

令和3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

2022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	5
2.1. 試料の受入れ	5
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定	5
2.3. バルク分析技術	5
2.4. パーティクル分析技術 (LG-SIMS 法)	6
2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	6
3. 施設、設備等の維持管理	8
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	8
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	8
3.3. 試験設備の維持管理	9
3.3.1. 既設装置の維持管理	9
3.3.2. アルファ線スペクトル装置の整備と試験結果	9
3.3.3. 四重極誘導結合型プラズマ質量分析計の整備と試験結果	9
4. ウラン粒子の精密同位体比分析法の開発	12
4.1. ウラン模擬粒子の作成	12
4.2. MC-ICP-MS によるマイナーウラン同位体測定の有効性確認	13
5. 分析手法適応化試験	14
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	14
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	15
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	20
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定	21
5.7. 保障措置環境分析に関する調査	22
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	25
7. 終わりに	26
7.1. 令和3年度の総括	26
7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	27
7.3. 今後の課題	27
8. 略語一覧	28
9. 用語集	29
10. 論文、学会発表実績	32
10.1. 日本放射化学会第 65 回討論会 (2021) ①	33

10.2. 日本放射化学会第 65 回討論会 (2021) ②	44
10.3. 令和 3 年度 原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門合 同研究成果報告会 — 原子力安全を支える人・知識・技術 —	54
10.4. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	71
10.5. 原子力機構の研究開発成果	80
10.6. JAEA R&D Review	81

表リスト

表-1.1	： これまでの分析法開発内容	82
表-1.2	： 分析法開発に付随して得られた技術	84
表-3.1	： 設備保守作業一覧(令和3年度).....	85
表-3.2	： 清浄度管理作業一覧(令和3年度)	87
表-3.3	： アルファ線スペクトル装置の主な仕様.....	88
表-3.4	： 四重極型誘導結合型プラズマ質量分析計(ICP-QMS)の主な仕様	89
表-3.5	： 不純物元素の測定感度及び検出下限値	90
表-3.6	： プルトニウムの測定感度及び検出下限値	91
表-4.1	： 多孔質シリカビーズの ²³⁸ Uブランク濃度	92
表-4.2	： 調製したウラン溶液の同位体組成	93
表-5.1	： 妨害イオン形成比.....	94
表-5.2	： 不純物元素を混合したU及びPu標準溶液の測定結果	95
表-5.3	： ²⁴⁴ 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	96

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	97
図-2.2	： γ 線測定用試料容器	98
図-2.3	： バルク分析試料の受入れから報告までの概要	99
図-2.4	： 環境試料の化学分離スキーム	100
図-2.5	： ホットセル試料の化学分離スキーム	101
図-2.6	： LG-SIMS法の分析手順	102
図-2.7	： FT-TIMS法の分析手順	103
図-3.1	： クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	104
図-3.2	： クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	105
図-3.3	： アルファ線スペクトル測定装置の外観	106
図-3.4	： 新装置及び旧装置の検出器で測定した際に得られた ²⁴⁴ Cmのアルファ線スペクトル	107
図-3.5	： 四重極型誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-QMS)の外観	108
図-3.6	： ICP-QMSの試料導入部	109
図-4.1	： ルテチウムを含浸させたシリカビーズの走査型電子顕微鏡画像	110
図-4.2	： ウラン濃度と測定精度の関係	111
図-4.3	： 濃度が異なるウラン溶液の測定結果	112
図-5.1	： 単元素標準溶液を測定した時の各質量数における正味の計数率(cps)	113
図-5.2	： 長期間停止後の検出器L1の印加電圧変化	114
図-5.3	： 長期間停止後の検出器H1の印加電圧変化	115
図-5.4	： 検出効率測定に組み込んだ印加電圧測定の結果(L1)	116
図-5.5	： 検出効率測定に組み込んだ印加電圧測定の結果(H1)	117
図-5.6	： 印加電圧が安定している際の検出効率(L1/H1)	118
図-5.7	： 総計数値解析法及び5ブロック解析法で得られた同位体比の比較結果	119
図-5.8	： 総計数値解析法及び5ブロック解析法における測定不確かさの比較結果	120
図-5.9	： アルファトラック検出材を用いたプルトニウム粒子の特定	121
図-5.10	： IAEA試料の分析精度の度数分布	122
図-5.11	： FT-TIMS法の分析における手順変更箇所	123
図-5.12	： JRR-3で照射試験したFT検出材のFT像	124
図-5.13	： エッチング後のFT検出材の白濁状況	125
図-5.14	： 分析に用いた二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像	126
図-5.15	： 二酸化ウラン粒子のラマンスペクトル	127
図-5.16	： P1の光学顕微鏡像拡大図と各波数におけるラマン散乱光強度のマッピング分析結果	128
図-5.17	： P1のA点とB点におけるラマンスペクトルの比較	129
図-5.18	： マッピング-平均化により得られた各粒子のラマンスペクトル	130

図-5. 19	： 元素分布測定装置のスキャンイメージ	131
図-5. 20	： 低電圧法によりウランを電着した電着面(全体像)	132
図-5. 21	： 低電圧法によりウランを電着した電着面	133

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 年度から令和 2 年度までは、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発を行った。令和 3 年度からは、ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析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計、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計、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計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3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) ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析の開発(第4章参照)
環境サンプルに付着した核物質粒子のマイナーウラン同位体やプルトニウムに対して同位体比を精密に分析することにより、環境サンプリングされた施設での原子力活動の状況をより正確に推定できることが明らかになってきたことから、IAEAは、このような核物質粒子の精密同位体比分析法の活用を推奨している。これを受け、我が国においても、ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発を行う。令和3年度は、ウラン粒子を抽出及び溶解して試験を実施し、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)によるウラン粒子を使用した精密同位体比分析技術の有効性について検討した。
- (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 線測定及び蛍光 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、核物質としておおむね一試料当たり 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 NUCEF へ運搬し、ID 及び員数確認のうえ分析を行う。令和 3 年度に IAEA より送られてきた試料は、59 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計(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。令和 3 年度に報告したバルク分析試料数は、36 試料(CLEAR: 12 試料、ブランクスワイプ 4 試料、NUCEF: 放射性スワイプ 5 試料、ホットセル 7 試料、ブランクスワイプ 4 試料、ブランクホットセル 4 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。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 3 年度に報告したパーティクル分析(LG-SIMS)の試料数は、20 試料であった。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

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。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、IAEA の協力の下、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。令和 3 年度は IAEA から FT-TIMS 分析用試料の受入れ再開に向けた再認証試験試料(3 試料)の分析を実施した。IAEA からの要望にしたがってフィッシュトラックによるウラン粒子の検出に加えて、アルファトラックによるプルトニウム粒子の検出及び TIMS 装置を用いたウラン及びプルトニウム同位体比の測定を行い、分析結果を IAEA に報告した。プルトニウム粒子の検出に必要な前処理としては、中性子照射用試料と同様に作成した試料、あるいは原子炉で中性子照射した試料にアルファトラック検出器をしばらく密着させておくことで、プルトニウム粒子を判別することができる。TIMS 装置を用いた同位体比測定では、フィラメント上に移送した粒子の加熱温度の違いによってウランとプルトニウムを分離することで個々の同位体比を得ることができた。これらの測定によって得られた再認証試験試料の分析結果をまとめて IAEA に報告した。令和 3 年 12 月に

開催された IAEA パーティクル分析にかかる専門家会合において、IAEA から「報告値は精度が非常に改善され満足できる品質であること、個々の粒子に対してウラン及びプルトニウム両方を測定できる能力を証明したと結論づける。」として再認証試験に合格した旨の報告がなされた。また、原子力機構内の原子炉(JRR-3)が令和 3 年 2 月 26 日に運転を再開し、同年 7 月 12 日より供用運転を開始したので、今後の中性子照射利用を見据えて同原子炉で模擬試料を用いた照射時間の最適化試験を実施した。

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 3 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 3 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 3 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

3.3.1. 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、マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析計、磁場型誘導結合型プラズマ質量分析計、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計、大型二次イオン質量分析計、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。

3.3.2. アルファ線スペクトル装置の整備と試験結果

・装置の整備

アルファ線スペクトル装置は、核物質等のアルファ放射体から放出されるアルファ線を測定することで、アルファ放射体の同定・定量するために用いており、保障措置環境分析において核物質の組成を検討するための装置である。しかし、既存のアルファ線スペクトル装置は、平成 10 年度に導入してから 20 年以上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。使用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を考慮して決定した。その後、一般競争入札を経て、ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ株式会社製のアルファスペクトロメータに決定した。機器は、令和 4 年 2 月 21 日に搬入したのち、令和 4 年 2 月 24 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チャンバー及びアルファ線検出器、チャンバー内を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。

・試験結果

試験では、今回更新した装置(新装置)を用いて、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。検出器を旧装置の有効径 450 mm²から新装置の 1200 mm²に変更し、検出器-試料距離を 45 mm と同一条件に合わせ、²⁴⁴Cm 標準線源(測定時で、アルファ線の放出率が毎秒 597 カウント)を 300 秒測定した。図-3.4 に、測定で得られたアルファ線スペクトルを示す。新装置の検出器で得られたスペクトルから、ピークトップで 324 カウントから 545 カウント、全ピーク面積では 5704 カウントから 14247 カウントと約 2 倍程度、検出効率が向上したことが分かる。これは、同一試料の測定において、同程度の精度を得るために必要な測定時間が、およそ半分短縮されることを意味し、同一時間内に、より多くの試料を測定できる。以上のことから、本装置を用いて α 放射体の効率的な測定が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。

3.3.3. 四重極誘導結合型プラズマ質量分析計の整備と試験結果

・装置の整備

四重極誘導結合型プラズマ質量分析計(ICP-QMS)は、バルク分析において、化学分離後の試料中に含まれるウラン、プルトニウムの簡易定量分析や残留不純物分析、適応化試験の一部に使用する装置である。しかし、既存の ICP-QMS は、経年劣化による故障、製造打ち切り後の修理部品保有期限及び修理対応期間が過ぎており、修理不能となったことから、ICP-QMS を購入し、既存装

置と置き換えることとした。装置の仕様は、既存の装置と同等のもしくはそれ以上の性能を有すること、今後のバルク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 iCAP-RQ に決定した。機器は、令和4年1月17日に CLEAR B-01 室に搬入したのち、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4年2月4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-3.5 及び図-3.6 に示すとともに、表-3.4 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イオン光学系、分子イオンなどの干渉を除去するコリジョンリアクションセル、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。

・試験結果

試験では、本機器を用いて元素混合標準溶液を測定し、感度や検出下限値などの分析性能を試験した。感度及び時間安定性の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混合標準溶液(チューニング溶液)、検出下限値の測定には他元素混合標準溶液 XSTC-289(SPEX 社製、0.968 ppb)を使用した。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、低質量数(${}^7\text{Li}$)、中質量数(${}^{115}\text{In}$)及び高質量数(${}^{238}\text{U}$)領域での感度は、それぞれ 5.9×10^4 、 1.3×10^5 及び 5.6×10^5 cps/ppb であり、メーカー保証値(${}^7\text{Li}$: 5.5×10^4 、 ${}^{115}\text{In}$: 2.4×10^5 、 ${}^{238}\text{U}$: 3.3×10^5 cps/ppb 以上)を満たしていることを確認した。また、 ${}^{238}\text{U}$ の測定感度は既存の装置(2.1×10^5 cps/ppb)よりも優れており、高い性能を有していることが確認できた。低質量数(${}^7\text{Li}$)、中質量数(${}^{115}\text{In}$)及び高質量数(${}^{209}\text{Bi}$)領域での検出下限値は、それぞれ 0.3、0.03 及び 0.07 ppt であり、メーカー保証値(${}^9\text{Be}$: 0.5、 ${}^{115}\text{In}$: 0.1、 ${}^{209}\text{Bi}$: 0.1 ppt 以下)を満たしていることを確認した。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。 ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{59}\text{Co}$ 、 ${}^{115}\text{In}$ 及び ${}^{238}\text{U}$ の信号強度の 10 分間の時間安定性は、相対標準偏差として、それぞれ 0.8、0.8、0.2 及び 0.5% であり、メーカー保証値(2%以下)を満たしていることを確認した。

単元素標準溶液を用いて、ウランとプルトニウム測定の妨害となる不純物元素の測定感度及び検出下限値を確認した。測定には、単元素標準溶液を混ぜて調整した混合標準溶液(0.01、0.1、1、5、10 ppb)を使用した。結果を表-3.5 に示した。存在度が低い質量数 57 で測定する Fe の検出下限値は 205 ppt、その他の元素の検出下限値は 0.4 ppt 以下であった。また、本装置の検出部である 2 次電子増倍管は、計数率が高くなると、自動的にパルス測定からアナログ測定に切り替わる機能を有している。濃度が 10 ppb になると、Tl 及び Bi は、計数率が高いためアナログ測定になったが、検量線の直線性が維持され、10 ppt から 10 ppb まで測定できた。スワイプ試料分解溶液(全量 7 mL)を 0.05 mL 分取し、2%硝酸 5 mL に調製した溶液を用いてバルク分析のスクリーニングに使用することを想定すると、例えば、144 ng の鉄、0.29 ng のタンゲステン、0.12 ng の鉛を検出できる性能を有する。これらの結果から、不純物元素濃度を測定する性能を十分に有していることを確認した。

天然ウラン溶液(IRMM184)を用いて、ウランの検出下限値を確認したところ、通常の方法において 1.1×10^{-2} ppt の検出下限値を得た。また、試料中のプルトニウムは極微量であることから、通常の方法に加え、高感度測定が可能な脱溶媒装置(APEX-Q)を使用した場合の測定感度及び検出下限値を確認した。測定には、プルトニウム化学標準溶液(Pu949)を使用した。結果を表-3.6 に示した。試料導入系に脱溶媒装置を使用したときの測定感度は 9.3×10^5 cps/ppb であり、標準の試料導入系を使用した場合(3.4×10^5 cps/ppb)よりも、測定感度が 2.7 倍向上した。また、脱溶媒

装置を使用し、測定時間を 10 倍長くすることで、通常よりも9倍低い検出下限値(3.1×10^{-4} ppt)が得られた。上記スクリーニングと同様に試料を調製し、ウラン及びプルトニウムを簡易測定した場合、通常の測定で 8 pg の天然ウラン、2 pg のプルトニウムが検出可能である。脱溶媒装置を用いた場合、0.22 pg のプルトニウムを検出できる性能を有する。以上より、本四重極型誘導結合プラズマ質量分析計を用いてウラン及びプルトニウムの簡易測定や不純物の測定ができることを確認できたので、今後、IAEA 保障措置環境試料の分析や適用化試験に使用していく。

4. ウラン粒子の精密同位体比分析法の開発

保障措置環境分析では、例えば、試料中のウランの同位体組成を調べ、その値と申告されているウランの同位体組成の値とを比較することにより、未申告の核物質の存在や未申告原子力活動を検知することができる。存在度の低い ^{233}U や ^{236}U (マイナーウラン) は、トリウムやウランの中性子照射などによって人工的に作られる。例えば、天然のウランには ^{236}U はほとんど含まれていないが、原子炉で照射されたウランには ^{235}U が中性子を吸収することによって生じる ^{236}U が存在する ($^{235}\text{U} + 1n \rightarrow ^{236}\text{U}$)。このため、 ^{236}U 同位体比を分析することで、同じ天然組成のウランであっても、自然界中のウランか、原子炉で照射されるなど人工的な処理を施されたウランかを区別することが可能となる。しかし、 ^{233}U 及び ^{236}U は重要な情報を有するにもかかわらず、 ^{235}U 及び ^{238}U 同位体に比べて存在割合が少ないため、これらの同位体比を精密に測定することは困難であった。プルトニウムの分析に至っては試料全体をバルク分析法で測定するか FT-TIMS 法でしか測定することができなかった。そこで、今年度から粒子中のマイナーウラン同位体やプルトニウムの精密同位体比分析法の開発を進めることとした。

今年度は、ウラン粒子中の精密同位体比分析法の開発を実施した。粒子中の ^{233}U や ^{236}U を含むウラン粒子の同位体比を ICP-MS で高感度に分析する測定条件を検討するためには、これらのウラン同位体を含む標準粒子が必要である。しかし、市販の標準ウラン粒子 (IRMM-2331P) には ^{233}U が含まれていないなど、目的とする同位体組成の粒子を購入するのは困難である。また、ウラン溶液を噴霧して出来た水滴を乾燥して粒子を作成する方法 (Truyens et al (2021), JRC REFERENCE MATERIALS REPORT) もあるが、この方法は、ウラン溶液の液滴が実験室に漏れ出ないように、グローブボックスなどを使う等の措置が必要である。そこで、様々な同位体比組成のウラン粒子をより簡便・安全に作成可能な方法を検討した。また、 ^{233}U 、 ^{234}U 及び ^{236}U を含むウラン溶液を調製し、MC-ICP-MS を用いたマイナーウラン同位体測定の有効性を確認した。

4.1. ウラン模擬粒子の作成

本研究では、ウラン模擬粒子の作成方法として、多孔質な粒子にウランを含浸させる方法を検討した。模擬粒子の母体として三好化成社製の多孔質シリカビーズ (SB-700、平均粒子径: 4-6 μm 、比表面積: 400-700 m^2/g) を使用した。まず、ブランクとしてウランがシリカビーズに含まれていないか確認した。約 5 mg のシリカビーズ (4 試料) を PFA 容器に分取し、0.5 mL の 68% 硝酸と 0.5 mL の 38% フッ化水素酸を加えて分解した。その後、残存するフッ化水素酸を除去するため 68% 硝酸を 0.5 mL 加えて蒸発乾固した。蒸発残渣を 5 mL の 2% 硝酸に溶解し、測定溶液とした。測定はサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Element2 を使用した。結果を表-4. 1 に示した。多孔質シリカビーズ 1 g 中のウラン濃度は平均 4.7 ng であった。粒径が 5 μm 、比重が 2.1 g/cm^3 の球を仮定すると、1粒当たり ^{238}U 量は 6.4×10^{-7} pg であり、測定に影響がないことを確認した。

次に、シリカビーズへの含浸方法について検討した。作成した粒子を回収する際、作成した粒子中のウラン量が微量であるため、粒子がウランを含むか否かを走査型電子顕微鏡で判断することは困難と考えられる。そこで、含浸するウラン溶液にウラン同位体比測定に影響を与えないルテチウム (Lu) を混在させることとした。Lu は走査型電子顕微鏡の反射電子像では白く写るので、目的の元素が粒子表面に付着した状態を観察することができる。

まず、効率的な含浸方法について検討した。1 mL の Lu 標準溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を内面円錐底型の 7 mL の PFA 容器に入れ、蒸発乾固後、20 μL の 2% 硝酸を加え、残渣を加熱溶解した。含

浸方法は以下の2通りについて検討した。

方法①: シリカビーズに上記溶液を加え、PFA 棒を用いて混合し、一晩放置後、ホットプレート上で加熱し、乾燥する。

方法②: シリカビーズを上記溶液に加えて蓋をし、溶液を容器内で動かしながらシリカビーズを円錐底に集めて一晩放置後、ホットプレート上で加熱し、乾燥させる。

作成した模擬粒子の一部をスワイプでふき取り、インパクターにより粒子を回収した後、走査型電子顕微鏡で観察した。図-4. 1 にインパクターで回収した粒子の全体像を示す。図中、方法①では Lu を含む粒子の割合が少ないのに対して、方法②では Lu を含む粒子が多数存在し、より効率的に含浸粒子を作成できることが分かった。

4.2. MC-ICP-MS によるマイナーウラン同位体測定の有効性確認

MC-ICP-MS によるマイナーウラン同位体測定の有効性を検討するために ^{233}U 、 ^{234}U 及び ^{236}U を含むウラン溶液を調製した。同位体標準 U015 溶液 ($10 \mu\text{g/g}$) と ^{233}U 濃度標準溶液を使用した。U015 溶液 1 mL に対し、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 10^{-4} 程度になるように ^{233}U 溶液を混合した。その後、溶液を 2% 硝酸で希釈してウラン濃度を 832 ppt とし、溶液中の U 同位体比をサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Neptune XT を用いて測定して $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を決定した(表-4. 2)。次に、MC-ICP-MS によるマイナーウラン同位体測定の有効性を確認するために、このウラン溶液を 2% 硝酸で希釈してウラン濃度 0.83 ppt、8.3 ppt、83.4 ppt の溶液を調製し、ウラン濃度と測定精度の関係を調べた。図-4. 2 にウラン濃度と $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の測定精度の両対数プロットを示す。溶液中に ^{233}U が 0.17 ppq、 ^{234}U が 0.22 ppq、 ^{236}U が 0.11 ppq 含まれれば、これらのウラン同位体比は精度 10% で測定できることがわかった。同様に、これらマイナーウラン同位体が 0.41~0.73 ppq 含まれれば精度 5%、9~16 ppq 含まれれば、精度 1% で測定可能であることがわかった。また、質量差別効果及び各イオン検出器の収率(感度)を補正して評価した結果を図-4. 3 に示す。 ^{233}U として 1.9 ppq 以上含まれる場合、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を測定誤差範囲内で正確に測定できることがわかった。 ^{233}U を 1.9 ppq 含む試料 1 つにおいて誤差範囲 (1σ) 内で一致しなかったが誤差範囲 (2σ) 内では一致した。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比では、 ^{234}U として 0.07 ppq、 ^{236}U として 0.14 ppq 以上含まれれば、を測定誤差範囲 (1σ) 内で正確に測定できることがわかった。本試験により、溶液中のマイナーウラン同位体濃度と精度の関係が明らかとなり、MC-ICP-MS によるマイナーウラン同位体測定の有効性が確認できた。

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計を用いた極微量ウラン・プルトニウム同位体比測定における分子イオンによる妨害の定量的評価

誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による極微量のウラン(U)及びプルトニウム(Pu)測定において、測定試料中に不純物が大量に存在すると、それらがアルゴンや酸素と結合して測定目的の同位体と同質量の分子イオンを形成し、正確な同位体比測定を妨害する。このため、妨害元素に起因する分子イオンの形成比、それらが同位体比測定に与える影響を定量的に把握することは、試料の再精製の検討等、正確な同位体比測定には不可欠である。

昨年度は、シングルコレクタ型 ICP-MS(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Element2)による U 同位体比測定時の分子イオンによる妨害について評価した。Element2 では、試料導入系にスプレーチャンバーを用いて U 同位体比測定を実施している。一方、マルチコレクタ型 ICP-MS(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Neptune-XT)では、より高感度測定を行うため、試料導入系に脱溶媒装置を使用している。試料導入時のガス成分や水分量が異なることから、妨害分子イオンの形成比も Element2 と異なることが予想される。そこで、今年度は、マルチコレクタ型 ICP-MS による正確な極微量 U 及び Pu 同位体比測定に影響を及ぼす分子イオンの同定及びその影響の定量的評価を行った。

(2) 実験方法

①妨害イオンの同定

U 及び Pu 同位体比測定を妨害する元素を同定には、タングステン(W)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)、プラチナ(Pt)、金(Au)、タリウム(Tl)、鉛(Pb)及びビスマス(Bi)の単元素標準溶液(0.4 ppb)を用いた。これらの標準溶液を Neptune-XT に導入し、マルチイオンカウンティングによりU及びPuのそれぞれの質量のシグナル強度を測定した。また、磁場を変化させて測定するジャンピングモードにより、妨害元素のシグナル強度をファラデーカップにより測定した。Neptune-XT への試料導入には、Elemental Scientific 社製脱溶媒装置(APEX-Ω)を用いた。本装置の測定感度は、1 ppb の天然 U 溶液で 1 V(イオン検出器の信号強度に換算すると 6.25×10^7 cps 相当)程度である。また、U015 同位体標準溶液を用いて各イオン検出器の収率を求め、収率補正したシグナル強度を用いて妨害分子イオンの形成比を算出した。

図-5. 1 に、0.4 ppb の単元素標準溶液を測定した時の U 及び Pu 同位体の正味のシグナル強度を示した。U 同位体測定では、質量数 233 に $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 、質量数 234 に $^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、質量数 235 に $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、質量数 236 に $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ による顕著な妨害(スペクトル干渉)が確認された。Pu 同位体測定では、質量数 244 に $^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}$ のわずかなスペクトル干渉が確認された。妨害が確認された元素について、分子イオン形成比を表-5. 1 に示した。本装置の $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 及び Pt^{40}Ar 分子イオン形成比は、Neptune-Plus に脱溶媒装置を付加した場合の報告値(Oh et al (2012), Mass Spectrom. Lett., 3, 54-57., Pollington et al (2016), J. Radioanal. Nucl. Chem., 307, 2109-2115.)と同程度であった。スプレーチャンバーを導入系とした現有の Element2 の測定結果に対して $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ で約4倍、 Pt^{40}Ar で約6倍高い分子イオン形成比であった。

②妨害イオンによるU及びPu同位体比測定への影響の定量的評価

妨害イオンによるU同位体比測定へ影響を評価するために、1 ng/g の天然ウラン(IRMM184)と0.4 ng/g の上記の妨害元素を含む溶液をそれぞれ調製した。これらの溶液を Neptune-XT に導入し、マルチイオンカウンティングによりU同位体比を測定した。Pu については、0.2 pg/g の Pu 化学標準(Pu-949)と0.4 ng/g の上記の妨害元素を含む溶液をそれぞれ調製し、同様に Pu 同位体比を測定した。

結果を表-5. 2 に示した。1 ng/g の天然ウラン溶液中に Ir が 0.4 ppb 含まれる場合、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は 3.11×10^{-5} であり、本来溶液中に存在しない ^{233}U が 30 ppq の含有量として評価された。また、Pt が 0.4 ppb 含まれる場合、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は、それぞれ 9.09×10^{-5} 、 7.298×10^{-3} 及び 2.80×10^{-5} と評価された。得られた $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は保証値よりも 1.7 倍高く、妨害分子イオンの影響により、 ^{234}U 量として保証値よりも 36 ppq 高く評価された。 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は保証値よりもわずかに高い値であり(相対偏差:0.5%)、 ^{235}U 量として保証値よりも 34 ppq 高く評価された。天然ウランには、 ^{235}U が 0.726% 存在するため、分子イオンによる $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定への影響は小さかった。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は保証値よりも 225 倍高く、 ^{236}U 量として保証値よりも 27 ppq 高く評価された。Pu については、0.2 pg/g の Pu 化学標準溶液中に Pb が 0.4 ppb 含まれる場合、 $^{244}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は 4.8×10^{-4} であり、本来溶液中に存在しない ^{244}Pu が 0.1 ppq の含有量として評価された。この測定結果を使って、測定試料に混在している妨害イオンが同位体比測定に与える影響の大きさを評価するとともに、その影響が測定結果に有意な系統的な誤差を生じさせる懸念がある場合には、測定試料中のウランやプルトニウムを再精製するなどの措置を執る。

5.2. バルク分析技術(NUCEF)

NUCEF において保障措置環境試料の分析に用いている同位体希釈質量分析(IDMS)用のプルトニウムスパイク溶液が残りわずかになった。このため、新規スパイク溶液の調製を行うこととした。これまで NUCEF ではプルトニウムのスパイクに ^{242}Pu 濃縮同位体を用いてきた。保障措置環境試料中のプルトニウムにはごくわずかであるが ^{242}Pu が含まれることから、試料中の ^{239}Pu から ^{242}Pu までの同位体量を正確に求めるためにこの ^{242}Pu 濃縮同位体に含まれるプルトニウム同位体量を補正してきた。しかし、この補正により同位体量の不確かさが増大するため、同位体組成として高純度な ^{244}Pu 濃縮同位体をスパイクとして用いるのが適しているとされる。このため IAEA は超高純度な ^{244}Pu 濃縮同位体を調製するプロジェクトを立ち上げ、各 NWAL へ無償配布できるように小分けし(2008 年)、この ^{244}Pu 濃縮同位体を受領した(2019 年)。CLEAR では、この ^{244}Pu 濃縮同位体を IAEA 試料の分析に使用できる濃度の溶液に希釈して、IAEA 試料の分析に適用している。NUCEF においても、これまでプルトニウムのスパイクとして用いてきた ^{242}Pu 濃縮同位体の量が少なくなってきたため、この ^{244}Pu 濃縮同位体へ変更することにした。当初、CLEAR で使用している ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液を分取して使用することを考えた。しかしながら、NUCEF に依頼される試料に含まれ得るプルトニウム量は CLEAR に依頼される試料のものに比べて多く CLEAR で用いている添加量の 10 倍(10 pg)が必要であり、CLEAR の ^{244}Pu スパイク溶液をそのまま用いた場合、スパイク溶液はすぐに消費してしまうので効率的ではない。このため、IAEA から受領した ^{244}Pu 濃縮同位体を新規に希釈し、NUCEF での分析に用いる添加量に適切な濃度(即ち、CLEAR の濃度の 10 倍)の ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液を調製した。

さらに、この調製したスパイク溶液を用いて標準溶液のプルトニウムを正確に定量できるかについて検定試験を行い、その結果を評価して今後の保障措置環境試料分析への使用の適否の判断を行った。NUCEF で過去 1 年間に分析した 10 試料のプルトニウムの定量結果の相対標準偏差は平均 3.5%であった。このため、新規調製した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 3.5%以内で参照値と一致すれば今後の分析への使用可能と判断した。

① 新規 ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液の調製及びプルトニウム標準溶液の調製

新規 ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液は、CLEAR で保管・管理しているスパイク元液から分取して調製した。新しい石英棒瓶に CLEAR で保管されている元液(濃度:12,737 pg/g-溶液)から 0.11 mL (1,555 pg- ^{244}Pu)を採取したのち、4M 硝酸を加えて 14 mL の溶液(濃度:95.8 pg/g-溶液)に希釈し、これを NUCEF 用 ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液とした。IDMS で標準プルトニウムを定量するために必要な溶液は、CLEAR で同様に保管・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。プルトニウム濃度が既知の溶液(濃度 195.97 pg/g-溶液)をテフロン棒瓶に 1 mL (212pg-Pu)を分取したのち、4M 硝酸を加えて 2 mL の溶液(濃度:97.1 pg/g-溶液)に調製した。

② スパイク溶液の検定

上記で調製した ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液 0.1 mL 及びプルトニウム濃度が既知の溶液(化学標準プルトニウム)0.1 mL をそれぞれポリエチレン製遠沈管に採取した。その遠沈管に 4M 硝酸を 0.36 mL 及び超純水を 6.44 mL 加え、最終的に 0.32M 硝酸溶液 7 mL とした。これを IDMS 試料とした。準備した5個の IDMS 試料を ICP-MS(ELEMENT2)を用いて $^{244}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定し、得られた定量値の正確さと再現性を確認した。

③測定結果

新規 ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液で試料のプルトニウムを定量した分析結果を表-5.3に示す。プルトニウム試料の添加量に対する定量値の偏差は、0.01%から 1.20%の範囲であり、平均値は 0.73%(±0.46%)であった。いずれの試料の結果も使用適否判断基準(3.5%以内で参照値と一致)の範囲内であり、十分満足できる結果であった。

上記のことから、新規に調製した ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液の濃度は妥当であり、NUCEF における保障措置環境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 ^{244}Pu 濃縮同位体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(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、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を有する二次イオン質量分析計、Large geometry-SIMS(LG-SIMS)装置を使用している。LG-SIMS 装置は5個の検出器の備えることで質量数の異なる同位体を同時に検出することが可能である。しかし、複数の検出器はそれぞれ異なる検出効率を持つことに加えて、イオンが入射しなかった期間に依存して検出器のゲインが一時的に低下し、最適な電圧が変化する現象(ドリフト)など、高精度かつ高確度な測定を行うにあたって考慮すべき事柄も多く存在する。そこで、LG-SIMS 装置を長期間停止した際に見られる検出器のドリ

フトの程度を観察し、停止前の状態へ復帰するための条件を確認することと、日々の測定においても発生する可能性のある軽微な検出器のドリフトを解消する手法を測定手順に組み込むことを試みた。

② 実験方法及び結果

二次イオンの入射が 13 日間されていなかった検出器 (L1 および H1) に対して計数率 1.0×10^5 でウラン二次イオンを照射し、4 秒毎に最適な印加電圧に調整した。二次イオンの入射開始からの経過時間に対する最適な印加電圧の変化を表したのが図-5. 2、図-5. 3 である。

図-5. 2 は ^{235}U を検出する検出器 L1 の最適な印加電圧の変化、図-5. 3 は ^{238}U を検出する検出器 H1 の最適な印加電圧の変化を示している。どの検出器も 2 週間程度、検出器に二次イオンが入射しなかった場合、入射開始直後は通常より高い印加電圧が必要であった。そこから約 20 分かけて徐々に最適な印加電圧の値が低下し続けた後、長期間の停止前と同程度の値で安定した。この実験から約 2 週間の装置停止から復帰させた場合、検出器を安定させるために各々の検出器に 20 分間ずつイオン検出をさせる必要があることが分かった。一方で、日々測定を行う場合には、数時間から数日で発生する軽微な検出器のドリフトを解消できれば十分であった。このような軽微な検出器のドリフトに関して、日々行う標準ウラン粒子による検出効率測定に印加電圧調整を組み込むことで、検出効率測定と同時に検出器を安定させることを試みた。ピークジャンピングによって計数率 $5.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ の ^{238}U の二次イオンを 4 秒間ずつ各検出器に照射し、その後に電圧調整を行うまでを 1 サイクルとした。これを 20 サイクル繰り返すことで検出効率の測定と電圧調整を同時に行った。この手法を日々の測定ルーチンに組み込み、結果の観察を行った。検出器 L1 と検出器 H1 の印加電圧と検出効率(L1/H1)の変化を 3 か月間観察した結果が図-5. 4、図-5. 5、図-5. 6 である。図-5. 4、図-5. 5 より二つの検出器は装置の稼働状態が継続している場合において、印加電圧の変化幅は $\pm 5 \text{ V}$ 以内で安定していた。同期間で図-5. 6 から検出効率の測定結果は 3 か月間の検出効率の標準偏差 1σ の範囲に誤差範囲で収まっており、検出器の安定性が確保されていることが確認できた。装置が連続稼働している状態であれば、計数率 $5.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ のウラン二次イオンをピークジャンピングによって 5 個の検出器に 4 秒ずつ検出させるサイクルを 20 回繰り返すことで、連続稼働時に生じる軽微な検出器のドリフトの解消と同時に検出効率測定が行えることがわかった。この検討結果をルーチンの分析手順に組み込むことで、装置の調整に使う時間を増やすことなく、検出器の安定性を維持、確認することが可能となった。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)

(1) 背景

フィッシュトラック(FT)法でウランやプルトニウムなどの核分裂性物質を含む粒子を検出し、表面電離質量分析計(TIMS)で同位体比測定を行うパーティクル分析技術 (FT-TIMS 法) は、LG-SIMS 法と並んで IAEA 保障措置環境試料の重要な分析技術の一つである。FT-TIMS 法の開発は、LG-SIMS 法では分析が困難な微細 (粒径がマイクロメートル以下) な粒子の同位体分析を目的とし、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)を利用していましたが、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た。

JRR-4 は今後、廃止措置計画にしたが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規制基準に適合するべく耐震補強等の工事が行われ、令和 3 年 7 月 12 日に再稼働した。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かった。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 の協力によりチェコ・Řež (CVR) 研究施設の研究用原子炉 (LVR-15) が利用可能となった。

令和 2 年度は、IAEA からの試験試料を分析した結果を報告した。これに対して IAEA は、プルトニウム同位体比の測定精度をさらに良くすることと、核物質粒子 1 つからウランとプルトニウムの両元素について同位体組成を分析できる能力を追加試料で証明することを FT-TIMS 法の分析能力として要求した。

本年度は、これらの要求を満たすための適用化試験を行い、その成果を IAEA から分析を依頼された環境試料 3 試料に適用した。その結果、IAEA が要求する技術要件を満たし、FT-TIMS 法による IAEA からの依頼分析を再開することに成功した。

(2) IAEA 保障措置環境試料分析へのパーティクル分析技術 (FT-TIMS 法) の適用

① TIMS 測定結果不確かさの改善検討

FT-TIMS 法における質量分析では原子力機構独自に開発した連続昇温法 (平成 18 年度成果報告書参照) を適用している。その方法では、試料を最初から全消費するまでデータを取得し、そのうち信号強度の高い部分のみを用いて得た複数個の計数率データを 5 つのブロックに分割してブロック毎で計数率を合算して同位体比を算出し、その 5 つの同位体比の平均値と標準偏差を算出し最終的な分析値 (5 ブロック解析法) としている。しかしながら、IAEA からはプルトニウム分析結果の不確かさの大きさを指摘されていた。このため、不確かさの改善を目的に他のデータ解析方法を検討した。

ピコグラム (pg) 量のプルトニウムを対象に同位体比測定を行っているロスアラモスの Inglis ら (Jeremy D. Inglis *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem., 312, 663-673 (2017)) は、マルチコレクタ型 TIMS を用いたトータルエバポレーション法により各同位体の総計数値から 1 つの同位体比を取得し、その同位体比の精度には、測定で得られた総計数の平方根の値を標準偏差 (即ち、 $n \pm \sigma = n \pm \sqrt{n}$) とする方法を適用している。この方法を参考に、これまでウランとプルトニウムの同時測定メソッドで測定した同位体標準試料 NBS U-350、NBL SRM947 の 5 ブロック解析法に使用した全く同じデータを用い、各同位体の総計数値を算出し、その総計数値から同位体比と Inglis らと同様の方法で標準偏差を取得した (総計数値解析法)。その結果を 5 ブロック解析法の結果と比較した。

それぞれの解析法で得られた同位体比の比較結果を図-5.7 に示す。総計数値解析法 (total cnts) の同位体比の値は、いずれの同位体比もウラン、プルトニウムともに 5 ブロック解析法のものと測定不確かさの範囲で良く一致した。両解析法における測定不確かさの比較結果を図-5.8 に示す。本法 (総計数値解析法) では、ウラン、プルトニウムともに同位体比の不確かさを 5 ブロック解析法のものに比べて測定精度が約 2 倍に上げることができた。

上記の結果から、総計数値解析法を用いることで、同位体比の正確さはそのままに 5 ブロック解析法よりも測定精度を約 2 倍に上げることができた。これにより、IAEA からの分析結果の不確かさの改善要求について解決できる見通しを得た。

② IAEA 評価試験試料の分析

IAEA から受け取った評価試験試料(スワイプ試料)は3枚であった。IAEA から事前に受け取っていた情報では、その内の1枚はブランク試料であるとのことだった。受け取った試料は令和2年度委託事業調査報告書に記載した方法を用いて、FT法によりウラン粒子の位置を特定するとともに、アルファトラック法(α T法)によりプルトニウム粒子の位置を特定した。

