

平成31年度 軽水炉等改良技術確証試験等委託費  
(保障措置環境分析調査)

委託事業調査報告書

2020年3月

国立研究開発法人  
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	1
1.3. 施設の概要	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)	2
1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)	3
1.4. 事業計画	3
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析	4
2.1. 試料の受入れ	4
2.2. スクリーニング技術	4
2.3. バルク分析技術	4
2.4. パーティクル分析技術 (LG-SIMS)	5
2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	5
3. 施設、設備等の維持管理	6
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	6
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	6
3.3. 試験設備の維持管理	7
4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発	9
4.1. 分析値の高精度化検討	9
4.2. 濃縮ウラン U100 粒子を用いたウラン精製時期推定	10
5. 分析手法適応化試験	12
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	12
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	14
5.3. パーティクル分析技術 (LG-SIMS)	15
5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	17
5.5. 核物質粒子の性状分析技術	20
5.6. スクリーニング技術	21
5.7. 保障措置環境分析に関する調査	21
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	23
7. 終わりに	24
7.1. 平成 31 年度の総括	24
7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	25
7.3. 今後の課題	25
8. 略語一覧	26
9. 用語集	27
10. 論文及び学会発表実績	30
10.1. 日本放射化学会第 63 回討論会 (2019)	30

## 表リスト

表-1.1	： これまでの分析法開発内容 .....	39
表-1.2	： 分析法開発に付随して得られた技術 .....	41
表-3.1	： 設備保守作業一覧(平成31年度) .....	42
表-3.2	： 清浄度管理作業一覧(平成31年度) .....	45
表-3.3	： マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の主な仕様 .....	46
表-4.1	： 精製年代分析における合成標準不確かさ構成成分と寄与率 .....	47
表-4.2	： 各測定条件における $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比相対標準偏差と精製年代分析値の不確かさ .....	48
表-4.3	： 測定に用いたU100ウラン粒子の個数及び $^{230}\text{Th}$ 量 .....	49
表-4.4	： U100ウラン粒子試料の精製時期分析結果 .....	50
表-5.1	： 検討に用いた溶離液の組成及び量と元素の溶出率 .....	51
表-5.2	： 逐次イオン交換分離法における妨害元素の溶出率 .....	52
表-5.3	： 新規 $^{244}\text{Pu}$ 濃縮スパイクを用いた化学標準プルトニウム定量分析結果 .....	53
表-5.4	： $^{242}\text{Pu}$ 濃縮スパイクを用いた化学標準プルトニウム定量分析結果 .....	54

## 図リスト

図-2.1	: 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図	55
図-2.2	: $\gamma$ 線測定用試料容器	56
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要	57
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム	58
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	59
図-2.6	: LG-SIMS法の分析手順	60
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順	61
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	62
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	63
図-3.3	: マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の外観	64
図-3.4	: MC-ICP-MSの試料導入部	65
図-3.5	: 標準仕様の試料導入系を用いて測定したU-238の質量スペクトル	66
図-3.6	: 脱溶媒システムを用いて測定したU-238の質量スペクトル	67
図-3.7	: 標準ウラン溶液のマススペクトル	68
図-4.1	: 検討に使用したU100ウラン粒子の電子顕微鏡像	69
図-4.2	: U100ウラン粒子溶解に使用したSiチップとPFAジャー	70
図-4.3	: U100ウラン粒子試料に用いた分離スキーム	71
図-4.4	: U100ウラン粒子試料の精製時期分析結果	72
図-5.1	: バルク分析法に係る逐次イオン交換分離手順	73
図-5.2	: ウラン、プルトニウム及び妨害元素の溶離曲線	74
図-5.3	: 粒子回収用クリーンブース壁面スワイプのスクリーニング結果(洗浄前)	75
図-5.4	: 粒子回収用クリーンブース壁面スワイプのスクリーニング結果(洗浄後)	76
図-5.5	: CLEARの独自分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$ 及び $^{234}\text{U}$ )	77
図-5.6	: CLEARの独自分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}$ )	78
図-5.7	: IAEA指定の分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$ 及び $^{234}\text{U}$ )	79
図-5.8	: IAEA指定の分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}$ )	80
図-5.9	: フィルムの同じ場所で検出したFTと $\alpha\text{T}$ の画像例	81
図-5.10	: $\alpha\text{T}$ 検出材をフィルムに密着させた照射試料	82
図-5.11	: TIMSの違いによるウラン粒子の分析結果の比較	83
図-5.12	: FT法で検出したウラン試料の分析結果	84
図-5.13	: $\alpha\text{T}$ 法で検出したプルトニウム粒子の分析結果	85
図-5.14	: アンブル管から開封して間もない二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像	86
図-5.15	: 空気中に長期間さらされた二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像	87
図-5.16	: 密封保管されていた $\text{UO}_2$ 粒子の繰り返し測定によるラマンスペクトルの変化	88
図-5.17	: 密封保管されていた二酸化ウラン粒子(5個)のラマンスペクトルの比較	89
図-5.18	: 空気中に長期間さらされた二酸化ウラン粒子(5個)のラマンスペクトルの比較	90
図-5.19	: 測定条件による鉛の検出感度と検出下限の比較	91

## 1. はじめに

### 1.1. 事業の背景

1990年代のイラク及び北朝鮮における核開発疑惑を契機として、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」を取りまとめ、1995年6月の理事会において新しい保障措置方策の一部の導入を決定した。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 と呼ばれている。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における未申告活動とがあるが、前者が93+2 Part 1の検認対象となる。これに対し、後者の検認は既存の法的枠組みでは対処できないため、モデル議定書(Protocol)が新たに作成された。この拡大した方策が93+2 Part 2と呼ばれるものである。この新たな保障措置方策の柱として、1996年に導入された方法が保障措置環境分析である。この分析では、原子力施設内外の保障措置上の枢要点等から環境試料を採取し、試料中に含まれる極微量核物質の同位体組成を測定することにより施設の運転状況を検認する。ここで、保障措置環境分析に関するこれまでの経緯をまとめる。

- 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  
: 保障措置環境分析実施(日本を含む12か所)
- 1995年 6月 : IAEA 理事会、保障措置環境分析の利用を承認  
(「93+2 計画」Part 1)
- 1996年 10月 : IAEA、日本で保障措置環境試料採取を開始
- 1997年 5月 : IAEA 理事会、モデル議定書を採択  
(「93+2 計画」Part 2)

我が国においても、保障措置方策として導入された保障措置環境分析のために、原子力施設からの試料採取が既に行なわれている。このため、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、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は各国で採取した保障措置環境試料を分類し、加盟国の分析所で構成されるネットワーク分析所(NWAL; Network of Analytical Laboratories)に試料の分析を依頼している。当時、保障措置環境試料の分析が可能な分析所は限られており、IAEAより日本の協力に対して期待が寄せられていた。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日本原子力研究開発機構に改組。)は、科学技術庁(現・原子力規制庁)からの委託を受け、「保障措置環境分析調査」を平成8年度から開始した。

### 1.2. 事業の概要

本委託事業「保障措置環境分析調査」では、保障措置環境分析技術の維持及び向上を図るために、最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行い、バルク分析及びパーティクル分析に必要な要素技術及び分析技術の信頼性向上など、保障措置環境分析に必要な項目の調査を実施する。また、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う。これまでに実施済及び実施中の開発項目の一覧を表-1.1に、これに付随した開発項目を表-1.2に示す。

平成20年度から24年度までは、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 年度及び 22 年度には、粒子ピックアップ法の開発調査を、平成 25 年度から 27 年度までは、核物質粒子の性状分析技術の開発を行った。平成 28 年度からは、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発に着手した。

ここで、これまでに開発したいくつかの技術は IAEA を始めとした NWAL でも導入され、その能力向上に貢献している。例として、パーティクル分析のための試料前処理法として開発したインパクト法は、前処理時間を大幅に短縮し、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、二次イオン質量分析法 (SIMS 法) でパーティクル分析を行っている全ての NWAL で採用され、標準的手法となっている。また、粒子ピックアップ法の開発では、電子顕微鏡下での単一粒子のハンドリングを可能とした。この技術は IAEA を始めとする複数の NWAL に導入され、SIMS 分析や単一粒子の精製時期決定等の技術開発に用いられている。

### 1.3. 施設の概要

本事業は、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の高度環境分析研究棟 (CLEAR) 及び放射化学研究施設である燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF) で行っている。本事業のほとんどは 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の前処理は NUCEF で実施している。CLEAR 及び NUCEF の一部は、NWAL 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 NWAL として活動している。活動は、IAEA-JAEA の契約に基づき、年間 70 試料 (パーティクル分析用試料:40、バルク分析用試料:30) の範囲内で行っている。現在、NWAL は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種類の異なる分析法 (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数少ない国である。NWAL 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、本事業にとって試料の入手のために役立っている。

#### 1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)

CLEAR は、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。本施設は、核燃料物質及び放射性同位元素の使用許可を有するとともに、通常の実験室 (一般実験室) を有する。

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

##### (1) 建設の経緯

CLEAR は、保障措置環境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。その建設の経緯を以下に記す。

当初は、本委託事業により CLEAR を整備する計画であったため、日本原子力研究所東海研究所の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特別研究棟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 (ナトリウム特別研究棟改修案)。また、CLEAR 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エネルギー省 (DOE) の協力を得て整備することとした。

平成10年3月に、CLEAR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、ナトリウム特別研究棟改修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、と提案された。主な理由は、以下のとおりである。

- ①ナトリウム特別研究棟改修案では全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ナトリウム特別研究棟で環境試料を採取して分析した結果、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性がある。

これを受け、CLEARは、平成10年度補正予算にて、当時の日本原子力研究所東海研究所に新設されることとなった。

### 1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)

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。本施設は、核燃料物質及び放射性同位元素の使用許可を有しており、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析の前処理に利用している。NUCEFでは、試料の前処理及び化学処理を行い、測定はCLEARに試料を運搬した後に実施している。

## 1.4. 事業計画

平成31年度の事業計画は以下のとおりである。

- (1) IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析（第2章参照）  
IAEAの保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEAの依頼に基づき、既存の保障措置環境分析手法（バルク分析法、パーティクル分析法（SIMS法、FT-TIMS法））を用いて、環境サンプルの分析を実施する。なお、本環境サンプル及び分析結果を利用して適応化試験等を実施するため、IAEAと調整の上、50試料程度の分析を行う。
- (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（第3章参照）  
IAEAの依頼に基づく保障措置環境試料を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境試料分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行う。
- (3) 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発（第4章参照）  
環境サンプルに付着した核物質の精製された時期を決定することにより、環境サンプリングされた施設での原子力活動の状況を推定できることが明らかになってきたことから、IAEAは、このような核物質の精製時期の分析法を採用することを検討している。これを受け、我が国においても、ウラン精製時期分析法の開発を行う。
- (4) 分析手法適応化試験（第5章参照）  
IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析等の分析結果を用いて、既存のそれぞれの分析手法における課題を抽出し・整理し、適応化に向けた開発調査及び試験を実施する。
- (5) 反証のための環境サンプルの分析（第6章参照）  
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。



## 2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

### 2.1. 試料の受入れ

IAEA から試料の分析が依頼される際には、試料の ID 番号と数、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)、分析の優先度、スクリーニング(放射能測定)結果等が通知される。これらの情報から、事業委託元である原子力規制庁と調整の上、試料を受け入れるかどうかを判断し、検討結果を IAEA に通知している。試料を受入れ可能である旨を IAEA に通知した場合は、通常、約 1 週間以内に国際航空貨物により試料が発送される。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 で受け入れる。試料の受入れ後は、試料の ID 番号や数などに相違がないことを確認し、IAEA に受領した旨、通知を行う。

### 2.2. スクリーニング技術

CLEAR で受け入れた試料は、試料外装等をサーベイメータで検査し、放射能がバックグラウンド以下であることを確認する。その後、これらの試料の表面・裏面の写真を撮影し、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。試料スクリーニングには、 $\gamma$  線測定及び蛍光 X 線測定を適用した元素分布測定を実施する。 $\gamma$  線測定の際には、図-2.2 に示した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。この試料スクリーニングにより、核物質質量として一試料当たり 1 Bq 以下の試料については、CLEAR のクリーンルームで分析し、1 Bq を超える試料については、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 NUCEF へ運搬し、試料の ID 及び数を確認する。

### 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、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、この種類ごとに IAEA から分析が依頼される。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、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誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)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」もほとんどは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ため、それぞれの試料に適した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 31 年度に報告したバルク分析試料数は、40 試料(CLEAR: 16 試料、ブランクスワイプ 6 試料、NUCEF: 放射性スワイプ 9 試料、ホットセル 3 試料、ブランクスワイプ 4 試料、ブランクホットセル 2 試料)であった。CLEAR で分析した試料のうち、優先度が「優先」に指定された 1 試料は、試料受取から 57 日後に分析結果を報告した。

#### 2.4. パーティクル分析技術(LG-SIMS)

保障措置環境試料の分析に用いられるパーティクル分析法としては、SIMS 法及び FT-TIMS 法の二種類がある。IAEA から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については、IAEA によって指定される。近年、従来の SIMS をパーティクル分析に用いて分析結果を報告する IAEA の NWAL と、大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)を用いて報告する分析所が混在するようになった。両装置では分析性能が大きく異なるため、IAEA では SIMS 法と LG-SIMS 法と分類を分けて分析結果を評価するようになっている。我々は IAEA から LG-SIMS を用いたパーティクル分析の技術認証を既に受けている(平成 30 年 3 月 18 日付)ので、今後 LG-SIMS 法と呼ぶこととする。

LG-SIMS 法の分析手順を図-2. 6 に示す。まず、IAEA から試料を受け入れた後、その放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。次に、コットン布に付着している粒子を測定用のシリコン試料台とガラス状炭素試料台上にそれぞれ回収する。シリコン試料台は全反射蛍光 X 線分析で試料中に含まれるウラン量の推定を行う。続けて、シリコン試料台を走査型電子顕微鏡(SEM)に導入して、ウラン粒子を探索し、ウラン粒子が検出された場合は個々のウラン粒子をマイクロマンピュレータにより、新しいガラス状炭素試料台上へ移送する。一方、コットン布から粒子を回収したガラス状炭素試料台は LG-SIMS 装置に導入後、試料台上のウラン粒子の位置とそれらのおおよその同位体比に関する情報を粒子自動測定(APM)で取得する。APM によって得られた同位体比の情報を元に、試料内の同位体比の範囲を網羅するように粒子を選択し、個々の粒子の同位体比をより精確に測定する。個々の粒子に対する同位体比測定の精確さを損なうような分子イオン妨害が見られた場合には、マンピュレータによって移送したウラン粒子の同位体比測定を追加で行う。その後、データ解析、報告書の作成を経て、IAEA へ結果を報告する。平成 31 年度に報告したパーティクル分析(LG-SIMS)の試料数は、6 試料であった。この数には、IAEA からの依頼による NWAL の性能評価試験用試料として分析した 2 試料も含まれる。

#### 2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

FT-TIMS 法では、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。その測定に必要な前処理としては、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、コットン布に付着した粒子のフィルター上への回収、中性子照射用試料の作成、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ウラン粒子移送などの工程がある。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 31 年度は原子力機構内の原子炉が停止していたため、FT-TIMS 分析用試料の受入れ及び分析は実施しなかった。一方、FT-TIMS 法の技術及び NWAL としての認証の維持の観点で、IAEA からの依頼により、チェコの原子炉で中性子照射した試料を受け入れて検証試験として分析し、結果を報告した。これにより報告したパーティクル分析(FT-TIMS)試料数は 5 試料であった。

### 3. 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

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、放射性同位元素等の規制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 31 年度に実施し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等の結果、異常はなかった。CLEAR の正常な運転を行うために平成 31 年度に実施した個々の設備の保守作業を表-3.1 に示した。

#### 3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理

CLEAR のクリーンルームは、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) で構成され、ISO 規格 14644-1 に準拠した管理を行っている。その清浄度は、A エリアは 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) 相当及び 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、また、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配置している。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を実施することである。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 (A エリア) 及び図-3.2 (B エリア) に示す。A エリア及び B 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。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加の傾向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。また、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 31 年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-3.2 に示した。

### 3.3. 試験設備の維持管理

#### (1) 既設装置の維持管理

CLEAR には、保障措置環境分析を実施するための分析装置として、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 $\alpha$ 線スペクトル測定装置、高分解能 $\gamma$ 線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光X線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、大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。今年度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。

#### (2) マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置の整備

マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)は、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置とともに、バルク分析法における分析手法の適用化試験やIAEAから送付された分析試料の同位体比分析に用いている。しかし、現在使用しているMC-ICP-MSは、平成11年度に導入してから既に約20年が経過し、メーカーによるサポートが切れていた中で、平成30年度に機器異常が確認された。修理の可能性を模索していたが、部品が入手できないことが分かったことから、今年度に本装置の更新を実施することとした。仕様の決定にあたっては、IAEAの保障措置分析の要求を満たすため、既存の装置と同等あるいはそれ以上の性能を有すること、極微量のウランやプルトニウムの分析が可能など、などを条件として検討した。その後、一般競争入札を経て、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製のNEPTUNE-XTの導入が決定した。令和元年12月10日に装置をCLEAR B-01室に搬入し、その後、冷却水配管、ガス配管、真空配管及び電気配線を実施して、令和2年1月21日に全ての据付・調整作業などを完了した。装置の外観写真を図-3.3及び図-3.4に示すとともに、表-3.3に装置の主な仕様を示した。本機器は、測定用試料を導入する試料導入部(オートサンプラー、脱溶媒システムを含む)及びイオン化部、試料より発生したイオンを検出部に導く質量分析管及びイオン光学系、イオンを検出するイオン検出部、装置全体を高真空に保つための真空排気系、そして機器全体を制御してデータを取得するための装置制御・データ処理部によって構成される。

#### (3) マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置の試験結果

試験では、本機器を用いてウラン標準溶液を測定し、感度や装置分解能などの分析性能を試験した。用いた試料は濃度標準溶液NIST3164である。濃度標準溶液を200 ppbと1 ppbに硝酸で希釈したものを測定溶液とし、ファラデーカップ検出器を用いて感度及び時間安定性を測定した。標準仕様のネブライザーとスプレーチェンバーの組合せによる試料導入系で測定した場合、感度は70.5 V/ppmであり、メーカー保証値(>40 V/ppm)を満たしていることを確認した(図-3.5)。試料導入系に脱溶媒システム(APEX-Q)とJETインターフェースを組み合わせた場合、ウランの測定感度は1,113 V/ppmと16倍に高くなることが確認できた(図-3.6)。これまで使用していたマルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置の感度(24 V/ppm)と比較しても、十分に高い性能を有していることが確認できた。本装置はマルチコレクタ型であり、感度などの特性が異なる検出器を複数備えている。ウラン標準溶液をファラデー検出器と二次電子増倍管(SEM)検出器で測定した $^{238}\text{U}$ のスペクトルを比較した(図-3.7)。ファラデー検出器は、ピーク部分の平らな部分が広いため分解能は劣るが、温度変動などでピーク位置が左右に多少変動しても影響されずに測定することができる。SEM検出器は感度が良いので極微量の同位体を精度良く測定できるが、経年変化によって感度が

落ちるため検出器の感度補正が必要となる。これらの特徴を活かしてファラデー検出器は高濃度のウラン同位体比測定に用い、SEM 検出器は存在度が低い  $^{233}\text{U}$  や  $^{236}\text{U}$ 、プルトニウムの同位体比測定に用いることにした。

正確で精度が高い分析結果を得るためには、イオン化された測定試料の信号強度が安定に保たれていることが重要である。2.2 時間(8,000 秒)に渡って測定した際の時間安定性は 102.2 ppm/h であり、メーカー保証値(<300 ppm/h)を満たしていることを確認した。新装置で得られる測定精度は 0.1% (1RSD)であることから、NWAL として必要とされる  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比の測定精度、1% (1RSD) に対して十分な結果が得られることを確認できた。以上より、本マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置を用いて問題なくバルク分析法を実施できることが確認されたので、今後、IAEA 保障措置環境試料の分析に適用するために必要な参照試料溶液の調製や測定手順の構築などを行う。

## 4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発

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、その結果を用いて原子力活動の内容の検認が行われている。最近では、ウランやプルトニウムの精製は核兵器開発に繋がる重要なプロセスとされているため、核物質の精製時期の推定は保障措置上重要な情報になると認識されている。実際に、平成 19 年に開催された IAEA の保障措置環境試料分析に関する技術会合において、核物質含有粒子の精製時期決定について言及され、会合の勧告書にもまとめられている。このため、我々はその技術開発に着手し、平成 20 年度から平成 24 年度の「保障措置環境分析調査」において、単一プルトニウム粒子及び MOX 粒子中のプルトニウムの精製時期決定法の基本技術を確立した。本検討では、スワイプ試料に含有される濃縮ウラン粒子の精製時期を決定する技術の開発を行う。この手法では  $^{234}\text{U}$  が約 25 万年の半減期で  $^{230}\text{Th}$  に壊変することを利用し、ウランからトリウムが分離された時から現在までの時間を測定するものである。この方法では、ウランが他の不純物元素から分離・精製または濃縮された時期を調べることが可能であり、特にウラン濃縮活動が行われた時期を特定できる可能性があるため保障措置上重要な情報が得られる。昨年度までに、 $^{235}\text{U}$  濃縮度 85% 及び濃縮度 10% の濃縮ウラン溶液、並びに濃縮度 85% の高濃縮ウラン粒子を対象として、ウラン精製時期決定法の開発を行い、正確にウランの精製年代を決定することに成功した。

本年度は、 $^{235}\text{U}$  濃縮度 10% の濃縮ウラン粒子を対象として、精製時期決定法の検討を行った。本検討では、試料としてウラン同位体標準物質 NBS U100 ( $\text{U}_3\text{O}_8$  粉末) を用い、試料量を 10 ng、50 ng、100 ng 及び 300 ng と変えて精製時期の決定を検討した。また、これに先立ち、分析値の高精度化検討として測定条件の変更試験を実施した。

### 4.1. 分析値の高精度化検討

我々が実施しているウラン精製年代分析における分析値の不確かさの算出は、「計測における不確かさの表現のガイド (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM)」に基づいている。不確かさ算出では、精製年代分析値を得る際の計算に用いた種々のデータの持つ不確かさが全て加味され、この不確かさは合成標準不確かさ (combined uncertainty) と呼ばれる。我々は、この合成標準不確かさに 95% の信頼区間が得られる包含係数 (coverage factor) を乗じて得た拡張不確かさ (expanded uncertainty) を精製年代分析値の最終的な不確かさとしている。なお、この不確かさ算出は市販の専用ソフトウェア (GUM Workbench Pro Version 2.3.6.122) を用いて行う。

精製年代分析値の高精度化を図るためには、合成標準不確かさの内訳を把握することが必要である。このため、我々が実施しているウラン精製年代分析における合成標準不確かさの構成成分を抽出し、評価を行った。表-4. 1 に U100 粒子を用いた精製年代分析における合成標準不確かさの構成成分と個々の成分の合成標準不確かさへの寄与率の例を示す。表から、合成標準不確かさは同位体比測定の不確かさ、同位体標準物質中の核種の存在度の不確かさ、半減期の不確かさなど 13 項目の成分から構成されること、また、合成標準不確かさへの寄与率は ICP-MS による試料中  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定の不確かさが 98.1% と支配的であることが分かった。包含係数の値は、精製年代分析値を得る際の計算に用いた種々のデータの不確かさと自由度などを全て考慮して算出された有効自由度によって決まる。この有効自由度が大きくなると包含係数は小さくなるとされる。このため、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定値の自由度が大きくなった場合に有効自由度は大きくなり包含係数は小さくなるかについて確認試験を行った。

これまでの ICP-MS による  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定では各同位体の信号強度について、繰り返し 1 回当たり 200 回のスキャンを行って得た積分値から一つの同位体比を取得し、これを 5 回繰り返して平均値 ( $n=5$ , 自由度:4) と、その標準偏差を算出している。この  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定では 200 回スキャンを 10 回繰り返し (自由度:9) として自由度を大きくし、これによって得られる不確かさを比較する試験を行った。試験には 10 ng 及び 100 ng の試料を用い、Th 比測定試料溶液を 200 回スキャンを 5 及び 10 回の繰り返し測定する条件に設定して ICP-MS で測定し、それらの平均値及び標準偏差を用いて精製年代分析値の不確かさを算出した。この測定条件で得た  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比の相対標準偏差、不確かさ及び包含係数の比較結果を表-4. 2 に示す。精製年代分析値の不確かさは、10 ng の No.2 試料及び 100 ng の No.8 試料を除く全ての試料において 5 回繰り返しよりも 10 回の方が小さい結果であった。No.2 試料及び No.8 試料の不確かさが大きかった理由は、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比相対標準偏差が 5 回繰り返しよりも 10 回繰り返しの方が大きかったためと考えられる。5 回と 10 回繰り返しの測定で得られた  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定値の標準偏差が同じ場合、包含係数 ( $k$ ) の値は 5 回では 2.87 であるのに対して 10 回では 2.32 と小さいので、精製年代分析値の合成標準不確かさはいずれの試料においても 5 回に比べて 10 回のものの方が小さくなった。

以上の結果から、ICP-MS による  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比測定においては 200 スキャンを 10 回繰り返す条件を採用することにより、ウラン精製年代分析値の高精度化を図ることができることが分かった。包含係数は 5 回の場合は 2.87 であり 10 回繰り返しの場合は 2.32 であることから、精製年代分析値の不確かさは従来に比べて約 20% 小さくなることが期待できる。

#### 4.2. 濃縮ウラン U100 粒子を用いたウラン精製時期推定

試料としては、低濃縮ウランの同位体標準物質 NBS U100 (10%濃縮) の  $\text{U}_3\text{O}_8$  粉末を用いた。試料は、ウラン量として 10 ng、50 ng、100 ng 及び 300 ng になるように粒子の個数を調整して作成した。試料数はそれぞれの量について 3 試料とした。図-4. 1 に検討に使用した U100 ウラン粒子の電子顕微鏡像の例を示す。分析操作は昨年度に確立した手順と同様の手順で行った。手順の詳細を以下に示す。

まず、ウラン粒子を電子顕微鏡下でマイクロマニピュレーションによって 5 mm 角の Si チップ上に移送したのち、その Si チップを 7 mL PFA ジャーへ入れた (図-4. 2)。そののち、8M 硝酸 1.8 mL 及び 20% 塩酸 0.2 mL を加えて PFA ジャーの蓋をきつく閉め、ホットプレート上で約 7 時間加熱溶解した。放冷して PFA ジャーから Si チップを取り出したのち、 $^{233}\text{U}$  濃縮同位体標準スパイク溶液を 0.22 mL ( $^{233}\text{U}$  量として約 0.5 ng) 添加し、この溶液を蒸発乾固した。乾固後は、68% 硝酸 0.7 mL を加えて溶解して蒸発乾固し、次いで 30% 塩酸 0.7 mL を加えて溶解して蒸発乾固した。この原子価調整処理を経た乾固物を 8.5M 塩酸 0.7 mL で溶解し、これを分離用試料溶液とした。

次に、得られた分離用試料溶液からウランとプルトニウムを化学分離した。その化学分離スキームを図-4. 3 に示す。PFA ジャー内の試料溶液を陰イオン交換分離カラムへ充填したのち、8.5M 塩酸 0.1 mL を PFA ジャーへ入れて容器内部を洗い、この溶液を分離カラムへ追加充填した。この操作をもう一度繰り返した。この充填溶液が溶出したのちは、図-4. 3 の分離スキームに従って、8.5M 塩酸及び 0.2M 塩酸を用いてトリウム及びウランを分離した。回収したトリウム及びウラン溶出液を蒸発乾固し、その乾固物を 68% 硝酸 0.3 mL で溶解したのち、再び蒸発乾固した。こののち、8M 硝酸を適量加えて溶解し、最終的に 0.81M 硝酸試料溶液を調製して ICP-MS 測定試料とした。

ICP-MS 測定には、トリウム試料については回収した溶出液の全量を用い、ウラン試料については適宜希釈して用いた。トリウム試料の測定は感度向上を目的に脱溶媒装置 (平成 28 年度成果報告書参照) を装着して行い、ウラン試料については脱溶媒装置なしで行い、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$

比を取得した。ICP-MS 測定で得た  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$  比、添加した  $^{233}\text{U}$  濃縮同位体標準中の  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$  比及び  $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$  比の計算値から、昨年度の報告書に記載した以下の(式-4.1)により試料中の  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  比を求めた。

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \bigg/ \frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \cdot \frac{^{229}\text{Th}}{^{233}\text{U}} = \left[ \left( \frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Meas.}} - \left( \frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Sp}} \right] \bigg/ \left[ \left( \frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Meas.}} - \left( \frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp}} \right] \cdot \left( \frac{^{229}\text{Th}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp}} \quad (\text{式-4.1})$$

ここで、 $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Meas.}}$  及び  $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Meas.}}$  は実測定値、 $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Sp}}$ 、 $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Sp}}$  及び  $(^{229}\text{Th}/^{233}\text{U})_{\text{Sp}}$  は同位体標準中の各核種の原子個数比である。式-4.1 により得られた  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  比を用い、式-4.2 に示した親核種と壊変生成核種の壊変-成長の一般式から推定精製日を決定した。

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{234}\text{U}} - \lambda_{^{230}\text{Th}}} \cdot \ln \left( 1 + \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \cdot \frac{\lambda_{^{234}\text{U}} - \lambda_{^{230}\text{Th}}}{\lambda_{^{234}\text{U}}} \right) \quad (\text{式-4.2})$$

各試料の U100 ウラン粒子個数及び  $^{230}\text{Th}$  量を表-4. 3 に示す。10 ng、50 ng、100 ng 及び 300 ng の使用粒子個数の平均はそれぞれ 23 個、117 個、182 個及び 304 個であり、試料に含まれる  $^{230}\text{Th}$  量の約 1 fg、7 fg、14 fg 及び 40 fg であった。U100 ウラン粒子試料の精製時期推定結果を図-4. 4 及び表-4. 4 に示す。本検討で用いた U100 ウランの精製参照日としては Williams らの文献値を用いた (Williams R.W. and Gaffney A.M., Proc. Radiochim. Acta, 1, 31-35 (2011))。図中の赤実線は U100 ウランの精製参照日を示す。図中のエラーバー及び表中の推定期間は、推定精製日の不確かさ(95%信頼区間)を示す。

