

廃炉に向けたアクチノイド化学分析



若 者

風 間 裕 行*

Actinide Chemical Analysis for Nuclear Decommissioning
Key Words : Actinide Chemistry, Nuclear Decommissioning

はじめに

私が研究者の道へ進むきっかけとなったのは、東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故である。当時大学2年生だった私は、テレビで原発の水素爆発の映像が流れた時、現実感のないまま事態の深刻さを理解しようとした。地元の人々が避難を余儀なくされる中で、放射線の影響や除染の問題が連日報道され、私自身も「自分に何かできることはないか」という思いが胸に湧き上がり、それまで漠然としていた進路に大きな転機が訪れた。震災から13年以上経過した今、私はウラン等を取り扱うアクチノイド化学を専門として、大阪大学大学院理学研究科化学専攻放射化学研究室に着任した。一方、福島第一原子力発電所の廃炉や周辺の環境回復はいまだ道のりが長く、多くの課題が残されている。また、核燃料や原子炉の構造材等が溶けて固まった「燃料デブリ」の取り出しや分析は今まさに始まろうという段階である。私はこれまでの研究において、燃料デブリの効率的な分析を実現するための検討を進めてきた。今回は、燃料デブリの化学分析において特に重要となるアクチノイド核種分析に焦点を当て、その全体像を簡単に紹介したい。

分析への要求

燃料デブリの分析や処理の際に特に重要となるのが再臨界性に関するリスク評価である。臨界安全を担保するためには、核分裂性核種である ^{235}U 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Pu に加え、自発核分裂により中性子を放出する ^{238}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{242}Pu 、 ^{242}Cm 、 ^{244}Cm 、中性子捕獲能力の高い ^{155}Gd 及び ^{157}Gd 、核燃料の燃焼度の指標となる ^{238}U や ^{148}Nd 等の量や比を明らかにすることが重要である。また、これらに加えて、作業時の被ばくに影響する核種として、 α 線を放出する ^{241}Am 及び ^{243}Am や、種々の核分裂生成物等も重要な分析対象となる¹⁾。採取される試料量も取り出し初期段階では数gオーダーとなると考えられ、その中に含まれる極めて微量な核種の分析が要求される。

化学分析の全体像

試料に含まれる極めて微量な核種の平均的な量や比を明らかにするには、化学分析が有効である。化学分析では、まず試料の溶解、必要に応じて核種分離、続いて放射線計測や質量分析により定性・定量分析が行われる。燃料デブリの溶解工程における特有の課題としては、未知の試料であることから溶解性がよくわからないということが挙げられる。ここで溶解残りが生じると、固相分析等の追加の分析を行うことになる。そのため、酸化物形態の UO_2 燃料で一般的に用いられる硝酸溶解に加え、硝酸+フッ酸溶解で ZrO_2 や SiO_2 (被覆管やコンクリート)等の溶解を、さらに不溶解性の成分が残る場合にはアルカリ融解法を用いる等、複数の選択肢を用意しておくことが重要となる。

続く核種分離では、少量の試料中に含まれる核種を高効率かつ高い選択性で分離回収可能な方法として、カラムクロマトグラフィーが有効な手段とされ



* Hiroyuki KAZAMA

1990年9月生まれ
東京工業大学大学院 物質理工学院 応用化学系 博士後期課程修了(2021年)
現在、大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻 助教 博士(工学)
専門/無機・錯体化学、分析化学、アクチノイド化学
TEL : 06-6850-5416
FAX : 06-6850-6999
E-mail :
kazama.hiroyuki@chem.sci.osaka-u.ac.jp

ている。ここでは、試料中に含まれる夾雑物やアクチノイド核種同士による測定上の干渉を防ぐため、元素ごとに分離を行う。作業のハンドリング性を向上させるため、高線量かつ発熱核種として知られる ^{137}Cs や ^{90}Sr 等は、工程の初期段階で分離しておくことが望ましい。アクチノイド元素の分離において、硝酸水溶液系でウランは UO_2^{2+} 、プルトニウムは Pu^{4+} 、アメリシウム及びキュリウムはそれぞれ Am^{3+} 及び Cm^{3+} として存在することが可能である。これらのアクチノイドは特徴的かつ幅広い酸化状態を示し、その違いによってカラムに充填した樹脂との相互作用に違いが生じ、分離が達成される。ただし、プルトニウムについては $3\text{Pu}^{4+}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{Pu}^{3+}+\text{PuO}_2^{2+}+4\text{H}^+$ で示されるような不均化反応が容易に進行することから、適切な酸化状態へ調整する必要がある。また、 Am^{3+} 及び Cm^{3+} はともに3価であることから、これらの相互分離を行うことに特化した追加の分離工程が必要とされている²⁾。このように、アクチノイド化学分離の手法は技術的には確立されているものの、各元素を分離するために複数の工程や時間を要することが現状となっている。

分離後の試料の分析には、放射線計測や質量分析が有効である。上述の再臨界性評価を行う上で重要な核種において、 ^{238}Pu (半減期 87.7 年)、 ^{241}Pu (半減期 14.3 年)、 ^{242}Cm (半減期 163 日)、 ^{244}Cm (半減期 18.1 年) については半減期が比較的短く、放射線計測による定量が有効である³⁾。一方、 ^{235}U (半減期 7.04×10^8 年)、 ^{239}Pu (半減期 2.41×10^4 年)、 ^{240}Pu (半減期 6.56×10^3 年)、 ^{242}Pu (半減期 3.75×10^5 年) については、半減期が比較的長く、放射線計測による十分な計数を得るには長時間を要する。また、中性子捕獲能力の高い ^{155}Gd 、 ^{157}Gd 、燃焼度指標核種である ^{148}Nd については安定同位体であることから、放射線による検出が不可能である。このような場合、質量分析法は有効な手段となる。いずれの分析法においても、実際に臨界安全性を評価する際に用いる定量法としては、原理上原子数レベルでの精密な定量が可能な同位体希釈法は有効な手段であると考えられる²⁾。

