

高速実験炉「常陽」照射済Npサンプルの 化学分析による²³⁷Np反応量評価

(研究報告)

2000年8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 Np サンプルの化学分析による ^{237}Np 反応量評価

(研究報告)

逢坂 正彦^{*1}、小山 真一^{*1}、三頭 聰明^{*2}、
両角 勝文^{*1}、滑川 卓志^{*1}

要 旨

高速炉における ^{237}Np 核変換特性評価に資するため、高速実験炉「常陽」にて照射された Np サンプルの高精度な化学分析技術を確立し、Np サンプル中の核種を定量することにより、 ^{237}Np の炉内における中性子との反応数（以下、反応量とする）を評価した。

(1) 化学分析技術の確立

キャップセル材バナジウムの除去及び高率 Nd 回収による核分裂反応量定量化技術を含め、試験条件を最適化することにより、Np サンプルの化学分析技術を確立した。本技術を用いて「常陽」にて照射された計 4 試料の Np サンプル中核種を定量した。結果は以下のとおり。

- ^{237}Np を 2.2%以内の誤差で定量することができた。
- 核分裂反応量モニター核種 ^{148}Nd の誤差を ^{137}Cs モニターに比べて半分以下に低減した。
- 極微量生成核種である ^{236}Pu を定量することができた。

(2) ^{237}Np 反応量の評価

核種定量結果より捕獲反応量、核分裂反応量及び $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236\text{m}}\text{Np}$ 反応量を評価し、反応量より ^{237}Np の高速炉内における核変換特性を評価した。評価結果は以下のとおり。

- 初期 ^{237}Np 原子数に対する捕獲反応量及び核分裂反応量の割合は、それぞれ 6.1~25.5 at%、0.7~3.6 at%となつた。
- $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236\text{m}}\text{Np}$ 反応量は、初期 ^{237}Np 原子数に対してその比率が最大で 7.0×10^{-6} であることが明らかとなつた。
- 高速中性子割合に対して核分裂反応量／捕獲反応量比が同じ集合体間では比例関係を有すること等から、 ^{237}Np 反応量の中性子エネルギースペクトルに対する依存性が明らかとなつた。

*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）

Evaluation of ^{237}Np Reaction Amount by Chemical Analysis of Neptunium Sample
Irradiated at Experimental Fast Reactor "JOYO"

Masahiko Osaka^{*1}, Shin-ichi Koyama^{*1}, Toshiaki Mitsugashira^{*2}
Katsufumi Morozumi^{*1}, Takashi Namekawa^{*1}

Abstract

The chemical analysis technique was established to determine the nuclide generated in Neptunium (Np) sample with a high accuracy, to contribute to evaluation of transmutation characteristics of ^{237}Np in the fast reactor.

(1) Establishment of Chemical Analysis Technique

The chemical analysis technique containing determination technique of fission amount of ^{237}Np , which was consist of Vanadium (V) of capsule material removal and Neodymium (Nd) recovery at high efficiency, was established with optimization of experimental conditions. Four Np samples irradiated in "JOYO" were analyzed using this technique. Results were as follows.

- ^{237}Np were determined with high accuracy (relative error was 2.2% at maximum).
- Errors of fission amount monitoring nuclides ^{148}Nd were half less than that of ^{137}Cs .
- Small amount of ^{236}Pu was able to determined.

(2) Evaluation of ^{237}Np Reaction Amount

The reaction amount of capture, fission and $(n, 2n)$ reactions were evaluated using analyzed values. Transmutation characteristics of ^{237}Np were evaluated using reaction amount. Evaluated results were as follows.

- The ratio of capture or fission amount to unirradiated ^{237}Np amount were 6.1~25.5 at%, 0.7~3.6 at%, respectively.
- The $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ reaction amount was 7.0×10^{-6} times of ^{237}Np amount at maximum.
- The dependences of ^{237}Np reaction amount to neutron energy spectrum were revealed from the fact such as linearity of fission to capture reaction amount ratio against fast neutron ratio in same fuel assembly.

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

*2 : Institute for Materials Research, Tohoku University

(目 次)

1. 緒言	1
2. ^{237}Np 反応量評価の概要	3
2.1 核分裂反応量	3
2.2 捕獲反応量	4
2.3 ($n, 2n$)反応量	4
3. Np サンプルの化学分析	6
3.1 Nd 分析予備試験	6
3.1.1 バナジウム除去技術	6
3.1.2 高率 Nd 回収技術	8
3.2 Np サンプルの化学分析試験	11
3.2.1 試験方法	11
3.2.2 試験結果	12
3.3 考察	13
3.3.1 定量値の誤差について	13
3.3.2 ^{236}Np の定量結果について	13
4. ^{237}Np 反応量の評価及び考察	15
4.1 ^{237}Np 反応量の評価結果	15
4.2 化学分析法による ^{237}Np 反応量評価結果についての考察	16
4.2.1 捕獲反応量について	16
4.2.2 ($n, 2n$)反応量について	16
4.3 ^{237}Np 核変換特性の評価	17
5. 結言	19
6. 謝辞	20
7. 参考文献	20
付録	45

(表リスト)

表 1. 1 ^{237}Np 反応量評価における主な核種の核データ	21
表 1. 2 非破壊分析法と化学分析法の比較	21
表 2. 1 Np サンプル仕様	22
表 2. 2 核種生成量予測計算条件	22
表 2. 3 試料中に含まれる核種量予測計算値	23
表 2. 4 ^{237}Np の ($n, 2n$) 反応に関する核種の核データ	23
表 3. 1 測定装置概略仕様	24
表 3. 2 バナジウム除去試験結果	24
表 3. 3 分離試験結果	25
表 3. 4 誤差低減化対策	25
表 3. 5 Np サンプル中の核種定量分析結果	26
表 3. 6 定量分析誤差の低減	27
表 3. 7 各種分析操作に伴う誤差	27
表 3. 8 ^{236}Np 定量におけるバックグラウンドの影響	27
表 4. 1 ^{237}Np 反応量評価結果	28
表 4. 2 ^{237}Np 核変換率算出結果	28
表 4. 3 捕獲による核変換率についての化学分析法の効果	29
表 4. 4 ($n, 2n$) 反応のエネルギー1群実効断面積及び ^{236}Np 原子数予想値	29

(図リスト)

図 1. 1 ^{237}Np に関する炉内における核種の核変換過程	30
図 1. 2 Np サンプルの化学分析試験フローチャート	31
図 1. 3 Np サンプル概略図	32
図 2. 1 Np サンプルの炉内装荷位置	33
図 2. 2 ^{237}Np の ($n, 2n$) 反応に関する核種の生成・消滅過程	34
図 3. 1 バナジウム除去方法の概要	35
図 3. 2 バナジウム除去試験フローチャート	36
図 3. 3 Nd 分離試験フローチャート	37
図 3. 4 Nd 分離予備試験結果 (分離クロマトグラム)	38
図 3. 5 Np サンプルの化学分析試験フローチャート	39
図 3. 6 試験に使用した定量ピペットの概略図	40
図 3. 7 Np フラクションの α 線エネルギースペクトル例 (試料 B7)	41
図 3. 8 Pu フラクションの α 線エネルギースペクトル例 (試料 D2-37)	41
図 3. 9 各種分析操作に伴う誤差	42
図 3. 10 ^{236}Pu の放射平衡における生成曲線	42
図 4. 1 ^{237}Np 核変換率の炉内軸方向における変化 (SMIR-15)	43
図 4. 2 ^{237}Np 核変換率の炉内軸方向における変化 (B7)	43
図 4. 3 ^{237}Np 核変換率の高速中性子割合への依存性	44
図 4. 4 中性子照射による ^{237}Np 原子数の減少傾向	44

1. 緒言

サイクル機構における長寿命放射性核種の分離・核変換に関する研究の一環として、廃棄物として処分された場合に環境へ与える負荷が大きい²³⁷Npについて、高速炉内における捕獲反応、核分裂反応等の中性子との種々の反応の特性（以下、核変換特性）を評価するために、高速実験炉「常陽」にて照射されたNpサンプル中の核種を測定し、²³⁷Npの核変換特性を評価する研究が行われてきた¹⁾。

²³⁷Np核変換特性評価のためには、²³⁷Npの捕獲反応や核分裂反応等により生成する核種を定量することにより、²³⁷Npが炉内で中性子と反応した数、すなわち反応量を定量化する必要がある。²³⁷Npは図1.1に示すように、炉内において中性子との捕獲反応により生成する²³⁸Npのβ-崩壊を経て²³⁸Puに壊変する。また²³⁷Npは核分裂反応により¹³⁷Cs、¹⁴⁸Nd等のFP核種を生成する。表1.1に²³⁷Np反応量評価における主な核種の核データを示すが²⁾、生成核種定量化の一例として、例えば¹³⁷Csは662keVのγ線を放出するため、γ線スペクトル測定により¹³⁷Csの定量が可能である。これら²³⁷Npの中性子との反応による生成核種の定量化技術として、これまでに非破壊分析法（γ線スペクトル測定）によるもの¹⁾に加えて、化学分析法による分析技術が逢坂らにより開発してきた³⁾。各手法の特徴を表1.2に、また化学分析法のフローチャートを図1.2に示す。表に示すように非破壊分析法は迅速・簡便であるという利点を有するが、分析対象核種が少なく、特に²³⁷Npの捕獲反応による生成核種として²³⁸Puの分析のみしかできず、²³⁸Puがさらに中性子を捕獲して生成する²³⁹Pu～²⁴²Puの定量ができないため、核変換特性の評価において誤差の要因となる可能性があった。一方、化学分析法は非破壊分析法に対して迅速性・簡便性の点では劣るとともに、図1.3に示すNpサンプルのキャップセル材である多量のバナジウム（以下、V）の除去、図1.2に示すNp、Puの元素分離等の試料調製が必要となるものの、分析対象核種が多いため高精度な²³⁷Np核変換特性の評価が可能であるという利点を有する。

これまで化学分析法を用いた分析技術によって「常陽」で照射された計6個のNpサンプルを分析し、²³⁷Npの捕獲反応による生成核種である²³⁹Pu～²⁴²Pu同位体の定量が可能となつたが、試料調製における最適な試験条件を求めることができず、測定値の誤差が非破壊分

析法の約2~4%に比べて最大で約18%と大きくなり、 ^{237}Np 核変換特性の評価が困難であった。

そこで本研究においては、 ^{237}Np 核変換特性評価に資する高精度な ^{237}Np 反応量評価を行うため、化学分析法による核種定量値の誤差低減を目指して、同位体希釈質量分析を用いたFP核種 ^{148}Nd の定量法（以下、 ^{148}Nd モニター法）のNpサンプルへの適用による核分裂反応量定量化技術を確立し、化学分析試験における試験条件の最適化を行う。さらに ^{237}Np の(n, 2n)反応による生成核種定量化技術を確立し、Npサンプルの化学分析による高精度な ^{237}Np 反応量の評価を行うことを目的とする。

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 ^{237}Np 反応量定量化のために必要な分析対象核種及び核種定量値からの ^{237}Np 反応量の算出方法について述べる。次に第3章において、 ^{148}Nd モニター法のNpサンプルへの適用による核分裂反応量定量化技術の確立及びNpサンプルの化学分析試験について述べる。第4章においては核種定量値からの反応量の算出及び評価、反応量の中性子エネルギースペクトルへの依存性等についての考察を述べる。

2. ^{237}Np 反応量評価の概要

本章においては、高速炉内における ^{237}Np 反応量の評価に必要な分析対象核種及びその分析方法と、核種定量値からの反応量算出方法について述べる。

表 2.1 に Np サンプルの仕様を、また図 2.1 に各 Np サンプル試料の炉内装荷位置を示す。試料は「常陽」構造材料照射リグ PRS150（以下、SMIR-15）にて照射されたものが 3 試料、B 型特殊燃料集合体 PFB070（以下、B7）にて照射されたものが 1 試料の計 4 試料であり、照射前の NpO_2 の重量は 184~192.5 μg である。各試料の炉内装荷位置が異なることによる中性子エネルギースペクトル及び中性子照射量の違いから、各試料の ^{237}Np 反応量が異なることが予想されるため、分析対象核種を決定するにあたり ORIGEN2 コードを用いて照射により Np サンプル中に生成する核種量の予測計算を行った⁴⁾⁵⁾⁶⁾。表 2.2 に計算条件を、表 2.3 に予測計算結果を示す。尚、表 2.2 に示したエネルギー 1 群の実効断面積及び照射条件を付録に添付する。本結果を目安として ^{237}Np 反応量評価に必要な分析対象核種の分析方法を、その定量下限を考慮した上で選定した。以下にその詳細を述べる。

2.1 核分裂反応量

核分裂反応量は照射によって Np サンプル中に生成した FP 核種を定量し、収率で除することにより求めることができる。本研究では核分裂収率が大きいこと、測定感度が高いこと等の条件から ^{137}Cs の γ 線スペクトル測定による定量化（以下、 ^{137}Cs モニター法）を行った。

一方、核分裂生成物の ^{148}Nd を同位体希釈質量分析法により定量する ^{148}Nd モニター法が照射済燃料の燃焼率測定手法として確立されている⁷⁾。本手法の Np サンプルへの適用による ^{148}Nd の定量は、 ^{137}Cs モニター法に比べて質量分析における Nd の定量限界が約 30ng 程度と高く⁸⁾複雑な試料調製操作を要するため Nd 回収率の低下は避けられないことから、困難であると考えられる。しかし本手法の大きな利点は、質量分析の測定精度が高いため、試料調製に起因する誤差を低減できれば ^{137}Cs モニター法に比べて高精度で核分裂反応量を評価できることである。そこで ^{137}Cs モニター法による核分裂反応量の定量化に加えて、

^{148}Nd モニター法の Np サンプルへの適用による ^{237}Np 核分裂反応量定量化技術の確立を目指した。

2. 2 捕獲反応量

図 1.1 に示すように ^{237}Np は捕獲反応により ^{238}Np の β^- 崩壊を経て ^{238}Pu に壊変する。さらに ^{238}Pu は捕獲反応により $^{239}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ の Pu 同位体、 ^{241}Am 等を生成するが、表 2.3 の核種量予測計算結果に示すとおり、 ^{241}Am の生成量は約 $2.5 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ と ^{237}Np に比べて大幅に小さく、他の Am 同位体や Cm についてはさらに少量であるため、 ^{237}Np の捕獲反応で生成する核種のうち $^{238}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ を同位体希釈質量分析法により定量し、その和を ^{237}Np の捕獲反応量とすることとした。

2. 3 ($n, 2n$) 反応量

図 2.2 に ^{237}Np の ($n, 2n$) 反応に関する核種の核変換過程を示す⁹⁾。 ^{237}Np は ($n, 2n$) 反応により ^{236m}Np または ^{236}Np を生成する。両者は β^- 崩壊もしくは β^+ 崩壊・軌道電子捕獲（以下、EC）により、それぞれ ^{236}Pu 及び ^{236}U に壊変する。これら関連核種についての核特性を表 2.4 に示す²⁾。

