

JAERI-Research

98-023



イオン交換分離/ $\alpha$ 線スペクトロメトリーによる  
回収ウラン中の微量アクチノイドの定量

1998年3月

河野信昭・渡部和男

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。  
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領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 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 ㈱原子力資料サービス

イオン交換分離/ $\alpha$ 線スペクトロメトリーによる  
回収ウラン中の微量アクチノイドの定量

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部  
河野 信昭・渡部 和男

(1998年3月19日受理)

イオン交換分離/ $\alpha$ 線スペクトロメトリーによる回収ウラン中の微量アクチノイド( $^{232}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$ )の定量法を確立した。模擬回収ウラン試料を硝酸-フッ化水素酸で分解した後、陰イオン交換分離法によりウラン、ネプツニウム、プルトニウム及びアメリシウム-キュリウムを相互分離した。テトラエチレングリコール分散-蒸発乾固法により測定線源を調製し、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーによりアクチノイド核種を定量した。イオン交換分離法による回収率は、いずれの核種についても90%以上であった。本方法による検出限界は、試料採取量0.3gU及び測定時間 $10^5$ 秒の場合、 $^{232}\text{U}$ が30Bq/gU、 $^{237}\text{Np}$ が0.03Bq/gU、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$ が0.02Bq/gUであった。

Determination of Actinides at Trace Levels in Recycled Uranium  
by Ion Exchange Separation/  $\alpha$  -spectrometry

Nobuaki KOHNO and Kazuo WATANABE

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

(Received March 19, 1998)

A method for the determination of the actinides ( $^{232}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{244}\text{Cm}$ ) at trace levels in recycled uranium by ion exchange separation/  $\alpha$  spectrometry has been developed. A synthetic sample of the recycled uranium was decomposed with a mixture of nitric and hydrofluoric acids. Uranium, neptunium, plutonium and americium-curium in the resulting sample solution were separated by anion exchange chromatography. A sample plate for measuring the  $\alpha$  energy spectrum was prepared by dispersing the separated actinide element on a tantalum plate with tetra-ethylene glycol. The recoveries by the ion exchange were more than 90% for all of the elements studied. Detection limits of this method were 30Bq/gU for  $^{232}\text{U}$ ; 0.03Bq/gU for  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$ ; and 0.02Bq/gU for  $^{244}\text{Cm}$ .

Keywords: Recycled Uranium, Actinide Element, Ion Exchange Separation,  
 $\alpha$  spectrometry

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	2
2.1 試薬及び器具 .....	2
2.2 模擬回収ウラン試料の調製 .....	3
2.3 放射能測定装置 .....	3
2.4 分析操作 .....	3
3. 結果と考察 .....	6
3.1 化学分離における各元素の物質収支 .....	6
3.2 回収率とフッ化水素酸添加の効果 .....	6
3.3 分離係数 .....	7
3.4 検出限界 .....	7
3.5 $^{241}\text{Pu}$ の推定 .....	8
4. おわりに .....	9
参考文献 .....	10

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Reagents .....	2
2.2 Preparation of Synthetic Recycled Uranium .....	3
2.3 Apparatus .....	3
2.4 Procedure .....	3
3. Results and Discussion .....	6
3.1 Distribution of Actinides in the Chemical Separation .....	6
3.2 Effect of Addition of Hydrofluoric Acid on the Recovery of Actinides .....	6
3.3 Chemical Separation Factors of Actinides .....	7
3.4 Detection Limit .....	7
3.5 Estimation of $^{241}\text{Pu}$ .....	8
4. Conclusion .....	9
Reference .....	10

This is a blank page.

## 1. 緒言

原子炉使用済燃料を再処理して得られる回収ウランは、天然ウランにはない<sup>232</sup>U 及び<sup>236</sup>U を含む。また、<sup>234</sup>U 含有率も高く、微量の核分裂生成物及び超ウラン元素も含まれる。このため、核燃料サイクルにおける回収ウランの転換、再濃縮から燃料加工に至る各工程における被ばく管理や、排気・排水に関する放射性物質濃度管理等の安全性評価のためには、回収ウラン中の核種含有率を正確に把握することが重要である。例えば、燃料加工施設への回収ウランの受け入れにあたっては、特にウラン同位体、超ウラン元素及び核分裂生成物に関して濃度上限値を設定している<sup>1)</sup>。このような観点から、微量濃度レベルの核種定量法の確立が強く望まれている。

ウラン中のアクチノイド(<sup>232</sup>U, Np, Pu)及び核分裂生成物(<sup>99</sup>Tc, <sup>106</sup>Ru 等)の定量に関しては、六フッ化ウランを対象として ASTM に分析方法が定められている。プルトニウムについては、沈殿分離と陰イオン交換分離法とを組合せた分離法あるいは TTA 抽出分離法により分離した後に $\alpha$ 線を測定する方法である。ネプツニウムについては TTA 抽出分離- $\alpha$ 線測定法が規定されている<sup>2)</sup>。しかし、アメリカウム、キュリウム等の定量方法については定められていない。

著者らは、これまで燃焼度測定を含む使用済燃料のキャラクタリゼーションのための分析法開発を進め、イオン交換分離法によるアクチノイドの系統的分離法を確立した<sup>3,4)</sup>。しかし、燃料加工施設において処理される回収ウランは、再処理及びそれ以後の転換、濃縮工程を経ているため、超ウラン元素含有率が使用済燃料のそれよりもはるかに低いものと推定される。本報告では、回収ウランに含まれる微量超ウラン元素(Np, Pu, Am, Cm)を正確に定量することを目的に、これまで使用済燃料分析のために確立したイオン交換分離法を改良した。さらに、既知量の微量超ウラン元素を含む模擬回収ウラン試料を作製して、化学分離における各フラクションへのそれぞれの核種の移行率を明らかにした。また、回収ウラン分析への本分離法の適用性及び分析対象核種の検出限界等について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬及び器具

#### (1) イオン交換カラム

陰イオン交換樹脂は、ダイヤイオン、SA100、100~200メッシュを、陽イオン交換樹脂は、ダイヤイオン、CK08P、粒径30~40 $\mu\text{m}$ を使用した。

陰イオン交換カラムの調製には、一端を細くしたガラス管A(内径4mm、長さ80mm)及びB(内径12mm、長さ180mm)に、水で膨潤させた陰イオン交換樹脂をそれぞれ1ml及び20ml充填した。コンディショニングのためには、4M硝酸をカラム容積の3倍量(3CV)、1.2M塩酸を3CV、水を5CVカラムに通した。さらに、使用直前に9M塩酸-0.1M硝酸を1CV通した。なお、分離液の流速は自然流出とした。

