

JAERI-Research
96-070



NUCEF-Becky溶解工程における
残渣の溶解方法と溶解液の分析方法の検討

1997年1月

木原武弘・萩谷弘通*・橋本幸夫
飯嶋孝彦**・関山勝博*・藤根幸雄

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

NUCEF-Becky溶解工程における
残渣の溶解方法と溶解液の分析方法の検討

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部
木原 武弘・萩谷 弘通*・橋本 幸夫・飯嶋 孝彦**
関山 勝博*・藤根 幸雄

(1996年12月11日受理)

NUCEF-Becky α ・ γ セルの溶解工程から発生する溶解液及び残渣の分析方法を確立するため、残渣の溶解方法を検討すると共に、ICP分光分析法による検出限界値を測定した。残渣の溶解方法は、圧力容器を用いた塩素+硝酸+硫酸分解法により溶解する方法が最も優れている。ICPによるFP元素の定量分析において、共存するウランにより検量線の傾き及び検出下限値が異なる。このため、ウラン濃度一定の条件下でFP元素を分析する必要がある。ICPによるFP元素の分析における相対標準偏差は6%以内であった。

さらに、ICPが設置されるグローブボックスの使用済燃料の取扱量と予想される溶解液の濃度から、本分析法のNUCEFでの使用済燃料試験への適用性について検討した。

Study on Dissolution Method of Residue and Analytical Method of Dissolver Solution
of Dissolution Process in NUCEF-Becky

Takehiro KIHARA, Hiromichi HAGIYA*, Yukio HASHIMOTO,
Takahiko IIJIMA**, Katsuhiko SEKIYAMA* and Sachio FUJINE

Department of Fuel Cycle Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 11, 1996)

In order to establish an analytical method of dissolver solution and residue of spent fuel for a dissolution process in NUCEF-Becky $\alpha \cdot \gamma$ cell, a dissolution method of residue has been studied and detection limit of analysis of dissolver solution by ICP spectrometry has been measured. It was found that a dissolution method of residue by hydrochloric acid + nitric acid + sulfuric acid using a pressure container was a best method. A slope of the calibration curve and the detection limit of analysis of FP element by an ICP was different by coexistent uranium. Therefore, it is necessary to analyze FP elements under fixed concentration of uranium. A relative standard deviation of FP analysis by ICP was within 6%.

Moreover, application of present analytical method to spent fuel test in NUCEF has been studied from a point of view of a predictable concentration of the dissolver solution and an authorized maximum radioactivity of spent fuel in glove-box which will be equipped with ICP.

Keywords: Dissolution, Dissolver Solution, Nonsoluble Residue, ICP, Fission Product (FP)

* Nuclear Engineering Co. Ltd.

** Radiation Application Development Association

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 分析装置	1
2.2 F P元素の最適分析条件	2
2.3 残渣の溶解方法	2
3. 結果及び考察	3
3.1 F P元素の最適分析条件	3
3.1.1 F P元素のプロファイル測定	3
3.1.2 検出限界	3
3.2 残渣の溶解	4
3.3 分析法の信頼性	4
4. 使用済燃料試験への適用性	5
5. まとめ	6
謝 辞	6
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Equipment	1
2.2 Optimum Condition of Analysis for FP Elements	2
2.3 Method of Dissolution of Residue	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Optimum Condition of Analysis for FP Elements	3
3.1.1 Profile of FP Elements	3
3.1.2 Detection Limit	3
3.2 Dissolution of Residue	4
3.3 Reliability of Analytical Method	4
4. Application to Spent Fuel Test	5
5. Conclusions	6
Acknowledgement	6
References	7

1. はじめに

原研では、NUCEF-Becky $\alpha \cdot \gamma$ セル内に再処理プロセス試験設備を有しており、この試験装置を用いて、高度化再処理試験を行う計画である。試験計画では、低燃焼度の使用済燃料を用いた試験を開始し、徐々に燃焼度の高い燃料へと移行していき、最終的には45,000MWd/lの高燃焼度使用済燃料を用いる試験を実施する予定である。現在、これに向けてのウラン試験を実施し、装置特性の把握、核種移行挙動データの取得、遠隔操作性の検討等を実施している。

使用済燃料試験を開始する前に、セルで発生する様々な試料の分析手法を確立しておくことは非常に重要である。特に溶解工程に導かれた使用済燃料中のほとんどの核種が溶解工程に留まり、また、溶解液だけでなく不溶性残渣や沈殿物が多量に発生する。本報告ではこの不溶性残渣と沈殿物を含めて単に残渣と称することにする。この使用済燃料溶解液に含まれる核分裂生成物(以下FP)元素の含有量並びに、残渣の成分を把握することは、この後の抽出工程、高レベル廃液処理工程においても重要な要素の一つである。しかしながら、使用済燃料には、核分裂によって生じる数十種類にも及ぶ元素と高い放射能を有すると共に、溶解液中には大量のウランが含まれることになる。例えば、NUCEFで予定している高度化再処理試験での溶解操作で生成する溶解液の放射能濃度は、 5.641×10^9 Bq/ml、ウラン濃度については282.63g/lと予想される。

従来、このような定量分析は、抽出、イオン交換、共沈等の手法を用いて、目的元素を分離または妨害物質を除去した後、元素分析を行ってきたが、これらの手法はいずれも熟練を要し、しかも多くの操作日数が必要となる。そこで本研究では、溶液試料の組成分析が短時間で簡単に、しかも高感度に行うことができるICP発光分光分析装置を用いることとし、溶解液及び、残渣の組成分析への適用を検討した。ICP発光分光分析法の一般的な特徴としては、①広範囲の元素について、高感度分析が可能である②共存元素による化学干渉、イオン干渉が少ない③分析精度が高い④検量線の直線範囲(ダイナミックレンジ)が広い等が挙げられ⁽¹⁾、最近では、高レベル放射性廃液の元素分析⁽²⁾、高レベル放射性ガラス固化体の組成分析⁽³⁾での実績もある。ここでは、残渣をICPで分析するため、その溶解方法について検討すると共に、溶解液中のFP元素の最適な分析条件の検討を行った。

一方当研究室では、グローブボックス内に、ICP発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000IV)を設置する予定である。これにより、最大放射能濃度 1.84×10^8 Bq/mlまでの使用済燃料の試料が取り扱うことができることになる。この濃度と、45,000MWd/lの使用済燃料を溶解したときに生成する溶解液のウラン及びFP元素の最大濃度から、このICPへの適用性についても検討した。

2. 実験

2.1 分析装置

本研究に使用した分析装置はシーケンシャル型ICP発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000TR)で、波長をスキャンして分析するシーケンシャル分析モードと波長固定分析モ

1. はじめに

原研では、NUCEF-Becky α ・ γ セル内に再処理プロセス試験設備を有しており、この試験装置を用いて、高度化再処理試験を行う計画である。試験計画では、低燃焼度の使用済燃料を用いた試験を開始し、徐々に燃焼度の高い燃料へと移行していき、最終的には45,000MWd/tの高燃焼度使用済燃料を用いる試験を実施する予定である。現在、これに向けてのウラン試験を実施し、装置特性の把握、核種移行挙動データの取得、遠隔操作性の検討等を実施している。

使用済燃料試験を開始する前に、セルで発生する様々な試料の分析手法を確立しておくことは非常に重要である。特に溶解工程に導かれた使用済燃料中のほとんどの核種が溶解工程に留まり、また、溶解液だけでなく不溶性残渣や沈殿物が多量に発生する。本報告ではこの不溶性残渣と沈殿物を含めて単に残渣と称することにする。この使用済燃料溶解液に含まれる核分裂生成物(以下FP)元素の含有量並びに、残渣の成分を把握することは、この後の抽出工程、高レベル廃液処理工程においても重要な要素の一つである。しかしながら、使用済燃料には、核分裂によって生じる数十種類にも及ぶ元素と高い放射能を有すると共に、溶解液中には大量のウランが含まれることになる。例えば、NUCEFで予定している高度化再処理試験での溶解操作で生成する溶解液の放射能濃度は、 5.641×10^9 Bq/ml、ウラン濃度については282.63g/lと予想される。

従来、このような定量分析は、抽出、イオン交換、共沈等の手法を用いて、目的元素を分離または妨害物質を除去した後、元素分析を行ってきたが、これらの手法はいずれも熟練を要し、しかも多くの操作日数が必要となる。そこで本研究では、溶液試料の組成分析が短時間で簡単に、しかも高感度に行うことができるICP発光分光分析装置を用いることとし、溶解液及び、残渣の組成分析への適用を検討した。ICP発光分光分析法の一般的な特徴としては、①広範囲の元素について、高感度分析が可能である②共存元素による化学干渉、イオン干渉が少ない③分析精度が高い④検量線の直線範囲(ダイナミックレンジ)が広い等が挙げられ⁽¹⁾、最近では、高レベル放射性廃液の元素分析⁽²⁾、高レベル放射性ガラス固化体の組成分析⁽³⁾での実績もある。ここでは、残渣をICPで分析するため、その溶解方法について検討すると共に、溶解液中のFP元素の最適な分析条件の検討を行った。

一方当研究室では、グローブボックス内に、ICP発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000IV)を設置する予定である。これにより、最大放射能濃度 1.84×10^8 Bq/mlまでの使用済燃料の試料が取り扱うことができることになる。この濃度と、45,000MWd/tの使用済燃料を溶解したときに生成する溶解液のウラン及びFP元素の最大濃度から、このICPへの適用性についても検討した。

2. 実験

2.1 分析装置

本研究に使用した分析装置はシーケンシャル型ICP発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-1000TR)で、波長をスキャンして分析するシーケンシャル分析モードと波長固定分析モ

一のどちらも選択できる装置である。この装置の仕様及び分析条件をTable 1に示す。

2. 2 FP元素の最適分析条件

分析目的とするFP元素はSr, Ba, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Smの13元素とした。これは後述する模擬FP入りUO₂ペレット製造時に、添加元素として選択した元素である。

まず、これらの元素の発光スペクトルに対するウランの発光スペクトルの影響を確認するため、標準試料及び模擬の使用済燃料溶解液を用いて、分析感度の良い上位3本の発光スペクトルのプロファイル測定を行い分析波長を決定した。

次に、各元素の標準試料にウランを添加してウラン濃度が、0.5, 1.0, 1.5, 2.0g/lになるよう調整した検量線作成用標準試料を用いて、シーケンシャル分析モード及び波長固定分析モードにより検量線をそれぞれ作成し、各元素の分析値を統計処理することにより検出限界値を測定した。

これらの測定結果から、最適な分析波長及び分析方法を決定した。

2. 3 残渣の溶解方法

残渣の溶解方法を検討するため、模擬FP入りUO₂ペレット(以下模擬使用済燃料)を調整し、これを硝酸で溶解することにより残渣を発生させ、この残渣をろ別して試験に用いた。

