

平成27年度保障措置環境分析調査
(委託事業調査報告書)

2016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

1. はじめに.....	1
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27年度における事業概要	4
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析.....	8
2.1. 試料受入.....	8
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定	8
2.3. バルク分析技術.....	8
2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法)	9
2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)	9
3. 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理	10
3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理	10
3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理	10
3.3. 試験設備の維持管理	11
4. 核物質の性状分析技術の開発	13
4.1. はじめに.....	13
4.2. 試験方法.....	13
4.3. 結果及び考察	13
4.4. まとめ.....	15
5. 分析手法適応化試験の開発調査.....	16
5.1. バルク分析技術(CLEAR)	16
5.1.1. 鉄を多く含む環境試料に対応できるイオン交換分離法の検討.....	16
5.1.2. ICP-MS による正確な同位体比測定のための装置調整	17
5.1.3. ICP-MS による高感度かつ正確な同位体比測定.....	19
5.2. バルク分析技術(NUCEF)	21
5.3. パーティクル分析技術(SIMS 法)	23
5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)	24
5.5. 核物質粒子の性状分析技術の適応化試験	26
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定	28
5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査	29

6. 反証のための環境サンプルの分析	31
7. 終わりに	32
7.1. 平成27年度の総括	32
7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	32
7.3. IAEA への技術貢献	33
7.4. 今後の課題	33
8. 略語一覧	35
9. 用語集	37
10. 学会発表実績	104

付録

付録-1 : Analytical Chemistry	106
付録-2 : Talanta	113
付録-3 : Analytical and Bioanalytical Chemistry	118
付録-4 : 日本分析化学会第64年会(1)	127
付録-5 : 日本分析化学会第64年会(2)	128
付録-6 : 第59回放射化学討論会	129
付録-7 : Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry	130
付録-8 : Analytical Methods	137

図のリスト

図-2.1	： 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図.....	40
図-2.2	： γ 線測定用試料容器.....	41
図-2.3	： バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要.....	42
図-2.4	： 環境試料の化学分離スキーム.....	43
図-2.5	： ホットセル試料の化学分離スキーム.....	44
図-2.6	： SIMS法の分析手順.....	45
図-2.7	： FT-TIMS法の分析手順.....	46
図-3.1	： 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化.....	47
図-3.2	： 走査型電子顕微鏡のクリーンルーム内への搬入時の様子.....	48
図-3.3	： 走査型電子顕微鏡の外観写真.....	48
図-3.4	： ウラン粒子の二次電子像.....	49
図-3.5	： ウラン粒子の反射電子像.....	49
図-3.6	： ウラン粒子のX線スペクトル.....	50
図-3.7	： マイクロマニピュレータ.....	50
図-4.1	： ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=18)の性状分析結果.....	51
図-4.2	： ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=10)の性状分析結果.....	52
図-4.3	： ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=5)の性状分析結果.....	53
図-4.4	： ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=1)の性状分析結果.....	54
図-4.5	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-1.....	55
図-4.6	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-2.....	56
図-4.7	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-3.....	57
図-4.8	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-4.....	58
図-4.9	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-5.....	59
図-4.10	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-6.....	60
図-4.11	： スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-7.....	61
図-5.1	： 酢酸-硝酸混合溶離液の酢酸濃度による注目元素の溶出率と溶出時間の変動.....	62
図-5.2	： ELEMENT2の検出器電圧-イオン強度 特性曲線.....	63
図-5.3	： 同位体標準U500の同位体比測定を用いた不感時間の算出.....	64
図-5.4	： ウラン同位体比が既知な試料の測定による検出器調整の妥当性評価結果.....	65
図-5.5	： ジェットインターフェースがウランの測定ピーク形状に及ぼす影響.....	66

図-5.6	： 種々の洗浄溶液によるプルトニウム洗浄効果の違い.....	67
図-5.7	： 環境試料のバルク分析における高感度プルトニウム測定の効果.....	68
図-5.8	： 空試験試料と直近のIAEA試料における操作ブランク値	69
図-5.9	： ウランを注入したSiO ₂ 粒子の通常の測定条件による分析結果	70
図-5.10	： ウランを注入したSiO ₂ 粒子の分析結果	71
図-5.11	： APM測定後の試料の電子顕微鏡像	72
図-5.12	： 電子顕微鏡用試料ホルダー	73
図-5.13	： 分析領域の座標位置(計算値)	74
図-5.14	： APM測定結果に基づく粒子の特定とTIMSフィラメント上への移送.....	75
図-5.15	： 混合標準ウラン粒子試料の分析結果.....	76
図-5.16	： U950a粒子のラマンスペクトル(レーザーパワー最適化前).....	77
図-5.17	： U950a粒子の電子顕微鏡像(レーザーパワー最適化前).....	78
図-5.18	： レーザーパワー調整機構.....	79
図-5.19	： U950a粒子のラマンスペクトルのレーザーパワー依存性.....	80
図-5.20	： U950a(U ₃ O ₈)粒子の電子顕微鏡像(レーザーパワー最適化後).....	81
図-5.21	： U950a(U ₃ O ₈)粒子の光学顕微鏡像	82
図-5.22	： U950a(U ₃ O ₈)粒子のラマンスペクトル(レーザーパワー最適化後)	83
図-5.23	： ウラン(UO ₂)粒子の光学顕微鏡像.....	84
図-5.24	： ウラン(UO ₂)粒子のラマンスペクトル	85
図-5.25	： 元素分布測定(鉄)の測定例.....	86
図-5.26	： 元素分布測定(ウラン)の測定例.....	87

表のリスト

表-1.1	： 年次計画(平成8年度-平成19年度)	88
表-1.2	： 年次計画(平成20年度-平成24年度)	89
表-1.3	： 年次計画(平成25年度-平成27年度)	90
表-1.4	： 開発項目一覧.....	91
表-1.5	： 分析手法に付随した開発項目	93
表-3.1	： 清浄度管理作業一覧(平成27年度)	95
表-3.2	： 設備保守作業一覧(平成27年度)	96
表-5.1	： 酢酸-硝酸混合溶離液における最適分離酢酸濃度の検討結果.....	98
表-5.2	： ICP-MS調整の妥当性評価に用いたウラン同位体比測定試料	99
表-5.3	： ジェットインターフェースによる高感度ウラン測定の分析性能.....	100
表-5.4	： ApexHFを用いた高感度化測定結果とApexHFの設定条件.....	101
表-5.5	： ApexHFに残存するプルトニウムの洗浄試験結果	102
表-5.6	： 核物質多量試料と同一バッチ内に処理した空試験試料の分析結果.....	103

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-1.4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-1.5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(表-1.3)。

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稀な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、ISO 規格 14644-1 に準拠した管理を行っており、清浄度は機器分析エリアが ISO クラス 6(クラス 1,000)相当、化学処理エリアが ISO クラス 5(クラス 100)相当で、クリーンフードが利用可能(清浄度 ISO クラス 4(クラス 10)相当)である。清浄度管理については3.2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、 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、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。
- ③ Na 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27年度における事業概要

IAEA の保障措置活動を支援する取り組みの一環として、IAEA の依頼に基づき、環境サンプルの分析を実施した。平成27年度は、バルク分析法30試料、パーティクル分析法(SIMS 法)20試料の分析を行った。

IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行った。核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律に基づき適切に管理するとともに、高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)では ISO クラス5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)では ISO クラス6(クラス 1,000)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度を ISO クラス 4(クラス 10)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、走査型電子顕微鏡については、今年度老朽化対策として更新作業を実施した。原子力施設で採取されたスワイプ試料中のウラン粒子を測定し、パーティクル分析で対象となる直径 1 μm 程度の粒子について、良好な二次電子像、反射電子像を取得できることを確認した。また、ウラン酸化物粒子の X 線スペクトルを測定し、ウラン及び酸素の正常な信号を取得できることを確認した。

核物質の性状分析技術の開発について、スワイプ試料中に含まれる核物質含有粒子に対して、反射電子像を観察することによりウラン・プルトニウム混合粒子を探索し、その二次電子像、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た。まず、標準試料を用いて作成したウラン・プルトニウム混合粒子の分析を行い、U/Pu 比がそれぞれ 18、10、5、1 の粒子に対し、元素分析結

果及び同位体測定結果が標準試料の参照値と良く一致することを確認した。次に、実試料について測定を行い、X線分析の結果からは、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、硫黄、塩素、カルシウム、鉄などの不純物元素が含まれており、良好に測定できることを確認した。ウランおよびプルトニウムのX線像(元素マッピング)の結果から、これらの粒子中にはウランとプルトニウムが一樣に存在していることが分かった。また、同位体比測定の結果から、ウランは劣化から低濃縮のウランで、プルトニウムは発電用の原子炉で精製したものであることが分かった。粒子の形状について測定したが、今回は分類できるほどの差は見つからなかった。平成25年度から本年度にわたって核物質粒子の性状分析技術の開発をおこなった。これにより一連の分析法を開発し、ウラン(平成25年度)、プルトニウム(平成26年度)、ウラン・プルトニウム混合粒子(平成27年度)の性状を明らかにすることを可能とした。今後、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。

分析手法適応化試験では、CLEARにおけるバルク分析において、鉄を多く含む環境試料に対応できるイオン交換分離法を検討した。誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を使った測定では、測定試料中に不純物が混入すると、目的元素の同位体比が正確な値からずれてしまうことがある。環境試料では、しばしば鉄が多く含まれる場合があり、スワイプ試料を化学分離する前に蛍光X線分析で鉄が多量に検出されると、8M硝酸を溶離液とした陰イオン交換分離法で鉄をウランやプルトニウムから予め分離・除去している。この方法における課題は、鉄を除去するために最適な溶離液の液量範囲が狭く、溶離液量に注意しないと鉄の除去効果に影響が出てしまうことであった。そこで今回、硝酸と酢酸の混酸を使う溶離法を検討し、その最適濃度を求めることができた。この最適組成の混合溶離液を環境試料分析の鉄除去に用いることで、精製除去過程において極微量のウランやプルトニウムを損失することなく精度良く測定できるものと期待される。昨年度更新した誘導結合プラズマ質量分析装置に対して、同位体比の正確さに関わる二次電子増倍管の印加電圧と不感時間について再調整を行った。そして装置が適切に調整されたかを評価するため、同位体比が既知の試料を分析して参照値などと比較した。同位体比が既知で値が異なる5個の測定試料を用意し、印加電圧及び不感時間調整後に測定した結果、どのウラン同位体比も1%以内の相対偏差で参照値と一致した。また、更新した装置には、測定感度を上げることが可能なジェットインターフェース及びApexHFが付属している。この高感度な測定方法を環境試料のバルク分析に適用した場合の効果と課題を検討した。ジェットインターフェースの効果について、ウラン標準溶液を用いて検証した。測定感度はインターフェースを取り付けることで1.5倍向上したが、ピークが低質量数側に裾を引き ^{236}U のピーク位置のバックグラウンド強度がインターフェース取り付け前より4.6倍高くなった。ApexHFとジェットインターフェースによる高感度化効果を調べるため、プルトニウム同

位体標準溶液を用いて検証した。両方を取り付けることにより通常測定よりも感度が1.1倍上がることが確認できた。環境試料にはウランが ng 以上含まれているので高感度化は必要ないが、プルトニウムの同位体比測定に対しては、主に存在するのは軽い同位体 ^{239}Pu で他の重い同位体にはピークの裾引きの影響が及ばないことや同位体比が 10^{-6} と大きな差が生じる試料はないことから、非常に量が少ない (fg~pg レベル) プルトニウム同位体比測定に対してこの高感度化は効果的である。プルトニウムの同位体比測定に対しては、この高感度化は非常に効果的で同位体比の測定精度が 2~4 倍良くなった。さらに、これまで検出できなかった fg 以下のプルトニウム同位体も検出できるようになった。なお、ApexHF でプルトニウムを測定したとき、プルトニウムが装置内に残存する問題も発生したが洗浄溶液にフッ化水素酸を使うことで解決した。

NUCEF におけるバルク分析では、IAEA から送付された QC 試料のウラン量が期待値より最大 0.16 ng 程度高く、この原因について検討した。ウラン定量値を多く見積もった原因として、試料の測定値から操作ブランク値 (分析操作中に試料に混入したウラン量) を差し引く際、実際の混入量と操作ブランク値を評価するために行っているから試験との間に差があった。また、核物質多量含有試料を同時に処理したため、試料間での汚染があった、などが考えられる。試験の結果、操作ブランクのウラン定量値は 0.05 ng~0.17 ng の範囲で変動し得ると考えられる。また、他の試料へは、 1×10^{-7} 程度混入する恐れがあることが分かった。この結果から、QC 試料のウラン量が期待値との差は説明できないが、今後の環境試料を分析するに際し参考になった。

パーティクル分析技術のひとつである SIMS 法では、ウラン粒子の同位体比分析の際に、ウラン粒子の近傍に存在する粒子中の元素から放出されるイオンの影響により、同位体の分析が困難になるという問題がある。我々はこの問題を解決するために、電子顕微鏡観察下でマイクロマニピュレータによりウラン粒子のみを取り出して SIMS 法で同位体比分析する方法を開発した。しかしながら、ウラン粒子中に他の元素が混在している場合には、マイクロマニピュレータによる物理的な分離の手段は使えない。このため、本年度は測定条件を再検討することにより、この問題の解決を試みた。一般に目的とする単原子イオンと測定を妨害する分子イオンのエネルギーを比較すると、分子イオンの方が低い。このエネルギー差を利用して妨害を排除するエネルギーオフセット法を検討した。ウランの感度が約 1/3 程度低下するが、粒子中に不純物が多量に含まれている場合には、エネルギーオフセットを使用して SIMS により同位体比分析をおこなうことが最適であると考えられる。

パーティクル分析法のひとつであるフィッショントラッカー表面電離質量分析 (FT-TIMS) 法では、試料中の無数の粒子の中からウランを含む粒子をフィッショントラッカー法により特定する。しかし、フィッショントラッカー法では研究炉による中性子照射が必要であるが、原子炉が停止中であり再稼働の目途が立っていない。二次イオン質量分析 (SIMS) において、近年開発された粒子自動計測ソフトウェア (APM) を用い、ウラン

粒子が存在する位置を割り出す方法を検討した。SIMS-APM の組み合わせでウラン粒子を検出し、電子顕微鏡下でウラン粒子を取り出し、TIMS フィラメント上に置いた。これら一連の操作が行えることを確認し、また APM により大まかな濃縮度が測定できるため、高濃縮ウラン粒子の選択的測定が可能であることが分かった。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、顕微ラマン分光法を用いた単一の核物質含有微粒子に対する化学状態分析法を開発している。標準粒子(化学形:U₃O₈)を測定したところ、ラマン分光測定時のレーザー光の照射によって微粒子が損傷することが分かった。ラマン分光装置にレーザーパワーを調整する機構を取り付け、測定条件の詳細な検討を行った結果、最適化した照射条件を用いて化学形が異なるウラン粒子の化学形を U₃O₈ と UO₂ であると判別できた。今回、数マイクロメートル程度の大きさを持つ単一ウラン微粒子の化学状態の判別が可能であることを実証した。

試料分析に先立つ不純物測定では、妨害元素を多く含む試料を測定すると、蛍光 X 線が強すぎ、試料測定の処理効率が落ちてしまう問題があった。そこで、段階的に照射する X 線強度を下げるように自動化した。照射する X 線強度を下げると、妨害元素だけでなくウランの検出効率も下がるため、大気中アルゴンの検出効率の変化量を計数として、検量線を補正した。今回、実際の保障措置環境試料の測定に、照射 X 線強度の自動変化機能を適用し、効果的であることを実証した。

反証のための環境サンプルの分析については、今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料受入

IAEA との分析契約に基づき、IAEA の依頼による保障措置環境試料の分析を行っている。依頼がある場合は、あらかじめ試料の ID 番号と試料数、要求する分析法(バルク分析(非放射性スワイプ、放射性スワイプ、ホットセル試料)、パーティクル分析(SIMS 法、FT-TIMS 法)等の別)、分析の優先順位、スクリーニング(放射能測定)結果が送られてくる。これら情報をもとに、受託元と相談の上、受け入れるかどうかを決定し IAEA に通知している。受け入れ可能の場合は、数日後に国際航空貨物輸送(DHL)により試料が送付され CLEAR で受け入れている。なお、L 型などの運搬容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「放射性スワイプ」及び「ホットセル試料」の場合には、専門の業者により輸送され、NUCEF で受け入れている。試料受け入れ後、ID 番号、試料数の確認後、IAEA に受け入れた旨通知を行う。

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

CLEAR で受け入れた試料は、試料の ID 確認の際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査しバックグラウンド(BG)であることを確認する。スクリーニングチームは、これらの試料の表面・裏面の写真をとり、ID ごとにデータを管理する。その後の作業手順を、図-2.1に示す。γ線測定の際には、図-2.2の試料容器を使用する。元素分布測定では、バルク分析における妨害元素やパーティクル分析で回収する核物質の分布を測定する。また、核物質としておおむね一試料あたり 1 Bq 未満の試料については、高度環境分析研究棟のクリーンルームで分析し、1 Bq を超えた試料については、NUCEF で分析するなどの仕分けを行う。なお、ホットセル試料についてはスクリーニングの必要がないため、未開封の状態で NUCEF へ運搬し、員数確認のうえ分析を行う。

2.3. バルク分析技術

IAEA から分析依頼されるバルク分析試料は、DHL による航空メール便として送付が可能な「環境試料」と、L 型などの容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「ホットセル試料」に IAEA によって分別されており、この種類毎に IAEA から分析依頼が寄せられる。JAEA ではこの両種類のバルク試料に対応できるように「環境試料」は CLEAR で化学処理・同位体比測定を行い、「ホットセル試料」は NUCEF で化学処理を行った後、同位体比測定に適切なウラン濃度に希釈した後、CLEAR に搬入して分析を行っている。同位体比測定法はどちらも ICP-MS(ELEMENT)を用いて同じ測定条件で分析している。「環境試料」も「ホットセル試料」もほとんどスワイプ試料であり、外見上の違いはない。しかし、試料に付着してい

るウランが「環境試料」では数十 ng 量であるのに対して「ホットセル試料」では mg 量と 10^5 倍以上も開きがあることや、不純物元素組成など、採取場所に起因する組成の違いが大きいので、それぞれの試料にふさわしい化学処理法を用いてウランとプルトニウムの分離を行っている。バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要を図-2.3に示す。また、CLEAR と NUCEF それぞれで行っている化学処理方法の詳細を図-2.4と図-2.5に示す。平成27年度に報告したバルク分析試料数は30試料 (CLEAR:9試料+ブランクスワイプ4試料、NUCEF:放射性スワイプ12試料+ブランクスワイプ5試料)であった。

2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法)

パーティクル分析法としては、SIMS 法および FT-TIMS 法がある。IAEA から分析依頼されるパーティクル分析において、どちらの方法で分析するかは分析依頼の段階で IAEA によって指定される。SIMS 法の分析手順を図-2.6に示した。まず、IAEA から試料を受け取った後、試料の放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。その後、専用の試料台上に粒子を回収し、全反射蛍光 X 線分析でウラン量の推定を行う。ここで、十分なウラン量がある場合には、電子顕微鏡下でウラン粒子を探索し、個々の粒子をガラス状炭素試料台上へ移送する。もし、全反射蛍光 X 線分析でウランが検出されなかった場合は、電子顕微鏡での粒子探索および移送の工程を省く。その後、SIMS 装置を用いて個々のウラン粒子の同位体比を測定し、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。平成27年度に報告したパーティクル分析試料数は、20試料であった。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)

FT-TIMS 法では、スワイプ試料中に含まれる個々のウラン粒子について、最終的に TIMS 装置を用いて同位体比を測定する。そこに至るまでには、図-2.7に示すように試料の放射能を調べるためのスクリーニング測定、粒子のフィルター上への回収、照射用試料の作成、原子炉での中性子照射、フィッシュトラック観察、フィラメント上への粒子移送などの前処理工程がある。同位体比測定後は、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。本法は、原子炉での中性子照射を必要とするが、平成27年度は原子力機構内の原子炉が停止していたため、FT-TIMS 分析用試料の受け入れおよび分析は実施しなかった。

3. 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等 の維持管理

3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律に基づく核燃料物質使用施設、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に基づく放射性同位元素使用施設である。法令及び所内規定(原子力科学研究所少量核燃料物質使用施設等保安規則、原子力科学研究所放射線障害予防規程、原子力科学研究所放射線安全取扱手引)に基づき適切に管理を行った。平成27年度に行った、核燃料物質の棚卸、放射性同位元素の在庫量調査、規定に定められた自主検査で異常は見られなかった。

3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームはISO規格14644-1に準拠した管理を行っており、その清浄度は、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(クラス100)相当、BエリアはISOクラス6(クラス1,000)相当、CエリアはISOクラス7(クラス10,000)相当である。

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。

- ・ クリーンフード気流量 (1回/年)
- ・ FFU気流量 (1回/2年)

- ・ クリーンフード気流状態確認 (1回/年)
- ・ クリーンフードフィルターリーク (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-3.1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(クラス 10)相当を満足している。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27年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-3.1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-3.2に示す。これらの点検結果は全て良好であった。

3.3. 試験設備の維持管理

(1) 既設置装置の維持管理

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、 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、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。適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、走査型電子顕微鏡については、老朽化により事業遂行に支障が出てきたため、更新作業を行った。

(2) 走査型電子顕微鏡の更新

走査型電子顕微鏡は、パーティクル分析技術の一つである SIMS 法や適応化試験において基幹となる装置である。しかし、老朽化が進んでおり事業の円滑な遂行に支障が出てきたため更新作業を行った。まず、これまで使用してきた装置の仕様をベースに発注仕様を決定した。その後、一般競争入札の手順に従い官報公示等の手続きを経て、納入業者を決定した。装置は、平成27年12月15日にクリーンルームに搬入

後、据付調整を行い、平成28年1月25日に据付・調整作業を完了した。

図-3.2は、当該装置のクリーンルーム内への搬入時の様子である。搬入時には装置に付着しているほこりの徹底的な除去を行い、装置からの発塵がクリーンルームの清浄度に影響を及ぼさないレベルであることを確認した。図-3.3には設置後の当該装置の外観写真を示した。なお、装置に付属の冷却水循環装置や真空ポンプなどは、発塵の影響を考慮してクリーンルーム外に設置し配管で繋いだ。次に、当該装置を用いて原子力施設で採取されたスワイプ試料中のウラン粒子を測定した。図-3.4はウラン粒子の二次電子像、図-3.5は反射電子像であり、パーティクル分析で対象となる直径 1 μm 程度の粒子について、いずれも良好な電子像を取得することができている。特に、反射電子像は、粒子中に含まれる元素の原子番号が大きいほど輝度が高くなる特徴を有しており、スワイプ試料中に含まれるウランなどの重元素を含む粒子を検知する上で有用である。図-3.6は、ウラン粒子の X 線スペクトルである。ウランに起因する 3.18 keV および 3.34 keV のピークが明瞭に観測されており、正常な信号を取得することが確認された。なお、酸素のピークも観察されていることから、この粒子はウラン酸化物であることがわかる。炭素は用いた炭素製の試料台からの信号である。また、図-3.7に示した当該装置に付属のマイクロマニピュレータにより、電子顕微鏡で観察しながら個々のウラン粒子をピックアップする作業も以前の装置と同様に問題なく行えることを確認した。

以上のように、SIMS 法や適応化試験を実施するために要求される装置仕様をすべて満たしていることが確認されたため、分析試料の受け入れを再開することとした。

4. 核物質の性状分析技術の開発

4.1. 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、スワイプ試料中の個々の核物質含有粒子の同位体比を測定することにより、その試料がサンプリングされた施設での原子力活動の内容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含有粒子の形状観察および不純物元素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 がこれらの分析情報も原子力活動の検認の上で重要であるとの認識を持っていることを意味している。従って、我々も形状観察や不純物元素分析などの分析技術を開発する必要がある。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。平成25年度にはウラン粒子、平成26年度はプルトニウム粒子の性状分析技術を開発してきており、それらの知見をふまえて、本年度は、ウラン・プルトニウム混合粒子(MOX 粒子)を対象として性状分析技術の開発をおこなった。

4.2. 試験方法

方法の手順を以下に示す。まず、ガラス状炭素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、インパクト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°C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・プルトニウム混合粒子を探索し、最終的に X 線分析により、ウラン・プルトニウム混合粒子を特定した。特定したウラン・プルトニウム混合粒子に対して、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、プルトニウム同位体比分析を行った。

4.3. 結果及び考察

まず、分析手順の妥当性を検証するために、標準試料を用いて作成したウラン・プルトニウム混合粒子の分析を行った。用いたウラン標準試料は、NBL CRM U010 であり、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は 0.01014 である。また、用いたプルトニウム標準試料は、NBS SRM 947 であり、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は 0.2408 である。これらの標準試料を U/Pu 比がそれぞれ 18、10、5、1 になるように混合して作成した粒子を分析に用いた。図-4.1～図-4.4にその結果を示した。測定したすべての粒子について酸素、ウランおよびプ

プルトニウムが検出され、ウランおよびプルトニウムの混合酸化物の状態であることが示された。また、標準溶液を均一に混合して粒子を作成したため、元素マッピングの結果では粒子中のウランおよびプルトニウムは均一に分布しており、局在などはみられなかった。また、反射電子像は、ウランやプルトニウムなどの重元素を含む部分の輝度が高く観察されるという特徴を有しているが、これらの結果ではほぼ粒子全体にわたって輝度が一様であり、元素マッピングの結果と同様に局在などは見られなかった。同位体比測定結果では、すべての粒子について $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ および $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比ともに標準試料の参照値と良く一致した結果が得られた。本法により正確な同位体比分析が可能であることが示された。また、それぞれの粒子(U/Pu 比 18、10、5、1)の X 線分析による元素分析結果では、U/Pu 原子数比は平均値として、23、10、4、1 であった。本分析で得られる値は半定量値であるにも関わらず U/Pu の低い3種類の試料に関しては良く一致した結果が得られている。一方、U/Pu の高い試料に関しては、X 線分析結果で3割程度高い値となった。それぞれの元素の原子数(%)は、プルトニウムのピークに対するウランのピークの重なりを補正して計算しているが、プルトニウムの存在割合が低いほどウランのピークの重なりの影響が大きくなり補正しきれなかったためと考えられる。この問題を回避するためには、今回用いたエネルギー分散型の X 線検出器(EDX)よりもエネルギー分解能の高い波長分散型の X 線検出器(WDX)を用いてこのピークの重なりを除去する方法が有効であると考えられる。

次に、原子力施設で採取されたスワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子14個に対して同様の分析をおこなった。その結果を図-4.5～図-4.11に示した。それぞれの粒子の X 線分析の結果からは、ウラン、プルトニウム以外にナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、硫黄、塩素、カルシウム、鉄などの不純物元素が含まれていることがわかった。これら元素は一般環境中に多く存在する元素であり、ウラン・プルトニウム混合粒子の生成過程において、これらの環境中に存在する元素が取り込まれたことを示している。また、ウランおよびプルトニウムの X 線像(元素マッピング)の結果では、ウランおよびプルトニウムの X 線信号が粒子の局所からではなく粒子全体から得られており、これらの粒子中にはウランとプルトニウムが一様に存在していることがわかる。さらに、反射電子像の結果でもすべての粒子でほぼ粒子全体にわたって輝度が一様であり、局在などは見られなかった。すなわち、粒子の生成段階においてウランとプルトニウムは既に均一に混合されていたことを示している。この粒子について SIMS により同位体比測定を行った結果、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は 0.0034～0.0098 の範囲であり、劣化から低濃縮のウランであることが示された。一方、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は 0.2835～0.7693 の範囲であり、この結果は、これらの粒子が発電用の原子炉で使用されている組成のプルトニウムを含んでいることを示している。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・プルトニウム混合粒子の性状を明ら

かにすることができた。なお、二次電子像の観察により得られた粒子の形状に関しては、今回測定した結果からは形状によって粒子を分類できるほどの明確な違いは見られなかった。また、不純物元素についても粒子を分類できるほどの明確な違いは見られなかった。

4.4. まとめ

平成25年度から本年度にわたって核物質粒子の性状分析技術の開発をおこなった。これにより一連の分析法を開発し、ウラン(平成25年度)、プルトニウム(平成26年度)、ウラン・プルトニウム混合粒子(平成27年度)の性状を明らかにすることを可能とした。パーティクル分析ではこれまで同位体比のみが情報として扱われてきたが、本法の開発により、1つの核物質粒子から同位体比以外にも二次電子像、反射電子像、不純物元素、元素分布などの様々な情報も得ることが可能となった。今後、未申告原子力活動の効率的な検知に貢献できるものと考えられる。例えば、ウラン粒子の不純物元素分析では、いくつかの粒子についてフッ素の存在が示された。フッ素は UF_6 を用いるウラン濃縮過程において存在する元素であり、それだけで濃縮工場の存在が示唆される。これに同位体比の情報を加えることによりどの程度のウラン濃縮がその施設で行われているかを突き止めることが可能である。なお、本開発を通じて粒子の形状のみからは、原子力活動を推定できるような特徴的な結果は得られなかった。しかし、今後さらに多くの粒子を分析してデータを蓄積し、データベース化することで、原子力活動の推定につながるような有用な知見が得られるものと期待される。

5. 分析手法適応化試験の開発調査

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

5.1.1. 鉄を多く含む環境試料に対応できるイオン交換分離法の検討

IAEA から分析を依頼されるスワイプ試料には、極微量の核物質とともに大量の環境物質が付着している場合が多々ある。その量や元素組成は拭き取った環境などにより大きく異なる。誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)は多元素同時分析が特徴の一つに挙げられるが、共存元素の質量数が目的元素と重ならない場合でも測定溶液に高濃度で共存すると、目的元素の同位体比が正確な値からずれてしまうことがこれまでの研究成果から分かっている。そのため CLEAR ではスワイプ試料を化学分離する前に蛍光X線分析で付着物の元素組成を分析している。鉄が100 µg以上含まれている場合には、8M 硝酸を溶離液とした陰イオン交換分離法で鉄をウランやプルトニウムから予め分離・除去している。この方法は効果的で、鉄が非常に多く含まれる試料であっても極微量ウランやプルトニウムの正確な同位体比を報告してきた。この方法における課題は、鉄を除去するために最適な溶離液の液量範囲(8M 硝酸 3~5 カラム容量)が狭く、溶離液量に注意しないと鉄の除去効果に影響が出る。溶離液量が必要量より少ないと、多量の鉄がプルトニウム分離分画に残存して fg~pg 量プルトニウムの正確な同位体比測定を妨害する。逆に溶離液量が多いと、鉄とともにウランの一部が流出して極微量ウラン測定の精度を下げることになる。そこで 8M 硝酸よりも分離性能が高い溶離液を検討した。これまでの実験結果から陰イオン交換カラムで鉄の除去とウランの吸着には、それぞれ硝酸と酢酸が効果的であることが分かったので、この混酸を鉄除去のための溶離液とし、ウランやプルトニウムから鉄が最も良く除去される混酸の組成をスパイク実験によって求めた。

① 試験試料および器具

【試料】

- SPEX 製 ICP-MS 校正溶液(鉄を含む57元素:各 50 ng)
- ²³³U スパイク溶液(120 pg ²³³U)、²⁴²Pu スパイク溶液(13 pg ²⁴²Pu)
- 各溶液をそれぞれテフロンビーカーに入れ蒸発乾固した後、30%塩酸 2 mL に溶解したもの

【陰イオン交換カラム】

三菱化成 CA08P、Cl⁻形、粒径 75-150 µm
カラムサイズ 4 mm φ × 7 cm (カラム容量 0.84 ml)

【分析装置】

- サーモフィッシャー製 二重収束型 ICP-MS ELEMENT2 (²³³U、²⁴²Pu 測定用)
- Agilent Technologies 製 四重極 ICP-MS Agilent7500a (Fe 測定用)

② 分離・測定方法

試料溶液を予め 30%塩酸でコンディショニングしておいたイオン交換カラムに通した後、さらに 30%塩酸 2 mL を流してウラン、プルトニウムおよび鉄をカラムに吸着させた。次に 4.6M 硝酸に対して酢酸濃度を変えた混酸 3 mL を流して溶出液をビーカーに集めた。これを 2%硝酸溶液に調製して ICP-MS で溶出率を測定した。鉄の溶出率は四重極 ICP-MS で、ウランとプルトニウムの溶出率は二重収束型 ICP-MS で測定した。イオン交換分離をせずにそのまま測定溶液に調製した試料を回収率 100%として、分離試料との ICP-MS 信号強度の比から回収率(溶出率)を求めた。

③ 実験結果

表-5.1と図-5.1に酢酸と硝酸の混合溶離液を使って分離した鉄、ウランおよびプルトニウムの溶出率と除染係数を示す。測定したどの組成においても鉄は全量溶出し、ウランは溶出せずにほとんど全量が吸着した。プルトニウムは酢酸濃度が高くなるにつれて溶出する割合が減り、酢酸濃度 8.1M ではほとんど全量が吸着した。混酸 3mL を流すのに必要な所要時間は酢酸濃度が高くなるにつれて長かかった。この実験結果から 4.6M 硝酸-8.1M 酢酸の混合組成が鉄を除去するのに最も効果的であることが分かった。この最適組成の混合溶離液を環境試料分析の鉄除去に用いることで、精製除去過程において極微量のウランやプルトニウムを損失することなく精度良く測定できるものと期待される。

5.1.2. ICP-MS による正確な同位体比測定のための装置調整

昨年度、更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置(商品名: ELEMENT2)に対して、同位体比の正確さに関わる二次電子増倍管(SEM)検出器の設定値である検出器電圧と不感時間について再調整を行った。そして装置が適切に調整されたかを評価するため、同位体比が既知の試料を分析して参照値などと比較した。

検出器電圧や不感時間の値は装置設置時に適切な値に調整されているが、検出器は使用に伴って性能が緩やかに変動するため定期的にこれらの設定値を再調整する必要がある。検出器電圧は検出器に入射したイオンを電気信号へ変換するのに必要な 2 kV 程度の高電圧である。検出に最適な電圧は使用状況によって徐々に変動するので、検出器を高感度かつ長寿命に保つためには適正電圧値を測定から求めて設定しなければならない。不感時間とは、検出器にイオンが入射してから信号として出力されるまで電気回路内での信号処理にかかる固有の処理時間(10^{-9} 秒 \sim 10^{-8} 秒)のことを指す。この信号処理の間に入射したイオンは計測されないため、不感時間中のイオンの数え落としを補正しないと測定イオン強度は実際に入射したものよりも低く表示されることになる。装置の計測ソフトウェアでは自動的に不感時間の数え落としを補正した結果を表示してくれるが、適切な不感時間を装置定数として計測ソフトウェアに

入力しておかないと、正確な同位体比測定結果が得られない。

① 最適な検出器電圧の調整

検出器電圧を1700 V～2500 Vの範囲で50 V毎に上げて、ウラン同位体標準溶液(U015, 400 ppt)の²³⁸Uイオン強度を測定した。得られた検出器電圧－イオン強度の特性曲線から電圧変動に対するイオン強度の変動が少ない平坦な領域を求め、その低電圧側を検出器電圧とした。図-5.2に測定した検出器電圧－イオン強度の特性曲線を示す。検出器電圧に対するイオン強度の変動率も図内に示した。この測定からイオン強度の変動が少ない領域は2150 V～2350 Vであったので、設定値を2200 Vとした。

② 不感時間の調整

非常に短い不感時間を測定するには専用のデジタル機器で計測するなど様々な方法があるが、濃度を変えた同位体標準溶液を測定することで求められる方法を用いた。この方法は同位体標準の同位体比参照値と測定値の比 Y がイオン強度測定値 $I(238)$ に対して式-5.1に示す直線の一次式で表すことができる関係を利用したもので、不感時間 τ はその直線の傾き m から求めることができる。

$$Y = m \cdot I(238) + 1 \quad (\text{式-5.1})$$

$$\text{ここで } m = \{R(234)_{ref} - 1\} \cdot \tau, \quad Y = R(234)_{ref} / k \cdot R(234)_{meas}$$

- $I(238)$: 同位体標準の²³⁸Uイオン強度測定値 (cps)
 $R(234)_{ref}$: 同位体標準の²³⁴U/²³⁸U比 参照値(0.010422)
 $R(234)_{meas}$: 同位体標準の²³⁴U/²³⁸U比 測定値
 k : 同位体標準の²³⁵U/²³⁸U比測定から計算した²³⁴U/²³⁸U比に対する
マスバイアス補正係数

直線の傾きを正確に近似するため、5種類(152 ppt, 312 ppt, 498 ppt, 808 ppt, 974 ppt)のウラン濃度に調製した同位体標準(U500)をそれぞれ3回測定して合計15測定点を得た。図-5.3に測定データと最小自乗法で当てはめた直線を示す。直線近似の最小自乗法により測定データから直線の傾き $(-8.60 \pm 0.41) \times 10^{-9}$ を求めて不感時間 $(8.7 \pm 0.4) \times 10^{-9}$ 秒を算出し、計測ソフトウェアに整数値の9 ns (9×10^{-9} 秒)を入力した。

③ 調整の妥当性評価

調整後、試料の同位体比測定が正確に行われているかを定量的に評価するため、同位体比が既知で値が異なる5個の測定試料を用意した。測定試料の詳細を表-5.2に掲げた。図-5.4に測定したウラン同位体比を参照値からの相対偏差で示した。誤差棒は標準偏差(1 σ)で表した。低い $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比(5.32×10^{-5})を持つIAEA-QC試料も信頼の水準95%(2 σ)の範囲内で一致した。 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比については、測定したどの試料も参照値から1%の正確さで一致したが、IRMM や U500 の試料では参照値から不確かさ2 σ 以上の偏差があった。これらについては、TIMS測定で得られた $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を参照値としているため、考慮に入っていない不確かさの要因や系統誤差がこの妥当性評価結果に影響していると考えられる。 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の評価をより正確に行うには、同位体比が既知の標準試料を準備する必要があることがこの結果から示唆された。

5.1.3. ICP-MSによる高感度かつ正確な同位体比測定

ジェットインターフェース及び ApexHF は測定感度を上げることが可能なELEMENT2の付属品である。ジェットインターフェースは特殊な形状をしたスキマーコーンと小型の強力高真空ポンプから成る。ICP-MSのトーチで生成したイオンを専用の真空ポンプでイオンレンズ系内へと積極的に引き込むことでイオンの透過効率が上がる。一方、ApexHFは霧状の測定溶液を加熱・冷却することにより溶液が濃縮されて測定感度が上がる。この2つの付属品を組み合わせることで試料を測定することで極微量同位体比の精度向上が期待できる。その一方で同位体比の正確さをどのくらい担保できるかを把握しておくことは、報告データの信頼性を保つために重要である。そこで、この高感度な測定方法を環境試料のバルク分析に適用した場合の効果と課題を検討した。

① ジェットインターフェースの効果

ウラン標準溶液(IRMM184、ウラン濃度100ppt)と同位体標準(U0002)溶液(400ppt)を用いてインターフェースの取り付け有無でそれぞれ測定し、測定感度やピーク形状を比較した。得られた結果とピーク形状の比較を表-5.3と図-5.5にそれぞれ示す。測定感度はインターフェースを取り付けることで1.5倍向上したが、ガス分子への衝突によるイオンの散乱や運動量減少などによってピークが低質量数側に裾を引いた。 ^{238}U ピークの裾引きによって ^{236}U のピーク位置のバックグラウンド強度がインターフェース取り付け前より4.6倍高くなった。これは環境試料のような低 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比($10^{-6} \sim 10^{-4}$)測定において正確な測定の妨害となる。検出器側のスリット手前にフィルターレンズが取り付けられている機種ではピークの裾引き現象が改善されているが、ELEMENT2に増設することは構造的にできない。pg量での $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定が必要な試料では別の高感度化を考える必要があるが、環境試料にはウランがng以上含まれ

ているので高感度化をしなくても $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を含めて十分に同位体比測定が可能である。一方、プルトニウムの同位体比測定に対しては、主に存在するのは軽い同位体 ^{239}Pu で他の重い同位体にはピークの裾引きの影響が及ばないことや同位体比が 10^{-6} と大きな差が生じる試料はないことから、非常に量が少ない (fg~pg レベル) プルトニウム同位体比測定に対してこの高感度化は効果的である。

② ApexHF の効果

ApexHF とジェットインターフェースによる高感度化効果を調べるため、プルトニウム同位体標準溶液 (SRM947、Pu 濃度 5.1 ppt) を用いて ^{239}Pu のイオン強度を測定して感度を比較した。表-5.4に ApexHF の設定条件と感度測定結果を示す。両方を取り付けることにより通常測定よりも感度が11倍上がることが確認できた。その一方で各測定試料間の洗浄方法に課題が浮上した。通常測定では、硝酸を ICP-MS の試料導入系内に吸い込ませて数分間洗浄することで試料のウランやプルトニウムは洗い流され、信号強度がバックグラウンドレベルまで下がる。しかし、ApexHF を取り付けた場合には硝酸で30分間以上洗浄しても少量のプルトニウムが残存したままだった。そこで試料の洗浄効率が高い洗浄方法を検討した。IAEA が所有するネットワーク分析所では硝酸とフッ化水素酸の混酸で洗浄しているとの情報を得た。我々の ICP-MS の試料導入部はガラス製であるため、フッ化水素酸濃度が濃いとガラス部品の腐食が懸念される。そこでガラスが腐食されない程度に希薄なフッ化水素酸を用いてプルトニウムの洗浄効果を試験した。プルトニウム同位体標準溶液 (SRM947、5.1 ppt) をイオン強度が一定になるまで流した後に様々な洗浄液の組成と方法で洗い、 ^{239}Pu のイオン強度がどのように減少していくかを測定した。その様子を図-5.6に示す。5%硝酸の洗浄だけでは最初は緩やかに減少したが、洗浄開始から10分以降はイオン強度が高いままで変わらなかった。フッ化水素酸を含む洗浄液は濃度が高いほどプルトニウムの洗浄効率が高い傾向にあった。検討した洗浄方法の中から3種類について、洗浄開始から5分おきに ^{239}Pu のイオン強度を測定してプルトニウムの残存率を比較した。その結果を表-5.5に示す。どの洗浄液も10分間流すことでバックグラウンドレベルにまで下がることが分かった。フッ化水素酸のガラス腐食性と洗浄操作の簡便さを考慮して、0.25M フッ化水素酸で1分間洗浄した後、5%硝酸で最低10分間洗浄することにした。これに加えて標準溶液の濃度も見直しした。測定感度が上がったことから、濃度を1/10(0.5 ppt)に希釈したプルトニウム同位体標準溶液を同位体比のマスバイアス補正に使うことで、標準溶液が残りやすいようにした。その結果、マスバイアス補正の精度を変えずに残存プルトニウムの洗浄時間をより短縮することができた。

③ 環境試料への応用

ジェットインターフェースと ApexHF による高感度測定を環境試料のプルトニウム分

析に適用し、通常測定と分析結果を比較して高感度化の効果を評価した。試料には IAEA から送付されたプルトニウム量や同位体組成が異なる3つの QC 試料を用いた。図-5.7に通常条件と高感度化でそれぞれ測定した結果を示す。定量値、同位体比ともに測定値が2%以内の差で非常に良く一致していて高感度化による系統誤差がないことを確認できた。測定精度に関しては 0.1~5 pg の定量では高感度化による利点は得られなかったが、同位体比測定においては測定精度が非常に良くなった。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比では精度が 2~4 倍良くなった。さらに $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比や $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比では、今まで検出できなかったものが相対誤差 30%~65%の精度で計測できるようになった。また、今まで同位体量の検出限界が約 5 fg であったものが、高感度化することにより約 0.5 fg まで下げることができた。

以上を総括すると、ApexHF とジェットインターフェースによる高感度化によって通常測定よりも感度が11倍高くなることを確認した。また、ジェットインターフェースを取り付けるとピークの裾引きにより低質量数側のバックグラウンドが高くなるため $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の正確な測定には不向きであることが判明した。プルトニウムの同位体比測定に対しては、この高感度化は非常に効果的で同位体比の測定精度が 2~4 倍良くなった。さらに、これまで検出できなかった fg 以下のプルトニウム同位体も検出できるようになった。ApexHF の使用において試料測定後に短時間でバックグラウンド強度まで戻すには、マスバイアス補正用のプルトニウム同位体標準溶液濃度を下げて、0.25M フッ化水素酸で1分間洗浄した後、5%硝酸で最低10分間洗浄することが効果的であった。この方法を用いることで手際よい正確な分析が可能となった。

5.2. バルク分析技術 (NUCEF)

以前(平成26年度)に分析した IAEA から送付された QC 試料(No.23298-14-02)の評価においてウラン量が期待値より最大 0.16 ng 程度高い旨の報告が IAEA からあった。試料の分析において操作環境や器具、試薬等から混入する操作ブランクとなるウランを考慮しなければならないが、実試料中に混入した操作ブランクのウラン量を正確に見積もることは不可能である。このため、実試料と同一バッチ内で同じく分離・分析した空試験の操作ブランク値が分析試料に混入した操作ブランクのウラン量と同等であると仮定して、試料の測定値から操作ブランク値を差引いて実試料のウラン定量値を求める。この際、操作環境等から混入したウラン量が空試験試料と実試料との間(即ち、同一バッチ内)で大きく異なった場合、差引き補正の正確さは乏しくなる。QC 試料のウラン定量値を多く見積もった原因の一つには、操作環境等から混入したウラン量が QC 試料と空試験試料との間で異なったことが考えられる。これまでに同一バッチ内における操作ブランクのウラン量のばらつきを観察したことが無かった。このため、同一バッチ内の操作ブランク値のばらつき具合を観察することを目的として、操作ブランク

の再現性確認の実験を実施した。さらに核物質を多量に含む試料が同一バッチ内に存在した際に、同時に処理した他試料へどの程度の量が混入するかについても評価試験を行った。

(1) 操作ブランクの再現性等確認検討

① 実験

操作ブランクの再現性確認のための空試験試料の処理は、NUCEF で保障措置試料の分析に通常使用している器具や試薬を用いて通常の操作手順に従った。操作の概要を以下に示す。試料溶解・ケイ酸塩分解用の空のテフロン容器に硝酸、塩酸及びフッ化水素酸を入れて蒸発乾固した後、乾固物を溶解した。次いで、分取してスパイク添加したのち原子価調整を経て陰イオン交換分離を行った。溶出したウラン分離分画を用いて試料を調製し、ICP-MS 測定によりウランの定量及び組成を分析した。空試験試料数は NUCEF で通常 1 バッチで処理している数と同じ 4 試料(A~D)とし、この 4 試料の測定結果から同一バッチ内における操作ブランクの再現性等について評価した。本試験は保障措置試料分析を行う時と同様に、作業フード内等を紙ウエスで水拭き洗浄を事前に行ってから実施した。

② 結果と考察

空試験試料の分析結果を図-5.8に示す。図-5.8(A)は操作ブランクのウラン量を、図-5.8(B)は $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を示す。エラーバーは標準偏差(1σ)を示す。比較のため、直近10バッチ分のIAEA試料(33~42)を処理した際の操作ブランク値及びその平均値も示した。空試験試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は 0.0074 から 0.0081 程度で低濃縮組成であり、試料間で良く一致していた。試料 A のウラン定量値については 0.16 ng と高めであったが、その他3試料は 0.1 ng で似通っていた。本試験で得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比及び定量値は、直近10バッチの操作ブランク値のばらつきの範囲内であったものの、定量値は同一バッチ内でもばらつきが大きいことが分かった。NUCEF の操作において混入するウラン量は偶発的と考えられることから、図-5.8(A)に示す直近10バッチの操作ブランクのウラン定量値の範囲(0.05 ng~0.17 ng)で変動し得ると考えられる。本検討から、同一バッチ内の操作ブランクのウラン量は試料毎で大きく異なる可能性があることが分かった。

(2) 同一バッチ内における核物質多量試料からの他試料への混入量評価試験

① 実験

本試験は、同一バッチ内で核物質多量模擬試料と空試験試料を同時に通常の分析操作に従って処理し、空試験試料を ICP-MS 測定によってウラン、プルトニウムの定

量及び組成を分析することにより行った。核物質多量模擬試料としては、スワイプ材 (TexWipe304) にウラン同位体標準物質 (NBL U-010、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比=0.0101) 19 μg 及びプルトニウム同位体標準物質 (NBS SRM947、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比=0.24) 0.59 μg を添加したものをを用いた。本模擬試料及び空試験試料の処理は上記検討(1)の実験操作と同様である。空試験試料数は 3 試料(E、F、G)とし、この3試料の結果から同一バッチ内における核物質多量試料からの混入量について評価した。

② 結果と考察

空試験試料の分析結果を表-5.6に示す。表には直近10バッチの IAEA 試料(33～42)を処理した際の操作ブランクの平均値も示した。空試験試料のウラン定量値及び $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は約 0.09 ng 及び 0.008 であった。ウランの測定結果は過去の操作ブランクの平均値と良く一致し、U-010 の明確な混入は検出されなかった。一方、プルトニウムについては、試料 F 及び G からは検出されなかったが、試料 E から 0.06 pg のプルトニウムが検出され、その $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は 0.27 であった。試料 E の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が SRM947 のものと良く一致していることから、核物質多量試料からの混入が確認された。プルトニウムの検出は1試料のみであったが、核物質多量試料と微量試料とを同一バッチ内で処理する場合には注意が必要であること、また、その混入率は 1×10^{-7} ($\doteq 0.06 \text{ pg}/0.59 \mu\text{g}$) であることが明らかとなった。なお、ウランの測定結果において U-010 の混入が検出されなかったのは、ウランもプルトニウムと同じ混入率 1×10^{-7} で模擬試料から空試験試料に混入したとすると、その U-010 量は 2 pg ($\doteq 19 \mu\text{g} \times 1 \times 10^{-7}$) 程度となり、操作環境から混入したウラン量(約 0.09 ng)に比べてはるかに少なく検出できなかったためと考えられる。本検討から、核物質多量含有試料を同時に処理した場合には他の試料へ 1×10^{-7} 程度混入する恐れがあることが分かった。

これらの検討結果を踏まえると、実試料のウラン定量結果への操作ブランクのウランの影響を評価するためには、混入し得る操作ブランクウラン量の程度の把握が必要であり、操作ブランク値データの蓄積及び継続した観察が重要であると考えられる。また、含有される核燃料物質が試料間で 1×10^7 以上異なるような場合は、同一バッチ内での処理は避ける必要があることが明らかとなった。今後は、この量の違いを同一バッチで処理可能か否かの判断基準とする。