10 ng 試料の推定精製日は、不確かさの範囲を超えて Williams らの文献値と一致しないものがあり、全体的に古い傾向を示した。この理由は、10 ng 試料中の  $^{230}\text{Th}$  量は約 1 fg (表-4. 4 参照) であり、本分析手法における  $^{230}\text{Th}$  の検出限界量 5.5 fg (平成28年度成果報告書参照) よりもはるかに少なく、ICP-MS 測定時に  $^{230}\text{Th}$  の信号強度がバックグラウンドの寄与を受けたことによって  $^{230}\text{Th}$  量を過大評価したためと考えられる。50 ng の No.6 試料の不確かさは約 64% と大きな値を示した。この理由は、No.6 試料については分離時の化学回収率が低い(約 11%) ことにより ICP-MS 測定に供するトリウム及びウランの量が少なく、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比及び  $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$  比の ICP-MS 測定の不確かさが大きかったためと考えられる。この化学回収率が低い原因については、PFA ジャーから陰イオン交換分離カラムへ充填する段階で試料をジャーから適切に溶かし出せていなかったためと推測される。試料の PFA ジャーからの確実な溶かし出し操作については、今後の課題とされる。なお、その他の試料の化学回収率はほぼ 100% であった。

10 ng、50 ng (No.6 試料を除く)、100 ng 及び 300 ng の試料の相対不確かさ(95%信頼区間)の平均はそれぞれ 36% ( $\pm 34$  年)、27% ( $\pm 17$  年)、19% ( $\pm 12$  年) 及び 21% ( $\pm 13$  年) であり、試料量が多くなるにつれて不確かさは減少し、100 ng 以上では概ね同等の不確かさを示す結果であった。推定精製日は、上述のとおり 10 ng の試料では  $^{230}\text{Th}$  量が極微量(検出限界量未満)であったため全体的に古く不確かさの範囲で一致しないものもあったものの、50 ng 以上の試料については不確かさの範囲内で Williams らの文献値と良く一致した結果であった。

以上の結果から、10% 低濃縮ウランの粒子試料については、およそ 50 ng 以上の試料(粒子個数 111 個以上で  $^{230}\text{Th}$  量を 6 fg 以上含む試料) について精製時期を正確に推定できることを実証できた。



## 5. 分析手法適応化試験

### 5.1. バルク分析技術(CLEAR)

#### (1) バルク分析法に係る逐次イオン交換分離法の開発

近年、鉄や鉛などの遮へい体を含む構造物、特殊な鋼材表面を拭き取ったと思われるような汚れの度合いが高い環境試料が頻繁になってきた。数十 ng 量のウランやfg~pg 量のプルトニウムに対して、数十  $\mu\text{g}$  以上の鉄やタングステンがウランやプルトニウム測定試料に共存すると、プラズマ中で分子イオンが大量に生成して、ウランやプルトニウム同位体質量数と同じ位置にピークが現れたときには $(^{184}\text{W}^{16}\text{O}_3\text{H}(\text{分子数}:233), ^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3(234), ^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3\text{H}(235))$ など、正確な同位体比測定ができない。また、分子イオンによるピークの重なりがない場合でも高濃度に共存イオンが存在すると、定量元素のイオン化効率の変動(マトリックス効果)が起きて、精密な同位体比測定の妨げとなる。それだけでなく、このような大量の共存元素がICP-MS内に導入されてしまうと分析管や検出器内に半永久的に残存して分析性能が致命的に劣化する。

そのため、試料中に存在する元素の種類と量を同位体比測定前に把握しておく必要がある。IAEA や NWAL の大半は、ウランやプルトニウム以外の不純物の元素組成を分析する装置を導入したり、スワイプ試料上のウラン及び不純物となる元素の分布が測定できるスクリーニング技術を開発し、分析試料に応用している。我々も蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置(5. 6章参照)や全反射蛍光 X 線分析装置(TXRF)を用いて試料の元素組成を分析して、鉄やタングステンの除去が必要であるかを判断している。共存元素の除去が必要な場合は、ウランやプルトニウムの化学分離とは別にイオン交換分離を行って、これらの元素を除去している。

しかし、この方法は陰イオン交換分離を複数回行う必要があり、分析結果を得るまでに1週間以上余計にかかることが問題であった。これまでの適用化試験で得られた成果によって、従来の分離方法から大きく逸脱せずに鉄やタングステンをウランとプルトニウムの分離分画から取り除くイオン交換分離方法を開発することができたが、数百  $\mu\text{g}$  の鉄を含む環境試料が送付されたことがあったため、この分離方法で除去できる鉄及びタングステンの分離除去能力を試験することにした。

#### (2) 実験方法

##### ① 分離除去能力試験試料の調製

同位体希釈分析用のスパイク溶液から $^{242}\text{Pu}(12\text{ pg})$ 及び $^{233}\text{U}(4.5\text{ ng})$ を分取し混合した溶液を3組準備し、そこにICP-MS校正溶液( $\text{Fe}:2\text{ mg/mL}$ ,  $\text{W}:1\text{ mg/mL}$ )を量を変えて添加した。添加した量は以下のとおりである:(1)  $\text{Fe}:95\text{ }\mu\text{g}$ ,  $\text{W}:7.6\text{ }\mu\text{g}$ 、(2)  $\text{Fe}:990\text{ }\mu\text{g}$ ,  $\text{W}:47\text{ }\mu\text{g}$ 、(3)  $\text{Fe}:5000\text{ }\mu\text{g}$ ,  $\text{W}:94\text{ }\mu\text{g}$ 。ウラン及びプルトニウムに、鉄とタングステンをこれらの組合せで混合した試験溶液を③に述べる逐次イオン交換分離法でウランとプルトニウムを分離した。これらの元素の溶出挙動を確認するため、イオン交換カラムから溶出する液を9つの溶出分画に分けて回収し、溶出率を測定した。ウラン、プルトニウム、タングステンの回収率測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ELEMENT2を用いた。鉄は添加した量が非常に多くICP-MSで測定できる上限を超えているため、全反射蛍光 X 線分析装置で溶出率を測定した。

##### ② 分析対象元素の溶出率測定用試料の調製

同位体希釈分析用のスパイク溶液から $^{242}\text{Pu}(12\text{ pg})$ 及び $^{233}\text{U}(4.5\text{ ng})$ を分取、混合した試料を調製した。鉄及びタングステン(ともに50 ng)を含むICP-MS校正溶液を分離試料とした。これらの元素の溶出量は、分離試料と同様に調製した参照溶液を用いて比較法あるいは検量線法で定量した。ウ

ラン及びプルトニウムの回収率測定には ELEMENT2 を使い、他の共存元素の回収率(溶出率)測定には Agilent Technologies 製 Agilent 7500a を用いた。

### ③ 逐次イオン交換分離方法

イオン交換カラムは、バルク分析で化学分離に使っているものと同じもの、内径:約 4 mm、高さ 7 cm、カラム容量:0.84 mL、イオン交換樹脂:三菱化成 CA08P(粒径 120  $\mu$  m)を用いた。30%塩酸でカラム樹脂を CI 形に揃えておいた。試料調製からイオン交換分離までの分離手順を図-5. 1 に示す。分離試料を蒸発乾固させた後、30%塩酸 3 mL を加えて内容物を溶かした後、硝酸成分を除去させるために加熱して蒸発乾固させた。それに 1M 塩酸 3 mL を加えて加熱し、内容物を溶かした後、3M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 10  $\mu$  L、68%硝酸 3 mL の順に加えて蒸発乾固させ、プルトニウムを +4 価に調整した。イオン交換分離当日、試料乾固物に 9M 塩酸 2 mL を加えて加熱し、内容物を溶かしてイオン交換分離溶液とした。イオン交換はこれまでに蓄積した検討実験結果の結果から 7 種類の溶離液を用いて 9 つの溶離分画を得た。表-5. 1 に試験に用いた溶離液の組成及び溶離液量を示す。プルトニウムの溶離は 3 回に分けて行った。最初のプルトニウム溶離液(溶離分画 No.3)を得た後、1 晩放置しているのは、プルトニウム +3 価への還元を十分に進めるためである。溶離分画 No.4 から No.8 を得るまでの作業に 6~7 時間が必要なため、溶離分画 No.8 が得られたところで当日の分離作業を中断することにした。この逐次分離に要した時間を表-5. 1 にまとめた。テフロンビーカーに集めた溶出液は蒸発乾固させた後、68%硝酸 3 mL を加えて再度、蒸発乾固を行って塩酸など他の成分を除去した。これに 2%硝酸 7 mL を加えて ICP-MS 測定溶液とした。

### (3) 結果及び考察

溶離分画ごとにウラン、プルトニウム、鉄、タンゲステンの回収率(溶出率)を表-5. 1 に示すとともに、ウラン及びプルトニウムの溶離曲線を図-5. 2 に示す。目的とする溶離液でウランは 76%、プルトニウムは 100%の回収率を得た。この回収率は、現在、IAEA 環境試料分析に用いている分離法で得られると同程度である。プルトニウムの溶離分画にはほとんどウランは混入せずウランの除染係数は 100,000 以上であり、極微量のプルトニウムもウランが混在することなく分離できることを確認した。ウランの溶離分画には、76%のウランを回収することができた。この分画にはプルトニウムが 0.8%混在しているが、この割合(除染係数:100)は、現在 IAEA 試料に用いている分離法と同程度である。

この逐次イオン交換分離法を用いて分離除去能力試験試料を分離した場合に、プルトニウム及びウラン溶離分画それぞれに溶出する鉄とタンゲステンの溶出率を表-5. 2 に示す。タンゲステンはウラン及びプルトニウムどちらの溶離分画にも含まれていないことを確認した。鉄はプルトニウムの溶離分画からは検出されなかったが、ウランの溶離分画に全量の 0.4-1%が溶出していることが分かった。これは、スワイプ試料に 5 mg の鉄が混在している場合、ウラン溶離分画に 20  $\mu$  g 程度の鉄が混入することを意味するが、この混入量は事前に分離除去が必要な量(100  $\mu$  g 以上)を下回る。すなわち、この化学分離法を用いることで共存元素の分離除去作業を追加する必要がなくなる。これまで事前の分離除去が必要な試料では全分離作業に1週間かかっていたのが、この分離方法を適用することで3日間に短縮できる。更には化学分離処理を2回から1回に減らすことができるので、イオン交換カラムや高純度の酸などの消費量を削減にもつながる。今後、模擬試料を作成して分析試験を重ね、IAEA 環境試料のバルク分析への適用につなげる。

## 5.2. バルク分析技術(NUCEF)

保障措置試料中のプルトニウムの同位体希釈質量分析(IDMS)用のスパイクには  $^{242}\text{Pu}$  濃縮スパイクを用いてきた。しかしながら、保障措置試料中のプルトニウムにはごくわずかであるが  $^{242}\text{Pu}$  が含まれることから、試料中の  $^{239}\text{Pu}$  から  $^{242}\text{Pu}$  までの同位体量を正確に求めるには  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクを用いるのが最も適しているとされる。しかし、現在入手できる  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクの存在は世界的に非常に希薄であり、さらに  $^{244}\text{Pu}$  同位体存在度の純度も低い。このため、IAEA は保障措置試料分析への使用を目的に高濃縮の  $^{244}\text{Pu}$  スパイクを作製し(Peñkin M. V., Humphrey M. A., Kryzhanovsky A. A., Vyachin V. N. and Iyengar A., J. Radioanal. Nucl. Chem., 307, 2091-2094 (2016))、この  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクの保障措置試料への使用を奨励するため IAEA の NWAL へ無償配布した。これを受け、我々は  $^{242}\text{Pu}$  濃縮スパイクから  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクへ移行する予定である。IAEA より受領した  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクは FEP テフロン容器に乾固された状態であった。このため、使用に先立ち、 $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液を新規に調製し、実使用の可否を決定するための検定試験を行った。これまでの保障措置試料分析におけるプルトニウム定量値の相対不確かさは概ね 3%以上である。そこで、検定試験では、新規調製した  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液を用いて標準溶液のプルトニウムを定量した結果が 3%以内で参照値と一致すれば合格とした。新規調製した  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液がこの基準を満足するか調べるため、本スパイク溶液及び従来使用の  $^{242}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液の両スパイクを用いて標準溶液のプルトニウム量の IDMS による定量分析試験を行った。

### ① 新規 $^{244}\text{Pu}$ 濃縮スパイク溶液及びプルトニウム標準溶液の調製

新規  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液は、以下の手順で希釈を行って濃度の異なる 3 種類の溶液を調製した。まず、FEP テフロン容器に乾固された  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクを 4M 硝酸で溶解したのち、石英ガラス製の蓋付き容器に全量に移した。FEP テフロン容器にさらに 4M 硝酸を入れて容器の内壁を洗い、これを蓋付き容器に移して加えた。この操作をもう一度繰り返し、最終的に  $^{244}\text{Pu}$  濃度 12.6 ng/g の溶液(8.5 mL、9.5 g)を調製し、これを元液とした。次いで、元液から既知量を新たな蓋付き容器に分取して 4M 硝酸を加えて希釈を行い、 $^{244}\text{Pu}$  濃度 97.7 pg/g の溶液(14.1 mL、15.7 g)を調製した。そののち、この溶液から同様の操作手順で分取、希釈を行って  $^{244}\text{Pu}$  濃度 9.8 pg/g の溶液(10 mL、11.1 g)を調製した。それらの溶液はそれぞれ第 1 次希釈液及び第 2 次希釈液とした。IDMS でプルトニウムを定量するために必要な標準溶液は CLEAR にて保管管理している化学標準プルトニウム溶液から分取して使用した。化学標準プルトニウム溶液をテフロン棒瓶に既知量を分取したのち、4M 硝酸を加えて 4 mL の溶液(プルトニウム濃度:9.8 pg/g)に調製した。

### ② スパイク溶液の検定方法

保障措置試料中のプルトニウムの IDMS による定量分析の  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクとしては、上記で調製した第 2 次希釈液を用いる予定である。このため、検定試験は  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク第 2 次希釈液を対象に行った。 $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイク第 2 次希釈液 0.1 mL 及び化学標準溶液 0.1 mL を石英ビーカに採取し、蒸発乾固した。そののち、スパイクと化学標準のプルトニウムを均質に混合するため、68% 硝酸で溶解して蒸発乾固した。これを 1M 硝酸で溶解してポリエチレン製遠沈管容器に移し、最終的に 0.32M 硝酸 5 mL として IDMS 試料とした。従来使用の  $^{242}\text{Pu}$  濃縮スパイク溶液( $^{242}\text{Pu}$  濃度:10.8 pg/g)についても同様の操作手順で化学標準プルトニウム溶液と混合し、IDMS 試料を調製した。試料数は各 5 試料とした。それらの IDMS 試料を ICP-MS(ELEMENT2)を用いて同位体比を測定し、IDMS により化学標準のプルトニウム量を定量した。

### ③ 測定結果

新規<sup>244</sup>Pu濃縮スパイク第2次希釈液及び<sup>242</sup>Pu濃縮スパイク溶液で化学標準プルトニウムを定量した分析結果をそれぞれ表-5.3及び表-5.4に示す。新規<sup>244</sup>Pu濃縮スパイクを用いた際の化学標準プルトニウム添加量からの定量値の偏差は、-2.80%から0.46%の範囲であり、平均で-0.57%(±1.33%)であった。いずれの試料も合否判定基準(3%以内で参照値と一致)内であり、十分満足できる結果であった。従来使用の<sup>242</sup>Pu濃縮スパイクを用いた際の偏差は、平均で0.94%(±1.18%)と新規<sup>244</sup>Pu濃縮スパイクに比べて偏差は大きいものの、いずれの試料も3%以内で参照値と一致しており、今もなお十分に正確なプルトニウム定量分析ができていることが確認できた。

上記のことから、新規に調製した<sup>244</sup>Pu濃縮スパイク溶液の濃度は妥当であり、保障措置試料分析において十分に正確なプルトニウム定量分析が可能であることを確認できた。本検討により<sup>244</sup>Pu濃縮スパイク溶液を実試料分析に使用できる見通しを得た。

## 5.3. パーティクル分析技術(LG-SIMS)

### (1) 保障措置環境試料のルーチン分析

保障措置環境試料中の単一粒子の同位体比を調べる方法として、SIMS法は迅速かつ精確にデータを得られる有効な方法の一つとして用いられている。この方法では、スワイプ試料に付着した粒子をインパクター法により専用の測定試料台上に回収し、試料台上のウラン粒子の位置を特定した後、マイクロイオンビーム(酸素)を個々の粒子に照射する。イオンビームの照射に伴ってウラン粒子から放出されるウラン同位体の二次イオンを検出することで、粒子のウラン同位体比の測定が可能となる。CLEARに導入した高質量分解能のLarge geometry-SIMS(LG-SIMS)装置の試験を終え、平成31年度からIAEAより依頼される保障措置環境試料分析への適応を開始した。そこで、CLEARにおいて適切にLG-SIMS装置を運用するために分析手順の見直しを行った。

以前までの分析手順では、試料の前処理を行うクリーンブース内に存在する極微量の鉛(Pb)や鉄(Fe)といったウラン同位体比分析の精確さに悪影響を与える分子イオン発生源の有無について確認する手順を含めていなかった。これはクリーンブース内をスワイプし、壁面に付着する粒子を回収して、これらを分析しても従来のSmall geometry-SIMS(SG-SIMS)装置では検出することができないレベルであったためである。

また、クリーンブース内でグローブバッグを使用することで試料への不純物の混入を防止しており、SG-SIMS装置を運用する上では十分な対策が施されていた。しかし、LG-SIMS装置は以前より運用されていたSG-SIMS装置と比較して高感度であり、これまでに検出できていなかったウラン同位体比分析の妨害となる極微量の不純物も検出する可能性がある。そこで、試料の前処理を行うクリーンブース内の不純物の有無を確認する手順を追加する必要があるか試験を行った。

最初に潜在的な不純物の有無を確認するために、クリーンブース内の洗浄を行わずに内部の壁面をスワイプ材でふき取り、このスワイプ材からインパクターによって粒子を回収してLG-SIMS装置によるAPM測定を行った。APM測定では電流値200 nAで2秒間プレスパタリングを行った後に、同じ電流値で $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ の範囲に対して18秒間の同位体比測定を行った。この測定を試料台の中心から半径8500  $\mu\text{m}$ の円形範囲を網羅するように繰り返した。APM測定によって得られたイメージが図-5.3である。図-5.3は上段左から右に、試料台上円形範囲全体の<sup>238</sup>U、任意に選択した $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ のひとつに関する<sup>238</sup>U、<sup>235</sup>Uの二次イオンイメージをそれぞれ示している。同様に下段左から右に上と同じ $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ の範囲に関する<sup>234</sup>U、<sup>236</sup>U、<sup>238</sup>U<sup>1</sup>Hの二次イオンイメージを示している。図-5.3では一見、<sup>234</sup>Uと思われるイメージが粒子状に見えるが、ウラン粒子であれば通

常  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  についても同じ位置に明確な粒子状イメージが得られる。このスクリーニングによって検出されている二次イオンは  $^{234}\text{U}$  ではなく、 $^{234}\text{U}$  の二次イオンに極めて近い質量数を持つ分子イオンが検出されていると判断できる。 $^{234}\text{U}$  の分子イオン妨害としては  $^{208}\text{Pb}^{26}\text{Mg}$ 、 $^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}$  や  $^{206}\text{Pb}^{28}\text{Si}$  等が考えられる。

この実験により、LG-SIMS を用いた場合では従来の装置では検出できなかったクリーンブース内に存在する極微量の不純物を検出することが十分可能であり、我々が IAEA 試料の粒子回収に利用しているクリーンブース内に極微量の Pb、Al や Si と想定される不純物が存在することが分かった。次に、クリーンブース内をアルカリ電解水で洗浄後、前述した手順と同様にスワイプし、粒子を回収して LG-SIMS 装置で APM 測定を実施した。測定条件は洗浄前と同一である。クリーンブース洗浄後の APM の結果が図-5. 4 である。図-5. 4 は図-5. 3 と同様の順でそれぞれのイメージを示している。図-5. 4 では図-5. 3 と変わり、不純物が十分に除去されて分子イオンが低減されたことで二次イオンのシグナルがほとんど検出されなくなっていた。クリーンブースの簡便な洗浄を試料の前処理を行う前に実施することで、LG-SIMS 装置で環境試料を分析する場合においても十分な清浄度を確保できることが分かった。今後は上記の洗浄をルーチン分析の手順に加え、試料の前処理を行うクリーンブースと LG-SIMS 装置内部に不純物の残留がないかを IAEA 試料の分析前に確認することとした。

## (2) IAEA-NWAL 間の分析性能試験

本年度は IAEA-NWAL の粒子分析に関する性能評価試験が実施され、IAEA から 2 試料の分析依頼を受けた。この 2 試料については一方を我々独自の分析方法で分析し、もう一方は IAEA より定められた分析方法で分析することと指定されていた。指定通りにそれぞれの試料を分析し、分析結果を IAEA に報告した。ふたつの分析方法では、粒子をスワイプからインパクターで回収し、LG-SIMS 装置に導入したあと APM 測定で粒子の位置と検出した粒子のおおよそのウラン同位体比を取得するまでは共通である。APM 測定では試料台の中心から半径  $8500\ \mu\text{m}$  の円形領域を  $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$  のラスタースキャン範囲で複数に分割し、ラスタースキャン範囲内に一次イオンビーム( $\text{O}_2^+$ )を照射することを繰り返して円形領域を網羅した。各領域では測定前に電流値  $200\ \text{nA}$  で 2 秒間プレスパッタリングを行った。

我々独自の分析方法では APM の結果を元に同位体比の範囲を網羅するように粒子を 30~40 個選択し、電流値  $30\sim 150\ \text{pA}$ 、ラスタースキャン範囲は  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2\sim 20 \times 20\ \mu\text{m}^2$  と粒子の二次イオンイメージを見ながら測定条件を適宜変更して個々の粒子に対する同位体比測定を行っている。性能分析試験用試料に関しても同様に測定を行った。また得られた測定データは測定中の同位体比の変化率、粒子の損耗による二次イオンシグナルの低下といった項目について解析を行い、良好な測定結果を選別した。分析結果は図-5. 5、図-5. 6 である。図-5. 5 は横軸に  $^{235}\text{U}$  の存在率、縦軸に  $^{234}\text{U}$  の存在率をプロットしたものであり、同様に図-5. 6 は横軸に  $^{235}\text{U}$  の存在率、縦軸に  $^{236}\text{U}$  の存在率を示したものである。性能試験用の試料には  $^{235}\text{U}$  存在率が 29.10% の粒子群と 0.75% のほぼ天然組成のウラン粒子が極僅かに含まれていた。これらの結果は IAEA の参照値の 95% 信頼区間に収まる値であり、非常に良好な分析結果であった。

もう一方の IAEA から指定された分析方法では APM 測定後に検出された粒子の中から粒子の大きさ、APM で得られた同位体比等を考慮せずにランダムで 50 粒子を選択し、個々の粒子に対して同位体比測定を行った。ただし、個々の粒子の同位体比測定で必要最低限の二次イオン強度が得られない場合には、その粒子を除外し、新たな粒子をランダム選択して追加した。

得られたデータは解析による選別を行わずに IAEA へ報告した。結果を図-5. 7 と図-5. 8 に示す。

これらの図も同様に個々の粒子の<sup>235</sup>U存在率に対して<sup>234</sup>U、<sup>236</sup>Uの存在率をプロットしたものである。粒子のランダム選択を用いた分析法でも<sup>235</sup>U存在率が29.10%の粒子群と0.75%のほぼ天然組成のウラン粒子が極僅かに含まれている同様の結果が得られ、IAEAの参照値の95%信頼区間に収まる良好な結果であった。しかし、粒子のランダム選択を用いた分析方法では各同位体に関して必要最低限の二次イオン強度が得られることのみをデータ解析の項目としているため、存在量の少ない<sup>234</sup>Uと<sup>236</sup>Uに関して我々独自のデータ解析を実施した場合よりばらつきが大きくなっている。

2019年11月19～22日にIAEA本部で開催されたパーティクル分析専門家会合における講評では全てのNWALの分析結果を統括したところ、IAEAより指定されたランダム粒子選択を用いた分析方法に優位性は見られなかった。したがって、各分析所が採用する独自の分析方法を継続、発展させていくこととなった。

#### 5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

##### (1) 背景

フィッシュオントラック法で核分裂性物質を含む粒子を検出し、表面電離質量分析計で同位体比測定を行うパーティクル分析技術(FT-TIMS法)の開発は、SIMS法による分析が困難であったサブミクロンサイズ粒子の分析を目的とし、パーティクル分析の高度化の一環として行っている。

FT-TIMS法は、平成19年度にIAEA保障措置環境試料のパーティクル分析法(ウラン粒子)としてIAEAから正式に技術認定され、IAEA依頼試料分析を開始した。核分裂性物質を含む粒子をFT法で検出するためには、中性子照射が必要なため、原子力科学研究所内の研究用原子炉(JRR-3M及びJRR-4)を利用していたが、JRR-3M、JRR-4ともに平成23年度に起こった東日本大震災によって原子炉の運転を停止している。JRR-4は今後、廃止措置計画に従って廃炉に向けた手続きが進み、JRR-3Mは運転再開に向けて、令和3年に新規規制基準に適合するべく耐震補強等の工事を行っている。このような現状から、FT試料の中性子照射ができずIAEA保障措置環境試料のFT-TIMS分析は再開できていない。IAEAはSIMS法だけでなくFT-TIMS分析法によるパーティクル分析も原子力活動を検認する上で重要な分析技術であると考えていることから、休止中のFT-TIMS依頼分析の再開を要望していた。依頼分析の再開には中性子照射が課題になっていることを伝えたと、IAEAからの提案で、チェコ・Řež研究施設の研究用原子炉が利用可能となった。

IAEAが用意した環境試料に含まれるウラン粒子の同位体比をTIMSで分析して結果報告した。これに対して、IAEAからの分析評価は、全体として正確な分析結果が得られているとの評価を得て、我々のFT-TIMS分析技術に対して概ね満足しているが、2つの改善を勧告された。①既存のTIMSの性能では十分な分析感度が得られていないため、マルチコレクタ型TIMSでの測定による<sup>234</sup>Uや<sup>236</sup>U同位体の分析精度の改善。②プルトニウム同位体分析が可能な能力を有すること。特定の環境試料に対するPu同位体分析は非常に重要であることを考えると、この能力を有することは必須であるとし、追加でTIMS法によるプルトニウム分析を行いたいとのことであった。IAEAから勧告されたこれら2つについて、平成30年度と同様にIAEAが用意した環境試料を分析し、得られた分析結果をIAEAに結果報告した。

##### (2) マルチコレクタ型TIMSでのウラン同位体比分析

平成30年度に実施したウラン粒子のFT-TIMS分析の際に準備した環境試料の残りを使い、平成29年度「保障措置環境分析調査のうち表面電離型質量分析機器整備」事業の一部として整備したマルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(TRITON Plus)を使ってウラン同位体比を測定した。

### (3) プルトニウム同位体比の分析

FT-TIMS 分析法試料からプルトニウム粒子を検出するためにアルファトラック法 ( $\alpha$ T 法) を用いた。ウラン同位体よりも半減期が短い  $^{239}\text{Pu}$  から放射性壊変によって放出される  $\alpha$  粒子が検出材に貫入した際、その電離作用によって検出材に飛跡が作られる。ウランの同位体は、 $^{239}\text{Pu}$  よりも半減期が長いので、放射性壊変によって放出される  $\alpha$  粒子の割合がプルトニウムよりも少ないため、 $\alpha$ T 検出材に作られる飛跡(トラック)はプルトニウム粒子に依るものと考えることができ、この飛跡から Pu 粒子の位置を特定することができる。

この評価試験用に IAEA から新たに 5 枚の環境試料を受け入れて分析を開始した。本試料はプルトニウムの分析試験試料であるが、ウラン粒子も混在しているとのことだったので、ウラン粒子、プルトニウム粒子それぞれを拾い出して TIMS で同位体比を測定した。我々が平成 30 年度に実施した手順に従って FT-TIMS 分析試料を作成及びチェコ・Řež 研究施設の研究用原子炉での中性子照射の後、FT 法によりウラン粒子の検出を行った。プルトニウム粒子の検出は、我々が平成 22 年度及び平成 23 年度の委託事業で開発した  $\alpha$ T 法を用いた。23 年度では、プルトニウム粒子の検出材に CR-39 を用いていたが、その後の商品開発で検出感度が約 10 倍向上した後継素材 (TNF-1) が入手可能となったので、この検出材を用いることにした。図-5.9 に、フィルムの同じ場所で検出した FT と  $\alpha$ T の画像例を示す。5 試料のうち 3 試料で FT 及び  $\alpha$ T が検出された。ウラン粒子及びプルトニウム粒子は、精度  $\pm 1 \mu\text{m}$  の高精度な電動ステージを新たに導入して、検出された FT、 $\alpha$ T 座標位置から、粒子の座標位置を計算により求め同定した。

プルトニウムの TIMS 同位体比測定は平成 22 年度及び平成 23 年度の委託事業で開発した測定手順に従った。ただし、測定時のエバポレーションフィラメントの増加速度は  $100 \text{ mA/min}$  とした。また、各同位体の積分時間は、 $^{239}\text{Pu}$  及び  $^{240}\text{Pu}$  については 2.097 秒、 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}$  及び  $^{242}\text{Pu}$  については 4.194 秒とし、アイドル時間については全同位体とも 0.5 秒とした。