使用した模擬使用済燃料は、他の実験に用いるために調整したペレットであるが、上述したようにSr, Ba, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Smの13元素を模擬FP元素として、UO₂粉末とこれら13元素の酸化物を混合しペレットに成形したものである。燃焼度は45,000MWd/tを仮定し、その組成を計算コードORIGEN-IIで計算した。形状はPWR用燃料ペレットと同じであり、製造条件は、成形圧力2.2t/cm²、焼結温度1750℃であった。従ってこれらの元素の酸化物は、常温で安定で、高温(1750℃)でも揮発などしないことが条件となるため、揮発性のCsや放射性核種であるため取り扱いのできないTc等は、ここでは除外した。これら13元素のうちRh, Agを除く11元素は、燃焼度45,000MWd/tの使用済燃料中UO₂-1トン当たりおよそ1kg以上生成する元素である。そして、Rhは不溶性残渣の代表的元素であり、また、Agはヨウ素の挙動に大きく影響する元素であることから、これら13元素を選択した。この模擬使用済燃料の組成をTable 2に示す。

ろ別した残渣の溶解方法の実験フローをFig. 1示す。試料をFig. 2に示す蓋付きテフロン製内容器に入れ、濃塩酸8ml+濃硝酸0.8ml+濃硫酸数滴を加えて恒温器内で約180℃で20時間溶解する。放冷後、精製水で100mlとして試料原液とする。溶解した試料原液を、10倍に希釈してICP発光分光分析により定量分析した。

残渣の溶解方法の比較のため、上の方法の他に、①試料を王水で約120℃で加熱溶解する方法(以下王水分解法)、②試料をフッ化水素酸、濃硝酸及び硫酸(1+1)で約120℃で加熱溶解する方法(以下フッ化水素酸分解法)、そして③試料をNi坩堝にとり、過酸化ナトリウムを加えて、約500℃で3分間加熱融解後、精製水を加え約60℃で融塊物を加温溶解し、さらに塩酸(1+1)20mlを加えて可溶性塩類を溶解する方法(以下過酸化ナトリウム融解法)の三つの溶解方法も検討した。

3. 結果及び考察

3. 1 FP元素の最適分析条件

3. 1. 1 FP元素のプロファイル測定

目的分析元素の発光スペクトルのプロファイル測定を行った結果、分析波長はPrを除く12元素についてWinge等の波長表⁽⁴⁾において最強線である第1波長が最適な分析線であることが分かった。Fig. 3に示すようにPrは、第1波長である390.489nmがウランのピークとほぼ重なるため、第2波長(414.311nm)を使用することとした。決定した分析波長をTable 3に示す。

各元素のプロファイル測定の結果、Fig. 4に示すようにSr, Mo, Baを除くほとんどの元素が、共存するウラン濃度が0.5g/l程度から、ウラン近接ピークによるベースラインの引き上げ、妨害ピークの重なり等の分光干渉を受けることが分かった。この分光干渉を解決するためには、定量分析での検量線作成用標準試料と分析試料のウラン濃度を一致させて分析するマトリックスマッチングを行う必要があることが分かった。

3. 1. 2 検出限界

シーケンシャル分析モード及び波長固定分析モードによる、共存ウラン濃度0.5~2.0g/lでの各元素の分析波長及び、検出限界値DLをTable 3及びTable 4に示す。検出限界値は次式

$$DL = R_B / 100 \times \frac{C}{(X_S - X_B) / X_B} \quad (1)$$

を用いて求めた。これは本装置特有の値である。ここで、 R_B は相対標準偏差[%]、 C は測定元素濃度[$\mu\text{g/ml}$]、 X_S は測定元素の発光強度の平均値[-]、そして X_B はバックグラウンドの平均値[-]である。また、両者の検量線をFig. 5に示す。これを見ると、シーケンシャル分析モードの検量線の傾きは、波長固定分析モードのそれに比べて小さく、検出限界も良くないことが分かる。

シーケンシャル分析の大きな特長は、複数元素の迅速な分析が短時間で、しかも試料消費量を抑えて分析できることである。例えば、本実験では13元素の分析において測定時間が約1時間、消費する試料は約15mlであり、これらの値は後述する波長固定分析に比べて小さい。このことは、実際に使用済燃料溶解液を分析する際、作業者の被曝を抑えることを考えた場合非常に有利である。しかしながら、Table 4で示す通り共存するウラン濃度の上昇と共に各元素の検出限界値が高くなる傾向を示している。一般にICP発光分光分析での定量限界値は、検出限界値の約10倍と考えられており⁽⁵⁾、これを考慮すると数種類の元素について定量分析が困難になってくる。この原因は、発光スペクトルの測定方法にある。本研究に使用したICP発光分光分析装置でのシーケンシャル分析は、目的元素の発光波長の約±0.02nm以内に存在する発光スペクトルの中で、最も強度の強い発光スペクトルピークを目的

元素として測定する。例えばFig. 4-(4)に示したSmを例にとると、Smの発光スペクトルピークは359.262nmであるが、その近傍の359.270nmのウランの発光スペクトルピークをSmとして分析してしまうことになる。そしてウラン濃度を一定としてSmを分析する場合、Smの濃度増加に従いウランの発光スペクトルピークが高くなり、検量線の傾きが緩やかになってしまう。この現象は、Smの発光スペクトルピーク強度がウランの発光スペクトルピーク強度を上回るまで現れることになる。このことはFig. 4から分かるように、Sr, Ba, Mo以外の元素についても同様に起こることになる。

一方波長固定分析は、シーケンシャル分析に比べて約3倍の時間と試料を費やすこととなるが、あらかじめ目的元素の標準試料で分析波長を固定することから、共存するウラン濃度の増減に係わらず全元素において、安定した検出限界値を示すことが分かった。また、検量線の相関係数もすべての元素について0.999以上の良好な直線性を示した。Table 4にシーケンシャル分析及び波長固定分析についてそれぞれの限界をウラン濃度毎に示す。これを見ると波長固定分析の方が、一桁から二桁感度が良いことが分かる。

以上の結果から、本装置による溶解液中のFP元素の定量法は波長固定分析で行うことが有利であることが分かった。

3. 2 残渣の溶解

当研究室でこれまでに行ってきた模擬使用済燃料溶解試験の分析結果から、残渣の成分はMo, Zr, Ru, Rh, Pd, Agの6元素であることが分かっているため、この6元素をここでの分析対象とした。

王水分解法及びフッ化水素酸分解法では、試験後も残渣は目視で確認できる程溶け残り、残渣を完全に溶解することができなかった。また、過酸化ナトリウム融解法では、ほぼ溶解することができたが、この融剤は赤熱温度で分解し酸素を発生する強力な酸化性融剤であるため、坩堝の侵食⁽⁶⁾が問題となってくる。また、溶解液中に多量のNi, Naが含まれるため、3. 1項で述べたような分光干渉効果を与えることも明らかとなった。以上の理由により、上記三方法は不溶解性沈殿物の溶解法として適当でないと考えられる。

一方これらの3溶解方法に比べ、圧力容器による塩酸+硝酸+硫酸分解法は、溶解時間が約20時間、冷却時間が約10時間と、残渣溶解に約1日半を費やすという欠点はあるものの、残渣を、ほぼ完全に溶解できることが分かった。試料容器が2重構造となっていることから、前記の3法に比べ外部からの他元素の混入、元素の揮発がほとんどない等の利点を有している。この実験結果をTable 5に示すが、これを見ると他の溶解法に比べて目標組成に最も近い値が得られている。また、ホットセル、グローブボックス内での溶解作業性を考慮しても、残渣の溶解は圧力容器による塩酸+硝酸+硫酸分解法を用いることが最適であると考えられる。

3. 3 分析法の信頼性

前述2. 2項で残渣を調整するため、模擬使用済燃料を溶解した。このときの溶解液を、3. 1項で確立したICPによる分析方法で分析した結果と、上述3. 2項の残渣の分析結果を合計することにより模擬使用済燃料ペレットの組成を推測する。この推測値と使用済燃

料製造時に添加した模擬FP元素量とを比較することにより、これまで議論してきた分析法の信頼性を確認した。三つのペレットについて検討した結果を、Table 6に示す。なお、溶解液の分析では、共存ウラン濃度を500ppmとなるように希釈してFP元素の定量分析を行った。この希釈濃度は、NUCEFで予定している使用済燃料再処理プロセス試験でのグローブボックス取扱い放射エネルギーを考慮して決定したものである。

各成分の分析結果では、含有量の極端に少ないAgを除く12元素について、目標組成に近い値を示した。再現精度として表した相対標準偏差(%)においては、6%以内という精度の高い分析であることが分かった。

Ag及びRuの2元素については他の元素と比べて再現精度が悪く、今後更に検討を進める必要があるが、必要最低限の分析精度に達していると考えられる。

4. 使用済燃料試験への適用性

本溶解法及び分析法をNUCEF α ・ γ セルでの使用済燃料を用いた試験において、その取扱許可量や操作性の観点と、そしてICPの検出限界値から、溶解工程への適用性について検討する。

NUCEFでは、一回の溶解試験で1.5kgの使用済燃料が使用でき、年間2回までの試験が許可されている。現試験計画では、燃焼度の低い燃料から開始し、順次燃焼度の高い燃料へと移行して行き、最終的には燃焼度45,000Mwd/tの燃料を用いて試験を行う予定である。

セルでサンプリングされる溶液試料は、グローブボックス(以下GB)で取り扱うことのできる放射エネルギーになるまでセル内で希釈され、GBに運搬される。GBには、ICP(島津製作所製、ICPS-1000IV)と、残渣を溶解する圧力容器を加熱するための定温乾燥器が設置される予定である。このGBにおいて残渣の溶解、溶液の最終的な希釈、試料調整等を行い、ICPにより元素分析を行うことができる。GBでの取り扱い量は、使用済燃料または高レベル廃液で 1.85×10^8 Bqまで許可されている。

セルでの一回の溶解試験において、溶解する1.5kgの使用済燃料の燃焼度を45,000Mwd/tと想定し、これに含まれる放射エネルギーを計算コードORIGEN-IIにより計算し、核種毎の β ・ γ 放射エネルギーをTable 7に、そして核種毎の α 放射エネルギーをTable 8にそれぞれ示す。また、この溶解液の最小液量は、溶解槽及びヨウ素追出槽の容量からおおよそ5Lとなることが予想される。この表から溶解液の β ・ γ 及び α 合計の全放射エネルギー濃度は、 5.64×10^9 Bq/mlと計算される。GBでの取扱許可量から30.5倍以上に希釈すれば、溶液1mlをGBへ搬入してICPで分析できることになる。希釈率はできるだけ小さい方が取り扱い上有利であるが、ここでは安全側に考えて35倍に希釈することを想定し、その放射エネルギー濃度を同表に示す。また、これまでの検討でICPによるFP元素分析時には、ウラン濃度を一定にして分析する必要があることが分かっている。ウラン濃度500ppmとなるように溶解液を希釈することを想定した場合、おおよそ570倍に溶解液を希釈する必要があるが、このときの放射エネルギー濃度も合わせて同表に示す。

