

分置

# 照射済燃料中のAm,Cm分析法の開発(1)

—Am／Cm相互分離基礎試験結果—

1996年11月

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター

システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor  
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi,  
Higashi-Ibaraki, Ibaraki-Ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation)1996

## 照射済燃料中のAm,Cm分析法の開発(1) —Am/Cm相互分離基礎試験結果—

逢坂 正彦<sup>\*</sup>，小山 真一<sup>\*</sup>，大塚 優子<sup>\*</sup>  
三頭 聰明<sup>\*\*</sup>，今野 廣一<sup>\*</sup>，梶谷 幹男<sup>\*</sup>

### 要 旨

Np,Am,Cm等のMA核種を含有するMOX燃料の照射挙動とMA核種の燃焼特性評価の研究の一環として、燃料中に含まれるMA核種定量分析技術の開発を行っている。本研究では $\alpha$ 線計測を用いたNpの分析法に引き続き、Am及びCm分析法の確立のためにAmとCmの相互分離手法の検討を行った。

Am及びCmには照射済燃料中に極微量しか含まれていない同位体が存在し、これらは放射線計測では検出限界以下の量であり、また同位体種類が多くかつ互いに $\alpha$ 線エネルギーが近接していることから放射線計測を用いたAm,Cmの核種分析が困難であるという問題点を有する。このため燃料中の極微量なAm,Cmの同位体を、質量分析法を用いて分析することでAm,Cmの全量の定量分析を行うことを目的に、標準試料を用いてビスマス酸ナトリウムによるAmの酸化及びリン酸ビスマスによるCmの共沈によるAm/Cm相互分離手法の開発を行った。また本手法の照射済燃料への適用性についての検討を行った。

結果は以下の通り。

- ・ Am/Cm相互分離条件把握試験を行い、Am,Cmそれぞれについて最適な分離条件を求めた。AmについてはCmを共沈させたリン酸ビスマス沈殿の洗浄に水を用いることによってCmを一切含まないAmを取得することが出来、CmについてはAm残存比( $^{241}\text{Am}/^{244}\text{Cm}$ の放射能の分離前に対する比)を1/10以下に低減出来た。
- ・ 照射済燃料へ適用した結果、標準試料を用いた試験と同等のAm,Cm残存比及び回収率が得られ、種々の照射済MOX燃料に対しても本手法が適用出来る見通しを得た。
- ・ Amフラクションに対して質量分析を行い、放射線分析では検出限界以下で定量が不可能であった微量のAmの同位体比を測定した。その値は $^{241}\text{Am} : ^{242}\text{Am} : ^{243}\text{Am} = 98.55\% : 0.62\% : 0.83\%$ である。また本分析結果より質量数240及び244の同位体存在比が0であることを測定し、AmフラクションへのCmの混入が無いことを確認した。

<sup>\*</sup>)動燃大洗工学センター 燃料材料開発部 照射燃料試験室

<sup>\*\*</sup>)客員研究員 東北大学 金属材料研究所 助教授

## Study on Am and Cm Analysis in irradiated Fuels (1) -The Result of Mutual Separation for Am and Cm-

Masahiko Osaka<sup>\*</sup>, Shin-ichi Koyama<sup>\*</sup>, Yuko Otsuka<sup>\*</sup>  
Toshiaki Mitsugashira<sup>\*\*</sup>, Koichi Konno<sup>\*</sup>, and Mikio Kajitani<sup>\*</sup>

### Abstract

As a part of evaluation of irradiation behavior and burnup characteristics of MA nuclides such as Np, Am and Cm in MA containing MOX fuel, we are studying the quantitative analysis techniques for MA nuclides in irradiated fuel. In this study, we studied the mutual separation method for Am and Cm to establish the analysis method for Am and Cm following Np analysis by alpha spectrometry.

The measurements of Am and Cm are difficult to analyze quantitatively because the amounts of some nuclides are too small and the number of nuclides are large, whose energies of the alpha radioactive rays are almost same. Therefore we selected to analyze the trace amount of Am and Cm isotopes using mass spectrometry, and have studied the techniques for mutual separation of Am and Cm using oxidation method of Am by NaBiO<sub>3</sub> for standard samples. We have also evaluated the availability of this method for irradiated fuel.

Results are as follows.

- Through the mutual separation tests, we have found the most suitable conditions for separation of both Am and Cm from each other element. The method obtaining Am which contains no Cm is used water for precipitation washing solution, containing Cm is achieved that the remaining ratio of Am (ratio of radioactivity of <sup>241</sup>Am/<sup>244</sup>Cm against before separation) were reduced less than 1/10 for Cm.
- Applying of this method to irradiated fuel, the coordinate remaining ratio and the chemical yield of Am and Cm were almost same as them in the separation tests. This method to apply various irradiated MOX Fuel is therefore possible.
- The isotope ratio <sup>241</sup>Am, <sup>242m</sup>Am and <sup>243</sup>Am measured by mass spectrometry, which could not be analyzed by radioactive ray spectrometry causing less than detection limit, were 98.55%:0.62%:0.83%. We also measured zero of the mass number of 240 and 244 on the specimens and then certified no contamination of Cm to Am.

---

<sup>\*</sup>) Alpha Gamma Section, Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center, PNC

<sup>\*\*</sup>) Institute for Materials Research, Tohoku University

## 目次

1. 緒言	1
2. Am/Cm相互分離法の調査、検討	2
2-1. イオン交換分離法	2
2-2. 沈殿法	2
2-3. 分離法の選択	3
3. 試験方法	7
3-1. 測定方法	7
3-1-1. 放射線計測	7
3-1-2. 質量分析法	8
3-2. 試料調製	8
3-3. Am/Cm相互分離試験	9
3-3-1. 標準試料によるAm/Cm相互分離	9
3-3-2. 不純物除去試験	9
3-3-3. Am/Cm相互分離条件把握試験	10
3-3-4. 放射線計測及び質量分析による評価	10
4. 試験結果	16
4-1. 不純物除去試験	16
4-1-1. 水酸化鉄(III)によるAm,Cmの共沈	16
4-1-2. 陰イオン交換	17
4-1-3. 陽イオン交換	17
4-1-4. 不純物除去結果	17
4-2. Am/Cm相互分離条件把握試験	17
4-2-1. 酸濃度依存性	18
4-2-2. 酸化時間依存性	18
4-2-3. 酸化剤量依存性	18
4-2-4. 沈殿洗浄液量依存性	18
4-2-5. 沈殿洗浄液種類依存性	19
4-2-6. 共沈時溶液中のBi(III)濃度依存性	19
4-2-7. Am,Cmの回収率	19
4-2-8. Am/Cm相互分離最適条件	19
5. 考察	52
5-1. 不純物除去試験	52
5-1-1. 各段階における不純物の除去	52
5-1-2. pH調整剤	52
5-2. Am/Cm相互分離条件把握試験	52
5-2-1. 酸化時間及び酸化剤量依存性	52
5-2-2. 沈殿洗浄液種類依存性	53

5-2-3. 共沈時溶液中のBi(III)濃度依存性	54
5-2-4. Am,Cmの回収率	54
5-2-5. Am分配割合	54
5-2-6. Am/Cm相互分離最適条件	55
6. 照射済MOX燃料中のAm,Cm分析への適用	60
6-1. 試験手順	60
6-2. 分析対象試料	61
6-3. 試験結果及び考察	61
6-3-1. 放射線計測によるAm,Cm分析結果	61
6-3-2. 質量分析によるAm同位体組成分析結果	61
7. 結言	69
8. 謝辞	70
9. 参考文献	71

## 図表一覧

図2-1	陰イオン交換分離法におけるAmとCmの分離1	5
図2-2	陰イオン交換分離法におけるAmとCmの分離2	5
図2-3	陽イオン交換分離法におけるAmとCmの分離1	6
図2-4	陽イオン交換分離法におけるAmとCmの分離2	6
図3-1	質量分析の原理	13
図3-2	沈殿法によるAm/Cm相互分離フローの概要	14
図3-3	不純物除去前の $\alpha$ 線スペクトル	15
図4-1	塩酸溶液中における陰イオン交換吸着曲線	24
図4-2	不純物除去手順(確定)	25
図4-3	不純物除去後の $\alpha$ 線スペクトル(Amフラクション)	26
図4-4	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.2)	27
図4-5	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.3)	28
図4-6	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.4)	29
図4-7	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.5)	30
図4-8	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.6)	31
図4-9	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.7)	32
図4-10	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.8)	33
図4-11	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.9.)	34
図4-12	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.10)	35
図4-13	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.11)	36
図4-14	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.12)	37
図4-15	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.13)	38
図4-16	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.14)	39
図4-17	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.15)	40
図4-18	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.16)	41
図4-19	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.17)	42
図4-20	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.18)	43
図4-21	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.19)	44
図4-22	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.20)	45
図4-23	$\alpha$ 線スペクトル(試験No.21)	46
図4-24	$\alpha$ 線スペクトル(Am,Cm混合液)	47
図4-25	Am,Cm残存比の酸化時間依存性	48
図4-26	Am,Cm残存比の酸化剤量依存性	48
図4-27	Am,Cm残存比の沈殿洗浄液量依存性	49
図4-28	沈殿洗浄液中の $^{241}\text{Am}$ 量	49
図4-29	Am,Cm残存比の沈殿洗浄液種類依存性1	50
図4-30	Am,Cm残存比の溶液中のBi(III)濃度依存性	50

図4-31 Am,Cmの回収率	51
図5-1 各段階における不純物の除去	56
図5-2 Am,Cm残存比の沈殿洗浄液種類依存性2	57
図5-3 塩酸溶液中における陽イオン交換吸着曲線	58
図5-4 Amの分配割合	59
図6-1 照射済燃料中のAm,Cm分析フローの概要	65
図6-2 $\alpha$ 線スペクトル（試験No.B8-1,Am/Cm相互分離前）	66
図6-3 $\alpha$ 線スペクトル（試験No.B8-1,Am/Cm相互分離後）	67
図6-4 Am,Cm残存比の分離条件把握試験結果との比較	68
図6-5 Am,Cm回収率の分離条件把握試験結果との比較	68
 表3-1 表面電離型質量分析装置の主な仕様	11
表3-2 Cm共沈用溶液	12
表4-1 試験条件	20
表4-2 水酸化鉄(III)沈殿生成用溶液	21
表4-3 試験結果	22
表4-4 Am,Cm残存比の酸濃度依存性	23
表4-5 Am/Cm相互分離最適条件	23
表6-1 照射済燃料（B8-HAMピン）の主要諸元	63
表6-2 照射済燃料試験条件	63
表6-3 試験結果の分離条件把握試験との比較	64
表6-4 Amフラクションの質量分析結果	64

## 1. 緒言

動燃における先進的核燃料リサイクル技術開発において、照射燃料試験室（以下AGSと呼ぶ）では、マイナーアクチニド核種を含有するMOX燃料（以下MA燃料と呼ぶ）の照射挙動とMA核種の燃焼特性評価の研究を行っている。このMA燃料の基礎物性、照射挙動及びMA核種の燃焼特性研究のためには、燃料中に含まれるNp、Am、Cm等のMA核種定量分析技術の確立が不可欠である。このためAGSでは一連の定量分析技術の開発を行っており、Npの分析法を確立<sup>1)2)</sup>し、またその中で<sup>241</sup>Amについての分析を行い、初期に<sup>241</sup>Amを0.9wt%含む燃料の<sup>241</sup>Amの燃焼度依存性を評価した<sup>3)</sup>。Amは、核燃料再処理の際に問題となる元素のひとつであり、また高次のアクチニド核種生成の出発物質となる元素としても重要である。従来の手法では、Amは照射済MOX燃料溶解液よりイオン交換にてU、Pu及びNpから分離したFPの混合するフラクションとして得ていた。このフラクションを $\alpha$ 線スペクトルにより測定すると、<sup>241</sup>Amの他、<sup>242</sup>Cmの単独ピークと及び<sup>243</sup><sup>244</sup>Cmの複合ピークが観られ、それ以外の $\alpha$ 線放出核種である<sup>242m</sup>Amや<sup>243</sup>Am等の核種は、明確なピークとして観察されない。従って、 $\alpha$ 線スペクトルによる測定では、エネルギーが近い核種の分析と検出限界以下の極微量な核種分性が難しくAm全量の定量化は困難であった。そこで、燃料中の極微量なAm,Cm同位体を精度良く分析するため、質量分析法の適用（同位体希釈法による核種定量）を検討した。この質量分析を行うためには、両核種それぞれの単独分離条件が前提となるため、その条件を把握することが必要となる。

このため文献調査をした結果、

- (1) Amは水溶液中で(III)～(VI)価の酸化状態をとりうる。
- (2) Cmは(III)価の酸化状態が優位であるため、AmとCmを分離するには、化学的性質の類似性から考えてAm(V)やAm(VI)を利用する方が容易であると期待される。
- (3) 通常、アクチニド元素を分離する方法としては、溶媒抽出やイオン交換が多く用いられているが、酸化状態の違いを利用するこれらの方針においては、酸溶液中ではAm(III)が最も安定であるため、Cm(III)との分離は難しい。
- (4) イオン交換に限っては、わずかな吸着特性の違いを利用する分属という形がとられている。しかし、この方法では分離係数が低い、反応時間が長い等の問題を有している。従って、Amの酸化状態をコントロールする方法が望まれる。
- (5) Am(III)の酸化については、古くは過硫酸アンモニウム、近年ではペルオキソ二硫酸アンモニウム<sup>4)</sup>やオゾン<sup>5)</sup>を用いた方法が報告されている。また、Am(III)をAm(VI)に酸化する方法として、ビスマス酸ナトリウムを用いた方法が報告されている<sup>6)</sup>。

以上の結果に基づき、AGSではビスマス酸ナトリウムを用いたAmの酸化方法を選択しCmとの分離を試みた。本報告では、照射済燃料中のAm,Cm分析法の開発(1)として標準試料を用いた基礎試験により両核種の完全相互分離条件を検討した結果、その条件を照射済燃料に適用した結果及びその適用性について報告する。

燃料中のAm,Cmの分析結果、Am,Cmの燃焼度依存性の評価については照射済燃料中のAm,Cm分析法の開発(2)として続報する予定である。

## 2. Am/Cm相互分離法の調査、検討

Am及びCmの分離精製法として用いられる方法の主なものは、イオン交換法、溶媒抽出法、沈殿法である。イオン交換法は比較的少量の試料に対してよく用いられ、特にラントノイドとの分離やアクチノイドとの相互分離に有効である。最もよく用いられるケースとしてPuとの分離が挙げられる。溶媒抽出法は比較的多量の試料及び大規模の分離精製工程に用いられる。沈殿法は、希土類元素を除く核分裂生成物や不純物との分離に用いられる他、Am/Cm相互分離にも用いられる。通常AmとCmは、化学的特性が類似しているため、分離精製法はほとんど同様の手法が用いられる。ただし、水溶液中においてAmが(III)から(VII)価の酸化数をとるのに対して、Cmは(III)価だけが安定である点が著しく異なっており、相互分離のためにはこの性質を利用するのが最良であると考えられる。以下に主にAm/Cm相互分離を、イオン交換法及び沈殿法を用いて行った報告の調査結果について述べる。

### 2-1. イオン交換分離法<sup>7)~9)</sup>

陽、陰イオン交換樹脂に対するAm及びCmの挙動は類似しており、通常はAm(III)、Cm(III)としてプルトニウムやFPから族分離の形をとる。

陰イオン交換法では、溶離液として硝酸とメタノール混合溶液を用いた方法が多く用いられている。図2-1と図2-2に一例を示す。図2-1では、樹脂にDowex 1×8 (200-400mesh)、試料を1M硝酸-90%メタノールで溶解後、0.5M硝酸とメタノール濃度を変化させた溶離液で相互分離している例である。本手法の利点は、室温で分離できる、あるいは溶離液中に塩を含まないためα線計測用試料調製が容易なことであるが、逆に試験温度が室温のため、溶離液の流速を上げられず分離に時間がかかる(10日間)。図2-1では、樹脂にCA08Sを用い、溶離液はメタノール濃度を変化させず、分離温度を90℃で相互分離している。いずれも分離係数は高いが、100%ではない。また、主要なFPやREとの分離が行われているため、照射済燃料の分析を行う際には、Am、Cmの精製が可能である。その他の例として、0.01MEDTA-0.1MNH4AcによりpH3、80℃で溶離するEDTA法が相互分離に有効であると報告されている<sup>10)</sup>。

陽イオン交換法による分離では、αヒドロキシイソ酪酸塩及びアミノポリ酢酸塩(二トリロトリ酢酸などの塩)が分離係数の大きい溶離剤として知られている。図2-3と図2-4に一例を示す。図2-3では、樹脂にDowex 50w×12 (100-200mesh)を用い、pH4の0.4M α-HIB(hydroxyisobutyrate)数滴で溶解した試料を87℃で溶離させている。ただし、本法ではAmとCmの分離係数が1.4と小さいのが難点である。図2-4には、樹脂にCK08Sを用い、図2-3と同様に、pH4.65の0.25M -HIB(hydroxyisobutyrate)で、90℃で溶離させている。両者の分離状態は良好とは言えない。

### 2-2. 沈殿法<sup>4)5)6)9)</sup>

沈殿法は、主にAm,Cmをフッ化物、シュウ酸塩、水酸化物などの形でAm(III)、Cm(III)で共沈させ、Puや不純物等の共沈しない他元素と分離する際に用いるのが一般的である。ここで、Am/Cm相互分離を行うためには、前述したように水溶液中において

Amが(III)から(VII)価の酸化数をとるのに対し、Cmは(III)価だけが安定である点を利用し、Am(III)をAm(V)及びAm(VI)に酸化させてCm(III)のみを沈殿とともに共沈させ分離する。従って、Amの酸化法が重要となってくる。以下に、Amの酸化について述べる。

Amの酸化法として、Cmの分離に適用可能と思われる主な例を示す。アンモニア水で二硫酸カリウム( $K_2S_2O_8$ )を加え、30分、90°Cに保つとAm(III)がAm(V)に酸化され $K_3AmO_2(CO_3)_3$ が沈殿する。この炭酸塩沈殿を1M硝酸に溶解し、オゾンでAm(VI)に酸化してからKFを添加するとAm(VI)は溶液に残り、Cm(III)は共沈する。

ペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いた方法では、硝酸濃度の比較的高い水溶液中で、Amと一定濃度の硝酸銀を含む水溶液を85°Cに加温し、固体のペルオキソ二硫酸アンモニウムを添加後、20分程度85°Cに保つことにより、Am(III)をAm(VI)へ酸化させる。その後、TBP等の抽出法等で分離する。再処理溶液からのAmの分離により、同族元素のランタノイドと分離でき、1M硝酸中で収率90%をこえるAm(VI)が定量的に調整可能である。ただし、Cmとの分離に溶媒抽出を併用する。

ビスマス酸を用いた酸化法は以下の通り。Am(III)を $NaBiO_3$ によりAm(VI)に酸化する。この状態で、リン酸二水素ナトリウムを加えるとリン酸ビスマスの沈殿が形成される。この沈殿にAm(VI)は共沈しないが、Am(III)及びCm(III)は共沈するため、濾過により分離できる。本手法の利点は、廃棄物量が少ないと分離に要する時間が短時間ですむ点である。

### 2-3. 分離法の選択

上記2-1項から2-2項に示した代表的な分離法の特徴から、AGSでの適用性について検討した。

(1)2-1項に示した陽イオン交換分離法は、イオン交換時に樹脂及び溶離液を90°C程度の恒温状態に保持しなければならぬため、設備対応が必要である。質量分析装置にて測定するにはAmとCmの分離係数が低すぎるため、本件の目的には合致しない。

(2)陰イオン交換分離法で、イオン交換時に樹脂及び溶離液を90°C程度の恒温状態に保持しなければならぬ場合は、設備対応が必要である。室温で分離できる例(図2-1参照)では、溶離液中に塩を含まないため $\alpha$ 線計測用試料調製が容易であり、陽イオン交換法と比較すると、分離係数は質量分析に対応できる可能性を有するが、溶離液の流速を上げられないため一連の分離に対して約10日間の時間を要することが難点である。

(3)沈殿法を利用した場合、2-2項の項目のうち、ビスマス酸ナトリウムを用いたAmの酸化法については、Cm(III)はリン酸ビスマスによって100%共沈することが知られており、ビスマス酸ナトリウムによるAmの最適な酸化条件を把握するなら、短時間でAmとCmの完全相互分離が可能と考えられる。

一般にCo(II)及びCe(III)はビスマス酸ナトリウムにより酸化される<sup>11)</sup>。この時Co(II)-Co(III)及びCe(III)-Ce(IV)の標準電位はそれぞれ1.95V<sup>12)</sup>、1.72V<sup>12)</sup>である。溶液中のAmの主な価数はIII価であるが、Am(III)-Am(VI)の標準電位は1.68V<sup>11)</sup>であるため、Am(III)はビスマス酸ナトリウムによりAm(VI)に酸化されると考えられる。Cmの酸化還元反応ではCm(III)-Cm(IV)の標準電位は3.1V<sup>12)</sup>であるため、Cmはビスマス酸ナトリウム

により酸化されずCm(III)であると考えられる。

従って、本件ではビスマス酸ナトリウムでのAmの酸化を利用した沈殿法による相互分離手法を選択することとした。ただし、分析対象が照射済燃料であるため、ラエアース等の核分裂生成物(FP)がどのような分離挙動を示すか明確でないうえ、測定に対する影響が明らかでない等の理由により、陰イオン交換法についても必要に応じて利用することとした。

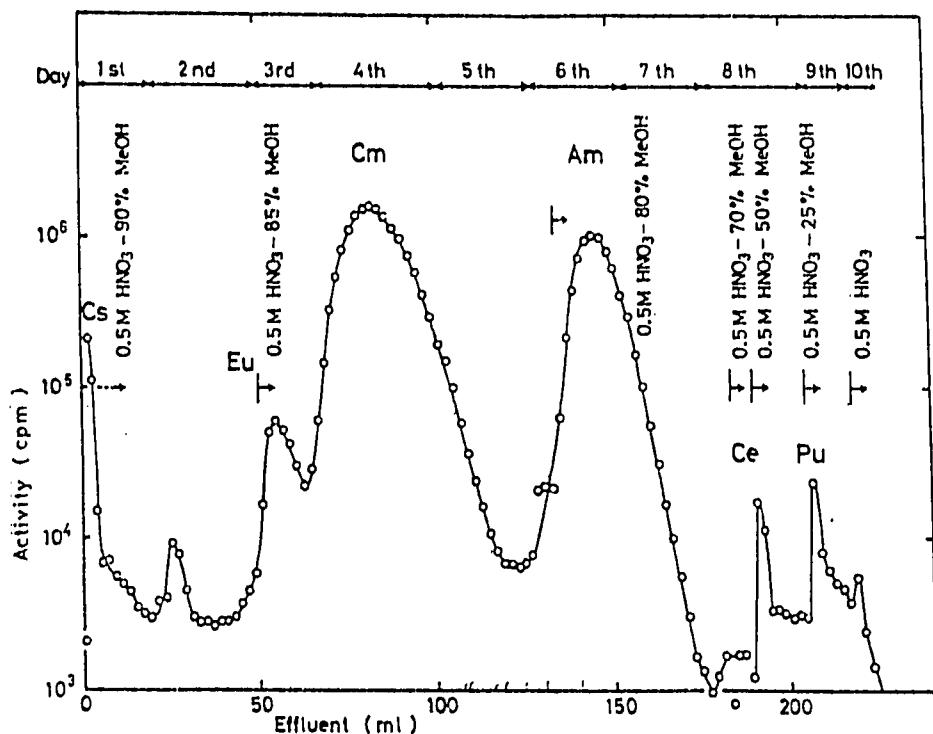


図2-1 隣イオン交換分離法におけるAmとCmの分離1

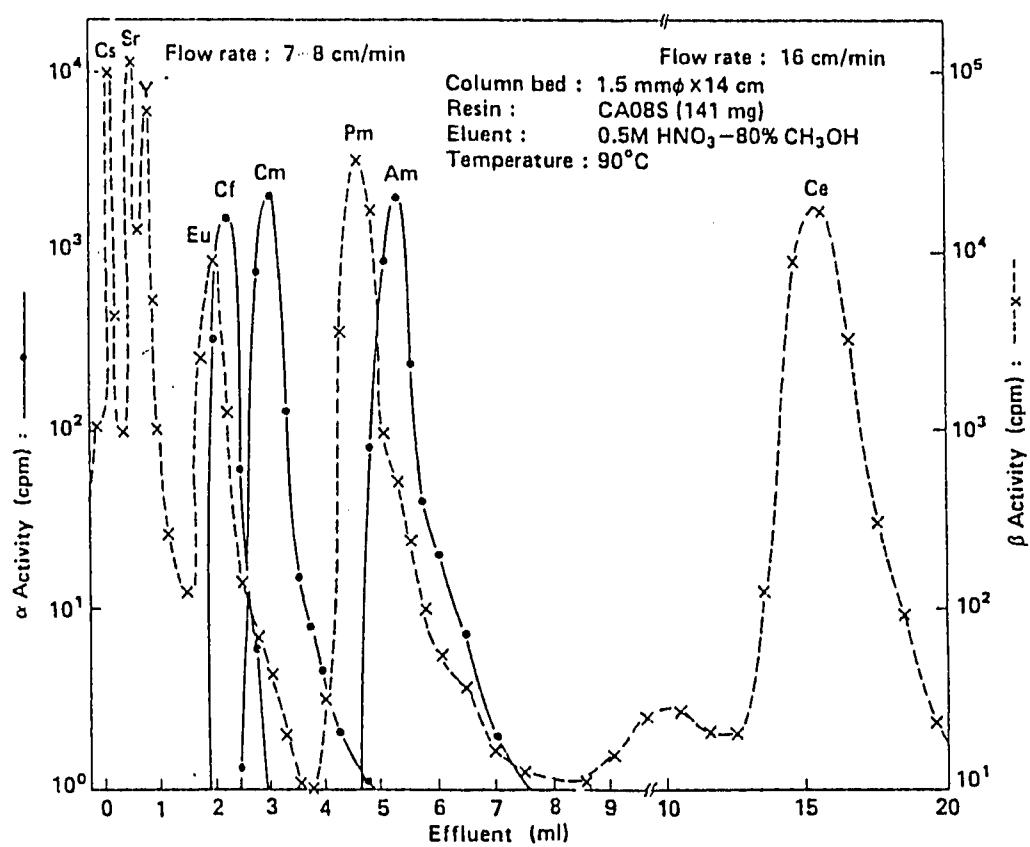


図2-2 隣イオン交換分離法におけるAmとCmの分離2

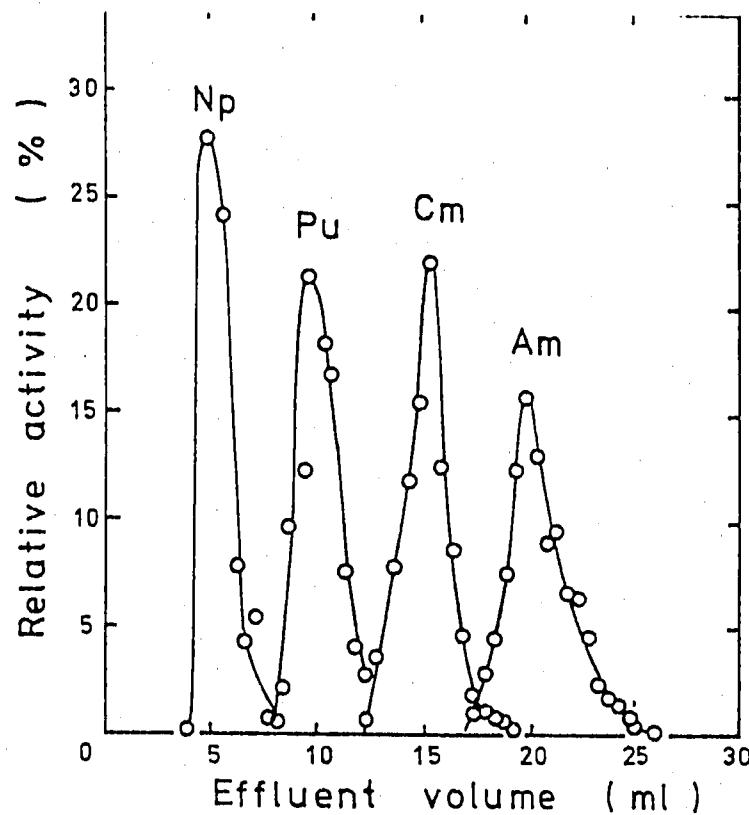


図2-3 陽イオン交換分離法におけるAmとCmの分離1

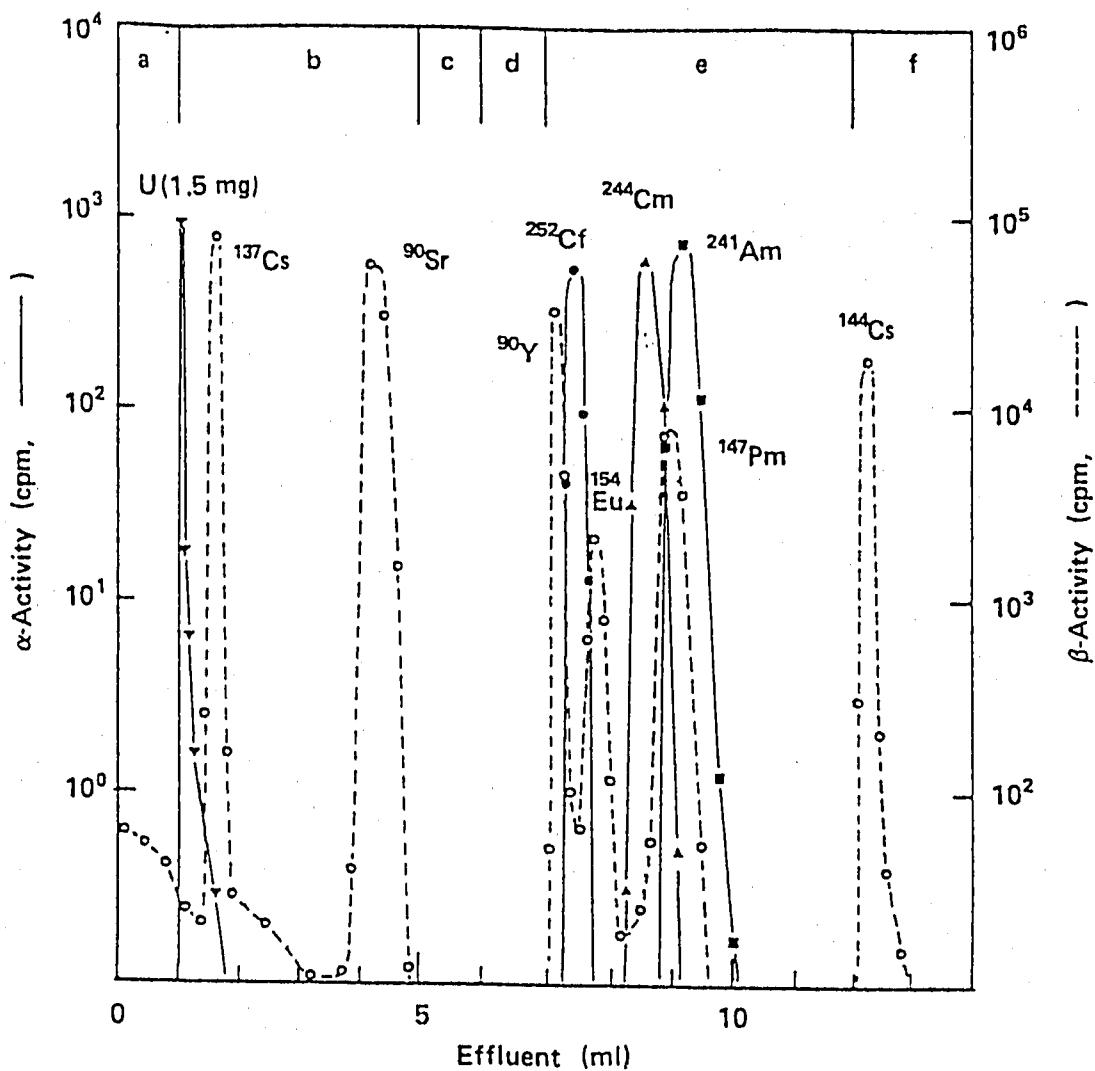


図2-4 陽イオン交換分離法におけるAmとCmの分離2

### 3. 試験方法

#### 3-1. 測定方法

##### 3-1-1. 放射線計測

$\alpha$  線スペクトル測定には表面障壁型Si検出器(SSB)を用いた。検出器はセイコー・イージーアンドジー株式会社製ULTRAシリーズ部分空乏層検出器モデルNo. BU-017-200-300(有感面積: 200mm<sup>2</sup>、空乏層厚: 300  $\mu$ m、分解能=17keV FWHM)を使用した。

エネルギー校正及び計数効率は、放射能強度が既知の<sup>241</sup>Am、<sup>244</sup>Cm標準線源を使用した。

スペクトル解析方法は、まず  $\alpha$  線スペクトルのピーク領域を特定し、そのエリアカウント数を求めた。測定されたピーク位置におけるエネルギーから、文献値<sup>13)~14)</sup>のエネルギーと比較して定性分析を行った。定量分析は定性分析により同定された核種について、その比放射能と計数効率を考慮してフラクション溶液中の放射能を求め<sup>15)</sup>、その後重量に換算した。計数効率法を使用する場合の計算式を以下に示す。

$$A = \{(S/t)/f - B/t_b\} \times 1/2.22 \times 1/W \times 10^{-6} \quad (1)$$

A : 核種の放射能 ( $\mu$ Ci / 測定試料kg)

S : 試料測定におけるピーク領域の全計数値 (counts)

t, t<sub>b</sub> : 試料及びバックグラウンド測定時間 (min.)

f : 計数効率 (%)

W : 測定試料重量 (kg)

$$A' = 3.7 \times 10^4 \times A \quad (2)$$

A' : 核種の放射能 (Bq)

$$m = 8.63 \times 10^{-21} \times M \times T \times A'^{16)} \quad (3)$$

m : 核種重量 (g)

M : 原子質量

T : 半減期 (h)

$\gamma$  線はGLP型高純度Ge検出器により検出した。検出器はセイコー・イージーアンドジー株式会社製GLP MPGe LEPSシリーズモデルNo.GLP-16195/10-P(結晶構造=プレナ型、測定可能エネルギー範囲: 3~600keV、直径:  $\phi$ 16mm、深さ: 10mm、結晶材料=P型ピュアGe、標準エネルギー分解能=195keV)を使用した。

$\gamma$  線スペクトル測定のエネルギー校正及び効率校正には、校正用の市販の標準線源(QCY-48)に<sup>51</sup>Cr、<sup>125</sup>I、<sup>133</sup>Baを混合し、測定試料として用いたステンレス試料皿と同形状の標準線源を作製して使用した。

スペクトル解析方法は、 $\alpha$  線スペクトル測定時と同様に、まず  $\gamma$  線スペクトルのピーク領域を特定し、そのエリアカウント数を求めた。測定されたピーク位置におけるエネルギーから、文献値<sup>13)~14)</sup>のエネルギーと比較して定性分析を行い、定量分析はその放出率と計数効率を考慮してフラクション溶液中の放射能を求め、その後重量に換算した。

検出される  $\gamma$  線スペクトルピークの計数率をAとすると、

$$AT = \alpha_{241} \times C_{59.8} \times N_{241} \times \lambda_{241}$$

となる。ここで、

T : 測定時間(s)

$\alpha_{241}$  :  $^{241}\text{Am}$ の $\gamma$ 線放出率

$C_{59.8}$  : 59.8keV( $^{241}\text{Am}$ )における $\gamma$ 線スペクトル計数効率

$N_{241}$  :  $^{241}\text{Am}$ の原子数(n)

$\lambda_{241}$  :  $^{241}\text{Am}$ の崩壊定数(s<sup>-1</sup>)