### (4) 分析試験用試料の作成

FT-TIMS 分析法として我々が平成 20 年度に定めた手順書に従って TIMS 分析試料を作成した。本年度実施した試験手順の概要は以下のとおりである。

- ① 送付されてきた試料に対して、フィルムと FT 検出材の位置合わせができるようにレーザーマイクロダイセクション(LMD)を用いて、固定した試料の四隅に刻印する。
- ② ウラン粒子及びプルトニウム粒子を同定するために、石英ガラス製のエッチング治具を用いて FT 検出材を  $55^\circ\text{C} - 6\text{M}$  水酸化ナトリウム水溶液に 15 分間浸漬させ、検出材のエッチング処理を行う。
- ③ フィルムを  $\alpha$ T 検出材に密着させてテープで固定し 10 日間曝露する(図-5.10)。この際、フィルムと  $\alpha$ T 検出材の位置合わせができるようにレーザーマイクロダイセクション(LMD)を用いて、固定した試料の四隅に刻印する。
- ④ プルトニウム粒子を同定するために、アクリル樹脂製のエッチング治具を用いて  $\alpha$ T 検出材を  $70^\circ\text{C} - 7\text{M}$  水酸化ナトリウム水溶液に 180 分間浸漬させ、検出材のエッチング処理を行う。
- ⑤ ②、④でエッチングした検出材について、FT、 $\alpha$ T の位置、トラック数などを顕微鏡にて確認する。
- ⑥ 検出された FT のなかで、それに対応する  $\alpha$ T があるものはプルトニウム粒子、対応する  $\alpha$ T が無いものはウラン粒子として選別し、粒子を同定する。
- ⑦ 一枚のフィルムの中に単一の粒子が存在するように切り出せる粒子を選び、LMD を用いて約  $70 \mu\text{m}$  角に切り出す。また、プロセスブランクとして粒子が存在しない部分を切り出す。

- ⑧ 切り出したフィルムをマイクロマニピレータによりタングステン針で拾い上げて TIMS フィラメント上に乗せる。そこに N-メチル-2-ピロリドン 0.2  $\mu$ L を滴下してフィルムをフィラメントに固定する。
- ⑨ 試料を固定したフィラメントを TIMS に装着して、ウラン、プルトニウムの同位体存在度を測定する。

#### (5) マルチコレクタ型 TIMS でのウラン同位体比分析結果

平成 30 年度にシングルコレクタ型 TIMS で分析した FT-TIMS 試料のうち、残存していたウラン粒子を用いてマルチコレクタ型 TIMS により再度、同位体存在度を分析した。その結果を  $^{235}\text{U}$  と  $^{234}\text{U}$  存在度の相関図として、図-5. 11 に示した。図には、平成 30 年度にシングルコレクタ型 TIMS で分析して IAEA へ報告した結果も一緒に示した。平成 30 年度に分析した際は、測定した 42 粒子のうち  $^{234}\text{U}$  の存在度データが得られたのは 14 粒子のみであったが、今回の検討では測定した 20 粒子全てで  $^{234}\text{U}$  存在度データを得ることができた。また、 $^{234}\text{U}$  存在度データの不確かさは、平成 30 年度の結果では 4%~61% の範囲で平均 18% であったが、今回は 2%~42% の範囲で平均 9% であった。 $^{235}\text{U}$  存在度データの不確かさについては、平成 30 年度の結果では 0.3%~17% の範囲で平均 6% であったのに対し、今回は 0.5%~3% の範囲で平均 1% であった。 $^{236}\text{U}$  については本試料からは検出されなかったため分析結果を得ることはできなかったが、 $^{234}\text{U}$  及び  $^{235}\text{U}$  について高い感度で検出することができ、それらの存在度データの不確かさは大きく改善された。

上記のことから、マルチコレクタ型 TIMS を用いることで、ウラン同位体を高感度で検出し分析できること、また、同位体存在度データの分析精度の改善が図れることを検証できた。この測定結果を 2019 年に開催された IAEA 専門会合で示し、IAEA の改善勧告に応えた。これにより、FT-TIMS 法によるウラン粒子の依頼分析が再開できることとなった。

#### (6) プルトニウム同位体比の分析結果

上記(4)の手順で作成したウラン及びプルトニウム試料について、同位体存在度を分析した結果をそれぞれ図-5. 12 と図-5. 13 に示す。ウラン分析結果については  $^{235}\text{U}$  に対する  $^{234}\text{U}$  及び  $^{236}\text{U}$  存在度の相関図で示し、プルトニウムについては  $^{239}\text{Pu}$  に対する  $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}$  及び  $^{242}\text{Pu}$  の相関図で示した。このように FT 法と  $\alpha$ T 法を用いることでウラン粒子とプルトニウム粒子を選別して特定することができた。得られた結果を IAEA に報告した結果、ウラン粒子とプルトニウム粒子を適切に選別して正確な分析ができているとの評価を受けた。今回の試料では測定に用いることができたウラン粒子が小さかったため、前回に比べて測定精度が良くなかった。また、試料の一部では、試料フィルムを作成する際に回収された粒子数が少なかったため、測定できたウラン粒子やプルトニウム粒子の数が前回よりも少なかった。今後、粒子が適量含まれるように試料フィルムを再度調製してプルトニウム粒子及びウラン粒子の分析を追加で行うことにした。

上記、(3)、(4)及び(6)のことから、環境試料中のプルトニウム粒子について、正確に同位体存在度を分析できることを確認でき、IAEA の改善勧告である「プルトニウム同位体分析が可能な能力を有すること」に応えられる見通しを得た。プルトニウム粒子のように分析値の不確かさが大きい試料がいくつか観察されたので、これを改善して粒子分析能力の高度化を図ることが今後取り組むべき課題とされる。これに対しては、ウランと同様にプルトニウム粒子に対しても専用のマルチコレクタ型 TIMS を整備して、プルトニウムの分析に最適な性能と条件で測定することで改善が期待される。また、粒子の検出方法における今後の課題としては、FT 及び  $\alpha$ T からそれに対応する粒子を迅速且つ正確に検出するためには、最新の画像解析技術などを用いた技術開発が必要であると考えられる。



## 5.5. 核物質粒子の性状分析技術

環境中に放出された微粒子の化学形は、その微粒子の放出源、放出プロセスを推定する上で重要な情報を持つ。核物質であるウランの場合、核燃料サイクルにおける精錬・濃縮・転換などのウラン取扱い工程において、各工程に適した化学形に変えられる。そのため、原子力施設から採取された環境試料に含まれるウラン粒子の化学形を知ることによって、その施設においてどのようなウランを取り扱っていたかを推定できる可能性がある。これまで、我々はマイクロメートル以下の優れた空間分解能を持つ顕微ラマン分光分析法を用い、八酸化三ウラン( $U_3O_8$ )と二酸化ウラン( $UO_2$ )の化学形を判別できることを実証している。本年度は、精製時期が異なる二酸化ウラン粒子の判別が可能かどうかを試験するために、二酸化ウランに調製された後、不活性ガス雰囲気のアンプル管に封入されて保管されていたものと、空気雰囲気下で約 30 年間保存されていた二酸化ウランを顕微ラマン分光分析法で分析した。

図-5. 14に、アンプル管から開封して間もない $UO_2$ の光学顕微鏡像を示した。光学顕微鏡の観察結果から、合成直後の $UO_2$ は褐色であることが確認できる。図-5. 15には、空気中に長期間さらされた $UO_2$ の光学顕微鏡像を示した。密封保管されていた $UO_2$ と比較すると、開放系で長期保管した $UO_2$ では褐色の部分が少なくなり、黒色の部分が増加している様子が分かる。原子力発電用の燃料として主に用いる4価の $UO_2$ は、空気中で酸化が進行することが知られている。光学顕微鏡の観察結果から、空気中に長期間さらされた $UO_2$ 粒子は、長期間に渡って酸化が進行したことが示唆された。

図-5. 16には、密封保管されていた $UO_2$ 粒子に対し、532 nm、0.2 mWのレーザーを用いて、1スペクトル 20秒の顕微ラマン分光測定を5回行った結果を示す。5回の測定中に、スペクトル形状が変わらず、同じ位置にラマンピークがあることが確認できる。この結果は、測定中に試料の化学形態が変化せず、試料の損傷を防いで分析できたことを示している。

同様のレーザー出力の条件を用いて、異なる5粒子のラマンスペクトルを測定した結果を図-5. 17に示した。信号雑音比の向上のため、1スペクトル 20秒の測定を5回積算したラマンスペクトルを示している。どの粒子のラマンスペクトルからも、 $445\text{ cm}^{-1}$ と $1148\text{ cm}^{-1}$ の位置にラマンピークが観測された。これらのピークは、 $UO_2$ の構造に由来するピークであると帰属された。したがって、密封保管されていた $UO_2$ 粒子の場合には、大気による酸化が進んでいないため化学構造が均一であり、どの粒子も $UO_2$ の化学形を保っていることが確認できた。

図-5. 18には、空気中に長期間さらされた $UO_2$ 粒子に対し、異なる5粒子のラマンスペクトルを測定した結果を示す。測定条件は、密封保管されていた $UO_2$ と同様、532 nm、0.2 mWのレーザーを用いて、1スペクトル 20秒の測定を5回行って得られたスペクトルを積算した。密封保管されていた $UO_2$ と比較すると、スペクトルが粒子毎に異なっている様子が確認できる。5粒子全てから、 $UO_2$ の構造に由来する $445\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークが観測された。しかし、密封保管されていた $UO_2$ 粒子とは異なり、 $1148\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークは、No.2やNo.3の粒子から観測されなかった。 $1148\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークは $UO_2$ の結晶性に大きく影響を受けることが知られており、空気中に長期間さらされた $UO_2$ 粒子は粒子毎に結晶性が異なることを示唆している。

また、No.2の粒子からは、 $743\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークが観測された。このラマンピークは $U_3O_8$ の構造に由来すると帰属され、一部の粒子では、二酸化ウランと八酸化三ウランが共存していることが示唆された。さらに、No.1, 4の2粒子のラマンスペクトルでは、 $828\text{ cm}^{-1}$ と $868\text{ cm}^{-1}$ のラマンピークが観測された。このラマンピークは、過酸化ウラン( $UO_4 \cdot nH_2O$ )の構造に由来すると帰属された。過酸化ウラン中のウランの酸化数は6価である。したがって、4価である $UO_2$ が、空気中に長期間さらされたこと

により6価の過酸化ウランまで酸化されている様子を確認することができた。このように粒子毎に酸化の程度が異なる要因としては、粒子径の違いなどが考えられるが、現時点では不明である。

以上、本年度の適応試験の結果から、顕微ラマン分光分析法を用いることにより、密封保管により化学組成が均一に保たれている $\text{UO}_2$ と、空気中に長期間さらされたことにより組成が不均一となった $\text{UO}_2$ を判別することができた。また、空気中に長期間さらされた $\text{UO}_2$ 粒子の測定結果から、粒子毎に異なる酸化状態を判別することができ、経年変化により生成した6価のウラン化合物を特定することができた。

## 5.6. スクリーニング技術

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、妨害元素及びウランの半定量に、蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置を使用している。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。このような状況で、平成24年度以降、鉄やタングステン、鉛などが多く含まれる試料も散見されるようになっていることから、スクリーニング技術の検討を行っている。

平成31年度は、不純物の含有量が異なる試料に対して最適な分析条件を検討するため、測定時間と照射 X 線強度を変えることで検出感度や測定に要する時間がどのように変わるかを調べた。元素分析する測定点(5 mm×7 mm)当たりの量が20～1000 ngになるように原子吸光分析用鉛標準溶液の液量を変えてスワイプに染み込ませた試験試料を作成し、1枚当たりの測定点(20 x 14 =280点)を元素分析した。

測定条件は以下の3種類である。①従来の測定条件(測定時間:30秒/測定点、X線管の管電流:1 mA)、②1点当たりの測定時間を短くした場合(測定時間:10秒/点、管電流:1 mA)、③短い測定時間と弱い X 線強度で測定した場合(測定時間:10秒/点、管電流:0.2 mA)。

鉛試料量に対する X 線計数率を図-5.19に示す。従来の測定条件①では高感度に鉛を30 ngまで定量することができるが、試料1枚に要する測定時間は $1.3 \times 10^4$ 秒(3.6時間)であった。条件②の場合、測定に要する時間は $4.5 \times 10^3$ 秒(1.3時間)に短縮することができるが、検出下限は100 ngに下がった。条件③では検出下限は500 ngまで下がるが、測定時間を $3.6 \times 10^3$ 秒(1時間)にまで大幅に短縮することで早急に分析結果を得ることができる。バルク分析試料における不純物測定としては③の条件で、パーティクル分析試料の測定目的である100 ng程度の核物質の位置把握には①または②の条件で測定することで、より効率的に分析に必要な情報を得ることが可能となった。

## 5.7. 保障措置環境分析に関する調査

IAEA本部で開催された「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と今後の課題について議論を行った。本会合には、保障措置環境試料の粒子分析のNWAL及び、標準試料調製やFT-TIMS試料照射などNWALの活動に関連している国:米国、英国、ドイツ、フランス、ロシア、日本、オーストラリア、韓国、中国、チェコ、ベルギーの各研究機関から1～2名と、IAEA側から各セクションの専門家、計40名弱が出

席した。会合では、直近の 2 年間に行われた IAEA 主導で行われたパーティクル分析に関する NWAL 間比較試験について、分析結果の精度や確度について IAEA の保障措置試料分析関係者が統計解析した結果の報告がなされた。

次いで各研究所におけるパーティクル分析に対する分析技術開発状況が報告された。JAEA では、直近の 2 年間を含む JAEA が分析した試料数の推移や大型二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) の導入及びその分析性能と、フィッシュトラック(FT)と表面電離型質量分析装置(TIMS)を組み合わせた分析手法の再開について報告した。LG-SIMS を用いた比較分析試験では、分析結果は参照値に対して不確かさの範囲内に収まっており、正確であることを報告することができた。

会合の最後には、今後 2 年間の IAEA 保障措置環境試料分析の重点開発項目について議論し、品質管理分析試験の継続、品質管理試験を実施するために必要となる標準粒子の製造技術開発の推進、及び FT-TIMS 分析法を用いたパーティクル分析能力を保持する NWAL の推奨などの 19 項目を表す勧告書を作成した。

## 6. 反証のための保障措置環境試料の分析

IAEA から我が国に対して、万が一、未申告核物質の存在や未申告原子力活動などの疑義をかけられた場合、速やかにこれに反証するために保障措置環境分析を実施する。保障措置環境分析を実施するに当たっては、第2章に記載した分析法を、状況に応じて組み合わせて用いる。平成31年度は、該当する事案がなく、反証のための分析は実施しなかった。

## 7. 終わりに

### 7.1. 平成 31 年度の総括

IAEA の保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEA の依頼に基づき、保障措置環境試料の分析を実施した。平成 31 年度は、バルク分析法により 40 試料、パーティクル分析法(SIMS 法及び FT-TIMS 法)により 11 試料の合計 51 試料の分析を行った。(第2章参照)

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。平成 31 年度は、マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置の更新を行い、NWAL として必要な分析能力を維持した。

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、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。(第3章参照)

濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発については、本年度は、 $^{235}\text{U}$  濃縮度 10%の濃縮ウラン粒子を対象として、精製時期分析法の検討を行った。その結果、全量として 50 ng 相当のウランを含む複数粒子に対して、正確に精製時期を求めることに成功した。(第4章参照)

分析手法適応化試験において、バルク分析技術では、ウラン及びプルトニウムからタンゲステン及び鉄を効率的に除去する新たな分離方法の除去能力に係る検討を行い、5 mg の鉄が環境試料に混在していても分析結果に影響しない量にまで除去できることを明らかにした。また、IAEA から NWAL に対して同位体希釈分析用  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクが無償配布されたことに伴い、その  $^{244}\text{Pu}$  スパイクによる定量値の正確さについて検討を行った。その結果、従来使用している  $^{242}\text{Pu}$  スパイクの定量値と一致して、この  $^{244}\text{Pu}$  スパイクを実試料分析に使用できることを実証した。

パーティクル分析技術の LG-SIMS 法では、適切に LG-SIMS 装置を運用するために分析手順の見直しを検討した。その結果、試料の前処理を行う前にクリーンブース内をアルカリ電解水で洗浄することで、クリーンブース内に存在する極微量の鉛や鉄等が除去され、ウラン同位体比分析の精確さに悪影響を与える分子イオンの発生源を抑えることができた。

また、NWAL を対象とした IAEA によるパーティクル分析性能評価試験では、試験試料に含まれていた  $^{235}\text{U}$  濃縮度が異なる粒子群を区別して分析することができ、IAEA の参照値ともよく一致した非常に良好な分析結果を得た。

パーティクル分析技術の FT-TIMS 法は、ウラン粒子だけでなく、プルトニウム粒子に対しても分析能力を保持することが NWAL として非常に重要であると IAEA の判断から、プルトニウム粒子を含む評価試験試料を FT-TIMS 法で分析した。その結果、ウラン粒子とプルトニウム粒子が混在する試料でも、それぞれの同位体を TIMS で測定することができることを実証した。

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により、環境中での経年変化が二酸化ウラン粒子の分光スペクトルに与える影響を検討した。その結果、長期間空气中に保管された二酸化ウランに対して化学組成に一部変化が見られることを見いだした。

試料中に含まれる不純物の測定では、測定時間や X 線強度を変えることで、分析手法に応じた感度や検出下限を保ったまま分析に必要な元素量の情報を効率的に得ることができた。

その他、IAEA 本部で開催された「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」に出席し、各 NWAL でのパーティクル分析に対する分離・分析技術開発の状況などについて調査した。品質管理分析試験の継続、品質管理試験を実施するために必要となる標準粒子の製造技術開発

の推進、及び FT-TIMS 分析法を用いたパーティクル分析能力を保持する NWAL の推奨などの 19 項目を表す勧告書を作成した。(第5章参照)

反証のための保障措置環境試料分析については、平成 31 年度は該当する事案がなく、分析は実施しなかった。(第6章参照)

## 7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援(JASPAS)

現在、保障措置環境分析に関連して下記 3 件の JASPAS タスクが実施中である。

1 件目は、ウラン粒子及びプルトニウム粒子の精製時期決定法に関連した「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、JPN A 1679)であり、令和元年度は IAEA 主催の「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、分析手法の開発状況について報告し、情報交換を実施した。

2 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、JPN A 1845)であり、パーティクル分析(SIMS 法)における粒子回収法開発に関するタスクである。本法は、既に SIMS 法を用いている IAEA を始めとした全ての NWAL で利用されており、所期の目的は達成されている。今後、IAEA からの要望を踏まえ、本タスクを継続するかについて検討する。

3 件目は、「IAEA の環境サンプルの分析(CLEAR)」(JC-25、JPN X 2004)であり、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。また、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. 今後の課題

バルク分析については、今年度に導入した MC-ICP-MS を用いて IAEA から依頼される試料の分析を行うとともに、極微量核物質の同位体比分析における IAEA 試料分析への適用する際に発生する課題について検討を行っていく必要がある。LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法を用いたパーティクル分析について、IAEA からは、分析処理数の増加などさらなる貢献を期待されている。このため、LG-SIMS に関しては、分析における課題を解決しつつ、IAEA から依頼される試料の分析を行う必要がある。FT-TIMS に関しては、既に技術認定を受けているものの、研究用原子炉の再稼働ができないこともあり、現在、IAEA からの試料の受入れを行っていない。このため、このままの状況が続けば技術認定を取り消される可能性もある。今年度も IAEA からの依頼により、試験的にチェコの原子炉で照射した試料について FT-TIMS でのプルトニウム試験試料の同位体比分析を実施したが、IAEA からは既存の Pu 分析用の TIMS では、感度が十分ではないとの指摘がなされた。ウラン粒子の FT-TIMS 分析と同様にプルトニウム粒子の FT-TIMS 分析においてもマルチコレクタ型 TIMS を用いた FT-TIMS 分析を早期に開発を行っていく必要がある。

## 8. 略語一覧

略語	説明
CLEAR	高度環境分析研究棟
CRM	認証標準物質
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュオントラック表面電離型質量分析
HNO <sub>3</sub>	硝酸
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析計
ID	識別
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
LANL	ロスアラモス国立研究所
LLNL	ローレンスリバモア国立研究所
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
NBL	米国の標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NUCEF	燃料サイクル安全工学研究施設
NWAL	ネットワーク分析所
ORNL	オークリッジ国立研究所
Pu	プルトニウム
QC	品質管理
SIMS	二次イオン質量分析計
SRM	標準物質
Th	トリウム
TIMS	表面電離型質量分析計
U	ウラン
UO <sub>2</sub>	二酸化ウラン
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	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。フィッショ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。

### APM 法

SIMS 装置専用のソフトウェア (APM, Automated Particle Measurement) を用いる SIMS 測定法。試料中の広い範囲から放出される二次イオンをイメージとして検出し、ウラン粒子の位置及びおおまかな同位体比を短時間で測定できる。したがって、ウラン粒子の検出及び同位体比の分布を調べる上で有用な方法である。ただし、得られる同位体比は精度が悪いため、精密な同位体比を調べるためには、APM 測定の後、個々のウラン粒子に一次イオンビームを照射して測定する必要がある。

### インパクトター法

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全ての 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 NWAL 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。原子力機構では、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 NWAL で異なっており、統一された方法はない。

### クリーンルームの清浄度

米国連邦規格では、クリーンルームの清浄度を、クリーンルームの 1 立方フィート (約 30 cm 角) 空気中にある 0.5  $\mu\text{m}$  以上の大きさの粒子数で表す。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 9~10 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。

## 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。

## LG-SIMS 法

SIMS 法の一つであり、大型の SIMS 装置 (LG-SIMS; Large Geometry-Secondary Ion Mass Spectrometer) を用いる方法である。SIMS 法よりも質量分解能の高い質量分析計を有しており、ウラン同位体比の分析時に妨害となる分子イオン ( $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$  など) の影響を除去できるため、より正確な分析データを取得することができる。また、複数の検出器を有しており、各同位体イオンを同時に検出できるため、粒子の分析など時間経過とともに信号量に変化する場合でも精度よく分析することができる。近年、LG-SIMS 装置を導入する NWAL が増えてきており、保障措置環境分析において主流の分析法となっている。

## 10. 論文及び学会発表実績

### 10.1. 日本放射化学会第 63 回討論会(2019)

#### 講演題目

大型二次イオン質量分析装置を用いた微小ウラン粒子の同位体比分析

#### 発表者情報

原子力機構安全研究センター

○富田 涼平, 江坂 文孝, 安田 健一郎, 鈴木 大輔, 宮本 ユタカ

#### 1. はじめに

日本原子力研究開発機構の保障措置分析化学研究グループでは保障措置環境試料分析の能力向上のために、新型の二次イオン質量分析(SIMS)装置(1300-HR<sup>3</sup>, CAMECA)を導入した。従来の SIMS 装置を用いたウラン同位体比分析では測定対象粒子の近くに存在する不純物(Pb, Al, Fe 等)が分子イオン妨害を引き起こし、不正確な同位体比を示す問題があった。この問題を解決するために分析計を大型化した Large-Geometry(LG)-SIMS 装置を用いて、これらの分子イオン妨害の低減を図った。また、環境試料中のミクロンサイズのウラン粒子から十分な二次イオン強度を得つつ、分子イオン妨害を効果的に分離できる最適な分析条件を求める必要があった。本研究は実際の保障措置分析の要求に耐えうる最適な LG-SIMS 装置の分析条件の決定を目的とし、ウランに対する代表的な分子イオン妨害を分離できる質量分解能、二次イオン強度と二次イオンのピーク形状の関係を調べた。

#### 2. 実験

ウラン粒子の SIMS 分析における代表的な分子イオン妨害のひとつに  $\text{PbAl}^+$ (質量数:234、235)が挙げられる。この分子イオンを  $\text{U}^+$ から分離するには計算上で 2741 の質量分解能が必要となる。この質量分解能を目標とし、十分なウランの二次イオン強度が得られる条件を求めた。一次イオンビーム強度を一定にし、質量分解能を決定する入口、出口スリットの幅をそれぞれ変更して質量分解能、二次イオン強度とフラットトップ幅の変化を観察した。

#### 3. 結果と考察

入口スリット 200  $\mu\text{m}$ 、出口スリット 500  $\mu\text{m}$  の時に最も良好なピーク形状が得られることが分かった。また、最も良好であった組合せが示す質量分解能は 2560 であり、目標とした  $\text{PbAl}^+$ をほぼ分離することができた。残りの三つの条件では質量分解能は要求を完全に満たしていたが、二次イオン強度の損失が大きい、またはフラットトップ幅が確保できないといった問題が見られた。LG-SIMS 装置を用いることで、従来の装置では分離することができなかった分子イオン妨害を概ね分離しつつ、良好な測定が可能であることが分かった。

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。

# 大型二次イオン質量分析装置を用いた 微小ウラン粒子の同位体比分析



日本原子力研究開発機構  
安全研究センター  
保障措置分析化学研究グループ  
○富田涼平、江坂文孝、安田健一郎、鈴木大輔、宮本ユタカ

1

## 全体の流れ

1. 保障措置環境試料分析とは
2. 二次イオン質量分析(SIMS)とは

### 3. LG-SIMS装置の最適化

**迅速  
精確  
大量**な試料分析を要求

4. まとめ

標準粒子を使って分析条件を検討

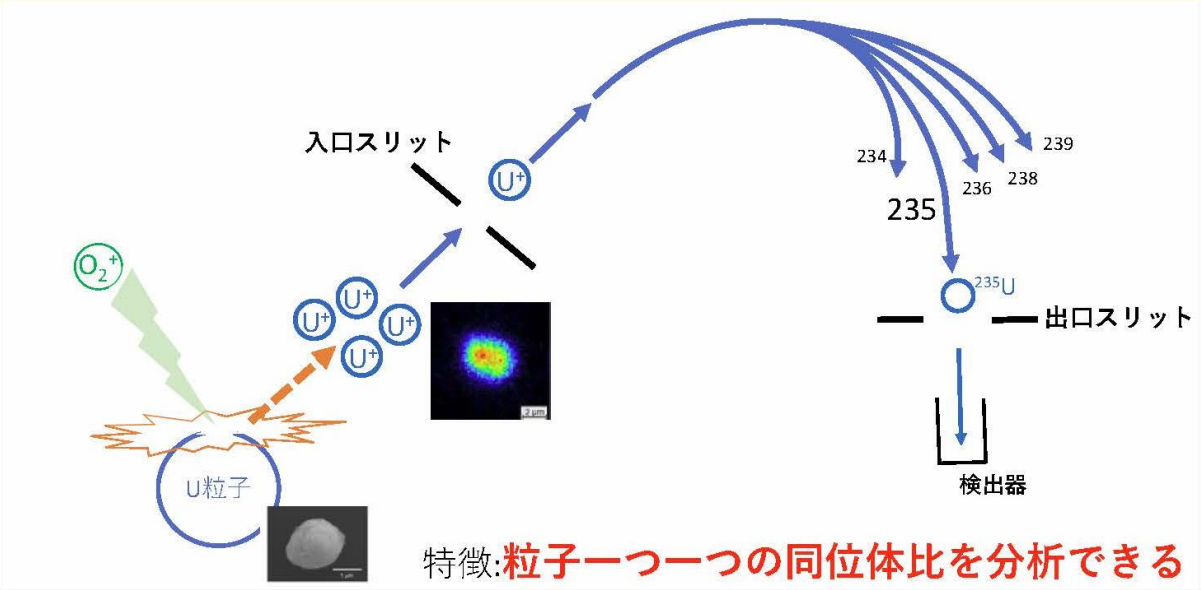
2

# 1. 保障措置環境試料分析とは



3

# 2. 二次イオン質量分析(SIMS)とは



4

### 3. LG-SIMS装置の最適化



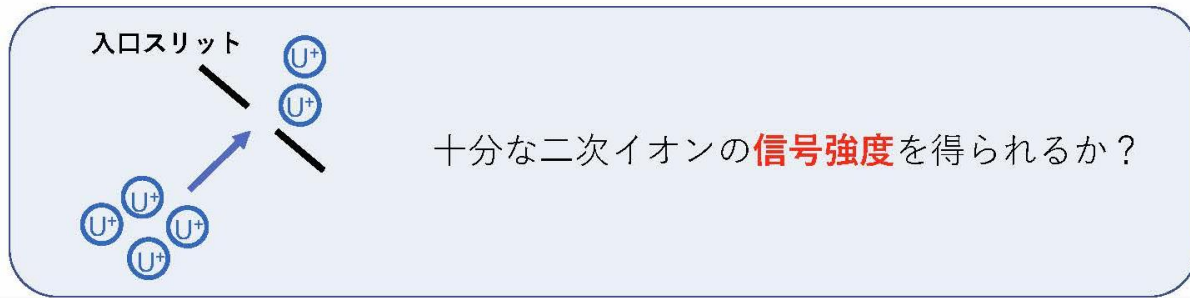
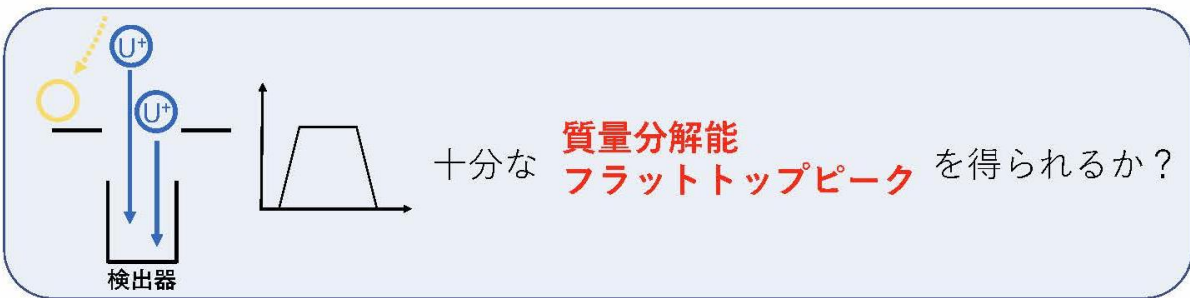
Small Geometry-SIMS  
(SG-SIMS)



Large Geometry-SIMS  
(LG-SIMS)

