技術報告

15. 再処理試験工程液中の ^{95}Zr - ^{95}Nb および ^{106}Ru の分離定量

橋谷 博*, 江村 悟*, 勝山和夫*, 中嶋勝利*

(1970年 1月13日 受理)

(1970年 2月3日 再受理)

*Separation and Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb and ^{106}Ru in Process Solutions on Reprocessing Tests with Irradiated Fuels*By Hiroshi HASHITANI, Satoru EMURA,
Kazuo KATSUYAMA and Katsutoshi NAKAJIMA

With use made of the oxine extraction methods previously reported, the authors separated and determined ^{95}Zr - ^{95}Nb and ^{106}Ru present in the process solutions resulting from reprocessing tests on irradiated fuels from the JRR-3 in the Japan Atomic Energy Research Institute.

The procedures were simplified to facilitate handling of the highly radioactive samples in the shielded cell. The ^{95}Zr - ^{95}Nb were extracted with 10ml of chloroform as oxinates at pH 4.5~5.5 in the presence of acetate and sulfite, and the extract was washed with a potassium chloride solution of pH 2. The ^{106}Ru which had been adjusted to a valency of 6, was extracted as oxinate at pH 4.5~6.0. The extract was washed with sulfuric acid (1+1).

Recovery of the nuclides was approximately 90% in each case, and the separated nuclides were radiochemically pure.

The γ -activities of the nuclides were measured, and the decontamination factors of the nuclides in the process were determined.

I. 緒 言

Purex 法による燃料再処理工程において、100~300日冷却の使用済み燃料から調製したプロセス溶液には数多くの放射性核種が含まれるが、 ^{95}Zr - ^{95}Nb と $^{103,106}\text{Ru}$ を除くほとんどの核種は抽出工程の初期に除去される。しかし、 ^{95}Zr - ^{95}Nb は抽出溶媒である TBP/希釈剤や陰イオン交換樹脂に対する挙動が Pu と類似している上に、TBP/希釈剤の主として放射線による分解や化学分解による生成物と強力な錯体を形成するので、Pu に対する核分裂生成物(F.P.)の除染低下などプロセスに悪影響を与える。他方、 $^{103,106}\text{Ru}$ は抽出プロセスにおける硝酸濃度により、分配係数が ^{95}Zr - ^{95}Nb と逆の傾向を示し、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の除染率を高めるような低酸濃度とすると除染され難くなる。抽出分離、精製の全工程を通じ、これら3核種の挙動を正しく把握することが重要である。

再処理プラントにおいては、一般にこれら核種の定量を行う場合、化学的分離⁽¹⁾または蒸留⁽²⁾後 γ 線を計数する方法や γ 線スペクトロメトリーなどによる方法、化学的分離を行わず γ 線スペクトルを解析して定量する方法⁽³⁾⁽⁴⁾の3つが用いられている。

著者らは、JRR-3 使用済み燃料を用いた再処理試験の各工程における ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 $^{103,106}\text{Ru}$ の挙動を検討するため、先に開発したオキシシ抽出法によるこれら元素の分離定量法⁽⁵⁾⁽⁶⁾を遠隔操作に適するよう改良した。この方法を用いてU溶解液のような高放射性試料溶液や最終製品である硝酸プルトニウム溶液など、工程の主要溶液中の ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 $^{103,106}\text{Ru}$ の分離定量を行なった。これらの定量結果を用いて、各工程における ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 $^{103,106}\text{Ru}$ の除染係数と gross γ から求めた除染係数とを比較した。

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

II. 実験

1. 装置

遠隔施設: トングマニプレータ装備の鉛厚15cmの分析セル⁽⁷⁾を使用し, 試料溶液の分取には100 μ l 用遠隔ピペット⁽⁸⁾を, また抽出分離にはそれぞれ遠隔用のかき混ぜ器, 加熱器, 恒温槽など⁽⁹⁾を用いた。

γ 線波高分析器: 日立400 ch. RAH-403, NaI(Tl) 3" ϕ $\times$ 3" ならびに TMC 1024 ch., TENNELEC 社 TC-135 増幅器および TC 200 型主増幅器, Ge(Li) 検出器 ORTEC 20 cc 同軸型。

シンチレーションカウンタ: 東芝 ESB-32102, NaI(Tl) 3" ϕ $\times$ 3"。

2. 試薬

^{95}Zr - ^{95}Nb : アメリカの ORNL 製のシュウ酸溶液を硝酸溶液に変換し, 使用にさいしては1M硝酸で希釈した。シンチレーションカウンタの計数効率算出などに用いた ^{95}Zr - ^{95}Nb 標準溶液は4 π ガスフローカウンタで測定して標定した。

