

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ウラン-プルトニウム混合酸化物燃料分析法の体系化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	檜山敏明
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3521号, 授与年月日:2001年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:藤井 靖彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3521号, Conferred date:2001/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

目 次

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究に関連した従来の研究	5
1.2.1 金属元素の分析法	5
1.2.2 非金属元素の分析法	9
1.3 MOX燃料の化学分析法における課題	15
1.3.1 金属元素の化学分析法における課題	15
1.3.2 非金属元素の化学分析法における課題	17
1.4 本研究の目的及び研究論文概要	22
参考文献	28

第2章 定電位電量分析法による鉄共存下でのプルトニウムの定量分析

2.1. 緒論	32
2.2. 電気化学における理論的背景	33
2.3. 実験	36
2.3.1 試薬	36
2.3.2 装置	37
2.3.3 電流密度-電位曲線の測定	38
2.3.4 電量分析の方法	38
2.4 結果及び考察	39

2.4.1 プルトニウム及び鉄の電流密度 - 電位曲線の測定	39
2.4.2 Feの影響の除去の検討	40
2.4.3 1, 10-フェナントロリン添加量の効果	40
2.4.4 ウランの影響	41
2.4.5 他の共存元素の影響	42
2.4.6 精度の確認	42
2.4.7 他分野への応用	43
2.5 結論	43
参考文献	51

第3章 2次微分スペクトル法によるMOX燃料中のアメリシウムの定量分析

3.1. 緒論	52
3.2. 理論的背景	53
3.2.1 微分スペクトル法の原理	53
3.2.2 Pu, U及びAm(III)の吸収スペクトルからの本法の成立性	55
3.3 実験	57
3.3.1 装置	57
3.3.2 試薬類	57
3.3.3 試験方法	58
3.4 結果及び考察	58
3.4.1 Am(III)試験溶液の吸収スペクトル及び2次微分スペクトル	58
3.4.2 検量線の作成及び分析精度の確認	59

39	3.4.3 Am (III)の吸光度に与える硝酸濃度の影響	60
40	3.4.4 Pu(IV)及びU(VI)共存の影響	60
40	3.4.5 Pu (VI)、U (VI) 混合溶液中のAm (III)の定量	61
41	3.4.6 MOX燃料を用いた α スペクトル法との比較分析	62
42	3.4.7 他分野への応用	62
42	3.5 結論	63
43	参考文献	80

第4章 融解 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料中の 窒素の定量分析

4.1	緒言	82
4.2	理論的背景	84
4.3	実験	86
4.3.1	分析装置	86
4.3.2	試薬類	86
4.3.3	Pre-cut systemによる一酸化炭素の除去法	87
4.3.4	分析方法	88
4.4	結果及び考察	88
4.4.1	検量線の作成	88
4.4.2	標準鉄鋼試料中の窒素の分析	89
4.4.3	金属助燃剤とMOX試料との重量比の効果	89
4.4.4	窒素分析に与える試料重量の影響	90

4.4.5	Kjeldahl法と本法との比較分析	90	5.5 結論
4.4.6	他分野への応用	92	参考文献
4.5	結論	92	
	参考文献	102	第6章
第5章 融解 - 赤外吸収法によるMOX燃料のO/M分析			6.1 緒論
5.1	緒論	104	6.2 実験
5.2	理論的背景	105	6.2.1
5.3	実験	108	6.2.2
5.3.1	装置	108	6.2.3
5.3.2	試薬	109	6.2.4
5.3.3	測定方法及び計算法	109	6.2.5
5.4	結果及び考察	110	6.2.6
5.4.1	標準試料に含有する水分の影響	110	6.2.7
5.4.2	昇温による酸素抽出曲線	111	6.3 結論
5.4.3	抽出温度の影響	112	6.3.1
5.4.4	試料重量の影響	113	6.3.2
5.4.5	検量線の作成	113	6.3.3
5.4.6	酸化重量法との差の検定	114	6.3.4
5.4.7	酸化重量法と本法による分析精度の比較	114	6.3.5
5.4.8	高速炉燃料への適用	115	6.3.6
5.4.9	他分野への応用	115	6.3.7

90	5.5 結論	116
92	参考文献	127
92		
102	第6章 真空加熱抽出 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料 ペレット中のガス成分の定量分析	
	6.1 緒論	129
104	6.2 実験	131
105	6.2.1 分析対象ガス成分の選定	131
108	6.2.2 ガス成分分析装置	131
108	6.2.3 ガスサンプリング装置の操作方法	132
109	6.2.4 ガスクロマトグラフによるガス成分分析の原理	133
109	6.2.5 試薬類	134
110	6.2.6 分析試料	134
110	6.2.7 測定方法	135
111	6.3 結果及び考察	136
112	6.3.1 キャリアーガス流量の設定	136
113	6.3.2 カラム温度の影響	136
113	6.3.3 検量線の作成	137
114	6.3.4 分析精度	137
114	6.3.5 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析	138
115	6.3.6 真空加熱 - 定容測圧法と本法との比較分析	138
115	6.3.7 MOX燃料ペレットからのガス放出の温度依存性	139

6.3.8	ガス成分の生成機構に関する考察	139
6.3.9	焼結雰囲気の違いによるガスの生成量に関する考察	145
6.3.10	他分野への応用	146
6.4	結論	147
	参考文献	164
第7章	総括結論	166
	謝辞	170

第1章 序論

1.1 本研究の背景

日本におけるウラン-プルトニウム混合酸化物（MOX; Uranium-Plutonium Mixed Oxide）燃料の研究開発は、1960年代初頭から開始され、国内外の照射試験を経て、現在、新型転換炉原型炉「ふげん」、高速増殖炉実験炉「常陽」、高速増殖炉実証炉「もんじゅ」に装荷され、一体の破損もなく燃料としての役目を果たしている。

現在、国内におけるMOX燃料の製造施設では、「ふげん」、「常陽」及び「もんじゅ」の燃料集合体を製造しており、その製造能力は、高速炉用燃料が約5t/年、新型転換炉用燃料が約10t/年である。その他、国内外での照射試験用燃料製造及び研究開発のための施設を有している。

一方、プルトニウムの有効利用及び核不拡散と言う観点から、高速炉のみならず、MOX燃料の軽水炉への利用、いわゆるプルサーマル計画がなされている(1)。具体的には、1990年代後半から加圧水型軽水炉（PWR）と沸騰水型軽水炉（BWR）それぞれ少数基において利用を開始し、2000年初頭に10基程度、2010年までには10数基程度の規模にまでの利用が計画されている。さらに、軽水炉によるMOX燃料利用計画と六ヶ所再処理工場の操業を踏まえ、2000年過ぎには年間100 t 弱の規模の国内MOX燃料加工の事業が計画されている。

MOX燃料の基本的な製造法は、プルトニウム酸化物原料とウラン酸化物原料を秤量混合し、バイダー及び潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を添加し、造粒、成形した後、バイダーを除去するため約850℃にて予備焼結を行い、次に約1700℃で本焼結を行う。さらに、脱ガス、研削を経て最終製品の検査が行われる。なお外観検査等で不合格となったものは、酸化破碎又は機械的破碎法により回収され、製品の原料と

して再使用される。MOX燃料の製造工程の概略を図1.1に示す。

MOX燃料製造施設における化学分析の役割は、原料の分析、工程分析、製品の分析及び保障措置分析に大別され、施設の規模、目的によって様々である。例えば、「ふげん」、「常陽」及び「もんじゅ」の燃料集合体を製造する施設では、製品ペレットの化学分析が主目的であり、それ程の迅速性は求められないが、プルトニウム、O/M等、製品の品質を左右する重要な化学分析については、高精度の分析が要求される。また、研究開発施設では、燃料の特性が、焼結条件によってどのように変化するか、といった製造工程の最適化のための化学分析が主目的であり、高い精度は求められないが、迅速性が要求される。さらに、商業規模の軽水炉用のMOX燃料施設では、製造ロットの増加等に伴い、迅速で高い精度を有する化学分析法が求められることとなろう。これらのMOX燃料施設では、他の原子力施設と同様に、廃棄物削減も大きなテーマである。

日本におけるMOX燃料の分析技術は、ウラン酸化物燃料の分析技術の経験を基礎として改良が加えられ、今日の分析法へと発展してきた。このウラン酸化物燃料の分析技術は、1963年4月に日本原子力研究所に「核燃料・炉材料等分析委員会」が設立され、大学、日本原子力研究所、原子燃料公社及び民間企業の有識者が参加し、1970年に「JAERI-4053 二酸化ウランの分析」として取りまとめられた⁽²⁾。しかし、MOX燃料の研究開発を行っているところは、当時原子燃料公社のみであったことから、原子燃料公社では、ウラン酸化物燃料の分析法を応用するとともに、MOX燃料へ応用ができない分析法については、文献等で公開された海外の分析法が導入され、今日の日本におけるMOX燃料の分析技術へと発展してきた。

海外におけるMOX燃料の分析法としては、ASTM (ASTM ; American Society for Testing and Materials) のC698が唯一規格化されたものであり、年報として毎年発行されている⁽³⁾。しかし、ASTMでは、1972年に初版が発刊され、1992年に一部見直

しが行われたものの、その内容はほとんど変更されていない。

国際標準化機構（ISO；International Organization for Standardization）におけるMOX燃料の化学分析法に関する規格化に向けた動きとしては、ISO規格を作成する、専門委員会（原子力分野）、分科会（核燃料工学）及び作業グループ（MOX）が設けられており、実質的にはMOXの作業グループによって作業が進められている。このMOXの作業グループには、IAEA、EU共同の原子力関連研究機関（ITU他）、アメリカ（NBL他）、フランス（COGEMA、CEA他）、イギリス（BNFL他）、日本（JNC、JNFL他）等各国の分析の専門家が参加し、検討が進められているところである。したがって、MOXについてISOで規格化された分析法はないというのが実情である。

このように、世界におけるMOX燃料の分析法は、プルトニウムの分析法等一部の分析法を除き、1970年代初頭に確立された方法がそのまま採用されており、新たな分析法の開発及び規格化が望まれている。また、MOX燃料の製造施設が、研究開発規模から、商業規模へと移りつつある中で、MOX燃料に対する化学分析の役割も、大きく変わりつつあり、施設の規模及び目的に応じた分析法の開発とその体系化は、重要な研究として位置付けられる。

MOX燃料の分析は、大きく金属元素と非金属元素とに大別できる。金属元素では、プルトニウム及びウランが主要な構成元素であり、88%近くを占めていることから、0.3%以内の高精度な分析法が要求される。アメリシウム及び金属不純物の含有率は、合計でも0.2%以下であり、分析精度の要求は5%程度である。

非金属元素では、酸素がMOXの約12%近くを占める主要な構成元素であることから、0.3%以内の高精度な分析法が要求される。その他の不純物元素の含有量は、合計でも0.02%以下であり、分析精度の要求は5%程度である。

MOX燃料の従来分析法とその課題について、表1.1及び表1.2に示す。

本研究は、MOX燃料の迅速・高精度分析という観点から、一般に広く採用されて

いる国内外の化学分析法を概観したとき、技術的な課題を有する分析法を摘出し、高精度な分析データを迅速に取得できるよう、また、廃棄物発生量の低減化という点も考慮し、新たな分析法を開発することによって、体系的なMOX燃料分析法の確立を目的とするものである。

以下1.2では、本研究に関連し、これまでに国内外で研究されたMOX燃料の化学分析法の概要について、金属元素と非金属元素に分けて論ずる。また、1.3では、MOX燃料の化学分析法において、迅速化、高精度化及び発生廃棄物量の低減化という観点から見た場合、研究開発が必要と考えられる化学分析法を抽出し、その技術的課題について論ずる。

1.2 本研究に関連した従来の研究

1.2.1 金属元素の分析法

(1) プルトニウムの分析法

プルトニウム分析の初期には、電位差滴定が採用され、最も簡単な前処理法としてプルトニウムとウランを分離するイオン交換-滴定法を採用したが、イオン交換による分離は硝酸系の場合、分離係数が小さいため、分離が不完全になるので十分注意をしなければならなかった。この場合、分離が不十分でウランの混入又は NO_3^- 分解のための白煙処理が不完全で NO_3^- が残留した場合、正の誤差要因となった。

その後イオン交換によりプルトニウムとウランを分離することなく、 Ag(II) により Pu(IV) を Pu(VI) に酸化後、 Fe(II) を過剰量加えこれを Ce(IV) により逆滴定するという、今日使用されている滴定法の基本的姿ができあがった(4, 5)。しかし、初期には分析者自らが AgO を調製し使用していたが、不安定な為に短時間で分解するので、使用上大変不便であった。このため、酸化効力の同じである酸化法として、 Ag(I) を触媒とし、過硫酸アンモニウムで酸化する方法が中野ら(6)によって確立された。また、滴定時に妨害する亜硝酸は、スルファミン酸を添加することで除去することができ、これまで行なっていた白煙処理が不要となった。この方法は、初期の方法と比較すると分析時間は1/5程度であり、比較的熟練度の低い者でも精度の良い分析が可能となった。

しかし、精度の点において定電位電量分析法は、電位差滴定法をしのぐ方法とされ、主流は、定電位電量分析法へ移行して行った(7, 8)。

定電位電量分析法は、プルトニウム溶液中の原子価数を電気化学的に変化させ、その間に要した電気量からプルトニウム量を求める方法であり、その利点としては次のことが挙げられる。

- ・電解電位を適切に設定することによりウラン共存下においてもプルトニウムを選択的に定量が可能である。
- ・電位差滴定法のように、分析済試料にセリウム、クロム等の混入がなく、プルトニウムの回収が容易である。
- ・同一溶液で測定を何度でも繰り返すことができるため、万一分析値に疑問が生じても再測定が可能である。
- ・繰り返し精度が非常に優れている。

このような長所を背景として、定電位電量分析法は、MOX燃料の分析法として、1983年末より動燃東海の再処理施設において、プルトニウムの製品貯槽の定常の計量分析に公式に採用され、プルトニウム燃料施設においても1989年に採用された。

しかし、この方法は、 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ と $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ の式量電位が接近しているために共存する鉄の妨害を受けてしまう。特にプルトニウム含有率が低くなると、相対的に鉄の妨害が顕著となるため、プルトニウム含有率が低いプルサーマル燃料、ATR燃料等では、鉄の影響の問題を解決しないと採用できない方法である。

現在は、再処理施設及びプルトニウム燃料施設では、共存する鉄の影響を避けるため、品質管理分析及び保障措置分析法として、同位体希釈 - 質量分析法 (IDMS; Isotope Dilution Mass Spectrometry)を採用している (9-11)。IDMS法は、測定試料にプルトニウム同位体既知のプルトニウム標準試料を添加し、同位体の変化から測定試料中のプルトニウム濃度を求める方法であり、0.3%以上の測定精度を有している。

(2) ウランの分析法

昭和38年4月に原研が中心となり大学、民間企業、動燃（当時は原子燃料公社）により核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会が設立され、主として二酸化ウランの分析法の検討並びに標準試料の開発に力を注ぎ、「二酸化ウランの分析」としてまとめた⁽²⁾。この中には二酸化ウラン含有量の分析法として酸化重量法、亜鉛アマルガム還元 - 重クロム酸カリウム滴定法等が収録されており、酸化重量法は、現在も二酸化ウラン中のウラン分析として使われている方法である。

MOX燃料中のウラン分析は、G. G. Raoら^(12,13) 及び W. Daviesら⁽¹⁴⁾ の研究を基礎とし、さらに、加藤ら⁽¹⁵⁾ によって改良が加えられ、現在の分析法として確立した。この方法は、試料を硝酸及びフッ化水素酸で加熱溶解し、硫酸第一鉄・スルファミン酸混合溶液、リン酸を加え、Fe(II)によりU(VI)をU(IV)に還元した後、モリブデン酸アンモニウム・硝酸・スルファミン酸混合溶液を加え、Mo(VI)によりFe(II)をFe(III)に酸化する。次に、硫酸バナジルを触媒として加え、U(IV)を重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、ウランを定量するという方法である。

現在最も広く利用されている方法は、酸素対金属原子数比（O/M；Oxygen-to-Metal atomicratio）の分析法である熱重量分析法及びプルトニウム含有率から計算によって算出する方法である。つまり、 $(\text{Pu}, \text{U}) \text{O}_{2\pm x}$ なるMOX燃料に対し、後述するO/M分析法によってO/Mが求まるので、このO/M及びプルトニウム含有率から計算によってウラン含有率を計算する方法である。

(3) 金属不純物分析法

核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では、金属不純物の多成分同時分析法としてフッ化ナトリウム、酸化ガリウム等を用いる担体蒸留法による発光分光分析法について論議された(16)。この中で、二酸化ウランペレットを分析する場合に考えられる問題として次のことを挙げている。

- ・八三酸化ウランに変換する過程での不純物元素の揮散による損失、あるいは汚染の問題。
- ・標準試料と試料との物理的性質の相違に基づく不純物元素の蒸発挙動の差によるスペクトル線強度の変化。これは直接分析値の変化として現われる。

しかし、「濃縮ウラン燃料では、天然ウラン燃料の場合に比べて不純物元素の許容限界がゆるいため、普通の製法で十分な純度を得ることが容易である。その意味で担体蒸留法による多成分同時分析法は、製品管理方法として充分実用性を有しているものと考えられる」と報告している。

動燃のMOX燃料製造施設では、中野ら(17)及び青木ら(18)によって、二酸化ウランの分析法に改良が加えられ、二酸化プルトニウムの分析は、イオン交換 - 直流アーク法からイオン交換 - 八三酸化ウラン希釈 - 担体蒸留法へと改良がなされ、MOX燃料についても、この担体蒸留法が取り入れられ現在に至っている。なお、初期には写真乾板にスペクトル写真を撮影し、写真乾板校正、分析線の選択、さらには黒化度から定量するといった極めて職人芸的な技術を要していた。その後、写真乾板の代わりに光電子増倍管を用いること及びコンピュータの導入によるデータ解析により、迅速な多元素同時分析が可能となった。

1.2.2 非金属元素の分析法

(1) 窒素分析法

核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では、チモール光度法と蒸留 - ネスラー光度法 (Kjeldahl法) について検討が行なわれた (19)。

金属ウラン中の窒素の分析方法には、金属ウラン分析合同委員会で審議された Kjeldahl法とピラゾロン光度法があり、二酸化ウランの分析にもこれらが用いられていた。1964年JPDR燃料用二酸化ウランペレットの分析にあたり、窒素の存在形態が問題になり、「吸着窒素は除く」という取り決めで分析が行なわれた (19)。この結果、粉末試料ではほぼ良い一致を見たが、ペレット試料では良い結果が得られなかった。この原因は試料の溶解法にあるのではないかと考えられ、以後原研、動燃を中心に試料溶解法の審議に焦点が絞られた。この検討の結果、塩酸 - ホウフッ酸法を採用することになった。しかし、この方法では、窒化ウランが溶けないことが他社から報告されたため、改めて酸化ウラン中の窒素の存在形態が論議された。その結果、可能な分析所で窒化ウラン (試料の調整が難しいためfused UO_2 を使用) の分析法を検討してみることとなった。その後、種々の共通試料を用いた共同分析が行なわれ、Kjeldahl法を取りまとめる方向で進められたが、溶解法、デバルダ合金添加、還流冷却器の必要性等で各所の検討結果は依然として一致をみず、取りまとめは断念された。そこで、適当量の窒素 ($20 \sim 30 \mu\text{g g}^{-1}$) を含むペレット試料を用いてもう一度共同分析を行なった上で、「酸化ウラン中の窒素分析」と題して、これまでに得た経験、知見を記録しておくことになった。このように核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では、二酸化ウランの窒素分析法は何が適切かについ

ての結論を避けている (19)。

動燃のMOX燃料製造施設における窒素分析法は、このKjeldahl法 (19, 20) を基本として、溶解法に改良が加えられ、MOX燃料の製造試験開始当初からKjeldahl法が採用されてきた。

(2) O/M分析法

プルトニウム富化度が10%以下の機械混合（粉末冶金）法によって製造されたMOX燃料のO/M分析法は、W. L. Lyonの研究を基に確立された(21)。この方法は、出発試料の $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2\pm x}$ 混合酸化物燃料が、酸化処理後 $\text{PuO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ となることを基本としており、試料を空气中で $850\pm 20^\circ\text{C}$ で強熱して $\text{PuO}_2\text{-U}_3\text{O}_8$ に酸化し、強熱前後の重量変化から計算によりO/Mを求める方法である。この方法は新型転換炉燃料のO/M分析法として採用されている。

プルトニウム富化度が10%以上のMOX燃料のO/M分析法は、N. H. Brettら及びC. E. McNeillyらにより報告された酸化還元重量法を応用した方法である (22-26)。この方法は、出発試料の $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2\pm x}$ 混合酸化物燃料を一旦酸化し、さらに、還元ガスの酸素ポテンシャルを制御することによって、還元後の試料が $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2.00}$ となることを基本としている。つまり、試料をシリカゲル入りデシケータの中で乾燥した後、 850°C で空気酸化する。次いで 850°C で $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2\pm x}$ が $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_{2.00}$ に還元されるように、還元ガスの酸素ポテンシャルを制御し、恒量になるまで加熱し、冷却後重量を測定し、計算によりO/M比を求める方法である。この方法は、高速炉燃料のO/M分析法として採用されている。

(3) 蒸発性不純物分析法

原子炉内で核燃料ペレットから放出されるガスは、プルトニウム又はウランの核分裂によってできる核分裂生成ガスと、燃料の製造に起因し、燃料の温度上昇に伴って放出される高温放出ガスに分類することができる。後者は「蒸発性不純物」として、核燃料の炉外試験の重要な項目の一つになっており、MOX燃料については議論されていないが、核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会（2）では、当初より1700℃で加熱したときに放出されるガスを蒸発性不純物と呼んでいる。

この委員会に参加した各所で使用している装置は、市販のガス分析装置を改良したもの、特定の形状をした試料の測定を目的として試作したもの、特殊な加熱方法を採用しているもの等があり多種多用であった。したがって、共同検討を通じて装置の細部を統一することができず、取りまとめは、測定条件を中心に行なわれている。

抽出温度、抽出時間等種々の測定条件が取りまとめられたが、これらの中には経験的なものもある。したがって、この測定法をさらに合理的なものにするためには高温における二酸化ウランの物性、ガス放出機構の解明、高温における不純物の挙動、放出ガス組成等多角的な検討が必要であるとしている。

蒸発性不純物の測定法は、多種多様ではあるが基本的には真空加熱 - 定容測圧法である。この方法は、真空中1700℃に加熱したモリブデンるつぼ内に試料を投入し、ガス抽出用水銀拡散ポンプで30分間ガス抽出を行なう。ガス捕集用水銀エゼクターポンプとテプラーポンプで、抽出ガスをマクラウドゲージ内に捕集し、その圧力を測定して全ガス量を求め、蒸発性不純物とするものである。

この方法は、ASTM（27）あるいは諸外国においても採用されており（28, 29）、また確実に放出ガスを捕集できる方法であり、化学分析法として、ウラン燃料及び

MOX燃料に広く利用されている。

(4) 炭素分析法

核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会⁽²⁾では、高周波加熱-電気伝導度法、高周波加熱-クーロメトリー等4種類の炭素分析法が提案されたが、ウラン燃料及びMOX燃料の分析法として、高周波加熱-クーロメトリーが採用された。この方法は、試料を酸素気流中1300℃で高周波誘導加熱によりタングステン等の助燃剤とともに燃焼させ、生成した二酸化炭素を過塩素酸バリウム溶液に吸収させる。二酸化炭素の吸収によって変化したpHを、もとのpHになるまでパルス電流によって定電流電解を行ない、その時のパルス電流から炭素を定量する方法である。

動燃において、昭和59年頃までMOX燃料の分析に適用されてきたこの方法は、管理区域において過塩素酸バリウム廃液が発生するため、その後は、迅速化、廃液発生量の低減を目的として、高周波加熱-非分散赤外吸収法が利用されるようになった。この方法は、試料を燃焼させ、含有する炭素を二酸化炭素として抽出するという原理は従来法と変わらないが、二酸化炭素の検出法を非分散赤外吸収法に変更したものである。

(5) 水分分析法

核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では⁽²⁾、カールフィッシャー法及びクーロメトリーの2種類の方法が提案された。この委員会では、特に水分の抽出条件について議論され、試料の加熱温度は105～700℃と各所によってまちまちであった。共同実験の結果、200～300℃の加熱温度でも700℃の場合の80～95%程度の

水分が放出されること、加熱時間は5～10分間で良いこと及び試料採取量はカールフィッシャー法の場合約3g、クーロメトリー法の場合約0.1g程度であるが、分析値に差のないことが明らかにされた。なお加熱温度は、あまり高いと吸着水素の酸化による水の生成なども考えられるため、200～500℃が適当とされた。

MOX燃料施設では、カールフィッシャー法は有機廃液が発生すること、使用する試料重量が多いためスクラップ試料が多く発生すること等の理由から、クーロメトリーが採用されている。

クーロメトリーは、試料を窒素気流中300～400℃で20～30分間加熱し、放出された水分を電解セル中の電極にコーティングしてある五酸化リンに吸収させる。吸収された水分を電気分解し、その時消費された電気量から水分を定量する方法であり、MOX燃料の品質管理分析法として利用されている。

ウラン燃料施設では、高濃度の水分が含有している原料粉末等の高濃度の水分測定を行うと、電解セルの劣化が著しいこと、フード等の簡単な包蔵設備で取扱いができること等の理由から、カールフィッシャー法が主流になっている。

(6) フッ素、塩素分析法

核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では、フッ素の分析法として、ばい焼 - 蒸留 - ジルコニウム・エリオクロムシアニンR光度法、高温分解 (Pyrolysis) - ランタン・アリザリンコンプレクソン法等、4種類の方法が、また、塩素の分析法として、Pyrolysis-塩化銀比濁法、ジエチルジチルカルバミン酸銅抽出光度法等、3種類の分析法について論議され、取りまとめられている (2)。

粉碎した試料を、900℃に加熱した電気炉内に挿入し、これに湿潤酸素を通入し、試料中に含有するフッ素及び塩素を、フッ化水素及び塩化水素として発生させ、希

薄水酸化ナトリウム溶液に捕集するといった共通の前処理ができることから、MOX燃料製造施設では、Pyrolysis - ランタン・アリザリンコンプレクソン法によりフッ素を、Pyrolysis - 塩化銀比濁法により塩素の分析を実施してきた。

その後、塩素の分析は、Pyrolysis - チオシアン酸第二水銀法を採用していたが、これらの吸光光度法は、分析廃液が多量に発生し、また、発色剤その他多種類の試薬が高濃度に含有するため廃液処理が難しい等の問題を有していた。吸光光度法以外に、高濃度試薬を要しない方法としてイオン電極法があり、この方法について検討が行なわれた。しかし、フッ素イオン電極法及び塩素イオン電極法ともに標準偏差で5～20%と分析精度が悪く（30）、また、核燃料物質中にはこれらの元素は極微量しか含有されておらず、塩素イオン電極法は定量下限が5 mg dm⁻³であり、多量の試料を使用するため採用には至らなかった。

そこで、このような問題の解決と、分析件数の増加に伴う分析時間の短縮及び精度の向上を目的として、動燃のMOX燃料製造施設では、昭和60年度以降高速液体クロマトグラフィーを用いたフッ素、塩素の同時分析法が採用されている。

1.3 MOX燃料の化学分析法における課題

1.3.1 金属元素の化学分析法における課題

(1) プルトニウム分析法における課題

現在、再処理施設及びプルトニウム燃料施設では、品質管理、工程管理及び保障措置分析法として、IDMS法が採用されている（9-11）。しかし、IDMS法は、イオン交換操作等の前処理に時間を要するほか、試料を塗布しイオン化するためのフィラメントは一回切りの使い捨てであるため、ランニングコストが高価である等の問題を有している。

定電位電量分析法は、プルトニウム溶液中の原子価数を電気化学的に変化させ、その間に要した電気量からプルトニウム量を求める絶対法であり、標準試料を必要とせず、迅速でしかも精度が高く優れた方法である。しかし、定電位電量分析法によりプルトニウムを分析する場合、鉄が共存すると、 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ と $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ の式量電位が接近しているため、鉄も同時に測定してしまうことから、プルトニウムの分析結果に正の誤差を与える要因となる。特に、プルトニウム含有率が低くなると相対的に鉄の妨害が顕著となるため、プルトニウム含有率の低いプルサーマル燃料、ATR燃料等では、共存する鉄の影響を除く方法の検討が必要である。

核燃料施設におけるプルトニウムの分析は、保障措置の観点から極めて重要であり、迅速性よりもむしろ、精度が優先されるという側面から、IDMS法が広く採用されており、今後もIDMS法の位置付けは変わらないものと考えられる。しかし、軽水炉のMOX燃料加工施設等の比較的製造能力の大きな施設では、品質管理分析及び工程管理分析に関するプルトニウムの分析件数が膨大になるため、迅速、高精度の分

析法の開発が望まれる。

(2) アメリシウム分析法における課題

^{241}Am は、半減期433年の α 核種であり、 ^{241}Pu の β 崩壊（半減期14.4年）に伴い生成する。また、 ^{241}Am は、 α 崩壊に伴い γ 線を放出する（31）。したがって、MOX燃料製造施設における ^{241}Am の分析は、MOX燃料の品質管理及びグローブボックスにおける γ 線の遮蔽設計の観点から極めて重要である。また、IAEAの特別管理物質として、査察の対象となる動きがある。

一般に種々の溶液中の ^{241}Am の分析は、電量分析（32,33）、放射能分析（34-36）、吸光光度法（37-40）等により行われている。プルトニウム及びウランを含有する試料中の ^{241}Am 分析では、溶媒抽出やイオン交換樹脂等による分離操作を伴うため、前処理が大変煩雑である。しかも、これらの方法は前処理に時間がかかり、また前処理のために廃液が発生する等の問題を有している。さらに、分析精度は約5～7%であり、MOX燃料施設における化学分析法としては、適切な方法ではない。

以上のことから、迅速かつ高精度で分析ができ、分析に伴う廃液等の廃棄物発生が少ないMOX燃料製品、原料粉末及び工程廃液中の迅速なアメリシウム分析法が望まれている。

1.3.2 非金属元素の化学分析法における課題

(1) 窒素分析法における課題

一般に、MOX燃料中の窒素分析は、Kjeldahl法によって行われている(41, 42)。この方法は、溶解、蒸留、発色、吸光度測定といった煩雑な分析操作が要求されるばかりでなく、分析に約1週間を要し、また高濃度のプルトニウム、塩素、ナトリウムを含有する放射性廃液が多量に発生する。

ウラン中の微量窒素の分析法としては、Dumas法(43,44)、融解法(45)、酸素循環による酸化-ガスクロマトグラフィー等が提案されているが(46)、これらの方法はMOX燃料には適用されていない。

1.2.2 (1) でも述べたが、核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会(19)においてKjeldahl法は、吸着窒素を分析できないこと及び試料の溶解法に問題があること等が指摘されている。事実、Kjeldahl法は、試料を溶解した際に、含有する窒化物が完全にアンモニア体窒素になることを前提としているが(41-43)、J. Lathouseらは溶解の際に窒素のロスが生じることを指摘して(47)。また、高橋は、UNを用いたKjeldahl法と他の分析法とを比較し、約5%の低値を示すことを指摘している(43)。この原因としては、試料中に含有する窒化物の化学形態によっては、溶解の際に完全にアンモニア体窒素に変化しないためであろうと報告している。

このように、Kjeldahl法は広く用いられている分析法ではあるが、多くの改善を要する方法であることは一致した意見となっている。高橋やA. TolcらによるDumas法(43, 44)の提案はなされているが、操作性等の観点から、研究のための分析手段として利用されているのみであり、核燃料製造施設において広く採用されるには至っ

ていない。

以上のことから、迅速かつ高精度で分析ができ、分析に伴う廃液等の廃棄物発生が少ないMOX燃料製品及び原料粉末の窒素分析法が望まれている。

(2) O/M分析法における課題

1.2.2 (2)では、現在広くMOX燃料のO/M測定に用いられている、酸化重量法及び酸化還元重量法について論じた。これらの熱重量分析法は、試料の加熱前後の重量変化並びにプルトニウム及びウランの平均原子量から、計算によって求める方法であり、原理的には比較的単純な方法で高精度のデータが得られる。また、規模の小さいMOX燃料の製造試験施設では、データのフィードバック時間を考慮しなければ、高精度の分析が可能であり良い方法といえる。

一方、軽水炉のMOX燃料加工施設などの比較的製造能力の大きな施設では、工程への迅速なデータのフィードバックができることがコスト低減につながる。しかし、熱重量分析法のように、分析結果がでるまでに1～2日を要する方法は、工程分析法としてあまり適した方法ではない。例えば熱重量分析法を用いた場合、焼結したMOX燃料製品は、データがでるまでの2日間放置されることとなる。プルトニウム富化度の高い燃料の場合は、自己発熱により製品ペレットが温度上昇することから、空気酸化によるO/Mの上昇を考慮する必要があり、そのための対策として、不活性雰囲気中での保存、貯蔵設備の冷却等、O/Mの上昇を防ぐための設備を設置しなければならない。

MOX燃料のO/Mを測定する方法としては、MOX燃料中のプルトニウム及びウランの含有率を測定するか、あるいは酸素含有率を測定する方法が考えられ、物理的あるいは化学的測定法が主に研究されている(48-50)。K. Teskeら(51)は、超化学

量論 ($O/M > 2.00$) のMOX燃料を、Ar - H₂ - H₂O混合ガス気流中で還元する際にH₂が反応によって失われることを応用し、固体電解質セルを用いて連続的にH₂濃度の変化を測定することによってO/Mを測定した。イギリス特許では、Fe/FeO, ThO₂(Y₂O₃, CaO), ZrO₂(CaO)及び測定試料からなる固体電解質を作製し、起電力を求めることによりO/Mを測定する方法を考案し、相対精度 ± 0.008 を得ている (50)。

しかし、これらの方法は、固体電解質の作製等試料調整が煩雑であり、また測定に高度の技術が要求される。エックス線回折法による格子定数から、Vegardの法則が成立することを前提として、O/Mを計算する方法も報告されているが (52, 53)、30%までのプルトニウムの亜化学量論酸化物 ($O/M < 2.00$) では、Vegardの法則からずれを生じることが報告されている (54)。その他、二段フロークロメトリー法 (55)、微分パルスポーラログラフ法 (56) 等、化学的に金属元素濃度を測定し、ウラン燃料のO/Uを測定する方法も報告されているが、MOX燃料には適用されていない。

以上述べたように、MOX燃料のO/M分析法として、種々の物理的、化学的方法が報告されており、いずれの方法も分析精度としては良好な結果を得ているものの、迅速性、簡便性については追求されていない。

これらのことから、軽水炉のMOX燃料加工施設などの比較的製造能力の大きな施設、プルトニウム富化度の高い燃料を製造する (例えば高速炉燃料) 製造施設では、分析に使用する試料 (発生するスクラップ) が少なく、かつ迅速で高精度のO/M分析法の開発が望まれている。

(3) 蒸発性不純物分析法における課題

MOX燃料ペレット及び二酸化ウラン燃料ペレット中に含有する蒸発性不純物（ガス）の製品規格は、1700℃におけるガスの総容量（ $\mu\text{l g}^{-1}$ ）として規定されている。したがって、ガス成分組成は、製品規格としては求められていない。しかし、ガス成分の定量分析は、炉心燃料設計、ペレットの製造工程管理及び品質管理の観点から非常に重要である。例えば、照射中のペレットから放出されるガスは、燃料棒の内圧を上昇させるばかりでなく、ペレット及び被覆管ギャップの熱伝達率の低下（ペレット温度の上昇）を招く一因となる。このような炉内における燃料の挙動評価を行うためには、核分裂反応によって生成した核分裂生成ガス以外に、製造過程において燃料ペレット中に含有するガスの成分分析のデータが必要となる。また、燃料製造工程においてガス量の多い製品が発生した場合、どのような条件（温度、真空度）で脱ガスを行ったら良いか、どのようなガス成分の寄与が大きいのか等脱ガス条件の把握のためには、ガス成分の定量分析は重要である。

また、1.2.2 (3) でも述べたが、核燃料・炉材料等検討委員会ウラン分析専門部会では、「抽出温度、抽出時間等種々の測定条件が取りまとめられたが、これらの中には経験的なものもある。したがって、この測定法をさらに合理的なものにするためには、高温における二酸化ウランの物性、ガス放出機構の解明、高温における不純物の挙動、放出ガス組成等、多角的な検討が必要である」としている。

一般に、核燃料ペレット中のガスの総量は、真空加熱 - 定容測圧法により定容されている（27-29）。O.Vegaらは（28）、この方法によって捕集したガスの成分を分析するため、ガスの総容量を測定した後、ガスクロマトグラフィーによって測定する方法について報告している。つまり、真空加熱 - 定容測圧法は、ガス抽出系が真空であるため、一旦抽出したガスを液体窒素によりコールドトラップした後、常温

に戻しキャリアガスによって質量分析装置内へ導入する、といった煩雑な操作によって、未照射のPWR燃料中のガス成分分析を行い、 H_2 、 N_2 、 CO 及び CO_2 の定性及び定量分析を行った。また、F. Eeckhoutらは(29)、Molecular sieve 5Aカラムを用いたガスクロマトグラフィーにより、未照射のMOX燃料中の H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 及び CO の定量分析を行った。しかし、 CO_2 はMolecular sieve 5Aに吸着されるため、他のガス成分との同時分析はできなかった。

真空加熱 - 定容測圧法は、ASTM (27) あるいは諸外国においても採用されており(28, 29)、また確実に放出ガスを捕集できる方法である。しかし、ガスの成分分析を行う場合、ガス抽出部は真空系であるため、抽出したガスの分析装置への導入操作が煩雑であること及びグローブボックス内で分析操作を行うという特殊性から、ガスの成分分析法については、諸外国においてもほとんど試みられていないのが現状である。したがって、炉心燃料設計やペレットの製造工程等へのデータのフィードバックの観点から、迅速で高精度なガス成分分析が行なえる方法の開発が必要である。

1.2及び1.3では、MOX燃料に対する化学分析法の概要及び技術的課題について論じたが、これらの分析法は、MOX燃料の製造における化学分析の最適化を考えた場合、迅速化、高精度化、発生廃棄物量の低減化という観点から、新たな技術開発が必要と考えられる分析技術である。

MOX燃料の分析技術における従来分析法とその課題を表1.1及び表1.2にまとめた。表1.1及び表1.2中の現状と課題に記載した分析法は、前述のように迅速化、高精度化、発生廃棄物量の低減化という観点から見た場合、新たな技術開発が必要と考えられる分析技術であり、本研究の対象とした。

1.3で述べた以外の分析法については、MOX燃料の化学分析法としてほぼ確立された分析技術であり、これらについては、今後自動化技術を取り入れることにより、さらに迅速化と省力化が図れると考えられる。

1.4 本研究の目的及び研究論文概要

MOX燃料の製造施設における化学分析の役割は、原料の分析、工程分析、製品の分析及び保障措置分析に大別される。また、MOX燃料の製造施設が、研究開発規模から、商業規模へと移りつつある中で、燃料の製造における化学分析の役割も、大きく変わりつつあり、施設の規模及びに目的応じた、最適な化学分析法の体系化を図ることは、重要な研究として位置付けられる。

MOX燃料に対して国内外で一般に应用されている化学分析法のうち、迅速・高精度分析という観点から、化学分析法を概観したとき、高度な技術を有する方法、試料の前処理に長時間を要する方法、廃液が多量に発生する方法等、技術的な課題を有している分析法に着目し、高精度な分析データを迅速に取得できるよう、また、廃棄物発生量の低減化という点も考慮し、新たな分析法を開発することによって、MOX燃料分析法の体系化を図ることを目的として本研究を行なった。

ここで、迅速化とは、現在5時間から1日以上時間を要している分析法を、少なくとも試料の溶解等の前処理を除き1時間以内で分析可能とする意味であり、高精度化とは定量下限が低く、かつ、正確な精度の高い分析を可能とすることを意味する。

これらの研究結果を論じた本論文は、第1章「序論」以下、次に示すような構成となっている。

第2章の「定電位電量法による鉄共存下でのプルトニウムの定量分析」では、 Fe(II) と錯形成剤との反応により、酸化電位が正電位側にシフトすることを電気化学的な理論に基づき予測する。この予測に基づき、本実験における最適な錯形成剤を選択する。また、共存する Fe(II) の影響を除く方法として、硫酸溶液中において Fe(II) と錯形成剤との反応により、 Fe(II) の酸化電位を正電位側にシフトさせ、 Fe(II) の影響を除く方法について論じるとともに、標準試料を用いた分析精度の確認結果について述べる。

第3章の「2次微分スペクトル法によるMOX燃料中のアメリシウムの定量分析」では、共存するプルトニウムの吸収スペクトルが、可視領域において連続スペクトルを示すことから、極微量含有するアメリシウムを測定するためには、ピークの分離が必要であることを理論的に裏付ける。また、ピーク分離法としての2次微分スペクトル法について論じる。これらの理論的裏付けに基づき、試料の溶解のみでアメリシウム分析が可能である2次微分スペクトル分析法について論じるとともに、実試料を用いた従来法との比較分析の結果について述べる。

第4章の「融解 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料中の窒素の定量分析」では、熱力学的な理論的解析に基づき、酸化物からの窒素の抽出反応について予測する。また、この抽出反応の予測に基づき開発した装置による測定原理、装置の構成及び標準試料による装置の性能確認について論じるとともに、実試料を用いた従来法との比較分析の結果について述べる。

第5章の「融解 - 赤外吸収法によるMOX燃料のO/M分析」では、熱力学的な理論的解析に基づき、酸化物からの酸素の抽出反応について予測する。また、この抽出反応の予測に基づき開発した装置の測定原理、装置の構成及び標準試料による装置の性能確認について論じるとともに、実試料を用いた従来法との比較分析の結果について述べる。

第6章の「真空加熱抽出 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料ペレット中のガス成分の定量分析」では、真空加熱抽出 - 定容測圧法を用いて抽出したガスを、ガスクロマトグラフへ導入するためのガスサンプリング装置の製作及び操作法、各種ガス成分を同時に分析するためのガスクロマトグラフの改良について論じる。これらの製作・改良した装置により、標準試料を用いた分析精度の確認及び実試料を用いたガス成分の定量分析の結果について述べるとともに、検出されたガスの生成機構について論じる。

第7章の「総括結論」では、本研究成果の総括的な結論を述べる。

表1.1 MOX燃料の従来分析法とその課題（金属元素）*

分析項目	従来分析法	分析精度及び分析時間	技術的課題
プルトニウム含有量	電位差滴定法	<0.3%, 約8時間	Np等の不純物金属元素の影響を受け易い (ほとんど用いられていない)
	電量分析法	<0.3%, 約8時間	Feが共存する場合、酸化電位が接近しているため正誤差を生じる
	同位体希釈-質量分析法	<0.3%, 約2日	高価であり、正確なスパイク試料が必要
	電位差滴定法	<0.3%, 約8時間	不純物金属元素の影響を受け易い
ウラン含有量	O/M測定-計算法	<0.3% (計算時間)	O/Mの分析精度に依存する
	α 又は γ スペクトル法	5~10%, 約8時間	- 遮蔽解析 (被曝低減化) の観点から正確な分析法が必要 - 核分裂性元素であるため、核設計上必要 - IAEAの特別管理物質として規定される (査察対象となる) 動きがある
金属不純物元素 (Ag, Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Pb, Si, Sn等)	直流アーク-発光分光 分析法	8~25% (元素により異なる) 約5時間	

* ASTM C698, JAERI 4053, 関連文献等を参考として整理した

表1.2 MOX燃料の従来分析法とその課題（非金属元素）*

分析項目	従来分析法	分析精度及び分析時間	技術的課題
窒素含有量	kjeldahl法	約15%，1週間	・分析に約1週間を要する ・塩素、水銀等を含む廃液が多量に発生する ・分析操作に熟練を要する
酸素対金属原子数比 (O/M)	酸化重量法	<0.3%，約6時間	機械混合したプルトリウム含有量10%までのMOX燃料にしか適用できない
	酸化-還元重量法	<0.3%，約2日	・酸素ポテンシャルの制御が難しい ・分析に約2日を要する
	X線回折法	>3%，約2時間	Vegardの法則からのズレを生じる領域が存在する
蒸発性不純物量	高温加熱抽出-定容測 圧法	25%（暫定的にASTM に記載あり） 約2日	・ガス成分の濃度既知の標準試料がないため、分析精度を決定できない ・規格では全ガス容量を測定すれば良いが、製造工程の管理及び核設計（ギャップ熱伝達）の観点からガスの成分データが必要
炭素含有量	融解-非分散赤外吸収法	約10%，約15分	
水分含有量	クーロメトリー法	約10%，約1時間	
ハロゲン含有量 (F, Cl)	Pyrohydrolysis-高速液体クロマトグラフィー	約5%，約3時間	

*ASTM C698, JAERI 4053, 関連文献等を参考として整理した

参考文献

- (1) 「原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画」；原子力委員会（1994）.
- (2) 日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会；JAERI 4053（1971）.
- (3) ASTM Standards C698, Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy (I), American Society for Testing and Materials, U.S.A., 1999, p 46.
- (4) G. R. Waterbury and C. F. Metz, Anal. Chem., 31 (1959) 1144.
- (5) J. Corpel and F. Regnaud, Anal. Chim. Acta, 35 (1966) 508.
- (6) 中野啓昌, 大西紘一, 大内義房, 分析化学, 19 (1970) 1293.
- (7) W. D. Shults, Talanta, 10 (1963) 833.
- (8) J. R. Stokely, Jr., and W. D. Shults, Anal. Chem., 43 (1971) 603.
- (9) L. A. Dietz, Anal. Chem., 34 (1962) 709.
- (10) L. A. Dietz, *ibid*, 35 (1963) 797.
- (11) P. J. Debievre and G. H. Debus, Nuclear Instruments and Methods, 32 (1965) 224.
- (12) G. G. Rao and S. R. Sagi, Talanta, 9 (1962) 715.
- (13) G. G. Rao and S. R. Sagi, *ibid*, 10 (1963) 169.
- (14) W. Davies, W. Gray, *ibid*, 11 (1964) 1023.
- (15) 加藤義春, 山本忠史, 武藤博, 木原壮林, 分析化学, 23 (1974) 672.
- (16) 日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会；JAERI 4053（1971） p.158.
- (17) 中野啓昌、中山史郎、阿久津英男；AFCPU-REPORT-17 東研報一65（1967）.
- (18) 青木利昌、宮原顕治、鈴木猛、岡本弘信；PNC SN852 74—02（1974）.
- (19) 日本原子力研究所 核燃料・炉材料等分析委員会；JAERI 4053,（1971） p46.
- (20) ASTM Standards C698, Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy (I), American Society for Testing and Materials, U.S.A., 19996, p.47.

