

令和4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

2023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 (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	7
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	7
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	7
3.3. 試験設備の維持管理	8
3.3.1. 既設装置の維持管理	8
4. ウラン粒子の精密同位体比分析法の開発	9
4.1. ^{233}U を含む模擬ウラン粒子の作成と $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定	9
4.2. ^{236}U を含む模擬ウラン粒子の作成と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定	10
4.3. まとめ	10
5. 分析手法適応化試験	11
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	11
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	12
5.3. パーティクル分析 (SIMS 法)	15
5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	17
5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験	22
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定	24
5.7. 保障措置環境分析に関する調査	25
5.8. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	26
5.9. 今後の課題	27
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	29
7. 終わりに	30
7.1 令和4年度の総括	30
8. 略語一覧	32
9. 用語集	33
10. 論文、学会発表実績	36
10.1. 第 23 回「環境放射能」研究会①	37
10.2. 第 23 回「環境放射能」研究会②	42

10.3. 日本放射化学会第 65 回討論会 (2022) ①	48
10.4. 日本放射化学会第 65 回討論会 (2022) ②	58
10.5. 日本放射化学会第 65 回討論会 (2022) ③	68
10.6. カメカテクニカルセミナー2022.....	77

表リスト

表-1.1	： これまでの分析法開発内容	101
表-1.2	： 分析法開発に付随して得られた技術	103
表-3.1	： 設備保守作業一覧(令和4年度)	104
表-3.2	： 清浄度管理作業一覧(令和4年度)	106
表-5.1	： 従来法によるIRMM184(U: 0.1 ppb)溶液の ²³⁶ U/ ²³⁸ U比測定結果	107
表-5.2	： 全量導入法及びU0002溶液による補正による ²³⁶ U/ ²³⁸ U比測定結果	108
表-5.3	： 従来のテフロン溶解容器を用いた時の保障措置環境試料の湿式溶解操作	109
表-5.4	： 大容量のテフロン溶解容器を用いたTX304拭取り材の湿式溶解検討手順概要	110
表-5.5	： TX304拭取り材試料の従来法と今回選定した新法の湿式溶解操作.....	111
表-5.6	： U-Pu混合粒子試料の ²⁴¹ Am/ ²⁴¹ Pu比分析結果.....	112

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	113
図-2.2	: γ 線測定用試料容器	114
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要	115
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム	116
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	117
図-2.6	: SIMS法の分析手順	118
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順	119
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	120
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	121
図-4.1	: IRMM73/2模擬ウラン粒子中のウラン同位体の二次イオンイメージ	122
図-4.2	: IRMM73/2模擬ウラン粒子の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果	123
図-4.3	: U100模擬ウラン粒子の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果	124
図-4.4	: U850模擬ウラン粒子の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果	125
図-5.1	: 保障措置環境試料の採取に用いられる拭取り材の外観	126
図-5.2	: 保障措置環境試料の湿式溶解に用いるテフロン溶解容器の概観図	127
図-5.3	: テフロン溶解容器にTX304を入れた時の外観画像	128
図-5.4	: ウラン同位体比測定結果	129
図-5.5	: 湿式溶解時にテフロン溶解容器に析出した白色粉	130
図-5.6	: 測定法Aによる同位体比標準粉末に含まれるウラン粒子の測定結果	131
図-5.7	: 測定法Bによる同位体比標準粉末に含まれるウラン粒子の測定結果	132
図-5.8	: 計測される二次イオン強度による検出効率の変化	133
図-5.9	: スワイプ試料のアルファスクリーニング用マイラー膜の検討結果	134
図-5.10	: スワイプ試料のアルファスクリーニング用 αT 検出材の αT 像	136
図-5.11	: スワイプ試料(100mm \times 100mm)のPu粒子位置の解析結果	137
図-5.12	: U-Pu混合粒子試料のU、Pu同位体比測定結果	138
図-5.13	: U-Pu混合粒子試料中のPuの精製からの推定経過年数結果	139
図-5.14	: 硝酸ウラニル粒子の光学顕微鏡像(上)と、硝酸ウラニル粒子のラマンスペクトルと他の酸化物粒子のラマンスペクトルとの比較(下)	140
図-5.15	: ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子のSEM像	141
図-5.16	: ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子のEDSスペクトル	142
図-5.17	: ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトルと標準スペクトルの比較	143
図-5.18	: スワブ試料の外観	144
図-5.19	: スワブ試料の先端部と分解の様子	145
図-5.20	: ガンマ線測定用試料台への固定(上)と測定の様子(下)	146

図-5. 21	: スワブ付着位置による ^{241}Am 計数率の変化.....	147
図-5. 22	: スワブ表面の α サーベイの様子	148
図-5. 23	: スワブ表面に付着したSm由来の α サーベイの結果	149
図-5. 24	: 鉛の付着したスワブの元素分布測定結果.....	150

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。令和 2 年度 (2020 年 7 月 29 日署名)、現状の分析能力を反映させた内容に IAEA との契約を改訂して、年間最大 145 試料 (パーティクル分析用試料:110、バルク分析用試料:35) の範囲内で行っている。現在、NWAL は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種類の異なる分析法 (バルク分析、パーティクル分析 (LG-SIMS 法)、パーティクル分析 (FT-TIMS 法)) について認証を取得している数少ない国である。NWAL としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって試料の入手のために役立っている。

1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)

CLEAR は、放射線管理区域であるクリーンルームを有する実験施設で、ISO 規格 14644-1 に準拠した管理を行っており、清浄度は機器分析エリアが ISO クラス 6 (クラス 1,000) 相当、化学処理エリアが ISO クラス 5 (クラス 100) 相当で、クリーンフードが利用可能 (清浄度 ISO クラス 4 (クラス 10) 相当) である。本施設は、核燃料物質及び放射性同位元素の使用許可を有するとともに、通常の実験室 (一般実験室) を有する。

分析装置として磁場型誘導結合プラズマ質量分析計、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4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を行うことを鑑み、IAEAと調整(受入れ可能状況の情報提供等)の上、最大80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令和4年度委託事業仕様書項目5に示す施設・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4年度は、LG-SIMSによるウラン粒子の精密同位体比分析技術の開発を行う。

(4) 分析手法適応化試験(第5章参照)

IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析等の分析結果を用いて、既存のそれぞれの分析手法における課題を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査及び試験を実施する。

(5) 反証のための環境サンプルの分析(第6章参照)

万が一、我が国に対し、未申告の核物質及び原子力活動に係る疑義を IAEA からかけられた場合、国の指示を受け、速やかにこれを反証するために必要となる保障措置環境分析を実施する。

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料の受入れ

IAEA から試料の分析が依頼される際には、試料の ID 番号と数、要求する分析法(バルク分析(非放射性スワイプ、放射性スワイプ、ホットセル試料)、パーティクル分析(LG-SIMS 法、FT-TIMS 法)等の別)、分析の優先度、スクリーニング(放射能測定)結果等が通知される。これらの情報から、事業委託元である原子力規制庁と調整の上、試料を受入れるかどうかを判断し、検討結果を IAEA に通知している。試料を受入れ可能である旨を IAEA に通知した場合は、通常、約 1 週間以内に国際航空貨物により試料が発送される。なお、L 型などの運搬容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「放射性スワイプ」及び「ホットセル試料」の場合には、専門の業者により輸送され、NUCEF で受入れる。試料の受入れ後は、試料の ID 番号や数などに相違がないことを確認し、IAEA に受領した旨、通知を行う。

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

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

数日後、国際航空貨物輸送(DHL)により試料が送付される。この試料が、事前に連絡のあった ID と同一のものであるか複数名で確認し、試料を受け入れる。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・裏面の写真を取り、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、核物質質量としておおむね一試料あたり 1 Bq 未満の試料については、高度環境分析研究棟のクリーンルームで分析し、1 Bq を超えた試料については、NUCEF で分析するなどの仕分けを行う。なお、ホットセル試料についてはスクリーニングの必要がないため、未開封の状態ですぐに NUCEF へ運搬し、ID 及び員数確認のうえ分析を行う。

2.3. バルク分析技術

IAEA から分析依頼されるバルク分析試料は、航空メール便として送付が可能な「環境試料」と、L 型などの容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「ホットセル試料」に IAEA によって分別されており、この種類ごとに IAEA から分析が依頼される。この両種類のバルク試料に対応できるように「環境試料」は CLEAR で化学処理・同位体比測定を行い、「ホットセル試料」は NUCEF で化学処理を行った後、同位体比測定に適切なウラン濃度に希釈し、CLEAR に搬入して分析を行っている。同位体比測定法はどちらも誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて同じ測定条件で分析している。「環境試料」も「ホットセル試料」もほとんどはスワイプ試料であり、外見上の違いはない。しかし、試料に付着しているウランが「環境試料」では数十 ng 量であるのに対して「ホットセル試料」では mg 量と 10^5 倍以上も開きがあることや、不純物元素組成など、採取場所に起因する組成の違いが大きいので、それぞれの試料に適した化学処理法を用いてウランとプルト

ニウムの分離を行っている。バルク分析試料の受入れから分析方法、報告までの概要を図-2. 3 に示す。また、CLEAR と NUCEF それぞれで行っている化学処理方法の詳細を図-2. 4 と図-2. 5 に示す。令和 4 年度に報告したバルク分析試料数は、30 試料 (CLEAR: 14 試料、ブランク試料 1 試料、NUCEF: 12 試料、ブランク試料 3 試料) であった。

2.4. パーティクル分析技術(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、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。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 4 年度に報告したパーティクル分析(SIMS)の試料数は、25 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。この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う。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。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。令和 4 年度は、IAEA からの FT-TIMS 分析用試料の受入れはなかった。

3. 施設、設備等の維持管理

3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理

CLEARは、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律に基づく核燃料物質使用施設、放射性同位元素等の規制に関する法律に基づく放射性同位元素使用施設である。法令及び所内規定(原子力科学研究所少量核燃料物質使用施設等保安規則、原子力科学研究所放射線障害予防規程、原子力科学研究所放射線安全取扱手引)に基づき適切に管理を行った。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4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/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/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、これをエアアブラックとしている。ウランのエアアブラック値は、クリーンルーム全域においてプロセスアブラックと比較して十分低い量であった。令和4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装置、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、四重極誘導結合型プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 α 線スペクトル測定装置、高分解能 γ 線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光 X 線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、大型二次イオン質量分析装置、電子プローブ X 線マイクロアナライザー、マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。今年度も適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。

4. ウラン粒子の精密同位体比分析法の開発

保障措置環境試料中のウラン粒子の同位体比分析において、低存在度ウラン(^{233}U 、 ^{236}U)の同位体比は ^{237}Np からの壊変と Th 炉の傍証や再処理に関する情報として利用することができる。 ^{233}U は現在 LG-SIMS を利用したウラン同位体比のルーチン分析では測定されておらず、 ^{233}U を含めた同位体比測定を LG-SIMS で行う場合は ^{233}U を含む粒子状標準の作成方法や測定手法の確立が必要となる。そこで、今年度はこの低存在度ウランの同位体比測定に関わる分析手法の開発と課題の抽出を目的として、多孔質シリカ粒子を用いて同位体比標準溶液を含浸させることで低存在度ウランを含む模擬ウラン粒子を作成する方法の検討と LG-SIMS を用いた作成した模擬ウラン粒子の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定を行った。 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定精度は 5%以下となることを目標とした。

4.1. ^{233}U を含む模擬ウラン粒子の作成と $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定

微小粒子に含まれる低存在度ウランの同位体比($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$)を測定するために、同位体比標準溶液 IRMM73/2($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}=6.94 \times 10^{-1}$)と多孔質シリカ粒子を用いて模擬ウラン粒子を作成した。2.21 ppm の IRMM73/2(溶液量 1.80 g)を PFA 容器内で加熱濃縮した後、走査型電子顕微鏡(SEM)観察の標識として 1000 ppm のルテチウム標準溶液 0.5 mL を加えてから蒸発乾固し、10 μL の 2% 硝酸に溶解した。そこに溶液量と同重量の微細シリカ粒子(粒径 4~6 μm)を加えた後、一晚静置することで溶液を浸透させた。PFA 容器内のウラン同位体比標準溶液が浸透した模擬ウラン粒子は加熱乾燥させた後に綿製の布で拭き取り、布に付着した模擬ウラン粒子をインパクトで吸引してガラス状炭素試料台上に回収した。この試料台を LG-SIMS(CAMECA 製 IMS-1300HR3)に導入し、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ を測定した。 ^{233}U を含む同位体比測定に適した検出器位置や条件を決定するために標準物質で校正する必要があるが、 ^{233}U を含む同位体標準粒子は入手が困難であるため、既存の同位体標準粉末(NBS-U100)に含まれるウラン粒子を利用し、質量差別効果の補正係数と各検出器の検出効率を導出した。その後 ^{233}U を含む同位体比測定に適した検出器位置を U100 から得られるウラン同位体のピークと二次イオンイメージを観察しながら決定した。U100 による LG-SIMS の校正後に模擬ウラン粒子を乗せた試料台を測定部に導入し、標識として添加したルテチウムの二次イオンイメージを観察して模擬ウラン粒子の位置を特定した。この模擬ウラン粒子に酸素イオン(O_2^+)を照射することにより、 ^{233}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 及び $^{238}\text{U}^1\text{H}$ を測定した。この $^{238}\text{U}^1\text{H}$ は、ウラン水素化物の補正計算に利用する。図-4. 1 は模擬ウラン粒子の ^{233}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U のイオンイメージであり、模擬ウラン粒子から正常に ^{233}U を含むウラン二次イオンを計測できていることがわかる。図-4. 2 には 16 個の模擬ウラン粒子に対する $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定結果(●)及び IRMM73/2 の保証値(点線)を示した。不確かさは測定値の標準誤差(2σ)(約 1%)を示す。個々の模擬ウラン粒子の測定値($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$)は 16 粒子中 13 粒子が IRMM73/2 の保証値に対して不確かさの範囲内で一致した。

以上の結果から、同位体比標準溶液を多孔質シリカ粒子に浸透させる方法は ^{233}U のような低存在度ウランを含む粒子を作成するのに有効であり、 ^{233}U 二次イオンのビーム軸調整に使用する作業標準として十分な性能を有していることがわかった。同位体比測定の結果については、おおむね浸透させた同位体比標準溶液の保証値と一致し、目標としていた測定精度を満たした。しかし、多孔質シリカを母材とする模擬ウラン粒子は環境試料中に見られるウラン酸化物の粒子と比較して帯電を起こしやすく、安定した測定が困難な粒子も見つかった。この粒子の帯電は測定の可否だけでなく、測定結果の正確さや精度にも影響を与えている可能性があるため粒子の帯電を緩和するような手法を新たに考案する必要がある。

4.2. ^{236}U を含む模擬ウラン粒子の作成と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定

低存在度ウランの同位体比($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)の測定検討に用いる模擬ウラン粒子の作成には、同位体比標準粉末 NBS-U100($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=4.22 \times 10^{-4}$)と NBS-U850($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=2.67 \times 10^{-2}$)を用いた。まず、U100 及び U850 をそれぞれ約 1.2 mg 分取してから硝酸と塩酸で溶解、加熱濃縮した。その後は IRMM73/2 を利用した模擬ウラン粒子の作成方法と同様に濃縮液を微細シリカ粒子に浸透させて模擬ウラン粒子を作成した。この模擬ウラン粒子を綿製の布で拭き取り、吸引によりガラス状炭素試料台上に回収した。本実験で作成した模擬ウラン粒子はウランの二次イオンイメージを観察して粒子位置を特定し、模擬ウラン粒子 1 個毎に ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U 及び $^{238}\text{U}^1\text{H}$ を測定した。図-4.3 に 12 個の U100 模擬ウラン粒子に対するウラン同位体比($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)の測定結果(●)及び保証値(点線)を示した。図-4.4 は U850 模擬ウラン粒子 10 個に対するウラン同位体比($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)の測定結果(●)及び保証値(点線)である。不確かさは両方とも測定値の標準誤差(2σ)を示しており、相対不確かさは U100 模擬ウラン粒子は、約 2.9%、U850 模擬ウラン粒子は約 2.4%であった。個々の模擬ウラン粒子の測定値($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)は U100 模擬ウラン粒子で 12 粒子中 11 粒子、U850 模擬ウラン粒子で 10 粒子中 9 粒子が保証値に対して不確かさの範囲内で一致し、目標とした精度を満たした。この実験では 4.1. 章よりもウラン量を増加させたことで、模擬ウラン粒子の位置をウランの二次イオンで把握することができ、LG-SIMS で観察する場合は標識用の元素を混合する必要がないこともわかった。本実験で作成した模擬ウラン粒子についても、いくつかの粒子で帯電が観察され、同様に帯電の緩和方法を考える必要がある。

4.3. まとめ

今年度は、低存在度ウランの同位体比測定に関わる分析手法の開発と課題の抽出を目的として、多孔質シリカ粒子に同位体比標準溶液を浸透させる手法で低存在度ウランを含む模擬ウラン粒子を作成し、実際に作成した ^{233}U や ^{236}U を含む模擬ウラン粒子の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ を LG-SIMS によって測定した。従来の測定では測定対象としていなかった ^{233}U に関して、 ^{233}U を含む模擬ウラン粒子を作成することで ^{233}U の二次イオンを計測することが可能になった。本実験で作成した ^{233}U を含む模擬ウラン粒子と ^{236}U を含む模擬ウラン粒子に対する同位体比測定の結果はほとんどが浸透させた同位体比標準溶液の保証値と不確かさ(標準誤差(2σ))の範囲で一致し、目標とした測定精度 5%以下を満たした。模擬ウラン粒子中のウラン同位体に対して目標とした精度を満たす測定結果が得られた一方で、多孔質シリカを母材とした模擬ウラン粒子は帯電しやすく、測定ができない粒子も多く存在した。この帯電は同位体比測定の結果にも影響を与えている可能性があり、より正確な測定結果が得られる粒子の数を増やすには模擬ウラン粒子の帯電を緩和する新たな方法を考える必要がある、これについては今後の課題とされる。

5. 分析手法適応化試験

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

^{236}U はウランの中性子照射などにより人工的に生成される。天然には ^{236}U がほとんど存在しないため、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 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。拭取りに使用する綿布には、天然由来のウランが約 3 ng 程度含まれている。保障措置環境試料のバルク分析では、綿布ごと分析するため、綿布由来のウランにより希釈され、試料中の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が見かけ上低めに検出される。よって、極微量の ^{236}U を正確に測定するためには、より低い $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定が要求される。

現在のバルク分析では、試料分解後、試料溶液を 3 つ(同位体比測定、U 濃度定量、予備)に分割している。このため、同位体比測定用試料溶液中の U 濃度は、0.1~0.2 ppb 程度(^{238}U : 100~200 mV 程度 ($0.63\sim 1.25\times 10^7$ cps 相当))である。試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 10^{-7} レベルの場合、この U 濃度では、 ^{236}U の計数率が数 cps 程度であるとともに、 ^{238}U からのテーリングの影響により、低い $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を精度良く測定できないという課題があった。マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)を用いて、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 1.245×10^{-7} である IRMM184(U 濃度: 0.1 ppb)を通常の方法(積算時間 4.2 秒、10 サイクル)により測定したところ、相対標準偏差(2σ)は 87%以上であり、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を正確に測定できなかった(表-5. 1)。そこで、本年度は、 10^{-7} レベルの低 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を MC-ICP-MS により精度良く測定する方法を検討した。

MC-ICP-MS による $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定では、下記の式のように、試料の測定で得られた $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比から ^{235}U の水素化物の影響と ^{238}U からのテーリングの影響を補正(減算)する必要がある。

$$^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = R \times ^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{net} \quad \dots (1)$$

$$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{net} = ^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.} - P1 \times ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.} - P2 \quad \dots (2)$$

ここで、

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$: 測定結果

R: マスバイアス及び検出器の収率補正項

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{net}$: 正味の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.}$: 試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値

P1: 水素化物生成率

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.}$: 試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値

P2: ^{236}U に対する ^{238}U のテーリングの割合(^{238}U テーリング補正項) P1 は CRM U015 (U 濃度: 1 ppb)

P2 は CRM U0002 (U 濃度: 1 ppb) を試料測定の間際に 3 回(最初、中間、最後)測定し、その平均値及び標準偏差として求められる。通常、P1 は数%、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.}$ は 1% 未満で評価可能である。そこで、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比をより精度良く測定するための改善点として、①試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{mean.}$ に着目し、測定溶液の一部を分取し、乾固・濃縮し、試料溶液全量を ICP-MS に導入・測定する高感度測定法(全量導入法)を適用する方法及び②P2 に着目し、補正項を算出するために測定する U0002 同位体標準液の U 濃度を 10 倍高くし、より小さい標準偏差で測定する方法を考案し、測定によって得られる標準偏差の低減化について検討した。

① 全量導入法による $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定

MC-ICP-MS 測定において高計数率を得るためには、試料中の U 濃度を高くする必要がある。し

かしながら、U 濃度を高くするために測定溶液の量を減らしすぎると、測定中に試料溶液が無くなってしまふという欠点がある。そこで、試料溶液を全量導入し、試料導入時及び消耗時の空気の混入等の影響がない部分の計数を積算し、同位体比を求めることとした。試料溶液の一部(2 mL)を蒸発乾固後、0.2 mL の 2%硝酸に溶解し、得られるシグナル強度を 10 倍にすることを想定し、U 濃度が 1 ppb の IRMM184 同位体標準液を全量導入法により測定した。全量導入法による測定の結果、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は、標準偏差(2 σ)の範囲内で保証値と一致した。この時の相対標準偏差(2 σ)は 33%~42%であり、従来法よりも標準偏差を 2 倍以上小さくすることができた(表-5. 2(a))。

