

ドデカン中のTBPあるいはDBBPの濃度定量分析簡便法(過塩素酸法)

A Rapid and Simple Method for the Determination
of TBP DBBP in Dodecane (Perchlolic acid method)

1976年12月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

この資料は、社内における検討、周知を目的とする
社内資料です。

ドデカン中の T B P あるいは D B B P の濃度定量分析簡便法（過塩素酸法）

実施責任者

技術部 廃棄物処理開発準備班

角 田 直 己

報 告 者

技術部 廃棄物処理開発準備班

根 本 慎 一

池 田 諭 志

小 林 洋 昭

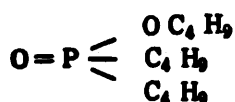
作成 1 9 7 6 年 1 1 月

目的 ドデカン中に含まれる T B P あるいは D B B P^{*1}の濃度を簡単に定量する。

要旨 再処理工場で U, Pu の抽出剤として用いられている T B P, あるいは, 超ウラン元素の抽出剤として有望視されている D B B P について, ドデカン中に含まれるそれら抽出剤の濃度を定量する方法の一つとして, 過塩素酸を用いた簡便法について検討した。

この方法は, T B P (あるいは D B B P) - ドデカン - H₂O - HClO₄ 系で第 3 層を形成するという事実に基づいている。T B P (あるいは D B B P) - ドデカンの試料と過塩素酸とを十分に接触させると, 有機相が 2 層に分離する。その下層は, 主に T B P (あるいは D B B P) · HClO₄ から成っており, その体積は, 最初の試料中に含まれる T B P (あるいは D B B P) の量に依存する。この簡便法は, 5 ~ 8 0 vol. % の T B P, D B B P について適用できる。定量の精度も比較的良好であり, しかも, 分析操作は 5 分以内と言った短時間で行なうことができる。

*1 DBBP (dibutyl butyl phosphonate)



目 次

1. ま え が き	1
2. 試 薬 お よ び 装 置	1
3. 分 析 操 作	1
4. 実 験 お よ び 結 果	2
4-1) ドテカン中のTBPの定量	2
4-2) ドテカン中のDBBPの定量	2
4-3) 中間層形成量に及ぼすHNO ₃ の影響	2
5. む す び	3
6. 参 考 文 献	3

1. ま え が き

再処理工場で抽出剤として用いられている TBP の濃度を決定する方法として、これまで数多くの方法が開発されている。それらの方法は、感度、精度、分析時間、分析装置などの点で実に様々である。再処理工程での U、Pu の抽出係数を一定に維持する上でも、抽出剤の濃度を正確に迅速に把握することは重要である。

ここに紹介する方法は、試薬、装置とも簡単であり、分析時間もわずかで済み、しかも、かなりの分析精度が得られる方法である。

この方法は、TBP-ドデカン系において酸の飽和によって有機相が 2 層に分離するという原理に基づいている。TBP-ドデカン相を、適度に指示薬で着色した過塩素酸 (4 M) と十分に接触させると、3 層に分離する。上 2 層は有機相であり、最も上の層はドデカンである。中間層は選択的に着色した、主に TBP · HClO₄ から成る層であり、その体積は最初に有機相に含まれている TBP の量に依存する。

又、超ウラン元素の抽出剤として優れていると言われている DBBP についても TBP と同様に分析できることが確認できたので報告する。

2. 試薬および装置

1) 過塩素酸 (4 M)

メチルレッドにより適度に着色する。

2) 分液ロート (50 ml)

3) メスビベット (10 ml)

4) ホールビベット (10 ml, 25 ml)

3. 分析操作

TBP、DBBP いずれの場合でも、以下に示す手順で分析する。

- (1) 分液ロートにサンプル (TBP-ドデカン、あるいは DBBP-ドデカン) を一定量 (例えば 10 ml) ホールビベットで分取する。
- (2) サンプルと同体積の過塩素酸溶液を分液ロートに加える。
- (3) 約 1 分間、分液ロートを振とうする。
- (4) 分液ロートを 2 ~ 3 分間静置し、層分離させる。(層分離は良い。)
- (5) メチルレッドにより着色した中間層をメスビベットで吸い取り、その体積を読み取る。

- ⑥ あらかじめ作成した検量線よりTBP（あるいはDBBP）の濃度を決定する。

4. 実験および結果

4-1) ドデカン中のTBPの定量

サンプリング量を10 ml, 25 mlとした場合における, TBP含有量による中間層の形成量の変化を測定した結果をFig 1に示す。中間層の形成量は, サンプル中のTBPの含有量と比例関係にあることがわかる。

