



高速実験炉「常陽」照射済MOX燃料中のCmの分析  
—分析技術の開発及び測定—  
(研究報告)

2000年4月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

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)

2000

高速実験炉「常陽」照射済 MOX 燃料中の Cm の分析  
—分析技術の開発及び測定—  
(研究報告)

逢坂 正彦<sup>\*1</sup>、小山 真一<sup>\*1</sup>、三頭 聰明<sup>\*2</sup>、  
両角 勝文<sup>\*1</sup>、滑川 卓志<sup>\*1</sup>

要　旨

高速炉における MA 核種の核変換特性の評価に資するため、照射済 MOX 燃料中の Cm 分析技術の開発及び高速実験炉「常陽」照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体の分析を行った。

迅速性・簡便性等を考慮した上で、照射済 MOX 燃料中の Cm の同位体分析において必要な Cm 分離のための手法として硝酸-メタノール系陰イオン交換法を選択した。本手法の基本的な分離特性を把握する試験を実施し、Cm の溶出位置、Am, Eu 等の元素との分離能等を把握した。本手法を照射済 MOX 燃料中の Cm 分析に適用するにあたり、分離特性の把握試験の結果より分離条件を評価し、溶出液取得条件を最適化して、それぞれ不純物の除去及び Am の除去を目的とした 2 回の分離により Cm を回収するプロセスを考案した。本プロセスを適用することにより、Cm の高回収率及び Am, Eu, Cs 等の不純物の高除去率を同時に達成することができた。

本手法を用いて照射済 MOX 燃料中からの Cm の分離試験を実施し、分離した Cm を質量分析することにより、照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体組成比データの測定が可能であることを確認した。一連の試験により、硝酸-メタノール系陰イオン交換法による Cm 分離手法を用いた照射済 MOX 燃料中の Cm 分析技術を確立した。

本分析技術を用いて高速実験炉「常陽」照射済燃料中の Cm 同位体の分析を行った。その結果、高速炉内で燃焼度が約 60GWd/t 以上まで照射された MOX 燃料中の Cm の含有率は約 1.4~4.0 × 10<sup>-3</sup> atom% であり、さらに極微量の <sup>247</sup>Cm が生成することを確認した。また燃焼度が約 60~120GWd/t の範囲では Cm 同位体組成比はほぼ一定となることが分かった。

\*1：大洗工学センター 照射施設運転管理センター 燃料材料試験部 照射燃料試験室

\*2：東北大学 金属材料研究所 助教授（客員研究員）

April, 2000

## Analysis of Cm contained in irradiated fuel of experimental fast reactor "JOYO"

## Development of the analytical technique and measurement of Cm

Masahiko Osaka<sup>\*1</sup>, Shin-ichi Koyama<sup>\*1</sup>, Toshiaki Mitsugashira<sup>\*2</sup>Katsufumi Morozumi<sup>\*1</sup>, Takashi Namekawa<sup>\*1</sup>

## Abstract

The analytical technique for Cm contained in a MOX fuel was developed and analysis of Cm contained in irradiated fuel of experimental fast reactor "JOYO" was carried out, to contribute to evaluation of transmutation characteristics of MA nuclide in the fast reactor. The procedure of ion-exchange separation of Cm with nitric acid-methanol mixed media essential for the isotopic analysis in irradiated MOX fuel was adopted considering for being rapid and easy. The fundamental test to grasp separation characteristics of this procedure, such as Cm elution position and separation capacity between Cm and Am or Eu, was carried out. In applying this procedure to the analysis of Cm contained in actual specimen, separation condition was evaluated and optimized, and the procedure consist of impurity removal and Am removal process was devised. This procedure resulted in high recovery rate of Cm and high removal rate of Am and impurity which becomes a problem in sample handling and mass-spectrometry such as Eu and Cs. The Cm separation test from irradiated MOX fuel was carried out using this technique, and Cm isotopic ratio analysis was enabled. The analytical technique for Cm contained in irradiated MOX fuel was established using the procedure of ion-exchange separation with nitric acid-methanol mixed media.

The analysis of Cm contained in irradiated MOX fuel of experimental fast reactor "Joyo" was carried out. As a result, it was revealed from measured data that Cm content rate was  $1.4 \sim 4.0 \times 10^{-3}$  atom%, small amount of  $^{247}\text{Cm}$  was generated and Cm isotopic ratio was constant above burn-up 60GWd/t.

---

\*1 : Alpha Gamma Section, Fuel and Materials Division, O-arai Engineering Center, JNC

\*2 : Institute for Materials Research, Tohoku University

## (目次)

1. 諸言 .....	1
2. Cm分離手法の調査 .....	4
3. 分離特性把握試験 .....	8
3.1 試験方法 .....	8
3.2 試験結果 .....	10
4. 照射済MOX燃料中のCm分析試験 .....	22
4.1 試験方法 .....	22
4.2 試験結果 .....	24
5. 考察 .....	37
5.1 CmフラクションからのEu及びCsの除去割合 .....	37
5.2 CmフラクションへのSm, Am混入の影響 .....	37
5.3 Cmの高速炉内における核変換特性 .....	38
6. 結言 .....	42
7. 謝辞 .....	43
8. 参考文献 .....	44
付録 .....	47

## (表リスト)

表1.1 主なAm及びCm同位体の核のデータ	3
表2.1 Cm分離に適用可能と思われる手法	6
表3.1 燃焼率測定用Nd分離条件	12
表3.2 分離特性把握試験条件	12
表3.3 測定装置概略仕様	13
表3.4 分離特性把握試験結果	13
表4.1 試験対象照射済燃料仕様	26
表4.2 Eu及びCs溶出曲線フィッティング式	26
表4.3 精製分離の前提条件	26
表4.4 Cm回収率、Eu, Cs混入率評価結果	27
表4.5 照射済燃料からのCm分析試験条件	27
表4.6 照射済MOX燃料中のCm同位体分析結果	28
表4.7 照射済MOX燃料中のCm含有率算出結果	28
表4.8 Eu及びCsの除去割合	35
表5.1 Cm質量分析におけるSm, Am混入の影響	39

## (図リスト)

図2.1 硝酸一メタノール系陰イオン交換におけるクロマトグラムの例	7
図3.1 試験に使用するカラムの概略図	14
図3.2 分離特性把握試験フローチャート	15
図3.3 分離特性把握試験クロマトグラム(試験No.1)	17
図3.4 分離特性把握試験クロマトグラム(試験No.2)	17
図3.5 分離特性把握試験クロマトグラム(試験No.3)	19
図3.6 分離特性把握試験クロマトグラム(試験No.4)	19
図3.7 供試料の $\alpha$ 線スペクトル測定図	21
図3.8 試験No.1における溶出位置5.3mlフラクションの $\alpha$ 線スペクトル測定図	21
図4.1 試料の炉内装荷位置	30
図4.2 分離回数1回におけるCm回収率、Eu, Cs/Cs混入率の変化	31
図4.3 精製分離におけるCm取得幅後端	31
図4.4 分離回数2回におけるCm回収率の変化	32
図4.5 分離回数2回におけるEu混入率の変化	32
図4.6 分離回数2回におけるCs混入率の変化	33
図4.7 照射済燃料中のCm分析試験フローチャート	34
図4.8 燃焼度の変化によるCm同位体組成比の変化	35
図4.9 燃焼度の変化によるCm含有率の変化	35
図5.1 Eu/Cm原子数比の実験値と評価値の比較	40
図5.2 Cs/Cm原子数比の実験値と評価値の比較	40
図5.3 Cm生成量の中性子エネルギースペクトル依存性	41

## 1. 緒言

サイクル機構における先進リサイクル研究において、環境への負荷低減を目的として長寿命放射性核種であるマイナーアクチニド（以下、MA）核種を回収し、燃料に装荷して炉内ヘリサイクルして核変換させる研究が行われている。その一環として照射燃料試験室（以下 AGS）においては MA 核種を含有する MOX 燃料（以下、MA 燃料）の製造技術開発を行っており、製作した MA 燃料は、高速実験炉「常陽」にて照射した後、各種の照射後試験を実施し、MA 燃料の照射挙動及び MA 核種の核変換特性の評価を実施する予定である<sup>1)</sup>。本評価に資するために必要な照射済燃料中の MA 核種の実測データを取得するため、照射済 MOX 燃料中の MA 核種の分析技術の開発を進めてきた。このうち Np 及び Am についてはその分析技術を確立し、照射済燃料中の含有量を定量し核変換特性の評価を行った<sup>2)3)</sup>。本報告は、残る Cm について、その照射済 MOX 燃料中の分析技術の開発と高速実験炉「常陽」照射済燃料中の Cm 同位体分析に関して述べたものである。

Cm は主に Am の中性子捕獲により生成する短半減期の同位体 ( $^{242}\text{Am}$  及び  $^{244}\text{Am}$ ) の  $\beta$  崩壊により生成し、燃焼度が高くなるにつれて、また Am の含有量が高くなるにつれてその生成量が大きくなるため、燃料の高燃焼度化、または Am を含有した MA 燃料の製作及び照射にあたって MA 核種の核変換特性を評価するためには、その照射済燃料中の分析技術を確立することが不可欠である。

Cm は表 1.1 に示すように比較的半減期が長い同位体が数多く存在する<sup>4)</sup>。これら Cm 同位体の分析方法としては、 $\alpha$ 線スペクトル測定、 $\gamma$ 線スペクトル測定、質量分析等が挙げられる。しかし、 $\alpha$ 線スペクトル測定については例えば  $^{243}\text{Cm}$  と  $^{244}\text{Cm}$ 、 $^{245}\text{Cm}$  と  $^{246}\text{Cm}$  のように  $\alpha$ 線エネルギーが近接しているためピーク弁別が難しく分析が困難であり、また、 $\gamma$ 線スペクトル測定の場合は Cm の大部分の同位体は  $\gamma$ 線放出比が小さく分析が困難であるため、Cm 同位体の分析には質量分析を用いる必要がある<sup>4)5)</sup>。質量分析の第一条件としては、試料中に分析対象元素の他の元素で安定もしくは比較的半減期の長い同位体（同重体）を含まないことであるが、表 1.1 に示すように Am には質量数 242 及び 243 の同重体が存在するため、照射済燃料中の Cm の同位体分析のためには Am から Cm を分離する必要がある。

Am と Cm は共に安定な原子価が 3 価 (Am(III)及び Cm(III)) であり、化学的に分離が困難であ

る。このため AGSにおいて既に確立した Am の分析法 (Cm の分析の場合と同様に Am の Cm からの分離が必要) においては、Am(III)を酸化することにより、ある一定の条件において安定となる Am(VI)に変化させた上で Am の Cm からの分離を行っている<sup>3)</sup>。しかし本手法は Am を 100% 酸化できないことから、Am から完全に Cm を除去することは可能であるが、Cm から Am を完全に除去することはできない。しかも Cm は安定な価数として 3 価以外のものは見出されておらず、Am の分離法と同様に Cm の価数を変化させて分離する方法は適用不可能である。

そこで、本研究においては、照射済 MOX 燃料中から Cm を分離して質量分析により Cm 同位体を分析するための技術を開発し、本技術を用いて高速実験炉「常陽」照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体を分析することを目的とする。

本報告書の構成は以下のとおりである。まず第 2 章においては Cm 分離手法の文献調査結果について述べる。次に第 3 章において、選択した Cm 分離手法についての基本的な分離特性を把握するための試験（以下、分離特性把握試験）とその結果を述べる。第 4 章においては分離特性把握試験の結果をもとに照射済 MOX 燃料からの Cm 分離条件を決定し、Cm 同位体を分析した結果について述べる。第 5 章においては照射済 MOX 燃料への適用試験結果についての考察を述べる。

表 1.1 主な Am 及び Cm 同位体の核データ

核種	半減期 (年)	崩壊形式	$\alpha$ 線エネルギー (MeV)	$\gamma$ 線エネルギー <sup>*)</sup> (keV)
Am-241	432	$\alpha$	5.49	60
Am-242m	152	IT, $\alpha$	5.21	(49)
Am-243	7,370	$\alpha$	5.28	75
Cm-242	162.8 日	$\alpha$	6.11	(34)
Cm-243	28.5	$\alpha$	5.79	278
Cm-244	18.1	$\alpha$	5.80	(43)
Cm-245	8,500	$\alpha$	5.36	174
Cm-246	4,700	$\alpha$	5.39	(46)
Cm-247	1.60E+07	$\alpha$	4.87	40

\*) () 内は放出率が 1%以下のもの

## 2. Cm 分離手法の調査

Am からの Cm 分離のための手法の調査にあたっては、これまでに Cm 分離の実績がある方法に加え、Am の分離法であっても Am を 100% 分離すれば Am と Cm の相互分離が可能であることから Cm 分離に適用可能と考えられる方法についても調査した。調査結果を表 2.1 に示す<sup>3),6)~12)</sup>。

表に示す方法のうち Cm 分離の実績がある方法は No.6 及び No.7 のイオン交換法であり、他は Am の分離法として考えられているものである。この中から本研究における照射済燃料中からの Cm の分離手法として採用するにあたっては以下の条件を考慮した。

- 手法の実績・経験

分離手法、使用試薬等について、可能な限りこれまでの分析技術開発における知見を活かすこと。

- 標準化手法

標準化手法とするため、誤操作の低減（試験操作が単純であること、長時間の操作を要しないこと等）、試験条件の緩和（雰囲気温度の制御が不要であること等）等を考慮し、できるだけ迅速・簡便な手法とすること。

これらの条件を考慮した場合、表 2.1 に示す No.3~5 の方法については迅速分離等の可能性という利点を有するものの、AGSにおいては手法等について実績が無く、また、これらの方法は元来 Am の分離法であるという問題点がある。このため Cm 分離へ適用するにあたっては試験条件の最適化が困難であり、Cm の分離へ適用不可能であると考えられる。同様に表 2.1 に示す No.1 及び No.2 の方法についても Am の分離法であるが、手法等については AGSにおいて実績があり、特に No.1 の方法については Am の完全除去による Cm 分離のための基礎試験を実施しているため、試験条件等の最適化により Cm 分離へ適用出来る可能性がある。しかし 1 回の分離操作（1 バッチ）では Am の完全除去は不可能であり、かつ 1 バッチに約 1 日の時間を要すること、また分離後の試料調製操作が沈殿法及びイオン交換法等を組み合わせた複雑なものであること等、迅速性・簡便性の点で問題がある。表 2.1 に示す No.6 及び No.7 の方法については Cm 分離手法として実績があり、かつ No.7 の硝酸-メタノール系陰イオン交換法は、試験条件は異なるものの AGSにおいて照射済燃料の燃焼率測定の際の Nd の分離法として標準的に採用されている方法である<sup>10)</sup>。但し、元素相

互の分離割合を大きくするためには高温一定保持が必要、分離に長時間が必要等の問題点がある。

以上を総合的に考慮した上で、AGSにおいて実施可能で、Cmを分離出来る確実性があり（Cm分離手法としての成立性が高く）かつ試験条件の最適化によっては元素相互の分離割合を大きくした上で迅速・簡便な手法となる可能性を有するものとして表2.1に示すNo.7の硝酸-メタノール系陰イオン交換法を照射済燃料からのCm分離手法として採用することとした。

図2.1に硝酸-メタノール系陰イオン交換分離による元素の分離クロマトグラムを示す<sup>12)</sup>。Cmは比較的早期に溶出し、また溶離液濃度を変化させることにより元素の溶出挙動を変化させることができるために<sup>12)</sup>、試験条件によっては迅速にCmを分離できる可能性がある。本研究においては燃焼率測定の際のNd分離の条件<sup>13)</sup>を元に、条件を変化させてCm分離に最適な条件を決定していく。

