

平成25年度保障措置環境分析調査  
(委託事業調査報告書)

2014年3月

日本原子力研究開発機構

**リサイクル適性 (A)**

この印刷物は、印刷用の紙へ  
リサイクルできます。

# 目 次

<b>1. はじめに</b> .....	<b>1</b>
1.1. 事業の背景.....	1
1.2. 事業の概要.....	2
1.3. 事業を行った施設の概要 .....	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) .....	3
1.3.2. 核燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF) .....	4
1.4. 平成25年度における事業概要 .....	4
<b>2. 核物質粒子の性状分析技術の開発</b> .....	<b>6</b>
2.1. はじめに.....	6
2.2. 実験.....	6
2.3. 結果及び考察 .....	6
2.4. まとめ .....	8
<b>3. 分析手法適応化試験の開発調査</b> .....	<b>9</b>
3.1. バルク分析 (CLEAR) .....	9
3.1.1. 同位体希釈質量分析用ウランスパイク溶液の調製と検定.....	9
3.1.2. イオン交換分離用カラムのコンディショニング効率化試験 .....	10
3.2. バルク分析 (NUCEF) .....	11
3.2.1. <sup>238</sup> Pu 精密分析の実施判断基準の検討.....	11
3.3. ラウンドロビン試験に係るQC試料分析 .....	12
3.3.1. 試料袋内に残存するウラン量の分析試験 .....	13
3.3.2. ウラン標準溶液の定量分析によるスパイク濃度の妥当性試験.....	14
3.3.3. ウラン量についての検討結果 .....	14
3.4. パーティクル分析技術 (SIMS 法) .....	15
3.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法) .....	17
3.6. 試料分析に先立つ不純物測定 .....	18
3.7. 実試料の分析 .....	19
3.8. 保障措置環境試料分析に係る調査 .....	19
<b>4. クリーンルームの維持管理</b> .....	<b>22</b>
<b>5. 終わりに</b> .....	<b>24</b>
5.1. 平成25年度の総括 .....	24
5.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS) .....	25
5.3. IAEA への技術貢献 .....	25
5.4. 今後の課題.....	25

6. 略語一覽 .....	27
7. 用語集 .....	28
8. 学会発表実績 .....	81
9. 添付資料 .....	98

#### 付録

付録-1 : 日本分析化学会 .....	82
付録-2 : Nu-ACT 2013 & International Workshop on Environmental Sample Analysis .	83
付録-3 : 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry.....	84
付録-4 : 第10 回表示・起源分析技術研究懇談会.....	85
付録-5 : Radiochimica Acta .....	88
付録-6 : TALANTA .....	92





図-3.16	： スワイプ試料中のウラン粒子の同位体比分析結果 .....	64
図-3.17	： 蛍光X線の強度とスワイプ試料上の鉄(a)と鉛(b) .....	65
図-4.1	： 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化.....	66

## 表のリスト

表-1.1	： 年次計画(平成8年度-平成19年度) .....	67
表-1.2	： 年次計画(平成20年度-平成24年度) .....	68
表-1.3	： 開発項目一覧 .....	69
表-1.4	： 分析手法に付随した開発項目 .....	70
表-3.1	： 新規に調製した <sup>233</sup> Uスパイク溶液のイオン強度 .....	72
表-3.2	： イオン交換カラムのコンディショニング手順 .....	73
表-3.3	： カラムコンディショニング手順によるプロセスブランクウラン量と妨害元素量 ..	74
表-3.4	： ラウンドロビン試験試料送付用袋内に残存するウラン量 .....	75
表-3.5	： 各パーティクル分析法の特徴 .....	76
表-3.6	： 平成21年度から25年度の分析試料数 .....	77
表-4.1	： 清浄度管理作業一覧(平成25年度) .....	78
表-4.2	： 設備保守作業一覧(平成25年度) .....	79

# 1. はじめに

## 1.1. 事業の背景

イラク、北朝鮮における核開発疑惑の発生により、国際原子力機関(International Atomic Energy Agency:IAEA)は、保障措置の強化・効率化を目指した「93+2計画(1993年から開始し2年間で方策を取りまとめた)」を提出し、1995年6月のIAEA理事会において、「93+2計画」で提案された新しい保障措置方策の一部の導入が決定された。これは、未申告原子力活動の探知を技術的目標とした、既存の法的枠組みで対処可能な方策であり、93+2 Part 1 と言われている。未申告原子力活動には、申告施設における未申告活動と、未申告施設の存在とがあるが、前者が、93+2 Part 1 の対象となる。これに対して、後者は、既存の法的枠組みでは対処できないので、モデル議定書(Protocol)を新たに作成し、これを1997年5月のIAEA理事会で採択した。この拡大した方策が93+2 Part 2 と言われるものである。

新たな保障措置方策の柱として、1996年より導入されたのが、環境試料分析法である。この方法は、環境サンプリング法とも言われ、原子力施設内の保障措置上の枢要等から採取した環境試料中の極微量核物質の同位体組成から施設の運転状況を検認する方法である。ここで、環境サンプリング関係の経緯をまとめる。

1990年	11月	：	北朝鮮の核開発疑惑が顕在化
1991年	5月	：	イラクの第1次査察で未申告施設を発見
1993年	6月	：	IAEA「93+2計画」開始
1993年	9月	～	1995年 3月
		：	環境サンプリング試験実施(日本を含む12カ所)
1995年	6月	：	IAEA理事会、環境サンプリングの利用を承認 (「93+2計画」Part 1)
1996年	10月	：	IAEA、日本で環境サンプリング開始
1997年	5月	：	IAEA理事会、モデル議定書を採択 (「93+2計画」Part 2)

すでに我が国においても、保障措置方策として導入された環境試料分析法に従って、原子力施設からの試料採取が行なわれている。我が国の保障措置制度における独立検認機能を維持するためには、環境試料中に含まれる極微量核物質の分析技術を開発することが急務となった。

一方、IAEAは各国で採取した環境試料を分類し、加盟国の分析所で構成されるネットワーク分析所に送り、分析している。環境試料の分析が可能な分析所は世界的に見て限られており、日本の協力が期待されている。しかし、ネットワーク分析所の一員になるには、質の高いデータを安定して出す必要があり、国際貢献を視野に入れた分析法の開発が要求される。

以上の背景から、日本原子力研究所(平成17年10月に核燃料サイクル開発機構と統合し現在日本原子力研究開発機構)は科学技術庁(現 文部科学省)の委託を受け、「保障措置環境分析開発調査」を平成8年度から開始した。

## 1.2. 事業の概要

本「保障措置環境分析調査」では、IAEA保障措置の強化・効率化の方策として導入された保障措置環境試料分析技術の確立に資するとともに、効率的な環境試料分析の実施を可能とするため、国の内外において現在研究されている最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行ない、バルク分析に必要な精密同位体比測定技術、パーティクル分析に必要な要素技術および分析技術の信頼性向上など保障措置環境試料分析手法の開発に必要な項目の調査を実施する。またこれと並んで、分析のために必要となる分析設備・機器等を整備し、これら設備・機器を用いて環境試料分析技術の開発を行なう。表-1.1に平成8年度から19年度までに実施した本事業の概要を示す。平成8年度、9年度で国内外の調査を行ない、平成10年度から設備・機器の整備を始めた。これと平行して、平成10年度から13年度初めまで既存施設を用いた予備試験を行なった。クリーンルームを備えた高度環境分析研究棟(CLEAR)完成後、本試験を開始(平成13年度、14年度)するとともにクリーンルームの清浄度管理を始めた。平成14年度中に、基礎技術を確立し、平成15年度からは、マイナーアクチノイド核種の分析法や、高感度の粒子分析法の開発など、バルク分析技術およびパーティクル分析技術の高度化試験を開始した。また、平成15年度半ばから、国内試料およびIAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う適応化試験を開始した。平成17年度に、パーティクル分析技術の一部(フィッシュントラック法)以外の高高度化試験を終了した。平成18、19年度は、フィッシュントラック法の開発と適応化試験を行い、19年度中にフィッシュントラック法によるウラン含有粒子のパーティクル分析法を確立した。表-1.2に平成20年度から24年度に実施した本事業の概要を示す。平成20年度から24年度まで、プルトニウム及びMOX粒子のパーティクル分析法の開発と当該粒子の精製時期決定法の開発を行った。平成21年度、22年度は、さらに粒子ピックアップ法の開発調査を行った。表-1.3に今まで実施した(実施中を含む)開発項目の一覧を、これに付随した開発項目を表-1.4に示す。平成25年度より、核物質粒子の性状分析技術の開発を開始した。

## 1.3. 事業を行った施設の概要

本事業は、クリーンルームを有する高度環境分析研究棟(CLEAR)と放射化学研究施設である核燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)で行った。本事業のほとんどをCLEARで実施し、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析(3.2章に記載)をNUCEFで実施した。

CLEAR および NUCEF の一部は、ネットワーク分析所の一員として IAEA から平成 15 年 1 月に技術認定を受け、平成 16 年 1 月より活動している。活動は、IAEA-JAEA の契約に基づき、「日本国政府と機構との間の保障措置環境試料分析の分野における研究契約に基づき、環境試料の分析結果を提供する」等のもと、年間 70 試料の範囲内で行っている。現在ネットワーク分析所は、8 か国 2 機関が設置しているが、我が国は 3 種の異なる分析法[バルク分析、パーティクル分析 (SIMS 法)、パーティクル分析 (FT-TIMS 法)]について認証を取得している唯一のネットワーク分析所である。ネットワーク分析所としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって国外試料の入手先として役立っている。

### 1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)

放射線管理区域であるクリーンルームを有する実験施設で、清浄度は機器分析エリアが ISO:Class 6、化学処理エリアが ISO:Class 5 で、クリーンフードが利用可能 (清浄度 ISO:Class 4) である。清浄度管理については 4 章を参照されたい。核燃料物質使用許可及び放射性同位元素許可使用の許可を有する。また、通常の実験室 (一般実験室) を有する。

分析装置として磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 $\alpha$  線スペクトル測定装置、高分解能  $\gamma$  線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光 X 線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、電子プローブ X 線マイクロアナライザー、マルチコレクター型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。

#### (1) 建設の経緯

高度環境分析研究棟は、保障措置環境試料分析法の開発と実試料の分析を行うことを主要目的に建設された。建設の経緯を以下に記す。

当初は、本受託費を使用して高度環境分析研究棟を整備する計画であったので、東海研の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特研及びその隣接するモックアップ棟がそれぞれ実験室及び機械室として選ばれ、改修して利用する予定であった (ナトリウム特研案)。また、高度環境分析研究棟の整備に当たっては、同種施設の設計・建設・運転の経験を豊富に有する米国 DOE の協力を得て整備することとした。

平成 10 年 3 月に、高度環境分析研究棟の詳細設計について DOE の設計レビューを受けることを計画した際、原研のナトリウム特研案に対する基本設計について、DOE から幾つかの問題点があることが指摘され、新たな施設を整備すべき、と提案してきた。主な理由は、以下の通り。

- ① Na 特研案では、すべての要求される機能を取り込むには、床面積が足りない。
- ② 分析の作業の流れにおいて、相互汚染の可能性がある。

③Na特研建家の環境試料を採取し、LANLで分析したところ、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性があり、別の場所が望ましい。

これを受け、高度環境分析研究棟は平成 10 年度補正予算にて、東海研に新設されることとなった。

### 1.3.2. 核燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)

核燃料サイクルの安全工学を研究する施設で、本事業では施設の一部を利用している。核燃料物質使用許可及び放射性同位元素許可使用の許可を有する。放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析に使用している。試料の前処理及び化学処理を行い、測定は CLEAR に試料を運び行っている。

### 1.4. 平成25年度における事業概要

平成25年度は、核物質粒子の性状分析技術の開発として、個々の粒子の二次電子像、不純物分析、および同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、スワイプ試料中に含まれるウラン粒子(30粒子)について測定を行った。二次電子像観察においては、粒子の形状として、球形、四角状、三角状、層状、凝集状などが認められた。また、元素分析の結果、ウラン以外にフッ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、シリコンなどの不純物元素が含まれていることがわかった。特にフッ素の存在は、濃縮処理されたウランの可能性を示しており、重要な情報である。これらの粒子について、二次イオン質量分析(SIMS)により同位体比測定を行った結果、劣化ウラン、天然ウラン、濃縮ウランが検出された。これら情報を総合し解析した結果、濃縮工程のウランや燃料用のウランなど由来を推定することができた。さらに多くの粒子を分析しデータを蓄積することで、核物質の原子力活動の推定につながる有用な知見が得られるものと期待される。[添付資料:提案書 1.1(1)【提案】]

本法の開発においては、独自提案として、個々の粒子の反射電子像の取得を行い、ほとんどの粒子では、ウランが均一に粒子中に存在しているのに対し、一部の粒子では、ウランが一部分に局在していることを明らかにした。さらに、独自提案として、不純物分析に先立って、個々の粒子をピックアップすることを行った。これは、ウラン粒子を分析する際に、隣接する他の粒子中に含まれる元素からの信号を誤って検出し、ウラン粒子中の不純物元素とみなすことがないようにするためである。これにより、微小な粒子中に含まれる不純物元素の分析を正確に行うことができた。さらに、元素マッピング分析を行い、ウランが一部分に局在している粒子が存在することを明らかにした。[添付資料:提案書 1.1(1)【独自の提案】]

分析手法適応化試験では、バルク分析法24試料、パーティクル分析法(SIMS 法)31試料の分析を行った。また、ラウンドロビン試験に係るQC試料分析として、バルク分析法で8試料の分析を行った。また、これらの分析の過程で、それぞれの分析法の間

題点を抽出し、以下に示したような独自提案を行って、適応化試験を実施した。バルク分析法においては、分析用スパイクの調製、イオン交換分離用カラムのコンディショニング効率化試験(以上 CLEAR で実施)や、 $^{238}\text{Pu}$  精密分析の実施判断基準の検討(NUCEF で実施)を行った。イオン交換分離用カラムのコンディショニングは、バルク分析における分離工程のかなりを占め、効率化することにより分析時間の短縮を図れる。一方、 $^{238}\text{Pu}$  はプルトニウムの由来を判断するうえで有用であるが、 $^{238}\text{U}$  と同じ質量数を持つため、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーを用い測定する。しかし、 $^{238}\text{Pu}$  は量が少ないことが多く測定できない場合も多いため、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比から $^{238}\text{Pu}$ 量を推定する手法を開発した。スクリーニング法として有用である。バルク分析を行うネットワーク分析所(NWAL)は、報告値の正確さや精度について能力を評価することを目的とし、ラウンドロビン試験に係るQC試料の分析を実施した。今回は、CLEAR 及び NUCEF それぞれで試料を分析し、報告した。検出限界値以下の測定項目については検出できなかったが、どの試料においてもウラン量を除き、期待値から不確かさ(95%信頼区間)を超えた結果はなく、期待値とよく一致していた。ウラン量について、分析に誤りは見つからず、ラウンドロビン試料そのものの作成方法に何らかの原因があるものと考えられる。パーティクル分析法(SIMS 法)では、独自提案[添付資料:提案書 1.1(2)【独自の提案】]として高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・分析するため、アルファトラック法によるウラン粒子の検知をSIMS分析と組み合わせる方法について標準試料および実スワイプ試料を用いて検討を行った。試験の結果、高濃縮ウランをより効率的に分析できることが示された。また、パーティクル分析法(FT-TIMS 法)についても、アルファトラック法を用い TIMS を用いて同位体比を測定する手法を検討した。その検討の結果、アルファトラックを用いた TIMS 分析でも濃縮度の高いウラン粒子を選択的に分析できることが示された。[添付資料:提案書 1.1(2)、(3)]



## 2. 核物質粒子の性状分析技術の開発

### 2.1. はじめに

保障措置環境試料分析におけるパーティクル分析では、個々の核物質含有粒子の同位体比を測定し、その結果を用いて原子力活動の検認が行われている。しかし、最近では、IAEA からのパーティクル分析の分析依頼の中に、電子顕微鏡による個々の核物質粒子の形状観察およびX線分析による不純物分析といったものも含まれるようになってきている。これは、IAEA がこれらの情報も原子力活動の検認に重要になりつつあるとの認識を持っていることの表れであると考えられる。実際に、IAEA の保障措置環境試料分析に関する技術会合においても、最近、複数のネットワーク分析所から個々の粒子の形状や不純物分析に関する報告がなされている。したがって、本検討では、スワイプ試料中に含まれる核物質含有粒子に対して、その形状や含まれる不純物を明らかにする方法を開発する。しかしながら、粒子の形状や不純物から原子力活動を推定するためには、多くの粒子の分析結果を含むデータベースが必要であるが、そのようなものは未だ整備されていない。そこで我々は、個々の粒子について同位体比も測定することにより、原子力活動を推定することを試みることにした。本年度は、スワイプ試料中のウラン粒子を対象として本開発を行った。

### 2.2. 実験

方法の手順を以下に示す。まず、シリコン試料台上にエイコサン・ノナデカン混合溶液を滴下し、自然乾燥させた。その後、インパクターを用いてその試料台にスワイプ試料中の粒子を回収した。試料台を 150℃で 15 分間加熱し、不要成分を除去した。その試料を電子顕微鏡に入れ、反射電子像を観察することによりウラン粒子を探索し、最終的にX線分析により、ウラン粒子を特定した。特定したウラン粒子は、マイクロマニピュレータを用いてガラス状炭素試料台上に移送した。それぞれのウラン粒子に対して、二次電子像および反射電子像を取得した。また、電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) を用いて元素分析を行い、不純物元素についての情報を取得した。また、それぞれの元素の粒子中での分布状態を調べるために各元素の X 線マッピング像の取得を行った。以上の分析を行った後、二次イオン質量分析 (SIMS) により、個々の粒子のウラン同位体比分析を行った。

### 2.3. 結果及び考察

一例として、図-2.1に一つのウラン粒子の二次電子像、反射電子像および X 線スペクトルを示した。ここで、反射電子像は、原子番号の大きい元素ほど輝度が高く観察されるという特徴を有している。したがって、原子番号の大きなウランが分布している部分の輝度が高い。図-2.1を見てみると、二次電子像が一様な明るさなのに対し、反射

電子像では、場所によって明るさが異なっている。これは、粒子中のウランの分布状態が一様ではないことを示している。なお、X線分析の結果からは、ウラン以外にフッ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、シリコンなどの不純物元素が含まれていることがわかる。ここで、フッ素は、ウラン濃縮の際の原料となる  $UF_6$  に起因する元素であり、天然中に存在するウランには含まれていない。従って、フッ素の存在は、試料がサンプリングされた施設で、濃縮処理される、あるいはされたウランが取り扱われていることを示している。図-2.2には、この粒子に含まれる元素の元素マッピング結果を示した。ウランの元素マッピングの結果から、この粒子中にはウランが一様に存在しているのではなく、局在していることがわかる。なお、この局在している場所は、反射電子像で輝度が高い場所と一致しており、反射電子像の情報からウランの分布状態が推察できることを示している。

この粒子について SIMS により同位体比測定を行った結果、各同位体の存在割合は、 $^{234}U$  が 0.0057%、 $^{235}U$  が 1.55%、 $^{236}U$  が 0.0006%、 $^{238}U$  が 98.44%であった。すなわち、1.5%濃縮ウランの粒子であることが示された。この結果は、不純物としてのフッ素の存在から推察された結果のとおり、濃縮処理されたウランがサンプリングされた施設で取り扱われていることを示している。

次に、スワイプ試料中のウラン粒子 30 粒子について同様の測定を行い、結果をまとめたものを図-2.3～図-2.17に示した。ここで、粒子の形状としては、球形(粒子 19, 20, 23)、四角状(粒子 15, 16, 24, 29)、三角状(粒子 5, 14, 17)、層状(粒子 8, 10, 12, 18)、凝集状(粒子 11)などが観察された。しかしながら、今回の結果からは、粒子形状と元素組成や同位体組成との明瞭な関係は見られなかった。今後、さらにデータを蓄積していくことにより、有用な知見が得られるものと期待される。一方、不純物元素に着目すると、各粒子において、ウラン、酸素以外に、フッ素、ナトリウム、アルミニウム、シリコン、カルシウム、マグネシウムなどが検出された。フッ素以外のこれらの元素は、環境中にも多く存在しており、また、元素マッピングの結果ではほぼウランと同じ場所に存在していることから、当初よりウラン原料中に含まれていた可能性が高い。また、粒子 18 と粒子 29 では鉄が検出された。これらの元素マッピングの結果は、ウランと鉄の粒子中の分布状態が異なることが示されており、鉄は原料中に含まれていたのではなく、ウランの処理段階で外部(配管など)から混入したものと考えられる。

ここでそれぞれの粒子のウラン濃縮度とフッ素の存在の有無との関係について検討すると、次の 6 種類の粒子に分類することができた。

- 劣化ウラン(フッ素なし) : 粒子 28
- 劣化ウラン(フッ素あり) : 粒子 22～26
- 天然ウラン(フッ素なし) : 粒子 27
- 天然ウラン(フッ素あり) : 粒子 19, 21
- 濃縮ウラン(フッ素なし) : 粒子 1～7

濃縮ウラン(フッ素あり) : 粒子 8~18, 20, 29, 30

一般に、採掘されたウラン鉱石は、化学的に不純物が除去され、イエローケーキとなる。イエローケーキの組成は、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  などである。その後、化学処理により、三酸化ウラン( $\text{UO}_3$ )を経て二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )に変換される。二酸化ウランは、フッ化水素との反応により四フッ化ウラン( $\text{UF}_4$ )となり、さらにフッ素と反応させて六フッ化ウラン( $\text{UF}_6$ )の状態になる。この六フッ化ウランは沸点が低い(約  $56^\circ\text{C}$ )のために容易にガス状にすることができ、遠心分離法による濃縮が可能となる。遠心分離による濃縮後、六フッ化ウラン( $\text{UF}_6$ )は、加水分解により( $\text{UO}_2\text{F}_2$ )となり、さらに、アンモニア水との反応により( $\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ となる。その後、水素還元により二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )粉末にする。この粉末は焼き固められてペレット状にされ、被覆管に充填されて原子炉用の燃料集合体となる。

従来のパーティクル分析法では、ウラン粒子の同位体比のみを測定しており、劣化ウラン、天然ウラン、低濃縮ウラン、高濃縮ウランといったサンプリングされた施設で扱われているウランの濃縮度の違いを区別することが可能であった。一方、性状分析法を用いることにより、上述のように同じ天然ウランでもウラン鉱石やイエローケーキ中のウランなのか、酸化されたウランなのかあるいはフッ化物に変換されたウランなのかを区別することが可能になるものと期待される。また、濃縮ウランに関しても、どの段階の工程で扱われているウランなのかを区別することが可能になるものと期待される。

今回の結果から、各粒子の起源をおおよそ推定してみると、天然ウラン(フッ素なし)はウラン鉱石やイエローケーキなど、天然ウラン(フッ素あり)、劣化ウラン(フッ素なし)および濃縮ウラン(フッ素あり)はウラン濃縮過程、劣化ウラン(フッ素なし)および濃縮ウラン(フッ素なし)は原子炉での使用前後の燃料に起因するものと考えられる。しかし、今回の手法では、ウラン化合物の化学結合状態まではわからないため、どの段階の工程で扱われているウランかまでを推定することは困難であった。今後、化学結合状態を含めた性状分析法の開発により、より詳細な原子力活動の内容を調べることが可能になると期待される。

#### 2.4. まとめ

以上のように、本検討では、個々の粒子の二次電子像、反射電子像、不純物分析、元素マッピングおよび同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、それぞれのウラン粒子の性状を明らかにすることができた。なお、今回の結果からは粒子の形状のみから原子力活動を推定することは困難であったが、不純物(特にフッ素)分析と同位体比分析を組み合わせることにより、粒子の起源の推定が可能であることが示された。粒子形状に関しては、さらに多くの粒子を分析することによりデータを蓄積することで、原子力活動の推定につながる有用な知見が得られるものと期待される。

### 3. 分析手法適応化試験の開発調査

#### 3.1. バルク分析 (CLEAR)

##### 3.1.1. 同位体希釈質量分析用ウランスパイク溶液の調製と検定

IAEA 保障措置環境試料分析の開始当初(平成 14 年)から使ってきた同位体比希釈質量分析 (IDMS) 用の  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液が長期間に渡る使用消費によって残りわずかになった。そこで新規にスパイク溶液を調製した。今までの IAEA 環境試料でのウラン定量値の相対誤差は 1% 程度である。そこで、調製したスパイク溶液を用いて標準溶液のウランを定量した結果が 1% 以内で参照値と一致すれば合格とした。新たに調整したスパイクがこの基準を満足するか調べるため、新旧スパイクを用いたウラン同位体希釈分析の実験を行った。

##### ① 調製方法

$^{233}\text{U}$  は、NUCEF にて保管管理している溶液から分取して使用することにした。この  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液は、NUCEF にて既にイオン交換による U の精製と、ウラン濃度の重量管理が行われている。既知量を分取した  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液を蒸発乾固させた後、4M 硝酸で溶かしてテフロンボトルに移し、旧スパイク溶液と同じ濃度(22 ng/g)の酸溶液(2%硝酸 100 mL)に調製した。

##### ② スパイク溶液の検定方法

まず、新規に調製したスパイク溶液に ICP-MS 測定の妨害になる不純物が混入していないことを確認した。 $^{233}\text{U}$  スパイク溶液を IDMS に使う量(0.1 mL)を取り、2%硝酸に希釈して ICP-MS でイオン強度を測定した。

次に調製した新スパイクが正確にウラン量を定量できるかを検定した。重量管理を行っている天然ウラン組成の標準溶液 0.4 mL (総ウラン量: 4.5 ng)にスパイク溶液 0.1 mL を添加した IDMS 試料を新スパイク溶液に対して4試料、旧スパイク溶液に対して5試料作製し、IDMS によって  $^{238}\text{U}$  量を定量した。 $^{238}\text{U}$  量と天然ウランの同位体組成の値を用いて全ウラン量に換算した。

##### ③ 測定結果

表-3.1に新規に調製した  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液のイオン強度を示す。スパイク溶液からはウラン同位体のみが検出され、プルトニウムなどの不純物の混入は検出されなかった。

図-3.1に新旧スパイク両スパイクでそれぞれ定量した値を添加したウラン量からの相対偏差(%)で示した。新スパイクの定量結果は重量管理濃度よりも平均で 0.33%高め(定量値にして 15 pg)であったが、不確かさ(95%信頼区間)の範囲内で重量管理濃

度と一致した。この結果から、今回調製した新スパイク溶液を今年度9月からのウラン定量分析に用いることにした。旧スパイクの定量結果は重量管理濃度よりも平均で0.87%高め(定量値にして40 pg)であったが、今もなお十分に正確なウラン定量分析ができていたことが確認できた。このずれ(スパイクウラン濃度にして約0.1 ng/g)は、長年に渡り管理した重量の系統的誤差などに依るものと考えられる。適切に重量管理をすれば、今回のスパイクも10年以上に渡って利用可能で、正確な分析が出来ることが証明された。

### 3.1.2. イオン交換分離用カラムのコンディショニング効率化試験

バルク分析においてウランとプルトニウムを分離する陰イオン交換分離は最も重要な作業であり、分離前にイオン交換カラムを調製・洗浄するため、「コンディショニング」と呼ばれる準備作業を行う。具体的にはイオン交換カラムに高純度の硝酸と塩酸を、超純水を挟んで何回も流す。この繰り返し作業によって、イオン交換樹脂やカラム内壁に吸着していた極微量のウランや妨害元素が洗い流されてカラムがきれいになる。ウランなどのプロセスブランク量を低く抑えるために繰り返し丁寧に行う必要がある。しかしながら、この作業にかかる時間や労力などは大きい。そこで、このコンディショニング作業に関わる負担を軽減するため、ウランや妨害元素のプロセスブランク増加が実分析に問題にならない程度に効率化できるかを試験した。

#### ① 試験方法

イオン交換カラムを4本×2組準備した。一方の組を今までの手順でコンディショニングを行い、もう一方の組を簡略化した手順で行った。表-3.2に詳細な手順を示す。表において、一行が一日の作業を表し、その内容と手順を記した。効率化する手順を以下に示す。

1. 塩酸と硝酸の繰り返し洗浄を3回から2回に減らす。
2. 一回の洗浄に用いる酸の量を2/3に減らす。
3. 酸から超純水へ置換する間に流していた薄い濃度の酸を省略する。

薄い濃度の酸での洗浄は、樹脂に吸着しているウランを確実に溶出させるための手順であるが、濃い濃度の酸から水への濃度勾配でも同様の効果が得られると期待できるので省略した。2通りの方法でコンディショニングしたカラムに<sup>233</sup>U量0.1 ngのスパイク溶液を流してウランのイオン交換分離を行った(図-3.2参照)。プルトニウム分離操作によって混入するウランのプロセスブランクを排除するため、プルトニウム分離は行わなかった。分離した溶液を2%硝酸溶液に調製し、ICP-MSを使ってイオン強度から妨害元素の存在を、IDMSによりウランのプロセスブランク量を測定した。

## ② 測定結果

得られたプロセスブランクを表-3.3に示す。コンディショニング作業を効率化することで、作業工程を2日、1日の作業時間を平均 2.1 時間、のべ 33 時間ほど短縮することが出来た。ウランのプロセスブランクについては、今までの手順で作業した場合、 $^{238}\text{U}$  量が  $0.20 \pm 0.06 \text{ pg}$  であったのに対して、簡略化した場合では  $0.72 \pm 0.44 \text{ pg}$  と、プロセスブランクが  $0.5 \text{ pg}$  くらい高くなった。通常分析では、スワイプ材の灰化やプルトニウムの分離作業が含まれるため、分析作業全体のプロセスブランクは  $10 \sim 20 \text{ pg}$  である。この試験では作業によるプロセスブランクのわずかな違いを明確にすることができたが、その増加量は実分析のプロセスブランクに対して影響を及ぼさないほど小さかった。タングステンや鉛についてはウランとは逆に、簡略化するとプロセスブランク量が減少する傾向にあった。これは、コンディショニングの初回ではカラム内に残存している不純物が流し出されて清浄になるが、作業が長期化するにつれてビーカなどの実験器具から溶出した不純物や溶離液中の不純物の量が増えることで数 pg 量程度ではあるが汚くなるものと思われる。作業工程を簡略化してもウランのプロセスブランク量はほとんど変わらないことと、作業時間や労力を軽減できる利点が多いことから、今後はこの試験で行った簡略法でイオン交換カラムのコンディショニングを行い、作業の効率化を図ることにした。

## 3.2. バルク分析 (NUCEF)

### 3.2.1. $^{238}\text{Pu}$ 精密分析の実施判断基準の検討

保障措置環境試料分析においてプルトニウムの同位体組成を明らかにすることは重要である。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比はもとより  $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は、そのプルトニウムが原子炉級か兵器級かを判定する上で非常に有効である。 $^{238}\text{Pu}$  は存在度が小さく、さらに分析操作環境から混入する同重体  $^{238}\text{U}$  の影響が大きいため、ICP-MS 装置などによる質量分析法は適用できず、 $\alpha$  線スペクトロメリーにより行われる。従来、 $^{238}\text{Pu}$  精密分析を実施すべきか否かの判断は、試料分解・酸溶解直後の溶液から約 2% を用いて  $\alpha$  線スペクトロメリーを行い、有意なプルトニウムピークが観察されるか否かを基準としてきた(以下、簡易スクリーニング法と呼ぶ)。高放射性のホットセル試料の場合にはこうした判断基準で概ね満足できた。しかしながら近年低放射性スワイプ試料の依頼頻度が高まっており、多くの場合含有プルトニウム量は極微量であるため、従来の判断基準では  $^{238}\text{Pu}$  の精密測定が可能であるにもかかわらず見落としてしまう可能性が生じてきた。このため、あらためて  $^{238}\text{Pu}$  の精密分析を実施すべき判断基準を検討した。

まず  $\alpha$  線スペクトロメリーにより測定可能となる  $^{238}\text{Pu}$  の最低量を、実現可能な前提条件 ( $\alpha$  検出器のバックグラウンド測定から得た  $^{238}\text{Pu}$  の検出下限計数率  $4 \times 10^{-5} \text{ cps}$  (図-3.3参照)、 $\alpha$  検出器の計数効率 20%、測定時間 604.8 ksec、測定に供する試料割合 20%) から算出した。その結果、試料全量あたりの  $^{238}\text{Pu}$  の放射能としては 1 mBq

であり、量として約 0.001 pg であった。

プルトニウムは主として原子炉内で<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>Uを起源として中性子捕獲反応を繰り返して生成する。このため、生成する<sup>238</sup>Pu量は他のプルトニウム核種量と相関関係をもつ。そこで、<sup>238</sup>Pu量を推算するために、生成量が多い<sup>239</sup>Pu及び<sup>240</sup>Puに注目し、ICP-MSによる組成及び定量分析から値を得られる<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比及び<sup>239</sup>Pu量を指標に用いることとした。試料中に0.001 pgの<sup>238</sup>Puが存在する時の<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比及び<sup>239</sup>Pu量を、代表的な原子炉である沸騰水型原子炉(BWR)と加圧水型原子炉(PWR)について燃焼計算コード(ORIGEN-2)から算出し、その関係を図式化した(図-3.4)。この図において、BWRとPWRではほぼ同じ曲線である。この線より右側の値をとる場合には試料中の<sup>238</sup>Pu量が0.001 pg以上となり、測定可能であることを示す。以上により得た図-3.4を用いる方法を新判断基準とした。

この判断基準の有効性確認試験として、簡易スクリーニングにおいて有意なプルトニウムのピークが観察されなかった3.3章に記載したラウンドロビンQC試料へ試験的に適用した。その結果、ICP-MSにより測定可能な<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比及び<sup>239</sup>Pu量が得られなかった試料No. 30115-01及びNo. 30115-02についてはα線スペクトロメトリによる<sup>238</sup>Pu精密測定において<sup>238</sup>Puのピークは検出されなかった。一方、測定可能な<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比及び<sup>239</sup>Pu量を示した試料No. 30115-03及びNo. 30115-04については<sup>238</sup>Puの分析値を得ることができ、<sup>238</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比は期待値と良く一致した。この試験により、<sup>238</sup>Puの精密分析に関する判断基準は妥当であることが確認でき、今後の保障措置環境試料に適用できる見通しを得た。