^{106}Ru : イギリスの Radiochemical Centre 製のものを1M硝酸で希釈して使用した。 ^{106}Ru 標準溶液の標定は ^{95}Zr - ^{95}Nb の場合と同様に行なった。

1%および2%オキシニ溶液: 2gおよび4gの精製オキシニを氷酢酸4mlおよび8mlに加熱して溶かしたのち水で200mlとした。

Zr-Nb抽出溶液: 1%オキシニ溶液30mlに1M亜硫酸水素ナトリウム溶液5mlを加えたのち水で300mlとした。

Zr-Nb洗浄溶液: 0.05M塩化カリウム溶液1lに塩酸(1+1)を加えてpH 1.9~2.5に調節した。

水酸化ナトリウム-過硫酸カリウム混合溶液: 6M水酸化ナトリウム溶液45mlに2%過硫酸カリウム溶液20mlを加えて水で150mlとした。

Ru抽出溶液: 2%オキシニ溶液30mlに酢酸(1+1)50mlを加えて水で300mlとした。

Ru洗浄溶液: 硫酸(1+1)

上記ならびにその他の試薬はすべて特級品を使用した。

3. 分離定量操作

分析セル内での遠隔操作を容易にするため, それぞれ原報の操作を簡略化して試薬の添加回数をできるだけ少なくした。振り混ぜ操作ができないので, 抽出は抽出びん(50ml, パイレックスガラス製 40mm ϕ $\times$ 80mm)を用いてかき混ぜ法によった。約3倍の抽出時間を要した。

^{95}Zr - ^{95}Nb は酢酸塩存在下(Uのマスクング)でpH 4.5~5.5からオキシニ塩として定量的にクロロホルムに抽出される。亜硫酸の添加により Ru の抽出は完全に防ぐことができる⁽⁵⁾。ルテニウム・オキシニ塩を定量的に生成させるには, あらかじめその原子価を6価としておかねばならない。また, pH 4.6~6.0で加熱熟成する必要がある⁽⁶⁾。いずれも抽出液は洗浄して他核種を除く。

(1) ^{95}Zr - ^{95}Nb

Zr-Nb抽出溶液30mlを入れた抽出びんを分析セルへ送る(Uが0.1g以上存在する試料の場合はU 0.1gにつき1mlの割合で氷酢酸を加えておく。この場合には試料液と混合したのち希アンモニア水でpH 4.5~5.5に調節する)。遠隔ピペットを用いて試料液(2m, 以下, U 0.5g以下, 硝酸2.5mmol以下, 0.1~1.0 μ C ^{95}Zr)を加え, ついで4M酢酸アンモニウム溶液5mlを加えてかき混ぜる。クロロホルム10.0mlを加えて5min間はげしくかき混ぜ, 2min間静置後, 傾斜法で水層をすてる。有機相にZr-Nb洗浄溶液20mlを加えて2min間はげしくかき混ぜ, 1min間静置後水層をすてる。この洗浄操作をもう1度繰り返す。マイクロピペットを用いて有機相の100~200 μ lを測定びん(ポリエチレン製 14.4mm ϕ $\times$ 75.2mm)にとり, エチルアルコールで2mlとする。シンチレーションカウンタで γ 線を計数し, ^{95}Zr - ^{95}Nb の標準と比較して ^{95}Zr - ^{95}Nb 量を求め, さらに回収率の補正を行う。

(2) ^{106}Ru

水酸化ナトリウム-過硫酸カリウム混合溶液15mlを入れた抽出びんを分析セルへ送り, これに Ru 0.1~1.0 μ Ciを含む試料液(U 30mg以下, 硝酸2.5mmol以下)を加え, かき混ぜたのち液量が約 $\frac{1}{2}$ になるまで煮沸する。冷却後Ru抽出溶液30mlを加え, 恒温槽中80°Cで30~40min間熟成する。放冷後, クロロホルム10.0mlを加えて5min間はげしくかき混ぜる。2min間静置したのち水層をすて, Ru洗浄溶液10mlを加えて2min間はげしくかき混ぜ, 1min間静置後水層をすてる。この洗浄操作をもう1度繰り返す。有機相の100~200 μ lを測定びんにとり, エチルアルコールで2mlとする。シンチレーションカウンタで γ 線を計数し, ^{106}Ru の標準と比較して ^{106}Ru 量を求め, さらに回収率の補正を行う。