表 2.1 Cm 分離に適用可能と思われる手法

No.	Cm 分離手法	実績	Am 酸化剤	Cm 除去方法	利点	問題点
1	Am 酸化-Cm 共沈法	○	Na <sub>2</sub> BiO <sub>3</sub>	リン酸ビスマスによる共沈	<ul style="list-style-type: none"> <li>AGSにおいて Am 分離法としての実績あり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 バッチでの Am 除去効率が最大 90%</li> <li>2 バッチ目以降、Am 除去効率が大幅に低下</li> </ul>
2	Am 酸化-イオン交換法		Na <sub>2</sub> BiO <sub>3</sub>	陰イオン交換樹脂による Am(V, VI) の吸着 (Cm は吸着しない)	<ul style="list-style-type: none"> <li>多段分離が可能</li> <li>試薬が酸に難溶の Am 酸化剤であるため不純物除去が容易である</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Am(VI) の樹脂への吸着挙動が不明</li> <li>酸化剤と樹脂混合による悪影響</li> </ul>
3	Am 酸化-Cm 吸着法 1	○	AgN+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	CaF <sub>2</sub> による吸着	<ul style="list-style-type: none"> <li>Am 分離法として詳細手順を記載した文献あり<sup>6)7)</sup></li> <li>試験は常温で OK</li> </ul>	試料量等の試験条件・試験操作が複雑
4	Am 酸化-Cm 吸着法 2	○	Na <sub>4</sub> XeO <sub>6</sub>	CaF <sub>2</sub> による吸着	同上だが、酸化時間を短縮できる(30 分→30 秒) <sup>8)</sup>	試料量等の試験条件・試験操作が複雑
5	Am 酸化-Cm 吸着法 3		Na <sub>2</sub> BiO <sub>3</sub> AgN+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	ゼオライトによる吸着	多段分離が可能	<ul style="list-style-type: none"> <li>Am(VI) の樹脂への吸着挙動が不明</li> <li>酸化剤と樹脂混合による悪影響</li> </ul>
6	陽イオン交換法	○	-	イオン交換による相互分離	<ul style="list-style-type: none"> <li>詳細手順を記載した文献あり<sup>9)</sup></li> <li>試料調製が容易</li> </ul>	高温保持が必要
7	硝酸-メタノール系 陰イオン交換法	○	-	イオン交換による相互分離	<ul style="list-style-type: none"> <li>詳細手順を記載した文献あり<sup>9)~12)</sup></li> <li>試料調製が容易</li> <li>分離係数が高い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>長時間(10 日)を要する</li> <li>短時間で分離する場合高温保持が必要</li> </ul>

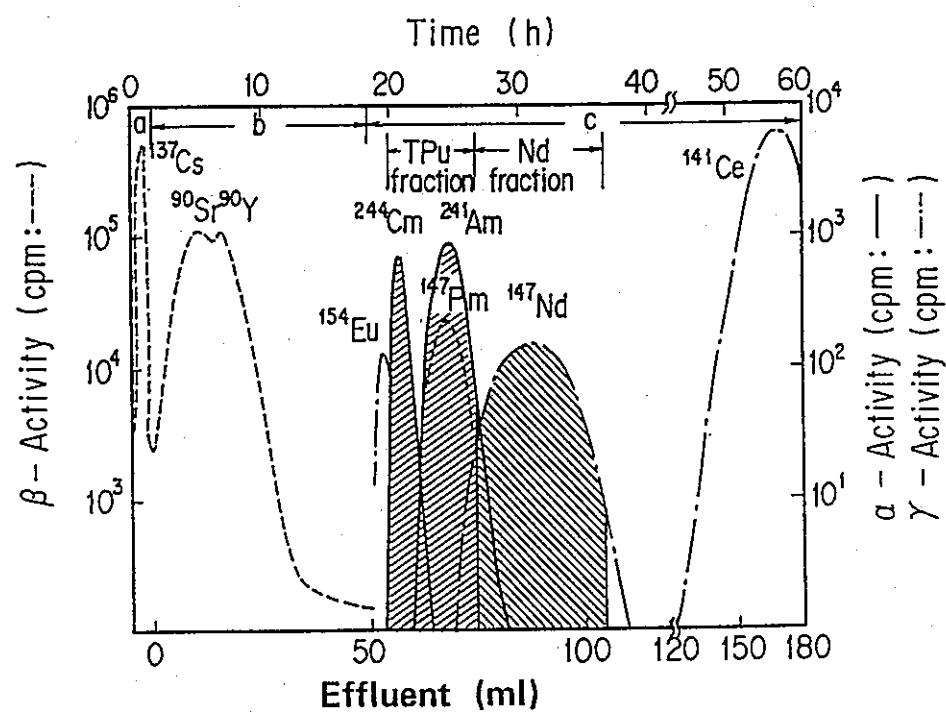


Fig. 6.29 Separation of Nd, Am and Cm on conventional anion-exchange resin at ambient temperature and pressure. Resin: BIORAD AG 1×4 (-400 mesh) 1 ml, column bed:  $\phi$  4 mm × 8 cm, a: sample solution (0.3 ml conc.  $\text{HNO}_3$  + 3 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) and wash solution (2 ml 1 M  $\text{HNO}_3$  - 90%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), b: 50 ml 1 M  $\text{HNO}_3$ -90%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , c: 130 ml 0.5 M  $\text{HNO}_3$ -80%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , flow rate: ca. 0.4 cm/min.

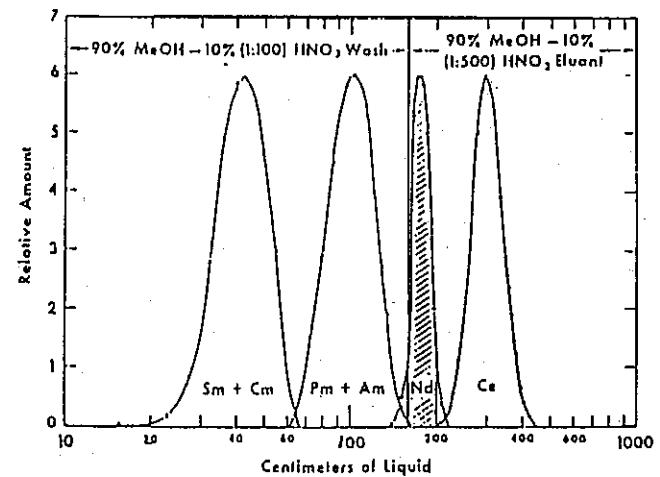


FIG. 2 Anion Exchange Chromatogram with Methanolic  $\text{HNO}_3$  Eluent

図2.1 硝酸-メタノール系陰イオン交換におけるクロマトグラムの例

### 3. 分離特性把握試験

本分離特性把握試験では、第2章で決定した硝酸-メタノール系陰イオン交換法を用いて、Am,Cm 及び FP を含む試料を供試料として試験を行い、照射済燃料へ本手法を適用するのに先立って Cm,Am の溶出する溶離液量（以下、溶出位置）、Cm と Am の分離能等の基本的な分離特性を把握することを目的とする。

#### 3.1 試験方法

##### (1) 試験条件

本試験においては照射済燃料の燃焼率測定における Am·Cm·FP 混合試料からの硝酸-メタノール系陰イオン交換による Nd 分離の条件をベースとして、以下に示す試験条件を決定した。Nd 分離の条件を表3.1に示す<sup>13)</sup>。

###### ① 分離時間

照射済燃料からの Cm の分離は、鉄遮へいが施されたグローブボックス内で、遠隔操作型の半自動イオン交換分離装置にて図3.1に示すカラムにイオン交換樹脂を充填したものを用いて行う。本カラムは液だめ部分が大きく（容量約30ml）、規定量の溶離液を数度で注ぐことが可能である。しかし液だめ部分の溶液は常に開放状態にあり、分離時間が長すぎると溶離液中のメタノールの蒸発により濃度が変化して分離特性が変化する。そこで本試験における最大の分離時間を、Nd 分離において確認済みの濃度変化の影響を無視できる時間である7時間とした。

###### ② カラム長さ

一般にクロマトグラフ分離においては、ある2成分の分離において、樹脂種類、温度等他の条件が同一の場合、カラム長さ（樹脂の充填長さ）を長くすると元素のピーク幅はカラム長さの平方根に比例して大きくなるのに対して、ピーク溶出位置はカラム長さに比例して大きくなるため、下式で示されるように2元素間の分離の程度を示す指標である分離能が向上する<sup>14)</sup>。

$$R_s = 2 ( V_{r1} - V_{r2} ) / ( W_1 + W_2 )$$

R<sub>s</sub> : 分離能

V<sub>r1</sub>, V<sub>r2</sub> : 成分1,2のピーク溶出位置 (ml)

W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> : 成分1,2のピーク幅 (ml)

しかし、カラム長さを長くすると対象元素の溶出に必要な溶離液量が増加することに加えて、溶離液の加圧等を行わない自然落下においては樹脂量が増加することによる単位液量溶出時間も長くなるため、分離時間内での最大カラム長さは制限される。

Nd 分離においては Nd 取得位置までの溶離液量は 50ml であり、表 3.1 に示すとおり分離時間として約 7 時間を要する。Am 及び Cm については文献<sup>12)</sup>より Nd に比べて早期に溶出することが分かっているため、そのピーク溶出位置を考慮して、本試験においては Nd 分離条件におけるカラム長さ 5cm の場合の試験に加えて、分離時間を考慮した上でより大きな分離能を得るための最大カラム長さ 10cm の場合の試験を実施した。

### ③ その他の条件

その他、試験温度、試料吸着液・溶離液、溶離速度等の試験条件は表 3.1 に示す Nd 分離条件と同一とした。

以上により決定した試験条件を表 3.2 に示す。Am 及び Cm 試料に照射済燃料中から分離した Am·Cm·FP フラクションを混合したものを供試料として、試験 No.1～No.4 までの計 4 回の試験を実施した。試験 No.1 及び No.2 はそれぞれカラム長さを 5cm 及び 10cm とした場合の試験であり、本試験により Cm,Am 等の溶出位置、分離能等の基本特性を把握する。試験 No.3 及び No.4 については試験 No.1 及び No.2 の結果より Cm 分離に適したカラム長さについて決定し、そのカラム長さにおいて試験を 2 回繰り返し実施し、溶出位置等の基本特性のばらつき、再現性等を確認するものである。

### (2) 試験手順

図 3.2 に分離特性把握試験のフローチャートを示す。試料を蒸発乾固して吸着液 (8mol/l 硝酸 10%−メタノール 90%, 1ml) で再溶解し、陰イオン交換樹脂を規定カラム長さに詰めたガラスカラムに注いで試料を樹脂に吸着させる。次に溶離液 (1:100 硝酸 10%−メタノール 90%) を液だめに注ぎ、溶出液を 0.5～3ml 程度ずつ分取する(分取した溶液を以下フラクションとする)。フラクションの容量は、フラクション全量及びフラクションから一定量 (100 μl) 分取したもの重量測定し、前者を後者で除することにより求める。得られたフラクションから一定量 (100～300 μl) 分取して α 線スペクトル測定及び γ 線スペクトル測定を行うことによりフラクション中の核種を定量する。表 3.3 に試験に使用する測定装置の概略仕様を示す。

### 3.2 試験結果

図 3.3～図 3.6 に試験 No.1～4 における各元素の溶出の様子（クロマトグラム）を示す。図 3.4～図 3.6 中の Am の溶離曲線については、Am の放射能濃度測定点が少ないため、試験 No.1～4 の Eu 及び Cm の溶出位置の関係、ピーク溶出位置及びピーク幅を用いて、クロマトグラフ分離におけるカラム長さとピーク溶出位置（カラム長さに比例）及びピーク幅（カラム長さの平方根に比例）の関係より求めた推定値である（これらの詳細は付録に示す）。図は横軸に溶出液の総量を、縦軸に各核種のフラクション中の放射能濃度 (Bq/ml) を全放射能濃度を 1 とした相対値として示している。尚、後述するように、試験 No.1 及び No.2 の結果より、Cm 分離に適するカラム長さとして 10cm のものを選択し、試験 No.3 及び No.4 ではカラム長さ 10cm の場合の試験を実施した。図 3.3 より試料中に含まれる元素は、Cs,Eu,Cm,Am の順に溶出することが分かり、これらは Usuda の結果<sup>12)</sup>と一致した。図 3.3において溶離液量～2ml の位置に全  $\beta$   $\gamma$  線の計数値のピークがあるが、これは Usuda の結果<sup>12)</sup>から判断して  $^{90}\text{Sr}$  のピークであろうと推定される。

図 3.4～図 3.6 のカラム長さ 10cm の場合のクロマトグラムを見ると、各元素のピークの溶出液量が図 3.3 に示す試験 No.1 の結果と比べて大きくなっている、ピーク幅も広がっている様子が分かる。また元素ごとの溶出位置は試験 No.2～No.4 でほぼ同じ値となり、同条件のもとでの再現性を確認することができた。

図 3.7 に供試料の  $\alpha$  線スペクトル測定図を、図 3.8 に試験 No.1 の溶出位置 5.3ml のフラクションの  $\alpha$  線スペクトル測定図を示す。分離前は  $^{241}\text{Am}$  の  $^{244}\text{Cm} + ^{243}\text{Cm}$  に対する放射能が約 6 倍（原子数で約 140 倍）であったが、分離後は図 3.8 に示すとおり Am のピークはほとんどみられず、大部分の Am を除去することができた。

表 3.4 に各試験の分離特性を示す。表には隣接して溶出する Eu,Cm 及び Am についてのピーク溶出位置及びピーク幅（片側  $2\sigma$  とした場合の両側の溶出液量）を示しているが、これらは、クロマトグラフ分離においては、試験条件が最適な場合溶出ピークの形はガウス分布となるため、放射能濃度の測定値を Marquardt 法によりガウス分布にフィッティングして求めたものである<sup>15)</sup>。クロマトグラフ分離においては、一般に隣接して溶出する 2 成分については分離能が 1 以上であれば十分な分離であると考えられるため<sup>15)</sup>、Am と Cm の分離に関してはカラム長さが短い

試験 No.1 の結果でも十分といえる。しかし、他の不純物元素の除去効果に着目した場合、Eu についてはその Cm からの除去においては、試験 No.1 では分離能は 0.41 と低く、十分に Eu を Cm から除去できたとは言えない。質量分析においては異なる元素間に同重体が無い場合でも、測定時に測定用フィラメント上に不純物が塩として析出し、測定対象同位体の質量差別効果が変化する等により測定データに影響を与える可能性があるため、不純物は出来るだけ除去することが望ましい<sup>16)</sup>。また Eu は照射済燃料中に比放射能が高い同位体 (<sup>152</sup>Eu, <sup>154</sup>Eu 及び <sup>155</sup>Eu) を生成するため、試料取扱いの観点からも出来るだけ除去することが望ましい。従って照射済燃料中から Cm を分離するためには、より Eu と Cm の分離能が高いカラム長さ 10cm の方が適していると判断し、試験 No.3 及び No.4においては、カラム長さ 10cm の試験を実施した。試験 No.2～No.4 についてのピーク位置、分離能等の平均は表 3.4 に示すとおりであり、Am と Cm の分離能は 2.4、Eu と Cm の分離能は 0.9、自然落下における流速は 0.066ml/分となった。分離能は十分に大きく、また Cm 分離の時間も約 3 時間と分離時間の条件を十分満足する結果となり、照射済燃料からの Cm の分離手法として十分に適用可能な手法であると判断された。但し、図 3.4 に示すように、特に試験 No.2においては各元素の溶出位置の後端において、溶出量のガウス分布からのずれが大きい、すなわちテーリングが大きいため、Cm に先行して溶出する (Cm より溶出液量が小さい) Cs, Sr 及び Eu 等の混入の影響については詳細に評価する必要がある。これらの影響評価は次章にて照射済燃料からの分離における条件決定の際に行う。

表 3.1 燃焼率測定用 Nd 分離条件

使用カラム	ガラスカラム (内径 $\phi$ 5mm)
イオン交換樹脂	Bio-Rad 1×4 200-400mesh
カラム長さ	5cm
試験温度	室温 (20~25°C)
試料吸着液	8mol/l 硝酸 10% - メタノール 90%
Nd 溶離液	1:100 硝酸 10% - メタノール 90%
溶離速度	自然落下 (温度、カラム状態等により変化)
分離時間	約 7 時間

表 3.2 分離特性把握試験条件

	No. 1	No. 2	No. 3, 4
対象試料	Am, Cm 試料 + 照射済燃料 Am・Cm・FP 混合フラクション		
使用カラム	ガラスカラム ( $\phi$ 5mm)		
イオン交換樹脂	Bio-Rad 1×4 200-400mesh		
カラム長さ (cm)	5	10	試験 No. 1, 2 の結果より決定
試験温度 (°C)	室温 (20~25°C)		
試料吸着液	8mol/l 硝酸 10% - メタノール 90%、1 ml		
Cm 溶離液	1:100 硝酸 10% - メタノール 90%		
溶離速度	自然落下		
分離時間	7 時間		

