

令和 2 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

2021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. 試料分析に先立つ不純物測定	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 法)	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. 濃縮ウラン U850 及び U100 単一粒子を用いたウラン精製時期推定	9
4. 2. まとめ	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(LG-SIMS 法)	16
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に関する適応化試験	19
5. 6. 試料分析に先立つ不純物測定	20
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	22
7. 終わりに	23
7. 1. 令和 2 年度の総括	23
7. 2. 日本による IAEA 保障措置技術支援(JASPAS)	23
7. 3. 今後の課題	24
8. 略語一覧	25
9. 用語集	26
10. 論文、学会発表実績	29
10. 1. 日本放射化学会第 64 回討論会(2020)①	30
10. 2. 日本放射化学会第 64 回討論会(2020)②	44
10. 3. 日本原子力研究開発機構 安全研究センター報告会	54
10. 4. 第 22 回「環境放射能」研究会	62

表リスト

表-1.1	： これまでの分析法開発内容	63
表-1.2	： 分析法開発に付随して得られた技術	65
表-3.1	： 設備保守作業一覧(令和2年度)	66
表-3.2	： 清浄度管理作業一覧(令和2年度)	68
表-3.3	： マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(MC-TIMS)の主な仕様	69
表-3.4	： プルトニウム試料の同位体比測定結果	70
表-4.1	： ウラン粒子試料の精製時期分析結果	71
表-5.1	： ウラン同位体間での影響の要因とその割合	72
表-5.2	： ウラン同位体比測定における検出器の組合せ	73
表-5.3	： ウラン同位体比測定手法の開発に用いたウラン同位体標準試料溶液	74
表-5.4	： 重元素の分子イオン形成比測定結果	75
表-5.5	： U010-XSTC混合試料の同位体比測定結果	76
表-5.6	： スポット分析により得られた各粒子のラマンスペクトル	77

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	78
図-2.2	: γ 線測定用試料容器	79
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要	80
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム	81
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	82
図-2.6	: LG-SIMS法の分析手順	83
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順	84
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	85
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	86
図-3.3	: マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(MC-TIMS)の外観写真	87
図-4.1	: 検討に使用したウラン粒子の電子顕微鏡像	88
図-4.2	: ウラン粒子溶解に使用した器具	89
図-4.3	: ウラン粒子試料に用いた分離スキーム	90
図-4.4	: ウラン粒子試料の精製日からの推定経過年分析結果	91
図-5.1	: 1試料あたりの繰り返し測定回数と相対標準偏差のボックスプロット	92
図-5.2	: イオン検出器の収率補正頻度の違いによる $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値と保証値の比	93
図-5.3	: MC-ICP-MSによるウラン同位体比測定の手順	94
図-5.4	: ウラン同位体標準溶液の測定結果	95
図-5.5	: ウラン測定試料のUTEVA樹脂を用いた精製スキーム	96
図-5.6	: 等間隔に配置したウラン標準粒子への酸素ビーム照射痕	97
図-5.7	: 二か月間に渡るマニピュレーションウラン標準粒子の測定データ	98
図-5.8	: 従来のFT-TIMS分析手順	99
図-5.9	: 今回検討したFT-TIMS分析手順	100
図-5.10	: 今年度更新した装置を用いたPu粒子分析結果	101
図-5.11	: Pu同位体比TIMS測定時における平均計数率と存在度の不確かさの関係	102
図-5.12	: 更新装置を用いたU-Pu同時測定分析結果	103
図-5.13	: FT検出材の比較	104
図-5.14	: 分析に用いた八酸化三ウラン粒子の光学顕微鏡像	105
図-5.15	: 八酸化三ウラン粒子のラマンスペクトル	106
図-5.16	: ウラン粒子の光学顕微鏡像とラマン散乱光強度のマッピング分析結果	107
図-5.17	: 元素分布測定装置のスキャンイメージ	108
図-5.18	: 元素分布測定装置用検出位置校正試料	109

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一法は、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(LG-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、LG-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。本年度(2020年7月29日署名)、現状の分析能力を反映させた内容にIAEAとの契約を改訂して、年間最大145試料(パーティクル分析用試料:110、バルク分析用試料:35)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(LG-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、 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、同種施設的设计・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

令和2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(LG-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・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(LG-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. 試料分析に先立つ不純物測定

IAEA 担当者より保障措置環境試料の分析依頼が打診されると、窓口担当者が規制庁に国内試料分析予定の有無を確認するとともに、依頼された保障措置環境試料の分析許可を得る。分析許可が得られれば、窓口担当者より IAEA 担当者に分析可能と連絡する。その後、IAEA 担当者より、送付予定試料の試料 ID と非破壊法(γ 線測定、蛍光 X 線測定)によって測定された粗測定結果が送られてくる。

数日後、国際航空貨物輸送(DHL)により試料が送付される。この試料が、事前に連絡のあった ID と同一のものであるか複数名で確認し、試料を受入れる。この際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査し 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。試料スクリーニングには、 γ 線測定および蛍光 X 測定を適用した元素分布測定を実施する。 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。この試料スクリーニングにより、核物質質量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、未開封の状態でも NUCEF へ運搬し、ID 及び員数確認のうえ分析を行う。令和 2 年度に IAEA より送られてきた試料は、50 試料であった。

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ので、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。令和2年度に報告したバルク分析試料数は、35 試料(CLEAR: 15 試料、ブランクスワイプ 5 試料、NUCEF:放射性スワイプ 5 試料、ホットセル 4 試料、ブランクスワイプ 3 試料、ブランクホットセル 3 試料)であった。

2. 4. パーティクル分析技術(LG-SIMS 法)

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、LG-SIMS 法および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。LG-SIMS 法の分析手順を図-2. 6 に示す。まず、IAEA から試料を受入れた後、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ニピュレータにより、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、マニ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。令和2年度に報告したパーティクル分析(LG-SIMS)の試料数は、15 試料であった。

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、令和2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から平成31年度に引き続き、チェコの原子炉で中性子照射した試料を受入れて検証試験を継続した。

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。令和2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令和2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手順書を定め、クリーンルームでの作業者に順守・徹底を図っている。

- ・ 清浄度管理手順書
- ・ クリーンルーム入退室手順書
- ・ クリーンフード取扱い手順書
- ± 物品搬入手順書
- ・ クリーン衣服等管理手順書
- ・ 清掃に関する手順書

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。令和2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、マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置、磁場型誘導結合型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、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) マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置の整備

マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(MC-TIMS)は、パーティクル分析の FT-TIMS 法において試料中の個々の核燃料含有粒子の同位体比を測定するために用いており、保障措置環境分析において基幹となる装置である。しかし、既存の MC-TIMS は、平成 12 年度に導入してから約 20 年が経過して経年劣化が進んでおり、事業の円滑な遂行に支障が出てきたため、更新することとした。仕様の決定にあたっては、既存の装置と同等もしくはそれ以上の性能を有すること、今後のパーティクル分析の技術開発動向を見据え、それに十分対応できることなどを考慮して決定した。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 TRITON XT に決定した。機器は、令和 2 年 11 月 19 日に CLEAR B-03 室に搬入したのち、冷却水配管、真空配管及び電気配線を実施して、令和 2 年 12 月 18 日に全ての据付・調整作業を完了した。装置の外観写真を図-3. 3 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、及び機器全体を制御してデータを取得する装置制御・データ処理部により構成される。

(3) マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置の試験結果

試験では、今回更新した装置(新装置)を用いてプルトニウム同位体比測定を行い、既存装置(旧装置)と同等以上の性能を有することを確認することとした。用いた試料は、同位体標準溶液 NBS SRM947 である。この SRM947 標準溶液から 1 μ L(プルトニウム量として約 5 pg)をフィラメントへ塗布したものを測定試料とした。測定は FT-TIMS 法での試料分析時と同様に、イオンカウンティング装置の二次電子増倍管(SEM)検出器を用いて以下の操作により実施した。まず、フィラメントから放出される ^{187}Re イオンの信号強度を観察しながらイオン化フィラメントの電流値を上げた。次いで、イオン源電極電位の調整を行い、 ^{187}Re イオンの信号強度を規定の強度値に調節した。試料の測定を開始したのち、試料が塗布されたエバポレーションフィラメントの電流値を 100 mA/分の速さで上昇させた。データ取得は、エバポレーションフィラメントの電流値が 5,000 mA に到達するまで実施した。旧装置では、装着された SEM は 1 基のみであるため、プルトニウムの各同位体イオンの信号強度は磁場走査によりピークジャンピングさせて順次積分した。各同位体イオンの 1 サイクルの積分時間は、 ^{239}Pu 及び ^{240}Pu については 2.097 秒とし、存在割合の小さい同位体である ^{238}Pu 、 ^{241}Pu 及び ^{242}Pu については 2 倍の 4.194 秒とした。新装置については、「U/Pu 同位体比測定用パッケージ」の導入により 5 基の SEM を備えているため、ピークジャンピングをさせずに 5 つの同位体(^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 及び ^{242}Pu)を同時に検出して積分した。1 サイクルの積分時間は 4.194 秒とした。各同位体比の値は、最大信号強度付近で測定されたデータを用いて算出した。

その結果を表-3. 4 に示す。新装置で得られた同位体比は、標準偏差(1SD)の範囲内で保証値と

一致した結果を示し、正確な分析値が得られることを確認できた。新装置の相対標準偏差(1RSD%)は、旧装置のものに比べていずれの同位体比においても小さく、旧装置よりも優れた精度を示した。新装置で測定した3試料の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の相対標準偏差(1RSD%)の平均値は約0.4%であり、旧装置で測定した3試料の平均値の約0.9%に比べて1/2以下であった。そのほかの同位体比においても、新装置の3試料の相対標準偏差(1RSD%)の平均値は全て旧装置の1/2以下であった。このように、新装置は旧装置に対して2倍以上精度良く分析値が得られる高い性能を有していることが確認できた。この新装置で得られる $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の相対標準偏差は0.5%以下(1RSD%)であり、十分な測定精度でFT-TIMS法でプルトニウム粒子の同位体比測定を実施できることを確認したので、今後はIAEA試料の分析に用いる。

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。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ことから、最近では、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。核物質含有粒子の精製時期決定については、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言及され会合の勧告書にまとめられているほか、平成 30 年度に開催された技術会合においても、IAEA からはウラン粒子の精製時期決定の更なる開発調査を奨励する旨が改めて述べられていた。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}U が約 25 万年の半減期で ^{230}Th に壊変することを利用して、ウランからトリウムが分離されたとき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。平成 28 年度から開始した本検討では、昨年度までに ^{235}U 濃縮度 85% 及び 10% の濃縮ウランの溶液や複数個の粒子を対象として、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}U 濃縮度 85% 及び 10% の濃縮ウランの単一の粒子を対象として、精製時期決定法の検討を行った。最後に、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法のこれまでの開発成果をまとめた。

4. 1. 濃縮ウラン U850 及び U100 単一粒子を用いたウラン精製時期推定

試料としては、同位体標準物質 NBS U850 (85%濃縮) 及び U100 (10%濃縮) の U_3O_8 粉末を用いた。試料は、U850 及び U100 について単一の粒子を各 5 個選定して用いた。図-4. 1 に検討に使用した U850 ウラン粒子 (試料 No. U33 (850)) の電子顕微鏡像を例として示す。分析操作は昨年度までに確立した手順に従って同様の操作で行った。操作手順の詳細は以下のとおりである。まず、ウラン粒子を電子顕微鏡下で選定したのちマイクロマニピュレーションにより 5 mm 角の Si チップ上に移送し、その Si チップは 7 mL 容量の PFA ジャー内へ静置した。図-4. 2 に Si チップ及び PFA ジャーの外観図を示す。次いで、PFA ジャー内に 8M 硝酸 1.8 mL 及び 20% 塩酸 0.2 mL を添加して PFA ジャーの蓋をきつく閉め、ホットプレート上で約 7 時間加熱して粒子を溶解した。この際、酸溶液の蒸発損失を抑えるため、PFA ジャー本体のネジ山部にテフロン製のシールテープを三重に巻き付けてジャー本体と蓋との隙間を埋めて密閉性を高めた。加熱溶解ののち、放冷して PFA ジャーから Si チップを取り出し、 ^{233}U 濃縮同位体標準スパイク溶液 0.22 mL (^{233}U 量として約 0.5 ng) を添加し、この溶液を蒸発乾固した。乾固後は、68% 硝酸 0.7 mL を添加して溶解して蒸発乾固し、更に 30% 塩酸 0.7 mL を添加して蒸発乾固した。この原子価調整処理を経た乾固物を 8.5M 塩酸 0.7 mL で溶解した。これを分離用試料溶液とし、陰イオン交換樹脂が詰められたカラムへ充填した。図-4. 3 に分離スキームを示す。PFA ジャー内の残存試料を全てカラムへ充填するため、8.5M 塩酸 0.1 mL をジャーに入れて容器内部を洗い、この溶液についてもカラムへ充填した。この操作をさらに一度繰り返した。この溶液が全て溶出したのちは、図-4. 3 の分離スキームに従って、8.5M 塩酸、次いで 0.2M 塩酸を通液してトリウムとウランを分離した。回収したトリウム及びウラン溶出液は、蒸発乾固したのち、乾固物を 68% 硝酸 0.3 mL で溶解し、再び蒸発乾固した。そののち、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分離で回収した全量を用い、ウラン試料については回収した量を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を装着せずに行い、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 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}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。

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

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経過年数を決定した。

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

表-4.1 に精製日からの推定経過年数及び推定精製日の分析結果を示した。また、精製日からの推定経過年数については図-4.4 にも示した。U850 及び U100 ウラン試料の参照値としては Williams らの文献値を用いた(参照精製日 U850 試料:1957/5/26(参照経過年 63 年)、U100 試料:1959/2/16(参照経過年 61 年)、Williams R.W. and Gaffney A.M., *Proc. Radiochim. Acta*, 1, 31-35 (2011))。図-4.4 中の数値は各単一粒子中のウラン実推定量、及び括弧内の数値は ^{230}Th 推定量を示す。U850 試料の場合、相対不確かさは 47%~92%と大きいものの、全ての粒子において不確かさの範囲内で参照経過年数と良く一致した結果が得られた。

本精製時期決定技術における精製年代分析値の不確かさはウラン試料中に含まれる ^{230}Th 量、則ち $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 同位体比測定の不確かさが支配的であることは分かっている(平成31年度成果報告書参照)。これらのことから、含まれる ^{230}Th 量が少ない、極微量の試料や精製からの経過年数が少ない(すなわち、若い)試料を対象とした場合、優れた不確かさで分析値を得るには $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 同位体比を高感度に測定することが望まれる。

U100 試料の場合、U30(100)及びU05(100)粒子は不確かさ(95%信頼区間)の範囲を僅かに超えて参照経過年数より長くなる傾向を示したが、参照年数と近い値を示した。U03(100)、U16(100)及びU35(100)粒子については、得られた推定経過年数が不確かさの範囲を大きく超えて参照経過年と一致せず、粒子中の ^{230}Th 量が少なくなるにつれて経過年数が古くなる傾向を示した。このような U100 試料では、化学分離などの操作中に外界から混入する ^{230}Th 量が ^{234}U の放射壊変によって生成する ^{230}Th 量(0.5 fg 以下)に比べて無視できないほど多いため、見た目の経過年数を大きく引上げたものと考えられる。無試料で同様の化学分離を行うなどして外界から混入する ^{230}Th 量を補正する試みも行って見たが、現時点では十分な正確な経過年数を得るには至らなかった。

以上の結果から、単一の粒子を用いた場合、U100 試料については粒径が小さなウラン粒子では正確な経過年数の推定に限界があるものの、U850 試料については全ての試料において不確かさの範囲内で参照経過年と良い一致を示し、正確な精製年代分析が可能であることを実証できた。

4.2. まとめ

平成28年度から開始した濃縮ウラン粒子の精製時期決定法においては、85%及び10%濃縮組成ウランの溶液試料及び複数個の酸化物粒子試料を用いて検討を行い、その分析技術を昨年度ま

でに確立し、今年度はその分析技術を単一の酸化物粒子に適用し、85%濃縮ウラン粒子および10%濃縮ウラン粒子について正確な精製時期の決定に成功した。これにより、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の基本技術の確立を達成した。

^{230}Th 含有量が少ない(極微量の試料や精製からの経過年数が少ない)ウラン粒子試料を対象とした場合、精度が高い分析値を得るには、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 同位体比をマルチコレクタ型 ICP-MS 等を用いて高感度に測定することが望まれる。今年度の検討で明らかになったように、極微量試料を対象とした場合に正確な分析値を得るためには、 ^{230}Th の混入を fg 以下の量で制御する必要がある。これについては分析操作や使用器具の改良、作業環境の工夫などが今後の課題となる。

5. 分析手法適応化試験

5. 1. バルク分析技術 (CLEAR)

(1) マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いたウラン同位体比測定手法の開発

保障措置環境試料分析では、フェムトグラムからナノグラムのウランを正確かつ高精度で分析する必要がある。試料中の極微量ウランは、化学処理による分離・精製後、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により測定される。複数の異なる種類の検出器を有するマルチコレクタ型 ICP-MS (MC-ICP-MS) は、複数の同位体を同時に測定でき、プラズマの揺らぎやミスト生成の変動の影響を受けないため、正確かつ高精度な測定が可能である。ファラデー検出器は、存在度が高い²³⁸U同位体からの強い信号の入力に対しても許容できるだけでなく、感度などで検出器間の個体差が生じないため、存在度が高いウラン同位体の測定や、ウラン同位体標準を用いたマスバイアスの補正などに効果的である。一方、イオン検出器は微弱な信号に対しても高感度に応答するので、存在量の少ない同位体 (例えば、²³³U, ²³⁴U, ²³⁶U 等) の極微量測定が可能である。

本年度は、MC-ICP-MS (Thermo Scientific 社製 Neptune-XT) を IAEA からの分析依頼試料に対して正確な同位体分析をするため、標準試料の測定を通して測定条件の最適化や正確な分析値を得るための補正方法など以下の 4 項目について条件を検討した。

- ①存在度が高いウラン同位体が低い同位体に及ぼす影響の定量的評価
- ②1試料当たりの連続繰り返し測定回数の最適化
- ③イオン検出器の収率補正頻度の決定
- ④測定手順の妥当性評価

(2) 実験方法

①存在度が高いウラン同位体が低い同位体に及ぼす影響の定量的評価

ナノグラム量が存在する²³⁸Uや、数十ピコグラム量が存在する²³⁵Uに対して、フェムトグラム量しか存在しない²³³U、²³⁴U及び²³⁶Uを正確に測定するためには、隣り合うウラン同位体からの影響を補正する必要がある。存在度が高いウラン同位体が低い同位体に及ぼす要因を表-5. 1 に示す。質量数 234 の位置で得られる信号強度は、²³⁴U 同位体由来のものほかに、隣接する²³⁵Uピークの裾の一部が²³⁴Uのピーク位置にかかるテーリングがある。このため、見た目の信号強度は²³⁴U同位体由来のものより僅かではあるが高くなる。²³⁶U同位体の場合も同様に隣接する²³⁵Uピークからテーリングの影響を受ける。更に²³⁵U同位体イオンと、溶液中に存在する水素イオンの結合により生成した水素化物(²³⁵U¹H)イオンが質量数 236 の位置で検出されるため、この水素化物による影響についても補正する必要がある。同位体比が既知のウラン標準試料を使って同位体比保証値との差を測定し、これらの影響を定量的に評価した。

Neptune-XT への溶液試料の導入には、100 $\mu\text{L min}^{-1}$ の PFA ネブライザー及びスプレーチャンバーを用いた。表-5. 2 にウラン同位体比測定における検出器の組合せを示す。標準試料として種々のウラン同位体標準溶液 (CRM U015, CRM U0002, IRMM184) を用いた。

CRM U015 同位体標準溶液 (U: 5 ppb) を用いて²³⁸Uおよび²³⁵Uのイオン強度をそれぞれ L4 と L5 のファラデーカップで測定して得られた信号強度比と、べき乗関数による補正式を用いて質量差別効果 (マスバイアス) を補正した。

²³⁵U から²³⁶U への水素化物とテーリングの影響評価について、CRM U015 同位体標準溶液 (ウラン濃度 1 ppb) を用いてそれぞれの質量数におけるイオン強度比を測定し、²³⁸U¹H/²³⁸U 比を P1 とした。²³⁸U からのテーリングの影響評価 (P2) は、²³⁶U をほとんど含まない CRM U0002 同位体標準溶液

(ウラン濃度 10 ppb)を用いて、同位体比測定用の検出器の組合せの $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比から求めた。 ^{234}U 測定における ^{235}U のテーリングの影響評価(P3)は、CRM U015 同位体標準溶液(ウラン濃度 1 ppb)を用いて、質量数 237 におけるイオン強度と ^{238}U の比から求めた。 ^{233}U 同位体測定におけるウラン全体からの影響評価(P4)については、天然ウランである IRMM184 同位体標準溶液(ウラン濃度 1 ppb)を用いて、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比から求めた。

②1試料あたりの連続繰り返し測定回数の最適化

CRM U015 同位体標準溶液(ウラン濃度 1 ppb)の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比について、1試料あたりの連続繰り返し測定回数を 5, 10, 20 回と変えてこの試料標準溶液 21 試料を測定し、得られた測定値の平均値との偏差の大きさや全試料を測り終えるまでの所要時間から、1試料あたりの最適な連続繰り返し回数を検討した。

③イオン検出器の収率補正頻度の決定

同位体比を精度よく正確に測定するためにイオン検出器の収率(感度安定性)の時間変動を適切な頻度で補正する必要がある。CRM U015 同位体標準溶液(ウラン濃度 1 ppb)を試料と見立て、1試料あたりの連続繰り返し測定回数を 10 回としたときに最適な補正頻度を検討した。補正頻度として 1、2、3、4、5、9、19 試料毎に行い、測定値と保証値の比から最適な補正頻度を検討した。

④測定手順の妥当性評価

上記①～③の検討結果を踏まえ、U同位体比の測定手順を決定し、表-5. 3 に示すように同位体比及び濃度が異なる同位体標準溶液を測定し、正確に同位体比が測定できることを確かめた。

(3) 結果と考察

①存在度が高いウラン同位体が低い同位体に及ぼす影響の定量的評価

主要ピークが微量ピークへ及ぼす要因、影響評価に用いた同位体標準溶液及び評価結果を表-5. 1 に示す。 ^{236}U については、 ^{235}U からのテーリング及び水素化物による影響(P1)が 1×10^{-5} であった。また、 ^{238}U からのテーリングの影響(P2)が 1×10^{-8} であった。この結果は、 ^{238}U を 1 ppb 含む溶液を測定した場合、 ^{238}U ピーク(4×10^6 cps 相当)から ^{236}U へのテーリングは 0.04 cps 程度であることを意味している。同様に、 ^{235}U から ^{234}U へのテーリングの影響(P3)は 8.7×10^{-8} 、U 全体から ^{233}U への影響(P4)は 9.8×10^{-8} であった。

この方法で影響の定量的評価を試料分析毎に行って測定結果を補正し、正確な分析結果を得ることにした。

②1試料当たりの連続繰り返し測定回数の最適化

CRM U015 溶液を用いて、1試料あたりの繰り返し測定回数を 5、10、20 としたときの $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の相対標準偏差のボックスプロットを図-5. 1 に示す。一元配置分散分析の結果、相対標準偏差の平均値、則ち標準偏差の大きさに対して、繰り返し測定回数の違いによる有意な差はなかったが、箱の上下の大きさで示される四分位範囲は 10 回繰り返し回数の際に最も小さく、値が揃った分析結果を得ることができた。IAEA の環境試料(4 試料)とプロセスブランク 1 試料を想定した場合、検出器の収率補正などの同位体標準溶液の測定時間も含めると、全試料を測定し終わるまでに必要な時間は、繰り返し回数が 5、10、20 回の場合に対してそれぞれ 4、4.8 及び 6.5 時間となる。日常業務の時間的な観点からも 10 回の繰り返し測定が適切であることから、1試料あたりの繰り返し

測定は 10 回とした。

③イオン検出器の収率補正頻度の決定

イオン検出器の収率補正頻度を 1, 2, 3, 4, 5, 9, 19 試料毎に実施した場合の CRM U015 の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値と保証値の比を図-5. 2 に示す。同位体標準による補正頻度が高いほど正確な分析値を得ることが期待できるが、試料全体の測定を終了するまでに長時間を要する。一方、9 試料毎や 19 試料毎では補正の間隔が長すぎるため収率補正が適切になされておらず、保証値から大きく外れる測定値が頻発した。試料測定のほかにも測定毎に装置試料導入内部の十分な洗浄が必要であり、1日の内に試料測定に費やせる時間的な制約も考慮してできる限り高頻度で補正することとした。計画している測定手順を図-5. 3 に示す。測定後に装置試料導入部に残存しているウランの洗浄に時間を要するので、分析試料を測定する毎にウランの同位体標準溶液を測定し、イオン検出器の収率を補正することとした。

④測定手順の妥当性評価

決定した測定手順(図-5. 3)に従って種々のウラン同位体標準を測定した。図-5. 4 に示すように得られた測定値は保証値と誤差範囲内で一致し、本測定手順が妥当であることを確認した。

(4)まとめ

今後、この適用化試験の成果を IAEA からの依頼試料分析へ適応し、正確で精度が高い分析結果を IAEA に提供する。

5. 2. バルク分析技術 (NUCEF)

NUCEF で実施した保障措置試料分析において、定常の操作手順により分離・精製を経たウランの ICP-MS 測定試料中にタングステン(W)や鉛(Pb)が尚多く残存する試料が幾つか観察された。ICP-MS 測定においては、試料中に不純物として存在する重元素とアルゴン(Ar)、酸素(O)などが結合してウランと同じ質量数の分子イオンを形成することにより、ウランの同位体比測定、特に存在度が低い ^{233}U や ^{236}U の正確な同位体比測定に妨害を及ぼす恐れがある。Pb については、ウラン同位体の質量数 m/z 233、234、235、236 及び 238 に分子イオンの顕著な信号は観察されないとされる(Anthony D. Pollington, William S. Kinman, Susan K. Hanson, and Robert E. Steiner, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 307, 2109–2115 (2016))ため、ウランの正確な同位体比測定への影響は無視できると考えられる。一方、タングステンについては、その分子イオンの影響は不明である。また、イリジウム(Ir)及びプラチナ(Pt)は Ar と結合してウランの同位体と同じ質量の分子イオンを形成し、正確な測定に影響を及ぼす恐れがあるとされる(Seong Y. Oh, Seon A. Lee, Jong-ho Park, Myungho Lee, and Kyuseok Song, *Mass Spec. Lett.*, 3, 54–57 (2012))。保障措置分析に用いている ICP-MS (ELEMENT2) 装置におけるそれらの分子イオンによる影響についてはこれまで定量的に評価したことがなかった。そこで、ICP-MS 測定試料中に上記のような重元素が不純物として混在した場合について、ウラン同位体比測定への影響を定量的に把握するため、(1)それらの分子イオン形成比を測定した。更に、(2)ウラン測定試料中にそれらの重元素が混入していた場合の精製方法として UTEVA 樹脂を用いた精製の適用を検討した。

(1) 元素の分子イオン形成比の測定

① 実験方法

重元素の分子イオン形成比の観察は、ウラン同位体の質量数 (m/z 233、234、235、236 及び 238) と同じ質量になる分子イオン $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3$ 及び $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ を対象に行った。元素混合標準 XSTC-7 (含有元素: 金、イリジウム (Ir)、パラジウム、白金 (Pt)、ロジウム、ルテニウム、スズ、テルル、ハフニウム、アンチモン) 及び XSTC-8 (含有元素: ホウ素、炭素、ゲルマニウム、ニオブウム、リン、硫黄、ケイ素、タンタル、チタン、タングステン (W)、ジルコニウム、レニウム (Re)) の溶液 (濃度: 各元素約 400ppt) を用い、 ^{193}Ir 、 194 、 195 、 196 、 ^{198}Pt 、 ^{186}W 、 185 、 ^{187}Re 及びそれらの上記分子イオンの計数率を測定して分子イオン形成比を得た。測定は日を変えて 2 回行った。

② 測定結果

その結果を表-5. 4 に示す。いずれの分子イオンも形成比は測定 1 回目と 2 回目とで厳密には一致しないものの、同じ測定回における同元素から成る分子イオン PtAr 及び ReO_3 の形成比はそれぞれ値を良く再現した。測定回によって形成比が異なるのは測定時にイオン化効率やプラズマ温度などの条件が日ごとで厳密に一定でないためと考えられるが、いずれの分子イオンも 2 回の測定において概ね同じ桁数で形成される結果であった。 $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 、 194 、 195 、 $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 185 、 $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 及び $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3$ 分子イオン形成比は平均で、それぞれ 2×10^{-5} 、 7×10^{-5} 、 5×10^{-5} 及び 3×10^{-5} であった。 $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ については測定回で分子イオン形成比の変動が大きい、全体的に分子イオンの形成比は 10^{-5} であることが分かった。

(2) 測定試料の UTEVA 分離による精製の適用検討

① 実験方法

ウラン測定試料中に Ir、Pt、W、Re 等が混入していた場合にそれらの重元素不純物を除くための方法として、UTEVA 樹脂 (アイクロムテクノロジー社製) を用いた分離によるウラン精製法の適用を検討した。試料としては、ウラン同位体標準 U010 (1%濃縮組成) 溶液と XSTC-7 溶液及び XSTC-8 溶液とをそれぞれ混合して合計 7 mL としたもの (U010-XSTC7 試料及び U010-XSTC8 試料) を用いた。試料中のウラン量及び各 XSTC 含有元素量は約 1 ng 及び約 2.8 ng (濃度: U 約 140ppt、XSTC 含有元素 約 390ppt) とした。試料の精製スキームを図-5. 5 に示す。まず、精製しない状態の試料 (精製前試料) を ICP-MS 測定した。そのうち、測定残溶液を石英ビーカーに移して蒸発乾固したのち、3M 硝酸 2 mL を加えて溶解し、その溶液を UTEVA 樹脂カラムへ充填した。次いで、3M 硝酸 5 mL をカラムへ通液して不純物元素を溶出させたのち、溶出液の受け容器を ICP-MS 測定用容器に換えて 0.02M 硝酸 5 mL を通液してウランを溶出させた。ウランを受けた容器に 8M 硝酸 0.268 mL 及び超純水 1.732 mL を直接加えて測定用試料を調製し、この試料 (精製後試料) を ICP-MS 測定した。

