

本資料は 年2001. 月. 6日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

FBR燃料溶解オフガス中の¹⁴C分析

1992年3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

る
容
特

示
す
は
内
よ
う

本

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



FBR燃料溶解オフガス中の ^{14}C 分析

長谷文昌* 市毛良明* 菅沼 隆*
岡本文敏* 富樫昭夫*

要 旨

FBR燃料再処理工程中で留意すべき放射性核種に ^{14}C がある。 ^{14}C は軟 β 線核種であるが、半減期が長いこと及び炭素が生体構成元素であることから、再処理施設の安全評価上注目すべき核種である。しかし、FBR燃料再処理工程における ^{14}C については、まだ十分な知見が得られておらず、高レベル放射性物質研究施設(CPF)における ^{14}C 分析法の確立及び ^{14}C の挙動評価が課題となっている。

今回、FBR燃料溶解時にオフガスとして放出される CO_2 形態の ^{14}C を対象として分析法を検討した。分析法は、環境レベルでの微量 ^{14}C 分析法として実績のある炭酸カルシウム沈殿固定-過塩素酸分解-液体シンチレーション計測法をベースとし、CPFにおけるホット分析に実用するために、オフガス中に共存するFP核種からの CO_2 分離捕集法及び非ハロゲン試薬を用いた前処理法並びに分析廃液の低減などを検討した。またここで検討した分析法に基づきFBR燃料溶解時に発生する CO_2 形態の ^{14}C を定量したので報告する。

本検討試験における主要な成果は以下の通りである。

1. 溶解オフガス中の CO_2 捕集において、硝酸銀の洗気ビン及び水の洗気ビンを前段に設置することによりヨウ素等のFP核種を除去し、NaOHの洗気ビンで CO_2 を回収した。さらに、残留する ^{137}Cs 等FP核種については前処理操作を行うことで、これらを ^{14}C 測定に影響がない程度まで除去し、 ^{14}C を精度よく分析することができた。
2. 測定試料調製のための前処理操作において、沈殿固定剤として用いる CaCl_2 を非ハロゲン系の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ に、酸分解剤として用いる HClO_4 を硝酸に変更しても前処理操作が可能であることを明らかにした。
3. 常陽燃料MK-II C型特殊燃料1ピンの溶解時に発生するオフガス中の CO_2 形態の ^{14}C は1.1~1.7MBqであることがわかった。尚、本法における定量値の変動係数は約15%であった。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

目 次

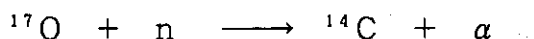
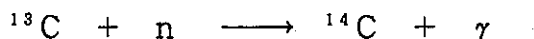
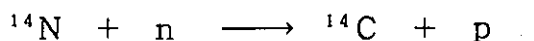
1.	はじめに	1
2.	分析装置及び試薬	4
3.	検討内容	8
3.1	溶解オフガス中のCO ₂ サンプルング条件の検討	8
3.2	基本分析フローの検討	9
3.2.1	CO ₂ 前処理法の検討	9
3.2.2	硝酸による分解効果	12
3.2.3	CO ₂ 吸収剤からのCO ₂ リーク率の確認	13
3.2.4	CO ₂ 吸収剤中のCO ₂ 濃度による計数効率の変動	14
3.3	R I 模擬試験	17
3.3.1	試験操作手順	17
3.3.2	模擬試験結果	17
3.4	分析フローシートの作成	19
3.5	分析試験	20
4.	結果及び考察	22
4.1	¹⁴ C測定におけるF P妨害核種の影響	22
4.2	F B R燃料溶解オフガス中の ¹⁴ Cの分析結果	25
4.3	補足試験	28
5.	結論	30
6.	今後の課題	31
7.	参考文献	32
	添付資料 分析操作マニュアル	33

1. はじめに

^{14}C は半減期が5730年と長く、全 β^- 壊変して ^{14}N を生じる放射性核種である。自然界にも存在し、年代測定用核種として利用されるほか、生化学用、有機化学用のトレーサとしても利用されている。この ^{14}C に関し、環境への蓄積及び食物連鎖を通じての内部被ばくの観点より再処理施設から放出されるインベントリーが最近注目されており、再処理施設の安全審査指針においても長半減期核種として、蓄積評価の必要性が示唆されている。

しかし、再処理プロセスにおける ^{14}C の発生量及びその挙動については、現在のところ十分な知見が得られていない。従って、リサイクル機器試験施設(RETF)等のFBR再処理施設における基礎情報に資するため、CPFにおける ^{14}C 分析法の確立が緊急の課題となっている。

原子炉内の核反応で生成する ^{14}C の生成反応は、以下の通りである。



これらの中でも $^{14}\text{N} + n$ 反応が主要な発生源であり、燃料中に不純物として含まれる窒素が大きく寄与していると考えられている。

また、このように原子炉内の燃料中に生成した ^{14}C は、再処理工程のせん断オフガス及び溶解オフガスとしてオフガス系に移行するが、大部分が $^{14}\text{CO}_2$ 形態で溶解オフガス中に移行すると報告⁽¹⁾されている。

^{14}C の測定方法としては、比例計数管法、プラスチックシンチレーション法、液体シンチレーション法などが報告^{(2) - (10)}されているが、 ^{14}C は β 線のエネルギーが非常に低い(最大エネルギー156KeV)ので正確に測定するためには、最も感度のよい液体シンチレーション計測法が適している。しかし液体シンチレーションカウンタによる測定では ^{137}Cs や ^{106}Ru などの同伴核種があった場合、分析精度が著しく低下する欠点がある。特に再処理工程試料においては、様々な妨害核種が同伴すると考えられるため、炭素のみを分離回収し、シンチレーションカクテルを調整する事が不可欠の技術⁽⁷⁾である。

環境レベルの ^{14}C 分析では、微量の ^{14}C を高感度で定量するため、図1のフローシートに示すように、 NaOH 溶液にトラップした CO_2 に CaCl_2 溶液を加えて CaCO_3 として沈殿分離する。さらに、この沈殿を酸分解フラスコに移し、 HClO_4 で酸分解して、再び CO_2 ガスとして放出させ、発生した CO_2 は CO_2 吸収剤で回収してシンチレータと混合した後、液体シンチレーションカウンターで ^{14}C を定量している。(2)(9)

しかし、この分析法をCPF施設での分析法として適用するためには、以下の問題点があった。

- (1) 再処理溶解オフガス中には、 ^{137}Cs や ^{106}Ru などのFP核種が多量に存在すると考えられるので、サンプリングにおいて、これらのFP核種を除去し、 CO_2 のみを回収することが必要である。
- (2) 前処理操作で使用する沈殿剤の CaCl_2 及び酸分解剤の HClO_4 は腐食性試薬（ハロゲン試薬）として、CPF内での使用が制限されている。
- (3) 環境分析ではサンプリング量を CO_2 吸収剤の比重から算出しているが、この方法では多量の試薬が必要であり、廃液が多量に発生する。

これらの問題点に対し、CPFに適用可能な分析法の検討を行った。またここで検討した分析法を用いて、CPFのFBR燃料溶解試験において回収したオフガス中の CO_2 形態の ^{14}C を定量したので合わせて報告する。