また、45,000Mwd/tの燃料1.5kgに含まれる元素量を同様にORIGEN-IIで計算し、5Lに溶解されたときの濃度、溶解液を35倍に希釈した場合の元素濃度及び570倍に希釈した場合

料製造時に添加した模擬FP元素量とを比較することにより、これまで議論してきた分析法の信頼性を確認した。三つのペレットについて検討した結果を、Table 6に示す。なお、溶解液の分析では、共存ウラン濃度を500ppmとなるように希釈してFP元素の定量分析を行った。この希釈濃度は、NUCEFで予定している使用済燃料再処理プロセス試験でのグローブボックス取扱い放射エネルギーを考慮して決定したものである。

各成分の分析結果では、含有量の極端に少ないAgを除く12元素について、目標組成に近い値を示した。再現精度として表した相対標準偏差(%)においては、6%以内という精度の高い分析であることが分かった。

Ag及びRuの2元素については他の元素と比べて再現精度が悪く、今後更に検討を進める必要があるが、必要最低限の分析精度に達していると考えられる。

4. 使用済燃料試験への適用性

本溶解法及び分析法をNUCEF α ・ γ セルでの使用済燃料を用いた試験において、その取扱許可量や操作性の観点と、そしてICPの検出限界値から、溶解工程への適用性について検討する。

NUCEFでは、一回の溶解試験で1.5kgの使用済燃料が使用でき、年間2回までの試験が許可されている。現試験計画では、燃焼度の低い燃料から開始し、順次燃焼度の高い燃料へと移行して行き、最終的には燃焼度45,000Mwd/tの燃料を用いて試験を行う予定である。

セルでサンプリングされる溶液試料は、グローブボックス(以下GB)で取り扱うことのできる放射エネルギーになるまでセル内で希釈され、GBに運搬される。GBには、ICP(島津製作所製、ICPS-1000IV)と、残渣を溶解する圧力容器を加熱するための定温乾燥器が設置される予定である。このGBにおいて残渣の溶解、溶液の最終的な希釈、試料調整等を行い、ICPにより元素分析を行うことができる。GBでの取り扱い量は、使用済燃料または高レベル廃液で 1.85×10^8 Bqまで許可されている。

セルでの一回の溶解試験において、溶解する1.5kgの使用済燃料の燃焼度を45,000Mwd/tと想定し、これに含まれる放射エネルギーを計算コードORIGEN-IIにより計算し、核種毎の β ・ γ 放射エネルギーをTable 7に、そして核種毎の α 放射エネルギーをTable 8にそれぞれ示す。また、この溶解液の最小液量は、溶解槽及びヨウ素追出槽の容量からおおよそ5Lとなることが予想される。この表から溶解液の β ・ γ 及び α 合計の全放射エネルギー濃度は、 5.64×10^9 Bq/mlと計算される。GBでの取扱許可量から30.5倍以上に希釈すれば、溶液1mlをGBへ搬入してICPで分析できることになる。希釈率はできるだけ小さい方が取り扱い上有利であるが、ここでは安全側に考えて35倍に希釈することを想定し、その放射エネルギー濃度を同表に示す。また、これまでの検討でICPによるFP元素分析時には、ウラン濃度を一定にして分析する必要があることが分かっている。ウラン濃度500ppmになるように溶解液を希釈することを想定した場合、おおよそ570倍に溶解液を希釈する必要があるが、このときの放射エネルギー濃度も合わせて同表に示す。

また、45,000Mwd/tの燃料1.5kgに含まれる元素量を同様にORIGEN-IIで計算し、5Lに溶解されたときの濃度、溶解液を35倍に希釈した場合の元素濃度及び570倍に希釈した場合

の元素濃度をTable 9にそれぞれ示す。また、これまでに検討してきたSr, Ba, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Smの13元素の検出限界値も合わせて同表に示す。これを見ると溶解液中のFP元素のうち、ここで検討した全ての元素について、十分な感度で検出可能であることが分かる。ただし、今回検討した13元素以外の元素で生成量の多いCs, Tc, そしてTRU等のFP元素の分析への影響を評価しておく必要がある。

5. まとめ

使用済燃料及び不溶性残渣組成分析法の検討を進めた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 使用済燃料溶解液の組成分析は、Sr, Ba, Mo, Zr, Rh, Ru, Pd, Ag, La, Ce, Nd, Pr, Smの13元素について、共存するウラン濃度が2.0g/lまで、ICP発光分光分析法により定量分析を行うことができる。
- (2) 不溶性残渣は、圧力容器による塩酸+硝酸+硫酸分解法により溶解することができ、ICP発光分光分析を用いて組成分析を行うことができる。
- (3) 上記の定量分析法の信頼性は、模擬使用済燃料を用いた実験により、再現精度±6%以内であることが分かった。
- (4) NUCEFでの使用済燃料の溶解液は、35倍に希釈すればグローブボックスに1ml搬入可能であり、溶解液を570倍に希釈してウラン濃度を500ppmに調整すれば、上記13元素は全て定量分析可能である。

謝辞

本実験の遂行に当たり様々な助言及び援助をして下さったプロセス安全工学研究室員の方々に深く感謝致します。

また、本報告の閲読をお願いした環境安全研究部・馬場恒孝氏に深く感謝致します。

の元素濃度をTable 9にそれぞれ示す。また、これまでに検討してきたSr, Ba, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Smの13元素の検出限界値も合わせて同表に示す。これを見ると溶解液中のFP元素のうち、ここで検討した全ての元素について、十分な感度で検出可能であることが分かる。ただし、今回検討した13元素以外の元素で生成量の多いCs, Tc, そしてTRU等のFP元素の分析への影響を評価しておく必要がある。

5. まとめ

使用済燃料及び不溶性残渣組成分析法の検討を進めた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 使用済燃料溶解液の組成分析は、Sr, Ba, Mo, Zr, Rh, Ru, Pd, Ag, La, Ce, Nd, Pr, Smの13元素について、共存するウラン濃度が2.0g/lまで、ICP発光分光分析法により定量分析を行うことができる。
- (2) 不溶性残渣は、圧力容器による塩酸+硝酸+硫酸分解法により溶解することができ、ICP発光分光分析を用いて組成分析を行うことができる。
- (3) 上記の定量分析法の信頼性は、模擬使用済燃料を用いた実験により、再現精度±6%以内であることが分かった。
- (4) NUCEFでの使用済燃料の溶解液は、35倍に希釈すればグローブボックスに1ml搬入可能であり、溶解液を570倍に希釈してウラン濃度を500ppmに調整すれば、上記13元素は全て定量分析可能である。

謝辞

本実験の遂行に当たり様々な助言及び援助をして下さったプロセス安全工学研究室員の方々に深く感謝致します。

また、本報告の閲読をお願いした環境安全研究部・馬場恒孝氏に深く感謝致します。

の元素濃度をTable 9にそれぞれ示す。また、これまでに検討してきたSr, Ba, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Ce, Pr, Nd, Smの13元素の検出限界値も合わせて同表に示す。これを見ると溶解液中のFP元素のうち、ここで検討した全ての元素について、十分な感度で検出可能であることが分かる。ただし、今回検討した13元素以外の元素で生成量の多いCs, Tc, そしてTRU等のFP元素の分析への影響を評価しておく必要がある。

5. まとめ

使用済燃料及び不溶性残渣組成分析法の検討を進めた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 使用済燃料溶解液の組成分析は、Sr, Ba, Mo, Zr, Rh, Ru, Pd, Ag, La, Ce, Nd, Pr, Smの13元素について、共存するウラン濃度が2.0g/lまで、ICP発光分光分析法により定量分析を行うことができる。
- (2) 不溶性残渣は、圧力容器による塩酸+硝酸+硫酸分解法により溶解することができ、ICP発光分光分析を用いて組成分析を行うことができる。
- (3) 上記の定量分析法の信頼性は、模擬使用済燃料を用いた実験により、再現精度±6%以内であることが分かった。
- (4) NUCEFでの使用済燃料の溶解液は、35倍に希釈すればグローブボックスに1ml搬入可能であり、溶解液を570倍に希釈してウラン濃度を500ppmに調整すれば、上記13元素は全て定量分析可能である。

謝辞

本実験の遂行に当たり様々な助言及び援助をして下さったプロセス安全工学研究室員の方々に深く感謝致します。

また、本報告の閲読をお願いした環境安全研究部・馬場恒孝氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 原口他 ; " I C P 発光分光分析法"、共立出版 (1988)
- 2) 馬場, 富樫 ; JAERI-M 88-122 (1988).
- 3) 馬場, 萩谷, 田村, 米沢 ; 分析化学, 42, 317 (1993)
- 4) R. K. Winge, V. J. Peterson and V. A. Fassel, Appl. Spectrosc., 36, 206 (1979)
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編 ; " 無機応用比色分析"、共立出版 (1988)
- 6) 山岸 ; 分析化学, 21, 129 (1972)

Table 1 Specification and Operating Condition of ICP

Plasma source	SHIMADZU ICP S-1000TR
Frequency	27.12 MHz
RF power	1.3 kW
Plasma gas flow rate	0.2 l/min
Coolant gas flow rate	14 l/min
Carrier gas flow rate	1.0 l/min
Purge gas flow rate	3.5 l/min
Spectrometer	SHIMADZU ICP S-1000TR
Grating	3600 grooves/mm(163 ~ 485nm) 1800 grooves/mm(458 ~ 768nm)
Focal length	1.0 m

Table 2 Composition of a Simulated Spent Fuel Pellet

Component	Content(%)
SrO	0.10
BaO	0.24
ZrO ₂	0.57
MoO ₂	0.53
RuO ₂	0.37
Rh ₂ O ₃	0.06
PdO	0.23
Ag ₂ O	0.01
La ₂ O ₃	0.34
Ce ₂ O ₃	0.35
Pr ₆ O ₁₁	0.16
Nd ₂ O ₃	0.56
Sm ₂ O ₃	0.11
UO ₂	96.38

Table 3 Analytical Wavelength for FP Elements by ICP

Element	Wavelength(nm)
Sr	407.887
Ba	455.532
Mo	202.095
Zr	343.922
Ru	240.345
Rh	343.588
Pd	340.557
Ag	328.163
La	408.787
Ce	413.881
Nd	401.338
Pr	414.430
Sm	359.262