^{237}Np の ($n, 2n$) 反応により生成する ^{236m}Np は半減期が 22.5 時間と短いため、生成された ^{236m}Np の大部分は炉内で中性子と反応せずに崩壊して ^{236}Pu または ^{236}U に壊変する。このうち ^{236}Pu は、表 2.4 に示すとおり半減期が約 2.8 年と短く比放射能が大きいため、放射線スペクトル測定における感度が高く、かつ α 線のエネルギーが 5.7 MeV であり Pu 分離後の α 線スペクトル測定において ^{238}Pu ピーク（エネルギー 5.5 MeV）からの分離が容易である。また炉内で生成した ^{236}Pu は、表 2.4 に示す ^{236m}Np （半減期 22.5h）と ^{236}Np （半減期 1.54×10^5 y）の半減期の差から大部分が ^{236m}Np の β^- 崩壊により生成したものであり、 ^{236}Np の β^- 崩壊により生成した分は無視できる。以上のことから、Pu を分離して α 線スペクトル測定により ^{236}Pu と ^{238}Pu の放射能比を測定し、同位体希釈質量分析法により求めた ^{238}Pu の定量値を用いて ^{236}Pu を定量することとした。このようにして求めた ^{236}Pu 定量値から、以下の

手順により $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236\text{m}}\text{Np}$ 反応量を評価した。まず表 2.2 の条件⁵⁾で ORIGEN2 コードにより ^{236}Pu 生成量を計算し、計算値と定量値の差が計算値に対して 1×10^{-5} 以下となるまで $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236\text{m}}\text{Np}$ 反応のエネルギー 1 群実効断面積をパラメータとして変化させて繰り返し計算を行い、実効断面積を求める。次に求めた実効断面積及び炉の照射条件⁵⁾から $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236\text{m}}\text{Np}$ 反応量を評価した。

次に $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236}\text{Np}$ 反応量の評価方法であるが、前述のとおり生成した ^{236}Pu は大部分が $^{236\text{m}}\text{Np}$ の β^- 崩壊によるものであること及び図 2.2 から生成した ^{236}U についても同様に大部分が $^{236\text{m}}\text{Np}$ の β^+ , EC 崩壊によるものであることを考慮すると、これら ^{236}Pu 及び ^{236}U の定量値からの反応量評価は不可能である。そこで Np を分離して、質量分析により ^{236}Np を直接定量する方法について検討した。

3. Np サンプルの化学分析

本章においては、¹⁴⁸Nd モニター法の Np サンプルへの適用による核分裂反応量定量化技術の確立を目的とした Nd 分析予備試験及び²³⁷Np 反応量評価のための Np サンプル中核種の高精度な分析を目的とした化学分析試験について述べる。

3.1 Nd 分析予備試験

本試験は、¹⁴⁸Nd モニター法を Np サンプルへ適用し、Np サンプルから Nd を分離・回収する技術を確立するために行う。照射済燃料中の Nd の分離手法として硝酸-メタノール系陰イオン交換法を用いた Nd の他の FP (Cs, Sr, Sm, Eu 等) からの分離手法が既に確立されているが¹⁾、本手法を Np サンプルへ適用する場合には、含有する多量の V (約 60mg) が問題となる。V は図 1.3 の化学分析試験フローチャートに示すとおり、Nd 等の FP とともに Am·FP·V フラクションとして回収される²⁾。硝酸-メタノール系陰イオン交換による Nd の分離法は、元素間の電気的特性の僅かな違いを利用した微量元素の相互分離手法であるため、試料中に多量の V が存在すると、V は不純物としての微量成分ではなくマトリックス自体となるため、Nd の分離に悪影響を与える。またサンプル中の Nd は表 2.3 に示すとおり極微量であるため、Nd の質量分析のためには Np サンプル中から高率で Nd を回収する必要がある。このため、まず Am·FP·V フラクションからの V の除去技術（以下、V 除去技術）を確立した上で、照射済燃料中の Nd 分離手法の試験条件を最適化することにより、高率で Nd を回収する技術（以下、高率 Nd 回収技術）を確立する必要がある。

3.1.1 バナジウム除去技術

化学分離法の中から V を除去する方法について調査した結果、V の価数調整と硫酸系陰イオン交換法を組み合わせることにより、多成分を含む試料から V を除去した上で金属元素を相互分離できることが明らかとなつたため¹⁰⁾、本方法の試験条件を最適化することにより Am·FP·V フラクションからの V 除去技術としての適用性を確認する試験（以下、V 除去試験）を実施した。

(1) 試験方法

図 3.1 に価数調整及び硫酸系陰イオン交換による V 除去方法の分離フローチャートを示す¹⁰⁾。本方法においては、V 除去後に溶離液として 3mol/l 硝酸を用いることにより La を分離できると報告されている。このため、本方法を適用するにあたり、La と化学的特性が類似する Nd が 3mol/l 硝酸で溶離し、かつ V が除去されることを確認するため、図 3.2 に示すフローチャートに従って V 除去試験を実施した。図 3.2 中の硫酸洗浄の工程は、V 除去後の硝酸-メタノール系陰イオン交換による Nd 分離において、硫酸が混入することによる Nd 分離への影響を防止するために付加したものである。以下に試験手順について述べる。

V 10mg 及び Nd 2 μg を 0.1mol/l 硫酸に溶解したものを供試料として、陽イオン交換樹脂(ムロマック 50W×8 100-200mesh)を長さ 6cm に詰めたカラムに吸着させ、0.1mol/l 硫酸に 1% の過酸化水素を含む溶液を溶離液として V を溶離除去する。次に硫酸成分を洗浄するため 0.1 mol/l 硝酸をカラムに流し、続いて 3mol/l 硝酸を用いて Nd を溶離する。

試験の各工程において図 3.2 に示すポイント①～④の溶液を分取・希釈し、ICP 発光分光分析（以下、ICP-AES）により溶液中の元素濃度を定量して V の除去及び Nd の回収状況を調べた。表 3.1 に Np サンプルの化学分析試験で用いる装置を含めた各測定装置の概略仕様を示す。

(2) 試験結果

表 3.2 に V 除去試験のポイント①～④（図 3.2 参照）における V 及び Nd の定量結果を示す。表は供試料中の V 及び Nd を 1 とした場合の各ポイントにおける V 及び Nd の量を示している。表より V 溶離液（ポイント②）中の V 量は～1 であり V をほぼ全量除去できること、及び Nd 含有フラクション（ポイント④）中の Nd 量は～1 でありほぼ全量の Nd を回収できたことを確認し、本方法の適用による Am·FP·V フラクションからの V 除去技術を確立した。

3.1.2 高率 Nd 回収技術

Am・FP・V フラクションから V を除去した後に、硝酸-メタノール系陰イオン交換により Nd を分離するが、高率で Nd を回収するためにはイオン交換分離における Nd の溶出状況を事前に把握した上で、Nd フラクションとして回収する溶出液の範囲（以下、取得幅）等の試験条件を最適化する必要がある。このため、以下に述べる Nd 分離試験を実施した。

(1) 試験方法

まず硝酸-メタノール系陰イオン交換における Nd の溶出状況を把握する試験（以下、予備試験）を実施した。次に予備試験の結果を用いて、Nd を高率で回収し、かつ Sm が混入しない条件を把握するために、取得幅、分離回数及び試験温度等を変化させて Nd を分離する試験（以下、分離試験）を実施した。尚、この Sm 混入防止の条件は、照射済試料中の Sm と Nd には同重体（質量数 143, 145, 146, 148 及び 150）が存在することから、Nd の同位体希釈質量分析においては必須である。Nd 分離試験のフローチャートを図 3.3 に示す。以下に試験手順について述べる。

V を 50mg、Sm, Ce 及び Nd を各々 200ng 含有する溶液を供試料として、前述の V 除去技術により V を除去する。V 除去後の試料を 8mol/l 硝酸 10% - メタノール 90% 溶液（以下、吸着液）で再溶解し、陰イオン交換樹脂を長さ 5cm 詰めたカラムに吸着させる。次に溶離液として 1:100 硝酸 10% - メタノール 90% 溶液を用いて Sm, Ce 及び Nd の相互分離を行う。予備試験においては溶出液を約 2ml 程度ずつ分取して（以下、分取した溶出液をフラクションとする）ICP-AES により測定し、溶出液中の元素濃度を測定することにより各元素の溶出量がピークとなる液量（以下、ピーク位置）及びピーク幅等の溶離特性を把握する。分離試験においては予備試験で把握した溶離特性をもとに取得幅、分離回数及び試験温度等を変化させて Nd を回収し、回収した Nd の質量分析を行うことにより Nd フラクションへの Sm の混入が無い条件を求める。尚、Nd の回収率については、供試料中の Nd が約 200ng であり、かつ質量分析装置における Nd の定量下限が約 30ng であることから⁸⁾、質量分析における測定値の強度が十分であることをもって十分な回収率が得られたと判断する。

(2) 試験結果

図 3.4 に予備試験の結果(クロマトグラム)を示す。尚、図中の各元素の溶出曲線は、一般にクロマトグラフィーにおいては、分離された元素濃度の溶出液量に対する分布はガウス分布となるため¹¹⁾、フラクション中の元素濃度の値をガウス分布曲線にフィッティングして求めたものである¹²⁾。図に示すように Sm はピーク位置 7.3ml、ピーク幅 9.0ml であるのに対して、Nd はピーク位置 39.3ml、ピーク幅 37.6ml となることが分かった。照射済燃料中の Nd 分離⁷⁾においては、主に Sm の混入を防止する目的で Nd フラクションの取得幅を 50~58ml としているが、この場合 Nd ピーク位置及びピーク幅からガウス関数を用いて Nd の回収率を計算するとその値は約 10%となり、Np サンプル中から質量分析に必要な Nd(約 30ng) を回収できない。このため予備試験結果から、Nd を高率で回収しあつ Sm 混入を防止するために取得幅を約 20~60ml の範囲に設定して分離試験を実施することとした。

次に予備試験の結果をもとに実施した分離試験結果を表 3.3 に示す。いずれの試験においても質量分析における測定強度は十分であったことから、Nd の回収率は十分であった。各試験において Sm 混入の定量的指標として、質量数 152 の同位体は Nd には存在せず Sm のみに存在することから、質量分析における質量数 152 の 150 に対する比(以下、152/150 原子数比)を定義した。表 3.3 の最右項に 152/150 原子数比を示す。試験 No. 1 の結果より、分離が 1 回では 152/150 原子数比が 2.674 と大きく、Sm を十分除去することができないことがわかった。このため Sm の除去率をさらに大きくするために 2 回の分離を行ったが(試験 No. 2)、この場合も 152/150 原子数比は 1.774 であった。これは溶離液が自然落下条件でかつ室温においてはイオン交換反応の速度が遅く、Nd に先行して溶出する Sm のテーリング現象が大きいため Sm の Nd フラクションへの混入量が大きくなつたためと考えられる¹³⁾。そこで流速を自然落下の 1/3 である約 2ml/hr に制限した試験(試験 No. 3)及び流速は自然落下のままで温度を 40℃にした試験(試験 No. 4)を実施した結果、試験 No. 4 において 152/150 原子数比が 0.044 となることが分かったため、さらにこの Sm の混入量を低減させるために試料溶液の樹脂への直接落下、樹脂舞い上がり防止等を行い試験を実施した(試験 No. 5)。その結果、1 回目の分離後における 152/150 原子数比が 0.168 となり、試験 No. 4 の 1 回目の分離後における

結果 0.433 と比べて小さく、2回目の分離後における $152/150$ 原子数比が試験 No. 4 の 2 回目の分離後における値 0.044 に比べてさらに小さくなる見通しを得た。そこで、S_m 混入防止及び高率での Nd 回収のための最適条件として、溶離液を自然落下させ、試験 温度 40°Cにおいて分離を 2回行い、その際の Nd 取得幅を 25~65ml とすることとした。

3.2 Np サンプルの化学分析試験

3.2.1 試験方法

図 3.5 に Np サンプルの化学分析試験のフローチャートを示す。以下に試験手順の詳細を示す³⁾。

Np サンプルを 8mol/l 硝酸 + 微量フッ酸で 4 時間加熱溶解し、キャップセル材 V ごと Np, Pu 及び主な FP を溶解して、試料溶解液とする。本溶解液から微量分取し、 γ 線スペクトル測定により ^{137}Cs を定量する。一方、他の核種を分析するために、試料溶解液より微量分取して蒸発乾固し、過酸化水素と硝酸で最溶解して Np 及び Pu の原子価を調整する（以下、価数調整）。価数調整の後、試料溶液を陰イオン交換樹脂を 5cm 長さに充填したカラムに吸着させ、Am·FP·V, Pu, Np の各フラクションに分離するために 8mol/l 硝酸、0.1mol/l ヨウ化アンモニウム + 12mol/l 塩酸、0.1mol/l 塩酸の順に溶離液をカラムに流す。Np フラクションについては再度陰イオン交換を行い（Np 精製分離）、得られた Np フラクションの α 線スペクトル測定及び質量分析によりそれぞれ ^{237}Np 及び ^{236}Np を定量する。Pu フラクションについては α 線スペクトル測定及び質量分析によりそれぞれ ^{236}Pu 及び ^{238}Pu ~ ^{242}Pu を定量する。Am·FP·V フラクションについては 3.1.1 項に述べた V 除去技術により V を除去後、3.1.2 項に述べた硝酸-メタノール系陰イオン交換による高率 Nd 回収技術により Nd を回収し、質量分析により ^{148}Nd を定量する。溶離液量等の各試験条件は図中に示すとおりである。

尚、 ^{237}Np の定量にあたっては ^{243}Am のミルキングにより抽出した ^{239}Np をトレーサーとして使用して化学収率を求め、 α 線スペクトル測定による ^{237}Np の定量値を補正する。Pu 同位体の定量は、一定量分取した試料溶解液に、それぞれスパイク (^{242}Pu) を添加した試料と添加しない試料について試料調製を行って Pu を分離し、同位体希釈質量分析により行う。

本試験においては核種定量値の誤差を低減するため、各試験操作において表 3.4 に示す誤差の低減化対策を施した。試料サンプリング誤差の低減については、製造公差約 1% のピペットに代わって全数事前に容量を検定し、かつサンプリング毎のばらつき誤差が 0.2% 以下である図 3.6 に示すピペットを試料サンプリングに使用し、試料分取にかかる

る誤差の低減を図った。溶液量測定の正確化については、これまでメスフラスコにより溶液量測定を行っていたためメスアップ時のばらつきが誤差の要因となっていたが、全溶液の重量を測定したものを、図 3.6 に示すピペットを用いて溶液を分取し重量測定することにより求めた液の比重で除することにより溶液量を求める方法を採用し、溶液量測定における精度の向上を図った。その他誤差を極力抑えるため、表 3.4 に示す種々の対策を施した。

3.2.2 試験結果

図 3.7 に Np フラクションの α 線スペクトル測定結果の一例を示す。図に示すとおり、Np フラクションから大部分の Pu を除去したため (Pu の除去率 99.999%以上)、精度良い ^{237}Np の定量が可能となった。また図 3.8 に Pu フラクションの α 線スペクトル測定結果の一例を示す。図に示すとおり、Np を含まない Pu を分離することにより、長時間測定による ^{238}Pu と ^{236}Pu の放射能比の測定が可能となり、 ^{236}Pu を定量することができた。