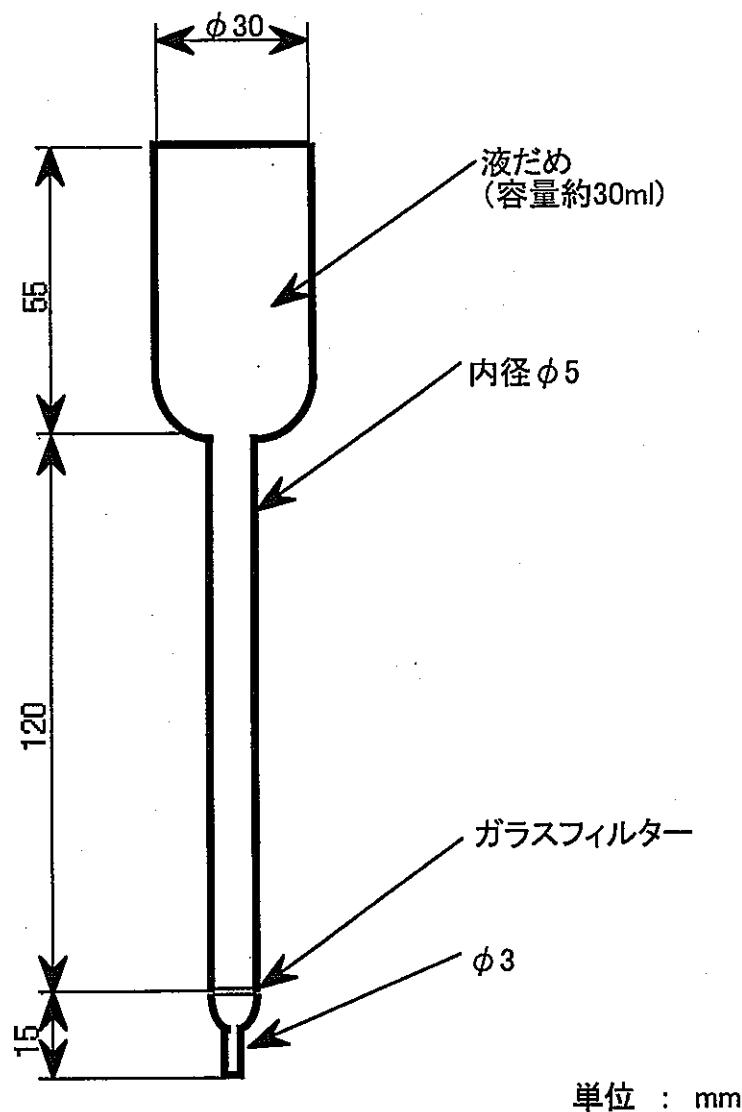
表 3.3 測定装置概略仕様

$\gamma$ 線スペクトル測定装置	検出器形式	HPGe 検出器、LEPS
	分解能	195 keV
	データ処理	MCA
$\alpha$ 線スペクトル測定装置	検出器形式	Si 半導体検出器
	分解能	17 keV
	データ処理	MCA、8ch 同時測定
質量分析装置	型式	表面電離型・磁場型
	検出器形式	ファラディカッパ 8+SEM 1
	分解能	500 (M/ΔM)
	測定下限	Pu:50ng, U:200ng

表 3.4 分離特性把握試験結果

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 2~4 平均
Eu	ピーグ溶出位置 (ml)	4.2	8.5	9.0	8.7	8.7
	ピーグ幅 (ml)	2.6	5.2	3.9	4.2	4.4
Cm	ピーグ溶出位置 (ml)	5.6	13.8	13.4	12.5	13.2
	ピーグ幅 (ml)	4.3	6.9	5.4	5.5	5.9
Am	ピーグ溶出位置 (ml)	11.5	35.4	31.7	28.4	31.9
	ピーグ幅 (ml)	6.9	10.1	9.3	8.8	9.4
AmとCmの分離能		1.05	2.55	2.49	2.22	2.4
EuとCmの分離能		0.41	0.87	0.96	0.79	0.9
試験時の温度 (°C)		25	26	27	25	—
溶離液流速 (ml/分)		0.102	—	0.064	0.068	0.066