5.3. パーティクル分析技術 (SIMS 法)

パーティクル分析技術のひとつである SIMS 法では、ウラン粒子の同位体比分析の際に、ウラン粒子の近傍に存在する粒子中の元素(鉛など)から放出されるイオンの影響により、特に ^{234}U や ^{236}U など存在量の少ない同位体の分析が困難になるという問題がある。我々はこの問題を解決するために、電子顕微鏡観察下でマイクロマニピュレ

ータによりウラン粒子のみを取り出してSIMS法で同位体比分析する方法の開発をおこない、 ^{234}U や ^{236}U などに対しても正確な値を得ることを可能にしている。しかしながら、ウラン粒子中に他の元素が混在している場合には、マイクロマニピュレータによる物理的な分離の手段は使えない。このため、本年度は測定条件を再検討することにより、この問題の解決を試みた。

試験に用いたのは SiO_2 中に U が注入された標準粒子である。図-5.9は、通常の場合でこの粒子を測定した時の ^{236}U 原子数比を ^{235}U 原子数比に対してプロットしたものである。その結果、測定したすべての粒子について ^{236}U 原子数比の値は標準粒子の参照値よりも高い値となった。これは、シリコンによって生じたイオンの影響である。考えられるイオンは、 $^{28}\text{Si}_5^{16}\text{O}_6^+$ (質量数は 236) である。次に、この影響を排除するために、SIMS 測定においてエネルギーオフセットと呼ばれる方法を試みた。一般に単原子イオン ($^{236}\text{U}^+$ など) と分子イオン ($^{28}\text{Si}_5^{16}\text{O}_6^+$ など) は有するエネルギーの幅が異なり、分子イオンの方がエネルギーの低い領域に分布している。このため、低いエネルギーのイオンが検出器に入らないような設定にすれば、低いエネルギー領域に存在する分子イオンを排除して、高いエネルギー領域にも存在する単原子イオンすなわちウランイオンのみを検出することができると考えられる。

図-5.10は、同じ試料についてエネルギーオフセット値 30 V を印加して SIMS 測定した結果である。ほとんどの粒子についてほぼ参照値に近い値を得ることができており、分子イオンの影響を排除した測定ができていることを示している。この結果、エネルギーオフセットの利用が、ウラン粒子中に混在している他の元素による影響を排除する上で有効であることが示された。しかし、エネルギーオフセットをかけることにより、低いエネルギー領域に存在しているウランイオンも排除してしまっているため、全体として約 1/3 程度の感度低下が見られた。

なお、通常の SIMS 測定では、ウラン粒子中にどのような元素が混在しているかはわからないため、このような分子イオンの影響を予想することは困難である。しかし、第4章で開発してきた性状分析技術の不純物元素分析を利用することにより、SIMS 測定以前に分子イオンの影響を予想することができる。このため不純物元素分析により粒子中にシリコンなどの不純物が多量に含まれていることが確認された場合は、感度の低下を考慮しつつ、エネルギーオフセットを使用して SIMS により同位体比分析をおこなうことが最適であると考えられる。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)

パーティクル分析法のひとつであるフィッショントラックー表面電離質量分析 (FT-TIMS) 法では、TIMS 法により個々のウラン粒子の同位体比分析を行うに先立って、試料中の無数の粒子の中からウランを含む粒子をフィッショントラック法により特定する。フィッショントラック法では、試料を原子炉で中性子照射した場合に、ウランが核

分裂を起こして飛跡を生じる現象を利用し、その飛跡の位置を観察することによりウラン粒子を特定することができる。しかし、現在、原子炉が停止中であり再稼働の目途が立っていないため、今年度の適応化試験では、TIMS 法により個々のウラン粒子の同位体比分析を行うに先立って、フィッシュトラック法を用いずにウラン粒子を特定する方法について検討を行った。ウラン粒子の特定に用いたのは二次イオン質量分析 (SIMS) において、近年開発された粒子自動計測ソフトウェア (APM) である。この方法では、短時間 (数時間) の自動測定により試料中から放出されるウランイオンのイメージ像を取得し、その位置からウラン粒子が存在する位置を調べることが可能である。

試験には、IAEA より入手した混合標準ウラン粒子試料 (天然ウラン (NU): 低濃縮ウラン (LEU): 高濃縮ウラン (HEU) = 170:18:1) を用いた。APM 測定では、 $500 \mu\text{m}^2$ 角の二次イオン像を 20×20 の合計 400 分析領域にわたって取得した。すなわち、 $10 \times 10 \text{mm}^2$ の範囲の測定を行った。

図-5.11は、APM 測定後の試料の一部の電子顕微鏡像である。測定された部分の色が変化しているのがわかる。ここで、4つの角 ((X,Y)=(1,1), (1,20), (20,1), (20,20)) には、その中心部に一次イオンビームを5分間照射することによるビーム跡を図に示すようにつけてある。これは、電子顕微鏡観察時に、APM で測定したそれぞれの分析領域の位置を決定するためである。

図-5.12は、粒子を載せたガラス状炭素試料台と TIMS 測定用のフィラメントを同時に電子顕微鏡にセットするためのホルダーの写真である。図-5.13は、図-5.11のビーム痕の位置から、それぞれの分析領域の中心部の電子顕微鏡での座標を求めた値である。これにより、図-5.14(a)と(b)の2枚の写真に示すように APM 測定時の分析領域の(a) CCD 画像と(b) 電子顕微鏡像が良く一致し、電子顕微鏡において APM での分析領域の位置を再現することができる。図-5.14(c)と(d)の2枚の像は、APM 測定によって得られた ^{235}U と ^{238}U の二次イオン像である。これらのイオン像では左下に1個のウラン粒子が検出されている。二次イオン像と電子顕微鏡像は、左右対称になっているため、図-5.14(b)の電子顕微鏡像では、右下にウラン粒子が存在することになる。この部分を高倍率で観察した結果、図-5.14(e)に示すように2個のウラン粒子が観測され、X 線分析によってもウランの存在が確認された (図-5.14(f))。この特定したウラン粒子をマイクロマニピュレータにより TIMS フィラメント上に移送した (図-5.14(g-j))。なお、図-5.14(e)では、電子顕微鏡観察により2個のウラン粒子が見つかったため、そのうちの1粒子のみをフィラメント上に移送した。

図-5.15は、SIMS および APM-TIMS による測定結果である。それぞれ12粒子を選択して測定した。なお、SIMS 測定では、APM を使用せずにウラン粒子をランダムに選択してマイクロプローブモードで SIMS により同位体比測定を行った。APM-TIMS 測定では、APM の結果を用いてウラン粒子を選定した後、個々の粒子をピックアップしてフィラメント上に移送し、TIMS により同位体比測定を行った。これらの結果、SIMS 測定で

は、高濃縮粒子を見つけることができなかった。一方、APM-TIMS のデータでは、すべての粒子で、NU, LEU, HEU の値と良く一致した結果が得られており、本法の有効性が示された。なお、検出された粒子の個数は以下のとおりである。

SIMS で検出された粒子： NU : LEU : HEU = 11 : 1 : 0

APM-TIMS で検出された粒子： NU : LEU : HEU = 4 : 6 : 2

フィッシュントラック法では、ウラン中の ^{235}U が核分裂を起こして飛跡を生じる現象を利用し、その飛跡の位置を観察することによりウラン粒子を特定することができる。ここで、粒子中のこの ^{235}U の量が多いほど（すなわち濃縮度が高いほど）、多くの本数のフィッシュントラックが生成する。従って、多くの本数のフィッシュントラックを有する粒子を選択的に抽出して分析することで、保障措置上重要な高濃縮ウラン粒子を効率的に検知・分析することが可能である。今回検討した APM-TIMS 法でも FT-TIMS 法と同様に高濃縮ウラン粒子を効率的に検知・分析することができることが実験の結果から示された。従って、FT-TIMS 法の代替法として APM-TIMS 法は非常に有効であると考えられる。しかし、APM でどの程度まで微小なウラン粒子を検知できるかは未だ明確ではない。今後、APM 法がフィッシュントラック法と同程度の微小ウラン粒子検知能力を有するかどうかについての検討が必要である。

5.5. 核物質粒子の性状分析技術の適応化試験

環境試料中の微粒子の化学状態は、その粒子が辿った履歴に関する情報を含んでいる。原子力施設で採取されたウラン微粒子の場合、ウランの精錬や転換、濃縮といった各工程においてウランの化学形が異なるため、核物質含有微粒子の化学状態を分析することで各施設における原子力活動の推定が可能になると期待されている。したがって、保障措置環境試料分析においても微粒子の化学状態に関する情報は有用であると認識されているが、現在その分析法は確立されていない。顕微ラマン分光法は $1\ \mu\text{m}$ 以下という優れた空間分解能を持つため、その特性を活かすことで微粒子個々の化学状態の分析が可能になると期待されている。そこで本検討では、顕微ラマン分光法を用いた単一の核物質含有微粒子に対する化学状態分析法を開発し、保障措置に資する新規分析技術の確立を目的とする。

昨年度は新たに顕微ラマン分光計を導入し、シリコン単結晶およびマンガン酸化物微粒子の測定により装置の基本性能の確認を行った。また、ウラン標準微粒子のラマン分光測定結果から、ウラン酸化物(U_3O_8)に帰属されるラマンピークを観測するとともに、マッピング分析の結果から数マイクロメートル程度の微粒子への適用可能性を示している。しかし、測定時に用いるレーザーパワーが強すぎるため、ラマン分光測定時にウラン微粒子が損傷している可能性があった。この損傷を抑制し、微粒子本来のラマンスペクトルを得ることができれば、化学形の異なるウラン微粒子の化学状態の判別が可能になると期待できる。そこで本年度は、レーザーパワー調整機構を導入して照

射条件の最適化を行い、化学形の異なる2種類のウラン粒子を用いた測定により、化学状態の異なるウラン微粒子の判別が可能かどうかについて検証を行った。

まず、 U_3O_8 の化学形を持つ標準粒子(NBL CRM U950a)をバキュームインパクトによりガラス状炭素基板上に回収した。回収した微粒子から、電子顕微鏡-X線分析によりウラン微粒子を同定し、マイクロマニピュレータを用いてガラス状炭素基板に移送した。移送したウラン微粒子に対してラマン分光測定を行い、レーザーパワー5 mW、120秒で5回積算して得られたラマンスペクトルを図-5.16に示す。140 cm^{-1} のラマンピークが明瞭に確認できる一方、それ以外の230、420、750 cm^{-1} 付近はピークがブロードで不明瞭である。電子顕微鏡により微粒子の形態を観察し、ラマン分光測定を行う前と行った後で比較した結果を図-5.17に示した。測定後は微粒子が粉々になり、周囲に飛び散っている様子が観測できる。これは、ラマン分光測定時のレーザー光の照射によって微粒子が損傷していることを示している。

レーザーパワーを調整して微粒子の損傷を防ぐため、レーザー光源の直後に光学フィルターを入れることが可能な機構を新たに取り付けた(図-5.18)。光学フィルターは、ある特定の波長範囲の光に対し、フィルターを通過した後の光の光量を10分の1、100分の1というように減弱する。これらの光学フィルターの組み合わせにより、レーザーパワーの微細な調整が可能となる。導入したレーザーパワー調整機構を用いて、 U_3O_8 微粒子測定時におけるレーザーパワーを最適化した。レーザーパワーを変えた際に、 U_3O_8 標準粒子から得られたラマンスペクトルを図-5.19に示す。ラマンピーク強度はおおよそ入射するレーザーパワーに比例するため、レーザーパワー1 mWのラマンスペクトルは、0.3 mWのものと比較すると強度は強い。その一方で、レーザーパワー1 mWでは140 cm^{-1} および500 cm^{-1} 付近のラマンピークが0.3 mWのものよりも判別しづらくなっている。これは、微粒子から散乱されたレーザー光が妨害成分として検出されているためと考えられる。以上を踏まえ、微粒子本来のラマンピークが顕著に観測できる0.3 mWのレーザーパワーを測定に用いることとした。図-5.20に示した通り、レーザーパワー0.3 mWでは測定前と測定後の比較で微粒子がその形状を保ち、ラマン分光測定による試料の損傷を抑制することが可能になった。

最適化した0.3 mWのレーザーパワーを用い、2 μm 程度の大きさを持つ U_3O_8 標準粒子のラマン分光測定を行った。測定に用いた微粒子の光学顕微像を図-5.21に、120秒で5回積算したラマンスペクトルを図-5.22に示す。図-5.16のラマンスペクトルと比較すると、微粒子を損傷することなく測定が可能になった結果、ラマンピークが明瞭になったことが確認できる。また、143、246、371、422、501、730、810 cm^{-1} のラマンピークは、 U_3O_8 の構造由来のピークであると帰属され、直径2 μm 程度のウラン標準粒子の化学形を U_3O_8 であると正しく同定することができた。

次に、化学状態の異なるウラン微粒子の判別が可能であるかを検証するため、数マイクロメートル程度の UO_2 の化学形を持つ微粒子を用いて検証を行った。 U_3O_8 標準粒

子の時と同様に、ガラス状炭素基板上に移送した UO_2 粒子に対してラマン分光測定を行った。測定に用いた微粒子の光学顕微像を図-5.23に、レーザーパワー0.3 mW、120 秒で5回積算したラマンスペクトルを図-5.24に示す。ラマンスペクトルから、445、580、1164 cm^{-1} の位置にラマンピークが観測された。これらのピークはすべて UO_2 の構造に由来すると帰属され、ラマン分光測定により UO_2 の化学形も正確に同定することができた。また、 UO_2 粒子のラマンスペクトルを U_3O_8 標準粒子のものと比較すると、ラマンスペクトルの形状とラマンピーク位置がはっきりと異なる。これらの結果から、顕微ラマン分光法を用いることで U_3O_8 と UO_2 の化学形を持つウラン微粒子の判別が可能であることが実証された。

本年度は、昨年度導入したラマン分光装置にレーザーパワーを調整する機構を取り付け、測定条件の詳細な検討を行った。その結果、ラマン分光測定によるウラン微粒子の損傷を抑制することが可能になった。さらに、最適化した照射条件を用いて化学形が異なるウラン粒子の化学形を U_3O_8 と UO_2 であると判別できたため、数マイクロメートル程度の大きさを持つ単一ウラン微粒子の化学状態の判別が可能であることを実証した。

5.6. 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では質量分析法によって核物質の同位体組成を決定している。このため、分析対象となる核物質と同質量となる分子イオンを形成する元素が含まれる場合、分析の妨害となる。また、不純物が多量に含まれる場合、核物質のイオン化効率が低減するため、検出効率が低下する。試料分析に先立ち、試料中に含まれる不純物を測定することは、続くバルク分析の試料前処理法の検討に有用である。また、パーティクル分析においても、保障措置試料上の核物質の位置を把握できれば、効率的な粒子回収が可能となる。

保障措置環境試料の分析では、妨害元素およびウランの測定(定性分析及びおおまかな定量分析)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。核物質に対する妨害元素は、多岐に亘るため、元素分布測定装置では、多元素同時測定を得意とするエネルギー分散型分光法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)を適用している。

平成24年度以降、鉄などの妨害元素を多く含む試料が、年に数試料程度送られてくるようになった。このような試料を測定する場合、照射する X 線強度が高いと蛍光 X 線測定時に Dead Time が増加するため、試料測定の処理効率が落ちてしまうことになる。そこで、Dead Time が50%を超えた場合、段階的に照射する X 線強度を下げるように自動化した。照射する X 線強度を下げると、妨害元素だけでなくウランの検出効率も下がるため、大気中アルゴンの検出効率の変化量を計数として、検量線を補正した。平成27年度は、ほぼ全ての試料で妨害元素が含まれていた。実際の保障措置環境

試料の測定例として、鉄の分布イメージを図-5.25に、同一試料を同時測定した際に得られたウランの分布イメージを図-5.26に示す。同一試料であっても、元素によって分布イメージが異なることが分かる。また、多くのケースで、鉄などの妨害元素はウランの100倍以上付着しており、照射X線強度の自動変化機能が、効果的に機能した。

5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査

国際原子力機関(IAEA)本部で開催された「保障措置のための環境試料のパーティクル分析に関する技術会合」に出席し、原子力機構でのパーティクル分析技術の開発状況について発表した。また、他の研究所の技術開発動向を調査するとともに、今後2年間の重点開発項目を表す勧告書の作成に寄与した。本会合には、IAEA ネットワーク分析所(NWAL)として認定されている9ヶ所(日、米、英、露、仏、独(EU)、豪、韓、IAEA)の研究所の代表者、認定取得を目指して技術試験を受けている中国の研究所の代表者及びIAEA関係者ら約50名が参加した。

保障措置のためのパーティクル分析では、原子力施設において採取された査察試料について、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、その施設における未申告活動を検知することを目的としている。分析法としては、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2種類が用いられており、原子力機構はこの両方の技術でNWALとしての認定を受けている。今回の会合での主な議論は以下の通りである。

(1) SIMS 法による分析技術

パーティクル分析において SIMS 法で認定を受けているのは、日、英、露、仏、独(EU)、豪、IAEA の7ヶ所の研究所である。近年では、従来よりも高質量分解能を有する大型の SIMS 装置(LG-SIMS)が英、露、独(EU)、豪、IAEA の5ヶ所の研究所に導入され、パーティクル分析に利用されている(従来の低質量分解能型の SIMS 装置を用いる方法(SIMS 法)と区別するために LG-SIMS 法と呼ばれる)。LG-SIMS 法を実施している各研究所からは、その有効性を示すデータが数多く報告された。原子力機構では、依然として SIMS 法で分析しているものの、電子顕微鏡観察下で査察試料中からウラン粒子のみを選択して取り出す技術を開発してきており、LG-SIMS 法に匹敵する正確さでのデータ取得を可能としている。会合では、ドイツの超ウラン元素研究所の Hedberg 氏らにより開発された Automated Particle Measurement (APM)と呼ばれる自動粒子計測ソフトウェアの改善点などについて議論が行われ、要望がまとめられた。このソフトウェアは、短時間で多くの粒子を分析する上で有効であり、我々も試験を開始している。

(2) FT-TIMS 法での分析技術

パーティクル分析において FT-TIMS 法で認定を受けているのは、日、米、英、仏、

韓の5ヶ所の研究所である。出張者は、FT-TIMS 法において複数粒子を同時に測定してしまう問題を回避するために、電子顕微鏡下での単一粒子移送を試料の前処理段階に組み込んだ新たな方法について紹介した。原子力機構では、現在、試験用原子炉が停止しており本法を実施することができない。IAEA の担当者からは、原子炉の再開時期の見通し、他の研究所の原子炉の利用可能性について質問を受けた。他の研究所からは特に新たな技術の改良などについての報告はなされず、用いている原子炉の紹介などが行われた。

(3) NWAL のクオリティーコントロール(QC)

標準試料の分析を通じて各 NWAL の分析技術能力を評価し比較することは、NWAL の分析技術能力の維持及び向上のために重要である。本会合では、今年度実施された分析所間比較試験の結果が IAEA のデータ解析担当者より報告された。試験には標準環境粉塵にウラン同位体組成既知のイエローケーキを混合した試料が用いられ、LG-SIMS 法で4ヶ所、FT-TIMS 法で3ヶ所、SIMS 法で2ヶ所の研究所がそれぞれ参加した(原子力機構は SIMS 法で参加)。報告では、原子力機構の分析結果の正確さは 2 番目に優れており、IAEA 担当者から高い評価を受けた。なお、1、3、4、5 番目は LG-SIMS 法を用いた研究所であり、6、7、9 番目は FT-TIMS 法を用いた研究所であった。SIMS 法を用いても我々が正確な値を得られたのは、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利用しているためであると考えられた。

(4) 新規分析法

パーティクル分析においてその重要性が認識されているにも関わらず、Pu や MOX 粒子の分析法の開発は未だ進んでいない。出張者は、プルトニウム粒子の同位体比を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法及びアルファ線計測を組み合わせる測定する方法の開発状況を報告した。その他、IAEA の研究者からは、レーザーアブレーション(LA)試料導入を利用した ICP-MS によるウラン粒子の分析法について報告がなされた。ここで、試料中のウラン粒子の特定には FT 法が用いられ、自動的に FT の位置を認識するソフトウェアも開発中とのことであった。フランスの研究者からは顕微ラマン分光法によるウラン化学状態分析などについて報告がなされた。顕微ラマン分光法を用いた分析法は我々も開発中であり、有用な情報を得ることができた。

保障措置のためのパーティクル分析では、現在、LG-SIMS 法および FT-TIMS 法が主流となっている。原子力機構のこの分野でのプレゼンス向上のためには、早期の LG-SIMS 装置の導入および分析法確立、FT-TIMS 法実施のために必要な試験用原子炉の再稼働が重要な課題である。

6. 反証のための環境サンプルの分析

万が一、我が国に対し、未申告の核物質及び原子力活動に係る疑義を IAEA からかけられた場合、国の指示を受け、速やかにこれを反証するために必要となる保障措置環境分析を実施する。保障措置環境分析では、第2章に記載した分析法を、状況に応じ組み合わせて行う。

今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

7. 終わりに

7.1. 平成27年度の総括

平成27年度は、IAEA の依頼に基づき、バルク分析法30試料、パーティクル分析法(SIMS 法)20試料、合計50試料の環境サンプルの分析を実施した。

高度環境分析研究棟は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律、また所内規定に基づき適切に管理するとともに、高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)では ISO クラス5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)では ISO クラス6(クラス 1,000)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度を ISO クラス 4(クラス 10)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、走査型電子顕微鏡については、更新作業を実施し、原子力施設で採取されたスワイプ試料中のウラン粒子を測定し、良好な二次電子像、反射電子像を取得できることを確認した。また、ウラン酸化物粒子の X 線分析も清浄に行えることを確認したので、運用を開始した。

核物質の性状分析技術の開発について、ウラン・プルトニウム混合粒子の二次電子像、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、標準試料を用いて作成したウラン・プルトニウム混合粒子の分析結果、実試料を用いた分析結果共に良好であった。

分析手法適応化試験では、CLEAR におけるバルク分析法で、鉄を多く含む環境試料に対応できるイオン交換分離法、誘導結合プラズマ質量分析装置の二次電子増倍管の印加電圧と不感時間の調整、ジェットインターフェース及び ApexHF の試験を行った。NUCEF におけるバルク分析では、操作ブランク値のばらつきと試料間での汚染の程度を評価した。パーティクル分析技術のひとつである SIMS 法では、単一粒子中に混在する不純物からウランの同位体比測定の妨害を排除するため、エネルギーオフセット法を検討した。パーティクル分析法のひとつであるフィッシュントラック表面電離質量分析(FT-TIMS)法では、現在停止中の原子炉を使うフィッシュントラック法に変わる方法として、二次イオン質量分析(SIMS)用の粒子自動計測ソフトウェア(APM)を使う方法を考案した。

反証のための環境サンプルの分析については、今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

7.2. 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3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」(第5.7章参照)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」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、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。三件目は、「IAEA の環境サンプルの分析(CLEAR)」(JC-25、JPN X 02004)で、IAEA と JAEA の合意に基づき、保障措置環境試料の発送、分析、分析結果の報告を行っている。一年おきに開催される、バルク分析及びパーティクル分析に係る技術会合において、分析結果の品質、適時性についてレビューと議論を行っている。

7.3. 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低減化した。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 of 技術開発などに用いられている。

7.4. 今後の課題

IAEA は、ウランの履歴を知る手掛かりとして、ウラン粒子ごとにそれが精製された時期(精製年代)の測定法開発を提案している。しかし、ウランの年代測定はプルトニウムに比べ難しく、ウラン粒子の年代測定法開発のめどは立っていない。しかし、高濃縮ウランに限れば、可能性があると考えられている。今後、スワイプ試料から高濃縮ウランを選択的に見出す手法及びウラン粒子の年代測定法開発が必要になると思われる。

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。

8. 略語一覧

略語	説明
ApexHF	フッ化水素酸対応の脱溶媒装置
APM	粒子自動計測ソフトウェア
BG	バックグラウンド
CCD	電荷結合素子
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
EG	非常用発電機
EU	欧州連合
DHL	国際航空貨物輸送
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュントラック表面電離型質量分析法
HEU	高濃縮ウラン
HF	フッ化水素酸
HNO ₃	硝酸
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析装置
ID	識別
IRMM	標準物質及び計量技術研究所
ISO	国際標準化機構
JAEA	日本原子力研究開発機構
JASPAS	日本による IAEA 保障措置技術支援
LG-SIMS	高質量分解能二次イオン質量分析装置
LANL	ロスアラモス国立研究所
LEU	低濃縮ウラン
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
Na	ナトリウム
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
NU	天然ウラン
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
O	酸素
Pu	プルトニウム
QC	品質管理

略語	説明
Si	シリコン
SIMS	二次イオン質量分析装置
SPEX	標準溶液の製造メーカー名
SRM	比較標準物質
TIMS	表面電離型質量分析装置
U	ウラン
UO ₂	二酸化ウラン
U ₃ O ₈	八酸化三ウラン

9. 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 μm 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。

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。

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。

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。

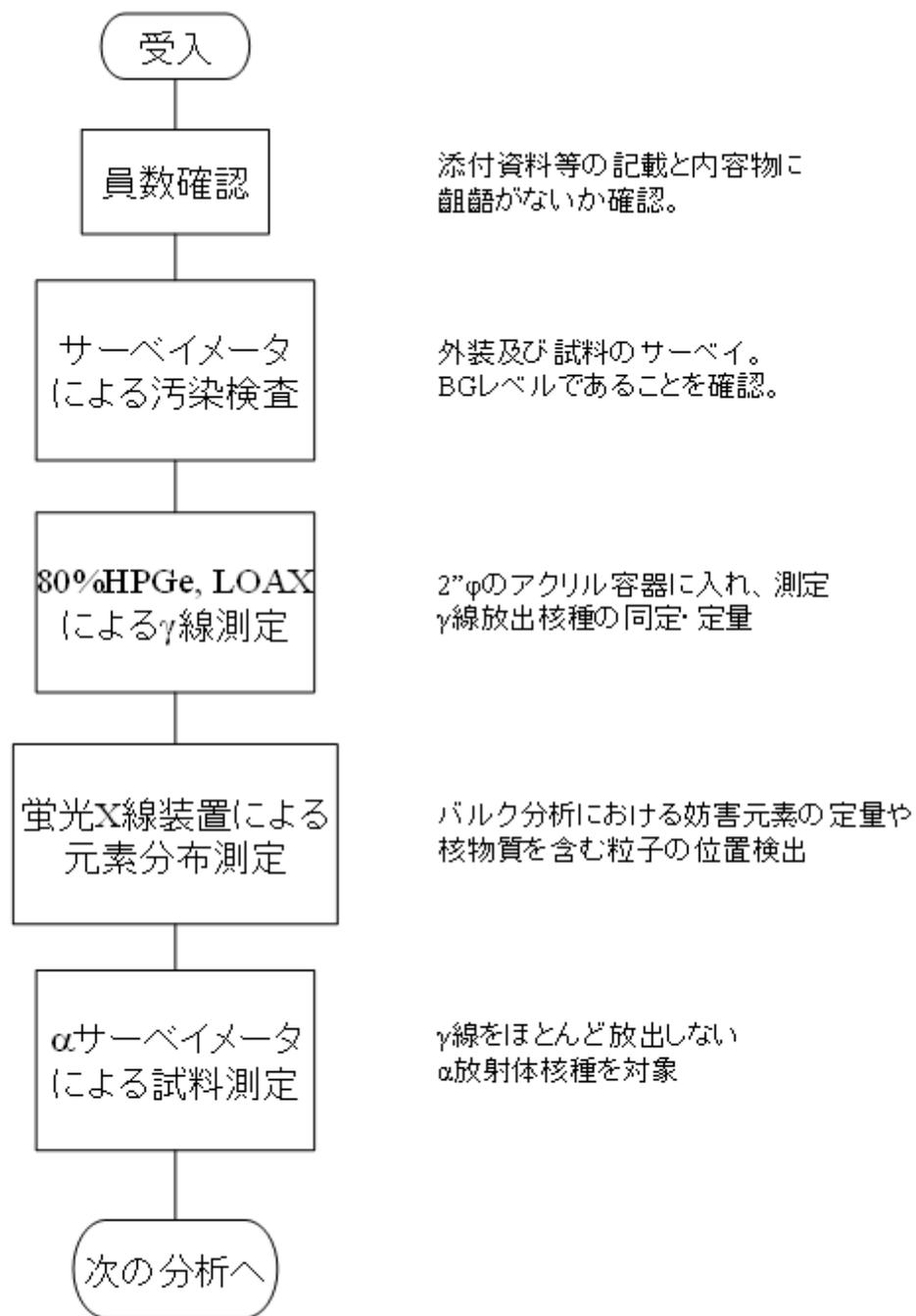


図-2.1 : 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図

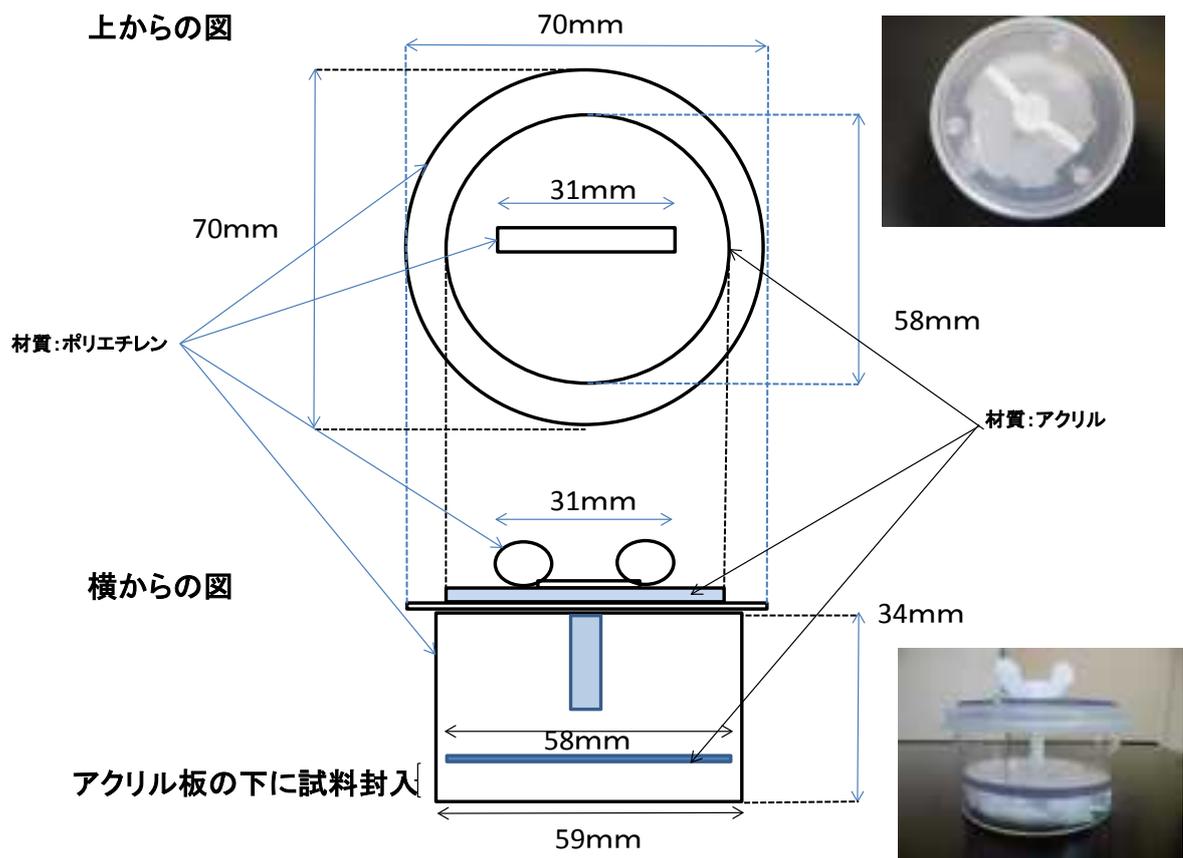
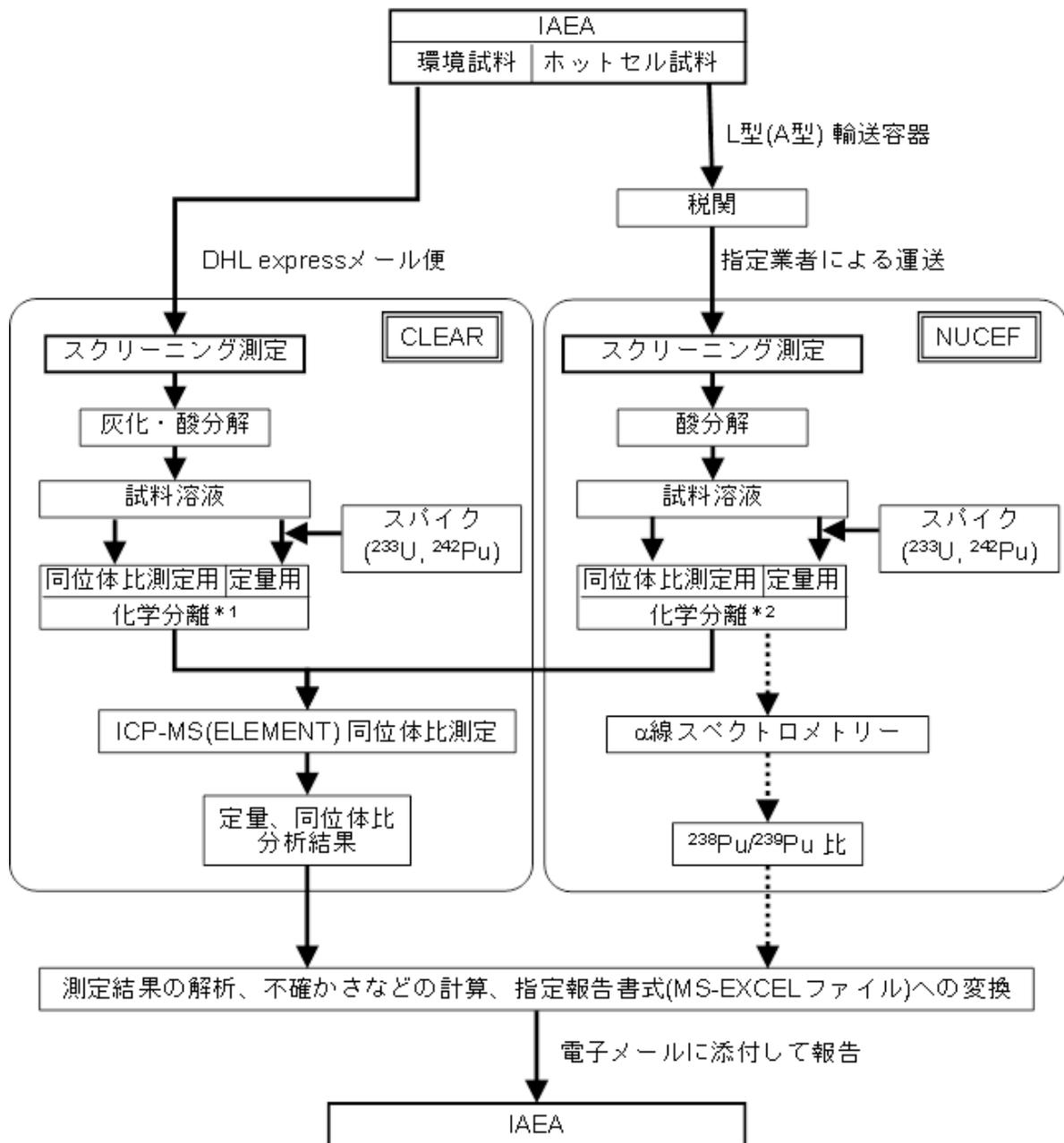


