

本資料は 2001. 6. 6 日付けて登録区分、
変更する。

[技術情報室]

低レベル放射性濃縮廃液中の放射性炭素 (^{14}C)分析法の確立

(アスファルト固化処理施設・工程試料の分析法)

1993年4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

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

低レベル放射性濃縮廃液中の放射性炭素 (^{14}C) 分析法の確立 (アスファルト固化処理施設・工程試料の分析法)



実施責任者：和地 勇
報 告 者：近藤 利幸*
木村 之彦**, 大箕 英明**

要 旨

放射性炭素（以下「 ^{14}C 」という。）は、 β^- 壊変により β 線を放出し $5.7 \times 10^3 \text{ Y}$ の半減期を有している放射性核種である。このため大気中に放出された場合、環境蓄積と食物連鎖を通して人への内部被曝という観点から放出に対して厳しく管理されている。そこでアスファルト固化処理施設（以下「Asp施設」という）では大気への放出量を管理するため、Asp施設工程内の ^{14}C 挙動を明らかにするためにAsp施設工程内評価のための分析手法として低レベル放射性濃縮廃液（以下「濃縮廃液」という）に含まれる ^{14}C 分析法の開発を行った。

Asp固化処理液である濃縮廃液は、炭酸ナトリウムを始めとする多種・高濃度の塩及び核分裂生成物（F P）を含んでおり、高エネルギー γ 線・ β 線の影響で ^{14}C を直接測定することができない。したがって計測するに当たっては、これら妨害核種と分離する必要がある。そこで妨害核種との分離法として、炭酸塩 (BaCO_3) の形態で ^{14}C を回収した後、硝酸 (HNO_3) によりガス化 (CO_2) し、水酸化ナトリウムに吸着させ再び純粋な炭酸塩 (Na_2CO_3) として回収し、液体シンチレーションカウンター (LSC) で計測する方法を確立した。

この分析法は、模擬廃液での回収率97%、 ^{14}C 濃度 $1.4 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$ における分析変動率 (CV) は 3.3% であった。

Asp施設での92-M33-1キャンペーンにおける供給槽 (V33) での分析変動率 (CV) 結果は 6.1% であった。各貯槽での炭酸イオン濃度と ^{14}C 濃度の相関量も一致していることから、今後 ^{14}C の施設内評価を行っていくうえで十分信頼性のある分析法であることが立証できた。合わせて Asp 各貯槽の分析値から Asp 固化施設での ^{14}C 挙動の評価を行った。

* 環境施設部 処理第1課

** 常陽産業

目 次

要旨

はじめに	1
1. 試薬および装置	
1. 1 試薬	2
1. 2 試薬の調整法	2
1. 3 装置および器具	2
2. ^{14}C 分析法概要	
2. 1 炭酸ガス回収法について	3
2. 2 ^{14}C 計測法について	4
2. 3 炭酸ガス回収容器について	4
2. 4 キャリアガス通気量と炭酸ガス回収率	6
(1) キャリアガス通気量と炭酸ガス回収率	6
(2) キャリアガス流速と炭酸ガス回収率	7
2. 5 炭酸イオン回収率測定法について	8
3. 低レベル放射性濃縮模擬廃液による試験	
3. 1 濃縮模擬廃液を用いた炭酸イオン回収条件の検討	9
(1) アルカリ量と酸添加量の関係による炭酸イオン回収率	9
(2) 炭酸ガス吸収剤（水酸化ナトリウム）濃度による炭酸イオン	
回収率	10
3. 2 不純物の影響	12
(1) 水酸化バリウム添加による炭酸バリウム生成量	13
(2) 炭酸バリウム沈澱のデカンテーションによる炭酸イオン損失率	14
(3) 金属不純物混入による炭酸バリウム回収率	15
3. 3 濃縮模擬廃液による試験のまとめ	15
4. 低レベル放射性濃縮廃液による試験	
4. 1 ^{14}C の計測	17
4. 2 ^{14}C の計測条件	17
(1) ^{14}C の計測効率	17

(2) 試料のクエンチング	1 7
(3) 測定下限値	1 9
4. 3 ^{14}C の挙動及び回収精度	2 0
(1) 方法	2 0
(2) 結果	2 1
4. 4 妨害核種の除去	2 2
(1) 方法	2 2
(2) 結果	2 3
4. 5 濃縮廃液による試験まとめ	2 3
5. A S P 施設の ^{14}C 分析	
5. 1 固化処理工程内の ^{14}C 分析	2 4
(1) 各貯槽の炭酸イオンと ^{14}C 分析	2 5
(2) 運転中の貯槽の分析値変動	2 6
6. A S P 施設 ^{14}C 挙動評価	
6. 1 施設概要	2 7
6. 2 施設の炭酸イオンと ^{14}C 挙動	2 7
7. 考察	3 1
8. 参考資料	3 1

付録

分析マニュアル
 ^{14}C の分析方法
 (炭酸沈殿分離 - 液体シンチレーション測定法)

はじめに

放射性炭素（以下「 ^{14}C 」という）は、半減期が 5.7×10^3 年、放出するエネルギーは、 β^- 壊変により 156 keV の核種である。

また、天然での存在比は、 $10^{-10}\%$ と言われており主に大気中の ^{14}N が宇宙線の中性子と反応し生成したものである。

^{14}C の測定方法としては、考古学で年代測定等に利用されている比例計数管による気体計数法及び液体シンチレーション計数法がある。前者は、低エネルギー β 線に対しても計数効率 100% 近いという利点があるが、気体試料としての取扱上の問題、測定器の操作、測定条件の維持等の技術的な難しさがある。

後者は、測定器の操作性及び安定性が良いため現在 ^{14}C の測定法として広く利用されている。

この液体シンチレーション計測法は、感度が高いことから有効であるが他の β 線核種が混入した場合は、補正が困難となる。そのため、測定に先立ち ^{14}C 形態を明確にし、 ^{14}C 分離技術を確立しなければならない。

そのためにも、再処理プロセスにおける ^{14}C の形態を把握する必要がある。 ^{14}C は、燃料中に CH_4 ・ $\text{C}-\text{N}$ もしくは UCO ・ UCC の形で存在すると考えられる。

この燃料を溶解槽において処理した場合の ^{14}C の化学形態は、 ^{14}C の生成過程によって異なり ^{17}O (n, α) ^{14}C の場合には、 CO_2 の形態である。また、 ^{14}N (n, p) ^{14}C の場合は、 CO_2 あるいは、 CH_4 の形態が考えられるがその割合は、燃料中の N_2 と窒素の水素化合物の不純物として含まれる存在比、あるいは溶解槽での炭素の水素化合物から CO_2 への変換条件に依存する。

溶解槽で解放された CO_2 あるいは、 CH_4 などの ^{14}C を含む化合物は、全量溶解オフガスとしてオフガス処理系に移行する。

この溶解オフガスは、酸回収塔、バブラーを通過してアルカリ洗浄塔に導かれる。

アルカリ洗浄塔における炭酸ガス (^{14}C) の除去については、以下の化学反応により除去される。 $(2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O})$

^{14}C 回収は、アルカリ洗浄塔で炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の形態で回収されると言われており、残りは環境中に放出されると考えられている。回収された炭酸ナトリウム (^{14}C) は、低レベル放射性廃液として廃棄物処理場で濃縮され、濃縮廃液はアスファルト固化処理施設（以下「Asp施設」という）で固化される。

本書は、Asp施設内での ^{14}C の挙動を調査するため、低レベル放射性濃縮廃液の分析法の検討結果と、施設内の ^{14}C 評価について報告するものである。

1. 試薬および装置

1.1 試薬

(1) 炭酸ナトリウム	試薬特級	関東化学(株)
(2) 水酸化ナトリウム	"	"
(3) 硝酸	"	"
(4) 水酸化バリウム	"	"
(5) ピコフロー L LT	シンチレータ	パッカード(株)
(6) オクタンスルホン酸溶液	イオンクロマト装置溶離液	
(7) 水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム溶液	イオンクロマト装置除去液	

1.2 試薬の調整法

(1) 濃縮模擬廃液 (M A W)

硝酸ナトリウム26.0g、水酸化ナトリウム8.0g、炭酸ナトリウム10.6g
亜硝酸ナトリウム2.0g、りん酸ナトリウム3.0gをそれぞれ採取し混合し純
水で100mlに定容する。

1.3 装置及び器具

- (1) 炭酸ガス回収容器
- (2) イオンクロマト装置 ダイオネックス社製4000i型
- (3) 分離カラム ダイオネックス社製 (A S - 1) 9 × 2 5 0 mm
- (4) 液体シンチレーションカウンター (L S C) パッカード社製2260XL型

2. ^{14}C 分析法概要

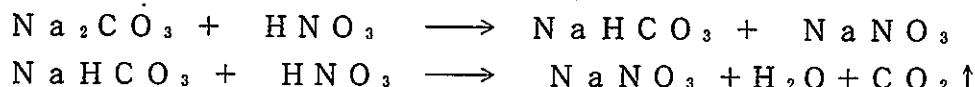
2.1 炭酸ガス回収法について

低レベル放射性濃縮廃液（以下「濃縮廃液」という）の ^{14}C 測定は、廃液中に多量の硝酸塩及び核分裂生成物（以下「FP」という）が存在するため直接測定することが困難である。しかし濃縮廃液中の ^{14}C は、炭酸イオンとして存在していることからこれを完全に回収し、 β 線測定することにより ^{14}C の量を定量することができる。そこでまず炭酸イオンの回収について着手した。

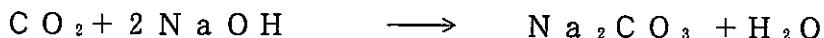
炭酸イオンの回収法としては、廃液中の炭酸イオンを硝酸により分解し炭酸ガスとして他のFPと分離し、水酸化ナトリウムに吸収させる方法がある。

反応式

炭酸ガスの発生



炭酸ガスの吸収



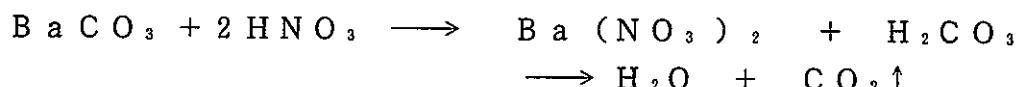
上記の反応により炭酸ナトリウムを回収することでFPと硝酸塩を分離することが可能である。しかし、酸性にすると気化する物質、特に ^{14}C 測定の妨害となるヨウ素(^{129}I)については、 ^{14}C と ^{129}I を分離させるために水酸化バリウムを添加する。これにより液中の炭酸イオンがバリウムイオンと反応し難溶性の炭酸バリウム沈殿を形成する。そこで、デカンテーションを繰り返し行うことにより、溶解度の高いヨウ素を除去できる。

反応式

炭酸バリウムの生成



炭酸ガスの発生



炭酸ガスの吸収



2. 2 ^{14}C 計測法について

^{14}C は、 β 線エネルギー $0 \sim 156 \text{ keV}$ の純 β 線核種である。

純 β 線核種の計測には、一般に液体シンチレーション測定装置（以下「LSC」という）が広く使用されている。しかしこのような β 線核種の定量は、 β 線スペクトルが連続スペクトルであり分解能が悪いため他の β 線核種の妨害を受ける。そこでスペクトル解析できる程度に前処理を行い核種分離する必要がある。分離した試料は、シンチレータに溶解し発光体を LSC で計測定量する。そのためには、シンチレータと試料の相性（溶解度・ケミカルルミネッセンス・測定効率）が重要になる。

^{14}C の測定に使用するシンチレータは、有機溶媒であるトルエン系のものが良く使用されており、試料を溶解するには一般に有機系の試料形態に試料を調整する必要がある。

しかし、有機溶媒は廃液処理が困難であり本分析においては、廃液処理の容易な水溶液に試料を調整するため、それに見合ったシンチレータを選択する必要がある。

そこで、パッカード社製のピコフロー L LT シンチレータであれば、水酸化ナトリウムに対し溶解度がありケミカルルミネッセンスもほとんど無いため今回使用した。

2. 3 炭酸ガス回収容器について

一般に炭酸ガスを回収する容器としては、市販品の炭酸ガス吸収管等が用いられ良好な結果が得られている。しかし、我々の使用条件はグローブボックス内で操作するため（他の器具が置かれている中での作業）コンパクトで効率の良い回収容器が必要である。そのため 3 種の容器を製作しキャリアガス流量、通気時間、テフロンラインの太さ、反応管の容量、吸収管の容量等の確認試験を行った。その結果、図 2-1 のような、炭酸ガスを効率良く回収することができる容器を製作することができた。

この容器は、キャリアガス (N_2) を $10 \text{ ml}/\text{分}$ で 10 分間の条件で置換し水酸化ナトリウム (2 N) 6 ml を 2 段設置しトラップさせたとき、99.4% 回収できる。今後この容器による試験は、図 2-2、表 2-1 の結果より、キャリアガス (N_2) の流量、流速は $10 \text{ ml}/\text{分}$ で 10 分以上置換することにする。

以上の回収率が得られたことは、今後、廃液中の ^{14}C 評価において必要としているデータを得るに十分な回収率であると考える。よって今後の各種廃液からの炭酸ガス及び ^{14}C 回収検討は、この容器を使用し行うこととした。