- (21) W. L. Lyon, General Electric (US) Report, GEAP 4271 (1963).
- (22) N. H. Brett and A. C. Fox, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1191.
- (23) N. H. Brett and L.E. Russell, Trans. Br. Ceram. Soc., 62 (1963) 97.
- (24) C. E. McNeilly and T. D. Chikalla, J. Nucl. Mater., 39 (1971) 77.
- (25) I. R. McGowan, C.R. Jhonson and K.A. Swiburn, in: Proc. symp. on Analytical Methods in Nuclear Fuels, Vienna, 1971 (IAEA, Vienna, 1972) p.3-20.
- (26) C.F. Metz, J.W. Dahlby and G.R. Waterbury, *ibid*, p.35-43.
- (27) ASTM Standards C698, Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy (I), American Society for Testing and Materials, U.S.A., 1999, p.61.
- (28) O. Vega, H. G. Riella and C. Rodrigues, J. Nucl. Mater., 106 (1982)121.
- (29) F. Eeckhout, C. Massa and G. Vanhellemont, *ibid*, 106 (1982) 127.
- (30) JIS K 0102 ; 工場排水試験方法 (1982) .
- (31) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 2, Chap. 8, p.887, Chapman and Hall, London, 1986.
- (32) G. Koehly, Anal. Chim. Acta., 33 (1965) 418.
- (33) Yu. M. Kulyako, T. I. Trofimov, V. Ya. Frenkel, L. A. Lebedev and B. F. Myasoedov, Zh. Analit. khim., 36 (1981) 2343.
- (34) M. Y. Donna and E. K. Dukes, Anal. Chem., 36 (1964) 392.
- (35) J. Bubernak, M. S. Lew and G. M. Matlack, *ibid*, 39 (1967) 1167.
- (36) K. Watanabe, E. Sasaki, and K. Minami, J. Nucl. Sci. Technol., 1 (1964) 197.
- (37) T. H. Keena, J. Chem Educ., 36 (1959) 27.
- (38) M. Shiloh, M. Givon and Y. Marcus, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1807.
- (39) Yu. A. Barbanel, A. G. Gorskii and V. P. Kotlin, Radiokhimiya., 13 (1971) 305.

- (40) J. P. Shukla and M. S. Subramanian, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 82 (1984) 53.
- (41) G. W. C. Milner, G. Phillips and A. J. Fudge, *Talanta*, 15 (1968) 1241.
- (42) IAEA Technical Report Series No.221, *Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1983, p.174.
- (43) 高橋保夫, *分析化学*, 14 (1965) 939.
- (44) A. Tolk, J. C. Plakman, W. A. Lingerak and A. Kout, *Anal. Chim. Acta.*, 47 (1969) 373.
- (45) B. L. Tayler and B. S. Perrett, *The Determination of Nitrogen in Uranium Nitrides by Inert Gas Fusion*, Atomic Energy Research Establishment, Harwell Report, AERE-R 5247, 1967.
- (46) M. Handa, K. Shiozawa, T. Iwai and Y. Arai, *Anal. Chim. Acta*, 107 (1990) 239.
- (47) J. Lathouse, F. E. Huber Jr., and D. L. Chase, *Anal. Chem.*, 31, (1959) 1606.
- (48) T. M. Florence, in: *Proc. symp. on Analytical Methods in Nuclear Fuels*, Vienna, 1971 (IAEA, Vienna, (1972) p.45-53.
- (49) A. Ya. Kuperman, S. I. Korolev, N. F. Mukohortov, Yu. A. Smrnov, T. L. Nikolskaya and N.S. Efimova, *Radiokhimiya.*, 30 (1988) 542.
- (50) Gesellschaft Fuer Kernforschung M. B. H, U.K. patent 1504387 (1978).
- (51) K. Teske, C. Nebelung, I. I. Kapshukov, L. V. Sudakov and A. S. Bevz, *J. Nucl. Mater.*, 168 (1989) 97.
- (52) R.N.R. Mulford and F.H. Ellinger, *J. Am. Cera. Soc.*, 80 (1958) 2023.
- (53) T.L. Markin and R.S. Street, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2265.
- (54) M. Beauvy, *J. Nucl. Mater.*, 188 (1992) 232.
- (55) S. Kihara, Z. Yoshida, H. Muto, H. Aoyagi, Y. Baba and H. Hashitani, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1601.

- (56) V. Rammohan, R. B. Yadav, C. K. Ramamurty and S. Syamsundar; Anal.
Chim. Acta, 264 (1992) 149.

第2章 定電位電量分析法による鉄共存下でのプルトニウムの定量分析

2.1 緒論

一般にプルトニウムの分析には、電位差滴定法 (1, 2), 同位体希釈 - 質量分析法 (IDMS法; Isotope Dilution Mass Spectrometry) (3), 定電位電量分析法 (4-7) 等が採用されている。電位差滴定法では、プルトニウムの標準試料を用いることなく、硝酸セリウム標準溶液により滴定が可能である。しかし、ネプツニウム等の酸化還元反応を伴う元素が混入すると大きな誤差要因となる。また、IDMS法は、同位体既知の標準試料が必要であり、イオン交換等の前処理操作に長時間を要するとともに、イオン交換樹脂や廃液等の廃棄物が多量に発生する。定電位電量分析法は、絶対測定法であるため標準試料を必要とせず、対象元素を精度良く分析することができる。しかし、目的元素と共存元素の酸化還元電位が近接している場合、共存元素の電気量も同時に計測してしまうといった問題を有している。

定電位電量分析法によりプルトニウムを分析する場合、鉄が共存すると、 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ と $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ の式量電位が接近しているため、鉄も同時に測定してしまうことから、プルトニウムの分析結果に正の誤差を与える要因となる。また、プルトニウムと鉄の当量比は約4:1であり、少量の鉄が共存しても明らかな誤差要因となる。この対策としてハーウエル研究所 (8) では、 Ce(IV) を用いて Pu(IV) 及び Fe(II) をそれぞれ Pu(VI) と Fe(III) へ酸化し、続いて電極電位を下げ Pu(VI) を Pu(III) へ、 Fe(III) を Fe(II) へ還元し、さらに電位を制御し Pu(III) を Pu(IV) へ、 Fe(II) を Fe(III) へ酸化する。これら一連の操作における酸化還元反応は、 $\text{Pu(VI)}-\text{Pu(IV)}$ 、 $\text{Fe(III)}-\text{Fe(III)}$ であり、電気化学的に鉄は影響しないという方法を検討した。また、Stokelyら (9) は、

少量の鉄を含むプルトニウム溶液中のプルトニウムの定電位電量分析において、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンジスルホン酸二ナトリウム (BPSA) を用いて、鉄の影響を除去する方法について報告している。しかし、この方法は、BPSAとFe(II)との錯形成反応が遅いため、待ち時間が長く、またFe(II)との反応に 10^3 倍程度の高濃度のBPSAが必要である。さらに、0.3%程度の誤差を有している。

しかし、Stokely (9) らの方法は、電量分析法において錯体形成反応を利用し電位を変化させるという、新しい試みである。本研究では、Fe(II)と選択的にかつ速やかに反応し、測定電位の範囲において、電極反応を起こさない錯形成剤を選択することにより、プルトニウムの分析値に与える鉄の影響を除くとともに、より高精度のプルトニウムの電量分析法について検討した。

2.2 電気化学における理論的背景

一般に、M(II)/ M(III)系における酸化還元電位は、

$$E_{\text{M(III-II)}} = E_{\text{M(III-II)}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{M(III)}}}{a_{\text{M(II)}}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで $a_{\text{M(III)}}$ はM(III)の活量、 $a_{\text{M(II)}}$ はM(II)の活量、 $E_{\text{M(III-II)}}^{\circ}$ はM(II)/ M(III)系の標準酸化還元電位である。

M(II)/ M(III)系にM(II)や M(III)と錯体を形成する錯形成剤Lが共存するときは、

(1) 式の他にM(II)や M(III)との副反応を考慮しなければならない (10) 。

M(II)及びM(III)の化学種の総濃度をそれぞれ $c_{\text{M(II)}}$ 及び $c_{\text{M(III)}}$ とすれば

$$c_{\text{M(II)}} = [\text{M(II)}] + [\text{M(II)L}] + \dots \dots \dots + [\text{M(II)L}_n]$$

$$= a_{M(III)} \left(\frac{1}{y_M} \sum_n \frac{\beta_{M(III)L_n} a_L^n}{y_{M(III)L_n}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

$$c_{M(III)} = [M(III)] + [M(III)L] + \dots \dots \dots + [M(III)L_n]$$

$$= a_{M(III)} \left(\frac{1}{y_M} \sum_n \frac{\beta_{M(III)L_n} a_L^n}{y_{M(III)L_n}} \right) \dots \dots \dots (3)$$

となる。 $\beta_{M(III)L_n}$ 及び $\beta_{M(II)L_n}$ は、それぞれM(II)及びM(III)の熱力学的全生成定数である。また(2)及び(3)式の右辺の括弧内は、イオン強度が一定で配位子の濃度が一定なら一定となる。言い換えると、活量係数 y をも考慮に入れたM(II)及びM(III)の副反応係数と考えることができる。この副反応係数をそれぞれ $\alpha_{y,L[M(II)]}$ 及び $\alpha_{y,L[M(III)]}$ とすれば(1)式は

$$E_{M(III-II)} = E_{M(III-II)}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{y,L[M(III)]}}{\alpha_{y,L[M(II)]}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{M(III)}}{c_{M(II)}} \dots (4)$$

となる。

$$E_{M(III-II)}^\circ = E_{M(III-II)}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{y,L[M(III)]}}{\alpha_{y,L[M(II)]}} \dots \dots \dots (5)$$

と置くと(4)式は

$$E_{M(III-II)} = E_{M(III-II)}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{M(III)}}{c_{M(II)}} \dots \dots \dots (6)$$

で表わせる。ここで $E_{M(III-II)}^\circ$ は式量電位を表している。

一般にM(II)/M(III)系における錯体の生成定数は、相対的にM(II) < M(III)となるの

で、(5) 式から分るように、錯形成剤が共存すると電位は低下する。例えば、Fe(II)及びFe(III)は、シアン化物イオンと錯体をつくり (11)、これらの無限希釈溶液における生成定数の対数は (12)、Fe(II)において $\log \beta_6 = 35.4$ 、Fe(III)において $\log \beta_6 = 43.6$ であるから、(5) 式において $\alpha_{y,L[M(II)]} < \alpha_{y,L[M(III)]}$ となるため、電位は低下する。事実、Fe(III)/Fe(II)の E° は +0.771 V (vs. NHE) であるのに対して、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 系における E° は +0.36 V (vs. NHE) に低下する (11)。

一方、M(II)と安定な錯体を形成する錯形成剤を使用すれば、電位が正電位側へ変化する。つまり、(5) 式において $\alpha_{y,L[M(II)]}$ と $\alpha_{y,L[M(III)]}$ との関係は、 $\alpha_{y,L[M(II)]} > \alpha_{y,L[M(III)]}$ となるため、電位は上昇すると推定できる。

Fe(II)と選択的に錯形成する試薬としては、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、BPSA及び2, 4, 6-トリス (2-ピリジル) -1, 3, 5-トリアジンが、また、Fe(III)と反応する試薬として、5-スルホサリチル酸、1, 2-ジヒドロキシ-3, 5ベンゼンスルホン酸二ナトリウム等のフェノール誘導体が知られている (13)。これらの試薬の構造を、図2.1に示す。

先に述べたように、Fe(II)の電位を正電位側へ変化させるためには、Fe(II)と選択的に反応する試薬を選択する必要がある。また、電解溶液中に有機溶媒が混入すると測定電位に影響を及ぼす可能性があるため、可能な限り水溶性の試薬を選択する必要がある。さらに、錯形成試薬がPu(III)あるいはPu(IV)と全く反応しないことが必要条件となる。

1, 10-フェナントロリンとFe(II)及びFe(III)との生成定数の対数 ($\log \beta_3$) は、それぞれ21.0及び14.1であり (12)、Fe(II) > Fe(III)であることから、Fe(II)の電位を正電位側へ変化させることができる。また、2, 2'-ビピリジルの25℃におけるFe(II)との

$\log \beta_3$ は、17.2であり (12)、Fe(II)に対する $\log \beta_3$ は、1、10-フェナントロリン>2, 2'-ビピリジルである。2, 4, 6-トリス (2-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンについては、Fe(II)及びFe(III)との生成定数が不明である等、錯形成反応に関するデータは、ほとんど見当たらなかった。

これらの理由から、本研究では、1, 10-フェナントロリンを選択し、硫酸溶液中においてFe(II)と1, 10-フェナントロリンとの錯体を形成させ、Fe(II)の酸化電位を正電位側にシフトさせることにより、プルトニウムの分析値に与える鉄の影響を除く方法について検討した。

2.3 実 験

2.3.1 試 薬

Pu(IV) 保存溶液 (4.78 mg cm^{-3} ; $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) : 二酸化プルトニウム粉末約0.3 gを 8 mol dm^{-3} 硝酸及び少量のフッ化水素酸で加熱溶解し、乾固寸前まで加熱した後、 8 mol dm^{-3} 硝酸 10 cm^3 で溶解後、30%過酸化水素水約 1 cm^3 を加え、プルトニウムをPu(IV)に調整した。過剰な過酸化水素水は加熱分解し、さらにシロップ状になるまで加熱し、 8 mol dm^{-3} の硝酸 10 cm^3 を加えた。この溶液を陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG 1-X8) に通しPu(IV)を吸着させ (15, 16)、さらに 8 mol dm^{-3} 硝酸で洗浄し、共存するアメリシウム、鉄等の金属不純物を分離した後、 0.25 mol dm^{-3} 硝酸でPu(IV)を溶離した。この溶液を乾固寸前まで加熱した後、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸 10 cm^3 で溶解し、 50 cm^3 メスフラスコに移し、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸で正確に 50 cm^3 とした。この溶液を、二クロム酸カリウムを標準試料として、過酸化銀酸化-電位差滴定法

(2) により分析し、保存溶液とした。なおBio-Rad 1-X8は、購入時にはCl型であるため、硝酸によりNO₃型に調整し使用した。

U(VI) 保存溶液 (15.4 mg cm^{-3} ; $6.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) : 二酸化ウラン粉末約1.7gを8 mol dm⁻³硝酸で溶解し、乾固寸前まで加熱濃縮した後、0.5 mol dm⁻³硫酸で全量を100 cm³とした。この溶液を電位差滴定法 (17) により分析し、保存溶液とした。

Fe(II) 保存溶液 (1 mg cm^{-3} ; $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) : 硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物0.7gを採取し、1 mol dm⁻³硫酸50 cm³で溶解した後、水を加えて全量を100 cm³とした。

二クロム酸カリウム標準溶液 ($8.3 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) : 120℃で3時間乾燥した二クロム酸カリウム約2.45 gを0.01 mgまで精ひょうし、重量既知の1 dm³メスフラスコに水を用いて全量に移し入れ、さらに水を加えながら溶解し全量を1 kgとした。重量を精確にひょう量し、調製した溶液の重量モル濃度を計算により求めた。

1, 10-フェナントロリン溶液 ($1.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) : 1, 10-フェナントロリン一水和物約0.3 gを採取し、少量の水で溶解した後、水を加えて全量を100 cm³とした。

水はヤマト科学社製蒸留水製造装置 (WG25型) により製造した蒸留-イオン交換水を用いた。その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.3.2 装置

ポテンシオ-ガルバノスタットは、北斗電工社製HA-501Gを、任意関数発生器として同社製HB-105を、クーロカウンターとして同社製HF-203Dを用いた。これらの装置の制御及びデータ処理にはPC-9801を用いた。データの出力には、NEC製プリンター又はHewlett packard社製X-Yプロッターを用いた。本試験に使用した定電位電量分

析装置の概略を図2.2に示す。

電解セルには、50 cm³ガラスビーカーを用いた。アノード分極測定では、微小白金電極を作用極とし、多孔質ガラスを隔壁とする対極室内（内部は0.5 mol dm⁻³硫酸溶液）に白金電極を設置し対極とした。また、参照電極として飽和カロメル電極（SCE）を使用した。定電位電量分析では、作用極として金めっきを施した白金網電極を使用した。測定開始前には、溶液をマグネチックスターラーでかくはんしながら、溶液中に窒素ガスを通気し脱気を30分間行った。測定中は、電解セル中の気相を窒素雰囲気とした。電解セルの概略を図2.3に示す。

Pu(IV)及びU(VI)保存溶液の電位差滴定には、平沼産業製COMTITE-980型滴定装置を用いた。

2.3.3 電流密度-電位曲線の測定

電解セル中に適量の保存溶液を採取し、0.5 mol dm⁻³硫酸溶液を加え約30 cm³とした。-200 mV (vs. SCE)で15秒間停止させた後、挿引速度25 mV s⁻¹で800 mV (vs. SCE)まで電位を挿引し、そのときの電流密度（ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ）を測定した。

2.3.4 電量分析の方法

0 mV (vs. SCE)でPu(III)に還元した後、+650 mV (vs. SCE)でPu(IV)に酸化させ、このときの電気量を測定し、プルトニウム含有量を算出した。分析操作において溶媒が硫酸系の場合、プルトニウムは硫酸塩を形成し、溶媒が硝酸系の場合よりも酸化電位が負電位側にシフトすることが知られている（14）。しかし、硝酸溶液の場合、硝酸イオンの分解により生じる亜硝酸イオンがPu(IV)からPu(III)への還元を促進

させることが推定される。そこで本実験では、電解溶液の溶媒を硫酸系とし、一般にプルトニウムの電量分析に用いられている、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸溶液（4-9）にてすべての実験を行った。さらに、溶媒の硝酸系から硫酸系への置換は、硝酸溶液を加熱し十分に硝酸を除去した後、スルファミン酸を添加して溶液を加熱することにより、残留した亜硝酸イオンを分解した。

2.4 結果及び考察

2.4.1 プルトニウム及び鉄の電流密度-電位曲線の測定

Pu(IV)保存溶液4.78 mg ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を採取し、 0.5 mol dm^{-3} の硫酸を加えた試験溶液（試料 a）、Fe(II)保存溶液1.0 mg ($1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を採取し、 0.5 mol dm^{-3} の硫酸を加えた試験溶液（試料 b）を用いて、アノード電位を掃引することにより電流密度の変化を測定した。得られた電流密度 - 電位曲線を図2.1に示した。図2.1 (a) 及び (b) より、Pu(III)からPu(IV)への酸化は約480 mV (vs. SCE), Fe(II)からFe(III)への酸化は約560 mV (vs. SCE) から開始することが分かった。したがって、プルトニウムの電量分析を行う場合、480 mV (vs. SCE) 以上に酸化電位を設定する必要がある。また、迅速に分析を行うためには、600 mV (vs. SCE) 付近における電位の設定が必要であるが、この電位に設定した場合は、明らかに鉄の影響を受けることが分かる。

2.4.2 Feの影響の除去の検討

2.3.1で調製した試料 b (Fe(II)として 1.8×10^{-5} mol) に、 4.5×10^{-4} molの1, 10-フェナントロリンを添加したときの電流密度 - 電位曲線を図2.4(c)に示した。Fe(II)溶液に1, 10-フェナントロリンを添加することにより、Fe(II)の酸化開始電位は約560 mV から約670 mV (vs. SCE) までシフトした。つまり、Fe(II)の酸化開始電位が約110 mV正電位側にシフトしたことから、1, 10-フェナントロリン溶液を添加することによって、Pu(III)の酸化電位を、さらに正電位側で設定することが可能となった。実試料の分析の際には迅速性を考慮し、Pu(III)からPu(IV)への酸化電位を650 mV (vs. SCE) 付近に設定しても、鉄の影響を受けることなくプルトニウムの電量分析が可能であることが分かった。

本試験において、1, 10-フェナントロリンのみの電流密度 - 電位曲線の測定を行ったが、図 2.4の電位の範囲において、電極反応は起きなかった。また、試料 a (Pu(IV)として 2.0×10^{-5} mol)に1, 10-フェナントロリンを添加したが、図 2.4(a)に変化は見られなかったことから、本測定条件では、プルトニウムと1, 10-フェナントロリンとの反応は起こらないことが分かった。

2.4.3 1,10-フェナントロリン添加量の効果

0.1mg(1.8×10^{-6} mol)のFe(II)を含むPu(IV)溶液 (4.78mg ; 2.0×10^{-5} mol) に、1, 10-フェナントロリンの添加量を変化させたときの電気量を測定した。横軸には1, 10-フェナントロリンとFe(II)のモル比を、縦軸にはプルトニウムのみの試験溶液を用いたときの電気量を100とし、相対電気量としてプロットした (図 2.5) 。1, 10-フェナントロリンがFe(II)の量に対し、モル比で約20倍量以上添加すれば、Fe(II)の影響

を完全に除去できることが分かった。また、1, 10-フェナントロリンの量をFe(II)の約60倍までの検討を行ったが、プルトニウムの電量分析に影響は見られなかった。

本試験では、プルトニウムに対し約2%(w/w)のFe(II)を共存させ検討を行った。しかし、通常の核燃料施設で取り扱うプルトニウムに含有する鉄は、多くとも数百ppm(w/w)程度であり、 10^{-5} mol程度の1, 10-フェナントロリンを添加すれば鉄の影響を受けることなく、プルトニウムの電量分析が可能である。

2.4.4 ウランの影響

核燃料施設におけるプルトニウムの分析試料は、プルトニウムのみの試料に比べて、ウランが共存する場合が多く、ウランの影響を考慮する必要がある。そこで、プルトニウムの電量分析に与えるU(VI)の影響について検討した。本試験では、Pu(IV)溶液 (4.78mg ; 2.0×10^{-5} mol) に 4.5×10^{-5} molの1, 10-フェナントロリンを添加し、ウランをU/Pu重量比で1~20倍量まで変化させたときの電気量を測定した。図2.3に示されるように、U/Pu比で約10倍量までは影響を与えないが、20倍量では低値を示すことが分かった。ASTM⁽⁷⁾では、10倍量までのウランはプルトニウムの分析値に影響を与えないが、それ以上のウランの存在は分析値に影響があると述べられており、本試験の結果はこの報告と一致した。つまりウランが共存する試料においても、Fe(II)の影響を除くために1, 10-フェナントロリンを添加しても、プルトニウム分析に影響を与えないことが分かった。

2.4.5 他の共存元素の影響

原子炉に用いるMOX燃料中には、Feのほかに不純物としてCr, Ni, Si, Al等が数百 $\mu\text{g g}^{-1}$ 共存し、Cu, Ca, Mo等の金属元素も数十 $\mu\text{g g}^{-1}$ 共存する。しかし、これらの標準酸化還元電位は(18)、いずれもプルトニウムの酸化還元電位に接近していないため、プルトニウムの電量分析に妨害とならない。

有機物が共存した場合でも、硫酸による試料の溶解の際に、白煙硫酸が生じるまで加熱するので、有機物はほとんど分解してしまうことから、妨害とはならない。また、溶解過程で塩酸を使用する場合は、塩素が妨害となる(7)。

2.4.6 精度の確認

Pu(IV), Fe(II)の保存溶液及び1, 10-フェナントロリン溶液を用いて調製した3種類の試料の繰り返し分析を行った。試料No.1はPu(IV)として4.78 mgを採取した試験溶液、試料No.2は試料No.1に0.1 mgのFe(II)を添加した試料、試料No.3は試料No.2に 4.5×10^{-5} molの1, 10-フェナントロリンを添加した試料である。これらの繰り返し分析の結果を表2.1に示した。

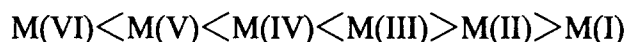
各試料の分析値及び標準偏差は、試料No.1で 4.782 ± 0.013 (n=3)、試料No.2で 5.285 ± 0.019 (n=3)、試料No.3で 4.781 ± 0.013 (n=7) であった。つまり、プルトニウム試験溶液にFe(II)を添加した試料(試料No.2)では、Fe(II)添加の影響を受けて分析値は高値を示し、このときの分析値の差は、添加した鉄のFe(II)からFe(III)への酸化のために消費された電気量と一致した。試料No.3は試料No.2に1, 10-フェナントロリンを添加したものであり、試料No.1と試料No.3は良く一致した分析結果が得ら

れた。つまり、1,10-フェナントロリンを添加することにより、共存する鉄の影響を完全に除去できることが分かった。このときの相対標準偏差（RSD）は、0.27%であった。

2.4.7 他分野への応用

2.2で示した（5）式は、種々の金属イオンと錯形成剤との反応について一般的に適用できる式である。

一般に錯体の生成定数は、相対的に



のようになるので（19）、 $M(II)/M(III)$ の系に錯形成剤が共存すると電位は低下し、 $M(V)/M(VI)$ 、 $M(IV)/M(V)$ 、 $M(III)/M(IV)$ の系に錯形成剤が共存すると電位は上昇することが推定できる。しかし、本研究では、錯形成剤を選択することにより、これらの逆の現象が見られることを明らかにした。このことは、金属イオンの酸化還元系による滴定指示薬の選定、電量分析における錯形成試薬の利用による金属イオンの選択的な分析等電気化学的な応用が期待できる。

また、原子力分野ではMOX燃料のほかに、再処理施設における製品プルトニウムの分析への応用が可能である。

2.5 結論

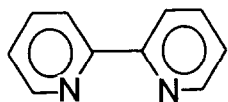
鉄共存下でのプルトニウムの定電位電量分析法を開発した。

硫酸溶液中で鉄が共存する場合、 $Fe(II)-Fe(III)$ と $Pu(III)-Pu(IV)$ の式量電位が近接しているため、定電位電量分析法によるプルトニウムの分析の妨害となる。ま

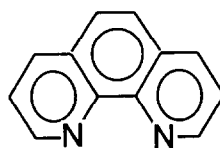
た、プルトニウムと鉄の当量比は4 : 1であり、ほんのわずかな鉄の存在が、プルトニウム分析の誤差要因となる。

そこで、電気化学的な理論的背景をもとに、Fe(II)と錯形成剤との反応により、Fe(II)の酸化電位が変化することを予測した。この予測から、Fe(II)と選択的に反応し、酸化電位を正電位側にシフトさせるため、1, 10-フェナントロリンをFe(II)の錯形成試薬として選択した。実験の結果、1, 10-フェナントロリンはFe(II)と錯形成し、酸化の開始電位は、Fe(II)のみの場合に比べて正電位側に約100mVシフトした。良好な結果を得るために、添加した1, 10-フェナントロリンの量は、モル比でFe(II)の20倍量以上である。本法の相対標準偏差は0.3%以内であった。

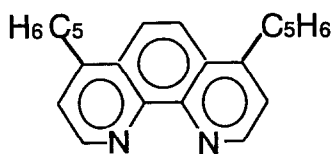
1) Fe(II)と選択性をもつ錯形成試薬



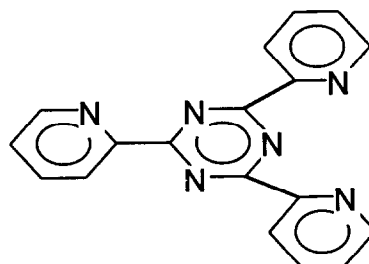
2, 2'-Bipyridyl



1, 10 Phenanthroline

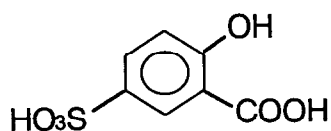


Bathophenanthroline

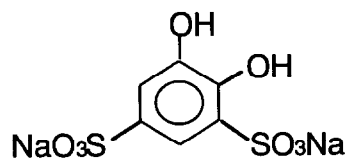


2, 4, 6-Tris(2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine(TPTZ)

2) Fe(III)と選択性をもつ錯形成試薬



5-Sulfosalicylic acid



1, 2-Dihydroxy-3, 5-benzenedisulfonic acid disodium

図 2.1 Fe(II)及びFe(III)との錯形成試薬

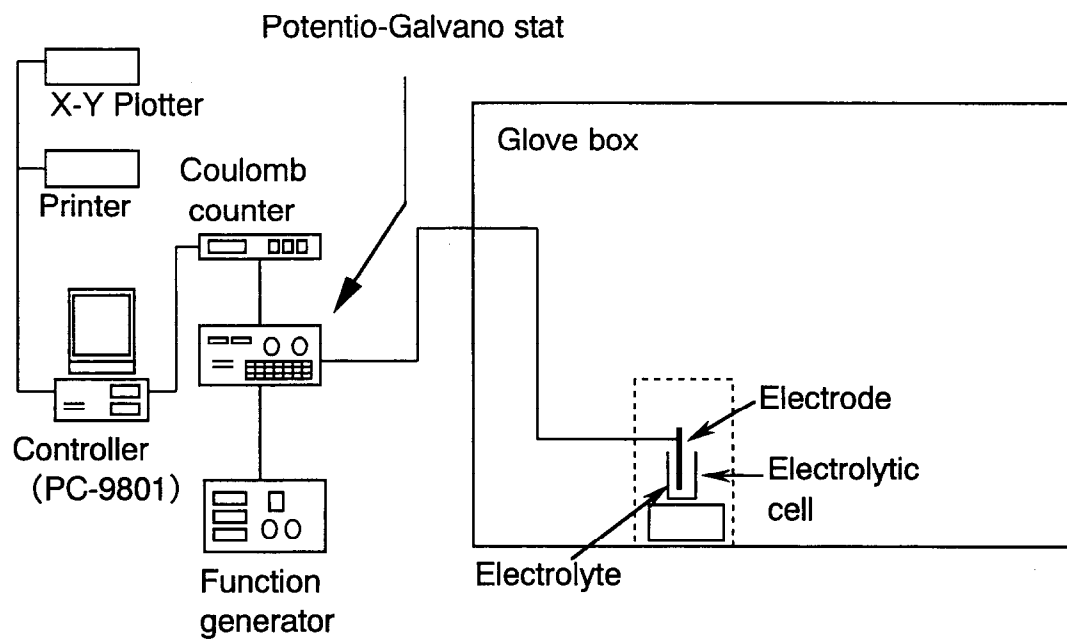


図 2.2 定電位電量分析装置概略図

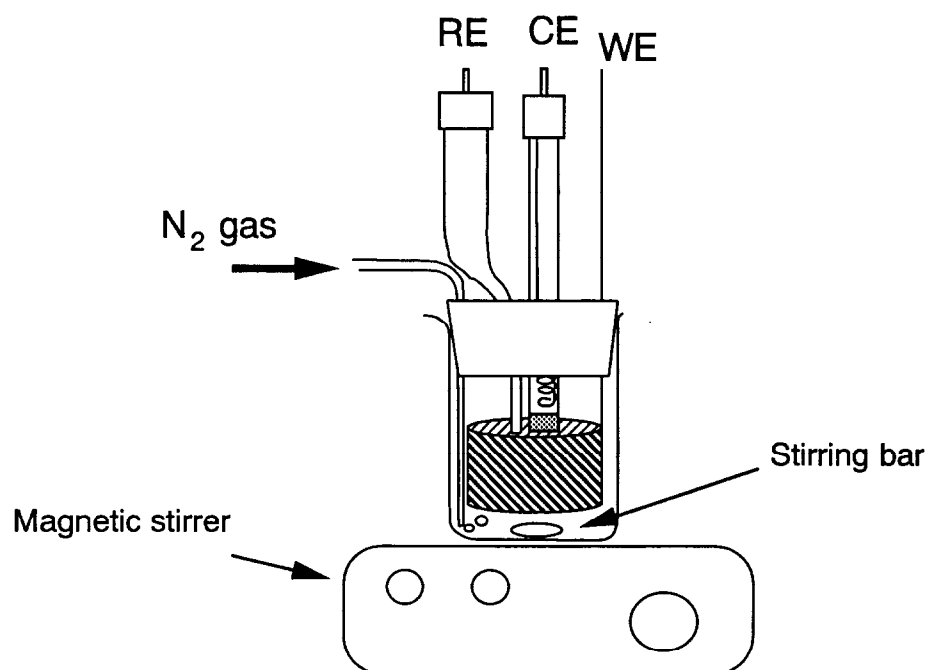


図 2.3 電解セル概略図

RE: Reference electrode; CE: Counter electrode;
WE: Working electrode.

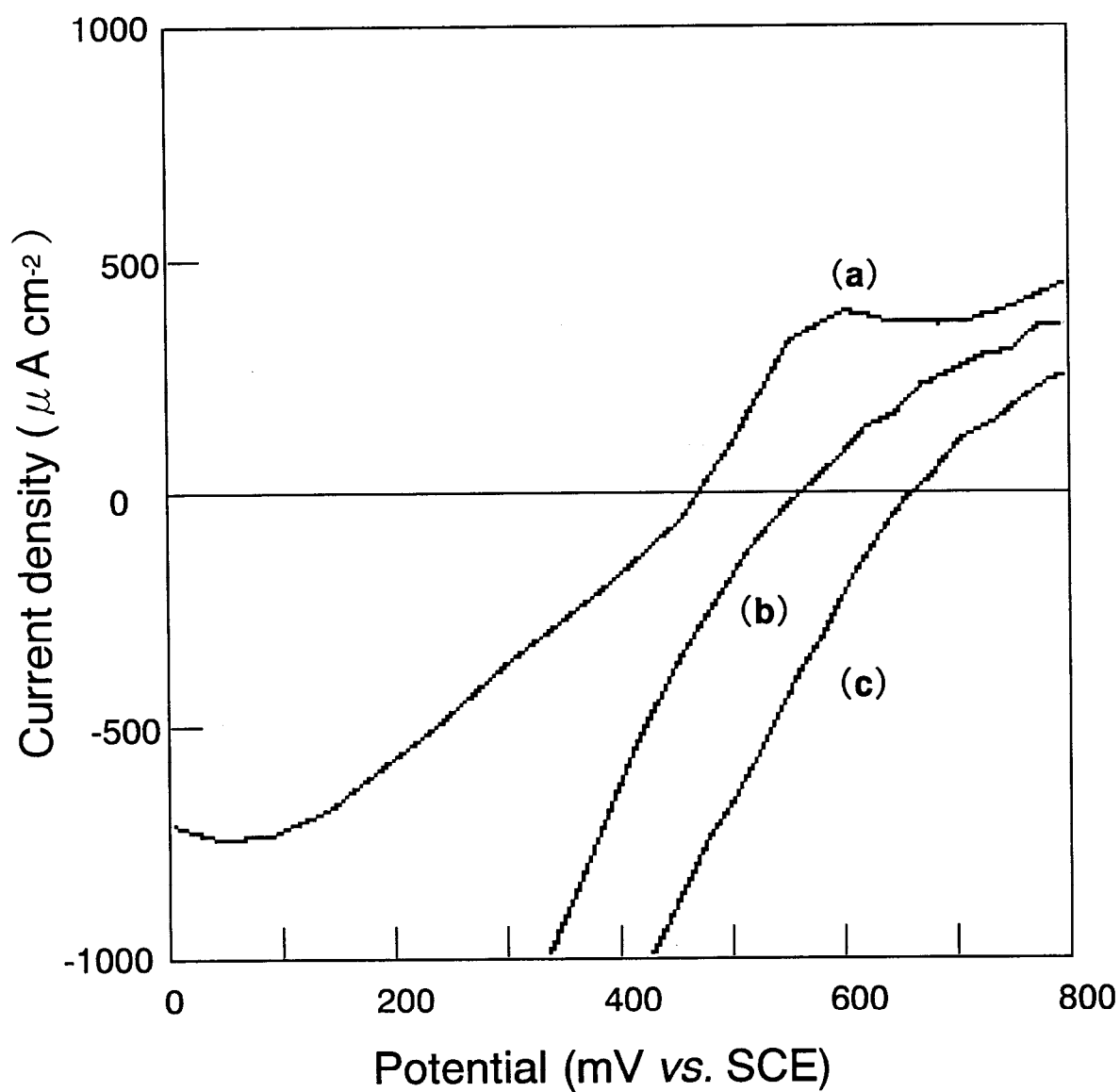


図 2.4 0.5 mol dm^{-3} 硫酸 溶液中におけるプルトニウム、鉄及び鉄-1,10-フェナントロリン錯体の電流密度-電位曲線

- (a) : 4.78 mg ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$) of Pu(IV) solution ;
- (b) : 1.0 mg ($1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$) of Fe(II) solution ;
- (c) : $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ of 1, 10-phenanthroline was added to 1.0 mg of Fe(II) solution

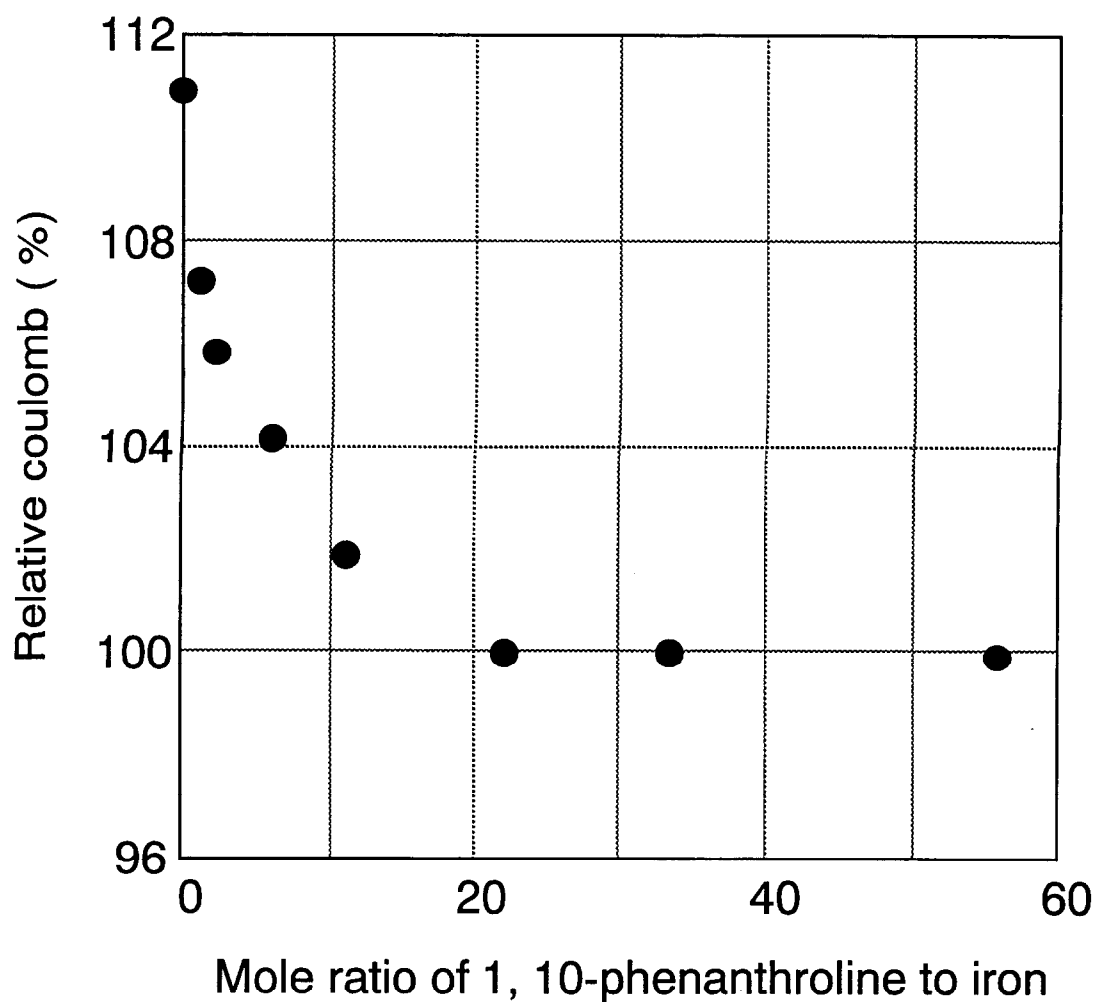


図 2.5 Fe(II)共存下におけるプルトニウム定量分析に及ぼす
1, 10-フェナントロリンの効果

Pu(IV): 4.78 mg (2×10^{-5} mol) ; Fe(II) : 0.1 mg (1.8×10^{-6} mol) ; Reduction
potential : 0 mV(vs. SCE) ; Oxidation potential : +650 mV(vs. SCE) ;
Supporting electrolyte : $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$

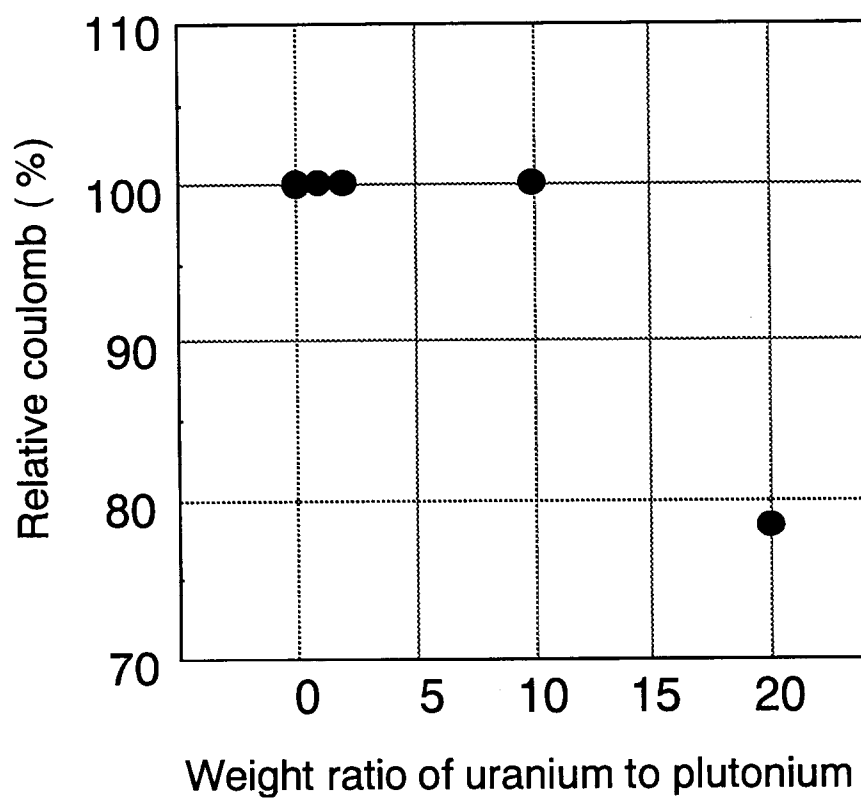


図 2.6 プルトニウムの定量に与えるウラン濃度の影響

Pu(IV): 4.78 mg (2×10^{-5} mol) ; Reduction potential : 0 mV(vs. SCE) ;
 Oxidation potential : +650 mV(vs. SCE) ; Supporting electrolyte : 0.5 mol dm^{-3}
 H_2SO_4

表 2.1 プルトニウムの分析結果

Pu(IV) added* (mg)	Fe(II) added* (mg)	1,10-Phenanthroline added (mol)	Pu found** (mg)
4.78	—	—	4.782 ± 0.013 ($n=3$)
4.78	0.1	—	5.285 ± 0.019 ($n=3$)
4.78	0.1	4.5×10^{-5}	4.781 ± 0.013 ($n=7$)

* Pu(IV): 2×10^{-5} mol ; Fe(II) : 1.8×10^{-6} mol

**Average $\pm$ standard deviation

参考文献

- (1) J. L. Drummond and R. A. Drant, *Talanta*, 13 (1966) 477.
- (2) 中野敬昌, 大西紘一, 大内義房, *分析化学*, 19 (1970) 1293.
- (3) 小森卓二, 田村修三, *分析化学*, 23 (1974) 804.
- (4) W. D. Shults, *Talanta*, 10 (1963) 883.
- (5) G. C. Goode and J. Herrington, *Anal. Chim. Acta*, 33 (1965) 413.
- (6) M. K. Holland and J. R. Weis, C. E. Pietri, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 236.
- (7) ASTM C 698, "Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy (I)", (1999) p.484.
- (8) G. Phillips and D. Crossley, UKAEA Harwell AERE-R-8885 (1977).
- (9) J. R. Stokely, Jr., and W. D Shults, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 603.
- (10) 日本分析化学会編, "錯形成反応", 丸善, (1974) p. 118.
- (11) 奥野久輝ほか訳, "ベル・ロット無機化学", 東京化学同人, (1968) p. 374.
- (12) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編II 改訂三版", 丸善, (1984) p. 346.
- (13) 酒井 馨, 坂田 衛, "環境分析のための機器分析", 日本環境測定分析協会, (1980) p. 93.
- (14) 日本分析化学会編, "分析化学便覧 改訂三版", 丸善, (1981) p. 588.
- (15) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" Edited by J. J. Kazs, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 1, Chap. 7, p.550, Chapman and Hall, London (1986).
- (16) T. Hiya, S. Sugaya, T. Kageyama and K. Kamimura, *Anal. Sci.*, 12 (1996) 428.
- (17) 加藤義春, 山本忠史, 武藤 博, 木原壯林, *分析化学*, 23 (1974) 672.
- (18) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編II 改訂三版", 丸善, (1984) p. 474.
- (19) 日本分析化学会編, "錯形成反応", 丸善, (1974) p. 120.

