

次世代燃料の遠隔分析技術開発と MOX 燃料による実証的研究 —発光分光分析特性の評価と新しい計測の進展—

(受託者)独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者)若井田育夫 原子力基礎工学研究部門

(再委託先) 株式会社イマジニアリング、国立大学法人福井大学、国立大学法人京都大学

(研究開発期間)平成22年度～25年度

1. 研究開発の背景とねらい

資源の有効利用、環境負荷低減、核拡散抵抗性、サイクルコストの低減等の観点から、次世代の高速炉では、炉心燃料として低除染のマイナーアクチノイド含有 MOX 燃料（低除染 MA 含有 MOX 燃料）の利用が検討されている。燃料の製造や諸物性、照射挙動等を分析・評価する上で、燃料組成に関するデータは基本的情報であり、欠かすことができない。また、核燃料物質の平和利用の観点から保障措置上もより一層の透明性が要求され、炉心及び燃料に関する技術的な研究と並行して保障措置対応に係る基盤技術の確立が不可欠となっている。このため、低除染 MA 含有 MOX 燃料を構成する不純物やマイナーアクチノイド (MA) の組成、ウラン (U) やプルトニウム (Pu) の総量及び同位体組成を迅速に分析・評価することが求められている。この実現には、現状技術では、複雑な化学分離操作を経た上で各種機器分析を行う必要がある。しかし、分析作業に伴う被ばく線量が高くなること、放射性の分析廃棄物が発生すること、分離操作、分析測定操作に長期間を必要とし、人的・経済的負担が大きいこと、対象となる試料の形態が多様化することが予想され、分析操作が複雑な従来法では対応しきれない可能性があること、実時間で工程管理分析を行うことは不可能であること、といった多くの問題点が存在する。一方、保障措置分析においては、現状の非破壊分析技術が Pu の自発核分裂に起因する中性子検出技術が基本となっているため、MA からの中性子による妨害を受けてプルトニウム量の検認が不可能となる問題点や、 γ 線分析により Pu 同位体を評価しているため、低除染燃料を対象とした場合には燃料からの強力な γ 線が測定の障害となるといった致命的な問題を抱えることが明らかとなっており、保障措置上、MA 含有 MOX 燃料そのものの導入が阻害される恐れも危惧されている。このため、試料の物理的、化学的形態に依存することなく、かつ高度な化学操作を要しない、非接触な直接分析をその場で迅速にしかも遠隔で行える分析技術の開発が求められている。

以上の分析を実現する一つの方法として、我々は、レーザーブレイクダウン発光分析法とレーザーアブレーション共鳴分析法を組み合わせ、光で問い合わせる「レーザー遠隔分光分析法」を提案し、未照射のウラン固体燃料を対象としてその分析特性を取得してきた。

レーザーブレイクダウン発光分析法は、レーザー照射により非接触で固体表面から試料を気化させるとともにプラズマ化し、その発光分光から固体の元素組成を分析する方法で、一度に複数の元素を同定できる特長を有する。一方、レーザーアブレーション共鳴分析法は、レーザー照射により固体表面から離脱した原子（イオン）雲に別途波長可変のプロブレーザーを入射し、得られる蛍光やプロブ光の吸収から固体の同位体組成比を分析する方法で、非接触で特定の同位体のみを測定できる特長を持つ。これまでの研究開発から、U 酸化物中の微量成分については、ランタノイドの元素同定と 100ppm オーダーの検出下限が、同位体の分析については、 ^{235}U の識別と存在量 300ppm の検出下限が得られることを示し、次世代燃料の遠隔分析技術としての適用の可能性を示した。

本研究では、レーザー利用遠隔分析技術を、未照射 MOX 試料を対象とした U、Pu の分光分析に適用し、遠隔分析が可能であることを実証する。このため、グローブボックスを用いた遠隔分析システムを構築し、遠隔操作にて MOX 中の U、Pu の分光試験を実現する。さらに、レーザーとマイクロ波の組み合わせによる新しい遠隔分光法の適用の可能性、粉体分析への適用性及び再処理過程における直接適用を視野に、溶液系における溶存元素組成分析への適用の可能性について評価することを目的とした。

本報告では、U、Pu 混合試料を対象とした分光分析の実現を目指した発光分光分析特性の評価、共鳴分光に不可欠なアブレーションルームの挙動解析等に関する成果をまとめるとともに、新たに取り組んでいるマイクロ波を併用したレーザー発光分光特性及び液相における溶存元素分析特性についてその現状を報告する。