従って、上記の式より測定試料中の原子数を求め、前述した重量換算により定量化を行う。

### 3-1-2. 質量分析法

分離試験後得られたAm,Cm溶液を分析用フィラメントに塗布し、質量分析を実施する。質量分析装置の主な仕様を表3-1に、質量分析の原理を図3-1に示す。質量分析装置は Finnigan Mat社製の表面電離型質量分析装置モデルMat262（分解能>500(M/ΔM)、加速電圧=8keV、検出器=ファラデーカップ）を用いた。

### 3-2. 試料調製

基礎試験に用いるAm、Cm標準試料の仕様及び調製条件を以下に示す。また、同位体希釈法を適用するため、混合スパイクとして使用する際の作成条件を示す。

#### 1) 標準試料の仕様

##### $^{243}\text{Am}$ 標準試料

同位体比： $^{243}\text{Am}=87.64\text{at\%}$ 、 $^{241}\text{Am}=12.36\text{at\%}$

分析日：1992.7

##### $^{244}\text{Cm}$ 標準試料

同位体比： $^{243}\text{Cm}=1.62\text{at\%}$ 、 $^{244}\text{Cm}=89.05\text{at\%}$ 、 $^{245}\text{Cm}=3.72\text{at\%}$

$^{246}\text{Cm}=5.56\text{at\%}$ 、 $^{247}\text{Cm}=0.0485\text{at\%}$

分析日：1995.11.1

#### 2) 標準試料溶解液の調製条件

標準試料溶解液の調製条件と8M硝酸溶解液濃度を示す。以下に示す溶解液濃度はメタルに対する濃度である。

##### $^{243}\text{Am}$ 標準試料溶解液

溶解済溶液の濃度 :  $0.156\text{g/l}$  ( $6.41 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ )



1ml分取し8M硝酸200mlでメスアップ

Am溶解液濃度 :  $7.78 \times 10^{-4}\text{g/l}$  ( $3.21 \times 10^{-6}\text{ mol/l}$ )

##### $^{244}\text{Cm}$ 標準試料溶解液

溶解済溶液の濃度 :  $0.047\text{g/l}$  ( $1.93 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ )



200μl分取し8M硝酸1000mlでメスアップ

Cm溶解液濃度 :  $7.54 \times 10^{-9} \text{ g/l}$  ( $3.09 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$ )

### 3)質量分析用スパイク溶液

$^{243}\text{Am}$ スパイク溶液

$^{243}\text{Am}$ スパイク溶液濃度 :  $3.89 \times 10^{-3} \text{ g/l}$  ( $1.60 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ )

$^{244}\text{Cm}$ スパイク溶液

$^{244}\text{Cm}$ スパイク溶液濃度 :  $2.36 \times 10^{-4} \text{ g/l}$  ( $9.66 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ )

### 3-3. Am/Cm相互分離試験

#### 3-3-1. 標準試料によるAm/Cm相互分離

図3-2に沈殿法によるAm/Cm相互分離フローの概要を示す。また、詳細な手順を以下に示す。

- 1)調整済のAm溶解液から0.5ml及び同じく調整済のCm溶解液から0.5mlを分取した後混合し、ヒーター上で蒸発乾固する。
- 2)0.5M硝酸5mlで再溶解する。
- 3)0.5M硝酸5mlで溶解した試料を、アイスバスに入れ、反応温度を0°C~-5°Cに制御する。
- 4)溶解試料に規定量のビスマス酸ナトリウム粉末を加え、所定時間Amを酸化させる。
- 5)酸化後、ビスマス酸ナトリウム分解液（以後Bi(III)溶液とする）を加え、さらにリン酸二水素ナトリウム溶液を加えることにより、リン酸ビスマスの沈殿を形成させる。過剰のビスマスはリン酸二水素ナトリウムにより沈殿する。表3-2に各溶液の濃度を示す。
- 4)メンブランフィルターで沈殿を濾過し、濾液はビーカーで受ける。
- 5)沈殿物を水または所定濃度の硝酸で洗浄し、洗浄液は濾液に加える。この濾液と洗浄液を合わせてAmフラクション、沈殿をCmフラクションと称する。
- 6)沈殿物はビーカーに移し8M硝酸を加え、ヒーター上で加熱して分解する。加熱によっても沈殿物が分解しない場合は弾酸を数滴加えさらに加熱する。

#### 3-3-2. 不純物除去試験

上記の分離手順においてはCmをリン酸ビスマスと共に沈させるために使用するビスマス酸ナトリウムやリン酸二水素ナトリウムは、反応後多量のナトリウムを残留させることになる。定性分析に使用する $\alpha$ 線スペクトル測定では、試料作成時にこれらがナトリウム塩となって表面に析出して図3-3に示すとおり遮蔽するため測定上の妨害元素となる。質量分析の際には、潮解性の高いナトリウムが存在すると、装置内に水分が混入することになり、測定に必要な高真空( $10^{-7} \text{ Torr}$ )が得られない。従って、Am/Cm相互分離条件把握のための試験に先だってこのナトリウムを完全に除去することが必要である。このナトリウムの除去には、Am(III)やCm(III)がリン酸ビスマスと共に沈するように、ある化合物と共に沈する性質を利用することとした。この両者と共に沈し、かつナトリウムが共沈しない化合物を調べたところ、フッ化ラントン、炭酸塩、水酸化物及びシウ酸塩<sup>[17]</sup>が良好な性質を示すことがわかった。この中から試料調製が容易な水酸化物を用いるこ

とし、Fe(III)による水酸化鉄の沈殿を利用することとした。この試薬に含まれる鉄も $\alpha$ 線スペクトル測定時に塩となって妨害元素となる事を避けるためにイオン交換法により除去することとした。

### 3-3-3. Am/Cm相互分離条件把握試験

3-3-1項の分離試験手順に従い、分離の最適な条件を選択するためのパラメータとして硝酸濃度、ビスマス酸ナトリウム量、液温、ビスマス酸ナトリウムによる酸化時間、沈殿の洗浄液の種類、洗浄液量及び共沈剤の濃度とした。

以下にパラメータの内容を示す。

#### 1)酸濃度の影響評価

ビスマス酸ナトリウムによるAm(III)からAm(VI)への酸化反応は、酸濃度が低いほど効率よく進行する<sup>2)</sup>と報告されている。そのため0.1Mと0.5Mの間で酸濃度を変化させ、酸濃度のAmとCmの分離に影響する効果を確認する。

#### 2)ビスマス酸ナトリウム量の影響評価

Am(III)の酸化剤として加えるビスマス酸ナトリウム量を変化させ、Amを完全に(VI)価に酸化するのに必要なビスマス酸ナトリウムの最適な量を得る。

#### 3)ビスマス酸ナトリウムによる酸化時間と液温の影響評価

ビスマス酸ナトリウムでAmを酸化するのに要する時間を得るために、ビスマス酸ナトリウムを加えてから濾過までの時間を変化させ、酸化時間とAm/Cm相互分離との相関を調べる。酸化に要する時間は液温により影響されると考えられるため、液温をモニターする。

#### 4)沈殿洗浄液の影響評価

リン酸ビスマスの沈殿をろ過する際の洗浄液種類及び量の影響を調べる。沈殿は酸で溶解するため、酸濃度の影響を調べるとともに、酸以外の洗浄液についても検討する。

#### 5)共沈剤の影響評価

共沈に使用するBi(III)の濃度を変化させ、Cm,Am(III)の共沈及びAm/Cm相互分離割合に与える効果を調べる。

### 3-3-4. 放射線計測及び質量分析による評価

#### 1) 放射線計測による分析

濾液及び沈殿溶解液の放射線計測を行うための試料調製法を以下に示す。

##### (1) $\alpha$ 線スペクトル計測

放射線スペクトル計測用として分取した溶液をステンレス板上に塗布後、ヒーター及び赤外線加熱装置にて焼き付ける(500°C、1min)。

##### (2) $\gamma$ 線スペクトル計測

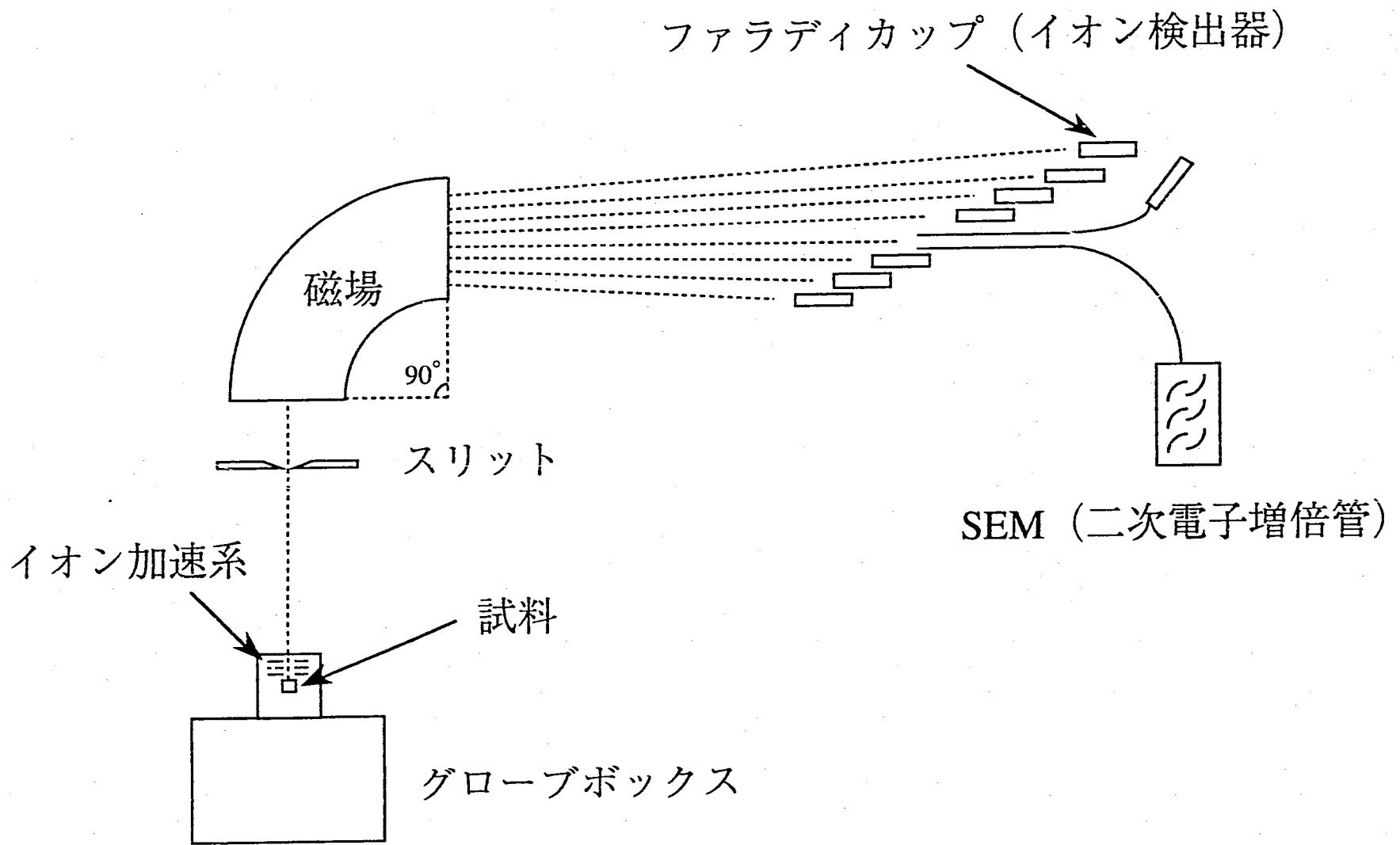
$\alpha$ 線スペクトル計測用に調製した試料を $\gamma$ 線スペクトル計測用試料としても用いるが、溶液中に塩として析出する化合物を含む溶液の場合、 $\alpha$ 線の自己遮蔽による妨害となるため、溶液を直接プラスチックバイアルに取得し、測定に供する。

表3-1 表面電離型質量分析装置の主な仕様

メーカー、型式	: Finnigan MAT Institute, (ドイツ) MAT262
加速電圧	: 10kV
対象試料	: U,Pu,Nd,Am,Np,Cm 0.2~2 $\mu$ g, 13試料まで装着可能
検出器	: ファラディカップ8個及びSEM(二次電子増倍管)にて同時に8同位体の測定が可能
検出限界	: < 2ppm (Uの場合)
測定精度	: < $\pm$ 0.03% (U SRM500の場合)
分解能	: >500 ( $M/\Delta M$ ) 但し, U-238 (238.0507)とPu-238 (238.0496)の分解は不可能

表3-2 Cm共沈用溶液

Bi(III) 溶液	NaBiO <sub>3</sub> 溶解量 (mg/ml)	Bi(III)濃度 (mg/ml)	Bi(III)濃度 (mg/ml)
	6.70	5.00	$1.79 \times 10^{-5}$
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 溶液	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 溶解量 (mg/ml)	PO <sub>4</sub> 濃度 (mg/ml)	PO <sub>4</sub> 濃度 (mol/ml)
	80	63	$6.67 \times 10^{-4}$



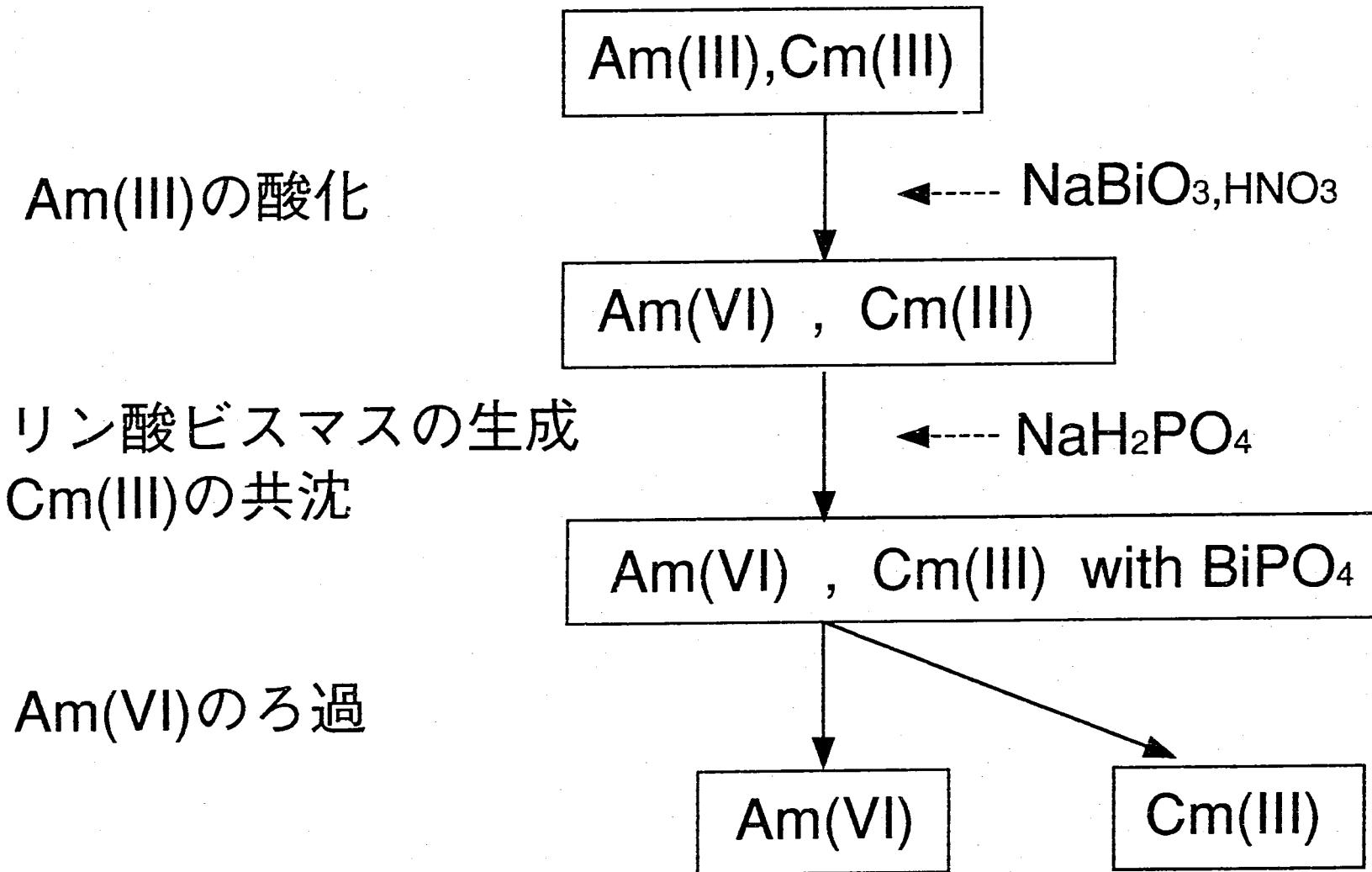


図3-2 沈殿法によるAm/Cm相互分離フローの概要

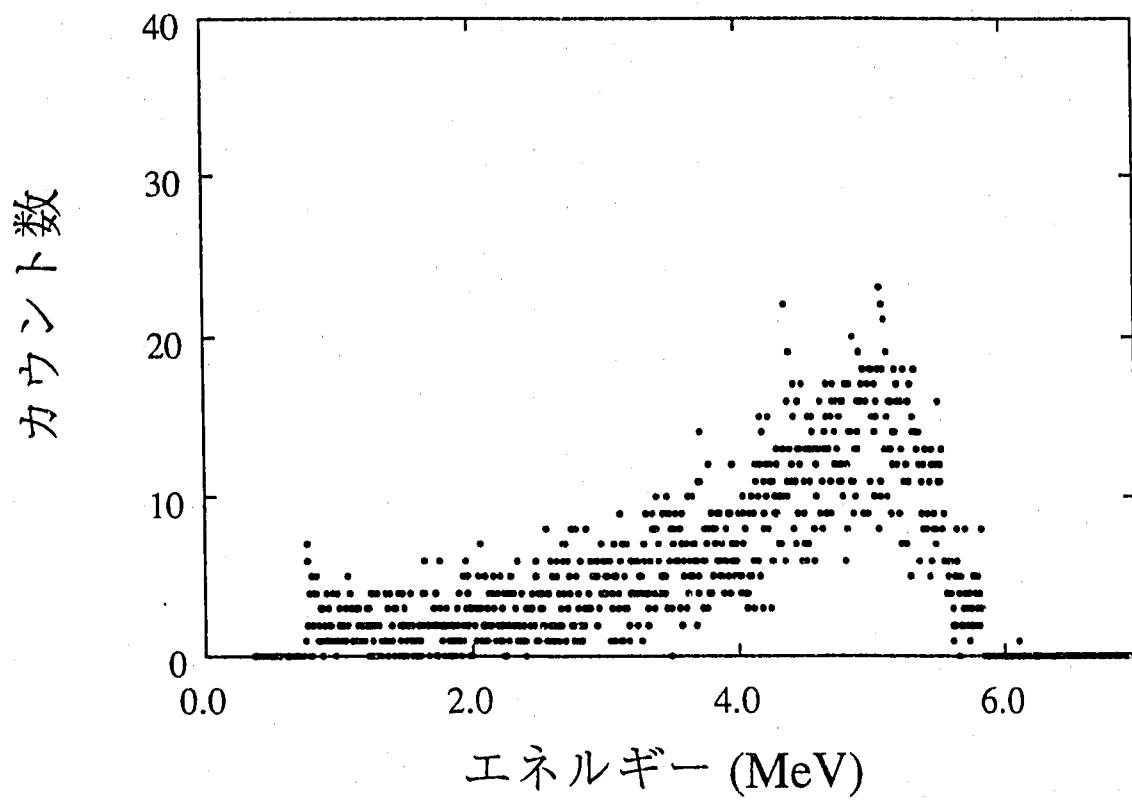


図3-3 不純物除去前の $\alpha$ 線スペクトル

#### 4. 試験結果

試験条件を表4-1に示す。試験は不純物除去試験の中のpH調整溶液選択試験について2ケース、分離条件把握試験について19ケースの計21ケース行った。

##### 4-1. 不純物除去試験

Am,Cm各フラクションに対して水酸化鉄(III)によるAm,Cmの共沈、陰イオン交換、陽イオン交換の操作を順次行うことで不純物を除去した。

###### 4-1-1. 水酸化鉄(III)によるAm,Cmの共沈（試験No.1,No.2）

水酸化鉄(III)の沈殿を作るために表4-2に示す濃度のFe(III)を含んだ溶液と、溶液をアルカリ性にするためのpH調整溶液を調製した。pH調整溶液の候補として1N水酸化ナトリウム溶液及びアンモニア溶液(1+1)を選択した。Fe(III)溶液は、溶液中において水酸化物イオンの原子個数がFe(III)の原子個数の20倍以上及び溶液中のAmの原子個数の $10^5$ 倍以上の過剰量となるよう、硝酸鉄(III)9水和物 ( $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ) 2gを水25mlに溶解して調製した。

pH調整溶液として初めはアンモニア溶液(1+1)を用い、その後1N水酸化ナトリウム溶液を使用した。また最初は陽イオン交換は行わず、陰イオン交換によるFe(III)の除去のみを行った。

###### 1) アンモニア溶液(1+1)

最初にAmフラクションについて試験を行った。濾液及び洗浄液を加熱して蒸発乾固し硝酸を完全に除去し、アンモニア溶液(1+1)で再溶解してpHをアルカリに調整した後、Fe(III)溶液を加えて黄褐色の水酸化鉄(III)の沈殿を生成させた。その後、後述するように陰イオン交換を行って $\alpha$ 線計測用試料を作成しようとしたが、溶離液を蒸発乾固しようとするとゲル状の物質が生成した。この生成物はフッ酸や500°C以上の加熱でも分解せず、また水酸化鉄(III)による共沈の操作を二回繰り返し行う、陰イオン交換の後に陽イオン交換を行うという操作を加えたが結果は同じくゲル状の物質が生成した。

この結果からアンモニア溶液(1+1)は水酸化鉄(III)沈殿を作るためのpH調整溶液としては適さないことが判明した。

###### 2) 1N水酸化ナトリウム溶液

pH調整溶液としてアンモニア溶液(1+1)の代わりに1N水酸化ナトリウム溶液を選択した。選択の理由は、元々溶液中にはNaが含まれるため予期しない塩等の発生を防止できること及び強塩基であるため添加量が少量で良いためである。

pH調整剤として1N水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、赤褐色の水酸化鉄(III)の沈殿が生成し、陰イオン交換後においてもゲル状の物質は生成しなかった。

引き続きCmを含んだ沈殿についてNa除去試験を行った。その結果Cmが共沈した沈殿を含む溶液を加熱分解した後、1N水酸化ナトリウム溶液を加えるとBiの水酸化物沈殿が生成した。これを避けるために、先にFe(III)溶液を加えて、次にpH調整溶液を加えることにした。溶液が酸性の内は水酸化鉄(III)の沈殿が生成せず、アルカリ性になった時点で水酸化鉄(III)の沈殿が生成した。

#### 4-1-2. 陰イオン交換

水酸化鉄(III)を濾過したフィルターを剥がしてビーカーに入れ水酸化鉄(III)の沈殿を10N塩酸で溶解した後、陰イオン交換カラムに注ぎ、続いて10カラムボリュームの10N塩酸でAm(もしくはCm)を溶離した。沈殿を溶解した溶液は黄褐色であったが、吸着すると樹脂が上部から順に赤褐色に着色し、透明の溶離液が得られ、Feが除去出来たことが確認された。また図4-1に示すように塩酸溶液中ではBiも陰イオン交換樹脂に吸着するため、この時点である程度除去されたと考えられる。

#### 4-1-3. 陽イオン交換

陰イオン交換後の溶離液を蒸発乾固するとビーカーの底に白色の塩が析出した。この塩は2N塩酸で容易に溶解したため、これらは主に水酸化鉄(III)の共沈もしくは陰イオン交換により除去しきれなかったNa,Biの塩であると考えられる。そこで残存するNa,Bi等を陽イオン交換により除去するため、陰イオン交換後の溶離液を蒸発乾固したものを2N塩酸で再溶解して樹脂に吸着し、続いて10カラムボリュームの2N塩酸でNaを溶離した。この溶離液を蒸発乾固したところ白色の塩が析出しNa,Biを除去したことが確認できた。次に溶離液として8M硝酸を5カラムボリューム流し、Am(もしくはCm)を溶離した。 $\alpha$ 線計測用試料を作成するため、この溶離液を蒸発乾固したが塩は析出せず、陽イオン交換によつてほぼ完全にNa,Bi等を除去出来た。

#### 4-1-4. 不純物除去結果

図4-2に確定した不純物除去手順を、図4-3に不純物除去後の $\alpha$ 線スペクトルを示す。先に示したとおり酸化剤、Cm共沈剤等に多量のNa,Biが含まれているためこれらを除去しないと多量の塩となって析出し、これらによる自己遮蔽効果のためAm,Cmのピークが広がり、定量が不可能である。不純物除去後は図4-3に示すように非常にシャープなAm,Cmのピークが得られたため、以後の分離条件把握の試験が可能となった。

#### 4-2. Am/Cm相互分離条件把握試験

試験は酸濃度、酸化時間、酸化剂量、沈殿洗浄液種類、沈殿洗浄液量、Bi(III)の溶液中の濃度をパラメータとして計19ケースについて行った。酸化時間中の液温は0°C以下で行った。図4-4～図4-24に各ケースのAm,Cmフラクションの $\alpha$ 線スペクトルを示す。図4-24に示す分離前の $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ 及び $^{244}\text{Cm}$ のピークが、相互分離によってAmフラクションにおいては $^{244}\text{Cm}$ のピークが相対的に小さくなり、Cmフラクションにおいては $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ のピークが小さくなっているのが分かる。

Am/Cm相互分離状況の各パラメータへの依存性を定量的に評価するために、Amフラクションに関しては $^{244}\text{Cm}$ の $^{241}\text{Am}$ に対するエリアカウント(CPS)の比（以後Cm残存比とする）を、Cmフラクションに関しては $^{241}\text{Am}$ の $^{244}\text{Cm}$ に対するエリアカウント(CPS)の比（以後Am残存比とする）を用いることとした。Am/Cm相互分離状況が良好である程、これらの比は小さくなる。表4-3に全ケースについてのAm,Cm残存比及び回収率を示す。

以降の各節に各パラメータを変化させて試験を行い、Am,Cm残存比を求め、Am/Cm相互分離状況の各パラメータへの依存性を評価した結果を述べる。依存性評価の対象とするパラメータ以外の試験条件は表4-1の通りである。尚、図中のAm,Cm残存比の値は比較のため、すべて分離前のAm,Cm混合液の値を1として規格化してある。

#### 4-2-1. 酸濃度依存性（試験No.3,No.6）

表4-4に標準試料混合液の酸濃度が0.5M及び0.1Mの条件で試験を行った時のAm,Cm残存比を示す。酸濃度0.1Mの場合はAm,Cm混合液（0.5M）より1ml分取し水で5mlにメスアップして0.1Mとしたため、Am,Cm混合液中のAm,Cmの重量が0.5Mのものの1/5となるため、酸化剤の量を0.5Mの1/5の10mgとした。表に示すように0.1Mの酸濃度で酸化を行った方が0.5Mの酸濃度で酸化を行ったものよりAm,Cm残存比とも大幅に大きく、分離の割合が大きい。これは文献<sup>9</sup>に示されている酸濃度が低いほどAmの酸化は速やかに進行するという事象を裏付ける結果となった。但し酸濃度が0.5Mであっても十分な時間をかければAmはほぼ完全に酸化するため<sup>9</sup>、酸化時間が70分ではAmの酸化は不十分であると考えられる。本結果より以降の試験においては総てより短い時間でAmの酸化の割合が大きくなる酸濃度0.1Mの条件で試験を行った。

#### 4-2-2. 酸化時間依存性（No.4～No.7）

図4-25に酸化時間を変化させて試験を行った時のAm,Cm残存比の変化を示す。酸化時間が長くなるほどCm残存比は小さくなっている、70分で最小値を示した。Am残存比は酸化時間によらずほぼ一定であった。酸化時間90分では70分に比べてAm,Cm残存比とも多少大きくなっているが、酸化時間が50分以上ではAm,Cm残存比はほぼ等しい値となつた。したがって酸濃度0.1M、酸化剤量2mg/mlの本試験条件下ではAmの酸化は50分間行えれば十分といえる。

#### 4-2-3. 酸化剤量依存性（No.5,No.8～No.9）

図4-26に酸化剤量を変化させて試験を行った時のAm,Cm残存比の変化を示す。酸化剤量を増加させるとCm残存比はわずかに減少する傾向が見られた。しかしAm,Cm残存比とも酸化剤量の変化に対してほぼ一定であり、酸化剤量が2mg/mlであれば溶液中のAmを酸化するのに十分な量と言える。後の不純物の除去を考えると余分な酸化剤は出来るだけ少ない方が良いため、酸化剤量としては2mg/mlが最適と判断した。

#### 4-2-4. 沈殿洗浄液量依存性（No.5,No.10～No.11,No.14）

図4-27に沈殿洗浄液量を変化させて、試験を行った時のAm,Cm残存比の変化を示す。洗浄液量が40ml以上でAm,Cm残存比ともほぼ一定となった。これは共沈せず沈殿やフィルターに付着しているAm(VI)が40ml程度の洗浄液でほぼ流れ落ちるためであろう。この沈殿上に付着しているAm(VI)の洗浄による流出量を調べるために、洗浄液を10mlずつプラスチック容器に分取してγ線測定により<sup>241</sup>Amの量を測定した（試験No.14）。初期の値を1とした規格値と洗浄液量との関係は、図4-28に示すように40mlの洗浄液量でAmの量

は $1.3 \times 10^{-4}$ 以下となり、これ以上洗浄を行っても洗浄液中のAmの量は減少しなかった。洗浄液量が多すぎると濾液+洗浄液の加熱濃縮に時間がかかること及び洗浄液量が40 ml以上でのAm,Cm残存比の減少がほとんど無いことから、沈殿の洗浄は40 mlで十分である。

#### 4-2-5. 沈殿洗浄液種類依存性 (No.12～No.19)

図4-29に酸化時間、酸化剤量及び洗浄液量が同じで洗浄液を水と0.1M硝酸として試験を行い、0.1M硝酸のAm,Cm残存比の値に対する水の値の比を求めた結果を示す。図に示す通り酸化時間に関わらずCm残存比は洗浄液に水を使用した方が大幅に小さな値となったのに対し、Am残存比は洗浄液に水を使用した方が大きな値となった。

図4-14～4-15及び図4-20～4-21に示す通り洗浄液に水を使用すればAmフラクションにCmのピークは見られず、Cmを含まないAmの取得が可能となった。しかし洗浄液に水を使用した場合Am残存比は洗浄液に0.1M硝酸を使用した場合より大きいため、AmからのCmの分離状態は悪くなる。

#### 4-2-6. 共沈時溶液中のBi(III)濃度依存性 (No.5,No.20～No.21)

Bi(III)溶液の希釈割合を変化させた場合のAm,Cm残存比を測定した。図4-30に示すようにBi(III)濃度の増加に従いCm残存比は僅かに増加する傾向に対し、Am残存比はBi(III)濃度が0.48mg/ml (Bi(III)溶液希釈量10 ml、希釈率5倍) で最小となった。

#### 4-2-7. Am,Cmの回収率

図4-31に全試験のAm,Cmそれぞれの回収率を示す。回収率はAm,Cmそれぞれについて両フラクション中の重量の元の分取溶液中の重量の比として定義した。回収率はCmは10～67%、Amは10～61%となり、平均はCmは36.2%、Amは36.6%となった。

#### 4-2-8. Am/Cm相互分離最適条件

パラメータを様々に変化させてAm,Cm残存比の変化を求め、Am/Cm相互分離状況の各パラメータへの依存性を評価した結果、Am,Cmそれぞれの最適な分離条件を表4-5のように決定した。洗浄液に水を使用することによってCmを一切含まないAmを取得することが出来たが、一方CmのAmからの分離は洗浄液に0.1M硝酸を用いる方が良いという結果となった。

表4-1 試験条件

試験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Am酸化時の酸濃度 (M)	0.5	0.5	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化剤量 (mg/ml)	10	10	10	2	2	2	2	6	10	2	2
酸化時間 (min.)	30	30	75	30	50	70	90	50	50	50	50
溶液中Bi(III)濃度 (mg/ml)	—	—	1.18	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
沈殿洗浄液種類	0.5M硝酸	0.5M硝酸	0.5M硝酸	0.1M硝酸							
洗浄液量 (ml)	30	40	35	40	40	40	40	40	40	80	120
試験マトリクス											
pH調整剤選択	○	○									
酸濃度			○			○					
酸化時間				○	○	○	○				
酸化剤量					○			○	○		
沈殿洗浄液量					○					○	○
沈殿洗浄液種類											
Bi(III)濃度					○						
酸化時間 (水洗浄)											

試験No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Am酸化時の酸濃度 (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化剤量 (mg/ml)	2	2	2	2	2	2	2	10	2	2
酸化時間 (min.)	50	50	70	0	0	0	30	70	50	50
溶液中Bi(III)濃度 (mg/ml)	0.48	0.48	0.48	0.37	0.37	0.37	0.37	0.87	0.32	0.76
沈殿洗浄液種類	水	水	水,0.1M硝酸	水	0.1M硝酸	0.5M硝酸	水	水	0.1M硝酸	0.1M硝酸
洗浄液量 (ml)	40	80	100,100	40	40	40	40	120	40	40
試験マトリクス										
pH調整剤選択										
酸濃度										
酸化時間										
酸化剤量										
沈殿洗浄液量										
沈殿洗浄液種類	○	○	○	○	○	○	○		○	○
Bi(III)濃度										
酸化時間 (水洗浄)	○						○	○		

表4-2 水酸化鉄(III)沈殿生成用溶液

Fe(III) 溶液	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O 溶解量(mg/ml)	Fe(III)濃度 (mg/ml)	Fe(III)濃度 (mg/ml)
	80	48	$1.98 \times 10^4$
NaOH 溶液	濃度 (mol/ml)		
	$1.00 \times 10^{-3}$		
アンモニア(1+1) 溶液	濃度 (mol/ml)		
	$8.24 \times 10^{-3}$		

表4-3 試験結果

試験No.	エリアカウント(CPS)						フラクション中核種重量(g/ml)				Am,Cm残存比		回収率(%)	
	Am フラクション			Cm フラクション			Am フラクション		Cm フラクション		Am残存比 (Cmフラクション)	Cm残存比 (Amフラクション)	Am-241	Cm-244
	Cm-244	Am-241	Am-243	Cm-244	Am-241	Am-243	Cm-244	Am-241	Cm-244	Am-241				
混合液	4.73	8.46	3.54	4.73	8.46	3.54	6.80E-09	2.82E-07	6.80E-09	2.82E-07	1.0000	1.0000	---	---
1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	1.55	5.29	4.45	---	---	---	3.62E-11	2.91E-09	---	---	0.5241	1.03	0.53	
3	2.57	6.27	3.17	8.08	3.02	1.19	6.01E-10	3.45E-08	1.89E-09	1.66E-08	0.2087	0.7342	10.52	21.83
4	1.02	4.95	2.98	2.62	0.35	0.09	1.19E-09	1.36E-07	3.05E-09	9.63E-09	0.0748	0.3670	30.06	37.22
5	0.65	6.08	3.13	2.68	0.41	0.27	7.54E-10	1.67E-07	3.13E-09	1.12E-08	0.0848	0.1900	36.74	34.05
6	0.58	8.31	4.02	3.93	0.56	0.21	6.78E-10	2.29E-07	4.59E-09	1.53E-08	0.0789	0.1249	50.26	46.24
7	0.54	7.07	3.79	3.29	1.00	0.52	6.32E-10	1.95E-07	3.84E-09	2.74E-08	0.1675	0.1383	45.72	39.23
8	0.65	7.14	4.02	4.22	0.78	0.37	7.59E-10	1.96E-07	4.92E-09	2.15E-08	0.1024	0.1647	44.87	49.85
9	0.52	6.02	4.30	0.46	0.25	0.14	6.08E-10	1.66E-07	5.42E-10	6.85E-09	0.2966	0.1564	35.54	10.10
10	0.60	6.35	3.50	2.03	0.37	0.22	6.98E-10	1.75E-07	2.37E-09	1.01E-08	0.1003	0.1701	38.08	26.90
11	0.32	2.73	1.77	4.75	1.01	0.57	3.77E-10	7.51E-08	5.55E-09	2.77E-08	0.1172	0.2142	21.17	52.02
12	0.02	5.65	2.40	6.57	2.76	2.35	1.98E-11	1.55E-07	7.67E-09	7.59E-08	0.2320	0.0054	47.66	67.52
13	0.05	7.10	3.41	2.94	0.42	0.56	5.66E-11	1.95E-07	3.43E-09	1.14E-08	0.0782	0.0123	42.60	30.57
14	0.21	8.96	4.90	3.98	1.24	0.53	2.39E-10	2.47E-07	4.64E-09	3.42E-08	0.1728	0.0414	57.84	42.85
15	0.01	0.07	0.04	5.55	10.81	5.57	1.01E-11	1.93E-09	6.48E-09	2.97E-07	1.0772	0.2237	61.65	56.95
16	0.06	0.20	0.13	2.64	5.00	2.64	7.13E-11	5.49E-09	3.08E-09	1.38E-07	1.0479	0.5531	29.48	27.67
17	0.12	0.31	0.16	2.92	5.24	2.93	1.41E-10	8.50E-09	3.40E-09	1.44E-07	0.9940	0.7077	31.46	31.12
18	0.01	3.81	2.64	4.24	1.59	0.80	8.76E-12	1.05E-07	4.95E-09	4.37E-08	0.2070	0.0036	30.58	43.52
19	0.01	2.71	1.61	4.56	3.17	1.70	8.76E-12	7.44E-08	5.32E-09	8.71E-08	0.3840	0.0050	33.28	46.80
20	0.89	6.40	4.22	2.05	0.25	0.09	1.04E-09	1.76E-07	2.40E-09	6.79E-09	0.0666	0.2517	37.65	30.15
21	0.90	6.25	4.45	2.76	0.46	0.20	1.05E-09	1.72E-07	3.22E-09	1.27E-08	0.0929	0.2605	38.03	37.48