### 3.3. ラウンドロビン試験に係るQC試料分析

平成25年度はIAEAからの依頼試料の分析を実施するとともに、ラウンドロビン試験に係るQC試料の分析を実施した。この試験は、ネットワーク分析所(NWAL)が分析したIAEA保障措置環境試料の報告値の正確さや精度について能力を評価することを目的とし、量や同位体比が既知の同一試料を各NWALが国際比較分析する試験である。平成24年度にIAEAウィーン本部で行われた「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」において勧告書としてまとめられたNWALの活動方針の一環である。米国エネルギー省(DOE)傘下のNWAL、ローレンスリバモア国立研究所(LLNL)とオークリッジ国立研究所(ORNL)がIAEAからの要請を受けてウランやプルトニウムの量や同位体比が既知の標準物質をスワイプに添加して環境分析試料を作成した。この試験への各国のNWALの参加は任意であるが、我々はCLEARとNUCEFの両施設でバルク分析を行っているので、両施設個別に参加した。IAEAから送付された環境試料はブランクスワイプ1試料(試料番号1)とスワイプ3試料(試料番号2~4)であった。IAEAは報告された分析結果を統計解析した後、暫定的な評価結果を参加NWALに報告した。CLEARならびにNUCEFにおける分析値を期待値からの相対偏

差として図-3.5に示した。期待値は LLNL が公表した標準物質の添加量および同位体比である。図中の誤差棒は分析値と期待値の不確かさ(95%信頼区間)を考慮している。また、期待値が表示されていなかった分析項目についてはN.A.と付記した。ウランの分析においては、試料2に含まれていた低  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  比( $1 \times 10^{-6}$ )を正確に分析することができなかった。それは、バルク分析に用いている我々の ICP-MS の検出限界( $0.6 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ )に近いためである。そのため、試料2の  $^{236}\text{U}$  信号強度が弱く、ノイズなどを正確に補正できなかったことが原因と考えられる。また、プルトニウムについても同位体量が 0.01 pg 以下の同位体に対しては ICP-MS の検出限界を下回るため、試料中に存在する同位体を検出することができなかった。どの試料においてもウラン量を除き、期待値から不確かさ(95%信頼区間)を超えた結果はなく、期待値とよく一致していた。また、CLEAR と NUCEF の分析結果についても不確かさの範囲内でよく一致していた。全ての分析試料の測定を CLEAR 内の高分解能 ICP-MS で行っているため、分析精度は施設よりも主として分析機器に依存するが、分析値の正確さやプロセスブランク量は、化学分離の性能や作業中に混入する核物質や妨害物質の量など分離施設・方法に主として依存する。今回の結果から両施設とも十分に高い分析能力を所有することが確認できた。分析値が期待値から大きく外れてしまう他の NWAL が見受けられる中、我々の結果は優秀なものであり、IAEA からの総括的なコメントは、ウラン量の差違と  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  比に関して以外には無かった。

プルトニウム全量についてはどの試料も期待値とよく一致するのに対して、ウラン量については、不確かさの範囲から大きく外れて期待値よりも低く、CLEAR では 3%程度、NUCEF では 7%程度、過小に見積もる傾向が観察された。このような結果になる要因として下記の2つと推定し、調査・検討を実施した。

要因①: スワイプ試料を内袋から取り出した際に一部が袋内に残存してしまった。

要因②: スパイク濃度を長期間に渡って使用している間に、電子天秤の重量測定値の偏差が蓄積するなどによってスパイク溶液の  $^{233}\text{U}$  濃度が管理・記録されている濃度(以下、管理濃度と表記する)と実際の濃度(以下、実濃度と表記する)の間に偏差が生じてしまった。

### 3.3.1. 試料袋内に残存するウラン量の分析試験

スワイプ試料が入っていた袋には、スワイプ試料から剥がれ落ちたウランやプルトニウムが残る可能性がある。この寄与がどのくらいになるかを測定した。

#### ① 測定方法

CLEAR 分析用に送付されてきた4つのスワイプ試料それぞれが入っていた三重の袋の内、スワイプ試料に直接接触していた一番内側の袋に 2 mL の 8M 硝酸を入れて袋内を洗浄した。3回洗浄した液を一つにまとめた後、通常の IAEA 依頼分析作業と同



様に  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液を添加した。過塩素酸などで残存有機物を分解した後、最終的に2%硝酸の ICP-MS 分析溶液に調製した。袋内にはウラン定量分析に著しく影響を及ぼすほどの量の妨害元素が残っていないと考え、ウランの化学分離は行わなかった。同位体比希釈質量分析法 (IDMS) によって定量した  $^{238}\text{U}$  量と試料の同位体比分析によって得た同位体組成の分析値を用いて全ウラン量に換算した。

## ② 結果

スワイプ試料が入っていた袋内に残存していたウラン量を表-3.4に示す。表内の値はプロセスブランクを差し引いた値である。残存していたウラン量は試料のウラン量の0.04%~0.25%と極微量であった。CLEAR で分析した値と期待値の差違(約3%)を補償するにはほど遠く、袋内にはウランが残存していないことが明らかになった。

### 3.3.2. ウラン標準溶液の定量分析によるスパイク濃度の妥当性試験

#### ① 測定方法

一定量分取した濃度既知の天然ウラン溶液に  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液を添加して ICP-MS 測定試料を調製し、IDMS 法によりウラン量を定量分析した。得られた定量値と天然ウラン溶液の分取量の差違を比較した。CLEAR と NUCEF では異なる  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液を用いているので、それぞれで試験を行った。CLEAR での測定方法および分析結果の詳細については3.1.1章を参照のこと。

NUCEF で濃度を重量で管理している JAERI-U4 化学標準溶液(天然U組成)を石英ビーカに0.1 ml(ウラン量として10.36 ng)を採取し、その石英ビーカに今回のQC試料分析に使用した  $^{233}\text{U}$  濃縮同位体スパイク溶液を0.1 ml(U量として2.28 ng)を添加して IDMS 試料を作製した。これを ICP-MS により測定し、JAERI-U4 の定量分析を行った。

#### ② 結果

CLEAR では、旧スパイク溶液を用いて分析したウラン定量値は、分取した標準試料のウラン量に対して0.87%高めであったが、概ね良く一致した。

NUCEF では、JAERI-U4 のU定量値は  $10.25 \pm 0.03$  ng ( $2\sigma$ ) であり、用いた JAERI-U4 のU量(10.36 ng)と比べて1.1%低めであったが、概ね良く一致した。このことから、CLEAR、NUCEF とともに QC 試料の分析に使用した  $^{233}\text{U}$  濃縮同位体スパイク溶液の実濃度と管理濃度との間に相違はないことが確認された。

### 3.3.3. ウラン量についての検討結果

3.3.1章、3.3.2章の試験結果から、CLEAR、NUCEF とともにウランの定量値が数%を超えるような分析操作上の誤りは見つからなかった。本ラウンドロビン試験に参加し

た NWAL の多くが同様に期待値よりも低い結果を示していることから、分析試料の調製方法に何らかの原因があるものと考えられる。

### 3.4. パーティクル分析技術(SIMS法)

二次イオン質量分析(SIMS)を用いたパーティクル分析法は、フィッシュントラッカー表面電離質量分析(FT-TIMS)法とともに、保障措置環境分析において重要な役割を担っている。FT-TIMS 法は非常に高感度な方法であるが、原子炉による中性子照射が必要なため、試料の前処理が煩雑なことや測定までに時間がかかるなどの問題がある。しかし、高濃縮ウラン粒子を選択的に検知し分析することができるため、保障措置上きわめて重要な方法である。一方、SIMS 法は、原子炉での中性子照射を必要としないため、短時間での前処理および測定が可能であり、多くの試料を分析する点において重要である。しかし、高濃縮ウラン粒子の選択的な検知および分析ができないという問題点があった。

本年度は、この問題を解決するためにアルファトラック法によるウラン粒子の検知を SIMS 分析と組み合わせる方法について標準試料および実スワイプ試料を用いて検討を行った。アルファトラック法では、核物質から放出されるアルファ線がプラスチック製の固体飛跡検出器に刻んだ飛跡を、アルカリ溶液中でエッチング処理することにより、光学顕微鏡で観察できるようにする。この飛跡の観察により、核物質を含む粒子の位置を特定し、その後同位体比分析を行う。ここで、アルファトラックの数は、主として粒子中の  $^{234}\text{U}$  や  $^{235}\text{U}$  の存在量に依存するため、アルファトラック数の多い粒子を選ぶことにより、高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・分析することが可能になると予想される。

まず始めに、ウラン同位体標準物質を用いて粒径、曝露時間とアルファトラック数との関係を調べた。ウラン同位体標準物質である NBL CRM U500(50%濃縮ウラン)、U350(35%濃縮ウラン)および U050(5%濃縮ウラン)に含まれる直径  $1\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  の粒子を電子顕微鏡観察下でマイクロマンピュレータを用いて  $5\text{mm}\times 5\text{mm}$  の大きさのシリコン板上に載せた、その後、シリコン板上にジクロロエタン・ジクロロメタン混合溶液を滴下し、自然乾燥させることによりフィルム状にした。ここで、各ウラン粒子をそのフィルム中に閉じ込めた。このフィルムをアルファトラック検出器(CR-39、 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ 、ジエチレングルコール・ビス・アシルカーボネイト)に密着させ、7、14、21、28 日間、曝露した。その後、アルファトラック検出器のみを水酸化ナトリウム溶液中に浸して化学エッチング処理を施した。この化学エッチング処理したアルファトラック検出器を顕微鏡で観察し、それぞれの粒子の粒径とアルファトラック数との関係を調べた。図-3.6には、横軸に曝露日数、縦軸にアルファトラック数をとってプロットしたものを示した。いずれの試料とも曝露日数に比例して直線的にアルファトラック数の増加がみられた。ここで、アルファトラック数は、理論上、下記の式で求められる。

$$n(\alpha T, 2\pi, {}^{234}\text{U}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\varphi}{2} \cdot 10^{-4}\right)^3 \cdot d(\text{U}_3\text{O}_8) \cdot \frac{M(\text{U}_3)}{M(\text{U}_3\text{O}_8)} \cdot A({}^{234}\text{U}) \cdot X \cdot T$$

ここで、 $n(\alpha T, 2\pi, {}^{234}\text{U})$  は  ${}^{234}\text{U}$  により生じるアルファトラック数、 $\varphi$  は粒子径( $\mu\text{m}$ )、 $d$  はウラン化合物の密度、 $M$  は質量数、 $A({}^{234}\text{U})$  は  ${}^{234}\text{U}$  の存在割合、 $X$  は  ${}^{234}\text{U}$  の比放射能(Bq/g)、 $T$  は曝露時間である。

しかし、実際には、アルファ線が放出されてもアルファトラックとして検知されない場合もある。図-3.6の結果からこの検出効率を求めたところ、 $27.1 \pm 6.5\%$ であることがわかった。

次にアルファトラックによる観察から個々のウラン粒子の同位体比分析に至るまでの手順について、ウラン同位体標準物質である NBL CRM U850 (85%濃縮ウラン) 試料を用いて検討を行った。まず、この粒子を含むフィルムを作成し、アルファトラック検出器 (CR-39) に密着させて5日間、曝露した。その後、アルファトラック検出器のみを水酸化ナトリウム溶液中に浸して化学エッチング処理を施した。化学エッチング処理したアルファトラック検出器と粒子を含むフィルムを再び重ね合わせ、それぞれのアルファトラックに対応したウラン粒子を特定した。その後、レーザーにより個々の粒子を含む大きさにフィルムを切り取り、ガラス状炭素試料台上にマニピュレータを用いて載せた。これらのフィルムにジクロロエタン・ジクロロメタン混合溶液を滴下して試料台上に固定した。フィルム成分は、SIMS による同位体比測定の際には取り除く必要があるため、低温プラズマ灰化処理 (300W、30 分間) を施した。図-3.7にウラン粒子のアルファトラックの写真の例を示した。図-3.8には、図-3.7のアルファトラックに対応した粒子を含むフィルムの部位を切り取りガラス状炭素試料台上に固定した際の写真を示した。図-3.9には、プラズマ灰化後の試料の電子顕微鏡写真とその粒子の X 線スペクトルを示した。なお、X線スペクトルは、電子線加速電圧 20 kV で 200 秒の測定時間で取得した。これらの粒子についてその同位体比を調べるために SIMS 法を用いてウラン同位体比測定を行った。測定条件は、一次イオン加速電圧 15 kV、二次イオン加速電圧 5 kV、一次イオン電流約 15 nA である。測定の結果得られたウラン同位体比を図-3.10に示した。この結果から、測定したいずれの粒子も標準試料の認証値と良く一致した結果が得られ、本分析手順により、精確なウラン同位体比測定ができることが確認された。

次に、この開発した手順により、実際の3種類のスワイプ試料の分析を試みた。図-3.11には、スワイプ試料中のウラン粒子のアルファトラックと粒子の電子顕微鏡像および X 線スペクトルの例を示した。このようにして特定したウラン粒子について SIMS により同位体比を測定した結果を図-3.12、図-3.13および図-3.14に示した。なお、図中には参考のためにアルファトラック法を用いない従来の SIMS 法の結果もあわせて示し

た。まず、試料Aの結果では、従来の SIMS 法では  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0074～0.038 の間であった。一方、アルファトラックを用いた方法では、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0072～0.25 の間であった。従って、アルファトラックを用いた方が、より高い  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比を有するウラン粒子を分析できることが示された。同様に、試料Bの結果では、従来の SIMS 法では  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0061～0.017 であった。一方、アルファトラックを用いた方法では、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0072～0.25 であり、より高い  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比を有するウラン粒子を分析できることが示された。また、試料Cの結果では、従来の SIMS 法では  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0078～0.07 であった。一方、アルファトラックを用いた方法では、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比は 0.0086～0.17 であり、この場合もより高い  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  同位体比を有するウラン粒子を分析できた。

以上のように、SIMS 法の前処理段階でアルファトラック法を用いることにより、高濃縮ウランをより効率的に分析できることが示された。これは、核兵器製造につながるような原子力活動を検知する上で保障措置上、非常に重要な技術であると考えられる。

### 3.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS法)

第3.4章では、SIMS 法の前処理段階でアルファトラック法を用いる方法について検討を行った。このアルファトラック法は、他の質量分析法との組み合わせも可能である。本検討では、FT-TIMS においてフィッシュトラックのかわりにアルファトラックを用いてウラン粒子を検知し、TIMS により同位体比を測定する方法について実スワイプ試料を用いて検討を行った。

図-3.15には、検出されたアルファトラックの像を示した。このようにアルファトラック法により検出されたウラン粒子の8試料について、TIMS を用いた連続昇温法により同位体比分析を行った。ウラン粒子を固定した金属フィラメントを TIMS に導入し、イオン化室の真空引きを行ったのちに以下の操作により各試料の同位体比を測定した。まず、 $^{187}\text{Re}$  の信号強度を観察しながらイオン化フィラメントの電流値を上げ、イオン源電極電位の調整を行い、 $^{187}\text{Re}$  の信号強度として 100 mV になるようにイオン化フィラメント電流値を調節した。次に、測定を開始したのちに、試料が固定されたエバポレーションフィラメントの電流値を 100 mA/min の速さで上げた。データ取得は、各同位体の信号強度をピークジャンピングにより順次積分させ、エバポレーションフィラメントの電流値が 5,000 mA に達するまで行った。各同位体の積分時間は、 $^{235}\text{U}$  および  $^{238}\text{U}$  については 2.097 秒とし、マイナー同位体の  $^{234}\text{U}$  及び  $^{236}\text{U}$  については倍の 4.194 秒とした。各同位体比の値は、測定データを5ブロック法で解析することにより得た(5ブロック法については平成20年度特会報告書参照のこと)。TIMS 装置のマスバイアス補正係数は、同位体標準物質 NBL CRM U350 (35%濃縮ウラン)を同様の操作で分析することにより取得した。ウラン含有粒子試料の同位体比分析結果を図-3.16に示す。7粒子は  $^{236}\text{U}$  を含む天然組成であり、No. 8 の 1 粒子については約 4%の低濃縮組成であった。

天然組成ウランの各同位体比の値は試料間において良い一致を示し、分析値を高い再現性で得ることができた。なお、アルファトラックを用いない SIMS 法で同一の試料を分析した結果では、天然組成のウランしか検出されておらず、アルファトラックを用いた TIMS 分析でも濃縮度の高いウラン粒子を選択的に分析できることが示された。

なお、アルファトラック法は、フィッシュントラック法のように原子炉での中性子照射を必要とせず簡便であるため、今後、保障措置のための有効な手段となりうると考えられる。

今回開発を行ったアルファトラック法と SIMS および TIMS との組み合わせを含めて、現状のパーティクル分析法の特徴を下表にまとめた。他の NWAL で導入が進められている高質量分解能二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) は、総合的に優れた能力を有しており、現状での欠点は、測定点 (10 マイクロメートル四方程度) に複数のウラン粒子が存在する場合にそれらを一緒に測定してしまい、得られる値がその平均値となってしまうという問題があるくらいである。粒子ピックアップ-SIMS は、LG-SIMS に比べて微小粒子検知能力および高濃縮ウラン検知能力は劣るものの、個々の粒子をピックアップして測定するため、複数粒子を一緒に測定する恐れはない。FT-TIMS 法は、全体的に LG-SIMS に匹敵する能力を有しているが、原子炉での中性子照射が必要であり、その後の試料の放射能の減衰を待って TIMS 測定を行う必要があるため、非常に時間がかかるという問題がある。各パーティクル分析法の特徴を表-3.5にまとめた。また、複数粒子分析の問題もある。今回、アルファトラックを SIMS や TIMS と組み合わせることにより、原子炉での中性子照射なしに、高濃縮ウラン検知能力を向上させることができた。この能力は、LG-SIMS に匹敵するものである。しかし、微小粒子検知能力や複数粒子分析などに問題が残されている。今後の課題としては、アルファトラックによる微小粒子検知能力の改善や粒子ピックアップとの組み合わせによる複数粒子分析の問題の回避などが考えられる。これにより、LG-SIMS に匹敵する能力を得られる可能性があるが、分析操作の煩雑さ分析に時間がかかるなどの問題は残される。

### 3.6. 試料分析に先立つ不純物測定

バルク分析やパーティクル分析は、試料の回収法・前処理法の別はあるが、最終的には質量分析によって、核物質の同位体組成を決定している。このため、分析対象の妨害となる元素を如何に低減させるかという工夫が必要になる。この妨害元素を半定量することで、続くバルク分析やパーティクル分析の試料前処理法を検討することが可能となる。保障措置環境試料の分析では妨害元素の半定量に、蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置を使用している。

従前の元素分布測定装置による試料分析結果から、天然ウランのみをスワイプ上に展開した試料を測定した場合、ウランの検出下限値は、約 20 ng である。これまでに 100 ng の天然ウランが滴下されたスワイプ試料上に 100 µg までの鉄が展開された場

合について測定し、ウランの測定値に与える影響について評価してきた。しかしながら、24年度以降、鉄等の妨害元素を100 mg以上含む依頼分析試料の件数が増えてきた。このため、25年度は、100 mg程度の鉄が付着した試料についても測定し、測定時の影響を評価した。ウランは、許認可上の取扱が難しいため、放出されるL $\alpha$ 蛍光X線のエネルギーに近い鉛を使用した(U: 13.6 keV, Pb: 10.6 keV)。

測定試料として、鉄100 mgとなるように調製した塩化鉄水溶液に、濃度を変えた硝酸鉛水溶液を混合し、スワイプ上に滴下・乾燥したものを使用した。

これらの試料を用いた測定結果を図-3.17に示す。妨害元素である鉄が100 mg存在する場合であっても、鉄に関しては高い相関性が得られた。しかしながら、鉛の検出下限値は、非常に高くなり1 mgであることが分かった。これは、天然ウランの場合、25 Bqに相当する。このことから、鉄等で非常に汚れた試料である場合、クリーンルームへの持ち込み可能量の目安である1 Bqを大きく上回るウランを見逃す可能性があることが分かった。 $\alpha$ サーベイメータの検出下限(300 s測定)が、約0.1 Bqであるので、今後、 $\alpha$ サーベイメータの測定結果と組み合わせ、試料上のウランの有無を検討することとした。

### 3.7. 実試料の分析

国内試料及びIAEA提供国外試料を分析し、性状の異なる試料分析に関する問題点を抽出し、その解決法を研究することにより、分析法の更なる高度化を行う適応化試験を行った。試験内容については3.1章から3.6章を参照されたい。なお、過去5年間の分析試料数を表-3.6に示す。

#### (1) 国内試料分析

国内試料については、バルク分析法で2スワイプ、パーティクル分析法で2スワイプの分析を行い報告した。

#### (2) IAEA提供国外試料分析

IAEAから提供された国外試料の分析については、バルク分析法で22スワイプ、パーティクル分析法(SIMS法)で29スワイプの分析を行い報告した。

### 3.8. 保障措置環境試料分析に係る調査

平成25年11月5日～8日に国際原子力機関(IAEA)の本部で開催された「保障措置のためのパーティクル分析に関する技術会合」に出席し、パーティクル分析技術についての原子力機構の研究開発状況及び計画について報告するとともに、今後2年間の重点開発項目を記した勧告書の作成に寄与した。本会合には、IAEAのネットワーク分析所(NWAL)として認定され保障措置環境試料の分析を行っている7カ国(日、米、英、露、仏、独(EU)、豪)の研究所の代表者、NWALに認定されるための技

術試験を受けている 2 カ国(韓、中)の研究所の代表者及び IAEA 関係者ら計約 52 名が出席した。

パーティクル分析法は、原子力施設において拭取りにより採取した査察試料(スワイプ試料)について、その中に含まれる個々の粒子中の核物質の同位体比を測定し、施設における未申告活動を検知する保障措置上有力な方法である。現在、二次イオン質量分析(SIMS)法及びフィッシュントラッカー表面電離質量分析(FT-TIMS)法の二種類の方法で分析が行われているが、両者ともそれぞれ利点及び欠点があり相補的な方法である。また、最近では、主として地質学の分野で利用されている高質量分解能の SIMS 装置(LG-SIMS)が、IAEA、露、独(EU)、豪の分析所に導入され用いられている。原子力機構では、これまで SIMS 法および FT-TIMS 法について認定を取得して分析を実施してきており、NWAL の中でも主導的な役割を果たしている。今後もこの分野で主導的な役割を果たしていくためには、LG-SIMS 装置の導入も視野に入れていく必要があるものと考えられる。今回の会合での主な議論の内容は以下の通りである。

① NWAL のクオリティーコントロール(QC)： IAEA のデータ解析担当者より、各 NWAL の査察試料および QC 試料の分析結果の比較および分析に要した時間についての報告があった。査察試料の測定結果については、各 NWAL とともに非常に良く一致した結果が得られているとのデータが示された。ただし、FT-TIMS 法による分析の精度および正確さがより優れており、SIMS 法も同等程度の結果を出しているものの<sup>236</sup>U の測定については改善の余地があるとのことであった。QC 試料に関しては、天然ウラン(NU)と高濃縮ウラン(HEU)の粒子個数の比率が 1110 対 1 の試料の分析結果などが報告され、原子力機構の結果では、HEU 粒子を検出できていないことが示された。これは、他の NWAL が Automated Particle Measurement (APM)と呼ばれる SIMS 用の自動測定ソフトウェアを用いて多くの粒子を分析しているのに対し、原子力機構では手動で分析しているため測定粒子数が限定されることが大きな要因となっている。分析に要する時間に関しては、近年劇的に改善されてきており、IAEA としても満足しているとのことであった。

② SIMS 法による分析： IAEA、露、独(EU)、豪の研究者らから、高質量分解能の LG-SIMS を用いた場合には測定時の他のイオンによる妨害がほぼ排除され、より正確な分析ができることが報告された。さらに、独(EU)の研究者からは、LG-SIMS 用の APM ソフトウェアの開発状況についての報告がなされた。原子力機構では、低分解能の SIMS を用いているものの、電子顕微鏡観察下でウラン粒子のみを選択して取り出す技術を開発し、他のイオンによる妨害を排除して LG-SIMS に匹敵する正確さでの測定に成功している。一方、上述の HEU 粒子の検知に関して、出張者らは、アルファトラック法と SIMS 法を組み合わせた方法を開発し、効率的に HEU 粒子を検知・分析できることを報告した。これについて、IAEA より早期の査察試料への適用を期待する旨、コ

メントを受けた。今後は、APM ソフトウェアを利用した分析法について引き続き開発を行う予定である。これに関しては、独(EU)の研究者と研究協力について話し合い、議論を続けていくこととなった。

③ FT-TIMS法による分析：FT-TIMS法はSIMS法よりも感度および精度とも優れているが、中性子照射のために原子炉を必要とするなど操作が煩雑であるため、日、米、英、仏でのみ実施されている。出張者らは、独自に開発したFT-TIMS法に関して紹介した。しかし、現在は原子炉が停止しているため、原子力機構はIAEAからの測定依頼を受けることができない。IAEAからは、早期の分析再開を望むコメントが寄せられた。

④ 新規分析法：これまでパーティクル分析では、主としてウラン粒子の分析が行われてきた。今後は、PuやMOX粒子の分析も重要であると認識されているものの、測定の困難さから開発は進んでいない。出張者らは、SIMSによるPuやMOX粒子の分析における問題点を指摘した上で、世界に先駆けて開発した誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法による単一Pu粒子の同位体比および精製年代測定法について紹介した。米国の海軍研究所(NRL)の研究者からは、SIMSと加速器質量分析計を組み合わせた新規分析装置の開発について紹介があり、Pu粒子の分析の可能性について議論がなされた。

以上のような議論をふまえて、19項目を今後2年間の重点開発項目とする勧告書を作成した。概要は、SIMS測定でウラン粒子を検知し、その個々の粒子を取り出して他の分析(粒子性状分析など)にかける方法の開発の必要性が勧告された。また、前回からの継続案件として、粒子性状分析に関する開発が必要である。ウラン粒子の年代測定に関することは、開発の進捗はないが、依然として開発が必要であると勧告されている。(IAEA、“IAEA Department of Safeguards Long-Term R&D Plan, 2012-2023”, STR-375, Jan. 2013. 参照)



## 4. クリーンルームの維持管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームの清浄度は、Aエリア(化学処理)、Bエリア(機器分析)及びCエリア(試料保管等)からなり、Aエリアの清浄度はISOクラス5、BエリアはISOクラス6、CエリアはISOクラス7である。

CLEARの清浄度を維持するために、「清浄度管理手順」を定め、当手順に基づき以下の個別作業の要領書を定め、クリーンルームでの作業者に順守・徹底を図っている。

- ・ 清浄度管理要領書
- ・ クリーンルーム入退室要領書
- ・ クリーンフード取扱い要領書
- ・ 物品搬入要領書
- ・ クリーン衣服等管理要領書
- ・ 清掃に関する要領書

CLEARには、専任の清浄度管理担当者をおいている。その職務は、作業者に上記手順を順守させることにより施設の清浄度を維持することと、清浄度管理に必要な清浄度測定や日常点検などである。CLEARでは以下を定期的な点検項目として定め、これを計画的に実施している。

- ・ フード・ベンチ気流量 (1回/年)
- ・ FFU気流量 (1回/2年)
- ・ フード・ベンチ気流性状 (1回/年)
- ・ フード・ベンチフィルターリーク (1回/年)
- ・ FFUフィルターリーク (1回/2年)
- ・ 清浄度回復試験 (1回/年)

毎月実施しているクリーンルームの清浄度測定の結果を図-4.1に示す。Aエリアの清浄度は、管理上限より十分低く、清浄度は良好に保たれている。同様に、Bエリアの清浄度も良好であった。以上のことより、高度環境分析研究棟のクリーンルームの清浄度は良好に保たれていることがわかる。クリーンフード・ベンチの清浄度測定でも清浄度に顕著な変化はなく、作業面の清浄度はISOクラス4を満足している。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加のしかたや給排気系再起動後の清浄度回復特性は前年度と比較して大きな変化はなく、良好な状態を維持している。

純水を入れた容器をクリーンルーム内の決められた地点に一週間静置し、そこに沈

降する粒子を捕集して ICP-MS で分析して、これをエアブランクとしている。ウランのエアブランク値は、クリーンルーム全域においてプロセスブランクと比較して十分低い量であった。

平成25年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-4.1に、また CLEAR の正常な運転を行うために実施した個々の設備の点検整備作業を表-4.2に示す。これらの点検結果は全て良好であった。

## 5. 終わりに

### 5.1. 平成25年度の総括

今年度は、核物質粒子の性状分析技術の開発として、個々の粒子の二次電子像、反射電子像、不純物分析、元素マッピングおよび同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、スワイプ試料中のウラン粒子 30 粒子について測定を行った。これら情報を総合し解析した結果、濃縮工程のウランや燃料用のウランなど由来を推定することができた。従来のパーティクル分析法では、ウラン粒子の同位体比のみを測定しており、劣化ウラン、天然ウラン、低濃縮ウラン、高濃縮ウランといったサンプリングされた施設で扱われているウランの濃縮度の違いを区別することのみが可能であった。一方、開発した性状分析法を用いることにより、同じ天然ウランでもウラン鉱石やイエローケーキ中のウランなのか、酸化されたウランなのかあるいはフッ化物に変換されたウランなのかを区別することができるようになると考えられる。また、濃縮ウランに関しても、どの段階の工程で扱われているウランなのかを区別することが可能になるものと考えられる。今後、開発した性状分析着法に化学結合状態を分析するための手法を取り入れることにより、より詳細な原子力活動の推定が可能になるものと期待される。

分析手法適応化試験では、バルク分析法24試料、パーティクル分析法(SIMS 法)31試料の分析を行った。また、ラウンドロビン試験に係るQC試料分析として、バルク分析法で8試料の分析を行った。バルク分析法においては、分析用スパイクの調製、イオン交換分離用カラムのコンディショニング効率化試験(以上 CLEAR で実施)や、 $^{238}\text{Pu}$  精密分析の実施判断基準の検討(NUCEF で実施)を行った。イオン交換分離用カラムのコンディショニングは、時間のかかっていたバルク分析を2日短縮できた。バルク分析では、 $^{238}\text{Pu}$  の測定は任意であるが、我々は測定可能な場合測定している。今までは  $^{238}\text{Pu}$  の測定を行うかどうかの判断基準として、 $^{239}\text{Pu}$  量のみを指標としていたが、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を組み合わせ  $^{238}\text{Pu}$  精密分析の実施判断基準を作成した。この基準を用いることにより、より効率的な分析が可能となった。パーティクル分析法では、高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・分析するため、アルファトラック法によるウラン粒子の検知を SIMS 分析と組み合わせる方法及び TIMS で測定する方法について検討を行った。試験の結果、高濃縮ウランをより効率的に分析できることが示された。アルファトラックを用いた粒子分析で濃縮度の高いウラン粒子を選択的に分析できることが示された。

アルファトラック法で高濃縮ウラン粒子を検知する方法については、IAEA および他の NWAL が興味を示しており、また、粒子性状分析に関しては、以前より IAEA が興味を示している。また、プルトニウム粒子の年代測定は IAEA が興味を持っている。

高度環境分析研究棟クリーンルームは、機器分析エリアでは ISO:Class 6、化学処理エリアでは ISO:Class 5 及びクリーンフードでは ISO:Class 4 が維持した。

## 5.2. 日本によるIAEA保障措置技術支援(JASPAS)

保障措置環境試料分析技術関連で、下記二件の JASPAS タスクが実施中である。一件目が、Pu 粒子の精製時期決定法に関連して、「未申告活動探知のための、ウラン及びプルトニウム粒子の精製時期の決定技術の確立」(JC-21、A1679)で、IAEA 主催の「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」又は「保障措置環境試料のパーティクル分析に関する技術会合」(3.8章参照)において、分析手法の情報交換をしている。また、IAEA からテスト Pu 粒子を受け入れ、我々の分析法のパフォーマンスを示した。現在、IAEA の評価待ちであり、来年度以降評価結果の議論をする予定である。二件目は、「環境サンプリングのパーティクル分析の前処理技術開発のための支援」(JC-24、A1845)で、パーティクル分析(SIMS 法)の粒子回収法開発に関するタスクである。一件目と同様、IAEA 主催の技術会合において、粒子回収法の情報交換をしている。

## 5.3. IAEAへの技術貢献

本受託で開発した技術は IAEA の NWAL でも使用され、その能力向上に貢献している。その例を下記に記す。

パーティクル(SIMS)分析のための試料前処理法としてインパクト法を開発した。これにより、前処理時間を大幅に短縮し、SIMS 分析時に問題となる複数粒子の凝集などの問題を解決した。現在、パーティクル(SIMS)分析を行っているすべてのラボで採用され、ネットワーク分析所の標準的手法となっている。

粒子ピックアップ法を開発し、電子顕微鏡下での単一核物質粒子のハンドリングを可能とした。この技術は IAEA をはじめとする複数のラボに導入され、SIMS 分析や単一粒子のプルトニウム年代測定の技術開発などに用いられている。

## 5.4. 今後の課題

近年、核物質の形状や含まれる不純物を分析することにより、サンプリングされた施設での原子力活動の状況などが推定できることが明らかになってきており、IAEA では、このような状態分析法を査察試料中のウランに対して用いることを検討している。従って、今後、核物質の形状や含まれる不純物の分析結果を基に原子力活動に関して疑いをかけられる可能性がある。今年度より、核物質の形状や含まれる不純物に関する測定法の開発を開始したが、各施設について各最低数十粒子程度の分析をし、さらに多くの粒子を分析しデータを蓄積することで、核物質の原子力活動の推定につながる有用な知見を蓄積する必要がある。また、形状、不純物元素、同位体組成などの分析のみならず、ウランの化学結合状態の分析( $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UF}_4$  など)も起源推測に必要であると考えられる。これには顕微レーザーラマン分光分析計を用いた検討が有効である。また、ウラン粒子の年代測定に関して、他のネットワーク分析所で開発

の進捗はないが、依然として開発が必要であると勧告されている。

近年、SIMS 法によるパーティクル分析を行っている8ヶ所の NWAL のうちの4ヶ所 (EU、露、豪、IAEA) で高質量分解能二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) が導入され、英の NWAL でも導入を予定している。これは、従来の SIMS よりも LG-SIMS の方が、感度および質量分解能が約 10 倍高いために分子イオン (ウラン以外の元素のイオン) によるピーク干渉を排除でき、正確な値が得られるためである。また、短時間での分析が可能なことや、付属の自動粒子測定ソフトウェアを用いることにより保障措置上重要な高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・測定できるという特徴も有している。我々も、従来の SIMS を用いて、粒子ピックアップとの組み合わせによる分子イオンのピーク干渉の排除やアルファトラック法との組み合わせによる高濃縮ウラン粒子の選択的な検知・測定などの技術を開発し、LG-SIMS による測定技術に対抗してきている。しかしながら、現状では分析工程が煩雑であり熟練を要することや分析に時間がかかるなどの問題点がある。このため、今後も IAEA や他の NWAL と同等以上の分析能力を維持していくためには、LG-SIMS の導入も考慮する必要があるものと考えられる。

