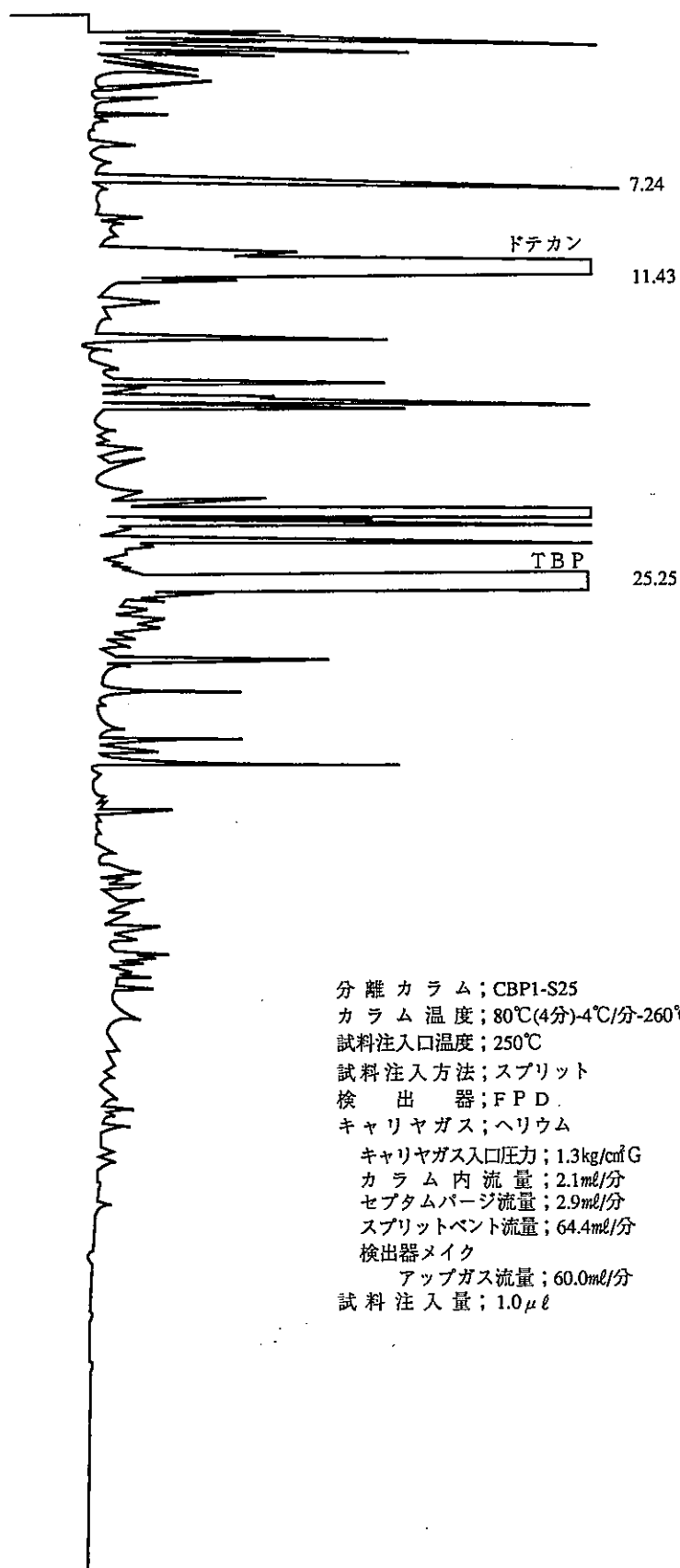


図-8 昇温条件の検討(1)

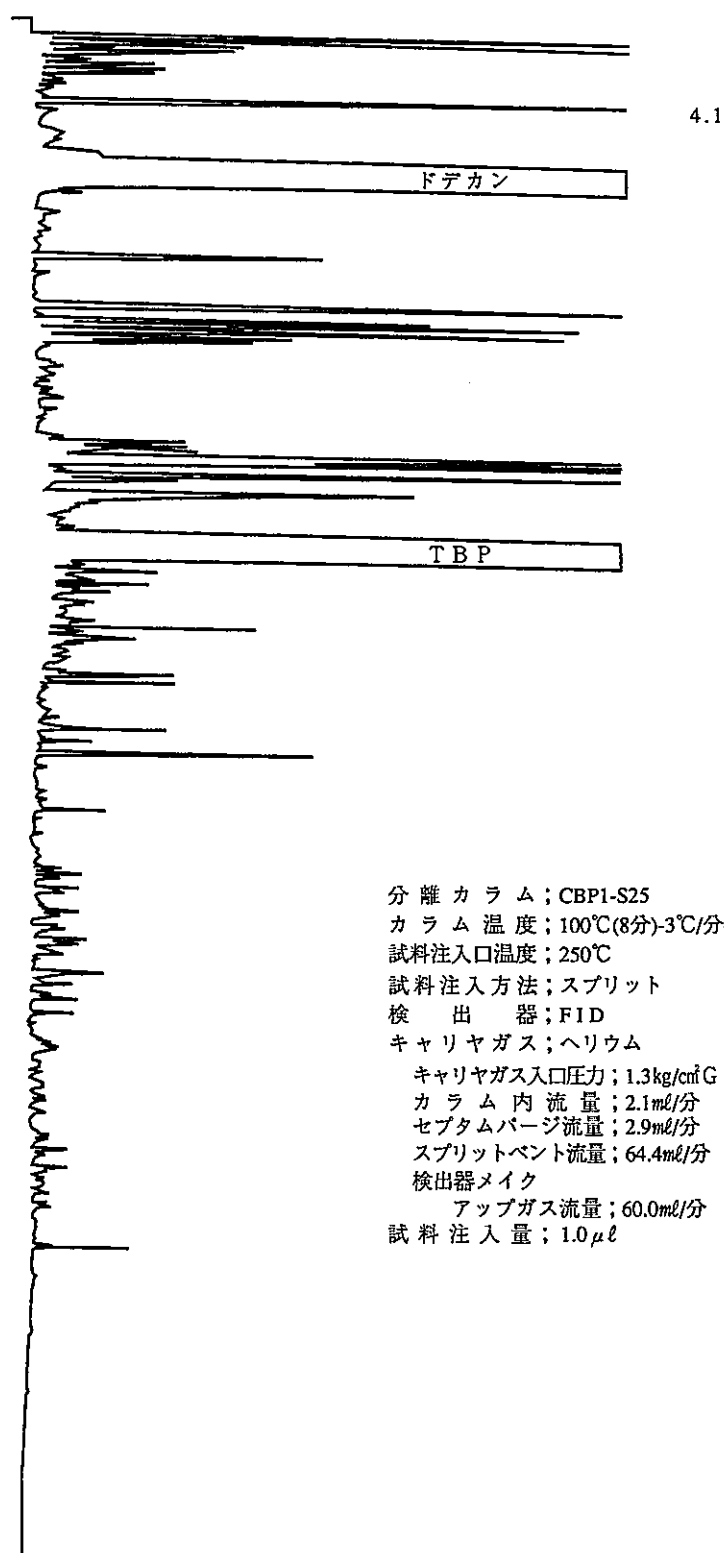


図-9 昇温条件の検討(2)

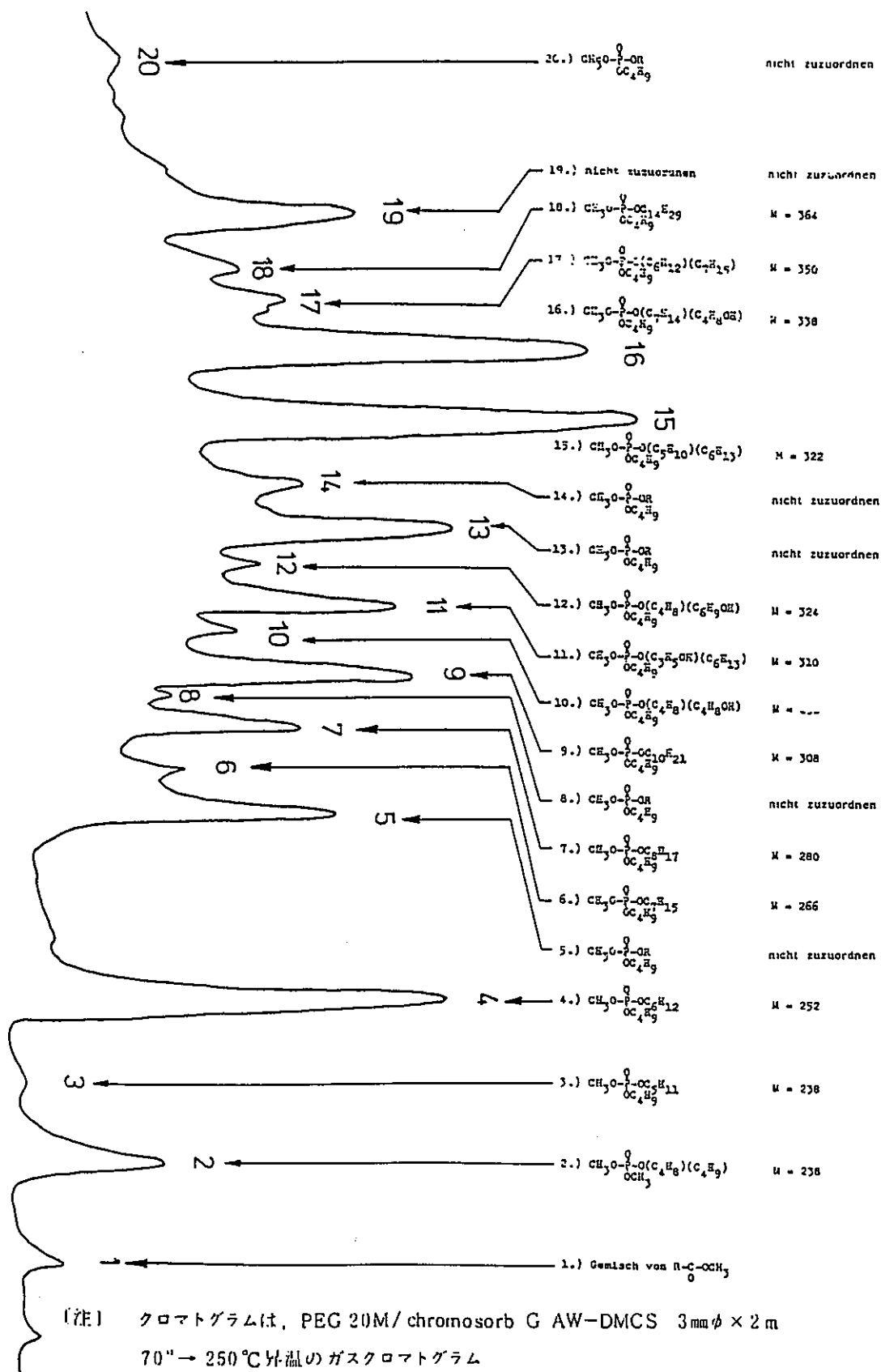
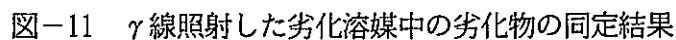


図-10 酸性りん酸エステル13物質の同定結果



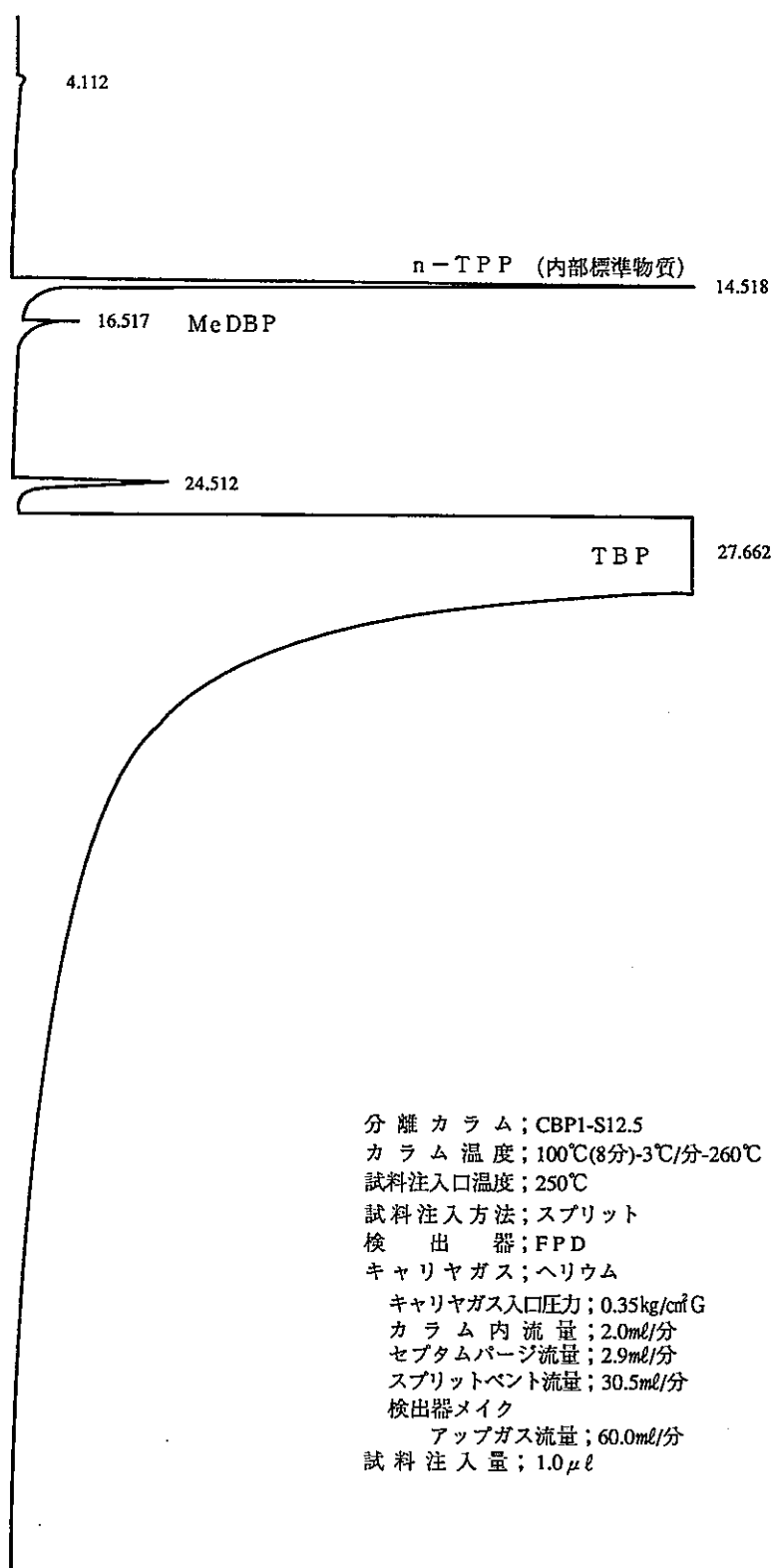


図-12 γ線未照射溶媒のガスクロマトグラム (FPD)

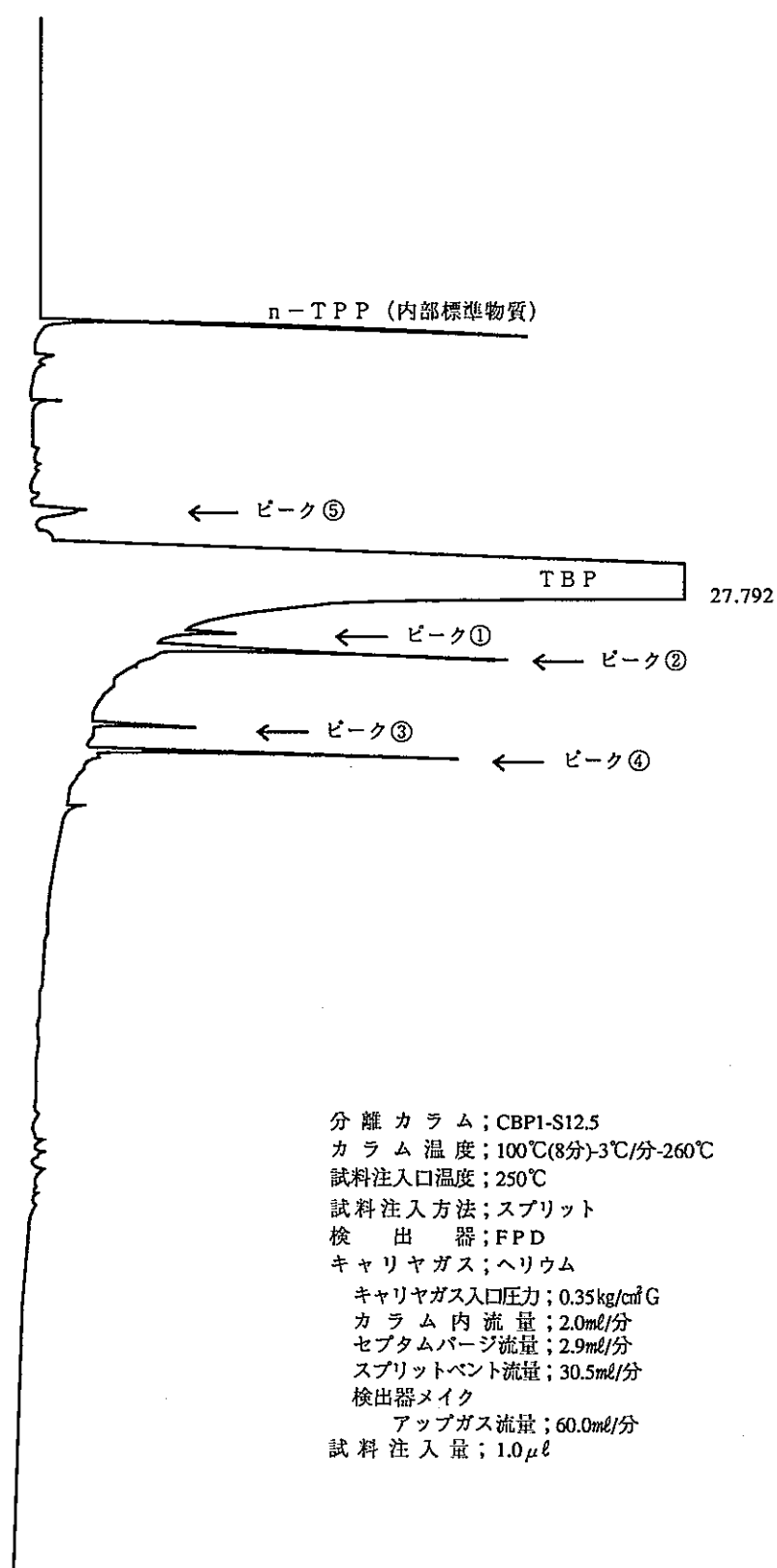
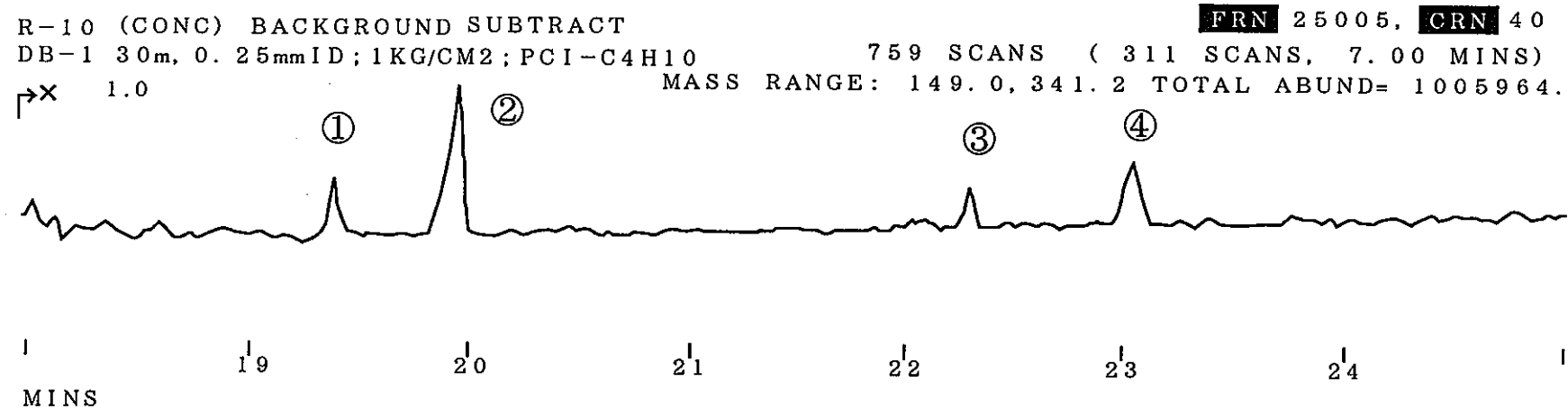


図-13 1 MGy γ線照射溶媒のガスクロマトグラム (FPD)

図-14 1MGy γ 線照射溶媒のCI/GCMS測定結果 (トータルイオンクロマトグラム)

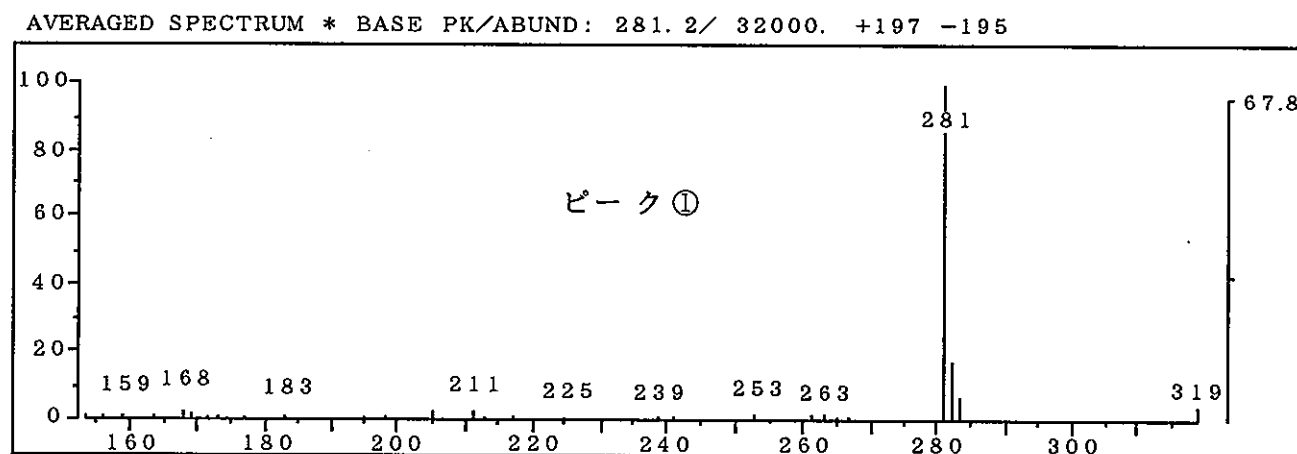


図-15 ピーク①のCI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

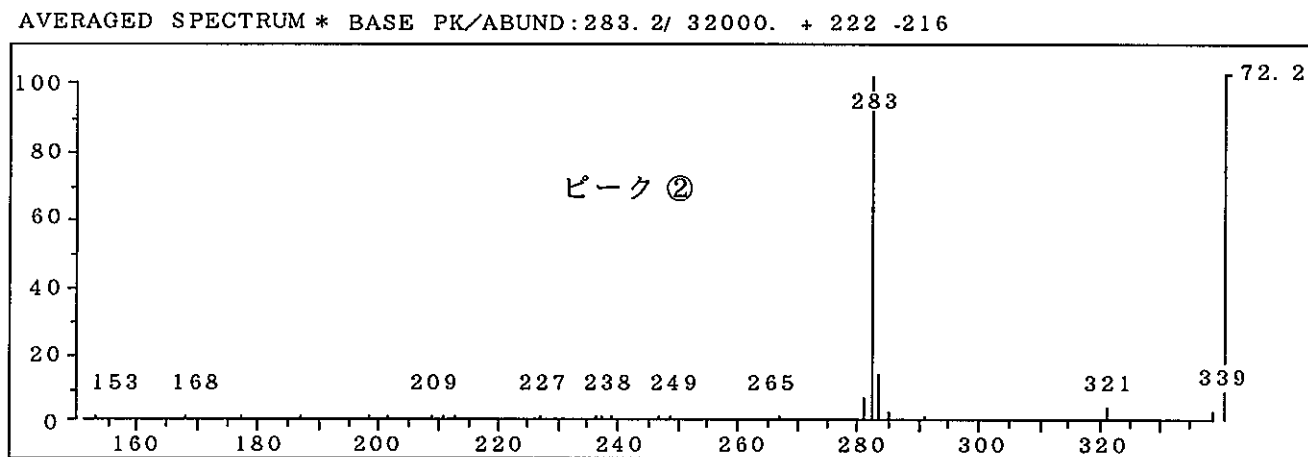


図-16 ピーク②のCI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

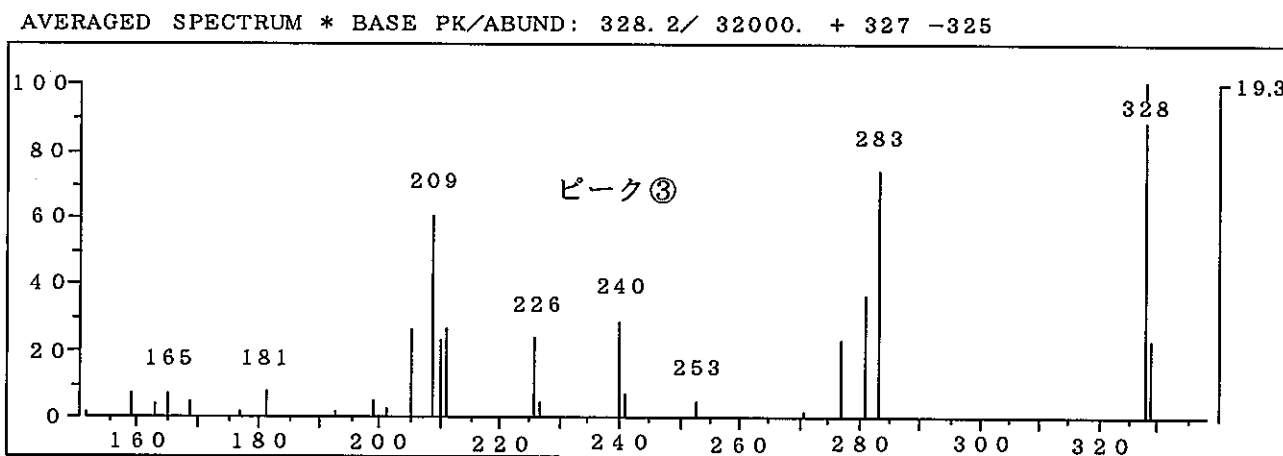


図-17 ピーク③のCI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

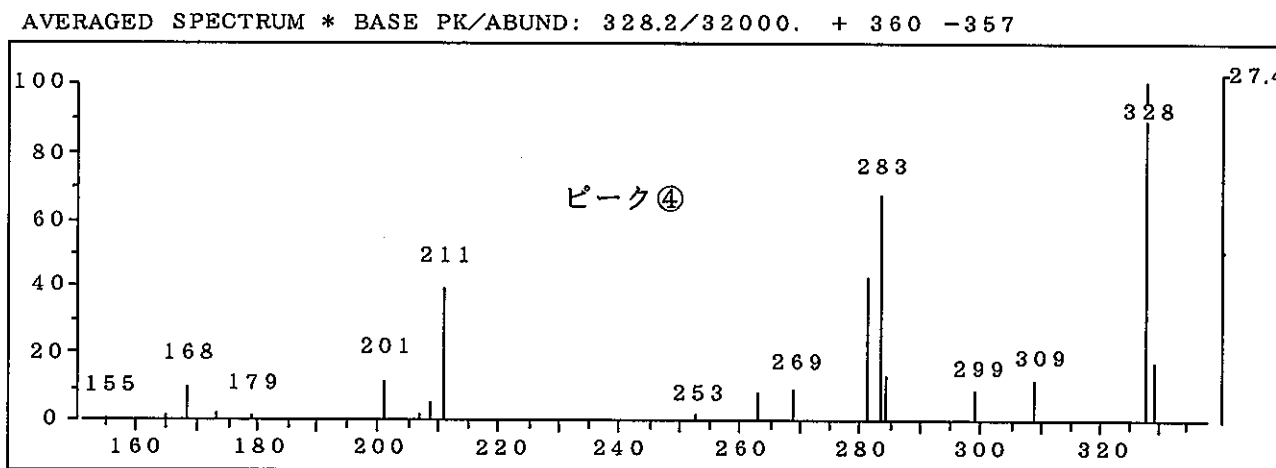


図-18 ピーク④のCI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

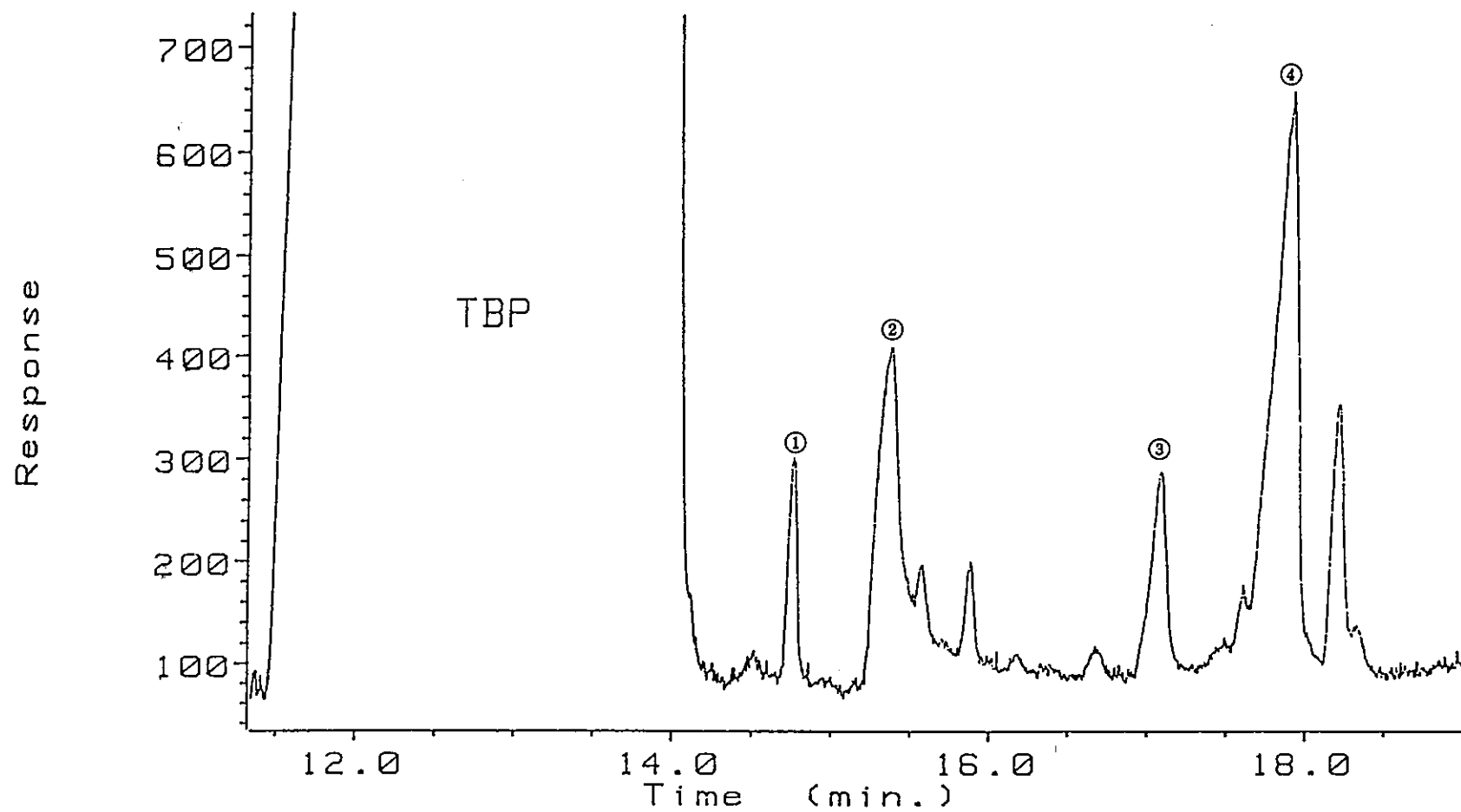


図-19 1 MGy γ 線照射溶媒のGC/FTIR測定結果 (トータルレスポンスクロマトグラム)