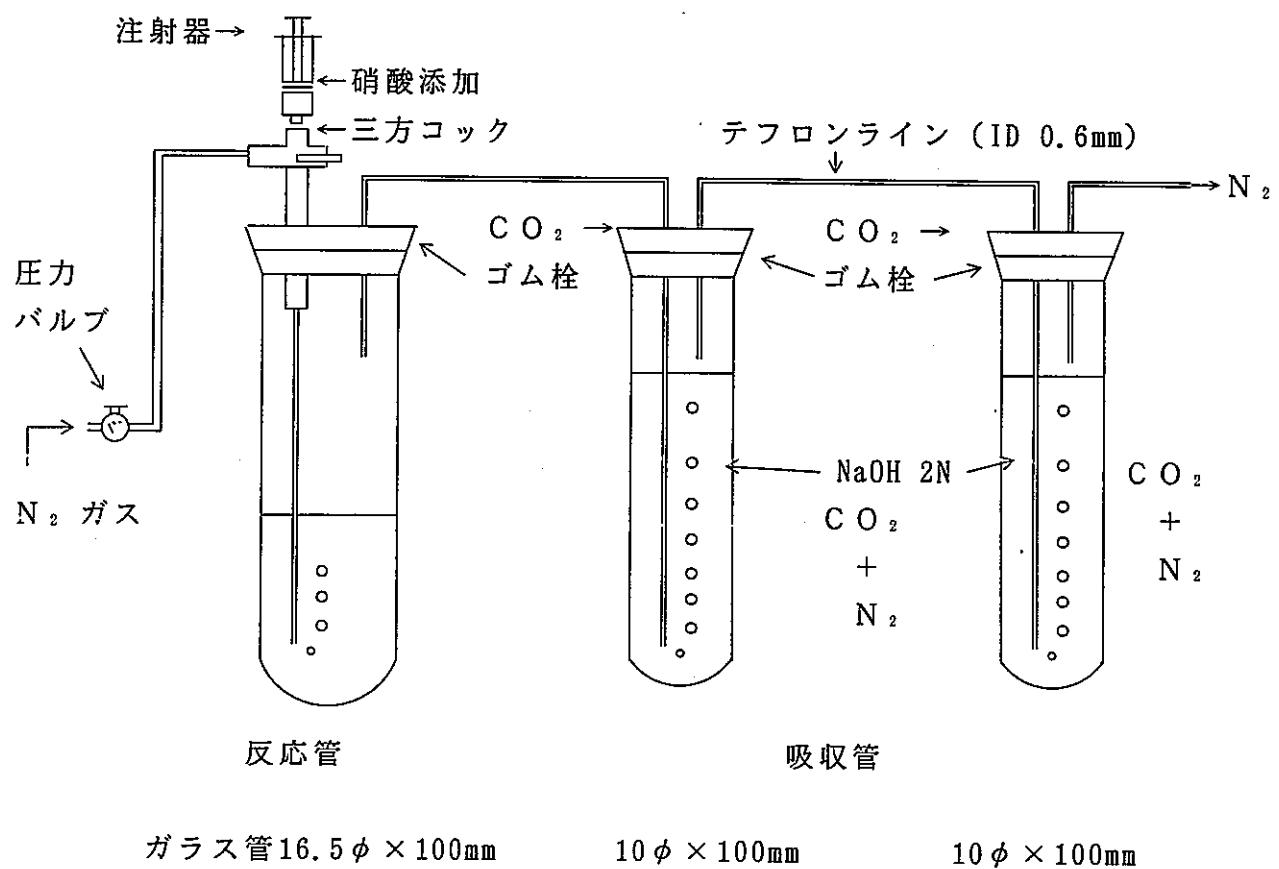


図 2 - 1 炭酸ガス回収容器

2.4 キャリアガス通気量と炭酸ガス回収率

炭酸回収の効率は、容器の気密性、炭酸イオンの分解率及び回収液の性能に起因する。そのためロスなく回収するには、容器内の炭酸ガスをキャリアガス(N_2)で完全に置換する必要がある。そこで、気密性の優れた容器を使用しキャリアガス(N_2)の通気量及び流速について試験した。

(1) キャリアガス通気量と炭酸ガス回収率

乾燥窒素ガスを10ml/分で、2分、5分、10分、20分通気したときの炭酸イオン回収率の変化を求めた。

その結果、図2-2のように、乾燥窒素ガスを10分間通気することで反応管で発生した炭酸ガスを1段目だけで97%回収できる。

方法： 炭酸ナトリウム(1N)1mlに硝酸(約6N)を2ml加え炭酸ガスを発生させ吸収管の水酸化ナトリウム(2N)6mlに2段トランプさせ回収する。
回収した試料をイオンクロマト装置により炭酸イオン濃度を測定する。

条件：	窒素ガス流量	10 ml/分
	炭酸ナトリウム	1 N. 1 ml
	水酸化ナトリウム	2 N. 6 ml

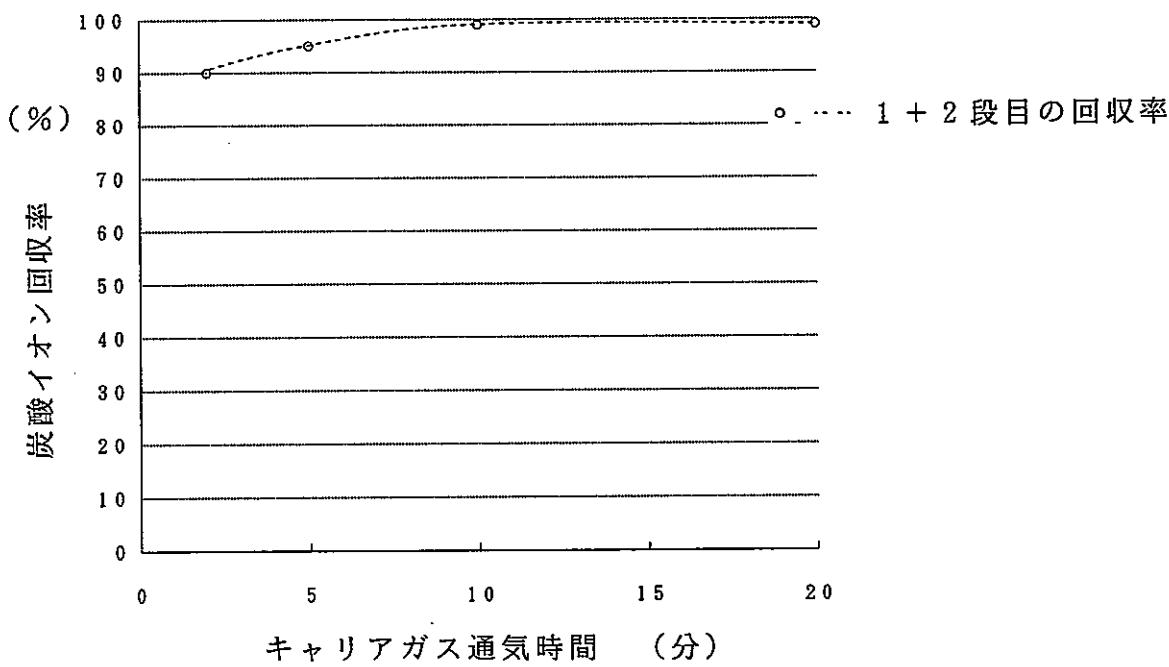


図2-2 キャリアガスの通気量と炭酸イオン回収率

(2) キャリアガス流速と炭酸ガス回収率

乾燥窒素ガス流速 $10 \text{ ml}/\text{分}$ 、 $20 \text{ ml}/\text{分}$ に変化させそのときの炭酸イオン回収率の変化を求めた。

なお、炭酸イオンの回収は、吸収管を2段設けそれぞれにおける回収率を求め、総和することで全体の回収率を求めた。

その結果、流速が増加するに従って1段目の回収率が低下し2段目の回収率が上昇する結果となった。

これは、流速が速くなると気泡が大きくなり溶液との接触面積が少なくなるためである。

方法： 炭酸ナトリウム（1N） 1 ml に硝酸（約6N）を 2 ml 加え炭酸ガスを発生させ吸収管の水酸化ナトリウム（2N） 6 ml に2段トップさせ回収する。

回収した試料をイオンクロマト装置により炭酸イオン濃度を測定する。

条件：

窒素ガス通気時間	10分
炭酸ナトリウム	1N. 1 ml
水酸化ナトリウム	2N. 6 ml

表2-1 キャリアガスの流速と炭酸イオン回収率

吸収管 流速	$10 \text{ ml}/\text{分}$	$20 \text{ ml}/\text{分}$
1段目回収率 (%)	96	84
2段目回収率 (%)	4	16

2.5 炭酸イオン回収率測定法について

炭酸イオンを定量する方法には、代表的なものとして中和滴定法・イオンクロマト測定法がある。しかし今回は、数 ppmオーダーまで測定する必要性から、感度の良いイオンクロマト測定法を採用した。

そのため、イオンクロマト装置の性能確認として検量線作成及び繰り返し精度を求めた。

その結果、インジェクション容量を $50 \mu l$ に設定して測定した場合に図 2-3 に示すように、400 ppmまで直線性のある検量線を得ることができた。

また、表 2-2 に示すように、繰り返し精度は炭酸ナトリウム 300 ppm を $50 \mu l$ 採取し $N = 5$ 測定した結果、 $1\sigma = 0.54$ 変動率 (CV) 1.46 % と良好な結果を得た。

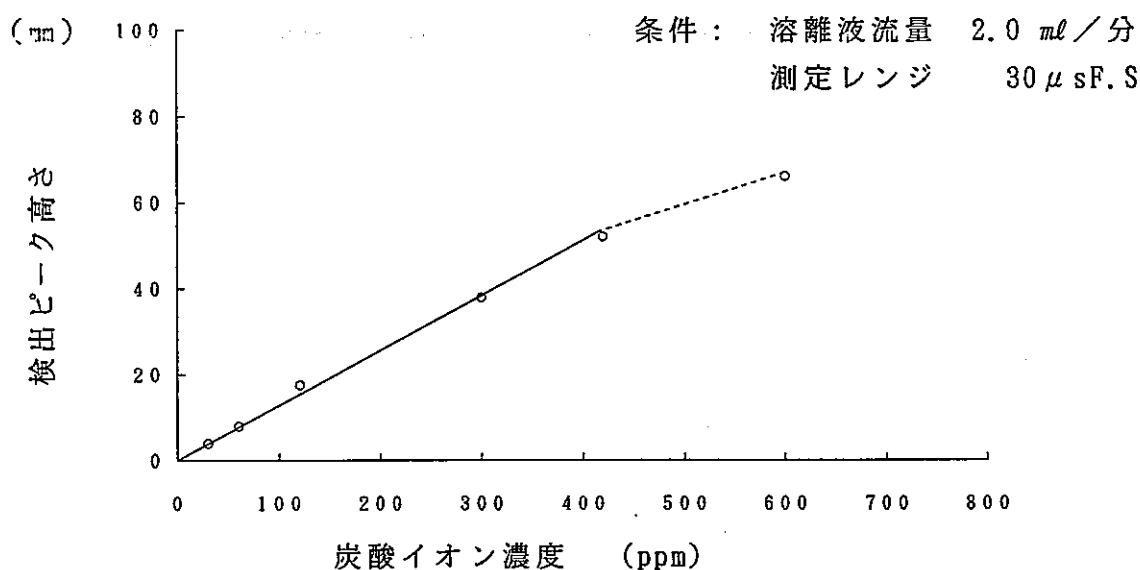


図 2-3 イオンクロマト装置検量線

表 2-2 イオンクロマト装置繰り返し精度

測定数	検出ピーカー高さ (mm)
1	3.7
2	3.7
3	3.8
4	3.7
5	3.8
\bar{x}	3.7.4
CV %	1.46

3. 低レベル放射性濃縮模擬廃液による試験

3.1 濃縮模擬廃液を用いた炭酸イオン回収条件の検討

ここでは、濃縮模擬廃液を調整し炭酸イオン回収のための諸条件について検討を行った。

検討項目として、

- (1) アルカリ量と酸添加量の関係による炭酸イオン回収率
- (2) 炭酸ガス吸収剤（水酸化ナトリウム）濃度と炭酸イオン回収率の2項目について試験した。

(1) アルカリ量と酸添加量の関係による炭酸イオン回収率

濃縮模擬廃液（水酸化ナトリウム2N・炭酸ナトリウム1N）を完全に炭酸ガスに分解するには硝酸が3N必要である。

しかし、実際には図3-1のように、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの総和規定濃度と同濃度の硝酸では、炭酸ガスの発生は不十分であり、硝酸は1.5倍量以上必要である。

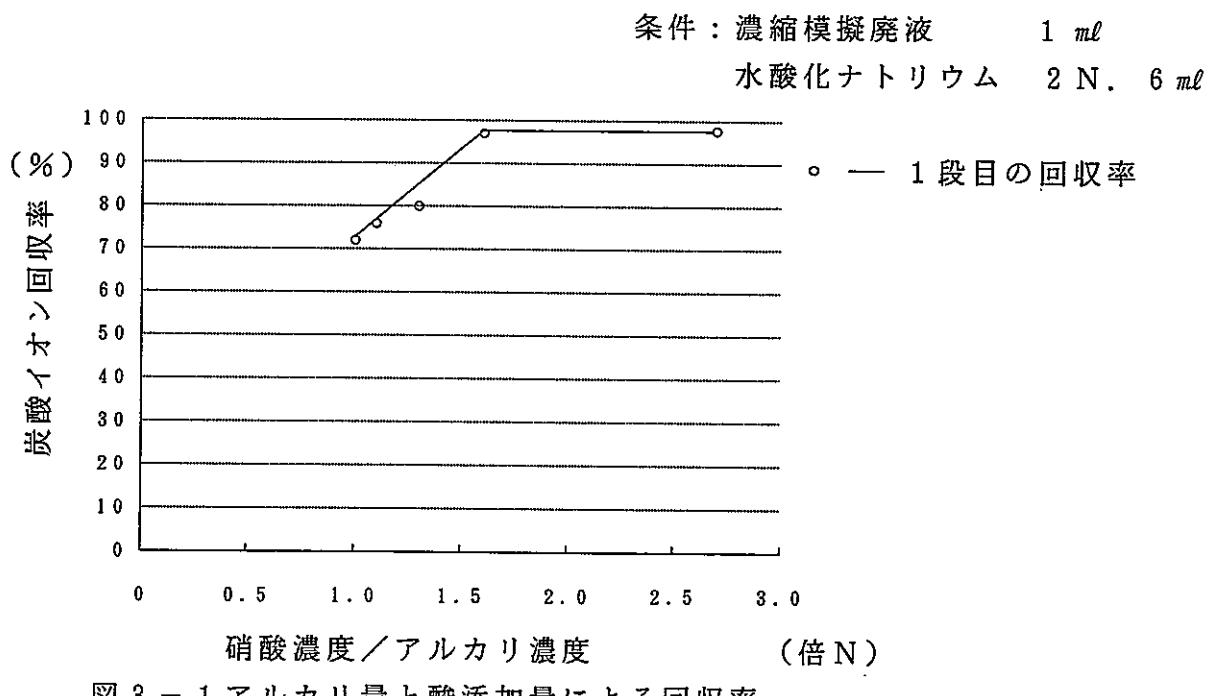
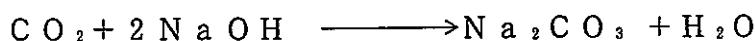