② ^{238}U テーリング補正項(P2)の標準偏差の改善

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}_{net}$ の標準偏差を更に小さくするため、1 ppb としていた CRM U0002 の U 濃度を 10 ppb とし、同様の方法で ^{238}U テーリング補正項(P2)を導出した P2 値は、U 濃度が 1 ppb の時に $(2.59 \pm 1.87) \times 10^{-8}$ 、10 ppb の時に $(2.80 \pm 0.27) \times 10^{-8}$ であり、相対標準偏差(2 σ)を 72%から 9.5%に改善できた。10 ppb の U0002 同位体標準溶液の測定から求めた P2 値を使用した場合においても、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は、標準偏差(2 σ)の範囲内で保証値と一致した。この時の相対標準偏差(2 σ)は 28%~37%であり、U 濃度 1 ppb の CRM U0002 同位体標準溶液で求めた P2 値を使用した場合と比較して、相対標準偏差を 4%~5%小さくすることができた(表-5. 2(b))。

③ まとめ

以上の検討から、少ない溶液量で測定溶液中の U 濃度を高くし、全量導入法により測定することで、試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の相対標準偏差を従来法よりも 1/2 以下に小さくすることができた。また、 ^{238}U テーリング補正項(P2)の算出に、従来よりも 10 倍高濃度の U 同位体標準溶液を使用することで、試料の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の相対標準偏差を更に 4%~5%小さくすることができた。今後、開発した本手法を 10^{-7} レベルの低 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定が必要な試料に適用していく。

5.2. バルク分析技術(NUCEF)

NUCEF では放射性の保障措置環境試料の分析を行っている。放射性試料は主としてホットセル設備内を拭取り採取された物であり、その拭取り材には J-Type と呼ばれるセルロース製のスマヤろ紙が用いられている。一方、原子力施設等の床や壁面、装置表面などから拭取り採取される非放射性試料の拭取り材には TX304 と呼ばれる綿製の布が用いられている。最近では、IAEA 査察官により非放射性試料として採取された TX304 に放射性物質が付着している場合があり、そのような TX304 は放射性試料として扱われ、NUCEF に分析依頼される。このため、NUCEF では、スマヤろ紙と TX304 の二種類の拭取り材の放射性試料の分析に対応する必要がある。

NUCEF で受領した放射性試料拭取り材の溶解は湿式溶解により行われる。スマヤろ紙と TX304 の二種類の拭取り材の外観を図-5. 1 に示す。スマヤろ紙は約 2.5 cm 径の円形ろ紙に半円形のろ紙が両端に付属した形状であり、TX304 は約 10 cm 角の形状である。湿式溶解においては拭取り材の溶解に加えてケイ酸塩除去も行われ、その操作は拭取り材を酸溶液に浸漬してホットプレート上で加熱する方法で行っている。これまで湿式溶解には、スマヤろ紙と TX304 のいずれについても同じ寸法形状のテフロン溶解容器(有効容量:16 mL)を用いてきた。図-5. 2 にテフロン溶解容器の概観図を示す。スマヤろ紙については、拭取り材自体の体積が小さいことから 68%硝酸 10 mL、30%塩酸 1 mL 及び 38%フッ化水素酸 0.5 mL の酸溶液量で完全に湿式溶解でき、スマヤろ紙とそれらの酸溶液はテフロン溶解容器に始めから全て入れることが可能であるため、湿式溶解作業中に酸溶液を追加する操作を必要としない。しかしながら、TX304 については、拭取り材自体の体積が大き

いため完全に湿式溶解するには 68%硝酸 20 mL、30%塩酸 1 mL 及び 38%フッ化水素酸 0.5 mL の酸溶液が必要であり、TX304 とそれら酸溶液はテフロン溶解容器に始めから全て入れることができず、湿式溶解作業の途中に酸溶液を数回追加する操作が必要となる。酸溶液追加の操作は、テフロン溶解容器をホットプレート上から降ろして放冷したのちに蓋を開けて酸溶液を加えるという一連の操作で行う。このため、試料の入ったテフロン溶解容器の触手による蓋開け操作が頻繁に必要であり、これは試料間の相互汚染の可能性を高めることに加えて、試料に含まれる放射性物質の飛散による汚染の危険性増加が懸念される。さらに、その操作の都度にフード内作業に伴う保護具を装着する必要がある、手間や放射性廃棄物が増える。

このようなことから今年度は、試料間相互汚染や不必要な放射能汚染リスクの低減と保護具装着の手間の省力化や放射性廃棄物の減容を図るため、①湿式溶解に必要な酸溶液を始めから全て入れることができる大容量のテフロン溶解容器の設計・作成及び②それを用いた TX304 拭取り材の最適な溶解方法の選定を検討した。

① 大容量のテフロン溶解容器の設計・作成

図-5. 2 に示すように従来のテフロン溶解容器の内径及び内側の高さ(容器底部から蓋をした時の蓋の最下部の位置までの高さ)は、26 mm φ 及び 31 mmh であり、容器内部の有効容量は約 16 mL である。テフロン溶解容器に TX304 拭取り材を入れる際は、試料が拭取られた面を内向きにして数回折り畳んで小さくし、容器の底部に押し詰める。TX304 拭取り材を入れたテフロン溶解容器に入れられる酸溶液量は最大で約 10 mL である。TX304 拭取り材の溶解に必要な酸溶液量は合計 21.5 mL のため、さらに約 12 mL の液量を加えられるようにテフロン溶解容器の大きさを設計した。その結果、本検討に用いるテフロン溶解容器の内径及び内側高さは 30 mm φ 及び 40 mmh とし、有効容量は 28 mL と決定した。

検討に用いたテフロン溶解容器の材質は、従来の物と同じ PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)に加え、透明度の高く内容物の視認を期待できる PFA(パーフルオロアルコキシアルカンポリマー)を採用した。この理由は、湿式溶解中に TX304 拭取り材の溶け具合や酸溶液の減り具合の確認が可能になることにより、溶解の進捗を明確に把握でき、分析スケジュールをより管理し易くなると考えたためである。図-5. 3 に作成した PTFE 製及び PFA 製の大容量のテフロン溶解容器に TX304 拭取り材を入れた時の外観図を示す。図-5. 3 に見られるように、上から見た場合は PTFE 製と PFA 製のいずれも TX304 拭取り材の状態の視認性は変わらないが、横から見た場合、PTFE 製は内部が全く確認できない一方で PFA 製は内容物を観察できることが分かる。

② TX304 拭取り材の最適な湿式溶解手順の選定試験

TX304 拭取り材とスミヤろ紙の従来の湿式溶解の操作を表-5. 3 に示す。スミヤろ紙拭取り材の場合は、最初にスミヤろ紙とその湿式溶解に必要な酸溶液を始めから全て入れて加熱し、最後は蓋を取り除いて完全に蒸発乾固させる。一方、TX304 拭取り材の場合には 68%硝酸 20 mL、30%塩酸 1 mL 及び 38%フッ化水素酸 0.5 mL の酸溶液を用いて表-5. 3 に示すように以下の手順で行う。テフロン溶解容器に TX304 拭取り材を入れたのちにまず 68%硝酸 10 mL を入れて蓋をしてホットプレート上で加熱して分解を促進させる。酸溶液が徐々に蒸発して液量が十分に減容されたらホットプレートから降ろして放冷したのちに蓋を開けて 68%硝酸 2 mL を追加し、ホットプレート上に戻して再加熱する。この操作をさらに 3 回繰り返す。次いで、液量が十分に減容されたら、ケイ酸塩除去のために 68%硝酸 2 mL と一緒に 30%塩酸 1 mL 及び 38%フッ化水素酸 0.5 mL を追加して再加熱し、最後は蓋を取り除いて完全に蒸発乾固させる。このように従来の方法では、TX304 拭取り材の

湿式溶解は酸溶液追加の操作を 5 回行う。この従来法の手順を踏まえ、上記で設計・作成した大容量のテフロン溶解容器を用いた TX304 拭取り材の湿式溶解手順の検討条件を決定した。

本検討で試験した 5 つの手順を表-5. 4 に示す。なお、検討に用いた酸溶液は従来法で使用している物と同じ試薬とし、硝酸及びフッ化水素酸は TAMAPURE-AA-10(多摩化学工業製)の濃度 68%及び 38%の物を用い、塩酸は TAMAPURE-AA-100(多摩化学工業製)の濃度 30%の物を用いた。5 つの試験条件の概要を以下に示す。試験 1 及び 2 は、硝酸 20 mL と塩酸 1 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を始めから入れて TX304 拭取り材の溶解とケイ酸塩除去を同時に行う方法とし、PTFE 製及び PFA 製のテフロン溶解容器を用いた。試験 3 は、PTFE 製のテフロン溶解容器を用いて硝酸の液量を 16 mL に減らして TX304 拭取り材を溶解したのちに塩酸 1 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を加えてケイ酸塩除去を行い、使用する酸溶液量の減容を試みる方法とした。試験 4 及び 5 は、硝酸 18 mL で TX304 拭取り材を溶解したのちに硝酸 2 mL、塩酸 1 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を加えてケイ酸塩除去を行う方法とし、PTFE 製及び PFA 製のテフロン溶解容器を用いた。各試験とも試料数は 3 とした。

各条件で TX304 拭取り材を溶解したのちは、続く通常の保障措置試料の分析操作手順に従って U を精製して測定試料を調製し、ICP-MS により TX304 拭取り材に元来含まれる U の同位体比を測定した。各試験条件の方法と従来の方法との U 測定結果や溶解の様子などを比較して評価し、大容量のテフロン溶解容器を用いた TX304 拭取り材の最適な分解手順を選定した。

③ 結果と考察

各試験条件で湿式溶解した TX304 拭取り材に含まれる U の同位体比測定結果を図-5. 4 に示す。なお、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比はいずれの試料において未検出であったため、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比及び $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比のみを示した。図中赤実線及び赤点線は、従来の方法で分解した際の同位体比の値(参照値)とその不確かさ(測定結果の 2σ)を示す。図から分かるように、測定された試料の同位体比については、いずれの同位体比の値も全て参照値の不確かさの範囲内で良く一致した結果であった。しかしながら、試験 1 の 3 試料、試験 2 及び 3 の各 1 試料については、測定することができず、同位体比を得ることができなかった。

試験 1 の 3 試料については、TX304 拭取り材を湿式溶解したのちの溶液を乾固した際に、テフロン溶解容器の内側壁面部や蓋の側面部と底部に従来の方法の際には観察されないような白色の粉が多量に析出したため、続く通常の保障措置試料の分析操作を継続できずに測定結果を得ることができなかった。析出した白色粉のテフロン溶解容器への付着状態画像、及びその一部を採取して SEM-EDX により観察した二次電子顕微鏡像及び EDX スペクトルを図-5. 5 に示す。EDX スペクトルからは炭素(C)、酸素(O)及びフッ素(F)が検出された。C 及び O は EDX 装置の試料台や測定条件に起因するものであることから、析出した白色粉はテフロンを形成する主たる成分の F と考えられる。また、試験 2 の 1 試料についても、試験 1 と同様に白色粉が観察された。白色粉の量は少なかつたため、分析操作を継続したが、続く陰イオン交換分離操作の段階において分離カラム内で試料溶液が詰まりその後の操作を継続できずに測定することができなかった。この白色粉は試験 1 の物と同じ様相を呈していたことから F だと考えられる。試験 1 及び 2 では、それぞれ PFA 製及び PTFE 製のテフロン溶解容器を用いて最初から全ての酸溶液を入れて TX304 拭取り材の溶解とケイ酸塩除去を同時並行で行う方法であった。従来の方法では、表-5. 3 に示すように最初は硝酸のみを入れて TX304 拭取り材を溶解させたのちに塩酸とフッ化水素酸を加えてケイ酸塩除去を行う方法である。このことから、F が析出した原因の一つとしては、テフロン溶解容器に始めから硝酸、塩酸の強酸と腐食性のフッ化水素酸を入れ、高温のそれら混合の酸溶液に長時間接触していたことにより

テフロン素材自体が分解されたためと推測している。なお、白色粉の析出は試験 2 では 1 試料のみに観られ少量であったことに対して試験 1 では 3 試料全てに多量に観察されたことから、我々の溶解作業には PFA 材よりも PTFE 材を用いる方が適切であると考えられる。

試験 3 の 1 試料については、TX304 拭取り材を溶解した溶液の乾固物には微細な粉末が残存しており、その後の陰イオン交換分離時に分離カラム内で試料溶液が詰まり、測定することができなかった。試験 3 の他の 2 試料についても TX304 拭取り材の湿式溶解溶液乾固時には同様な微細な粉末が確認されていた。この微細な粉末は、試験 1 及び 2 の物とは異なる様相であった。試験 3 では、溶解に用いる硝酸を 16 mL に減らしており、このために TX304 拭取り材を完全に溶解できていなかったと考えられる。

これらのことから、始めから全ての酸溶液を入れて TX304 拭取り材の溶解とケイ酸塩除去を始めから同時並行で行う場合、特に PFA 材では、テフロン溶解容器自体が分解される恐れがあることや、硝酸液量を減らした場合は TX304 拭取り材の完全な溶解には至らないことが示唆された。

試験 4 及び 5 については TX304 拭取り材の湿式溶解液乾固時に、上記のような白色粉や微細な粉末は一切観察されず、従来法と変わらない溶解が可能であることが分かった。

④ まとめ

本検討結果から、試験 4 及び 5 のように硝酸 18 mL で TX304 拭取り材を溶解したのちに硝酸 2 mL、塩酸 1 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を加えてケイ酸塩除去を行う分解方法が適していることが分かった。また、試験 1 及び 2 の結果から PFA 材よりも PTFE 材の方が我々の TX304 拭取り材の溶解方法に適していることが分かった。これらのことから、今後、NUCEF に依頼される TX304 拭取り材の溶解は、PTFE 製の大容量のテフロン溶解容器を用い、始めに硝酸 18 mL で TX304 拭取り材の溶解したのちに硝酸 2 mL、塩酸 1 mL 及びフッ化水素酸 0.5 mL を加えてケイ酸塩除去を行う方法を採用することとする。

今回選定した方法(新法)と従来法の手順の比較を表-5.5 に示した。TX304 拭取り材の溶解には従来法では 5 回必要であった酸溶液追加操作を新法では 1 回に抑えることができるため、試料間相互汚染や不必要な放射能汚染リスクの低減とフード内操作に伴う保護具装着などの手間の省力化と放射性廃棄物の減容が期待でき、安全性などの向上に寄与できると考えられる。

5.3. パーティクル分析(SIMS 法)

LG-SIMS 法によるウラン同位体比分析では、単一のウラン粒子から生成されるウラン同位体の二次イオンをマルチコレクタで同時計測している。通常の測定方法は、8 秒間のウラン二次イオンの同時計測を行った後、2 秒間の検出効率補正のための測定も行い、これを 40 サイクル繰り返している。これにより、単一のウラン粒子を高い正確さと精度で同位体比測定することを可能としている。この測定方法ではウラン二次イオンを同時測定した後に、検出器(H1)で計測されていた ^{238}U を磁場を切り替えて ^{235}U を計測していた検出器(L1)にも導入することで、それぞれの ^{238}U 二次イオンのシグナル強度を用いた検出効率(L1/H1)の補正が可能としており、1 サイクルごとに検出効率を補正することで僅かな検出効率の変化に影響されずに正確な同位体比測定ができるという特徴がある。しかし、近年の IAEA から依頼される試料はウラン二次イオンに由来する高強度のシグナルが得られないような微小な粒子が多く、従来の測定方法では粒子の消耗によりウラン二次イオンのシグナル強度の減衰によって十分な測定サイクルを重ねることができないことや標準粒子と同等のシグナルの強度を得ることができないことが多かった。

① 分析適応化試験の計画

通常の測定方法はマルチコレクタ型の LG-SIMS 装置に備わっている検出器 L1 と H1 の検出効率の補正を測定サイクルに組み込んだ方法であり、ウラン二次イオンのシグナル強度が十分得られるような試料に対して高い正確さと精度で測定できる。一方で、検出効率の補正を行わず同位体の同時検出のみを行う方法を採用した場合、測定時間の全てをウラン二次イオンの積算時間とするため、測定中に消耗してしまう粒子でも測定精度の低下を抑制できる可能性がある。この場合、測定中の検出効率の変化を考慮していないため、得られるウラン二次イオン強度に依らず測定の正確さが保たれるか確認しなければならない。そこで、今年度はこれら二つの測定方法について、計測されるウラン二次イオン強度の違いが測定の正確さに与える影響を確かめた。測定中のウラン二次イオンの強度を一定にした 3 種の測定条件を設定し、二つの測定方法でウラン同位体比標準粉末中の粒子の同位体比測定を行った。それぞれの測定方法で得られた測定値の正確さを比較することでウラン二次イオン強度の違いが測定の正確さに与える影響を評価した。

② 実験方法

試験した二つの測定方法は、現在採用している同位体の同時計測とサイクル毎の検出器の効率測定を組み合わせた方法(以下:測定法 A)と同位体の同時計測のみを行う方法(以下:測定法 B)である。測定法 B では、測定日における各検出器の効率を試料測定前に行うウラン標準粒子を用いた検出効率の測定で決定し、試料の測定後にも標準粒子の測定を行うことで試料測定の前で検出効率が保たれていることを確認する。ウラン同位体比標準粉末中のウラン粒子(NBS-U100)に対する同位体比測定をウラン二次イオンの強度(cps)を 10^5 、 10^4 、 10^3 台と変化させて行った。いずれの測定方法でも、単一のウラン粒子に対して同位体の計測は 1 サイクル 8 秒間で 40 回繰り返し、合計 320 秒間実施した。検出効率用の計測は 1 サイクル毎に 2 秒間行った。それぞれの測定方法で得られた結果の正確さと精度を比較することで、実試料により適した測定方法を検討した。

③ 結果と考察

同位体比標準粉末 NBS-U100 に対して、測定法 A と B でウラン二次イオン強度を変えて同位体比測定を行った。測定法 A でウラン二次イオン強度を 10^5 、 10^4 、 10^3 と変化させて 5 粒子ずつ測定を行った結果が図-5. 6 である。図-5. 6 の No.1~5 が ^{238}U 二次イオンの強度(cps)を 10^5 台にして測定した結果であり、No.6~10 が 10^4 台、No.11~15 が 10^3 台での測定結果を示している。測定法 A ではいずれのウラン二次イオンの強度でも測定結果は NBS-U100 の保証値に標準誤差(2σ)の範囲で一致し、測定精度は 0.27%~0.92%であった。

測定法 B で同様に各二次イオン強度で 5 粒子ずつ測定した結果が図-5. 7 である。測定法 B における検出効率は本試験測定の前にウラン二次イオン強度 8.0×10^4 cps で検出効率測定を行って決定した。図-5. 6 と同様に No.1~5 が ^{238}U 二次イオンの計数率(cps)を 10^5 台にして測定した結果であり、No.6~10 が 10^4 台、No.11~15 が 10^3 台での測定結果を示している。測定法 B ではいずれのウラン二次イオンの強度でも測定結果が NBS-U100 の保証値に対して標準誤差(2σ)の範囲で一致しないものが多かった。測定精度(2σ)は 0.26%~0.71%であり、測定法 B はウラン二次イオン強度(cps) 10^3 ~ 10^4 台において測定法 A よりも精度が僅かに高かった。サイクル毎に検出効率を測定するには ^{238}U を異なる検出器で計測させるために磁場を変化させる必要があり、この磁場の切り替えが 10^3 ~ 10^4 cps における測定精度に影響を与えたと考えられる。

測定法 A、B の結果を比較した時に、どのようなウラン二次イオン強度であっても測定の正確さと精度を両立しているのは測定法 A であることがわかった。測定法 B における正確さの欠如の原因を調べるために、ウラン二次イオン強度の違いによって起こる検出効率の変化を観察した。測定法 A でサイクル毎に 2 秒間測定した検出効率 $^{238}\text{U}(\text{L1})/^{238}\text{U}(\text{H1})$ とウラン二次イオンの強度の関係を図-5.8 に示した。横軸はウラン二次イオン強度(cps)を 10^5 台、 10^4 台、 10^3 台でそれぞれ 5 個の粒子を測定した値の平均値とその標準偏差(2σ)で示し、縦軸も同様にそれぞれのウラン二次イオン強度で得られた 5 個の粒子の測定から得られた検出効率の平均値とその標準偏差(2σ)を示している。ウラン二次イオン強度(cps)を 10^5 台、 10^4 台、 10^3 台とした場合に検出効率はそれぞれ 0.987、0.983、0.977 となり、計測されるウラン二次イオンの強度によって 0.4%~1.0%の範囲で検出効率変動することがわかった。このように、計測されるウラン二次イオンの強度によって検出効率変動したことで、測定法 B における測定結果の正確さが低くなったと考えられる。測定法 B で正確な測定値を得るには、ウラン二次イオン強度毎に適した検出効率を求める必要があり、今回のように一回の検出効率測定で決定することは不適切であると考えられる。

④ まとめ

本試験では、計測されるウラン二次イオンの強度が検出効率に与える影響を測定法 A、B のそれぞれで得られた測定結果の正確さと精度を元に評価し、実試料に対して適切な測定法がどちらか評価した。測定法 A は現在採用している測定方法であり、どのようなウラン二次イオン強度でも正確かつ高精度な測定結果が得られた。測定法 B による測定結果は、ウラン二次イオン強度が $10^3\sim 10^4$ 台の場合に、測定法 A よりわずかに精度が高かった。しかし、計測される二次イオンの強度によって変化する検出器の検出効率の影響を大きく受け、正確さに欠く測定結果を示した。

以上から、実試料の測定において、測定法 A を継続することが望ましいと考えられる。一方で、測定法 B の優位性を活かす場合は、ウラン二次イオン強度毎に標準粒子の同位体比を測定し、その測定値で補正するような方法などを改めて試験し、正確な測定値が得られる手法を確立する必要がある。特に、ウラン二次イオン強度が $10^3\sim 10^4$ cps において、測定法 B は、測定法 A より測定精度が高かったことから、正確な測定結果が得られるような測定手法を検討することで、粒子の消耗によって測定サイクルを十分に重ねられない粒子を精度良く測定することにもつながると考えられる。

5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

フィッシュントラック(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、表面電離型質量分析計(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)を利用していたが、JRR-3M、JRR-4 とともに平成 23 年度に起こった東日本大震災によって原子炉の運転を停止していた。JRR-4 は今後、廃止措置計画に従って廃炉に向けた手続きが進