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*1: 化学分離方法の詳細は図-2.4参照

*2: 化学分離方法の詳細は図-2.5参照

図-2.3 : バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要

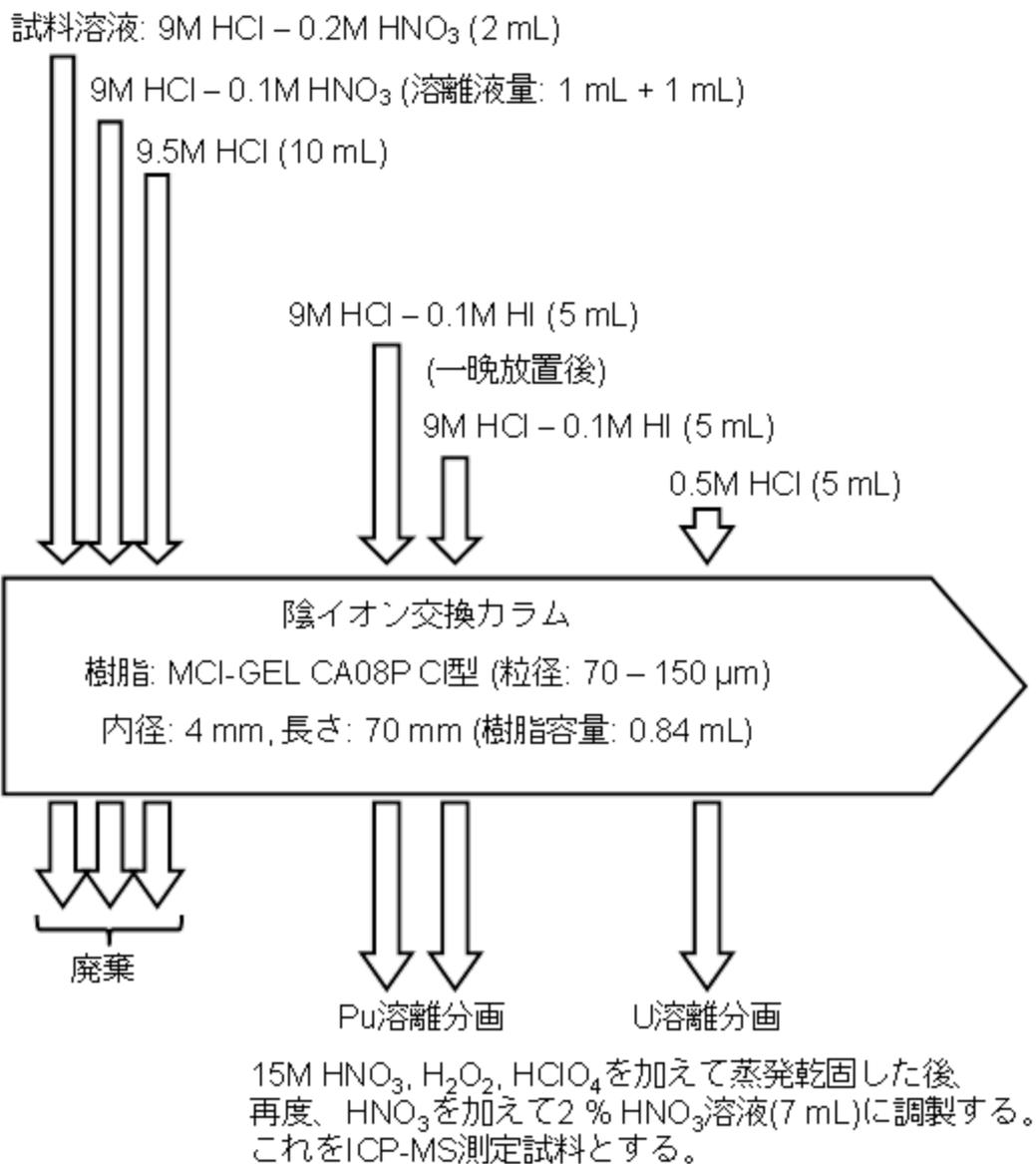


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

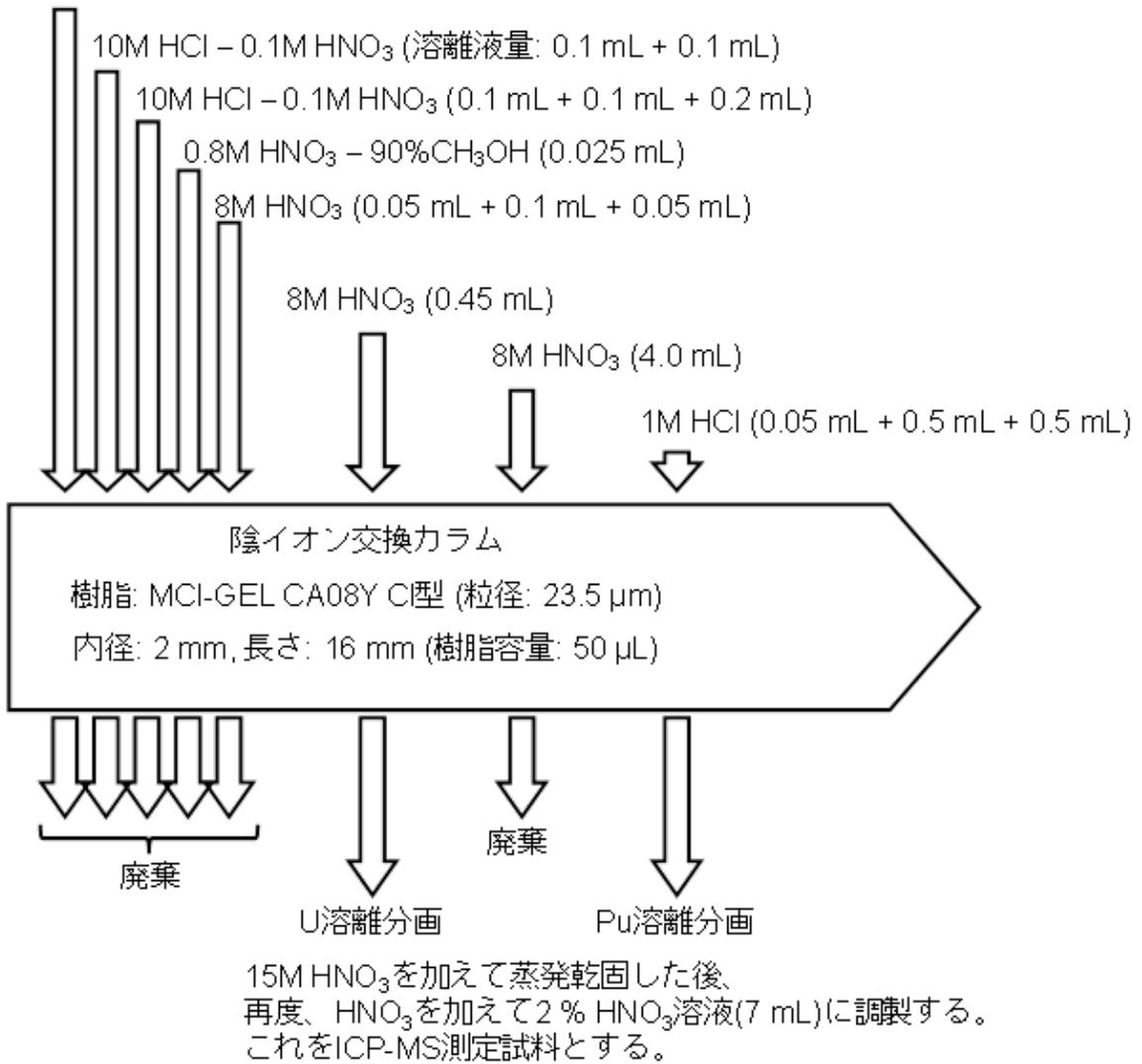


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

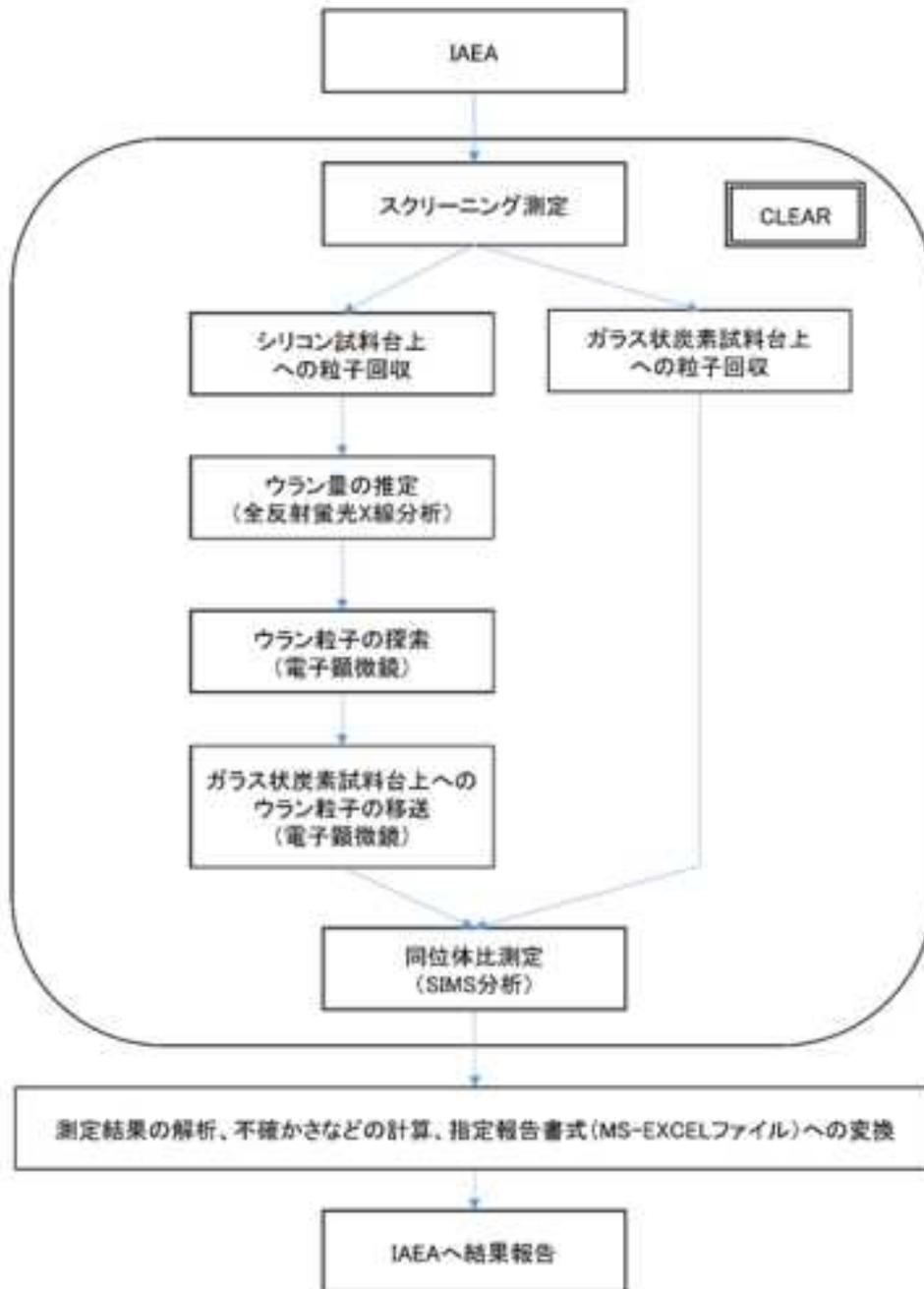


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

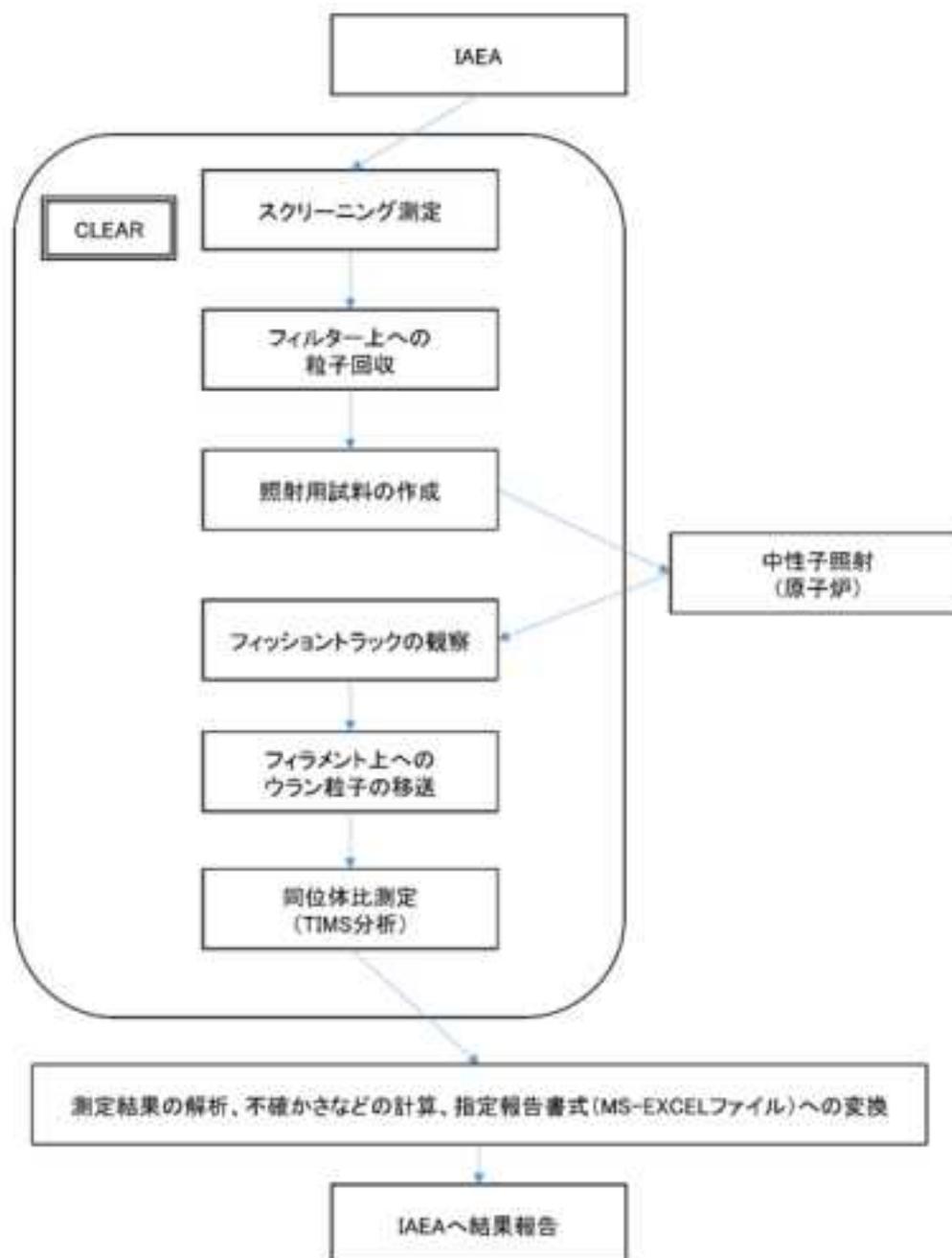


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

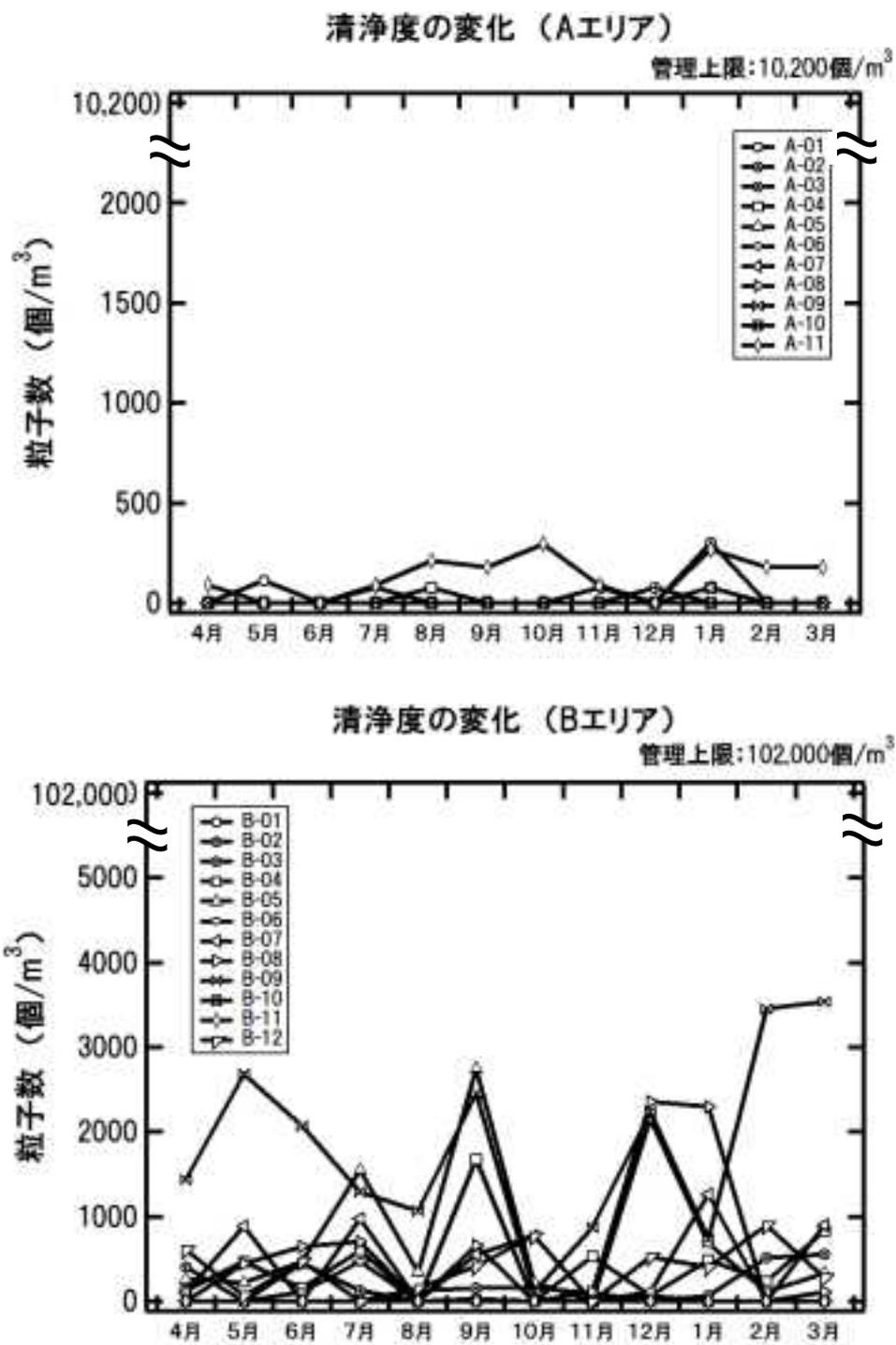


図-3.1 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化



図-3.2 : 走査型電子顕微鏡のクリーンルーム内への搬入時の様子



図-3.3 : 走査型電子顕微鏡の外観写真

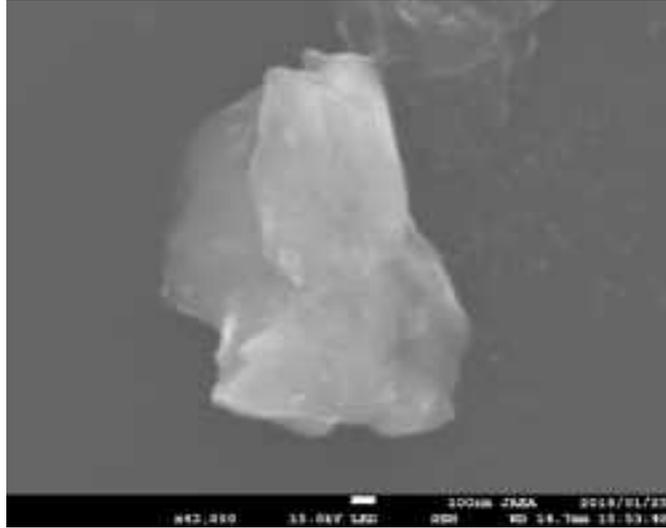


図-3.4 : ウラン粒子の二次電子像



図-3.5 : ウラン粒子の反射電子像

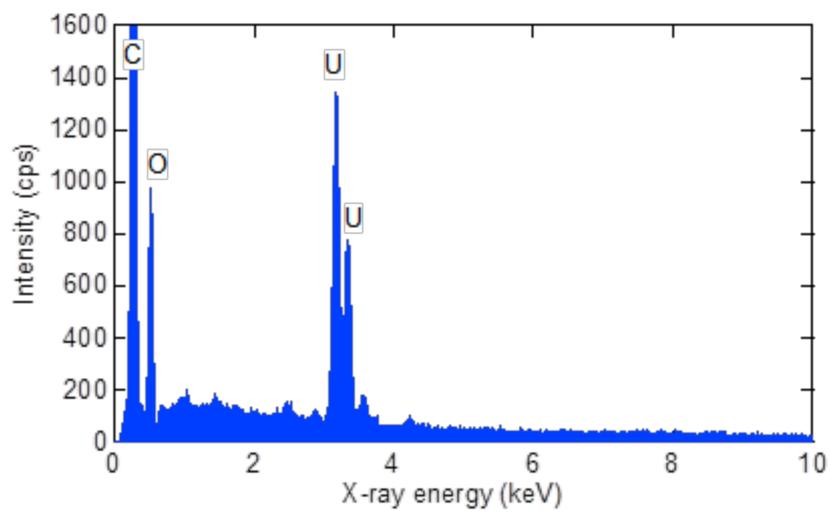


図-3.6 : ウラン粒子の X 線スペクトル

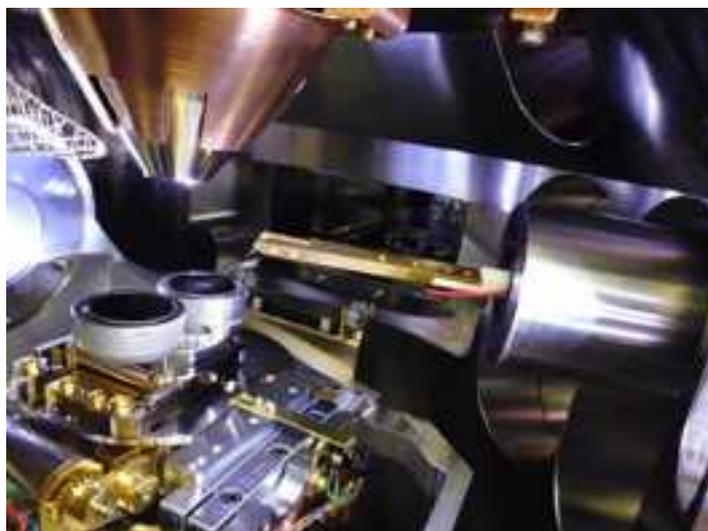


図-3.7 : マイクロマニピュレータ

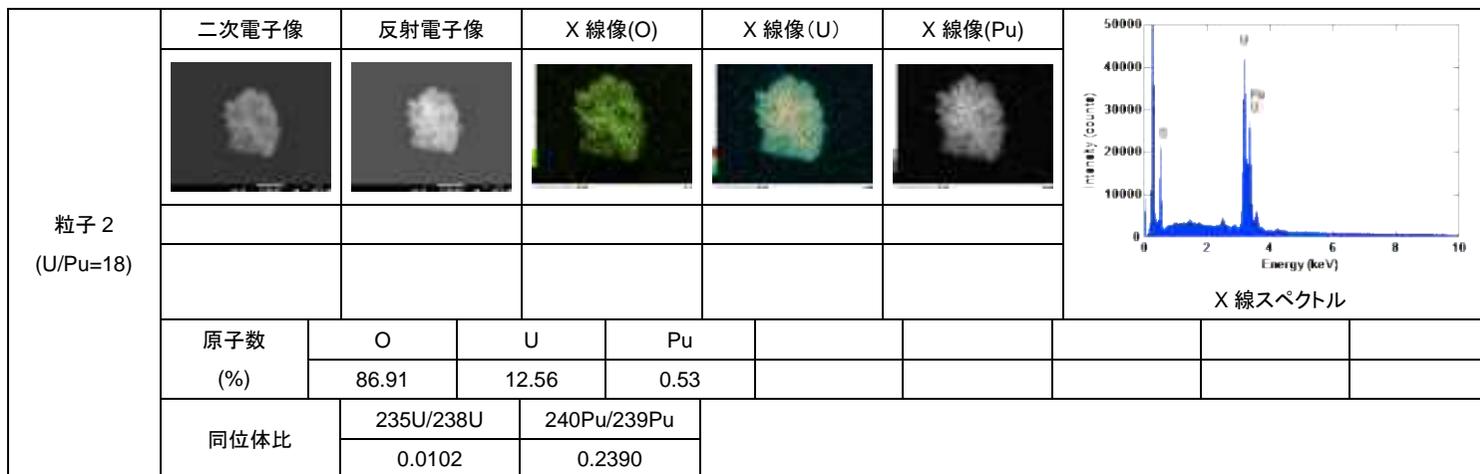
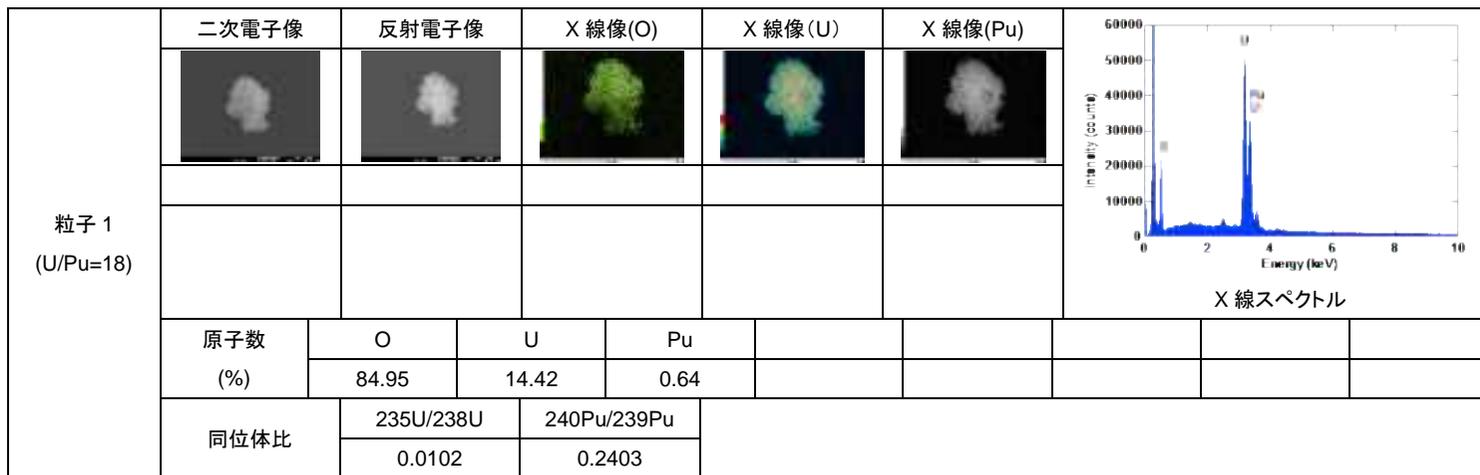


図-4.1 : ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=18)の性状分析結果

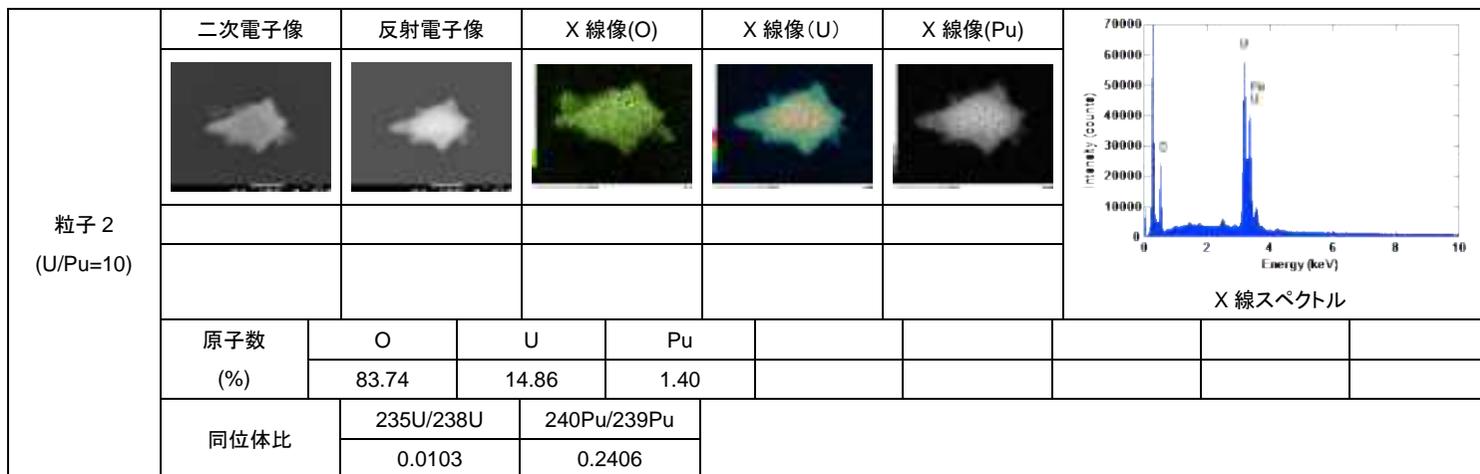
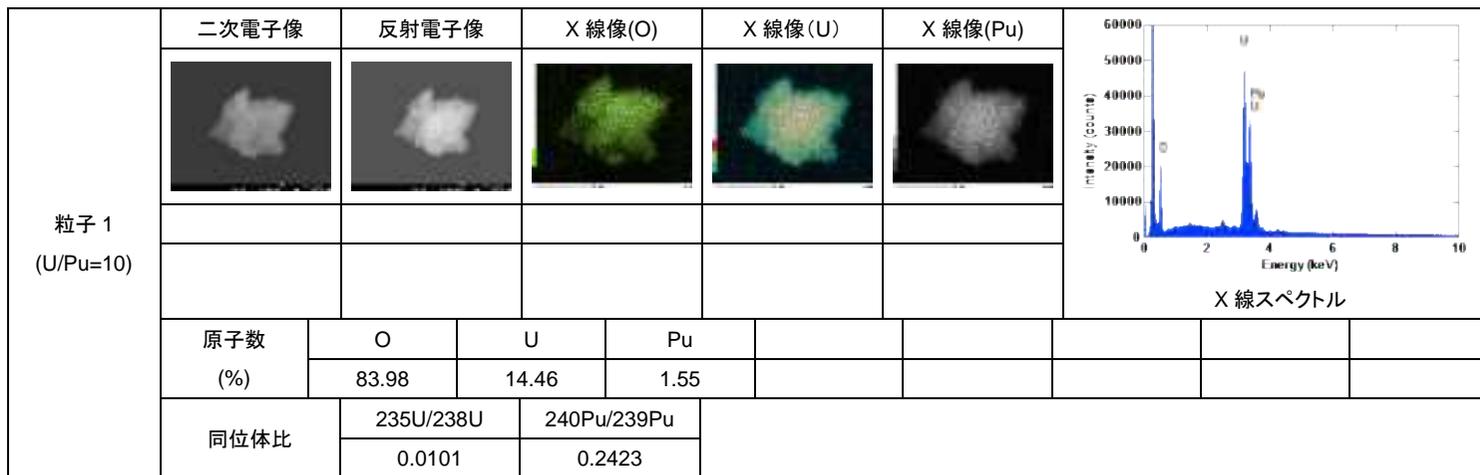


図-4.2 : ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=10)の性状分析結果

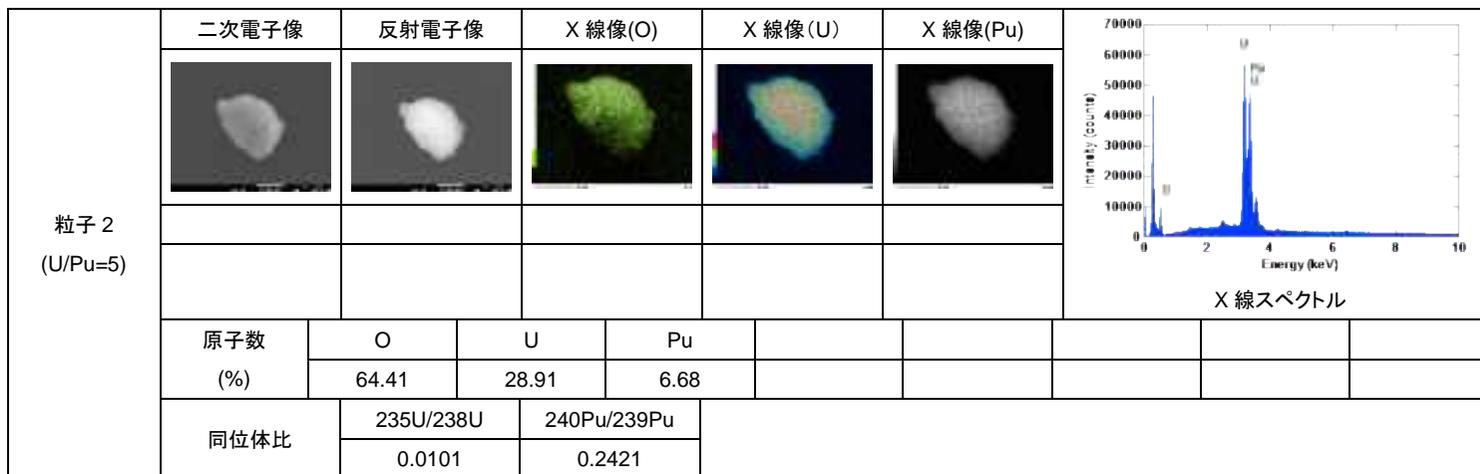
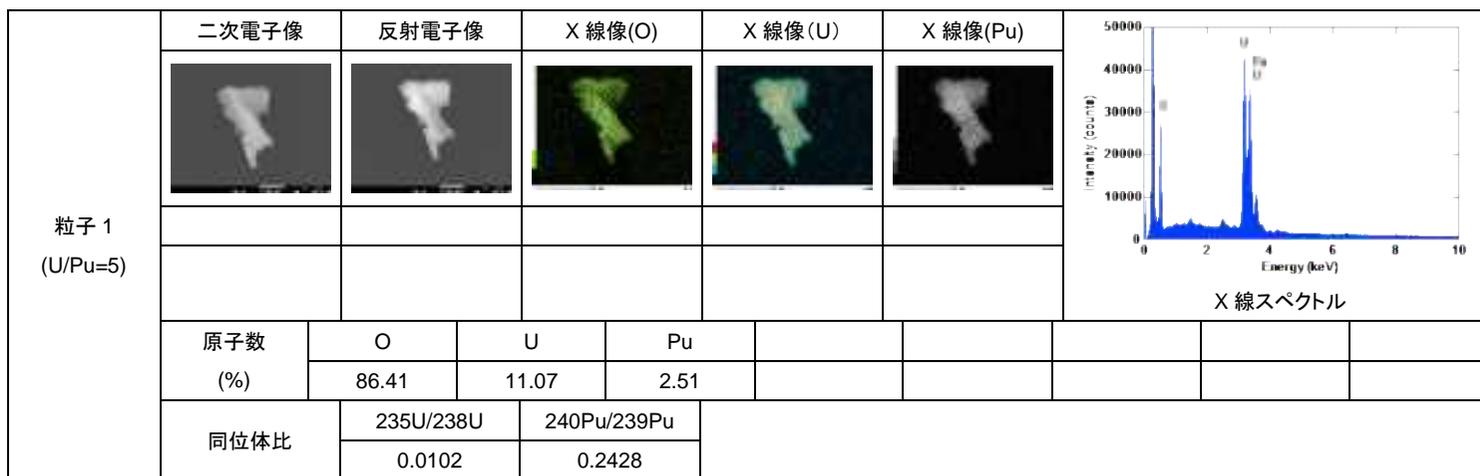


図-4.3 : ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=5)の性状分析結果

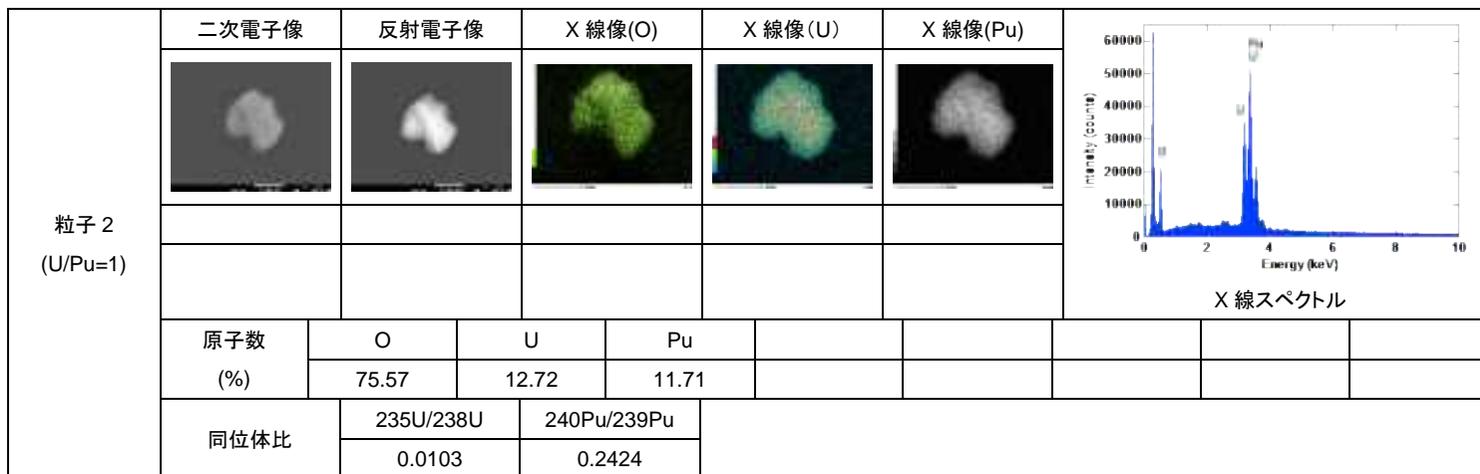
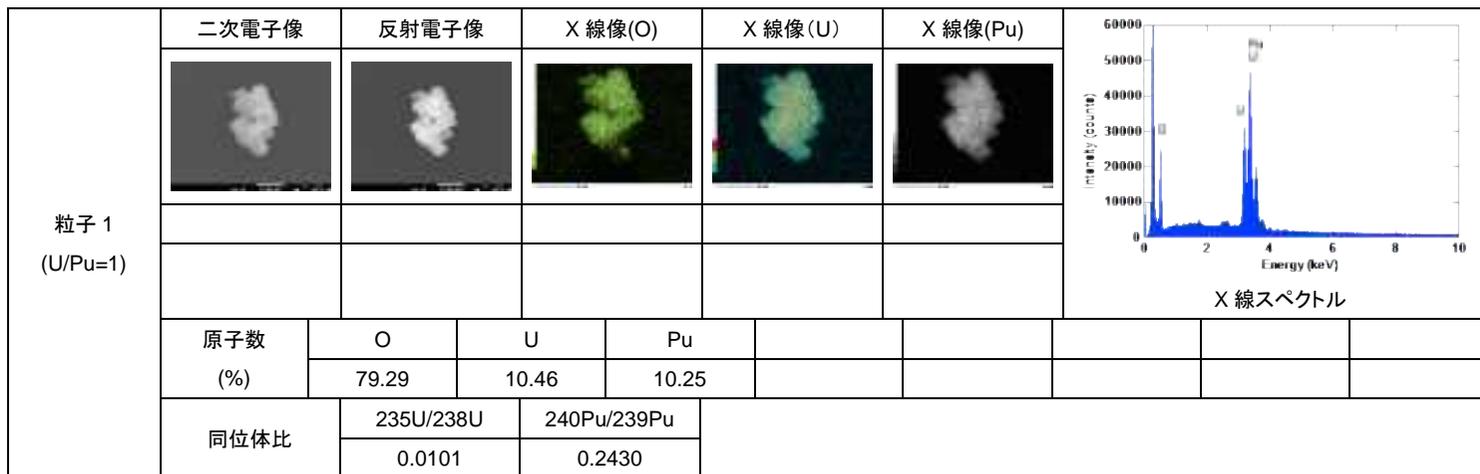


図-4.4 : ウラン・プルトニウム混合粒子(U/Pu=1)の性状分析結果

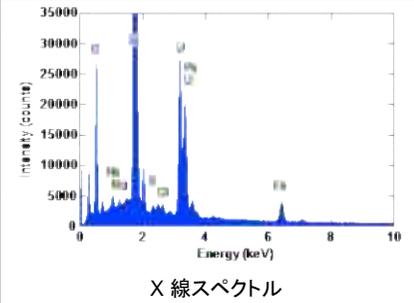
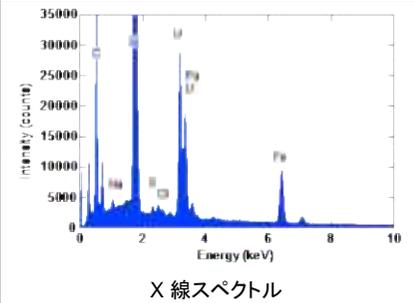
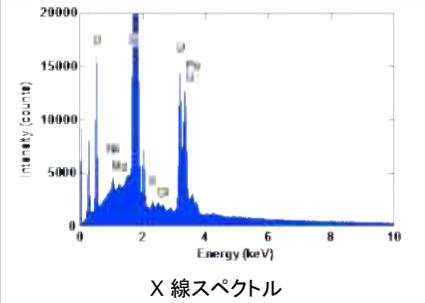
粒子 1	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(Mg)	 <p>X線スペクトル</p>				
	X線像(S)	X線像(Cl)	X線像(Fe)	X線像(U)	X線像(Pu)					
	原子数 (%)	O 84.79	Na 2.15	Mg 0.84	S 0.52		Cl 0.57	Fe 3.15	U 7.17	Pu 0.80
	同位体比	235U/238U 0.0071		240Pu/239Pu 0.2835						
粒子 2	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(S)	 <p>X線スペクトル</p>				
	X線像(Cl)	X線像(Fe)	X線像(U)	X線像(Pu)						
	原子数 (%)	O 85.63	Na 1.31	S 0.45	Cl 0.20		Fe 6.66	U 5.63	Pu 0.12	
	同位体比	235U/238U 0.0037		240Pu/239Pu 0.4757						

図-4.5 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-1

粒子 3	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(Mg)	 <p>X線スペクトル</p>							
	X線像(S)	X線像(Cl)	X線像(U)	X線像(Pu)									
	原子数 (%)	O	Na	Mg	S					Cl	U	Pu	
	同位体比	235U/238U		240Pu/239Pu									
		87.34	2.39	0.81	0.67					0.35	6.71	1.73	
		0.0051	0.7693										

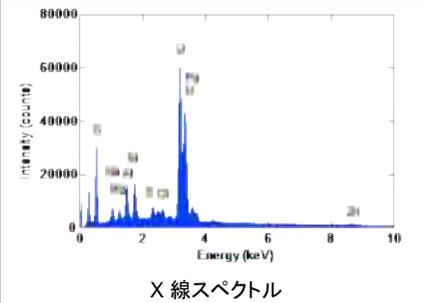
粒子 4	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(Mg)	 <p>X線スペクトル</p>							
	X線像(Al)	X線像(S)	X線像(Cl)	X線像(U)	X線像(Pu)								
	原子数 (%)	O	Na	Mg	Al					S	Cl	U	Pu
	同位体比	235U/238U		240Pu/239Pu									
		75.06	2.41	2.08	5.28					1.33	0.98	10.92	1.20
		0.0034	0.4984										

図-4.6 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-2

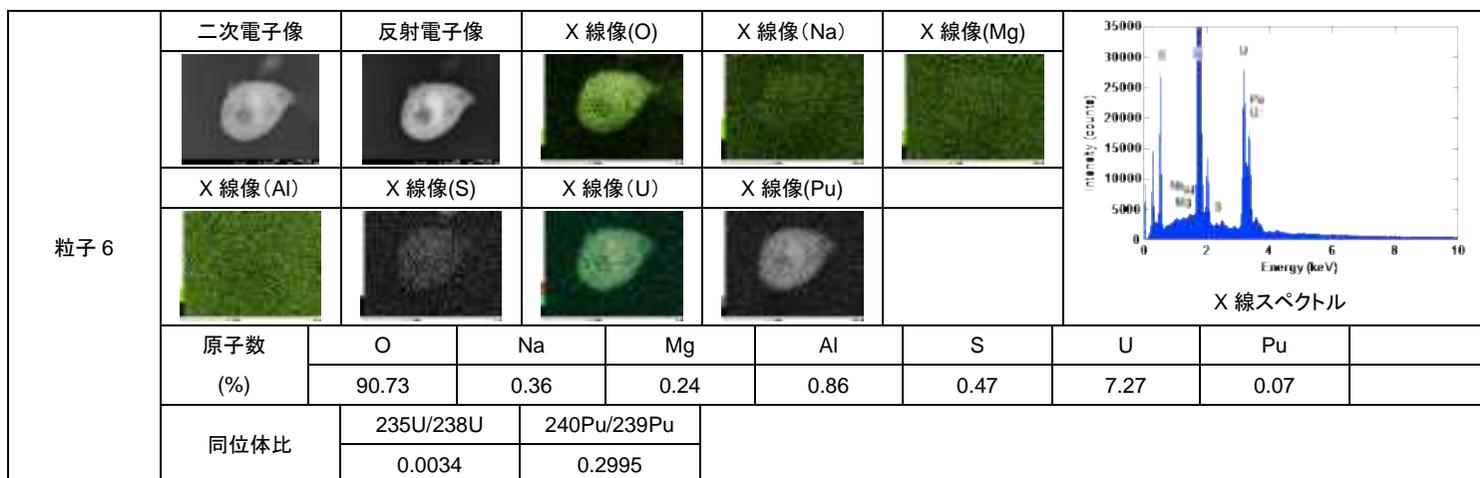
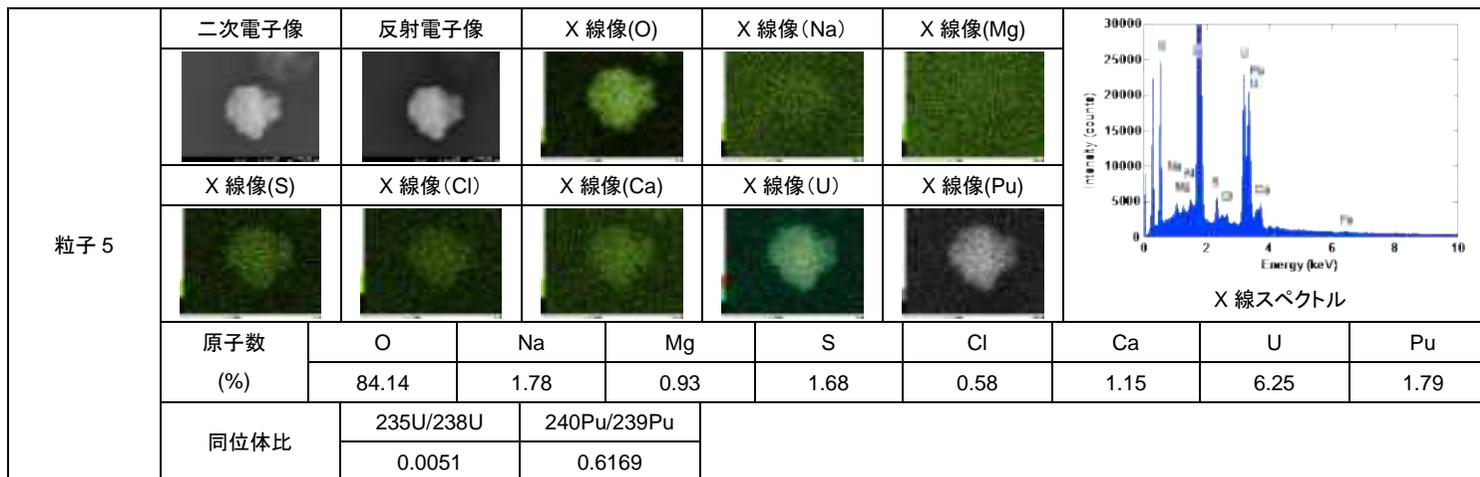


図-4.7 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-3

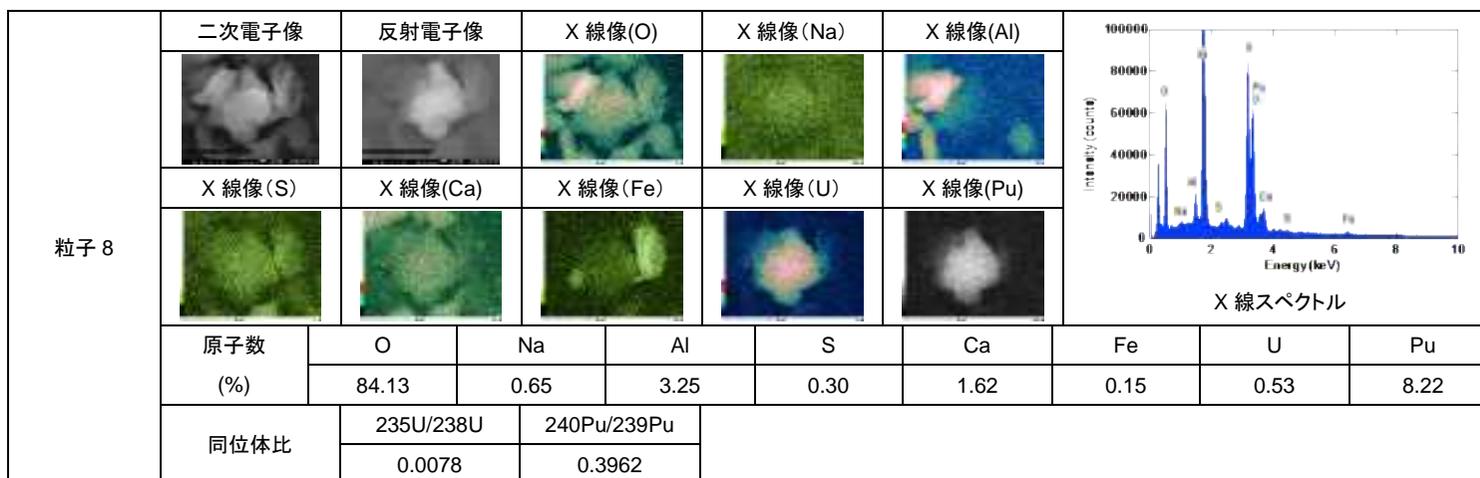
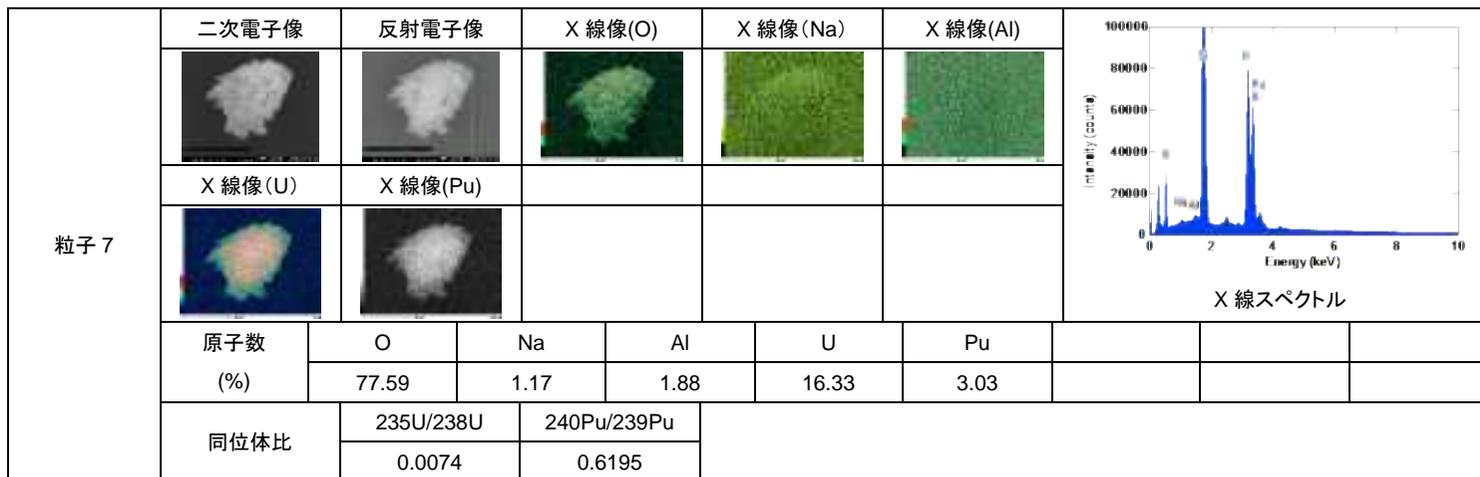


図-4.8 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-4

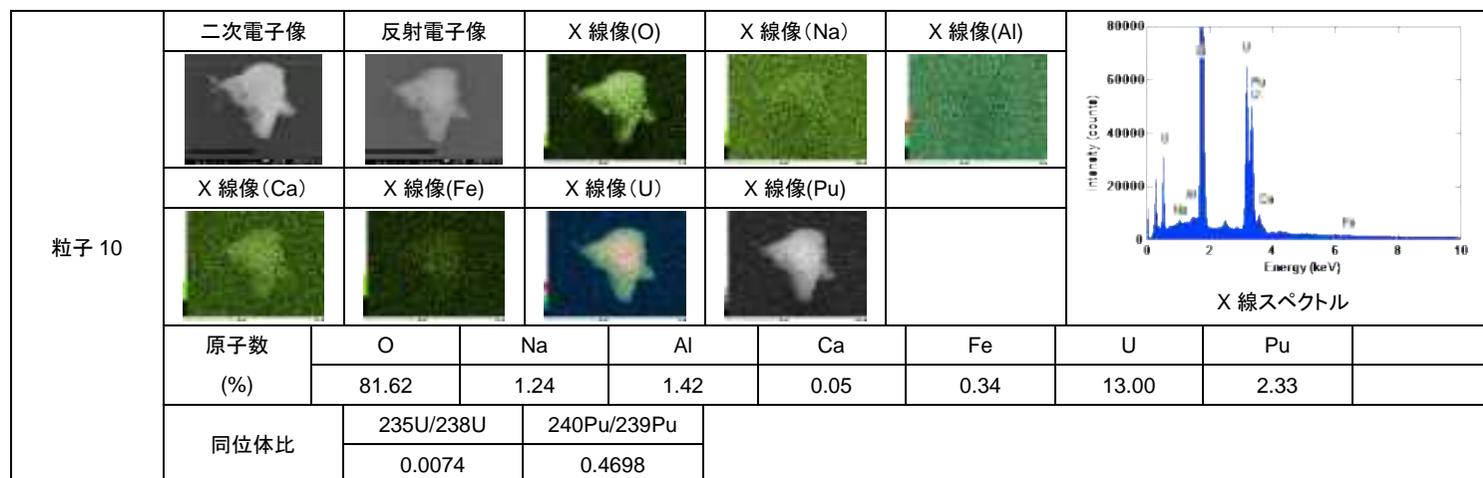
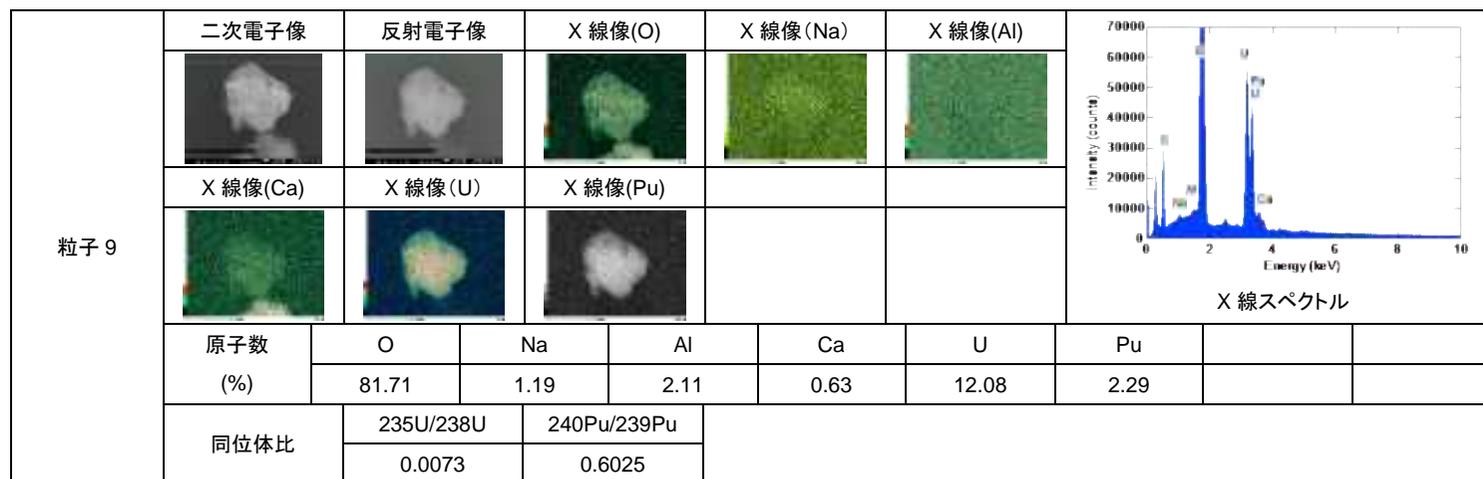


図-4.9 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-5

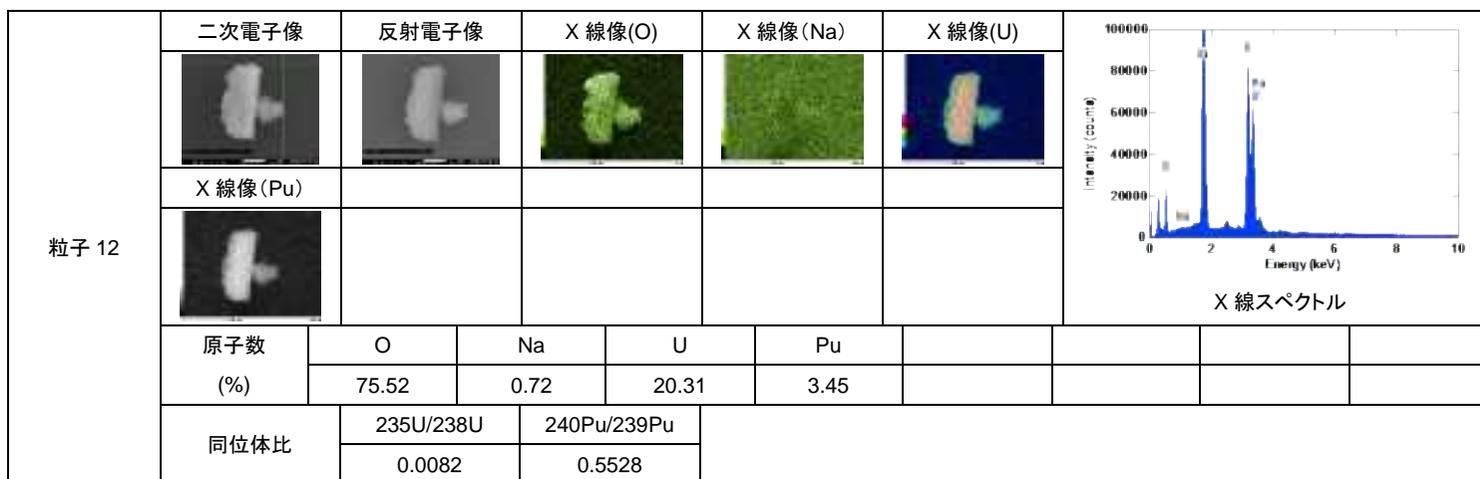
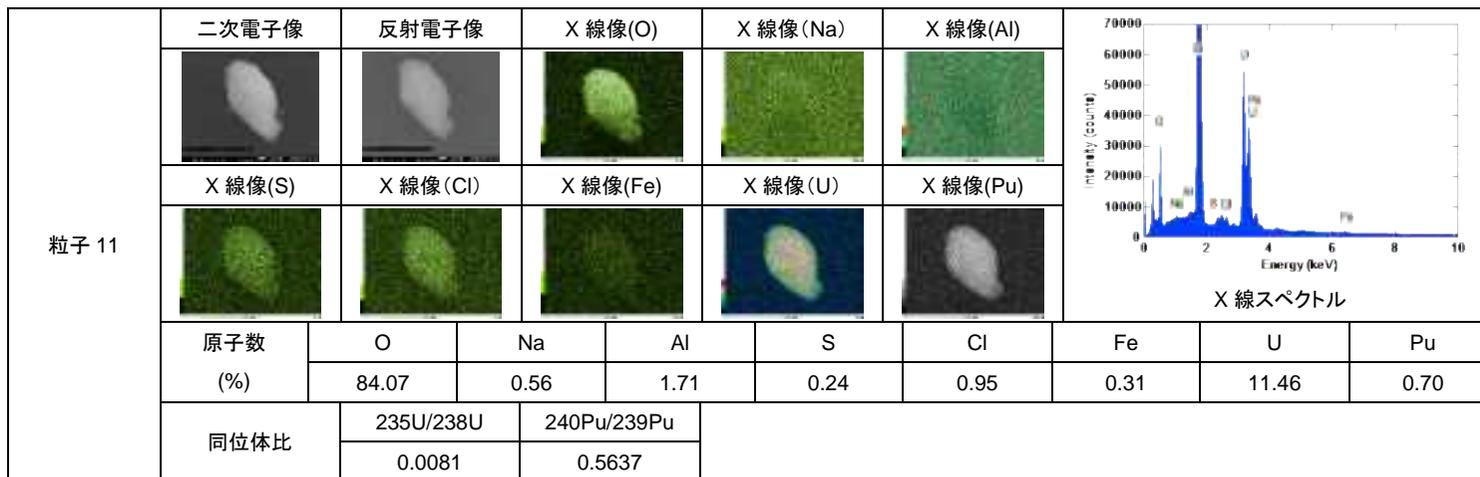
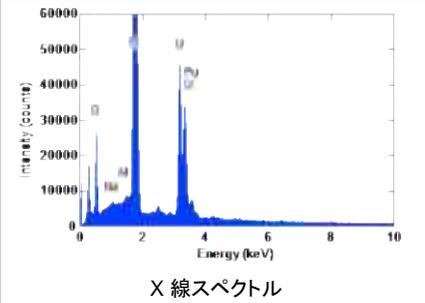


図-4.10 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-6

粒子 13	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(Al)	 <p>X線スペクトル</p>							
	X線像(U)	X線像(Pu)											
	原子数 (%)	O	Na	Al	U					Pu			
	同位体比	235U/238U		240Pu/239Pu									
		0.0098	0.6554										

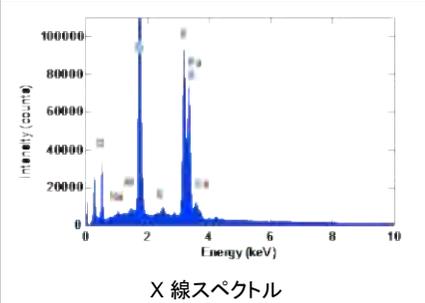
粒子 14	二次電子像	反射電子像	X線像(O)	X線像(Na)	X線像(Al)	 <p>X線スペクトル</p>							
	X線像(S)	X線像(Ca)	X線像(U)	X線像(Pu)									
	原子数 (%)	O	Na	S	Cl					Fe	U	Pu	
	同位体比	235U/238U		240Pu/239Pu									
		0.0037	0.4757										