スワイプ試料からプルトニウム粒子を回収する作業において、当初得られたプルトニウム粒子の量は非常に少なかった。そこで、プルトニウム粒子が多く付着している位置を知るためにスワイプ試料全面にマイラー膜を介して α T検出材を敷き詰め、11日間曝露した。その作業の概要を図-5.9に示す。図中、赤丸で示す部分にプルトニウム粒子が点在していることが分かる。また、その部分の粒子を集中的に回収することで目的とするプルトニウム粒子を効率的に回収できていることが分かる。捕集作業によって得られた粒子の中からプルトニウム粒子を選定したのち、TIMSファイラメントへ移送し、マルチチャンネル型TIMS(MC-TIMS)に導入した。FT像しか検出されなかった粒子はウラン同位体比分析のみ、FT像と α T像の両方が検出された粒子はウランとプルトニウムの同時測定メソッドで両元素の同位体組成を分析した。これらの測定によって得られた分析結果の不確かさの度数分布を図-5.10に示す。2010年にシングルコレクタ型TIMSで同種IAEA試料を分析した結果と比較して不確かさが大きく改善され、存在度が低い ^{234}U や ^{236}U 、極微量のプルトニウムにおいて特に小さくなっていることが分かる。これらの結果をまとめてIAEAに令和3年10月29日に報告した。令和3年12月6日～10日の期間にインターネット上で開催されたIAEA専門家会合において、今後2年間の活動方針を取りまとめた勧告書に原子力機構はFT-TIMS法を用いたパーティクル分析能力を有するNWALとして再認証された。さらに、この分析能力を有するNWALは数少ないことから、パーティクル分析能力の増強につながるとして原子力機構の活動への感謝がIAEAの勧告書に記載された。

(3) 分析手法の適応化

本年度は、分析手法の適応化としてウランとプルトニウムの同位体分析試料の調製手順を見直した。これまではFT-TIMS分析試料と α T-TIMS分析試料を分けて作成し、ウラン同位体とプルトニウム同位体を個別に分析していた。この方法ではウランとプルトニウムが混在している粒子が存在していてもウラン同位体の情報しか得ていなかった。全てのFT-TIMS測定試料に対してウランとプルトニウムの同位体を分析することも可能ではあるが、測定時間が長期化するため効率的ではない。そこで、FT法によってウラン粒子を特定した後、 α T法によってプルトニウムの有無を確認することで、段階加熱法によるウランとプルトニウムの同位体測定の必要性を判断した。このことにより、ウランとプルトニウムが混在する粒子においても両元素の同位体組成を分析することが可能となった。今回、見直しをした分析手順を図-5.11に示す。

また、原子力科学研究所内の研究用原子炉(JRR-3)が本年度に運転を再開したことから、FT-TIMS分析試料の中性子照射利用に向けて必要な照射試験を実施した。本年度は、照射試験の手順や照射試験後の残留放射能、照射試験したFT検出材のFT像などの確認を目的とした照射試験を実施した。石英ガラス板にFT検出材だけを密着させて中性子照射を行った。照射時間を21秒、43秒、85秒と変えて検出材に及ぼす放射線損傷の度合いを調べた。また、実際に試料照射を模擬して、粒子回収に使うブランクフィルタ及び回収粒子が付着したフィルタを有機溶剤で溶解して石英ガラスに塗布した試料を85秒間(中性子フルエンス: 4×10^{15} n/cm²)照射した。これと同種の試料を同じ中性子フルエンス(照射時間120秒)でLVR-15でも照射した。

中性子照射した試料の残留放射能は十分に低く、IAEA 評価試験試料で扱った表面線量率とほぼ同等であり、試料取扱による被曝は無視できること、そしてこれまでと同等な FT 像が得られることを確認した。

水酸化ナトリウム溶液による FT 検出材のエッチング処理において、JRR-3 で照射した場合、FT 検出材がわずかに白濁したものの照射時間による違いは認められなかった。しかし LVR-15 で照射した場合、FT 検出材では検出材にはっきりとした白濁が生じた。JRR-3 で照射試験した FT 検出材の FT 像写真を図-5. 12 に、JRR-3 と LVR-15 で中性子照射した試料について、エッチング後の FT 検出材の白濁状況の比較写真を図-5. 13 に示す。この白濁の度合いが原子炉の中性子エネルギー分布に起因しているのかは今後検討する必要がある。LVR-15 は JRR-3 に比べて速中性子束が約 100 倍高いことから、速中性子によって検出材に放射線損傷が起こるために白濁することが考えられる。今後、放射線損傷に強い検出材の利用や速中性子成分が低い中性子照射場の利用などを検討する。

(4) まとめ

本年度は、環境試料中のプルトニウム粒子について、粒子分析能力の高度化を図ること、また、ウランとプルトニウムの連続昇温法による同時分析技術の開発を進めるとともに、手法の改善を図るなどして課題を解決し、IAEA から FT-TIMS 分析の能力を有する NWAL として再認証を得た。今後の課題として、IAEA から依頼された試料を迅速かつ精確に分析できるように、試料の処理速度を改善する必要がある。そのためには、画像解析技術などを取り入れて FT 像の自動検出や選択した核物質粒子の TIMS 分析試料調製方法などを技術開発する必要がある。

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、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、その施設におけるウラン取り扱い行程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、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、空気雰囲気下で長期間保存された UO_2 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、1960 年代に精製された UO_2 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、元々の UO_2 の化学形を推定可能にするために、粒子全体のラマンスペクトルを面的に得て平均化する測定手法を検討し、これまでの点分析の測定手法と比較した。

図-5. 14 に、顕微ラマン分光測定を行った UO_2 粒子の光学顕微鏡像を示した。試料中の粒径、約 1~5 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、532 nm、0.05 mW のレーザーを用いて、1 スペクトル 10 秒の顕微ラマン分光測定を 5 回行った際に得られたラマンスペクトルを示した。

445, 1150 cm^{-1} が UO_2 の構造に由来するラマンピークであるが、No.1 及び No.4 の粒子からは 1150 cm^{-1} のラマンピークが観測されなかった。また、820, 866 cm^{-1} 付近には $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の構造に由来するラマンピークが観測されている。この結果から、粒子表面が長期間の保管によって変質している可能性が示唆された。

粒子表面の状態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、 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の範囲を、 $1\mu\text{m}$ 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 $445, 818\text{ cm}^{-1}$ の強度の分布を示す。 $445, 818\text{ cm}^{-1}$ の強度が各点で相関せず、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、A 点と B 点のスペクトルを比較した図が図-5. 17 である。A 点では、 1150 cm^{-1} のラマンピークは観測されていないが、B 点においては観測されており、局所的に UO_2 を保っていることが示唆された。

粒子の表面状態の違いを平均化するため、粒子全体をマッピングし、各点で得られたスペクトルを平均化する手法を試験した。おおよその粒子の大きさをマッピング範囲とし、 $1\mu\text{m}$ 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スペクトルを平均化したものを図-5. 18 に示した。全ての粒子のスペクトルから 1150 cm^{-1} のラマンピークが観測され、局所分析では判別できなかった UO_2 の構造に由来するラマンピークを検出することができた。以上の結果より、経年変化した UO_2 本来の化学形を推定するために、粒子表面全体のスペクトルを得て平均化することが有効であると考えられた。

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、長期間空気雰囲気下で保存された二酸化ウラン粒子を分析した結果、空気酸化など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 UO_2 の化学形を判別する方法として、粒子全体をマッピング分析して平均化したスペクトルから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、 10cm 角の拭き取り試料を、横 $5\text{mm}\times$ 縦 7mm の大きさ全面を 1 つの区画単位としてスキャンし、ふき取り試料に付着している元素の種類と量を測定するものである。図-5. 19 に、元素分布測定装置のスキャンイメージを示す。この元素分布測定装置は、製作から 10 年以上経過し、老朽化のためスポット測定の際の位置精度が 1 cm を超えるようになった。このため、定期的にシステム上の測定位置と実際の X 線照射エリアに齟齬が無いか確認し、位置を補正する必要がでてきた。そこで、昨年度より図-5. 19 にある X 線照射エリア内に、均一に展開された位置校正用試料の作製を始めた。しかし、作製した試料の品質が安定しないという問題が解決されなかったため、本年度は、位置校正用試料作製法の改良を進めた。従来法(以下、高圧法)は、テトラエチレングリコール溶媒に試料溶液を加えて一定電圧 (30V) を印加して電着を進めて、電流が概ね 1 A から 0.5 A 程度になるまで(電流値が下がり止まるまで)通電する。この方法は 10 分程度で電着するため迅速性に優れるが、比較的高圧で通電するため電極に気泡が発生しやすく、電着を完了する前に電極間に電流が流れなくなる場合もあった。そこで、付着量が多いスポット状の位置校正用試料を作成するため、電着の電圧を下げることで時間をかけて点状に電着させる方法を検討した。硫酸酸性の試料溶

液にアンモニアを加え液性を pH2 に調整した後、試料溶液に浸けた直径 2.5cm のステンレス板に約 5 V の電圧を印加して 0.5 A で定電流となるように調節した。この条件で天然ウランを 2 時間電着した。作業中は電極の気泡も少なく電極間の電流が止まることはなかった。図-5. 20 に、この方法で電着した試料の SEM 観察像の例を示す。このとき電着されたウランのサイズは直径約 4 mm であり、位置を正確に校正するには十分に小さいスポット状で、十分な付着量の試料を作成することができた。次に、電着部分の均一性を確認するため、SEM により拡大観察した。図-5. 21 に、電着面中央部および辺縁部の SEM 像を示す。SEM 像から中央部に 10 μm 程度、辺縁部に 100 μm 程度の電着されたウランによるムラが観察されたが、X 線照射サイズである 5 mm \times 7 mm に比べ十分に小さく、位置精度には影響しないことが確認された。今後は、この方法により位置校正用試料を作成する。

5.7. 保障措置環境分析に関する調査

(1) IAEA バルク分析専門家会合

会合はオンラインにて 5 月 10 日から 5 月 14 日までの 5 日間(5 月 13 日は非開催)、保障措置環境試料分析実施研究機関(ネットワークラボ; NWAL)を中心とした米国、フランス、ロシア、日本、オーストラリア、韓国、ブラジルの各研究機関から 1~2 名と、IAEA 側から各セクションの専門家、計 62 名が出席した。会合は、時差を考慮し、東半球諸国(午前の部)と西半球諸国(午後の部)に分けて行われた。S. Balsley IAEA 保障措置局部長と C. Norman 課長から開催の挨拶に引き続き、各 NWAL が報告した分析所間比較試験の結果について、分析結果の正確さや精度などの観点から IAEA 主催者が取りまとめた結果の報告があった。次いで出席者からそれぞれの NWAL の現状や分離・分析技術についての報告が行われ、会合で報告された内容や議論を今後 2 年間の活動方針の勧告書として IAEA が取りまとめた。

参加者(宮本)は、原子力機構で行っているバルク分析の現状を紹介し、以下の項目について報告した。(i) コロナ禍における CLEAR の分析事業活動。(ii) 直近の 2 年間を含む原子力機構が分析した試料数の推移。(iii) IAEA が各 NWAL に配布した高純度 ^{244}Pu スパイクを用いたプルトニウム量分析値の正確さ。(iv) 分析能力や分析技術に関する現状報告。(i)については、世界的なコロナ禍において IAEA からの分析依頼に応えられない NWAL が多い中、最少人数に留めて分析事業を継続することで IAEA の活動に積極的に貢献したことを述べた。(ii)については、原子力機構は IAEA から試料を受け入れて、年間 30~40 試料のバルク分析結果を報告していることを述べた。(iii)については、令和 2 年度から IAEA によって配布された高純度 ^{244}Pu スパイクを用いて Pu 量を分析していることを報告した。この高純度 ^{244}Pu スパイクを用いることで、既存の ^{242}Pu スパイクを使用した方法よりも正確に Pu 量を定量できること、 ^{244}Pu 同位体としての純度が非常に高く、 ^{239}Pu や ^{240}Pu 同位体がほとんど含まれないため、この Pu スパイクを添加した試料でも $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を正確に分析できることを述べた。(iv) IAEA が主催した分析所間比較試験では、試験試料に含まれる極微量ウランやプルトニウムの同位体比や定量値が参照値と一致しており、正確な分析結果を報告していることが確認できた。しかし、現有の ICP-MS では装置の感度を下回る 10^{-15}g 以下の超極微量 ^{233}U , ^{236}U , ^{241}Pu , ^{242}Pu を検出することができなかった。この結果に対しては、最新型に更新したマルチコレクタ型 ICP-MS の分析手順を整備するとともに測定条件の最適化を行って分析できるようにする予定であることを述べた。

参加者(富田 純平)は、バルク分析専門家会合に初めて参加し、NWAL におけるバルク分析の現状について情報収集した。分析時のクロスコンタミネーション防止対策、U、Pu 分析法の改良、Am 分析法の開発、より正確なデータ取得に向けた同位体標準の選定等、各分析所の課題や対応方法

について情報を得た。

期間中に発表された内容と出席者からの意見を基に会議参加者で今後の方針を議論し、今後の活動方針をまとめた。依頼分析試料中のウランを定量するために必要となる高純度 ^{233}U スパイクを IAEA が各 NWAL に配布するための作業手順や必要量の調査、分析結果に対する不確かさと検出限界の算出法に関する情報交換など 24 項目からなる勧告書が会議で合意された。

(2) IAEA パーティクル分析専門家会合

会合はオンラインにて 12 月 6 日から 12 月 10 日までの 5 日間、保障措置環境試料分析実施研究機関(ネットワークラボ; NWAL)を中心とした米国、英国、ドイツ、フランス、ロシア、日本、チェコ、オーストラリア、韓国、中国の各研究機関から 1~2 名と、欧州委員会の各研究所や IAEA 側から各セクションの専門家、計 76 名が出席した。会合は時差を考慮して東半球諸国(午前の部)と西半球諸国(午後の部)に分けて行われた。S.Balsley IAEA 保障措置局部長と C. Norman 課長から開催の挨拶に引き続き、2019 年に行われた各研究所の分析能力試験の結果やコロナ禍による各分析所の稼働率への影響について IAEA 主催者が取りまとめた結果の報告があった。次いで出席者からそれぞれの NWAL の現状や同位体比、ウラン粒子の生成時期、粒子の化学形態、ウラン及びプルトニウム粒子の分析技術についての報告が行われ、会合で報告された内容や議論を今後 2 年間の活動方針の勧告書として IAEA が取りまとめた。

参加者(宮本)は、原子力機構で行っているパーティクル分析の現状を紹介し、以下の項目について報告した。(i) コロナ禍における CLEAR の分析事業活動。(ii) 直近の 2 年間を含む原子力機構が分析した試料数の推移。(iii) フィッシュオントラック(FT)ー表面電離質量分析(TIMMS)法によるパーティクル分析技術の高精度化。(iv) LG-SIMS 分析能力や分析技術に関する現状報告。(i)については、世界的なコロナ禍において IAEA からの分析依頼に応えられない NWAL が多い中、分析作業中であつた IAEA 試料の処理を完遂すべく、十分な感染予防対策を講じるとともに最少人数に留めて依頼分析事業を継続したことを述べた。(ii)については、2018 年に新規に導入した LG-SIMS 装置の不調が長期化して分析受入れ数が一時的に低下したが、修理による分析処理能力の回復により分析試料数が年々増加して以前の水準に復帰しつつあること、FT-TIMS 法を用いたパーティクル分析の依頼を受けることで今後、さらに分析受入れ数の増加が見込めることを報告した。(iii)については、原子力機構が過去に試料分析に用いていた TIMMS では IAEA が現在要求する分析精度に満たないため、他の NWAL に設置されている TIMMS と同等の性能を有するものに更新したことを報告した。また、本分析法による依頼分析を再開するにあたって、IAEA はウラン及びプルトニウムを含む核物質粒子に対しても、両元素の同位体比分析ができる分析能力の保有を要求していた。この課題に対して出張者らのグループで開発した連続昇温法による同位体比分析技術を用いることで克服し、IAEA による能力評価試験に対してウラン及びプルトニウムの同位体比を十分な精度で分析できたことを報告した。IAEA は参加者らのグループによる分析結果が十分な精度で分析できていると評価し、原子力機構は FT-TIMS 法を用いたパーティクル分析能力を有する NWAL として再認証された。さらに、この分析能力を有する NWAL は数少ないことから、パーティクル分析能力の増強につながるとして原子力機構の活動への感謝が IAEA の勧告書に記載された。

参加者(富田 涼平)は、前回の会合で報告した LG-SIMS 装置の不調や、新たに発生した問題の事例に対してとった対応や解決方法について報告した。同種の LG-SIMS 装置を既に導入、あるいは導入の予定がある他の NWAL は多く、本装置に係る故障対策や測定技術など知識や経験を NWAL 間で積極的に情報交換することとなった。

期間中に発表された内容と出席者からの意見を基に会議参加者で今後の方針を議論し、今後の

活動方針をまとめた。ウラン生成時期分析技術を査察試料に応用する必要性、ラマン分光分析法などによるウラン粒子の化学形態分析の重要性の増加、FT-TIMS 法による核物質粒子分析の必要性等を含めた 23 項目からなる勧告書が会議で合意された。

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3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3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 3 年度は、バルク分析法により 36 試料、パーティクル分析法(LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法)により 23 試料の合計 59 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 3 年度は、アルファ線スペクトル装置の更新と、四重極誘導結合型プラズマ質量分析計の整備を行い、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)

ウラン粒子の精密同位体比分析法の開発については、本年度は粒子中の ^{233}U や ^{236}U を含むウラン粒子の同位体比を ICP-MS で高感度に分析する測定条件の検討を行った。測定条件を検討するために必要なウラン粒子試料は、多孔質なシリカビーズにウランを含浸させる方法を使ってウラン模擬粒子を作成した。その結果、含浸したい溶液をシリカビーズに加えて容器内で動かしながらシリカビーズを円錐底に集めて一晩放置した後、ホットプレート上で加熱して乾燥させることで、効率的に粒子試料を作ることが可能となった。また、含浸させるウラン同位体標準溶液に Lu を添加しておくことで、電子顕微鏡観察時にウランが含浸している粒子を効率的に集めることが可能となった。得られた模擬ウラン粒子をマルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計で同位体比を分析した結果、不確かさの範囲内で良く一致した。今後、精密なウラン同位体比が得られるよう測定条件を検討する際に利用するとともに、LG-SIMS などを用いた粒子分析の技術開発の試験試料としても利用する。(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計によるウランやプルトニウム同位体比の測定において、測定溶液中に混在する重金属によって生ずる分子イオンが目的とする同位体のピークと重なったときに、同位体比の測定結果に及ぼす影響を定量的に評価した。イリジウムや白金、鉛などで影響の度合いが高く、これらの元素が測定試料に混在していないことを同位体比分析前に予備測定することの重要性が示される結果となった。

ホットセル試料分析では、プルトニウムの正確な定量分析値を得るために、CLEAR で保管している同位体希釈分析用の高純度 ^{244}Pu 濃縮同位体スパイク溶液を分取及び希釈した後、濃度既知のプルトニウム標準溶液を用いて正確に定量できることを確認した。

パーティクル分析技術の LG-SIMS 法では、装置を長期間停止した際に発生する検出器の印加電圧の変動に対して、日々の測定で行う検出効率測定に印加電圧調整も組み込むことで変動量を抑えて検出器の安定性を維持することが可能となった。

FT-TIMS 法では、スワイプ試料にアルファトラック検出材を敷き詰めてプルトニウム粒子が多く付着している場所の情報を得ることで、プルトニウム粒子を効率的に回収することに成功した。得られた粒子の同位体組成分析では、マルチチャンネル型 TIMS (MC-TIMS) を用いて本受託事業成果である連続昇温法を適用することで、ウランとプルトニウムの同位体組成を同時かつ精度良く測定することができた。さらに、同位体測定結果の統計処理に総計数値解析法を用いることで、これまでよりも

測定精度を約 2 倍に上げることができた。この方法を用いて IAEA から受け取った評価試験試料を正確かつ精度良く分析できることを IAEA に示した結果、FT-TIMS 法によるパーティクル依頼分析が再開されることとなった。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、空気雰囲気下で長期間保存されている間に二酸化ウラン粒子試料が受けた経年変化の影響を顕微ラマン分光分析法で分析した。5 μ m 四方の範囲を 1 μ m の幅で、化学状態を測定して粒子全体の様子を地図化することによって、空気酸化など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観測す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、元素分布測定装置を用いてスワイプ試料上にある核物質粒子の詳細な位置情報を正確に得るため、位置校正用試料の調製方法を検討した。校正に用いる天然ウランを低電圧 (5V) で時間をかけて電着することで、mm サイズの点状校正試料を調製することができ、この条件で調製した試料を用いて位置情報を正確に校正することができた。(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 3 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引き続き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 法ともに高感度な分析技術の開発と依頼試料への応用を IAEA から期待されている。そのためには、微小ウラン粒子及びプルトニウム粒子の同位体組成分析技術を中心として開発するとともに、IAEA から依頼される試料の分析を受入れる体制を維持していく必要がある。

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。原子力機構が開発され、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、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。また、関連する学会誌・雑誌等に論文を発表することにより、我々の技術の信頼性向上に寄与した。以下に発表リストを示す。

(学会発表)

1. 日本放射化学会第 65 回討論会 (WEB 開催、2021 年 9 月 22-24 日)

富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ

”MC-ICP-MS 用いた極微量ウラン・プルトニウム同位体比測定における分子イオンによる妨害の定量的評価”

2. 日本放射化学会第 65 回討論会 (WEB 開催、2021 年 9 月 22-24 日)

富田涼平、富田純平、蓬田匠、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ウラン粒子の全損分析と同位体比変化”

3. 令和 3 年度 原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門合同研究成果報告会 ― 原子力安全を支える人・知識・技術 ― (WEB 開催、2021 年 11 月 2 日)

“原子力機構保障措置分析化学研究 Gr の研究概要及び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”

(学会誌・雑誌等における論文掲載)

1. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2021) 328:103-111

鈴木大輔、富田涼平、富田純平、江坂文孝、安田健一郎、宮本ユタカ

“Age determination analysis of a single uranium particle for safeguards”

(所内報)

1. 原子力機構の研究開発成果 2021-22 p.39

“1 個のウラン粒子から隠れたウラン精製活動を検知

-精製時期を推定するための $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比分析技術-

2. JAEA R&D Review 2021-22 p.39

“Detection of Undeclared Uranium Purification Activities

- $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Radio-Chronometry with a Single Uranium Particle-

10.1. 日本放射化学会第 65 回討論会(2021)①

MC-ICP-MS 用いた極微量ウラン・プルトニウム同位体比測定における 分子イオンによる妨害の定量的評価 (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

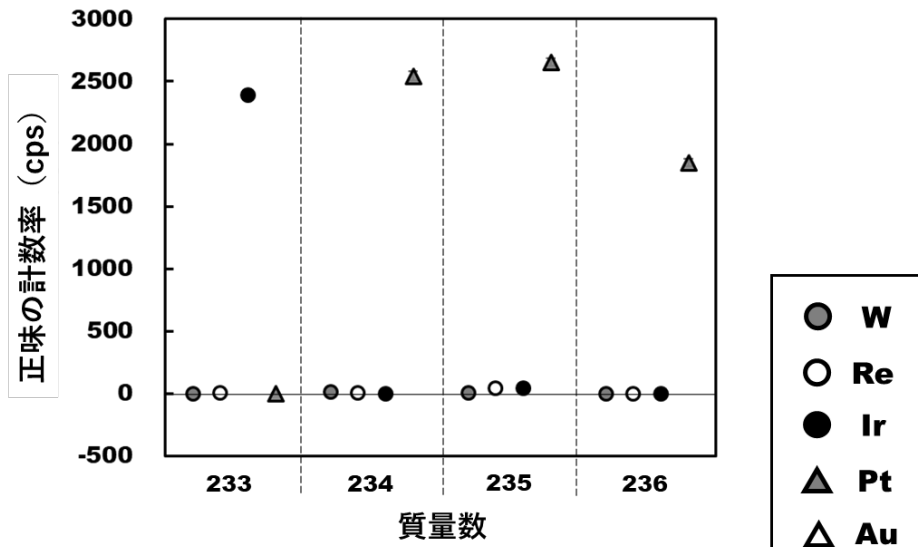
【緒言】 保障措置環境試料や地球化学試料の分析では、極微量のウラン(U)やプルトニウム(Pu)を測定する。主要核種に対して存在度の低い U(^{233}U 、 ^{234}U 、 ^{236}U)の同位体比や Pu 同位体比は、核燃料物質の起源や履歴に関する情報を有するため、これら同位体比を正確に測定することは重要である。ICP-MS による測定では、測定試料中に不純物元素が多量に存在すると、それらがアルゴンや酸素と結合して測定目的の同位体と同質量の分子イオンを形成し、正確な同位体比測定を妨害する。例えば、U 同位体比測定の場合、 ^{233}U 、 ^{234}U 、 ^{236}U に対してそれぞれ $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3^+$ 、 $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+$ 、Pu 同位体比測定では ^{239}Pu 、 ^{241}Pu 、 ^{244}Pu に対してそれぞれ $^{208}\text{Pb}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}_2^+$ 、 $^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}^+$ 等が考えられる。妨害元素に起因する分子イオンの形成比、それらが同位体比測定に与える影響を定量的に把握することは、試料の再精製の検討等、正確な同位体比測定には不可欠である。そこで、正確な保障措置環境試料分析を目的として、本研究では、マルチコレクタ型 ICP-MS (MC-ICP-MS) による正確な極微量 U 及び Pu 同位体比測定に影響を及ぼす分子イオンの同定及びその影響の定量的評価を行った。

【実験】 同位体比測定には、Thermo Fisher Scientific 社製 MC-ICP-MS (Neptune XT) を用いた。装置への試料導入には、Elemental Scientific 社製脱溶媒装置 (APEX Ω) を用いた。本装置の測定感度は、1 ppb の天然 U 溶液で 1 V (イオン検出器の信号強度に換算すると 6.25×10^7 cps 相当) 程度である。U 及び Pu 同位体比測定を妨害する元素を同定には、W、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pb 及び Bi の単元素標準溶液 (0.4 ppb) を用いた。これらの標準溶液を MC-ICP-MS に導入し、マルチイオンカウンティングによりそれぞれの質量のシグナル強度を測定した。

【結果】 U 同位体については、質量数 233 で Ir、質量数 234、235 及び 236 で Pt による顕著なスペクトル干渉が確認された (図 1a)。これらは、主に $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ 及び $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ によると考えられる。仮に 1 ppb の天然 U (IRMM184、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$: 5.31×10^{-5}) を含む溶液中に Pt が 0.4 ppb 含まれているとすると、分子イオンの妨害により約 2 倍高い $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 値になると概算される。一方、Pu 同位体については、質量数 244 で Pb ($^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}$) によるスペクトル干渉が確認されたが、その他の元素に由来する明瞭な干渉は確認されなかった (図 1b)。今後、得られた結果を踏まえ、スワイプや粒子試料の化学分離法について検討していく。

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。

(a) U同位体



(b) Pu同位体

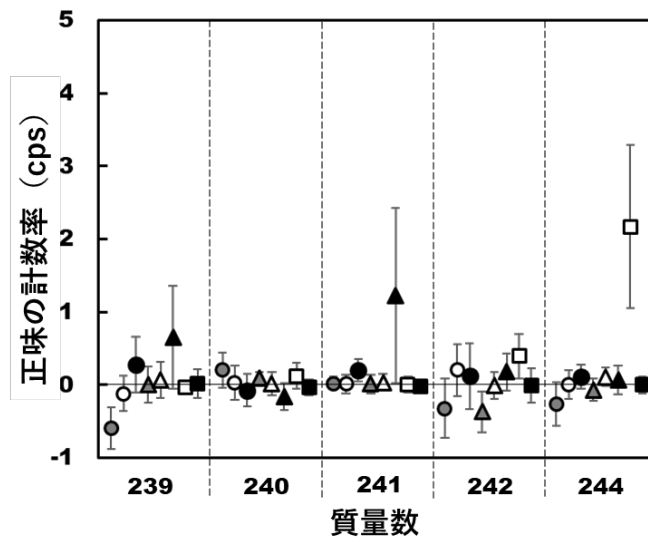


図1 単元素標準溶液を測定した時の各質量数における正味の計数率(cps)

MC-ICP-MSを用いた極微量ウラン・プルトニウム同位体比測定における分子イオンによる妨害の定量的評価

○富田純平, 富田涼平, 鈴木大輔, 安田健一郎, 宮本ユタカ
(日本原子力研究開発機構)

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

保障措置環境試料分析とは??



種々の原子力活動（濃縮，再処理等）を検知

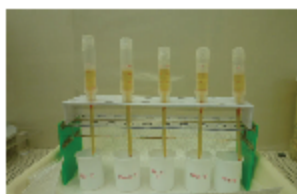
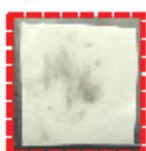


存在度の低いU同位体 (^{233}U , ^{234}U , ^{236}U) 及びPuを含めたfg-ngの極微量U及びPu同位体の正確かつ高精度測定が必要

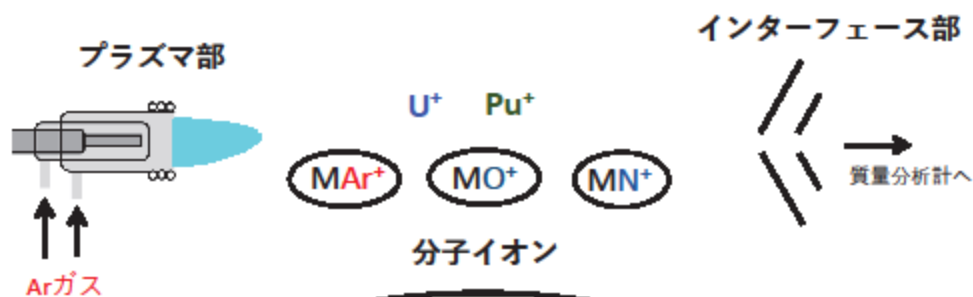
保障措置環境試料の分析

試料 → 分解 → 化学分離 → ICP-MS測定

スワイプ



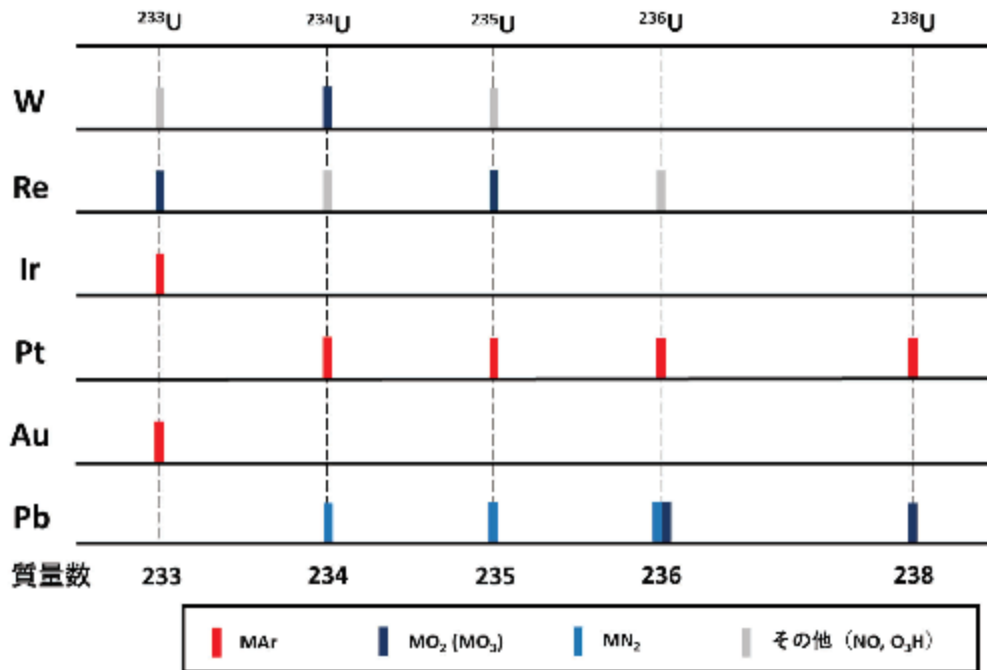
ICP-MSによる測定の問題点



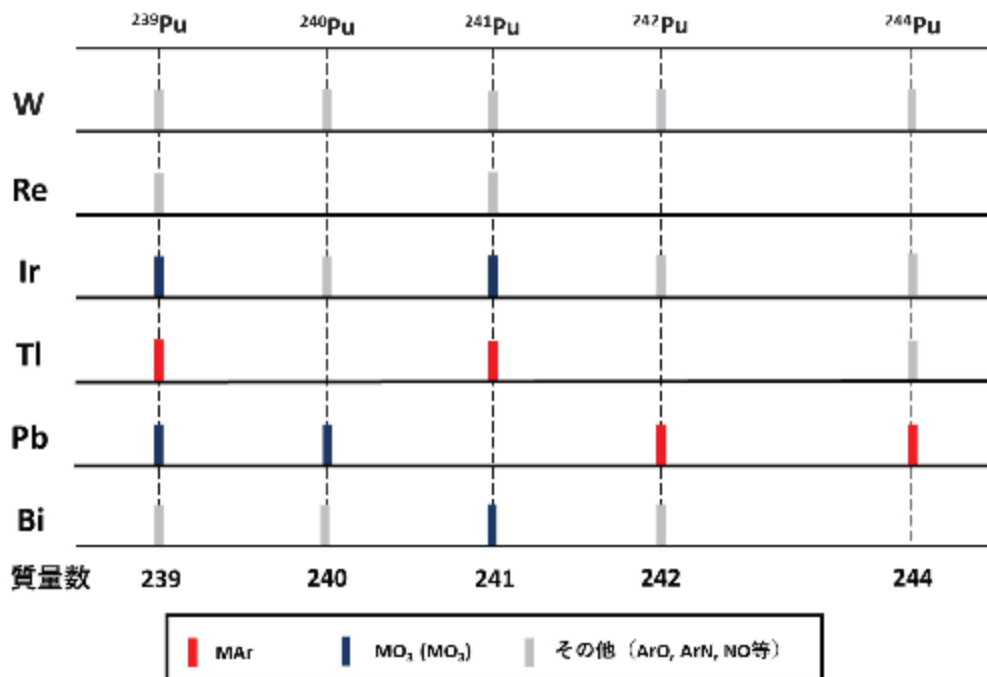
分子イオンの質量数が測定目的の同位体と一致した場合スペクトル干渉を起こす

正確な測定を妨害！！

U測定における妨害分子イオン



Pu測定における妨害分子イオン



本研究の目的



- MC-ICP-MSによる極微量U及びPu測定に影響を及ぼす妨害元素の同定
- 妨害となる分子イオン形成比の評価
- 妨害分子イオンが同位体比測定に及ぼす影響の定量的評価

実験

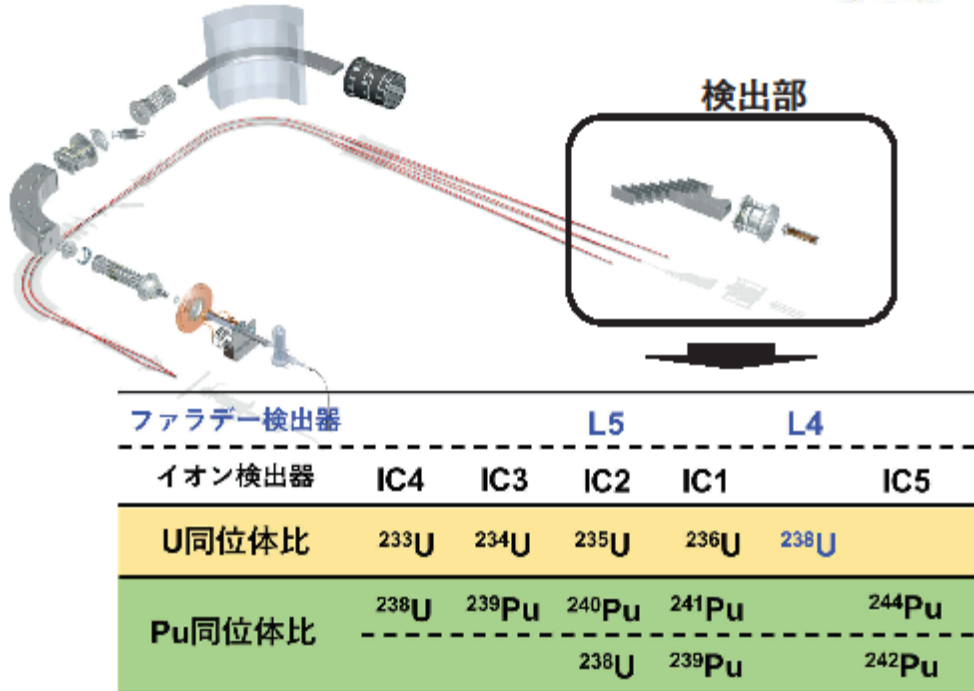


Thermo Fisher Scientific社製MC-ICP-MS (Neptune XT) を使用

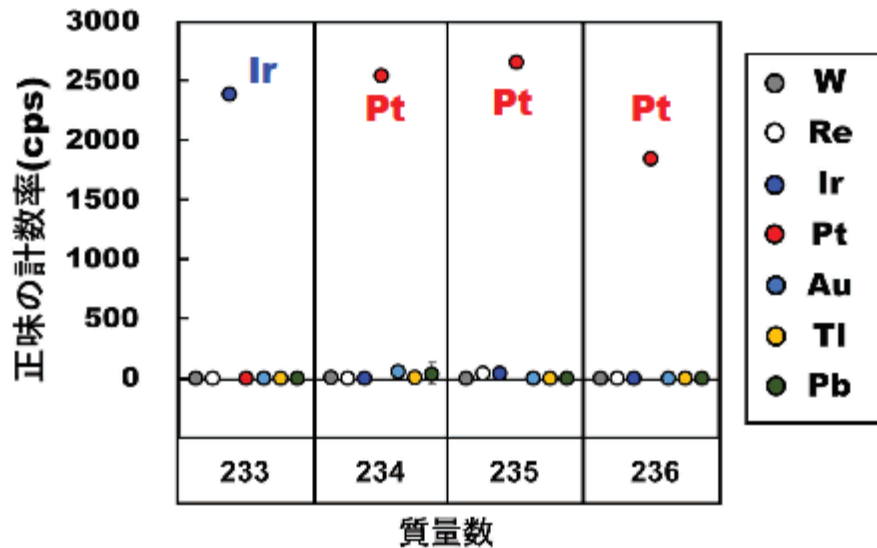


感度： 6.25×10^7 cps/ppb

実験方法



妨害を起こす元素の同定—U同位体

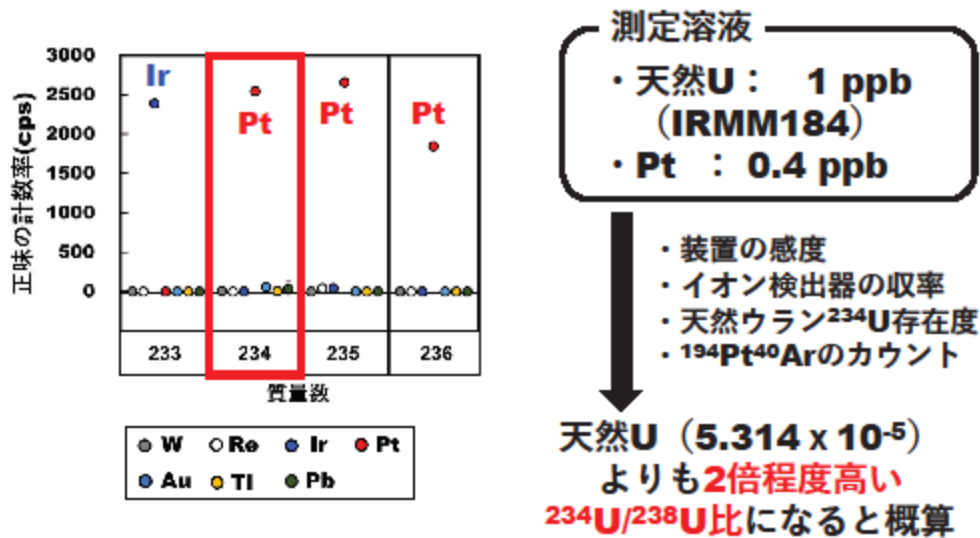


質量数233でIr, 質量数234, 235, 236でPtによる
顕著なスペクトル干渉

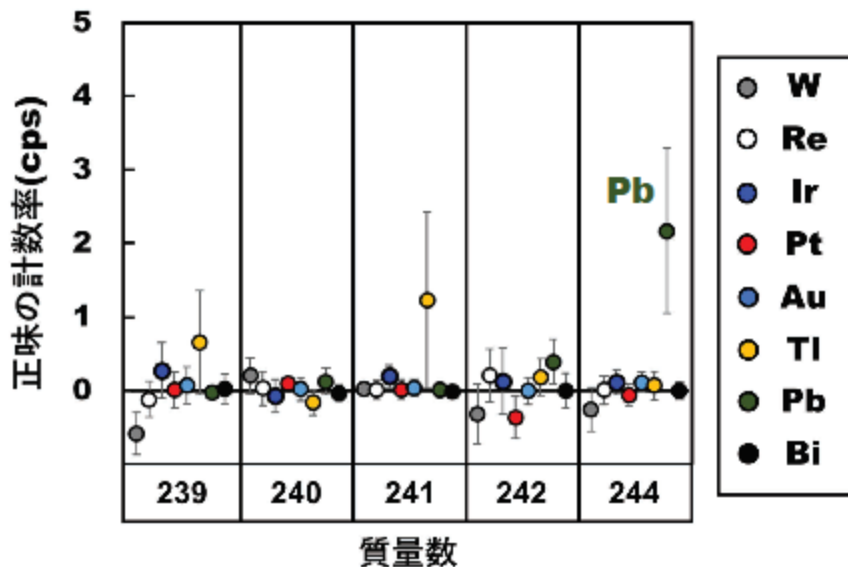
妨害を起こす元素の同定—U同位体



(例) $^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ の妨害による $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比への影響