図3-1 アルカリ量と酸添加量による回収率

(2) 炭酸ガス吸収液（水酸化ナトリウム）濃度による炭酸イオン回収率

炭酸ガス吸収液として、水酸化ナトリウム、アミン系溶媒（フェネチルアミン・モノエタノールアミン）等の使用が一般に考えられているが、取扱い及び放射性廃液となった場合の処理が比較的容易な水酸化ナトリウムを使用することにした。

水酸化ナトリウムへの炭酸ガスの吸収は以下の反応による。



そこで水酸化ナトリウム濃度と炭酸ガスの吸収率について試験を行った。この時、発生元の炭酸イオン濃度は 30 mg/ml とした。

その結果、図 3-2 のように吸収液（水酸化ナトリウム）の濃度 $2 \text{ N} \sim 4 \text{ N}$ の範囲において回収率は大幅に変わることはない。

発生する炭酸ガスの量と回収率の関係は図 3-3 のように、多量の炭酸ガスが一度に発生する場合より少量（炭酸イオン濃度 30 mg/ml ）の方が 1 段目吸収液での回収率が高い結果が得られた。しかし吸収液 2 段目も含めれば発生する炭酸ガス量が 90 mg/ml 程度までならば 95% の回収率が得られる。

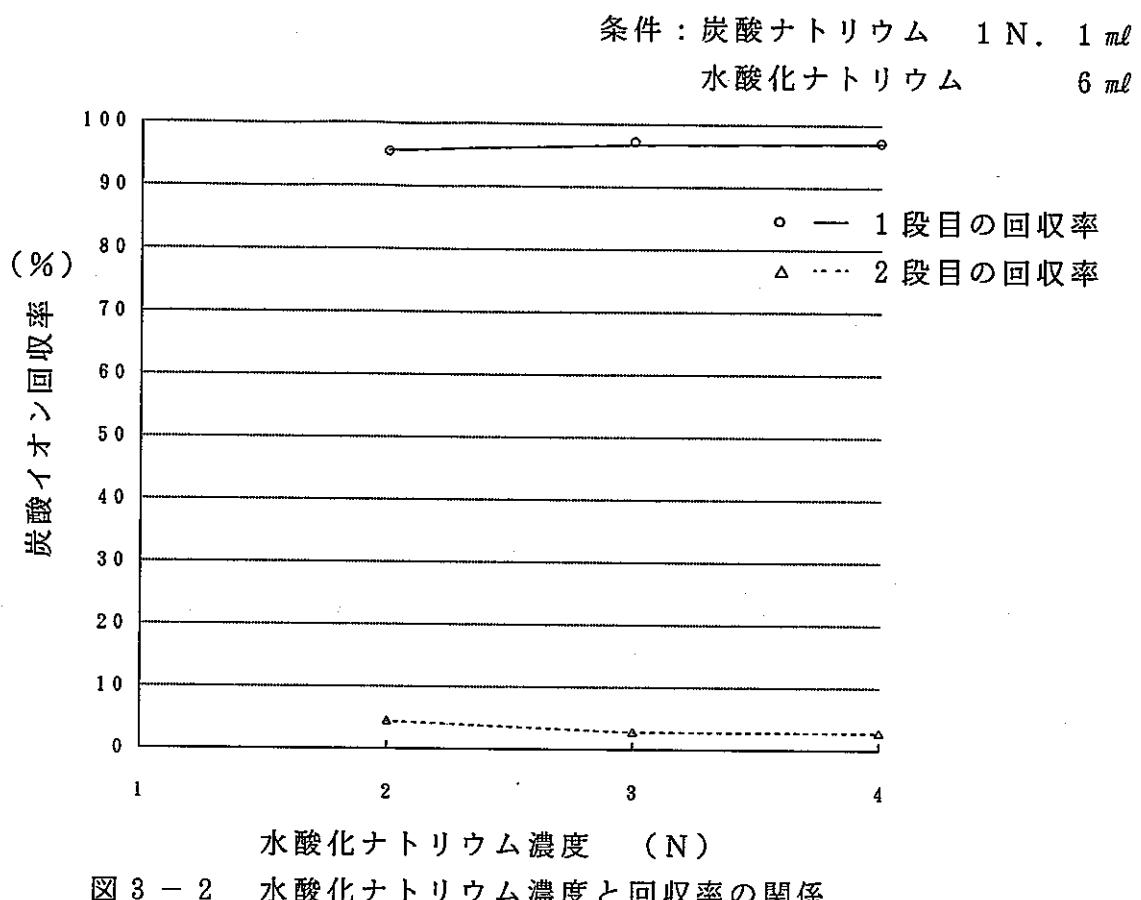


図 3-2 水酸化ナトリウム濃度と回収率の関係

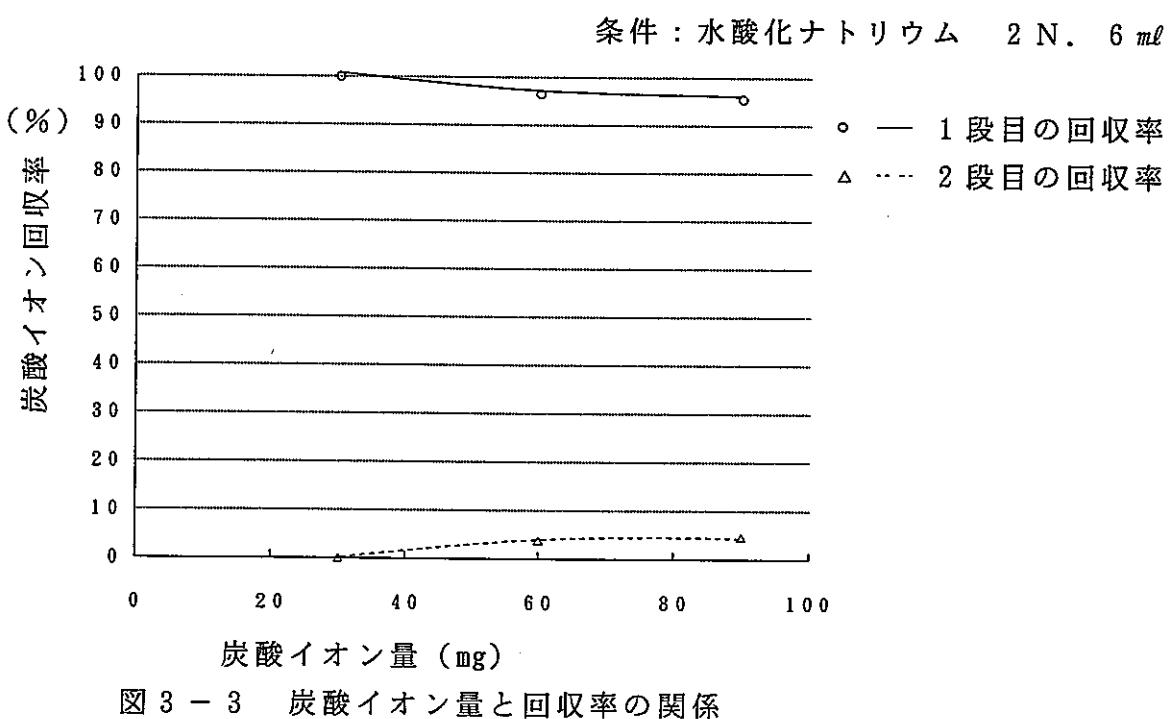


図 3-3 炭酸イオン量と回収率の関係

3.2 不純物の影響

^{14}C は、純 β 線放出核種であるためLSC等の β 線測定装置で計測する手法が理にかなっている。この β 線エネルギーの解析は、 α 線・ γ 線測定のようにエネルギースペクトルの分解能が良くないため、複数の近似エネルギー核種が混入しているとスペクトルが重なり合って解析できず单一核種として定量できない。そこで ^{14}C だけ分離し測定する必要がある。その方法として、試料を酸性にし炭酸塩を分解し炭酸ガスとして回収する方法がある。

この方法によりほとんどのFPが除去できるが、酸性になるとガス化するヨウ素(^{129}I)などは ^{14}C と一緒にガス化し吸収剤の水酸化ナトリウムに吸収されてしまう。さらに、 ^{129}I のエネルギー(150keV)が ^{14}C のエネルギー(156keV)に近似しており、分離解析できないため測定の際高めのバイアスをもつ結果となり、誤差をまねくことになる。そこで、炭酸塩を分解し炭酸ガスを発生させる前に ^{129}I を除去しなければならない。その方法として炭酸塩沈殿を生成させ ^{129}I を分離した後、この沈殿を分解する方法を検討した。

この操作で問題となるのが、水酸化バリウムを添加したとき、液中の炭酸イオンがバリウムイオンと反応しどれだけの炭酸バリウム沈殿を生成するか、炭酸バリウム沈殿洗浄による炭酸イオンのロスがどれくらいあるかを調べる必要がある。

- そこで、(1) 水酸化バリウム添加による炭酸バリウム生成量
(2) 炭酸バリウム沈殿のデカンテーションによる炭酸イオン損失率
(3) 金属不純別混入による炭酸バリウム生成率

について検討した。

(1) 水酸化バリウム添加による炭酸バリウム生成量

試料中の炭酸イオンを完全に回収するためには、炭酸バリウムと反応させ沈澱の形態にする必要がある。

そのために水酸化バリウム量と炭酸イオン量の関係を調べた。

その結果、反応式どおりであれば、バリウムイオンと炭酸イオンの消費は 1 : 1 である。

したがって、炭酸イオンと等モルのバリウムイオンを添加することで完全に炭酸バリウムとして炭酸イオンを固定できるはずであるが、実際は、図 3-4 のように 1.8 倍モル以上バリウムイオンを過剰に加えてやる必要がある。

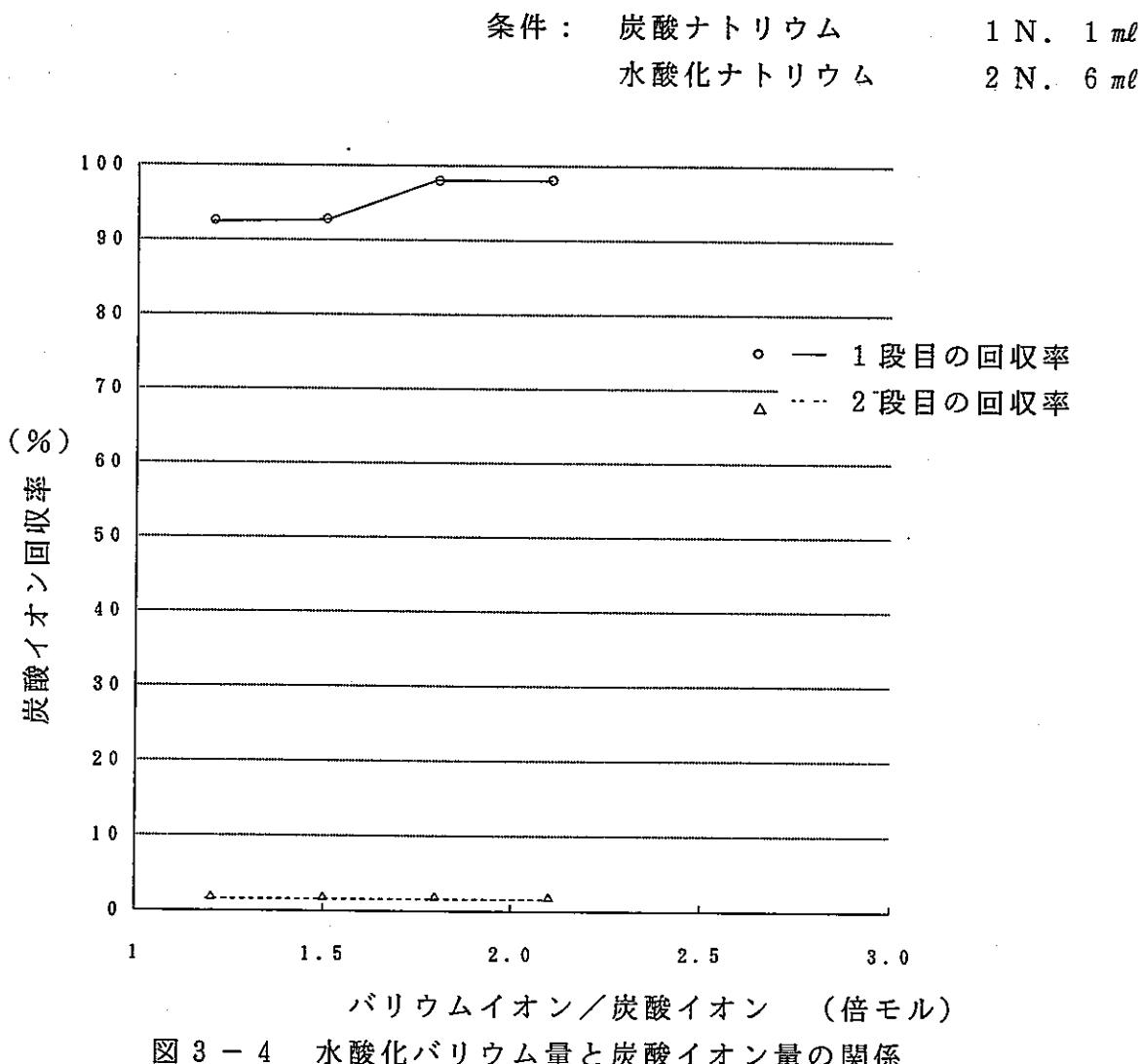


図 3-4 水酸化バリウム量と炭酸イオン量の関係

(2) 炭酸バリウム沈澱のデカンテーションによる炭酸イオン損失率

炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物は、水に対し溶解性を示すが炭酸バリウム・炭酸カルシウム・炭酸ストロンチウムと言ったアルカリ土類金属化合物は水に難溶性であるため沈澱物となる。