III. 結果ならびに考察

JRR-3使用済み燃料溶解液のNaI(Tl)およびGe(Li)検出器を用いて測定した γ 線スペクトルをそれぞれ

Figs. 1, 2 に示した。

1. 回収率

^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru の回収率を求めるため, ^{95}Zr - ^{95}Nb

Cooling time: 7 months
Burnup: 570 MWd/t

Fig. 1 γ -spectrum of dissolver solution taken with a NaI crystal

Cooling time: 87 days
Burnup: 592 MWd/t

Fig. 2 γ -spectrum of dissolver solution taken with a Ge(Li) detector

標準溶液(2.25 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$)ならびに ^{106}Ru 標準溶液(1.51 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$)のそれぞれ200 μl を抽出びんにとり, これに硝酸ウラニル溶液(25 mg U/ml) 1 ml を加えた合成試料を用い, II. 3 の操作法に従って ^{95}Zr - ^{95}Nb ならびに ^{106}Ru の分離定量を行なった。その結果を Table 1 に示す。 ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru とも原報⁽⁵⁾⁽⁶⁾の回収率に比べて遠隔操作法のそれは低くなっている。これは操作法の相違や遠隔操作からくる種々の制約によるものと思われる。しかし, 回収率は ^{95}Zr - ^{95}Nb あるいは ^{106}Ru について, それぞれほぼ一定の値を示すから, II-3(1)および(2)の回収率の補正にあたっては, それぞれ Table 1 の値を用いた。

Table 1 Recovery of ^{95}Zr - ^{95}Nb and ^{106}Ru

Nuclide	Recovery (%)	
	This method	Original method
^{95}Zr - ^{95}Nb	88.2, 91.1, 92.3, 90.5 Average 90.5 ± 1.5	94.0 ⁽⁵⁾
^{106}Ru	92.1, 87.4, 91.4, 89.4 Average 90.3 ± 2.0	97.7 ⁽⁶⁾

(5), (6): Reference

2. 分離核種の純度

分離核種の純度を調べるため, U溶解液(燃焼度285 MWd/t, 冷却期間14ヵ月)を試料として用いて ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru をそれぞれ抽出分離した。分離した ^{95}Zr - ^{95}Nb については原報⁽⁵⁾と同様に γ 線スペクトロメトリ〔検出器, NaI(Tl)]による光電ピーク・エネルギーの測定などを行なった。Fig. 3 に ^{95}Zr - ^{95}Nb の γ 線スペクトルを示した。また, ^{106}Ru については ^{95}Zr - ^{95}Nb の場合と同様に γ 線スペクトロメトリ(Fig. 4)を行う一方, Ge(Li)検出器を用いて他核種の存在を検討したが, ^{106}Ru の定量に影響を及ぼすような核種は認められなかった。

3. 精度

本法の精度を求めるため, II-3 の操作法に従って Pu 精製系の試料を用いて ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru の分離定量を行なった。その結果を Table 2 に示す。 ^{106}Ru の精度が ^{95}Zr - ^{95}Nb に比べてやや劣るのは, 放射能強度が低いためと思われる。

4. 分析結果

JRR-3 使用済み燃料を用いた再処理試験における ^{95}Zr - ^{95}Nb と ^{106}Ru の除染係数を求めるため, 抽出分離系への U 供給原液(1AF), 最終製品である硝酸プル

(1) Standard
(2) Separated ^{95}Zr - ^{95}Nb from
dissolver solution

Fig. 3 γ -spectra of ^{95}Zr - ^{95}Nb

トニウム溶液(3AP)など主要工程液中の ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru の分離定量を行なった。その結果を Table 3 に、また代表的な γ 線スペクトルを Figs. 5, 6 に示した。

各工程の試料液には時間的ブレ(〜40日)があるため、分離定量は4試料同時に行い Pu に対するこれら核種の除染係数を算出した。なお、Pu は α 線計数法⁹⁰ または電位差滴定法⁽¹¹⁾ により定量した。比較のため、gross γ (^{137}Cs を標準とし、 γ 線エネルギー100 keV以上

(1) Standard
(2) Separated ^{106}Ru from
dissolver solution

Fig. 4 γ -spectra of ^{106}Ru

Table 2 Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb and ^{106}Ru in the Purex process solutions

Nuclide	Average γ -ray measured (cpm)	No. of detns.	Coeff. of variation (%)	Activity ($\mu\text{Ci/l}$)
^{95}Zr - ^{95}Nb †	10,071	6	4.6	1.76
^{106}Ru ††	5,918	9	7.0	0.45

Sample composition:

† Pu 84mg/l, Gross γ 1.23mCi/l, U 0.05g/l, H⁺ 0.59M/l

†† Pu 252mg/l, Gross γ 3.7mCi/l, U 0.16g/l, H⁺ 1.74M/l

計数)の測定値ならびに除染係数をも示した。

本法では ^{95}Zr と ^{95}Nb を分離しないでその含量を測定しているが、本再処理試験の 30% TBP/ドデカンに

Table 3 Decontamination factors of ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru and gross γ in the reprocessing test with irradiated fuels

Sample	Pu conc. (mg/l)	^{95}Zr - ^{95}Nb (mCi/l)	^{106}Ru (mCi/l)	gross γ (mCi/l)	Decontamination factor								
					^{95}Zr - ^{95}Nb			^{106}Ru			gross γ		
					A	B	C	A	B	C	A	B	C
1 AF	143.9	1.07×10^4	3.1×10^3	1.22×10^4	] 1×10^2] 1×10^2] 3×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 1×10^5	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2	] 1×10^2] 1×10^2] 2×10^2
2 AF	124.0	1.27×10^2	3.2×10	1.27×10^2									
2 BP	130.5	1.08	3.7×10^{-1}	1.75									
3 AP	3.1×10^3	7.9×10^{-2}	4.5×10^{-3}	2.13×10^{-1}									

Decontamination factor = $\frac{(\text{conc. of radioactive nuclide in feed})/(\text{conc. of Pu in feed})}{(\text{conc. of radioactive nuclide in product})/(\text{conc. of Pu in product})}$

1 AF: Feed solution to 1 A column in primary separation process.

2 AF: Feed solution to 2 A bank in Pu purification process.

2 BP: Pu product solution from 2 B bank.

3 AP: Final product solution of Pu.

A: Primary separation process, B: Pu purification process, C: Ion exchange process of Pu

Cooling time: 5 months, Burnup: 630 MWd/t
Composition: Pu 143.9 mg/l, U 271.2 g/l
H⁺ 2.97 M/l, Fe 250 mg/l
Gross γ 12.2 Ci/l

(1) not separated, (2) separated ^{95}Zr - ^{95}Nb ,
(3) separated ^{106}Ru

Fig. 5 γ -spectra of Purex process solution (1 AF)

Composition: Pu 124 mg/l, U 0.42 g/l,
H⁺ 1.74 M, Fe 8.8 mg/l,
Hydrazine 0.055 M/l,
Gross γ 127 mCi/l

(1) not separated, (2) separated ^{95}Zr - ^{95}Nb ,
(3) separated ^{106}Ru

Fig. 6 γ -spectra of Purex process solution (2 AF)

よる抽出分離の前後の ^{95}Zr と ^{95}Nb の挙動は同じであることが Ge(Li)検出器を用いた結果から認められている。

最後に、標準試料の測定をしていただいた線量計測課押野昌夫氏ならびに Ge(Li)検出器の利用に便宜をはかって下さった原子炉計測研究室五藤 博氏に深謝します。

— 参考文献 —

(1) U.K.AEA: PG report 211(W), (1961).

- (2) *ibid.*, 677 (W), (1965).
(3) LEE, W.: *Anal. Chem.*, **31**, 800 (1959).
(4) OLSON, D.G.: *IDO-14495*, (1959).
(5) MOTOJIMA, K., HASHITANI, H., BANDO, S., *et al.*: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **3**(8), 326 (1966).
(6) HASHITANI, H., KATSUYAMA, K., MOTOJIMA, K.: *Talanta*, **16**, 1553 (1969).
(7) 江村 悟, 他: *JAERI-memo* 3683, (1969).
(8) 江村 悟, 中原嘉則, 大貫 守, 他: 本誌, **9**[12], 705 (1967).
(9) 江村 悟, 他: *JAERI-memo* 3653, (1969).
(10) 江村 悟, 他: *JAERI-memo* 3610, (1969).
(11) 江村 悟, 岡崎修二: *分析化学*, **18**, 1264 (1969).

東北大理学部 原子核理学研究施設

助教授・助手各 1 名公募

業務内容 東北大電子リニアック等を使って中性子回折を含む広い意味の中性子物理に関する実験研究または TOF 法の技術開発などを行う。それとともに核理研の実験装置の製作・保守・改善等の業務を分担する。

公募締切 6月30日

提出書類 (1)推薦の場合: 推薦書(健康に関する所見を含む), 略歴, 研究歴, 発表論文のリストおよび主要論文の別刷。(2)応募の場合: 略歴, 研究歴, 発表論文のリストおよび主要論文の別刷。本人に関する意見書, 健康診断書。

申込・照会先: 〒982 仙台市富沢金山 1

東北大理学部 原子核理学研究施設 木村一治