

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

2001.6.20 [技術情報室]

# 発光分光分析法によるテクネチウム分析法の開発

1986年9月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

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大字村松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

に配

こ

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 発光分光分析法によるテクネチウム分析法の開発

報告者 石井清登\*  
園部次男\*  
諏訪登志雄\*  
秋山孝夫\*  
川崎 諭\*\*

期 間 1984年11月～1986年6月

目 的 高速炉燃料リサイクル試験の溶解工程における不溶性残渣及び高レベル放射性廃液中のテクネチウム分析法を確立する。

### 要 旨

セル内におけるテクネチウムの分析法としては、放射能分析及び元素分析があるが、放射能分析はテクネチウム ( $\beta$ 線) と他の核種 ( $\gamma$ 線) を分離する複雑な操作を必要とするため、今回は比較的簡単な発光分光法による元素分析について検討した。

主要な結果は次の通りである。

- (1) 標準試料としてテクネチウム-99を用い、測定に最適なスペクトルは426.2 nm であることを確認した。
- (2) 定量下限は4 $\mu$ g/mlで、相対変動係数はテクネチウム濃度10～100 $\mu$ g/mlで0.4～1.8%であった。
- (3) 本法による高速炉燃料の不溶性残渣及び高レベル放射性廃液中のテクネチウム分析例は、次の通りである。
  - ① 不溶性残渣中のテクネチウム (平均) 0.053 g/ピン
  - ② 高レベル放射性廃液中のテクネチウム (平均) 0.025 g/ピンこれら分析値はORIGEN計算値に対し約70%に相当することがわかった。

\* 分析計装技術開発室

\*\* 検査開発株式会社

## 目 次

1. はじめに	1
2. 試薬・標準液及び装置	2
2.1 試薬・標準液	2
2.2 装 置	2
3. 検討及び結果	5
3.1 テクネチウム分析波長の選択	5
3.2 妨害元素の影響	5
3.3 検量線の直線性	13
3.4 テクネチウム分析波長の比較検討	15
3.5 アルカリ融剤，酸濃度等による影響	15
3.6 繰返精度，検出下限及び定量下限の検討	18
3.7 テクネチウム分析波長の選定	19
4. 不溶解性残渣の分析結果及び考察	20
5. 高レベル放射性廃液の分析結果及び考察	21
6. おわりに	23
7. 参考文献	23
(附 録)	
(1) 不溶解性残渣中の Tc の定量	24
(2) 高レベル放射性廃液中の Tc の定量	26
(3) 放射能測定による核分裂生成物中の $^{99}\text{Tc}$ の定量	26

## 1. は じ め に

高速炉使用済燃料リサイクル試験の中でも燃料溶解工程における不溶解性残渣の組成把握は、有要金属の回収、Pu、Uの溶け残りの把握及び高レベル放射性廃棄物処理処分技術開発を進める上で重要な課題の一つである。

不溶解性残渣の主成分元素としては、核分裂性物質であるルテニウム (Ru)、モリブデン (Mo)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、テクネチウム (Tc) を含有しているといわれており、すでに Ru、Mo、Pd については、アルカリ溶融-発光分光分析法により確認している。

したがって、今回は、その主成分元素の中で未確認元素の一つである Tc 分析法の開発を行うことが必要であった。

Tc は、天然に存在しない元素であるため、標準物質がないこと、及び残渣中の Tc だけが  $\beta$  核種なので他の元素から分離し放射能分析を考慮したが、Tc のみの分離操作はセル内作業上極めて困難であることから、発光分光法による元素分析を検討した。

Tc の標準物質として放射性同位元素で21万年の長半減期を有する  $^{99}\text{Tc}$  を利用することとした。

不溶解性残渣の分析前処理法としては、酸溶解法 (フッ酸+塩酸+硝酸) が最も適しているがセル構成材保護のため使用できない理由から、ガラス固化体の元素分析と同様に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  (1+1) と  $\text{KNO}_3$  を混合した融剤によるアルカリ溶融法を用いることにした。

しかし、アルカリ溶融法において、不溶解性残渣の主成分を形成する Mo、Pd、Tc 等三元系以上で合金化している場合、どの程度溶解するかは疑問の残るところである。

しかし、セル内という限られた場所で不溶解性残渣を溶解し分析する方法としては、現在のところ本法をとらざるを得ないとする。

一方、高レベル放射性廃液中に溶解する Tc の分析は、高レベル放射性廃液を前処理する必要がなく、適度に希釈するだけで測定できる利点がある。

本分析法を進める上で、(1) Tc 発光スペクトルの選定、(2) 妨害元素の検討、(3) 検量線の直線性の検討、(4) 融剤及び酸濃度の影響の検討、(5) 繰返精度、検出下限及び定量下限等を検討し、良好な結果を得た。さらに、高速炉燃料を溶解した際の不溶解性残渣及び高レベル放射性廃液中の Tc の定量を行って、ORIGEN 計算値との対比を行うなど、種々の知見が得られたので報告する。

## 2. 試薬，標準液及び装置

### 2.1 試薬，標準液

- (1) 硝酸（4 N，0.1 N）
- (2) 炭酸ナトリウム・カリウム（1+1）
- (3) 硝酸カリウム
- (4)  $^{99}\text{Tc}$  標準溶液

17mCi（アンモニウム塩）を硝酸（0.1 N）で約  $4000\ \mu\text{g}/\text{ml}$  に希釈し，この溶液を適度に希釈して使用した。

$^{99}\text{Tc}$  の半減期は， $2.12 \times 10^5$  年である。

### 2.2 装 置

- (1) 電気炉（上部開口型，協和科学）
- (2) ホットプレート
- (3) 自動試薬添加装置：メトローム社製マルチドジマット E-645
- (4) 天秤：メトラー社製 PC-180
- (5) 直流アークプラズマ発光分光分析装置

#### ① 構 成

今回使用した装置は，米国ベックマン社製直流アークプラズマ発光分光分析装置 Spectra Span III B 型を，ホットセル用に改造した遠隔操作型直流プラズマジェットであり，光ファイバースコープによって光をセル外に伝送する方式のものである。

本装置は，DCプラズマジェット（光源部），光ファイバースコープ（光伝送），0.75 m ツェルニターナ型分光器，チャンネルユニット，操作部（コンピュータ），ソースユニット（電源部），バックグランド補正装置プリンター，データステーション等から成る光電測光式発光分光分析装置である。図. 1 にその構成図を示す。

#### ② 原 理

DCプラズマジェットは，図. 2 に示すように，対称形に置かれた2本の黒鉛陽極とタングステン陰極から構成され，電極は逆Y字形に配置されている。各電極ブロックにアルゴンガスを通す構造となっており，この2極間の直流アークにより，アルゴンを電離し，直流アルゴンプラズマを形成させるものである。このDCプラズマの大きな特徴は，プラズマの中心部より離れた位置に最高の励起領域を生じるため，観測点が明確であること，アルゴンスペクトルの干渉を受けないことである。通常得られる温度は，アークコアで  $10,000\ \text{K}$ ，励起領域では  $6,000 \sim 7,000\ \text{K}$  とわれ，共存元素の影響及び化学的妨害が極めて少ない光源

である。

発光原理は、従来のアーク、スパーク法と何ら変ることはないが、高いプラズマ温度とプラズマが極めて安定しており、検出感度は原子吸光並み、分析精度は蛍光X線のそれに匹敵すると言われる。

高温のプラズマ中に溶液試料を放射状に噴霧し、励起発光させ、その発光スペクトルを光電測光法により測定し、各元素のスペクトル強度から目的元素の濃度を分析する。

分光器は、図. 3に示すように焦点距離0.75mのツェルニターナ型分光器で、回折格子とプリズムを組み合わせたエシエルグレーティングによりスペクトルを焦点面に2次元に広げることにより逆線分散 $0.6\sim 2.4\text{ \AA}/\text{mm}$ を得ることができ、光学干渉の除去に適した分光器といえる。

