資 料

プルトニウム精製指針

渡 辺 賢 寿*

(1969年 8月2日 受理)

Purification of Plutonium

By Kenju WATANABE

A description is given of the procedure developed in the Plutonium Laboratory of the Japan Atomic Energy Research Institute for the purification of Pu. The anion and cation exchange techniques using nitric acid and hydrochloric acid systems are applied to separate impurities such as Fe, Al and Am from both micro and macro quantities of Pu.

I. ま え が き

Pu の化学的研究には、必ず精製を必要とし、時として回収作業が付随する。日本原子力研究所では、およそ10年間にわたり Pu 精製・回収について経験を積んできた。近年、Pu の化学的研究が国内各所で行われるようになったので、実際に原研 Pu 研究棟で用いられている方法を述べ、参考に供したい。

本稿では、範囲をイオン交換法に限ったが、このほか溶媒抽出法、沈殿法なども併用されている。

II. 硝酸系陰イオン交換分離

1. 微量 Pu の精製

5~100 g の照射 U から、数 μg の ^{239}Pu を溶媒抽出、共沈法により粗分離・濃縮したのち、陰イオン交換樹脂を用いて U、核分裂生成物から分離精製した。Pu を高収率で得るため還元剤を用いて溶離した。

器 具 市販のガラス製イオン交換用カラム。

樹 脂 Dowex 1×8^(註1), 100~200メッシュ, 3~10 mmφ×6~12 cm; Dowex 50×8, 100~200メッシュ, 5~10 mmφ×6 cm

操 作 概要を第1図に示す。Pu を亜硝酸ナトリウムでⅣ価に調整する^(註2)。7.5 M 硝酸溶液、数~10 数 ml として陰イオン交換樹脂上に移す。ついで、70~100カラム容積の 7.5 M 硝酸で樹脂を洗浄する^(註3)。約2カラム容積の 0.3~1 M 塩酸を通じてから^(註4)、約5カラム容積の 0.5~0.7 M ヒドロキシルアミン-0.3 M 塩酸溶液で Pu をⅢ価に還元、溶離する^(註5)。溶離液は、0.3~1 M 塩酸溶出液とあわせて陽イオン交換樹脂上

に移す。5~10カラム容積の 0.3 M 塩酸で樹脂を洗浄して還元剤を除く。約5カラム容積の 6 M 塩酸で Pu を溶離する^(註6)。流速は 0.5~1 ml/cm²・min である。

第1図 イオン交換法による Pu 精製の概要

(註1) Pu 精製に多く用いられる Dowex 1×4^(a) は、膨潤、収縮の容積変化が大きいので、小型カラムによる分離には Dowex 1×8 を使用する。Cl⁻型で保存し、使用前 NO₃⁻型にする。

(註2) 約 1 M 塩酸または硝酸溶液中で、少量のヒドロキシルアミンにより Pu をⅢ価に還元する。約 1 hr 放置して還元が完了してから、過剰量の亜硝酸ナトリウムを加える。ついで、7.5 M 硝酸溶液に調整する。この処理により、陰イオン交換分離における Pu 収率は 99% 以上になる。亜硝酸ナトリウムによる処理がなければ、90~95% の収率にと

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

どまる。

(註3) Zr-Nb 以外の核分裂生成物および U は、それぞれ30および10カラム容積の洗液でほとんど溶出する。核分裂生成物の除染係数は 10^3 程度であるが、 ^{238}U の娘核種 ^{234}Th の分離は困難である。硝酸による陰イオン交換分離を2度くり返してもなお除去されない主な $\beta\gamma$ 放射体は ^{234}Th であることが多い。

(註4) 樹脂中の7.5 M 硝酸を塩酸におきかえる。この処理がなければ、ヒドロキシルアミンと硝酸が反応して気泡を生ずる。

(註5) Pu を高収率で溶離するためⅢ価に還元する。0.3 M 硝酸では溶離不十分である。(第2図) 還元剤として、スルファミン酸第一鉄が効果的であるが、Fe の混入を避けてヒドロキシルアミンを使用する。

Dowex 1×8, 200~400メッシュ
3 mmφ×7 cm

第2図 陰イオン交換樹脂から Pu の溶離, (1)⁽²⁾

(註6) 6~7 M 硝酸でも溶離できる。この場合、樹脂の洗浄を0.3 M 硝酸で行う。6~7 M 硝酸で Pu はⅣ価となり、Ⅲ価で溶離する塩酸に比べて溶離液量が多い。10~20カラム容積の液量を要する。第3図に7 M 硝酸による溶離を示す。

2. mg~g 量 Pu の精製

^{241}Pu を含む Pu 試料は、使用前に娘核種 ^{241}Am を分離しなければならない。原研で購入した Pu の ^{241}Am 含有率は 300~1,500 ppm であった。さらに、試料の多くは数100~数1,000 ppm の Fe, Cr, Ni を含む。また、使用後回収した Pu 中の不純物は、多量の Fe, Al および少量の Mo, V, Co, Cr, W などであった。