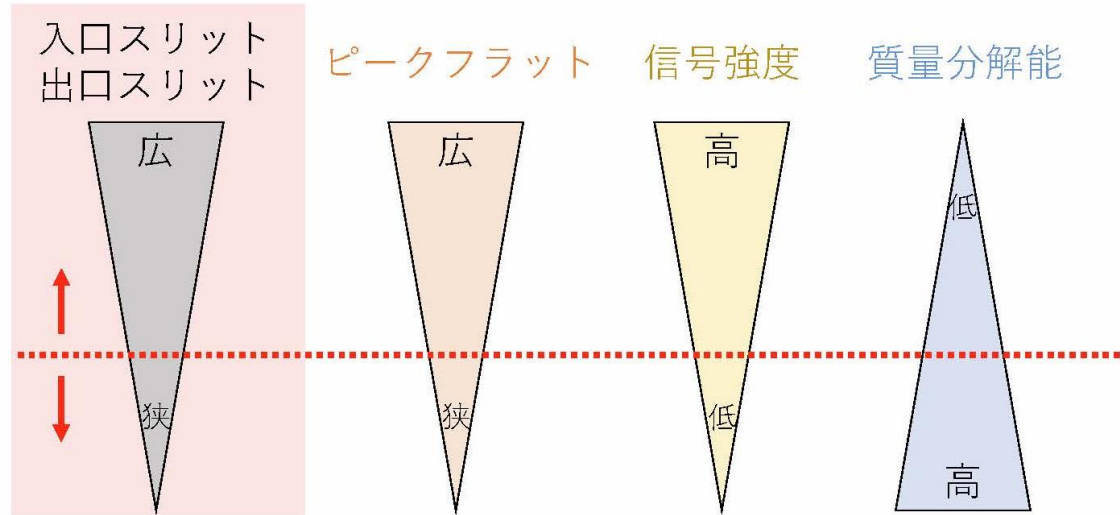
5

目的:環境試料分析に対する最適条件を求める



6

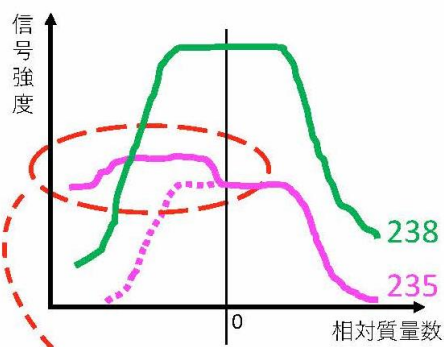
## 最適条件を探る方法: 入口スリットと出口スリットの設定



標準粒子を使って環境試料分析に適切なバランスを求める

7

## 質量分解能の目標と分子イオン妨害

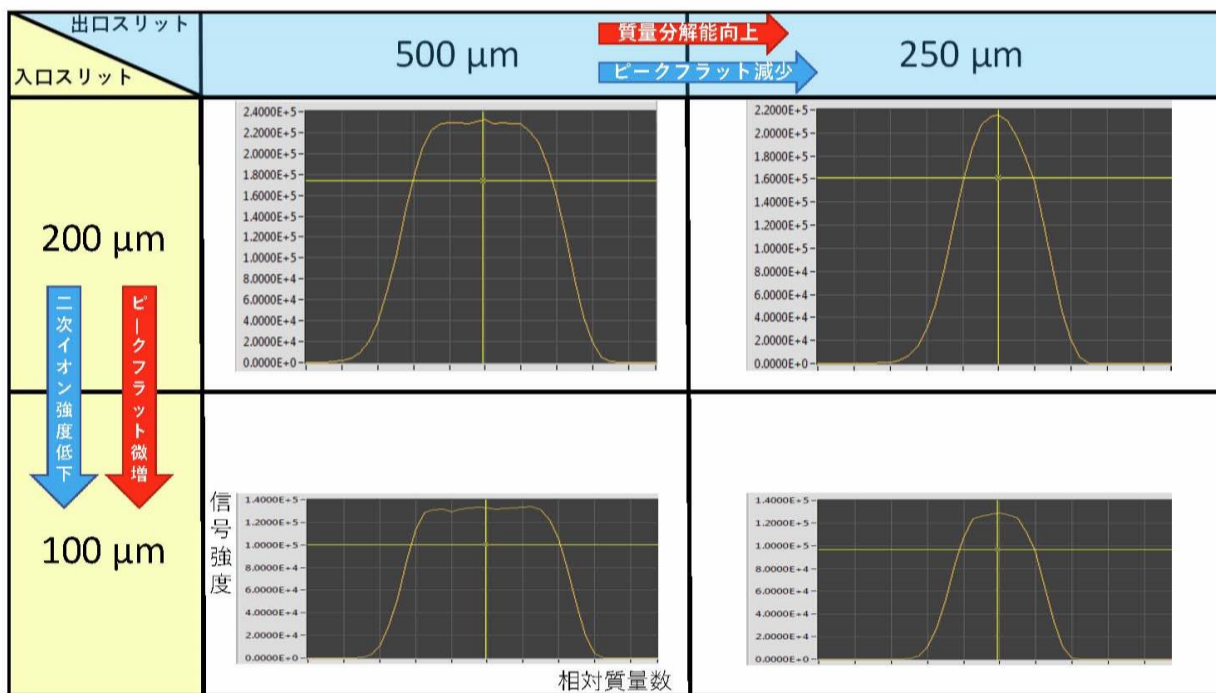


分子イオン妨害によるテーリング

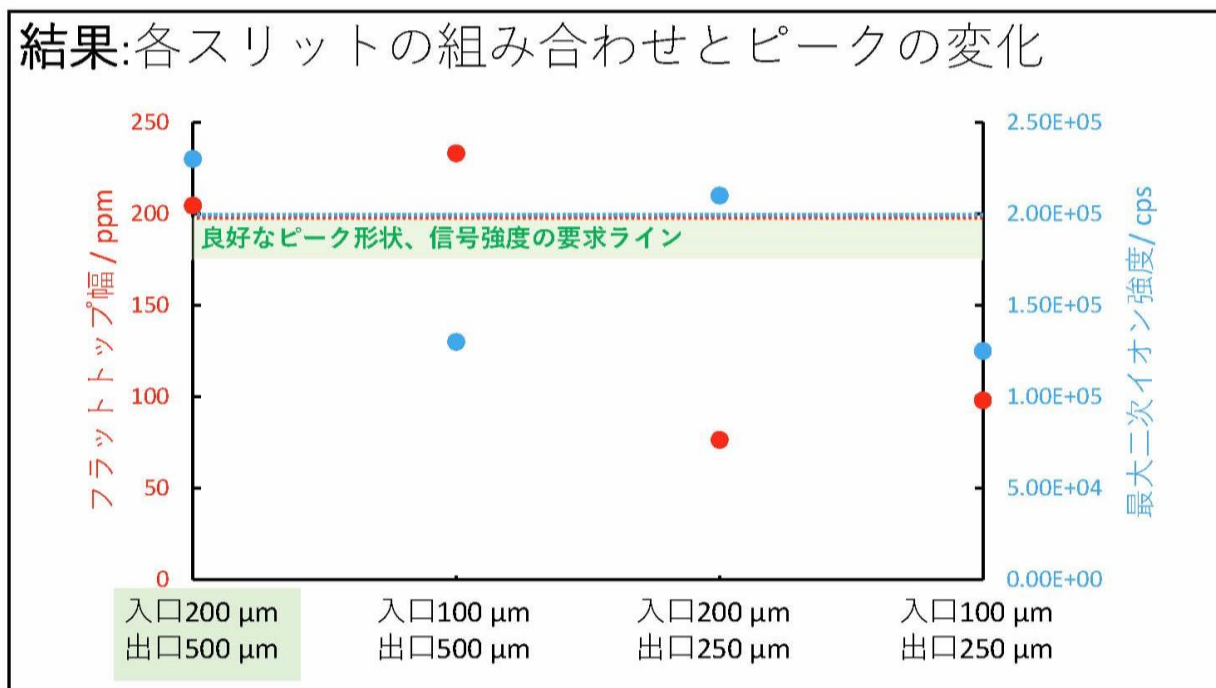
同位体	分子イオン妨害	要求質量分解能 (M/ΔM)
234U	207Pb27Al	2802
	206Pb28Si	2613
235U	208Pb27Al	2741
	92Mo95Mo16O3	953
236U	208Pb28Si	2566
	1H235U	38152
238U	182W56Fe	1419
	118Sn120Sn	964
238U1H	207Pb16O2	2574
	183W56Fe	1378

Y. Ranabo, P. M. L. Hedberg, M. J. Whitehouse, K. Ingeneri and S. Littmann, J. Anal. At. Spectrom. 2009, 24, 277-287から抜粋

8



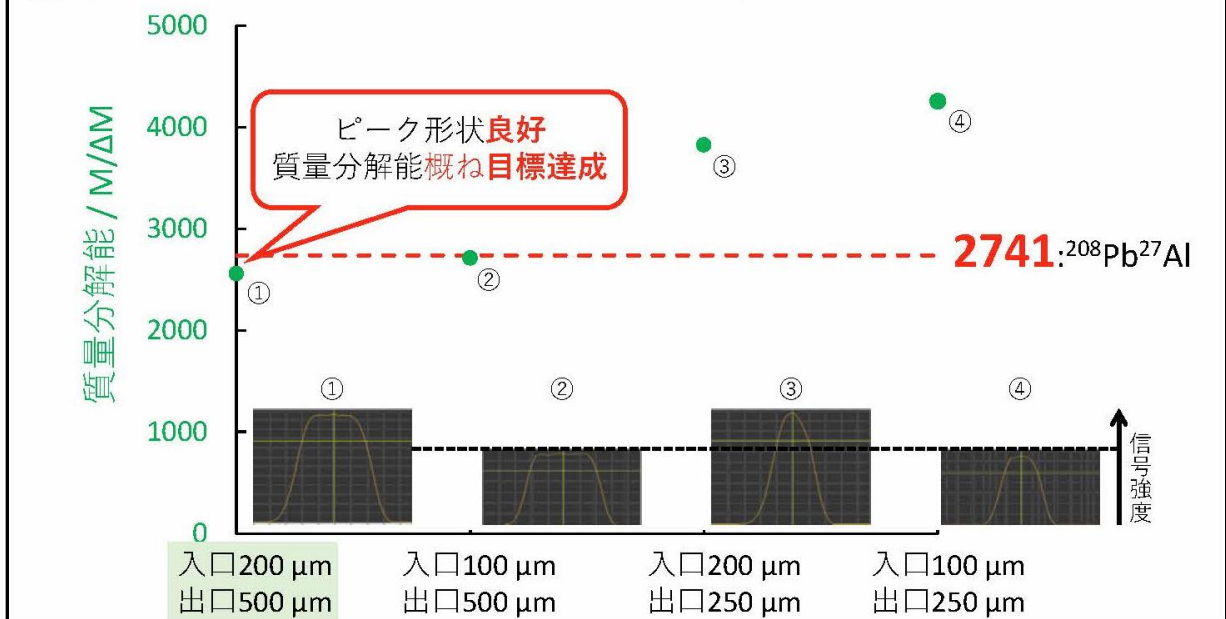
9



10



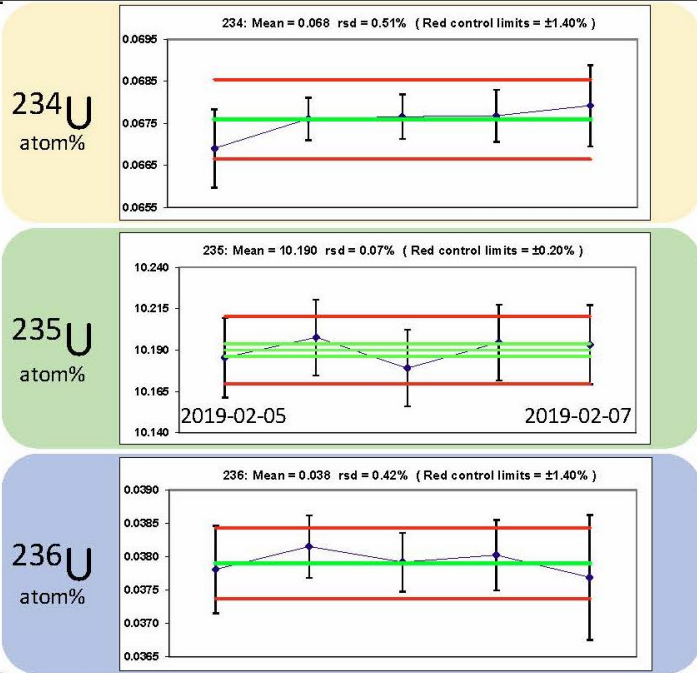
# 結果:各スリットの組み合わせと質量分解能



11

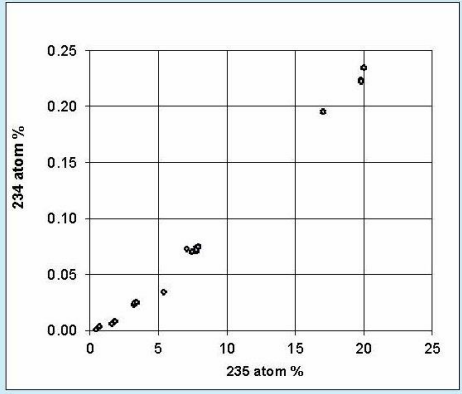
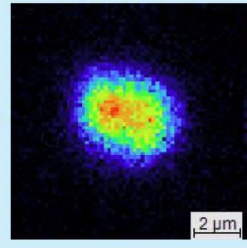
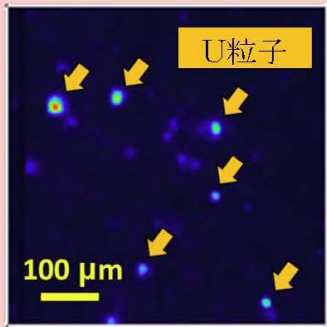
# U標準粒子分析

3日間に渡って  
**精確で安定な**  
測定が可能



12

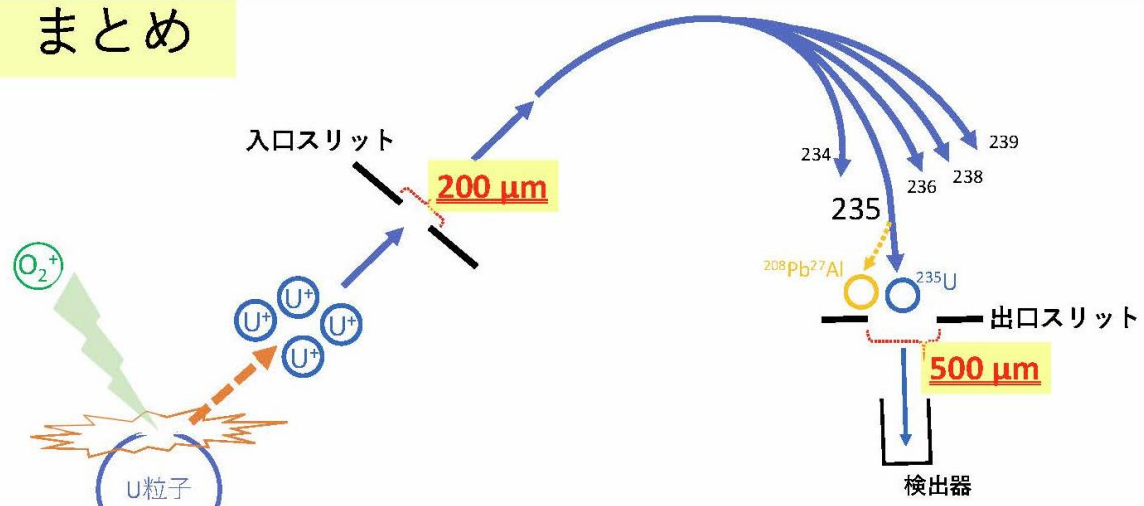
# 実試料分析



実試料の分析でも **十分な精度** を発揮

13

# 4. まとめ



**良好なピーク形状**  
 実試料分析に耐える **二次イオン信号強度** を得た  
**質量分解能2560**

14

## 謝辞

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。

表-1.1 : これまでの分析法開発内容 (1/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学処理・分離技術開発 【平成 10-17 年度】	陰イオン交換法を用いて、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを分離する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (SIMS 法) 【平成 10-17 年度】	二次イオン質量分析 (SIMS) を用いたパーティクル分析技術を開発した。同時に、スワイプ試料から粒子を効率よく回収する技術 (インパクト法) を開発した。
バルク分析技術開発 【平成 11-17 年度】	上記「化学処理・分離技術」を用いて分離したウラン及びプルトニウムについて、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で分析する技術を開発した。
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について、ウラン及びプルトニウムを分離精製して正確な定量と同位体比を測定する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (FT-TIMS 法) 【平成 15-19 年度】	フィッシュントラック法を用いたウラン粒子の探索と表面電離質量分析 (TIMS) を用いた分析を組み合わせたパーティクル分析技術を開発した。同時に、試料の処理方法を工夫することにより、高濃縮ウラン粒子を選択的に検出する技術を開発した。
分析手法適応化試験 【平成 15 年度より】	IAEA または原子力規制庁から提供される試料を分析することにより、分析法の問題点を抽出・整理し、分析法の検証と改良を行う。このために、これまでに開発した分析手法 (バルク分析、パーティクル分析法 (SIMS 法及び FT-TIMS 法)) を用いて種々の環境下で採取される国内外の試料の分析を実施している。
プルトニウム精製時期決定法開発 【平成 20-24 年度】	プルトニウム及びウラン-プルトニウム混合粒子中のプルトニウムの同位体組成と精製時期を決定する技術を開発した。精製時期に関しては、試料中の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を測定することにより決定可能であることを見出した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成 21-22 年度】	パーティクル分析 (SIMS 法) において、不純物を多く含んだ試料中からウラン粒子のみを物理的に分離して分析する技術を開発した。これにより、より精確な分析が可能となった。
性状分析技術開発 【平成 25-27 年度】	電子顕微鏡などを用いて、個々の核物質含有粒子の形状や含まれる不純物を分析する技術を開発した。

表-1.1 : これまでの分析法開発内容 (2/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学状態分析法開発 【平成 26-29 年度】	粒子にレーザーを照射した際に発生するラマン散乱光を検出し、物質の化学状態に関する情報を得る方法を開発し、粒径 1 μm 以下のウラン粒子に対しても適応可能であることを示した。
ウラン精製時期決定法開発 【平成 28-令和 2 年度(予定)】	ウラン試料について、ウラン精製時期を決定する分析技術を開発中である。試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を測定することにより精製時期を決定する方法について、現在、検討を重ねている。

表-1.2 : 分析法開発に付随して得られた技術

技術及び開発時期	技術の内容
インパクター法 【平成 13-16 年度】	測定のためにスワイプ試料から粒子を簡便、短時間、高効率で回収する技術として、世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中の粒子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。現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする SIMS 法を用いている全ての NWAL で採用されている。
元素分布測定技術 【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技術を開発した。バルク分析では、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ができ、パーティクル分析では、スワイプ試料から粒子を回収する際に有用である。
TIMS における連続昇温法 【平成 18-24 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。測定者に依存しない測定結果が得られる。
粒子ピックアップ技術 【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 NWAL でも採用されている。
全自動極微量元素分離システム 【平成 23 年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウム及び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及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及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。
アルファトラック法 【平成 25-29 年度】	試料中のプルトニウムや高濃縮ウラン粒子を効率よく検知、分析するために、同位体比測定の前処理段階で、アルファトラックを用いてウラン粒子を検知する技術を開発した。これにより原子炉での熱中性子照射なしに、粒子の特定が可能となった。

表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成 31 年度) (1/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
5/22-23	クリーンフードファン交換(B-03、2台)	CR	クリーンフードの性能維持
7/3	前期風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
7/17-18	AC-2系統(2号機)給気ファンベアリング交換	空調機械室	点検・修理
7/21	中和処理装置点検	屋外	定期点検
7/11	FFU モーター交換	プレナムチャンバー(A-11)	点検・修理
7/14	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/15	受変電設備定期点検(低圧)	全域	定期点検
7/16	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
7/16	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/4-5, 8/8-10	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
8/5	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/7,8	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
8/8	前期風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
8/9	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
8/27-9/2	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
9/17,18	冷凍機 RCU-1-1,4 冷水用ラインポンプ更新工事	空調機械室屋上	更新・修理
9/17,18	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守

表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成 31 年度) (2/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/5	排気全系統捕集効率測定	1, 2階排気機械室	点検・保守
11/11-12/10	換気空調他自動制御機器点検	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
11/11, 12/3,4	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
11/12	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	水質管理
11/12-11/14	排気洗浄装置(SC-2)点検・整備	排気機械室	点検・保守
11/11-11/22	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
11/21	給気 4-2 系統送風機軸受け交換作業	コールド機械室	修理
11/13-14, 11/26-28	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
11/18-11/25	チリングユニット点検整備作業	空調機械室屋上	点検整備
12/2	給気送風機 FS-4-2 プーリー交換作業	空調機械室	修理
12/2-12/3	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
12/4,5	風量測定、後期風向測定(No.2)	排気機械室及び管理区域全域	排気系性能維持
12/19	超高感度煙検知器の点検	玄関、クリーンルームプレナムチャンバー	保守・点検
12/24	チラー冷凍機 RCU-1-3 補修工事(電動機 6 台更新)	空調機械室屋上	更新・修理
12/24,26	消火補給水槽プルボックス接続管の修理	空調機械室屋上	修理



表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成 31 年度) (3/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
1/28	風量測定、後期風向測定(No.1)	排気機械室及び 管理区域全域	排気系性能維持
2/3-2/7	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検
毎月 1 回	pH 計校正	ホット機械室、屋 外	排気洗浄装置等の性 能確保

CR: クリーンルーム(Clean Room)

CH: クリーンフード(Clean Hood)

表-3.2 : 清浄度管理作業一覧(平成 31 年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
月 1 回	清浄度測定	CR、一般実験室	CR、CH 清浄度確認
5/7	清浄度回復状況確認(1)	CR(B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
6/10-6/11	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
7/10	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
7/23-7/24	FFU フィルターリーク試験	CR	CR 性能確認
9/9-9/13	定期清掃(1)	CR	CR 清浄度維持
10/21-10/28	定期清掃(2)	プレナムチャンバー	CR 清浄度維持
11/25	CR 回復状況確認(2)	CR (B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
12/9-12/11	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CH 健全性確認
1/20-1/24	CH 等フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
3/18,-3/19	CH 気流状態確認	CR、一般実験室	CH 性能確認

CR: クリーンルーム(Clean Room)

CH: クリーンフード(Clean Hood)

表-3.3 : マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の主な仕様

仕様	
試料導入部	<ul style="list-style-type: none"> <li>・脱溶媒試料導入システム:1 式</li> <li>・NEPTUNE 用オートサンプラー:1 式</li> </ul>
イオン化部	<ul style="list-style-type: none"> <li>・グラウンド電位プラズマインターフェース</li> </ul>
イオン光学系	<ul style="list-style-type: none"> <li>・逆 Nier-Johnson 配置(磁場—電場) 二重収束セクタ型アナライザ</li> </ul>
イオン検出部	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高抵抗(<math>10^{13} \Omega</math>)アンプが接続可能なファラデーカップ:9 基 (位置固定式:1 基、位置可変式:8 基)</li> <li>・位置固定式イオンカウンティング装置(SEM):1 基</li> <li>・アンプ部:<math>10^{11} \Omega</math>アンプ 8 基、<math>10^{13} \Omega</math>アンプ:2 基</li> <li>・U-Pu 同位体比測定用パッケージ(デュアル RPQ):1 式</li> <li>・RPQ フィルタ:1 式</li> </ul>
真空排気系	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ロータリーポンプ:1 式</li> <li>・ターボ分子ポンプ:3 式</li> </ul>
装置制御・データ処理部	<ul style="list-style-type: none"> <li>・NEPTUNE 用マルチボックス:1 式、デスクトップ PC:1 式</li> </ul>

表-4.1 : 精製年代分析における合成標準不確かさ構成成分と寄与率

合成標準不確かさの構成成分	合成標準不確かさへの寄与率
ICP-MSによる試料中 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比測定の不確かさ	1.8%
ICP-MSによる試料中 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比測定の不確かさ	98.1%
$^{233}\text{U}$ 濃縮同位体標準スパイクの精製日からの経過時間の不確かさ	0.0%
$^{233}\text{U}$ 濃縮同位体標準スパイク中の $^{233}\text{U}$ atom%の不確かさ	0.0%
$^{233}\text{U}$ 濃縮同位体標準スパイク中の $^{234}\text{U}$ atom%の不確かさ	0.0%
U 比 ICP-MS マスバイアス補正のための同位体標準物質の同位体比測定の不確かさ	0.0%
Th 比 ICP-MS マスバイアス補正のための同位体標準物質の同位体比測定の不確かさ	0.0%
同位体標準物質中の $^{235}\text{U}$ atom%の 不確かさ	0.0%
同位体標準物質中の $^{238}\text{U}$ atom%の不確かさ	0.0%
$^{229}\text{Th}$ の半減期の不確かさ	0.0%
$^{230}\text{Th}$ の半減期の不確かさ	0.0%
$^{233}\text{U}$ の半減期の不確かさ	0.0%
$^{234}\text{U}$ の半減期の不確かさ	0.0%

表-4.2 : 各測定条件における  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  比相対標準偏差と精製年代分析値の不確かさ

試料 No.	200scan, 5run		200scan, 10run		
	$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比 相対標準偏差, RSD%	不確かさ, 95%信頼区間 (包含係数)	$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比 相対標準偏差, RSD%	不確かさ, 95%信頼区間 (包含係数)	
10 ng	No.1	27%	80% (k=2.87)	9.8%	24% (k=2.43)
	No.2	17%	49% (k=2.87)	24%	56% (k=2.32)
	No.3	29%	87% (k=2.87)	11%	28% (k=2.37)
100 ng	No.7	9.5%	27% (k=2.87)	7.8%	19% (k=2.37)
	No.8	7.7%	22% (k=2.87)	13%	30% (k=2.32)
	No.9	8.3%	24% (k=2.87)	2.6%	6.6% (k=2.37)

表-4.3 : 測定に用いた U100 ウラン粒子の個数及び  $^{230}\text{Th}$  量

試料 No.		使用粒子個数	$^{230}\text{Th}$ 量、fg
10 ng	No.1	23	1.3
	No.2	23	1.2
	No.3	24	1.1
50 ng	No.4	111	6.1
	No.5	119	6.6
	No.6	120	7.7
100 ng	No.7	124	14
	No.8	143	14
	No.9	278	15
300 ng	No.10	289	37
	No.11	248	40
	No.12	375	41

表-4.4 : U100 ウラン粒子試料の精製時期分析結果

試料 No.		推定精製日 (推定期間※)
10 ng	No.1	1921/3/19 (1897/5/23~1945/1/12)
	No.2	1921/3/19 (1866/6/15~1975/12/21)
	No.3	1934/11/26 (1911/1/31~1958/9/21)
50 ng	No.4	1958/9/21 (1944/10/4~1972/9/7)
	No.5	1956/7/13 (1936/4/9~1976/10/16)
	No.6	1951/5/1 (1907/7/11~1995/2/19)
100 ng	No.7	1955/9/17 (1943/8/31~1967/10/4)
	No.8	1958/3/5 (1939/7/23~1976/10/16)
	No.9	1957/5/9 (1953/3/31~1961/6/17)
300 ng	No.10	1955/2/3 (1939/3/19~1970/12/21)
	No.11	1958/2/7 (1946/11/17~1969/4/30)
	No.12	1960/7/26 (1948/7/9~1972/8/12)
Williams らの精製日 (試料名:U100 No1)		1959/2/16

※「推定期間」は、推定精製日の不確かさ(95%信頼区間)を意味する

表-5.1 : 検討に用いた溶離液の組成及び量と元素の溶出率

溶離分画 No.	溶離液組成	溶離量 mL (CV*)	溶出率(%)				溶離に要する 時間(分)
			U	Pu	Fe*	W	
							38
1	9M 塩酸-0.2M 硝酸	2 (2.4)	0	0	2	0.6	43
2	9.5M 塩酸	3 (3.6)	0	0	1.8	0.4	63
3	8M 塩酸 -0.05M 塩酸ヒドロキシルアミン -0.05M アスコルビン酸	4 (4.8)	0	68	0	0.7	80
一晩放置							
4	同上	4 (4.8)	0	19	4	0.6	74
5	同上	4 (4.8)	0	3.6	0	1.0	75
6	8M 塩酸-1M フッ化水素酸	8 (9.5)	0.6	8	0	77	132
7	8M 硝酸	4 (4.8)	14	0.6	84	3.3	62
8	9M 塩酸-0.2M 硝酸	4 (4.8)	9.6	0	3.7	0.3	42
分離作業中断							
9	0.2M 塩酸-1M フッ化水素酸		76	0.8	4.9	0.1	89

\*CV:カラム容量 1CV=0.84mL



表-5.2 : 逐次イオン交換分離法における妨害元素の溶出率

プルトニウム溶離分画

妨害元素の含有量 ( $\mu\text{g}$ )		妨害元素の溶出率 (%)		プルトニウム 回収率 (%)
鉄	タングステン	鉄	タングステン	
98	92	未検出	未検出	106 $\pm$ 4
993	48	未検出	未検出	104 $\pm$ 4
4982	93	未検出	未検出	99 $\pm$ 4

ウラン溶離分画

妨害元素の含有量 ( $\mu\text{g}$ )		妨害元素の溶出量 ( $\mu\text{g}$ )と溶出率 (%)	
鉄	タングステン	鉄	タングステン
98	92	1 $\mu\text{g}$ (1.0%)	未検出
993	48	4.7 $\mu\text{g}$ (0.47%)	未検出
4982	93	18 $\mu\text{g}$ (0.36%)	未検出

表-5.3 : 新規  $^{244}\text{Pu}$  濃縮スパイクを用いた化学標準プルトニウム定量分析結果

試料 No.	化学標準プルトニウム添加量 (pg)	定量分析結果	
		定量値(pg)	添加量からの偏差
No.1	1.102	1.071 ( $\pm 0.004$ )	-2.80%
No.2	1.104	1.109 ( $\pm 0.016$ )	0.46%
No.3	1.099	1.100 ( $\pm 0.017$ )	0.02%
No.4	1.113	1.116 ( $\pm 0.020$ )	0.26%
No.5	1.116	1.107 ( $\pm 0.007$ )	-0.80%
		平均	-0.57% ( $\pm 1.33\%$ )

表-5.4 :  $^{242}\text{Pu}$  濃縮スパイクを用いた化学標準プルトニウム定量分析結果

試料 No.	化学標準プルトニウム添加量 (pg)	定量分析結果	
		定量値(pg)	添加量からの偏差
No.1	1.107	1.110 ( $\pm 0.014$ )	0.26%
No.2	1.109	1.131 ( $\pm 0.009$ )	1.92%
No.3	1.110	1.106 ( $\pm 0.011$ )	-0.35%
No.4	1.105	1.132 ( $\pm 0.007$ )	2.43%
No.5	1.116	1.121 ( $\pm 0.014$ )	0.44%
		平均	0.94% ( $\pm 1.18\%$ )