受光部は、ポリクロメーターとして使用する場合、最大20ヶのフォトマルを設置でき、同時に20元素の分析が可能である。

出口スリット、集光ミラーユニットはカセット式となっており、このカセットの交換で60元素の分析ができる。

また、モノクロメーターとしての使用も可能であり、認意の波長を掃引し定量できる。

この他に分光器本体に設置されているポラロイドカメラによって定性写真の撮影も可能である。

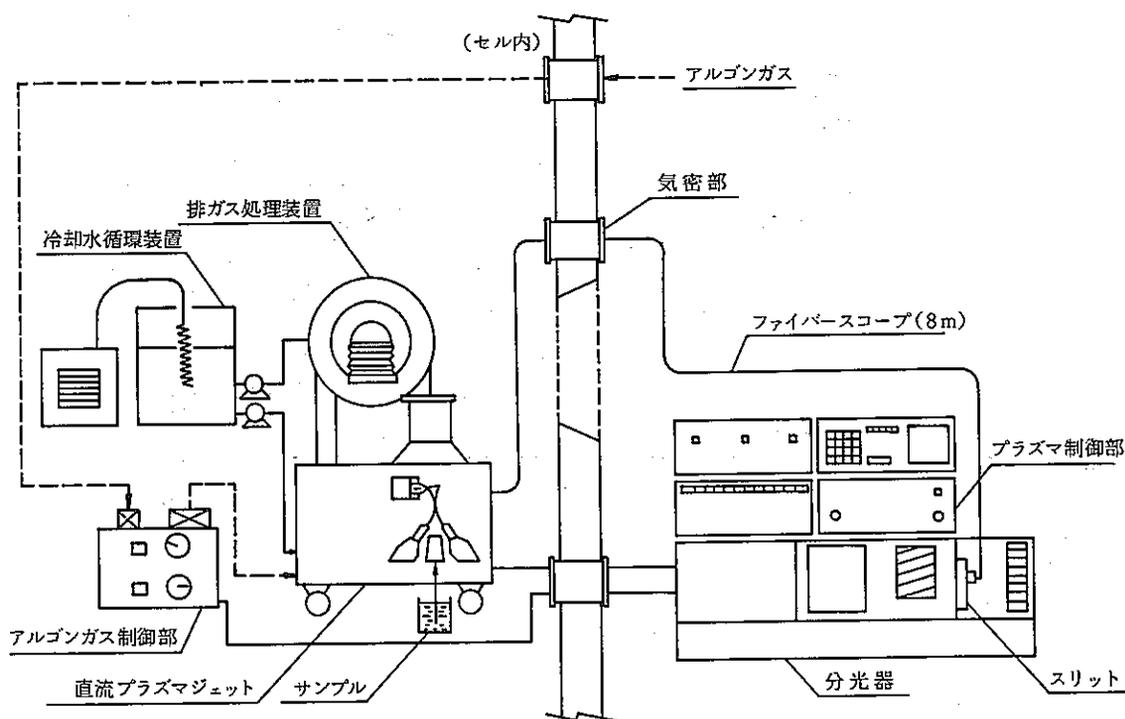


図. 1 遠隔操作型発光分光分析システム構成図

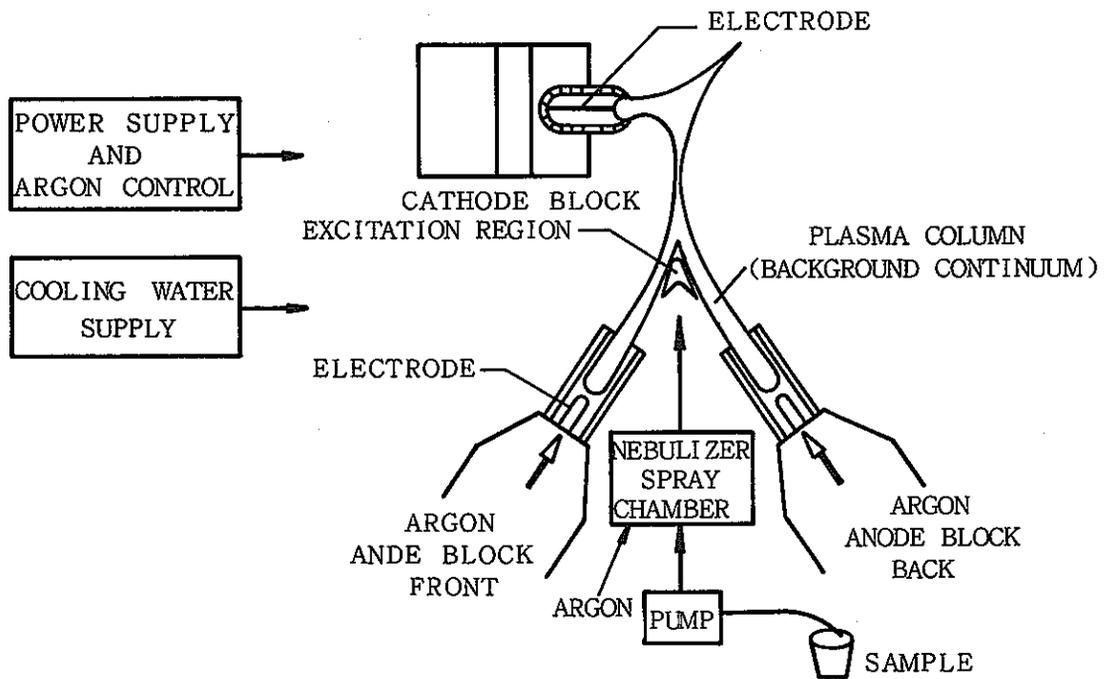


図. 2 直流プラズマジェット

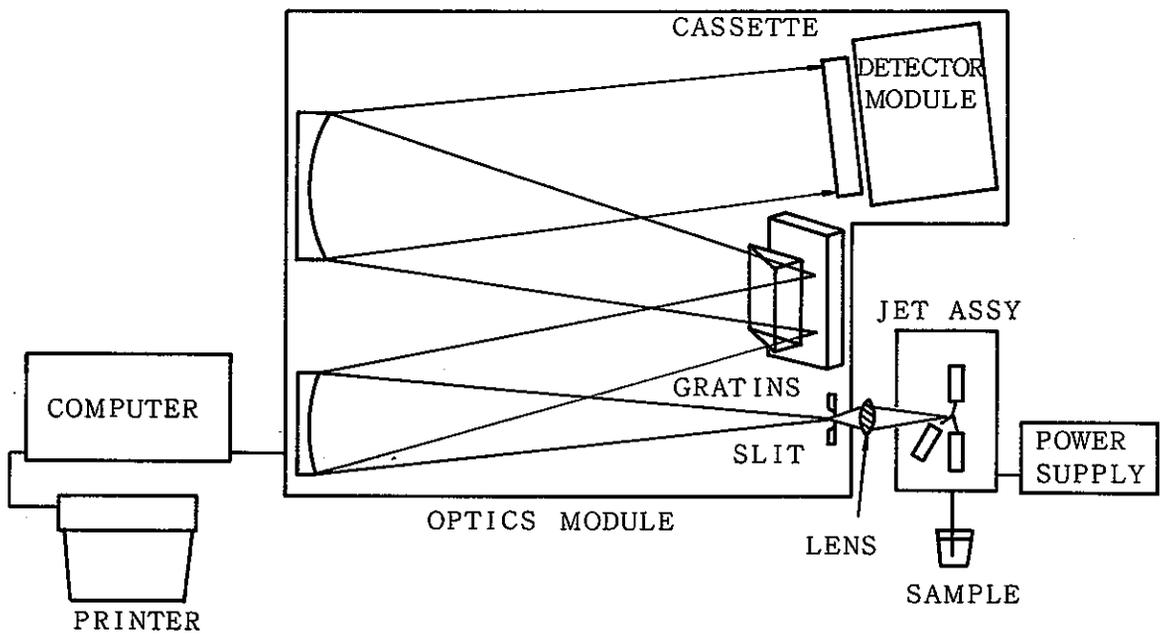


図. 3 直流プラズマジェット光学系

### 3. 検討および結果

#### 3.1 テクネチウム分析波長の選択

テクネチウムの発光スペクトル線は、Table of spectrum lines (A.N.Saidel) を参考にし、 $^{99}\text{Tc}$  溶液  $2\text{ mg/ml}$  を用い直流プラズマジェットで発光し、 $250\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$  の範囲をサーベイした。本装置の作動条件は表. 1 に示したものであり、その結果、測定可能なスペクトルは  $371.8\text{ nm}$ ,  $398.5\text{ nm}$ ,  $403.2\text{ nm}$ ,  $404.9\text{ nm}$ ,  $408.8\text{ nm}$ ,  $423.8\text{ nm}$ ,  $426.2\text{ nm}$ ,  $429.7\text{ nm}$  の 8 本であった。強度の面では  $403.2\text{ nm}$ ,  $408.8\text{ nm}$ ,  $423.8\text{ nm}$ ,  $426.2\text{ nm}$ ,  $429.7\text{ nm}$  が優れており、 $350\text{ nm}$  以下の波長については、感度不足のためスペクトルを得られなかった。その得られたスペクトルの測光強度を図. 4 に示す。

#### 3.2 妨害元素の影響

選定した 8 本の Tc 発光スペクトルについて、不溶性残渣及び高レベル放射性廃液中に含まれる妨害元素の影響を調べるため、高レベル放射性模擬廃液 (SW-7) とウラン溶液を用いて検討した。

本項の検討では、SW-7 (表. 2) を  $1\text{ N}$  硝酸で  $1/10$ ,  $1/100$  に希釈したもの及びウラン溶液を  $1\text{ mg/ml}$  に調製したものである。これらの結果を図. 6~12 (SW-7), 図. 13 (U) に示す。

この結果、これら 8 本の Tc スペクトルはいずれも SW-7 の  $1/10$  希釈液から影響を受け、中でも  $403.2\text{ nm}$ ,  $404.9\text{ nm}$ ,  $423.8\text{ nm}$  の 3 本は、特に強く影響を受けるものと考えられる。一方、SW-7 の  $1/100$  希釈液からは全く影響を受けなかった。

ウラン溶液については、 $404.9\text{ nm}$ ,  $429.7\text{ nm}$  の 2 本が影響を受けることがわかった (図. 13)。

表. 1 遠隔操作型 DCP 発光分光分析装置作動条件

分光器	光電子増倍管：HTV R-292						
	入射スリット： <table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="font-size: 2em;">{</td> <td>幅</td> <td>50 <math>\mu</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>高さ</td> <td>500 <math>\mu</math></td> </tr> </table>	{	幅	50 $\mu$		高さ	500 $\mu$
{	幅	50 $\mu$					
	高さ	500 $\mu$					
	射出スリット： <table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="font-size: 2em;">{</td> <td>幅</td> <td>25 <math>\mu</math></td> </tr> <tr> <td></td> <td>高さ</td> <td>300 <math>\mu</math></td> </tr> </table>	{	幅	25 $\mu$		高さ	300 $\mu$
{	幅	25 $\mu$					
	高さ	300 $\mu$					
記録計	日立 561-4201型						
	レンジ : 100mU						
	チャートスピード : 20 cm/min						
アルゴンガス	プラズマガス : 50 psi						
	ネブライザーガス : 20 psi						

表. 2 高レベル放射性模擬廃液 (SW-7) 中に含まれる元素  
及びその濃度

含有元素名	含 有 量	
	モル/ℓ	g/ℓ
Na	0.5	11.5
Fe	0.18	10.05
Ni	0.0026	0.153
Cr	0.0037	0.192
Rb	0.00357	0.3051
Cs	0.0159	2.113
Sr	0.0087	0.762
Ba	0.0097	1.33
Zr	0.036	3.28
Mo	0.038	3.65
Ru	0.0167	1.688
Rh	0.0034	0.350
Pd	0.00868	0.9236
Te	0.0035	0.447
Y	0.00488	0.4339
La	0.01532	2.1280
Ce	0.0152	2.1298
Pr	0.00743	1.047
Nd	0.0246	3.548
Sm	0.00513	0.7715
その他	0.006	