そこで、炭酸バリウムを加え上記の反応により炭酸バリウム沈澱を形成させ水によるデカンテーションを繰り返し行うことにより、溶解度の大きい、ヨウ素・セシウム等が除去できる。しかし、この操作により炭酸バリウムの損失も考えられる。

そこで図3-5の方法でマスバランスをとり、炭酸バリウムの損失を調査した。まず、炭酸バリウムの溶解度は、水18°Cで2.2mg/100gであるため、下記の方法で行うと炭酸バリウムが98.7mg生成され1回のデカンテーションで水8mlの中に0.176mg溶解する。そこで計算による炭酸バリウムの損失は、デカンテーション3回を行うと $(0.176 \times 3) \div 98.7 \times 100 = 0.535\%$ である。

実際には、表3-1のように、1回のデカンテーションで0.3%程度(3回で0.8%)の損失が認められ、最終的な回収率は99.2%であり計算値とそう大差ない値である。

結論としては、デカンテーションを3回行っても炭酸イオンの損失は1%以内でおさえられる。

炭酸ナトリウム 1N 1ml

↓ + 水酸化バリウム 8ml → 炭酸バリウム↓ (98.7mg)

デカンテーション ----- ①

↓ + 水 8ml

表3-1 デカンテーションによる損失率

デカンテーション ----- ②

↓ + 水 8ml

デカンテーション ----- ③

↓

分 解

↓

水酸化ナトリウム吸収 ----- ④

(1+2段目測定)

No.	炭酸量 %
①	0.2
②	0.3
③	0.3
④	99.2
計	100

図3-5 沈澱洗浄操作フロー

(3) 金属不純物混入による炭酸バリウム回収率

濃縮廃液で比較的多量に混入する金属不純物として、鉄が考えられ含有量としては、約 100 ppm 程度である。

また、A sp施設でストロンチウムの不溶化処理を行う工程があり、この不溶化液（FP固化のための不溶化処理液）には、ニッケルが 1.50 g/l 程度添加される。

そこでこれらの含有量が最大となる不溶化処理液について炭酸イオン回収にどのような影響を及ぼすのか調査した。

その結果、廃液中に鉄、ニッケルが混入していると、共沈効果によりかえって炭酸イオンと反応し沈殿を生成しやすくなるため、この程度の濃度であれば炭酸イオンを完全に回収できる。

また、濃縮廃液では考えられないが鉄、ニッケルを上記の 2 倍量加えて炭酸イオンの回収率をみたがほぼ完全に回収できた。

このことから、廃液組成が多少変動しても炭酸イオンの回収率に影響が無いことから炭酸イオン量と水酸イオン量を把握しておけば、現在の濃縮廃液であれば十分である。

3.3 濃縮模擬廃液による試験のまとめ

炭酸回収容器を作成し、濃縮模擬廃液による炭酸回収試験を行い回収精度を調べた。

その結果、

- ①試料の炭酸含有量が 30 mg 以内であれば、2 N の水酸化ナトリウム 6 mL にはほぼ 100% 回収できる。
- ②炭酸バリウム沈殿分解のための硝酸添加量 (NV) は、水酸イオンと炭酸イオン (NV) の約 2 倍量必要である。
- ③吸収液である水酸化ナトリウム濃度は、2 N ~ 4 N であれば吸収液 1 段だけでもほぼ 100% 回収できる。
- ④水酸化バリウムの添加量は、炭酸イオン量の 1.8 倍モル必要である。
- ⑤妨害 β 核種の除去法であるデカンテーションによる損失は 1 回当たり 0.3 % 程度である。
- ⑥濃縮廃液中に鉄、ニッケルが含有すると炭酸バリウム沈殿生成が促進される。

以上の結果から、濃縮廃液中の炭酸の回収には、水酸化ナトリウム (2 N, 6 mL) を 2 段設けて回収するのがベストであるが分析の効率化を考えると 1 段の回収でも十分である。

濃縮模擬廃液による分析精度は、(N = 10・回収率 = 97.0%・ $1\sigma = 2.6\%$) である。（操作手順図 3-5）

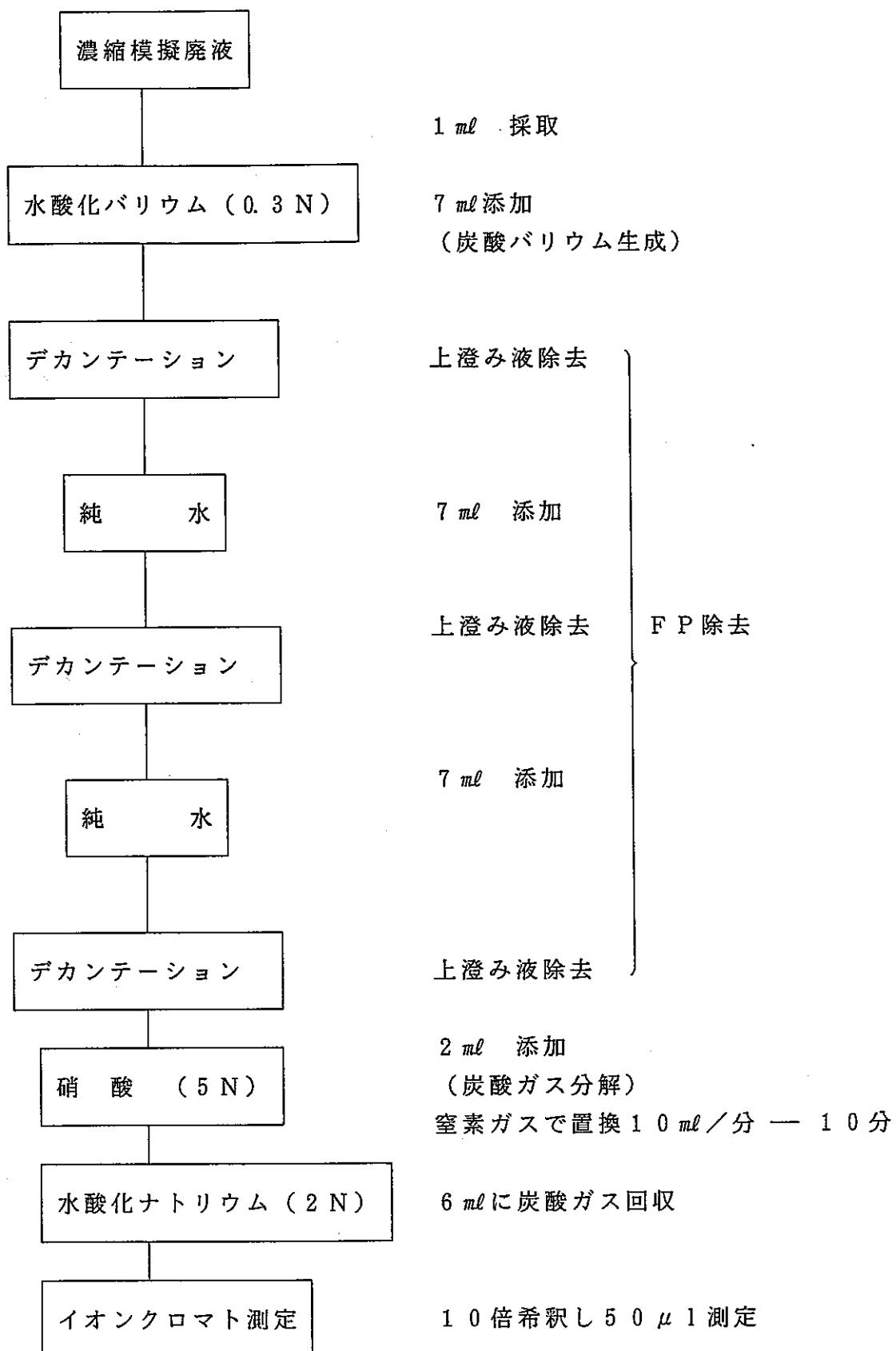


図 3 - 5 炭酸ガス回収試験操作手順

4. 低レベル放射性濃縮廃液による試験

4. 1 ^{14}C の計測

濃縮模擬液試験により分析操作・分析条件等の検討を行い炭酸ガスの回収について1段目だけで97.0%の回収率を得ることができた。

そこで、装置等をグローブボックス内に設置し濃縮廃液(MAW)から ^{14}C を回収し標準試料として使用しFPの挙動及び ^{14}C の回収率について検討を行った。

4. 2 ^{14}C の計測条件

^{14}C は、 β 線エネルギー0～156KeVの純 β 核種であるため、測定装置は β 線スペクトル測定が行えるLSCを用いる。

測定原理としては、 β 線放出核種から放出される β 粒子と呼ばれる電子のエネルギーを溶媒中の励起現象に置き換える。この溶媒は、シンチレータと呼ばれ溶質に蛍光物質を使用しており、 β 粒子がシンチレータ内で光子に置き変わることを利用し測定する。

シンチレータはピコフローLLTを使用する。このシンチレータは、水溶液試料の測定に適しており、2Nの水酸化ナトリウムの場合、シンチレータ量の1/5量以内であれば完全に溶解できて沈澱、白濁を起こさないため均一な状態で測定できる。

そこで、回収した ^{14}C を精度良く測定するための装置の条件等の検討を行った。

(1) ^{14}C の計測効率

^{14}C の β 線エネルギーは、0～156KeVであるがこのエネルギー領域には ^3H (0～18.6KeV)が含まれており計測値に影響をあたえる。そこで ^3H のエネルギー領域を除いた12～156KeVの領域で測定することにより影響をおさえることができる。

この条件での計測効率は表4-1, 4-2のように72.3%であり、試料の炭酸ガス濃度及び水酸化ナトリウム濃度の変化による効率の変化は見られない。

(2) 試料のクエンチング

クエンチング(消光作用)が起こると、計測効率を低下させるため、なるべくクエンチングの少ない試料形態が望ましい。そこで水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウムのクエンチング指數を見た結果、濃度変化による変化はほとんど無く計測効率も一定である。

この結果より、回収液の水酸化ナトリウム溶液の濃度が変化しても計測効率は一定であるため安定した結果が得られる。

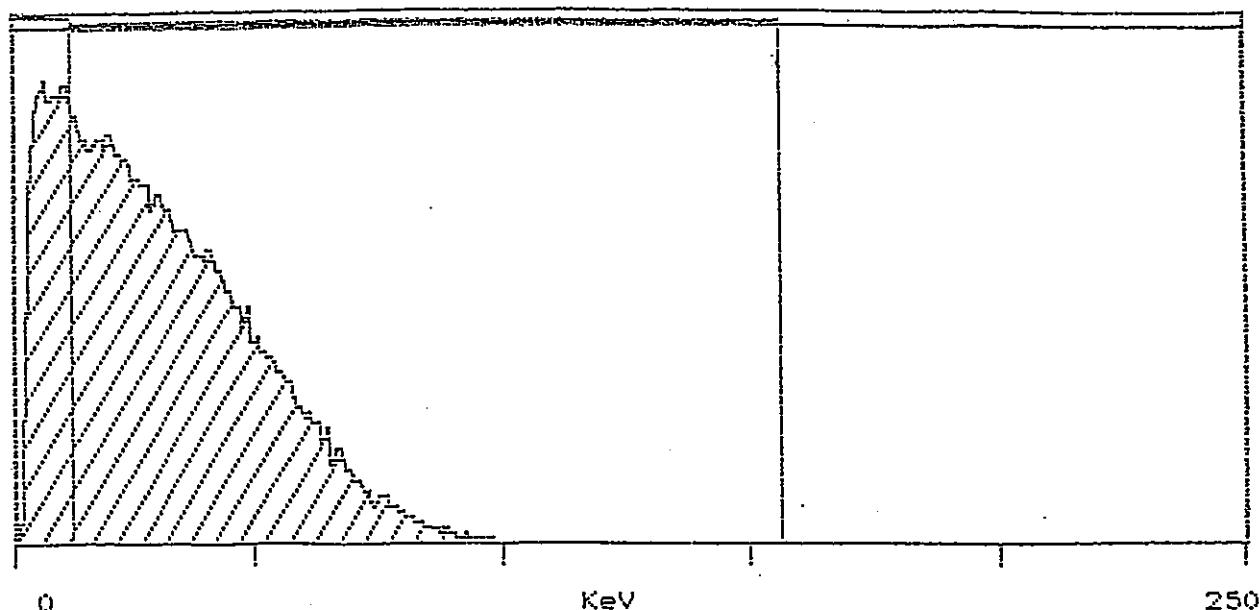
表 4 - 1 水酸化ナトリウムのクエンチング

濃度	クエンチング指数	効率%
2 N	73.5	72.3
1 N	73.6	72.3
0.4 N	73.5	72.2
0.2 N	75.0	72.4

表 4 - 2 炭酸ナトリウムのクエンチング

濃度	クエンチング指数	効率%
2 N	73.2	72.4
1 N	73.3	72.3
0.4 N	71.9	72.3
0.2 N	72.4	72.4

VIEW
 255.6 CPM Y maximum
 // Active File: SP6S5.1 Endpoint 72 keV
 // NonActive File:

図 4 - 1 LSC による ^{14}C 測定スペクトル

(3) 測定下限値

LSCの¹⁴C測定下限値を決めるために、測定試料と同程度の濃度の炭酸ナトリウム(1N) 1mℓをシンチレータに溶解しバックグラウンド(B・G)計測を行った。

また、測定試料中に含まれる水酸化ナトリウム(2N)についても測定し影響を調べた。

表4-3 バックグラウンド測定

成分	測定時間 10分	
	NaOH(2N)	Na ₂ CO ₃ (1N)
1回	6.47 DPM	4.69 DPM
2回	6.88	5.11
3回	3.88	5.10
4回	6.75	4.54
5回	4.82	6.35
6回	4.68	4.35
\bar{x}	5.60	5.02
CV%	22.3	14.3

表4-3に示すように、炭酸ナトリウム・水酸化ナトリウムにおいても、それぞれ5~6DPMとそれほど変わらないB・Gをもっており、これら溶質による影響はない。

そこで、今回使用する炭酸ナトリウム(1N) 1mℓのB・Gは、 $\bar{x} = 5.02 \text{ DPM}$, $1\sigma = \pm 0.7 \text{ DPM}$, CV% = 14.3であることから、検出下限値は、 $5.02 \pm 0.7 \text{ DPM}$ であり $B \text{q}/\text{mL}$ に換算すると $8.4 \times 10^{-2} \pm 1.2 \times 10^{-2} \text{ Bq}/\text{mL}$ である。