表4-4 Am,Cm残存比の酸濃度依存性

試験No.	3	6
Am酸化時の酸濃度	0.5M	0.1M
Cm残存比(Amフラクション中)	0.734	0.125
Am残存比(Cmフラクション中)	0.209	0.079

表4-5 Am,Cmの相互分離最適条件

フラクション	Cm	Am
Am酸化時の酸濃度 (M)	0.1	0.1
酸化剤量 (mg/ml)	2	2
酸化時間 (min.)	70	50
洗浄液種類	0.1M硝酸	水
洗浄液量 (ml)	40	40

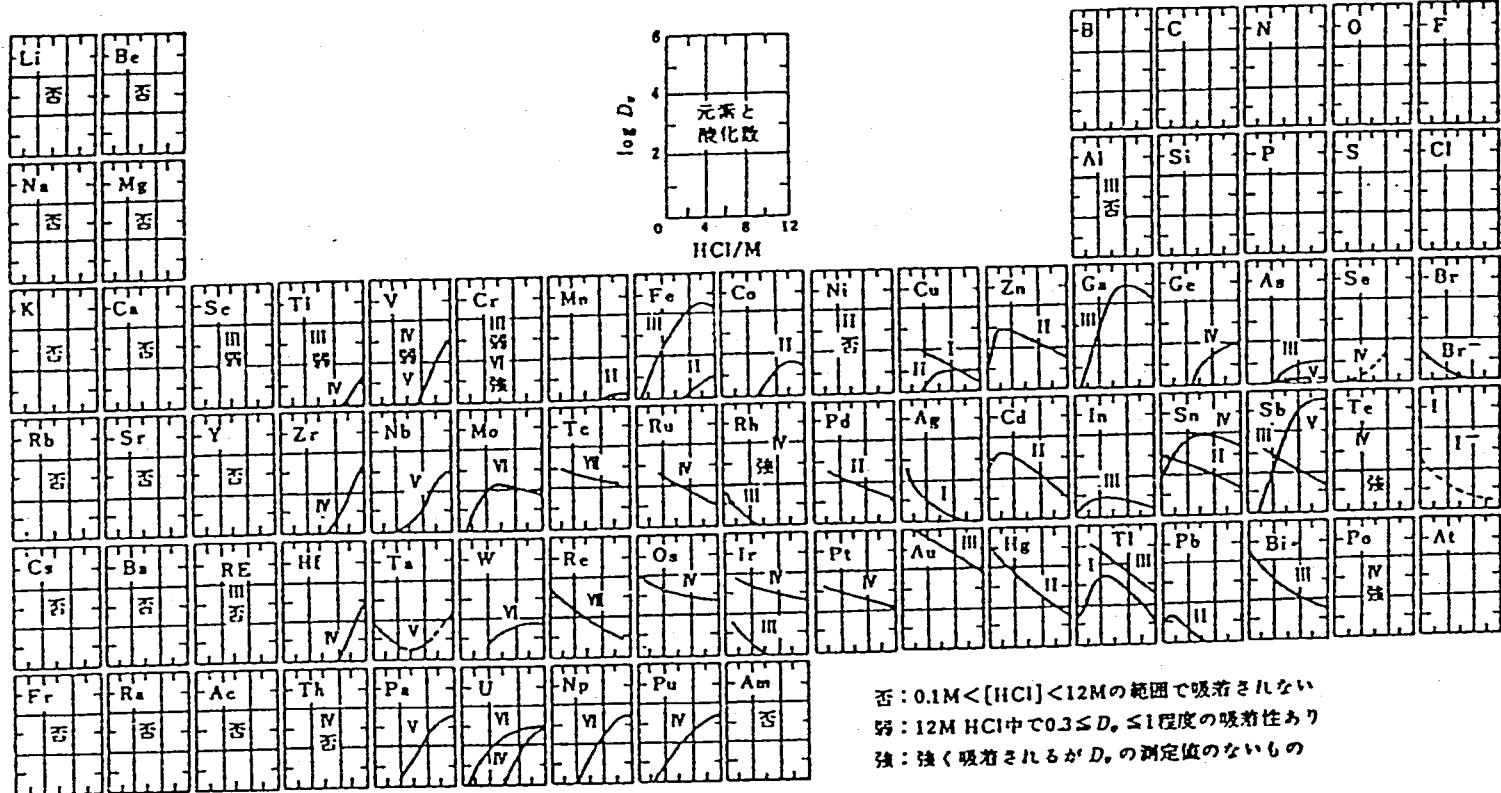
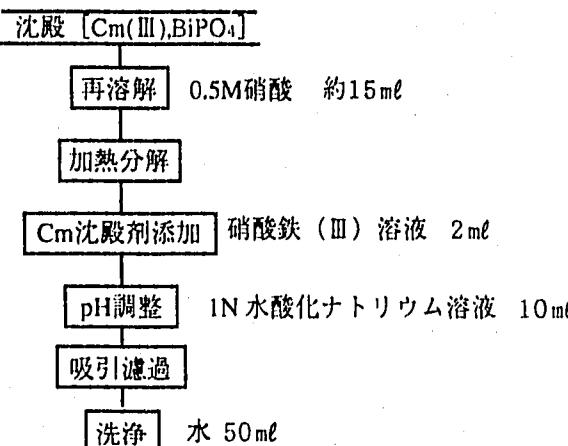
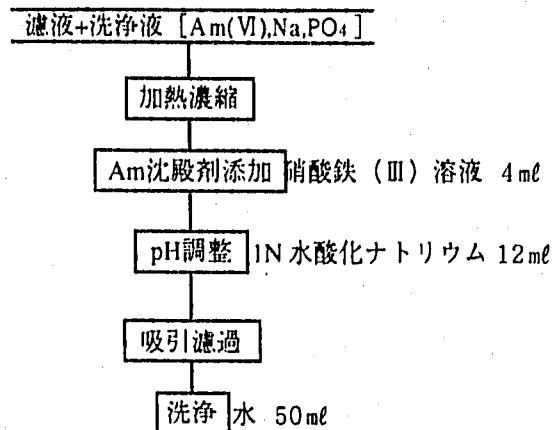


図4-1 塩酸溶液中における陰イオン交換吸着曲線

CmフラクションAmフラクション

以降は同じ操作

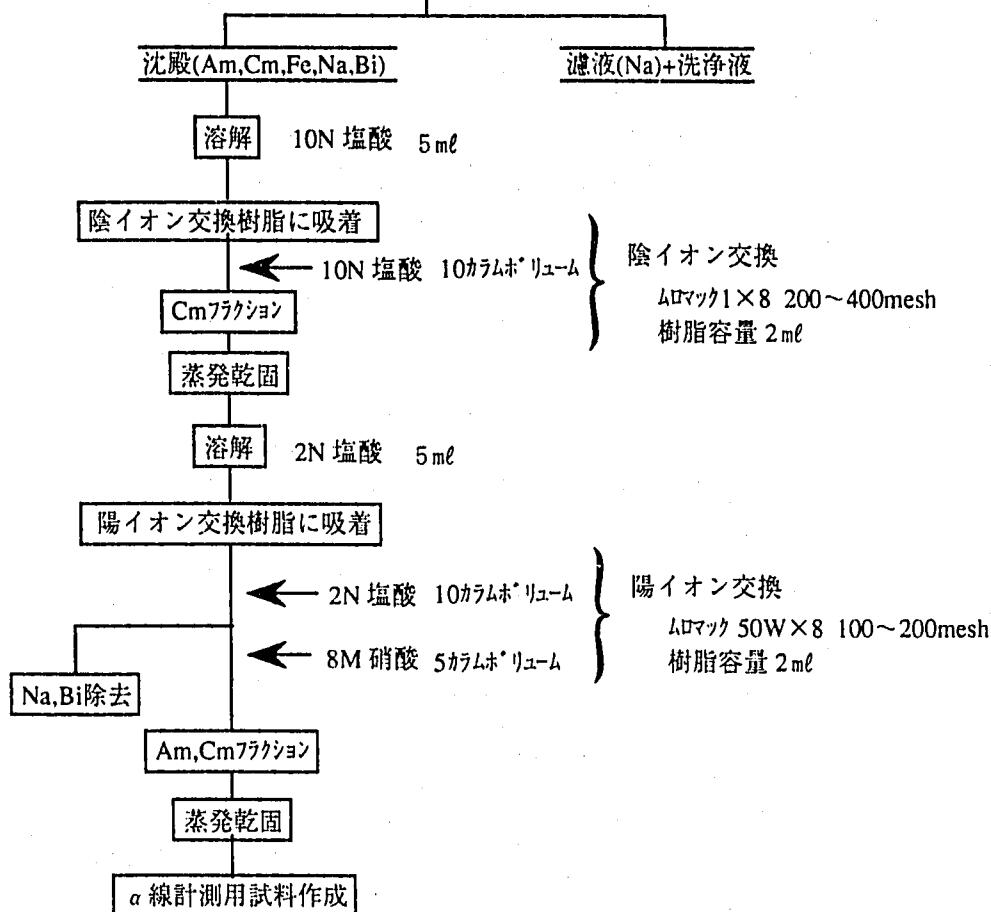


図4-2 不純物除去手順（確定）

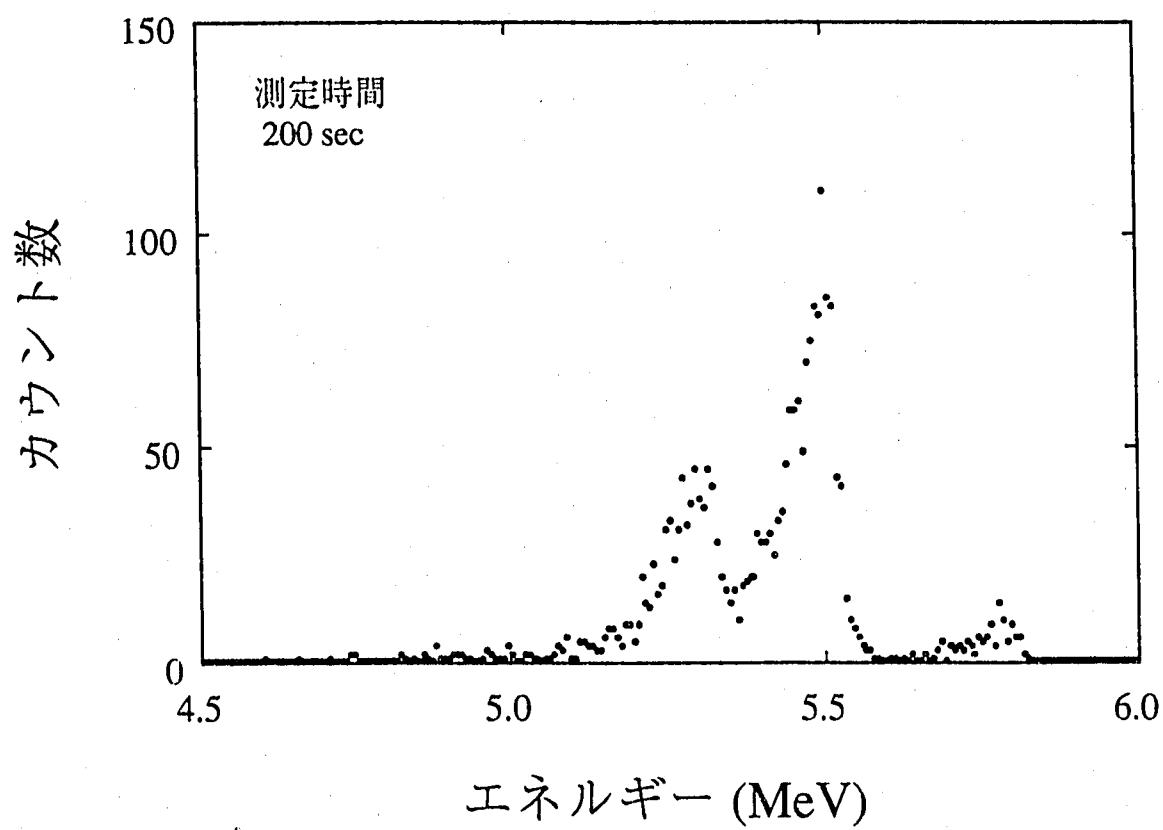


図4-3 不純物除去後の $\alpha$ 線スペクトル (Amフラクション)

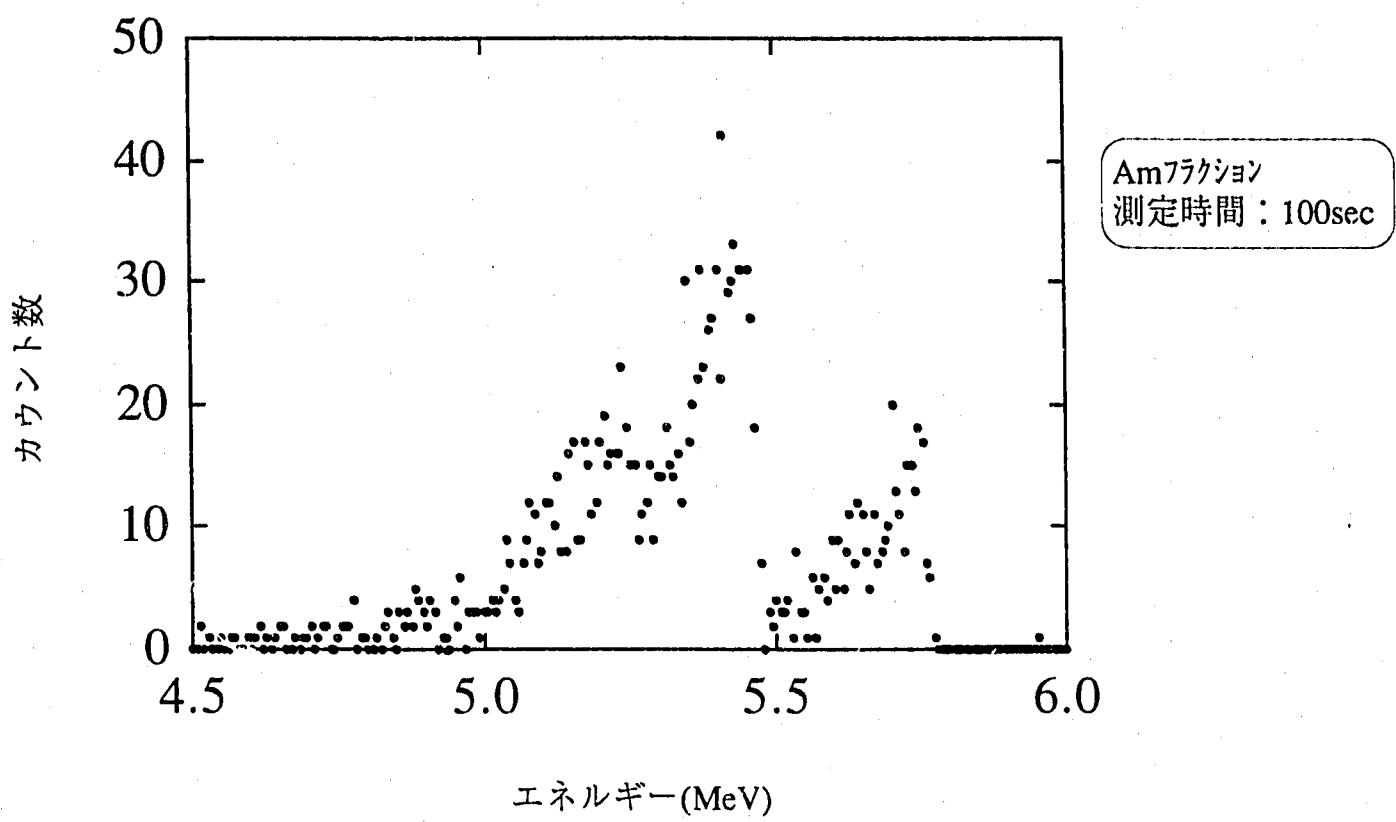


図4-4  $\alpha$  線スペクトル (試験No.2)

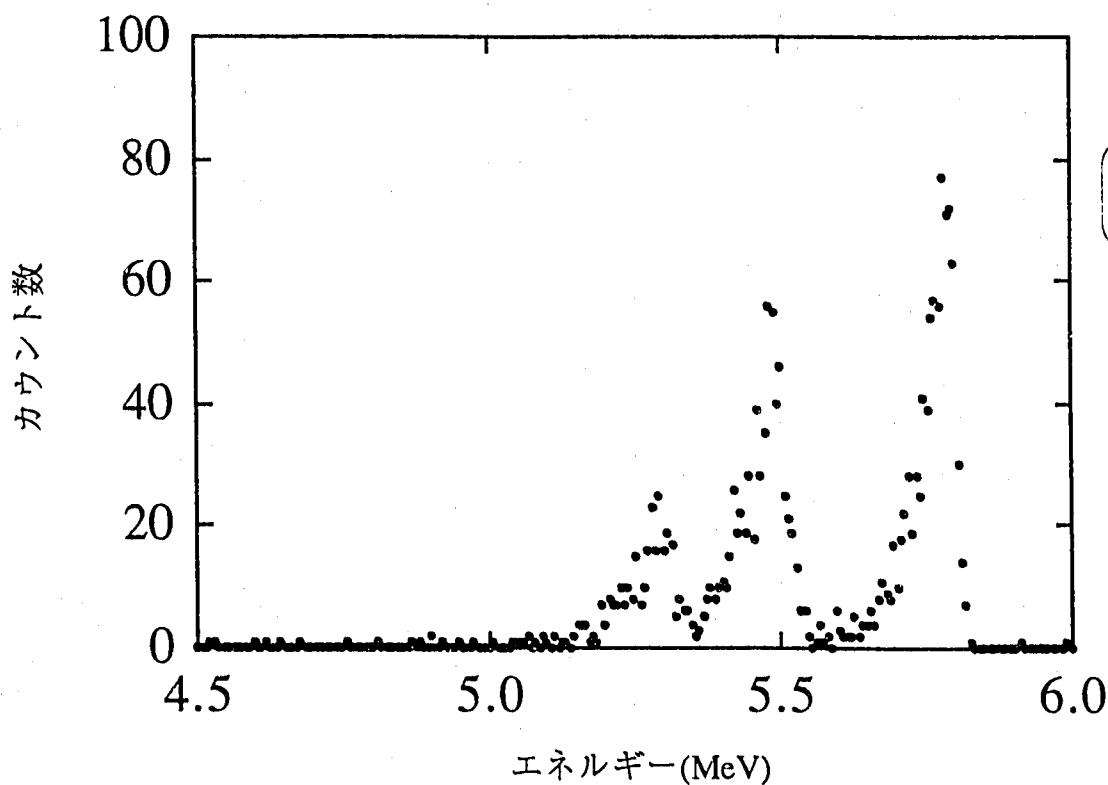
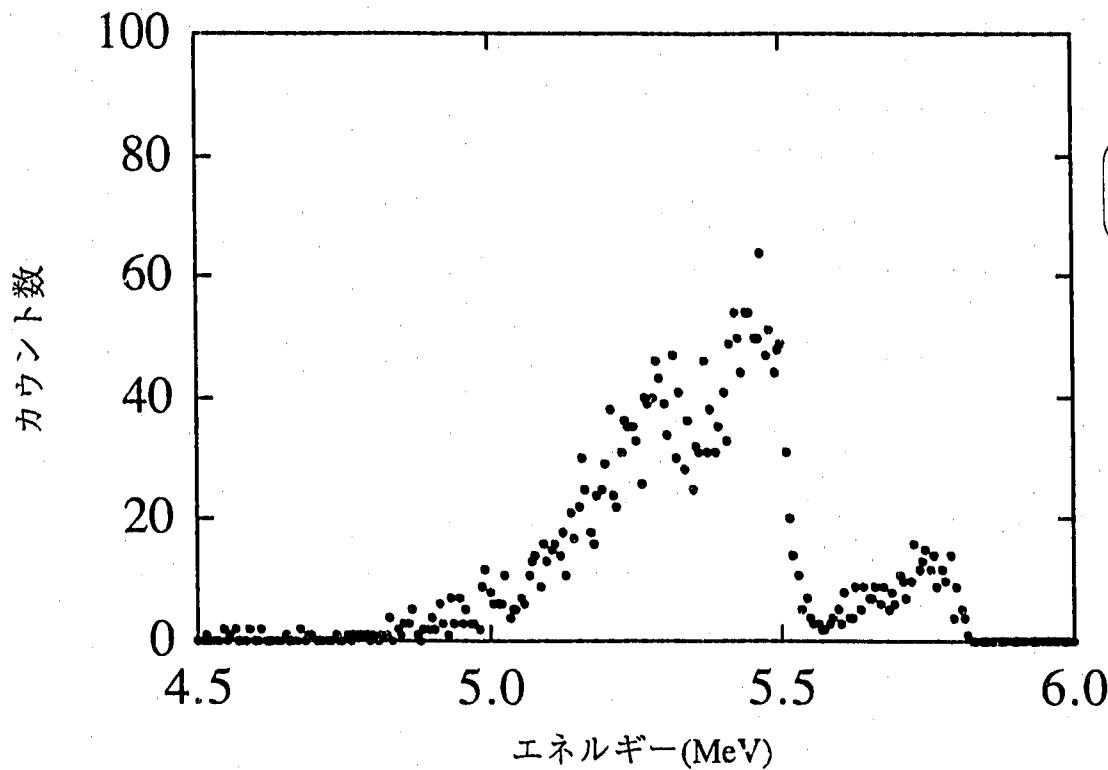
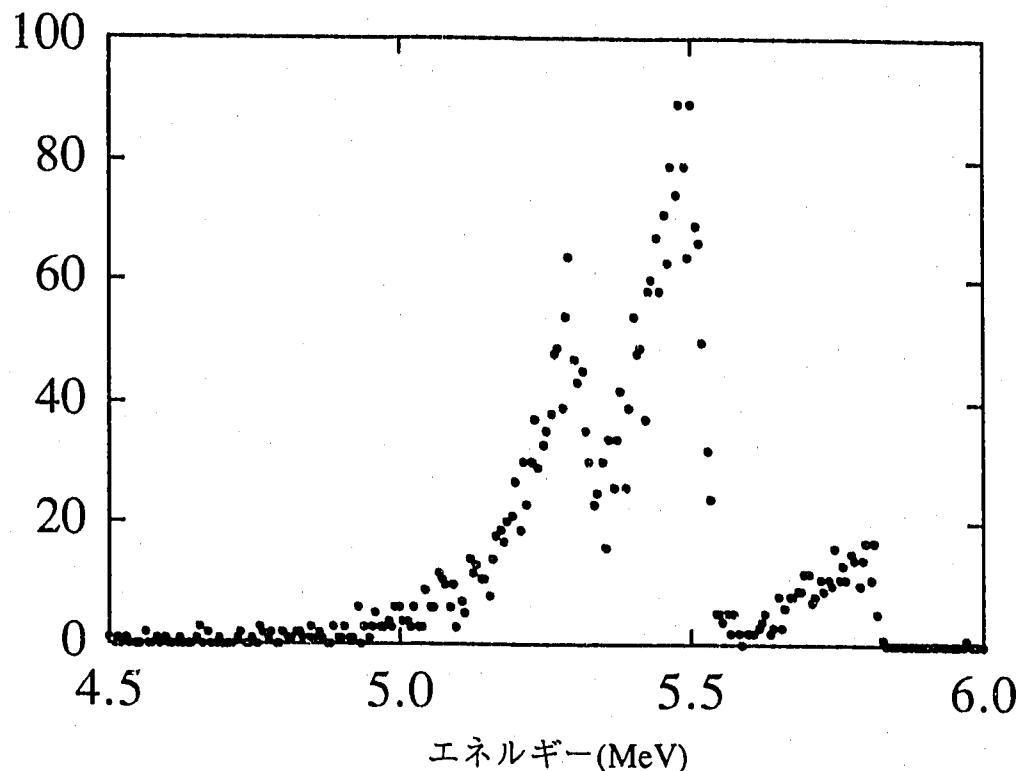
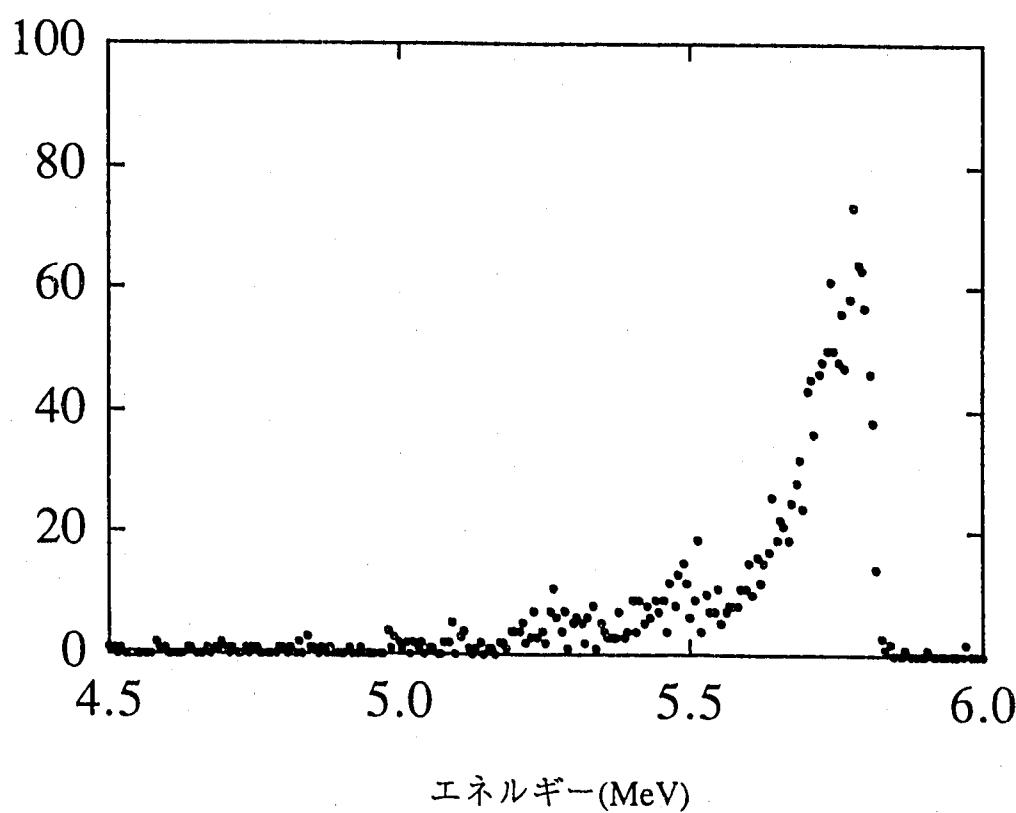


図4-5  $\alpha$ 線スペクトル(試験No.3)

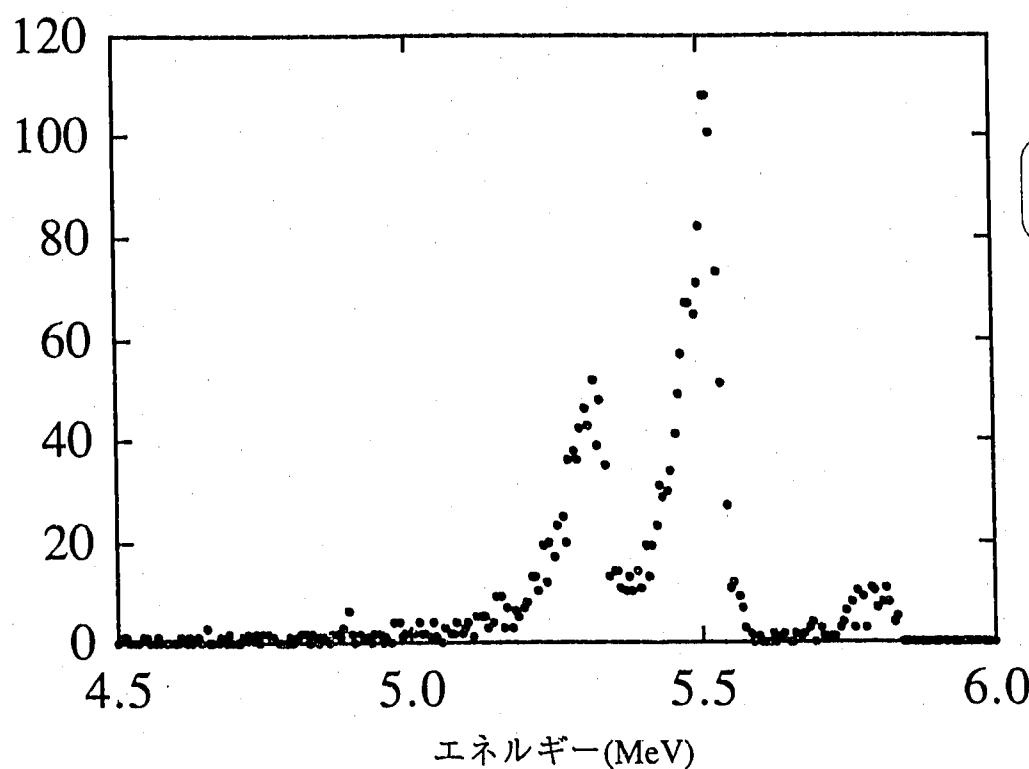
カウント数



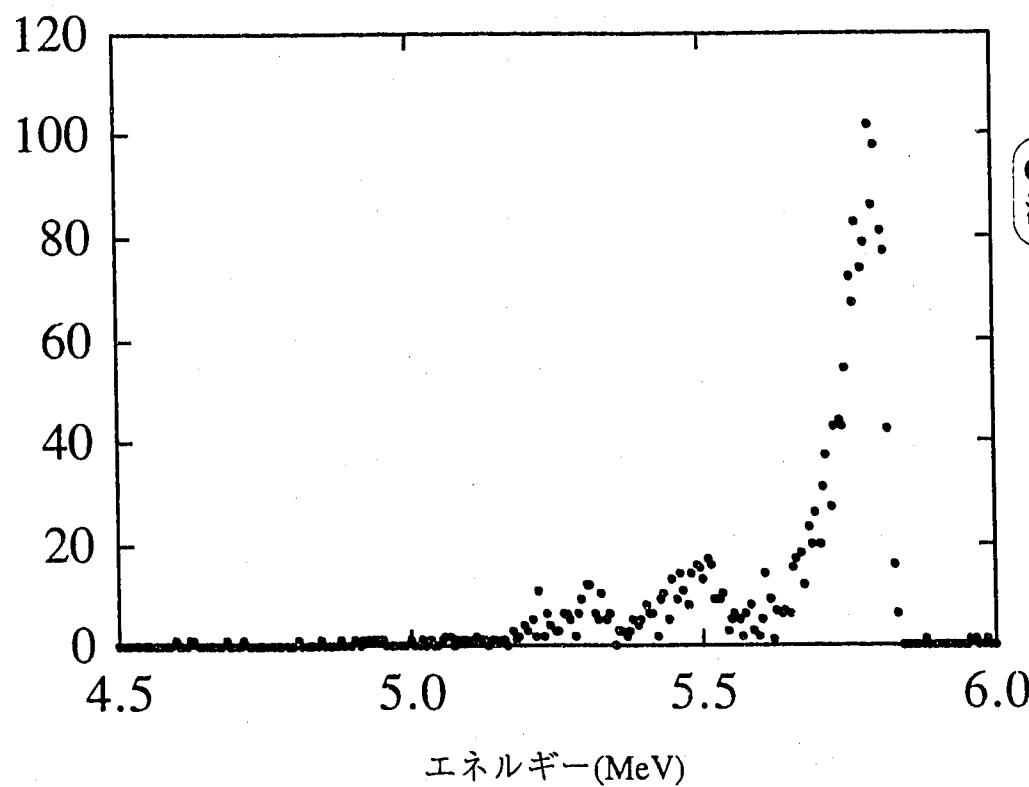
カウント数

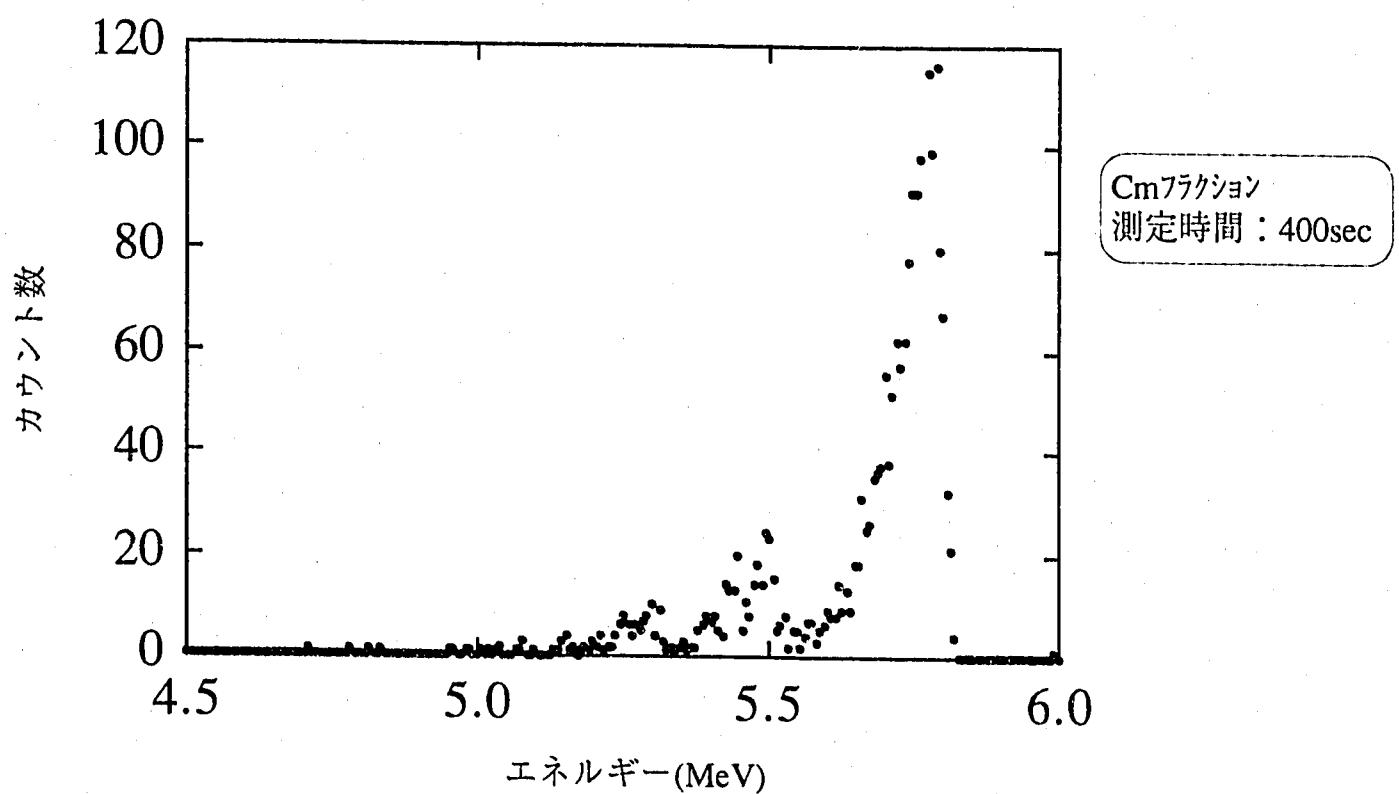
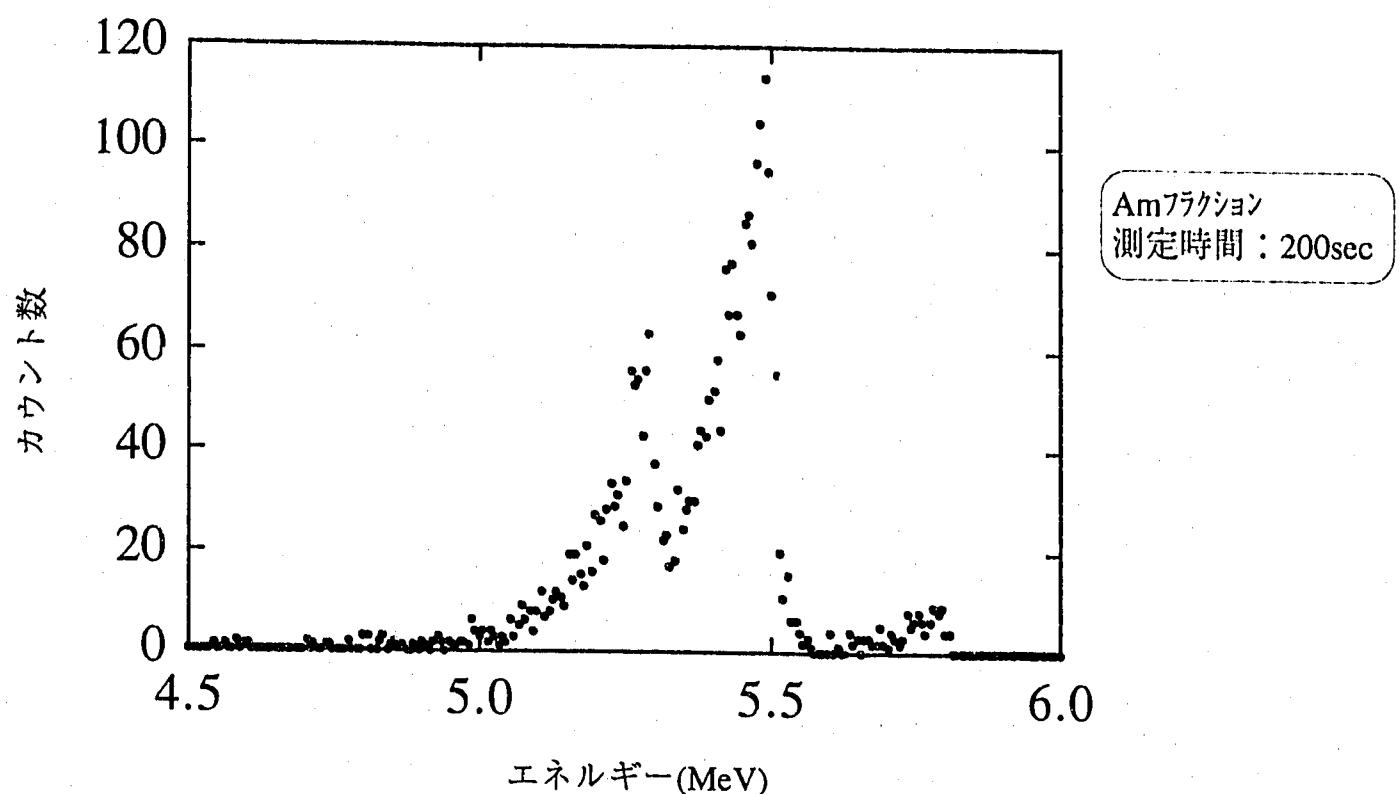
図4-6  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.4)