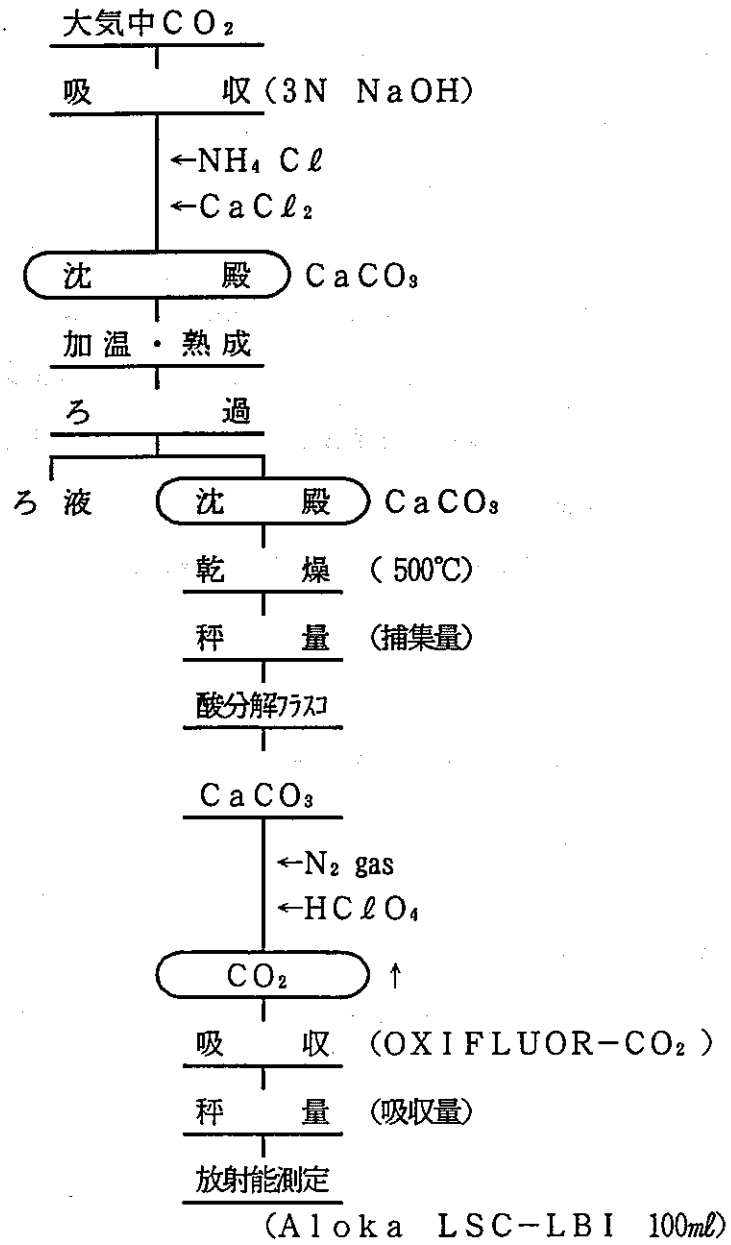


図1 環境中の ^{14}C 分析フローシート

2. 分析装置及び試薬

(1) 液体シンチレーションカウンター

パッカード社製TRI-CARB 5540 型液体シンチレーションカウンター

チャンネル設定 REGION A 4～156チャンネル

外部標準線源 ^{226}Ra

(2) CO_2 サンプリング装置 (オフガス洗浄システム) (写真-1 参照)

FBR燃料溶解時に発生する CO_2 を捕集するため図2に示すような CO_2 サンプリング装置を考案した。この装置は3段の洗気ビンから成り、 1mol/l 硝酸銀- 1N 硝酸溶液を注入した1段目の洗気ビンでヨウ素ガスを除去し、水を注入した2段目の洗気ビンで ^{137}Cs 及び ^{106}Ru 等のFP核種並びに NO_x ガスを除去できるようにした。3段目の洗気ビンには 3N 水酸化ナトリウム溶液を注入し、 CO_2 のみを選択的にサンプリングできるようにした。

(3) 酸分解装置 (写真-2 参照)

本装置は図3に示した様に、流量計、酸分解フラスコ (容量 200ml)及び CO_2 吸収洗気ビン (容量 12ml)から成る装置である。 CO_2 を吸収した水酸化ナトリウム溶液に 5% 硝酸バリウム溶液を加えることで炭素を炭酸バリウムとして化学固定し沈殿物として回収するが、本装置はこの炭酸バリウムを硝酸によって酸分解し、 CO_2 を発生させるための装置である。発生した CO_2 は CO_2 吸収洗気ビンの吸収剤 (カーボソープ) に吸収させた。カーボソープ中での CO_2 の接触面積を大きくするため、洗気ビン内のバブラー先端にはフィルターガラスを設置し、微細な気泡を発生できるようにした。また、この装置は廃棄物低減化の観点より全体を出来る限り小型化した。本分析で1回あたりに発生する廃液量は約 150ml である。

(4) 水酸化ナトリウム溶液 3N

(5) 硝酸バリウム溶液 5%

(6) 炭酸バリウム

(7) 硝酸 (1+9)

(8) エアポンプ

(9) ろ過器, ろ紙 ($0.45\mu\text{m}$)