図-4.11 : スワイプ試料中のウラン・プルトニウム混合粒子の性状分析結果-7

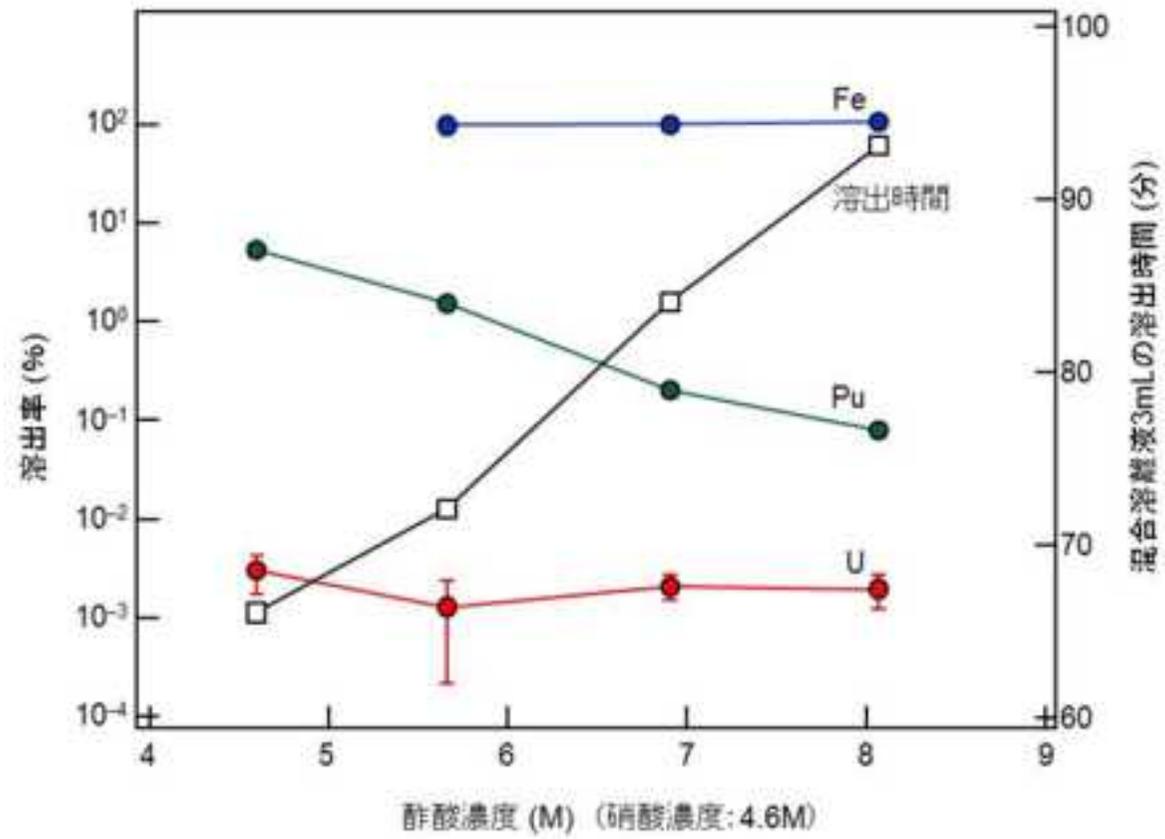


図-5.1 : 酢酸-硝酸混合溶離液の酢酸濃度による注目元素の溶出率と溶出時間の変動

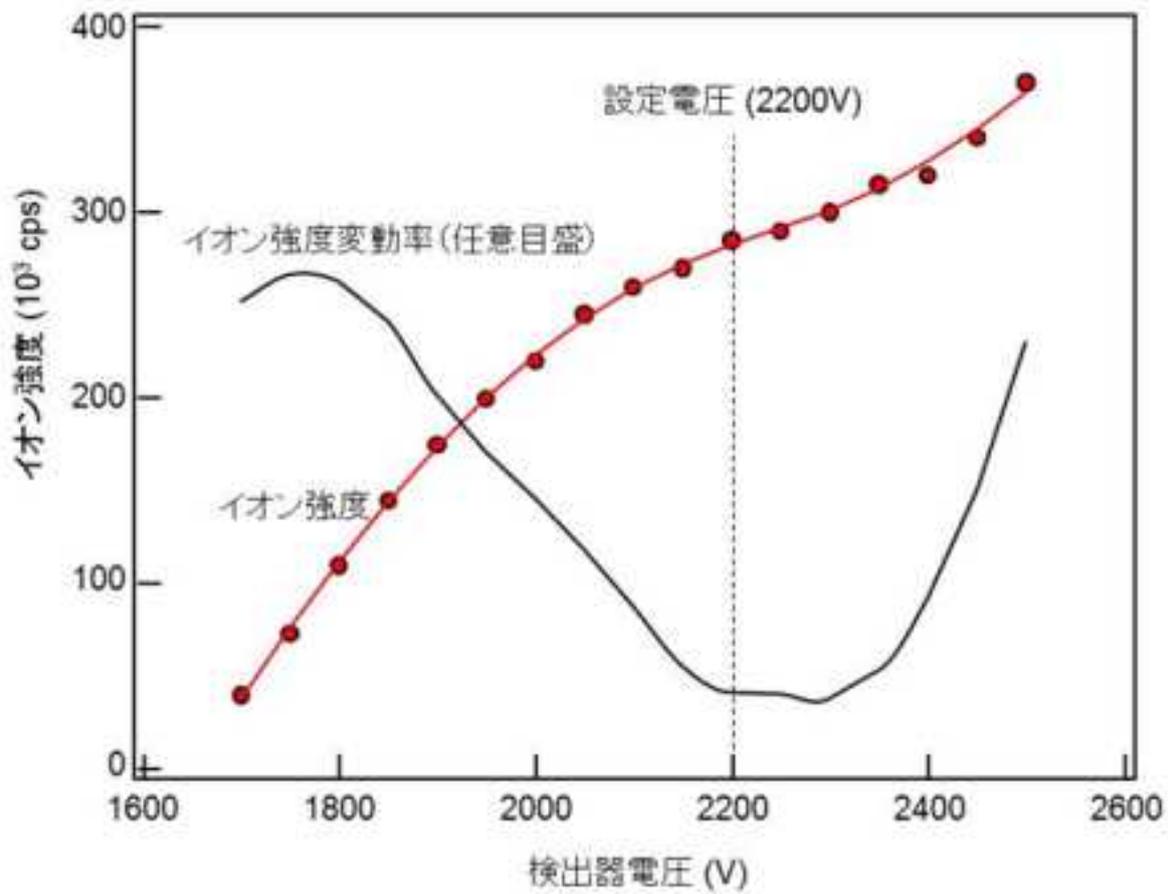


図-5.2 : ELEMENT2 の検出器電圧ーイオン強度 特性曲線

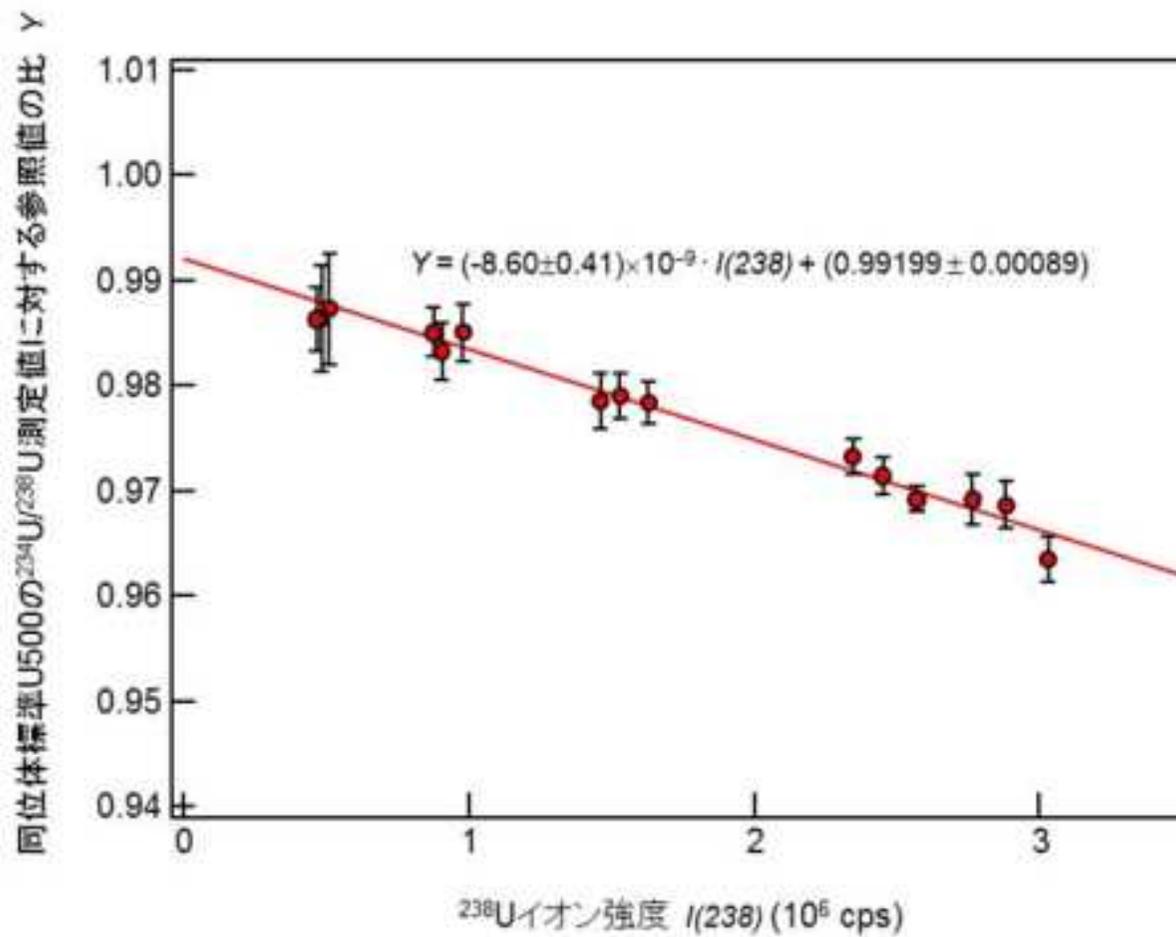


図-5.3 : 同位体標準 U500 の同位体比測定を用いた不感時間の算出

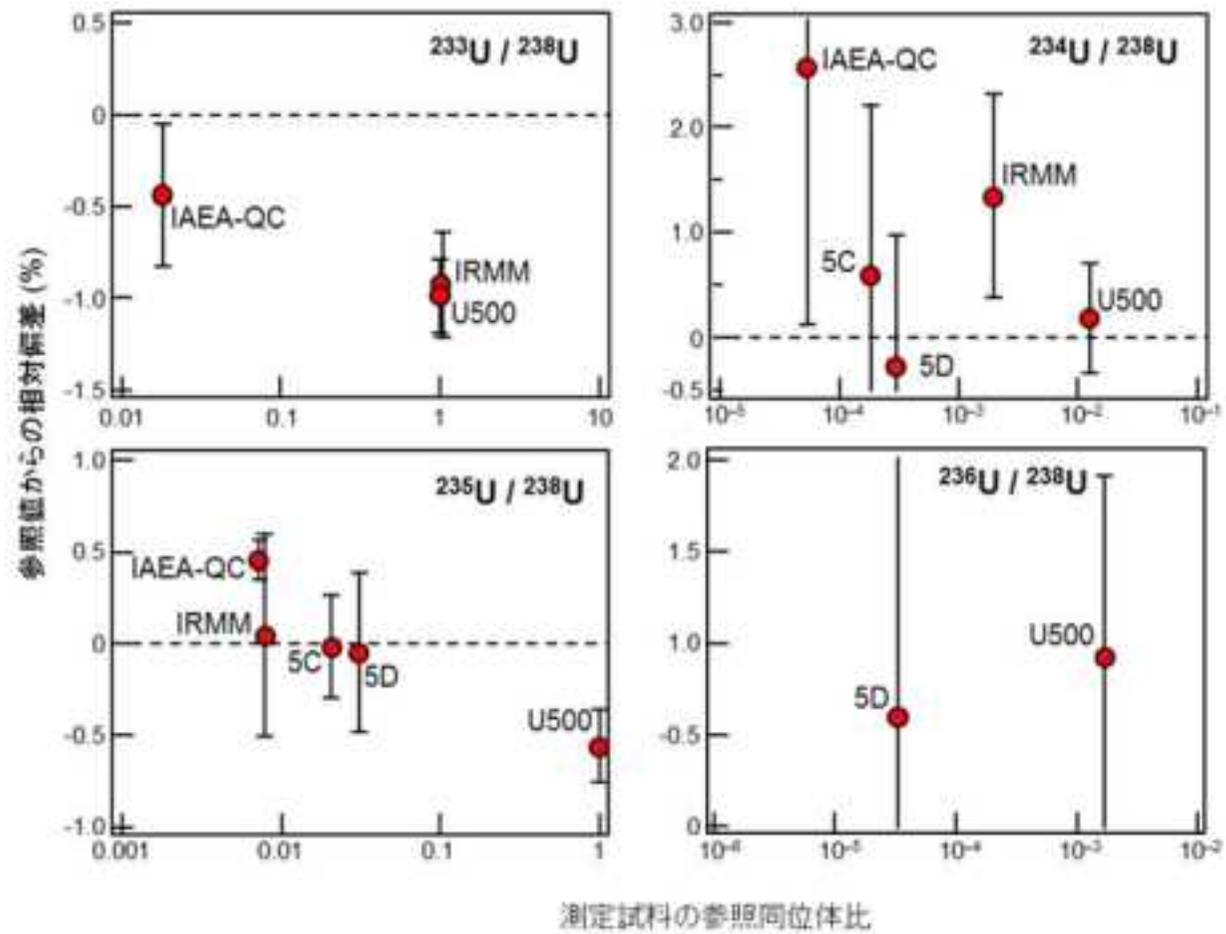


図-5.4 : ウラン同位体比が既知な試料の測定による検出器調整の妥当性評価結果
誤差棒は測定値と参照同位体比の不確かさを考慮した標準偏差(1 σ)を示す。

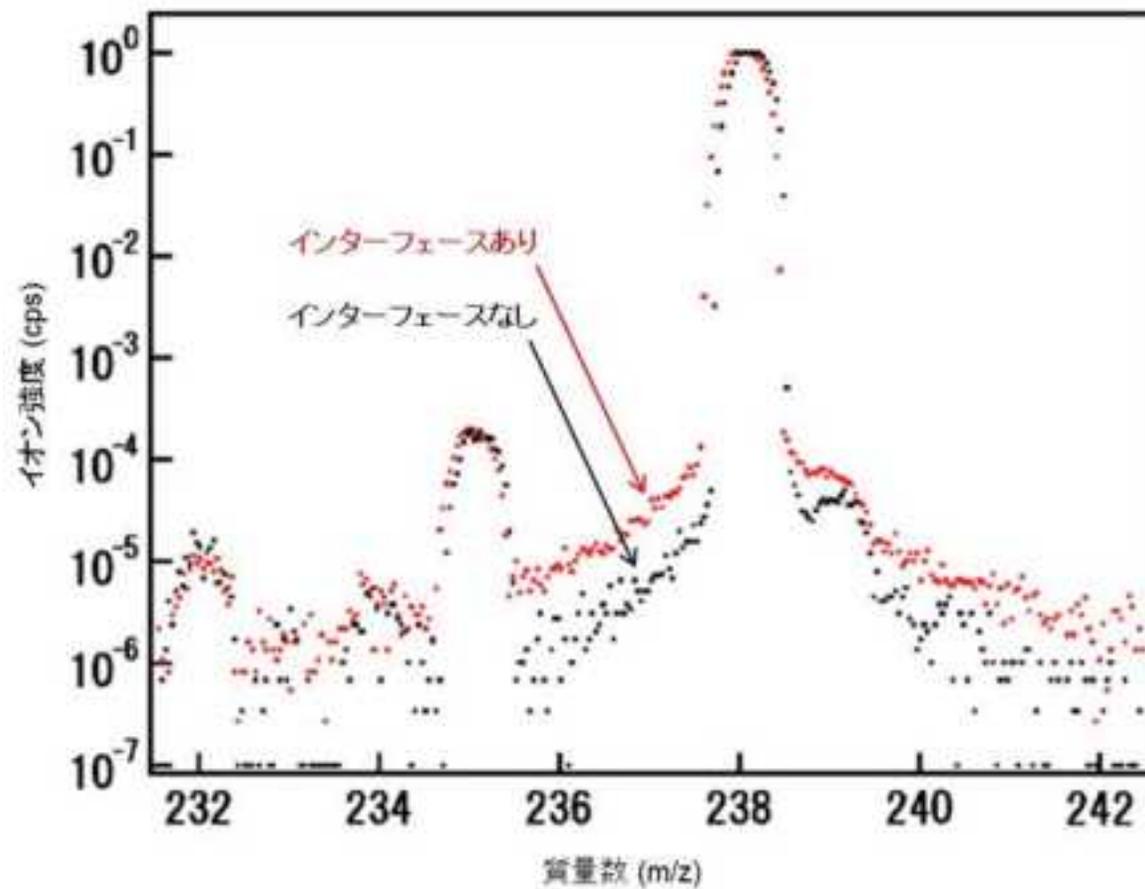


図-5.5 : ジェットインターフェースがウランの測定ピーク形状に及ぼす影響
測定試料:U0002、低分解能モード(R = 300)で測定

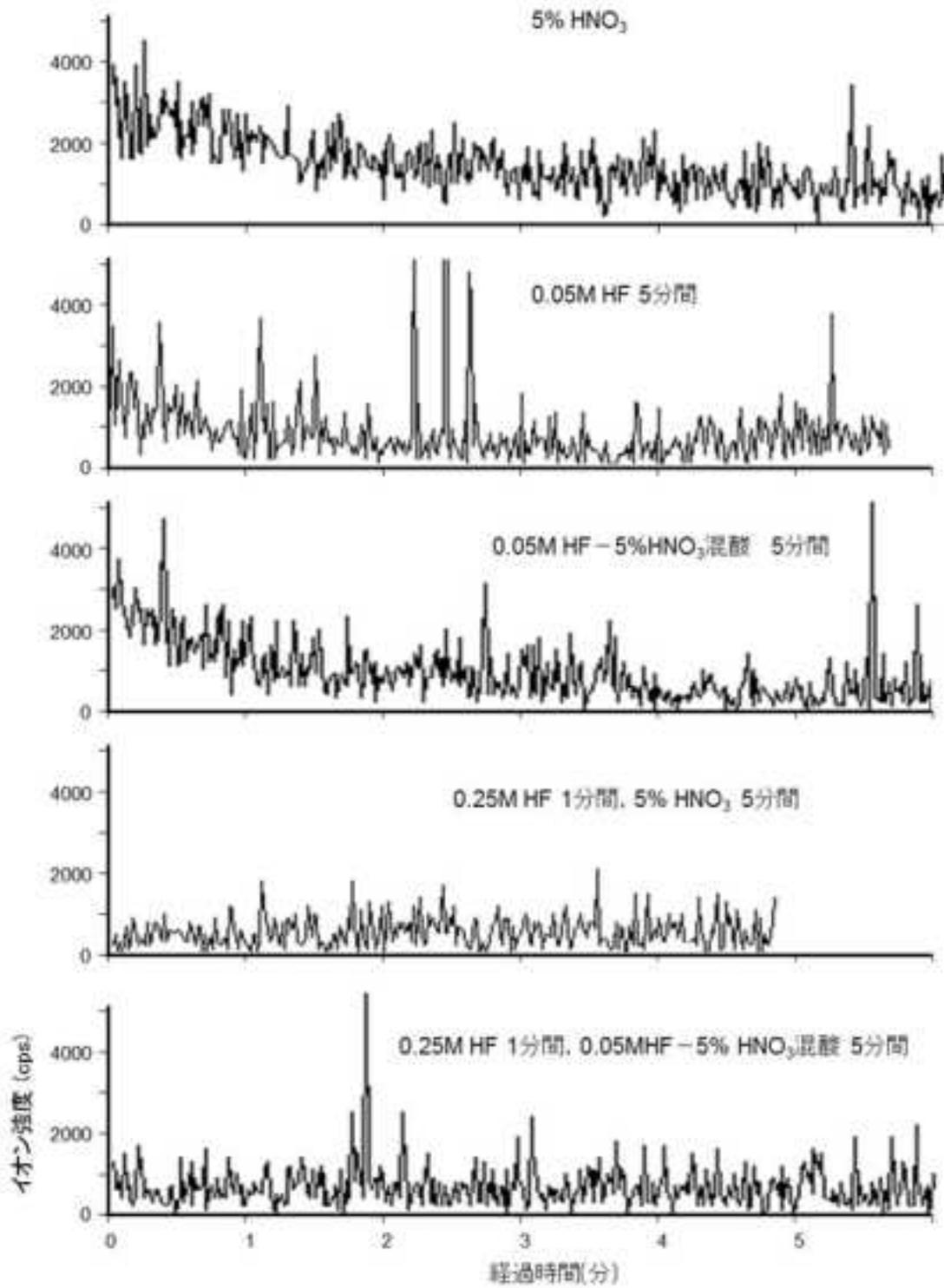


図-5.6 : 種々の洗浄溶液によるプルトニウム洗浄効果の違い

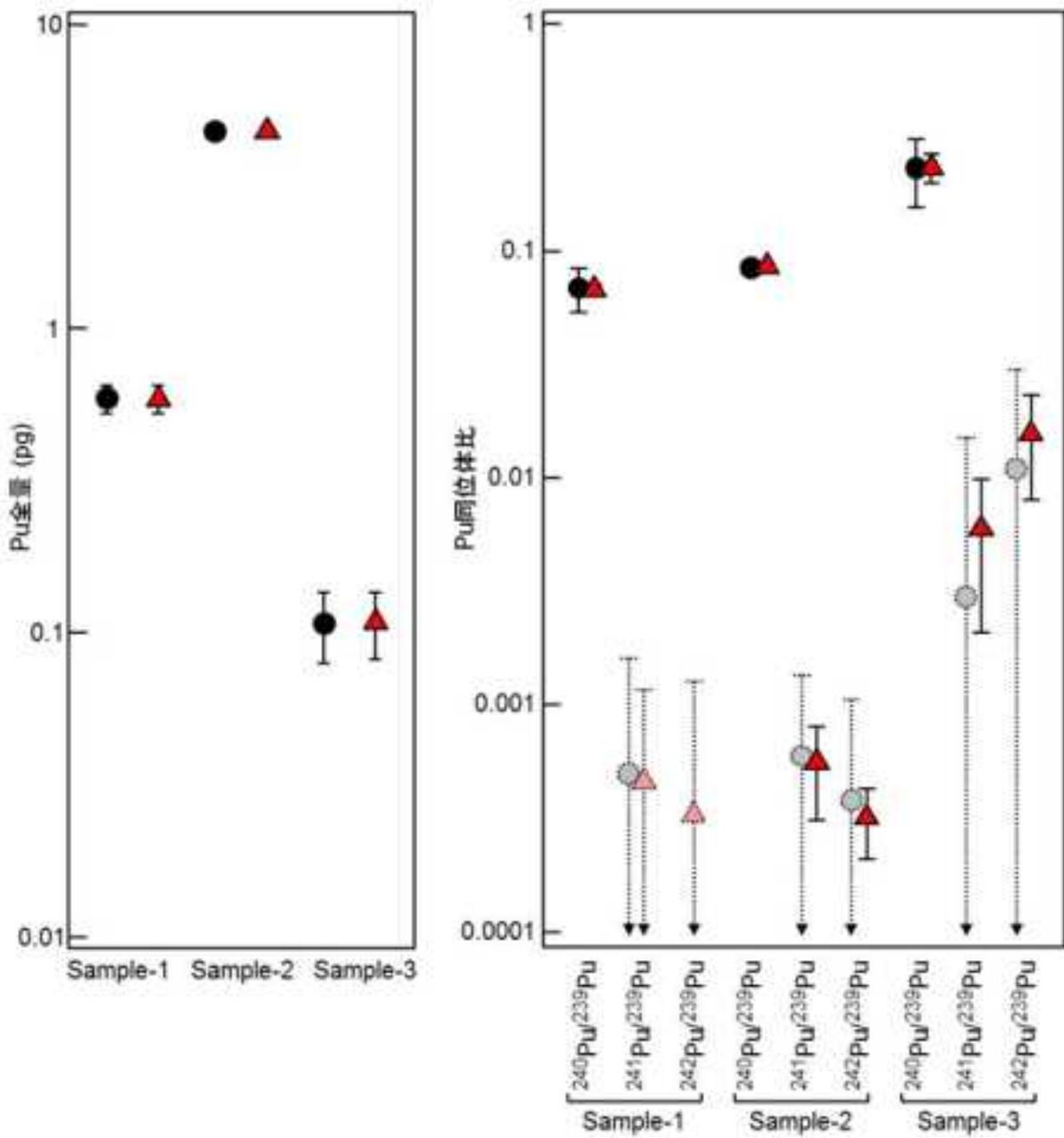


図-5.7 : 環境試料のバルク分析における高感度プルトニウム測定の効果

●:通常測定、▲:高感度化測定

検出されなかった測定結果は破線で上限値を示した。

分析値の不確かさは信頼の水準 95%で示した。

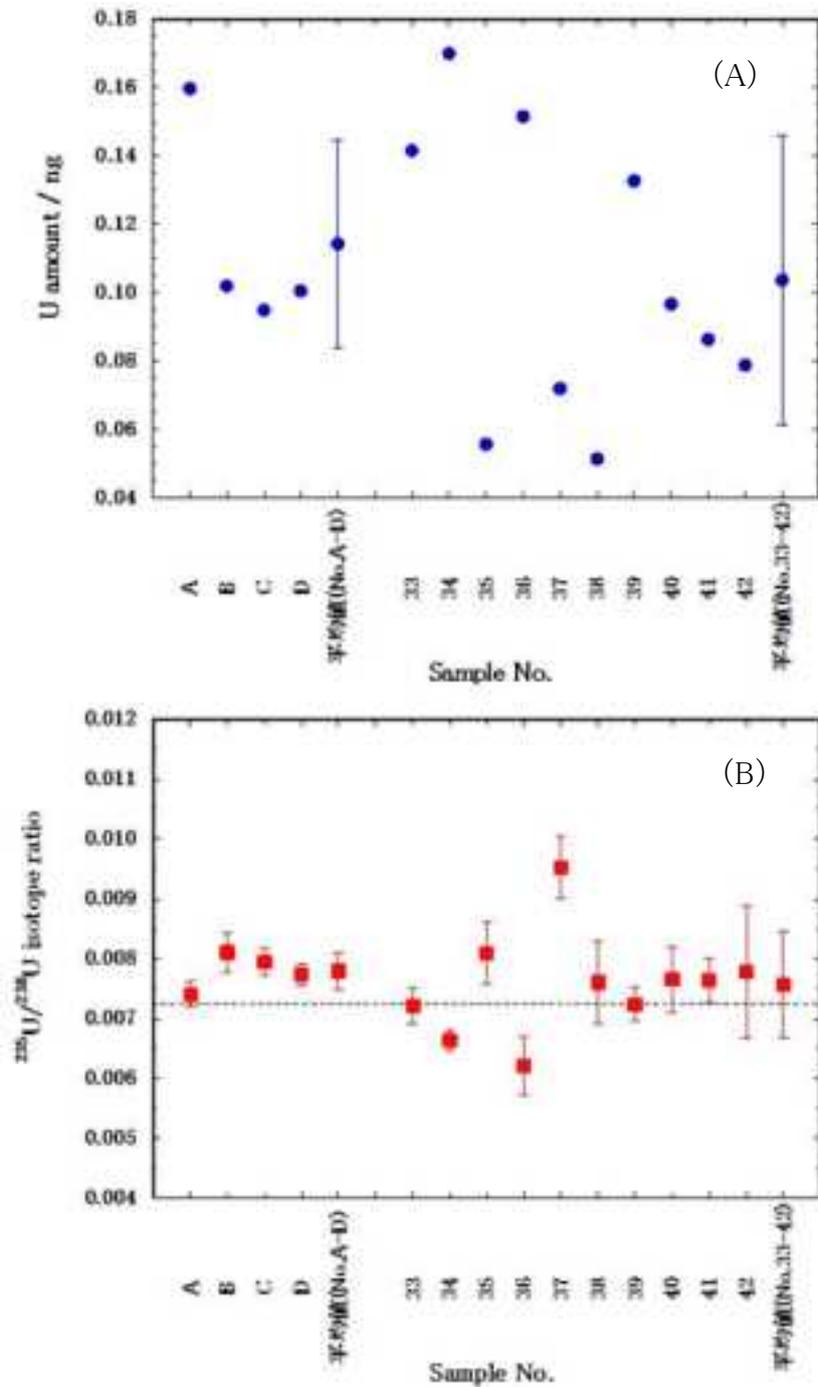


図-5.8 : 空試験試料と直近の IAEA 試料における操作ブランク値 (A)はウラン量を、(B)は $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を示す。試料 A~D は空試験試料、試料 33~42 は直近の IAEA 試料の操作ブランク値で、エラーバーは標準偏差(1σ)を示す。破線は天然ウランの $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を示す。

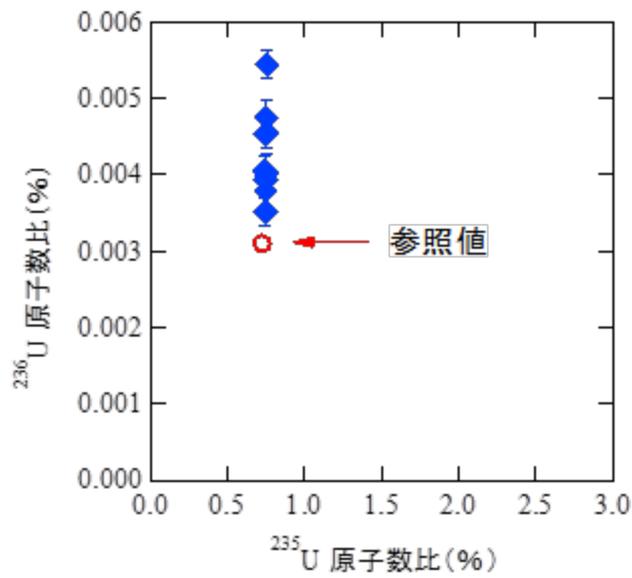


図-5.9 : ウランを注入した SiO₂ 粒子の通常の測定条件による分析結果

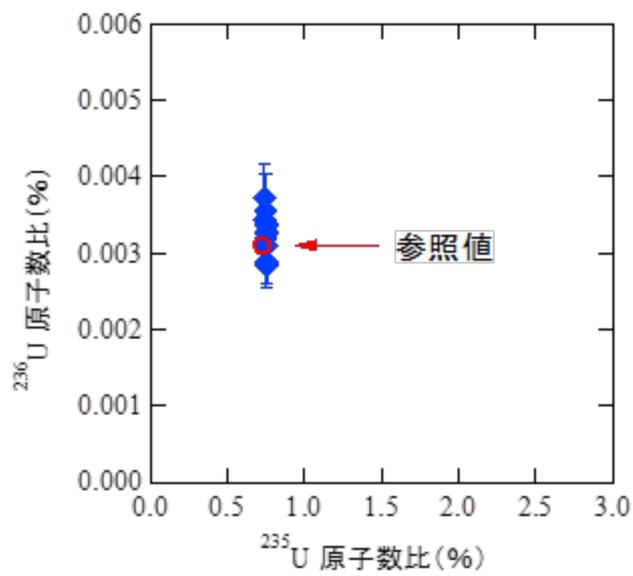


図-5.10 : ウランを注入した SiO_2 粒子の分析結果
エネルギーオフセット 30 V

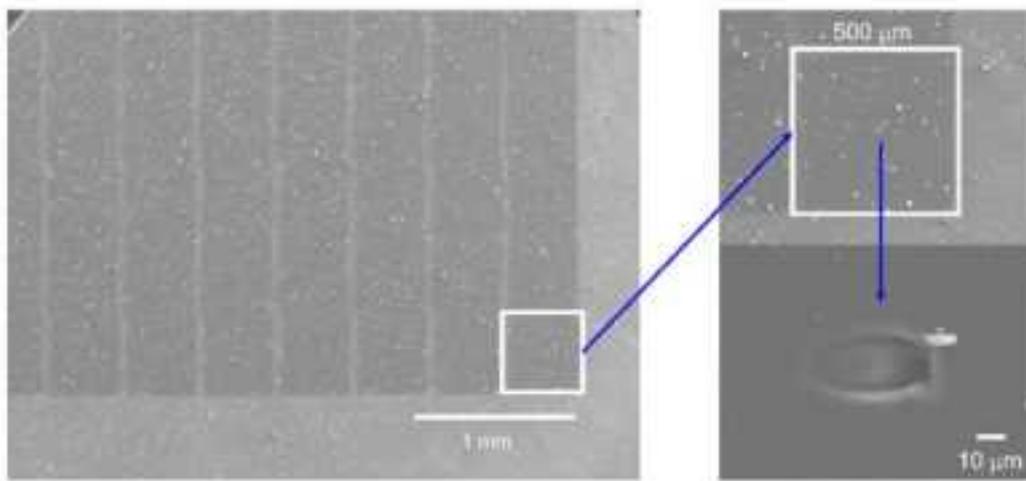


図-5.11 : APM 測定後の試料の電子顕微鏡像



図-5.12 : 電子顕微鏡用試料ホルダー

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	X	36.27	36.28	37.28	37.29	38.29	38.30	39.30	39.31	40.31	40.32	41.32	41.33	42.33	42.34	43.34	43.35	44.35	44.36	45.36	45.37	46.37
	Y	36.67	36.68	37.68	37.69	38.69	38.70	39.70	39.71	40.71	40.72	41.72	41.73	42.73	42.74	43.74	43.75	44.75	44.76	45.76	45.77	46.77
2	X	36.28	36.29	37.29	37.30	38.30	38.31	39.31	39.32	40.32	40.33	41.33	41.34	42.34	42.35	43.35	43.36	44.36	44.37	45.37	45.38	46.38
	Y	37.10	37.11	38.11	38.12	39.12	39.13	40.13	40.14	41.14	41.15	42.15	42.16	43.16	43.17	44.17	44.18	45.18	45.19	46.19	46.20	47.20
3	X	36.29	36.30	37.30	37.31	38.31	38.32	39.32	39.33	40.33	40.34	41.34	41.35	42.35	42.36	43.36	43.37	44.37	44.38	45.38	45.39	46.39
	Y	37.53	37.54	38.54	38.55	39.55	39.56	40.56	40.57	41.57	41.58	42.58	42.59	43.59	43.60	44.60	44.61	45.61	45.62	46.62	46.63	47.63
4	X	36.30	36.31	37.31	37.32	38.32	38.33	39.33	39.34	40.34	40.35	41.35	41.36	42.36	42.37	43.37	43.38	44.38	44.39	45.39	45.40	46.40
	Y	37.96	37.97	38.97	38.98	39.98	39.99	40.99	41.00	42.00	42.01	43.01	43.02	44.02	44.03	45.03	45.04	46.04	46.05	47.05	47.06	48.06
5	X	36.31	36.32	37.32	37.33	38.33	38.34	39.34	39.35	40.35	40.36	41.36	41.37	42.37	42.38	43.38	43.39	44.39	44.40	45.40	45.41	46.41
	Y	38.39	38.40	39.40	39.41	40.41	40.42	41.42	41.43	42.43	42.44	43.44	43.45	44.45	44.46	45.46	45.47	46.47	46.48	47.48	47.49	48.49
6	X	36.32	36.33	37.33	37.34	38.34	38.35	39.35	39.36	40.36	40.37	41.37	41.38	42.38	42.39	43.39	43.40	44.40	44.41	45.41	45.42	46.42
	Y	38.82	38.83	39.83	39.84	40.84	40.85	41.85	41.86	42.86	42.87	43.87	43.88	44.88	44.89	45.89	45.90	46.90	46.91	47.91	47.92	48.92
7	X	36.33	36.34	37.34	37.35	38.35	38.36	39.36	39.37	40.37	40.38	41.38	41.39	42.39	42.40	43.40	43.41	44.41	44.42	45.42	45.43	46.43
	Y	39.25	39.26	40.26	40.27	41.27	41.28	42.28	42.29	43.29	43.30	44.30	44.31	45.31	45.32	46.32	46.33	47.33	47.34	48.34	48.35	49.35
8	X	36.34	36.35	37.35	37.36	38.36	38.37	39.37	39.38	40.38	40.39	41.39	41.40	42.40	42.41	43.41	43.42	44.42	44.43	45.43	45.44	46.44
	Y	39.68	39.69	40.69	40.70	41.70	41.71	42.71	42.72	43.72	43.73	44.73	44.74	45.74	45.75	46.75	46.76	47.76	47.77	48.77	48.78	49.78
9	X	36.35	36.36	37.36	37.37	38.37	38.38	39.38	39.39	40.39	40.40	41.40	41.41	42.41	42.42	43.42	43.43	44.43	44.44	45.44	45.45	46.45
	Y	40.11	40.12	41.12	41.13	42.13	42.14	43.14	43.15	44.15	44.16	45.16	45.17	46.17	46.18	47.18	47.19	48.19	48.20	49.20	49.21	50.21
10	X	36.36	36.37	37.37	37.38	38.38	38.39	39.39	39.40	40.40	40.41	41.41	41.42	42.42	42.43	43.43	43.44	44.44	44.45	45.45	45.46	46.46
	Y	40.54	40.55	41.55	41.56	42.56	42.57	43.57	43.58	44.58	44.59	45.59	45.60	46.60	46.61	47.61	47.62	48.62	48.63	49.63	49.64	50.64
11	X	36.37	36.38	37.38	37.39	38.39	38.40	39.40	39.41	40.41	40.42	41.42	41.43	42.43	42.44	43.44	43.45	44.45	44.46	45.46	45.47	46.47
	Y	40.97	40.98	41.98	41.99	42.99	43.00	44.00	44.01	45.01	45.02	46.02	46.03	47.03	47.04	48.04	48.05	49.05	49.06	50.06	50.07	51.07
12	X	36.38	36.39	37.39	37.40	38.40	38.41	39.41	39.42	40.42	40.43	41.43	41.44	42.44	42.45	43.45	43.46	44.46	44.47	45.47	45.48	46.48
	Y	41.40	41.41	42.41	42.42	43.42	43.43	44.43	44.44	45.44	45.45	46.45	46.46	47.46	47.47	48.47	48.48	49.48	49.49	50.49	50.50	51.50
13	X	36.39	36.40	37.40	37.41	38.41	38.42	39.42	39.43	40.43	40.44	41.44	41.45	42.45	42.46	43.46	43.47	44.47	44.48	45.48	45.49	46.49
	Y	41.83	41.84	42.84	42.85	43.85	43.86	44.86	44.87	45.87	45.88	46.88	46.89	47.89	47.90	48.90	48.91	49.91	49.92	50.92	50.93	51.93
14	X	36.40	36.41	37.41	37.42	38.42	38.43	39.43	39.44	40.44	40.45	41.45	41.46	42.46	42.47	43.47	43.48	44.48	44.49	45.49	45.50	46.50
	Y	42.26	42.27	43.27	43.28	44.28	44.29	45.29	45.30	46.30	46.31	47.31	47.32	48.32	48.33	49.33	49.34	50.34	50.35	51.35	51.36	52.36
15	X	36.41	36.42	37.42	37.43	38.43	38.44	39.44	39.45	40.45	40.46	41.46	41.47	42.47	42.48	43.48	43.49	44.49	44.50	45.50	45.51	46.51
	Y	42.69	42.70	43.70	43.71	44.71	44.72	45.72	45.73	46.73	46.74	47.74	47.75	48.75	48.76	49.76	49.77	50.77	50.78	51.78	51.79	52.79
16	X	36.42	36.43	37.43	37.44	38.44	38.45	39.45	39.46	40.46	40.47	41.47	41.48	42.48	42.49	43.49	43.50	44.50	44.51	45.51	45.52	46.52
	Y	43.12	43.13	44.13	44.14	45.14	45.15	46.15	46.16	47.16	47.17	48.17	48.18	49.18	49.19	50.19	50.20	51.20	51.21	52.21	52.22	53.22
17	X	36.43	36.44	37.44	37.45	38.45	38.46	39.46	39.47	40.47	40.48	41.48	41.49	42.49	42.50	43.50	43.51	44.51	44.52	45.52	45.53	46.53
	Y	43.55	43.56	44.56	44.57	45.57	45.58	46.58	46.59	47.59	47.60	48.60	48.61	49.61	49.62	50.62	50.63	51.63	51.64	52.64	52.65	53.65
18	X	36.44	36.45	37.45	37.46	38.46	38.47	39.47	39.48	40.48	40.49	41.49	41.50	42.50	42.51	43.51	43.52	44.52	44.53	45.53	45.54	46.54
	Y	43.98	43.99	44.99	45.00	46.00	46.01	47.01	47.02	48.02	48.03	49.03	49.04	50.04	50.05	51.05	51.06	52.06	52.07	53.07	53.08	54.08
19	X	36.45	36.46	37.46	37.47	38.47	38.48	39.48	39.49	40.49	40.50	41.50	41.51	42.51	42.52	43.52	43.53	44.53	44.54	45.54	45.55	46.55
	Y	44.41	44.42	45.42	45.43	46.43	46.44	47.44	47.45	48.45	48.46	49.46	49.47	50.47	50.48	51.48	51.49	52.49	52.50	53.50	53.51	54.51
20	X	36.46	36.47	37.47	37.48	38.48	38.49	39.49	39.50	40.50	40.51	41.51	41.52	42.52	42.53	43.53	43.54	44.54	44.55	45.55	45.56	46.56
	Y	44.84	44.85	45.85	45.86	46.86	46.87	47.87	47.88	48.88	48.89	49.89	49.90	50.90	50.91	51.91	51.92	52.92	52.93	53.93	53.94	54.94

図-5.13 : 分析領域の座標位置(計算値)

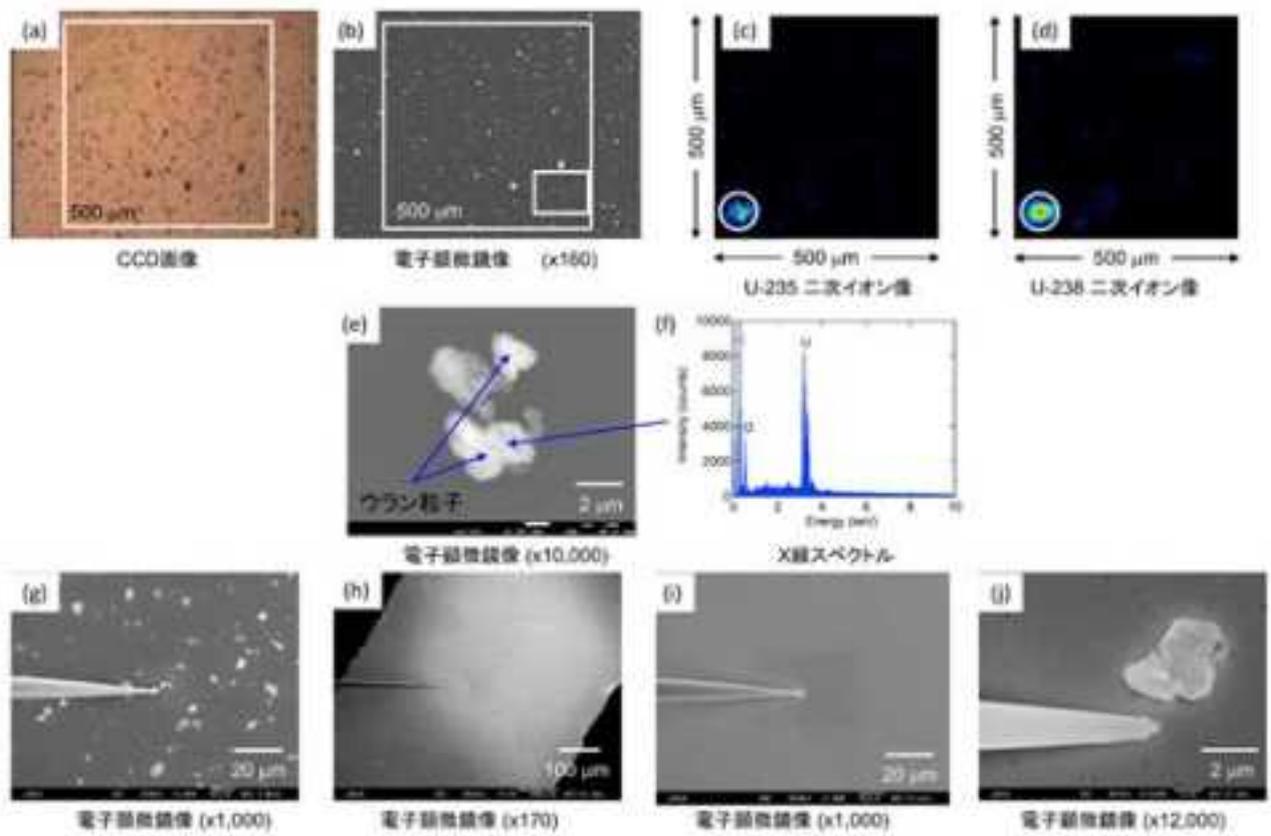


図-5.14 : APM 測定結果に基づく粒子の特定とTIMS フィラメント上への移送

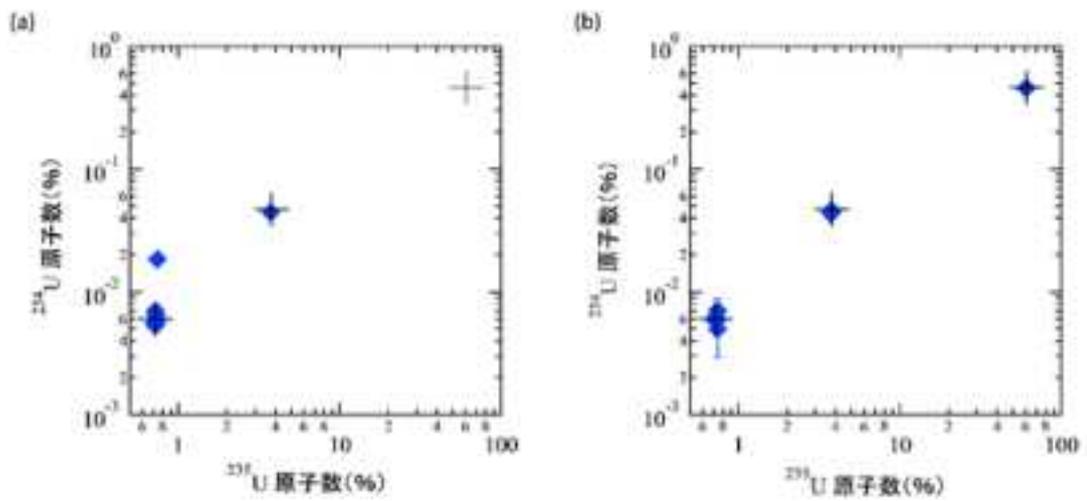


図-5.15 : 混合標準ウラン粒子試料の分析結果
 (a) SIMS 法
 (b) APM-TIMS 法

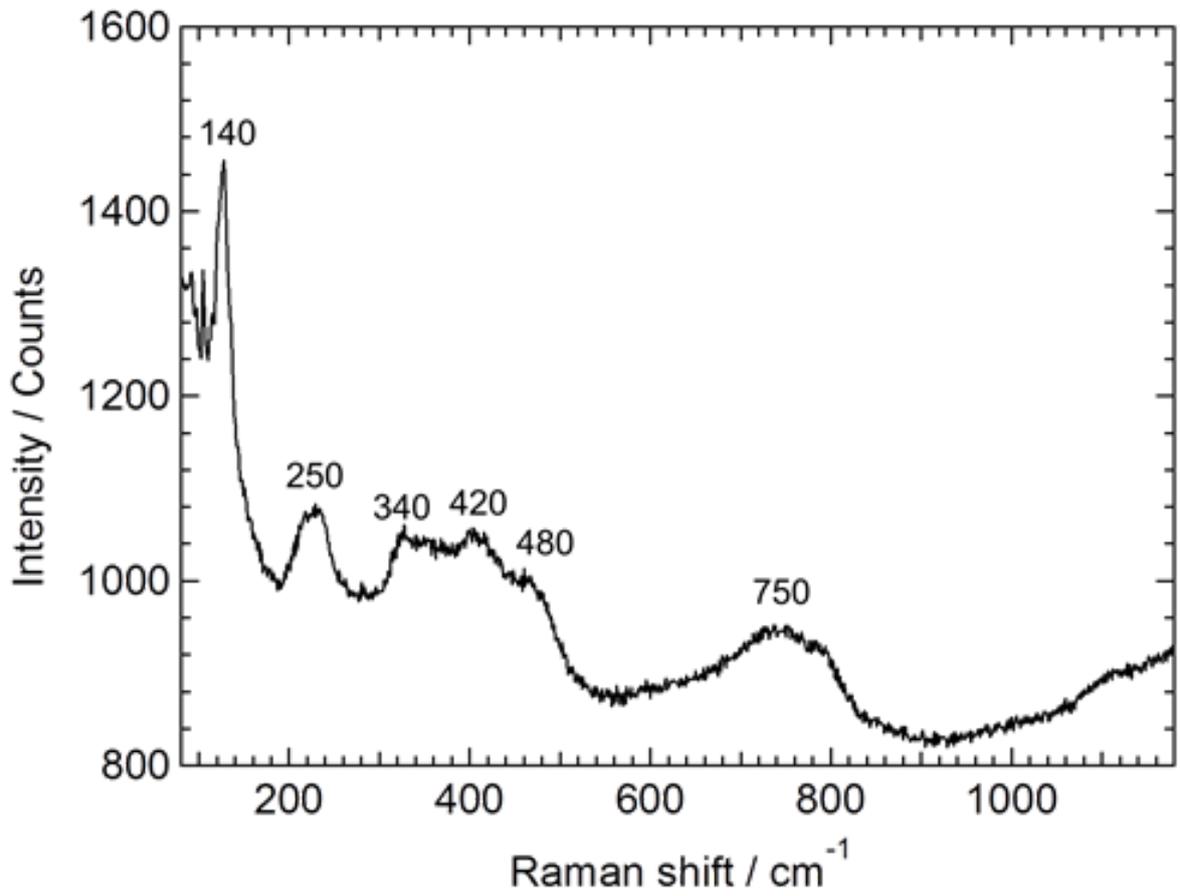


図-5.16 : U950a 粒子のラマンスペクトル(レーザーパワー最適化前)

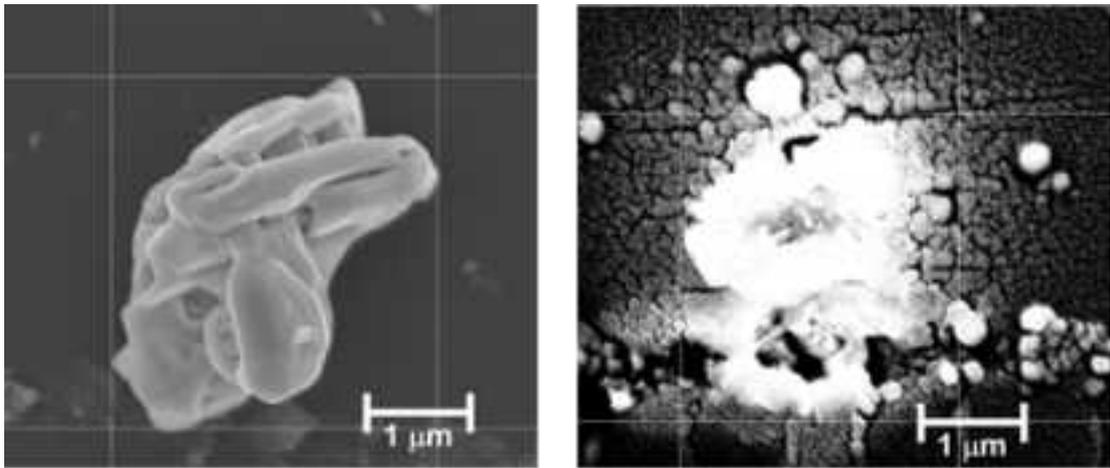


図-5.17 : U950a 粒子の電子顕微鏡像(レーザーパワー最適化前)
ラマン分光測定前(左)
ラマン分光測定後(右)