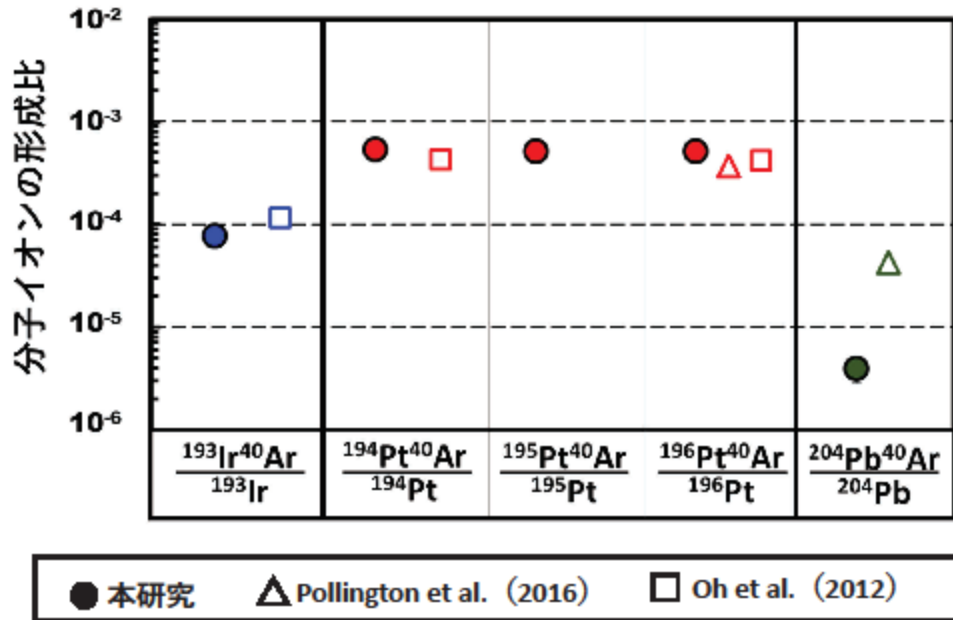


妨害を起こす元素の同定—Pu同位体



質量数244でPbによるわずかなスペクトル干渉

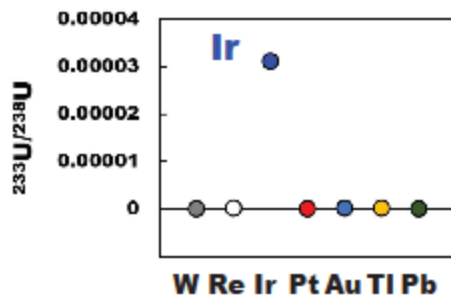
分子イオンの形成比



分子イオンによる影響の定量的評価 —U同位体—

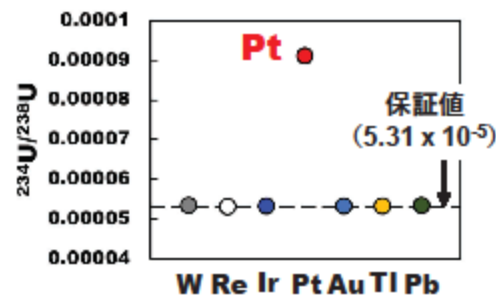


$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比



- $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 3.1×10^{-5}
→ $^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$ の妨害により、本来存在しない ^{233}U が、**30 ppq**の含有量として評価

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比

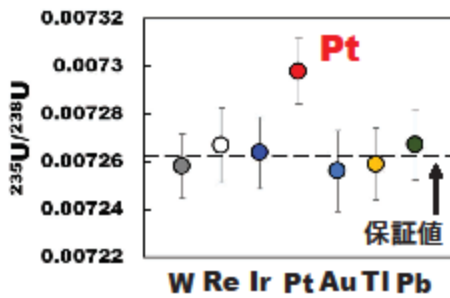


- $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が保証値よりも**1.7倍**高い
→ $^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ の妨害の結果、 ^{234}U 量として保証値よりも**36 ppq**高く評価

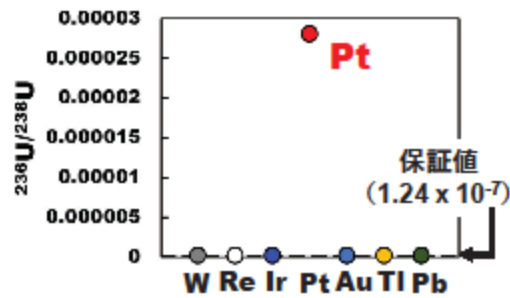
分子イオンによる影響の定量的評価 —U同位体—



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比



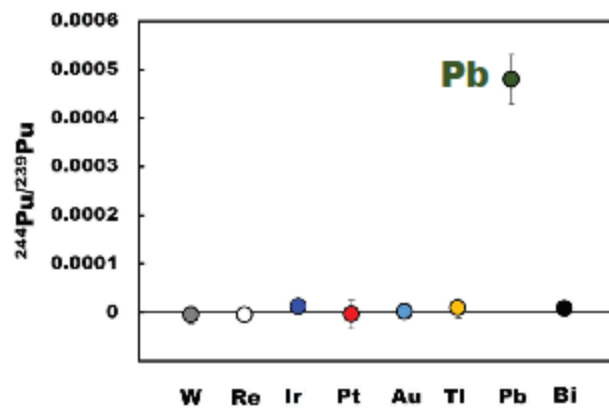
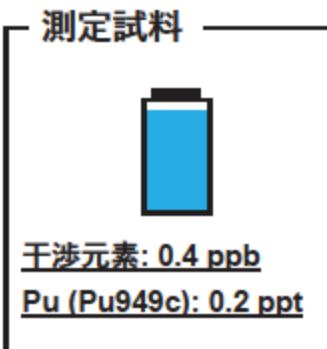
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比



- $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が保証値よりもわずかに高い
→ $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ の妨害の結果、 ^{235}U 量として保証値よりも**34 ppq**高く評価

- $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が保証値よりも**225倍**高い
→ $^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ の妨害の結果、 ^{236}U 量として保証値よりも**27 ppq**高く評価

分子イオンによる影響の定量的評価 —Pu同位体—



- $^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}$ の妨害により、 $^{244}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が **4.8×10^{-4}**
→ 本来存在しない ^{244}Pu が、**0.1 ppq**の含有量として評価

まとめ



- 試料中の不純物に由来する分子イオンによる極微量U及びPu同位体比測定へ及ぼす影響を把握するために、妨害元素の同定、分子イオン形成比、同位体比測定に及ぼす影響の定量的評価を行った。
- U同位体測定では、IrAr及びPtArによる顕著なスペクトル干渉が確認され、0.4 ppbの妨害元素を含む1 ppbの天然U溶液（IRMM184）を測定した結果、分子イオンの妨害により、**存在度の小さいU同位体では、その量が保証値よりも27-36 ppq高く評価された。**
- Pu同位体測定では、PbArによる僅かなスペクトル干渉が確認され、0.4 ppbのPbを含む0.2 pptのPu溶液（Pu949c）を測定した結果、PbArによる妨害により**本来存在しない²⁴⁴Puが0.1 ppqの含有量として評価された。**
- 同位体比測定の影響となるIrAr、PtAr及びPbAr分子イオン形成比は、それぞれ 7.7×10^{-5} 、 5×10^{-4} 及び 3.9×10^{-6} であった。
- 今回得られた結果を極微量の核物質を測定するときの材料とし、保障措置環境試料やU・Pu粒子の化学分離を検討していく。



10.2. 日本放射化学会第 65 回討論会(2021)②

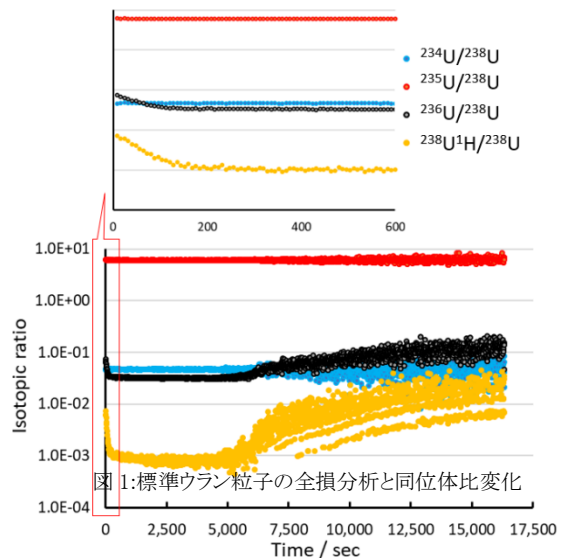
高水素化物生成比を示すウラン粒子の全損分析と同位体比変化

(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】二次イオン質量分析(SIMS)による粒子分析は、試料台上のウラン粒子の特定および、おおよその同位体組成が得られる粒子自動測定(APM)と、特定した粒子 1 個の同位体比を正確かつ精度良く測定する精密分析に分けられる。APMは連続した測定で広範囲の情報を網羅できるが、個々の領域に対する測定時間が短いため、測定結果は粒子表面による影響を受けやすい。粒子表面は水分など環境による変質の影響を受けて水素化物生成量が多くなる傾向があり、²³⁶Uと供に²³⁵U¹Hが検出されて、²³⁶Uの存在率が見かけ上高くなる問題が顕著である。そこで、粒子表面で高い水素化物生成比を示す標準ウラン粒子を用いて、粒子が完全に消耗するまで精密分析(全損分析)を実施し、表面から内部に至る同位体比変化を観察した。この結果を基に、同位体比へ影響を与える表面の変質部が粒子全体に対して占める割合を定量的に求めた。また、APMにおいても表面の影響を軽減した結果を得るために、測定条件や電子顕微鏡観察下で粒子を分離する手法について検討した。

【実験および結果】粒子表面の水素化物生成い標準ウラン粒子に対して精密分析の測定条件で分析を行った。全損分析は粒子を $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の範囲、150 nAの酸素イオンビームを照射して行った。 μm の粒子に対する全損分析時の同位体比の変化がある。表面の水素化物生成の影響による同位体比ビーム照射開始から約180秒まで観察され、²³⁶U/²³⁸Uは180秒間で水素化物生成量の低下に伴って55%た。測定開始180秒後から約5000秒までは安定し体比測定が可能であった。粒子の全損後にビーム範囲を $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ に拡大すると $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の範囲を縁取るようにビーム照射によって粒子から拡散したのシグナルが確認できたため、これも消費させて二の総量に含めた。粒子から得られる二次イオンは21312秒かけて検出された。同位体比変化が見られる部分は21312秒間で検出された二次イオン総量の3.1%であった。粒子表面に相当する3.1%の部分を事前に消費させることでAPMにおいても表面の影響を軽減することが可能であると考えられるが、従来のAPMではこれを満足させるような測定条件を設定するのは困難であった。一方、ウラン粒子を電子顕微鏡観察下で分離し、150 μm 間隔で再配置する手法は粒子の消耗速度を上げて二次イオンを精密分析に近い強度で得るような測定条件を設定できる。これにより、事前に表面部分を消費させることで粒子表面の影響を軽減したAPMを実施することが可能であった。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。



比が高
全損
範囲に収
粒径4
図1で
変化は
比の値
低下し
た同位
照射
の外側
ウラン
次イオ
計

高水素化物生成比を示すウラン粒子の 全損分析と同位体比変化



全体の流れ

01/16

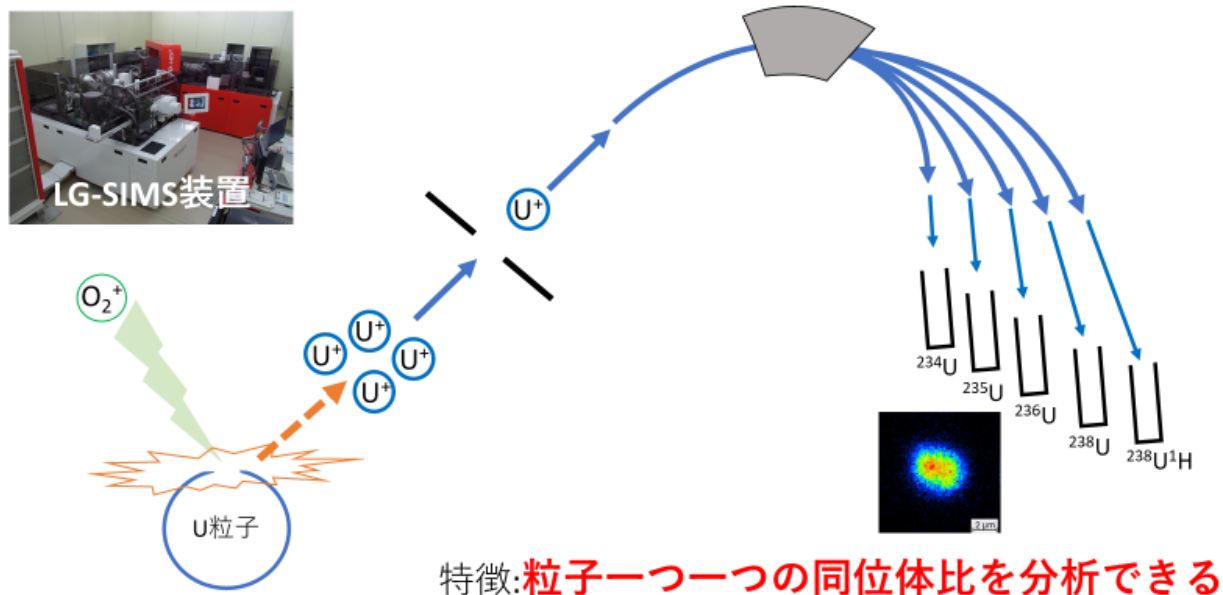
1. 保障措置環境試料分析と二次イオン質量分析(SIMS)
2. SIMS分析時の問題
3. 実験:粒子表面から内部に至る同位体比の変化とAPM
4. 結論

1-1. 保障措置環境試料分析とは

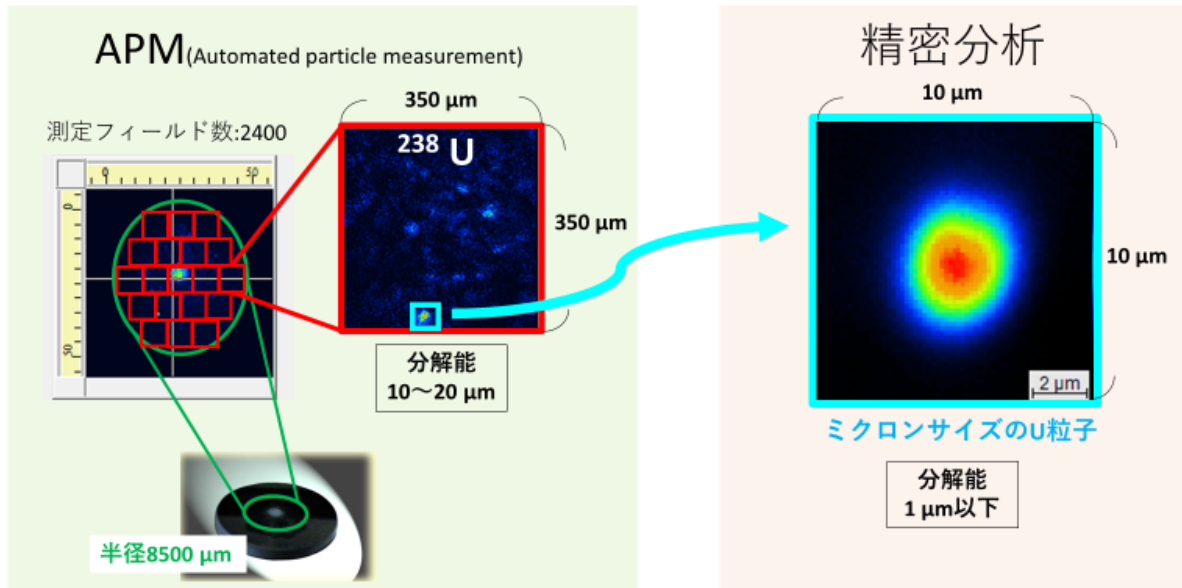


同位体組成を知ることで**未申告の原子力活動**を検知

1-2. 二次イオン質量分析(SIMS)とは

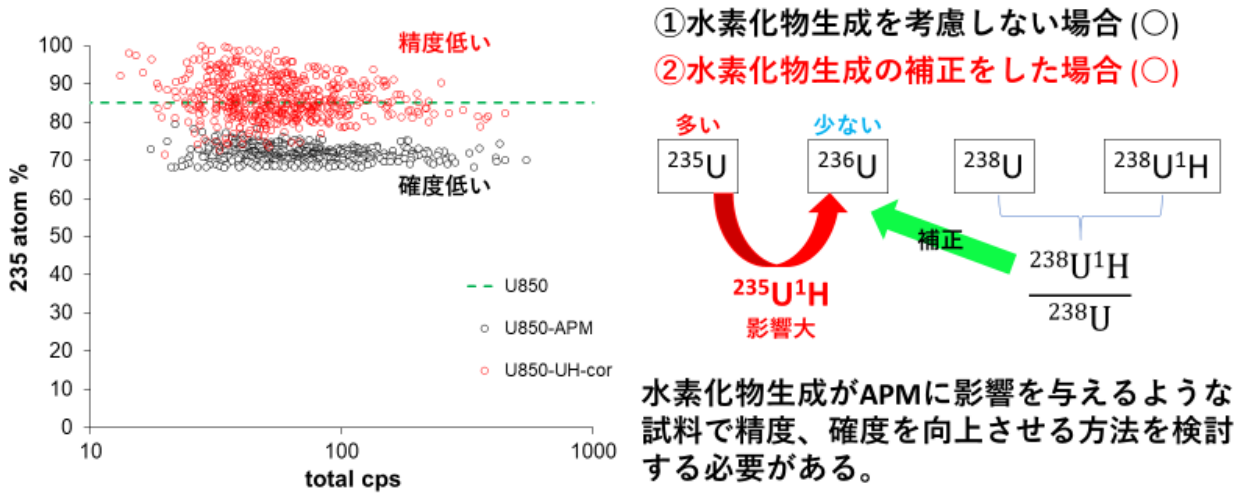


1-3. 理想的な粒子のSIMS分析

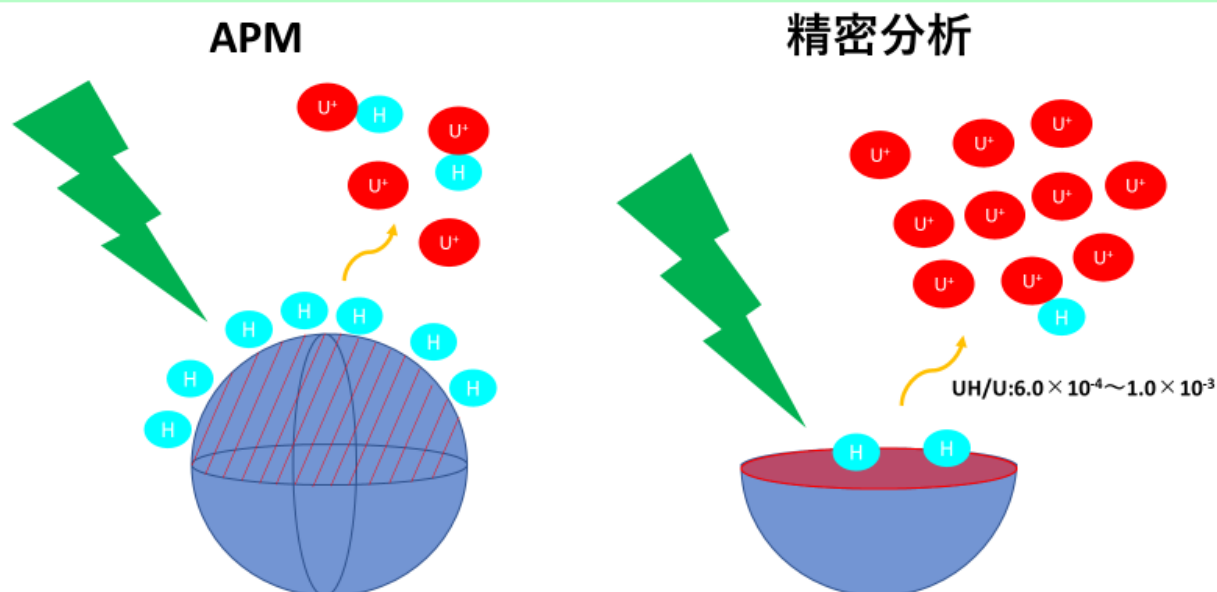


2-1. 高水素化物生成比を示すウラン粒子のAPMで生じる問題 ~見かけ上の濃縮度シフト~

高水素化物生成比を示すウラン標準粒子に対するAPM結果



2-2. 水素化物生成と粒子表面(APMと精密分析の違い)



3. 目的、実験

目的

粒子表面の水素化物の影響を低減して高精度、高確度のAPMを行うことが可能な手法、条件を求める。

実験

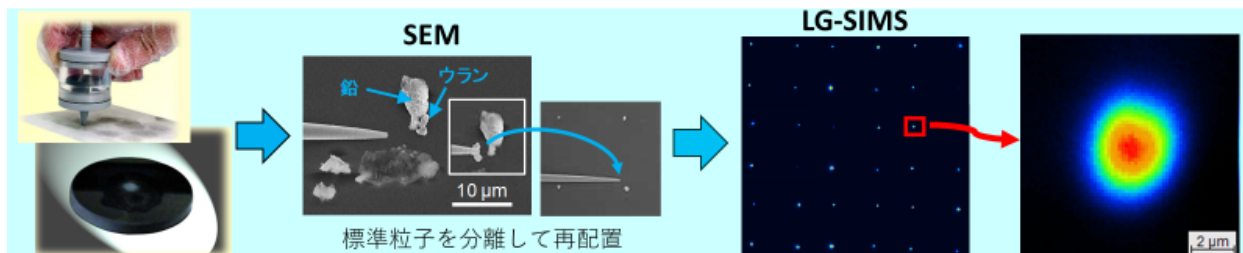
- 1-1. 全損分析によって粒子1個の水素化物生成比、同位体比の変化を観察する。
- 1-2. 全損分析の結果から変化の大きい粒子表面の全体に対する割合を求める。
2. 計算結果から表面の寄与を低減させるような条件、手法を検討してAPMを行う。

3.1-1 実験①

08/16

実験手順①

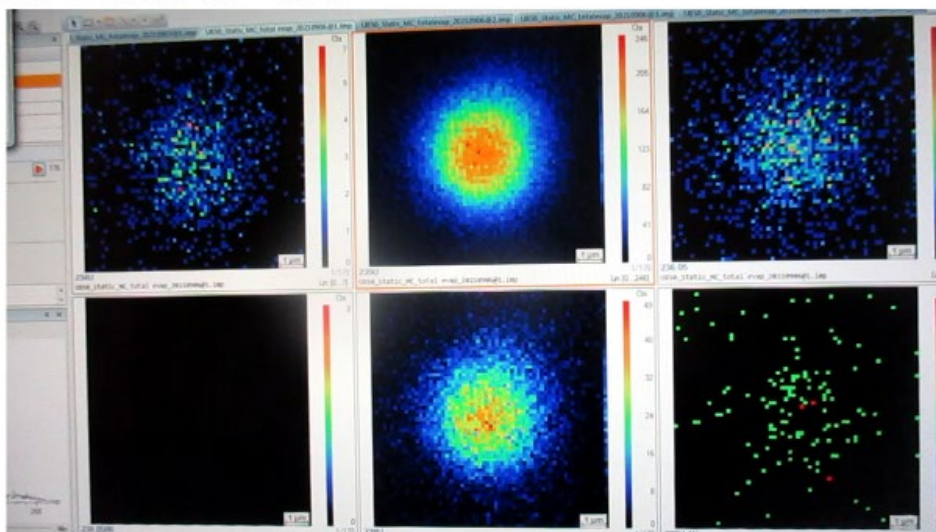
標準ウラン粒子(濃縮度85%)をマイクロマニピュレーションを施し、照射ビーム強度150 pA、ビーム照射面積10 μm^2 で全損分析を行った。



3.1-1 実験①

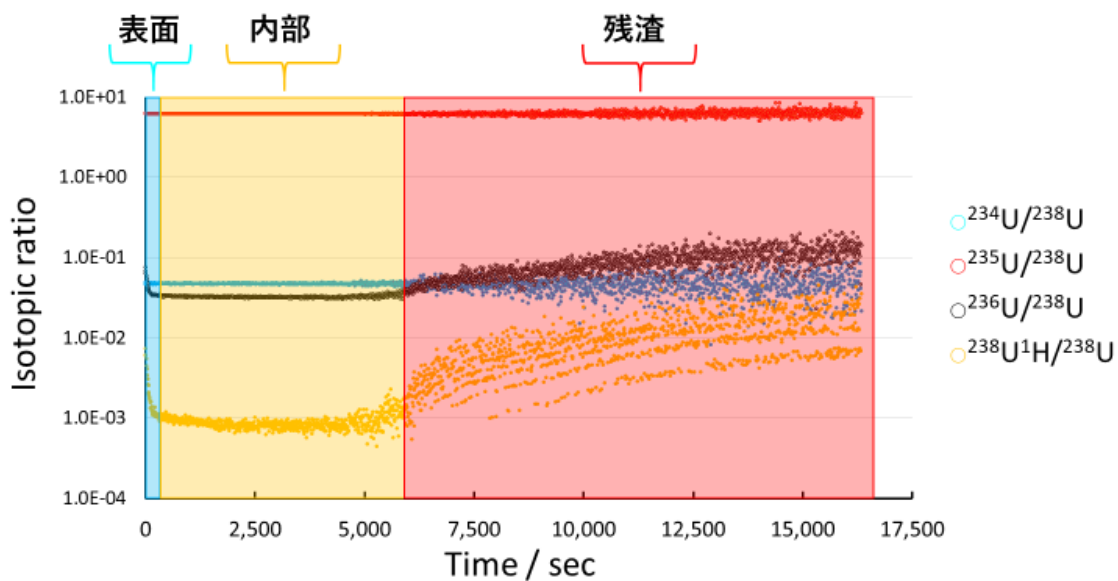
09/16

実験手順①-全損分析の様子



3.1-1 結果①~全損分析と同位体比の変化~

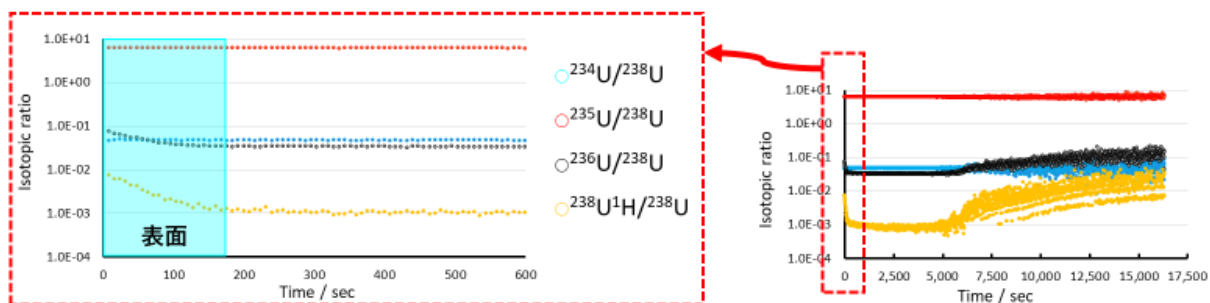
10/16



3.1-2 結果①~全損分析と同位体比の変化~

11/16

標準ウラン粒子(U850)の全損分析



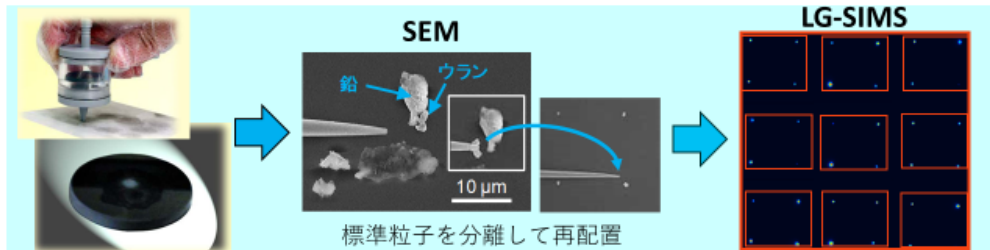
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
表面割合(%)	3.1	2.4	6.5	8.3	3.4
UH/U減衰率(%)	88	90	95	91	92
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 減衰率(%)	55	49	58	53	55

3.2 実験②

12/16

実験手順②

標準ウラン粒子(濃縮度85%)にマイクロマニピュレーションを施し、照射ビーム強度、ビーム照射時間を粒子の3%程度を消耗する条件にしてAPMを取得した。

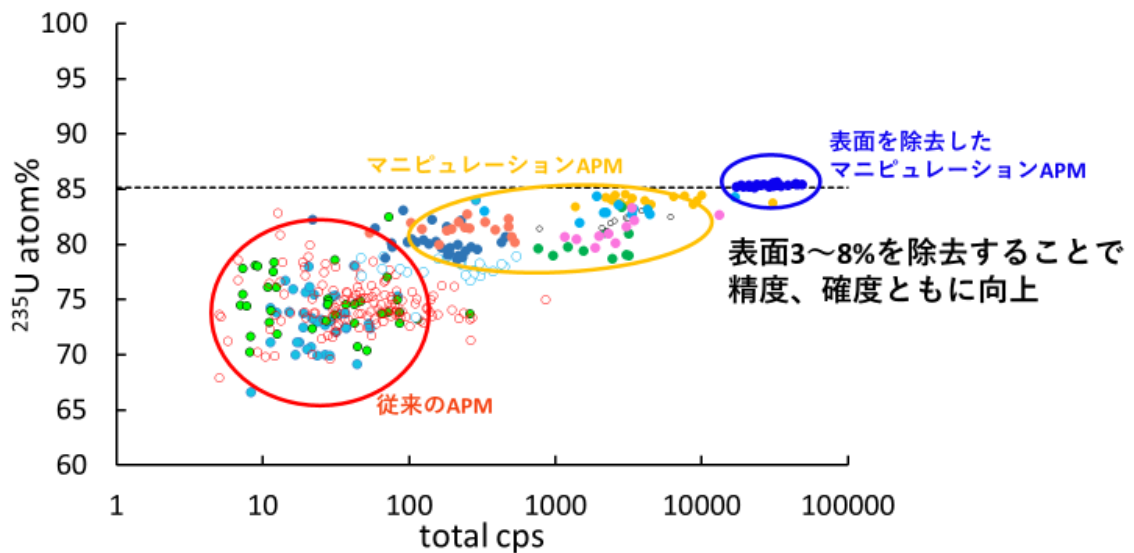


APM測定条件-マニピュレーション	測定前照射	測定
一次イオンビーム強度	60 nA	15 nA
単位測定領域(μm ²)	300 × 300	
ビーム照射時間(秒)	120	18

3.2 結果②~マニピュレーションAPM~

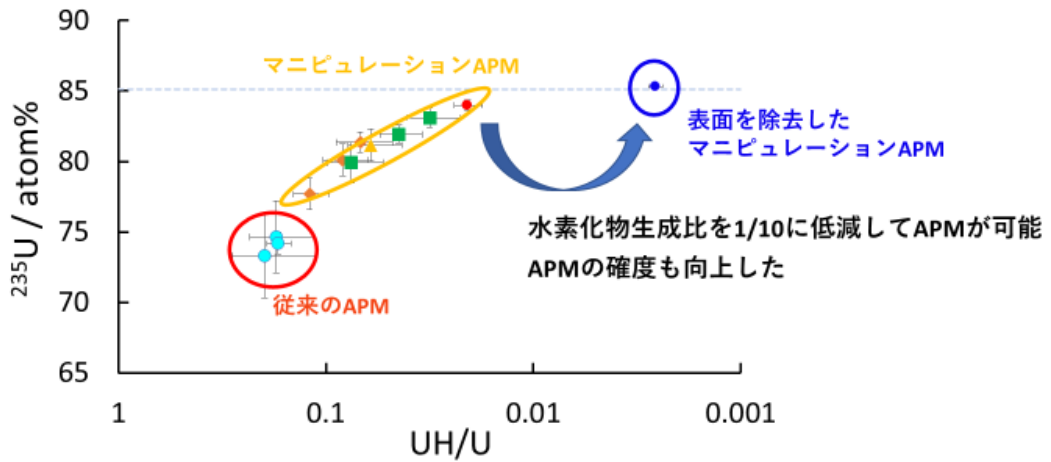
13/16

粒子表面を除去した標準ウラン粒子(U850)のAPM結果



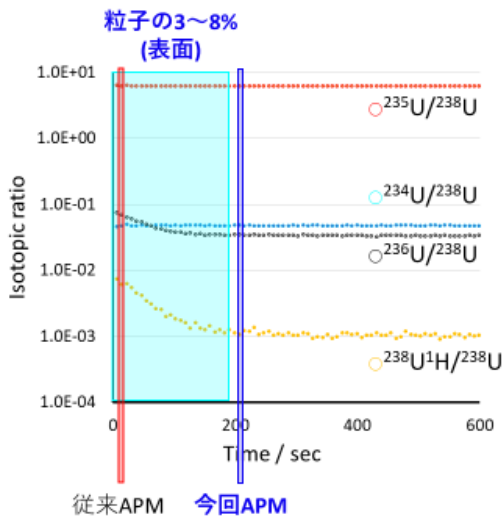
3.2 結果②~マニピュレーションAPM~

APMにおける²³⁵U atom%とUH/Uの相関関係

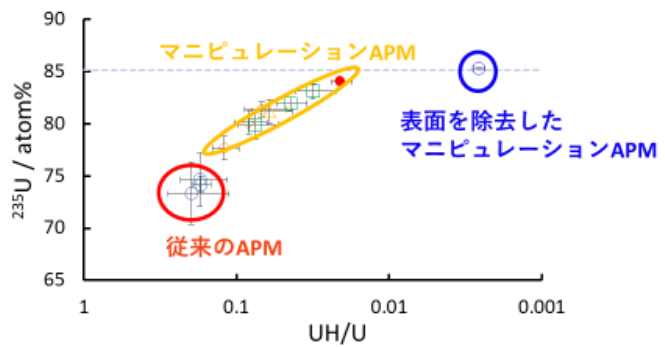


3.3 結果まとめ

①標準ウラン粒子の全損分析



②表面を除去した標準ウラン粒子のAPM



水素化物生成比の高い粒子表面3~8%を測定前に消耗することでAPMの精度と確度がともに向上

マニピュレーションは高計数率を得られる状況を作り出せるので表面を除去するのに最適であった

表面で高い水素化物生成比を示すウラン粒子の全損分析から

- ① 水素化物生成比と同位体比が変化する表面が粒子1個に対して占める割合は3～8%程度であった。
- ② 粒子の3～8%に相当する部分を除いてAPMを行うには、粒子の粒径を基に最適な計数率を制御できるマニピュレーションを施したAPMが最適であった。

今後の検討

- ・ 粒子表面の水素化物生成比の高さは何に由来するのか
- ・ 化学性状、粒子表面からの深さによる性状変化

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。

10.3. 令和3年度 原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門合同
研究成果報告会 ― 原子力安全を支える人・知識・技術 ―

原子力機構保障措置分析化学研究 Gr の研究概要及び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



Japan Atomic Energy Agency

未来へげんき
To the Future / JAEA

令和3年度
原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門
合同研究成果報告会

原子力機構保障措置分析化学研究Grの研究概要 及び 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

令和3年11月2日

国立研究開発法人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
保障措置分析化学研究グループ

富田 涼平、富田 純平、安田 健一郎、鈴木 大輔、宮本 ユタカ

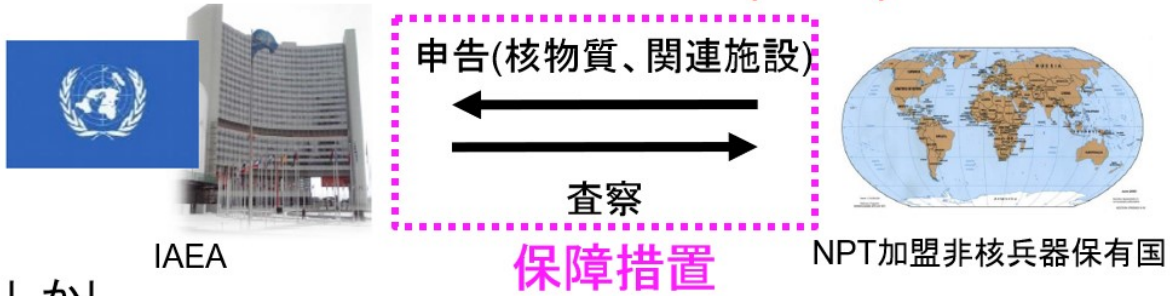
本発表には原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。





保障措置とは~背景~

核兵器不拡散条約(NPT)



しかし...