み、JRR-3M は運転再開に向けて新規制基準に適合するべく耐震補強等の工事が行われ、令和 3 年 7 月 12 日に再稼働した。しかしながら、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、IAEA の協力によりチェコ・CVR 研究施設の研究用原子炉 (LVR-15) が利用可能となった。このような背景を受け、FT-TIMS 分析を再開できる体制を整備することができた。

しかしながら、依頼分析は平成 23 年度以降中断していたため、実試料を対象とした FT-TIMS 分析の再開に先立ち、IAEA は分析技術能力が維持されていることの確認を要望した。このため、我々は令和 2 年度に IAEA からの試験試料を受け入れて分析して結果を報告した。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。令和 3 年度は、それらの要求を満たすための技術を確認し、IAEA から受け取った追加の試験試料を分析して結果を報告した。IAEA はその報告結果から分析能力を評価し、IAEA から FT-TIMS 分析の能力を有する NWAL として再認証を取得し、我々は IAEA からの依頼分析を再開することに成功した。

本年度は、IAEA から依頼された試料を迅速かつ精確に分析するための要素試験として(1)スワイプ試料中の Pu 含有粒子の探索に関する検討及び(2)単一 U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体比及び Pu 精製年代一斉分析法開発検討を行った。

(1) スワイプ試料中の Pu 含有粒子の探索に関する検討

① スワイプ試料のアルファスクリーニング用膜の決定

FT-TIMS 分析では、スワイプ試料をアルファトラック(以下 αT と略記)検出材に暴露して、スワイプ試料に含まれる Pu 粒子の位置や含有量等を確認するアルファスクリーニングを実施する。このアルファスクリーニング時には、試料の汚染防止や試料から検出材への粒子の付着防止のためにスワイプ試料と αT 検出材の間に α 線を透過するマイラー膜を挟み込む。しかしながら、これまで使用していたマイラー膜はメーカーでの製造が中止になったことにより入手が不可能になり、代替製品の取り扱いも無い状況に陥った。このため、代替の膜の選定を行った。代替候補の膜は入手性や取扱性などを勘案して 8 種類を選定し、それらについて試験を行い、 α 線透過性、 αT 観察性及び取扱性の観点から評価し、今後アルファスクリーニングに使用する膜を決定した。

試験方法は、代替候補の膜を α 線源と αT 検出材の間に挟み込み、各膜について同一条件で暴露を行い、エッチング後の αT 検出材の αT を観察することとした。試験には比較のために、これまで使用していたマイラー膜も用いた。選定した代替候補の膜と試験結果の一覧を図-5.9 に示す。 α 線透過性は代替候補のいずれの膜も良好であった。 αT 観察性については、1 種類の膜において αT が若干薄く観察しにくいものの、いずれの膜も良好であった。取扱い性については、比較的薄い膜において取扱い性の悪い物が多く観察された。 α 線透過性、 αT 観察性及び取扱い性のいずれにおいても良好な結果を示したのはクレラップ®及びサランラップ®の 2 種類であり、これまで使用していたマイラー膜と同等の性能であることを確認できた。特にサランラップ®はクレラップ®に比べて取扱い性が優れていた。サランラップ®は、食品包装用の膜であり、世間に一般的に普及して流通されているため、化学実験に特化したような膜に比べて容易に入手可能であるという特徴を持つ。

これらのことから、アルファスクリーニングに用いるのに十分な性能を有し、入手も容易なサランラ

ップ®を今後使用することと決定した。

② スワイプ試料に含まれる Pu 粒子のアルファスクリーニング方法の検討

IAEA から依頼された試料を迅速かつ精確に分析するためには、スワイプに含まれる無数の粒子から、分析に適した粒子を迅速に見つけ出す手段が非常に重要となる。昨年度の認証試験において、100 mm 角のスワイプ試料に含まれる Pu 粒子の探索として、40 mm×25 mm の α T 検出材 6 枚を用いたスワイプ試料の 80 mm×75 mm 範囲のアルファスクリーニングを試験的に実施した。その結果、スワイプ試料に含まれる Pu 粒子の位置を特定でき、同位体比測定に適した Pu 粒子を多く抽出できたことから、アルファスクリーニング手法は有益であることを確認できた。今後の依頼分析時にはアルファスクリーニングを定常的に実施することを決定した。しかしながら、昨年度に実施したアルファスクリーニングは α T 検出材 6 枚を用いる方法のため、スワイプ試料 5 枚分のそれら全ての検出材のエッチングを行うのに 24 時間という長い時間を要するという難点があった。このため、本年度は、スワイプ試料に含まれる Pu 粒子のアルファスクリーニングをさらに合理的に短時間でやることを目的とし、スワイプ試料より大きいサイズの α T 検出材と専用のエッチング容器の適用検討と、 α T 検出材に形成された α T 位置座標情報を基にスワイプ試料中の Pu 粒子の位置を容易に特定する解析ツールの開発を行なった。

まず、 α T 検出材及び専用のエッチング容器の適用検討を実施した。 α T 検出材は、スワイプ試料よりひと回り大きいサイズの 110 mm×110 mm の大きさの物を選定した。エッチング容器は、この検出材を 5 枚同時にエッチング可能な構造の物とした。これらを使用し、 α 線源を用いて暴露した α T 検出材を、エッチング容器で 70°C の温度で 3 時間のエッチングを行い、顕微鏡により α T 像を確認した。 α T 像の一例を図-5. 10 に示す。エッチング後の α T 検出材を顕微鏡で観察した結果、得られた α T 像はこれまで用いた 40 mm×25 mm サイズの α T 検出材で観察される α T 像と特に違いは無く、110 mm×110 mm サイズの α T 検出材とその検出材専用のエッチング容器を使用しても α T 像の観察に際して問題がないことを確認できた。

次に、 α T 検出材の顕微鏡観察時の α T 位置座標情報から、スワイプ試料中の Pu 粒子の位置を容易に特定できる解析ツールの作成及びその解析ツールの有効性確認試験を行った。まず、顕微鏡観察時に顕微鏡の位置情報を記憶する機能を用いて、 α T 検出材上の α T 位置座標情報及び基準となるマーキング位置座標情報を登録した。位置座標情報を登録すると、顕微鏡ステージの座標情報等を含むテキストファイルが顕微鏡制御 PC 内に作成される。顕微鏡ステージの動作範囲が横 100 mm×縦 50 mm であるため、位置座標情報の登録は 100 mm 角のスワイプ試料 1 枚あたり上下 2 回にわけて行う必要があったが、このテキストファイルを MS-EXCEL に貼り付け操作を行うことにより、半自動的に位置座標情報を抜き出して演算処理を行い、スワイプ試料上の Pu 粒子の位置をグラフ化した。Pu 粒子が含まれる模擬のスワイプ試料を対象にアルファスクリーニングを行ったのち、この一連の操作を行い、グラフ化された Pu 粒子位置が模擬スワイプ試料上の Pu 粒子位置に一致するかの確認を行った。その確認結果の一例を図-5. 11 に示す。白色のスワイプ試料中に赤色で印が付いている箇所が Pu 粒子の存在している位置を示す。スワイプ試料中の Pu 粒子位置は、演算処理してグラフ化して得られた赤×の位置と全ての箇所でも良く一致した結果であった。このことから、Pu 粒子位置の解析ツールは適切に動作しており、また、その解析ツールはスワイプ試料中の Pu 粒子の位置の特定に有効であることを確認できた。

以上のことから、昨年度の認証試験において実施した 40 mm×25 mm の α T 検出材 6 枚を用いたアルファスクリーニング法では、スワイプ試料 5 枚分の検出材をエッチングするのに 24 時間を要したが、110 mm×110 mm サイズの α T 検出材及び専用のエッチング容器の適用により最短 3 時間に

短縮することが可能になった。また、解析ツールを用いることで、容易にスワイプ試料上の Pu 粒子位置を確認することができるようになった。これらの技術をアルファスクリーニングに適用することにより、スワイプ試料中の Pu 粒子の迅速な探索が可能となり、その後の同位体比測定に適した多くの Pu 粒子の抽出が期待できる。

(2) 単一 U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体比及び Pu 精製年代一斉分析法開発検討

IAEA は最近、Pu の精製年代の検知を重要視しており、バルク分析において Pu 精製年代分析の NWAL への依頼頻度を増やしている。パーティクル分析 FT-TIMS 法においても今後 Pu 精製年代分析の要求が高まることが予想されることから、U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体比同時分析に加えた Pu 精製年代分析の開発が必要である。Pu 精製年代分析は通常、Pu 中の ^{241}Pu とその ^{241}Pu の β 壊変により生成したアメリシウム-241 (^{241}Am) との原子個数比 ($^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$) を得ることにより行う。それらの原子個数の分析は、Pu 含有粒子を溶解して ^{244}Pu 及び ^{243}Am 濃縮同位体標準スパイクを既知量添加したのち化学分離を経て質量分析を行う同位体希釈-質量分析法 (ID-MS) により行われる。しかしながら、FT-TIMS 法は粒子を溶解せずに粒子状のまま直接測定する手法のため、ID-MS による $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比分析法は適用できない。このため、FT-TIMS 法における Pu 精製年代分析の達成には、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の分析方法に課題があった。

FT-TIMS 法における TIMS 測定においては、原子力機構独自に開発した連続昇温法 (平成18年度受託事業成果報告書参照) を適用している。連続昇温法は試料を乗せたエバポレーションフィラメントの電流値を連続的に増加させて試料をイオン化し、その間中各同位体の信号を測定し続ける方法である。フィラメント電流値の連続増加に伴いフィラメントの温度は徐々に上昇し変化する。このため、U-Pu 混合粒子を連続昇温法で測定した際は、蒸発温度の低い Am、Pu、U の順でそれらのピークが出現する (Suzuki D. *et al.*, Chem. Lett., 41, 90-91 (2012))。このように、連続昇温法を適用した場合は、各元素に固有の蒸発温度の違いを利用して Am、Pu、U を分別して検出することが可能である。

今年度の検討では、この連続昇温法における Am と Pu のピークを分別検出できる特性を活かして $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の取得を試み、FT-TIMS 法による Pu 精製年代分析技術の開発を検討した。本検討では最終的に、単一の U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体比及び Pu 精製年代の一斉分析法の基本技術の確立を目指した。

①実験方法

模擬試料としては、精製日既知の同位体標準 NBS U-010 (U、 ^{235}U 濃縮度:1%) 及び NBL SRM947 (Pu) を用いて U と Pu とを 1:1 に混合して粒子状に作成した U-Pu 混合粒子 (平成22年度受託事業成果報告書参照) を用いた。本試験では 1.0 μm ~5.5 μm 径の粒子 9 個を試料として用いた。本検討における Pu 精製年代分析は、測定した U-Pu 混合粒子試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を精製日既知 (即ち、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比既知) の Pu 標準から得た Am-Pu 相対感度係数 (RSF) を用いてアメリシウムとプルトニウムの感度補正をして正確に求めることにより行った。RSF 値取得のための Pu 標準としては、精製日既知の SRM947 から作成した Pu 粒子及び Pu 溶液の二種類を用いた。Pu 粒子標準及び Pu 溶液標準の試料数はそれぞれ 5 試料及び 4 試料とした。

Pu 粒子標準及び U-Pu 混合粒子試料については、マイクロマニピュレータを備えた走査型電子顕微鏡を用いて個々の粒子を TIMS フィラメント上に移送して測定用試料とした。Pu 溶液標準については、マイクロピペットを用いて Pu 元液を TIMS フィラメントに塗布して乾固したものを測定用試料とした。

U-Pu 混合粒子の U、Pu 同位体比同時測定については、令和2年度に確立した手順で行った (令

和2年度委託事業調査報告書参照)。まず、イオン化フィラメントの電流値を上げ、イオン源電極電位を調整して $^{187}\text{Re}^+$ イオンの信号強度が 100 mV になるように調節した。そののち、測定を開始させ、試料が乗ったエバポレーションフィラメント電流値を 100 mA/min の速さで上昇させた。各同位体のイオン信号強度データの取得は、エバポレーションフィラメント電流値が 5000 mA に到達するまで継続した。同位体イオン信号強度の取得は 5 基の二次電子増倍管検出器から成るマルチイオンコレクタを用いてイオンカウンティングモードで行った。測定は U と Pu とを交互にピークジャンピングさせ、U (^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 及び ^{238}U)、Pu (^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu (^{241}Am) 及び ^{242}Pu) の各元素について同位体を同時に検出するスタティック法で行った。その際、1 サイクルの積分時間は U、Pu とともに各 4.194 秒とし、アイドル時間は各 1 秒とした。U、Pu の同位体比は、最大信号強度付近で測定されたデータを用いて算出し、不確かさは用いたデータの信号強度総計数(cps)の平方根により算出した。

Pu 精製年代分析には $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比、すなわち、同重体の比の取得が必要となる。同位体比の場合、同位体は同じ元素のため蒸発挙動は同じなため、比の算出に用いる各同位体の信号強度データは同じエバポレーションフィラメント電流値(すなわち、同じ温度)範囲で測定されたものを用いればよい。一方、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比はアメリシウムとプルトニウムという異なる元素間の比であり元素毎に蒸発温度は異なることから、その比の算出に同じエバポレーションフィラメント電流値範囲で測定された信号強度データを用いることはできない。また、元素間で蒸発挙動が同じであり同一のピーク形状を形成するという保証はないことから、同位体比算出のようにピークの最大信号強度付近の一部分のみのデータを用いる方法は $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の算出方法には適さない。このため、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の取得におけるこれらの問題を解決させる方法として、 ^{241}Am と ^{241}Pu のそれぞれのピークについて、各ピーク範囲(すなわち、各エバポレーションフィラメント電流値範囲)を同じ手順で設定し、それら設定したピーク範囲内の全ての信号強度データを用いる方法を適用することにした。

Pu 粒子標準及び溶液標準、並びに U-Pu 混合粒子試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比は、設定した ^{241}Am と ^{241}Pu の各ピーク範囲内の信号強度の総計数(cps)の比をとることにより算出した。それに付随する不確かさは、同位体比の不確かさ算出方法と同様に、信号強度総計数の平方根により得た。

アメリシウムとプルトニウムの RSF 値は、Pu 粒子標準及び溶液標準の測定日時点における $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の計算値を実際に取得した $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の測定値で除することにより算出した。RSF 値に付随する不確かさは、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の計算値の不確かさと測定値の不確かさとを伝播することにより求めた。

Pu の最終精製日からの経過年(t)は、親核種と壊変生成核種の壊変-成長の一般式を用いて以下の式から算出した。

$$t = \frac{1}{(\lambda_{\text{Pu}241} - \lambda_{\text{Am}241})} \ln \left(1 + \frac{\lambda_{\text{Pu}241} - \lambda_{\text{Am}241}}{\lambda_{\text{Pu}241}} R \right) \quad (\text{式 5-1})$$

ここで、 $\lambda_{\text{Pu}241}$ 及び $\lambda_{\text{Am}241}$ は ^{241}Pu 及び ^{241}Am の壊変定数、R は U-Pu 混合粒子試料の測定された $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を RSF 値を用いてアメリシウムとプルトニウムの感度補正を行ったのちの $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比である。

②結果と考察

図-5. 12 に U-Pu 混合粒子中の U、Pu 同位体比測定結果を示す。U の参照値(図中実線)は、U-010 の保証値に ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 及び ^{242}Pu 同位体の α 崩壊により生成した ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 及び ^{238}U 同位体を考慮した計算値である。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は全ての試料で参照値より高い値を示した。これは、U-Pu 混合粒子試料中の ^{238}U 量が ^{238}Pu 量に比べてはるかに多く、連続昇温法をもってしても U と Pu のピークを完全に分離することができずに ^{238}U のピーク裾が ^{238}Pu ピークに寄与したため

である。本検討で用いた U-Pu 混合粒子試料について正確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を得るには、U を除去するための陰イオン交換分離などの化学処理や U の影響を除去できるようなその他の方法などが必要であり、FT-TIMS 法単独の分析で正確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の取得は困難である。FT-TIMS 法と他の方法を組み合わせた正確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の分析法の確立は今後の課題である。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を除くその他の同位体比は U、Pu とともに全ての試料で不確かさ ($k=2$) の範囲内で参照値と良く一致した結果であった。U 同位体比 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の相対不確かさ ($k=1$) の平均値 (及び最小値から最大値の範囲) は、15.4% (8.2%~27%)、2.7% (1.3%~4.7%) 及び 15.1% (7.7%~27%) であり、同様に Pu 同位体比 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 及び $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ では 0.37% (0.20%~0.64%)、2.1% (1.0%~3.8%) 及び 1.2% (0.53%~2.2%) であった。相対不確かさは U については 27% 以下で、Pu については 3.8% 以下で正確に同位体比を取得することができた。

表-5. 6 に U-Pu 混合粒子試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の分析結果を示す。表中の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比測定値は U-Pu 混合粒子試料の測定から得た実測値を示し、補正後の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比はそれら実測値に Pu 粒子標準、Pu 溶液標準から得たそれぞれの RSF 値 (平均値) を掛けてアメリシウムとプルトニウムの感度補正を行ったのちの $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を示す。Pu 粒子標準及び Pu 溶液標準から得た RSF 平均値は、 0.90 ± 0.12 ($k=1$) 及び 1.07 ± 0.16 ($k=1$) であり、両標準から得た RSF 平均値は不確かさの範囲内で一致した結果であった。補正後の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を用いて式 5-1 により求めた Pu の精製からの経過年分析結果を図-5. 13 に示す。精製からの推定経過年は Pu 粒子標準から得た RSF 値を用いた場合は 4 試料、溶液標準から得た RSF 値を用いた場合は 3 試料が不確かさ ($k=2$) の範囲内で参照値 (13.7 年) と一致した。しかしながら、いずれの標準の RSF 値を用いた場合でも半数以上の試料が参照値と不確かさの範囲内で一致せず、推定経過年は系統的に大きい (即ち、古い) 傾向を示した。この傾向の主な理由は、U-Pu 混合粒子試料の補正後の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比が参照値 0.93 (表-5. 6 参照) に比べて大きいためと考えられる。今回の検討では、Pu 粒子標準及び Pu 溶液標準により求めた RSF 値を使用した場合に、本検討で用いた U-Pu 混合粒子試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比の十分正確な補正が困難であった。この結果から、U-Pu 混合粒子試料を対象にさらに正確な Pu 精製年代分析を行うためには、より適切な標準を用いて RSF 値を取得する必要があることが分かった。以上のことから、FT-TIMS 法による Pu 精製年代分析を実施できる可能性は見いだせたが、その正確さには改善の余地があることが分かった。正確さの改善策としては、分析対象試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を適切な RSF 値を用いて補正する方法が考えられ、これについては今後の課題である。

③ まとめ

今回の検討から、一部の試料において、単一 U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体比同時測定 ($^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を除く) 及び Pu 精製年代推定の一斉分析に成功した。これにより、原子力機構独自に開発した TIMS 測定法の連続昇温法における ^{241}Am と ^{241}Pu ピークが分別検出される特性を活かした $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比分析により、FT-TIMS 法による Pu 精製年代分析が可能である見通しを得た。しかしながら、U-Pu 混合粒子中の正確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の取得及びより多くの正確な Pu 精製年代分析値の取得については今後の課題とされる。今回検討した U、Pu 同位体組成及び Pu 精製年代の一斉分析技術は、単一粒子から多くの情報を知ることができることから、保障措置分析において極めて有益であると考えられる。今後は、本分析技術の高度化を図り、実際の IAEA 拭取り試料に回収された U-Pu 混合粒子分析への実装を目指す。

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、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、U(IV)の化合物である二酸化ウラン(UO_2)や、U(V)と U(VI)の複合酸化物である八酸化三ウラン(U_3O_8)の化学形を判別できることを実証している。本年度は、新たに U(VI)の化合物の分析が可能であるかを検討するために、U(VI)の化合物である硝酸ウラニル六水和物の化学形態の判別を試みた。また、実際にパーティクル分析において行われる、粒子ピックアップの適用を試験し、硝酸ウラニル六水和物の化学形判別への影響を調べた。

① 硝酸ウラニル水和物粒子への顕微ラマン分光分析の適用検討

図-5. 14(上)に、顕微ラマン分光測定を行った硝酸ウラニル水和物粒子の光学顕微鏡像を示した。この粒子に対してラマン分光測定を行い、二酸化ウランと八酸化三ウランのラマンスペクトルとの比較を行った結果が図-5. 14 (下)である。二酸化ウランは $445, 1150 \text{ cm}^{-1}$ に、八酸化三ウランは $345, 408, 480, 808 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的なラマンピークが検出される。一方、硝酸ウラニル水和物は、 865 cm^{-1} の強いラマンピークと、 $750, 1038, 1048 \text{ cm}^{-1}$ の弱いラマンピークが検出された。 865 cm^{-1} のラマンピークはウラニルイオン、 $750, 1038, 1048 \text{ cm}^{-1}$ のラマンピークは硝酸イオンの構造に由来すると帰属され、これらのラマンピークを指紋的に利用することで、二酸化ウランや八酸化三ウランの化学形との区別が可能であることがわかった。

② 個別にピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子への顕微ラマン分光分析の適用検討

次に、パーティクル分析において、粒子の個別分析を行うために行っているピックアップ操作を行った硝酸ウラニル水和物粒子に対する分析結果を示す。分析に用いた 10 個の粒子の SEM 像を図-5. 15 に、各粒子の EDS のスペクトルを図-5. 16 に示す。EDS のスペクトルからは、 0.4 keV 付近に二酸化ウランや八酸化三ウランでは観測されない窒素(N)によるピークが観測される。したがって、これらの粒子に窒素が含まれていることがわかり、間接的に硝酸イオンの存在が示唆される。