カウント数



カウント数

図4-7  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.5)

図4-8  $\alpha$  線スペクトル (試験No.6)

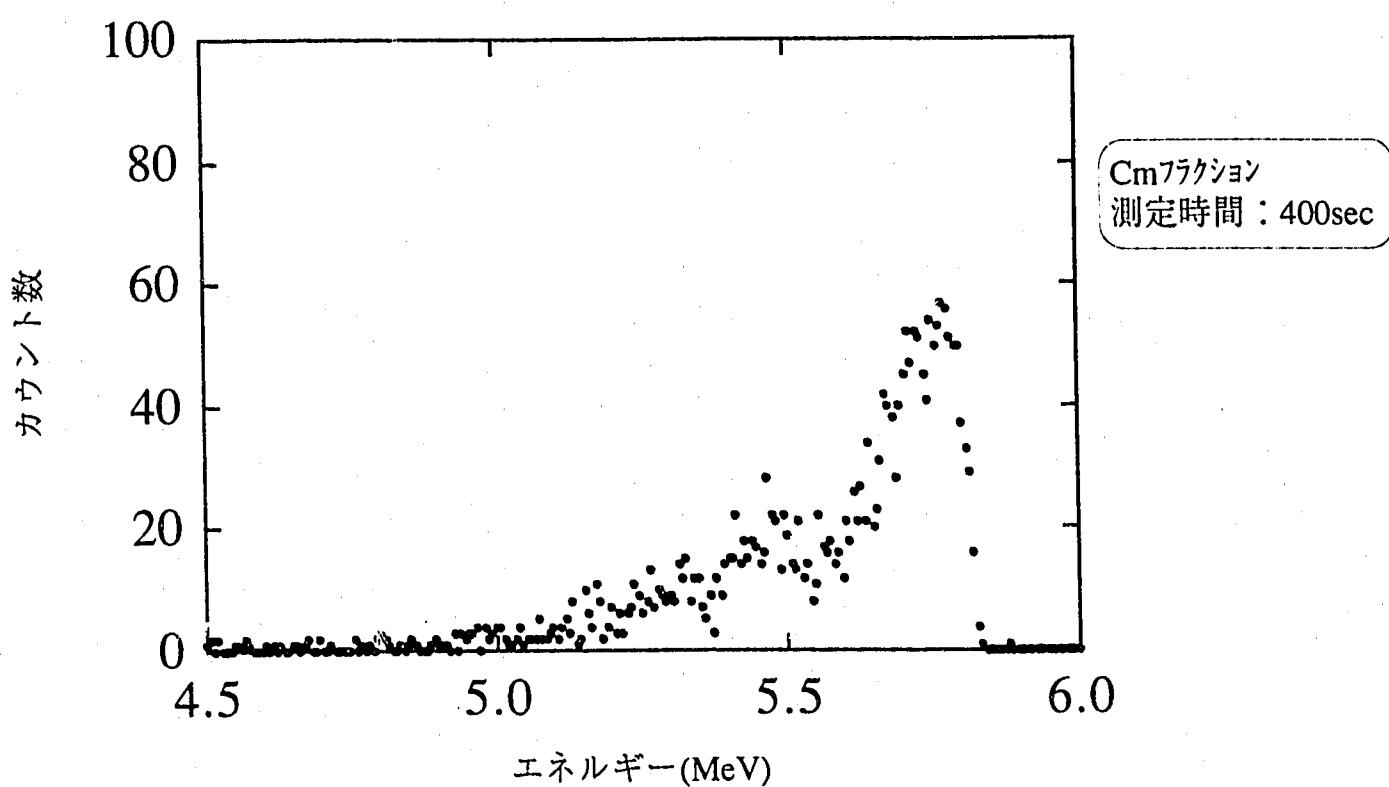
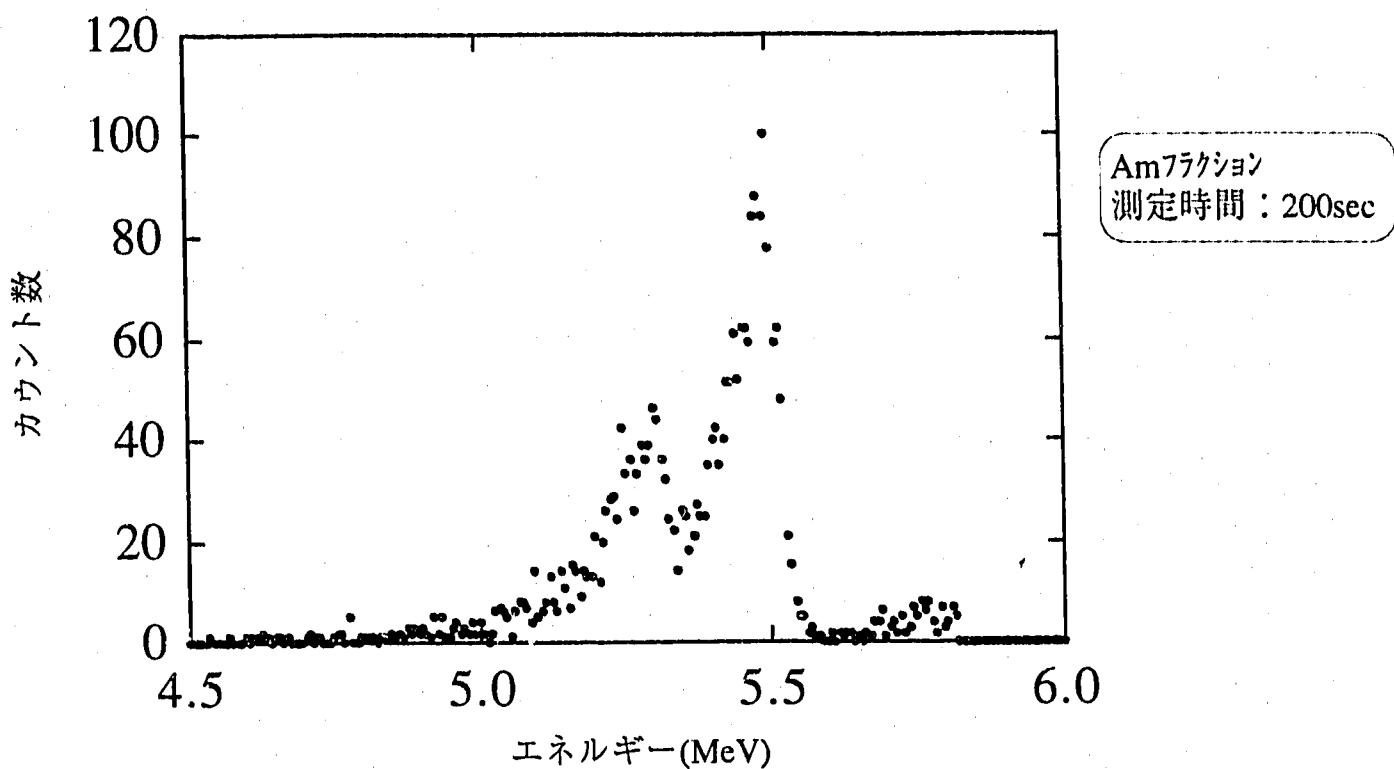
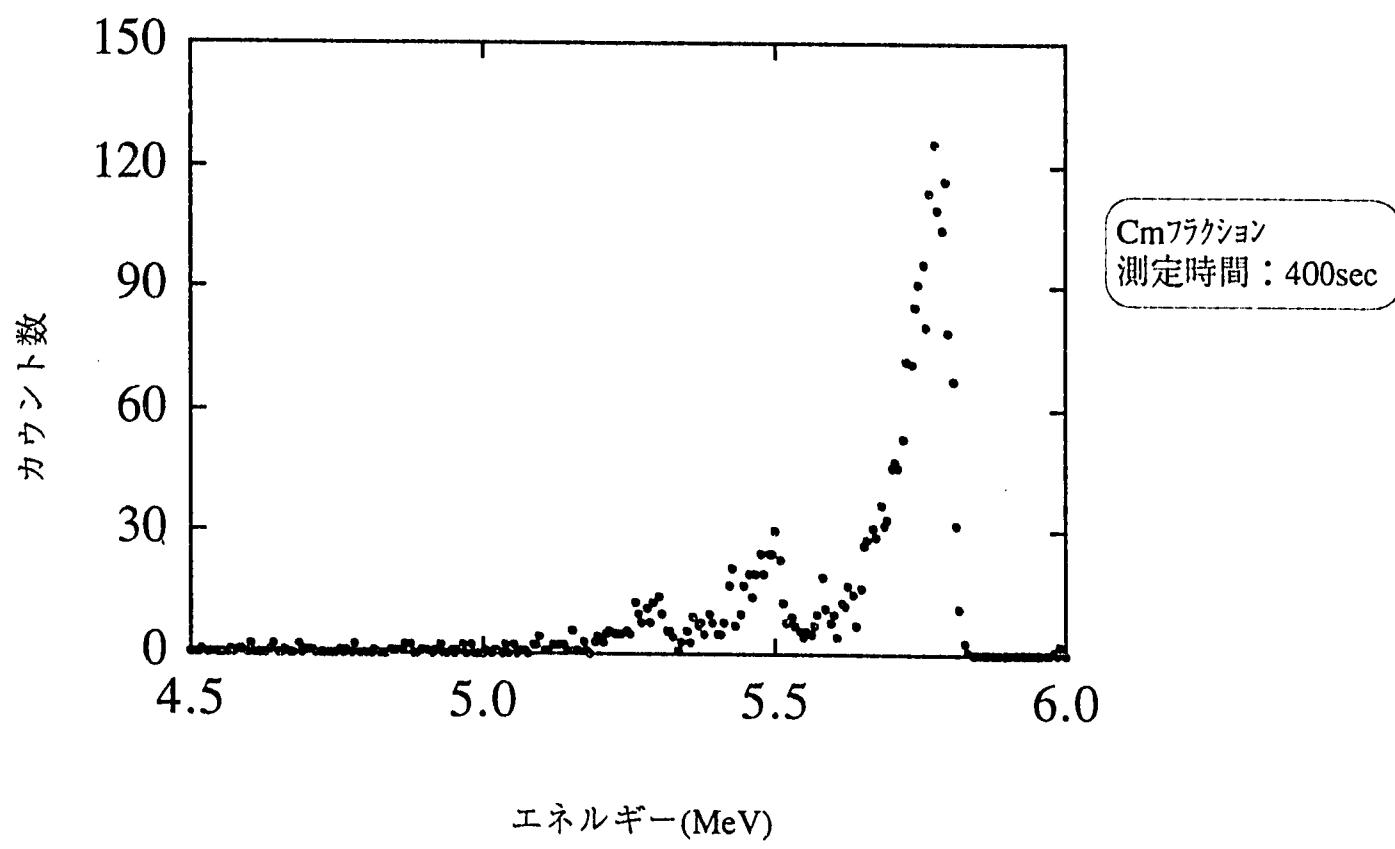
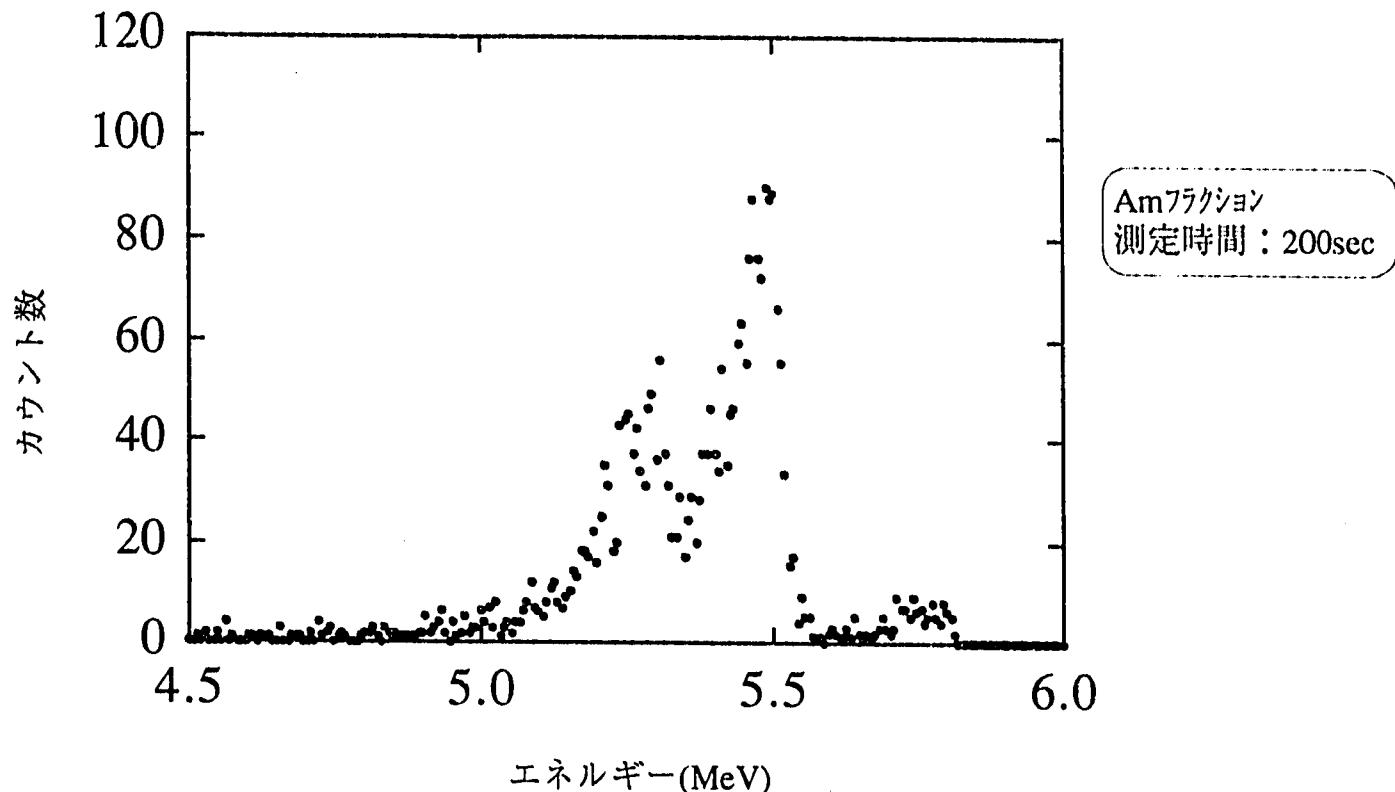
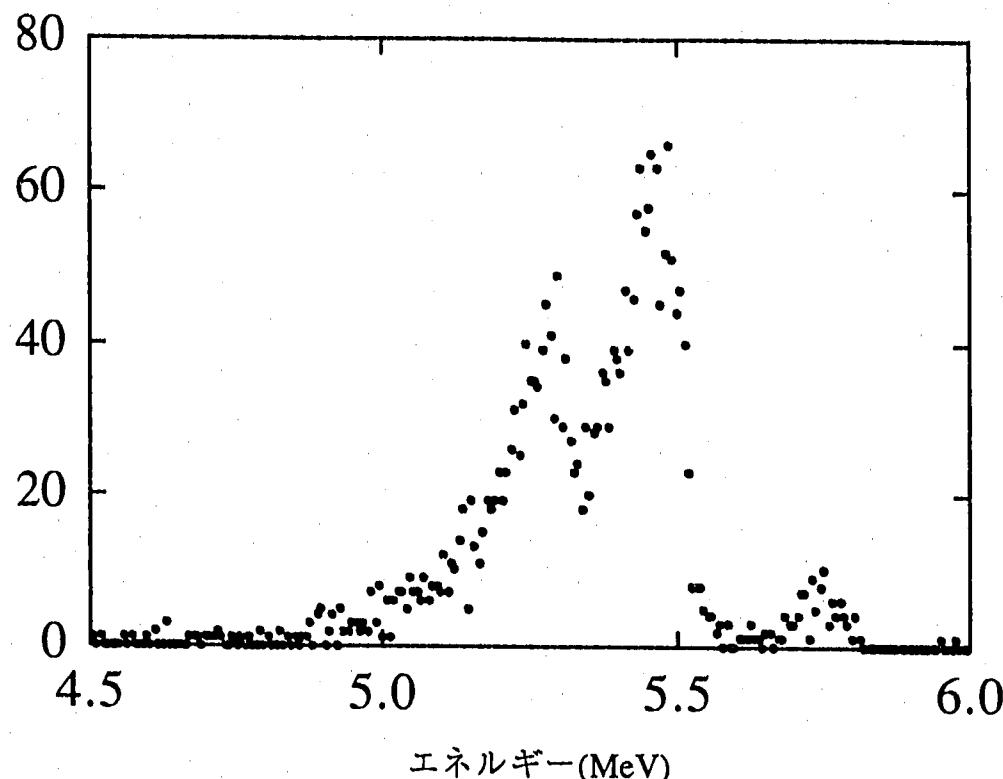


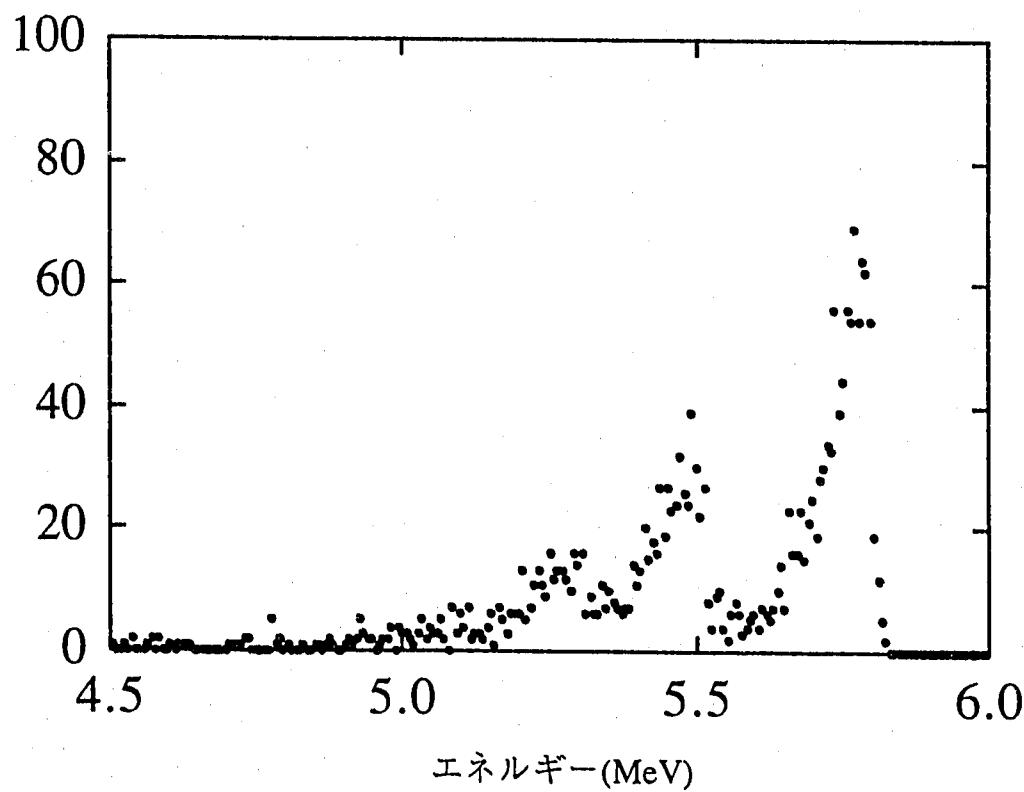
図4-9  $\alpha$ 線スペクトル(試験No.7)

図4-10  $\alpha$  線スペクトル (試験No.8)

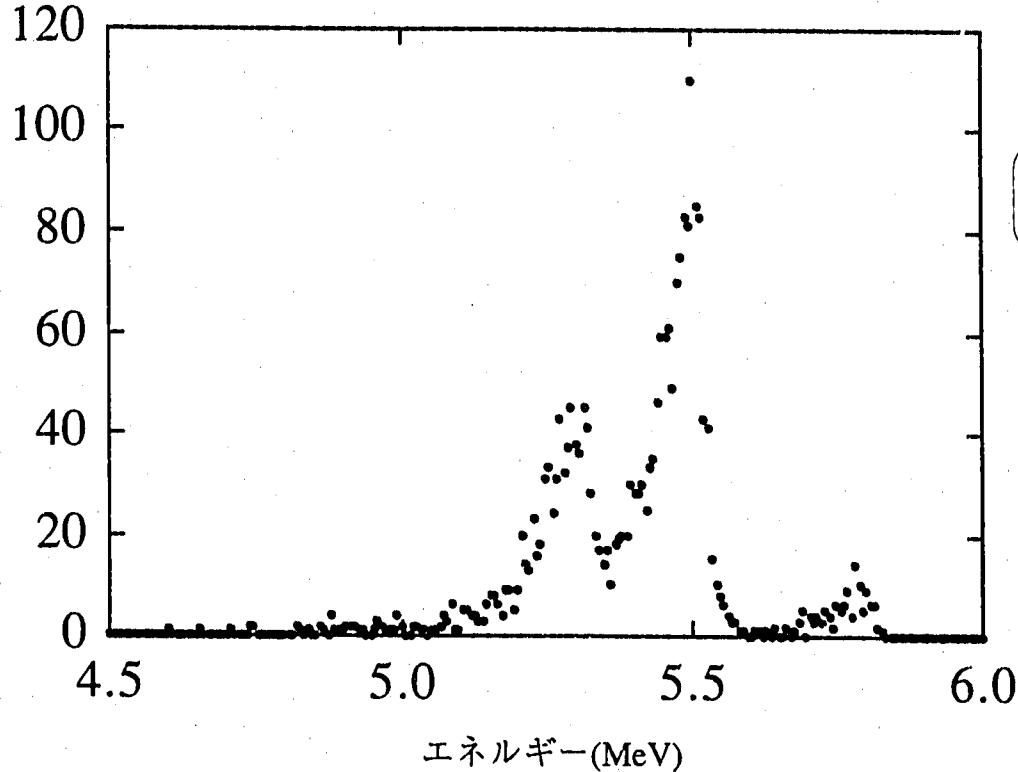
カウント数



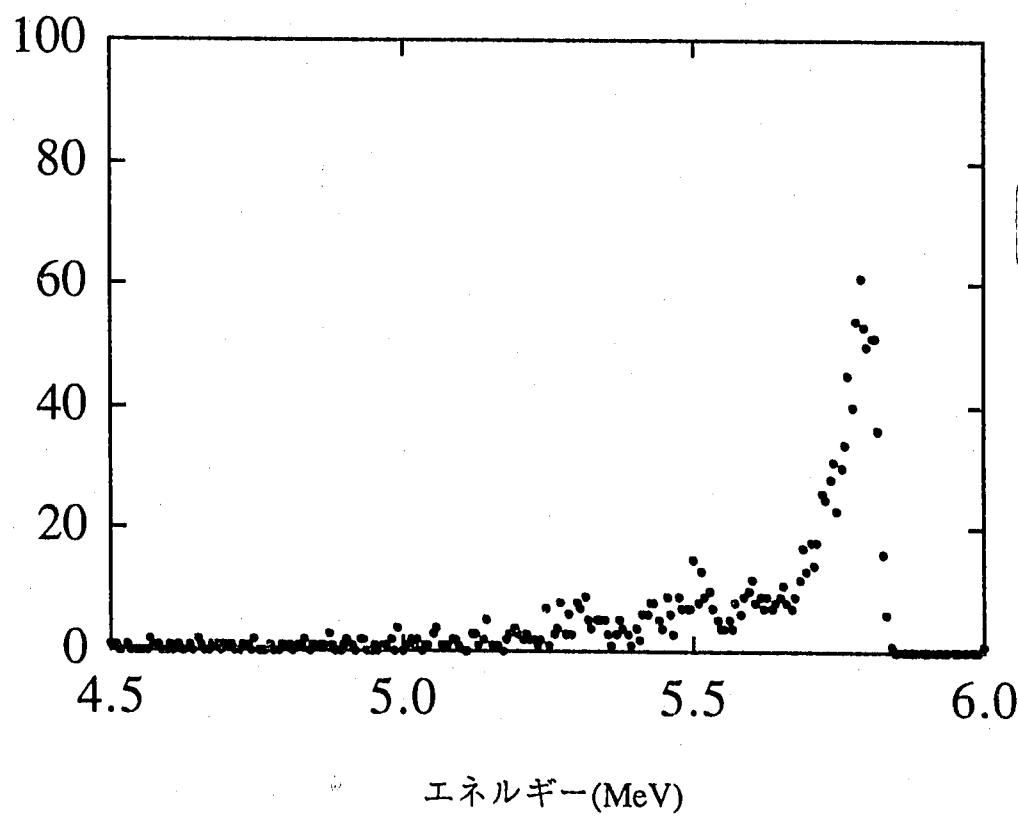
カウント数

図4-11  $\alpha$ 線スペクトル（試験No.9）

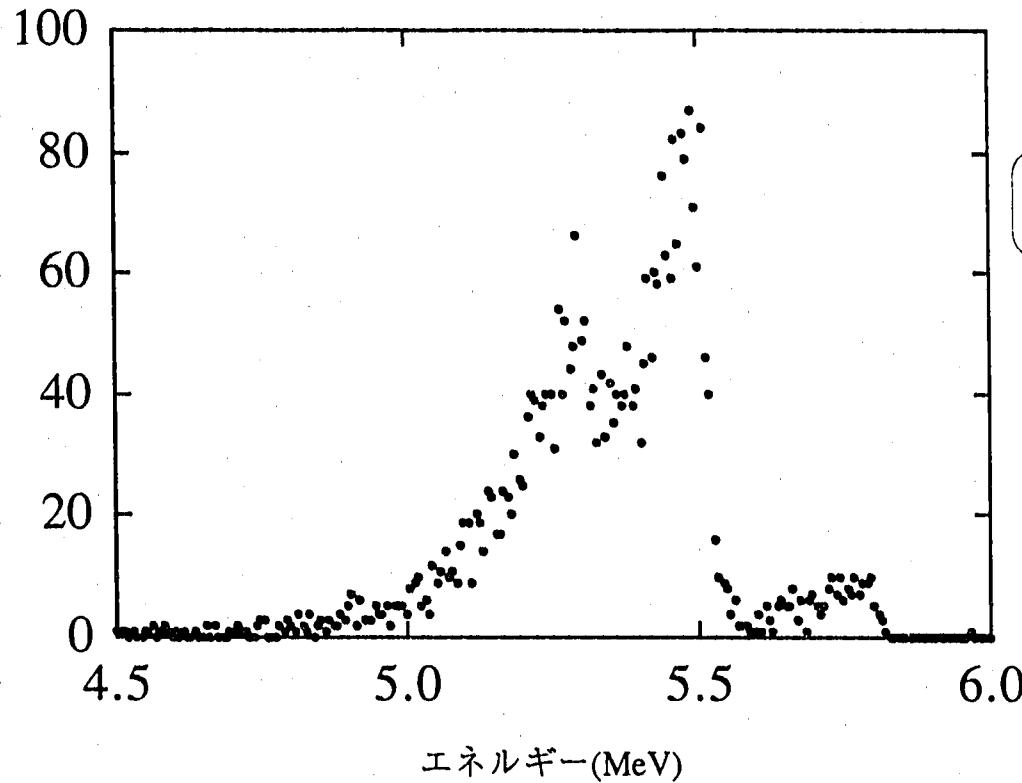
カウント数



カウント数

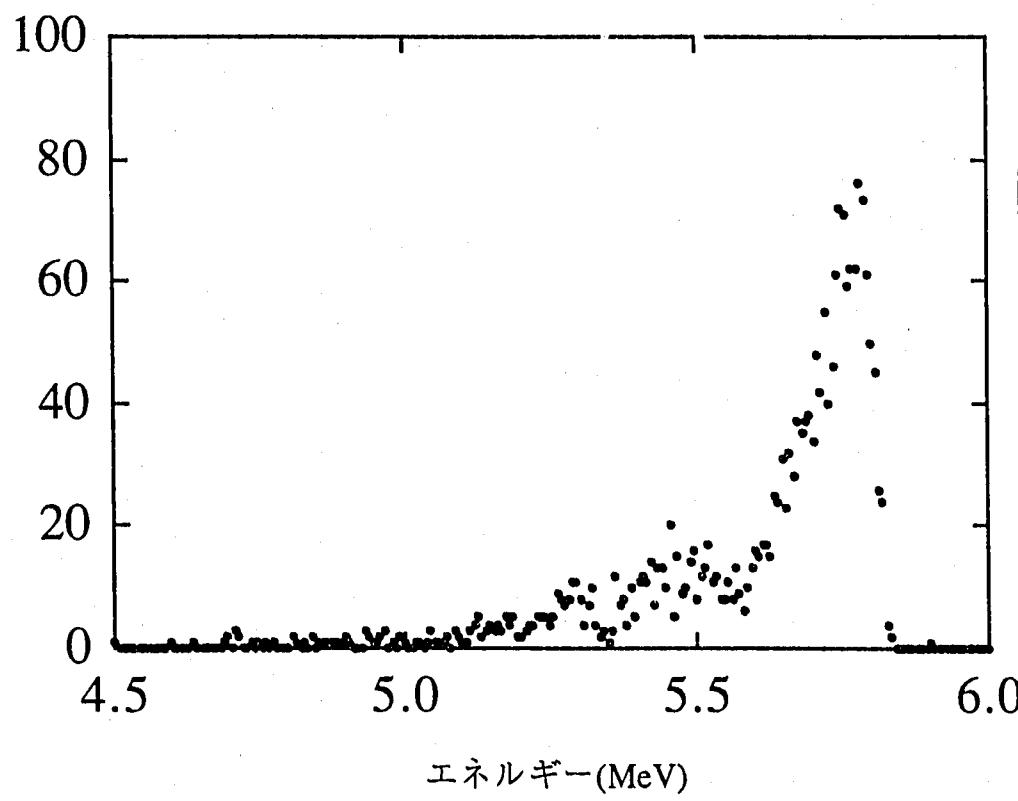
図4-12  $\alpha$ 線スペクトル（試験No.10）

カウント数



エネルギー(MeV)

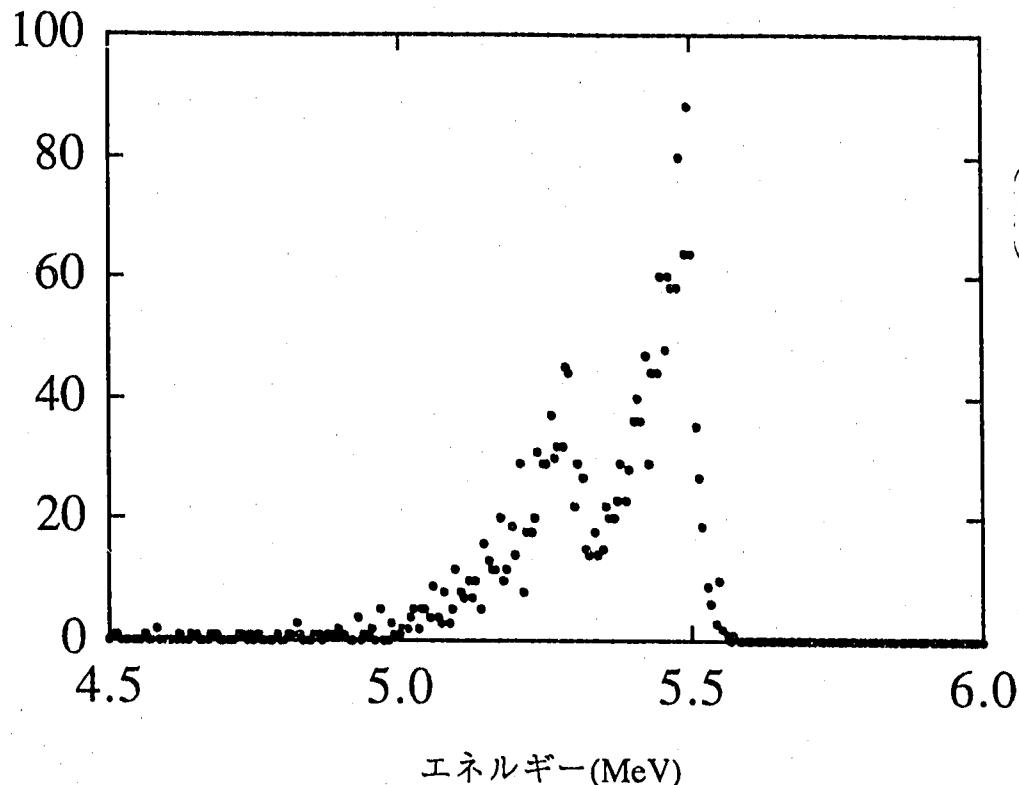
カウント数



エネルギー(MeV)