陽イオン交換カラムの調製では、ガラス製カラム(内径4mm、長さ160mm)に陽イオン交換樹脂2mlを充填した。コンディショニングには、1M塩酸5CV、4M硝酸3CV、1.2M塩酸3CV及び水5CVを順次通した。このカラムは、アメリカウム及びキュリウムの精製に使用した。

#### (2) $^{239}\text{Np}$ トレーサー溶液

$^{243}\text{Am}$ ( $T_{1/2}=7370$ 年)の娘核種 $^{239}\text{Np}$ ( $T_{1/2}=2.355$ 日)を用いた。すなわち、白金板(25mm $\phi$ )に64kBqの $^{243}\text{Am}$ を電着して作った線源に、厚さ1.5mmのポリ塩化ビニル製の中空のスペーサーを介してタンタル板(24mm $\phi$ )を重ねた。タンタル板を負極としてタンタル板-白金板間に200Vの電圧を印加し、 $\alpha$ 壊変の反跳によって線源から飛び出てくる $^{239}\text{Np}$ を2日間捕集した。タンタル板上に捕集された $^{239}\text{Np}$ を3M硝酸約4mlで溶解し、これを $^{239}\text{Np}$ トレーサー溶液とした。

#### (3) $^{242}\text{Pu}$ トレーサー溶液

米国オークリッジ国立研究所製 $^{242}\text{Pu}$ を硝酸-フッ化水素酸に溶解した。使用に先立ち、本試料に含有するウラン及び $^{241}\text{Am}$ を陰イオン交換分離法により分離・除去した。これを4M硝酸で希釈し、 $^{242}\text{Pu}$ の濃度を1.387Bq/mlとした。共存する $^{238}\text{Pu}$ 及び $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ は、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより求めた。なお、 $^{238}\text{Pu}$ は0.1420Bq/ml、 $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ は0.0705Bq/mlであった。

#### (4) 試薬

塩酸-硝酸溶液A(9M塩酸-0.1M硝酸)：塩酸750mlと硝酸7mlに水を加えて1lとした。

酸等の試薬はすべて特級品を用いた。水は、イオン交換水を蒸留して用いた。

## 2.2 模擬回収ウラン試料の調製

八酸化三ウラン化学標準物質 (NBS950a)、金属プルトニウム化学標準物質 (NBS949c)、 $^{234}\text{U}$  濃縮同位体( $^{232}\text{U}$  含有)、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$  をそれぞれ 4 M 硝酸溶液とした後、 $2\pi$  ガスフロー計数法と  $\alpha$  線スペクトロメトリーにより濃度を求めた。それぞれの既知量を分取して混ぜ合わせ、濃度の異なる 5 種類の模擬試料溶液を調製した。Table 1 に調製した模擬試料に関するウラン 1 g 当たりの各  $\alpha$  放射性核種の含有率を示す。試料名 MS-1、MS-2 及び MS-3 中の  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$  の含有率は、回収ウラン中の推定含有率のそれぞれ 1/10、1 及び 10 倍とした。また、MS-4 は、化学分離におけるネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム及びキュリウム の挙動を調べるための試料であり、それぞれの濃度を高くした。また、MS-5 は、 $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$  および  $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$  を推定含有率の約 1/100 の低濃度とし、化学収率を求めるためのトレーサーとして  $^{239}\text{Np}$  および  $^{242}\text{Pu}$  を添加したものである。

## 2.3 放射能測定装置

$\alpha$  線スペクトル測定装置は、4000 チャンネル波高分析器(ORTEC 7030)、シリコン表面障壁型検出器(ORTEC 14-100-100 または 21-100-450)、前置増幅器(ORTEC, 142)、主増幅器(ORTEC 575)、AD 変換器(ORTEC 800)、バイアスサプライ(ORTEC 428)、真空容器(CANBERA, 7400 型) 及び油回転真空ポンプで構成した。

$\gamma$  線スペクトル測定装置は、4000 チャンネル波高分析器 (ORTEC 7030)、低エネルギー用ピュアゲルマニウム検出器 (EG&G, ORTEC LOAX-51370/20-P)、バイアスサプライ (ORTEC 549)、主増幅器 (ORTEC 572)、AD 変換器 (ORTEC800)、主電源-安定器 (MATSUNAGA TSA-1015-RK) で構成した。

## 2.4 分析操作

三酸化ウラン (回収ウラン) についての分離操作の流れ図を Fig 1 ~ 3 に示す。

### (1) 試料の分解とプルトニウムの酸化還元処理 (Fig.1 参照)

三酸化ウラン 0.360g (ウランとして 0.300g) を 50ml のビーカーにはかり取り、これに 7M 硝酸 3ml 及び 0.2M フッ化水素酸 0.15ml を加えて分解する。既知量の  $^{239}\text{Np}$  及び  $^{242}\text{Pu}$  トレーサー溶液を加えた後、蒸発乾固する。硝酸 2ml 及び 0.2M フッ化水素酸 0.1ml を加えて溶解した後、再び蒸発乾固する。さらに塩酸 2ml 及び 0.2M フッ化水素酸 0.1ml を加えて溶解した後、蒸発乾固する。6M 塩酸 1ml 及び 0.2M フッ化水素酸 0.05ml を加えて溶解した後、0.05M 塩酸

ヒドロキシルアミン 0.1M 塩酸溶液 6ml を加え、良く振り混ぜた後、穏やかに蒸発乾固する。

(2) 陰イオン交換分離法によるウランからのネプツニウム、プルトニウム等の分離 (Fig.1 参照)

上記(1)で得られた蒸発残留物に塩酸-硝酸溶液 A を 6ml 加えて溶解する。試料溶液を約 50°C に加熱した後、室温で約 30 分間放置してから陰イオン交換カラム B に流し入れる。塩酸-硝酸溶液 A 2ml を用いてビーカーをすすぎ、この洗液をカラムに流す。この操作を 2 回繰り返す。洗液が流出した後、カラムに塩酸-硝酸溶液 A を 5ml ずつ 2 回、さらに 25ml を通じる。塩酸 5ml ずつを 2 回通じる。これまでの流出液をすべて併せてフラクション A (Ra, Th, Am, Cm) とする。次に、4M 塩酸 30ml を通じ一週間放置する。4M 塩酸 30ml を通じる。これらの流出液をフラクション B (Np, Pu) とする。0.1M 塩酸 30ml をカラムに通じた後、この流出液をフラクション C (U) とする。

(3) ネプツニウム及びプルトニウムの精製 (Fig.2 参照)