図-5.18 : レーザーパワー調整機構
(左)上面
(右)側面

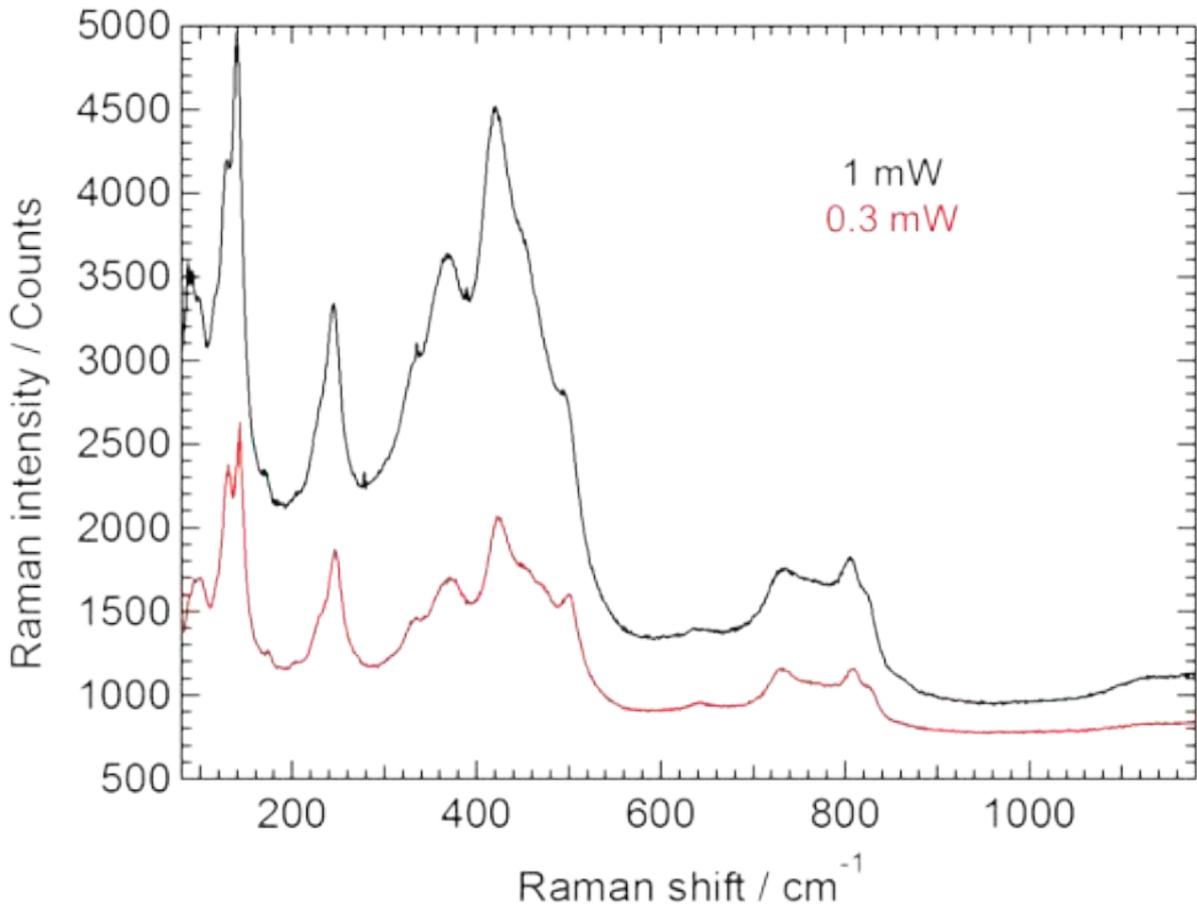


図-5.19 : U950a 粒子のラマンスペクトルのレーザーパワー依存性

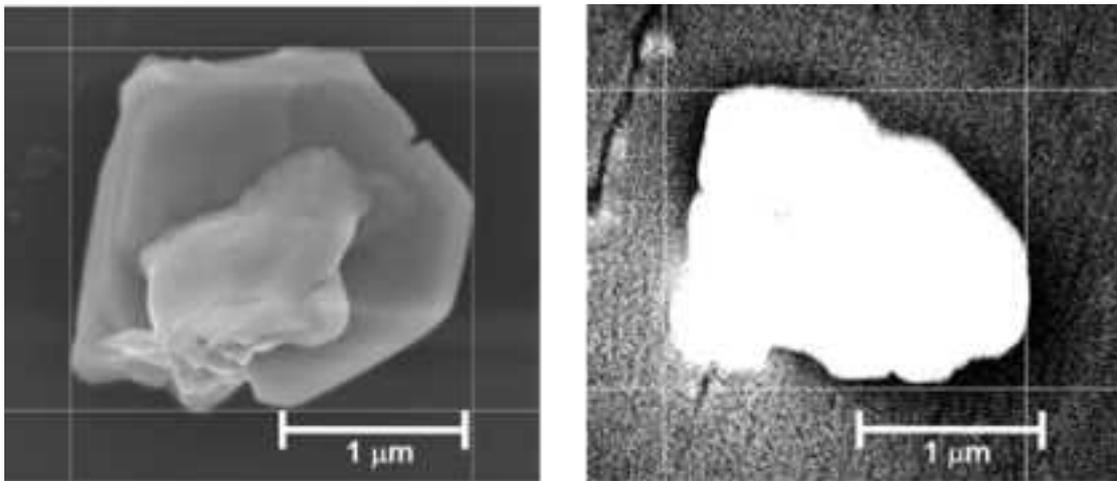


図-5.20 : U950a(U₃O₈)粒子の電子顕微像(レーザーパワー最適化後)
ラマン分光測定前(左)
ラマン分光測定後(右)

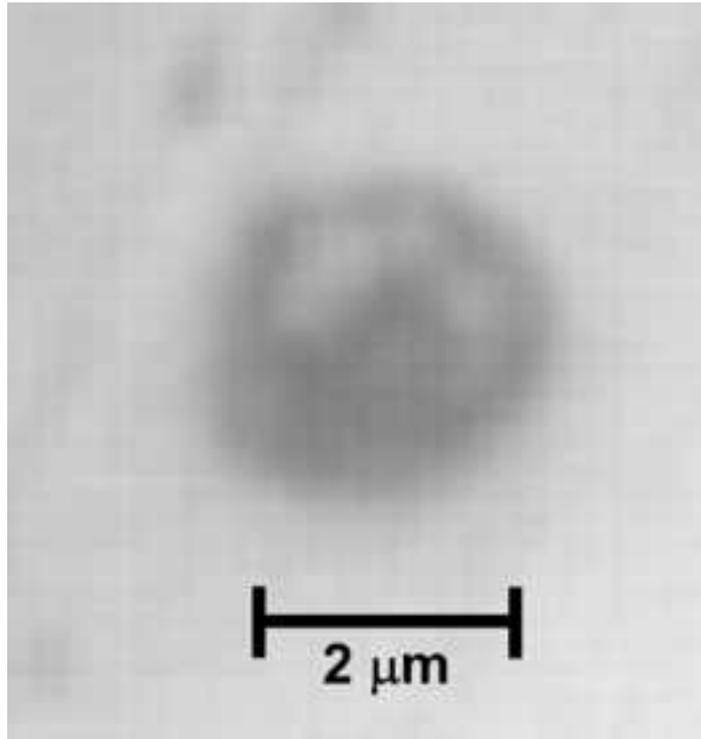


図-5.21 : U950a(U₃O₈)粒子の光学顕微像

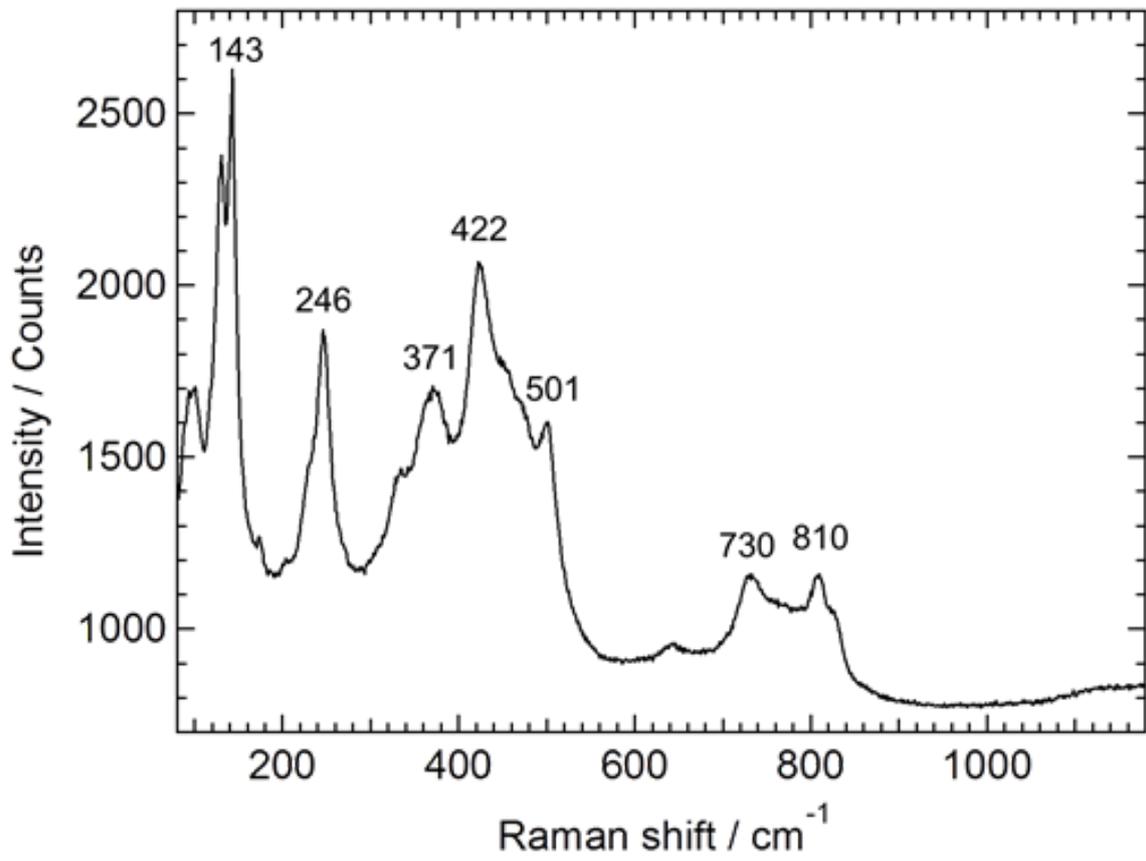


図-5.22 : U950a(U₃O₈)粒子のラマンスペクトル(レーザーパワー最適化後)

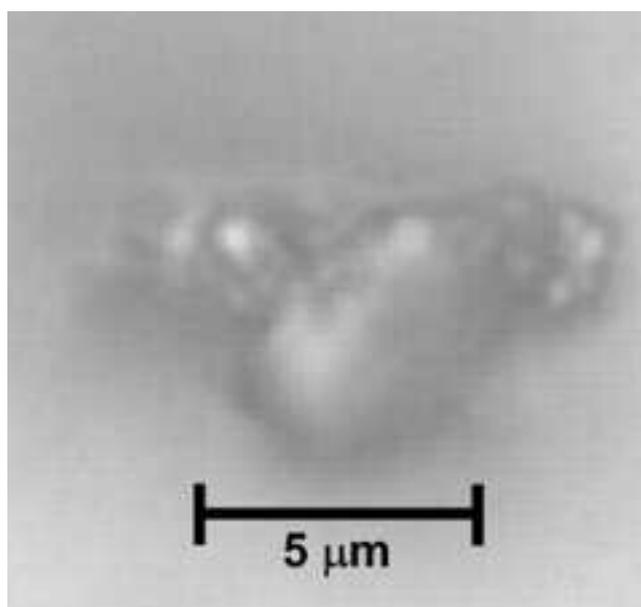


図-5.23 : ウラン(UO₂)粒子の光学顕微像

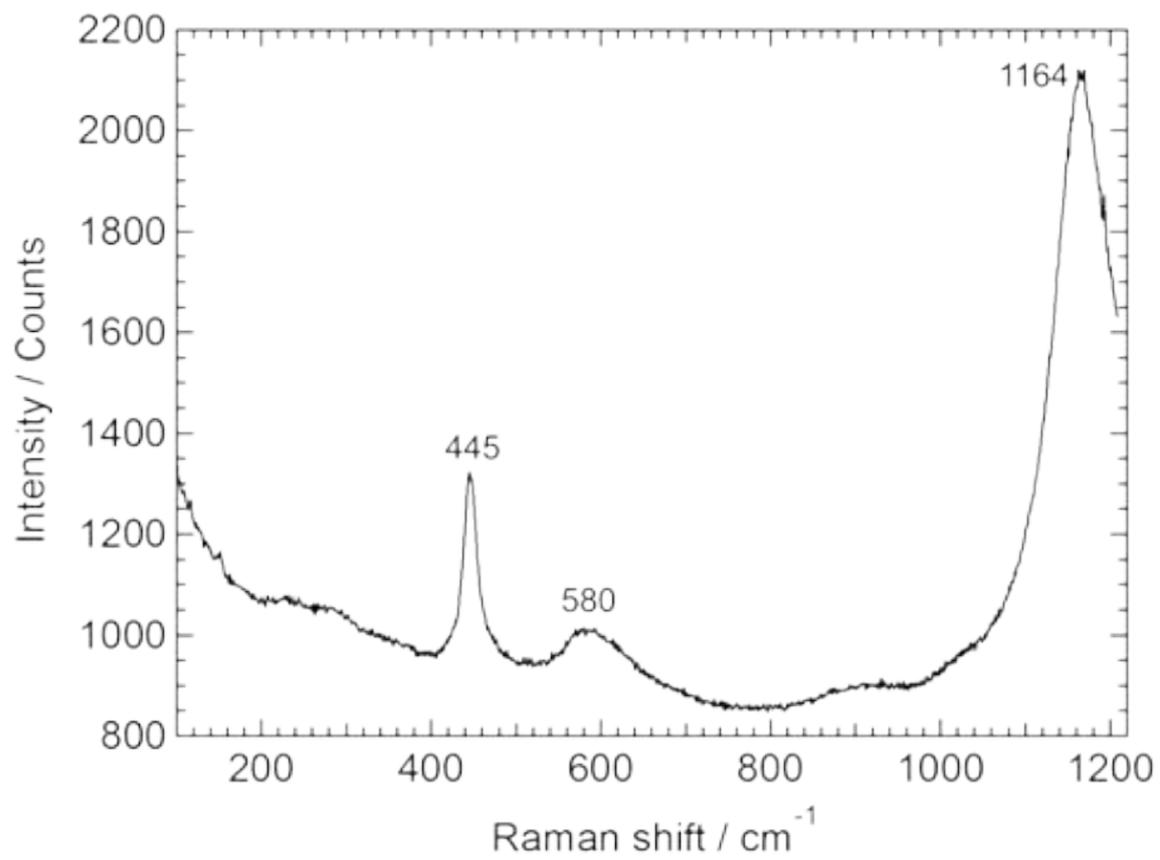


図-5.24 : ウラン(UO₂)粒子のラマンスペクトル

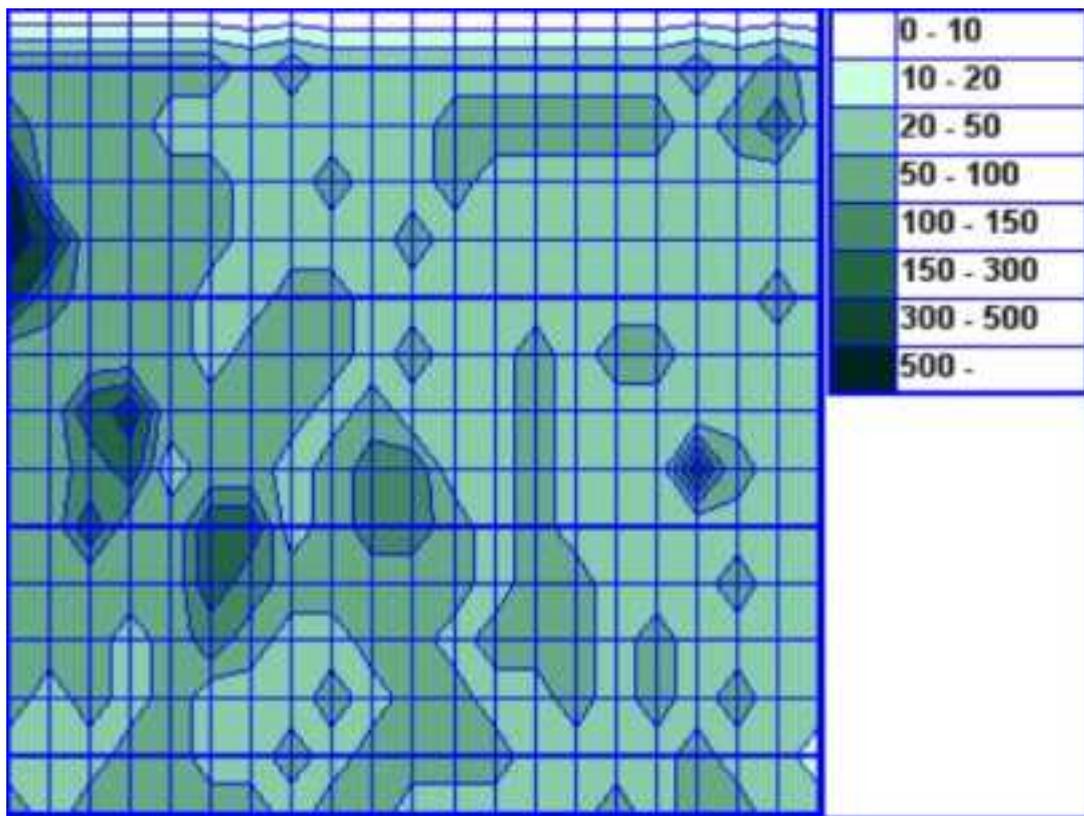


図-5.25 : 元素分布測定(鉄)の測定例

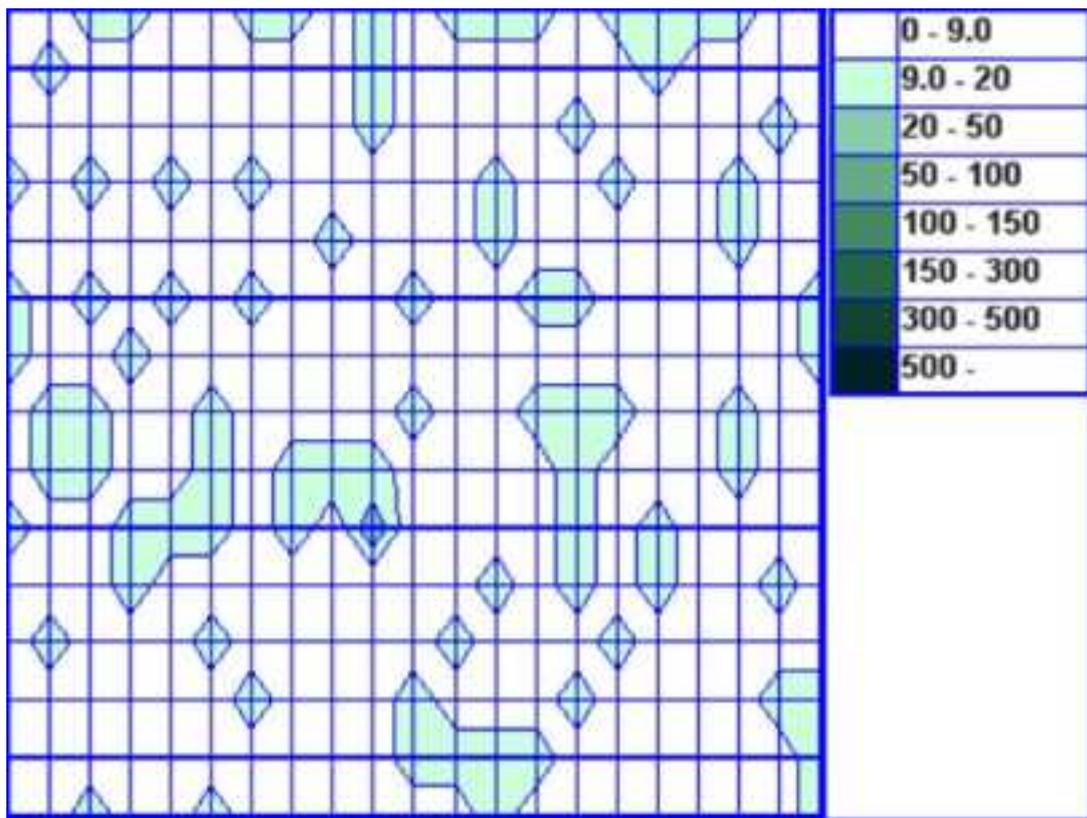


図-5.26 : 元素分布測定(ウラン)の測定例

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
	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	[Horizontal bar spanning 1996-2005]											
2. 要素技術の開発調査	[Horizontal bar spanning 1996-2005]											
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	[Horizontal bar spanning 1996-2005]											
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	[Horizontal bar spanning 1998-2000]											
③分析技術の信頼性向上にかかわる開発調査	[Horizontal bar spanning 2000-2005]											
3. 化学分析設備・機器の設置	[Horizontal bar spanning 1998-2005]											
4. 環境試料分析技術の開発	[Horizontal bar spanning 1998-2005]											
①化学処理・分離技術の開発	[Horizontal bar spanning 1998-2005]											
②バルク分析技術の開発	[Horizontal bar spanning 1999-2002] 基本技術の確立											
	[Horizontal bar spanning 2003-2005] 技術の高度化											
③パーティクル分析技術の開発	[Horizontal bar spanning 1998-2002] 基本技術の確立											
	[Horizontal bar spanning 2003-2005] 技術の高度化											
	[Horizontal bar spanning 2006-2007] FT-TIMS											
④ホットセル試料等分析技術の開発	[Horizontal bar spanning 2002-2005]											
⑤クリーンルームの維持	[Horizontal bar spanning 2000-2005]											
⑥適応化試験	[Horizontal bar spanning 1998-2000] CLEAR 建設(別事業)											
	[Horizontal bar spanning 2003-2005]											

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

△
△
 NWAL 認証取得 NWAL 参加

表-1.2 : 年次計画(平成20年度-平成24年度)

年 度*	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 : 年次計画(平成25年度-平成27年度)

年 度*	2013 25	2014 26	2015 27
1. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析			
2. 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理			
3. 核物質の性状分析手法の開発			
① ウラン粒子を対象とした試験			
② プルトニウム粒子を対象とした試験			
③ MOX 粒子を対象とした試験			
4. 分析手法適応化試験			
5. 反証のための環境サンプルの分析			

表-1.4 : 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。

表-1.4 : 開発項目一覧(つづき)

開発項目・実施時期	開発内容
核物質粒子の性状分析技術の開発 【平成25-27年度】	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。
顕微ラマン分光法を用いた核物質粒子の化学状態分析法を開発 【平成26年度より】	試料にレーザーを照射し、試料から発生するラマン散乱光を検出することで、物質の化学結合に関する情報を得ることができる。顕微鏡を組み合わせることで 1 μm 以下という極めて微小な領域の情報を得ることができる。

表-1.5 : 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
インパクト法の開発 【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、インパクト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-1.5 : 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。
プラズマ灰化粒子ピックアップ法の開発(FT-TIMS 法) 【平成26年度】	フィッシュントラック法によりウラン粒子を含むフィルムを切り出す際、切り出した部分に複数のウラン粒子が凝集して存在している場合がある。切り出したフィルムをプラズマ灰化し、電子顕微鏡観察下で個々の粒子をピックアップして測定可能とする技術を開発した。

表-3.1 : 清浄度管理作業一覧(平成27年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月1回	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
4/20	差圧ダンパー保守	クリーンルーム(A エリア)	クリーンルームの性能維持
5/7	クリーンルーム性能確認 回復状況(1)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
6/8-6/10	FFU 風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
6/23	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
8/5-8/7	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確認
9/7-9/11	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
9/28	クリーンルーム性能確認 回復状況(2)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
11/9-11/13	定期清掃(2)	サプライプレナムチャンバー	クリーンルームの清浄度維持
2/1	クリーンルーム性能確認 回復状況(3)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
2/1-2/5	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
2/1-2/5	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
3/10-3/11	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-3.2 : 設備保守作業一覧(平成27年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
6/8	蒸気減圧弁パッキン交換	空調機械室	点検・修理
6/22	給排気系フィルター交換(AC-2,3 系統)	空調機械室	点検・保守
9/24,25	ヒートポンプ温水機 RHU-1-1 補修工事	空調機械室屋上	工事
7/1.2.7.8.10	第1種圧力容器(熱交換器)の点検・整備	空調機械室	点検・保守
7/7	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/11.12	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/11.12	受変電設備定期点検(低圧)	電気室	定期点検
7/13	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
7/13	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/24-28	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
9/17	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
9/28-10/1	チリングユニット点検整備作業	空調機械室	点検・修理
10/5	排気フィルター交換(AC-1、3系統)	1階排気機械室	点検・保守
10/5	排気全系統捕集効率測定	1, 2階排気機械室	点検・保守
10/19-10/23	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検
11/9,10,19	クリーンフードの点検	クリーンルーム 一般実験室	定期点検
11/16	FFU の修理	プレナムチャンバー	点検・修理

実施月日	作業件名	場所	備考
11/18	給気フィルター交換(AC-1 系統)	空調機械室	点検・保守
11/26,27,12/1-4	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
11/13-11/27	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
11/16-12/21	自動制御機器点検	サービスエリア,廃液貯槽室,機械室,一般実験室廊下	定期点検
11/17-11/19	排気洗浄装置(SC-1)点検・整備	ホット機械室	定期点検
11/24,25	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
11/19,20	純水系統配管洗浄	空調機械室、クリーンルーム(B,C エリア)	定期点検
11/27	中和処理装置点検作業	屋外	定期点検
12/8	超高感度煙検知器の点検		保守・点検
12/14	チラーユニット RCU-1-2 補修工事	空調機械室屋上	工事
1/27-29	給排気設備手動運転回路追加工事	コールド機械室	点検・修理
1/28	蒸気 1 次側減圧弁交換	空調機械室	点検・修理
1/29	蒸気発生器ドレン回収装置補修工事	空調機械室	点検・修理
2/18	AC-4 系統冷温水コイル補修	空調機械室	点検・修理
毎月 1 回	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

表-5.1 : 酢酸－硝酸混合溶離液における最適分離酢酸濃度の検討結果

混合溶離液 (硝酸濃度 4.6M) 酢酸濃度 (M)	溶出率 (%)			Fe の除染係数		所要時間 (分)
	鉄	ウラン	プルトニウム	対ウラン	対プルトニウム	
4.6	未測定	$(3 \pm 1) \times 10^{-3}$	5.3 ± 0.6	—	—	66
5.7	96 ± 2	$(1 \pm 1) \times 10^{-3}$	1.5 ± 0.2	823	63	72
6.9	98 ± 2	$(2 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.20 ± 0.03	819	485	84
8.1	105 ± 2	$(2 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.08 ± 0.01	912	1311	93

表-5.2 : ICP-MS 調整の妥当性評価に用いたウラン同位体比測定試料

試料番号	試料の詳細	同位体比参照値
5C, 5D	欧州標準物質・計測研究所(IRMM)が 2006 年に主催した極微量ウランおよびプルトニウム同位体比分析に関する国際相互比較試験(NUSIMEP-5)で用いられた 2 種類の模擬海水試料	IRMM による参照値
IRMM	^{233}U スパイク溶液(CRM-111A 溶液)と同位体標準 IRMM184 を $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比がほぼ 1 になるように混合・調製した試料	クリーンルーム内に設置されている TIMS を用いてトータルエバポレーション法で測定した結果を参照データとして用いた。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は U500 の参照値を用いた。
U500	^{233}U スパイク溶液(CRM-111A 溶液)と同位体標準 U500 を $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比がほぼ 1 になるように混合・調製した試料	
IAEA-QC	IAEA から環境試料として分析依頼された品質管理スワイプ試料のウラン分析溶液の残り	IAEA から送付された品質管理報告書に示されたグラフから読み取った参照値

表-5.3 : ジェットインターフェースによる高感度ウラン測定の分析性能

ジェットインターフェース	^{238}U 測定感度*1 (cps/ppt)	^{238}U のピーク広がり が ^{236}U に及ぼす影響*2
あり	5,300	8.2×10^{-6}
なし	3,500	1.8×10^{-6}

*1 ウラン標準溶液(IRMM184、100ppt)を用いて測定した。

*2 ウラン同位体標準(U0002)溶液(400ppt)を用いて測定し、質量数 238 に対する質量数 236 のイオン強度の比で表した。

表-5.4 : ApexHF を用いた高感度化測定結果と ApexHF の設定条件

高感度化システム (ApexHF + ジェットシステム)	²³⁹ Pu 測定感度*1 (cps/ppt)
あり	54,300
なし	4,900

ApexHF 設定項目	設定値
スプレーチャンバー温度	140°C
コンデンサー温度	-5°C
窒素ガス流量	1.5mL/分
サンプルガス流量	0.849mL/分
追加ガス流量	0.147mL/分

*1 プルトニウム同位体標準溶液 (CRM947、5.1 ppt) を用いて測定した。

表-5.5 : ApexHF に残存するプルトニウムの洗浄試験結果

洗浄液組成と洗浄方法	洗浄時間(分)	²³⁹ Pu 残存率(ppm)
0.05M HF-5%HNO ₃ 混酸	5	57±24
	10	25±22
	15	34±50
0.25M HF 1 分間洗浄の後 5%HNO ₃	5	40±19
	10	22±19
	15	-1±20
0.25M HF 1 分間洗浄の後 0.05M HF-5%HNO ₃ 混酸	5	24±19
	10	20±28
	15	-4±24

プルトニウム同位体標準溶液(SRM947、5.1 ppt)の²³⁹Pu イオン強度(280,000 cps)を
残存率 100%とした。

表-5.6 : 核物質多量試料と同一バッチ内に処理した空試験試料の分析結果

試料	U 定量値 ($\pm 2SD$), ng	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 ($\pm 2SD$)	Pu 定量値 ($\pm 2SD$), pg	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ($\pm 2SD$)
E	0.0922 (± 0.0006)	0.0089 (± 0.0004)	0.06 (± 0.02)	0.27 (± 0.14)
F	0.0910 (± 0.0005)	0.0079 (± 0.0005)	検出されず	—
G	0.0738 (± 0.0005)	0.0079 (± 0.0003)	検出されず	—
直近10バッチ (No.33-42)の 平均値	0.104 (± 0.084)	0.0075 (± 0.0018)	—	—

ウラン同位体標準物質(NBL U-010、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比=0.0101) 19 μg 及びプルトニウム同位体標準物質(NBS SRM947、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比=0.24) 0.59 μg をスワイプ材(TexWipe304)に添加したものを試料とした。

10. 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				
発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別)	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
顕微ラマン分光法を用いたマイクロメートルオーダーのウラン微粒子の化学状態分析手法の開発(ポスター)	蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明	日本分析化学会第64年会	平成27年9月	国内
二次イオン質量分析による自動粒子計測を用いた単一ウラン微粒子の同位体比分析(ポスター)	江坂 文孝、鈴木 大輔、蓬田 匠、間柄 正明	日本分析化学会第64年会	平成27年9月	国内
プルトニウム粒子を対象とした α 線測定及び質量分析法による粒子中アメリカシウム定量法検討(ポスター)	安田 健一郎、鈴木 大輔、金澤 和仁、宮本 ユタカ、江坂 文孝、間柄 正明	第59回放射化学討論会	平成27年9月	国内

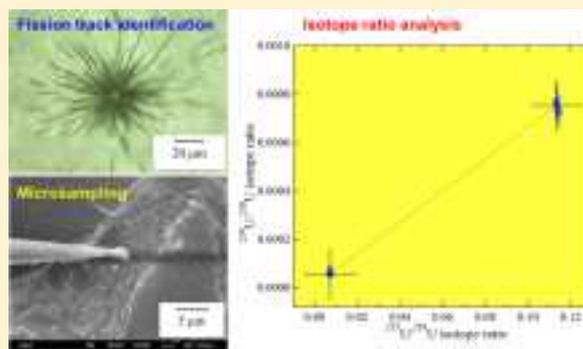
2. 学会誌・雑誌等における論文掲載				
掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外 の別
Identifying Uranium Particles Using Fission Tracks and Microsampling Individual Particles for Analysis Using Thermal Ionization Mass Spectrometry	江坂 文孝、鈴木 大輔、間柄 正明	Analytical Chemistry, 87, 3107-3113 (2015)	平成27年3月	国外
Ultra-trace analysis of plutonium by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique without chemical separation	Chi-Gyu Lee、鈴木 大輔、江坂 文孝、間柄 正明、Kyuseok Song	Talanta, 141, 92-96 (2015)	平成27年4月	国外
Accurate Purification Age Determination of Individual Uranium-Plutonium Mixed Particles	宮本 ユタカ、鈴木 大輔、江坂 文孝、間柄 正明	Analytical and Bioanalytical Chemistry, 407 (2015) 7165-7173	平成27年7月	国外
Determination of plutonium isotope ratios in individual uranium-plutonium mixed particles with inductively coupled plasma mass spectrometry	江坂 文孝、鈴木 大輔、宮本 ユタカ、間柄 正明	Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 306 (2015) 393	平成27年11月	国外
Application of automated particle screening for effective analysis of individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry	江坂 文孝、鈴木 大輔、蓬田 匠、間柄 正明	Analytical Methods 8 (2016) 1543-1548	平成28年1月	国外

Identifying Uranium Particles Using Fission Tracks and Microsampling Individual Particles for Analysis Using Thermal Ionization Mass Spectrometry

Fumitaka Esaka,* Daisuke Suzuki, and Masaaki Magara

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

ABSTRACT: The analysis of isotope ratios in individual particles found in the environment is important to clarify the origins of the particles. In particular, the analysis of uranium particles in environmental samples from nuclear facilities is useful for detecting undeclared nuclear activities related to the production of nuclear weapons. Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) combined with a fission track technique is an efficient method for determining the isotope ratios of individual uranium particles, but has a drawback called “particle-mixing”. When some uranium particles are measured as a single particle and an average isotope ratio for the particles is obtained, it is called “particle mixing”. This may lead to erroneous conclusions in terms of the particle sources that are identified. In the present study, microsampling using a scanning electron microscope was added to the fission track-TIMS procedure. The analysis of a mixture of SRM 950a and CRM U100 reference materials containing uranium particles indicated that particle mixing was almost completely avoided using the proposed technique. The performance of the proposed method was sufficient for obtaining reliable data for the sources of individual particles to be identified reliably.



Uranium has three naturally occurring isotopes: ^{234}U , ^{235}U and ^{238}U . The abundances of isotopes vary in particles associated with activities related to the production of nuclear power and nuclear weapons. ^{236}U is also produced during neutron irradiation and reprocessing. Therefore, the analysis of uranium isotope ratios is of great interest in various fields such as environmental sciences, nuclear safeguards, and nuclear forensics, because the results of such analyses can allow the sources of materials containing uranium to be identified.^{1–3}

For nuclear safeguards, uranium isotope ratios in dust samples are measured to detect undeclared nuclear activities related to the production of nuclear weapons.^{4,5} Dust samples collected at nuclear facilities by International Atomic Energy Agency (IAEA) inspectors typically contain large numbers of environmental particles that contain no uranium and small numbers of uranium particles originating from nuclear activities. Two approaches to analyze uranium isotope ratios in dust samples for nuclear safeguards are used: bulk and particle analyses.⁵ In bulk analysis, the entire sample is dissolved and the isotope ratios are measured by mass spectrometry. Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is traditionally used for this, but TIMS has started to be replaced by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in recent years.⁶ In particle analysis, uranium isotope ratios in individual particles with diameters ranging from the submicrometer to 10 μm are measured using secondary ion mass spectrometry (SIMS) or TIMS. Particle analysis gives detailed information on the origins of the particles analyzed,

because the uranium isotope ratios in each particle can be determined.^{7–16} Each uranium particle has to be distinguished from the large number of environmental particles that are uranium free before precise isotope ratio measurements are performed. Hedberg et al. developed a screening method for identifying uranium particles using scanning ion images of uranium obtained using SIMS with a focused primary ion beam with a large raster size (e.g., 500 μm).^{11,12} After screening, the uranium isotope ratios in individual particles are measured precisely using a focused primary ion beam with a smaller raster size (e.g., 10 μm). When TIMS analysis is used, a fission track technique is used to identify uranium particles.^{13–16} In the fission track technique, a polycarbonate film containing particles is attached to a nuclear track detector and irradiated with thermal neutrons in a nuclear reactor. This results in fission tracks in the detector when the film contains uranium particles. The location of each uranium particle can be identified by observing the fission tracks with an optical microscope. A portion of the film (e.g., an area of 50 \times 50 μm) containing a uranium particle is cut out and placed on a metal filament for subsequent isotope ratio analysis using TIMS.

A major problem that occurs using both particle analysis techniques is called “particle mixing”. Particle mixing is when some uranium particles are measured as a single particle. If the

Received: January 19, 2015

Accepted: February 13, 2015

Published: February 13, 2015

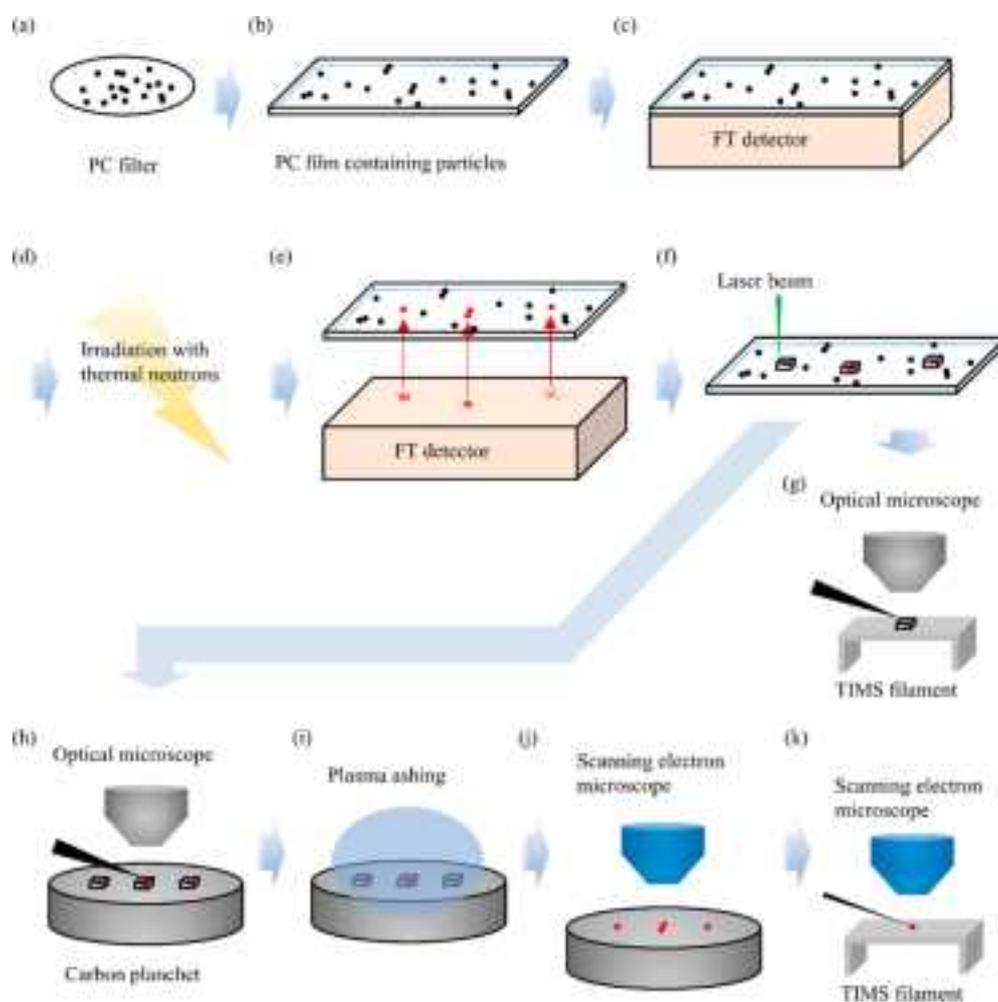


Figure 1. (a–g) Sample preparation procedures used in conventional methods and (a–f and h–k) the proposed method before TIMS measurements were made. (a) Particles on a cloth were removed and collected on a poly carbonate (PC) membrane filter. (b) A PC film containing the particles was made. (c) The film was stacked on a nuclear track detector and (d) irradiated with thermal neutrons. (e) The detector was chemically etched; then, fission tracks were observed using an optical microscope. (f) Each portion of the film that contained a uranium particle was cut out using a laser beam. (g) In the conventional procedure, each portion of the film was transferred onto an evaporation filament under an optical microscope for subsequent TIMS analysis. (h) In the proposed procedure, each portion of the film was transferred onto a glassy-carbon planchet under an optical microscope, then (i) the film portions were decomposed by ashing them with plasma. (j) The uranium particles were identified using scanning electron microscopy (SEM), then (k) each uranium particle on the planchet was transferred onto an evaporation filament using a micromanipulator attached to the SEM instrument.

particles have different uranium isotope ratios, the result obtained is an average value, and this may lead to erroneous conclusions being drawn in terms of the particle sources that are identified. When the fission track technique is used, the smallest possible portion of film should be cut out to overcome this problem. However, it is technically difficult to transfer portions of film smaller than $50 \times 50 \mu\text{m}$ onto a filament under an optical microscope. When SIMS analysis is used, a focused ion beam may be used to help avoid the problem from occurring. However, particle mixing still occurs in SIMS analysis, even under optimized analytical conditions.¹² This is due to the presence of some uranium particles in a particular area smaller than the raster size of a focused ion beam.

In the present study, a microsampling process to select a single uranium particles in scanning electron microscopy (SEM) was added to the fission track-TIMS procedure to overcome the problem of particle mixing. The SEM instrument had a spatial resolution sufficient to allow the presence of some particles in a particular area of a sample to be confirmed. A

microsampling device attached to the SEM instrument was able to be used to transfer a single particle with a submicrometer diameter. The analytical performance of the proposed method was verified by analyzing uranium particles in certified reference materials.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Samples. Uranium particles in certified reference materials (CRM U050 and CRM U100, from New Brunswick Laboratory (NBL), USA) and a standard reference material (SRM 950a, National Institute of Standards and Technology (NIST), USA) were used. The uranium abundances in the SRM 950a reference material were not certified, but a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio of 137.847 and a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio of 5.353×10^{-5} have been reported.^{17,18} A sample containing particles of the CRM U050 reference material was prepared on a $10 \times 10 \text{ cm}$ piece of high-purity cotton cloth (TX304, from ITW Texwipe Co. Ltd., USA). This high-purity cotton cloth was the same that used to sample dusts in routine IAEA inspections. A sample

containing particles of the SRM 950a and CRM U100 reference materials was prepared using another cloth. A NBL CRM U350 reference material was used to determine the mass fractionation factors that applied in the TIMS measurements.

Sample Preparation. A conventional sample preparation procedure is illustrated in Figure 1a–g, and the proposed sample preparation procedure is illustrated in Figure 1a–f and 1h–k. Particles attached to the cloth being analyzed were removed and collected on a polycarbonate (PC) membrane filter, which had a diameter of 25 mm and pore size of 0.2 μm (Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan), using a diaphragm pump (PG-15; Yamato Scientific Co. Ltd., Japan) connected to the filter with plastic tubes. The PC filter was dissolved in 1,2-dichloroethane and dichloromethane, and then a PC film containing the particles was prepared from the suspension. The film was placed on a nuclear track detector (Macrofol; Goodfellow Cambridge Ltd., UK) that was 20 μm thick, and the film was then irradiated with thermal neutrons in a nuclear reactor with a neutron fluence of $8.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ at the Japan Research Reactor 3 at the Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The detector was chemically etched with 6 M NaOH at 55 $^{\circ}\text{C}$ for 20 min; then, fission tracks were observed using an optical microscope (VHX-200; Keyence Co. Ltd., Japan) to allow the location of each of the uranium particles to be identified. Each portion of the film with an approximate size of $50 \times 50 \mu\text{m}$ that contained a uranium particle was cut out using a Leica AS LMD laser microdissection system (Leica Microsystems Ltd., Germany). In the conventional procedure for preparing the sample for the subsequent TIMS analysis, each portion of film was transferred onto an evaporation filament using an optical microscope. In the proposed procedure, each portion of the film was transferred onto a glassy-carbon planchet that is 25 mm in diameter and 3 mm thick (Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan) using an optical microscope. The film portions were decomposed by ashing them using a plasma at a power of 300 W and an oxygen flow rate of 100 mL min^{-1} for 20 min. The uranium particles were identified using a SEM instrument (JSM 6700F; JEOL Co. Ltd., Japan), then each uranium particle on the planchet was transferred onto an evaporation filament using a micromanipulator attached to the SEM instrument. The probe tip for the micromanipulator was fabricated from a glass rod with an outer diameter of 1 mm (G-1000; Narishige Co. Ltd., Japan) using a micropipette puller (PC-10; Narishige Co. Ltd., Japan).¹⁹ The tip was coated with gold using a coater (SC 701AT; Sanyu Electron Co. Ltd., Japan).

Isotope Ratio Analysis. A TIMS instrument (TRITON; Thermo Fisher Scientific, USA) and zone-refined rhenium filaments were used for isotope ratio measurements. The evaporation filament current was continuously increased during each measurement. The measurement procedure has been described in detail previously.²⁰ The current was increased to 5000 mA at a rate of 100 mA min^{-1} . The acquisition times for ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U and ^{238}U were 4, 4, 4 and 2 s, respectively. Mass fractionation factors were determined for each isotope ratio by performing measurements on a sample of the CRM U350 reference material. The uncertainties in the results were estimated considering measurement variability, the certified values for the reference material, and mass fractionation corrections, following the principles described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM).²¹

RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of Uranium Particles in the CRM U050 Reference Material. A sample containing uranium particles from the CRM U050 reference material was measured to confirm that the proposed procedure gave the correct isotope ratios without contamination with uranium from other sources. An optical microscopic image of the fission tracks and a scanning electron image of the uranium particles located in an approximately $50 \times 50 \mu\text{m}$ portion of film are shown in Figure 2. Two uranium particles were found in the SEM image, but it

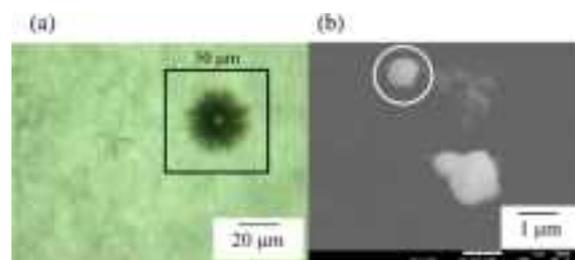


Figure 2. (a) An optical microscopic image of fission tracks in a portion of film containing CRM U050 particles and (b) a scanning electron image of the uranium particles in a portion of film containing CRM U050 particles.

was impossible to predict the presence of two uranium particles from the fission track image shown in Figure 2a. One of the uranium particles identified in Figure 2b was transferred onto a filament using the micromanipulator for subsequent TIMS measurements. The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios for six individual uranium particles, measured using the proposed method, are shown in Figure 3. All of the isotope ratios were consistent with the certified values within the expected range of uncertainty. This implies that no contamination with uranium from other sources occurred during the sample preparation process. Note that no contamination with uranium occurred during the processes involved in the conventional fission track-TIMS method. In fact, the uranium isotope ratios in the CRM U100 particles were also measured and were consistent with the values found in a previous study.²²

Analysis of Uranium Particles in a Mixture of the SRM 950a and CRM U100 Reference Materials. A mixed sample containing uranium particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials was measured using the conventional and proposed fission track-TIMS methods. The analytical results for 20 individual uranium particles measured using the conventional method are shown in Figure 4. The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios are plotted against the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in Figure 4. The isotope ratios for only four particles were consistent with the certified values within the expected range of uncertainty. For example, a particle with a $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio of 0.0254 was detected, and this appeared to be attributed to the particle mixing of particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials. Assuming that a particle with a diameter of 1 μm from the SRM 950a reference material was present, the presence of a particle with a diameter of 0.6 μm from the CRM U100 reference material would give the isotope ratio that was found. As another example, a $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio of 0.1051 would correspond with a mixture of a CRM U100 particle with a diameter of 1 μm and an SRM 950a particle with a diameter of 0.4 μm . The presence of such small

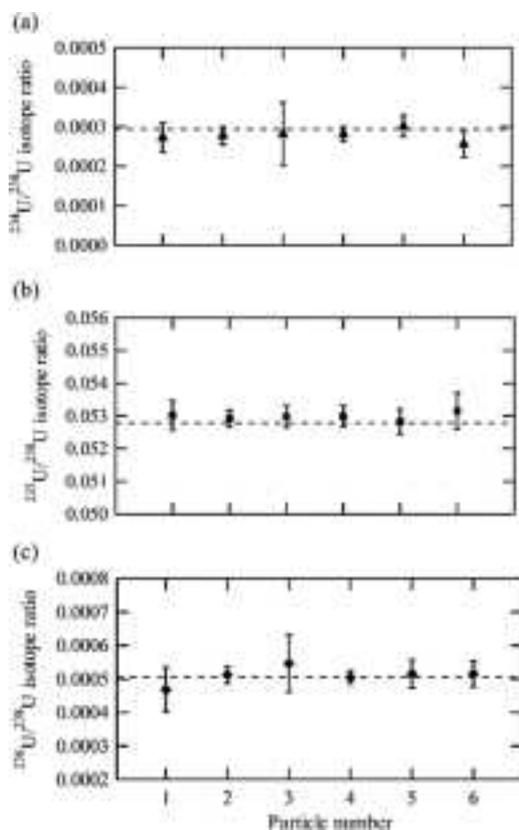


Figure 3. (a) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, (b) $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and (c) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios of individual particles in a sample containing CRM U050 particles, which was determined using the proposed method. The dotted lines represent reference values for the CRM U050 reference material. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

particles (i.e., with submicrometer diameters) is difficult to confirm using an optical microscope, and this leads to particle mixing problem. It may be possible to avoid this problem by cutting the film into pieces as small as possible. The laser microdissection system can be used to cut smaller portions of film, but it is technically difficult to transfer pieces of film less

than $50 \times 50 \mu\text{m}$ onto a filament under an optical microscope. The pieces of film used in this study were rather small compared with those prepared and used in other fission track-TIMS studies (e.g., $1 \times 1 \text{ mm}$).¹⁶ The particle mixing problem was also found in SIMS analysis performed by Peres et al., who measured a mixture of uranium particles in the CRM U005a and U010 reference materials using a primary ion beam with a beam size of a few micrometers or less.¹² Nevertheless, even after using such a focused ion beam, some data evidently showed that particle mixing had occurred in that study.