② 結果と考察

精製前後の同位体比測定結果を表-5. 5 に示す。精製前の U010-XSTC7 試料及び U010-XSTC8 試料の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、並びに U010-XSTC8 試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は同位体標準の保証値からの偏差 (BIAS%) が大きく、測定精度 (1RSD%) の範囲を超えて保証値と一致しない結果であった。これは、U010-XSTC7 試料については m/z 234 及び 236 への 197 、 $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 分子イオンの寄与、U010-XSTC8 試料については m/z 234 及び 235 への $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3$ 及び $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 分子イオンの寄与を受けたためである。U010-XSTC8 試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が大きい理由については XSTC-8 に含有される元素等が複雑な分子イオンを形成して m/z 236 へ寄与したと推測する。この

精製前試料の測定結果から、ウラン試料中に Ir、Pt、W、Re 等の重金属が多量に存在した場合はウランの正確な測定に影響を及ぼすことが確認された。一方、精製後の試料についてはいずれの試料の全ての同位体比について測定精度(1RSD%)の範囲で保証値と良く一致した値を示した。

この評価実験に用いた同位体標準 U010 には ^{233}U が含まれていないため、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比への $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 及び $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 分子イオンの影響を定量的に評価することはできなかった。しかし、精製前後の m/z 233 における ICP-MS 測定の計数率の変化から推測することができる。精製前後の m/z 233 の ICP-MS 測定の計数率は U010-XSTC7 試料では 5.0 cps から 0.4 cps へ、U010-XSTC8 試料では 31 cps から 0.5 cps へ減少し、いずれの試料もバックグラウンドレベル(約 0.5 cps)になっていた。この計数率の減少から、UTEVA 分離を行うことにより $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の測定に対しても分子イオンの影響を無視できる程度まで低減できると考えられる。

このウラン精製における重金属元素の除染係数(試料中の分離前の元素量/分離後の元素量)は、Ir:139、Pt:161、W:1174 及び Re:736 であり、分子イオンの影響を無視できるほど十分に高い値であった。この結果から、UTEVA 分離による精製を行うことで、Ir、Pt、W、Re 等の分子イオンの影響を排除し、正確な分析結果を得ることができることが確認できた。

以上の検討から、ウラン精製の追加が必要になった場合でも、僅か一日で測定試料調製まで可能であり、分析期間の長期化を避けることができる。

③まとめ

上記の検討から、保障措置分析に用いている ICP-MS (ELEMENT2) 装置においては、測定試料中に Ir、Pt、W 及び Re が多量に存在した場合に 10^{-5} の桁で分子イオンを形成することを明らかにし、ウラン精密同位体比測定を妨げる恐れがあることを明らかにした。また、それらの不純物元素の分子イオンの影響を排除する方法として UTEVA 分離による精製法が適用可能であることを実証した。これらのことから、今後 NUCEF に依頼された試料については、精密同位体比測定に先立ち行う予備測定において、測定試料中のそれらの重元素を観察することとし、その結果と本検討で得られた分子イオン形成比等から再精製の実施の有無を決定し、正確な分析値の取得に資する。

5. 3. パーティクル分析(LG-SIMS 法)

(1) 保障措置環境試料のルーチン分析

①背景

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、LG-SIMS 法は迅速かつ正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に、酸素イオンビームを個々の粒子に照射する。酸素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 では IAEA より依頼される保障措置環境試料分析へ高質量分解能の Large geometry-SIMS(LG-SIMS)装置を適応している。現在の LG-SIMS 装置によるルーチン分析では、最初に濃縮度 10%のウラン標準粒子を用いて酸素イオンビームのフォーカスやウラン同位体の二次イオン強度を確認および調整する。次に、検出器の検出効率を決定する測定とマスバイアスの決定を目的としたウラン同位体比測定を行う。これらの装置校正を終えた後、実試料を測定する。実試料測定後にも標準粒子の測定を行うことで装置の状態が一日の間で安定していることを確認する。標準粒子によるこれらの測定は日々継続して行い、得られたデータを管理することで装置状態の異常検知や、長期間

に渡る安定性の確認に役立っている。

LG-SIMS 分析における校正用ウラン標準粒子として、本年度の初期は通常のインパクター法でウラン標準粒子を回収した試料を利用していたが、このウラン標準試料には通常的环境試料と同様に様々な粒径の粒子が混在するため、装置の調整段階であるウラン同位体の二次イオンの発生状態を確認する部分で不都合があった。そこで不都合な面の解消と装置の調整、校正に掛かる時間の短縮を目的として、同程度の粒径を持つウラン標準粒子をマイクロマニピュレーションによって分離・回収し、LG-SIMS 分析の校正用試料として用いることにした。

②実験方法および結果

マイクロマニピュレーションによって分離したウラン標準粒子は粒径 3 μm 程度のものを選別しており、それぞれ 250 μm 間隔で配置されている。図-5.6 は等間隔に配置したウラン標準粒子に酸素イオンビームを照射した跡である。全てのウラン標準粒子が同程度の粒径であるため、決まった強度の酸素イオンビームを照射すると発生するウラン同位体の二次イオンも常に同程度となり、容易にウラン同位体の二次イオンの発生状態を確認することが可能となった。ウラン標準粒子の配置も最初から把握できているため、校正に適切なウラン標準粒子を探す時間の短縮も同時に達成した。マスバイアスを決定するためのウラン同位体比測定に関しても常に同程度の粒径を持つウラン標準粒子に対して測定を行うことが可能であり、長い期間に渡って良好なデータを取得することが可能となった。

図-5.7 に、2020 年 10 月 22 日から 2020 年 12 月 23 日までの二か月間に渡ってマイクロマニピュレーションによって分離したウラン標準粒子のウラン存在度を測定した結果を示す。上段から ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U の順に並び、横軸は左から測定日時の古い順に並べた。緑のラインは濃縮度 10% のウラン標準粒子の保証値を示しており、 ^{234}U は 0.0677%、 ^{235}U は 10.1917%、 ^{236}U は 0.0380% である。赤のラインはウラン標準測定の安定性を確認する上でこれまでに測定し、蓄積した濃縮度 10% のウラン標準粒子のマスバイアス補正值や検出効率を基に定めた上下限值であり、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U はそれぞれ保証値の 1.40%、0.21%、2.20% までと設定した。赤のラインから測定結果が逸脱する場合は測定が不安定であり、再測定を要する場合や二次イオンのビーム状態または検出器の異常等が考えられる。マイクロマニピュレーションによって分離したウラン標準粒子に対する測定結果は全ての同位体に関して 2σ 範囲内で保証値と一致しており、非常に安定したウラン標準粒子測定を最低二ヶ月間に渡って実施できていることがわかる。マイクロマニピュレーションを施したウラン標準粒子を日々の装置校正、装置状態確認に使用し、このチャートで分析の品質を管理することで標準測定の精確さを保ったままルーチン分析の効率を向上させることができた。

5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

(1) 背景

フィッショントラック(FT)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、LG-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新規制基準に適合するべく、耐震補強等の工事が行われた。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 LG-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ころ、IAEA からの提案によりチェコ・Řež 研究施設の研究用原子炉が利用可能となった。

IAEA ではウラン粒子だけでなく、プルトニウム粒子の分析も重要視しており、両分析能力を CLEAR 施設で有することに期待を寄せている。昨年度 IAEA が本施設のために分析能力評価用として準備した環境試料を用いて、アルファトラック法 (α T 法) によりプルトニウム粒子を効率的に検出できる方法について検討した。更に、この方法を用いて得られた粒子を本年度に整備したプルトニウム分析用のマルチコレクタ型 TIMS (MC-TIMS) で同位体比測定を行い、分析結果の正確さや精度を評価した。

(2) 分析手法の適応化

本年度は、分析手法の適応化として、①分析手順の見直し、②ウランとプルトニウムの同時同位体比測定、③新規 FT 検出材の検討を行った。

①分析手順の見直し

従来の FT 法と並行して α T 法を実施した。これによりプルトニウムを含む粒子を広範囲に検出するための時間を確保することができた。従来の FT-TIMS 法の分析手順を図-5. 8 に、今回検討した分析手順を図-5. 9 に示す。

α T 法により検出したプルトニウムが含有されていると考えられる粒子を TIMS フィラメント上に移送した。それを今年度更新した MC-TIMS の試料台に取り付け、3. 3. 章(3)に記載した手順でプルトニウム同位体比測定を行った。測定は 5 基の SEM を用いて 5 つの同位体 (^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 及び ^{242}Pu) を同時に検出するスタティック法で行った。その結果を図-5. 10 に示す。図には以前に IAEA に報告したデータも掲載した。更新装置の測定結果は昨年度に測定したデータ群と良い一致を示したことから、 α T 法によりプルトニウム含有粒子を検出できていることを確認できた。図-5. 11 に同位体比測定時に得られた平均計数率に対する存在度 (atom%) に付随する不確かさ (1RSD%) との関係を示す。更新装置の結果は昨年度に測定した結果に比べて不確かさは小さく、優れた結果を示した。測定時平均計数率が同じ場合、atom% に付随する不確かさ (1RSD%) は約 1/2 以下になることを確認できた。上記の結果から、 α T 法により FT 試験試料の照射期間中にプルトニウム含有粒子の分析結果が確認可能になるとともに、プルトニウム分析値の不確かさの改善に繋がることを確認した。

②ウランとプルトニウムの同時同位体比測定

IAEA から昨年度受け取った試料を用い、単一粒子を対象としたウランとプルトニウムの同時測定を検討した。 α T の観察により粒子を選定したのち、TIMS フィラメントへ移送し、更新した MC-TIMS に導入した。その後、上記のプルトニウム測定と同様の操作で同位体比測定を行った。ただし、ウランのデータも同時に取得する必要があるため、プルトニウムの同位体とウランの同位体 (^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 及び ^{238}U) とを磁場走査により交互にスタティック検出する方法で行った。その際、1 サイクルの積分時間はウラン、プルトニウムともに 4.194 秒とし、アイドル時間は 1 秒とした。その結果を今年度に

IAEAへ報告した分析値とともに図-5.12に示す。IAEAに報告した分析値(青丸)はウランとプルトニウムの同時測定は行っておらず、ウラン粒子、プルトニウム粒子それぞれについて個々に注目する同位体のみを測定した値である。更新装置の結果(赤丸)はウラン、プルトニウムともにIAEA報告時のデータ群に良く一致した結果であり、ウランとプルトニウムの両方を含む単一の粒子を対象とした場合にも両元素の同位体比を正確に分析できる基本技術を確立できた。

③新規 FT 検出材の検討

新規 FT 検出材の検討は、これまで使用してきた検出材 Goodfellow 社製 CT301210(厚さ 0.020 mm)が生産終了になり入手できなくなったことから、入手可能な 2 種類を選定して試験的に試料作成、照射を行い確認を行った。確認試験の結果を図-5.13に示した。同社製 CT301303(厚さ 0.125 mm、白色)は、原子炉での中性子照射後、表面に凸凹が生じてそれが顕微鏡観察では明暗となつてしまい、FT 像を判別することができなかった。一方、同社製 CT301310(厚さ 0.175 mm、透明)の場合、エッチング時の取扱いが非常に良好であるだけでなく、今までよりも透明度が高くて FT 像がくっきりと観察できた。今後、新しい FT 検出材として CT301310 に変更することにした。この検出材はこれまでのものより厚いため試料の支持体部分と接触しやすく、試料の組み上げ時や照射中の振動等によって検出器の表面に擦りを付けないように取扱いに注意を払う必要がある。

(3) 今後の課題

分析値の不確かさが大きかったプルトニウム粒子試料については更なる適用化試験を行って、粒子分析能力の高度化や、ウランとプルトニウムの連続昇温法による正確な同時分析の技術開発を進めることが、今後引き続き取り組むべき課題とされる。

5. 5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験

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は、核燃料サイクルにおいて、精錬・濃縮・転換などのウラン加工工程において、各工程に適した化学形が用いられる。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で、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、我々は顕微ラマン分光分析法をウラン微粒子の分析に用いることで、八酸化三ウラン(U_3O_8)の化学形を判別できることを実証している。本年度は、空気雰囲気下で長期間保存された U_3O_8 粒子について、経年変化の影響が存在を明らかにするために、1950 年代に精製された U_3O_8 試料を顕微ラマン分光分析法で分析した。また、経年変化の影響がある場合に、元々の U_3O_8 の化学形推定の可能性について検討を行った。

図-5.14 に、顕微ラマン分光測定を行った U_3O_8 粒子の光学顕微鏡像を示した。粒径が約 2~10 μm 程度の異なる 5 粒子を無作為に抽出して分析を行った。図-5.15 には、各粒子の中心部分において、波長 532 nm、出力 0.05 mW のレーザーを用いて、1 スペクトル 30 秒の顕微ラマン分光測定を 1 回行った際に得られたラマンスペクトルを示した。過去の文献により、245, 350, 416, 493, 725, 805 cm^{-1} 付近に存在するラマンピークが、八酸化三ウランの構造に由来すると考えられる。しかし、No.1 の粒子には 245, 350, 493 cm^{-1} のラマンピークが観測されないなど、粒子間で観測されたラマンピークに違いが生じた。また、No.2 や No.3 の粒子には、834 cm^{-1} 付近に過酸化ウラニルに由来するラマンピークが観測されており、長期間の保存によって微粒子の表面が酸化し、 U_3O_8 と異なる酸化物が形成されていることを示唆している。観測されたラマンピークの中で、特徴的なラマンピークの有

無を表-5. 6 にまとめた。表を見ると、416、および 805 cm^{-1} のラマンピークは全ての粒子から観測されていることがわかる。

粒子毎にラマンスペクトルに違いが出た要因について検討を行うため、No.1 の粒子のラマンマッピング分析を行った。532 nm のレーザーを用いた場合のレーザーのスポットサイズは約 1 μm であるため、おおよそ 1 μm 程度の空間分解能で局所分析が可能である。図-5. 16 には、15 μm \times 15 μm の範囲を、1 μm のステップで、1 点の測定時間 10 秒のマッピング分析を行って得られた 245, 350, 416, 493, 725, 805 cm^{-1} の強度の分布を示す。スポット分析で全ての粒子から観測された、416, 805 cm^{-1} のラマン散乱光強度は粒子状に一様に分布するのに対し、245, 350, 493 cm^{-1} のラマン散乱光強度は粒子中心部で弱くなっている。この結果は、粒子の酸化状態が局所的に異なっている事を示している。また、416, 805 cm^{-1} のラマンピークは酸化状態の変化に敏感でなく、元の U_3O_8 の構造を示すのに対し、それ以外のラマンピークは酸化状態の変化に敏感で、空気酸化などによる構造変化の影響を強く受けると考えられた。以上の結果を踏まえると、経年変化した U_3O_8 本来の化学形を推定するためには、416, 805 cm^{-1} のラマンピークの有無を確認することが有効であると考えられた。

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、長期間空気雰囲気下で保存された U_3O_8 粒子を分析した結果、空気酸化などの経年変化の影響によって局所的に微粒子の酸化状態が変化している様子が観測された。また、空気酸化などの影響を受けている場合に、粒子本来の U_3O_8 の化学形を判別する方法として、 U_3O_8 の U-O 伸縮振動に由来する 415, 808 cm^{-1} のラマンピークを観測することが有効であることを明らかにした。

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、正確な分析値を得る上で妨害となる。また、不純物が多量に含まれていた場合には、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。試料分析に先立って、IAEA から受け取ったスワイプ試料上に付着しているウランや共存する元素の種類や量の分布を測定しておくことで、バルク分析における試料前処理法を検討する上で有用な情報となる。またパーティクル分析においても、スワイプ試料に付着している核物質粒子の位置を予め把握できていると、効率的な粒子回収が可能となる。

このような要求を満たすため、多元素同時測定を得意とするエネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) を用いた元素分布測定装置を適用している。この元素分布測定装置は、10 cm 角のスワイプ試料に対して横 5 mm、縦 7 mm を一区画として全面を走査し、各分析位置における元素組成を測定するものである(図-5. 17)。パーティクル分析において、核物質粒子の効率的な回収をするためには、粒子が密集して付着している場所を特定する必要がある。

そのため、照射する X 線ビームのスポット径を現状(5 mm)より小さくして位置情報を読み取る分解能を上げることと、高分解能の位置情報を提供するためのスポット径が小さい校正試料の調製を計画した。

令和 2 年度は、スポット径を小さくした校正用試料を調製した。図-5. 18 に小径の試料作成のために試作した電着装置を示す。プラスチック製ピペットチューブを円筒チューブ内に固定し、陽極には白金(Pt)線を、陰極にはカーボン製 LG-SIMS 用試料台(プランジェット)を電着板として使用した。原子吸光用の 100 ppm 鉛標準溶液(0.1 M HNO_3)を使用し、12 V で 1 時間電着した。電着表面の様子を図-5. 18 に示す。直径 1~2 mm の鉛がカーボンプランジェット中央部に電着された検出位置校正用試料を作成することができた。プランジェットの辺縁部 10 μm 程度に電着ムラが観察されたが位置情報の分解能には影響を及ぼさなかった。今後、この校正用試料をスワイプ試料に付着してい

る核物質粒子の効率的な粒子回収に適用する。

5. 7. 保障措置環境分析に関する調査

令和2年度は「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」が12月にIAEA本部にて開催される予定であったが、新型コロナウイルスの感染が世界的に蔓延したため、この会合は令和3年度に延期されることとなった。この延期措置により、令和3年度は「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」(令和3年5月開催予定)と、当初から予定されている「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」(令和3年12月開催予定)が開催されることとなった。

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、状況に応じて組合せて用いる。令和 2 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. 令和2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。令和2年度は、バルク分析法により35試料、パーティクル分析法(LG-SIMS法及びFT-TIMS法)により15試料の合計50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。令和2年度は、マルチコレクタ型表面電離型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²³⁵U濃縮度85%及び10%の濃縮ウランの単一の粒子を対象として、精製時期分析法の検討を行った。その結果、濃縮度が異なる二種類の単一粒子についても基本技術の確立を達成し、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、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて正確かつ精度良く同位体比を測定するための測定条件を最適化した。種々の同位体標準を用いた測定結果の補正方法を手順化するとともに、補正頻度などを定量的に評価して分析手法を最適化することができた。また、測定試料に共存する重金属がウラン同位体比分析結果の正確さに与える影響についても定量的に評価し、共存する重金属除去の化学分離法を構築した。

パーティクル分析技術のLG-SIMS法では、分析装置の校正に必要なウラン標準試料の調製方法を検討し、マイクロマニピュレーションによって粒径を揃えた複数個の標準粒子を乗せた校正用試料を予め準備して校正に使用することで、ルーチン分析の効率が向上しただけでなく、二ヶ月間に渡って非常に安定した分析を可能となった。

パーティクル分析技術のFT-TIMS法は、プルトニウム粒子の分析手順を見直すとともに、ウランとプルトニウムの同時同位体比測定技術や、新規フィッシュトラック検出材の検討を行った。今年度に更新したマルチコレクタ型TIMSを用いて、アルファトラック法により検出したプルトニウム粒子の同位体比を精度良く測定できることを確認した。更に、ウランとプルトニウムの両方を含む単一の粒子についても両元素の同位体比を正確に分析できる基本技術を確立した。

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、空気雰囲気下で経年変化した八酸化三ウラン粒子について、空気酸化がウラン粒子に与える影響を検討した。その結果、空気酸化などの経年変化の影響によって局所的に微粒子の酸化状態が変化している様子を捉えることが可能となった。

試料中に含まれる不純物の測定では、スワイプ試料上にある核物質粒子の詳細な位置情報を元素分布測定装置で得るため、微小な鉛を電着した校正試料の調製手法を開発した。(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、令和2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 2 年度は IAEA 担当者とメール交換などで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(LG-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 LG-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

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。特にパーティクル分析においては、LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法ともに分析処理数の増加など、さらなる貢献を IAEA から期待されている。FT-TIMS に関しては、次年度から原子力機構の研究用原子炉を利用できることから、ウラン粒子およびプルトニウム粒子に対する FT-TIMS 分析の整備を整え、これまでに更新したマルチコレクタ型 TIMS を用いた FT-TIMS 分析で IAEA から依頼される試料の分析を受入れる体制を整えていく必要がある。

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 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 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 測定の後には、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 μm 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 に相当するといわれ、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が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、学会発表実績

本調査において開発した分析技術に関して学会等において発表を行い、専門家らと分析技術の有効性や課題について議論した。以下に発表リストを示す。

(学会発表)

1. 日本放射化学会第 64 回討論会 (WEB 開催、2020 年 9 月 9-11 日)
富田涼平、江坂文孝、蓬田 匠、宮本ユタカ
” LG-SIMS 装置のウラン粒子自動測定 (APM) におけるミキシング効果の低減”
2. 日本放射化学会第 64 回討論会 (WEB 開催、2020 年 9 月 9-11 日)
富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ
”マルチコレクター型 ICP-MS を用いた保障措置環境試料分析の検討”
3. 日本原子力研究開発機構 安全研究センター報告会 (WEB 開催、2020 年 11 月 27 日)
富田涼平
”LG-SIMS 装置のウラン粒子自動測定 (APM) におけるミキシング効果の低減核燃料由来のウランの性状分析技術の開発と保障措置環境試料分析への応用”
4. 第 22 回「環境放射能」研究会 (WEB 開催、2021 年 3 月 10-12 日)
富田涼平、蓬田 匠、富田純平、鈴木大輔、安田健一郎、江坂文孝、宮本ユタカ
”高水素化物生成比を示す高濃縮ウラン粒子に対する SIMS-APM の最適化”

10. 1. 日本放射化学会第 64 回討論会 (2020)①

LG-SIMS 装置のウラン粒子自動測定 (APM) におけるミキシング効果の低減 (原子力機構¹)○富田涼平¹、江坂文孝¹、蓬田匠¹、宮本ユタカ¹

【緒言】 大型二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) はミクロンサイズのウラン粒子 1 個に対する精密な同位体比分析において空間分解能 $1\ \mu\text{m}$ 以下の高い能力を発揮する。しかし、ウラン粒子の同定を行う自動測定 (APM) は精密分析と比較して広いビーム径の一次イオンビームで広い領域を走査する必要がある。そのため精密分析ほどの空間分解能を保てず、近接する複数の粒子を一つの粒子として検出することで誤った結果を含む問題 (粒子のミキシング) があった。そこで既知の同位体比を持つ複数の標準ウラン粒子を混合した試料を作成し、APM によってどの程度のミキシングが発生するかを確かめた。また、ミキシングを低減する方法としてウラン粒子を走査型電子顕微鏡で拾い出す従来法 (マニピュレーション法) を用いた手法を検討した。

【実験および結果】 同位体比が既知である 4 種の標準ウラン粒子 (U010、U100、U350、U850) が混在する試料を作成した。この試料に対する APM では 1 単位を $350 \times 350\ \mu\text{m}^2$ 、一次イオンビーム電流値 $1.5\ \text{nA}$ 、測定時間 $9\ \text{sec}$ 、プレスパッタリング $2\ \text{sec}$ とし、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U 、 $^{238}\text{U}^{\text{H}}$ を同時に検出した。この測定を繰り返すことで試料台中心から半径 $8500\ \mu\text{m}$ の円形範囲を網羅した。APM によって得られた結果が図 1 である。検出された粒子数 5976 個に対して標準粒子の参照値 $\pm 5\%$ の範囲外にある本来存在しない同位体組成を示す粒子 (図 1: 黒点) は 1943 個検出された。U850 粒子の同位体組成が参照値から 10% 程低下したのはウラン水素化物生成比 ($^{238}\text{U}^{\text{H}}/^{238}\text{U}$) が平均 0.237 と高く、 $^{235}\text{U}^{\text{H}}$ が ^{236}U 同位体として含まれることでウラン全体に対する ^{235}U の存在率が見かけ上低くなったためである。APM は粒子試料の全体像を迅速に把握する上で有効な機能であるが、精密さに問題が生じる場合があることがわかった。そこで粒子マニピュレーションで試料から 50-80 個のウラン粒子を分離した後に APM を実施することでより精密な分析結果を得ることを試みた。マニピュレーションを含めた APM の結果は発表にて紹介する。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。

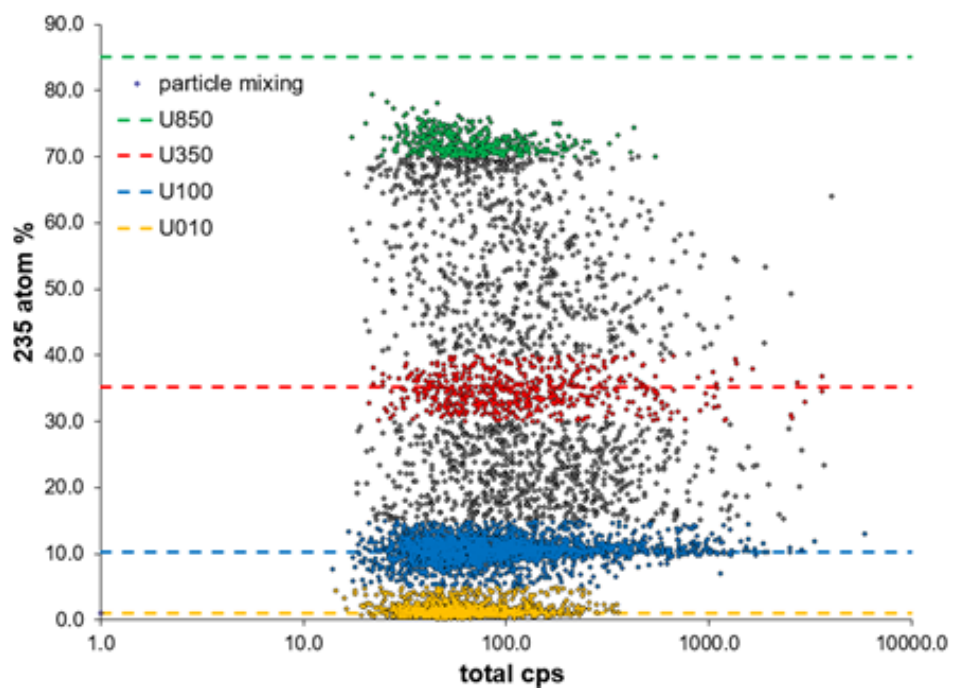


図1 標準ウラン粒子混合試料の APM 結果

LG-SIMS装置のウラン粒子自動測定(APM) におけるミキシング効果の低減



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、蓬田匠、宮本ユタカ

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. **粒子のSIMS分析にまつわる問題**
粒子のミキシング

4. 結論

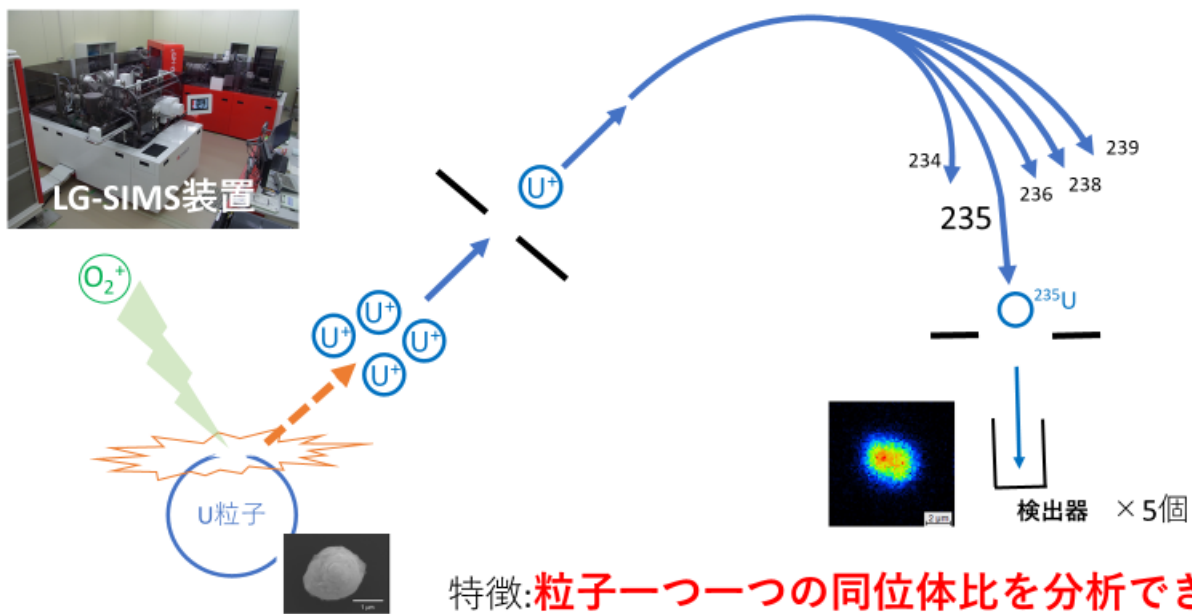
1. 保障措置環境試料分析とは



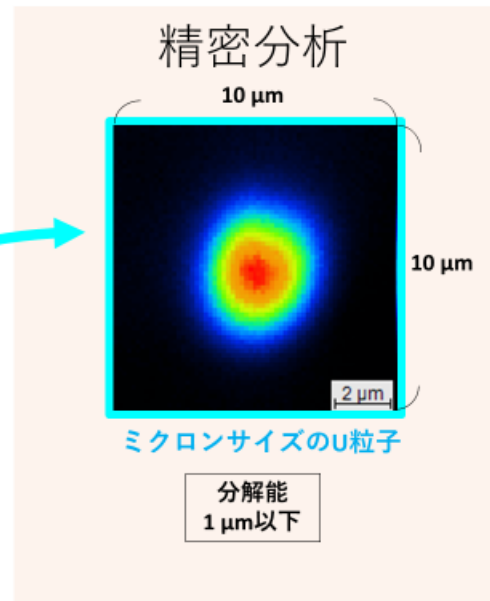
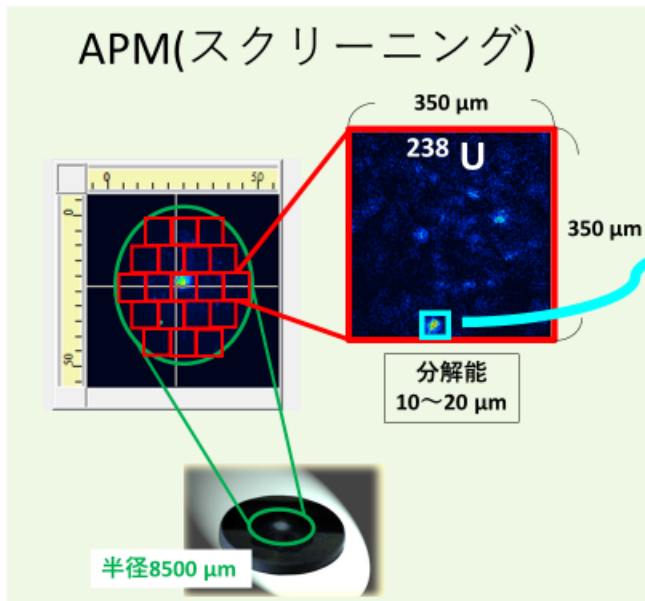
同位体組成を知ること**で未申告の原子力活動を検知**

2. 二次イオン質量分析(SIMS)とは

3



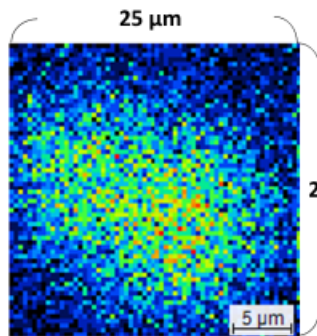
Ex. 理想的な粒子のSIMS分析



3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~粒子のミキシング~ ⁵

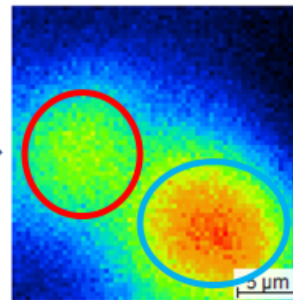
粒子のミキシングとは

分析者が目にする
二次イオンイメージ



40 cycleを積算した
二次イオンイメージ

分析後に確認



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
全体: 1.97×10^{-1}
左上: 2.44×10^{-1}
右下: 1.56×10^{-1}

異なる同位体比の粒子が混在することで誤った同位体比が得られる

検討: APMはより粒子のミキシングが起こりやすい測定条件であるが...