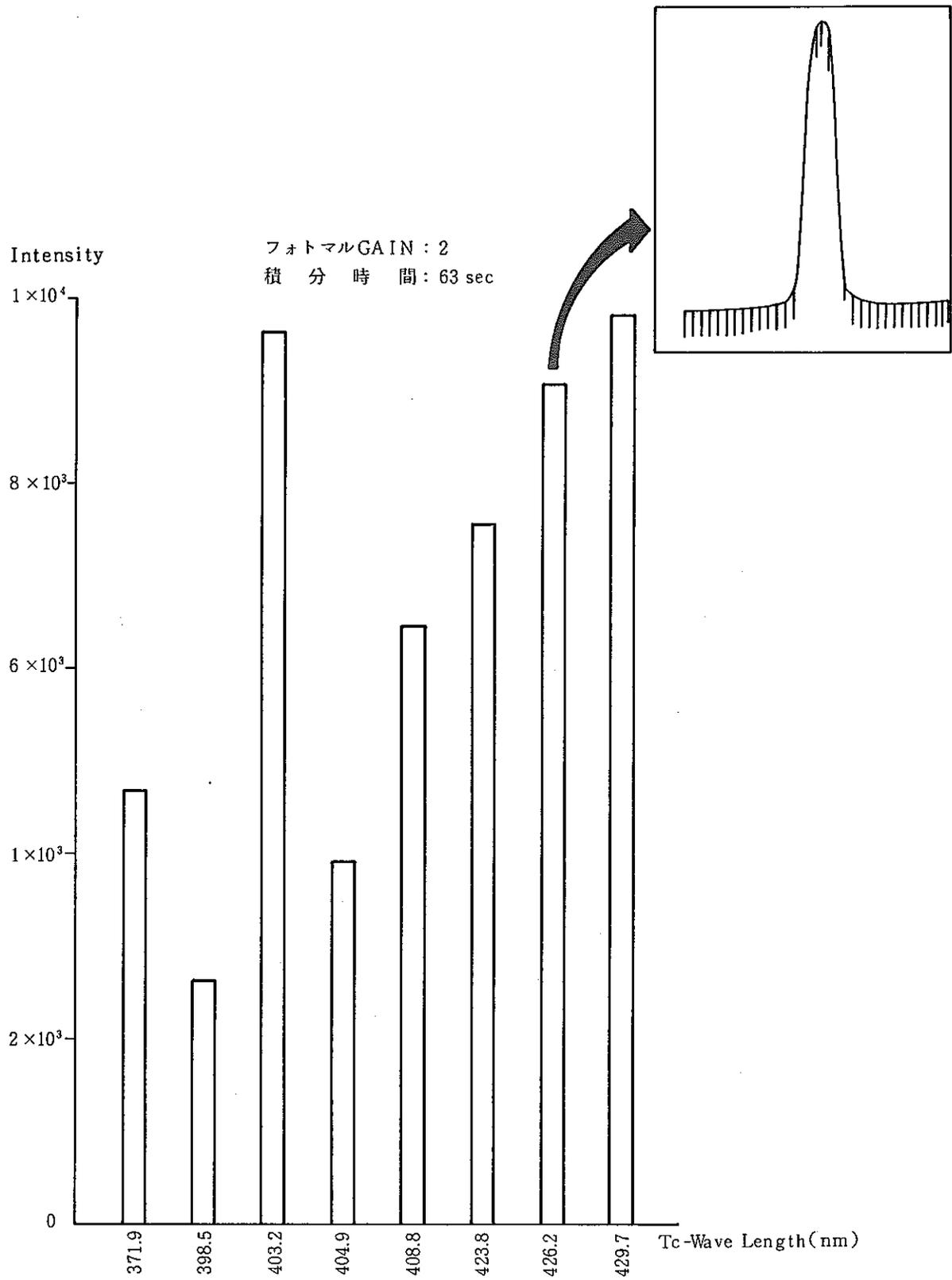
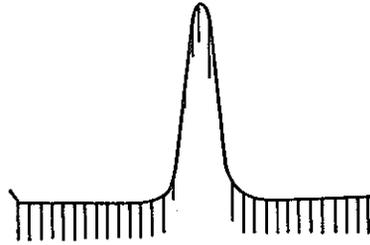


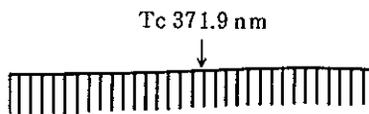
図. 4 Tc 各波長の測光強度

測定溶液 Tc 2mg/ml

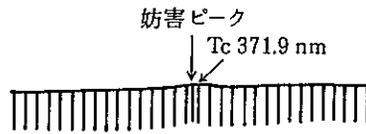
Tc 371.9 nm スペクトル



純水



SW-7  $\frac{1}{10}$  希釈液



SW-7  $\frac{1}{100}$  希釈液

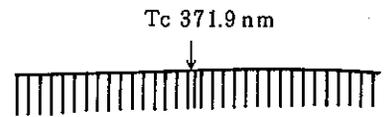
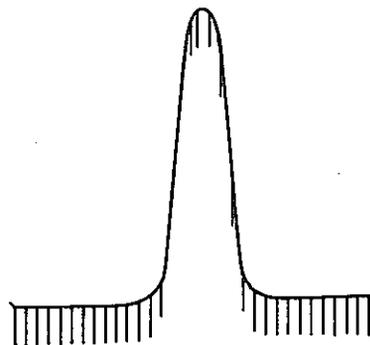


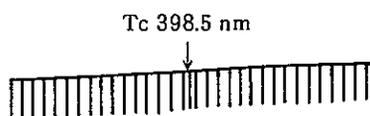
図. 5 Tc 371.9 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 Tc 2mg/ml