第3章 2次微分スペクトル法によるMOX燃料中のアメリシウムの定量分析

3.1 緒論

^{241}Am は、半減期433年の α 核種であり、 ^{241}Pu の β 崩壊（半減期14.4年）に伴い生成する。また ^{241}Am は、 α 崩壊に伴い γ 線を放出する（1）。したがって、MOX燃料製造施設における ^{241}Am の分析は、MOX燃料の品質管理及びグローブボックスにおける γ 線の遮蔽設計の観点から極めて重要である。

一般に種々の溶液中の ^{241}Am の分析は、電量分析（2、3）、放射能分析（4-6）、吸光光度法（7-10）等、により行われている。プルトニウム及びウランを含有する試料中の ^{241}Am 分析では、溶媒抽出やイオン交換樹脂等による分離操作を伴うため、前処理が大変煩雑である。また、 ^{241}Am は、薄い酸溶液中において、他のアクチニド元素と同様に数種類の酸化状態で存在する（4-6）。しかし、 Am(III) は硝酸溶液中では安定に存在し（11）、503及び811 nmに鋭敏な吸収スペクトルを有していることから（12）、吸光光度法による Am(III) 定量が可能である。

本研究は、イオン交換、溶媒抽出等の煩雑な前処理操作を必要としない簡便かつ迅速な硝酸溶液中におけるアメリシウム分析法の開発を目的として、2次微分スペクトル法による Am(III) の直接定量法について、種々の検討を実施した結果をまとめたものである（13）。

3.2 理論的背景

3.2.1 微分スペクトル法の原理

微分スペクトル法は、吸光光度法が発展した手法であり、基本的な原理は吸光光度法に従うものである。スペクトルデータに対する微分処理の原理は、二つの微分できる波長(λ)の関数の和、あるいは差の微分は、各々の関数の微分の和あるいは差に等しいことを利用したものである。

微分処理の方法は、光学的方法及び出力信号処理法の2つの方法に大別できる。光学的方法は、分光器により機械的に微分処理を行なうもので、隣接波長差法及び波長変調法が知られている(14)。出力信号処理法は、シフト記憶法、アナログ微分法及びコンピュータによる微分法のように、通常のスเปクトルデータに対し、電氣的に微分値に変換する方法である。これら微分法は、それぞれが長所、短所を持つが、理論的なS/N比は出力信号処理法が優れている(14)。本研究におけるAm(III)の定量分析では、コンピュータによる微分法を用いた。

ここでは個々の装置関数には触れずに、通常吸収スペクトルを一次関数及びガウス関数に近似し、微分スペクトル法の原理及び特徴を説明する。

強度 I_0 の単色光が試料溶液を透過して強度 I となるときの、試料溶液の吸光度(Abs)は(1)式で示され、 ϵ 、 c 及び l をそれぞれモル吸光係数、溶液のモル濃度及び溶液層の厚さとすれば、(2)式のLambert-Beerの法則が成立する。

$$\text{Abs} = -\log I / I_0 \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

また吸収スペクトルは、試料溶液のモル吸光係数 ϵ が波長によって変化するため、

波長 λ の関数 $A(\lambda)$ とすれば、(2)式により(3)式が得られる。

$$A(\lambda) = c \cdot l \cdot \varepsilon(\lambda) \quad \dots (3)$$

ここで吸収スペクトルの n 次微分を考えると、数学的に $\varepsilon(\lambda)$ のみが波長の関数となり(4)式が導かれ、吸収スペクトルを微分してもスペクトルの大きさは濃度に比例することが分かる。

$$\frac{d^n A(\lambda)}{d\lambda^n} = c \cdot l \cdot \frac{d^n \varepsilon(\lambda)}{d\lambda^n} \quad \dots (4)$$

ここで測定試料溶液中にモル吸光係数 (ε) がほぼ等しく、吸収帯も近接するようなA及びBの2種類の物質が含まれ、物質Bの含有量が微量である場合を考える。吸収スペクトルが物質Aの吸収と重なるとき、広い肩を持つ物質Aの吸収を(5)式に示す1次関数、また波長 λ_0 にピークをもつ物質Bの小さな吸収ピークを、(6)式のようなガウス関数と仮定すると、物質A及びBの吸収が重なり合ったスペクトルは、(5)及び(6)式の合成関数(7)式で表せる。

$$Y_1 = -aX + b \quad \dots (5)$$

$$Y_2 = \exp(-X^2) \quad \dots (6)$$

$$Y = \exp(-X^2) - aX + b \quad \dots (7)$$

ここで(7)式に対し1次微分を行うと(8)式となり、振幅の中心が λ_0 を通る曲線が得られる。また(9)式の2次微分においては、トラフが λ_0 に対応する曲線となり、1次微分と比較してピークがさらに強調されることが分かる。

$$Y' = -2X \cdot \exp(-X^2) - a \quad \dots (8)$$

$$Y'' = (4X^2 - 2) \cdot \exp(-X^2) \quad \dots (9)$$

微分スペクトル法による吸収スペクトルの微分の原理を図3.1に示す。

大きな変化に対する微小な変化が強調される傾向は、理論的に微分回数に比例す

るが、これはノイズ成分が十分に少ないことが前提となる。しかし、実際には目的成分の信号よりも高い周波数成分をもつノイズがスペクトル中に存在するため、高次微分（一般的に2次、3次あるいは4次微分が利用されている）になると目的成分よりもノイズの方が強調されることになる。したがって、測定に際しては、ノイズの発生を極力抑さなければならない。

次に2次微分における吸収 a に着目すると定数項が0となるため、吸収 a に対応する曲線は原点を通る直線 $Y=0$ となり、実際の測定においてこの直線をベースラインとみなすことができる。（図3.1参照）

以上のことから、吸収スペクトルを波長について微分する微分スペクトル法は、絶対値の大きな吸収に対する微小な吸収ピークの強調により、共存する物質の影響を除去する場合に有効な手段であることが分かる。同時に、2次微分スペクトル法の場合、ベースラインの取り扱いが簡便であるという利点がある。

3.2.2 Pu, U及びAm(III)の吸収スペクトルからの本法の成立性

3.2.1で述べたように、微分スペクトル法の特徴は、その高い情報選択性にあり、特に幅の広い吸収スペクトルと、狭い吸収スペクトルが重なっている場合の、狭い方の吸収スペクトルを選択的に分離するのに適している。したがって、プルトニウム及びウランに対し、存在比の小さいAm(III)の吸収スペクトルを分離することにより、微分スペクトル法によるAm(III)の直接定量が可能であることが示唆される。

プルトニウムは、水溶液中でPu(III)、Pu(IV)、Pu(V)、Pu(VI)及びPu(VII)の5種類の酸化状態が存在し、最も良く知られているのがPu(III)、Pu(IV)及びPu(VI)である。プルトニウムの硝酸溶液における吸収スペクトルの例を図3.2～図3.5に示す⁽¹⁵⁾。また、種々の酸化状態における分析に有用な吸収帯とモル吸光係数の関係を表3.1に示

す(16)。図3.2～図3.5に示すように、種々の酸化状態において、可視領域に連続的な幅広い吸収帯を有していることが分る。

一方Am(III)は、図3.6に示すように、503 nm及び811 nmに鋭敏な吸収ピークを有しているが(12)、常にプルトニウムと共存し、その量は極めて微量である。また、プルトニウムは、可視領域で連続的に吸収帯を持つため、プルトニウムの吸収に隠れてしまう。さらに、プルトニウムは、硝酸溶液中でPu(IV)として存在し、500 nm近傍のPu(IV)の吸収帯を見ると、470 nm付近にピークがあり、ピークの肩が500 nm付近にまで達している。また、Am/Puの存在比は多くとも1%程度であり、通常の吸光光度法での分析は困難である。

Am(III)のモル吸光係数は、503 nmで約380, 811 nmで約65であり、表3.1に示したPu(VI)の833 nmにおけるモル吸光係数を除き、それぞれの酸化状態のモル吸光係数の最も大きな値と比較しても、約10倍のモル吸光係数を有している。このことから、微分スペクトル法を応用すれば、このAm(III)の微小な吸収ピークを強調することにより、Am(III)の直接的な定量分析の可能性が推定できる。

なお、ウランは、硝酸溶液中で6価のウラニルイオン(UO_2^{2+})の形態を取り、安定に存在する。可視領域における UO_2^{2+} の吸収スペクトルを図3.7に示す(17)。使用済燃料の再処理工程、MOX燃料等において、ウランと微量のAm(III)の共存が考えられる。しかし、図3.7から分るように、ウランは350 nm付近から450 nm付近までの連続的な吸収帯を有しているものの、Am(III)の吸収ピークと離れていることから、妨害は少ないと推定できる。

3.3 実験

3.3.1 装置

α 核種であるプルトニウム及びアメリシウムは、ウランと比較して数桁強い毒性を有しているため、分析操作はグローブボックス内で行わなければならない。本実験で使用した日立製作所製150-20型ダブルビーム分光光度計は、グローブボックスに設置できるよう、大幅な改造が加えられた。改造した分光光度計のグローブボックスへの設置概略を図3.8に示す。通常の吸光光度分析及び微分スペクトル法には、1cmセルを使用した。

セル室には石英製のセル窓を設け、このセル窓はグローブボックスへ溶接し、外部との気密を保持する構造とした。また、石英製セル窓は、分光光度計の光軸を正確に調整できる設計とした。

プルトニウム及びウランの滴定には、平沼製作所製Comtite-8を使用した。また、 ^{241}Am の α スペクトル測定には、NAIG製E-シリーズの波高分析装置にシリコン表面障壁型半導体検出器を、 α 線標準線源は、日本アイソトープ協会から購入した ^{241}Am 線源を使用した。

3.3.2 試薬類

Pu(IV) 保存溶液(20 mg cm^{-3})及び Am(III) 保存溶液($180 \mu\text{g cm}^{-3}$)は、BNFLより入手した原子炉級の PuO_2 粉末を 8 mol dm^{-3} 硝酸溶液で溶解し、Bio-Rad AG 1X-8 (100-200 mesh)を用いたイオン交換法により分離した後⁽¹⁸⁾、 Pu(IV) は電位差滴定法により

(19)、Am(III)は α スペクトル法により標準化して使用した。

U(VI)保存溶液(35 mg cm^{-3})は、原子炉級のUO₂粉末を 8 mol dm^{-3} 硝酸溶液で溶解し、電位差滴定法により(20)標準化して使用した。

Pu(IV)、Am(III)及びU(VI)の試験溶液は、それぞれの保存溶液を 1 mol dm^{-3} 硝酸溶液で希釈して使用した。その他の試薬は分析級の試薬を使用した。

本試験で使用した2種類のMOX燃料は、プルトニウム燃料製造試験施設で製造されたペレットであり、超硬乳鉢で粉碎し使用した。

3.3.3 試験方法

試薬ブランクの一部を1cm石英セルに移し、分光光度計の試料室に装荷した後、掃引速度 50 nm min^{-1} 、 2.00 nm のバンド幅で、波長 $450 \sim 550 \text{ nm}$ の吸収スペクトルを測定する。次に試料溶液の一部を1cm石英セルに移し、分光光度計の試料室に装荷し、同様の測定条件で得られた吸収スペクトルに対し、データ処理装置により2次微分処理を行なう。得られた2次微分スペクトルの 503.5 nm における微分振幅値を読み取り、あらかじめ作成しておいた微分振幅値とAm(III)濃度の検量線を用いて、Am(III)の定量分析を行う。

3.4 結果及び考察

3.4.1 Am(III)試験溶液の吸収スペクトル及び2次微分スペクトル

Am(III)及びPu(IV)の試験溶液の吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペク

トルを、それぞれ図3. 9 (a) 及び (b) に示す。アメリシウムは、硝酸溶液中において3価で安定であり、可視領域の吸収スペクトルにおいて、503及び811 nmに特徴的なピークを有している⁽¹²⁾。図3. 9 (b) に示したように、本試験で得られた吸収スペクトルは、503.5及び811.4 nmに特徴的なピークを有するとともに、他の吸収は認められなかったことから、Am試験溶液中のAm原子価は3価であることが確認された。また、Pu(IV)の吸収が認められないことから、Am(III)は、Pu(IV)から完全に分離されていることが分かる。図3. 9 (a) 及び (b)から、810 nm付近のAm(III)の吸収ピークは、Pu(IV)と類似した吸収を示していることが分る。しかし、500 nm付近の最大吸収はほんのわずかに異なっている。

次に、Am(III)の2次微分スペクトルを測定した。図3. 10の2次微分スペクトルから明らかなように、Am(III)は、501及び505 nm付近に二つのゼロポイントと503.5 nmにトラフ（最大吸収）を有している。本試験では、このゼロポイントとトラフ間の距離を測定し、定量分析に使用した。

3. 4. 2 検量線の作成及び分析精度の確認

Am(III)の定量分析に使用する検量線を作成した結果、図3. 11に示すように、2～22 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の範囲において良好な直線関係が得られた。この検量線の1次回帰は、次式で示される。

$$X = -0.022 + 0.334Y \quad (r=1.000) \cdots (10)$$

ここでX=Am(III)濃度 ($\mu\text{g cm}^{-3}$) Y=微分振幅(mm)

また、Am(III)の保存溶液をもとに調製した2.90 $\mu\text{g cm}^{-3}$ のAm(III)硝酸溶液の10回

繰り返し分析を行い、分析精度を求めた。その結果、平均値は $2.924 \mu\text{g cm}^{-3}$ 、標準偏差 (σ_{n-1})は0.1102、相対標準偏差 (RSD)は3.768%であった。また、本法の検出限界(3σ)及び定量下限(10σ)は、それぞれ $0.33 \mu\text{g cm}^{-3}$ 及び $1.1 \mu\text{g cm}^{-3}$ であった。

3.4.3 Am(III)の吸光度に与える硝酸濃度の影響

測定溶液の硝酸濃度によりモル吸光係数が変化するため、測定に際しては、硝酸濃度を一定に調整する必要がある。そこで試料溶液の硝酸濃度を最適化するため、硝酸濃度を $0.25 \sim 8 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で変化させたときの、Am(III)の吸光度に与える硝酸濃度の影響を調べた。その結果を図3. 12に示す。Am(III)試験溶液の503.5 nmにおける吸光度は、硝酸濃度の増加に伴い減少することが分かった。これは、硝酸濃度の変化に伴い、ピーク位置及びモル吸光係数が変化するためである(12)。しかし、 $0.25 \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲における感度の違いは数%であることから、本実験におけるPu(IV)、U(VI)及びAm(III)の試験溶液の硝酸濃度は、すべて 1 mol dm^{-3} に調製して使用することとした。

3.4.4 Pu(IV)及びU(VI)共存の影響

通常の核燃料を取り扱う工程中に存在するアメリシウムは、そのほとんどが ^{241}Pu の β 崩壊による娘核種 ^{241}Am (半減期14.4年)であるため、アメリシウムが単独で存在することは稀で、一般的に多量のPuとの共存形態をとる。製品ペレット中におけるアメリシウムの存在比は、高速炉もんじゅ用燃料の場合、プルトニウムに対して約1%程度である。このため、一定濃度のAm(III)溶液に0~690倍量 (Am(III)濃度は5.8

$\mu\text{g cm}^{-3}$) の範囲で、Pu(IV)量を徐々に添加し、本法によるAm(III)定量を行ない、Pu(IV)共存の影響について調べた。Pu(IV)が共存した場合の2次微分スペクトルの例を図3. 13に示す。またPu(IV)共存の影響を図3. 14に示す。同一試料を3回測定した際、Pu(IV)濃度がPu/Am比（モル比）で0～100倍量の範囲においては、Am(III)の微分振幅値に大きな影響は認められなかった。しかし、これ以上ではPu/Am比の増加に伴い高値を示した。

通常の燃料製造工程において、アメリシウムのウランに対する存在比は、もんじゅ用燃料及びふげん用燃料のプルトニウム富化度を30%及び2%とした場合、それぞれ0.33%及び0.02%程度と推定できる。そこでウラン共存の影響について調べるため、一定濃度のAm(III)溶液にU(VI)を0～5000倍量の範囲において添加し、Am(III)濃度を測定した。その結果、図3. 15に示すように、Am(III)濃度 $3.9 \mu\text{g cm}^{-3}$ に対し、U(VI)濃度がU/Am比（モル比）で600倍までの範囲では、Am(III)の微分振幅値に大きな影響は認められなかった。これ以上ではPu/U比の増加に伴い微分振幅値は徐々に低下した。

さらに、Pu(IV)又はU(VI)が共存する条件において、Am(III)の分析精度を測定した。表3.2に示すように、Pu(IV)が共存する場合のRSDは、2.5%以内であった。また、U(VI)共存下でのRSDは、4.0%以内であった。

3.4.5 Pu(IV)、U(VI)混合溶液中のAm(III)の定量

製品中のアメリシウム分析を想定し、実試料に近い組成において本法の適用範囲を調べるため、一定濃度のAm(III)溶液に、Pu(IV)及びU(VI)量を徐々に変化させ添加し、Am(III)の定量分析を行ない、Pu(IV)及びU(VI)共存の影響について実験を行った。実験に使用した溶液組成及びRSDを表3.2に示す。この結果、Pu(IV)及びU(VI)の

量の増加とともに、分析精度の低下が確認された。

3.4.6 MOX燃料を用いた α スペクトル法との比較分析

2種類のMOX燃料（25%Pu-75%U）の実試料を用い、微分スペクトル法と α スペクトル法との比較分析を行った。この2種類のMOX燃料をそれぞれ8 mol dm⁻³硝酸に溶解し、乾固寸前まで蒸発させ、3 cm³の1 mol dm⁻³硝酸を加えて室温まで冷却し、25 cm³のメスフラスコに移した後、1 mol dm⁻³硝酸を標線まで加え微分スペクトル法の測定試料とした。この一部を分取し α スペクトル法の測定試料とした。 α スペクトル法では、Pu(IV)が妨害元素となるため、Bio-Rad AG 1X8 (100-200 mesh) を用いて試料中のPu(IV)をイオン交換分離した後、Am(III)の測定を行った。微分スペクトル法及び α スペクトル法によるMOX燃料中のAm(III)の分析結果と分析精度を表3. 3に示す。

微分スペクトル法によるRSDは2.1%以内であり、 α スペクトル法によるRSDは3.0%以内であった。本法は、Pu(IV)及びU(VI)が共存する試料であっても、煩雑なPu(IV)及びU(VI)の分離操作を必要としないため、簡便なAm(III)の定量分析が可能である。

3.4.7 他分野への応用

3.2で述べたように、測定試料溶液中に、吸収帯が近接するような2種類の物質が含まれる場合、分析しようとする物質が微量であっても、分離、抽出等の前処理をせず、スペクトルの微分処理のみで分析可能なことから、他の分野におけるスペクトル解析への応用が期待できる。

微分スペクトル法の応用例としては、臨床化学、薬理学分析、アミノ酸やタンパク質等の有機化学や環境分析の分野に多く見受けられ (14, 21-23)、H. Tanら (24) は、これまで不完全にしか定義されていなかった紫外領域において、薬剤中の同時多化合物定量法を報告している。アクチノイド化学の分野では、Kurodaら (25) のアルセナゾIII発色による2次微分スペクトル法を用いたU及びThの同時定量、あるいはS. Kusら (26) のアルセナゾIII発色による3次微分を用いたU, Th, Zrの直接定量法が報告されている。

本研究では、2次微分スペクトル法によるAm(III)の定量分析について言及した。しかし、Pu(VI)は、表3.1に示すように833 nmにおいて、550という大きなモル吸光係数を有していることから (16)、酸化剤によりプルトニウムをPu(VI)に酸化することで、同一試料を用いた、プルトニウムの吸光光度法による定量分析が可能であることが推定できる。

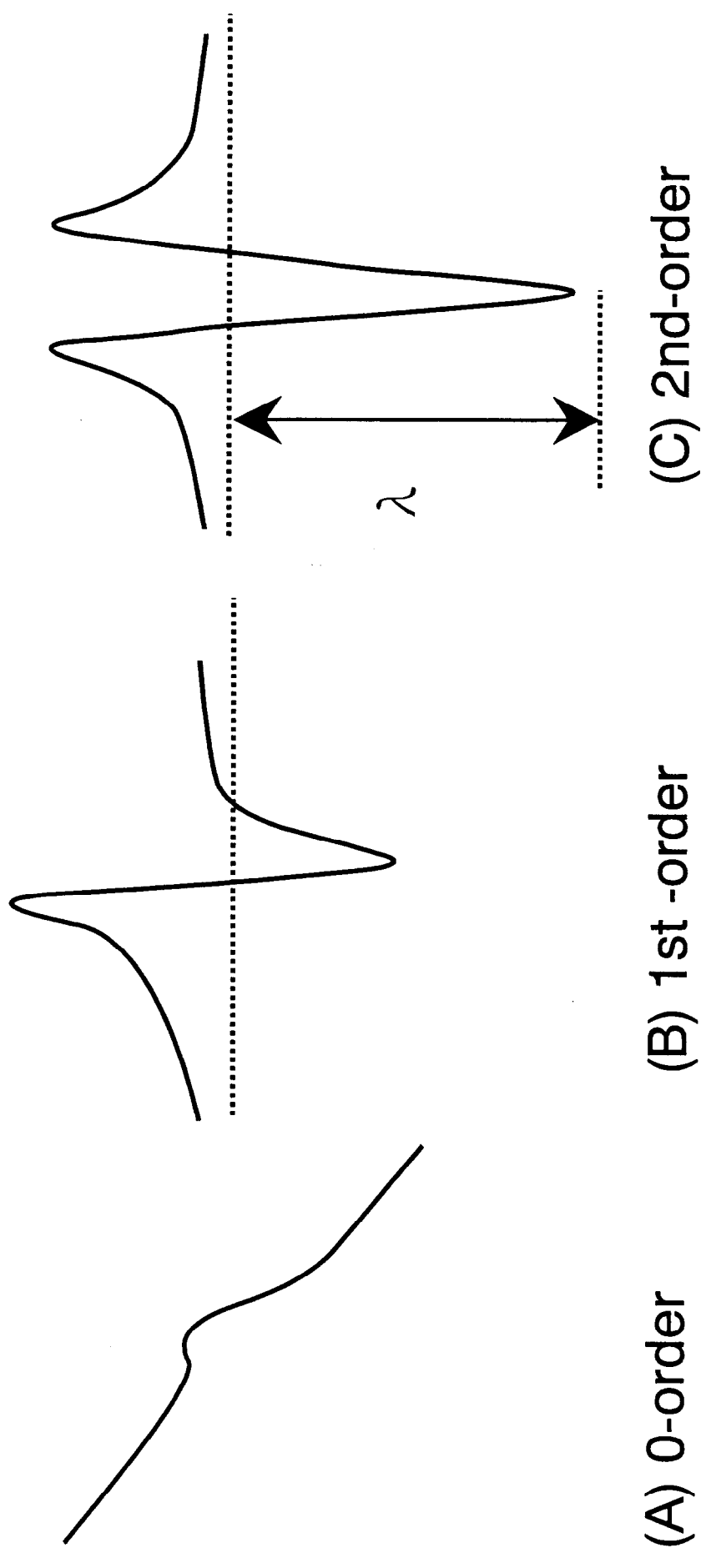
3.5 結論

Am(III)のモル吸光係数が、種々の酸化状態におけるプルトニウムのモル吸光係数に比べて1桁高いことに着目し、Am(III)の微小な吸収ピークを2次微分スペクトル法により強調することで、Am(III)の直接的な定量分析が可能であることを予測し、MOX燃料中のAmの定量分析法を開発した。

Am(III)の定量には、503.5nmにおける2次微分吸収スペクトルを使用した。Am(III)の定量分析に使用する検量線を作成した結果、2~22 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の範囲において良好な直線関係が得られた。また、本法の検出限界(3σ)は、0.3 $\mu\text{g cm}^{-3}$ であった。Pu(IV)が共存した場合、Am(III)濃度5.8 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の測定において、Pu/Am比が100倍までAm

の定量分析に大きな影響は見られなかった。さらに、U(VI)が共存した場合、Am(III)濃度 $3.9 \mu\text{g cm}^{-3}$ の測定において、U/Am比が600倍までAm(III)の定量分析に大きな影響はなかった。MOX燃料を用いた測定の結果、相対標準偏差(RSD)は2.1%以内であった。

本法は、電量分析，放射能分析，吸光光度法等で行う、溶媒抽出やイオン交換樹脂等によるPu(IV)及びU(VI)の煩雑な分離操作及びこれに伴う廃棄物の発生がなく、迅速かつ高い分析精度を有するAm(III)の定量分析法であると結論される。



$$y = \exp(-x^2) - ax + b \quad y' = -2x \cdot \exp(-x^2) - a \quad y'' = (4x^2 - 2) \cdot \exp(-x^2)$$

図3.1 微分スペクトル法の原理

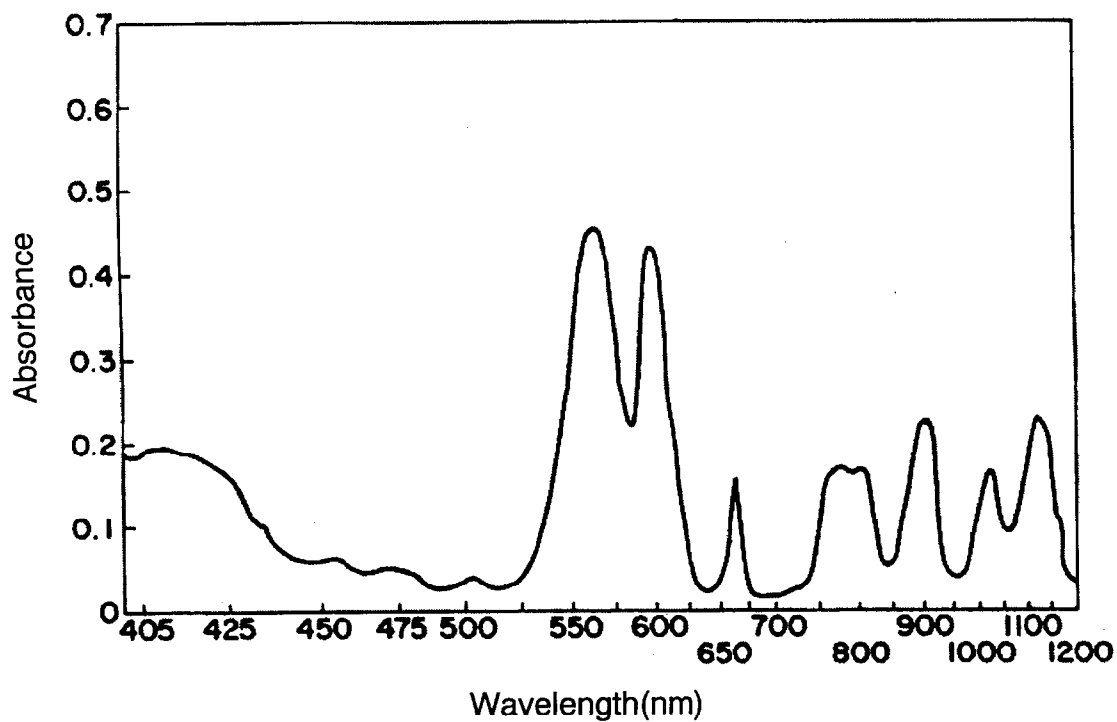


図 3.2 2.02 mol dm⁻³硝酸溶液中におけるPu(III)の吸収スペクトル (15)
 Concentration of Pu(III), 9.41×10^{-3} mol dm⁻³; temperature, 21-25°C;
 concentration of iron, 8.95×10^{-3} mol dm⁻³.

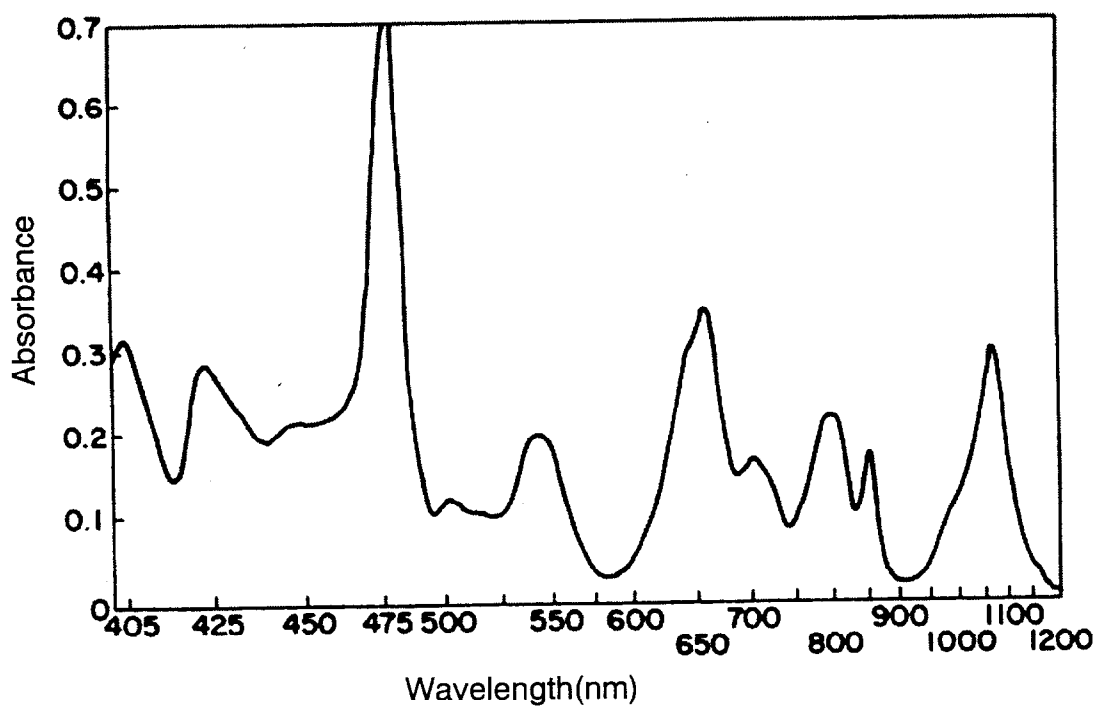


図 3.3 1.98 mol dm⁻³硝酸溶液中におけるPu(IV)の吸収スペクトル (15)
 Concentration of Pu(IV), 8.95×10^{-3} mol dm⁻³; temperature, 21-25°C.

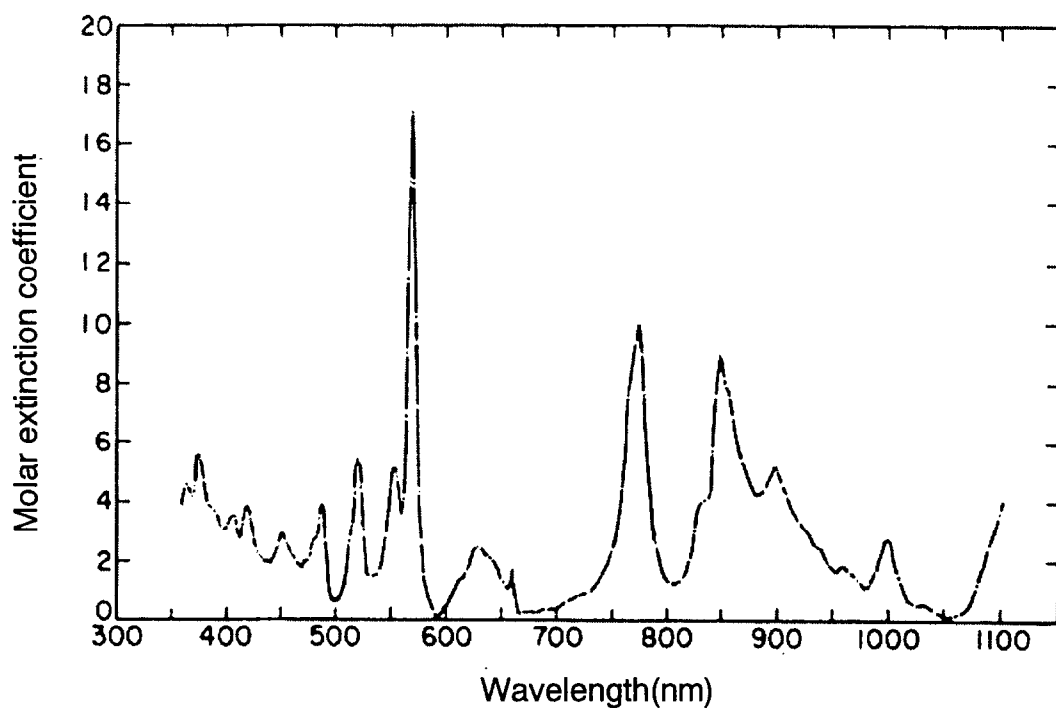


図 3.4 0.5 mol dm⁻³塩酸溶液中におけるPu(V)の吸収スペクトル (1.
Concentration of Pu(V), 1.68×10^{-2} mol dm⁻³ ; temperature, 21-25°C.

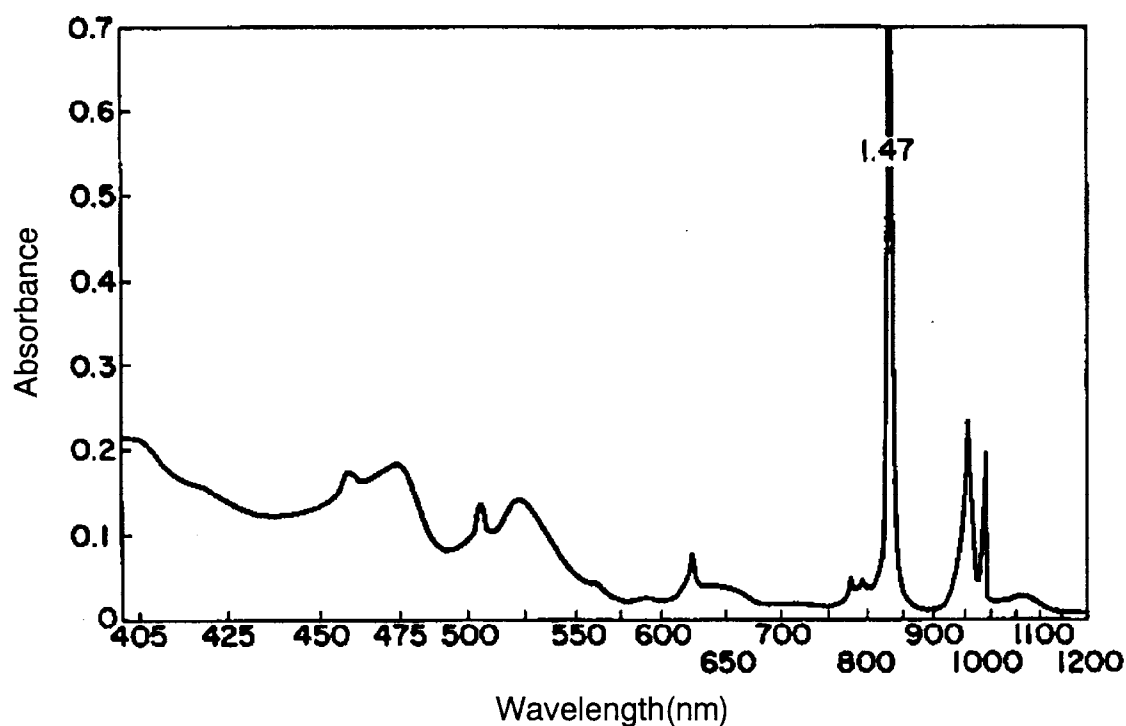


図 3.5 1.89 mol dm⁻³硝酸溶液中におけるPu(VI)の吸収スペクトル
Concentration of Pu(VI), 9.2×10^{-3} mol dm⁻³ ; temperature, 21-25°C;
less than 2.09×10^{-4} mol dm⁻³ Pu(IV) present.

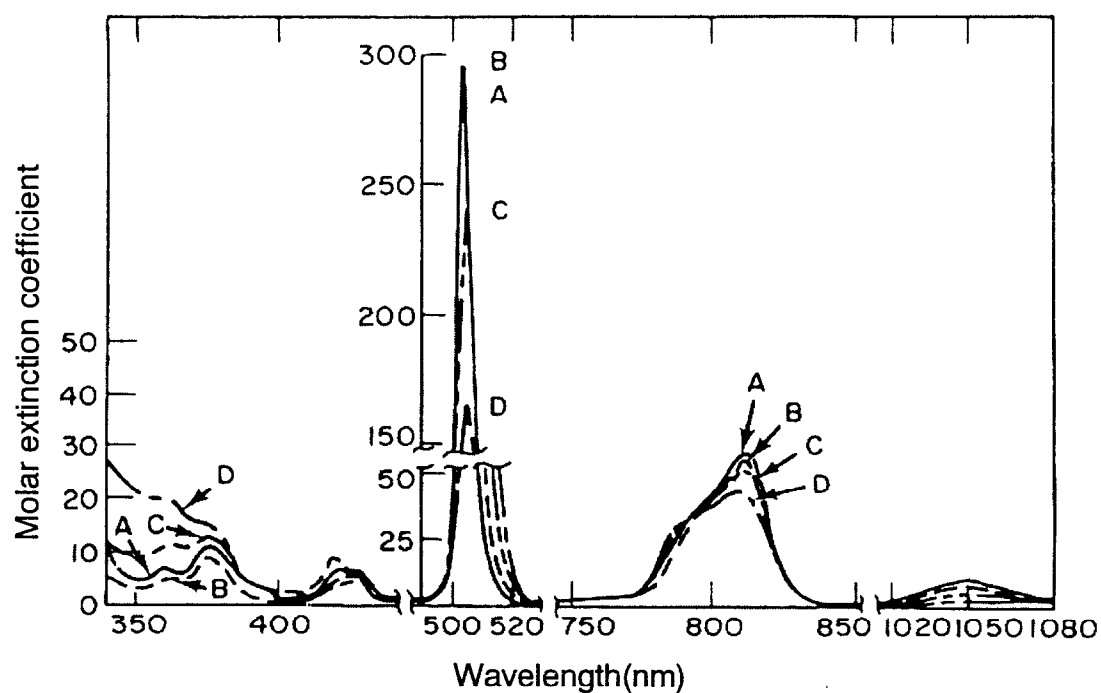


図 3.6 硝酸溶液中におけるAm(III)の吸収スペクトル⁽¹²⁾
 HNO_3 concentration: A, 0.20 mol dm^{-3} ; B, 1.00 mol dm^{-3} ;
 C, 5.02 mol dm^{-3} ; D, $10.04 \text{ mol dm}^{-3}$.