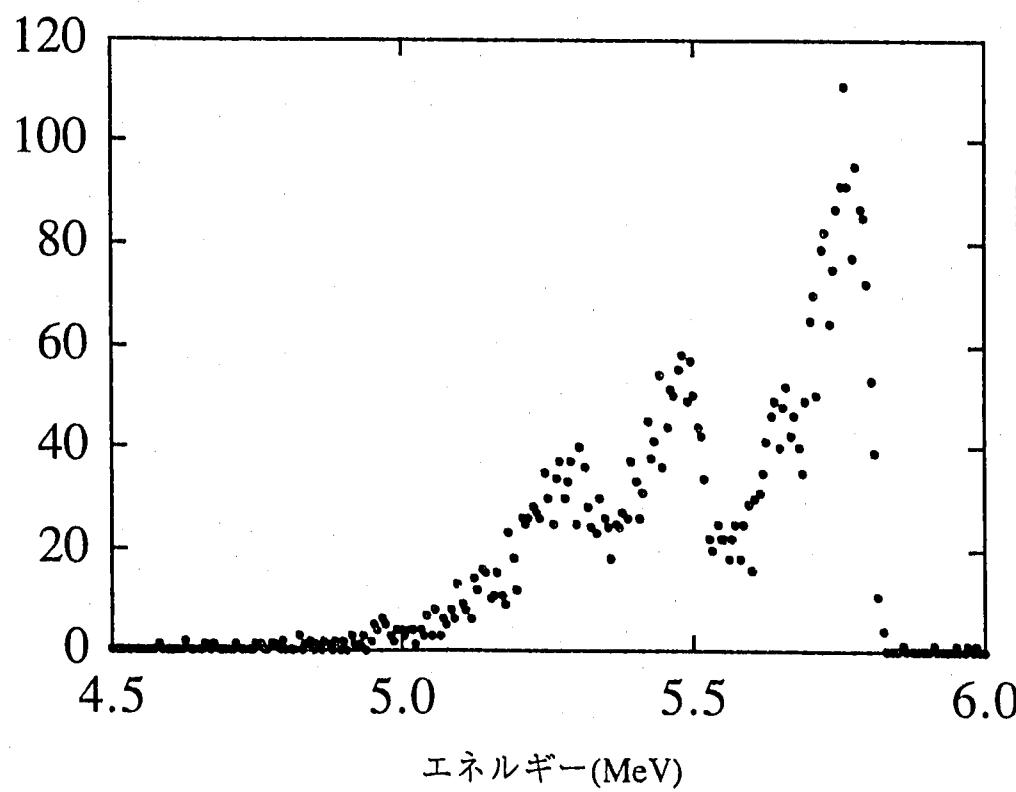
図4-13  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.11)

カウント数



エネルギー(MeV)

カウント数



エネルギー(MeV)

図4-14  $\alpha$ 線スペクトル（試験No.12）

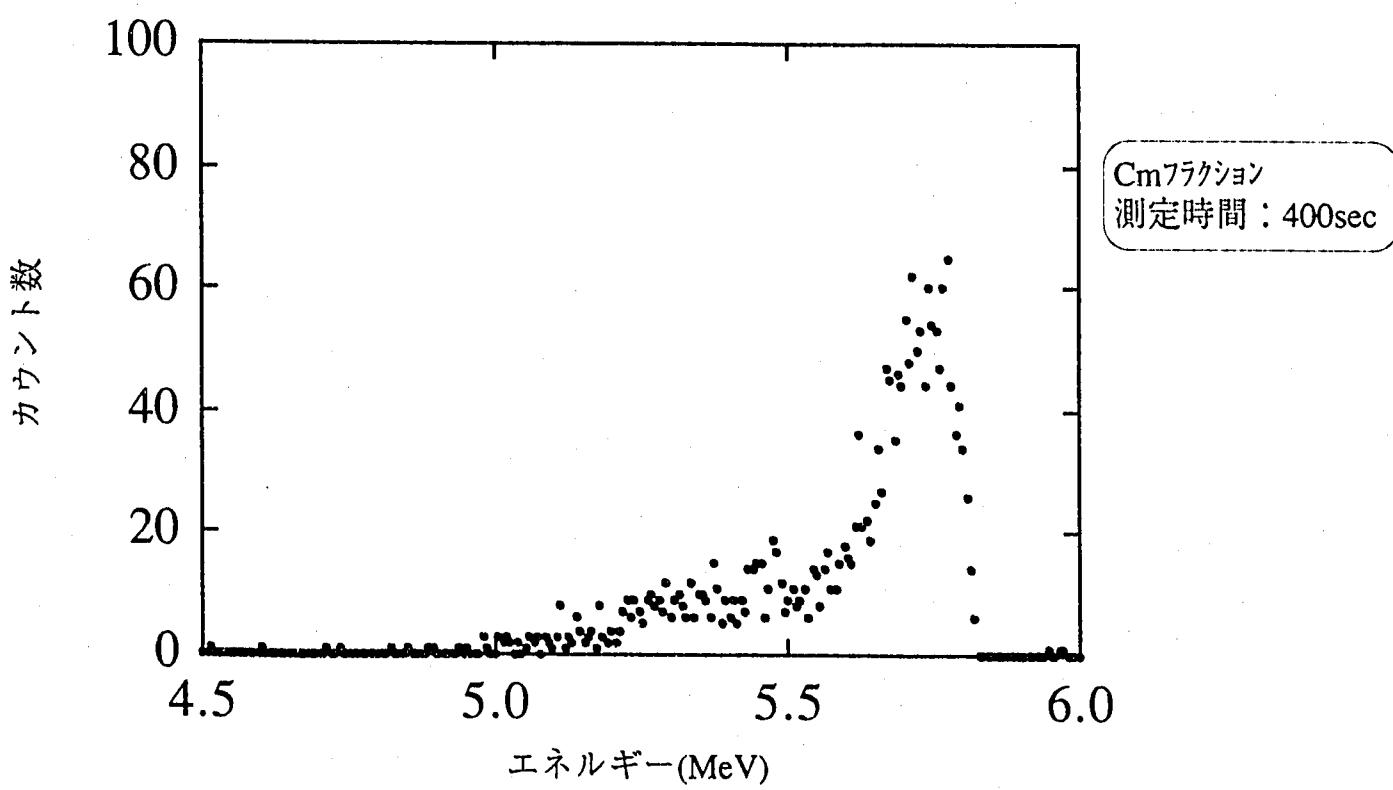
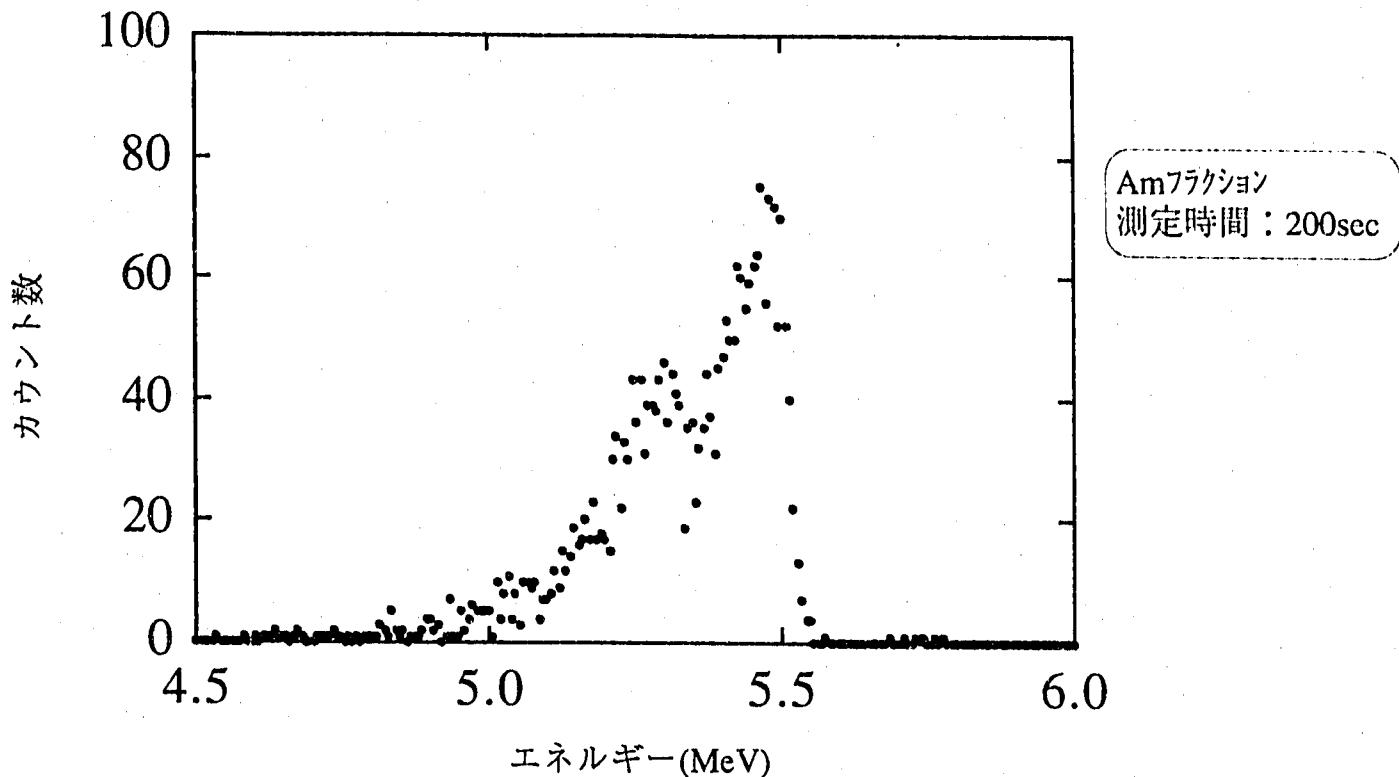
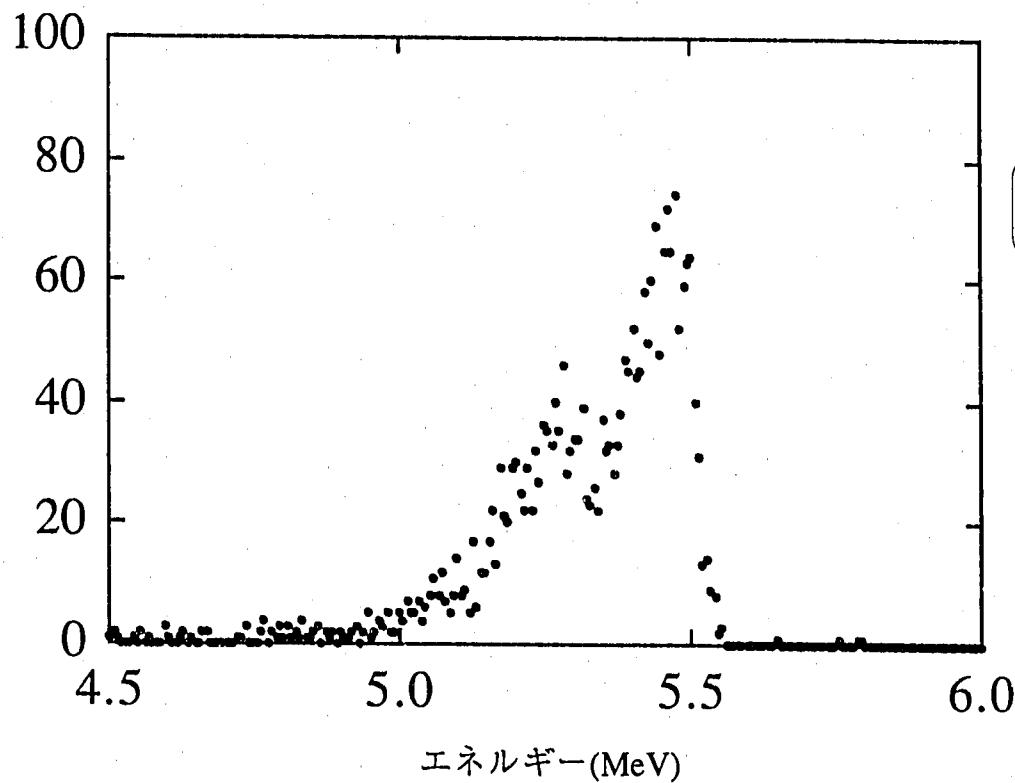
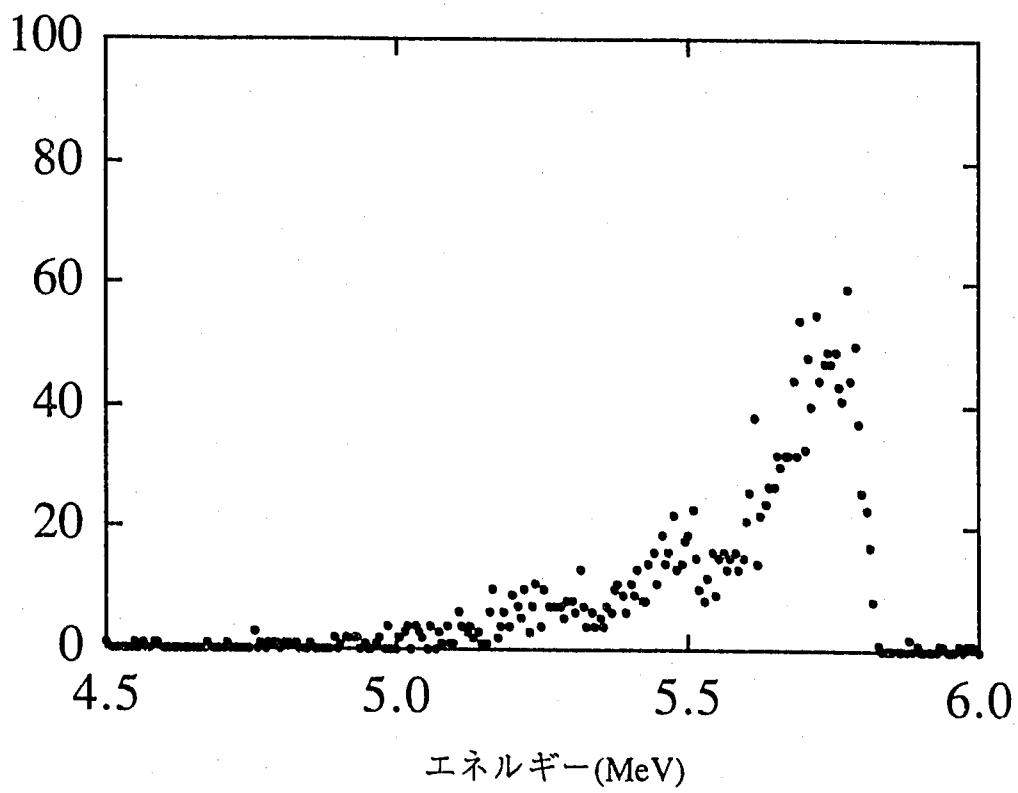


図4-15  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.13)

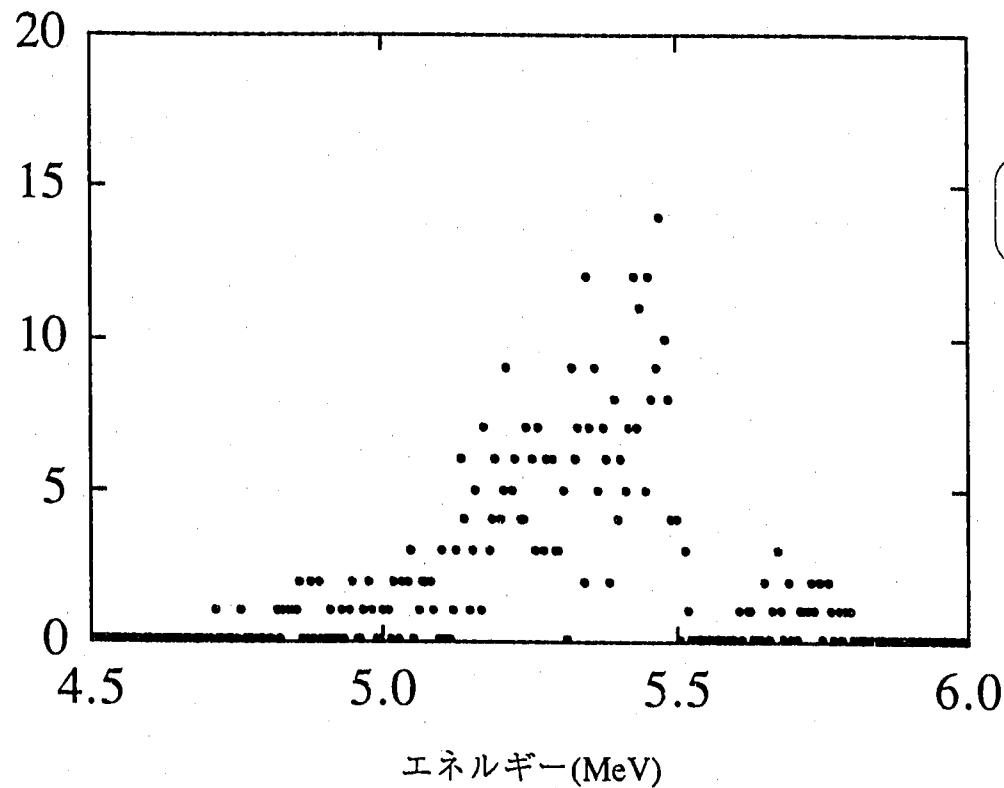
カウント数



カウント数

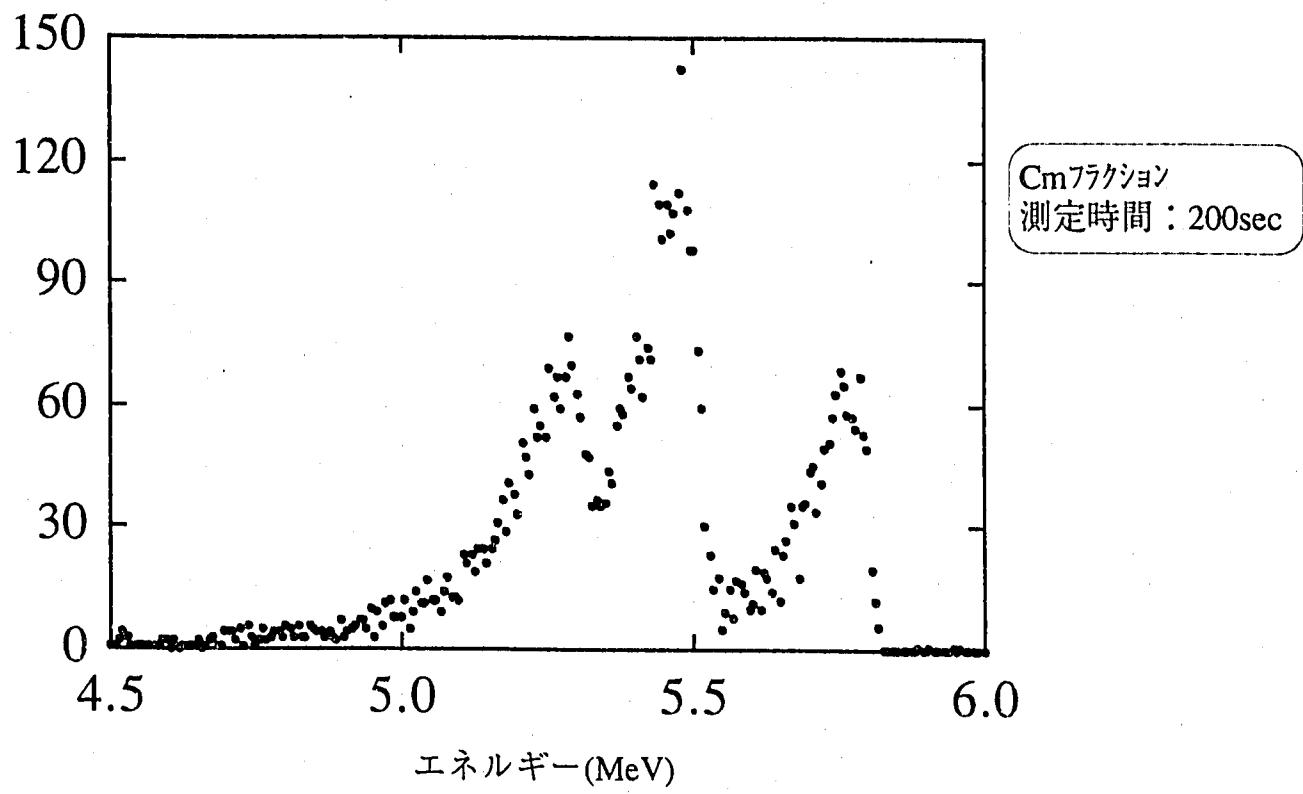
図4-16  $\alpha$  線スペクトル (試験No.14)

カウント数



エネルギー(MeV)

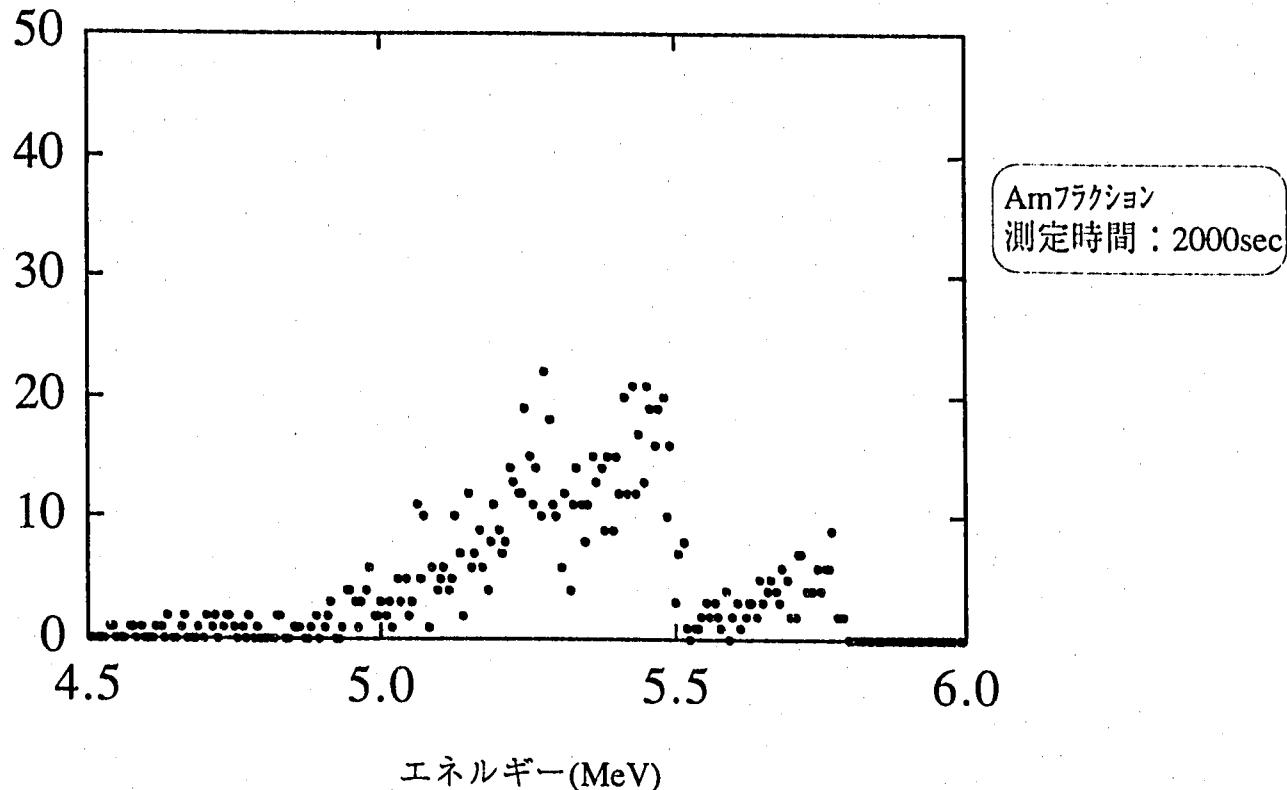
カウント数



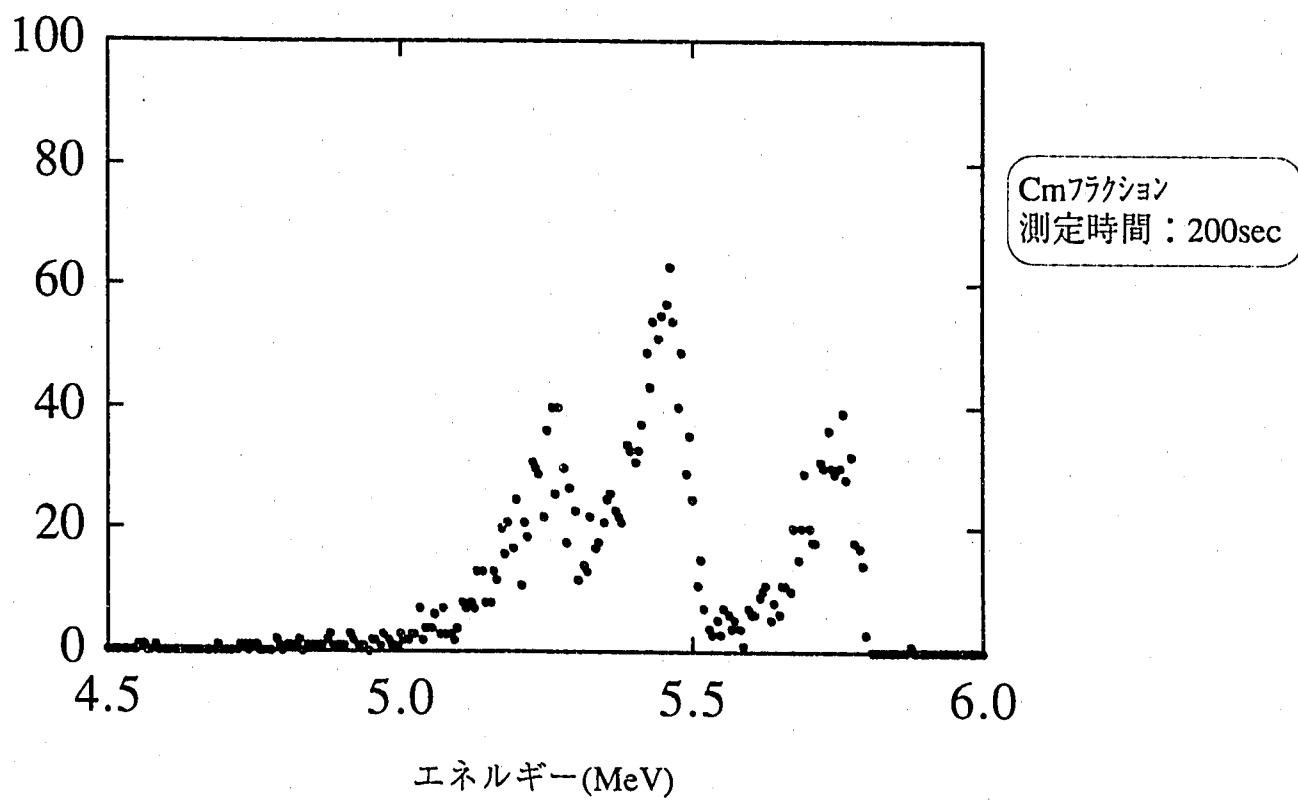
エネルギー(MeV)

図4-17  $\alpha$  線スペクトル (試験No.15)

カウント数



カウント数

図4-18  $\alpha$ 線スペクトル(試験No.16)

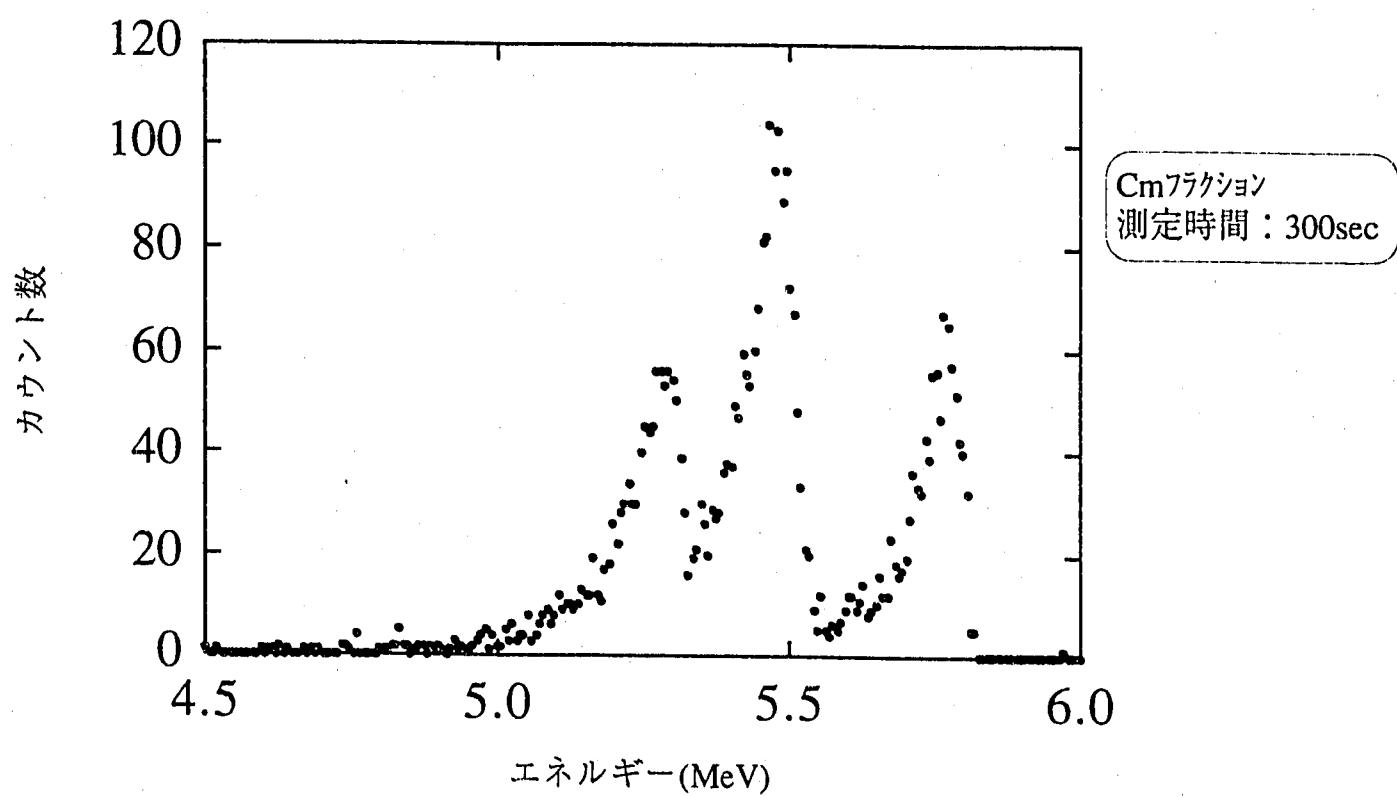
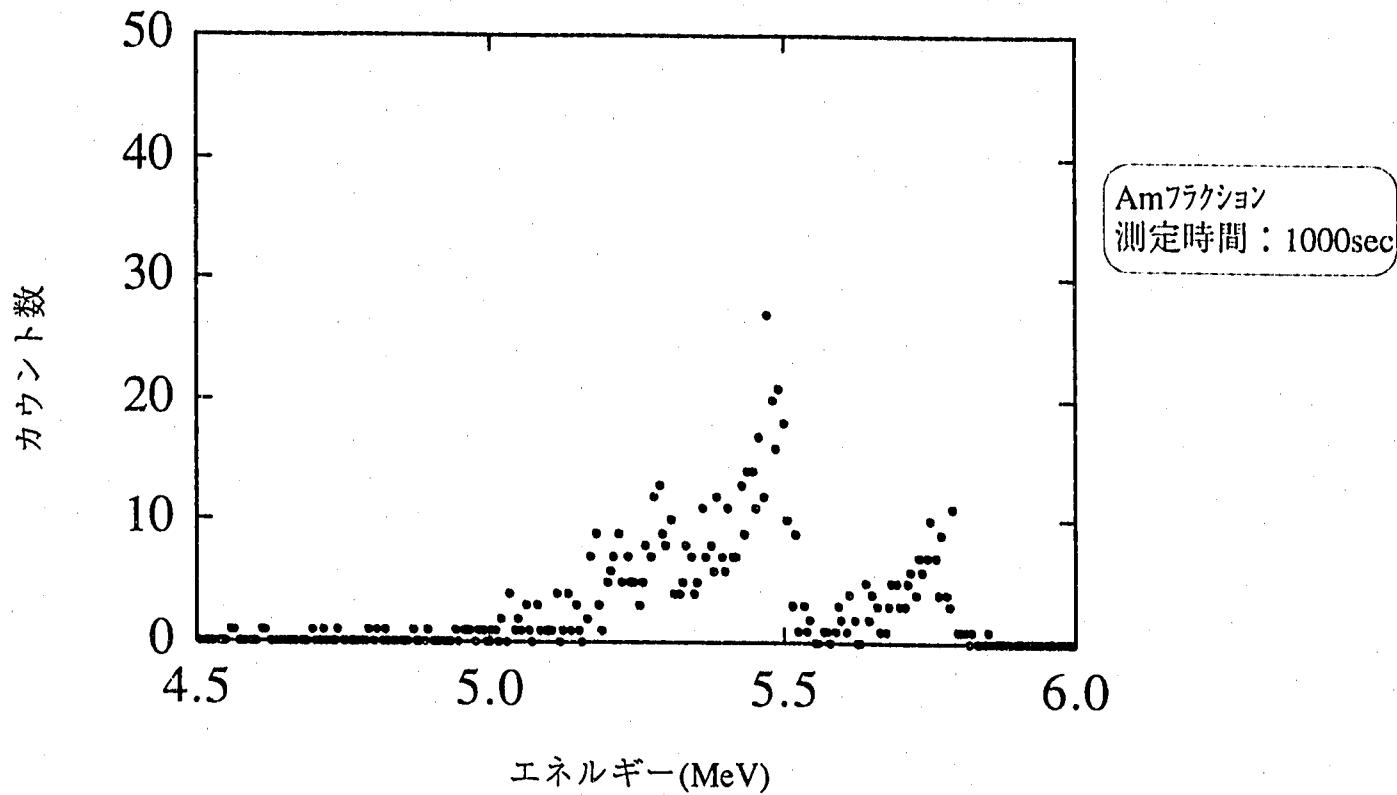
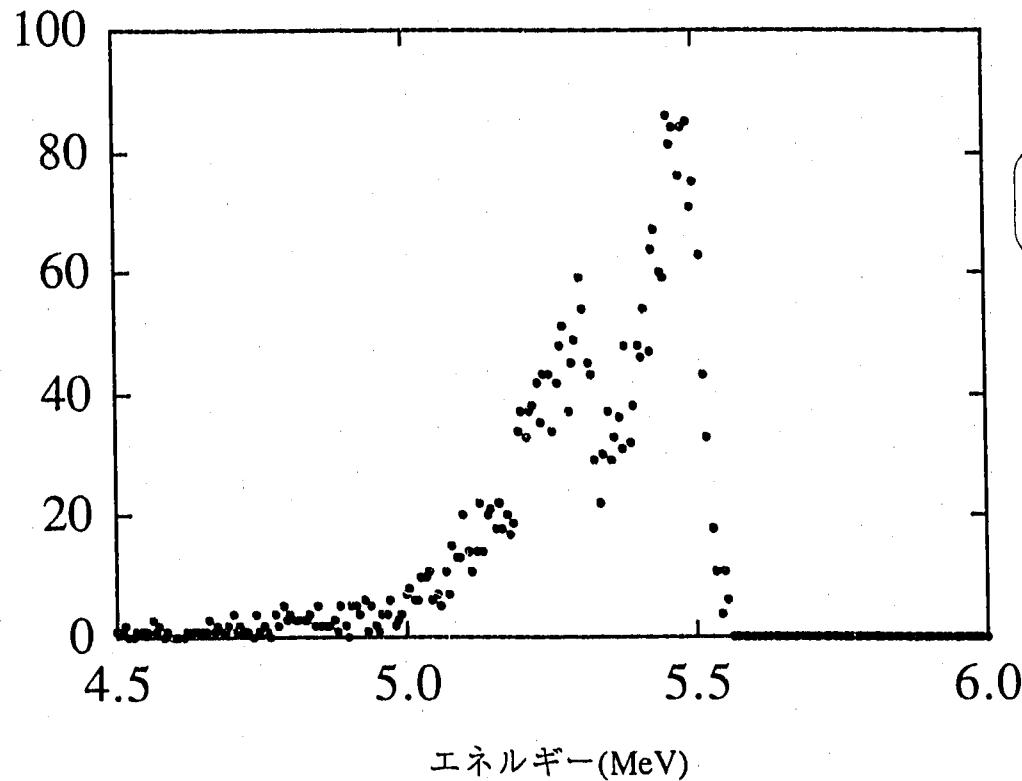