## 6. 略語一覧

略語	説明
Am	アメリシウム
BWR	沸騰水型原子炉
CLEAR	高度環境分析研究棟
CRM	認証標準物質
EDX	エネルギー分散型 X 線検出器
EU	欧州連合
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュオントラック表面電離型質量分析法
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析装置
IDMS	同位体比希釈質量分析
ISO	国際標準化機構
LG-SIMS	高質量分解能二次イオン質量分析装置
LLNL	ローレンスリバモア国立研究所
MC-ICP-MS	マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析装置
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
NBL	米国の核物質に関する標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NRL	米国の海軍研究所
NUCEF	核燃料サイクル安全工学研究施設
NWAL	ネットワーク分析所
ORNL	オークリッジ国立研究所
Pu	プルトニウム
PWR	加圧水型原子炉
QC	品質管理
SIMS	二次イオン質量分析装置
TIMS	表面電離型質量分析装置
U	ウラン
UF <sub>6</sub>	六フッ化ウラン

## 7. 用語集

### アルファトラック法

アルファトラック法は、ウランやプルトニウム中の核種がアルファ崩壊することにより検出器中に飛跡を残し、その飛跡を観察することにより粒子を特定する方法である。その後、特定した粒子を質量分析計に導入し、同位体比分析を行う。フィッシュオントラック法と同様に濃縮度の高いウランの検出に有効であるが、アルファトラック法の場合には原子炉などの中性子源を必要としない。

### インパクター法

スワイプ試料中の粒子を小型のポンプで吸引し、その流路中に置かれた測定用試料台上に粒子を捕捉する方法である。原子力機構で開発され、現在、SIMS 法によりパーティクル分析を行っているすべての NWAL で、前処理に用いられている。

### エリアブランク

クリーンルームの清浄度測定法の一つで、環境からどのような元素がどのくらい分析試料に混入するかを模擬的に測定し、清浄度を調べる方法である。国際規格にはないが、他のネットワーク分析所で行っている所もあり、分析結果の品質管理の一環として行っている。JAEA では、100 ml のテフロン容器に超純水を入れ、所定の測定位置に一週間放置し、その後硝酸を加え ICP-MS で測定を行っている。測定方法は、各ネットワーク分析所で異なっており、統一された方法はない。

### クリーンルームの清浄度

米国連邦規格では、クリーンルームの清浄度を、クリーンルームの 1 立方フィート (約 30 cm 角) 空気中にある 0.5  $\mu\text{m}$  以上の大きさの粒子数であらわす。例えば、100 個以下の場合 CLASS 100 と表現する。その後、ISO 規格が制定されて表現は ISO に統一された。米国連邦規格の CLASS 100 は ISO クラス5、CLASS 1000 は ISO クラス6 に相当し、清浄度が十倍きれいになると ISO クラスは1減少する。事務所など一般の環境は ISO クラス9から 10 に相当すると言われ、一方半導体製造工場のクリーンルームは ISO クラス3～5である。

### コンディショニング

バルク分析試料のイオン交換カラムによる化学分離に先立って行われる準備作業である。具体的には分離前にイオン交換カラムに高純度の硝酸や塩酸、そして超純水を交互に何回も流して洗浄する。この繰り返し洗浄作業によって、イオン交換樹脂や

カラム内壁に吸着していた極微量のウランや妨害元素が洗い流されてウランなどのプロセスブランク量を低く抑えることができる。

### スパイク

試料中のウランやプルトニウムの量は、濃度とその同位体比が既知の分析試料元素を含む標準試薬を試料に一定量加えて同位体比を測定することにより正確に求めることができる。このように定量する方法を同位体希釈分析法と呼び、これに用いる標準試薬のことをスパイクと呼ぶ。

### 曝露時間

アルファトラック法において、試料の粉塵を含むフィルムを特殊なプラスチック板(アルファトラック検出器)に密着させて静置する。その後、ある時間が経過すると、粒子中に含まれる核物質がアルファ崩壊することでプラスチック板に傷が残り、それを観察することにより試料中の核物質粒子の位置を特定することができる。その静置する時間を曝露時間という。

### パーティクル分析法

試料中に含まれる個々の粒子について同位体比分析を行う方法。それぞれの粒子についての同位体比情報が得られるため、過去の原子力活動の履歴を詳細に調べることが可能である。パーティクル分析法としては、主として SIMS 法と FT-TIMS 法が用いられている。

### バルク分析法

試料全体を酸により溶解し、化学分離などを行った後に定量及び同位体比分析を行う方法である。同位体比に関しては試料全体の平均値しか得られないが、極微量の核物質の分析に有効である。

### ピークジャンピング

質量分析計において各同位体の信号を取得する方法。検出器が一つしかない質量分析計の場合、一度に一つの同位体の信号しか得られない。このため、順番にそれぞれの同位体の信号を検出器により取得し、それを繰り返すことにより同位体比を測定する。検出器が複数ある質量分析計の場合は、一度にすべての同位体の信号が得られるため、この方法を用いる必要はない。

### ブランク

化学処理を伴う定量分析では、処理に用いる試薬の不純物や容器からの浸出によ



って極微量の分析元素が混入した場合には、測定値に正の誤差を生ずる。また、バルク分析法ではスワイプ試料全体を溶解して分析するので、測定値にはスワイプ材に元々含まれているウラン量が加味されている。未使用のスワイプを試料とともに処理・分析することによって、拭き取った環境試料のウラン量を補正することができる。この未使用のスワイプをブランクスワイプと呼び、そこに含まれるウランやプルトニウムをブランクと呼ぶ。また、空の容器の状態と同様に分析した試料あるいは測定結果のことをプロセスブランクと呼び、検出限界値の算出などに用いる。

### マスバイアス補正係数

質量分析計において測定をする場合、各同位体の検出効率はそれぞれ異なる。また、装置や測定条件の違いによっても検出効率は異なってくる。これを補正して正確な同位体比を調べるためには、あらかじめ同位体比既知の標準物質を測定し、その認証値と実際の測定値とのずれを見積もる必要がある。このずれを補正するための係数がマスバイアス補正係数であり、試料の実測値にこの係数をかけることにより正確な同位体比が得られる。

### ラウンドロビン試験

量や同位体組成が既知の同一試料を各分析研究機関が分析し、その分析値の正確さや精度について分析研究機関の能力を相互比較し、IAEA ネットワークラボ全体としての分析能力を把握するための試験である。

### 粒子ピックアップ法

電子顕微鏡観察下で微細なニードルを用いて個々の粒子をピックアップする技術である。試料中から目的粒子のみを取り出して分析を行うことができるため、分析時の不純物の影響などを排除できる。また、精製年代測定などにおいて、目的粒子を取り出して溶解し、測定するための重要な技術である。

### SIMS 法

SIMS は、二次イオン質量分析 (Secondary ion mass spectrometry) の略。個々の粒子に一次イオン (酸素) を照射し、粒子から放出される二次イオン (ウランなど) を検出する方法である。二次イオンを質量により分離して検出することにより、同位体比測定が可能となる。簡便な方法であり、環境サンプリングに広く用いられている。

### FT-TIMS 法

FT は、フィッショントラック (Fission track) の略。TIMS は、表面電離質量分析 (Thermal ionization mass spectrometry) の略。FT は、ウランなどを含む粒子を中性子

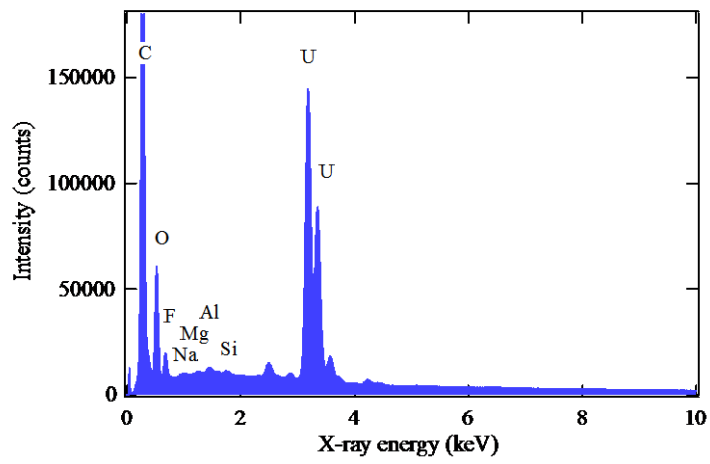
照射した際の核分裂性核種の飛跡から粒子を特定する方法。その後、特定した粒子を金属フィラメント上で加熱することにより蒸発、イオン化させ、放出されるイオン(ウランなど)を検出する。イオンを質量により分離して検出することにより、同位体比測定が可能となる。煩雑な方法ではあるが、SIMS 法よりも高感度な分析法である。



(a) ウラン粒子の二次電子像



(b) ウラン粒子の反射電子像



(c) ウラン粒子の X 線スペクトル

図-2.1 : ウラン粒子の(a) 二次電子像、(b) 反射電子像および(c) X 線スペクトル

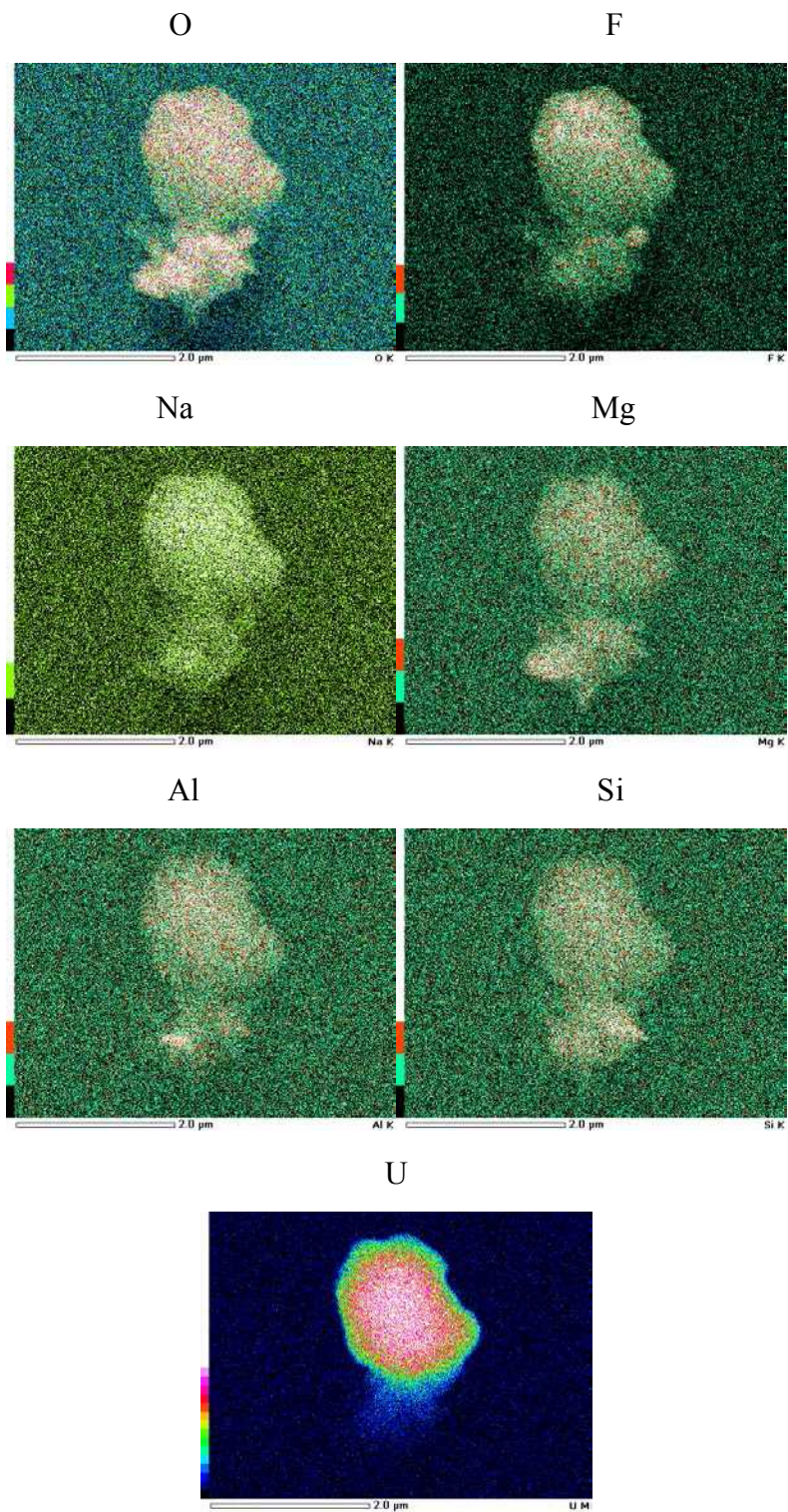


図-2.2 : ウラン粒子の元素マッピング結果

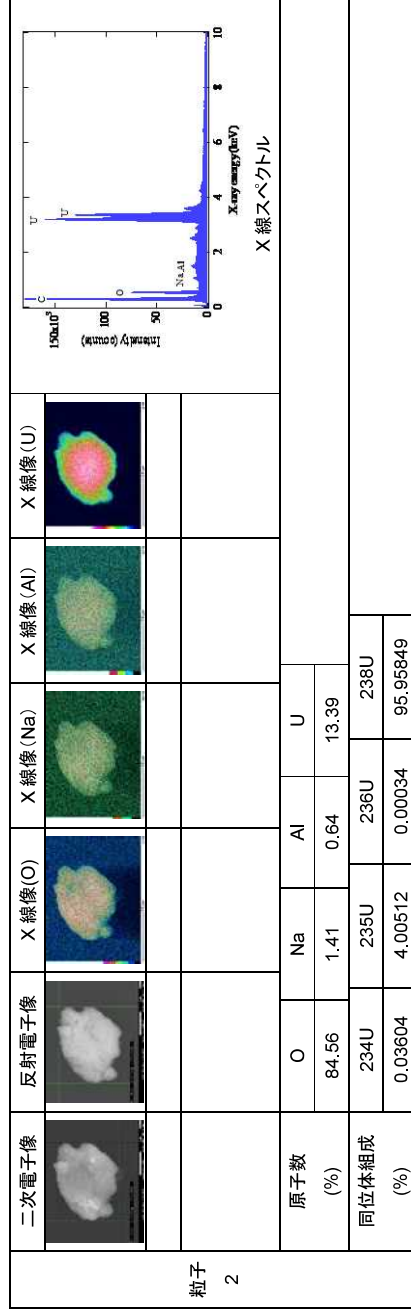
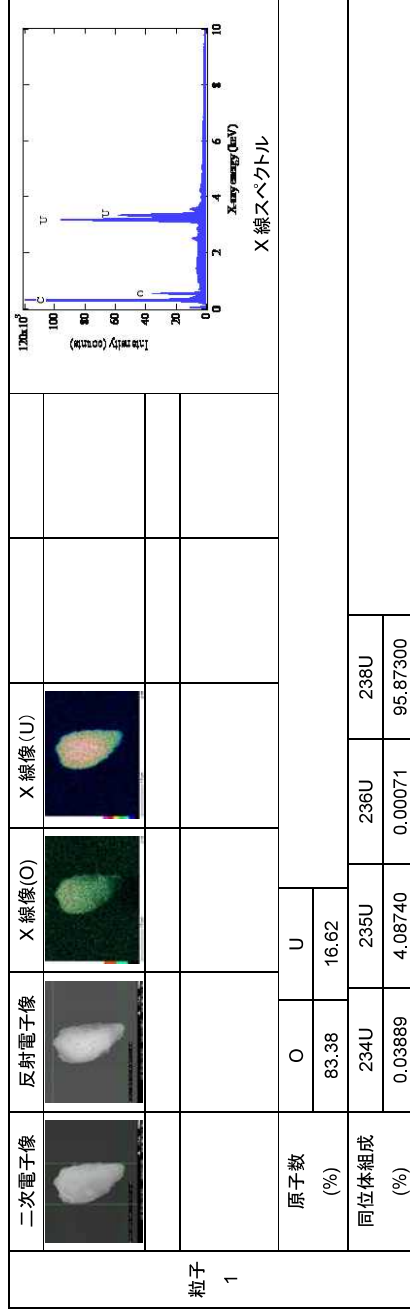


図-2.3 : ウラン粒子の性状分析結果(1)

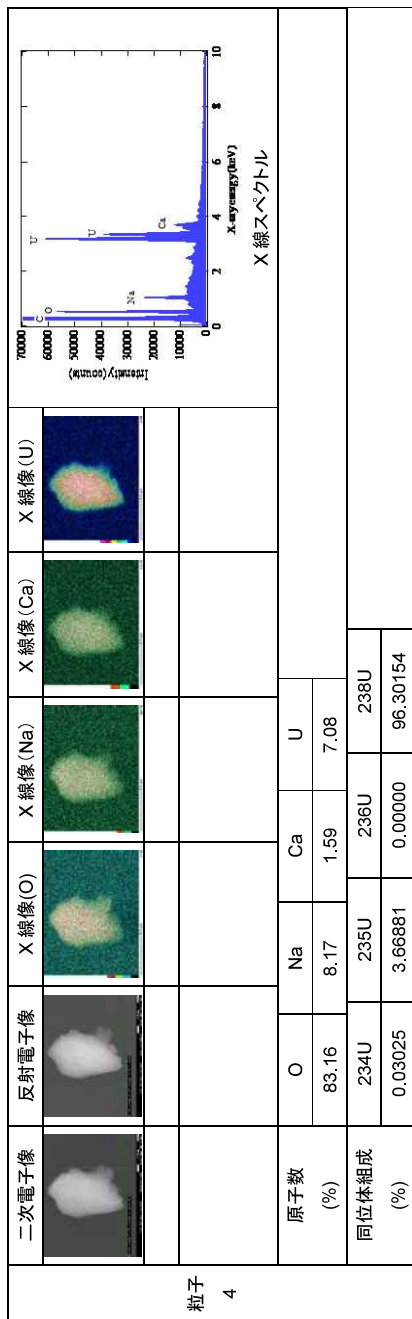
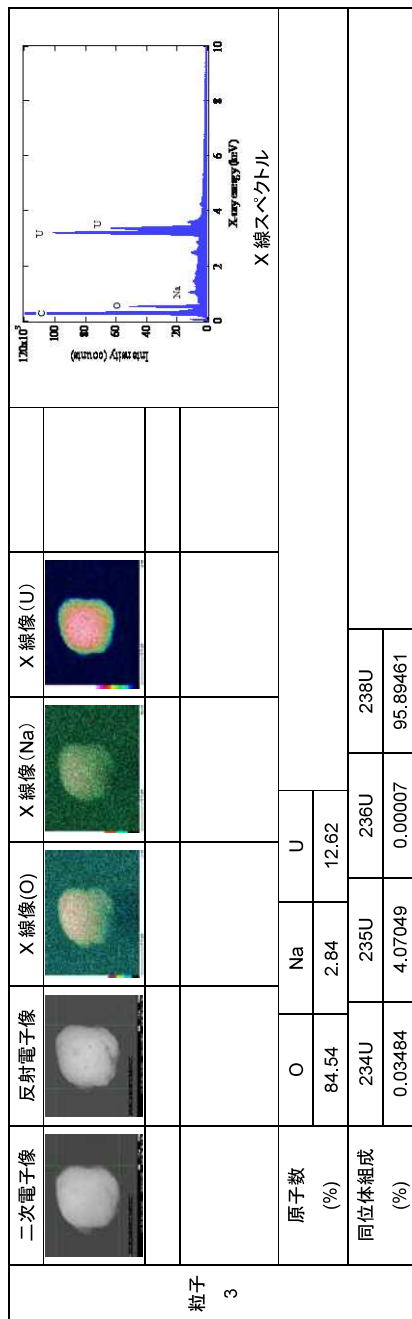
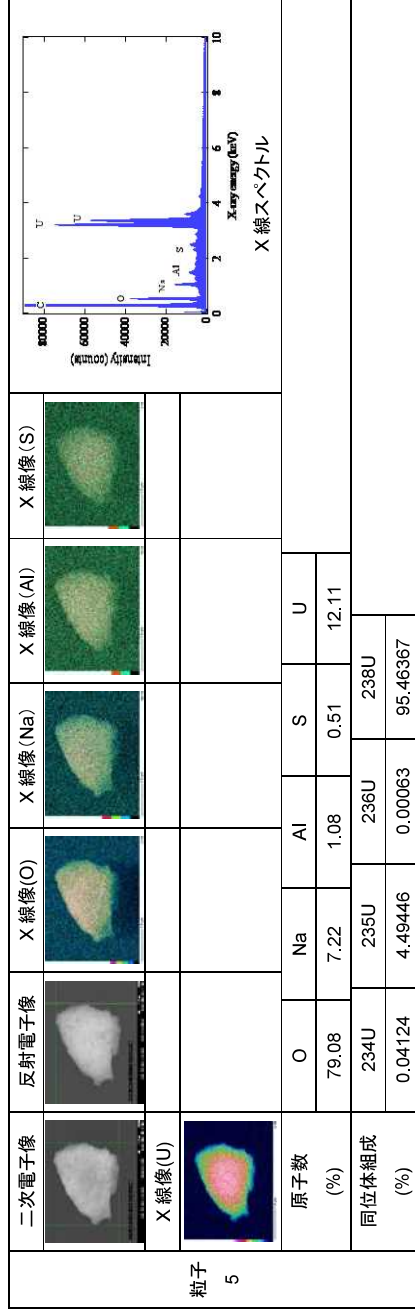
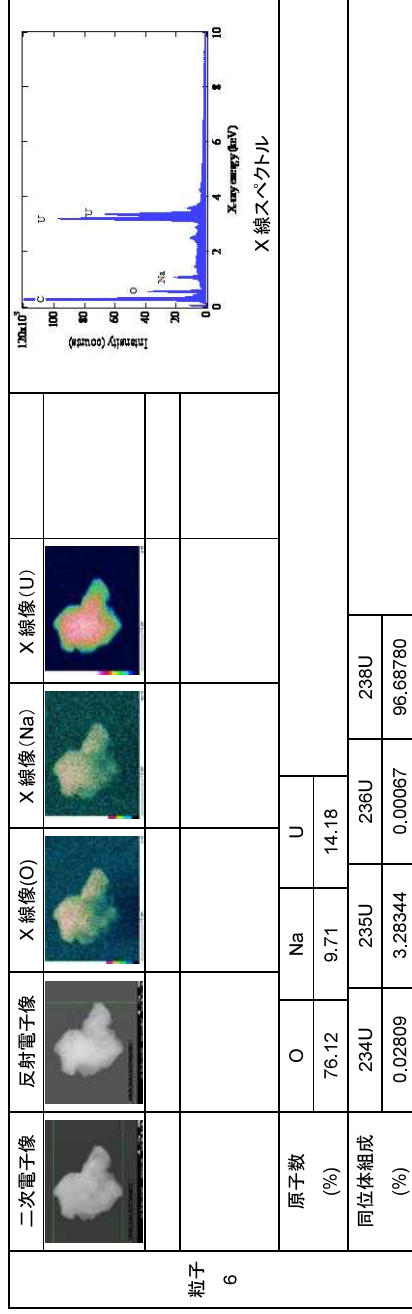


図-2.4 : ウラン粒子の性状分析結果(2)



粒子 5



粒子 6

図-2.5 : ウラン粒子の性状分析結果 (3)

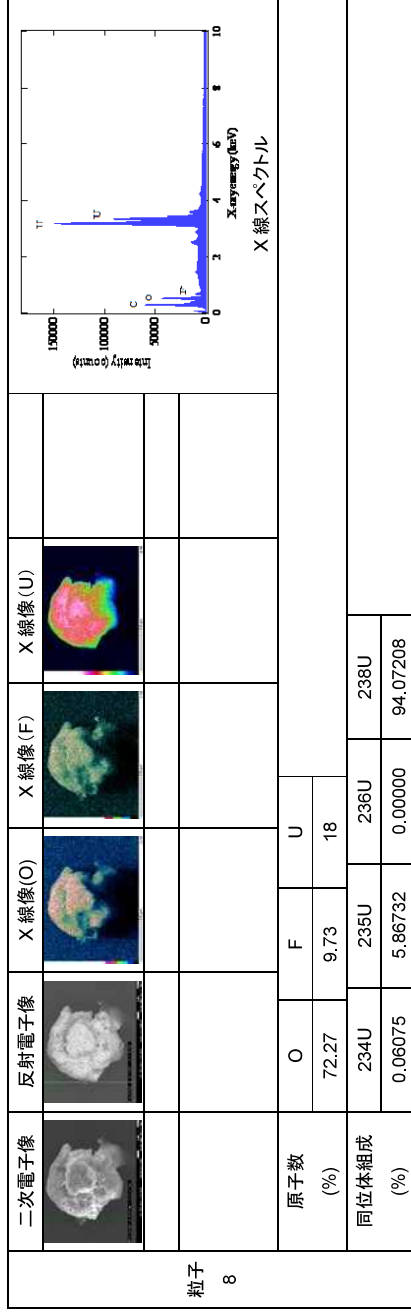
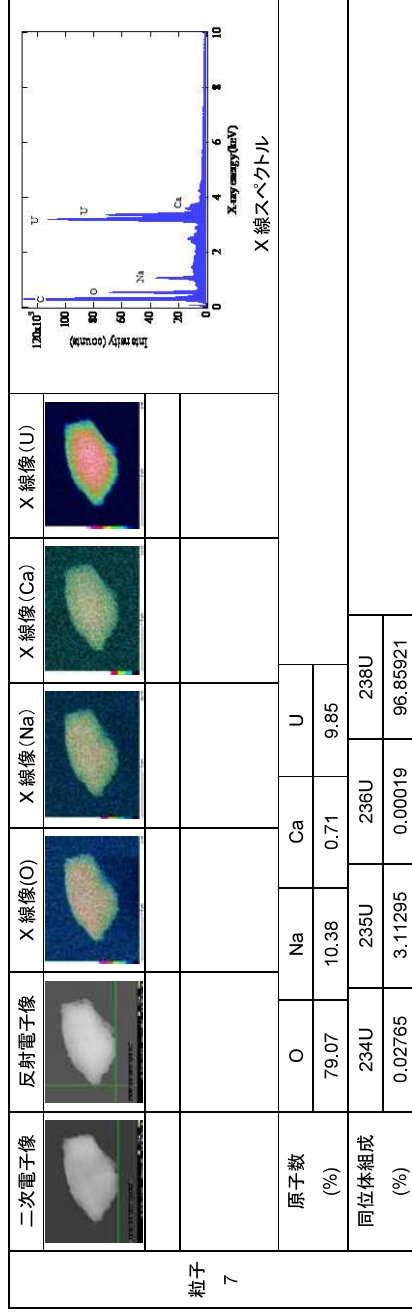


図-2.6 : ウラン粒子の性状分析結果(4)



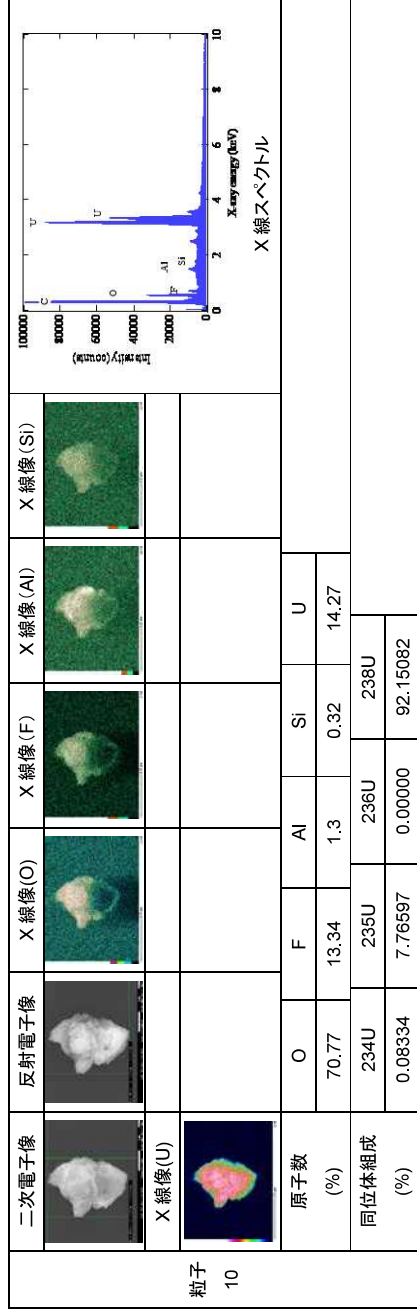
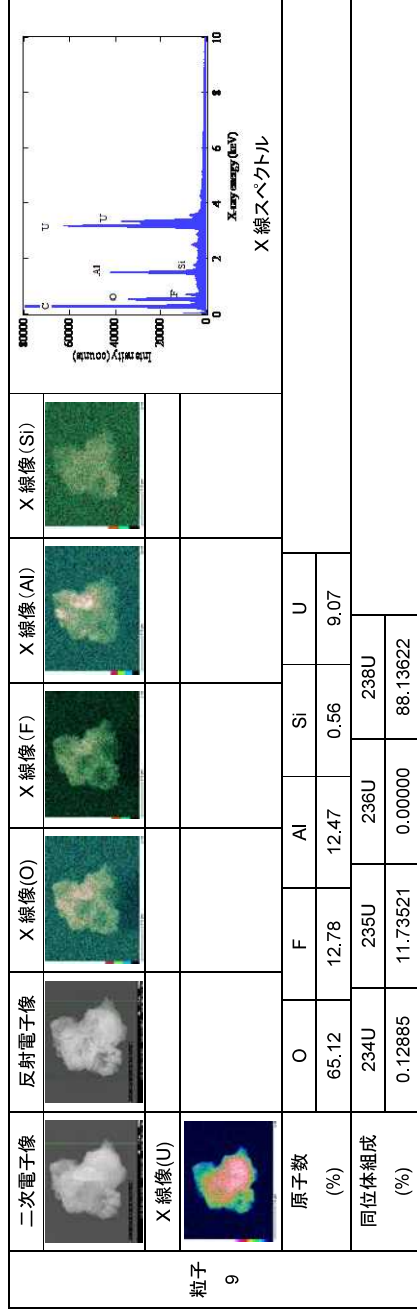


図-2.7 : ウラン粒子の性状分析結果 (5)

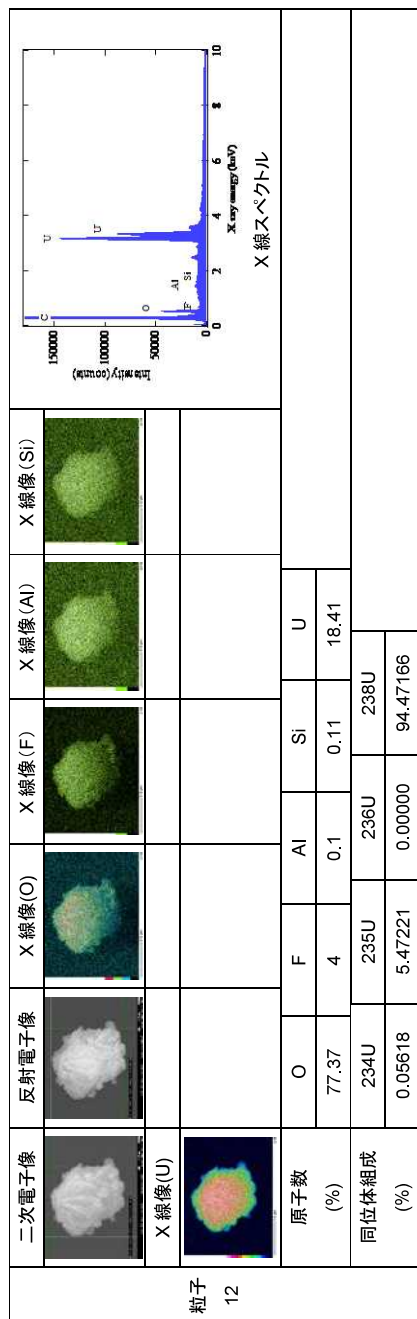
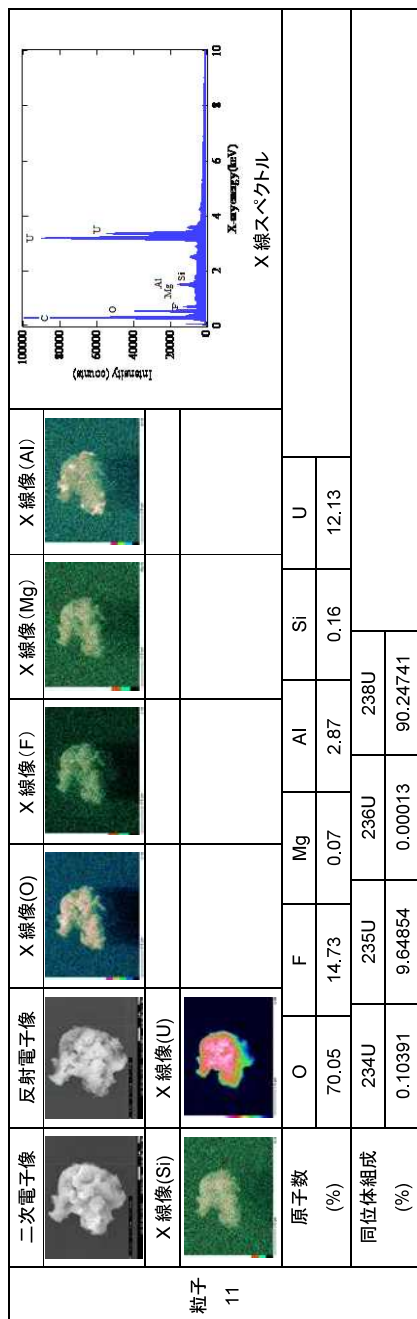


図-2.8 : ウラン粒子の性状分析結果(6)

粒子 13	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(F)	X線像(Al)	X線像(Si)	X線スペクトル 
	X線像(U)						
原子数 (%)	O	F	Al	Si	U		
	70.39	12.28	2.06	0.62	14.66		
同位体組成 (%)	234U	235U	236U	238U			
	0.19831	17.96364	0.00064	81.83741			

粒子 14	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(F)	X線像(Al)	X線像(Si)	X線スペクトル 
	X線像(U)						
原子数 (%)	O	F	Al	Si	U		
	54.08	18.62	0.11	0.18	27.01		
同位体組成 (%)	234U	235U	236U	238U			
	0.01312	1.27389	0.00041	98.71258			