5~80 vol. %範囲において, TBPの含有量は, サンプリング量10 mlについては

$$\text{Volume \% TBP} = 7.619 \times (\text{中間層の形成量 (ml)}) + 1.513$$

サンプリング量25 mlについては

$$\text{Volume \% TBP} = 3.028 \times (\text{中間層の形成量 (ml)}) + 0.675$$

と表わすことができる。

4-2) ドデカン中のDBBPの定量

サンプリング量を10 mlとした場合における, DBBP含有量による中間層の形成量の変化を測定した結果をFig 1に示す。

5~80 vol. %範囲において, DBBPの含有量は

$$\text{Volume \% DBBP} = 7.356 \times (\text{中間層の形成量 (ml)}) + 0.916$$

と表わすことができる。

4-3) 中間層形成量に及ぼすHNO₃の影響

TBP, DBBPは実際上HNO₃系で使用される場合が多いので, 中間層形成量に及ぼすHNO₃濃度の影響について検討した。TBP, DBBPを同容量のHNO₃ (0.5~6 N) と十分に接触させた後, 前記の手順に従い中間層形成量を測定した。Fig 2に示すように有機相中のHNO₃濃度が増加するにつれて中間層がわずかに減少する傾向が認められた。HNO₃濃度の影響を全く考慮しなかった場合には, 溶媒の最終濃度で1~2%程度の読み取り誤差となって表われる。HNO₃濃度の低い場合にはほとんど影響が見られなかった。

5. む す び

以上、過塩素酸を用い極めて簡単な操作で、TBP、DBBPの定量分析ができること、さらにこの方法はHNO₃の影響をあまり受けないことを確認した。この方法は類似のリン酸エステルに応用できるものと思われる。

実験に用いた過塩素酸の濃度については、Fig 3のように約4 M以上ではほとんど影響が認められない¹⁾。又、室温付近(15~40℃)では温度による影響も認められていない¹⁾。

分析操作をより簡単にするにはFig 4のような測定装置を用いるのが良いであろう¹⁾。なお、測定する溶媒の濃度に応じて適当なサンプリング量を選ぶことにより、適用できる濃度範囲も低濃度側まで広げることが可能である。

6. 参 考 文 献

- 1) P. MARK, L. HUMBLET, H. ESCHRIK, ETR-225 (1968)