表 3.5 に Np サンプル中の核種定量分析結果を示す。 ^{237}Np の原子数は $3.14 \sim 3.85 \times 10^{17}$ 個、誤差値を分析値で除した値（以下、誤差率）は 1.4~2.2% となり、逢坂らの試験³⁾における誤差率約 18% と比べてその値を大幅に低減することができた。 $^{238}\text{Pu} \sim ^{240}\text{Pu}$ については誤差率が約 2.8% となり、いずれの Pu 同位体についても高精度で定量することができた。 ^{236}Pu の原子数は $7.31 \times 10^{10} \sim 1.23 \times 10^{12}$ 個となり、極微量の核種の高精度定量が可能となった。 ^{236}Np については質量分析により定量したが、質量分析の定量下限付近であり大きな誤差を生じた（詳細は 3.3 節で述べる）。Nd については、D4-40 及び D1-34 試料は試料中に含まれる Nd 量が定量下限以下と小さく、また Sm 混入の影響のため定量できなかつたが、D2-37 及び B7 試料については極微量の Nd を定量し、その誤差率を ^{137}Cs モニター法の 5.2% に比べて 2.5% へと低減することができた。

本化学分析試験において、 ^{148}Nd モニター法の Np サンプルへの適用による核分裂反応量定量化技術を確立し、さらに種々の誤差低減化対策を施すことにより Np サンプル中の核種を高精度で定量することができた。さらに微量生成核種である ^{236}Pu を定量することができた。

3.3 考察

3.3.1 定量値の誤差について

表 3.6 に各試料の定量値の誤差率を逢坂らの試験³⁾における誤差率と比較したものを示す。表に示すとおり、²³⁷Np 及び ¹³⁷Cs の誤差を大幅に低減できた。この要因を調べるために、²³⁷Np 定量値の誤差を試料調製の各操作における誤差に分解し、要因別に整理したものを表 3.7 に示す。また図 3.9 にこれらをグラフとしてプロットしたものを示す。図より試料溶解以外の操作にかかる誤差を大幅に低減したことにより ²³⁷Np の測定精度が大幅に改善されたことが明らかとなった。

3.3.2 ²³⁶Np の定量結果について

本研究では ²³⁶Np を Np フラクションの質量分析により定量したが、本試験に使用した質量分析装置の定量下限値は、測定値が最も大きい同位体に対する比が 10^{-6} 程度であり、予測計算によれば ²³⁶Np/²³⁷Np の原子数比は約 5×10^{-6} であることから、²³⁶Np の原子数は質量分析における定量下限付近となる。このため質量分析により測定した ²³⁶Np の精度について検証した。

本質量分析装置は検出器を複数備えた多同位体同時測定型であり、ある同位体の測定値に比べて隣接する質量数の同位体の測定値が極端に大きい場合、電気的ノイズ等の影響とともに検出器のバックグラウンドを増加させる要因となる。そこで同位体組成比が既知の U 標準試料 (NBS U-500) を用いて試験を実施し、検出器バックグラウンドの影響を評価した。試験は U 標準試料を 5 回測定し、同位体が存在しない質量数 237 の測定値の平均をその検出器のバックグラウンドとした。

表 3.8 に測定したバックグラウンド値とバックグラウンド値を差し引いた後の ²³⁶Np の定量値を示す。表に示すとおり、²³⁶Np の定量値とバックグラウンド値は同じオーダーであり ²³⁶Np の定量精度は低く、質量分析による Np サンプル中の ²³⁶Np の定量は困難であると言える。しかし ²³⁶Np と ^{236m}Np のスピン量子数 (²³⁶Np : 6-, ^{236m}Np : 1) の違いから ^{236m}Np の IT 崩壊による ²³⁶Np の生成量は ²³⁷Np (n, 2n) ²³⁶Np 反応による生成量に比べて無視できる

ため、 ^{236}Np は炉内で $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236}\text{Np}$ 反応によってのみ生成すると言える。このことから、 ^{236}Np の生成割合は表 3.5 に示すとおり ^{237}Np に対して 6.0×10^{-6} (B7 試料) 以下となる。

^{236}Np の他の定量方法として、 ^{236}Np と ^{236}Pu の半減期の差からこれらの核種の間には放射平衡が成立することを利用して、Np 分離後ある一定時間経過した後に ^{236}Pu を α 線スペクトル測定で定量することにより ^{236}Np 生成量を定量する方法が考えられる。図 3.10 に ^{236}Np と ^{236}Pu の放射平衡における ^{236}Pu の生成曲線を示すが、この図から Np 分離後 1 年で ^{236}Pu の放射能は飽和値の約 2.6% となることが分かる。このため、Np 分離 1 年後に Np の α 線スペクトル測定を行って、 $^{237}\text{Np}/^{236}\text{Np}$ の放射能比を測定し、 ^{236}Pu の生成率 (2.6%) で除することにより ^{236}Np を定量することができる。本方法は分析に長時間を要するという欠点があるが、質量分析と比べて感度が高いという利点を有する。

4. ^{237}Np 反応量の評価及び考察

本章においては、Np サンプル中の核種定量結果を用いて、第 2 章で定義した ^{237}Np の各反応量を求め、この反応量に関する種々の評価及び考察を行った結果について述べる。

4.1 ^{237}Np 反応量の評価結果

表 4.1 に ^{237}Np 反応量の実測値からの評価結果を示す。 ^{137}Cs モニター法による核分裂反応量は照射期間中の ^{137}Cs の崩壊を考慮して求めた値である³⁾。 ^{137}Cs モニター法による核分裂反応量が $3.07 \times 10^{16} \sim 1.51 \times 10^{16}$ 個であるのに対して、捕獲反応量は $2.57 \times 10^{16} \sim 1.09 \times 10^{17}$ 個となり、核分裂反応量に対して約 2.5～35 倍高い値となった。また $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236m}\text{Np}$ 反応量については $2.01 \times 10^{11} \sim 2.93 \times 10^{12}$ 個となり、核分裂反応量に比べて 4 衡以上小さな値となった。B7 試料については、表 2.1 に示したように 4 試料の中で中性子照射量が最も小さいにもかかわらず、 $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236m}\text{Np}$ 反応量は 4 試料中最大の値となった。これは炉内装荷位置が異なることにより中性子エネルギースペクトルが異なり、 ^{237}Np 核変換特性が異なることを示していると考えられる。

これらの反応量について、中性子照射量や中性子エネルギースペクトルへの依存性等を評価するために、各反応量を照射前の ^{237}Np の原子数（以下、照射前原子数）で除したものを核変換率として定義し、各試料について算出した。この時、核分裂反応量は ^{137}Cs モニター法により求めたものとし、照射前原子数は ^{237}Np の原子数、核分裂反応量及び捕獲反応量の和とした。表 4.2 に ^{237}Np の核変換率算出結果を示す。表に示すとおり照射前原子数の分析値は製造データと誤差の範囲（表中で示す誤差の 3 倍である 3σ 値）で一致し、Np サンプルをキャップセルごと溶解する方法を採用したことにより試料をほぼ 100%回収できることが明らかになった。捕獲による核変換率については誤差率が約 3%、核分裂による核変換率 (^{137}Cs モニター法) については誤差率が約 6% となった。また捕獲による核変換率の核分裂による核変換率に対する比は、B7 試料については約 2.5 倍であるが、B7 試料と軸方向装荷位置がほぼ同じで SMIR-15 に装荷された D1-34 試料については約 4 倍となり、炉内水平方向装荷位置の中性子エネルギースペクトルの違いが明らかとなった。

4. 2 化学分析法による ^{237}Np 反応量評価結果についての考察

4. 2. 1 捕獲反応量について

本研究においては捕獲反応量を $^{238}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ 同位体生成量の和として定義したが、 ^{238}Pu が大部分であること、及び試料調製が必要なく迅速・簡便に反応量を測定できる等の理由により、第1章で述べたとおり非破壊分析法により ^{238}Pu を測定して捕獲反応量を評価する研究が行われている。そこで、本研究において採用した化学分析法による $^{238}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ 同位体定量による効果を非破壊分析法により ^{238}Pu のみを定量した場合と比較するために、表4.3に捕獲反応量を ^{238}Pu 生成量のみとして定義したものについて、捕獲による核変換率を算出した結果を示す。表に示すとおり、捕獲反応量を ^{238}Pu 生成量のみとして定義した場合の捕獲による核変換率は、特に炉心外側に装荷され中性子エネルギースペクトルが炉心中心に比べて軟化している SMIR-15 試料については、化学分析法による値（捕獲反応量を $^{238}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ の和と定義した場合）より約3.8%小さく、熱中性子炉に比べて核分裂の割合が多い高速炉においても、詳細な ^{237}Np 反応量評価のためには $^{238}\text{Pu} \sim ^{242}\text{Pu}$ 同位体の化学分析が必要であることが分かった。

4. 2. 2 ($n, 2n$) 反応量について

表4.4に、 ^{236}Pu の定量結果から($n, 2n$)反応量を算出する際に使用した $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応のエネルギー1群の実効断面積を示す。表にはORIGEN2用に作成された「常陽」炉心部用データライブラリー¹⁵⁾から引用した $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積についてあわせて示している。分析結果からの($n, 2n$)実効断面積の評価値は、これらデータライブラリーの値に比べて小さな値となり、最も中性子エネルギースペクトルが硬く $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積が大きいと考えられるB7試料でさえも、その値は「常陽」ライブラリー中の1群実効断面積値の2/5となった。今回 ^{236}Pu の実測値からの高速炉における $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積を評価したことにより、Npサンプル装荷位置における中性子照射量の誤差が最大で50%であることを考慮しても、ライブラリー中の $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積が実際の値を過大評価しているか、

もしくは ^{236}Pu のエネルギー1群の実効全断面積が実際の値を過小評価していることが明らかとなった。本データは核データ評価のための貴重な実測データとなることが期待される。

表には実測値より評価した $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積に、「常陽」用ライブラリーから引用した $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236m}\text{Np}$ 反応と $^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236}\text{Np}$ 反応の1群実効断面積の比を乗じることにより求めた ^{236}Np の予測計算値もあわせて示している。 ^{236}Np は熱中性子炉において核分裂反応断面積が大きく、その値は PWR において ^{237}Np の核分裂反応断面積の約 400 倍であるため⁴⁾、Np を Np サンプルまたは Np 含有燃料として炉内に装荷したときに ^{237}Np 中に不純物として ^{236}Np が存在する場合、その熱中性子炉における核分裂反応量評価において誤差を生じさせる可能性がある。今回の実測結果からは、高速炉での燃焼率約 9 atom% の照射 (B7 試料)⁵⁾ における ^{236}Np 生成量予測値は、表に示すとおり ^{237}Np に対する比が 2.8×10^{-6} であり、Np サンプルまたは Np 含有燃料としてのエネルギー1群の実効核分裂断面積の増加相当分は約 0.12% 程度であるため、その影響は小さいと言える。しかし今後の核燃料リサイクルにおいて、Np のリサイクルによる ^{236}Np の蓄積の影響を把握するために、 ^{236}Np の定量を行うことは重要なこととなる。

4.3 ^{237}Np 核変換特性の評価

^{237}Np の核変換率を軸方向装荷位置に対してプロットしたものを、SMIR-15 装荷試料については図 4.1 に、B7 装荷試料については図 4.2 に示す。図 4.1 に示すように、核分裂による核変換率については軸方向中心位置 (775mm) から下端に向かうにつれてその値が小さくなるが、捕獲による核変換率については中心から下端に向かうにつれてその値が大きくなる。これは軸方向中心から炉心下端に向かうにつれて中性子エネルギースペクトルが低エネルギー側へシフトしていくことによる影響と考えられる。

この ^{237}Np 核変換率の中性子エネルギースペクトルへの依存性を調べるために、核分裂反応量を捕獲反応量で除したもの（以下、スペクトル指標）を求め、高速中性子割合に対してプロットしたものを図 4.3 に示す。この高速中性子割合は「常陽」炉心管理コード

MAGI⁵⁾に使用されている全中性子束に対する第1～3群中性子束（エネルギー範囲 865keV～10MeV）の比として定義したものである。図に示すとおり、高速中性子割合が高くなるにしたがってスペクトル指標が大きくなる傾向が見られ、特に SMIR-15 に装荷した 3 試料間には高速中性子割合とスペクトル指標の間に直線性が成立しており、²³⁷Np 反応量の中性子エネルギースペクトルへの依存性を明確に示すことができた。

図 4.4 には、逢坂らの試験³⁾試料を含めて、照射後の²³⁷Np 原子数を中性子照射量に対してプロットしたものを示す。²³⁷Np 原子数は軸方向中心装荷試料と上下端装荷試料（軸反射体領域）に分けてプロットしている。図に示すように、捕獲反応と核分裂反応を含めた²³⁷Np の全反応量について、その軸方向装荷位置との間に相関関係が見られる。グラフより²³⁷Np 原子個数の中性子照射量に対する減衰係数を以下のように定義した場合、実測値を指数関数にフィッティングすることにより、その値を軸方向中心装荷試料について 2.50×10^{-24} 、上下端装荷試料について 7.18×10^{-24} と評価することができる。

$$dN / df = aN$$

N : ²³⁷Np 原子数 (atoms)

f : 中性子照射量 (n/cm^2)

a : 減衰係数 (cm^2/n)

5. 結言

高速実験炉「常陽」にて照射された Np サンプルの高精度な化学分析技術を確立し、Np サンプル中の核種を定量することにより ^{237}Np 反応量の評価を行った。

Np サンプル中核種の高精度な定量化手法を確立するため、バナジウム除去及び高率 Nd 回収を組み合わせた ^{148}Nd モニター法による核分裂反応量定量化技術を確立するとともに、誤差低減化対策等の試験条件の最適化を行った。本技術により「常陽」にて照射された計 4 試料の Np サンプル中核種の定量分析を行ったところ、 ^{237}Np を誤差 2.2% 以内で定量し、核分裂反応量評価のためのモニター核種 ^{148}Nd の誤差を ^{137}Cs モニターに比べて半分以下に低減するとともに、極微量生成核種である ^{236}Pu を定量することができた。

核種定量値より高速炉における捕獲反応量、核分裂反応量及び $^{237}\text{Np}(\text{n}, 2\text{n})^{236m}\text{Np}$ 反応量を評価した結果、炉心軸方向中心から下部へ向かうにつれて捕獲反応量は大きくなるのに対して核分裂反応量は小さくなる傾向が明らかになった。また ^{237}Np 反応量の中性子エネルギースペクトルに対する依存性として、高速中性子割合に対して核分裂反応量／捕獲反応量比が同じ集合体間では比例関係を有すること、及び中性子照射量に対する ^{237}Np 原子個数の減少傾向のサンプル装荷位置への依存性が明らかになった。