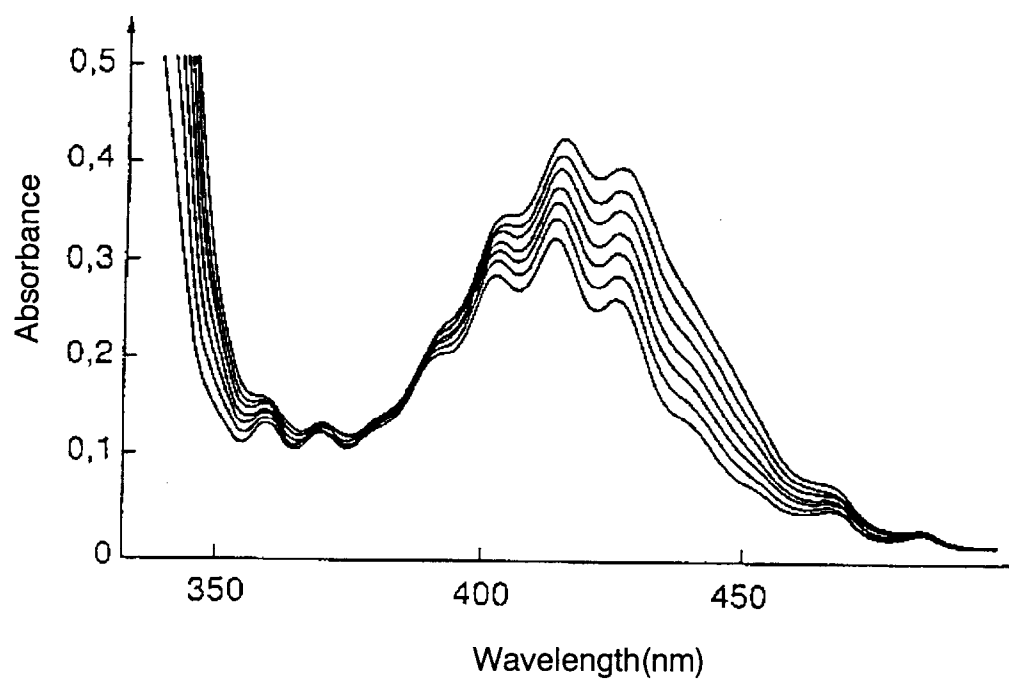


図 3.7 硝酸溶液中におけるU(VI)の吸収スペクトル⁽¹⁷⁾
 HNO_3 concentration from 0.5 mol dm^{-3} to 4.1 mol dm^{-3} .

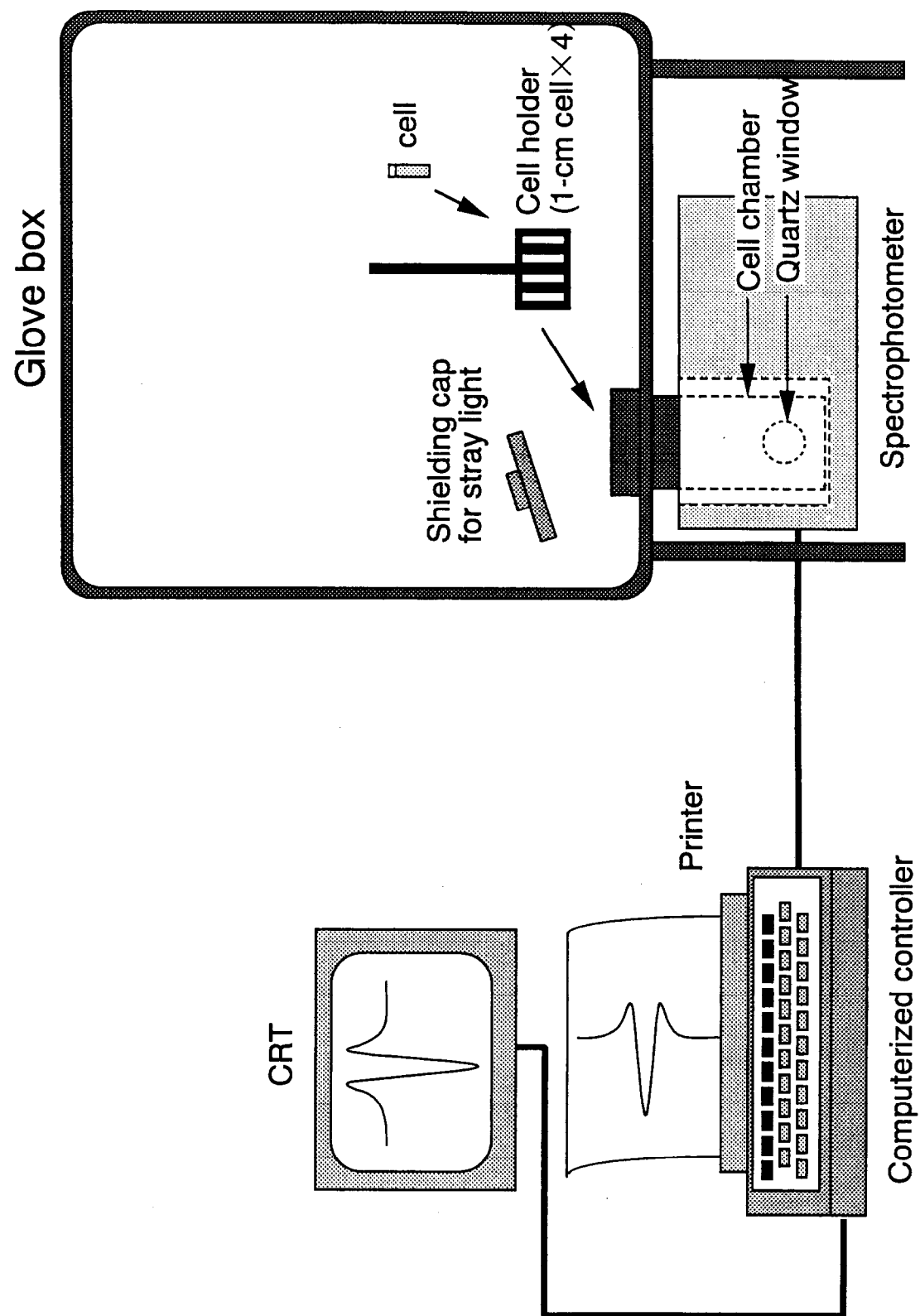


図 3.8 改良型分光光度計のグローブボックスへの設置の概要

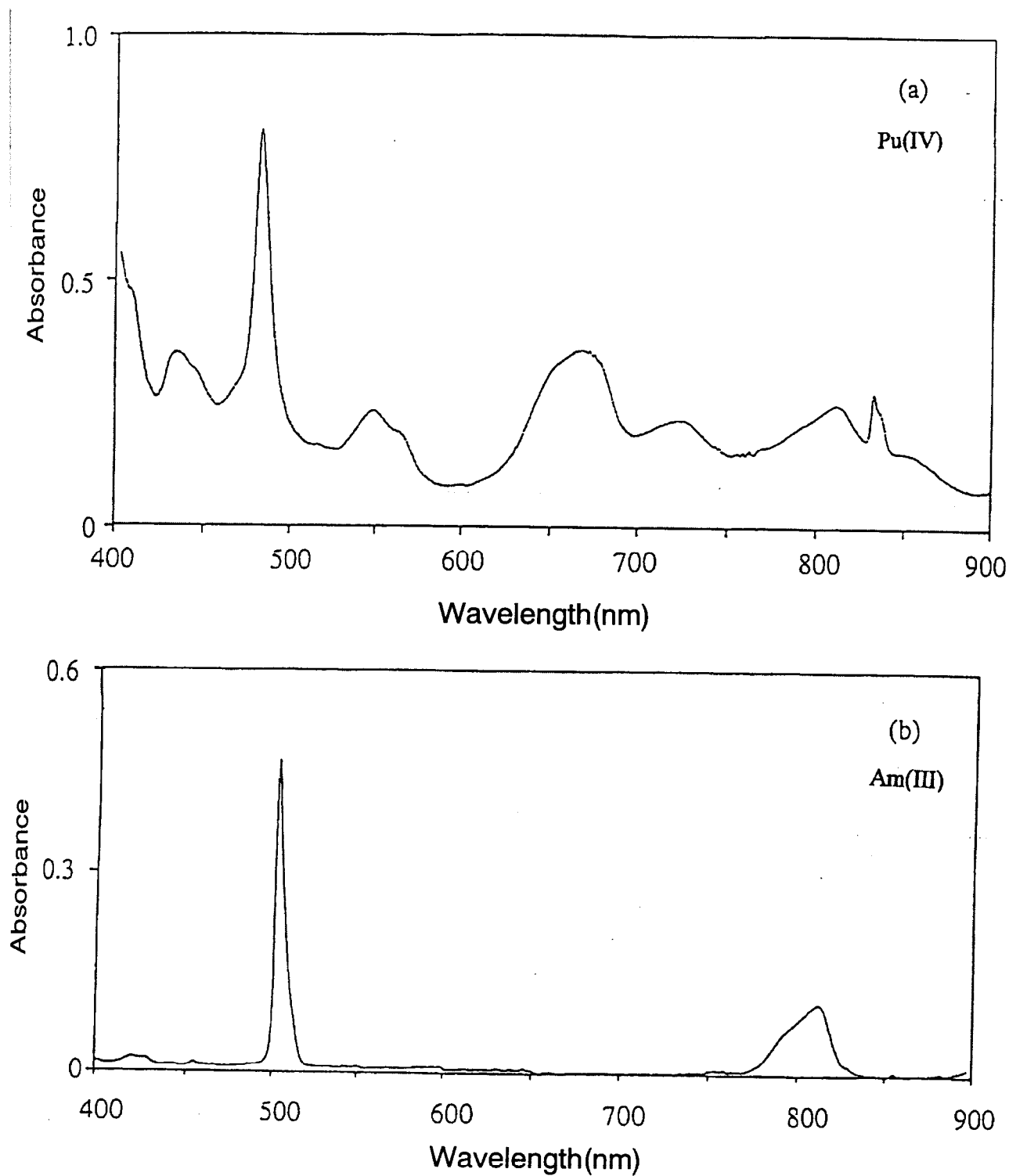


図 3.9 1M硝酸溶液中におけるPu(IV) 及びAm(III) の吸収スペクトル

Concentrations of Pu(IV) and Am(III) are (a) 2.8 mg cm^{-3} and (b) 0.39 mg cm^{-3} , respectively.

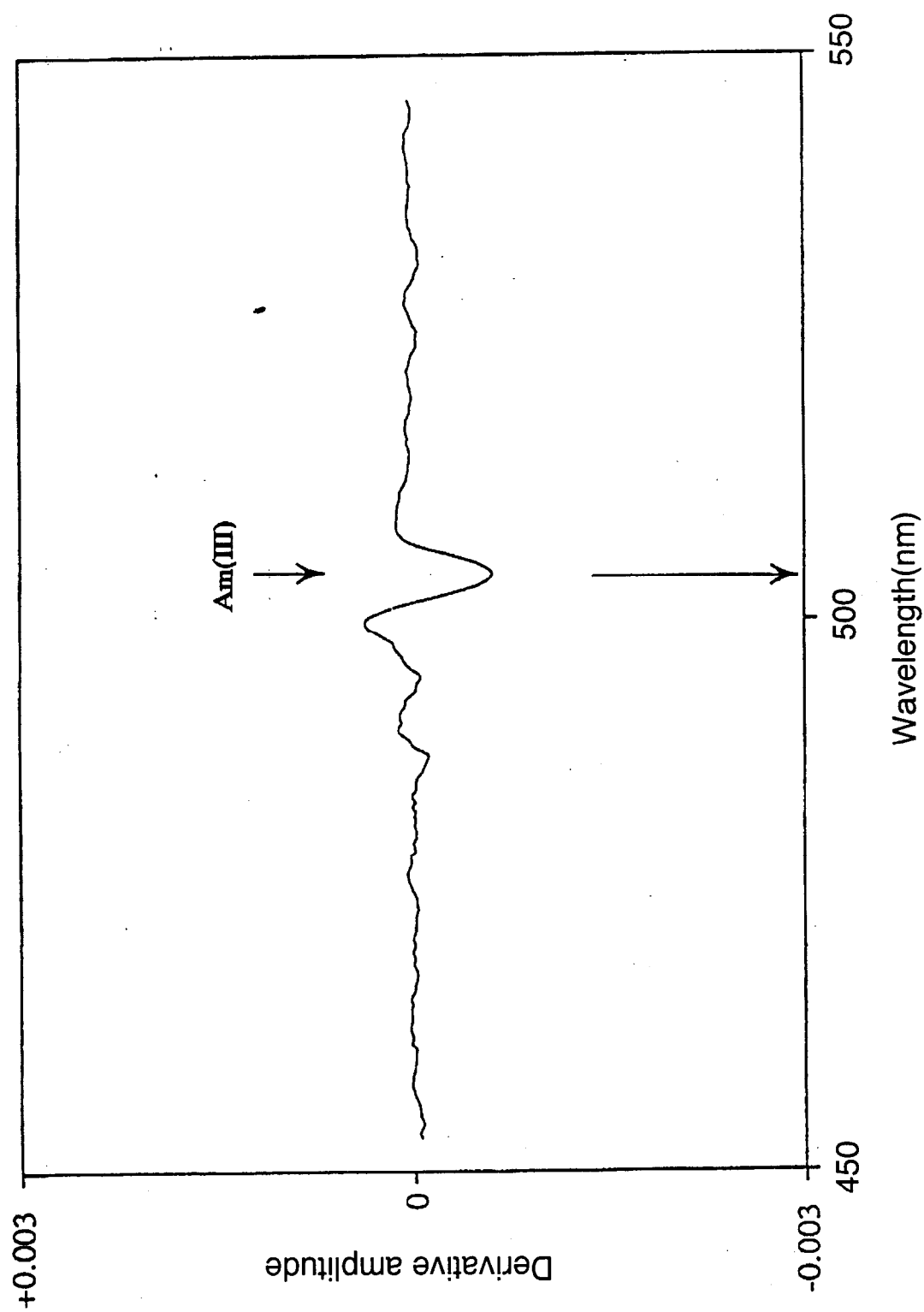


図 3.10 1M 硝酸溶液中の Am(III) の 2 次微分スペクトル
Concentration of Am(III), $5.8 \mu\text{g cm}^{-3}$.

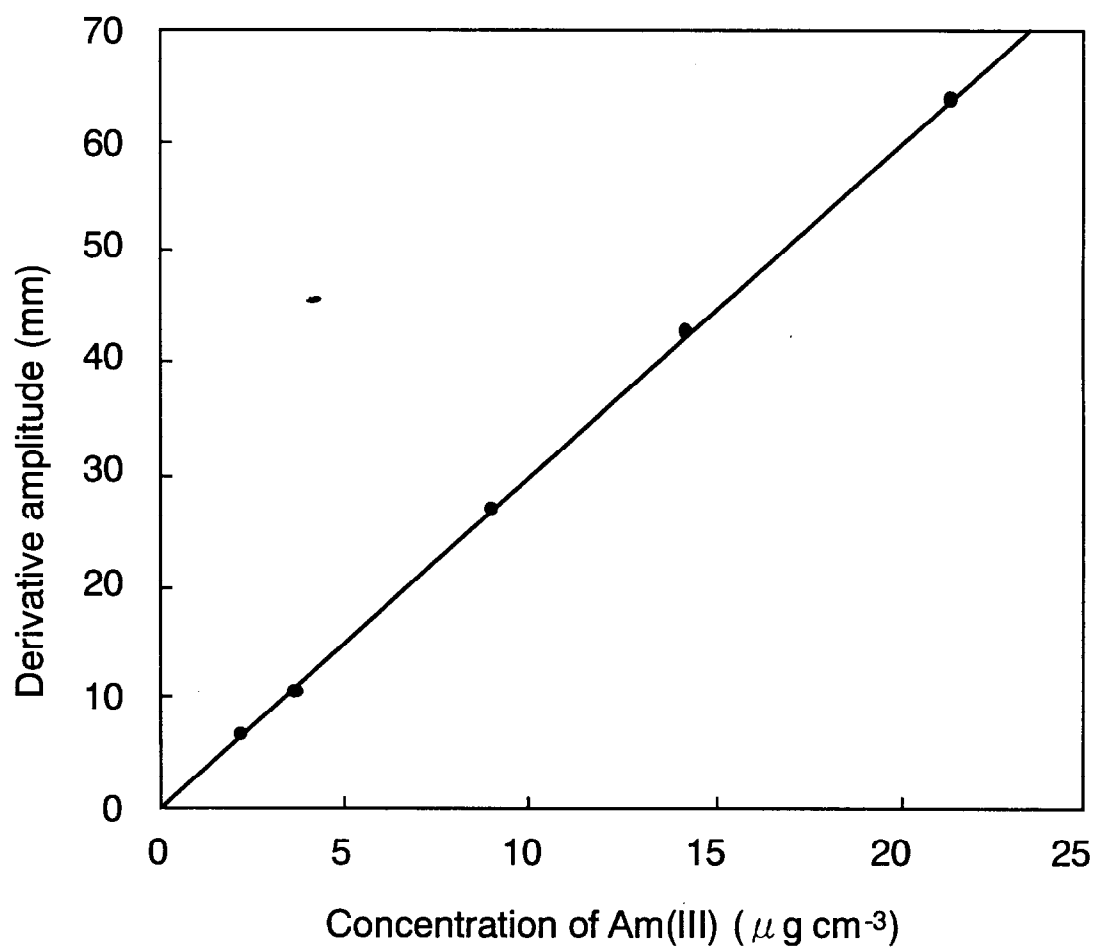


図 3. 11 Am(III)の検量線

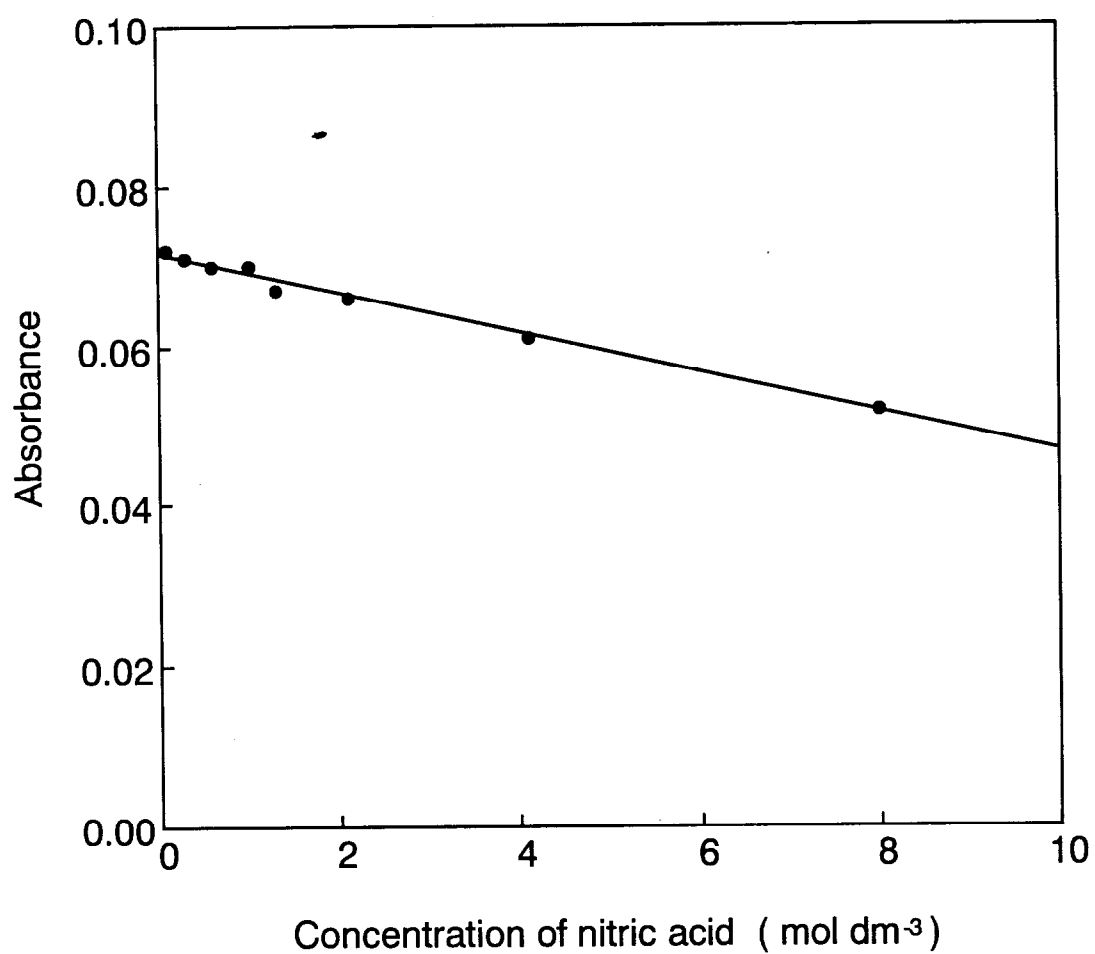


図 3. 12 Am(III) の吸光度 に与える硝酸濃度の影響

Concentration of Am(III), $3.9 \mu\text{g cm}^{-3}$; wavelength, 503.5 nm.

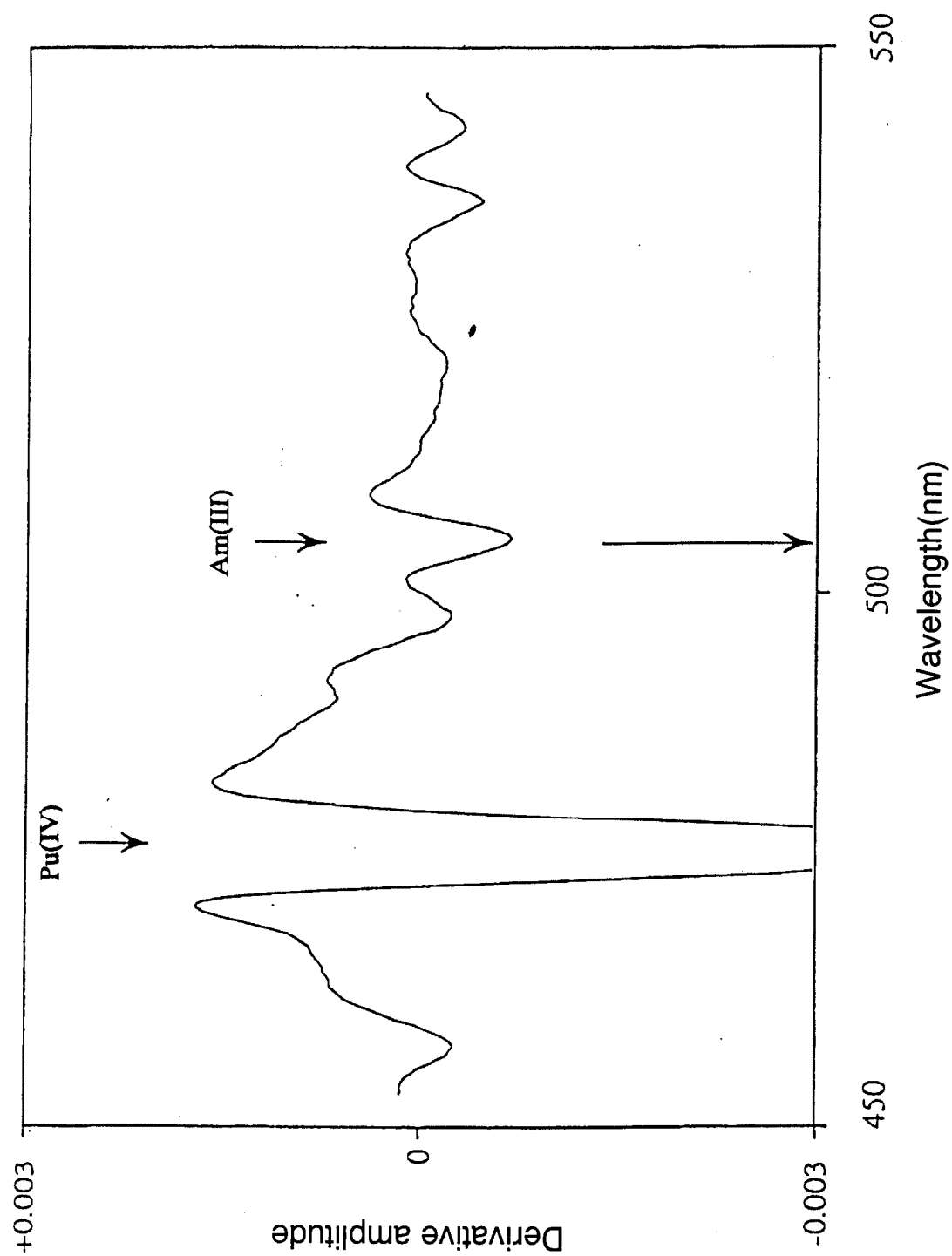


図 3.13 Pu(IV)共存下における 1M 硝酸溶液中の Am(III)の 2 次微分スペクトル
Concentrations of Am(III) and Pu(IV) are $5.8 \mu\text{g cm}^{-3}$ and $170 \mu\text{g cm}^{-3}$, respectively.

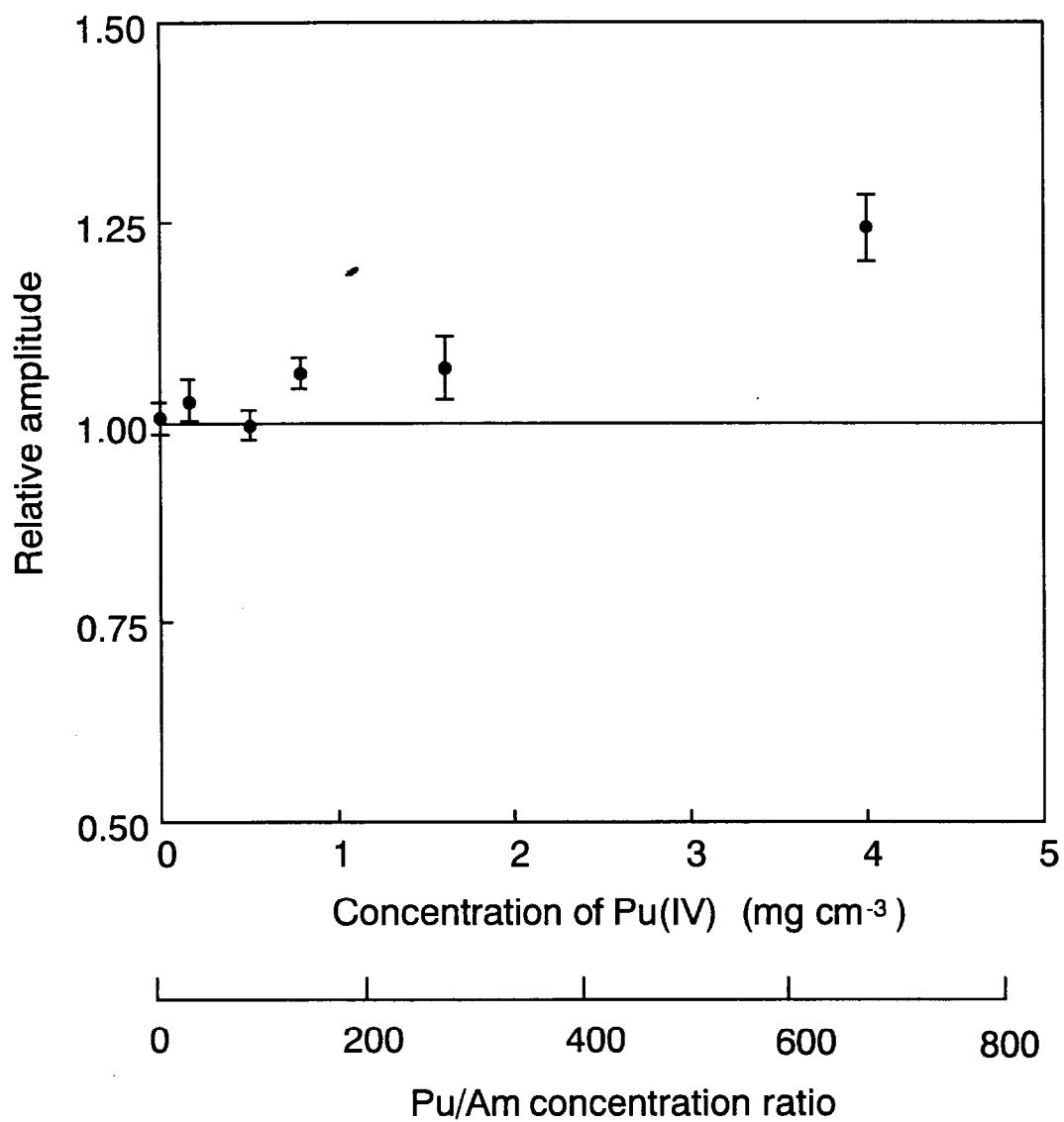


図 3. 14 Am(III)の2次微分振幅に与えるPu(IV)の影響

Concentration of Am(III), $3.9 \mu\text{g cm}^{-3}$.

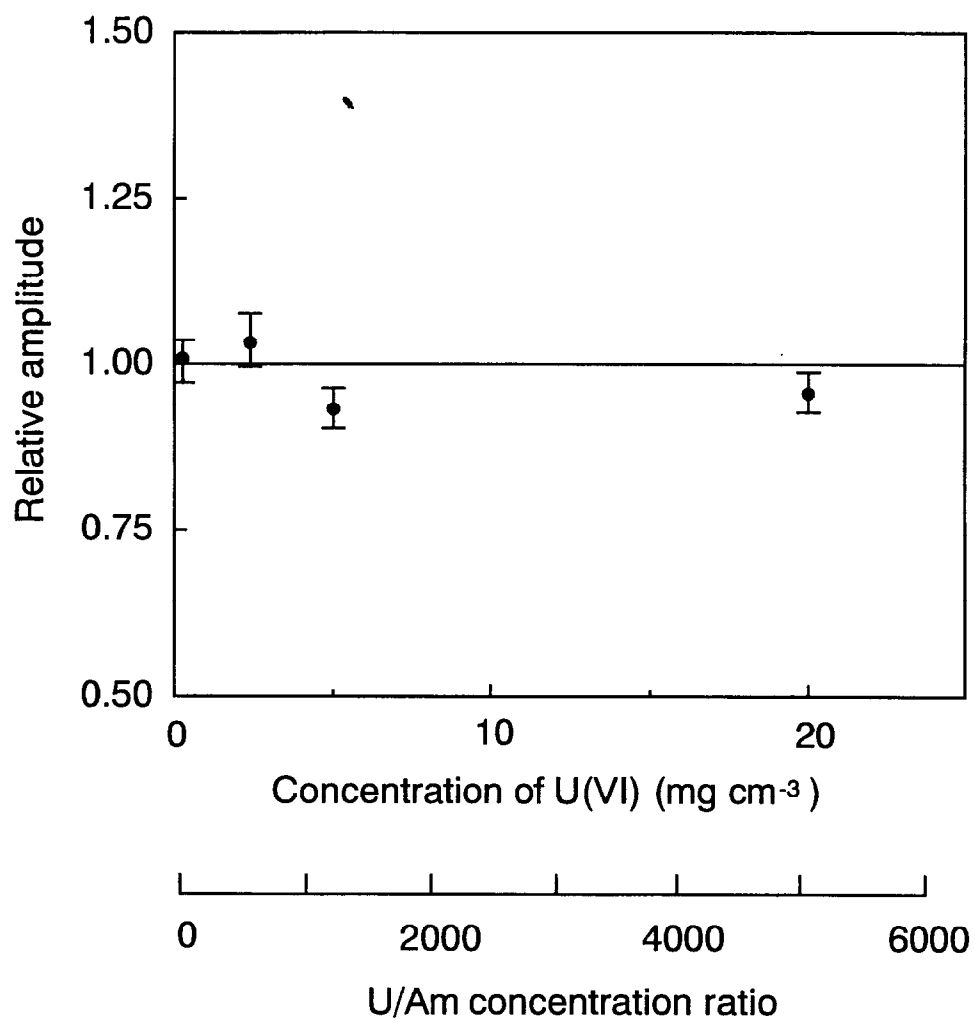


図 3. 15 Am(III)の2次微分振幅に与えるU(VI)の影響

Concentration of Am(III), $5.8 \mu\text{g cm}^{-3}$.

表3.1 分析に重要なプルトニウムイオンの吸収帯とモル吸光係数 (16)

Oxidation state	Principal absorption bands ^a (Å)	Molal extinction coefficients				
		$\epsilon_{\text{Pu(III)}}$	$\epsilon_{\text{Pu(IV)}}$	$\epsilon_{\text{Pu(V)}}$	$\epsilon_{\text{Pu(VI)}}$	
Pu(III)	9000 ^b	19.30	4.00	5.16	0.52	
	6650	14.65	30.9	0.43	0.55	
	6030	35.40	0.96	0.60	1.20	
	6000	35.30	0.91	0.50	1.35	
	5600	36.10	11.64	3.62	2.50	
Pu(IV)	8150 ^c	14.63	19.61	1.55	2.30	
	7300	1.35	14.60	1.03	0.50	
	7000	0.75	10.88	0.44	0.25	
	6550	3.10	34.4	1.15	0.90	
	*4700	3.46	49.6	1.82	11.25	
Pu(V)	*7750 ^c	12.40	11.90	9.87	2.90	
	*5690	34.30	5.60	17.10	1.75	
Pu(VI)	9830 ^b	3.15	1.76	1.18	8.90	
	9530	1.20	0.40	1.76	19.10	
	*8330	5.25	15.5	4.00	550	
Pu(VII) ^d	6350				530	

^a Bands marked with an asterisk are exceedingly sharp.

^b In 0.1 M HClO₄.

^c In 0.5 M HCl solution.

^d Only information available is in K_{OH} and 6350 Å band with $\epsilon = 530$.

表3. 2 Pu(IV) 及び又は U(VI)共存下におけるAm(III)の定量分析 (n=3)

Added Pu(IV) ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	Added U(VI) ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	Found Am(III) ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	RSD (%)
170	—	5.83 ^a	2.3
510	—	5.95 ^a	1.6
—	240	3.93 ^b	3.0
—	2400	4.03 ^b	3.7
200	500	6.06 ^a	1.9
400	1100	5.80 ^a	6.9
800	2100	6.60 ^a	9.9

a. Taken Am(III), $5.8 \mu\text{g cm}^{-3}$; b. taken Am(III), $3.9 \mu\text{g cm}^{-3}$.

表3.3 α 線スペクトル分析法及び本法によるMOX燃料中のAmの比較分析

Sample ^a	Measured value					
	Alpha spectrometry			Present method		
	n	Mean (mg g ⁻¹)	RSD (%)	n	Mean (mg g ⁻¹)	RSD (%)
A	3	10.25	3.0	5	10.59	0.5
B	3	7.10	2.0	5	7.69	2.1

a. 25%-PuO₂ and 75%-UO₂.

参考文献

- (1) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 2, Chap. 8, p.887, Chapman and Hall, London (1986).
- (2) G. Koehly, Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 418.
- (3) Yu. M. Kulyako, T. I. Trofimov, V. Ya. Frenkel, L. A. Lebedev and B. F. Myasoedov, Zh. Analit. khim., 36 (1981) 2343.
- (4) M. Y. Donna, E. K. Dukes, Anal. Chem., 36 (1964) 392.
- (5) J. Bubernak, M. S. Lew, G. M. Matlack, Anal. Chem., 39 (1967) 1167.
- (6) K. Watanabe, E. Sasaki and K. Minami, J. Nucl. Sci. Technol., 1 (1964) 197.
- (7) T. H. Keena, J. Chem Educ., 36 (1959) 27.
- (8) M. Shiloh, M. Givon and Y. Marcus, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1807.
- (9) Yu. A. Barbanel, A. G. Gorskii and V. P. Kotlin, Radiokhimiya, 13 (1971) 305.
- (10) J. P. Shukla and M. S. Subramanian, J. Radioanal. Nucl. Chem., 82 (1984) 53.
- (11) B. F. Myasoedov, Talanta, 34 (1987) 31.
- (12) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 2, Chap. 8, p.926, Chapman and Hall, London (1986) .
- (13) T. Hiyama, S. Sugaya, T. Kageyama and K. Kamimura, Anal. Sci., 12 (1996) 427.
- (14) 市川哲男"微分スペクトル法の理論とその応用", 島津評論 3 (1980) 55.
- (15) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 1, Chap. 7, p.583~584, Chapman and Hall, London (1986).
- (16) *ibid*, p.787.
- (17) H. Deniau, P. Decambox, P. Mauchien and C. Moulin, Radiochim. Acta, 61 (1993)

23.

- (18) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements" ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 1, Chap. 7, p.550, Chapman and Hall, London (1986).
- (19) H. Nakano, K. Ohnishi and Y. Ohuchi, *Bunseki Kagaku*, 19 (1970) 1293.
- (20) Y. Kato, T. Yamamoto and H. Muto, S. Kihara, *Bunseki Kagaku*, 23 (1974) 672.
- (21) 井上頼直, 市川哲男 "微小スペクトル変化の測定", 学会出版センター (1983)
- (22) T. C. O'Haver, G. L. Green, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 312.
- (23) M. Balcerzac and S. Kus, *Anal. Sci.*, 10 (1994) 65.
- (24) H. Tan and M. Kolmonpunporn, *Anal. Chim. Acta*, 226 (1989) 159.
- (25) R. Kuroda, M. Kurosaki and Y. Hayashibe, *Talanta*, 37 (1990) 619.
- (26) S. Kus, N. Obarski and Z. Marczenko, *Anal. Sci.*, 8 (1992) 213 .

第4章 融解 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料中の窒素の 定量分析

4.1 緒論

ウラン-プルトニウム混合酸化物燃料は、プルトニウムの有効利用の観点から高速炉ばかりでなく、軽水炉への利用が計画されている(1)。したがって、商業規模のMOX燃料製造施設においては、迅速かつ簡便でしかも廃棄物発生量の少ない分析方法が求められる。また、核燃料に含有する微量の窒素は、原子炉内において $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ の反応によって ^{14}C を生成することから(2)、使用済み燃料の再処理施設に影響を与えるため、高精度の窒素分析法が要求される。

一般にMOX燃料中の窒素分析は、Kjeldahl法によって行われている(3-5)。この方法は、溶解、蒸留、発色、吸光度測定といった煩雑な分析操作が要求されるばかりでなく、プルトニウム濃度の高い放射性廃液が多量に発生する。

ウラン中の微量窒素の分析法としては、Dumas法(6、7)、融解法(8)、酸素循環による酸化 - ガスクロマトグラフィー等が提案されているが(9)、これらの方法はMOX燃料には適用されていない。

そこで、迅速、簡便でしかも廃液を発生しない分析法という要求のために、融解 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料中の窒素分析法を開発した(10-13)。この方法は、不活性ガス気流中において、窒化物を構成している金属が浴金属に溶けて合金になる結果、解離した窒素となって、これが浴表面まで拡散し、表面におい

て N_2 となって蒸発捕集され、分析されるという原理に基づく方法であり、広く鉄鋼、あるいは金属酸化物中の窒素分析方法として採用されている（14、15）。

金属酸化物試料を分析する場合、高温加熱した黒鉛るつぼ内で、金属助燃剤を使用し試料を融解させる際、試料中の酸素が黒鉛と反応するため、多量の一酸化炭素が生成する。このため抽出したガスを検出器に直接導入すると、この一酸化炭素が妨害となる。

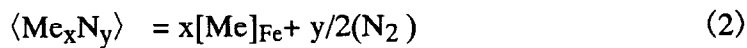
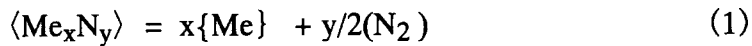
抽出したガス中の一酸化炭素の除去法としては、加熱した酸化銅を通し、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化した後、液体窒素コールドトラップ（8）、ソーダアスベスト-過塩素酸マグネシウム（15）によって除去・分離する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、操作が煩雑で、しかも高度の操作技術が必要なうえ、酸化剤や、吸着剤等の試薬の廃棄物が発生するため、グローブボックス内での使用には不向きである。

そこで、多量の一酸化炭素と共存する窒素の分離法として、一酸化炭素と窒素の保持時間の差を利用し、2本の分離カラムを用い、窒素が第1分離カラムを通過し、第2分離カラムに入った瞬間に流路を切替え、一酸化炭素を除去する方法を考案し（pre-cut system）、このシステムをガスクロマトグラフへ装備した窒素分析装置を開発した（10-12）。

試料及び金属助燃剤として鉄粉末を黒鉛るつぼ内に採取し、抵抗加熱炉により約2500℃に加熱する。このとき多量の一酸化炭素、微量の窒素及び水素が発生する。この抽出ガス中の窒素は、pre-cut systemにより分離され、熱伝導度検出器（TCD：Thermal Conductivity Detector）により分析される。

4.2 理論的背景

不活性ガス融解法による窒素の抽出機構は、次の3つの反応が考えられる (16-20)。



ここで、それぞれ Me_xN_y は金属窒化物、 $\langle \rangle$ は固体、 $()$ は気体、 $\{ \}$ は液体を表わす。また、 $[]$ は溶液を表わし、 $[\text{Me}]_{\text{Fe}}$ は溶媒金属Fe中に溶質金属Meが溶解していることを表わす。

(1) 式は窒化物の単なる熱分解による窒素の遊離反応、(2) 式は窒化物を構成している金属が金属浴に溶け込んで合金となる結果、窒素を遊離する反応、(3) 式は窒化物を構成している金属が、黒鉛るつぼからの炭素と炭化物を形成するために窒素を遊離する反応である。Solmanらによれば、真空融解法による窒化物分解の主反応は(2)の反応であるとしている(21)。しかし、著者らの開発した黒鉛カプセルを用いた融解法では、黒鉛るつぼに助燃剤を加えるため、酸化物に比して低融点の助燃剤が最初に融解し、黒鉛るつぼとの接触面積が大きくなり、金属浴に炭素が溶解することから、(2)の反応に加え(3)の反応を考えるのが妥当である。

2500Kにおける窒化ウラン(U_N)の生成自由エネルギー ΔG° は、 -76.44kJ mol^{-1} である(22)。したがって、これらの分解圧 P_{N_2} は、 $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{\text{N}_2}$ から求められ、 $P_{\text{N}_2} = 2.56 \times 10^3 \text{ Pa}$ と小さな値となる。このように、これらの窒化物から窒素を抽出するためには、窒素分圧を低く抑えるとともに高い温度が必要である。

次に (3) の反応を考える。

2500Kにおける $U + 1/2N_2 = UN$ の反応における ΔG° は $-76.44 \text{ kJ mol}^{-1}$, $U + C = UC$ の反応における ΔG° は $-107.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから (23)、 $2UN + C = 2UC + N_2$ における反応の ΔG° は、 $\Delta G^\circ = (-107.13 \times 2) - (-76.44 \times 2) = -61.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

$\Delta G^\circ = -RT \ln P_{N_2}$ から、 N_2 の分圧を計算すると $P_{N_2} = 1.94 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、これらの反応は、いずれも生成系に有利な反応である。

ここで、 PuN についても同様の計算を行う必要があるが、 PuN の ΔG° については、1600Kまでの値しか示されておらず (24)、 $2PuN + C = 2PuC + N_2$ の反応から2500Kにおける P_{N_2} の計算はできないが、273~1600Kまでの ΔG° の値は、ほぼUNと同じ値であることから、これに近い値となるものと推定できる。

また、 $C + 1/2N_2 = CN$ の反応が考えられるが、2500Kにおけるこの反応の ΔG° は $185.61 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから (25)、 $K_p = 1.34 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ であり、CNの生成はほとんど考えられない。

融解法では、不活性ガスキャリアー中の N_2 の分圧がゼロの状態では N_2 が抽出されるため、(3) の反応において、常に生成系に有利な状態を維持できる。つまり、不活性ガス-融解法により、熱力学的に本法が成立することが推定できる。 、

本研究は、前述した反応式により、金属浴中で黒鉛るつぼの炭素とMOX燃料中の窒素が反応し、生成する N_2 ガスを、TCDにより分析するものである。

4.3 実験

4.3.1 分析装置

窒素分析装置の概略図を図4.1に示す。抵抗加熱炉，ダストフィルタ，Pre-cut system及びTCDから構成されるガスクロマトグラフ並びに天秤は、グローブボックス内に設置した。また、抵抗加熱炉用電源，冷却装置，装置制御部は、グローブボックス外に設置した。ガスクロマトグラフは、65℃の恒温槽内に収納した。図4.2にPre-cut systemの概略を示した。Pre-cut systemは、60～80メッシュのPorapak Nを充填した長さ500 mmで内径4 mmのステンレス製カラム (C-1)，コンピュータ制御の一酸化炭素除去用バルブ，60～80メッシュのシリカゲルを充填した長さ600 mmで内径4 mmのステンレス製カラム(C-2)から構成されている。この装置は、堀場製作所と共同開発した装置である⁽¹⁰⁾。ガスクロマトグラフの解析には島津製 A CR-3Aインテグレータを使用した。また、Kjeldahl法には日立製分光光度計150-20に1cmフローセルを取り付けて使用した。溶解装置，蒸留装置等は、ASTMの窒素分析法に準じた装置を使用した⁽³⁾。