(10) CO₂吸収剤

カーボソープ（アミン系試薬）：パッカーード社製

(11) シンチレータ

パーマフローV：パッカーード社製

(12) バイアルビン

低カリウムガラス（20ml）：パッカーード社製

(13) ¹⁴C標準溶液

Na₂¹⁴CO₃ 溶液（461.5KBq/ml）：アマシャムジャパン製



写真-1 CO₂サンプリング装置（オフガス洗浄システム）

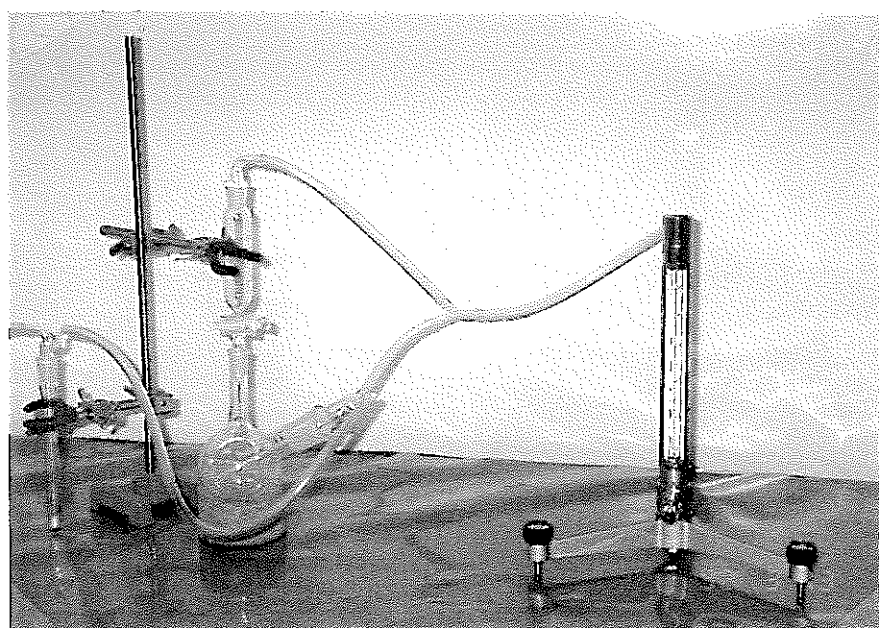


写真-2 酸分解装置

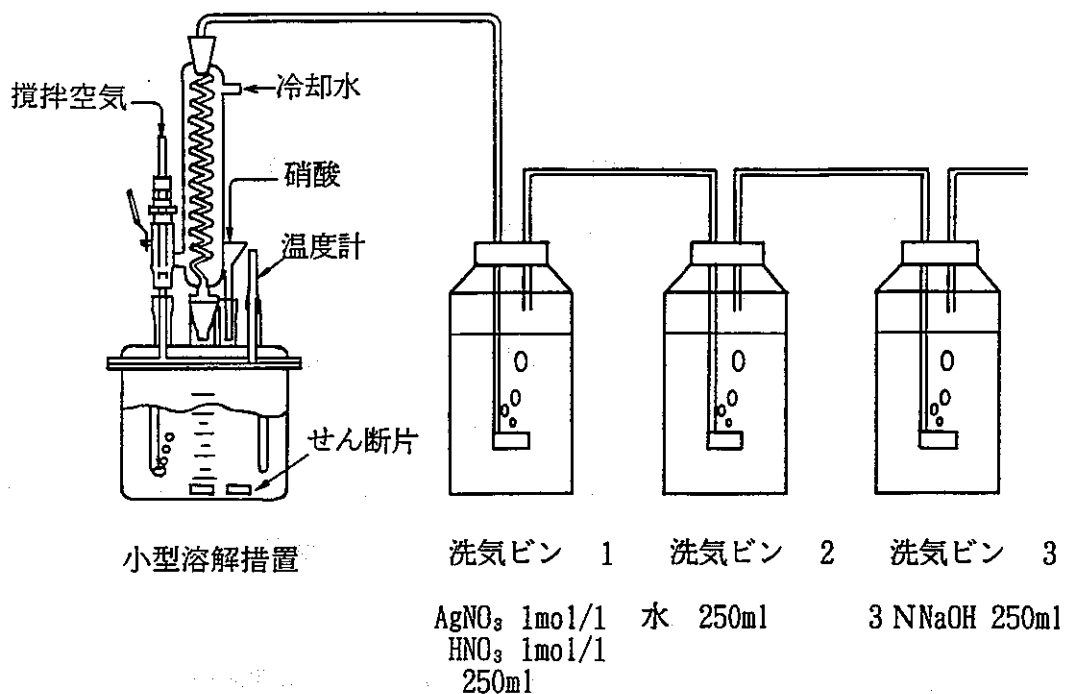


図2 燃料溶解装置及びCO₂サンプリング装置の概略図

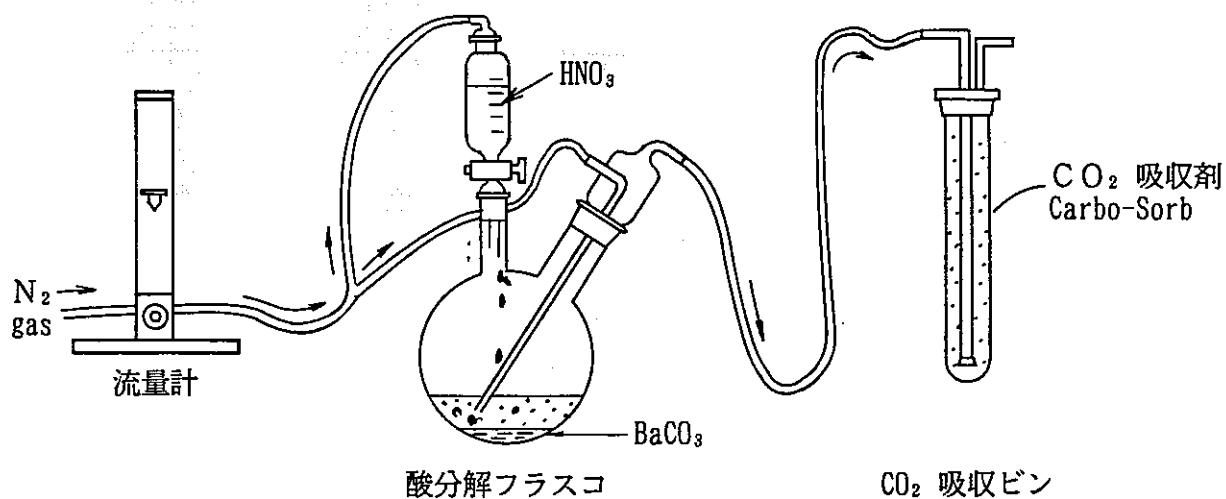


図3 酸分解装置の概略図

3. 検討内容

3.1 溶解オフガス中のCO₂ サンプリング条件の検討

¹⁴Cの定量において、ヨウ素等のFP核種が同伴した場合、分析精度が著しく低下することは前述の通りである。従って、燃料ピンを溶解する時に発生するオフガスからFP核種を除去し、かつCO₂のみをサンプリングすることが必要である。そのため今回、図2に示すようなCO₂ サンプリング装置を考案したが、この装置によるCO₂ 回収率の確認を行なった。模擬試験は、図4に示すように1段目に硝酸銀-硝酸溶液を注入した洗気ビン、2段目に水を注入した洗気ビン、3段目には水酸化ナトリウム溶液を注入した洗気ビンを設置した。この装置内に大気を流すことで3段目の洗気ビンにCO₂ が吸収されていることを調べた。回収率は3段目洗気ビンの水酸化ナトリウム溶液に硝酸バリウムを加え炭酸バリウムとして沈殿回収した量を、大気中のCO₂ 存在率0.036%から求めた理論値と比較したものである。その結果、表1に示すように大気流量200ml/min程度の流量では、ほとんどのCO₂ が3段目の洗気ビンに回収されていることがわかった。なお、実液試験においては燃料溶解時に発生するNO_x ガスの影響で2段目の水の洗気ビンは酸性溶液になることが予想され、2段目の水の洗気ビンでトラップされるCO₂ はほとんどないと考えられる。

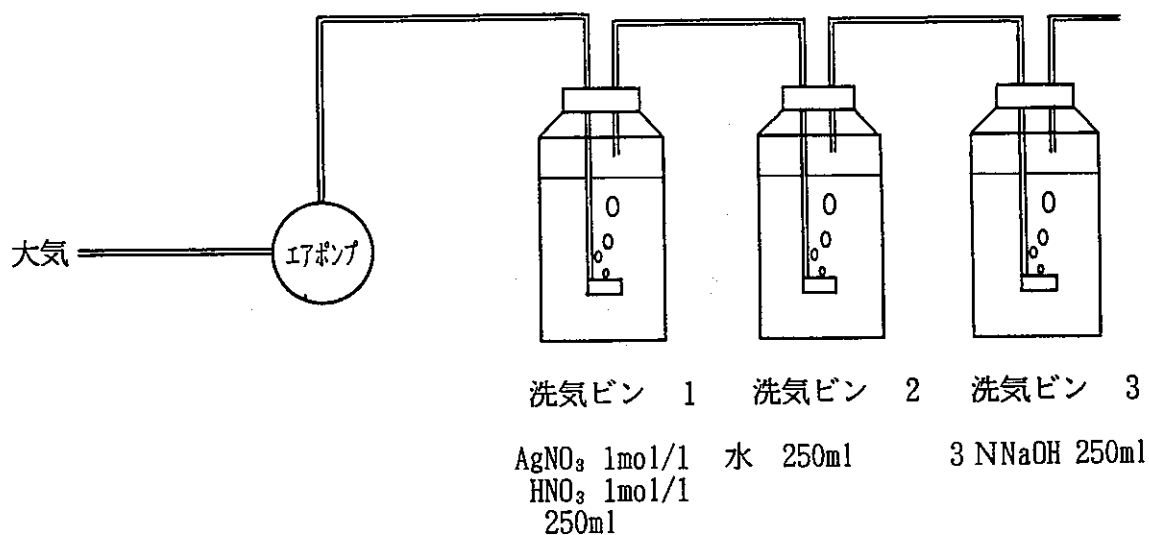


図4 CO₂ サンプリング装置 (模擬試験用)

表1 大気中のCO₂ 回収率（模擬試験）

No	エア流量 (ml/min)	時間(h)	BaCO ₃ 固定量(g)	理論値(g) *1	回収率
1	200	4	0.148	0.154	96%
2	200	4	0.155	0.154	100%

*1 大気中のCO₂ 存在率を 0.036%として算出した値

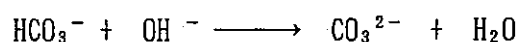
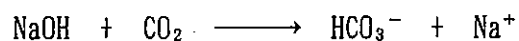
3.2 基本分析フローの検討

3.2.1 CO₂ 前処理法の検討

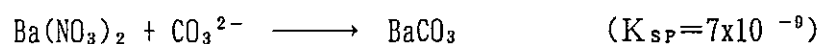
¹⁴Cの分析に関し、環境レベルでの¹⁴C分析技術（PNC TN8520 89-004 標準分析作業法）が確立されているが、前述の通りCO₂の前処理操作に腐食性試薬（ハロゲン）を用いているため、CPFでの分析には適用が困難である。従って腐食性試薬を用いない分析操作を検討した。

- (1) 水酸化ナトリウム溶液中にトラップされたCO₂は以下に示す化学反応により炭酸イオンとして溶液中に存在するが、これを回収するための沈殿固定剤として環境分析では塩化カルシウムが用いられている。この代替試薬として硝酸バリウムが考えられる。不溶性塩として生成する炭酸バリウムの溶解度積は以下の通りであり沈殿回収操作は可能であった。よって本実験においては硝酸バリウムを用いることとした。

CO₂ とNaOHとの化学反応



炭酸バリウム及び炭酸カルシウムの溶解度積

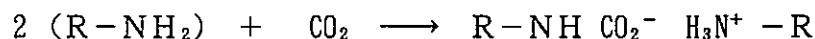


(2) 炭酸バリウムとして沈殿分離した炭素を、再び酸分解操作によってCO₂ ガスとして溶液中から追い出す操作が必要であるが、前述の環境分析法では過塩素酸が用いられている。この代替試薬として硝酸、硫酸、リン酸が考えられるが、硫酸は腐食性を有すること、リン酸は放出管理で制限されることより、硝酸を選定した。しかし硝酸を用いた場合以下の問題があった。

- ① 硝酸のミストが CO₂吸収用洗気ビン（カーボソープ）に混入すると、硝酸がCO₂ 吸収剤の主成分であるアミン系試薬と反応をおこして白煙を生じ、CO₂ の吸収効率に支障をきたす恐れがある。

注) アミン系試薬と CO₂との反応を以下に示したが、この反応に硝酸のミストが混入するとアミン系試薬と CO₂との反応を阻害することが考えられる。

アミン系試薬と CO₂との反応



アミン系試薬と硝酸との反応



また、これらの反応で生成すると考えられるアミン硝酸塩及びニトロ化合物は発火性を有する化合物である。

- ② 酸分解反応で生成する硝酸バリウムの溶解度が小さいため酸分解反応中に硝酸バリウムの沈殿が生成し、酸分解反応が妨げられる。

上記問題に対し、以下の対策を行なった。

- ① キャリアガスの酸分解フラスコ内での線速度を小さくすること及び硝酸の滴下速度を調節し、酸分解反応を緩和させることで硝酸ミストの CO₂吸収用洗気ビンへの混入を低減させた。本分析装置においては、キャリアガスの流量を50ml/min以下にすれば、アミン系試薬と硝酸との反応による白煙は生じないことがわかった。

注) アミン系試薬と濃硝酸との混合は爆発を起こす危険性があるが、本試験において用いる硝酸は1N程度の低濃度であり、かつ飛散するミストを制限したことで爆発の危険性はないと考える。