Table 4 Comparison of Detection Limit

Element	Detection Limit(# g/l)							
	Sequential Wavelength				Fixed Wavelength			
	Uranium concentration(g/l)				Uranium concentration(g/l)			
	0.1	0.5	1.0	2.5	0.1	0.5	1.0	2.5
Sr	1.02	1.10	1.52	1.56	1.02	1.49	0.15	0.31
Ba	3.41	7.52	3.06	7.28	1.14	0.87	0.75	0.97
Mo	24.08	111.00	9.64	15.23	0.55	2.87	6.63	21.43
Zr	4.56	38.74	40.78	161.68	1.24	3.26	2.43	10.25
Ru	26.62	247.15	900.16	9581.57	6.08	20.57	57.01	61.06
Rh	17.16	204.66	387.76	2008.75	17.90	4.61	6.20	9.26
Pd	592.38	47.25	14.47	946.06	3.83	36.16	15.91	48.85
Ag	144.00	176.18	-----	-----	1.81	4.24	2.79	7.15
La	8.79	14.38	28.06	43.63	7.64	5.92	13.45	18.33
Ce	7.47	106.89	48.34	178.61	8.20	9.24	9.16	17.74
Nd	16.07	74.42	106.91	1568.68	3.84	8.55	15.09	12.00
Pr	110.47	530.82	563.12	649.31	6.57	18.14	22.53	33.10
Sm	20.24	179.65	1026.45	-----	2.70	4.15	10.90	35.14

Table 5 Comparison of Dissolution Methods of Nonsoluble Residues

Component	Content(%)	Analytical Results (%)			
		Method(1) *	Method(2) *	Method(3) *	Method(4) *
MoO ₂	0.53	0.40	0.40	0.48	0.57
ZrO ₂	0.57	0.54	0.54	0.54	0.55
RuO ₂	0.37	0.10	0.09	0.23	0.43
Rh ₂ O ₃	0.06	0.04	0.04	0.03	0.04
PdO	0.23	0.15	0.16	0.18	0.17
Ag ₂ O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

*: Method(1):dissolved by aqua regia

Method(2):dissolved by HF + HNO₃ + H₂SO₄

Method(3):fused by Na₂O₂ in Ni crucible

Method(4):dissolved by HCl + HNO₃ + H₂SO₄ in pressure container

Table 6 Results of Constitutional Analysis of a Simulated Spent Fuel Pellet

Component	Content(%)	Sample1(%)	Sample2(%)	Sample3(%)	Average(%)	RSTD(%) *
SrO	0.10	0.095	0.093	0.093	0.094	0.93
BaO	0.24	0.222	0.217	0.218	0.219	1.00
ZrO ₂	0.57	0.561	0.556	0.559	0.559	0.35
MoO ₂	0.53	0.572	0.576	0.588	0.579	1.19
RuO ₂	0.37	0.384	0.398	0.426	0.403	4.35
Rh ₂ O ₃	0.06	0.040	0.039	0.042	0.040	2.25
PdO	0.23	0.172	0.172	0.174	0.173	0.85
Ag ₂ O	0.01	0.0003	0.0003	0.0004	0.0004	5.61
La ₂ O ₃	0.34	0.328	0.319	0.320	0.322	1.19
Ce ₂ O ₃	0.35	0.314	0.304	0.305	0.307	1.42
Pr ₆ O ₁₁	0.16	0.152	0.150	0.148	0.150	0.85
Nd ₂ O ₃	0.56	0.543	0.540	0.545	0.543	0.42
Sm ₂ O ₃	0.11	0.107	0.104	0.104	0.105	1.57
UO ₂	96.38	95.55	95.83	96.23	95.87	0.29

*:relative standard deviation of all samples

Table 7 Radioactivity of Dissolver Solution (β , γ)

Nuclide	Radioactivity			
	Spent Fuel (Bq/1500g)	Dissolver Solution (Bq/ml)	Dilution(1/35)* (Bq/ml)	Dilution(1/570)** (Bq/ml)
H-3	2.404E+10	4.809E+06	1.374E+05	8.436E+03
Se-79	3.009E+07	6.017E+03	1.719E+02	1.056E+01
Kr-85	3.343E+11	6.686E+07	1.910E+06	1.173E+05
Sr-90	3.933E+12	7.865E+08	2.247E+07	1.380E+06
Y-90	3.934E+12	7.868E+08	2.248E+07	1.380E+06
Zr-93	1.291E+08	2.582E+04	7.377E+02	4.530E+01
Nb-93	5.622E+07	1.124E+04	3.213E+02	1.973E+01
Tc-99	9.330E+08	1.866E+05	5.331E+03	3.274E+02
Rh-102	1.223E+07	2.445E+03	6.987E+01	4.290E+00
Ru-106	5.307E+10	1.061E+07	3.033E+05	1.862E+04
Rh-106	5.307E+10	1.061E+07	3.033E+05	1.862E+04
Pd-107	1.012E+07	2.024E+03	5.782E+01	3.550E+00
Ag-110	3.595E+05	7.189E+01	2.054E+00	1.261E-01
Ag-110m	2.703E+07	5.406E+03	1.544E+02	9.484E+00
Cd-113m	3.262E+09	6.525E+05	1.864E+04	1.145E+03
Sn-119m	7.831E+05	1.566E+02	4.475E+00	2.748E-01
Sn-121m	1.481E+07	2.963E+03	8.465E+01	5.198E+00
Sn-123	1.595E+03	3.190E-01	9.115E-03	5.597E-04
Sb-125	9.124E+10	1.825E+07	5.214E+05	3.201E+04
Te-125	2.226E+10	4.452E+06	1.272E+05	7.811E+03
Sn-126	6.238E+07	1.248E+04	3.565E+02	2.189E+01
Sb-126	8.730E+06	1.746E+03	4.989E+01	3.063E+00
Sb-126m	6.238E+07	1.248E+04	3.565E+02	2.189E+01
I-129	2.415E+06	4.831E+02	1.380E+01	8.475E-01
Cs-134	5.477E+11	1.095E+08	3.130E+06	1.922E+05
Cs-135	2.869E+07	5.739E+03	1.640E+02	1.007E+01
Cs-137	6.166E+12	1.233E+09	3.523E+07	2.164E+06
Ba-137m	5.833E+12	1.167E+09	3.333E+07	2.047E+06
Ce-144	1.139E+10	2.278E+06	6.508E+04	3.996E+03
Pr-144	1.139E+10	2.278E+06	6.508E+04	3.996E+03
Pr-144m	1.367E+08	2.734E+04	7.811E+02	4.796E+01
Pm-146	7.232E+07	1.446E+04	4.132E+02	2.537E+01
Pm-147	5.448E+11	1.090E+08	3.113E+06	1.912E+05
Sm-151	1.878E+10	3.755E+06	1.073E+05	6.588E+03
Eu-154	4.451E+10	8.902E+06	2.543E+05	1.562E+04
Eu-155	1.562E+10	3.124E+06	8.924E+04	5.480E+03
Ho-166m	4.372E+05	8.745E+01	2.498E+00	1.534E-01
Total	2.164E+13	4.329E+09	1.237E+08	7.594E+06

*:dilntion of the dissolver solntion by 1/35

**:dilntion of the dissolver solntion by 1/570,[U]=500ppm

Table 8 Radioactivity of Dissolver Solution (α)

Nuclide	Radioactivity			
	Spent Fuel (Bq/1500g)	Dissolver Solution (Bq/ml)	Dilution(1/35)* (Bq/ml)	Dilution(1/570)** (Bq/ml)
Tl-208	1.169E+06	2.338E+02	6.679E+00	4.101E-01
Pd-212	3.253E+06	6.506E+02	1.859E+01	1.141E+00
Bi-212	3.253E+06	6.506E+02	1.859E+01	1.141E+00
Po-212	2.084E+06	4.168E+02	1.191E+01	7.312E-01
Po-216	3.253E+06	6.506E+02	1.859E+01	1.141E+00
Rn-220	3.253E+06	6.506E+02	1.859E+01	1.141E+00
Ra-224	3.253E+06	6.506E+02	1.859E+01	1.141E+00
Th-228	3.237E+06	6.475E+02	1.850E+01	1.136E+00
Th-230	6.477E+03	1.295E+00	3.701E-02	2.273E-03
Th-231	5.023E+05	1.005E+02	2.870E+00	1.763E-01
Th-234	1.742E+07	3.484E+03	9.955E+01	6.113E+00
Pa-233	2.650E+07	5.300E+03	1.514E+02	9.299E+00
Pa-234	1.742E+07	3.484E+03	9.955E+01	6.113E+00
Pa-234	2.265E+04	4.530E+00	1.294E-01	7.947E-03
U-232	3.558E+06	7.115E+02	2.033E+01	1.248E+00
U-234	5.633E+07	1.127E+04	3.219E+02	1.977E+01
U-235	5.023E+05	1.005E+02	2.870E+00	1.763E-01
U-236	1.593E+07	3.186E+03	9.102E+01	5.589E+00
U-237	1.420E+08	2.839E+04	8.113E+02	4.981E+01
U-238	1.742E+07	3.484E+03	9.955E+01	6.113E+00
Np-237	2.650E+07	5.300E+03	1.514E+02	9.299E+00
Np-238	3.214E+06	6.428E+02	1.837E+01	1.128E+00
Np-239	2.547E+09	5.095E+05	1.456E+04	8.938E+02
Pu-236	6.832E+06	1.366E+03	3.900E+01	2.397E+00
Pu-238	2.832E+11	5.664E+07	1.618E+06	9.937E+04
Pu-239	1.764E+10	3.529E+06	1.008E+05	6.191E+03
Pu-240	3.501E+10	7.003E+06	2.001E+05	1.229E+04
Pu-241	5.789E+12	1.158E+09	3.308E+07	2.031E+06
Pu-242	1.818E+08	3.635E+04	1.039E+03	6.378E+01
Am-241	1.206E+11	2.412E+07	6.892E+05	4.232E+04
Am-242	6.427E+08	1.285E+05	3.673E+03	2.255E+02
Am-242	6.394E+08	1.279E+05	3.653E+03	2.243E+02
Am-243	2.547E+09	5.095E+05	1.456E+04	8.938E+02
Cm-242	5.316E+08	1.063E+05	3.038E+03	1.865E+02
Cm-243	2.429E+09	4.857E+05	1.388E+04	8.522E+02
Cm-244	3.062E+11	6.124E+07	1.750E+06	1.074E+05
Cm-245	4.153E+07	8.306E+03	2.373E+02	1.457E+01
Cm-246	1.422E+07	2.844E+03	8.125E+01	4.989E+00
Cf-250	8.669E+03	1.734E+00	4.954E-02	3.042E-03
Total	6.561E+12	1.312E+09	3.749E+07	2.302E+06

