

高放射性溶液中の微量プルトニウム 保障措置迅速分析法の開発

—レーザ誘起光音響分光法の開発—

駿河谷直樹 佐藤 宗一 實方 秀
黒沢 明 日野田正博

東海事業所再処理工場

資料番号：99-9

Rapid Determination of Small Amount of Plutonium in
Highly Radioactive Solution for Safeguards Assay by
Laser Induced Photoacoustic Spectrometry

Naoki Surugaya Solchi Sato Shu Jitukata
Akira Kurosawa Masahiro Hinoda
(Tokai Reprocessing Plant, Tokai Works)

核燃料再処理プロセスより発生する種々の溶液中のPu量を迅速に把握することは、再処理施設の運転管理のみならず核物質管理・保障措置の観点から重要である。東海再処理工場では、特に高放射性溶液中の微量Puを迅速に分析することが上記の観点より求められていることから、レーザ誘起光音響分光システムの開発を実施している。

レーザ誘起光音響法は、レーザ光の試料による吸収によって得られる音響効果を測定するものであり、Pu濃度の高感度かつ迅速分析の可能性を持った手法である。

本報では、Pu標準溶液を用いた基礎試験および実際の高放射性溶液試料中Puの測定結果について報告する。

1. はじめに

東海再処理工場では、プロセス内より発生する高放射性溶液中の微量Puの計量/保障措置分析を目的に、高感度かつ迅速な分析法を開発している。

現在、再処理工程中のPu分析は、試料形態、迅速性および要求される精度等、それぞれの条件に応じた方法により行われている。既存の分析方法を高放射性溶液中の微量Pu分析に適用する場合、同位体希釈質量分析法(IDMS)や同位体希釈 α スペクトル法¹⁾等の計量管理上優れた方法が考えられる。しかし、これには複雑な前処理を必要とし分析に長時間を要することから、必ずしも保障措置上有効な方法とはいえない。このため、迅速性を有する保障措置分析の開発がIAEA(国際原子力機関)より求められてきた。

近年、高輝度なレーザ機器が開発されるにともない、高感度な分析法としてレーザ誘起光音響法(LIPAS)^{2)~4)}が注目されるようになってきた。本法は、ある物質が特定の波長を吸収した後に発生

する音響効果を測定するものであり、高エネルギーのレーザ光を用いることにより、高感度な測定が期待できる。

そこで、著者らは保障措置のための分析法として本法を選択し、1994年よりIAEAへの支援計画(JASPAS)の一環として開発を進めてきた。

測定は、高放射性溶液中に存在する他元素の干渉を受けないPuの6価を対象とした。通常、試料中Puの価数は4価であるため、本法では酸化剤を添加して価数を6価に統一した後、測定を実施する方法を採用した。

本報では、基礎試験および実際の高放射性溶液を用いた測定結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 LIPAS装置の構成

本試験で使用したLIPASシステムの装置構成を図1に示す。装置は大きく分けて、光源、測定部、信号処理系より構成されている。

YAGレーザから発振した第2高調波(532nm)

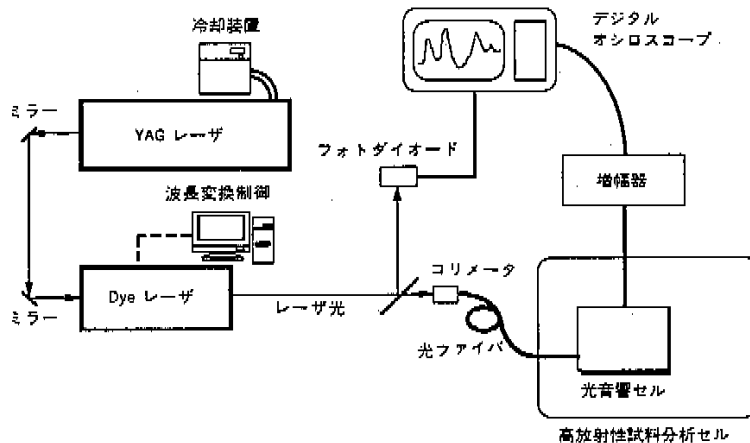


図1 LIPAS システムの装置構成

は、波長変換を行うため Dye レーザへと導かれる。Dye (色素) レーザの色素としては styryl 9 (中心波長: 829nm) を用い Pu (6 価) の吸光ピーク (830nm) をカバーする 790~845nm のレーザー光に変換した。高放射線試料分析セル内へレーザー光を導入するため、光ファイバを用いた。また、フォトダイオードを用い、試料に照射する前のレーザー光をモニタした。このモニタ信号は、デジタルオシロスコープのトリガ信号およびレーザー強度の変動補正用の参照信号として用いた。測定セル内で発生した音響信号は、圧電素子によって検出し、信号処理部にて音響強度を測定し、Pu 濃度を求めた。