- ② 硝酸バリウムの生成に与える酸濃度の影響を試験的に求め、硝酸バリウムの沈殿が生じない条件で酸分解することとした。本試験では、酸分解フラスコに硝酸バリウムを分取したのち、十分な量の蒸留水(0.3g/l以上)を加えれば沈殿は生じないことがわかった。(図5参照)

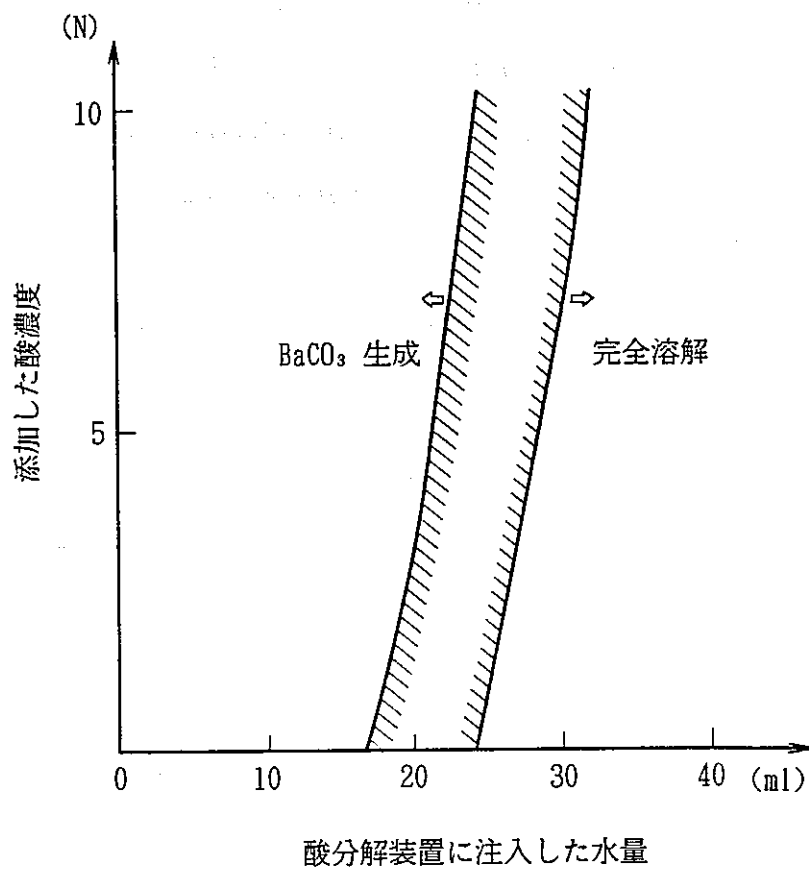


図5 硝酸バリウムの生成条件 (BaCO₃ 1gに対し硝酸10mlを添加)

3.2.2 硝酸による分解効果

硝酸を用いた炭酸バリウムの酸分解で発生するCO₂ 量を確認するため、図3に示すような装置を用いて試験を行った。酸分解フラスコに既知量の炭酸バリウムを秤取り、水を加えた後、これに硝酸を添加して分解し、CO₂ を発生させた。発生したCO₂ は水酸化ナトリウム溶液でトラップし、これに硝酸バリウムを加え、再び炭酸バリウムとして沈殿回収した。この沈殿回収量から回収率を求めた結果を表2に示したが、回収率は約80%でありしかもこの値は分解酸に過塩素酸を用いた場合と同等値で、再現性も優れていることから硝酸を用いても過塩素酸と同等の効果を得られることがわかった。

なお、この回収率が低値となる原因は、以下のことが考えられる。

- (1) 酸分解フラスコ内での滞留及びガラス壁面への付着による損失
- (2) 炭酸バリウム沈殿の熟成不足によるろ過回収時の流出による損失

表2 BaCO₃ の酸分解によるCO₂ 発生量の確認

No	酸	酸分解前の BaCO ₃ 量(g)	回収した BaCO ₃ 量(g)	回収率
1	HNO ₃	1.0011	0.7229	72%
2	HNO ₃	1.0021	0.7739	77%
3	HNO ₃	1.0008	0.8151	82%
4	HNO ₃	1.0003	0.7573	76%
5	HNO ₃	2.0003	1.6208	81%
6	H ₃ PO ₄	1.0016	0.8241	82%
7	HClO ₄	0.9992	0.8137	81%

3.2.3 CO₂ 吸収剤からのCO₂ リーク率の確認

CO₂ 吸収剤（カーボソープ）によるCO₂ 回収率を調べるため、図6に示すような装置を組み立て、1段目にカーボソープを入れた洗気ビン、2段目にNaOH溶液を入れた洗気ビンを設置し、カーボソープからリークするCO₂ をNaOH溶液でトラップした。カーボソープからリークした量はNaOHの洗気ビンで回収したCO₂ を炭酸バリウムとして沈殿させて回収した後、これを秤量して求めた。その実験結果を表3に示したが、2段目のNaOHの洗気ビンからはCO₂ がほとんど検出されなかった。このことで、カーボソープの洗気ビンを通すことでキャリアガス中に含まれるCO₂は、約99%が回収されていることがわかった。

表3 カーボソープからのCO₂ リーク率

No	酸	酸分解前のBaCO ₃ 量	カーボソープ量	N ₂ ガス流量	NaOHで回収したBaCO ₃	カーボソープからのリーク率*
1	HNO ₃	1.0022g	60ml	45ml/min	0.0235g	0.4 %
2	H ₃ PO ₄	1.0012g	60ml	45ml/min	0.0305g	1.1 %

* NaOH溶液中に既存しているCO₂ 量を補正して算出した。(BaCO₃ として0.0196g)

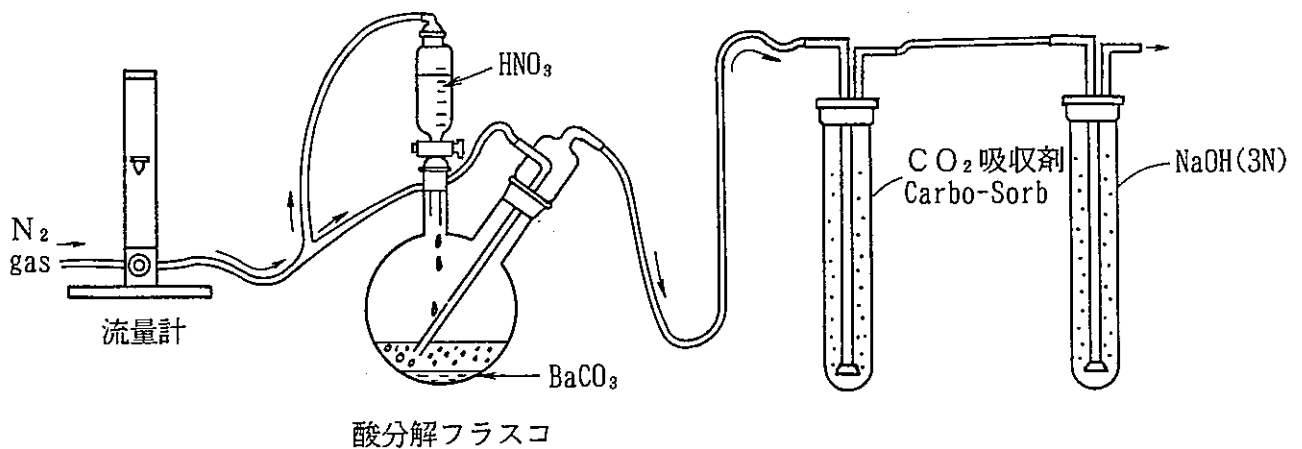


図6 CO₂ 吸収剤からのリーク量確認試験装置

3.2.4 CO₂ 吸収剤中のCO₂ 濃度による計数効率の変動

液体シンチレーション計測法では、蛍光体から発せられる光は試料やその溶解剤によって弱められ、消光（クエンチング）する欠点がある。従ってクエンチングによる計数誤差を補正する必要があるが、その手段としては外部標準法、内部標準法*¹がある。本実験では操作上の簡易性より外部標準法を選定した。この方法は外部に γ 線源をおいてシンチレータとのコンプトン効果を利用してクエンチングを補正するものである。 γ 線との相互作用で生じたコンプトン電子によってシンチレータは発光するが、その発光光子数及びパルス波高は試料のクエンチングに依存するため、コンプトン電子の計数値からクエンチングの度合いを調べることができる。液体シンチレーションカウンターを用いて¹⁴Cを測定する場合、シンチレーションカクテル中に含まれるCO₂ 含量が増加すれば計数効率が増加する傾向があり、環境モニタリング用の分析ではカーボソープのCO₂ 吸収能力の8割程度（カーボソープ60mlに対し8～9 g CO₂）までCO₂ を吸収させて計数効率を高めている。しかしC P F内分析では酸分解時における硝酸バリウムの生成防止及び廃棄物低減化の観点よりカーボソープ11mlに対し0.05～0.2g CO₂ 程度を吸収させることとした。図7に計数効率と外部標準線源比（S I E）の関係を示したがS I Eが400以下になると計数効率が激減していることがわかる。本実験条件でのS I Eは230～280付近であり、この範囲での計数効率を再確認し、計数効率曲線（図8）を作成した。作成にあたっては、効率トレーサー法*²によってあらかじめ標準試料中の¹⁴Cの放射能を測定しておき、シンチレーションカクテル中のCO₂ 含有量を変化させた標準試料を用いて計数効率曲線を作成し計数効率を求めた。その結果、本実験条件での計数効率は約80%であった。