図-2.9 : ウラン粒子の性状分析結果(7)

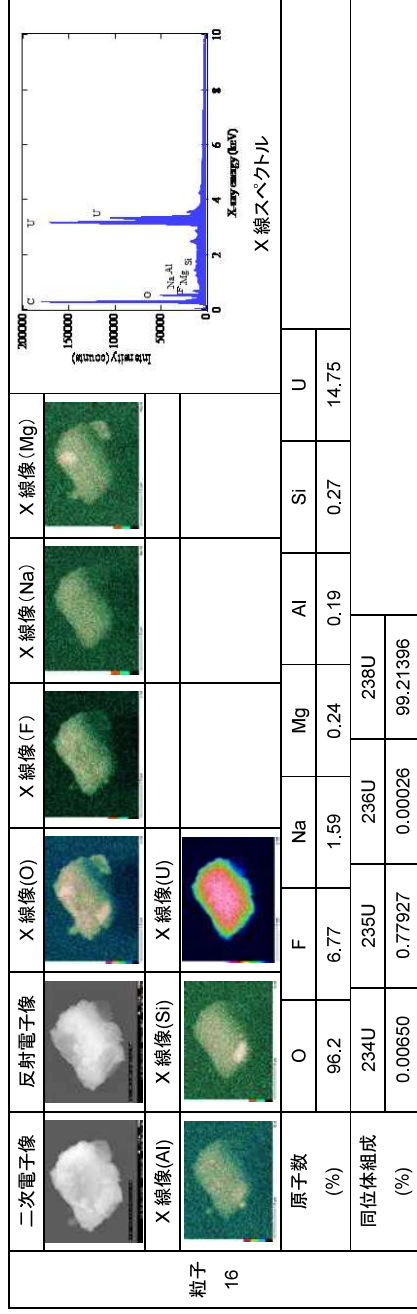
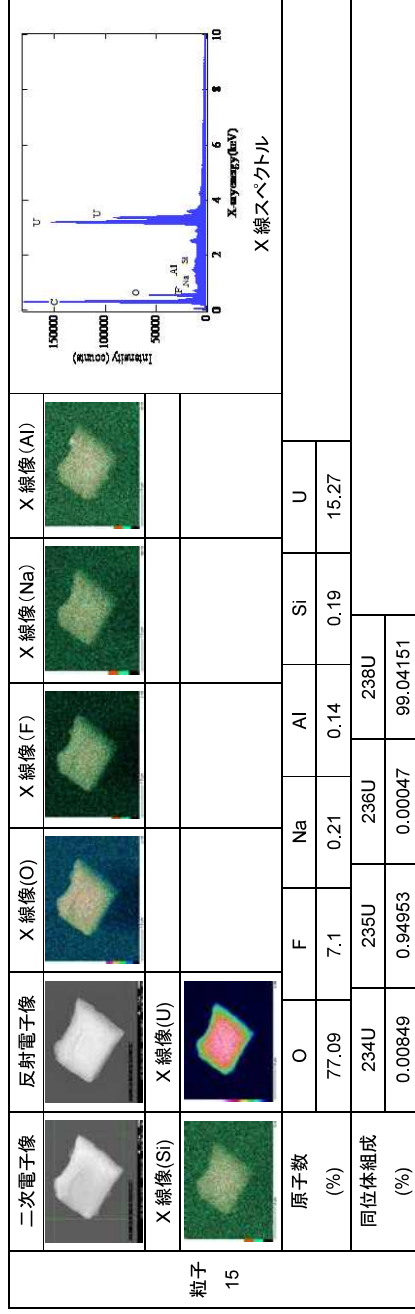


図-2.10 : ウラン粒子の性状分析結果(8)

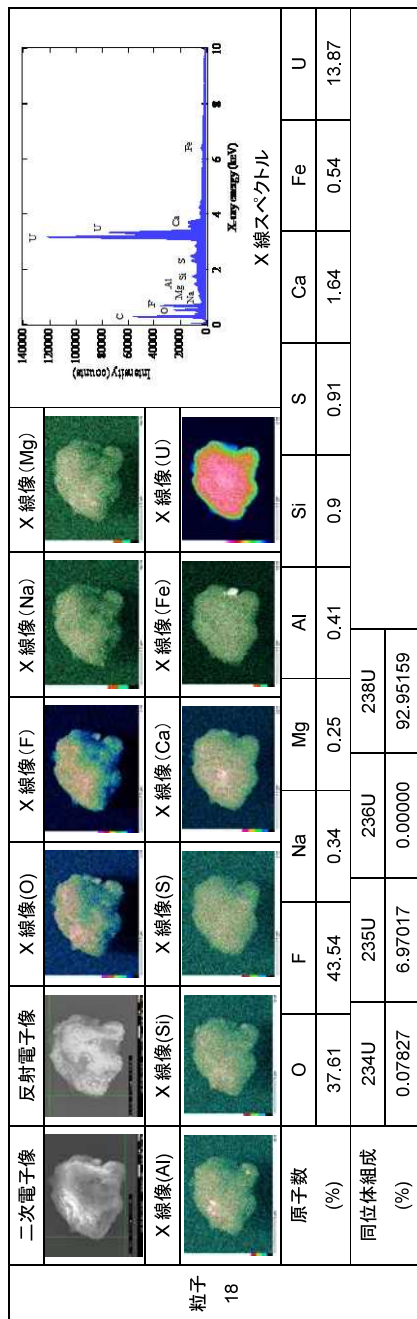
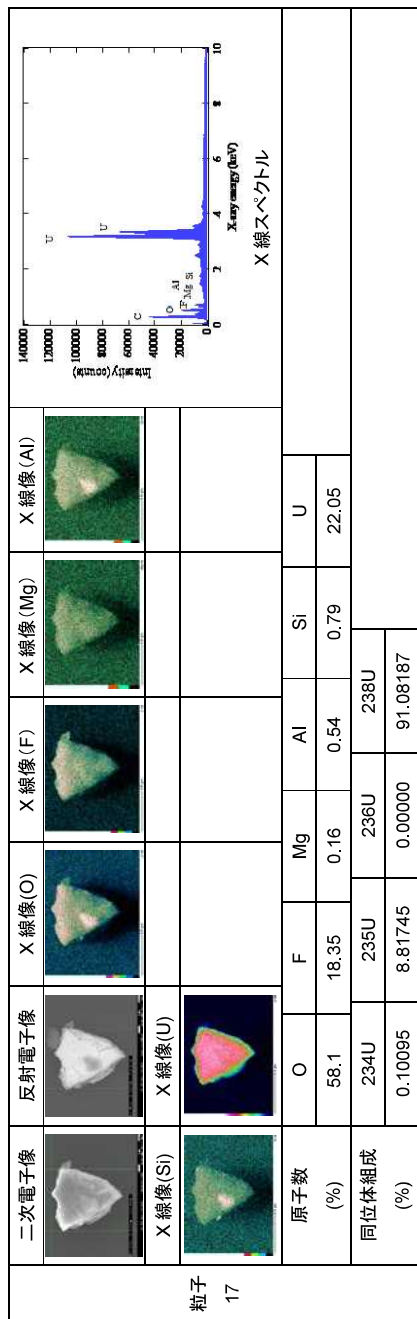


図-2.11 : ウラン粒子の性状分析結果(9)

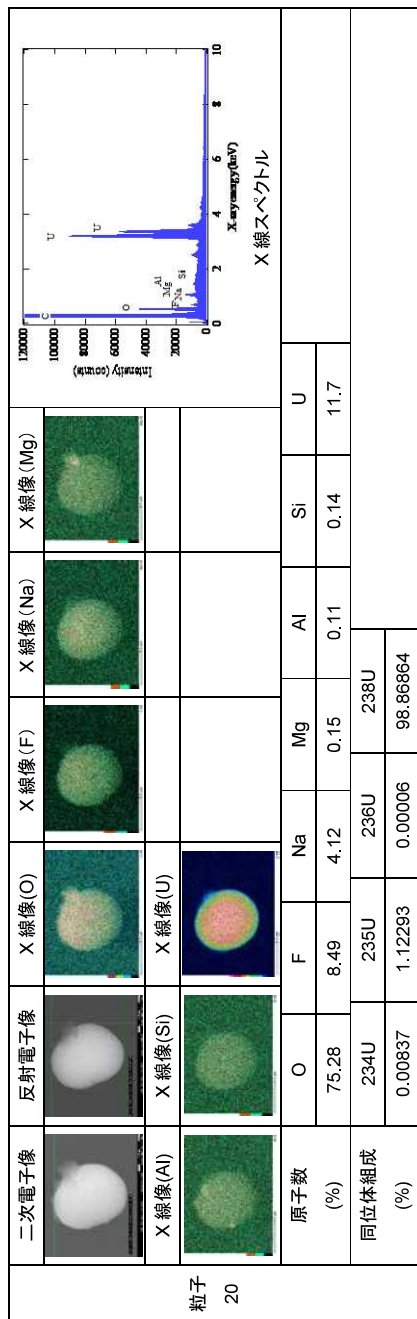
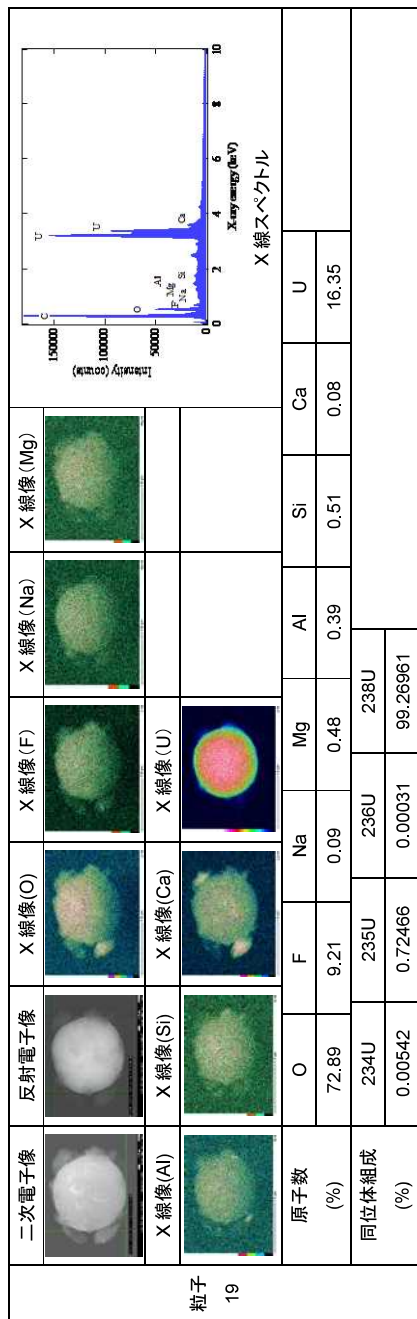


図-2.12 : ウラン粒子の性状分析結果(10)

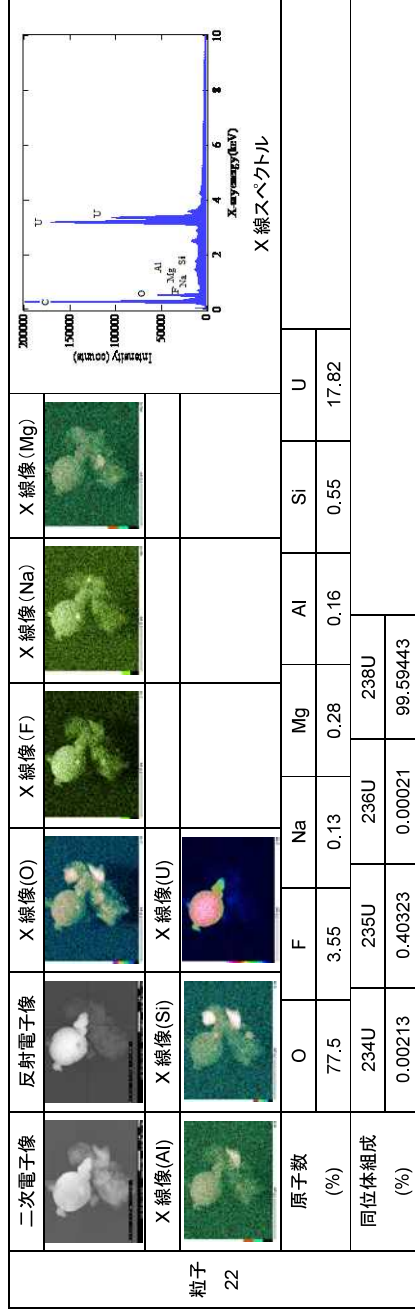
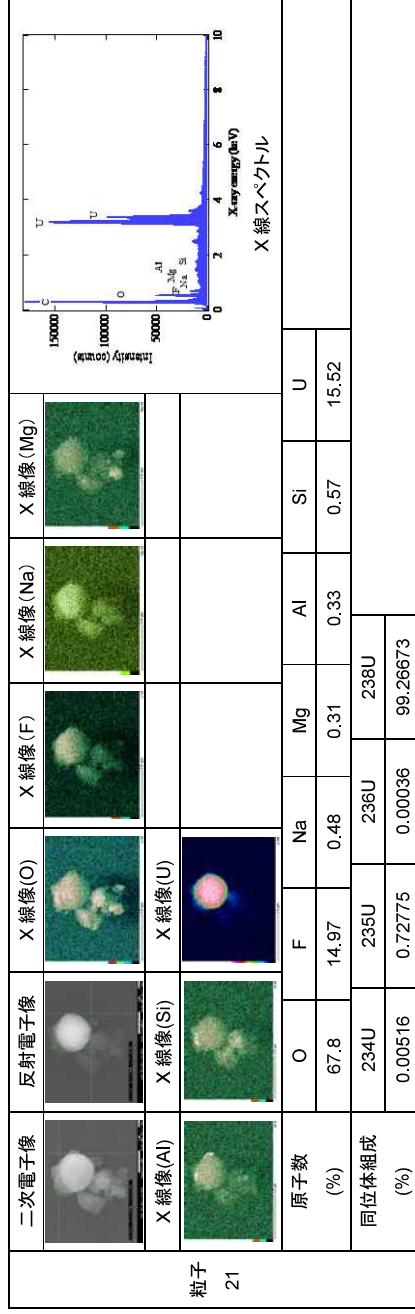


図-2.13 : ウラン粒子の性状分析結果(11)



二次電子像		反射電子像		X線像(O)		X線像(F)		X線像(Na)		X線像(Mg)		X線スペクトル	
	X線像(Al)				X線像(U)								
原子数		O		F	Na	Mg	Al	Si	U				
(%)		79.01		6.73	0.25	0.24	0.11	0.24					13.43
同位体組成		234U		235U	236U	238U							
(%)		0.00417		0.68796	0.00070	99.30717							

二次電子像		反射電子像		X線像(O)		X線像(F)		X線像(Na)		X線像(Al)		X線スペクトル	
	X線像(Si)				X線像(U)								
原子数		O		F	Na	Al	Si	U					
(%)		46.03		38.65	0.27	0.18	0.13	14.74					
同位体組成		234U		235U	236U	238U							
(%)		0.0054		0.6487	0.0015	99.3445							

図-2.14 : ウラン粒子の性状分析結果(12)



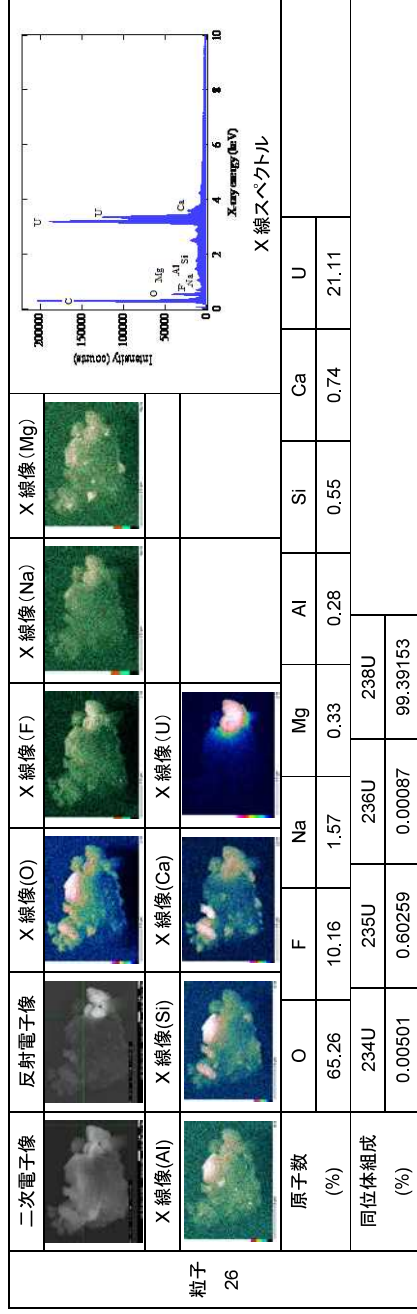
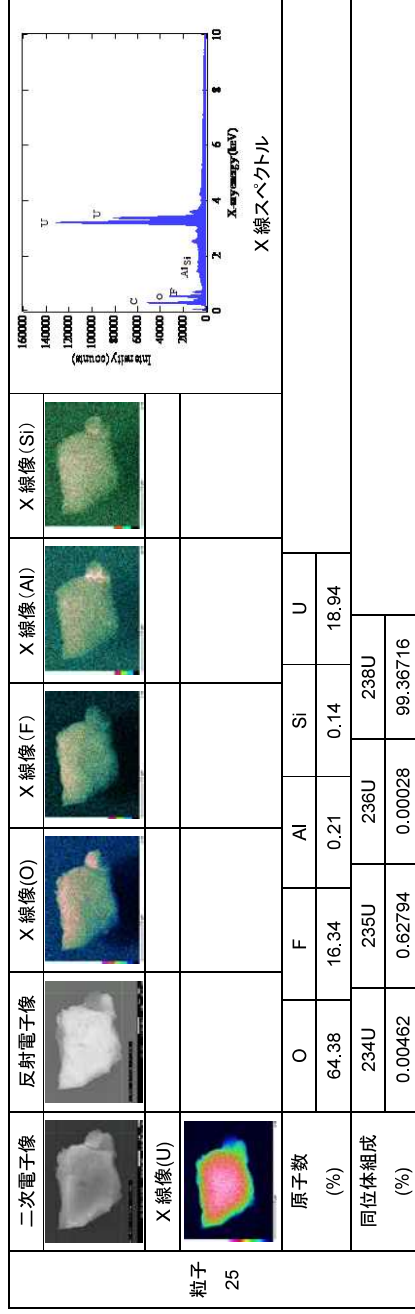


図-2.15 : ウラン粒子の性状分析結果(13)

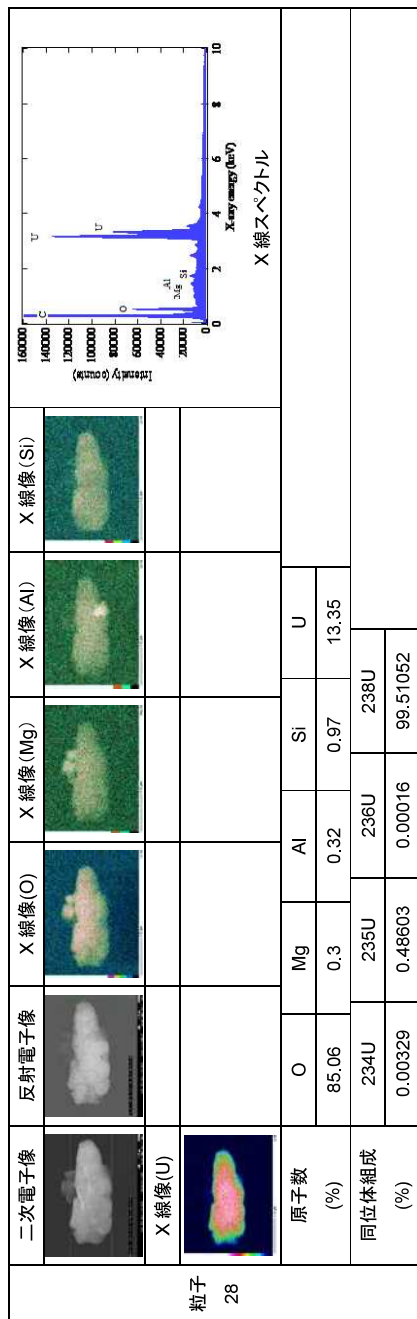
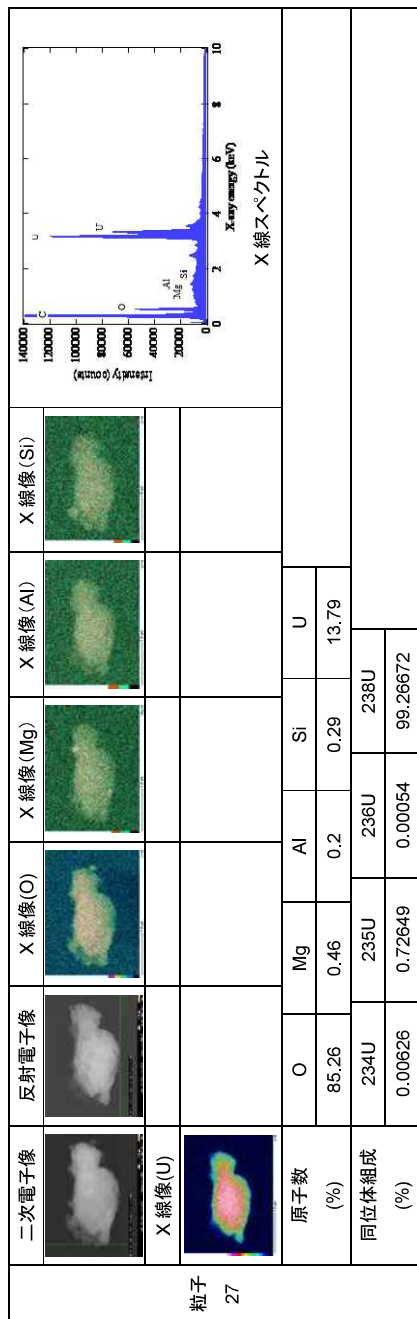


図-2.16 : ウラン粒子の性状分析結果(14)

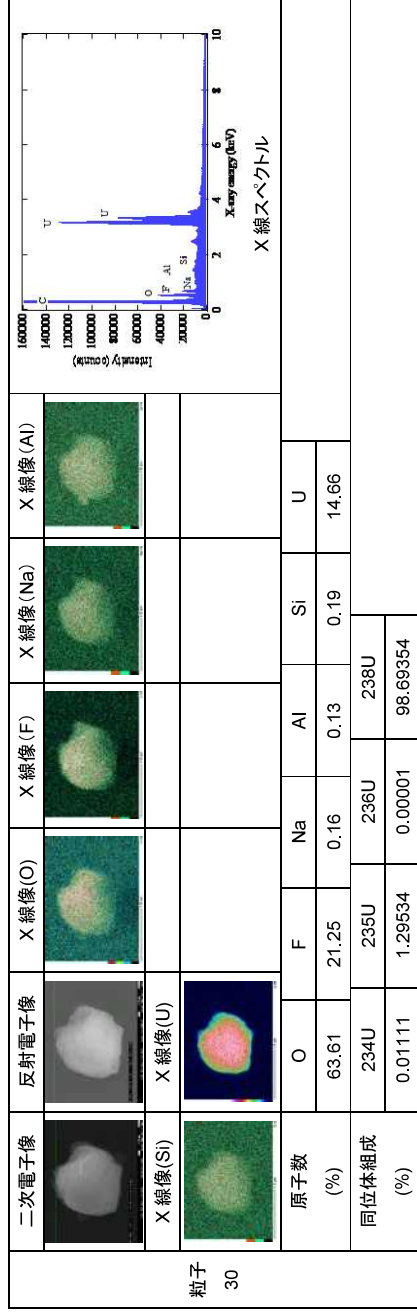
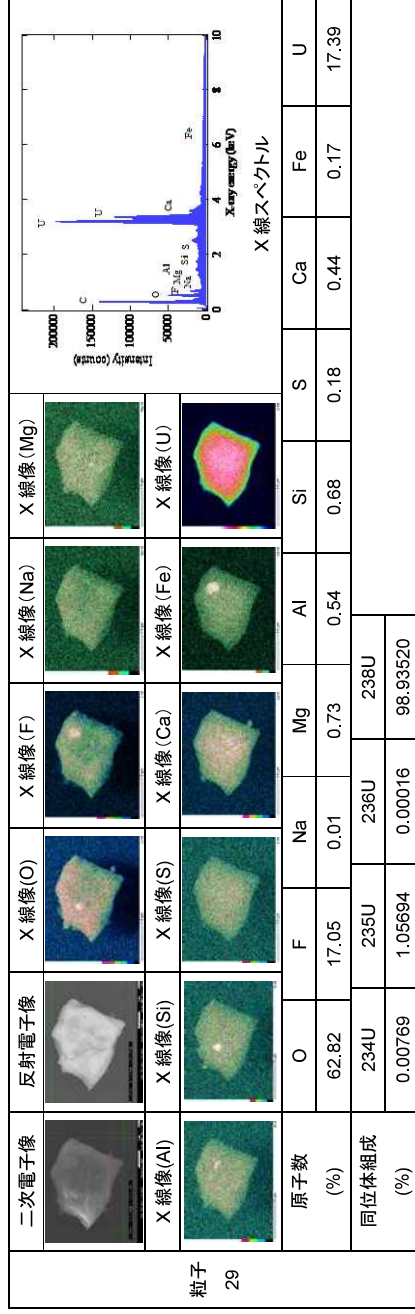


図-2.17 : ウラン粒子の性状分析結果(15)

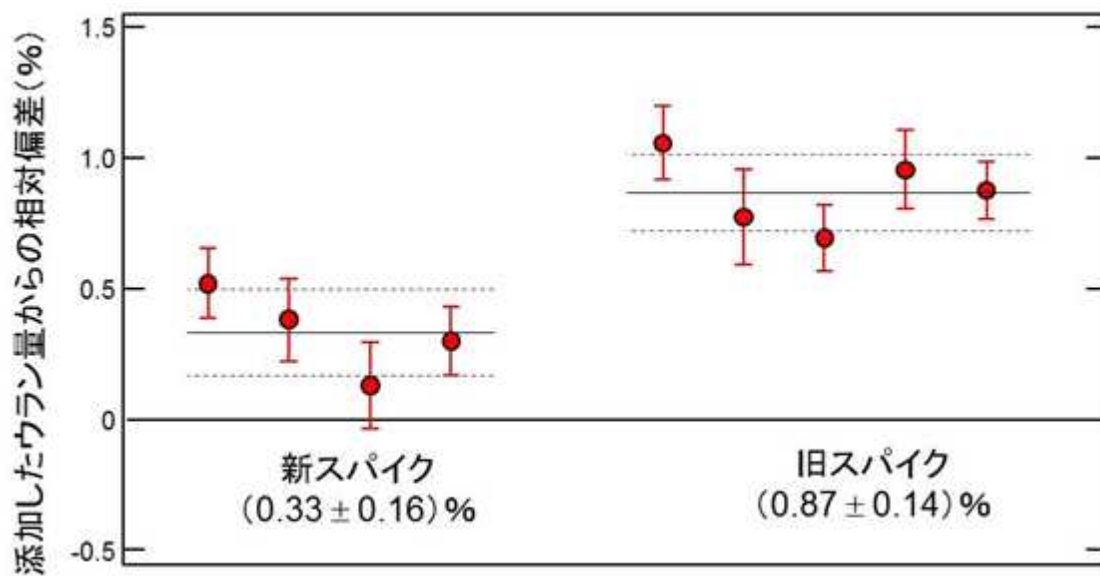


図-3.1 : 新旧スパイクを用いて分析したウランの定量値と添加量の相対偏差  
(カッコ内の数字および図中の横棒は試料の平均値と標準偏差を表す)

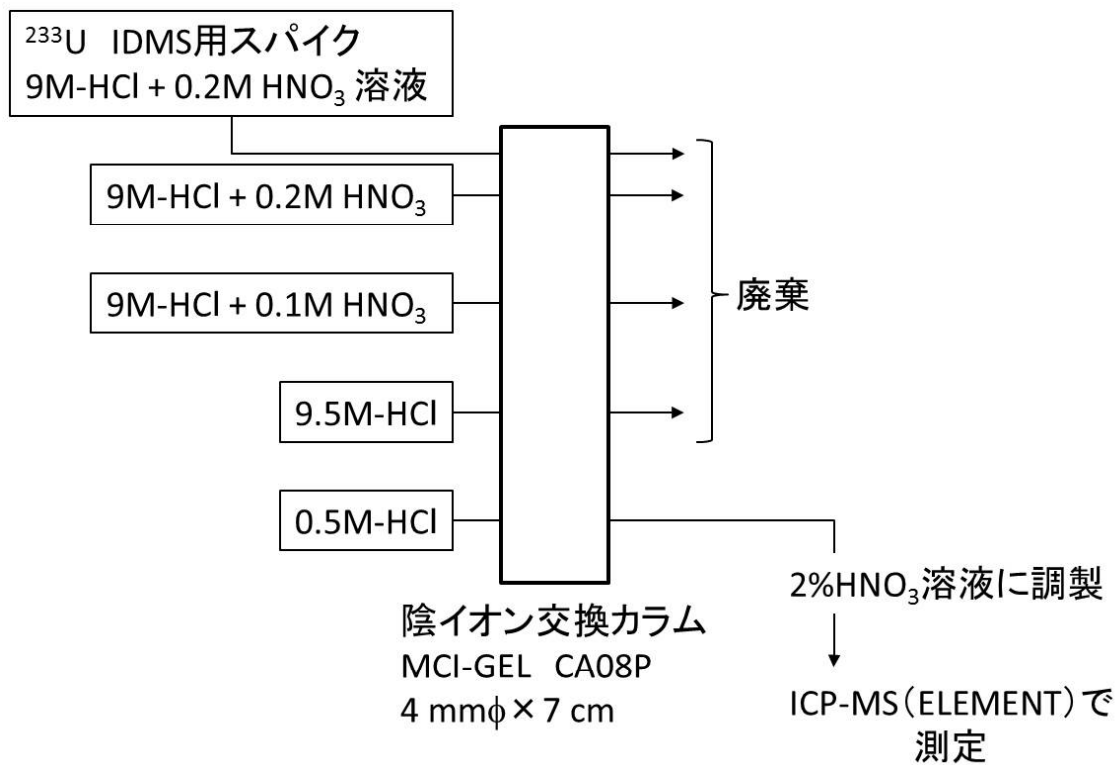


図-3.2 : コンディショニング作業効率化試験のためのイオン交換分離法

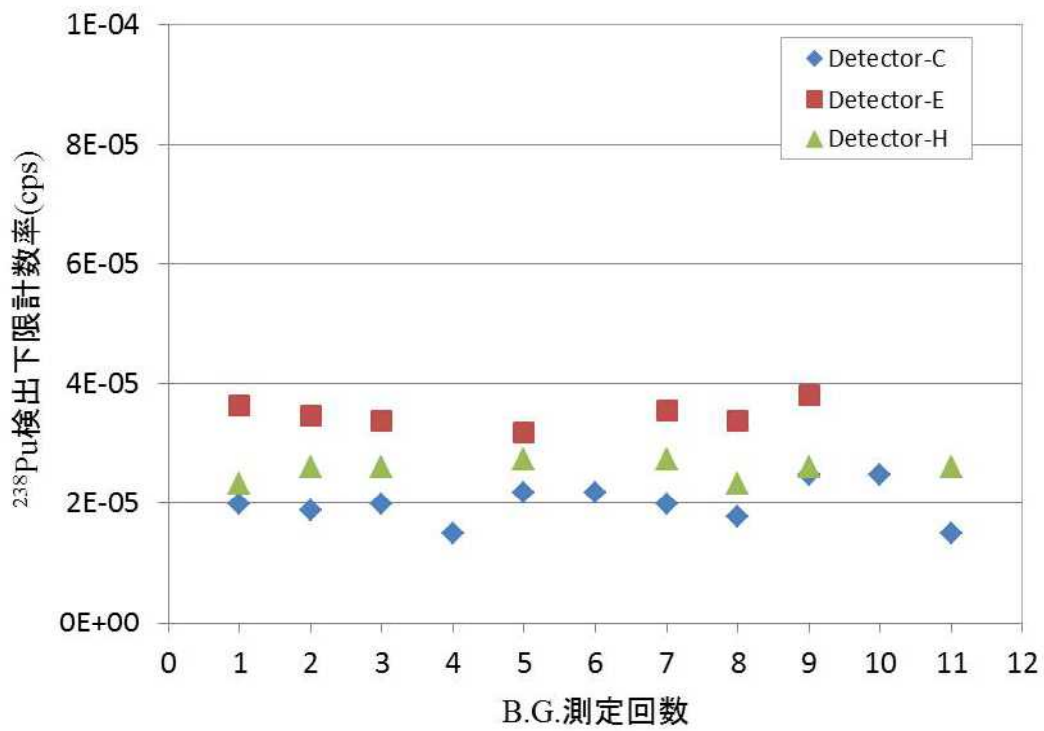


図-3.3 : NUCEF の  $\alpha$  測定器における  $^{238}\text{Pu}$  の検出下限計数率  
 B.G.測定時間は全て 604,800 秒