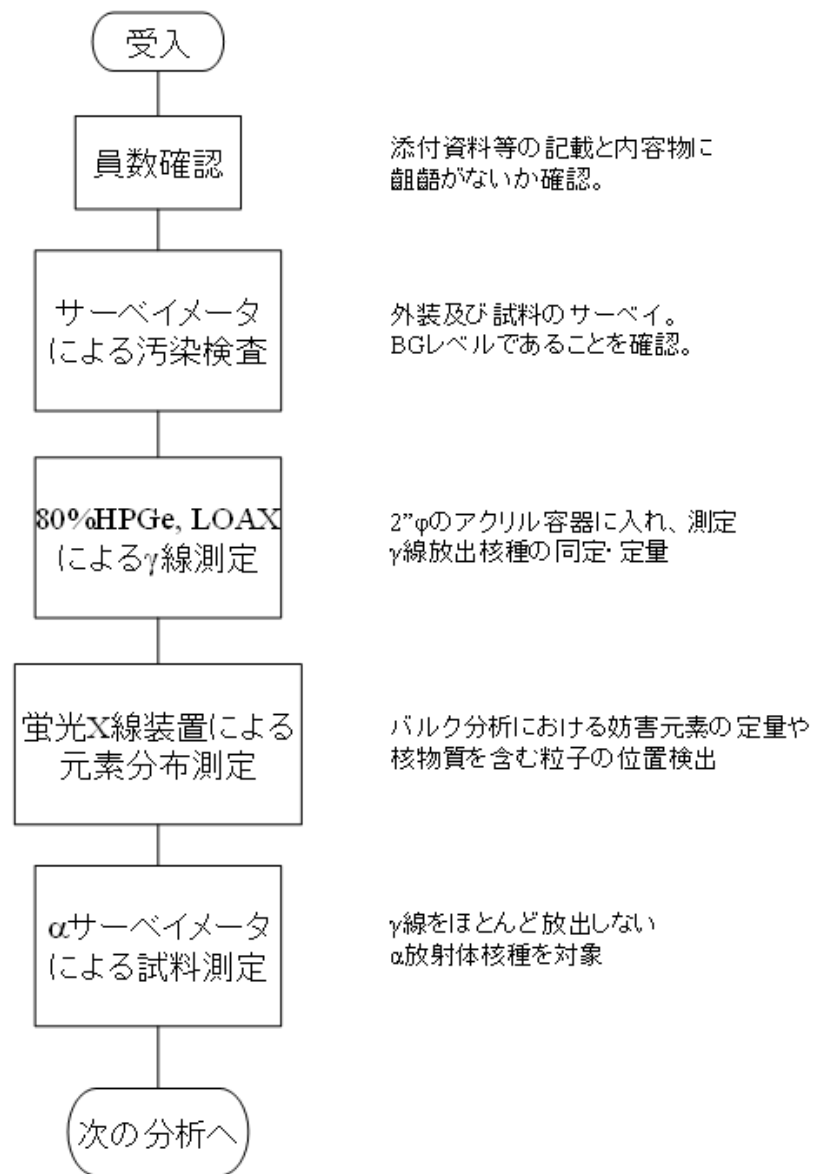


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

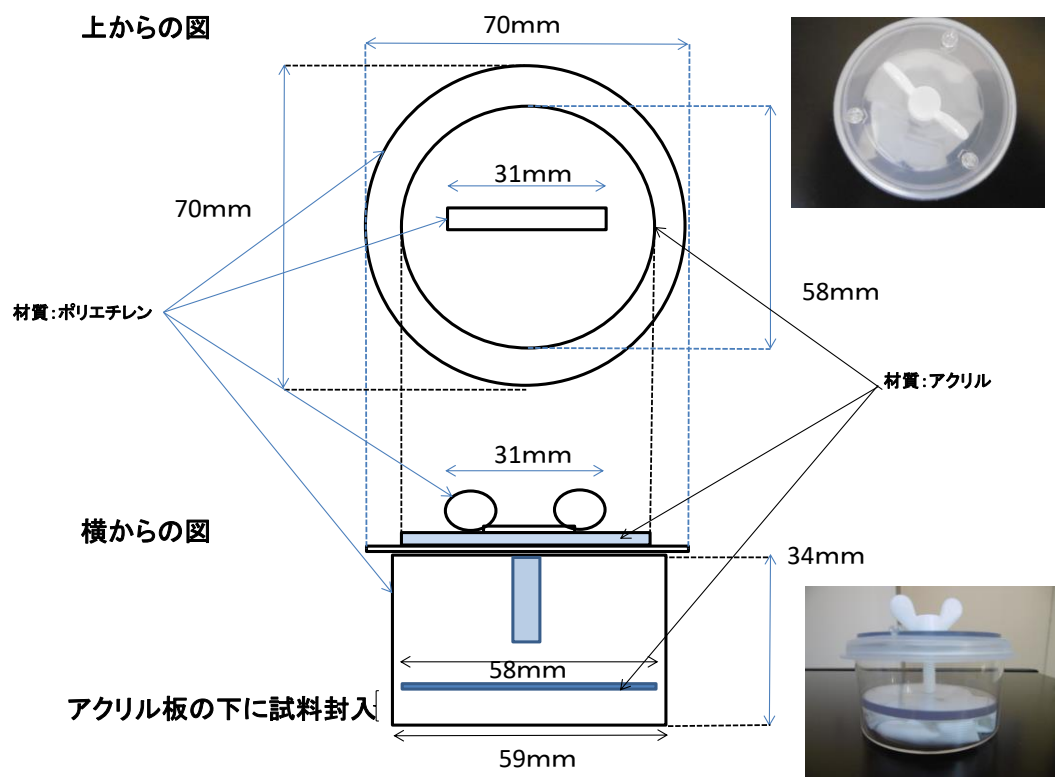
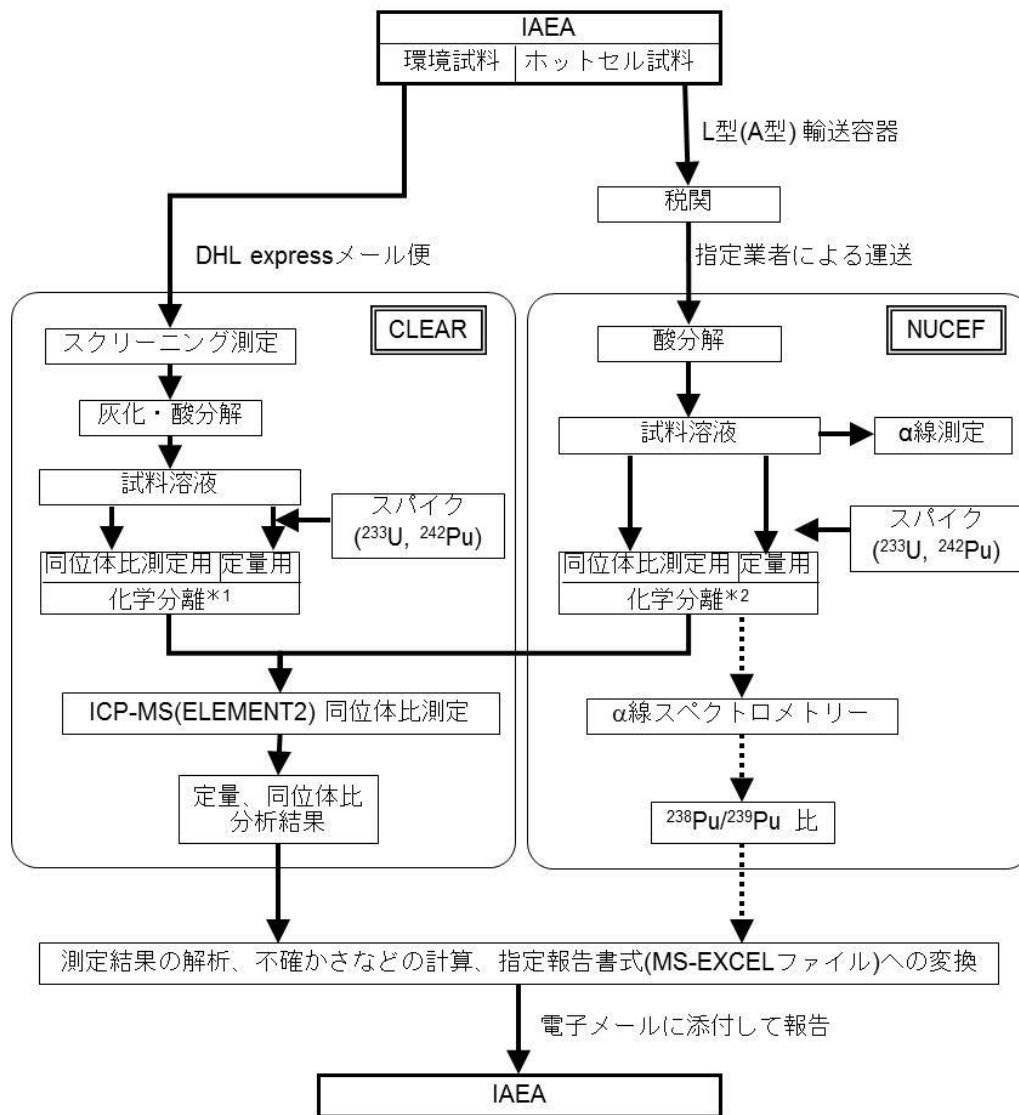


図-2.2 :  $\gamma$ 線測定用試料容器



\*1:化学分離方法の詳細はエラー! 参照元が見つかりません。参照  
 \*2:化学分離方法の詳細はエラー! 参照元が見つかりません。参照

図-2.3 : バルク分析試料の受入れから報告までの概要

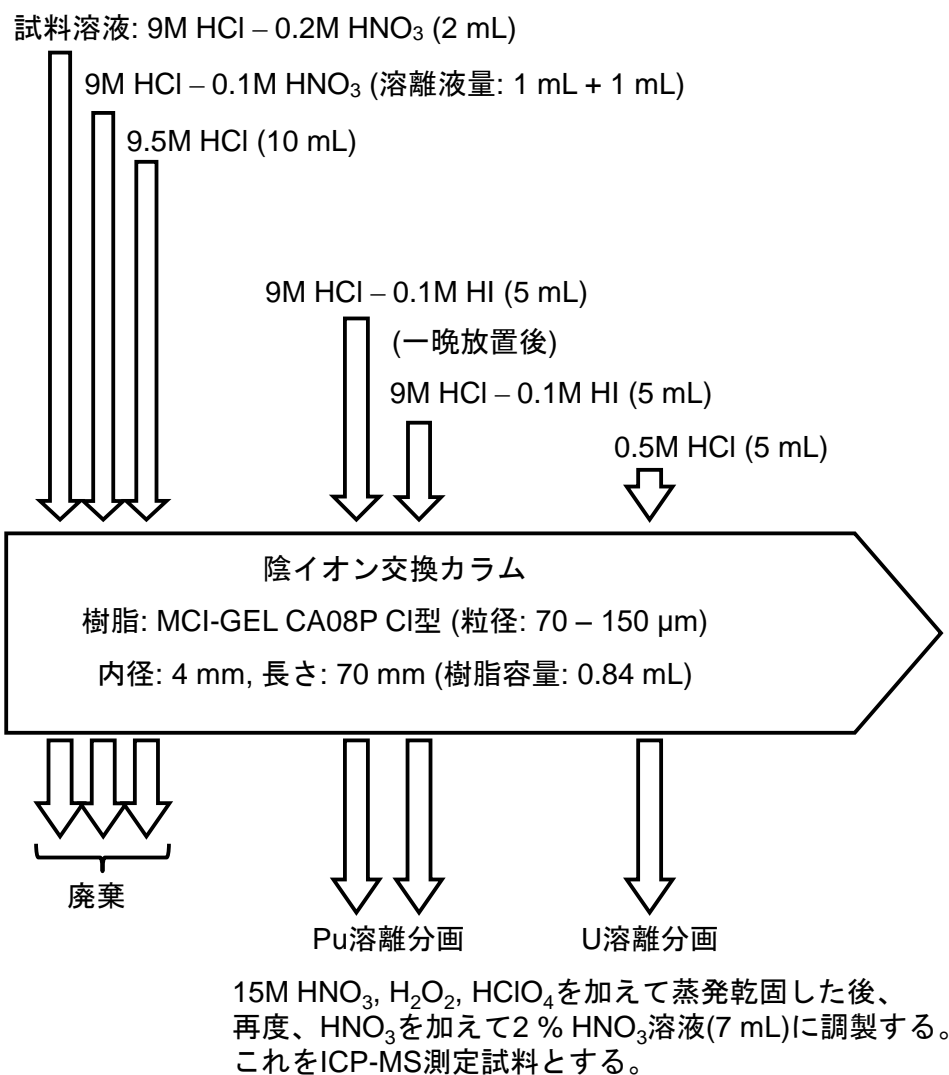


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO<sub>3</sub> (0.25 mL)

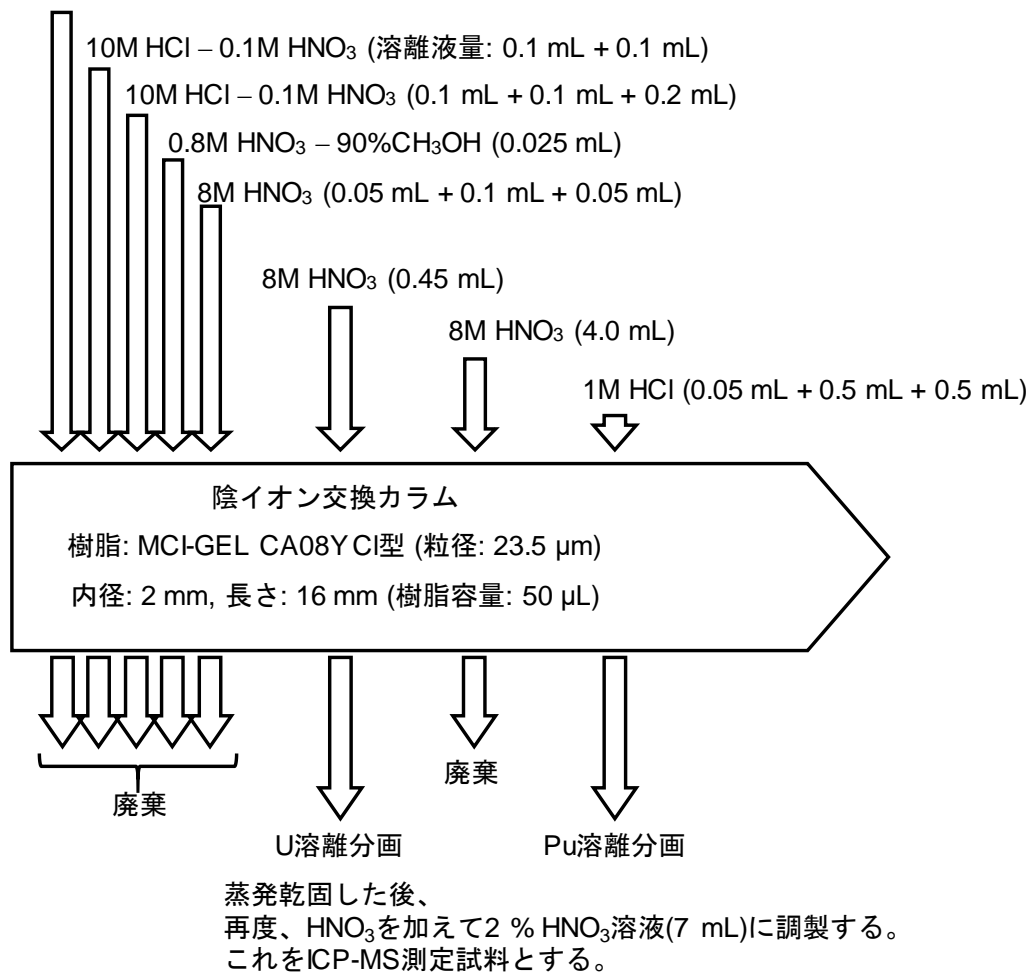


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム



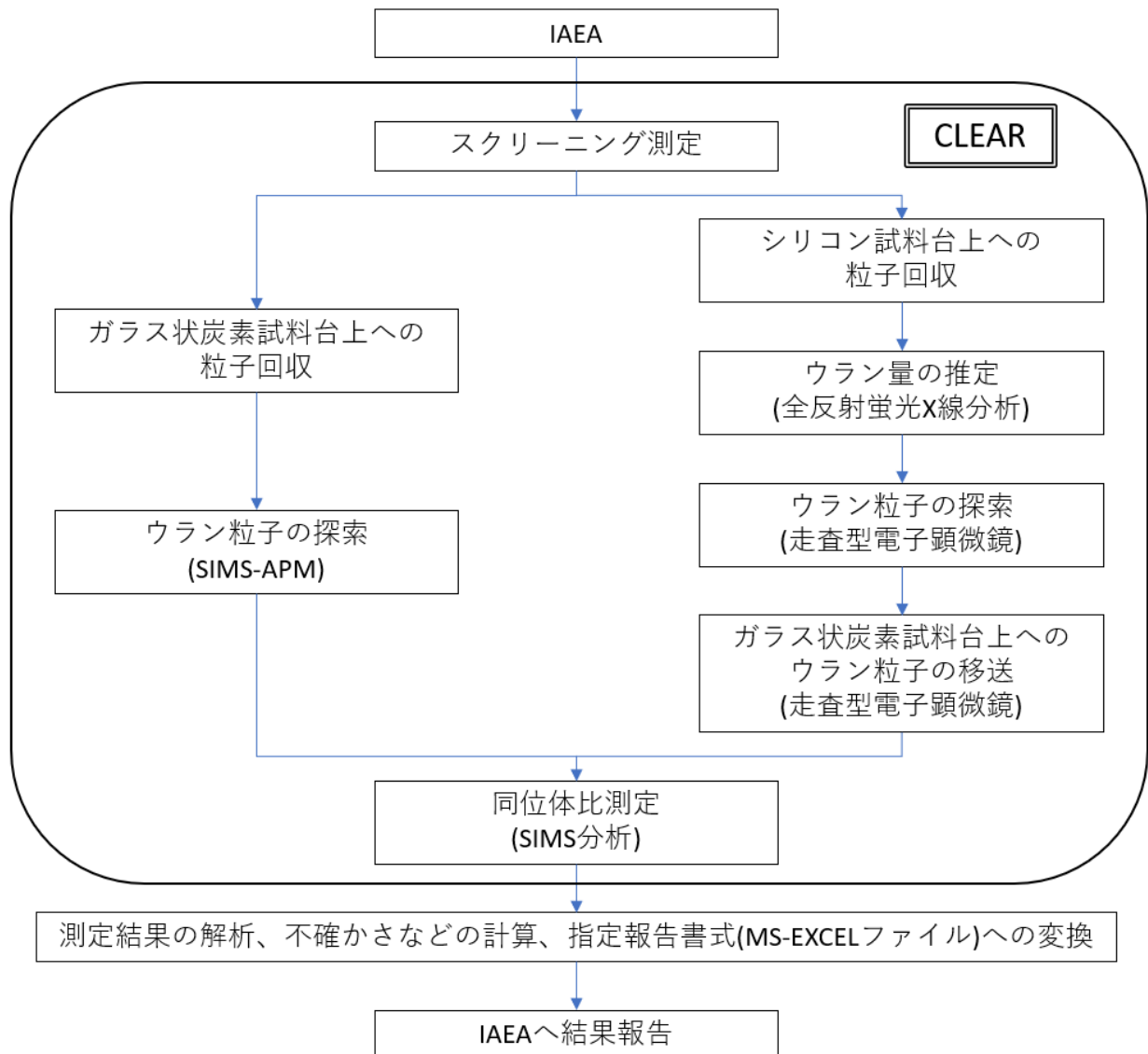


図-2.6 : LG-SIMS 法の分析手順

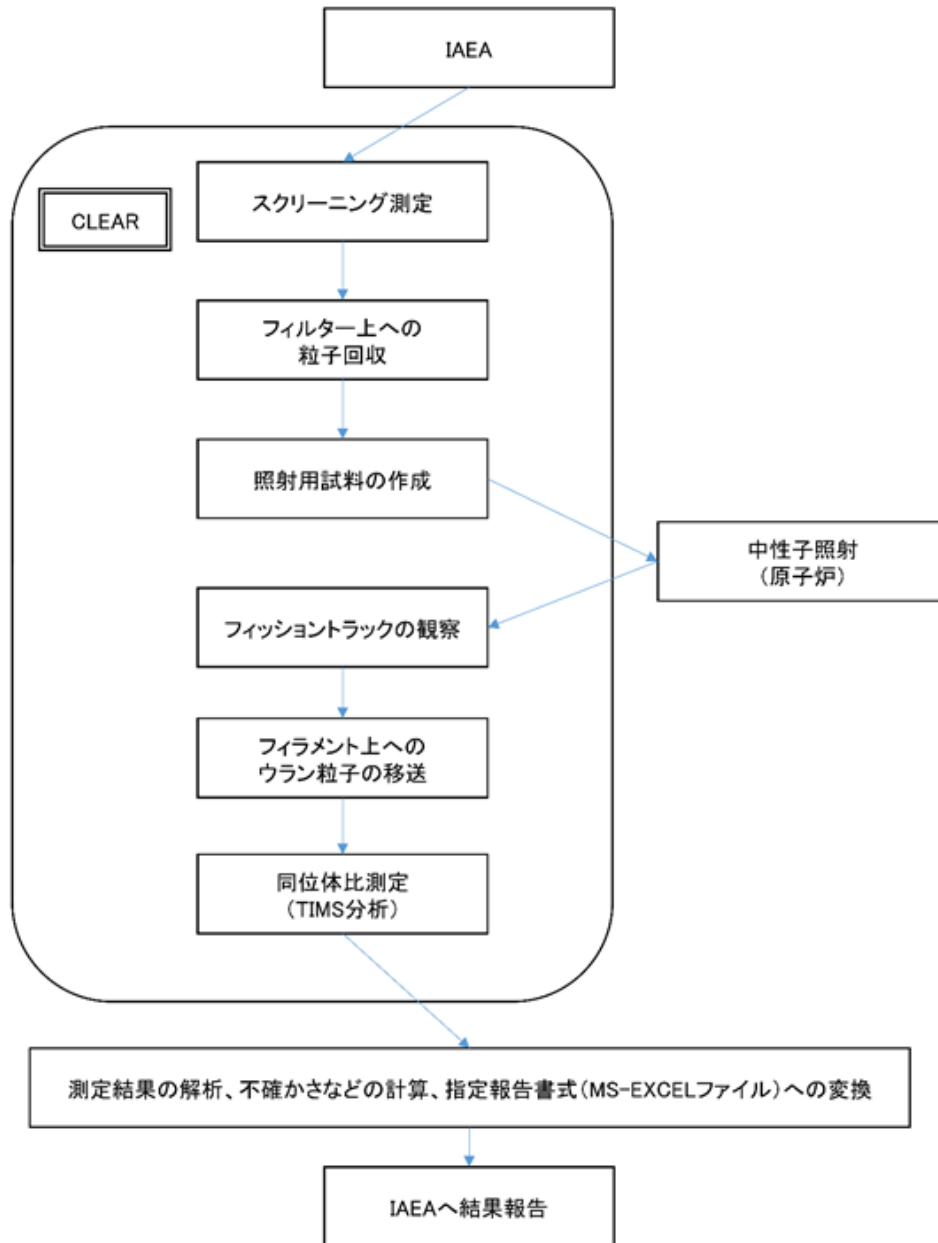


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

清浄度変化(管理値:  $0.3 \mu m \leq 10200$ 個/m<sup>3</sup>)

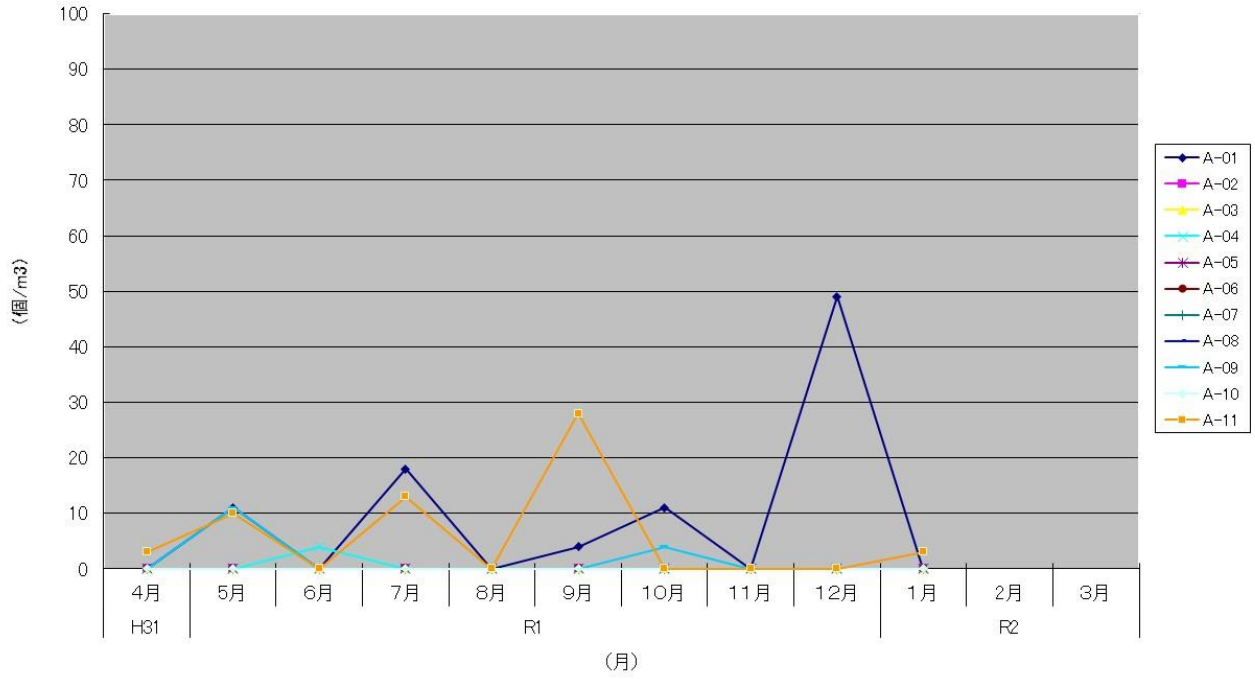


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

清浄度変化(管理値:  $0.3 \mu m \leq 102000$ 個/m<sup>3</sup>)

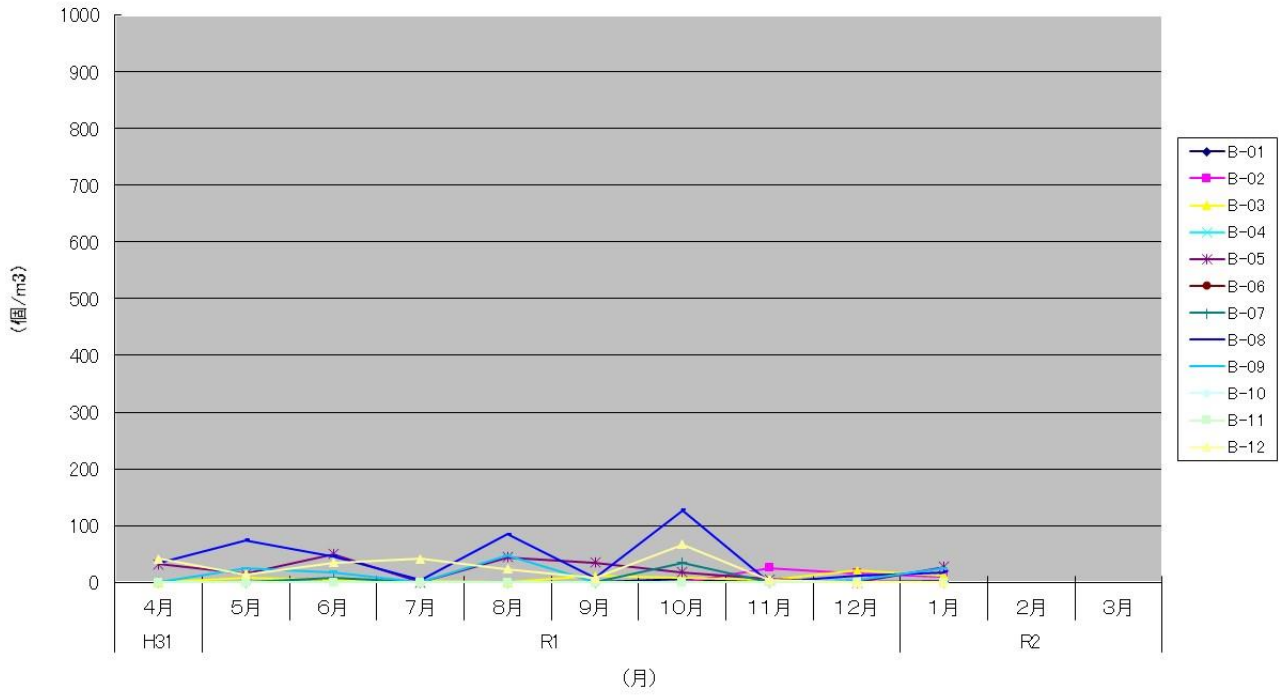


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)