3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~目的、実験~

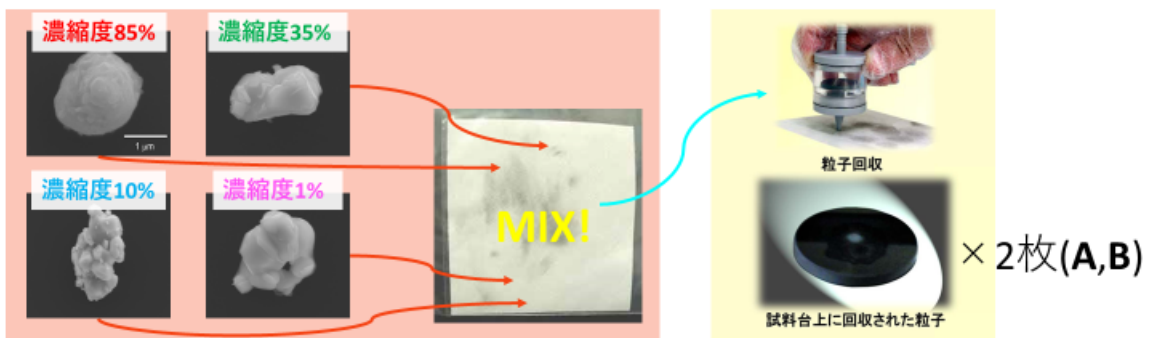
6

目的

粒子のミキシングがAPMに与える影響を評価、低減方法を模索する。

実験手順①

4種の標準ウラン粒子(濃縮度85%,35%,10%,1%)を混合した試料を作成する。

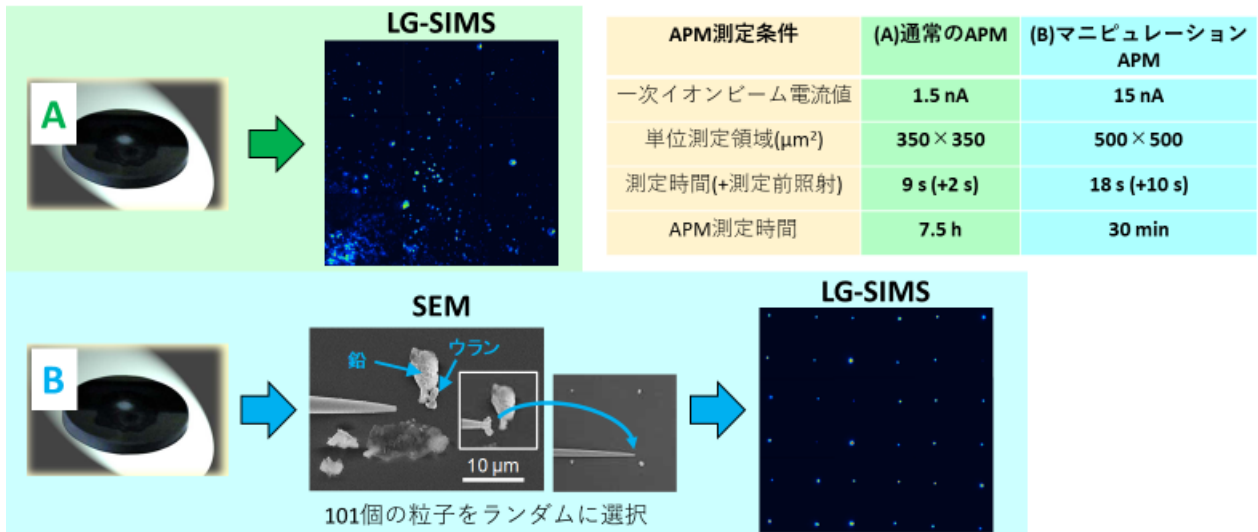


3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~目的、実験~

7

実験手順②

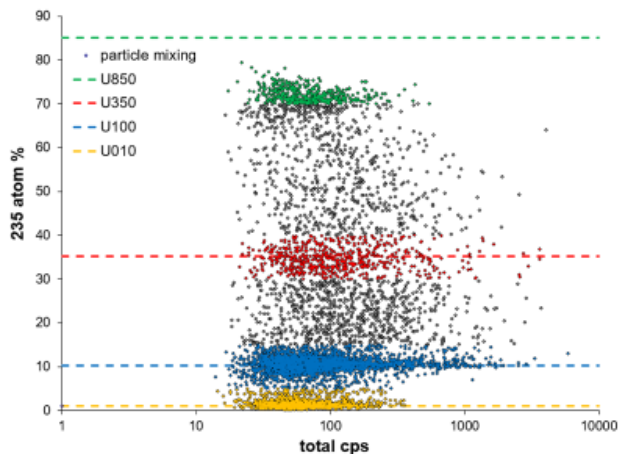
標準粒子混合試料(A,B)を異なる前処理を施し、**APM**を行う。



3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~通常のAPM結果~

8

(A)標準ウラン粒子混合試料のAPM結果



①粒子のミキシング

粒子検出数 5976個
ミキシング粒子数 1946個

検出数の3割が誤った同位体組成を示した

②想定外の問題

U850クラスター濃縮度が10%程シフト

85%

70~75%

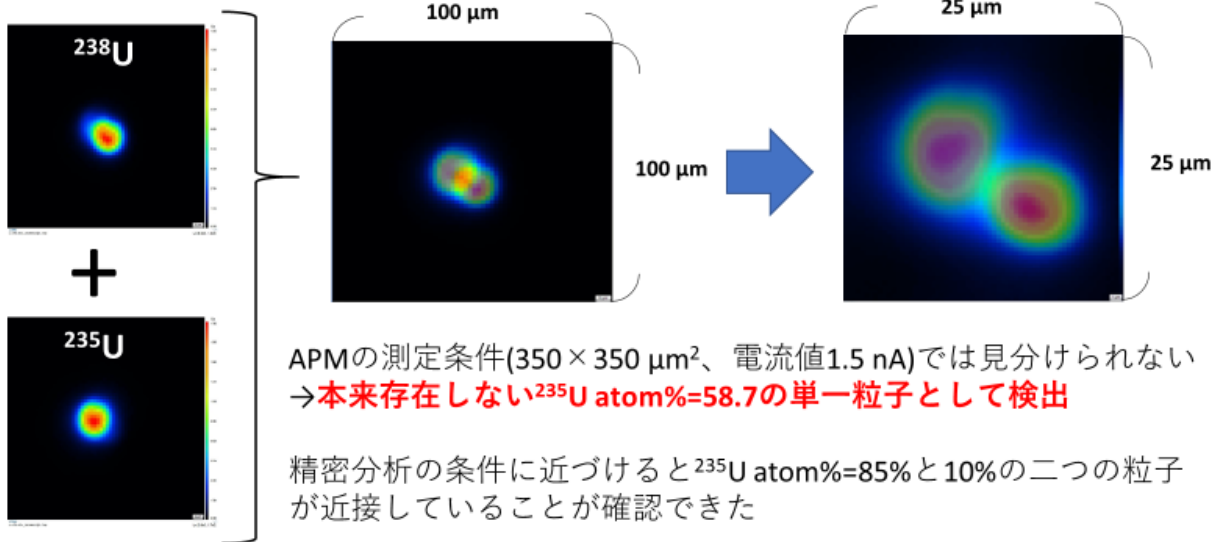
ウラン水素化物生成比: 通常: $6.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$
混合標準: $4.3 \times 10^{-2} \sim 5.7 \times 10^{-1}$

$^{235}\text{U}^1\text{H}$ を ^{236}U と合わせて検出
→ → ^{235}U の存在率が見かけ上低下した

3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~粒子ミキシング観察~

9

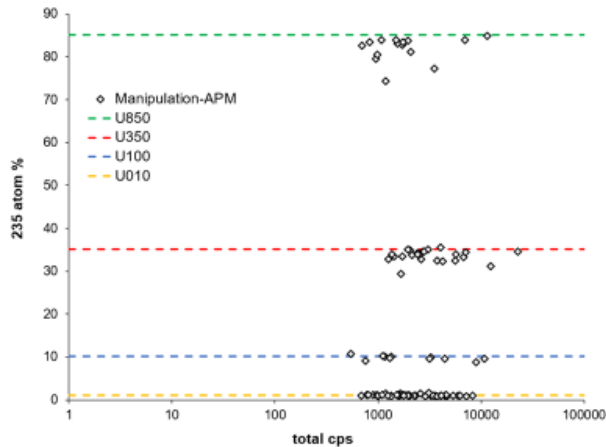
APMで ^{235}U atom%=58.7と検出された粒子の実態



3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~Manipulation-APM結果~

10

(B) マニピュレーションAPMの結果



① 粒子のミキシング

粒子検出数 101個
参照値±5%に収まらない粒子 4個

試料に含まれるクラスターを精確に把握

② 水素化物生成比の問題

通常: $6.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$
ウラン水素化物生成比: 混合標準: $4.3 \times 10^{-2} \sim 5.7 \times 10^{-1}$
Mani-APM: $9.4 \times 10^{-3} \sim 3.7 \times 10^{-2}$

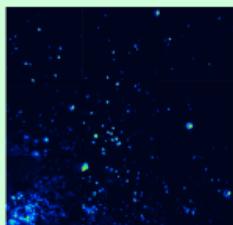
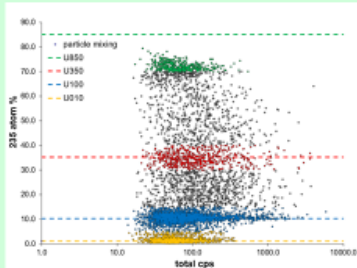
測定前照射時間を長く設定できるので
水素化物生成比も改善

ミキシングが起こらない+APMの範囲を狭い領域に限定
電流値増加に伴う分解能の低下が問題を起こさない
測定時間の設定を柔軟にできる

3. 粒子のSIMS分析で生じる問題~まとめ~

11

通常のAPM



メリット:

一度のAPMで大量の粒子を検出できるため、取りこぼしが少ない。

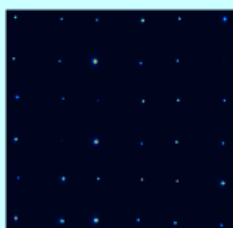
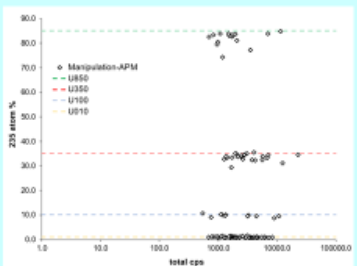
デメリット:

粒子が密集してミキシングを起こす可能性がある

高い電流値を要するため分解能を高めることが難しい

測定前照射時間を延ばすことが難しい

マニピュレーションAPM



メリット:

粒子間距離が確保されているためミキシングが起こらない

電流値の増加に伴う分解能の低下に影響を受けない

測定前照射時間等の設定を任意に延ばすことが可能

デメリット:

試料内の存在度が極端に低い粒子を取りこぼす可能性

10. 2. 日本放射化学会第 64 回討論会(2020)②

講演題目

マルチコレクター型 ICP-MS を用いた保障措置環境試料分析の検討

発表者情報

日本原子力研究開発機構

○富田純平, 富田涼平, 鈴木大輔, 安田健一郎, 宮本ユタカ

【緒言】

保障措置環境試料中の極微量ウラン(U)及びプルトニウム(Pu)は, 試料の分解及び化学分離・精製後, 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)により含有量や同位体比を測定する. フェムトグラムからナノグラムの極微量 U や Pu 同位体比を正確かつ高精度で分析するには, シングルコレクター型 ICP-MS よりも, 同位体の同時検出が可能でネブライザーで生じる試料ミスト生成の変動や ICP のふらつきを無視できるマルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) が有利である.

日本原子力研究開発機構 CLEAR では, MC-ICP-MS (Thermo Scientific 社製 Neptune XT) を整備し, 存在度の低い U 同位体 (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U) や Pu 同位体 (^{241}Pu) を含む極微量 U 及び Pu の精密な同位体比測定技術の整備に着手した. 本発表では, MC-ICP-MS を用いた環境試料中 U 同位体比の正確な測定法を整備することを目的に, 存在度が高い U 同位体 (^{238}U , ^{235}U) ピークが低い U 同位体 (^{234}U , ^{236}U) ピークに与える影響(テーリング, 水素化物 ($^{235}\text{U}^1\text{H}$)) の定量的評価, マスバイアス補正やイオン検出器の効率補正を行う頻度, 繰返し測定回数等について, 種々の U 同位体標準溶液を用いて検討を行ったので, その結果について報告する.

【実験】

MC-ICP-MS 装置の検出部は 10 個のファラデーカップ及び 5 つのイオン検出器から構成されており, ^{238}U をファラデーカップ, その他の U 同位体をイオン検出器により測定した(マスバイアス測定時は, ^{235}U もファラデーカップで測定). 測定の積算時間は 4.2 秒とした. ^{238}U や ^{235}U のピークのテーリングや水素化物による影響評価試験には, NBL CRM U015 (U: 1 ppb) 及び ^{236}U の存在度が無視できるほどに低い U0002 (U: 10 ppb) 標準溶液を用いた. 測定精度を評価するためには U015 標準溶液 (U: 1 ppb) を用いて, 5 回, 10 回及び 20 回の繰返し測定を行った時の標準偏差をそれぞれ調べた.

【結果と考察】極微量の ^{236}U を正確に測定するためには, ^{236}U ピーク強度に対する ^{238}U や ^{235}U ピークのテーリング及び水素化物寄与の影響を定量的に評価する必要がある. U0002 溶液のピーク強度測定から, ^{238}U ピーク強度の 10^8 分の 1 がテーリングとして ^{236}U ピーク強度に影響することがわかった. この結果は, 1 ppb の U 溶液 (^{238}U ピーク強度として約 4×10^6 cps 相当) を測定した場合, ^{236}U ピークに 0.04 cps の影響を及ぼすことを示唆した. U015 標準溶液を用いた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の繰返し測定回数に対する相対標準偏差を図 1 に示す. 一元配置分散分析を行った結果, これら相対標準偏差の平均値は, 繰返し測定回数の違いによる有意な差は見られなかった. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ についても同様の結果が得られた. 試料の繰返し測定回数は, 不確かさに関連する他の要因も考慮して決定する必要があることが分かった. 発表では, その他の影響についての定量的評価結果や本試料に最適な測定条件を考慮した U 同位体比測定法について発表する.

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。

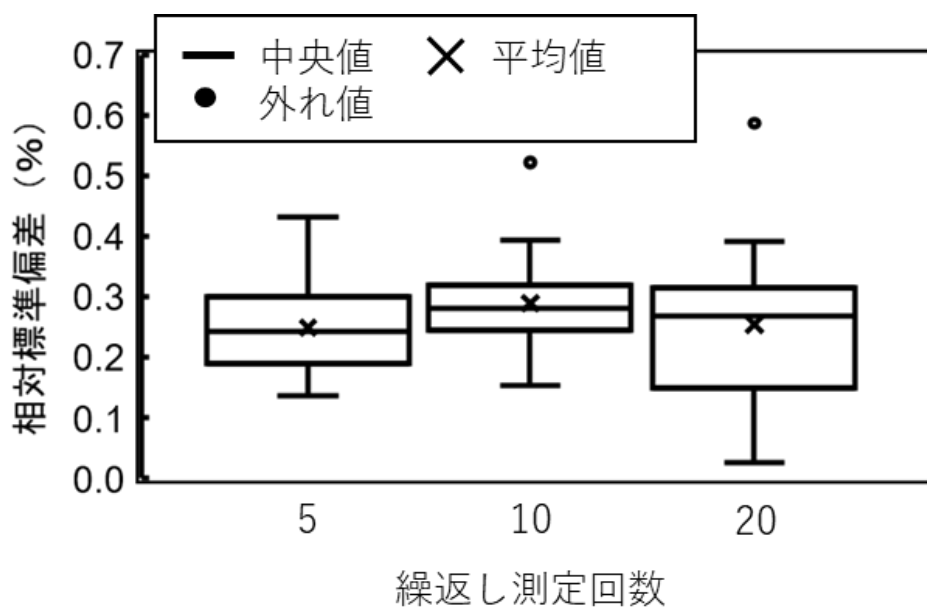


図1 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の繰返し測定回数に対する相対標準偏差のボックスプロット

マルチコレクター型ICP-MSを用いた 保障措置環境試料分析の検討

(原子力機構) ○富田純平, 富田涼平, 鈴木大輔,
安田健一郎, 宮本ユタカ

1

保障措置環境試料分析とは??



背景

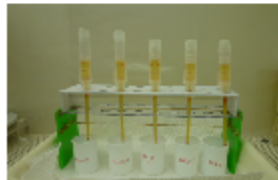
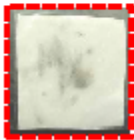
種々の原子力活動（濃縮，再処理等）を検知



存在度の低いU (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U) 及びPu (^{241}Pu) を含めた fg - ng の極微量U及びPu同位体の正確かつ高精度測定が必要

保障措置環境試料のバルク分析

スワイプ試料 → 分解 → 化学分離 → ICP-MS測定



ICP-MSによる同位体測定

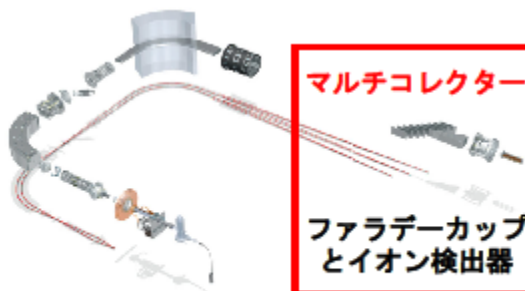
シングルコレクター型ICP-MS



シングルコレクター

- ICPのふらつき
 - ネブライザーで生じる試料ミスト生成の変動
- 不確かさの要因

マルチコレクター型ICP-MS



マルチコレクター

ファラデーカップ
とイオン検出器

- ↑ 影響を無視できる
- 同位体の同時検出が可能
 - 存在度の高い同位体をファラデーカップで測定可能
 - 別々の検出器で測定するため，検出器の効率の補正が重要

目的

原子力機構CLEARでは、極微量U及びPuの精密な同位体比測定を実施するためにMC-ICP-MS（Thermo Scientific社製 Neptune XT）を整備し、その測定手順の整備に着手

本研究では...

MC-ICP-MSを用いた存在度の低いU同位体 (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U) を含む環境試料中極微量U同位体比の正確な測定法の整備

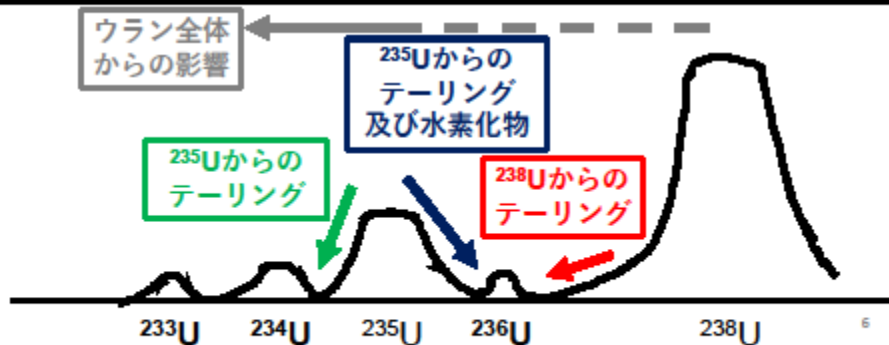


- 存在度が高いU同位体ピークが、存在度の低いU同位体ピークに与える影響（テーリング、水素化物）の定量的評価
- 1試料あたりの繰返し測定回数及び検出器の効率補正頻度の検討
- 決定した測定スキームによるU同位体標準溶液の測定及び妥当性の検証

5

U同位体比測定時の検出器の組み合わせ

ファラデーカップ			L5			L4	
イオン検出器	IC4	IC3 (RPQ)	IC2	IC1 (RPQ)			IC5
同位体比測定用	^{233}U	^{234}U	^{235}U (IC2)	^{236}U		^{238}U	$^{238}\text{U}^1\text{H}$



6

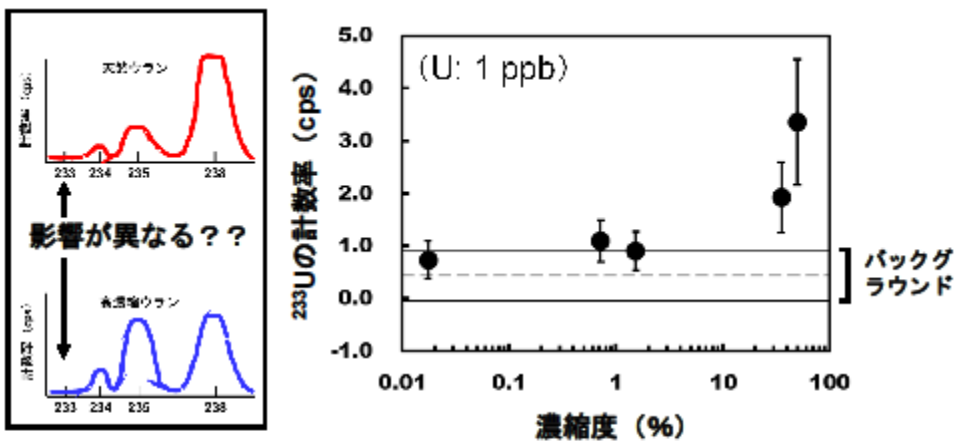
主要ピークが微量ピークへ及ぼす影響の評価

核種	²³⁶ U		²³⁴ U	²³³ U
原因	²³⁵ Uからの テーリング 及び水素化物	²³⁸ Uからの テーリング	²³⁵ Uからの テーリング	U全体から の寄与
影響の 割合	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	$(8.7 \pm 3.3) \times 10^{-8}$	$(9.8 \pm 10.3) \times 10^{-8}$

²³⁸Uを1 ppbを含む溶液を測定した場合、²³⁸Uピーク (4×10^6 cps相当) から²³⁶Uピークへのテーリングは**0.04 cps程度**

7

²³⁵U量が²³³Uのバックグラウンドに及ぼす影響

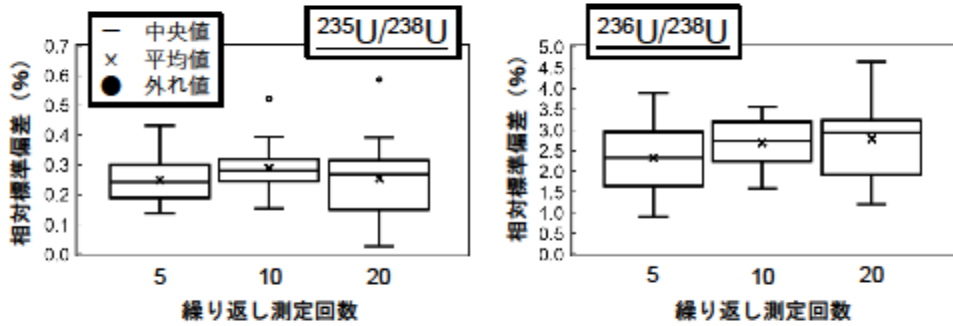


²³⁵U量が高い試料の場合、²³³Uの計数率が高くなる

実試料の²³⁵U量を考慮して補正

8

1試料あたりの繰り返し測定回数の検討



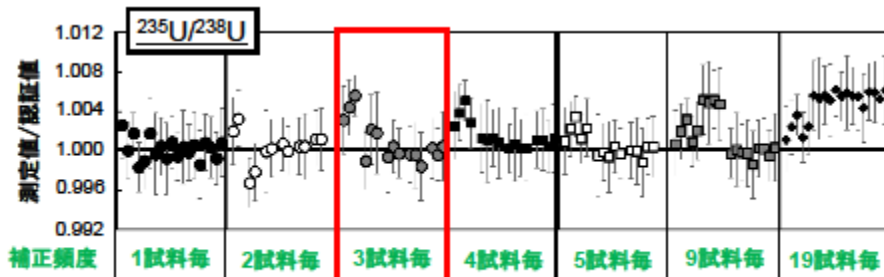
一元配置分散分析の結果、相対標準偏差の平均値には、繰り返し測定回数の違いによる有意な差はなし

繰り返し測定回数を10回に決定

・測定時間

測定回数	5	10	20
測定時間 (40試料)	4 h	4.8 h	6.5 h

イオン検出器の効率補正頻度の検討

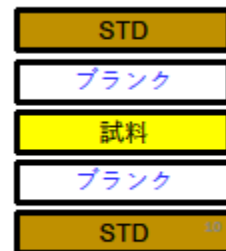


イオン検出器の効率は、出来る限り高頻度での補正が必要

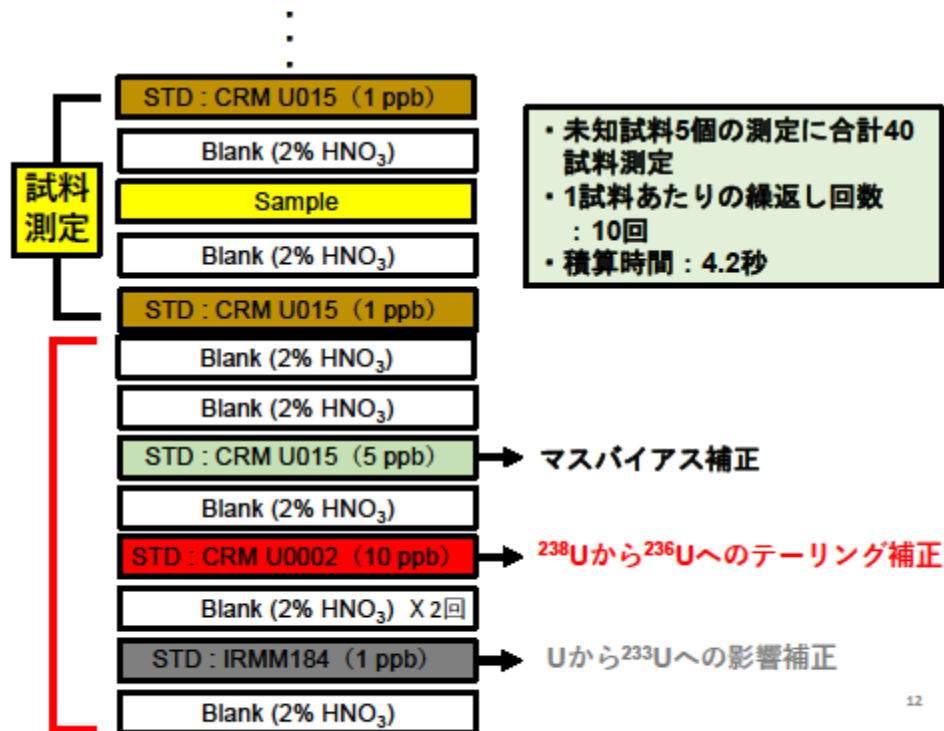
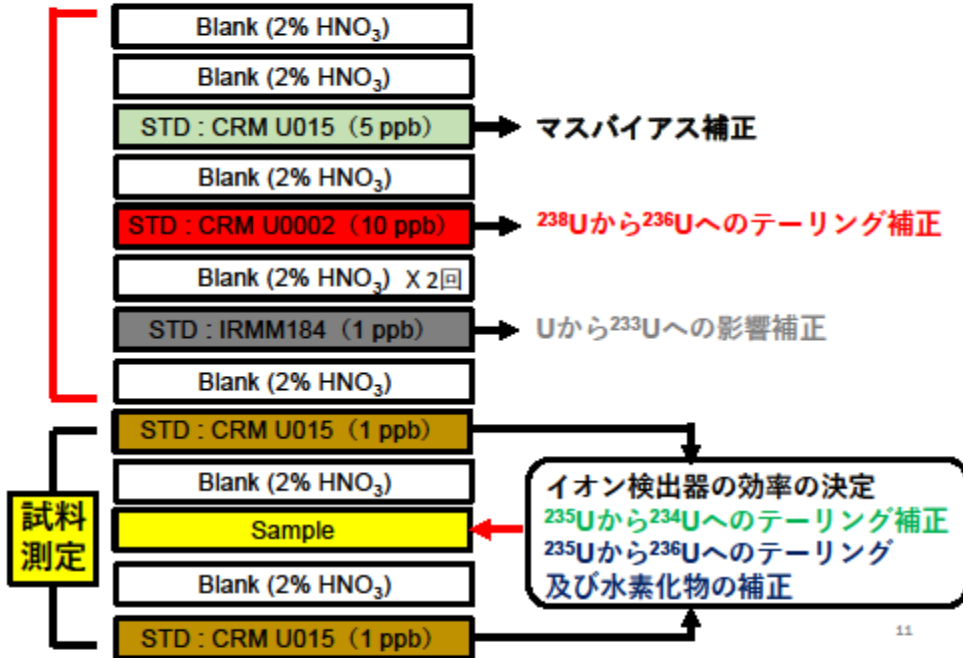
極微量分析のため、メモリー効果の確認は必須
(試料前には必ずブランク測定)