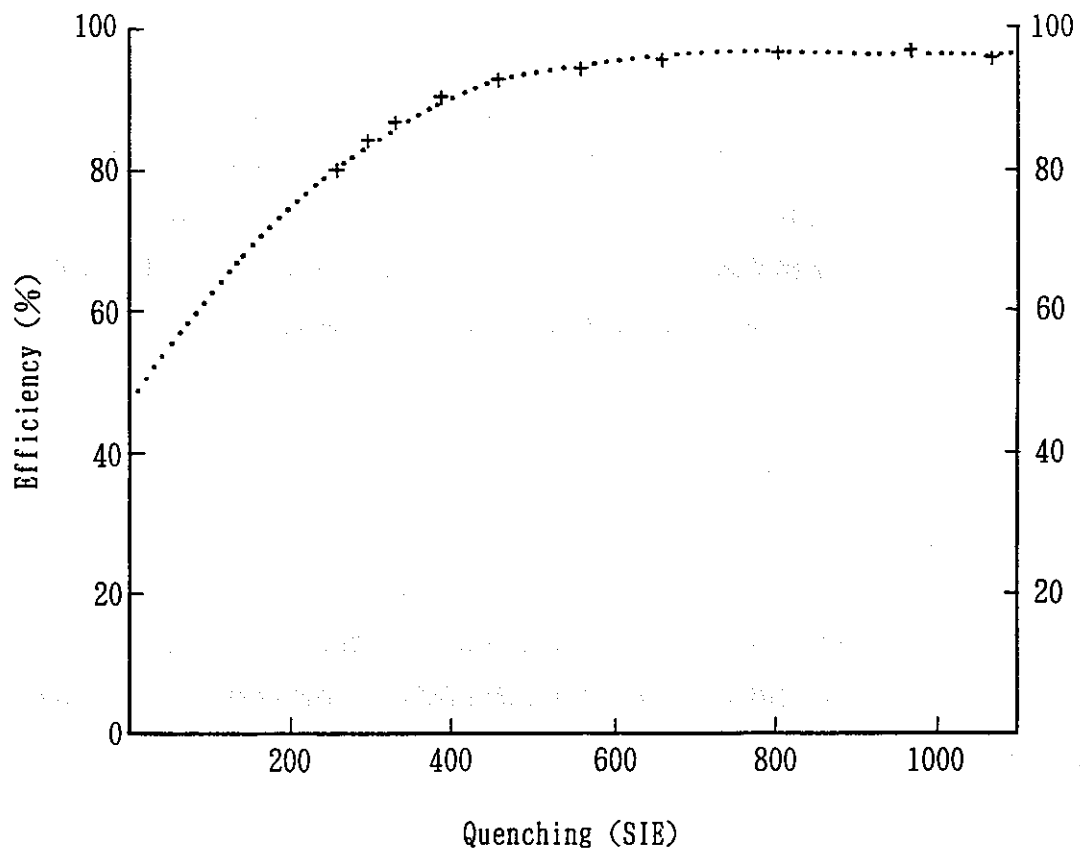


図7 計数効率曲線 (その1)

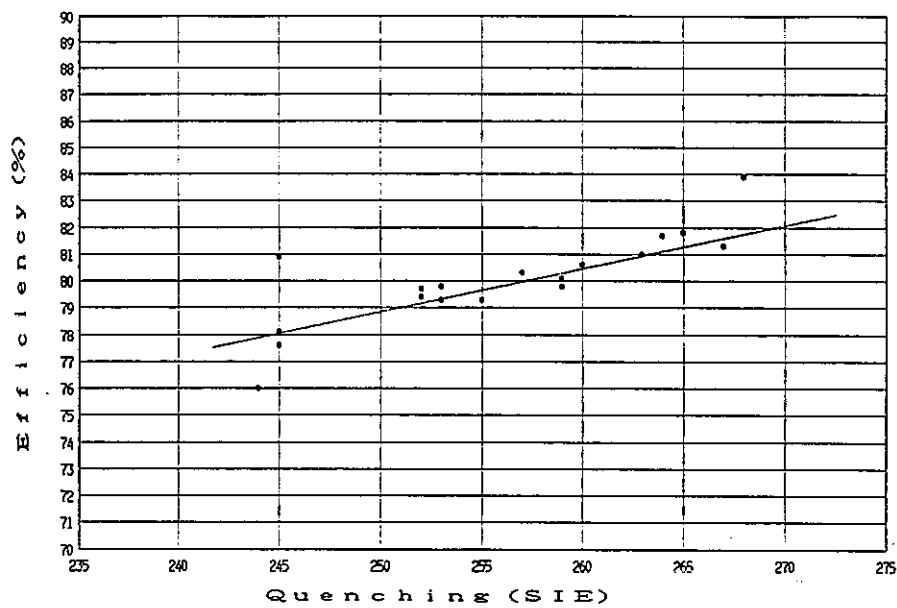


図8 計数効率曲線 (その2)

* 1 内部標準法

液体シンチレーション計測時、クエンチングによる計数誤差を補正するもので、測定試料の計数後に内部標準体を加えて再び計数する方法である。内部標準体は測定試料と全く同一クエンチング状態で計数されるので、測定効率は内部標準体の計数効率と等しい物とみなすことができる。内部標準体としてはクエンチングをおこさないこと、測定核種と同一であること及び比放射能が高いことが必要であるが、¹⁴Cの測定にはトルエン態¹⁴Cが一般に用いられている。

* 2 効率トレーサー法

標準試料を100%の計数効率で測定できると、測定試料も同様にして100%の計数効率で測定ができるとした分析法である。操作手順としては、液体シンチレーションカウンターの増幅器のゲインを変化させ、各ゲインにおける標準試料及び測定試料の計数率を測定し、標準試料の計数効率100%の位置まで外挿した所を測定試料の100%計数值として測定試料の放射能を求める。

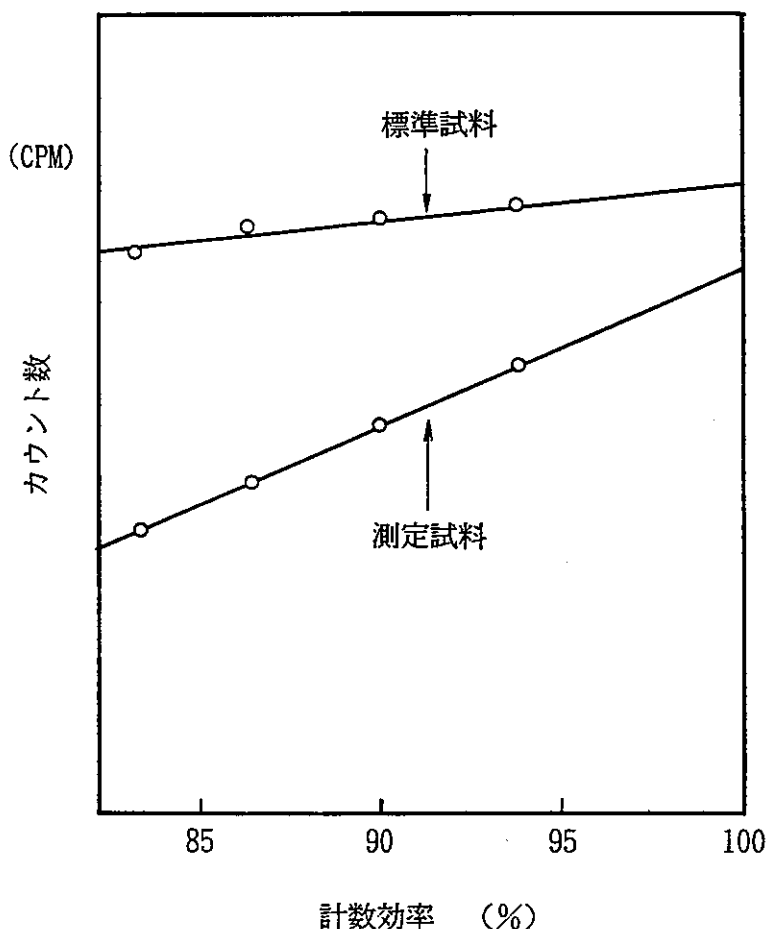


図 効率トレーサー法曲線

3.3 RI 模擬試験

3.3.1 試験操作手順

^{14}C の標準溶液 (Amersham製 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$)を用い、模擬試験を行った。操作手順は以下の通りである。