図-3.3 : マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の外観

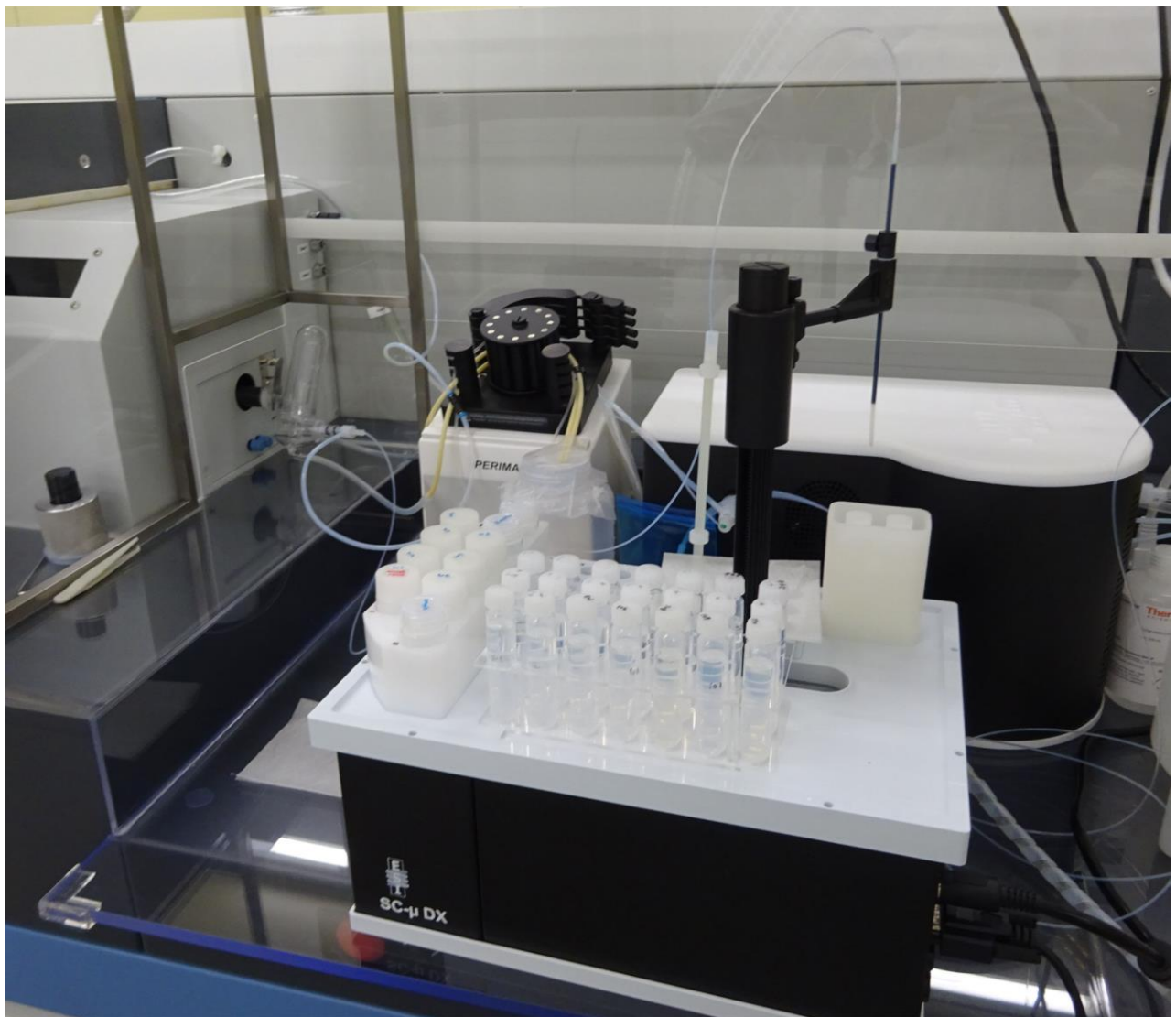
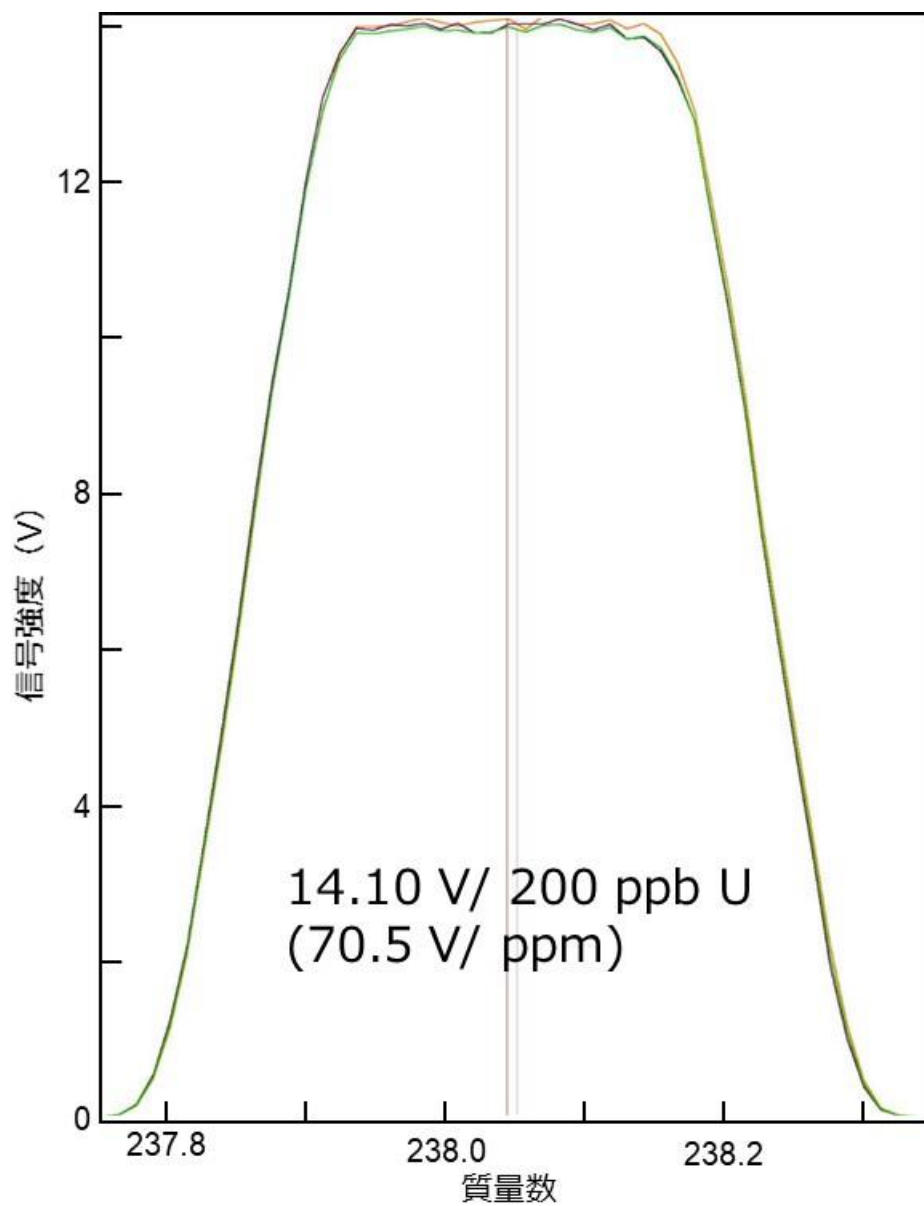
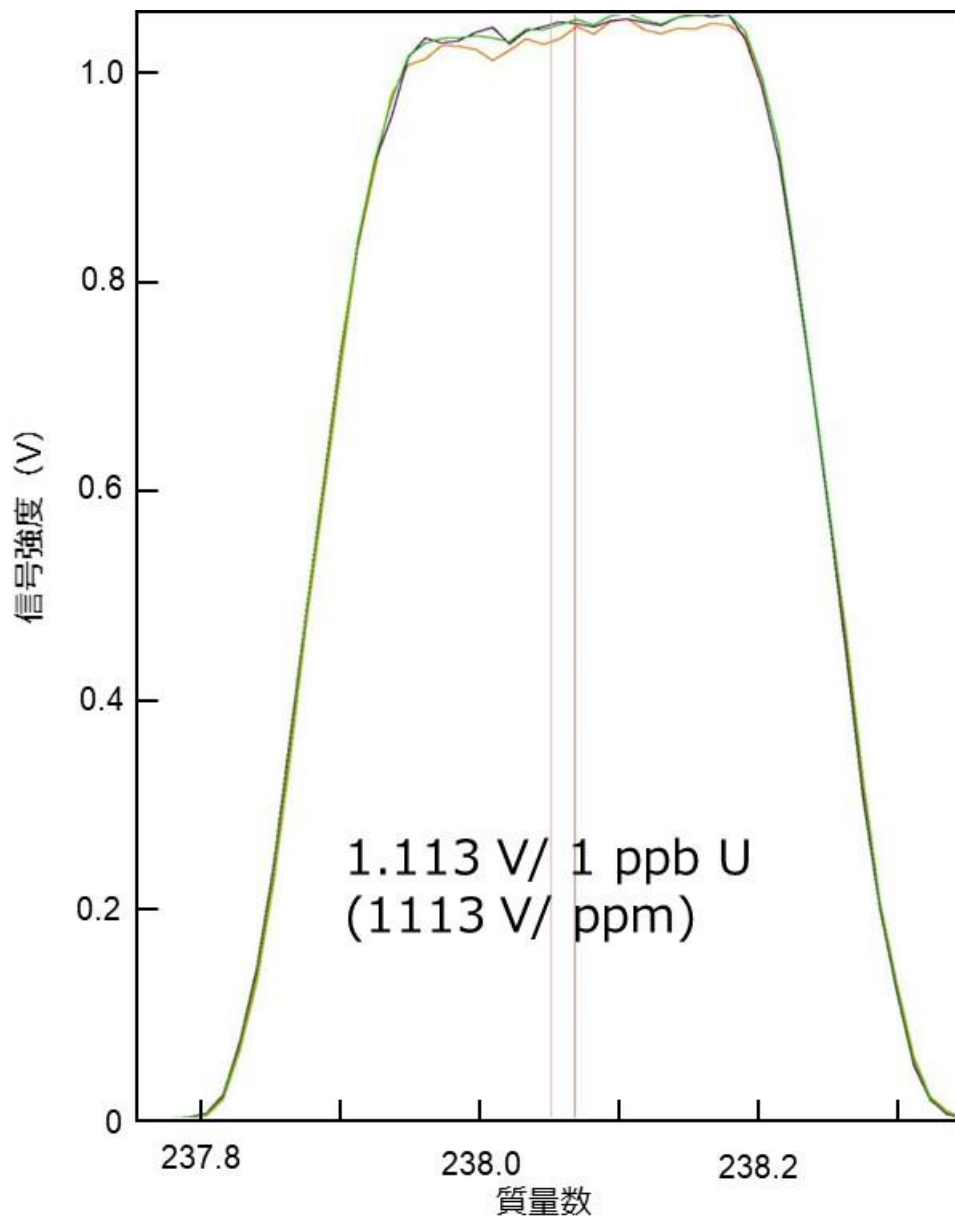


図-3.4 : MC-ICP-MS の試料導入部  
(手前:オートサンプラー、右奥:脱溶媒システム)



測定条件： スプレーチェンバー、サンプリングコーン(N-タイプ)、スキマーコーン(N-タイプ)  
 検出器： ファラデー検出器

図-3.5 : 標準仕様の試料導入系を用いて測定した U-238 の質量スペクトル



測定条件:

脱溶媒システム APEX-Ω、JET インターフェース、スキマーコーン(X-タイプ)

APEX-Ω ガス流量: Ar 3.75 L/min、N<sub>2</sub> 5.21 L/min

検出器: ファラデー検出器

図-3.6 : 脱溶媒システムを用いて測定した U-238 の質量スペクトル



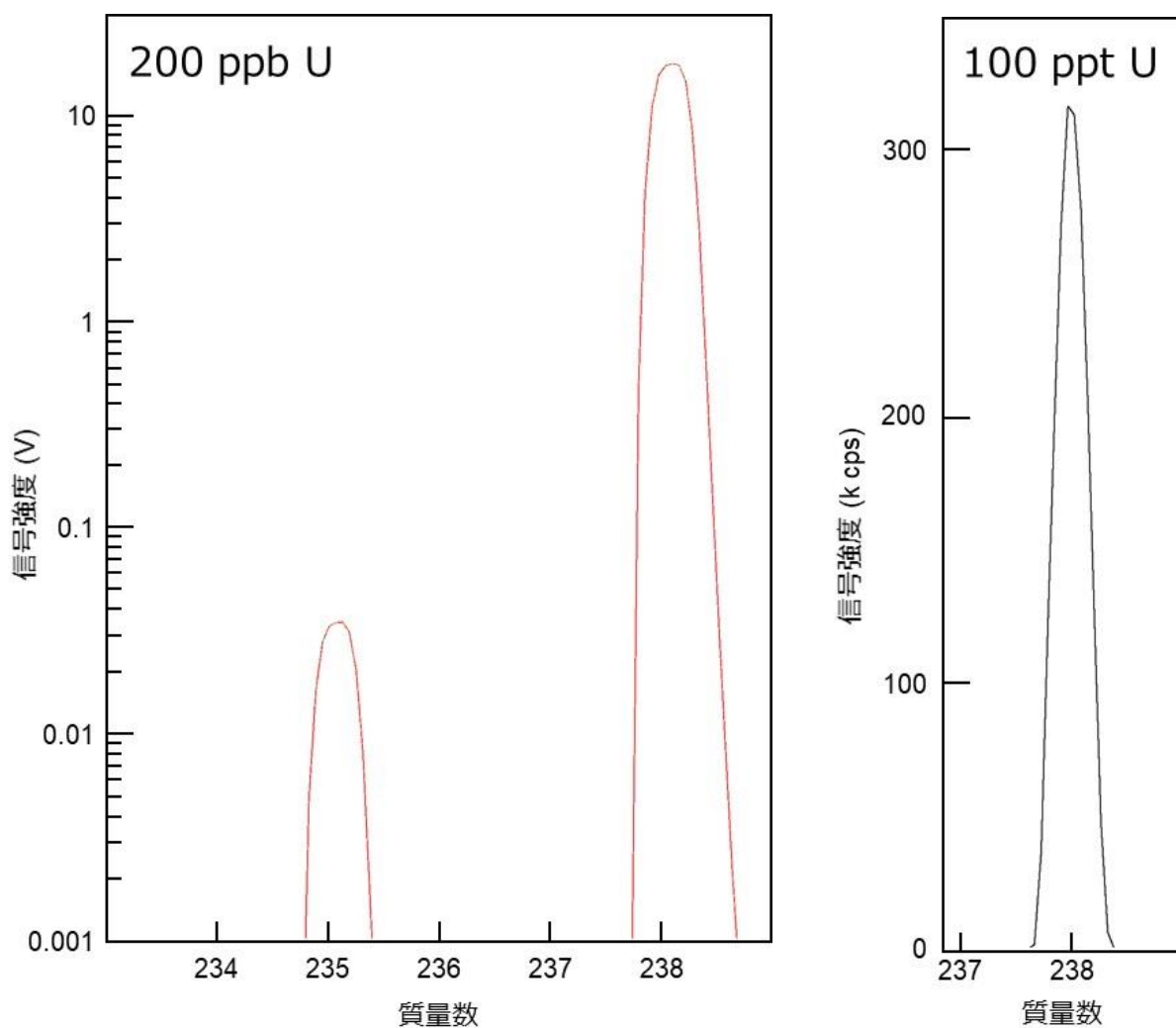


図-3.7 : 標準ウラン溶液のマススペクトル  
 (左図: ファラデー検出器、右図: 二次電子増倍管(SEM)検出器によるイオンカウンティング)

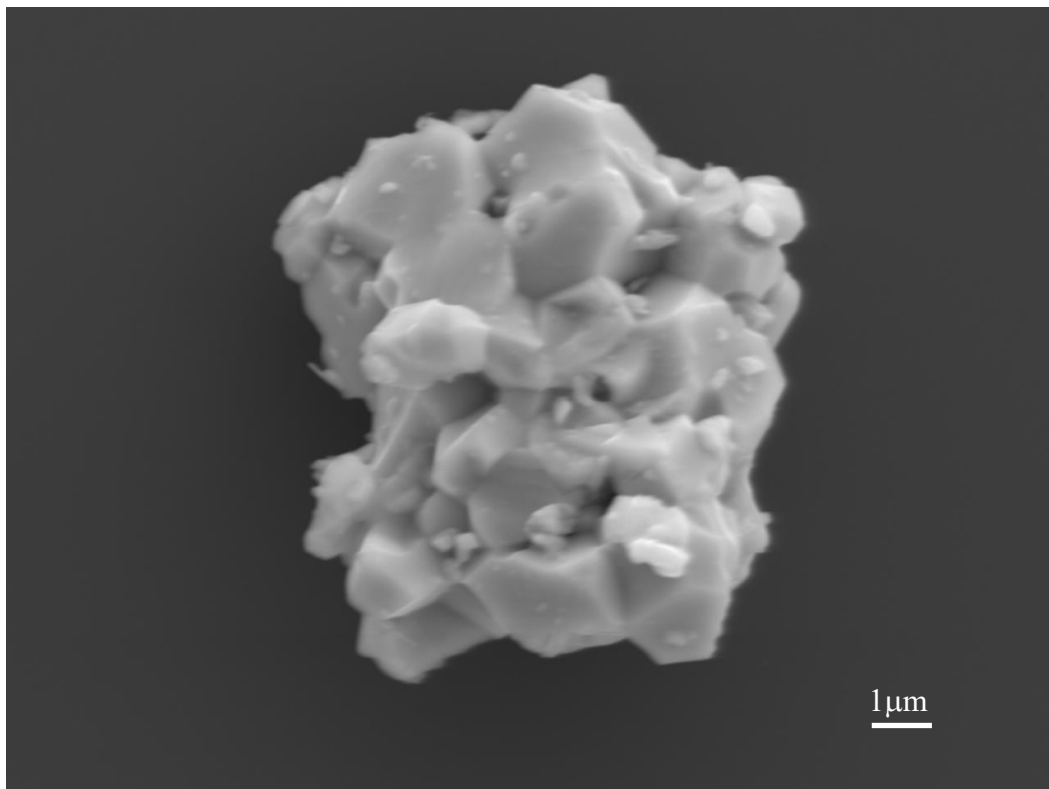


図-4.1 : 検討に使用した U100 ウラン粒子の電子顕微鏡像



図-4.2 : U100 ウラン粒子溶解に使用したSiチップとPFA ジャー

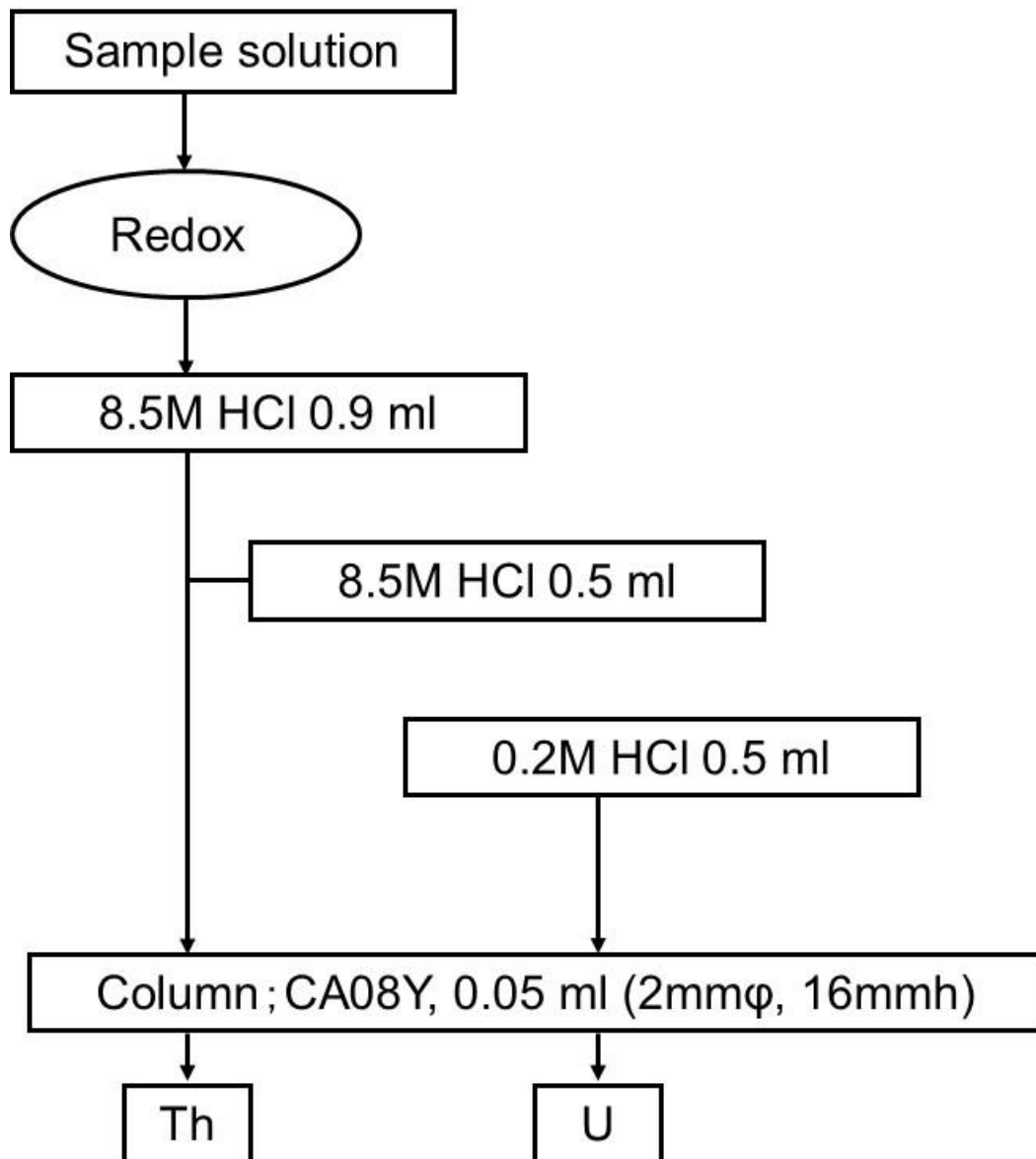
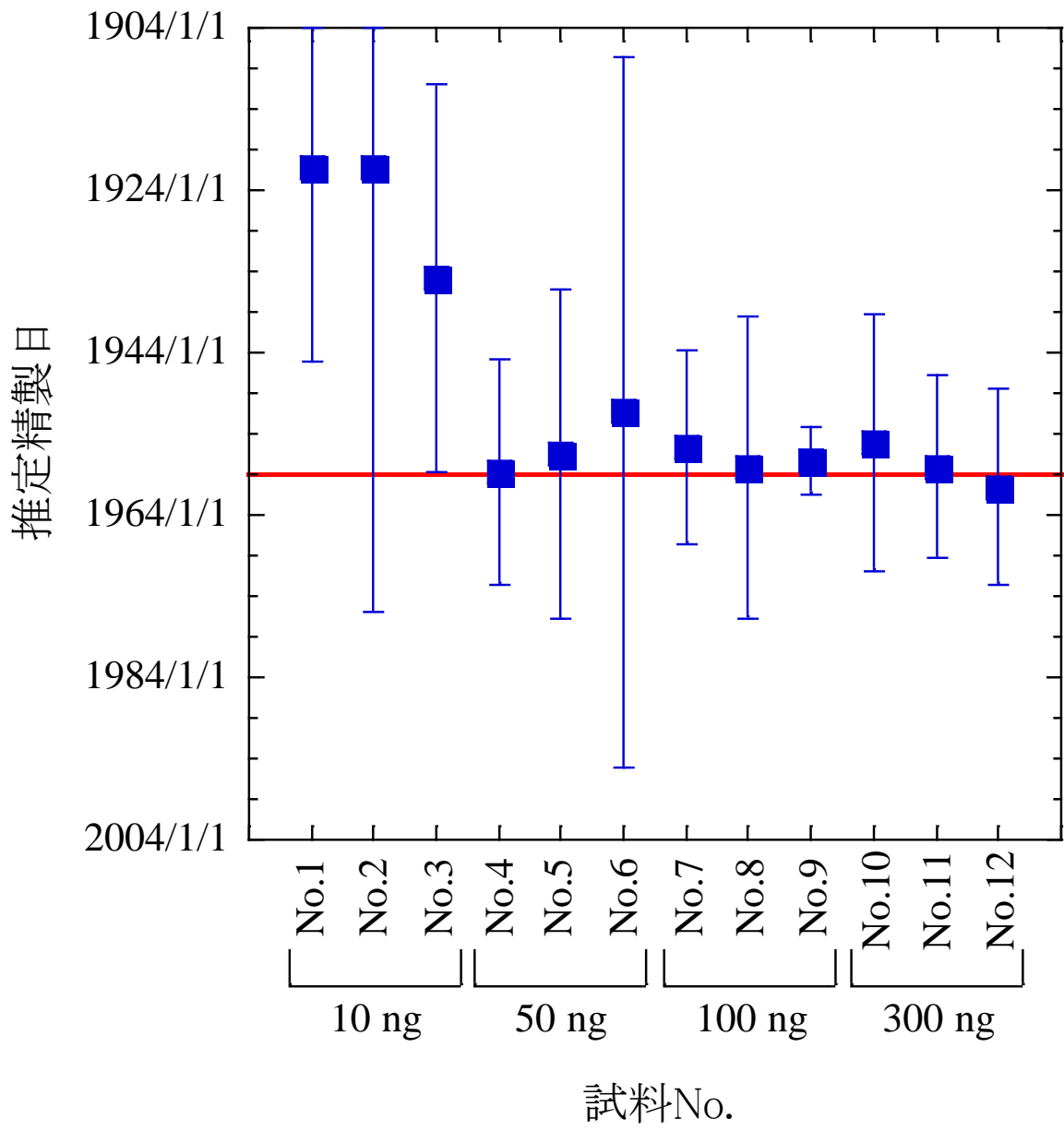