図4-19  $\alpha$  線スペクトル (試験No.17)

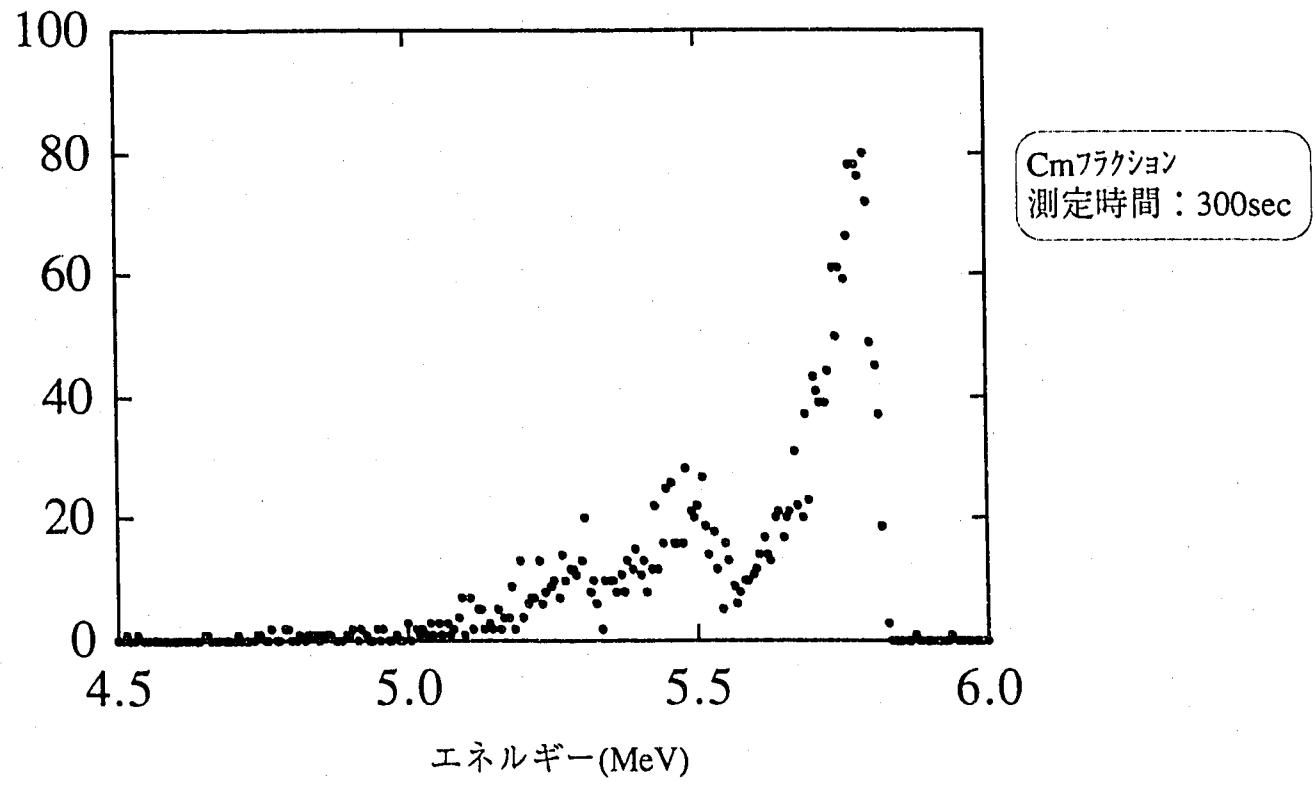
カウント数



エネルギー(MeV)

Amフラクション  
測定時間: 400sec

カウント数



エネルギー(MeV)

Cmフラクション  
測定時間: 300sec

図4-20  $\alpha$  線スペクトル (試験No.18)

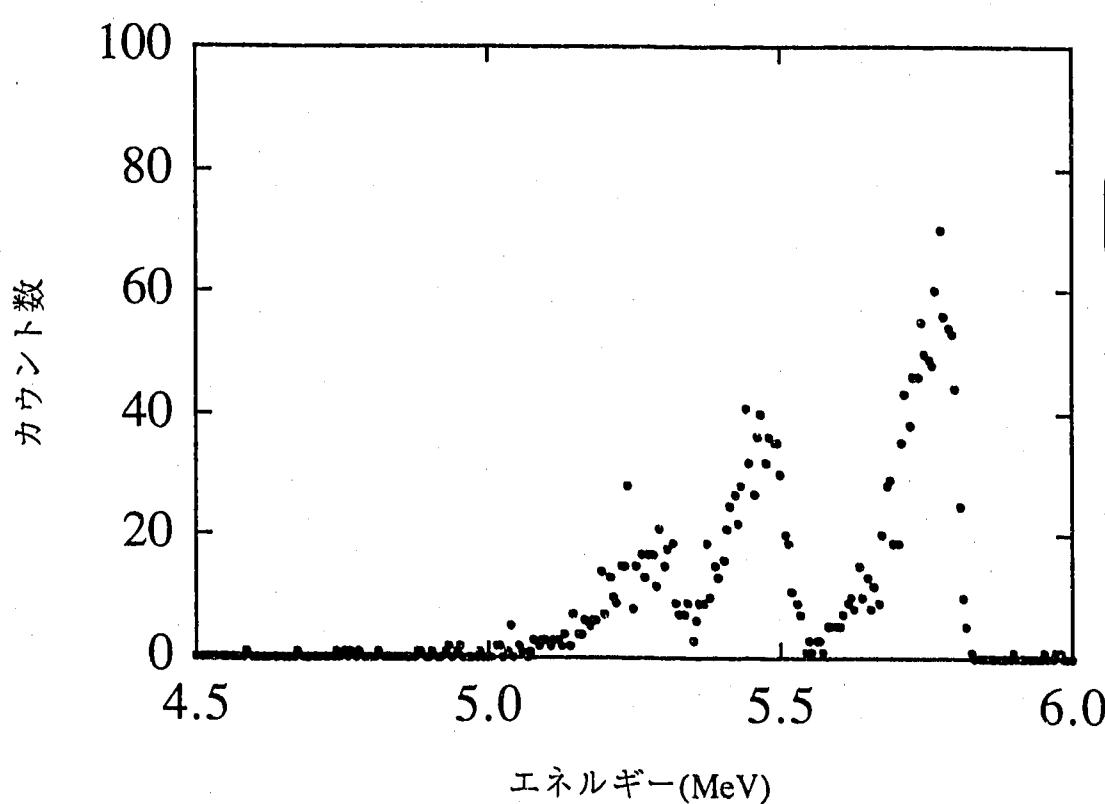
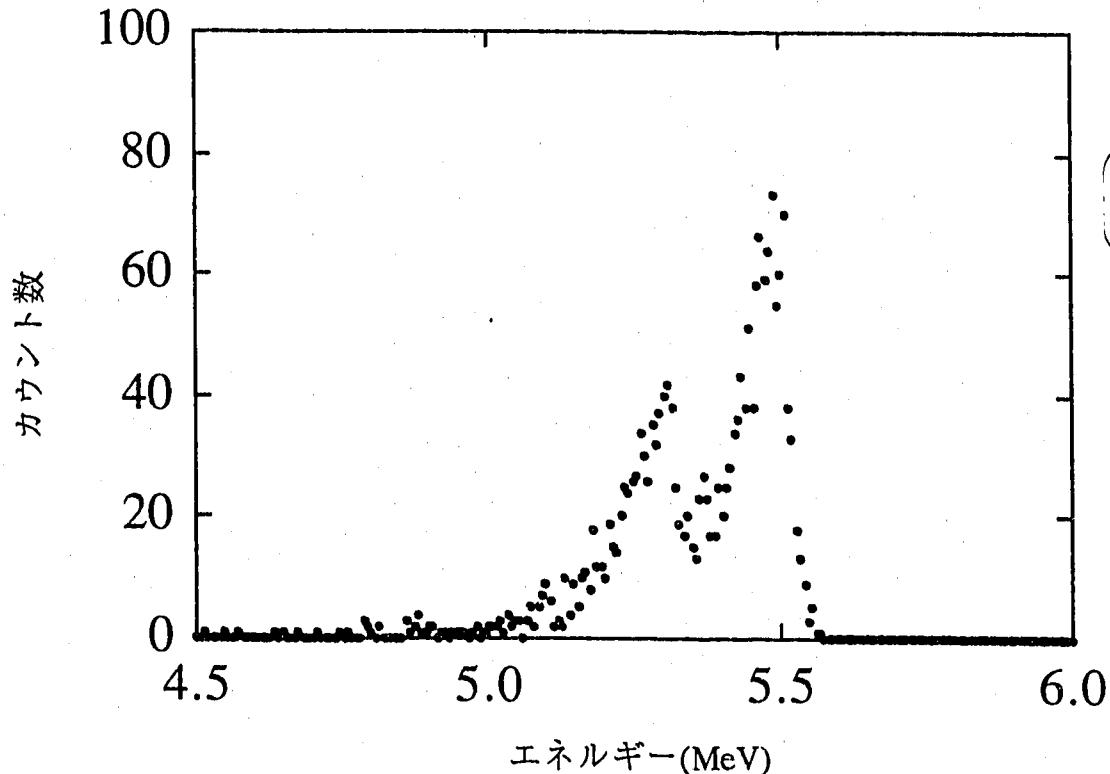
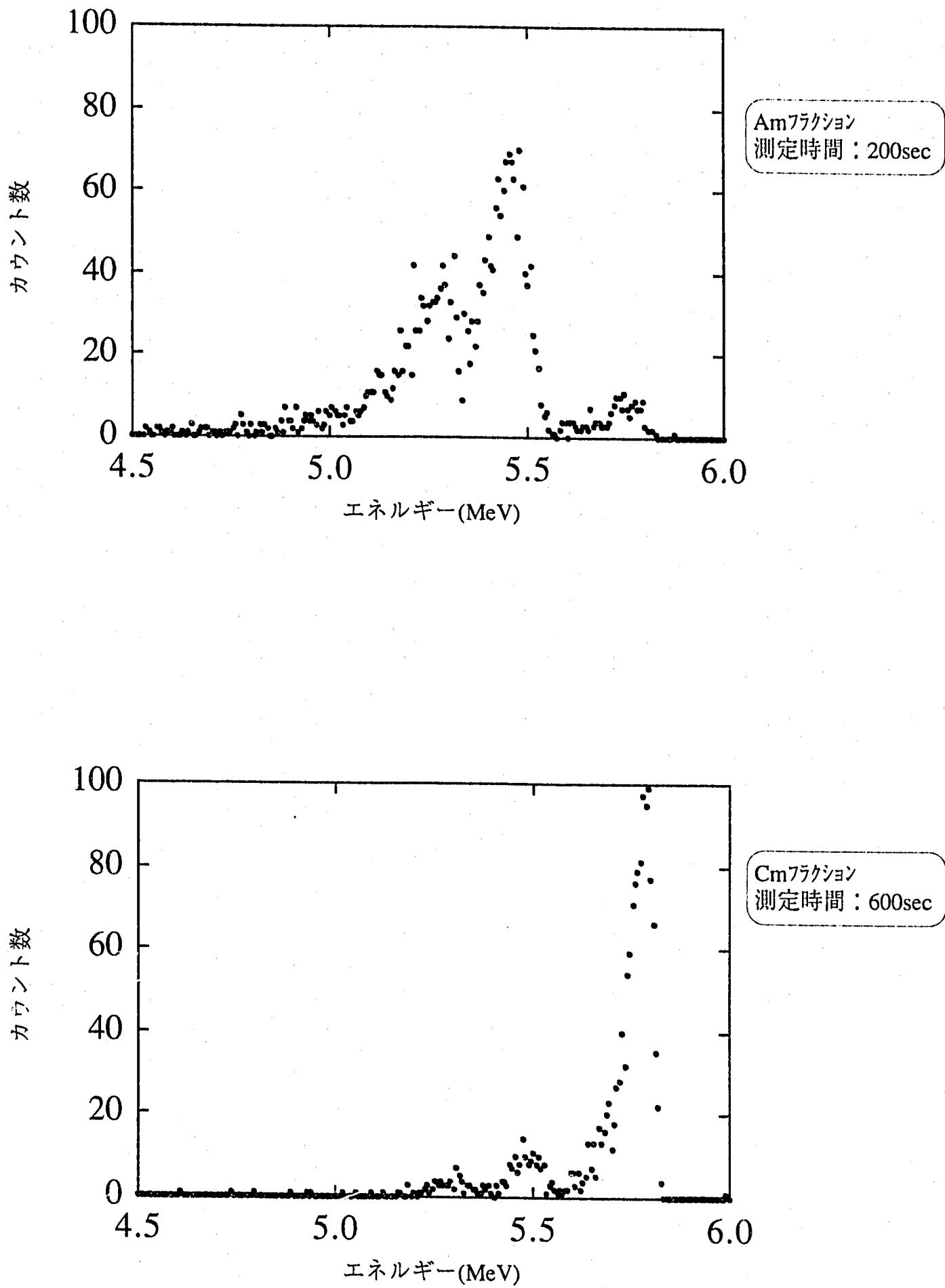


図4-21  $\alpha$  線スペクトル (試験No.19)

図4-22  $\alpha$  線スペクトル (試験No.20)

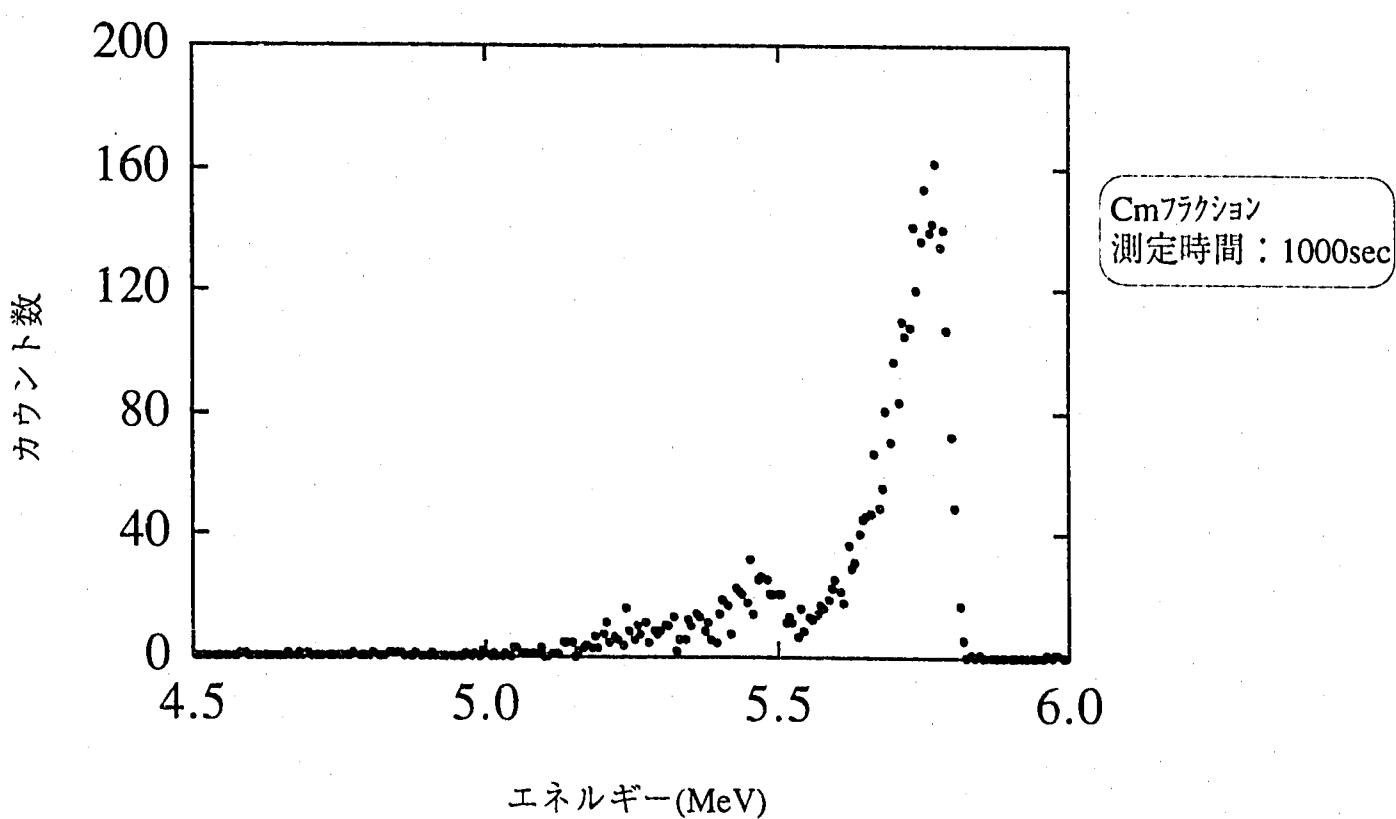
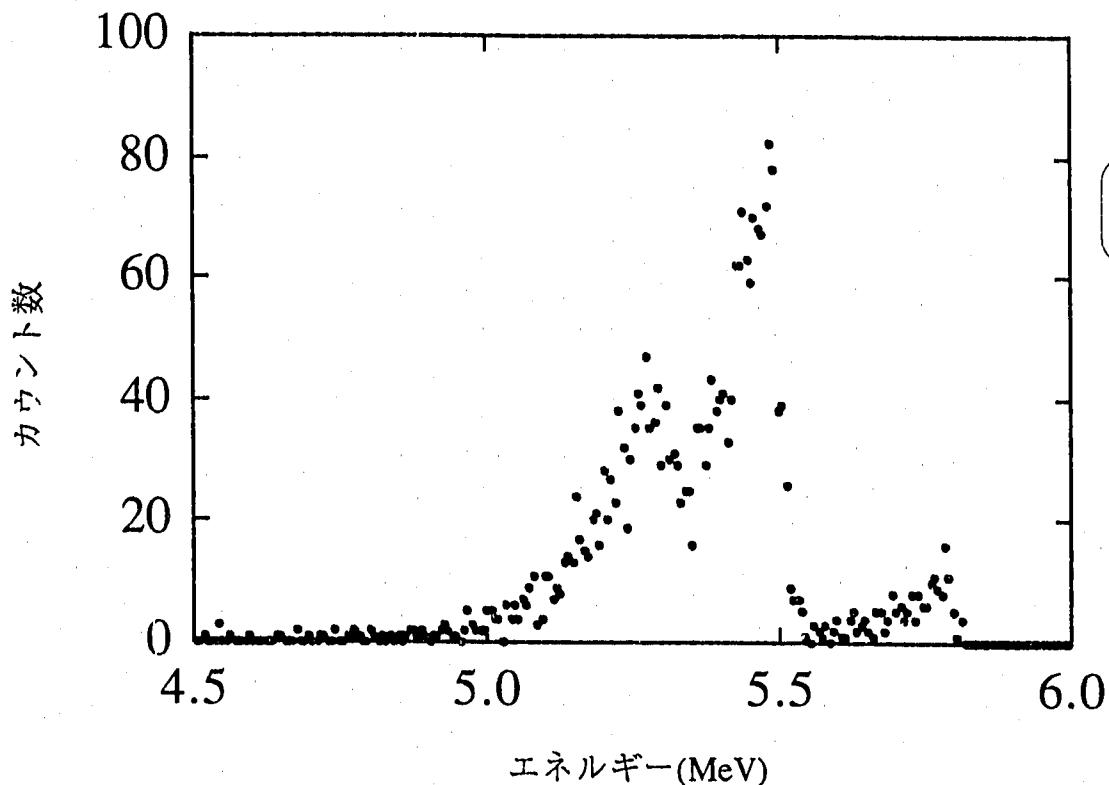


図4-23  $\alpha$  線スペクトル (試験No.21)

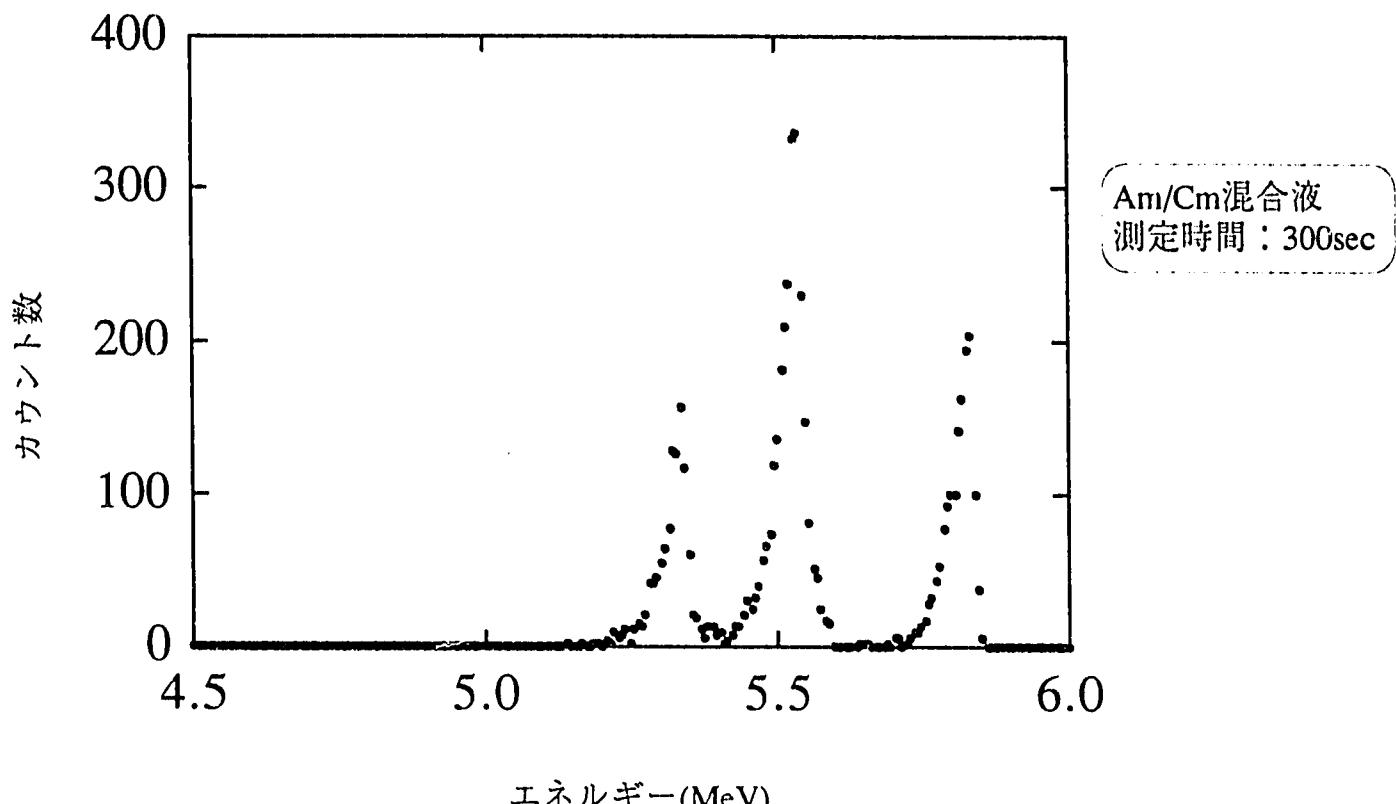


図4-24  $\alpha$  線スペクトル (Am,Cm混合液)

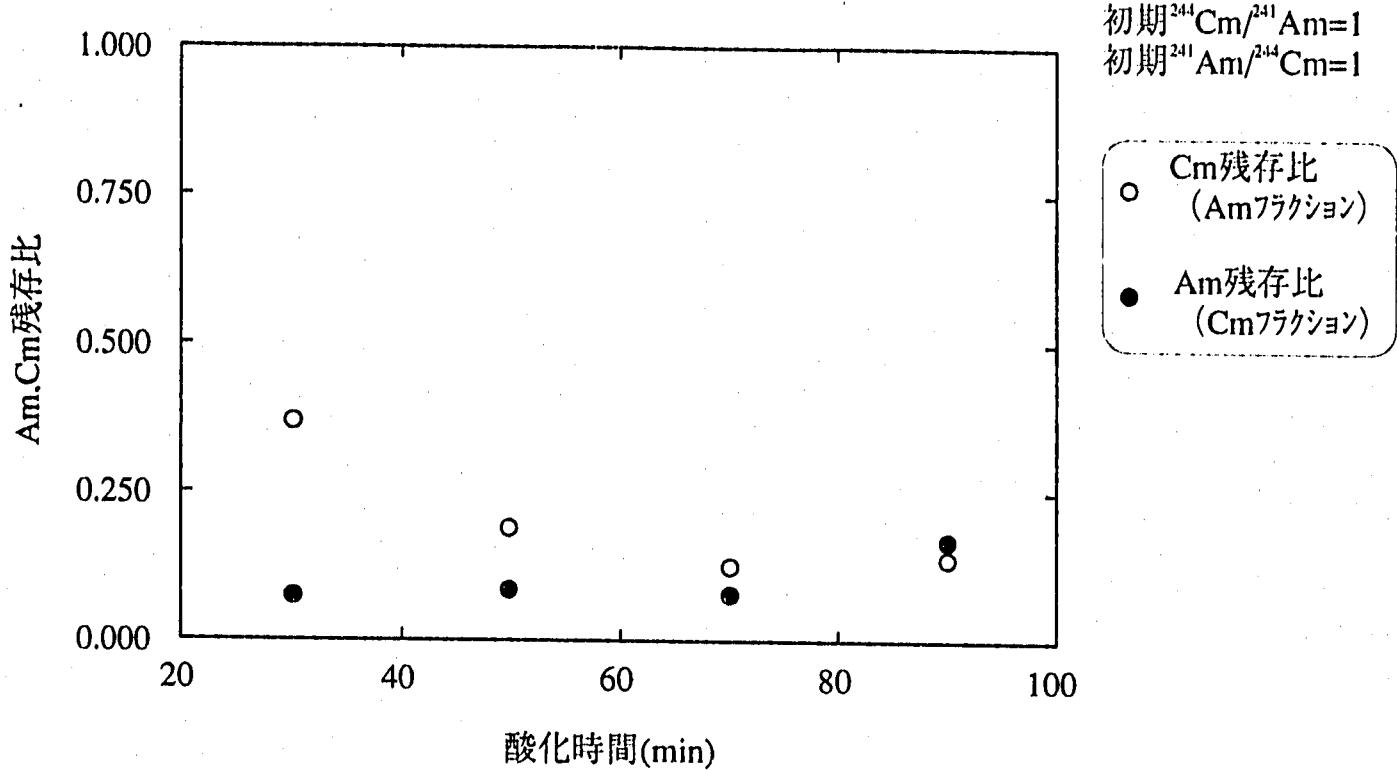


図4-25 Am,Cm残存比の酸化時間依存性

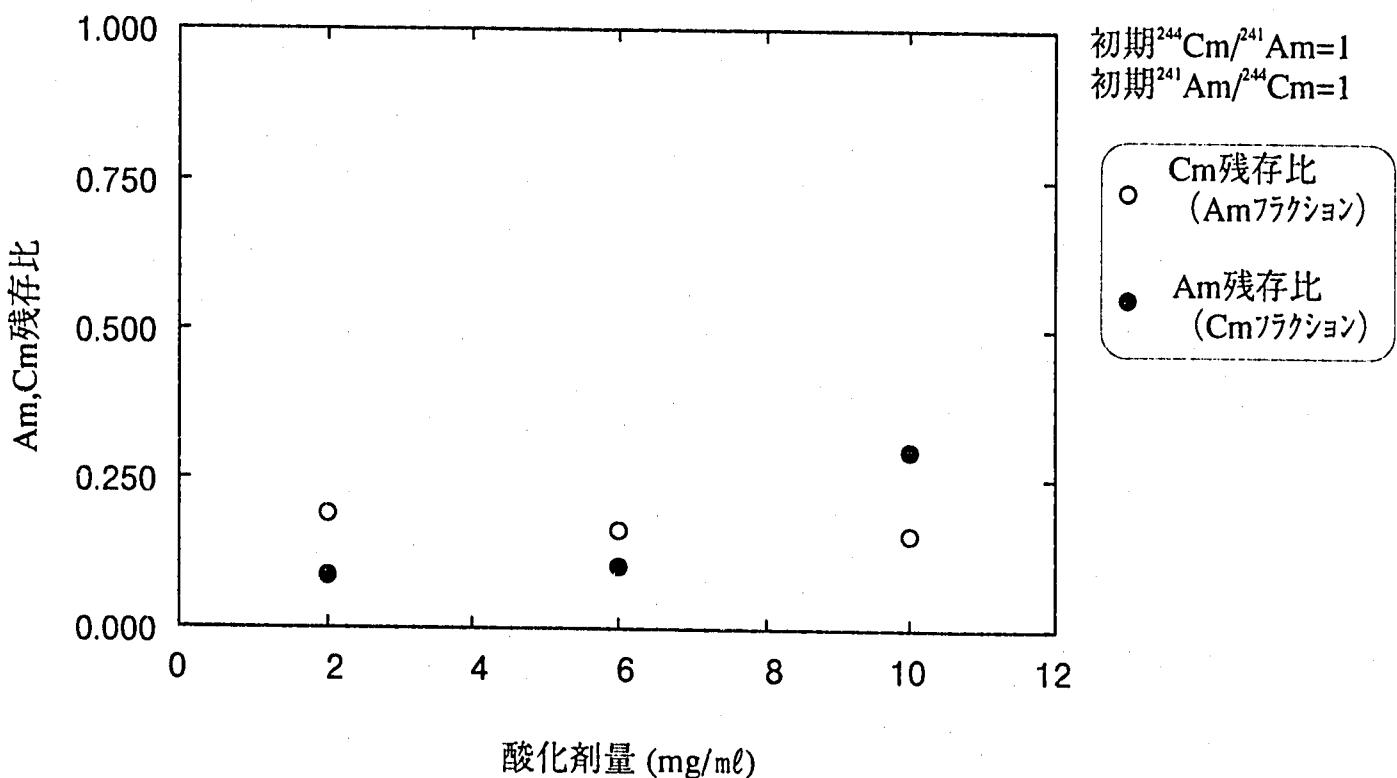


図4-26 Am,Cm残存比の酸化剤量依存性

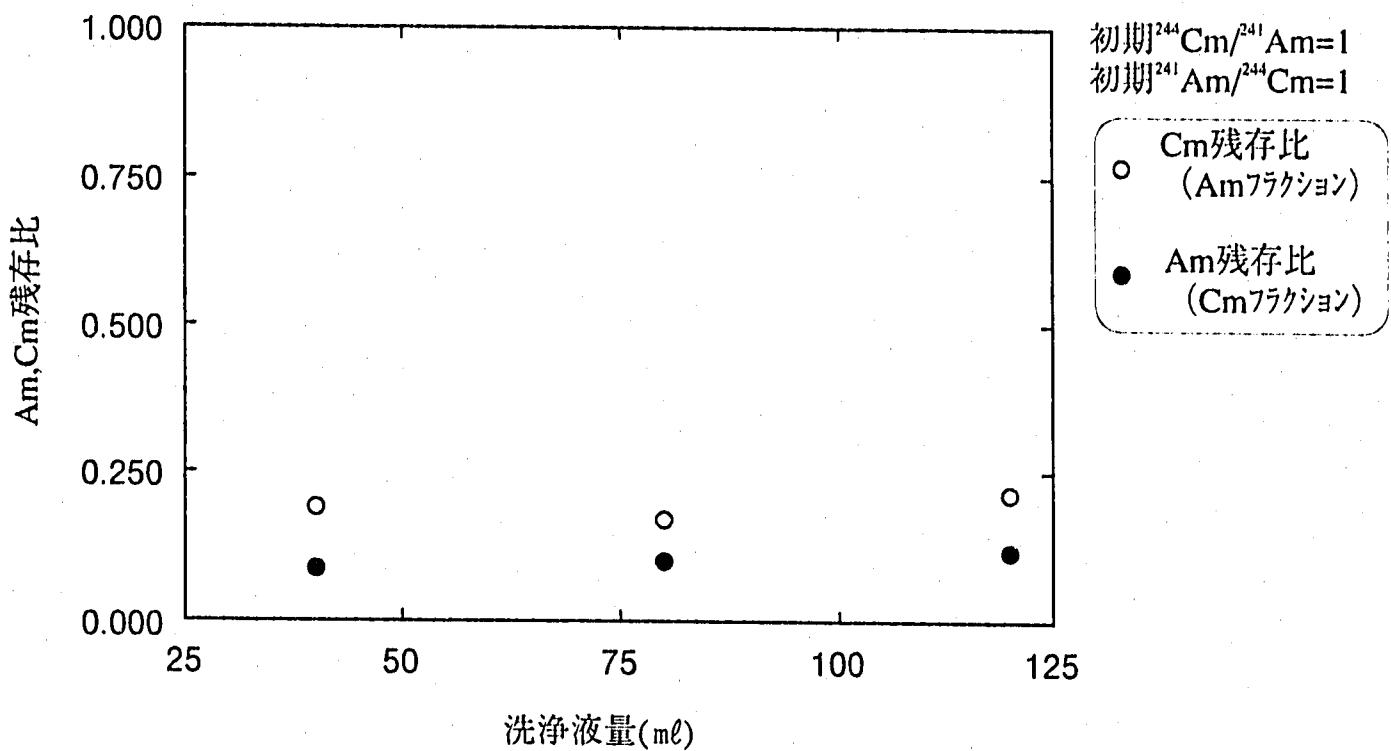
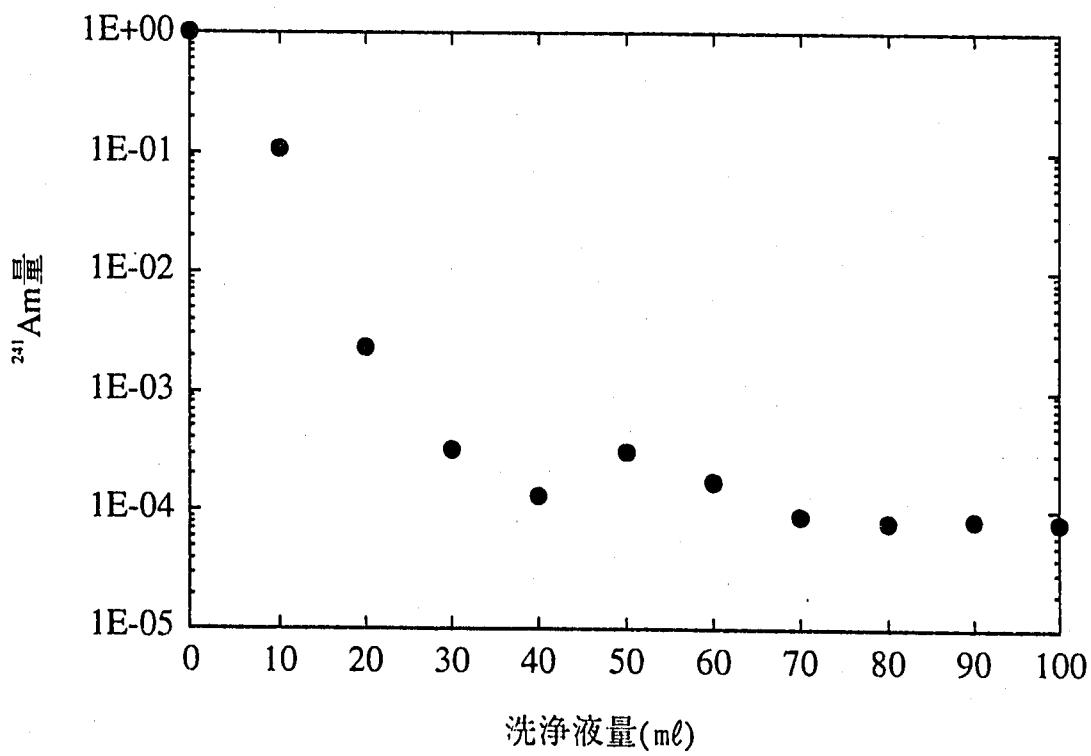