※ピーグ幅は  $4\sigma$  の値を示す



単位 : mm

図3.1 試験に使用するカラムの概略図

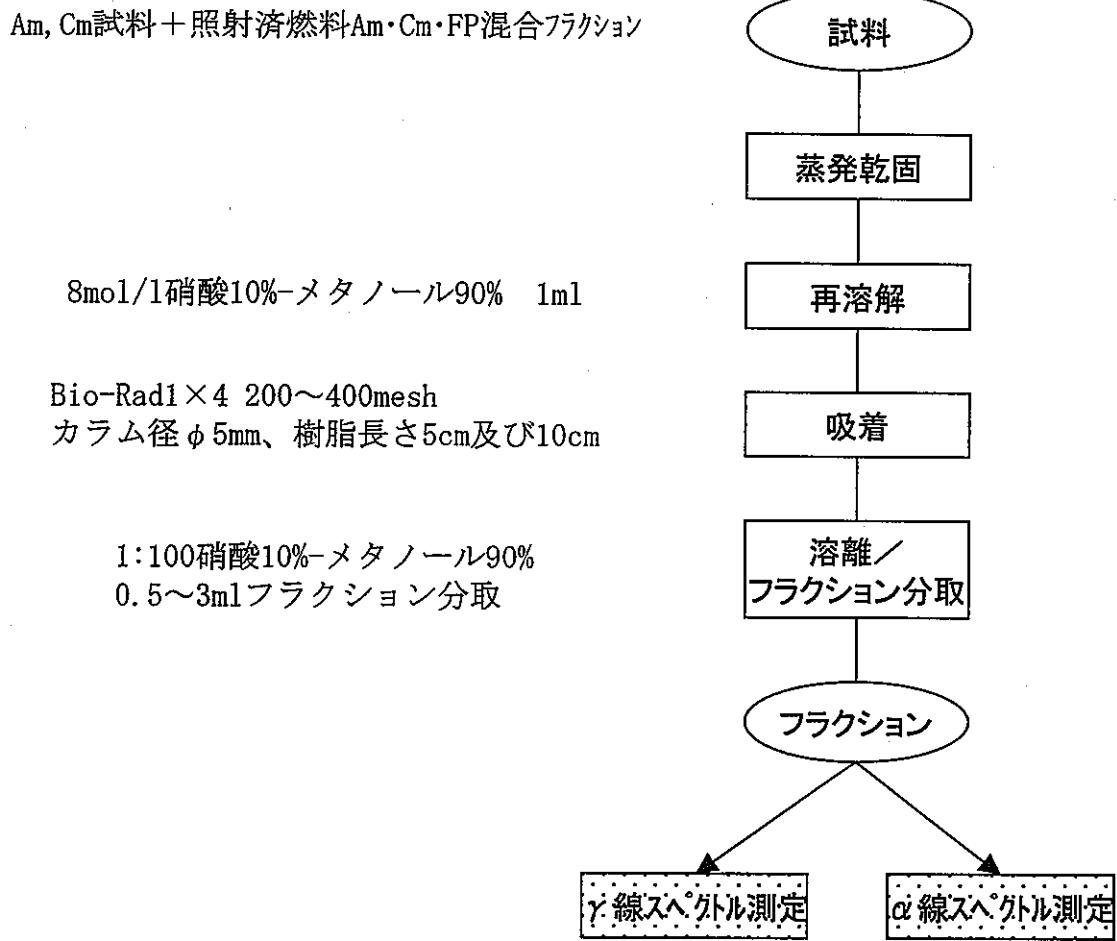


図3.2 分離特性把握試験フローチャート

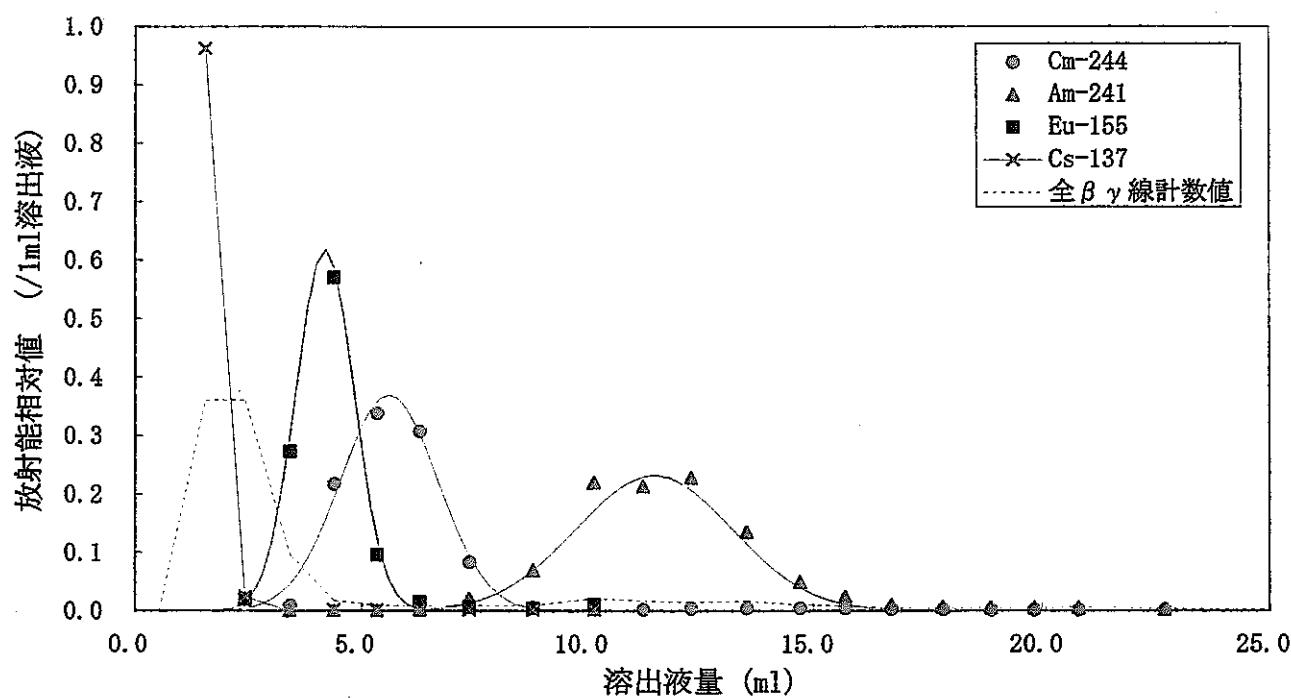


図3.3 分離特性把握試験クロマトグラム（試験No. 1）

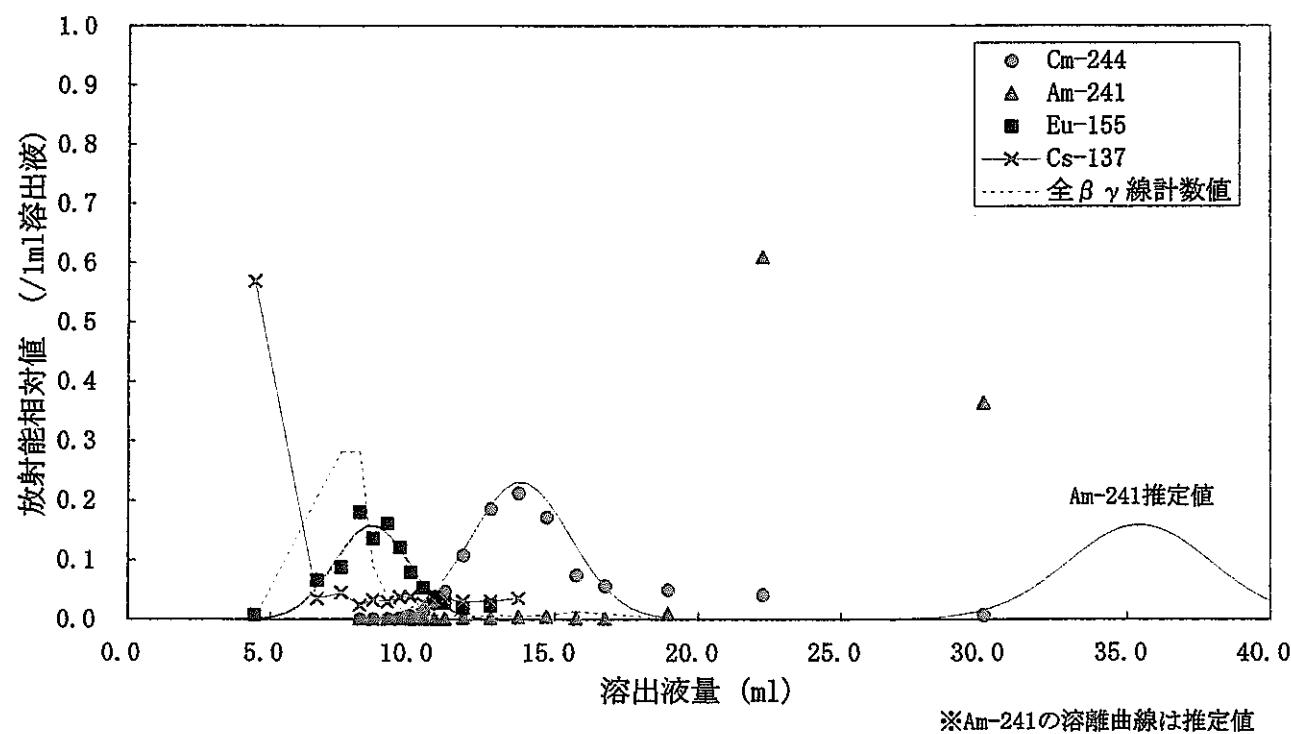


図3.4 分離特性把握試験クロマトグラム（試験No. 2）

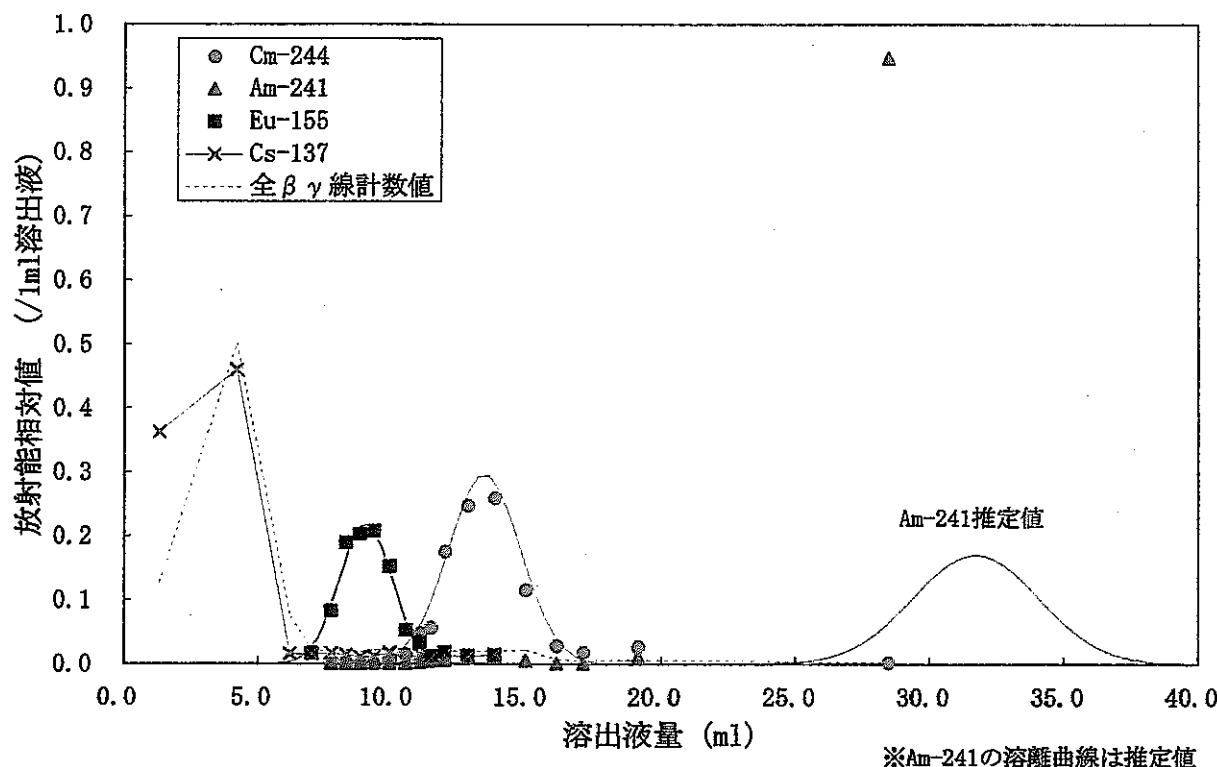


図3.5 分離特性把握試験クロマトグラム（試験No. 3）

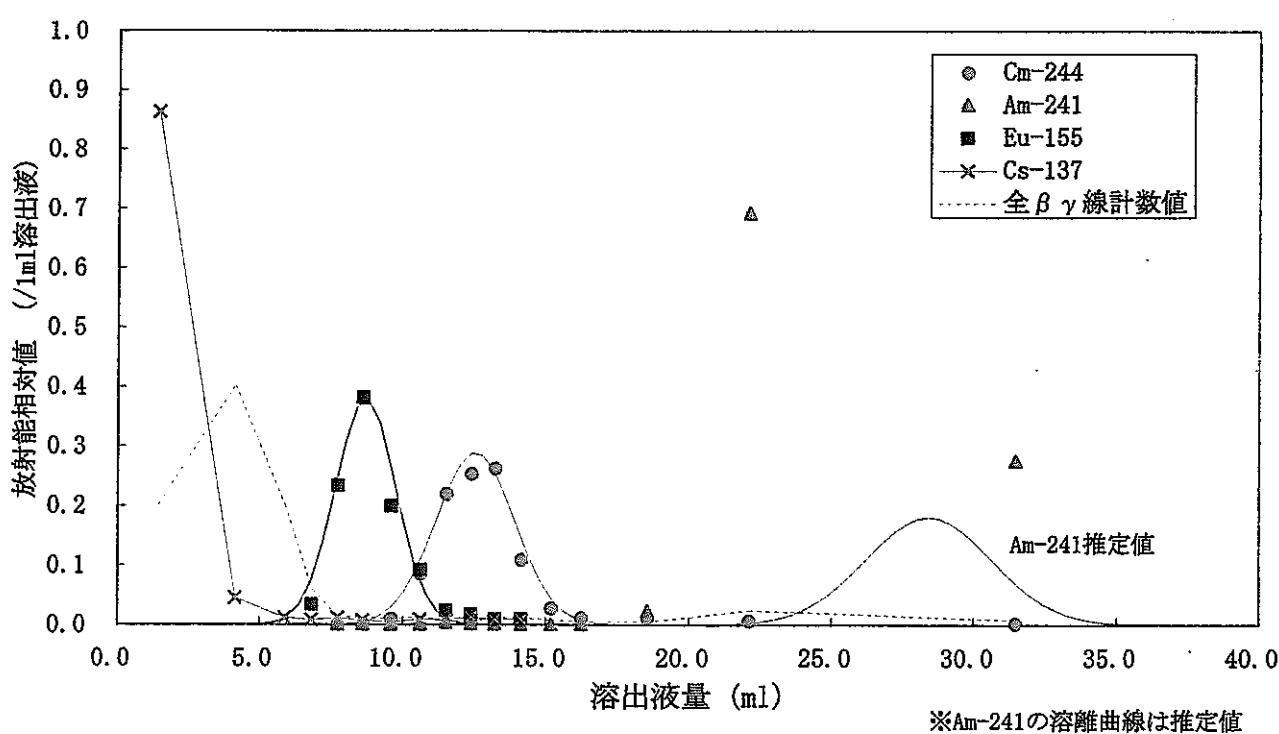


図3.6 分離特性把握試験クロマトグラム（試験No. 4）

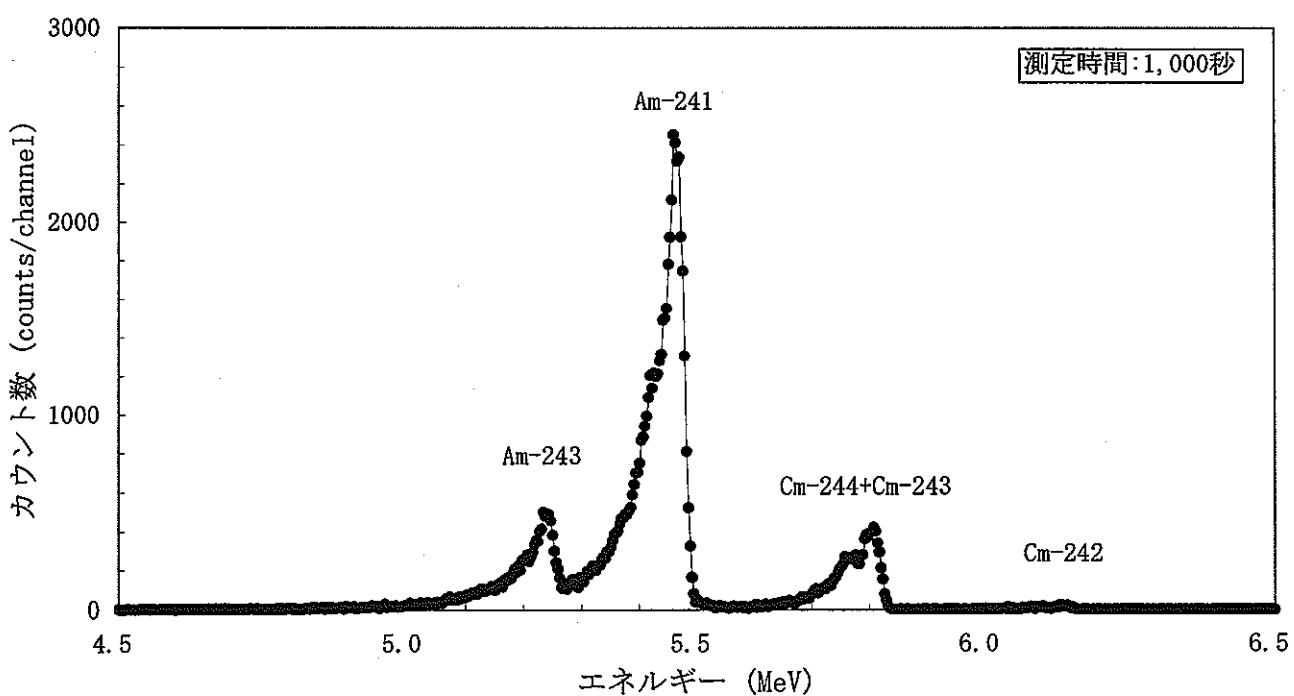


図3.7 供試料の $\alpha$ 線スペクトル測定図

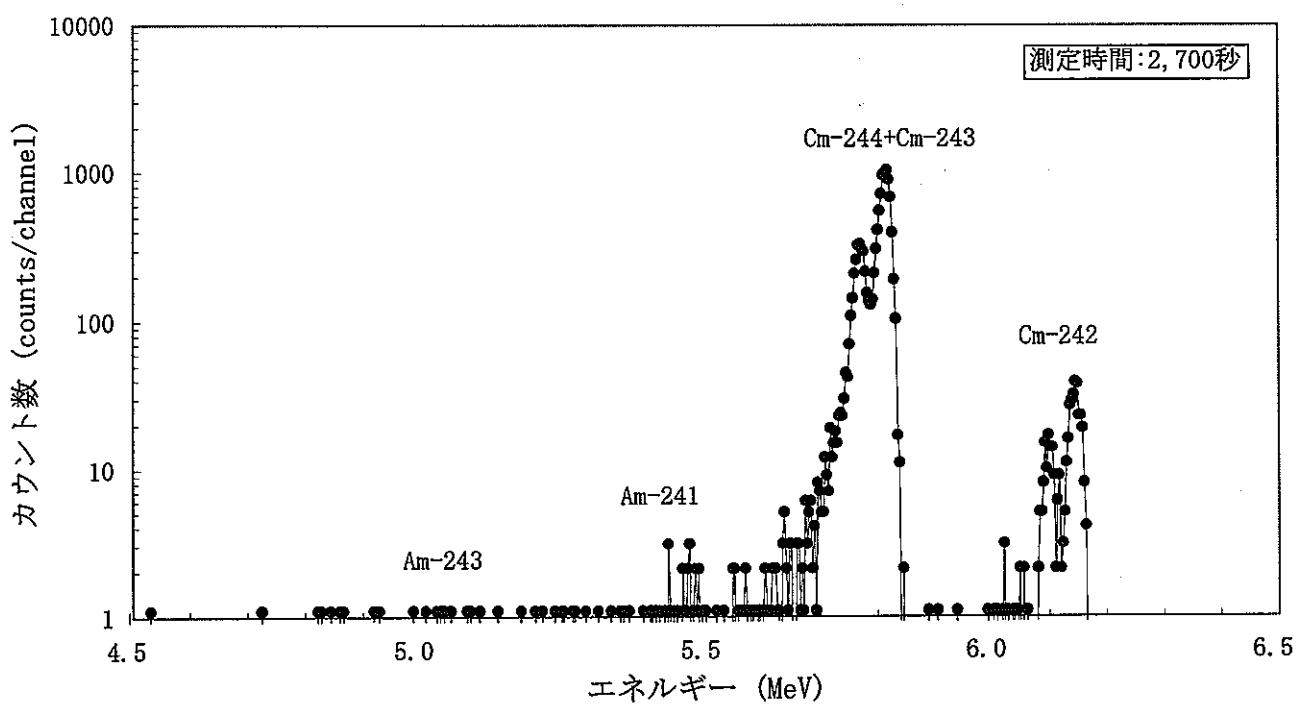


図3.8 試験No. 1における溶出位置5.3mlフラクションの $\alpha$ 線スペクトル測定図

#### 4. 照射済 MOX 燃料中の Cm 分析試験

本章では前章の分離特性把握試験の結果を受けて、溶出におけるテーリング等の影響を考慮した上で、分離する Cm への Eu 等の混入量を評価して照射済 MOX 燃料からの Cm 分離条件を決定し、Cm の同位体組成比を分析した結果について述べる。

##### 4.1 試験方法

###### (1) 試験条件の決定

表 4.1 に試験に供する照射済燃料の仕様を、図 4.1 に試料の炉内装荷位置を示す<sup>2)</sup>。試料は「常陽」にて燃焼度が最大約 120GWd/t まで照射されたものである。表には  $^{244}\text{Cm}$  の原子数を 1 とした場合の主な核種の試料中の原子数を示している。特に  $^{137}\text{Cs}$  及び  $^{241}\text{Am}$  の  $^{244}\text{Cm}$  に対する原子数比が大きく、また Cm に先行して溶出する Eu については  $^{154}\text{Eu}$  及び  $^{155}\text{Eu}$  の原子数の和が  $^{244}\text{Cm}$  とほぼ等しくなっている。本手法を照射済燃料へ適用するにあたり、供試料中の  $^{244}\text{Cm}$  に対する Am,Eu 及び Cs の原子数比が大きいこと及び分離特性把握試験の結果から分かったとおり各元素溶出の際にテーリングがあることを考慮すると、Cm として取得する溶出液範囲（以下、Cm フラクション）へのこれらの核種の混入量が大きくなり、Cm の質量分析へ影響を与える可能性がある。そこでこの混入量を分離特性把握試験の結果をもとに評価し、Cm フラクションの液量（以下、取得幅）を決定することとした。

取得幅は、Cm の質量分析における測定精度の担保及び試験におけるロスの低減による廃棄物の低減を前提とした上で、Cm フラクション中の Cm に対する不純物の原子数割合が、Am を除く各元素について 10%以下となることを目標として、評価値が以下の条件を満たすように決定した。

- (A) Am の除去割合が高いこと : Cm フラクションへの Am の混入量が 1%以下
- (B) Eu,Cs の除去割合が高いこと : Cm フラクションへの Eu,Cs の混入量が 1%以下
- (C) Cm の回収率が高いこと : 分離前の 80%以上

Am,Eu 及び Cs の混入率及び Cm の回収率の評価のために、Cs,Eu,Cm 及び Am の溶離曲線を関数で近似した。Am,Cm 及び Eu については、ピーク付近は前章のとおりガウス曲線によるフィッティング式を用いたが、Cs 及び Eu のテーリング部分については最小自乗法により指数関

数にフィッティングした。表 4.2 に Eu 及び Cs のテーリング部分のフィッティング式を示す。

### ① 分離回数 1 回の場合

図 4.2 に試験 No.2 の結果を用いて、Cm のピークを中心として取得幅を変化させたときの分離前の試料に対する Cm 回収率、Eu,Cs 混入率の変化を示す。図に示されるとおり、分離回数が 1 回の場合、(B)の条件を満たすために Eu の混入率を 1%以下とすると Cm の回収率が 20%程度に低下して(C)の条件を満足しなくなり、逆に(C)の条件 (Cm の回収率が 80%以上) を満たす取得幅の場合、Eu 及び Cs の混入率はそれぞれ 4%及び 1.2%となって(B)の条件を満たさなくなる。したがって 分離回数が 1 回では(A)～(C)の条件を満足することができないことが分かった。

### ② 分離回数 2 回の場合

分離を繰り返し 2 回行うことにより、不純物の除去率を大幅に向上させることが出来るが（理論的には、不純物の除去率が分離回数 1 回の場合の自乗倍となる）、試験操作により Cm の化学的収率は小さくなる。このことと前述の条件(A)～(C)を考慮して、分離回数 2 回の場合の各々の前提条件を表 4.3 のとおりとし、1 回目の分離（以下、精製分離 1）においては主に不純物の除去を目的とし、2 回目の分離（以下、精製分離 2）においては Eu,Am の除去を目的とした。表に示す Cm フラクションの後端（Cm フラクションの終了液量）は、分離特性把握試験 No.2～No.4 の試験結果から Am/Cm の原子数比を溶出液量に対してプロットし、原子数比が 1 を超えるフラクションの溶出液量を精製分離 1 の後端、その一つ前のフラクションの溶出液量を精製分離 2 の後端とした（図 4.3 参照）。

この前提条件のもと、精製分離 1 及び精製分離 2 における取得幅を変化させて Cm 回収率及び Cs,Eu 混入率を評価し、条件(A)～(C)を満たす取得幅を決定した。

評価の一例として、試験 No.3 の結果を用いて精製分離 1 及び精製分離 2 の取得幅を変化させた場合の Cm 回収率及び Cs,Eu 混入率の変化をそれぞれ図 4.4、図 4.5 及び図 4.6 に示す。図 4.6 に示されるとおり Cs については精製分離を 2 回繰り返し行うことにより、精製分離 1 及び精製分離 2 の取得幅によらず条件(B)を満たす。Eu については図 4.5 より Eu の混入率を 1%以下とするためには精製分離 1 における取得幅を 9ml 以下とする必要があるが、

精製分離 1 における取得幅が 9ml の場合、Eu の混入率が 1%以下という条件のもとでは Cm の回収率は 80%以下となる。このように試験 No.3 の結果を用いて条件(A)～(C)を満たす最適な取得幅を決定した。

試験 No.2 及び No.4 の結果についても同様の評価を行った。評価結果を表 4.4 に示す。評価結果より条件(A)～(C)を満足する最適な精製分離の条件として表 4.5 のとおり決定した。尚、決定した条件においては、表 4.4 に示すとおり、試験 No.2～No.4 のどの試験においても Am の混入量は 1%以下となり、条件(A)を満足した。

## (2) 試験手順

図 4.7 に照射済 MOX 燃料中の Cm 分析試験フローチャートを示す。質量分析において精度の高いデータを取得するためには Cm が約 300ng 程度必要であることが事前に実施した Cm 試料の質量分析の結果から分かっているため、試験操作による Cm のロスを考慮して照射済燃料溶解液から Cm が～ $1\mu\text{g}$  程度含まれる容量を分取し、蒸発乾固・値数調整の後、陰イオン交換樹脂に吸着させる。ここに溶離液として 8mol/l 硝酸を流し、U,Pu を吸着させたままで溶出液を Am·Cm·FP 混合フラクションとして回収する（粗分離）。粗分離を 2 回繰り返し行った後、表 4.5 の条件のもとで精製分離を 2 回繰り返し行い、Cm フラクションを取得して質量分析による Cm 同位体組成比測定を行った。

## 4.2 試験結果

表 4.6 に照射済 MOX 燃料より Cm を分離し、質量分析により Cm の同位体組成比を測定した結果を示す。質量数 241 の同位体の 244 に対する割合、すなわち混入した  $^{241}\text{Am}$  の  $^{244}\text{Cm}$  に対する割合は最大で 2.4%であり、分離前の  $^{241}\text{Am}$  の  $^{244}\text{Cm}$  に対する原子数比が約 300～900 であったことを考えると 99.997%以上の Am を除去出来たことになる。わずかに混入した Am が質量数 242 及び 243 の測定データへ与える影響については、Am の同位体組成比測定結果よりその影響を補正した。全試料とも Cm 同位体組成比は 244 が 70%前後と最も高く、次いで 243 が 30% という結果となった。

表 4.7 には同位体組成比測定結果及び  $\alpha$  線スペクトル測定結果より求めた燃料溶解液中の Cm

同位体の同位体組成比及び燃料中含率を示す。U 及び Pu の燃料溶解液中の原子数が  $10^{21}$  のオーダーであるのに対して Cm の原子数は  $10^{16} \sim 10^{17}$  のオーダーとなり、含率は  $1.43 \sim 3.99 \times 10^{-3}$  atom% となった。Cm の同位体については、高速炉内で燃焼度約 60GWd/t 以上において Cm の高次核種である極微量の  $^{247}\text{Cm}$  が生成することを確認した。Cm 同位体組成比は、燃焼度 119GWd/t において、最大のものが  $^{244}\text{Cm}$  の 69.0 at% で、 $^{247}\text{Cm}$  については  $8 \times 10^{-4}$  at% となつた。Cm の含率は燃焼度が 82.6GWd/t である G33122 試料が最も高いが、これは炉心下端位置に装荷された試料であるためスペクトルが炉心中心位置に比べて軟らかく、Am の捕獲反応の割合が大きいため燃焼度が 100GWd/t 以上の試料よりも Cm 生成量が多くなったと思われる。