ピックアップ後の粒子に対してラマン測定を行った結果が図-5. 17 である。図-5. 14 に示した通り、硝酸ウラニルのウラニルイオンの構造に帰属される 865 cm^{-1} 付近にラマンピークは観測できず、SEM-EDX 観察、あるいはピックアップ測定時の電子線照射によってその化学形が変化してしまったと考えられる。過去の適応化試験での結果の通り、二酸化ウランや八酸化三ウランはピックアップ操作を行った後もラマンスペクトルに変化はなかったが、硝酸ウラニル水和物粒子は電子線照射によって化学形が変化することが明らかになった。パーティクル分析の粒子検出方法としては、電子線を用いる SEM-EDX による検出の他、アルファトラックや SIMS などの電子線照射を行わない粒子検出方法もある。実際の環境試料から硝酸ウラニル水和物粒子を検出し、その化学形を判別するには、電子線照射を経ない粒子検出手法との組み合わせが必要であることが示唆された。

③ まとめ

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、硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトルを測定した結果、ウラニルイオンと硝酸イオンに由来するラマンピークを指紋的に用いることによって、その化学形を判別可能であることを実証した。一方、硝酸ウラニル水和物粒子は、二酸化ウランや八酸化三ウランと異なり、SEM-EDX 観察時の電子線照射によってその化学形が変化することが明らかになった。硝酸ウラニル水和物粒子を個別にピックアップする際に化学形を

変化させない解決方法としては、その粒子の検出に電子線照射を行う必要のないアルファトラック法や SIMS 法の適用が考えられる。この方法の確立については今後の課題である。

5.6. 試料分析に先立つ不純物測定

IAEA の新しいスワイプ試料として、スワブ試料が提案されている。このスワブ試料は、15 cm の木の軸の先端に 2 cm 程度の綿が巻き付けられた綿棒である(図-5. 18)。保障措置環境試料の採取に主として用いられる 10 cm 角のスワイプ試料を前提としている従来の方法ではスクリーニングできないため、綿の部分の分解を検討した。この綿の部分は、接着剤により軸に強固に固定されており、分解は困難であった(図-5. 19)。スクリーニングの段階で容易に分解できないと、続くバルク分析やパーティクル分析に試料の相互汚染などが懸念され、試料の精確な分析に影響が出かねない。このため、綿の部分は分解せずに、そのままの状態ですクリーニングする方法を検討した。

① γ 線測定の検討

スワブ試料の γ 線測定では、スワブ試料はスワイプ試料のスクリーニングに用いている直径 5 cm のサンプルケースに入らないため、図-5. 20 のように Ziploc に入れたまま平面上に固定して測定することとした。この測定方法において分析結果に影響があると思われるのは、次の 2 点である。

- 1) 試料の付着位置による試料検出器間距離の差による影響
- 2) スワブ試料の綿による γ 線の自己吸収による影響

1)については、試料に対する検出器の立体角が概ね試料検出器間距離の 2 乗に比例することから、試料検出器間距離が近いほど、わずかな差が大きくなりやすい。2)について、 γ 線の自己吸収は、対象となる γ 線のエネルギーが低いほど、素材の密度や原子番号が大きいほど、影響が大きい。これら进行评估するために、 ^{235}U の γ 線 186 keV よりも低いエネルギー 60 keV の γ 線を放出する ^{241}Am 標準線源をスワブの検出器側と反対側、それぞれに置いた場合の計数率を比較した。

測定条件は、①付着位置が検出器側、②付着位置が検出器と反対側、③綿厚さ分の距離をとったものとした。それぞれの測定結果を図-5. 21 に示す。①と③の結果を比較すると、試料検出器間距離がスワブの綿の厚さ分の距離だけ離れた場合の計数率の減少は約 5%であることが分かる。一方、①と②の結果の比較から、綿の介在による γ 線吸収により計数率はさらに少なくなり、試料付着位置が検出器の反対側に在る場合は約 10%まで過少に評価されることが分かった。このことから、スワブ試料の γ 線測定によるスクリーニングにおいては、試料付着位置の違いにより計数率が変動することに留意し、スクリーニング分析結果算出の際にはその変動幅を考慮する必要があることが明らかとなった。

② α サーベイの検討

α サーベイ用の模擬試料として、天然で α 線を放出する Sm を利用した。天然 Sm の α 比放射能は、 ^{147}Sm (半減期 1.06×10^{11} 年,天然存在比 15%)、 ^{148}Sm (半減期 7.00×10^{15} 年,天然存在比 11.3%) に由来することから、 1.24×10^2 Bq/g となる。原子吸光用の Sm 標準溶液 1000 mg/L を 10 mL ホットプレート上のガラス容器で乾燥させ、これを拭き取ることによりスワブに付着させる。一般的な拭き取り効率は 20%程度とされているので、約 0.2 Bq 付着すると考えられる。放射エネルギーで 0.2 Bq とすると、天然ウランの比放射能は 2.54×10^4 Bq/g であることから、約 8 μg 相当である。これを α サーベイで使用する模擬試料とした。 α 線の飛程は、大気中ならば数 cm 程度であるが、紙 1 枚程度で停止してしまう。このため、スワブの付着位置によっては、 α サーベイによって検出できない。スワブ側面 1 面にのみ Sm 試料を付着させたものを正面、横面、反対面の位置それぞれについて α サーベ

イを実施した。測定の様子を図-5. 22 に示す。測定時間は 10 分、測定に使用したサーベイメータは α/β 同時計数可能なアロカ製サーベイメータを使用した。測定結果を図-5. 23 に示す。完全に裏側に回った時には BG であったが、正面及び横面については、有意に検出された。これは、試料検出器間距離が非常に短いため、横面であってもサーベイメータの有感面積で十分にとらえられていると考えられる。よって、正面及び反対面の 2 回測定で、スクリーニング可能であると判断できた。

③ 元素分布測定の見直し

元素分布測定装置は、蛍光 X 線測定により元素の分布を測定する装置である。ウラン測定には 13 keV の LX 線の検出により分布を得る。この LX 線は γ 線以上に試料への吸収が大きいのでスワブ試料の綿を通した反対面への透過は難しく、試料付着位置が検出器側の反対側に在る場合に元素分布測定が困難になり得ることが懸念された。このため、この確認として模擬試料を用いて元素分布測定見直しを実施した。ウランの模擬試料として、原子番号の近い鉛を付着させた試料を模擬試料とした。付着方法として、金属鉛を直接こすりつけることにより、スワブの 1 面にのみ鉛を付着させた。裏面からの測定結果を図-5. 24 に示す。裏面からであっても、X 線が透過するため検出可能であることが分かった。Ziploc 中の軸の固定が難しく、定量性を評価するには至らなかったが、元素の定性分析については可能であった。

5.7. 保障措置環境分析に関する調査

IAEA バルク分析専門家会合は国連本部会場にて 12 月 6 日から 12 月 9 日までの 4 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、フランス、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 30 名が出席した。ロシアは不参加であり、事前送付された資料をそのまま IAEA が参加者に紹介するに留まった。会合は、IAEA から S.Balsley 分析部長、J.Baute 情報部長、C.Norman 情報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た。さらに、近年重要性が増しているプルトニウム精製時期推定に係るテーマとして、原子力機構を含む 6 つの分析所が参加した相互比較試験の進捗状況について報告があった。

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するとともに、以下の項目などについて報告した。(i) 直近 2 年間の CLEAR 棟を用いた IAEA 保障措置環境試料分析事業活動の状況。(ii) 極微量アメリシウム分離技術の開発成果とプルトニウム精製時期分析への応用。(i)については、年間に 30~40 試料を IAEA から受け入れてその分析結果を報告していること、大半の分析依頼試料は IAEA が結果の報告を求める期限(60 日間)以内に報告できていることを述べた。これに対して、本会議主催者から、原子力機構が受け入れているバルク分析手法を用いた保障措置環境試料数は全体の 1 割弱であり、IAEA への積極的な貢献に対して感謝するとの発言があった。また、NWAL 全体に対して、年間に採取する保障措置環境試料数は増加傾向にあるので、より一層の依頼分析の受入れ協力をお願いしたい旨の発言が IAEA 担当者からあった。(ii) 極微量アメリシウム分離技術の開発成果とプルトニウム精製時期分析への応用。(ii)については、IAEA では、これまでウランやプルトニウムの量や同位体組成に注目した分析を行ってきたが、近年、プルトニウムの精製時期を推定するための分析技術の必要性が高まったとのことである。そのため、プルトニウム同位体 ^{241}Pu (半減期 14.329 年)と放射壊変生成物 ^{241}Am (半減期 432.6 年)の原子個数比から化学精製後の経過年を正確に求める極微量分析技術の開発を IAEA は NWAL に対して要望していた。今回、

実施可能な IAEA、米国、原子力機構がこの分析技術の概要を紹介した。参加者がこれまでに開発した全自動逐次分離システムを用いたアメリシウムの分離結果を示した。他の NWAL 参加者の多くは、アメリシウムの化学分離に複数の分離手順と時間がかかっているのに対して、数時間で分離可能なことに大きな反響が得られた。また、参加者から複数の異なる試料を分離する際、前試料の残りが混入する恐れについて質問があり、分離用のイオン交換樹脂カラムは使い捨てにするとともに、チューブ内部を酸で十分に洗浄することで混入防止対策を施していることを述べた。

また、事前通知なしに各国のネットワーク分析所の分析能力を評価する試験に対しては、通常の査察試料と同様に化学分離及び同位体比を測定して報告したことを述べた。得られた分析結果の正確さの評価は高く、どの試料においてもウランやプルトニウムの量ならびに同位体比の分析結果は、試料作成時に生じた標準偏差内で良く一致しているとの好評価を IAEA 評価担当者から得た。さらには、2019 年に CLEAR 棟に設置したマルチコレクタ型 ICP-MS (MC-ICP-MS) を用いて相互比較試験試料を分析した。得られた結果は、先の装置での分析結果と同様な正確さを示すだけでなく、更に精度を 2~4 倍高く同位体の量や組成を分析できることを証明した。今後、このマルチコレクタ型 ICP-MS を主力として IAEA からの試料の分析に用いて、結果報告することを述べた。この分析能力評価試験を実施した IAEA 担当者からは、総括的にこの NWAL も査察試料を分析するにあたって十分な正確さと精度を有していること、そして IAEA 試料分析に十分な能力を保持するための機器整備をしてくれていることに感謝するとの謝辞があった。

参加者(富田 純平)は、NWAL におけるバルク分析の現状と化学分離・測定技術の開発、検出限界の評価方法、質量分析で重要な同位体標準の開発及び装置の維持管理方法について、NWAL メンバーと積極的に意見交換を行って他国の分析所が実施している技術などを情報収集した。特に、標準物質に関する意見交換の場では、同位体組成の正確な分析結果を得るためには、測定対象と類似した同位体組成を有する標準物質が必要であることを述べ、IAEA が試料測定に必要な標準物質を取りまとめて準備し、各 NWAL への配布が可能な仕組みを構築することが望ましいことを提案した。今回は IAEA が準備することに結びつかなかったが、その提案に対して複数の参加メンバーからの同意が得られた。また、いくつかの分析所から、MC-ICP-MS によるアメリシウム測定の手順、検出器の補正方法、使用する標準物質等について発表があった。我々も、MC-ICP-MS によるアメリシウム測定法の開発に着手しており、今後の技術開発に関連する重要な知見を得ることができた。また、我々と同じ装置を使用している参加者から装置運用や維持管理方法について情報収集を行った。ノイズの低減及びシグナル変動を抑えるためには、プロパノールによる試料導入装置の洗浄が効果的であること、装置の冷却水循環装置が故障しやすいことなど、正確な測定のためのメンテナンス方法や計画的な部品交換に関する重要な情報を得ることができた。このように、他の NWAL が実施している同位体組成分析技術に関連する技能など、今後の技術開発や装置の維持管理に役立つ情報を得ることができた。

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。プルトニウム精製時期の依頼分析数増加を見据えた迅速な(報告期限:2 ヶ月半程度)アメリシウム-241 分析の必要性、分析施設の設備や運用状況を適切に保ち、分析結果の精度や正確さを継続的に担保する必要性等を含めた 20 項目からなる勧告書が会議で合意された。

5.8. 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

4 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。

5.9. 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。特に微小プルトニウム粒子に対する分析技術においては、バルク分析では開発が進んでいるものの、パーティクル分析では技術開発のために実験室で扱えるプルトニウム量に制限がかかるため、分析試料の調製に工夫が必要という課題がある。その課題を解決するために、マルチコレクタ型 ICP-MS による標準試料等を用いたプルトニウム同位体のパーティクル分析法を検討するとともに、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。

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4年度は、原子力規制庁保障措置室からの依頼によりバルク分析を用いて 4 試料に含まれるウラン及びプルトニウムの同位体組成及び量を測定し、その分析結果を原子力規制庁保障措置室に報告した。

7. 終わりに

7.1 令和4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 4 年度は、バルク分析法により 30 試料、パーティクル分析法(LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法)により 25 試料の合計 55 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模擬ウラン粒子を作成した。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、MC-ICP-MS を用いたウラン同位体組成分析において、非常に低い(10^{-7} 程度) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の分析精度を改善するための対策を検討し、測定溶液の濃縮による計数統計誤差の抑制や、 ^{236}U 同重体補正用に用いる同位体標準溶液の濃度を高くすることで、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比測定値の相対標準偏差を従来法よりも 2 倍以上小さくできることが示される結果となった。

ホットセル試料分析では、IAEA から送付される放射性試料の異なる材質に対する酸を用いた試料分解法において、酸分解の手順を最適化することで、試料の溶解に必要な酸分解の回数を 5 回から 1 回に抑えることで、試料間で起こる相互汚染の抑制や放射性廃棄物の減容が期待できることを確認した。

パーティクル分析技術の SIMS 法では、ウラン粒子試料の同位体組成分析において、正確な分析値を得るために必要な検出器の検出効率測定の高頻度を検討し、分析値の正確さと精度を担保するには、試料の測定前後に同位体標準試料を用いて検出効率の補正を頻繁に行う必要があることが示される結果となった。

FT-TIMS 法では IAEA から依頼された試料を迅速かつ正確に分析するための要素試験、及び分析法の適応化試験として TIMS 測定による単一ウラン-プルトニウム混合粒子を対象とした両元素の同位体比及びプルトニウム精製年代が一斉に分析できる方法の開発試験を行い、TIMS 測定法の

連続昇温法を用いることで、FT-TIMS 法による Pu 精製年代分析に適用できることを確認した。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、環境中に放出されたウラン微粒子の放出源、放出プロセスを推定するため、硝酸ウラニル六水和物の化学形態の判別を試み、その化学形を判別することができた。(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 4 年度は原子力規制庁保障措置室からの依頼により、バルク分析を用いて 4 試料に含まれるウラン及びプルトニウムの同位体組成及びおよび量を測定し、その分析結果を原子力規制庁保障措置室に報告した。(第 6 章参照)

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. 第23回「環境放射能」研究会(WEB開催、2022年3月8日～10日。Proceedings、2022年12月5日刊行)
富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ
“存在度の低いウラン同位体比分析のための模擬核物質粒子の作成”
2. 第23回「環境放射能」研究会(WEB開催、2022年3月8日～10日。Proceedings、2022年12月5日刊行)
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
“前処理段階における試料の加熱温度とウラン粒子の結晶性、二次イオン発生効率の変化”
3. 日本放射化学会第66回討論会(東京大学、2022年9月15日～17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による高感度ウラン同位体比測定”
4. 日本放射化学会第66回討論会(東京大学、2022年9月15日～17日)
富田涼平、富田純平、鈴木大輔、安田健一郎、江坂文孝、宮本ユタカ
”ウラン標準粒子の作成と二次イオン質量分析法による同位体比分析”
5. 日本放射化学会第66回討論会(東京大学、2022年9月15日～17日)
安田健一郎、鈴木大輔、宮本ユタカ、宇佐美秀彦
“飛跡検出法を利用した保障措置環境試料の粒子スクリーニング法の開発”
6. カメカテクニカルセミナー2022(くるまプラザ貸会議室、2022年11月11日)
富田涼平
“原子力関連分野における二次イオン質量分析の活用—核燃料物質を含む微粒子の同位体比分析—”

10.1. 第23回「環境放射能」研究会①

存在度の低いウラン同位体比分析のための模擬核物質粒子の作成

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)

1. はじめに

保障措置環境試料分析では、試料中の核物質の同位体組成を調べ、その値と申告されている核物質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。例えば、存在度の低い ^{233}U や ^{236}U (いわゆるマイナーウラン)は、トリウム(Th)やウラン(U)の中性子照射などによって人工的に作られる。天然のU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($^{235}\text{U} + \text{n} \rightarrow ^{236}\text{U}$)。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Uであっても、自然界中のUか、原子炉で照射されるなど人工的な処理を施されたUかを区別することが可能となる。このように ^{233}U 及び ^{236}U は保障措置上重要な情報を有するにもかかわらず、 ^{235}U 及び ^{238}U 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。

核物質を含む粒子中の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ や $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比をICP-MSで高感度に分析できる測定条件を検討するためには、これらのU同位体を含む標準粒子が必要となる。例えば、欧州標準物質計量研究所(Institute for Reference Materials and Measurements; IRMM)では近年、 ^{236}U を含む粒径が $1\ \mu\text{m}$ の球状 U_3O_8 標準物質粒子(IRMM-2331P)を調製して有料配布し始めた。このような同位体組成が既知の標準物質粒子の利用が望ましいが、高価なことや、核燃料物質の輸入・輸送手続きが煩雑なことが使用に際して大きな障壁となる。さらに、この粒子は $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 値が保証されているが ^{233}U は含まれていない[1]。このように、それぞれの技術開発に適した同位体組成を有する標準U粒子を入手することは困難であり、現状、それぞれの研究室において、技術開発に適したUやプルトニウム(Pu)粒子を作成している状況にある[2, 3]。Richter et al. (2022)は、IAEA保障措置環境試料の粒子分析技術開発や分析能力評価に用いる模擬粒子試料を作成するため、エアロゾル発生装置により高濃度のU溶液を噴霧して出来た水滴を乾燥・強熱することで、球形のU粒子を得ている[1]。しかしながら、これらの装置を使用して球形の単粒子を実験室で作成することは容易ではなく、溶液の噴霧量など生成条件の検討、核物質粒子や核物質溶液をグローブボックスなどの管理された環境内で取り扱う等の措置が必要であり、設備や作業面からも制限を受ける。このような特別な装置や措置を必要とせず、簡便かつ安全に模擬U粒子が調製できる方法の開発が望まれる。この極微量分析開発技術における目的は、U単粒子(粒子状)を用いてマイナーUの同位体組成を精密に分析できる技術の開発であり、中心部を含めて全体がUから構成されている必要はない。そこで標準U粒子にかかるこれらの課題を解決する粒子作成方法として、多孔質の球状粒子に核物質を浸み込ませる含浸法による模擬粒子の作成を着想した。本研究では、 ^{233}U 及び ^{236}U を含むU溶液を用いて、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)による極微量 ^{233}U 及び ^{236}U 測定時の濃度と相対標準偏差の関係やその妥当性を確認するとともに、含浸法による簡便かつ安全な模擬U粒子の調製方法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 MC-ICP-MSによる $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定

MC-ICP-MSによる $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定の有効性を検討するために、NBL(New Brunswick Laboratory)が調製した標準試料CRM111A(^{233}U)及び ^{235}U 濃縮度1.5%のCRM U015を混合し、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 10^{-4} 程度となるU溶液を調製した。調製した溶液を2% HNO_3 を用いて840 pptのU濃度に

希釈し、Thermo Fisher Scientific 社製の MC-ICP-MS (Neptune-XT) を用いて $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を決定した。 ^{238}U 及び ^{235}U はファラデーカップ、 ^{233}U 、 ^{234}U 及び ^{236}U はイオン検出器で同時に測定した。より高感度で測定するために、試料導入部に脱溶媒装置 (ESI 社製 Apex Ω) を接続した。脱溶媒装置を使用した場合の ^{238}U の測定感度は、1 ppb の天然 U 溶液 (IRMM184) で 1-2.5 V であり、通常のスプレーチャンバーによる測定感度 (0.07 V) に比べて約 20 倍高感度であった。1 測定あたりのサイクル数は 10 回とした。質量差別効果 (マスバイアス) 及び検出器の収率は CRM U015 により求めた。

次に、このウラン溶液を 2% HNO_3 に用いて U 濃度 0.84、8.5 及び 85 ppt に調製し、U 同位体比を同様に MC-ICP-MS で測定した。 ^{238}U はファラデーカップ、 ^{235}U はファラデーカップまたはイオン検出器、 ^{233}U 、 ^{234}U 及び ^{236}U はイオン検出器で同時に測定した。

2.2 粒子の作成

本研究では簡便かつ安全な核物質を含む模擬粒子の作成方法として、シリカビーズに U を含浸する方法を検討した。

模擬 U 粒子の母体には、三好化成社製シリカビーズ (SB-700) を使用した。このシリカビーズは、微細な多孔質球状シリカであり、三好化成が測定した平均粒子径は 4.6 μm である。まず、使用するシリカビーズ中のブランク U 濃度を確認した。約 5 mg のシリカビーズを 7 mL の PFA 容器に分取し、0.5 mL の 68% HNO_3 (TAMAPURE AA-10) と 0.5 mL の 38% HF (TAMAPURE AA-10) を加え蒸発乾固した。次に 0.5 mL の 68% HNO_3 を加え、再び蒸発乾固後、5 mL の 2% HNO_3 に溶解した。溶液中の U 濃度は、Thermo Fisher Scientific 社製 ICP-MS (Element2) により測定した。

核物質を含浸させた粒子を分析するためには、その粒子を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) によりピックアップする必要がある。U 量が少なく、その存在を SEM の反射電子像などを用いて観察することが困難な粒子が多いことから、原子番号が大きい他の元素を U 溶液に添加することで、反射電子像で含浸状態の観察を容易にすることを考えた。そこで、SEM の反射電子像として観察しやすい重元素であり、U 同位体比測定への妨害例が報告されていないルテチウム (Lu) を U の代わりとして本実験で使用した。

まず、原子吸光用 Lu 標準溶液 (和光純薬、1000 ppm) 1 mL を底面円錐型の 7 mL PFA 容器に分取し、蒸発乾固後、20 μL の 2% HNO_3 に溶解した。PFA 容器に溶液と同量のシリカビーズを分取し、シリカビーズにこの Lu 溶液を加え、PFA 棒で 1~2 分間程度混合した (方法①)。シリカビーズは、混合初期はゲル状であったが、混合を続けるとビーズ同士が凝集した。これと対照的な含浸方法として、より穏やかに溶液をビーズに含浸させる方法についても検討した。Lu 溶液が入った PFA 容器に溶液と同量のシリカビーズを加え、蓋をして静かに振り、シリカビーズを容器の底に集めて静置し、一晚放置した方法 (方法②)。その後、作成した粒子をホットプレート上で乾燥した。作成した粒子の一部をスワイプに含ませ、インパクターによりシリコンウエハー上に粒子を回収し、SEM で観察した。

3. 結果と考察

3.1 U 溶液の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定

希釈した溶液の ^{233}U 濃度と $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び ^{236}U 濃度と $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定値の 10 サイクル測定時の相対標準偏差との関係を Fig.1 に示す。Fig.1 に示すように、相対標準偏差は、溶液中の ^{233}U 濃度が高くなるとともに小さくなり、その傾きは両対数グラフで -0.5 であった。統計誤差が $N \pm \sqrt{N}$ で表される場合、相対標準偏差は \sqrt{N}/N 、つまり $N^{-1/2}$ で表される。よって、相対標準偏差は、主に計数誤差に由来すると考えられる。得られた近似式から相対標準偏差が 10%、5% および 1% となる ^{233}U 濃度を算出した。その結果、相対標準偏差が 10%、5% 及び 1% となる ^{233}U 濃度は、それぞれ 0.2 ppq、0.7 ppq 及び 20 ppq であった。同様に、相対標準偏差が 10%、5% 及び 1% となる ^{236}U 濃度は、それぞれ 0.1 ppq、0.4 ppq 及び 10 ppq であった。

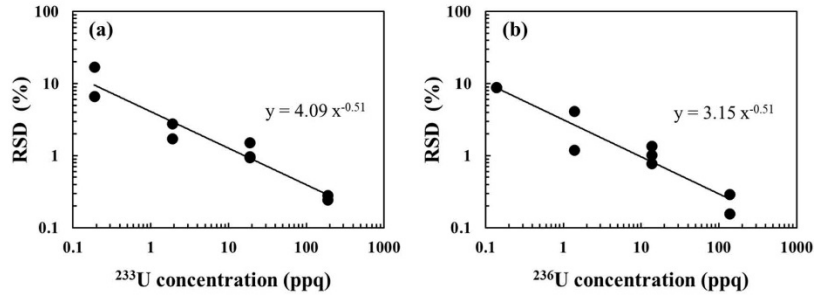


Fig. 1 Relation of (a) ^{233}U concentration and relative standard deviation (RSD) of $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios and (b) ^{236}U concentration and RSD of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios.