*:dilntion of the dissolver solntion by 1/35

**:dilntion of the dissolver solntion by 1/570,[U]=500ppm

Table 9 Concentration of Dissolver Solution

Element	Concentration				Detection Limit Concentration of ICP (ppm)
	Spent Fuel (1.5kg) (g)	Dissolver Solution (ppm)	Dilution (1/35)** (ppm)	Dilution (1/570)** (ppm)	
H	6.732E-05	1.346E-02	0.0004	0.0000	
Li	2.732E-07	5.463E-05	0.0000	0.0000	
Be	3.039E-07	6.078E-05	0.0000	0.0000	
Ge	1.324E-03	2.648E-01	0.0076	0.0005	
As	4.014E-04	8.028E-02	0.0023	0.0001	
Se	1.103E-01	2.207E+01	0.6304	0.0387	
Br	4.175E-02	8.349E+00	0.2385	0.0146	
Kr	6.819E-01	1.364E+02	3.8966	0.2393	
Rb	6.678E-01	1.336E+02	3.8160	0.2343	
Sr	1.439E+00	2.878E+02	8.2234	0.5049	0.00149
Y	8.564E-01	1.713E+02	4.8934	0.3005	
Zr	7.053E+00	1.411E+03	40.3029	2.4747	0.00326
Nb	9.336E-06	1.867E-03	0.0001	0.0000	
Mo	6.728E+00	1.346E+03	38.4429	2.3605	0.00287
Tc	1.487E+00	2.974E+02	8.4969	0.5217	
Ru	4.701E+00	9.402E+02	26.8629	1.6495	0.02057
Rh	8.376E-01	1.675E+02	4.7863	0.2939	0.00461
Pd	3.404E+00	6.807E+02	19.4486	1.1942	0.03615
Ag	1.709E-01	3.417E+01	0.9763	0.0599	0.00424
Cd	2.891E-01	5.781E+01	1.6517	0.1014	
In	4.001E-03	8.001E-01	0.0229	0.0014	
Sn	1.967E-01	3.933E+01	1.1237	0.0690	
Sb	4.107E-02	8.214E+00	0.2347	0.0144	
Te	1.022E+00	2.043E+02	5.8371	0.3584	
In	4.880E-01	9.759E+01	2.7883	0.1712	
Xe	1.092E+01	2.183E+03	62.3829	3.8305	
Cs	4.742E+00	9.483E+02	27.0943	1.6637	
Ba	3.639E+00	7.278E+02	20.7943	1.2768	0.00087
La	2.435E+00	4.869E+02	13.9114	0.8542	0.00592
Ce	4.758E+00	9.516E+02	27.1886	1.6695	0.00924
Pr	2.217E+00	4.434E+02	12.6686	0.7779	0.01814
Nd	8.079E+00	1.616E+03	46.1657	2.8347	0.00855
Pm	1.589E-02	3.177E+00	0.0908	0.0056	
Sm	1.545E+00	3.090E+02	8.8286	0.5421	0.00415
Eu	2.810E-01	5.619E+01	1.6054	0.0986	
Gd	3.543E-01	7.086E+01	2.0246	0.1243	
Tb	6.435E-03	1.287E+00	0.0368	0.0023	
Dy	3.693E-03	7.386E-01	0.0211	0.0013	
Ho	4.817E-04	9.633E-02	0.0028	0.0002	
Er	2.046E-04	4.092E-02	0.0012	0.0001	
Tm	2.271E-07	4.542E-05	0.0000	0.0000	
Yb	1.090E-07	2.181E-05	0.0000	0.0000	
He	0.00387	0.774	0.0221	0.0014	
Th	0.000011	0.0022494	0.0001	0.0000	
U	1413.15	282630	8075.1429	495.8421	
Np	1.01565	203.13	5.8037	0.3564	
Pu	1.5075	301.5	8.6143	0.5289	
Am	1.2963	259.26	7.4074	0.4548	
Cm	0.111315	22.263	0.6361	0.0391	