フラクション B を蒸発乾固した後、(1)の操作のうち試料分解以降と同じ酸化還元処理を行い、蒸発乾固残留物を得る。塩酸-硝酸溶液 A を 3ml 加えて残留物を溶解した後、約 50°C に加熱する。試料溶液をイオン交換カラム A に通じる。塩酸-硝酸溶液 A 0.5ml を用いて、容器を 2 回すすぎ、カラムに通じる。塩酸-硝酸溶液 A 2.5ml をカラムに通じる。更にこの混酸 2.5ml を通じた後、塩酸 6ml を通じ、これまでの流出液をすべて併せてフラクション D (Th, Ra) とする。次に、9M 塩酸-0.1M ヨウ化水素酸 6ml を通じた後、一週間放置する。同液 6ml を再度通じ、流出液をフラクション E (Pu) とする。次に 4M 塩酸 7ml を通じ、この流出液をフラクション F (Np) とする。さらに、0.1M 塩酸 3ml を通じ、この流出液をフラクション G (U) とする。

(4) アメリシウム-キュリウムの精製 (Fig. 3 参照)

フラクション A を蒸発乾固した後、0.1M 塩酸 0.2ml を加えて溶解する。この溶液を陽イオン交換カラムに通す。容器を 0.1M 塩酸 0.2ml で 2 回すすぎ、その洗液もその都度カラムに通す。0.1M 塩酸 0.2ml を 2 回カラムにす。塩酸 2.2ml を通じ、これまでの流出液と併せてフラクション H (U) とする。次に、塩酸 3.0ml を通じ、この流出液をフラクション I (Am, Cm) とする。

(5) 測定線源の調製と測定

ウランフラクションについては、ウラン量として 30~300  $\mu\text{g}$  をタンタル板(2

4 mm φ、厚さ 0.1mm)の上に分取して赤外線ランプ下で蒸発乾固する。Np、Pu、Am-Cm フラクションは、それぞれのタンタル板上に分離した全量に移して蒸発乾固する。この後、すべてのタンタル板について以下のテトラエチレングリコール分散-高温加熱法<sup>5)</sup>を適用する：タンタル板上で蒸発乾固した試料部に 0.5M 塩酸 100 μl を加え、赤外線ランプ下でゆっくり加温して再溶解する。加温を続け液容量が約 1/2 になったところでテトラエチレングリコール 100 μl を添加する。更に、加温を続けて液量が約 100 μl に濃縮したとき、タンタル板の端をピンセットで挟み、前後左右に傾けて溶液の広がりを約 15mm φとなるようにする。その後、赤外線ランプの熱量を上げて完全に蒸発乾固する。次にタンタル板をガスバーナーの炎に徐々に近づけ、赤熱状態になったとき直ちに炎から離して放冷して測定線源とする。

α線スペクトル測定は、測定線源と検出器との距離を約 10mm、真空容器内圧力 1.3 Pa 以下で行う。計数効率<sup>6)</sup>は <sup>238</sup>Pu 放射能濃度が既知の標準線源<sup>6)</sup>を用いて求める。

#### (6) スペクトル解析および回収率の決定

測定したα線スペクトルより <sup>237</sup>Np, <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu+<sup>240</sup>Pu, <sup>242</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>244</sup>Cm に相当するピーク領域の計数率を求める。つぎに、それぞれのピーク領域のバックグラウンドの計数率を差し引き、それぞれの核種についての正味の計数率  $n_n$  を求め、以下の式により核種含有率 C を求める。

$$C = n_n / (G \times E \times Cy)$$

ここで、

G : 試料採取量 (U-g)

E : 計数効率

Cy : 化学収率

なお、<sup>237</sup>Np についての化学収率  $Cy_{Np}$  は <sup>239</sup>Np トレーサーのγ線測定(278keV)より次式で求める。

$$Cy_{Np} = n_b / (n_a \times e^{-\lambda t})$$

$n_b$ 、 $n_a$  はそれぞれ、測定線源及び添加した <sup>239</sup>Np の相対放射能(同一測定条件での 278keV ピークの計数率)、 $t$  は  $n_a$  測定時から  $n_b$  測定時までの経過時間である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 化学分離における各元素の物質収支

模擬試料 MS-4 を用いて化学分離における各元素の物質収支を調べた。各フラクションへの各元素の移行割合を Table2 に示す。

プルトニウムは、プルトニウムフラクション E(Pu)に 98.2%分離されたが、目的外のフラクションにも移行した。プルトニウムは、一段目の陰イオン交換分離においてウランフラクション C(U)へ 0.3%移行した。二段目の陰イオン交換分離では、フラクション D(Am,Cm,Th,Ra)へ 0.05%、フラクション F(Np)へ 0.029%、フラクション G (U)へ 0.023%及びその他のフラクション（樹脂及び移し変え後のピーカー）へ 0.5%移行した。これ以外のフラクションへは、0.01%以下であった。

ネプツニウムは、二段目の陰イオン交換分離のネプツニウムフラクション F(Np)に >92.7%分離されたが、一部がフラクション D(Am, Cm, Th, Ra)へ 3.0%、フラクション G(U)へ 1.9%、その他のフラクション（樹脂及び移し変え後のピーカー）へ 0.7%移行した。これ以外のフラクションへは、0.1%以下であった。

アメリカシウム-キュリウムは目的のフラクション I(Am, Cm)に >99.5%分離されたが、精製工程のフラクション H(U)へは、アメリカシウムが 0.04%、キュリウムが 0.1%移行し、これ以外のフラクションへは 0.02%以下であった。

#### 3.2 回収率とフッ化水素酸添加の効果

一連の化学分離操作を通して得られた模擬回収ウラン試料中の目的元素の回収率を Table3 に示す。分解及び酸化還元処理時にフッ化水素酸を使用した場合には、いずれの元素についても 90%以上の回収率が得られる。しかし、フッ化水素酸を使用しない場合、ネプツニウム及びプルトニウムの回収率が共に低くなる。特にこれらの元素の含有率が低い試料においてこの傾向が顕著である。フッ化水素酸を使用しない場合には、陰イオン交換カラムに試料を移した後のピーカー内壁に非常に小さな粒子が付着し、これに 3~10%のプルトニウム及びネプツニウムが残留することが判明した。この粒子は、9M 塩酸-0.1M 硝酸-0.01M フッ化水素酸を用いると容易に分解できた。この分解処理を行ったあとではピーカー内に残るプルトニウム及びネプツニウムはともに 0.1%以下となった。この粒子はフッ化水素酸に溶解することからケイ素を主体としたゲル状物質と推定できる。