The proposed method was used to analyze the mixed samples, and the isotope ratios of individual uranium particles were measured. Pictures of the microsampling of a single uranium particle are shown in Figure 5. The location of each uranium particle was identified by observing the fission tracks. The film was then ashed, and the presence of two uranium particles was confirmed using SEM. Only one uranium particle was then transferred onto a filament for subsequent TIMS measurements in order to avoid particle mixing problem occurring. In this case, it was impossible to predict the presence of two particles in the selected area by observing the fission tracks. The isotope ratio results for 20 individual uranium particles obtained using the proposed method are shown in Figure 6. The isotope ratios of 17 particles were consistent with the certified values within the expected range of uncertainty. This means that the analytical performance of the fission track-TIMS method was significantly improved by adding the microsampling process. However, three particles gave slightly higher $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios (0.00734 ± 0.00008 , 0.00733 ± 0.00007 and 0.00734 ± 0.00008) than the reference isotope ratio for the SRM 950a reference material (0.00725). These ratios may have been slightly higher than the reference value because of the adsorption of a tiny uranium particle onto the surface of a larger uranium particle in each case. The SEM images of these particles are shown in Figure 7. One of the particles shown in Figure 7a had a diameter of $2.6 \mu\text{m}$ and a $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio of 0.00734 , implying that a CRM U100 particle with a diameter of $0.2 \mu\text{m}$ was adsorbed onto the surface of a larger SRM 950a particle. However, it was difficult to confirm the adsorption of such a tiny particle from the SEM image and avoid the particle mixing problem. This is a

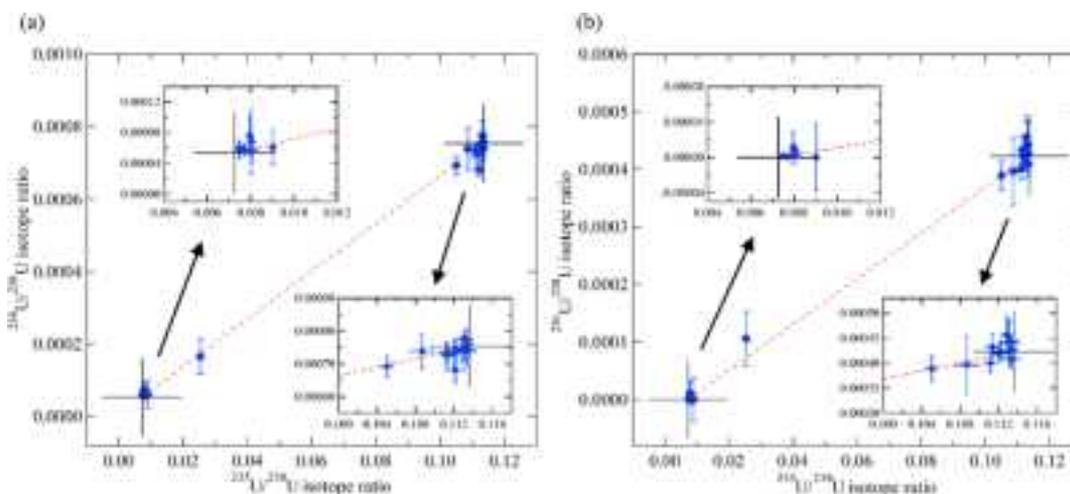


Figure 4. (a) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and (b) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios plotted against the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios. The ratios were measured for particles in a mixed sample containing particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials using the conventional method. The intersections of the crossed lines represent the reference values for each material. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

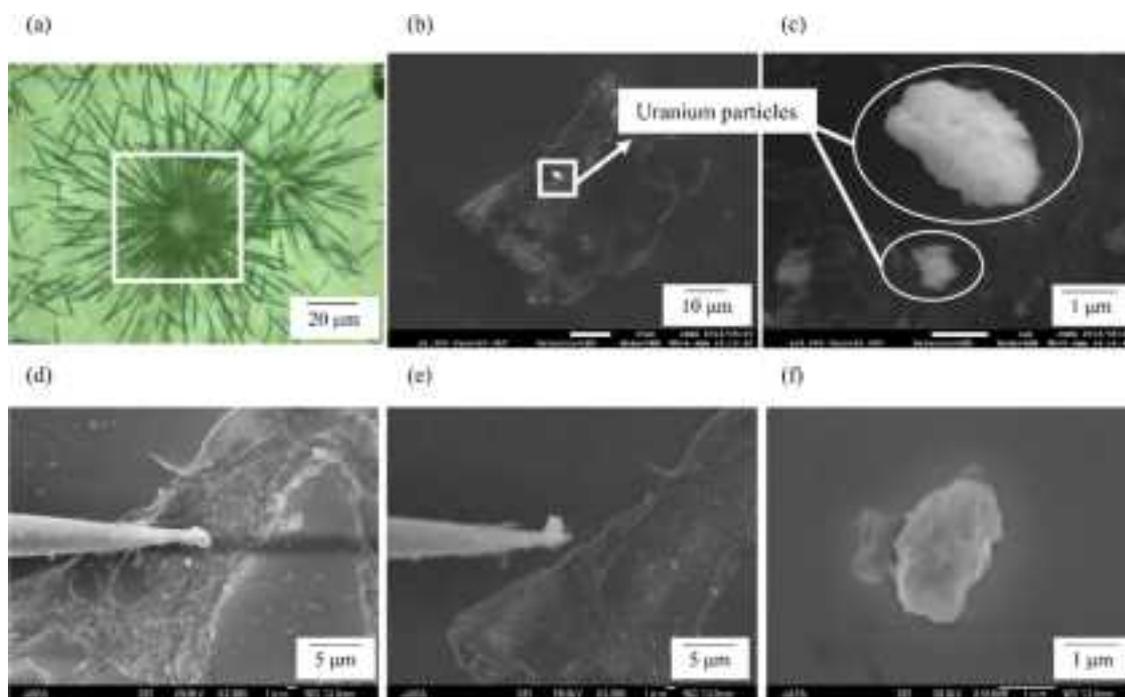


Figure 5. (a) Fission track image for a mixed sample containing particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials and (b–f) scanning electron images of the microsampling process.

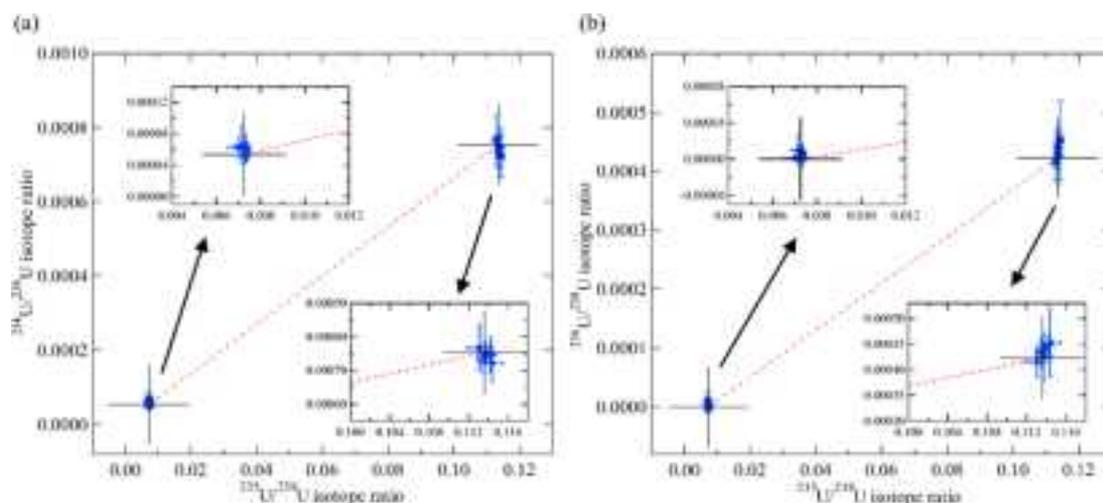


Figure 6. (a) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and (b) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios plotted against the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios. The ratios were measured for particles in a mixed sample containing particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials by the proposed method. The intersections of the crossed lines represent the reference values for each material. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

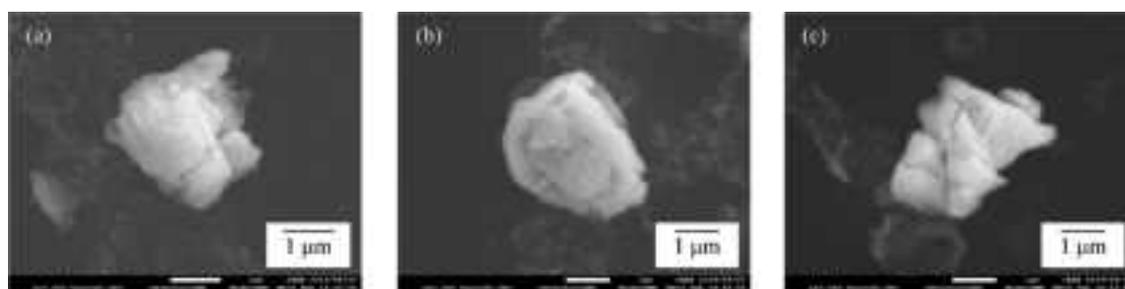


Figure 7. Scanning electron images of individual uranium particles in a mixed sample containing particles from SRM 950a and CRM U100 reference materials. The measured $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios for these particles were slightly higher than the reference value for the SRM 950a reference material.

limitation of the proposed method. It is also impossible to overcome this type of problem using the conventional fission track-TIMS and SIMS techniques.

We have already used the microsampling technique in sample preparation procedures for analyses using SIMS^{9,23} and ICP-MS.²⁴ There is a drawback to performing SIMS analysis in that uranium hydride ions are formed during the analysis. This means that it is necessary to correct interference from ²³⁵UH on the determination of ²³⁶U to allow the ²³⁶U/²³⁸U isotope ratio to be determined, and this increases the uncertainties in the measurements. Less interference from hydride ions occurs using ICP-MS rather than SIMS, but it is necessary to dissolve individual particles to allow performing ICP-MS measurements. In contrast, negligible amounts of hydride ions are formed, and it is not necessary to dissolve individual particles when TIMS measurements are made. Kraiem et al. used a microsampling technique when determining the isotope ratios of individual uranium particles using TIMS.²⁵ The particles were recovered onto a graphite planchet and each uranium particle was identified using SEM in that study. Park et al. used a similar method to analyze individual uranium particles.²⁶ In the work presented here, a fission track technique rather than SEM (used in the two studies just mentioned) was used to identify each uranium particle. As has been described in a previous paper, the number of fission tracks is related to the amount of ²³⁵U in a particle.²² Therefore, the fission track technique is an effective way of identifying relatively enriched uranium particles (i.e., with relatively high ²³⁵U abundances), which would be important in nuclear safeguards aimed at detecting undeclared nuclear activities such as the production of nuclear weapons. The method proposed here could help obtain more reliable data when individual particles are analyzed, especially in nuclear safeguards.

CONCLUSIONS

A conventional fission track-TIMS technique was improved by adding a process in which each uranium particle was microsampled while the sample was being observed using SEM in order to avoid the so-called “particle mixing” problem from occurring. A mixed sample containing uranium particles from the SRM 950a and CRM U100 reference materials was analyzed, and it was found that the particle mixing was almost completely avoided using the proposed technique. The performance of the proposed method was sufficient for reliable data to be obtained so that the sources of individual particles could be identified reliably. However, some of the particles had slightly higher ²³⁵U/²³⁸U isotope ratios than the reference isotope ratio for the SRM 950a reference material, implying that it was possible that a tiny uranium particle from another source was adsorbed onto the surface of a larger uranium particle from the SRM 950a reference material. Further studies will be necessary to develop a method in which this type of particle mixing can be avoided completely, although this will be rather difficult to achieve. The proposed method requires additional work and time compared to conventional fission track-TIMS techniques. Because particle mixing is a severe problem for samples containing a large number of uranium particles, this technique is expected to be used for analyzing such samples.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*F. Esaka. Tel.: +81-29-282-6165. Fax: +81-29-282-6950. E-mail: esaka.fumitaka@jaea.go.jp.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors acknowledge Mr. Hiroyuki Hosomi and Ms. Mariko Kimura for their help with sample preparation and Mr. Kazuhito Kanazawa for help in performing TIMS measurement.

REFERENCES

- (1) Walther, C.; Denecke, M. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 995–1015.
- (2) Mayer, K.; Wallenius, M.; Varga, Z. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 884–900.
- (3) Santos, J. S.; Teixeira, L. S. G.; Santos, W. N. L.; Lemos, V. A.; Godoy, J. M.; Ferreira, S. L. C. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *674*, 143–156.
- (4) Donohue, D. L. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 28A–35A.
- (5) Donohue, D. L. *J. Alloys Compd.* **1998**, *11*, 271–273.
- (6) Pointurier, F.; Williams, R. W.; LaMont, S. P.; Steiner, R. E.; Bostick, D. A.; Olsen, K. B.; Wogman, N. A. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *296*, 599–608.
- (7) Simons, D. S.; Gillen, G.; Zeissler, C. J.; Fleming, R. H.; McNitt, P. J. *Secondary Ion Mass Spectrometry XI*; John Wiley & Sons: New York, 1998; p 59–62.
- (8) Tamborini, G.; Betti, M.; Forcina, V.; Hiernaut, T.; Giovannone, B.; Koch, L. *Spectrochim. Acta, Part B* **1998**, *53*, 1289–1302.
- (9) Esaka, F.; Esaka, K. T.; Lee, C. G.; Magara, M.; Sakurai, S.; Usuda, S.; Watanabe, K. *Talanta* **2007**, *71*, 1011–1015.
- (10) Ranebo, Y.; Hedberg, P. M. L.; Whitehouse, M. J.; Ingeneri, K.; Littmann, S. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 277–287.
- (11) Hedberg, P. M. L.; Peres, P.; Cliff, J. B.; Rabemananjara, F.; Littmann, S.; Thiele, H.; Vincent, C.; Albert, N. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26*, 406–413.
- (12) Peres, P.; Hedberg, P. M. L.; Walton, S.; Montgomery, N.; Cliff, J. B.; Rabemananjara, F.; Schuhmacher, M. *Surf. Interface Anal.* **2013**, *45*, 561–565.
- (13) Stetzer, O.; Betti, M.; Geel, J.; Erdmann, N.; Kratz, J. V.; Schenkel, R.; Trautmann, N. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2004**, *525*, 582–592.
- (14) Esaka, K. T.; Esaka, F.; Inagawa, J.; Iguchi, K.; Lee, C. G.; Sakurai, S.; Watanabe, K.; Usuda, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L915–L916.
- (15) Lee, C. G.; Iguchi, K.; Inagawa, J.; Suzuki, D.; Esaka, F.; Magara, M.; Sakurai, S.; Watanabe, K.; Usuda, S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *272*, 299–302.
- (16) Chen, Y.; Shen, Y.; Chang, Z. Y.; Zhao, Y. G.; Guo, S. L.; Cui, J. Y.; Liu, Y. *Radiat. Meas.* **2013**, *50*, 43–45.
- (17) Condon, D. J.; McLean, N.; Noble, S. R.; Bowring, S. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 7127–7143.
- (18) Chen, J. H.; Edwards, R. L.; Wasserburg, G. J. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1986**, *80*, 241–251.
- (19) Miyazaki, H. T.; Tomizawa, Y.; Saito, S.; Sato, T.; Shinya, N. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3330–3340.
- (20) Suzuki, D.; Saito-Kokubu, Y.; Sakurai, S.; Lee, C. G.; Magara, M.; Iguchi, K.; Kimura, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2010**, *294*, 23–27.
- (21) Joint Committee for Guides in Metrology. *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; JCGM: Paris, France, 2008; 100:2008.
- (22) Lee, C. G.; Suzuki, D.; Esaka, F.; Magara, M.; Shonohara, N.; Usuda, S. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2009**, *46*, 809–813.
- (23) Esaka, F.; Lee, C. G.; Magara, M.; Kimura, T. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *721*, 122–128.

- (24) Esaka, F.; Magara, M.; Kimura, T. *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, *28*, 682–688.
- (25) Kraiem, M.; Richter, S.; Kühn, H.; Stefaniak, E. A.; Kerckhove, G.; Truyens, J.; Aregbe, Y. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3011–3016.
- (26) Park, J. H.; Park, S.; Song, K. *Mass Spectrom. Lett.* **2013**, *4*, 51–54.



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Ultra-trace analysis of plutonium by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique without chemical separation

Chi-Gyu Lee^{a,*}, Daisuke Suzuki^b, Fumitaka Esaka^b, Masaaki Magara^b, Kyuseok Song^a^a Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Republic of Korea^b Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 January 2015
Received in revised form
9 March 2015
Accepted 26 March 2015
Available online 2 April 2015

Keywords:

Continuous heating method
TIMS
Plutonium
Isotope ratios: Ultra-trace amounts of sample

ABSTRACT

Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) with a continuous heating technique is known as an effective method for measuring the isotope ratio in trace amounts of uranium. In this study, the analytical performance of thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique was investigated using a standard plutonium solution (SRM 947). The influence of the heating rate of the evaporation filament on the precision and accuracy of the isotope ratios was examined using a plutonium solution sample at the fg level. Changing the heating rate of the evaporation filament on samples ranging from 0.1 fg to 1000 fg revealed that the influence of the heating rate on the precision and accuracy of the isotope ratios was slight around the heating rate range of 100–250 mA/min. All of the isotope ratios of plutonium (SRM 947), $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, were measured down to sample amounts of 70 fg. The ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ was measured down to a sample amount of 0.1 fg, which corresponds to a PuO_2 particle with a diameter of 0.2 μm . Moreover, the signals of ^{239}Pu could be detected with a sample amount of 0.03 fg, which corresponds to the detection limit of ^{239}Pu of 0.006 fg as estimated by the 3-sigma criterion. ^{238}Pu and ^{238}U were clearly distinguished owing to the difference in the evaporation temperature between ^{238}Pu and ^{238}U . In addition, ^{241}Pu and ^{241}Am formed by the decay of ^{241}Pu can be discriminated owing to the difference in the evaporation temperature. As a result, the ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ as well as $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in plutonium samples could be measured by TIMS with a continuous heating technique and without any chemical separation processes.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The accurate determination of plutonium isotopes plays an important role in various fields, such as nuclear safeguards, nuclear forensics, and environmental science. Plutonium isotopes, ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu and ^{242}Pu with half-lives of 87.7 yr, 24,110 yr, 6561 yr, 14.35 yr and 373,000 yr, respectively, are the most frequently studied. After the Fukushima Daiichi nuclear power plant (DNPP) accident, the atmospheric release of plutonium isotopes into the environment as a result of this accident emerged [1,2]. The amounts, isotopic ratios, and distribution of the released plutonium on the ground have been studied using alpha-spectrometry (AS), inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry (SF-ICP-MS) with a high efficiency sample introduction system (APEX) and accelerator mass spectrometry (AMS) to provide a scientific basis with which to estimate the radiation doses and predicts the behavior

* Corresponding author. Tel.: +82 42 868 8333; fax: +82 42 868 8148.
E-mail address: cglee@kaeri.re.kr (C.-G. Lee).

of these isotopes. The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios found in litter samples ranged from 0.303 to 0.330 and 0.103 to 0.135 [1], respectively, which were significantly higher than those of a global fallout, at 0.180 ± 0.007 for $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and 0.00194 ± 0.00014 for $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [3], indicating a new Pu inflow from the Fukushima DNPP accident. Because fine particles, including small amounts of plutonium, can be easily inhaled into the human body, there is a risk of radiation exposure. Therefore, accurate determinations of the plutonium isotopic composition provide important information when attempting to estimate rates of internal radiation exposure.

In addition, the isotope ratios of plutonium are used as a fingerprint to identify the source, such as nuclear fuel reprocessing, nuclear weapon tests, and reactor accidents, as the isotopic composition of plutonium varies depending on the type of nuclear reactor, the nuclear fuel burn-up characteristics and the type of nuclear weapon. The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio is a good indicator for distinguishing different types of sources. The ratios of $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ can also provide information on the production processes of a nuclear material [4]. The determination of ^{238}Pu is one

of the most important factors for deducing the reactor type from an analysis of the isotope ratios in plutonium recovered from spent fuels. In order to determine the origin of plutonium in nuclear forensics, plutonium isotope ratios have been measured using thermal ionization mass spectrometry [5–7]. In particular, an accurate $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio is important for determining the age of plutonium. Accurate determinations of plutonium isotopes are of interest for nuclear safeguards [8]. In analyses of environmental samples for nuclear safeguards, isotope ratio measurements of both the uranium and plutonium contained in the particles from MOX fuels need to be performed [9,10].

Highly sensitive analytical techniques are needed to measure the isotope ratios accurately due to the low amounts of plutonium and uranium in environmental samples and sub-micrometer plutonium-containing particles. Isotopes in plutonium have routinely been

measured by mass spectrometric methods such as ICP-MS, TIMS, AMS, and radiometric methods such as alpha spectrometry. Alpha spectrometry is commonly used for determining actinides in environmental samples owing to the simplicity of these methods and to their low cost and compatibility with radio-tracers. However, alpha spectrometry cannot distinguish between ^{239}Pu and ^{240}Pu owing to their very similar alpha energies (5.16 MeV and 5.17 MeV for ^{239}Pu and ^{240}Pu , respectively); thus, the sum of ^{239}Pu and ^{240}Pu was obtained in that the ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ cannot be measured directly by alpha spectrometry. In contrast, mass spectrometric methods enable a highly precise and accurate analysis. AMS has very short analysis times, high sensitivity, and enables measurements of ^{241}Pu . It also offers the ability to discriminate ^{239}Pu from ^{240}Pu [11,12]. However, it is not yet possible to determine ^{238}Pu due to the interference of ^{238}U . Thus far, AMS combined with an alpha-spectrometry system has been required to measure the ratio of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. On the other hand, ICP-MS is fast, highly sensitive, and capable of providing individual concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu ; however, the determination of ^{238}Pu is hindered by the presence of even minute amounts of ^{238}U . Therefore, the chemical separation of solution samples is conducted to provide accurate isotope ratios. However, for particulate samples, dissolution, purification, and chemical separation are difficult, and all increase the background.

The continuous heating technique was developed to determine the isotope ratios in ultra-trace amounts of uranium and plutonium samples as a new method of thermal ionization mass spectrometry [13]. In particular, the ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in the mixed sample of uranium and plutonium can be measured accurately even isobaric interference such as ^{238}U and ^{241}Am , based on different evaporation behavior of each isotope in this method [10,14]. In this study, an analytical performance of the thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique was examined as a means of measuring the isotope ratios using a plutonium solution sample at the fg level.

2. Experimental

2.1. Materials

The isotope standard reference material SRM 947 (plutonium sulfate tetrahydrate, National Bureau Standards, USA) was used in this study. Plutonium in the SRM 947 was purified from the decay

Table 1
Integrated and idle times of TIMS for measurement of plutonium.

Step	Mass (<i>m/z</i>)	Integrated time (s)	Idle time (s)
1	238	4	0.5
2	239	2	0.5
3	240	2	0.5
4	241	4	0.5
5	242	4	0.5

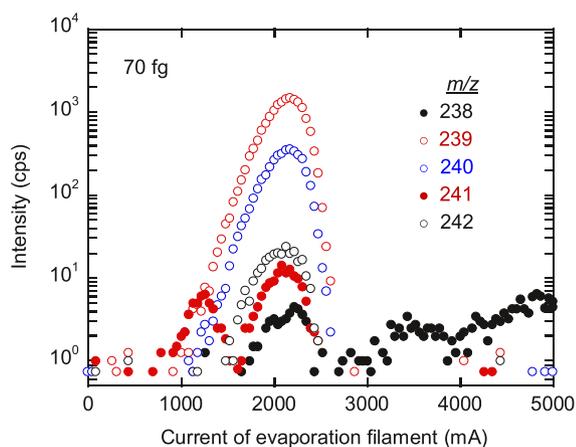


Fig. 1. Signal profiles of *m/z* 238, 239, 240, 241 and 242 in 70 fg of Pu (SRM 947) as measured by TIMS with a heating rate of 100 mA/min.

Table 2
Ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ measured by TIMS with a heating rate of 100 mA/min. The average intensities of ^{239}Pu are also given in this table. Isotope ratios and average intensities are the mean value of three measurements.

Sample amount (fg)	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	Average intensity of ^{239}Pu (cps)
	Ratio \pm 1SD	Ratio \pm 1SD	Ratio \pm 1SD	Ratio \pm 1SD	
1000	$(2.89 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	$(2.41 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	$(9.05 \pm 0.42) \times 10^{-3}$	$(1.55 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	74,048
500	$(2.81 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	$(2.39 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	$(8.42 \pm 0.31) \times 10^{-3}$	$(1.58 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	9952
100	$(2.91 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(2.42 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	$(8.46 \pm 0.23) \times 10^{-3}$	$(1.52 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	2104
70	$(2.57 \pm 0.68) \times 10^{-3}$	$(2.40 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	$(8.59 \pm 1.27) \times 10^{-3}$	$(1.57 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	1448
10		$(2.31 \pm 0.11) \times 10^{-1}$	$(9.11 \pm 2.88) \times 10^{-3}$	$(1.77 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	151
5		$(2.45 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	$(8.05 \pm 3.95) \times 10^{-3}$	$(1.45 \pm 0.30) \times 10^{-2}$	71
1		$(2.38 \pm 0.27) \times 10^{-1}$			17
0.5		$(2.59 \pm 0.30) \times 10^{-1}$			8.4
0.3		$(2.45 \pm 0.40) \times 10^{-1}$			8.0
0.1		$(2.60 \pm 0.15) \times 10^{-1}$			3.1
0.03					0.7
Certified value ^a	2.87×10^{-3}	2.41×10^{-1}	8.99×10^{-3}	1.56×10^{-2}	

The blank spaces show that the isotope ratios were not able to be measured.

^a Corrected value considering decay of each isotope on measurement date (November 17, 2011).

products such as americium and uranium using an anion exchange separation procedure. The purified SRM 947 solution was diluted with a 1 M HNO_3 solution to the specified concentrations for determining the isotope ratios. Chemical purification of the plutonium solution was performed on April 12, 2007; thus, ^{241}Pu and ^{241}Am formed through the decay of ^{241}Pu may coexist in the sample used in this study.

2.2. Instrumentation and isotope ratio measurements

Thermal ionization mass spectrometry (Triton, Thermo Fisher Scientific) was used to measure the isotope ratios. The instrument is equipped with a secondary electron multiplier (SEM) and eight Faraday detectors. The SEM in ion counting mode was used because the sample had a trace amount of plutonium. A double filament assembly made of zone-refined rhenium was used. Before its use, the filaments were degassed twice to reduce the background from the filament. The filaments were subjected to a heating routine for 20 min with a current of 4500 mA (approximately 1800 °C) under a vacuum lower than 5×10^{-6} mbar in a filament bake-out device (Thermo Finnigan). The degassed filaments were then mounted in a sample magazine and the filament currents were increased to 5000 mA. The background of m/z 238 could be decreased from 10 to 2 cps or less by degassing twice.

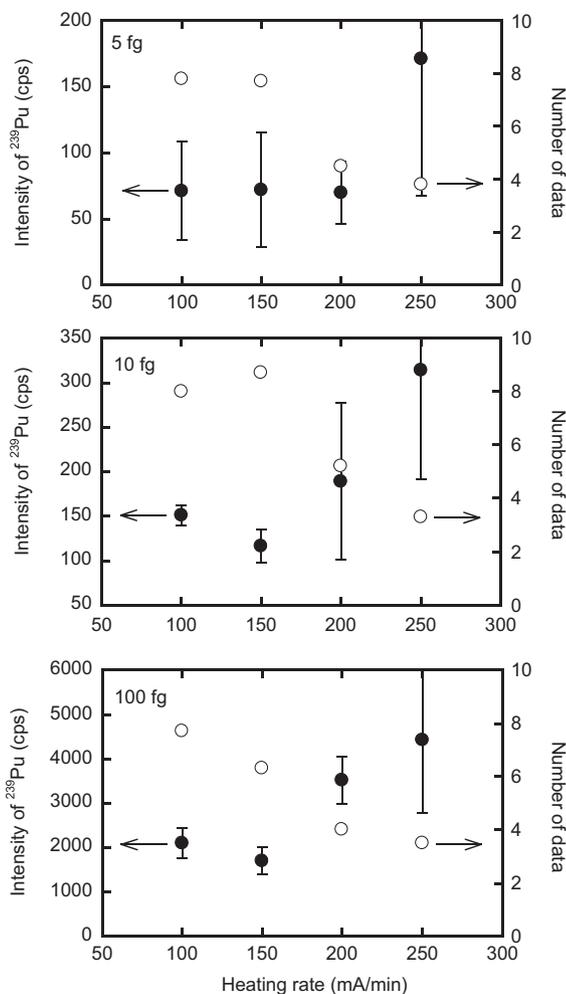


Fig. 2. Heating rate of the evaporation filament dependence of the ^{239}Pu intensity and the number of measurement data used for the estimation of the isotope ratio with sample amounts of 5, 10 and 100 fg.

Isotope ratios in the plutonium sample were measured with a continuous heating method using thermal ionization mass spectrometry [13]. The ionization filament was heated until the 187Re intensity reached 100 mV on the Faraday detector. The ion lens system was then optimized to obtain the maximum intensity. After the 187Re was readjusted to 100 mA on the Faraday detector, the measurement process commenced using the SEM detector. The evaporation filament (EF) was gradually increased to 5000 mA (approximately 1900 °C) in order to evaporate the sample completely. The intensities of each isotope were measured with a peak-jumping sequence. The optimized integrated and idle times are shown in Table 1. In a continuous heating method, the temperature of the evaporation filament was increased linearly, and the data in the temperature region with highest intensities during the measurement process were used to calculate the isotope ratios. The measurement of isotope ratios was performed on November 17th, 2011–April 19th, 2012.

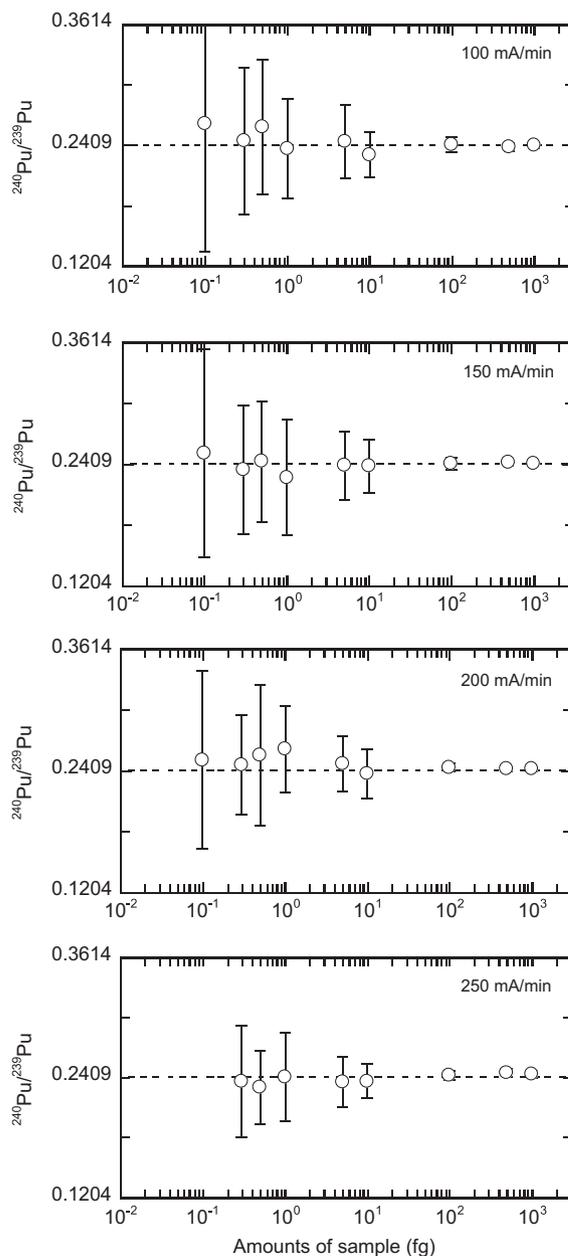


Fig. 3. Ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ with the heating rate of the evaporation filament as a function of the sample amount. The ratios are the mean value of three measurements.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the signal profiles of m/z 238, 239, 240, 241, and 242 in a plutonium solution (SRM 947) of 70 fg as measured by TIMS with a continuous heating method. The peaks for the plutonium sample clearly appeared at an evaporation filament current of approximately 2200 mA despite the use of ultra-trace amounts of the samples. The peak at around 1500 mA in the signal profile of m/z 241 is attributed to ^{241}Am , which was formed by the decay of ^{241}Pu . As shown in this figure, ^{241}Pu and ^{241}Am could be discriminated owing to the difference in the evaporation temperature, indicating that the ratio of $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ can be correctly estimated. This result can be applied for the age determination of a single plutonium particle without a chemical separation, in contrast to the chemical separation step necessary for separating ^{241}Pu and ^{241}Am in a conventional method [4]. Moreover, the currents of the evaporation filament to which ^{238}Pu and ^{238}U appear are different in TIMS with a continuous heating method. The peak at around 3500 mA in the signal profile of m/z 238 in Fig. 1 is the peak due to ^{238}U . Thus, the ratio of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ is accurately measured without a chemical separation in this study. This has not been measured by a conventional method thus far. One report was on an accurate ratio of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in a mixed particle containing plutonium (SRM 947) and uranium (U500) using TIMS with a continuous heating method [10].

The amounts of Pu ranging from the fg to sub-fg levels were prepared to evaluate the analytical performance of TIMS with a continuous heating method. The ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and the average intensities of ^{239}Pu are

listed in Table 2. The results in Table 2 are the mean values of 3–4 measurements. All plutonium isotopes included in SRM 947 can be measured down to 70 fg, corresponding to a PuO_2 particle with a diameter of 0.24 μm . All isotope ratios other than $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ could be measured down to 5 fg. In addition, the ratio of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ could only be measured down to 0.1 fg and the signal of ^{239}Pu could be detected down to a sample amount of 0.03 fg. The detection limit of ^{239}Pu is 0.006 fg as estimated by the 3-sigma criterion.

The heating rate of the evaporation filament is one of the most important factors influencing the analytical performance of TIMS with a continuous heating method. Fig. 2 shows the heating rate dependency of the average intensity of ^{239}Pu and the number of measurement data used for estimating the isotope ratios with sample amounts of 5, 10 and 100 fg. The average intensity of ^{239}Pu was increased, but the number of measurement data was decreased with an increase in the heating rate of the evaporation filament. In particular, the intensity of ^{239}Pu was increased by about 2.5 times at 250 mA/min but the number of measurement data was decreased by half compared to that at a heating rate of 100 mA/min. A decrease in the number of measurement data leads to an increase in the degree of measurement error. The isotope ratios obtained at a heating rate of 250 mA/min may not be usable owing to the large measurement error in these values. Thus, it appears that a heating rate of the evaporation filament of 150–200 mA/min is appropriate for a reliable analytical performance in TIMS with a continuous heating method.

Fig. 3 shows the ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ with the heating rate of the evaporation filament with sample amounts of 0.1–1000 fg. As shown in this figure, there is no influence of the heating rate of the

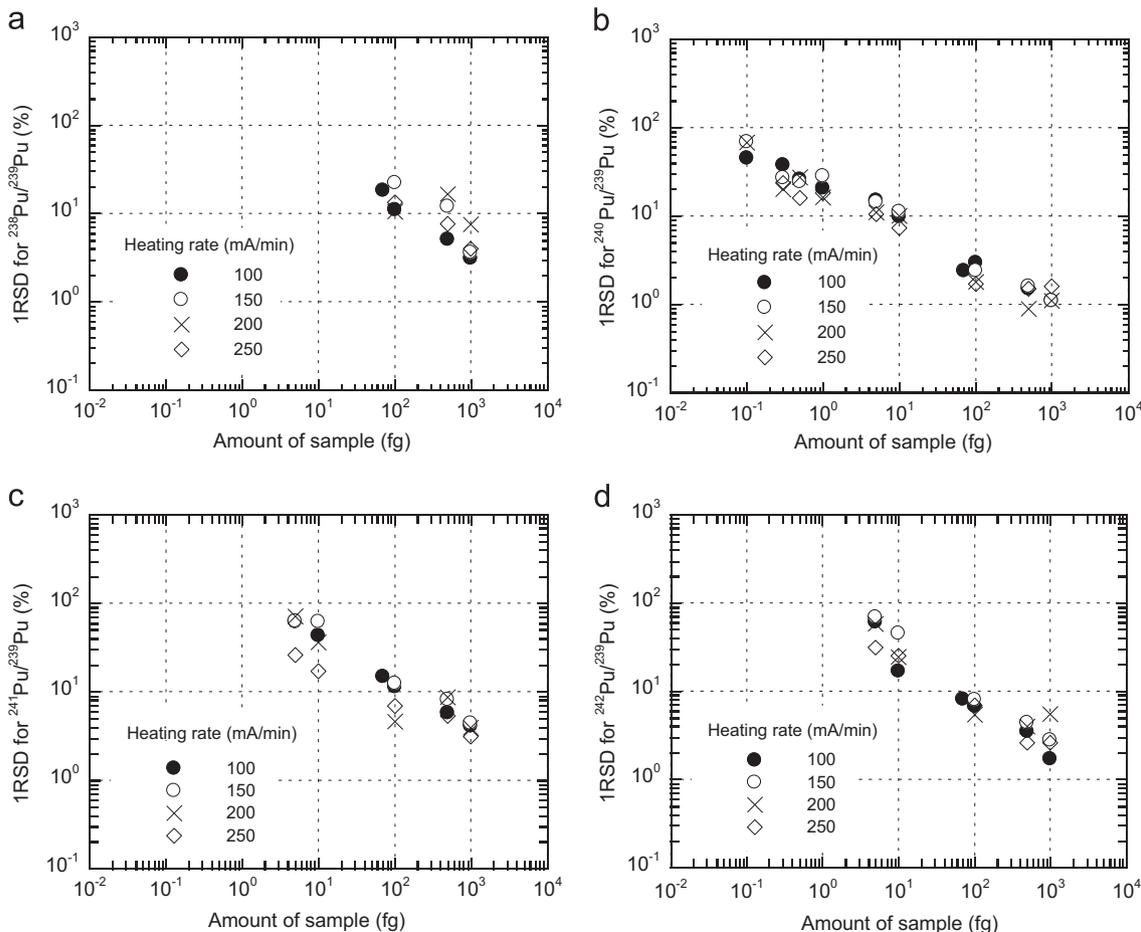


Fig. 4. Variations of the relative standard deviation (1 sigma) of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ as measured at heating rates of 100, 150, 200, and 250 mA/min as a function of the sample amount.

evaporation filament on the precision and accuracy of the isotope ratios with heating rates ranging from 100 to 250 mA/min. However, the ratio on the sample amount of 0.1 fg as measured at a heating rate of 250 mA/min could not be used due to the significant measurement error in the isotope ratio. The ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ also scarcely showed any dependency on the heating rate of the evaporation filament (data not shown here).

Fig. 4 shows the change in the relevant standard deviation (1RSD) of the ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ with the heating rate of the evaporation filament for sample amounts of 0.1–1000 fg. The RSDs of the isotope ratios scarcely depend on the heating rate of the evaporation filament, although the RSDs increase as the sample amounts decrease. This is one of the most important advantages of TIMS with a continuous heating technique; higher intensities including the peak center are only used for the calculation of the isotope ratios. Fig. 4 provides a guide of the magnitudes of the measurement errors of the sample amounts in the isotope ratio measurements of ultra-trace amounts of the sample. The RSDs of the isotope ratios estimated in this study may decrease with the use of TIMS with multiple-ion counting (MIC), which enables the simultaneous measurement of all isotopes of interest.

4. Conclusions

Taking advantage of thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique, we have examined the analytical performance levels of ultra-trace amounts of plutonium. In this method, ^{241}Pu and ^{241}Am formed by the decay of ^{241}Pu could be discriminated owing to differences in the evaporation temperature, enabling the accurate and precise determination of the ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in the plutonium sample

without any chemical separation. It was also shown that TIMS with a continuous heating method allows a detection limit of ^{239}Pu down to 0.006 fg. The analytical performance shown in this study can be improved further using TIMS with multiple-ion counting. It is expected that TIMS with a continuous heating technique will be a promising method for measuring the isotope ratios in various fields, such as the nuclear forensics and safeguards fields.

References

- [1] J. Zheng, K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, S. Ihara, *Sci. Rep.* 2 (2012) 304.
- [2] S. Schneider, C. Walther, S. Bister, V. Schauer, M. Christl, H.-A. Synal, K. Shozugawa, G. Steinhauser, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2988.
- [3] J.M. Kelly, L.A. Bond, T.M. Beasley, *Sci. Total Environ.* 237–238 (1999) 483–500.
- [4] R. Jakopic, S. Richter, H. Kuhn, Y. Aregbe, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 815–821.
- [5] M. Wallenius, K. Lutzenkirchen, K. Mayer, I. Ray, L. Aldave de las Heras, M. Betti, O. Cromboom, M. Hild, B. Lynch, A. Nicholl, H. Ottomar, G. Rasmussen, A. Schubert, G. Tomorini, H. Thiele, W. Wagner, C. Walker, E. Zuleger, *J. Alloy. Compd.* 444–445 (2007) 57–62.
- [6] K. Mayer, M. Wallenius, I. Ray, *Analyst* 130 (2005) 433–441.
- [7] M. Wallenius, K. Mayer, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 234–238.
- [8] D. Donohue, *J. Alloy. Compd.* 271–273 (1998) 11–18.
- [9] T. Shinonaga, H. Aigner, D. Klose, P. Spindler, H. Froschl, D. Donohue, *Geostand. Geoanal. Res.* 32 (2008) 93–101.
- [10] C.G. Lee, D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, F. Esaka, M. Masaaki, T. Kimura, *Int. J. Mass Spectrom.* 314 (2012) 57–62.
- [11] L. Wacker, E. Chamizo, L.K. Fifield, M. Stocker, M. Suter, H.A. Synal, *Nucl. Instrum. Methods B* 240 (2005) 452–457.
- [12] T. Bisinger, S. Hippler, R. Michel, L. Wacker, H.A. Synal, *Nucl. Instrum. Methods B* 268 (2010) 1269–1272.
- [13] D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, S. Sakurai, C.G. Lee, M. Magara, K. Iguchi, T. Kimura, *Int. J. Mass Spectrom.* 294 (2010) 23–27.
- [14] Y. Saito-Kokubu, D. Suzuki, C.G. Lee, J. Inagawa, M. Magara, T. Kimura, *Int. J. Mass Spectrom.* 310 (2012) 52–56.

Accurate purification age determination of individual uranium–plutonium mixed particles

Yutaka Miyamoto¹ · Daisuke Suzuki¹ · Fumitaka Esaka¹ · Masaaki Magara¹Received: 14 April 2015 / Revised: 23 June 2015 / Accepted: 24 June 2015 / Published online: 25 July 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Age of individual uranium–plutonium (U/Pu) mixed particles with various U/Pu atomic ratios (1–70) were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. Micron-sized particles were prepared from U and Pu certified reference materials. The Pu reference was stored for 4–6 years since the last purification (July 14, 2008). The Pu purification age was obtained from the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio which was calculated from the product of three measured ratios of Pu and Am isotopes in the eluted fractions. These ratios were measured by a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer equipped with a desolvation system. Femto-gram to pico-gram quantities of Am, U, and Pu in a sample solution were sequentially separated on a small anion-exchange column. The $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio was accurately determined by spiking pure ^{243}Am into the sample solution. The average determined age for the particles for the five independent U/Pu ratios was in good agreement with the expected age with high accuracy (difference age 0.27 years) and high precision (standard deviation 0.44 years). The described analytical technique can serve as an effective tool for nuclear safeguards and environmental radiochemistry.

Keywords Age determination · Isotope ratio · Ion-chromatography · Safeguards · ICP-MS · Uranium and plutonium mixed oxide (MOX)

Introduction

The terms *age determination*, *age dating*, and *chronometry* are commonly used in geology, cosmochemistry, and archeology to refer to the period of mineral formation and material productions. The age determination technique is based on the continuous increase of progeny nuclides after the last chemical separation of parent nuclide. The time (age) can be calculated from the measured atomic ratio between the parent nuclide and its derived progeny using the radioactive decay equation. Neutron capture reaction of uranium (U) produces the anthropogenic actinide plutonium (Pu), whose progeny nuclide ^{241}Am grows from its parent ^{241}Pu . Therefore, the Pu age, defined as the time elapsed since the last chemical separation (purification), can be obtained by measuring the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio. Various analytical techniques have been employed for the age determination of Pu samples [1–11]. Isotopic ratio analysis and mass determination of nuclear material in environmental samples collected by the International Atomic Energy Agency (IAEA) safeguard inspectors at nuclear facilities and provide important insights on the activities [12, 13]. In particular, the Pu age can reveal undeclared activities. Recently, we reported the determination of the purification age of young (3.9 years) individual micron-sized Pu particles based on the analysis of the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with anion-exchange chromatography [1]. The accuracy and precision of the Pu age were then improved by addition of an ^{243}Am spike to the sample solutions (7.1–105 days and 0.16–0.5 years, respectively). U-and-Pu mixed oxide (MOX) fuel is used in light water reactors for reducing fuel cycle costs. MOX particles can be found in plutonium fuel-fabrication facilities. Determination of the purification age and characterization of U/Pu mixed particles are of utmost importance for nuclear safeguards and forensics. However, a Pu-age

✉ Yutaka Miyamoto
miyamoto.yutaka@jaea.go.jp

¹ Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

determination technique for MOX particles has yet to be developed. MOX particles with U/Pu ratios in the range 1–70 were prepared [14], and feasibility of the isotope ratio measurements of U and Pu in individual particle by ICP-MS and secondary ion mass spectrometry (SIMS) were examined [15, 16]. In order to determine the Pu age of MOX particle accurately and precisely, femto-gram quantities of Pu and Am have to be separated from pico-gram quantities of U. In the study presented herein, Am, U, and Pu were chemically separated by a single anion-exchange column and using pure high-grade inorganic acids as eluents. The age was determined using the ^{243}Am -spiking technique [1]. The performance of this method for age determination of individual U/Pu mixed particles was evaluated by comparison with reference particles.

Materials and methods

Sample preparation

U/Pu mixed particles were prepared from the certified reference materials CRM U-010 (New Brunswick Laboratory (NBL), USA) and SRM 947 (National Bureau of Standards (NBS), USA), respectively. The certified Pu material was purified by anion-exchange chromatography on July 14, 2008 to remove Am. ^{241}Am was not detected in the purified solution by alpha spectrometry. Solutions with U/Pu atom ratios of 1, 4.6, 9.5, 18, and 70 were prepared by mixing U and Pu solutions. U/Pu mixed particles (particle size=2–5 μm) were then produced. Scanning electron microscope (SEM) image of a representative U/Pu mixed particle, particle production, and measured U/Pu isotope ratios were previously described [14]. A silicon disk (25 mm diameter) containing U/Pu particles was introduced in a SEM instrument, and the individual particles were transferred onto a separate Si chip with a dimension of 5 mm \times 5 mm (Semitec Co. Ltd., Japan) using a glass needle attached to a manipulator. A new batch of U/Pu mixed particles was transferred from the same stock as those measured in the previous works [14–16], and the isotope ratios of this new batch were measured independently of the previous works in order to determine the Pu purification age in this work.

