

誘導結合プラズマ発光分光分析法による
硝酸プルトニウム溶液中の不純物金属元素分析のための
固相抽出樹脂を用いたPu、Am、Npの分離除去法の開発

Development of Separation Technique of Pu, Am, Np using Solid Phase Extraction Resin
for the Determination of Impurity Metal Elements in Plutonium Nitrate Solution
by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

田口 茂郎 山本 昌彦 古瀬 貴広 真崎 祐次
久野 剛彦

Shigeo TAGUCHI, Masahiko YAMAMOTO, Takahiro FURUSE, Yuji MASAKI
and Takehiko KUNO

核燃料・バックエンド研究開発部門
核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター
施設管理部

Technical Services Department
Tokai Reprocessing Technology Development Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

June 2018

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2018

誘導結合プラズマ発光分光分析法による硝酸プルトニウム溶液中の
不純物金属元素分析のための固相抽出樹脂を用いた Pu、Am、Np の分離除去法の開発

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門
核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター 施設管理部

田口 茂郎、山本 昌彦、古瀬 貴広^{※1}、真崎 祐次^{※1}、久野 剛彦

(2018年5月1日受理)

使用済核燃料から分離回収した硝酸 Pu 溶液中の不純物金属 (Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn、Mo、Sn、Ca、Mg、Na、Ag、Pb、B) を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) により定量するにあたり、アクチニドに対して高い吸着性を有する固相抽出樹脂を用いて、硝酸 Pu 溶液中の Pu、Am 及び Np を吸着除去し、不純物金属成分と分離する手法を開発した。本手法では、TRU 樹脂を充填したカラムを 2 段として、1 段目のカラムで主に Pu と Am を吸着除去し、次に Np の原子価を Np(IV) に調整した後、2 段目の TRU カラムに通液し、1 段目のカラムから溶出した Am(III) と Np(IV) を吸着除去した。本分離法により、東海再処理施設において分離回収された硝酸 Pu 溶液 (22 g/L) 2 mL を処理した結果、回収液 (100 mL 定容後) 中の全 α 放射能濃度を 5.8 Bq/mL 以下にまで低減することができた。分離後の試料を ICP-OES で測定した結果、測定対象の不純物金属元素を全量回収でき、本法が、硝酸 Pu 溶液中の ICP-OES による不純物金属分析に先立つ Pu、Am、Np 除去のための分離前処理法として有効であることを確認した。

**Development of Separation Technique of Pu, Am, Np using Solid Phase Extraction Resin
for the Determination of Impurity Metal Elements in Plutonium Nitrate Solution by
Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**

Shigeo TAGUCHI, Masahiko YAMAMOTO, Takahiro FURUSE^{※1}, Yuji MASAKI^{※1}
and Takehiko KUNO

Technical Services Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center,
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 1, 2018)

The method to remove Pu, Am and Np from plutonium nitrate solution recovered from spent nuclear fuel prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) measurement has been developed for the determination of 18 impurity metal elements (Fe, Cr, Ni, Mn, Al, Cd, V, Cu, Si, Zn, Mo, Sn, Ca, Mg, Na, Ag, Pb, B). In this method, two TRU resin packed columns were used for separation. In the first column, Pu and Am were mainly removed by adsorption. The recovered solution from the first column was added to the second column after reduction of Np, and Am(III) and Np(IV) were removed by adsorption. The Pu nitrate solution (22 g/L) of 2 mL were treated by this method. The alpha emission nuclide was decreased to <5.8 Bq/mL in a solution diluted to 100 mL. As a result of ICP-OES measurement, the recoveries of impurity metals separated by this method were almost 100%. It is found that this method is effective to remove Pu, Am and Np from other metal elements and can be applied to the metal impurity elemental analysis in Pu nitrate solution recovered from spent nuclear fuel.

Keyword : Separation, TRU Resin, Impurity, Plutonium

※1 Visiting Researcher (Currently, Japan Nuclear Fuel Limited)

目次

1. はじめに	1
2. 試験	2
2.1 試薬等	2
2.2 試験溶液	3
2.3 測定	3
2.4 操作	4
3. 結果および考察	6
3.1 TRU カラムからの不純物金属の回収条件	6
3.2 Pu の吸着率と除染係数	6
3.3 Am の吸着率と除染係数	6
3.4 2 段カラムによる α 線放出核種の吸着除去	7
3.4.1 1 段目から溶出する α 線放出核種	7
3.4.2 2 段カラムによる Am 及び Np の吸着除去	7
3.5 硝酸 Pu 溶液中の不純物金属元素の回収率評価	8
4. まとめ	9
謝辞	9
参考文献	10

CONTENTS

1.	Introduction	1
2.	Experiment	2
2.1	Reagents	2
2.2	Test sample	3
2.3	Measurement	3
2.4	Operation	4
3.	Results and Discussion	6
3.1	The recovery conditions of impurity metals from TRU column	6
3.2	Adsorption and decontamination factor of Pu	6
3.3	Adsorption and decontamination factor of Am	6
3.4	Removal of α radiation nuclides by two stage columns	7
3.4.1	α radiation nuclide elution from first column	7
3.4.2	Adsorption removal of Am and Np	7
3.5	Evaluation of recoveries of impurity metals from Pu nitrate solution	8
4.	Conclusion	9
	Acknowledgment	9
	References	10

図リスト

図 1	硝酸 Pu 溶液中の α 線放出核種と不純物金属元素の分離スキーム	11
図 2	TRU 樹脂からの不純物金属元素の回収率	11
図 3	Pu 添加量と Pu 吸着率（除染係数）の関係	12
図 4	工程 Pu 溶液中の Am(III)の含有量と Am 吸着率（除染係数）の関係	12
図 5	Pu 添加量と回収液中の Am 放射能濃度並びに全 α 放射能濃度の関係	13
図 6	回収液中の全 α 放射能濃度	13
図 7	TRU 樹脂からの模擬工程 Pu 溶液中不純物金属元素の回収率	14

This is a blank page.