### 3.3 分離係数

各分析対象核種の定量のために必要となる化学分離係数は、試料中の $\alpha$ 線放出核種の含有率（放射能強度）及びそれぞれの核種の放出する $\alpha$ 線エネルギーの近接度合（他核種の影響）によって決まる。このうち回収ウラン中の $\alpha$ 線放出核種の含有率は、原子炉内での生成量と再処理工程の除染係数に依存する。そこで、使用済燃料のアクチノイドの含有率を燃焼度 25Gwd/t 及び冷却期間 5 年として ORIGEN-2 コードを用いて計算した。さらに、再処理時の除染係数をネプツニウムが  $10^3$ 、プルトニウムが  $10^6$  並びにアメリシウム、キュリウム、トリウム及びラジウムが  $10^8$  とし、再処理後 5 年経過したと仮定して、回収ウラン中の $\alpha$ 線放出核種の推定含有率を求めた。これらの結果を Tabel 4 に示す。ネプツニウム及びプルトニウム含有率に関しては、徳森ら<sup>1)</sup>が同様の計算で求めた値とほぼ一致している。これらの推定含有率と各 $\alpha$ 線放出核種の $\alpha$ 線エネルギー<sup>2)</sup>をもとに、測定時に他の核種の影響を 1%以下とするために必要な分離係数を計算した。これらの値と実験で得られた分離係数 (Table 3 から計算) を Table 5 に比較して示す。本研究で確立した分離法は、それぞれの核種の測定に満足できる分離係数であることがわかる。

### 3.4 検出限界

本法によるアクチノイド核種分析における検出限界  $C_{lim}$  を以下の式<sup>8)</sup>より求めた。

$$n_n = (3/2)[3/T_s + \{(3/T_s)^2 + 4n_b (1/T_s + 1/T_b)\}^{1/2}]$$

$$C_{lim} = n_n / (G \times E \times C_y)$$

ここで、

$T_s$  : 試料の測定時間(sec)

$T_b$  : バックグラウンドの測定時間(sec)

$n_b$  : バックグラウンドの計数率(cps)

#### (1) $^{232}\text{U}$ の検出限界

$^{232}\text{U}$  の定量において妨害核種は  $^{238}\text{Pu}$  及び  $^{228}\text{Th}$  であり、本化学分離法においてはこれらの核種は分離できる。 $^{232}\text{U}$  の検出限界は、測定線源の U 量をエネルギー分解能が悪くならない範囲の最大量 (約  $300\mu\text{g}$ ) とした場合、測定時間 100 ksec、バックグラウンド 10 カウント/100 ksec 及び計数効率 4% の条件下で、 $30\text{Bq/gU}$  である。

## (2) $^{237}\text{Np}$ の検出限界

$^{237}\text{Np}$  の定量における妨害核種は、 $^{234}\text{U}$  及び  $^{239+240}\text{Pu}$  である。本化学分離では、プルトニウムは分離され妨害とならないが、ウランはネプツニウムフラクションに 1.9%混入し、さらに  $^{234}\text{U}$  の必要とされる分離係数  $7 \times 10^5$  に対して実験で得られたそれは、 $5 \times 10^5$  であり、 $^{237}\text{Np}$  の定量を妨害する。このため  $^{237}\text{Np}$  の検出限界は若干高くなり、試料採取量 0.3gU、測定時間 100ksec、計数効率 4% の条件で(以下に述べる核種の検出限界の条件も同じ)0.03Bq/gU である。

## (3) プルトニウムの検出限界

$^{238}\text{Pu}$  の定量では、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{228}\text{Th}$  及び  $^{224}\text{Ra}$  が、 $^{239+240}\text{Pu}$  の定量では、 $^{232}\text{U}$  及び  $^{228}\text{Th}$  が妨害核種である。本化学分離においてはこれらの核種は、十分分離できる。 $^{238}\text{Pu}$  と  $^{239+240}\text{Pu}$  の検出限界は、共に 0.02Bq/gU である。

## (4) アメリシウム及びキュリウムの検出限界

$^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$  の定量では、 $^{228}\text{Th}$  及び  $^{224}\text{Ra}$  が妨害核種となるが、本化学分離においてこれらの核種は分離できる。アメリシウム-キュリウムフラクションへは、鉛が混入するため、 $^{232}\text{U}$  系列の  $^{212}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=10.6$  時間) の崩壊生成核種である  $^{212}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=60.6$  分) 及び  $^{212}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=46$  秒) が検出された。化学分離後、約 1 日経過後測定した場合には、特に  $^{212}\text{Bi}$  の影響が大きい。2.5 日後では、 $^{212}\text{Pb}$  が減衰するため、こうした影響を無視することができる (Fig.4 参照)。 $^{241}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Cm}$  の検出限界は、共に 0.02Bq/gU である。

## (5) 検出限界値の低減

実際試料 (回収ウラン) 中のネプツニウム及びプルトニウム含有率は、推定値と比較して非常に少なく、本分析法では検出できないものもある。検出限界は、試料採取量、計数効率、測定時間のいずれかを増加させることにより高めることができる。しかし、試料採取量を増加した場合は、イオン交換カラムのサイズを大きくし、更に、溶出液量も多くしなければならない。一方、計数効率は検出有効面積の大きな検出器、例えば  $300\text{mm}^2$  の検出器を使用することにより約 3 倍高めることができるので、検出限界値の低減に有効である。この場合分解能が若干悪くなるが大きな障害とはならない。

## 3.5 $^{241}\text{Pu}$ の推定

$^{241}\text{Pu}$  は、プルトニウム同位体中で放射能が最も高いため、重要な分析対象核種である。しかし、この  $^{241}\text{Pu}$  は主として  $\beta$  崩壊核種であり、 $\alpha$  線の放出量は  $^{239+240}\text{Pu}$  のわずか 1/300 である。このため  $\alpha$  線スペクトル測定による定量は困難

である。そこで、 $^{241}\text{Pu}$  含有率は、放射能比  $^{241}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$  と  $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$  との相関から推定した。ORIGEN-2 を用いて計算した。この相関曲線を Fig.5 に示す。この相関関係を用いれば、 $^{238}\text{Pu}$  及び  $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$  の定量値をもとに  $^{241}\text{Pu}$  を求めることができる。なお、この方法で得られた  $^{241}\text{Pu}$  は照射終了時の値であり、測定時の  $^{241}\text{Pu}$  量は原子炉から取り出してから測定日までの減衰分だけ小さな値となる。

#### 4. おわりに

塩酸系陰イオン交換分離法/ $\alpha$ 線スペクトロメトリーによる回収ウラン中の  $^{232}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  及び  $^{242}\text{Cm}$  の定量法を確立した。また、同位体相関法を適用することにより  $^{241}\text{Pu}$  量の推定が可能であることを確認した。本法は、目的元素の系統的な分離が可能であるとともに回収率が高いという特徴をもっている。しかし、試料採取量に上限があるため、目的核種の含有率が  $0.01\text{Bq/gU}$  よりも低い試料への適用は困難である。また、本法においてプルトニウム及びネプツニウムの  $\alpha$ 線スペクトル測定試料中に  $100\mu\text{g}$  を超える固型物が混入し、 $\alpha$ 線スペクトルの分解能が劣化したが、この固型物は、樹脂、試薬あるいはガラス器具からの不純物と考えられ、これらの除去方法については今後の課題である。