2. 研究開発成果

2.1 レーザーブレイクダウン発光分光の高分解能化による解析法の簡略化

これまでの研究により、減圧希ガス雰囲気において観測条件を最適化すると、スペクトル幅を十分狭く抑えられることが判明し、分光器の分解能が分解能向上の支配的要因であることが確認されている。そこで、350nm~670nm の領域を、従来比で約 7 倍の分解能 (波長 λ に対し $\lambda/50000$) を有した 2 台の分光器で観測できるシステムを構築した。その結果、従来はデコンボリューション法によるスペクトル解析が必要であったが、多くのスペクトルが単独スペクトルとして直接計測できることが確認できた。さらに、U にネオジム (Nd) を含有させた試料による分析特性を評価した結果、U のスペクトルに混在した Nd のスペクトルを独立して観測可能であることも確かめられ、デコンボリューション時の不確実性が回避でき、かつ解析法が格段に簡略化することに成功した。

2.2 レーザーブレイクダウン発光分光分析法の分析精度評価

高分解能分光器を用いて、スペクトルのデコンボリューションをすることなく、スペクトル強度を直接比較し、得られる分析精度 (確度) の評価を実施した。Eu/Gd 質量比で 20%~30% 程度の高含有率試料を用い、従来より計測サンプル数を増やして 10 ショット×100 回測定 (測定時間 100 秒程度) のデータを統計処理した結果、 $R^2=0.99$ 以上の直線性の良い検量線が得られた。また、成分比が $\pm 3\%$ 程度で異なる、質量比 24.45% と 25.91% の試料についてスペクトルの直接比較を試みた。結果を図 1

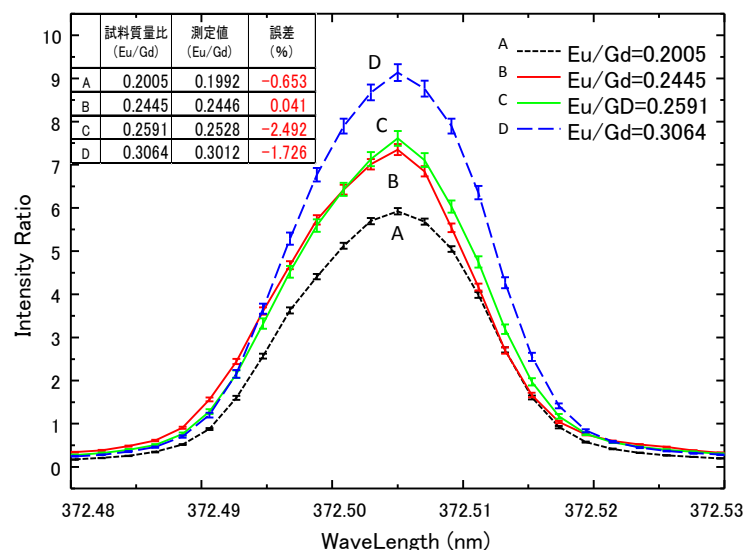


図 1 25%濃度における約 5%濃度差の識別例

に示す。これから、ほぼ質量比通りに区別・評価できることが実験的に確認できた。本測定で得られた検量線から測定精度を統計的に評価した結果、その最大統計誤差から、統計的な確度が 2.5% 程度であることも確認され、目標値である測定精度 5% 以内が達成可能であることが示唆された。

2.3 アブレーション共鳴吸収法による同位体分析の最適化に必要なプルーム挙動の解明

本手法の検出下限や分析確度を評価するには、アブレーションプルームの挙動に基づく性能評価が不可欠である。そこで、従来の共鳴分光に加えて、アブレーションプルームの共鳴撮像分光を行ない、プルーム内の原子、イオン種の3次元挙動を詳細に調べた。パルスの波長可変レーザー光をアブレーションプルームに入射し、その共鳴吸収像観測した結果、アブレーションで発生したイオンが電子と再結合して生じた中性原子の分布と、

はじめから中性原子として飛散したプルームの分布に明瞭な違いがあり、高速で膨張したイオンから基底状態の原子が生成される様子が示唆された。さらに、プルームにシート状の共鳴レーザー光を入射し、その断面を輪切りにした状態で共鳴蛍光像を観測した結果、図2に示すように、共鳴吸収のドップラー効果から従来予想していた通り、ガス中のアブレーションでは、飛散粒子種の空間分布が(過渡的に)半球状の殻構造を形成し、それが膨張する様子が直接観測された。