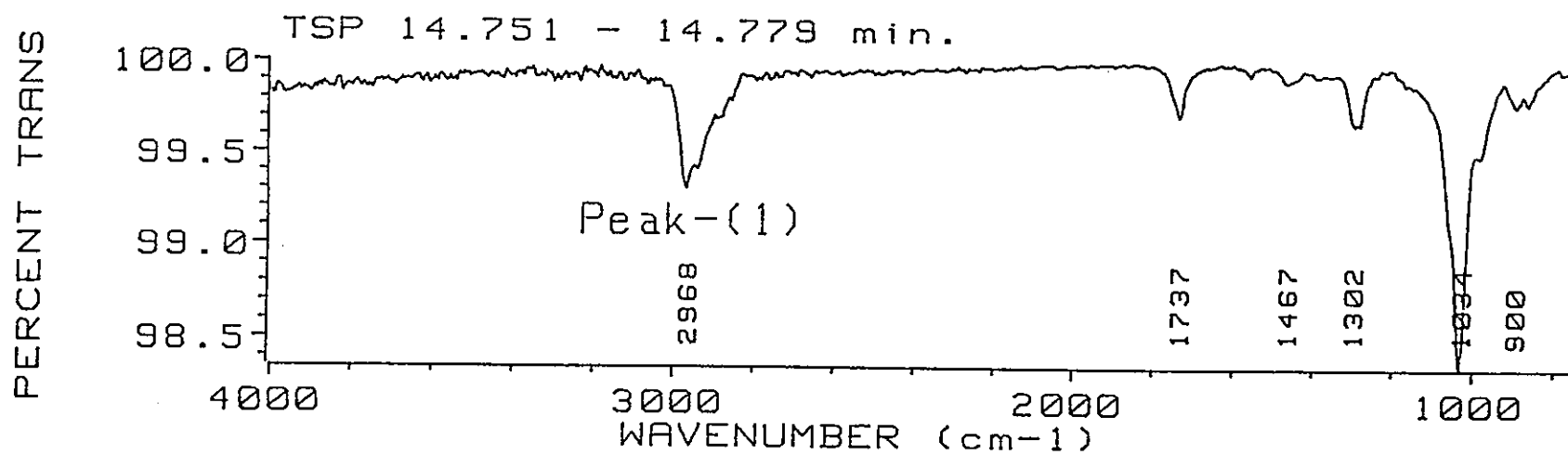


図-20 ピーク①のGC/FTIR測定結果（赤外線吸収スペクトル）

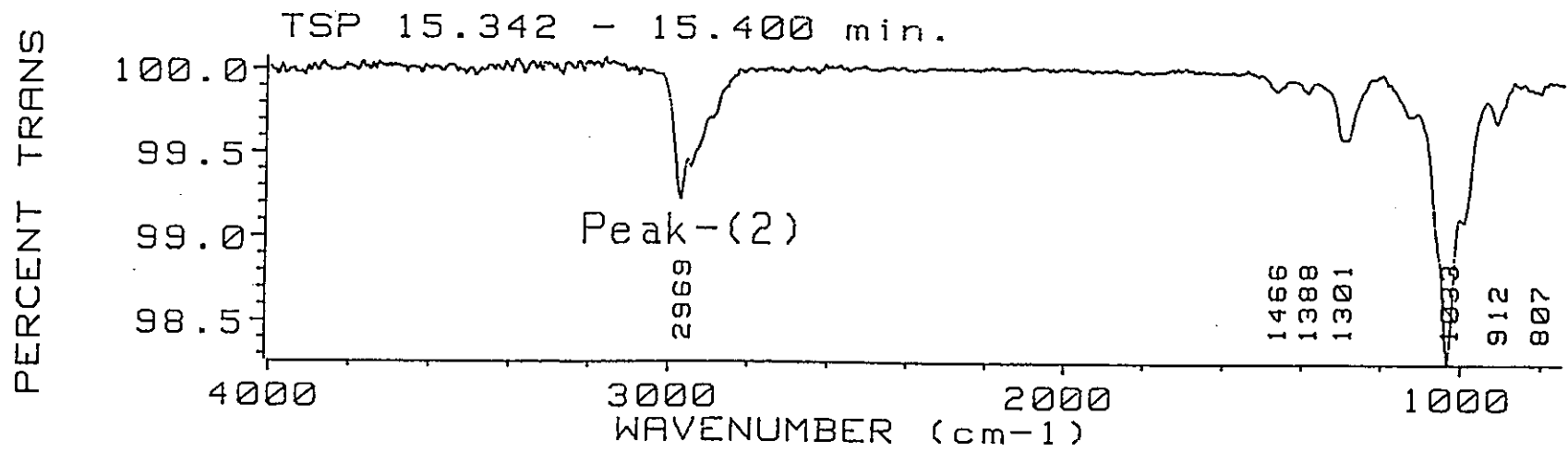


図-21 ピーク②のGC/FTIR測定結果 (赤外線吸収スペクトル)

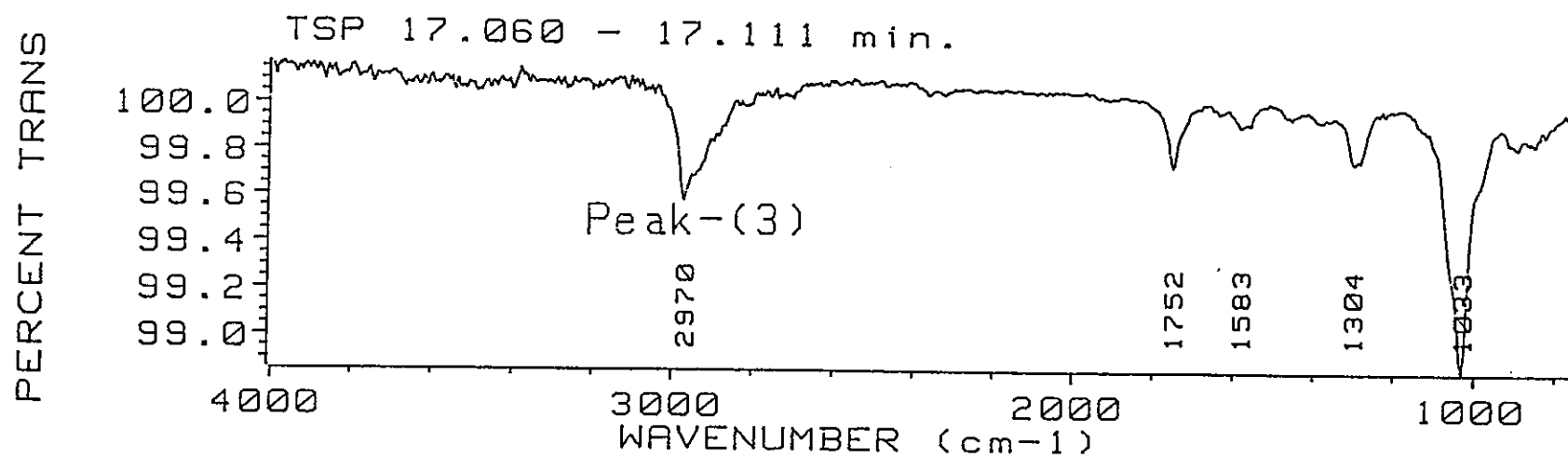


図-22 ピーク③のGC/FTIR測定結果 (赤外線吸収スペクトル)

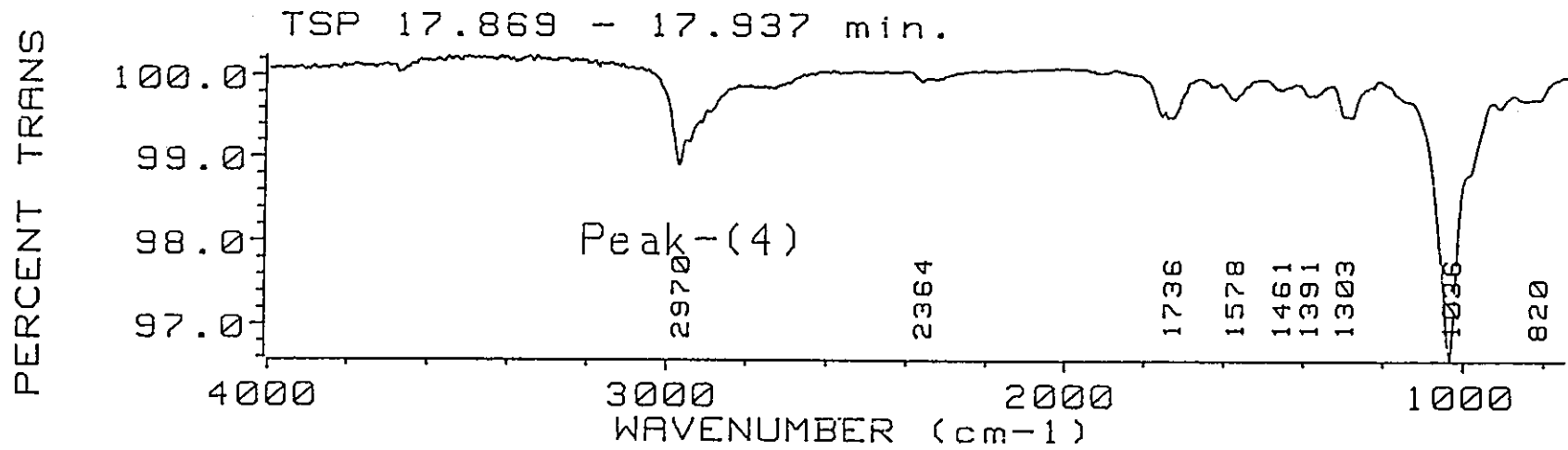


図-23 ピーク④のGC/FTIR測定結果 (赤外線吸収スペクトル)

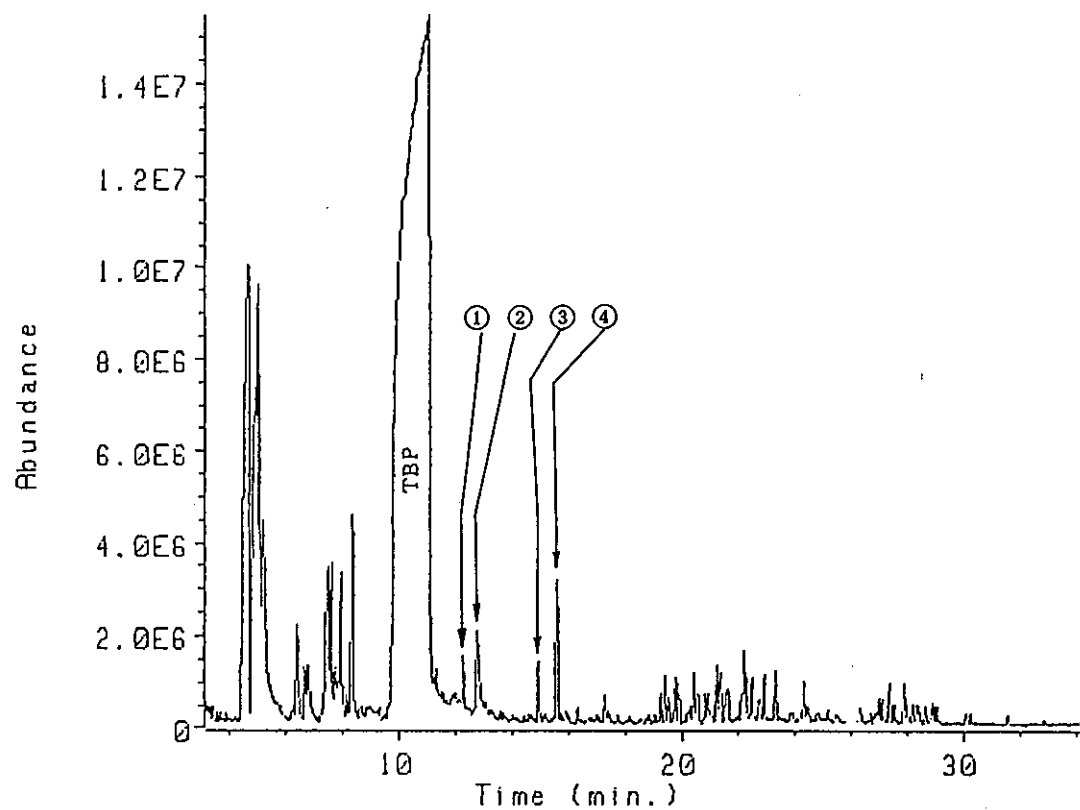


図-24 1 MGy γ 線照射溶媒のEI/GCMS測定結果 (トータルイオンクロマトグラム)

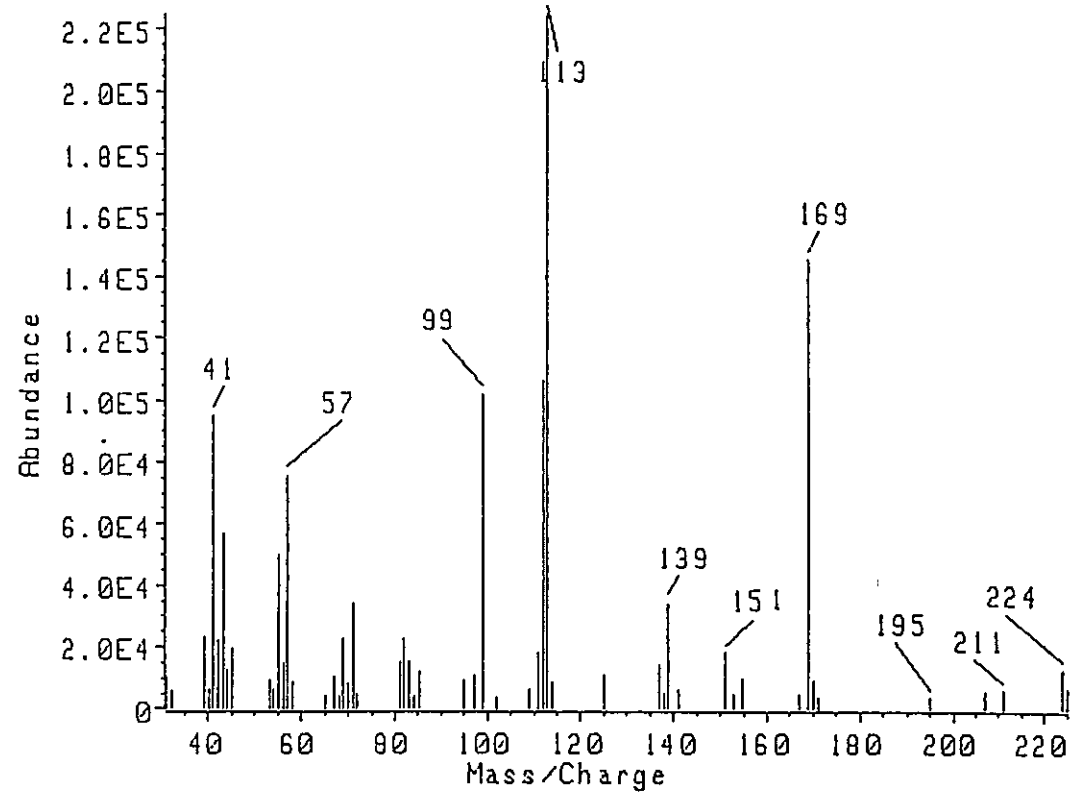


図-25 ピーク①のEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

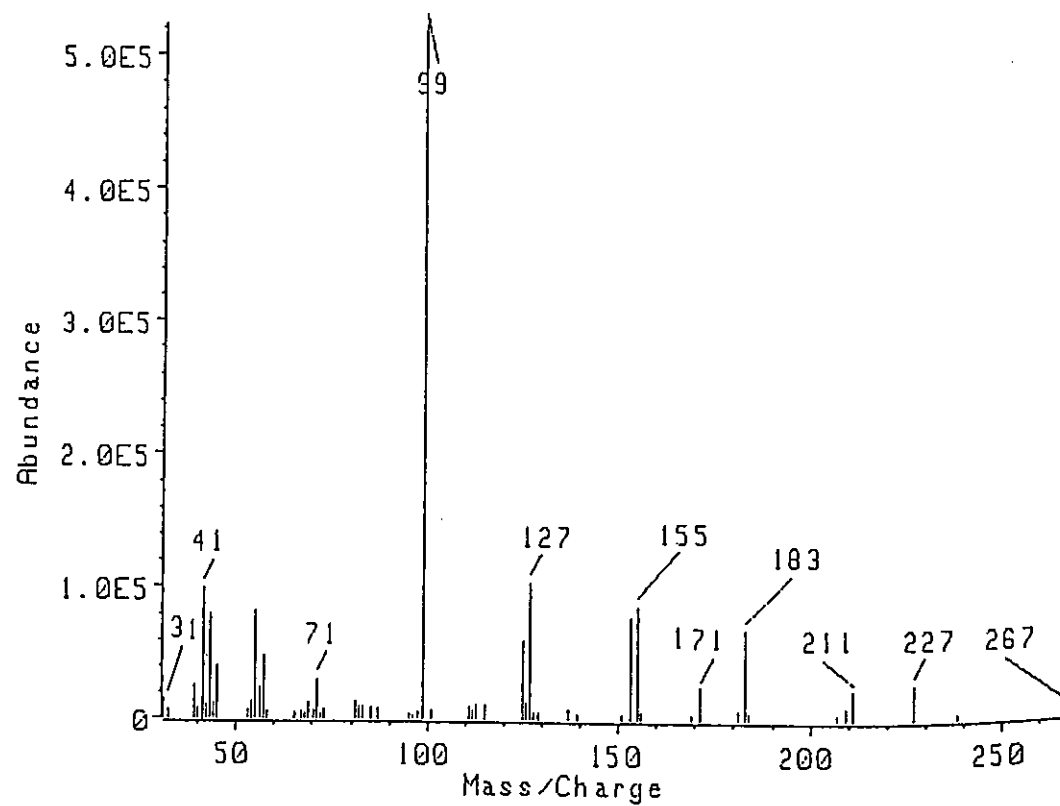


図-26 ピーク②のEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

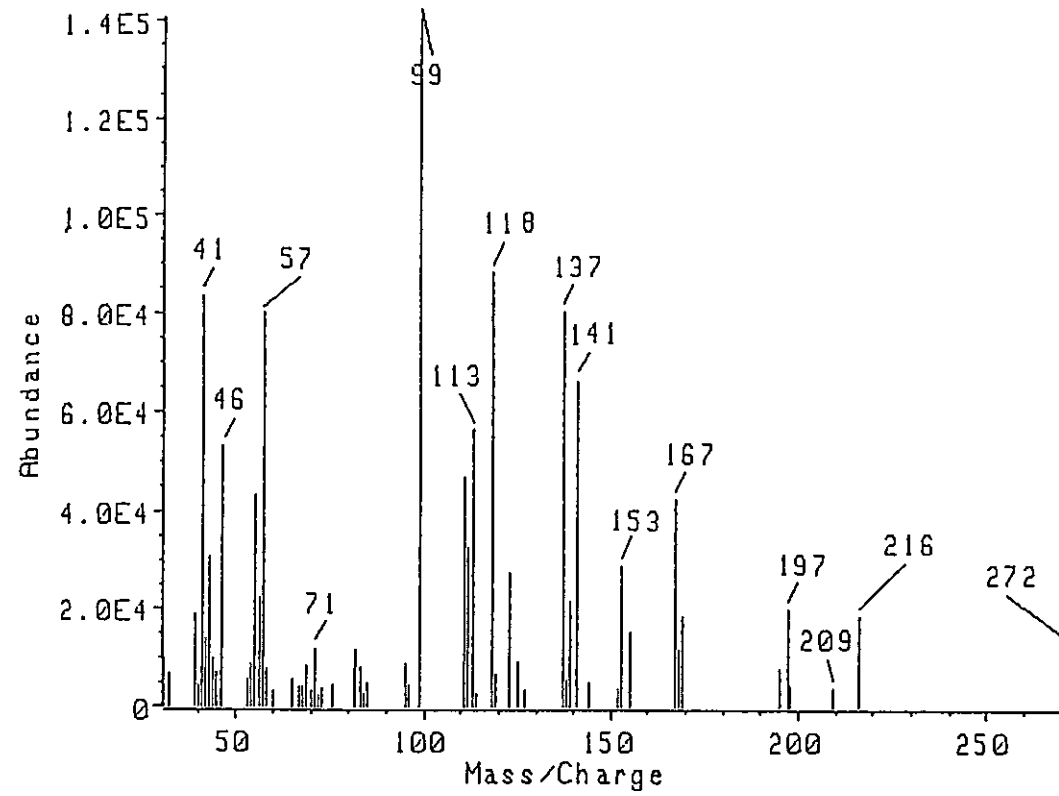


図-27 ピーク③のEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

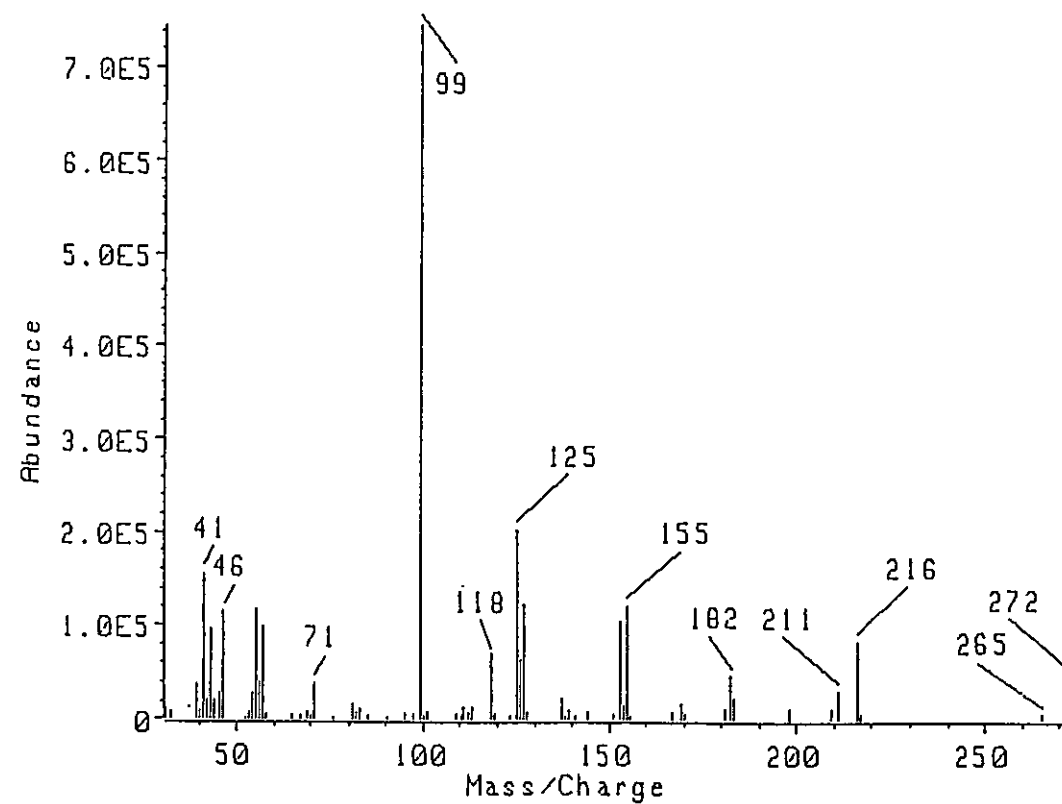


図-28 ピーク④のEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

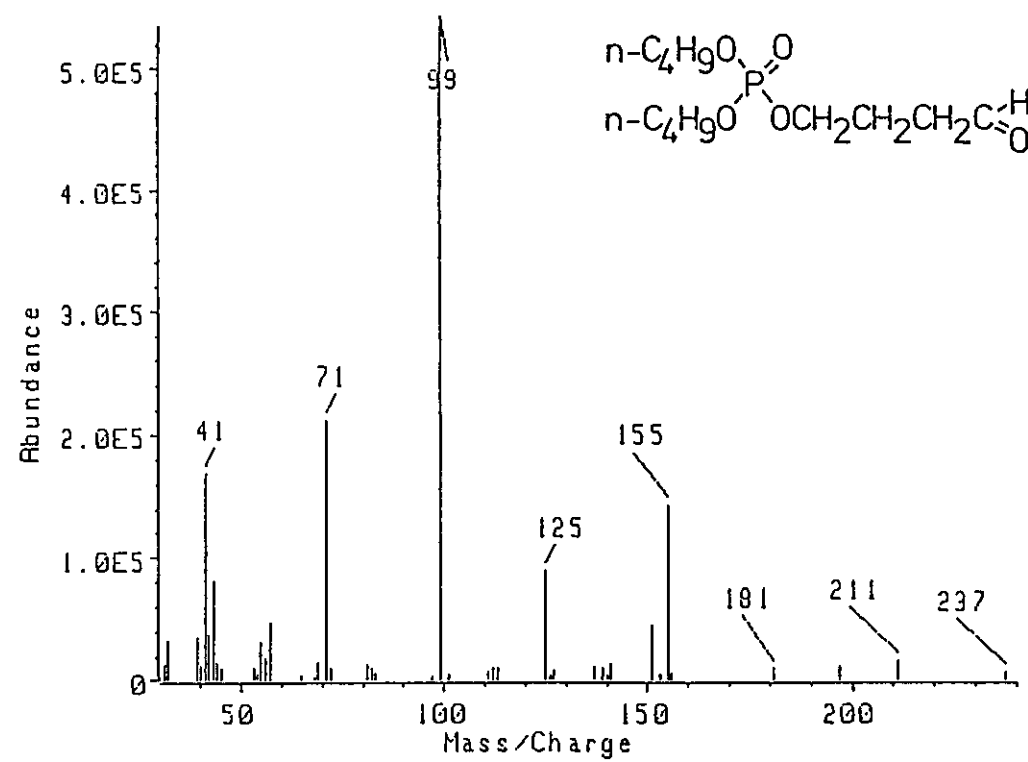


図-29 りん酸ジブチル4オキソブチルのEI/GCMS測定結果 (マススペクトル)

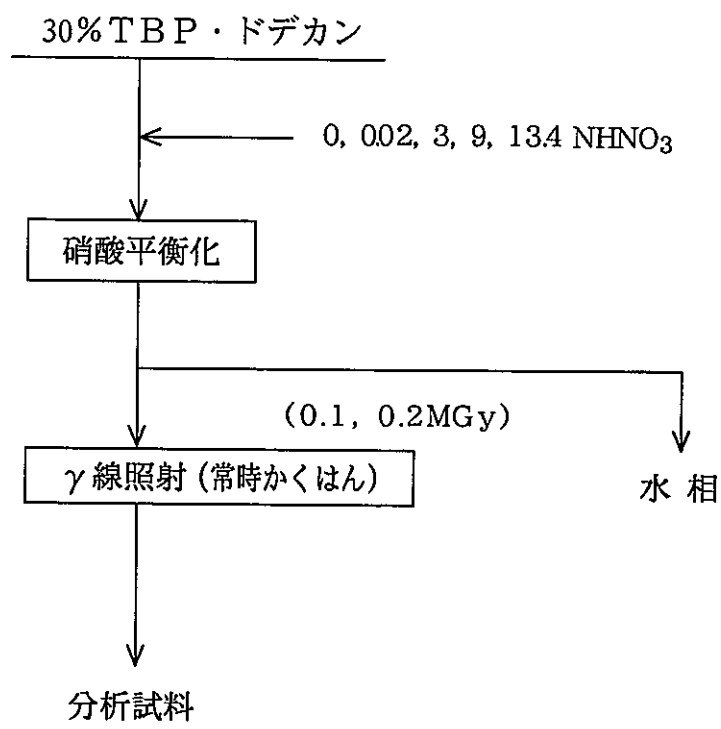


図-30 劣化溶媒の調製フロー(2)