4.3.2 試薬類

キャリアーガスとして、純度99.995%以上のヘリウムガスを、標準ガスとして純度99.99%以上の窒素ガスをそれぞれ使用した。標準試料として、窒素の共同分析により値付けされた、日本鉄鋼協会の4種類の日本鉄鋼標準試料 (JSS)を使用した。標準試料は、JSS 366-6, JSS 023-3, JSS 368-6 及び JSS 153-7 で、窒素含有率はそれぞれ

9, 39, 129及び165 $\mu\text{g g}^{-1}$ である。黒鉛るつぼ及び助燃剤として使用した20～60メッシュの純鉄粉末20～60は、堀場製作所とキシダ化学からそれぞれ購入し使用した。Kjeldahl法で使用したネスラー試薬、標準溶液等はASTMに準じて調製した⁽³⁾。その他の試薬は、全て分析級を使用した。試験用MOX燃料ペレットは、プルトニウム含有率が約3%及び25%のものを、燃料製造工程より抜き取って使用した。このペレットは、50～100メッシュになるよう超硬乳ばちで粉碎し、ふるい分けして使用した。

4.3.3 Pre-cut systemによる一酸化炭素の除去法

融解法を用いて金属酸化物中の窒素を分析する場合、窒素の生成とともに多量の一酸化炭素と微量水素が生成する。この一酸化炭素は、窒素分析の妨害となるため、TCDに抽出ガスが導入される前に除去しなければならない。

本研究では、融解法により生成する、一酸化炭素の除去法として、このPre-cut systemを提案するものである。

図4.2 (A) は、Pre-cut systemの通常の分析していない状態を示した。キャリアーガスは、抵抗加熱炉、ダストフィルタ、C-1、一酸化炭素除去用バルブ、C-2、TCDの順に通過する。図4.2 (B)には、窒素の分析状態を示している。熔融状態のMOX燃料試料からの抽出ガスは、C-1によって、水素、窒素、一酸化炭素に粗分離される。次に水素、窒素及びわずかの一酸化炭素がC-1を通過した瞬間に、一酸化炭素除去用切替バルブを切替えることにより、一酸化炭素が除去される。一酸化炭素除去用バルブの切替のタイミングは、クロマトグラフの保持時間を測定し、あらかじめコンピュータにより設定される。本実験における切替のタイミングは、分析操作開始後約60秒に設定した。C-2によって分離された窒素は、TCDで測定される。次の分

析は、図4. 2 (A) に示した通常の状態から開始する。

4. 3. 4 分析方法

脱ガスした黒鉛るつばに試料を採取し0.1mgまで正確にはかりとり、金属助燃剤として鉄粉末を加える。試料を採取した黒鉛るつばを抵抗加熱炉にのせ、通電することにより約2500℃で30秒間加熱する。熔融状態の試料から生成した反応ガスは、ヘリウムキャリアーガスにより、Pre-cut systemを装備したガスクロマトグラフへ運ばれる。Pre-cut systemによってほかの生成ガスと分離された窒素は、TCDで検出される。このガスクロマトグラムのパーク面積は、インテグレータによって解析される。

黒鉛るつば及び鉄粉末のブランク値は、使用する前に分析し、値を求めておく。1つの試料の窒素分析に要する時間は約10分である。

4. 4 結果及び考察

4. 4. 1 検量線の作成

検量線を作成するため、容量が校正されたサンプルインジェクターを、ガスクロマトグラフの恒温槽内に設置した。検量線は、高純度の窒素ガスにより作成した。窒素の絶対量(Nabs)は、次式から計算する。

$$N_{abs}(\mu g)=[P/(1.013 \times 10^5) \times V/10^3] / [0.0821(273+T)] \times M \times 10^6,$$

ここで、Pは大気圧 (Pa), V はサンプルインジェクターの容量(ml), T は恒温槽の

温度(℃), そしてMは窒素の分子量 (28.01) である。本試験においてPは、 1.013×10^5 、Vは 0.6615、そしてTは65.5である。したがって、 $N_{abs}(\mu g)$ は666.32 μg となる。なお、熱伝導度検出器は広い濃度領域で直線性を示すため、本試験では、この方法により検量線を作成した。

4. 4. 2 標準鉄鋼試料中の窒素の分析

本装置の正確さ及び精度を確認するため、日本鉄鋼協会の標準試料JSS 366-6, JSS 023-3, JSS 368-6 及び JSS 153-7の4種類について窒素の分析を行った。JSSシリーズの表示値と分析値の比較を表4. 1に示す。本法によって得られた分析結果は、9 $\mu g g^{-1}$ から 165 $\mu g g^{-1}$ の範囲において、表示値とよく一致した。

4. 4. 3 金属助燃剤とMOX試料との重量比の効果

窒素分析に与える金属助燃剤の効果を調べるため、試料重量を100 mgとして、金属助燃剤の重量を変えて試験を行った。図4. 3に金属助燃剤と試料重量比の効果を示す。金属助燃剤と試料重量比が1～1.5の範囲において、精度が高く、最も高い値が得られた。しかし、金属助燃剤と試料重量比が2以上では、1.5の場合と比較して低値を示した。この原因としては、金属浴容量が多すぎたため、MOXから解離した窒素が、金属浴表面へ充分拡散せず、抽出が不完全であったものと推定される。

これらの結果から金属助燃剤と試料重量比は、すべての実験において1とした。

4. 4. 4 窒素分析に与える試料重量の影響

C-1から除去される一酸化炭素の量は、試料重量に依存するため、試料重量はPre-cut systemによる窒素の分離に影響を与える。そこで、ガスクロマトグラフによる分離及び精度に与える試料重量の影響について、試料重量100 ～ 300 mgの範囲で試験を行った。なお、添加した金属助燃剤重量は、試料重量と同量とした。図4. 4に得られたクロマトグラムを、図4. 5に精度に与える試料重量影響を示す。

図4. 4から、試料重量の増加に伴って、一酸化炭素が増加していることが分かる。しかし、試料重量の増加が、窒素の分離には、影響を与えていないことが分かる。図4. 4から、精度が高く、最も高い値が得られたのは、試料重量が100 mgの時であることが分る。一方、試料重量が150 mg以上の場合は、100 mgの場合と比較して低値を示した。

窒素分析後の黒鉛るつぼの観察の結果、150 mg以上試料を採取した黒鉛るつぼでは、るつぼの壁に融解した試料の一部が、粒状で多く飛散している様子が観察された。これが低値を示す理由ではないかと考えられる。この試験結果から本試験では、試料重量は100 mgとした。

4. 4. 5 Kjeldahl 法と本法との比較分析

Kjeldahl 法と本法との比較分析のため、2種類の焼結したMOX燃料ペレット中の窒素分析を行った。試料A及び試料Bのプルトニウム含有量は、それぞれ3%及び25%である。この試料は、MOX燃料の研究のために、特別に調製したものであり、若干製品と比較して、窒素含有率が高くなっている。

Kjeldahl法と本法との比較分析の結果を表4. 2に示す。Kjeldahl法における平均値及

び標準偏差は、試料Aに対して $65.3 \pm 9.2 \mu\text{g g}^{-1}$ 、試料Bに対して $152.5 \pm 18.7 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。また、本法における平均値及び標準偏差は、試料Aに対して $77.1 \pm 3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ 、試料Bに対して $156.6 \pm 7.4 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。この比較分析において、Kjeldahl法による2つの試料の分析結果は、本法よりも低値を示した。また、本法による相対標準偏差は5%以下であり、Kjeldahl法よりも高精度の分析結果が得られた。

Kjeldahl法は、試料を溶解する際に、試料中の窒化物が完全にアンモニア態窒素になることを前提としている(3-5)。したがって、試料の溶解過程は極めて重要であり、ほかの窒素化合物の形態となったり、窒素ガスとして気化した場合には低値を示す原因となる。

J. Lathouseらは、Kjeldahl法の溶解過程において、窒素のロスが起ることを指摘している(21)。また、高橋は、分析法検討のため、 α - U_2N_3 相及びUN相のみからなる2種類の窒化ウラン試料を用いたX線回折及び化学分析により、窒素の定量を試みた(6)。その結果、窒素含有量が低くなるにつれて、特にUN相が認められる試料では、Kjeldahl法による分析値は、Dumas法による分析値よりも約5%低い値を示した。原因は不明であるが、UN相あるいは β - U_2N_3 (h.c.p) 相からなる窒化ウラン中の窒素が、Kjeldahl法では完全にアンモニア態窒素に変化しないためであろうと報告している。また、MOX燃料はウラン酸化物と比較して、プルトニウムの存在により酸に溶解し難いため、溶解に長時間を要することから、加熱-溶解過程において窒素が失われ易いと考えられる。

これらの理由から、Kjeldahl法は、本法との比較分析において、低値を示したものと推定される。

プルトニウムを約3%含有する焼結したMOX燃料ペレットを用い、MOX燃料に対する本法の分析精度の確認を行った。本法における分析精度を表4.3に示す。相対標

準偏差は5%以内、検出下限 (3σ) は $2.5 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

4.4.6 他分野への応用

本研究で開発した装置は、3%以上の高精度を有している。したがって、一般の金属、酸化物等に含有する窒素の高精度な分析が可能である。特に金属中の窒素は、固溶体あるいは安定な窒化物として存在し、金属材料の性質に大きな影響を及ぼすことから、近年では、高純度材料や高度の品質管理が材料に要求されるようになり、これに対応した分析法が求められている。また、セラミックス中の迅速な窒素分析法として応用可能であり、セラミックスの開発や品質管理のための有効な手段となると考える。

本研究で開発したPre-cut systemの考え方は、高濃度のマトリックス成分中に含有する微量成分の分析に応用可能な技術であり、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーへの応用が期待される。

これらのことから、本研究によって開発された窒素分析装置は、原子力以外の分野においても、その利用が期待できる。

4.5 結論

短時間でかつ高い分析精度を有する不活性ガス融解 - ガスクロマトグラフィーによる窒素分析装置を開発し、MOX燃料中の窒素分析法を確立した。

本研究では、熱力学的な解析に基づき反応機構を予測し、金属助燃剤及び黒鉛るつぼの使用が試料中の窒素の抽出に極めて有効であることを示すとともに、本法が成立することを熱力学的に示した。

また、試料及び金属助燃剤を黒鉛るつぼ内に採取し、高温に加熱する際に、多量の一酸化炭素、微量の窒素及び水素が発生するが、この抽出ガス中の多量の一酸化炭素と窒素の分離法として、Pre-cut systemを開発した。

分析に使用する試料重量は100 mg、分析時間はわずか10分である。また、グローブボックス作業における高度な技術を要しないため、熟練者でなくとも分析操作が可能である。さらに、溶液及び試薬をほとんど使用しないため、グローブボックスの劣化及び廃棄試薬の発生は極めて少ない。

本法における相対標準偏差は5%以内、検出下限 (3σ) は $2.5\mu\text{g g}^{-1}$ であり、従来のKjeldahl法に比べ短時間で高精度の分析が可能となった。

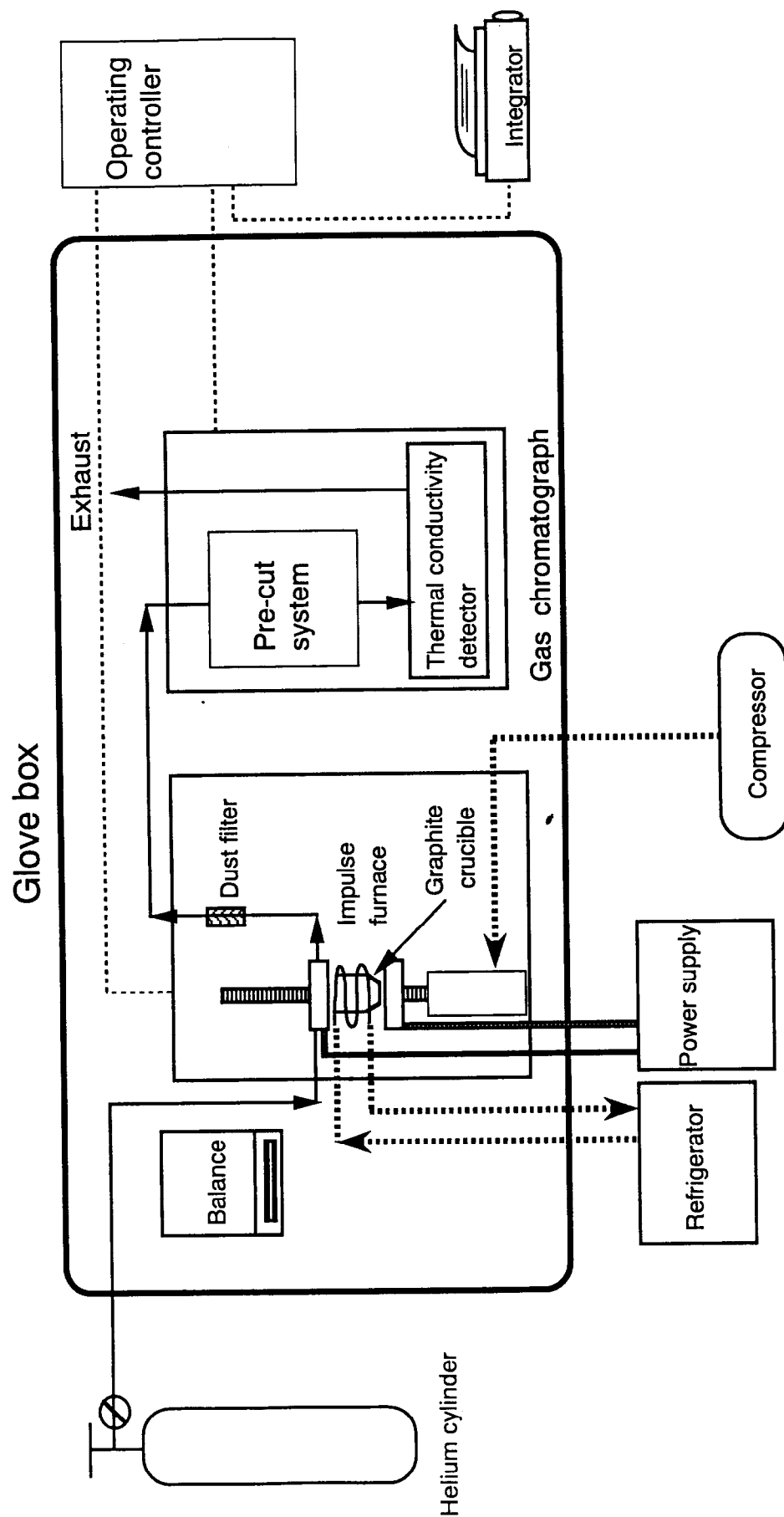


図4.1 室素分析装置の概要

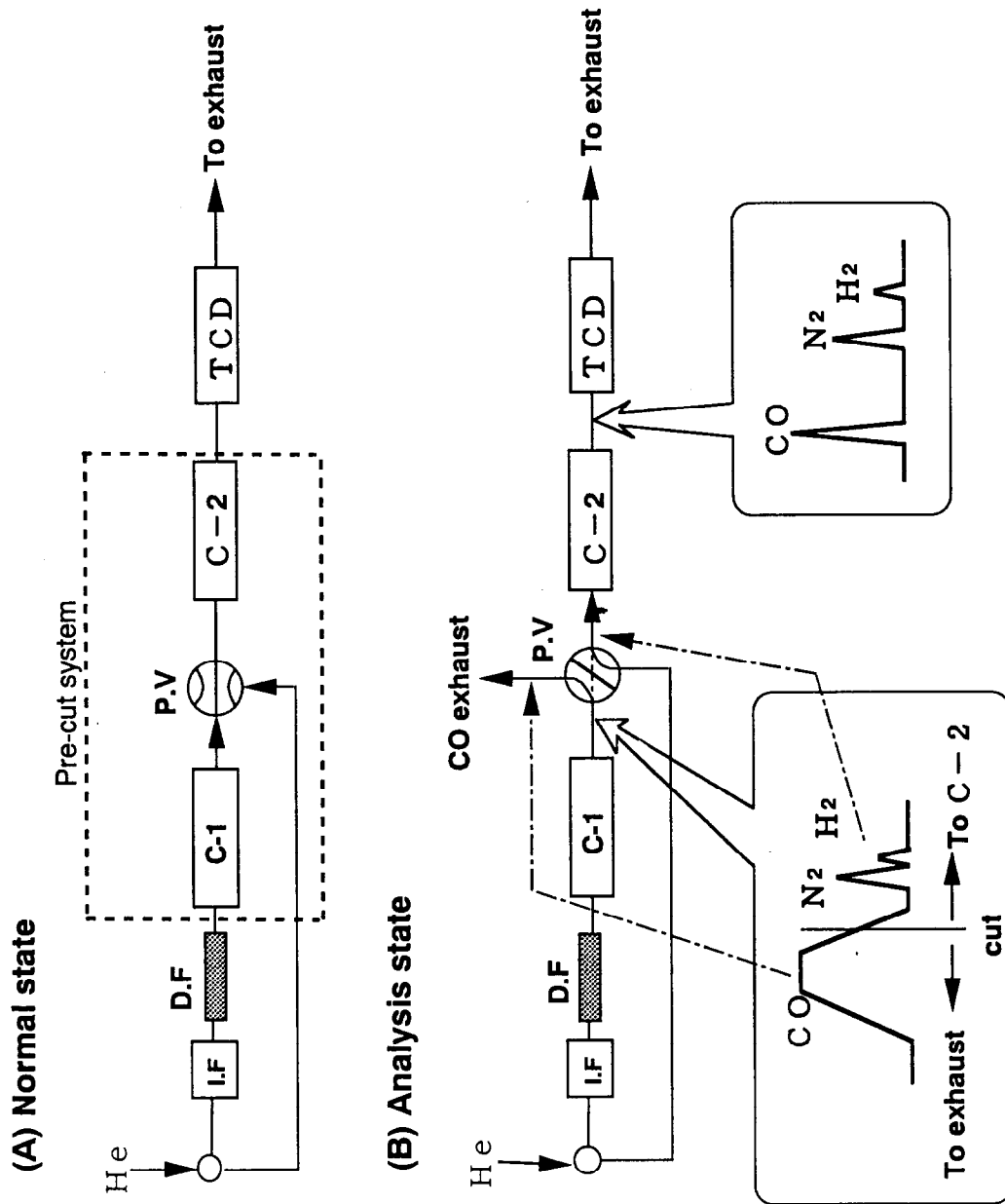


図4. 2 pre-cut systemの原理
 I.F, Impulse furnace; D.F, Dust filter; C-1, Porapak N column; P.V, Carbon monoxide
 purge valve; C-2, Silica Gel column; T.C.D, Thermal conductivity detector.

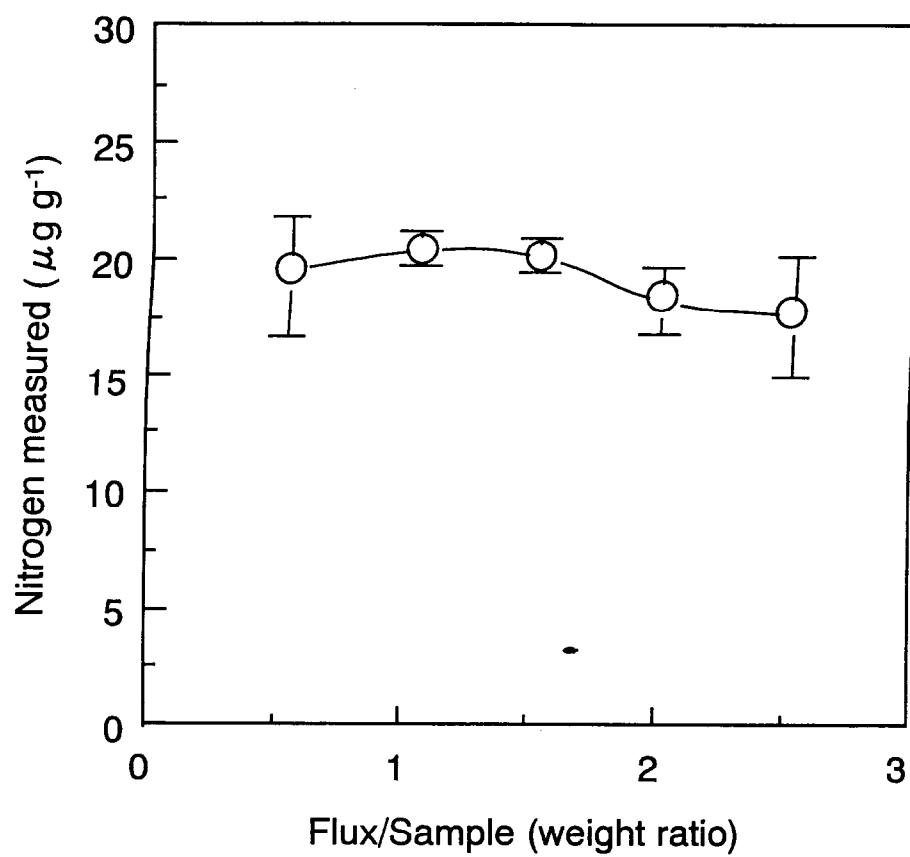


図 4.3 窒素分析に与える助燃剤対試料重量比の影響
(Sample : 3% plutonium MOX)

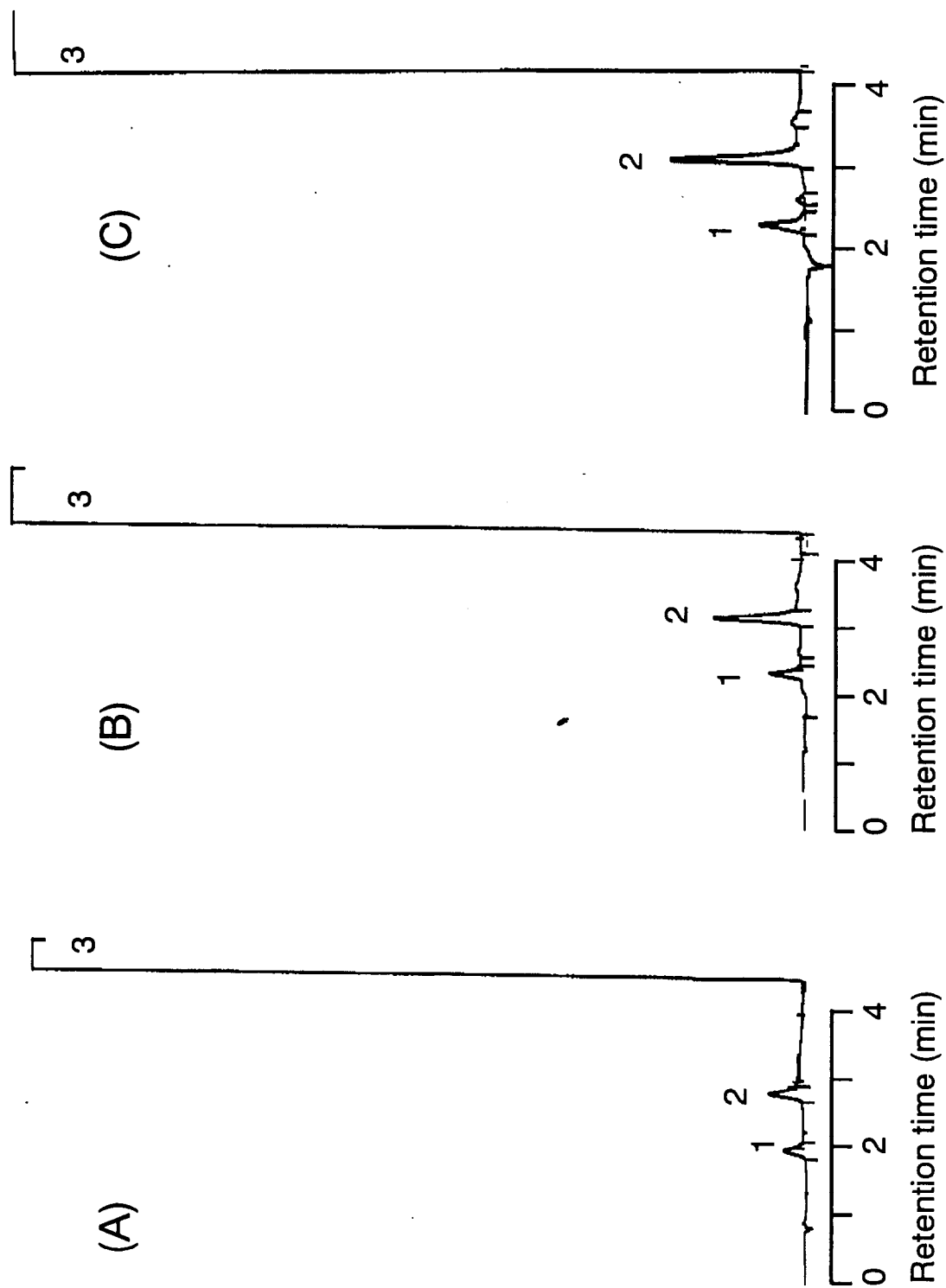


図4.4 窒素分析に与える試料重量の影響

Sample weight: (A), 100 mg;(B), 200 mg;(C), 300 mg. Peaks:1, hydrogen; 2, nitrogen; 3, carbon monoxide. Flux weight was the same as the samples.

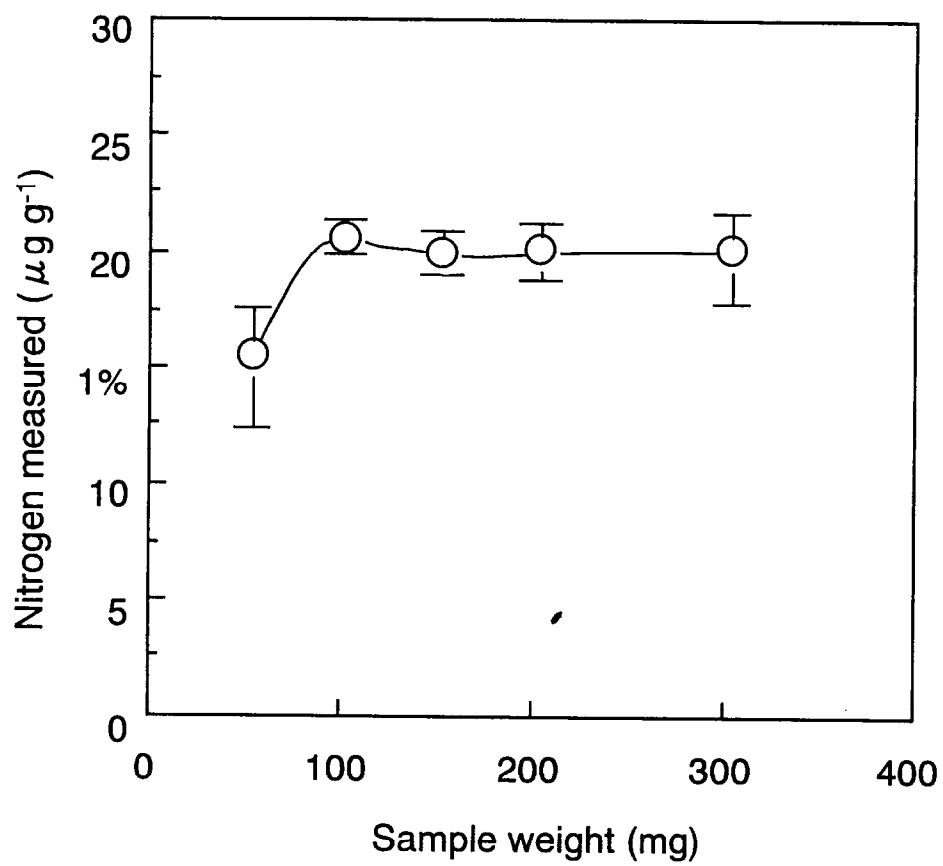


図 4.5 窒素分析に与える試料重量の影響
Sample : 3% plutonium MOX.

表4. 1 JSS 試料中の窒素の定量分析結果

JSS No.	Certified value ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nitrogen found ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a
366-6	9	9.0±0.9
023-3	39	37.4±1.1
368-6	129	129.3±1.4
153-7	165	166.1±2.4

a: Mean ± standard deviation, 10 results.

表4. 2 Kjeldahl法と本法によるMOX燃料中の窒素定量
分析の比較

Method	Sample No.	N ₂ measured ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a
Kjeldahl method	A	65.3 $\pm$ 9.2
	B	152.5 $\pm$ 18.7
Present method	A	77.1 $\pm$ 3.1
	B	156.6 $\pm$ 7.4

a: Mean $\pm$ standard deviation (n=10).

表4.3 MOX(3%Pu)燃料中の窒素の定量
分析結果

	N ₂ measured ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Mean value	22.85
σ_{n-1} ^a	0.840
RSD(%) ^b	3.67

a: Standard deviation (n=10).

b: Relative standard deviation.

参考文献

- (1) 「原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画」；原子力委員会（1994）。
- (2) S. Glasstone and W. H. Jordan, Nuclear Power and Its Environmental Effects, Standards, American Nuclear Society, (1990) p.167.
- (3) ASTM Standards C698, Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy(I), American Society for Testing and Materials, U.S.A., (1998).
- (4) G. W. C. Milner, G. Phillips and A. J. Fudge, Talanta, 15, (1968) 1241.
- (5) IAEA Technical Report Series No.221, Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel, International Atomic Energy Agency, Vienna (1983) p.174.
- (6) 高橋保夫, 分析化学, 14 (1965) 939.
- (7) A. Tolk, J. C. Plakman, W. A. Lingerak and A. Kout, Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 373.
- (8) B. L. Tayler and B. S. Perrett, The Determination of Nitrogen in Uranium Nitrides by Inert Gas Fusion, Atomic Energy Research Establishment, Harwell Report, AERE-R 5247 (1967).
- (9) M. Handa, K. Shiozawa, T. Iwai and Y. Arai, Anal. Chim. Acta, 107 (1990) 239
- (10) 檜山敏明他, 国内特許, 平5-540644号 (1992).
- (11) T. Hiyama and K. Kamimura, Recycling of Plutonium and Uranium in Water Reactor Fuel, IAEA-TECDOC-941 (1997) p119.
- (12) T. Hiyama, T. Takahashi and K. Kamimura, Anal. Chim. Acta, 345 (1997) 131.
- (13) M. Kato, T. Hiyama and J. Kurakami, OECD/NEA Workshop on Advanced Reactors with Innovative Fuels in PSI, Switzerland, (1998).
- (14) D. B. Ratcliffe and C. S. Byford, Anal. Chim. Acta, 93 (1977) 311.

- (15) A. Ono, Y. Hayakawa, K. Ueki, J. Okayama and K. Ban, *Anal. Sci.*, 10 (1994) 393.
- (16) G. W. Goward, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 117R.
- (17) 柳沢 三朗, 井樋田 睦, 加藤 栄一, 阿部 吉彦, *分析化学*, 15 (1966) 1277 .
- (18) 金井 正博, 菊池 正, 古谷 圭一, *分析化学*, 29 (1980) 17.
- (19) R. E. Tayler, *Anal. Chim. Acta*, 20 (1959) 549.
- (20) J. Lathouse, F. E. Huber Jr., and D. L. Chase, *Anal. Chem.*, 31(1959) 1606.
- (21) H. A. Slomon, C. A. Harvey and O. J. Kubaschewski, *J. Inst. Metals*, 80 (1951-52) 391.
- (22) F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof and W. Shu, Sheng, "Thermochemical data of pure substances ", Part II, p.1599, Ihshan Barin, Germany , (1989).
- (23) *ibid*, Part II, p.1585.
- (24) *ibid*, Part II, p.1204.
- (25) *ibid*, Part I, p.268.

第5章 融解 - 非分散赤外吸収法によるMOX燃料のO/M分析

5.1 緒論

MOX燃料ペレットのO/Mは、炉内における被覆管との両立性、熱伝導度、融点、核分裂生成物の拡散挙動等に影響を与える物理的、化学的性質の一つとして極めて重要である。また、MOX燃料の炉心燃料設計、燃料製造及び品質管理の観点からも極めて重要である。

一般にMOX燃料のO/M測定法は、酸化重量法、酸化還元重量法等の熱重量分析法を採用している（1-7）。これらの方法は、MOX燃料の試験施設では使用可能であるが、測定に長時間を要するため工程への迅速なフィードバックができないこと、高精度の分析が要求されることから高度な技術を有する技術者が求められること等の理由から、MOX燃料製造施設における品質管理分析法としては推奨できる方法ではない。

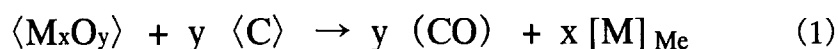
MOX燃料のO/Mを測定する方法としては、MOX燃料中のプルトニウム及びウランの含有率を測定するか或いは酸素含有率を測定する方法が考えられ、その測定法は物理的あるいは化学的測定が研究の中心となっている（8-10）。K.Teskeら（11）は、超化学量論（ $O/M > 2.00$ ）のMOX燃料をAr-H₂-H₂O混合ガス気流中で還元する際に、H₂が反応によって失われることを応用し、固体電解質セルを用いて連続的にH₂濃度の変化を測定することによってO/Mを測定した。イギリス特許ではFe/FeO, ThO₂(Y₂O₃,CaO), ZrO₂(CaO)及び測定試料からなる固体電解質を作製し、起電力を求めることによりO/Mを測定する方法を考案し、相対精度 ± 0.008 を得ている（10）。

しかし、これらの方法は、試料調整が煩雑であり、また測定に高度の技術が要求される。エックス線回折法は、Vegardの法則が成立することを前提としており、格子定数からO/Mを計算する方法である（12, 13）。しかし、30%までのプルトニウムの亜化学量論酸化物（O/M<2.00）には、Vegardの法則が一致しないことが報告されている（14）。その他、二段フロークーロメトリー法（15）、微分パルスポーラログラフ法（16）等化学的に金属元素濃度を測定し、ウラン燃料のO/Uを測定する方法も報告されているが、これら多くの研究は、MOX燃料には適用されていない。

本研究は、第4章で述べたMOX燃料中の窒素分析において、黒鉛るつぼ内で試料を融解する際に、多量の一酸化炭素が生成することに着目し、研究に着手したものであり、不活性ガス雰囲気中で、MOX燃料中の酸素を一酸化炭素に変換し、この濃度を測定することによりO/Mを求めるものである。

5.2 理論的背景

最も支持されている酸素の定量的な放出機構は、次の反応に基づくものである（17-22）。



ここで、それぞれ Me_xN_y は金属窒化物、 $\langle \quad \rangle$ は固体、 $(\quad)$ は気体を表わす。また、 $[\quad]$ は溶液を表わし、 $[\text{B}]_{\text{A}}$ は溶媒金属A中に溶質金属Bが溶解していることを表わす。

この反応は、図5.1に示すように、次の5つの段階が考えられる (19)。

- (i) 黒鉛るつぼの黒鉛が金属浴中に $[C]_{Me}$ となって溶解する反応
- (ii) M_xO_{ysolid} が金属浴中で $[M]_{Me}$ と $[O]_{Me}$ に解離する反応
- (iii) 溶解した $[O]_{Me}$ と $[C]_{Me}$ の溶解位置（浴中）から反応位置（浴表面）への拡散
- (iv) 金属浴表面において吸着した酸素と炭素が結合して一酸化炭素となる反応
- (v) 金属浴表面から吸着された一酸化炭素が（CO）となって脱着蒸発する反応である。

(1) 式は一般的な酸化物からの一酸化炭素の生成反応を示しているが、 PuO_2 及び UO_2 からの一酸化炭素の生成反応について、熱力学的な考察を次に示す。

2500Kにおける PuO_2 及び UO_2 の生成自由エネルギー ΔG° は、それぞれ $-597.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及び $-654.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ である (23)。したがって、これらの解離圧 P_{O_2} は、 $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{O_2}$ から求められ、二酸化プルトニウム及び二酸化ウランの P_{O_2} は、それぞれ $P_{O_2} = 3.31 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, $P_{O_2} = 2.17 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ と極めて小さな値である。このように、これらの酸化物から酸素を直接抽出するためには、抽出雰囲気中の酸素分圧を極めて低く抑え、また高温に加熱する必要がある。

一方、金属助燃剤を用いると、酸化物は金属助燃剤の融点付近で熔融するため、金属助燃剤に溶解した状態の酸化物と、黒鉛るつぼから助燃剤中に溶解した炭素との反応を考える必要がある。つまり、 $1/2 PuO_2 + C = 1/2 Pu + CO$ の反応を考えればよい。

2500Kにおける $C + 1/2 O_2 = CO$ の反応の ΔG° は $-327.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから (24)、

$1/2\text{PuO}_2 + \text{C} = 1/2\text{Pu} + \text{CO}$ における反応の ΔG° は、

$\Delta G^\circ = (-327.42) - (-597.31/2) = -28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。一酸化炭素の分圧を P_{CO} と

すると、 $\Delta G^\circ = -RT\ln P_{\text{CO}}$ から、 $P_{\text{CO}} = 3.99 \times 10^5 \text{ Pa}$

同様に、 UO_2 の ΔG° は、 -654 kJ mol^{-1} 、である。したがって、 $1/2\text{UO}_2 + \text{C} = 1/2\text{U} +$

CO における反応の ΔG° は、 $\Delta G^\circ = (-327.42) - (-654.23/2) = -0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、

$P_{\text{CO}} = 1.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。これらの反応は、いずれも生成系に有利な反応である。

また、 $\text{PuO}_2 + \text{C} = \text{Pu} + \text{CO}_2$ の反応も考える必要がある。2500Kにおける $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ の反応の ΔG° は $-396.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから (25)、 $\text{PuO}_2 + \text{C} = \text{Pu} + \text{CO}_2$ における反応の ΔG° は、 $\Delta G^\circ = (-396.08) - (-597.31) = 201.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。二酸化炭素の分圧を P_{CO_2} とすると、 $\Delta G^\circ = -RT\ln P_{\text{CO}_2}$ から、 $P_{\text{CO}_2} = 6.33 \text{ Pa}$ となり、二酸化炭素の分圧は極めて低く、一酸化炭素の生成が有利なことが分る。

融解法では、不活性ガスキャリアー中のCOの分圧がゼロの状態に抽出されるため、(1)の反応において、常に生成系に有利な状態を維持できる。つまり、不活性ガス - 融解法により、熱力学的に本法が成立することが推定できる。

本研究は、前述した(1)の反応式により、金属浴中で黒鉛るつぼの炭素とMOX燃料中の酸素が反応し、生成する一酸化炭素を、非分散赤外吸収法により分析するものである。また、本研究で使用した分析装置は、著者が考案し、堀場製作所の協力により開発した装置である (26-28)。

MOX燃料には、約12wt%の酸素が含有しているため、抽出ガス中の一酸化炭素は高濃度となる。また、非分散赤外吸収検出器の応答は、Lambert-beerの法則に従うことから、このような高濃度のガスを導入するとプラトー状態となるため、検量線の

直線領域での分析が困難である。そこで、高精度の分析を行うため、抽出したガスを1/5と4/5に2分割し、ヘリウムキャリアーガスで希釈し、希薄なガスの検出器への導入が可能なように、希釈容器を設けた。なお、本装置は、2分割した一方の希釈容器出口に、熱伝導度検出器を設けており、窒素の同時分析が可能である。

5.3 実験

5.3.1 装置

O/M測定装置は、ヘリウムガス雰囲気中で試料を高温に加熱し、融解還元反応により生成したCOガスを抽出するための抽出部、抽出したガス中のCOガスを希釈するためのガス希釈部、非分散赤外吸収検出器、分析データを処理するための積分計、装置の運転操作を行うための制御部から構成されている。装置の概略を図5.2に示す。

抽出部は、上下一対の抵抗加熱炉、加熱炉に安定した大電流を供給するための定電圧電源装置、高温に加熱された加熱炉を冷却するための冷却装置及びダストフィルターから構成されている。加熱炉では、試料の直線的な加熱、インパルス加熱が可能であり、制御部で選択することができる。

ガス希釈部は、容量の異なる2つのガス希釈容器、圧力調節器及びニードルバルブから構成されている。抽出されたガスは、圧力調節器及びニードルバルブの調整によって1/5と4/5に分割・希釈され、非分散赤外吸収検出器に導入される。

核燃料物質と直接接触する抽出部、ガス希釈部、非分散赤外吸収検出器、電子天秤等はグローブボックス内に設置し、核物質と接触しない積分計、制御部、冷却装置、定電圧電源装置等はグローブボックス外に設置した。

試薬及び試料の水分分析には、Dupontの902H型水分分析装置を使用した。酸化重量法及び酸化 - 還元重量法によるO/M分析装置は、ASTM C-698 (6) の装置及びT. L. Markinら (29) が使用した装置と同等の装置を使用した。その他、試験に使用するペレットを粉砕するために、超硬乳鉢を使用した。

5.3.2 試薬

コールド試験では、標準試料として、表示値99.999%のレアメタリック社製酸化イットリウム(Y_2O_3)を使用した。また、試験試料として、表示値99.999%のレアメタリック社製酸化セリウム(CeO_2)、表示値99.995%のレアメタリック社製酸化ジルコニウム(ZrO_2)、表示値99.99%の半井化学社製 Y_2O_3 及び表示値99.9%の三津和化学社製酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)を使用した。

ホット試験では、Puを約5%含有するMOX燃料を調製し、酸化重量法により測定し標準化して使用した。黒鉛るつぼ及びニッケルカプセルは堀場製作所製を、鉄粉末はキシダ化学社製の20～60メッシュを使用した。

5.3.3 測定方法及び計算法

ニッケルカプセルに試料約20～50mgを採取し、重量を正確に測定したのち、黒鉛るつぼに入れ、ヘリウム雰囲気中で2500～2700℃に加熱し、試料を融解し還元する。その際還元反応により酸素が生成し、さらに黒鉛るつぼの炭素との反応で、

(1) に示した反応により一酸化炭素 (CO) が生成する。この生成したCOを非分散赤外吸収検出器により定量し、(2) 式により酸素含有率を求め、(3) 式により O/Mを求める。

$$\text{MO}_2 \pm \text{X} + \text{Flux}(\text{Ni, Sn, Fe等}) + (2 \pm \text{X})\text{C} = \text{M} \cdot \text{Flux} + (2 \pm \text{X})\text{CO} \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\text{Co}(\text{wt}\%) = \frac{\text{Mo}}{\text{Mc} + \text{Mo}} \times \text{CO検出量}(\text{wt}\%) \quad \cdots \cdots (2)$$

(Co;酸素含有量、Mo;酸素の原子量、Mc;炭素の原子量)

$$\text{Co} = \text{Mo} \cdot \text{X} / (\text{M} + \text{Mo} \cdot \text{X}) \times 100, \quad \text{X} = \text{Co} \cdot \text{M} / (100 - \text{Co}) \times 1 / \text{Mo} \quad \cdots \cdots (3)$$

(X;O/M、M;金属原子の平均原子量)

5.4 結果及び考察

5.4.1 標準試料に含有する水分の影響

標準試料として Y_2O_3 、試験試料として Gd_2O_3 を用いたコールド試験の結果、分析値と理論値は良く一致し、精度良い値が得られたことから、 Y_2O_3 による検量線を作成し、MOX燃料への適用を試みた。しかし、 Y_2O_3 による検量線を使用したMOX燃料のO/M比は常に低い値を示した。また、試料採取重量による影響も大きいことが分かった。