4.3 ^{14}C の挙動及び回収精度

R I 使用施設でないため標準放射性物質を使用できないことから ^{14}C をトレーサーにした回収率の検討を行えない。そこで、 ^{14}C を炭酸イオンに置き換え検討を行ってきた。

その結果、試料中の炭酸イオン濃度が30mg / ml以下であれば、炭酸イオン・水酸イオンの2倍量の硝酸で炭酸ガスに分解し、水酸化ナトリウム(2N) 6mlに1回バーリングさせることにより97.0%の回収ができることが確認できた。今度は、濃縮廃液中の ^{14}C を回収し標準物質として用いることにし回収率について調査を行い炭酸イオンと同様の結果が得られるか検討した。

(1) 方法

濃縮廃液(MAW)より、 ^{14}C を回収し回収した ^{14}C 濃度を真値とし一連の分析操作を行い濃縮模擬廃液に加え ^{14}C の回収率を求める。

^{14}C をMAWより回収する。



^{14}C 濃度測定(基準値とする。)



濃縮模擬廃液に ^{14}C を添加する。



炭酸ガスを回収法により ^{14}C を回収する。



^{14}C をLSCで測定する。(回収率の算出)

表4-4 ^{14}C 回収率 基準濃度値 8221.5 DPM

測定点 回数	分解液		1段目回収液		2段目回収液	
	DPM	残留率(%)	DPM	回収率(%)	DPM	回収率(%)
1	29.4	0.4	8272.1	100.6	29.2	0.4
2	12.0	0.1	7638.9	92.9	57.8	0.7
3	8.9	0.1	7881.2	95.9	48.4	0.6
4	43.5	0.5	7783.3	94.7	38.0	0.5
5	18.3	0.2	8179.7	99.5	50.6	0.6
\bar{x}	22.4	0.3	7951.0	96.7	44.8	0.6

$$1\text{段目回収率} = 96.7 \pm 3.3\%$$

(2) 結果

M A Wより回収した¹⁴Cを、トレーサーとして用い回収率の検討を行った。トレーサーとする¹⁴C濃度は、8221.5 D P Mである。この試料を分析した平均値からの各容器の分布は、分解液 0.3%， 1段目回収液 9.6.7%， 2段目回収液 0.6%であった。

この結果から、1段目の回収率が 9.6.7%でありこの値は、コールド試験の炭酸イオン回収率(9.7.0%)と同じ結果であった。

これは、炭酸イオンと¹⁴Cが同様の挙動を示していると言え分析精度も5回測定において1段目回収率 = 9.6.7 ± 3.3%と良好な結果を得た。

4.4 妨害核種の除去

^{14}C をLSCで測定する際、スペクトル解析の妨害をする β 線放出核種をできるだけ除去し測定誤差を少なくするため除去試験を行った。

除去方法はMAWを用い炭酸バリウムの沈殿を生成させ妨害 β 線放出核種との分離を行い除去の可能性を調査した。

(1) 方法

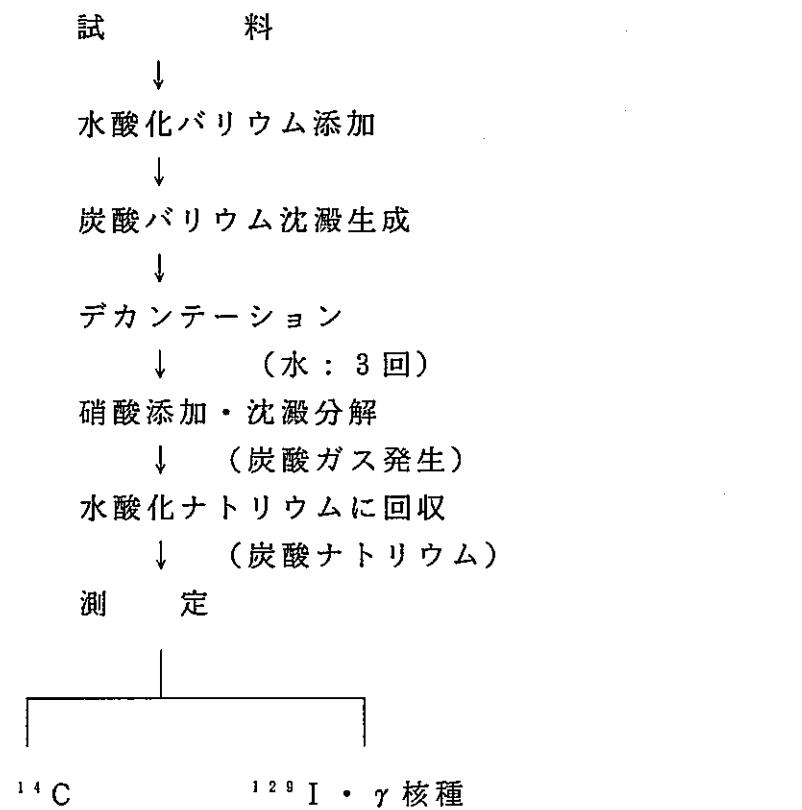


表4-5 核種の除染係数

核種 項目	元の濃度 Bq/ml	測定値 Bq/ml	除染係数
^{14}C	—	1.2×10^3	—
^{129}I	1.2×10^2	5.0×10^{-1}	2.4×10^2
^{137}Cs	1.6×10^4	$< 3.7 \times 10^{-1}$	$> 4.3 \times 10^4$
^{241}Am	1.9×10^4	8.7×10^{-1}	2.2×10^4

(2) 結果

^{14}C 濃度は、 $1.2 \times 10^3 \text{ Bq}/\text{ml}$ であり、 ^{14}C の計測スペクトルを妨害する ^{129}I が測定結果 $5.0 \times 10^{-1} \text{ Bq}/\text{ml}$ ほど混入している。この量は、 ^{14}C 濃度に対し 0.04% と極めて低い値であった。

また、 ^{241}Am も検出されているが Am は気化する物質ではないことから、分解の際のミストとして混入したものと思われる。しかし、 ^{241}Am は、 α 核種でありエネルギー (5.486 MeV) と放出率 (85%) が大きいため ^{14}C の計測に影響はない。

4.5 濃縮廃液による試験まとめ

模擬液による炭酸ガス回収試験結果を基に、放射性炭素 (^{14}C) を使用した回収試験結果をまとめると、

(1) LSC 計測条件としては、

- ① シンチレータは、パッカード社製ピコフローLLTを使用する。この時 ^{14}C 吸収剤を水酸化ナトリウム (2N) とした場合シンチレータの1/5量以内の量であれば白濁、沈殿を起こさない。
- ② ^{14}C の計測効率は、試料のクエンチングにより変化するため、効率補正として外部標準線源比から得たクエンチング補正曲線により補正することになっているが、今回の試料条件 (水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウムの変化) ではクエンチングが一定であるため計測効率は 72.3% と安定している。
- (2) 妨害 β 線放出核種の除去については、炭酸バリウム沈殿を生成させデカンテーションを 3 回行うことにより ^{129}I の DF が 2.4×10^2 程得られ、これだけの DF があれば、濃縮廃液の測定に影響ない。
- (3) ^{14}C の分析精度 (正確さ、繰り返し精度) は、 $96.7 \pm 3.3\%$ であった。
この結果は、コールド試験の炭酸イオンの精度と同じであることから ^{14}C と炭酸イオンは同様の挙動を示すため何らかの物理的な影響がない限り変化することはない。

今回、実廃液を使用した一連の分析操作を通じての分析繰り返し精度は上記のとおりでありこの精度は、工程管理分析目標値の 10% 以内に収まっており今後工程管理分析に適用するには十分対応できる信頼性を有している。

5. A S P 施設の¹⁴C 分析

5.1 固化処理工程内の¹⁴C 分析

今回検討した¹⁴C 分析法が A sp 固化処理工程の¹⁴C を評価する上で適切な分析法であるか、91-M32-5, 92-M33-1 キャンペーンにおける各貯槽の分析結果を基に確認した。

(1) 各貯槽の炭酸イオンと¹⁴C 分析

測定貯槽

[廃液受入れ槽(V21), 供給槽(V32), アルカリ洗浄槽(V50), 凝縮液槽(V408)]

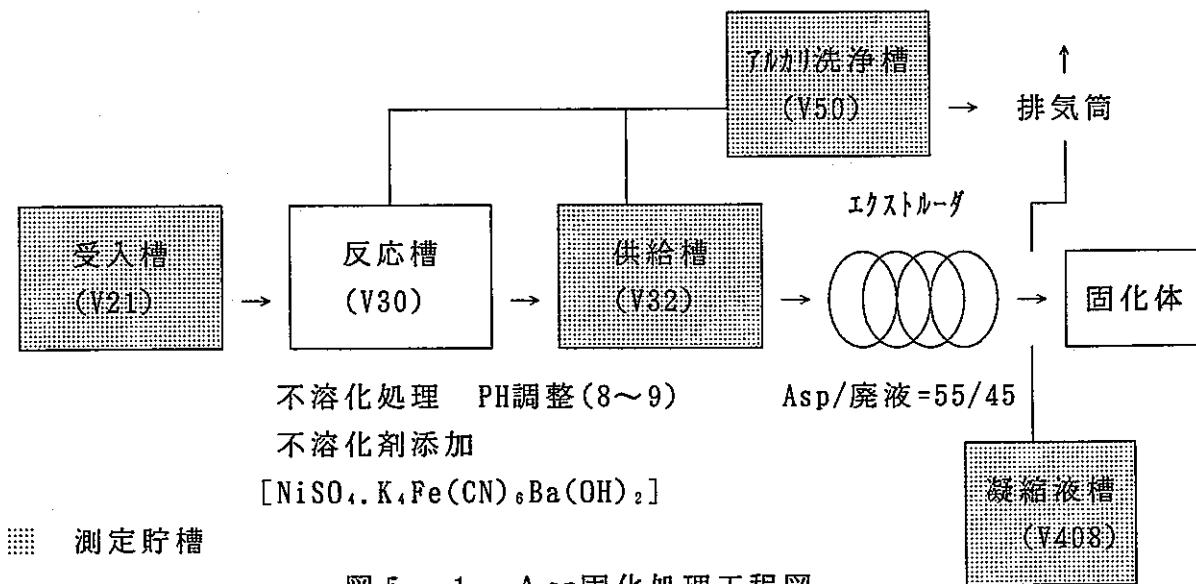


表 5 - 1 91-M32-5 キャンペーン(30B) 各貯槽の炭酸イオンと¹⁴C 分析値

貯槽	受入槽		供給槽		凝縮液槽		アルカリ洗浄槽	
成分	CO ₂	¹⁴ C (Bq/m ³)						
測定値	1.72	1.7×10^3	1.02	1.1×10^3	0.005	5.6	0.97	8.6×10^2
¹⁴ C/CO ₂ (Bq/N)	9.89×10^2		1.08×10^3		1.12×10^3		8.87×10^2	

表 5 - 1 は、91-M32-5 キャンペーンの 30 バッチ 時の炭酸イオンと¹⁴C の分析値である。

受入槽の炭酸イオン濃度 1.72 N, ¹⁴C 濃度 1.7×10^3 Bq/m³ で、炭酸イオン 1

規定 (N) 当たりの¹⁴C 濃度は、 $9.9 \times 10^2 \text{Bq}/\text{ml}$ である。供給槽では、PH調整により炭酸イオンが減少しているが炭酸イオン 1 規定 (N) 当たりの¹⁴C 濃度は、 $1.0 \times 10^3 \text{Bq}/\text{ml}$ と受入槽と比較すると 1 割程度高くなっている。他の貯槽も $8.9 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^3 \text{Bq}/\text{ml}$ の変動があり、各貯槽間の炭酸 1 N 当たりの¹⁴C 濃度の変動は、±5.6%であった。

この値は、同一試料を測定したものではなく炭酸イオン濃度、廃液組成が違う試料の測定であったにもかかわらず、変動±5.6%と良い結果であり、この結果を図 5-2 のように炭酸イオンと¹⁴C の関係をグラフにすると直線関係を示す。このことは、廃液処理が同一であれば廃液中の炭酸イオン濃度と¹⁴C 濃度には相関関係があると言える。

また、炭酸 1 N 当たりの放射能濃度を求めると分析結果の正しさを判定することができる。したがって、相関図が描ける分析法であることから A sp 施設内の各貯槽間の¹⁴C の挙動調査を行うのに十分適応できると考える。