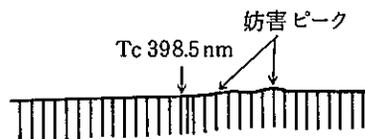
Tc 398.5 nm スペクトル



純水



SW-7  $\frac{1}{10}$  希釈液



SW-7  $\frac{1}{100}$  希釈液

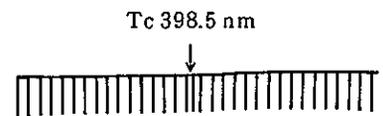


図. 6 Tc 398.7 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 Tc 2mg/ml

Tc 403.2 nm スペクトル

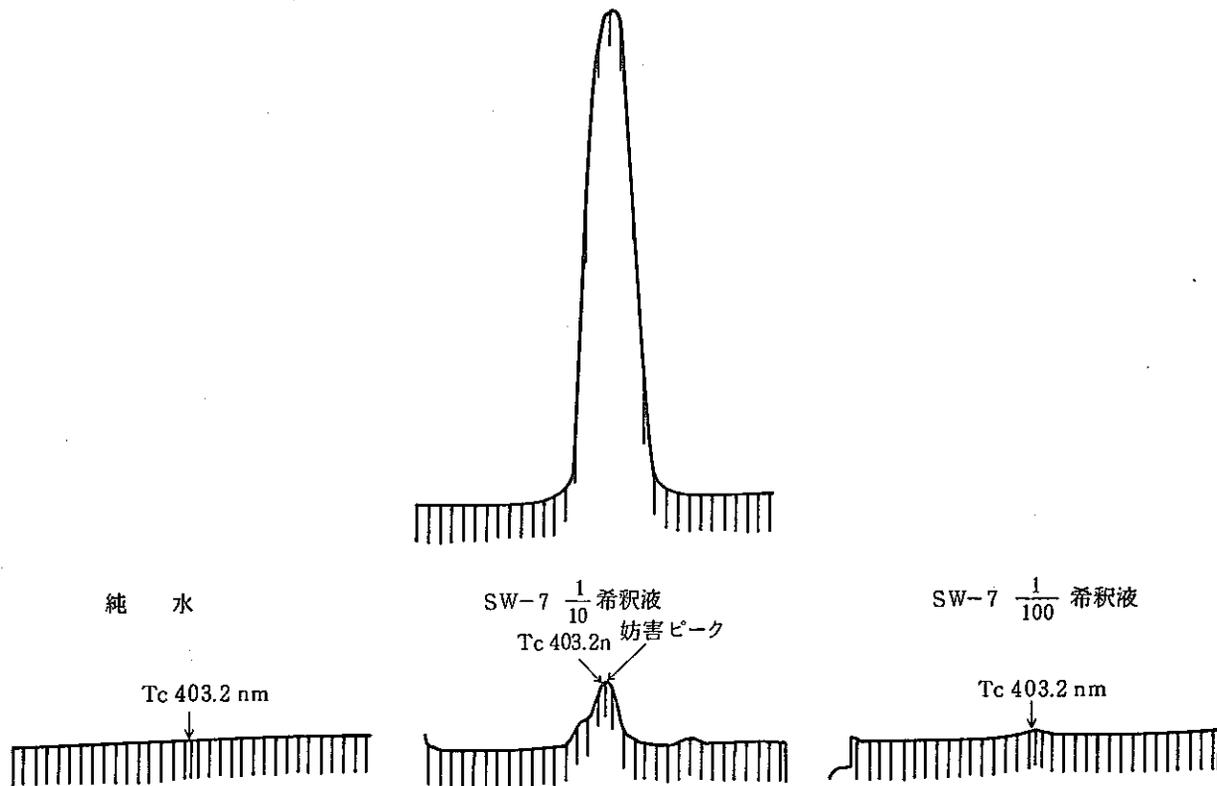


図. 7 Tc 403.2 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 Tc 2mg/ml

Tc 404.9 nm スペクトル

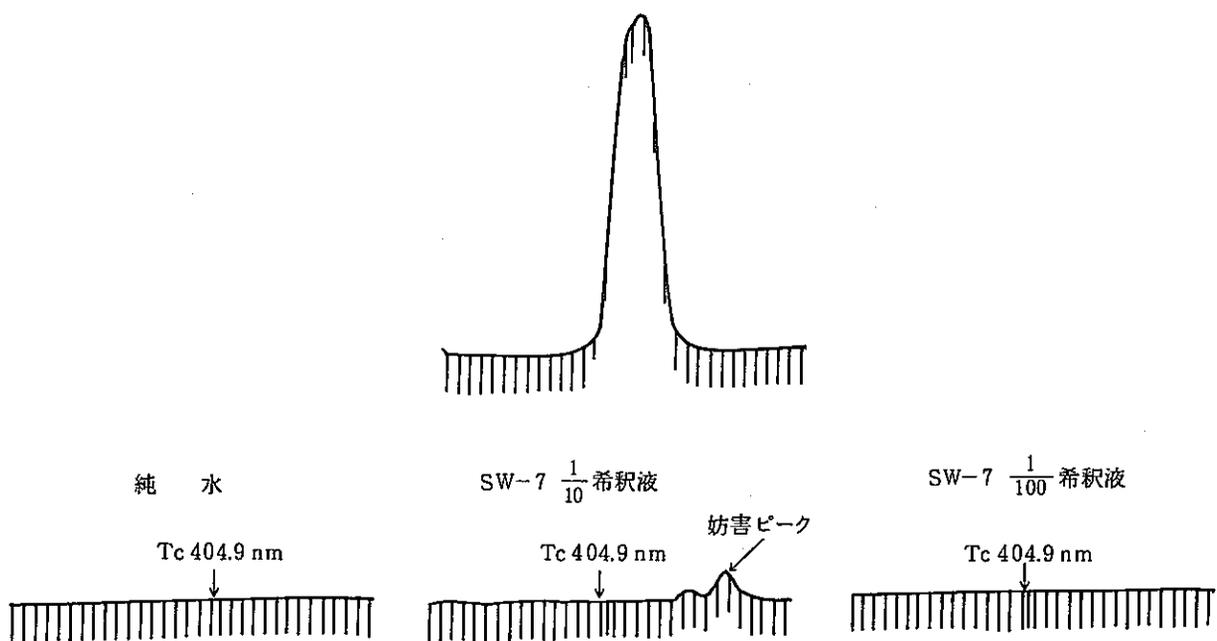


図. 8 Tc 404.9 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

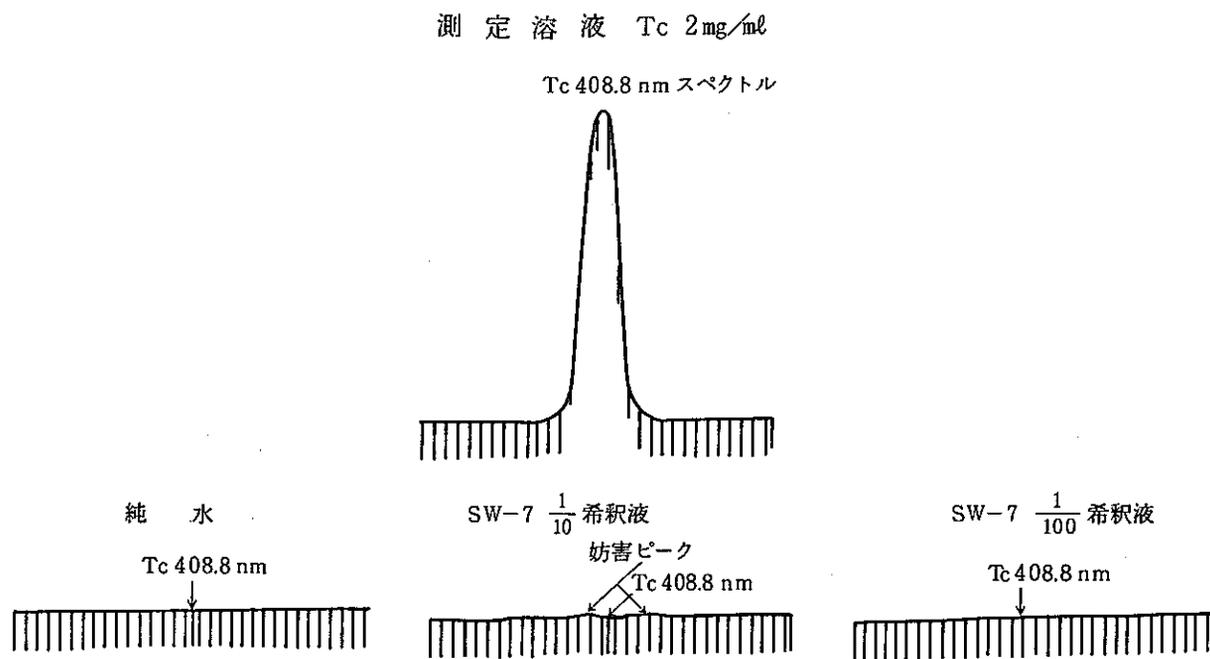


図. 9 Tc 408.8 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

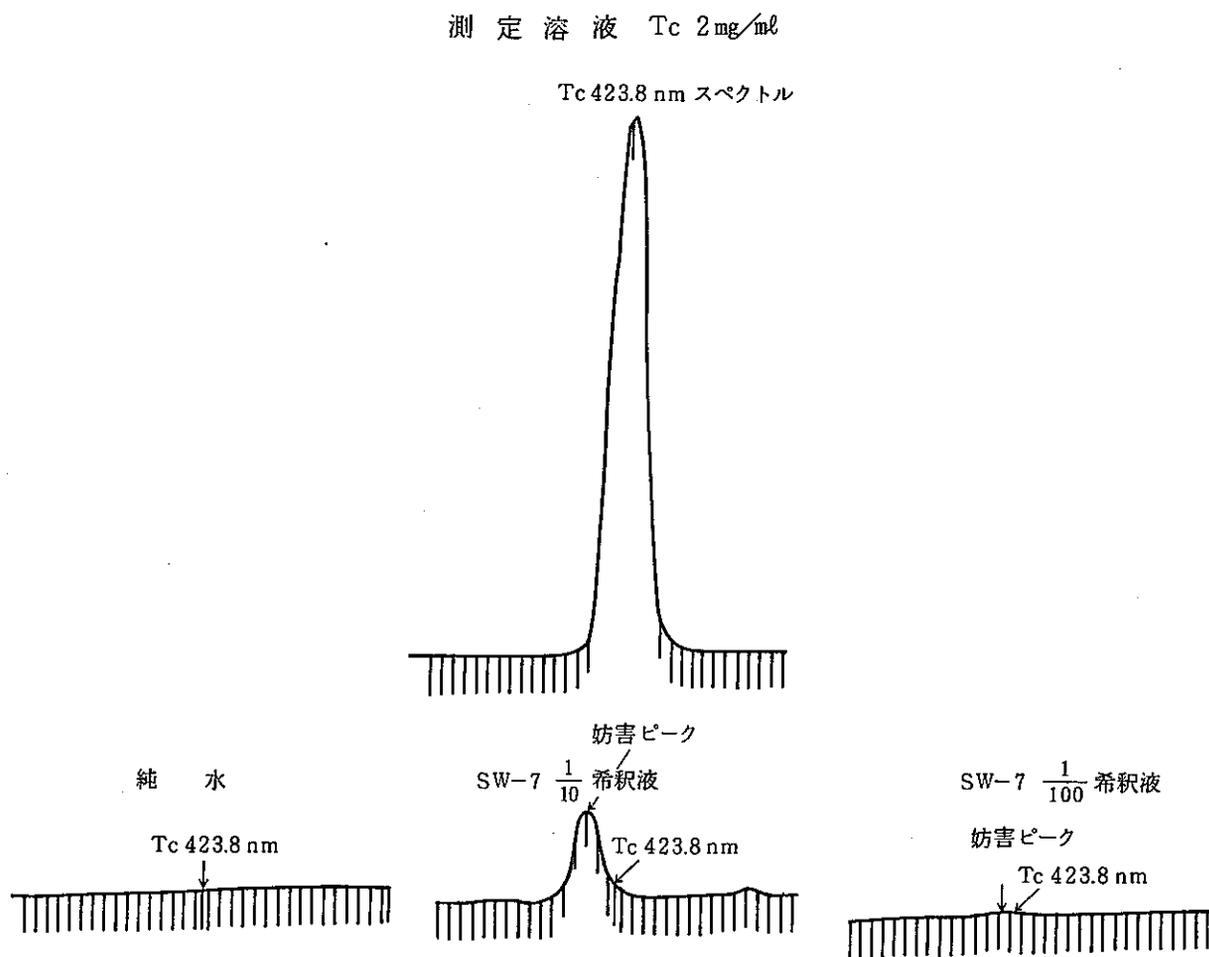


図. 10 Tc 423.8 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 Tc 2mg/ml  
Tc 426.2 nm スペクトル

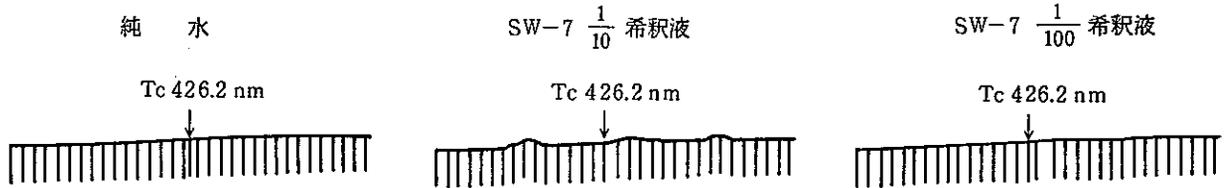
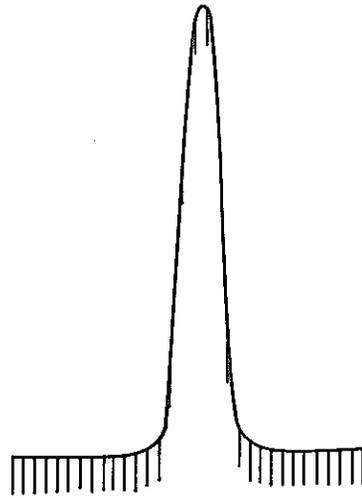


図.11 Tc 426.2 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 Tc 2mg/ml  
Tc 429.7 nm スペクトル

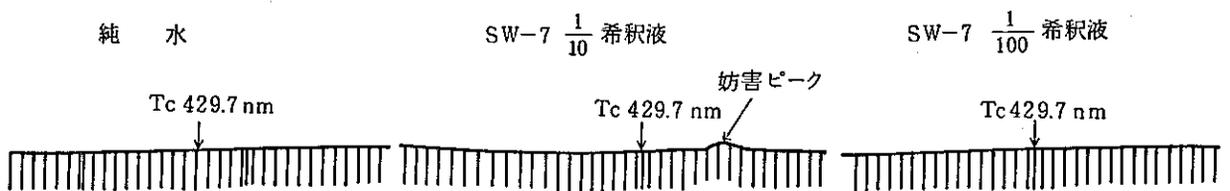
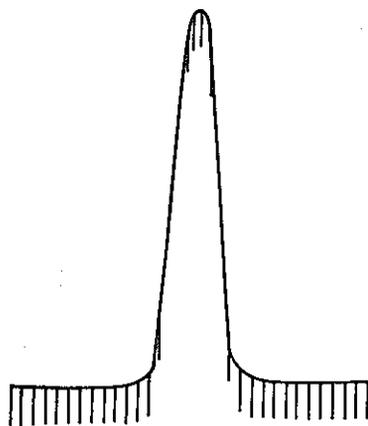