3試料毎に補正を実施

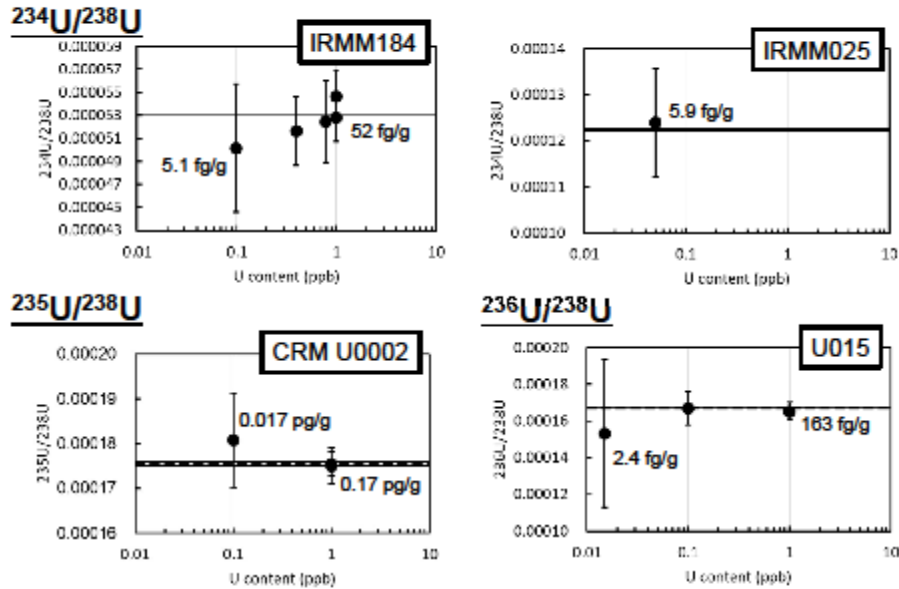
※試料測定の順番



U同位体比測定の様式



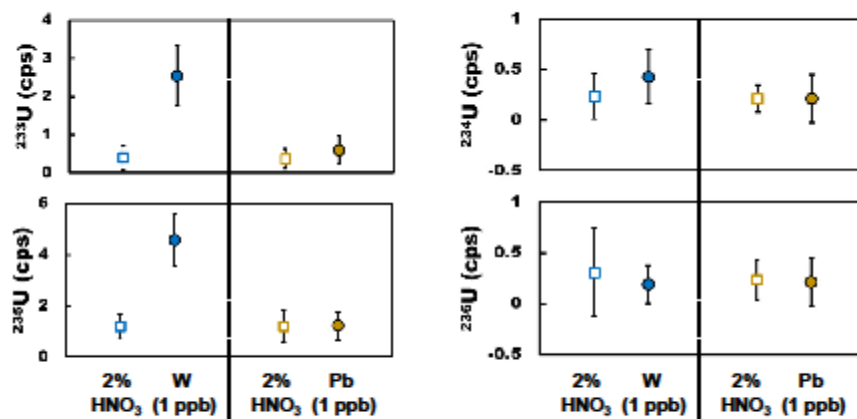
測定手法の妥当性評価



U同位体比の測定値は不確かさの範囲内で認証値と一致³

U同位体比測定における干渉

保障措置環境試料に含まれる可能性が高いW及びPbについて
干渉の有無を検証



W ($^{184}\text{W}^{16}\text{O}_3^{1}\text{H}$, $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3^{1}\text{H}$ 等) が ^{233}U , ^{235}U 測定に干渉¹⁴

まとめ

MC-ICP-MSを用いた環境試料中U同位体比の正確な測定法の整備を目的に、

- 種々のU同位体標準溶液を用いて、存在度が高いU同位体 (^{235}U , ^{238}U) ピークが、低いU同位体ピーク (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U) に与える影響 (テーリング, 水素化物) の定量的評価を行った。
- 繰返し測定回数及び検出器の効率補正頻度について検討し、測定スキームを決定した。
- 決定したスキームにより、U同位体標準溶液を測定した結果、測定値は不確かさの範囲内で認証値と一致し、U同位体比測定手順が整備できた。
- Wが $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比測定に干渉することを確認した。

今後、同位体希釈法によるUの定量に係る測定方法、Pu同位体測定 (同位体比, 定量) を進めていく

15



日本原子力研究開発機構
安全研究・防災支援部門
安全研究センター 燃料サイクル安全研究ディビジョン
保障措置分析化学研究グループ



○富田涼平、富田純平、蓬田匠、
安田健一郎、鈴木大輔、江坂文孝、宮本ユタカ

0章:目次

1. グループの研究背景、概要

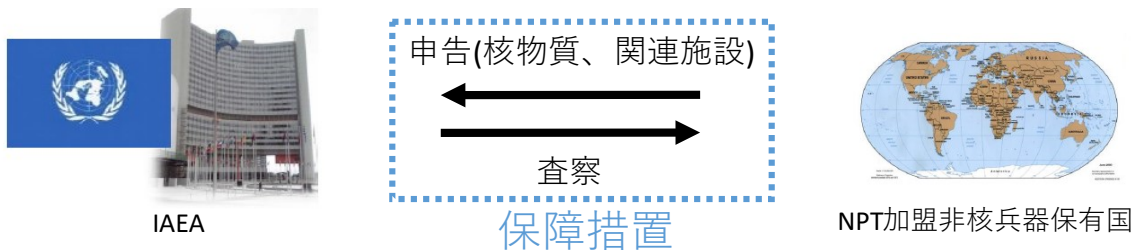
2. パーティクル分析とは

3. 近年の研究内容紹介

1章:背景、概要

1. 環境サンプリング法の導入背景

核兵器不拡散条約(NPT)

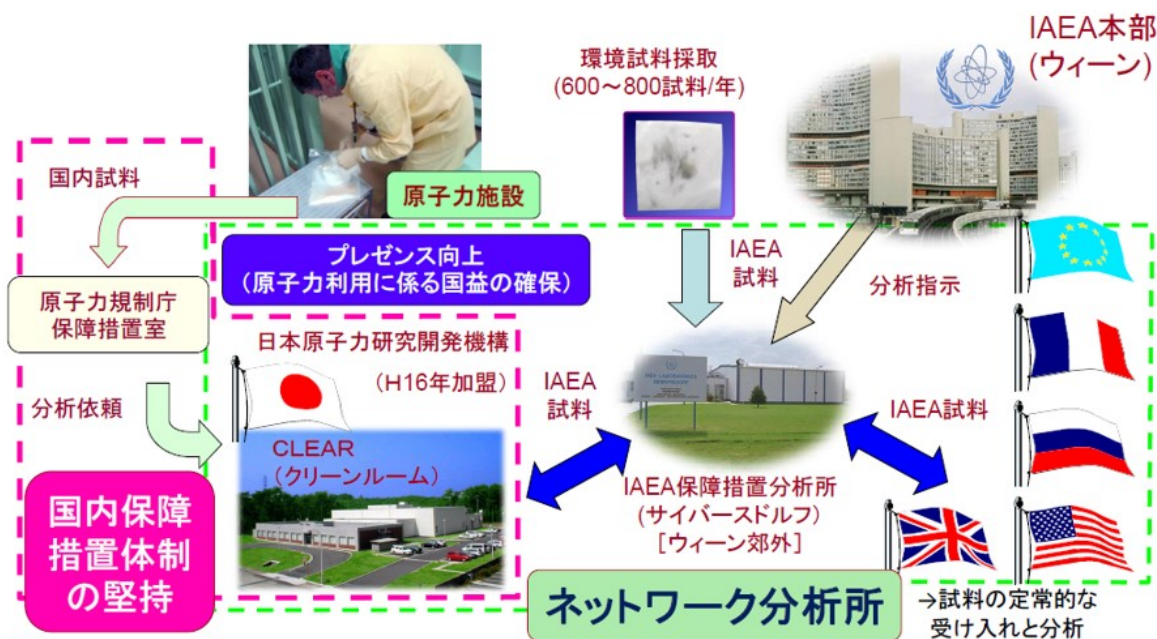


1990年北朝鮮の核開発疑惑 1991年のイラク未申告施設

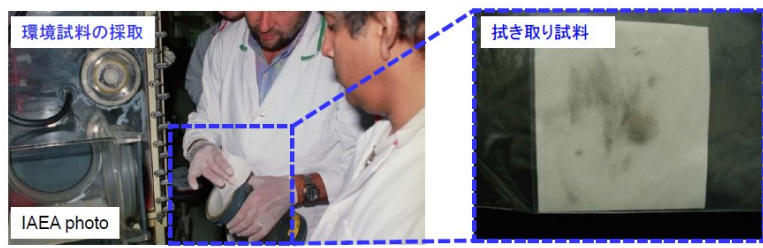
秘密裡に行われる核開発の痕跡 発見

未申告の原子力活動の検知能力を高める 保障措置の強化が必要に

2. 保障措置環境試料分析の位置づけ



3. 環境サンプリング法(環境試料分析法)



試料中(極微量)
ウラン(U)
プルトニウム(Pu)



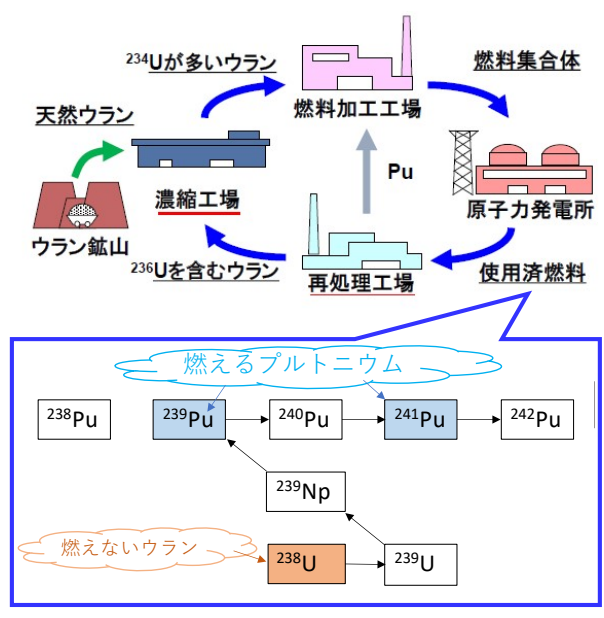
通常の実験室では精確な分析が困難

クリーンルーム内で
外界からの混入を避ける



NWAL 試料に含まれる核物質の
同位体組成や量を分析
↓
分析結果をIAEAに報告
IAEA 未申告の原子力活動、
核物質の存在を検知

4. ウランやプルトニウム同位体比の特徴



段階毎に同位体組成が変化

ウラン(U)の場合

- U-235: 軽水炉燃料2-4%
- 兵器級90%以上
- U-234: 濃縮の情報
- U-236: 再処理の情報



プルトニウム(Pu)の場合

- $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
- 兵器級(現在): 0.06前後
- 兵器級(1960年以前): 0.01以下
- フォールアウト: 0.176 ± 0.014
- 原子炉級: 0.2~0.5

5. バルク分析とパーティクル分析

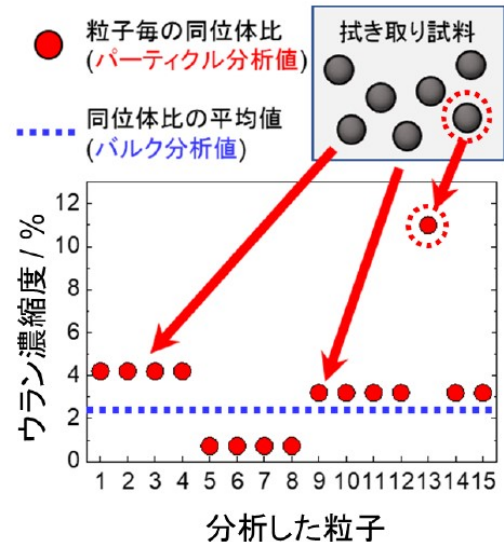
保障措置環境試料分析における極微量分析の手法

①バルク分析

- ・ 拭き取りを行った布1枚を丸ごと化学処理
- ・ 核物質の種類、量、同位体比を測定
- ・ 試料に付着した全体の量、同位体比が得られる
- ・ 超極微量(10^{-15} g)の人工ウラン(U-233,U-236)も測定可能
- ・ Puを化学分離すること、高感度の測定が可能

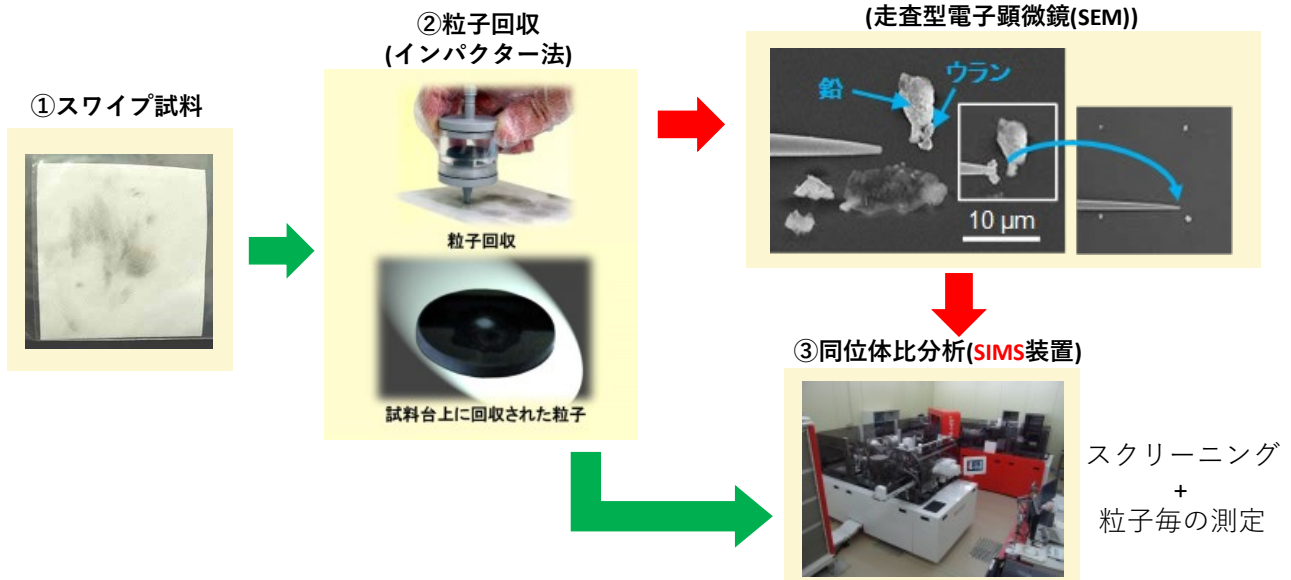
②パーティクル分析

- ・ 試料中の粒子毎に同位体比が得られる
- ・ 拭き取り試料の同位体比分布が得られる
- ・ 特徴的な同位体組成を持つ粒子も逃さずに検知可能



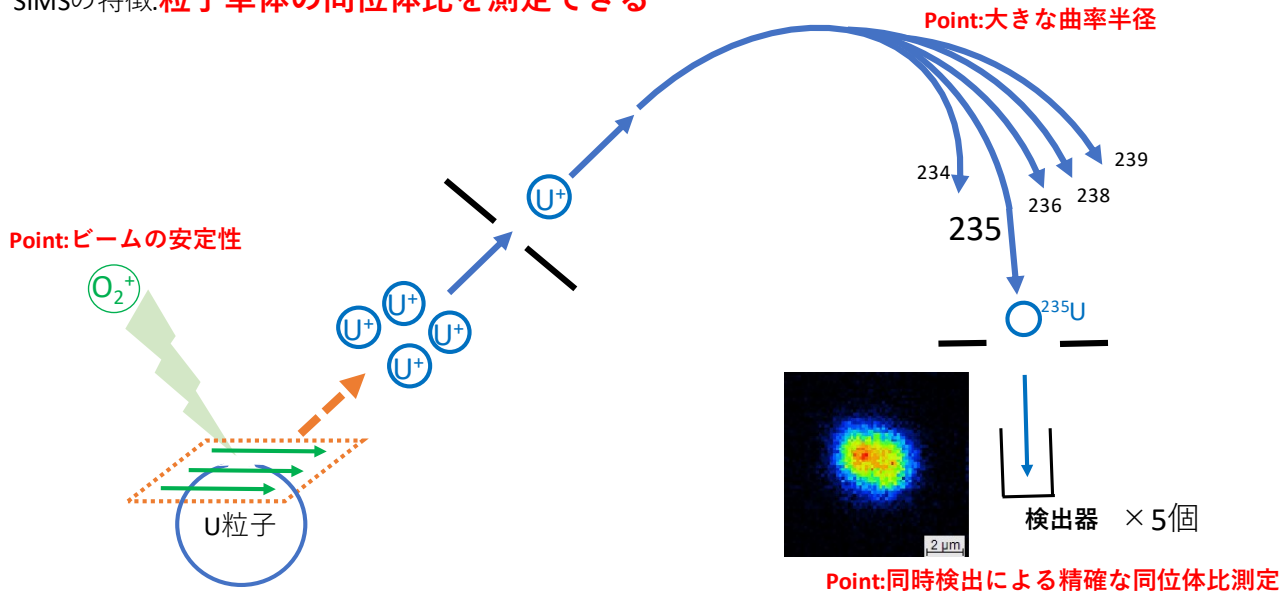
2章:パーティクル分析とは

1. パーティクル分析の手順



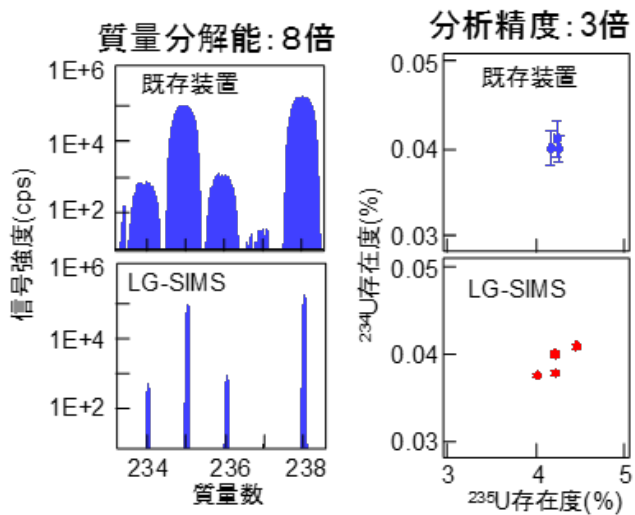
2. 二次イオン質量分析の概要

SIMSの特徴: 粒子単体の同位体比を測定できる



3. 大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)の適応

LG-SIMS装置



LG-SIMSによって、より精度の高いパーティクル分析が可能に

3章:近年の研究内容(パーティクル分析)

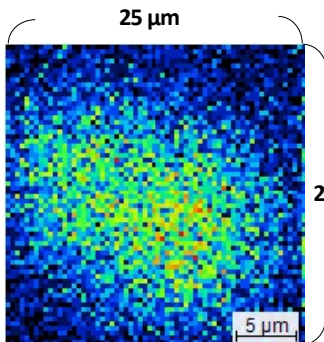
9

1. パーティクル分析時に見られる粒子のミキシング

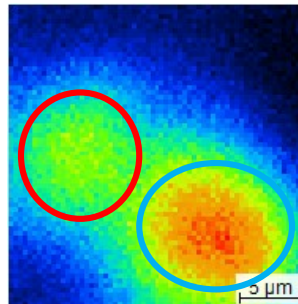
粒子のミキシングとは

分析者が目にする
二次イオンイメージ

40 cycleを積算した
二次イオンイメージ



分析後に確認



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
全体: 1.97×10^{-1}
左上: 2.44×10^{-1}
右下: 1.56×10^{-1}

異なる同位体比の粒子が混在することで誤った同位体比が得られる

2. ミキシングがAPMに与える影響の評価と低減方法実験

10

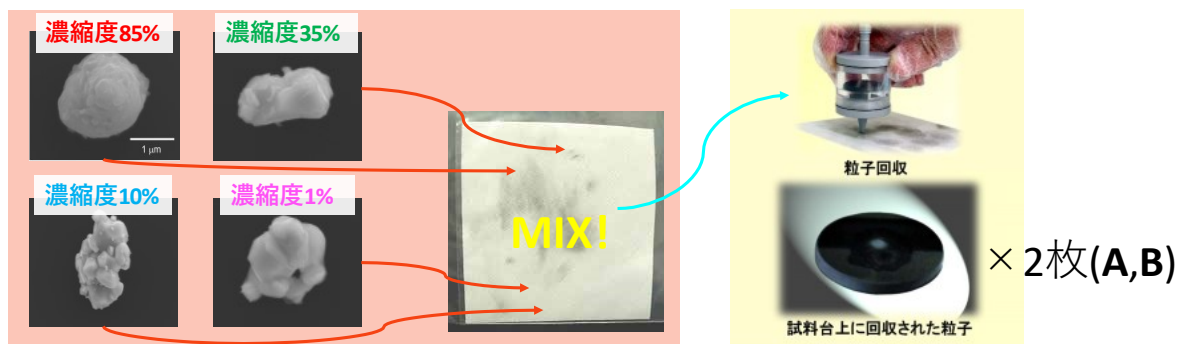
目的

粒子のミキシングがAPM(スクリーニング)に与える影響を評価、低減方法を模索する。

* Automated Particle Measurement

実験手順①

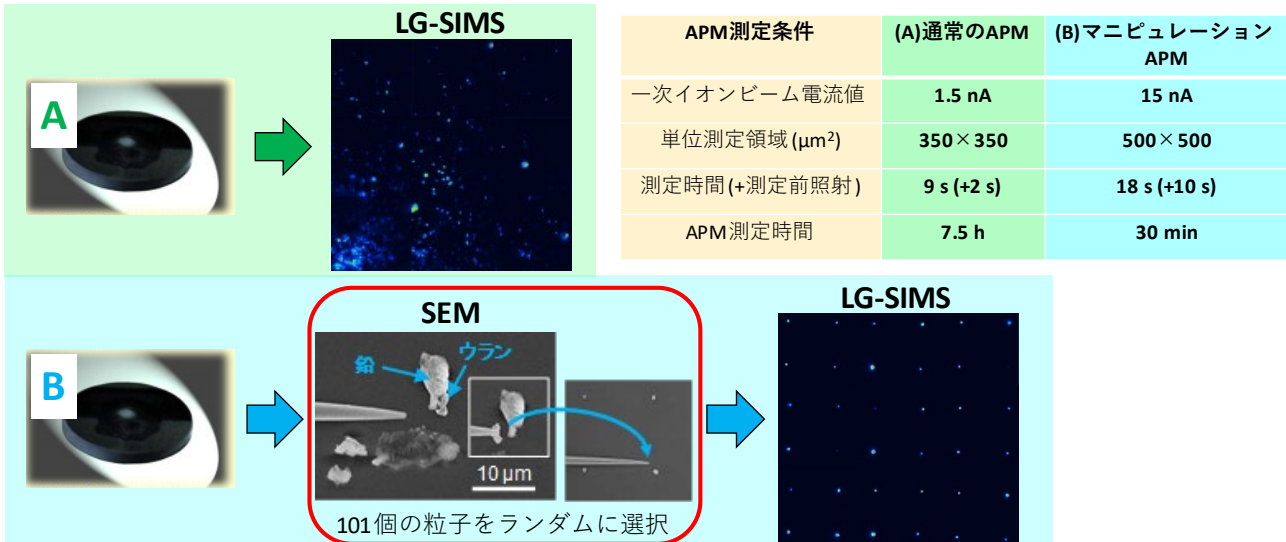
4種の標準ウラン粒子(濃縮度85%,35%,10%,1%)を混合した試料を作成する。



2. ミキシングがAPMに与える影響の評価と低減方法実験

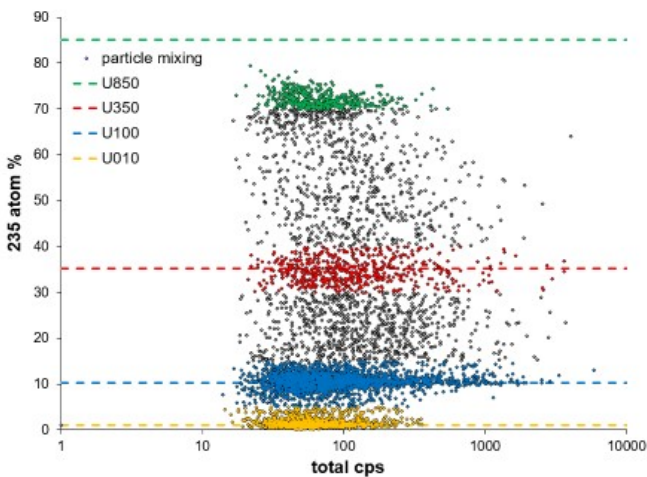
実験手順②

標準粒子混合試料(A,B)を異なる前処理を施し、**APM**を行う。



3. ミキシングがAPMに与える影響の評価と低減方法結果

(A) 標準ウラン粒子混合試料のAPM結果



① 粒子のミキシング

粒子検出数 5976個
ミキシング粒子数 1946個

検出数の3割が誤った同位体組成を示した

② 想定外の問題

U850クラスター濃縮度が10%程シフト

85%
↓
70~75%

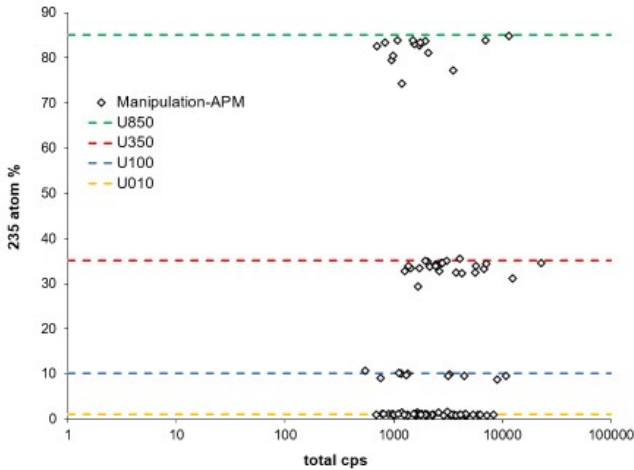
ウラン水素化物生成比: 通常: $6.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$
混合標準: $4.3 \times 10^{-2} \sim 5.7 \times 10^{-1}$

$^{235}\text{U}1\text{H}$ を ^{236}U と合わせて検出

→ ^{235}U の存在率が見かけ上低下した

3. ミキシングがAPMに与える影響の評価と低減方法結果

(B) マニピュレーションAPMの結果



① 粒子のミキシング

粒子検出数 101個
 参照値±5%に収まらない粒子 4個

試料に含まれるクラスターを正確に把握

② 水素化物生成比の問題

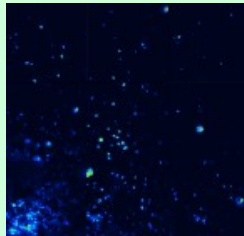
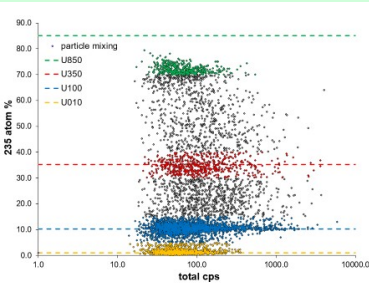
通常: $6.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$
 ウラン水素化物生成比: 混合標準: $4.3 \times 10^{-2} \sim 5.7 \times 10^{-1}$
 Mani-APM: $9.4 \times 10^{-3} \sim 3.7 \times 10^{-2}$

測定前照射時間を長く設定できるので
 水素化物生成比も改善

ミキシングが起こらない+APMの範囲を狭い領域に限定
 電流値増加に伴う分解能の低下が問題を起こさない
 測定時間の設定を柔軟にできる

4. ミキシングがAPMに与える影響の評価と低減方法:まとめ

通常のAPM



メリット:

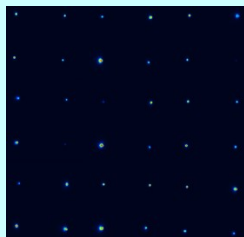
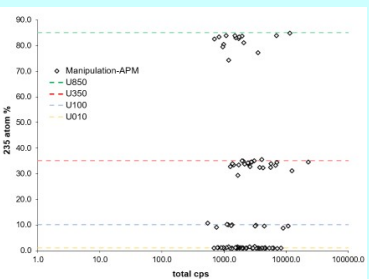
一度のAPMで大量の粒子を検出できるため、
 取りこぼしが少ない。

デメリット:

粒子が密集してミキシングを起こす可能性がある

高い電流値を要するため分解能を高めることが難しい

マニピュレーションAPM



メリット:

粒子間距離が確保されているためミキシングが起こらない

電流値の増加に伴う分解能の低下に影響を受けない

測定前照射時間等の設定を任意に延ばすことが可能

デメリット:

試料内に極微数存在する粒子を取りこぼす可能性がある

10. 4. 第 22 回「環境放射能」研究会

高水素化物生成比を示す高濃縮ウラン粒子に対する SIMS-APM の最適化
(原子力機構¹)。富田涼平¹、富田純平¹、蓬田匠¹、鈴木大輔¹、安田健一郎¹、
江坂文孝¹、宮本ユタカ¹

【緒言】 大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)を使用したウラン粒子のスクリーニング測定 (APM)は広い測定領域に複数の粒子を収め、測定範囲内に存在する個々の粒子の座標と同位体組成の情報を得る連続測定である。特に高濃縮の粒子を含む APM ではウラン粒子表面の水素化物生成比が高い場合に $^{236}\text{U}_{\text{測定値}} = ^{235}\text{U}^1\text{H} + ^{236}\text{U}_{\text{真値}}$ となる影響を受けて ^{236}U の存在率が見かけ上高くなる。APM では個々の粒子から得られる二次イオンが少ないため正確な水素化物補正ができず、この影響でウラン全体に対する ^{235}U の存在率が見かけ上低下する問題が起きる。そこで APM の測定前に一定時間だけイオンビームを照射することでウラン粒子表面の水素化物生成比の低減を試みた。また、粒子表面を十分にスパッタしやすいマニピュレーション-APM(APM-mani)についても実験を行い、水素化物を効果的に低減できるスクリーニング条件を検討した。

【実験および結果】 標準ウラン粒子(U850)を用いてイオンビーム強度、測定前照射時間を変えて APM、APM-mani 測定を行った。結果を図 1 に示す。縦軸は APM で検出された粒子群の ^{235}U 存在率、横軸は測定前照射時間を示している。

通常の APM においてビーム強度を 500 pA とした場合は測定前照射時間を延ばしても参照値との乖離は大きく、変化が見られなかった (図 1:○)。一方、粒子単体から 100~1000 カウントを得られるビーム強度 3.0 nA (図 1:◇)では、測定前照射時間の増加に伴って水素化物生成比は低減され、参照値に近い値へ推移する傾向であった。同程度のカウントが得られる

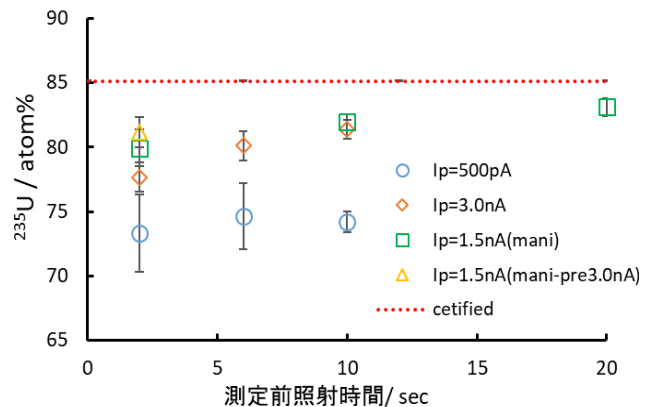


図 1:標準ウラン粒子混合試料の APM 結果

APM-mani (図 1:□)でも同様の推移傾向を示し、測定前照射時間が同じ場合はより参照値に近い結果であった。測定前照射中のみビーム強度を上げた APM-mani(図 1:△)では 2 秒の測定前照射で最も参照値に近い結果を示した。以上から粒子表面を十分にスパッタするようなビーム強度でのみ粒子表面の水素化物生成比を低減することが可能であり、スクリーニングにおける ^{235}U 存在率の精度に繋がることわかった。APM-mani は実試料であっても同条件での測定が可能であり、高水素化物生成比を示す高濃縮ウラン粒子に対するスクリーニングにおいて優位であると考えられる。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。

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) を用いた分析を組合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、より正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】	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(令和2年度)(1/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
6/8, 9	給気送風機(FS-3-2)補修	空調機械室	点検・修理
6/16	クリーンフードファン交換 (B-06 2台)	CR	クリーンフードの性能維持
7/4,5	受変電設備定期点検(高压)	電気室	定期点検
7/6	受変電設備定期点検(低压)	全域	定期点検
7/6	制御盤等点検(低压部)	サービスエリア、一般実験室、その他	定期点検
7/6	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
7/7,8,14,15,16	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
7/14	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/21	前期風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
8/19,20	温湿度調整作業	管理区域、一般実験室	
8/21	前期風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
9/7,8	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
9/8	中和処理装置点検	屋外	定期点検
9/28	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
11/2-12/4	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
11/4-11/6	排気洗浄装置(SC-3)点検・整備	排気機械室	点検・保守
11/4-11/10	給気送風機 FS-3-1, -1-2 送風機点検	空調機械室	定期点検

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和2年度)(2/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/9-11/16	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
11/16	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	水質管理
12/2,3	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
11/2-11/13	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
11/4,6、12/8-12/10	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
12/7	排気フィルター交換	排気機械室	保守・点検
12/7	排気全系統捕集効率測定	1, 2階排気機械室	点検・保守
12/7-12/11	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
12/16	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
12/21	排気洗浄装置(SC-1,3) pH計の修理	排気機械室	修理
1/29	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
2/2	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
2/1-2/5	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	ホット機械室及び屋外	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(令和2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
11/17	清浄度回復状況確認(1)	CR(B-04)	清浄度評価 (CR長期停止後)
-	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
7/16	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
-	FFU フィルターリーク試験	CR	CR 性能確認
9/14-9/18	定期清掃(1)	CR	CR 清浄度維持
10/19-10/23	定期清掃(2)	プレナムチャンバー	CR 清浄度維持
1/4	CR 回復状況確認(2)	CR (B-04)	清浄度評価 (CR長期停止後)
12/16-18	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CH 健全性確認
1/18-1/22	CH 等フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
3/15-3/17	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 : マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(MC-TIMS)の主な仕様

	仕様
試料導入部 及び イオン化部	<ul style="list-style-type: none"> ・レファレンスパイロメータ：1式 ・イオン源：金属フィラメントを用いる表面電離法
質量分析管 及び イオン光学系	<ul style="list-style-type: none"> ・単収束扇形磁場型 ・質量分解能 450 以上
イオン検出部	<ul style="list-style-type: none"> ・高抵抗 ($10^{13}\Omega$) 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) ・位置固定式イオンカウンティング装置 (SEM)：1基 ・$10^{11}\Omega$アンプ：7基、$10^{13}\Omega$アンプ：3基 ・U/Pu同位体比測定用パッケージ：1式 ・RPQフィルタ：1式
真空排気系	<ul style="list-style-type: none"> ・イオン源部真空到達度：5×10^{-6} Pa ・分析管部真空到達度：5×10^{-7} Pa
装置制御・ データ処理部	<ul style="list-style-type: none"> ・制御/データ処理用コンピュータパッケージ：1式

表-3.4 : プルトニウム試料の同位体比測定結果

試料No.	装置	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ($\pm 1\text{RSD}\%$)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ($\pm 1\text{RSD}\%$)	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ($\pm 1\text{RSD}\%$)	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比 ($\pm 1\text{RSD}\%$)
947-A		0.00267 ($\pm 1.6\%$)	0.2406 ($\pm 0.33\%$)	0.00556 ($\pm 1.2\%$)	0.0156 ($\pm 0.8\%$)
947-B	新装置	0.00267 ($\pm 2.2\%$)	0.2414 ($\pm 0.45\%$)	0.00551 ($\pm 1.6\%$)	0.0154 ($\pm 1.2\%$)
947-C		0.00264 ($\pm 1.7\%$)	0.2410 ($\pm 0.46\%$)	0.00554 ($\pm 1.4\%$)	0.0156 ($\pm 1.1\%$)
947-D		0.00265 ($\pm 4.3\%$)	0.2401 ($\pm 0.83\%$)	0.00569 ($\pm 3.9\%$)	0.0158 ($\pm 2.4\%$)
947-E	旧装置	0.00264 ($\pm 5.1\%$)	0.2424 ($\pm 1.17\%$)	0.00553 ($\pm 4.1\%$)	0.0157 ($\pm 2.9\%$)
947-F		0.00269 ($\pm 3.9\%$)	0.2410 ($\pm 0.71\%$)	0.00544 ($\pm 3.0\%$)	0.0156 ($\pm 3.5\%$)
SRM947保証値 [測定時時点]		0.00265	0.2407	0.00556	0.0156

表-4.1 : ウラン粒子試料の精製時期分析結果

試料 No.		精製日からの推定経過年数 (不確かさ% ^{※1})	推定精製日 (推定期間 ^{※2})
U850	U14(850)	68 (±92%)	1951/10/29 (1888/11/8~2014/10/18)
	U26(850)	90 (±58%)	1929/12/3 (1877/11/25~1981/12/10)
	U33(850)	74 (±63%)	1946/5/8 (1899/10/21~1992/11/22)
	U36(850)	60 (±59%)	1960/1/15 (1924/6/12~1995/8/19)
	U40(850)	82 (±47%)	1938/2/19 (1899/10/20~1976/6/19)
	参照値 ^{※3}	63	1957/5/26
U100	U03(100)	296 (±41%)	1724/8/4 (—)
	U30(100)	101 (±35%)	1918/12/27 (1883/5/24~1954/7/31)
	U16(100)	405 (±41%)	1615/1/28 (—)
	U35(100)	1068 (±41%)	953/7/2 (—)
	U05(100)	87 (±29%)	1933/10/9 (1908/11/9~1958/9/8)
	参照値 ^{※4}	61	1959/2/16

※1: 不確かさ%は 95%信頼区間を示す

※2: 「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

※3: Williams らの参照値(試料名: U850 No1)

※4: Williams らの参照値(試料名: U100 No1)

表-5.1 : ウラン同位体間での影響の要因とその割合

同位体	要因		U 同位体 標準溶液	影響の割合
^{236}U	P1	^{235}U からのテーリング 及び水素化物	CRM U015	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^{-5}$
	P2	^{238}U からのテーリング	CRM U0002	$(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-8}$
^{234}U	P3	^{235}U からのテーリング	CRM U015	$(8.7 \pm 3.3) \times 10^{-8}$
^{233}U	P4	U 全体からの寄与	IRMM184	$(9.8 \pm 10.3) \times 10^{-8}$

表-5.2 : ウラン同位体比測定における検出器の組合せ

ファラデー カップ	イオン 検出器	同位体比 測定時	マスバイアス 測定時	補正の定量評価 測定時
	IC4	^{233}U		^{236}U
	IC3	^{234}U		m/z 237
	IC2	^{235}U		
L5			^{235}U	^{238}U
	IC1	^{236}U		$^{238}\text{U}^1\text{H}$
L4		^{238}U	^{238}U	
	IC5	$^{238}\text{U}^1\text{H}$		

表-5.3 : ウラン同位体比測定手法の開発に用いたウラン同位体標準試料溶液

U 同位体標準溶液	ウラン濃度 (ppb)
CRM U015	0.015, 0.1, 1.0
CRM U0002	0.1, 1.0
IRMM184	0.1, 0.4, 0.8, 1.0
IRMM025	0.05

表-5.4 : 重元素の分子イオン形成比測定結果

測定回	$^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar} / ^{193}\text{Ir}$	$^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar} / ^{194}\text{Pt}$	$^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar} / ^{195}\text{Pt}$	$^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar} / ^{196}\text{Pt}$	$^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar} / ^{198}\text{Pt}$
1回目	$1.2(\pm 0.2) \times 10^{-5}$	$4.2(\pm 1.6) \times 10^{-5}$	$5.2(\pm 1.5) \times 10^{-5}$	$4.6(\pm 1.3) \times 10^{-5}$	$9.9(\pm 2.1) \times 10^{-5}$
2回目	$2.5(\pm 0.5) \times 10^{-5}$	$9.5(\pm 2.2) \times 10^{-5}$	$9.5(\pm 2.2) \times 10^{-5}$	$8.8(\pm 2.9) \times 10^{-5}$	$16(\pm 4) \times 10^{-5}$
平均	1.8×10^{-5}	6.8×10^{-5}	7.4×10^{-5}	6.7×10^{-5}	13×10^{-5}

測定回	$^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3 / ^{185}\text{Re}$	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3 / ^{186}\text{W}$	$^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3 / ^{187}\text{Re}$
1回目	$0.9(\pm 0.4) \times 10^{-5}$	$0.8(\pm 0.6) \times 10^{-5}$	$0.9(\pm 0.3) \times 10^{-5}$
2回目	$9.4(\pm 1.5) \times 10^{-5}$	$5.1(\pm 1.1) \times 10^{-5}$	$9.1(\pm 1.4) \times 10^{-5}$
平均	5.2×10^{-5}	3.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}

表-5.5 : U010-XSTC 混合試料の同位体比測定結果

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$			$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$			$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$		
	Ratio ($\times 10^{-5}$)	1RSD %	BIAS %	Ratio ($\times 10^{-2}$)	1RSD %	BIAS %	Ratio ($\times 10^{-5}$)	1RSD %	BIAS %
U010-XSTC7 (精製前)	7.50	1.8%	37.3%	1.020	0.67%	0.63%	8.08	6.3%	17.4%
U010-XSTC7 (精製後)	5.67	4.5%	3.8%	1.014	0.43%	-0.01%	6.89	5.2%	0.1%
U010-XSTC8 (精製前)	8.64	6.9%	58.1%	1.032	0.07%	1.74%	12.04	3.2%	74.9%
U010-XSTC8 (精製後)	5.43	6.6%	-0.6%	1.010	1.31%	-0.37%	6.91	7.1%	0.4%
U010同位体 比保証値	5.47×10^{-5}			1.014×10^{-2}			6.88×10^{-5}		

XSTC7に含まれる重元素:

金、イリジウム(Ir)、パラジウム、白金(Pt)、ロジウム、ルテニウム、スズ、テルル、
ハフニウム、アンチモン

XSTC8に含まれる重元素:

ホウ素、炭素、ゲルマニウム、ニオブウム、リン、硫黄、ケイ素、タンタル、チタン、
タングステン(W)、ジルコニウム、レニウム(Re)

表-5.6 : スポット分析により得られた各粒子のラマンスペクトル

ラマンピーク 位置 / cm^{-1}	245- 247	350- 351	416- 422	493- 497	725- 730	805- 807	834- 836
帰属	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	$\text{U}_3\text{O}_8^{[1]}$	Uranyl peroxide ^[3]
		U-O 伸縮 ^[2]	U-O 伸縮 ^[2]		O-U-O-U 伸縮 ^[2]	U-O 伸縮 ^[2]	U-O ₂ -U 伸縮 ^[3]
No.1			○		○	○	
No.2	○	○	○	○	○	○	○
No.3		○	○		○	○	○
No.4	○	○	○	○	○	○	
No.5			○	○		○	

[1] T. Yomogida, F. Esaka, M. Magara, *Anal. Methods*, 9 (2017) 6261

[2] M.L. Palacios, S.H. Taylor, *Appl. Spectrosc.*, 54 (2000) 1372

[3] B. T. McGrail, G. E. Sgmon, L. J. Jouffret, C. R. Andrews, P. C. Burns, *Inorg. Chem.*, 53, (2014) 1562.

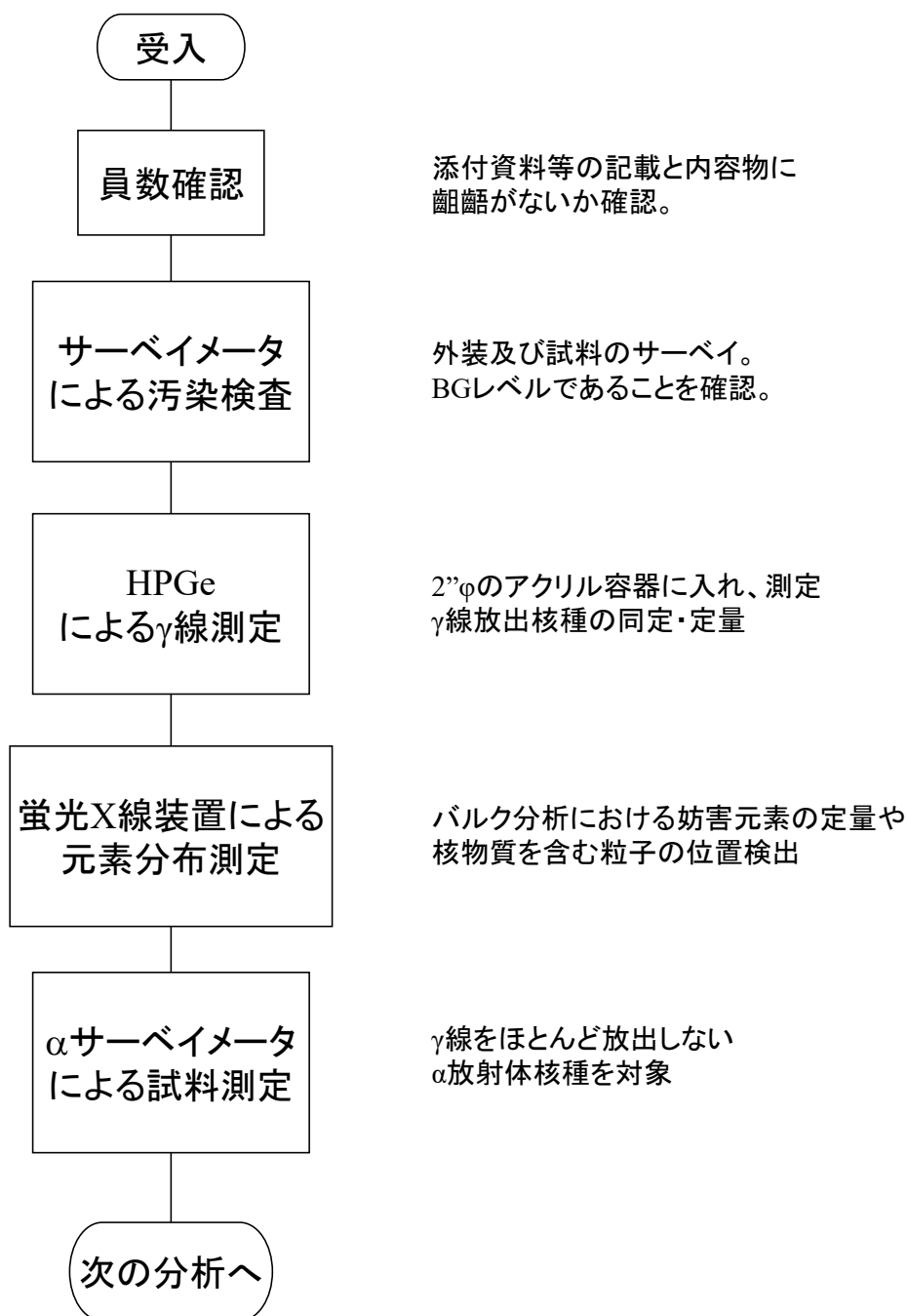


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

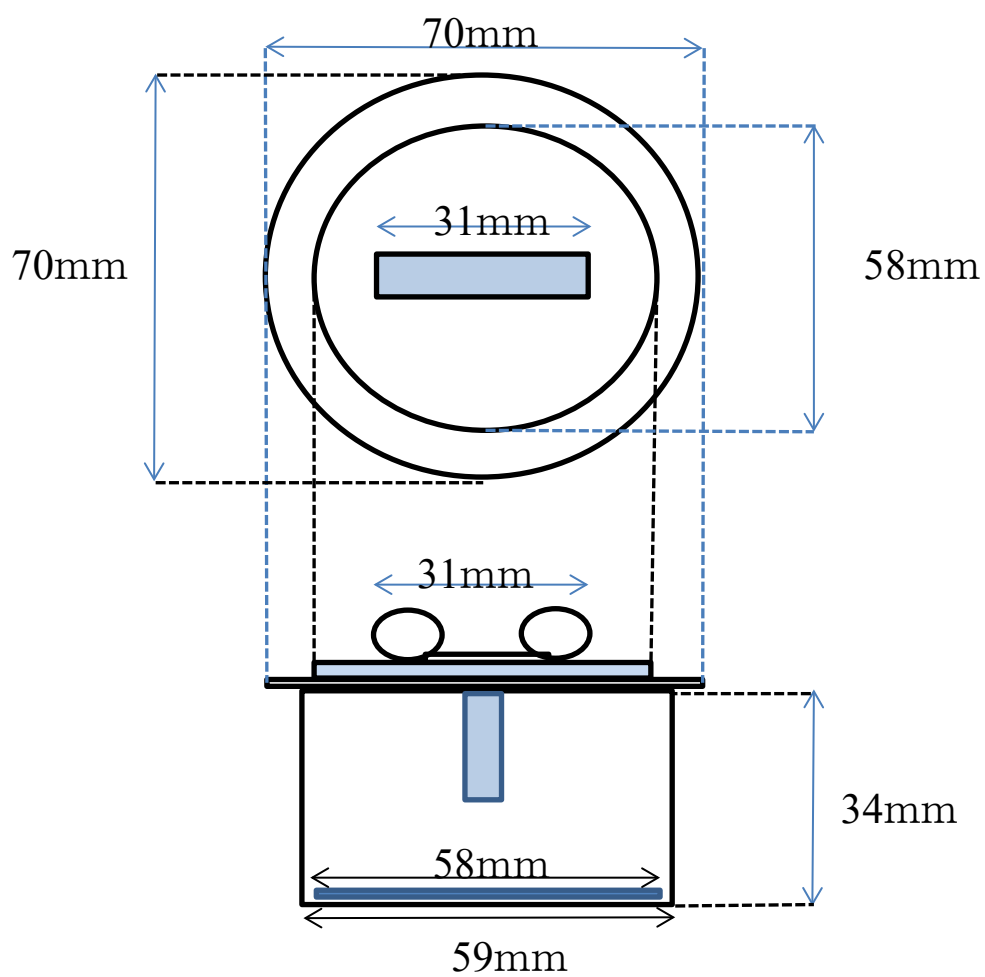
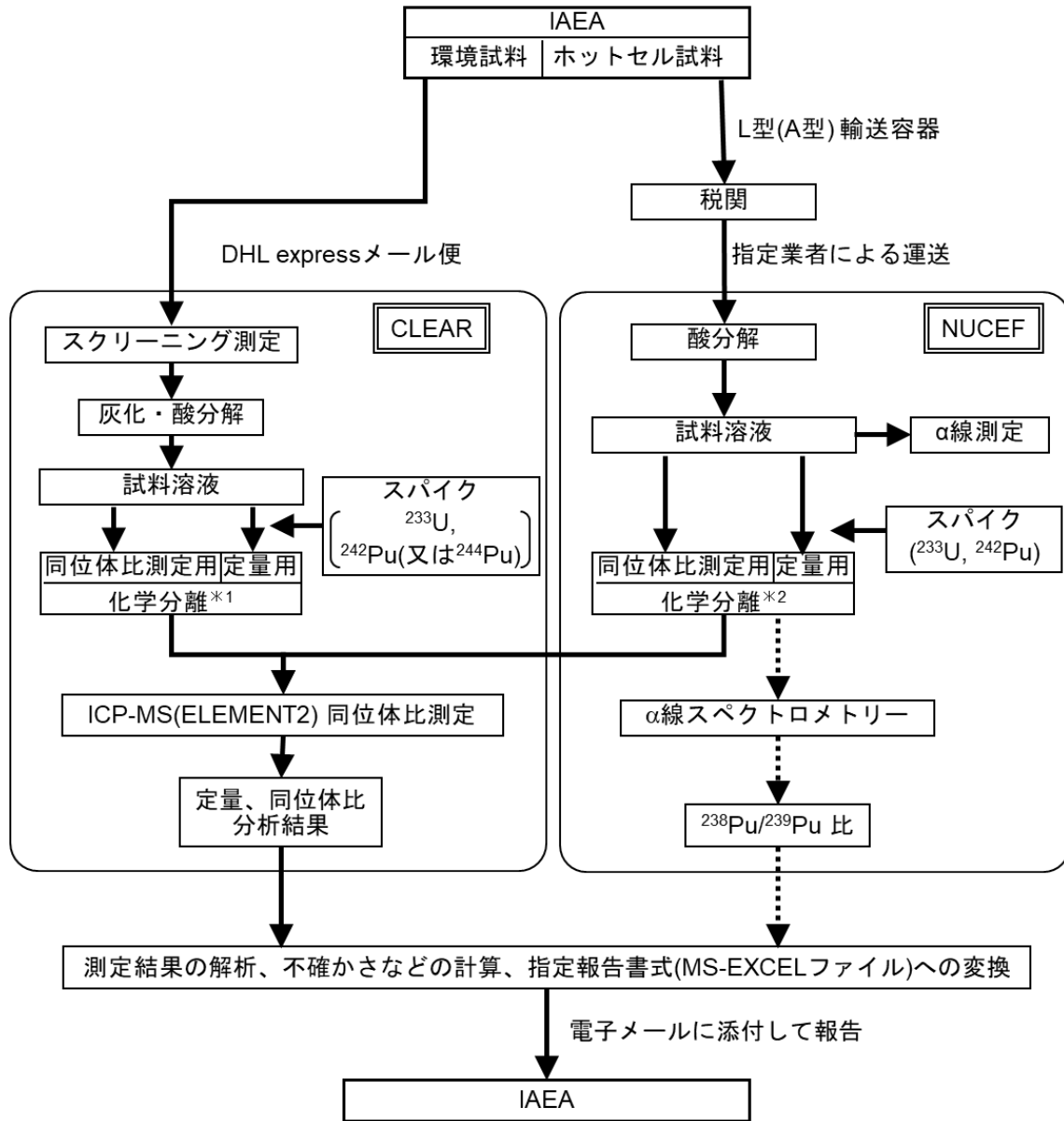


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*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