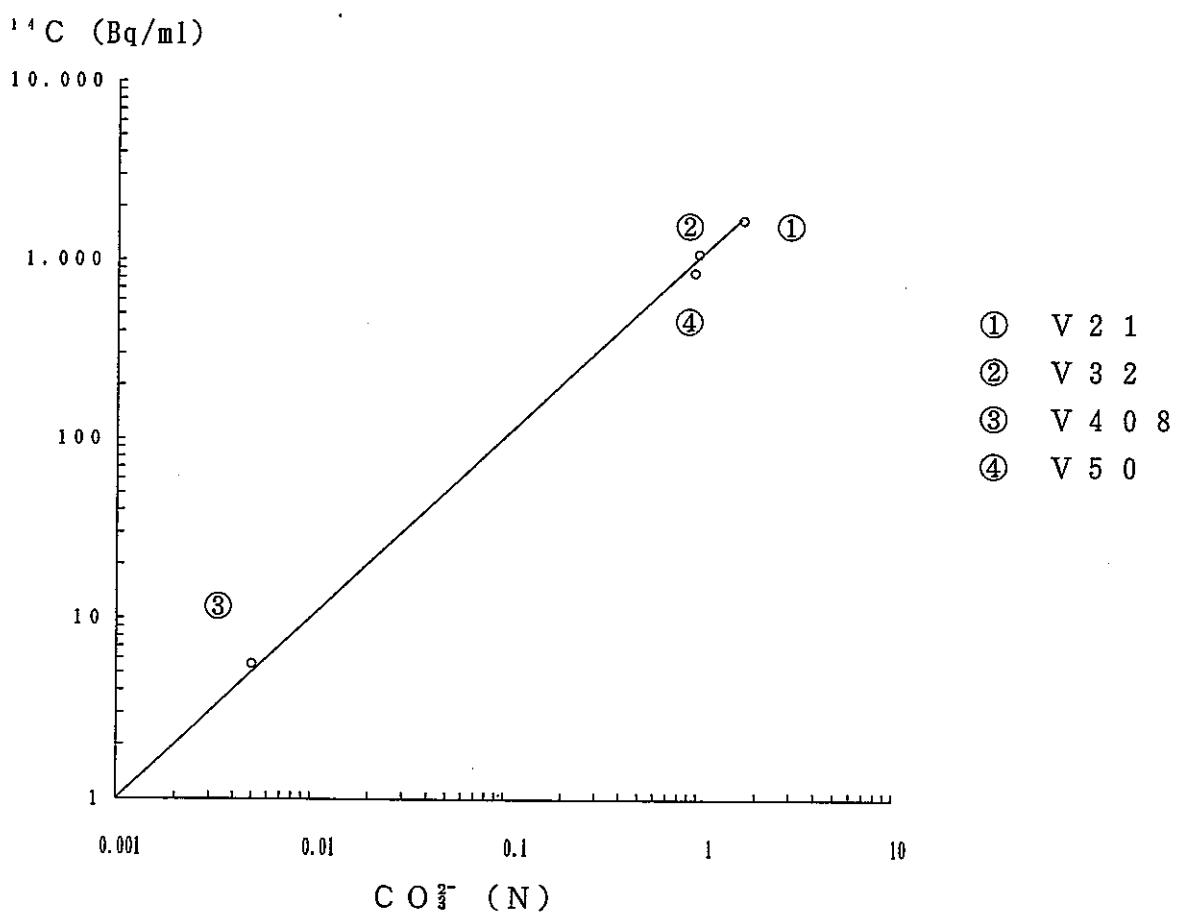
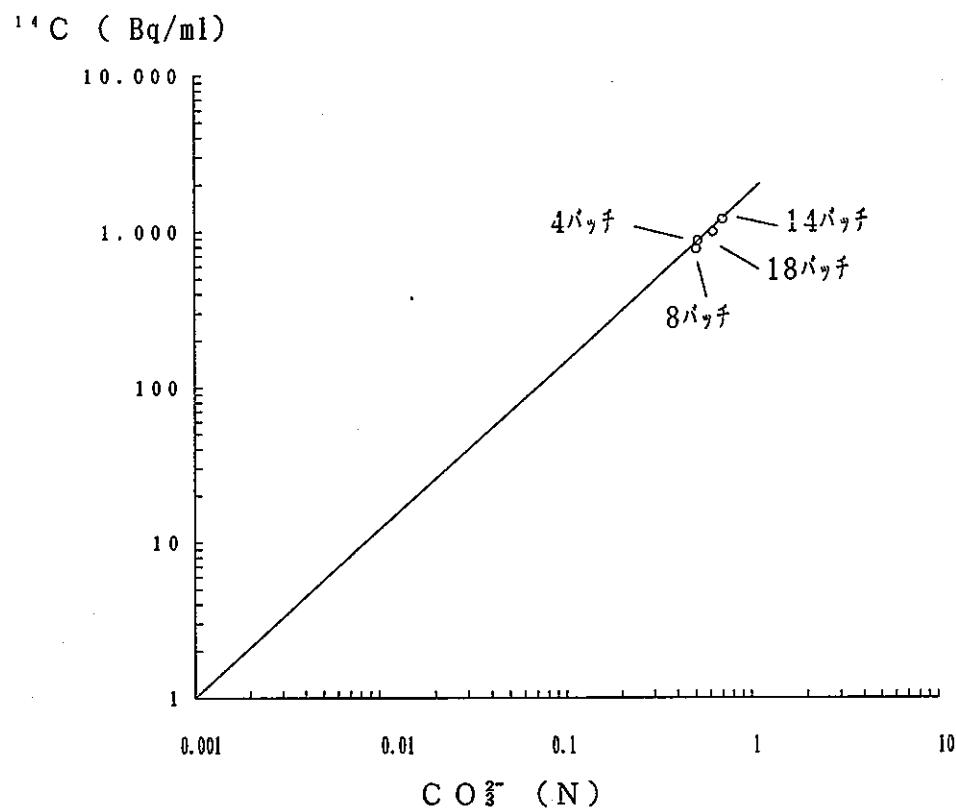


図 5-2 91-M32-5キャンベーン(30B) 各貯槽の炭酸イオンと¹⁴C の関係図

(2) 運転中の貯槽の分析値変動

キャンペーン中の分析値変動調査として、まず、運転条件、処理廃液が同じであることを前提に安定した値が得られるか92-M33-1キャンペーン中の供給槽（V32）の炭酸イオン、 ^{14}C の濃度から ^{14}C ／炭酸イオン比の結果をグラフ化したのが図5-3である。その結果炭酸イオンと ^{14}C は連動しており ^{14}C ／炭酸イオン比の変動は、±6.1%と変動の少ない安定した結果が得られた。

図5-3 92-M33-1キャンペーン供給槽(V32)Bath 間の炭酸イオンと ^{14}C 変動

6. A S P 施設¹⁴C 挙動評価

6. 1 施設概要

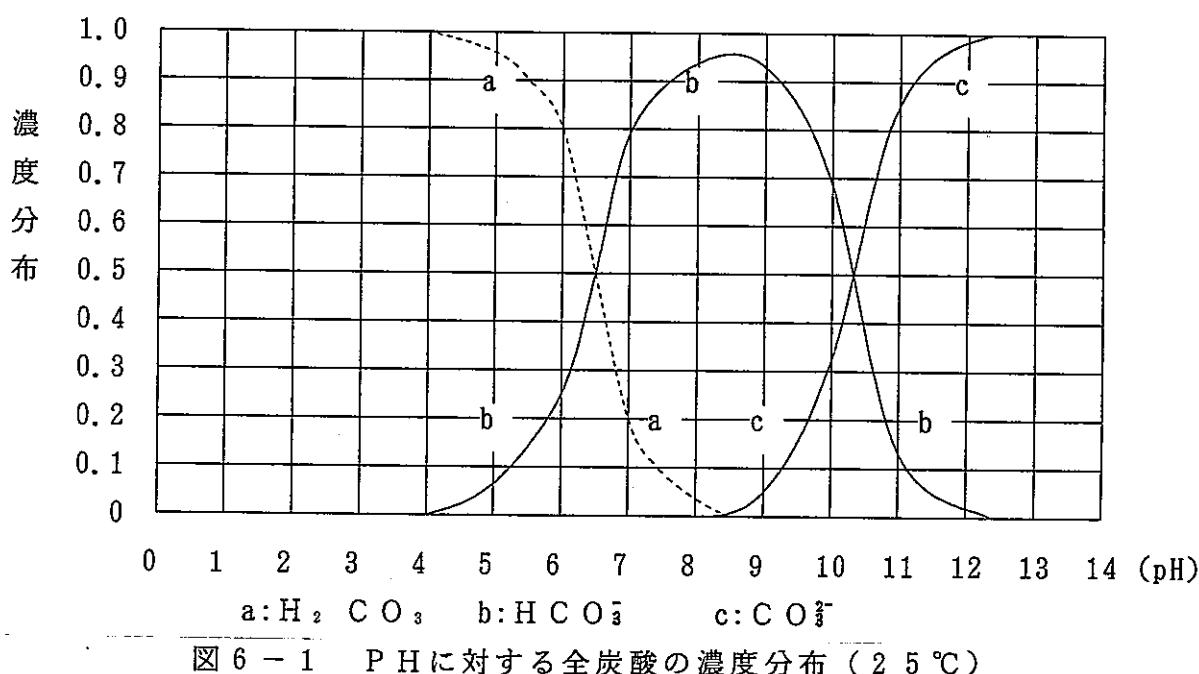
A sp施設は、再処理工場廃棄物処理場で蒸発濃縮された廃液を受入れる。この廃液は、強アルカリ性であり炭酸イオン (¹⁴C) を相当含んでいる。また、その他の放射性物質も含まれており、アスファルト固化の前処理として、数種の試薬の添加及びPH調整等の処置を行い固化体中の放射性物質の水への浸出を防止している。(不溶化)。次に、不溶化処理した廃液はエクストルーダでアスファルトと混合脱水処理しアスファルト固化体として固化処理を行う施設である。

6. 2 施設の炭酸イオンと¹⁴C 挙動

A sp施設の¹⁴Cは、炭酸塩の形態で存在するため炭酸塩の挙動を見ることによって¹⁴Cの動きをつかむことができる。

しかし、炭酸塩は熱及び酸により分解され炭酸ガスとなりすべて安定な固化体として処理することはできない。そこで、炭酸塩が炭酸ガスへ変化する過程を固化工程内で追って見ることにした。炭酸ガスが発生するのは、濃縮廃液(PH13以上)を不溶化処理としてPHを8~9に調整を行う工程及び、エクストルーダでアスファルトと混合脱水処理を行う2つの処理工程で発生する。

PH調整時の発生原因としては、強アルカリ性濃縮廃液(PH13以上)のPHを8~9に硝酸を添加し調整するときに発生する。



炭酸ナトリウムは、図6-1よりPH12程度からPH4.0までの間に炭酸水素ナトリウムとなり、PH8.5以下で順次分解し、炭酸ガスを発生する。

このことから、PH調整が8.5以上であれば炭酸ガスは発生しないことになるが実際には、多量の硝酸と直接接触する時局部的にPH8.5以下になる所もあり炭酸ガスが発生すると考えられる。

次にエクストルーダでアスファルトと混合脱水処理する過程での発生であるが、脱水処理工程で180°C～210°Cに加熱する際、水分の蒸発と共に炭酸塩が分解（炭酸水素ナトリウムは、65°Cで分解）してかなりの炭酸ガスを発生する。

その反応は、 $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ となる。

以上が炭酸ガスの発生メカニズムであり、それ以外の未分解炭酸塩は、アスファルト固化体として処理される。

そこで、各工程で¹⁴Cがどのように移行しているか炭酸イオンと¹⁴Cの分析値(91-M32-5キャンペーン)から施設内の¹⁴C挙動を図6-2にまとめてみた。

バランスを組む条件として、標準的運転状態（前処理7回/週、固化処理7回/週）をベースとし、¹⁴Cと炭酸イオンが同様の挙動を示すことから炭酸イオンを炭酸ガスに変換しバッチ当たりのバランスとした。

〔変換式〕

$$\begin{aligned} 1 \text{ パチ の炭酸ガス量 (Kg/パチ)} &= \\ \text{炭酸イオン 濃度(N)} \times 1 \text{ N当たりの炭酸イオン 分子量(30)} \times \\ \text{炭酸ガス分子量(44)} / \text{炭酸イオン 分子量(60)} \times 1 \text{ パチ の処理量(3m}^3) \end{aligned}$$

〔実測値〕

受入槽 (¹⁴C・ $1.7 \times 10^3 \text{Bq/ml}$, $\text{CO}_2 \cdot 1.72 \text{N}$)

供給槽 (¹⁴C・ $1.1 \times 10^3 \text{Bq/ml}$, $\text{CO}_2 \cdot 1.02 \text{N}$)

回収槽 (¹⁴C・ $8.6 \times 10^2 \text{Bq/ml}$, $\text{CO}_2 \cdot 0.97 \text{N}$)

凝縮液槽 (¹⁴C・ 5.6Bq/ml)

付属排気筒 (1.43 GBq/パチ)

他の値は計算値である。

○ 受入槽

分析値の炭酸イオン濃度より、炭酸ガス量は114Kg/パチであった。この値を100%とした。

○ 供給槽

不溶化処理(PH9.0)により80%が液中に残留し、残り20%の¹⁴Cは炭酸ガスとして発生しオフガス系に移行する。

〔分析結果は、不溶化処理で全体量が35%増加したため、この分希釈された値となっている。このため、炭酸ガス量は変換式値を35%補正し91Kg/パチとした。〕

◦ エクストルーダ

エクストルーダからは、全体の25% の炭酸ガスがオフガスとして発生する。

$$\left. \begin{array}{l} \text{付属排気筒 (31Kg/ パッチ) + 回収槽 (21Kg/ パッチ) - 反応槽で発生する炭酸} \\ \text{ガス (23Kg/ パッチ) = エクストルーダより発生する炭酸ガス (29Kg/ パッチ)} \end{array} \right)$$

◦ 固化体

固化体として固定されるのは、全体の55% の量である。

$$\left. \begin{array}{l} \text{供給槽 (91Kg/ パッチ) - エクストルーダより発生する炭酸ガス (29Kg/ パッ} \\ \text{チ) = 固化体 (62Kg/ パッチ)} \end{array} \right)$$

◦ 回収槽

洗浄液と水酸化ナトリウム (1 N) を使用しており、回収量は全体の18% である。

$$\left. \begin{array}{l} \text{分析値 } (^{14}\text{C} \cdot 8.6 \times 10^2 \text{Bq/ml, CO}_2 \cdot 0.97\text{N}) \text{ であり } 1 \text{ m}^3/\text{パッチ} \text{ で} \\ \text{運転しているため、炭酸ガス量は } 21\text{Kg/ パッチ} \text{ となる。} \end{array} \right)$$

◦ 付属排気筒

大気中に全体の27% の量が放出されている。

$$\left. \begin{array}{l} ^{14}\text{C} \text{ の放出量は、1週間毎に測定しており運転中においては } 10\text{GBq/週} \text{ で} \\ \text{あった。運転は、7 パッチ/週であるため } 1.43\text{Kg/ パッチ} \text{ となる。この値と} \\ \text{受入槽での } ^{14}\text{C/炭酸イオン比} \text{ から炭酸ガス量は } 31\text{Kg/ パッチ} \text{ となる。} \end{array} \right)$$

上記より、現行の運転モードで処理を行うと全体の45% (2.41GBq/パッチ) がオフガスとして発生していることになる。

そこで、付属排気筒から¹⁴C の放出量を低減するにはアルカリ洗浄塔の炭酸ガスの吸収効率に負う所が大きい。アルカリ洗浄液は、水酸化ナトリウムを使用しており炭酸ガスの吸収は以下の反応により起こる。