図.12 Tc 429.7 nm に対する共存元素 (SW-7) の影響

測定溶液 U 1mg/ml

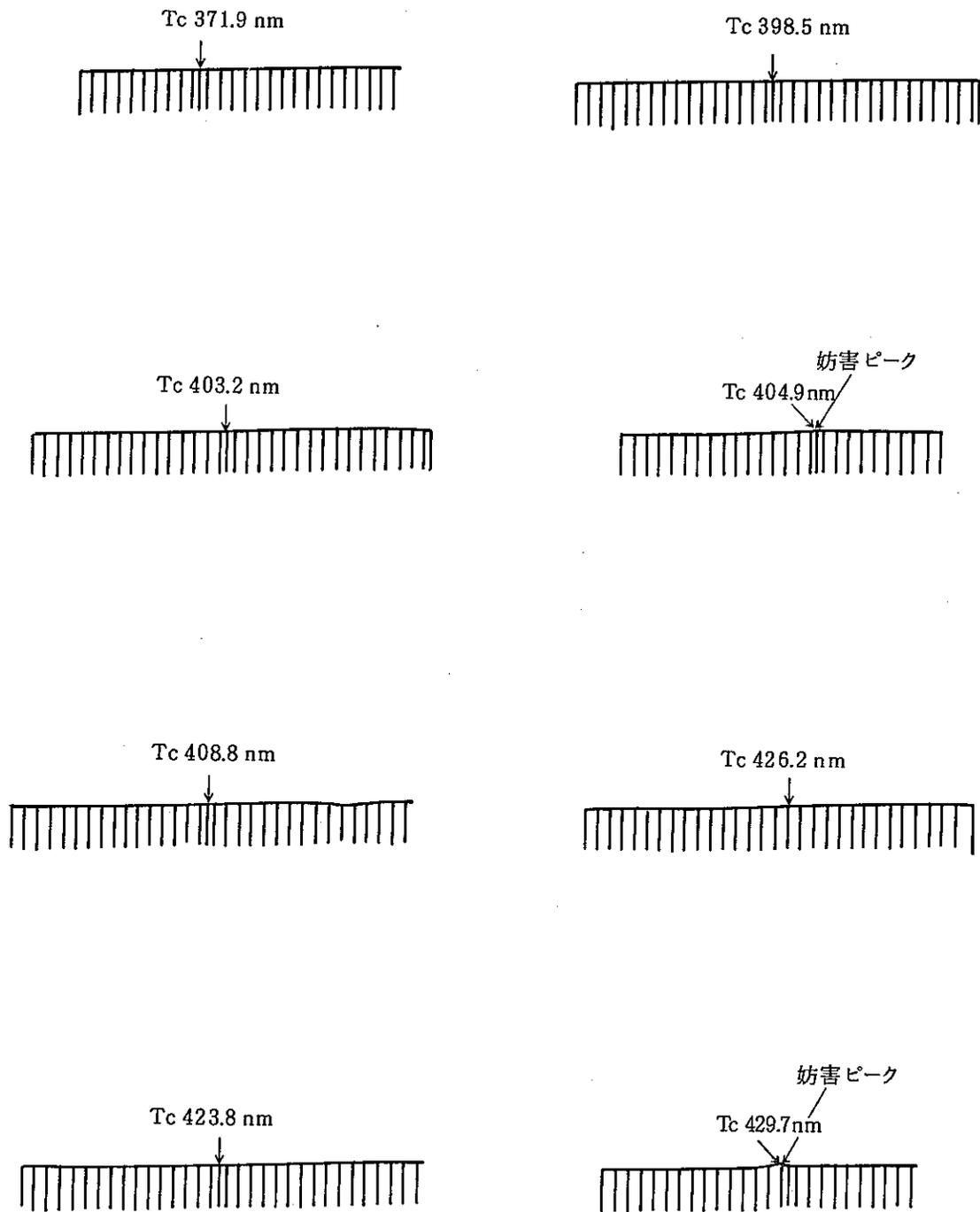


図.13 Tc各波長におけるウランの影響

### 3.3 検量線の直線性

テクネチウム濃度, 0, 10, 50, 100, 250, 500, 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  となるように調製した溶液を用いて, 選定した8本のスペクトル線についてテクネチウムの検量線を作成した。図. 14, 15に示すように0~1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲において, Tc濃度とスペクトル強度との間に直線性のあることを確認した。