6. 謝辞

本試験の実施にあたり検査開発係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。

7. 参考文献

- 1) T. Aoyama and S. Suzuki, : The Transmutation of Neptunium in the Experimental Fast Reactor JOYO, in Proc. Int. Conf. on the Physics of Reactors, (1996)
- 2) 村上悠紀雄：放射線データブック、地人書館, (1986)
- 3) 逢坂正彦、小山真一、三治優子、三頭聰明、滑川卓志、今野廣一：高速実験炉「常陽」にて照射された Np ドシメータの化学分析による ^{237}Np 消滅特性の評価、日本原子力学会「1998 秋の大会」 I48(1998)
- 4) A. G. Croff : A USER' S MANUAL FOR THE ORIGEN2 COMPUTER CODE, ORNL/TM-7175, (1980)
- 5) 田渕士郎、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)
- 6) K. Shibata et al. : Japanese Evaluated Nuclear Data Library, Version-3 -JENDL-3-, JAERI 1319(1990)
- 7) 吉川勝則、小山真一、富永功、櫛田尚也、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)
- 8) 逢坂正彦、小山真一、三頭聰明、両角勝文、滑川卓志：高速実験炉「常陽」照射済燃料中の Cm の分析、日本原子力学会「2000 秋の大会」 L56(2000)
- 9) Adnan A. Shihab-Eldin et al. : Table of Isotopes SEVENTH EDITION, John Wiley and Sons, New York, (1978)
- 10) James S. Fritz and Janet E. Abbink, : Cation Exchange Separation of Vanadium from Metal Ions, Anal. Chem., Vol. 34, No. 9(1962)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 妹尾学、阿部光雄、鈴木喬：イオン交換 高度分離技術の基礎、(株)講談社サイエンティフィク, (1993)
- 14) 関根隆、青山卓史、吉田昌弘、鈴木惣十：高速中性子照射場としての高速実験炉「常陽」のキャラクタリゼーション、サイクル機構技報 No. 6, (2000)
- 15) Suyama, K. : JAERI-Data/Code 99-003, (1999)

表 1.1 ^{237}Np 反応量評価における主な核種の核データ

核種	半減期 (年)	崩壊形式	α 線エネルギー (MeV)	γ 線エネルギー (keV)
Np-237	2.14E+06	α	4.79	312(Pa-233)
Pu-238	87.7	α	5.50	43
Pu-239	2.41E+04	α	5.16	52
Pu-240	6570	α	5.17	45
Pu-241	14.36	β^-	—	—
Pu-242	3.76E+05	α	4.90	45
Cs-137	30.1	β^-	—	662(Ba-137m)

表 1.2 非破壊分析法と化学分析法の比較

	非破壊分析法	化学分析法
分析手法	γ 線スペクトル測定	α 線スペクトル測定、質量分析
試料調製	不要	要
誤差発生要素	γ 線スペクトル測定時の誤差	試料調製(試料溶解、元素分離等)時の誤差、測定時の誤差
分析可能核種	^{237}Np , ^{137}Cs , ^{238}Pu	^{237}Np , ^{137}Cs , $^{238\sim242}\text{Pu}$, ^{236}Pu , ^{236}Np
特徴	迅速・簡便	分析対象核種が多い

表 2.1 Np サンプル仕様

装荷集合体	試料名称	照射サイクル (cycle)	全中性子 照射量 ^{*1)} (n/cm ²)	軸方向 装荷位置 ^{*2)} (D. F. P. B. mm)	製造時 NpO ₂ 重量 (μg)
PRS150 (SMIR-15) 5C5	D1-34	18~27	9.30×10 ²²	840	184
	D2-37		7.91×10 ²²	573	186
	D4-40		3.17×10 ²²	240	187
PFB070 (B7) 3F2	B7	21~23	5.46×10 ²²	775	192.5

^{*1)} MAGI による値^{*2)} 炉心中心は 775 D. F. P. B. mm

表 2.2 核種生成量予測計算条件

使用計算コード	ORIGEN2
基本断面積	コードに付属の「FFTF」用ライブラリー
主要核種断面積	U-235, 238 Np-237 Pu-238~242 Am-241 : MAGI コードの 7 群実効断面積及び中性子束を用いて作成 Pu-236 : JENDL-2 断面積及び MAGI コードの 7 群中性子束を用いて作成
照射条件	常陽運転サイクルにて照射

表 2.3 試料中に含まれる核種量予測計算値

	Np-237	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Am-241	Am, Cm ^{*)}	Pu-236	Np-236	Cs-137	Nd-148
D1-34	138.50	36.05	2.12	8.29E-02	3.65E-03	6.20E-05	1.37E-04	5.58E-06	1.66E-03	1.97E-03	2.70E-01	8.00E-02
D2-37	144.56	33.72	1.78	6.32E-02	2.51E-03	3.79E-05	9.25E-05	3.30E-06	1.46E-03	1.72E-03	2.20E-01	6.51E-02
D4-40	141.87	40.56	2.06	9.91E-02	6.82E-03	1.26E-04	2.49E-04	1.03E-05	5.84E-04	7.22E-04	9.44E-02	2.80E-02
B7	176.17	11.32	0.21	1.41E-03	7.90E-06	3.42E-08	5.00E-08	8.50E-10	1.82E-03	1.44E-03	1.77E-01	5.23E-02

単位: μg

*) Am-242～243, Cm-242～246 の合計値

表 2.4 ^{237}Np の(n, 2n)反応に関する核種の核データ

核種	半減期 (年)	崩壊形式	β^- 割合 (%)	β^+ , EC割合 (%)	α 線エネルギー [*] (MeV)
Np-237	2.14E+06	α	—	—	4.79
Np-236m	22.5 h	β^- , β^+ , EC	48	52	—
Np-236	1.54E+05	β^- , β^+ , EC	12.5	87.3	—
Pu-236	2.858	α	—	—	5.77
U-236	2.34E+07	α	—	—	4.49

表 3.1 測定装置概略仕様

γ 線スペクトル測定装置 SEIKO EG&G GLP-16195/10-P	検出器形式	HPGe 検出器、LEPS
	分解能	195 keV
	データ処理	MCA
α 線スペクトル測定装置 SEIKO EG&G BU-017-200-300	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 Finnigan MAT MAT262	型式	表面電離型・磁場型
	検出器形式	ファラディカップ 8+SEM 1
	分解能	500 (M/Δ M)
ICP 発光分光分析装置 Perki Elmer Optima 3300RL	検出器形式	分割アレー型 CCD 検出器
	測定方式	多元素多波長同時測定
	検出限界	3 ppb(V), 50 ppb(Nd) 他

表 3.2 バナジウム除去試験結果

測定試料	V	Nd
①(供試料)	1	1
②(V溶離液)	~1	~0
③(洗浄液)	~0	~0
④Nd含有フランクション	~0	~1

表 3.3 分離試験結果

試験 No.	1回目の分離における取得幅 (ml)	2回目の分離における取得幅 (ml)	試験温度	流速	その他条件	152/150 原子数比測定結果 (質量分析)
1	25~50	—	室温	自然落下 ^{*)}	—	2.674
2	40~70	40~70	室温	自然落下 ^{*)}	—	1.774
3	10~	10~	室温	約 2ml/hr.	8mol/l 硝酸回収	0.326
4	20~40	20~40	40°C	自然落下 ^{*)}	—	1回目の分離後: 0.433 2回目の分離後: 0.044
5	25~40	—	40°C	自然落下 ^{*)}	試料等の樹脂外への付着防止	1回目の分離後: 0.168
天然 Nd	—					~0

*) 自然落下の流速は約 6ml/hr.

表 3.4 誤差低減化対策

誤差低減化対策	内容
試料サンプリング誤差の低減	高精度ピペットの使用
溶液量測定の正確化	比重法による溶液量測定
溶解条件の最適化	低温度による溶液飛散防止、長時間溶解
値数調整条件の最適化	値数調整時間、溶液攪拌
試料保存状態の管理	密封容器への保存、重量測定による溶液量管理
トレーサー量の最適化	放射線計測誤差との関連より決定
分離条件の最適化	溶離液量・流速の一定化、樹脂洗浄・調製条件管理
試料塗布条件最適化	塗布面積均一化、低温塗布、焼き付け条件管理
放射線計測統計誤差の低減化	計数時間・試料量最適化、測定条件の一定化
その他	器具・用具の管理

表 3.5 Np サンプル中の核種定量分析結果

試料No.	Np-237		Pu-238		Pu-239		Pu-240	
	原子数 (atoms)	誤差率(%)						
D1-34	3.41E+17 ± 4.74E+15	1.39	5.99E+16 ± 1.68E+15	2.80	2.38E+15 ± 6.66E+13	2.80	6.59E+13 ± 1.86E+12	2.83
D2-37	3.23E+17 ± 5.78E+15	1.79	6.17E+16 ± 1.73E+15	2.80	2.57E+15 ± 7.20E+13	2.80	6.85E+13 ± 1.93E+12	2.81
D4-40	3.14E+17 ± 3.88E+15	1.23	9.77E+16 ± 2.74E+15	2.80	5.86E+15 ± 1.64E+14	2.80	2.48E+14 ± 6.95E+12	2.81
B7	3.85E+17 ± 8.43E+15	2.19	2.36E+16 ± 5.33E+14	2.26	3.68E+14 ± 8.05E+12	2.19	9.32E+12 ± 2.04E+11	2.19

試料No.	Pu-241		Pu-242		Cs-137		Nd-148	
	原子数 (atoms)	誤差率(%)						
D1-34	2.70E+12 ± 1.91E+11	7.07	5.21E+12 ± 2.53E+11	4.86	7.88E+14 ± 4.05E+13	5.14	—	
D2-37	2.20E+12 ± 1.78E+11	8.11	N. D. ¹⁾		7.31E+14 ± 3.76E+13	5.14	2.60E+14 ± 6.61E+12	2.54
D4-40	3.32E+13 ± 9.72E+11	2.93	N. D. ¹⁾		1.60E+14 ± 8.31E+12	5.18	N. D. ¹⁾	
B7	2.26E+12 ± 4.94E+10	2.19	2.55E+12 ± 5.57E+10	2.19	5.04E+14 ± 2.60E+13	5.15	2.21E+14 ± 4.68E+12	2.12

試料No.	Pu-236		Np-236	
	原子数 (atoms)	誤差率(%)	原子数 (atoms)	Np-237に対する原子数比
D1-34	4.71E+11 ± 1.97E+10	4.19	<3.99E+12	1.17E-5
D2-37	4.07E+11 ± 2.05E+10	5.05	<4.99E+12	1.54E-5
D4-40	7.31E+10 ± 4.47E+09	6.13	<4.07E+12	1.30E-5
B7	1.23E+12 ± 4.70E+10	3.81	<2.32E+12	6.03E-6

1) N.D. : 検出されず

表 3.6 定量分析誤差の低減

	今回測定結果の誤差率の最大値	従来試験 ³⁾ における誤差率の最大値
Np-237	2.19	18.27
Pu-238	2.80	2.76
Cs-137	5.18	11.33

単位：%

表 3.7 各種分析操作に伴う誤差

試料No.	試料溶解	試料溶解液分取	α 線スペクトル測定 計数値	イオン交換収率	α 線スペクトル測定 計数効率
D1-34	1.00	0.06	0.82	0.84	1.03
D2-37	1.00	0.11	0.83	1.27	1.03
D4-40	1.00	0.09	1.02	0.29	1.03
B7	0.04	0.05	0.90	0.84	0.99
従来試験 ³⁾ 試料	0.16	1.83	2.14	6.78	10.52

単位：誤差率（%）

表 3.8 ^{236}Np 定量におけるバックグラウンドの影響

試料No.	バックグラウンド (atoms)	バックグラウンド補正前 Np-236 原子数 (atoms)	バックグラウンド補正後 Np-236 原子数 (atoms)
D1-34	2.04E+12	3.99E+12	1.94E+12
D2-37	1.94E+12	4.99E+12	3.05E+12
D4-40	1.88E+12	4.07E+12	2.19E+12
B7	2.31E+12	2.32E+12	8.29E+09

表 4.1 ^{237}Np 反応量評価結果

試料No.	核分裂反応量 (Cs-137モニター)	核分裂反応量 (Nd-148モニター)	捕獲反応量	Np-237 (n, 2n) Np-236m 反応量
D1-34	1.51E+16 ± 8.30E+14	—	6.54E+16 ± 1.76E+15	1.47E+12 ± 6.00E+09
D2-37	1.40E+16 ± 7.90E+14	1.51E+16 ± 5.21E+14	6.75E+16 ± 1.82E+15	1.31E+12 ± 6.65E+09
D4-40	3.07E+15 ± 1.68E+14	—	1.09E+17 ± 2.88E+15	2.01E+11 ± 7.70E+08
B7	9.82E+15 ± 5.88E+14	1.28E+16 ± 4.74E+14	2.57E+16 ± 5.71E+14	2.93E+12 ± 3.43E+10

表 4.2 ^{237}Np 核変換率算出結果

試料No.	照射前原子数	
	分析値	製造データ
D1-34	4.22E+17 ± 5.12E+15	4.12E+17 ± 2.06E+14
D2-37	4.05E+17 ± 6.11E+15	4.16E+17 ± 2.08E+14
D4-40	4.26E+17 ± 4.84E+15	4.19E+17 ± 2.09E+14
B7	4.21E+17 ± 8.47E+15	4.31E+17 ± 2.15E+14

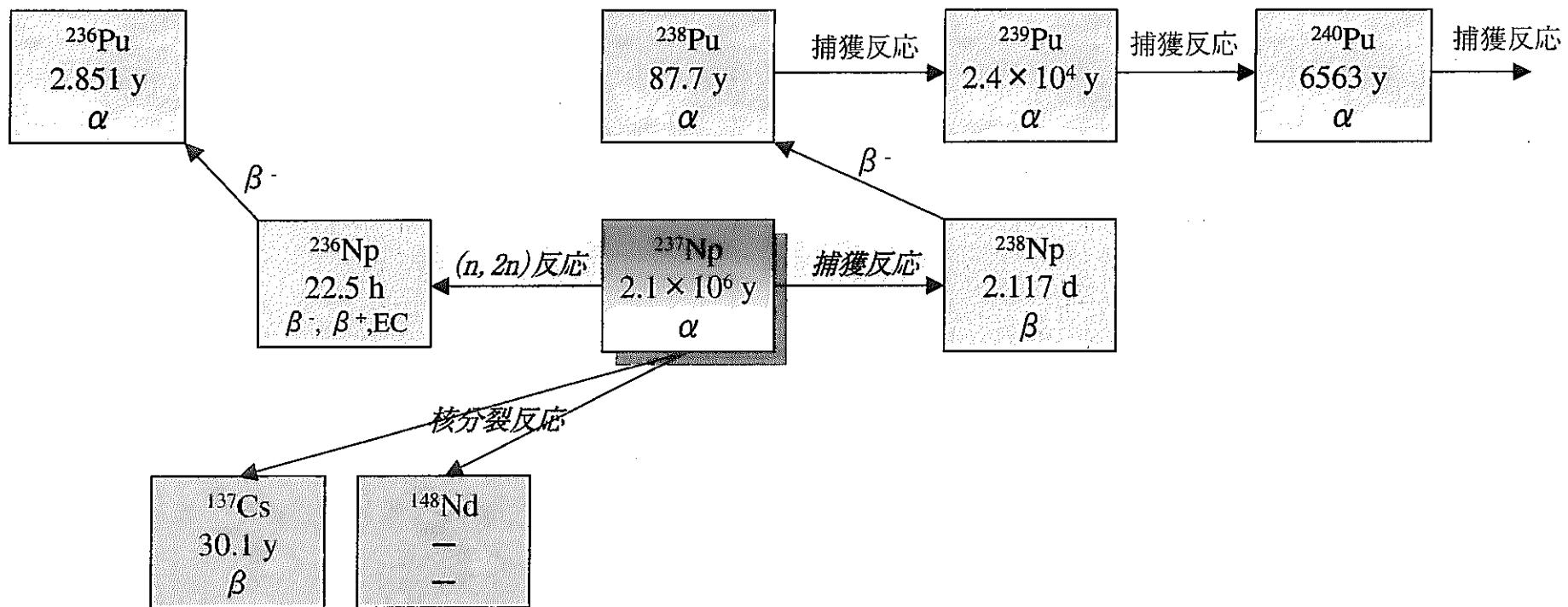
試料No.	核分裂による核変換率(atom%)		捕獲による核変換率(atom%)		全核変換率(atom%)	
	(Cs-137モニター)	誤差率(%)		誤差率(%)		誤差率(%)
D1-34	3.58 ± 0.20	5.63	15.52 ± 0.46	2.96	19.10 ± 0.50	2.63
D2-37	3.46 ± 0.20	5.85	16.67 ± 0.52	3.09	20.13 ± 0.55	2.75
D4-40	0.72 ± 0.04	5.60	25.51 ± 0.74	2.88	26.23 ± 0.74	2.81
B7	2.33 ± 0.15	6.32	6.10 ± 0.18	3.00	8.43 ± 0.24	2.79