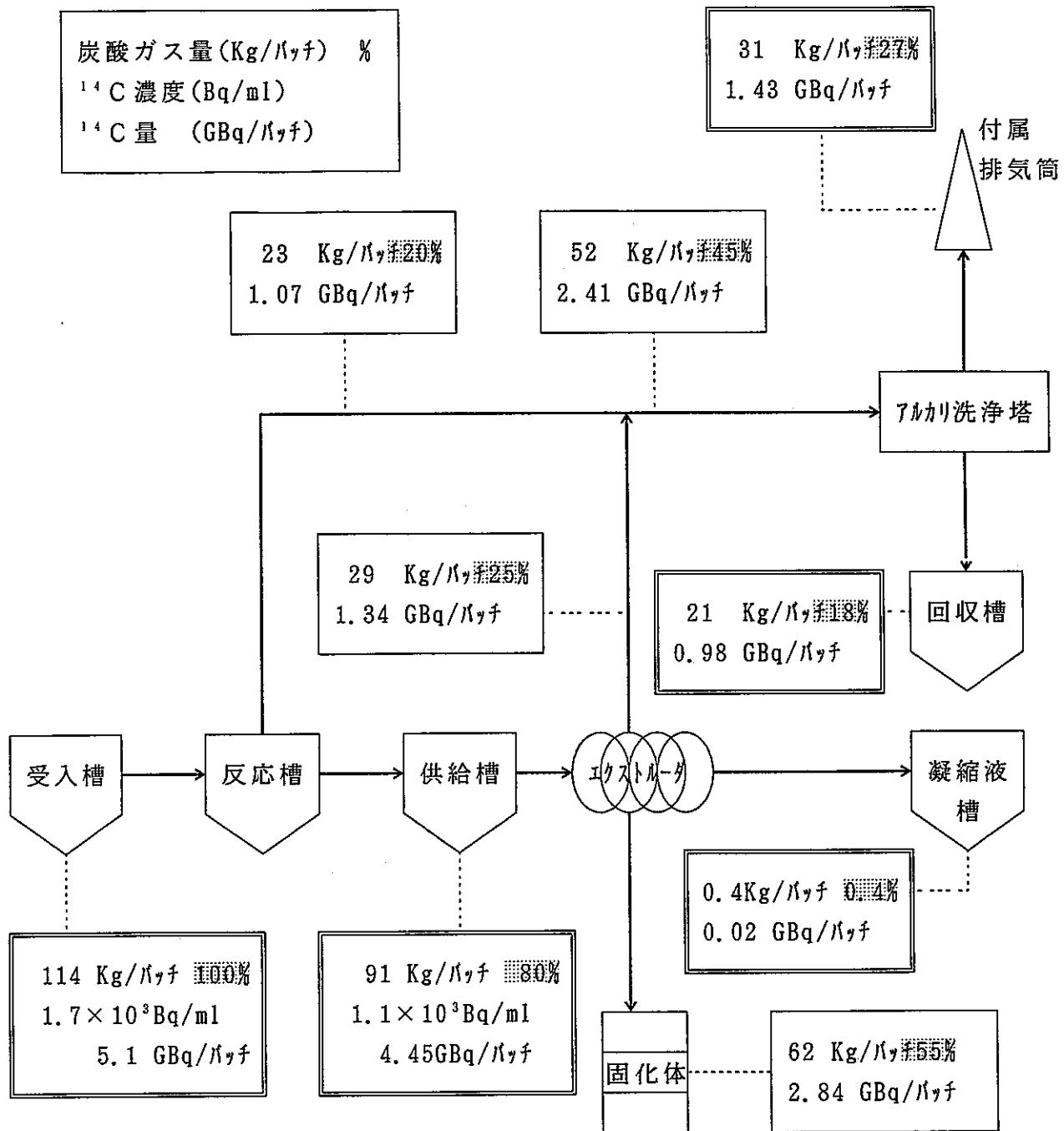
①と②で



したがって、1モルの水酸化ナトリウムが吸収する炭酸ガスのモル数の最大量は1モルとなる。

このことから、発生する炭酸ガス量を把握しておけばアルカリ洗浄液(水酸化ナトリウム)濃度を変えることにより付属排気筒からの¹⁴C 放出量を調整できる。

以上がアスファルト固化処理施設での¹⁴C の挙動である。



* 各項の%表示は反応槽に入る炭酸ガス量を100%として示してある。

* 実測値

計算値

図 6-2 アスファルト固化処理施設炭酸イオン及び ^{14}C のマテリアルバランス (91-M32-5)

7. 考察

今回¹⁴C分析法を検討した結果、A sp施設内の¹⁴Cを評価していく上で有効な分析法を確立することができた。

低レベル濃縮廃液中の¹⁴Cは、再処理工場での発生プロセスからすべて炭酸塩、炭酸イオンの形態で存在するため、本分析法は特に炭酸イオンを効率良く回収することに主眼を置いた。

そのため、このような高塩濃度で多種のFPが存在する廃液においても精度良い結果を得ることができ、同時に炭酸イオンの分析も可能とした。

この結果から、炭酸塩中の¹⁴C測定であれば塩・FPの妨害に影響を受けることなく精度良い測定ができる。実際、A sp施設内の一連の工程内における廃液の組成変化においても¹⁴Cと炭酸イオンは一定の関係を示していた。

このことは、A sp施設内の¹⁴C評価が信頼できることが分かる。

また、本分析法はA sp施設内にかかわらず再処理施設内の炭酸塩液であればすべてに適用できるため、今後再処理施設内の¹⁴C評価に大いに寄与できると考える。

8. 参考資料

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| (1) 動燃・標準分析作業法（周辺環境管理編） | 41.57.C14.01(1986) |
| (2) 分析化学辞典 | 共立出版発行 |
| (3) 化学大辞典 | 共立出版発行 |
| (4) 動燃・東海事業所内 C-14 検討W・G資料 | |
| (5) 東海再処理工場におけるC-14の挙動について | PNC I8430 89-001 |
| (6) 石河寛昭 | 液体シンチレーション測定法 |
| (7) 日本原子力産業会議 | 詳解 放射線取扱技術 |

〔付 錄〕

分析マニュアル

^{14}C の分析方法

(炭酸沈澱分離 - 液体シンチレーション測定法)

3.3.12 ^{14}C の分析方法

〔炭酸沈殿分離-液体シンチレーション測定法〕

1. 要 旨

再処理廃液に炭酸イオンとして存在する ^{14}C を、 BaCO_3 沈殿とし硝酸で CO_2 に分解し水酸化ナトリウムに吸収させる。

回収した ^{14}C の β 線を、液体シンチレーション測定装置により測定し定量する。

2. 適用範囲

本法は、ASP施設における水相試料中の ^{14}C 分析に適応する。

適用範囲は、 ^{14}C 量として $7.2 \times 10^{-1} \text{Bq}/\text{m l}$ 以上を含む試料の分析に適用する。

3. 試薬および装置

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------|---|
| (1) 硝酸溶液 (1+1) | 一般試薬の調整方法 2.1.11参照 | * |
| (2) 水酸化ナトリウム溶液 (2N) | 一般試薬の調整方法 2.1.25参照 | * |
| (3) 水酸化バリウム飽和溶液 | 一般試薬の調整方法 2.1.31参照 | * |
| (4) N_2 ガス | | |
| (5) ^{14}C 回収容器 (反応管・吸収管) | 図-3.3.12-1 参照 | |
| (6) 液体シンチレータ (パッカード社製・ピコフロー L LT) | | |
| (7) 液体シンチレーション測定装置 (パッカード社製・2260 XL) | | |

4. 操 作

操作手順	備考
[前処理]	
(1) 試料を反応管に正確に 1.0m l 採取する。 (2) 水酸化バリウム飽和溶液を 7m l 加え、軽く攪拌する。	(1) CO_3^{2-} 量で 30mg 以下にする。 (2) Ba^{2+} は CO_3^{2-} 量の2.0倍モル以上であること。

*添付せず

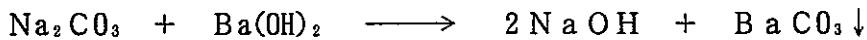
操 作 手 順	備 考
(3) 約10分間放置する。	(3) BaCO ₃ を沈降させる。 沈澱量として2mℓ以下まで沈降させる。
(4) 上澄液を捨てる。(デカンテーション)	(4) 沈澱は捨てないよう注意する。
(5) 沈澱に純水を7mℓ加え、軽く攪拌する。	
(6) 約10分間放置する。	
(7) 上澄液を捨てる。(デカンテーション)	
(8) (5)～(7)の操作を行う。 〔 ¹⁴ Cの回収〕	(8) 大部分の ¹²⁹ I、 ³ Hはデカンテーションで除去できる。
(9) ¹⁴ C回収容器の組立	(9) 図-3.3.12-1参照
(10) N ₂ ガスを流す。	(10) 流量10ml/min 圧力バルブ0.2目盛り。 屋外ボンベ圧0.5Kg/cm ² 。
(11) 前処理した試料を反応管にセットする。	(11) 栓は、漏れないようにしつかりする。
(12) 吸収管に水酸化ナトリウム溶液(2N)を正確に6.0mℓ採取しセットする。	
(13) 注射器(2mℓ)に硝酸(1+1)2mℓを採取する。	
(14) 注射器を三方コックにセットし、硝酸をゆっくり滴下する。	(14) 滴下スピードは、2ml/min程度にする。 CO ₂ ガスが発生する。

操 作 手 順	備 考
(15) 硝酸滴下終了後、N ₂ ガスを流しながら CO ₂ ガスを水酸化ナトリウム溶液(2 N)に吸収する。	(15) 15分間流す。
〔液体シンチレーション測定〕	
(16) (15)の試料を試料ビンに詰めバッグアウトする	
(17) バッグアウトした試料をHF No.2内で開封しバイアルビン(20mℓ)に1mℓ採取する。	(17) バイアルビンには、予めシンチレタ(ピコフロLLT)を9mℓ採取しておく。
(18) 試料測定室内のサンプルホルダーにバックグラウンドバイアルビン、試料バイアルビンの順にセットする。	
(19) 測定条件を設定したプロトコールセレクターをサンプルホルダーに差込み、測定レバーを左にする。	(19) セレクター#6を使用する
(20) 画面が、STATUS PAGEであることを確認し、ファンクションキーのF2ボタンを押す。	(20) STATUS PAGEで無い場合は、ファンクションキーのF1ボタンを押しSTATUS PAGEにする。
(21) プリンターをオンラインにする。	
(22) 測定が、終了すると結果がプリンターに出力される。	(22) 出力例を図3.3.12-2に示す
(23) 出力結果をもとに、次式により算出する。	
$\text{放射能濃度 (Bq/mℓ)} = \frac{A \times B}{60} \times \frac{100}{C}$ <p>A : 出力結果のDPM2の値 B : 試料採取量と吸収液量の比率(希釈倍率) C : 回収率(本分析法の回収率は97%である。)</p>	

5. 解 説

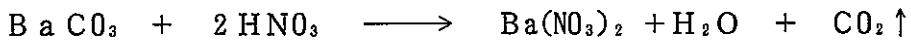
- (1) 本法は、再処理施設から発生する廃液で多量の塩及び高濃度のFP（核分裂生成物）と共に存する CO_2 , MeCO_3 沈殿の ^{14}C を、 CO_2 の形態で分別することにより計測上の妨害となる塩及びFPを排除し ^{14}C を液体シンチレーション測定装置で計測する方法である。
- (2) 本法の原理は、高塩濃度中のFP試料中に炭酸イオンとして存在する ^{14}C を $\text{Ba}-(\text{OH})_2$ で沈降させた後、硝酸で分解し CO_2 として水酸化ナトリウムに吸収させFPと分離するものである。

CO_2 沈殿生成

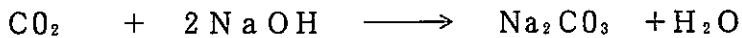


BaCO_3 生成後のデカンテーションによる CO_3 の損失率は、試料1.0mℓ (CO_3 量30mg) で約0.3%である。尚、 BaCO_3 の水への溶解度は、2.2mg/100g (18°C) である。

分解



CO_2 回収



測定は、 ^{14}C から放出される β 線 (12~156Kev) を計測し定量する。

- (3) 本法による ^{14}C の回収率は、標準試料 (^{14}C 濃度 $1.4 \times 10^2 \text{Bq}/\text{ml}$) $n = 5$ 測定で $\bar{x} = 96.7\%$ 変動率3.3%である。
- (4) ^{14}C 回収容器を図3.3.12-1に示す。
- (5) 測定結果の出力例を図3.3.12-2に示す。
- (6) 本法の分析操作手順フローシート図を図3.3.12-3に示す。
- (7) 液体シンチレーション装置の詳細な取扱方法について、液体シンチレーション取扱説明書を参照すること。