図-4.3 : U100 ウラン粒子試料に用いた分離スキーム



誤差は95%信頼区間を示す

図-4.4 : U100 ウラン粒子試料の精製時期分析結果

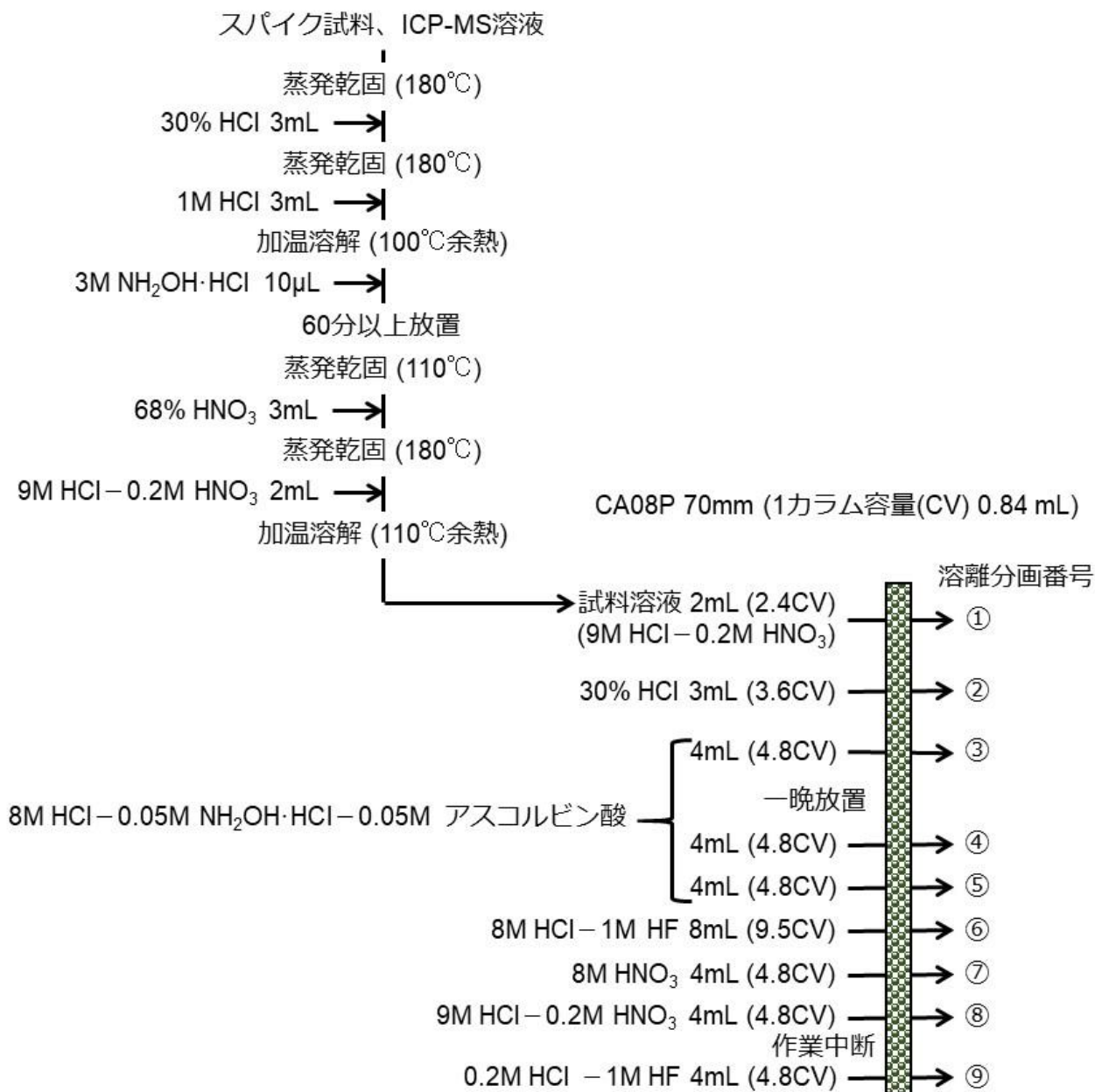


図-5.1 : バルク分析法に係る逐次イオン交換分離手順

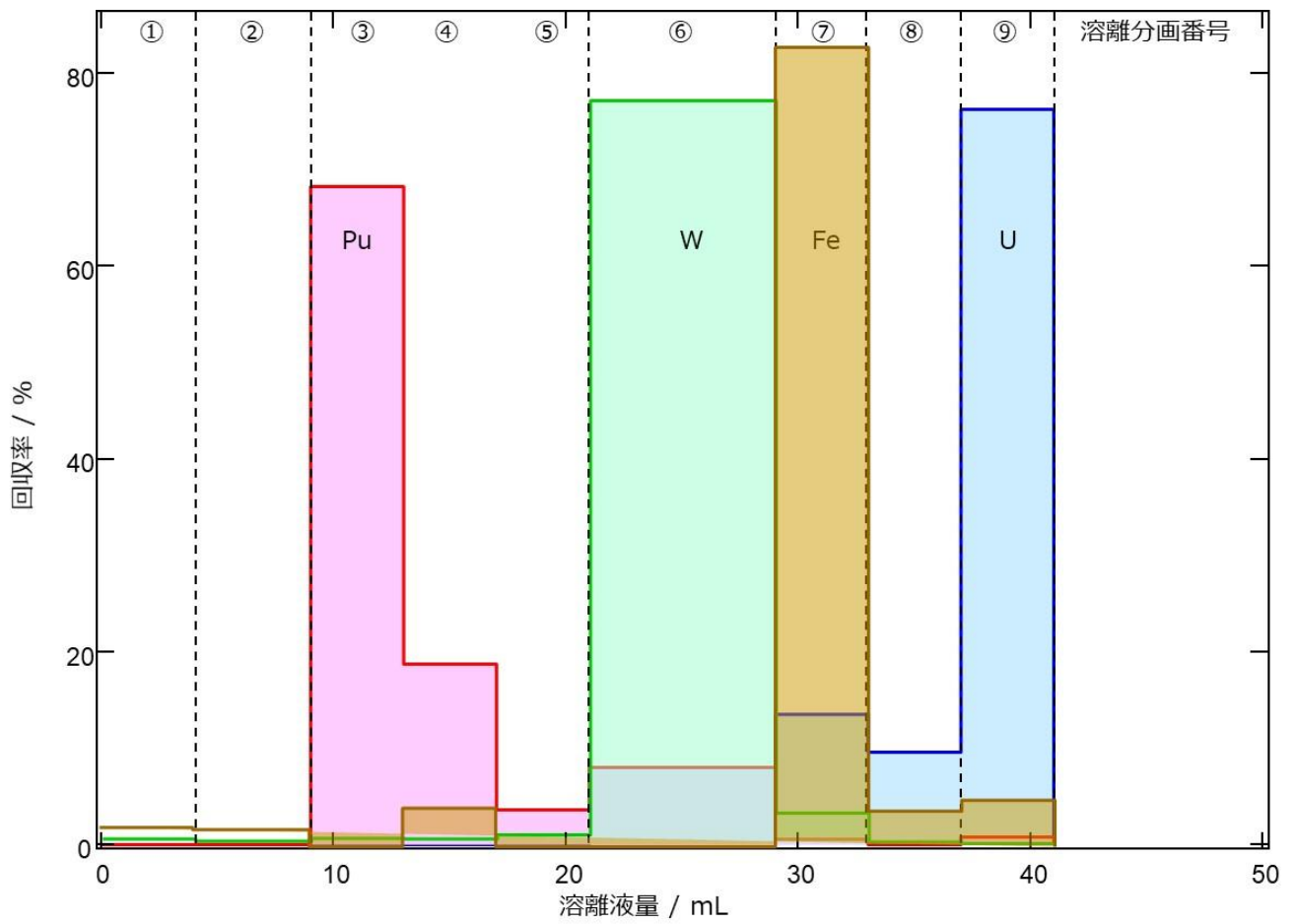


図-5.2 : ウラン、プルトニウム及び妨害元素の溶離曲線

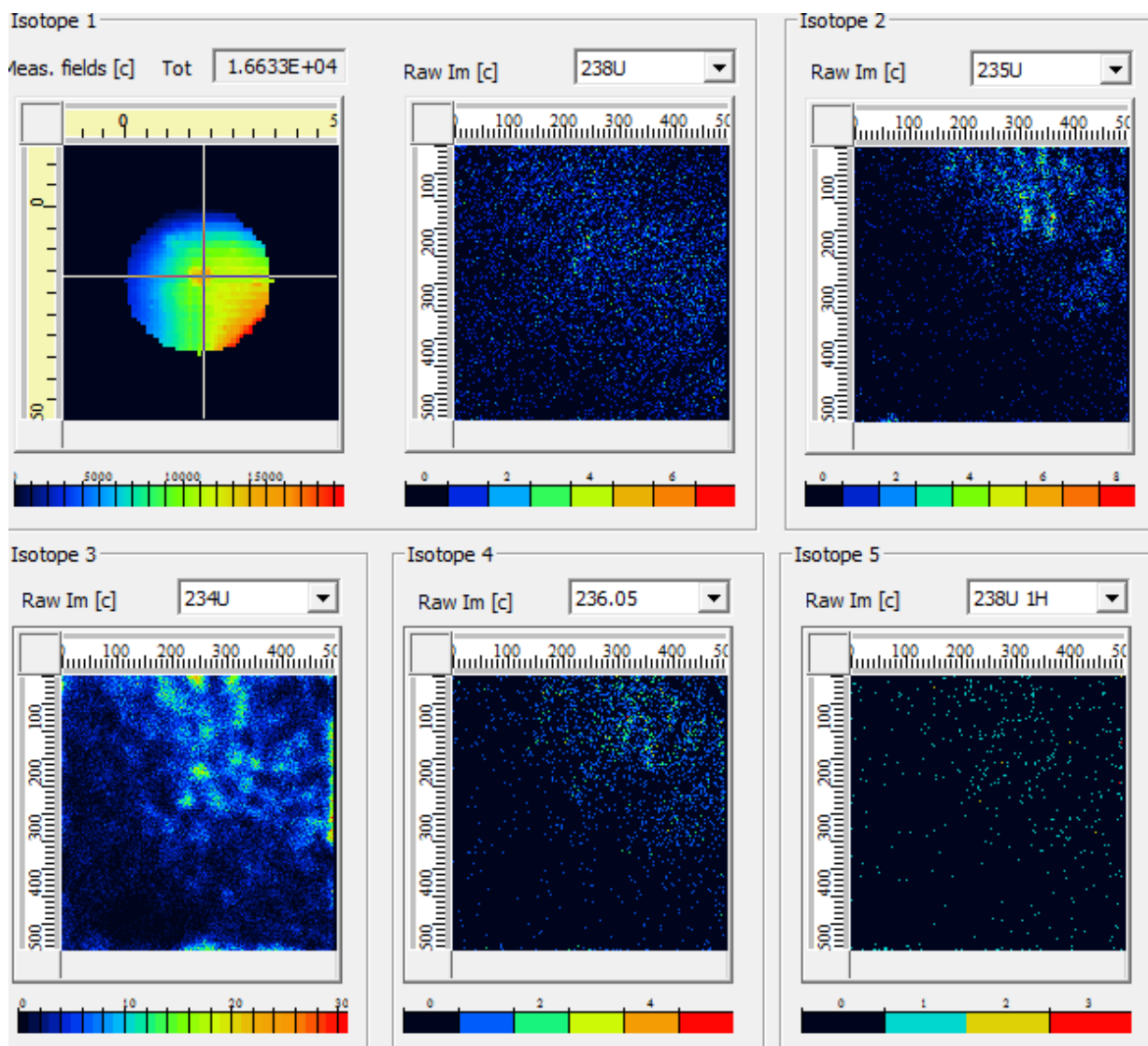


図-5.3 : 粒子回収用クリーンブース壁面スワイプのスクリーニング結果(洗浄前)



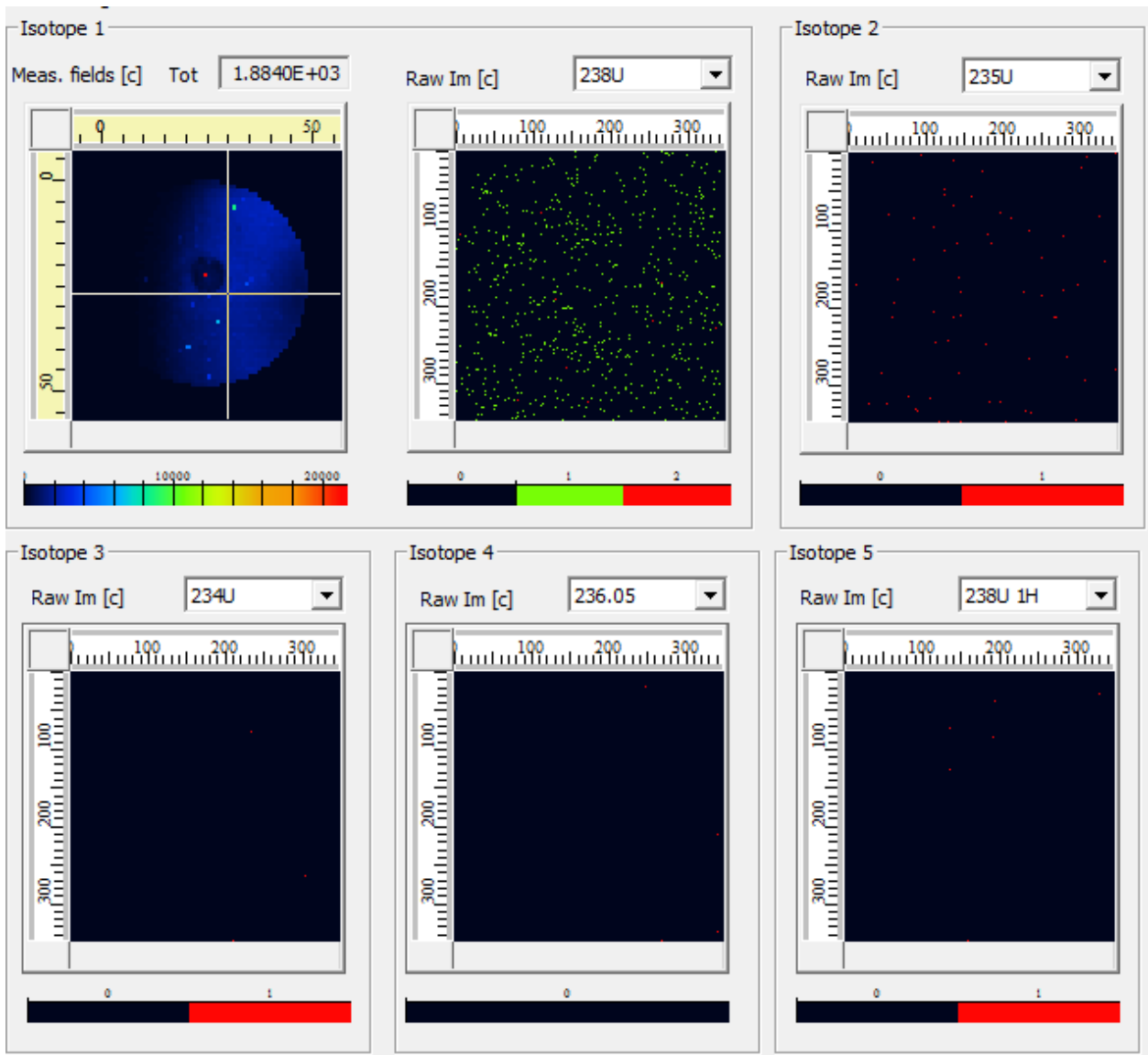


図-5.4 : 粒子回収用クリーンブース壁面スワイプのスクリーニング結果(洗浄後)

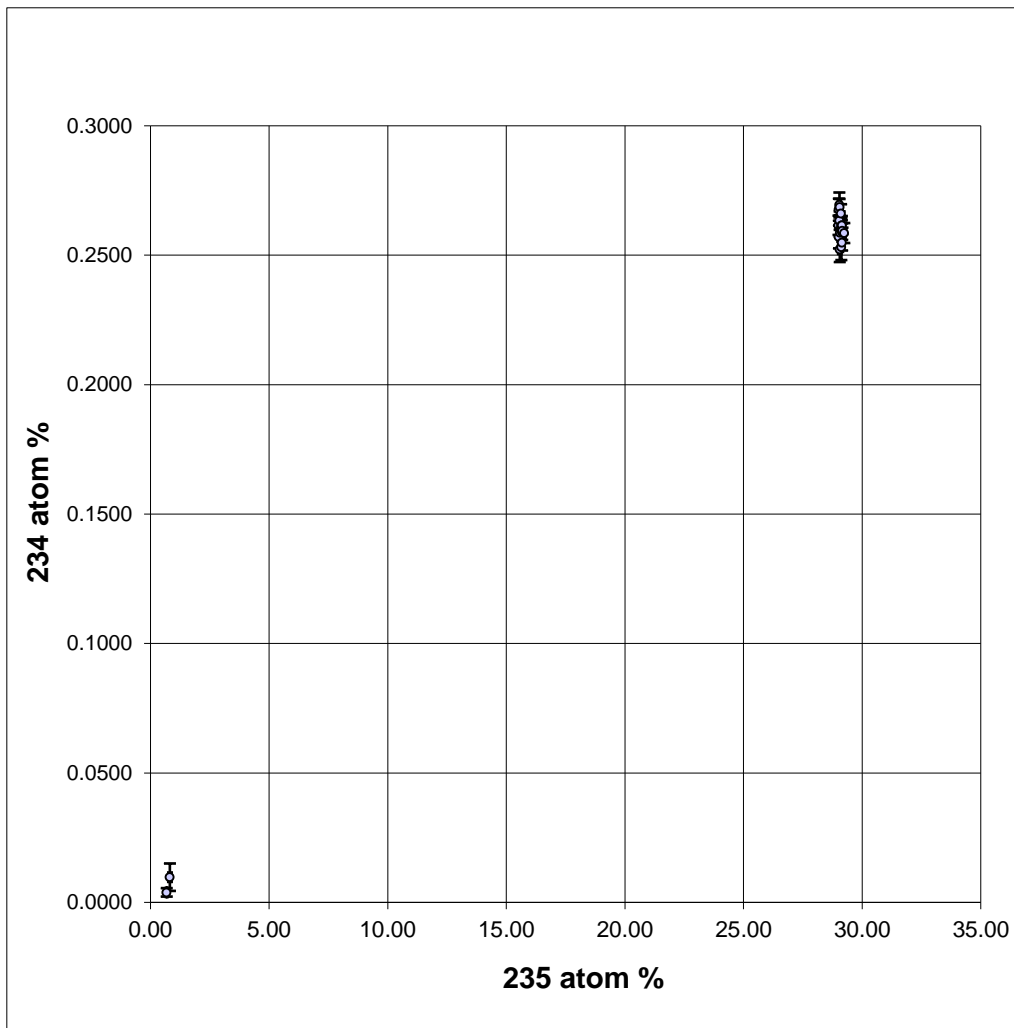


図-5.5 : CLEAR の独自分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$  及び  $^{234}\text{U}$ )

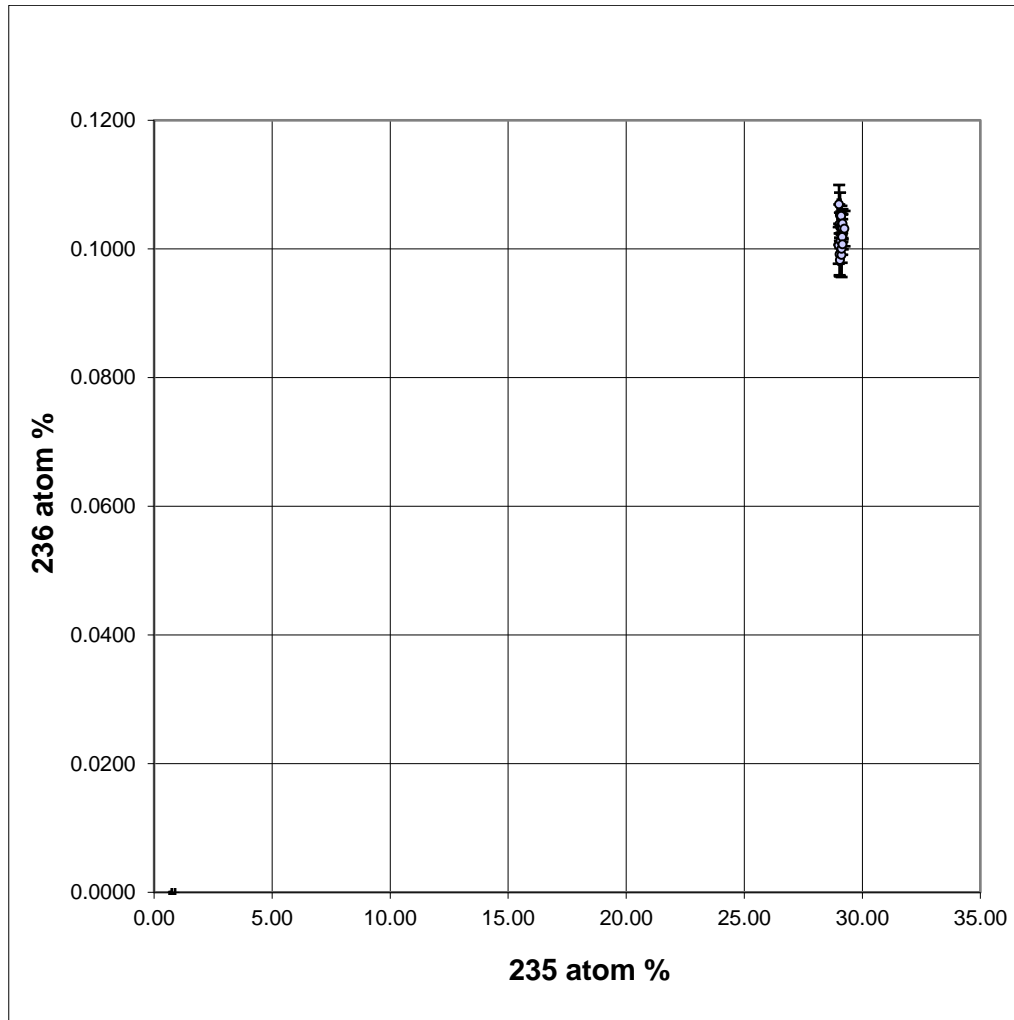


図-5.6 : CLEARの独自分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}$ )

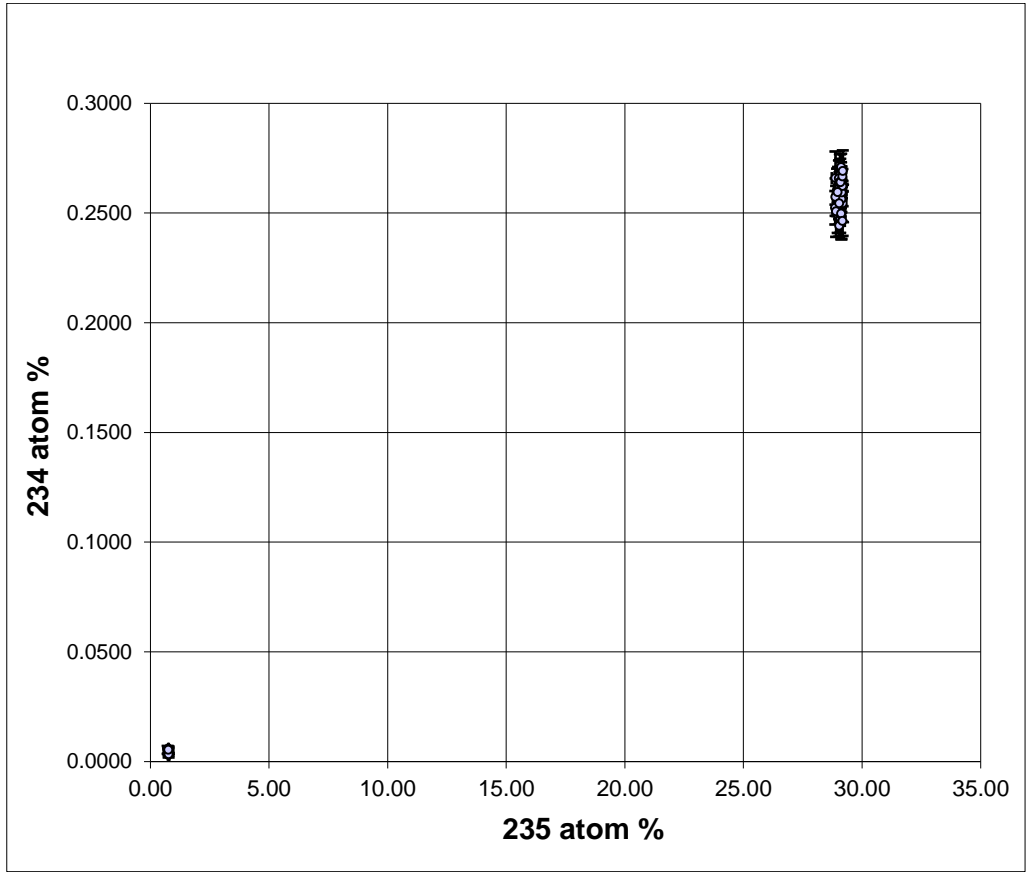


図-5.7 : IAEA 指定の分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$  及び  $^{234}\text{U}$ )

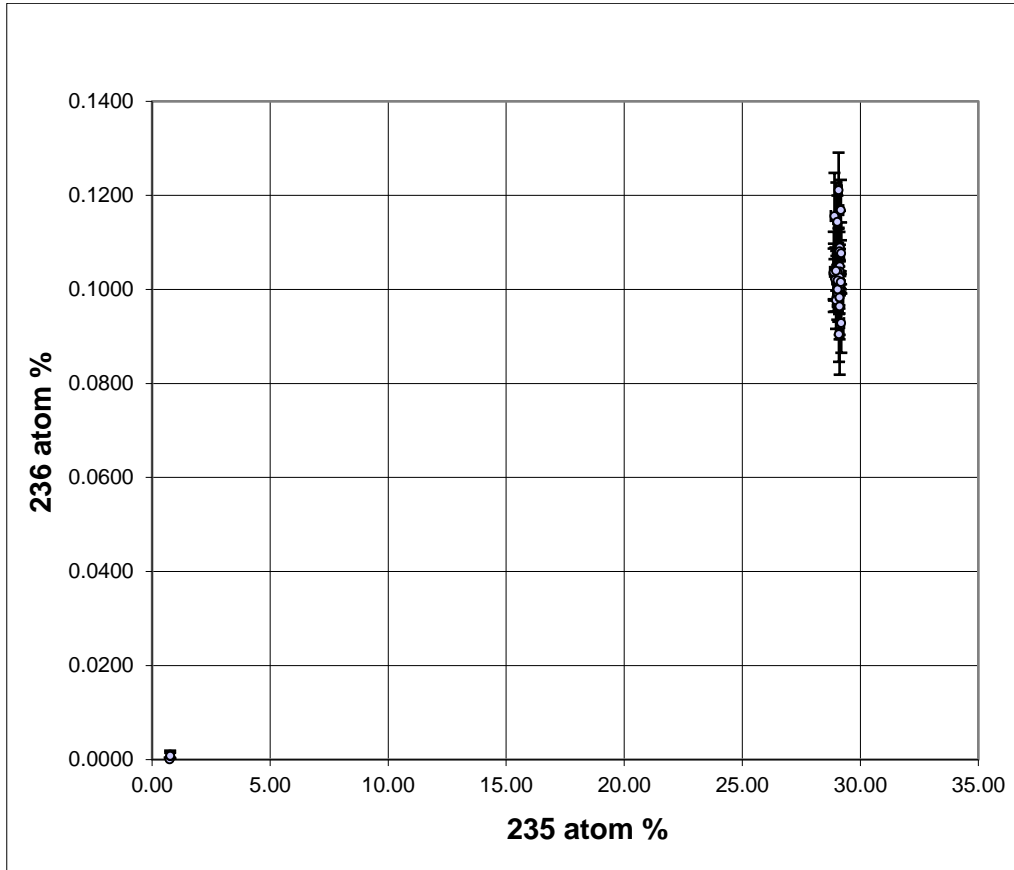


図-5.8 : IAEA 指定の分析法による性能試験試料分析結果( $^{235}\text{U}$  及び  $^{236}\text{U}$ )

フィッシュョントラック(FT)像

アルファトラック( $\alpha$ T)像

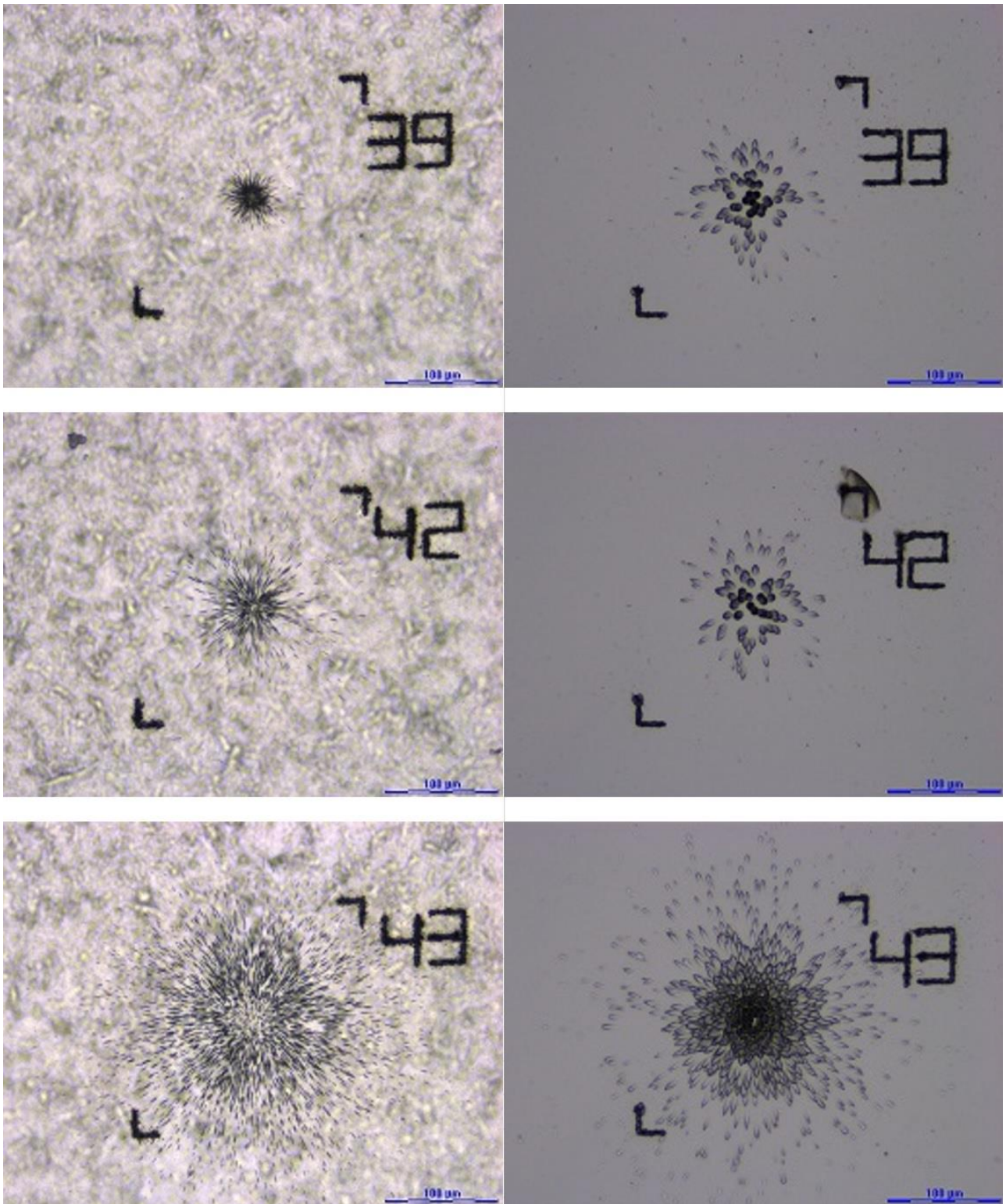


図-5.9 : フィルムの同じ場所で検出した FT と  $\alpha$ T の画像例

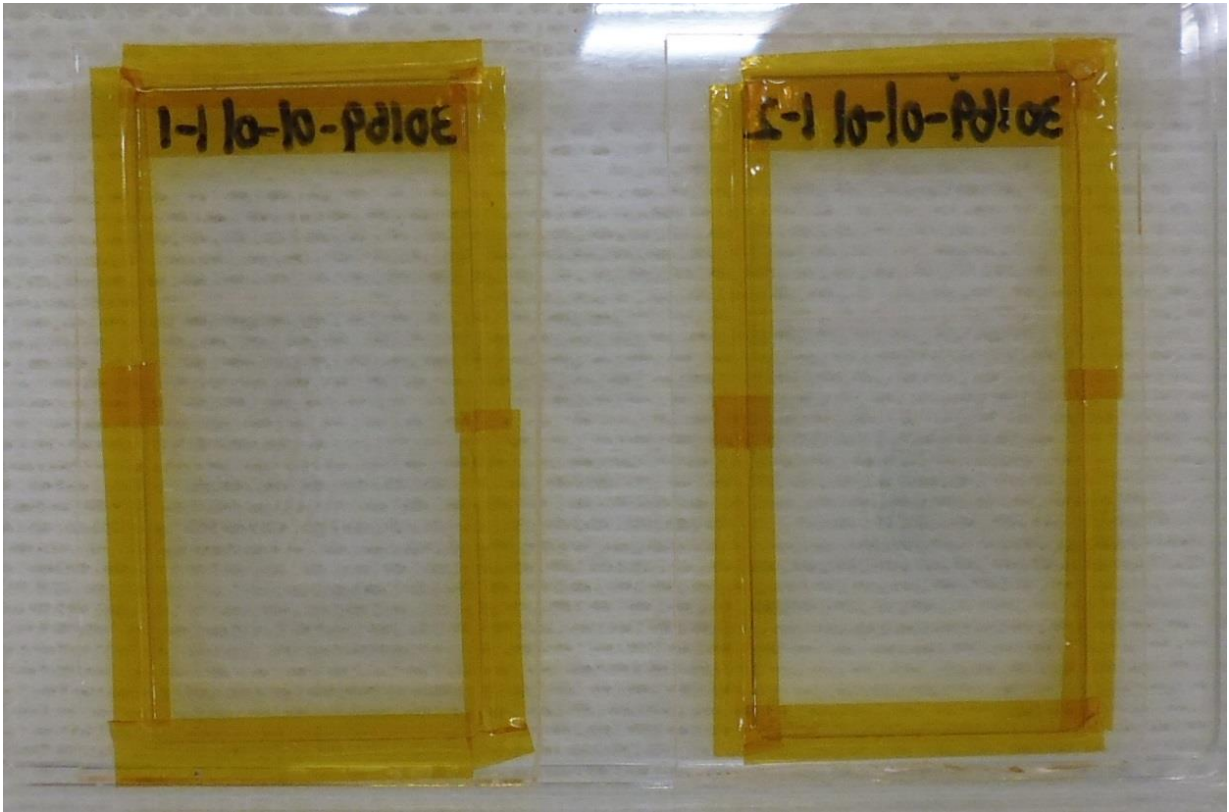
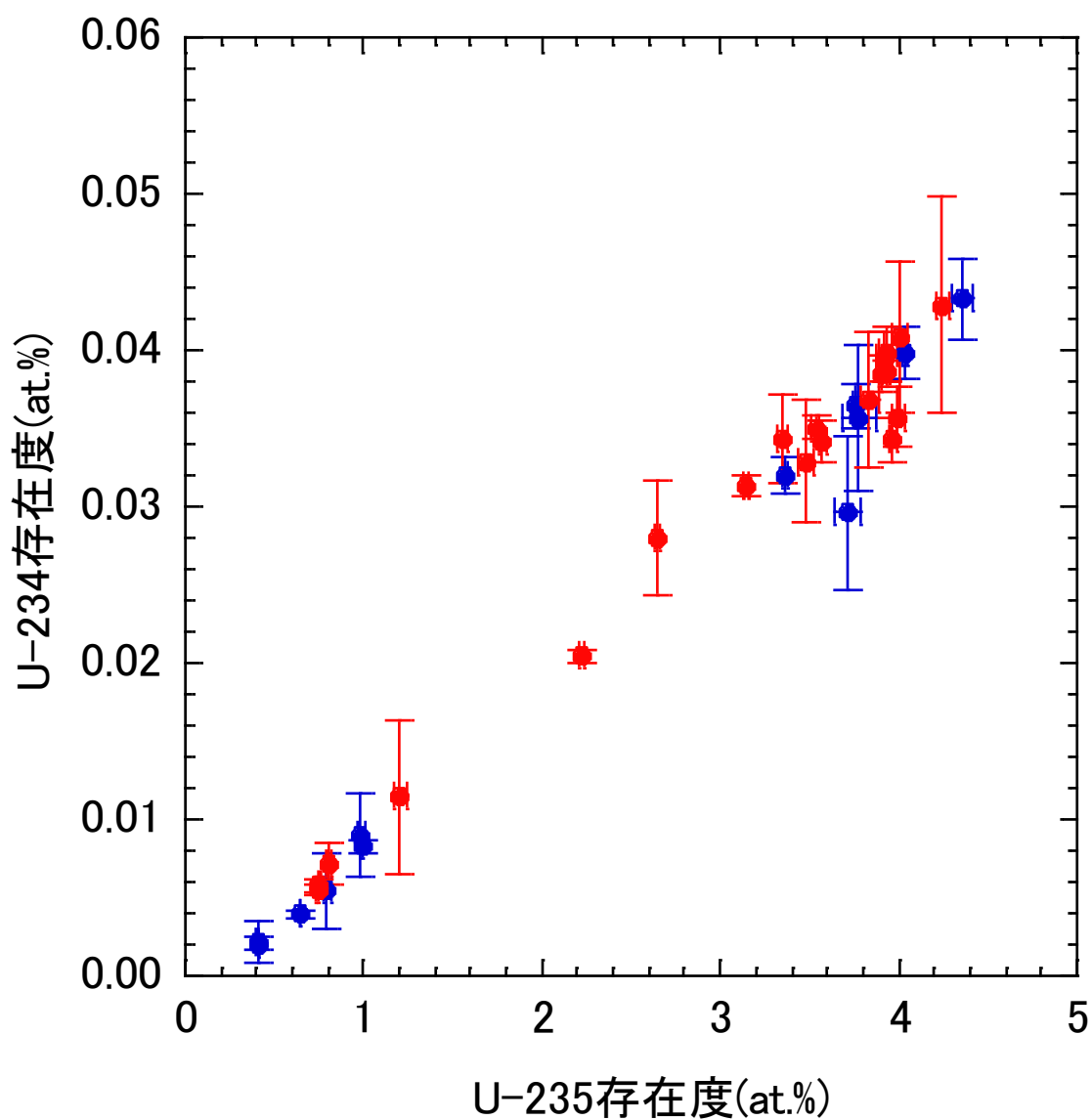