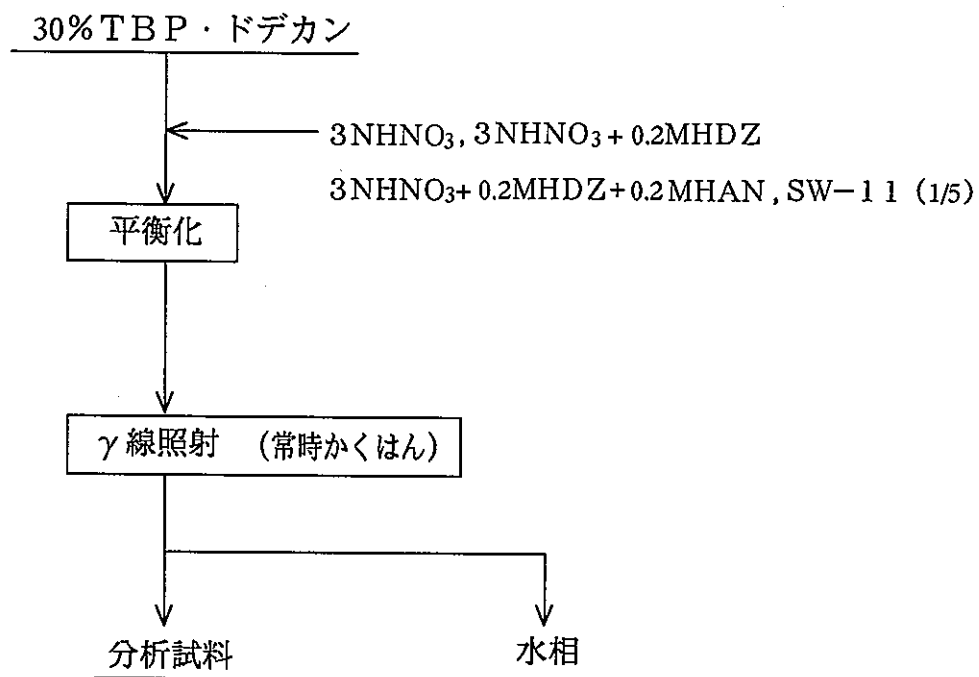


図-31 劣化溶媒の調製フロー(3)

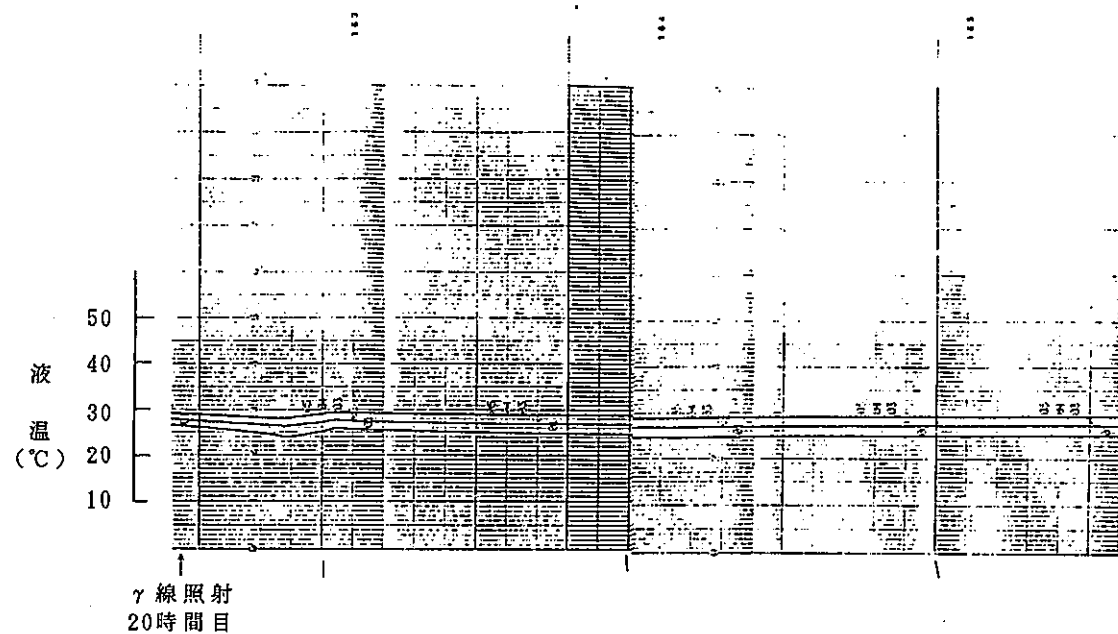
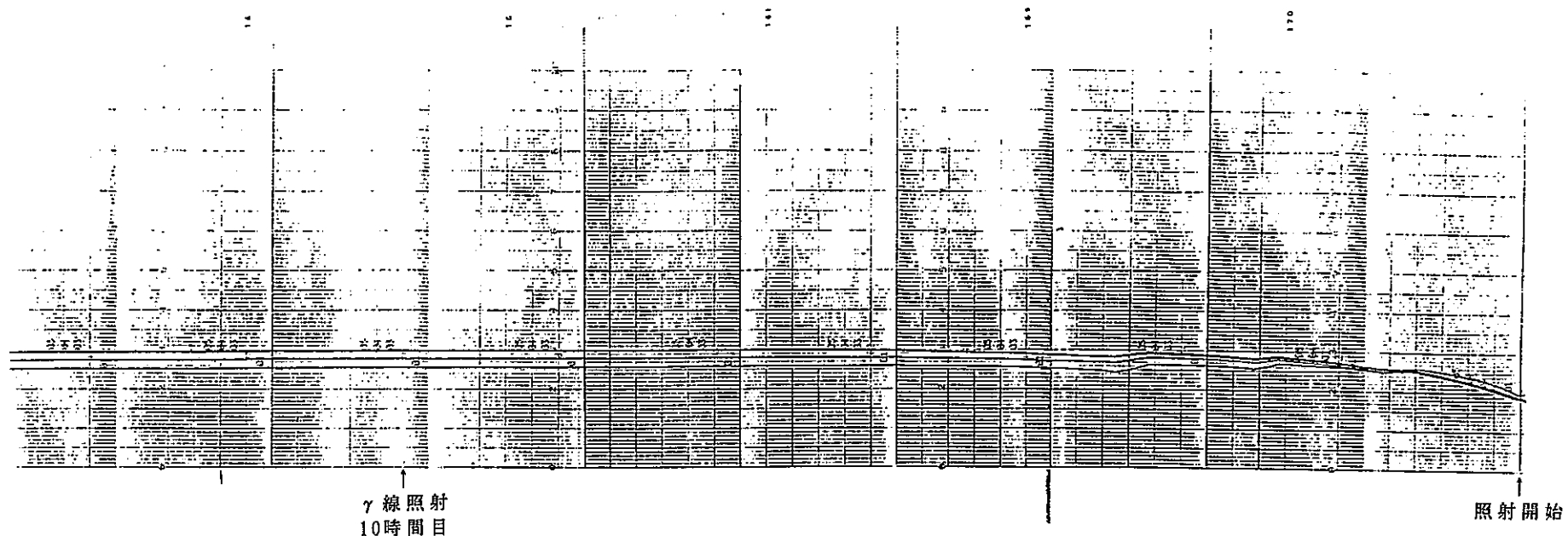


図-32 γ線照射中の液温の変化
($2.6 \times 10^2 \text{ c/kg} \cdot \text{h}$ で20時間照射)

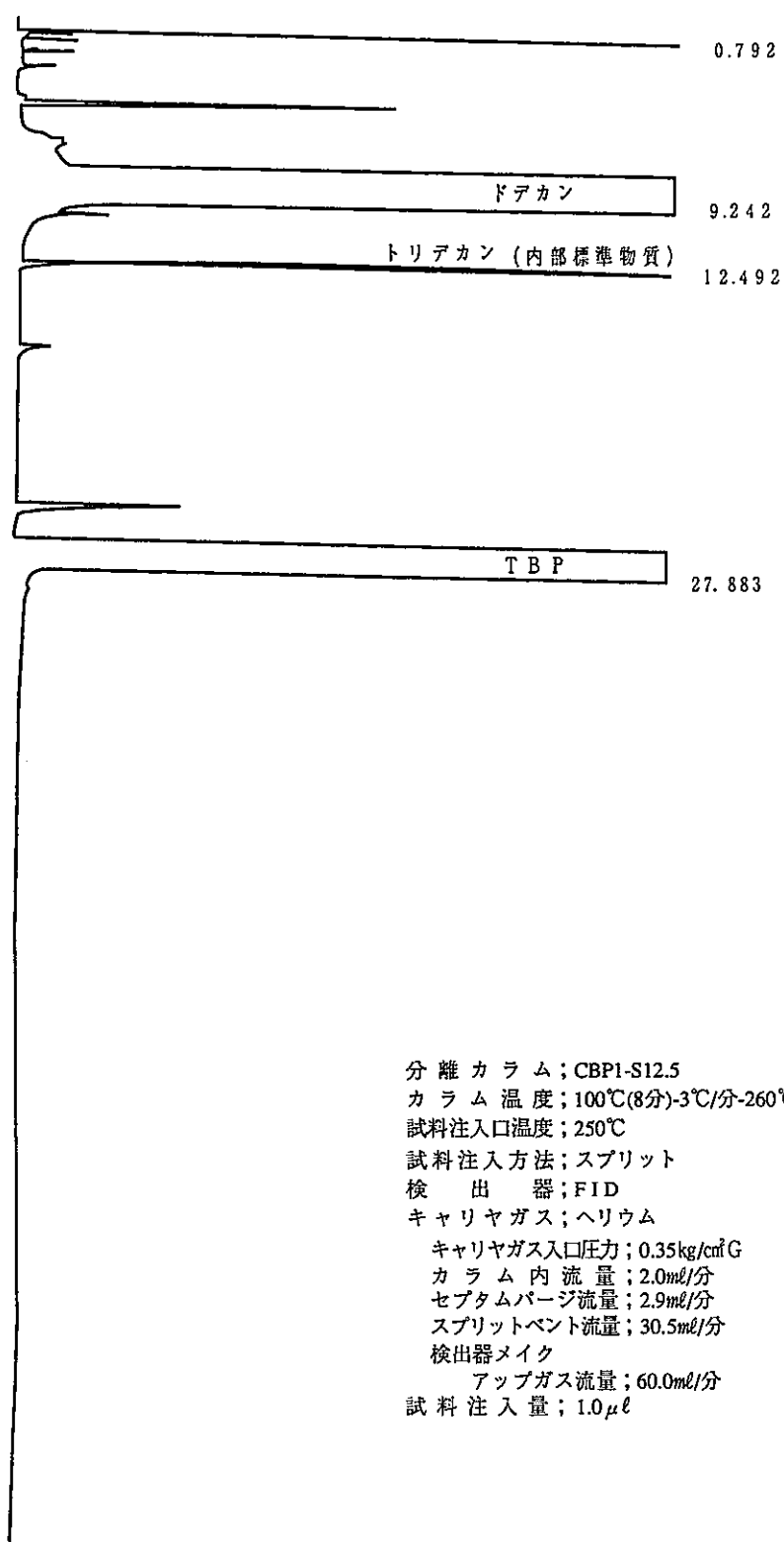


図-33 未照射溶媒（アルカリ洗浄前）のガスクロマトグラム

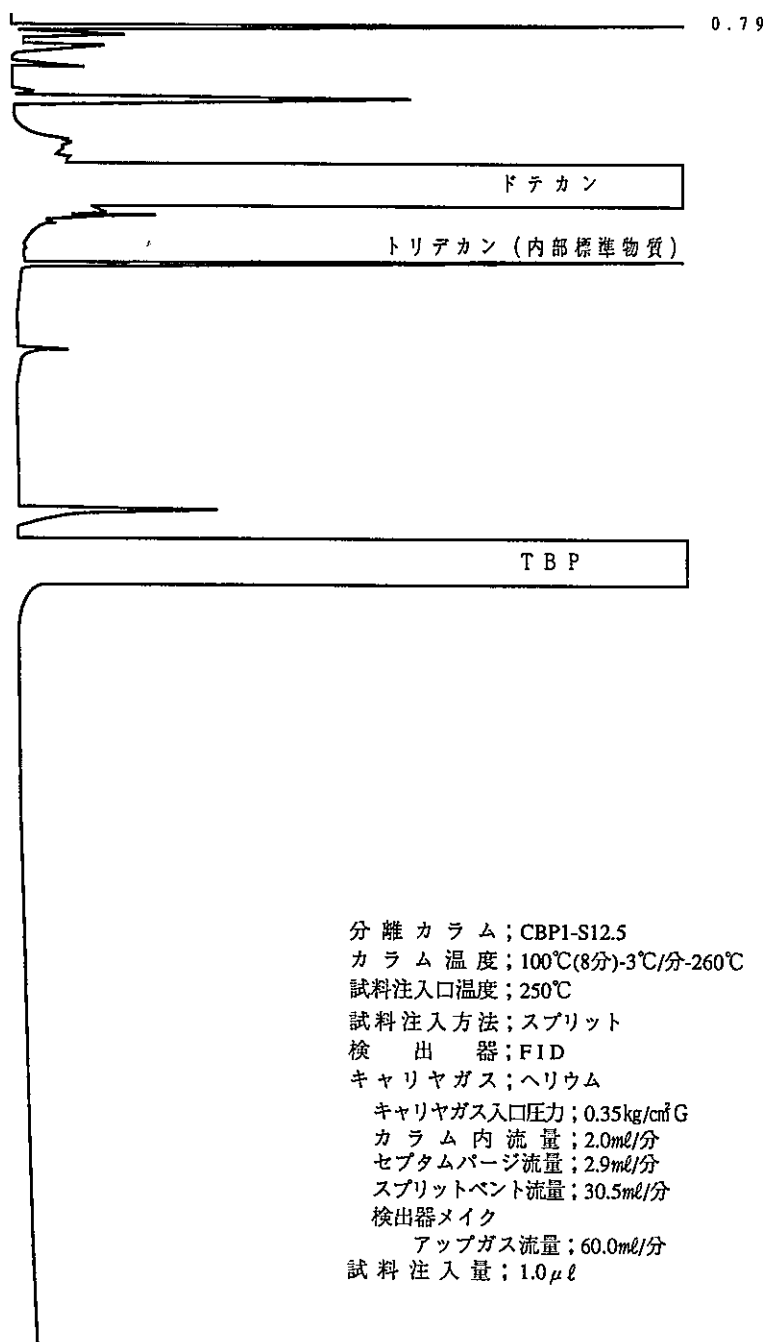


図-34 未照射溶媒（アルカリ洗浄後）のガスクロマトグラム

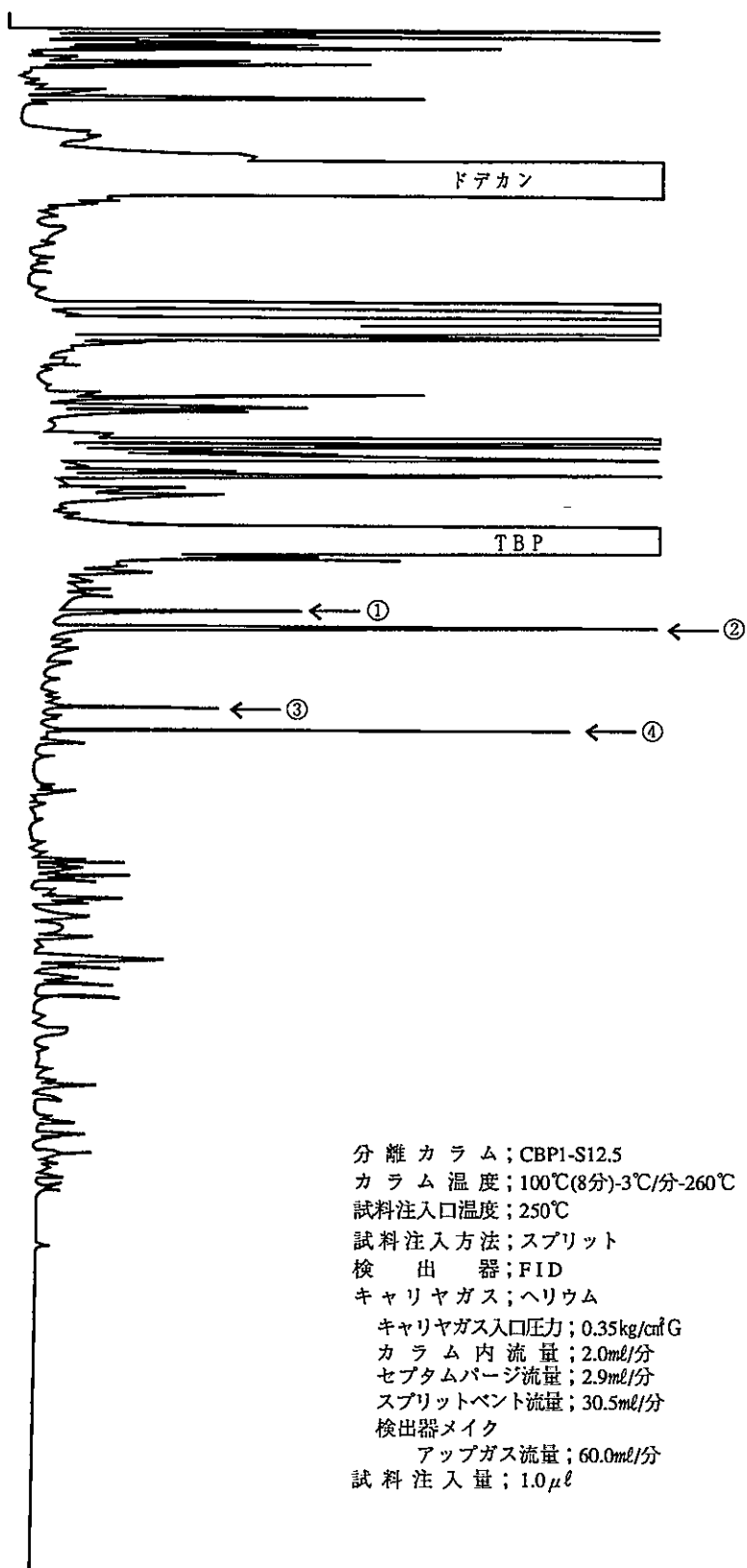
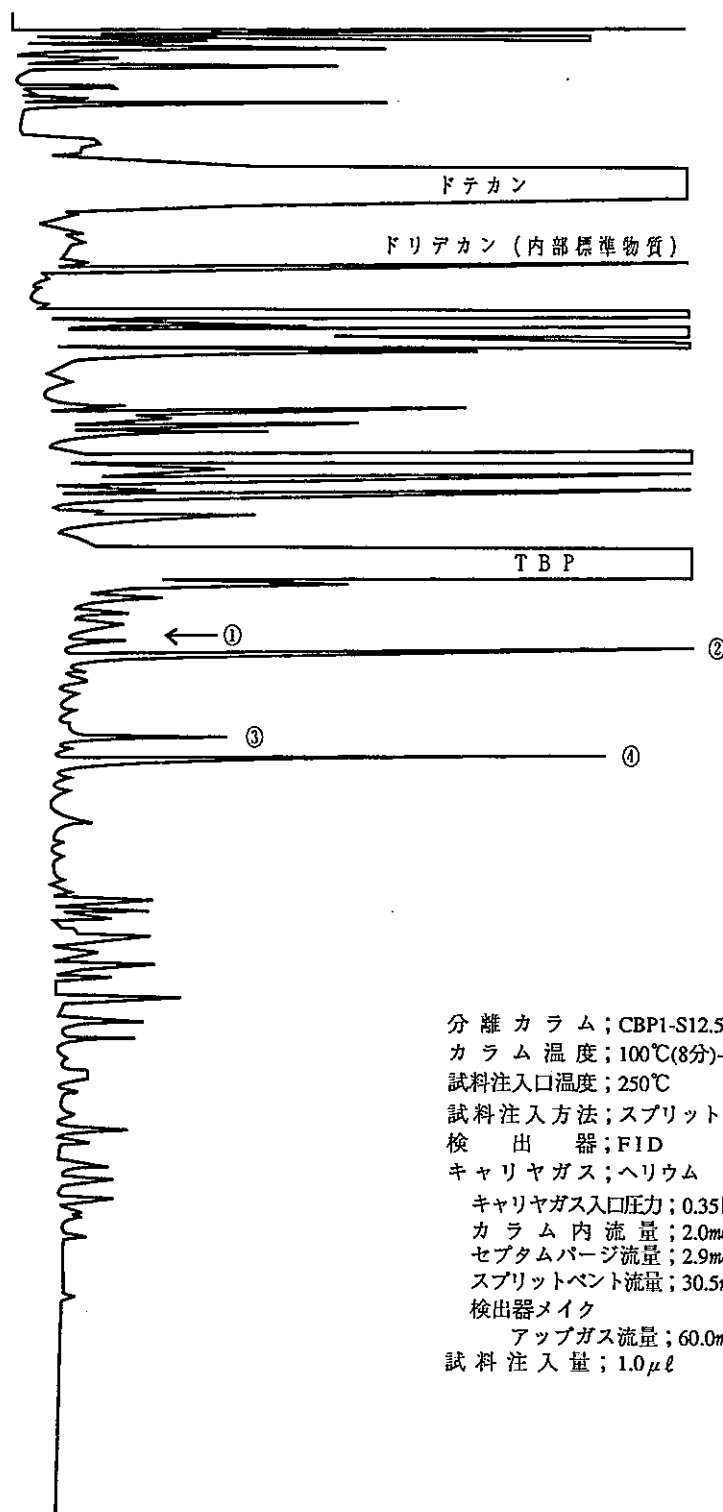


図-35 0.5MGy γ線照射溶媒（アルカリ洗浄前）のガスクロマトグラム



分離カラム; CBP1-S12.5
 カラム温度; 100℃(8分)-3℃/分-260℃
 試料注入口温度; 250℃
 試料注入方法; スプリット
 検出器; FID
 キャリヤガス; ヘリウム
 キャリヤガス入口圧力; 0.35 kg/cm² G
 カラム内流量; 2.0 ml/分
 セブタムバージ流量; 2.9 ml/分
 スプリットベント流量; 30.5 ml/分
 検出器メイク
 アップガス流量; 60.0 ml/分
 試料注入量; 1.0 μ l