Chemical separation

Each Si chip containing a single U/Pu particle was placed into an 8-mL Teflon centrifuge tube, and 2 mL of deionized Milli-Q water was added. After ultrasonication for 5 min, the Si chip was removed, the suspension was dried and the particles were dissolved in a mixture of HF (1 mL, 21 M) and HNO_3 (1 mL, 15 M). This dissolution process was repeated twice and the solvent was fully

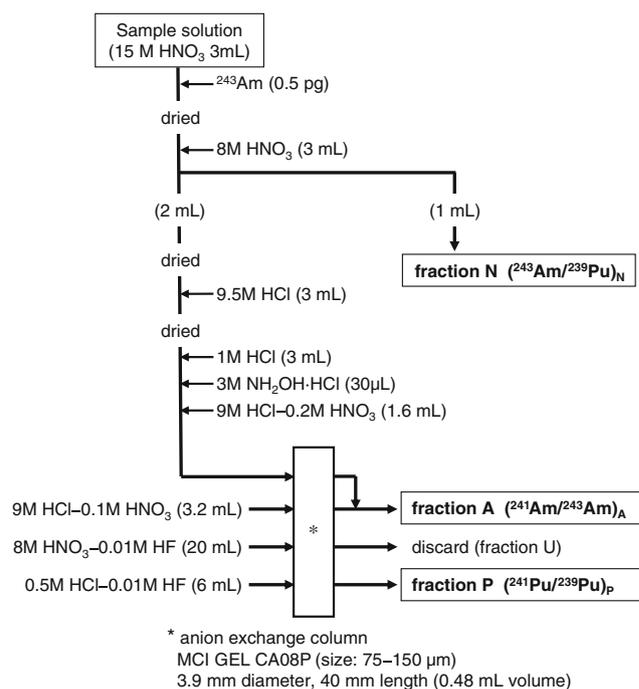


Fig. 1 Diagram of sample preparation and sequential chemical separation of Am, U, and Pu

evaporated. The evaporation residue was dissolved in 3 mL of a 15 M HNO_3 solution. Figure 1 shows the anion-exchange separation procedure. Each sample solution was spiked with 0.1 mL of ^{243}Am solution of 5.3 pg g^{-1} (Oak Ridge National Laboratory (ORNL), USA). The ^{243}Am spike solution was first purified using anion-exchange columns to remove impurities (U, Pu, and ^{244}Cm). As of January 22, 2010, $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ atomic ratios of ^{241}Am impurity ($\Delta^{241}\text{Am}$) were $(1.85 \pm 0.03 (k=1)) \times 10^{-4}$ which was measured by alpha spectrometry. The ^{243}Am -spiked samples were fully evaporated and were then dissolved in 3 mL of an 8 M HNO_3 solution. One milliliter of this solution, called *Fraction N*, was used for the ICP-MS measurement of $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ ratios. The remaining portion of each sample was fully evaporated and dissolved in 1 M HCl solution. A $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ solution (30 μL , 3 M, guaranteed reagent (GR) grade; 99.0 % purity, Merck Co., Germany) was then added to reduce Pu to Pu^{3+} . Finally, the evaporated residue was dissolved in 1.6 mL of a 9 M HCl –0.2 M HNO_3 solution. This feed solution was served to separate Am, U, and Pu by anion-exchange chromatography. The anion-exchange resin (MCI GEL CA08P (particle size=75–150 μm , strongly basic anion-exchange resins, 8 % cross linkage, Cl^- form, base material of styrene–divinyl benzene (DVB) copolymer), Mitsubishi Chemical Corporation, Japan) was packed into a polyethylene column (3.9 mm inner diameter, 40 mm length, 0.48 mL volume). After loading the

Table 1 Operating conditions for the ICP-MS

Parameter	Setting
ICP-MS	
RF power	1148 W
Cooling gas flow rate	16.0 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.85 L min ⁻¹
Sample gas flow rate	0.72–1.10 L min ⁻¹
Solution uptake rate	0.18 L min ⁻¹
Sampling time per isotope	50 ms
Scan per replicate	400, 500 ^a
Number of replicates	5
Resolution ($\Delta M/M$)	300
Apex-Q desolvation system	
Spay chamber temperature	100 °C
Condenser temperature	2 °C
Nitrogen flow rate	1.5 L min ⁻¹
Additional gas (Ar) flow rate	0.10–0.15 L min ⁻¹

^a Setting for the measurement of particles with U/Pu of 70

feed solution, the elements were separated using the following eluents: 3.2 mL of 9 M HCl–0.1 M HNO₃ solution, 20 mL of 8 M HNO₃–0.01 M HF solution, and 6 mL of 0.5 M HCl–0.01 M HF solution, for the elution of Am, U, and Pu, respectively. The elution fractions of Am and Pu, called *fraction A*, and *fraction P*, respectively, were fully evaporated, and 3 mL of 0.81 M HNO₃ solutions were prepared for ICP-MS analysis. All treatments were carried out in clean rooms (ISO class 5 and 6) at the Clean Laboratory for Environmental Analysis and Research (CLEAR) of Japan Atomic Energy Agency (JAEA) [17, 18], except for the preparation of U/Pu mixed particles from the standard solutions. Water was deionized and purified (resistivity=18.2 MΩ cm) with the Milli-Q system (Millipore Corp., USA). Highly pure grades of HCl, HNO₃, and HF (TAMA-Pure AA-10 or AA-100 grade, TAMA Chemicals Co. Ltd., Japan) were used without purification for all chemical treatments. All labware, including beakers and bottles, was made of Teflon (PTFE

Table 2 Performance of the sequential anion-exchange separation with a single column

Fraction	Element of interest	Recovery yield (%)	Decontamination factor
A	Am	97±5	U: >3.6·10 ⁵ Pu: 3,900
U	U	104±5	Am: 8,800 Pu: 7,900
P	Pu	105±6	Am: 1.9·10 ⁴ U: 4.2·10 ⁴

and PFA) and was immersed in and rinsed with highly pure acids before use.

Instrumentation

Isotope ratios were measured by a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS), (ELEMENT-1, Thermo Fischer Scientific Inc., Germany) in electric scanning (E-scan) mode. A PFA MicroFlow nebulizer (ES-2002, self-aspiration rate=100 μL min⁻¹, Elemental Scientific Inc. (ESI), USA) was used. In order to measure precise isotope ratios, a desolvating inlet system (APEX-Q, ESI, USA) was used for sample introduction to the ICP-MS. This system consists of a heated cyclonic spray chamber and a Peltier cooled condenser, allowing highly efficient sample introduction. Using this desolvation system, the sensitivity was improved by a factor 6. From the results of evaluation tests using a Pu isotope standard solution (SRM-947) of 5.14 pg g⁻¹, 10, 600 and 1700 cps ppt⁻¹ were measured with and without desolvation, respectively. In addition, the sensitivity was found to vary between the elements of interest. Measurements obtained with the APEX-Q system had higher sensitivity towards Am than towards Pu. An ²⁴³Am/²³⁹Pu mixed reference solution (²⁴³Am/²³⁹Pu atomic ratio=1.268) was prepared from the ²⁴³Am and Pu (SRM-947) standard solutions, and the difference was corrected by measuring the ²⁴³Am/²³⁹Pu ratio of this reference solution before commencing the sample measurements. In the study present herein, the relative sensitivity factor of Am/Pu was calculated to be 1.01–1.02. Mass bias was corrected by measuring a certified U isotopic standard solution (NBL, CRM U015; 51.83 pg mL⁻¹ U) both before and after each batch of measurements. The mass bias factor, *C* was calculated using the following power function presented as Eq. (1):

$$R_t = R_m(1 + C)^{\Delta m} \quad (1)$$

where R_t is the certified ²³⁵U/²³⁸U ratio (0.015565) of the U standard solution, R_m is the average measured ²³⁵U/²³⁸U ratio, Δm is the mass difference, and *C* is the mass discrimination factor. The counting statistics of the measured U isotope ratio was 0.2–0.5 %, and the standard deviation of the average U isotope ratio (R_m) was approximately 0.5 %. For measurement of the ²³⁹Pu isotope ratios, including ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, ²⁴³Am/²³⁹Pu, and ²⁴¹Am/²³⁹Pu, the interference of ²³⁸UH on ²³⁹Pu was corrected using the ²³⁸UH/²³⁸U ratio (2×10^{-5}). The correction value was measured using a U isotopic standard CRM U0002 (NBL, USA) solution (²³⁵U/²³⁸U=1.755 × 10⁻⁴, 100 pg mL⁻¹ U). The precision and accuracy of measured

Table 3 Measured isotope ratios in the chemically separated fractions

No.	Ratio±RSD (<i>k</i> =1)				
	$^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$	corr. $[\text{}^{241}\text{Am}/\text{}^{243}\text{Am}]_{\text{A}} \times 10^{-3}$	$[\text{}^{241}\text{Pu}/\text{}^{239}\text{Pu}]_{\text{P}} \times 10^{-3}$	$[\text{}^{243}\text{Am}/\text{}^{239}\text{Pu}]_{\text{N}}$	$^{241}\text{Pu}/^{243}\text{Am}^{\text{a}}$
U/Pu ratio ^b : 70±24 (Pu atom% ^b : 1.4 %)					
1	0.346±19 %	5.34±8.0 %	8.20±17 %	0.542±0.39 %	n.d. ^c
2	0.344±25 %	1.40±9.5 %	6.72±21 %	2.27±1.2 %	n.d.
3	0.377±22 %	2.42±8.4 %	7.04±20 %	1.29±0.97 %	n.d.
4	0.358±7.4 %	14.4±3.1 %	7.62±6.5 %	0.19±1.5 %	1.3 10 ⁻⁶ ±56 %
5	0.339±29 %	1.77±9.7 %	6.51±26 %	1.59±2.2 %	1.9 10 ⁻⁶ ±54 %
Median	±22 %	±8.4 %	±20 %	±1.2 %	
U/Pu ratio: 18±4 (Pu atom%: 5.3 %)					
6	0.326±23 %	5.04±20 %	7.80±9.7 %	0.52±1.4 %	n.d.
7	0.259±21 %	1.74±16 %	8.14±9.8 %	1.36±1.3 %	n.d.
Median	±22 %	±18 %	±9.7 %	±1.4 %	
U/Pu ratio: 9.5±0.4 (Pu atom%: 9.5 %)					
8	0.307±36 %	1.36±30 %	8.63±20 %	1.87±3.1 %	n.d.
9	0.269±4.1 %	21.1±2.7 %	8.15±2.7 %	0.105±1.4 %	7.0 10 ⁻⁴ ±3.7 %
10	0.239±7.9 %	25.6±7.6 %	8.13±1.6 %	0.0757±0.54 %	n.d.
11	0.258±4.3 %	30.5±4.0 %	8.17±1.0 %	0.0702±0.72 %	1.1 10 ⁻³ ±2.3 %
12	0.316±25 %	5.72±11 %	7.86±22 %	0.450±2.1 %	n.d.
13	0.324±14 %	13.1±5.0 %	7.81±13 %	0.194±0.47 %	2.4 10 ⁻⁴ ±13 %
Median	±11 %	±6.3 %	±7.9 %	±1.0 %	
U/Pu ratio: 4.6±0.7 (Pu atom%: 18 %)					
14	0.228±21 %	2.81±18 %	8.33±11 %	0.652±1.4 %	2.3 10 ⁻⁶ ±54 %
15	0.278±6.8 %	17.3±5.1 %	7.95±4.2 %	0.127±1.4 %	n.d.
16	0.248±5.2 %	29.2±4.4 %	8.21±2.6 %	0.0690±0.78 %	2.3 10 ⁻⁶ ±38 %
17	0.232±3.9 %	44.6±2.7 %	8.09±2.3 %	0.0479±0.57 %	6.3 10 ⁻³ ±2.3 %
18	0.301±7.5 %	16.6±6.5 %	8.07±3.6 %	0.144±1.1 %	2.1 10 ⁻⁵ ±19 %
19	0.340±17 %	15.2±17 %	8.32±5.0 %	0.188±0.71 %	n.d.
20	0.300±6.9 %	13.8±4.0 %	7.86±5.3 %	0.174±1.5 %	1.4 10 ⁻⁶ ±69 %
21	0.350±16 %	14.1±7.3 %	7.69±14 %	0.190±0.39 %	1.6 10 ⁻⁴ ±14 %
Median	±7.2 %	±5.8 %	±4.6 %	±0.95 %	
U/Pu ratio: 1.0±0.2 (Pu atom%: 50 %)					
22	0.304±3.5 %	43.7±1.7 %	8.04±2.4 %	0.0545±1.8 %	6.9 10 ⁻⁶ ±34 %
23	0.248±2.2 %	25.2±1.8 %	8.15±0.94 %	0.0779±0.71 %	n.d.
24	0.265±6.3 %	17.6±6.0 %	8.36±1.4 %	0.125±0.80 %	n.d.
25	0.301±12 %	15.5±10 %	8.06±6.4 %	0.159±0.65 %	n.d.
26	0.350±6.7 %	44.6±4.3 %	7.54±5.1 %	0.0590±1.1 %	4.4 10 ⁻⁴ ±6.0 %
Median	±6.3 %	±4.3 %	±2.4 %	±0.80 %	

^a Calculated value from $[\text{}^{241}\text{Pu}/\text{}^{239}\text{Pu}]_{\text{P}}/[\text{}^{243}\text{Am}/\text{}^{239}\text{Pu}]_{\text{A}}$

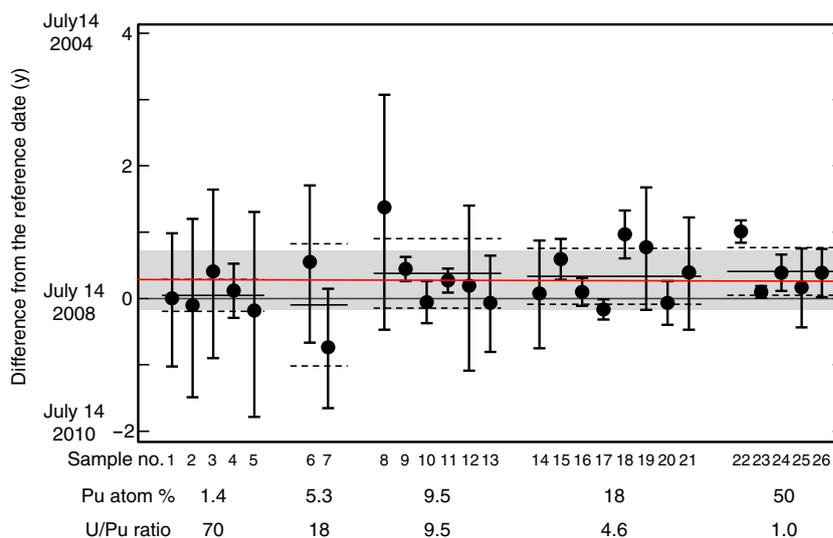
^b Cited data from ref. [14]

^c The ²⁴¹Pu signal was not detected

Pu isotope ratios were evaluated in a previous study [19]. In addition, the relative standard deviations of Pu isotope ratios were calculated to be 1.6, 5.2, and 3.9 % for $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, respectively. Furthermore, the difference in measured isotope ratios from the certified values was within these standard

deviations. The operating conditions for the ICP-MS are listed in Table 1. The overall uncertainties were estimated using the uncertainty contributions arising from the measurement variability, mass bias correction, and the certified value of the reference material, according to the principles described in the Guide to the Expansion of

Fig. 2 Pu age of individual U/Pu mixed particles with various U/Pu ratios, calculated as the difference from the reference date (July 14, 2008). The error bars indicate the combined uncertainty ($k=1$). The horizontal solid and dashed lines indicate, respectively, the average and the standard deviation for each group of U/Pu ratio. The red line and grey area indicate, respectively, the average and the standard deviation for the overall data



Uncertainty in Measurements (GUM) [18]. The variability of isotope ratios contributed to >99 % of the overall uncertainty.

Results and discussion

Separation performance

Prior to age determination, the performance of the sequential anion-exchange separation technique was evaluated using a mixed spike solution (^{243}Am 9.4 pg, ^{242}Pu 11 pg, and ^{233}U 200 pg). Recovery yields and decontamination factors are listed in Table 2. The elements of interest were clearly separated, with a decontamination factor greater than 3900, and a final recovery of >97 % yield. It was confirmed that due to its excellent separation performance, this simple separation technique could be applied to prepare analytical samples for isotope ratio measurements of femto-gram quantities of Am and Pu.

Age determination

The Pu purification age was determined according to Eq. (2):

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Pu}} - \lambda_{\text{Am}}} \ln \left[1 + \left(\frac{^{241}\text{Am}}{^{241}\text{Pu}} \right) \left(1 - \frac{\lambda_{\text{Am}}}{\lambda_{\text{Pu}}} \right) \right] \quad (2)$$

where λ_{Pu} and λ_{Am} are the decay constants for ^{241}Pu and ^{241}Am , respectively, and t is the Pu age. The half-lives of ^{241}Pu (14.325 ± 0.024 ($k=2$) y [20]) and ^{241}Am (432.6 ± 0.6 ($k=1$) y [21]) were used for this calculation. As shown in Eq. (3), calculation of the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ atomic ratio is based on the value of three atomic ratios:

$$\left(\frac{^{241}\text{Am}}{^{241}\text{Pu}} \right) = 1/S \cdot \left(\frac{^{243}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}} \right)_N \cdot \left(\frac{\text{corr. } ^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right)_A / \left(\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right)_P \quad (3)$$

where the subscript letters, N, A, and P indicate the fractions described previously in the Materials and Methods section, and S is the relative sensitivity for the atomic ratio of Am/Pu (1.01–1.02).

Correction of impurity and contamination

The measured $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio in an Am fraction was corrected for the ^{241}Am impurity ($\Delta^{241}\text{Am}$) in the ^{243}Am spike and the contamination of Pu (^{241}Pu) in the Am fraction, as shown in Eq. (4):

$$\left(\frac{\text{corr. } ^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right)_A = \left(\frac{^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right)_A - \left[\left(\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right)_P / \left(\frac{^{243}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}} \right)_A + \left(\frac{\Delta^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right)_{\text{spike}} \right] \quad (4)$$

The $\Delta^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio of the ^{243}Am spike, $(\Delta^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_{\text{spike}}$ was found to be 1.85×10^{-4} in a previous measurement. In a number of samples, ^{241}Pu contamination in Am fractions was detected. The $^{241}\text{Pu}/^{243}\text{Am}$ ratio in the Am fractions was calculated from the quotient of $(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_P$ and $(^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu})_A$ in order to evaluate the Pu contamination level, and the ratios are listed in Table 3. Generally, the detected values were in the range of 10^{-6} – 10^{-4} , except in the case of largely contaminated samples (sample nos. 11 and 17). These levels of contamination led to a 0.01–1 % systematic error in the $(^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_A$ values, and a 0.06–0.1 years systematic

Table 4 Accuracy and precision of the determined date for particles with various U/Pu ratios

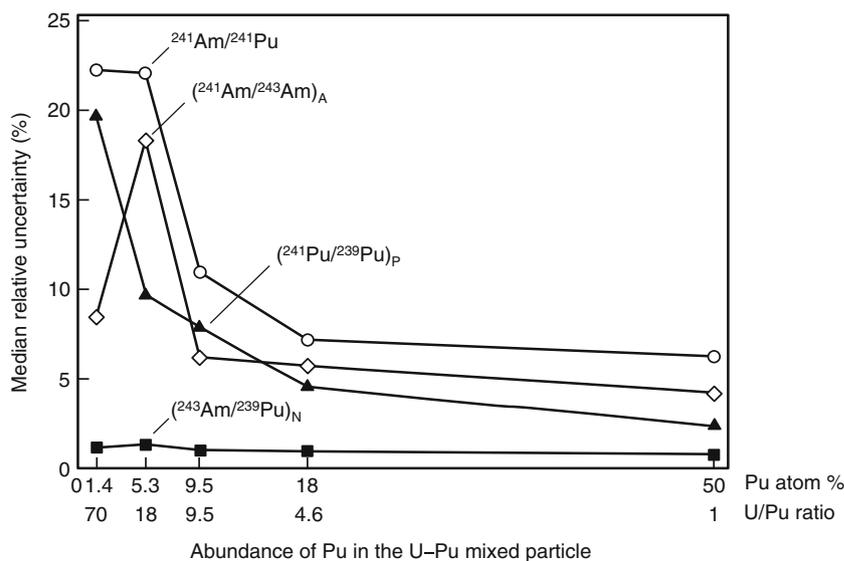
No.	Determined date ± 1 s (month.day.year)		Difference ^a (y) ± 1 s		Determined period ^b (y)
U/Pu ratio ^c : 70 \pm 24 (Pu atom% ^c : 1.4 %)					
1	7.12.2008	[7.20.2007–7.22.2009]	0.0039	–1.03, +0.98	6.16
2	8.21.2008	[5.3.2007–1.10.2010]	–0.11	–1.4, +1.3	6.13
3	2.16.2008	[11.22.2006–6.8.2009]	0.41	–1.3, +1.2	6.64
4	5.31.2008	[1.4.2008–10.28.2008]	0.12	–0.41, +0.40	6.36
5	9.17.2008	[3.23.2007–4.25.2010]	–0.18	–1.6, +1.5	6.06
average	6.25.2008	[4.3.2008–9.17.2008]	0.05	± 0.23	
U/Pu ratio: 18 \pm 4 (Pu atom%: 5.3 %)					
6	12.24.2007	[10.29.2006–3.13.2009]	0.55	–1.2, +1.2	5.85
7	4.8.2009	[5.23.2008–3.9.2010]	–0.74	–0.92, +0.88	4.77
average	8.16.2008	[9.18.2007–7.15.2009]	(–0.09)	± 0.91	
U/Pu ratio: 9.5 \pm 0.4 (Pu atom%: 9.5 %)					
8	2.28.2007	[6.18.2005–1.2.2009]	1.4	–1.8, +1.7	5.56
9	2.1.2008	[11.27.2007–4.8.2008]	0.45	–0.18, +0.18	4.94
10	8.2.2008	[4.10.2008–11.27.2008]	–0.054	–0.32, +0.31	4.44
11	4.6.2008	[1.31.2008–6.12.2008]	0.27	–0.18, +0.18	4.76
12	5.4.2008	[2.18.2007–8.14.2009]	0.19	–1.3, +1.2	5.70
13	8.8.2008	[11.25.2007–4.30.2009]	–0.069	–0.73, +0.70	5.82
average	3.4.2008	[8.22.2007–9.15.2008]	0.36	± 0.53	
U/Pu ratio: 4.6 \pm 0.7 (Pu atom%: 18 %)					
14	6.16.2008	[8.30.2007–4.13.2009]	0.076	–0.83, +0.79	4.26
15	12.9.2007	[8.20.2007–3.31.2008]	0.60	–0.31, +0.30	5.09
16	6.9.2008	[3.24.2008–8.26.2008]	0.094	–0.21, +0.21	4.59
17	9.12.2008	[7.19.2008–11.8.2008]	–0.17	–0.15, +0.15	4.33
18	7.25.2007	[3.17.2007–12.5.2007]	0.97	–0.36, +0.36	5.46
19	10.06.2007	[11.10.2006–9.14.2008]	0.77	–0.94, +0.90	6.07
20	8.6.2008	[4.9.2008–12.6.2008]	–0.066	–0.33, +0.33	5.44
21	3.14.2008	[5.17.2007–1.21.2009]	0.39	–0.86, +0.83	6.23
average	3.14.2008	[10.14.2007–8.12.2008]	0.33	± 0.41	
U/Pu ratio: 1.0 \pm 0.2 (Pu atom%: 50 %)					
22	7.11.2007	[5.11.2007–9.10.2007]	1.0	–0.17, +0.17	5.50
23	6.8.2008	[5.7.2008–7.12.2008]	0.096	–0.091, +0.090	4.59
24	2.22.2008	[11.15.2007–6.2.2008]	0.39	–0.28, +0.27	4.88
25	5.13.2008	[10.12.2007–12.19.2008]	0.17	–0.60, +0.59	5.46
26	3.14.2008	[11.4.2007–7.25.2008]	0.39	–0.37, +0.36	6.22
average	2.15.2008	[10.6.2007–6.25.2008]	0.41	± 0.36	
overall ave.	4.7.2008	[10.29.2007–9.15.2008]	0.27	± 0.44	

^a Difference from the reference date (July 14, 2008)^b Purification period at the end of chemical separation^c Cited data from ref. [14]

error for the purification period. In the exceptional case of sample no. 17, a high $^{241}\text{Pu}/^{243}\text{Am}$ ratio (0.0063) was detected because of unexpectedly high Pu contamination in the Am fraction. This high ratio contributed to 14 % of the $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio (0.0446) in the Am fraction. This contamination may therefore result in a systematic error of 0.63 years in the purification period. By subtracting this

^{241}Pu contamination in the Am fraction from the $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio using the correction equation, Eq. (4), the accurate age (difference from the reference age = –0.17 years) was successfully obtained. For the ^{241}Am impurity in the ^{243}Am spike, the large systematic error of 0.5–0.9 years for the purification period in all samples was subtracted using the correction equation. Thus, the ^{241}Am

Fig. 3 Correlations between the median uncertainty of the measured ratios and Pu abundance in a particle



impurity in an ^{243}Am spike will result in more serious systematic errors in the purification period than ^{241}Pu contamination. For accurate determination of the purification period, it is therefore important to measure the ratio of the ^{241}Am impurity to ^{243}Am in a spike ($\Delta^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$) and/or use an elementally and isotopically pure ^{243}Am spike. In this correction process, the counting statistics of the measured $(^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_A$ ratio was found to be the main component of the overall uncertainty. The uncertainty of this measured Am isotope ratio thus contributed to >98 % of the overall uncertainty of corrected $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio. In the case of high Pu contamination in an Am fraction, such as sample no. 17, the counting statistics of $(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_P$ contributed to 1.7 % uncertainty of the corrected $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ ratio. The uncertainty of the ^{241}Am impurity ratio (standard deviation=1.6 %) also contributed to that of the corrected Am isotope ratio, but the proportion was negligibly small (<6 ppm).

Purification age

The determined Pu age is depicted in Fig. 2 as the difference from the reference date. In addition, Table 4 shows the determined dates for the U/Pu mixed particles with various U/Pu ratios, along with the difference between the determined date and the reference date (July 14, 2008), and the determined period at the end of chemical separation. It should be noted that the average determined age for the particles for the five independent U/Pu ratios agreed within the difference of ± 0.4 years and the standard variation ($k=1$) of 0.5 years. For all particles, the average and standard deviation ($k=1$) of the differences from the reference date were found to be 0.27 and 0.44 years, respectively. This high accuracy and precision of the measured Pu purification ages demonstrates that the purification date of mixed (U/Pu) nuclear fuels purified within

several years can be determined independently of the U/Pu ratio by analysis of a single micron-sized particle in an inspection sample.

Uncertainty budget

The determined isotope ratios of each fraction and the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratios calculated using Eq. (3) are listed in Table 3 along with the relative standard deviations. The uncertainty of the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio was estimated by combining the standard deviations of all isotope ratios, including the ^{241}Am impurity in the ^{243}Am spike, and the ^{241}Pu contamination. The main part of the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ uncertainty stems from uncertainties in the $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios. The uncertainty of $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ in the non-separated fraction (N fraction) was found to be 0.39–3.1 %, and this component contributed to 0.3–5 % of the overall uncertainty. The uncertainty budget of the $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio was calculated from the median uncertainties of the three isotope ratios. In the particle with a U/Pu ratio of 70, the overall uncertainty was composed of 84 % $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ uncertainty, 15 % $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ uncertainty, and 0.3 % $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ uncertainty. In the case of the particle with a U/Pu ratio of 18 and 1.0, the contribution of the $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ uncertainty increased to 78 % and 74 %, respectively. In addition, contribution of the $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ uncertainty to the overall uncertainty decreased to 22 % and 23 %, respectively. In the case of the particles with a U/Pu ratio of 9.5 and 4.6, the contribution of $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ uncertainty was 38 and 60 %, respectively. Figure 3 shows the variations in the median relative uncertainties of $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$, $(^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_A$, $(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_P$, and $(^{243}\text{Am}/^{239}\text{Pu})_N$ with respect to the percentage abundance of Pu. The uncertainties of the $(^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_A$ and $(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_P$ ratios

were found to sharply increase with decreasing percentage abundance of Pu. The $(^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am})_{\text{A}}$ ratio of a particle with U/Pu=70 (1.4 % of Pu) could not be determined using the 400-scans-per-replicate set for the ICP-MS measurement, because of the low counting statistics of the ^{241}Am signal. When the number of scans was increased to 500 to emphasize the ^{241}Am signal, the uncertainty of the Am isotope ratio was found to be 3–10 %. However, this alternation in the settings was not effective in reducing the uncertainty for the $(^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})_{\text{P}}$ ratio. The relative uncertainty of the Pu isotope ratio decreased inversely to the square root of ^{239}Pu intensity for all samples. This correlation is in line with the relationship between the number of events and the standard deviation in a normal distribution, taking into account the pulse-counting statistics of the ICP-MS measurement system. Thus, it is clear that the main contributor to the overall uncertainties for the Pu isotope ratio is the counting statistics of the Pu fraction measurement. For more precise age determination of particles with low Pu abundance, the uncertainties in Pu ratio sensitivity must be reduced by enhancing the Pu counting sensitivity using ICP-MS auxiliary components, such as high transmission skimmer cone and sensitive detectors. The study presented herein is based on the assumption that following Pu purification, no ^{241}Am isotope is present in the particle. However, it is possible that a practical particle contains ^{241}Am isotopes as purification impurities or nuclear fuel additives [22], thus producing a systematic error in the Pu age analysis. The development of novel techniques to correct this error will be reported elsewhere in due course.

Conclusions

We herein report an analytical technique for the accurate and precise Pu age determination for individual U/Pu mixed micron-sized particles with various U/Pu ratios (1–70). The purification date determined for an individual particle, which is prepared from U and Pu reference materials and is purified on July 14, 2008, was in good agreement with the reference value (uncertainty of 0.44 years, accuracy of 0.27 years). The combination of ^{243}Am spike addition and sequential anion-exchange separation of Am, U, and Pu by a single column ensures exact measurements. For measurement of accurate purification period, it is essential to correct the systematic errors arising from ^{241}Am impurity in the ^{243}Am spike and ^{241}Pu contamination in the Am fraction. This high performance analytical technique can provide precise information on the history of nuclear fuel, and it can therefore serve as important tool for fingerprinting of environmental samples in nuclear safeguards and forensics. Increased precision and accuracy of age measurement for particles with low Pu content

are possible using additional instrumental components that enhance sensitivity.

Acknowledgments This work was financially supported by the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to thank Mr. N. Kohno for the particle production, Mr. T. Onodera and Ms. R. Usui for the chemical treatments, and Mr. Y. Takahashi for the ICP-MS measurements.

References

- Miyamoto Y, Esaka F, Suzuki D, Magara M (2013) Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma mass spectrometer. *Radiochim Acta* 101:745–748
- Wallenius M, Tamborini G, Koch L (2001) The “age” of plutonium particles. *Radiochim Acta* 89:55–58
- Nygren U, Ramebäck H, Nilsson C (2007) Age determination of plutonium using inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 272:45–51
- Alvarado JAC, Chawla F, Froidevaux P (2011) Determining ^{241}Pu in environmental samples: case studies in alpine soils. *Radiochim Acta* 99:121–129
- Wallenius M, Mayer K (2000) Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionisation mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* 266:234–238
- Wallenius M, Peerani P, Koch L (2011) Origin determination of plutonium material in nuclear forensics. *J Radioanal Nucl Chem* 99:121–129
- Chen Y, Chang ZY, Zhao YG, Zhang JL, Li JH, Shu FJ (2009) Studies on the age determination of trace plutonium. *J Radioanal Nucl Chem* 281:675–678
- Zhang HT, Zhu FR, Xu J, Dai YH, Li DM, Yi XW, Zhang LX, Zhao YG (2008) Age determination of plutonium material by alpha spectrometry and thermal ionization mass spectrometry. *Radiochim Acta* 96:327–331
- Shinonaga T, Donohue D, Ciurapinski A, Klose D (2009) Age determination of single plutonium particles after chemical separation. *Spectrochim Acta B* 64:95–98
- Spencer KJ, Tandon L, Gallimore D, Xu N, Kuhn K, Walker L, Townsend L (2009) Refinement of Pu parent-daughter isotopic and concentration analysis for forensic (dating) purposes. *J Radioanal Nucl Chem* 282:549–554
- Sturm M, Richter S, Aregbe Y, Willum R, Mialle S, Mayer K, Prdraska T (2014) Evaluation of chronometers in plutonium age determination for nuclear forensics: what if the ‘Pu/U clocks’ do not much? *J Radioanal Nucl Chem* 302:399–411
- Donohue DL (1998) Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *J Alloys Compd* 11:271–273
- Mayer K, Wallenius M, Varga Z (2013) Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material. *Chem Rev* 113:884–900
- Suzuki D, Esaka F, Miyamoto Y, Magara M (2015) Direct isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry. *Appl Radiat Isot* 96:52–56
- Esaka F, Magara M, Suzuki D, Miyamoto Y, Lee CG, Kimura T (2011) Feasibility study of isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed oxide particles with SIMS and ICP-MS. *Mass Spectrom Lett* 2:80–83
- Esaka F, Suzuki D, Miyamoto Y, Magara M (2015) Determination of plutonium isotope ratios in individual uranium-plutonium mixed particles with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-015-4113-6

17. Usuda S, Yasuda K, Kokubu YS, Esaka F, Lee CG, Magara M, Sakurai S, Watanabe K, Hirayama F, Fukuyama H, Esaka KT, Iguchi K, Miyamoto Y, Chai JY (2006) Challenge to ultra-trace analytical techniques of nuclear materials in environmental samples for safeguards at JAERI: methodologies for physical and chemical form estimation. *Int J Environ Anal Chem* 86:663–675
18. Usuda S, Magara M, Esaka F, Yasuda K, Kokubu YS, Lee CG, Miyamoto Y, Suzuki D, Inagawa J, Sakurai S, Murata F (2010) 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–A9, <http://www.radiochem.org/j-online.html>
19. Esaka F, Magara M, Suzuki D, Miyamoto Y, Lee CG, Kimura T (2010) Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 83:569–573
20. Wellum R, Verbruggen A, Kessel R (2009) A new evaluation of the half-life of ^{241}Pu . *J Anal At Spectrom* 24:801–807
21. Martin MJ (2005) Nuclear data sheets for A=241. *Nucl Data Sheets* 106:89–158
22. Yoshimochi H, Nemoto M, Mondo K, Koyama S, Namekawa T (2004) Fabrication technology for MOX fuel containing AmO_2 by an in-cell remote process. *J Nucl Sci Technol* 41:850–856

顕微ラマン分光法を用いたマイクロメートルオーダーの
ウラン微粒子に対する化学状態分析手法の開発
原子力機構

○蓬田 匠 ・ 江坂 文孝 ・ 間柄 正明

1. はじめに

原子力施設で採取される環境試料中に含まれるウラン微粒子の化学状態は、その施設での原子力活動の内容（精錬、転換、濃縮など）によって異なることが予想される。したがって、環境試料中のウラン微粒子の化学状態を調べることで、その施設での原子力活動内容の推定が可能になると期待される。本研究では、直径がマイクロメートルオーダーのウラン微粒子を対象として、走査型電子顕微鏡（SEM）による微粒子の検出、マイクロマニピュレータによる移送および顕微ラマン分光法による化学状態分析を組み合わせた方法について検討を行った。

2. 実験

試料として、標準ウラン微粒子（NBL CRM U950a）を用いた。まず、粒子をガラス状炭素試料台上に載せ、SEM-EDX（JEOL, JSM6700F）により形態観察および元素分析を行った。その後、個々のウラン微粒子をマイクロマニピュレータにより別の試料台上に移送し、顕微ラマン分光測定用の試料を作製した。ラマン分光測定は、光源として 532 nm の可視光レーザーを有する顕微ラマン分光光度計（Lambda Vision, MicroRAM-300/532A）を用いて行った。

3. 結果および考察

図 1 にウラン微粒子の二次電子像およびラマンスペクトルを示した。レーザー出力などの最適化により U_3O_8 構造に由来する 248, 422, 501, 810 cm^{-1} のラマンピークを明瞭に観測することができ、直径 2 μm 程度の微粒子でも化学状態分析が可能であることが示された。本法は、環境中に存在するウラン以外の元素を含む微粒子の分析にも適用可能であると考えられる。発表では、その他の化学形のウラン微粒子の測定結果についても報告する。

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。

(776/800 字)

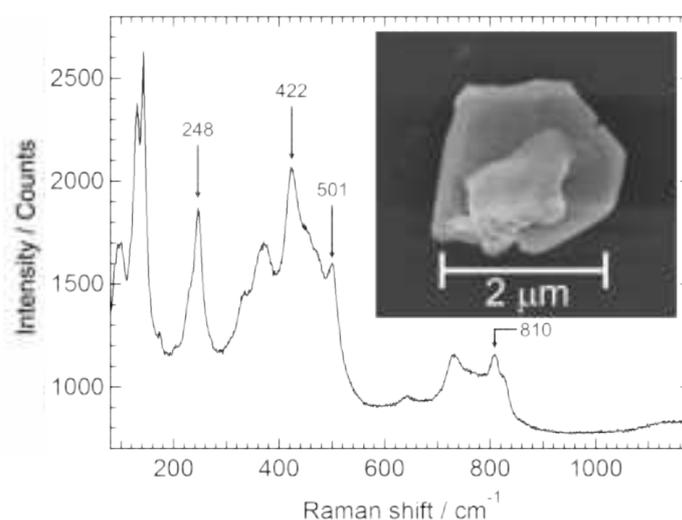


Fig.1 ウラン微粒子の二次電子像およびラマンスペクトル

二次イオン質量分析による自動粒子計測を用いた単一ウラン微粒子の同位体比分析

(原子力機構) ○江坂文孝、鈴木大輔、蓬田 匠、間柄正明

【目的】 世界各国の原子力施設において採取された環境試料中に含まれる個々のウラン微粒子の同位体組成を調べることで、各施設における原子力活動の内容および履歴を推定することができる。特に、濃縮度(^{235}U 同位体存在割合)の高いウラン微粒子の検知は、秘密裏での核兵器開発を明らかにし、核の拡散を防止する観点から重要である。我々は、フィッシュトラック法によりウラン微粒子を検知し、表面電離質量分析(TIMS)により同位体組成を分析する方法について開発を行ってきた^[1]。しかし、この方法では、原子炉での中性子照射が必要なため操作が煩雑であるなどの問題がある。本研究では、原子炉での中性子照射なしに濃縮度の高いウラン微粒子を効率的に検知・分析することを目的とし、近年開発された二次イオン質量分析(SIMS)による自動粒子計測を用いてウラン微粒子を検知し、その同位体組成を SIMS あるいは TIMS で測定する方法の検討を行った。

【実験方法】 試料としては、天然、低濃縮および高濃縮の3種類の同位体組成を有する標準ウラン微粒子の混合試料(粒子個数比 170:18:1)および原子力施設で採取した実際の環境試料を用いた。まず、試料中の微粒子を試料台上に回収し、SIMS(Ametek, IMS-6F)の自動粒子計測ソフトウェア(APM)を用いて、10 mm 四方の範囲の ^{235}U および ^{238}U イオン像を取得し、試料中の個々のウラン微粒子の座標およびおおよその $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の情報を得た。その後、試料を走査型電子顕微鏡(JEOL, JSM6700F)に導入し、個々のウラン微粒子をマイクロマニピュレータにより別の試料台(SIMS 測定用)またはフィラメント上(TIMS 測定用)に移送し、同位体組成分析を行った。

【結果および考察】 標準ウラン微粒子試料について分析を行った結果、従来の SIMS 測定では、存在個数の少ない高濃縮ウラン微粒子を検知できず、分子イオンの影響により参照値よりも高い値を示すデータも観測された。一方、APM を用いた方法では、SIMS および TIMS とともに高濃縮ウラン微粒子を検知・測定することができ、本法の有効性を確認することができた。実試料を用いた分析では、試料中のウラン微粒子の濃縮度分布にそれほど偏りがなかったため、濃縮度の高いウラン微粒子を検知できるという本法の有効性は生かしきれない結果であったが、マニピュレーションによる分子イオンの影響の排除によって、マイナー同位体(^{234}U 、 ^{236}U)のデータの質を向上させることができた。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。

[1] F. Esaka, D. Suzuki, and M. Magara, *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 3107.

1189 字 / 1200 字 Max

P08

プルトニウム粒子を対象とした α 線測定による粒子中アメリシウムの定量法検討

(原子力機構)○安田健一郎、鈴木大輔、金澤和仁、宮本ユタカ、江坂文孝、間柄正明

【はじめに】 原子力機構では、原子力施設等における未申告活動を検知する手段の一つとして、保障措置環境試料分析手法の開発を実施している。その一環として、施設等からの拭き取り試料(スワイプ)に付着した核物質を含む粒子を SEM-EDX により検出し、TIMS により同位体組成を分析する手法を確立した¹⁾。回収した粒子中のプルトニウムの有無を事前に確認するため、 α 線測定の適用性を検討している。これまでに、TIMS フィラメント上にピックアップしたプルトニウム粒子を溶解し、 α 線測定によって $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を得たうえで、続く TIMS 測定により、プルトニウム同位体比測定を試みた。フィラメント上で溶解した粒子を TIMS/連続昇温法で測定した場合、フィラメント加熱電流を利用したアメリシウム・プルトニウムの明確な分離が困難であった。本発表では、 ^{241}Am の定量を目的として、プルトニウム標準試料由来の粒子を α 線測定し、プルトニウム同位体組成の認証値と $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を比較し、定量性を検討したので報告する。

【実験】 プルトニウム粒子は、精製時期の異なる同位体標準物質(SRM947)溶液を蒸発乾固後、削り取って作製した。SEMにより粒径を測定した上で、粒子をピックアップし、TIMS用Reフィラメント上に乗せた。このフィラメントを α 線測定装置(ORTEC製OCTETE-Plus, BU-024-600-AS, 有効面積: 600 mm²)で測定した。なお、試料-検出器間距離は、5 mm、測定時間は、100 万秒以上である。

【結果と考察】 粒子径は、0.5~3.8 μm であった。 α 線測定した際の $(^{239+240}\text{Pu})$ ピークの半値幅を図1に示す。3 μm 以下であれば、半値幅は170 keV未満であり、 $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークとの重なりは、10%未満、測定誤差(1 σ)は、5%程度であった。図2に、精製時期に対する各試料の放射能比を示す。使用したSRM947の精製後の経過時間は、3.9年から6.7年であることから、認証値に基づく $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比は、0.425から0.490へ推移する。粒径が1 μm 以上の場合、概ね誤差の範囲内で認証値と一致しており、本法が ^{241}Am を含む試料に対し、適用可能であると考えられる。

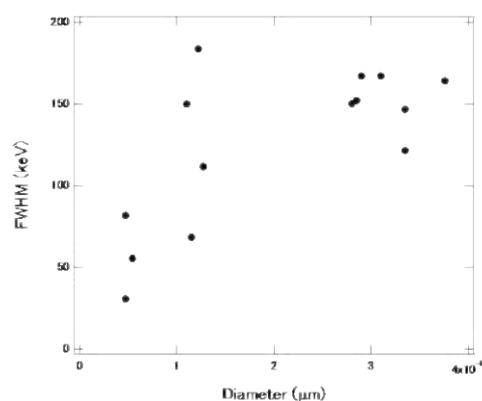


図 1: 粒子径に対する $(^{239+240}\text{Pu})$ ピークの半値幅

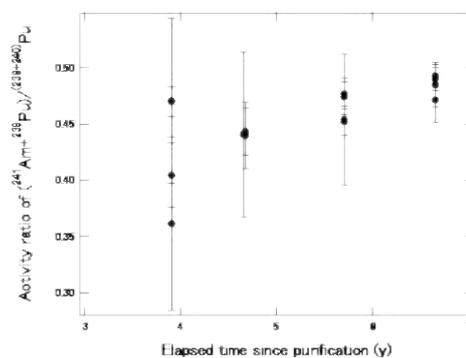


図 2: $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比

Determination of plutonium isotope ratios in individual uranium–plutonium mixed particles with inductively coupled plasma mass spectrometry

Fumitaka Esaka¹ · Daisuke Suzuki¹ · Yutaka Miyamoto¹ · Masaaki Magara¹

Received: 10 December 2014 / Published online: 4 April 2015
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract An analytical technique was developed by a combination of single particle dissolution, chemical separation of uranium, plutonium and americium with extraction chromatography using UTEVA resins and measurement with inductively coupled plasma mass spectrometry. This method was applied to plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu particles with U/Pu ratios ranging from 1 to 70. Consequently, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were successfully determined, while it was impossible to determine $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios due to the high process blank values on m/z 238.

Keywords Uranium–plutonium mixed particles · Isotope ratio · Individual particles · ICP-MS · UTEVA resin

Introduction

Studies on isotope ratios have been widely conducted for source identification of environmental samples such as aerosol and soil. In particular, particles containing uranium and/or plutonium have been intensively analyzed for environmental samples taken at contaminated areas [1, 2]. The information on isotope ratios in individual particles containing uranium and/or plutonium is also important in the field of nuclear safeguards to unveil the traces of undeclared nuclear activities [3, 4]. Primarily used method for

individual particle analysis is secondary ion mass spectrometry (SIMS) [5–9]. Here, individual particles are bombarded with primary ion beams and emitted secondary ions are detected to determine isotope ratios. As an alternative technique, thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is also used by a combination with a fission track technique [10–12]. The fission track technique is utilized to identify uranium particles in samples and isotope ratios are measured with TIMS. These particle analysis techniques have been successfully utilized for the analysis of uranium particles for nuclear safeguards.

Uranium and plutonium mixed oxides have been increasingly used as nuclear fuels for nuclear power generation. Therefore, plutonium isotope ratio analysis of individual uranium–plutonium (U–Pu) mixed particles is also important for nuclear safeguards. Here, information on uranium isotope ratios is less important, because high enriched uranium is not usually used as a source of U–Pu mixed oxides [13]. There are a few studies on plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles because of isobaric interferences such as ^{238}U – ^{238}Pu , ^{241}Am – ^{241}Pu and $^{238}\text{U}^1\text{H}$ – ^{239}Pu , which are difficult to separate in mass spectrometry [14]. Americium 241, a decay product of plutonium 241, is usually contained in U–Pu mixed particles. Raptis et al. measured U–Pu mixed solutions with U/Pu ratios ranging from 0.1 to 100 by TIMS and determined plutonium isotope ratios [15]. The measured $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were, however, higher than expected values due to the isobaric interferences of ^{241}Am on ^{241}Pu in the TIMS measurement.

In a previous paper, we developed a technique by a combination of single particle dissolution, chemical separation using anion exchange resins and isotope ratio analysis with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [16]. This method allowed for

✉ Fumitaka Esaka
esaka.fumitaka@jaea.go.jp

¹ Research Group for Analytical Chemistry, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan

determination of $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in individual plutonium particles owing to prior chemical separation of americium and plutonium. In the present study, we applied this technique to plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70. Here, extraction chromatography using UTEVA resins was applied for more rapid and easier chemical separation of plutonium, americium and uranium than the anion exchange method used in the previous study [16]. Finally, the performance of the method for the measurement of individual U–Pu mixed particles was compared with that of other particle analysis techniques.

Experimental

Samples

Uranium and plutonium mixed particles were prepared from reference materials [U-010 (Triuranium octoxide, New Brunswick Laboratory (NBL), USA) and SRM-947 (plutonium sulfate tetrahydrate, National Bureau of Standards (NBS), USA)]. Each material was dissolved with acids and purification of the plutonium was conducted to remove americium by using an anion exchange method on July 14, 2008. Solutions with various U/Pu atom ratios were then prepared and used for the production of U–Pu mixed particles. Each solution was pipetted into a small quartz test tube and evaporated to dryness. The dried residue was heated at 700 °C for 20 s and pulverized with a quartz glass rod to produce particles after addition of 10 μL of n-dodecane. The details of the particle production were described in a previous paper [17].

Sample preparation for ICP-MS

Silicon wafers with a dimension of 5 × 5 mm (Semitec Co. Ltd., Japan) and a silicon disk with a diameter of 25 mm (Semitec Co. Ltd., Japan) containing U–Pu mixed particles were introduced into the chamber of a scanning electron microscope (JSM-6700F, JEOL Co. Ltd., Japan) simultaneously. Individual U–Pu mixed particles on the silicon disk were sampled and transferred using a micro-manipulator [7] on the center of each silicon wafer. Each silicon wafer containing each U–Pu mixed particle (approximate diameters 2 μm) was placed in an 8 mL PTFE beaker and 2 mL of deionized Milli-Q water was added. After ultrasoneration for 5 min, each silicon wafer was removed and the water was evaporated.

Each particle in the PTFE beaker was dissolved with the addition of 1 mL of 15 M HNO_3 and 0.1 mL of 38 % HF (TAMAPURE-AA-10, Tama chemicals Co. Ltd., Japan) covered with a PTFE watch glass on a hot plate at 190 °C

for 1 h and the solution was evaporated to dryness. 1 mL of HNO_3 was added and the solution was evaporated to dryness to remove residual HF thoroughly. The residue was dissolved by adding 1 mL of 7.5 M HNO_3 (1 + 1)/0.3 % H_2O_2 and chemical separation was performed. The separation scheme used was modification of a single-column extraction chromatographic method developed by Morgenstern et al. [18].