- (1) キャリアとして CO_2 を含有する NaOH 溶液(0.14g CO_2 /20ml)を一定量採取し、これに ^{14}C の標準溶液(9230Bq/ml)を添加した後、硝酸バリウムを加えラベリングした炭酸イオンを炭酸バリウムとして沈殿させる。
- (2) 沈殿した炭酸バリウムを吸引ロートに回収した後、全量を酸分解フラスコの中に移す。これに水を約30ml注入した後、硝酸を加えて酸分解し、 CO_2 を発生させる。
- (3) 発生した CO_2 をカーボソープ(1lml)で吸収した後、カーボソープ(10ml)を液体シンチレータ(パーマフローV)と20mlガラスバイアルに混合し、液体シンチレーションカウンターで測定する。

3.3.2 模擬試験結果

表4に ^{14}C の標準溶液を用いた模擬試験の結果を示したが ^{14}C の回収率は約40%と低値であった。そこで、カーボソープの洗気ビンからのリーク率を調べるため、カーボソープの洗気ビンを2段にして CO_2 ガスを回収し、各々の回収液を液体シンチレーションカウンターで測定した。その結果を表5に示したが、 ^{14}C は2段目のカーボソープの洗気ビンからは検出されず、ほとんどが1段目のカーボソープの洗気ビンで回収されていることがわかった。

^{14}C の回収量が低値を示す原因としては、 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ の回収容器のガラス壁面への付着、沈殿回収時の損失(ホットアトム効果による ^{14}C の溶液中への残留)及び沈殿の熟成不足等が考えられる。実際に試料を測定する場合この損失を考慮する必要があるが、RI試験の回収率が40%付近でほぼ一定しており、また回収率の変動係数(CV)も4.3%と小さいことより実試料を分析する時の回収率を40%として補正することとした。

この補正を行うことで、炭酸バリウム沈殿回収時の秤量操作を削除した。

表4 ^{14}C 標準溶液を用いた模擬試験

No	^{14}C 添加量	CO_2 キャリア ^{*3}	カウント	SIE	計数効率	放射能 ^{*1}	回収率
1	9230Bq	0.14g	140030cpm	264	81%	3169Bq	34%
2	4615Bq	0.14g	91438cpm	265	81%	2070Bq	45%
3	4615Bq	0.14g	80149cpm	270	82%	1792Bq	39%
4	9230Bq	0.14g	130446cpm	264	81%	3221Bq ^{*2}	35%
						変動係数(CV)	4.3%

*1 カーボソープ11ml中10mlをサンプリング

*2 カーボソープ12ml中10mlをサンプリング

*3 BaCO_3 として約0.6g表5 カーボソープによる CO_2 回収率の確認試験

No	キャリア ガス流量	カーボソープ 量	1段目の回収量 (カウント)	2段目の回収量 (カウント)
1	40ml/min	11ml	191278cpm	159cpm
2	40ml/min	11ml	130648cpm	302cpm
3	40ml/min	11ml	263131cpm	179cpm

3.4 分析フローシートの作成

これまでの検討及び試験結果をもとに図9に示す基本分析フローシートを決定した。

なお、操作手順については補足説明資料に記載した。

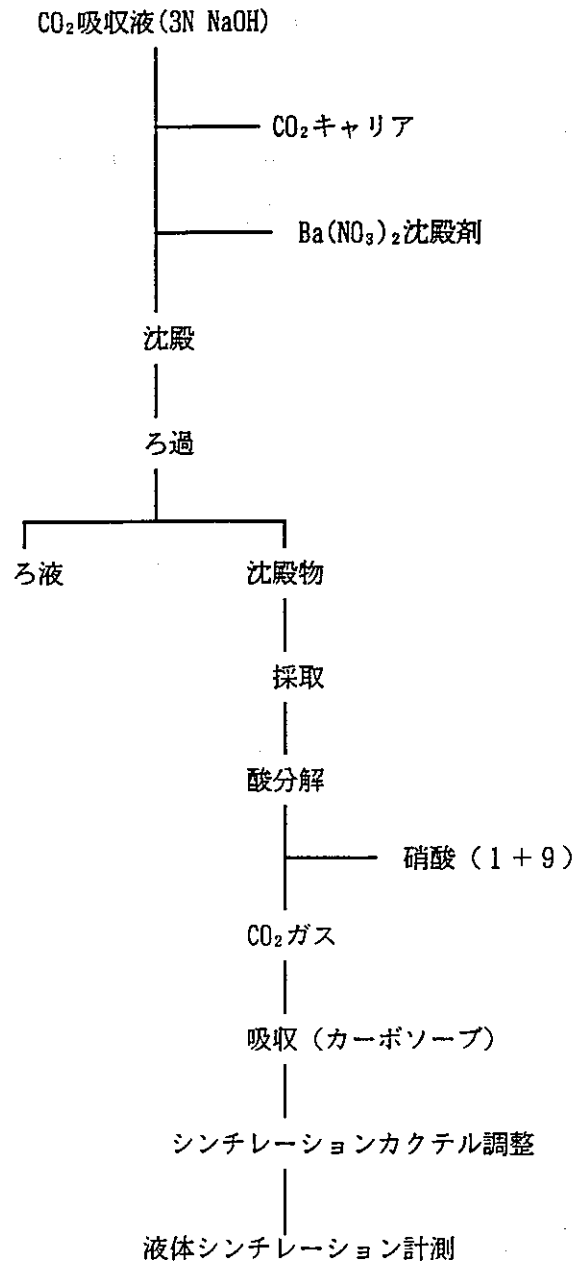


図9 基本分析フローシート

3.5 分析試験

再処理工程において発生する ^{14}C のほとんどが燃料溶解時に CO_2 ガスとして放出されると考えられるが、その発生量についてこれまでの検討により決定した図9の基本分析フローシートに基づき ^{14}C の定量測定を試みた。測定試料は常陽MK-II C型特殊燃料1ピンを溶解した時に発生するオフガス中に含まれる CO_2 形態の ^{14}C とした。

この供試燃料の諸元は表6に示した通りである。

溶解オフガス中の CO_2 形態の ^{14}C は図2に示すサンプリング装置を用いて回収した後、基本分析フローシートに基づき定量した。測定試料は、初期硝酸濃度を変化させた溶解試験によって得た3検体とし、各試料について2回の並行分析を行なった。

なお、FBR燃料溶解条件を表7に示した。

表6 供試燃料の諸元

燃料の種類	「常陽」C型特殊燃料
集合体No	PFC020 (C2M)
Pu富化度	30%
平均燃焼度	54,100 MW/t
最大燃焼度	63,500 MW/t
線出力密度	360 W/cm
冷却日数*1	1,667日
溶解本数	1本
核物質質量	101.55g/pin
U含有量	73.55g/pin
Pu含有量	28.50g/pin

*1 平成3年3月13日現在

表7 FBR燃料溶解条件

試験 / 項目	溶解本数	初期硝酸濃度 (M)	溶解温度 (°C)	初期液量 (ml)	溶解時間 (h)	エア流量 (ml/min)
常陽MK-II C型 特殊照射済燃料 A	1本	8.7	B. P	800	4	200
常陽MK-II C型 特殊照射済燃料 B	1本	3.5	B. P	800 → 900	8	200
常陽MK-II C型 特殊照射済燃料 C	1本	3.5→8.5	B. P	400 → 800	4	200

4. 結果及び考察

4.1 ^{14}C 測定におけるFP妨害核種の影響

^{14}C の液体シンチレーション計測において、 ^{14}C を回収した測定試料中に他のFP核種が存在すると正確な定量ができなくなることは前述の通りである。特に問題となるのが表8に示したCs等の β 線放出核種がある。従って、図2の CO_2 サンプリング装置（オフガス洗浄システム）によりこれらの妨害核種を除去し、 CO_2 のみを回収すること、さらに残留する妨害核種がある場合には、前処理（沈殿固定及び酸分解）を行い、 ^{14}C 以外の放射性核種を完全に除去することが必要である。

今回この CO_2 サンプリング装置を用いて CO_2 を回収した実試料中（水酸化ナトリウム溶液）に同伴しているFP核種を γ -波高分析装置を用いて分析した結果、ほとんどのFP核種が除去されていることがわかった。しかし、試料によっては ^{137}Cs ^{134}Cs 及び ^{106}Ru が若干存在することも確認された。（表9参照）

さらに前処理操作を行うことにより、表9に示すとおり測定試料中に共存するFP核種の放射エネルギーは20 Bq/ml以下に低減させることができた。今回測定した実試料において、20 Bq/ml程度のFP元素による計数は ^{14}C による計数（約 5×10^3 Bq/ml）と比較すると、非常に小さく、その影響は無視できるものと考えられる。