図4-27 Am,Cm残存比の沈殿洗浄液量依存性

図4-28 沈殿洗浄液中の $^{241}\text{Am}$ 量

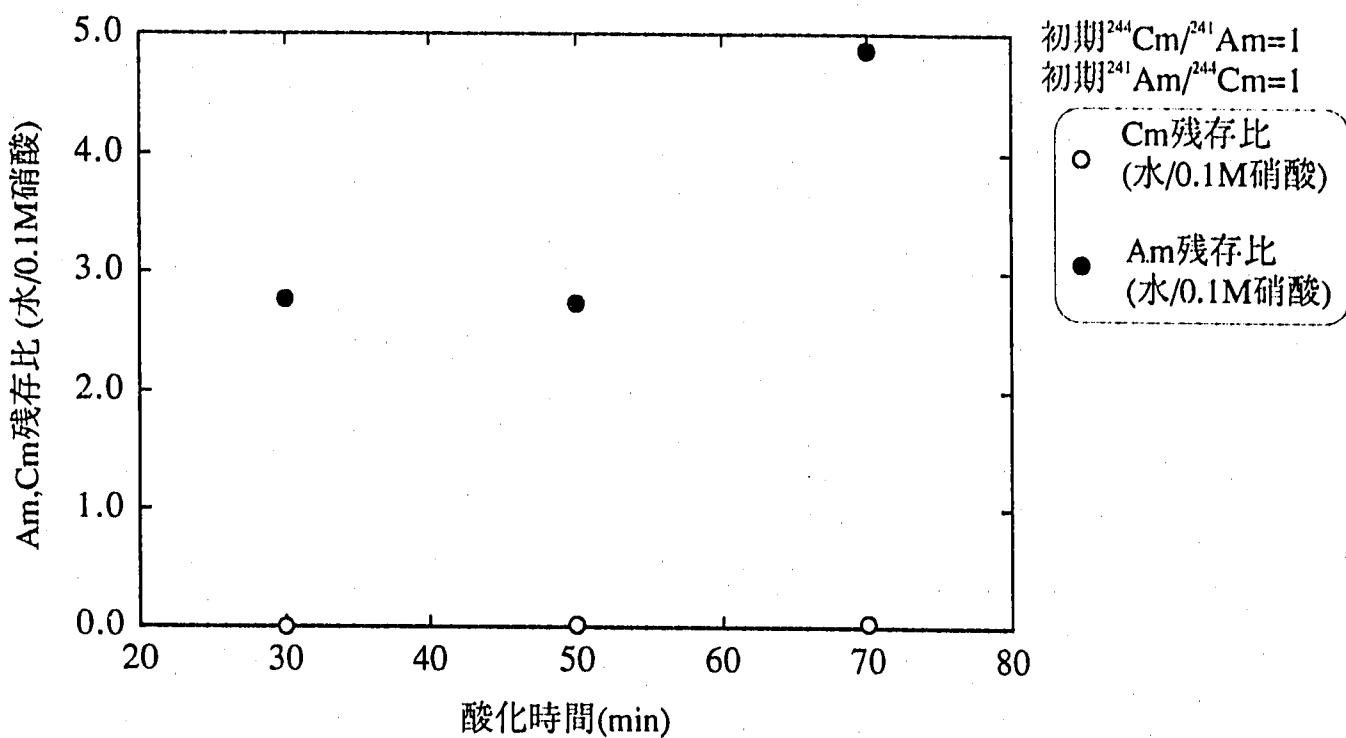


図4-29 Am,Cm残存比の洗浄液種類依存性1

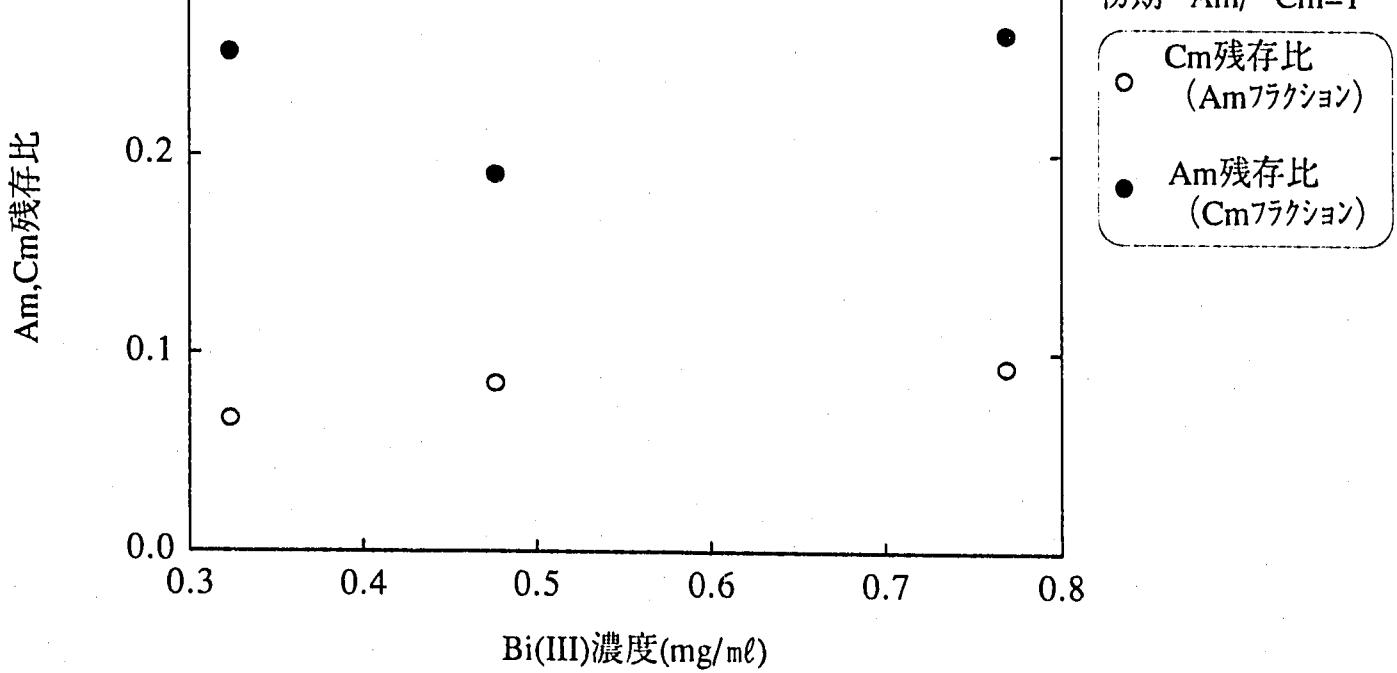


図4-30 Am,Cm残存比の溶液中のBi(III)濃度依存性

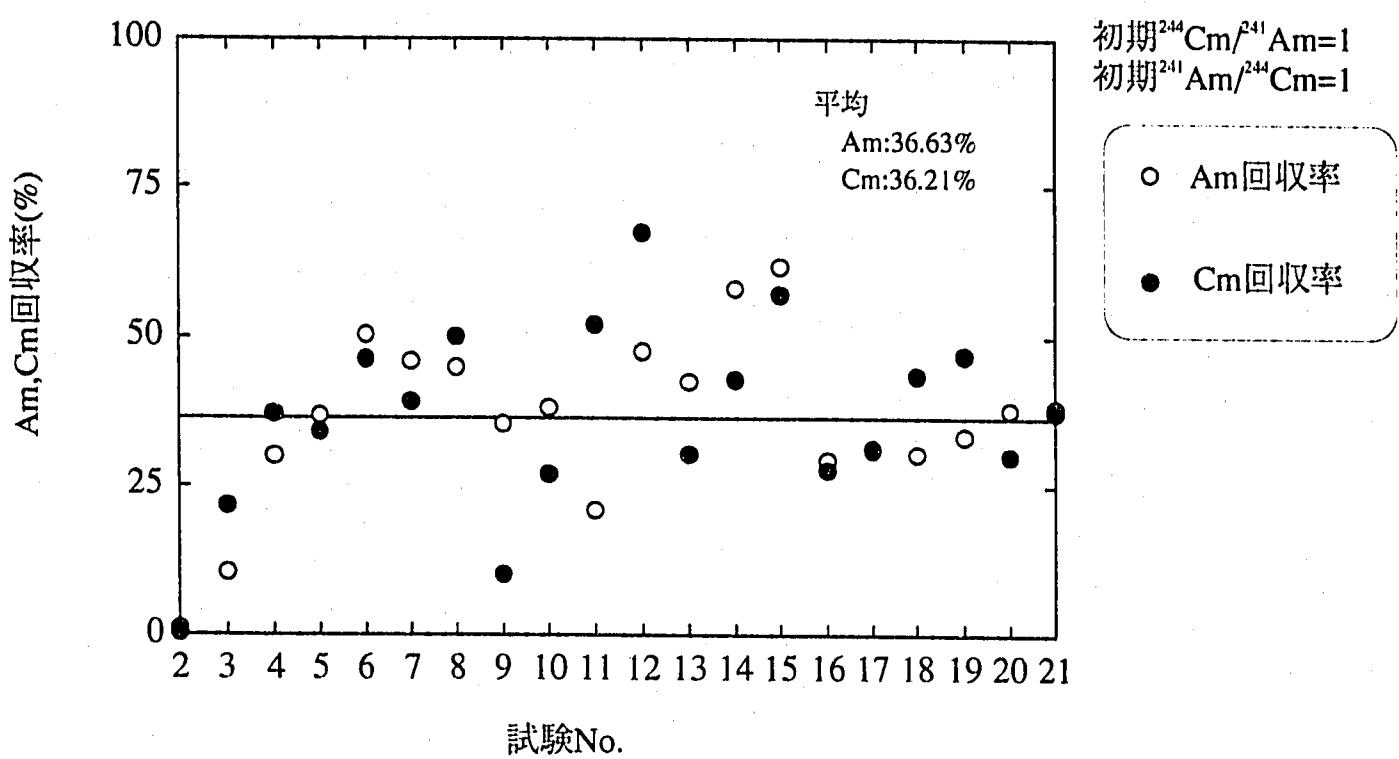


図4-31 Am,Cmの回収率

## 5. 考察

### 5-1. 不純物除去試験

#### 5-1-1. 各段階における不純物の除去

各段階における不純物除去のフローシートを図5-1に示す。Amを酸化・共沈させた後のAmフラクションの不純物として主に $\text{Na}_2\text{PO}_4^{2-}$ が、沈殿を加熱分解したCmフラクション溶液中の不純物として主に $\text{Bi}_2\text{Na}_2\text{PO}_4^{3-}$ が存在する。この内Naは水酸化鉄(III)の沈殿と共に沈しないため、大部分がこの段階で除去されるであろう。また試験結果より陰イオン交換後の溶離液中にはある程度のNaが残っているが、陽イオン交換の段階において塩酸溶液中の陽イオン交換樹脂への分配比がAm及びCmより小さいため、2N塩酸の溶離液によりAm及びCmより先に溶出しほぼ完全に除去される。

Biは溶液中で大部分が3価のイオンとして存在するが、共沈の段階で生成する $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沈殿はアルカリ溶液中では極微量しか溶解しない<sup>18)</sup>。したがってこの段階ではBiはほとんど残っており、陰イオン交換の段階で樹脂に吸着し大部分が除去されるであろう。陰イオン交換後の溶離液を蒸発乾固した時に生成する白色沈殿は $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ 等と推定されるが、Bi(III)は陽イオン交換樹脂には吸着しないため（分配比<1）、陽イオン交換の段階で完全に除去されるであろう。

$\text{PO}_4^{3-}$ はNa,Biと塩を生成するがFe(III)とリン酸鉄 $\text{FePO}_4$ の沈殿を生成するため<sup>19)</sup>、水酸化鉄(III)による共沈の段階では除去されない。しかし陽イオン交換後には塩は生成しないため陰イオン交換、陽イオン交換もしくは蒸発乾固によりほぼ完全に除去される。

#### 5-1-2. pH調整剤

pH調整剤としてアンモニア(1+1)を使用した場合にはゲル状の物質が生成するが、この沈殿はフッ酸でも分解しないため、Am,Cmを含む何らかの重合体が生成したと推定される。またアンモニア(1+1)を使用するとアンモニウム塩やアンモニアが配位子となってアンミン錯塩が生成する<sup>8)</sup>。このような錯体が生成するとAm,Cmへのイオン交換樹脂への吸着特性が変化するばかりでなく、陽イオン交換により2N塩酸でアンモニアが溶離せず、錯体を形成したままAm,Cmと共に溶離しゲル状の物質を生成する原因となる可能性もある。

### 5-2. Am/Cm相互分離条件把握試験

#### 5-2-1. 酸化時間及び酸化剤量依存性

硝酸溶液中でAmとBiの間には次のような平衡状態が成り立っている。



ビスマス酸ナトリウムは酸にほとんど溶解しないが、Bi(V)は少量が中性塩の状態で溶液中に存在し、また一部は分解してBi(III)の形で溶液中に存在する<sup>6)</sup>。Bi(V)の存在量は時間をかけて攪拌をしてもほぼ一定であるが、Bi(III)は徐々に増加する<sup>9)</sup>。したがってAm,Cm混合液を分取してビスマス酸ナトリウムを加え冷却槽中で攪拌を続けるとBi(V)はAm(III)→Am(VI)の酸化反応に寄与するものと合わせて、分解によりBi(V)→Bi(III)となり溶液中のBi(III)の量が増加する。このためAm(III)の量は、最初はBi(V)の酸化作用によ

り減少してAm(VI)の量が増加するが、上記の平衡に達してから更に時間が経過するとBi(III)の増加により上記の平衡が左に移動しAm(III)が増加する可能性がある。

図4-25に示すようにCmフラクション中のAm残存比は酸化時間50分で最低になり、その後70分で僅かに大きくなつたがほとんど変化はなかった。これは酸化時間50分で上記の平衡が成り立つており、これ以上酸化時間を増加させてもほとんどAm(III)→Am(VI)の酸化反応はおこらず、逆にBi(III)の増加によりAm(VI)→Am(III)への再還元がおこるためであろう。

酸化時間を長くしてもAm残存比は0とならなかつた。これはBi(III)増加によるAmの再還元量よりもむしろCm共沈時にBi(III)溶液を多量に添加することによるAm再還元への影響の方が大きいであろう。今後はCm共沈に使用するBi(III)溶液の濃度も考慮する必要がある。

Am,Cm残存比の酸化剤量への依存性はほとんど見られなかつた。これはビスマス酸ナトリウム(Bi(V))の溶解度積が低く、溶液中のBi(V)の量は酸化剤量によらず短時間で飽和てしまつて一定となり、酸化剤量が2mg/ml以上では上記の平衡式の各イオンの濃度が同じとなるためである。

### 5-2-2. 沈殿洗浄液種類依存性

#### 1)AmフラクションへのCmの混入

洗浄液に水を使用した場合はAmフラクション中にCmはほとんど混入しないためCmは完全に共沈しているが、沈殿の洗浄液に酸を使用するとCmが混入する。この原因は、リン酸ビスマスは希硝酸には不溶<sup>19)</sup>であるが0.1M程度の硝酸には少量溶解するため、洗浄液としてより高濃度の硝酸を使用することによりリン酸ビスマスの沈殿が溶解しその沈殿と共にCmが溶解してAmフラクションに混入するためであろう。

そこでこのCm混入の酸濃度への依存性を調べるために、酸化時間0分で洗浄液を変化させて試験を行いAm,Cm残存比の変化を求め、AmフラクションへのCm混入量の変化を調べた。結果を図5-2に示す。図より洗浄液を水、0.1M硝酸、0.5M硝酸と変化させるとCm残存比は大きくなり、酸濃度が高くなると沈殿の溶解量が増加することを確認した。

#### 2)水洗浄によるAm残存比の増大

図4-2-5.1に示すとおり洗浄液に水を使用するとCmフラクション中のAmの残存比が大きくなる。これは洗浄液に水を使用するとAm(VI)の加水分解が起り、水酸化物(III)として沈殿してしまうためであろう<sup>20)</sup>。

Am,Cmそれぞれの残存比を低くすることが出来る洗浄液として0.1M硝酸と水を使用し、まず沈殿を水100mlを用いて洗浄し、その後に0.1M硝酸を用いて洗浄する試験を行つたが(試験No.14)、Am残存比が高い結果となつた。これは一旦水で洗浄を行うとAmが水酸化物として沈殿てしまつ、その後に洗浄液を0.1M硝酸に変えて再還元したAm(III)を再びAm(VI)に酸化するためには50分以上の時間がかかるため、洗浄に要する約5分程度の時間ではAm(VI)への酸化はほとんどなされないためであろう。

以上の結果より今後は沈殿の溶解及びAmの加水分解を起こさないような沈殿洗浄液を検討する必要がある。

### 5-2-3. 共沈時溶液中のBi(III)濃度依存性

Cmフラクション中のAm残存比はBi(III)濃度が0.48mg/mlの時に最大となるが、他の濃度との差は大きくない。共沈の割合は沈殿量の他に沈殿の生成状態（溶液中に均一に混ざっているか、下部に沈降するか等）にも依存するが、本試験においてはリン酸ビスマス沈殿の量は一定でかつCmの量に対して過剰量であり、またどの試験条件においても沈殿は攪拌（約1分程度）により完全に溶液中に均一に混ざる。従ってCmは完全に共沈するため、Am,Cm残存比はBi(III)濃度にあまり依存しない。

### 5-2-4. Am,Cmの回収率

Am,Cmそれぞれの回収率は平均36%程度であるが、分離の各段階で最も損失が大きい操作としては陽イオン交換時であろう。図5-3に示すとおり、NaとAm,Cmの陽イオン交換樹脂への分配比の差は小さく、溶離液として2N塩酸を10カラムボリューム流す間にAm,Cmもある程度溶離してしまう可能性がある。また不純物除去試験結果より陽イオン交換前にもまだある程度のNaが残っているが、このNaが陽イオン交換樹脂に吸着することによって交換基であるH<sup>+</sup>が溶離し、その結果樹脂中の酸濃度が高くなりAm,Cmの分配比が変化して溶離してしまう可能性もある。

また他のAm,Cmの損失としては、沈殿を回収する箇所（Cmのリン酸ビスマスによる共沈、Am,Cmの水酸化鉄(III)による共沈）において沈殿を完全に回収できない事による損失がある。

### 5-2-5. Am分配割合（試験No.4～No.6, No.12, No.18～No.19）

Am全量に対して、Am(VI)に酸化されAmフラクションとして分離された割合をAm分配割合として定義する。沈殿の洗浄液が0.1M硝酸の場合、沈殿が溶解するため、酸化されずにCmとともに共沈していたAm(III)もAmフラクションに流れ落ちる。従って以下に述べる条件を仮定してAmフラクション中のAm(VI)の割合を求め、Am分配割合を求めた。

1)洗浄液に酸を使用した場合、共沈しているAm(III)とCmは同じ割合でAmフラクションに混入する。すなわち、Amフラクションへ混入したAm(III):Cm量の比はCmフラクションにおける比と等しい。

2)AmフラクションとCmフラクションにおけるそれぞれのAm,Cm回収率は同じとする。

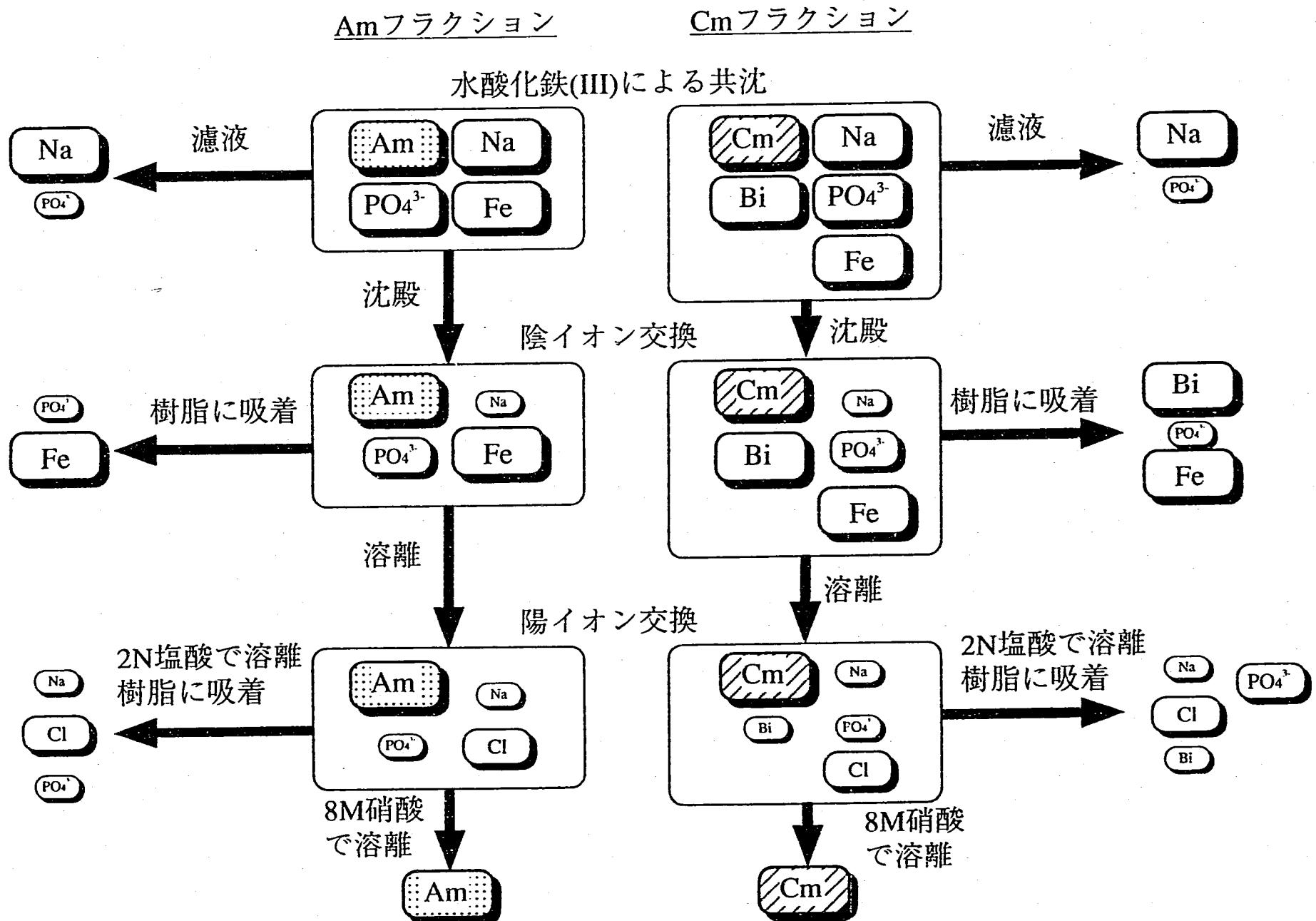
以上の条件で求めたAmの分配割合を図5-4に示す。洗浄液が0.1Mの場合、Am分配割合は90%以上となった。一方、洗浄液が水の場合Am分配割合は70%以下と洗浄液が0.1Mの場合に比べて低い結果となった。

同じ試験条件では洗浄液が0.1M硝酸と水の間でAmが酸化される割合は変わらないが、分配割合は異なる値となった。従って本結果からも洗浄液に水を使用した場合にはAmが加水分解により沈殿していることが分かった。また洗浄液が0.1M硝酸の場合はAm残存比と分配割合の和は1となるが、洗浄液が水の場合この和は約0.9となり、10%のAmの損失があることが分かった。

### 5-2-6. Am/Cm相互分離最適条件

表4-5に示すように、Am,Cmそれぞれについて最適な分離条件を見い出し、AmについてはCmを含まない状態で分取することが出来た。CmについてはAm残存比は分離前に比べて1割程度に出来、 $\alpha$ 線計測においてはAmの影響( $^{241}\text{Am}$ )が低減出来た。しかしCmに対するAmの重量比は約 $2 \times 10^3$ と依然としてAmがCmの2000倍程度含まれており質量分析で測定することは困難である。

今後はAmの100%酸化によるCmとの完全分離を達成するため、Amの酸化条件に加えてCm共沈時の最適条件等も把握する必要がある。



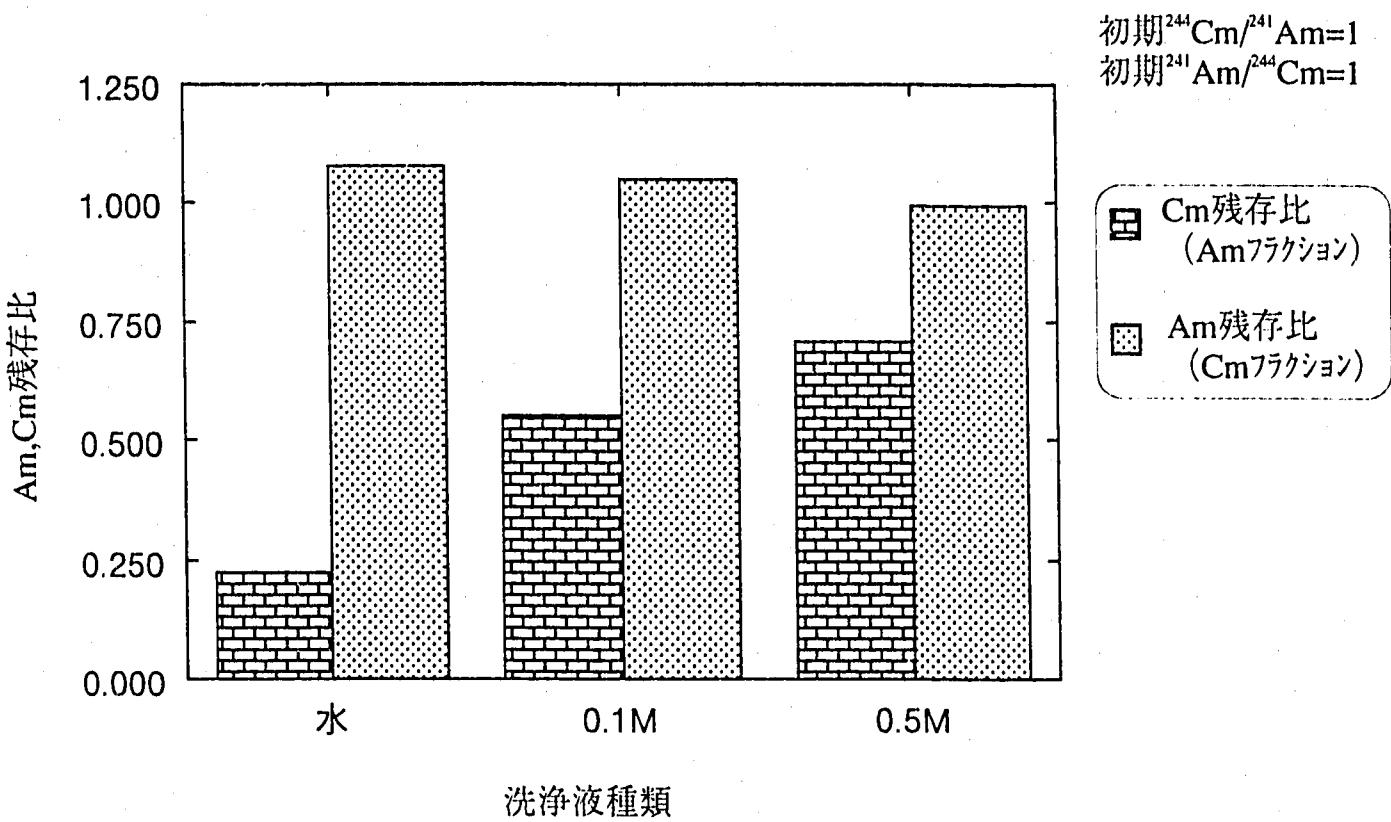


図5-2 Am,Cm残存比の洗浄液種類依存性2

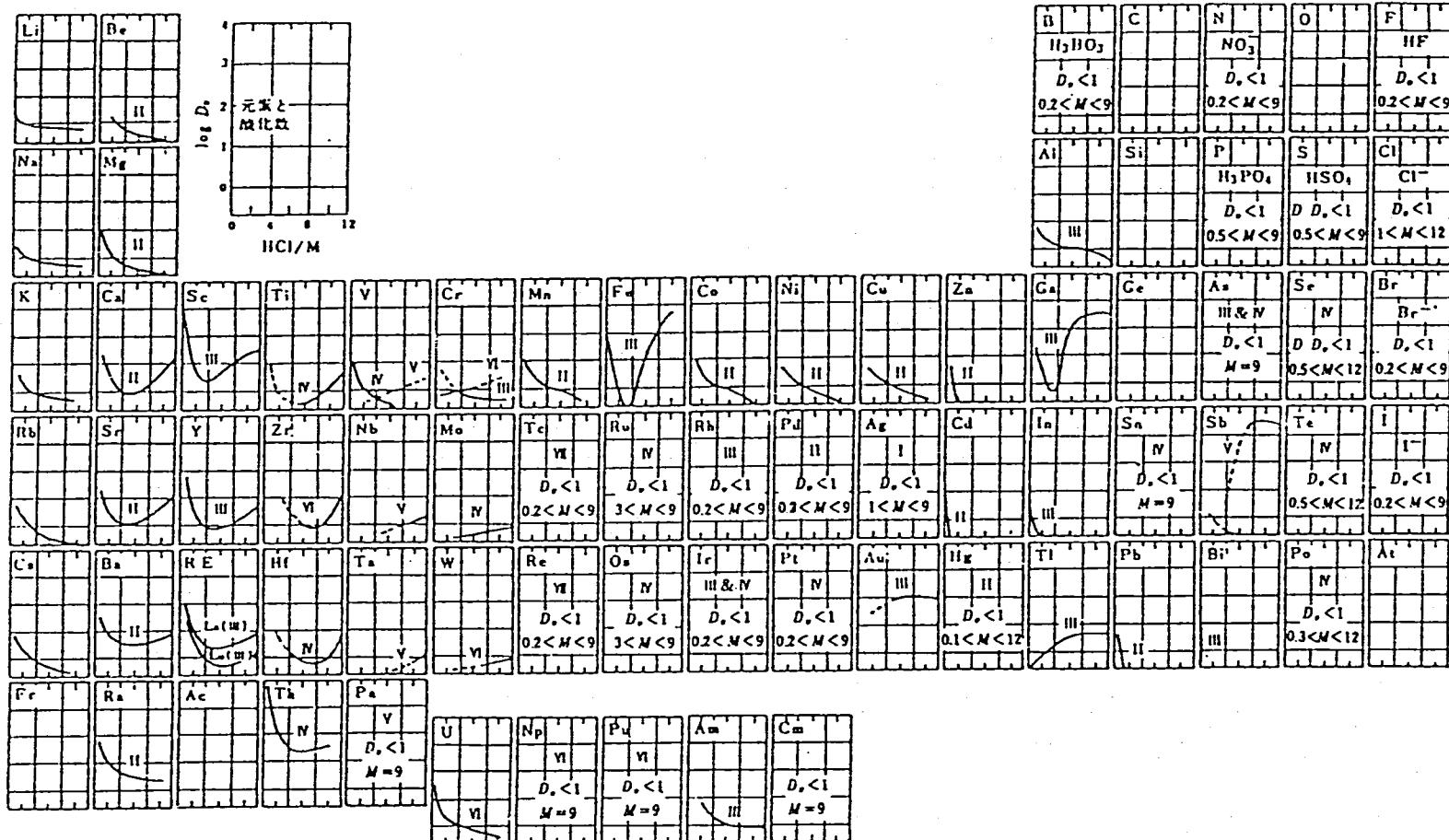


図5-3 塩酸溶液中における陽イオン交換吸着曲線

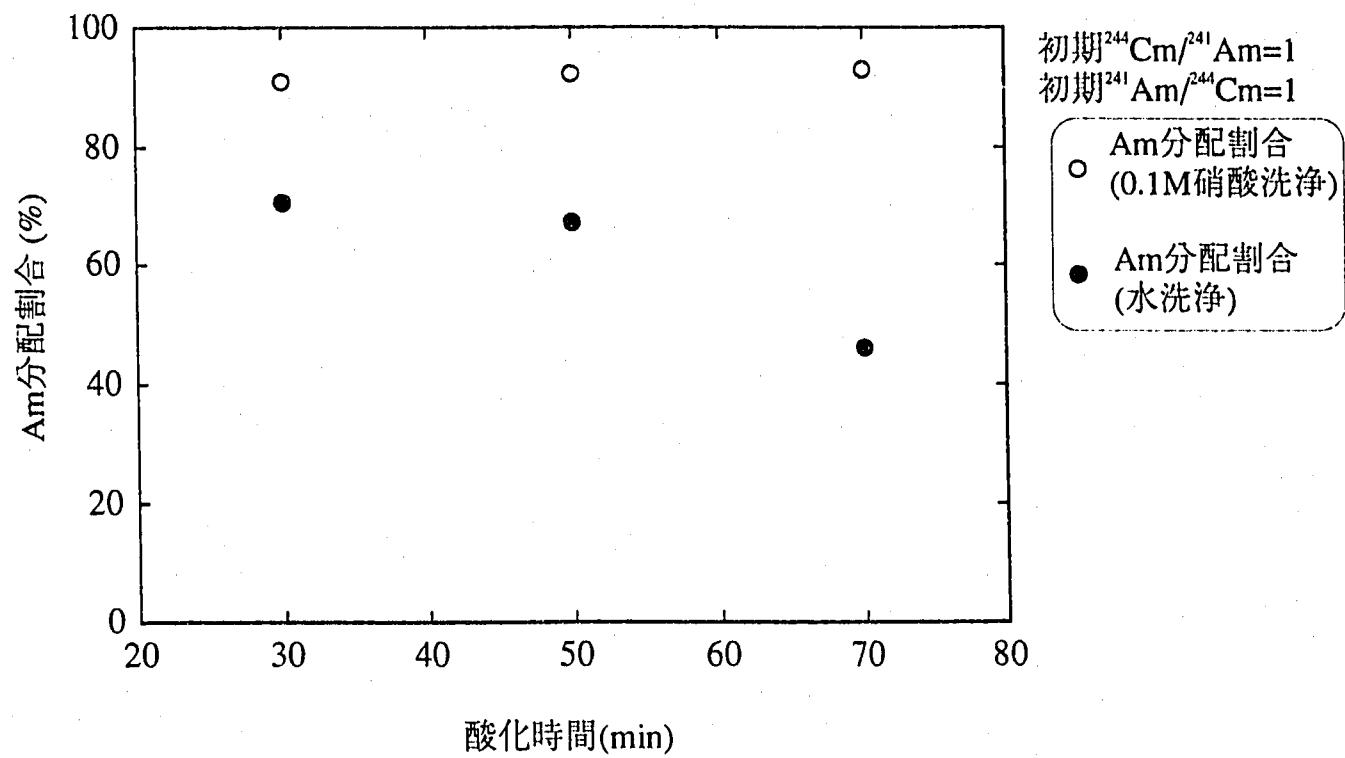


図5-4 Amの分配割合

## 6. 照射済MOX燃料中のAm,Cm分析への適用

不純物除去試験及び相互分離条件把握試験により把握したAm/Cm相互分離の最適条件を用いて照射済MOX燃料中のAm,Cm分析を行い、本手法の照射済MOX燃料中のAm,Cm分析への適用性を確認した。分析対象試料が照射済燃料であるため試料中にはAm及びCm以外にU,Pu,FP等が多量に含まれていることを考慮し、試験手順、分析方法等を検討した。