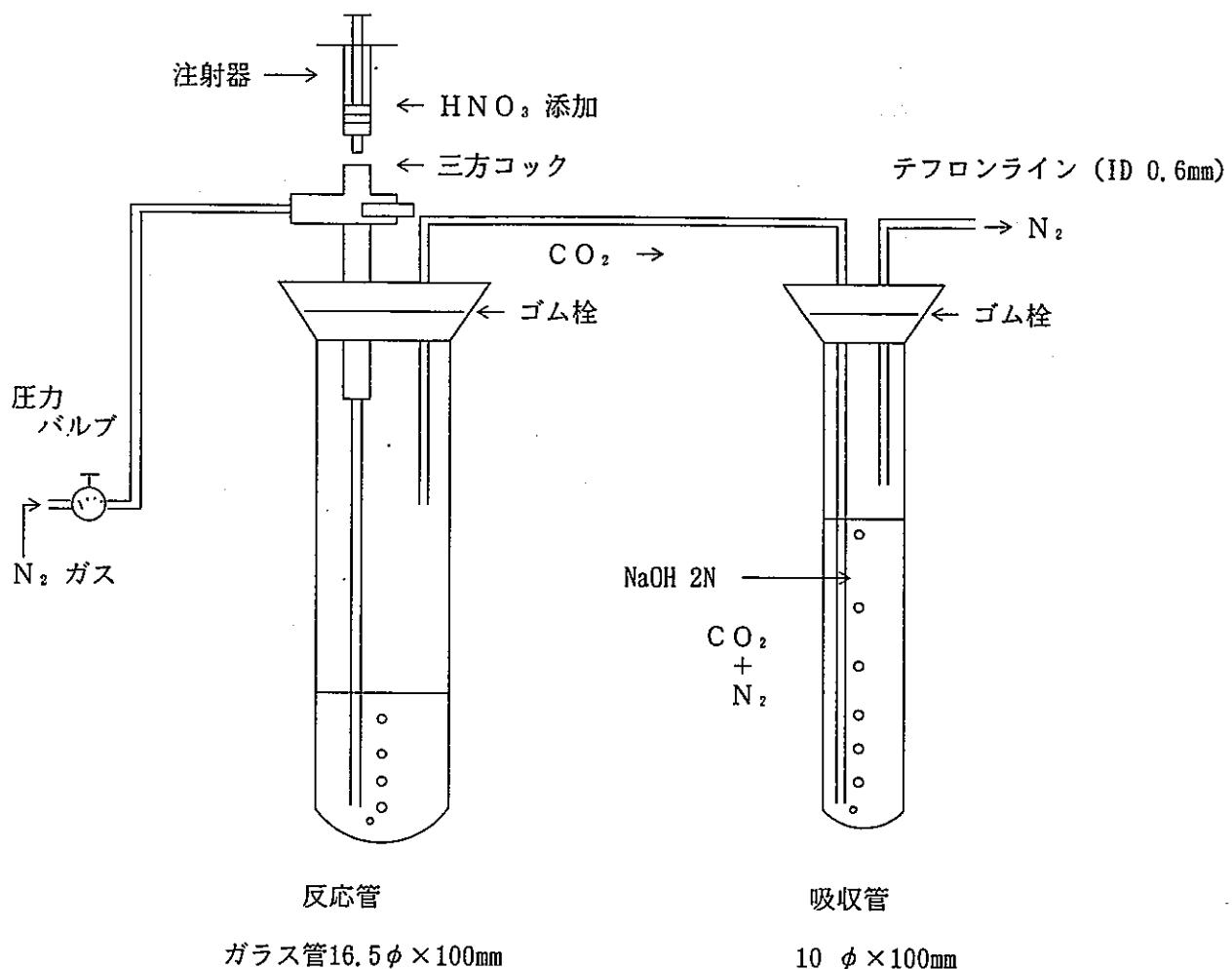


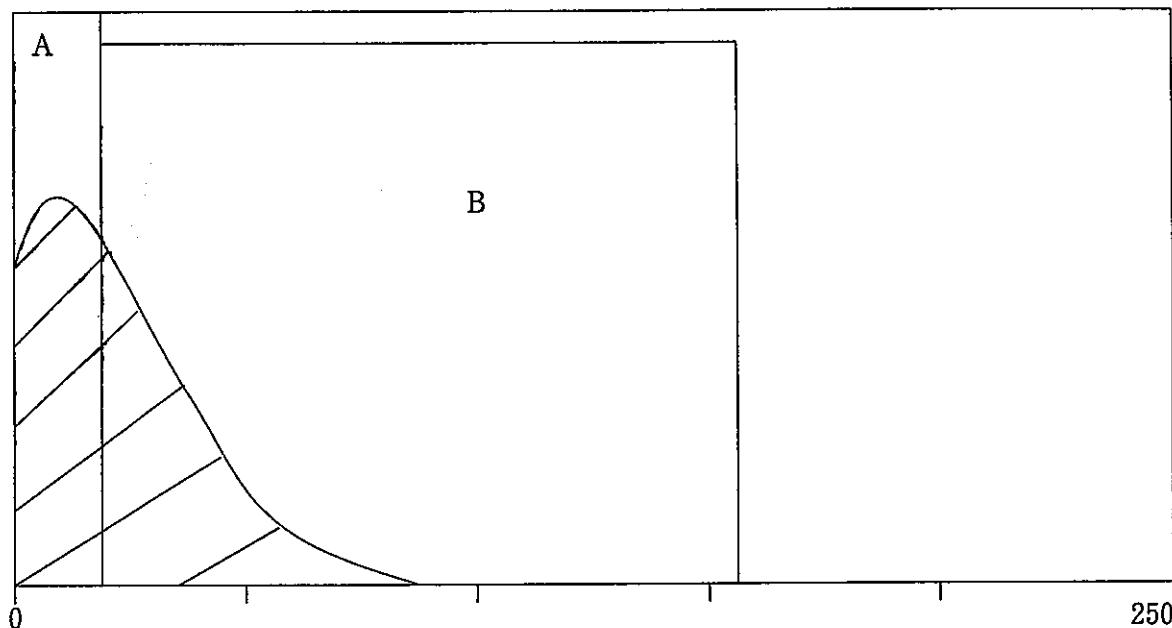
図3.3.12-1 CO_2 回収容器

Protocol #: 6 Name:V21 14-Jun-91 10:10
 Region A: LL-UL= 0.0-12.0 Lcr= 0 Bkg= 0.00 %2 Sigma=0.00
 Region B: LL-UL= 12.0-156 Lcr= 0 Bkg= 0.00 %2 Sigma=0.00
 Region C: LL-UL= 0.0-2000 Lcr= 0 Bkg= 0.00 %2 Sigma=0.00
 Time =10_00 QIP =tSIS
 V21
 Conventional C-14
 Nuclide 1 = 48864
 Low Level Count Mode

S#	TIME	CPMA	CPMB	CPMC	DPM1	DPM2	SIS
1	10.00	100.0	1000.0	1100.0	10.0	1300.0	75.0

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Packard Instrument Co. 1991 14-Jun-91 10:10

V I E W
 500.0 CPM Y maximum Endpoint 75 keV
 Active File: SP5S1.1 ** NonActive File:



Regions of Interest		
	LL	UL
A:	0.0	12.0
B:	12.0	156
C:	0.0	2000
D:	0.0	0.0
E:	0.0	0.0
F:	0.0	0.0

図3.3.12-2 測定結果の出力例

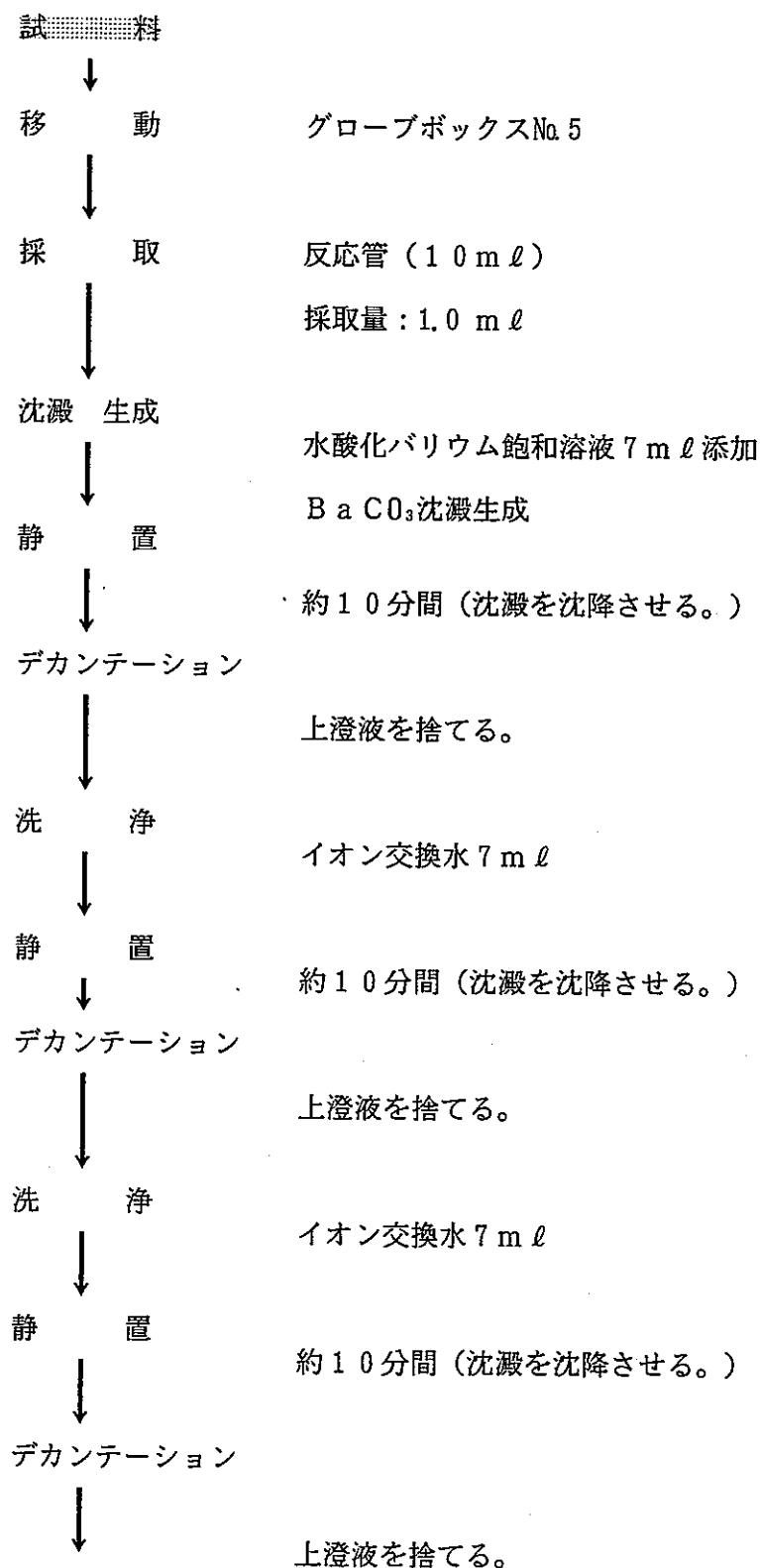
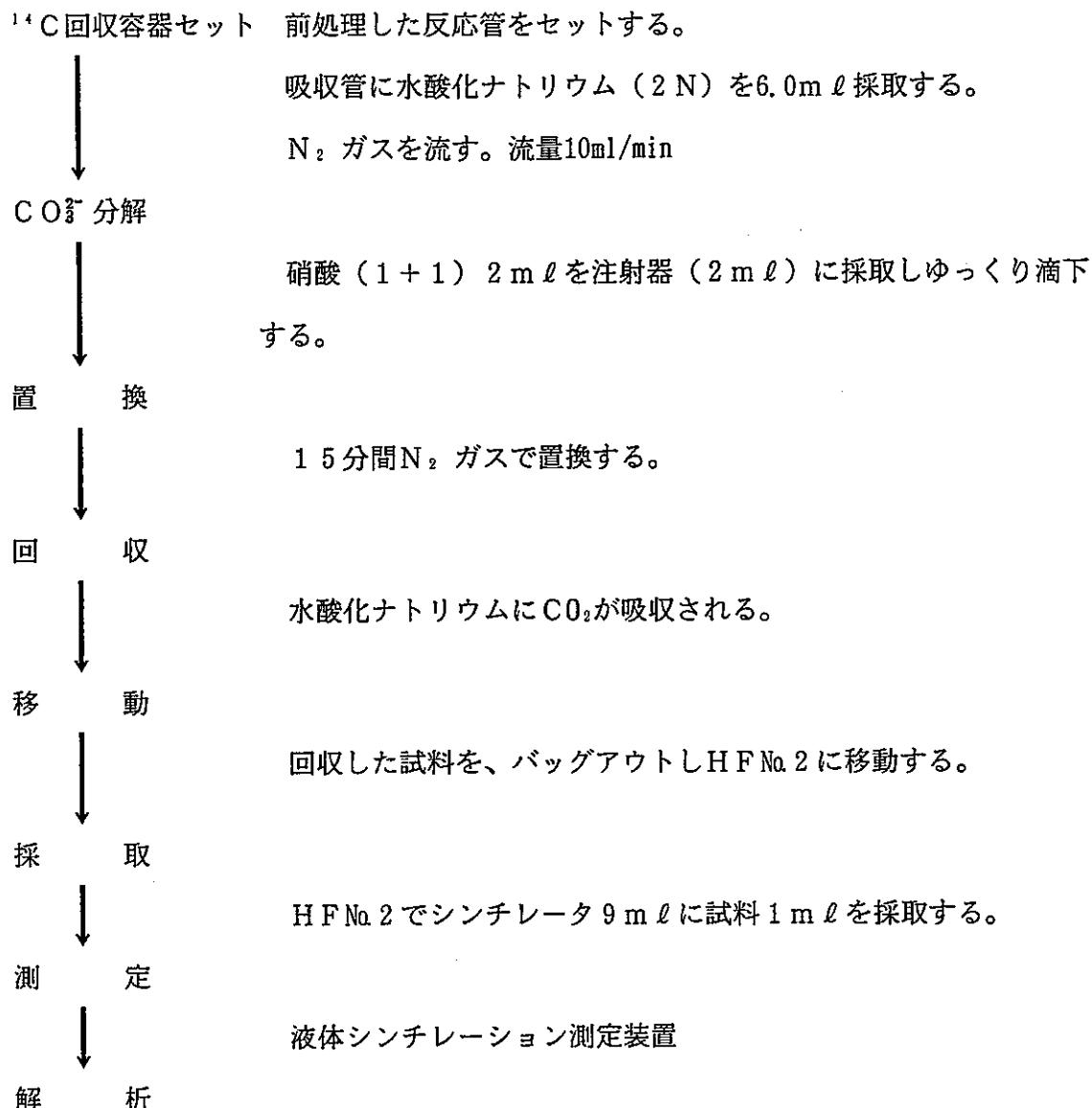


図3.3.12-3 (その1) 分析操作手順フローシート図



$$\text{放射能濃度 (Bq/mℓ)} = \frac{A \times B}{60} \times \frac{100}{C}$$

A : 出力結果のDPM2の値

B : 試料採取量と吸収液量の比率（希釀倍率）

C : 回収率（本分析法の回収率は97%である。）

図3.3.12-3(その2) 分析操作手順フローシート図

¹⁴C分析方法

[炭酸回収-液体シンチレーション測定法]