参考文献

- 1) 特森律朗、石田剛、竹中昌夫、大村直孝、吉岡正年：日本原子力学会「秋の大会」講演要旨集 1995 年 10 月 p.607-608.
- 2) ASTM C761-91, "Standard Test Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear, and Radiochemical Analysis of Uranium Hexafluoride" (1995).
- 3) 化学部溶解試験グループ：“使用済燃料の溶解試験”、JAERI-M 91-010 (1991).
- 4) S. Usuda, N. Kohno: Separation Sci. Technol., **23**, 1119 (1988).
- 5) N. Shinohara, N. Kohno: Appl. Radiat. Isot., **40**, 41 (1989).
- 6) N. Shinohara, N. Kohno: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **A270**, 243(1988).
- 7) IAEA Technical Reports Series No. 261, "Decay Data of the Transactinium Nuclides", STT/DOC/10/261 (1986).
- 8) 原子力安全委員会安全審査指針改訂 8 版、大成出版社.

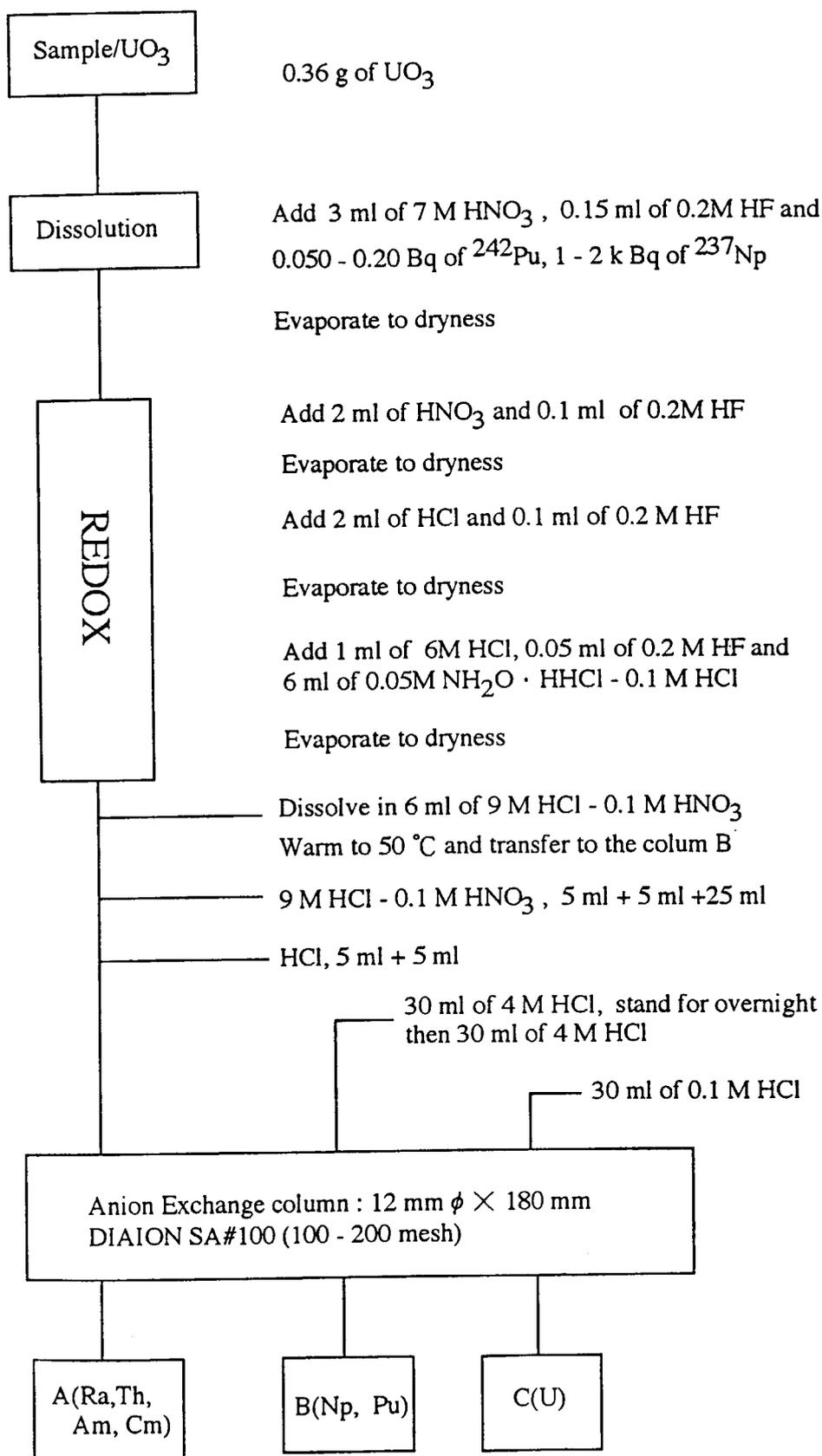


Fig. 1 Schematic diagram for the dissolution of  $UO_3$  and anion exchange separation of actinides : separation of Np and Pu from U