2.1.1 光源 (YAG-Dye レーザ)

音響信号強度は、照射される光の強度に比例する。したがって、レーザー強度が大きいほど光音響信号は大きくなり、測定の高感度化へつながる。しかし、本システムの測定部は分析セル内に設置するため、光ファイバによってレーザー光を伝送する必要がある。一方、高出力のレーザー光は光ファイバの端面を損傷させるため、レーザー光の導入に際しては、3~4 mJ/pulse (250~350 mJ/cm²·pulse) を限度にその出力を調整した。

2.1.2 測定部

音響測定セルは、耐放射線性および耐酸性を考慮してステンレス鋼で製作し、遠隔操作性の観点からフローセルタイプとした。検出器である圧電素子は、直接溶液に接触させることができないため、ステンレス製のキャップを保護カバーとして用いた。

2.1.3 信号処理部

圧電素子で検出される微弱な音響信号は、アンプによって増幅した後、デジタルオシロスコープにて繰り返し信号を積算する。圧電素子から得られる音響信号は、発振波長によりレーザーパルスのエネルギーが異なることから、フォトダイオードによるレーザー光強度の測定により補正を行った。

2.2 試料調製

Pu は通常、酸性溶液中では 4 価で安定であり、波長 475nm 付近にその吸光ピークを有する。しかし、この波長帯は他の核分裂生成物等の吸光ピークと重なり、Pu の精製なしでの測定は不可能である。一方、Pu の 6 価については、吸光ピークが 830nm であり、この付近には妨害元素が存在しない。さらに、Pu (6 価) の場合モル吸光係数が他の Pu の原子価の吸収ピークに比べてもっとも大きく、低濃度分析に最適である。そこで、酸化剤として Ce の 4 価を用いて Pu をすべて 6 価に酸化させ、測定試料の調製を行った。

2.3 音響信号の算出

光音響法では試料のみの音響信号を取得する場合、音響スペクトルよりバックグラウンド成分を差し引く必要がある。そこで、スペクトルよりバックグラウンド成分であるベースラインを差し引くことにより、ピーク位置における正味の音響信号を算出した。

Pu (6 価) ではピーク前後の 2 点 (825nm、835 nm) の音響信号の平均をとり、その値を 830nm のピークにおけるバックグラウンドと見なした。