図-36 0.5MGy γ 線照射溶媒（アルカリ洗浄後）のガスクロマトグラム

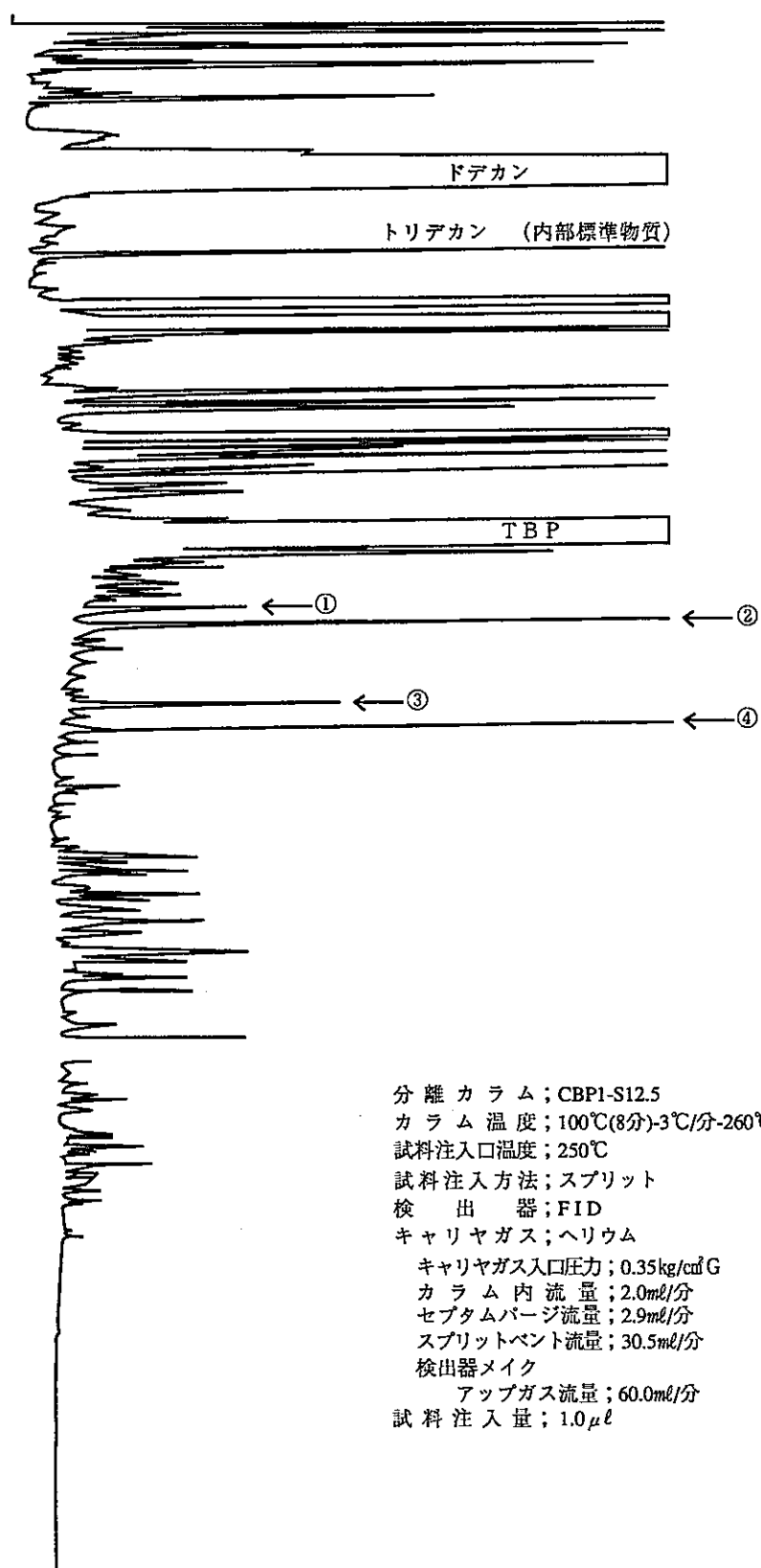


図-37 1 MGy γ 線照射溶媒（アルカリ洗浄前）のガスクロマトグラム

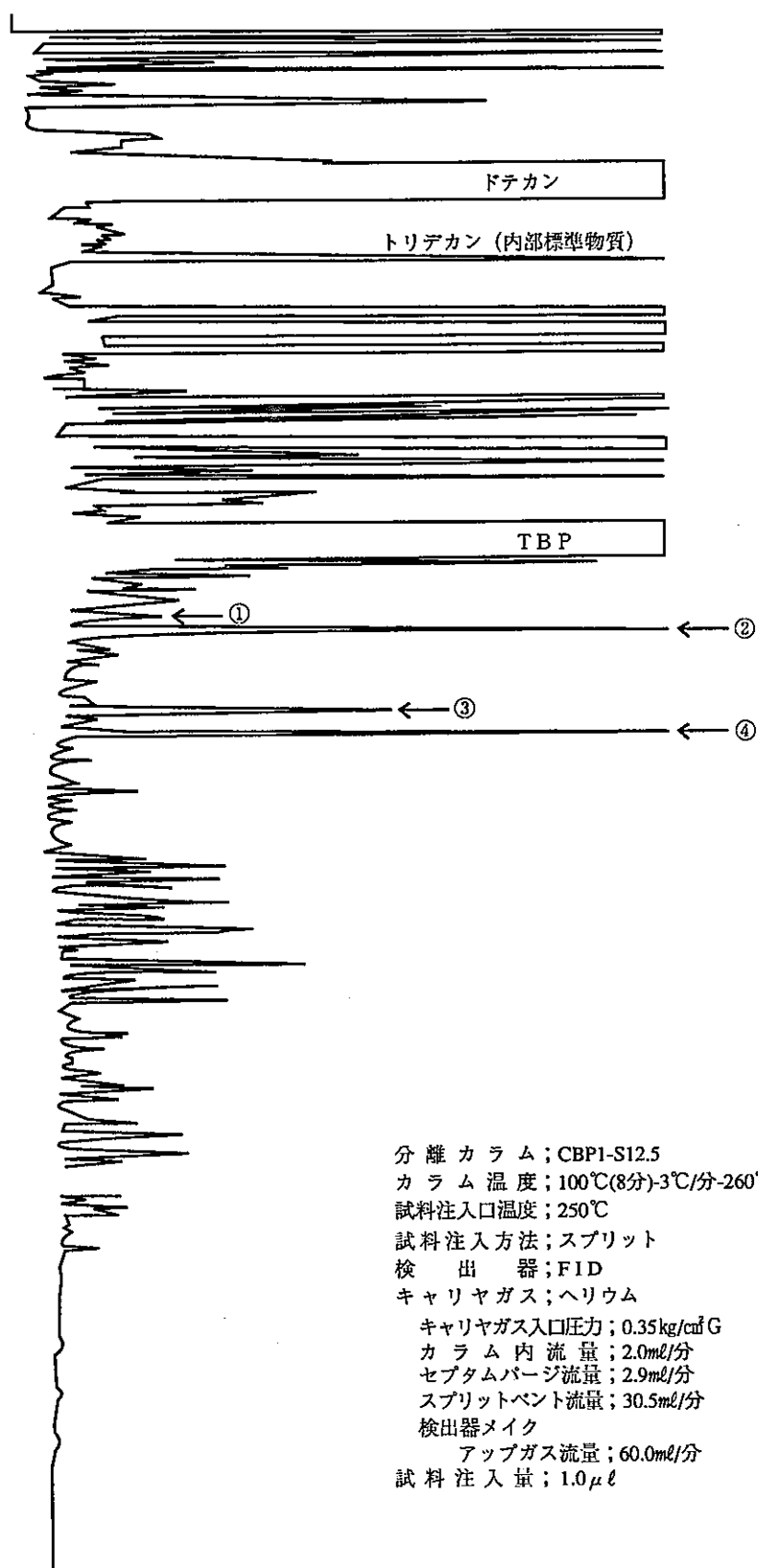


図-38 1 MGy γ 線照射溶媒（アルカリ洗浄後）のガスクロマトグラム

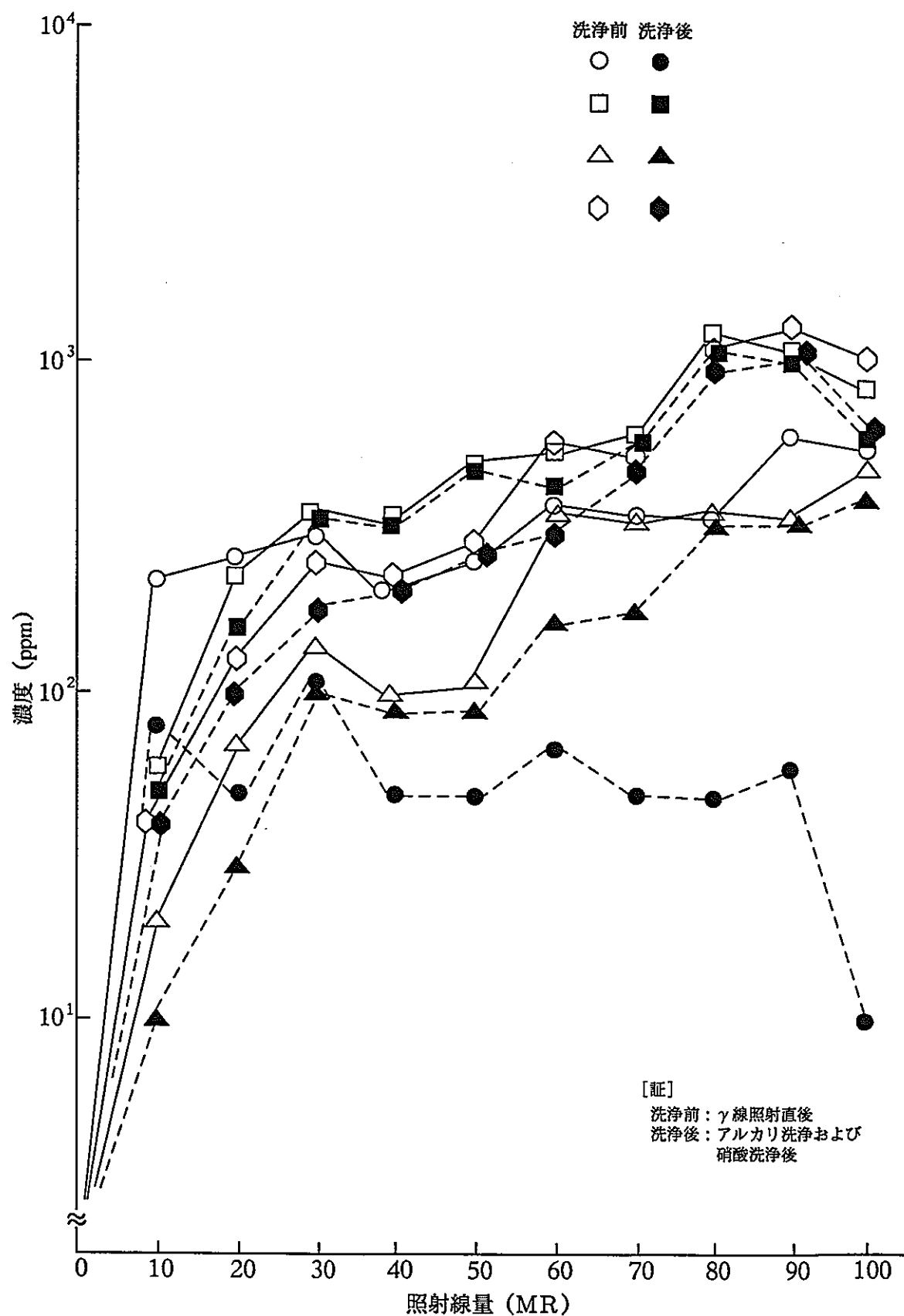


図-39 TBP劣化物の生成量と照射線量との関係

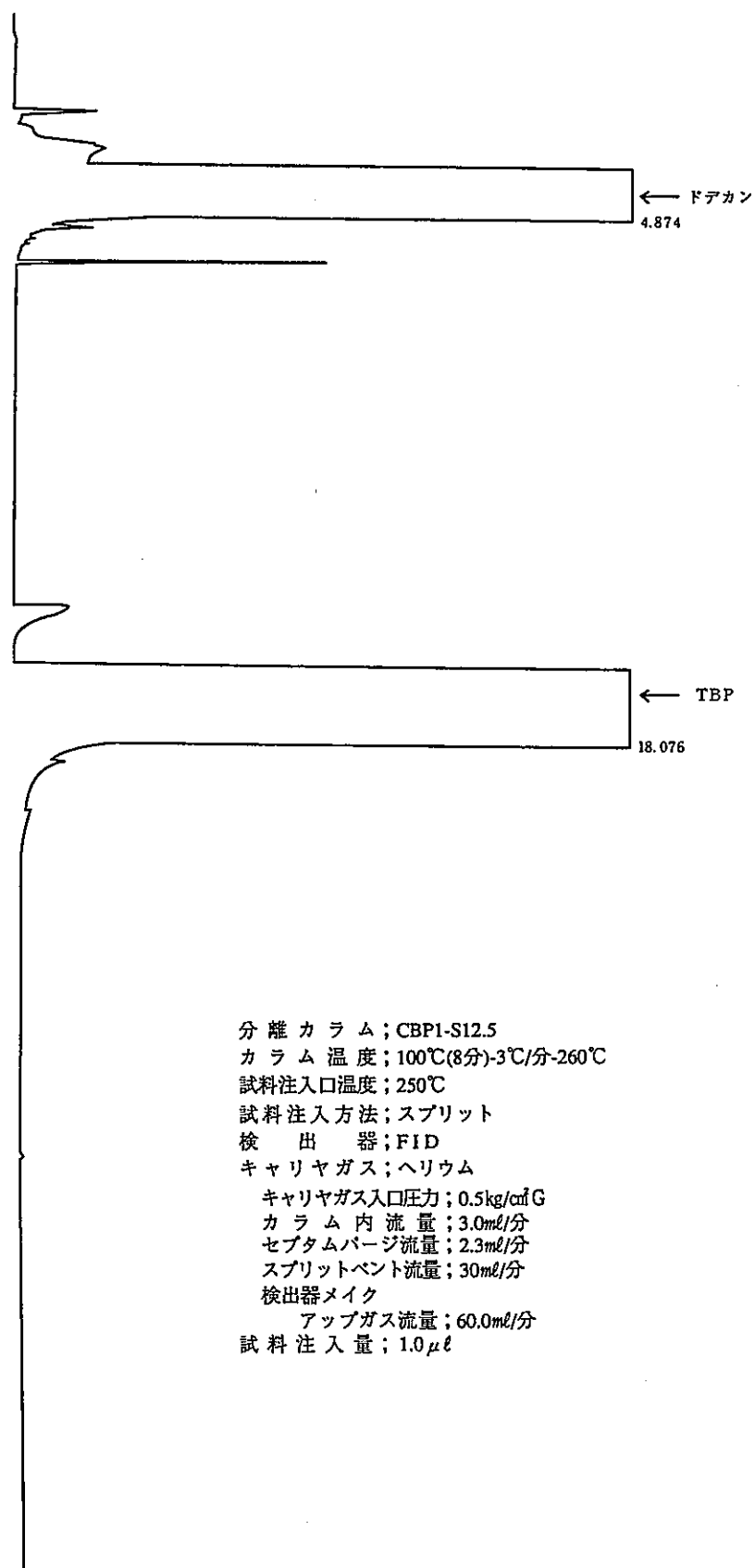


図-40 未照射TBP・ドデカン(HNO₃振とうなし)のガスクロマトグラム

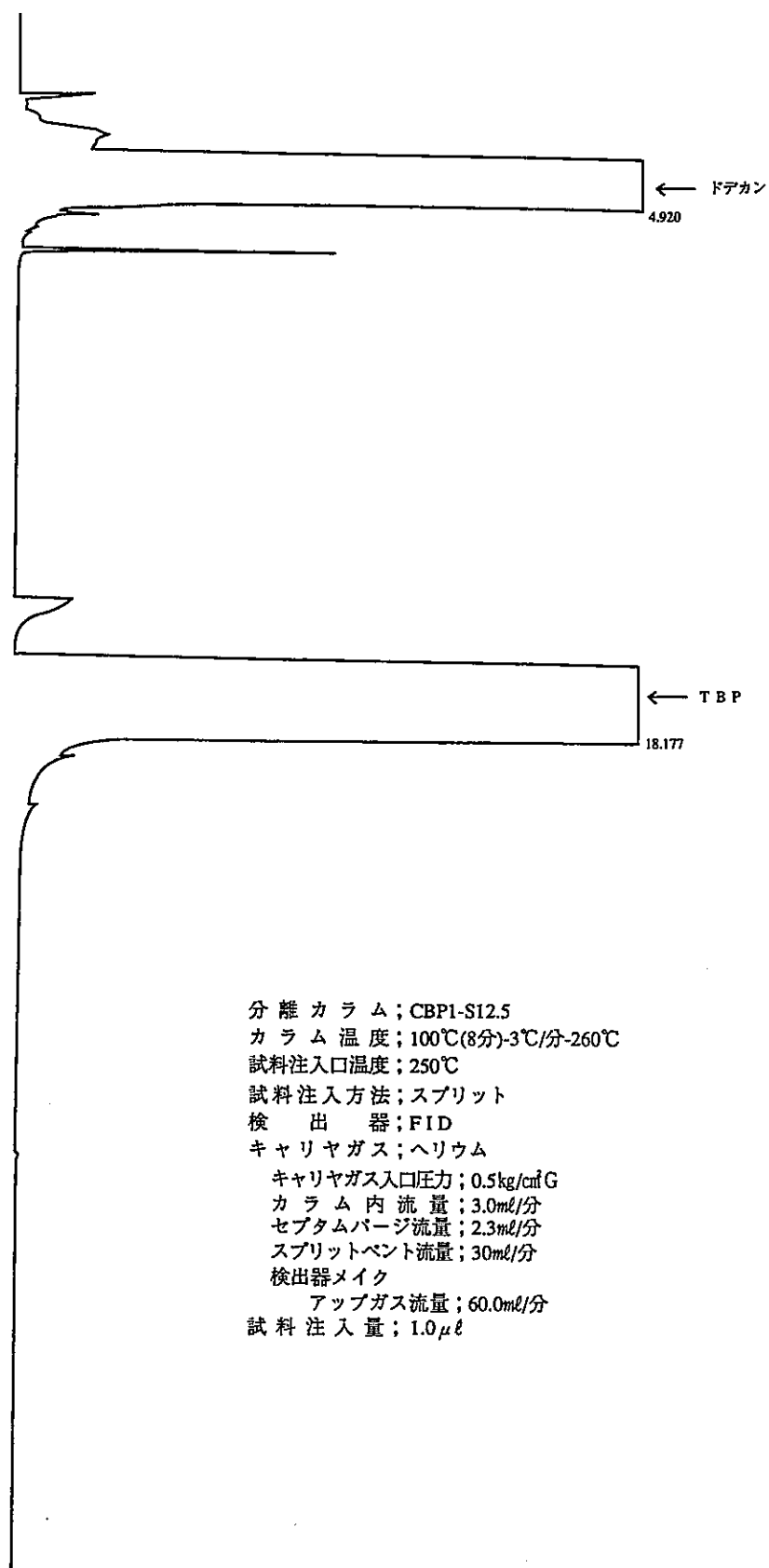


図-41 未照射TBP・ドデカン(0.02N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

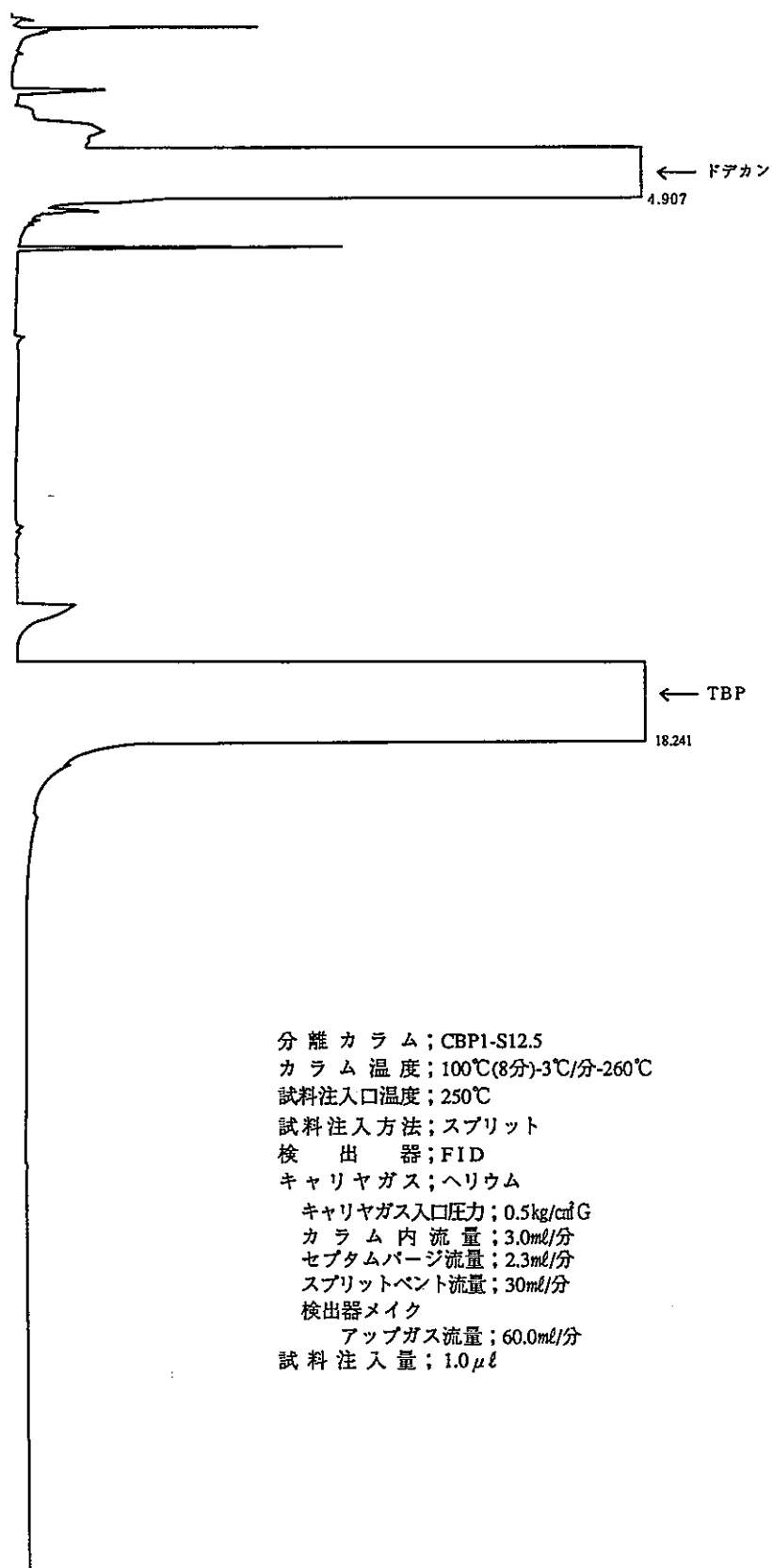


図-42 未照射TBP・ドデカン(3N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

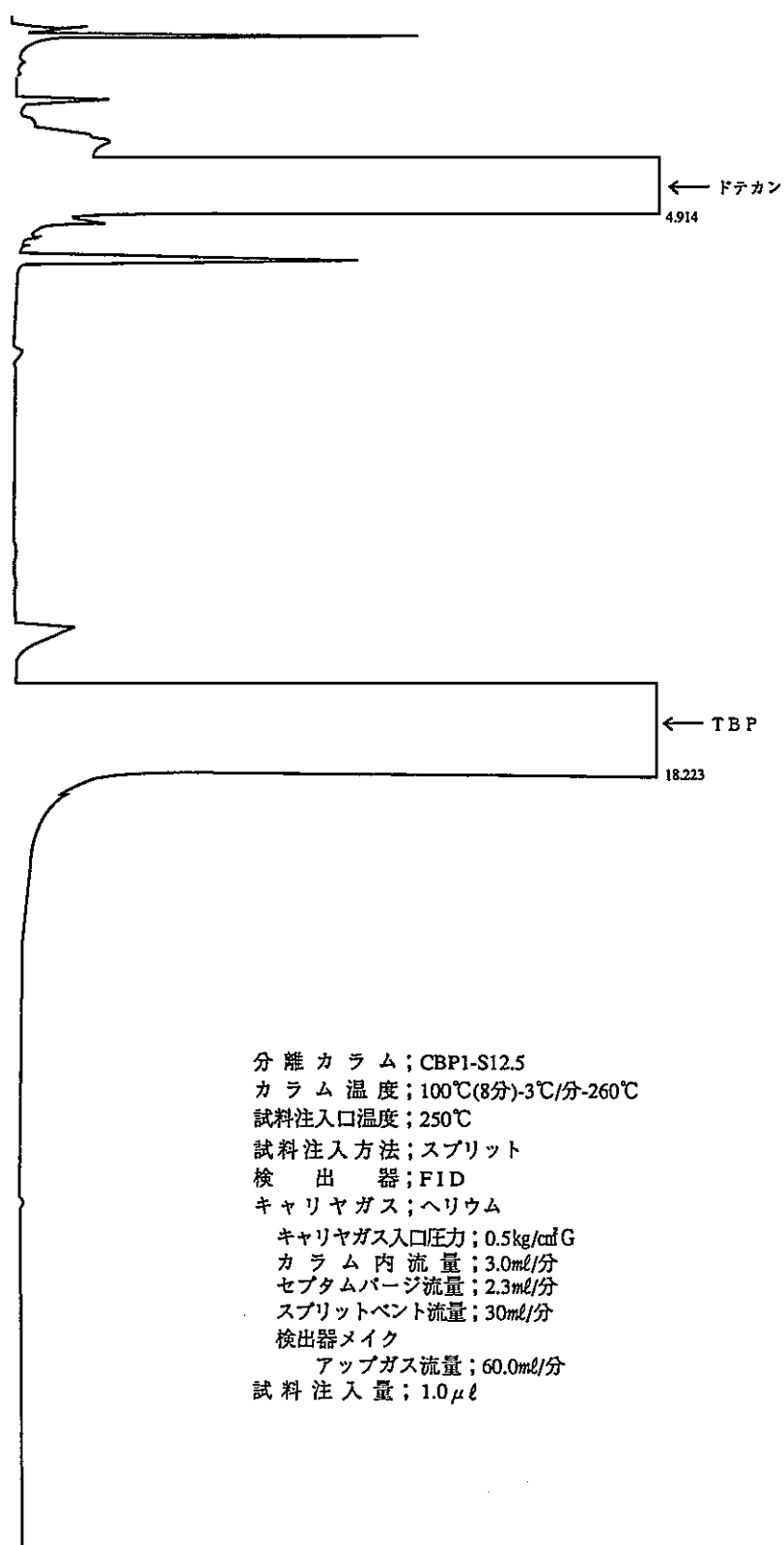


図-43 未照射TBP・ドデカン(9N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

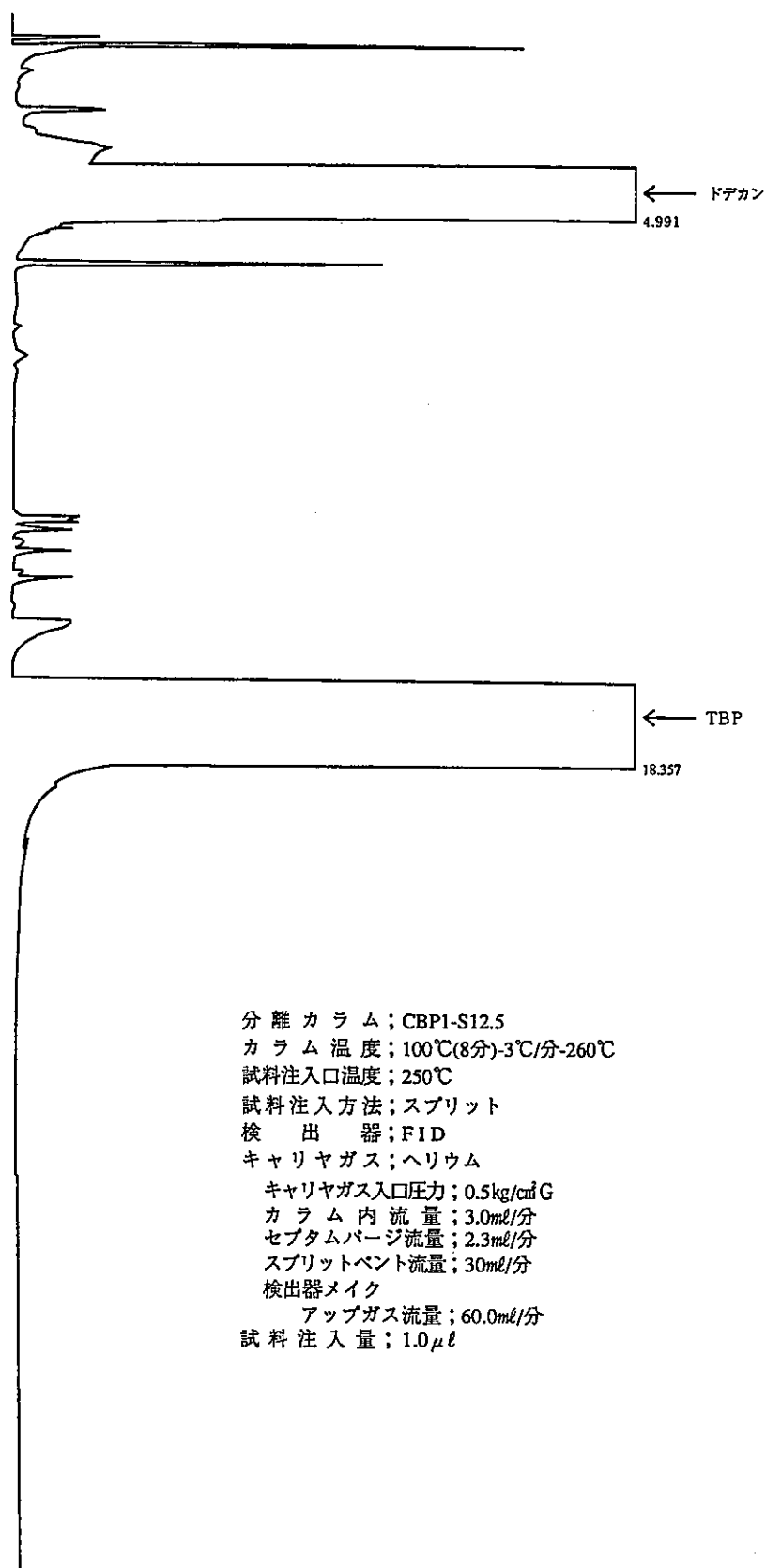


図-44 未照射TBP・ドデカン(13.4N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

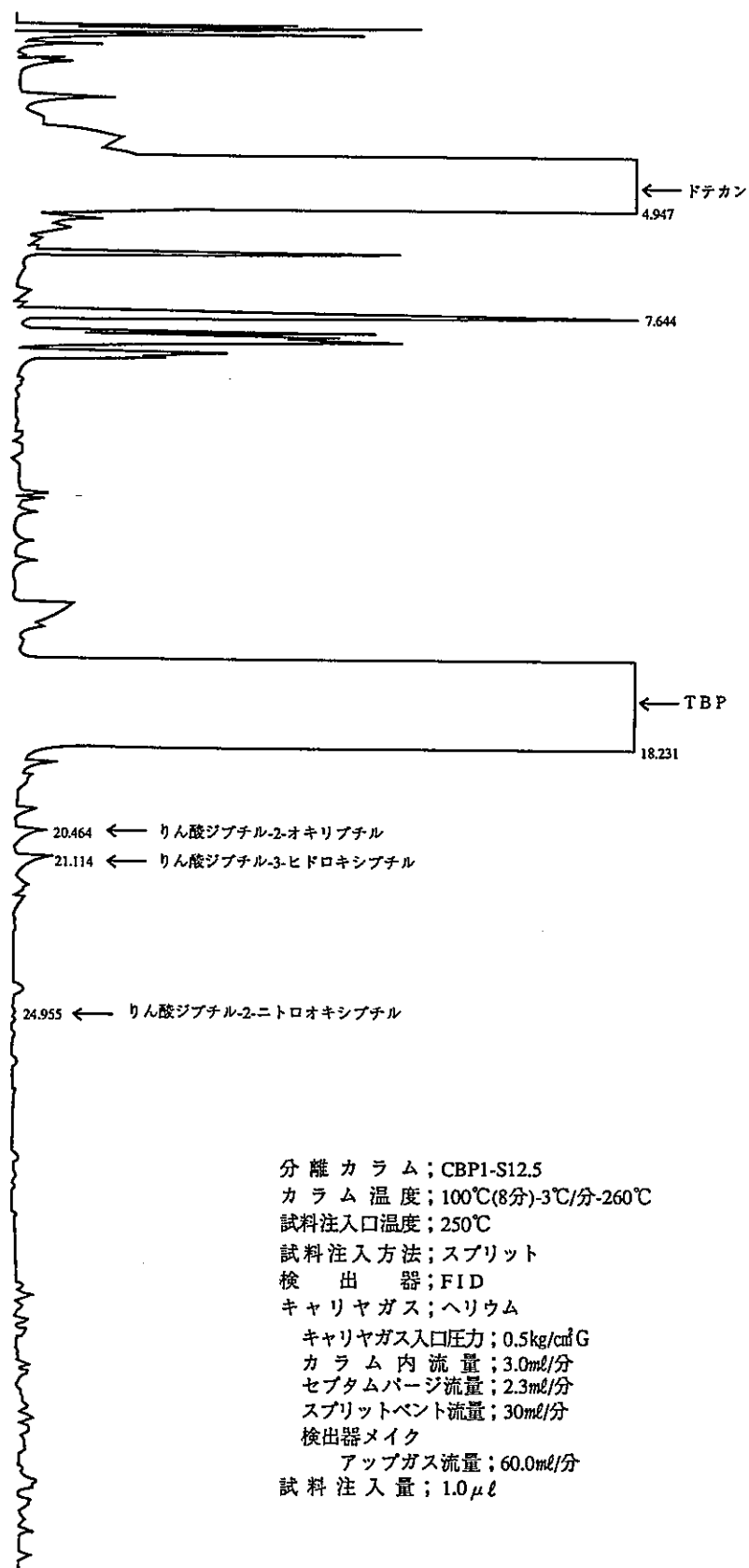


図-45 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ で γ 線照射した TBP・ドデカン (HNO_3 振とうなし) のガスクロマトグラム

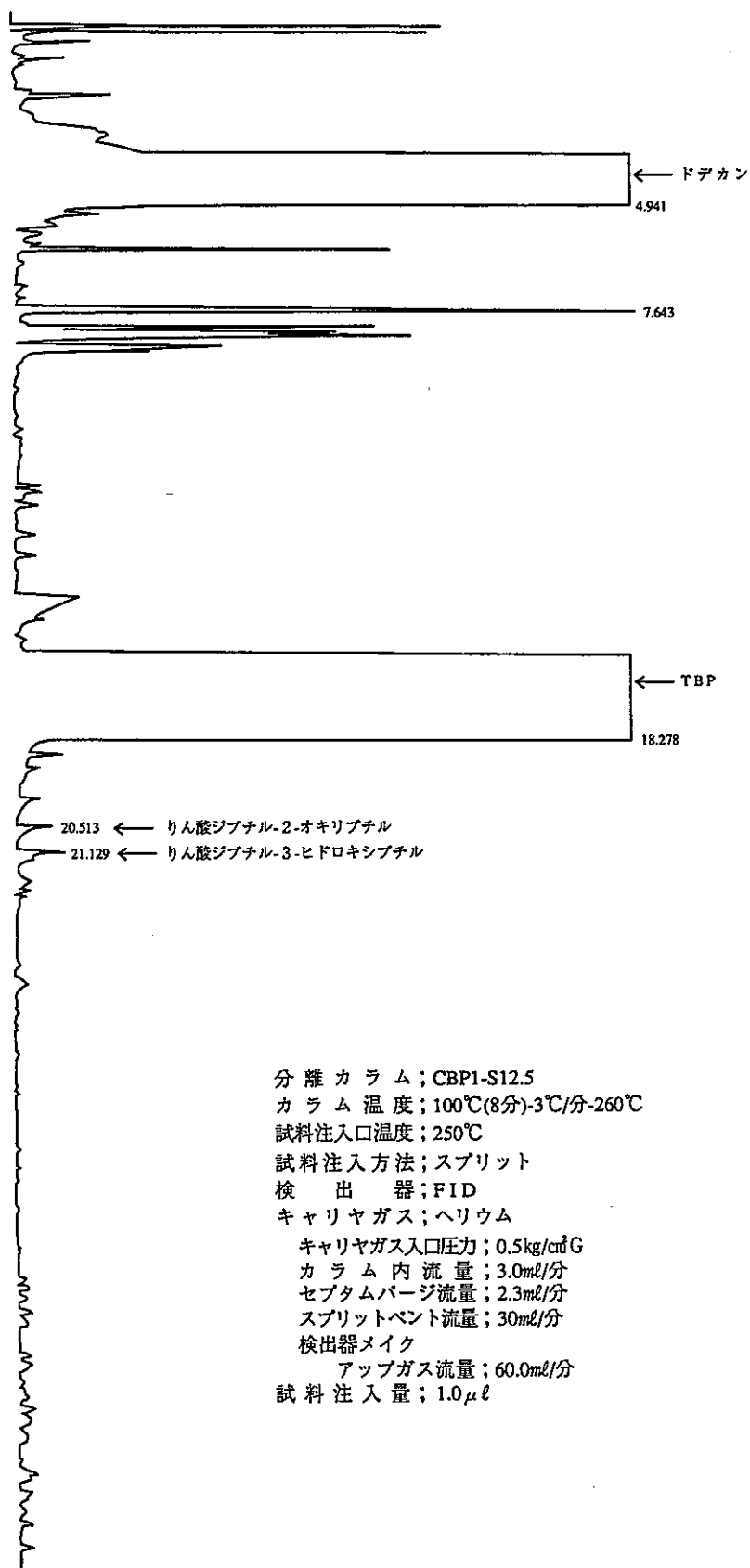


図-46 1×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(0.02N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