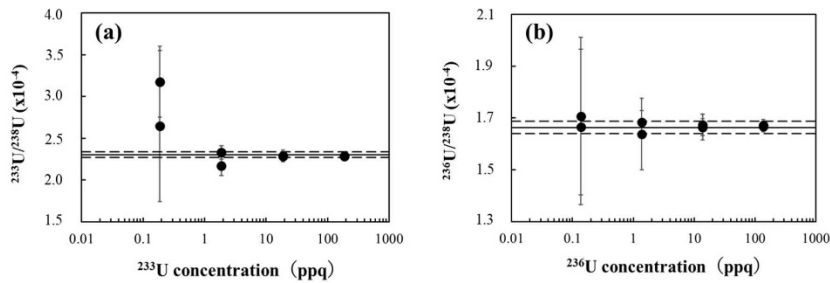


Fig. 2 Relation of (a) ^{233}U concentration and $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio and (b) ^{236}U concentration and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio determined.

Fig. 2 にマイナーU 濃度 (^{233}U 、 ^{236}U) とマスバイアス及び検出器の収率を補正した同位体比の定量値 ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) の関係を示す。調製した U 溶液の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は、それぞれ $(2.30 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ 、 $(1.66 \pm 0.02) \times 10^{-4}$ であり、Fig. 2 に値を実線、不確かさ (2σ) を点線で示した。不確かさは、10 サイクル測定、マスバイアス、検出器の収率の標準偏差及び同位体標準溶液の不確かさから算出したものである。溶液中の ^{233}U 濃度が 2 ppq 以上の場合、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の定量値は、不確かさの範囲 (2σ) 内で本研究で決定した同位体比と一致した。同様に、溶液中の ^{236}U 濃度が 0.14 ppq 以上の場合、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の定量値は、不確かさの範囲 (2σ) 内で上記同位体比と一致し、正確に測定可能であることが明らかとなった。

3.2 模擬粒子作成

シリカビーズ中 U 濃度の測定結果を Table 1 に示す。シリカビーズ 1 g 中の U 量は、3.8~6.5 ng (平均 4.7 ng) であった。ここで、粒径 5 μm 、密度 2.1 g cm^{-3} のシリカビーズ粒子を想定した場合、1 粒中の U 量は 6.5×10^{-7} pg と算出された。シリカビーズ 1 粒に含まれるブランク U を 5 mL の溶液に溶かし、Neptune-XT (感度: 2.5 V/ppb) に導入した場合、 ^{238}U の計数率は 0.02 cps 程度と見積もられた。このことから、シリカビーズに含まれるブランク U は十分に低濃度であることが確認さ

Table 1 The results of U content in Si particles as a blank.

No.	U
	(ng/g-Si particle)
1	6.5 ± 1.4
2	4.5 ± 0.2
3	3.9 ± 0.1
4	3.8 ± 0.1
Average	4.7 ± 1.3

れた。

作成した粒子の SEM で観察した反射電子像を Fig. 3 に示すとともに、図中の反射電子像中の高輝度な粒子をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で測定した元素組成分析スペクトルを Fig.4 に示す。シリカビーズと溶液を PFA 棒で混合する方法①およびシリカビーズを容器の底に

集めて静置する方法②のいずれにおいても Lu がシリカビーズに付着していることが確認できた。反射電子像(Fig. 3)を見ると、方法①よりも、方法②の方が Lu 含浸粒子を多く存在するよう見える。そこで、画像内の任意の 3 か所において、領域内の全粒子数に対する Lu 含浸粒子の数を数えて定量的に比較した。Lu を含む粒子の個数は、Python で opencv ライブラリ[4]を用いて、一定以上の明度の粒子を抽出した。抽出された Lu 含浸粒子数と存在割合を Table 2 に示す。PFA 棒で混合する方法①では、Lu 含浸粒子の存在割合は 10%以下であったのに比べて、方法②では 30-40%程度と高かった。この結果からも静かに時間をかけて含浸させる方法②の方が、方法①よりも 6 倍程度含浸粒子を多く作成できることがわかった。

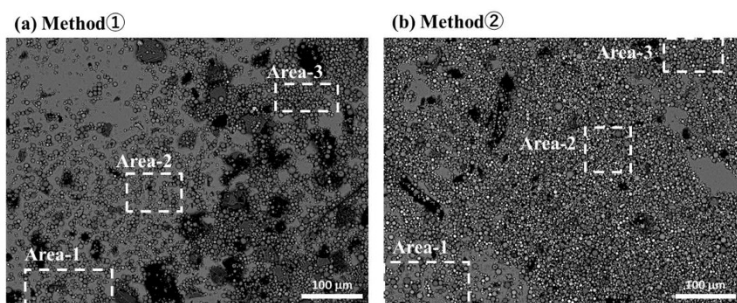


Fig. 3 Back scattered electron images of Lu impregnated particle prepared by two different methods. Dotted squares in the images showed the areas where the number of particles containing Lu were counted.

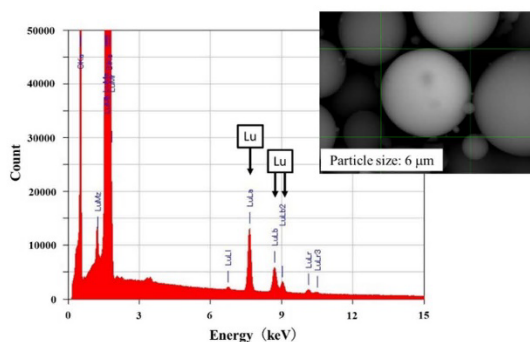


Fig. 4 An example of Energy Dispersive X-ray Spectroscopy for the Lu impregnated particles prepared in this study.

Table 2. The number of the total and Lu particles in the areas showed in the Fig. 3.

Area	Method①			Method②		
	Total	Lu particle	Lu / Total	Total	Lu particle	Lu / Total
1	264	11	4.2%	295	119	40.3%
2	183	15	8.2%	344	121	35.2%
3	188	6	3.2%	179	50	27.9%

4. まとめ

保障措置環境試料中の極微量の核物質、特に精密な測定が困難である存在度の低いマイナー U 同位体 (^{233}U 及び

^{236}U) を含む同位体組成測定技術を開発するために、MC-ICP-MS による極微量 ^{233}U 及び ^{236}U 測定時の濃度と相対標準偏差の関係やその妥当性を確認するとともに、マイナー U を含む模擬粒子の作成方法を検討した。マイナー U 同位体測定の有効性に対しては、 ^{233}U および ^{236}U を含む U 試料溶液 ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}: 2.30 \times 10^{-4}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}: 1.66 \times 10^{-4}$) を調製し、MC-ICP-MS で ^{238}U に対するそれぞれの同位体比を測定した結果、マイナー U 同位体の濃度が 20 ppq 以上であれば標準相対偏差 1% で測定できることを明らかにした。また、測定溶液中に ^{233}U が 2 ppq、 ^{236}U が 0.14 ppq 以上含まれていれば、同位体比を不確かさの範囲 (2σ) で正確に測定できることを明らかにした。

マイナーUを含む模擬粒子の調製方法の開発に対しては、核物質を球状の多孔質シリカビーズに含浸させる方法を検討した。シリカビーズ中のブランクU量は1粒あたり 6.5×10^{-7} pgと非常に低濃度であった。含浸方法について検討した結果、シリカビーズを試料溶液中に浸して静置しておく方が効果的に含浸した粒子を作成することができ、シリカビーズと試料溶液と混ぜ合わせるよりも約6倍多く含浸粒子を作成できることがわかった。今後、Uを含浸させた粒子を作成し、極微量マイナーU同位体を含む微小U粒子の同位体組成分析技術の開発を進めていく。

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

参考文献

- [1] Richter, S., Truyens, J., Venchiarutti, C., Aregbe, Y., Middendorp, R., Neumeier, S., Kegler, P., Klinkenberg, M., Zoriy, M., Stadelmann, G., Macsik, Z., Koepf, A., Sturm, M., Konegger-Kappel, S., Venzin, A., Sangely, L., Tanpraphan, T. *J. Radioanal. Nucl. Chem., in press* (<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08255-8>)
- [2] Miyamoto, Y., Esaka, F., Suzuki, D., Magara, M. *Radiochim. Acta*, 101, 745-748 (2013).
- [3] Suzuki, D., Esaka, F., Miyamoto, Y., Magara, M. *Appl. Radiat. Isot.*, 96, 52-56 (2015).
- [4] Bradski, G., *Dr. Dobbs's Journal of Software Tools*, 120, 122-125 (2000).

Preparation of the particles containing isotopic reference uranium for the determination of the low abundant U isotope ratios

Jumpei Tomita, Ryohei Tomita, Daisuke Suzuki, Kenichiro Yasuda, Yutaka Miyamoto
Japan Atomic Energy Agency

Uranium isotopic composition including the minor U isotopes (^{233}U and ^{236}U) in a single uranium particle attached on the environmental samples taken from nuclear facilities by the IAEA inspection informs on the nuclear activities. The minor uranium isotopes such as ^{233}U and ^{236}U are anthropogenic, and show the activity such as neutron irradiation of nuclear fuels. Fine particles containing all uranium isotopes were prepared by means of fine porous silica particles.

The blank U content of a 5 μm size porous Si particle was estimated to be 6.5×10^{-7} pg. The impregnation experiments using Lu as a substitute for U were conducted, and the results of the Scanning Electron Microscope indicated that the contacting the solution with Si particles overnight gently could produce the impregnated particles effectively rather than the mixing them with PFA stick.

10.2. 第23回「環境放射能」研究会②

前処理段階における試料の加熱温度とウラン粒子の結晶性、

二次イオン発生効率の変化

○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

(日本原子力研究開発機構 安全研究センター)

1. はじめに

保障措置を目的とした環境試料の分析では、原子力施設で採取された試料に含まれる極微量の核物質の同位体比を測定することによって、同位体濃縮や原子炉での中性子照射などの原子力活動を把握し、分析結果と申告内容を元に未申告の原子力活動を検知することができる。国際原子力機関(IAEA)の査察官が施設内の壁や床、設備の表面等をコットン布等で拭き取った試料はスワイプ試料と呼ばれ [1]、採取された極微量核物質の同位体組成はバルク分析とパーティクル分析の二通りの手法で分析される。バルク分析ではスワイプ試料の全てを分解および化学分離した後で誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)などを用いて高感度に同位体組成を分析する。天然には存在しないウラン(^{232}U 、 ^{236}U)やピコグラム(10^{-12}g)からフェムトグラム(10^{-15}g)レベルの超極微量プルトニウムの全量や同位体組成を分析することが可能である。しかし、この方法ではスワイプ試料に付着している粒子全体の平均的な情報となる。一方、パーティクル分析ではスワイプ試料に付着している粒子を吸い取ってガラス状炭素試料台やフィラメントへ移動させた後で、個々の粒子に対して二次イオン質量分析(SIMS)や表面電離型質量分析(TIMs)による同位体組成分析を行う。パーティクル分析の最大の特徴は、異なる同位体組成や由来を持つ粒子が1枚のスワイプ試料に混在していても同位体組成の分布が得られることである。ただし、測定前に化学分離のような前処理を行うことが難しいため、共存元素や分子イオンが原因となるスペクトルの重なりによる妨害や、粒子の化学形態、結晶性といった試料の状態が測定結果に与える影響が顕著である。本稿では SIMS によるパーティクル分析に関して前処理における加熱温度が粒子の状態に与える影響とそれに伴うウラン二次イオンやウラン水素化物の生成量、生成比の変化について述べる。

SIMS 分析法において、ウランの同位体組成分析の正確さを妨害する要因のひとつがウラン水素化物の生成である。粒子の表面や粒子の吸引時とともに吸い上げられ試料台表面に付着する成分に水や有機物として含まれる水素は酸素イオンビームの照射によってウランと同様にイオン化される。ウラン二次イオンはこの水素の影響を受けて一部がウラン水素化物として検出される。特に $^{235}\text{U}^1\text{H}$ は存在率の低い ^{236}U と重なって質量(m/z)が236の位置に検出され、正確な同位体組成分析を妨害する。そこで、 ^{238}U と $^{238}\text{U}^1\text{H}$ の比を測定することでウラン水素化物の生成比を求め、 ^{236}U の補正を行う [2]。この補正は高い計数率でウラン粒子から二次イオンが得られることが前提となっており、単体の粒子からウラン二次イオンの計数率が数千以上得られる場合に正確な補正が可能となる。しかし、試料台のどの位置にどのような濃縮度のウラン粒子が存在するかを知るためのスクリーニングに相当する粒子自動計測(Automated Particle Measurement :APM)は広いビーム照射領域に複数の粒子を取って、短時間の測定を座標の移動を伴って行うことから [3-4]、検出される

個々の粒子の計数率は低く、粒子単体の分析と同様にウラン水素化物の補正を行うと精度が著しく低下する問題が見られた。

本研究では APM の測定条件を一定として、前処理における加熱温度の変化が粒子の結晶性、化学形態に与える影響と二次イオンの発生効率やウラン水素化物の生成割合の変化を調べ、試料状態が APM の正確さに与える影響を評価した。既にウラン粒子の SIMS 分析時に発生するウラン水素化物の生成は酸素イオンビームの照射による粒子の消耗が進行するにつれて減少し、粒子の内部ではウラン二次イオンとの生成比がほぼ一定となる傾向が見られることがわかっており、これは粒子の表面が内部よりも水分が関係した変質が起こりやすく、表面の付着物が含有する水素の過多も原因であると推測される。粒子表面でウラン水素化物生成比が高くなる試料は特に高濃縮のウランに関して従来の APM の測定条件では正しい同位体比の情報を得ることができない。以前の検討によって、粒子表面を予め除去することで粒子表面のウラン水素化物生成比が高くなる試料であっても正しい APM の結果を得られる測定条件を求めた[5]。本研究で得られた実験結果と以前の研究結果を元に試料の状態に応じた粒子分析スキームの作成も行った。

2. 方法

2.1. 試料の前処理方法

粒子表面で高い水素化物生成比を示す濃縮度 $85.137 \pm 0.017\%$ (NBS-U850、 U_3O_8 粉末)の標準ウラン粒子を窒素充填したグローブバック内でインパクターを用いてエイコサンを塗布したガラス状炭素試料台 2 枚へそれぞれ回収した後、加熱温度と時間を変えて吸着剤として使用したエイコサンや試料に含まれる有機物を蒸発させる処理を行った。試料 A はホットプレート上に試料台を置いて 350°C で 1 時間加熱し、試料 B は電気炉内に試料台を入れて 800°C で 2 時間加熱した。試料 A の条件は従来と同じ条件であり、試料 B は粒子に含まれる水素の供給源と推測される結晶水を蒸発させ、水素の供給源を減少させることでウラン水素化物の生成を抑えられることを狙ったものである。加熱後は試料台を大型二次イオン質量分析装置 (IMS-1300HR³、CAMECA) に導入して APM を行った。

2.2. SIMS 分析 (APM 測定)

APM の測定条件は試料 A、B ともに同じである。1 測定あたりのビーム照射面積を $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ として、約 2400 回の連続測定を試料台の中心から半径 $8500 \mu\text{m}$ の円を描くように座標を移動して行った。ビーム強度を 10 nA、測定前ビーム照射時間は 2 秒として、二次イオンのカウントを取得する時間は 1 測定あたり 18 秒とした。

2.3. ラマン分光分析

試料 A、B から APM を行う前にウラン粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察下でマイクロマニピュレーターを使用して粒子の分離を行った。分離した個々の粒子に対してラマン分光分析 (MicroRAM-300/532A、Lambda Vision) を行い、加熱温度の違いによって粒子の結晶性や酸化状態の違いが生じるかを確かめた。各粒子はレーザー波長 532 nm、0.1 mW のレーザーパワーで 60 秒間測定を行った。

3. 結果と考察

試料 A、B の APM で検出された標準ウラン粒子の計数と濃縮度の関係を Fig.1 に示した。Fig.1 より従来の加熱条件である 350°C で前処理を行った試料 A は検出され粒子の濃縮度の平均とその標準偏差 1σ が $83.95 \pm 0.90\%$ であった。一方で、800°C で加熱した試料 B は $80.90 \pm 2.5\%$ と試料 A と比較して正確さと精度が低下していた。試料 A、B ともに保証値の $85.137 \pm 0.017\%$ とは標準偏差の範囲でも一致せず、ウラン水素化物の影響によって APM の正確さが低下していると考えられる。次に、試料 A、B のウラン水素化物($^{238}\text{U}^1\text{H}$)とウラン二次イオン(^{238}U)の検出数の関係を Fig.2 に示した。試料 A、B ともに $^{238}\text{U}^1\text{H}$ の計数の中央値は 1.0 ± 1.3 カウントと同程度であったが、 ^{238}U 二次イオンの計数は試料 B が試料 A の約 33% まで低下した。Fig.3 は試料 A、B で検出された全粒子のウラン水素化物生成比($^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$)と濃縮度の平均値とその 1σ の範囲を示している。試料 A で $^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$ が 2.4×10^{-2} であったのに対して、800°C で加熱した試料 B は 9.9×10^{-2} と約 4 倍の値となっていた。800°C で試料を加熱することでウラン二次イオンの生成量は減少したが、ウラン水素化物の生成量は変わらず、ウラン水素化物生成比は上昇していた。

ラマン分光分析の結果を Fig.4 に示した。試料 A、B ともに 241 cm^{-1} 、 348 cm^{-1} 、 412 cm^{-1} 、 493 cm^{-1} 、 731 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} 付近にラマンピークが見られ、ウラン粒子の形態が U_3O_8 であることがわかった。一方で試料 A2 のウラン粒子には 460 cm^{-1} 、 520 cm^{-1} 付近にラマンピークが観測されており、 U_3O_8 以外の、その他の酸化物も存在していると考えられた。これらの結果より、800°C の加熱は 350°C の場合に比べて、ウラン粒子の化学形態を U_3O_8 に統一し、結晶性を向上させることがわかった。しかし、この結晶性の向上は APM の正確さや精度の向上には結びつかず、逆に二次イオンの生成量を減少させる負の効果を生じさせたと考えられる。

800°C の加熱により水素の供給源となる結晶水が除去され、ウラン水素化物生成比が低下することを想定していたが、本実験ではそのような効果は確認できず、ウラン二次イオンの発生量が大幅に減少することで APM の正確さが損なわれていた。また、試料 A と B は同程度のウラン水素化物の生成量であることから、よりウラン水素化物の生成が容易な状態となっていることも示唆された。

以上の結果を踏まえた試料の状態に応じたパーティクル分析の手順を Fig.5 に示した。粒子をインパクターで回収した後に従来通りに 350°C で加熱処理を行い、吸着剤やその他の試料に含まれる有機物の除去を行う。その後 APM で試料台上のスクリーニングを実施する。APM の結果を元に試料状態を把握して、以降の分析手順を場合分けする必要がある。特にウラン水素化物生成比と高濃縮粒子の存在の有無が重要な要素となる。ウラン水素化物生成比が 1.0×10^{-2} 以上である場合に高濃縮ウラン粒子に対する APM の結果は正確さが損なわれるため、これに該当する粒子が検出された時に SEM 観察下で粒子のマニピュレーションを施し、50~100 個の粒子を分離してから測定条件を変えた APM を再度実施する必要がある。粒子マニピュレーションを施した APM では、ビーム照射面積を通常の APM より狭め、同時に照射ビーム強度を上げることで効率的に粒子表面を摩耗させることが可能である。粒径を元に計算した粒子から得られる二次イオン総量の約 5~8% はウラン水素化物生成比が高く、不安定である粒子表面に相当することがわかっており、APM の測定前に表面を消耗させるようなビーム照射を加えることで APM でも正確な同位体比を知ることが可能となる。表面に相当する部分は消耗してもその後の粒子単体に対する高精度な測定に影響を与えない。

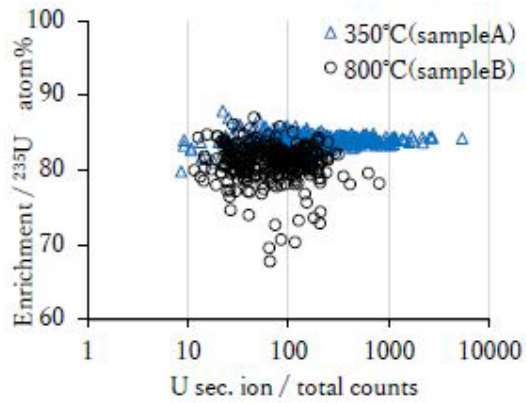


Fig.1. Enrichment of uranium particles and uranium secondary ion counts about sample A and B.