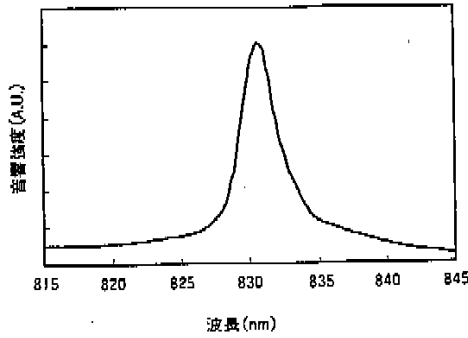


図2 光音響法による Pu(VI) のスペクトル
Pu 濃度: 100mg/L (硝酸 3M 系)
レーザー強度: 3mJ/pulse
セル長: 10mm

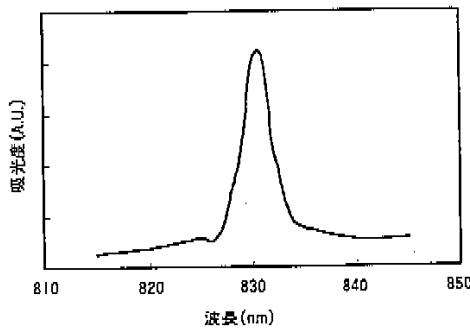


図3 吸光光度法による Pu(VI) のスペクトル
Pu 濃度: 100mg/L (硝酸 3M 系)
セル長: 10mm

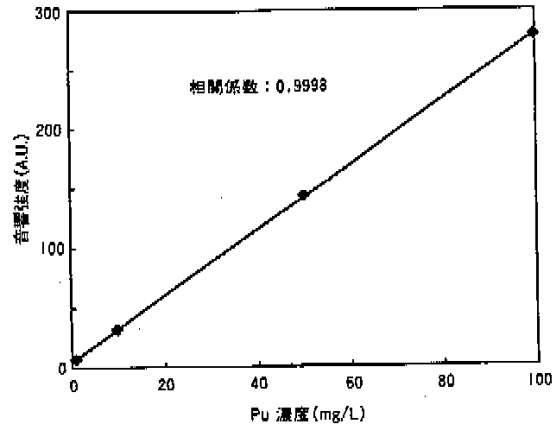


図4 LIPAS 測定による Pu(VI) の検量線

な一次の相関が得られた。バックグラウンド測定
の標準偏差から Pu の検出限界を評価すると、0.5
mg/L であることがわかった。

これは従来からの分析法である吸光光度法と比
較して、約 2 桁高感度であることが確認できた。

3.3 分析精度

本分析法の測定精度を同一試料の繰り返し測定
によって求めた。その結果、Pu 濃度 100mg/L に対
し 10 回測定における標準偏差は約 2 mg/L であ
ることがわかった。

3. 試験結果および考察

3.1 Pu の測定スペクトル

Pu 濃度が 100mg/L (3M-HNO₃) の溶液に Ce
(4 価) を 0.1M 添加し、Pu (6 価) に酸化した試料
について波長 815-845nm におけるスペクトルの
測定を行った。また、同試料を吸光光度法にて測
定を行い、比較検討を行った。さらに、ブランク
試料として、3M 硝酸溶液を測定し、バックグラ
ウンド補正を行った。光音響法による音響スペク
トルを図 2、吸光光度法による吸収スペクトルを
図 3 に示す。

その結果、両スペクトルは、ほぼ同等の形状を
していることが確認された。これは、両測定が共に
光の吸収に基づくものであることを示唆している。

3.2 検量線

Pu 標準溶液試料 0-100mg/L の範囲で LIPAS
測定を行い検量線 (図 4) を作成した結果、良好

表 1 模擬高放射性溶液における添加元素

添加元素	濃度 (mg/L)	化学形態
Fe	7.5×10^3	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Cr	1.8×10^3	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Ni	1.5×10^3	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Sr	6.4×10^2	Sr(NO ₃) ₂
Zr	8.7×10^2	Zr(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
Mo	9.0×10^2	MoCl ₅
Ru	1.6×10^3	RuCl ₃
Pd	6.1×10^2	Pd(NO ₃) ₂
La	1.3×10^3	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Ce	1.9×10^3	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Pr	1.1×10^3	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Nd	3.5×10^3	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Sm	8.8×10^2	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Na	1.1×10^4	NaNO ₃
Y	3.4×10^3	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Ba	2.7×10^3	Ba(NO ₃) ₂

表2 Pu標準溶液および模擬試料のLIPAS測定結果

Pu濃度 (mg/L)	音響信号強度 (A.U.)	
	Pu標準試料	模擬試料
5	33.0	33.0
50	158.0	155.2
100	287.5	287.5
200	514.5	514.5

3.4 核分裂生成物共存による影響

実際の高放射性溶液中には、再処理工程で生成される核分裂生成物 (FP) と呼ばれる元素が含まれている。これらの元素の測定への影響について模擬試料を用いて試験した。例として高放射性廃液 (HAW) を想定し、表1に示すような組成の模擬試料 (3M-HNO₃系) にPuを5-200mg/Lの濃度範囲で添加し、測定試料を調製した。本試料8mLにCe(4価)0.1Mを2mL添加した後、測定を行った。

測定結果 (表2) に示すとおり、核分裂生成物および不純物元素によるPuの音響信号への影響はなく測定できることがわかった。

3.5 酸濃度による影響

LIPAS測定において、酸濃度の変化による音響信号への影響を検討した。試料としてPu濃度が100mg/L一定で酸濃度が1, 3, 6Mの溶液を調製し測定を行い、各スペクトルを取得した。(図5)