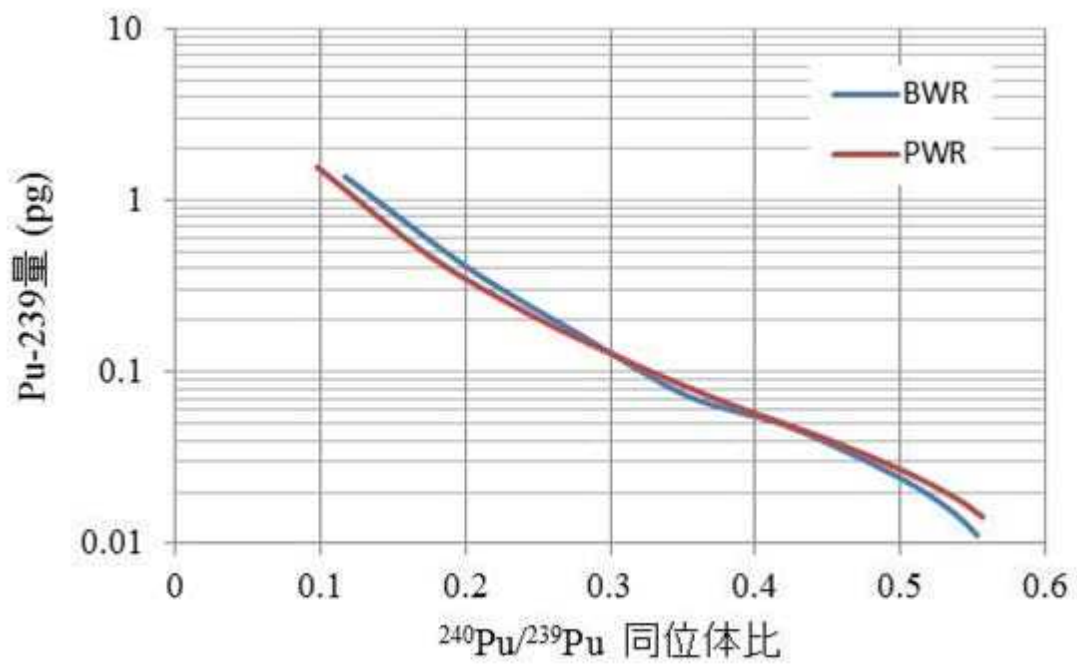


図-3.4 :  $^{238}\text{Pu}$  検出下限(0.001 pg)の推定曲線  
 横軸は試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比、縦軸は  $^{239}\text{Pu}$  量を示す。本図の  
 相関関係は、軽水炉について燃焼計算コード(ORIGEN-2)から得た。

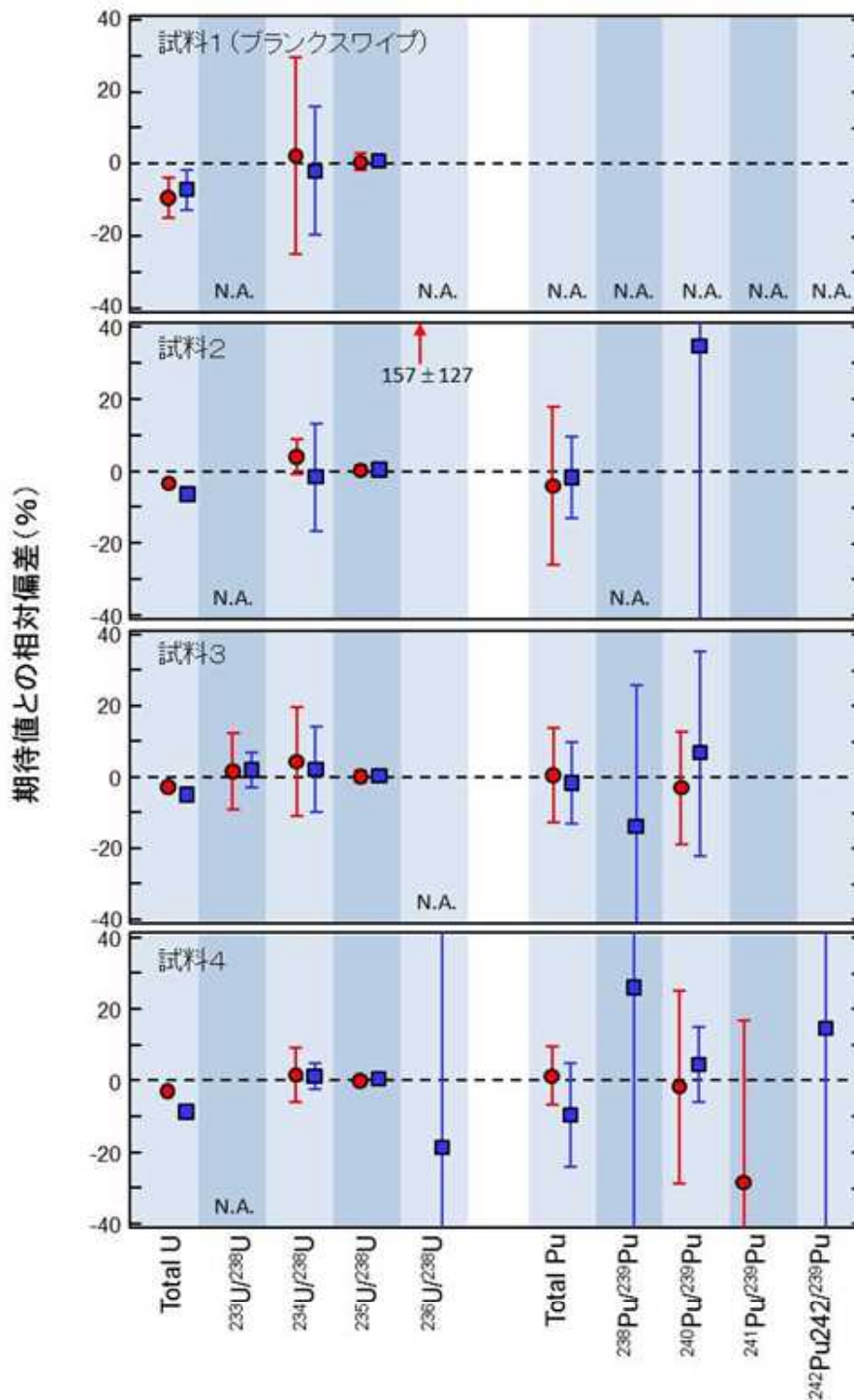


図-3.5 : ラウンドロビン試料分析値の期待値に対する相対偏差  
 赤色(●)は CLEAR、青色(■)はNUCEFにおける分析値を示し、誤差棒は 95%信頼区間の不確かさを示す。N.A.は期待値が示されていないことを表す。



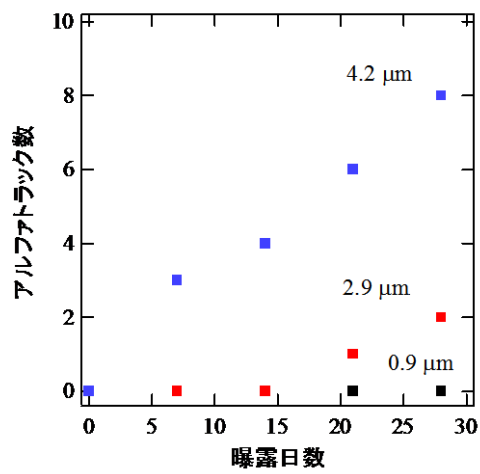
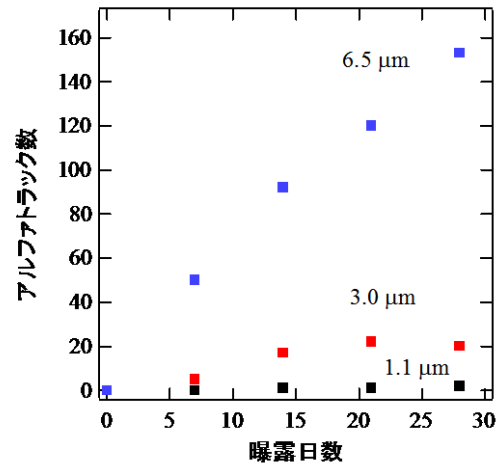
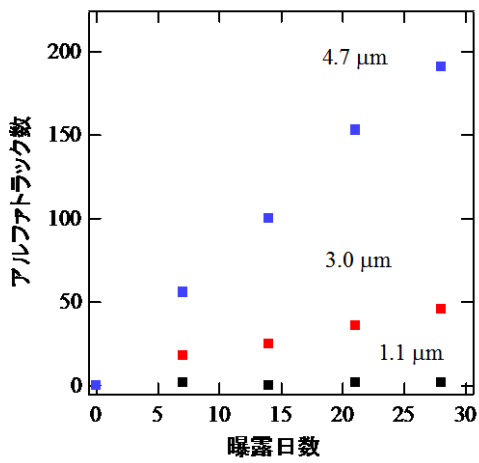


図-3.6 : ウラン粒子の曝露日数とアルファトラック数の関係

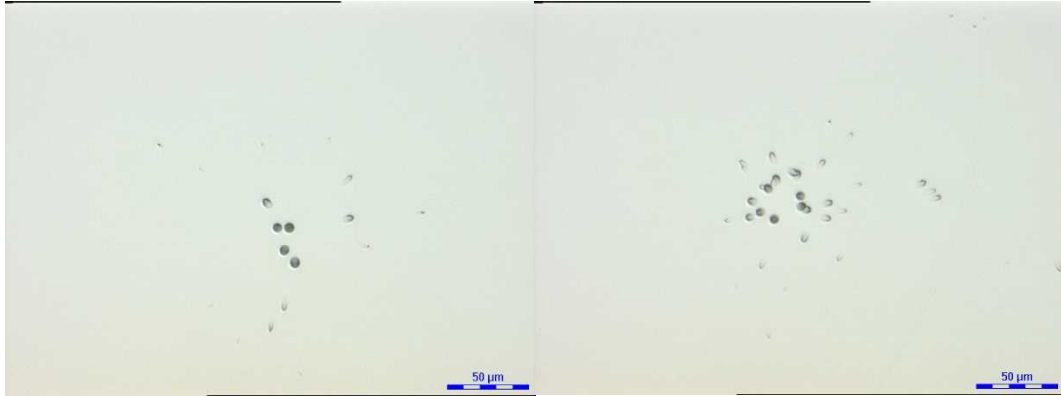


図-3.7 : ウラン粒子(U850)のアルファトラック像

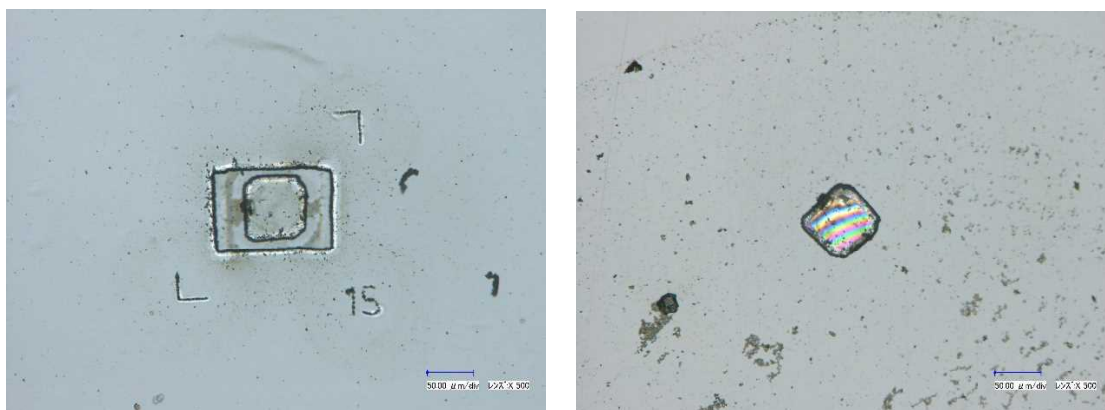


図-3.8 : 単一ウラン粒子(U850)を含むフィルム

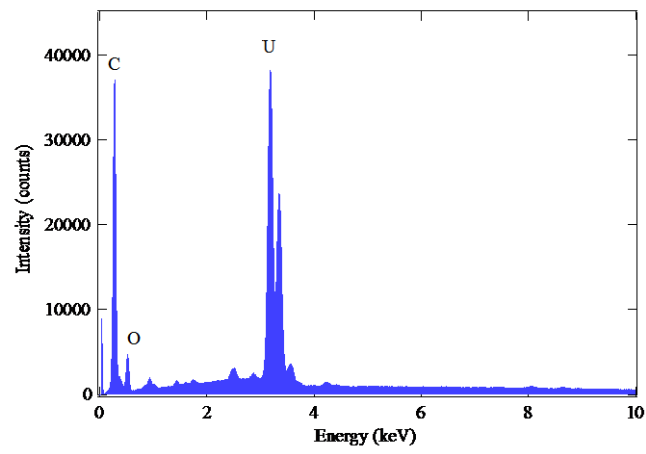
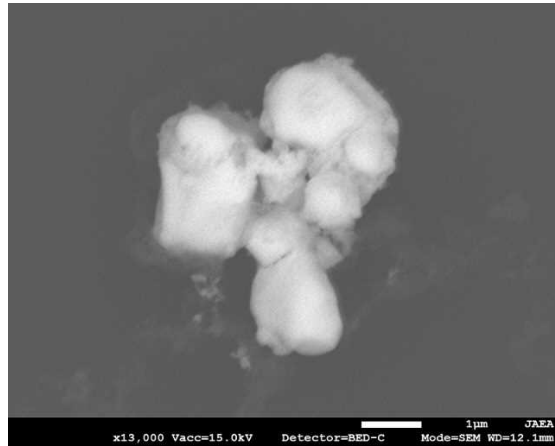


図-3.9 : ウラン粒子(U850)の反射電子像およびX線スペクトル

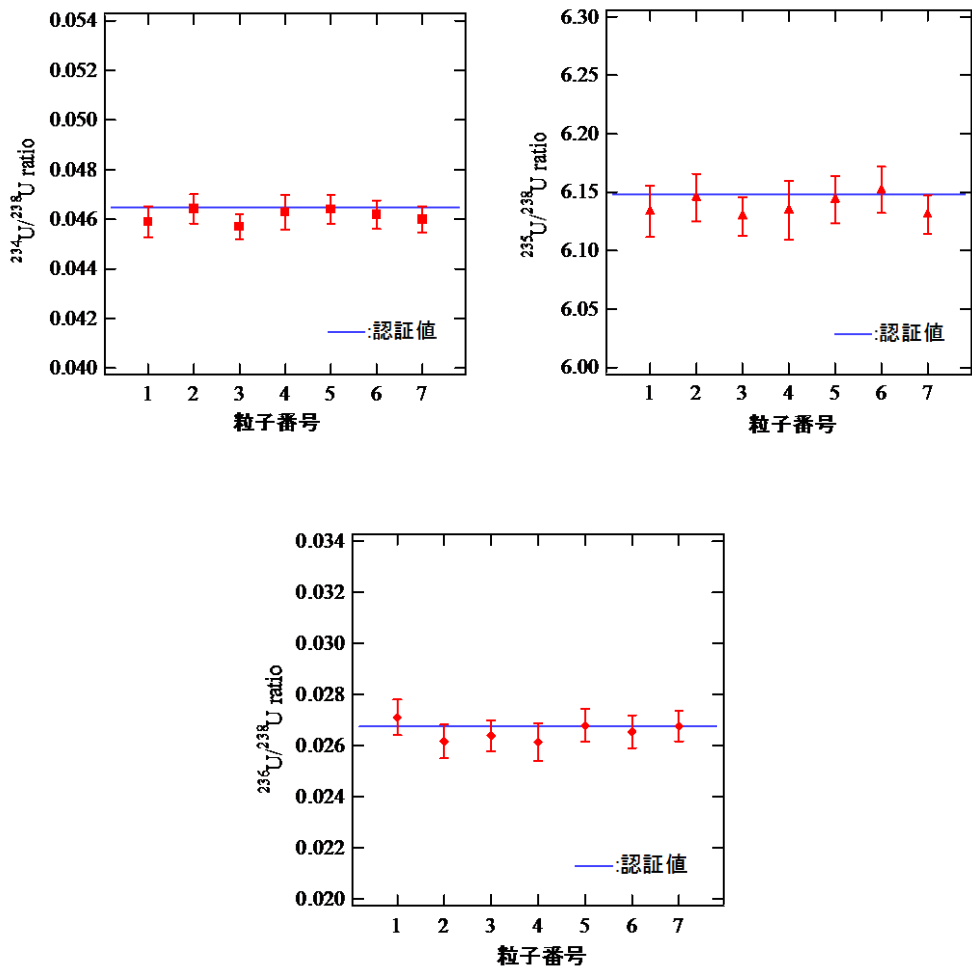
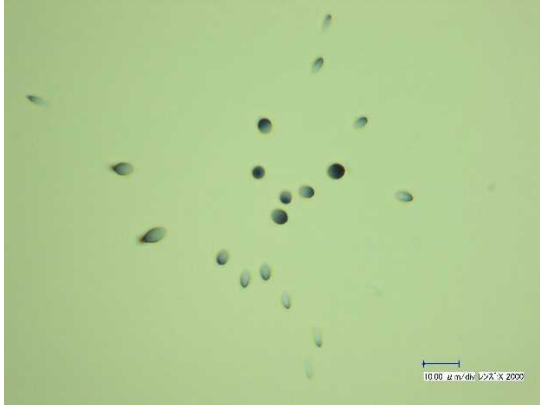
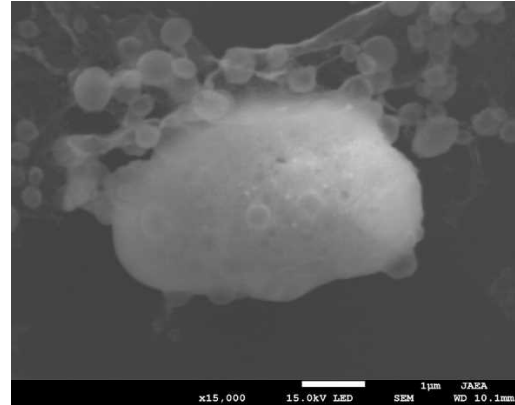


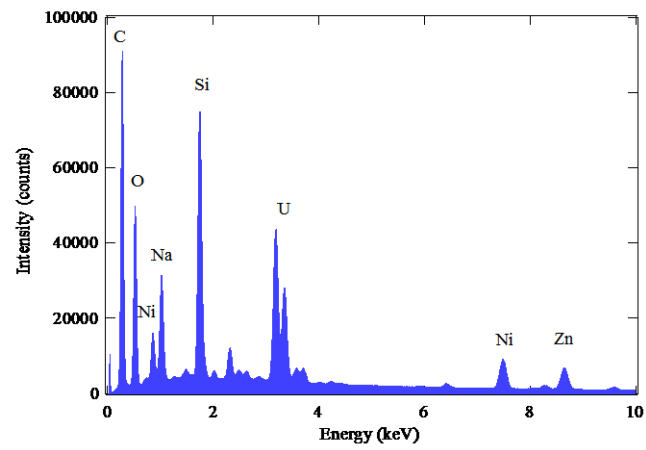
図-3.10 : ウラン粒子(U850)のSIMSによる同位体比測定結果



アルファトラック像



二次電子像



X線スペクトル

図-3.11 : スワイプ試料中のウラン粒子のアルファトラック像、二次電子像およびX線スペクトル

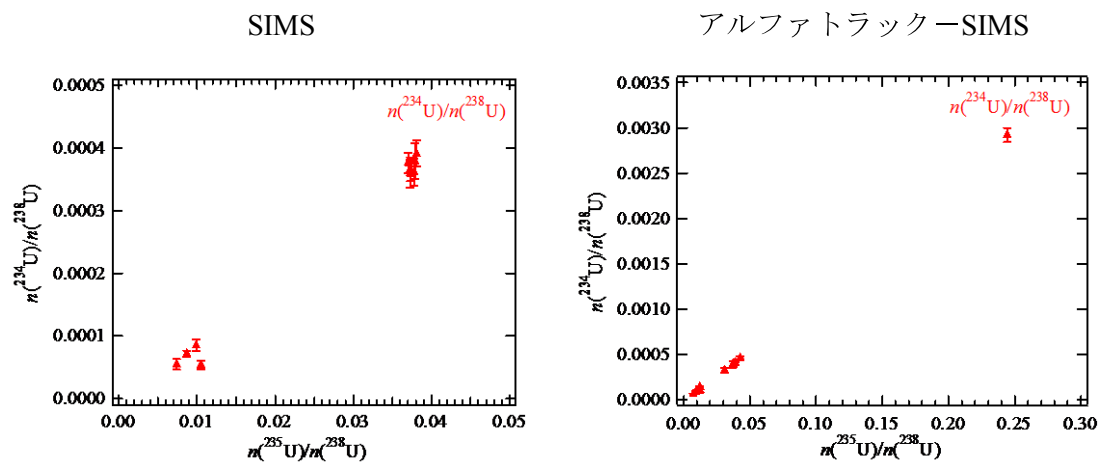
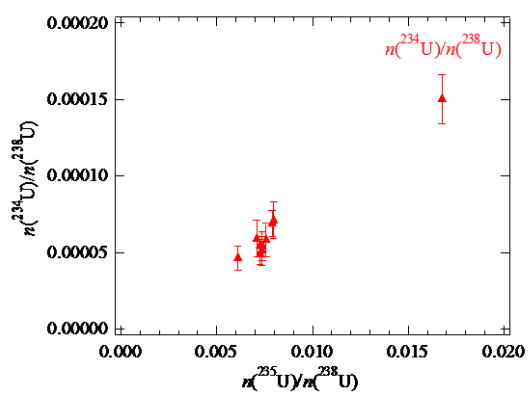


図-3.12 : スワイプ試料A中のウラン粒子の同位体比測定結果

SIMS



アルファトラック-SIMS

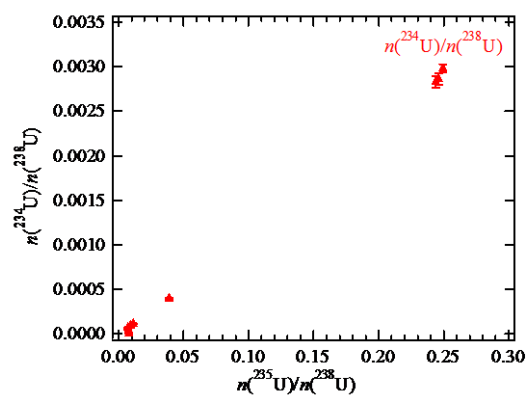


図-3.13 : スワイプ試料 B 中のウラン粒子の同位体比測定結果



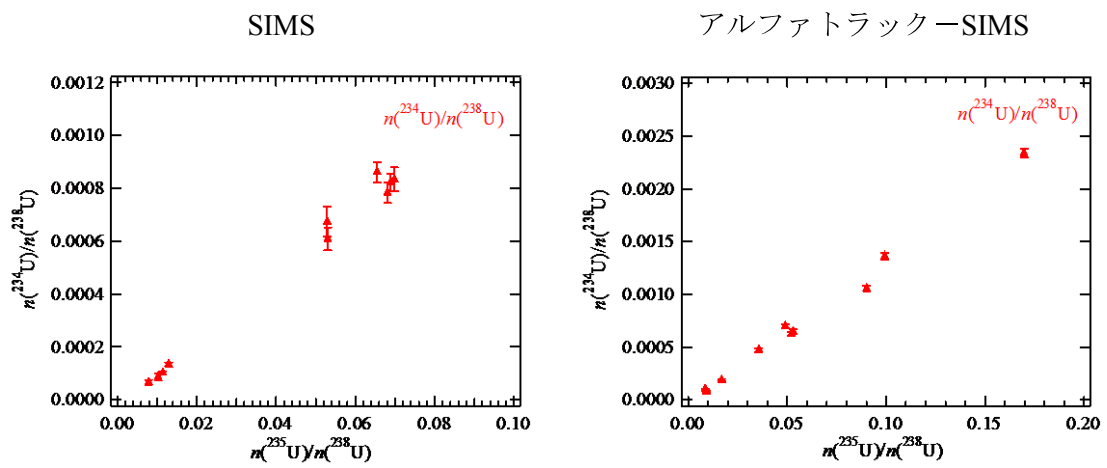


図-3.14 : スワイプ試料 C 中のウラン粒子の同位体比測定結果

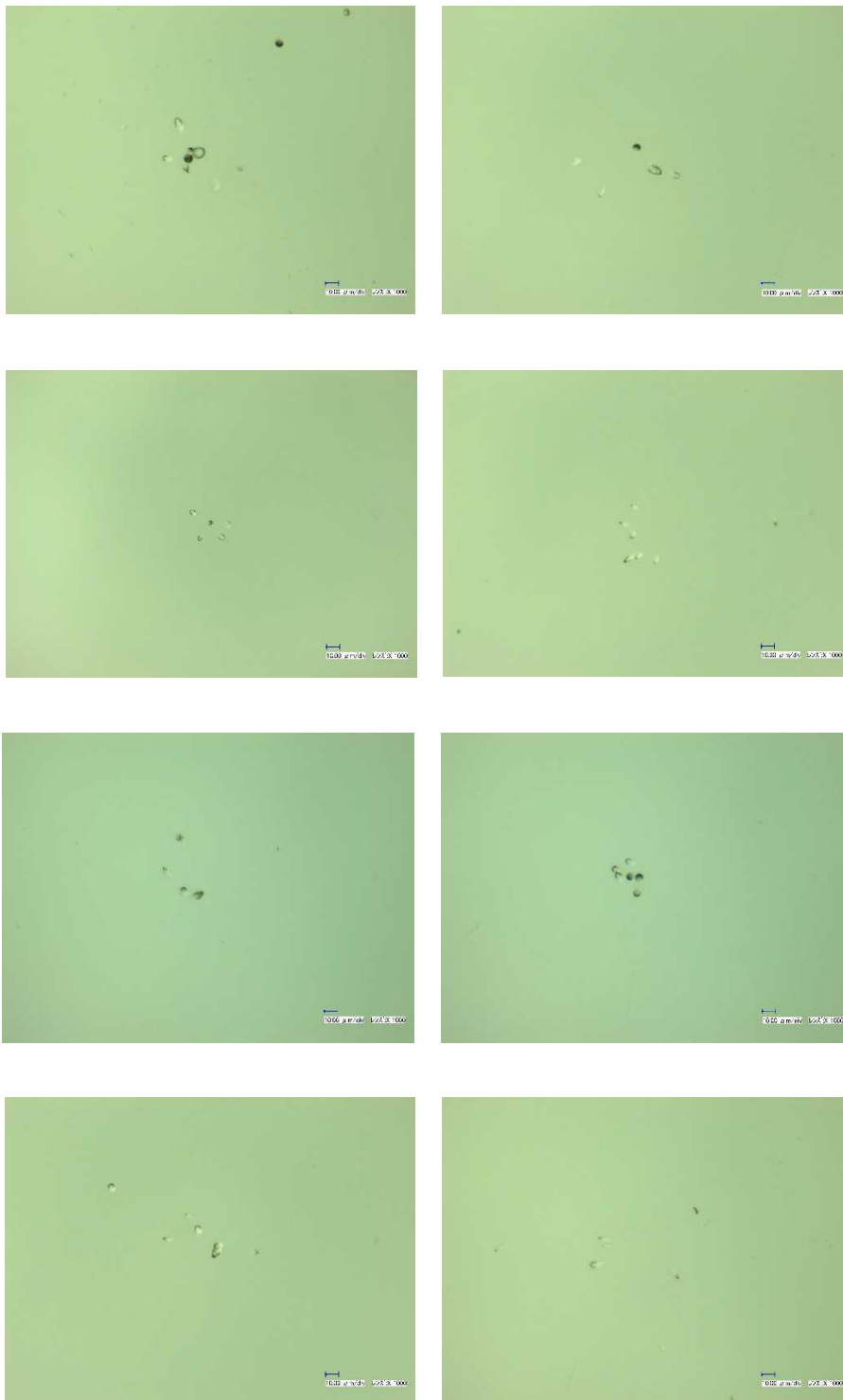
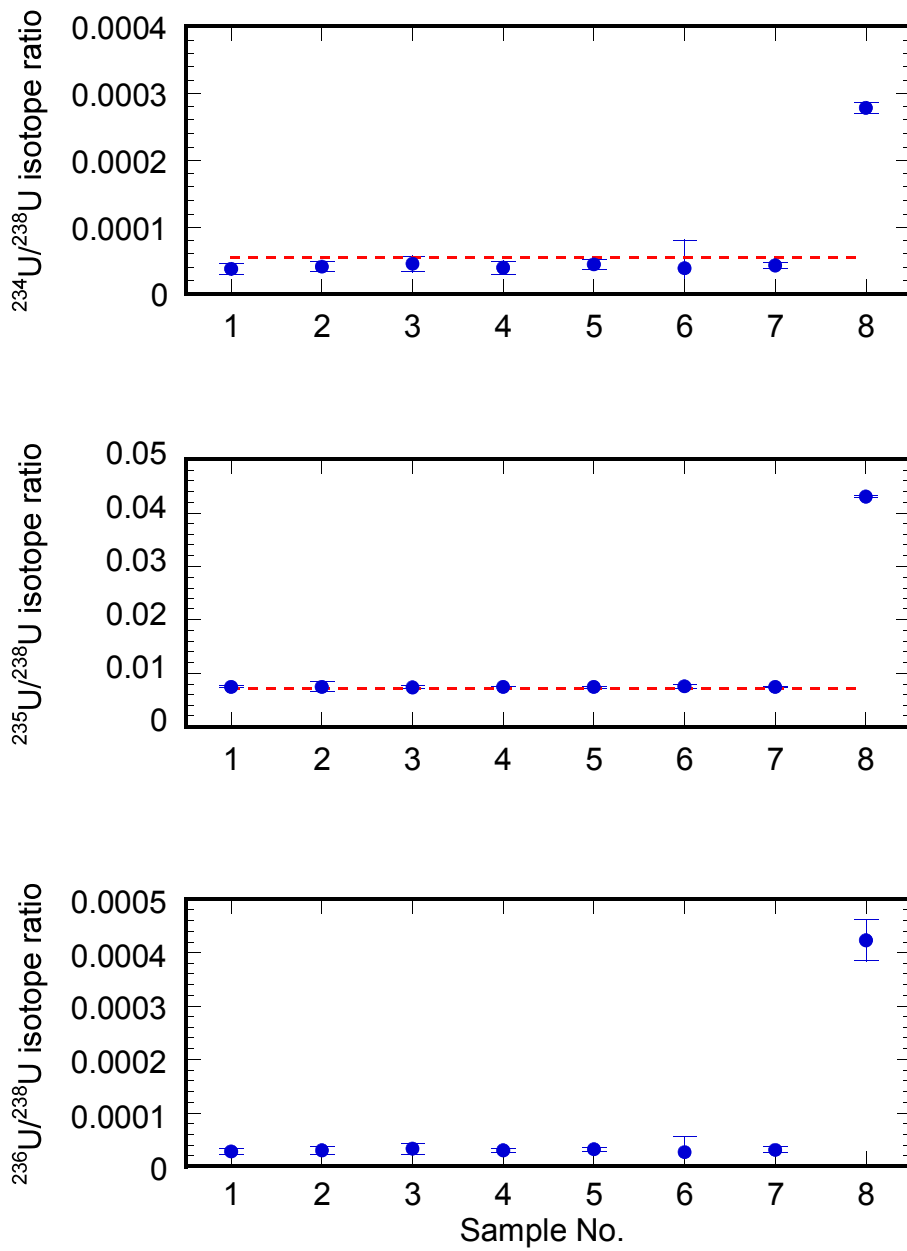


図-3.15 : スワイプ試料中のウラン粒子のアルファトラック像



エラーバーは標準偏差(2 $\sigma$ )を示す。点線は天然 U の同位体比値を示す。

図-3.16 : スワイプ試料中のウラン粒子の同位体比分析結果

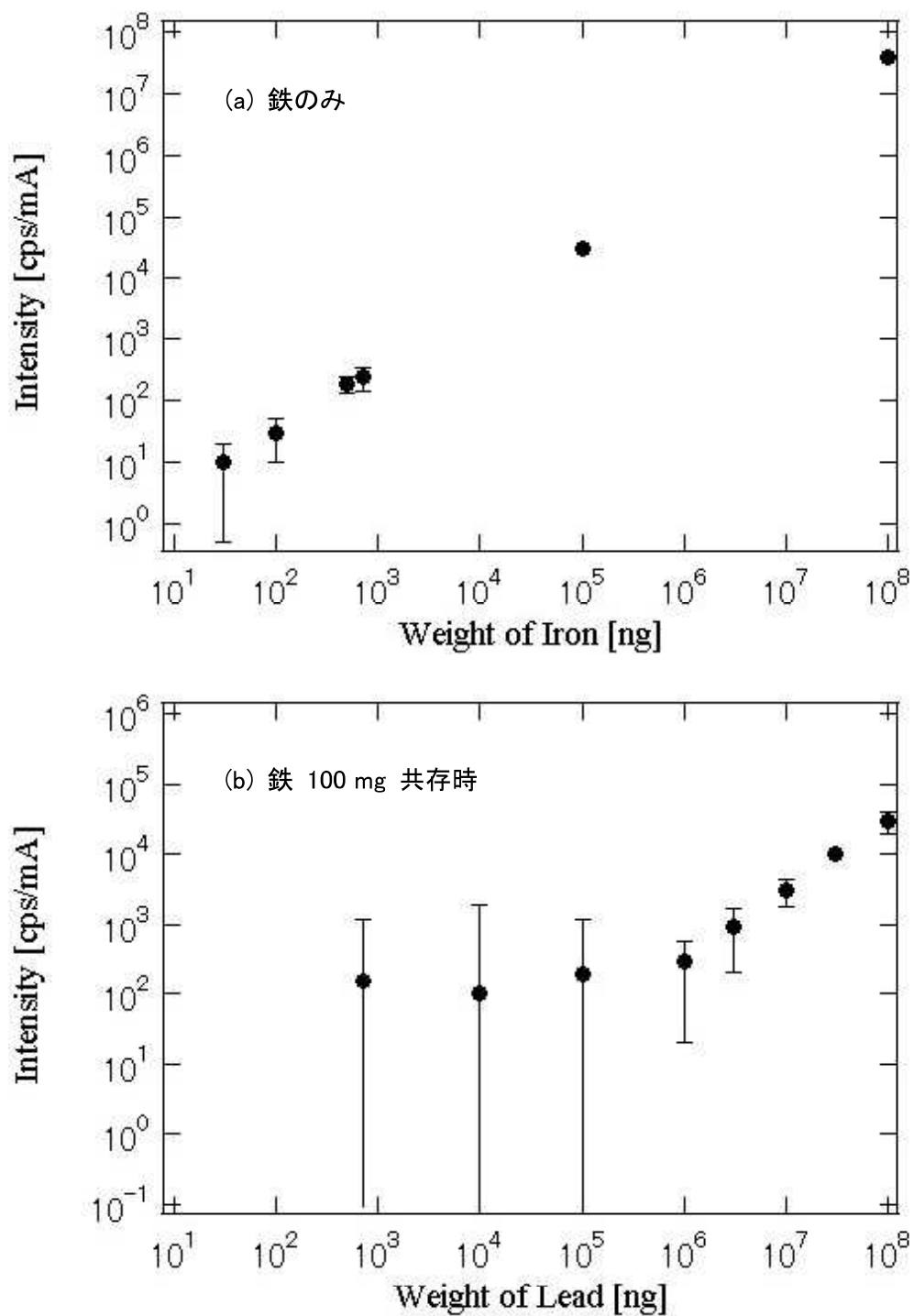


図-3.17 : 蛍光 X 線の強度とスワイプ試料上の鉄(a)と鉛(b)