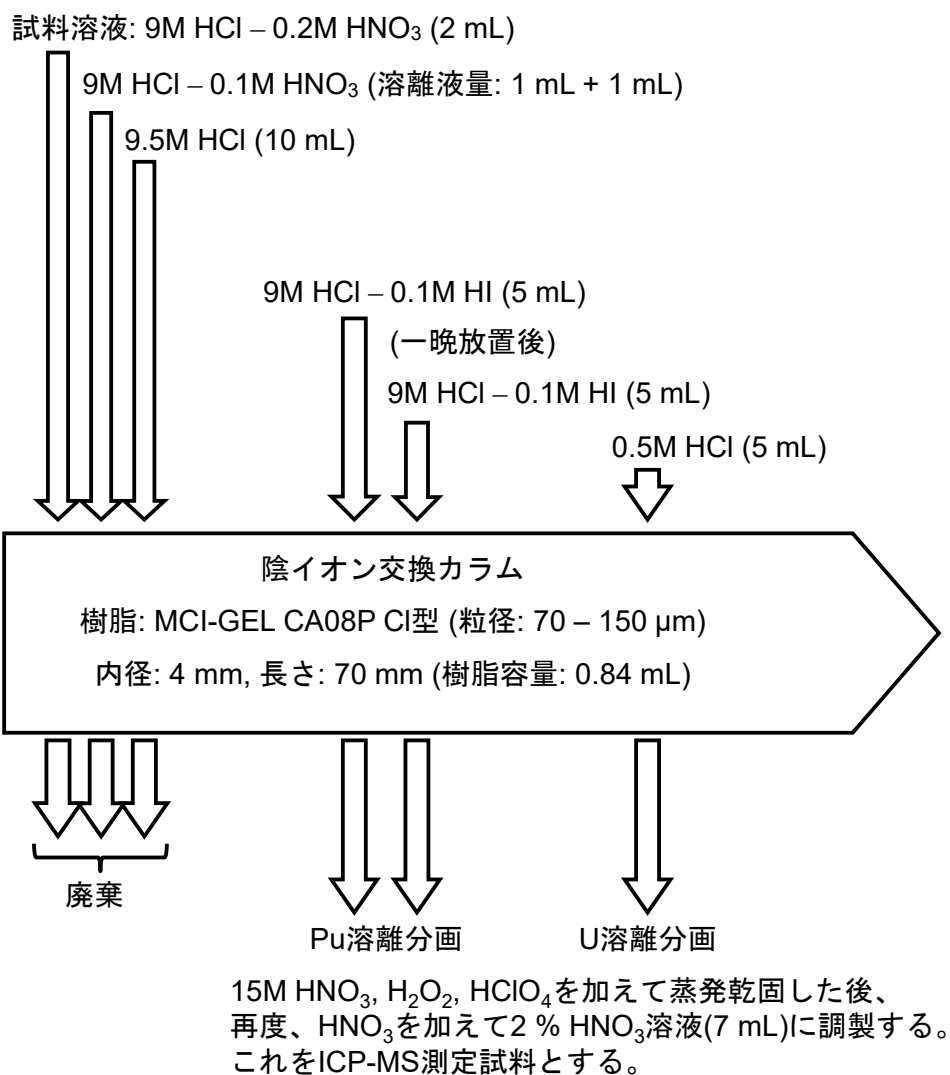


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

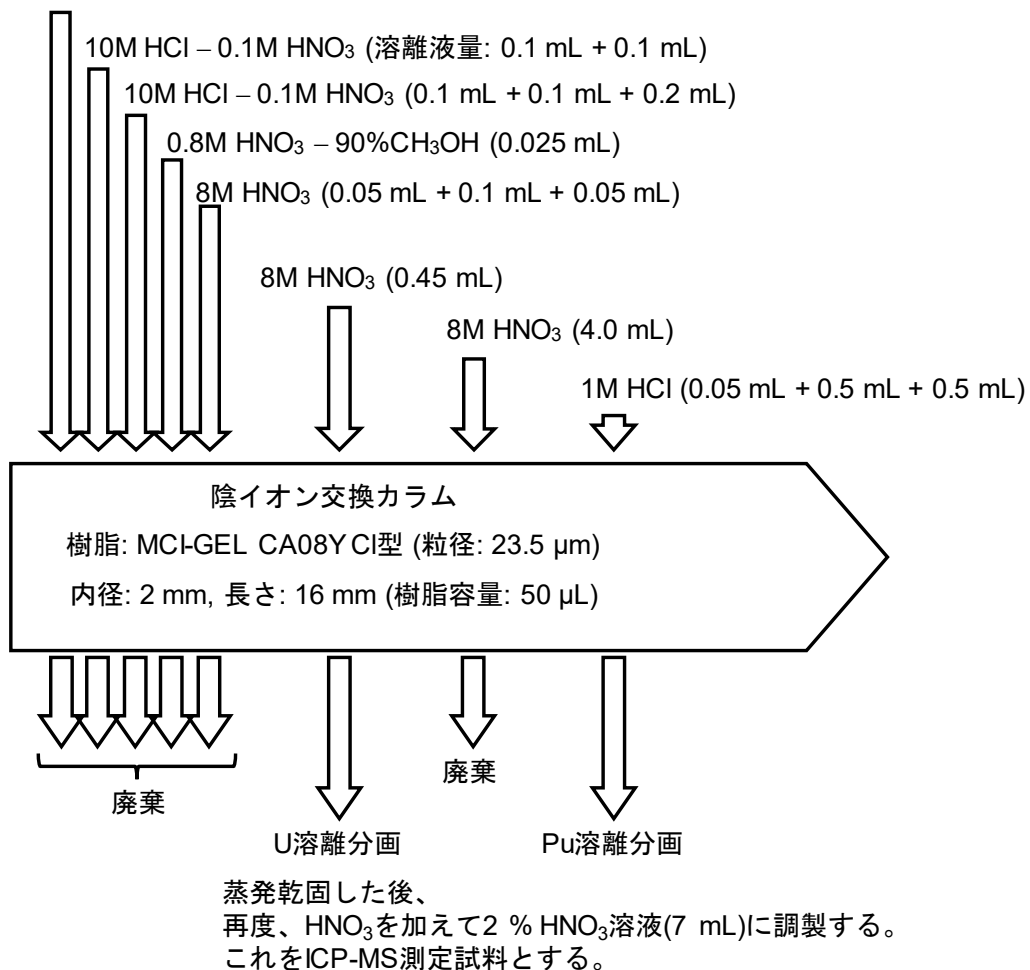


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

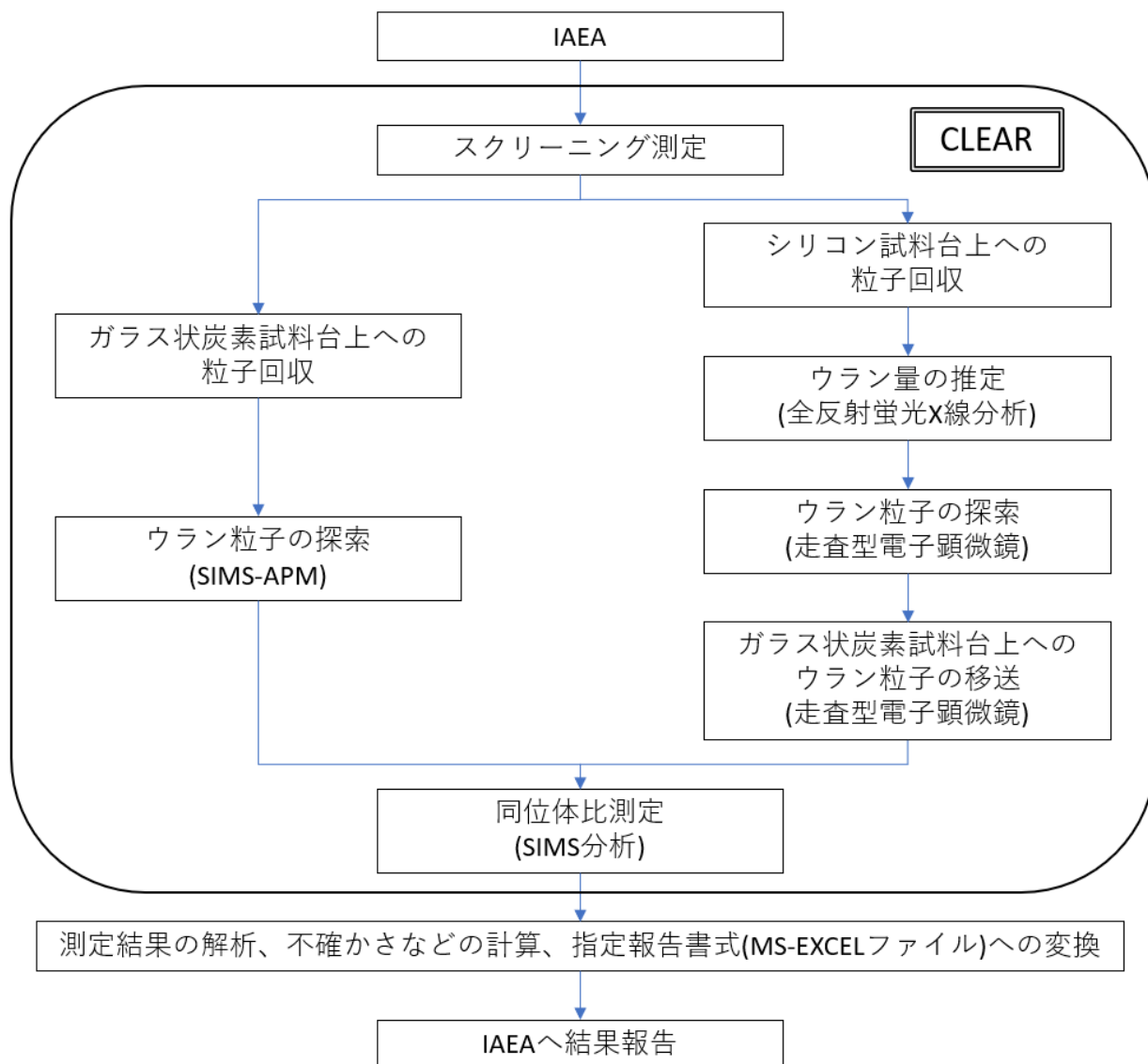


図-2.6 : LG-SIMS 法の分析手順

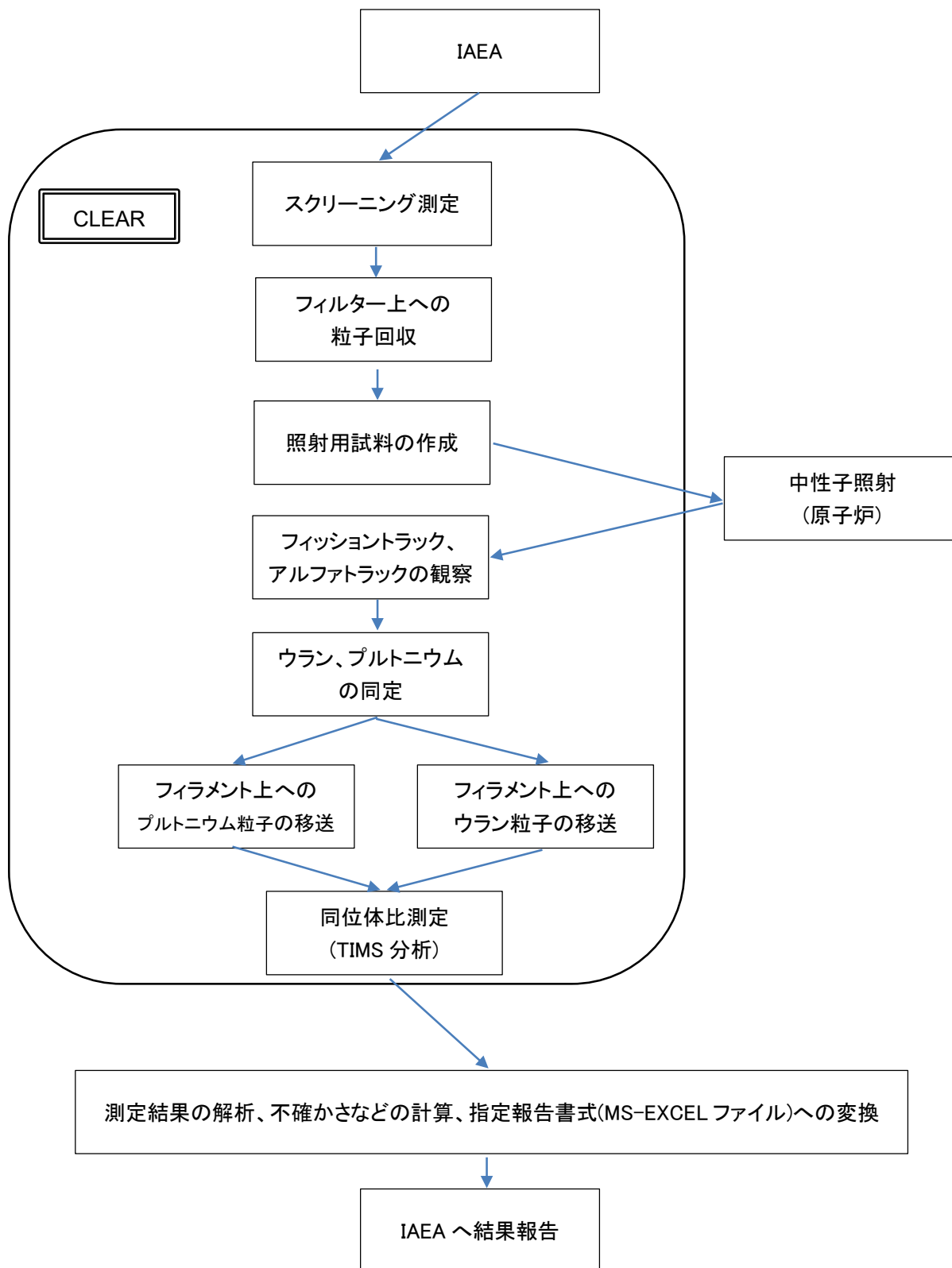


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

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

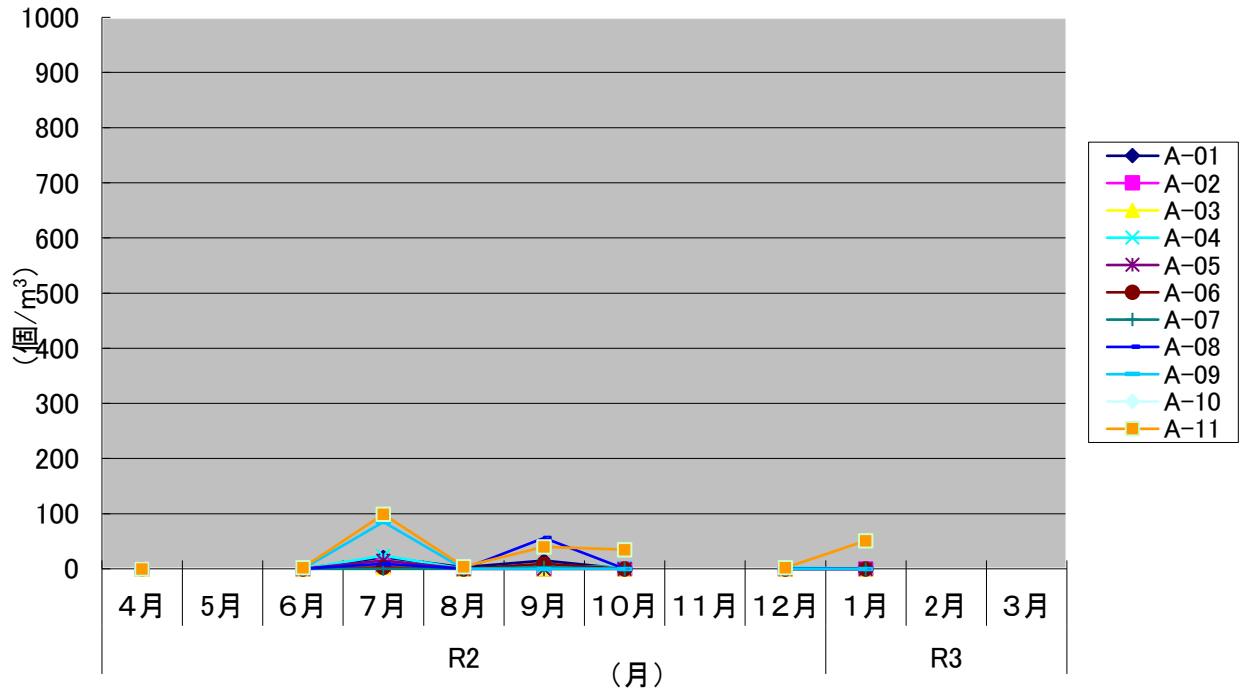


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

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

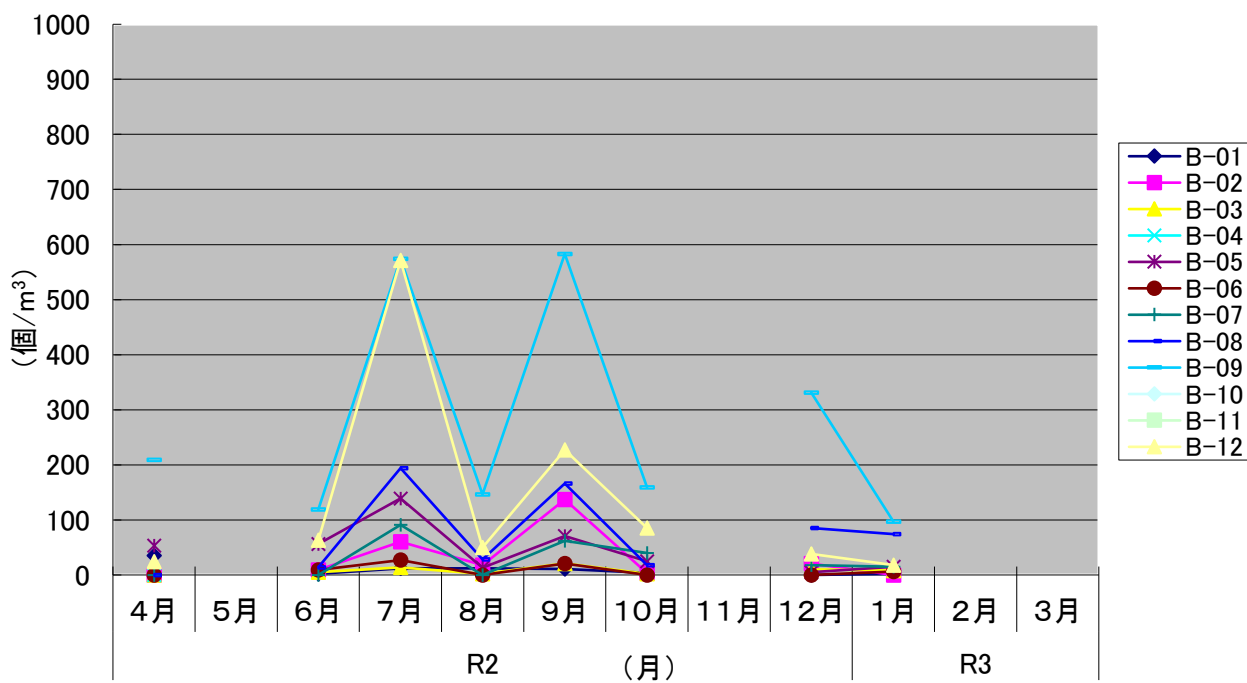
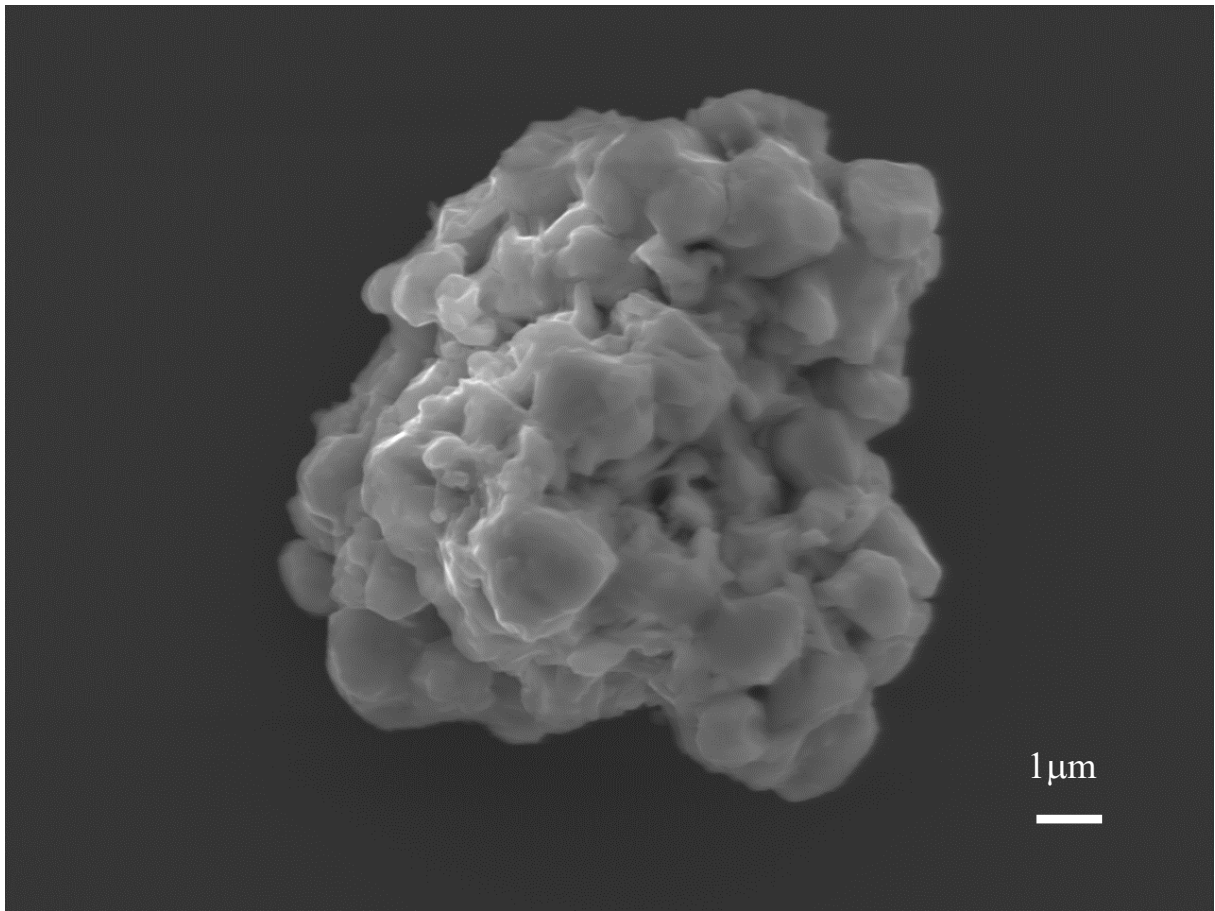


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

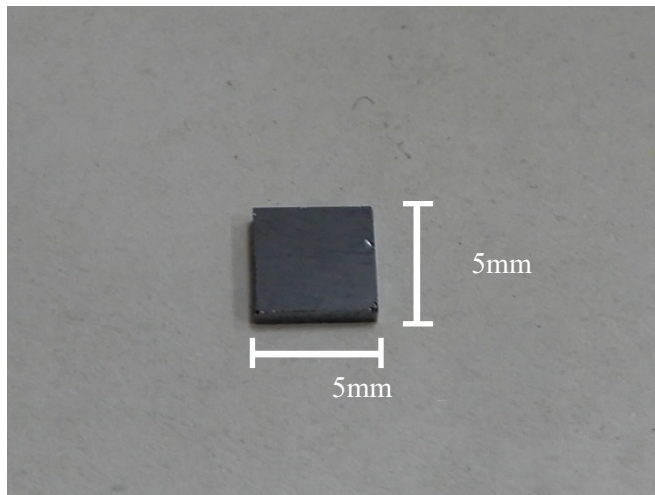


図-3.3 : マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置(MC-TIMS)の外観写真



試料:No.U33(850)

図-4.1 : 検討に使用したウラン粒子の電子顕微鏡像



上図:7mLPFA ジャー
下図:Si チップ(5mm 角)

図-4.2 : ウラン粒子溶解に使用した器具

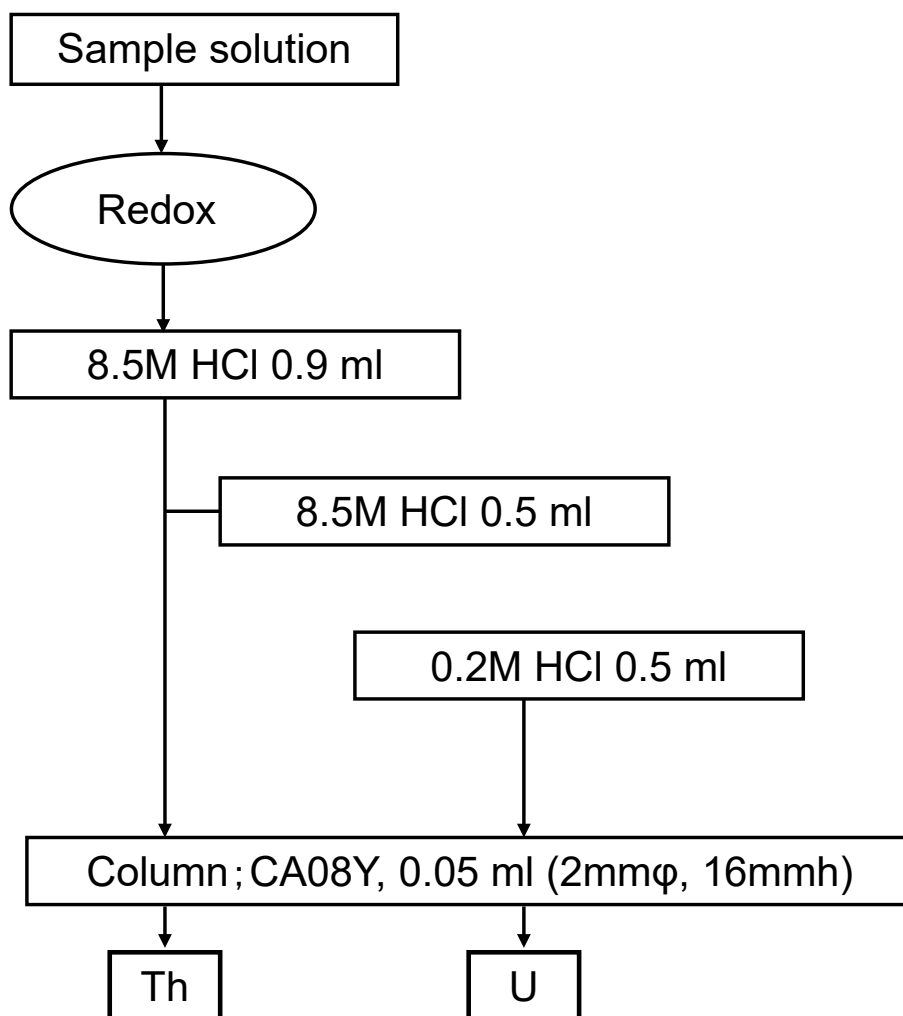
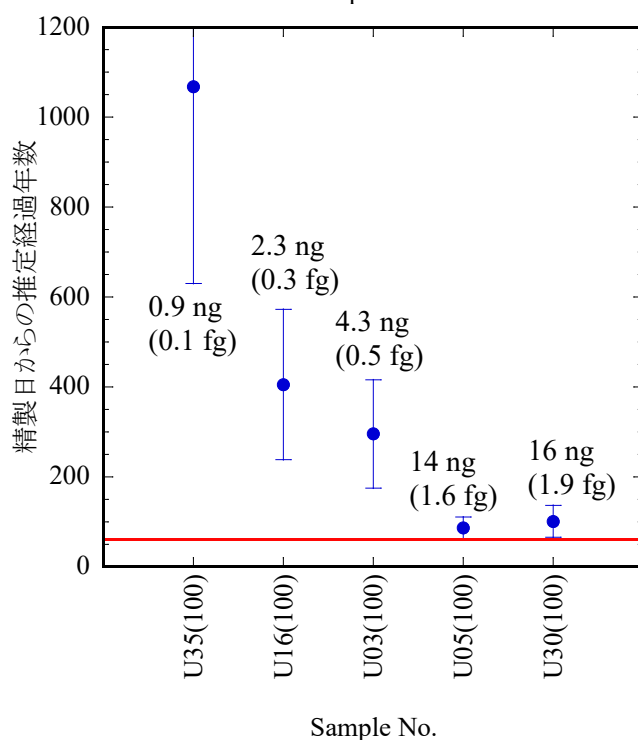
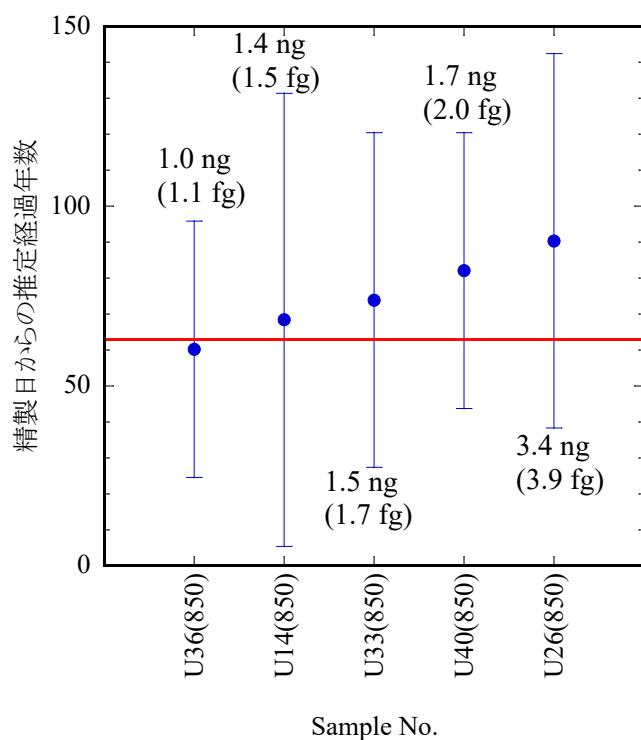


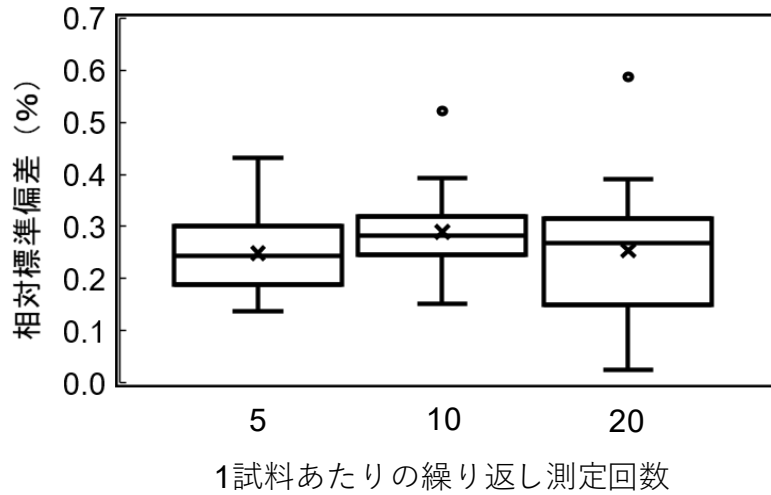
図-4.3 : ウラン粒子試料に用いた分離スキーム



上図:U850 粒子、下図:U100 粒子。エラーバーは 95%信頼区間を示す。
 図中の赤線は、年代推定日における Williams らの参照精製日からの経過年(参照経過年)を示す。
 図中の数値は、各粒子の全ウラン推定量、カッコ内は ²³⁰Th 推定量を示す。