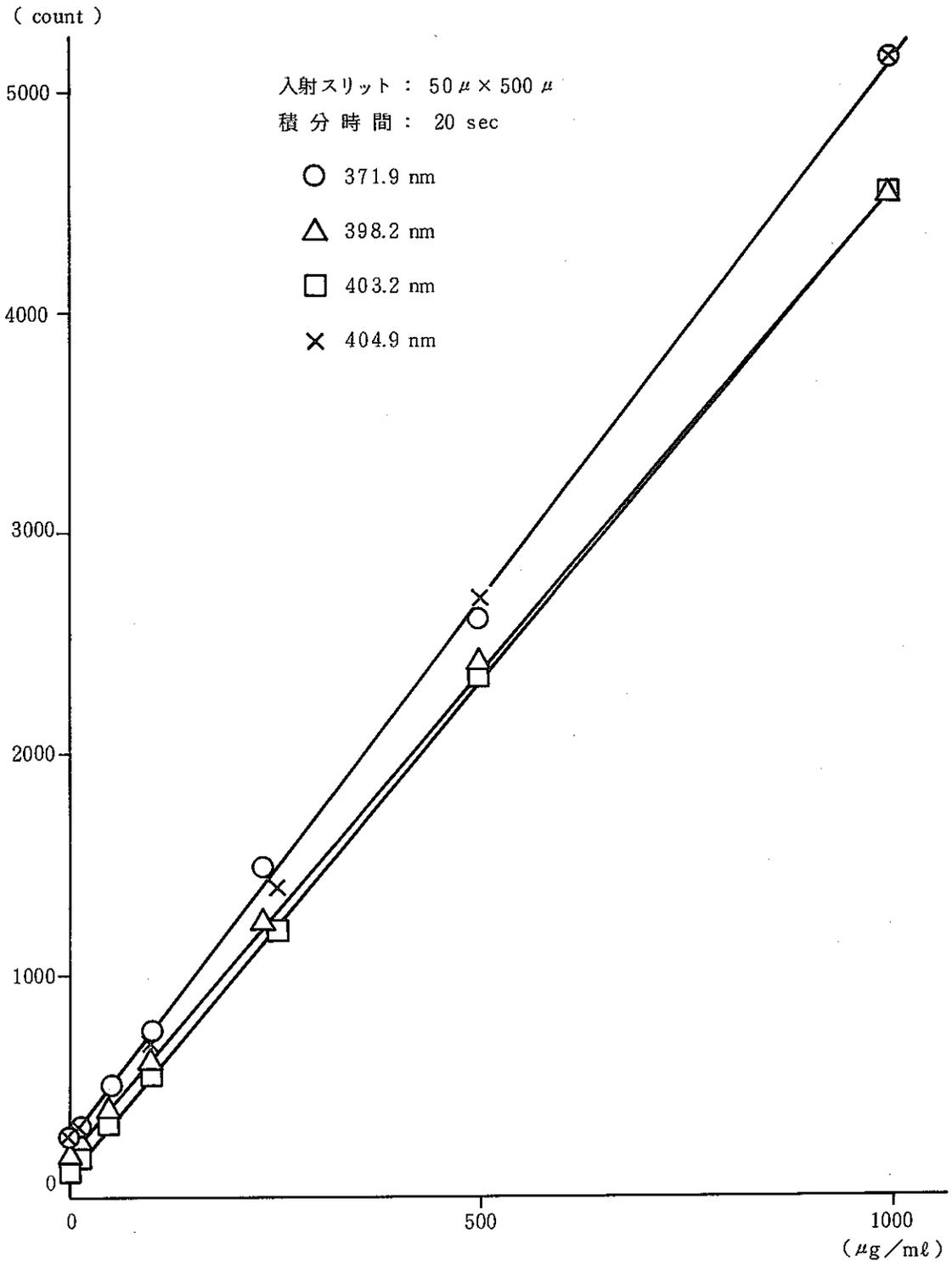


図.14 Tc 検 量 線

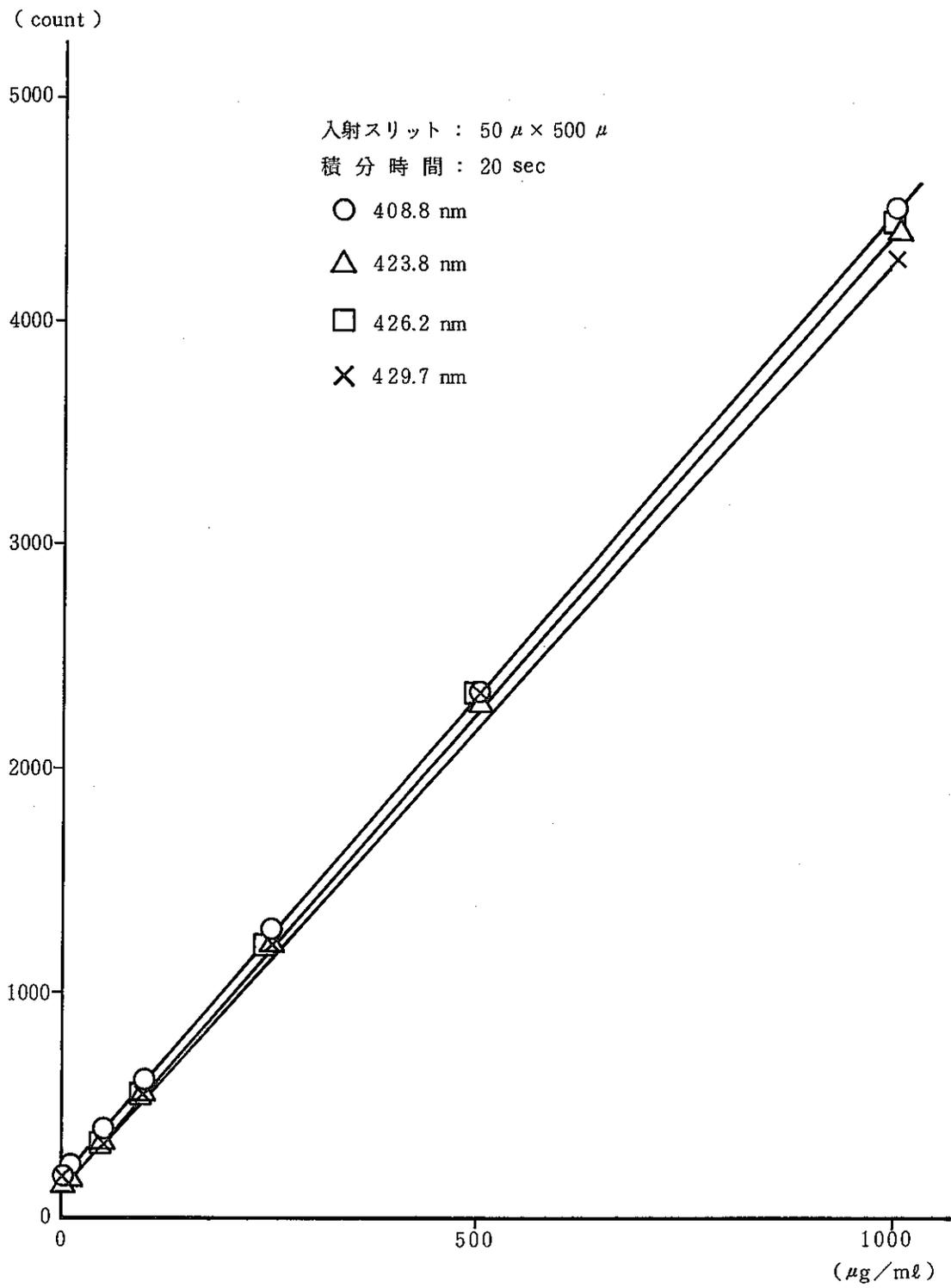


図.15 Tc 検量線

### 3.4 テクネチウム分析波長の比較検討

これまでの検討結果を項目別にまとめたものを表. 3に示す。

強度面, Uによる影響, SW-7 (1/10希釈液)による影響, 検量線の直線性の4つの項目から評価すると408.8 nm, 426.2 nmの2本が他の波長より優れていることがわかる。

したがって, この2本の波長についてさらに詳細な検討を進めてゆくことにした。

表. 3 Tc 分析波長の比較検討

Tc波長(nm)	強度	Uの影響	模擬廃液(SW-7)の影響	検量線の直線性
371.9	○	無	少	良
398.5	△	無	少	良
403.2	◎	無	大	良
404.9	○	少	大	良
408.8	◎	無	少	良
423.8	◎	無	大	良
426.2	◎	無	少	良
429.7	◎	少	少	良

### 3.5 アルカリ融剤, 酸濃度等による影響

不溶性残渣試料の融解は, アルカリ熔融法により行ない, また試験工程より発生する溶液試料は, 高濃度な硝酸酸性となっている。

したがって, アルカリ融剤及び硝酸濃度等による影響についても検討を行なった。

#### (1) アルカリ融剤の影響

炭酸カリウムナトリウム(1+1) 0.4 g, 硝酸カリウム 0.05 g を混合したものの中に Tc 標準溶液を 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  になるように添加し電気炉により熔融したものをを用いた。結果を表. 4に示す。

表. 4 アルカリ融剤による影響

波 長	影 響
408.8 nm	+ 7.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$
426.2 nm	+ 8.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$

この結果、408.8 nmでプラス  $8 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、426.2 nmでプラス  $9 \mu\text{g}/\text{ml}$  の影響を受けることが確認できた。

このプラズマ中にはナトリウムのもと考えられる赤色の呈色が認められており、このナトリウムによってバックグラウンドが高められているものとする。

したがってTc標準にもマトリックスとして同量の融剤を添加することにした。

## (2) 硝酸の影響

硝酸濃度を各1 N、1.5 N、2 N、2.5 N、3 Nとなるように添加し、これにTc標準溶液を  $50 \mu\text{g}/\text{ml}$  となるように調製したものをを用いた。結果を図. 16, 17に示す。

この結果、両波長ともほとんど影響を受けないことから硝酸濃度を3 N以下に調製すればよいことが確認できた。

## (3) 共存元素の影響

SW-7溶液中の共存元素の影響を定量的に確認するためSW-7溶液をそれぞれ1/10、1/100に希釈したものに、Tc標準溶液を  $50 \mu\text{g}/\text{ml}$  になるように添加したものをを用いて検討を行なった。結果を表. 5に示す。

表. 5 模擬廃液(SW-7)による影響

波長 \ 影響	SW-7 1/10	SW-7 1/100
408.8 nm	+ $12.3 \mu\text{g}/\text{ml}$	0 $\mu\text{g}/\text{ml}$
426.2 nm	+ $9.6 \mu\text{g}/\text{ml}$	0 $\mu\text{g}/\text{ml}$

この結果、1/10希釈の場合は約  $10\sim 12 \mu\text{g}/\text{ml}$  プラスの影響を受けるが、1/100希釈では全く影響を受けないことがわかった。

したがって、通常の分析試料の元素濃度はSW-7溶液を1/100以上希釈した程度の濃度であるため影響はないと考える。

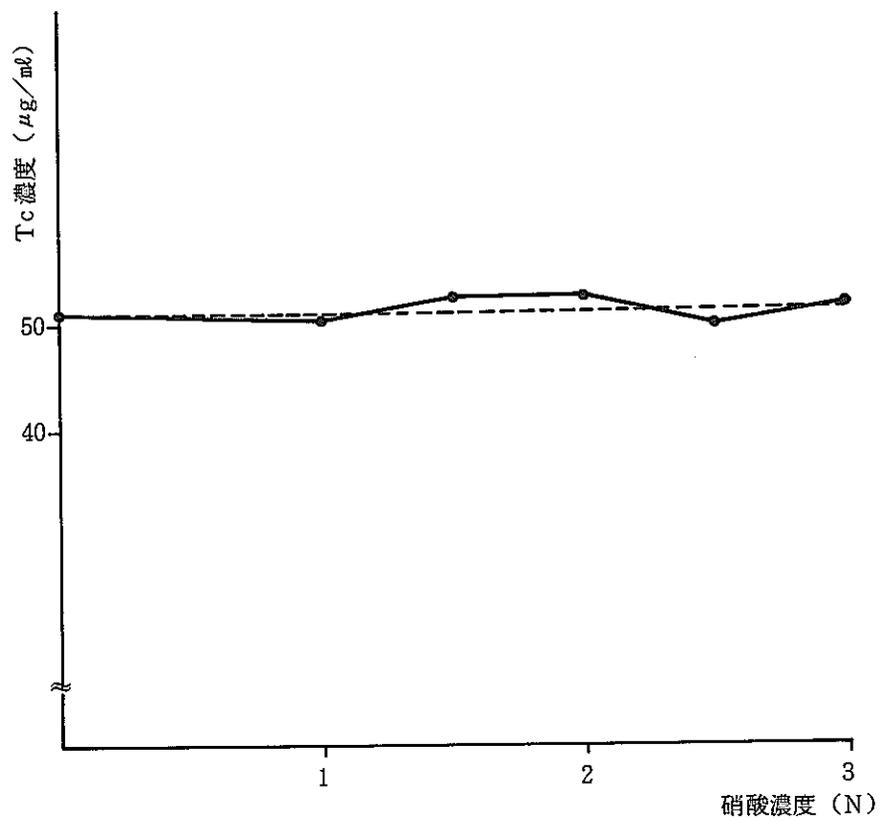


図.16 Tc 408.8 nmにおける硝酸濃度による影響

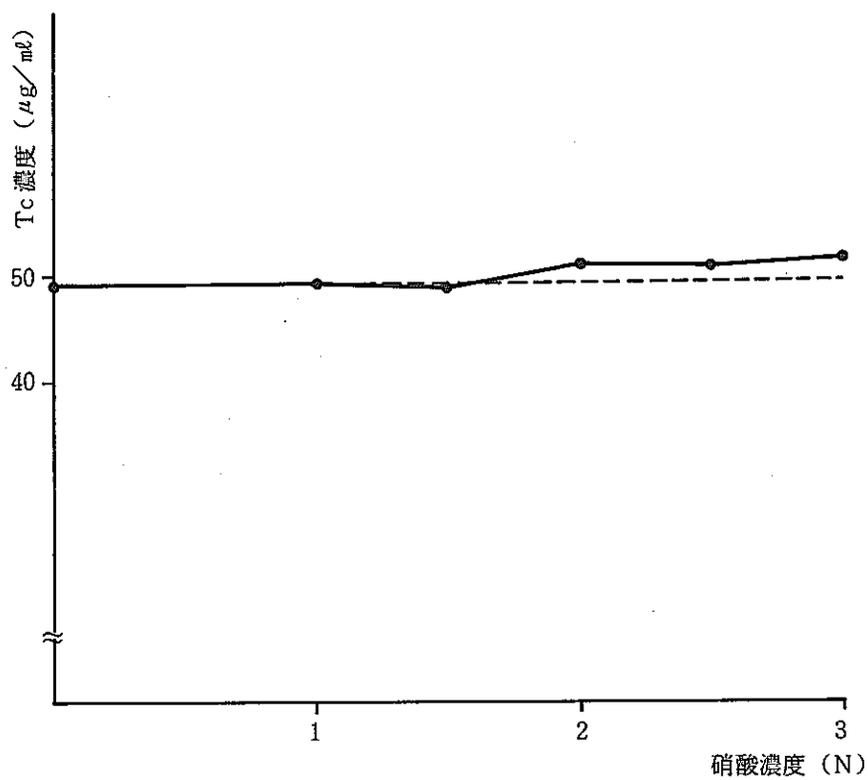


図.17 Tc 426.2 nmにおける硝酸濃度による影響

### 3.6 検出下限，定量下限，繰返精度

検出下限を算出した結果 Tc 408.8 nm については， $1.53 \mu\text{g}/\text{ml}$ ，Tc 426.2 nm については  $0.36 \mu\text{g}/\text{ml}$  となった。

定量下限については，実試料の希釈，酸濃度，アルカリ濃度等の溶液性状の相違を考慮し，検出下限の約10倍である Tc 408.8 nm を  $15 \mu\text{g}/\text{ml}$ ，Tc 426.2 nm を  $4 \mu\text{g}/\text{ml}$  とすることにした。算出法を下記に示す。