The flow chart of chemical separation is shown in Fig. 1. UTEVA resins (100–150 μm , Eichrom technologies, Inc.) were packed into a polyethylene column (4 mm o.d., 40 mm height, column volume: about 0.5 mL). The column was washed with 8 mL of 0.02 M HNO_3 . After conditioning with 2 mL of 7.5 M HNO_3 and then 3 mL of 7.5 M HNO_3 /0.3 % H_2O_2 , the sample solution was loaded onto the column. Americium was removed from the column with 4 mL of 7.5 M HNO_3 /0.3 % H_2O_2 . Plutonium was eluted from the column using 4 mL of 2 M HNO_3 /0.02 M ascorbic acid/0.02 M hydroxylamine hydrochloride and collected into an 8 mL PTFE beaker. After adding 0.1 mL of perchloric acid and covering the beaker with PTFE watch glass, it was heated on the hot plate at 200 °C for about 1 h to decompose organic materials. The solution containing plutonium was evaporated to dryness by removing the watch glass and raising temperature of the hot plate to 210 °C. The resulting residue was dissolved with

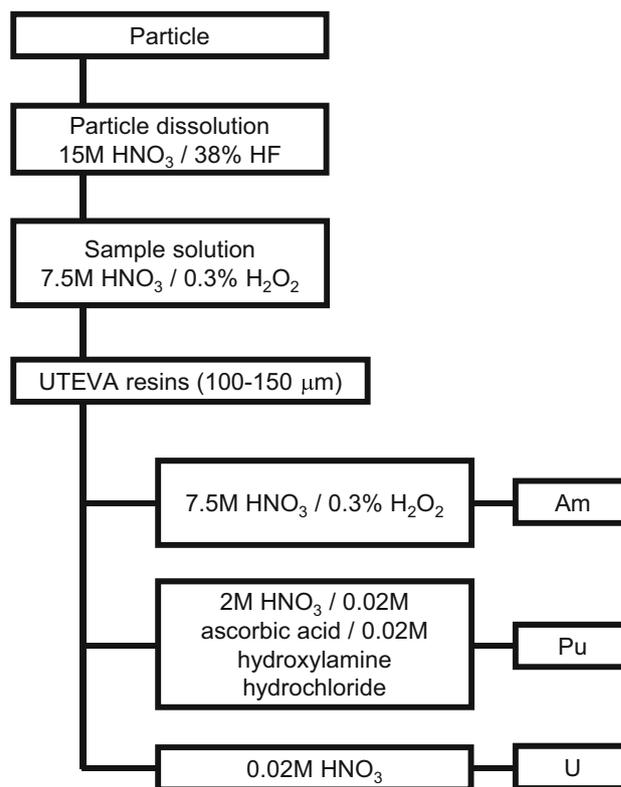


Fig. 1 A flow chart of chemical separation using UTEVA resins

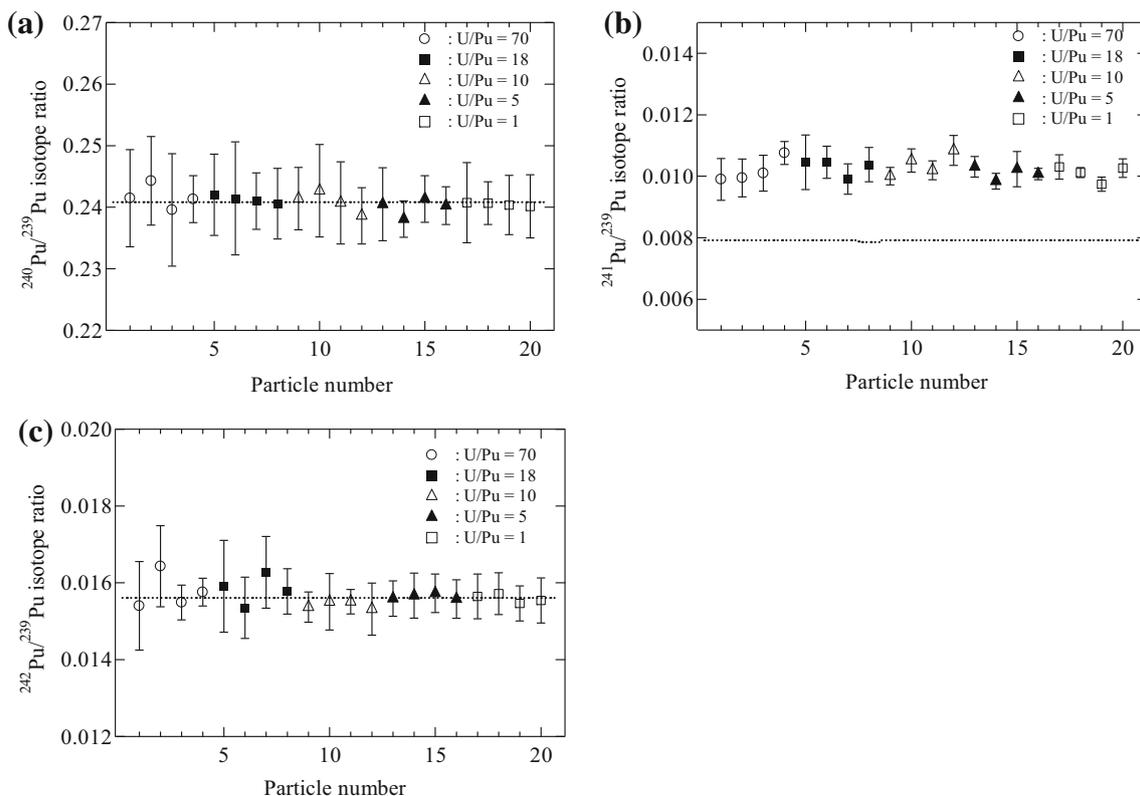


Fig. 2 Plutonium isotope ratios measured for individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70 without chemical separation. The error bars represent expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$. The dotted lines represent the calculated values

3 mL of 1 M HNO_3 and transferred to an 8 mL PFA tube to measure isotope ratios with ICP-MS. Uranium was eluted with 4 mL of 0.02 M HNO_3 , which was collected into an 8 mL PFA tube. After the addition of 0.29 mL of 15 M HNO_3 to the tube, isotope ratios were measured with ICP-MS.

Instrumentation

An Apex-Q desolvation system (Elemental Scientific Inc., USA) was used for sample introduction to ICP-MS. Isotope ratios were measured with a high resolution ICP-MS instrument (ELEMENT 1, Thermo Fisher Scientific, USA). The mass resolution ($M/\Delta M$) was set at 300. Isotope ratios were measured in a peak-jumping mode. The mass bias factor assuming the following equation was determined using 5.14 pg mL^{-1} NBS SRM 947 standard solution with a matrix of 0.81 M HNO_3 :

$$R_t = R_m(1 + C)^{\Delta M} \tag{1}$$

where R_t is the certified isotope ratio, R_m is the measured isotope ratio, ΔM is a difference in mass and C is a mass bias factor. The average value of the mass bias factors was 1.34×10^{-3} . Uncertainties were estimated by considering

measurement variability, mass bias correction, process blank value subtraction and the certified value of the reference material.

For comparison, a secondary ion mass spectrometer (IMS-6F, Cameca, France) was also used for the analysis of isotope ratios in individual U–Pu mixed particles. The details of the analytical condition were the same as those described in a previous paper [19].

Results and discussion

Plutonium isotope ratios in individual U–Pu mixed particles

Individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70 were dissolved and plutonium isotope ratios were measured by ICP-MS without prior chemical separation. The data are shown in Fig. 2. The dotted lines indicate the values calculated by considering certified values and contribution of the decay of each plutonium isotope. The isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ are in agreement with the calculated values within the uncertainties. This implies that the interferences of ^{238}U

Table 1 The procedural blank values on $m/z = 238, 239, 240, 241$ and 242 in ICP-MS

m/z	Counts s^{-1}
238	$2485 \pm 1594^*$
239	1.0 ± 0.9
240	0.3 ± 0.2
241	0.1 ± 0.1
242	0.2 ± 0.2

* Uncertainty, which corresponds to one standard deviation ($n = 6$)

on ^{239}Pu were negligible in these measurements, owing to the utilization of the desolvation system for sample introduction to ICP-MS. The $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios are, however, higher than the calculated value (0.0079). These U–Pu mixed particles were produced from solutions containing plutonium purified on July 14, 2008 [17]. The $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio was 0.0102 at that time and decreased with time, due to the beta decay of ^{241}Pu to ^{241}Am . Therefore, the $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Fig. 2 were considered to be affected by isobaric interferences of ^{241}Am on ^{241}Pu . Although mass resolution ($M/\Delta M$) more than 100,000 is necessary to separate ^{241}Am and ^{241}Pu

peaks, there are no commercially available mass spectrometers having such high resolution.

In order to avoid the interferences, particle dissolution and chemical separation of uranium, plutonium and americium using UTEVA resins were performed, prior to the isotope ratio analysis with ICP-MS. Table 1 shows process blank values on $m/z 238, 239, 240, 241$ and 242 in plutonium fractions which are low enough to determine plutonium isotope ratios, except that on $m/z 238$: about $2500 \text{ counts s}^{-1}$ corresponding to approximately 0.2 pg mL^{-1} of U (0.6 pg U) calculated from the sensitivity. The plutonium isotope ratios measured for individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70 are shown in Fig. 3. As can be seen, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios agree well with the calculated values within the uncertainties. In addition, the $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios also correspond to the calculated value. This result indicates that the isobaric interferences of ^{241}Am on ^{241}Pu was removed almost completely by the extraction chromatography using UTEVA resins.

In this study, the determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios was impossible due to the high process blank values on $m/z 238$. This is because of the contamination of

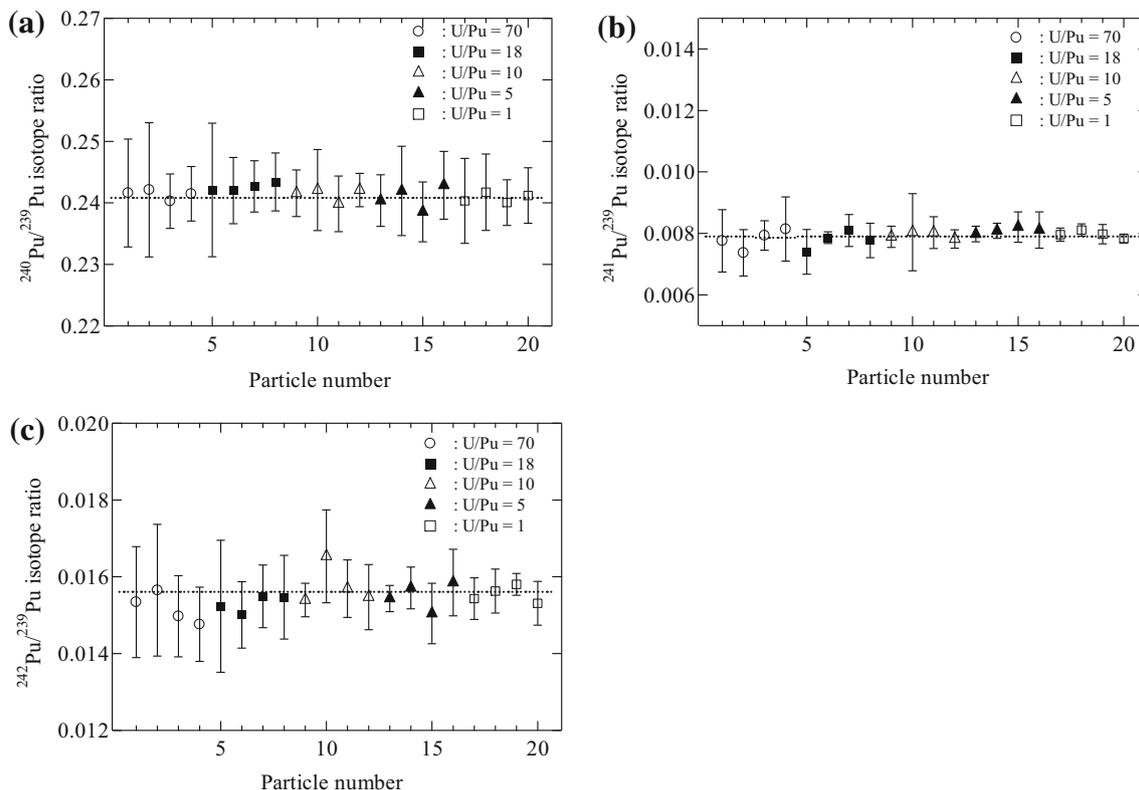


Fig. 3 Plutonium isotope ratios measured for individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70 after chemical separation using UTEVA resins. The error bars represent expanded

uncertainties with a coverage factor of $k = 2$. The dotted lines represent the calculated values

uranium eluted from the UTEVA resins. The amounts of ^{238}Pu in the mixed U–Pu particles with a diameter of 2 μm are estimated to be less than 50 fg. It was difficult to control the uranium process blank to less than fg level in this study. Further studies are needed to decrease the uranium process blank low enough to measure ^{238}Pu .

Comparison with other particle analysis techniques

As mentioned in the Introduction, isotope ratio analysis with SIMS is utilized for the measurement of individual uranium particles for nuclear safeguards [5–9]. For comparison, we performed plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles with SIMS. Figure 4 shows SIMS mass spectra of individual U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 10 and 70. As can be seen, there are isobaric interferences such as ^{238}U – ^{238}Pu , ^{238}UH – ^{239}Pu and ^{241}Am – ^{241}Pu . These made difficult to

determine plutonium isotope ratios in individual U–Pu mixed particles. As an example, the isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in individual U–Pu mixed particles measured with SIMS are shown in Fig. 5. For all particles measured, the isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ are lower than the certified value. In addition, the deviation of the measured ratio from the certified value increases with increasing U/Pu ratio due to the interferences of ^{238}UH on ^{239}Pu . In the analysis of uranium particles with SIMS, the interference of uranium hydride ions such as ^{235}UH – ^{236}U can be corrected by measuring $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$ ratio [20]. The presence of the ^{239}Pu peak, however, prevents the determination of the $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$ ratio in the analysis of U–Pu mixed particles.

Analysis with TIMS is also a promising tool to determine isotope ratios in individual particles. In a previous report [17], we applied TIMS to direct analysis of individual U–Pu particles with U/Pu ratios ranging from 1 to 70. Here, the currents of evaporation filaments were continuously increased to separate americium, plutonium and uranium peaks during TIMS measurement. As a consequence, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were able to be determined without prior chemical separation. The determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios was, however, difficult due to the interference of the intense ^{238}U peak to the ^{238}Pu peak. For U–Pu mixed solutions, Aggarwal et al. determined the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios with TIMS by adding highly enriched ^{235}U spike solutions [21, 22]. Although this approach using spike solutions cannot be applied to the direct analysis of individual particles, the combination with the dissolution of U–Pu mixed particles would be useful for the determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios.

In the present study, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were successfully determined by ICP-MS with prior chemical separation using UTEVA

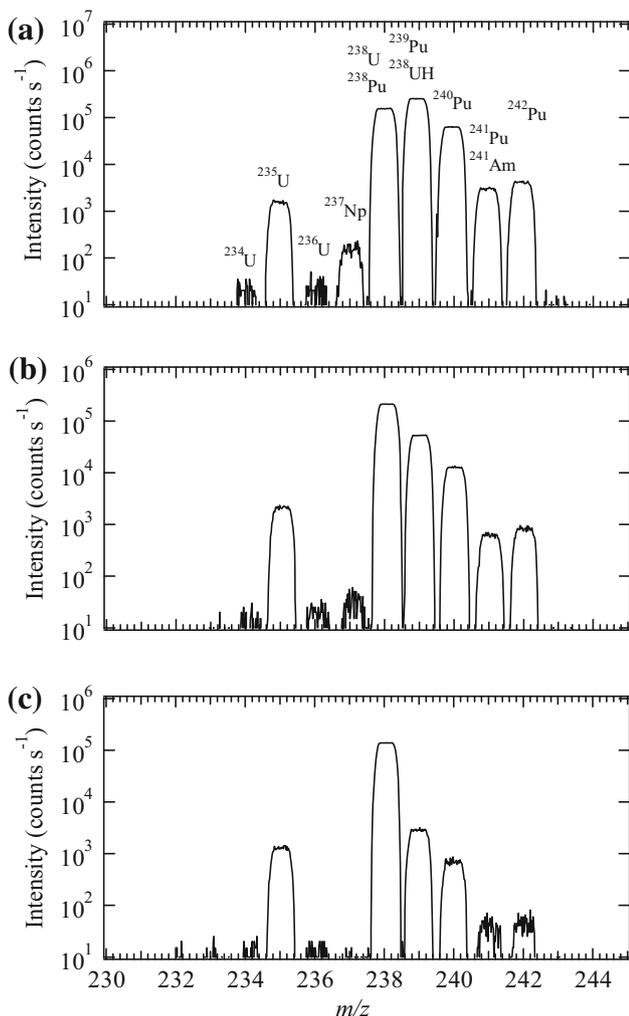


Fig. 4 Secondary ion mass spectra of individual U–Pu mixed particles with U/Pu of **a** 1, **b** 10 and **c** 70

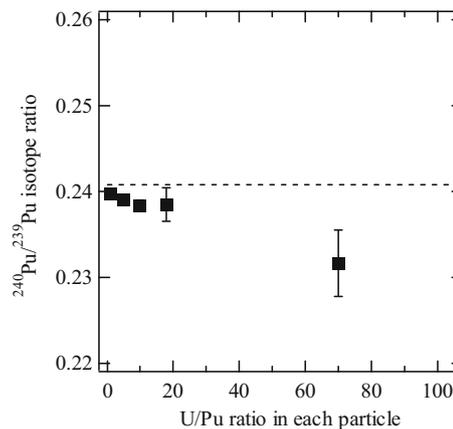


Fig. 5 Isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ measured with SIMS for individual U–Pu mixed particles with U/Pu of 1, 5, 10, 18 and 70. The error bars represent expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$. The dotted line represents the certified value

resins. This means that the performance for plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles is greater than that of SIMS and comparable to that of TIMS. Regarding the analysis of uranium isotope ratios, in a previous study, we were able to determine uranium isotope ratios in individual U–Pu mixed particles with TIMS [17]. In contrast, the high process blank values on m/z 238 made impossible to determine uranium isotope ratios in the present study. Since the amounts of ^{238}U in the mixed U–Pu particles with a diameter of 2 μm are estimated to be less than 30 pg, further reduction of the blank value on m/z 238 is necessary. The analysis of uranium isotope ratios with SIMS was difficult because hydride correction using measured $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$ ratio was impossible due to the presence of the ^{239}Pu peak. These indicate that the performance of TIMS for uranium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles is better than that of ICP-MS and SIMS. However, there is a possibility to determine uranium isotope ratios with ICP-MS by reducing process blank values on m/z 238, which would also allow for measurement of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios.

Conclusions

In the present work, an analytical technique by a combination of single particle dissolution, chemical separation by extraction chromatography using UTEVA resins and measurement with ICP-MS was developed and applied to the analysis of plutonium isotope ratios in individual U–Pu mixed particles. Consequently, the isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ were successfully determined, while that of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ was impossible to determine due to the high process blank values on m/z 238. By comparison with other particle analysis techniques, it is concluded that the performance for plutonium isotope ratio analysis of individual U–Pu mixed particles is greater than that of SIMS and comparable to that of TIMS. By developing a technique to reduce process blank values on m/z 238, $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and uranium isotope ratios would also be determined with ICP-MS.

Acknowledgments This work was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors wish to thank Dr. K. Watanabe for the helpful discussion, Mr. N. Kohno and Mr. T. Watanabe for particle production, Mr. H. Fukuyama, Mr. T. Onodera for sample preparation and Mr. Y. Takahashi for ICP-MS measurement.

References

1. Boulyga SF, Testa C, Desideri D, Becker JS (2001) Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo. *J Anal At Spectrom* 16:1283–1289
2. Lind OC, Salbu B, Janssens K, Proost K, García-León M, García-Tenorio R (2007) Characterization of U/Pu particles originating from the nuclear weapon accidents at Palomares, Spain, 1966 and Thule, Greenland, 1968. *Sci Total Environ* 376:294–305
3. Donohue DL (1998) Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *J Alloys Compd* 11:271–273
4. Donohue DL (2002) Strengthened nuclear safeguards. *Anal Chem* 74:28A–35A
5. Simons DS, Gillen G, Zeissler CJ, Fleming RH, McNitt PJ (1998) Automated SIMS for determining isotopic distributions in particle populations. *Secondary ion mass spectrometry XI*. Wiley, New York, pp 59–62
6. Tamborini G, Betti M, Forcina V, Hiernaut T, Giovannone B, Koch L (1998) Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement. *Spectrochim Acta B* 53:1289–1302
7. Esaka F, Esaka KT, Lee CG, Magara M, Sakurai S, Usuda S, Watanabe K (2007) Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry. *Talanta* 71:1011–1015
8. Ranebo Y, Hedberg PML, Whitehouse MJ, Ingeneri K, Littmann S (2009) Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguard purpose. *J Anal At Spectrom* 24:277–287
9. Hedberg PML, Peres P, Cliff JB, Rabemananjara F, Littmann S, Thiele H, Vincent C, Albert N (2011) Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by secondary ion mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 26:406–413
10. Stetzer O, Betti M, Geel J, Erdmann N, Kratz JV, Schenkel R, Trautmann N (2004) Determination of the ^{235}U content in uranium oxide particles by fission track analysis. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* 525:582–592
11. Esaka KT, Esaka F, Inagawa J, Iguchi K, Lee CG, Sakurai S, Watanabe K, Usuda S (2004) Application of fission track technique for the analysis of individual particles containing uranium in safeguard swipe samples. *Jpn J Appl Phys* 43:L915–L916
12. Lee CG, Iguchi K, Inagawa J, Suzuki D, Esaka F, Magara M, Sakurai S, Watanabe K, Usuda S (2007) Development in fission track-thermal ionization mass spectrometry for particle analysis of safeguards environmental samples. *J Radioanal Nucl Chem* 272:299–302
13. Willman C, Håkansson A, Osifo O, Bäcklin A, Svärd SJ (2006) A nondestructive method for discriminating MOX fuel from LEU fuel for safeguards purpose. *Ann Nucl Energy* 33:766–773
14. Esaka F, Magara M, Suzuki D, Miyamoto Y, Lee CG, Kimura T (2011) Feasibility study of isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed oxide particles with SIMS and ICP-MS. *Mass Spectrom Lett* 2:80–83
15. Raptis K, Duhamel G, Ludwig R, Balsley S, Bürger S, Mayorov V, Koepf A, Hara S, Itoh Y, Yamaguchi Y, Yamaguchi T, Ninagawa J (2013) Measurement of non-separated U/Pu samples: optimization of TIMS procedures for safeguards purposes at Rokkasho on-site laboratory. *J Radioanal Nucl Chem* 296:585–592
16. Esaka F, Magara M, Suzuki D, Miyamoto Y, Lee CG, Kimura T (2010) Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 83:569–573
17. Suzuki D, Esaka F, Miyamoto Y, Magara M (2015) Direct isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed

- particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry. *Appl Radiat Isot* 96:52–56
18. Morgenstern A, Apostolidis C, Carlos-Marquez R, Mayer K, Molinet R (2002) Single-column extraction chromatographic separation of U, Pu, Np and Am. *Radiochim Acta* 90:81–85
 19. Esaka F, Lee CG, Magara M, Kimura T (2012) Fission track-secondary ion mass spectrometry as a tool for detecting the isotopic signature of individual uranium containing particles. *Anal Chim Acta* 721:122–128
 20. Erdmann N, Betti M, Stetzer O, Tamborini G, Kratz JV, Trautmann N, Geel J (2000) Production of monodisperse uranium oxide particles and their characterization by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry. *Spectrochim Acta B* 55:1565–1575
 21. Aggarwal SK, Alamelu D (2005) A novel approach for the determination of ^{238}Pu by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) using interfering element correction methodology. *Int J Mass Spectrom* 241:83–88
 22. Aggarwal SK, Alamelu D, Khodade PS, Shah PM (2007) Determination of ^{238}Pu in plutonium bearing fuels by thermal ionization mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 273:775–778

CrossMark
click for updatesCite this: *Anal. Methods*, 2016, 8, 1543

Application of automated particle screening for effective analysis of individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry

Fumitaka Esaka,* Daisuke Suzuki, Takumi Yomogida and Masaaki Magara

The isotope ratio analysis of individual uranium particles in environmental samples taken at nuclear facilities is important to clarify their origins for nuclear safeguards. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is often used for this purpose. An automated particle measurement (APM) screening software was recently developed for SIMS instruments, which enables us to obtain scanning ion images of uranium isotopes over the sample in short duration. The positions and approximate isotope ratios of each uranium particle can be determined from the images. This makes SIMS more effective because a few uranium particles with irregular isotopic compositions among thousands of uranium particles with normal isotopic compositions can be screened prior to precise isotope ratio analysis. However, the formation of molecular and/or hydride ions often leads to spectral interferences and inaccurate results in SIMS. In the present study, APM screening was applied to select uranium particles prior to precise isotope ratio analysis by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). As a result, it was demonstrated that the APM-TIMS method eliminated molecular ion interferences in the uranium mass region in the analysis of real inspection samples, while higher and unreasonable ^{234}U and ^{236}U atomic ratios for some particles were obtained by APM-SIMS.

Received 28th October 2015

Accepted 17th January 2016

DOI: 10.1039/c5ay02841h

www.rsc.org/methods

Introduction

The isotope ratio analysis of individual micron-sized particles has been extensively studied in the field of nuclear safeguards.^{1–3} For the implementation of nuclear safeguards, environmental swipe samples are taken at nuclear facilities by inspectors of the International Atomic Energy Agency (IAEA) and the isotope ratios of uranium particles are measured to detect undeclared nuclear activities and facilities. Approximately 20 individual particles for one swipe sample are usually measured by mass spectrometry.

Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is often utilized for this purpose in combination with a particle screening technique using fission tracks.^{4–8} When the sample contains uranium particles, thermal neutron irradiation results in fission tracks in a nuclear track detector. The positions of each uranium particle are identified by observing the fission tracks. Furthermore, highly ^{235}U enriched uranium particles can be selectively sampled for subsequent isotope ratio analysis by TIMS because the number of fission tracks depends on the number of ^{235}U atoms in each particle. The detection of highly ^{235}U enriched uranium particles is critical to detect undeclared nuclear activities for nuclear safeguards. One drawback in the fission track-TIMS technique is that it requires a nuclear reactor to perform thermal neutron

irradiation. The other is “particle mixing”, due to which an average isotope ratio is obtained when two or more uranium particles are measured at one measurement. In a previous study, we overcame this particle mixing problem by adding a micro-sampling process to the fission track-TIMS procedure.⁸

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is also used for the isotope ratio analysis of individual uranium particles.^{9–11} Since individual uranium particles are randomly analyzed in a conventional SIMS technique without screening capability, it is difficult to detect and analyze a few uranium particles with undeclared isotopic compositions among thousands of uranium particles with normal isotopic compositions. The automated particle measurement (APM) screening software developed by Hedberg and Peres *et al.*^{12,13} significantly improves the SIMS performance and enables the selective analysis of particles of interest.^{14,15} In APM screening, scanning ion images of isotopes such as ^{235}U and ^{238}U are measured over the sample using a rastered primary ion beam (*e.g.*, 500 μm). As a result, the positions and approximate isotope ratios of each particle are identified in short duration. Precise isotope ratio analysis is then performed for individual particles by SIMS using the instrument's microprobe mode. A drawback in SIMS is that the formation of molecular and/or hydride ions produces spectral interferences in the uranium mass region. For example, $^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$ and $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$ molecular ions produce peaks at m/z 234 and 235, respectively.¹⁶ The separation of $^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$ and $^{234}\text{U}^+$ ion peaks requires a mass resolution ($M/\Delta M$) of approximately

Research Group for Safeguards Analytical Chemistry, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 2-4 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan. E-mail: esaka.fumitaka@jaea.go.jp; Tel: +81-29-282-6165

2800. Although the separation is possible by narrowing the entrance and exit slits in small geometry SIMS (SG-SIMS) instruments, the resulting reduction in the signal intensity makes it impossible to perform precise isotope ratio analysis of uranium minor isotopes (^{234}U and ^{236}U) in a small particle. When large geometry SIMS (LG-SIMS) instruments are used, most of the molecular ion interferences can be eliminated due to the inherently higher transmission of secondary ions and higher mass resolution. However, the hydride ion interference of $^{235}\text{U}^1\text{H}^+$ on $^{236}\text{U}^+$ is still present even if LG-SIMS instruments are used. From this perspective, TIMS has an advantage because the molecular and hydride ion interferences are almost negligible.

In the present study, APM screening was combined with isotope ratio analysis using TIMS and applied to the analysis of quality control and real inspection samples. The APM screening was utilized for the selection of uranium particles to be analyzed. The selected particles were sampled using a scanning electron microscope (SEM) and measured by TIMS to determine precise isotope ratios. The analytical performance of the APM-TIMS was compared with that of the APM-SIMS through the analysis of real inspection samples.

Experimental

Samples

A quality control sample and multiple real inspection samples taken at nuclear facilities were used in this study. The quality control sample contained natural (0.72%), low ^{235}U enriched (3.8%) and highly ^{235}U enriched (61%) uranium particles with an approximate number ratio of 170 : 18 : 1. The particles in these samples were recovered onto glassy carbon planchets with a diameter of 25 mm (Hitachi Chemical Co. Ltd.) by a vacuum impactor technique¹⁷ for APM-SIMS analysis. And then, particles were also recovered from the same samples onto other planchets for APM-TIMS analysis. Here, the surface of each planchet was coated with 5 μL of a 1 : 1 mixture of eicosane and

nonadecane in hexane. After the particle recovery, the planchet was heated at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 90 seconds. The NBL CRM U350 reference material was used to determine the mass fractionation factors in the SIMS and TIMS measurements.

Particle screening and sample preparation

To select uranium particles to be analyzed, APM screening was performed using an SG-SIMS instrument (IMS-6F, CAMECA). A focused O_2^+ primary ion beam with a current of 80 nA was rastered over an area of $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. The $^{235}\text{U}^+$ and $^{238}\text{U}^+$ ion images were obtained for 20×20 areas (*i.e.*, $10 \times 10 \text{ mm}^2$). The measurement times of $^{235}\text{U}^+$ and $^{238}\text{U}^+$ were each set to 10 s. Prior to the measurement, each area was pre-sputtered by a primary ion beam with a current of 500 nA for 3 s. The total acquisition time for one sample was approximately 240 min. After the measurement, the center of each of the areas $(X, Y) = (01, 01)$, $(01, 20)$, $(20, 01)$, and $(20, 20)$ was marked with a primary ion beam with a current of 80 nA for 5 min. These marks were used to calculate the XY positions of each area in SEM instruments (JEOL, JSM-6700F and 7800F).

Fig. 1(a) shows $^{235}\text{U}^+$ and $^{238}\text{U}^+$ ion images with a raster size of 500 μm in an analytical area obtained by APM screening for an inspection sample. The presence of one uranium particle in the lower left position was indicated in these images. The CCD image of this area was obtained with a camera attached to the SIMS instrument as shown in Fig. 1(b). The sample was removed from the SIMS instrument and introduced into the SEM instrument. The positions of the analytical areas were calculated from the positions of the centers of areas $(X, Y) = (01, 01)$, $(01, 20)$, $(20, 01)$ and $(20, 20)$. By this calculation, the analytical positions were easily identified in SEM observation as shown in Fig. 1(c). The precision of the particle relocation was less than 10 μm . Since the images in Fig. 1(a) and (c) are in mirror symmetry, it is expected that one uranium particle existed in the lower right position in Fig. 1(c). The backscattered electron image of the lower right position clearly indicated the

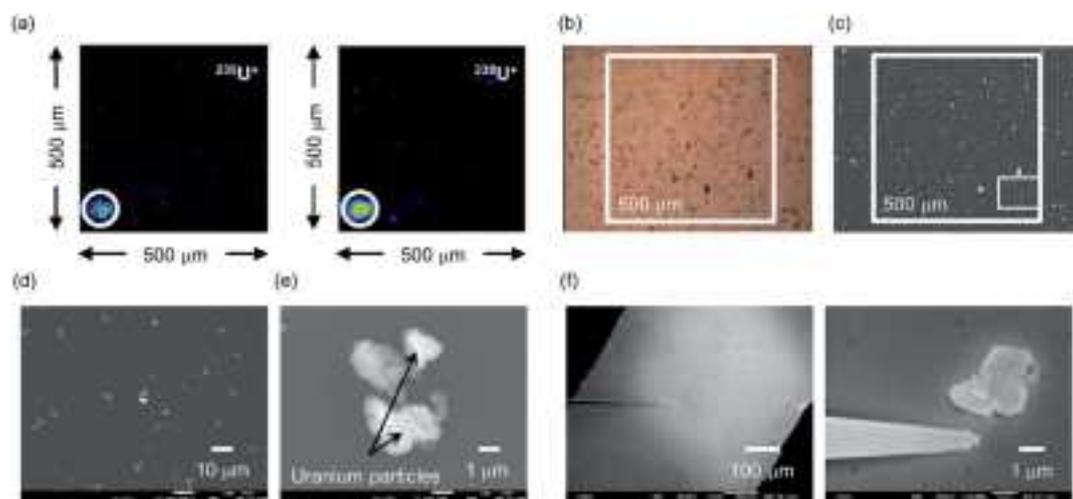


Fig. 1 (a) The $^{235}\text{U}^+$ and $^{238}\text{U}^+$ ion images in an analytical area obtained by APM screening for an inspection sample. (b) A CCD and (c) secondary electron image of the area. (d) A backscattered electron image of the area noted as a small square in (c), and (e) a secondary electron image of two uranium particles in the area. (f) Transfer of the large uranium particle in (e) onto a filament for isotope ratio analysis by TIMS.

presence of the particles containing heavy elements such as uranium as shown in Fig. 1(d). The secondary electron image with a high magnification of the particles and X-ray analysis (data are not shown) showed the presence of two uranium particles as shown in Fig. 1(e). One particle shown in Fig. 1(e) was then transferred onto a filament using a micromanipulator, as shown in Fig. 1(f), to avoid particle mixing. The micromanipulator has an ability to transfer particles with a diameter of around 0.5 μm .

Isotope ratio analysis

The isotope ratio analysis of individual uranium particles was performed by SIMS and TIMS. In SIMS, each uranium particle identified by APM screening was measured with a focused O_2^+ primary ion beam with a current between 0.5 and 5.0 nA and a raster size of 30 μm . The acquisition times of each cycle for $^{234}\text{U}^+$, $^{235}\text{U}^+$, $^{236}\text{U}^+$, $^{238}\text{U}^+$ and $^{238}\text{UH}^+$ were 4, 2, 4, 2 and 4 s, respectively. Here, the contributions of $^{235}\text{U}^1\text{H}^+$ ions to $^{236}\text{U}^+$ ions at m/z 236 were corrected using $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}^+$ intensity ratios in SIMS, although no hydride corrections were made in TIMS. Mass fractionation factors were determined for each isotope ratio by performing measurements on a sample of the NBL CRM U350 reference material.

A TIMS instrument (TRITON; Thermo Fisher Scientific, USA) and zone-refined rhenium double filaments were used for isotope ratio measurements. In the measurement, each uranium particle identified by APM screening was transferred onto the filament with a micromanipulator. Here, no treatment was carried out to fix the particle on the filament. The evaporation filament current was continuously increased during each measurement. The measurement procedure has been described in detail previously.¹⁸ The current was increased to 5000 mA at a rate of 100 mA min^{-1} . The acquisition times of each cycle for $^{234}\text{U}^+$, $^{235}\text{U}^+$, $^{236}\text{U}^+$, and $^{238}\text{U}^+$ were 4, 4, 4, and 2 s, respectively. Mass fractionation factors were determined for each isotope ratio by performing measurements on a sample of the CRM U350 reference material. The uncertainties in the results were estimated considering measurement variability, the certified values for the reference material, and mass fractionation corrections, following the principles described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM).¹⁹ The analytical performance of the TIMS measurement for individual uranium particles was confirmed by using an NBL CRM U050 reference material in a previous study.⁸

Results and discussion

Analysis of a quality control sample

A quality control sample with a mixture of natural, low ^{235}U enriched, and highly ^{235}U enriched uranium particles was measured by SIMS, APM-SIMS and APM-TIMS. A result of APM screening is shown in Fig. 2. The ^{238}U signal intensities were plotted against the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios. Main populations of the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios at 0.0072 and 0.038 were observed for 904 uranium particles found. The maximum $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

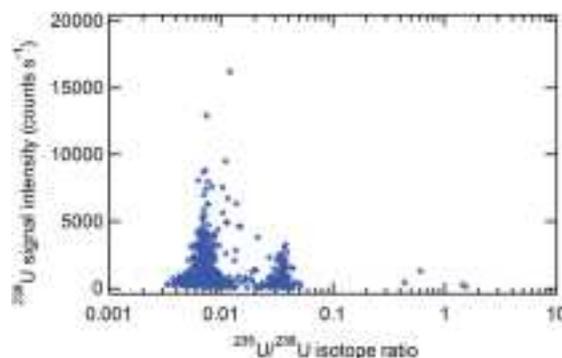


Fig. 2 An APM screening result measured for a quality control sample with a mixture of natural, low ^{235}U enriched, and highly ^{235}U enriched uranium particles. The ^{238}U signal intensities of 904 uranium particles were plotted against the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios. The data with ^{235}U signal intensities below 1 count per s were filtered.

isotope ratio was 1.54, which corresponded to approximately 61% ^{235}U enriched uranium.

Fig. 3(a) shows the ^{234}U , ^{235}U and ^{236}U atomic ratios measured by APM-SIMS for the quality control sample. In the analysis of 12 individual particles, 7 natural uranium, 2 low ^{235}U enriched uranium, and 2 highly ^{235}U enriched uranium particles were found. Furthermore, one particle with a ^{235}U atomic ratio of 1.1226(44) was observed, which suggested the mixing of some uranium particles with different atomic ratios. The ^{236}U atomic ratios for natural uranium were slightly different from the reference value, probably due to the insufficient sensitivity. In the measurement by APM-TIMS, 4 natural, 6 low ^{235}U enriched, and 2 highly ^{235}U enriched uranium particles were detected as shown in Fig. 3(b). No particle mixing effects were observed because of the microsampling of individual uranium particles prior to the isotope ratio analysis by TIMS. No highly ^{235}U enriched uranium particles were detected in SIMS without APM screening as shown in Fig. 3(c). These results indicated the excellent performance of APM screening for the detection of a smaller number of particles of interest.

Analysis of inspection samples

Three inspection samples (A, B, and C) from nuclear facilities were measured by APM-SIMS and APM-TIMS. The ^{234}U and ^{236}U atomic ratios were plotted against the ^{235}U atomic ratios in Fig. 4–6. The average value of the $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}^+$ intensity ratios for these samples was 1.6×10^{-3} in APM-SIMS. The contribution of $^{235}\text{UH}^+$ signals on signals at m/z 236 for each particle was estimated to be 55% as the average. An apparent correlation between the ^{234}U and ^{235}U atomic ratios in sample A was observed for both techniques (Fig. 4). The linear relationship between ^{234}U and ^{235}U is typical for samples taken at uranium enrichment facilities. However, one particle had relatively high ^{234}U (0.1196(16)) and ^{236}U (0.0818(59)) atomic ratios based on the APM-SIMS results. This was presumably due to the spectral interferences by molecular ions, which would be produced from the elements in neighbouring particles. Such unreasonable ratios were not observed in APM-TIMS, indicating that this

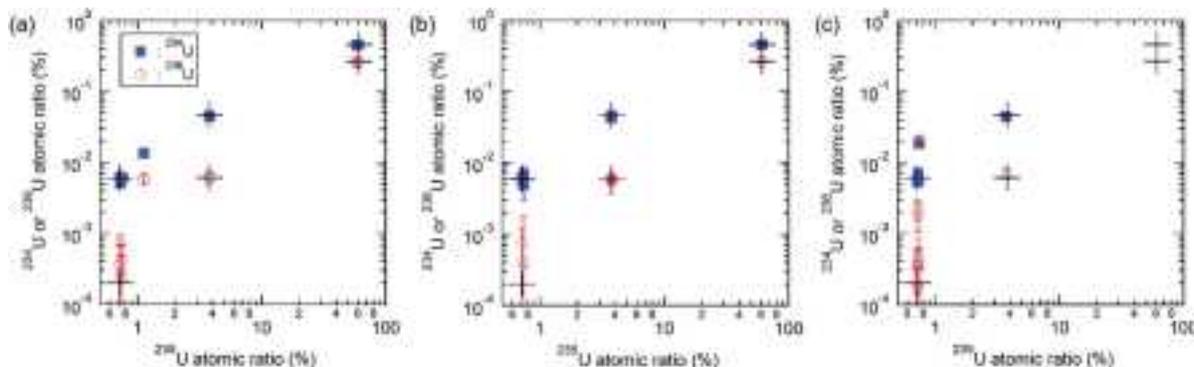


Fig. 3 Uranium atomic ratios of individual particles in a quality control sample with a mixture of natural, low ^{235}U enriched, and highly ^{235}U enriched uranium particles measured by (a) APM-SIMS, (b) APM-TIMS and (c) SIMS without APM screening. The intersections of the crossed lines represent the reference values of each particle. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

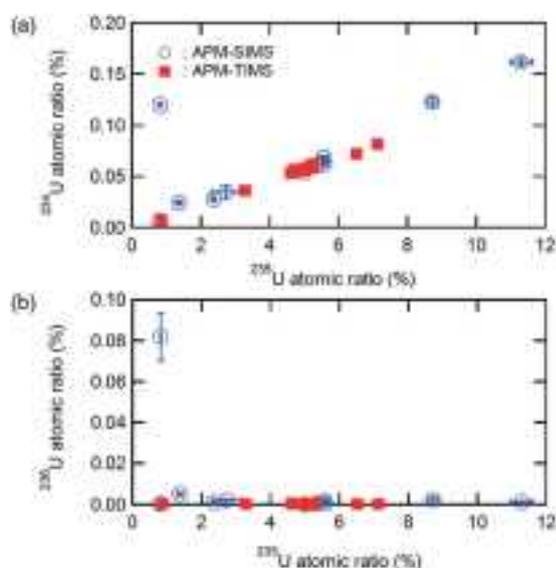


Fig. 4 The uranium atomic ratios of individual particles in the inspection sample A measured by APM-SIMS and APM-TIMS. The (a) ^{234}U and (b) ^{236}U atomic ratios are plotted against the ^{235}U atomic ratios. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

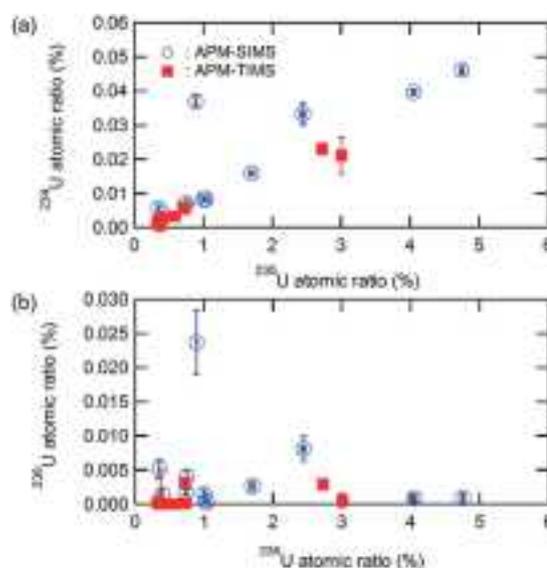


Fig. 5 The uranium atomic ratios of individual particles in the inspection sample B measured by APM-SIMS and APM-TIMS. The (a) ^{234}U and (b) ^{236}U atomic ratios are plotted against the ^{235}U atomic ratios. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

technique can provide data without molecular ion interferences. The highest ^{235}U atomic ratio in APM-TIMS was lower than that in APM-SIMS. This would be due to the sample preparation, because the particles for APM-SIMS measurement were first recovered from the sample. The results obtained from sample B also showed an apparent correlation between the ^{234}U and ^{235}U abundance ratios for both techniques (Fig. 5). Similarly, some particles produced relatively high and unreasonable ^{234}U and ^{236}U atomic ratios in APM-SIMS. The ^{236}U atomic ratios obtained for sample C by APM-SIMS (Fig. 6) were relatively higher than the ratios obtained for sample A by APM-SIMS (Fig. 4). The SEM-EDX analysis confirmed that most of the uranium particles in sample C contained uranium, oxygen, and other impurities such as Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Fe and Zn, whereas the uranium particles in samples A mainly comprised

only uranium and oxygen. Therefore, the impurities in each uranium particle were considered to have produced molecular ions that resulted in higher ^{236}U atomic ratios in APM-SIMS. Most of the measured particles produced reasonably low ^{236}U atomic ratios in APM-TIMS, while one particle produced a higher ^{236}U abundance ratio (0.0248(29) in Fig. 6(b)). The reason for the high ^{236}U atomic ratio was unclear. Since the uranium particle mainly comprised uranium and oxygen (Fig. 7), the result suggested that the high atomic ratio was due to molecular ion interferences by organic compounds or impurity elements in the TIMS filament.

In the present study, an SG-SIMS instrument was used for the isotope ratio analysis of individual uranium particles. Ranebo *et al.* compared the analytical performance between SG-SIMS and LG-SIMS instruments.¹⁶ They reported that the LG-

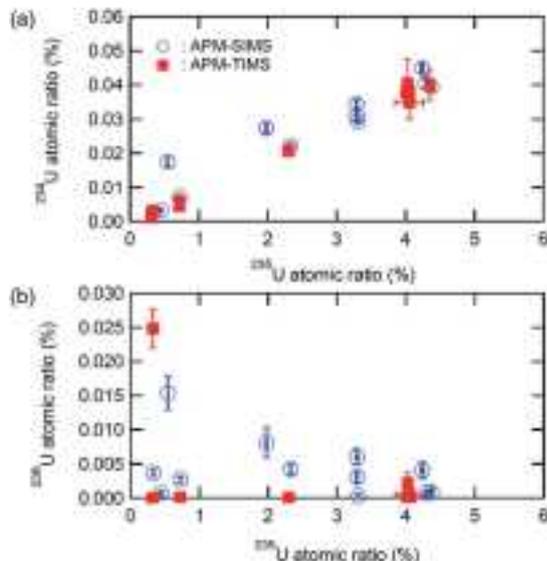


Fig. 6 The uranium atomic ratios of individual particles in the inspection sample C measured by APM-SIMS and APM-TIMS. The (a) ^{234}U and (b) ^{236}U atomic ratios are plotted against the ^{235}U atomic ratios. The error bars represent the expanded uncertainties with a coverage factor of $k = 2$.

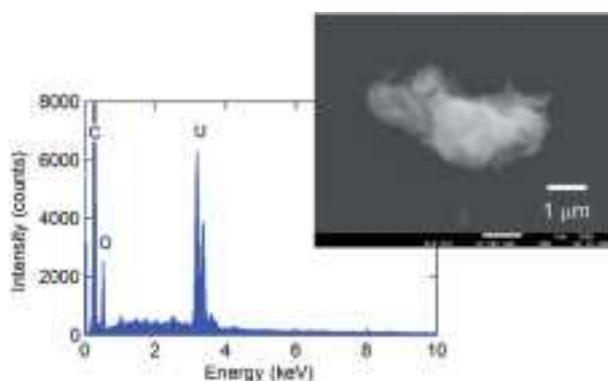


Fig. 7 A scanning electron microscopy image and an EDX spectrum of a uranium particle in the inspection sample C. This particle had a high ^{236}U atomic ratio (0.0248(29)) in APM-TIMS as shown in Fig. 6(b).

SIMS instrument produces excellent quality analytical data due to the resolution of almost all molecular ion interferences. Therefore, most of the molecular ion interferences observed in Fig. 4–6 could potentially be avoided if an LG-SIMS instrument was applied to the measurements. Ranebo *et al.* also compared the performance between LG-SIMS and TIMS instruments and reported that analyses using the LG-SIMS instrument had a limitation in the detection limit of ^{236}U at higher enrichments due to the necessity for a hydride correction.¹⁶ The lack of a hydride correction requirement in TIMS analysis is a clear advantage compared to analysis with LG-SIMS instruments.

Particle mixing was observed in the APM-SIMS analysis of the quality control sample in Fig. 3(a). The process of micro-sampling each uranium particle under SEM observation (as shown in Fig. 1(e) and (f)) helped to avoid particle mixing in

APM-TIMS. The distance between two uranium particles was only 3 μm in Fig. 1(e). It should be noted that it would be difficult to avoid particle mixing in this case even if a focused primary ion beam is used for the analysis using SG-SIMS or LG-SIMS instruments.

As mentioned above, reliable data from the analysis of individual uranium particles can be efficiently obtained by APM-TIMS. However, there was a disadvantage because additional work was required for the microsampling of individual particles under SEM observation. Typically, one day is the adequate time required to analyze the isotope ratios of 20 individual uranium particles by SIMS in the microprobe mode after APM screening. In APM-TIMS, one or two days are necessary to first identify the positions of each uranium particle and then to transfer the particles onto each filament after APM screening. Three additional days are then necessary to perform the isotope ratio analysis of 20 individual particles by TIMS. Therefore, the proposed method should be applied only to the analysis of samples containing a large number of uranium particles, which may have caused particle mixing. The analysis by APM-SIMS is effective for the samples containing a smaller number of uranium particles, which has a lower probability of particle mixing. The APM screening results can provide information on which method would be appropriate for each sample.

Conclusions

The screening by APM was performed prior to the isotope ratio analysis of individual uranium particles by TIMS. The results indicated that a few uranium particles of interest among many uranium particles were able to be selected prior to the analysis by TIMS. Furthermore, molecular ion interferences were almost completely avoided using a TIMS instrument instead of an SG-SIMS instrument. Therefore, the results showed that APM-TIMS was effective for the isotope ratio analysis of individual particles. Since the screening by APM required no thermal neutron irradiation in a nuclear reactor, particles that contained no fissile materials can be identified. Therefore, APM-TIMS as well as APM-SIMS can be applied to the analysis of various elements in individual particles in the environment, which will open up new research fields in environmental sciences.

Acknowledgements

This study was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to acknowledge Mr Takashi Onodera and Mr Hironori Matsuyama for their help with sample preparation and Mr Kazuhito Kanazawa for his help in performing TIMS measurements.

References

- 1 D. L. Donohue, *J. Alloys Compd.*, 1998, **271–273**, 11–18.
- 2 D. L. Donohue, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 28A–35A.
- 3 S. Boulyga, S. K. Kappel, S. Richter and L. Sangély, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1469–1489.

- 4 O. Stetzer, M. Betti, J. Geel, N. Erdmann, J. V. Kratz, R. Schenkel and N. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2004, **525**, 582–592.
- 5 K. T. Esaka, F. Esaka, J. Inagawa, K. Iguchi, C. G. Lee, S. Sakurai, K. Watanabe and S. Usuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**, L915–L916.
- 6 C. G. Lee, K. Iguchi, J. Inagawa, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, K. Watanabe and S. Usuda, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2007, **272**, 299–302.
- 7 Y. Chen, Y. Shen, Z. Y. Chang, Y. G. Zhao, S. L. Guo, J. Y. Cui and Y. Liu, *Radiat. Meas.*, 2013, **50**, 43–45.
- 8 F. Esaka, D. Suzuki and M. Magara, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 3107–3113.
- 9 D. S. Simons, G. Gillen, C. J. Zeissler, R. H. Fleming and P. J. McNitt, *Secondary Ion Mass Spectrometry XI*, John Wiley & Sons, New York, 1998, pp. 59–62.
- 10 G. Tamborini, M. Betti, V. Forcina, T. Hiernaut, B. Giovannone and L. Koch, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, **53**, 1289–1302.
- 11 F. Esaka, K. T. Esaka, C. G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda and K. Watanabe, *Talanta*, 2007, **71**, 1011–1015.
- 12 P. M. L. Hedberg, P. Peres, J. B. Cliff, F. Rabemananjara, S. Littmann, H. Thiele, C. Vincent and N. Albert, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 406–413.
- 13 P. Peres, P. M. L. Hedberg, S. Walton, N. Montgomery, J. B. Cliff, F. Rabemananjara and M. Schuhmacher, *Surf. Interface Anal.*, 2013, **45**, 561–565.
- 14 A. L. Faure, C. Rodrigues, O. Marie, J. Aupiais and F. Pointurier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 145–151.
- 15 F. Esaka, M. Magara and T. Kimura, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 682–688.
- 16 Y. Ranebo, P. M. L. Hedberg, M. J. Whitehouse, K. Ingeneri and S. Littmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 277–287.
- 17 F. Esaka, K. Watanabe, H. Fukuyama, T. Onodera, K. T. Esaka, M. Magara, S. Sakurai and S. Usuda, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2004, **41**, 1027–1032.
- 18 D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, S. Sakurai, C. G. Lee, M. Magara, K. Iguchi and T. Kimura, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2010, **294**, 23–27.
- 19 Joint Committee for Guides in Metrology, *Evaluation of measurement data – guide to the expression of uncertainty in measurement*, JCGM, 2008, vol. 100.