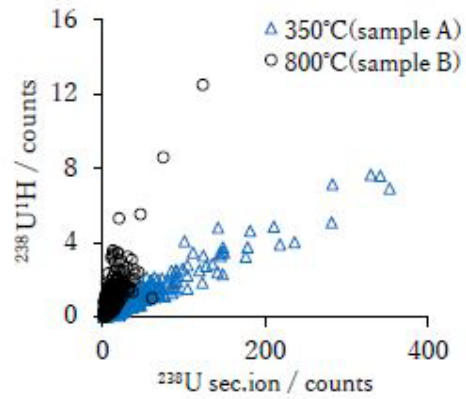


Fig.2. Uranium hydride($^{238}\text{U}^1\text{H}$) counts and ^{238}U secondary ion counts of sample A and B.

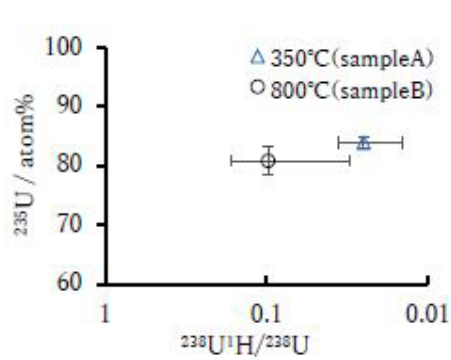


Fig.3. The range of enrichment and uranium hydride ratio about sample A and B

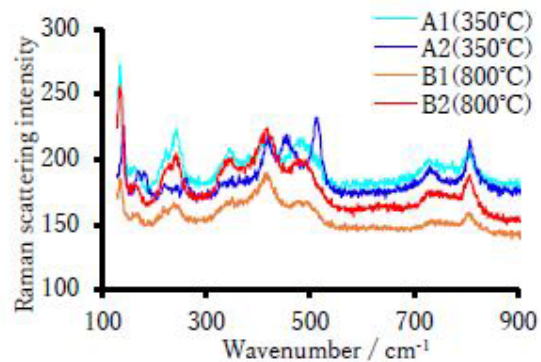


Fig.4. Raman peaks of sample A and B

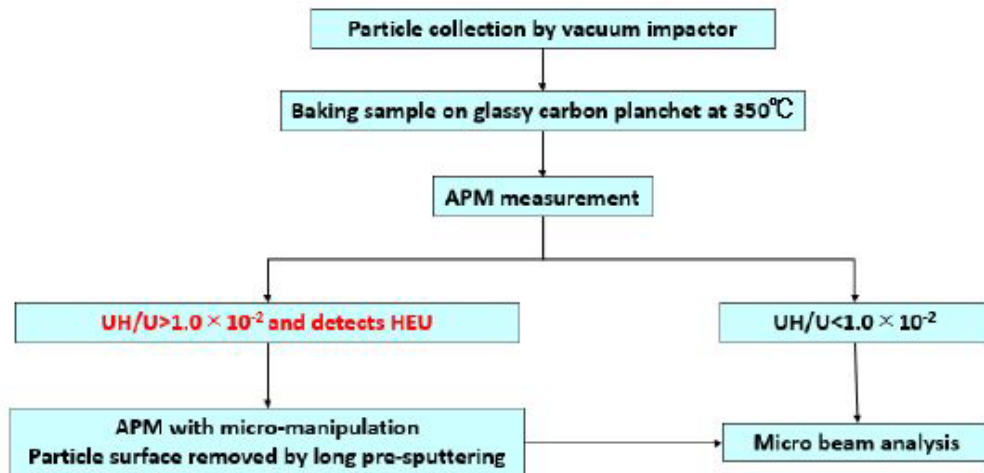


Fig.5. Particle analysis procedure for the sample generating the number of uranium hydride

4. まとめ

本研究では、パーティクル分析の前処理における加熱温度が粒子の結晶性や二次イオンの生成効率、ウラン水素化物生成に対して与える影響を調べ、APMを行う上でより適した試料状態となる加熱条件の検討を行った。ウラン水素化物生成比が非常に高く、粒子表面が結晶水等を含むような状態に変質していると推測されるウラン粒子の場合、従来の前処理条件(350°C加熱)では試料台上へ塗布した粒子の吸着剤や試料内の有機物は除去できるものの、正確な APM の結果を得ることが難しかった。このような粒子に対して 800°C に加熱することでウラン粒子の結晶水等を除去し、ウラン水素化物の生成量の低減を図った。しかし、800°Cでの加熱はその他の酸化物の減少や U_3O_8 の結晶性を向上には効果があるものの、二次イオンの生成量低下やウラン水素化物生成比が従来条件と比較して 4 倍となるなど、ウラン粒子の結晶性向上による SIMS 分析への悪影響が顕著となった。以上から仮に高温による加熱に表面の結晶水等を除去する効果があった場合でも粒子の結晶性の変化により SIMS 分析に不適な状態となる悪影響が顕著となり、前処理として不適切であることがわかった。試料をより適した状態とする前処理条件に関しては今後も検討を続ける必要がある。

5. 謝辞

本研究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。

6. 参考文献

- [1] D. L. Donohue, *J. Alloys Compd.* 1998, 271-273, 11-18
- [2] D. S. Simons and J. D. Fassett, *J. Anal. At. Spectrom.* 2017, 32(2), 393-401
- [3] P. M. L. Hedberg, P. Pres, J. B. Cliff, F. Rabemananjara, S. Littmann, H. Thiele, C. Vincent and N. Albert, *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26, 406-413
- [4] P. Peres, P. M. L. Hedberg, S. Walton, N. Montgomery, J. B. Cliff, F. Rabemananjara, and M. Schuhmacher, *Surf. Interface Anal.* 2013, 45, 561-565
- [5] R. Tomita, J. Tomita, T. Yomogida, D. Suzuki, K. Yasuda, F. Esaka and Y. Miyamoto, *Proceedings of the 22th Workshop on Environmental Radioactivity, 2021*, 146-150

Variation of crystallinity and secondary ion quantity of uranium particles with heating temperature of Sample preparation

Ryohei Tomita, Jumpei Tomita, Takumi Yomogida, Daisuke Suzuki,
Kenichiro Yasuda, Fumitaka Esaka, Yutaka Miyamoto
(Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency)

Isotopic ratio of uranium particle in environmental sample called swipe sample is the important for nuclear safeguards purpose. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is the one of most effective tools to measure uranium isotopic ratios. Auto mated particle measurement (APM) is the first SIMS measurement for swipe sample to investigate the number of particles in the sample and their enrichment. Accuracy and precision of APM is easily affected by particle condition, crystallinity, impurity, and uranium hydride generation. We have investigated how influential baking temperature in sample preparation are for uranium secondary ion quantity, uranium hydride generation and particle crystallinity.

Our experimental results showed that baking temperature of 800 °C reduced uranium secondary ion quantity to 33% compared with baking at 350 °C. Uranium hydride generation ratio of the sample baked at 800 °C was also 4 times higher than the sample baked at 350 °C. Baking at 800 °C improved only crystallinity of uranium particles. Baking sample at too high temperature caused less uranium secondary ion generation and made uranium hydride ratio higher. It made precision and accuracy of APM worse. In our experiment, baking at 350 °C is suitable for uranium particles in the safeguards sample.

10.3. 日本放射化学会第 65 回討論会(2022)①

MC-ICP-MS による高感度ウラン同位体比測定 (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】保障措置環境試料中のウラン(U)粒子の同位体比を測定することによって同位体濃縮や再処理の有無等の保障措置上重要な情報を読み取ることができる。 ^{233}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U の同位体組成を同時に測定することが可能なマルチコレクタ型 ICP-MS (MC-ICP-MS) では、主たる組成の ^{238}U をファラデーカップで測定している。しかしながら、ピコグラム量の U 同位体測定では、ファラデーカップからの出力電圧が低く(S/N 比が悪く)なることにより、測定精度はイオン検出器を使った場合よりも劣る。本研究では、高い出力電圧を得る方法の1つとして、U 溶液をより高濃度に調製し、ICP-MS に導入する方法を検討した。この場合、少量の溶液全量を MC-ICP-MS に導入するため、得られた同位体のシグナル強度のうち空気混入の影響を除いて同位体比を算出する方法について考察した。

【実験】測定試料として、同位体標準溶液 CRM U015 及び IRMM184 を用いた。溶液中の U 濃度を高くするために、通常 2 mL の溶液量に調製する測定試料を 0.2 mL に調製することとした。U 同位体比測定は Thermofisher Scientific 社製 MC-ICP-MS(Neptune-XT)で行い、感度を上げるために試料導入部には ESI 社製脱溶媒装置 APEX-□を装着した。試料吸入開始直後から溶液が無くなるまでデータを取得した。試料吸入開始時と試料消耗時後に空気を吸うため、シグナル強度が乱れることから、試料吸入開始時及び試料消耗時の空気による影響をブランク試料(2% HNO_3)及び試料のシグナル強度の変化から見極め、空気混入の影響のない部分のシグナル強度のみを積算して同位体比を求めた。不確かさは、積算値の計数誤差により算出した。その結果を従来法の結果と比較し、本法の有効性について評価した。

【結果と考察】CRM U015 について 5 ppt (U: 1 pg 相当)、10 ppt (2 pg)、40 ppt (8 pg)、IRMM184 について 10 ppt (2 pg)、100 ppt (20 pg)を測定したところ、いずれの溶液についても保証値と相対標準偏差の 2 倍以内で一致した。本研究で得られた $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の相対標準偏差は、従来法よりも小さかった(図)。この結果は、本研究で得られた相対標準偏差が計数誤差に由来するため、高い U 濃度及び計数値の積算により、計数値が大きくなったためと考えられる。以上のことから、1-20 pg 量の U 同位体比測定では、少量の測定溶液に調製して溶液中 U 濃度を高くし、全量試料導入、シグナル強度を積算する方法の方が、通常の方法よりも高感度で、より小さい相対標準偏差で測定できることがわかった。

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

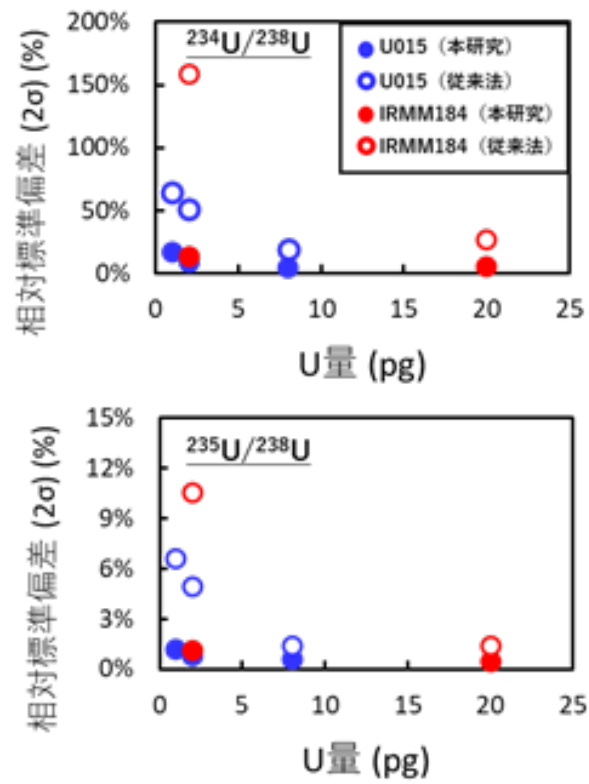


図 本研究と従来法による相対標準偏差の比較



MC-ICP-MSによる高感度ウラン同位体比測定

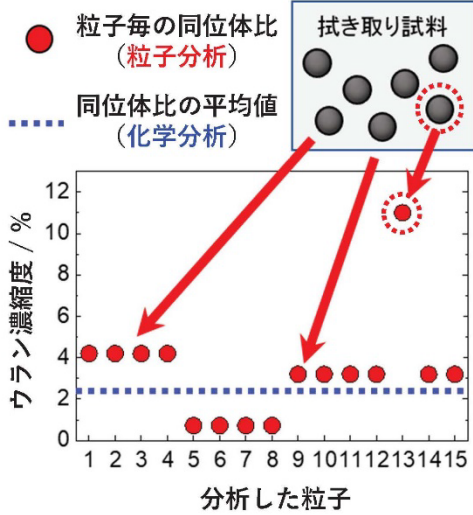
○富田純平， 富田涼平， 鈴木大輔， 安田健一郎， 宮本ユタカ
(日本原子力研究開発機構)

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

粒子分析



起源が異なる粒子の情報

ウラン粒子
 粒径：数ミクロンのウラン粒子
 U量： ~数10 pg

○天然ウラン 1 pgの粒子の場合

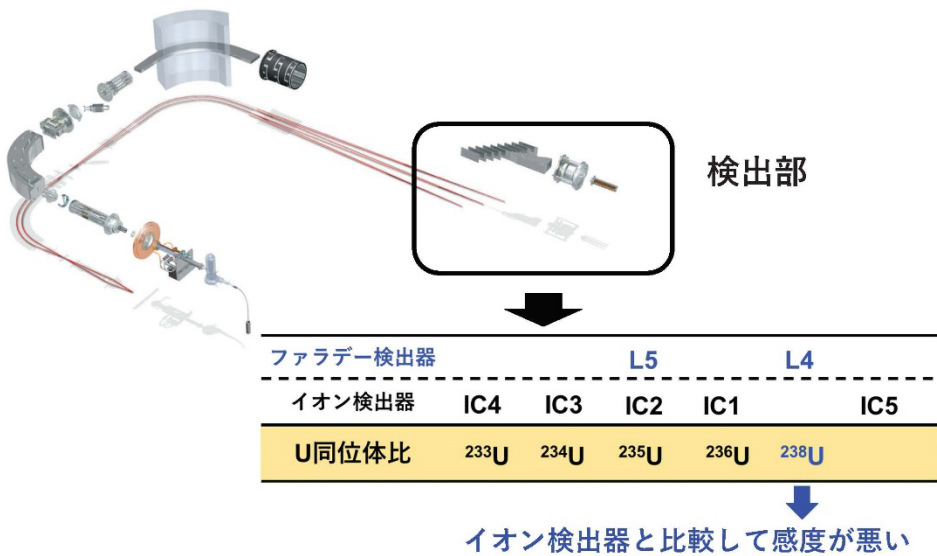
²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U
0.052 fg	7.12 fg	0.993 pg

↓ 2% HNO₃ 2 gに溶解した場合...

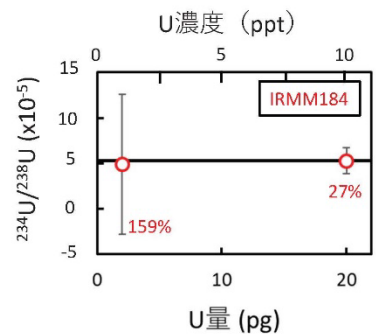
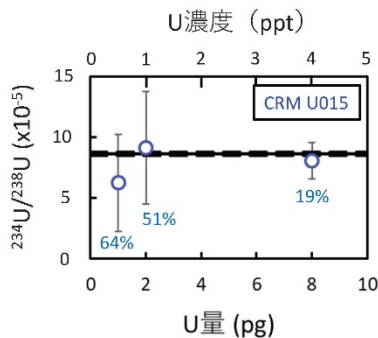
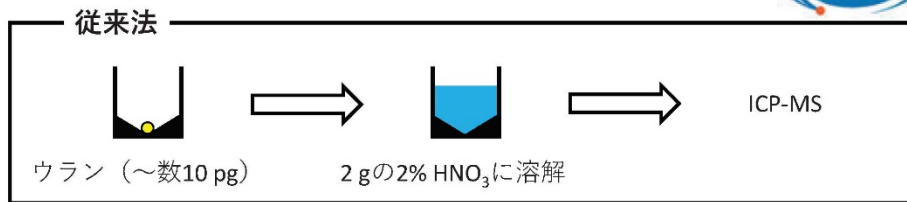
²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U
0.026 fg/g	3.56 fg/g	0.496 pg/g

非常に低濃度のUを測定する必要あり

MC-ICP-MSによるU同位体比測定



通常の方法による測定（従来法）



※標準偏差 (2σ)

pgオーダーのU量では、存在度の低いUの同位体比測定の標準偏差が大きい！

本研究の目的



**1 pg～20 pgのUをより高精度に測定できる
MC-ICP-MSを用いた高感度ウラン同位体比測定法の開発**



- 測定試料溶液の調製において、液量を少なくし、溶液中のUを高濃度化し、溶液全量をMC-ICP-MSに導入
- 試料吸入開始時及び試料消費時の空気混入の影響除去など、解析方法を検討
- U同位体標準溶液を使用して、手法の妥当性を確認
- 開発した手法を²³⁶U/²³⁸U比が低い化学分析試料測定へ応用

本研究で検討した測定方法

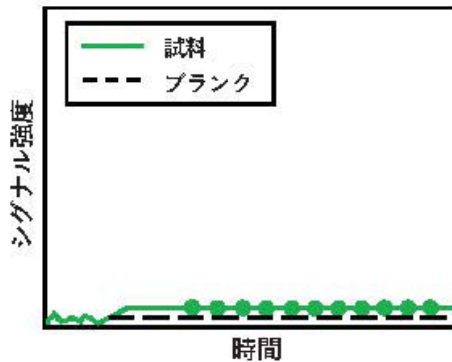


溶液中ウランの高濃度化 (S/N比の向上)

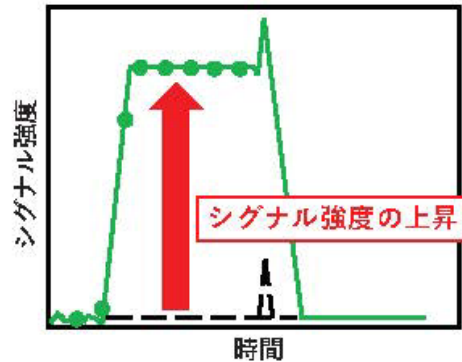
溶液試料の調製: 2 g → 0.2 g (溶液中のウラン濃度を10倍)



○従来法



○本研究



本研究で検討した測定方法

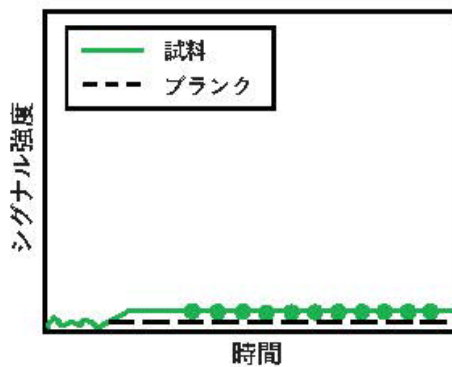


溶液中ウランの高濃度化 (S/N比の向上)

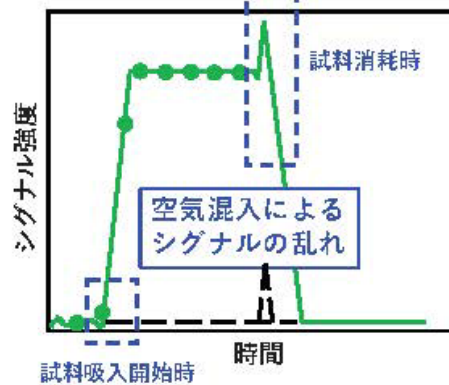
溶液試料の調製: 2 g → 0.2 g (溶液中のウラン濃度を10倍)

従来の方法では、液量不足

○従来法



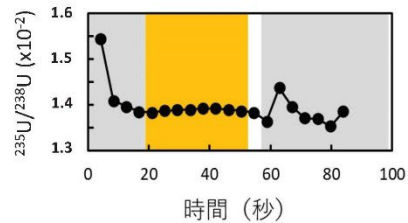
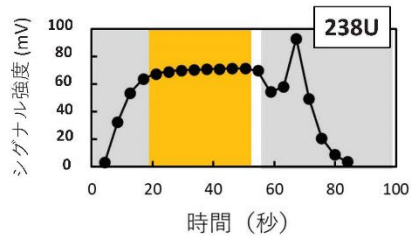
○本研究



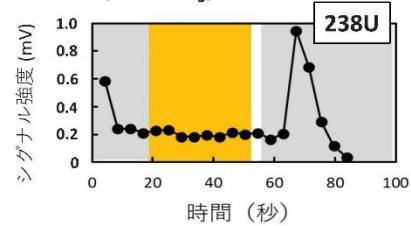
本研究で検討した測定方法



CRM U015 (40 ppt)



ブランク (2% HNO₃)