繰返精度については，Tc 濃度 100, 50,  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  の標準溶液を各 5 回分析して算出した。その結果を表.6, 表.7 に示す。この結果，本分析法の相対変動係数は，Tc 408.8 nm で約 0.8% ~ 8.7%，Tc 426.2 nm で約 0.4% ~ 1.8% であった。

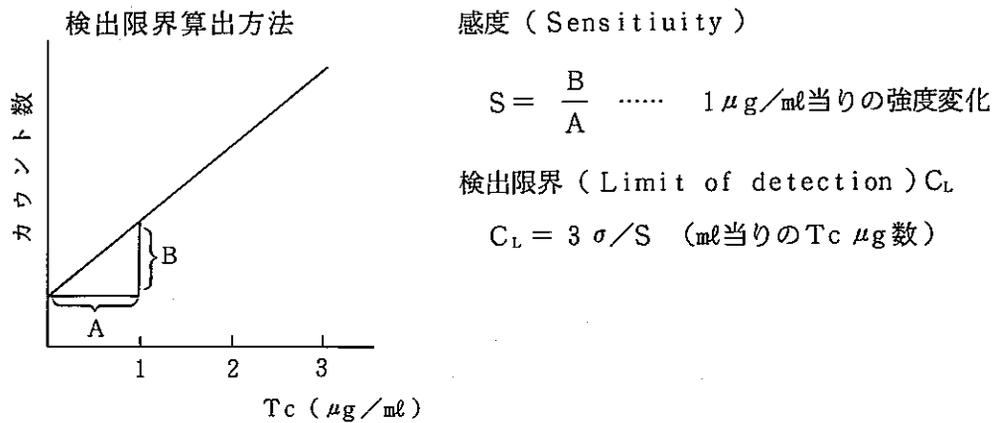


表. 6 Tc 408.8 nm における分析精度

Tc 濃度 分析回数	100 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	50 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	10 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
1	96.6	47.8	7.14
2	96.2	47.5	7.77
3	96.8	48.1	7.49
4	96.0	46.8	7.66
5	97.9	47.9	8.93
$\bar{x}$	96.7	47.6	7.80
$\sigma$	0.74	0.51	0.68
C. V (%)	0.77	1.07	8.67

表. 7 Tc 426.2 nm における分析精度

Tc 濃度 分析回数	100 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	50 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	10 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
1	98.5	47.8	9.27
2	99.1	48.4	9.11
3	99.3	49.2	9.22
4	98.6	49.1	8.89
5	98.6	49.4	8.95
$\bar{x}$	98.8	48.8	9.09
$\sigma$	0.35	0.66	0.17
C. V (%)	0.35	1.35	1.82

## 3.7 テクネチウム分析波長の選定

これまで3, 4項で述べた通り, 408.8 nm 及び 426.2 nm の2本の波長について検討を行ってきたが, ここで最終決定するために両波長の検討結果を項目別にまとめ, 比較した。表. 8 に比較結果を示す。

ほとんどの項目については両波長共に差がないが, 定量下限及び分析精度に関しては, 426.2 nm の方が優れていることが確認できた。

したがって本検討試験における Tc の分析波長としては 426.2 nm を選定することにした。

表. 8 Tc 波長の選定

波長 (nm)	強度	Uの影響 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	SW-7 $\frac{1}{10}$ 希釈液	SW-7 $\frac{1}{100}$ 希釈液	アルカリ 融剤による 影響	硝酸濃度 による影 響	定量下限	分析精度
408.8	良	無	プラス 12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の影響	無	プラス 8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の影響	無	15 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.8%~ 8.7%
426.2	良	無	プラス 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の影響	無	プラス 9 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の影響	無	4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.4%~ 1.8%

## 4. 不溶解性残渣の分析結果及び考察

前記検討結果をもとに「常陽」MK-I 使用済燃料，燃焼度 40100 MWD/T 燃料を用いた高速炉燃料リサイクル試験（第 4 回～第 5 回ホット試験）において得られた不溶解性残渣中の Tc 分析を実施した。その結果と ORIGEN による計算値を表. 9 に示す。

- (1) 「常陽」MK-I 使用済燃料の酸溶解工程において得られた不溶解性残渣中の Tc 含有率は、5.5～8.5 wt%であった。
- (2) 燃焼度  $4 \times 10^4$  MWD/T 程度の燃料ピン 1 本当りの不溶解性残渣中の Tc 含有量は、0.045～0.068 g であった。
- この結果から ORIGEN による計算値は 0.13 g/ピンで、不溶解性残渣中に平均 0.053 g 存在することになるので、溶解した Tc は約 0.08g と推定できる。
- (3) 燃料ピン内で生成される核分裂生成物としての Tc, Ru, Rh などは、三元系以上の合金及び単体元素として存在し、燃料の照射条件すなわち温度及び燃料中の酸素濃度に依存して、これらが高いほど合金成分を作り易くなり不溶解性物質となることが知られている。一方、低いほど単体で存在する確率が高く溶解が容易となる。
- (4) Tc の分析結果と ORIGEN による計算値を比較すると次の通りである。
- ① Tc の予測値は、0.13 g/ピンであり、不溶解性残渣中の Tc は平均 0.053 g である。計算値を基準にとれば Tc の合金が約 41% (0.053/0.13) で Tc 単体としては 59% 存在することになる。
- ② これら存在割合は本燃料の履歴からすれば、燃料中心温度 1700℃，線出力 280 w/cm であるので、合金系としての Tc は 20% 程度と見込まれている。

これに対し、本分析結果は約 2 倍の 41% であった。

表. 9 不溶解性残渣中の Tc 分析結果

試験No.	溶解条件		残渣量 ピン1本(g)	残渣中の Tc 含有量(wt%)	残渣中の Tc 分析値 (g)	Tc-ORIGEN 値 ピン1本当たり(g)	
	酸濃度	温度					
第 4 回 ホット 試験	1	3.5 N	90℃	0.7	7.7	0.054	0.13
	2	3.5 N	80℃	0.8	5.7	0.046	0.13
	3	3.5 N	70℃	0.8	5.6	0.045	0.13
	4	2.5 N	90℃	0.8	8.5	0.068	0.13
第 5 回 ホット試験	3.5 N	90℃	コア部 0.9	5.5	0.051	0.13	
			ブランケット部 0.03				サンプル少量のため分析不可

使用燃料：「常陽」MK-I 燃料，燃焼度 40100 MWD/T

## 5. 高レベル放射性廃液の分析結果及び考察

高レベル放射性廃液中のTc分析については、3.2項及び3.5項で検討した通り、硝酸濃度3Nまではほとんど影響を受けないこと、また高レベル放射性模擬廃液(SW-7)1/100希釈液程度の濃度であれば共存元素からの影響を受けずに分析できることを確認した。

これに基づき、高速炉燃料リサイクル試験工程より発生した高レベル放射性廃液(HAW)の分析を実施した。

分析を行なったHAW-1,2の燃料仕様とTc-ORIGENの計算値を表.10に、また、分析結果を表.11に示す。

- (1) 分析結果から計算すると、HAW-1に含まれるTc量は、0.44g、HAW-2の場合0.074gであった。
- (2) ORIGENの計算値から溶解した燃料中に含まれるTcは、HAW-1で1.96g、HAW-2で0.22gであり、これからTc含有率を算出すると、それぞれ22.4%、33.6%となった。
- (3) 高レベル廃液中に含まれるTcが平均で28%、前述の不溶性残渣中に含まれるTcが41%であることから総計約70%相当のTcが測定されたことになる。
- (4) ORIGENの計算値に対して分析値が70%となった理由については、次のようなことが考えられる。
  - ① Tcは、核分裂性物質のRb-Sr-Y-Zr-Nb-Mo-Tcという崩壊系列で生成される。この内YとZrは、半減期が数秒と短いことから、これらの中性子断面積が必ずしも正しい値を得られていないことも考えられるのでORIGEN計算値が何%の誤差を含むのかは不明である。
  - ② 不溶性残渣をアルカリ溶融した場合、Tcが完全に溶解したかどうかの確認がなされていないことなど不確定要素がある。

表.10 燃料仕様及び Tc-ORIGEN 計算値

試料 No (廃液量)	R U N	燃 料	燃 焼 度 (MWD/W)	冷却日数	Tc 含有量 (g/pin)
HAW-1 (40.2 ℓ)	第 1 回ホット試験	MK-I	4400	430	$1.54 \times 10^{-2}$
	第 2 回 "	"	32000	654	$9.55 \times 10^{-2}$
	第 3 回 "	"	40100	657	$1.3 \times 10^{-1}$
	第 4 回 "	"	"	830	"
	第 5 回 "	"	"	986	"
	第 6 回 "	MK-II	13800	408	$3.05 \times 10^{-2}$
	第 7 回 "	"	"	495	"
HAW-2 (9.5 ℓ)	第 8 回 "	"	31700	395	$7.36 \times 10^{-2}$

表.11 高レベル放射性廃液分析結果及び分析精度

単位  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 

回数 \ 試料名	HAW-1	HAW-2
1	10.7	7.7
2	10.4	7.5
3	11.1	8.1
4	10.7	7.6
5	11.3	7.9
$\bar{x}$	10.8	7.8
$\sigma$	0.36	0.24
C. V (%)	$\pm 3.3$	$\pm 3.0$

※ HAW-1：高速炉燃料リサイクル試験第1回ホット試験～第7回  
ホット試験までの廃液

HAW-2：同 上 第8回ホット試験から発生した廃液

## 6. お わ り に

$^{99}\text{Tc}$  を標準試料として使用し、発光分光分析法による Tc 分析法を確立した。これによって高速炉燃料リサイクル試験工程より発生する不溶性残渣及び高レベル放射性廃液中の Tc 分析への適用を図ることができた。

なお、不溶性残渣の溶解法については、問題はあるがセル内で使用できる試薬に制限があり、アルカリ熔融法によらざるを得ないのが現状である。

今後は、照射条件のORIGENへの入力データを充分吟味すると共に、アルカリ熔融法によるTcの溶解性の確認を行ない、データを蓄積し評価検討して行く予定である。

## 7. 参 考 文 献

- (1) 新実験化学講座8：無機化合物の合成（Ⅲ）（丸善刊），P867
- (2) 日本分析化学会編：分析化学便覧（丸善刊），P337
- (3) 日本アイソトープ協会編：アイソトープ便覧（丸善刊），P175