図 4.8 及び図 4.9 には燃焼度に対してそれぞれ Cm 同位体組成比及び Cm 同位体含率をプロットしたものを示す。図 4.8 に示されるとおり燃焼度が 66.5GWd/t (G3314F) ~ 119.7GWd/t (G35744) の範囲では Cm 同位体組成比はほぼ一定となることが分かった。

表 4.8 に Cm フラクションの  $\alpha$  線スペクトル測定及び  $\gamma$  線スペクトル測定により定量した Eu 及び Cs の除去割合を Eu/Cm 及び Cs/Cm の原子数比の変化として示す。Eu/Cm 原子数比については G33122 試料を除いて分離前に比べて 1/10 程度に低下した。ただし精製分離 1 における Eu/Cm 原子数比の低下割合に比べて、精製分離 2 における Eu/Cm 原子数比の低下割合は小さくなつた。Cs/Cm 原子数比については、2 回の精製分離によって  $^{137}\text{Cs}$  の原子数比を  $\gamma$  線スペクトル測定における検出限界以下まで低下させることができた。

以上のように分離条件を最適化して、それぞれ不純物の除去及び Eu, Am の除去を目的とする 2 回の分離を続けて行うことで、Eu, Cs 及び Am 等を十分に除去して Cm の同位体組成比の測定を可能とすることが出来た。

表 4.1 試験対象照射済燃料仕様

試料名称	軸方向装荷位置 (D. F. C. B. mm)	燃焼度 (GWd/t)	主な核種の含有量 (Cm-244に対する相対値)					
			Am-241	Cm-242	Cm-244*)	Eu-155	Eu-154	Cs-137
G33122	16.3~22.4	82.6	307.52	0.01	1.00	0.41	0.24	102.81
G33136	271.2~277.8	113.6	402.66	0.02	1.00	0.78	0.42	64.00
G3314F	531.0~536.6	66.5	892.38	0.03	1.00	0.88	0.35	217.90
G30553	272.1~276.1	105.5	415.18	0.02	1.00	0.73	0.37	77.64
G35744	269.1~273.7	119.7	362.98	0.02	1.00	0.73	0.38	67.47

\*)  $\alpha$  線の Cm-243+Cm-244 の複合ピーク中の Cm-244 の割合を ORIGEN2 コードにより計算

表 4.2 Eu 及び Cs 溶出曲線フィッティング式

試験No.	Eu			Cs	
	a	b	c	d	e
No. 2	9.02	-0.46	0.901	0.01597	-0.00640
No. 3	29.21	-0.56	0.903	0.00786	-0.03590
No. 4	43.56	-0.63	0.947	0.00782	-0.08560

## Eu

テーリング部 :  $a \times \exp(b \times x)$

ガウス分布部 :  $c \times N(\mu, \sigma)$

## Cs

テーリング部 :  $d \times \exp(e \times x)$

x : 溶出液量 (ml)

表 4.3 精製分離の前提条件

	主目的	条件	Cm フラクションの後端
精製分離 1	不純物 (Cs, Sr, Eu, Am) の一次除去	Cm の回収率を高くする (取得幅～4σ)	Am が溶出する液量
精製分離 2	Eu の除去	Am の混入を避ける	Am が溶出する直前の液量

表 4.4 Cm 回収率、Eu,Cs 混入率評価結果

試験No.	Cm回収率	Eu混入率	Cs混入率	Am混入率
2	0.866	0.006	0.010	0.006
3	0.927	0.012	0.001	0.007
4	0.751	0.006	0.000	0.009
平均	0.848	0.008	0.004	0.008

\* Cm 取得条件は表 4.4 のとおり

表 4.5 照射済燃料からの Cm 分析試験条件

	粗分離 1	粗分離 2	精製分離 1	精製分離 2
カラム	ガラスカラム (内径 φ 10mm)		ガラスカラム (内径 φ 5mm)	
イオン交換樹脂	Bio-Rad 1×4 100-200mesh		Bio-Rad 1×4 200-400mesh	
樹脂長 (cm)	8cm		10cm	
試験温度 (°C)		室温 (18~20°C)		
試料吸着液	8mol/l 硝酸、1 ml		8mol/l 硝酸 10% - メタノール 90%、 1 ml	
溶離液	8mol/l 硝酸		1:100 硝酸 10% - メタノール 90%	
溶離速度 (ml/min)	自然落下		自然落下 (~0.07)	
廃棄液量* (ml)	—		11	11
取得液量 (ml)	8	3	8	6

\*吸着液 1ml を含む

表 4.6 照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体分析結果

試料名称	Cm-242 (atom%)	Cm-243 (atom%)	Cm-244 (atom%)	Cm-245 (atom%)	Cm-246 (atom%)	Cm-247 (atom%)	241/244 原子数比
G33122	1.26478 ± 0.00132	23.87440 ± 0.02459	71.41566 ± 0.01727	3.38997 ± 0.00349	0.05439 ± 0.00006	0.00080 ± 0.00000	0.01368
G33136	1.40608 ± 0.00147	30.67650 ± 0.03211	64.98887 ± 0.02005	2.87169 ± 0.00301	0.05540 ± 0.00006	0.00147 ± 0.00000	0.00300
G3314F	2.35659 ± 0.00249	30.83873 ± 0.03231	64.84070 ± 0.02011	1.94119 ± 0.00203	0.02221 ± 0.00002	0.00058 ± 0.00000	0.02356
G30553	1.41331 ± 0.00148	30.61421 ± 0.03203	65.09576 ± 0.02003	2.82271 ± 0.00295	0.05178 ± 0.00005	0.00223 ± 0.00000	0.00027
G35744	1.32428 ± 0.00139	30.37032 ± 0.03176	65.25075 ± 0.01993	2.99368 ± 0.00313	0.05997 ± 0.00006	0.00101 ± 0.00000	0.00223

表 4.7 照射済 MOX 燃料中の Cm 含有率算出結果

同位体組成比 <sup>1)</sup>											
試料名称	燃焼度 (GWd/t)	D. F. C. B. (mm)	Cm-243 (atom%)	Cm-244 (atom%)	Cm-245 (atom%)	Cm-246 (atom%)	Cm-247 (atom%)				
G33122	82.6	16.3~22.4	22.35742	74.99786	2.60233	0.04178	0.00061				
G33136	113.6	271.2~277.8	28.95193	68.78234	2.22171	0.04288	0.00114				
G3314F	66.5	531.0~536.6	29.32498	69.14408	1.51317	0.01732	0.00045				
G30553	105.5	272.1~276.1	28.88904	68.88565	2.18351	0.04008	0.00173				
G35744	119.7	269.1~273.7	28.63841	69.00032	2.31410	0.04638	0.00078				
燃料中含有率 <sup>1)2)</sup>											
試料名称	燃焼度 (GWd/t)	D. F. C. B. (mm)	U+Pu原子数 (atom)	Am原子数 (atom)	Cm原子数 (atom)	Cm-243 (atom%)	Cm-244 (atom%)	Cm-245 (atom%)	Cm-246 (atom%)	Cm-247 (atom%)	Cm全量 (atom%)
G33122	82.6	16.3~22.4	2.63E+21	1.76E+19	1.05E+17	8.91E-04	2.99E-03	1.04E-04	1.66E-06	2.45E-08	3.99E-03
G33136	113.6	271.2~277.8	2.67E+21	1.82E+19	8.51E+16	9.17E-04	2.18E-03	7.04E-05	1.36E-06	3.60E-08	3.17E-03
G3314F	66.5	531.0~536.6	1.94E+21	1.66E+19	2.80E+16	4.19E-04	9.87E-04	2.16E-05	2.47E-07	6.49E-09	1.43E-03
G30553	105.5	272.1~276.1	1.31E+21	1.03E+19	5.02E+16	1.10E-03	2.61E-03	8.28E-05	1.52E-06	6.55E-08	3.79E-03
G35744	119.7	269.1~273.7	1.94E+21	1.25E+19	6.00E+16	8.79E-04	2.12E-03	7.10E-05	1.42E-06	2.40E-08	3.07E-03

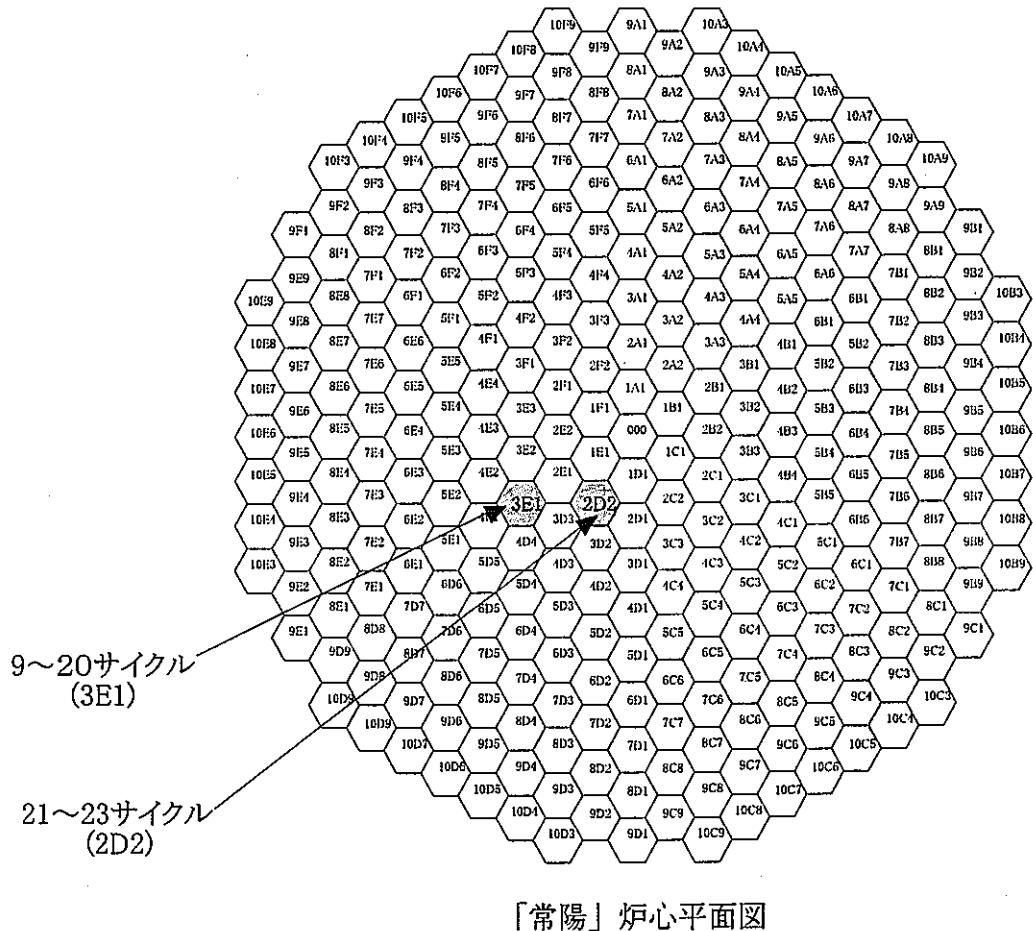
1) 炉停止日に補正

2) Cm / (U+Pu+Am+Cm)

表 4.8 Eu 及び Cs の除去割合

試料名称	Eu/Cm-244 原子数比 <sup>*)</sup>			Cs-137/Cm-244 原子数比		
	分離前	精製分離 1 後	精製分離 2 後	分離前	精製分離 1 後	精製分離 2 後
G33122	0.77	1.34	0.21	121.49	0.37	0.00
G33136	1.52	0.26	0.15	81.09	0.39	0.00
G3314F	1.56	0.54	0.16	276.58	1.22	0.00
G30553	1.39	0.52	0.12	98.29	0.75	0.00
G35744	1.40	0.21	0.08	85.21	0.45	0.00

\*) Eu は Eu-152, 154 及び 155 の原子数の和を示す



D.F.C.B. 0 550  
(mm)

G305 pin

G30553  
(272.1~276.1)

G331 pin

G33122 (16.3~22.4) G33136 (271.2~277.8) G3314F (531.0~536.6)

G357 pin

G35744  
(269.1~273.7)