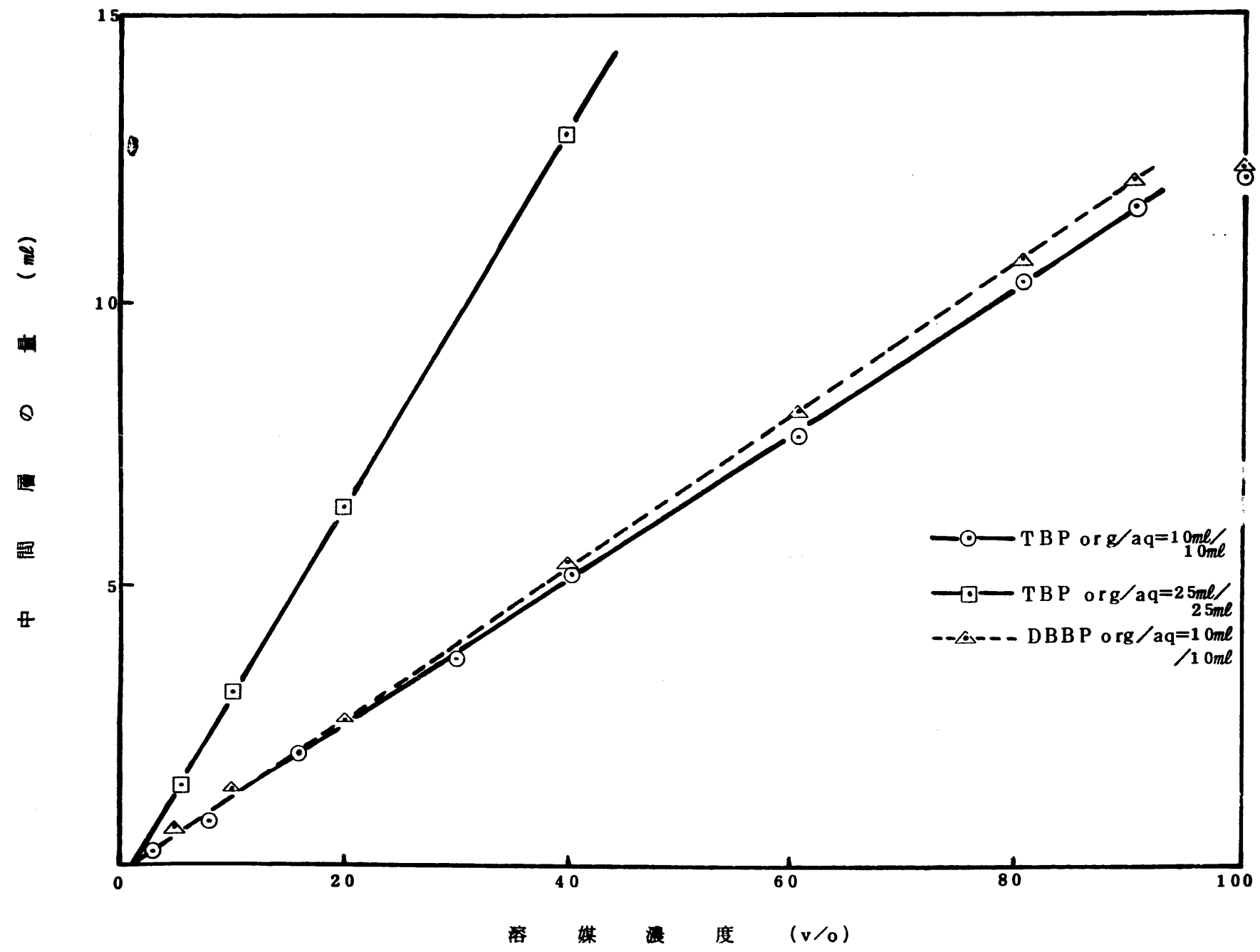


Fig. 1 TBP. DBBPの検量線

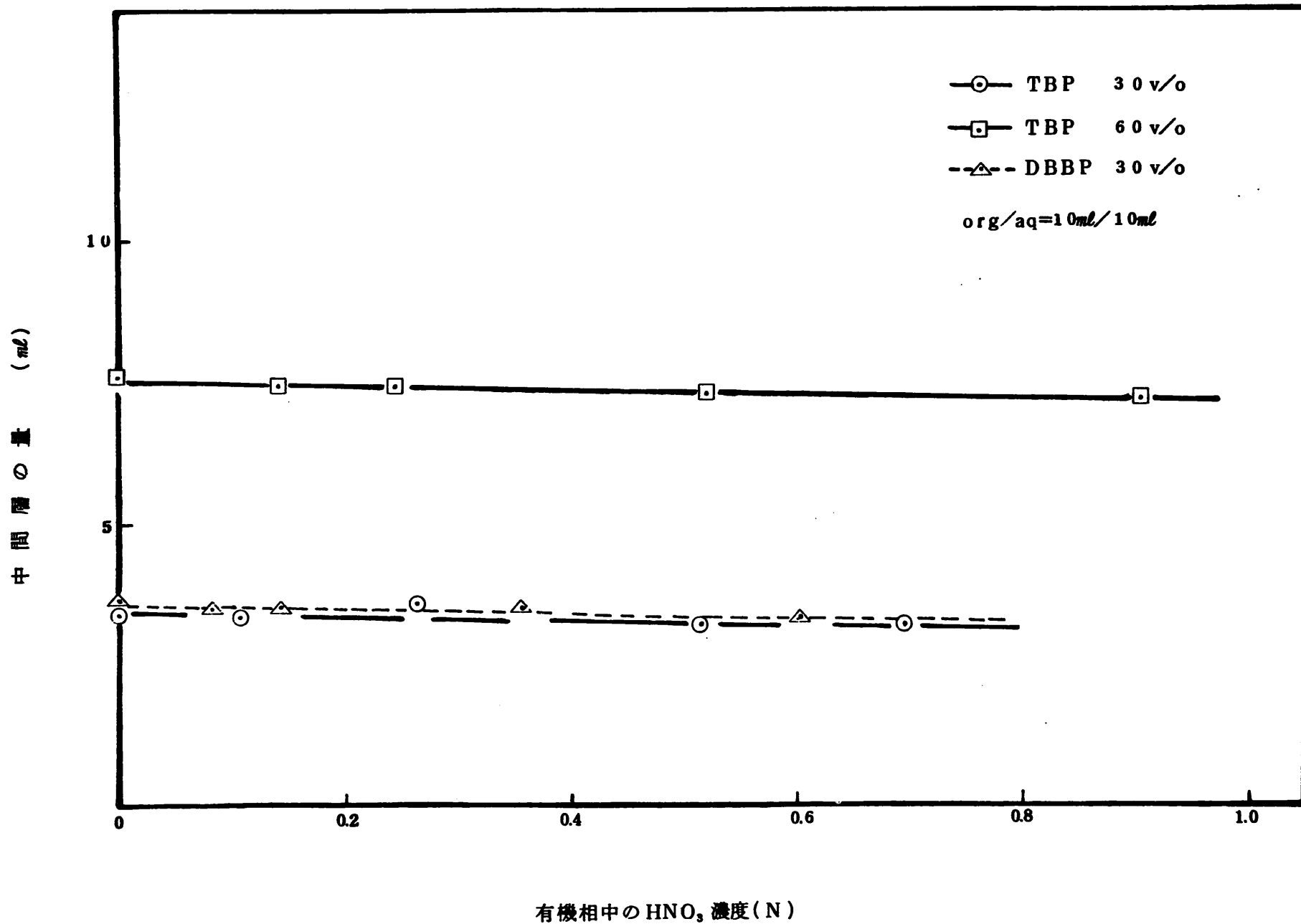


Fig. 2 中間層形成量に及ぼす HNO₃ 濃度の影響