1. はじめに

東海再処理施設では、使用済燃料から分離、回収した硝酸プルトニウム (Pu) 溶液を対象として誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) により Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn、Mo、Sn、Ca、Mg、Na、Ag、Pb、B の合計 18 元素の不純物金属成分の分析を実施している。Pu を含む試料 (以下、Pu 系試料) の分析においては、Pu の外部への拡散と内部被ばくを防止するため、グローブボックスなどの閉じ込め機能を有する設備内で取り扱われ、その測定に供する ICP-OES もグローブボックス内部に設置して使用される。グローブボックス内に設置した機器を長期に維持管理していく上では、試料導入部など機器の汚染を可能な限り低く抑えることが重要となる。また、Pu 系試料の ICP-OES による測定においては、取扱い上最も留意すべき Pu など α 線放出核種を測定に先立ち分離除去しておくことは、取扱い上のリスク低減の観点から効果的である。そのため、東海再処理施設では、Pu 系試料を ICP-OES により測定する場合は、Pu の選択的吸着が可能な固相抽出剤である TEVA®樹脂を適用し、測定に先立ち Pu と測定対象の不純物金属成分との分離を行ってきた。貯槽内で長期間にわたり貯蔵されている Pu 溶液は、 ^{241}Pu の壊変により生成するアメリシウム 241 (^{241}Am) の含有量が増加しているが、TEVA®樹脂による分離方法では大部分の ^{241}Am を分離することができないため、分離後の測定試料に ^{241}Am が混入し、その取扱いにおいては、 ^{241}Am からの γ 線による外部被ばくの影響が無視できなかった。そのため、Pu の他、 ^{241}Am についても分離除去の必要が生じた。Am を吸着する一般的な方法としては、陽イオン交換分離法が挙げられる²⁾。しかし、陽イオン交換分離法では、Am や Pu の他、測定対象の不純物金属成分も同時に吸着するため、測定対象成分の選択的溶出は難しく、不純物金属元素の定量的回収が求められる本法においては不向きである。

そこで、著者らは、環境試料を対象にアクチニドの分離、濃縮に広く利用されている TRU 樹脂に着目した。この樹脂は、Pu(IV)に対して $10^3 \sim 10^6$ の極めて高い分配係数を示し、さらに Am(III)に対しても最大 10^2 程度の分配係数を示す特徴を有する^{3), 4)}。そのため、Pu の他、 ^{241}Am についても、硝酸 Pu 溶液からの分離除去が期待できる。本研究では、Pu、 ^{241}Am 等 α 核種の分離除去法として TEVA®樹脂に代わり TRU 樹脂の適用を検討した。その結果、TRU 樹脂を適用することで、Pu の他、Am、Np についても測定対象の不純物金属成分と良好に分離でき、本分離法が使用済燃料から分離回収した硝酸 Pu 溶液中の不純物金属成分を ICP-OES で分析するための前処理法として有効であることが確認できた。本報では、TRU 樹脂を用いた分離試験の結果について報告する。

2. 試験

2.1 試薬等

本試験で使用した試薬等を以下に示す。

(1) 純水

ADVANTEC 製の純水製造装置 RFD240NA でイオン交換したものを MILLIPORE 製超純水製造装置 (Milli-Q Accademic A10) を用いて、さらに処理して使用した。

(2) 硝酸

関東化学製の硝酸 (特級) を純水によって任意の濃度に希釈して使用した。

(3) フッ酸-硝酸混合溶液

関東化学製のフッ化水素酸 (特級) を純水で希釈した後、硝酸を混合してフッ化水素酸濃度 0.1 M、硝酸濃度 8 M となるように調整した。

(4) 3.5%硝酸鉄(III)

和光純薬製の硝酸鉄(III)九水和物を天秤で 5.85g 採取し、純水 100 mL に溶解して調製した。

(5) 10%亜硝酸ナトリウム

和光純薬製の亜硝酸ナトリウムを天秤で 10g 採取し、純水 100 mL に溶解して調製した。

(6) 1%、20%アスコルビン酸溶液

関東化学製の L-アスコルビン酸 (特級) を天秤で 1g または 20g を採取し、それぞれ純水 100 mL に溶解して調製した。

(7) TRU 樹脂

オクチル (フェニル) -N,N-ジイソブチルカルバモイルメチルフォスフィンオキサイド(CMPO)とリン酸トリブチル(TBP)を Si ベースの担体表面上に含浸させた Eichrom Technologies 製の TRU 樹脂をカラム (Bio-Rad 製 Poly-Prep カラム) に 5 mL 充填し、1 M 硝酸 100 mL でコンディショニングして使用した。

(8) キシレン

和光純薬製のキシレンを精製せずにそのまま使用した。

(9) 2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA) -キシレン溶液

TTA 11.1 g をキシレン 100 mL に溶解したものを分液ロートに移し、これに 1 M 硝酸 100 mL を加えて 15 分間振とうした。その後、5 分間静置して水相、有機相を十分に分相させたのち、有機相を回収して使用した。

(10) 不純物金属元素の金属標準溶液

関東化学製または和光純薬製の原子吸光分析用標準液を混合し、1 M 硝酸で所定の濃度に希釈して使用した。

(11) Pu(IV)標準溶液

米国 NBL 製の Pu 標準金属 (NBL CRM-126) を天秤で正確に秤量後、フッ酸-硝酸混合溶液で溶解して調製した。

2.2 試験溶液

(1) 工程 Pu 溶液

工程 Pu 溶液は、東海再処理施設の Pu 貯槽から採取し、1 M 硝酸で 10 倍に希釈して使用した。この溶液中の Pu 濃度および ^{241}Am 濃度は、それぞれ同位体希釈質量分析法及び γ 線スペクトロメトリーで測定し決定した。Pu 濃度は、22 g/L (2.4×10^8 Bq/mL)、 ^{241}Am 濃度は 7.6×10^7 Bq/mL であった。東海再処理施設の Pu 貯槽内の硝酸 Pu 溶液の Pu 及び Am の原子価はそれぞれ 4 価及び 3 価であることから、原子価調製をせずにそのまま使用した。

(2) 不純物金属元素混合溶液

原子吸光分析用標準液（関東化学製または和光純薬製）を混合し、各金属元素濃度が 50 mg/L、硝酸濃度が 1 M となるように希釈して、以下の①～④の不純物金属元素混合溶液を調製した。

- ・不純物金属元素混合溶液①：Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn、Mo、
Sn
- ・不純物金属元素混合溶液②：Ca、Mg、Na
- ・不純物金属元素混合溶液③：Ag、Pb
- ・不純物金属元素混合溶液④：B

(3) 模擬工程 Pu 溶液

Pu 標準溶液と不純物金属元素混合溶液を混合し、Pu 濃度が 4.9×10^7 Bq/mL (20 g/L)、硝酸濃度が 1 M、不純物金属元素は次の濃度になるように以下の①～④の模擬工程 Pu 溶液を調製した。

- ・模擬工程 Pu 溶液①：
Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn (各 20 mg/L)、Mo (40 mg/L)、
Sn (120 mg/L)
- ・模擬工程 Pu 溶液②：
Ca (40 mg/L)、Mg (20 mg/L)、Na (20 mg/L)
- ・模擬工程 Pu 溶液③：
Ag (20 mg/L)、Pb (60 mg/L)
- ・模擬工程 Pu 溶液④：
B (20 mg/L)