図-5.10 :  $\alpha$ T 検出材をフィルムに密着させた照射試料



- シングルコレクタ型 TIMS で測定した分析結果(H30 年度に分析)
- マルチコレクタ型 TIMS で測定した分析結果(今年度の測定結果)

図-5.11 : TIMS の違いによるウラン粒子の分析結果の比較



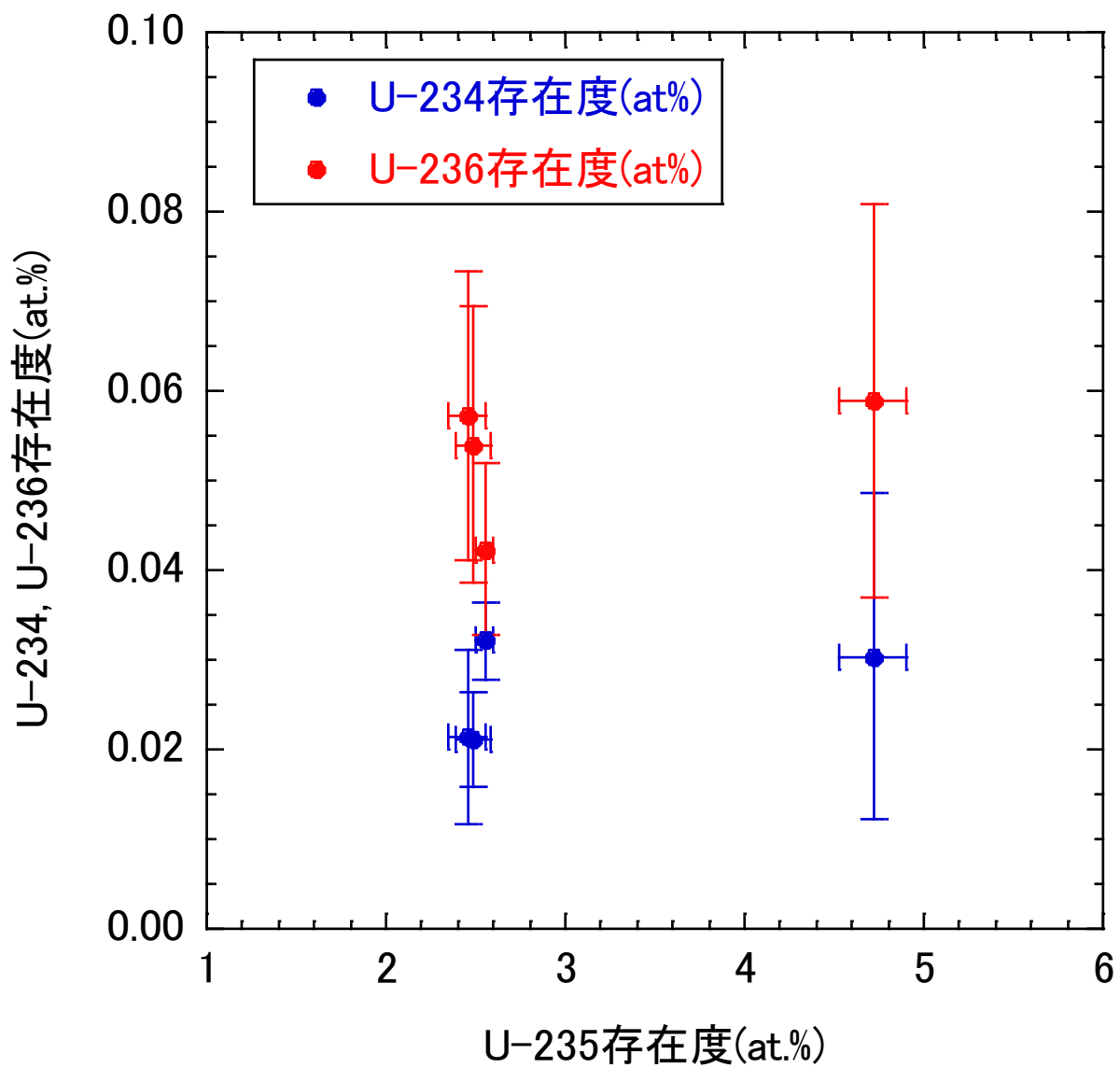


図-5.12 : FT法で検出したウラン試料の分析結果

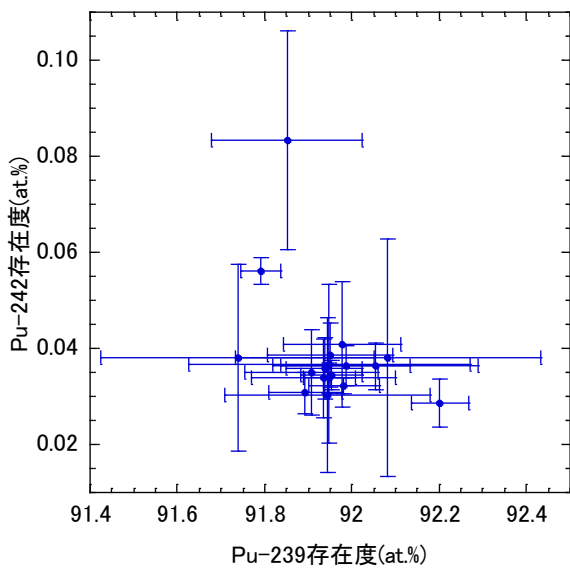
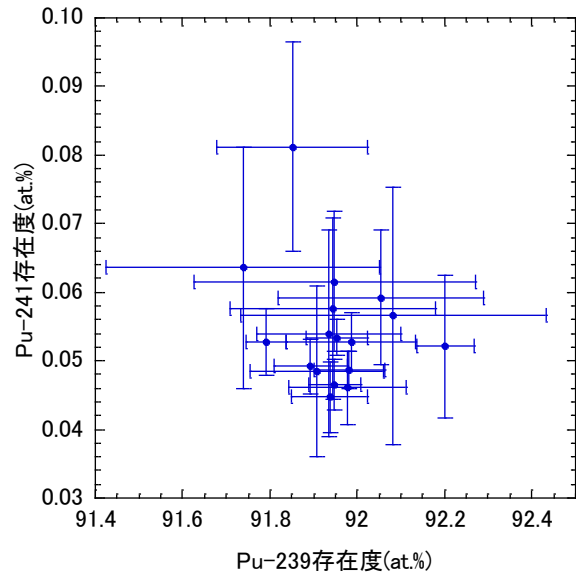
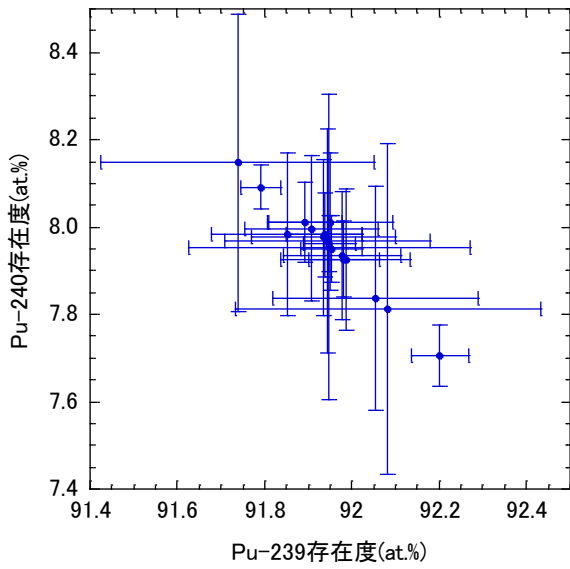


図-5.13 :  $\alpha$ T法で検出したプルトニウム粒子の分析結果

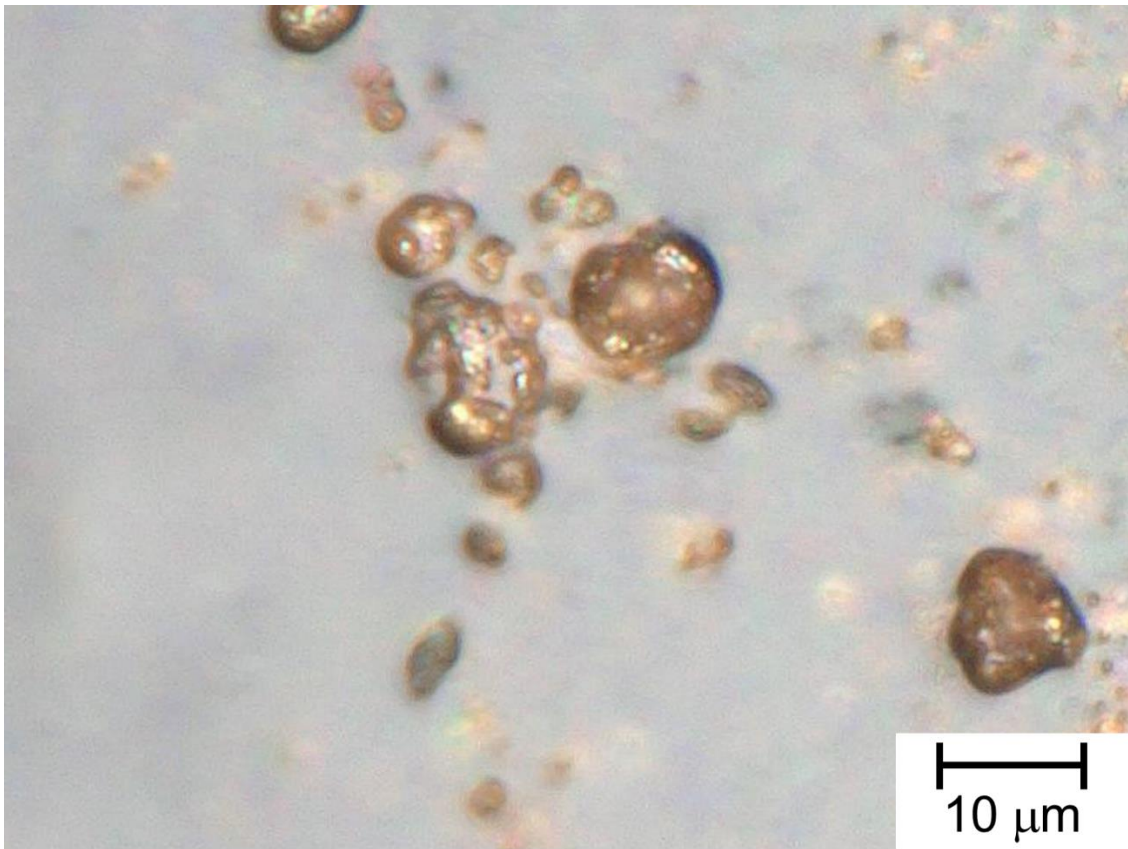


図-5.14 : アンブル管から開封して間もない二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像

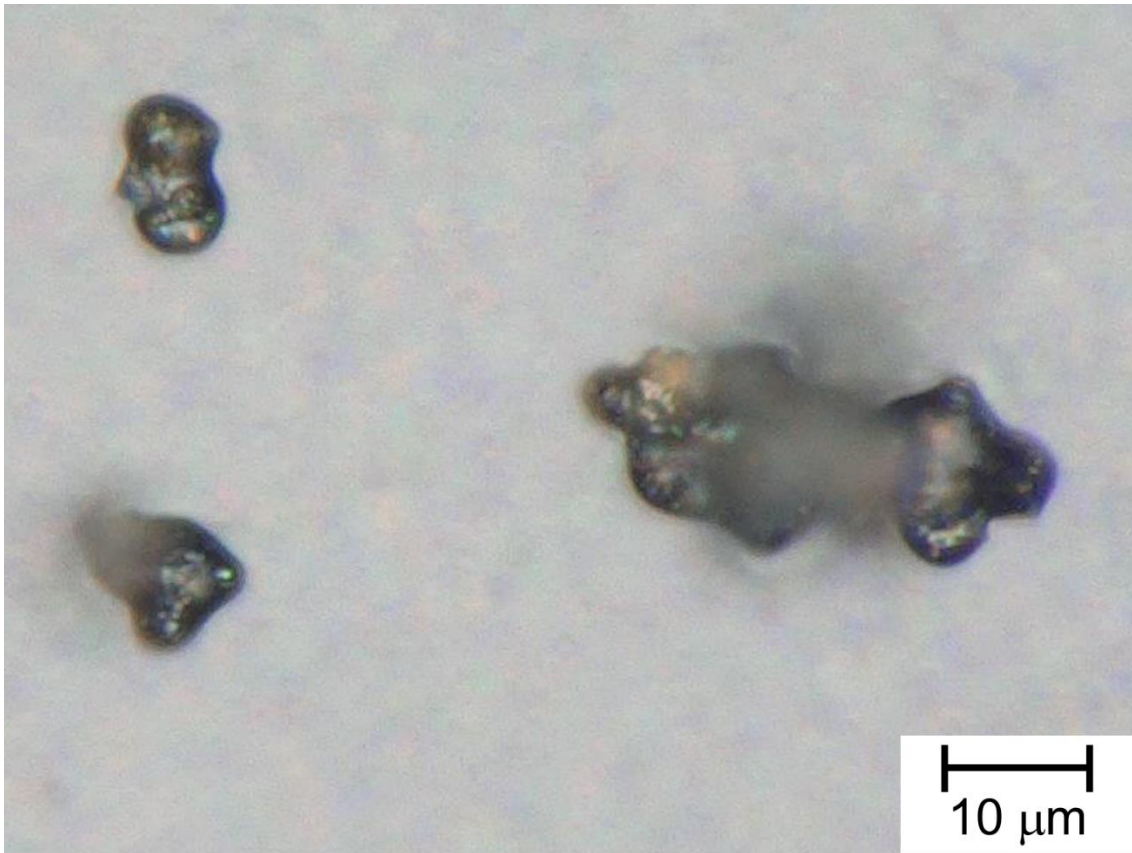


図-5.15 : 空気中に長期間さらされた二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像

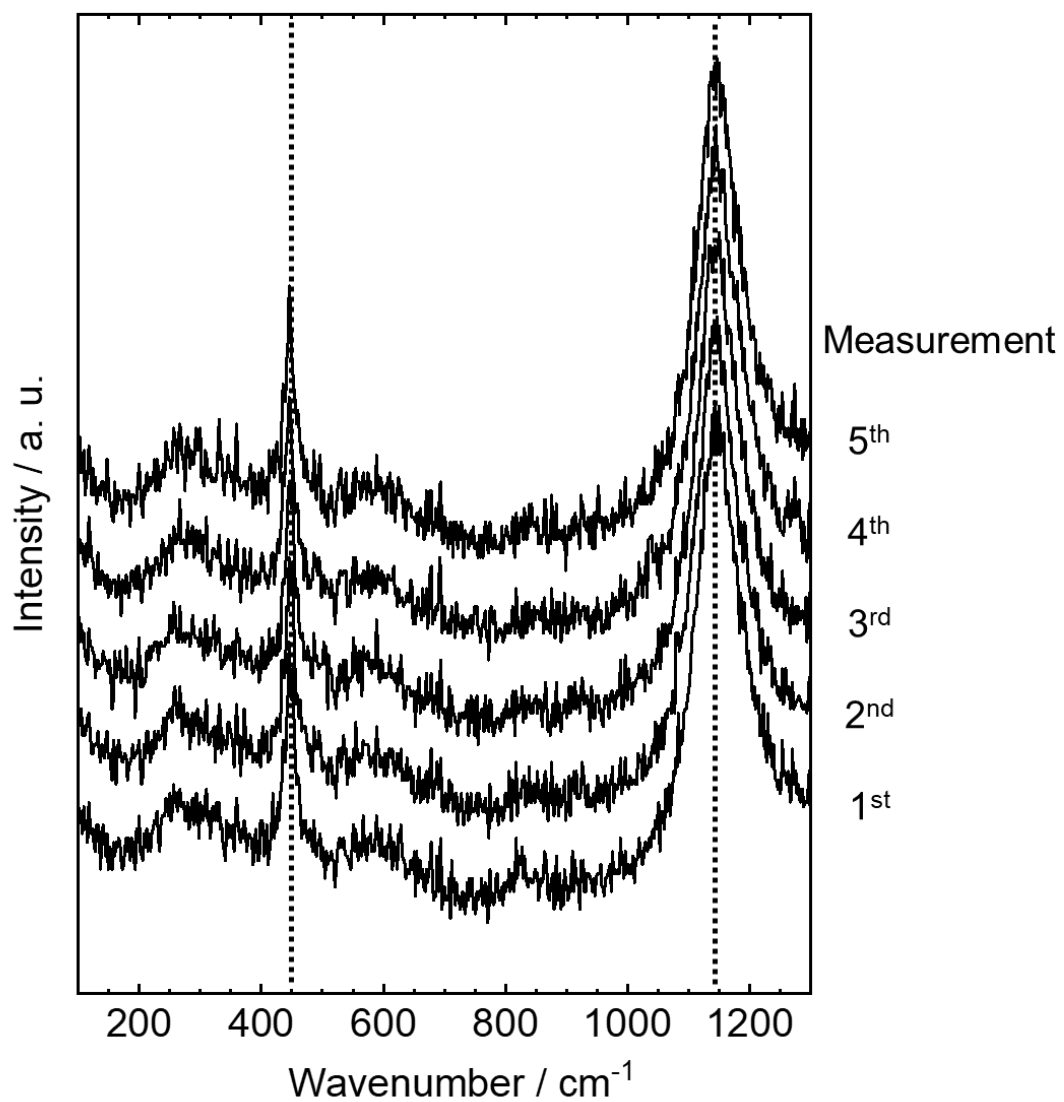


図-5.16 : 密封保管されていた  $\text{UO}_2$  粒子の繰り返し測定によるラマンスペクトルの変化

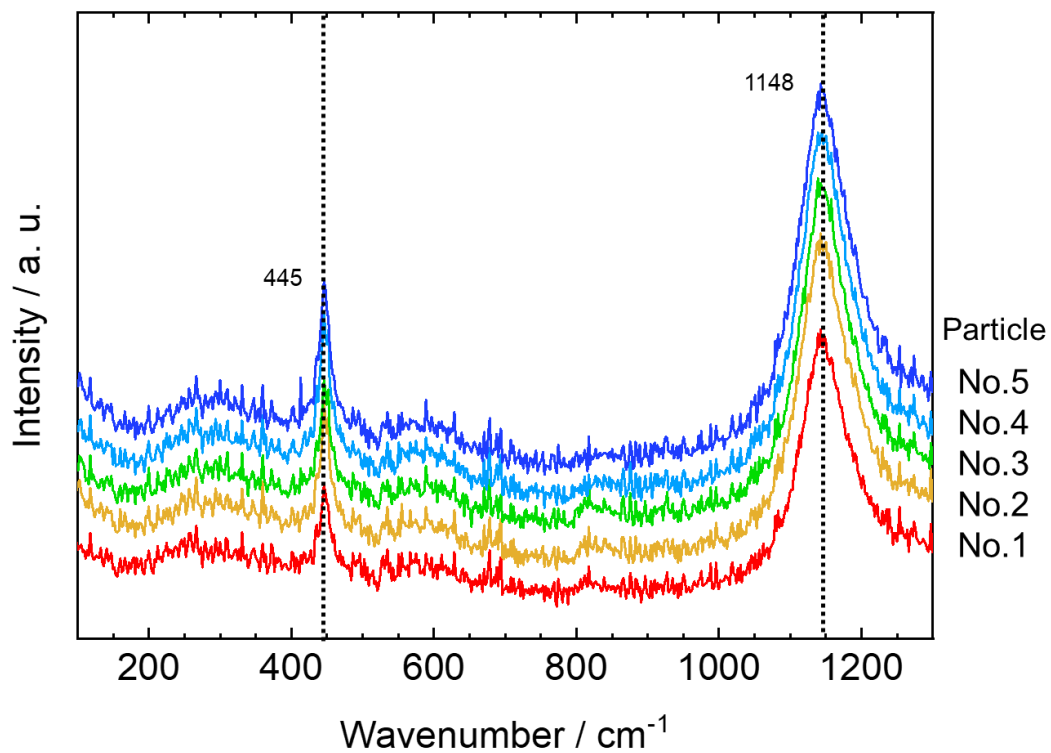


図-5. 17 : 密封保管されていた二酸化ウラン粒子 (5 個) のラマンスペクトルの比較

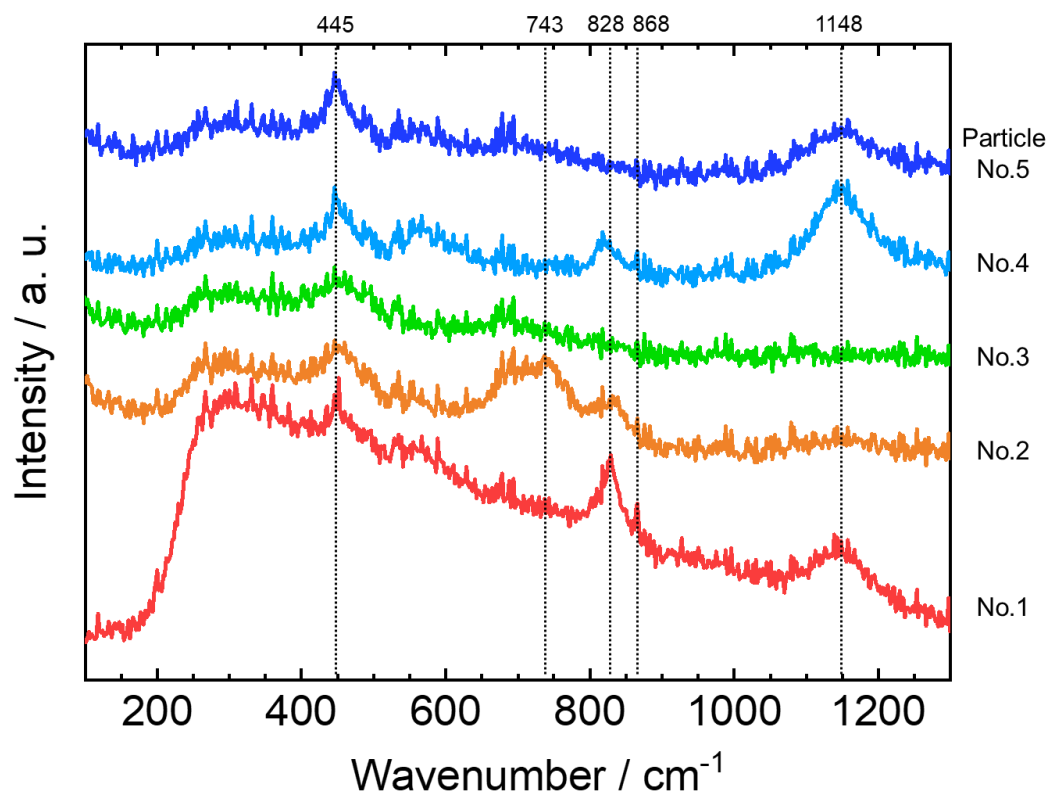


図-5.18 : 空気中に長期間さらされた二酸化ウラン粒子(5個)のラマンスペクトルの比較

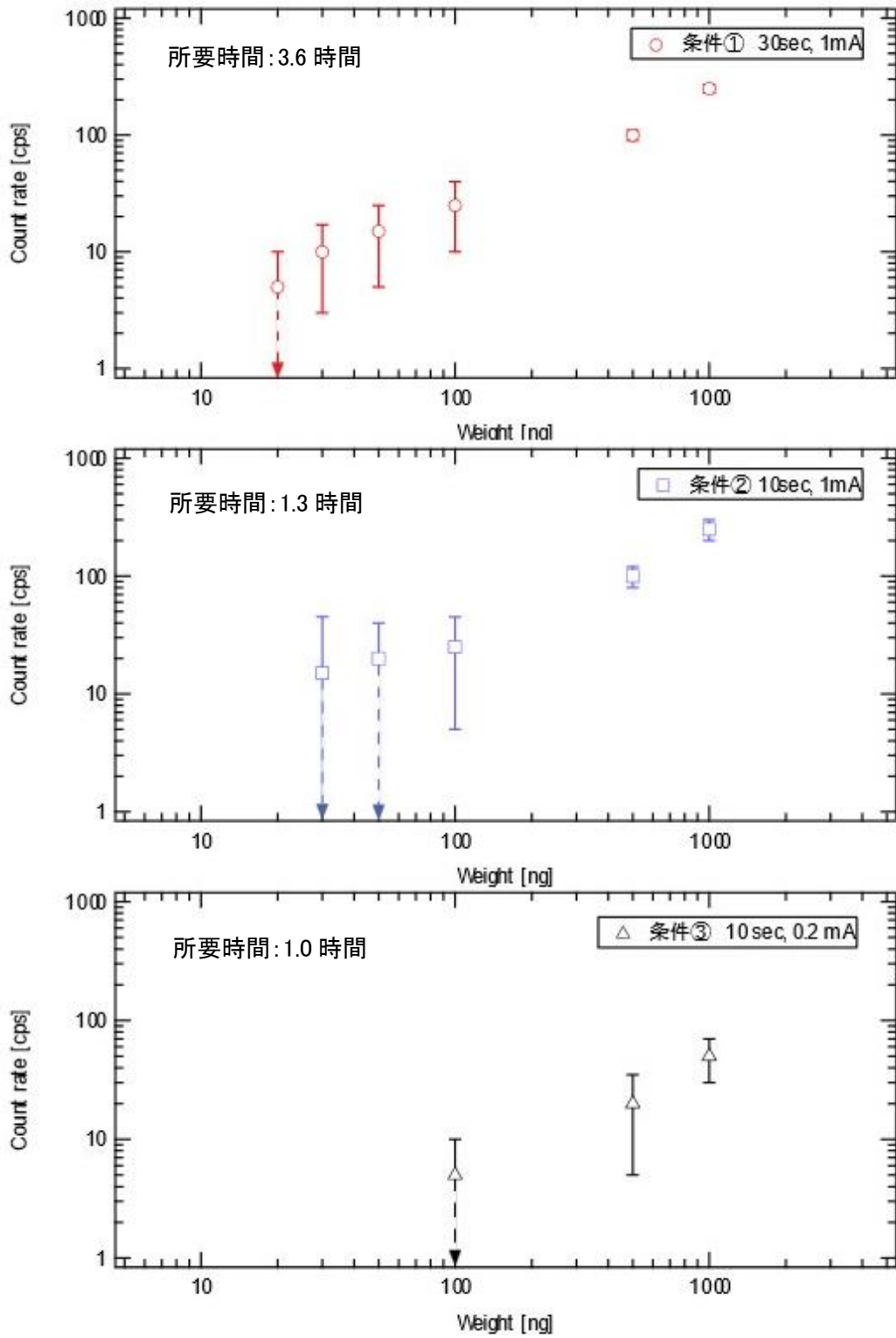


図-5.19 : 測定条件による鉛の検出感度と検出下限の比較