1990年北朝鮮の核開発疑惑
1991年イラクの未申告施設

秘密裡に行われる核開発の痕跡

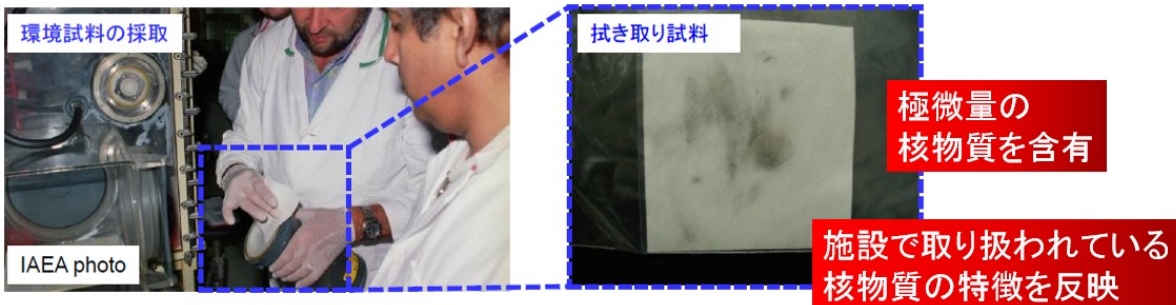
発見

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



保障措置とは～環境サンプリング法～

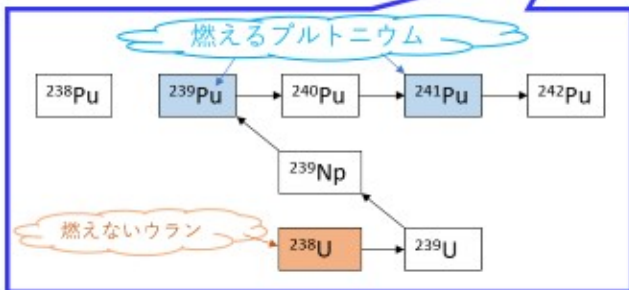
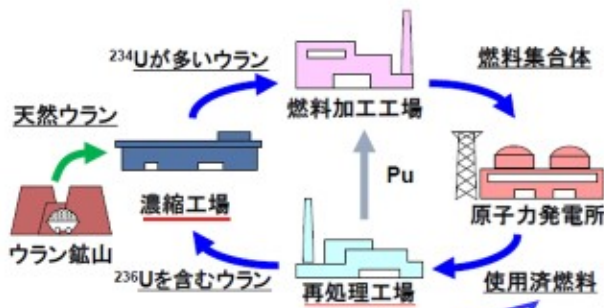
保障措置強化のために1996年に導入
IAEA査察官が原子力施設で立ち入り検査
施設内部、周辺から環境試料(拭き取り試料)を採取



環境試料に含まれる核物質の同位体組成を分析
→未申告の原子力活動、核物質の存在を検知



保障措置とは~同位体比からわかること~



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

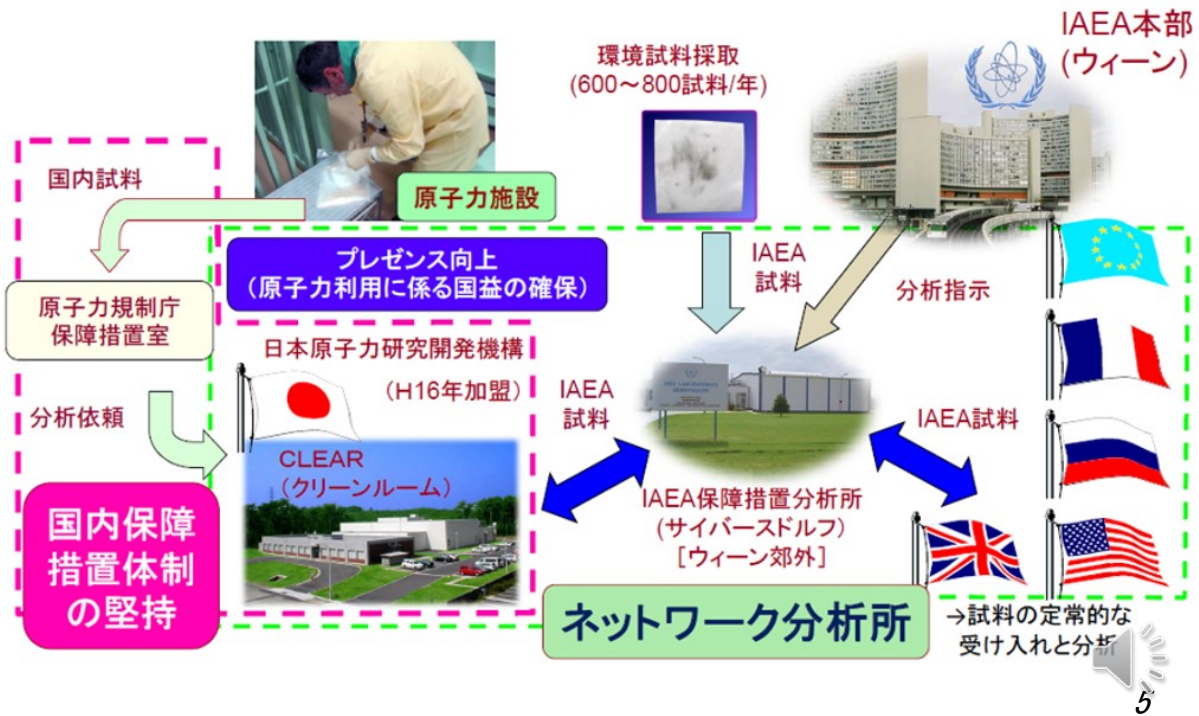
兵器級(1960年以前):0.01以下

フォールアウト:0.176 ± 0.014

原子炉級:0.2~0.5



保障措置とは~IAEAとネットワーク分析所~



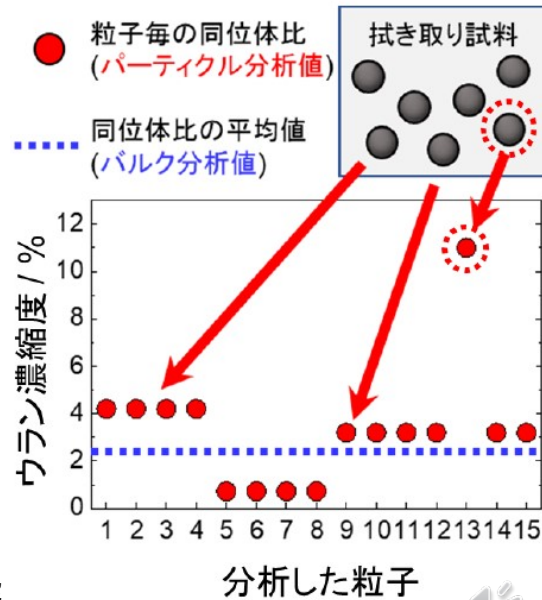
保障措置とは～分析手法～

①バルク分析

- 拭き取り試料1枚を丸ごと化学処理
- 核物質の種類、量、同位体比を測定
- 試料全体の量、同位体比を得る
- 超極微量(10^{-15} g)の人工ウラン (U-233,U-236) も測定可能
- 化学分離によって高感度の測定

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
- 化学分離をしないため短時間で分析可能



研究内容~SIMS分析とは~

①試料



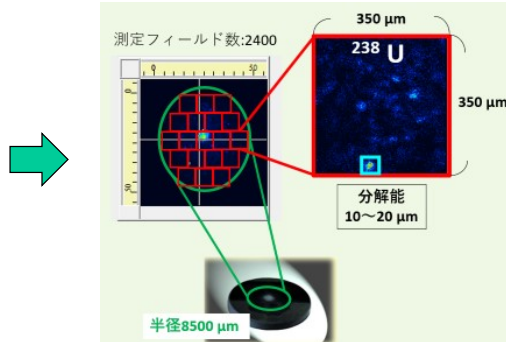
②粒子回収



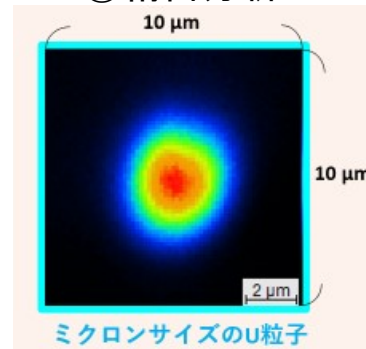
③装置導入



④APM(粒子位置、濃縮度の特定)

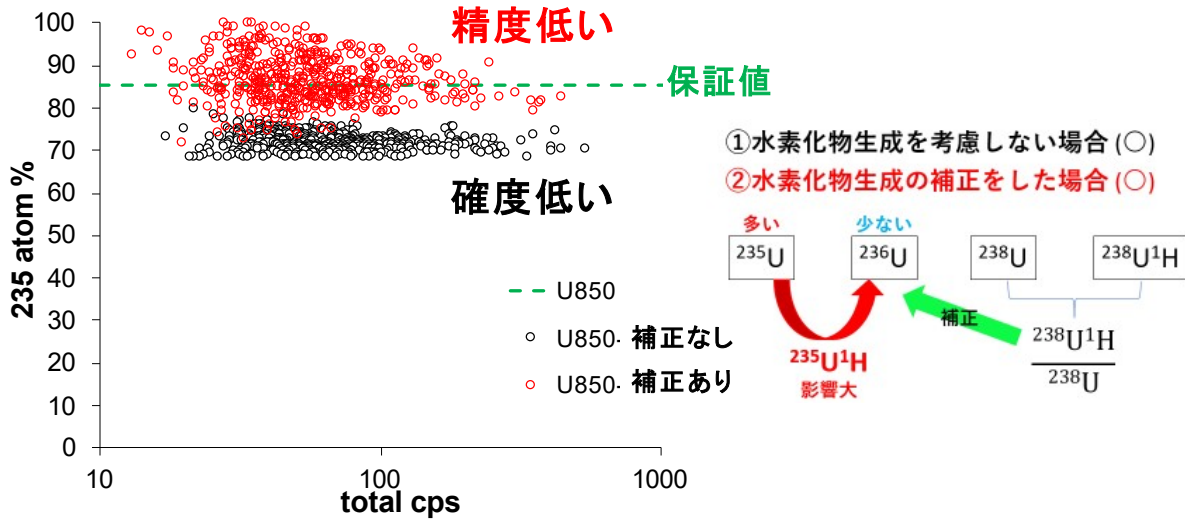


⑤精密分析



研究内容~SIMS分析で見られる問題~

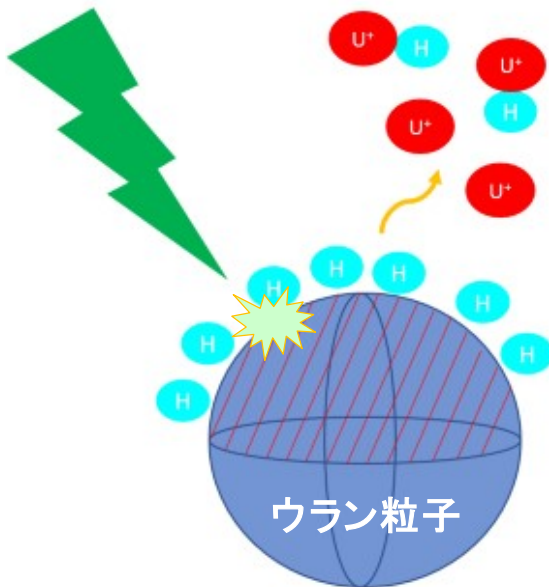
高水素化物生成比を示すウラン標準粒子に対するAPM



水素化物生成がAPMの精度、確度を低下させる場合がある

研究内容~問題の原因~

APMのイメージ



表面は大気接触等で変質し易く、
水素化物が発生し易い

+

APMでは
粒子の表面から二次イオンが発生



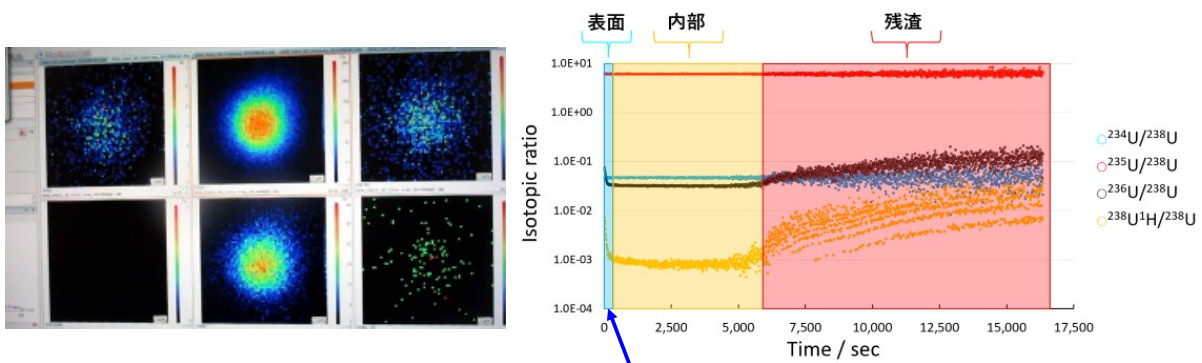
APMの結果は特に
水素化物の影響を受けやすい



研究内容~解決案と実験~

①変質した表面が粒子全体の何%を占めるか求める

実験: 粒子の全損分析



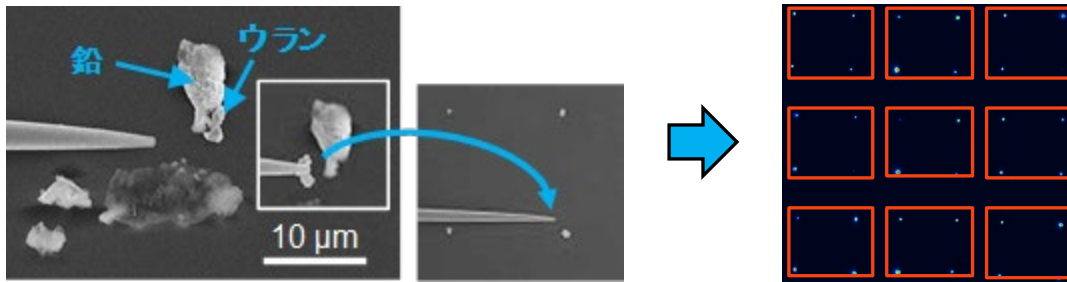
粒子1個の何%が水素化物生成が起こりやすい部分か計算できる



研究内容~解決案と実験~

②粒子表面を測定前に消耗させるスクリーニング手法、条件を求める

実験: 粒子のマニピュレーションと①の結果を踏まえたAPM



測定領域に収める粒子数をコントロールすることで、
従来より強い一次イオンビームが使える(精度向上)

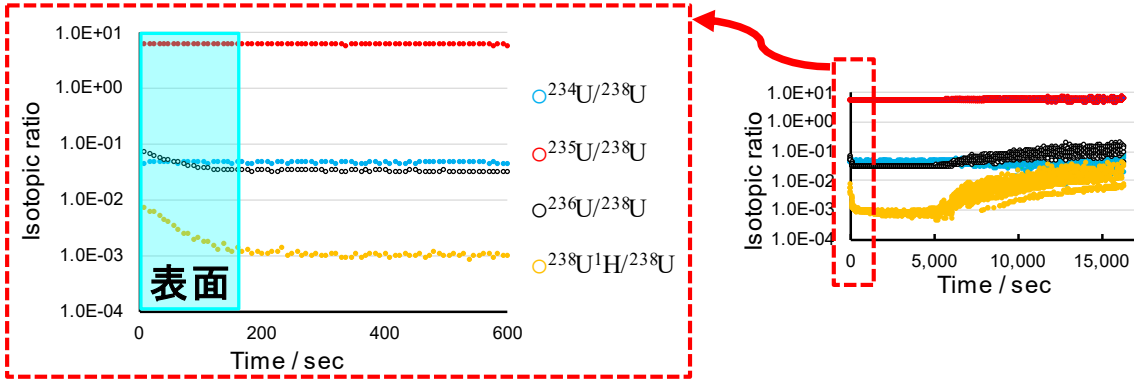
+

短時間で①の表面を除去するような測定が可能(確度向上)



研究内容~結果①~

① 変質した表面が粒子全体の何%を占めるか求める



	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
表面割合(%)	3.1	2.4	6.5	8.3	3.4
UH/U減衰率(%)	88	90	95	91	92
²³⁶ U/ ²³⁸ U減衰率(%)	55	49	58	53	55



研究内容~結果②~

②粒子表面を測定前に消耗させるスクリーニング手法、条件を求める

②-1:①を踏まえたAPMの条件設定

表1:表面を除去するのに最適なAPM測定条件

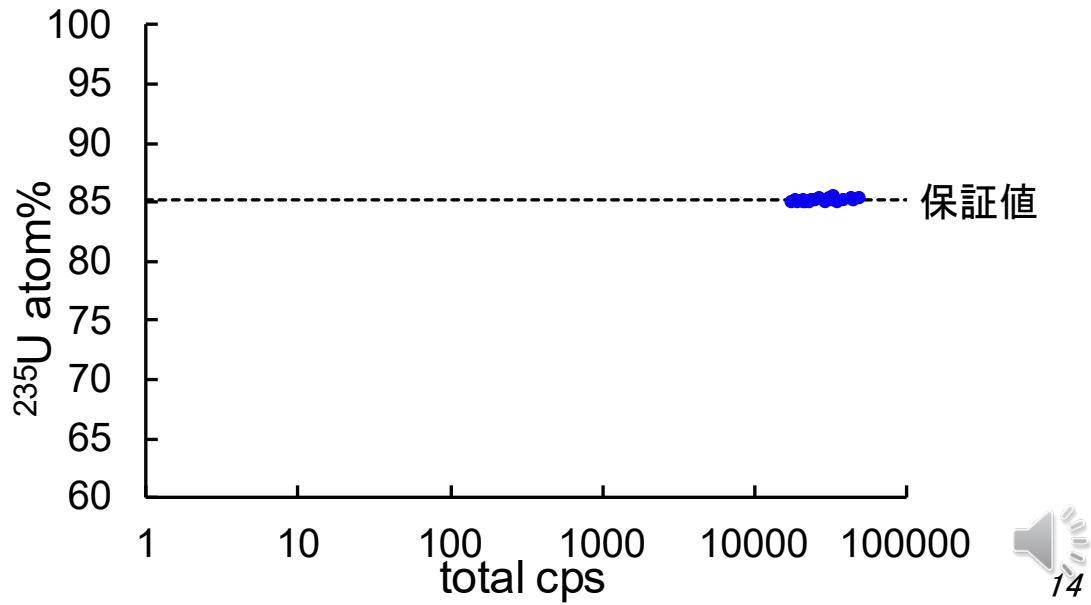
APM測定条件マニピュレーション	測定前照射	測定
一次イオンビーム強度	60 nA	15 nA
単位測定領域(μm^2)	300 × 300	
ビーム照射時間(秒)	120	18



研究内容~結果②~

②粒子表面を測定前に消耗させるスクリーニング手法、条件を求める

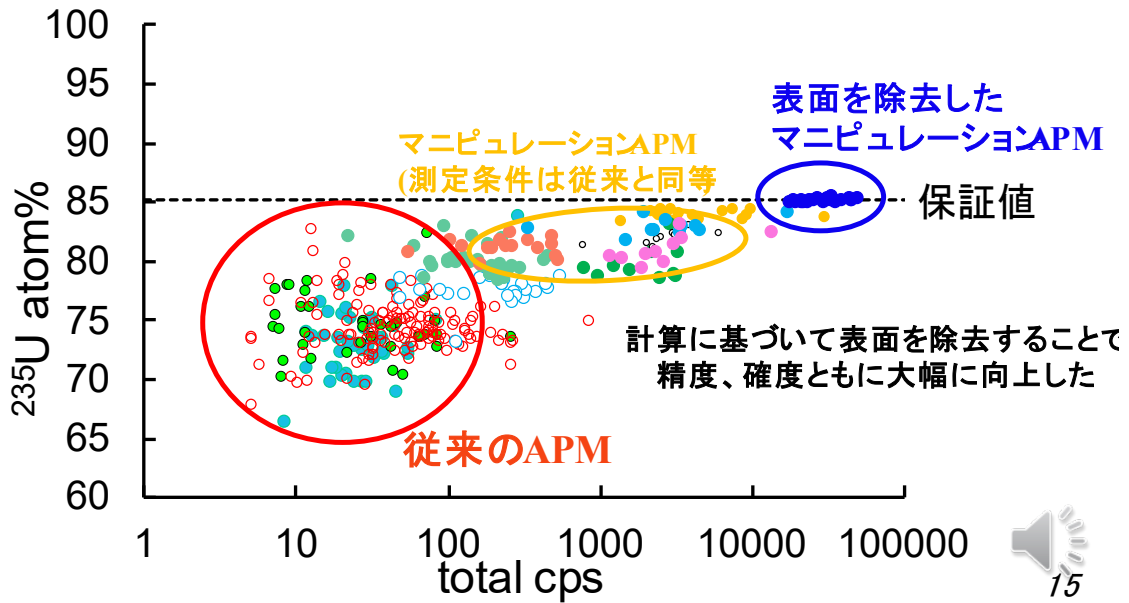
②-2: ②-1の条件によるAPM結果



研究内容~結果②~

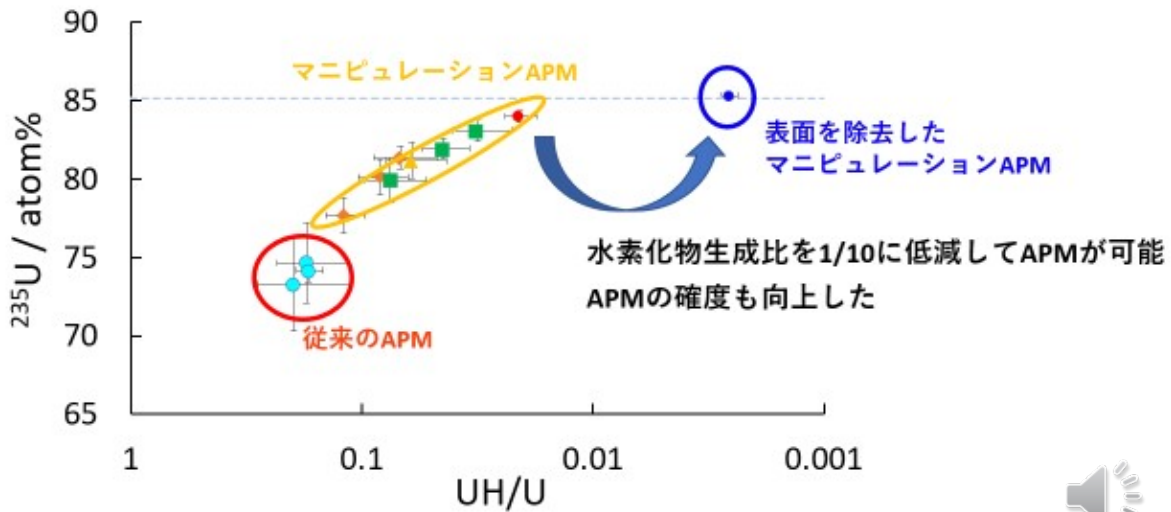
②粒子表面を測定前に消耗させるスクリーニング手法、条件を求める

②-2: ②-1の条件によるAPM結果



研究内容~結果②~

- ②粒子表面を測定前に消耗させるスクリーニング手法、条件を求める
 APMにおける ^{235}U atom%とUH/Uの相関関係



結論

- ① 水素化物生成比と同位体比が変化する**表面が**
粒子1個に対して占める割合は3~8%程度であった。

- ② マニピュレーションを施したAPMでは、
従来の方法ではできない高計数率でのAPMが可能である。
これによって短時間で水素化物生成の起こりやすい表面を
除去したAPMが可能であった。
その結果、APMの精度、確度を大幅に向上させた。





Age determination analysis of a single uranium particle for safeguards

Daisuke Suzuki¹ · Ryohei Tomita¹ · Jumpei Tomita¹ · Fumitaka Esaka¹ · Kenichiro Yasuda¹ · Yutaka Miyamoto¹Received: 14 October 2020 / Accepted: 3 February 2021 / Published online: 25 February 2021
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2021

Abstract

An analytical technique was developed to determine the age of uranium particles. After the chemical separation of uranium and thorium, the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio was measured using single-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and a ^{233}U -based reference material comprising a certain amount of ^{229}Th as a progeny nuclide of ^{233}U . The results allowed us to determine the purification age of two certified materials, i.e., U-850 and U-100, which was in good agreement with the reference purification age (61 y). Moreover, the age of a single U-850 particle was determined with a difference of -28 to 2 years from the reference date.

Keywords Age determination · Uranium particles · Safeguards · Isotope ratio · ICP–MS · Anion-exchange separation

Introduction

The analysis of safeguards environmental samples has been adopted by the International Atomic Energy Agency (IAEA) for the detection of undeclared nuclear activities, where isotopic and quantitative analyses of nuclear materials have been performed in environmental swipe samples collected during IAEA safeguards inspections [1, 2]. Determining the age of nuclear materials can reveal important and detailed data on nuclear activity, as it can provide hints about their origin and history. To date, several studies have focused on determining the age of nuclear material for nuclear safeguards and forensics purposes using the ^{230}Th – ^{234}U or ^{231}Pa – ^{235}U chronometer for uranium [3–12] and the ^{241}Am – ^{241}Pu or ^{236}U – ^{240}Pu chronometer for plutonium [13–17].

The nuclear materials contained in safeguards environmental swipe samples collected from nuclear facilities are expected to be found in small quantities in the form of micron-sized particles. Therefore, the age dating in the field of swipe sample analysis for safeguards should focus mainly on individual nuclear particles. In previous studies, we have determined the age of plutonium for single plutonium or

uranium–plutonium mixed particles [18–20]. However, the determination of the age of uranium, which is one of the most interesting elements in safeguards, is more challenging compared to plutonium, because the number of daughter atoms grown from their parent nuclide is small due to the long half-lives of ^{234}U and ^{235}U compared to those of ^{240}Pu and ^{241}Pu . Several studies have reported the age determination of micron-sized particles consisting of uranium oxides. Pointurier et al. [7] determined the age (40 years) of 1%-enriched uranium samples of a few micrograms (10^{-6} g) by spiking of ^{229}Th and ^{233}U reference solutions, chemical separation using anion-exchange columns, and determination of the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio by combination of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS) and thermal ionization mass spectrometry measurements. They determined 6–25 fg of ^{230}Th in their analysis. Meanwhile, further ultra-trace analytical technique should be used for the IAEA safeguards environmental samples to determine the age of micron-sized uranium particles. Fauré et al. [10] determined the age of uranium oxide particles (0.8–2.8 μm in diameter) of U-100, U-850, U-900, and U-970 by secondary ion mass spectrometry (SIMS). They directly measured $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio in a particle which may contain sub-fg of ^{230}Th . Szakal et al. [21] determined the purification age of individual uranium micron-sized particles by large geometry secondary ion mass spectrometry (LG–SIMS). In many research works on the U–Th age determination, the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio was measured by SIMS/LG–SIMS, or isotope dilution method for determining uranium and thorium in a sample separately.

✉ Daisuke Suzuki
suzuki.daisuke@jaea.go.jp

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

In our laboratory, a batch of ^{233}U spike solution have been stored for determining the total mass of uranium in the IAEA safeguards environmental samples by the isotope dilution method. It was found that our batch of the CRM 111-A was contaminated with trace plutonium, and the uranium in this CRM 111-A was chemically purified in 2004. Almost all other elements, including the long-lived thorium isotopes (^{229}Th and ^{230}Th) were also chemically eliminated by this purification. The progeny nuclides of the purified ^{233}U , including ^{229}Th were growing in equilibrium in this bottle. This aged ^{233}U solution was naturally spiked with ^{229}Th , whose $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ atomic ratio is calculable, and let us come up with this idea to simply determine the purification age of a single uranium particle by adding this ^{229}Th - ^{233}U spike to the samples.

Herein, we demonstrated a method for determining the age of uranium particles using the ^{229}Th - ^{233}U spike solution. Uranium oxide particles with known purification age were used, while the ^{230}Th - ^{234}U chronometers along with the chemical separation of femtograms (fg) of thorium from uranium were applied for the accurate determination of the purification age. This analytical technique could be further applied to individual uranium particles collected from safeguards environmental swipe samples.

Experimental

Materials and reagents

Two types of uranium certified reference materials (CRM), U-850 (85% enriched ^{235}U , 0.6437% ^{234}U) and U-100 (10% enriched ^{235}U , 0.0676% ^{234}U) as U_3O_8 now distributed by New Brunswick Laboratory (NBL), USA, whose uranium purification was completed on December 31, 1957 and January 8, 1959 [6], respectively, were used for the analysis of this study. The atomic ratios of ^{234}U and ^{230}Th in the uranium samples were determined by spiking a CRM 111-A solution (99.4911% enriched ^{233}U , NBL, USA) stored in our laboratory, where uranium was chemically purified on August 5, 2004 by anion-exchange chromatography. The feed CRM 111-A (807 μg of ^{233}U) was dissolved in 2 mL of 10 M HCl–0.1 M HNO_3 , and loaded on an anion-exchange column (inner diameter: 3.5 mm, length 130 mm, volume: 1.25 mL). Then, 6.4 mL of 10 M HCl–0.1 M HNO_3 , 7 mL of 10 M HCl, and 14.2 mL of 10 M HCl–0.1 M HI were eluted in order to remove trace plutonium as a contaminant. The thorium (Th(IV)) was not retained on the anion-exchange resins, and eluted to the waste fractions. The amount of remaining ^{229}Th in the purified CRM 111-A were negligible to determine the uranium purification age; less than 6×10^{-9} of $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ atomic ratio, which was estimated from the analytical results of similar experiments of thorium

and uranium separation. On this date, the progeny nuclides, including ^{229}Th , were also removed from the CRM. The amount of ^{229}Th increased as a decay product of ^{233}U , and the calculated atomic ratio of $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ in the spike solution as of September 2019 was 6.56×10^{-5} . The decay-corrected $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$, and $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratios of CRM 111-A were in good agreement with the experimental results measured by ICP–MS within the uncertainty. Thus, the calculated atomic ratio was used to determine ^{230}Th , which is the ^{234}U progeny nuclide produced in uranium particles.

Highly pure HCl and HNO_3 (TAMAPURE AA-100 and/ or AA-10, TAMA Chemicals Co. Ltd., Japan) were used for all chemical treatments. Water was deionized (resistivity: 18.2 M Ω cm) with the Milli-Q system (Millipore Corp., USA), while quartz glass beakers and columns and small PFA jars (capacity: 7 mL) were purified before their use by soaking in HNO_3 (analytical grade) and rinsing with Milli-Q water.

Sample preparation

Sixteen and twelve samples with varying number of particles were prepared for the CRM U-850 and U-100, respectively. In particular, 2–210 particles with a diameter of 3–17 μm (equivalent to 0.7–126 ng of the total uranium content) were included in U-850, whereas 23–375 particles with a diameter of 2–15 μm (equivalent to 9.9–356 ng of the total uranium content) were included in U-100. Five sets of single U-100 particles (diameter: 6–20 μm) ranging between 0.9 and 16.3 ng and six sets of single U-850 particles (diameter: 8–10 μm) ranging between 0.9 and 3.4 ng were also prepared. The total uranium amount in each sample was calculated by the isotope dilution mass spectrometry method based on the measured $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ isotopic ratio, the CRM isotopic abundance, and the CRM 111-A amount added to each sample. The CRM uranium oxide particles were collected and transferred to a 5 \times 5 mm piece of silicon wafer (Semitec Co. Ltd., Japan) using a manipulator attached to a scanning electron microscope (SEM, JSM-7800F, JEOL Ltd., Japan) [22]. There was no electrostatic charging during the particle transfer due to using a glass-needle coated with gold. Figure 1 shows a typical SEM image of a U-850 particle. The silicon wafer loaded with the uranium particles was then placed into a small PFA jar, and 1.8 mL of 8 M HNO_3 and 0.2 mL of 6 M HCl were poured into the jar. The PFA jar lid was tightly screwed and the jar was heated on a hot plate at 180 $^\circ\text{C}$ for 7 h to completely dissolve the uranium particles. After removing the silicon wafer, 0.22 mL of the CRM 111-A solution (2.3 ng-U mL $^{-1}$), in which 0.5 ng of ^{233}U is containing, was spiked into this acid-digested solution in the PFA jar, followed by evaporation to dryness. The dried residue was dissolved again using 0.7 mL of 15 M HNO_3 to achieve a more efficient mixing of the contents, and the solution was evaporated to dryness. The dried residue was dissolved again in 0.7 mL of 9.5 M HCl to form the corresponding hydrochlorides

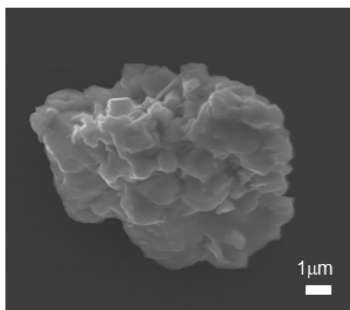


Fig. 1 SEM image of a U-850 particle (Sample ID: 29)

and the resulting solution was evaporated again to eliminate the nitrate ions. The final dried residue was dissolved in 0.7 mL of 8.5 M HCl. Then, thorium and uranium contained in the solution were chemically separated by anion-exchange chromatography using an anion-exchange resin (MCI GEL, CA08Y, Mitsubishi Chemical Corporation, Japan) packed into a quartz glass column (inner diameter: 2 mm, length: 16 mm, volume: 0.05 mL). The feed solution was loaded onto the column and thorium and uranium were sequentially eluted using 0.7 mL of 8.5 M HCl and 0.5 mL of 0.2 M HCl, respectively. The obtained thorium and uranium fractions were then evaporated to dryness and redissolved in 0.3 mL of 15 M HNO₃. After further evaporation to dryness, the residues were dissolved in 7 mL of 0.81 M HNO₃ and these solutions were used for the ICP–MS measurements. All operations, including the sample preparation and the ICP–MS measurements, were performed in clean rooms (ISO Class 6) at the Clean Laboratory for Environmental Analysis and Research (CLEAR) of the Japan Atomic Energy Agency (JAEA) [23]. Moreover, to evaluate the performance of the single anion-exchange separation method, the decontamination factor and the recovery yield were estimated by separating five aliquots of a solution containing 270 ng of the CRM U-850 and 6 ng of the CRM 111-A and measuring the intensity of the ²²⁹Th and ²³³U signals in the spikes.

Instrumentation and purification age calculation

The isotope ratios of thorium and uranium were measured using an ICP–MS instrument (ELEMENT-2, Thermo Fischer

Table 1 Operating conditions for the ICP–MS measurements

Parameter	Settings
[ICP–MS]	
RF power	1250 W
Cooling gas flow rate	17.0–17.4 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.80 L min ⁻¹
Sample gas flow rate	0.55–1.00 L min ⁻¹
Solution uptake rate	0.12–0.14 mL min ⁻¹
Sampling time per isotope	50 ms
Scan per replicate	200
Number of replicate (for U)	5
(for Th)	10
Resolution (M/ΔM)	300
[APEX-Q desolvation system]	
Spray chamber temperature	100 °C
Condenser temperature	2 °C
Nitrogen flow rate	1.5 mL min ⁻¹
Additional gas (Ar) flow rate	0.31–0.52 L min ⁻¹

Scientific Inc., USA) under the conditions shown in Table 1. Specifically, the thorium isotope ratios were measured using the ICP–MS instrument attached to a desolvation inlet system (APEX-Q, Elemental Scientific Inc., USA). This inlet system enhanced the sensitivity by a factor of three. The mass bias was corrected by measuring the isotope ratio of the CRM U-015 (NBL, USA) solution and using the following equation:

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

where R_t is the certified isotope ratio, R_m is the measured isotope ratio, ΔM is the mass difference, and C is the mass discriminator factor. In addition, the uranium age (t) was determined using Eq. (2):

$$t = \frac{1}{\lambda_{U234} - \lambda_{Th230}} \times \ln \left(1 + \frac{\lambda_{U234} - \lambda_{Th230}}{\lambda_{U234}} \times R \right) \quad (2)$$

where R represents the ²³⁰Th/²³⁴U ratio in the sample and λ_{U234} and λ_{Th230} are the decay constants of ²³⁴U and ²³⁰Th, respectively, calculated based on the half-life of ²³⁴U (2.455 (6) × 10⁵ y [24]) and ²³⁰Th (7.54 (3) × 10⁴ y [25]), respectively.

The ²³⁰Th/²³⁴U ratio (R) was in turn determined based on Eq. (3):

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} = \left[\left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Sp.}} \right] / \left[\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp.}} \right] \times \left(\frac{{}^{229}\text{Th}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp.}} \quad (3)$$

where $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Meas.}}$ and $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Meas.}}$ are the isotope ratios of $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ measured by ICP–MS in the thorium and uranium fractions, respectively. Moreover, the ratios $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Sp.}}$, $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Sp.}}$, and $(^{229}\text{Th}/^{233}\text{U})_{\text{Sp.}}$ represent the ratios in the CRM 111-A spike calculated from the ^{233}U and ^{234}U abundance data based on the CRM-111A reference sheet. The radioactive decay and growth after the uranium purification were also corrected. Considering that the CRM 111-A contains 0.1847 atomic% of ^{234}U and, that ^{230}Th is growing as a progeny nuclide of ^{234}U , the amount of ^{234}U and ^{230}Th impurities in the CRM 111-A spike were estimated by calculating the radioactive decay and growth. The calculated amount of the ^{234}U and ^{230}Th impurities in the spike were subtracted from the measured values, which in turn facilitated the accurate age determination of uranium. The atomic ratio of $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ in the CRM 111-A, $(^{229}\text{Th}/^{233}\text{U})_{\text{Sp.}}$, was calculated from the radioactive decay of ^{233}U and growth of ^{229}Th , assuming that no ^{229}Th was present in the purified ^{233}U spike. In addition, the combined uncertainty was estimated taking into account all uncertainties in the ICP–MS intensities, mass bias correction, certified values of the reference materials, and half-life values of each nuclide to comply with the principles described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [26].