*:dilntion of the dissolver solntion by 1/35

**:dilntion of the dissolver solntion by 1/570,[U]=500ppm

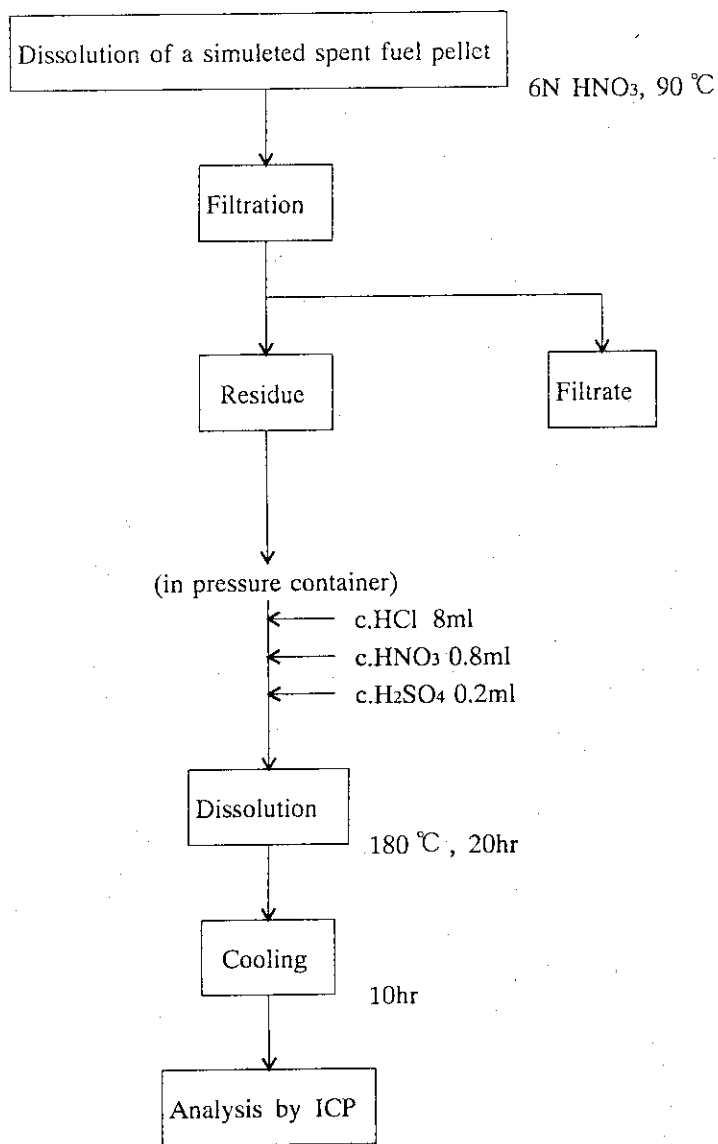


Fig.1 Procedure of Dissolution Method of Residue

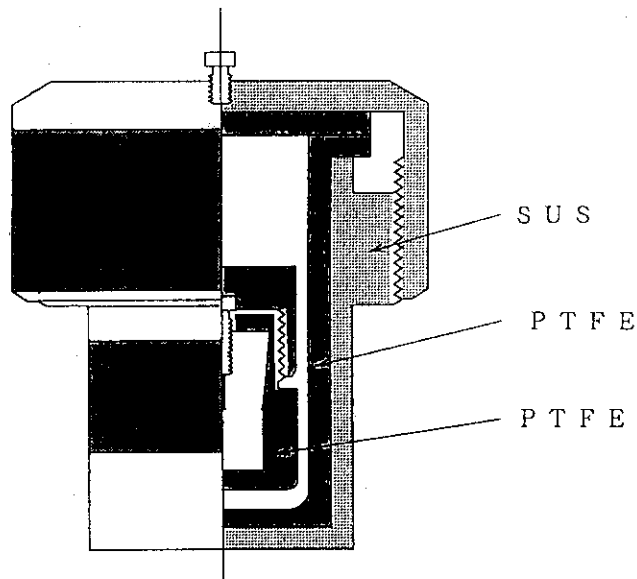


Fig.2 Pressure Container for Dissolution of Nonsoluble Residues

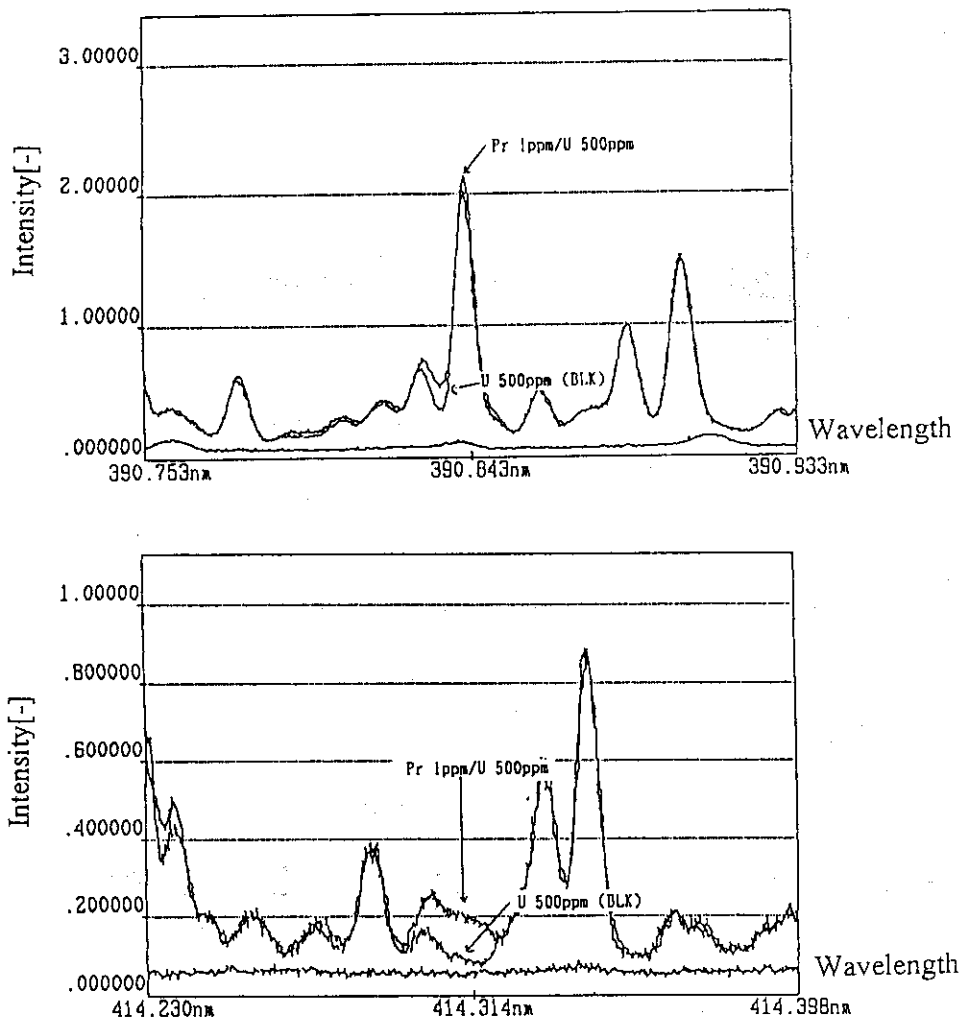


Fig.3 Comparison of Profile of Pr

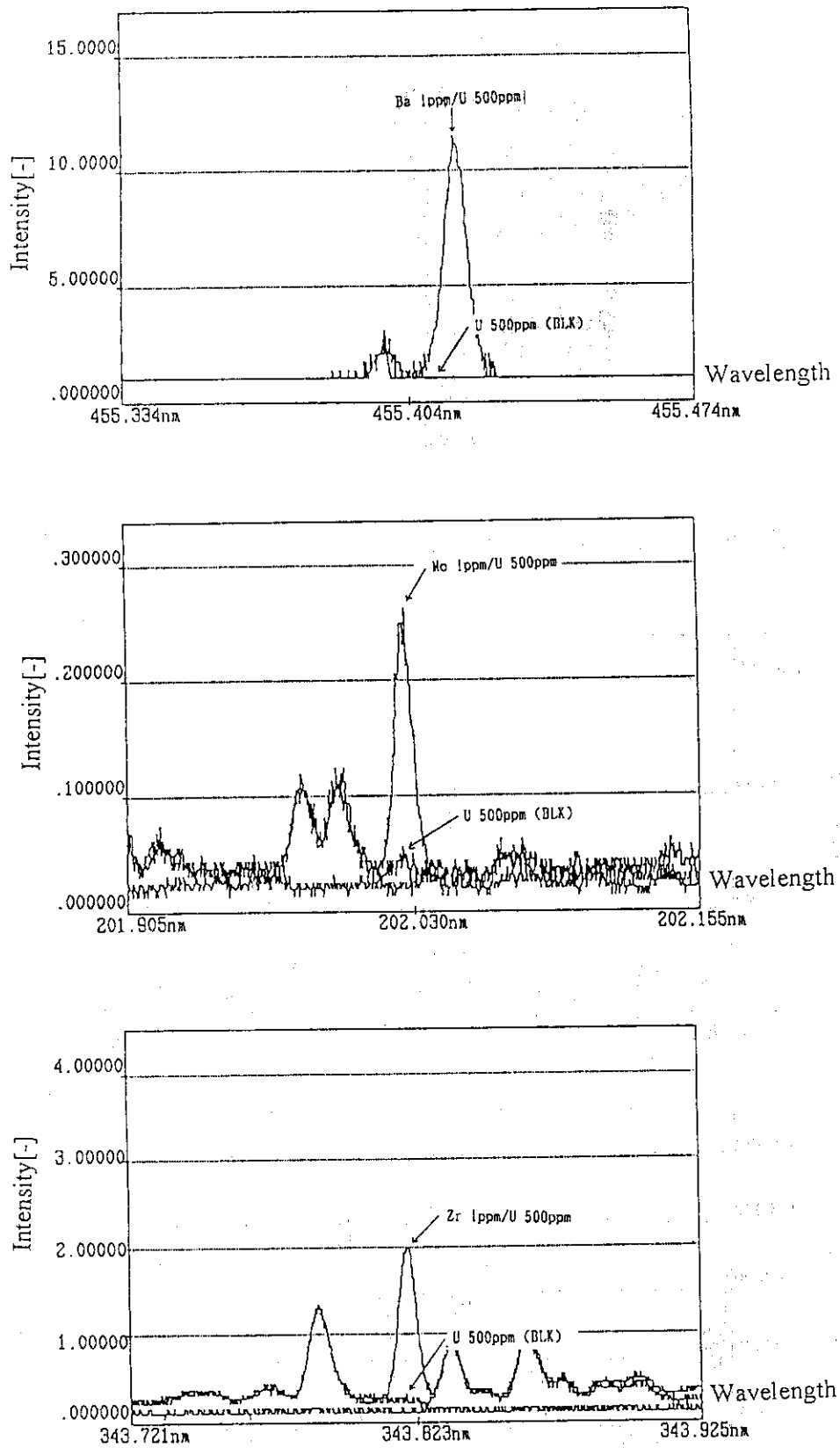


Fig.4-(1) Profiles of FP Elements

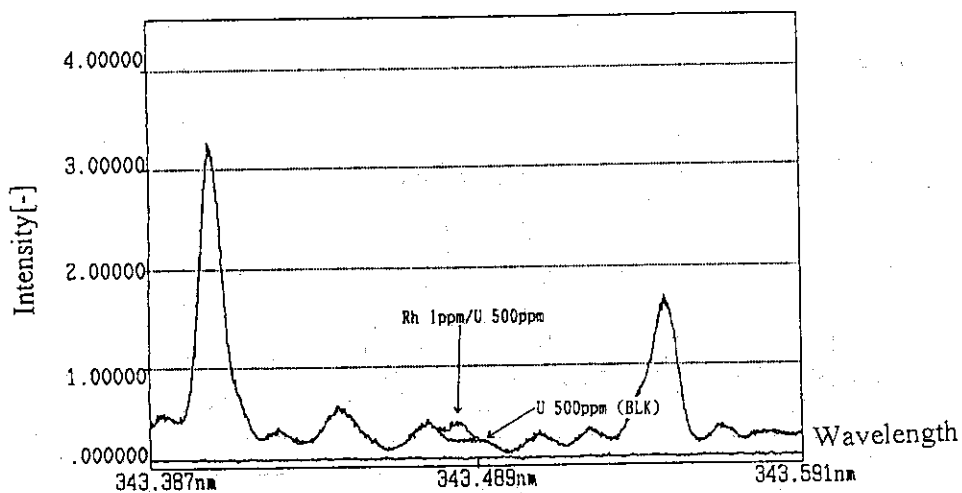
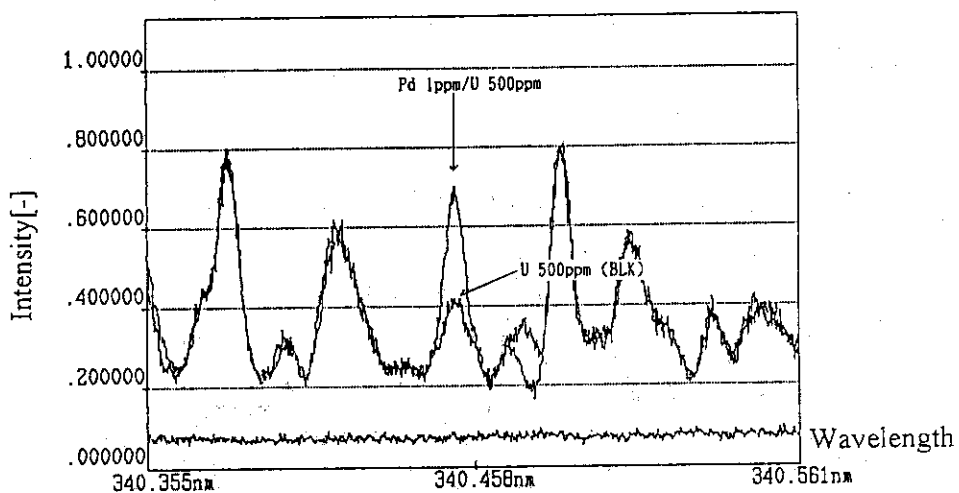
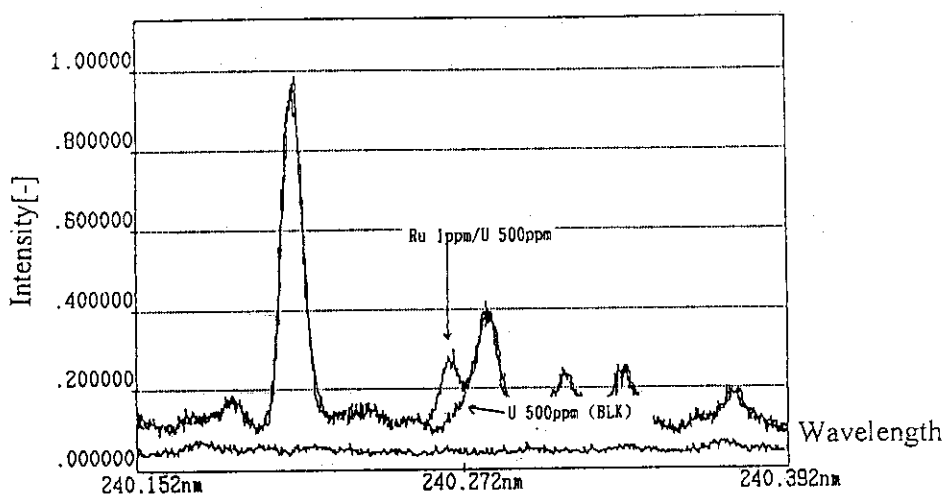