図4.1 試料の炉内装荷位置

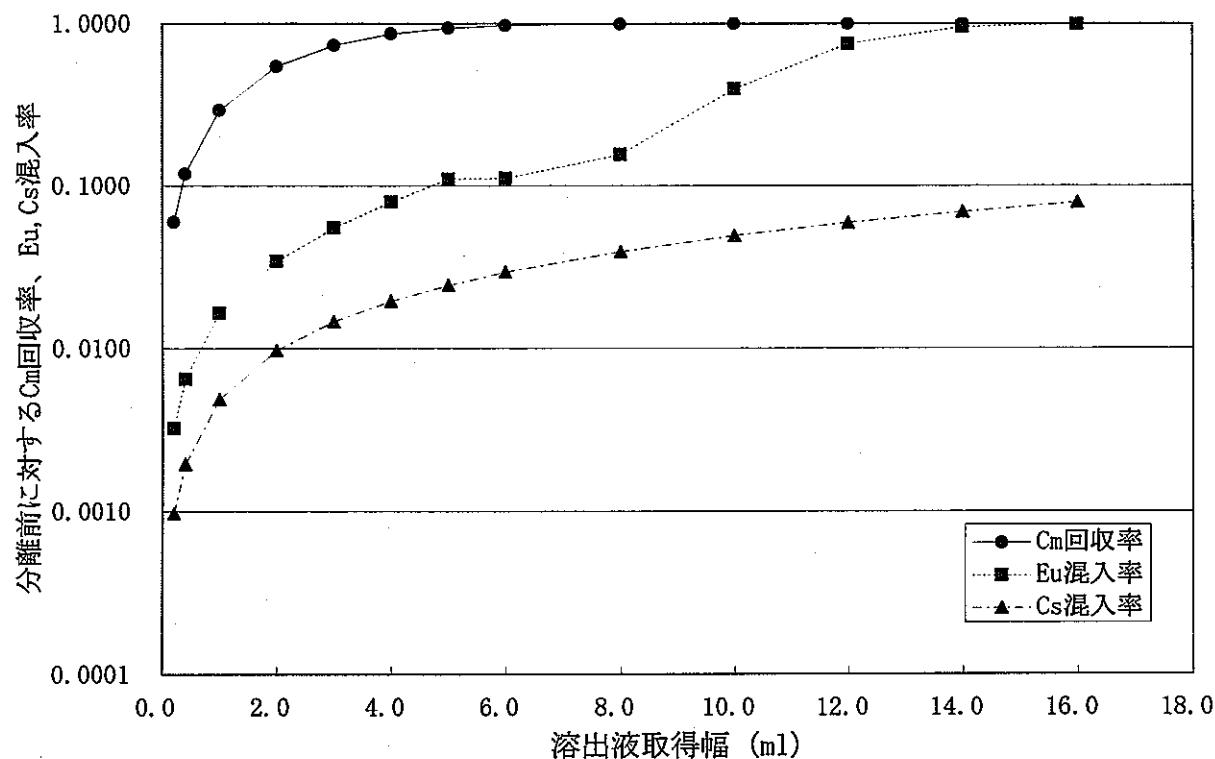


図4.2 分離回数1回におけるCm回収率、Eu、Cs混入率の変化

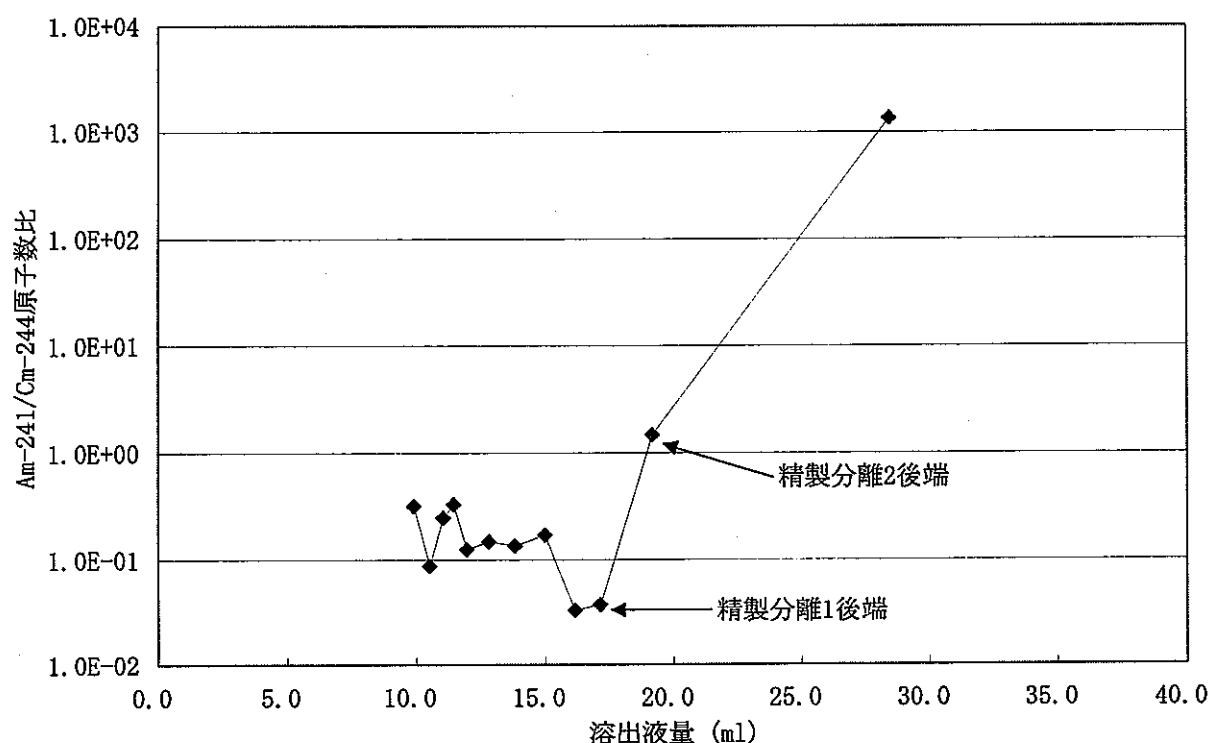


図4.3 精製分離におけるCm取得幅後端

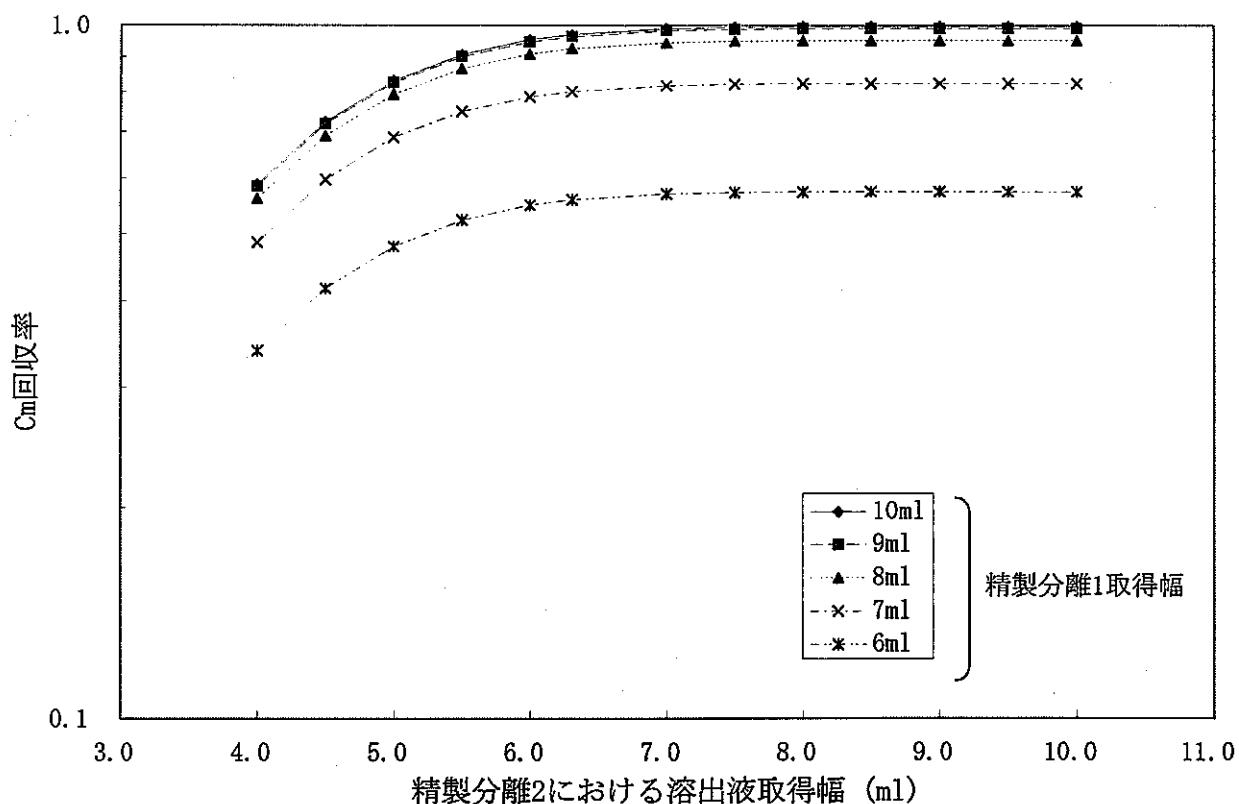


図4.4 分離回数2回におけるCm回収率の変化

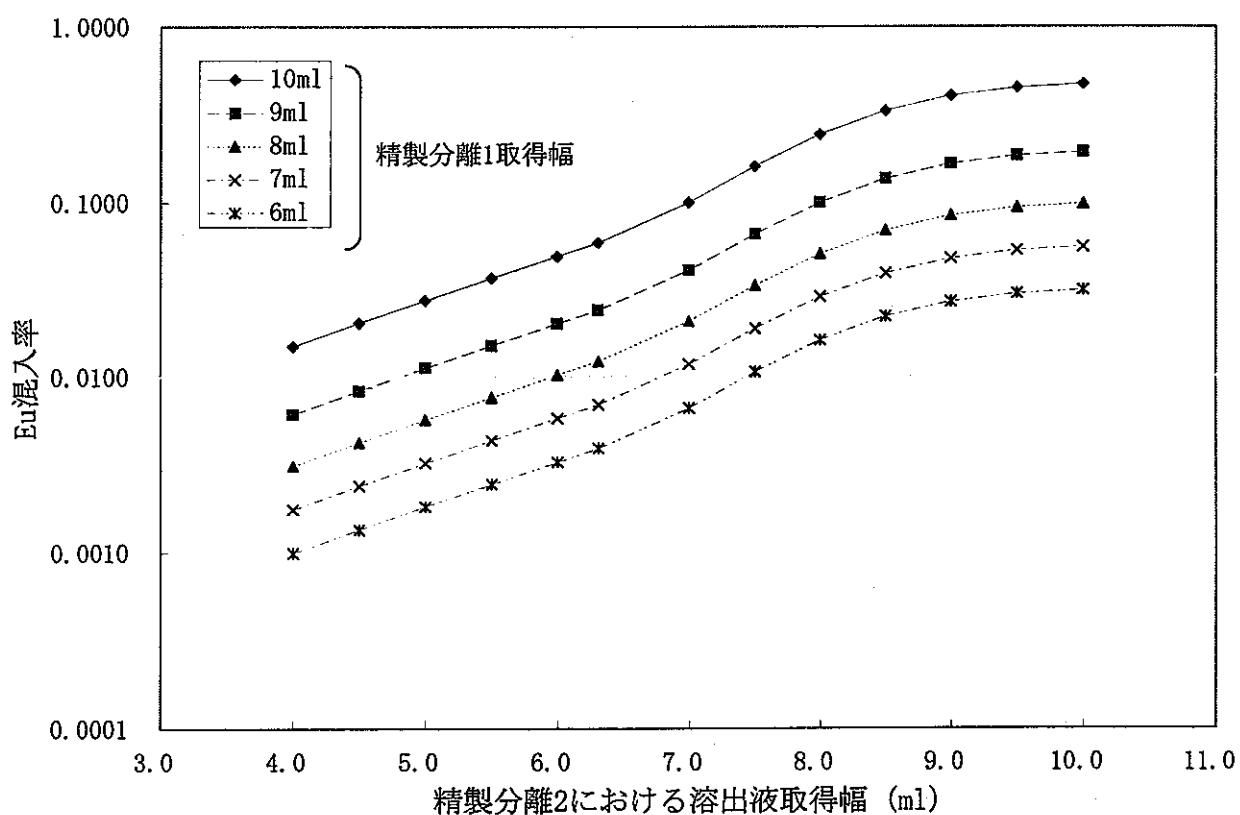


図4.5 分離回数2回におけるEu混入率の変化

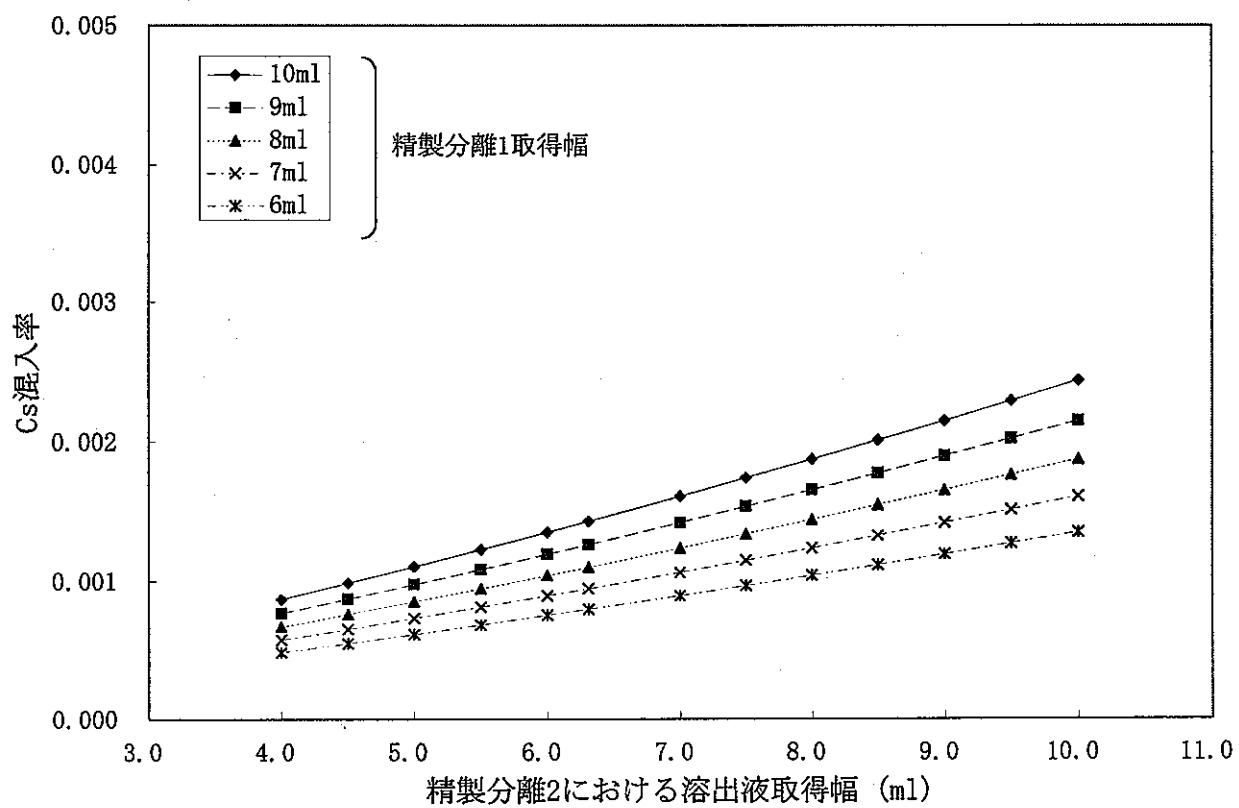


図4.6 分離回数2回におけるCs混入率の変化

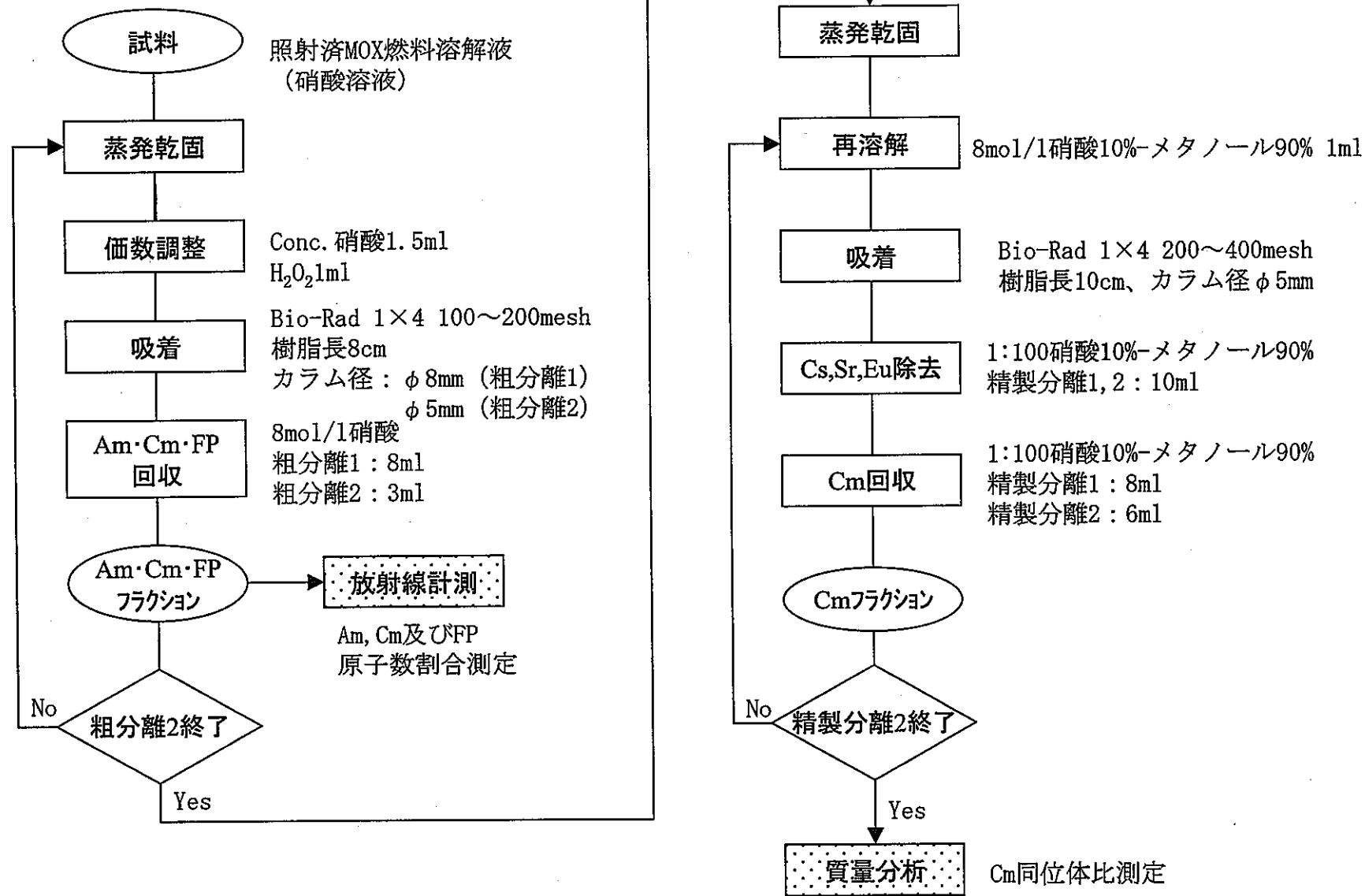


図4.7 照射済燃料中のCm分析試験フローチャート

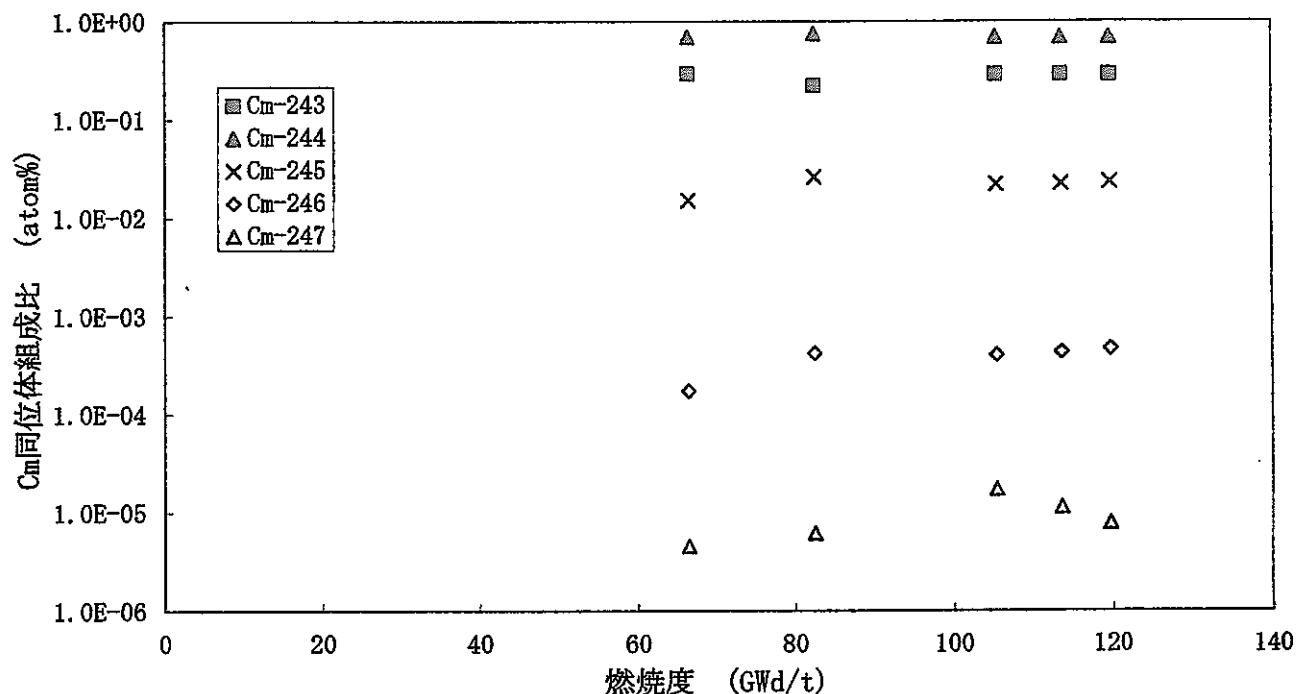


図4.8 燃焼度の変化によるCm同位体組成比の変化

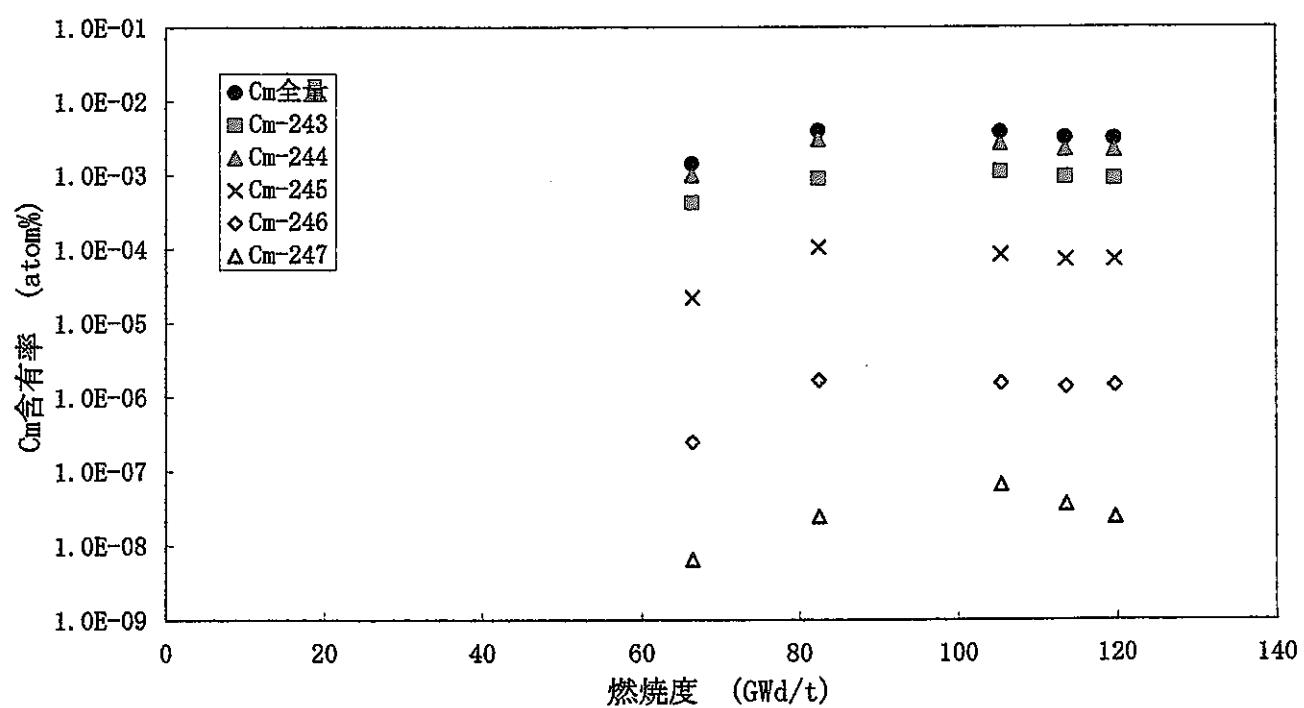


図4.9 燃焼度の変化によるCm含有率の変化

## 5. 考察

### 5.1 Cm フラクションからの Eu 及び Cs の除去割合

前章の結果より、分離前に対する Eu/Cm 原子数比については、分離特性把握試験結果からの評価値は約 0.01 であったが、実際には約 0.1 程度となった。この差についての原因を考察するために、Cm 取得条件は一定で、実効カラム長さを変化させた時の分離前に対する Eu/Cm 原子数比の変化を求めた。図 5.1 にグラフを示す。ここで定義する実効カラム長さは、温度、流速等の試験条件の変化を含んだ上での Cm の溶出位置等の分離特性の変化を表す指標となるものであり、ピーク溶出位置及びピーク幅がそれぞれ実効カラム長さ及び実効カラム長さの平方根に比例する（詳細は付録に示す）。照射済燃料からの Cm 分離試験における実効カラム長さをグラフから読み取ると、その値は 3.3～3.4 程度となる。分離特性把握試験においては実効カラム長さは 2.7～3.6 まで変化したことを考慮すると、この値はばらつきの範囲内であると思われる。

図 5.2 に分離前に対する Cs/Cm 原子数比について、実験と同じ条件で取得幅を設定した場合の評価値を実験値と比較した結果を示す。分離前に対する Cs/Cm 原子数比については、Eu/Cm 原子数比と異なり実験値の方が評価値より小さな値を示した。これは Cs は分離初期に溶出し、テーリング部分のみが Cm フラクションに混入するため、このテーリング部分の評価値が正確でないこと、及び照射済燃料においては分離特性把握試験に比較して Cs 原子数の絶対値が大きく Cs の初期の溶出割合が大きい、すなわちテーリング部分の割合が小さいこと等が原因として考えられる。

実効カラム長さは同じ長さだけ樹脂を詰めても試験条件によって変化すること及びテーリングの程度が変化することを考慮すると、今後より試験手法を合理化するためには、温度及び流速等の試験条件の一定化が必要になると思われる。

### 5.2 Cm フラクションへの Sm,Am 混入の影響

図 2.1 に示すように本手法においては Cm 溶出位置にほぼ重なるように Sm が溶出することが分かっている。Sm は核分裂により生成し、その生成量は FP の中でも大きく、特に本試験における供試料のように燃焼度が高くかつスペクトルが硬いため Cm の生成量が小さな試料の場合、Cm