2.3 測定

試料中の Pu 濃度、 α 核種の全放射能濃度（以下、全 α 放射能濃度）、 ^{241}Am 濃度、 ^{237}Np 濃度、不純物金属元素濃度は、それぞれ以下の方法により測定し求めた。

(1) 全 α 放射能濃度

試料を 100 μL 採取し、直径 1 インチの SUS 製試料皿に滴下して高周波焼き付けを行った後、 α シンチレーション測定装置（アロカ製）を用いて α 線計数を 60 秒間測定した。得られた計数から α 放射能濃度を算出した。

(2) Pu 濃度

試料を 1 mL 採取し、3.5%硝酸第鉄(III)を 2 滴及び 1%アスコルビン酸を 2 滴加えて Pu の原子価を 3 価に還元した後、10%亜硝酸ナトリウムを 10 滴加えて Pu の原子価を 4 価に調整した。これに、TTA-キシレン溶液を 3 mL 加えて、Pu を抽出した。有機相から 100 μL を採取し、(1)と同様の操作により α 線計数を測定し、予め測定しておいた Pu 溶液の同位体組成から比放射能を求め、Pu 濃度を算出した。

(3) ^{241}Am 、 ^{237}Np 濃度

試料 1 mL を γ 線スペクトル測定装置（Seiko EG&G 製の HPGe 半導体検出器及びマルチチャンネルアナライザー MCA7700）で 0~2000 keV の範囲を 20000 秒間測定し ^{241}Am 、 ^{237}Np 濃度を求めた。

(4) 不純物金属元素濃度測定

TRU カラムからの回収液中の Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn、Mo、Sn、Ca、Mg、Na、Ag、Pb、B 濃度は、ICP-OES（セイコーインスツル社製 SPS7800）により測定した。測定条件は、RF 出力 1.2 kW、測光高さ 15 mm、アルゴンガス圧 0.45 MPa、キャリアガス流量 0.30 L/min、プラズマガス流量 16 L/min とした。アスコルビン酸が含まれている試料は、ネプライザの詰まりを防止するため、ネプライザをセイコーインスツル社製の高塩・高粘度試料用ネプライザに交換し、キャリアガス流量を 0.42 L/min として測定した。

2.4 操作

各試験の操作は以下のように実施した。

(1) TRU カラムからの不純物金属元素の回収

不純物金属元素混合溶液 4 mL を TRU カラムに添加後、1 M 硝酸を 8 カラムボリュームに相当する 40 mL 通液した。その後、TRU カラムからの溶出液を全て回収し、1 M 硝酸で 50 mL に定容して各不純物金属元素濃度を測定した。不純物金属元素の回収率は、以下の式(1)から算出した。

$$\text{回収率 \%} = \frac{(\text{カラムに添加した不純物金属元素量}) - (\text{溶出液中の不純物金属元素量})}{(\text{カラムに添加した不純物金属元素量})} \times 100 \quad (1)$$

(2) Pu の吸着率と除染係数

工程 Pu 溶液を 1 mL～3 mL の範囲で変化させ TRU カラムに添加し、1 M 硝酸を 40 mL 通液した。その後、TRU カラムからの溶出液を全て回収し、1 M 硝酸で 50 mL に定容して Pu 濃度を測定した。Pu の吸着率と除染係数は、それぞれ、以下の式(2)、(3)から算出した。

$$\text{Pu 吸着率}\% = \frac{(\text{カラムに添加した Pu 放射能}) - (\text{カラム溶出液の Pu 放射能})}{(\text{カラムに添加した Pu 放射能})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Pu の除染係数(DF)} = \frac{(\text{カラムに添加した Pu 放射能濃度})}{(\text{カラム溶出液の Pu 放射能濃度})} \quad (3)$$

(3) Am の吸着率と除染係数

2.4 (2)項と同様の方法で工程 Pu 溶液を TRU カラムに添加し、回収した溶出液中の ^{241}Am 濃度を測定した。Am の吸着率と除染係数は、それぞれ、以下の式(4)、(5)から算出した。

$$\text{Am 吸着率}\% = \frac{(\text{カラム溶出液の Am 放射能})}{(\text{カラムに添加した Am 放射能})} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Am の除染係数(DF)} = \frac{(\text{カラムに添加した Am 放射能濃度})}{(\text{カラム溶出液の Am 放射能濃度})} \quad (5)$$

(4) 2 段カラムによる Am 及び Np の吸着除去

工程 Pu 溶液 2 mL を TRU カラム (1 段目) に添加し、1 M 硝酸を 40 mL 通液してカラムからの溶出液を全て回収した。この回収液を再度 TRU カラム (2 段目) に添加し、1 M 硝酸 40 mL を通液してカラムからの溶出液を全量回収した。回収液は 1 M 硝酸で 100 mL に定容後、全 α 放射能濃度を測定した。

(5) 硝酸 Pu 溶液中の不純物金属元素の回収

2.4 (4)項と同様の方法で、模擬工程 Pu 溶液 2 mL を TRU カラム (1 段目及び 2 段目) に添加し、回収した溶出液中の各不純物金属元素濃度を測定して、その回収率を式(1)から評価した。

3. 結果および考察

TRU樹脂における各金属元素の分配挙動についてはHorwitz他により詳細に報告されている^{3),4)}。アクチノイドであるPu(IV)、Am(III)は、硝酸濃度が1 M以上の領域でTRU樹脂に対してそれぞれ分配係数 10^5 及び 10^2 以上で強く吸着するが、その他の元素は、Fe(III)等の一部の元素を除き、硝酸濃度に依らずTRU樹脂に対して分配を示さない。そこで、本研究では、1 M硝酸条件下で、1段目のカラムでPu(IV)とAm(III)の一部を吸着させ、さらに1段目から溶出したAm(III)とNpを除去するため、TRU樹脂を充填したカラムをもう1段設け、 α 線放出核種と不純物金属元素を分離する図1に示す分離スキームを考案した。以下、本スキーム確立のために実施した各試験結果の詳細を示す。

3.1 TRUカラムからの不純物金属の回収条件

本試験の測定対象元素の一つであるFeについては、Fe(III)が硝酸濃度によっては分配を示すことに留意する必要がある。本法は、Pu(IV)とAm(III)をTRU樹脂に吸着した状態で、測定対象の18金属元素を溶出することにより分離するものである。したがって、本分離においては、Pu(IV)及びAm(III)と測定対象の18金属元素の分配係数の差が大きく、かつ測定対象の金属元素については分配係数が低くなる硝酸濃度条件を設定する必要がある。そこで、TRUカラムの金属元素回収には、Am(III)の分配係数が 10^2 、Pu(IV)の分配係数が 10^5 、Fe(III)の分配係数が0.3となる硝酸濃度1 Mとし、1 M硝酸を8カラムボリュームに相当する40 mL通液した場合の測定対象の18金属元素の回収率を評価した。その結果、図2に示すように測定対象の全18元素の回収率は92~106%であり、TRU樹脂に対して分配を示すFe(III)についても、TRUカラムから全量を回収できることを確認した。この結果から、本研究では、TRUカラムに1 M硝酸を40 mL通液し、測定対象の18金属元素を回収することとした。