そこで、これらの原因を究明した結果、 Y_2O_3 には0.13%の水分が含有していることが分かったため、1000℃、2時間の乾燥を行ったが、やはり0.07%の水分が含有していた。理論値に対する水分含有率の影響は、次式により計算できる。

$$\text{水分を含む試料中の酸素含有率}(\%) = 21.26(100 - \text{Y}) + \text{Y} \cdot \text{O} / \text{H}_2\text{O}$$

上式において、Xは試料採取量、Yは水分含有率、21.26は Y_2O_3 の酸素含有率の理論値である。したがって、 Y_2O_3 に水分が0.2%含有している場合、理論値の21.26%に対し、0.135%高値を示す。つまり、21.395%から計算した Y_2O_3 のO/Mは1.512となり、理論値の1.50に比べて約0.8%高い値を示すこととなる。結果として、水分を含む Y_2O_3 を標準試料として使用すると検量線の傾きが大きくなり、この検量線を用いてMOX燃料のO/Mを決定した場合、低い値を示すこととなる。

また、 CeO_2 及び Gd_2O_3 についても水分含有率を測定したが、数百～数千ppm含有しており、水分を含有していない適切な酸化物標準試料を見いだすことはできなかった。そこで、O/M=2.00付近で比較的安定しており、水分もほとんど含んでいない（水分含有率<1ppm）プルトニウム含有率約3%のふげん燃料ペレットを、標準化し使用することとした。

5.4.2 昇温による酸素抽出曲線

昇温による酸素抽出曲線を求めるため、試料30mgに対し、助燃剤として300mgのニッケルカプセルを使用し、300～3000℃における昇温抽出試験を実施した。試験試料には、ふげん燃料ペレットの粉碎粉を使用した。ふげん燃料ペレット中の酸素に関する昇温抽出曲線を図5.3に示す。

助燃剤を添加しない場合は、約1800℃付近から3000℃付近までの間にCOの放出が確認された。これは、MOX燃料と黒鉛るつぽが次式のように反応し、1800℃付近からCOの放出が開始されたものと推定される（30）。



助燃剤として300mgのニッケルカプセルを使用した場合は、約1500℃付近から2,400℃付近の間にCOの放出が確認された。ニッケルの融点は1450℃であり、COの放出開始温度は、ニッケルの融点とほぼ一致することから、ニッケルの融解にともない炭素がニッケル浴内に拡散し、さらにMOX燃料と反応し、COの放出が開始されたものと推定される。また、酸素の抽出ピークは、2000℃付近であり、2500℃付近では抽出が終了していることが分かる。

5.4.3 抽出温度の影響

5.4.2では昇温による酸素抽出曲線を求めた。これは何度で酸素の抽出が行われるかを定性的に求め抽出温度の設定を行うためのものである。図5. 3に示すような直線的な昇温モードでMOX燃料の分析を行った場合、ニッケルカプセルの溶融が先に開始され、MOXが溶融したニッケルと除々に反応するため、酸素の抽出に長時間を要する。また、酸素の抽出は2500℃付近で終了している。これらのことから、本試験では、インパルス加熱により、加熱条件の影響を実験することとした。

ふげん燃料ペレット粉碎粉を試験試料として、抽出温度を2000℃、加熱時間を60秒に設定し分析を行ったが、良い再現性は得られなかった。そこで抽出温度2000℃、加熱時間60秒では、MOXからの酸素の抽出が不完全であり、金属浴中に酸素が残留していると考え、2000℃における加熱時間を30秒に短縮し、さらに2500℃で30秒又は2700℃で30秒の抽出を行った。結果を図5. 4に示す。図5. 4において、相対強度は、2000℃で30秒及び2500℃で30秒抽出を行った時のピーク面積を1.00として表した。図5.4から分かるように、2000℃で30秒及び2500℃で30秒抽出を行った場合が、最も再現性が良かった。2000℃で30秒及び2700℃で30秒で抽出を行った場合には、バラツキが見られた。このバラツキの原因は、ニッケルの沸点が2730℃である

こと及び分析後の黒鉛るつぼの観察結果から、熔融した試料が沸騰、飛散し、黒鉛るつぼの周りに付着したためと考えられる。

以上の結果から、本試験における抽出条件は、抽出温度2000℃で加熱時間30秒及び抽出温度2500℃で加熱時間30秒に設定した。

5.4.4 試料重量の影響

試料重量の影響を確認するため、抽出温度2000℃，加熱時間30秒，及び抽出温度2500℃，加熱時間30秒，助燃剤としてニッケル300mgを使用し、試料重量を10～60mgと変えて試験を実施した。

試料重量に対する相対強度の関係を図5.5に示す。図5.5において、相対強度は、試料重量30mgを用いて抽出を行った時のピーク面積を1.00として表わした。

検討の結果、10mgにおいてバラツキが見られたが、20～60mgの範囲においてはバラツキが小さく影響は見られなかった。この結果から、試料重量は30mgで十分であることが分かった。

5.4.5 検量線の作成

5.4.1.では、 Y_2O_3 及び Gd_2O_3 に多量の水分が含有しているため、本実験の標準試料として不適切であることが分かった。そこで、 $O/M=2.00$ 付近で比較的安定しており、水分もほとんど含まれていないふげん燃料ペレットを標準化して使用することとした。つまり、標準試料として使用する際には、酸化重量法により O/M を測定し、この値を用いることとした。なお、ふげん燃料ペレットを粉碎し、酸素ポテンシャルを制御し $O/M=2.00$ に調整して用いようと試みたが、 $O/M=2.00$ で安定してい

るため、この操作は必要なく、酸化重量法でO/Mを測定、確認し使用した。検量線を図5.6に示す。

5.4.6 酸化重量法との差の検定

ふげん燃料（プルトニウム含有率約3%）のロットの異なる試料を用いて、酸化重量法と本法との比較分析を行った。結果を表5. 1に示す。また、これらのデータをもとに、平均値の差の検定を行った。差の検定手順を以下に示す。

$$d=-3.5/10=-0.35$$

$$Sd=8.65-(-3.5)^2/10=7.425$$

したがってdの平均平方は、

$$Vd=Sd/n-1=7.425/9=0.825$$

一方、自由度 $\phi = n-1=9$ の t 分布の5%点（両側検定）の値は

$$t = (9, 0.05) = 2.262$$

$$t_0 = d / (Vd/n)^{1/2} = -0.35 / (0.825/10)^{1/2} = -1.219$$

であるから、 $|t_0| < t(9, 0.05)$

以上の計算結果から、本法と酸化重量法の測定値には差があるとは言えず、ほぼ一致した値が得られた。

5.4.7 酸化重量法と本法による分析精度の比較

酸化重量法を適用しているふげん燃料（プルトニウム含有率約3%）に対する分析精度を確認するため、分析試料としてふげん燃料ペレット粉碎粉を用い、酸化重量

法及び本法による $n=8$ の繰り返し分析を行い、平均値 ($\bar{x}$)、標準偏差 (σ_{n-1})、及び相対標準偏差 (RSD) を計算した。結果を表5. 2に示す。

繰り返し分析の結果、酸化重量法では、 $\bar{x}=2.0039$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00340$ 、 $RSD=0.170\%$ に対し、本法では、 $\bar{x}=2.0041$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00376$ 、 $RSD=0.188\%$ であり、よく一致した値が得られた。

以上、5.4.6及び5.4.7の結果から、酸化重量法と本法の測定値には差があるとは言えず、また同等の精度を有していることから、本法は、ふげん燃料の工程分析法及び試験試料の分析法としての適用が可能である。分析時間は、約10分／件である。

5.4.8 高速炉燃料への適用

高速炉燃料（プルトニウム含有率約30%）に対する本法の適用性及び分析精度を確認するため、分析試料としてもんじゅ燃料ペレットを用い、 $n=10$ の繰り返し分析を行い、 $\bar{x}$ 、 σ_{n-1} 、及びRSDを計算した。結果を表5.3に示す。繰り返し分析の結果、 $\bar{x}=1.9796$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00354$ 、 $RSD=0.179\%$ であり再現性の良いデータが得られた。

5.4.9 他分野への応用

近年、耐熱材料、対食材料、電子・光学材料、磁性材料として、ニューセラミックスの設計や開発が精力的に行われている。一般的にセラミックスとして用いられているのは、周期表のIV A (Ti, Zr, Hf)、V A (V, Nb, Ta)、VI A (Cr, Mo, W) 属元素の酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物等で、中でも広く利用されているのは、酸化物系の Al_2O_3 や ZrO_2 、窒化物系の Si_3N_4 や AlN 、炭化物系の SiC である。これらセラミックスを新たな分野へ応用するにあたっては、新しい観点

より、これらの材料に関するキャラクタリゼーションが要求されている (31)。

セラミックス中の酸素、窒素等の成分は、これらセラミックスのキャラクタリゼーションを行う上で大変重要である。すなわち、これらの成分は、1) 工程管理としての酸化率、窒化率、純度、2) 伝導率や抵抗の電氣的性質、3) 磁化率や透磁率の磁氣的性質、4) 融点や熱伝導率の熱的性質、5) 脆性破壊や耐熱衝撃性等の機械的性質等の諸性質に大きく影響することが知られており、酸素及び窒素含有率の高精度分析は重要である。

これまでに市販されている酸素分析装置の精度は、相対標準偏差で約3%程度であるが、本研究で開発した装置は、0.3%以上の高精度を有している。したがって、本研究によって開発された酸素分析装置は、原子力以外の分野においても、その利用が期待できる。また、窒素との同時分析が可能なため、酸化物、窒化物等広範囲のセラミックスのキャラクタリゼーションへの応用が期待される。

5.5 結論

短時間でかつ高い分析精度を有する不活性ガス融解 - 非分散赤外吸収法によるO/M分析装置を開発し、MOX燃料のO/M分析法を確立した。

本研究では、含有する酸素が黒鉛るつぼとの反応により、一酸化炭素酸として抽出されることを、熱力学的な解析に基づき予測するとともに、本法が成立することを熱力学的に示した。

また、この反応により生成した一酸化炭素は高濃度であるため、非分散赤外吸収検出器の応答がプラトー状態となることから、抽出したガスをヘリウムキャリアーガスで希釈し、希薄なガスの検出器への導入が可能なように、希釈容器を設けた。

なお、本装置は、ガスを2分割しており、一方の希釈容器出口に、熱伝導度検出器

を設け、窒素の同時分析が可能な構造とした。

抽出は、抽出温度2000℃及び2500℃でそれぞれ30秒間行った。助燃剤には、300mgのニッケルカプセルを使用した。また、試料重量は、20～60 mgの範囲で安定したデータが得られ、30 mgを採取すれば十分である。

従来法との比較分析の結果、酸化重量法（MOX燃料中のPu含有率が約3％）では $\bar{x}=2.0039$, $\sigma_{n-1}=0.00340$, $RSD=0.170\%$ に対し、本法では、 $\bar{x}=2.0041$, $\sigma_{n-1}=0.00376$, $RSD=0.188\%$ でありよく一致した値が得られた。また、Puを約30％含有するMOX燃料の繰り返し分析（ $n=10$ ）の結果、 $\bar{x}=1.9796$, $\sigma_{n-1}=0.00354$, $RSD=0.179\%$ であり再現性良いデータが得られた。

本法は、MOX燃料の工程分析法及び試験試料の迅速O/M分析法として十分適用可能と言える。分析時間は、約10分／件である。

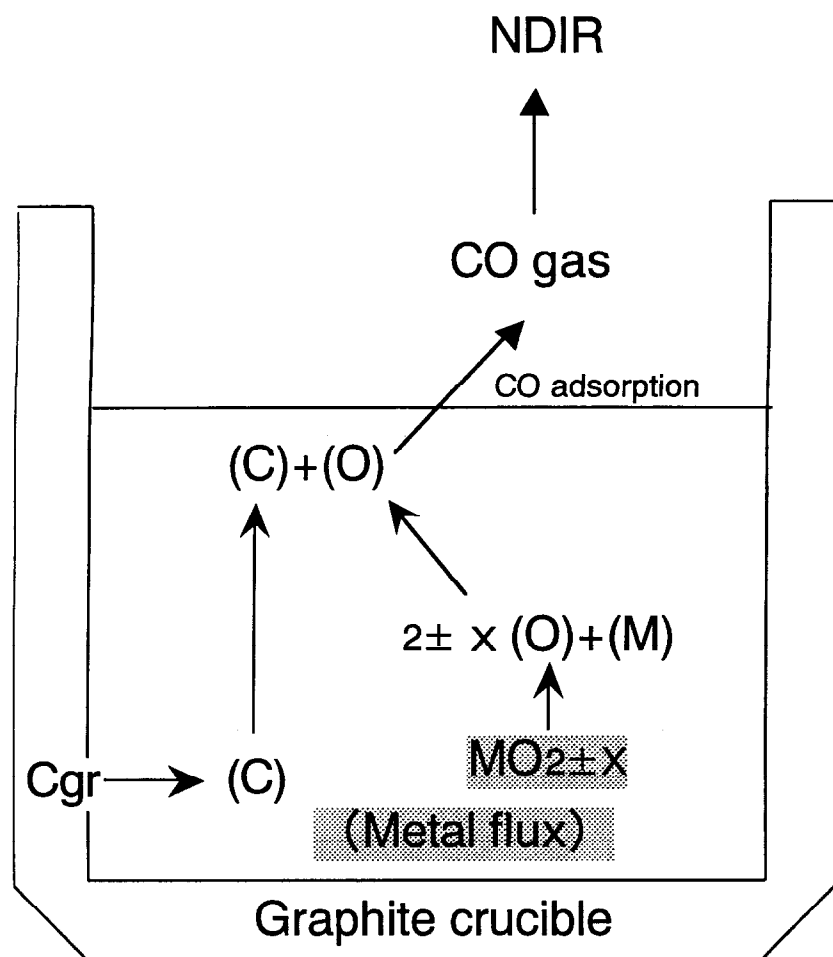


図 5.1 MOX燃料 からの酸素抽出機構の概略

NDIR:Non-dispersive infrared spectrophotometric detector.

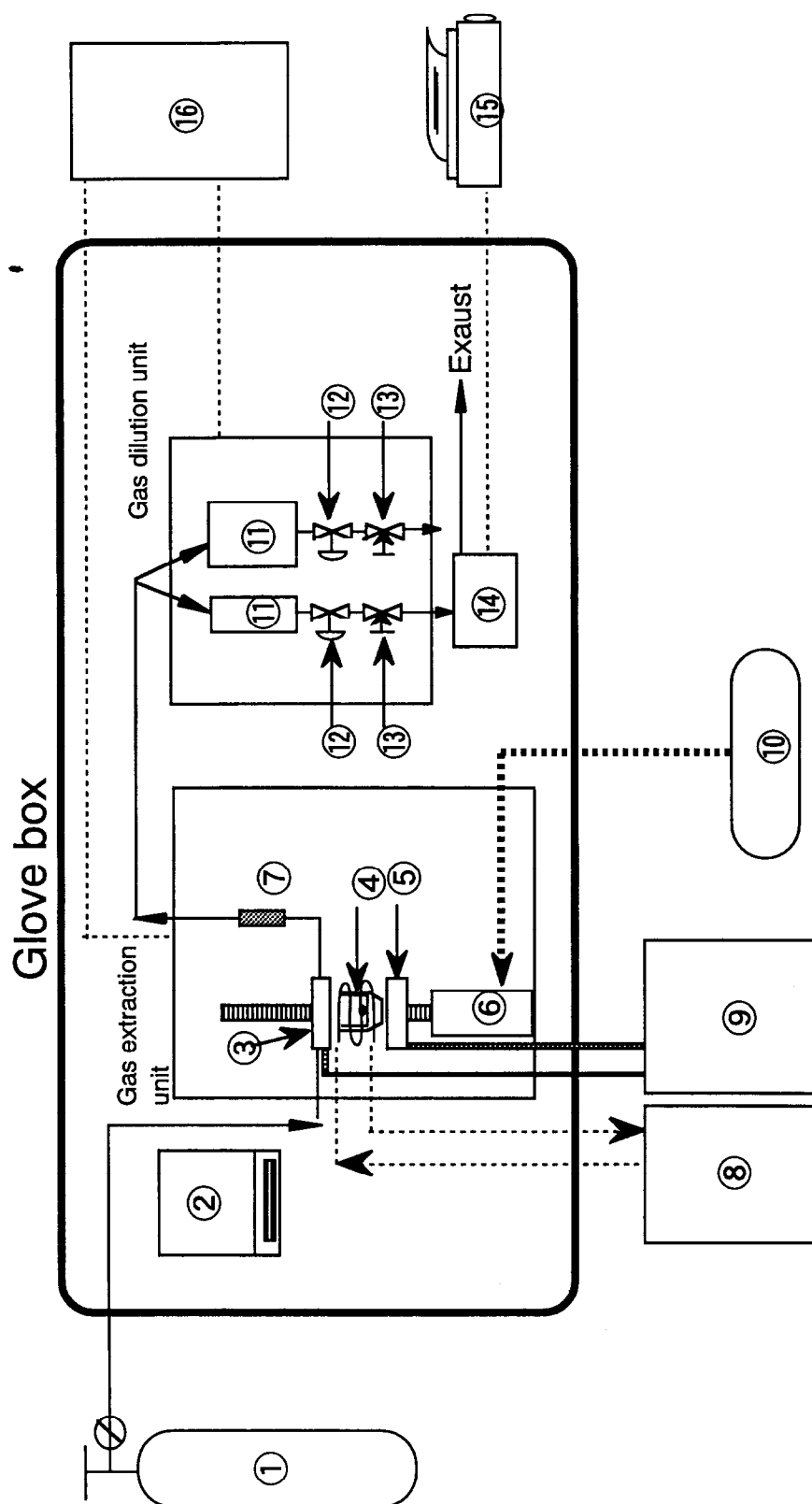


図 5.2 O/M分析装置の概略

① Helium gas cylinder ② Balance; ③ Upper electrode; ④ Graphite crucible; ⑤ Lower electrode; ⑥ Movable electrode holder; ⑦ Dust filter; ⑧ Refrigerator; ⑨ Power supply; ⑩ Compressor; ⑪ Gas dilution vessel; ⑫ Pressure regulator; ⑬ Needle valve; ⑭ Non-dispersive infrared spectrophotometric detector; ⑮ Integrator; ⑯ Operating controller.

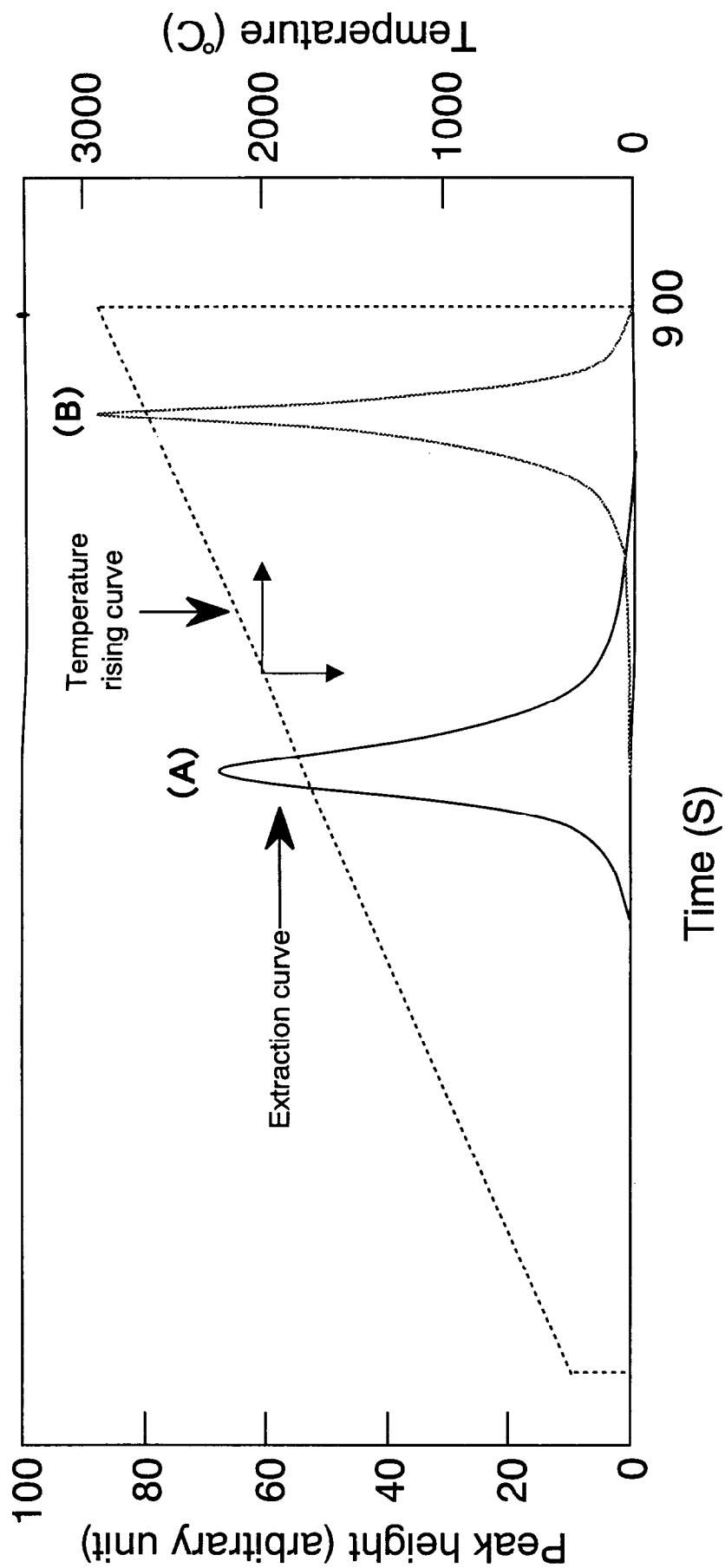


図 5.3 3% MOX 燃料からの酸素抽出曲線
 (A) : MOX+Ni ; (B) : MOX
 Sample weight : 30mg ; Flux weight: 300mg.

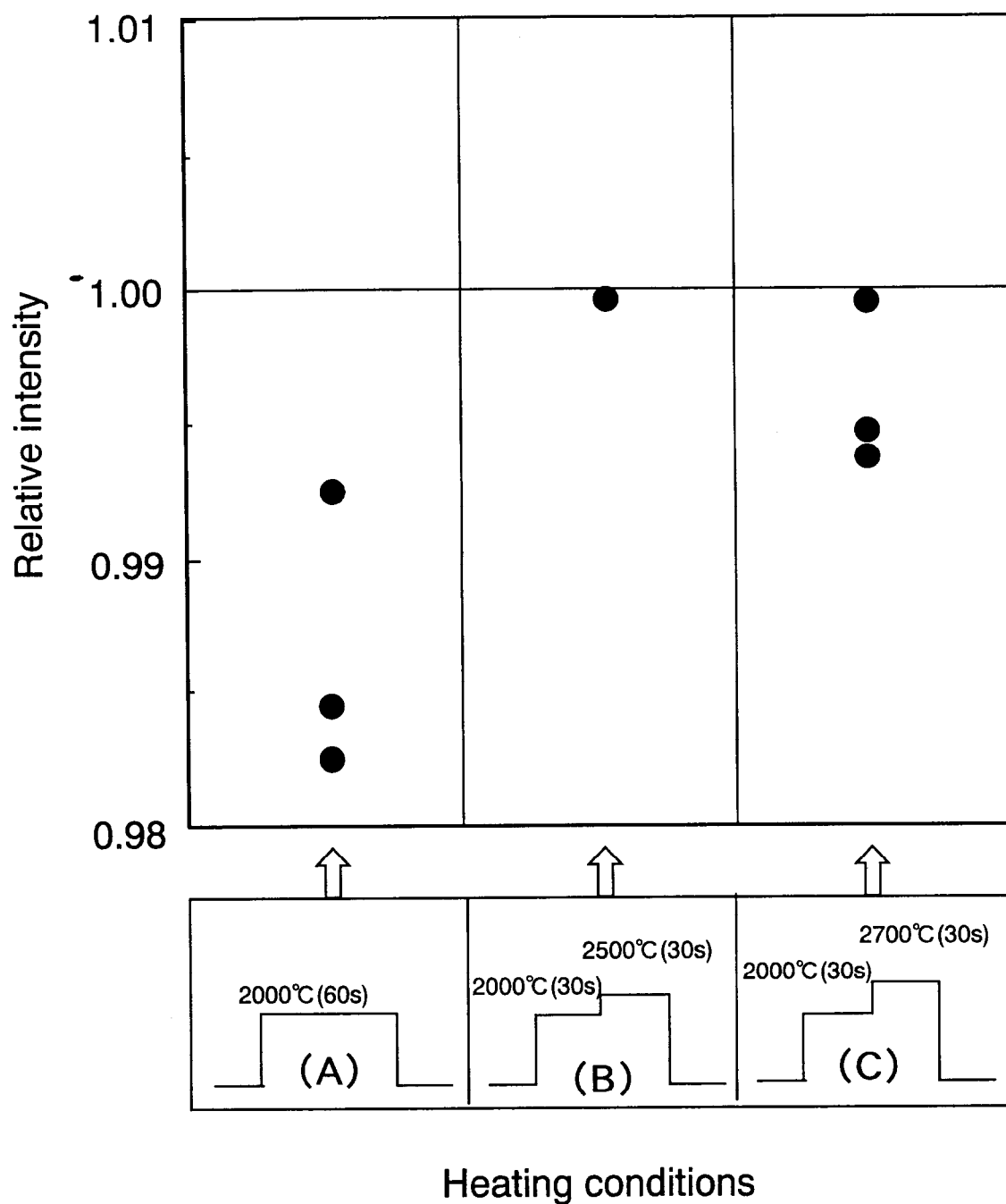


図 5.4 酸素抽出へ与える加熱条件の影響 (n=3)
 Relative intensity of oxygen for 30 mg sample with heating condition (B) was normalized to 1.00.

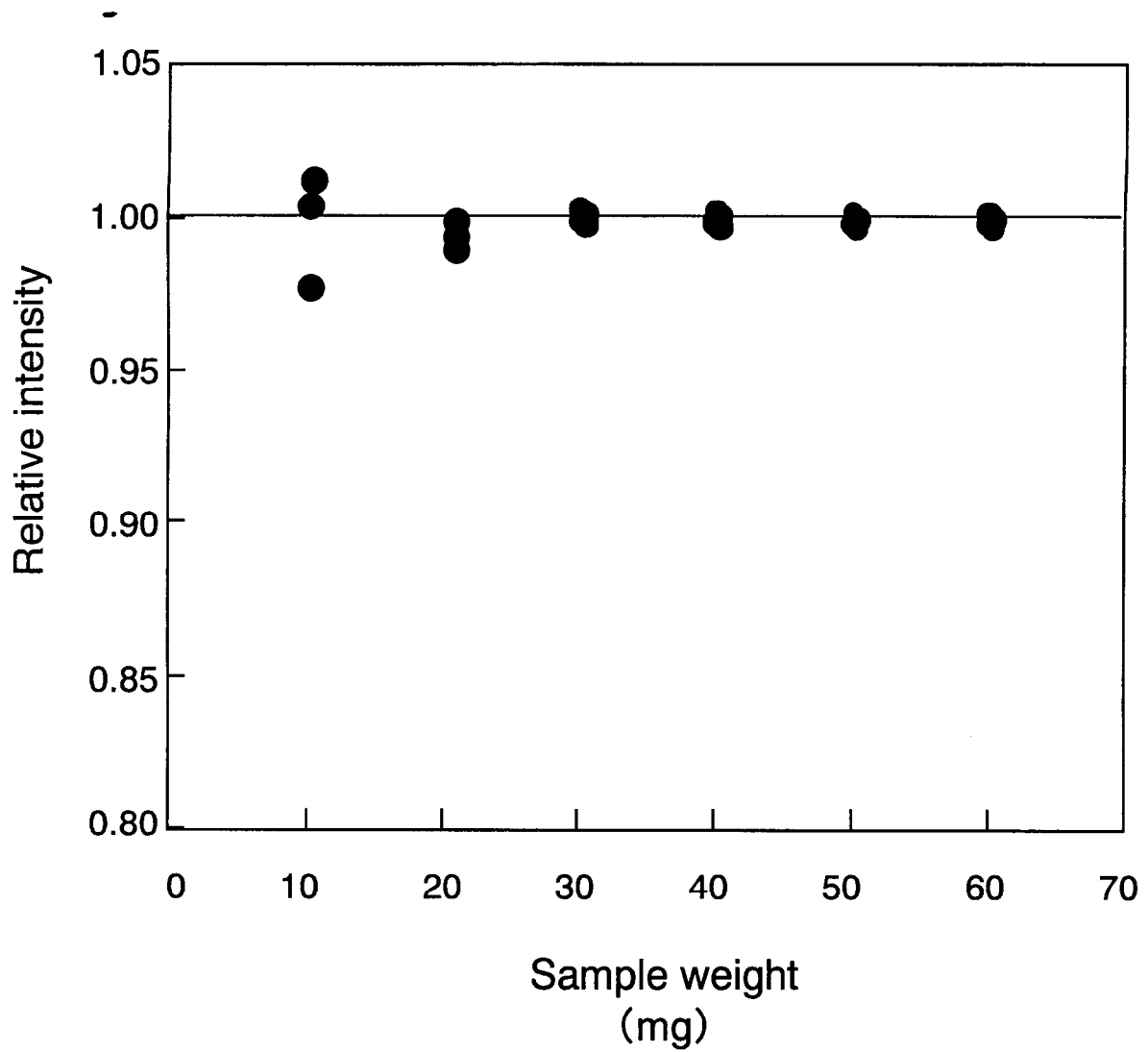


図 5.5 分析値に与える試料重量の影響 (n=3)
Relative intensity for 30 mg sample with heating
condition (B) was normalized to 1.00.

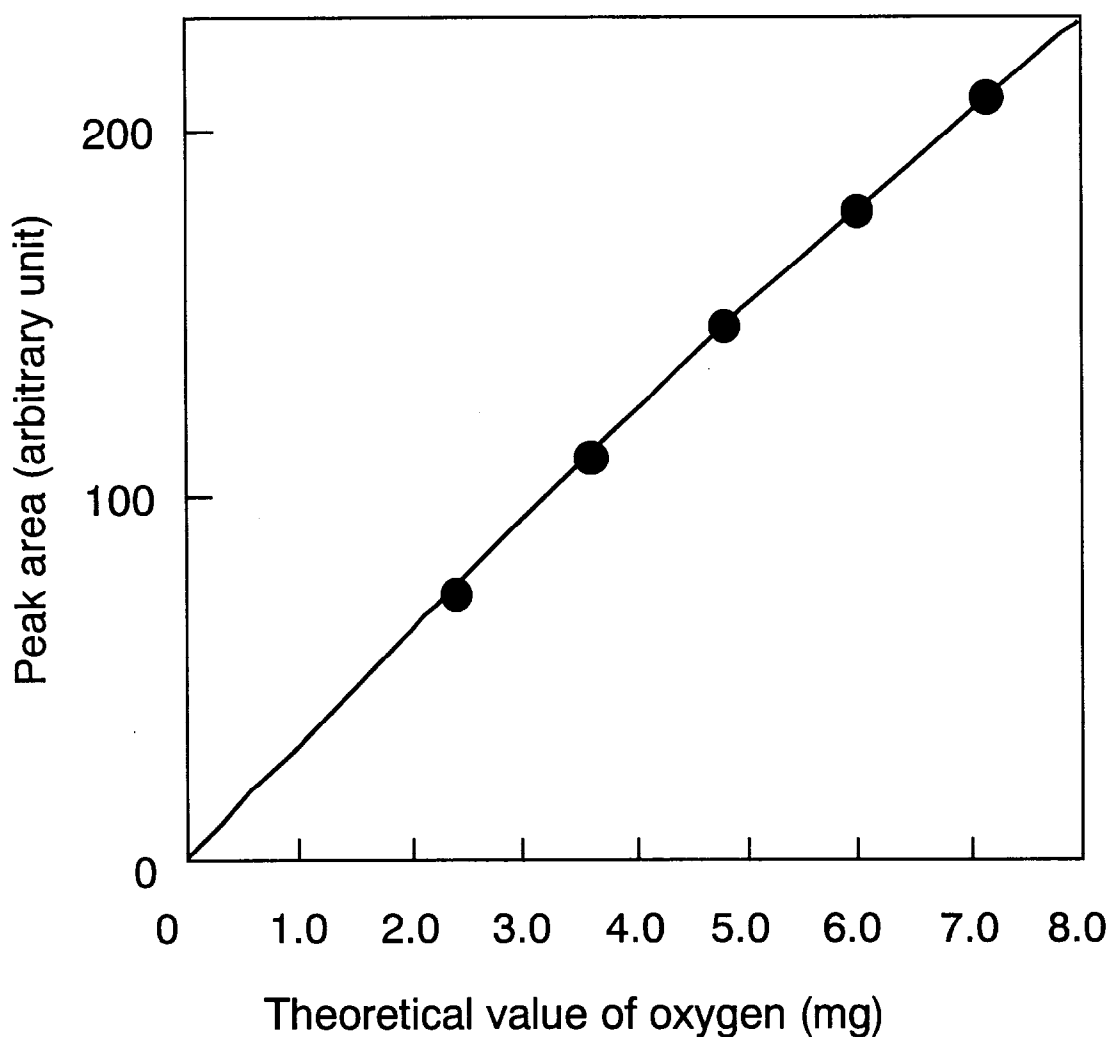


図 5.6 酸素の検量線（例）

Calibration curve for the determination of oxygen was obtained using the MOX with O/M=2.000 controlled by varying the weight over the range from 20 to 60 mg.

表5.1 3% MOX燃料を用いたO/M の熱重量法
と本法との比較分析

Sample No	Gravimetric method	Present method
1	1.992	2.006
2	2.009	2.007
3	1.991	2.008
4	1.995	2.008
5	2.010	2.004
6	1.992	2.003
7	2.004	2.001
8	2.005	2.003
9	2.012	2.006
10	2.008	2.007

表5.2 3% MOX燃料を用いた熱重量法と本法
とのO/M分析精度の比較

Method	Mean Value	σ_{n-1}^a	RSD(%) ^b
Gravimetric method	2.003 ₉	0.0034 ₀	0.17 ₀
Present method	2.004 ₁	0.0037 ₆	0.18 ₈

a. Standard deviation (n=8).

b. Relative standard deviation.

表5.3 25% MOX燃料のO/M 分析の結果

	O/M ratio
Mean value	1.979 6
σ_{n-1} ^a	0.0035 4
RSD(%) ^b	0.17 9

a. Standard deviation (n=10).

b. Relative standard deviation.

参考文献

- (1) N. H. Brett and A. C. Fox, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 1191.
- (2) N. H. Brett and L.E. Russell, Trans. Br. Ceram. Soc., 62 (1963) 97.
- (3) W. L. Lyon, General Electric (US) Report, GEAP 4271 (1963).
- (4) C. E. McNeilly and T. D. Chikalla, J. Nucl. Mater., 39 (1971) 77.
- (5) I. R. McGowan, C.R. Jhonson and K.A. Swiburn, in: Proc. symp. on Analytical Methods in Nuclear Fuels, Vienna, 1971 (IAEA, Vienna, 1972) p.3-20.
- (6) ASTM Standards C698, Annual Book of ASTM Standards, Nuclear Energy (I), American Society for Testing and Materials, U.S.A., (1996)p.83.
- (7) C.F. Metz, J.W. Dahlby and G.R. Waterbury, in: Proc. symp. on Analytical Methods in Nuclear Fuels, Vienna, 1971, IAEA, Vienna, (1972) p.35-43.
- (8) T. M. Florence, *ibid*, (1972) p.45-53.
- (9) A. Ya. Kuperman, S. I. Korolev, N. F. Mukohortov, Yu. A. Smrnov, T. L. Nikolskaya and N.S. Efimova, Radiokhimiya., 30 (1988) 542.
- (10) Gesellschaft Fuer Kernforschung M. B. H, U.K. patent 1504387 (1978).
- (11) K. Teske, C. Nebelung, I. I. Kapshukov, L. V. Sudakov and A. S. Bevz, J. Nucl. Mater., 168 (1989) 97.
- (12) R.N.R. Mulford and F.H. Ellinger, J. Am. Cera. Soc., 80 (1958) 2023.
- (13) T.L. Markin and R.S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967)2265.
- (14) M. Beauvy, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 232.
- (15) S. Kihara, Z. Yoshida, H. Muto, H. Aoyagi, Y. Baba and H. Hashitani, Anal. Chem., 52 (1980)1601.
- (16) V. Rammohan, R. B. Yadav, C. K. Ramamurty and S. Syamsundar; Anal. Chim. Acta, 264 (1992)149.

- (17) H. A. Slomon, C. A. Harvey and O. J. Kubaschewski, J. Inst. Metals, 80 (1951-52) 391.
- (18) G. W. Goward, Anal. Chem., 37 (1965) 117R.
- (19) 柳沢 三朗, 井樋田 睦, 加藤 栄一, 阿部 吉彦, 分析化学, 15 (1966) 1277 .
- (20) R. E. Taylor, Anal. Chim. Acta, 20 (1959) 549.
- (21) D. B. Ratcliffe and C. S. Byford, Anal. Chim. Acta, 93, (1977) 311.
- (22) A. Ono, Y. Hayakawa, K. Ueki, J. Okayama and K. Ban, Anal. Sci., 10 (1994) 393.
- (23) F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof and W. Shu, Sheng, "Thermochemical data of pure substances ", Part II, p.1206, p. 1600, Ihsan Barin, Germany, (1989).
- (24) *ibid*, Part I, p.271.
- (25) *ibid*., Part I, p.272.
- (26) T. Hiyama, T. Takahashi and K. Kamimura, Anal. Chim. Acta, 402(1999)297.
- (27) 檜山敏明:核燃料酸化物の酸素対金属原子数比の測定方法, 特公平 6-8813 (1994).
- (28) T.Hiyama:procede pour determiner le rapport oxygene/metal dans un oxyde utilise comme combustible nucleaire, フランス特許 86 16996(1992).
- (29) T. L. Markin, A. J. Walter and R. J. Bones, UKAEA Report, AERE-R-4608 (1964).
- (30) Y. Suzuki, Japan Atomic Energ Research Institute Report, JAERI-58-367(1983).
- (31) 菊池 正, ぶんせき, 9 (1991) 675.