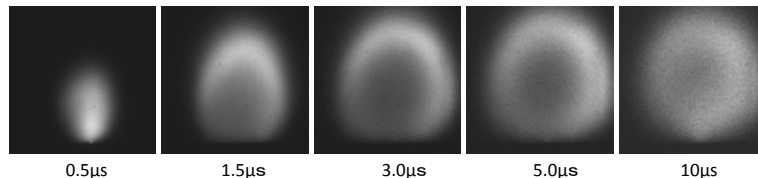
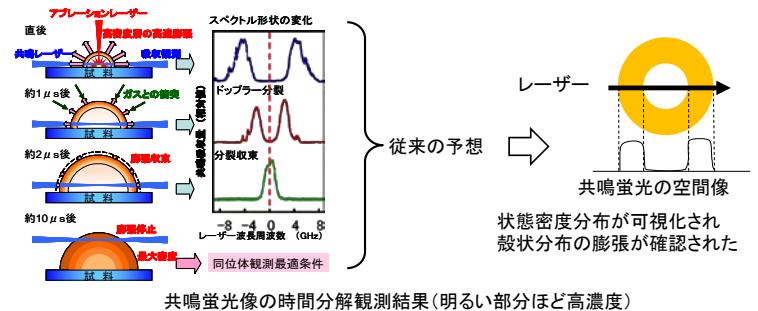


図2 シート状共鳴レーザー光を用いた共鳴蛍光像によるプルーム中断面の基底状態原子の挙動観測例

2.5 新しい計測法の展開

2.5.1 マイクロ波を併用した発光分光特性

従来のレーザーブレークダウン発光分光では、レーザー集光点における局所分析となること、アブレーションした試料を効率よく発光させることができない可能性があること、比較的短寿命のプラズマ発光を取り扱うことから不安定性を内在すること、といった問題点がある。さらに、分光器の高分解能化による検出効率の劣化を補うことも必要となる。これを打開する方法の一つとして、レーザープラズマを起源としてマイクロ波により生成・維持したプラズマを発光光源とした分光手法を開発し、その基礎特性を取得した。Gd 酸化物ペレットを試料とし、減圧希ガス雰囲気中でパルス幅約 300 μs、周波数 2.45GHz、入力約 250W のマイクロ波を 1/4 波長ループアンテナを介してレーザー照射に同期して入射し、Gd イオンの発光線を観測した。その結果、図3に示すようにマイクロ波の入射により発光強度の減衰時間が延長されることが確認された。さらに、励起準位密度分布や励起温度の時間変化に特異性が認めら

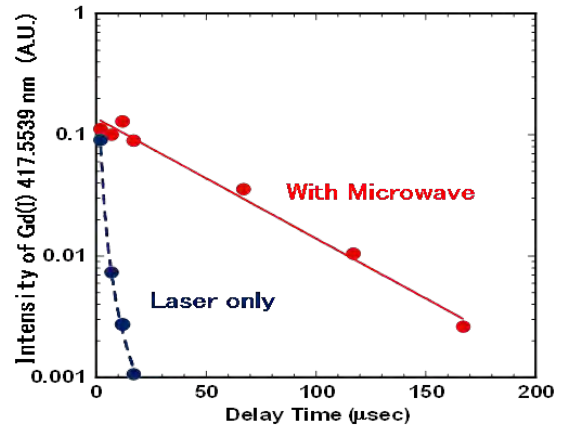


図3 マイクロ波による発光時間の延長効果

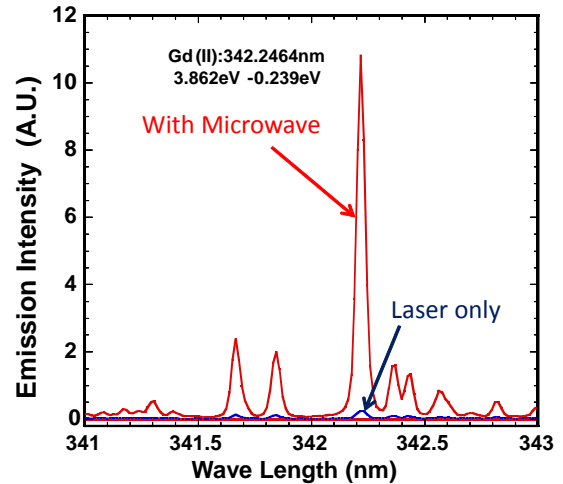


図4 マイクロ波による発光強度の増倍効果

れないことから、発光強度の時間積分値でスペクトル評価が可能であることを確認した。時間積分発光強度によりスペクトルを評価した結果を図4に示す。簡単なアンテナと250W程度の低出力マイクロ波の入射により、レーザーのみの場合に比べてイオンの発光強度が20倍以上増強されることが確認され、マイクロ波の利用が高分解能分光器による検出損失を補える可能性のあることが示唆された。