3.2 Puの吸着率と除染係数

TRUカラムへのPuの添加量を 2.4×10^8 Bq~ 7.2×10^8 Bq（工程Pu溶液1 mL~3 mL）の範囲で変化させ、Pu添加量とPu吸着率（除染係数）の関係を調べた（図3）。その結果、Pu添加量が 7.2×10^8 Bq（工程Pu溶液3 mL相当）以下では、99.99%以上のPu吸着率が得られ、除染係数は約 10^5 ~ 10^6 であった。Puの添加量を 12×10^8 Bq（工程Pu溶液5 mL相当）まで増やした結果、Puの添加量がTRU樹脂の吸着容量を超えたためと推定されるが、カラムからの溶出液にはPuによる着色が観察され、明らかなPuの溶出が確認された。以上の結果から、Puの添加量は 7.2×10^8 Bq（工程Pu溶液3 mLに相当）以下とすることとした。

3.3 Amの吸着率と除染係数

工程Pu溶液の添加量を1 mL~3 mL（ ^{241}Am 含有量： 7.6×10^7 Bq~ 22.8×10^7 Bq）の範囲で変化させ、工程Pu溶液中のAm含有量とAmの吸着率（除染係数）の関係を調べ

た（図4）。その結果、工程 Pu 溶液の添加量 1 mL～3 mL において、97 %以上の ^{241}Am の吸着率が得られたが、除染係数は、工程 Pu 溶液の添加量が 1 mL では、 3.4×10^5 であったが、添加量 3 mL では除染係数は 34 となり、Am 含有量の増加に伴い明らかな Am の溶出が確認された。TRU カラムからの回収液の線量率は、添加量が 1 mL 及び 2 mL では $< 1 \mu\text{Sv/h}$ 、添加量 3 mL では $< 13 \mu\text{Sv/h}$ であり、TRU 樹脂は、工程 Pu 溶液中の取扱いにおいて問題となる外部被ばくの影響が無視できるレベルまで Am を除去できることを確認した。

3.4 2 段カラムによる α 線放出核種の吸着除去

3.3 項に示すとおり、工程 Pu 溶液の添加量 3 mL 以下では、線量率は $< 13 \mu\text{Sv/h}$ まで低下し、外部被ばくの影響を排除するという観点からは、本分離操作により十分な除染を達成できたが、試料の取扱い上のリスク低減という観点から、放射性核種を可能な限り取り除くことが望ましい。そこで、本研究では、カラム（以下、1 段目カラム）から溶出した α 線放出核種を、さらにもう一段の TRU 樹脂を充填したカラム（以下、2 段目カラム）に通液することで除去を試みた。

3.4.1 1 段目から溶出する α 線放出核種

図5に工程 Pu 溶液の添加量と、カラムから溶出した回収液中の全 α 放射能濃度及び Am 放射能濃度の関係を示す。工程 Pu 溶液の添加量 2 mL と 3 mL では、溶出する全 α 放射能濃度と Am 放射能濃度の溶出挙動は類似しており、カラムから溶出した回収液中の α 線放出核種の大部分が Am であることが分かる。一方、添加量が 1 mL の場合、回収液中の全 α 放射能濃度と Am 放射能濃度には乖離があり、Am 以外の α 線放出核種がカラムから溶出していることがわかる。東海再処理施設において、使用済燃料から分離・回収された硝酸 Pu 溶液には、Pu 含有量の 1 %程度の Np が含まれていることから、Am 以外の α 線放出核種は Np の可能性が考えられた。実際、カラム溶出液を測定した結果、 $1.1 \times 10^2 \text{ Bq/mL}$ の Np の溶出が確認された。これらの結果から、1 段目のカラムから溶出する主要な α 線放出核種は、Am と Np と推定された。

3.4.2 2 段カラムによる Am 及び Np の吸着除去

1 段目カラムからの Am の溶出は、Am の分配係数が低いことが原因と推定されるため、カラムを 2 段とすることにより、その吸着除去を試みた。試験は、工程 Pu 溶液 2 mL を 1 段目カラムに添加し、続けて 1 M 硝酸を 40 mL 添加しカラムからの溶出液を全量回収した。この回収液を 2 段目カラムに全量添加し、1 段目カラムと同様に 1 M 硝酸を 40 mL 通液し、その溶出液を全量回収した。回収液は、1 M 硝酸で 100 mL に定容後、全 α 放射能濃度を測定した。図6に 2 段目カラムからの回収液中の全 α 放射能濃度の測定結果を示す。回収液の全 α 放射能濃度は、TRU カラム 1 段において約 3500 Bq/mL であったのに対して、カラム 2 段においては 97 Bq/mL まで低下した。

硝酸中において Np は、Np(IV)、Np(V)、Np(VI)の価数を取り得るが⁵⁾、TRU 樹脂に

対する Np(V)の分配係数は約 1 と小さいことから^{3), 4)}、この 2 段目カラムから溶出した α 線放出核種は、Np(V)と推定される。そこで、本研究では、この 2 段目カラムから溶出する Np(V)についても吸着除去するため、Np を TRU 樹脂に対して 10^4 と高い分配を示す Np(IV)^{3), 4)}に還元し、TRU 樹脂に吸着することとした。硝酸溶液中に Pu(IV)と Np(V)が共存する場合、還元剤により Np のみを還元することは難しく、Np を Np(IV)に還元する場合、同時に Pu(IV)は Pu(III)に還元される。Pu(III)は TRU 樹脂に吸着しないため、予め Pu(IV)を除去した 1 段目カラムからの回収液に対して Np の還元操作を行うこととした。Np の還元には、Fe(II)を使用した。最終的に回収液中の不純物成分としての Fe を定量するにあたり、還元剤として添加した Fe 量を補正する必要があるため、本試験では Fe の回収率の補正を考慮し、Fe 添加量を正確に把握できる 1000 mg/L の硝酸鉄(III)標準溶液とアスコルビン酸の混合溶液を還元剤として使用した。試験は、1 段目カラムからの回収液に 1000 mg/L の硝酸鉄(III)溶液 (硝酸 0.2 M) 1 mL、20%アスコルビン酸溶液 5 mL を添加後、2 時間放置し試料中の Np を Np(IV)に還元した後、2 段目カラムに添加した。続けて、1 M 硝酸を 40 mL 添加し、カラムからの溶出液を全て回収して 1 M 硝酸で 100 mL に定容した後、全 α 放射能濃度を測定した。その結果、還元操作を行わなかった場合の 2 段目カラム回収液中の全 α 放射能濃度 97 Bq/mL に対して、還元操作を行った結果、その放射能濃度は検出下限値以下の <5.8 Bq/mL まで低下した。