効率化に向けたアプローチ

上述の一連の化学分析操作において、特に化学分離工程は複雑であり、高度な技術と経験が求められ

る。また、放射線計測では、比較的長時間の測定を要するなどの課題があり、被ばくりスク低減等の観点からも、分析の効率化には検討の余地が残されている。これらの課題を踏まえ、迅速かつ効率的な分析手法として近年注目されているのが、トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS/MS)を用いた分析である。

ICP-MS/MSは、試料中に含まれる元素をプラズマによりイオン化するイオン化部に加え、直列に配置された2つの四重極質量分離部(Q1及びQ2)の間に反応セルが配置された構造を持つ(図1)。一般的な質量分離部を1つ有する質量分析装置を用いる場合、例えば $^{238}\text{U}/^{238}\text{Pu}$ や $^{243}\text{Am}/^{243}\text{Cm}$ のような質量数の等しい核種(同重体)が干渉することから、元素ごとの化学分離操作が不可欠である。一方、ICP-MS/MSの場合、反応セルに適切に反応ガスを導入し、分析対象イオンと反応ガス分子との気相反応を利用し、分析対象の質量を選択的に変化させることで同重体干渉の抑制が可能であり、化学分離前処理を省略した迅速な分析が可能となる。

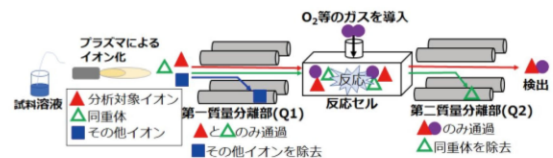


図1. ICP-MS/MS装置概略図。

ICP-MS/MS測定における一例として、 CO_2 を反応ガスに導入した場合のAm及びCmイオン種の検出挙動を図2に示す⁴⁾。水溶液中ではAm及びCmはともに3価が安定であり、化学的挙動が類似する。一方、ICP-MS/MSの反応セル内における気相中の Am^+ 及び Cm^+ と CO_2 の反応性は、明瞭な違いが確認される。 Am^+ の CO_2 に対する反応効率は低く、 Am^+ が支配的に検出されているのに対し、 Cm^+ は CO_2 との反応により CmO^+ が効率的に生成される。このような反応性の違いを利用して、Am及びCmの同重体が含まれる条件においても、分子イオン生成によるマスシフト効果により、各核種を分別可能である。ICP-MS/MSでは、使用するガスの条件やプラズマ条件に依存して各イオンの検出強度が変動するが、反応ガスを用いた分子イオンの検出においても、 10^{-10} g/Lオーダーの検出限界値が報告され

ている⁵⁾。これらの性能は、燃料デブリ分析においても本法が有効な手段であることを意味する。ただし、溶解工程に起因した試料マトリクスの影響や、各アクチノイドと反応ガス種との反応性については、今後さらに検討を行い、測定条件を最適化していく必要がある。

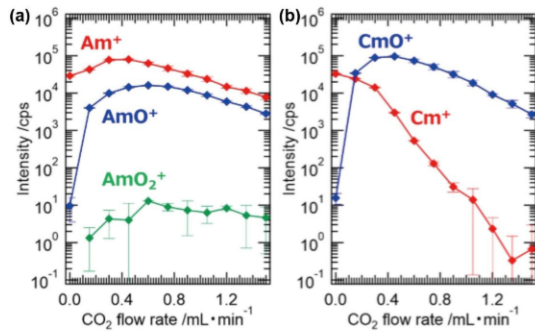


図2. 反応セルに導入するCO₂流量に対する各アクチノイドイオンの検出強度；(a) Amイオン種、(b) Cmイオン種⁴⁾。

おわりに

以上簡単ではあるが、燃料デブリ中のアクチノイド核種分析の概要と、現在進められている分析の効率化に向けた検討例を紹介した。廃炉作業の長期化が見込まれる中で、持続可能な環境回復と地域社会への安全安心へと寄与できるよう、私自身努力を重ねていきたい。また、今後も関連する技術の開発や

基礎研究に取り組むとともに、アクチノイド化学を通じて新しい発見や可能性を探求し、それを次世代へと繋げていくことに注力したい。

参考文献

- 1) 燃料デブリ等研究戦略検討作業部会：“東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所燃料デブリ等分析について” JAEA-Review 2020-004, Japan Atomic Energy Agency (2020).
- 2) ASTM E321-20: Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Neodymium-148 Method). ASTM International.
- 3) C. M. Lederer, J. M. Hollander, and I. Perlman. (1978). Table of Isotopes (7th ed.). John Wiley & Sons.
- 4) Kazama, H. et al., “Reaction of Np, Am, and Cm Ions with CO₂ and O₂ in Reaction Cell in Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry” *J. Anal. At. Spectrom.* **38**, (2023), 1676-1681.
- 5) 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター、東北大学：“燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発” JAEA-Review 2023-025, Japan Atomic Energy Agency (2024).



キセキレイ