これらの結果より、本試験で考案した CO_2 サンプリング装置（オフガス洗浄システム）は非常に有効であることがわかった。

また、前処理操作によって、 ^{14}C の液体シンチレーション計測におけるFP妨害核種の影響を無視できる程度まで低減させることができた。

表8 主要なFP核種の最大β線エネルギーと放出率

核種	β線の最大エネルギー (KeV)	そのβ線の放出量 (%)
^{90}Sr	546	100
^{90}Y	2288	99
^{95}Zr	396 360	44.3 54.7
^{95}Nb	159.6	99.9
^{99}Tc	294	100
^{106}Ru	39.2	100
^{106}Rh	3530 3100 2440 2000	80 7 10 2
^{125}Sb	621 444 302 132	14 12 45 29
^{129}I	150	100
^{134}Cs	658 415 87	70 3 27
^{137}Cs	514 1176	94.6 5.4
^{144}Ce	327 258 160	76 5 20
^{144}Pr	2996 2299 807	97.8 1.2 1.0
^{147}Pm	224.5	100
^3H	18.6	100
^{14}C	156	100

表9 実試料中（試料AのNaOH溶液）に存在するFP核種及び前処理効果
（ γ - 波高分析結果）

核種	実試料中の存在量(Bq/ml)	前処理操作後の存在量(Bq/ml)
^{106}Ru	134	検出限界以下
^{134}Cs	35	検出限界以下
^{137}Cs	284	18

4.2 FBR燃料溶解オフガス中の ^{14}C の分析結果

常陽MK-II C型特殊燃料1ピンを溶解した時に発生する CO_2 形態の ^{14}C を調査するため、溶解条件の異なる3検体について各2回ずつの並行分析を行った結果を表10に示した。

定量した結果、常陽燃料1ピンの溶解時に発生する CO_2 形態の ^{14}C は1.1MBq~1.7MBqであった。また、その定量値の変動係数は約15%であった。

本試験で得られた測定結果を比較検討するため、この燃料に含まれる ^{14}C についてORIGEN-2M86コードで計算をおこなった結果を図10に示した。

ORIGEN-2M86コードによる計算結果は5.2MBq/ピンであり、今回の実測値はこの計算値と比較すると低値であった。しかし、この計算値は常陽装荷燃料中の ^{14}N 含有率をMOX燃料の不純物含有量規格値である200ppmとして計算した場合であり、実際に燃料中に不純物として含まれる ^{14}N は、表11の化学分析結果に示すように各燃料ペレットにより変動するものの、平均すれば燃料規格値の半分以下の値である。このことを考慮すれば、今回の分析で得られた ^{14}C 実測値はORIGEN-2M86コードによる計算値とはほぼ一致すると考えてよいと判断できる。

また、溶解条件の異なる3試料の ^{14}C 分析結果は、表10に示す通りほぼ一致しており、溶解条件による CO_2 形態の ^{14}C の発生量の変動はみられなかった。

表10 常陽MK-II C特殊燃料中の¹⁴C分析結果 (1ピンあたり)

No	計数効率	放射能	平均値	変動係数
A-1	76%	1.52MBq	1.45MBq	4.8%
A-2	81%	1.38MBq		
B-1	79%	1.47MBq	1.29MBq	14.4%
B-2	80%	1.10MBq		
C-1	80%	1.73MBq	1.47MBq	17.7%
C-2	80%	1.21MBq		

表11 燃料ペレット化学検査結果

試料No	N不純物	C不純物
規格値	≦ 200 ppm	≦ 150 ppm
TCM-02	55 ppm	< 30 ppm
TCM-03	100 ppm	< 30 ppm
TCM-04	130 ppm	< 30 ppm
TCM-05	130 ppm	< 30 ppm
TCM-06	< 50 ppm	35 ppm
TCM-07	105 ppm	45 ppm
TCM-08	105 ppm	< 30 ppm
TCM-09	< 50 ppm	55 ppm

PNC 1843 84 - 07 より抜粋

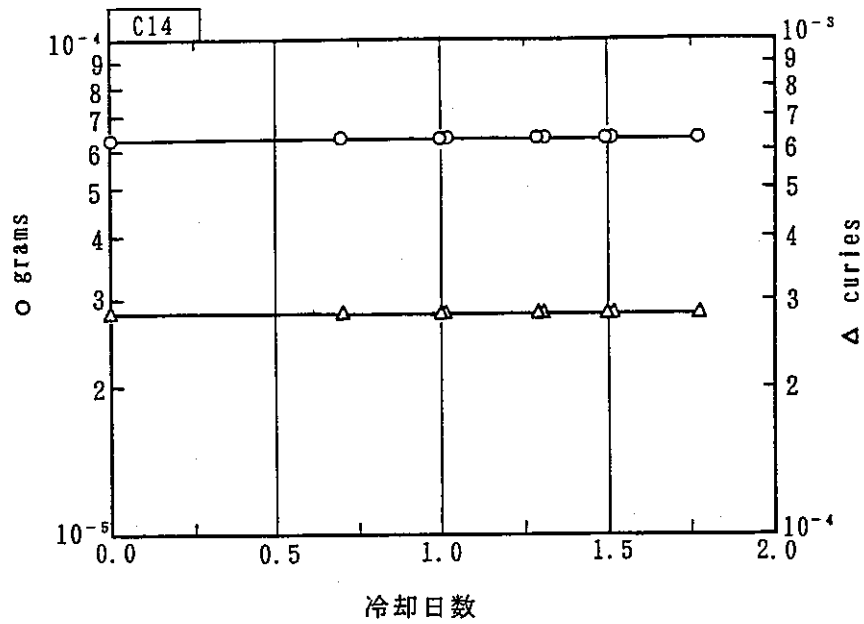


図10 ORIGENによる¹⁴C生成量の計算値（2ピンあたり）

grams		1	2	3	4	5
冷却日数	0.0	7.00E+02	1.00E+03	1.301E+03	1.500E+03	
C 1 4	6.267E-05	6.265E-05	6.264E-05	6.264E-05	6.263E-05	

Curies		1	2	3	4	5
冷却日数	0.0	7.00E+02	1.000E+03	1.301E+03	1.500E+03	
C 1 4	2.794E-04	2.794E-04	2.793E-04	2.793E-04	2.793E-04	

注) 1ピンあたりの¹⁴C生成量 (Bq 換算)

$$2.793 \times 10^{-4} \text{Ci} \times 3.7 \times 10^{10} \text{Bq/Ci} / 2 = 5.17 \times 10^6 \text{Bq}$$

4.3 補足試験

(1) 基本分析フローシートの再検討

今回分析した使用済燃料溶解オフガス中に含まれるCO₂形態の¹⁴Cのように、¹⁴C含有量が多く、かつサンプリング時のオフガス洗浄システムによりほとんどのF P核種が除去され、CO₂形態の¹⁴Cを吸収した試料中（水酸化ナトリウム溶液）の¹⁴C存在量が他のF P核種に比べて極めて大きいと予想される場合、炭酸バリウム沈殿固定する操作を行わずに分析することを検討した。

操作法は酸分解装置に一定量(0.5g 程度)の炭酸バリウムの粉末及び実試料(CO₂形態の¹⁴Cを吸収した水酸化ナトリウム溶液1ml)を入れ、水を約30ml加えた後、硝酸を滴下し酸分解させる方法である。なお、炭酸バリウムの粉末は、酸分解で発生するCO₂のキャリアとして加えるものである。

模擬試験として¹⁴Cの標準溶液(Na₂¹⁴CO₃)を用いた分析試験を行った。その結果、表12に示すように¹⁴Cの回収率は約90%が得られ、操作時間は前処理操作を行った場合の半分以下であった。また、この方法を用いて実試料を測定した結果、表13に示したように測定結果は炭酸バリウム沈殿固定をおこなった場合と同値を得た。

このことから今回の試料(CO₂吸収液)のように¹⁴Cの存在量が、他のF P核種に比べて極めて大きい場合、沈殿固定操作を行わずに定量することも可能である考えられる。

しかし、この方法については今後データを蓄積し、比較検討する必要がある。

なお、この簡易分析フローシートを図11に示した。

表12 化学分離を実施しなかった場合の定量結果(1ピンあたり)

No	計数効率	放射能	化学分離実施済の定量結果
A-L	80%	1.67MBq	1.45MBq
B-L	80%	1.20MBq	1.29MBq
C-L	80%	1.22MBq	1.47MBq