フラクション中の Sm/Cm 原子数比は大きな値となる。Sm が混入した場合に考えられる影響としては、照射済燃料中に生成する Sm は  $\gamma$  線放出核種はほとんど無いため取扱い上の困難さは小さいが、第 4 章で述べたように Cm フラクションの質量分析の際に不純物として析出し、測定データに影響を与える可能性を挙げることが出来る。また本試験においては微量（最大で  $^{244}\text{Cm}$  の約 2%）ではあるが Cm フラクション中に Am が混入したため、Sm が混入した場合と同様の影響が懸念される。そこでこれらの影響を調べるために Cm に Sm または Am を添加した試料の質量分析を行い、Sm または Am を加えない場合の Cm の測定データと比較して、その影響を確認した。Am の添加量は  $^{241}\text{Am}$  と  $^{244}\text{Cm}$  の原子数がほぼ同量となるように決定し、Sm については ORIGEN2 コード<sup>17)</sup>の計算結果より供試料中の Sm/Cm 原子数比の最大値を求めて Cm に対する添加量を決定した。表 5.1 に各試料の分析結果を示す。表に示すとおり Sm または Am をえた試料の測定データと Cm の測定データとの間の差は相対値で最大 0.33% 以下であり、これら不純物混入の影響はほとんど無いことを確認した。

### 5.3 Cm の高速炉内における核変換特性

#### (1) Cm 同位体組成比の中性子エネルギースペクトル依存性

高速炉において、中性子エネルギースペクトルの違いが、生成した Cm の同位体組成比に与える影響を簡易的に評価するため、図 5.3 に Cm 同位体について、ある同位体の原子数をその同位体の捕獲反応に関する親核種（例： $^{245}\text{Cm}$  に対しての  $^{244}\text{Cm}$ ）の原子数比で除したもの求め、核分裂あたりの値に変換するためさらに燃焼率で除したもの（以下、捕獲割合指標）を高速中性子割合に対してプロットしたものを示す。高速中性子割合は「常陽」炉心管理コード MAGI の 7 群中性子束<sup>18)</sup>の第 1～3 群（エネルギー範囲 86.5keV～10MeV）を全 7 群の中性子束で除したものである。

図より捕獲割合指標は高速中性子束割合が大きくなるにつれて減少することが分かる。これはスペクトルが硬くなるに従って核分裂の割合が大きくなることを示しており、Cm 同位体組成比の実測値から、高速炉における中性子エネルギースペクトルの変化が生成した Cm の同位体組成比に与える影響が明らかとなった。

表 5.1 Cm 質量分析における Sm, Am 混入の影響

試料	原子数比			
	245/244		246/244	
	測定値	Cm試料 との差(%)	測定値	Cm試料 との差(%)
Cm	0.03348	—	0.05113	—
Cm+Sm (1:5)	0.03353	0.128	0.05130	0.326
Cm+Am (10:1)	0.03357	0.242	0.05128	0.299

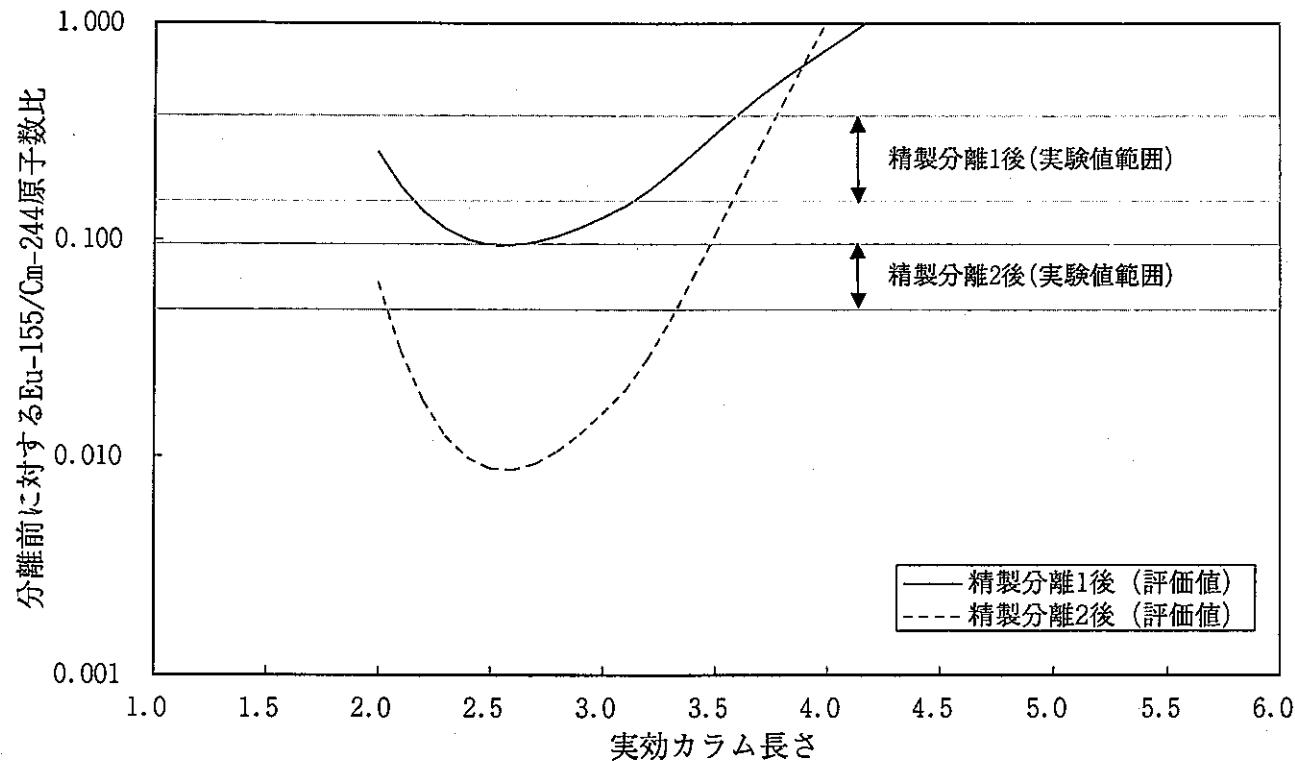


図5.1 Eu/Cm原子数比の実験値と評価値の比較

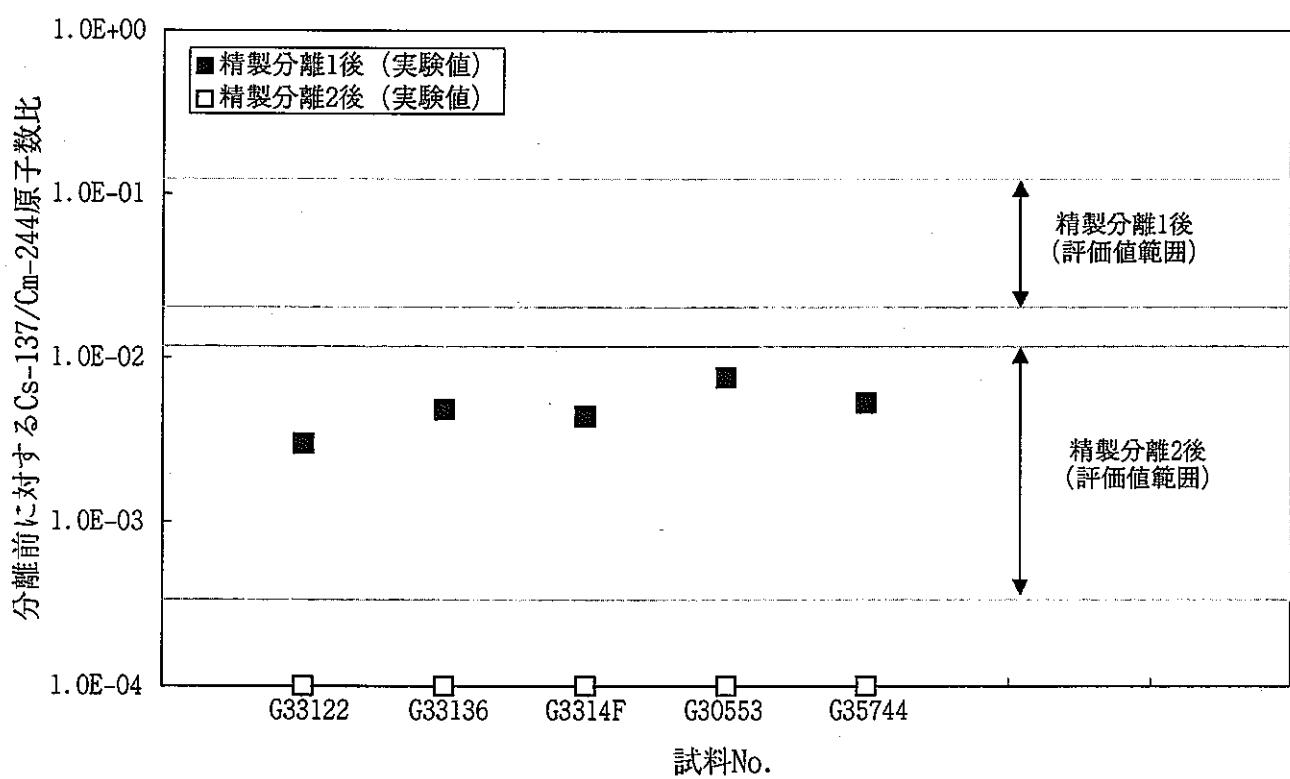


図5.2 Cs/Cm原子数比の実験値と評価値の比較

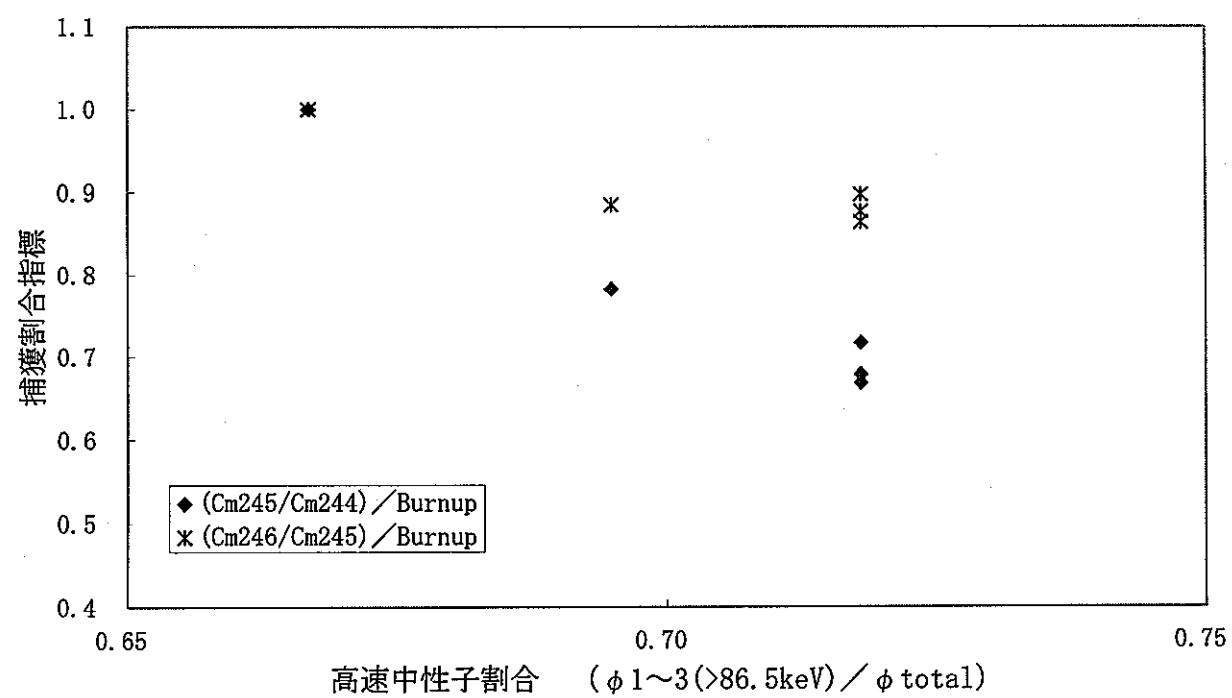


図5.3 Cm生成量の中性子エネルギースペクトル依存性

## 6. 結言

高速炉における MA 核種の核変換特性の評価に資するため、照射済 MOX 燃料中の Cm 分析技術の開発及び高速実験炉「常陽」照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体の分析を行った。