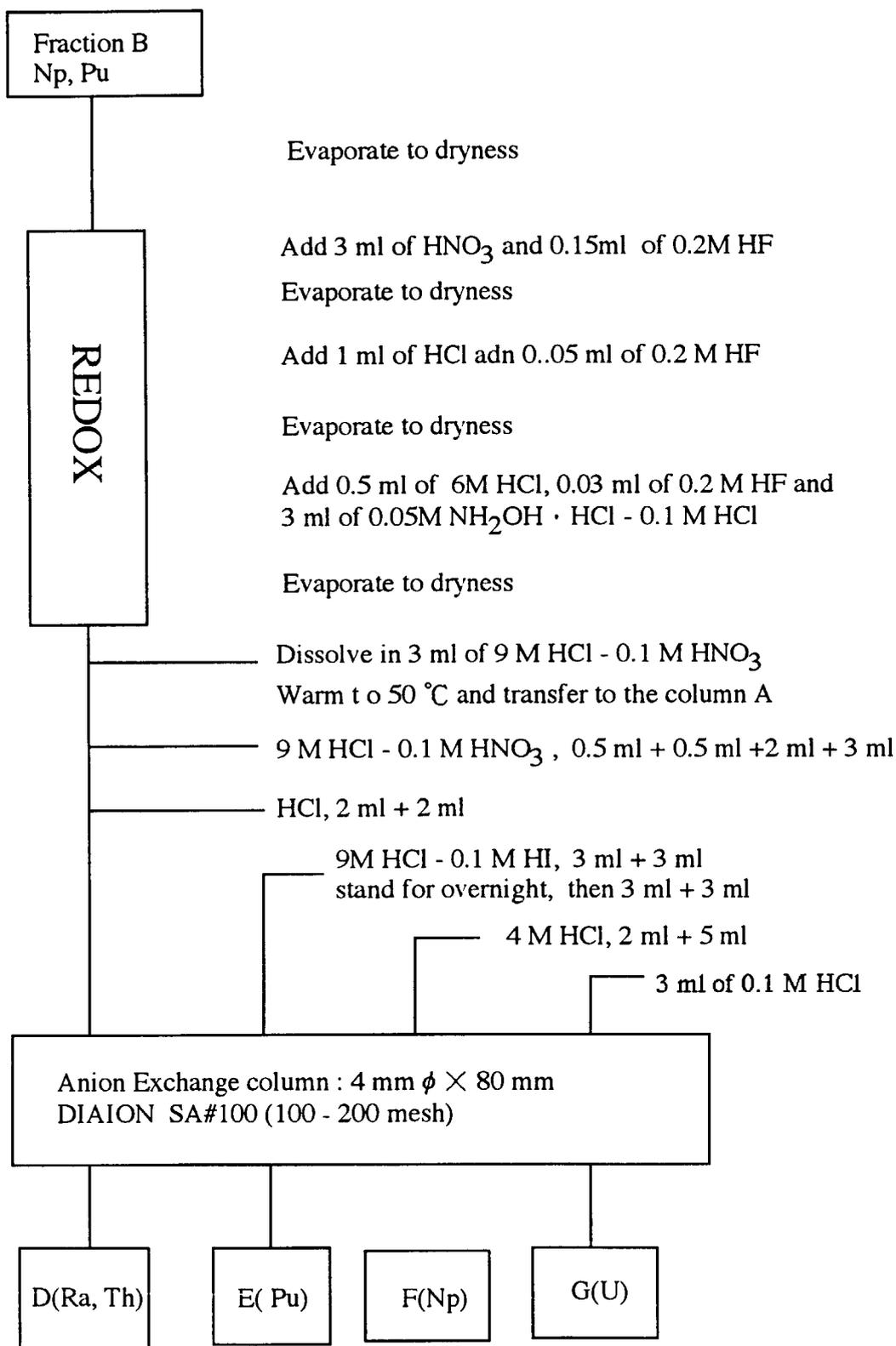


Fig. 2 Schematic diagram for anion exchange separation of Np and Pu

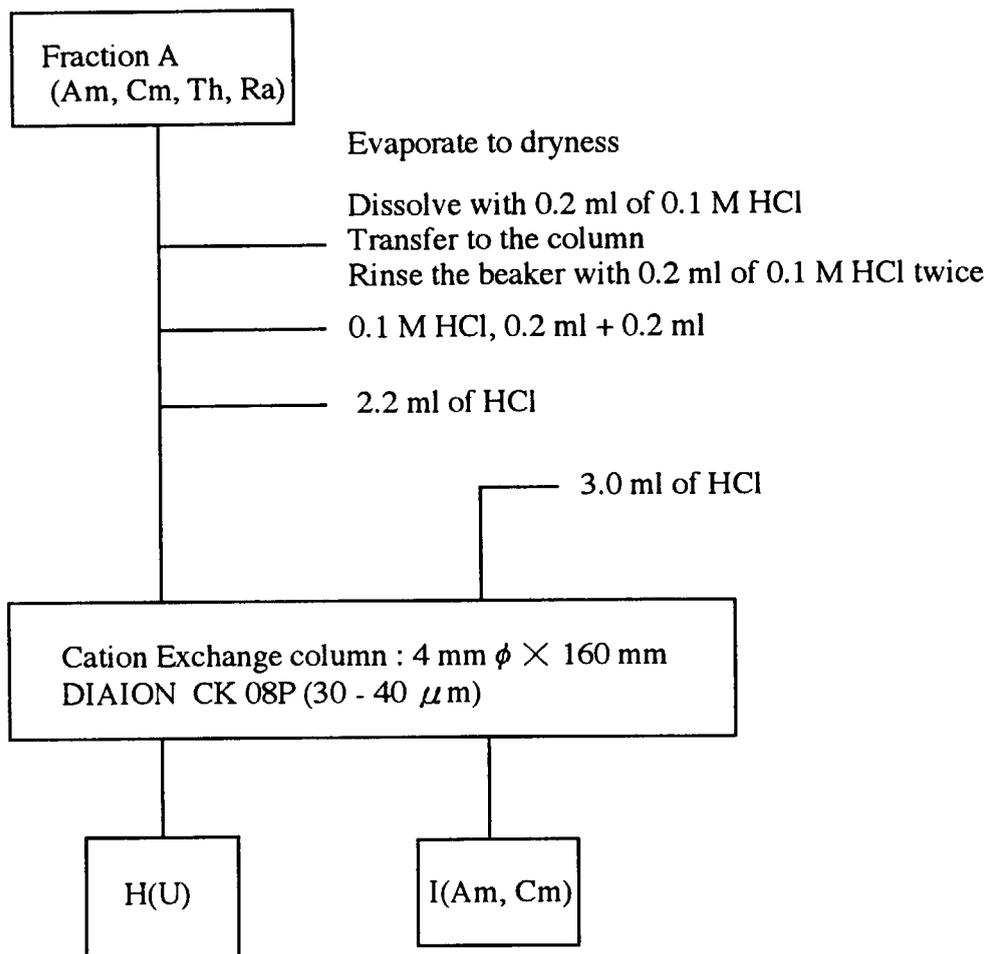


Fig. 3 Purification of Am - Cm by cation exchange separation