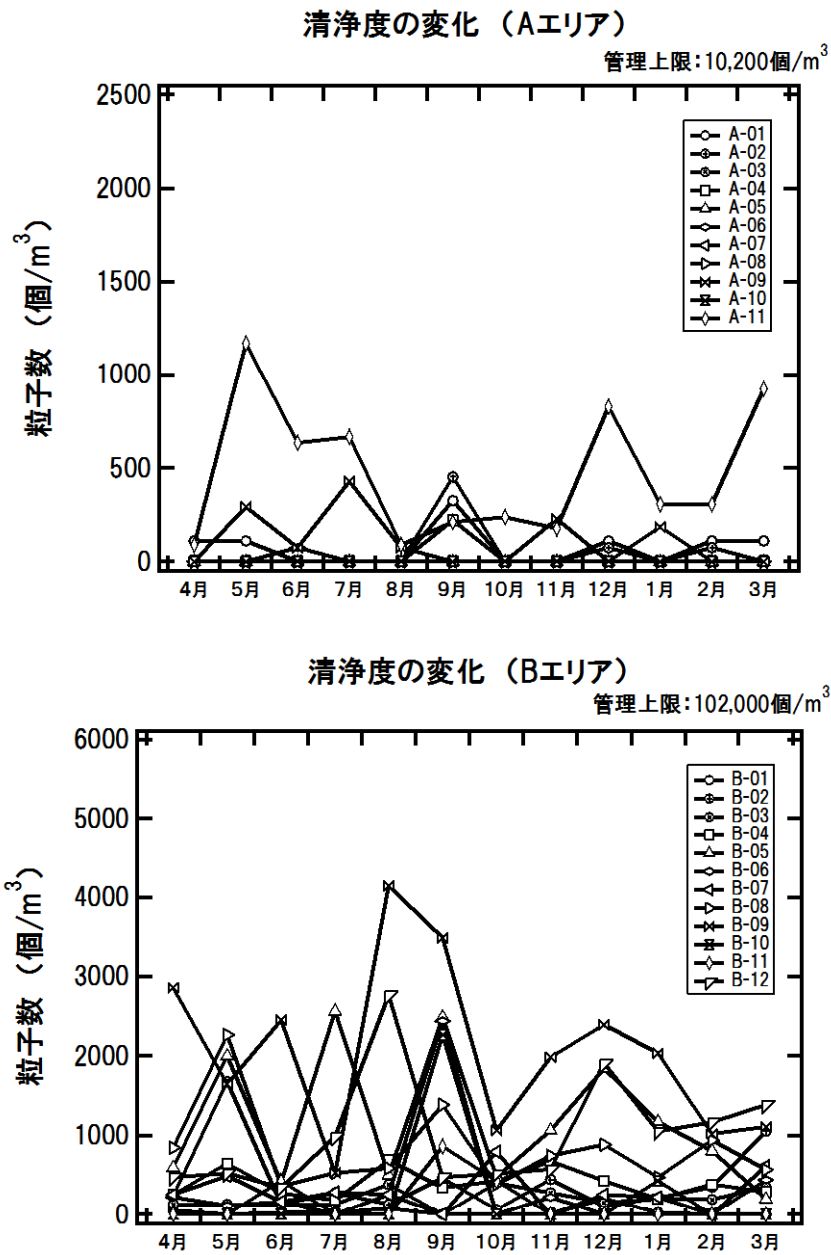


図-4.1 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化

表-1.1 : 年次計画(平成8年度-平成19年度)

年 度*	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
項 目	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1. 分析技術等の調査、要件の調査及び検討												
2. 要素技術の開発調査												
①精密同位体比測定装置の高性能化技術開発調査及び超微量ウラン同位体比測定												
②微粒子分析装置の高性能化技術開発調査及びウラン微粒子の選別試験												
③分析技術の信頼性向上にかかわる開発調査												
3. 化学分析設備・機器の設置												
4. 環境試料分析技術の開発												
①化学処理・分離技術の開発												
②バルク分析技術の開発					基本技術の確立					技術の高度化		
③パーテイクル分析技術の開発					基本技術の確立					技術の高度化		FT-TIMS
④ホットセル試料等分析技術の開発												
⑤クリーンルームの維持												
⑥適応化試験												

\*1) 年度: 上段は西暦、下段は年号で表示した

表-1.2 : 年次計画(平成20年度-平成24年度)

項目	2008 20	2009 21	2010 22	2011 23	2012 24
1. Pu 粒子の精製時期決定法の開発					
① 標準粒子等の作成		Pu 粒子	MOX 粒子	Pu/Am 溶液	
② U 粒子を用いた測定試験					
③ パーティクル分析試験 (同位体比測定)		Pu 粒子	MOX 粒子		
④ 精製時期決定法の開発				Pu 粒子	MOX 粒子
2. 粒子ピックアップ法の開発					
3. クリーンルームの維持					
4. 適応化試験					

\*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

表-1.3 : 開発項目一覧

開発項目・実施時期	開発内容
化学処理・分離技術の開発 【平成10-17年度】	主として陰イオン交換法を用い、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを、汚染のなく分離する技術の開発。定量には同位体希釈法を用いる。
バルク分析技術の開発 【平成11-17年度】	上記「化学処理・分離技術」を用い分離したウラン及びプルトニウムを、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で分析し、正確な定量と同位体比を求める技術。正確な同位体比測定技術の開発と感度のいい測定記述を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (SIMS 法) 【平成10-17年度】	二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。スワイプ試料からパーティクルを効率よく回収する技術と正確な同位体比測定技術を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (FT-TIMS 法) 【平成15-19年度】	フィッシュトラック法を用いたウラン粒子の探索と、表面電離型質量分析装置(TIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。微細な粒子の測定を可能にする技術として開発した。試料の処理方法を工夫することにより、ウラン粒子の探索の段階で高濃縮ウランを選別できる技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成14-17年度】	放射性物質を含んだ試料から、ウラン及びプルトニウムを分離精製し、正確な定量と同位体比を求める技術。NUCEFで行った技術開発である。放射化学実験室で、汚染なく、正確な定量と同位体比を求める技術を開発した。
Pu 粒子の精製時期決定法の開発 【平成20-24年度】	プルトニウムや MOX を含んだ粒子の中、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術開発。下記「粒子ピックアップ法」を応用し、単一粒子を拾い上げ酸に溶解する技術、その溶液からプルトニウムとアメリシウムを分離する技術、それぞれの同位体比を測定し、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術を開発した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成21、22年度】	IAEA が導入した LG-SIMS(効果で性能の良い SIMS)に対抗するために技術開発した。パーティクル分析(SIMS 法)を改善し、不純物を多く含んだ試料(汚い試料)を、正確に測定する技術。
分析手法適応化試験 【平成15年度より】	国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う。これまでに開発した分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS 法、FT-TIMS 法))を用いて種々の環境下で採取される国内外のウラン及びプルトニウム試料を分析し、それぞれの分析法における問題点を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査を実施した。
核物質粒子の性状分析技術の開発 【平成25年度より】	核物質の形状や含まれる不純物の分析技術を開発し、サンプリングされた施設での原子力活動の状況などを推定する手法の開発。



表-1.4 : 分析手法に付随した開発項目

開発項目・実施時期	開発内容
インパクター法の開発 【平成13-16年度】	測定のためにスワイプ試料からパーティクルを回収する技術として、インパクター法を世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中のパーティクルを小型ポンプにより吸引し、測定用試料台上に直接、回収する方法である。従来法よりも簡便、短時間、高効率でのパーティクル回収が可能であり、現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする多くの NWAL で採用され、保障措置環境試料の定常分析に用いられている。
元素分布測定装置の開発 【平成17年度】	スワイプ試料に付着している元素(ウランや不純物元素)の分布を、スワイプ試料をビニール袋に入れたまま測定できる装置。バルク分析においては、ウランやプルトニウムを分析する際に試料中に妨害元素がどの程度含まれているか予め把握することになり、パーティクル分析においては、試料上から粒子を回収する際に有用な情報となる。
連続昇温法の開発 【平成18年度-】	FT-TIMS 法における試料同位体比測定法で、従来は測定者の技量に頼って測定したものを、統一された条件で測定する手法を開発している。測定者によらない測定結果が得られる。
キャピラリー電気泳動法を用いた分離法の開発 【平成20-22年度】	Pu/MOX 粒子の同位体比測定および精製年代決定のために必要な U, Pu, Am の分離技術の一つとして、キャピラリー電気泳動法を用いる方法を開発した。この方法は、試料溶液を入れた細いキャピラリー管の両端に電圧を印加し、イオンの種類によって流速が異なることを利用して分離する方法である。開発の結果、Pu 粒子の迅速な同位体比分析は可能であることが示された。しかし、極微量な Am の分析は困難であることがわかり、以後、イオン交換分離を用いる分離法の開発に移行した。
粒子ピックアップ技術の開発 【平成21-22年度】	電子顕微鏡観察下で個々のウラン含有粒子をピックアップし、その後、SIMS 分析により同位体比測定を行う方法を世界で初めて開発した。この粒子をピックアップする技術は、パーティクルの年代測定などを行うために有用な技術であり、IAEA 保障措置分析所をはじめとして、他の研究所でも採用されている。
全自動極微量元素分離システムの開発 【平成23年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウムならびにアメリシウムを効率よく化学分離処理できるようにすることを目的として開発した。システムはテフロンシールされた全自動バルブおよびテフロンチューブと、バルブの流路を切り換え制御するソフトウェア(LabView)からなる。圧縮窒素ガスの圧力で試料溶液および溶離液を硝酸系陰イオン交換カラムに送液することで試料を逐次分離することができる。

表-1.4 : 分析手法に付随した開発項目(つづき)

開発項目・実施時期	開発内容
アルファトラック法を用いたウラン 粒子分析法の開発 【平成25年度-】	試料中の高濃縮ウラン粒子を効率よく検知・分析するために、 SIMS や TIMS による同位体比測定の前処理段階で、アルファトラック法を用いてウラン粒子を検知する技術を開発した。

表-3.1 : 新規に調製した  $^{233}\text{U}$  スパイク溶液のイオン強度

核種(m/z)	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{237}\text{Np}$
2%硝酸 (cps)	$1.1 \pm 0.7$	$0.0 \pm 0.0$	$0.4 \pm 0.5$	$0.0 \pm 0.0$	$0.2 \pm 0.5$
スパイク溶液 (cps)	$397154 \pm 14571$	$766 \pm 17$	$299 \pm 15$	$67.5 \pm 6.5$	$0.6 \pm 0.8$
核種(m/z)	$^{238}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
2%硝酸 (cps)	$10.6 \pm 1.4$	$0.0 \pm 0.0$	$0.0 \pm 0.0$	$0.1 \pm 0.2$	$0.2 \pm 0.4$
スパイク溶液 (cps)	$899.8 \pm 38.1$	$0.0 \pm 0.0$	$0.2 \pm 0.2$	$0.0 \pm 0.0$	$0.4 \pm 0.4$

表-3.2 : イオン交換カラムのコンディショニング手順

(a) 通常の作業日程

日数	内容	手順1	手順2	手順3	手順4	手順5
1	水洗浄	超純水 5回				
2	硝酸洗浄 1回目	超純水 1回	8M 硝酸 3回	0.2M 硝酸 1回	超純水 2回	
3	塩酸洗浄 1回目	超純水 1回	30%塩酸 3回	0.5M 塩酸 1回	超純水 2回	
4	硝酸洗浄 2回目	超純水 1回	8M 硝酸 3回	0.2M 硝酸 1回	超純水 2回	
5	塩酸洗浄 2回目	超純水 1回	30%塩酸 3回	0.5M 塩酸 1回	超純水 2回	
6	硝酸洗浄 3回目	超純水 1回	8M 硝酸 3回	0.2M 硝酸 1回	超純水 2回	
7	塩酸洗浄 3回目	超純水 1回	30%塩酸 3回	0.5M 塩酸 1回	超純水 2回	
8	硝酸洗浄 4回目	超純水 1回	8M 硝酸 3回	0.2M 硝酸 1回	超純水 2回	
9	混酸洗浄	超純水 1回	混酸 1回	30%塩酸 2回	0.5M 塩酸 1回	超純水 2回
10	塩酸洗浄 4回目	超純水 1回	30%塩酸 3回	0.5M 塩酸 1回	超純水 2回	

(b) 効率化した作業日程

日数	内容	手順1	手順2	手順3
1	水洗浄	超純水 5回		
2	硝酸洗浄 1回目	超純水 1回	8M 硝酸 <b>2回</b>	超純水 2回
3	塩酸洗浄 1回目	超純水 1回	30%塩酸 <b>2回</b>	超純水 2回
4	硝酸洗浄 2回目	超純水 1回	8M 硝酸 <b>2回</b>	超純水 2回
5	塩酸洗浄 2回目	超純水 1回	30%塩酸 <b>2回</b>	超純水 2回
6	硝酸洗浄 <b>3回目</b>	超純水 1回	8M 硝酸 <b>2回</b>	超純水 2回
7	混酸洗浄	超純水 1回	混酸 1回	超純水 2回
8	塩酸洗浄 <b>3回目</b>	超純水 1回	30%塩酸 <b>2回</b>	超純水 2回

表-3.3 : カラムコンディショニング手順によるプロセスブランクウラン量と妨害元素量

(a) 通常作業手順によるコンディショニング

試料番号	ウラン量 (pg)	<sup>182</sup> W (cps)	<sup>208</sup> Pb (cps)	<sup>232</sup> Th (cps)
1	0.25±0.02	91±34	4802±93	8±1
2	0.16±0.01	76±16	2208±106	10±2
3	0.13±0.03	35±16	1220±65	20±3
4	0.25±0.02	547±58	1574±59	4±2
平均±標準偏差	0.20±0.06	188±241 (0.9 pg)*	2451±1620 (12 pg)	11±7 (0.05 pg)
作業に要した全時間: 79 時間				
1 日の平均作業時間: 7.9 時間				

(b) 効率化した作業手順によるコンディショニング

試料番号	ウラン量 (pg)	<sup>182</sup> W (cps)	<sup>208</sup> Pb (cps)	<sup>232</sup> Th (cps)
1	1.31±0.02	49±13	1261±74	9±3
2	0.73±0.01	51±14	849±36	10±3
3	0.30±0.02	70±12	1024±48	5±1
4	0.535±0.006	174±207	1441±84	24±3
平均±標準偏差	0.72±0.44	86±59 (0.4 pg)	1144±260 (5 pg)	12±8 (0.06 pg)
作業に要した全時間: 46 時間				
1 日の平均作業時間: 5.8 時間				

\* <sup>233</sup>U スパイク溶液のウラン濃度とイオン強度値から得られた ICP-MS の測定感度(1670 cps/ppt)を用いて計算した元素量

表-3.4 : ラウンドロビン試験試料送付用袋内に残存するウラン量

試料番号	袋内残存ウラン量 (ng)	試料のウラン量への寄与 (%)
1 (ブランクスワイプ)	0.00076 ± 0.00011	0.042
2 (試料)	0.05557 ± 0.00025	0.076
3 (試料)	0.12932 ± 0.00061	0.19
4 (試料)	0.18193 ± 0.00041	0.25
プロセスブランク	0.000240 ± 0.000024	

表-3.5 : 各パーティクル分析法の特徴

	分析 精度	微小粒子 検知能力	分析の 迅速性	高濃縮ウラ ン検知能力	原子炉の 必要性	複数粒子 分析の可能性
粒子ピックアップ -SIMS	○	△	○	△	不要	可能性なし
FT-TIMS	○	○	×	○	要	可能性あり
αT-SIMS	○	×	△	○	不要	可能性あり
αT-TIMS	○	×	△	○	不要	可能性あり
LG-SIMS (参考)	○	○	○	○	不要	可能性あり

表-3.6 : 平成21年度から25年度の分析試料数

	国内		IAEA			自主サンプリング
	バルク	パーティクル (SIMS)	バルク	パーティクル (SIMS)	パーティクル (FT-TIMS)	
平成21年度	18	18	18	30	3	
平成22年度	5	5	26	22	5	
平成23年度	0	0	7	26	2	バルク:11
平成24年度	0	0	22	29		
平成25年度	2	2	22	29		



表-4.1 : 清浄度管理作業一覧(平成25年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月	清浄度測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンルーム、クリーンフード等の清浄度確認
6/14	差圧ダンパー風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
7/8～11	FFU 風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
8/29	EG 実負荷試験	全城	商用電源喪失時における室圧、風向確認
9/9～13	定期清掃(1)	クリーンルーム	クリーンルームの清浄度維持
10/18,28	回復状況確認	クリーンルーム	清掃後のクリーンルームの性能評価
10/9～10	FFU フィルターリーク試験	クリーンルーム	クリーンルームの性能維持
10/11～15	定期清掃(2)	サブライプレナムチャンバー	クリーンルームの清浄度維持
12/9～11	クリーンフード風速(気流量)測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの健全性確認
1/20～24	クリーンフード等フィルターリーク試験	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認
3月(未定)	クリーンフード性能確認(気流確認)	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフード健全性確認

表-4.2 : 設備保守作業一覧(平成25年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
4/10	クリーンフードファン入替	クリーンルーム A-07	クリーンフードの性能維持
5/16	〃	クリーンルーム B-04	クリーンフードの性能維持
6/27～8/28	第1種圧力容器(熱交換器)の点検・整備及び耐圧試験	コールト機械室	定期点検
8/29	BG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/30	制御盤等点検(低圧部)	サービスエリア、一般実験室、その他	定期点検
8/31	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
9/1	受変電設備定期点検(低圧)	電気室	定期点検
9/6	AC-4 系統コイル修理	コールト機械室	修理
9/9～12	チラーユニット点検・整備作業	コールト機械室屋上	定期点検
9/9～13	純水製造装置定期点検	コールト機械室	定期点検
9/9～12	チラーユニット点検・整備作業	コールト機械室屋上	定期点検
10/7	チリングユニット RCU-1-2 冷却水サーミスタ補修工事		修理
10/21～25	給排気設備定期点検	コールト機械室	定期点検
10/21,22	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
10/23～24	微差圧スイッチ(15個)更新工事	コールト・ホット機械室	修理
10/23	中和処理装置点検・整備	屋外	定期点検
10/24	ダンパーモーター(FS-2-2)更新工事	コールト機械室	修理

実施月日	作業件名	場所	備考
10/21～31	ファンフィルターユニットの点検作業	サービスエリア、プレナムチャンバー	定期点検
10/28～11/1	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検
12/18	排気フィルター捕集効率測定	ホット機械室	定期点検
1/16	クリーンフードファン入替作業	クリーンルーム B-01	クリーンフードの性能維持
2/10～20(予定)	自動制御機器点検	コントロール・ホット機械室	定期点検
2/3,4,13	クリーンフードの点検	サービスエリア、クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能維持
2/12～14(予定)	排気洗浄装置(SC-2)点検・整備	排気機械室	定期点検
2/17,18(予定)	純水系配管洗浄作業	クリーンルーム B,C	クリーンルームの性能維持
毎月	pH計校正	ホット機械室及び屋外	排気洗浄装置等の性能確保

## 8. 学会発表実績

国内外で開催された関連する学会で開発した分析技術に関して発表し、世界各国の専門家と議論することにより、研究内容をより深め、将来の課題を抽出出来た。また、関連する学会誌・雑誌等に論文を発表することにより、我々の技術の信頼性向上に寄与した。以下に一覧を、付録として内容を示す。

1. 学会等における口頭・ポスター発表	発表者氏名	発表した場所 (学会等名)	発表した時期	国内・外 の別
発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別) アルファトラック-二次イオン質量分析法によるウラン含有粒子の同位体比分析 (ポスター発表)	江坂 文孝、間柄 正明	日本分析化学会第62年会	平成25年9月	国内
Analytical techniques of ultra-trace nuclear materials in the IAEA environmental samples (口頭発表)	宮本ユタカ、江坂文孝、安田健一郎、鈴木大輔、間柄正明	Nu-ACT 2013 & International Workshop on Environmental Sample Analysis	平成25年9月	国外
Determination of Pu purification age in a single Pu oxide particle (口頭発表)	宮本ユタカ、江坂文孝、鈴木大輔、間柄正明	5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry	平成25年9月	国内
微粒子中核物質の同位体比分析による起源・履歴の推定 (口頭発表)	江坂 文孝	第10 回表示・起源分析技術研究懇談会	平成25年12月	国内
2. 学会誌・雑誌等における論文掲載	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外 の別
掲載した論文 (発表題目) Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma mass spectrometer	宮本ユタカ、江坂文孝、鈴木大輔、間柄正明	Radiochimica Acta 101(2013) 745-748	平成25年10月	国外
Secondary ion mass spectrometry combined with alpha track detection for isotope abundance ratio analysis of individual uranium-bearing particles	江坂 文孝、間柄 正明	TALANTA 120 (2014) 349-354	平成25年12月	国外

## アルファトラック-二次イオン質量分析法によるウラン含有粒子の同位体比分析

(原子力機構) ○江坂文孝、間柄正明

**【緒言】** 原子力施設内外において粉塵などの環境試料を採取し、その粒子中に含まれるウランの同位体比を測定することで、その施設における原子力活動の内容の推定及び未申告活動の検知が可能となる。特に、核分裂性核種である  $^{235}\text{U}$  の同位体存在割合を高めた濃縮ウランを含む粒子の検知は、秘密裏の核兵器開発を明らかにする上で重要である。本研究では、環境試料中の濃縮度の高いウランを含む粒子を効率的に検知・分析することを目的に、アルファトラック法によりウラン含有粒子を検知し、その同位体比を二次イオン質量分析(SIMS)法で測定する方法の検討を行った。

**【実験】** 試料としては、ウラン同位体標準物質および実際の原子力施設で採取した環境試料を用いた。まず、試料中の粒子をフィルター上に回収し、有機溶媒によりフィルター成分を溶解して粒子懸濁液とした。その液をガラスプレート上に広げて自然乾燥させ、粒子を含むフィルムを作成した。そのフィルムをアルファトラック検出器(CR-39)に最長 28 日間、大気中で曝露した。曝露後に得られた検出器中のアルファトラックの飛跡から、フィルム中のウラン含有粒子の位置を特定し、その部分を切り取った。そのフィルムを灰化により分解した後、SIMS によりウラン同位体比を測定した。

**【結果および考察】** 同位体標準物質を用いた実験の結果、ウラン濃縮度とアルファトラック数に良い相関が得られ、アルファトラック数の多い粒子を選択することにより、濃縮度の高いウランを含む粒子を検知できることが示された。さらに、実際に原子力施設で採取した環境試料について SIMS により同位体比分析を行ったところ、アルファトラック法を用いた場合(図 1)に、より濃縮度の高いウランを含む粒子を効率的に検知・分析することに成功した。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

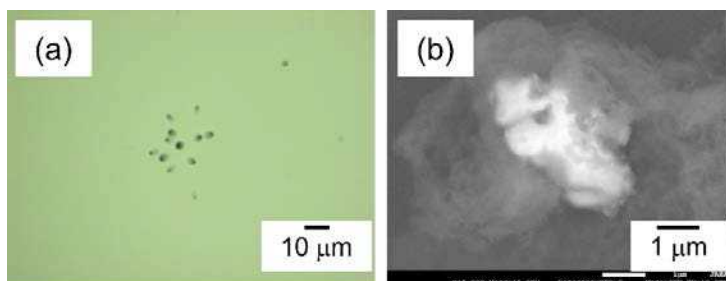


Fig. 1. (a) Alpha track and (b) backscattering electron images of a uranium particle in a real sample.

**Analytical techniques of ultra-trace nuclear materials  
in the IAEA environmental samples**

**Yutaka Miyamoto, Fumitaka Esaka, Kenichiro Yasuda, Daisuke Suzuki, and  
Masaaki Magara**

Research Group for Analytical Chemistry, Nuclear Science and Engineering Directorate  
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)  
Tokai, Ibaraki 319-1195, JAPAN  
Tel: +81-29-282-5518; Fax: +81-29-284-3658; E-mail: miyamoto.yutaka@jaea.go.jp

**Abstract**

Isotopic and quantitative analyses of U and Pu in environmental swipe samples collected during routine International Atomic Energy Agency (IAEA) safeguard inspections are important for detecting undeclared nuclear activities. JAEA has been developing analytical techniques for ultra-trace amounts of nuclear materials (uranium and plutonium) in the environmental samples in order to contribute to the strengthened safeguards system and improve the analytical ability for the safeguards environmental samples. The ultra-trace amounts of uranium and plutonium of environmental samples are analyzed in a clean-room facility, CLEAR, in order to avoid cross-contamination from analytical surroundings. The cleanliness of CLEAR is ISO Class 5 – 7 in every clean-room and Class 4 in every hood and bench. Overview of CLEAR and the analytical techniques combined with radiochemical separations will be introduced in this presentation. The samples for the bulk analysis were ashed and digested with several acids, then ng ( $10^{-9}$  g) of U and sub pg ( $10^{-12}$  g) of Pu were chemically separated by ion-chromatography. A high resolution ICP-MS was used for measuring the isotope ratios and quantities of U and Pu. The detection limit of Pu was 2 – 3 fg ( $10^{-15}$  g) in a measurement solution. Age determination of nuclear materials collected as the environmental samples from nuclear facilities is also useful for detecting undeclared activities, as the age provides information regarding the origins and history of the nuclear material. A single Pu oxide and a Pu/U mixed oxide (MOX) particle were prepared from a reference solution which 4 years passed since the last Pu purification. We precisely and accurately determined the purification age of a single particle.

This work has been supported by the Nuclear Regulation Authority, Japan.

## Determination of Pu purification age in a single Pu oxide particle

Yutaka MIYAMOTO, Fumitaka ESAKA, Daisuke SUZUKI, Masaaki MAGARA

Research Group for Analytical Chemistry, Nuclear Science and Engineering Directorate  
Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Ibaraki 319-1195, JAPAN

**Abstract** – Age-dating of a single Pu oxide particle and a Pu/U mixed oxide (MOX) particle ~1 µm in diameter was demonstrated. For this demonstration, the particles were prepared from a U and Pu standard reference material. The particles were separately dissolved, and then Am, U, and Pu were chemically separated from the solution via anion-exchange chromatography. The atomic ratios of Am and Pu in the eluted fractions were measured using a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS). The precision and accuracy of the Pu age were improved through the addition of <sup>243</sup>Am and <sup>242</sup>Pu spikes to the sample solutions and by the trace chemical separation of Pu and Am. The determined age in this work was in good agreement with the expected age with high accuracy and precision. These results indicate that a combination of measurement using an ICP-MS and chemical separation of the spiked samples provides an effective tool for the analysis of environmental samples collected during nuclear safeguard inspections.

**Keywords** – Age dating, MOX, Plutonium, Trace analysis, Ion-exchange separation, Safeguards

### I. INTRODUCTION

Isotopic and quantitative analyses of U and Pu in environmental swipe samples collected during routine International Atomic Energy Agency (IAEA) safeguard inspections are important for detecting undeclared nuclear activities. Age determination of nuclear materials collected as environmental samples from nuclear facilities is also useful for detecting undeclared activities, because the age gives information on the history of the nuclear material. Plutonium of less than nanograms (ng) purified within a few years may be contained in the environmental samples collected during IAEA safeguard inspections. We present a method for determining the purification age in a single Pu particle. Accuracy and precision of the analytical results was evaluated. Some Pu oxide and MOX particles ~1 µm in diameter were prepared from U and Pu standard reference materials for this work.

### II. EXPERIMENTAL

Some Pu oxide particles and five type of MOX particles having different Pu/U ratio were prepared from the standard reference materials, NBL-SRM 947 purified 3.9 years ago and IRMM-148. Each small portion of these solutions was calcined, and the obtained oxides were ground[1]. The particles 0.5–2 µm in diameter were selected under SEM observation. Each particle was dissolved in a mixture of HF and HNO<sub>3</sub>. Finally, an 8 M HNO<sub>3</sub> solution was prepared. The

sample solution was spiked with <sup>243</sup>Am and <sup>242</sup>Pu solutions purified by anion-exchange chromatography. One-third of the sample solution was used for measurement of the Am/Pu atomic ratio via ICP-MS. The remaining portion was passed through a single anion-exchange column to chemically separate Pu, U, and Am. The collected each fraction was measured. The atomic ratios were measured with an Element-1 HR-ICP-MS equipped with an Apex-Q desolvating inlet system. All treatments, except for the preparation of the Pu particles from the standard solution, were carried out in clean rooms (ISO Class 5 and 6) at the “CLEAR” clean laboratory at JAEA.

### III. RESULT AND DISCUSSIONS

The Pu purification age was determined using the <sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Pu ratio and the general age-dating equation. The addition of an Am and/or Pu spike to the samples gave a precise and accurate Pu age. The determined age for the Pu particles is in good agreement with the expected age (3.9 years) with accuracy of 7.1–105 days and uncertainty of 0.16–0.5 years. The purified spikes to the sample lead to more precise and accurate age determination, even for a young Pu particle purified only a few years ago[2].

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge Mr. N. Kohno for the particle production. The authors are also thankful to Mr. H. Fukuyama, Mr. T. Onodera, and Ms. R. Usui for the sample preparation and Mr. Y. Takahashi for the ICP-MS measurements. This work was supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

### REFERENCES

- [1] F. Esaka *et al.*, *Talanta*, **83**, 569 (2010).
- [2] Y. Miyamoto *et al.*, *Radiochim. Acta*, accepted (2013).

## 微粒子中核物質の同位体比分析による起源・履歴の推定

独立行政法人日本原子力研究開発機構  
原子力基礎工学研究部門 江坂 文孝

### 【はじめに】

環境試料中の微粒子の分析は、環境や人体への影響などを調べる上で重要であり、X線分析などによりその元素組成や濃度が測定されている。一方、微粒子の起源を推定するためには、元素組成のみならず同位体比も重要な指標の一つとなる。同位体比分析では、試料を溶解して溶液状にし、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法などで測定する方法が一般的に用いられている。しかし、これらの分析法では、同位体比の異なる粒子が同一試料中に混在する場合、得られる同位体比はその平均値となってしまう、意味のない結果となるだけでなく間違った結論を導く恐れがある。本研究では、微粒子一個一個について、その同位体比の違いを測定する新たな分析法の開発を行っている。この目的のために、我々は種々の無機質量分析法を用い、分子イオンや同重体イオンによるスペクトル干渉などの問題を克服すべく分析法の開発を行った。分析対象は、世界各国の原子力施設で採取された粉塵試料中に含まれるウランやプルトニウムなどの核物質に着目した。これらの試料は、環境や人体への影響のみならず、不法な原子力活動（核物質の同位体濃縮や核兵器製造など）の検知の点でもその分析は重要である。

### 【二次イオン質量分析】

本検討では、原子力発電用の燃料として用いられているウランを対象とし、二次イオン質量分析 (SIMS) 法を用いて、マイクロビームによりウラン微粒子（直径約 1  $\mu\text{m}$ ）一個一個の同位体比を分析する方法の開発を行った。SIMS 法による分析では、一般的に共存する粒子中の重金属などの分子イオンによるスペクトル干渉の影響が著しく、また、高分解能測定によるピーク分離を用いると感度が低下するため、単一微粒子の分析への適用はこれまで困難であった。この問題を解決するため、我々は試料中の無数の粒子の中からウラン粒子のみをピックアップして分析する方法について検討した。ここで、電子顕微鏡 (SEM) 内での操作が可能なマイクロマニピュレータを作製し、X線分析により特定したウラン粒子を静電気力によりピックアップする技術を開発した。これにより、SIMS 法において分析感度を低下させることなく、他の粒子から放出される分子イオンによるスペクトル干渉の問題を回避し、ウラン同位体比を測定することに成功した [1,2]。

### 【フィッシュントラッカー表面電離質量分析】



SIMS 法の問題点のひとつは、分析感度の問題により粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の粒子の分析が困難であるという点である。このため、より微小な粒子を分析するための方法として、フィッシュントラック (FT) 法と表面電離質量分析 (TIMS) 法を組み合わせた方法の開発を行った。FT 法では、試料中の粒子をフィルター上に捕集し、フィルターを有機溶媒にて溶解後、再固化してフィルムを作製する。このフィルムを FT 検出器に密着させる。これらに原子炉で中性子照射した場合、粒子中にウラン等の核分裂性物質が含まれる場合には、核分裂による飛跡 (FT) が検出器に生じる。これを化学エッチングすることで光学顕微鏡による FT の観察が可能となり、ウラン粒子を特定することができる。この FT 法で検知された粒子一個一個をマニピュレータで TIMS 測定用のフィラメント上に移送して同位体比分析を行う方法を開発した。これにより、粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下のより微小な粒子を検出して同位体比を得ることに成功した [3]。さらに、FT の数が核分裂性物質である  $^{235}\text{U}$  の量に依存することを利用して、 $^{235}\text{U}$  の存在割合の高いウラン粒子を選択的に検知し同位体比分析を行う方法を開発した [4]。これは、核兵器開発につながる核活動の検知における非常に重要な技術である。

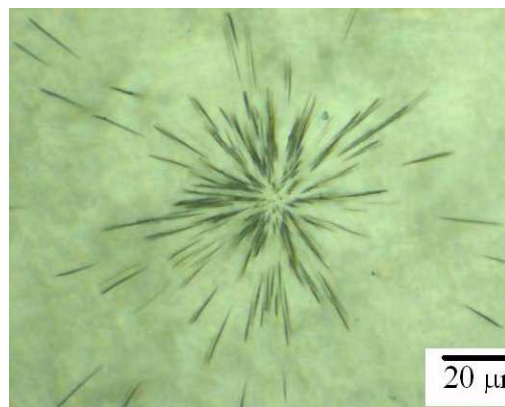


図1 ウラン粒子のフィッシュントラック像

### 【誘導結合プラズマ質量分析】

原子力発電においては、将来的にプルトニウムの需要の増加が見込まれるため、プルトニウム粒子の分析による核活動の検知も重要な課題である。環境中のプルトニウム粒子の同位体比を測定する場合、同重体と呼ばれる質量数の同じ核種 ( $^{241}\text{Am}$  と  $^{241}\text{Pu}$  など) が同一粒子中に共存することが想定される ( $^{241}\text{Am}$  は  $^{241}\text{Pu}$  (半減期 14.4 年) の $\beta$ 壊変により短期間に生成)。これらの同重体は質量数が非常に近いため、上述の SIMS 法や TIMS 法では質量分離が困難であり、これまで個々の粒子に対する測定例がなかった。この問題を解決するために、個々の微粒子を溶解し、同重体の核種を化学分離した後に質量分析法により同位体比を測定する新たな方法を考案した。まず、ウラン粒子を対象として、マイクロマニピュレータを用いて電子顕微鏡観察下で個々の粒子をピックアップした後、それぞれ硝酸溶液で溶解した。その後、ICP-MS 法によりウランの同位体比分析を行った。その結果、上述の SIMS 法と同等以上の結果を得ることができ、微粒子一個を溶解しての同位体比測定が可能であることが示された [5,6]。次に、プルトニウム粒子を対象に分析を行った。この場合は、ピックアップした粒子を、それぞれフッ酸-硝酸混合溶液で溶解し、さらに、陰イオン交換分離により Pu と Am を化学分離することにより Am を除去して ICP-MS 法によりプルトニウムの同位体比分析を行った。その結果、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比についても  $^{241}\text{Am}$  による干渉を排除して正確な値を得ることができた [7]。

また、 $^{241}\text{Pu}$  とその  $\beta$  壊変により生成する  $^{241}\text{Am}$  の存在比を利用して、プルトニウムの精製年代を測定しようとする試みも行っている。使用済みの核燃料からプルトニウムを取り出して新たな燃料や核兵器として利用する場合には、プルトニウムを精製する必要がある。この年代は、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  比を用いて調べることができる。我々は、上記と同様の方法により、単一粒子中の Pu と Am を分離して ICP-MS により測定し、精製後約 4 年のプルトニウムに対して誤差の範囲内でその精製年代を決定することに成功した [8]。

本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

### 参考文献

[1] F.Esaka *et al.*, *Talanta* 71, 1011 (2007). [2] F.Esaka *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 255, 1512 (2008).  
[3] C.G. Lee *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 272, 299 (2007). [4] C.G. Lee *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.* 46, 809 (2009).  
[5] F.Esaka *et al.*, *Talanta* 78, 290 (2009). [6] F.Esaka *et al.*, *J. Anal. At Spectrom.* 28, 682 (2013). [7] F.Esaka *et al.*,  
*Talanta* 83, 569 (2010). [8] Y. Miyamoto *et al.*, *Radiochim. Acta*, in press.

# Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma mass spectrometer

By Y. Miyamoto\*, F. Esaka, D. Suzuki and M. Magara

Research Group for Analytical Chemistry, Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received December 20, 2012; accepted in revised form April 5, 2013)

(Published online October 28, 2013)

*Age-dating / Anion-exchange / Trace analysis /  
Isotopic analysis / Plutonium / Chemical separation*

**Summary.** Age-dating of single plutonium oxide particles  $\sim 1 \mu\text{m}$  in diameter was demonstrated using eight particles. For this demonstration, the particles were prepared from a standard reference material SRM-947 that had been stored for 3.9 years since the last Pu purification. The Pu particles were separately dissolved, and Am and Pu were chemically separated from the solution *via* anion-exchange chromatography. The isotope ratios of Am and Pu in the eluted fractions were measured using a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS). The precision and accuracy of the Pu age were improved through the addition of an  $^{243}\text{Am}$  spike to the sample solutions and by the trace chemical separation of Pu and Am. The determined age in this work was in good agreement with the expected age with high accuracy (deviation: 7.1–105 days) and precision (uncertainty: 0.16–0.5 years ( $k = 1$ )). These results indicate that a combination of ICP-MS and chemical separation after spiking with  $^{243}\text{Am}$  provides an effective tool for the analysis of environmental samples collected during nuclear safeguard inspections.

## 1. Introduction

Isotopic and quantitative analyses of U and Pu in environmental swipe samples collected during routine International Atomic Energy Agency (IAEA) safeguard inspections are important for detecting undeclared nuclear activities. Highly sensitive analytical techniques for determining U and Pu content and isotopic composition in the samples have been developed by members of the IAEA safeguard network of analytical laboratories (IAEA-NWAL) [1–5]. Age determination of nuclear materials collected as environmental samples from nuclear facilities is also useful for detecting undeclared activities [6, 7], as the age provides information regarding the origins and history of the nuclear material. Plutonium is an anthropogenic actinide produced by neutron capture reactions of  $^{238}\text{U}$  and its subsequent  $\beta$ -decays, and  $^{241}\text{Am}$  is the  $\beta$ -decay product of  $^{241}\text{Pu}$ . The

time elapsed since the last purification of Pu is commonly determined using the  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio and the general age-dating equation. Many papers have been published regarding the age-dating of Pu [7–14], but in most of these studies large amounts of aged Pu have generally been present and have been evaluated using radioactivity measurements, thermal ionization mass spectrometry (TIMS), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The Pu age in such samples is easy to determine both accurately and precisely because the quantity of Pu and Am contained in the samples is large enough to obtain high count-rate signals. However, samples of less than a nanogram (ng) and recently purified Pu may be contained in the environmental samples collected during IAEA safeguard inspections, and there have been no reports of the age-dating of young Pu particles. We have reported a new method for the isotope ratio analysis of a single Pu particle [15] that makes it possible to achieve age-dating for a single Pu particle with the aid of chemical separation and ICP-MS equipped with a desolvation system. We present herein a method for determining the purification age of a single Pu particle. For this study, particles containing picograms (pg) of Pu were prepared from a standard reference material containing Pu that was purified 3.9 years ago. The purification age of a single Pu particle was determined in order to evaluate the accuracy and precision of the analytical results. The addition of an  $^{243}\text{Am}$  spike solution and chemical separation of Pu and Am was adopted to obtain precise and accurate data.

## 2. Experimental

### 2.1 Sample preparation

Pu particles were prepared from a standard reference material (SRM 947, plutonium sulfate tetra hydrate, National Bureau of Standards (NBS), USA). The Pu standard solution was purified using anion-exchange chromatography with HCl and  $\text{HNO}_3$  media on July 14, 2008. No Am was detected in the purified solution based on alpha spectrometry. A small portion of this solution was calcined, and the obtained oxides were ground. Pu particles  $0.5\text{--}2 \mu\text{m}$  in diameter were selected under SEM observation and transferred onto a separate small Si chip using a glass needle attached to

\* Author for correspondence  
(E-mail: miyamoto.yutaka@jaea.go.jp).

a manipulator. A detailed procedure for preparation of the Pu oxide particles has been previously described [15].

## 2.2 Chemical separation

Each Pu particle on the small Si chip was placed into a separate 8-mL Teflon centrifuge tube and then removed from the surface of the chip using deionized water (2 mL) and ultrasonication for 5 min. After the Si chip was removed, the suspension was dried and the Pu particles were dissolved in a mixture of 21.4 M HF (1 mL) and 15 M HNO<sub>3</sub> (1 mL) followed by evaporation to dryness. This dissolution process was repeated twice, and the evaporation residue was then dissolved in 1 M HCl (3 mL). A 3 M NH<sub>2</sub>OH·HCl solution (30 μL) was then added to reduce the Pu to Pu<sup>3+</sup>. Finally, an 8 M HNO<sub>3</sub> solution (3 mL) was prepared and the oxidation state of the Pu was adjusted to Pu<sup>4+</sup>. Each Pu sample solution was spiked with an <sup>243</sup>Am solution (5.3 pg/g, 0.1 mL, Oak Ridge National Laboratory (ORNL)). The <sup>243</sup>Am spike solution was first purified several times using anion-exchange columns to remove any impurities (U, Pu, and <sup>244</sup>Cm). The radioactivity of the purified <sup>243</sup>Am solution and the <sup>241</sup>Am/<sup>243</sup>Am ratio were determined via alpha spectrometry. The <sup>241</sup>Am/<sup>243</sup>Am isotope ratio was  $(1.85 \pm 0.03) \times 10^{-4}$  ( $k = 1$ ) as of 22 January 2010. The <sup>243</sup>Am spiked sample solutions were evaporated to dryness and then dissolved in 8 M HNO<sub>3</sub> (3 mL). One-third of each solution, termed “Fraction N”, was used for measurement of the <sup>243</sup>Am/<sup>239</sup>Pu atom ratio via ICP-MS. The remaining portion of each sample was passed through a single anion-exchange column (MCI GEL, CA08P (strong base), Mitsubishi Chemical Corp., Japan, grain size: 75–150 μm, column size: 3.9 mmØ × 25 mm, column volume: 0.30 mL) to chemically separate Pu and Am. The feed solution was loaded onto the column, which was conditioned with HCl and HNO<sub>3</sub>. An 8 M HNO<sub>3</sub> solution (3 mL) was pipetted into the column to completely remove Am. This effluent was collected as “Fraction A”. Next, a 3-mL solution of 0.5 M HCl and 0.01 M HF was pipetted into the column to elute Pu. This effluent was collected as “Fraction P”. The collected fractions were evaporated to dryness and 0.81 M (5 wt. %, 3 mL) HNO<sub>3</sub> solutions were then prepared for ICP-MS analysis.

All treatments, except for preparation of the Pu particles from the standard solution, were carried out in clean rooms (ISO Class 5 and 6) at the “CLEAR” clean laboratory at JAEA [16].

Water was deionized and purified (resistivity: 18.2 MΩ cm) with the Milli-Q system (Merck Millipore, Germany). Highly pure grades of HCl, HNO<sub>3</sub>, and HF (TAMA-Pure AA-10 or 100, TAMA Chemicals, Japan) were used for all the chemical treatments without purification. All labware, including the beakers and bottles used in this work, were made of Teflon (PTFE and PFA) and were immersed and rinsed with highly pure acids before use.

## 2.3 Instrumentation

Isotope ratios were measured with an Element-1 HR-ICP-MS (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) equipped with an Apex-Q desolvating inlet system (Elemental Scientific

Inc., USA). This inlet system enhanced the sensitivity by a factor of about 6. The exact enhancement factors were different for the different elements. The difference between the Pu and Am sensitivities was determined using a mixed-calibration solution of <sup>239</sup>Pu and <sup>243</sup>Am spikes. The <sup>243</sup>Am/<sup>239</sup>Pu atom ratio (1.268) in the solution was determined via α-spectrometry. The ratio of the <sup>239</sup>Pu enhancement factor to the <sup>243</sup>Am factor was 1.01 meaning that the sensitivity for Pu was approximately 1% higher than that for Am when the inlet system was installed. Both the mass bias and sensitivity were corrected at the beginning of a batch of measurements by measuring the calibration solutions made from the certified reference materials. The details of the operating conditions used for the ICP-MS analysis have been previously described [15].

## 3. Results and discussion

The Pu purification age was determined using Eq. (1):

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Pu}} - \lambda_{\text{Am}}} \ln \left[ 1 + \frac{{}^{241}\text{Am}}{{}^{241}\text{Pu}} \cdot \left( \frac{\lambda_{\text{Am}}}{\lambda_{\text{Pu}}} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

where  $\lambda_{\text{Pu}}$  and  $\lambda_{\text{Am}}$  are the decay constants for <sup>241</sup>Pu and <sup>241</sup>Am, respectively, and  $t$  is the Pu age.

In this study, the <sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Pu atom ratio was determined using the products of the three ratios shown in Eq. (2):

$$\frac{{}^{241}\text{Am}}{{}^{241}\text{Pu}} = R \cdot \left( \frac{{}^{243}\text{Am}}{{}^{239}\text{Pu}} \right)_N \cdot \left( \frac{\text{corr. } {}^{241}\text{Am}}{{}^{243}\text{Am}} \right)_A / \left( \frac{{}^{241}\text{Pu}}{{}^{239}\text{Pu}} \right)_P \quad (2)$$

Hereafter, this method is referred to as the “Am spike method”. Corrections for the <sup>241</sup>Am impurity in the <sup>243</sup>Am spike and the contamination of <sup>241</sup>Pu in the Am fraction (“Fraction A”) were made to obtain an accurate <sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Pu ratio, as shown in Eq. (3):

$$\left( \frac{\text{corr. } {}^{241}\text{Am}}{{}^{243}\text{Am}} \right)_A = \left( \frac{{}^{241}\text{Am}}{{}^{243}\text{Am}} \right)_A - \left[ \left( \frac{{}^{241}\text{Am}}{{}^{243}\text{Pu}} \right)_P / \left( \frac{{}^{243}\text{Am}}{{}^{239}\text{Pu}} \right)_A + \left( \frac{\Delta {}^{241}\text{Am}}{{}^{243}\text{Am}} \right) \right] \quad (3)$$

where the subscripts indicate the fractions as identified in Section 2.2 on chemical separation,  $R$  is the correction factor for the sensitivity difference between Pu and Am, and the variable  $\Delta {}^{241}\text{Am}$  represents the <sup>241</sup>Am impurity in the <sup>243</sup>Am spike. The  $\Delta {}^{241}\text{Am}/{}^{243}\text{Am}$  ratio was 0.000185. The half-lives of <sup>241</sup>Pu and <sup>241</sup>Am used in this work were 14.325 years (uncertainty: 0.024 years ( $k = 2$ )) [17] and 432.2 years (uncertainty: 0.5 years ( $k = 1$ )) [18], respectively.

The <sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Pu ratio could also be obtained from Eqs. (4) and (5):

$$\frac{{}^{241}\text{Am}}{{}^{241}\text{Pu}} = R \cdot \left[ \left( \frac{\text{corr. } {}^{241}\text{Am} + {}^{241}\text{Pu}}{{}^{239}\text{Pu}} \right)_N / \left( \frac{{}^{241}\text{Pu}}{{}^{239}\text{Pu}} \right)_P - 1 \right] \quad (4)$$



**Table 1.** Purification age and  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio of Pu oxide particles determined using the “Am spike method”.

Run	No.	Age (year)	Uncertainty ( $k = 1$ )	$^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$		Deviation from the expected age	
				(Ratio)	(%RSD)	(%)	(day)
1	1	4.13	+0.26 −0.27	0.220	(7.1%)	+7.0%	99
	2	3.90	+0.22 −0.23	0.207	(6.3%)	+1.2%	16
	3	3.88	+0.16 −0.16	0.206	(4.5%)	+0.5%	7.1
	4	3.94	+0.16 −0.16	0.210	(4.4%)	+2.2%	31
	expected	3.8576		0.2046			
2	5	4.20	+0.43 −0.44	0.225	(11.3%)	+7.3%	105
	6	4.06	+0.49 −0.50	0.216	(13.3%)	+3.6%	52
	7	3.87	+0.21 −0.21	0.206	(6.0%)	−1.0%	−15
	8	4.00	+0.17 −0.18	0.213	(4.8%)	+2.2%	31
	expected	3.9151		0.2079			
average						+2.9%	41

and when the  $^{243}\text{Am}$  spike was added,

$$\left( \frac{\text{corr. } ^{241}\text{Am} + ^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right)_N = \left( \frac{^{241}\text{Am} + ^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right)_N - \left( \frac{^{243}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}} \right)_N \cdot \left( \frac{\Delta ^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right) \quad (5)$$

Hereafter, this approach is referred to as the “differential method”.

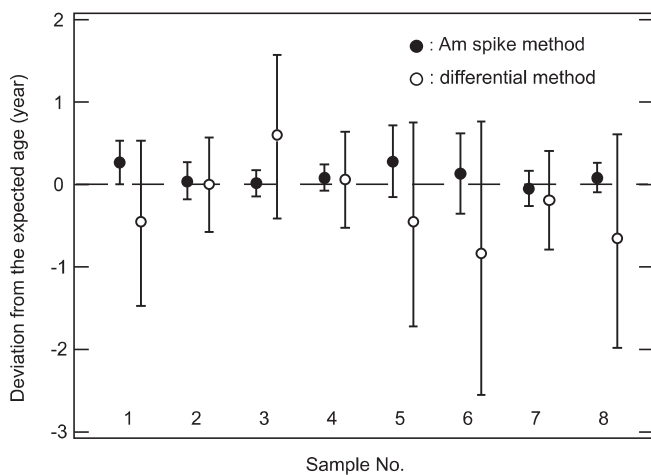
The measured ages of 8 particles in 2 runs are tabulated in Table 1 along with the expected age. The age range was calculated on the basis of the combined uncertainty ( $k = 1$ ) of the  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio. The relative uncertainties in the ratio were within 4–7% (except for samples 5 and 6) and the analytical results were in good agreement with the expected Pu age (3.9 y) within 0.5–7.3% (equivalent to 7.1–105 days), giving an average deviation from the expected age of 2.9% (equivalent to 41 days). The uncertainty in the determined Pu age in each sample was 0.16–0.27 years (except for samples 5 and 6). For the two exceptional samples (Nos. 5 and 6), only 60% of the total amount of Am was recovered. The exceptionally high uncertainty in the Pu age for these two samples was due to the low counting statistics for  $^{243}\text{Am}$ . The age has been previously reported [8, 9, 11, 12] with a 1–2% relative uncertainty and 0.1–0.3 years of accuracy; however, several ng of Pu were used for these previous determinations, which is approximately 1000 times the quantity used in the present study. Shinonaga [9] also determined the age of a single Pu particle a few  $\mu\text{m}$  in size using a combination of wavelength dispersive X-ray spectrometry (WDX) and mass spectrometry, and the results were in good agreement with the expected age of 35.9 years with a relative standard deviation of 1.6–8.6%. It should be noted that these authors [8, 9, 11, 12] investigated aged (20–60 years) Pu samples with high  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  atom ratios (1.6–16) that

could be readily measured as compared with the samples in the current study, which had a low  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio of 0.2. Therefore, results that were more precise and more accurate than those reported previously were obtained with this new technique. Specifically, precise and accurate age determination of a single Pu particle (pg level of Pu) was achieved with the new method. The removal of the  $^{241}\text{Am}$  impurities in the  $^{243}\text{Am}$  spike and  $^{241}\text{Pu}$  in the Am fraction is essential for obtaining accurate age results. In particular, these corrections may be more essential when younger and/or smaller Pu samples are analyzed. In the present study, the  $^{241}\text{Am}$  impurity generated a positive bias of 2–3% (equivalent to 30 days) for the  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio, and the  $^{241}\text{Pu}$  contamination in the Am fraction generated a positive bias of approximately 0.2% (equivalent to 0.1 days) for the ratio. Correcting for the  $^{239}\text{Pu}$  decay product in the  $^{243}\text{Am}$  spike had a negligible effect on the determined Pu age as the  $^{239}\text{Pu}/^{243}\text{Am}$  ratio in the spiked solution was  $3 \times 10^{-4}$ , and this decay product changed the  $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$  ratio by less than 0.01% (equivalent to 3 h).

Fig. 1 shows the Pu ages determined using the “Am spike method” and the “differential method.” The ages determined using these two methods were in agreement with the expected age within the uncertainty. While the uncertainty in the age of the young samples determined by the “differential method” was large (16–58%, equivalent to 1–1.7 years), the “Am spike method” gave good uncertainty and accuracy, regardless of the age. Therefore, the “differential method” might be a helpful and convenient method for determining the age of old Pu samples.

#### 4. Conclusion

A procedure for age determination of a single Pu particle ( $\sim 1 \mu\text{m}$  in diameter) was demonstrated for particles pre-



**Fig. 1.** Comparison of the accuracy and uncertainty using the “Am spike method” (●) and the “differential method.” (○). The error bars indicate the combined uncertainty ( $k = 1$ ). The expected ages are 3.8576 years for samples 1–4 and 3.9151 years for samples 5–8, respectively.

pared from a standard reference material (SRM 947) using SEM, chemical separation, and HR-ICP-MS techniques. The addition of an  $^{243}\text{Am}$  spike to the samples gave a precise and accurate Pu age. The determined age for eight particles is in good agreement with the expected age (3.9 years) with an accuracy of 0.5–7.3% (7.1–105 days) and an uncertainty of 0.16–0.5 years. The addition of a purified  $^{243}\text{Am}$  spike to the samples led to more precise and accurate age determination, even for a young Pu particles purified only a few years ago. The use of a highly pure  $^{243}\text{Am}$  spike and the subtraction of  $^{241}\text{Am}$  impurities from the  $^{243}\text{Am}$  spike is essential for obtaining an accurate result for age.

This technique may be applied to the analysis of bulk amounts of aged nuclear materials, including illicit materials. In many environmental samples collected during IAEA safeguard inspections, the Pu is present in less than picogram quantities in nanograms of dust particles. For the age determination of trace Pu in these samples, enhancement of the sensitivity of analytical equipment and elimination of other elements must be considered. Our new technique addresses these issues. As a step toward solving these issues, a version of the new chemical separation procedure will be used for the precise Pu age determination of a mixed U and Pu oxide (MOX) particle. MOX fuel is used in some nuclear power plants. This technique will be described in the near future.

**Acknowledgment.** The authors would like to acknowledge Mr. N. Kohno for the particle production. The authors are also thankful to Mr. H. Fukuyama, Mr. T. Onodera, and Ms. R. Usui for the sample preparation and Mr. Y. Takahashi for the ICP-MS measurements. This work was supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

## References

- Donohue, D. L.: Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *J. Alloys Compd.* **271–273**, 11 (1998).
- Usuda, S., Magara, M., Esaka, F., Yasuda, K., Kokubu, Y. S., Lee, C. G., Miyamoto, Y., Suzuki, D., Inagawa, J., Sakurai, S., Murata, F.: QA/QC activities and estimation of uncertainty for ultra-trace analysis of uranium and plutonium in safeguards environmental samples. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **11**, A5 (2010).
- Lee, C. G., Suzuki, D., Esaka, F., Magara, M., Shinohara, N., Usuda, S.: Selective detection of particles containing highly enriched uranium for nuclear safeguards environmental samples. *J. Nucl. Sci. Technol.* **46**, 809 (2009).
- Mácsik, Z., Shinonaga, T.: Accuracy and precision of  $^{238}\text{Pu}$  determination at fg level by alpha spectrometry using  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  amount analyzed by ICP-MS. *Appl. Radiat. Isot.* **68**, 2147 (2010).
- Esaka, F., Magara, M., Suzuki, D., Miyamoto, Y., Lee, C. G., Kimura, T.: Feasibility study of isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed oxide particles with SIMS and ICP-MS. *Mass Spectrom. Lett.* **2**, 80 (2011).
- Wallenius, M., Mayer, K.: Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionisation mass spectrometry. *Fresenius, J. Anal. Chem.* **266**, 234 (2000).
- Spencer, K. J., Tandon, L., Gillmore, D., Xu, N., Kuhn, K., Walker, L., Townsend, L.: Refinement of Pu parent-daughter isotopic and concentration analysis for forensic (dating) purposes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **282**, 549 (2009).
- Nygren, U., Ramebäck, H., Nilsson, C.: Age determination of plutonium using inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 45 (2007).
- Shinonaga, T., Donohue, D., Ciurapinski, A., Klose, D.: Age determination of single plutonium particles after chemical separation. *Spectrochim. Acta B* **64**, 95 (2009).
- Luisier, F., Alvarado, J. A. C., Steinmann, P., Krachler, M., Froidevaux, P.: A new method for the determination of plutonium and americium using high pressure microwave digestion and alpha-spectrometry or ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **281**, 425 (2009).
- Chen, Y., Chang, Z. Y., Zhao, Y. G., Zhang, J. L., Li, J. H., Shu, F. J.: Studies on the age determination of trace plutonium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **281**, 675 (2009).
- Zhang, H. T., Zhu, F. R., Xu, J., Dai, Y. H., Li, D. M., Yi, X. W., Zhang, L. X., Zhao, Y. G.: Age determination of plutonium material by alpha spectrometry and thermal ionization mass spectrometry. *Radiochim. Acta* **96**, 327 (2008).
- Alvarado, J. A. C., Chawla, F., Froidevaux, P.: Determining  $^{241}\text{Pu}$  in environmental samples: case studies in alpine soils. *Radiochim. Acta* **99**, 121 (2011).
- Wallenius, M., Tamborini, G., Koch, L.: The “age” of plutonium particles. *Radiochim. Acta* **89**, 55 (2001).
- Esaka, F., Magara, M., Suzuki, D., Miyamoto, Y., Lee, C. G., Kimura, T.: Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* **83**, 569 (2010).
- Usuda, S., Yasuda, K., Kokubu, Y. S., Esaka, F., Lee, C. G., Magara, M., Sakurai, S., Watanabe, K., Hirayama, F., Fukuyama, H., Esaka, K. T., Iguchi, K., Miyamoto, Y., Chai, J. Y.: Challenge to ultra-trace analytical techniques of nuclear materials in environmental samples for safeguards at JAERI: methodologies for physical and chemical form estimation. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **86**, 663 (2006).
- Wellum, R., Verbruggen, A., Kessel, R.: A new evaluation of the half-life of  $^{241}\text{Pu}$ . *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 801 (2009).
- Martin, M. J.: Nuclear data sheets for  $A = 241$ . *Nucl. Data Sheets* **106**, 89 (2005).



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/talanta](http://www.elsevier.com/locate/talanta)

## Secondary ion mass spectrometry combined with alpha track detection for isotope abundance ratio analysis of individual uranium-bearing particles



Fumitaka Esaka\*, Masaaki Magara

Research Group for Analytical Chemistry, Japan Atomic Energy Agency 2-4, Shirakata-Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 September 2013

Received in revised form

12 December 2013

Accepted 15 December 2013

Available online 19 December 2013

#### Keywords:

Alpha track

SIMS

Uranium

Isotope abundance ratio

Individual particle

### ABSTRACT

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was used in combination with alpha track detection for the efficient analysis of uranium-bearing particles with higher  $^{235}\text{U}$  abundances in environmental samples. A polycarbonate film containing particles was prepared and placed in contact with a CR-39 plastic detector. After exposure for 28 days, the detector was etched in a NaOH solution and each uranium-bearing particle was identified through observation of the alpha tracks recorded in the detector. A portion of the film containing each uranium-bearing particle was cut out and put onto a glassy carbon planchet. The films on the planchet were decomposed through plasma ashing for subsequent uranium abundance ratio analysis with SIMS. The alpha track-SIMS analysis of 10 uranium-bearing particles in a sample taken from a nuclear facility enabled  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios in the range 0.0072–0.25 to be detected, which were significantly higher than those obtained by SIMS without alpha track detection. The duration of the whole analytical process for analysis of 10 particles was about 32 days. The detection efficiency was calculated to be  $27.1 \pm 6.5\%$ , based on the analysis of the particles in uranium reference materials. The detection limits, defined as the diameter of the particle which produces alpha tracks more than one for a 28-days exposure, were estimated to be 0.8, 0.9, 1.1, 2.1 and 3.0  $\mu\text{m}$  for the particles having the same uranium abundance ratios with NBL CRM U850, U500, U350, U050 and U010 reference materials, respectively. The use of alpha track detection for subsequent SIMS analysis is an inexpensive and an efficient way to measure uranium-bearing particles with higher  $^{235}\text{U}$  abundances.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Since the discovery by Young [1] and Silk et al. [2] in the late 1950s of nuclear tracks recorded in solids, solid-state nuclear track detectors (SSNTDs) have been studied and used in various research fields. In the environmental sciences, for instance, SSNTDs have been used to detect radionuclides in contaminated soil and aerosol samples [3,4], and to determine concentration levels of radon in the environment [5]. Recently, this technique has been applied successfully to the analysis of individual uranium-bearing particles in environmental samples for nuclear safeguards [6–10]. Here, environmental samples are taken from nuclear facilities by inspectors of the International Atomic Energy Agency, and the isotope abundance ratios of individual uranium-bearing particles are measured to detect undeclared nuclear materials and activities. For the identification of uranium-bearing particles, the samples placed in contact with fission track detectors such as Lexan and Makrofol are irradiated with thermal neutrons in a nuclear reactor. Uranium-bearing particles are then identified by observing

the fission tracks recorded in the detectors, and are measured by using thermal ionization mass spectrometry (TIMS) to reveal the uranium isotope abundance ratios. The number of fission tracks depends on the amount of  $^{235}\text{U}$  atoms in the particle. Therefore, uranium-bearing particles with high  $^{235}\text{U}$  abundances can be selectively identified, prior to the isotope abundance ratio analysis. This fact is significantly important for nuclear safeguards. Since fission tracks are induced by the irradiation of uranium with thermal neutrons, a neutron source such as a nuclear reactor is necessary, which limits the availability of this technique.

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is also a powerful tool to measure isotope abundance ratios of uranium-bearing particles [11,12]. The recent development of an automated particle measurement (APM) software has allowed us to perform rapid screening measurement over a sample [13,14]. Here, the exact locations and rough  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  abundance ratios of individual particles can be determined by obtaining  $^{235}\text{U}^+$  and  $^{238}\text{U}^+$  secondary ion images. The detection capability of uranium-bearing particles with high  $^{235}\text{U}$  abundances has been significantly improved, owing to the development of this software. However, this software can be used only for CAMECA IMS-series SIMS instruments.

In a previous paper [15], we combined a fission track technique with SIMS, and demonstrated the effectiveness of this approach

\* Corresponding author. Tel.: +81 29 282 6165; fax: +81 29 282 6950.  
E-mail address: [esaka.fumitaka@jaea.go.jp](mailto:esaka.fumitaka@jaea.go.jp) (F. Esaka).



for nuclear safeguards. The number of fission tracks being proportional to the number of fissionable  $^{235}\text{U}$  atoms in each particle, uranium-bearing particles with the highest  $^{235}\text{U}$  abundances can be detected selectively through observation of the fission tracks. This is particularly advantageous in the identification of undeclared nuclear materials and activities related to nuclear weapon programs. As mentioned above, fission tracks are induced by the irradiation of uranium with thermal neutrons. Therefore, a neutron source such as a nuclear reactor is necessary. In this work, we performed alpha track detection to identify uranium-bearing particles for subsequent isotope abundance ratio analysis with SIMS. Since alpha track detection is based on the decays of radionuclides through alpha emission, no neutron sources are necessary.

In addition, the detectors are inexpensive, allowing us to perform the analysis more easily. Although Vlasova et al. [16] used SIMS for the analysis of a zircon particle containing natural uranium after alpha track detection, only  $^{235}\text{U}^+$  and  $^{238}\text{U}^+$  secondary ion signals were detected. We applied this method to the analysis of certified reference materials and environmental samples taken from nuclear facilities to confirm its effectiveness for nuclear safeguards.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Samples

Uranium-bearing particles in certified reference materials (CRM U050, U350 and U500, New Brunswick Laboratory (NBL), USA) were used for alpha track detection. The certified  $^{235}\text{U}$  abundances of the U050, U350 and U500 materials were 5.010, 35.190 and 49.696%, respectively. In addition, three environmental samples taken from nuclear facilities by wiping particles with pieces of high-purity cotton cloth ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , TX304, ITW Texwipe Co. Ltd., USA) were used for the identification and analysis of uranium-bearing particles. The NBL CRM U350 material was used for mass bias correction in mass spectrometry. For alpha track detection, CR-39 detectors (Baryotrak-P, Nagase-Landauer Co. Ltd., Japan) based on polyallyldiglycol carbonate ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ ) were used.

### 2.2. Sample preparation

Uranium-bearing particles with diameters of approximately 1, 3 and 5  $\mu\text{m}$  from each standard reference material (U050, U350 or U500) were transferred onto Si wafers ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , Semitec. Co. Ltd., Japan) by using a micro-manipulator under scanning electron microscope observation. The particles were then covered with a polycarbonate solution made through the dissolution of polycarbonate membrane filters (diameter: 25 mm; pore size: 0.2  $\mu\text{m}$ ; Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan) in a mixture of 1,2-dichloroethane and dichloromethane. These samples were placed in contact with CR-39 detectors and exposed for 7, 14, 21 and 28 days. After exposure the detectors were removed and etched for 3 h in a 7 M NaOH solution at 70 °C. A digital microscope (VHX-200, KEYENCE Co. Ltd., Japan) and a scanning electron microscope (JSM-7800F, JEOL Co. Ltd., Japan) were used for observation and counting of the alpha tracks.

Particles in the environmental samples taken from nuclear facilities were used for isotope abundance ratio analysis. These sample were recovered through filtration and collected on polycarbonate membrane filters by vacuum pumping [7]. The filter containing particles was placed in a 1-mL volumetric flask, and a mixture of 1,2-dichloroethane and dichloromethane was added. The mixture was then stirred until the filter was dissolved

completely. The polycarbonate solution containing particles was poured onto a clean silica glass plate and dried to form a thin polycarbonate film containing particles. The films containing the particles in environmental samples were placed in contact with CR-39 detectors and exposed for 28 days. Here, four locations of the film and the detector were marked with a laser beam. After exposure the detectors were etched for 3 h in 7 M NaOH solution at 70 °C. The four marks of the film and the detector were carefully superimposed and uranium-bearing particles were then identified through observation of the alpha tracks with the microscope. A portion of the film containing each uranium-bearing particle (with dimensions of approximately  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ) was cut out with a Leica AS LMD laser-microdissection system (Leica Microsystems Ltd., Germany) and transferred onto a glassy carbon planchet (diameter: 25 mm; Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan). Prior to SIMS analysis, the films on the planchet were ashed at a power of 300 W for 30 min with a plasma asher (PR-31, Yamato Scientific Co. Ltd., Japan).

### 2.3. Instruments

A secondary ion mass spectrometer (IMS-6 f, Cameca Co. Ltd., France) was used for isotope abundance ratio analysis. The pressure of the main chamber was less than  $9 \times 10^{-8}$  Pa. Each particle was irradiated with an  $\text{O}_2^+$  beam of 15 keV. The current of the primary ion beam was between 6 and 18 nA. The mass to charge ratios of  $^{234}\text{U}^+$ ,  $^{235}\text{U}^+$ ,  $^{236}\text{U}^+$ ,  $^{238}\text{U}^+$  and  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  were counted sequentially in automatic peak jumping mode with acquisition times of 4, 2, 4, 2 and 4 s, respectively. Secondary ions were detected using an electron multiplier with a dead time of 30 ns. Other parameters were described in a previous paper [15].

The secondary ion signals vary with time in SIMS measurement. The signal drift was corrected by aligning the time series of isotopes through a linear interpolation approach [17]. Mass bias corrections were conducted by measuring isotope abundance ratio of a certified uranium reference material (NBL CRM U350) and the mass bias correction factor was calculated by using the true ratio divided by the measured ratio. The average value was calculated to be 0.45% per atomic mass unit. The hydride formation of uranium was determined by measuring the  $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$  ratio for each particle [18].