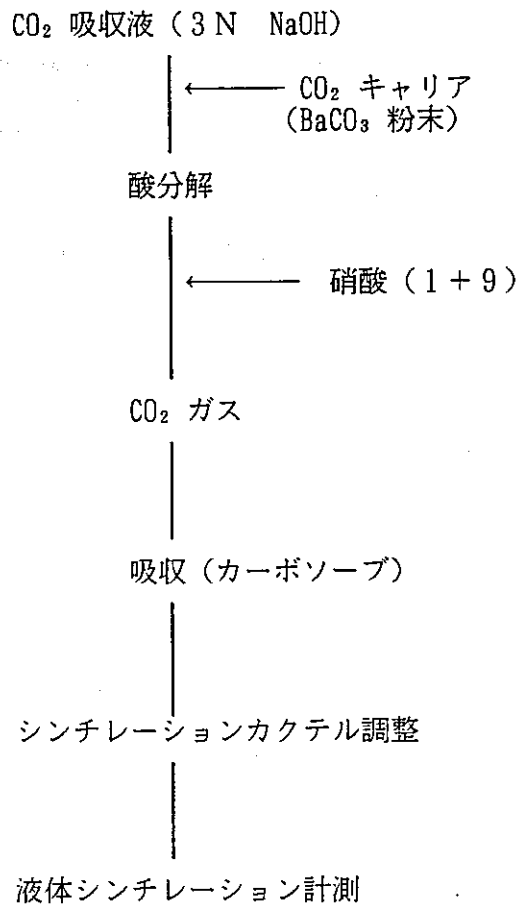


図11 簡易分析フローシート

5. 結 論

CPFにおける ^{14}C 分析法の研究開発を行い、ホット分析に実用できる分析法を確立した。また、ここで確立した分析法に基づきFBR燃料溶解オフガス中の ^{14}C を定量した。

本検討試験で得られた成果を以下に要約した。

- (1) オフガス中の CO_2 回収法として3段式の洗気ビンを有する CO_2 サンプリング装置（オフガス洗浄システム）を用いることで CO_2 を選択的に回収することができた。この装置は、1段目の硝酸-硝酸銀の洗気ビンでヨウ素を、2段目の水の洗気ビンで1段目からリークしたFP核種をトラップし、3段目の NaOH の洗気ビンで CO_2 を回収するものであり、オフガス中に同伴するFP核種を洗浄除去する上で有効なシステムであることを確認した。
- (2) 測定試料調製のための前処理操作において、沈殿固定剤として用いている CaCl_2 を非ハロゲン系の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ に、酸分解剤として用いている HClO_4 を硝酸に変更しても前処理操作が可能であることを明らかにした。
- (3) CO_2 吸収剤（カーボソープ）によるサンプリング量（前処理操作時における損失を含む）について、RI模擬試験から補正值を求めることとした。これにより、煩雑な秤量操作をなくすことができた。また使用する試薬量を低減することができた。
- (4) 酸分解装置を小型化し、廃液量を低減させた。酸分解操作1回あたりに発生する廃液は約150ml（洗浄水含む）である。
- (5) 常陽MK-II C型特殊燃料1ピンを溶解した時に発生する CO_2 形態の ^{14}C は約1.1MBq～1.7MBqで、この値はORIGEN-2M86 から計算した値とほぼ一致した。
また、定量値の変動係数（CV値）は約15%であり、比較的良好な再現性を示していることより、本分析法は ^{14}C のCPF内ホット分析法として、実用できると考える。

6. 今後の課題

これまでの検討及び試験によりCPF内におけるFBR燃料溶解オフガス中のCO₂形態の¹⁴Cの分析法を確立し、実試料の測定を行なった。今後は、以下の課題について検討を行なっていく予定である。

- (1)再処理施設内に存在する¹⁴Cの化学形でCO₂以外の形態(CO形, CH₄形, その他の炭化水素形)についてその存在量を調査する。
- (2)CO₂吸収剤として使用しているカーボソープについて、その安全性を再確認する。
- (3)本分析法によるデータの蓄積をはかり、信頼性を確認する。

参考文献

1. A. BLEIER, R. H. KROEBEL, CARBON-14 INVENTORIES AND BEHAVIOUR IN LWR-SPENT FUEL RODS DURING REPROCESSING : NUCLEAR FUEL REPROCESSING AND WASTE MANAGEMENT RECORD 87 VOLUME 3
2. 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 標準分析作業法 : PNC TN8520 89-004
環境試料中の¹⁴C分析法
3. K. J. NOTZ, D. W. HOLLADAY, PROCESS FOR THE CONTROL OF ¹⁴CO₂ DURING REPROCESSING: IAEA-SM-245/29
4. C. KUNZ, CARBON-14 DISCHARGE AT THREE LIGHT-WATER REACTORS :HEALTH PHYSICS VOLUME 49 No.1 1985
5. N. Momoshima, Y. Takashima , ANALYTICAL PROCEDURES FOR ¹⁴C ACTIVITY MEASUREMENT IN THE ATMOSPHERE : Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, 15, 1986
6. 加治俊夫, 百島則幸, 高島良正, 放射性有機廃液焼却装置周辺環境における ³H ¹⁴C濃度の測定 : RADIOISOTOPES, 36, 1987
7. 松岡伸吾, 桜井勉, 再処理オフガス処理処分の意義と方法 : 日本原子力学会誌 VOL. 28, No8, 1986
8. 須藤, 古川, 佐々木, 東海再処理工場におけるC-14の挙動について, PNC I8430 89-001, 1989
9. 岩井, 渡辺, 野村, 環境中炭素-14濃度測定法の検討, PNC N844 85-18, 1985
10. R. HARDY, J. MURRAY, : LIQUID SCINTILLATIONCOUNTING, M. A. CROOK, P. JOHNSON, 1978
11. Y. Takashima, T. Okai, RADIOCARBON LEVEL IN RICE GROWN IN FUKUOKA OVER THE PAST EIGHTEEN YEARS : Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, 14, 1983
12. D. GRUNDLER, H. BONKA, RETENTION OF ¹⁴C IN NUCLEAR POWER PLANTS AND REPROCESSING PLANTS
13. J. W. PHILLIPS, AN EVALUATION OF C-14 REMOVAL TECHNIQUES APPLICABLE TO GASEOUS EFFLUENT AT LIGHT WATER COOLED REACTORS : 1980
14. R. P. BUSH, G. M. SMITH et al. NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY - CARBON-14 WASTE MANAGEMENT, REPORT EUR8749 EN COMMISSION OF EC, 1984

添付資料

分析操作マニュアル

分析操作マニュアル

操作手順	備考
<p>1. サンプルング</p> <p>燃料溶解装置から発生したオフガスをCO₂ サンプルング装置を通過させることでCO₂ を水酸化ナトリウム溶液に選択的に回収する。ここでバージェアの流量は200ml/min 以下とする。</p> <p>1 段目――硝酸銀溶液, 2 段目――水,</p> <p>3 段目――水酸化ナトリウム溶液 (3N)</p> <p>2. 分析</p> <p>(1) CO₂ を含有する水酸化ナトリウム溶液 (0.1gCO₂/20ml NaOH soln.) 20 ml をビーカーに取り, これに一定量の試料を添加する。</p> <p>(2) この溶液に 5% 硝酸バリウム溶液を加え, 炭酸バリウムの沈殿を生成させる。</p> <p>(3) 沈殿を熟成させた後, メンブランフィルタでろ過し, 回収する。</p> <p>(4) 回収した沈殿全量を酸分解フラスコに移す。</p> <p>(5) 酸分解装置を組み立てた後, 窒素ガスを40ml/minの流量で5分間流し, フラスコ内をバージする。</p> <p>(6) 窒素ガス流量を30ml/minにし, 硝酸(1+9)を徐々に滴下し炭酸バリウムをすべてCO₂ ガスとして追い出す</p> <p>(7) 炭酸バリウムが完全に溶解したら, 窒素ガスを流量40ml/minで15分間流し, フラスコ内のCO₂ ガスを完全に追い出す。</p>	<p>1. セル内でのサンプルング操作終了後, 試料の1部を気送管でG. Boxに移動する。さらにバックアウトしフードに移動する。</p> <p>(1) 回収したCO₂ 量が少ないため, キャリアとして一定量のCO₂ を加える。</p> <p>(7) 発生したCO₂ を完全にカーボソープに吸収させる。</p>

<p>(8) 発生したCO₂ ガスはCO₂吸収剤（カーボソープ）に吸収させる。</p> <p>(9) カーボソープ（10ml）及び液体シンチレータ（パーマフローV）10mlをガラスバイアルに採取した後、液体シンチレーションカウンタで測定する。</p>	<p>(8) 揮発によるカーボソープの損失のためトラップ管に11mlを注入する。</p>
---	--

試料中の¹⁴C放射能は以下の式より算出する。

$$C = (N_s / t_s - N_b / t_b) \times 100 / E \times F$$

ここで

- C : ¹⁴C放射能 (Bq)
- N_s : 試料のカウント数
- N_b : バックグラウンド試料のカウント数
- t_s : 試料の計測時間
- t_b : バックグラウンド試料の計測時間
- E : 計数効率 (%)
- F : BaCO₃沈殿回収の補正計数 (本実験では0.4)