表 4.3 捕獲による核変換率についての化学分析法の効果

試料No.	捕獲反応量として定義する量		差 ^{a)} (%)
	$^{238\sim 242}\text{Pu}$ 原子数 (①)	^{238}Pu 原子数 (②)	
D1-34	15.52	14.93	-3.80
D2-37	16.67	16.02	-3.90
D4-40	25.51	24.07	-5.64
B7	6.10	6.01	-1.47
従来試験 ^{b)} 試料	—		-0.43~ -2.17

^{a)} (②-①)/①×100表 4.4 ($n, 2n$) 反応のエネルギー1群実効断面積及び ^{236}Np 原子数予想値

試料No.	$^{237}\text{Np}(n, 2n)^{236}\text{Np}$ 反応のエネルギー1 群実効断面積	^{236}Np 原子数予想値 (atoms)	$^{236}\text{Np}/^{237}\text{Np}$ 原子数比予想値
D1-34	4.56E-05	6.15E+11	1.80E-06
D2-37	5.07E-05	5.49E+11	1.70E-06
D4-40	1.89E-05	9.22E+10	2.93E-07
B7	1.39E-04	1.08E+12	2.80E-06
Joyo ^{c)}	3.47E-04	—	

図1.1 ^{237}Np に関する炉内における核種の核変換過程

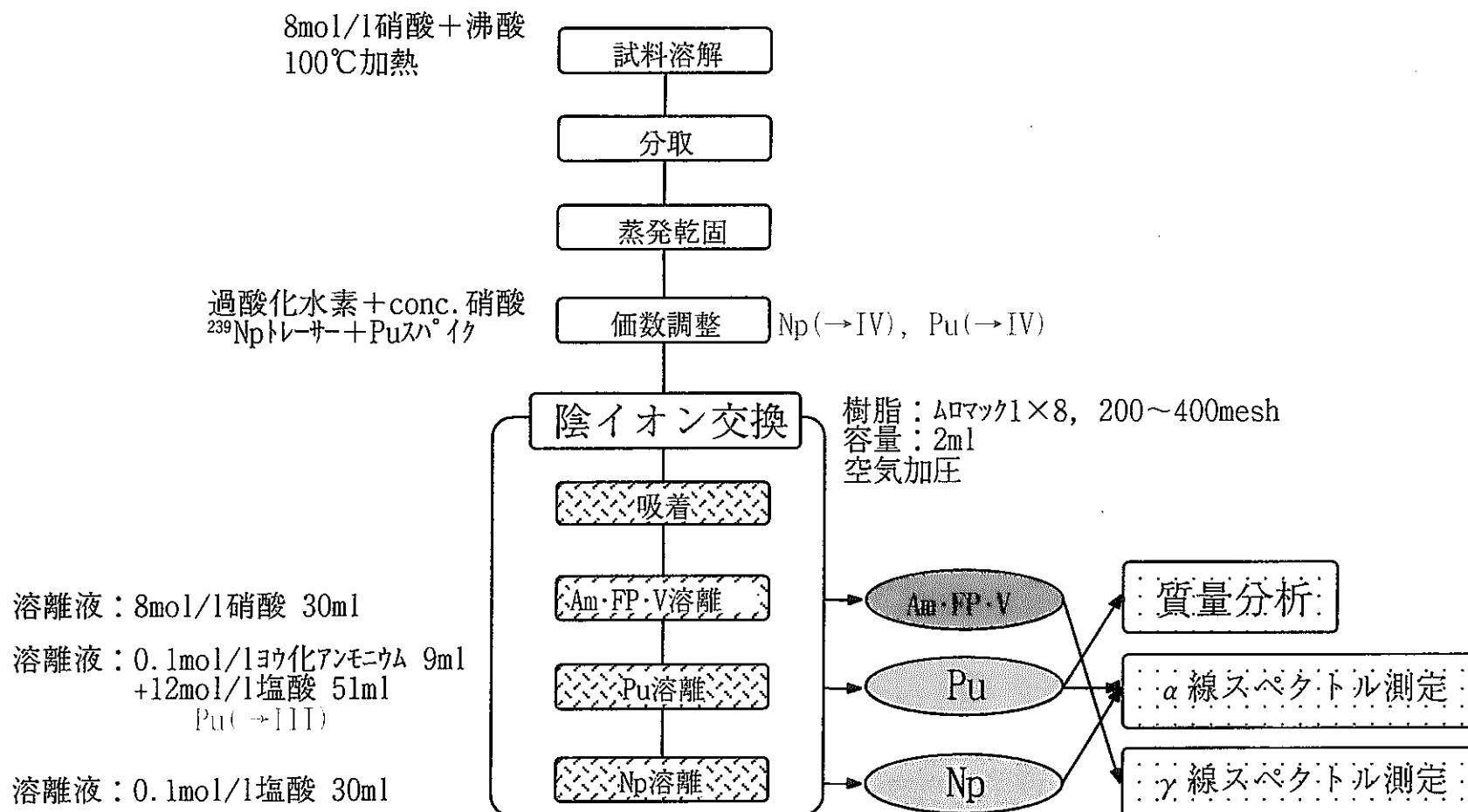


図1.2 Npサンプルの化学分析試験フローチャート

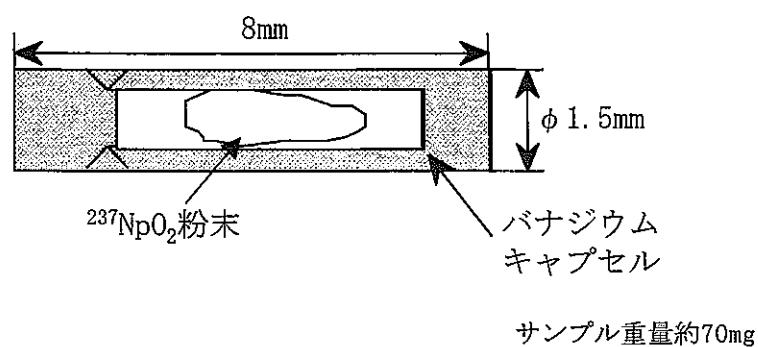
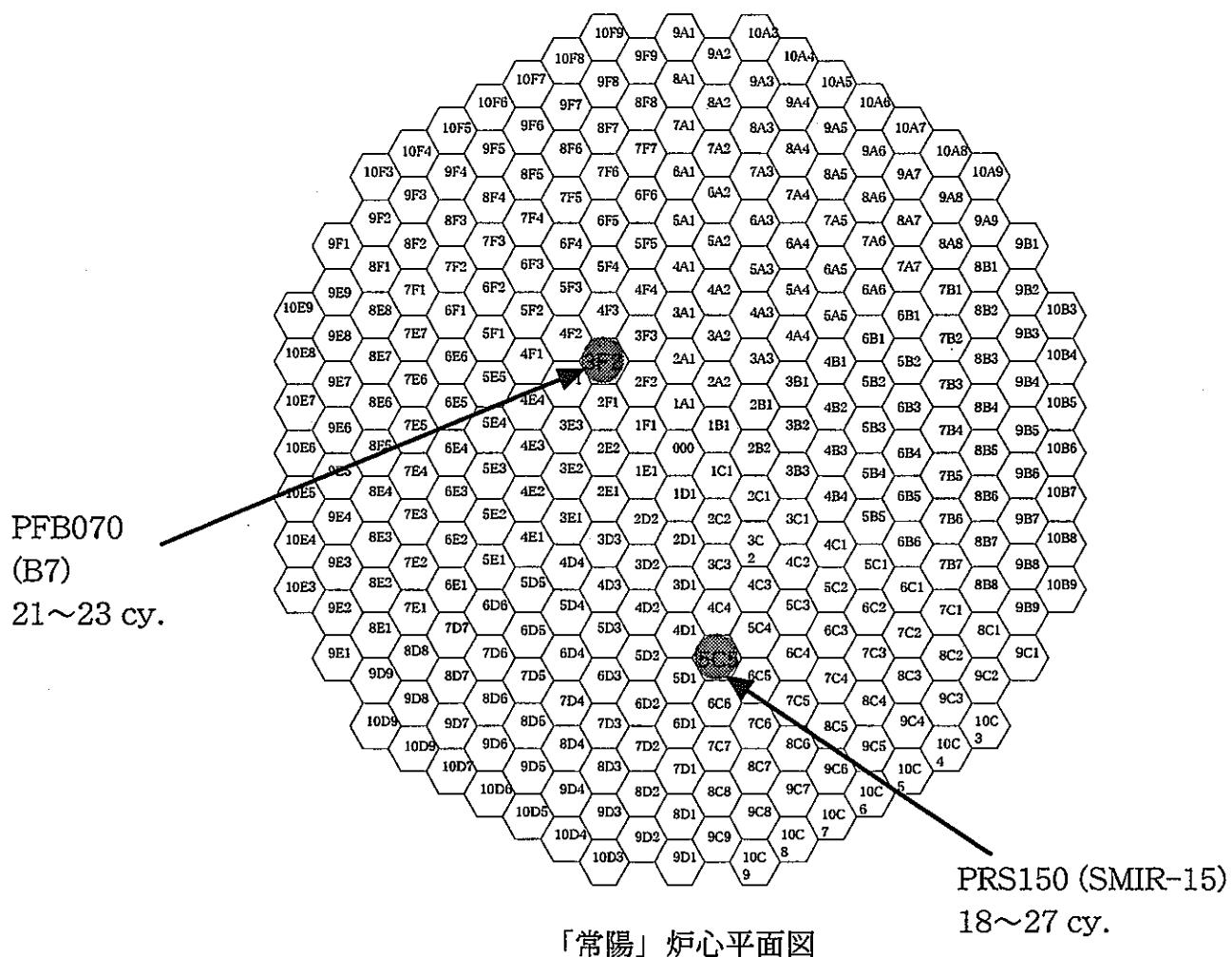


図1.3 Npサンプル概略図



D.F.P.B. 0 1400
(mm)

PRS150
(SMIR-15) D4-40 D2-37 D1-34
(240) (573) (840)

PFB070
(B7) B7
(775)