### 6-1. 試験手順

Am/Cm相互分離の試験手順は分離条件把握試験と同様である。しかし照射済燃料の場合燃料中にはAm及びCm以外にU,Pu,FP等の元素が含まれており、Am/Cm相互分離を行う際のAmの酸化やCm共沈に影響を与える可能性があるため、事前にこれらの元素を出来る限り除去しておかなければならぬ。このために照射済燃料中のNp分析方法<sup>1)2)</sup>における燃料中の各元素の分離法を用いて、まず照射済燃料中からAm及びCmをAm·Cm·FP混合フラクションとして分離してU,Puを除去し、これにAm/Cm相互分離手法を適用してAm,Cmの分析を行った。この照射済燃料分析フローを図6-1に示す<sup>2)</sup>。

#### 1)試料溶解

燃料ピン5mmを切断して8M硝酸28mlを加え、沸点温度で6時間加熱還流して溶解した。放冷後被覆管を取り除き、そこにフッ酸を一滴加えさらに6時間加熱還流し、放冷後イオン交換水で30mlにメスアップした。

#### 2)前処理

質量分析を行うためには分析対象核種の重量が最低で $10\mu g$ は必要なため、放射線計測と比較して質量分析用試料溶液中のAm,Cm濃度を増加させなければならない。

##### (1)放射線計測

燃料溶解液 $50\mu l$ を分取し、フィルターで濾過した後8M硝酸10mlを加えた。この溶液から1ml分取し8M硝酸で10mlにメスアップした溶液から0.5ml分取したものを試料溶液とした。

##### (2)質量分析用

燃料溶解液 $100\mu l$ を試料溶液とした。

これらの試料に原子価調整用の過酸化水素1ml、酸濃度調整用濃硝酸1.5mlを加え、燃料中のPuとNpを(IV)価に調整した。

#### 3)陰イオン交換法によるU、Pu及びNpとの分離

前処理溶液を陰イオン交換樹脂に流し、U、Pu及びNpを分離により除去した。分離条件は照射済燃料中のNp分析法<sup>1)2)</sup>に準じた。

#### 4)放射線計測及び質量分析

分離手順は分離条件把握試験にて確立された方法を適用し、試料中のAm,Cm濃度を考慮して酸化剤、共沈剤等の量を調整した。分析方法は放射線計測及び質量分析によって行った。

尚、質量分析装置用の試料は線量が高いため、試料前処理、陰イオン交換、Amの酸化及び濾過までの作業は遮蔽体つきグローブボックスにて遠隔操作で行った。Cmフラ

クションについては多くのFPがCmとともに共沈し線量が非常に高くなると考えられ、またCmフラクションからのAmの完全分離条件を把握しておらず、質量分析装置で計測するには不適当であるため、今回は分析対象外とした。

## 6-2. 分析対象試料

分析対象試料として、初期に<sup>241</sup>Am含有率が0.9wt%の燃料ピン（B8-HAMピン）を用いた。本燃料ピンは、燃焼度は最高～28GWd/tと低いが、通常のMOX燃料に比べて初期<sup>241</sup>Am含有量が3～4倍程度と高いため、照射により生成する高次のAm同位体の分析が可能である。表6-1に分析対象試料の仕様を、表6-2に試験条件を示す。

## 6-3. 試験結果及び考察

### 6-3-1. 放射線計測によるAm,Cm分析結果

各フラクションの $\alpha$ 線スペクトル測定結果を図6-2～図6-3に示す。図6-3に示すAmフラクションを見ると<sup>241</sup>Amの他に<sup>242</sup>Cmのエネルギーに2カウント程度観測されている。また図6-3に示すCmフラクションには<sup>242</sup>Cm,<sup>243</sup>Cm,<sup>244</sup>Cm混合ピークが明確に現れている。

表6-3に分離条件把握試験（水洗浄）との結果の比較を、図6-4にAm,Cm残存比の比較を、図6-5にAm,Cm回収率の比較を示す。尚、本試料中の<sup>244</sup>Cm重量は非常に小さいため、Am,Cm残存比は<sup>244</sup>Cmの値の代わりに<sup>242</sup>Cmの値を使用した。本試験におけるAm,Cm回収率は陰イオン交換後のAm·Cm·FPフラクション中のAm,Cm重量に対する値とした。

Am,Cmの回収率はAmが57.4%、Cmが62.9%と分離条件把握試験の平均値より高い値となり、本試料の燃焼度範囲におけるFPの生成量程度では、Am/Cm相互分離の過程においてFPが回収率を低下させる要因にはなっていない。

図6-3の<sup>242</sup>Cmをピークと仮定すると、分離条件把握試験に比べてAmフラクションにCmが極僅かに存在することになる。しかしAm残存比が小さいことを考えるとCmフラクションからのAmの除去は分離条件把握試験と同程度に行われており、FPがAmの酸化及びCm共沈に与える影響はほとんど無いと言える。Cmが極僅かに見られることの理由としては残存比の対象とした<sup>242</sup>Cmの半減期（163日）は<sup>244</sup>Cm（18.1年）に比べて短いため少量しか存在しなくても $\alpha$ 線計測においては大きなピークとなり、<sup>244</sup>Cmに比べて定量誤差が大きくなるためであると考えられる。また希土類元素は原子価が3価で安定であり大部分がCmフラクションに共沈するため、Cmの共沈に影響を与えた可能性もある。

### 6-3-2. 質量分析によるAm同位体組成分析結果

表6-4に質量分析による同位体組成分析結果を示す。分析は質量数240～244までのものについて3回行い、その平均値を同位体組成比とした。

同位体組成比は<sup>241</sup>Am,<sup>242m</sup>Am,<sup>243</sup>Amに対してそれぞれ98.548%,0.617%,0.834%となった。また質量数240,244のものも僅かながら検出されたが、誤差（ $1\sigma$ ）が大きく、これらは検出器のノイズ等の影響によりピークとして検出されてしまったものであると考えられる。したがってこれらの質量数240と244の同位体量は無視できる程度であると考えて良い。このことはCmが存在しないことを示しており、より検出限界が高い質量分析によっ

てもCmを一切含まないAm同位体比測定が可能であることが確かめられた。

同位体比測定値の計算値との比較においては計算値の方が測定値より<sup>242m</sup>Am, <sup>243</sup>Amの値が大きい。また<sup>241</sup>Am:<sup>242m</sup>Am:<sup>243</sup>Amの比は測定値は1:0.00754:0.00953、計算値は1:0.00880:0.0134であり、計算値の方が高次の同位体の生成を大きく見積もっている。

Amの同位体組成比を放射線線計測で行う場合には、 $\alpha$ 線計測では互いのエネルギーが近接しているため弁別が困難であるが、 $\gamma$ 線計測によって<sup>242m</sup>Am, <sup>243</sup>Amの娘核種である<sup>238</sup>Np, <sup>239</sup>Npの $\gamma$ 線を測定する方法がある。しかし本試料の場合、計算によると放射能の比が<sup>241</sup>Am:<sup>238</sup>Np:<sup>239</sup>Np=1:0.039:0.002となるため $\gamma$ 線検出器の検出限界以下となり、同位体組成比の測定が不可能だった<sup>3)</sup>。今回、Cmを一切含まないAmを取得することによりAmの質量分析が可能となり、Am同位体比測定結果を得た。

本手法を照射済燃料に適用する場合でも、試料濃度や酸化剤濃度を調整してAmに対して過剰量の酸化剤を加えることにより、Amの酸化は分離条件把握試験と同様に行われることが分かった。本手法は酸化条件等を更に詳しく検討することにより、今後燃焼度の高い試料やAm,Cm含有率が高い試料に対しても、適用が可能である見通しを得た。また、今後多くの照射済燃料を分析することにより、計算コード等への反映が期待できる。

表6-1 照射済燃料(B8-HAMピン)の主要諸元

被覆管	
被覆管番号	SM6139
ロット番号	S597 (60MK - ミルシートNo.JS-MK-II-0027-3)
外径	5.5 ± 0.03 mm
肉厚	0.470 ± 0.03 mm
ペレット	
炉心燃料ペレット	
ロット番号	HAM-001
ペレット直径	平均値 5.339 mm (仕様5.40±0.05mm)
ペレット密度	平均値 85.91%TD (仕様85.0±2%TD)
ペレット高さ	平均値 8.042 mm
O/M比	1.99
Pu富化度	28.7wt%
U濃縮度	21.5wt%
核分裂性物質含有率	37.1wt%
同位体組成比	
Pu-238	0.87wt%
Pu-239	68.13wt%
Pu-240	22.05wt%
Pu-241	5.83wt%
Pu-242	3.12wt%
Am-241	0.9wt% (Puへ→ 3.15wt%)
プランケットペレット	
ロット番号	HAM-IPI
ペレット直径	平均値 5.400 mm
ペレット密度	平均値 93.68 %TD
ペレット高さ	平均値 12.162 mm
U濃縮度	0.224 wt%
O/U比	2.01
照射条件	
炉内装荷位置	3F2
照射サイクル	25 ~ 27 サイクル
燃焼度(要素平均) (ペレットピーク)	16.8 GWd/t 28.2 GWd/t
ピークフルエンス	3.0E+18 n/m <sup>2</sup>

分析日: 1991年8月5日

表6-2 照射済燃料試験条件

試験No.	B8-1	B8-2
試料No.	H70134	H70132
燃焼度 (GWd/t)	26.2	25.8
<sup>241</sup> Am含有量 (g/1gfuel)	9.99E-03	1.06E-02
Am酸化時の酸濃度 (M)	0.1	0.1
酸化剤量 (mg/ml)	6	100
酸化時間 (min.)	50	50
溶液中Bi(III)濃度 (mg/ml)	0.48	0.59
沈殿洗浄液種類	水	水
洗浄液量 (ml)	40	40
試験マトリクス		
放射線計測	○	
質量分析		○

表6-3 試験結果の分離条件把握試験との比較

試験No.	酸化時間 (min)	Cm残存比	Am残存比	Am回収率 (%)	Cm回収率 (%)
12	50	0.0054	0.2320	47.7	67.5
18	30	0.0036	0.2070	30.6	43.5
19	70	0.0050	0.3840	33.3	46.8
B8-1	50	0.0468	0.1993	57.4	62.9

表6-4 Amフラクションの質量分析結果

質量数	1回目		2回目		3回目		平均値	計算値
	同位体組成	$1\sigma$	同位体組成	$1\sigma$	同位体組成	$1\sigma$		
240	0.002	53.780	0.001	114.200	0.001	135.000	0.001	-----
241	98.547	0.000	98.548	0.000	98.548	0.000	98.548	97.825
242	0.617	0.156	0.617	0.222	0.617	0.231	0.617	0.861
243	0.834	0.141	0.834	0.176	0.834	0.186	0.834	1.314
244	0.000	-----	0.000	-----	0.000	-----	0.000	-----

単位：%

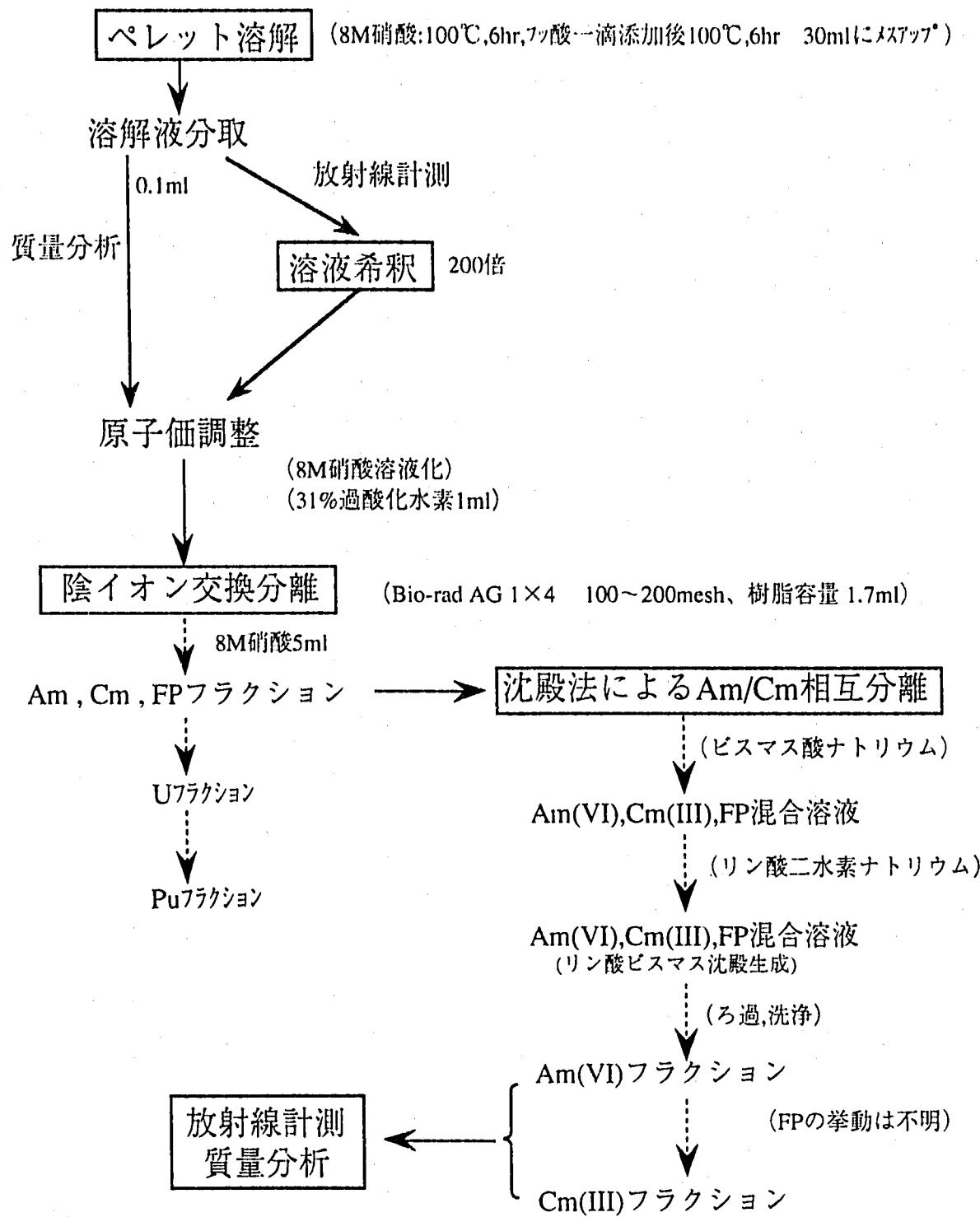


図6-1 照射済燃料中のAm/Cm相互分離フローの概要

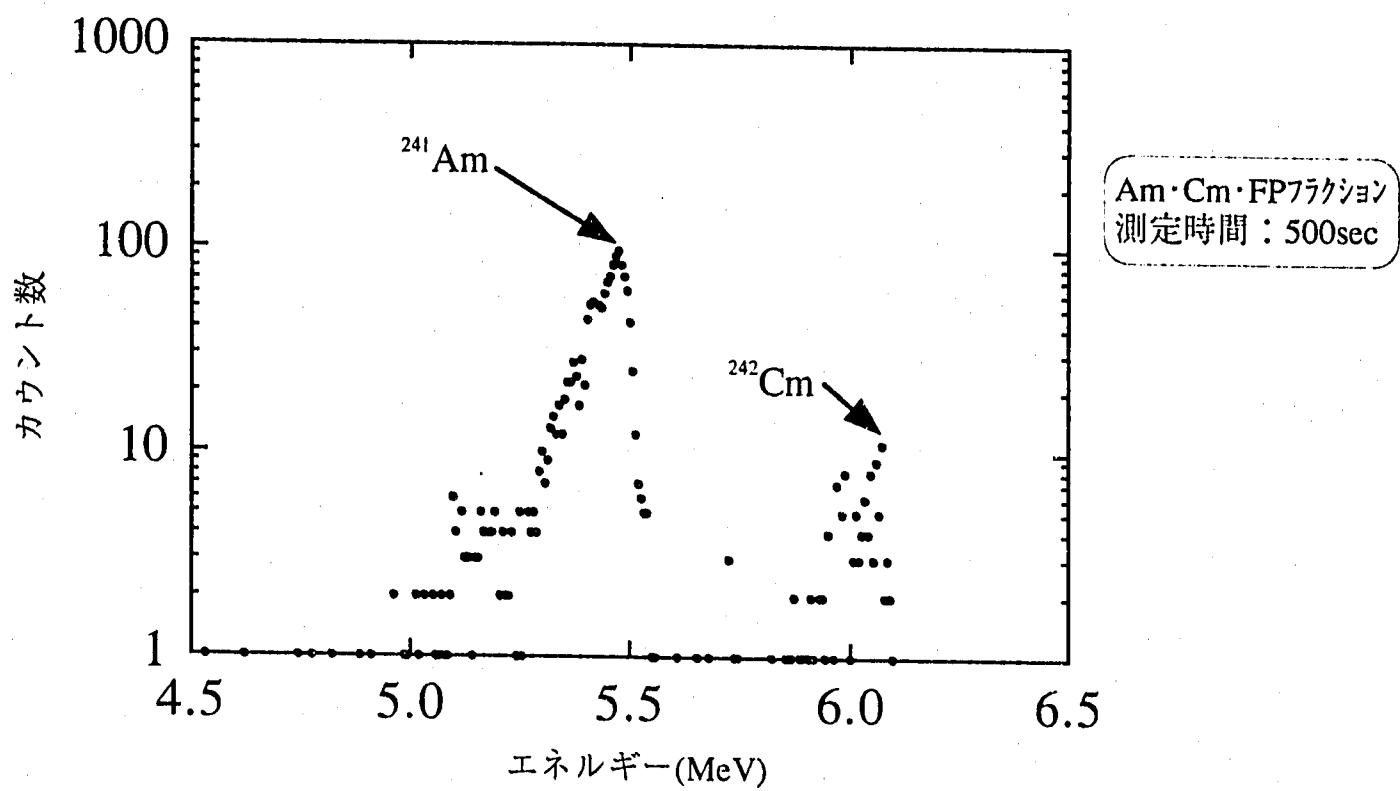
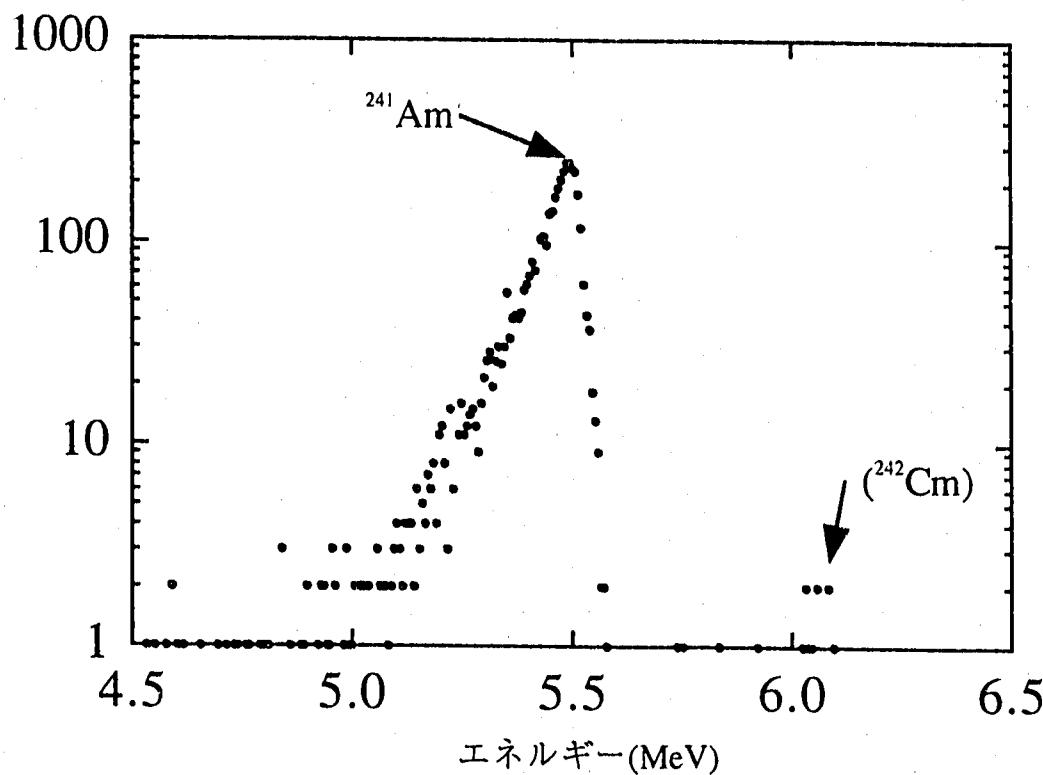
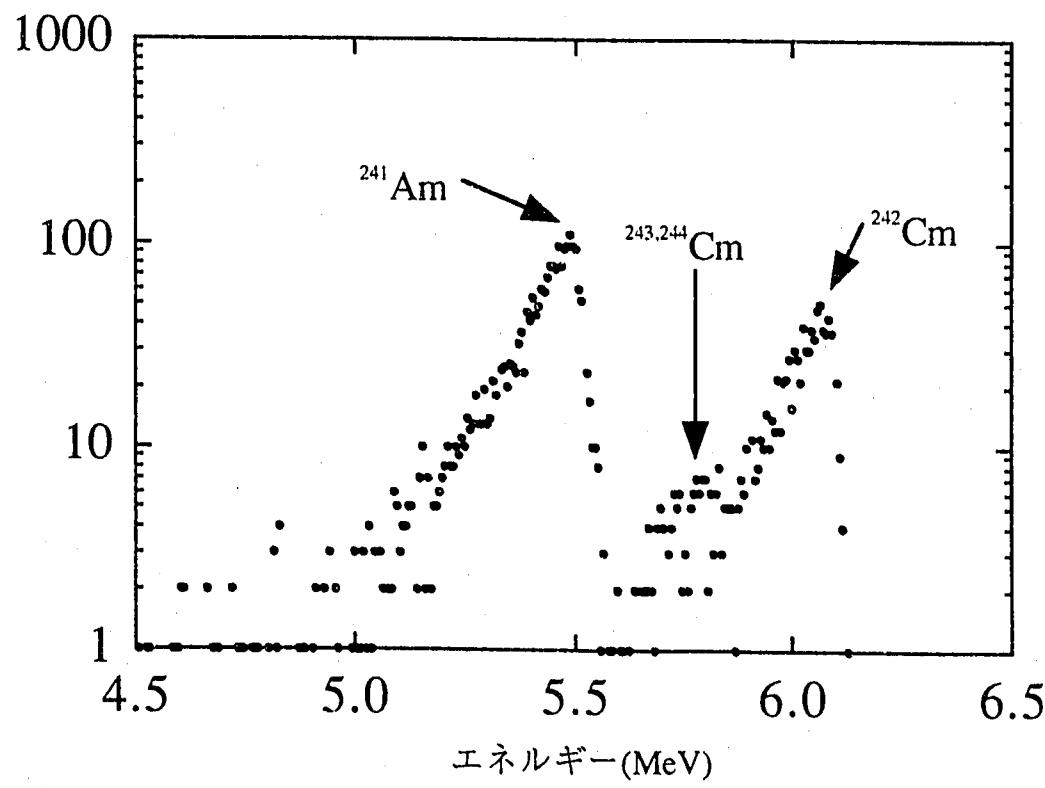


図6-2  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.B8-1,Am/Cm相互分離前)

カウント数



カウント数

図6-3  $\alpha$ 線スペクトル (試験No.B8-1,Am/Cm相互分離後)

Am,Cm残存比

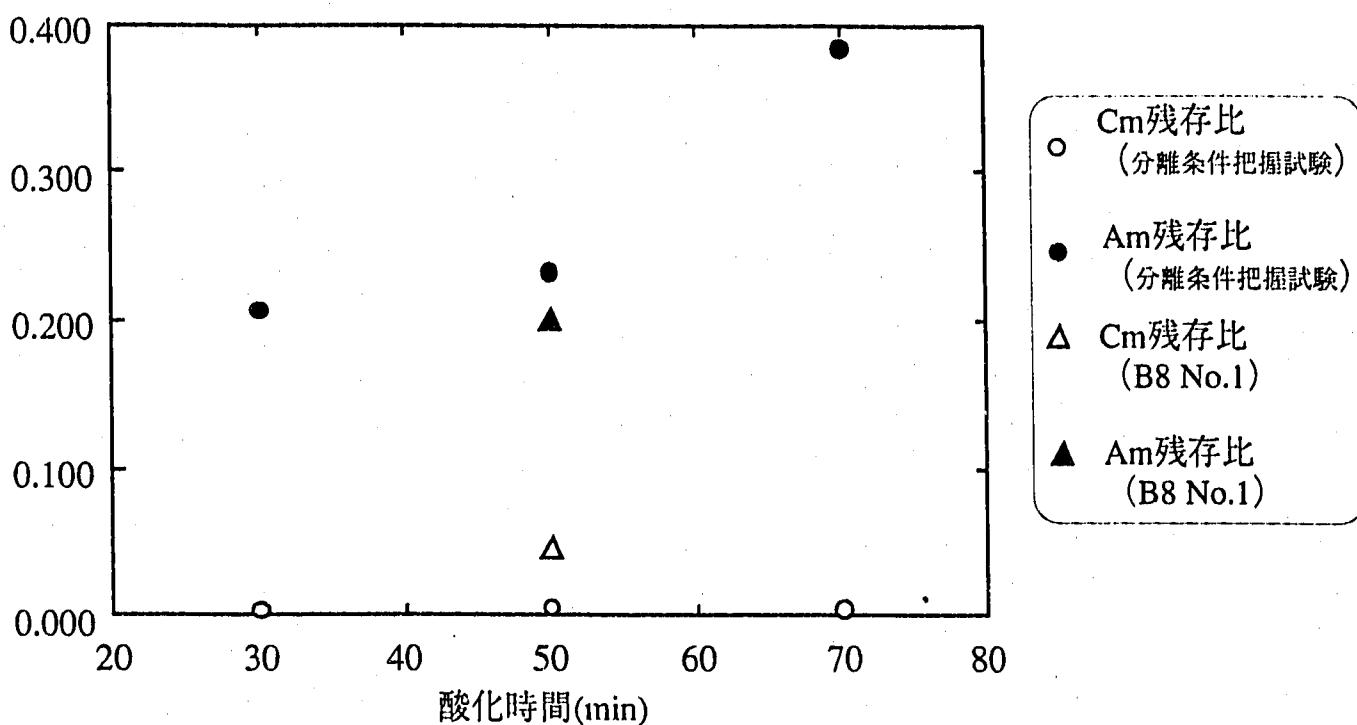


図6-4 Am,Cm残存比の分離条件把握試験結果との比較

Am,Cm回収率(%)

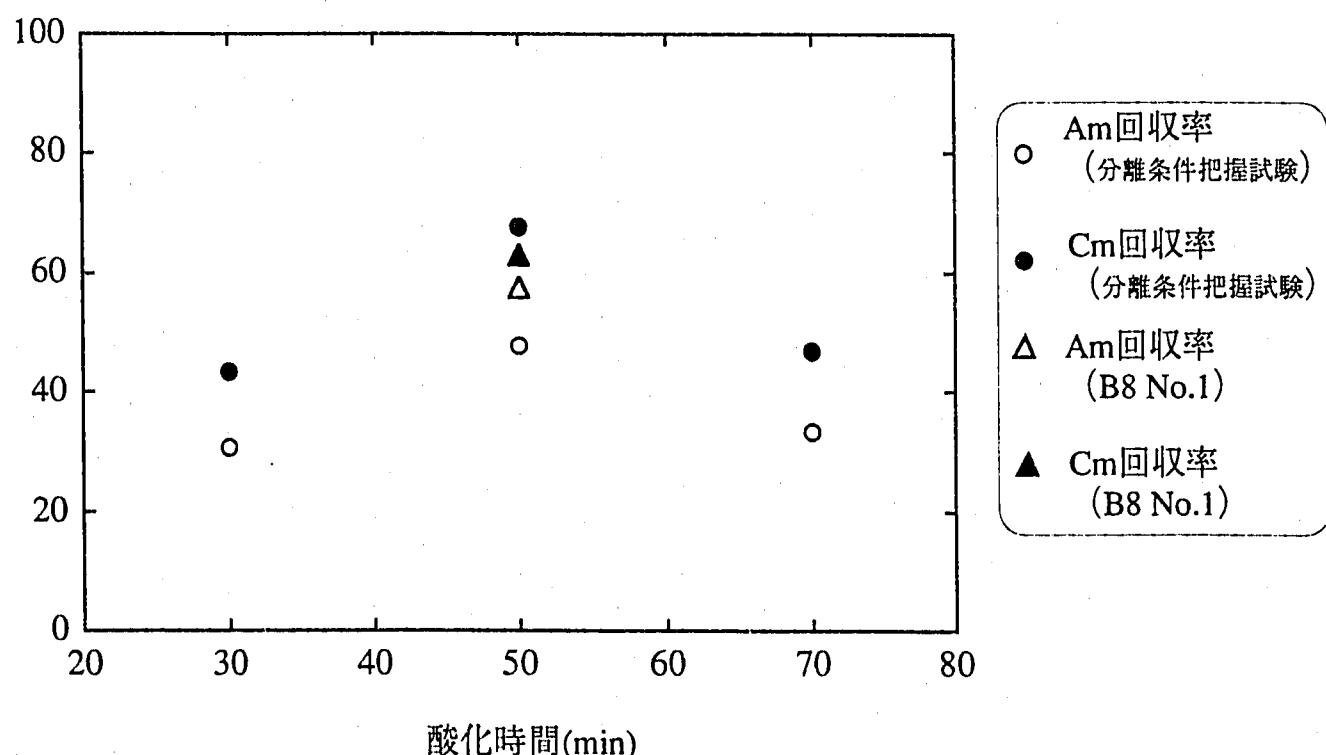


図6-5 Am,Cm回収率の分離条件把握試験結果との比較

## 7. 結言

質量分析法を用いて照射済MOX燃料中のAm,Cmを精度良く分析するためビスマス酸ナトリウムを酸化剤として用いてAmを酸化しCmのみを共沈させることによってAmとCmを相互分離する方法を選択し、標準試料を用いたAmとCmの完全相互分離条件把握試験を行った。標準試料を用いたAm/Cm相互分離条件把握試験の結果、以下に示すようにAm,Cmそれぞれについて最適な分離条件を決定した。

- 1) Amについては沈殿洗浄液に水を用いることによってCmを一切含まないAmを取得する手法を確立した。
- 2) Cmについては洗浄液に0.1M硝酸を用いることによってCmフラクション中のAm残存比を1/10以下に低減することが出来た。

本分離条件を照射済燃料（B8-HAMピン）に適用し、その適用性の検討と、Amの質量分析を行った。結果は以下の通りである。

- 1) 標準試料を用いた試験と同等のAm,Cm残存比及び回収率が得られ、種々の照射済MOX燃料に対しても同様の条件が適用出来る見通しを得た。すなわち照射済MOX燃料中のAmを単独で分離出来ることを明らかにした。
- 2) Amについては質量分析を行い、放射線分析では検出限界以下で定量が不可能であった微量のAmの同位体比をはじめて測定し、その値は<sup>241</sup>Am:<sup>242m</sup>Am:<sup>243</sup>Am = 98.55%:0.62%:0.83%であることを明らかにした。また本分析結果より質量数240及び244の同位体存在比が0であることを分析し、AmフラクションへのCmの混入が無いことを質量分析によつても明らかにした。

今後の課題は以下の通り。

- 1) Cmについても質量分析による同位体測定を可能にするため、Amの100%酸化によるAmとCmの完全分離を達成し、Amの酸化条件に加えてCm共沈時の最適条件等の把握を行う。
- 2) 本手法の照射済燃料への適用限界を把握するため、本手法によるFP等の他の元素の除去限界及び不純物の影響によるAm,Cmの検出限界を確認する。
- 3) Am,Cmの照射済MOX燃料中の相互分離による分析方法を確立するため、様々な燃焼度、燃料組成の照射済燃料を分析し、本手法の照射済MOX燃料への適用性の更なる評価を行う。
- 4) 種々の照射済燃料のAm,Cmの同位体比及び含有量を測定し、これらの核種の燃焼特性の評価を行う。
- 5) 質量分析については、AmとCmの完全相互分離後、標準試料をスパイク溶液として用いて同位体希釈質量分析法を使用し、精度の高いデータを取得する方法を検討する。

## 8. 謝辞

本試験の実施にあたっての試験の計画・実施、質量分析データの提供、また報告書の作成にあたってのデータ整理等において、検査開発（株）の須藤光雄氏、白鳥裕士氏に多大なる御援助、御指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。

東北大金属材料研究所の原光雄氏にはビスマス酸ナトリウムを用いたAmの酸化に対して貴重な御助言を頂きました。感謝致します。

## 9. 参考文献

- 1) 大塚 優子他, 照射済MOX燃料中のMA分析技術開発(1) -Npの分析-, 日本原子力学会「1994秋の大会」 Q5
- 2) 大塚 優子他, 照射済MOX燃料中のMA分析技術開発(2) -Npの分析-, 日本原子力学会「1995秋の大会」 G5
- 3) 逢坂 正彦他, 高Am含有燃料ピンの<sup>241</sup>Am分析及び燃焼度依存性評価, 日本原子力学会「1996秋の大会」 E62
- 4) 鴨志田 守他、再処理溶液からの長寿命核種分離(2); Amの原子価調整  
日立・エネ研 日本原子力学会「1994春の年会」 A22
- 5) 鴨志田 守他、Am炭酸塩沈殿分離技術の開発(1)  
-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中でのAmの酸化挙動-  
日立・エネ研 日本原子力学会「1996秋の大会」 L38
- 6) M. Hara et al. , A STUDY ON THE STABILITY OF AMERICIUM(V) AND AMERICIUM(VI) IN NITRATE MEDIA , Americium and Curium and Technology , 89-104.
- 7) Shin Suzuki et al. , Production of Curium by the Neutron Irradiation of Americium-241 , SCI. REP. RITU , A-Vol. 28 , No. 1
- 8) 白田重和、 鉱酸-メタノール混合溶液を用いた超プルトニウム元素の迅速イオン交換分離に関する研究  
JAERI memo 1315 pp22-24 1989.3
- 9) 無機化学全書XVII-3 Vアメリシウム pp450-452
- 10) R.D. Baybarz, J.Inorg.Nucl.Chem, vol.28, 1723(1966)
- 11) Lundel , G. E. F. , J. Am. Chem. Soc. , 1923 , 45 , 2600.
- 12) Karl A. GSCHNEIDER , Jr. et al. , HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS , VOL.18.
- 13) 村上 悠紀雄, 放射線データブック, 地人書館.
- 14) C.Michael Lederer and Virginia S.Shirley , "Table of Isotopes 7th edition " (1978)
- 15) 科学技術庁 プルトニウム分析法(1訂) 日本分析センター 平成2年版
- 16) 日本アイソトープ協会, アイソトープ手帳, 丸善株式会社
- 17) 無機化学全書 XVII-3 I 放射性元素, 丸善
- 18) 玉虫文一他, 岩波 理化学事典, 岩波書店(1985)
- 19) (社)日本化学会編, 化学便覧, 丸善株式会社(1966)
- 20) カツツ他, アクチニドの化学, 朝倉書店(1962)