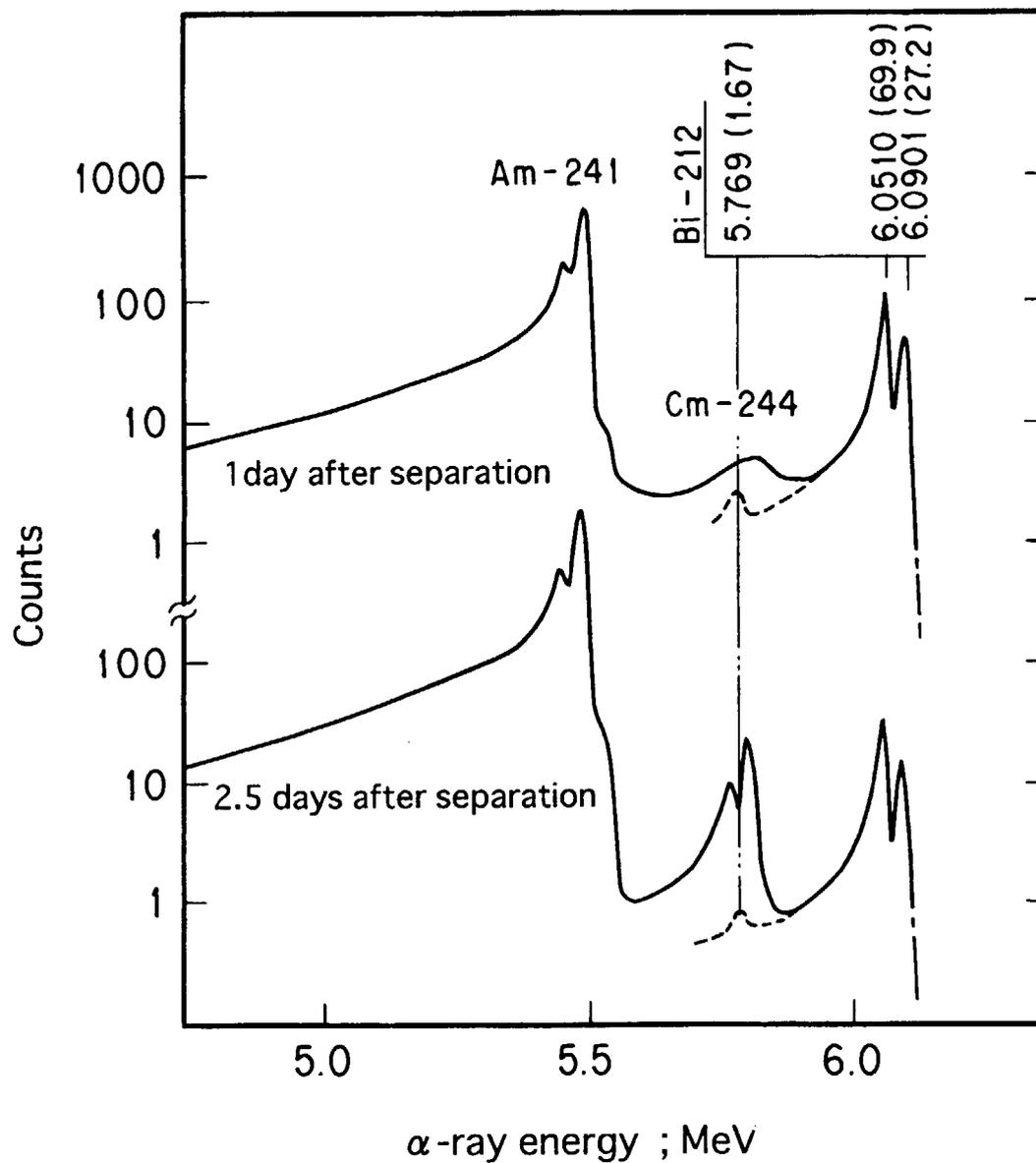


Fig. 4  $\alpha$ -ray spectra of Am-Cm fraction (sample:MS-3)

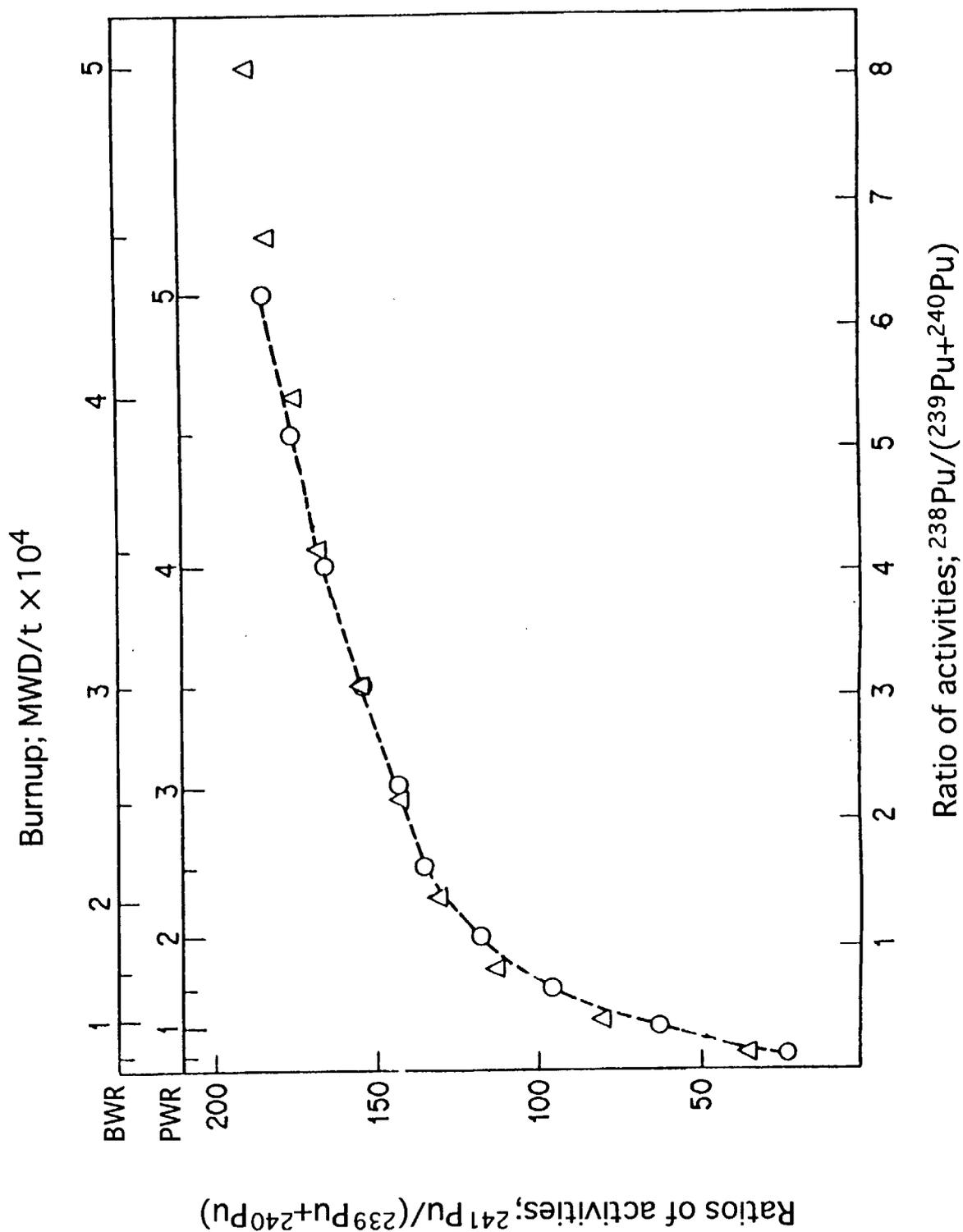


Fig. 5 Isotope correlation of Plutonium ( $\circ$  PWR,  $\triangle$  BWR)