その結果、試料の酸濃度の変化に伴い音響信号強度およびピークの位置が変化し、明らかに酸濃度による影響が存在することがわかった。しかし、

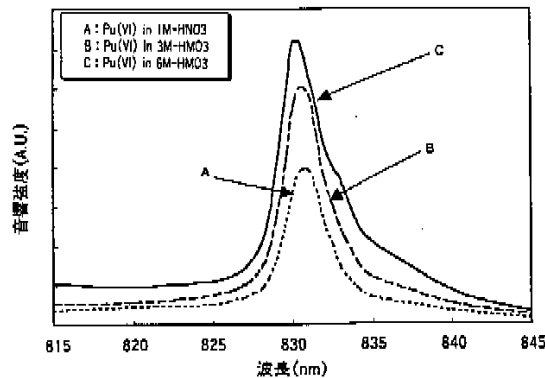


図5 酸濃度を変化させた場合のPu(VI)の音響スペクトル

Pu濃度: 100mg/L
酸濃度: 1M, 3M, 6M-硝酸
レーザー強度: 3mJ/pulse
セル長: 10mm

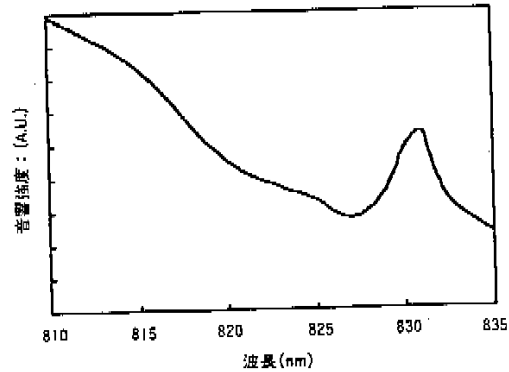


図6 実高放射性試料中Pu(VI)の音響スペクトル

Pu濃度: 20mg/L (硝酸3M系)
レーザー強度: 3mJ/pulse
セル長: 10mm

実際の試料の酸濃度はほぼ一定であり、実工程における酸濃度の変動 (例えばHAWでは 2.7 ± 0.15 M) から考えれば影響度は小さい (約3%) ため、問題ないものと考えられる。

3.6 実高放射性溶液中Puの測定

これまでの結果をもとに測定条件を設定し、高放射性溶液中にPuを20mg/Lとなるように添加し測定を行った。実試料には微粒子が懸濁していることから試料をろ過し、酸化剤としてCe(IV)を添加して測定を実施したところ、図6に示す測定スペクトルを得ることができた。スペクトル上にはPu(VI)のピークが認められ、濃度分析値も従来法であるIDMSと良好に一致した。

4. おわりに

本法によるPuの測定に関して以下の結果が得られた。

- (1) Puの分析は原子価数を6価に統一することにより、検出限界値0.5mg/L以上の測定が可能であった。
- (2) Pu(VI)の吸収波長である830nm近傍には、他元素の吸収波長はなく妨害を受けずに測定が行うことが可能であった。
- (3) 音響信号強度およびピーク位置は酸濃度に依存するが、実試料の測定に対してはほとんど影響がないことを確認した。
- (4) 本法による分析所要時間は一試料に対して約10分であり、迅速性を十分に満足した結果が得られた。今後は、検出限界値の向上を目指した検討を行う

い、さらに計量/保障措置分析への適用を考慮した分析操作の簡素化や試薬添加等操作におけるオートセンティケーションの手法の確立についても検討を実施していく予定である。

参考文献

- 1) N. Surugaya, S. Sato, et al.: "Study on determination of small amount of plutonium in highly radioactive solution," *IAEA symposium on international safeguards, IAEA-SM-333/49* (1994).
- 2) P. M. Pollard, M. Liezers, et al.: "Some actinide separation using laser induced photoacoustic spectroscopy," *Radio Chimica Acta. 44/45*, 95-101 (1988).
- 3) F. T. Ewart, M. Liezers et al.: "The development of a laser-induced photoacoustic facility for actinide speciation," *DOE Report, No. DOE/RW/87*, 116
- 4) Richard E. Russo, "Piotr B. Robouch, et al.": *Mat. Res. Soc. Stmp. Proc. 212* (1991).