Fig.4-(2) Profiles of FP Elements

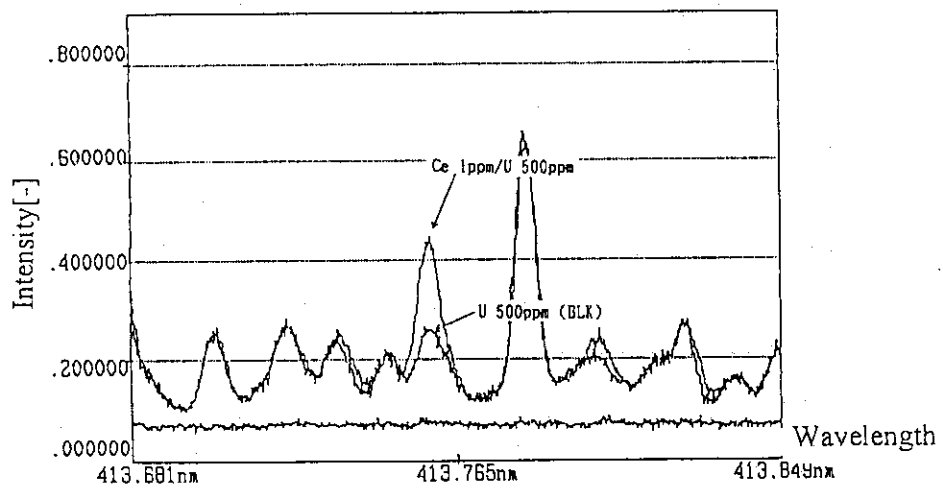
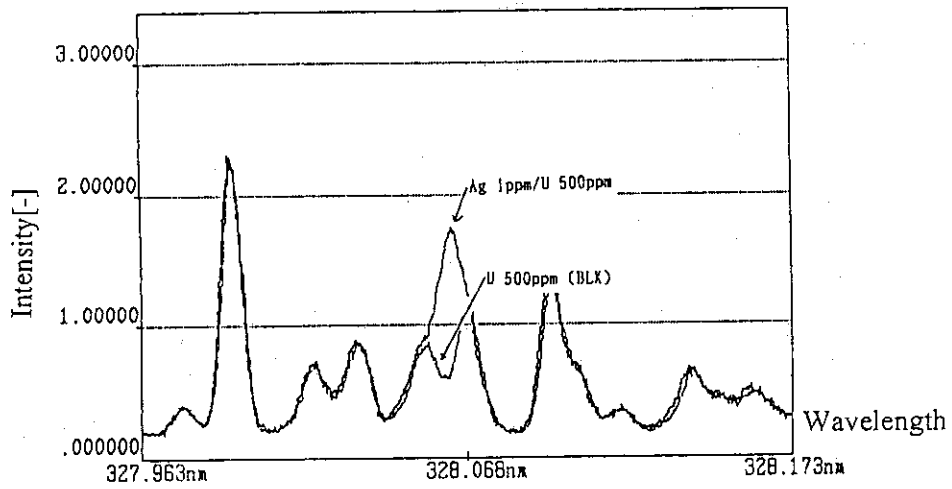
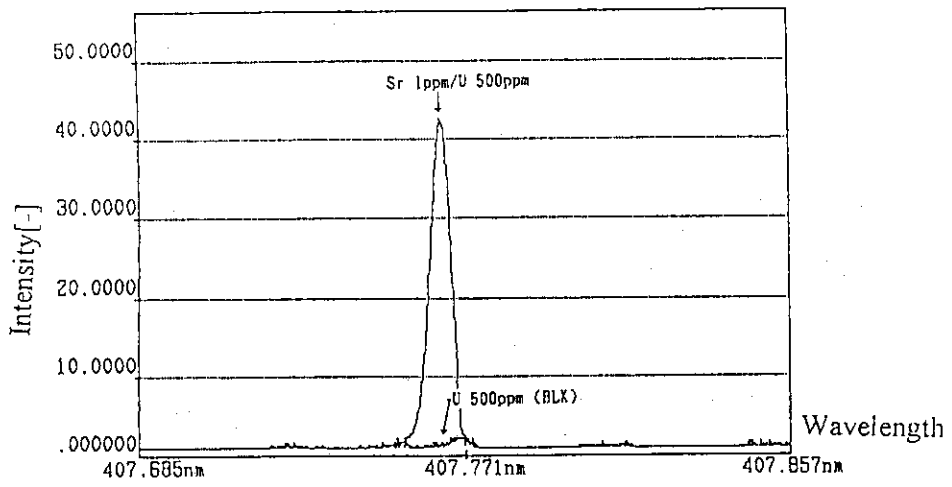


Fig.4-(3) Profiles of FP Elements

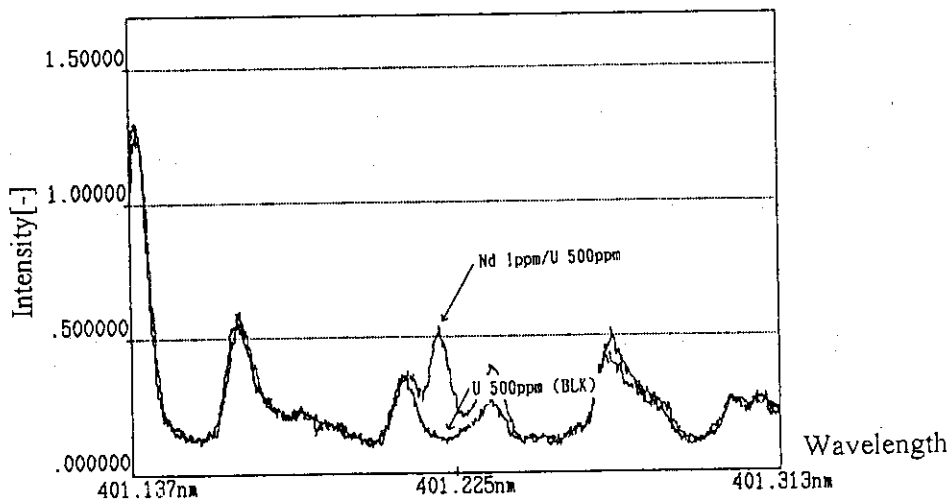
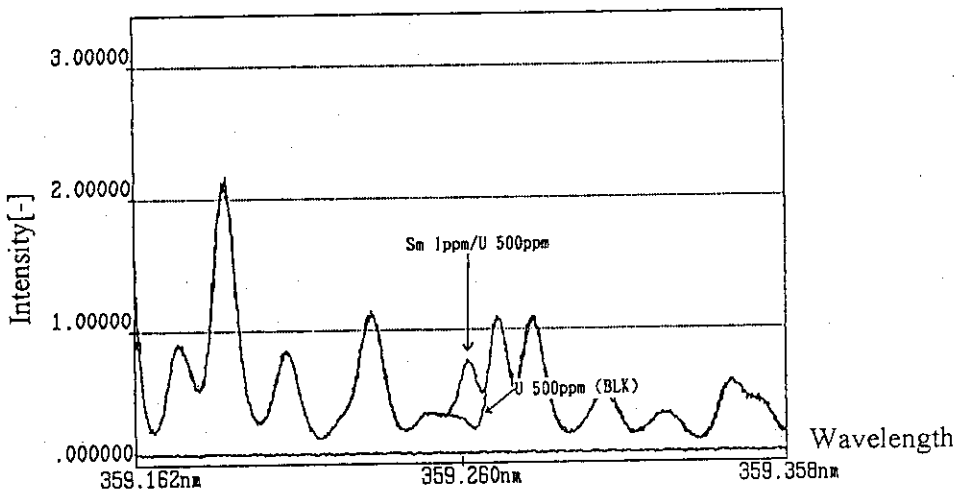
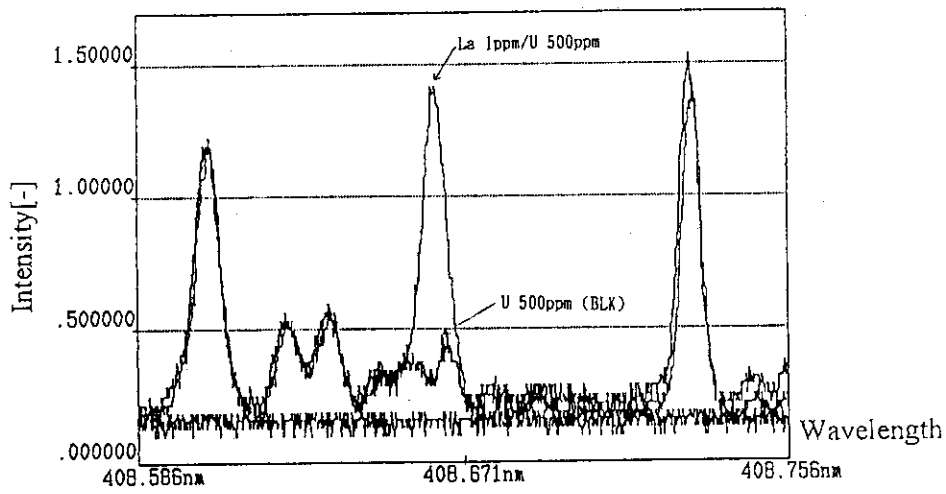