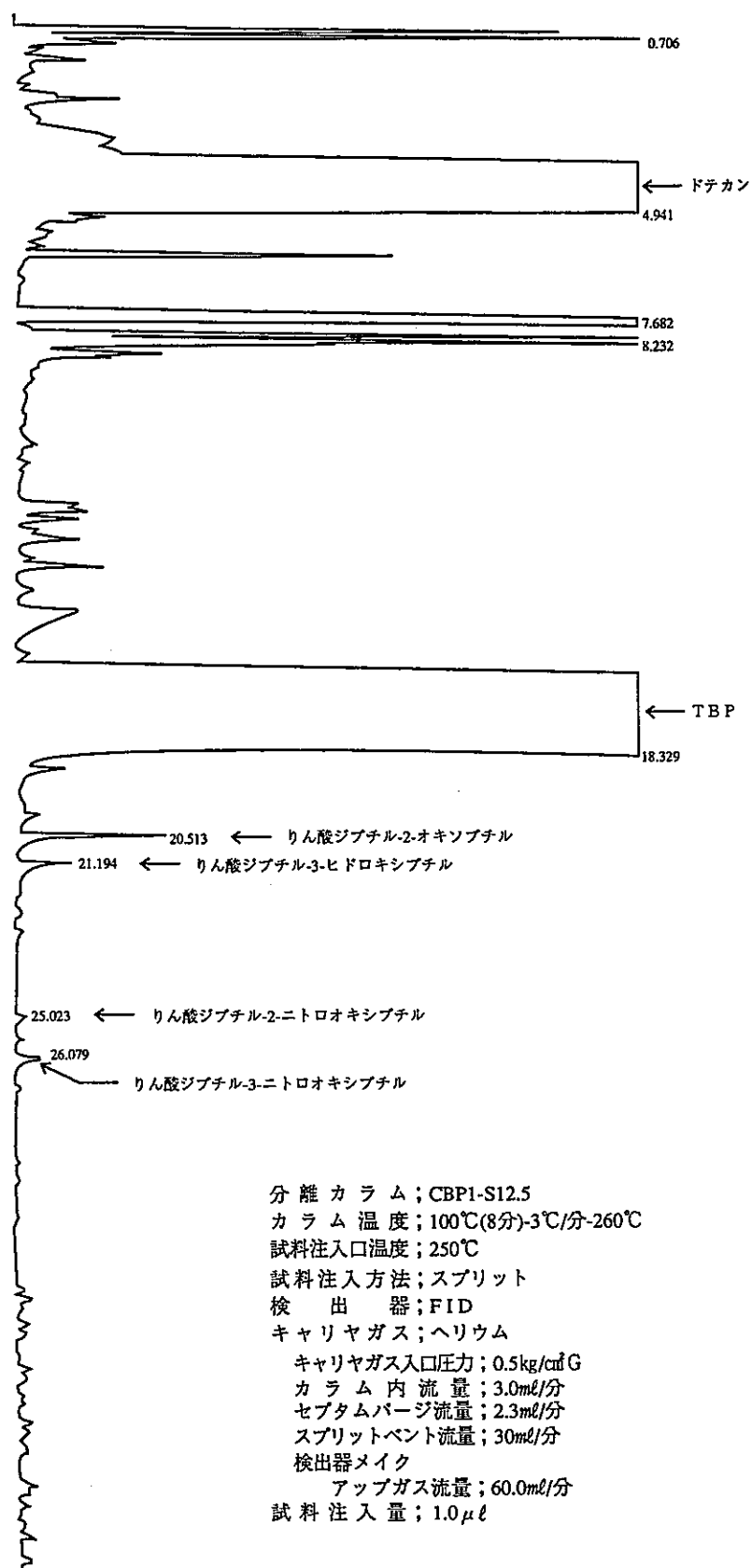


図-47 1×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(3N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

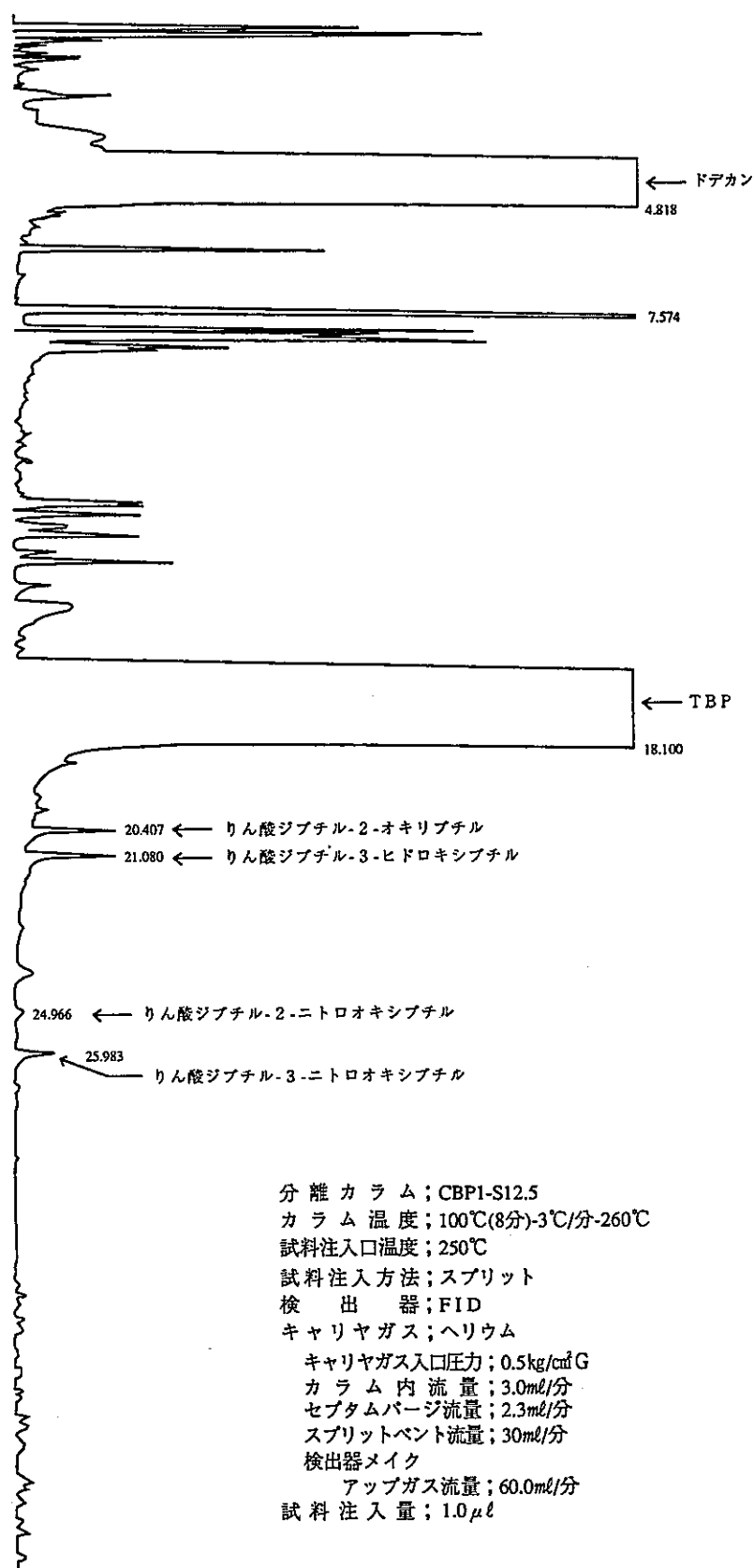


図-48 1×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(9N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

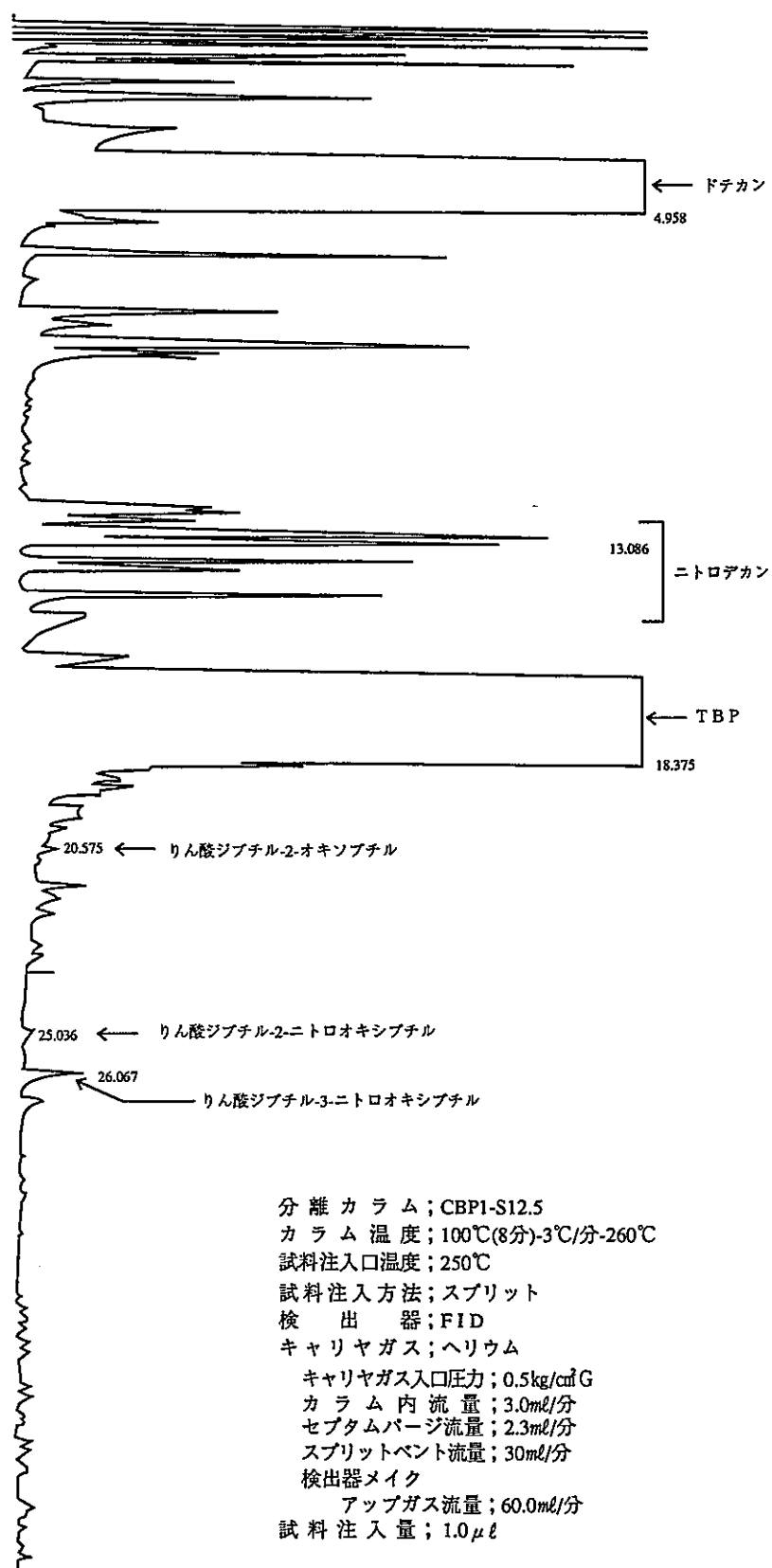


図-49 1×10^5 Gy で γ 線照射した TBP・ドデカン (13.4N HNO₃ と振とうした溶媒) のガスクロマトグラム

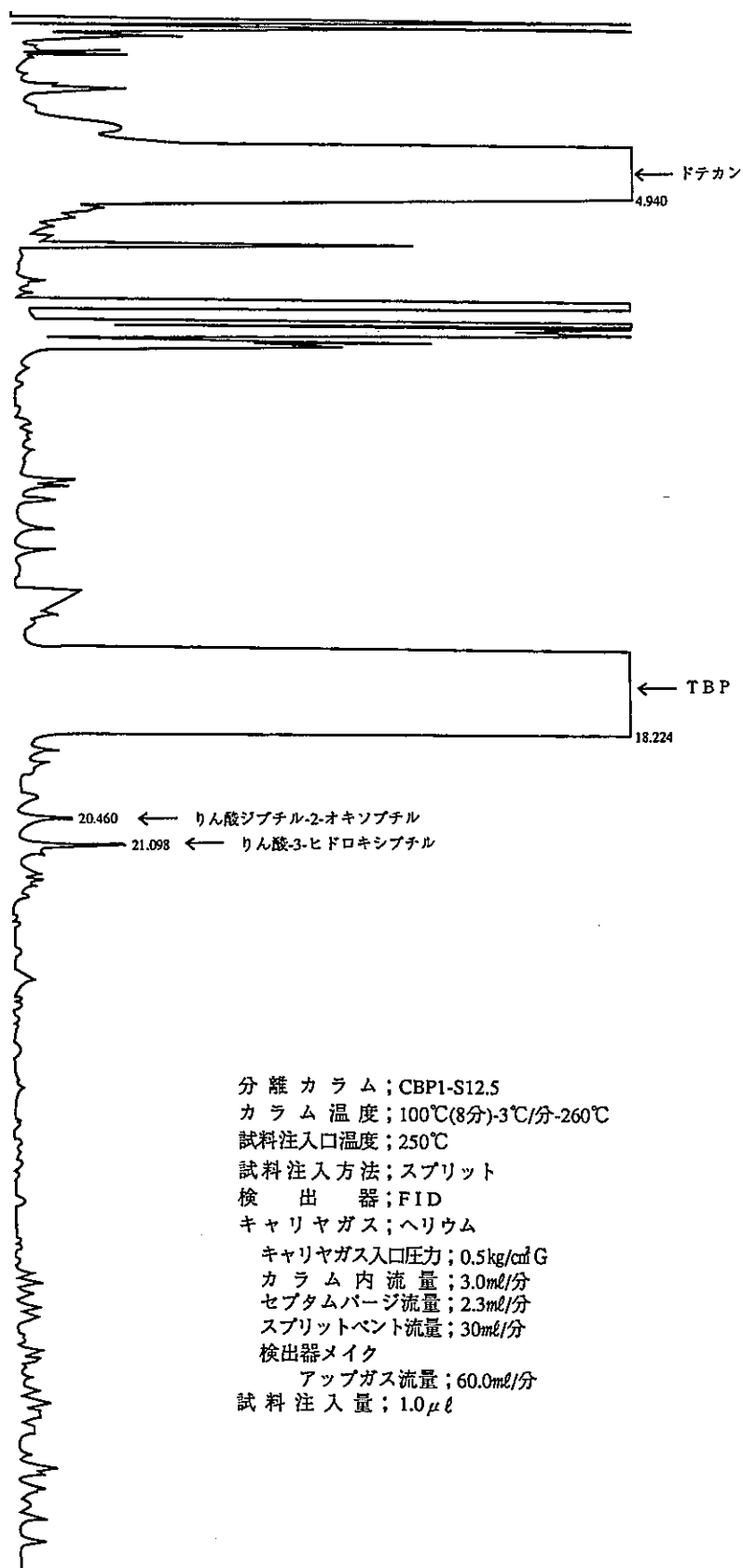


図-50 2×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(HNO₃振とうなし)のガスクロマトグラム

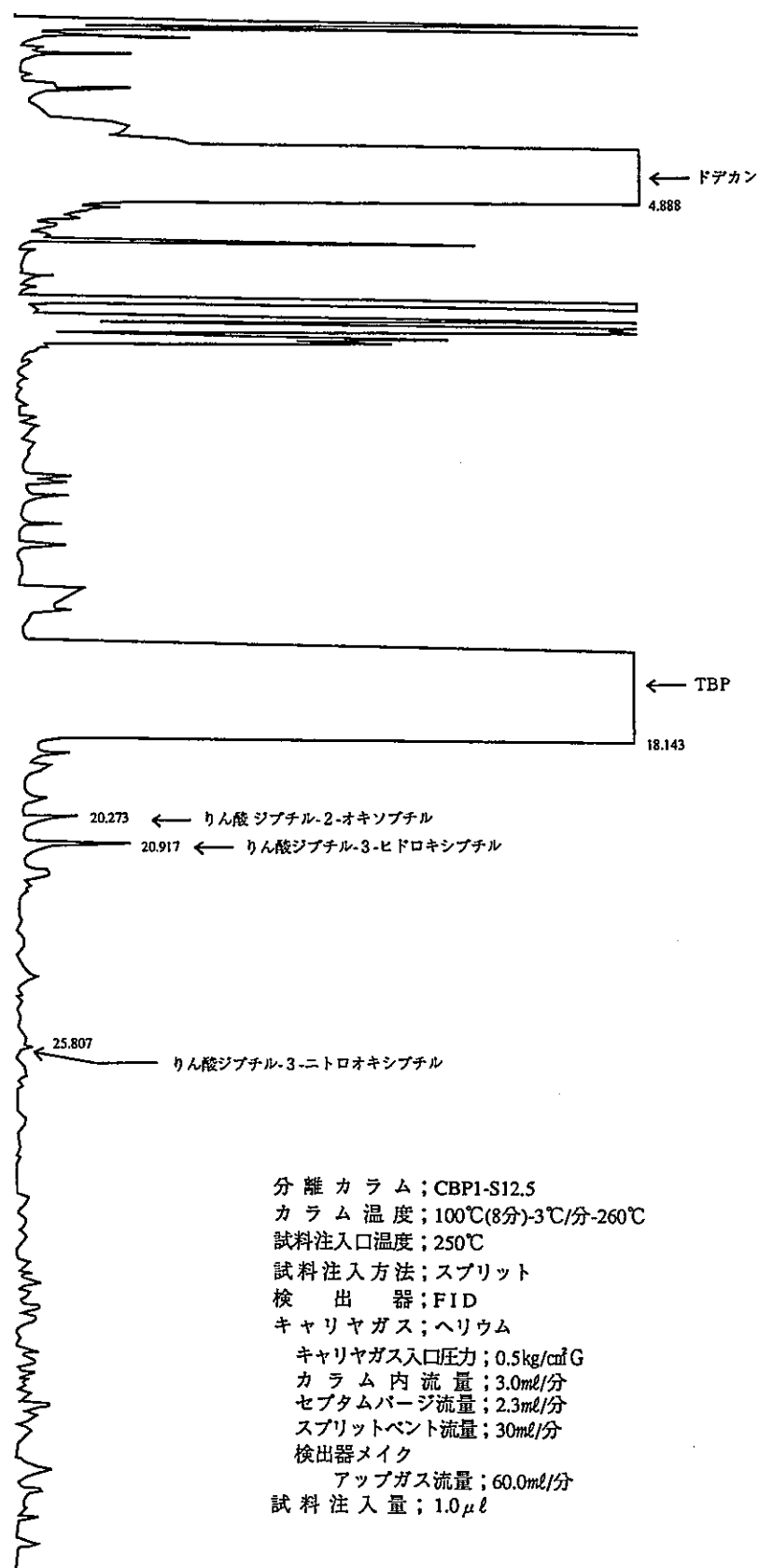


図-51 2×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(0.02N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

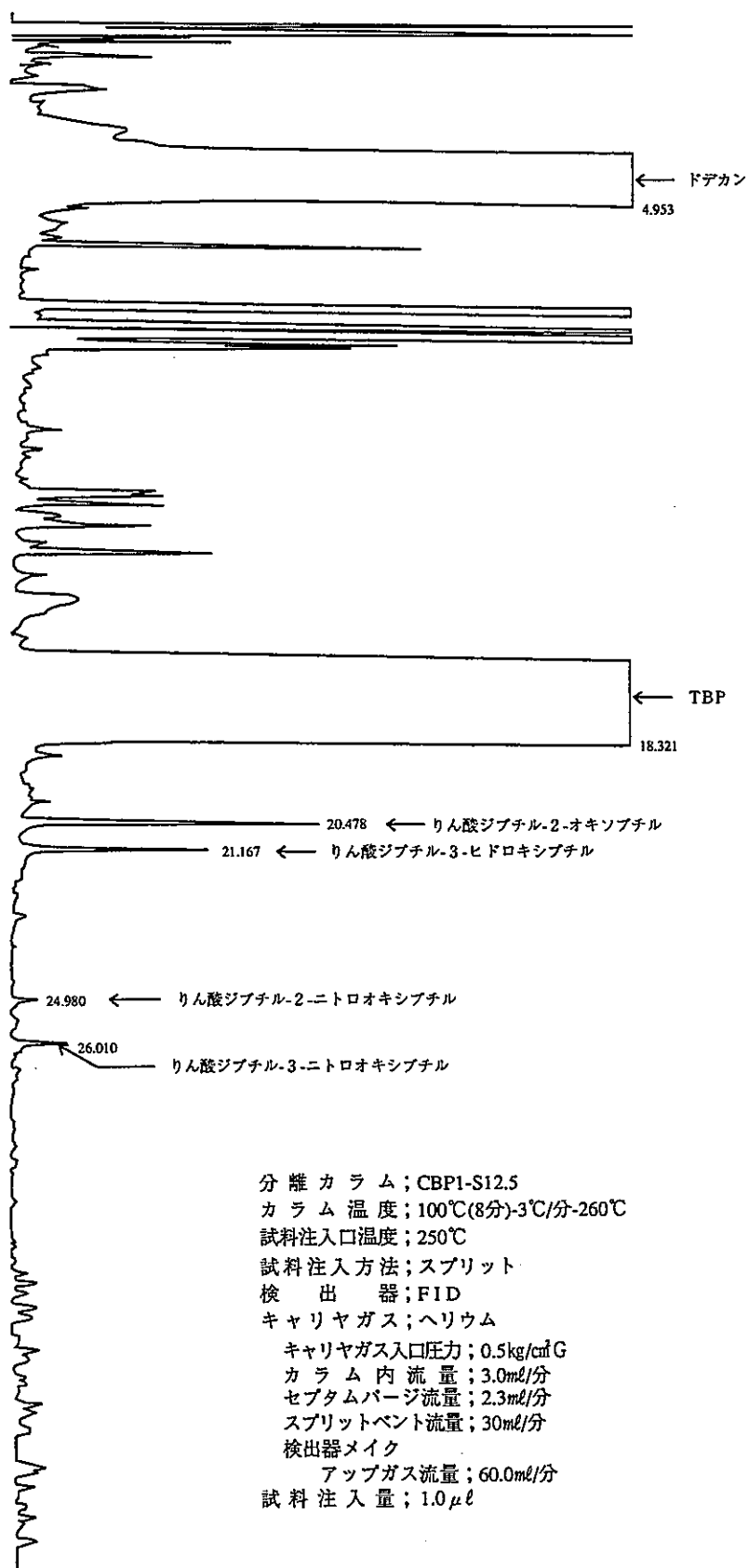


図-52 2×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(3N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

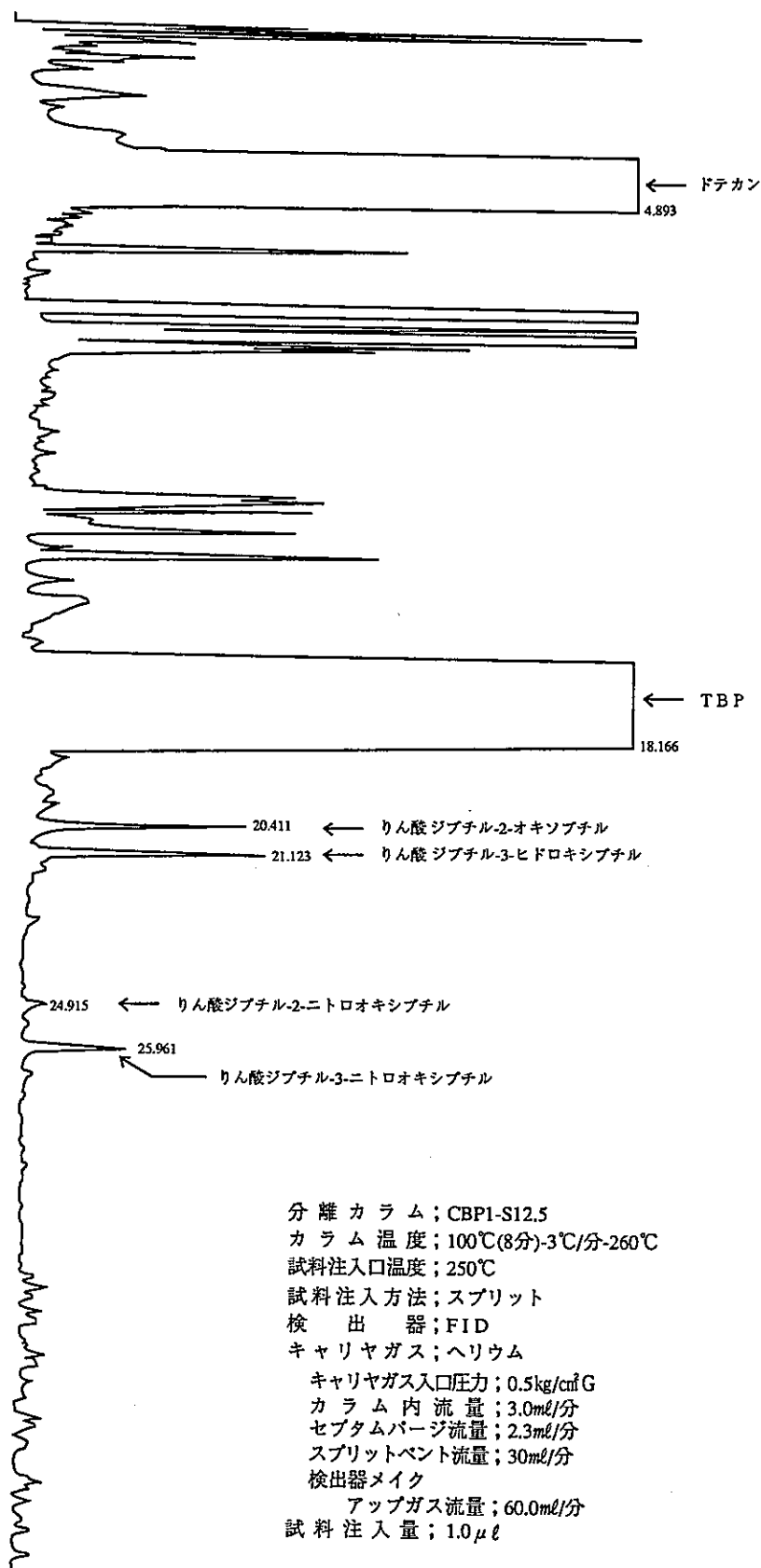


図-53 2×10^5 Gyでγ線照射したTBP・ドデカン(9N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