3.5 硝酸 Pu 溶液中の不純物金属元素の回収率評価

TRU 樹脂からの不純物金属元素の回収率に及ぼす共存 Pu の影響を調べた。Pu 標準溶液に 18 の不純物金属元素を既知量混合した模擬工程 Pu 溶液を調製し、2 段目カラムからの各元素の回収率を調べた。模擬工程 Pu 溶液には、Pu 標準金属の溶解過程においてガラス容器から溶出した B、Si が高濃度で含まれていたことから、回収率評価においては、Pu 標準溶液中の B、Si 濃度を別途測定し、回収率を補正した。回収率の測定結果を図 7 に示す。試料中に含まれている B、Si を除く不純物金属元素の回収率は 88~105 % の範囲であった。B、Si の回収率は、それぞれ、115 %、118 %と 100%以上の結果であったが、回収率補正に伴う不確かさの増加を考慮すれば、これら元素についても、問題なく回収できているものと判断した。

4. まとめ

本研究では、使用済燃料から分離回収された硝酸 Pu 溶液中の不純物金属元素 (Fe、Cr、Ni、Mn、Al、Cd、V、Cu、Si、Zn、Mo、Sn、Ca、Mg、Na、Ag、Pb、B) を ICP-OES で測定するにあたり、TRU 樹脂を用いて、硝酸 Pu 溶液中に含まれる Pu、Am 及び Np を分離除去し、測定対象の不純物金属元素と分離するスキームを確立した (図 1)。本スキームでは、TRU 樹脂を充填したカラムを 2 段として、1 段目のカラムで主に Pu(IV) と Am(III) を吸着除去し、次に Np の原子価を 4 価に調整した後、2 段目の TRU カラムに通液し、1 段目のカラムから溶出した Am(III) と Np(IV) を吸着除去した。本分離法により、東海再処理工場で分離回収された硝酸 Pu 溶液 (22 g/L) 2 mL を処理した結果、回収液中の全 α 放射能濃度を < 5.8 Bq/mL (回収液 100 mL 中) まで低減することができた。同時に、測定対象の不純物金属元素は、全量回収できることが確認できた。以上の結果から、本分離法は、ICP-OES による硝酸 Pu 溶液中の不純物金属元素の分析に先立つ、 α 線放出核種の除去に有効であり、ICP-OES 機器の試料導入部の汚染及び試料取扱い上の被ばくの低減に効果的である。

謝辞

本研究の実施にあたり、検査開発株式会社の下越三輝氏、向井利一氏、秋山泰之氏に多大なご協力を頂きましたことを深く感謝いたします。

参考文献

- 1) E.P.Horwitz, M.L.Dietz, R.Chiarizia, H.Diamond, S.L.Maxwell and M.R.Nelson: “Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions”, *Anal. Chim. Acta*, 310 (1995) pp.63-78.
- 2) Wolfgang H. Runde, Wallace W. Schulz: “Chapter 8 AMERICIUM”, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Lester R. Morss, Norman M. Edelstein, Jean Fuger, Third Edition, Springer, 2006, p.1290.
- 3) E.P.Horwitz, M.L.Dietz, D.M.Nelson, J.J.LaRosa and W.D.Fairman: “Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant”, *Anal. Chim. Acta*, 238 (1990) pp.263-271.
- 4) E.P.Horwitz, R.Chiarizia, M.L.Dietz and H.Diamond: “Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography”, *Anal. Chim. Acta*, 281 (1993) pp.361-372.
- 5) Zenko Yoshida, Stephen G. Johnson, Takaumi Kimura, John R. Krsul: “Chapter 6 NEPTUNIUM”, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Lester R. Morss, Norman M. Edelstein, Jean Fuger, Third Edition, Springer, 2006, pp.752-753.