Uncertainties were estimated according to the principles described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM) [19,20]. Here, the contributions arising from the certified values of the reference material, the measured isotope ratios after time correction, and mass bias and hydride corrections were taken into account.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Detection of alpha tracks created by particles in certified reference materials

Fig. 1 displays scanning electron images of NBL CRM U500, U350 and U050 particles with diameters of approximately 3  $\mu\text{m}$  and their alpha tracks after exposure for 28 days. By careful observation of various images taken for these tracks using the SEM and the optical microscope, the numbers of alpha tracks for U500, U350 and U050 particles were determined to be 46, 20 and 2, respectively. Fig. 2 shows the numbers of alpha tracks of particles with diameters of approximately 1, 3, and 5  $\mu\text{m}$  plotted against exposure time (7, 14, 21 and 28 days), together with their linear fit lines. Here, no alpha tracks were observed for the U050 particle with a diameter of 0.9  $\mu\text{m}$ , which suggests that such a small particle with a  $^{235}\text{U}$  abundance of less than 5% is difficult to



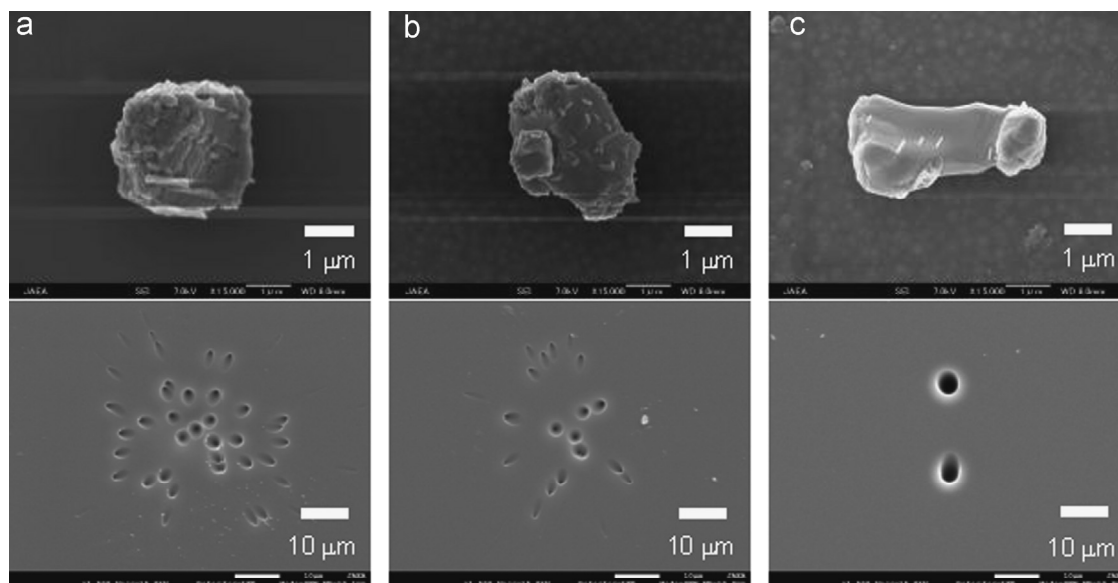


Fig. 1. Scanning electron images of uranium-bearing particles in NBL CRM: (a) U500, (b) U350 and (c) U050 samples and their alpha tracks after exposure for 28 days.

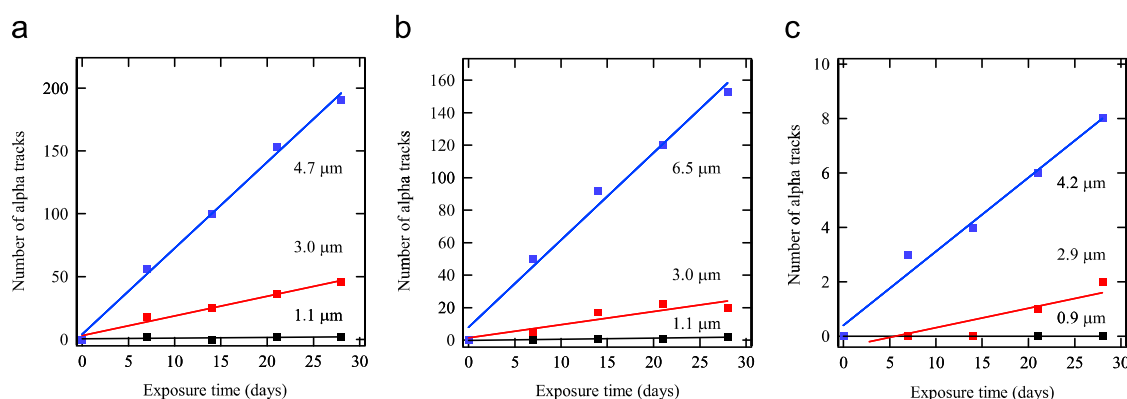


Fig. 2. Changes in the number of alpha tracks with exposure time measured for uranium-bearing particles in NBL CRM: (a) U500, (b) U350 and (c) U050 samples. The sizes represent diameters of the particles.

detect in a 28-day exposure time. The theoretical number of alpha tracks created by  $^{234}\text{U}$  atoms can be calculated by the following equation.

$$n(\alpha T, 2\pi, ^{234}\text{U}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\varphi}{2} \cdot 10^{-4}\right)^3 \cdot d(\text{U}_3\text{O}_8) \cdot \frac{M(\text{U}_3)}{M(\text{U}_3\text{O}_8)} \cdot A(^{234}\text{U}) \cdot X \cdot T \quad (1)$$

where  $n(\alpha T, 2\pi, ^{234}\text{U})$  is the number of alpha tracks created by  $^{234}\text{U}$  atoms,  $\varphi$  is the particle diameter ( $\mu\text{m}$ ),  $d$  is the density of the uranium compound,  $M$  is the molar mass,  $A(^{234}\text{U})$  is the abundance of  $^{234}\text{U}$  atoms,  $X$  is the  $^{234}\text{U}$  specific radioactivity (Bq/g) and  $T$  is the exposure time.

The theoretical total numbers of alpha tracks created by  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  atoms were calculated and compared with the fitted data for the U500, U350 and U050 particles with diameters of approximately  $5 \mu\text{m}$  in Fig. 2. Consequently, the detection efficiency, defined as the ratio of the observed number to the theoretical number of alpha tracks, was estimated to be  $27.1 \pm 6.5\%$ . Pyo et al. [21] used LR-115 detectors to detect alpha tracks created by particles with depleted, natural, and low-enriched uranium, and estimated the detection efficiencies to be between 13 and 6%. These values are lower than the one of the CR-39 detectors in the present study.

In order to estimate detection limits in alpha track detection, the number of alpha tracks was plotted against the particle diameter. Here, uranium abundance ratios of NBL CRM U850, U500, U350, U200, U100, U050 and U010 were used for calculation. The detection limit was defined as the diameter of the particle which produces alpha tracks more than one for a 28-days exposure. Here, we assumed that the particles were in the form of  $\text{U}_3\text{O}_8$  and spherical shape and the detection efficiency was 27.1%. As shown in Fig. 3, the detection limits were calculated to be 0.8, 0.9, 1.1, 1.4, 1.6, 2.1 and  $3.0 \mu\text{m}$  for U850, U500, U350, U200, U100, U050 and U010, respectively. This means that it is possible to detect high enriched uranium particles with the diameter of approximately  $1 \mu\text{m}$  by alpha track detection.

Regarding the U500 particle with a diameter of  $4.7 \mu\text{m}$ , the contributions of the alpha decays of  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  atoms to the number of alpha tracks were calculated to be 94.9, 4.2, 0.2, and 0.7%, respectively. This means that most of the alpha tracks are created by the alpha decay of  $^{234}\text{U}$  atoms. In fission track detection, the tracks are mainly created by fissionable  $^{235}\text{U}$  atoms. The number of fission tracks is therefore strongly correlated to the  $^{235}\text{U}$  abundance in the particle. On the other hand, the number of alpha tracks is not directly correlated to the number of  $^{235}\text{U}$  atoms in the particle. However, not only  $^{235}\text{U}$  but also  $^{234}\text{U}$  is enriched in the uranium enrichment process. This implies that uranium-

bearing particles with higher  $^{235}\text{U}$  abundances can be identified selectively by using alpha track detection.

### 3.2. Analysis of particles in environmental samples taken from nuclear facilities

Alpha track-SIMS was applied to the analysis of three environmental samples (A, B and C) taken from nuclear facilities. Fig. 4 (a) shows an alpha track image of a uranium-bearing particle in sample A, which produced 25 alpha tracks in the CR-39 detector. After plasma ashing an SEM image and an X-ray spectrum of the particle were recorded, as shown in Fig. 4(b) and (c). These confirmed that the particle had a diameter of  $3.3\ \mu\text{m}$  and contained uranium and oxygen. The peak assigned to carbon in the spectrum is due to the planchet material. In this study, we selected 10 particles having more than two alpha tracks for subsequent SIMS analysis. The uranium isotope abundance ratios were then measured for individual particles in sample A, and are shown in Fig. 5(a). Here, the  $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  and  $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios are plotted against the  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios. The results obtained through stand-alone SIMS are also shown in Fig. 5(a). In this case, particles in the sample were recovered onto a planchet by using a vacuum impactor [22]. Each uranium-bearing particle was then identified by SEM-EDX, and transferred onto another planchet with a micro-manipulator for subsequent SIMS analysis. The micro-manipulation was performed to avoid molecular ion interferences by

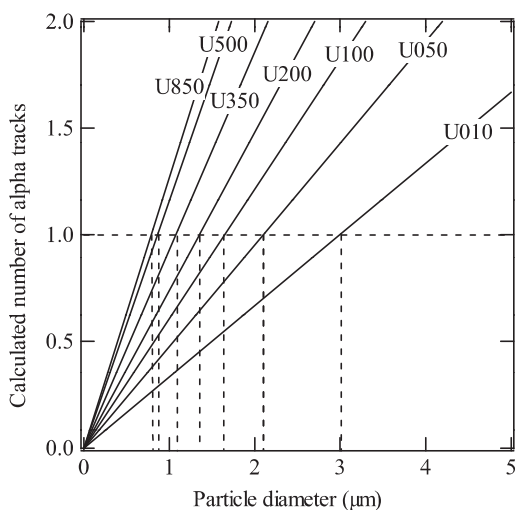


Fig. 3. The calculated numbers of alpha tracks plotted against the particle diameter. These were calculated based on the uranium isotopic compositions of each certified reference material (NBL CRM U850, U500, U350, U200, U100, U050 or U010).

other elements in other particles and mixing of several uranium-bearing particles. The detailed procedure was described in a previous paper [12]. The  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios obtained through SIMS without alpha track detection were between 0.0061 and 0.017. On the other hand, three particles with higher  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios of approximately 0.25 were detected through SIMS with alpha track detection. The  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios measured for all particles were between 0.0072 and 0.25. These results indicate that the use of alpha track-SIMS is effective for the measurement of uranium-bearing particles with higher  $^{235}\text{U}$  abundances than the ones measured with the stand-alone SIMS. The isotope abundances of the uranium-bearing particle shown in Fig. 4 were determined to be 0.238% for  $^{234}\text{U}$ , 19.9% for  $^{235}\text{U}$ , 0.004% for  $^{236}\text{U}$ , and 79.8% for  $^{238}\text{U}$ . By taking into account these abundances and the particle diameter ( $3.3\ \mu\text{m}$ ), the detection efficiency was estimated to be 26.5%. Here, the particle was assumed to be in the form of  $\text{U}_3\text{O}_8$ . The efficiency corresponds with that determined using uranium certified reference materials ( $27.1 \pm 6.5\%$ ). In the analysis of sample B with alpha track-SIMS, a particle with a  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratio of approximately 0.25 was identified, as shown in Fig. 5(b), while SIMS without alpha track detection afforded abundance ratios of up to 0.038. Moreover, in the analysis of sample C (Fig. 5(c)), three uranium-bearing particles with higher  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios than the ones obtained with the stand-alone SIMS were detected by alpha track-SIMS.

The TIMS analysis also may be used for isotope abundance ratio measurement after alpha track detection. Here, a portion of the film containing a uranium-bearing particle is placed directly on a filament without plasma ashing for subsequent isotope abundance ratio analysis [6–10]. This procedure is simpler than that of alpha track-SIMS. However, there is a possibility of measuring several uranium-bearing particles simultaneously. Fig. 6 shows an example of an ashed film containing two uranium-bearing particles. By observation of the alpha tracks, it was difficult to identify the presence of two uranium-bearing particles in this film. If the film which contains these particles were measured with TIMS, average uranium isotope abundance ratios would be obtained. The presence of these two particles can be checked by SEM observation and they can be isolated with a micro-manipulator for subsequent SIMS analysis if required [12,23].

## 4. Conclusions

Alpha track detection of uranium-bearing particles was performed prior to isotope abundance ratio analysis with SIMS. The alpha track detection of uranium-bearing particles in certified reference materials (NBL CRM U050, U350 and U500) allowed a detection efficiency of  $27.1 \pm 6.5\%$ . This method was then applied to the analysis of three environmental samples taken from nuclear

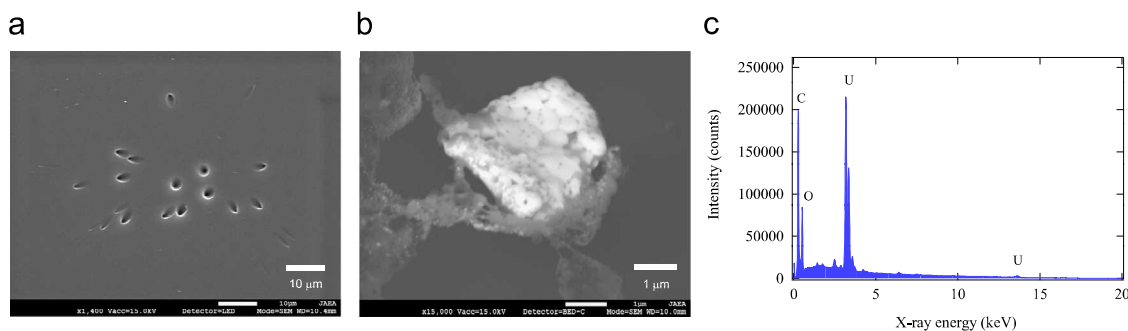
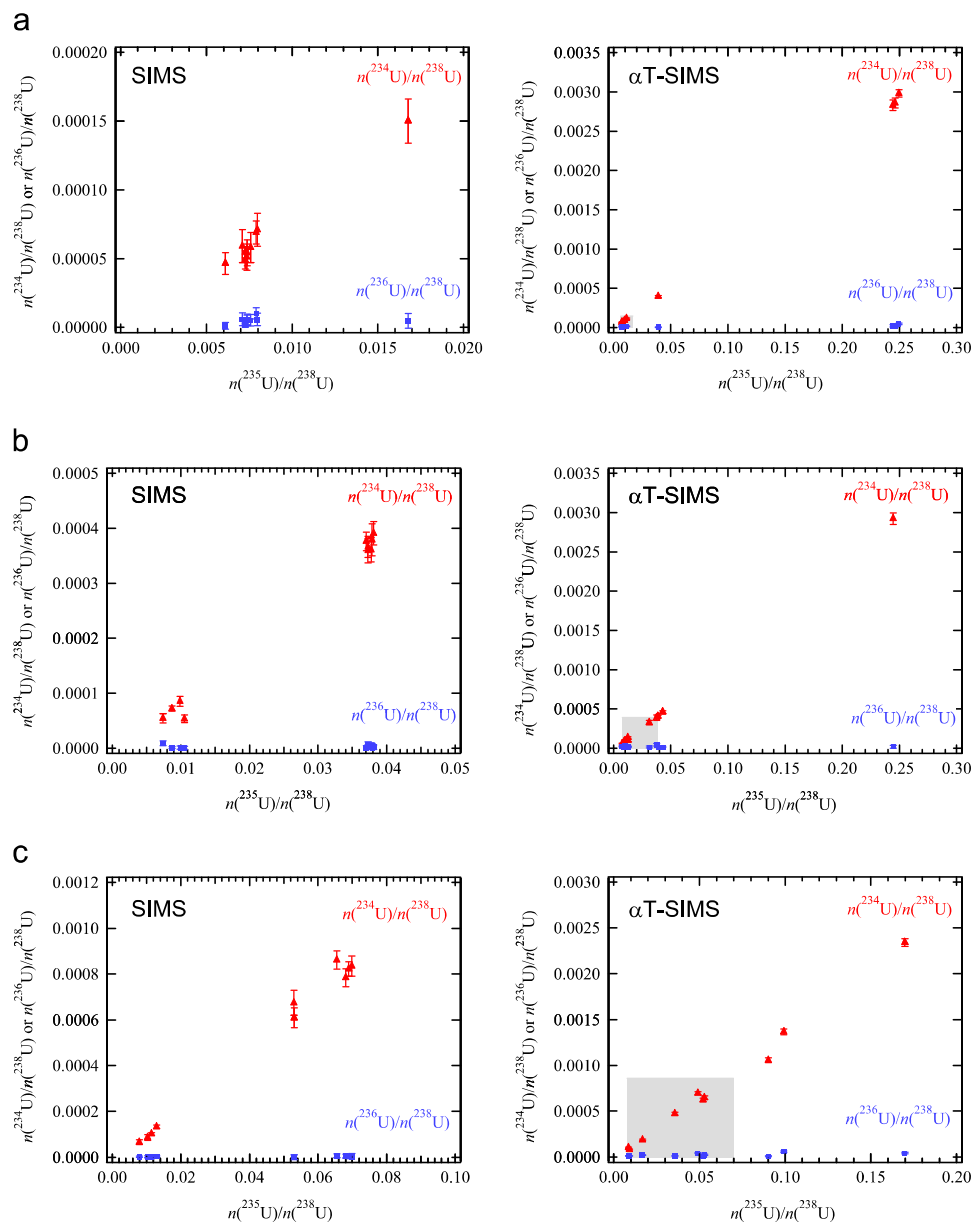
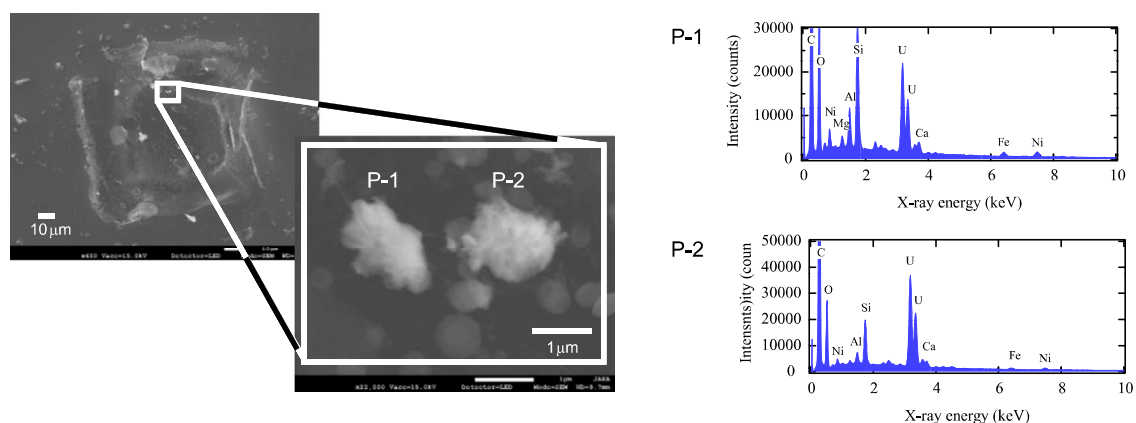


Fig. 4. Scanning electron images of (a) alpha tracks and (b) a uranium-bearing particle in sample A and (c) its X-ray spectrum.



**Fig. 5.** The  $n(^{234}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  or  $n(^{236}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios plotted against the  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios measured for samples A, B and C by SIMS without and with alpha track detection. The shaded areas indicate the ranges of uranium abundance ratios obtained by SIMS without alpha track detection. The error bars represent expanded uncertainties ( $k=2$ ). (a) Sample A, (b) Sample B and (c) Sample C.



**Fig. 6.** Secondary electron images and X-ray spectra of uranium-bearing particles (P-1 and P-2) in an ashed polycarbonat film.

facilities. As a consequence, alpha track-SIMS enabled the measurement of uranium-bearing particles with higher  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  abundance ratios than the ones obtained by SIMS without alpha track detection. This indicates that alpha track-SIMS is an effective tool for the measurement of uranium-bearing particles with the highest  $^{235}\text{U}$  abundances in environmental samples.

As mentioned in the Introduction, the SIMS method using a newly developed APM software is an excellent technique for isotope abundance ratio analysis of uranium-bearing particles. The screening of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope abundance ratios over a sample enables us to identify particles with high enriched uranium efficiently. The combination of fission track with thermal ionization mass spectrometry is also a powerful tool for this purpose. The fission track technique has higher sensitivity for the detection of uranium-bearing particles, compared to the alpha track technique. The analysis of sub- $\mu\text{m}$  particles with depleted or natural uranium is possible in both APM-SIMS and FT-TIMS. The present study indicated that at least 3  $\mu\text{m}$  in diameter is necessary to analyze such depleted or natural uranium particles in alpha track-SIMS. Therefore, the analytical performance of these APM-SIMS and FT-TIMS is superior to that of the proposed alpha track-SIMS method. However, the fission track method needs a nuclear reactor as a neutron irradiation source. In addition, there is a problem regarding mixing of several uranium-bearing particles. For TIMS analysis, a film containing a uranium-bearing particle is placed onto a filament. If the film contains several uranium-bearing particles, the obtained data would be an average value of these particles. In the case of APM-SIMS, the APM software can be used only for CAMECA IMS-series SIMS instruments. The mixing of several uranium-bearing particles is also a problem in this method.

On the other hand, the alpha track technique needs only inexpensive alpha track detectors for detection of uranium-bearing particles and can be combined with various mass spectrometers such as SIMS including other manufacturer's instrument, TIMS and ICP-MS. The mixing problem can be avoided as mentioned in Sections 3.2.

In this work, we used this method for the analysis of uranium-bearing particles. This method can also be applied to the analysis of plutonium-bearing particles. Since  $^{239}\text{Pu}$  has a shorter half-life than  $^{234}\text{U}$ , it is expected that smaller particles can be identified in alpha track detection. However, the analysis of plutonium-bearing particles with SIMS is considerably difficult due to a spectral interference of  $^{241}\text{Am}$  to  $^{241}\text{Pu}$ . Here, the  $^{241}\text{Am}$  is a decay product of  $^{241}\text{Pu}$ . The combination of alpha track detection with other

techniques such as TIMS and ICP-MS would be able to overcome this problem.

## Acknowledgments

Part of this work is performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to acknowledge Mr. H. Hosomi, Ms. M. Kimura, Mr. H. Fukuyama and Mr. T. Onodera for their help with sample preparation.

## References

- [1] D.A. Young, *Nature* 182 (1958) 375–377.
- [2] E.C.H. Silk, R.S. Barnes, *Philos. Mag.* 4 (1959) 970–972.
- [3] L.L. Kashkarov, G.V. Kalinina, V.P. Pereygin, *Radiat. Meas.* 36 (2003) 529–532.
- [4] S.F. Boulyga, N. Erdmann, H. Funk, M.K. Kievets, E.M. Lomonosova, A. Mansel, N. Trautmann, O.I. Yaroshevich, I.V. Zhuk, *Radiat. Meas.* 28 (1997) 349–352.
- [5] M.H. Magalhães, E.C.S. Amaral, I. Sachtet, E.R.R. Rochedo, *J. Environ. Radioact.* 67 (2003) 131–143.
- [6] D.L. Donohue, *J. Alloys Compd.* 271–273 (1998) 11–18.
- [7] K.T. Esaka, F. Esaka, J. Inagawa, K. Iguchi, C.G. Lee, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L915–L916.
- [8] O. Stetzer, M. Betti, J. van Geel, N. Erdmann, J.V. Kratz, R. Schenkel, N. Trautmann, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 525 (2004) 582–592.
- [9] C.G. Lee, K. Iguchi, J. Inagawa, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 272 (2007) 299–302.
- [10] M.H. Lee, J.H. Park, K. Song, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 409–412.
- [11] G. Tamborini, M. Betti, V. Forcina, T. Hiernaut, B. Giovannone, L. Koch, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1289–1302.
- [12] F. Esaka, K.T. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, K. Watanabe, *Talanta* 71 (2007) 1011–1015.
- [13] Y. Ranebo, P.M.L. Hedberg, M.J. Whitehouse, K. Ingeneri, S. Littmann, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 277–287.
- [14] P.M.L. Hedberg, P. Peres, J.B. Cliff, F. Rabemananjara, S. Littmann, H. Thiele, C. Vincent, N. Albert, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 406–413.
- [15] F. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, T. Kimura, *Anal. Chim. Acta* 721 (2012) 122–128.
- [16] I.E. Vlasova St, N. Kalmykov, Yu.V. Konevnik, S.G. Simakin, A.Yu. Anokhin, Yu. A. Sapozhnikov, *Radiat. Meas.* 43 (2008) S303–S308.
- [17] K.J. Coakley, D.S. Simons, A.M. Leifer, *Int. J. Mass Spectrom.* 240 (2005) 107–120.
- [18] N. Erdmann, M. Betti, O. Stetzer, G. Tamborini, J.V. Kratz, N. Trautmann, J. van Geel, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 1565–1575.
- [19] Joint Committee for Guides in Metrology, *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, JCGM 100, 2008.
- [20] R. Williams, *Symposium on International Safeguards – Preparing for Future Verification Challenges*, IAEA, 1 November 2010, Vienna, Austria, IAEA-CN-184/168.
- [21] H.Y. Pyo, J.Y. Kim, M.H. Lee, Y.J. Park, K.Y. Jee, W.H. Kim, *Nucl. Eng. Technol.* 38 (2006) 353–358.
- [22] F. Esaka, K. Watanabe, H. Fukuyama, T. Onodera, K.T. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, *J. Nucl. Sci. Technol.* 41 (2004) 1027–1032.
- [23] F. Esaka, M. Magara, T. Kimura, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 682–688.

## 9. 添付資料

実施計画書(仕様書)

## 実施計画書（仕様書）

### 【 1. 事業内容】

#### 1. 事業名

平成 25 年度保障措置環境分析調査

#### 2. 事業目的

我が国は、日・IAEA 保障措置協定及び追加議定書等に基づき、国際原子力機関（IAEA）の保障措置<sup>\*1</sup>を受け入れ、国内にある核物質が核兵器等に転用されないことについて、IAEA の確認を得ることを前提として、原子力活動を行っている。

特にイラク・北朝鮮における核開発計画の発覚等により、IAEA 保障措置の強化を目的とした追加議定書（1999 年度発効）には、未申告の核物質および原子力活動がないことを確認するため、又は追加議定書に基づく拡大申告<sup>\*2</sup>で提供された情報の正確性および完全性に関する疑義並びに不一致を解決するため、環境サンプリング<sup>\*3</sup>という強力な手法が IAEA の保障措置に取り入れられている。

環境サンプリングにて採取された拭き取り試料から未申告の核物質が検出されたとき IAEA が判断した場合、我が国に対して未申告の核物質及び原子力活動に係る疑義が生じることになるが、この場合、直ちにこれを払拭しなければ、繰り返しフォローアップの補完的アクセス<sup>\*4</sup>が行われ、原子力発電施設等の円滑な運転が妨げられることのみならず、我が国は「国のすべての核物質が平和的活動の中にとどまっている」という「拡大結論」を IAEA から得られないこととなる。よって、我が国として速やかに疑義に反証できる能力を維持することが不可欠である。

本事業では、環境サンプリングに基づく未申告の核物質および原子力活動に係る IAEA の疑義に対して、我が国の反証能力を維持し、原子力施設の円滑な運転を確保し、引き続き拡大結論を維持するために、IAEA と同程度以上の環境サンプリングの分析手法の開発調査及び既存分析手法の適応化試験<sup>\*5</sup>などの調査を実施する。

\* 1 保障措置：ウランやプルトニウムが平和的利用から核兵器製造などの軍事的目的に転用されないことを確認するための措置。

\* 2 拡大申告：追加議定書に基づき以下の情報を提出すること。

特定の設備および非核物質の輸出入に関する報告、原子力施設のサイトに関する情報、閉鎖または廃止措置された施設等の情報、保障措置開始以前の物質に関する情報、保障措置から免除されたまたは終了した物質に関する情報および核分裂性物質に関する濃縮、再処理または放射性廃棄物の処理に関する核物質を伴わない核燃料サイクル関連の原子力活動に関する情報

\* 3 環境サンプリング：核物質の取扱又は活動の実施に関する情報を明らかにすることのできる物質の痕跡を分析することを目的とした、環境からのサンプルの収集。

\* 4 補完的アクセス：追加議定書に基づき、国から申告された原子力活動全般や 関連する施設情報をもとに、その完全性と正確性を確保するため、IAEA が行う立入り。

\* 5 適応化試験：既に関係した技術の高度化を目的とした試験。



### 3. 事業内容

#### (1) 核物質粒子の性状分析技術の開発

核物質の形状や含まれる不純物を分析することにより、サンプリングされた施設での原子力活動の状況などが推定できることが近年明らかになってきており、IAEAでは、このような状態分析法を試料中のウランに対して用いることを検討している。従って、核物質の形状や含まれる不純物の分析技術を開発し、正確な核物質の形状や含まれる不純物に関するデータを明示して疑義に対して反証できる能力を確立する。

平成25年度は、ウラン粒子を対象とし、質量分析による同位体比分析、走査型電子顕微鏡による形状観察及びX線分析による不純物元素の測定を組み合わせた分析方法の開発を行う。

#### (2) 分析手法適応化試験

これまでに開発した分析手法（バルク分析法<sup>\*6</sup>、パーティクル分析法<sup>\*7</sup>（SIMS法<sup>\*8</sup>、FT-TIMS法<sup>\*9</sup>））を用いて種々の環境下で採取される国内外のウラン及びプルトニウム試料を30試料程度分析し、それぞれの分析法における問題点を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査を実施する。

\*6 バルク分析法：各試料を全体として測定し、その試料の平均組成に関する情報を提供する方法。

\*7 パーティクル分析法：粒子の大きさ及びその形態並びにその元素及び同位体組成の測定などの分析のために、そのサンプルからマイクロメータ大の粒子を取り出す方法。

\*8 SIMS法：粒子を導電性基材上へのせ、真空中でエネルギーを持ったイオンで照射することによってマイクロメートル大の環境粒子中に存在する核物質の同位体組成を測定する技術。

\*9 FT-TIMS法：フィッション・トラック分析（試料から取り出した粒子をフィッション・トラック検出物質の上に広げて熱中性子で照射し、エッチングすることにより環境試料から粒子を単離する方法）及び熱電離質量分析法（ピコグラムからマイクログラム量のサンプルを金属フィラメント上に析出させ、真空中で1600～2000℃に加熱することによりサンプルをイオン化させる技術）を組み合わせた測定技術。

#### (3) 反証のための環境サンプリングの分析

IAEAの疑義に対する反証を目的として、原子力規制庁からの依頼・提供により、環境サンプリングの分析を行う。なお、当該分析は、「(2) 分析手法適応化試験」の一環に位置づける。

### 4. 実施方法

#### (1) 計画書の策定

受注者は、「3. 事業内容」を具体的に進めるにあたっての計画書を策定し、原子力規制庁の確認を得ること。

#### (2) 知見の継続性

受注者は、これまでに実施した本業務及び今後の計画との知見の継続性に十分留意しつつ実施すること。なお、これまでに開発した分析手法については、成果報告書等を必要に応じて配布する。

### 5. 本事業を実施するために要求される要件

(1) 施設（法的義務）

以下に示す核燃料物質及び放射性同位元素の使用について、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律第五十二条第一項の許可かつ放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律第三条第一項本文の許可を受けた施設であること。

（核燃料物質）天然ウラン、劣化ウラン、トリウム、プルトニウム  
 （放射性同位元素）<sup>241</sup>Am、<sup>243</sup>Am

また、当該施設内に、当該事業を行う施設として、IAEA 分析所ネットワーク<sup>\*10</sup>と同レベル以上のクリーンルーム<sup>\*11</sup>等（化学処理エリア→ISO:Class 4）の確保が可能であること。

\*10 IAEA 分析所ネットワーク：保障措置サンプルを分析すること、並びに核物質及び環境サンプルの分析で保障措置分析所（SAL：保障措置のための核物質サンプルの破壊分析及び環境サンプルの分析を担当している IAEA の研究所）を支援することが承認された IAEA 加盟国の研究所のグループ。

\*11 クリーンルーム：空気清浄度が確保された部屋のこと。

ISO 基準 14644-1 (JIS 準拠)

クラス	最大空中塵埃数 /立方メートル					
	≥0.1 μm	≥0.2 μm	≥0.3 μm	≥0.5 μm	≥1 μm	≥5 μm
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	2.9

(2) 実験設備

「(1) 施設（法的義務）」に、以下の設備又はこれに変わる設備を、有するまたは導入可能であること。

設備の名称	性状分析 技術の開発	適応化試験	
		バルク	パーティクル
クリーンフード	○	○	○
磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置		○	○
α線スペクトル測定装置		○	○
高分解能γ線測定装置		○	○
元素分布測定装置		○	○
走査型電子顕微鏡			○
全反射蛍光X線分析装置			○
磁場型二次イオン質量分析装置			○
電子プローブX線マイクロアナライザー	○		○
マルチコレクター型表面電離型質量分析装置			○

(3) 分析試料、標準試料



- 分析手法適応化試験実施のため、国内外の保障措置環境試料を 30 試料程度入手可能であること。
- 適切なスパイク\*<sup>1</sup><sup>2</sup>が入手可能であること。

\*<sup>1</sup><sup>2</sup> スパイク：標準試料。トレーサー。

#### (4) 情報収集等

IAEA と同程度以上の環境サンプリングの分析手法を維持するため、IAEA における環境サンプリングの分析手法開発及び IAEA 分析所ネットワークの仕様に係る情報を入手可能であり、4.(1)に示す計画書に必要なに応じ適時反映し、対応可能であること。

#### 6. 無償貸付を行える物品

別紙「貸与物品一覧」に記載。

#### 7. 委託業務実施期間

平成 25 年 4 月 1 日から平成 26 年 3 月 31 日

ただし、平成 25 年 4 月 1 日までに平成 25 年度予算（暫定予算を含む。）が成立しなかった場合、委託業務開始日は、原則として予算が成立した日以降とする。

#### 8. 納入物

調査報告書 14 部（電子媒体（CD-R））

#### 9. 守秘義務

受注者は、本委託業務の実施で知り得た非公開の情報を如何なる者にも漏洩してはならない。

受注者は、本委託業務に係わる情報を他の情報と明確に区別して、善良な管理者の注意をもって管理し、本委託業務以外に使用してはならない。

#### 10. その他

この仕様書に記載されていない事項、または本仕様書について疑義が生じた場合は、原子力規制庁と適宜協議を行うものとする。

#### 11. 納入場所

原子力規制庁 放射線対策・保障措置課 保障措置室