Table 1 Concentration of actinide nuclides in the synthetic samples

Sample	$^{224}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th}$	$^{232}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{237}\text{Np}$	$^{239}\text{Np}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	$^{244}\text{Cm}$
MS-1	1070	1070	1330	30700	550	12400	1.04	-	3.66	2.96	-	2.66	0.025
MS-2	1070	1070	1300	30700	550	12400	11.1	-	40.7	31.1	-	28.1	0.26
MS-3	1070	1070	1330	30700	550	12400	111	-	407	315	-	281	2.66
MS-4	1070	1070	1330	30700	550	12400	-	1100	2220	-	-	850	888
MS-5	1070	1070	1330	30700	550	12400	0.11	1100	0.37	0.266	0.633	-	-

Table 2 Distribution of actinides in each fraction during the chemical separation

Process	fraction	U	Pu	Np	Am	Cm	Th	Ra	(%)
U separation	A(Am,Cm,Th,Ra)	0.16	<0.4	<0.2	100	100	100	100	100
	B(Pu,Np)	<0.05	>99.6	>99.5	<0.1	<0.1	0.26	0.26	0.26
	C(U)	100	0.32	<0.1	<0.1	<0.1	0.15	0.15	0.15
	Others	<0.1	<0.3	<0.2	<0.1	<0.1	<0.06	<0.06	<0.06
Np, Pu separation	D(Am,Cm,Th,Ra)	$<2 \times 10^{-5}$	0.05	3	-	-	-	-	-
	E(Pu)	$<2 \times 10^{-5}$	98.2	<0.7	-	-	-	-	-
	F(Np)	$<2 \times 10^{-4}$	0.029	>92.7	-	-	-	-	-
	G(U)	$<2 \times 10^{-3}$	0.023	1.9	-	-	-	-	-
	Others	$<2 \times 10^{-5}$	0.5	0.7	-	-	-	-	-
Am, Cm purification	H(U)	0.16	-	-	0.04	0.1	<0.1	0.4	0.4
	I(Am, Cm)	$<3 \times 10^{-3}$	-	-	>99.5	>99.5	<0.01	<0.02	<0.02
	J(Ra)	$<3 \times 10^{-4}$	-	-	<0.5	<0.5	<0.1	>95.5	>95.5
	Others	-	-	-	-	-	>99	-	-

Table 3 Recovery of each actinide element after the chemical separation

Sample	Element		U		Np		Pu		Am		Cm	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
MS-1	100	100	48	>90	51	>95	>95	>95	>95	>95	>90	>90
MS-2	100	100	63	>90	62	>95	>95	91	91	91	98	98
MS-3	100	100	96	94	85	97	93	93	93	93	95	95
MS-4	-	100	-	94	-	98	-	-	-	-	-	-
MS-5	-	100	-	92	-	>90	-	-	-	-	-	-

A: No addition of hydrofluoric acid for dissolution of the sample

B: Addition of hydrofluoric acid for dissolution of the sample

Table 4 Estimation of the content of  $\alpha$ -emitting nuclides in recycled uranium calculated by ORIGEN-2

Nuclide	Before reprocessing Bq/gU	After reprocessing Bq/gU
$^{228}\text{Th}$	$2.9 \times 10^2$	$2.9 \times 10^2$
$^{224}\text{Ra}$	$2.9 \times 10^2$	$2.9 \times 10^2$
$^{232}\text{U}$	$3.3 \times 10^2$	$3.3 \times 10^2$
$^{233}\text{U}$	$3.7 \times 10^{-1}$	$3.7 \times 10^{-1}$
$^{234}\text{U}$	$4.8 \times 10^4$	$4.8 \times 10^4$
$^{235}\text{U}$	$9.6 \times 10^2$	$9.6 \times 10^2$
$^{236}\text{U}$	$8.5 \times 10^3$	$8.5 \times 10^3$
$^{238}\text{U}$	$1.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$
$^{237}\text{Np}$	$7.4 \times 10^3$	$7.4 \times 10^0$
$^{238}\text{Pu}$	$3.7 \times 10^7$	$3.7 \times 10^1$
$^{239}\text{Pu}$	$1.1 \times 10^7$	$1.1 \times 10^1$
$^{240}\text{Pu}$	$1.5 \times 10^7$	$1.5 \times 10^1$
$^{241}\text{Pu}$	$2.6 \times 10^9$ ( $\beta$ ) $6.3 \times 10^4$ ( $\alpha$ )	$2.2 \times 10^3$ ( $\beta$ ) $5.0 \times 10^{-2}$ ( $\alpha$ )
$^{242}\text{Pu}$	$3.3 \times 10^4$	$3.0 \times 10^{-2}$
$^{241}\text{Am}$	$2.6 \times 10^7$	$1.9 \times 10^1$
$^{244}\text{Cm}$	$3.7 \times 10^7$	$4.0 \times 10^{-1}$

Table 5 Comparison of measured and calculated chemical separation factors

Nuclide to be determined	Interfering nuclide		Separation factor** (calculated)	Separation factor (measured)
		Ratio*		
$^{232}\text{U}$	$^{238}\text{Pu}$	0.1	10	300
	$^{228}\text{Th}$	0.8	20	700
$^{237}\text{Np}$	$^{234}\text{U}$	7000	$7 \times 10^5$	$5 \times 10^5$
	$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$	4	10	3000
$^{238}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}$	0.5	50	1000
	$^{228}\text{Th}$	700	300	>400
	$^{224}\text{Ra}$	60	60	>400
$^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$	$^{232}\text{U}$	10	300	$5 \times 10^6$
	$^{228}\text{Th}$	10	6	>1000
$^{241}\text{Am}$	$^{228}\text{Th}$	20	2000	$1 \times 10^4$
	$^{224}\text{Ra}$	10	100	5000
$^{244}\text{Cm}$	$^{228}\text{Th}$	700	1000	$1 \times 10^4$
	$^{224}\text{Ra}$	700	1000	5000

\* Ratio of  $\alpha$  activity of the interfering nuclide to that of the nuclide to be determined

\*\* Separation factor needed for the determination of the actinide nuclide

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
 1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オンGSTローム	Å
バ	b
バ	bar
ガ	Gal
キュ	Ci
レント	R
ラ	rad
レ	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
 1 b = 100 fm = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
 1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
 1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
 1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
 1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
 1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
 1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値は CODATA の1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクターも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換 算 表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘 度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))  
 動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
 = 4.184 J (熱化学)  
 = 4.1855 J (15 °C)  
 = 4.1868 J (国際蒸気表)  
 仕事率 1 PS (仏馬力)  
 = 75 kgf·m/s  
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

イオン交換分離/α線スペクトロメトリによる回収ウラン中の微量アクチノイドの定量