## 附 録

本成果から不溶性残渣及び高レベル放射性廃液中の Tc 分析法について分析マニュアルとしてまとめた。また参考資料として放射能分析による  $^{99}\text{Tc}$  の定量法を記載した。

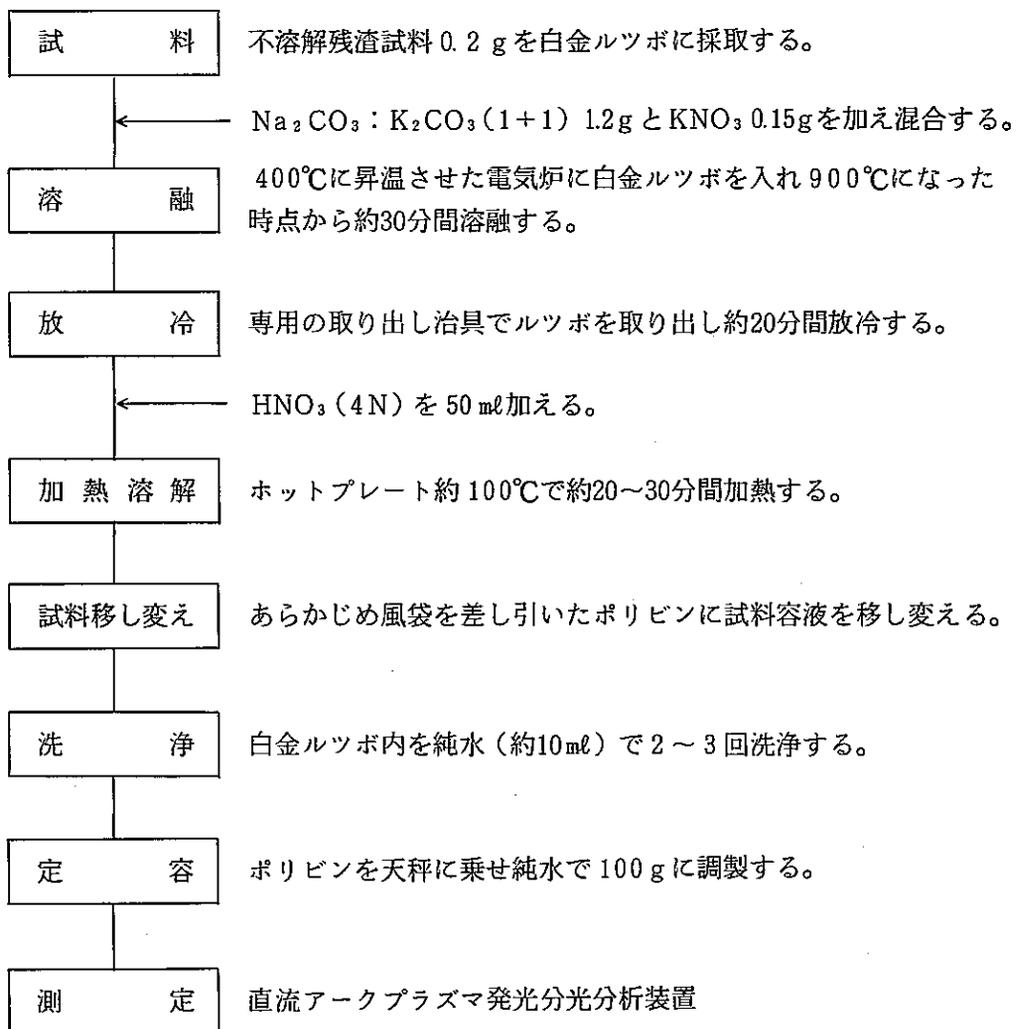
## (1) 不溶性残渣中の Tc の定量

## 操 作 及 び 手 順 (1)

操 作 手 順	備 考
<p>1. 試料採取</p> <p>1) 不溶性残渣試料片 (0.2 g) をビーカーより取り出し、白金ルツボに移し入れる。</p> <p>2) 炭酸カリウムナトリウム 1.2 g と硝酸カリウム 0.15 g の混合粉末を CA-2 セル投入口から搬入し、セル間コンベアーにて CA-5 セルへ移送する。</p> <p>2. 試料溶解</p> <p>1) 炭酸カリウムナトリウム及び硝酸カリウム混合粉末を白金ルツボに移し入れよく混合する。</p> <p>2) 白金ルツボを専用の受け皿に入れ、400°C に加熱してある電気炉に投入し、900°C まで昇温させる。</p> <p>3) 900°C で約30分間溶融後、専用の取り出し治具で白金受け皿ごと取り出す。</p> <p>4) 約20分間放冷後、白金ルツボをガラスビーカー (200 ml) に入れ試薬供給ドシマツトにより硝酸 (4 N) 30ml 加える。</p> <p>5) 白金ルツボ受け皿に硝酸 (4 N) 20ml を加えホットプレート約 100°C で10分間程度加熱する。</p> <p>6) 5) の溶液を4) のビーカーに移し変え、受け皿を純水で適当に洗浄する。</p> <p>7) ガラスビーカーをホットプレートに乗せ、約 100°C で約30分間加熱する。</p> <p>8) 20~30分間放冷後、白金ルツボをピンセットでつかみ純水でくまなく洗浄する。</p> <p>3. 定 容</p> <p>1) ポリ製容器 (100 ml) を天秤に乗せ風袋を差し引いておく。</p> <p>2) 試料溶液を1) の容器に移し入れる。</p> <p>3) ポリ製容器を天秤に乗せ、分注器より純水を入れ、試料溶液重量を 100 g とする。</p>	<p>1) 重量測定は、CA-5 セル内に設置してある天秤により測定する。</p> <p>2) 融剤を入れる容器は抽出瓶を約半分に切ったものを使用する。</p> <p>1) 容器内に融剤が残っていないことを確認する。</p> <p>2) 電気炉使用中は使用中であることを表示する。(WD-14前)</p> <p>3) 取り出しの際は、マニプレーターブーツが不用意に電気炉に近づかないよう十分注意する。</p> <p>7) 時計皿でビーカーをフタしたほうが良い。</p> <p>2) ビーカー内に黒い残渣が見られるがなるべく洗い落すようにする。</p>

操 作 手 順	備 考
<p>4. 測 定</p> <p>1) 試料溶液をアルゴンプラズマ中に噴霧し、励起発光させ、Tc 波長 426.2nm の発光強度を測定する。同時に測定した標準溶液より作成した検量線を用いて Tc の含有量を求める。</p> <p>5. 計 算</p> <p>1) 次の式により Tc の含有率を計算する。</p> $N (\%) = \frac{A_n}{W} \times 100$ <p>N : 含有率                      A<sub>n</sub> : 試料溶液中の Tc 含有量 (g)                      W : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>1) 測定条件</p> <p>入口スリット : 50×500 μm</p> <p>測光時間 : 20 秒×2 回</p>

不溶解性残渣中の Tc 分析フローシート図 (1)

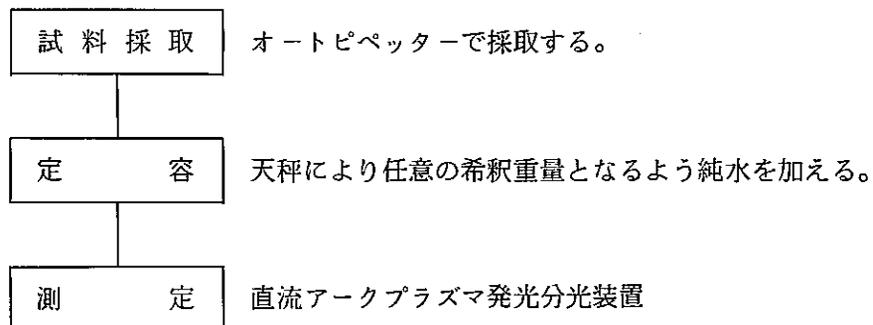


(2) 高レベル放射性廃液中の Tc の定量

操 作 及 び 手 順 (2)

操 作 手 順	備 考
1. 試料調整 1) ビーカーの重量を測定する。 2) 気送子又は、RI カプセルで送られてきた試料溶液をビーカーに採取する。 3) ビーカーを天秤にのせ任意の希釈倍率となるように純水を加える。 2. 測 定 1) 測定方法及び条件は全て不溶解性残渣分析法に準ずる。	2) セル内オートピペッターで採取する。 3) 試料溶液の濃度によって希釈倍率を変える。

分析フローシート図(2)



(3) 放射能測定による核分裂生成物中の  $^{99}\text{Tc}$  の定量

この分析法は  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  をトレーサーとして加える同位体希釈法にて  $^{99}\text{Tc}$  を定量するものである。

分離操作：試料溶液に、既知量 ( $\sim 10^4$  cpm) の  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  トレーサーおよび鉄(III) ( $\sim 5\text{mg}$ ) を加える。少量の過酸化水素水を加えテクネチウムの酸化状態をそろえた後、アンモニア水を加えて鉄を水酸化物として沈殿させる。核分裂生成物中の  $^{95}\text{Zr}-\text{Nb}^{141,143}\text{Ce}-\text{Pr}$  等は共沈し去る。上澄液を、塩化テトラフェニルアルソニウムの  $0.005\text{-M}$  クロロホルム溶液と振り混ぜて、テクネチウムを抽出する。有機相の蒸発残留物を、少量のエチルアルコールを含む水に溶解し、 $\text{HN}_4$  形 Dowex  $50 \times 1$  樹脂柱を通して試薬を除き、分離液を放射能測定に供する。

放射能測定：上述の試料溶液  $1\text{ml}$  をステンレス鋼製皿に採り乾燥する。 $\gamma$ 線放射能を測定し、当初トレーサーとして加えた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  のそれと比較して回収率を求める。つぎに  $\beta$ 線放射能を測定し、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  の  $\gamma$ 線の寄与を補正して  $^{99}\text{Tc}$  の  $\beta$ 線放射能を求める。別に既知量  $^{99}\text{Tc}$  を用いて作った検量線の助けをかりて、 $^{99}\text{Tc}$  量を算出し、さきに求めた回収率で補正をすれば試料中の  $^{99}\text{Tc}$  量が得られる。