Fig.4-(4) Profiles of FP Elements

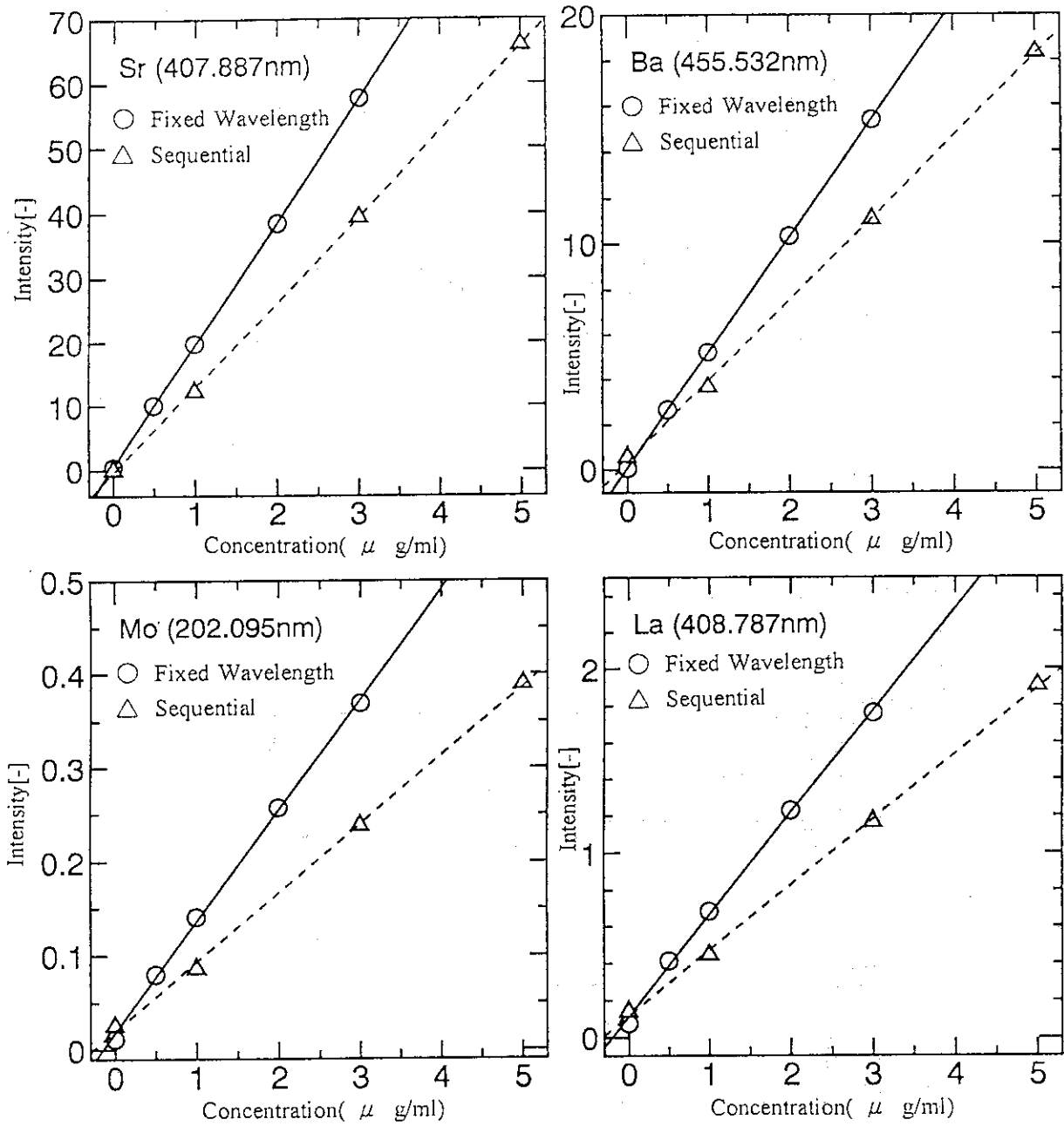


Fig.5-(1) Comparison of Calibration Curve of FP Elements

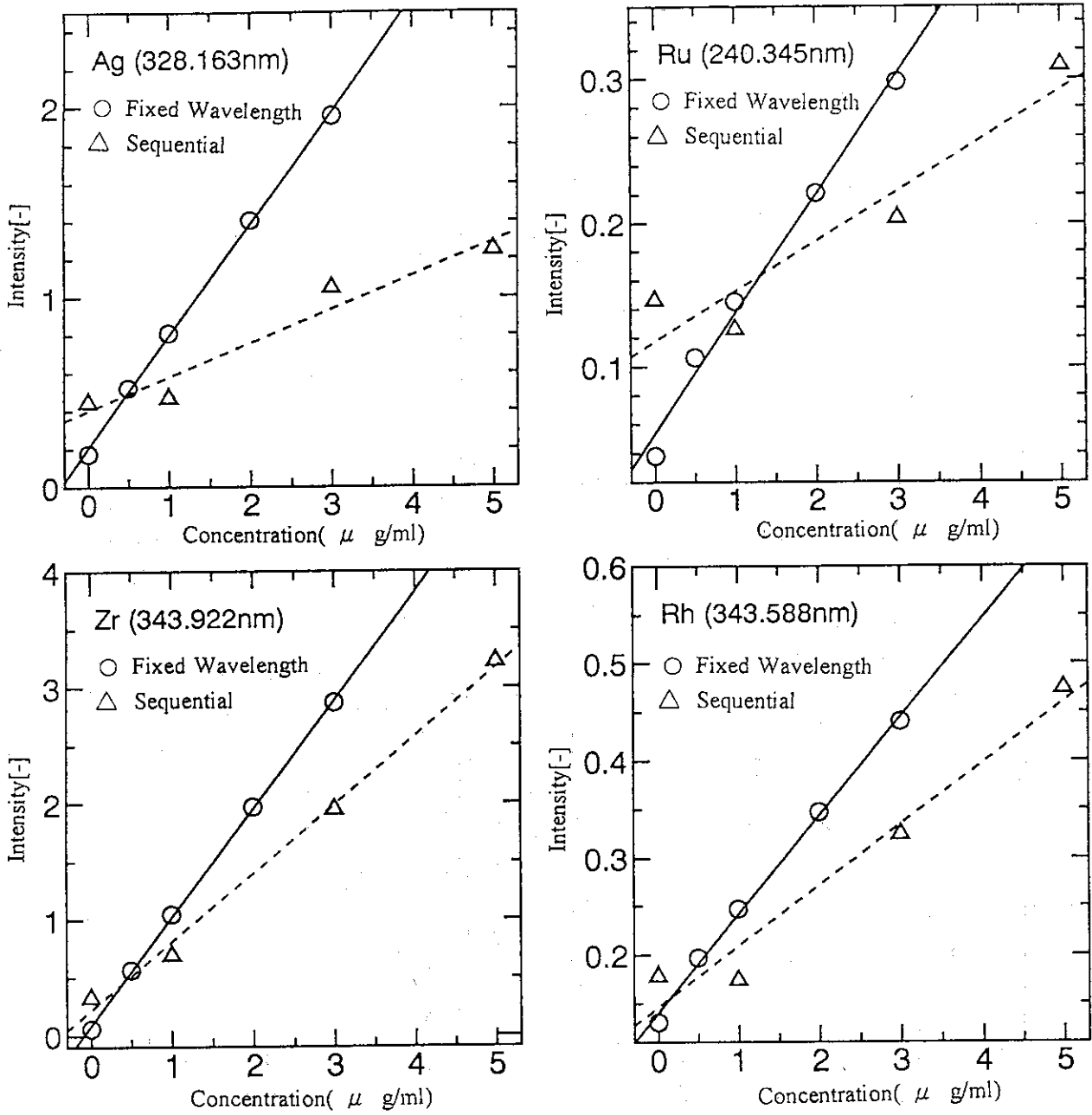


Fig.5-(2) Comparison of Calibration Curve of FP Elements

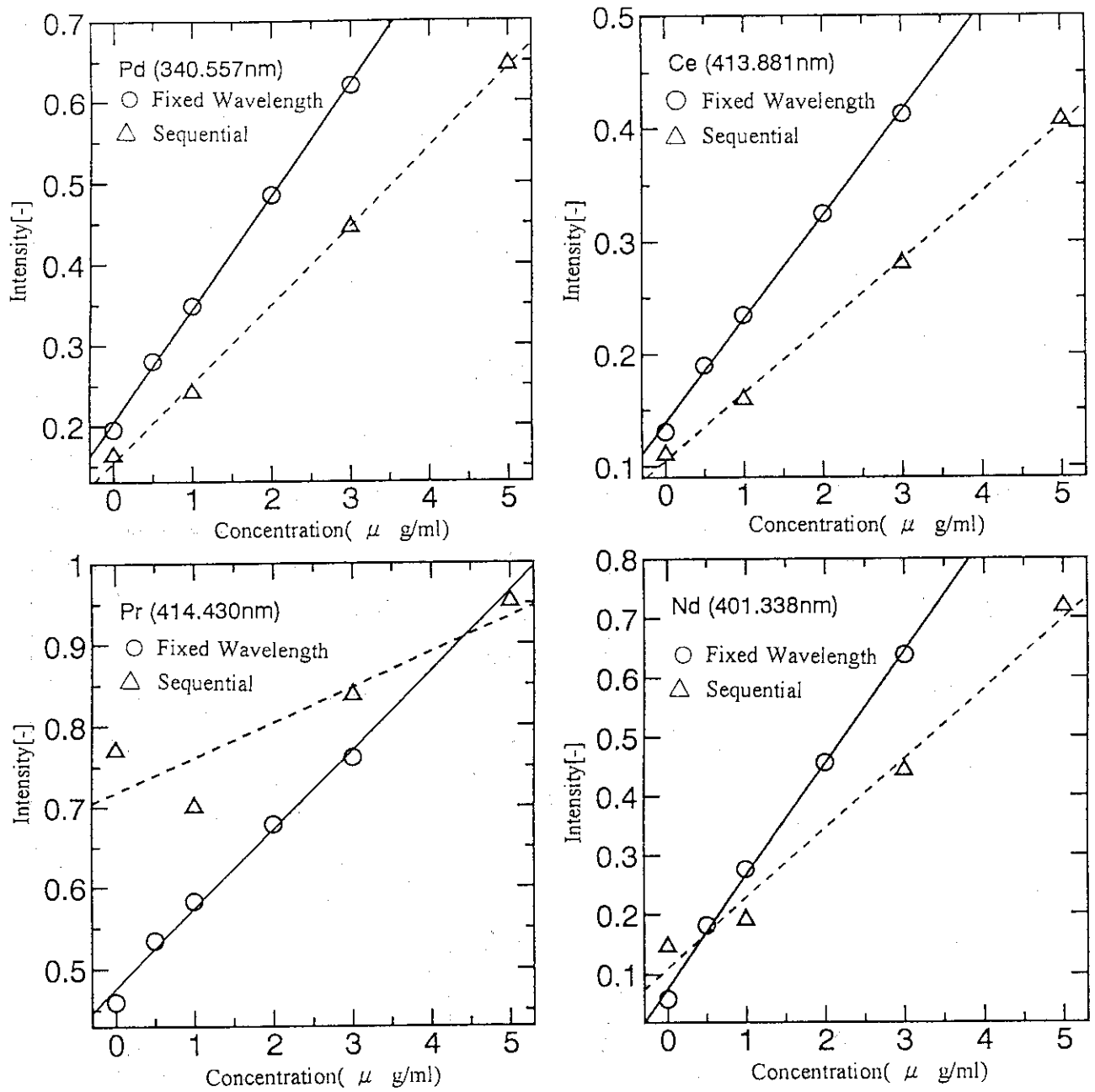


Fig.5-(3) Comparison of Calibration Curve of FP Elements

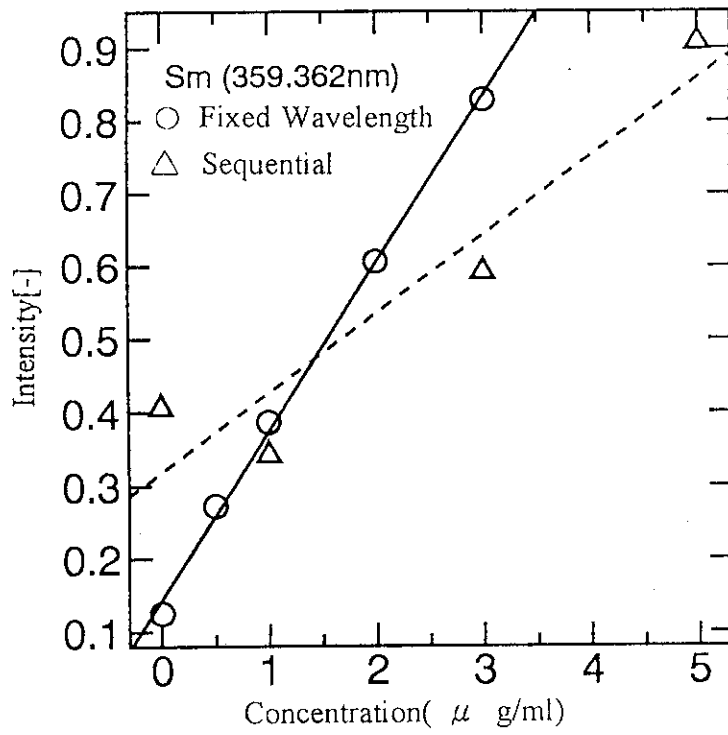


Fig.5-(4) Comparison of Calibration Curve of FP Elements