第6章 真空加熱抽出 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料 ペレット中のガス成分の定量分析

6.1 緒論

プルトニウム-ウラン混合酸化物（MOX）燃料ペレット及び二酸化ウラン燃料ペレット中に含有する蒸発性不純物（以下「ガス」と言う。）の製品規格は、測定温度におけるガスの総量（ $\mu\text{l g}^{-1}$ ）として規定されている。したがって、ガス成分組成は、製品規格としては求められていない。しかし、ガス成分の定量分析は、炉心燃料設計、ペレットの製造工程管理及び品質管理の観点から非常に重要である。つまり、照射中のペレットから放出されるガスは、燃料棒の内圧を上昇させるばかりでなく、ペレットと被覆管ギャップの熱伝達率の低下（ペレット温度の上昇）を招く一因となる。このような炉内における燃料の挙動評価を行うためには、核分裂反応によって生成したFPガス以外に、製造過程において燃料ペレット中に混入するガスの成分分析のデータが必要となる。また、製品の収率向上を図るためには、燃料製造工程におけるペレットからの脱ガス機構の把握が重要であり、そのめには、ガス成分の定量分析が不可欠である。

一般に、核燃料ペレット中のガスの総量は、真空加熱 - 定容測圧法により定容されている⁽¹⁾。O.Vegaらは、抽出系が真空であることから、一旦抽出したガスを液体窒素によりコールドトラップしたのち、常温に戻しキャリアーガスによって質量分析装置内へ導入する、といった煩雑な操作によって、未照射のPWR燃料中のガス成分分析を行い、 H_2 、 N_2 、 CO 及び CO_2 の定性及び定量分析を行った⁽²⁾。また、F. Eeckhoutらは、Molecular sieve 5Aカラムを用いたガスクロマトグラフィーにより、

未照射のMOX燃料中の H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 及びCOの定量分析を行った。しかし、 CO_2 はMolecular sieve 5Aに吸着されるため、他のガス成分との同時分析はできなかった(3)。核燃料中のガス成分分析に関する論文検索を行ったが、これらの報告以外に報告は見当たらなかった。ガスの成分分析を行う場合、ガス抽出部は真空系であること及びMOX燃料をグローブボックス内で取り扱うという特殊性から、抽出ガスの分析部への導入の困難さが伺える。

著者らは、真空加熱装置とガスクロマトグラフとの間に、独自に考案したガスサンプリング装置を接続し、圧力変動を起こすことなくガスクロマトグラフへ試料ガスを導入できるガスサンプリング装置を開発した(4)。また、ガスクロマトグラフの分離カラムに数種類の充填剤を用い、保持時間の差により、分析対象ガスを2つのグループに粗分離したのち、流路切換バルブによりそれぞれの分子を分離可能な分離カラムへ導入するという方法を考案した。さらに、光イオン化検出器(PID; PhotoIonization Detector)を採用することにより、対象とする7種類のガスの同時定量を可能にした(4-5)。

PIDは、ヘリウムガス雰囲気中で放電電極に700~800Vの直流電圧を印加し、放電電極との間でグロー放電を生じさせ、発生した遠紫外線(60 nm、21 eVの共鳴線)を試料成分に照射し、イオン化させてコレクタに導き、この時に発生したイオン化電流を測定する方法であり、特に無機化合物の高感度分析に広く用いられている(6-8)。

6.2 実験

6.2.1 分析対象ガス成分の選定

O. Vegaら⁽²⁾は、質量分析装置を用いた未照射のPWRタイプ二酸化ウラン燃料中のガス成分分析を行い H_2 , N_2 , CO及び CO_2 を検出した。また、F.Eeckhoutら⁽³⁾は、ガスクロマトグラフのカラム充填剤としてMolecular Sieve 5A, 検出器として熱伝導度検出器(TCD; Thermal Conductivity Detector)を使用し、MOX燃料中のガス成分分析を行い H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 及びCOを検出した。

これらの報告から、本実験における分析対象ガスとして、 H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 及びCOを選択した。また、製造工程でワックス系の有機物を添加することから、これらの分解生成物として考えられる C_2H_6 を分析対象ガスとした。

6.2.2 ガス成分分析装置

ガス成分分析装置は、ガス抽出部、捕集及び定容測圧部、ガスサンプリング装置及びガスクロマトグラフの4つの部分から構成されている。ガス成分分析装置の概略を図6.1に、グローブボックスへの配置を図6.2に示す。

ガス抽出部は、石英ガラス炉管にモリブデン製ルツボを装填し、高周波誘導コイルにより加熱する部分と、磁石を用いてペレットを炉管に投入する部分及び抽出用水銀拡散ポンプから構成されており、到達真空度は約 10^{-2} Paである。

捕集及び定容測圧部は、ガス捕集用水銀拡散ポンプ、テプラーポンプ及び校正されたマクラウドゲージから構成されており、全抽出ガスの容量測定が可能である。

ガスサンプリング装置は、捕集及び定容測圧部（約 10^{-2} Pa）と2～5 kg cm⁻²のキャリアーガス圧であるガスクロマトグラフを接続し、抽出捕集部とガスクロマトグラフ間の圧力差によるガスクロマトグラフのベースラインの変動を防止するため、抽出捕集したガスをキャリアーガスでガスクロマトグラフの系と同圧にしたのち、全量を分離カラムに導入できる構造である。本装置は、ガラス製の変形4方コック及び3方コックから成り、これらを内径2mmの毛細ガラス管で接続し、キャリアーガス入口側に圧力緩衝用のガラス球を設け圧力変動を緩和する構造とした。また、標準ガスを注入できるようシリコンゴム製の標準ガス注入口を設けた。ガスサンプリング装置の概略を図6. 3に示す。

ガスクロマトグラフとして、日立製作所製G-3000型に同社製PIDを取付け使用した。TCDを用いた場合、検出感度はキャリアーガスとの熱伝導度の差に依存するため、H₂、O₂、N₂、CO等を高感度で同時に分析することは困難であるが、PIDはほとんどの無機ガスを高感度で検出できるため⁽⁶⁾、本システムではPIDを採用した。

分離カラムは、ステンレス製カラム（内径3mm×長さ4m）にPorapak Q（50～80メッシュ）、ステンレス製カラム（内径3mm×長さ2m）にMolecular Sieve 5A（60～80メッシュ）、ステンレス製カラム（内径3mm×長さ2m）にChromosorb W（60～80メッシュ）、ステンレス製カラム（内径3mm×長さ2m）にPorapak Q（50～80メッシュ）を充填し使用した。また、保持時間を調整するための、ステンレス製空カラム（内径3mm×長さ6m）を使用した。

6. 2. 3 ガスサンプリング装置の操作方法

ガスサンプリング装置の操作手順を図6.4.1及び6.4.2に示す。初めに、抽出された

ガスは、McLeodゲージにより定容測定される（A）。あらかじめガス捕集部は、油回転ポンプによって脱気しておく。その後、4方コックを右回転、3方コックを左に回転させる。この操作により、ガス捕集部とMcLeodゲージが連結される。そして、抽出ガスは、McLeodゲージの水銀柱を上昇させることによって、ガス捕集部へ導入される（B）。次に3方コックを右回転させることによって、サンプルガスの圧力は、ヘリウムキャリアーガスと同圧とされる（C）。さらに、4方コックを右回転させることによって、ガスクロマトグラフへ導入される（D）。分析ののち4方コックは、ガス捕集部とガスクロマトグラフとを分離するために、再び左回転させ、3方コックも左に回転させる（E）。最後に、4方コック及び3方コック共に左回転させ、ガス捕集部に残ったヘリウムキャリアーガスを脱気する（F）。次の分析は、脱気したのち（A）から再び開始する。

6.2.4 ガスクロマトグラフによるガス成分分析の原理

F. Eeckhoutら⁽³⁾が行ったように、分離カラムの充填剤としてMolecular Sieve 5Aを使用すれば、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 及び CO の分離は可能である。しかし、 CO_2 は充填剤に吸着してしまい、6.2.1で選定したすべてのガスを同時に分析することは不可能である。

そこで、充填剤としてMolecular Sieve 5A、Chromosorb W、Porapak Q等を用い、それぞれを複数の分離カラムに充填し、これらをコンピュータ制御による自動流路切り替えバルブでカラム流路を切り替え、分析成分に適したカラムで分離することにより、同時定量を可能にした。

ガスサンプリング装置によって導入された試料ガスを、Porapak Qを充填した分離カラムで、保持時間の差を利用し、二つのガス成分のグループに粗分離した後、流

路切り替えバルブによって、保持時間の短いガス成分のグループ(H_2 , O_2 , N_2 及び CO)をMolecular Sieve 5Aを充填したカラムへ、保持時間の長いガス成分のグループ(CH_4 , CO_2 及び C_2H_6)を、Chromosorb Wを充填した分離カラムへ導入し、各ガス成分を分離する。これら、二系列で分離されたガス成分を検出器の手前で合流させたのち、PIDにより検出することによって、一つのクロマトグラフグラムとして得ることができる。コンピュータ制御によるガスクロマトグラフの原理を図6.5に示す。

6.2.5 試薬類

キャリアーガスは、市販の純度99.995%以上のヘリウムガスを使用した。標準ガスは、ヘリウムガスをベースガスとして、 H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , CO 及び C_2H_6 の組成比がそれぞれ23.9%, 1.03%, 26.11%, 3.85%, 15.40%, 25.7%及び4.01%のものである。その標準ガスをボンベから、テフロンコック及びシリコンゴム製セプタムの付いたパイレックスガラス製真空採気びんに直接捕集し、大気圧としたのちシリコンゴム製セプタムを通して、マイクロシリンジで適量採取し使用した。その他必要に応じて、ガスクロ工業社製プッシュ缶タイプの純度99.9%以上の H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , CO 及び C_2H_6 の標準ガスにシリンジ採取コネクターを取付け、マイクロシリンジで適量採取し使用した。

6.2.6 分析試料

本実験で使用したMOX燃料ペレットは、水素-窒素(5%-95%)又は水素-アルゴン(5%-95%)雰囲気での焼結炉内で、1700℃、約2時間30分の条件で焼結されたも

のを使用した。平均密度は 9.33 g cm^{-3} 、理論密度は約85%である。

6.2.7 測定方法

試料約1gを試料投入管に正確に採取したのち、約 10^{-2}Pa に到達するまで脱気する。石英炉管内のモリブデンるつぼは、ブランクが $10 \mu\text{l}$ 以下になるまで空焼きしておく。約 1700°C に加熱されたモリブデンるつぼ内に試料を投入する。放出されたガスは、30分間水銀拡散ポンプ及びテプラーポンプによってMcLeodゲージ内に捕集される。この時の温度及び圧力を測定しておく。全放出ガス容量は、温度、圧力、捕集ガス容量をもとに、以下の式により、標準状態（STP）におけるガス量として計算する。

$$V_t = \frac{273}{760M} \left(\frac{P_g V_g}{T_g} - \frac{P_b V_b}{T_b} \right)$$

この式において、 M はペレットの重量、 P_g 、 V_g 及び T_g はそれぞれペレットから抽出されたガスの圧力、容量及び温度であり、 P_b 、 V_b 及び T_b はそれぞれブランク測定時の圧力、容量及び温度である。

さらに、定容測定終了後、捕集したガスを、テプラーポンプによりガスサンプリング装置へ導入し、ヘリウムキャリアーガスと同圧にした後、ガスクロマトグラフへ導入する。ガスクロマトグラフの分離カラムで分離されたガス成分を、PIDで検出し、あらかじめ作成された検量線から検出量を求め定量する。

6.3 結果及び考察

6.3.1 キャリヤーガス流量の設定

ガスクロマトグラフの最適キャリヤーガス流量を設定するため、カラム温度を一定とし、キャリヤーガス流量を80, 100, 120 ml min⁻¹と変化させ、各成分の保持時間及び相対強度に対する影響について検討を行った。なお、キャリヤーガス流量の測定は、PID入口の流量を測定し設定した。保持時間に対するキャリヤーガス流量の影響を図6. 6に示す。

図6. 6から80 ml min⁻¹では、感度は良いがC₂H₆の保持時間が長くなり、またCH₄及びCOの保持時間が接近しており、ピークの一部が重なってしまうことが分かった。また80 ml min⁻¹のときの感度を1として、各成分のキャリヤーガス流量に対する相対強度を求めたところ、120 ml min⁻¹では、各成分の保持時間は短くなるが80 ml min⁻¹の感度に比べ10%程度の感度低下が認められた。

以上の結果から、最適なキャリヤーガス流量として、100 ml min⁻¹に設定することとした。

6.3.2 カラム温度の影響

ガスクロマトグラフの最適カラム温度を設定するため、キャリヤーガス流量を一定とし、カラム温度を40, 60, 80℃と変化させ、各成分の保持時間及び相対強度に対する影響について検討を行った。保持時間に対するカラム温度の影響を図6. 7に示す。

図6. 7からカラム温度の上昇とともに保持時間が短くなり、特にCO及びC₂H₆では

その効果が著しく、40℃の保持時間が約16分であるのに対し、80℃では6～8分であった。また40℃では、CO及びC₂H₆並びにCH₄及びCO₂の保持時間が接近しており、ピークの一部が重なってしまうことが分かった。60℃では、CO₂とCH₄が、80℃では、O₂とN₂のピークの一部が重なってしまうことが分かった。

以上の結果からカラム温度を、各成分のピークが重ならない70℃に設定することとした。

6.3.3 検量線の作成

本実験における分析対象ガスは、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂、CO及びC₂H₆であり、それぞれのガスの検量線を、6.2.5で述べた標準ガスを使用し作成した。

本実験で作成した検量線は、H₂が0.1μg～7.8μg、O₂が0.05μg～4.1μg、N₂が1.5μg～120μg、CH₄が0.1μg～10μg、CO₂が1.4μg～110μg、COが1.5μg～120μg、C₂H₆が0.25μg～20μgの範囲で良好な直線性を示した。

6.3.4 分析精度

それぞれの成分について、分析操作時におけるブランクガス及びサンプルガスを想定し、低濃度領域及び高濃度領域について、繰り返し（n=10）分析を行い、平均値、標準偏差及び相対標準偏差を求めた。その結果を表6. 1に示す。H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂、CO及びC₂H₆の相対標準偏差は、それぞれ1.0、3.4、0.6、1.0、1.4、0.8及び0.9%であった。また、本法によるH₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂、CO及びC₂H₆の検出限界（3σ）は、それぞれ0.12、0.26、1.12、0.15、2.28、1.38及び0.26 μgであっ

た。さらに、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 及び C_2H_6 の定量下限 (10σ) は、それぞれ0.39, 0.85, 3.7, 0.50, 7.60, 4.61及び0.85 μg であった。

6.3.5 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析

窒素-水素雰囲気で焼結したMOX燃料ペレットを用い、抽出温度1700℃、抽出時間30分（規格値）で抽出したガスの成分の定性・定量分析を行った。図6. 8に示すガスクロマトグラムの各々のピークの保持時間と、ガスサンプリング装置に設けた標準ガス注入口から注入し測定した標準ガスの保持時間とを比較し、定性分析を行った結果、各々のピークは、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 及び CO であることが分かった。

次に焼結雰囲気の異なる5種類のMOX燃料ペレット中の定性・定量分析を行った。その結果を表6. 2に示す。表6. 2から、水素-窒素（5%-95%）で焼結したペレットでは、 H_2 、 N_2 及び CO が主成分であり、水素-アルゴン（5%-95%）で焼結したペレットでは、 H_2 及び CO が主成分であることが分かった。

6.3.6 真空加熱-定容測圧法と本法との比較分析

真空加熱 - 定容測圧法とガスクロマトグラフィーによる全ガス量の比較を行うために、ガス含有率の異なる製品及び製造試験で製造された焼結ペレットを用いた比較分析を行った。その結果を図6. 9に示す。図6. 9において100 μl 以下の値を示した試料は製品ペレットであり、ガスを多く含む試料は、焼結条件を変化させて試作したものである。

これらの実験結果から、真空加熱 - 定容測圧法とガスクロマトグラフィーの測定値は、300 μl 以下までの測定において良く一致することが分かった。

したがって、製品ペレットの規格値の範囲内においては、ガスクロマトグラフィーによるガスの成分分析を行うことにより、マクラウドゲージによる定容測定を行うことなく焼結ペレット中の全ガス容量の評価が可能であると言える。

6.3.7 MOX燃料ペレットからのガス放出の温度依存性

水素-アルゴン（5%-95%）雰囲気で焼結した高速炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出温度をパラメータとして昇温試験を実施した。試料の加熱温度を750, 900, 1100, 1300, 1500及び1700℃の6段階に徐々に上昇させ、各温度で15分保持してガスを抽出し、それぞれの温度における放出ガスの成分分析を行った。その結果を図6.10に示す。図6.10から、 H_2 は、各々1700℃で放出される量の約80%以上が750～1300℃で放出されることが確認された。また、 N_2 及びCOは、温度に依存し増加する傾向が見られた。

6.3.8 ガス成分の生成機構に関する考察

6.3.5では、焼結雰囲気ガスの違いにより、生成するガスが異なることを明らかにした。つまり、表6.2から明らかなように、水素-窒素（5%-95%）で焼結したペレットでは、 H_2 、 O_2 、 N_2 及びCOが検出され、水素-アルゴン（5%-95%）で焼結したペレットでは、 H_2 及びCOのみが検出された。

これらのことから、ガスの生成機構には、焼結雰囲気ガスが大きく関与していることが推察される。

MOXからの H_2 、 O_2 、 N_2 及びCOの生成原因としては、二つの経路が考えられる。

第一には、 UO_2 及び PuO_2 とこれらの元素が、焼結過程において化合物を生成し、生成した化合物が真空中で熱分解されるために放出されるものである。これには、粒界及び粒内での生成物がある。第二には、MOXの格子欠陥に起因するものである。

以下に、それぞれのガス成分の生成機構について述べる。

(1) H_2 の生成機構

プルトニウムと水素の化合物は、 PuH_{2+x} と PuH_3 が、またウランとの水素化物としては、 UH_3 が知られている⁽⁹⁾。これらの化合物は、金属を出発物質として水素雰囲気中250～400℃で調整されるが、H/M（水素対金属原子数比）が数%と低い領域では、比較的低温で解離反応が起こるとの報告がある⁽¹⁰⁾。また、 UH_3 は、金属ウランを出発物質として調製されるが、25℃で酸素と反応し U_3O_8 を、350℃で H_2O と反応し UO_2 を生成する⁽¹⁰⁾。プルトニウム-ウラン混合系における水素化物の熱力学的なデータがないため、ここでは解析できないが、アクチニド元素との水素化物は、同様の挙動を示すことが報告されていることから⁽⁹⁾、空気雰囲気中では、室温程度の温度で酸化物に変化してしまうと推定される。MOXは、約1700℃で焼結しているため、この温度において水素化物が安定に存在することは考え難く、水素化物の熱分解にによるものではないと推定できる。

本試験で使用したFBR用MOX燃料は、原料として UO_2 粉末、 PuO_2 粉末、バインダー、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛、密度降下剤として球状セルロースを使用するとともに、約850℃で予備焼結、約1700℃で焼結が行われる。なお、密度降下剤を加える理由は、あらかじめ設定した気孔を緩衝の場として使い、照射中の燃料のスエ

リングを小さくする等の理由から、焼結体の密度を理論密度の約85%に押さえるためである。

焼結体は、一般に粒子、粒界、気孔等を含む複雑な微細構造を有しており、粒界又は粒内には多くの閉気孔（空隙）を有している（11）。焼結体の微細構造の概略を図6.11に示す。添加剤や出発原料に含まれる不純物等が存在する場合は、特に粒界や表面に偏析する場合が多い（11）。また、原子、イオンの粒界拡散は、粒内拡散より一般的に速いとされている。

後述するが、水素-窒素（5%-95%）で焼結したMOX燃料には、特に窒素量が多く、粒界に窒化物を生成していることが考えられる。焼結過程で、この粒界内の窒化物中に閉気孔が多く存在し、焼結ガスが閉気孔内に閉じ込められた場合、水素は、温度上昇に伴い粒界を透過し、放出されることは十分考えられる。

MOXは、 CaF_2 （ホタル石）型面心立方格子の結晶構造を有する非化学量論性化合物であり、 UO_2 の場合は、 UO_{2+x} の金属過剰型であるが、Puは PuO_{2-x} の陰イオン不足型である。また、MOXはプルトニウムの含有率の増加に伴い、 MO_{2-x} の陰イオン不足型へと変化し、通常のMOX燃料は、 MO_{2-x} の陰イオン不足型である（12）。MOXの結晶構造を図6.12に示す（13）。

格子欠陥には、電子的欠陥、複合欠陥等様々な種類があるが、ここでは原子について考察するので、点欠陥について論じる。点欠陥には、正規の原子位置が空となった空孔、正規の原子位置ではない格子間位置に入った格子間原子、不純物原子、2種の格子間位置を置換した置換原子があるが（14）、点欠陥として重要なものは、空孔と格子間原子である（15）。

点欠陥を表示する方法として広く採用されているものに、Kröger-Vinkの表示法が

あるので、ここでは、この表示法にしたがうこととする (14)。Kröger-Vink法によれば、着目する欠陥種A、欠陥の存在する位置a、及び欠陥の有効電荷bを次のように表す。

$$A_a^b \begin{cases} A: & \text{原子記号, } V \text{ (空孔)} \\ a: & \text{原子位置, } i \text{ (格子間原子)} \\ b: & \text{有効電荷, プラス } (\cdot), \text{ マイナス } ('), \text{ 中性 } (\times) \end{cases}$$

Beauvyによれば (13)、亜化学量論性の MO_{2-x} の欠陥は $(\text{Pu}_i' - \text{V}_o \cdot)$ 及び $(\text{Pu}_i' - \text{V}_o'' - \text{U}_i')$ によるものであるとしている。

したがって水素は、この $(\text{Pu}_i' - \text{V}_o \cdot)$ 又は $(\text{Pu}_i' - \text{V}_o'' - \text{U}_i')$ の空孔に捕獲されたか、格子間原子としてMOX内に存在し、真空中で加熱することにより放出されたものと考えられる。

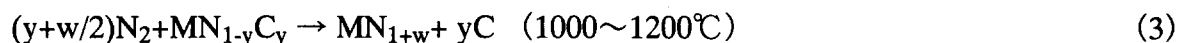
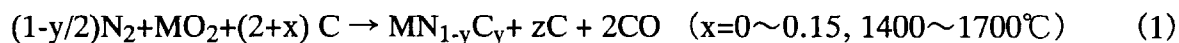
しかし、本実験での温度範囲内では、ある温度を起点とした急激な水素濃度の上昇が見られなかったことから、空孔に捕獲されたものではなく、格子間原子としてMOX内に存在し、真空中で加熱することにより放出されたものと推定できる。

(2) 窒素の生成機構

MOX中に残留した炭素及び窒素は、焼結の過程で粒界に高濃度で偏析するため、ガスの放出機構における化学反応の場合は、この粒界が中心であると推定される。

球状セルロースを約2.5%添加し、水素-窒素 (5%-95%) で予備焼結を行ったペレット中の炭素及び窒素を分析した結果、炭素が約 $5000 \mu\text{g g}^{-1}$ 残留していたが、窒素は約 $150 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。さらに、水素-窒素 (5%-95%) 雰囲気1700℃で焼結を行った結果、炭素は $50 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下に減少し、窒素は $1200 \mu\text{g g}^{-1}$ に増加した (16)。

この現象は、カーボサーミック反応によって、窒化物が生成したものと推定できる(17,18)。これらの反応は、



で示され、窒化物燃料を製造する際に用いられる反応である。

つまり、(1)の反応は、 MO_2 中に炭素が残留した場合、窒素雰囲気中で約1400～1700℃の温度で、 $MN_{1-y}C_y$ が生成することを示している。(2)の反応は、遊離した炭素が水素と反応しメタンを、(3)の反応は、 $MN_{1-y}C_y$ がさらに窒素と反応し MN_{1+w} を生成することを示している。

ウラン-窒素化合物としては、面心立方格子(f.c.c)のUN及び UN_2 並びに体心立方格子(b.c.c)と六方最密格子(h.c.p)の2種類の α - U_2N_3 、 β - U_2N_3 が知られており、この転位温度は1120℃といわれ、この転位は単に結晶構造の違いだけでなく組成にも変化があり、 β - U_2N_3 はやや窒素不足形である(18)。また、プルトニウム-窒素化合物については、 PuN (f.c.c)のみが知られている(19-21)。

高橋は分析試料として、金属ウランチップから、それぞれ α - U_2N_3 (b.c.c)を窒素雰囲気中で850℃(1気圧)、 β - U_2N_3 (h.c.p)を窒素雰囲気中で1150～1400℃(1気圧)で合成し、さらに、これを減圧下960～1200℃でUN(f.c.c)を合成した(22)。

MOX燃料の製造は、大気圧付近で焼結されるため、これまでの窒化物の研究の知見から(18-22)、窒化物としては M_2N_3 が主な生成物と推定される。燃料の製造工

程には、脱ガス工程が設られており、900℃程度で脱ガスされるため、 $M_2N_3 \rightarrow 2MN + 1/2N_2$ の反応を進めるための温度としては低すぎることから、 M_2N_3 の化学形態で残留していると考えられる。しかし、これらの窒化物についても非化学量論性化合物をつくることが知られており(18)、 M_2N_3 は窒素不足形の $MN_{1.5-x}$ の形態で存在すると考えられる。また $MN_{1.5-x}$ 中の窒素は、温度の上昇にともなってMNに近づく。

したがって、本実験で分析された窒素は、温度上昇にともなって、 $MN_{1.5-x} \rightarrow MN$ に変化する過程で放出されたものと推定される。

(3) 酸素の生成機構

本試験における酸素の生成は、焼結ガスに大きく依存している。水素-アルゴン(5%-95%)で焼結した場合には、酸素は検出されなかったが、水素-窒素(5%-95%)の場合には、定量下限($0.85 \mu g$)に近いものの、有意な分析値を示した。

これは、窒化物あるいは炭化物の生成に大きく起因しているものと推定される。6.3.8(2)でも述べたが、水素-窒素(5%-95%)で焼結したMOX内には、多くの窒化物が生成していることが推察された。

UO_2 の場合、高温で加熱すると、 UO_2 は不安定な UO になって、UNに固溶することが知られている(18)。つまり、 $MN_{1.5-x}$ と MO_{2-x} との反応で、 MO_{2-x} が MO となり、 $MN_{1.5-x}$ に固溶する結果、余剰の酸素が放出されることが考えられる。

酸素は、MOX燃料中に約12%含有しており、MOX燃料の主要な構成元素である。また、6.3.8の(1)でも触れたが、本試験で使用したMOX燃料は、 MO_{2-x} の陰イオ

ン不足型であり、O/Mは1.98付近である。つまり、化学量論性のMOXと比較し、約1%〔(2.00-1.98)÷2.00=0.01〕の空孔を有していることから、酸素イオン空孔を介して酸素イオンの移動は容易となる(23)。したがって、温度の上昇にともない酸素イオンの移動が活発になる結果、酸素が放出されたことが考えられる。

(4) 一酸化炭素の生成機構

焼結後のMOX中の炭素の化学形態としては、6.3.8の(2)で示した(3)式の遊離炭素、U及びPuとの化合物の形態が考えられる。U-Pu-C系では、プルトニウムが10%以上含有したものでは M_2C_3 の形態が安定であるとの報告がある(24)。したがって、COの生成は、MOX中に残留した炭素又は M_2C_3 と、6.3.8の(3)で述べた酸素とが反応し生成したものと推定される。なお、1500Kにおける $C + 1/2O_2 = CO$ の反応の生成自由エネルギー ΔG° は $-243.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから(25)、これより平衡定数 K_p を計算すると

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ から、 } K_p = 3.12 \times 10^{13} \text{ Pa}$$

となり、COの生成が有利であることが分かる。

6.3.9 焼結雰囲気の違いによるガスの生成量に関する考察

6.3.8では、ガスの生成機構について論じた。また焼結ガスの違いによるガスの生成機構について述べた。表6.2の結果から明らかなように、水素-窒素(5%-95%)雰囲気で焼結したMOX燃料中には、 H_2 、 O_2 、 N_2 及びCOが含有していたが、水素-アル

ゴン（5%-95%）雰囲気で焼結したMOX燃料には、 H_2 及びCOのみであり、全ガス量は、水素-窒素（5%-95%）雰囲気で焼結したMOX燃料と比較し少ない傾向を示した。これらのことから、 H_2 、 O_2 、 N_2 等のガス量の少ないMOX燃料を製造する場合には、水素-アルゴン（5%-95%）を焼結ガスとして使用すべきである。

UO_2 燃料は、75%程度の水素雰囲気で焼結されるが、水素含有率は $2\mu g\ g^{-1}$ 以下である（26）。本実験で使用したMOX燃料のうち、水素-アルゴン（5%-95%）雰囲気で焼結されたペレットからも、 $1\mu g\ g^{-1}$ 以上の H_2 が分析された。これは、密度調整のために、開気孔及び閉気孔が多数存在しているためと考えられるが、プルトニウム含有率の影響も考慮する必要がある。

プルサーマル燃料は、3~8%程度のプルトニウム含有率で調製されるため、 UO_2 燃料と比較し水素含有量が多くなることが考えられる。また、被覆管にはジルカロイが使用されることから、照射中における水素脆化が懸念される。

製造時における焼結ガスの選択による燃料中の水素低減化対策、製品中の水素含有率の分析等には、特に注意が必要である。

6.3.10 他分野への応用

本研究から、MOX燃料中に含有するガス成分は、 H_2 、 O_2 、 N_2 及びCOであることが分かった。また、真空加熱・定容測圧法とガスクロマトグラフィーの測定値は、 $300\mu l$ 以下までの測定において良く一致することが分かった。このことから、ガス成分を測定すれば、全ガス容量の測定が可能であるため、装置の小型化が可能となる。

従来のガス分析装置は、不純物ガスを抽出する抽出部から捕集、測定部までの真

空系統の容量が大きく、真空に達するまでに多くの時間を要していた。

そこで、図6.13に示すように抽出部の容量を小さくし、ターボ分子ポンプを用いて排気速度を大きくし、さらにバロトロン真空計を用いることで、抽出部のボリュームが一定状態での抽出前後の圧力差から、ガス量を求める方式が考えられる。また、抽出したガスをヘリウムキャリアーガスによって計量管に導入し、一定量サンプリングした後、PIDガスクロマトグラフに導入することでガス成分分析が可能である。

新たに設計したこの装置は、MOX燃料ばかりでなく、ガスクロマトグラフの分離カラムの変更により、照射後試験燃料等への適用が可能と考える。さらに従来の真空加熱 - 定容測圧法によりガス量の測定を行っている、セラミックス、鉄鋼中のガス分析への応用が期待できる。

6.4 結論

真空系から抽出捕集したガスの全量を、ガスクロマトグラフへ導入するためのガスサンプリング装置の考案、カラム流路の自動切替システムを採用したガスクロマトグラフの改良及びPIDの導入により、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 及び C_2H_6 の同時分析が可能となった。分析時間は、1時間以内である。また、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 及び C_2H_6 の相対標準偏差は、それぞれ1.0, 3.4, 0.6, 1.0, 1.4, 0.8及び0.9%であった。

ガスの生成機構には、焼結過程が大きく寄与しており、燃料ペレットを水素-窒素(5%-95%)雰囲気で焼結した場合は、 H_2 及び N_2 の含有率が高く、水素-アルゴン(5%-95%)雰囲気で焼結したペレットでは、全ガス量が相対的に少なかった。

水素の生成は、焼結の際に粒界の閉気孔に閉じ込められたものか、格子間原子と

して結晶内に存在するもの、窒素の生成は、カーボサーミック反応により生成した $MN_{1.5-x}$ が MN に変化する過程で放出されたもの、酸素の生成は、この $MN_{1.5-x}$ と MO_{2-x} との反応によるもの又は酸素イオン空孔を介しての酸素の移動にともなうもの、一酸化炭素の生成は、 MOX 中に残留した炭素又は M_2C_3 と酸素とが反応し生成したものと推定された。

本法の開発により燃料製造工程へのデータのフィードバックが可能となり、ガスの規格から外れた製品等の要因解析や、脱ガス処理の工程管理等に反映できるようになった。

一般にガスの定容法として用いられている、真空加熱 - 定容測圧法（マクラウドゲージにより測定した全ガス容量）とガスクロマトグラフィー（ガス成分を分析し、容量に換算し、合計した全ガス容量）による全ガス容量を比較した結果、約 $300\ \mu l$ までの測定において良く一致した結果が得られたことから、 MOX 燃料ペレット中に含有するガス成分は、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、及び CH_4 であることが分かった。

したがって、規格値の範囲においては、ガスクロマトグラフィーによりガスの成分分析を行うことにより、焼結ペレット中の全ガス容量の評価が可能であると結論される。

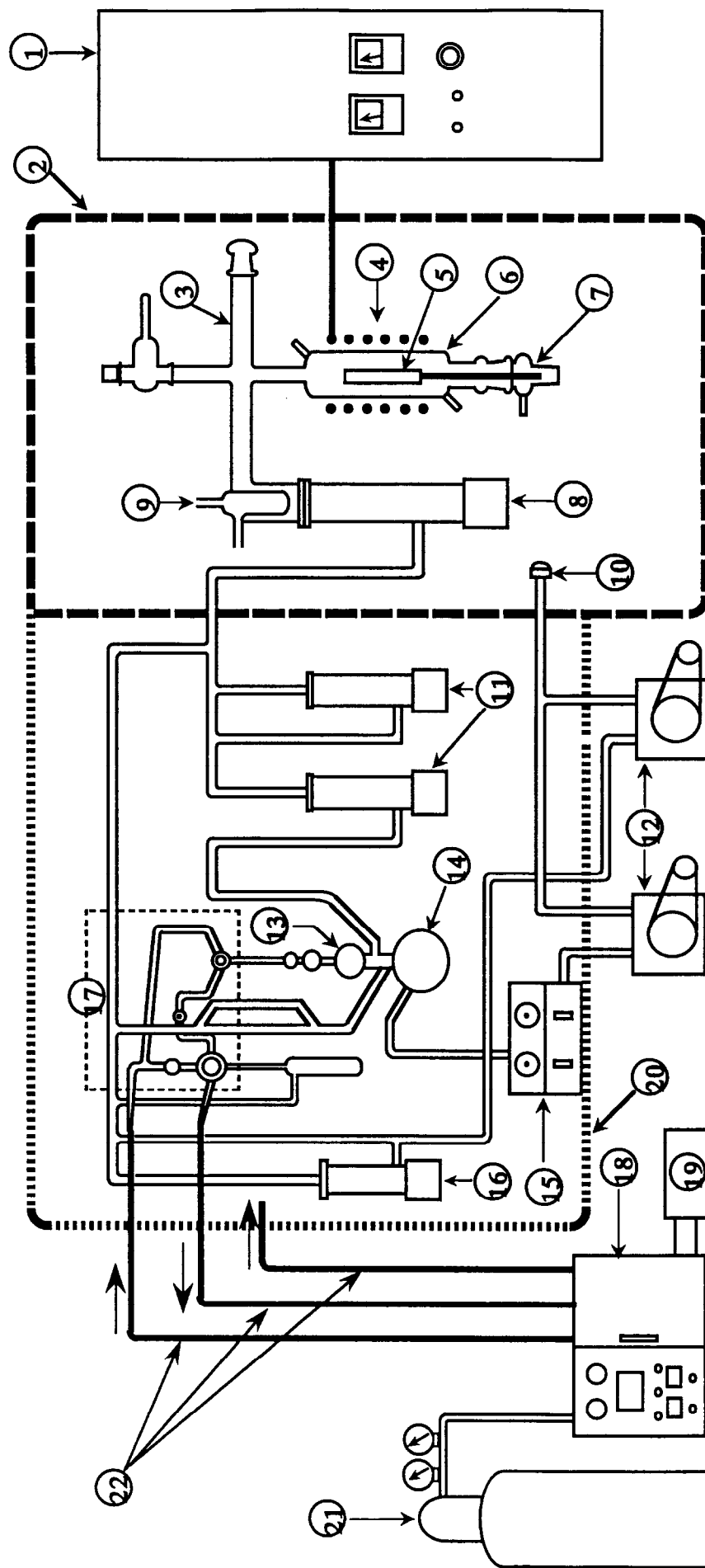


図6.2 ガス抽出及び分析装置概略

- ①, High frequency induction equipment; ②, Glove box; ③, Pellets loading part; ④, Induction coil; ⑤, Molybdenum crucible; ⑥, Quartz furnace tube; ⑦, Pellets unloading part; ⑧, Mercury diffusion pump; ⑨, Mercury trap; ⑩, Dust filter; ⑪, Mercury diffusion pump; ⑫, Mechanical pump; ⑬, McLeod gauge; ⑭, Toepler pump; ⑮, Toepler pump controller; ⑯, Oil diffusion pump; ⑰, GSU; ⑱, Gas chromatograph; ⑲, Integrator; ⑳, Open port box; ㉑, Helium cylinder; ㉒, Helium carrier gas.

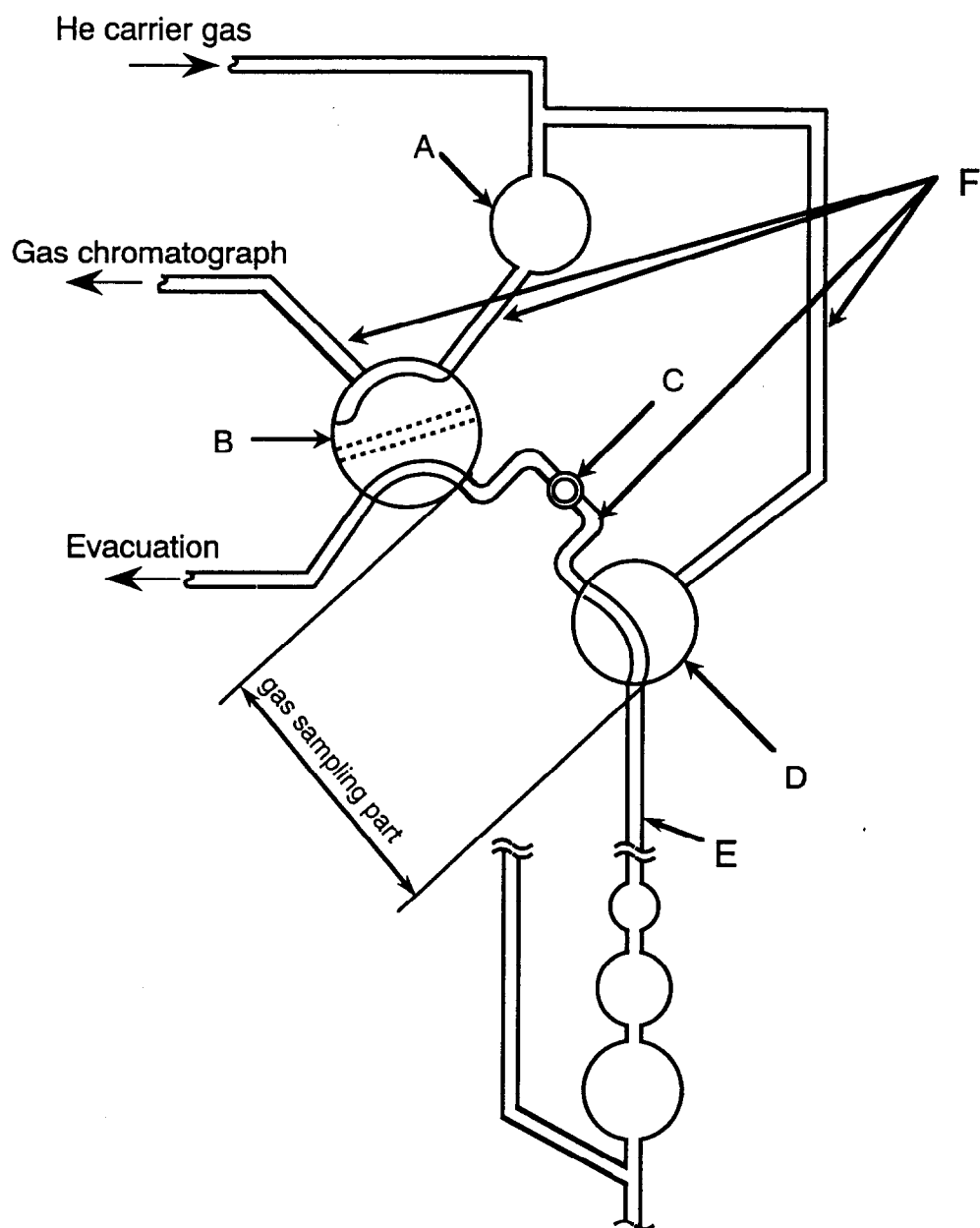
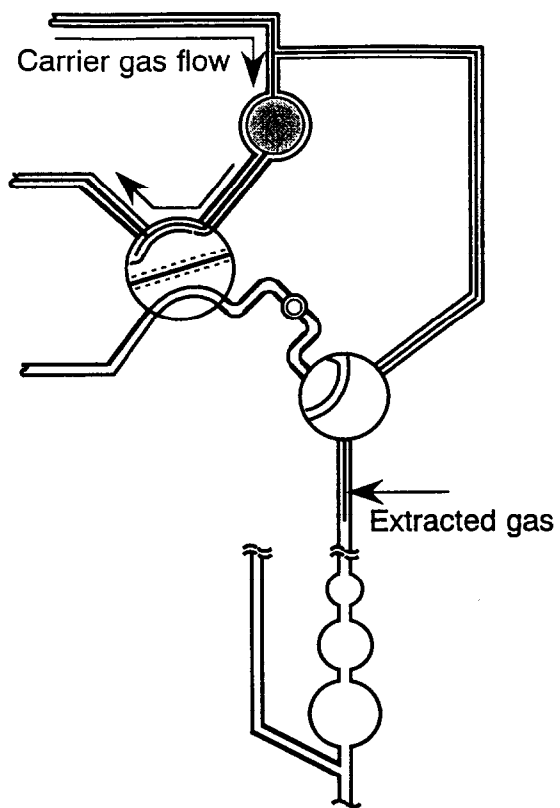
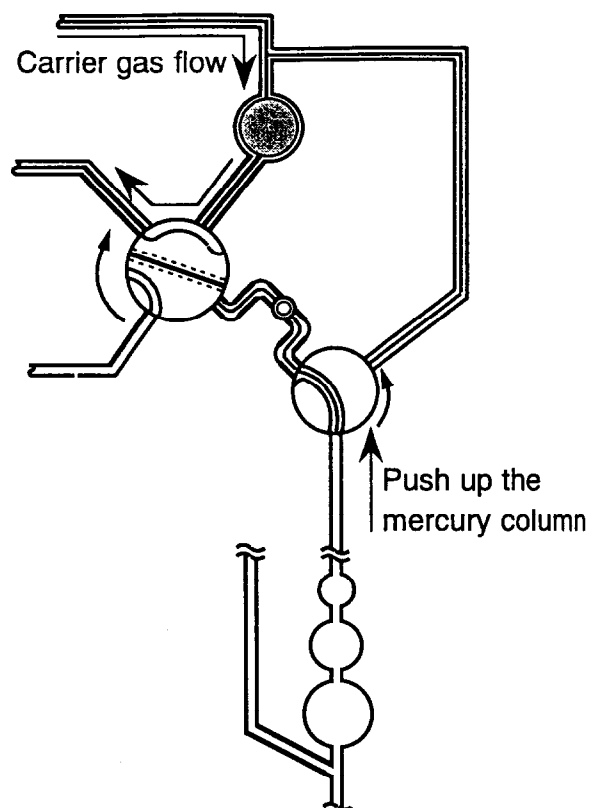


図6.3 ガスサンプリング装置

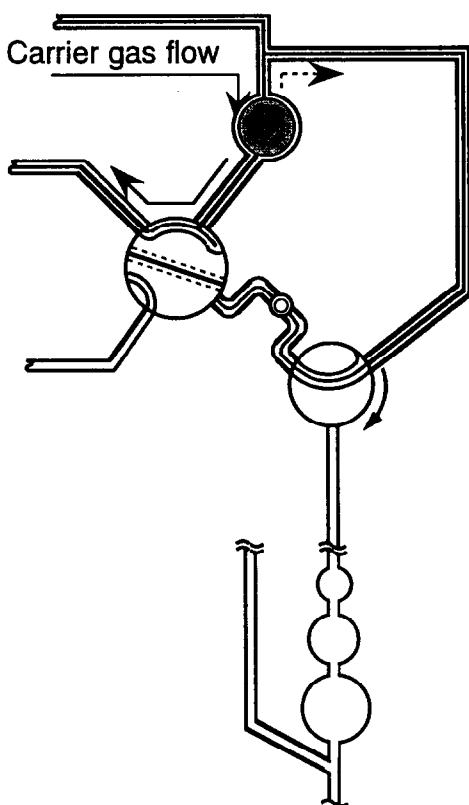
A, Spherical buffer vessel; B, Improved four-way valve;
 C, Reference gas injection port; D, Improved three-way valve;
 E, MacLeod gauge; F, Glass capillary tube of 2 mm i.d.



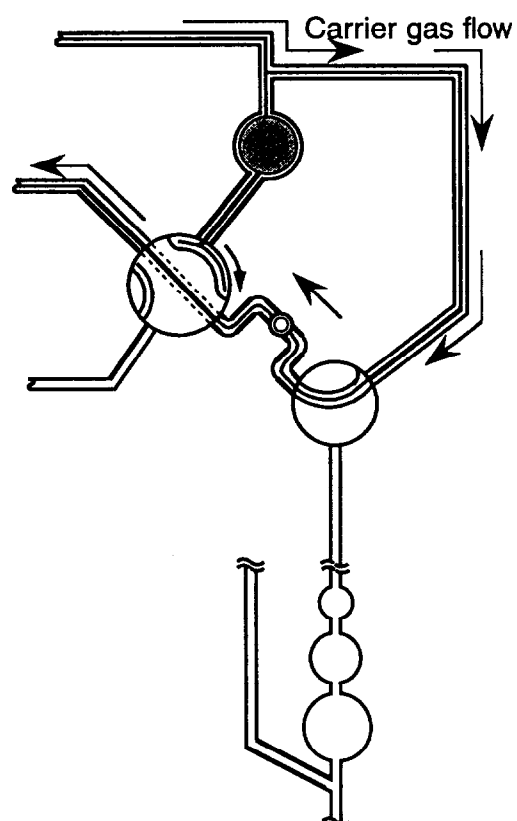
(A) Volumetric determination



(B) Sample gas collection to gas collection part

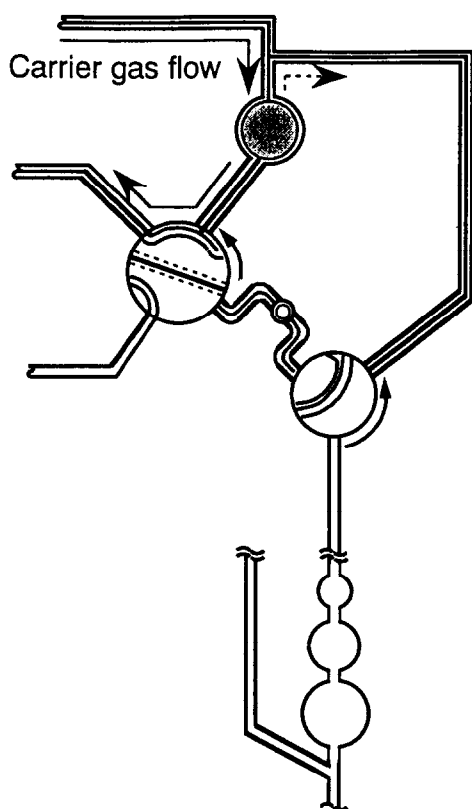


(C) Sample gas pressure
adjusted to carrier gas

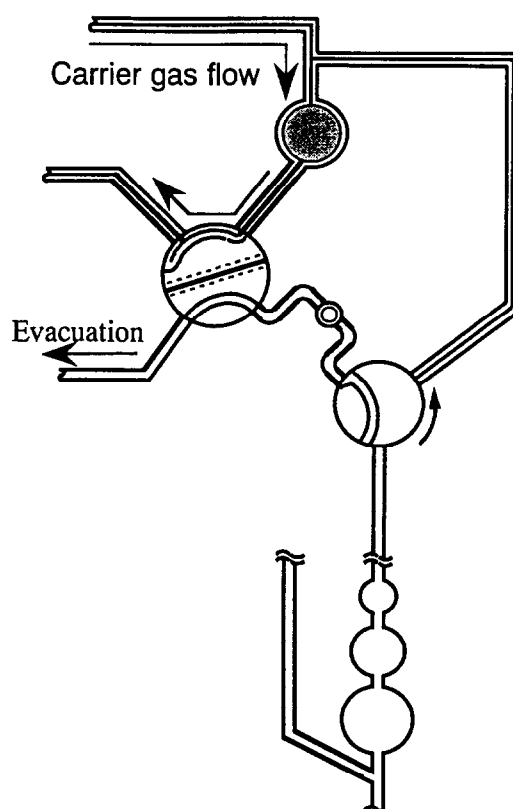


(D) Sample gas injection and analysis

図6.4.1 ガスサンプリング装置の操作手順



(E) Terminate in analysis



(F) Evacuation of gas sampling part

図6. 4. 2 ガスサンプリング装置の操作手順

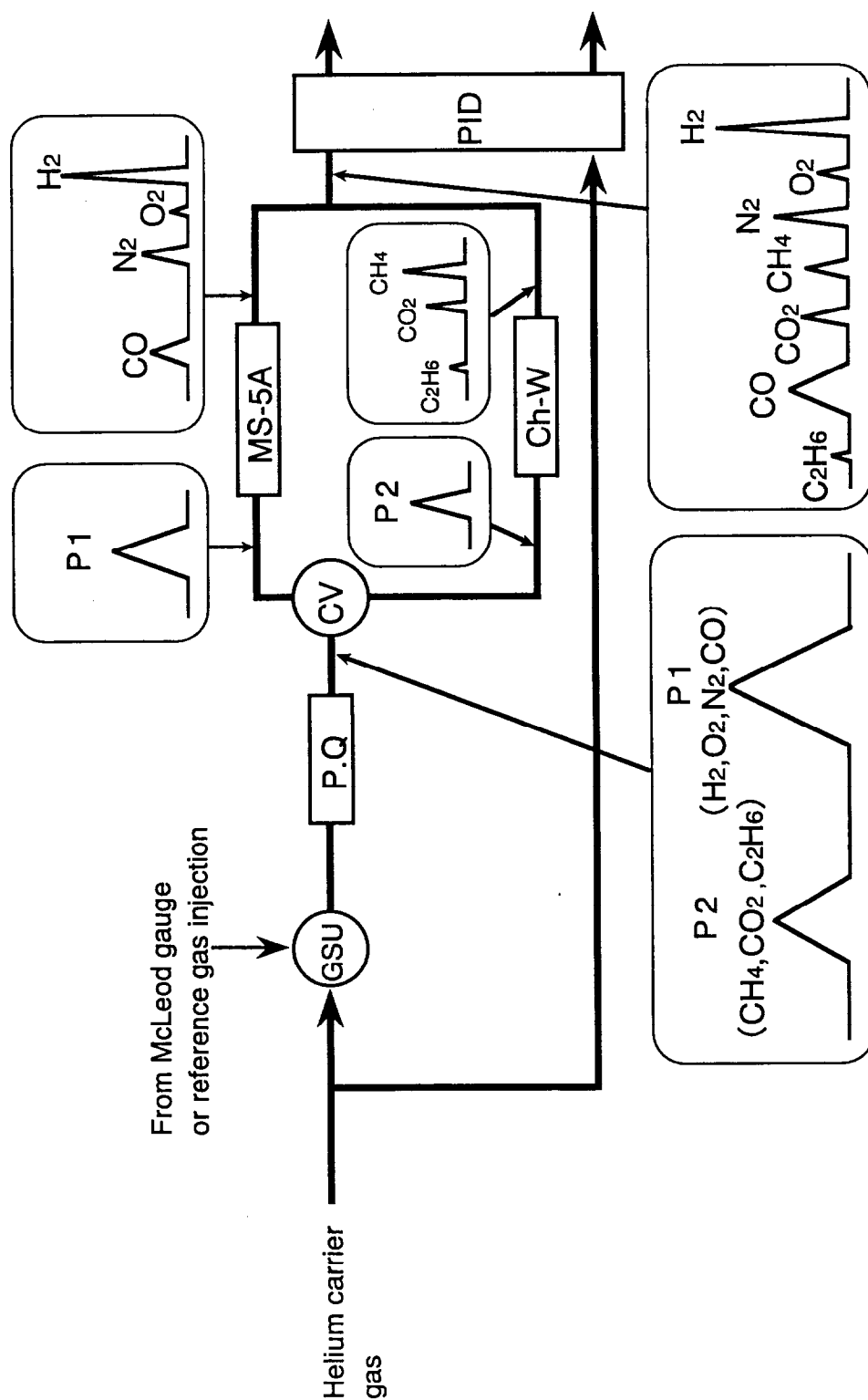


図6.5 ガスクロマトグラフィーによるガス分離の原理

GSU, gas sampling unit; MS-5A, Separation column with Molecular Sieve 5A
 CV, Flow through changing valve; Ch-W, Separation column with Chromosorb W;
 P.Q., Separation column with Porapak Q; PID, Photo ionization detector.