図-4.4 : ウラン粒子試料の精製日からの推定経過年分析結果

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$



$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

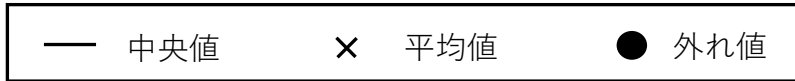
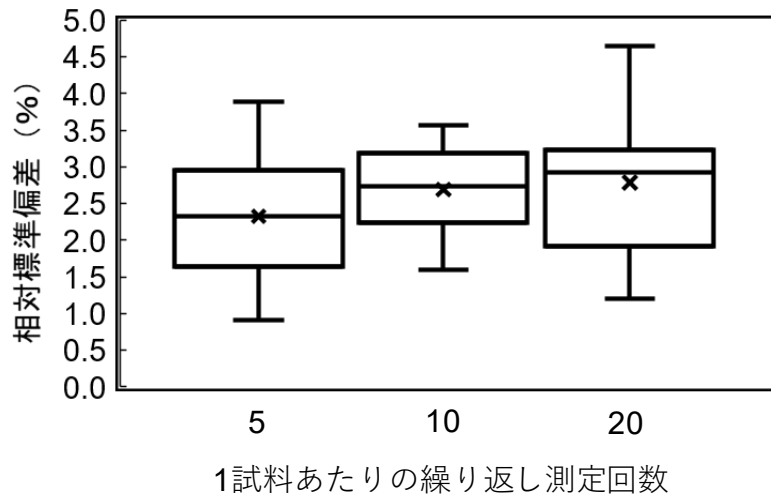
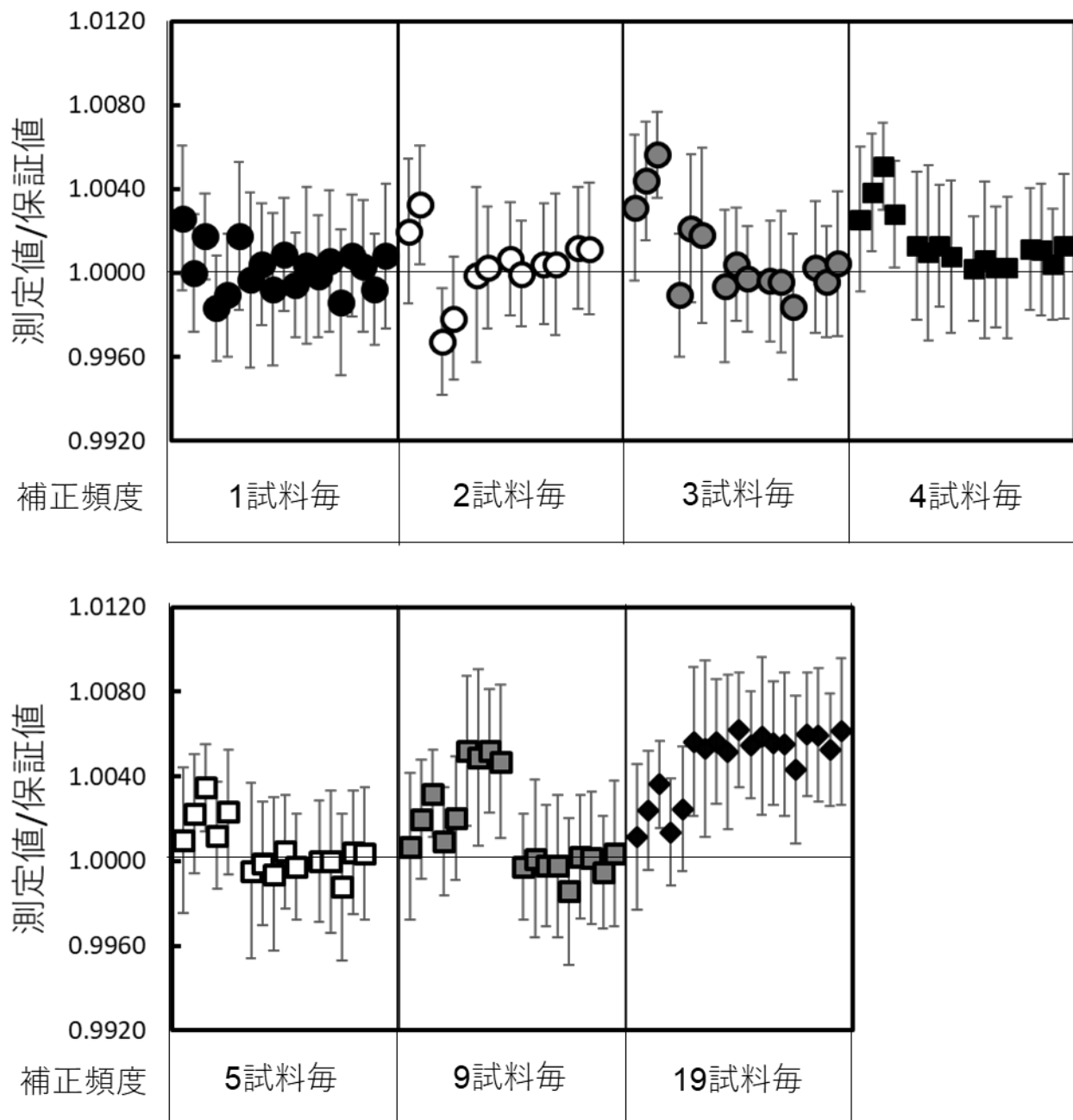


図-5.1 : 1 試料あたりの繰り返し測定回数と相対標準偏差のボックスプロット



測定溶液: CRM U015 (ウラン濃度 1ppb, 2%硝酸溶液)
 1試料あたりの繰り返し測定回数: 10回

図-5.2 : イオン検出器の収率補正頻度の違いによる $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値と保証値の比

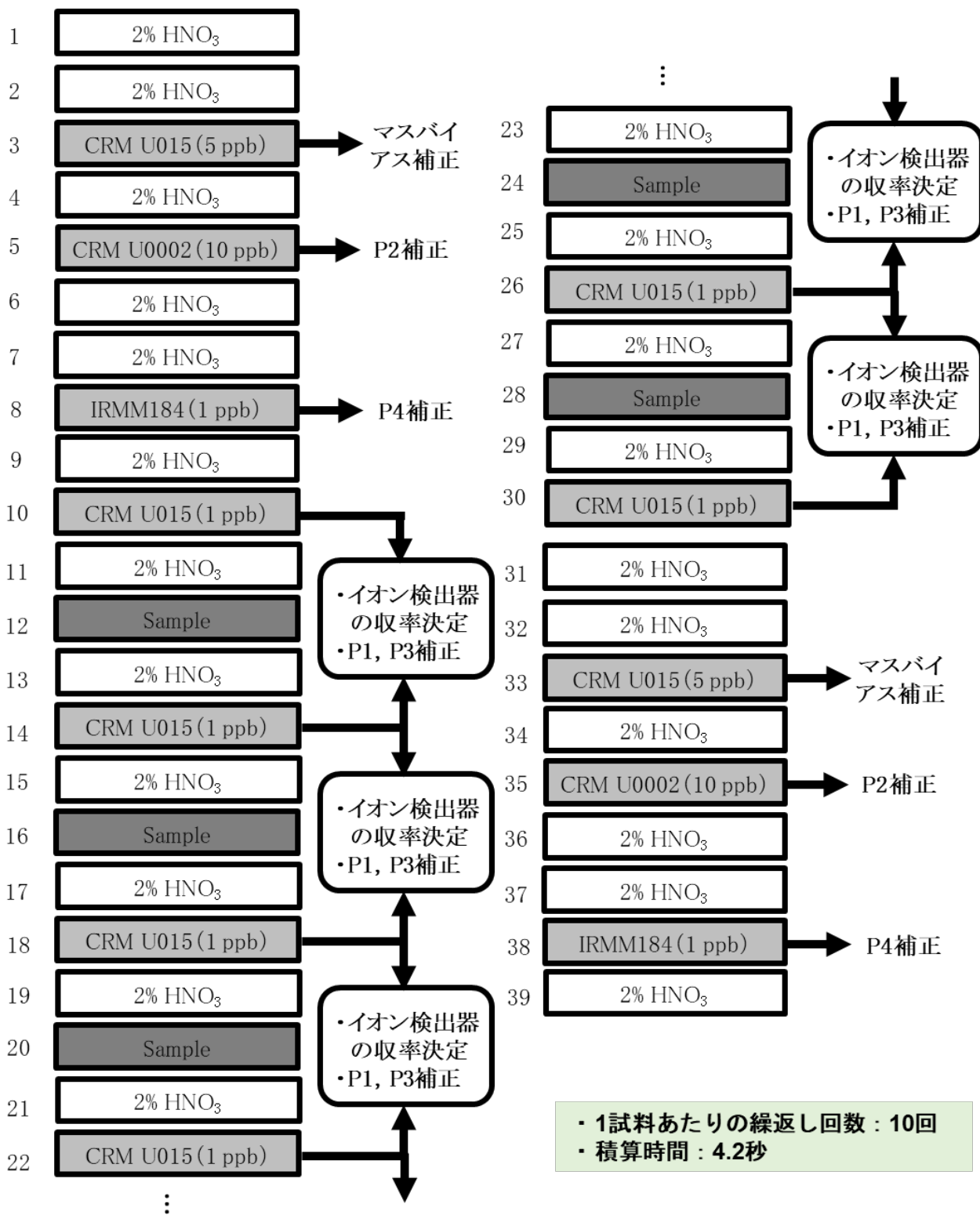
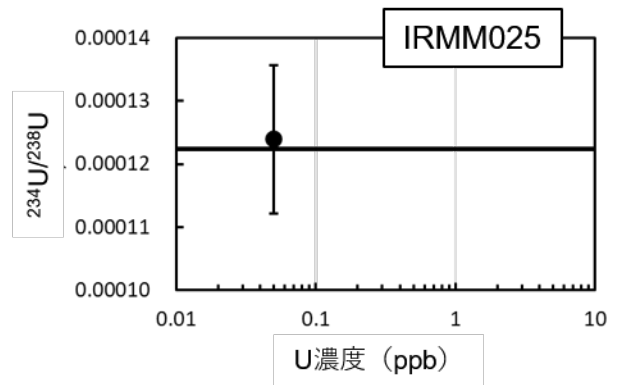
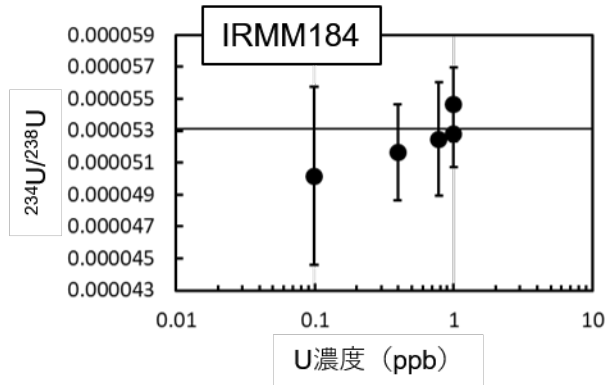
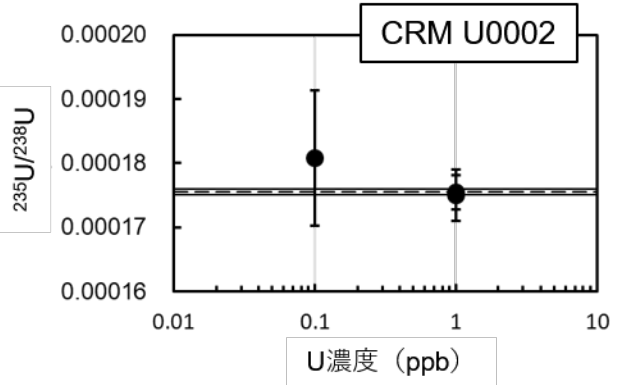
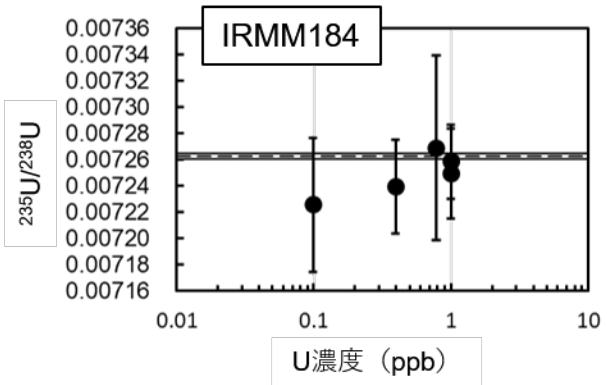


図-5.3 : MC-ICP-MS によるウラン同位体比測定の手順

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$



$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

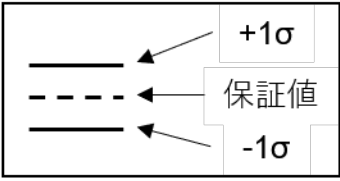
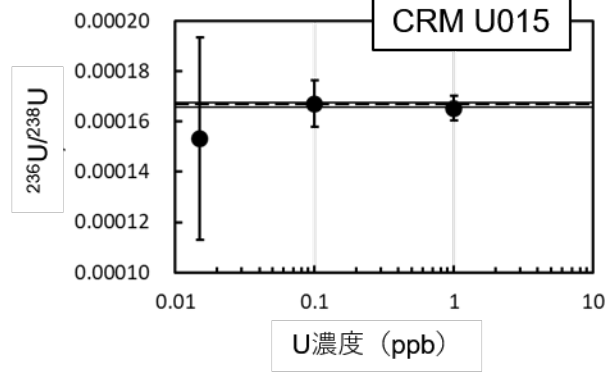


図-5.4 : ウラン同位体標準溶液の測定結果

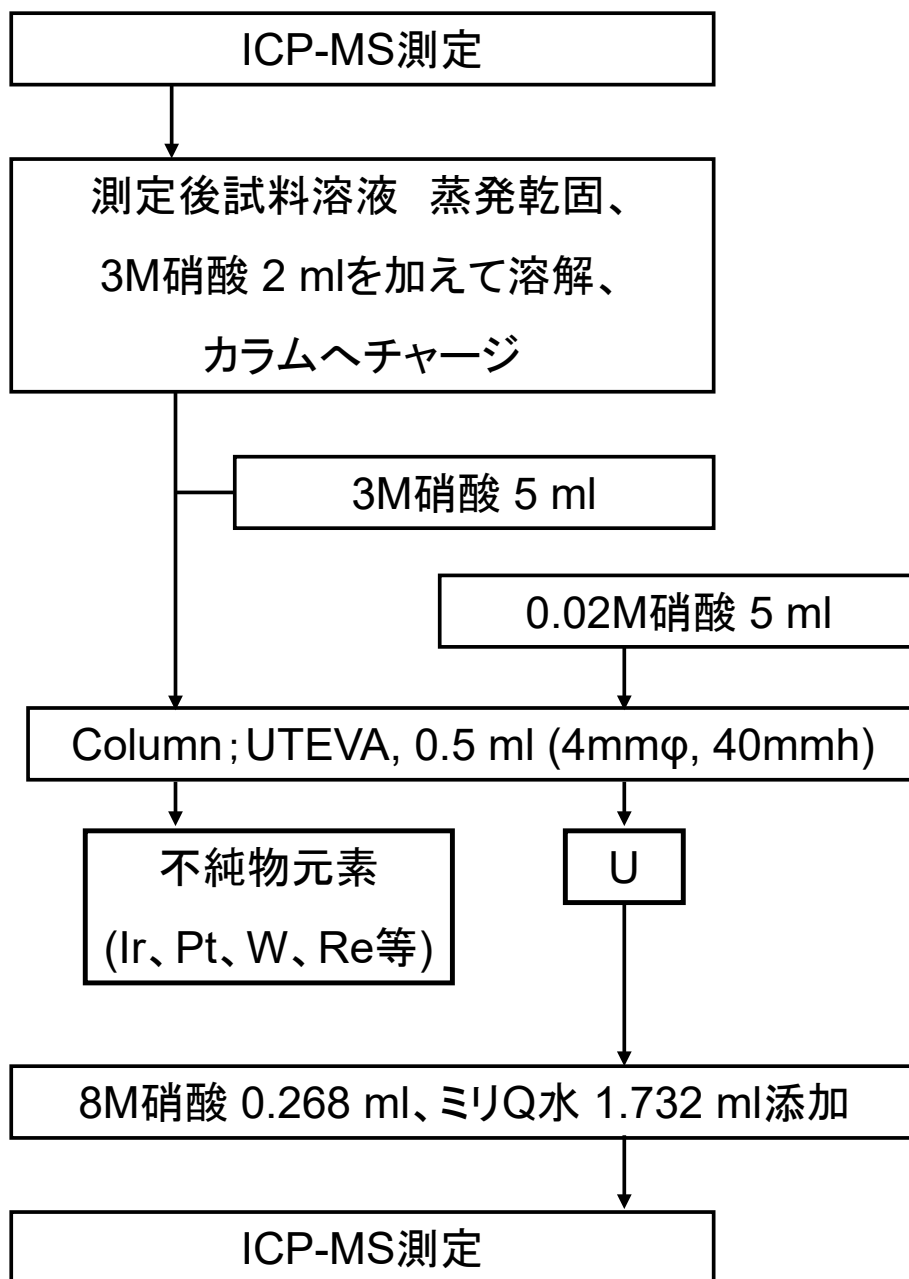


図-5.5 : ウラン測定試料の UTEVA 樹脂を用いた精製スキーム

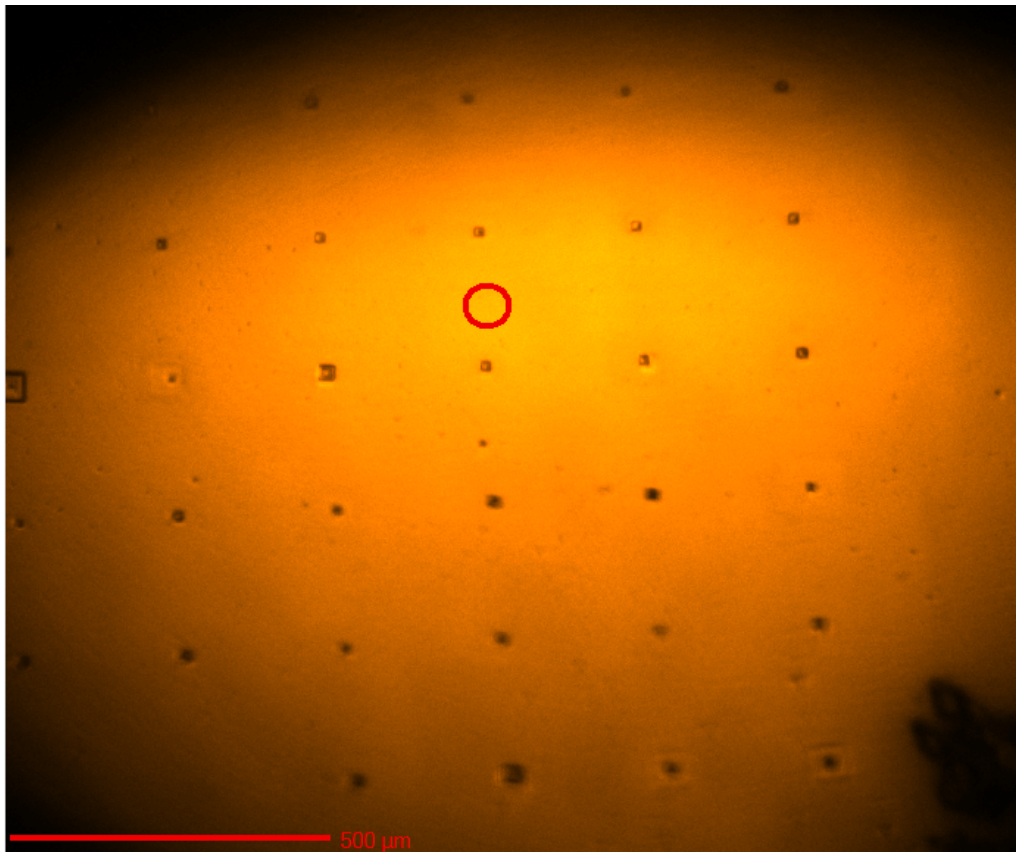


図-5.6 : 等間隔に配置したウラン標準粒子への酸素ビーム照射痕

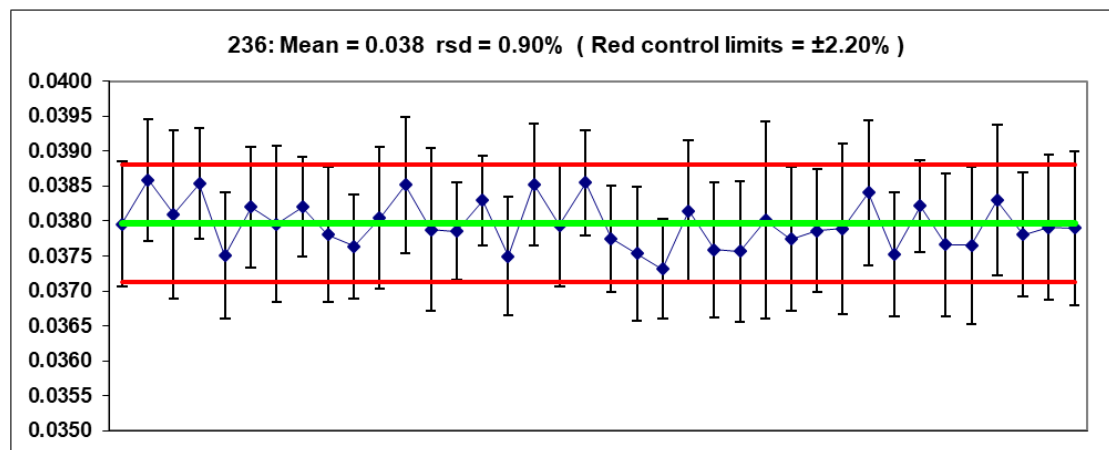
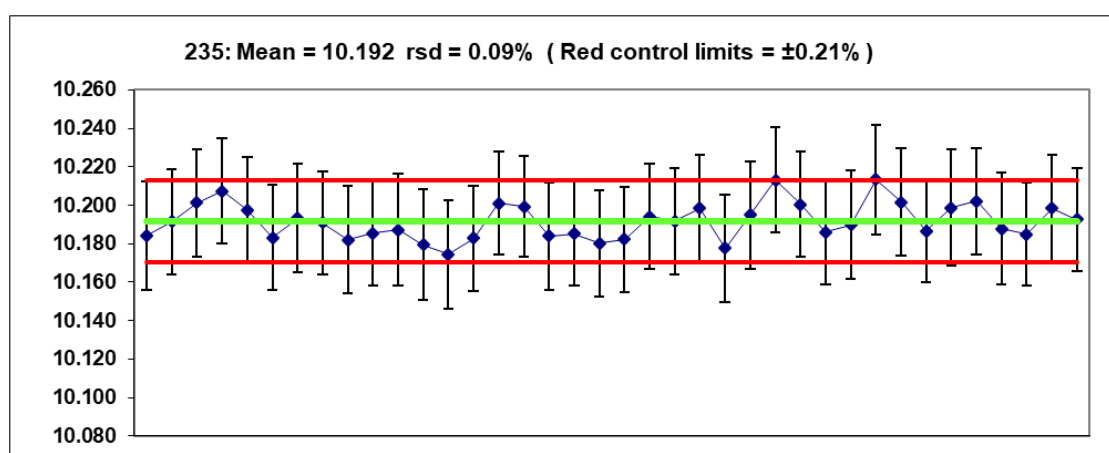
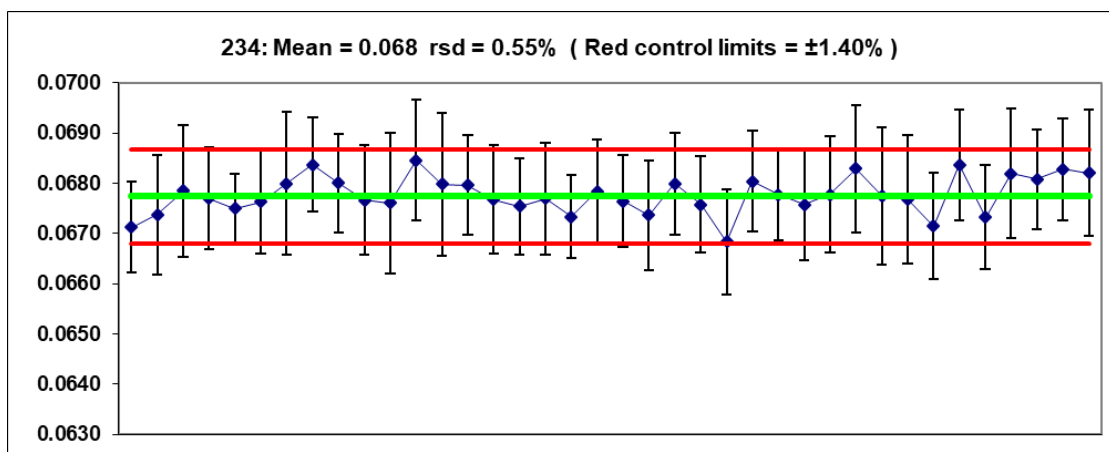