図2.1 Npサンプルの炉内装荷位置

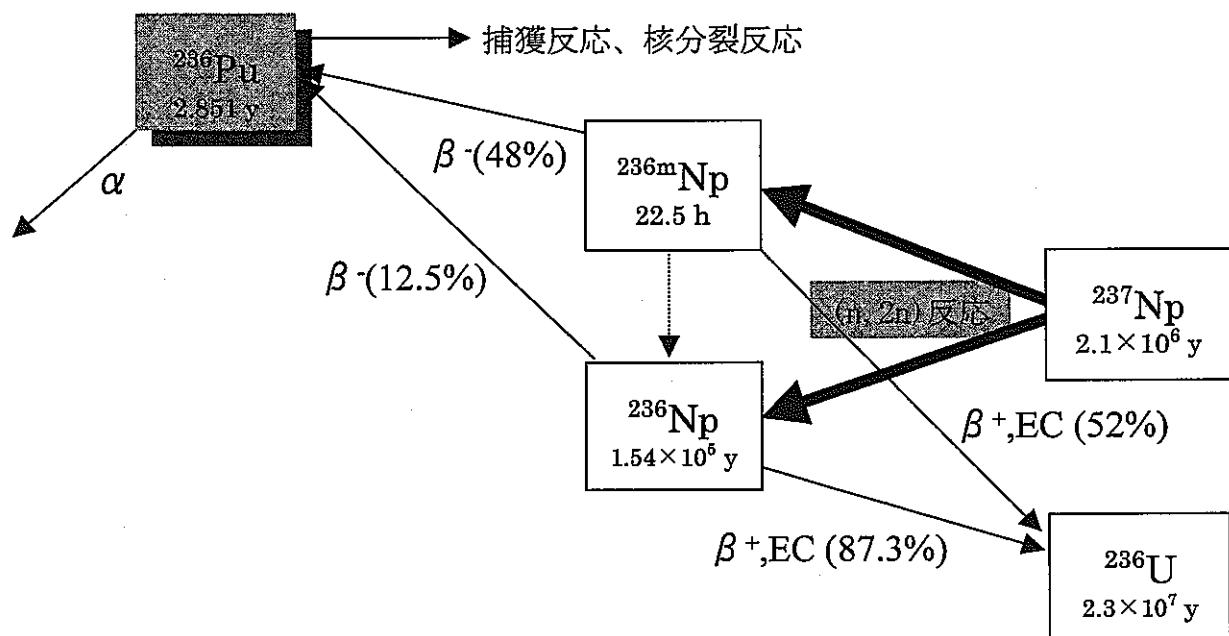


図2.2 ^{237}Np の($n, 2n$)反応に関する核種の生成・消滅過程

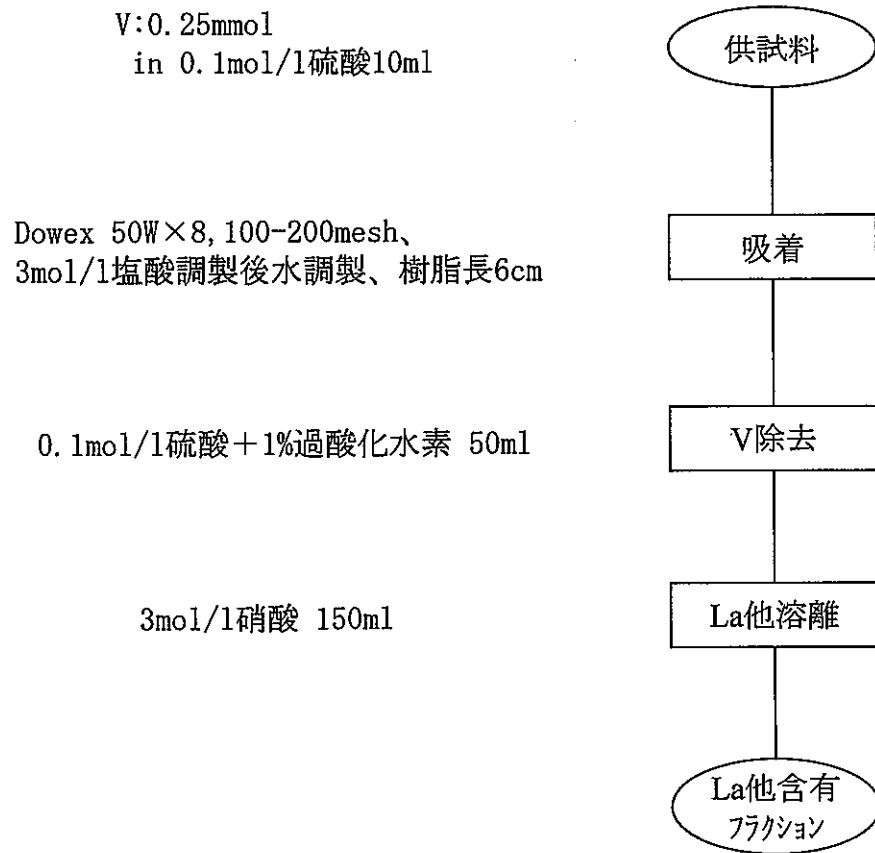


図3.1 バナジウム除去方法の概要

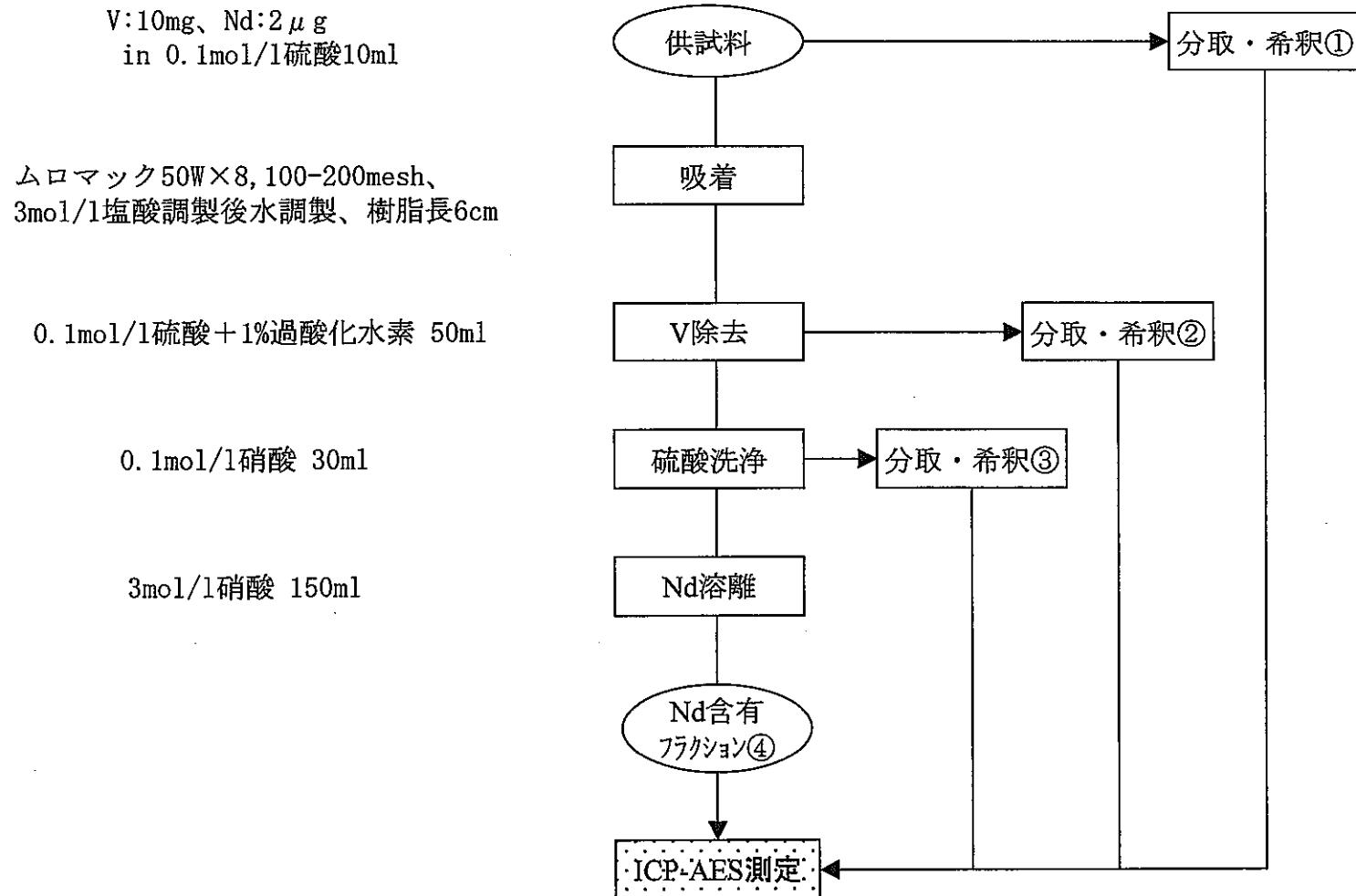


図3.2 バナジウム除去試験フローチャート

Sm, Ce, Nd : 200ng、V : 50mg
 硫酸系陰イオン交換（図3.2参照）
 8mol/l硝酸10%-メタノール90% 1ml
 Bio-Rad 1×4 200～400mesh
 カラム径φ5mm、樹脂長さ5cm
 1:100硝酸10%-メタノール90%
 予備試験 分離試験
 約2ml×25フラクション
 予備試験結果より
 決定したNdフラクション
 取得幅
 2%硝酸10% 2ml 1mol/l硝酸 10 μ l
 ICP-AES 質量分析

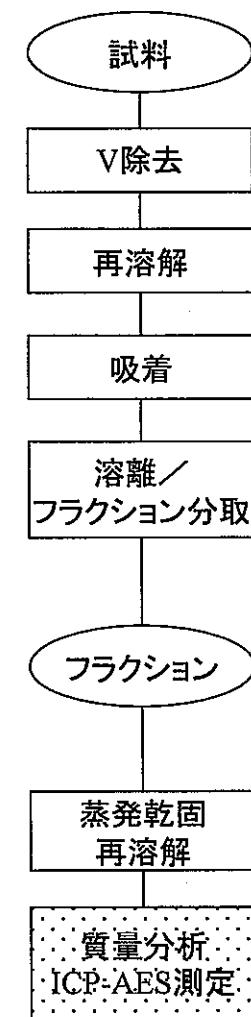


図3.3 Nd分離試験フローチャート

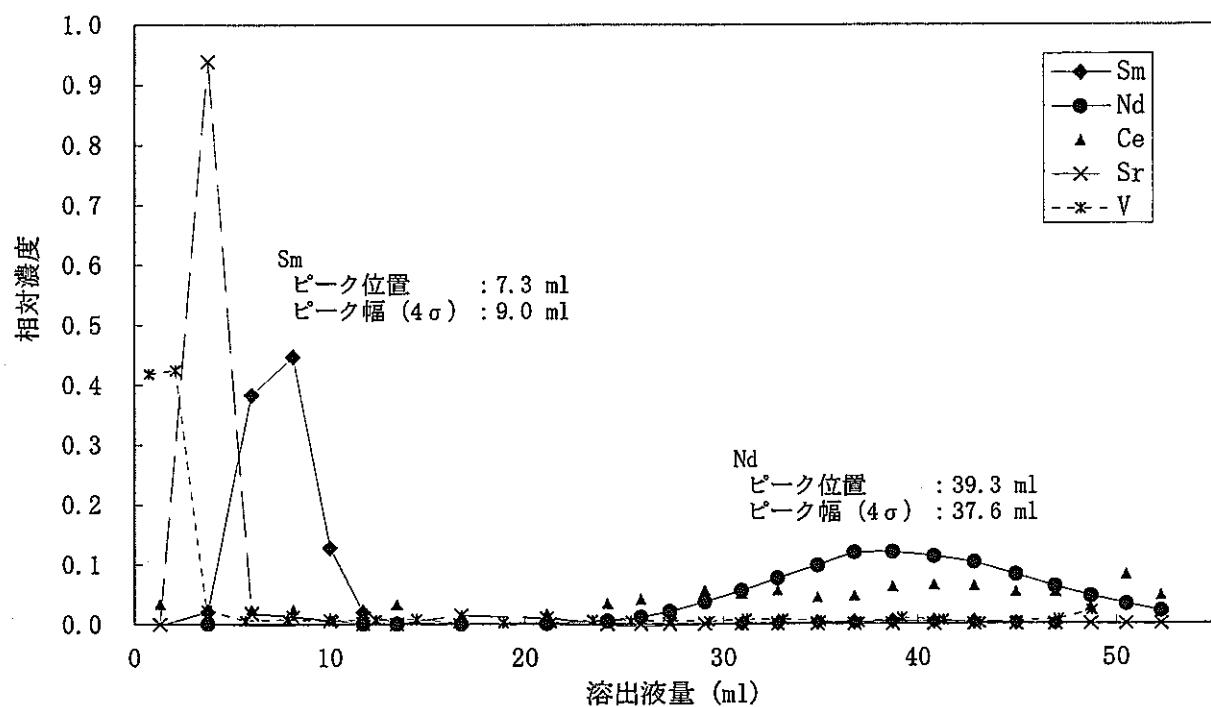


図3.4 Nd分離予備試験結果（分離クロマトグラム）

8mol/l硝酸 30ml+フッ酸微量
沸点加熱保持4時間

過酸化水素+conc. 硝酸(2:3)
 ^{239}Np トレーサー or Puスピクタム添加

ムロマック1×8 200~400mesh
2ml容量、5cm長さ、空気加圧溶離

8mol/l硝酸 30ml

0.1mol/lヨウ化アンモニウム 9ml
+12mol/l塩酸 51ml

0.1mol/l塩酸 30ml

過酸化水素+conc. 硝酸(2:3)

ムロマック1×8 200~400mesh
2ml容量、5cm長さ、空気加圧溶離

8mol/l硝酸 20ml

0.1mol/lヨウ化アンモニウム 9ml
+12mol/l塩酸 51ml

0.1mol/l塩酸 30ml

試料溶解

分取

蒸発乾固

価数調整

粗分離

吸着

Am·FP·V回収

Pu回収

Np回収

蒸発乾固

価数調整

Np精製分離

吸着

Am·FP·V回収

Pu回収

Np回収

γ 線外観測定

過酸化水素 200 μl
0.1mol/l硫酸 10~50ml
ムロマック50W×8 100~200mesh
6cm長さ、自然落下

0.1mol/l硫酸
(過酸化水素1%含有) 50ml
0.1mol/l硝酸 20ml

3mol/l硝酸 150ml

Am·FP·V

Pu

γ 線外観測定

8mol/l硝酸10%-メタノール90% 1ml

Bio-Rad1×4 200~400mesh
Φ5mm径、5cm長さ

1:100硝酸10%-メタノール90% 25ml

1:100硝酸10%-メタノール90% 40ml

Np

蒸発乾固

再溶解

バナジウム除去

吸着

V除去

硫酸洗浄

Am·FP回収

Am·FP

蒸発乾固

再溶解

Nd分離(2回)