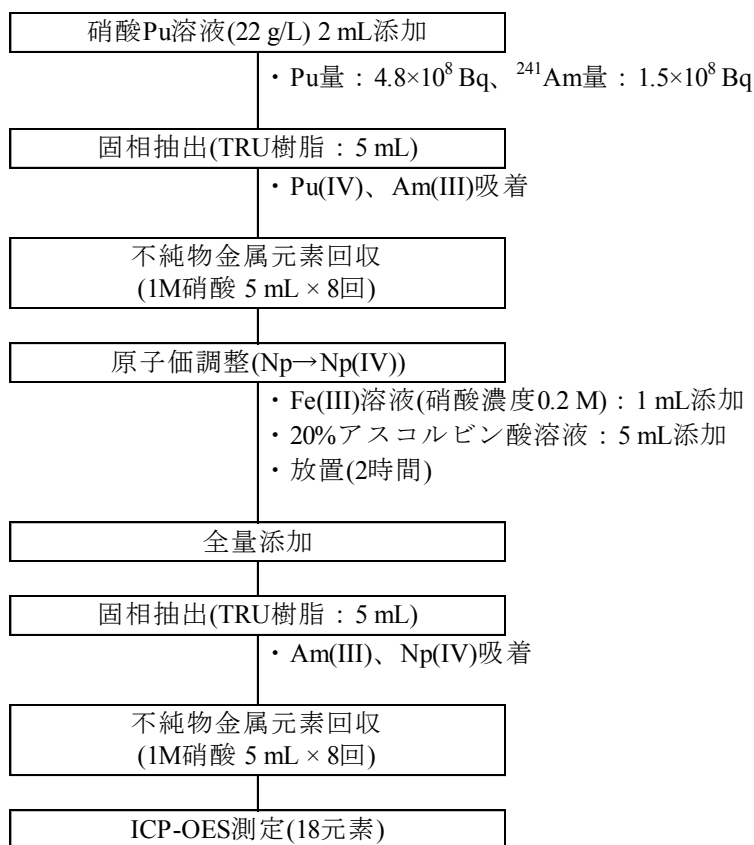


図1 硝酸 Pu 溶液中の α 線放出核種と不純物金属元素の分離スキーム

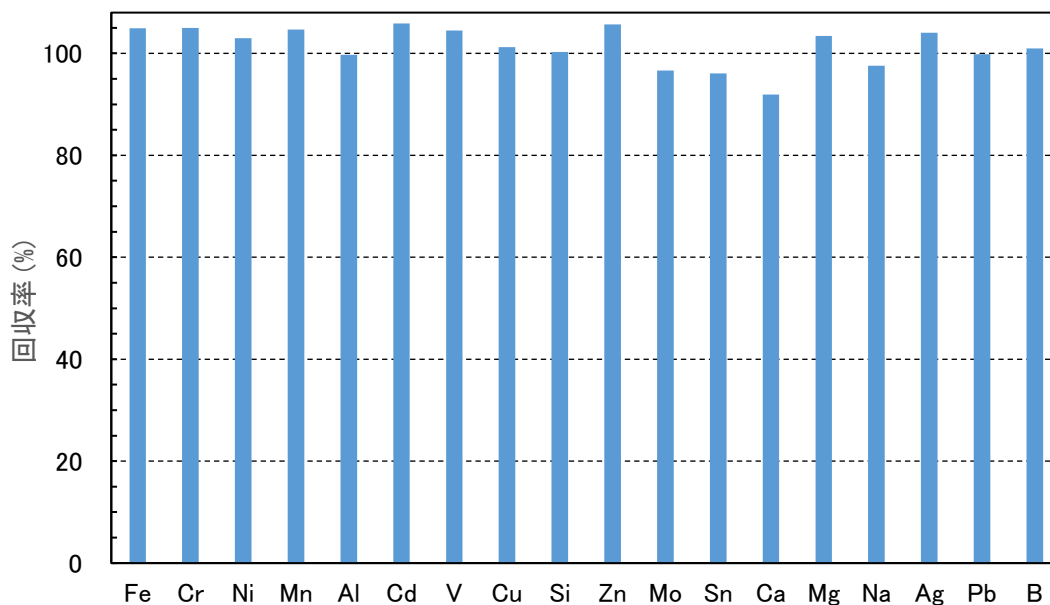


図2 TRU 樹脂からの不純物金属元素の回収率

TRU 樹脂 : 5 mL、試料及びカラム通液硝酸濃度 : 1 M、硝酸通液量 : 40 mL

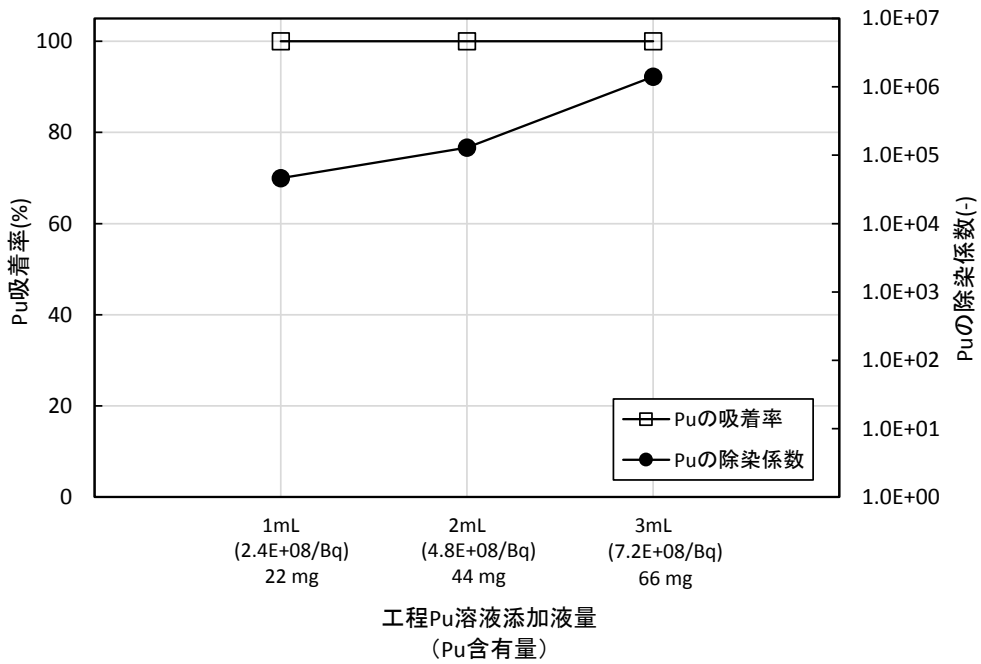


図3 Pu添加量とPu吸着率(除染係数)の関係

TRU樹脂：5 mL、工程Pu溶液 (Pu: 22 g/L)、硝酸 (1 M) 通液量：40 mL

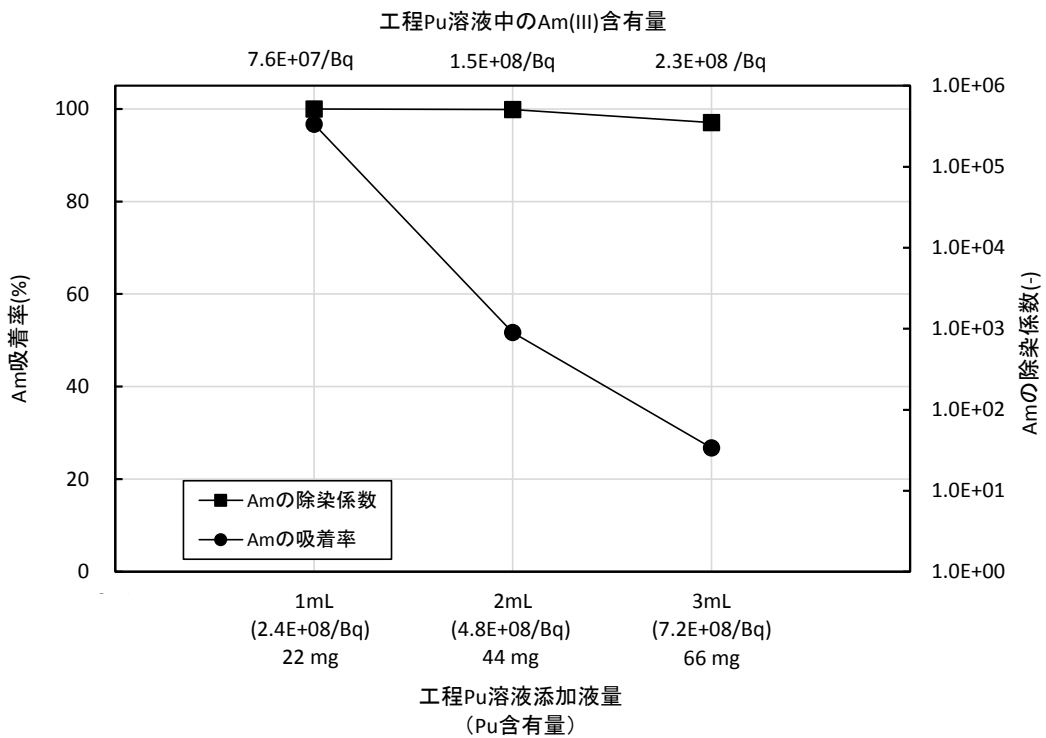


図4 工程Pu溶液中のAm(III)の含有量とAm吸着率(除染係数)の関係