Results and discussion

As shown in Table 2, the measured ratios of $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$, and $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ of the CRM 111-A were in good agreement with the corresponding calculated ratios within one standard deviation of each ICP–MS measurement. This result indicated that the uranium–thorium decay chain (*i.e.*, ^{233}U – ^{229}Th and ^{234}U – ^{230}Th) was closed in this system. Thus, the calculated values for the $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$, and $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratios of the CRM 111-A were used to further calculate the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio using Eq. (3). Based on Table 3, uranium and thorium were separated with a high chemical recovery yield, which was > 97% for uranium and 88–96% for thorium, while the decontamination factor of

Table 2 Atomic ratios of thorium and uranium isotopes in the CRM 111-A

Ratios	Calculated values ^a	Measured values
$^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$	4.8×10^{-5}	$(4.6 \pm 0.6^b) \times 10^{-5}$
$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	1.86×10^{-3}	$(1.91 \pm 0.08) \times 10^{-3}$
$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	1.20×10^{-3}	$(1.23 \pm 0.07) \times 10^{-3}$

^aDecay corrected values for July 8, 2015. (CRM 111-A was purified in 2004.)

^bThe error represents one standard deviation derived from five repetition of an ICP–MS measurement

Table 3 Performance of the chemical separation for the uranium–thorium dating

No	Recovery yield (%)		DF of U in the Th fraction
	Th	U	
1	88 ± 3	97 ± 1	$> 4.8 \times 10^6$
2	96 ± 4	101 ± 1	2.5×10^6
3	90 ± 4	100 ± 1	2.1×10^6
4	94 ± 6	101 ± 2	$> 7.2 \times 10^6$
5	92 ± 3	100 ± 1	$> 5.5 \times 10^6$

uranium in the thorium fraction was greater than 2×10^6 . These results suggested that uranium and thorium were sufficiently separated and recovered in each fraction, thus allowing the precise determination of the purification age.

The whole process blanks and detection limits determined for the investigated nuclides are shown in Table 4. Based on the three-sigma criterion, the detection limits of the target nuclides at these interested masses were determined using three times the standard deviation of the process blank count rate (cps) under the analytical conditions, 7 mL of the solution volume, and sensitivity ($12.8 \text{ cps ppq}^{-1}$ for ^{229}Th and ^{230}Th and $13.4 \text{ cps ppq}^{-1}$ for ^{233}U and ^{234}U). The process blanks in the entire analysis were estimated to be 0.04 ng of natural uranium and 1 fg of ^{230}Th . The detection limit for ^{230}Th was calculated to be 1.3 fg, and was in line with the results of Pointurier et al., who have reported that the instrument detection limit for ^{230}Th is 1 fg by measuring a diluted 2% HNO_3 solution commonly used for the instrument rinsing [7].

Furthermore, according to Table 5, the determined purification ages for the U-850 particles agreed with the reference age (61 y) within the expanded uncertainty at the 95% confidence level. In the case of the U-850 particles, the difference between the determined ages and the reference purification age ranged between –9.8 to 12 y and was 0.8 y in average, except for samples No. 4 and No. 5, where significantly low chemical recovery yields (~ 27% each) were obtained.

Table 4 Whole process blanks and detection limits determined for the investigated nuclides during the age determination analysis

Mass	process blank (counts s^{-1})	detection limit (fg in 7 mL of solution)
229	1.5 ± 0.4^a	0.6
230	1.9 ± 0.8	1.3
233	2.4 ± 2.3	3.6
234	4.3 ± 0.7	1.1

^aThe error represents one standard deviation of three data obtained for three individual samples ($n=3$)

Table 5 Analytical results of the purification age of the CRM U-850 particles

ID	Total U amount (ng)	Number of particles analyzed	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic ratio [$\times 10^{-4}$]	Purification age (year) ^a	Difference from the reference purification date (year)	Measured/calculated purification date
1	0.75	3	1.50 ± 0.46^b	52 ± 38^c	9.1	Feb-07-1967
2	0.98	3	1.40 ± 0.53	49 ± 44	12	Nov-03-1969
3	2.65	2	1.45 ± 0.29	51 ± 24	9.9	Dec-04-1967
4	4.18	7	1.14 ± 0.41	41 ± 36	20	Jan-20-1978
5	4.64	5	0.97 ± 0.60	36 ± 49	26	Jul-13-1983
6	4.73	15	1.97 ± 0.13	70 ± 11	-9.2	Oct-29-1948
7	6.12	16	1.95 ± 0.16	69 ± 14	-7.6	Jun-09-1950
8	6.17	16	1.76 ± 0.21	62 ± 17	-1.8	Mar-21-1956
9	7.21	11	1.70 ± 0.15	60 ± 13	0.4	May-30-1958
10	7.90	18	2.03 ± 0.35	71 ± 30	-9.8	Mar-31-1948
11	10.3	24	1.673 ± 0.085	59.1 ± 7.1	1.5	Jul-04-1959
12	18.0	37	1.68 ± 0.13	60 ± 11	1.0	Dec-16-1958
13	17.6	33	1.64 ± 0.11	58.0 ± 9.3	2.6	Aug-07-1960
14	94.4	172	1.688 ± 0.094	59.7 ± 7.9	1.0	Dec-16-1958
15	110	175	1.691 ± 0.039	60.0 ± 3.3	0.7	Sep-07-1958
16	126	210	1.684 ± 0.053	59.7 ± 4.4	1.0	Dec-16-1958

Average of difference from the reference purification date: 0.8 years^d, and the reference purification date [6]: Dec-31-1957

^aReference age (i.e., elapsed year from the reference purification date on the date determined age): 61.1 years for ID 1–5, 60.6 years for ID 6, 8–9, 11–16, and 61.4 years for ID 7 and 10

^bCombined uncertainty ($k=1$)

^cExpanded uncertainty (95% confidential level)

^dAverage without considering the difference for No.4 and No. 5

Table 6 Analytical results of the purification age of the CRM U-100 particles

ID	Total U amount (ng)	Number of Particles analyzed	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic ratio [$\times 10^{-4}$]	Purification age (year) ^a	Difference from the reference purification date (year)	Measured/calculated purification date
17	11.2	23	2.79 ± 0.28^b	99 ± 24^c	-38	Mar-19-1921
18	10.6	23	2.75 ± 0.67	99 ± 55	-38	Mar-19-1921
19	9.90	24	2.39 ± 0.28	85 ± 24	-24	Nov-26-1934
20	53.1	111	1.72 ± 0.16	61 ± 14	-0.3	Sep-21-1958
21	56.9	119	1.79 ± 0.25	63 ± 20	-2.5	Jul-13-1956
22	61.5	120	1.91 ± 0.53	68 ± 44	-7.7	May-01-1951
23	123	123	1.81 ± 0.14	64 ± 12	-3.3	Sep-17-1955
24	121	142	1.74 ± 0.23	62 ± 19	-0.8	Mar-05-1958
25	129	278	1.763 ± 0.048	62.4 ± 4.1	-1.7	May-09-1957
26	322	289	1.81 ± 0.19	64 ± 16	-3.9	Feb-03-1955
27	350	248	1.73 ± 0.13	61 ± 11	-0.9	Feb-07-1958
28	356	375	1.66 ± 0.15	59 ± 12	1.5	Jul-26-1960

Reference purification date [6]: Jan-08-1959

^aReference age (i.e., elapsed year from the reference purification date on the date determined age): 60.8 years for ID 17–25, and 60.4 years for ID 26–27

^bCombined uncertainty ($k=1$)

^cExpanded uncertainty (95% confidential level)

Especially when the total amount of uranium particles analyzed was higher than 10 ng (No. 11–16); the determined age showed a difference of only three years from the reference age. However, according to Table 6, the precision of the age estimation for the U-100 particles was lower than that for the U-850 particles due to the ultra-trace contents of ^{230}Th and ^{234}U . As shown in Table 6, when more than 50 ng of U-100 particles were analyzed (No. 20–28), the difference from the reference date ranged between -7.7 to 1.5 y. Consequently, this trace analytical method proved to be available for the determination of the purification age of uranium particles in uranium–thorium samples.

The contribution of uncertainty (uncertainty budgets) to the age determination of the representative samples was also investigated. As shown in Table 7, the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio (0.202 ± 0.013) was the main contributor to the uncertainty for the U-850 particles, whereas both the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ (91–95%) and $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ (5–8%) ratios contributed to the uncertainty for the U-100 particles. Moreover, Williams and Gaffney performed an age determination analysis using large amounts (of mg scale) of U-100 and reported that the contribution of the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio measurement to the overall uncertainty was 55.19% [6]. Thus, we concluded that the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio measurement uncertainty significantly contributes to the uncertainty of the purification age only when the sample amount is low. Therefore, the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio should be measured with high accuracy to achieve a small uncertainty in the age determination when small sample amounts, such as particles, are used.

The purification age of single U-850 and U-100 particles was also determined (Table 8). For the U-850 particles, the difference from the reference purification age ranged between -28 to 2 y, which was in good agreement with the actual age, although the uncertainties were large. In contrast, only the purification age of the U-100 particles No. 38 and No. 39, whose total uranium weight was more than

14 ng, could be determined. Figure 2 shows the relationship between the difference from the reference purification date and (a) the total uranium amount, (b) the ^{234}U amount, and (c) the ^{230}Th amount in the U-850 and the U-100 particles. Figure 2(a) shows the measured purification date of the U-100 particles whose total uranium amount is less than 14 ng was older than the reference date, but the difference was not found in the case of the U-850. By changing the horizontal axis of this figure to the ^{234}U amount (Fig. 2b) and ^{230}Th (Fig. 2c), the systematic error of the purification date can be identified. The systematic error was obviously confirmed in the case of less than 3 pg of ^{234}U and 0.5 fg of ^{230}Th in the measured U-100 particles. In the case of the U-850 particles, the all measured date were consistent with the reference date within the uncertainty. The all U-850 particles contained enough ^{234}U and ^{230}Th amount more than the critical values, which were estimated from the analytical results of U-100 particles. The purification date of the U-100 particles gradually decreased (older) as the ^{234}U and the ^{230}Th amount decreased. The cause of this systematic difference can be clarified by discussing the accuracy of ^{234}U and ^{230}Th amount in the analyzed uranium particle. The ^{234}U amount in a particle of sample ID 35 listed in Table 8, which sample was shown the largest difference from the reference purification date, was estimated to be 0.6 pg (^{234}U atomic abundance: 0.0676%). This amount is enough to obtain the $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ isotopic ratio with high accuracy and good precision because several hundred counts were measured in the ICP–MS measurement. Whereas, the ^{230}Th amount of sample ID 35 was approximately 0.1 fg. In this case, around 0.2 cps of the ^{230}Th intensity can be expected in the ICP–MS measurement. This intensity is extremely lower than that of the ^{230}Th process blank (1.9 cps) listed in Table 4. As shown in the Table 7, accuracy and uncertainty of the measured $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio mainly contributed to the whole uncertainty and the lower limit of determination of the purification age

Table 7 Representative contributors to the whole uncertainty of the uranium purification age

Quantity	Value	%RSD	Uncertainty contribution (%)
U-850 particle (sample ID: 6)			
U mass (ng)	4.7		
$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	0.202 ± 0.013	6.6	99.1
$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	$(6.401 \pm 0.033) \times 10^{-2}$	0.52	0.6
^{234}U half-life	$(2.455 \pm 0.006) \times 10^5$	0.24	0.1
^{233}U half-life	$(1.592 \pm 0.002) \times 10^5$	0.13	0.0
U-100 particle (sample ID: 25)			
U mass (ng)	129		
$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	0.469 ± 0.012	2.6	91.0
$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$	0.1768 ± 0.0013	0.76	8.0
^{234}U half-life	$(2.455 \pm 0.006) \times 10^5$	0.24	0.8
^{233}U half-life	$(1.592 \pm 0.002) \times 10^5$	0.13	0.2

Table 8 Analytical results of the purification age of single U-850 and U-100 particles

ID	Total U amount (ng)	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic ratio [$\times 10^{-4}$]	Purification age (year) ^a	Difference from the reference purification date (year)	Measured/calculated purification date
U850					
29	0.90	1.60 ± 0.37^b	57 ± 33^c	3.6	Aug-17-1961
30	0.98	1.72 ± 0.43	60 ± 36	2.0	Jan-15-1960
31	1.38	1.94 ± 0.75	68 ± 63	-6.2	Oct-29-1951
32	1.52	2.08 ± 0.54	74 ± 47	-12	May-08-1946
33	1.76	2.35 ± 0.45	82 ± 38	-20	Feb-19-1938
34	3.40	2.58 ± 0.62	90 ± 52	-28	Dec-03-1929
Reference purification date [6] Dec-31-1957					
U100					
35	0.90	29.8 ± 5.3^b	1068 ± 438^c	-1007	N.D
36	2.32	11.4 ± 2.0	405 ± 167	-344	N.D
37	4.34	8.3 ± 1.5	296 ± 120	-234	N.D
38	14.0	2.45 ± 0.29	87 ± 25	-25	Oct-09-1933
39	16.3	2.88 ± 0.44	101 ± 36	-40	Dec-27-1918
Reference purification date [6] Jan-08-1959					

^aReference age (i.e., elapsed year from the reference purification date on the date determined age: 61.1 years for ID 29, 62.3 years for ID 30–34, and 61.3 years for ID 35–39)

^bCombined uncertainty ($k=1$)

^cExpanded uncertainty (95% confidential level)

in this analytical technique. Figure 3 shows the relationship between the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio of the U-100 particles (Table 8) calculated from Eq. (3) and the total uranium amount analyzed in this study. The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio (i.e., the purification age) in a single U-100 particle gradually increased as the total uranium amount decreased. Moreover, the three curves in Fig. 3 indicated that the gradual increase in the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic ratio in a U-100 particle was due to the contamination of ultra-trace ^{230}Th as a process blank. The determined $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio was dotted ranging in the 1–2-fg curvature region, indicating that ^{230}Th contamination as a process blank from 1 to 2 fg randomly occurred during the age determination analysis run of these U-100 particles. This systematic error of the variation between 1 and 2 fg implied that the ^{230}Th process blank should be carefully controlled and accurately corrected at the fg level to accurately determine the purification age of a single low-enriched uranium particle. Figure 3 shows ^{230}Th contamination of 1–2 fg may happen during the age determination analysis run, including the chemical separation, the sample preparation of ICP-MS measurement. However, many of the particles containing ^{230}Th of approximately 1 fg were good agreement with the reference purification date within the uncertainty as shown in Fig. 2c. Consequently, the practical small particle-size limit for being able to analyze an age determination with the method in this work considered to be the particle containing ^{230}Th of 1 fg, which particle size were, then, estimated to be 5.9 μm in diameter for the U-850, and 12.6 μm in diameter

for the U-100, respectively (in case of the age 61 y, and the form of spherical shape U_3O_8). The precise measurement of the isotope ratios using a multi-collector ICP-MS (MC-ICP-MS) and LG-SIMS would also contribute to the effective determination of the purification age.

Conclusions

The purification age of a high-enriched (1 ng) and a lower-enriched single uranium particles (tens ng) with micron-sized was accurately determined with the isotope dilution method using a ^{229}Th - ^{223}U mixed spike. This mixed uranium spike was readily prepared by leaving a chemically purified ^{233}U spike solution to stand for a long time, thus increasing the ^{229}Th amount emerging as a progeny nuclide of ^{233}U . The results indicated that the main factor contributing to the whole uncertainty in the results was the uncertainty in the $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ratio measurement in the chemically separated thorium fraction. Thus, it was strongly suggested that the thorium isotopes should be accurately analyzed at the sub-fg to fg level, and that the ^{230}Th process blank should be carefully controlled at the sub-fg level. MC-ICP-MS will be thus applied as a powerful tool to achieve this ultra-trace analysis and the analytical results will be reported in the near future.

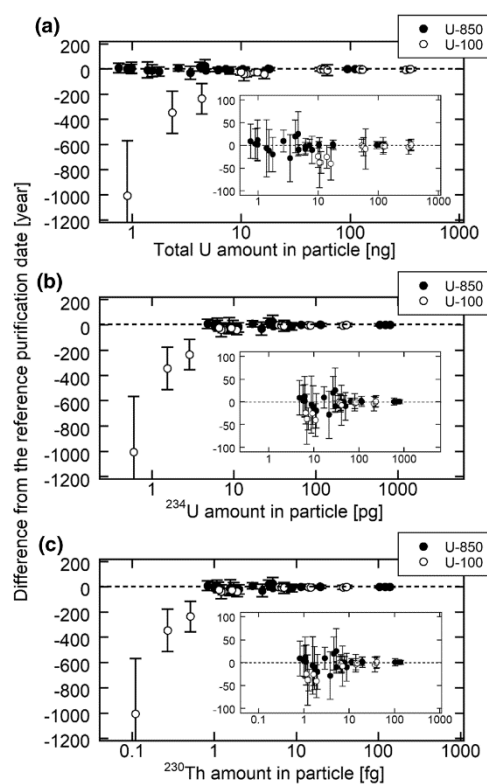


Fig. 2 Relationship between the difference from the reference purification date and **a** the total uranium, **b** the ^{234}U , and **c** the ^{230}Th amount in the U-850 and U-100 particles

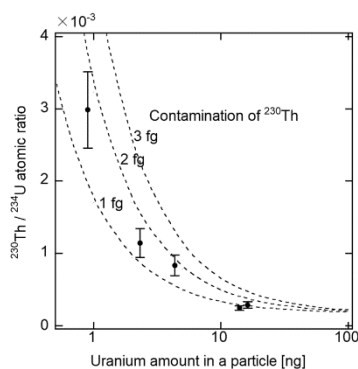


Fig. 3 Contribution of the ^{230}Th process blank to the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio in a single U-100 particle

Acknowledgements This work was financially supported by the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to thank Mr. T. Watanabe and Mr. D. Endo for the chemical treatments, Mr. T. Onodera and Mr. H. Matsuyama for the sample preparation, and Mr. Y. Takahashi for the ICP-MS measurements. The valuable comments of reviewers are appreciated.

References

1. Donohue DL (1998) Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *J Alloys Compd* 271–273:11–18
2. Donohue DL (2002) Strengthened nuclear safeguards. *Anal Chem* 74:28A–35A
3. Wallenius M, Morgenstern A, Apostolidis C, Mayer K (2002) Determination of the age of highly enriched uranium. *Anal Bio Chem* 374:379–384
4. LaMont SP, Hall G (2005) Uranium age determination by measuring the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio. *J Radioanal Nucl Chem* 264:423–427
5. Varga Z, Surányi G (2007) Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 599:16–23
6. Williams RW, Gaffney AM (2011) ^{230}Th - ^{234}U model ages of some uranium standard reference materials. In: *Proceedings of Radiochim Acta* 1:31–35 (Oak Ridge National Laboratory: DOE/K25 Archives)
7. Pointurier F, Hubert A, Roger G (2013) A method for dating small amounts of uranium. *J Radioanal Nucl Chem* 296:593–598
8. Varga Z, Mayer K, Bonamici CE, Hubert A, Hutcheon I, Kinman W, Kristo M, Pointurier F, Spencer K, Stanley F, Steiner R, Tandon L, Williams R (2015) Validation of reference materials for uranium radiochronometry in the frame of nuclear forensic investigations. *Appl Radi Isot* 102:81–86
9. Gaffney AM, Hubert A, Kinman WS, Magara M, Okubo A, Pointurier F, Schorzman KC, Steiner RE, Williams RW (2016) Round-robin ^{230}Th - ^{234}U age dating of bulk uranium for nuclear forensics. *J Radioanal Nucl Chem* 307:2055–2060
10. Fauré AL, Dalger T (2017) Age dating of individual micrometer-sized uranium particles by secondary ion mass spectrometry: an additional fingerprint for nuclear safeguards purposes. *Anal Chem* 89:6663–6669
11. Varga Z, Venchiarutti C, Nicholl A, Krajčok J, Jakopič R, Mayer K, Richter S, Aregbe Y (2016) IRMM-1000a and IRMM-1000b uranium reference materials certified for the production date. Part I: methodology, preparation and target characteristics. *J Radioanal Nucl Chem* 307:1077–1085
12. Venchiarutti C, Varga Z, Richter S, Nicholl A, Krajčok J, Jakopič R, Mayer K, Aregbe Y (2016) IRMM-1000a and IRMM-1000b: uranium reference materials certified for the production date based on the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ radiochronometer. Part II: certification. *J Radioanal Nucl Chem* 308:105–111
13. Wallenius M, Mayer K (2000) Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionization mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* 366:234–238
14. Wallenius M, Tamborini G, Koch L (2001) The “Age” of plutonium particles. *Radiochim Acta* 89:55–58
15. Chen Y, Chang ZY, Zhao YG, Zhang JL, Li JH, Shu FJ (2009) Studies on the age determination of trace plutonium. *J Radioanal Nucl Chem* 281:675–678
16. Shinonaga T, Donohue D, Ciurapinski A, Klose D (2009) Age determination of single plutonium particles after chemical separation. *Spectrochim Acta B* 64:95–98

17. Mayer K, Wallenius M, Varga Z (2013) Nuclear forensics Science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material. *Chem Rev* 113:884–900
18. Miyamoto Y, Esaka F, Suzuki D, Magara M (2013) Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma mass spectrometer. *Radiochim Acta* 101:745–748
19. Esaka F, Suzuki D, Miyamoto Y, Magara M (2015) Plutonium age determination from $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual particles by ICP-MS without prior chemical separation. *Microchem J* 118:69–72
20. Miyamoto Y, Suzuki D, Esaka F, Magara M (2015) Accurate purification age determination of individual uranium-plutonium mixed particles. *Anal Bioanal Chem* 407:7165–7173
21. Szakal C, Simons DS, Fassett JD, Fahey AJ (2019) Advances in age-dating of individual uranium particles by large geometry secondary ion mass spectrometry. *Analyst* 144:4219–4232
22. Esaka F, Esaka KT, Lee CG, Magara M, Sakurai S, Usuda S, Watanabe K (2007) Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry. *Talanta* 71:1011–1015
23. Usuda S, Yasuda K, Kokubu YS, Esaka F, Lee CG, Magara M, Sakurai S, Watanabe K, Hirayama F, Fukuyama H, Esaka KT, Iguchi K, Miyamoto Y, Chai JY (2006) Challenge to ultra-trace analytical techniques of nuclear materials in environmental samples for safeguards at JAERI: methodologies for physical and chemical form estimation. *Int J Environ Anal Chem* 86:663–675
24. Browne E, Tuli JK (2007) Nuclear data sheets for A = 234. *Nucl Data Sheets* 108:681–772
25. Browne E, Tuli JK (2012) Nuclear data sheets for A = 230. *Nucl Data Sheets* 113:2113–2185
26. Usuda S, Magara M, Esaka F, Yasuda K, Kokubu YS, Lee CG, Miyamoto Y, Suzuki D, Inagawa J, Sakurai S, Murata F (2010) QA/QC activities and estimation of uncertainty for ultra-trace analysis of uranium and plutonium in safeguards environmental samples. *J Nucl Radiochem Sci* 11:A5–A9

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

2-7 1 個のウラン粒子から隠れたウラン精製活動を検知 —精製時期を推定するための $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比分析技術—

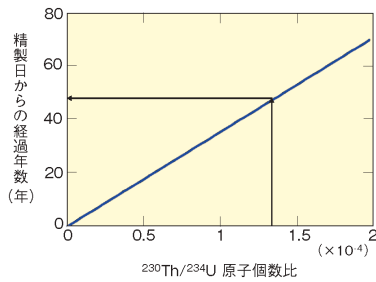


図2-19 精製日からの経過年数と $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比との関係
ウランを精製した直後から ^{234}U の放射壊変により ^{230}Th が蓄積してきます。両核種の原子個数比を分析することにより、精製日からの経過年を明らかにすることができます。

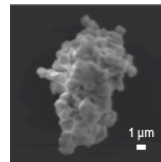


図2-20 分析に用いたウラン粒子の電子顕微鏡写真
1 個のウラン粒子 (1/100 mm 程度の大きさ) を対象に $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比を分析することで、ウランの精製活動が行われた詳細な時期の推定などが可能になります。

表 2-2 1 個のウラン粒子を用いた精製からの経過年数の分析結果
原子個数比の不確かさは大きいものの、極微量の原子個数比を測定することに成功し、経過年を正しく推定することができました。

試料番号	粒径 (μm)	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比 ($\times 10^{-4}$)	推定精製経過年 (年)	実際の精製経過年からのずれ (年)
1	9	1.60 ± 0.37	57 ± 33	3.6
2	8	1.72 ± 0.43	60 ± 36	2.0
3	9	1.94 ± 0.75	68 ± 63	-6.2

国際原子力機関 (IAEA) は、ウランなどの核物質が平和利用の目的以外に使用されないことを確認するため、保障措置活動を行っています。その一つに保障措置環境試料分析があり、これは IAEA 査察官が原子力施設に赴いた際に特別な布で施設内外の壁などの拭取りを行い、その布に付着した極微量の核燃料の組成や量を分析することにより未申告の原子力活動を検知するものです。採取した拭取り試料は、原子力機構を含む技術認定された 9 개국・2 機関で構成される IAEA ネットワーク分析所 (NWAL) で分析されます。ウランが、いつ精製されたかを知ることは、核兵器開発計画の存在を示す重要な証拠になると考えられます。そのため、拭取り試料に付着したウラン粒子 1 個から、精製からの経過年数を推定する分析技術の確立が要求されていました。私たちは要求に応えるため、この分析法の開発に着手しました。

開発にあたって私たちは、ウランの同位体 ^{234}U が約 25 万の半減期でトリウム (^{230}Th) に放射壊変することに着目しました。図 2-19 に示すように、ウラン中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比は、精製日から経過するにしたがって高くなるため、この比を分析することで、ウラン精製から現在までの経過時間を推定することができます。

まとまったウランの量があるならば $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比の分析は容易ですが、拭取り試料に付着している個々のウラン粒子は非常に小さく、重量がナノグラム (10^{-9} g) 程度であるため、一般的な実験室においては、環境中の塵に含まれる天然ウランの影響を受け、正しい結果を得ることは非常に困難です。このため私たちは、「高度環境分析研究棟」のクリーンルーム実験室において、精製からの経過年数が既知のウラン粒子を用いて、

1 個のウラン粒子を対象とした極微量化学分離を伴う $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比分析技術を開発しました。ここで正確な原子個数比を得るため、試料に標準物質を添加する同位体希釈法を適用しました。標準物質は通常ウランとトリウムのそれぞれについて準備し追加する必要がありますが、私たちは $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比が既知の単一標準物質を調製して用いました。これにより試料への添加量や標準物質の重量を厳密に管理せずとも正確な分析値を得ることができました。図 2-20 に分析した粒子の画像の例を示します。ウラン粒子を溶解、標準物質の添加、化学分離の前処理をした後、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比と $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比を分析し、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比を算出して精製からの経過年数を推定しました。

得られた結果を表 2-2 に示します。粒径が 8 ~ 9 μm の粒子に対して、実際の精製経過年 (61 年) を -6.2 ~ 3.6 年の範囲内のずれで推定することができました。結果として、IAEA の要求通り、ウラン精製からの経過年数を 1 個のウラン粒子から推定する技術の確立に成功しました。今後は、ウラン粒子中に生成されたフェムトグラム (10^{-15} g) 以下の超極微量 ^{230}Th を精度良く測定するために、高感度の多重検出器を装着した ICP-MS を使うなどして、精製時期の推定精度を上げるとともに、この技術を IAEA からの依頼分析に適用することで、国際貢献していきたいと考えています。

本成果は、原子力規制委員会原子力規制庁からの受託研究「令和 2 年度軽水炉等改良技術確認試験等委託費 (保障措置環境分析調査) 事業」の成果の一部です。

(鈴木 大輔)

●参考文献

Suzuki, D. et al., Age Determination Analysis of a Single Uranium Particle for Safeguards, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.328, issue 1, 2021, p.103-111.

2-7 Detection of Undeclared Uranium Purification Activities — $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Radio-Chronometry with a Single Uranium Particle —

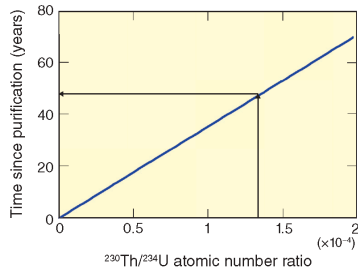


Fig.2-19 Relationship between the number of years since the purification period and the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic number ratio

Immediately after uranium is purified, ^{230}Th begins accumulating due to radioactive decay of ^{234}U . Therefore, the number of years elapsed from the date of purification can be clarified by analyzing the atomic number ratios of both nuclides.

The International Atomic Energy Agency (IAEA) conducts safeguards to ensure that nuclear materials, such as uranium, are only used for peaceful (*i.e.*, energy-related) purposes. One such activity comprises environmental sample analysis to detect undeclared nuclear activities by analyzing the composition and quantity of ultra-trace amounts of nuclear materials adhering to the special cloths that IAEA inspectors use to wipe down walls and other surfaces inside and outside nuclear facilities. The samples collected are analyzed by the IAEA Network Analytical Laboratories, of which JAEA is a part. The year of uranium purification can provide evidence of the existence of an undeclared nuclear development program; thus, researchers have aimed to develop analytical methods to estimate the year of uranium purification.

The uranium isotope ^{234}U undergoes radioactive decay to thorium-230 (^{230}Th) with a half-life of approximately 250000 years. As shown in Fig.2-19, the ratio of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atoms increases with time from purification; by analyzing this ratio, the time elapsed since uranium purification can be estimated.

However, the uranium particles captured on samples collected by IAEA inspectors are very small, weighing only nano-grams (10^{-9} g). In ordinary laboratories, accurate results cannot be obtained with such a small sample due to the influence of natural uranium in environmental dust. Therefore, a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic number ratio analysis technique using chemical separation was developed for use on a single uranium particle at the Clean Laboratory for Environmental Analysis and Research. The isotope dilution method was applied by adding a standard to

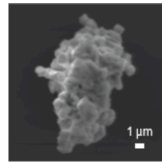


Fig.2-20 Scanning electron microscope image of a single uranium particle

By analyzing the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic number ratio of a single uranium particle (about 1/100 mm in size), it is possible to estimate when uranium purification took place.

Table 2-2 Calculated time since purification using a single uranium particle

Despite the high uncertainty of the atomic number ratio, the number of years since purification was accurately estimated.

ID	size (μm)	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Atomic ratio ($\times 10^{-4}$)	Analytical results (years)	Difference between predicted and actual purification (years)
1	9	1.60 ± 0.37	57 ± 33	3.6
2	8	1.72 ± 0.43	60 ± 36	2.0
3	9	1.94 ± 0.75	68 ± 63	-6.2

the sample to obtain accurate atomic number ratios. A single standard with a known $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ atomic number ratio was prepared to ensure accurate values could be obtained without strictly controlling the amount added to the sample or the weight of the standard material. An image of a sample particle analyzed is shown in Fig.2-20. This particle was prepared from a reference material with a known date of purification. After the uranium particles were dissolved, standards were added, and chemical separation pretreatment was performed. The $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ ratios were then analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomic number ratio was calculated to estimate the years since purification.

The obtained results are shown in Table 2-2. For particles with a diameter of 8 to 9 μm, the actual period of purification (61 years) was estimated with an error of between -6.2 and 3.6 years. Therefore, the proposed technique can accurately estimate the year of uranium purification from a single uranium particle, as required by the IAEA. Future efforts will include the use of ICP-MS equipped with high-sensitivity multiple detectors. The ultra-trace amounts of ^{230}Th in uranium particles in the range of femto-grams (10^{-15} g) can be then determined with more accurately to estimate the year of purification. By applying this technology to the analysis requested by the IAEA, we hope to contribute to international safety and cooperation.

A part of this study was conducted in FY2020, sponsored by the Nuclear Regulation Authority (NRA), Japan.

(Daisuke Suzuki)

Reference

Suzuki, D. et al., Age Determination Analysis of a Single Uranium Particle for Safeguards, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.328, issue 1, 2021, p.103-111.

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
インパクト法 【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。
濃縮ウラン粒子の精製時期決定法 【平成 30-令和 2 年度】	ウラン粒子試料が化学精製された時期を正確に決定することを目的として開発した。ウラン-233 とトリウム-229 の原子個数比が既知の標準溶液を分析試料に添加して化学分離及び同位体比測定することで、濃縮ウランの単一粒子に対して精製時期を正確に決定することが可能となった。

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和3年度)

(1/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
5/24	FFU モーター交換	プレナムチャンバー A-08	点検・保守
6/30	温湿度調整作業	管理区域 一般実験室	冷暖房省エネ (負荷軽減)
7/7-7/15	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
7/13	前期風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
7/13	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/31	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
8/2	制御盤等点検(低圧部)	サービスエリア 一般実験室、その他	定期点検
8/2	給排気動力盤定期点検	空調機械室、排気 機械室2階	定期点検
8/2	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/16	前期風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
8/18-8/20	FS 系統送風機点検等作業	空調機械室	点検・保守
9/6-9/8	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
9/6-9/10	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
9/9	中和処理装置点検	屋外	定期点検
10/1	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
10/6、7	蒸気環水蒸気配管他補修作業	空調機械室	修理
10/6	温湿度調整作業	管理区域、一般実 験室	冷暖房省エネ(負荷軽減)
10/20-1/7	ヒートポンプチラーRHU-1-1 他更新工事	空調機械室	更新
11/8-1/31	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.他	定期点検
11/8-11/22	給排気設備定期点検	空調機械室	定期点検

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和3年度)
(2/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/8-11/12	換気空調設備を制御する機器の老朽化対策	空調機械室、 排気機械室 2 階	点検・保守
11/8	蒸気還水配管の修理	空調機械室	修理
11/11,12	FS 系統送風機点検等作業	空調機械室	点検・保守
11/15-11/19	純水製造装置定期点検	空調機械室	定期点検
11/15, 16, 11 /25, 26	CH の点検	CR、一般実験室	定期点検
11/18	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	水質管理
11/9-11/11	排気洗浄装置(SC-1)点検・整備	排気機械室	点検・保守
11/18, 19, 30, 12/1, 2	FFU の点検	プレナムチャンバ ー、サービスエリア	定期点検
11/26	蒸気環水配管バルブ更新工事	空調機械室	更新
11/29, 30	純水系統配管洗浄	空調機械室、CR	点検・保守
12/1	排気フィルタ捕集効率測定	1 階排気機械室、 2 階排気機械室	点検・保守
12/13-12/15	超純水製造装置定期点検	CR	定期点検
1/27	超高感度煙検知器の点検	玄関、CR、プレナ ムチャンバー	定期点検
12/21	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
1/14	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
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 維持

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3年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月1回	清浄度測定	CR	CR、CH 清浄度確認
5/6, 11/24	CR 回復状況確認	CR(B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
6/9, 10	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
6/16	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
7/14-7/15	FFU フィルターリーク試験	CR	CR 性能確認
9/13-9/17	CR 定期清掃	CR	CR 清浄度維持
10/18-10/22	プレナムチャンバー定期清掃	プレナムチャンバー	CR 清浄度維持
12/6-12/10	CH フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
1/17-1/19	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CH 性能確認
3/15,16 予定	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 : アルファ線スペクトル装置の主な仕様

本体	Mirrion Canberra 製 7200-08
検出部	Mirrion Canberra 製 A1200-32, A450-18AM
真空ポンプ	オイルフリー真空ポンプ
多重波高分析器	Mirrion Canberra 製 LYNX-MCA
データ解析部	アルファ線解析ソフト及び PC
試料作成装置	藤本科学製 F-21005-01
超純水製造装置	メルクミリポア製 Simplicity UV

表-3.4 : 四重極型誘導結合型プラズマ質量分析計(ICP-QMS)の主な仕様

仕様	
試料導入部	<ul style="list-style-type: none"> ・脱溶媒試料導入システム：2式 ・iCAP-RQ用オートサンプラー：1式
イオン化部	<ul style="list-style-type: none"> ・誘導結合プラズマ
イオン光学系	<ul style="list-style-type: none"> ・90度イオン偏向イオンディフレクター方式 ・四重極型質量分離器
<ul style="list-style-type: none"> ・コリジョン ・リアクションセル 	<ul style="list-style-type: none"> ・高イオン透過性Flatapole構造
イオン検出部	<ul style="list-style-type: none"> ・二次電子増倍管 ・パルスカウント及びアナログ同時検出方式
真空排気系	<ul style="list-style-type: none"> ・ロータリーポンプ：1式 ・ターボポンプ：1式
<ul style="list-style-type: none"> ・装置制御 ・データ処理部 	<ul style="list-style-type: none"> ・デスクトップPC：1式

表-3.5 : 不純物元素の測定感度及び検出下限値

元素	質量数	感度(cps/ppb)	検出下限(ppt)
Fe	57	4.1×10^3	205
W	182	2.8×10^4	0.4
Re	185	1.2×10^5	0.03
Ir	193	1.8×10^5	0.007
Pt	195	6.8×10^4	0.11
Tl	205	2.6×10^5	0.02
Pb	208	1.7×10^5	0.17
Bi	209	2.7×10^5	0.10

表-3.6 : プルトニウムの測定感度及び検出下限値

元素	導入システム	感度(cps/ppb)	検出下限(ppt)
Pu	標準	3.4×10^5	2.8×10^{-3}
	APEX-Q	9.3×10^5	3.1×10^{-4}

表-4.1 : 多孔質シリカビーズの ^{238}U ブランク濃度

試料	^{238}U (ng/シリカビーズ1 g)	^{238}U (pg/1粒*)
1	6.5 ± 1.4	9.0E-07 ± 2.0E-07
2	4.5 ± 0.2	6.1E-07 ± 2.5E-08
3	3.9 ± 0.1	5.3E-07 ± 1.8E-08
4	3.8 ± 0.1	5.2E-07 ± 1.6E-08
平均	4.7 ± 1.3	6.4E-07 ± 1.8E-07

*粒径 5 μm 、比重 2.1 g/cm^3 の球を仮定

表-4.2 : 調製したウラン溶液の同位体組成

同位体比	
$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.0002302 ± 0.0000017
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.0000864 ± 0.0000011
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.015569 ± 0.000028
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.0001663 ± 0.0000012

表-5.1 : 妨害イオン形成比

装置	本研究	先行研究		
	Neptune-XT	Element2	Neptune-Plus* ¹	Neptune-Plus* ²
導入系	脱溶媒装置	スプレー チャンバー	脱溶媒装置	脱溶媒装置
$\frac{^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}}{^{193}\text{Ir}}$	$(7.70 \pm 0.17) \times 10^{-5}$	1.8×10^{-5}	—	$(1.18 \pm 0.01) \times 10^{-4}$
$\frac{^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}}{^{194}\text{Pt}}$	$(5.25 \pm 0.07) \times 10^{-4}$	6.8×10^{-5}	—	$(4.28 \pm 0.16) \times 10^{-4}$
$\frac{^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}}{^{195}\text{Pt}}$	$(5.05 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	7.4×10^{-5}	—	$(4.22 \pm 0.17) \times 10^{-4}$
$\frac{^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}}{^{196}\text{Pt}}$	$(5.09 \pm 0.08) \times 10^{-4}$	6.7×10^{-5}	3.64×10^{-4}	—
$\frac{^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}}{^{204}\text{Pb}}$	$(3.92 \pm 1.12) \times 10^{-6}$	—	4.24×10^{-5}	—

*1:Pollington et al (2016), J. Radioanal. Nucl. Chem., 307, 2109-2115.