吸着

Sm除去

Nd回収

Nd

図3.5 Npサンプルの化学分析試験フローチャート

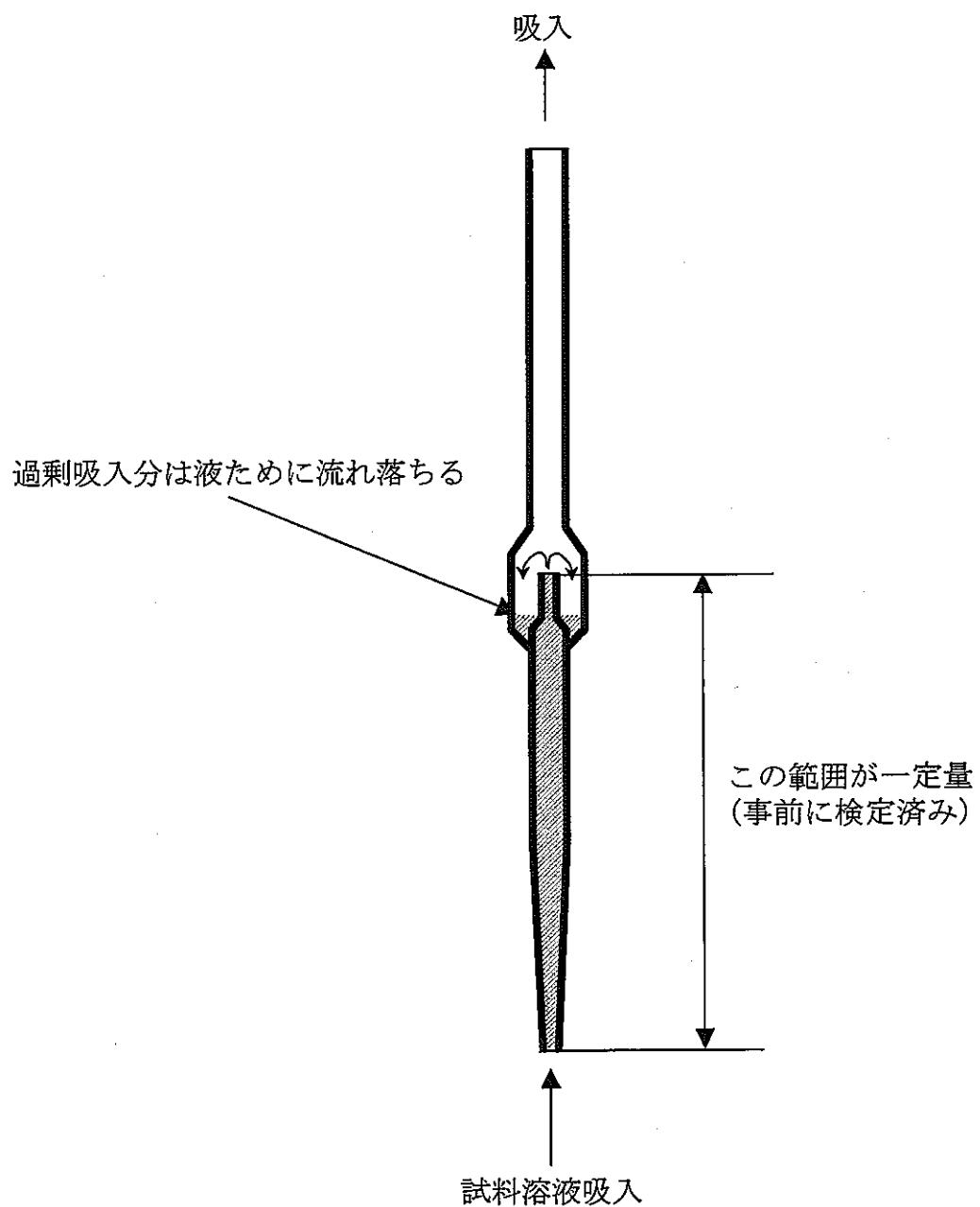
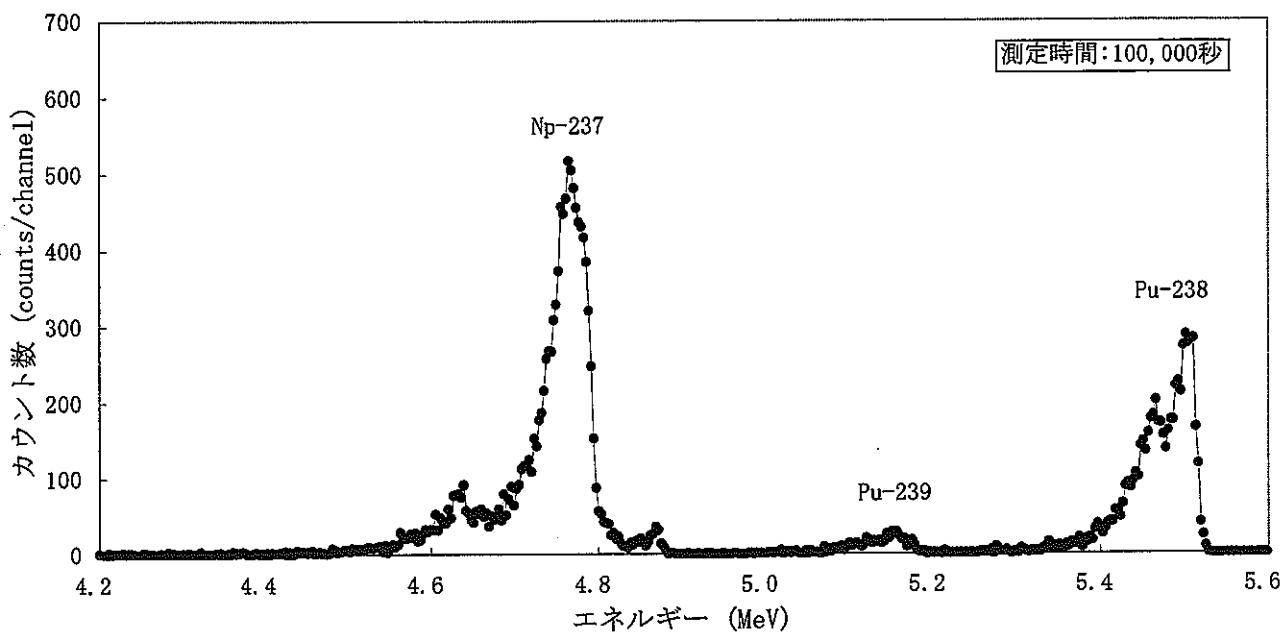
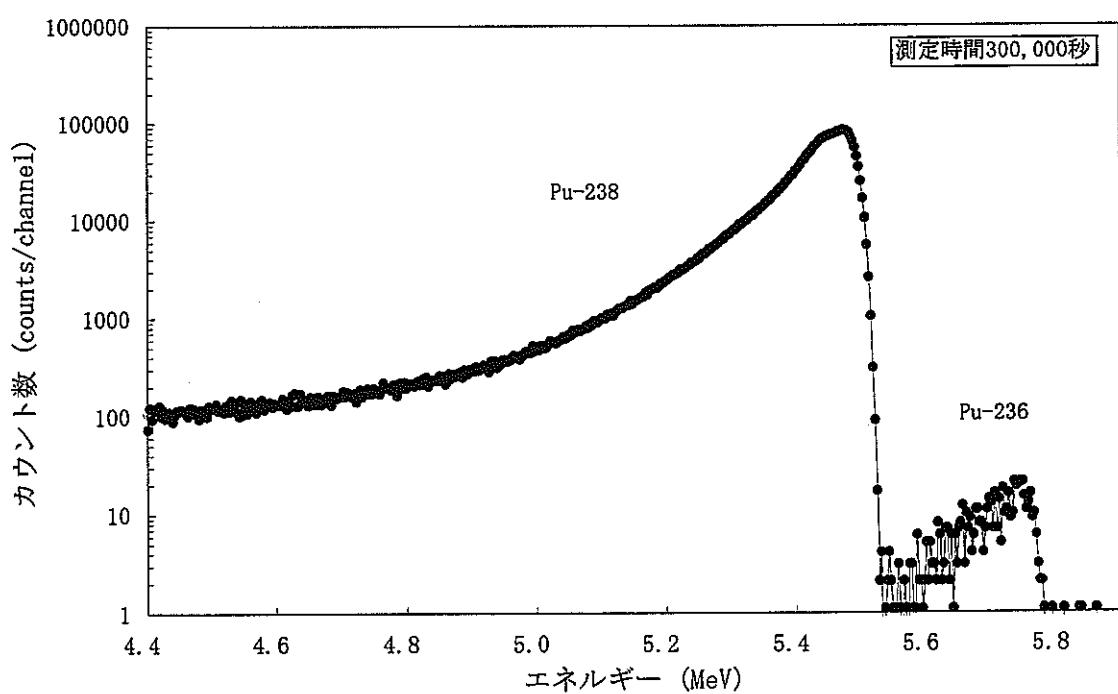