したがって、この場合、Pu の精製は、Fe, Al, ^{241}Am を主とする各種金属元素からの分離である。

器具、樹脂 Dowex 1×8 のほか、×4(100~200メッシュ)も使用した。Dowex 1, 50 とともに樹脂柱を8~20 mmφ×15~20 cm とする。他は前節に同じ。

Dowex 50×8, 100~200メッシュ
8 mmφ×5 cm

第3図 陽イオン交換樹脂から7 M HNO₃による Pu の溶離⁽³⁾

操 作 基本操作は、前節の微量 Pu の精製と同じである。吸着、溶離の様子を Pu イオンの色で観察しながら供給液量を調節する。

(1) 吸 着: Pu は7.5 M 硝酸溶液中でほとんどⅣ価である。ただし、沈殿溶解、蒸発濃縮などの前処理で硝酸溶液を熱するとⅣ価を生ずるので、Ⅳ価に調整しなければならない。亜硝酸ナトリウムを用いた場合は、調整後、量に応じて1 hr~1日放置して亜硝酸ナトリウムを分解しておく。マクロ量の Pu 処理は、液量が多く吸着に時間を要するので、未分解の亜硝酸ナトリウムが多量にあると、樹脂中でガスを発生して Pu の吸着を妨害する。

(2) 洗 浄: Pu の吸着した樹脂を、10~30カラム容積の7.5 M 硝酸で洗浄する。Am, Fe は数~50 ppm 程度に減少する。

(3) 溶 離: ①陰イオン交換樹脂から Pu を、3~5カラム容積の0.3 M 硝酸または塩酸で溶離する。塩酸による溶離は、樹脂中の7.5 M 硝酸を8~10 M 塩酸におきかえてから行う。Dowex 1×4 は、×8 に比べて希硝酸による溶離速度が早い。しかし、樹脂の上部に Pu を吸着させて下方に展開、溶離する方式では、溶離不十分である。(第4図) 希硝酸のみで溶離し、かつ Pu 濃度の高い溶液を得るには、次節に述べる形式

の装置が必要である。

Dowex 1×4, 100~200 メッシュ
15 mmφ×15 cm, 流速 0.7 ml/cm²・min

第4図 陰イオン交換樹脂から Pu の溶離, (2)

希硝酸で溶離されず樹脂に残る Pu は50~60%である。2~5 カラム容積の0.5~0.7 M ヒドロキシルアミン-0.3 M 硝酸でⅢ価に還元, 溶離する。

② 微量 Pu の処理同様, 0.3~1 M 塩酸とヒドロキシルアミン-希塩酸で溶離してもよい。両者をあわせて約1 hr 放置し, 0.3~1 M 塩酸溶出液の Pu がⅢ価に還元されてから陽イオン交換処理する。

(4) Pu 濃度: 陽イオン交換樹脂から溶離した6 M 塩酸溶液の Pu 濃度は, 最大10 mg/ml である。本節に述べた条件では, 収率は高いが, Pu 濃度がやや低い。

(5) 収 率: 陰イオン交換処理で99%以上, 陽イオン交換処理で99.5%以上である。

(6) 前処理の影響: ① 酸化プルトニウムの溶解。酸化プルトニウムをフッ化水素酸を含む濃硝酸に溶解した場合, 通常, F⁻ に等モルの硝酸アルミニウムを加えてマスクする。ただし, F⁻ 濃度が小さければ, イオン交換処理における Pu 収率にほとんど影響を与えない。約60mg の PuO₂ を溶解してイオン交換により精製した例を以下に示す。亜硝酸ナトリウムで Pu をⅣ価に調整して7.5 M 硝酸溶液15 ml とした。HF 濃度は0.01 M であった。Dowex 1×8(8mmφ×10cm) による処理で, 通過液15 ml, 7.5 M 硝酸洗液170 ml, 溶離液30 ml 中のPu は, それぞれ0.5, 0.6, 99% であった。

② 水酸化物沈殿。Pu 50 mg をヒドロキシルアミンでⅢ価に還元し, 水酸化アンモニウムで沈殿させた。これを硝酸に溶解して亜硝酸ナトリウムでⅣ価に調整してから, 7.5 M 硝酸溶液15 ml とした。①と同様の条件で陰イオン交換処理し, 通過液, 洗液, 溶離液にそれぞれ1.2, 0.2, 95% の Pu を得た。樹脂上に残った Pu は約4% であった。このように, Pu 収率が低

下するので, 水酸化物沈殿は精製の前処理として不適当である。水酸化プルトニウムを, 硝酸に少量のフッ化水素酸を加えて溶解して遠心分離したのちイオン交換処理すれば, 樹脂上での Pu 損失はほとんどない。