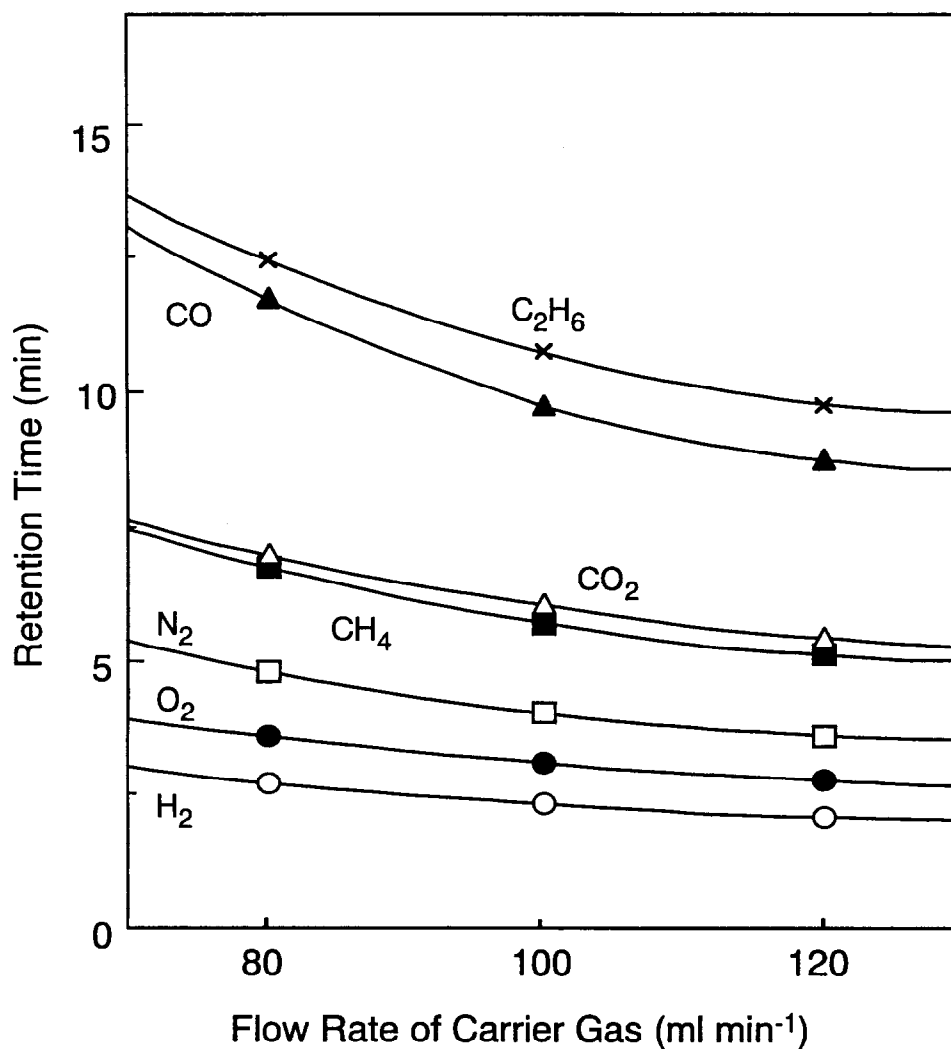


図6.6 各種ガスの保持に与えるキャリアーガス流量の影響

Analytical conditions : Column temperature, 60°C; PID discharge voltage, 700 V; Flow rate of PID discharge gas, 120 ml min⁻¹.

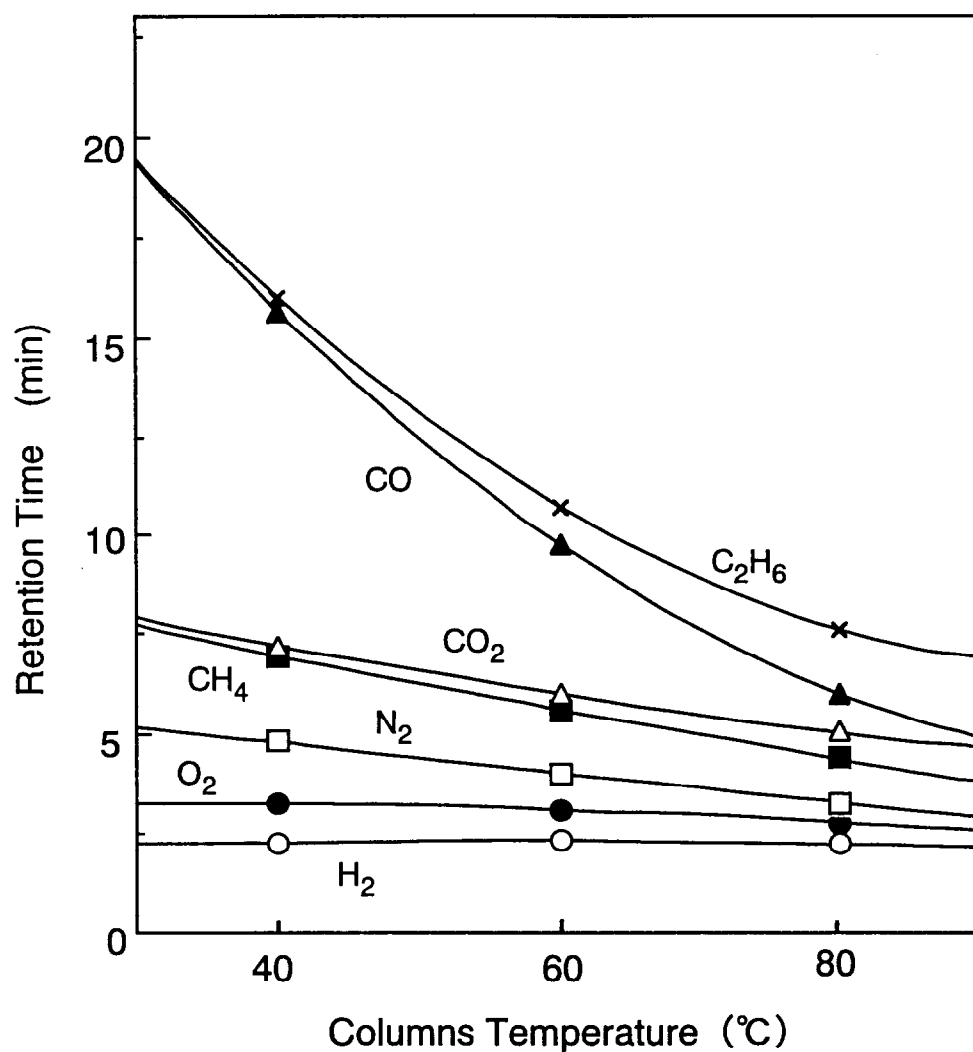


図6.7 各種ガスの保持に与えるカラム温度の影響

Analytical conditions : Flow rate of carrier gas ,60 ml min⁻¹; PID discharge voltage,700 V; Flow rate of PID discharge gas, 120 ml min⁻¹.

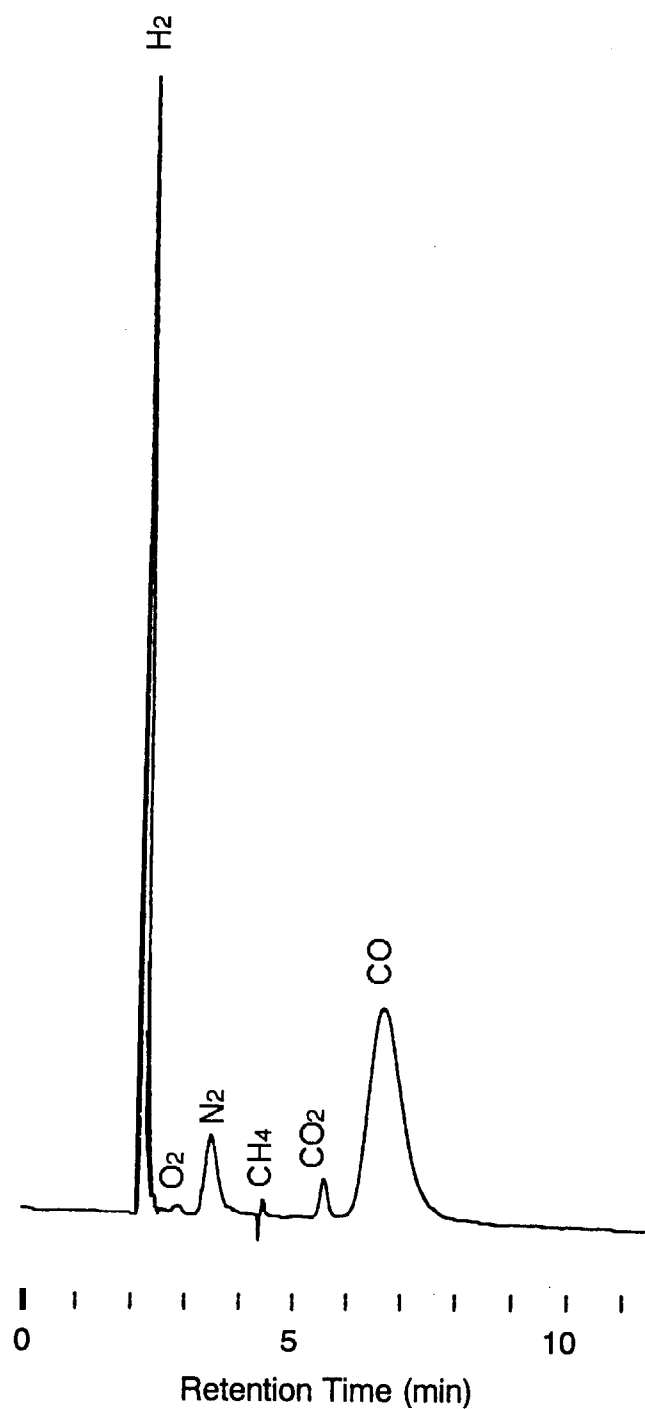


図 6.8 MOX 燃料ペレット中の蒸発性不純物ガスの
ガスクロマトグラム例

Analytical conditions : Column temperature, 60°C ; PID discharge voltage, 700 V ; Flow rate of carrier gas , 60 ml min^{-1} ; Flow rate of PID discharge gas , 120 ml min^{-1} .

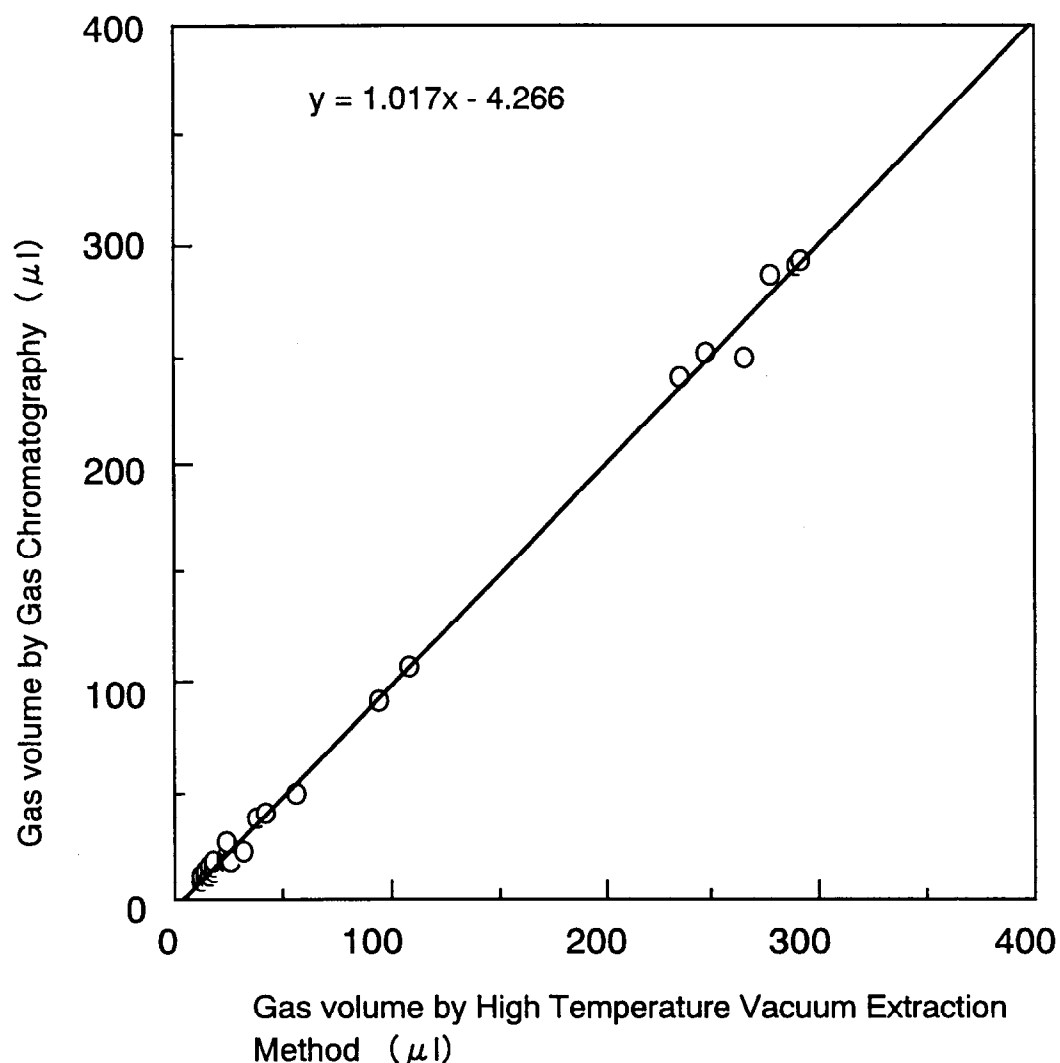


図6.9 真空抽出-定容測圧法とガスクロマトグラフィーによる抽出ガス分析の相関図

Analytical conditions : Extraction temperature, 1700℃; Column temperature, 60℃; PID discharge voltage, 700 V; Flow rate of carrier gas, 60 ml min⁻¹; Flow rate of PID discharge gas, 120 ml min⁻¹.

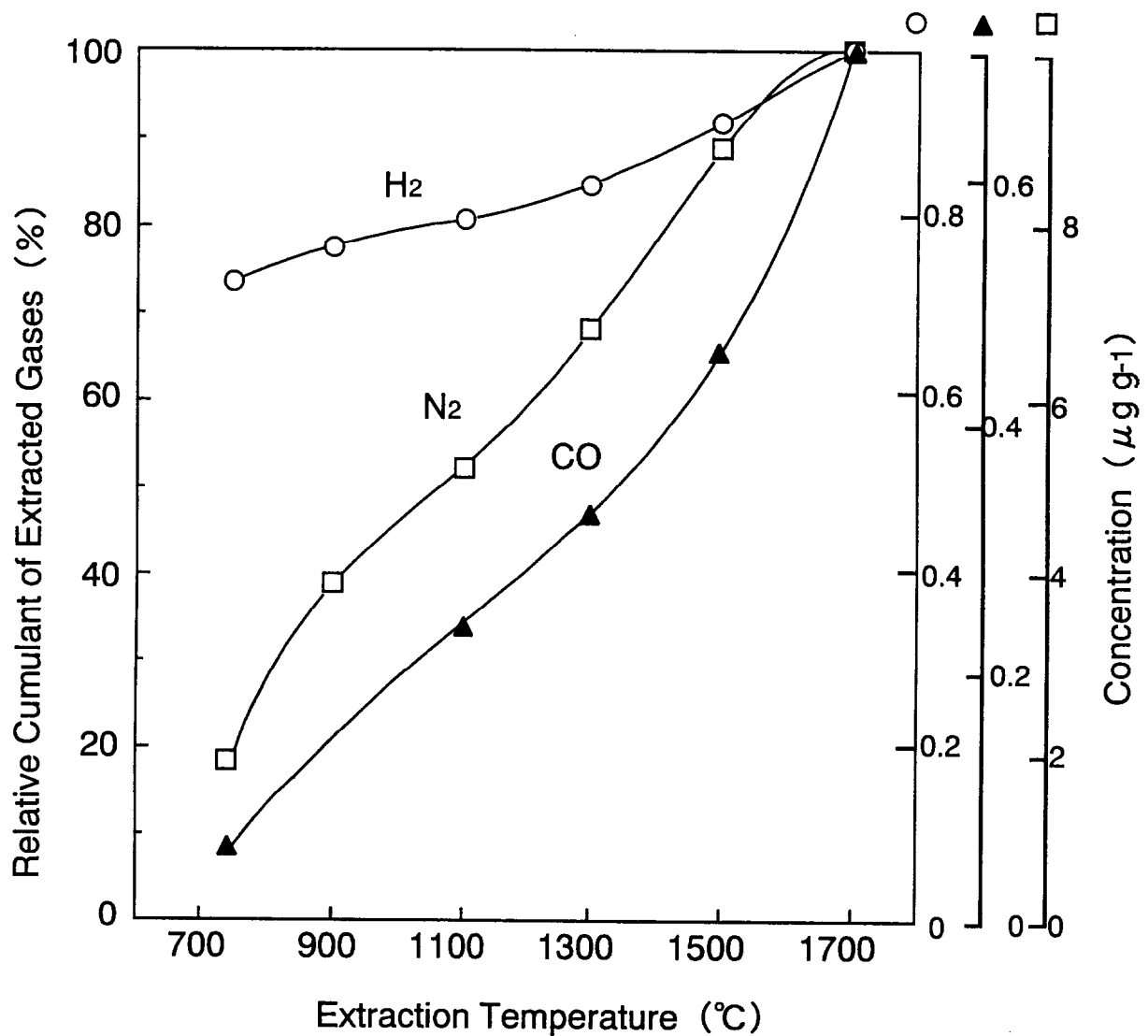


図6. 10 MOX燃料ペレットの温度変化に伴うガス成分の放出割合

Analytical conditions : Column temperature, 60°C; Flow rate of carrier gas, 100 ml min⁻¹; PID discharge voltage, 700 V; Flow rate of PID discharge gas, 120 ml min⁻¹.

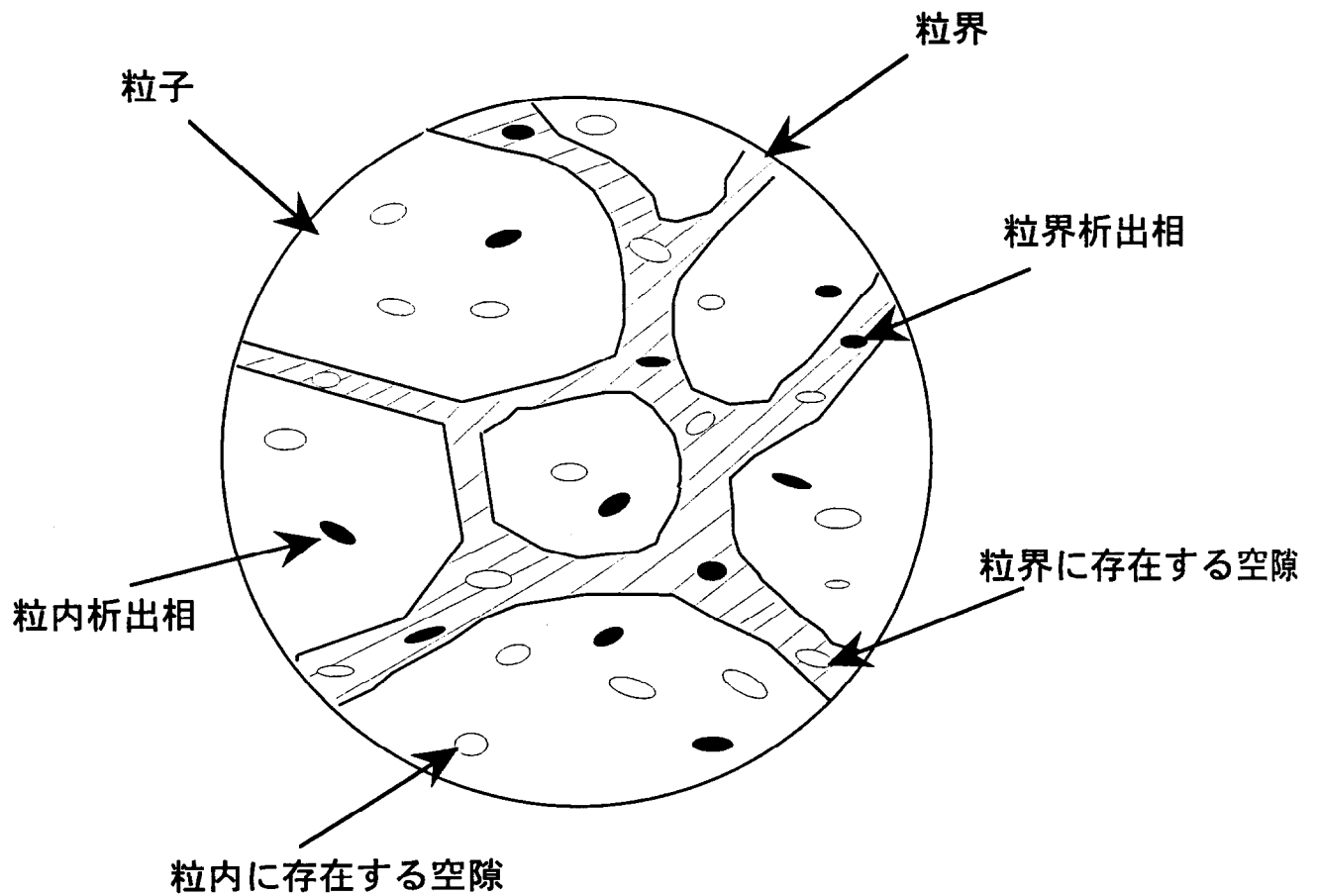


図6.11 焼結体の微細構造 (11)

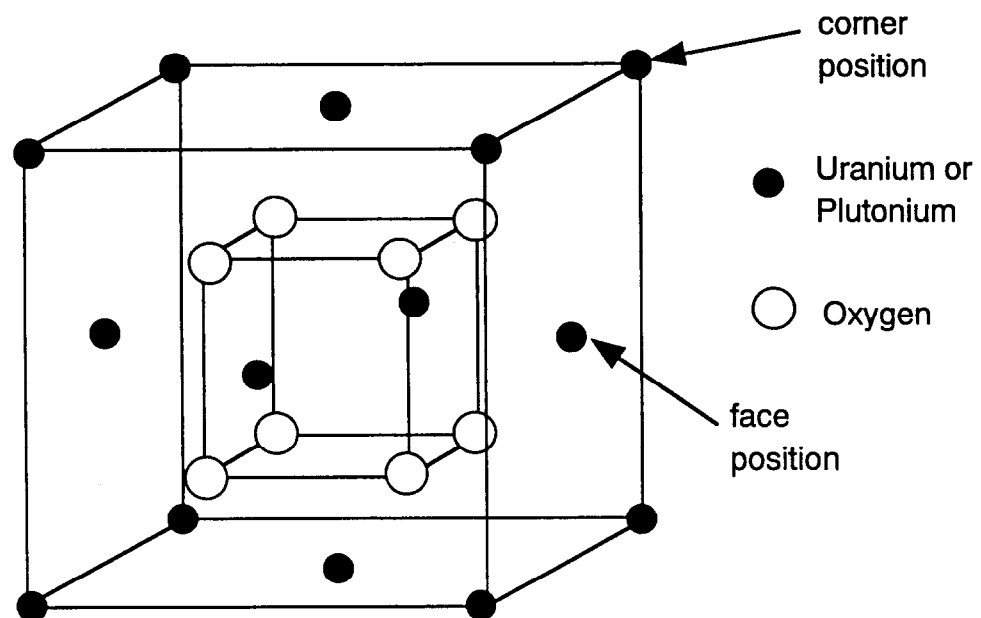


図6.12 MOXの結晶構造（面心立方晶） (13)

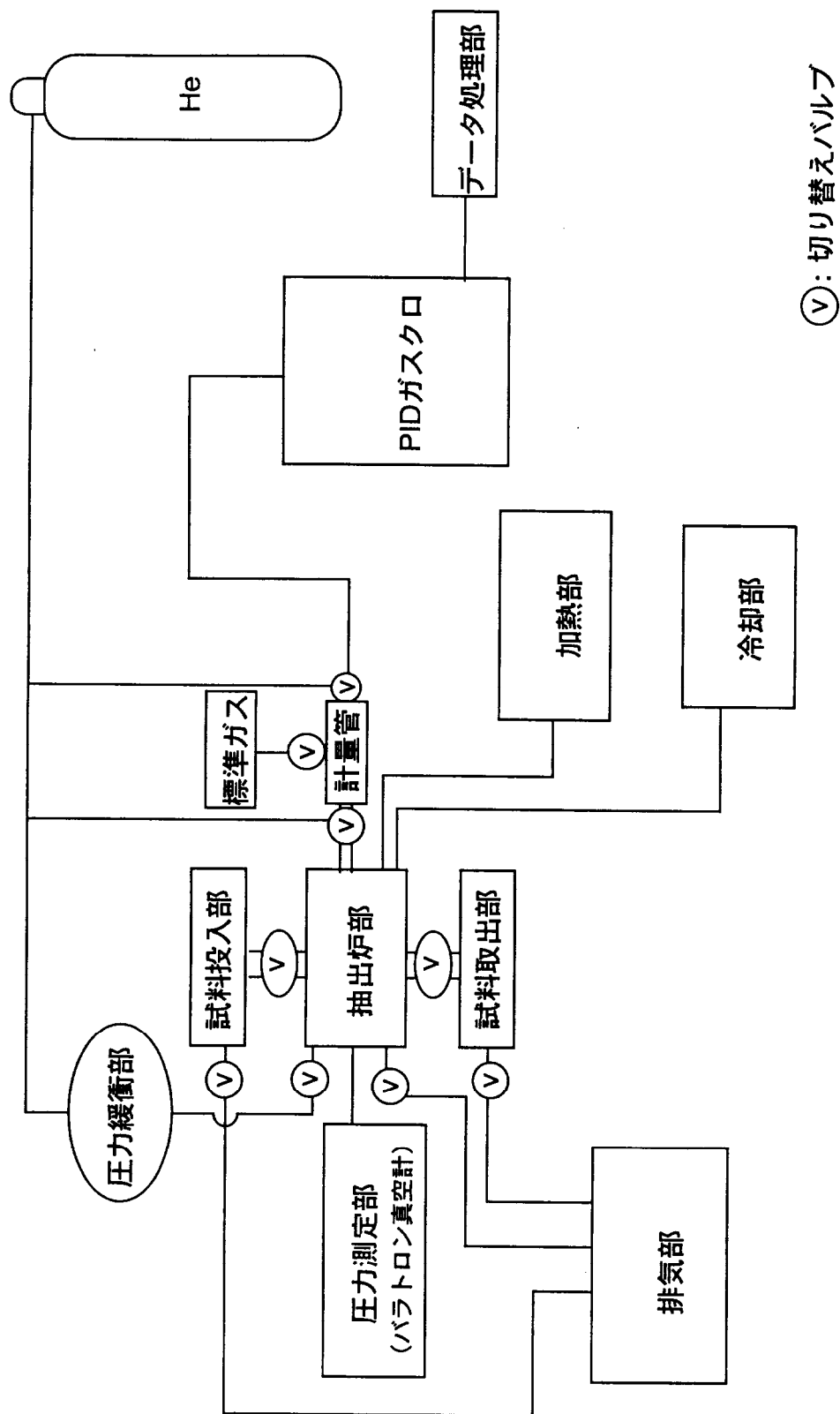


図6.13 迅速ガス分析装置ブロック図

表6.1 標準ガスの分析結果

(n=10)

Standard gas	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
Sample weight (μ g)	3.91	2.70	59.80	5.05	55.43	58.86	9.84
$\bar{X}$ (μ g)	3.870	2.516	59.860	4.980	54.610	58.041	9.691
σ n-1 (μ g)	0.0392	0.0850	0.372	0.0500	0.760	0.461	0.0851
RSD (%)	1.0	3.4	0.6	1.0	1.4	0.8	0.9

Analytical conditions : Column temperature, 60°C; Flow rate of carrier gas, 100 ml min⁻¹; PID discharge voltage, 700 V; Flow rate of PID discharge gas, 120 ml min⁻¹.

表6.2 MOX 燃料ペレット中に含有するガス成分の分析結果

Lot No.	Sintering Atmosphere	Found * : $\mu\text{l g}^{-1}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
		H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆
1	H ₂ -N ₂ (5%-95%)	46 (3.76)	—	20 (22.9)	—	—	9.4 (10.8) ND
2	H ₂ -Ar (5%-95%)	14 (1.14)	—	—	—	—	1.9 (2.2) ND
3	H ₂ -Ar (5%-95%)	14 (1.14)	—	—	—	—	12 (13.7) ND
4	H ₂ -N ₂ (5%-95%)	93 (7.6)	0.5 (0.65)	38 (43.5)	—	—	15 (17.2) ND
5	H ₂ -N ₂ (5%-95%)	21 (1.72)	1.3 (1.7)	30 (34.3)	—	—	11 (12.6) ND

— : Less than the minimum limit of determination

ND : Not detected

* : At S.T.P. condition

参考文献

- (1) ASTM Standard C698-92, Annual Book of ASTM Standard, 12.01 (1990) p72.
- (2) O. Vega, H. G. Riella and C. Rodrigues, J.Nucl.Mater.,106 (1982)121.
- (3) F.Eeckhout, C.Massa and G.Vanhellemont, J.Nucl. Mater., 106 (1982) 127.
- (4) 檜山敏明, 菅谷伸一 : 真空抽出装置からのガスサンプリング装置
特願平2-254506号 (1990) .
- (5) T. Hiyama, S. Sugaya, J. Yamamoto and K. Kamimura, , J.Nucl. Mater., 218 (1994) 1
- (6) 川副重義, 加茂友一, 高田芳矩, 色摩 信義, 分析化学, 34 (1985) 309.
- (7) M. Yamane, J. Chromatogr., 14(1964)355.
- (8) H. Ogino, Y. Aomura M. Komuro and T. Kobayashi, Anal Chem., 61(1989)2237.
- (9) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements " ed.
J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 1, Chap. 8, p.662, Chapman and Hall,
London (1986).
- (10) *ibid*, p.665.
- (11) 柳田 博明, "セラミックスの化学", 丸善, (1982) p. 73.
- (12) 長谷川 正義, 三島 良積 監修, "原子炉材料ハンドブック", 日刊工業,
(1977) p. 178.
- (13) M. Beauvy, J. Nucl. Mater., 188 (1992) 232.
- (14) 柳田 博明, "セラミックスの化学", 丸善, (1982) p. 56.
- (15) 三島 良積, "核燃料工学", 同文書院, (1982) p. 14.
- (16) 上村 勝一郎他, "プルトニウム燃料技術開発成果報告書", PNC PN8410 95-
045, (1995) .
- (17) 長谷川 正義, 三島 良積 監修, "原子炉材料ハンドブック", 日刊工業,
(1977) p. 206.

- (18) 菅野昌義, "原子炉燃料", 東大出版会 (1976) p.43.
- (19) R. W. Chan, P. Hassen and E. J. Kramen; "Materials Science and Technology ", VHC, 10A(1994)p.231.
- (20) 中井敏夫, 斉藤信房, 石森富太郎, "無機化学全書 XVII-2 プルトニウム" 丸善 (1967) p.207.
- (21) W. W. Schulz and R. A. Penneman, "The Chemistry of the Actinide Elements " ed. J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss, Vol. 1, Chap. 8, p.675, Chapman and Hall, London (1986).
- (22) 高橋保夫, 分析化学, 14 (1965) 939.
- (23) 柳田 博明, "セラミックスの化学", 丸善, (1982) p. 70.
- (24) 長谷川 正義, 三島 良積 監修, "原子炉材料ハンドブック", 日刊工業, (1977) p. 198.
- (25) F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof and W. Shu, Sheng, "Thermochemical data of pure substances ", Part I, p.271, Ihshan Barin, Germany, 1989.
- (26) 科学技術庁原子力安全局監修, "98年版原子力規制法令集", 大成出版社 (1998) p.1287.

第7章 総括結論

MOX燃料の製造施設における化学分析の役割は、原料の分析、工程分析、製品の分析及び保障措置分析に大別される。また、MOX燃料の製造施設が、研究開発規模から、商業規模へと移りつつある中で、燃料の製造における化学分析の役割も、大きく変わりつつあり、施設の規模及びに目的応じた、最適な化学分析法を構築することは、重要な研究として位置付けられる。

本研究は、MOX燃料に対して国内外で一般に応用されている化学分析法のうち、迅速・高精度分析という観点から、化学分析法を概観したとき、高度な技術を有する方法、試料の前処理に長時間を要する方法、廃液が多量に発生する方法等、技術的な課題を有している分析法を摘出し、新たな分析法を開発することによって、MOX燃料分析法の体系化を図ることを目的としている。

以下に各章の概要を記述する。

第1章では、本研究の背景と従来のMOX燃料の化学分析について概観し、迅速・高精度なMOX燃料の化学分析法開発の必要性和本研究の目的について論じた。

第2章では、鉄共存下でのプルトニウムの定電位電量分析法を開発した。

本法の開発に際しては、電気化学的な理論的背景をもとに、Fe(II)と錯形成剤との反応により、Fe(II)の酸化電位が変化することを予測した。この予測から、Fe(II)と選択的に反応し、酸化電位を正電位側にシフトさせるため、1,10-フェナントロリンをFe(II)の錯形成試薬として選択した。

その結果、1,10-フェナントロリンはFe(II)と錯形成し、酸化の開始電位は、Fe(II)

のみの場合に比べて正電位側に約100mVシフトした。良好な結果を得るために、添加した1,10-フェナントロリンの量は、モル比でFe(II)の20倍量以上である。本法の相対標準偏差は0.3%以内であった。

第3章では、2次微分スペクトル法によるMOX燃料中のアメリシウム定量分析法を開発した。

本法の開発に際しては、Am(III)のモル吸光係数が、種々の酸化状態におけるプルトニウムのモル吸光係数に比べて1桁高いことに着目し、Am(III)の微小な吸収ピークを2次微分スペクトル法により強調することで、Am(III)の直接的な定量分析が可能であることを予測した。

その結果、Am(III)の定量には、503.5nmにおける2次微分吸収スペクトルを使用した。Am(III)の定量分析に使用する検量線を作成した結果、2～22 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の範囲において良好な直線関係が得られた。また、本法の検出限界(3σ)は0.3 $\mu\text{g cm}^{-3}$ であった。Pu(IV)が共存した場合、Am(III)濃度5.8 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の測定において、Pu/Am比が100倍までAmの定量分析に大きな影響は見られなかった。さらに、U(VI)が共存した場合、Am(III)濃度3.9 $\mu\text{g cm}^{-3}$ の測定において、U/Am比が600倍までAm(III)の定量分析に大きな影響はなかった。MOX燃料を用いた測定の結果、相対標準偏差は2.1%以内であった。

第4章では、融解 - ガスクロマトグラフィーによる窒素分析法を開発した。

本法の開発に際しては、熱力学的な解析に基づき反応機構を予測し、金属助燃剤及び黒鉛るつぼの使用が、試料中の窒素の抽出に極めて有効であることを示すとともに、本法が成立することを熱力学的に示した。また、多量の一酸化炭素から微量

の窒素を分離する方法として、Pre-cut systemを考案し、窒素分析装置を開発した。

その結果、分析に使用する試料重量は、100 mgであり、従来1件1週間を要していた窒素分析が約10分となった。また、グローブボックス作業における高度な技術を要しないため、熟練者でなくとも分析操作が可能である。さらに、溶液及び試薬をほとんど使用しないため、グローブボックスの劣化及び廃棄試薬の発生は極めて少ない。本法における相対標準偏差は5%以内、検出下限 (3σ) は $2.5\mu\text{g g}^{-1}$ であった。

第5章では、融解 - 赤外吸収法によるO/M分析法を開発した。

本法の開発に際しては、含有する酸素が黒鉛るつぼとの反応により、一酸化炭素酸として抽出されることを、熱力学的な解析に基づき予測するとともに、本法が成立することを熱力学的に示した。また、抽出したガスをヘリウムキャリアーガスで希釈し、希薄なガスの検出器への導入が可能なように、希釈容器を設けた装置を開発した。なお、本装置は、ガスを2分割しており、一方の希釈容器出口に、熱伝導度検出器を設け、窒素の同時分析が可能な構造とした。

その結果、抽出温度 2000°C 及び 2500°C でそれぞれ30秒間、助燃剤には300mgのニッケルカプセルを使用することで安定したデータが得られた。試料は30 mgを採取すれば十分である。従来、分析に約2日/件を要していたO/M分析が約10分/件となった。従来法との比較分析の結果、酸化重量法 (MOX燃料中のPu含有率が約3%) では、平均値及び相対標準偏差がそれぞれ2.0039, 0.170%に対し、本法では、それぞれ2.0041, 0.188%であり、よく一致した値が得られた。また、Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析 ($n=10$)の結果、平均値は1.9796, 相対標準偏差は0.179%であり、再現性良いデータが得られた。

第6章では、真空加熱抽出 - ガスクロマトグラフィーによるMOX燃料ペレット中のガス成分の定量分析を開発した。

本法の開発に際しては、真空系から抽出捕集したガスの全量を、ガスクロマトグラフへ導入するためのガスサンプリング装置を考案するとともにカラム流路の自動切替システムを採用したガスクロマトグラフの改良及びPIDの導入を図った。

その結果、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 及び C_2H_6 の相対標準偏差は、それぞれ1.0, 3.4, 0.6, 1.0, 1.4, 0.8及び0.9%であった。また、ガスの生成機構には、焼結過程が大きく寄与しており、燃料ペレットを水素-窒素（5%-95%）雰囲気で焼結した場合は、 H_2 及び N_2 の含有率が高く、水素-アルゴン（5%-95%）雰囲気で焼結したペレットでは、全ガス量が相対的に少ないことを明らかにするとともに、これらのガスの生成機構についても言及した。さらに、ガスクロマトグラフィーによりガスの成分分析を行うことにより、焼結ペレット中の全ガス容量の評価が可能であることが分かった。

結論として、従来の国内外のMOX燃料製造施設における化学分析法について、迅速化、高精度化、発生廃棄物量の低減化という観点から見た場合に、技術的課題を有する分析法を摘出し、新たな分析法を開発した。MOX燃料分析の体系化を図るために開発したこれらの分析法は、いずれも従来法に比べて、迅速・高精度であることを実証した。

これらの分析法は、MOX燃料の研究開発施設ばかりでなく、二酸化ウラン燃料加工施設、プルサーマル燃料等の商業規模のMOX燃料加工施設における化学分析法として適用が可能である。さらに一般の鉄鋼、セラミックス等の分析にも応用可能な化学分析法である。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、東京工業大学原子炉工学研究所 所長の藤井靖彦教授、笹尾信之客員教授には、終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りましたことに、心から深く感謝の意を表します。また、貴重な御意見と御教示を賜りました東京工業大学原子炉工学研究所の池田泰久助教授、矢野豊彦助教授、渡辺隆行助教授、小高正敬助教授、同大学炭素循環素材研究センターの辻 正道助教授に深く感謝致します。

本研究は、旧動力炉・核燃料開発事業団 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室において実施したものです。旧動燃時代の上司であった、核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センターの高橋武士センター長、同 先進リサイクル部の野村茂雄部長、船坂英之次長、上村勝一郎氏（現原子力発電技術機構 燃料部長）、そして同僚であった菅谷伸一氏、影山十三男氏、篠原修二氏（検査開発株式会社）には、本研究を支えて頂くとともに種々の議論、励ましと助言を頂きました。また、再処理センター施設管理部の大西 徹部長、舛井仁一次長には深い御理解と協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。さらに、本研究を遂行するにあたって種々の御支援を賜った方々に深く感謝の意を表します。

最後に、大学院時代から今日に至るまで、人生かつ分析化学の師であった故萩野博 博士に深く感謝の意を捧げます。