TRU樹脂：5 mL、工程Pu溶液 (Pu: 22 g/L)、硝酸 (1 M) 通液量：40 mL

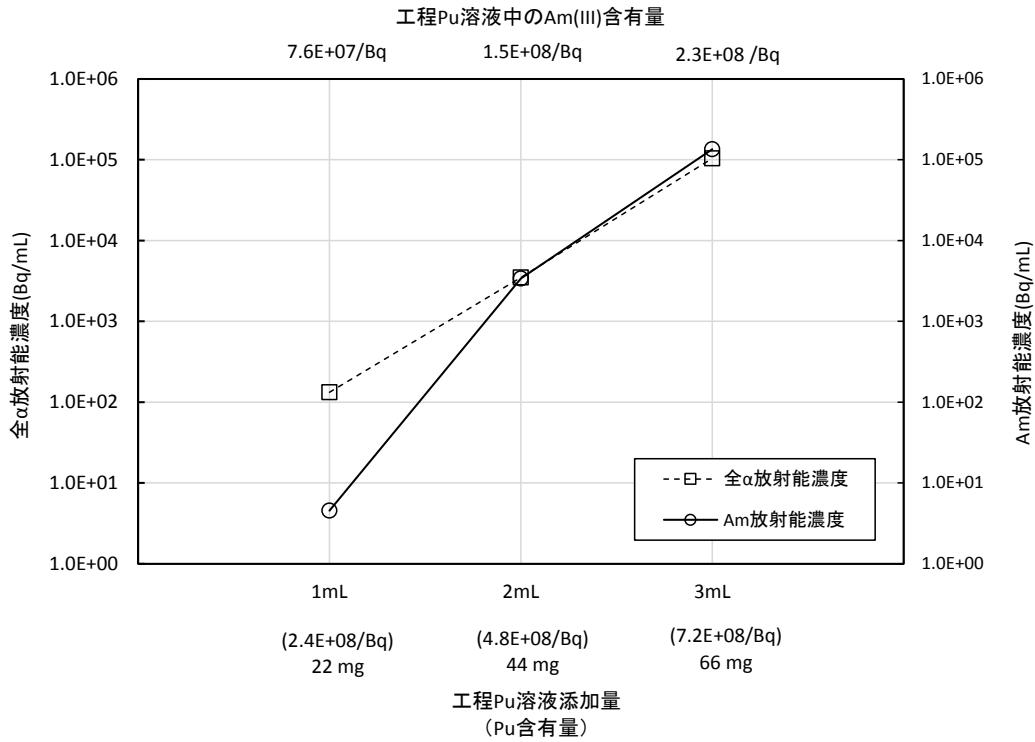


図5 Pu 添加量と回収液中の Am 放射能濃度並びに全α放射能濃度の関係
 TRU 樹脂：5 mL、工程 Pu 溶液 (Pu: 22 g/L)、硝酸 (1 M) 通液量：40 mL、放射能濃度：
 カラム溶出液を 50 mL 定容後の濃度

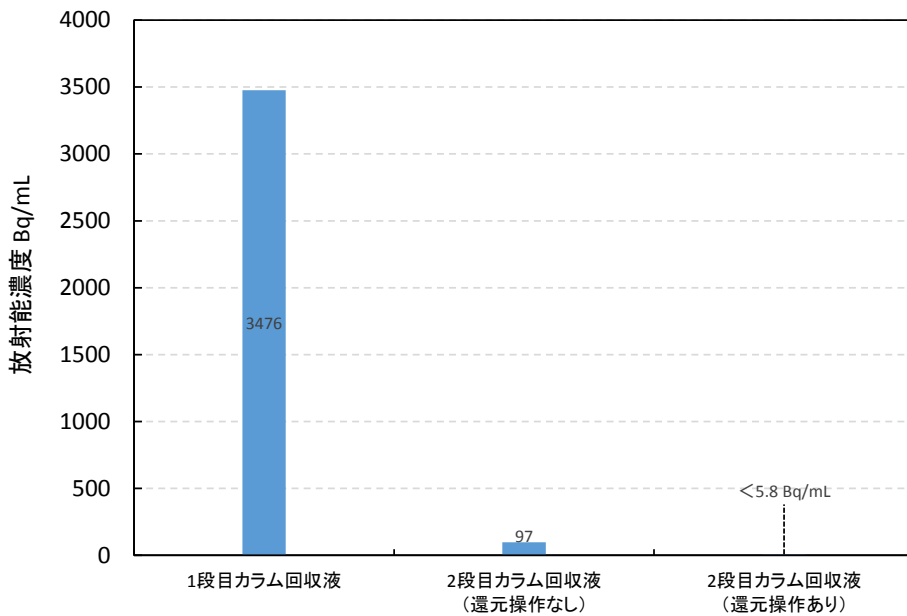


図6 回収液中の全α放射能濃度
 TRU 樹脂：5 mL、工程 Pu 溶液 (Pu: 22 g/L)、硝酸 (1 M) 通液量：40 mL、1 段目カラム回収液の放射能濃度：カラム溶出液を 50 mL に定容後の濃度、2 段目カラム回収液の放射能濃度：カラム溶出液を 100 mL に定容後の濃度