図-5.7 : 二か月間に渡るマニピュレーションウラン標準粒子の測定データ

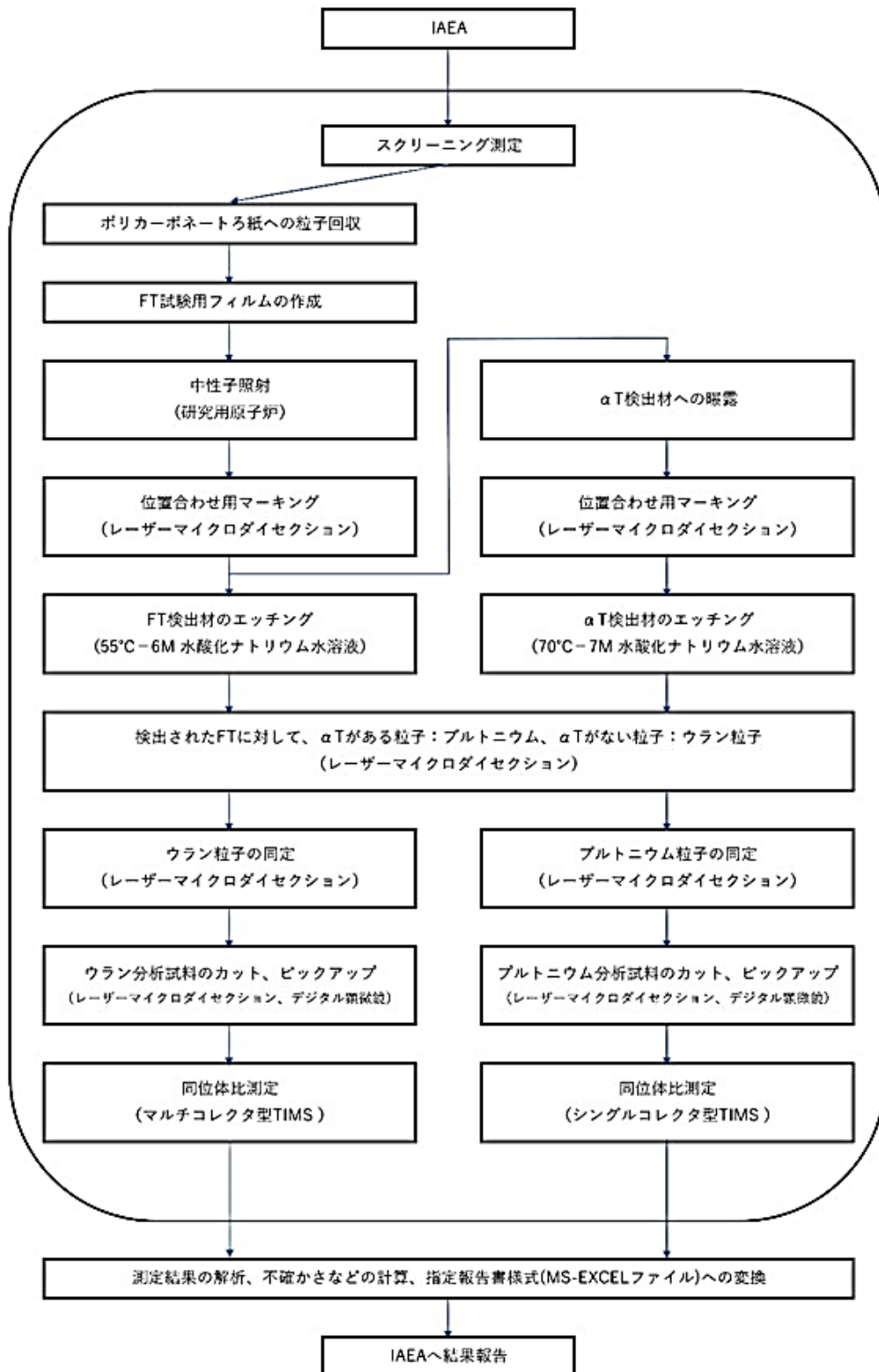


図-5.8 : 従来の FT-TIMS 分析手順

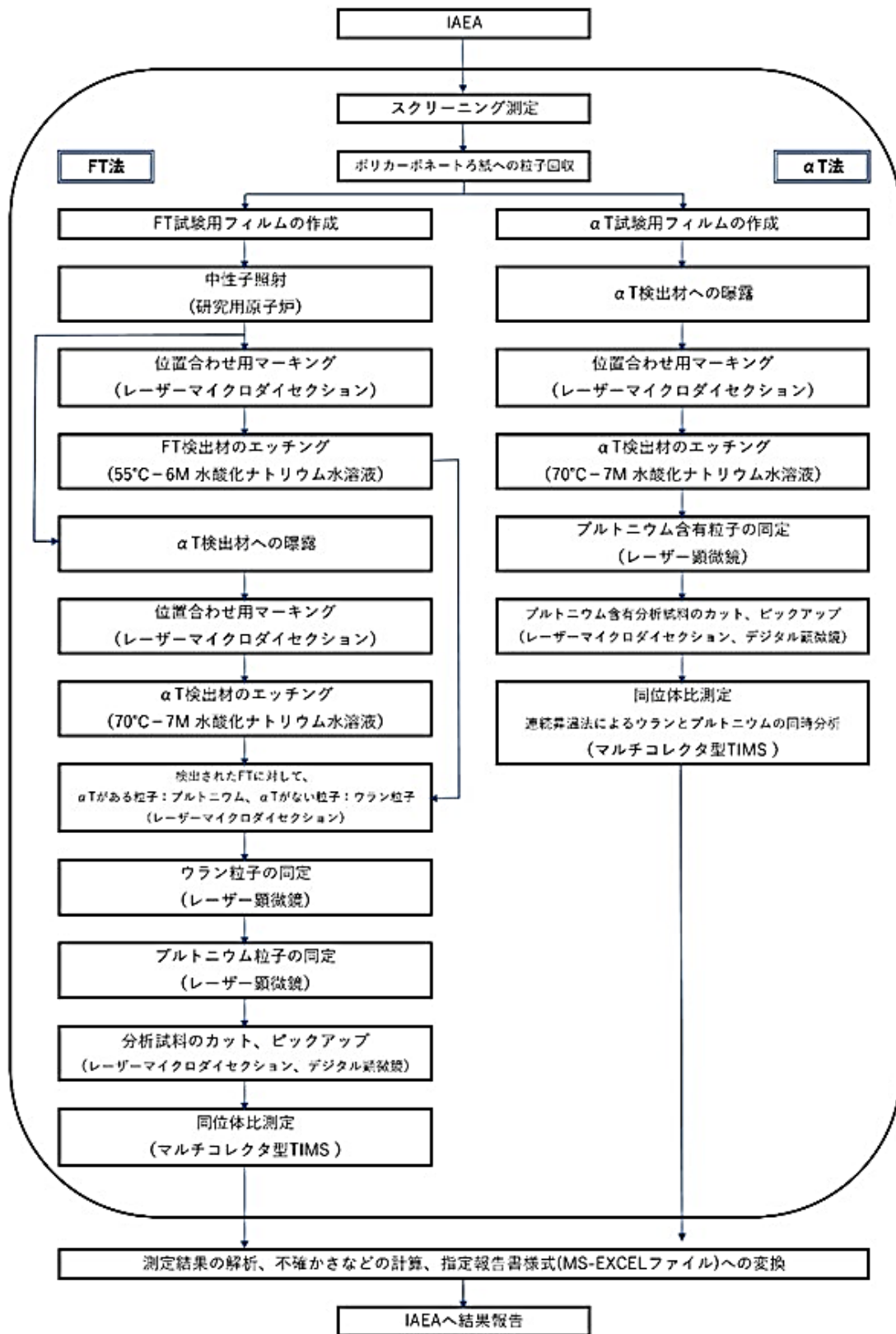
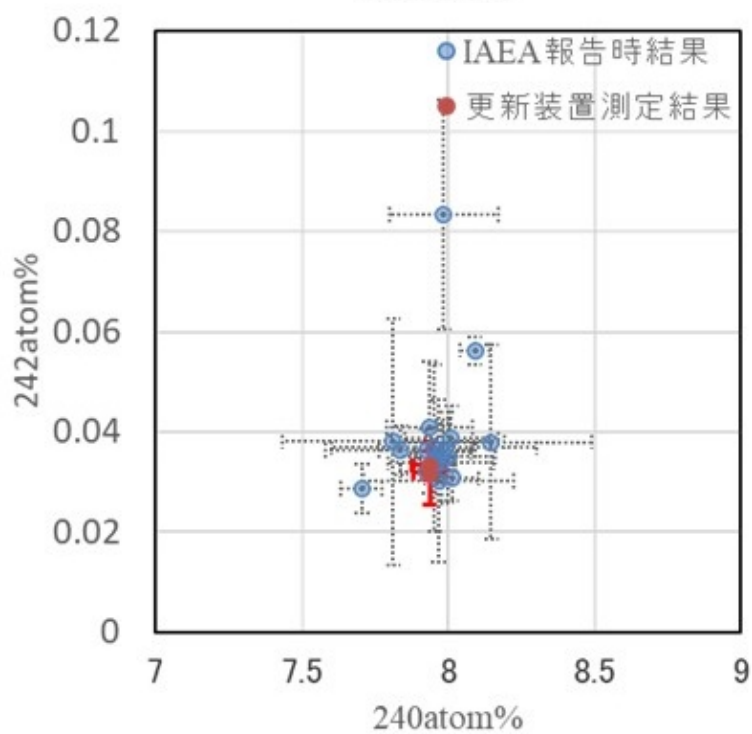
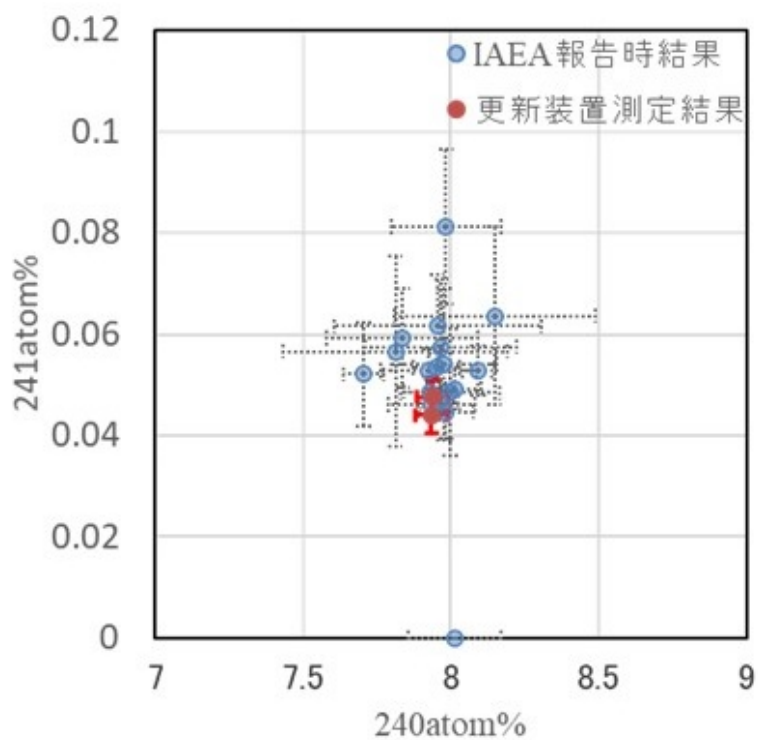
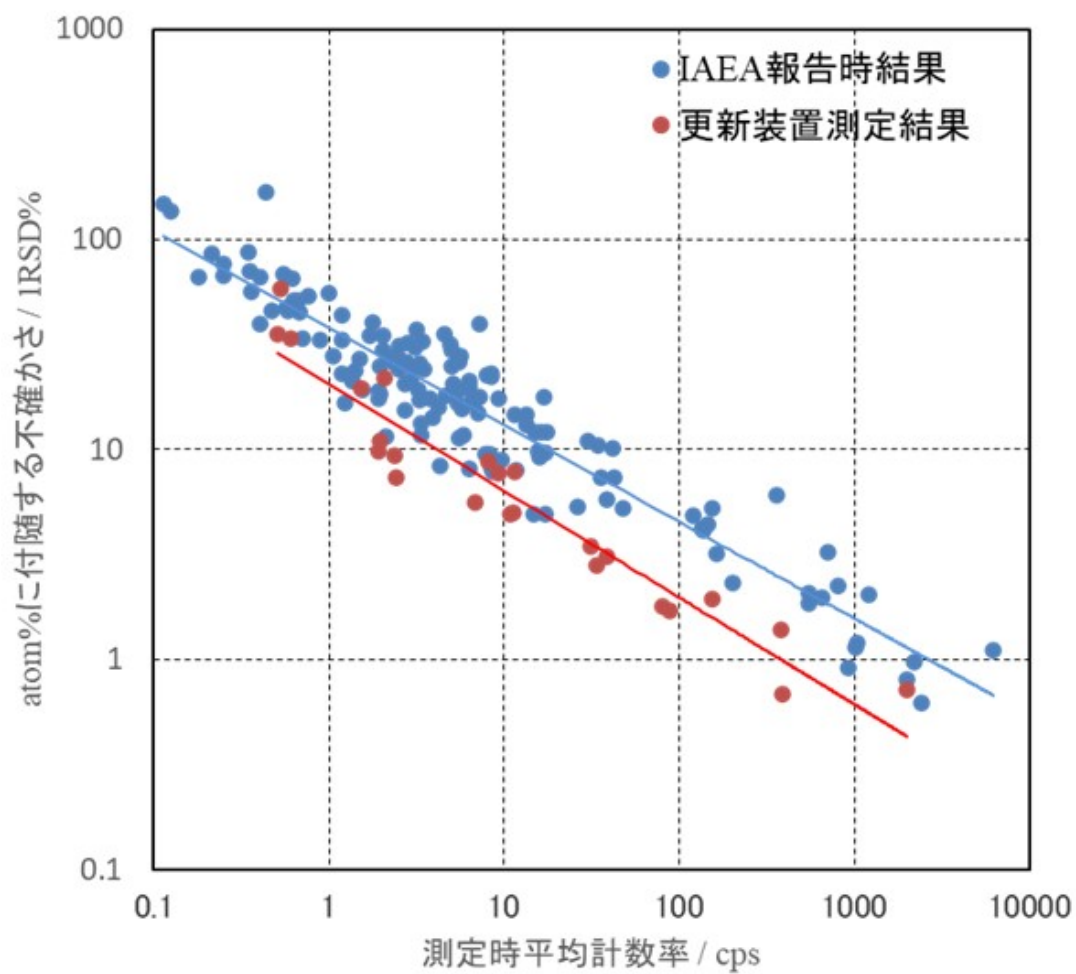


図-5.9 : 今回検討した FT-TIMS 分析手順



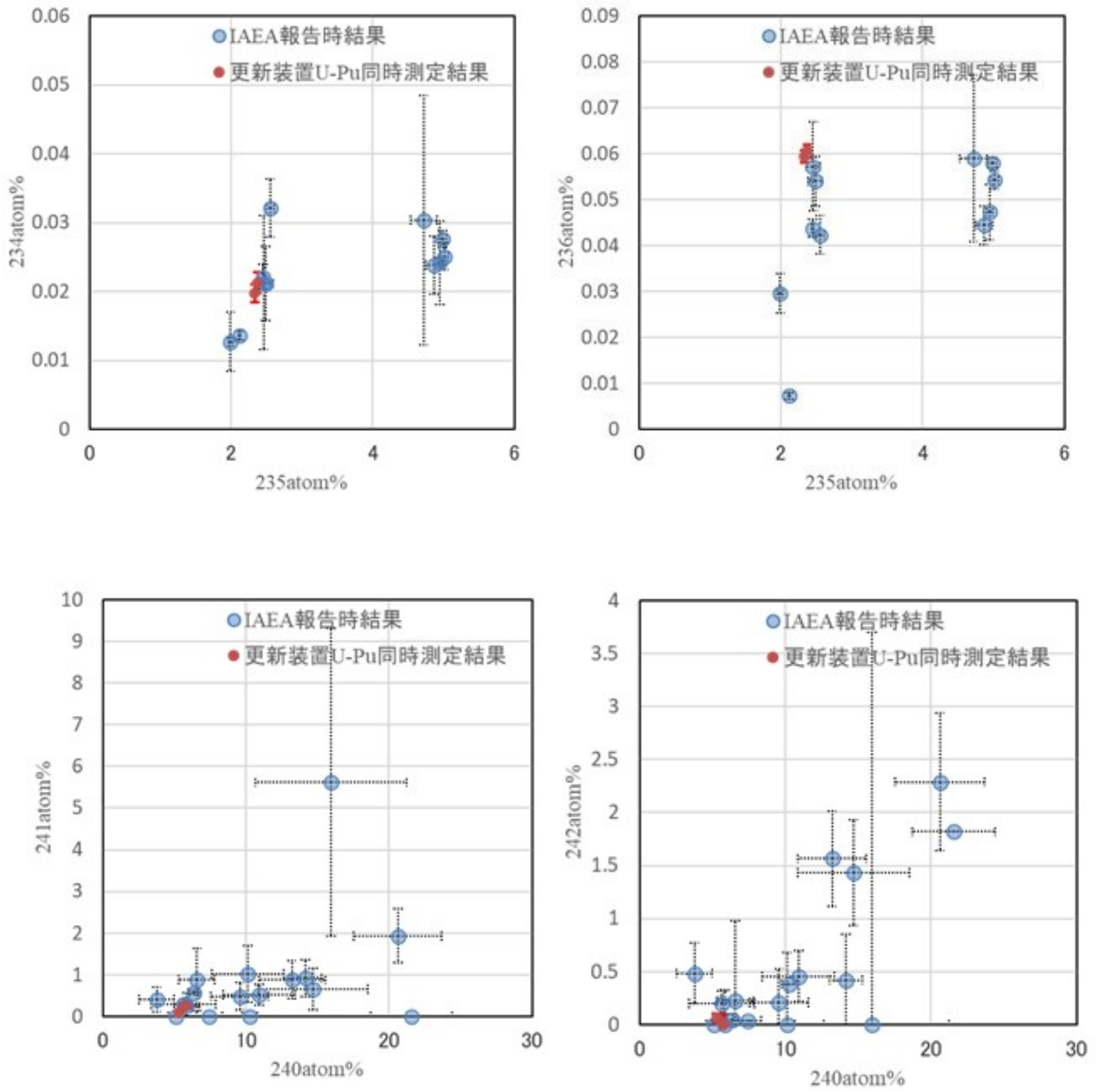
- :IAEA 報告時のデータ
- :今年度更新したTIMSにより得られたデータ
エラーバーは不確かさ(k=1)を示す

図-5.10 : 今年度更新した装置を用いたPu粒子分析結果



- : IAEA 報告時のデータ
 - : 今年度更新した TIMS により得られたデータ
- それぞれの直線は、両対数プロットにおける直線近似の結果を示す。

図-5.11 : Pu 同位体比 TIMS 測定時における平均計数率と存在度の不確かさの関係



青丸はIAEAに報告したときのデータ、
 赤丸プロットは新規装置でU-Pu同時測定したデータを示す。
 上段はウラン分析結果、下段はプルトニウム分析結果を示す。

図-5.12 : 更新装置を用いたU-Pu同時測定分析結果


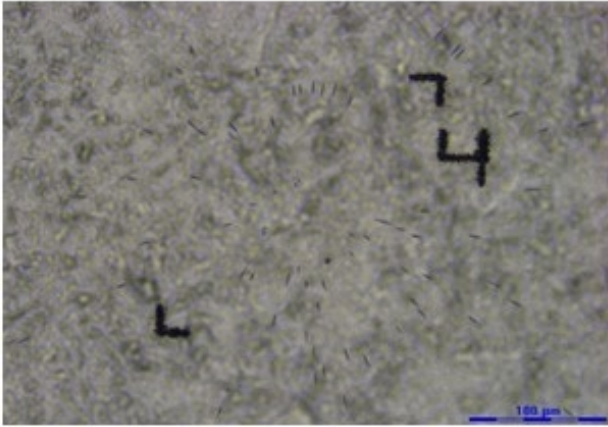

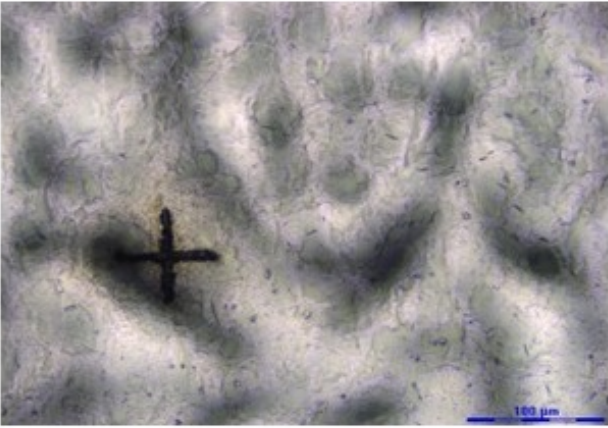

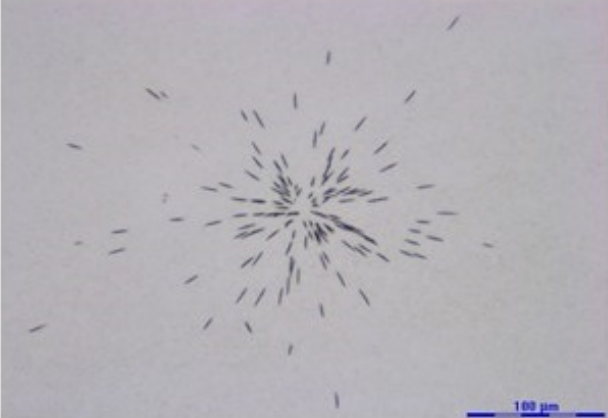
FT検出材	外観	照射後のFT検出材 顕微鏡像
Goodfellow CT301210 (厚さ0.020mm)		
Goodfellow CT301303 (厚さ0.125mm)		
Goodfellow CT301310 (厚さ0.175mm)		

図-5.13 : FT検出材の比較

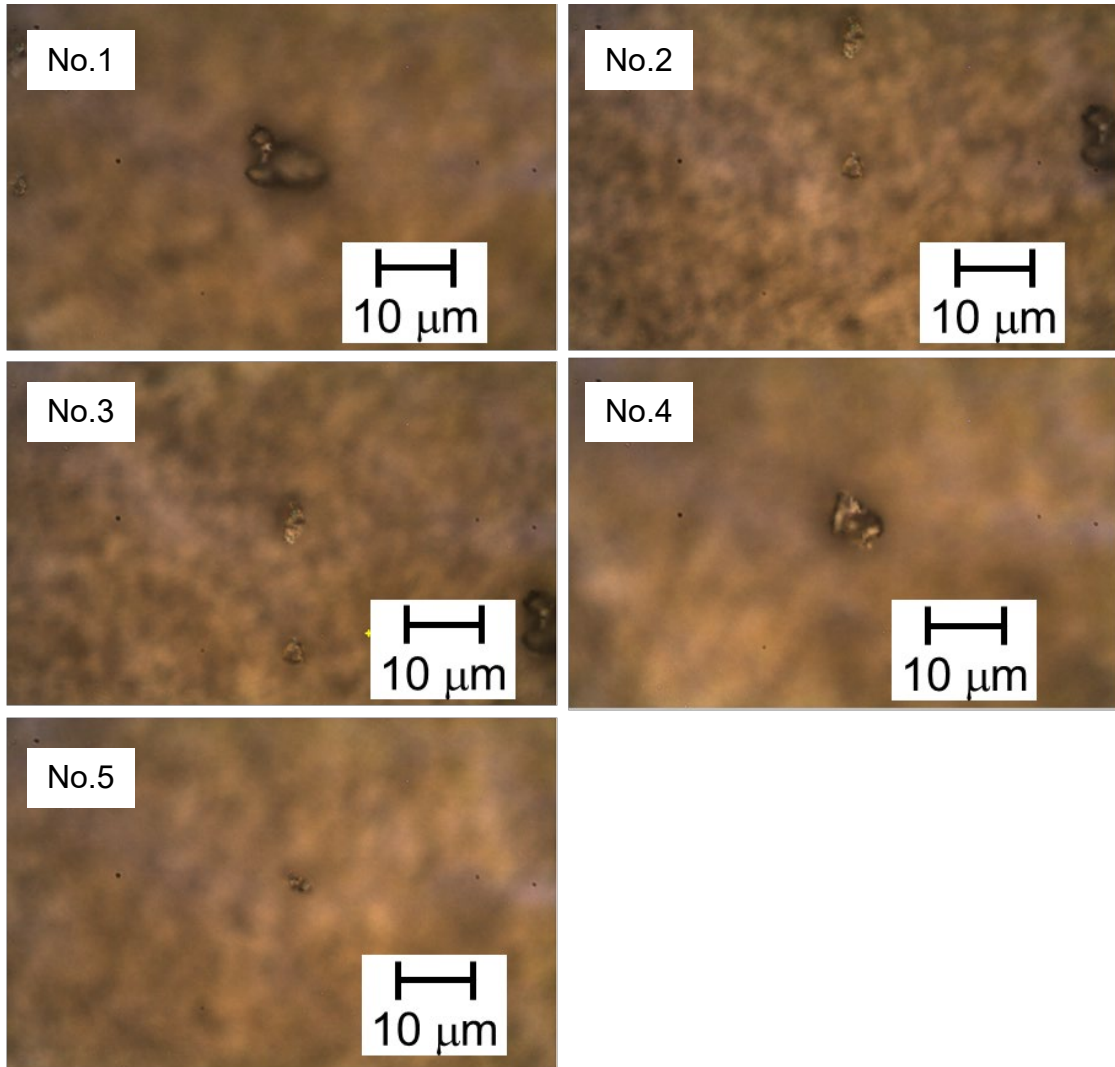


図-5.14 : 分析に用いた八酸化三ウラン粒子の光学顕微鏡像

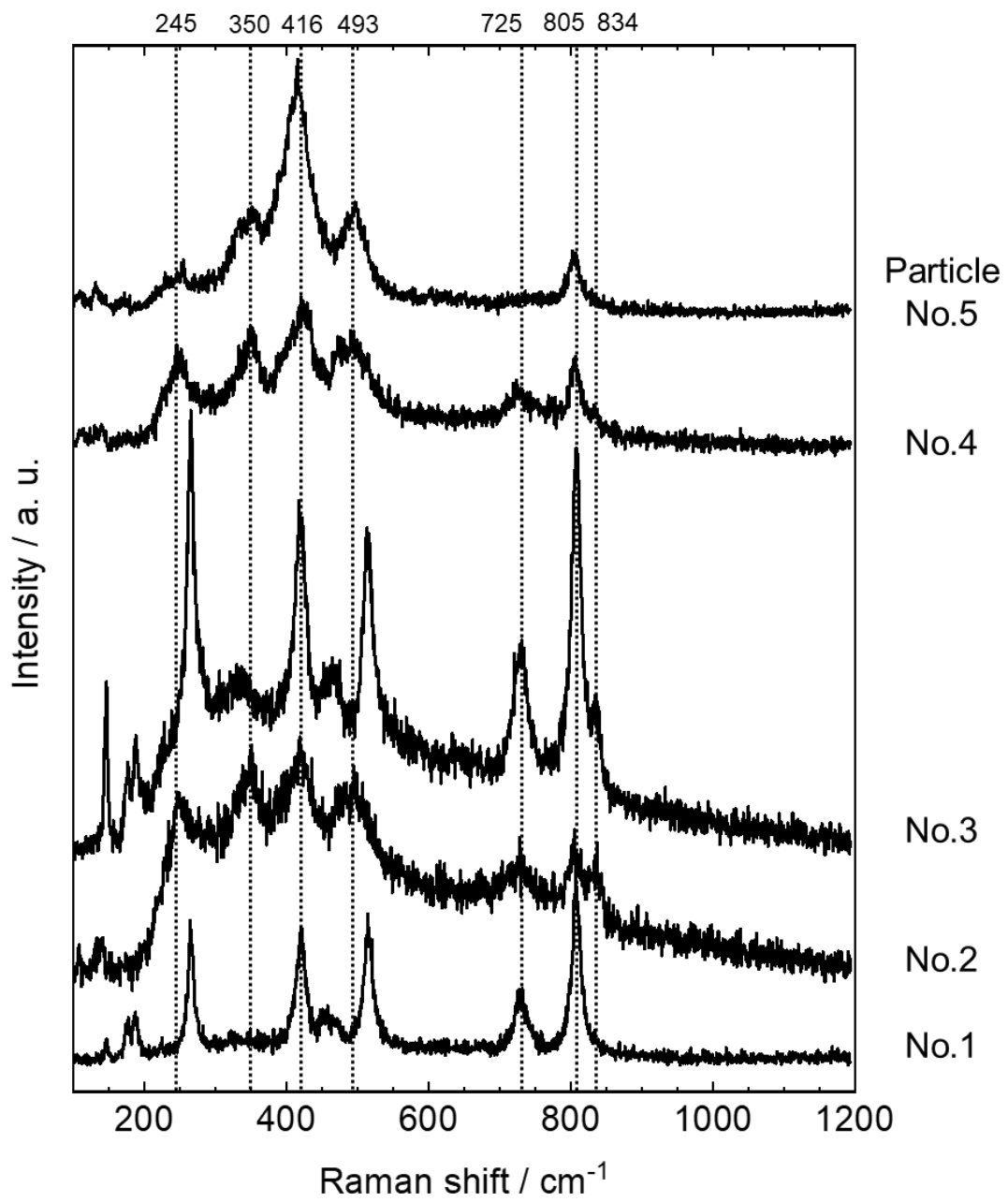
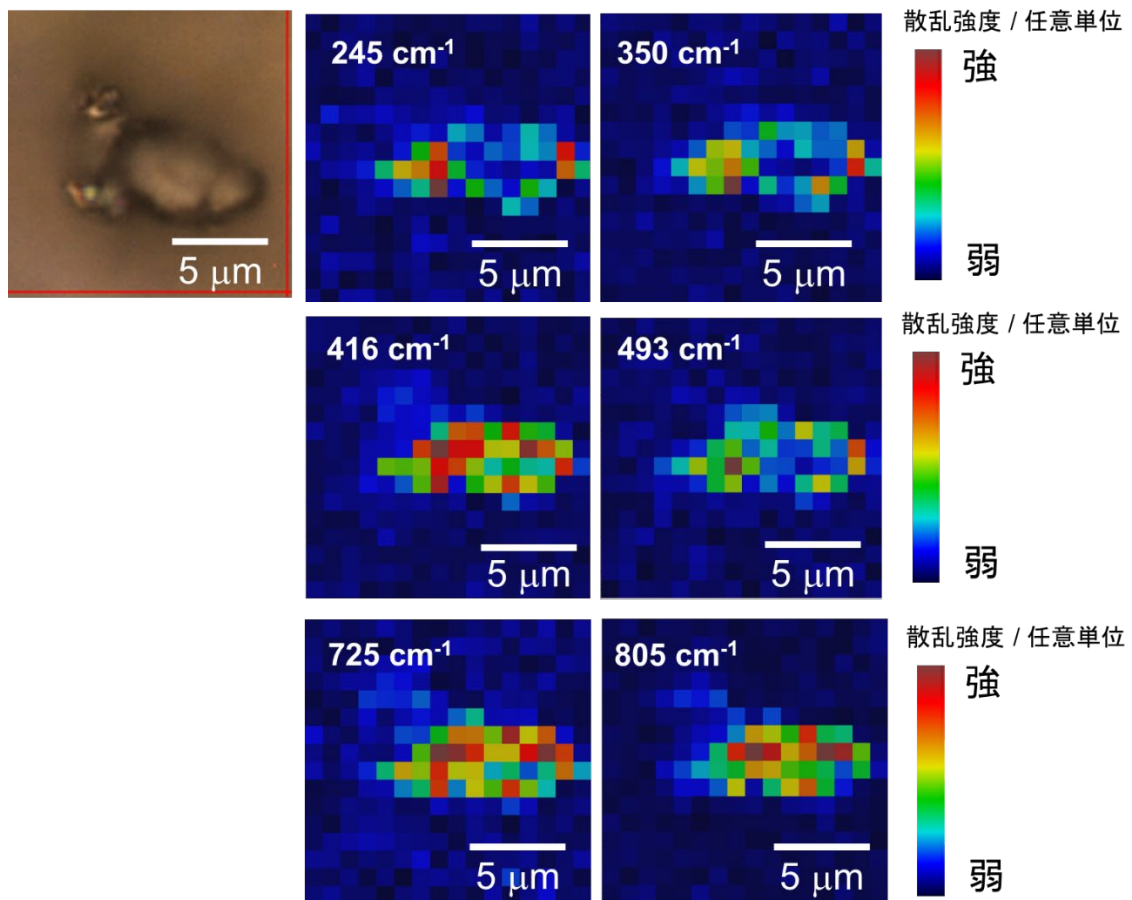


図-5.15 : 八酸化三ウラン粒子のラマンスペクトル



測定ウラン粒子:No.1

左上の数字はマッピングに用いたラマン散乱光の波数を示す。

図-5.16 : ウラン粒子の光学顕微鏡像とラマン散乱光強度のマッピング分析結果

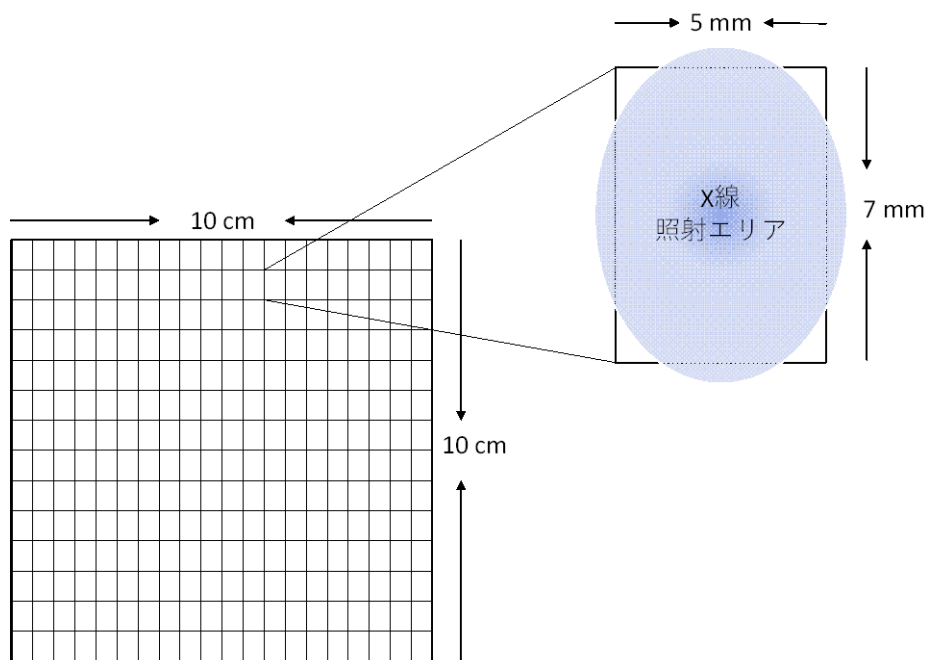
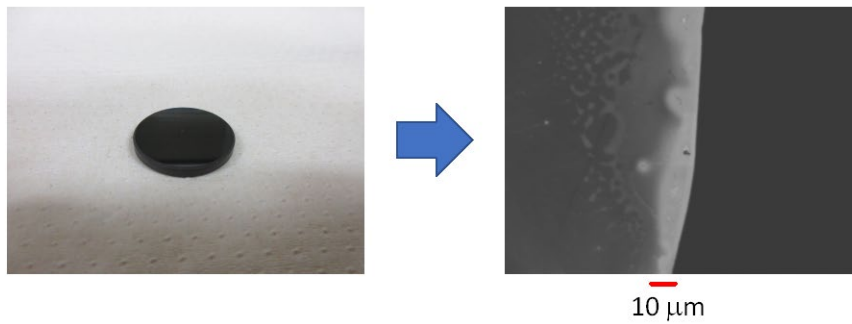
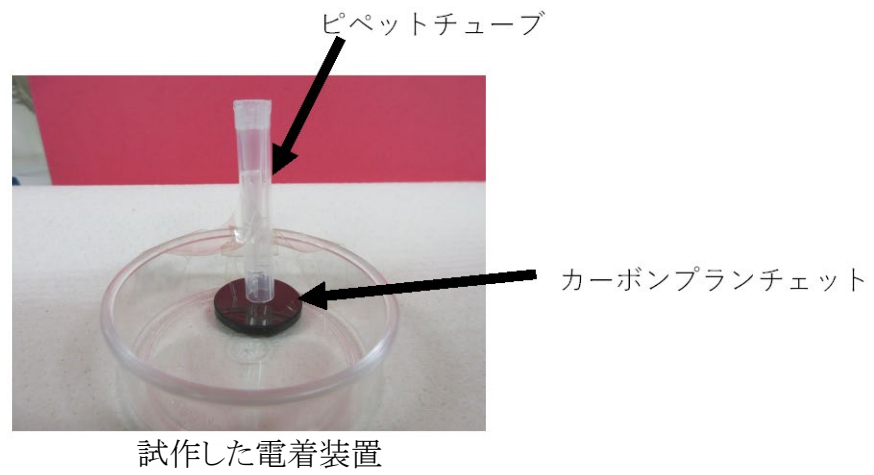


図-5.17 : 元素分布測定装置のスキャンイメージ



鉛を電着したカーボン製 LG-SIMS 用試料台と電着面の SEM 像(1000 倍)

図-5. 18 : 元素分布測定装置用検出位置校正試料