照射済 MOX 燃料中の Cm の同位体分析において必要な Cm 分離のための手法として硝酸一メタノール系陰イオン交換法を選択し、基本的な分離特性を把握する試験を実施した。本結果より、照射済 MOX 燃料からの Cm の分離条件を評価し、溶出液取得条件を最適化して、それぞれ不純物の除去及び Am の除去を目的とした 2 回の分離により Cm を回収するプロセスを考案した。

本プロセスを含む手法を用いて照射済 MOX 燃料中からの Cm の分離試験を実施し、分離した Cm を質量分析することにより、照射済 MOX 燃料中の Cm 同位体組成比データの測定が可能であることを確認した。一連の試験を実施することにより、硝酸一メタノール系陰イオン交換法による Cm 分離手法を用いた照射済 MOX 燃料中の Cm 分析技術を確立した。

本分析技術を用いて高速実験炉「常陽」照射済燃料中の Cm 同位体の分析を行った。その結果、高速炉内で燃焼度が約 60GWd/t 以上まで照射された MOX 燃料中の Cm の含有率は約 1.4~4.0×10<sup>-3</sup>atom% であり、さらに極微量の <sup>247</sup>Cm が生成することを確認した。また燃焼度が約 60~120GWd/t の範囲では Cm 同位体組成比はほぼ一定となることが分かった。

7. 謝辞

本試験の実施にあたり検査開発㈱の須藤光雄氏及び白鳥裕士氏に多大なる御協力を頂いた。本協力に感謝する。

## 8. 参考文献

- 1) 梶谷幹男、今野廣一、西野入賢治、廣沢孝志、阿部和幸、小山真一、逢坂正彦、山本一也、吉持宏、望月信一、小又智、大塚優子、久田雅樹：照射燃料試験施設ホットイン 25 周年記念報告書，PNC TN9440 97-004, (1997)
- 2) Shin-ichi KOYAMA, Yuko OTUKA, Masahiko OSAKA, Katsufumi MOROZUMI, Koichi KONNO, Mikio KAJITANI and Toshiaki MITSUGASIRA : Analysis of Minor Actinide in Mixed Oxide Fuel Irradiated in Fast Reactor, (I) Determination of Neptunium-237, J. Nucl. Sci&Tech., Vol.35, No.6, pp. 406~410(1998)
- 3) Shin-ichi Koyama, Yuko Otsuka, Masahiko Osaka, Koichi Konno, Mikio Kajitani and Toshiaki Mitsugashira : Analysis of Americium in Irradiated MOX Fuel by Applying a New Isolation Technique Based on Americium Oxidation, in Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Vol.2(1997)
- 4) Adnan A.Shihab-Eldin et al. : Table of Isotopes SEVENTH EDITION, John Wiley and Sons, New York, (1978)
- 5) 日本分析化学会：分析化学便覧、4 版、丸善, (1995)
- 6) H.Perry Holcomb, : Separation of Americium from Curium with Calcium Fluoride, Anal. Chem. , Vol.36(1964)
- 7) H.Perry Holcomb, : Removal of Radioactive Actinides and Lanthanides from Aqueous Solution with Calcium Fluoride Prior to Flame Photometric Determinaiton of Lithium, Anal. Chem. , Vol.36(1964)
- 8) H.Perry Holcomb, : Analytical Oxidation of Americium with Sodium Perxenate, Anal. Chem. , Vol.37(1965)
- 9) S.Suzuki et al. : Production of Curium by the Neutron Irradiation of Americium-241, SCI. REP. RITU. A, Vol.28, No.1(1979)
- 10) Standard Test Method for ATOM PERCENT FISSION IN URANIUM AND PLUTONIUM FUEL (NEODYMIUM-148 METHOD), ASTM E321-79(1982)
- 11) S.Usuda, "ANION EXCHANGE BEHAVIOR OF THE TRANSPLUTONIUM AND RARE EARTH ELEMENTS IN NITRIC ACID - METHYL ALCOHOL MEDIA AT ELEVATED TEMPARATURE", Jounal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Vol.111, No.2, (1987)
- 12) Shigekazu USUDA : STUDIES ON RAPID ION-EXCHANGE SEPARATION OF THE TRANSPULUTONIUM ELEMENTS WITH MINERAL ACID-MITHANOL MIXED MEDIA, JAERI 1315, (1988)
- 13) 吉川勝則、小山真一、富永功、柳田尚也、野村茂雄：高速炉軸非均質燃料の照射挙動 (1) -燃焼特性評価-、日本原子力学会「1993 春の大会」L1(1993)
- 14) 平田義正、鷹野重威：高速液体クロマトグラフィー、2 版、講談社サイエンティフィク, (1977)
- 15) 栗屋隆：データ解析 アナログとディジタル [改訂版]、2 版、株学会出版センター, (1991)
- 16) 保母敏行 監修：高純度化技術体系 第1巻 分析技術、株フジ・テクノシステムス, (1996)
- 17) A.G.Croff: A USER'S MANUAL FOR THE ORIGEN2 COMPUTER CODE, ORNL/TM-7175, (1980)

- 18) 田渕土郎、青山卓史、長崎英明、加藤雄一：「常陽」MK-II 炉心特性データベース，JNC TN9410  
99-003, (1998)
- 19) K.Shibata et al. : Japanese Evaluated Nuclear Data Library, Version-3 ·JENDL·3·, JAERI  
1319(1990)
- 20) 日本原子力学会：消滅処理研究の現状 新しい原子力技術の可能性を求めて, (1994)

## 付録

### A1. 概要

本付録においては分離特性把握試験 No.2～No.4 における Am の溶出位置及びピーク幅を評価する方法について述べる。

### A2. 実効カラム長さの定義

クロマトグラフ分離においては、ある 2 成分の分離において、樹脂種類、温度及び流速等の諸条件が同じ場合、各々のピーク溶出位置及びピーク幅は、それぞれ充填した樹脂の長さ（以下、カラム長さ）及びカラム長さの平方根に比例する。試験 No.2～4 についてはカラム長さは 10cm で同じであるが、流速、樹脂の充填率及び温度等の条件が各試験において微かに異なるため、各元素の溶出位置が異なる。そこで、これらの諸条件を含んだ上での各元素のピーク溶出位置及びピーク幅の指標となる実効カラム長さを以下のとおり定義した。表 A1 に分離特性把握試験における実効カラム長さを示す。

$$Cle_i = (VC_{mi} - VE_{ui}) / (VC_{m1} - VE_{u1})$$

Cle<sub>i</sub> : 試験 No.i の実効カラム長さ

VC<sub>mi</sub>, VE<sub>ui</sub> : 試験 No.i における Cm, Eu のピーク溶出位置 (ml)

### A3. Am ピーク溶出位置の推定

まず Cm 及び Eu のピーク溶出位置を実効カラム長さに対してプロットし、最小自乗法を用いて一次関数にフィッティングして切片を求める（図 A1 参照）。次に Am ピーク溶出位置と実効カラム長さの関係式を求めるため、Cm と Eu の切片の平均値を Am における切片とし、試験 No.1 の Am の溶出位置を用いて傾きを求める。このようにして求めた関係式から試験 No.2～4 における Am のピーク溶出位置を推定した。Am のピーク溶出位置についての関係式を以下に示す。

$$VA_{mi} = 9.6 \times Cle_i + 1.8719$$

VA<sub>mi</sub> : 試験 No.i (i = 2～4) における Am のピーク溶出位置 (ml)

## A4. Am ピーク幅の推定

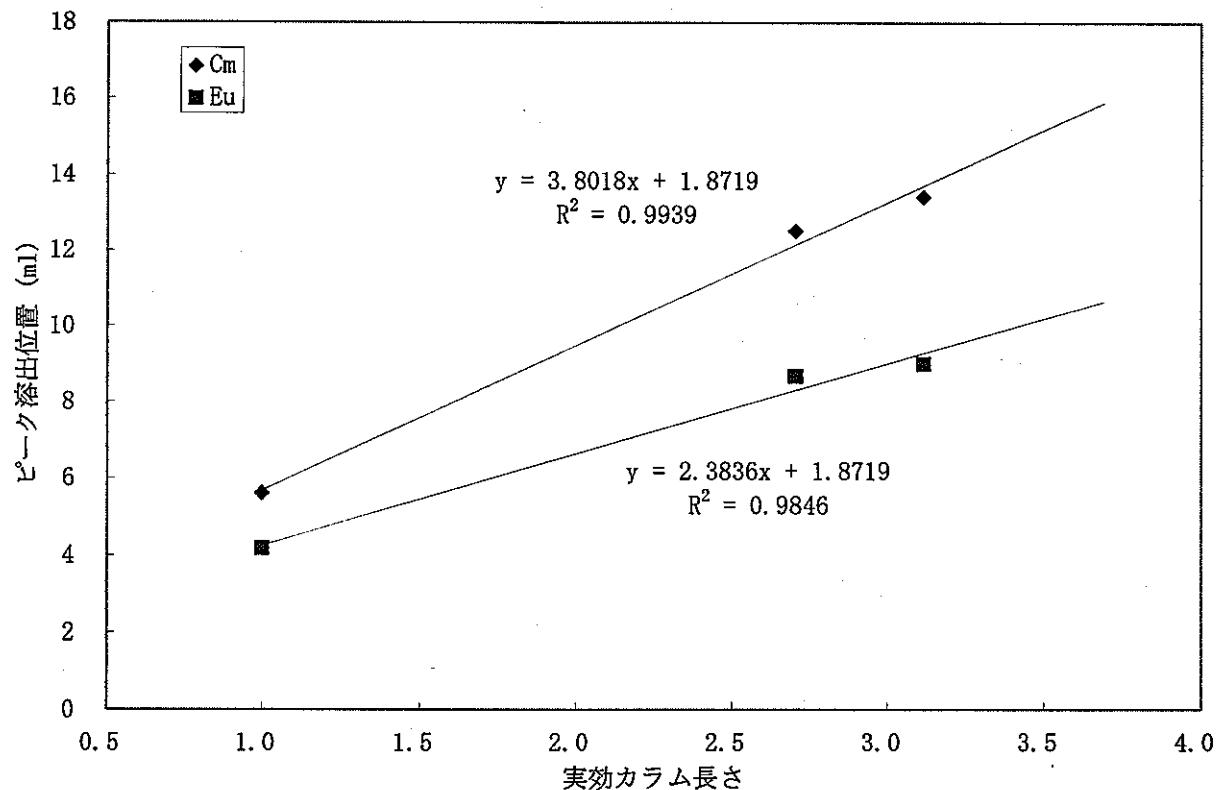
まず Cm 及び Eu のピーク幅（ガウス分布の  $1\sigma$ ）の平方根を実効カラム長さに対してプロットし、最小自乗法を用いて一次関数にフィッティングして傾きを求める（図 A2 参照）。次に Am ピーク幅と実効カラム長さの関係式を求めるため、Cm と Eu の傾きの平均値を Am における傾きとし、試験 No.1 の Am のピーク幅を用いて切片を求める。このようにして求めた関係式から試験 No.2～4 における Am のピーク幅を推定した。Am のピーク幅についての関係式を以下に示す。

$$\sigma Am_i = (0.1024 \times Clei + 1.209)^2$$

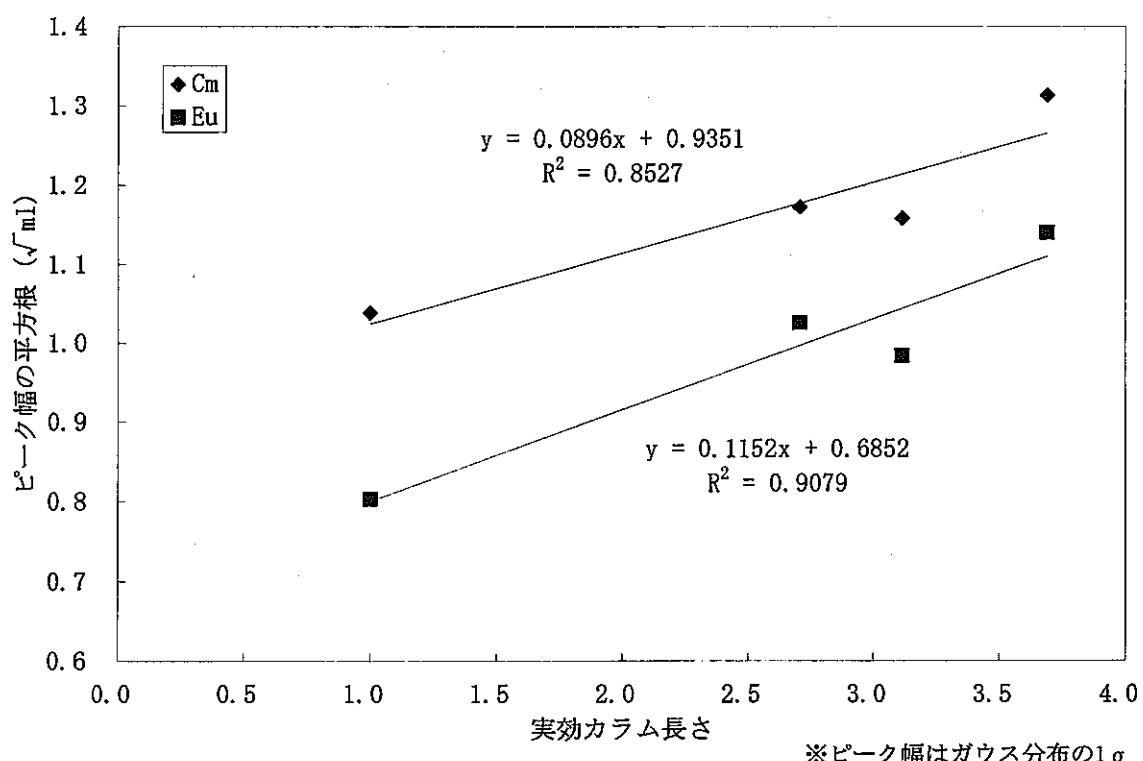
$\sigma Am_i$  : 試験 No.i ( $i = 2 \sim 4$ ) における Am のピーク幅 (ml)

表 A1 分離特性把握試験における各試験の実効カラム長さ

試験 No.	実効カラム長さ
No. 1	1.000
No. 2	3.690
No. 3	3.117
No. 4	2.707



図A1 実効カラム長さとピーク溶出位置の関係



図A2 実効カラム長さとピーク幅の関係