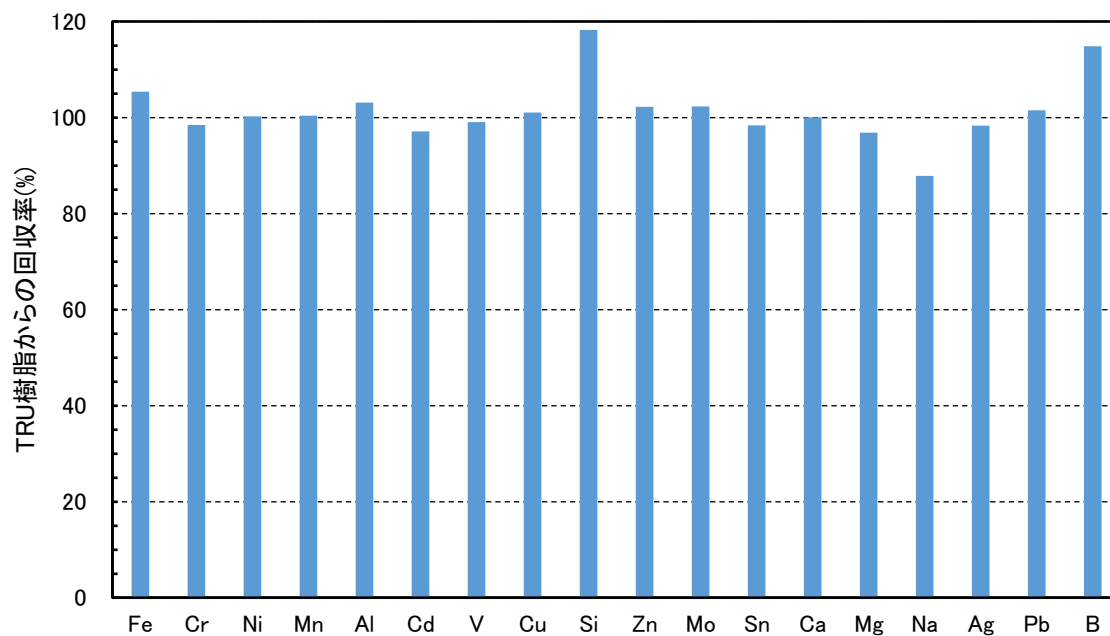


図7 TRU樹脂からの模擬工程Pu溶液中不純物金属元素の回収率
 TRU樹脂：5 mL、硝酸（1 M）通液量：40 mL

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

Table with 3 columns: 基本量, SI基本単位 (名称, 記号), and values. Rows include length (メートル m), mass (キログラム kg), time (秒 s), current (アンペア A), temperature (ケルビン K), amount of substance (モル mol), and luminous flux (カンデラ cd).

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

Table with 3 columns: 組立量, SI組立単位 (名称, 記号), and values. Rows include area (平方メートル m²), volume (立方メートル m³), speed (メートル毎秒 m/s), acceleration (メートル毎秒毎秒 m/s²), density (キログラム毎立方メートル kg/m³), surface density (キログラム毎平方メートル kg/m²), mass density (キログラム毎立方メートル kg/m³), current density (アンペア毎平方メートル A/m²), magnetic field strength (アンペア毎メートル A/m), amount concentration (モル毎立方メートル mol/m³), mass concentration (キログラム毎立方メートル kg/m³), luminous flux density (カンデラ毎平方メートル cd/m²), refractive index (数字の1), and magnetic permeability (数字の1).

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) とよばれる。これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

Table with 5 columns: 組立量, 名称, 記号, 他のSI単位による表し方, and SI基本単位による表し方. Rows include angle (ラジアン rad), frequency (ヘルツ Hz), force (ニュートン N), pressure (パスカル Pa), energy (ジュール J), power (ワット W), charge (クーロン C), potential difference (ボルト V), capacitance (ファラド F), electrical resistance (オーム Ω), conductance (ジーメンズ S), magnetic flux (ウェーバ Wb), magnetic flux density (テスラ T), inductance (ヘンリー H), Celsius temperature (セルシウス度 °C), luminous flux (ルーメン lm), luminous flux density (ルクス lx), radioactive activity (ベクレル Bq), grey (グレイ Gy), and absorbed dose (シーベルト Sv).

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。(b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。(d) ヘルツは周期現象についてのみに、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみに使用される。(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の間には100倍の差がある。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で「radioactivity」と記される。(g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

Table with 5 columns: 組立量, 名称, 記号, SI基本単位による表し方, and values. Rows include torque (ニュートンメートル Nm), surface tension (ニュートン毎メートル N/m), angular velocity (ラジアン毎秒 rad/s), angular acceleration (ラジアン毎秒毎秒 rad/s²), heat flux density (ワット毎平方メートル W/m²), heat capacity (ジュール毎ケルビン J/K), specific heat capacity (ジュール毎キログラム毎ケルビン J/(kg K)), thermal conductivity (ワット毎メートル毎ケルビン W/(m K)), body energy (ジュール毎立方メートル J/m³), electric field strength (ボルト毎メートル V/m), surface charge density (クーロン毎立方メートル C/m³), surface current density (クーロン毎平方メートル C/m²), electric field intensity (クーロン毎平方メートル C/m²), induction rate (ファラド毎メートル F/m), magnetic field strength (ヘンリー毎メートル H/m), molar energy (ジュール毎モル J/mol), molar heat capacity (ジュール毎モル毎ケルビン J/(mol K)), absorption (クーロン毎キログラム C/kg), absorption rate (グレイ毎秒 Gy/s), radiation dose (ワット毎ステラジアン W/sr), and alcohol activity (カタール毎立方メートル kat/m³).

表5. SI接頭語

Table with 6 columns: 乗数, 名称, 記号, 乗数, 名称, 記号. Rows include 10²⁴ (ヨタ Y), 10²¹ (ゼタ Z), 10¹⁸ (エクサ E), 10¹⁵ (ペタ P), 10¹² (テラ T), 10⁹ (ギガ G), 10⁶ (メガ M), 10³ (キロ k), 10² (ヘクト h), and 10¹ (デカ da).

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

Table with 3 columns: 名称, 記号, SI単位による値. Rows include minutes (分 min), hours (時 h), days (日 d), degrees (度 °), minutes (分'), seconds (秒"), hectares (ヘクタール ha), and liters (リットル L).

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

Table with 3 columns: 名称, 記号, SI単位で表される数値. Rows include electron volt (電子ボルト eV), dalton (ダルトン Da), unified atomic mass unit (統一原子質量単位 u), and astronomical unit (天文単位 ua).

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

Table with 3 columns: 名称, 記号, SI単位で表される数値. Rows include bar (バール bar), mmHg (水銀柱ミリメートル mmHg), angstrom (オングストローム Å), nautical mile (海里 M), fathom (バース b), knot (ノット kn), and decibel (ネーパ dB).

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

Table with 3 columns: 名称, 記号, SI単位で表される数値. Rows include erg (エルグ erg), dyne (ダイン dyn), poise (ポアズ P), stokes (ストークス St), poiseuille (スチルプ sb), galileo (ガリレオ Gal), maxwell (マクスウェル Mx), gauss (ガウス G), and oersted (エルステッド Oe).

(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

Table with 3 columns: 名称, 記号, SI単位で表される数値. Rows include curie (キュリー Ci), roentgen (レントゲン R), radian (ラド rad), rem (レム rem), roentgen equivalent man (ガンマ γ), fahrenheit (フェルミ), torr (メートル系カラット Torr), atmosphere (標準大気圧 atm), calorie (カロリ cal), and micron (ミクロン μ).