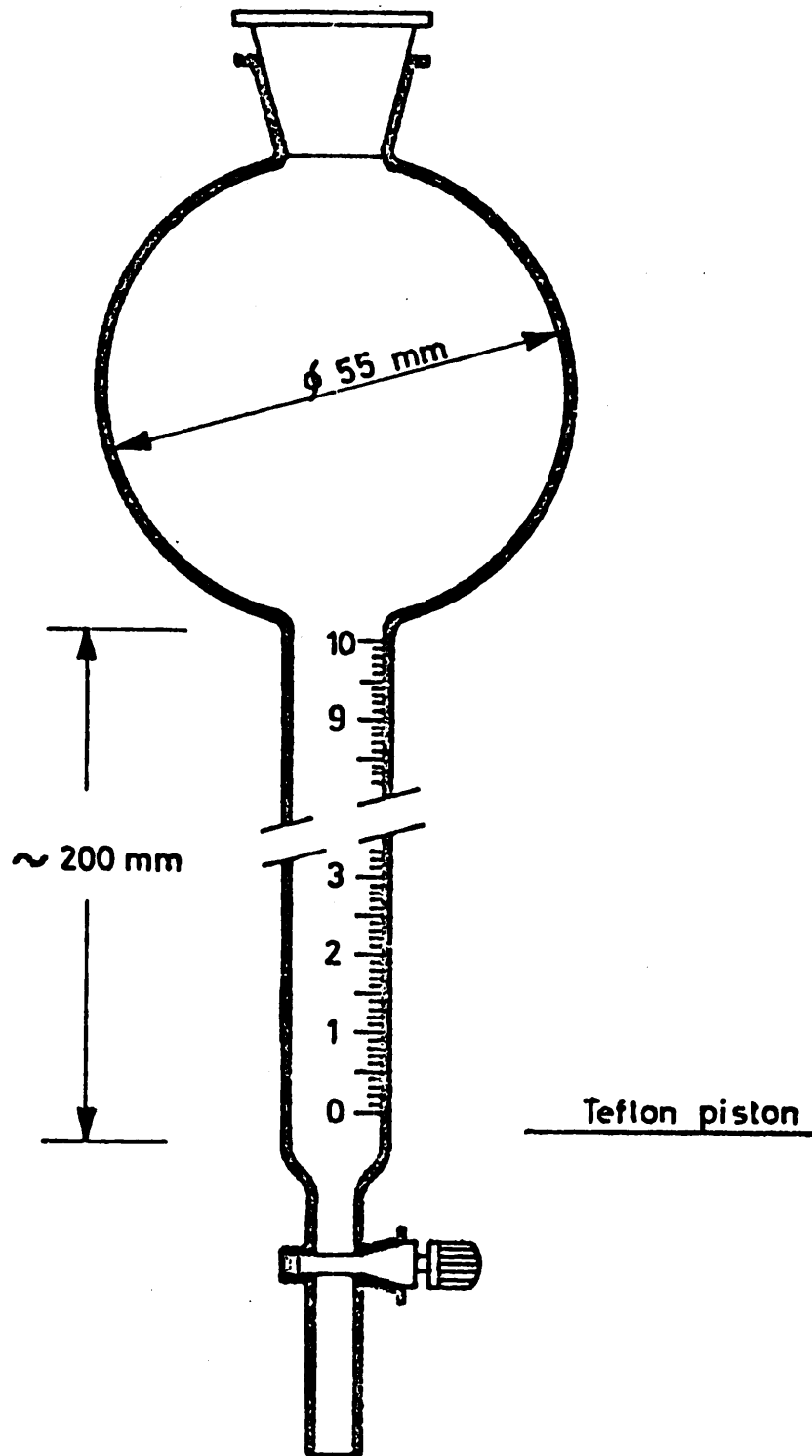


FIG. 3 MEASURING-SEPARATION FUNNEL

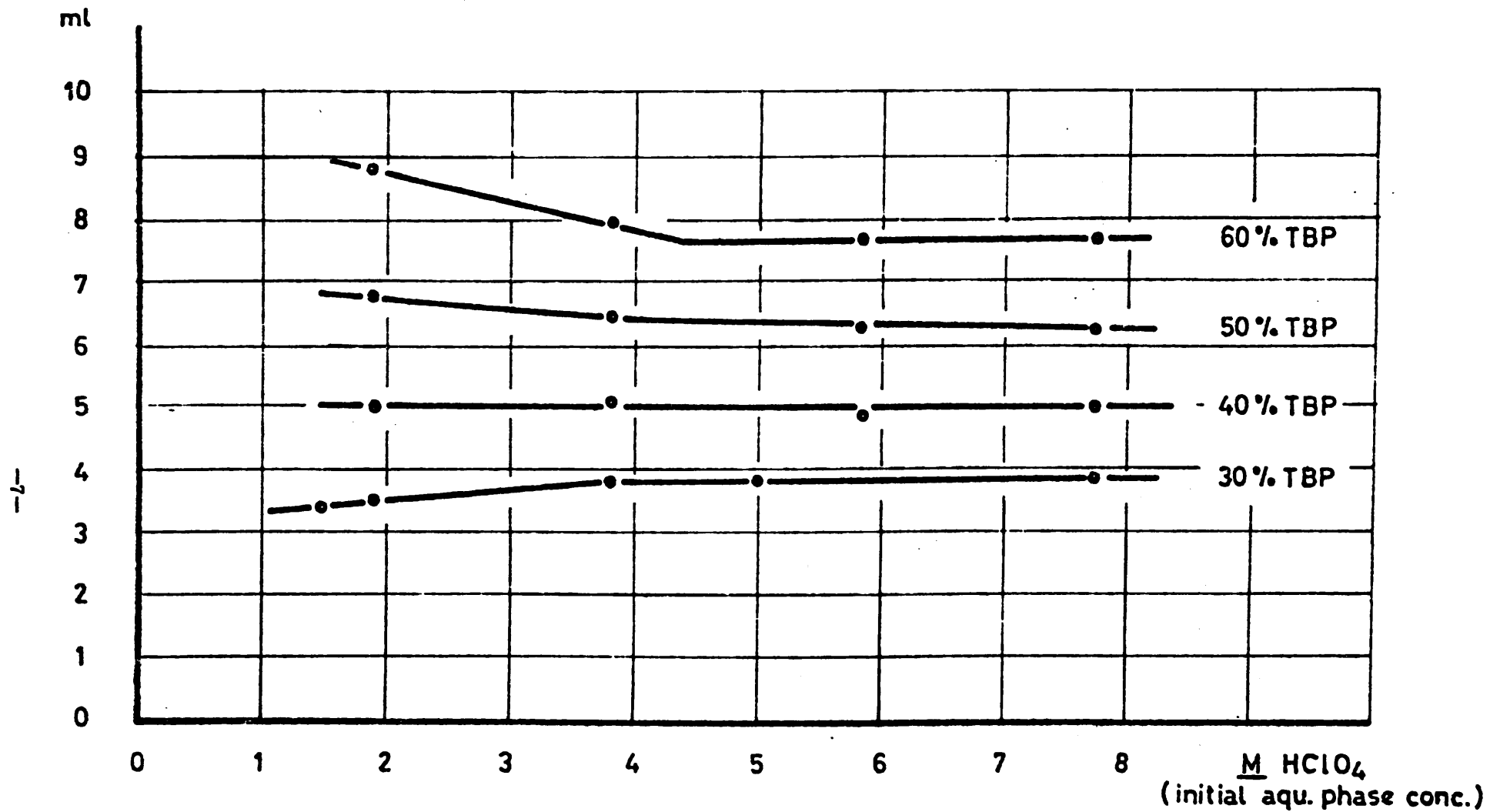


FIG. 4. VOLUME OF HEAVIER ORGANIC PHASE RESULTING FROM
EQUILIBRATION OF 10 ml SOLVENT PHASE WITH 10 ml PERCHLORIC ACID