*2:Oh et al (2012), Mass Spectrom. Lett., 3, 54-57.

表-5.2 : 不純物元素を混合した U 及び Pu 標準溶液の測定結果

同位体比	妨害イオン	測定値	保証値
$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{193}\text{Ir}^{40}\text{Ar}$	$(3.112 \pm 0.044) \times 10^{-5}$	^{233}U 存在せず
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$	$(9.089 \pm 0.162) \times 10^{-5}$	$(5.3138 \pm 0.0003) \times 10^{-5}$
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$	$(7.298 \pm 0.014) \times 10^{-3}$	$(7.2623 \pm 0.0022) \times 10^{-3}$
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{196}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$	$(2.804 \pm 0.050) \times 10^{-5}$	$(1.2446 \pm 0.0017) \times 10^{-7}$
$^{244}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{204}\text{Pb}^{40}\text{Ar}$	$(4.80 \pm 0.51) \times 10^{-4}$	^{244}Pu 存在せず

表-5.3 : ^{244}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	10.7531	10.7545 (± 0.0673)	0.01%
No.2	10.7194	10.8483 (± 0.0144)	1.20%
No.3	10.6851	10.7944 (± 0.1004)	1.02%
No.4	10.7505	10.8129 (± 0.0571)	0.58%
No.5	10.7570	10.8452 (± 0.0719)	0.82%
		平均	0.73% ($\pm 0.46\%$)

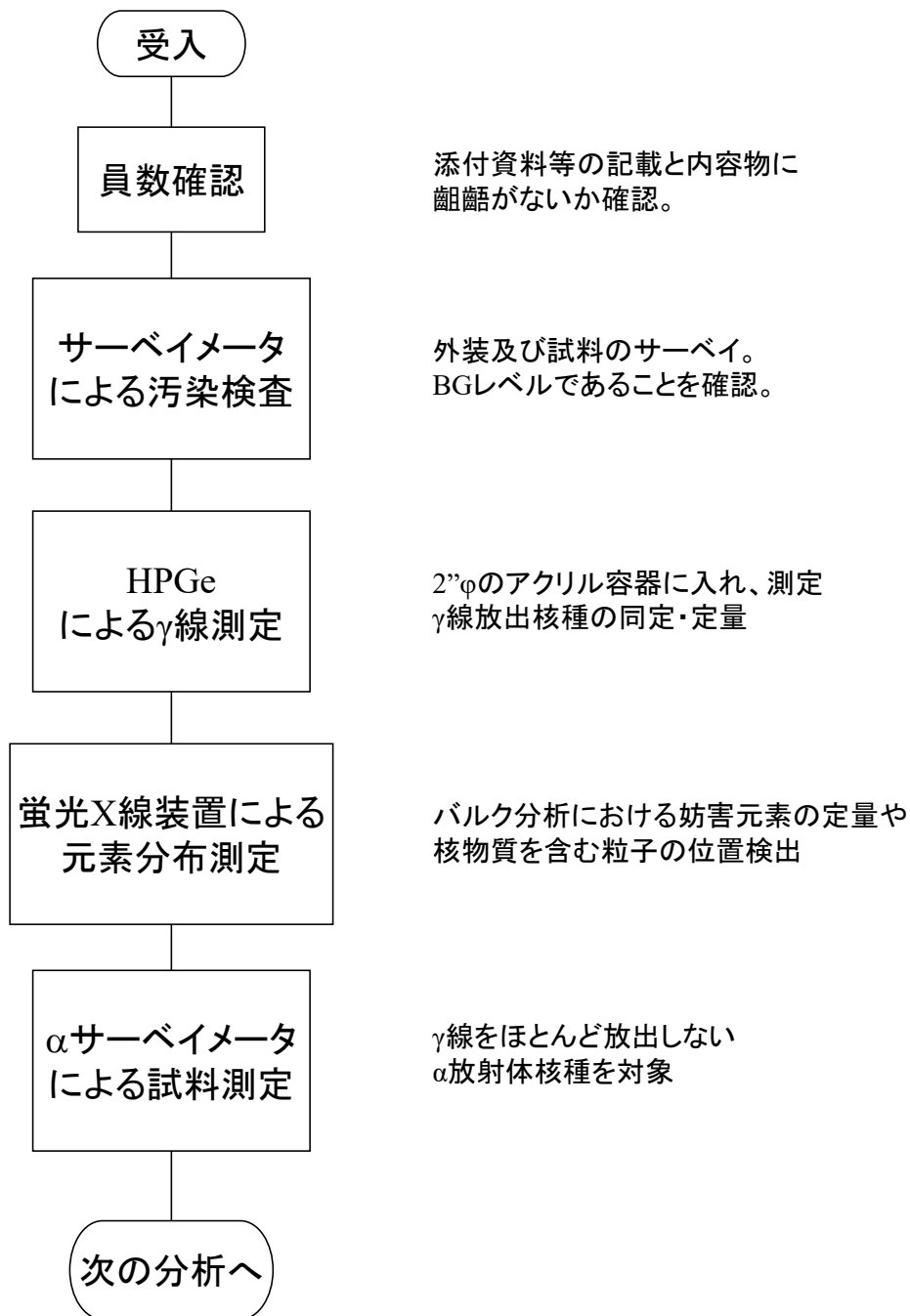


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

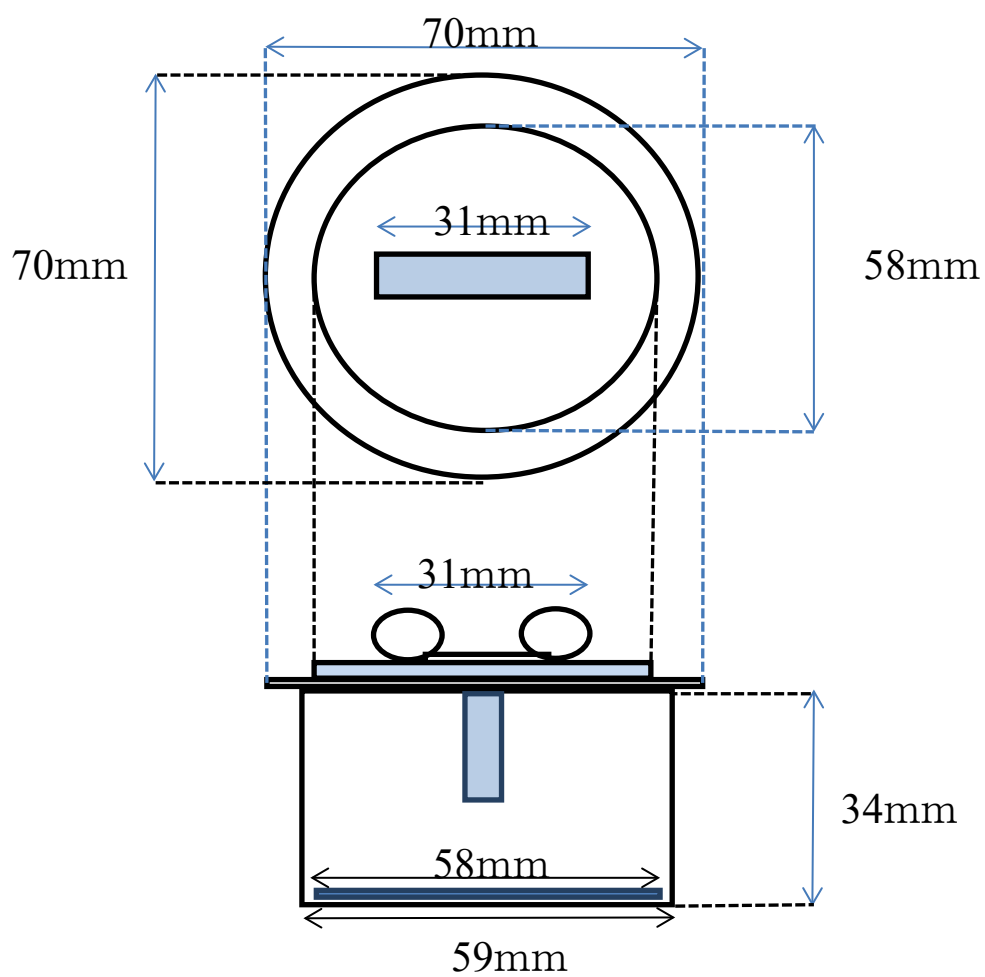
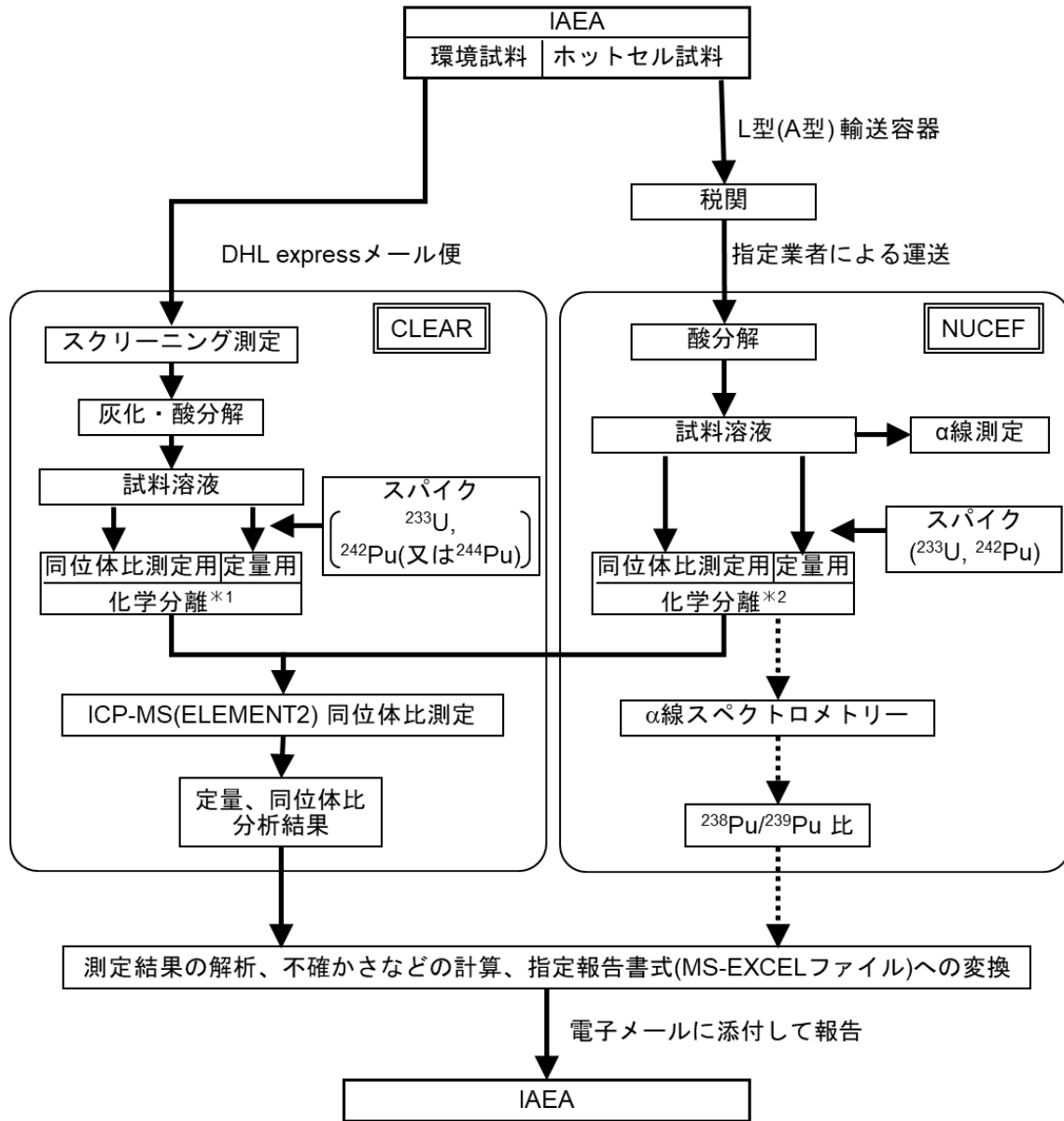


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*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