2.5.2 レーザーブレークダウン発光分光の溶存元素分析への適用

再処理過程での工程分析等も念頭に、本研究では液体溶存元素に対するレーザー遠隔分析法の可能性も評価しており、厚さ $10\mu\text{m}$ 以下の液体薄膜を利用した発光分光に着目した。特殊なノズルにより安定した薄膜を形成し、パルスレーザーを集光照射して得られるプラズマ発光を評価した結果、固体試料と同様に、溶存元素由来のライン幅の狭い原子発光が観測できることが確認できた。さらに、NaやSr溶液を試料として、純水中の濃度を変化させて得られる基礎特性から、単一元素のみの検出下限として5~10ppbの実現に成功した。また、ICP発光分光法では容易に高感度が得られないCsについても、30ppb程度の検出下限が得られ、従来法をしのぐ高性能が確認できた。

本手法を、発光スペクトルがアクチノイドと同様に複雑なランタノイドを複数混合した硝酸溶液に適用し、元素識別の可能性を確認した。スペクトル観測例を図5に示す。固体の観測同様、元素固有のスペクトルが高分解能で観測され、それぞれが識別可能であることも確認できた。再処理工程の配管に液膜形成ラインを加えることで、物質移動を瞬時にモニタリングできる可能性があり、今後、より詳細な特性評価と核燃料物質による実証が求められる。

3. 今後の展望

今後は、本研究のもっとも重要な目標であるU、Pu混合固体系を対象にレーザー遠隔分析の適用性を実証する。固体・紛体・液体の迅速なその場分析技術として確立すれば、連続分析による定常性の証明と非定常性の検出が可能となり、品質管理のみならず新しい保障措置形態の提案につながるものと期待される。これはまた、現軽水炉サイクルにおける物質移行監視や未申告活動の検知に対しても現実的な選択肢の一つである。

一方、福島原子力発電所の事故収束に対しては、遠隔性とレーザープラズマの高密度高温性から、ガラス化した難溶解性溶融核燃料物質の遠隔性状判断、組成の遠隔スクリーニング等への適用が実現できる可能性がある。早期における炉内モニタリングや廃炉時に避けて通れない計量管理への適用など、本研究で開発された手法及び分析評価に不可欠な核燃料物質の分光データの活用が極めて重要になるものと考えられる。



液体薄膜発光の様子

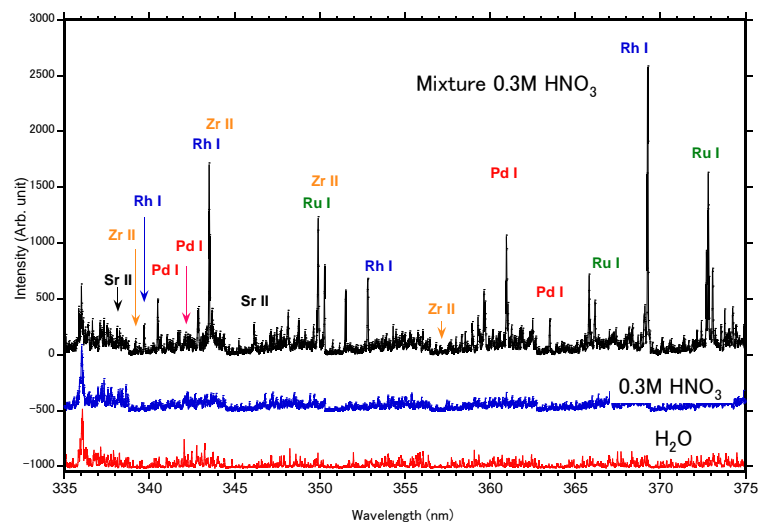


図5 液体薄膜を利用したランタノイド混合溶液中の発光スペクトル観測例 (9元素混合硝酸溶液)