- ・ 空気混入の影響のない部分
- ・ 同位体比が安定している部分



カウント数を積算して
同位体比を算出

MC-ICP-MSによるウラン測定



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

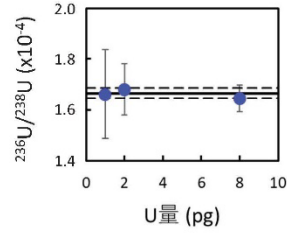
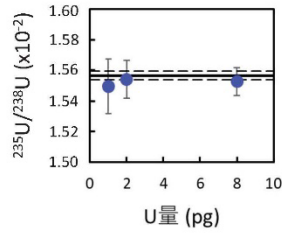
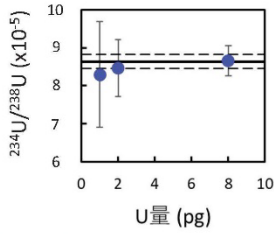


高感度測定を行うため、試料導入には
脱溶媒装置 (感度20倍向上) を使用
(Elemental Scientific社製Apex Ω)

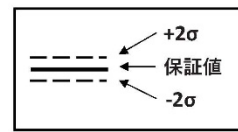
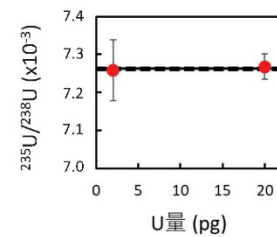
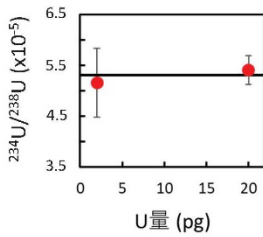
ウラン同位体標準溶液の測定



CRM U015



IRMM184



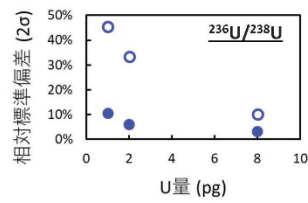
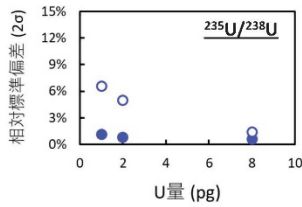
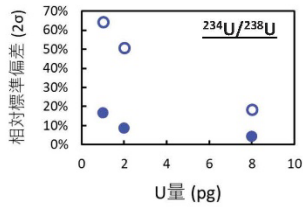
測定値は標準偏差 (2σ) の範囲内で保証値と一致

ウラン同位体標準溶液の測定

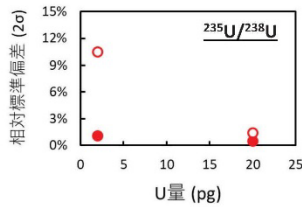
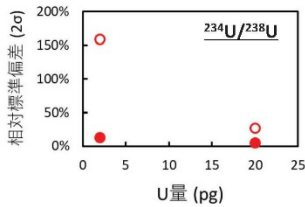


CRM U015

● 本研究 ○ 従来法



IRMM184



● 本研究 ○ 従来法

開発した測定方法により、従来法よりも1/2から1/10の標準偏差 (2σ) で測定可能

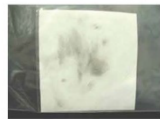
開発した手法の化学分析への応用



^{236}U の存在：中性子照射（使用済み燃料）、再処理工程の証拠

低い $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を精度よく測定することが重要

化学分析



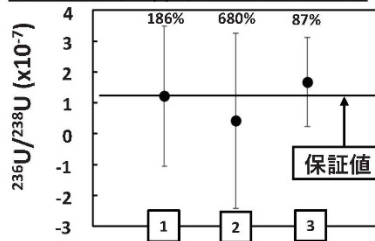
分解
化学分離・精製



U濃度：0.1-0.2 ppb

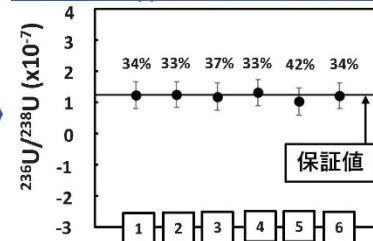
U濃度を1 ppb
に濃縮

IRMM184 (0.1ppb) を従来法で測定



10^{-7} レベルの $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定
は困難

IRMM184 (1ppb) を開発した手法で測定



標準偏差 (2σ) 範囲内で
保証値と一致

まとめ



- 測定試料溶液の調製において、液量を少なくして溶液中のUを高濃度化し、溶液全量をMC-ICP-MSに導入することで、1 pg~20 pgのUをより高精度に測定できる高感度ウラン同位体比測定法の開発
- 本手法によりU同位体標準溶液を測定した結果、測定値は標準偏差 (2σ) の範囲内で保証値と一致
- 開発した手法では、従来法より1/2から1/10の標準偏差で測定可能
- 本手法を化学分析に応用した結果、 10^{-7} オーダーの低 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が、従来法よりも1/2以下の標準偏差で測定可能

【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



10.4. 日本放射化学会第 65 回討論会(2022)②

ウラン標準粒子の作成と二次イオン質量分析法による同位体比分析

(原子力機構¹)○富田涼平¹、富田純平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】環境試料中に存在する微小ウラン粒子に対する同位体比をマルチコレクター型大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)で正確に分析するためには、ウラン同位体組成が既知のウラン標準粒子を用いて、感度やマスバイアスの違いなどを補正することが必要である。ウランを含む標準粒子の製造は同位体組成が既知のウラン標準溶液のエアロゾルを乾燥させて得る手法を主として用いている。しかし、霧状のウラン標準溶液から粒子を製造するには特殊な設備が必要であり、容易に製造することができないため、入手可能な標準粒子の同位体組成は限定されてしまう。そこで、ウラン同位体標準溶液を多孔質の微細シリカ粒子に浸透させることで同位体標準粒子と同等の試料を作成する簡便な方法を発案するとともに、LG-SIMS における同位体標準粒子として利用することを目指した。

【実験および結果】2.21 ppm の U 同位体比標準溶液($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}=0.694$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.992$)1.80 g を PFA 容器内で加熱濃縮した後、1000 ppm の Lu 標準溶液 0.5 mL を加えて蒸発乾固し、10 μL の 2% HNO_3 へと濃縮した。そこに同重量の微細シリカ粒子(粒径 1~3 μm)を加えた後、一晚静置することで溶液を浸透させた。PFA 容器内の U 同位体比標準溶液の含侵粒子を加熱乾燥させた後に綿製の布で拭き取り、布に付着した U 含侵粒子を吸引してガラス状炭素試料台上に回収した。この試料台を LG-SIMS(CAMECA 製 IMS-1300HR³)に導入し、U 同位体比を測定した。U 含侵粒子を識別するために U 同位体比標準溶液に添加してあった Lu の二次イオンイメージを観察することで U 含侵粒子の位置を特定し、U 含侵粒子 1 個に対して ^{233}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U の二次イオンとウラン水素化物の補正計算に必要な $^{238}\text{U}^1\text{H}$ を測定した。1 回の同位体比測定は 1 サイクル 8 秒で計 40 サイクルとした。図 1 に 16 個の U 含侵粒子に対する個々のウラン同位体比の測定結果(●)、全粒子の平均値(□)および U 同位体比標準溶液の保証値(×)を示した。不確かさは測定値の標準偏差(1 σ)(約 2%)を示す。個々の U 含侵粒子の測定値は $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ とともに U 同位体比標準溶液の保証値に対して不確かさの範囲内で一致した。本実験の結果から、この多孔質シリカ粒子と既存の標準溶液を利用することでウラン同位体の測定標準粒子を簡便に作成することが可能となった。今後、この開発技術を用いることで、ウラン同位体組成が既知の微細ウラン粒子を作成し、存在度が低い ^{236}U 同位体に対しても高い精度で分析できる測定技術の開発に取り組む。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

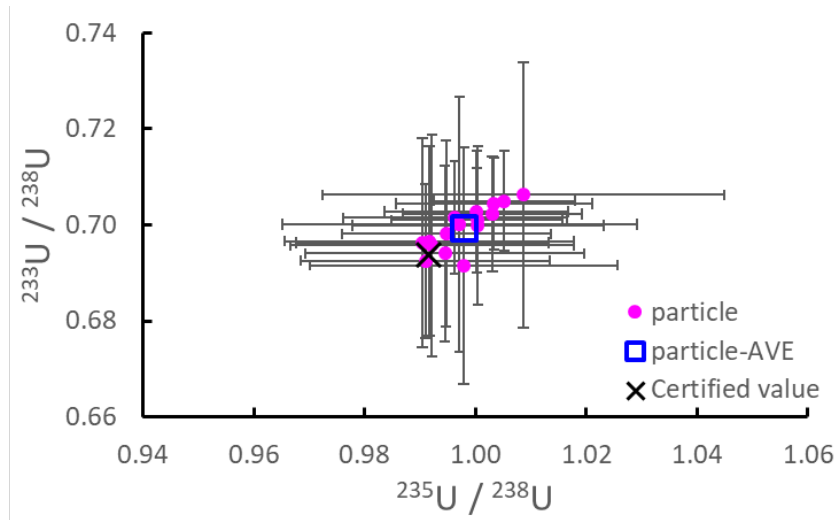


図 1:U 含侵粒子のウラン同位体比測定結果

ウラン標準粒子の作成と 二次イオン質量分析法による同位体比分析



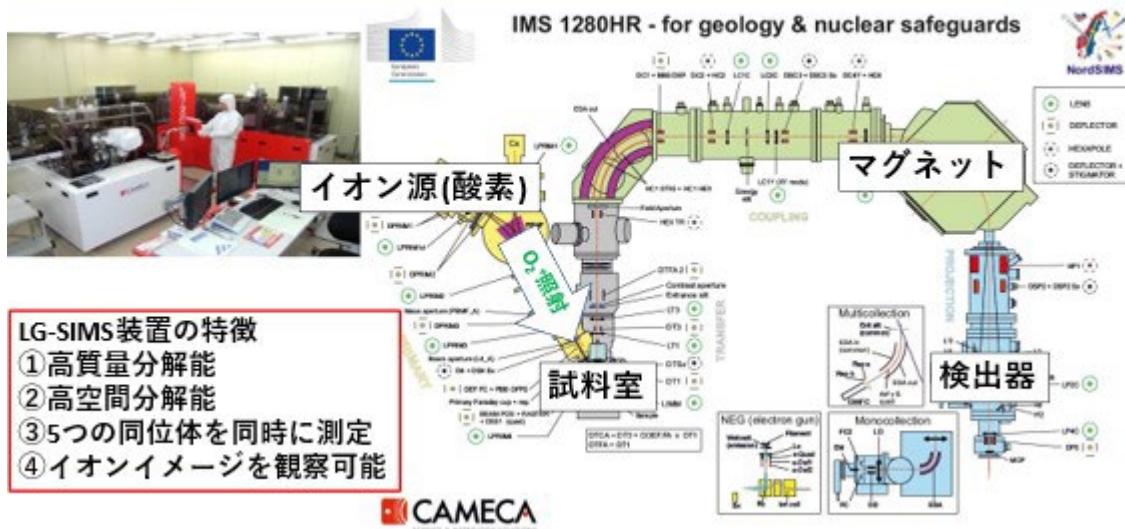
日本原子力研究開発機構
安全研究センター
保障措置分析化学研究グループ
○富田涼平、富田純平、安田健一郎、
鈴木大輔、江坂文孝、宮本ユタカ

1. 保障措置環境試料分析とは



同位体組成を知ること**未申告の原子力活動**を検知

2. 二次イオン質量分析(SIMS)とLG-SIMS装置



LG-SIMS装置の特徴

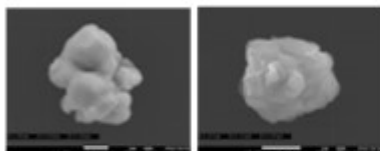
- ① 高質量分解能
- ② 高空間分解能
- ③ 5つの同位体を同時に測定
- ④ イオンイメージを観察可能

3. 実験背景



① 標準について

粉末内のU粒子のSEM像



同位体比標準粉末 NBS-U〇〇〇シリーズ
 化学形: U_3O_8
 同位体組成: ^{235}U atom% が既知 (1~85%)

同位体のマスバイアス、検出器の感度、検出効率、ビーム軸調整に必要

② 保障措置分野でも ^{233}U 、 ^{236}U 測定のニーズが出始める

③ 標準粒子まつわる不便な点

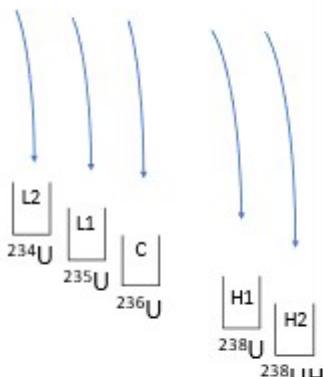
溶液よりも入手できる同位体組成
 製造には特殊な設備、方法が必要

標準として使える粒子がない

4. 実験背景~U同位体比測定と検出器位置

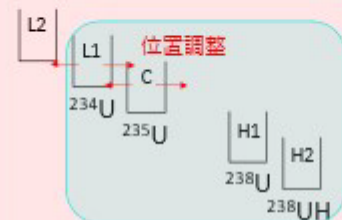


①標準を測定



マスバイアス、検出効率決定

②²³⁴U~²³⁸Uの検出器位置を決定

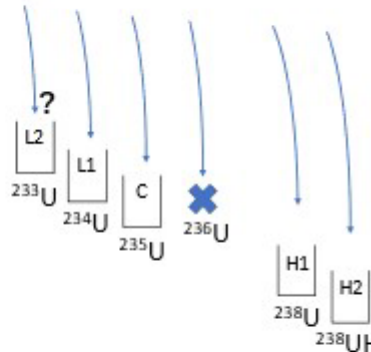


③²³³U検出器の位置を模擬的に決定



Massの差からL1に²³⁴Uが入る時にL2に²³³Uが入るはず...

④²³³Uを含むU同位体測定へ



- ・標準測定後の操作で測定結果に悪影響は？
- ・測定に時間が掛かる

5. 目的、実験方針

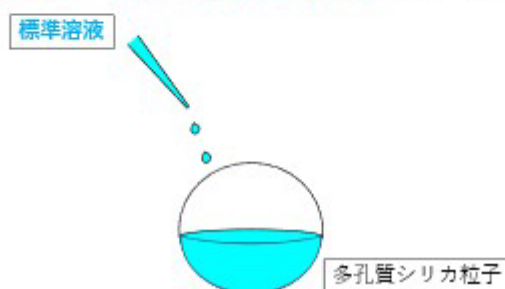


標準測定から設定を変えずに

²³³Uを含めた同位体比分析ができるような標準粒子が欲しい

↳ 簡便な粒子作成方法の検討と作成した粒子の性能評価

①多孔質シリカ粒子に標準溶液を浸透させる方法を考案



5. 目的、実験方針

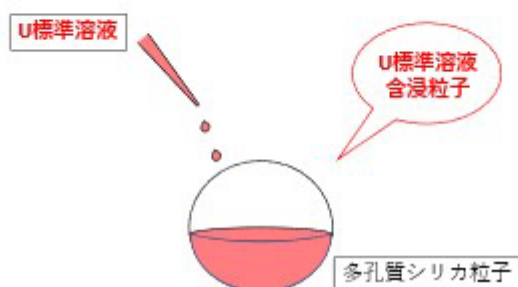


標準測定から設定を変えずに

^{233}U を含めた同位体比分析ができるような標準粒子が欲しい

↳ 簡便な粒子作成方法の検討と作成した粒子の性能評価

② ^{233}U を含むU同位体比標準溶液を浸透させた粒子を作成



5. 目的、実験方針

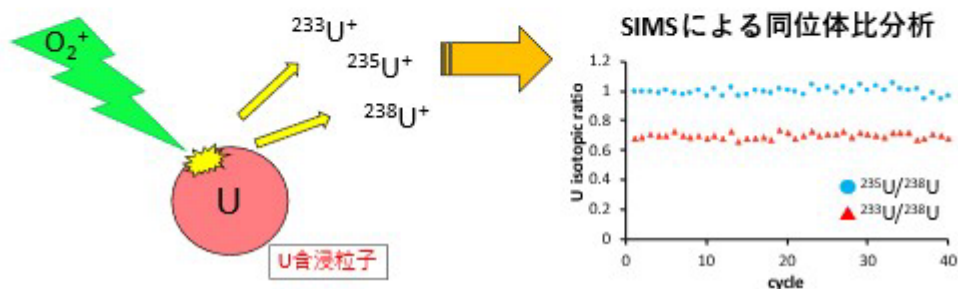


標準測定から設定を変えずに

^{233}U を含めた同位体比分析ができるような標準粒子が欲しい

↳ 簡便な粒子作成方法の検討と作成した粒子の性能評価

③ LG-SIMS装置を用いて作成した粒子(含浸粒子)の同位体比測定



5. 目的、実験方針



標準測定から設定を変えずに

^{233}U を含めた同位体比分析ができるような標準粒子が欲しい

↳ 簡便な粒子作成方法の検討と作成した粒子の性能評価

④測定結果と保証値を比較、含浸粒子の性能評価

(1)二次イオンイメージは正常に観察できるか

(2) U_3O_8 、多孔質シリカのU含浸粒子の母材が測定結果に与える影響

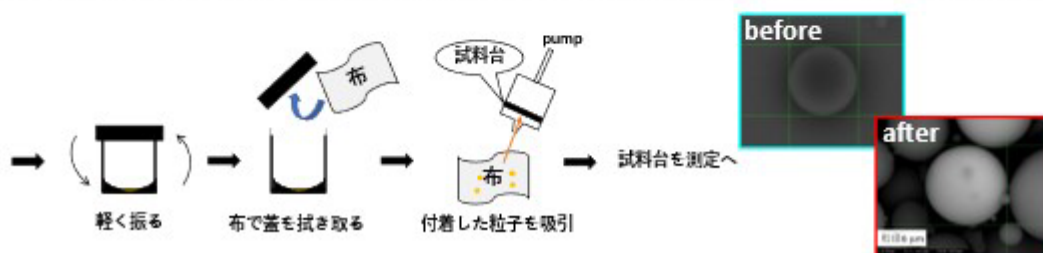
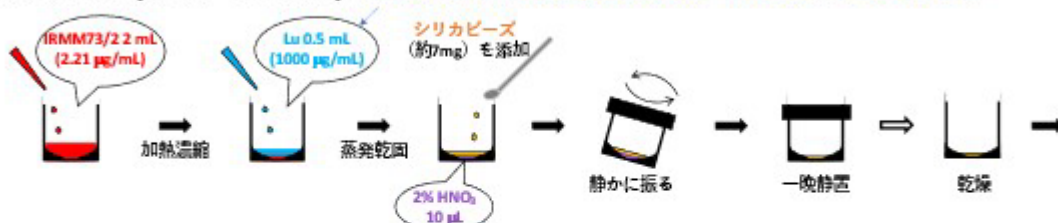
(3) $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定精度が標準偏差 ($1\sigma:5\%$)以下を達成できるか

6. 実験



実験手順(粒子の作成)

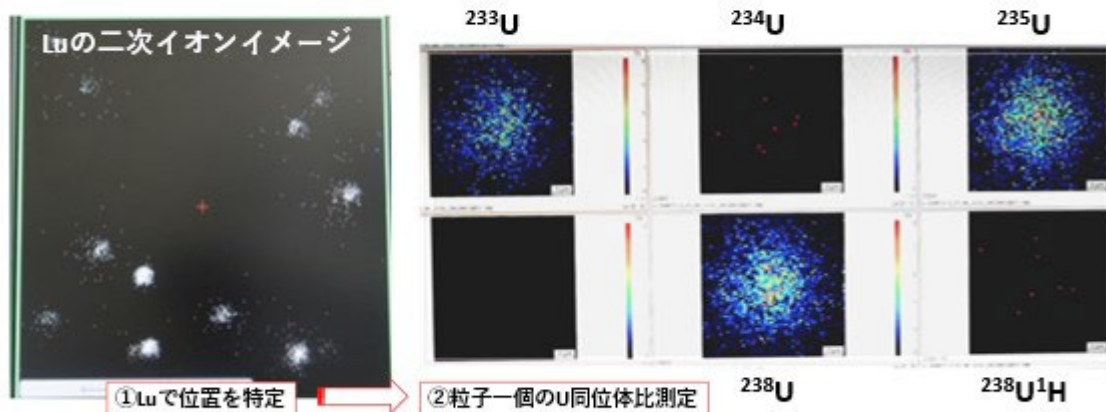
LuはSEM観察用の標識→将来ICP-MS、TIMSで分析するための要素



7. 結果~U含浸粒子の様子~



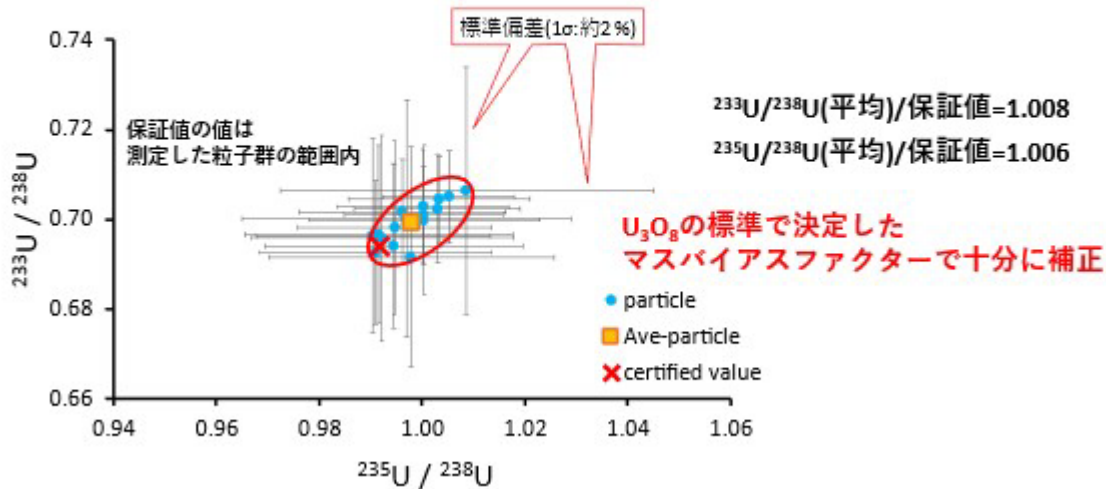
U含浸粒子の観察→粒子のU同位体比測定へ



7. 結果~U含浸粒子の同位体比測定



含浸粒子のSIMS分析結果 ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分布)