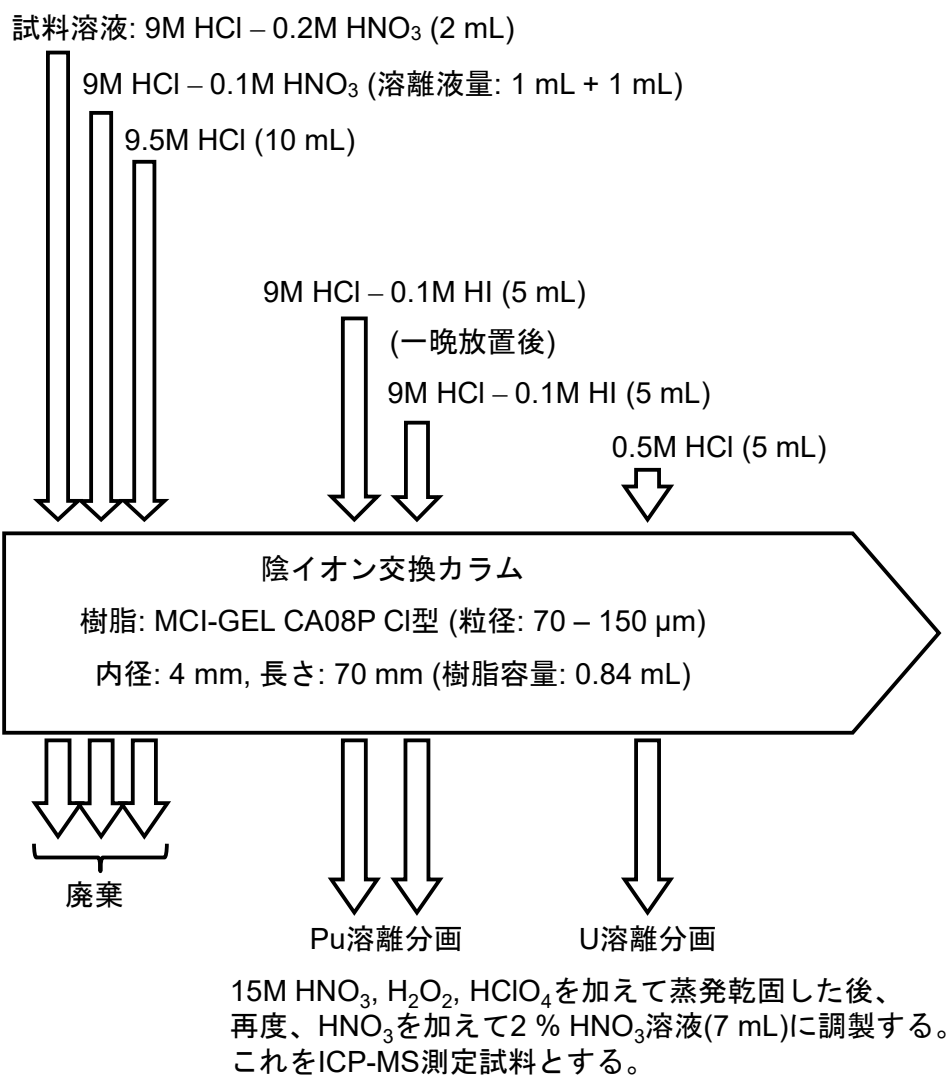


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

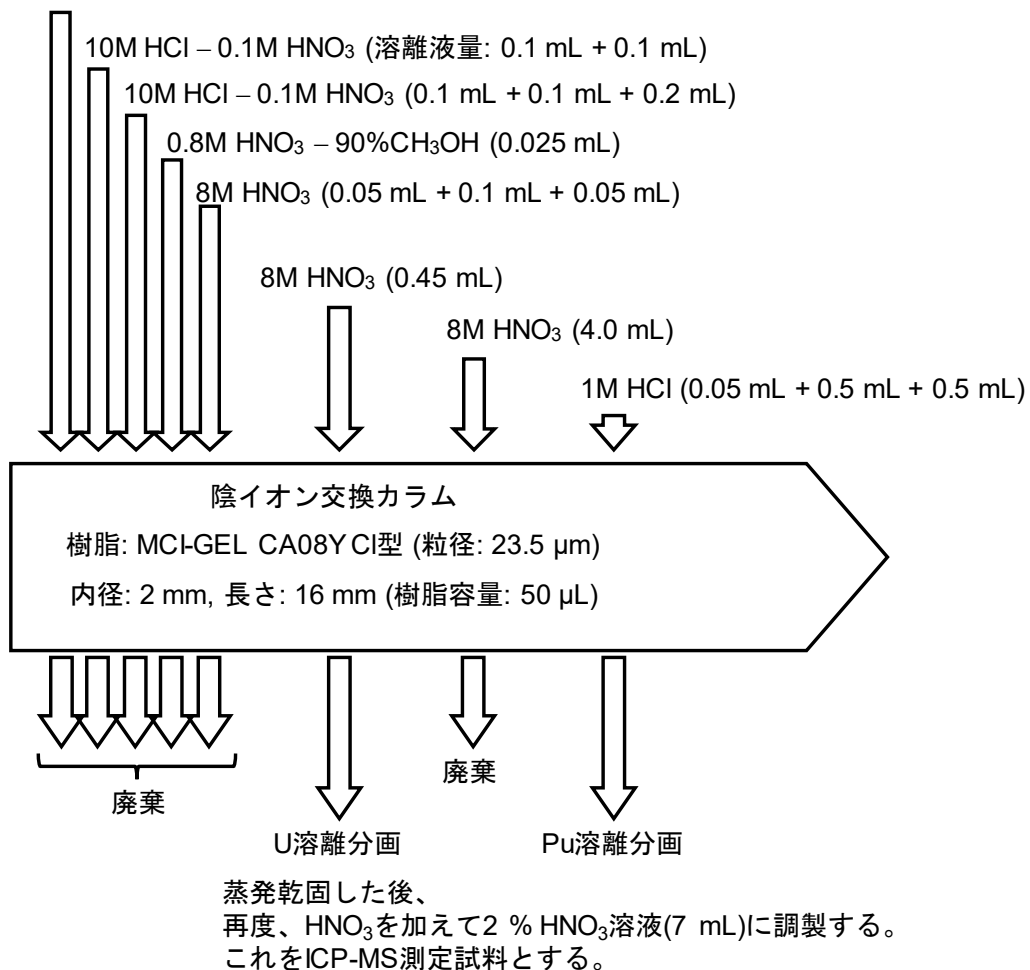


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

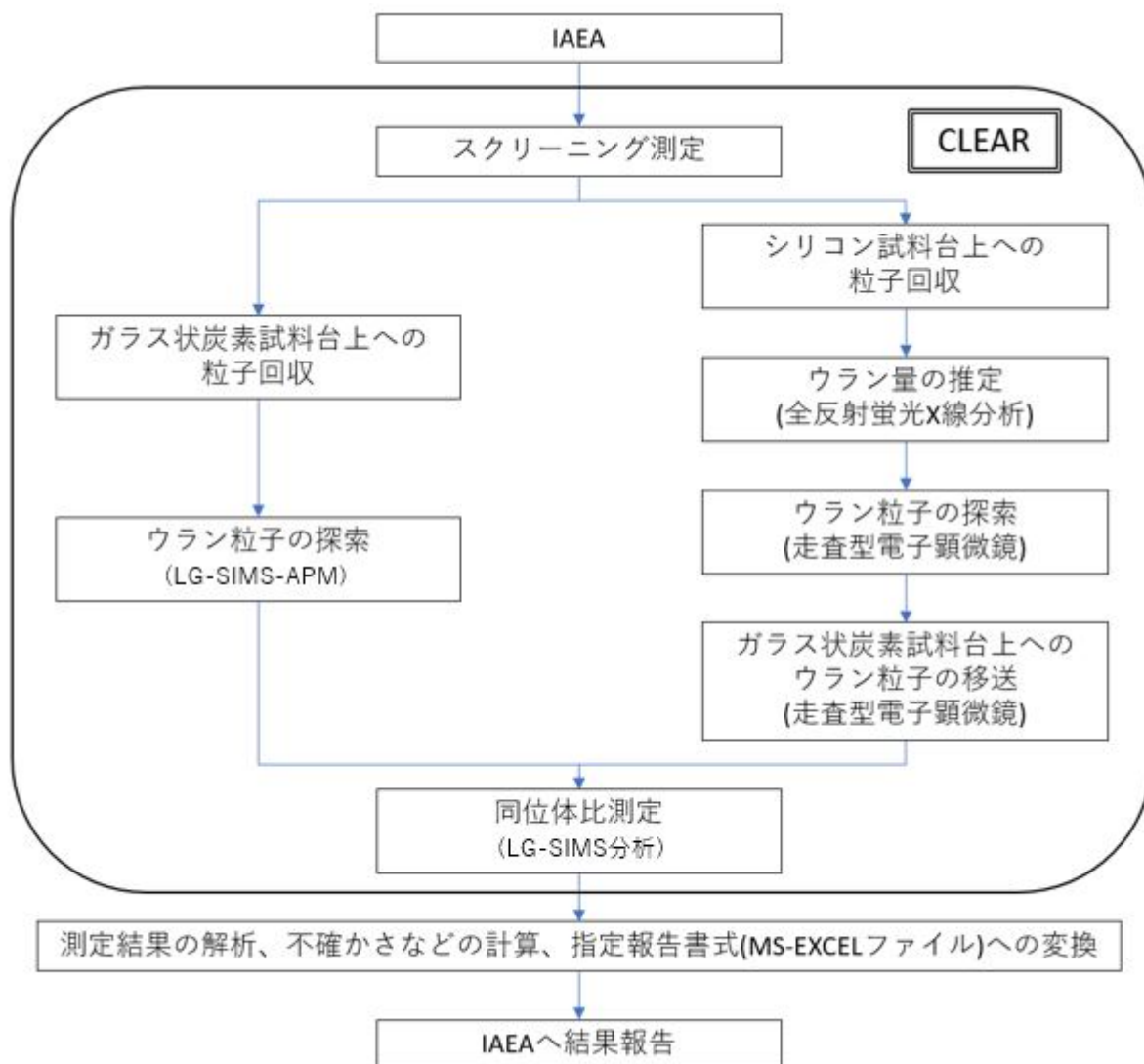


図-2.6 : LG-SIMS 法の分析手順

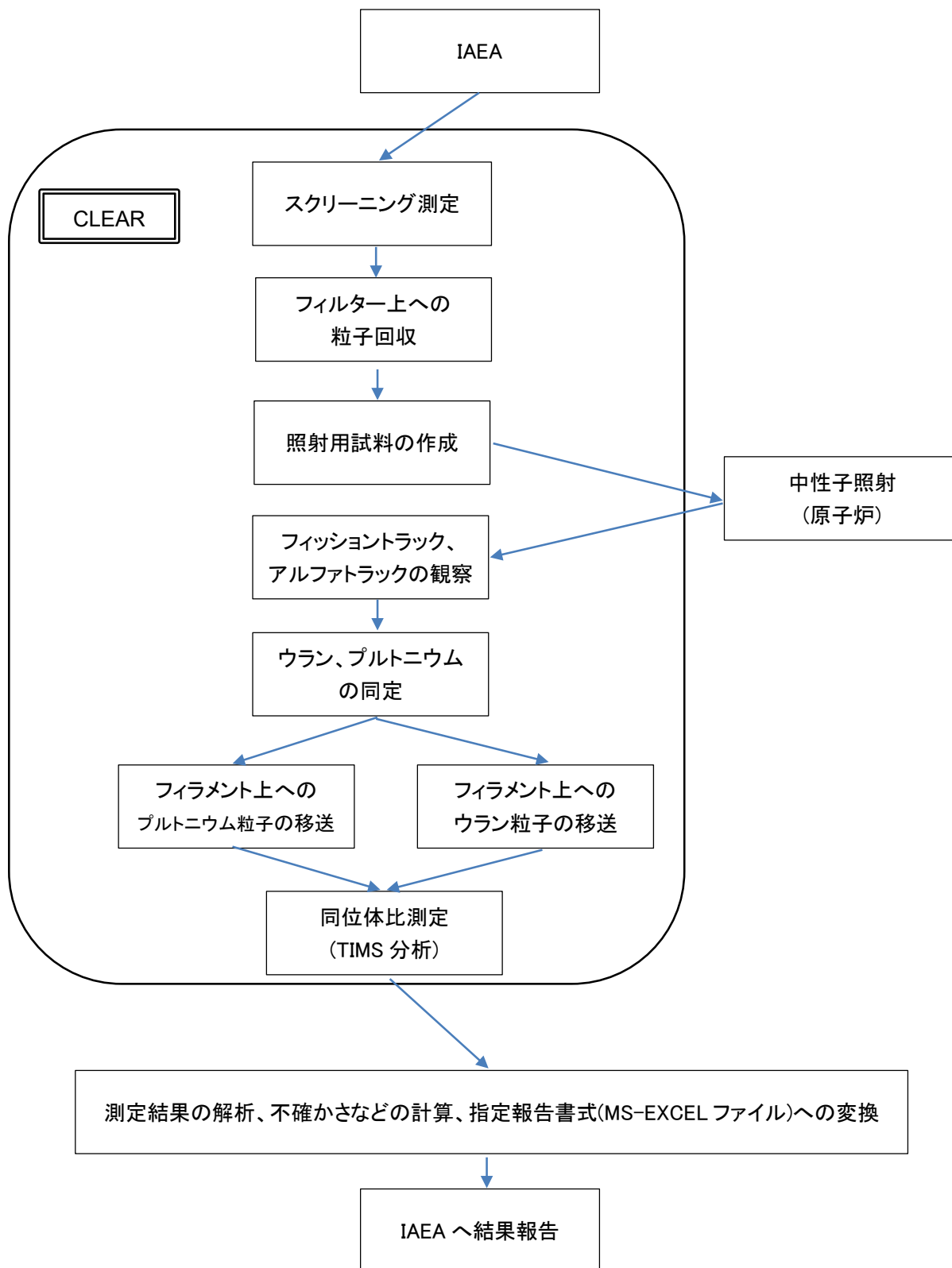


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

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

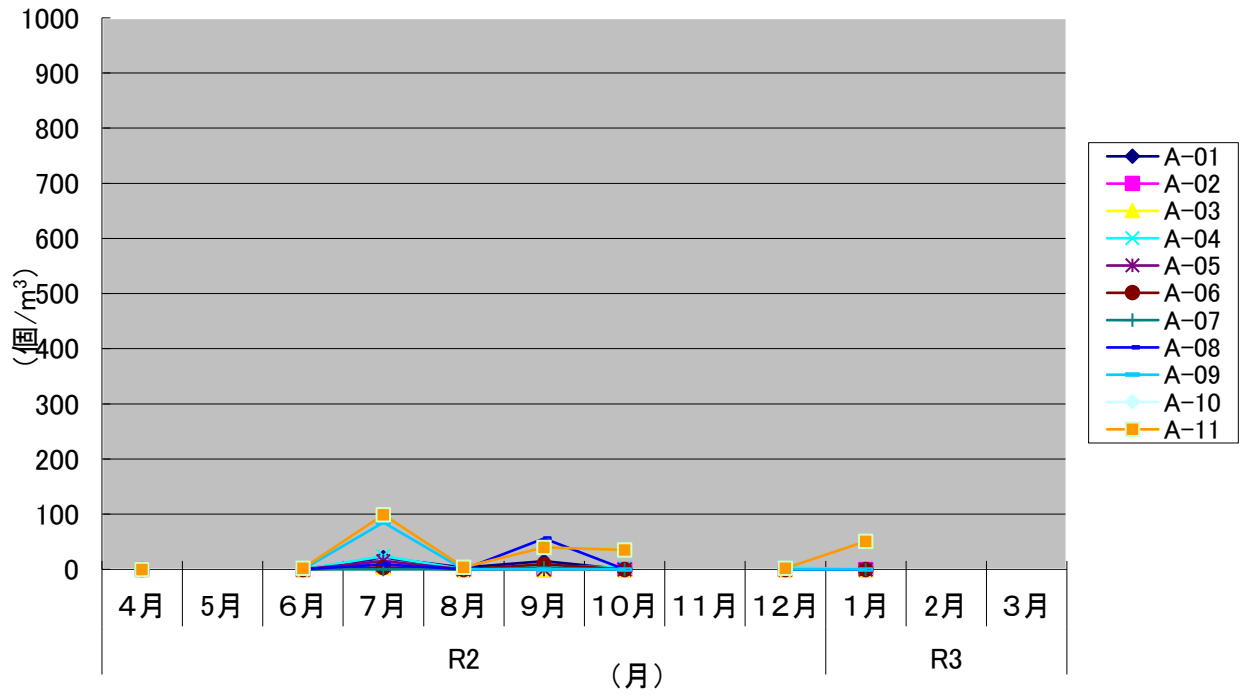


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

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

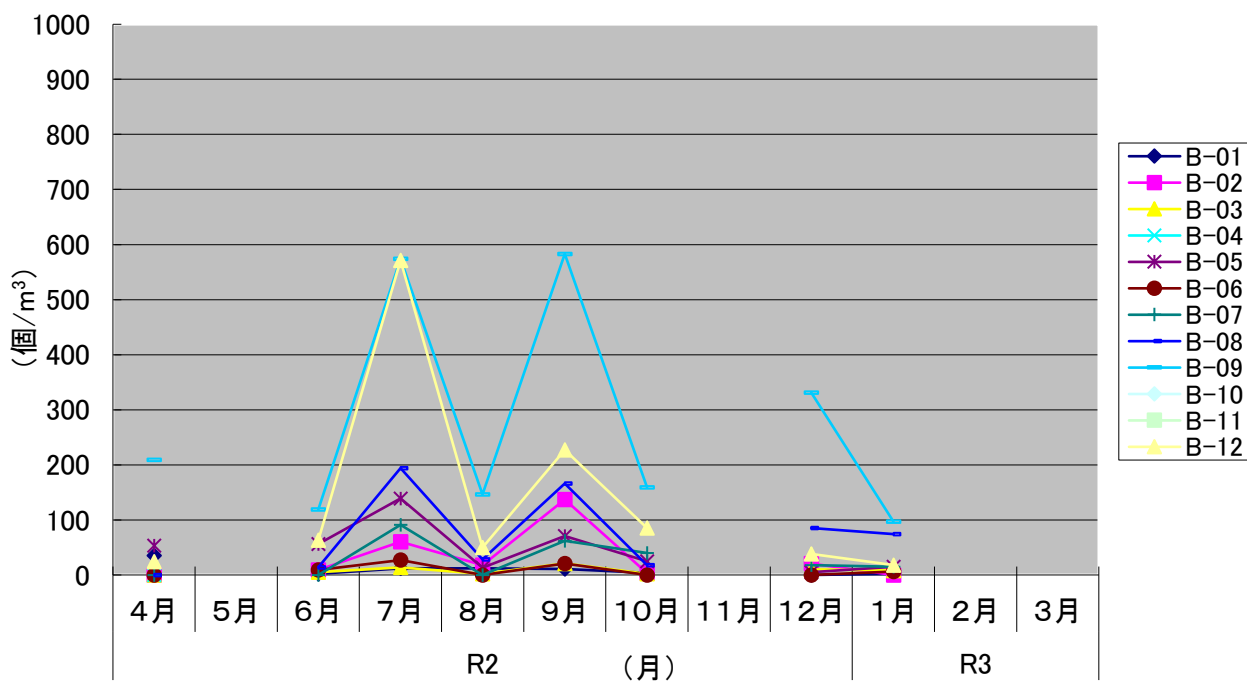


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

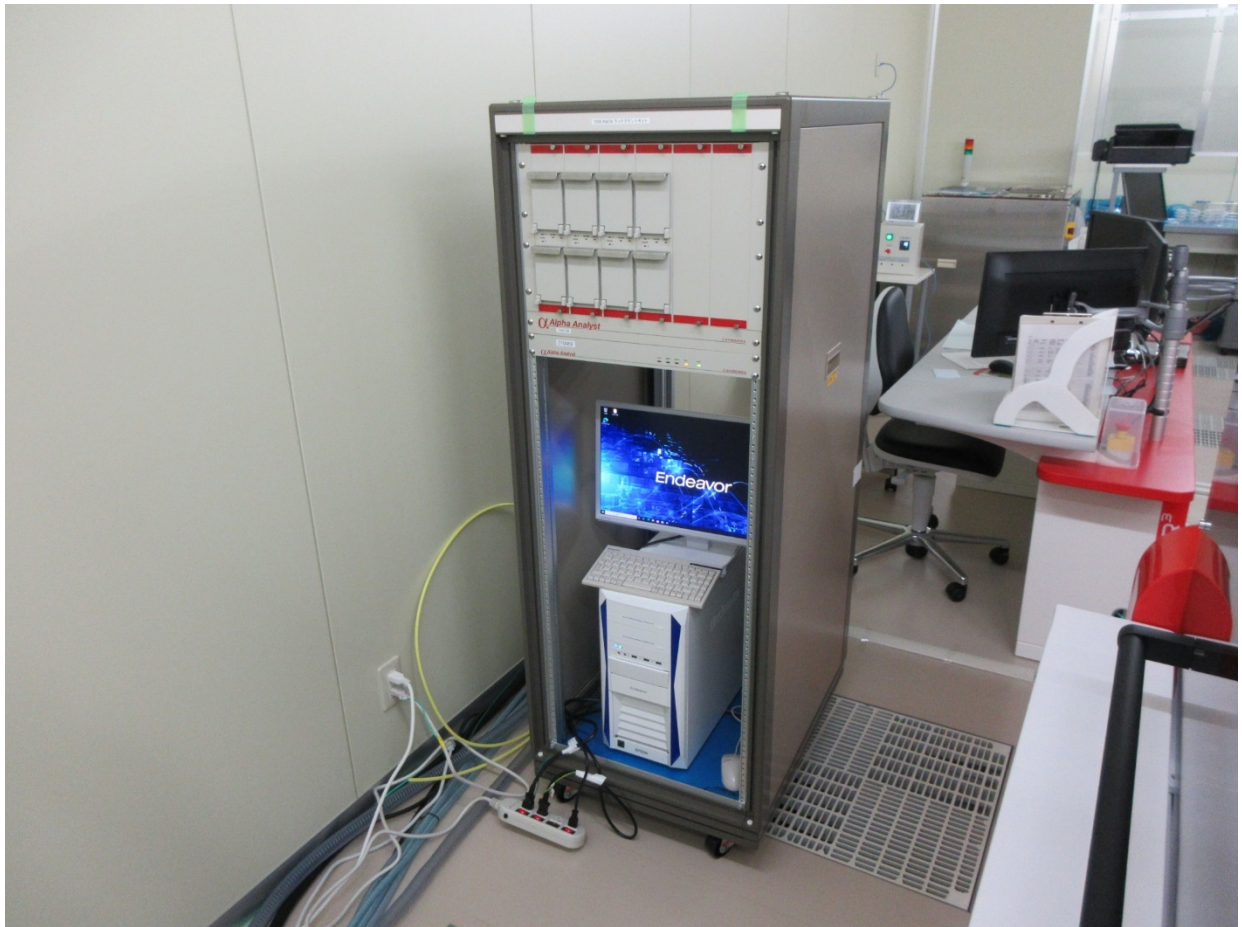


図-3.3 : アルファ線スペクトル測定装置の外観

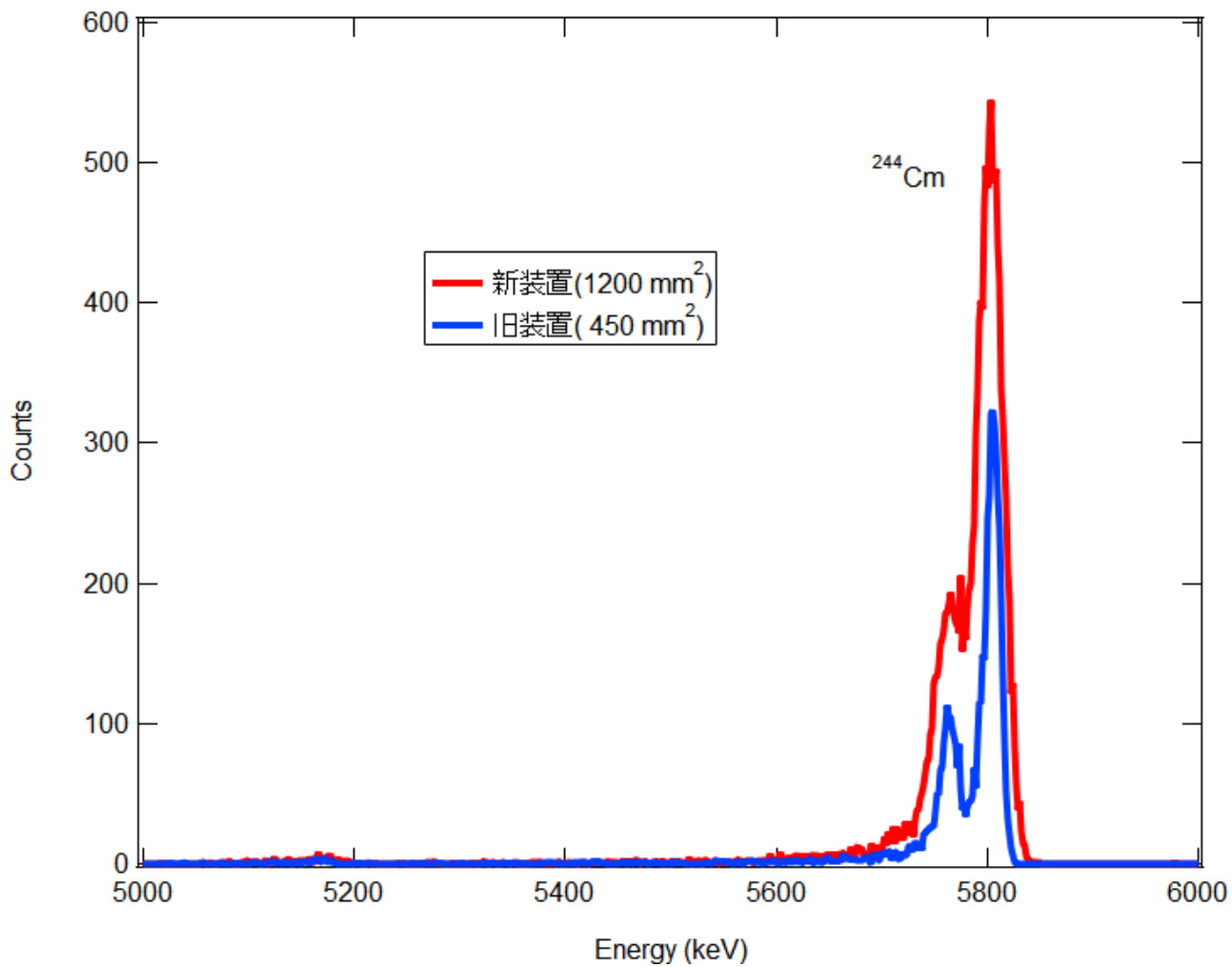


図-3.4 : 新装置及び旧装置の検出器で測定した際に得られた ^{244}Cm のアルファ線スペクトル

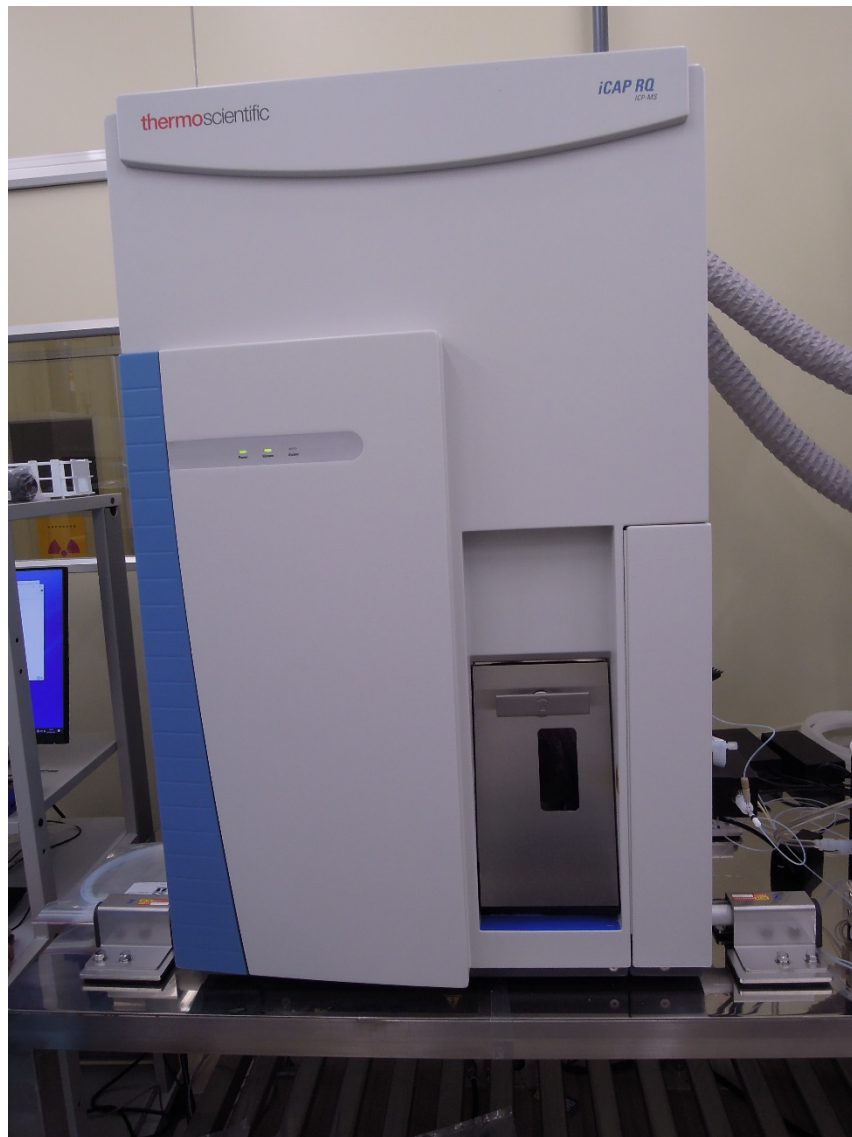


図-3.5 : 四重極型誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-QMS) の外観

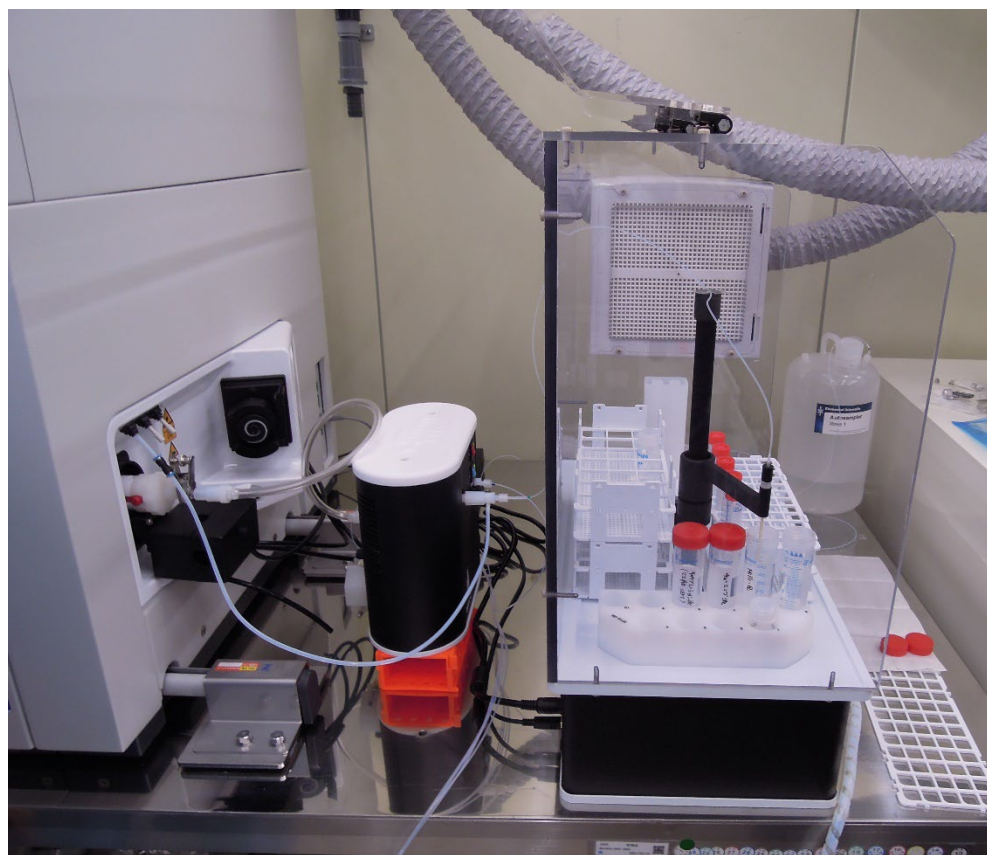
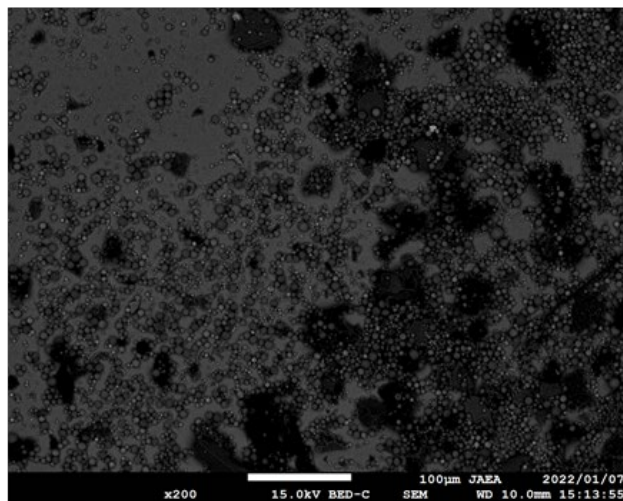
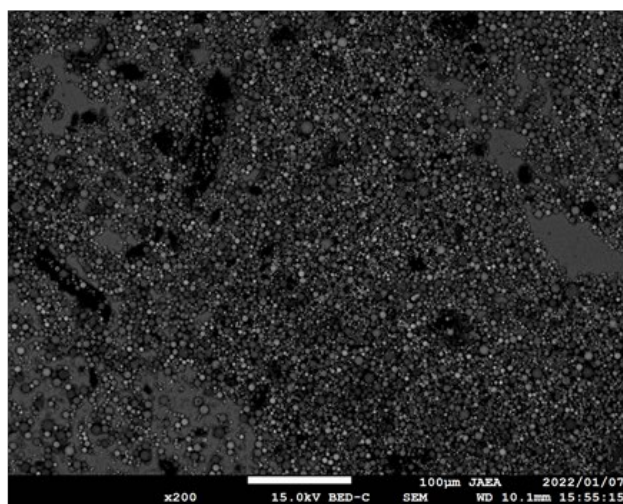


図-3.6 : ICP-QMS の試料導入部
(中央:脱溶媒システム、右:オートサンプラー)

方法①



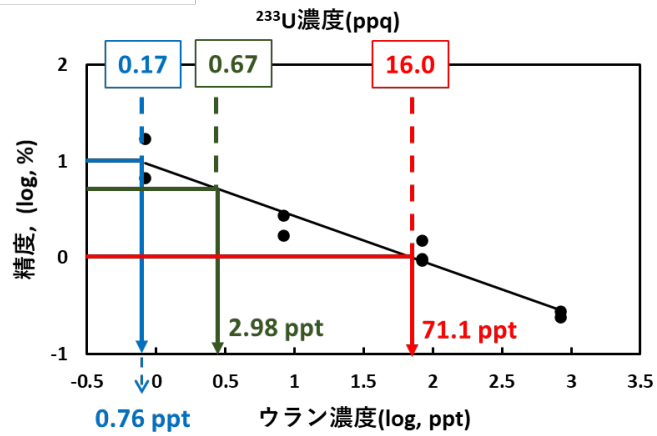
方法②



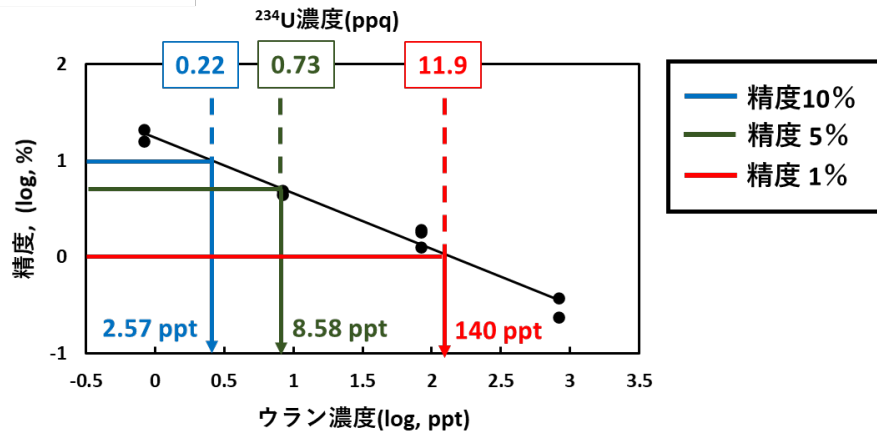
* 白い粒子:ルテチウムを含む粒子

図-4.1 : ルテチウムを含浸させたシリカビーズの走査型電子顕微鏡画像

(1) $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比



(2) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比



(3) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比

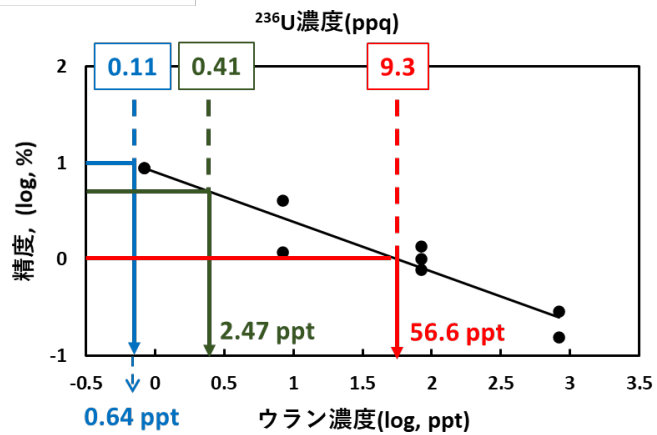


図-4.2 : ウラン濃度と測定精度の関係

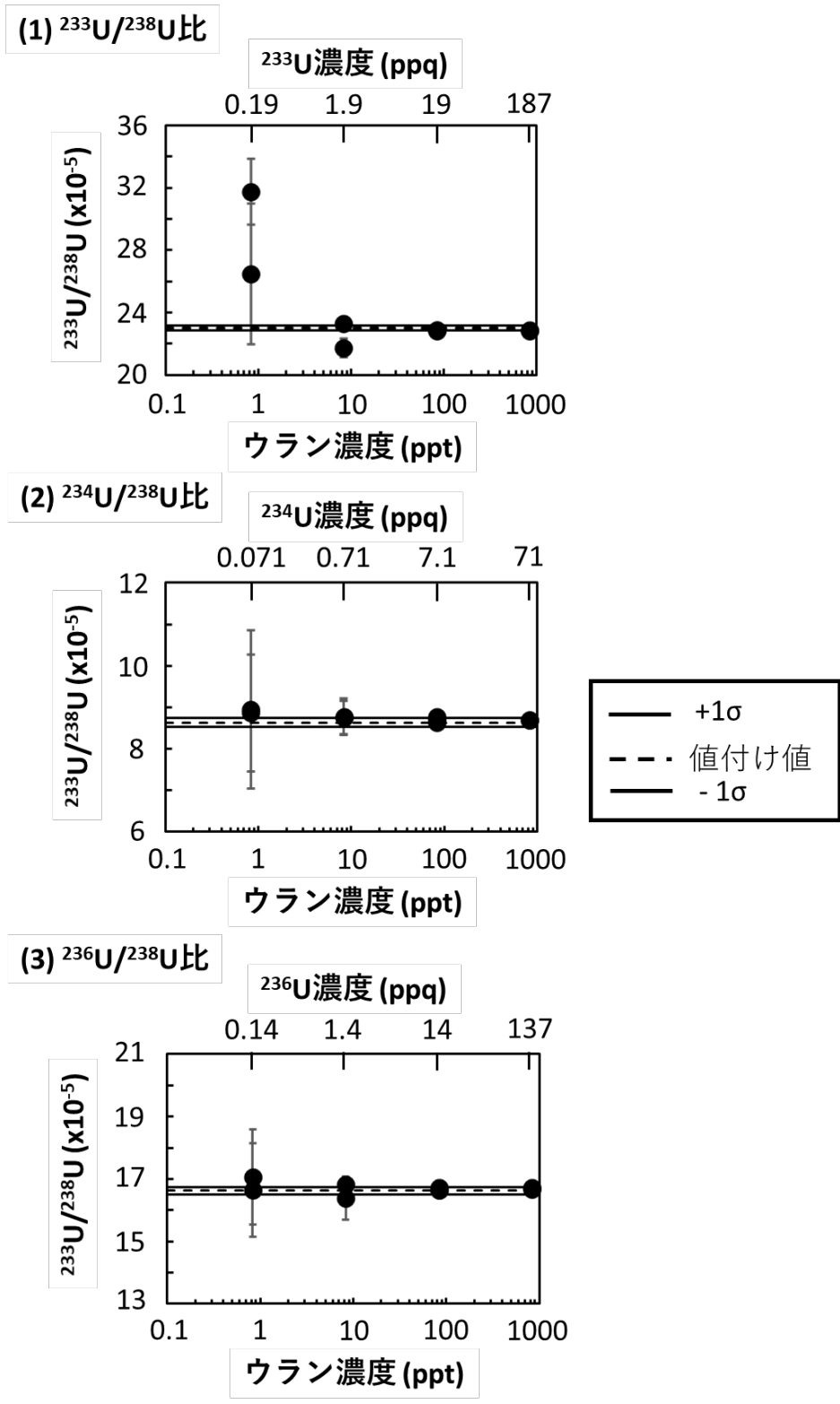
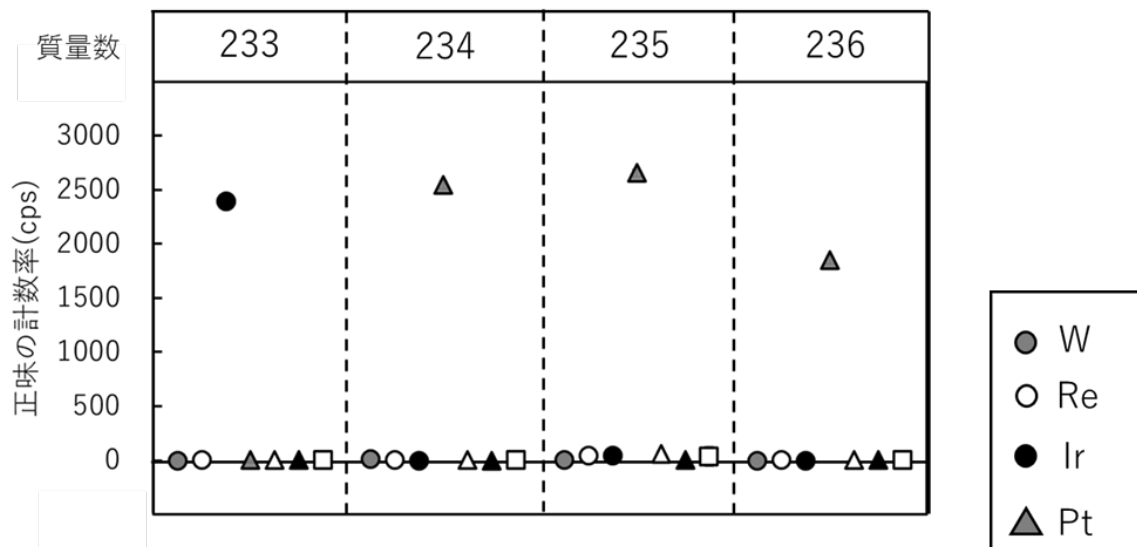


図-4.3 : 濃度が異なるウラン溶液の測定結果

U同位体測定



Pu同位体測定

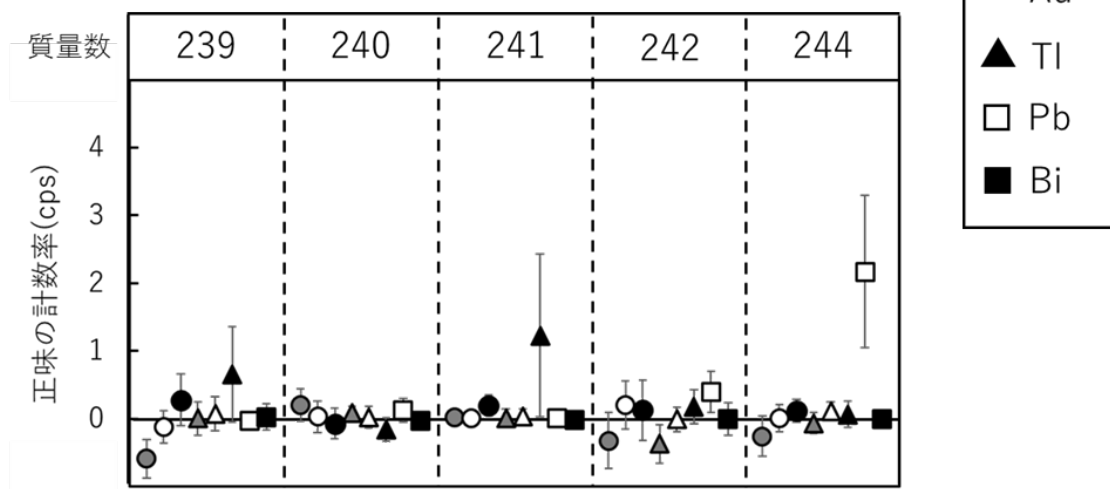


図-5.1 : 単元素標準溶液を測定した時の各質量数における正味の計数率(cps)

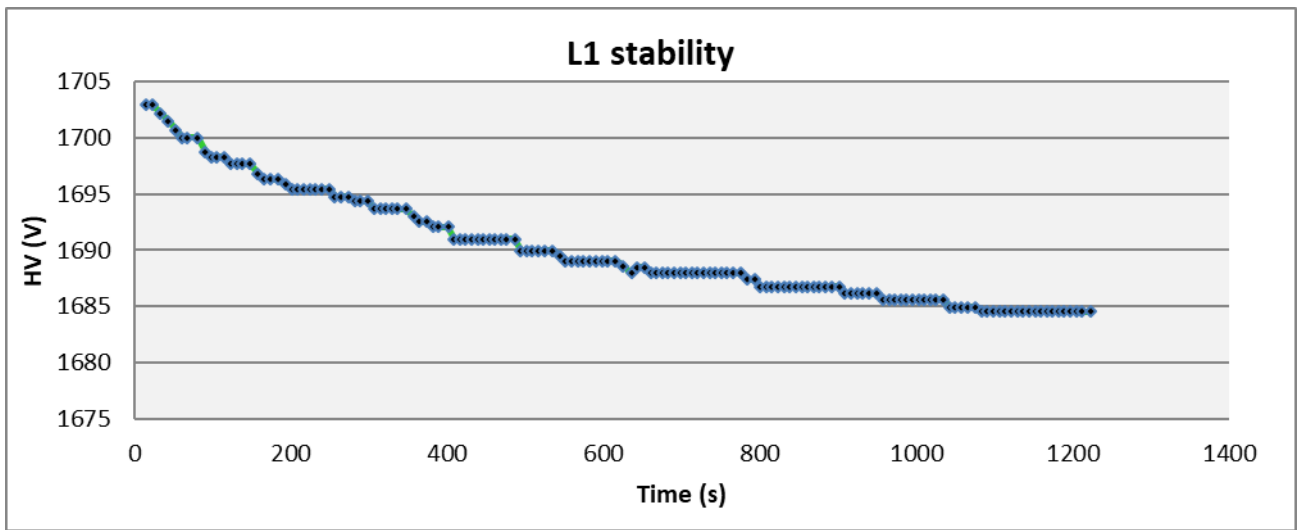


図-5.2 : 長期間停止後の検出器 L1 の印加電圧変化

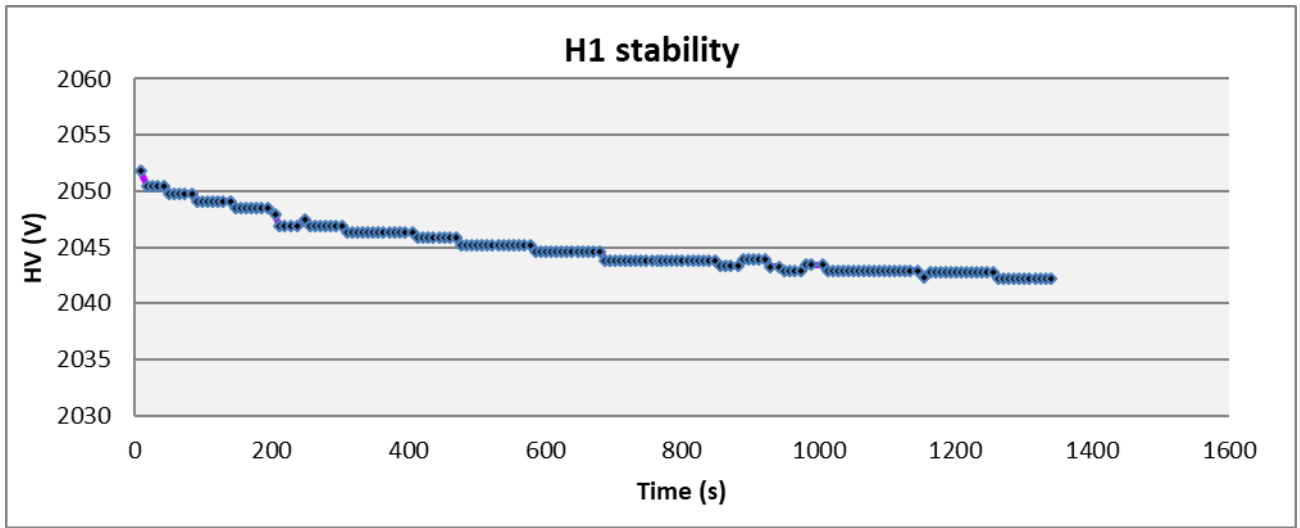


図-5.3 : 長期間停止後の検出器 H1 の印加電圧変化

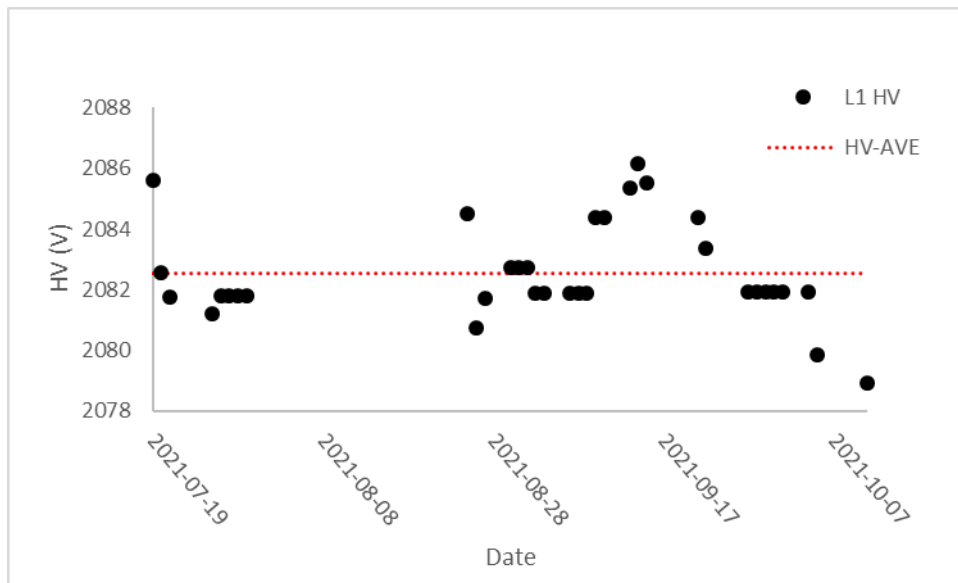


図-5.4 : 検出効率測定に組み込んだ印加電圧測定の結果(L1)

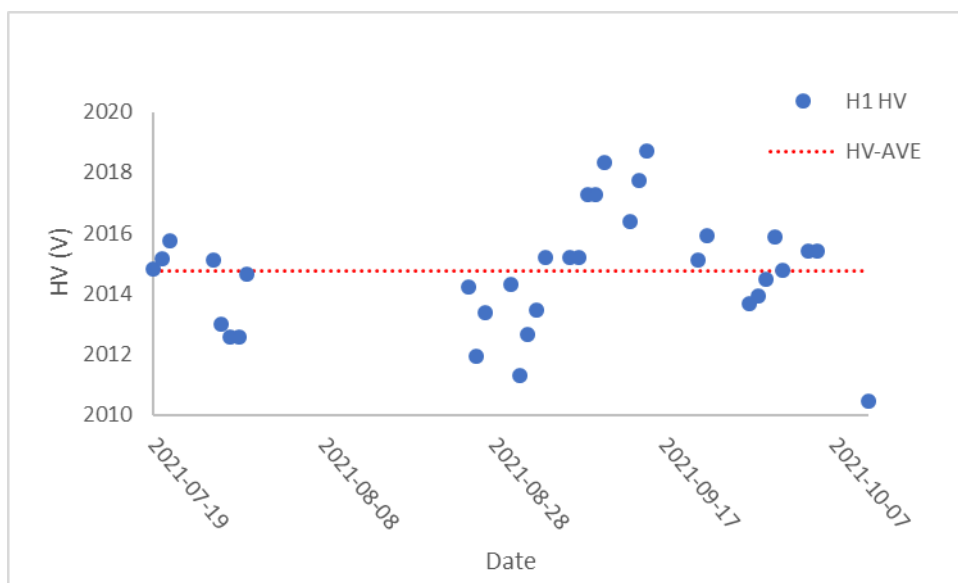


図-5.5 : 検出効率測定に組み込んだ印加電圧測定の結果(H1)

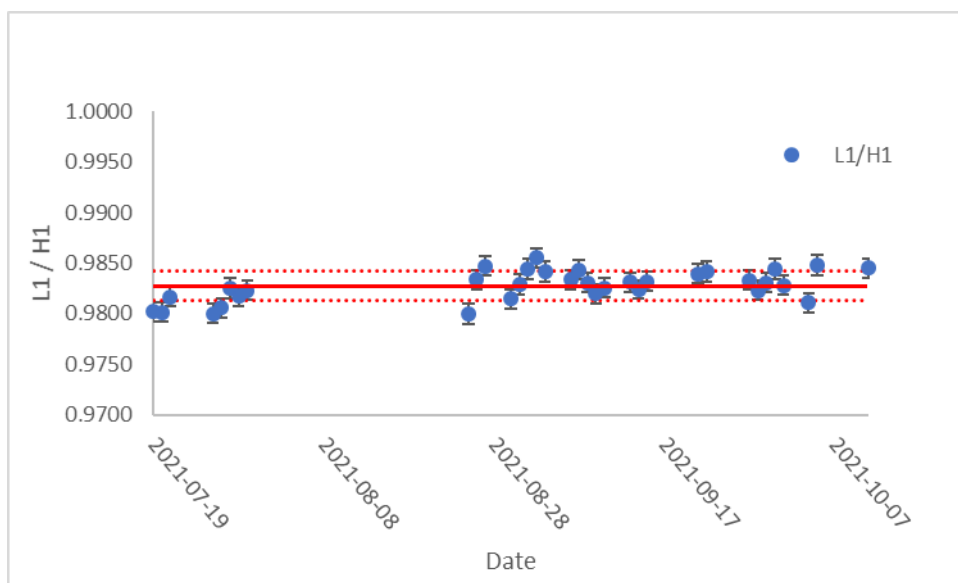


図-5.6 : 印加電圧が安定している際の検出効率(L1/H1)

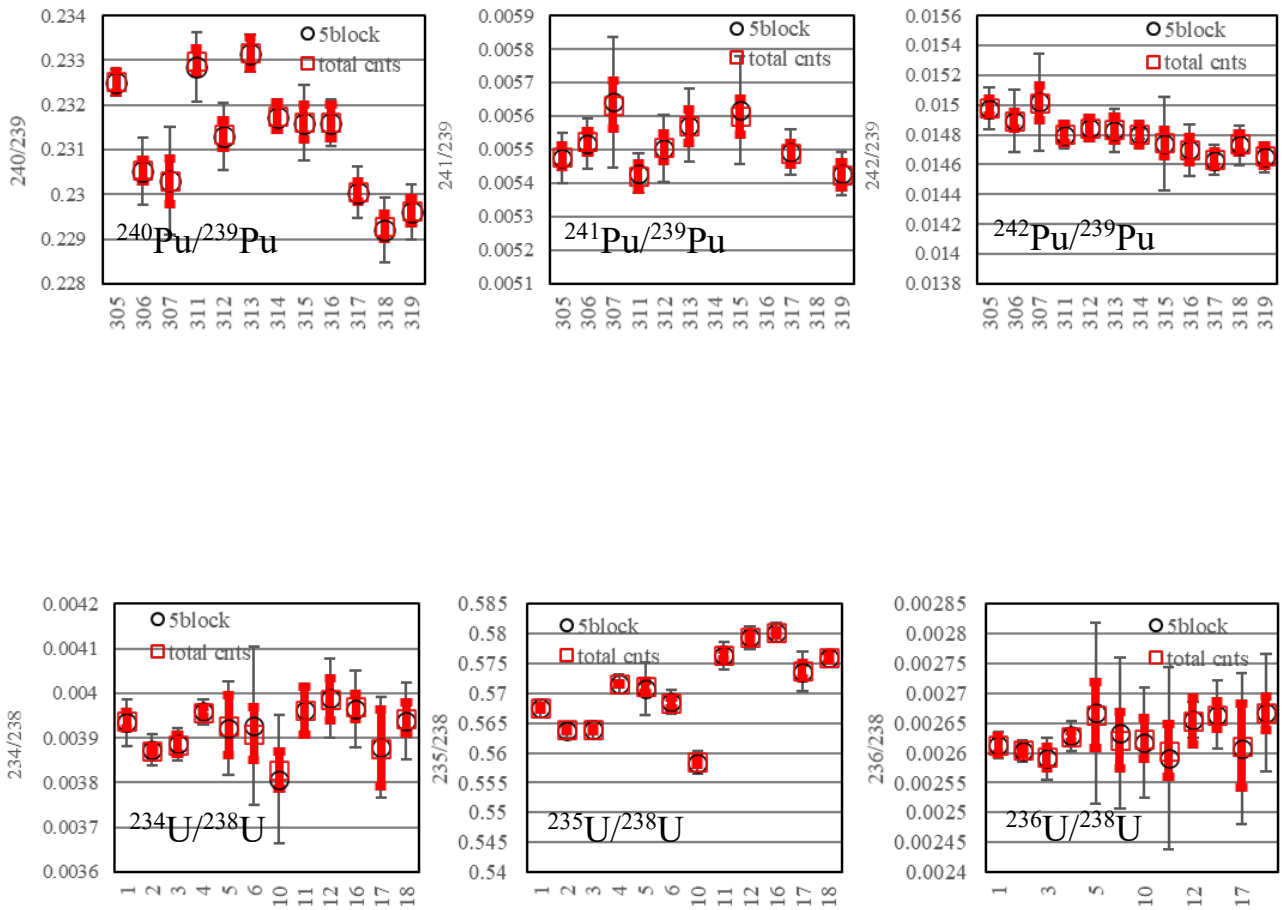


図-5.7 : 総計数値解析法及び5ブロック解析法で得られた同位体比の比較結果
 上図:プルトニウム比の分析結果、下図:ウラン比の分析結果

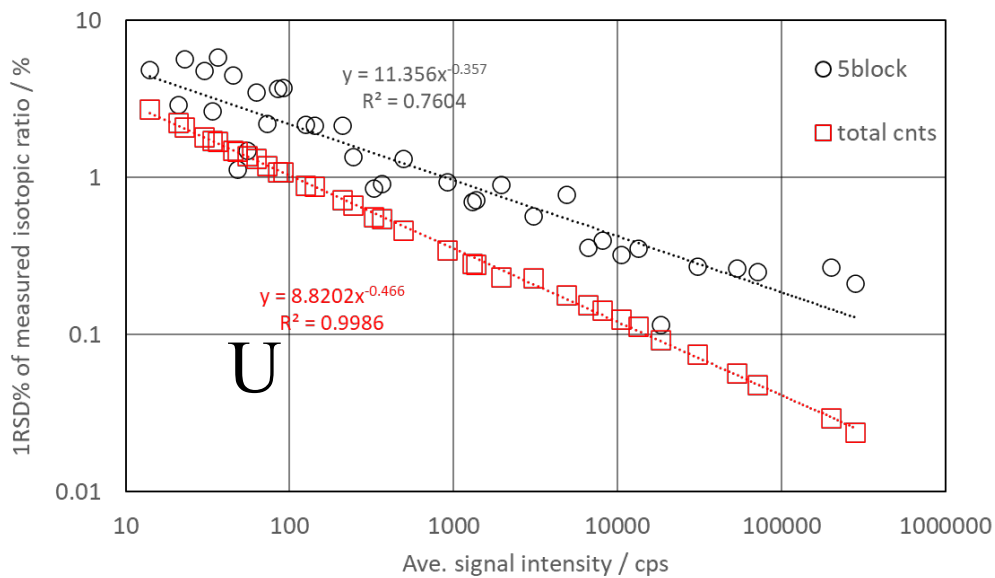
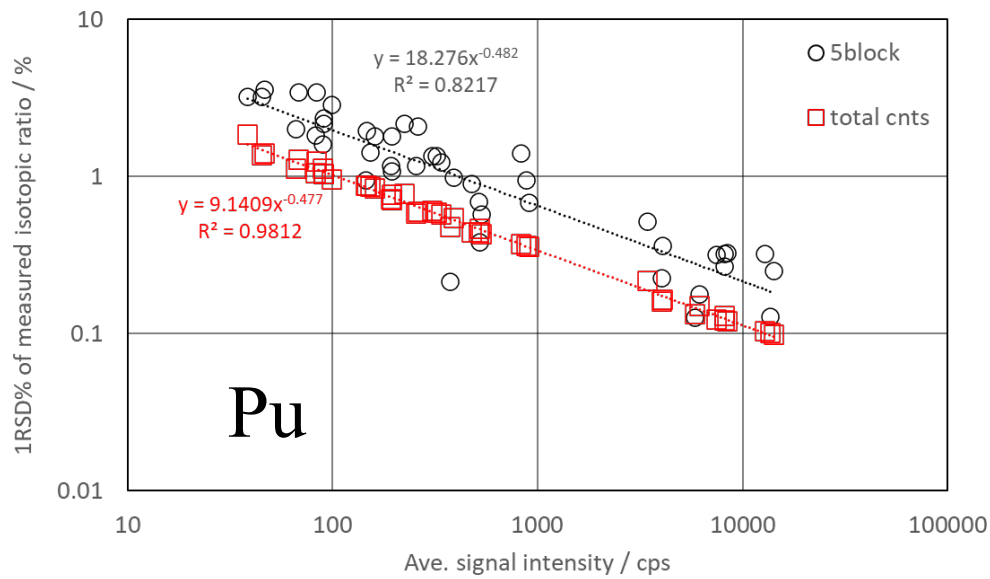