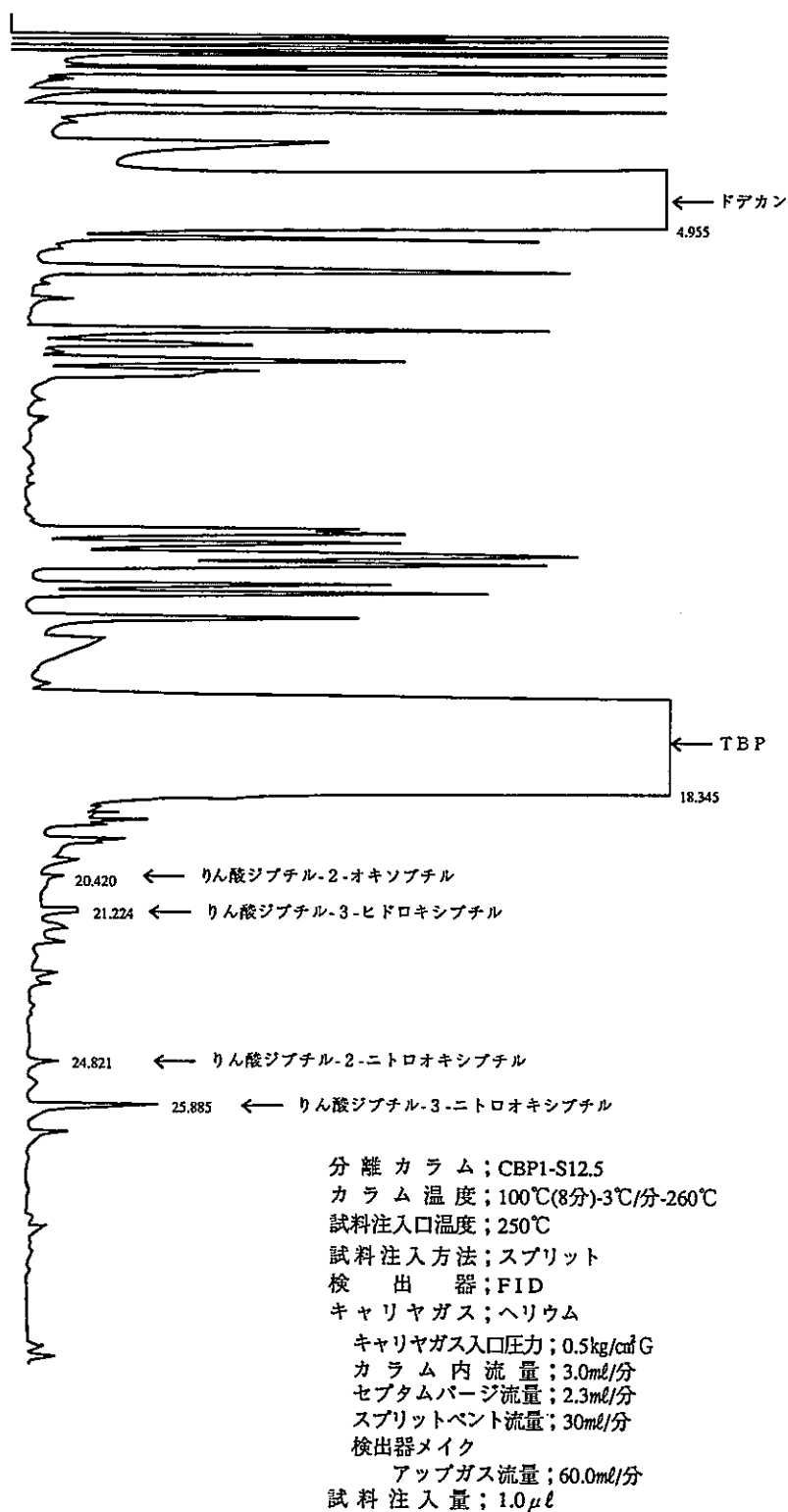


図-54 2×10^5 Gyで γ 線照射したTBP・ドデカン(13.4N HNO₃と振とうした溶媒)のガスクロマトグラム

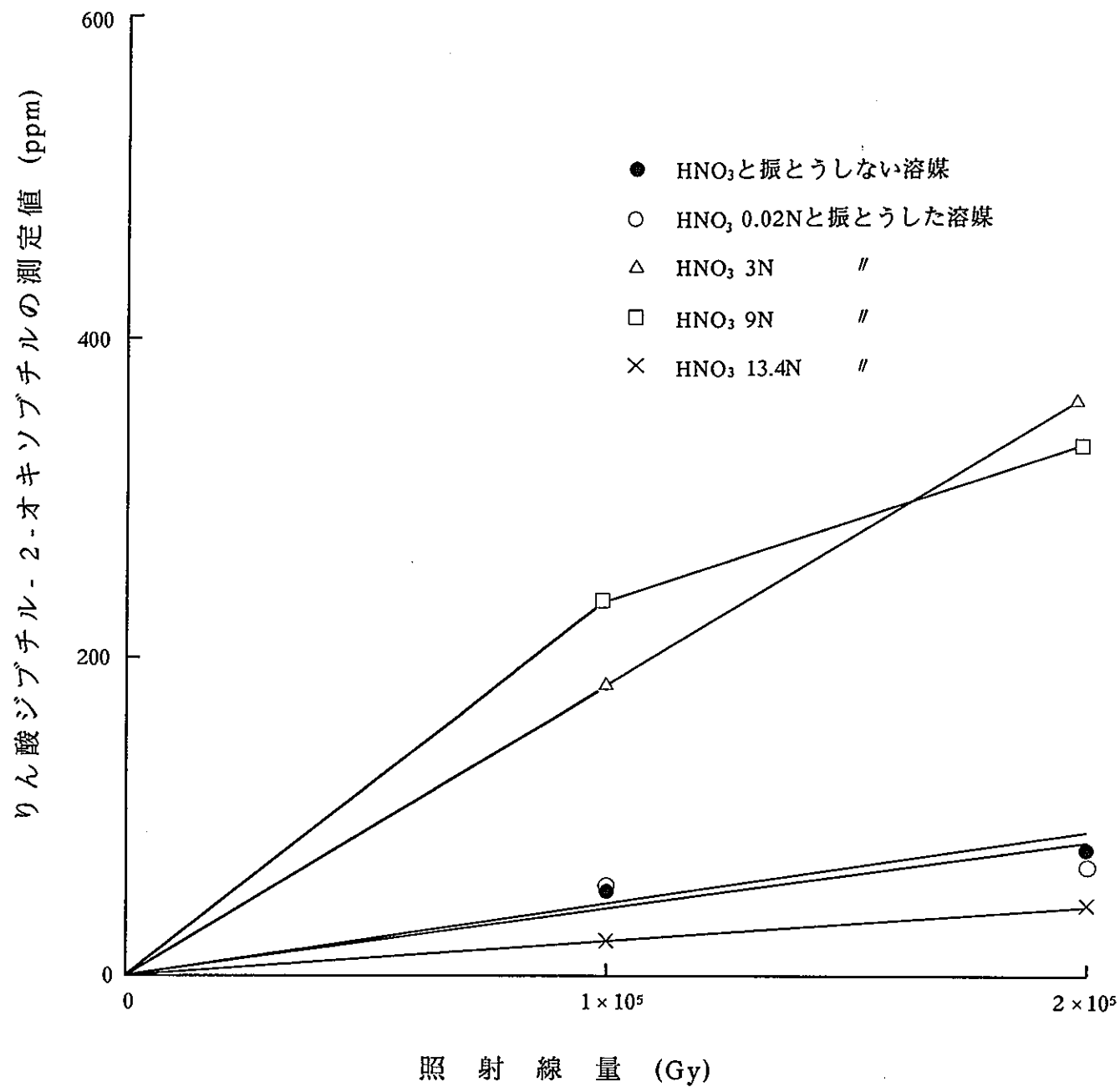


図-55 りん酸ジブチル2オキソブチルの生成量と照射線量との関係

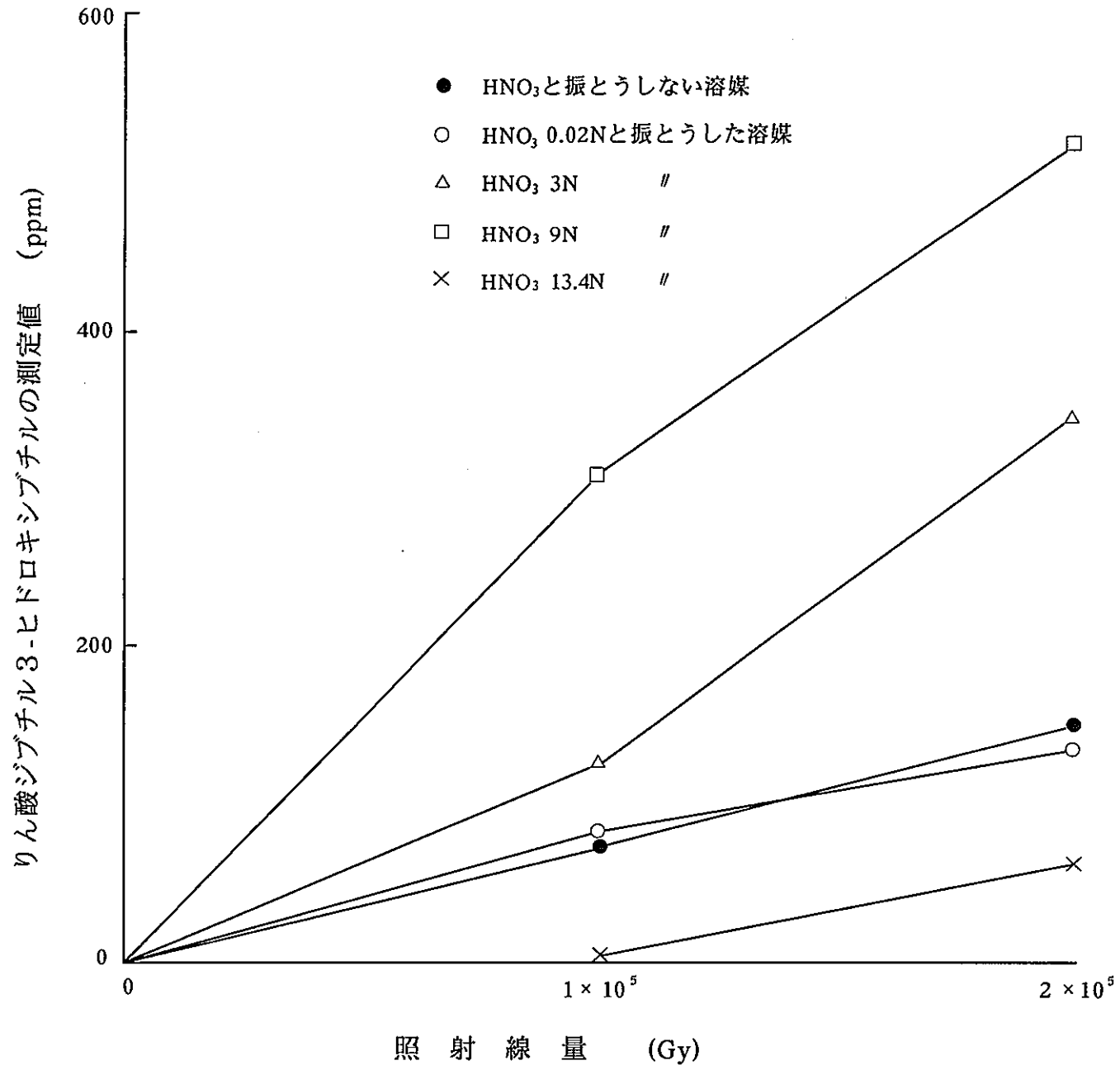


図-56 りん酸ジブチル 3 ヒドロキシブチルの生成量と照射線量との関係

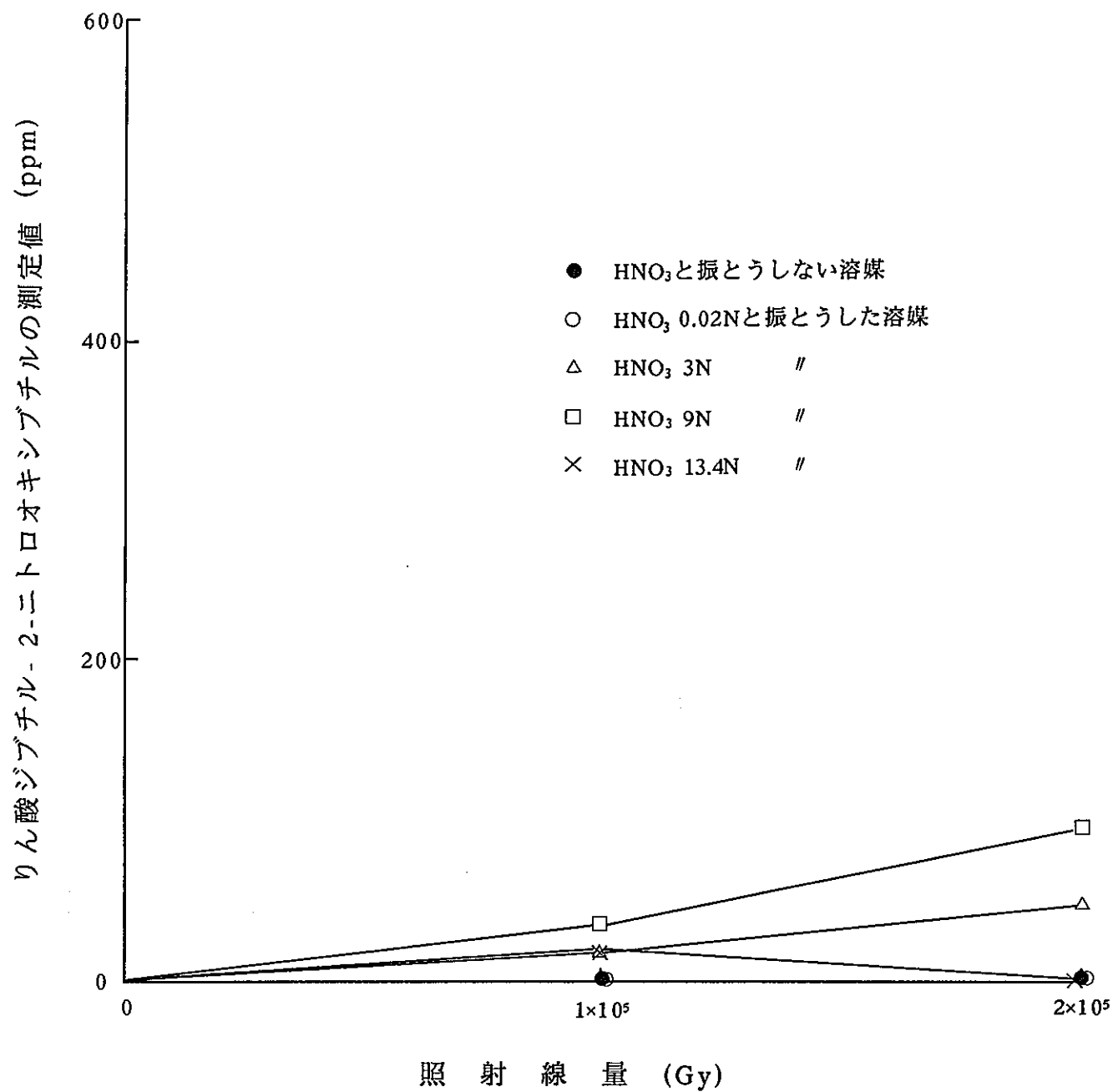


図-57 りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係

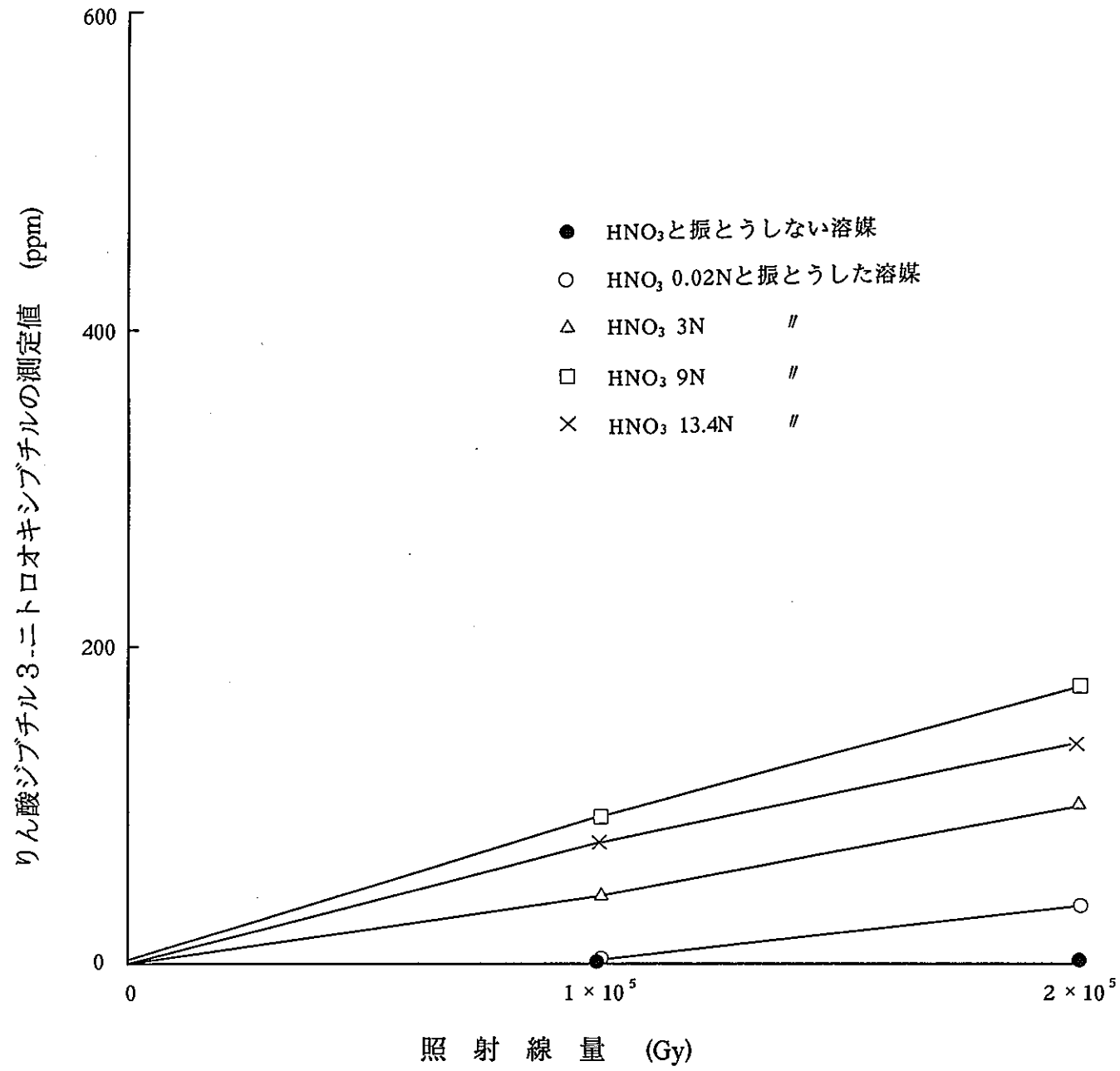


図-58 りん酸ジブチル3-ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係

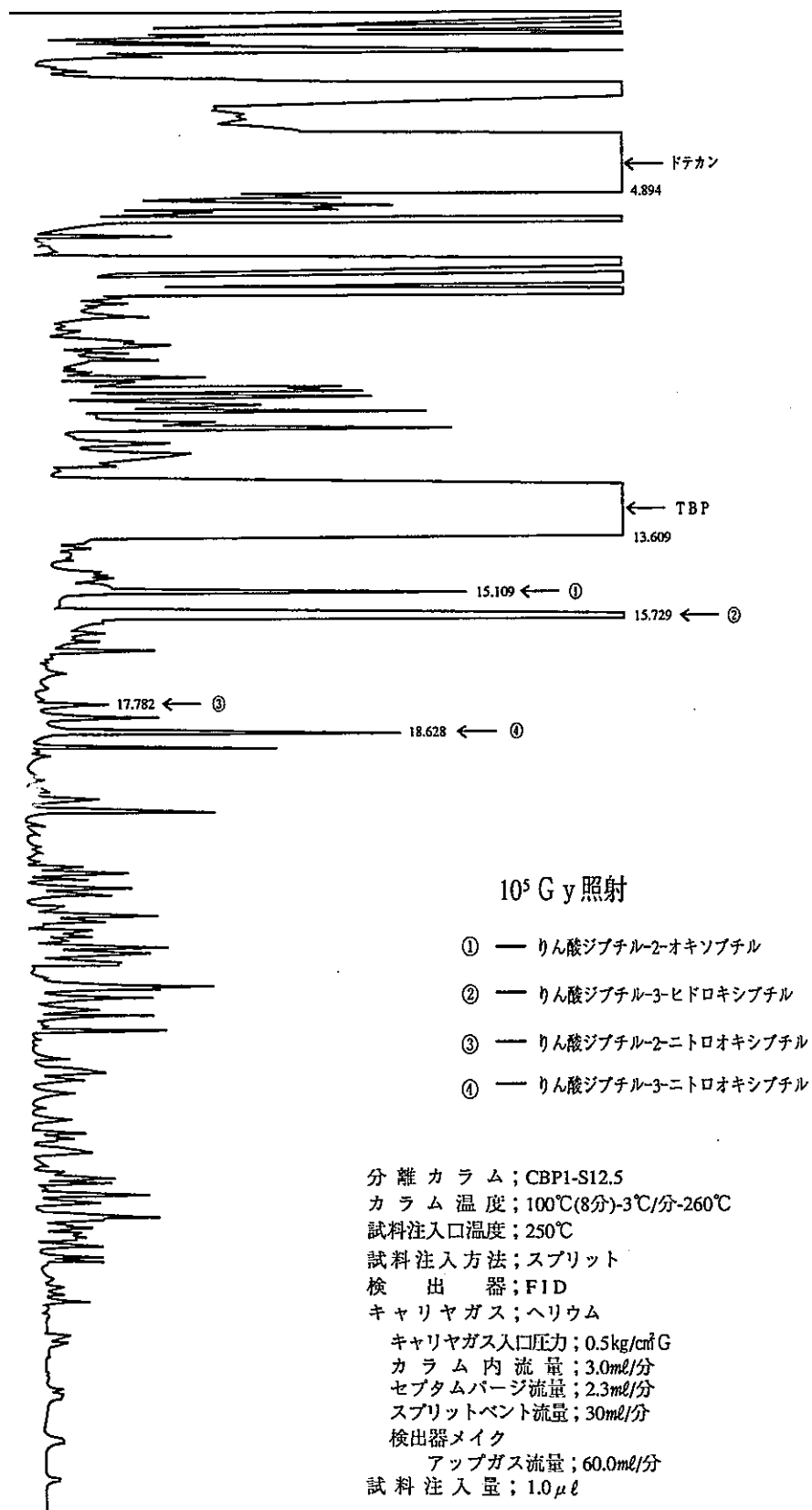


図-59 HNO₃-HDZ-HAN溶液と接触させながら照射したTBP・ドデカンのガスクロマトグラム

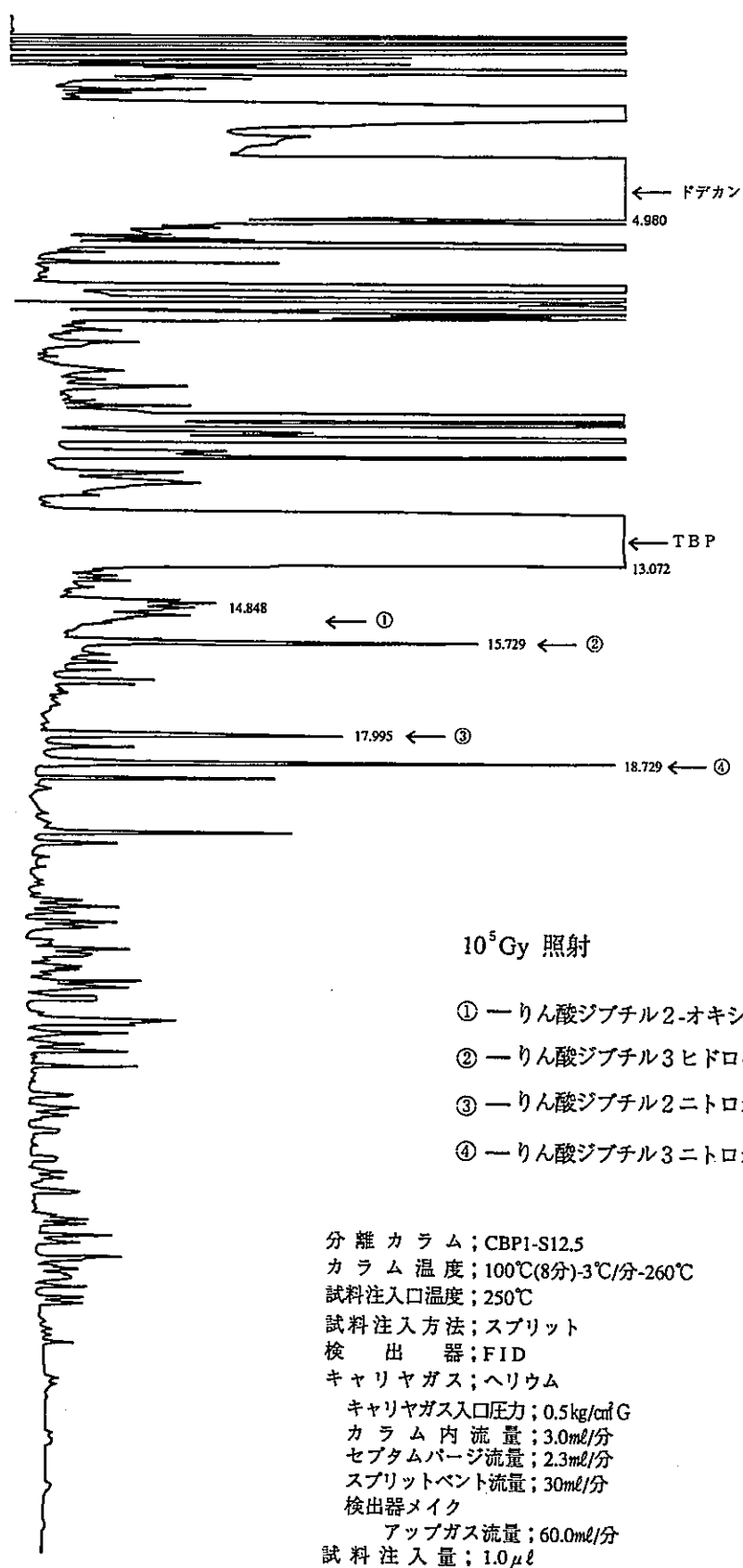


図-60 模擬廃液SW-11と接触させながら照射したTBP・ドデカンのガスクロマトグラム

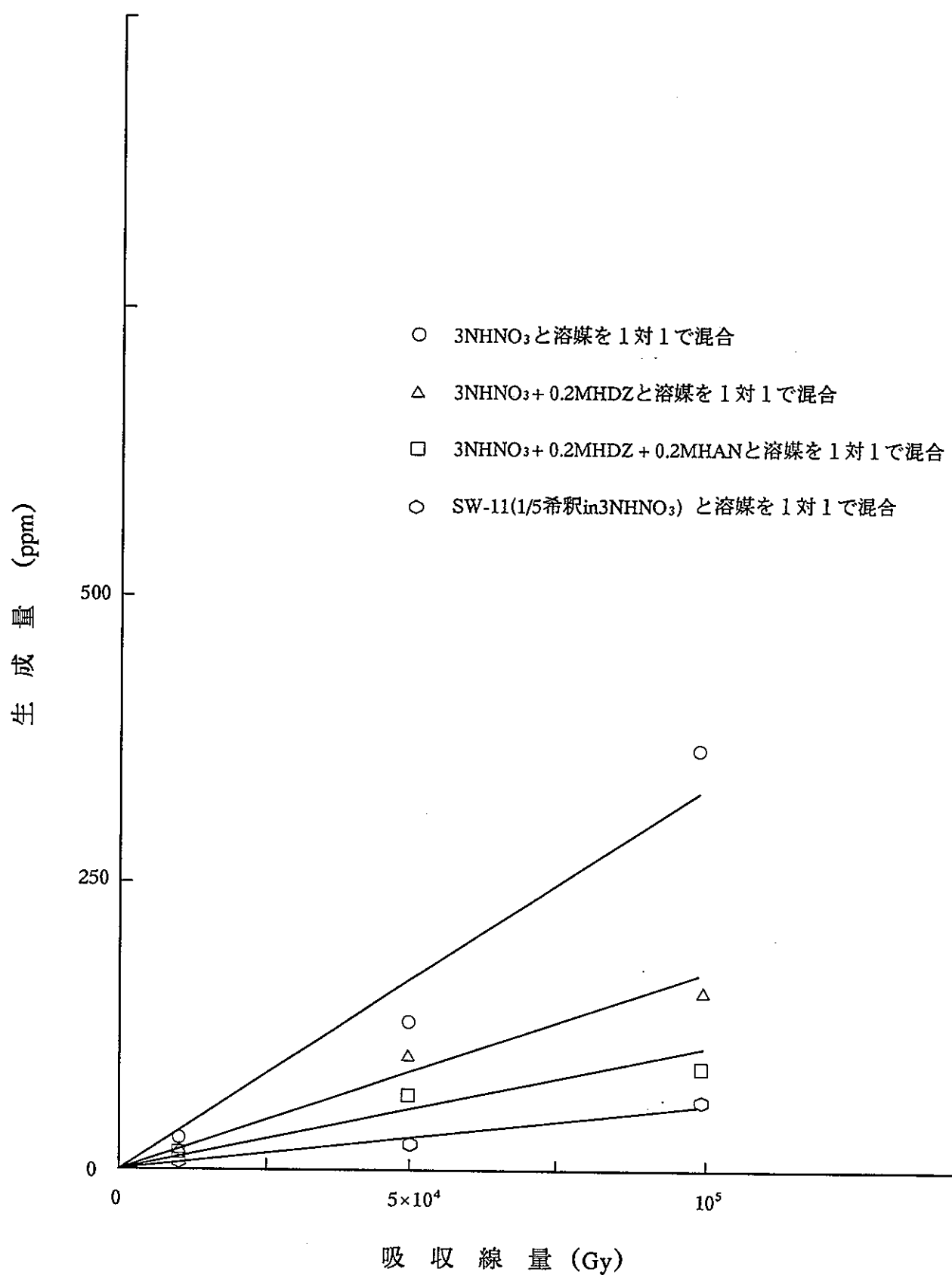


図-61 リン酸ジブチル 2 オキソブチルの生成量と照射線量との関係

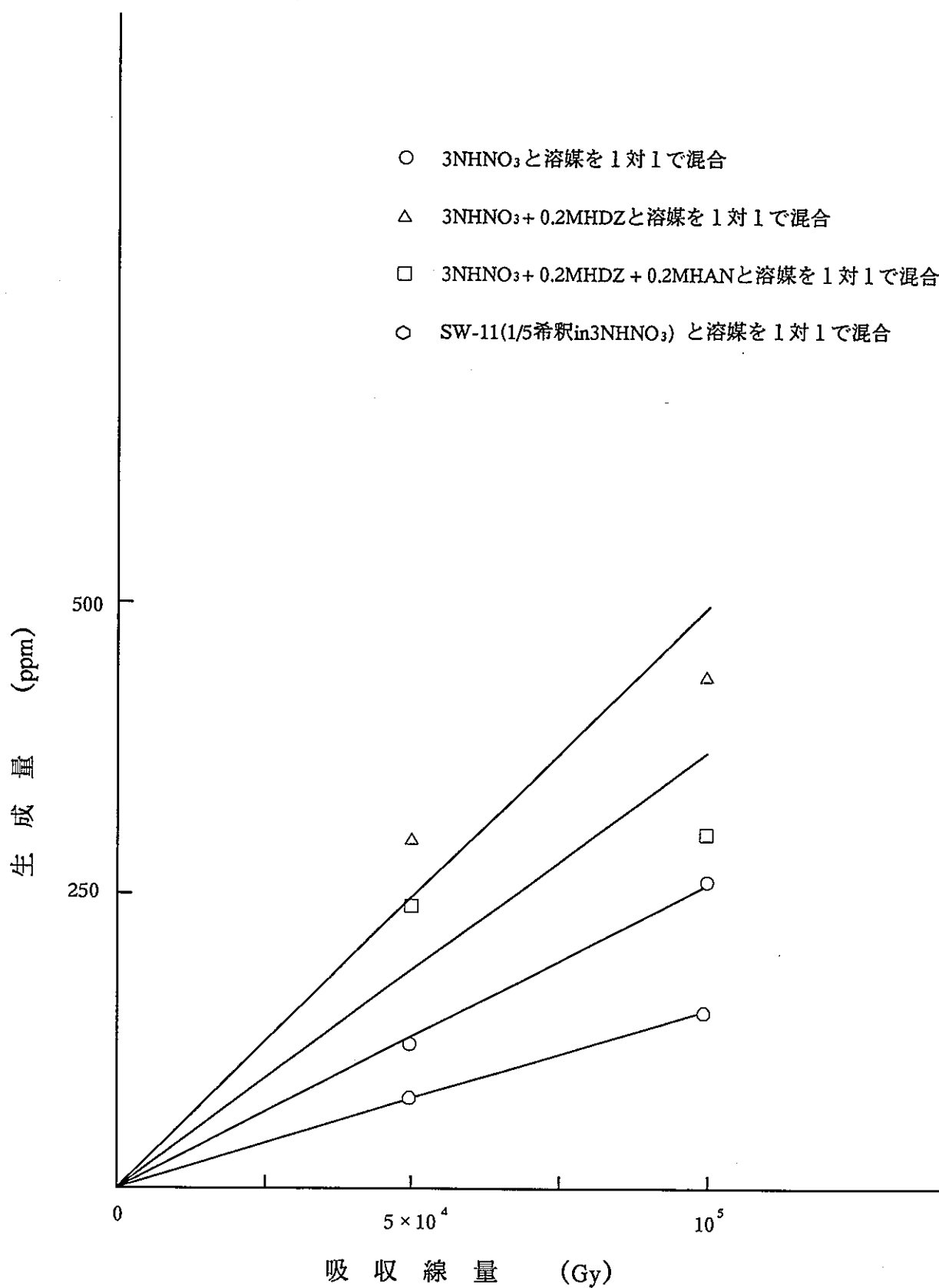


図-62 リン酸ジブチル3ヒドロキシブチルの生成量と照射線量との関係

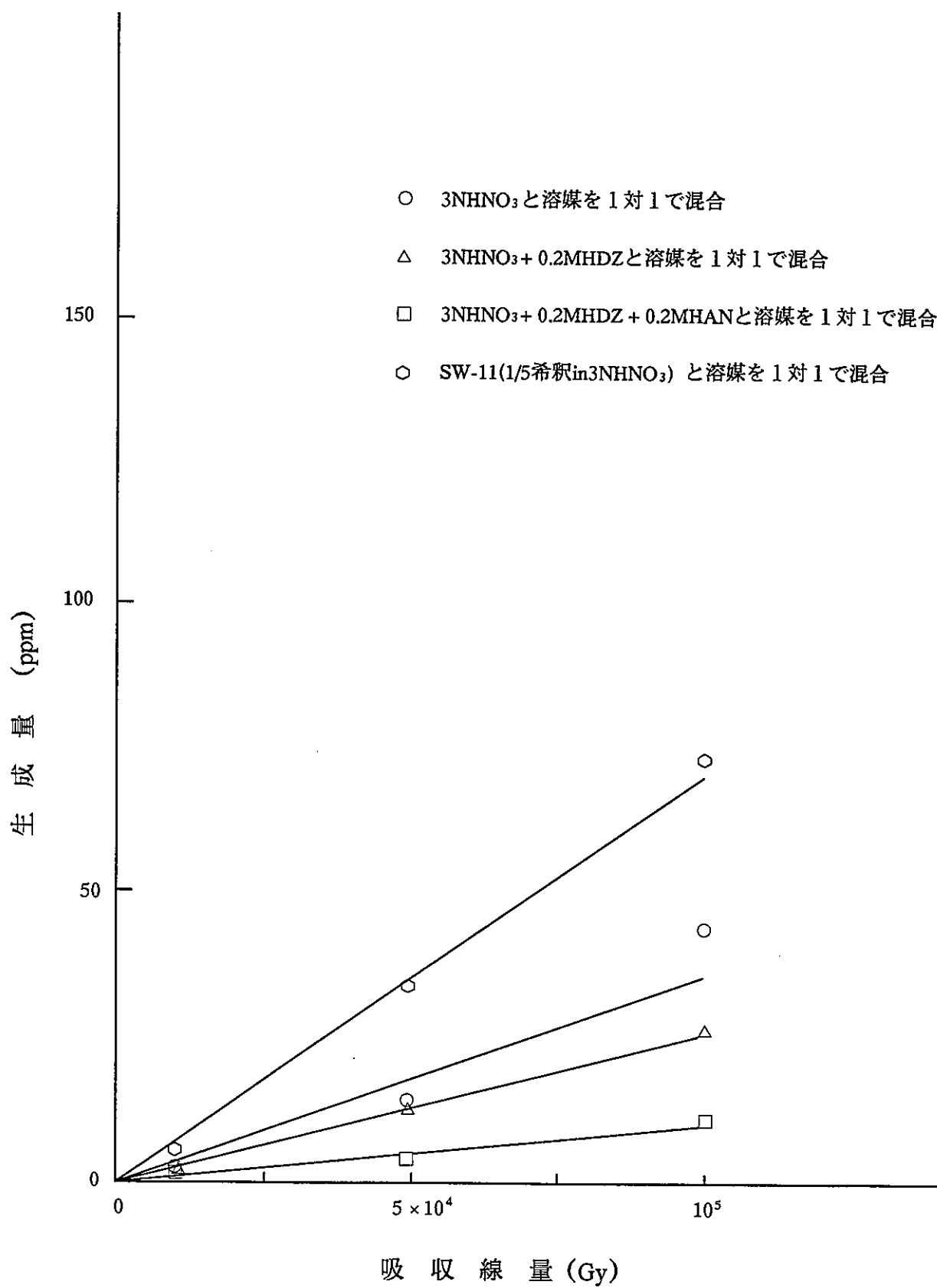