図3.6 試験に使用した定量ピペットの概略図

図3.7 Npフラクションの α 線エネルギースペクトル例（試料B7）図3.8 Puフラクションの α 線エネルギースペクトル例（試料D2-37）

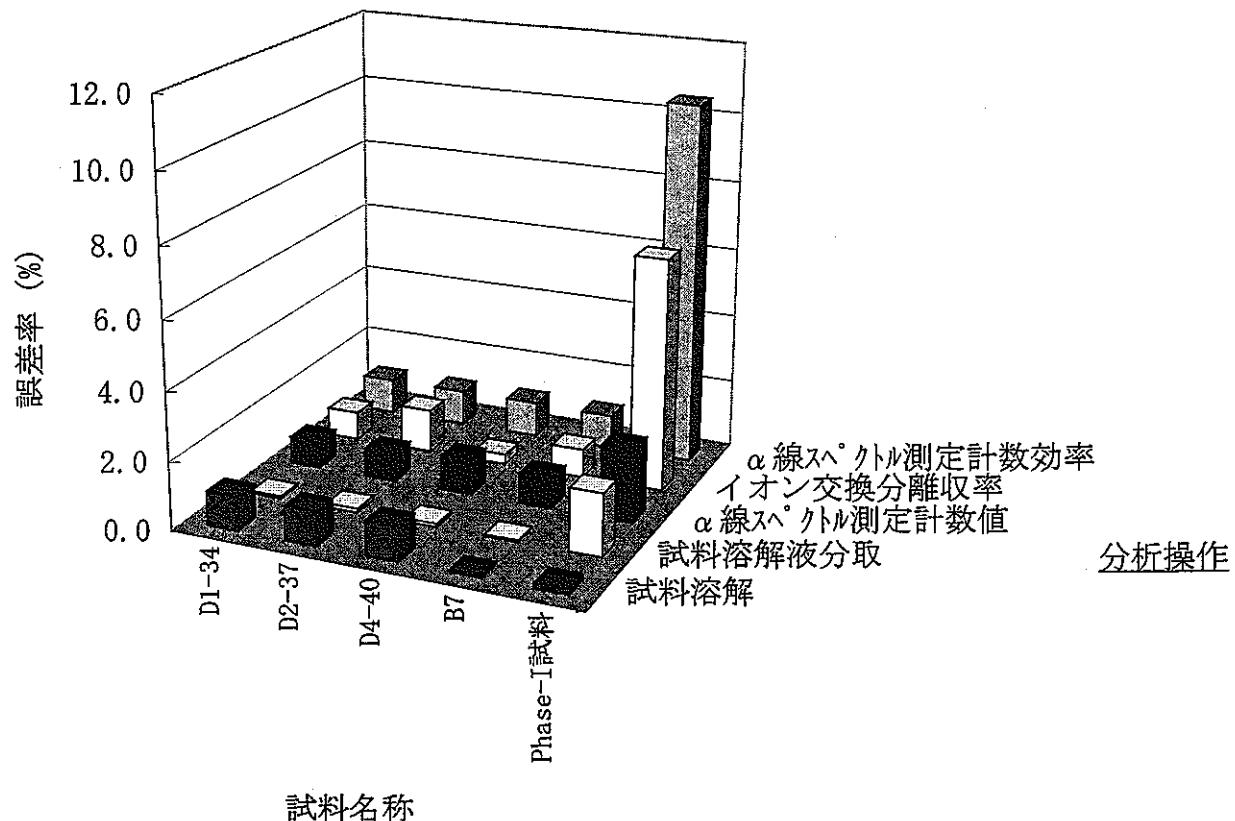


図3.9 各種分析操作に伴う誤差

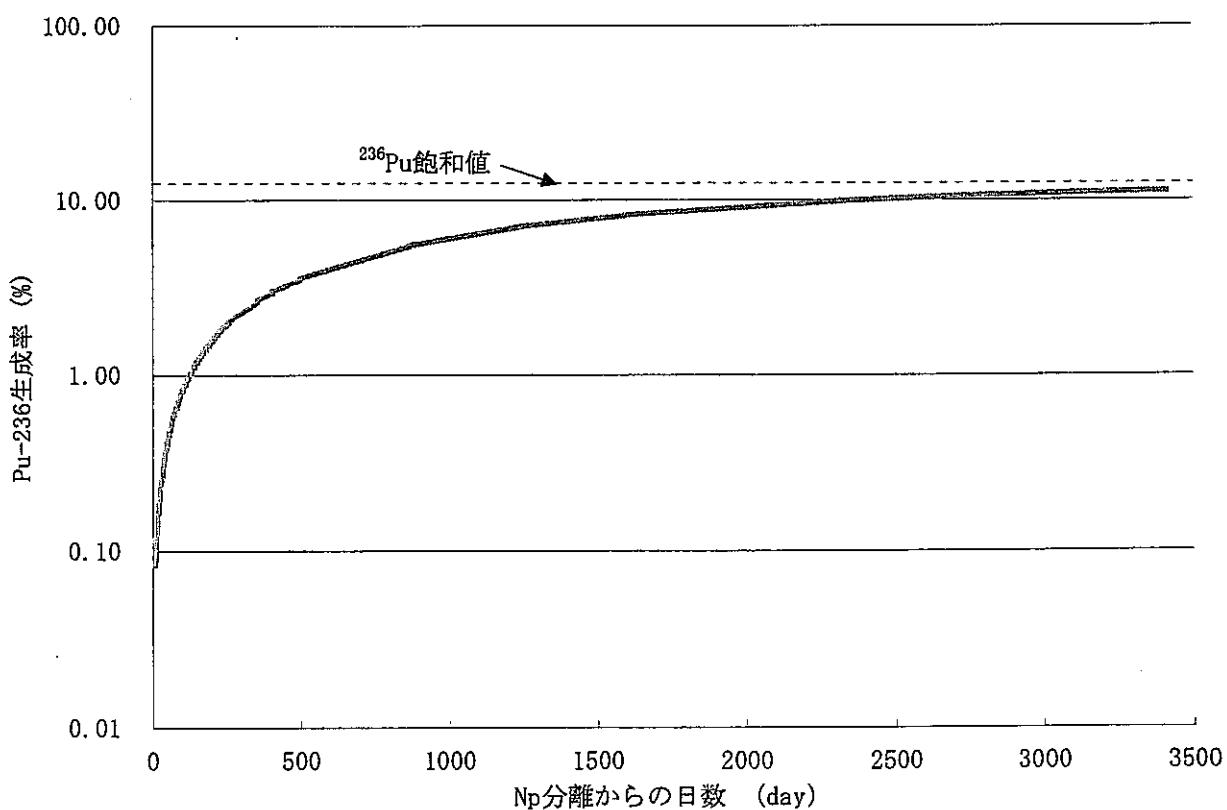
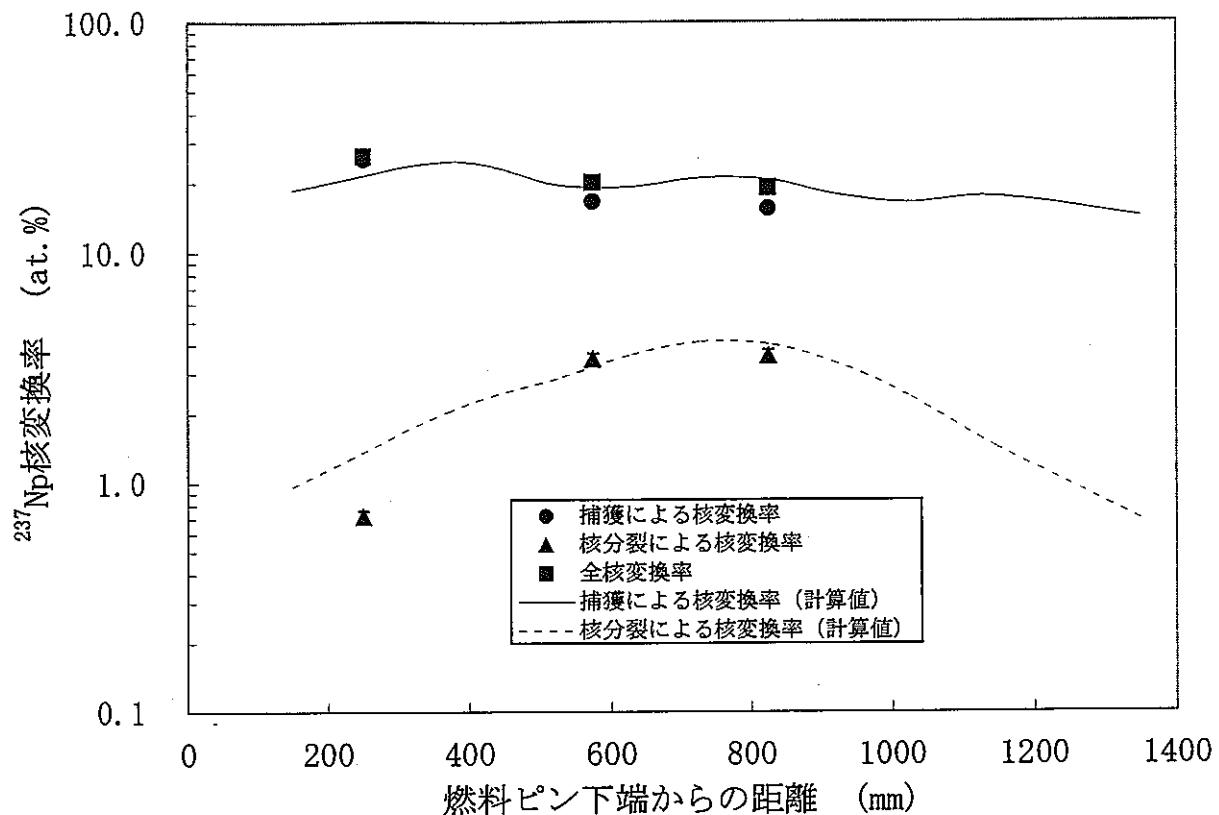
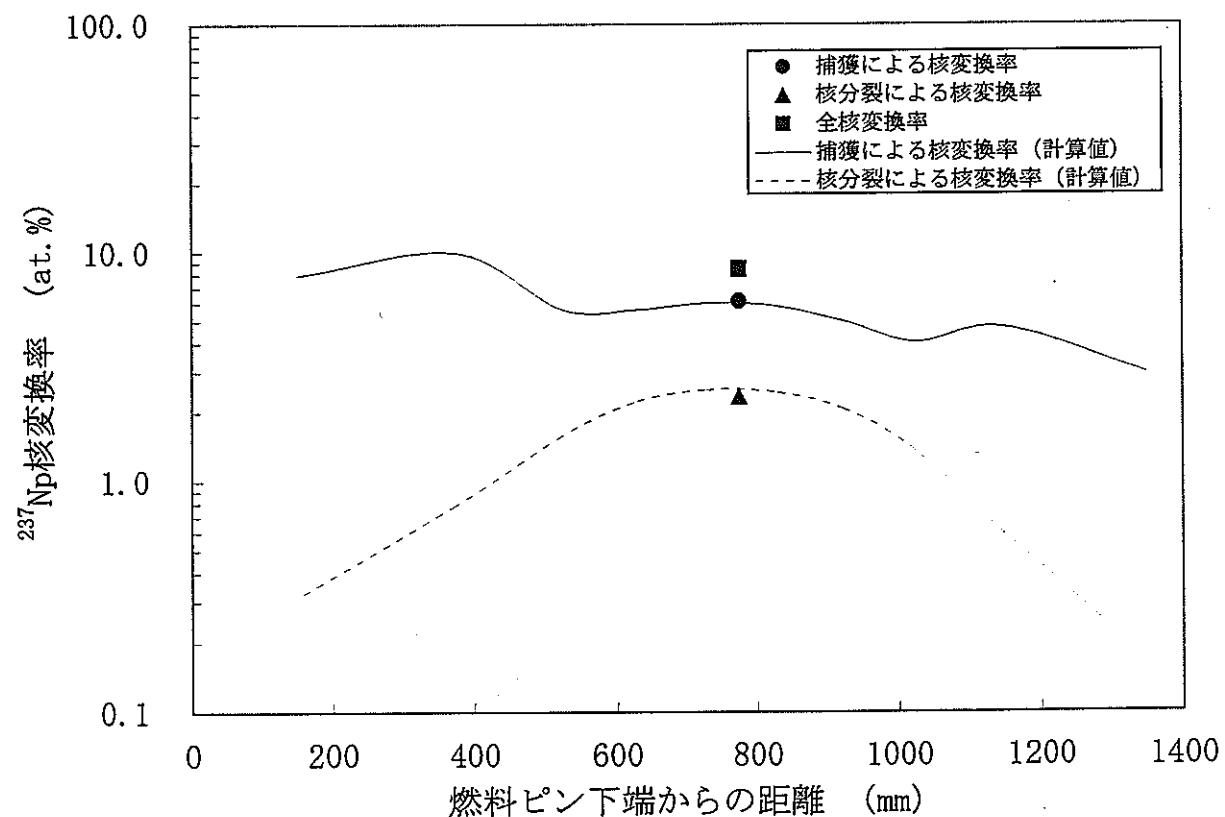
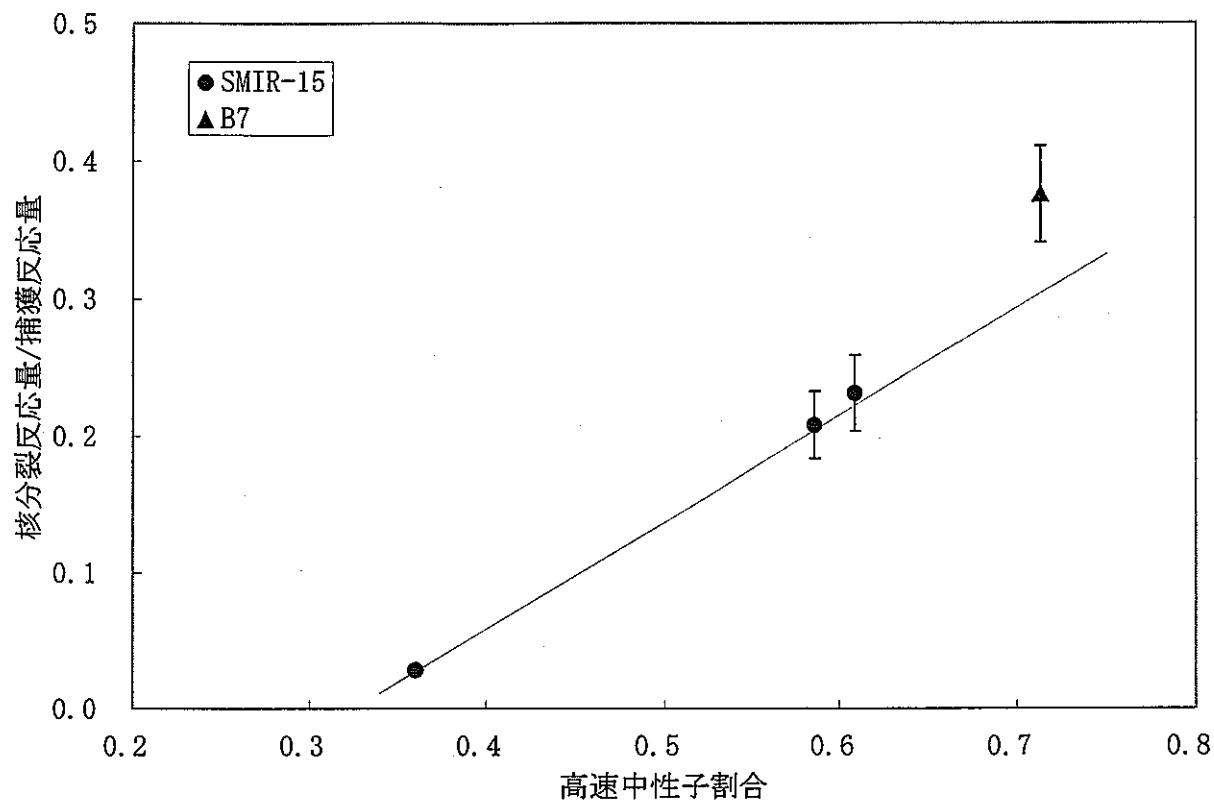
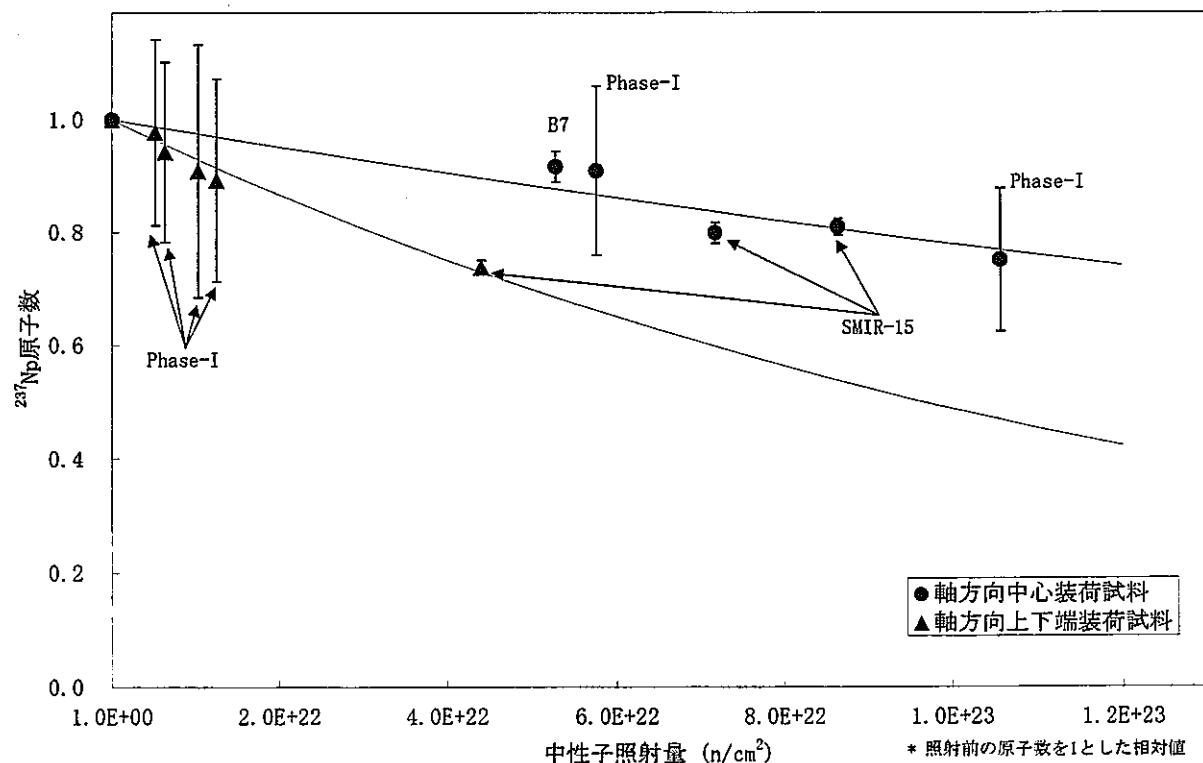


図3.10 ^{236}Pu の放射平衡における生成曲線

図4.1 ^{237}Np 核変換率の炉内軸方向における変化 (SMIR-15)図4.2 ^{237}Np 核変換率の炉内軸方向における変化 (B7)

図4.3 ^{237}Np 核変換率の高速中性子割合への依存性図4.4 中性子照射による ^{237}Np 原子数の減少傾向

付 錄

表 A1 核種量予測計算に使用した ORIGEN2 用 1 群反応断面積

試料No.	U-235		U-238		Np-237		Pu-238		Pu-239	
	捕獲断面積	核分裂断面積								
D1-34	1.11E+00	2.83E+00	1.14E+00	3.90E-02	3.00E+00	3.12E-01	1.40E+00	1.24E+00	1.34E+00	2.76E+00
D2-37	1.18E+00	2.96E+00	1.22E+00	3.57E-02	3.20E+00	2.91E-01	1.49E+00	1.24E+00	1.45E+00	2.85E+00
D4-40	3.50E+00	6.68E+00	4.87E+00	8.02E-03	9.31E+00	1.18E-01	3.59E+00	1.44E+00	4.96E+00	6.79E+00
B7	4.56E-01	1.72E+00	2.33E-01	6.37E-02	1.24E+00	4.33E-01	6.86E-01	1.22E+00	3.85E-01	1.78E+00

試料No.	Pu-240		Pu-241		Pu-242		Am-241		Pu-236	
	捕獲断面積	核分裂断面積								
D1-34	2.18E+00	3.86E-01	9.40E-01	3.89E+00	1.18E+00	2.57E-01	3.17E+00	2.92E-01	1.85E+00	8.50E-01
D2-37	2.33E+00	3.69E-01	9.97E-01	4.06E+00	1.26E+00	2.40E-01	3.36E+00	2.74E-01	1.97E+00	8.21E-01
D4-40	9.93E+00	2.49E-01	3.01E+00	1.00E+01	4.60E+00	1.05E-01	8.95E+00	1.46E-01	6.67E+00	9.06E-01
B7	4.29E-01	4.89E-01	4.03E-01	2.26E+00	3.66E-01	3.60E-01	1.52E+00	4.13E-01	6.79E-01	9.42E-01

表 A2 核種量予測計算における ORIGEN2 入力照射条件

D1-34

IRF	68. 355	1. 896E+15	1	2	4	2
DEC	99	0	2	2	4	0
IRF	167. 698	1. 863E+15	2	2	4	0
DEC	198	0	2	2	4	0
IRF	237. 989	1. 87E+15	2	2	4	0
DEC	254	0	2	2	4	0
IRF	257. 701	1. 828E+15	2	2	4	0
DEC	486	0	2	2	4	0
IRF	554. 837	1. 948E+15	2	2	4	0
DEC	593	0	2	2	4	0
IRF	661. 71	1. 975E+15	2	2	4	0
DEC	698	0	2	2	4	0
IRF	750. 845	1. 897E+15	2	2	4	0
DEC	769	0	2	2	4	0
IRF	769. 246	1. 691E+15	2	2	4	0
DEC	847	0	2	2	4	0
IRF	854. 199	1. 681E+15	2	2	4	0
DEC	1041	0	2	2	4	0
IRF	1082. 522	1. 771E+15	2	2	4	0
DEC	1135	0	2	2	4	0
IRF	1135. 166	1. 718E+15	2	2	4	0
DEC	1194	0	2	2	4	0
IRF	1258. 849	1. 833E+15	2	2	4	0
DEC	1297	0	2	2	4	0
IRF	1300. 328	1. 766E+15	2	2	4	0
DEC	1323	0	2	2	4	0
IRF	1362. 513	1. 82E+15	2	2	4	0
DEC	3602	0	2	3	4	0

D2-37

IRF	68. 355	1. 57E+15	1	2	4	2
DEC	99	0	2	2	4	0
IRF	167. 698	1. 546E+15	2	2	4	0
DEC	198	0	2	2	4	0
IRF	237. 989	1. 553E+15	2	2	4	0
DEC	254	0	2	2	4	0
IRF	257. 701	1. 526E+15	2	2	4	0
DEC	486	0	2	2	4	0
IRF	554. 837	1. 612E+15	2	2	4	0
DEC	593	0	2	2	4	0
IRF	661. 71	1. 678E+15	2	2	4	0
DEC	698	0	2	2	4	0
IRF	750. 845	1. 6E+15	2	2	4	0
DEC	769	0	2	2	4	0
IRF	769. 246	1. 447E+15	2	2	4	0
DEC	847	0	2	2	4	0
IRF	854. 199	1. 475E+15	2	2	4	0
DEC	1041	0	2	2	4	0
IRF	1082. 522	1. 542E+15	2	2	4	0
DEC	1135	0	2	2	4	0
IRF	1135. 166	1. 499E+15	2	2	4	0
DEC	1194	0	2	2	4	0
IRF	1258. 849	1. 565E+15	2	2	4	0
DEC	1297	0	2	2	4	0
IRF	1300. 328	1. 493E+15	2	2	4	0
DEC	1323	0	2	2	4	0
IRF	1362. 513	1. 549E+15	2	2	4	0
DEC	3602	0	2	3	4	0

D4-40

IRF	68. 355	6. 416E+14	1	2	4	2
DEC	99	0	2	2	4	0
IRF	167. 698	6. 381E+14	2	2	4	0
DEC	198	0	2	2	4	0
IRF	237. 989	6. 36E+14	2	2	4	0
DEC	254	0	2	2	4	0
IRF	257. 701	6. 288E+14	2	2	4	0
DEC	486	0	2	2	4	0
IRF	554. 837	6. 457E+14	2	2	4	0
DEC	593	0	2	2	4	0
IRF	661. 71	6. 508E+14	2	2	4	0
DEC	698	0	2	2	4	0
IRF	750. 845	6. 42E+14	2	2	4	0
DEC	769	0	2	2	4	0
IRF	769. 246	5. 999E+14	2	2	4	0
DEC	847	0	2	2	4	0
IRF	854. 199	6. 238E+14	2	2	4	0
DEC	1041	0	2	2	4	0
IRF	1082. 522	6. 361E+14	2	2	4	0
DEC	1135	0	2	2	4	0
IRF	1135. 166	6. 273E+14	2	2	4	0
DEC	1194	0	2	2	4	0
IRF	1258. 849	6. 45E+14	2	2	4	0
DEC	1297	0	2	2	4	0
IRF	1300. 328	6. 208E+14	2	2	4	0
DEC	1323	0	2	2	4	0
IRF	1362. 513	6. 385E+14	2	2	4	0
DEC	3602	0	2	3	4	0

B7

JRF	68. 837	3. 212E+15	1	2	4	2
DEC	107	0	2	2	4	0
IRF	175. 71	3. 214E+15	2	2	4	0
DEC	212	0	2	2	4	0
IRF	264. 845	3. 234E+15	2	2	4	0
DEC	3571	0	2	3	4	0