図-5.8 : 総計数値解析法及び5ブロック解析法における測定不確かさの比較結果
上図:プルトニウムの測定不確かさ、下図:ウランの測定不確かさ

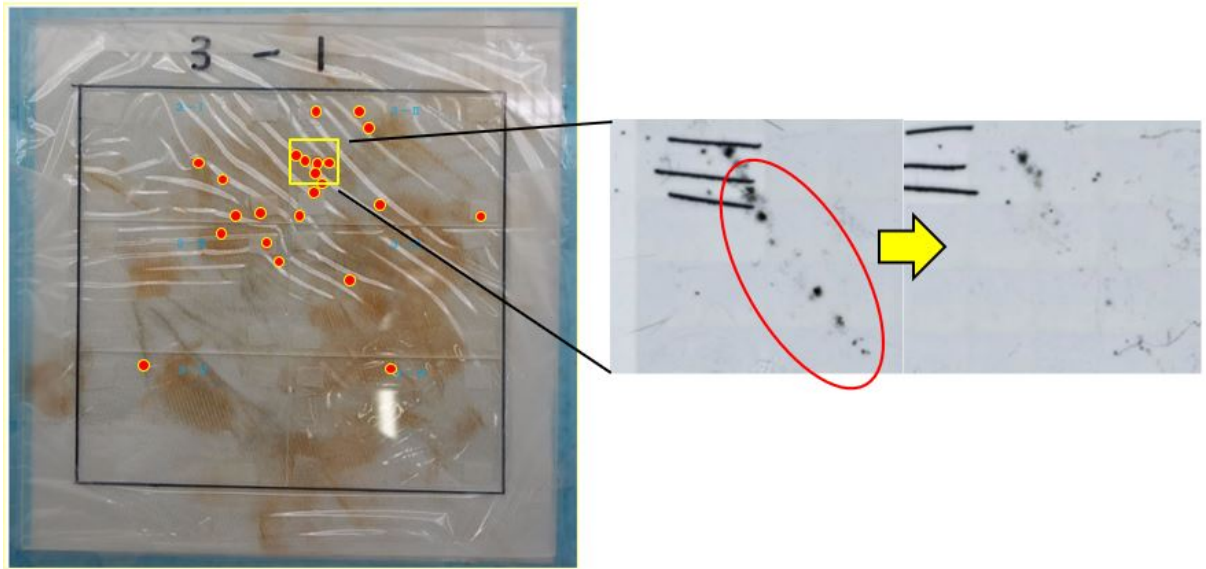


図-5.9 : アルファトラック検出材を用いたプルトニウム粒子の特定
左図:スワイプ試料にアルファトラック検出材を曝露している様子
(赤丸はプルトニウムの付着位置を示す)
右図:プルトニウム粒子回収の前後

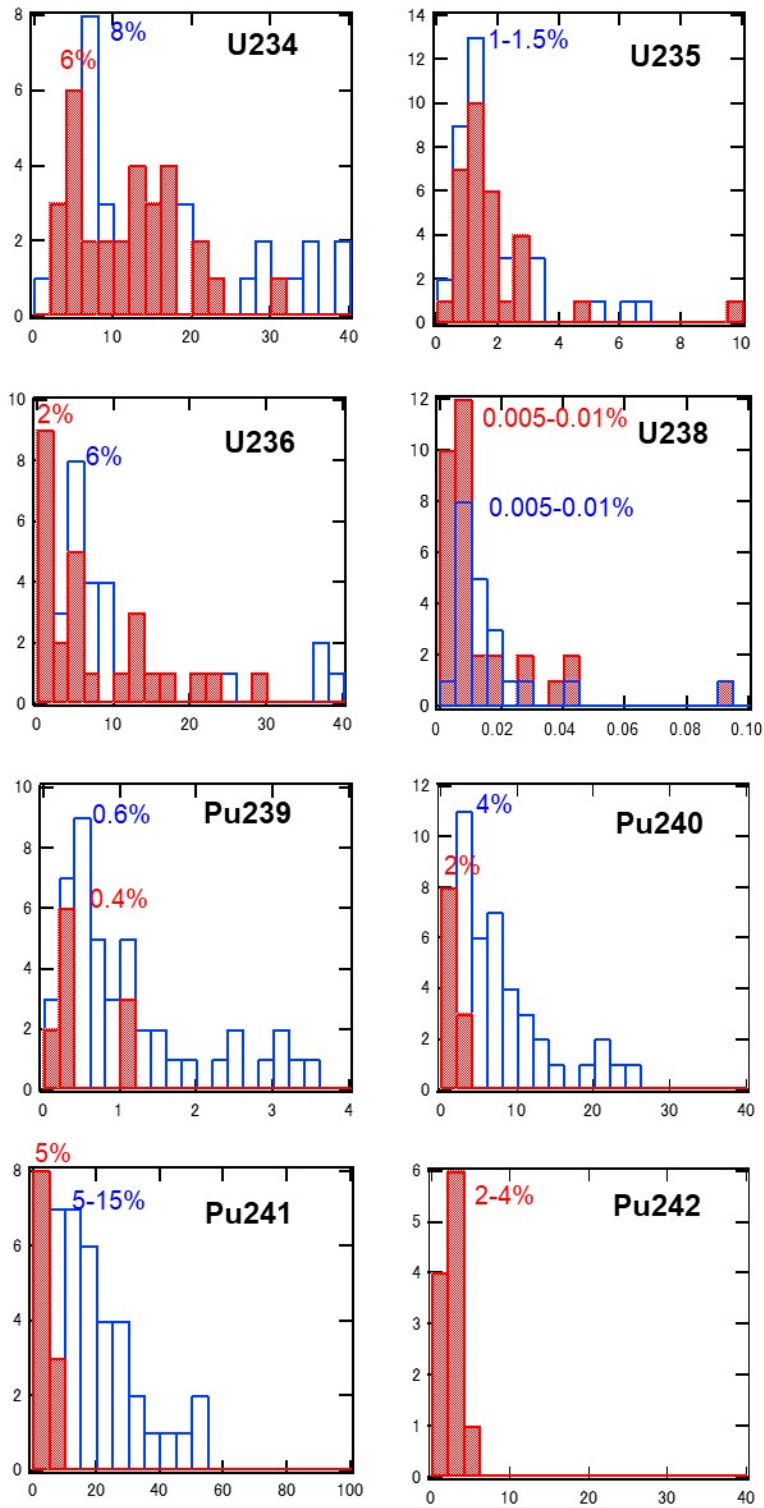


図-5.10 : IAEA 試料の分析精度の度数分布
(赤:2021年報告結果、青:2010年報告結果)

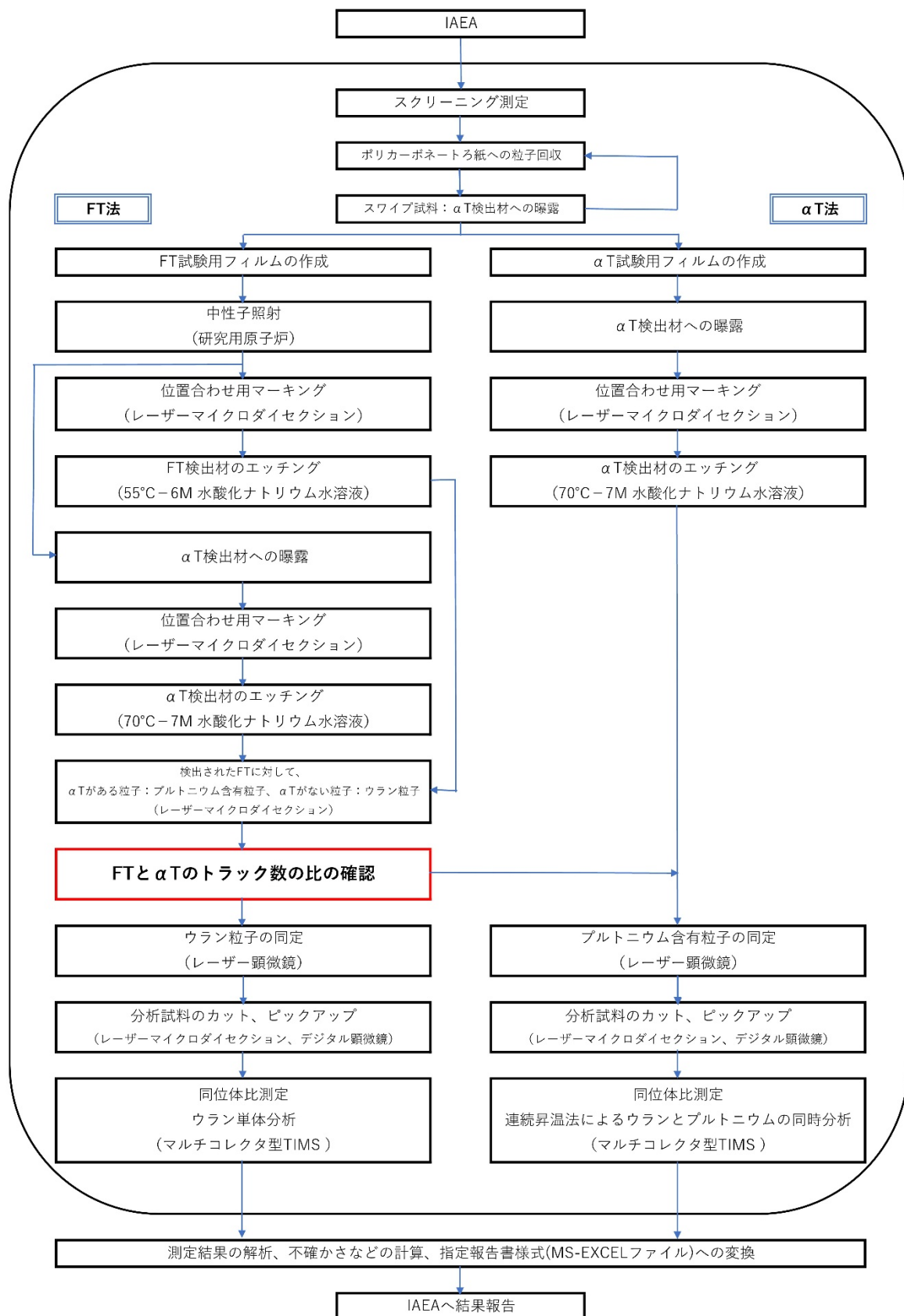


図-5.11 : FT-TIMS 法の分析における手順変更箇所

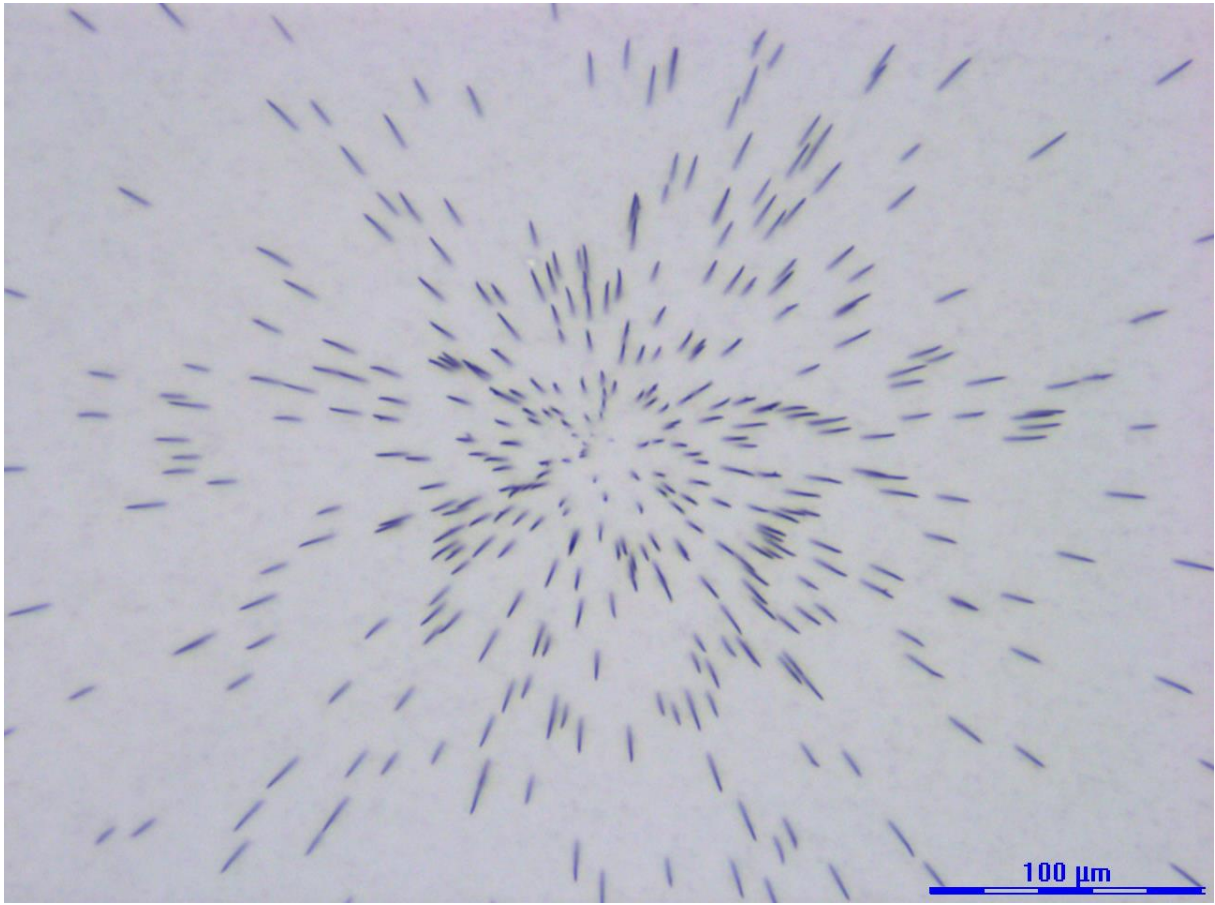


図-5.12 : JRR-3 で照射試験した FT 検出材の FT 像

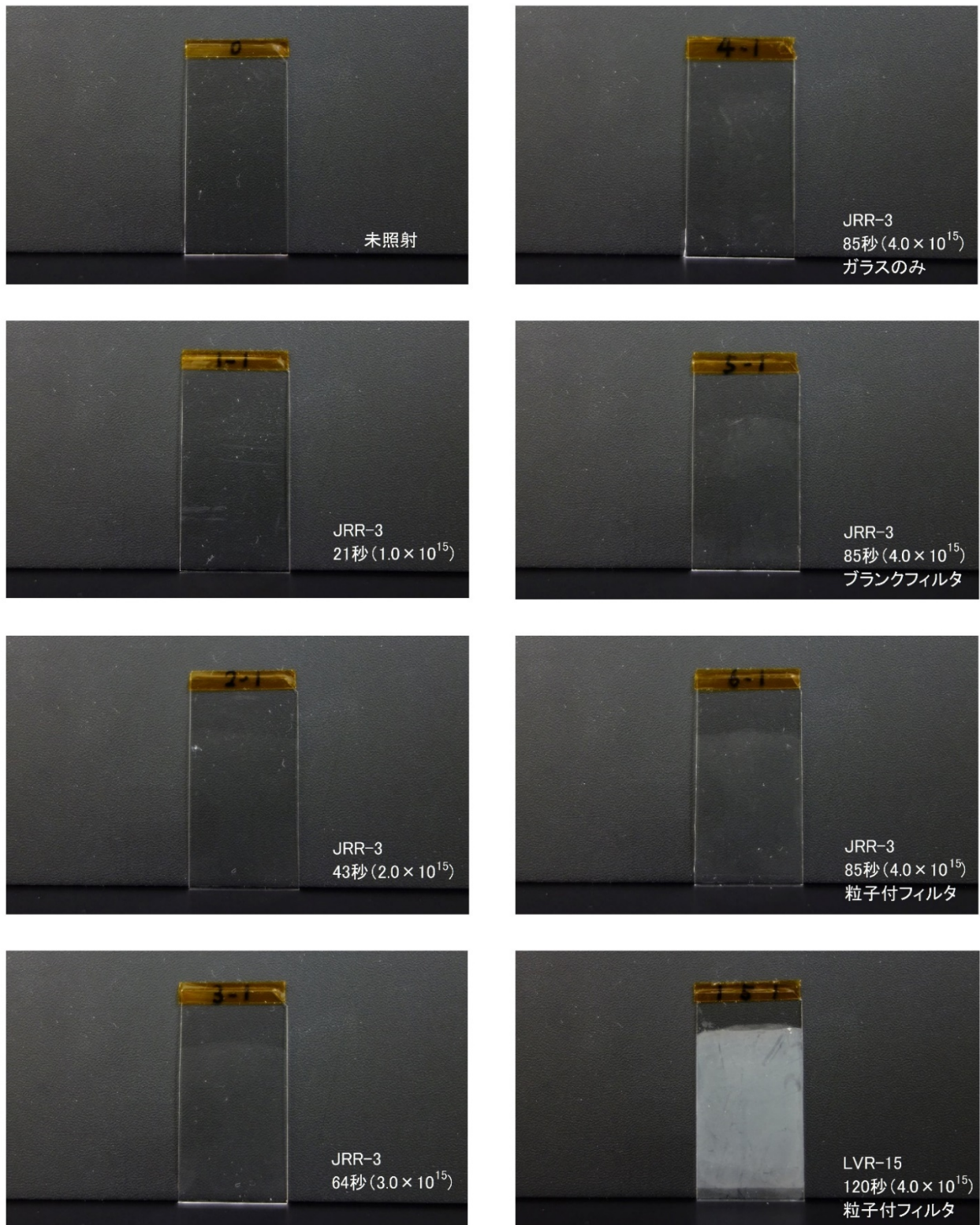


図-5.13 : エッチング後の FT 検出材の白濁状況
 図中、上段は照射した原子炉、
 下段は照射時間と中性子フルエンス(単位: 中性子数/cm²)を示す。

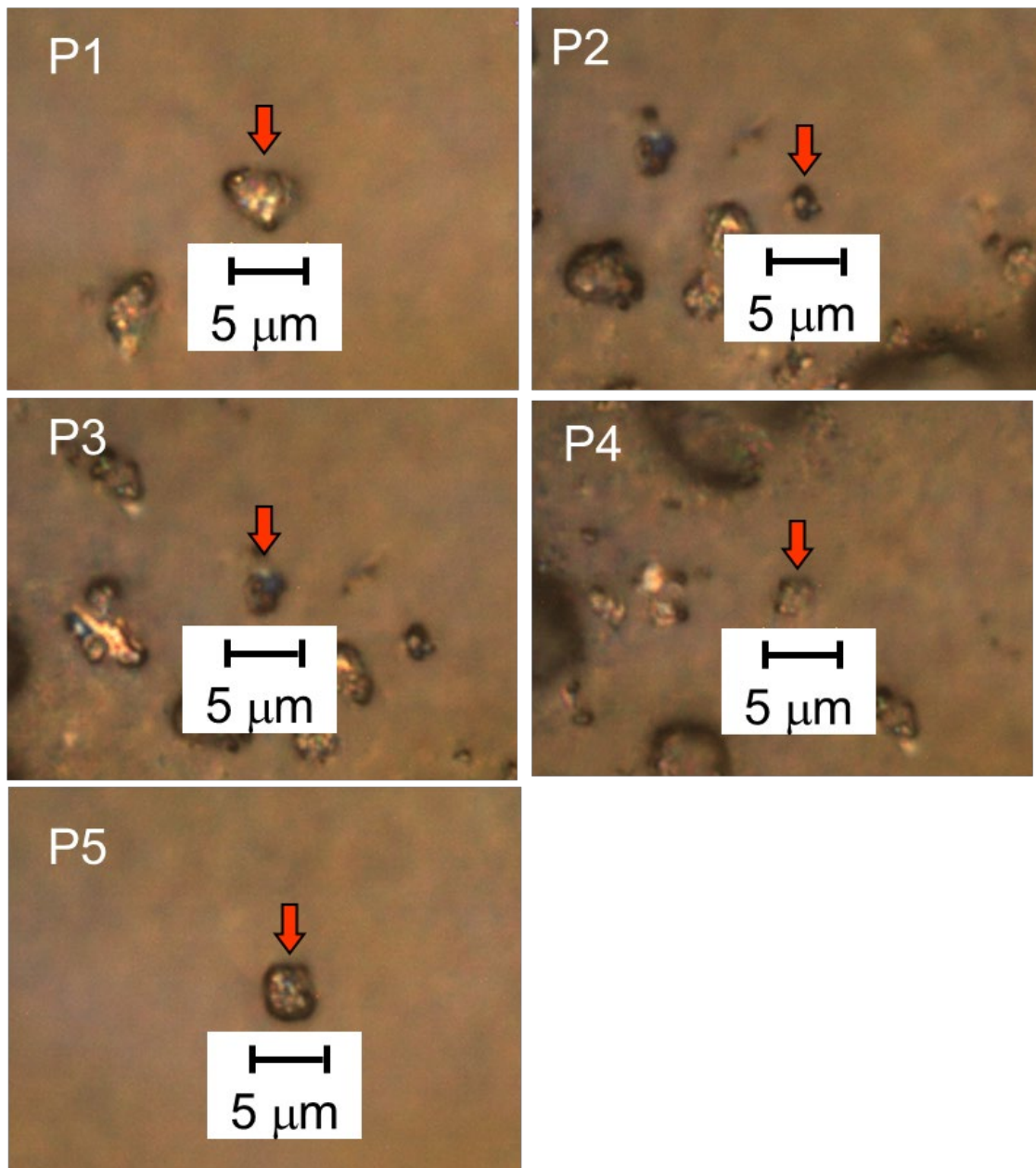


図-5.14 : 分析に用いた二酸化ウラン粒子の光学顕微鏡像

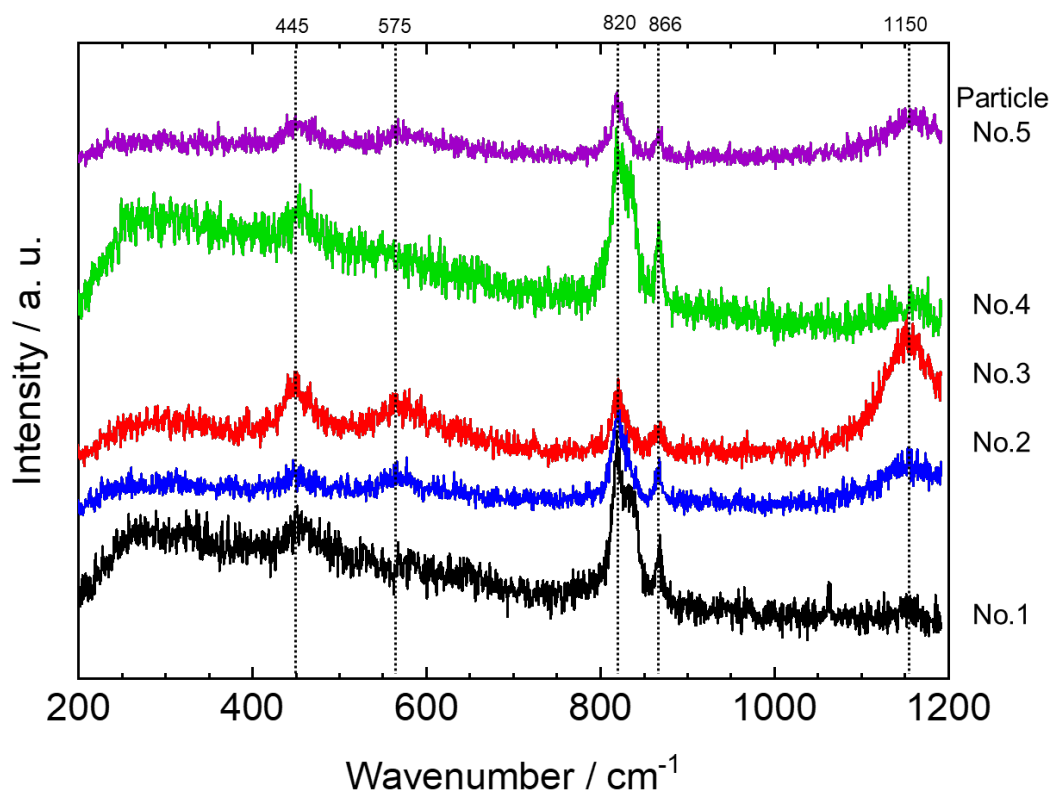
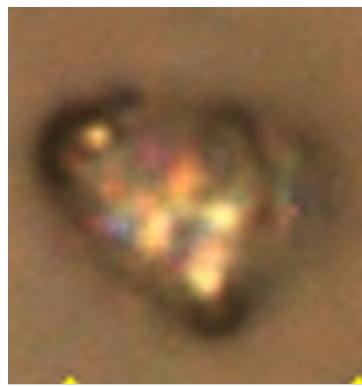
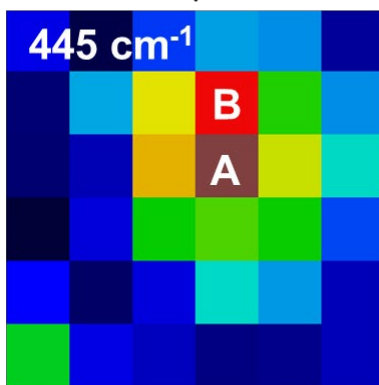


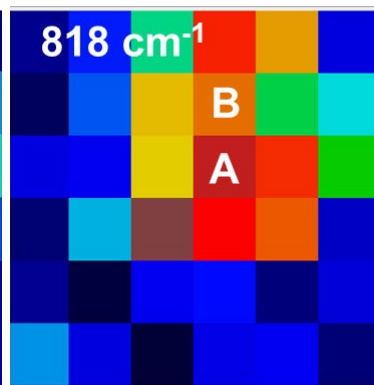
図-5.15 : 二酸化ウラン粒子のラマンスペクトル



5 μm



5 μm



5 μm

散乱強度 / 任意単位



散乱強度 / 任意単位

図-5.16 : P1 の光学顕微鏡像拡大図と各波数におけるラマン散乱光強度のマッピング分析結果

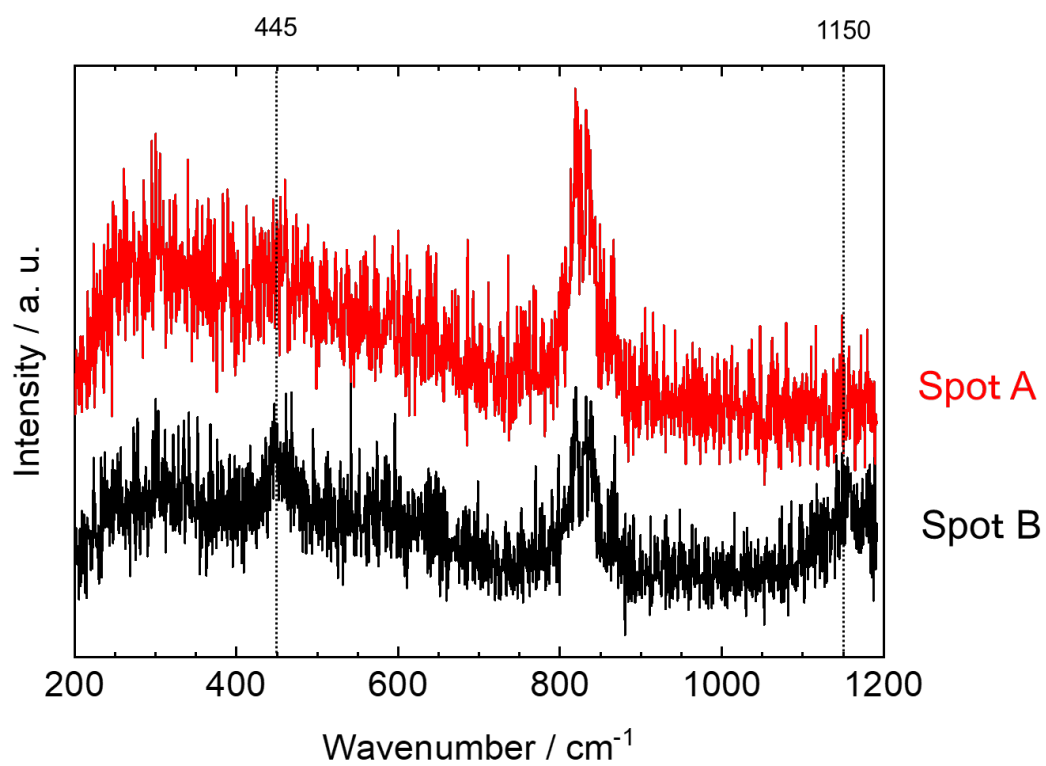


図-5.17 : P1 の A 点と B 点におけるラマンスペクトルの比較

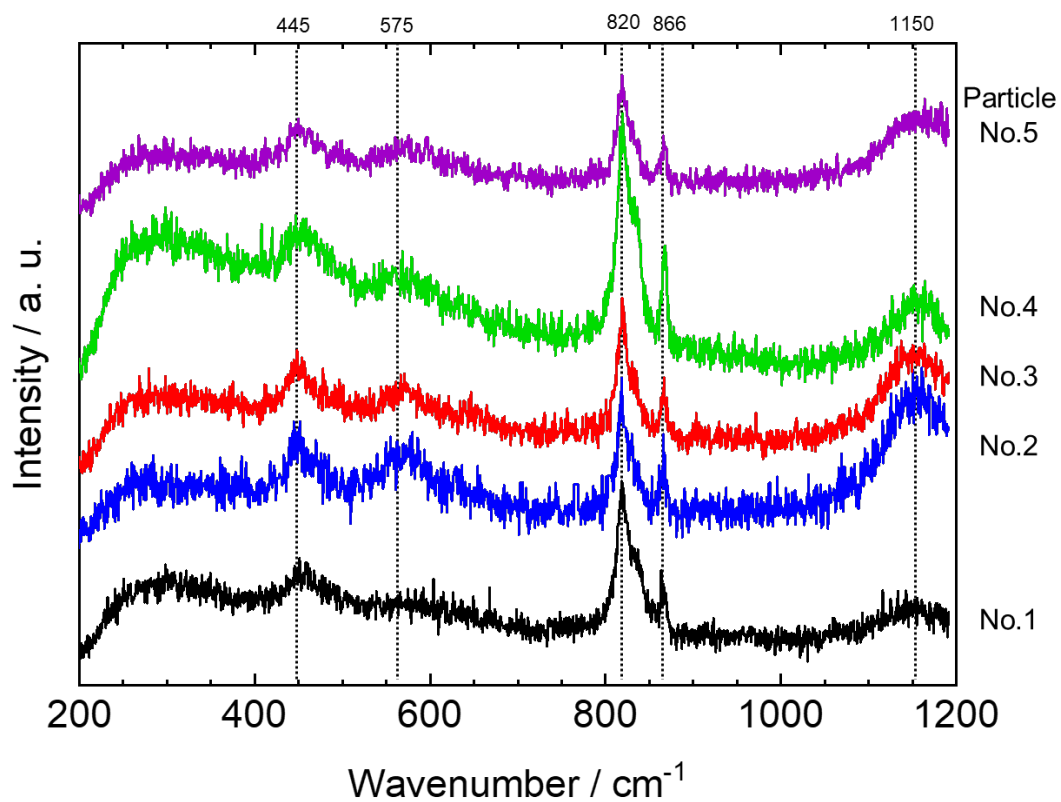


図-5.18 : マッピング-平均化により得られた各粒子のラマンスペクトル

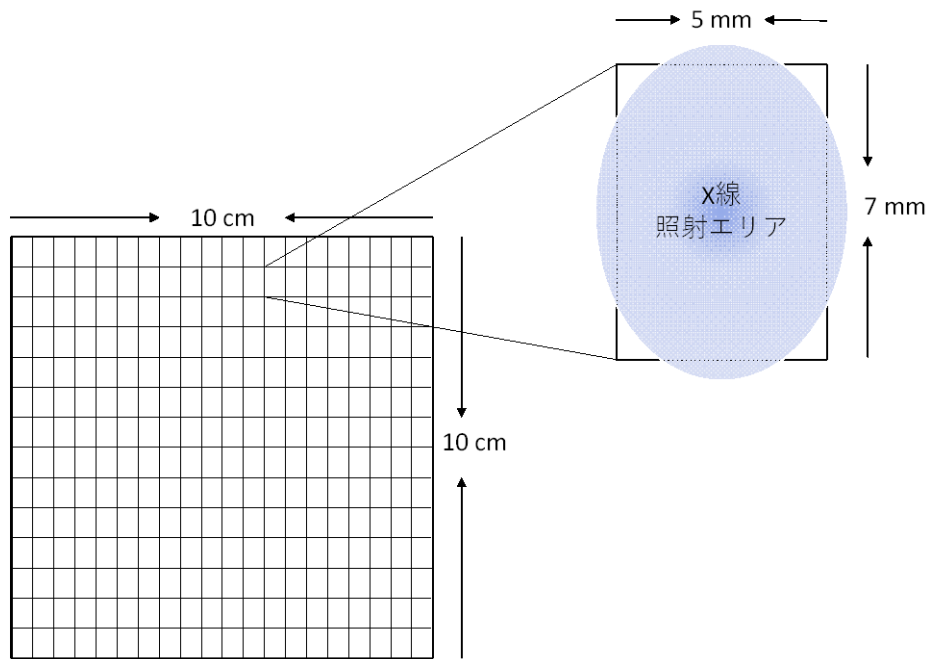


図-5.19 : 元素分布測定装置のスキャンイメージ

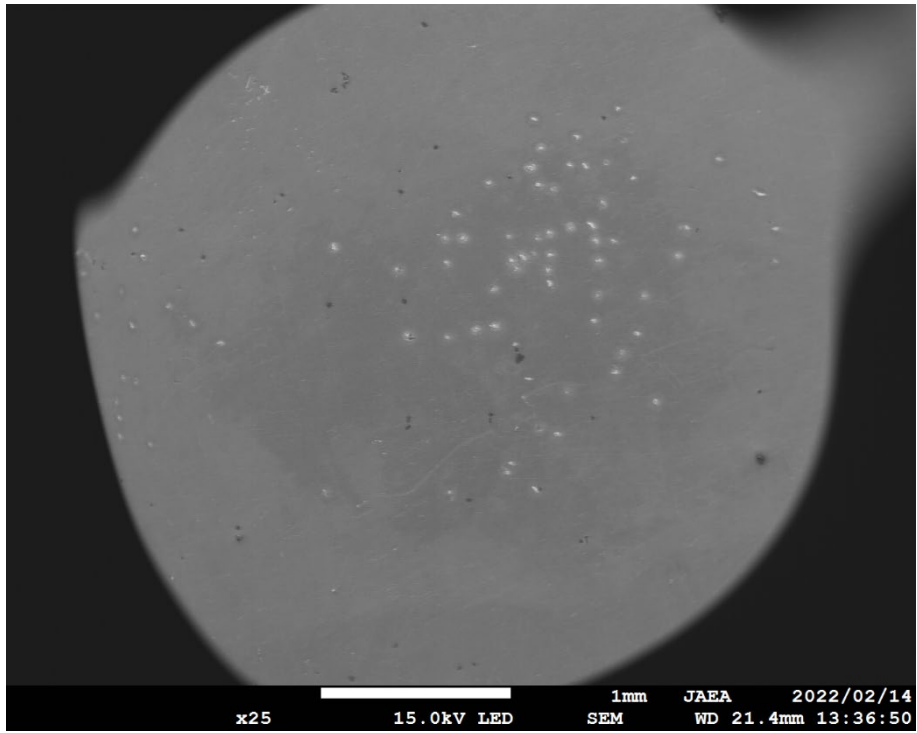


図-5.20 : 低電圧法によりウランを電着した電着面(全体像)

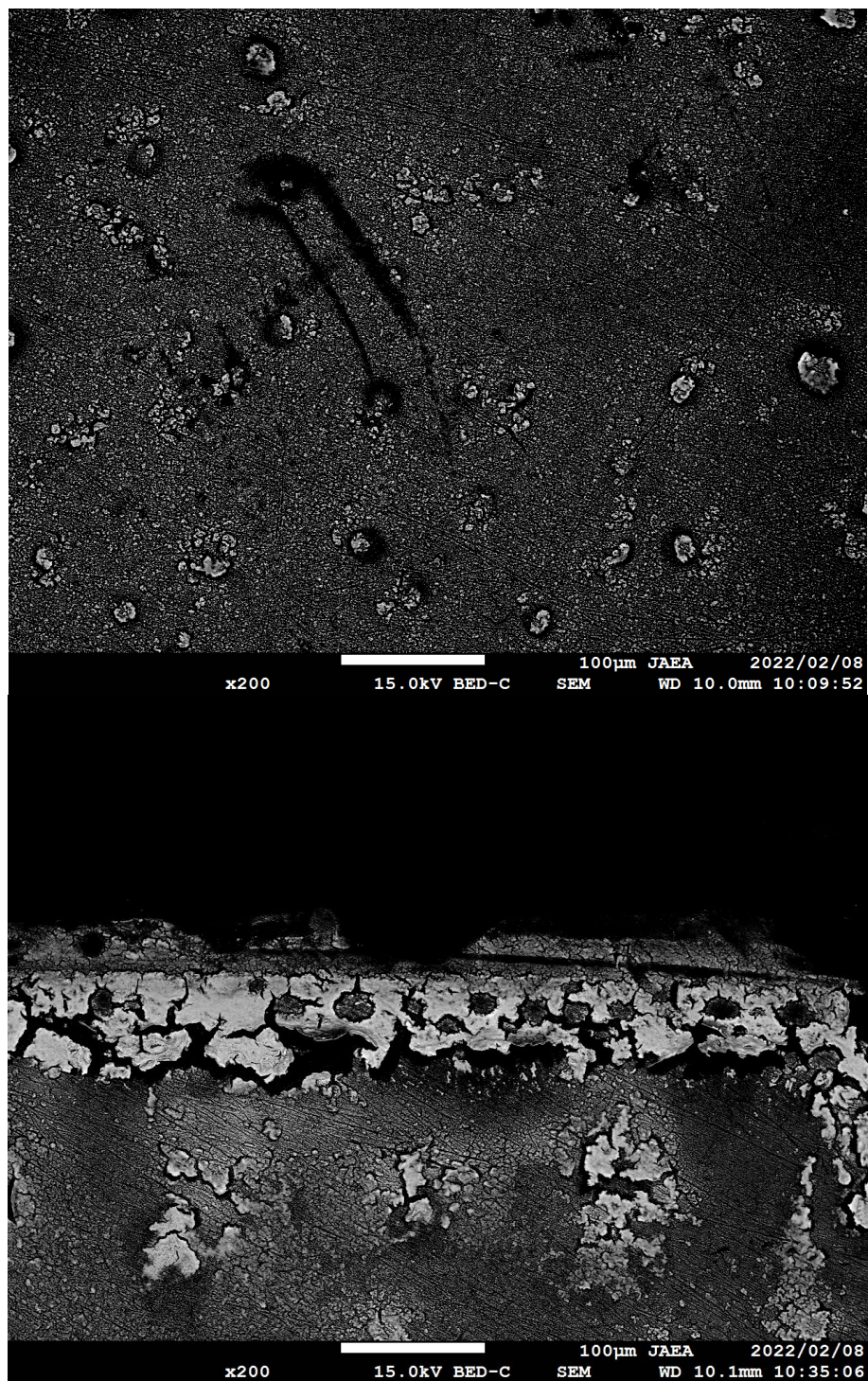


図-5. 21 : 低電圧法によりウランを電着した電着面
(上)中央部、(下)辺縁部