図-63 りん酸ジブチル2ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係

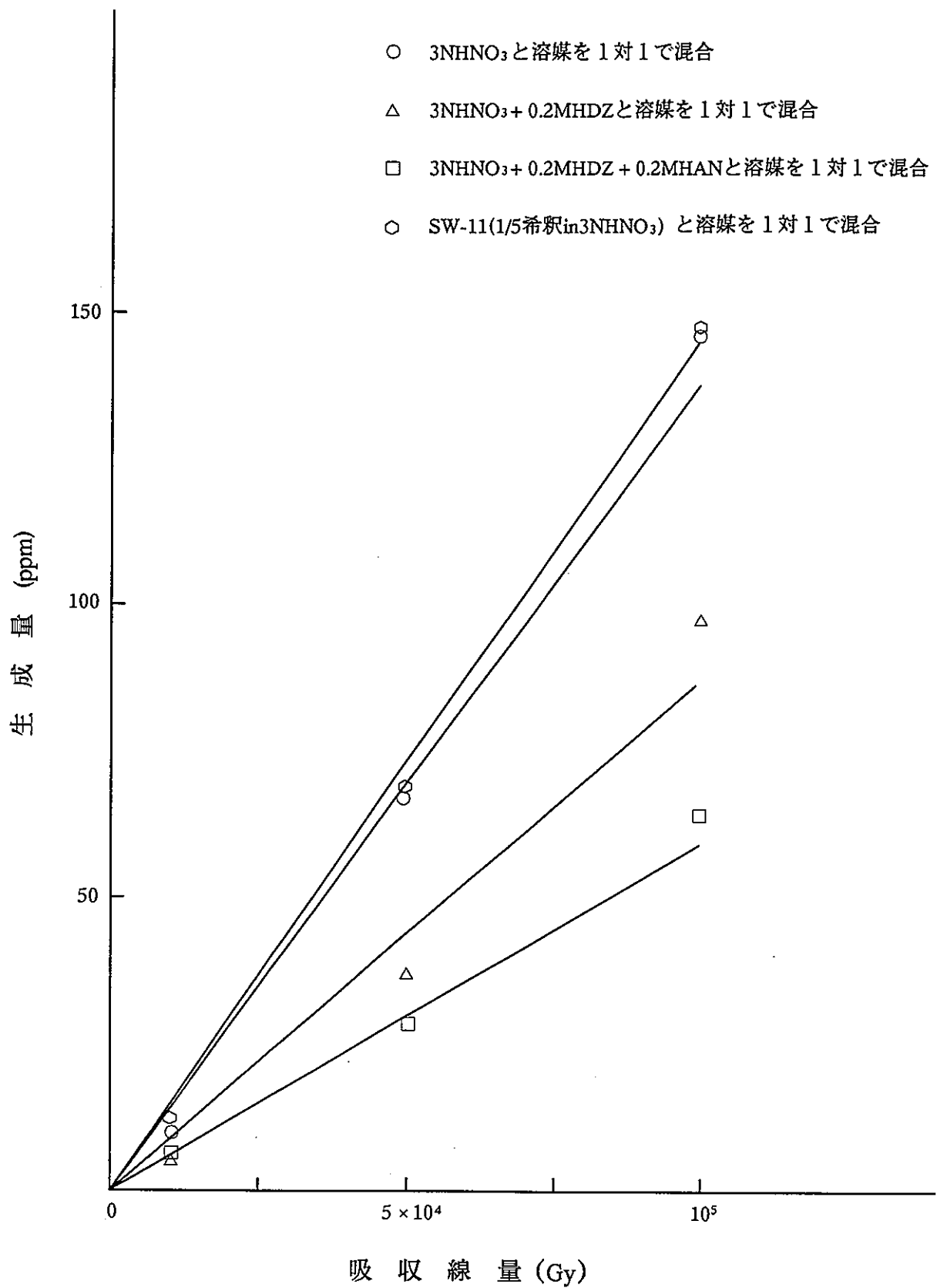


図-64 リン酸ジブチル3ニトロオキシブチルの生成量と照射線量との関係

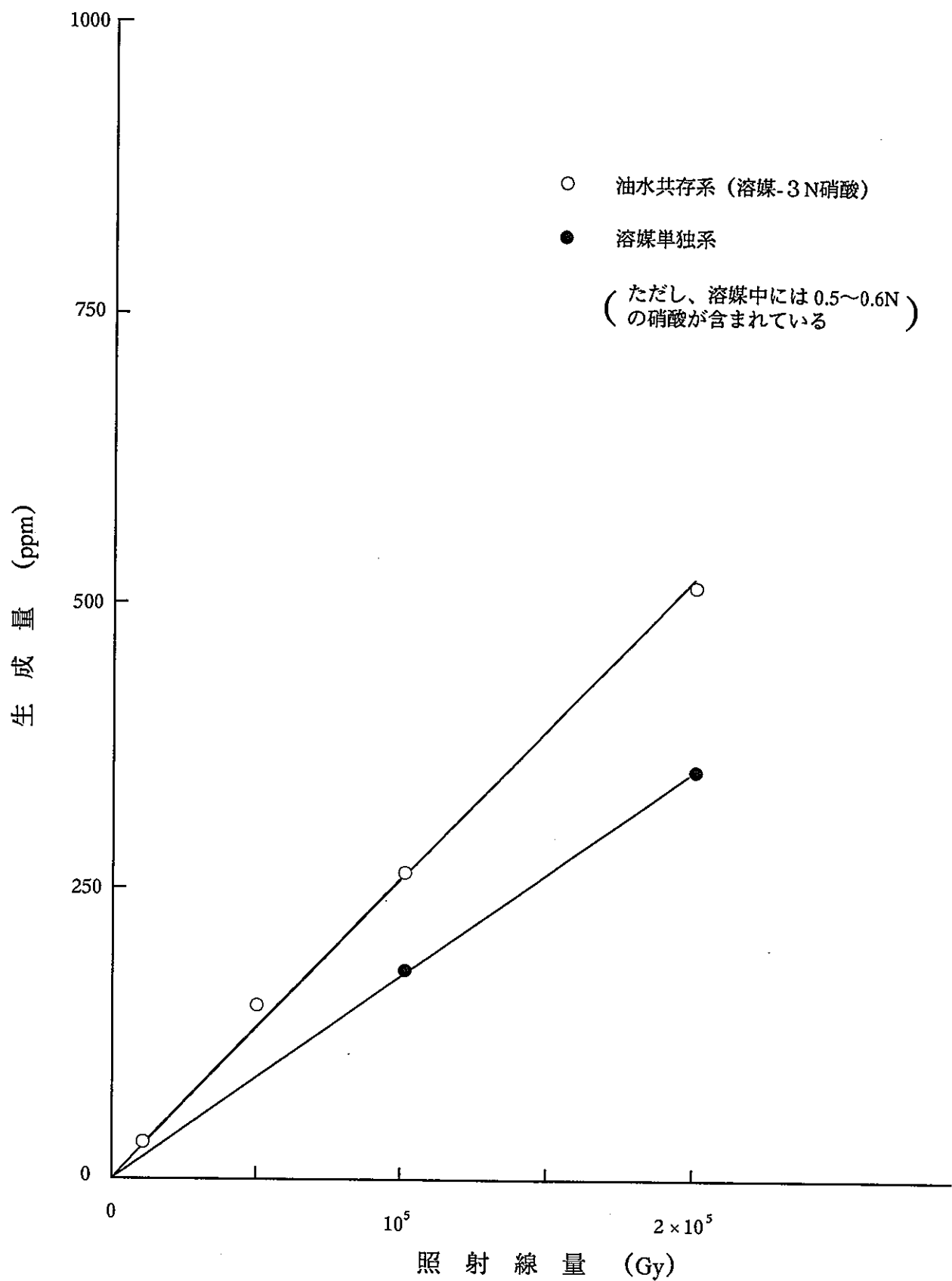


図-65. 油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル2オキソブチル生成量の比較

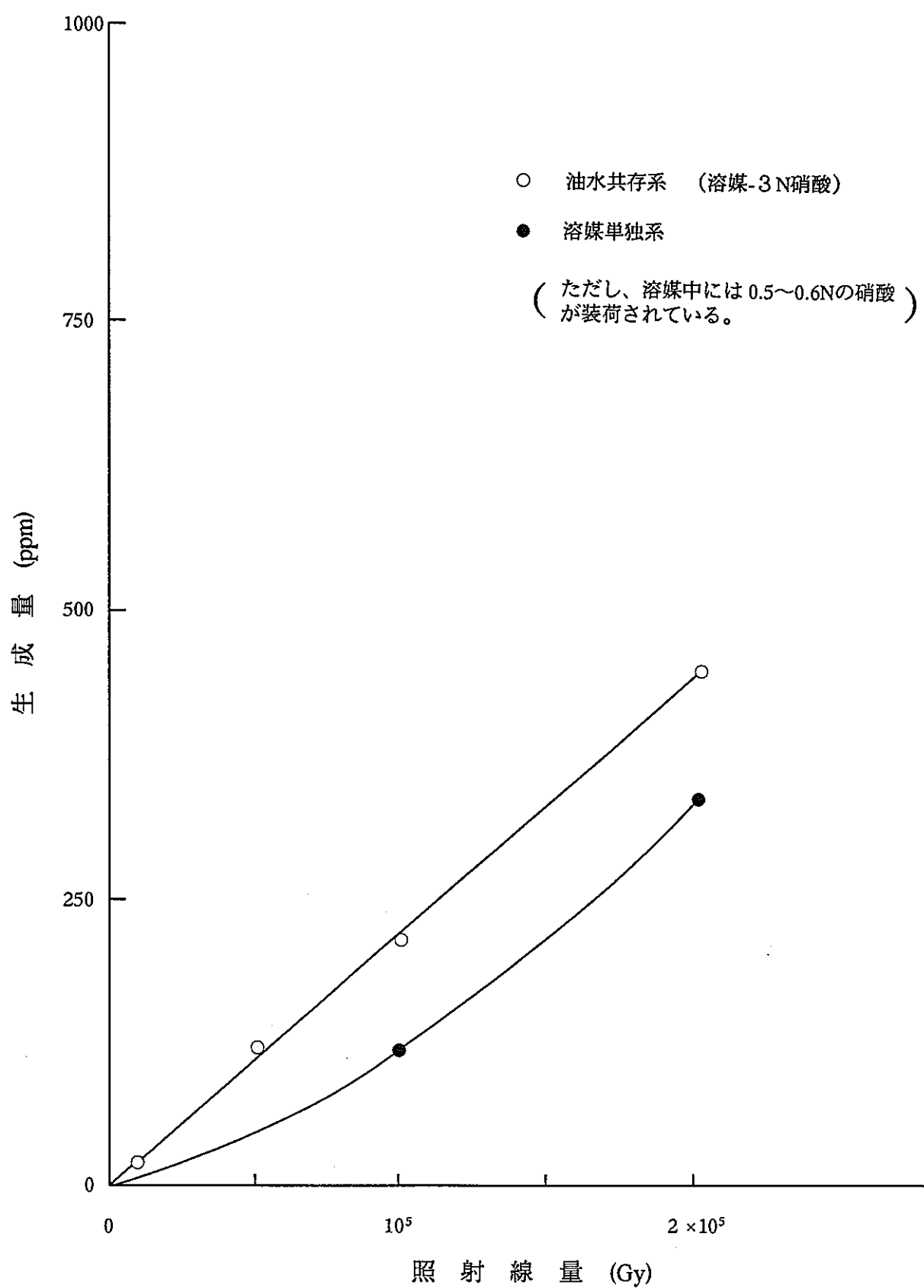


図-66 油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル3ヒドロキシブチル生成量の比較

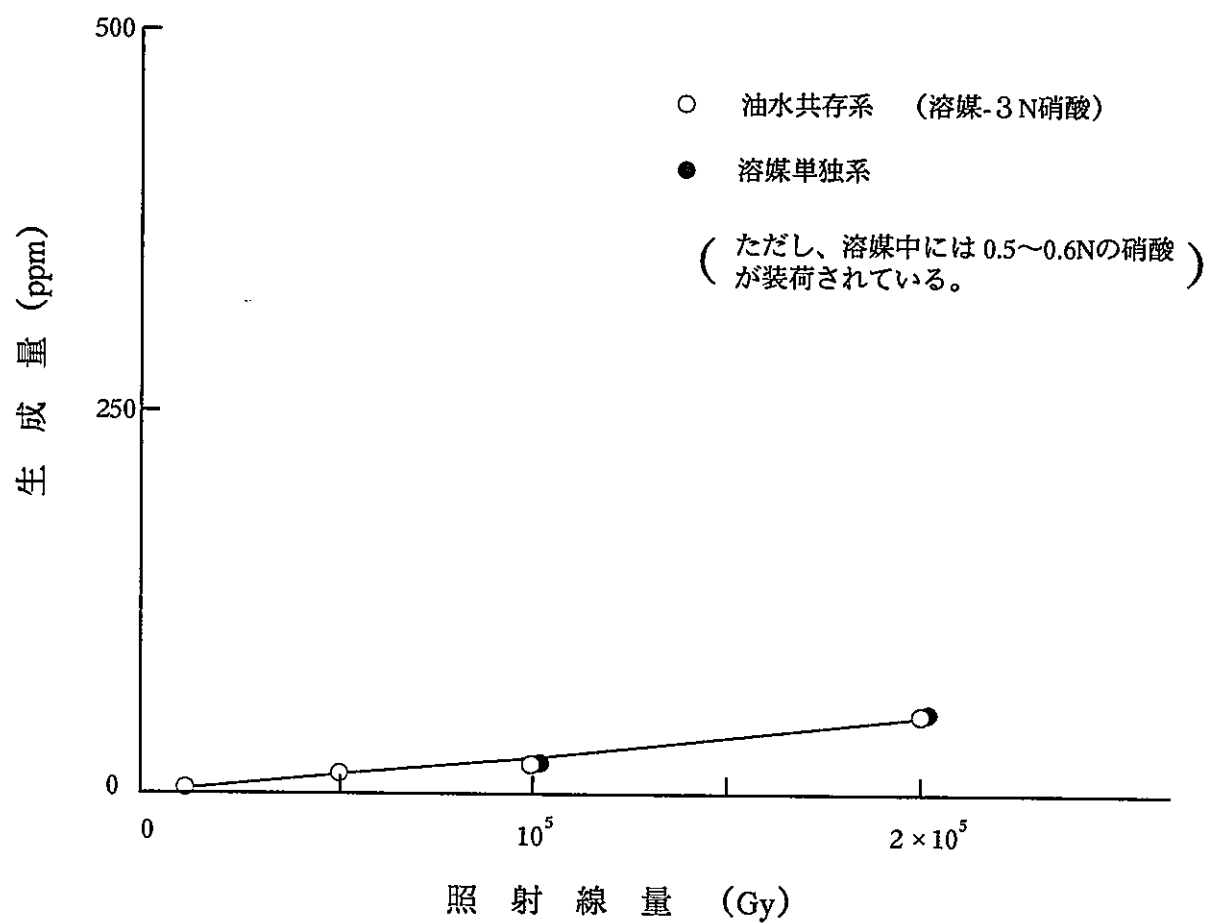


図-67 油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル2ニトロオキシブチル生成量の比較

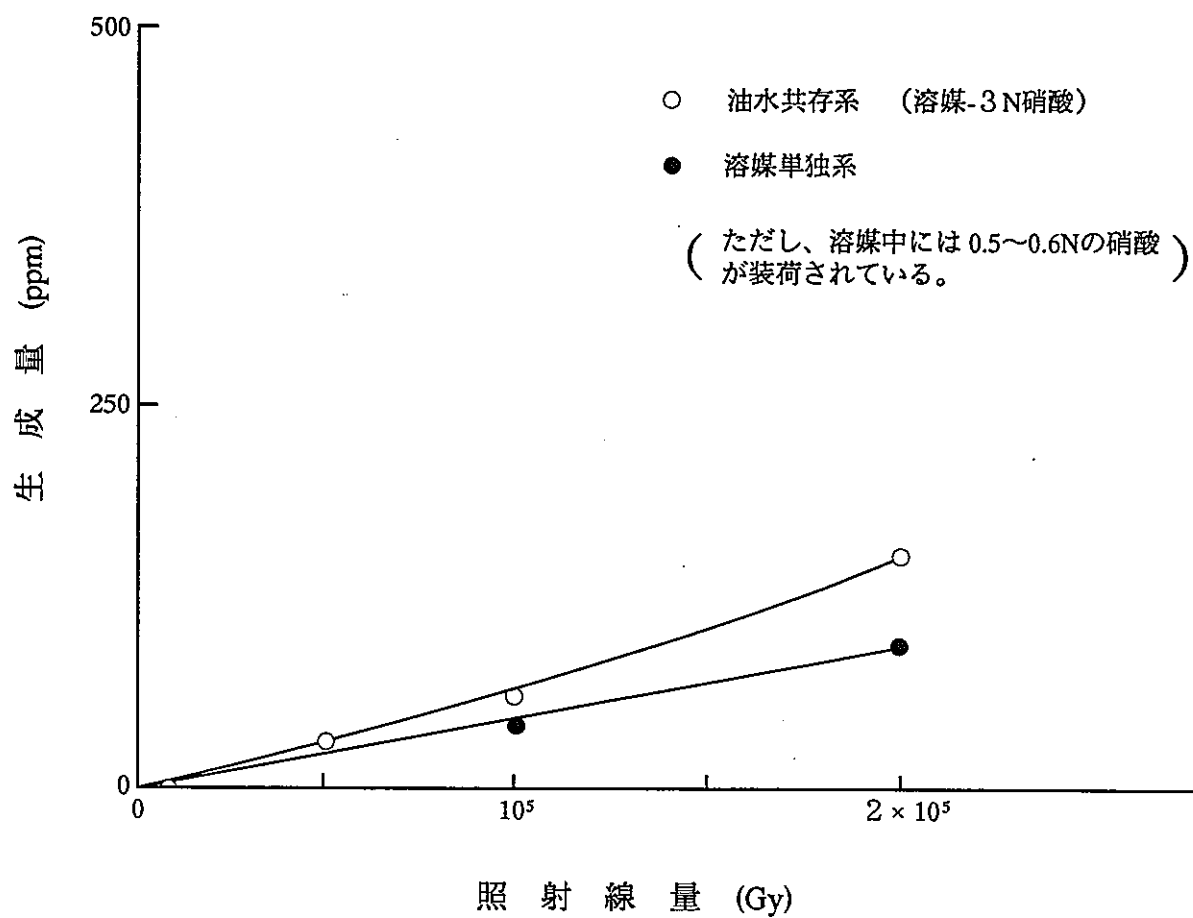


図-68 油水共存系と溶媒単独系におけるりん酸ジブチル3ニトロオキシブチル生成量の比較

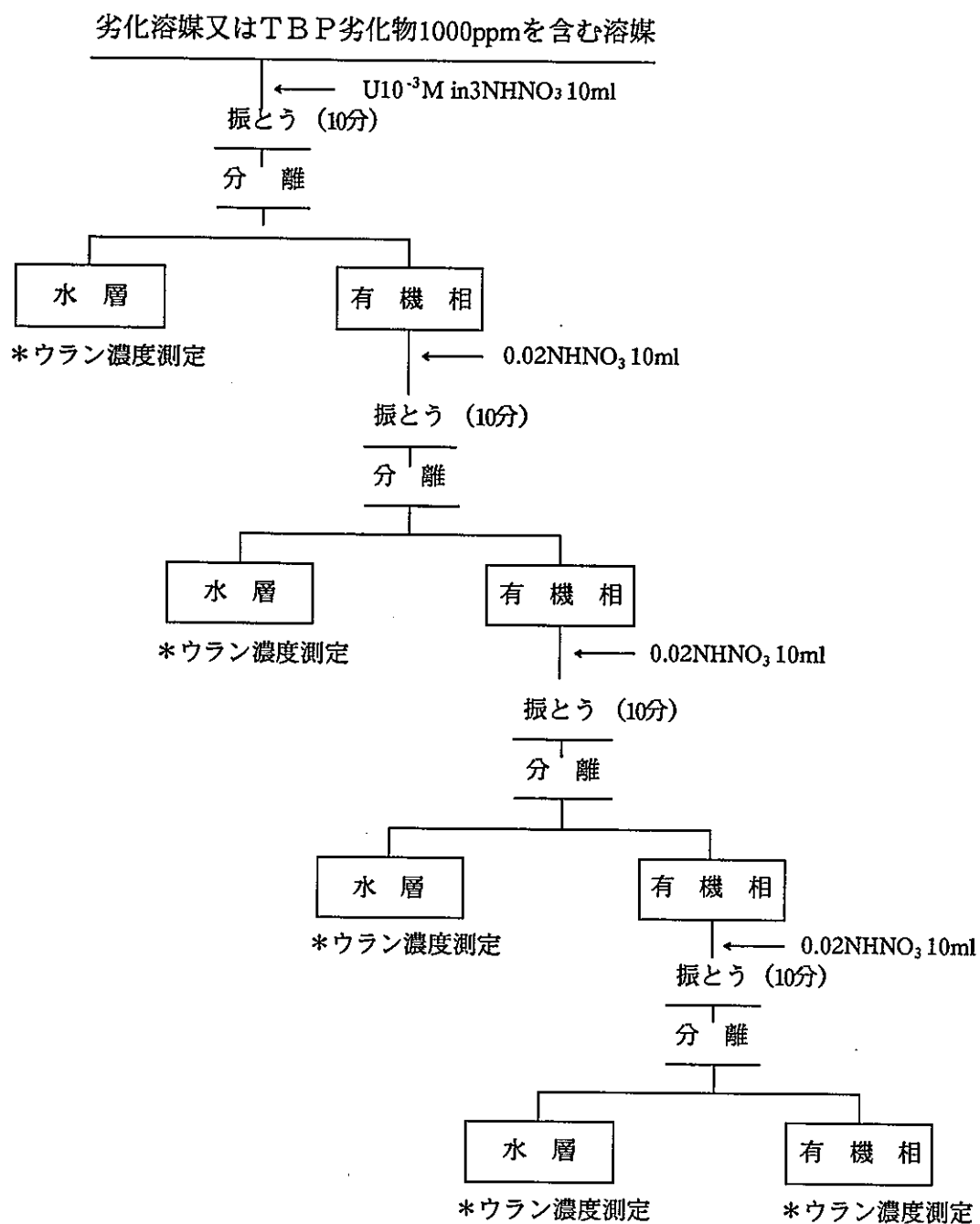


図-69 ウランの抽出・逆抽出フロー

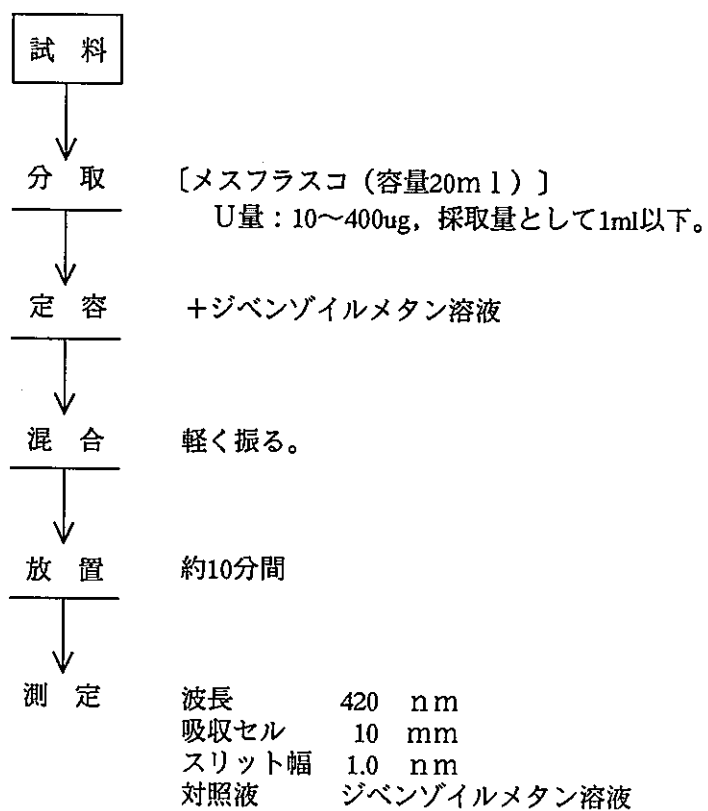


図-70 DBM法によるウラン分析フロー

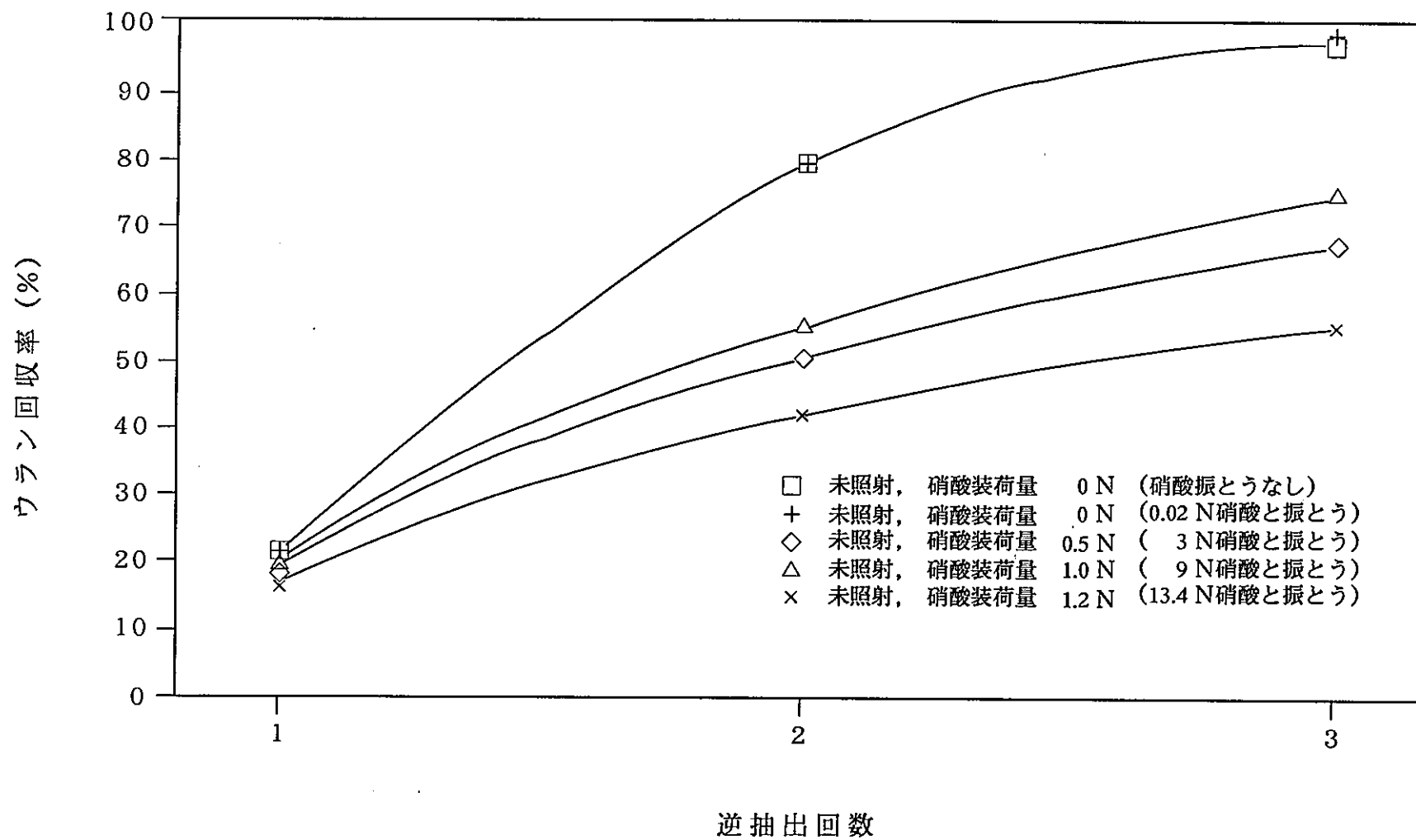


図-71 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)