③ 複フッ化物の溶解。フッ化プルトニウム(Ⅳ)アンモニウム沈殿20 mg に濃硝酸10 ml を加え, 加熱して溶解した。これを7.5 M 硝酸溶液20 ml として, Dowex 1×8 で処理して Pu を回収した。収率は99% で, フッ素イオン(0.015 M)の影響はほとんどない。

3. 約100 g Pu の精製

主要な不純物は, 10²~10³ ppm の Fe, Al, ²⁴¹Am などである。陰イオン交換樹脂のみを用い, 希硝酸により Pu を溶離する。

装置 概要を第5図に示す。カラムはガラス製である。樹脂は Permutit SK, または Dowex 1×4, 20~50 メッシュ, 55 mmφ×35 cm である。

第5図 Pu 精製装置略図

操作 Pu 濃度18~24 g/l の7.5 M 硝酸溶液を, 第5図に示す管Aを通じてカラム底部から送入する。流速^{註1)}を0.3~0.7 ml/cm²・min に調整する^{註2)}。Pu の吸着帯^{註3)}が樹脂上端から約5 cm下に達するまで, Pu 溶液を供給する^{註4)}。ついで, 7.5 M 硝酸洗淨液に切り換え, 同じくカラム底部より送入する。洗液量は約20カラム容積である^{註5)}。コックDを切り換えて管を点線で示す連結としてから, 0.3 M 硝酸をBを通じカラム上部より送入する^{註6)}。Pu は0.3 M 硝酸約2 l で溶離される^{註7)}。

(註1) ポンプを用いて流速を調整する。供給液を重力により流下させる方式もあるが, 流速の調整が難しい。

(註2) 室温で Pu を吸着させるので, 漏出容量が小さい。遅い吸着速度を補うために, 流速を小さくし

ている。また、流速が小さいから、カラム上部の樹脂は浮き上がらない。

(註3) Puの吸着は、カラムの中央、周辺部ともにほぼ一様である。

(註4) このカラムで処理できる Pu 量は約25gである。したがって、約100gのPuを4回に分けて処理した。同一カラムは3回くり返し使用した。

(註5) 2,000 ppmのFeが、約20カラム容積の洗浄により40ppmに減少した。

(註6) Dowex 1×4は、収縮、膨潤の差が約20%あるので、樹脂を充填する際その差を考慮しなければならない。

(註7) 1サイクルのPu収率は約95%。

Ⅲ. 塩酸系陰イオン交換分離

^{241}Am , Th, アルカリ金属からPuを分離、回収する場合、および超Puの研究においてⅢ価のアクチニド元素からPuを分離、回収する場合に、塩酸溶液から

の陰イオン交換法を使用している。

例 Pu 115 mg を亜硝酸ナトリウムでⅣ価に調整して9M塩酸溶液50mlとする。これをDowex 1×8, 100~200メッシュ、10mmφ×10cmのカラムに通す。9M塩酸40mlで洗浄してTh, ^{241}Am を除去する。0.5M塩酸35mlでPuを溶離する。収率は99.1%。

本資料の作成にあたり、ご配慮とご教示をいただいた原研主任研究員石森富太郎博士、100g Pu 精製に関する実験資料を提供していただいたPu燃料研究室小林紀昭氏に御礼申し上げる。

— 参 考 文 献 —

- (1) RYAN, J.L., WHEELWRIGHT, E.J.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 60 (1959).
- (2) 木村健二郎, 石森富太郎, 内藤藤爾, 他: 本誌, **2** [6], 328 (1960).
- (3) 渡辺賢寿: 同上, **3**[7], 497 (1961).

投 稿 歓 迎! 本「会 誌」各欄の要綱 (42年1月一部改正)

本誌各欄の内容は、大要つぎのとおりです。

① 研究論文(6頁まで無料)	独創性のある、結論の明確な、未発表の論文。欧文は「欧文誌」に掲載される。
② 技術報告(6頁まで無料)	施設・設備・装置等の建設・試験・運転などの経験と結論をまとめた実用的価値のある技術的論文。欧文は「欧文誌」に掲載。
③ ショート・ノート(2頁まで)	研究・技術上の新知見の速報、掲載論文に対する意見および質疑応答(従来の寄書・討論を含む)。欧文は「欧文誌」に掲載。
④ 資 料(6頁まで無料)	研究・技術に関する参考資料および解説・調査集計報告など。
⑤ 談 話 室(1~2頁)	本会および本誌に対する希望・提言、および国際会議などの見聞記・感想など。
⑥ 総説・巻頭言・私のノートから・講演・討論会要旨・講座・新刊紹介等の各欄は	編集委員会が企画の上寄稿を依頼する。

会員投稿欄は、研究論文、技術報告、ショートノート、資料、談話室ですから、奮ってご投稿願います。ご投稿には所定の原稿用紙(30枚綴り1部100円干別。欧文は適宜のタイプ用紙)により、「投稿規程」に従って事務局宛ご送付下さい。その他、ご意見・ご希望およびご提案はもちろん大歓迎です。