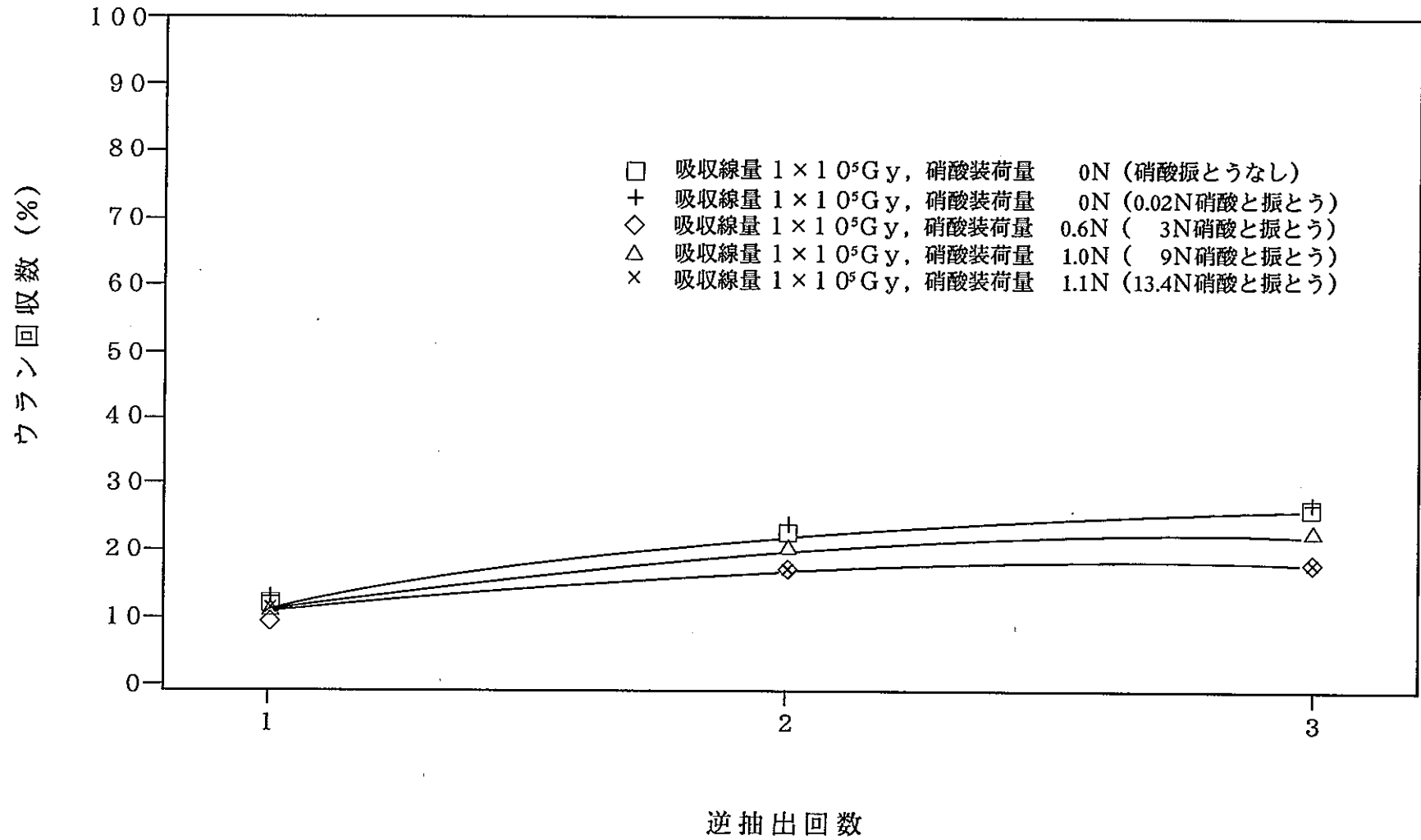


図-72 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)

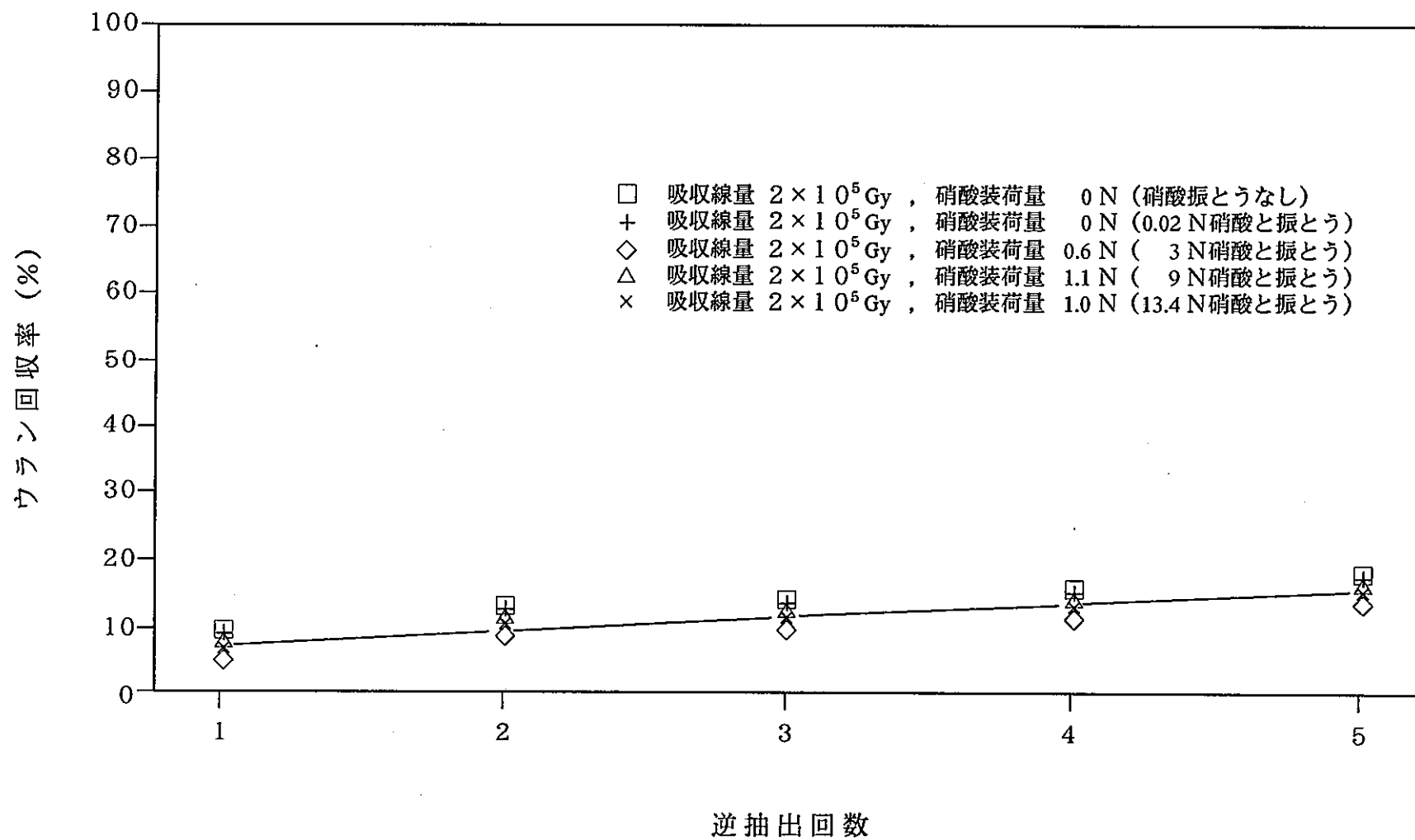


図-73 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄前)

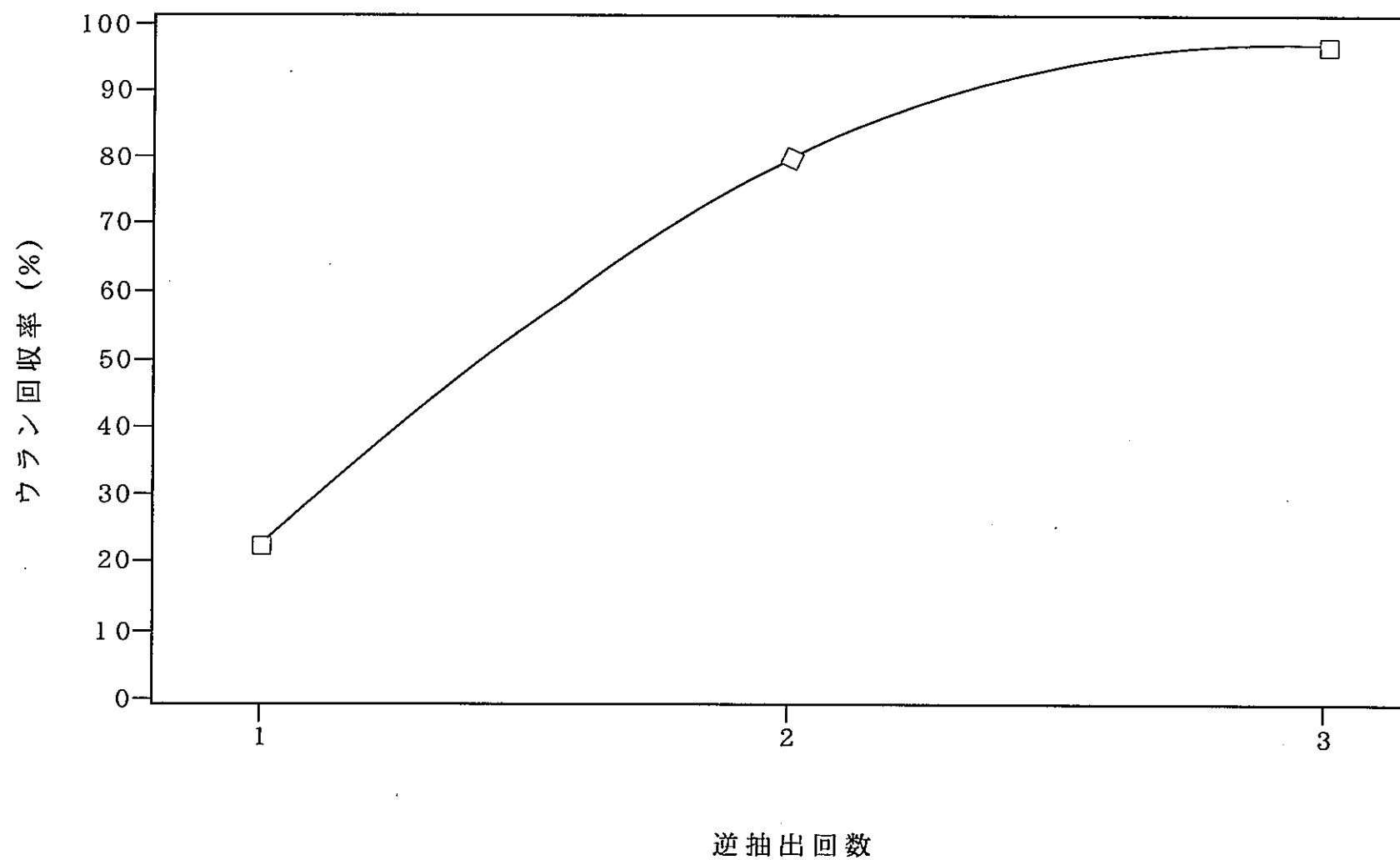


図-74 逆抽出回数とウラン回収率との関係（純品溶媒）

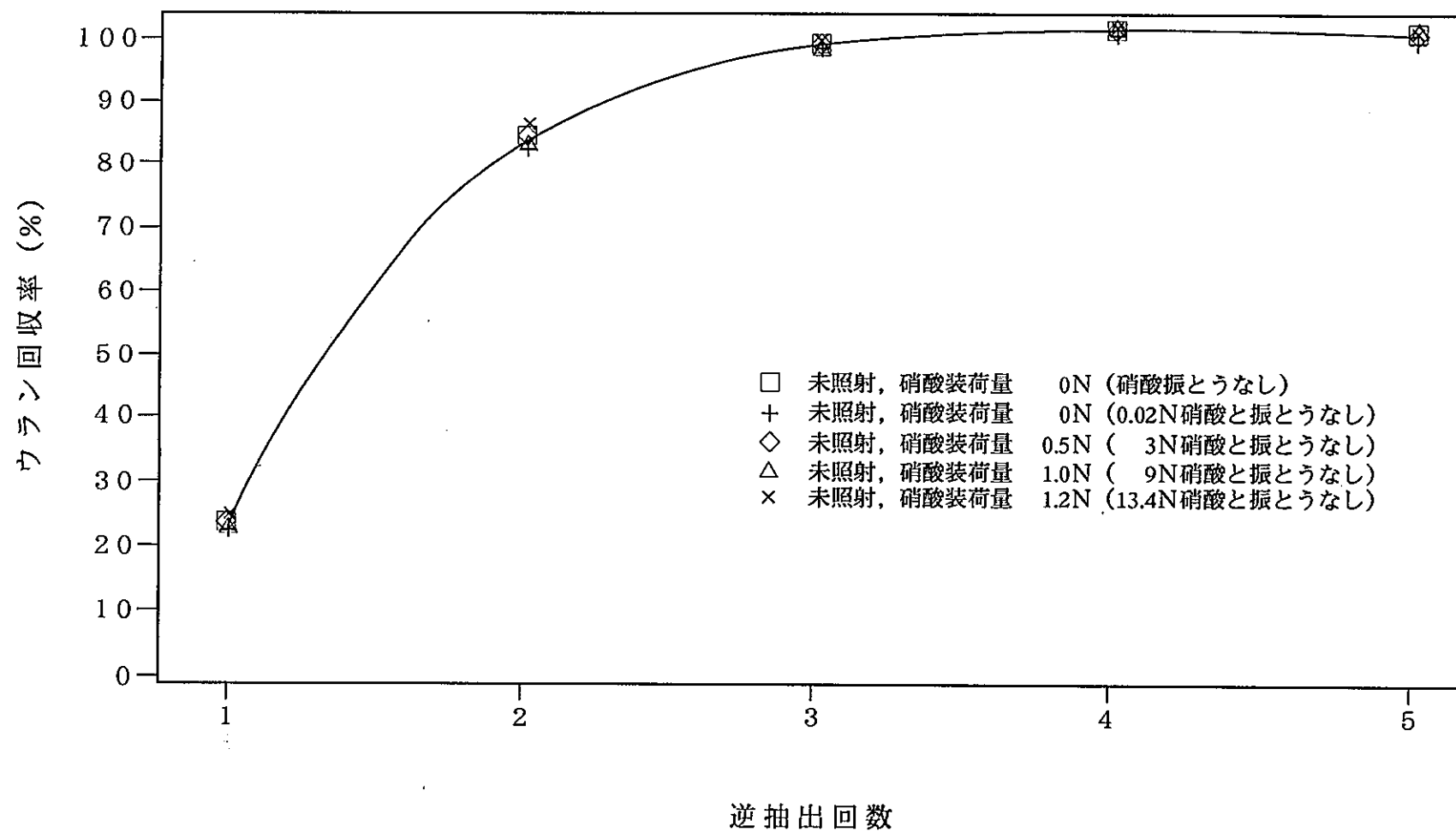


図-75 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄後)

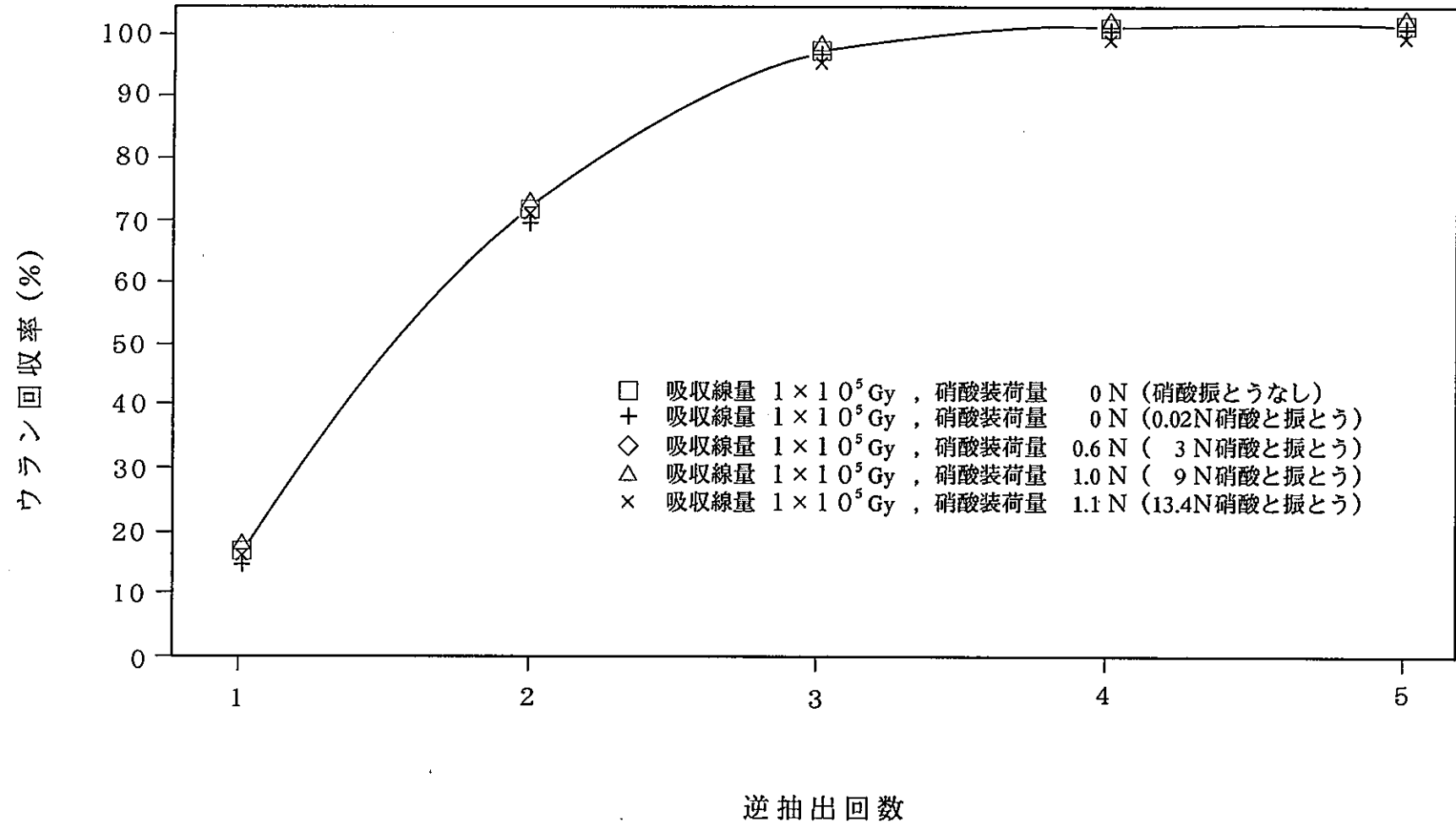


図-76 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄後)

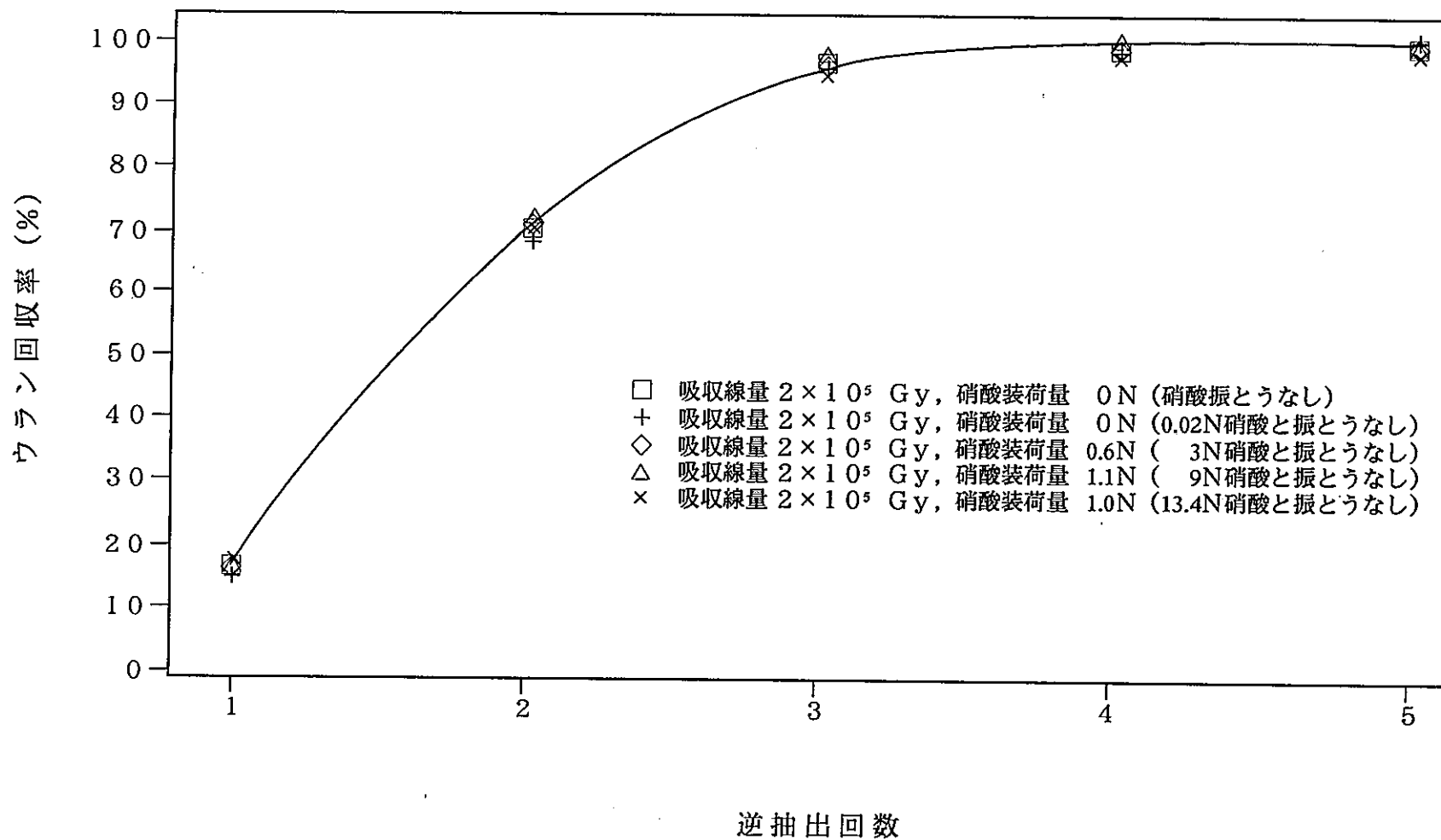


図-77 逆抽出回数とウラン回収率との関係 (アルカリ洗浄後)

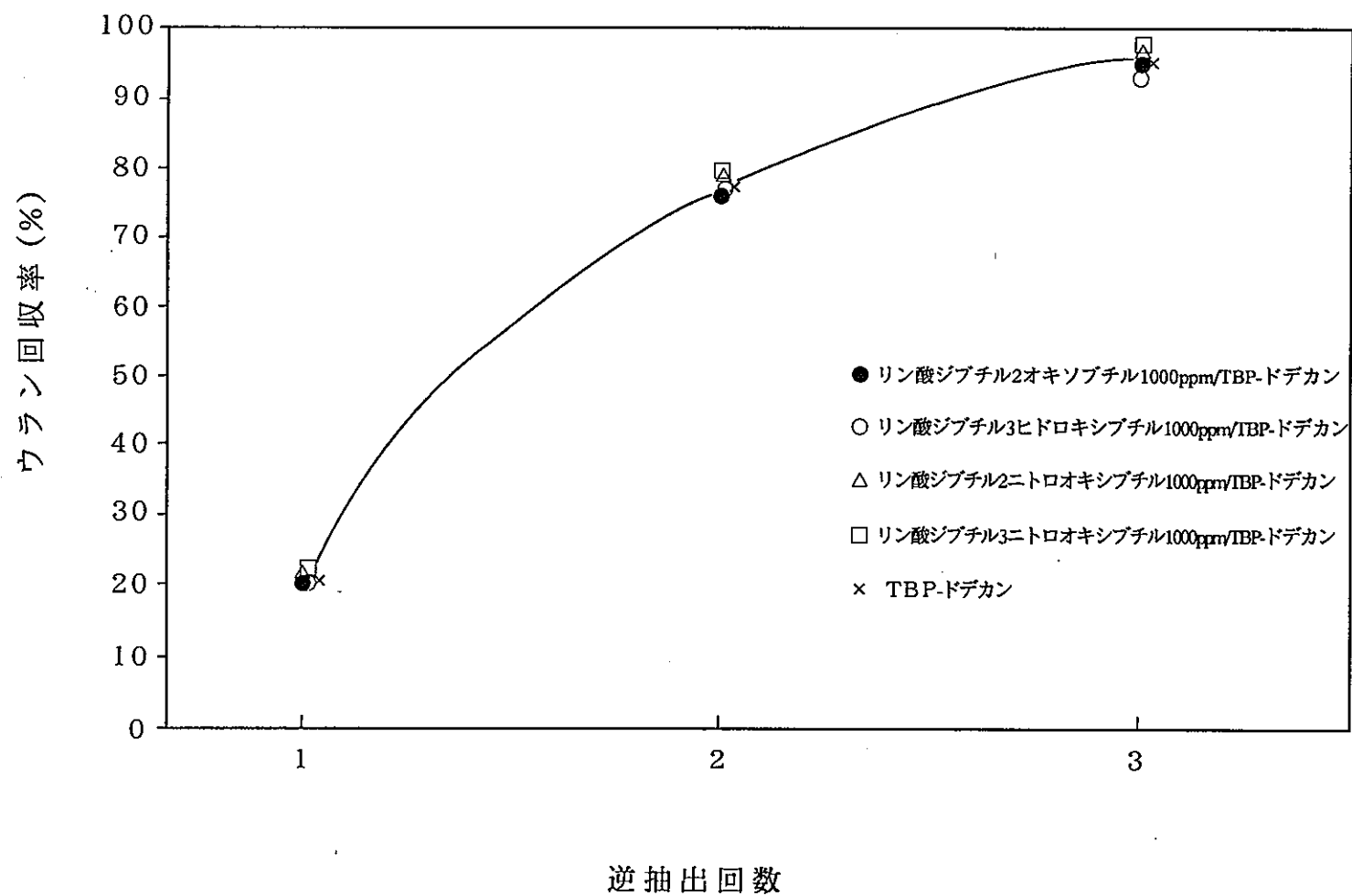


図-78 逆抽出回数とウラン逆抽出率との関係 (アルカリ洗浄前)