8. 課題

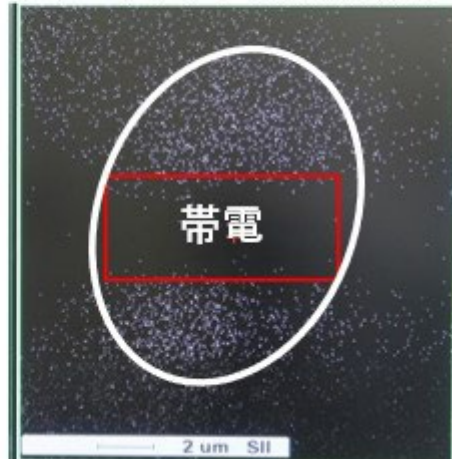


含浸粒子の抱える課題

正常な粒子イオンイメージ



チャージアップした含浸粒子

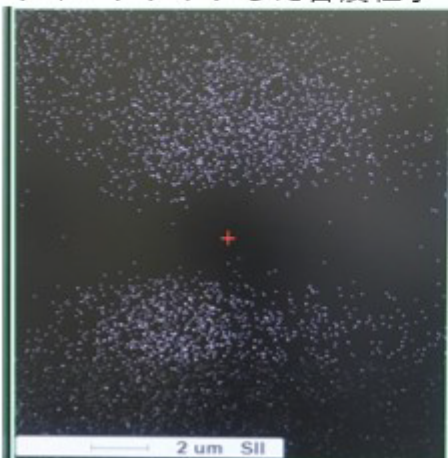


8. 課題



含浸粒子の抱える課題

チャージアップした含浸粒子



解決策の候補

①導電性物質の蒸着

一般的なチャージアップ補正方法
簡単で多くの場合解消されるが、
試料汚染を考慮する必要がある

②O₂+イオンビームを O⁻イオンビームへ変更

電子放出によって生じる電荷収支を緩和できる

同位体標準溶液を多孔質シリカ粒子に浸透させる方法について

- ①U同位体標準溶液(U含有量4 μg)と多孔質シリカ粒子を用いたU模擬粒子を作成とU二次イオンイメージの観察に成功した
- ②この方法で作成した粒子は
U₃O₈と同様に同位体比測定が可能であり、
標準偏差(1σ:約2%)の範囲内で保証値と一致する良好な結果が得られた

今後の検討

含浸粒子のU二次イオン強度を上げる
多孔質シリコン粒子を母材としたU模擬粒子のチャージアップの解消
²³³U/²³⁸U、²³⁵U/²³⁸Uに掛かる微小なバイアスの解明

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。

10.5. 日本放射化学会第 65 回討論会(2022)③

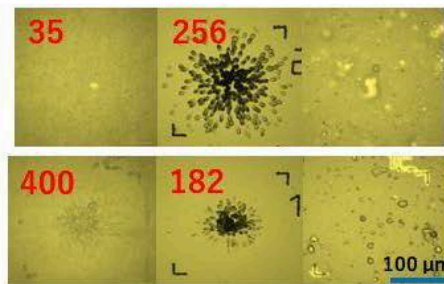
飛跡検出法を利用した保障措置環境試料の粒子スクリーニング法の開発

(原子力機構¹、理工科学²)○安田健一郎¹、鈴木大輔¹、宮本ユタカ¹、宇佐美秀彦²

【緒言】保障措置環境試料分析手法で用いられるプルトニウムやウラン粒子の同位体組成分析は、原子力施設等における未申告の原子力活動を検知する手段として重要である。プルトニウムおよびウラン粒子の検出には、それぞれ α トラック(α T)法やフィッショントラック(FT)法が用いられている。しかし、この両方の検出方法からそれぞれの核物質を含む粒子の位置情報を得ることは難しい。トラック検出材がエッチング時に変形して、正確な位置情報を把握することが困難なため、プルトニウムおよびウラン用それぞれに試料を作成し、どちらか一方を選択するのが一般的であった。本発表では、両トラック検出材にマーキングし、変形による位置ずれの補正を施すことで、同じ試料に対して α T 法と FT 法の両方を適用することが可能とした。また、特定できた個々の核物質粒子に由来する各トラック数のデータを組み合わせることで、同位体組成分析に適した粒子を高効率かつ選択的に検出する手法を開発したので報告する。

【実験】綿布製の拭き取り試料上に付着している粒子を吸引回収後、ポリカーボネイト製フィルムに閉じ込めた試料を作成し、 α T 検出材(長瀬ランダウア製ハーツラス TNF-1、厚さ 0.9 mm)を重ね約 10 日間暴露した。次いで、同じ範囲に FT 検出材(Goodfellow 製 CT30-FM-000110、厚さ 0.175 mm)を重ね、JRR-3(JAEA、日本)、LVR-15(CVR、チェコ)により熱中性子照射(照射量： 4×10^{15} n/cm²)した。各トラック検出材のエッチングに先立ち、試料処理中の変形収縮に因る位置のずれを補正するため、レーザーでトラック検出材にマーキングした。エッチング条件は、 α T 検出材が 7M NaOH、70°C、3 時間、FT 検出材が 6M NaOH、55°C、20 分とした。各検出材を、ライカ製 LMD 付属の顕微鏡で観察し、目視でトラック数を数えた。

【結果と考察】トラック検出材の収縮率からエッチングによるトラックの位置ずれを補正した。図に、回収された粒子と各粒子に対応するトラック像の例を示す。粒子位置を特定するだけでなく、同一粒子に対し α T と FT を可能とした。また、各トラック検出材を観察することで、 α 放射能と核分裂性物質の割合の違いを視覚的にも確認でき、粒子に含まれる核物質のおよその量や組成の違いを峻別できた。また、副次的にこれらトラック数の相関を観察することにより、粒子中に含まれる組成の異なる核物質のグループ分けも可能となった。発表では、標準物質を測定した際の α T と FT の各トラック数の相関から推定される粒子の組成と同位体組成分析結果との比較についても述べる。



図：試料中粒子に起因する α トラック及びフィッショントラック (左：FT、中： α T、右：粒子、図内の数字はトラック数)

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。
Development of particle screening technique on the safeguards environmental sample by using a combination of alpha-track and fission-track techniques
YASUDA, K., SUZUKI, D., MIYAMOTO, Y., USAMI, H.



飛跡検出法を利用した保障措置環境試料の粒子スクリーニング法の開発

安田健一郎¹、鈴木大輔¹、宮本ユタカ¹、宇佐美秀彦²
原子力機構¹、理工科学²

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。



背景

核兵器不拡散条約 (NPT) (1963年採択、1970年発効)

非核兵器保有国が、IAEAの査察を受け入れ核物質を取り扱う施設や使い方を申告する

- ・イラク問題 (1991年)
秘密裏に行われていた核開発計画の発覚、IAEAとの保障措置協定違反
- ・北朝鮮問題 (1991年)
IAEAへの報告内容と査察に矛盾、IAEAの特別査察を拒否

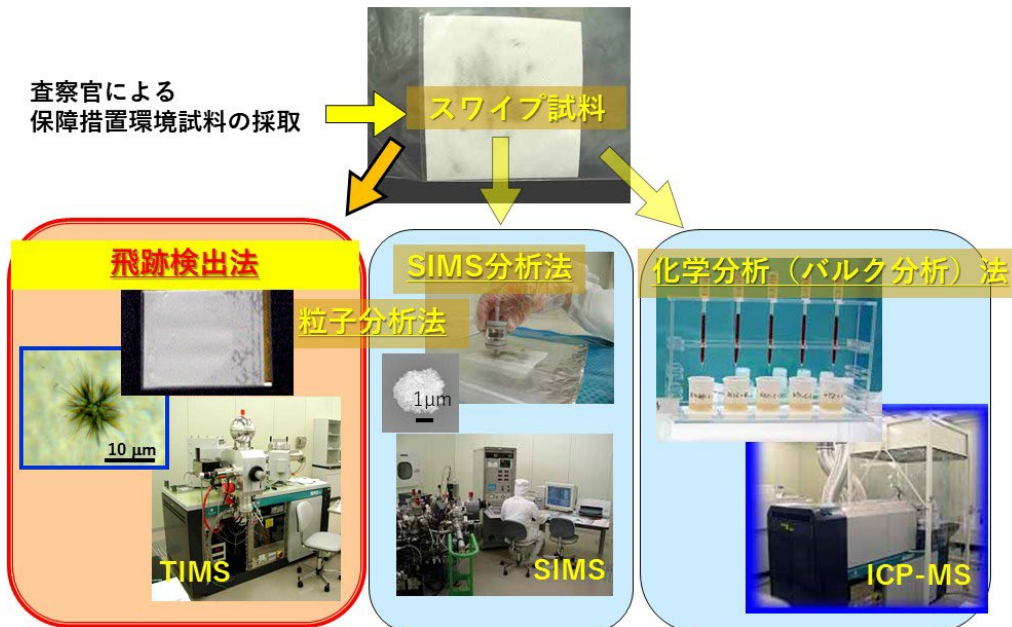


保障措置の強化・効率化の方策（「93+2計画」）を策定

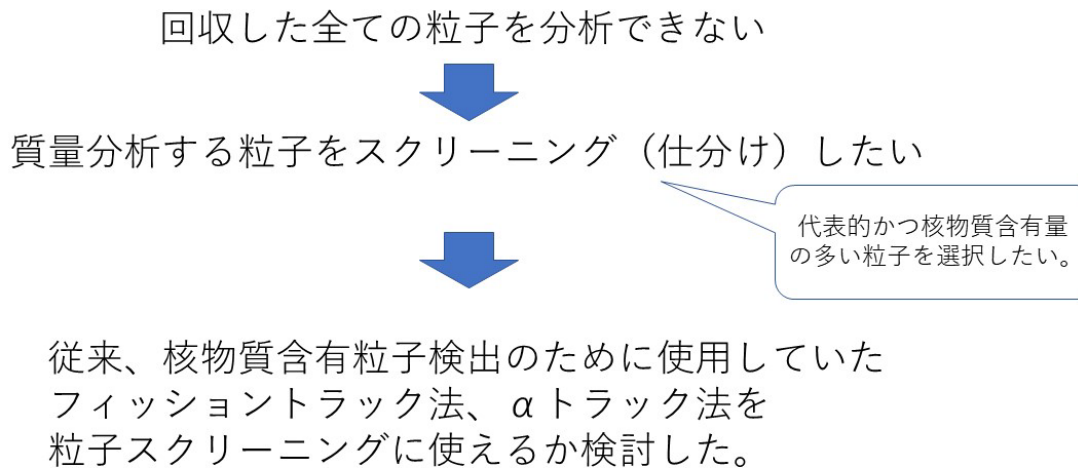


保障措置環境試料分析を目的とした
環境サンプリングの実施

保障措置環境試料分析とは



目的





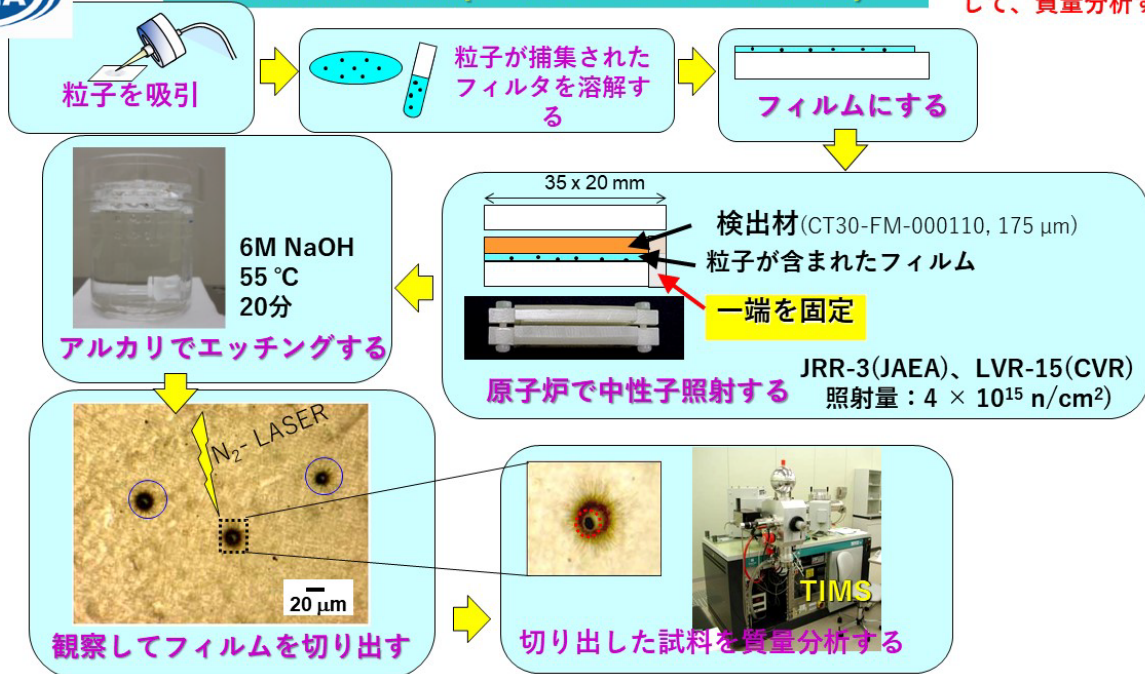
飛跡検出法 (α トラック法)

α 放射体を検出して、質量分析する



飛跡検出法 (フィッシュントラック法)

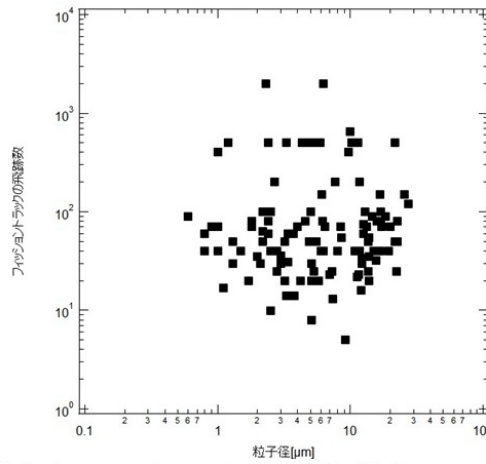
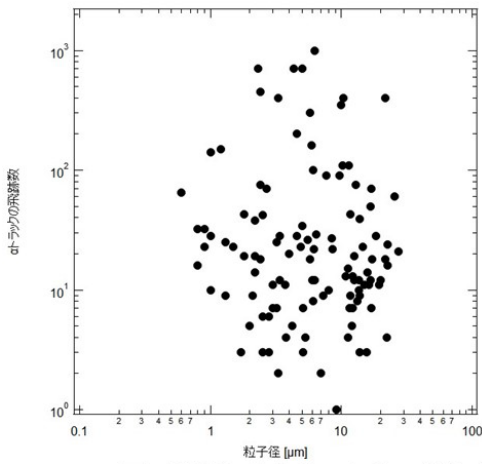
核分裂性物質を検出して、質量分析する





粒子スクリーニングの検討

顕微観察で得られた粒径情報からのスクリーニングの検討



粒径に対する明確な相関は見られなかった。



粒子全体が核物質ではなく、核物質の付着した粒子と推定

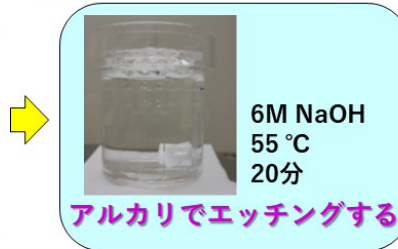
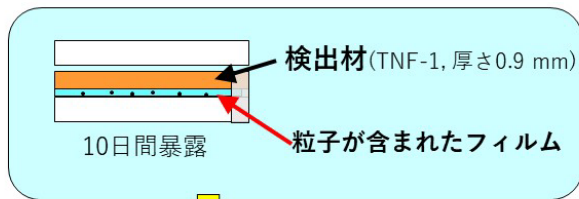
大きさの情報は、あまり参考にならないため、顕微観察のみで粒子スクリーニングできない。

図 粒径に対するαトラック数 (左) とフィッシュントラック数 (右)



飛跡検出法 (αトラック法、フィッシュントラック法)

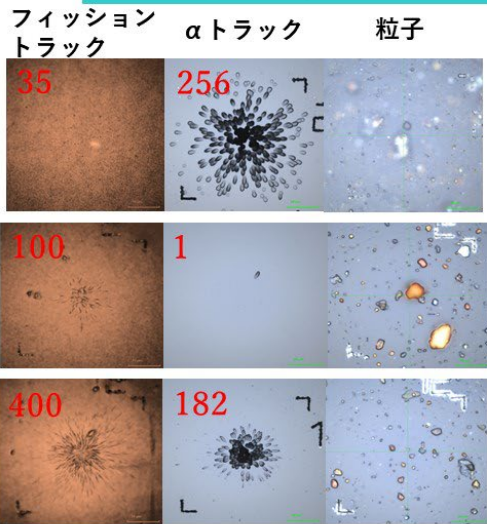
事前に、試料と各トラック検出材に、レーザーでマーキング



マーキング位置の変化を観察

エッチングによる変形を補正

同一粒子に対する飛跡検出



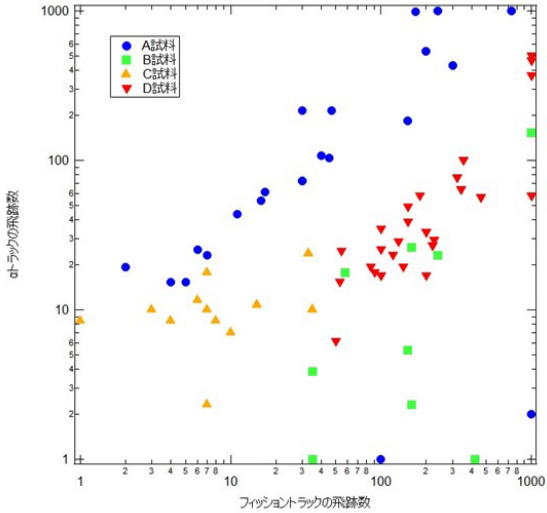
個別に測定していたフィッショントラック法と α トラック法を同一位置になるように観察した。

エッチングによる
検出材の変形を補正

同一粒子に対する α 放射能と核分裂性物質の割合の違いを視覚的に確認できた。

図：試料中粒子に起因する α トラック及びフィッショントラック
(フィッショントラックは、色調を調整した。)
赤字は、各トラックの飛跡数

同一粒子に対する飛跡検出

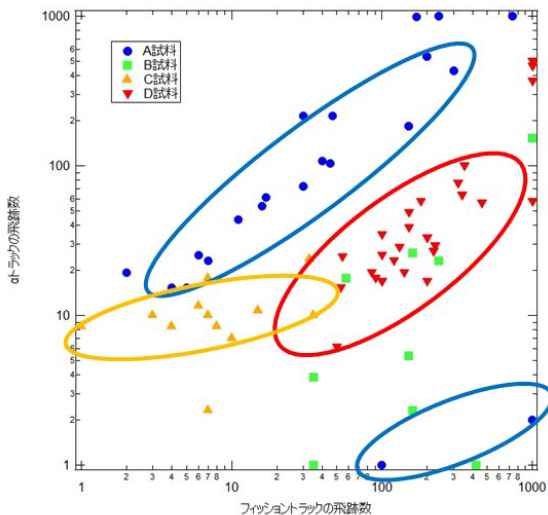


フィッショントラック飛跡数と α トラック飛跡数には、相関性が見られ、いくつかのグループが確認された。

注：飛跡数1000以上は、1000として表記

図 同一粒子におけるフィッショントラック飛跡数に対する α トラック飛跡数の相関

同一粒子に対する飛跡検出



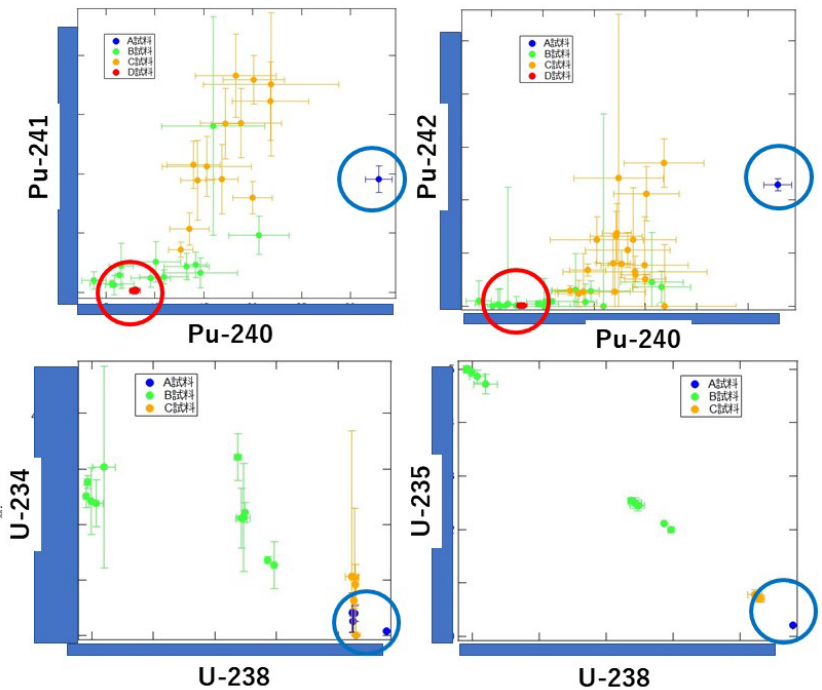
フィッショントラック飛跡数と α トラック飛跡数には、相関性が見られ、いくつかのグループが確認された。



量の多い粒子を代表例として、優先的に質量分析したい。

➡ 各試料の粒子を質量分析した

図 同一粒子におけるフィッショントラック飛跡数に対する α トラック飛跡数の相関

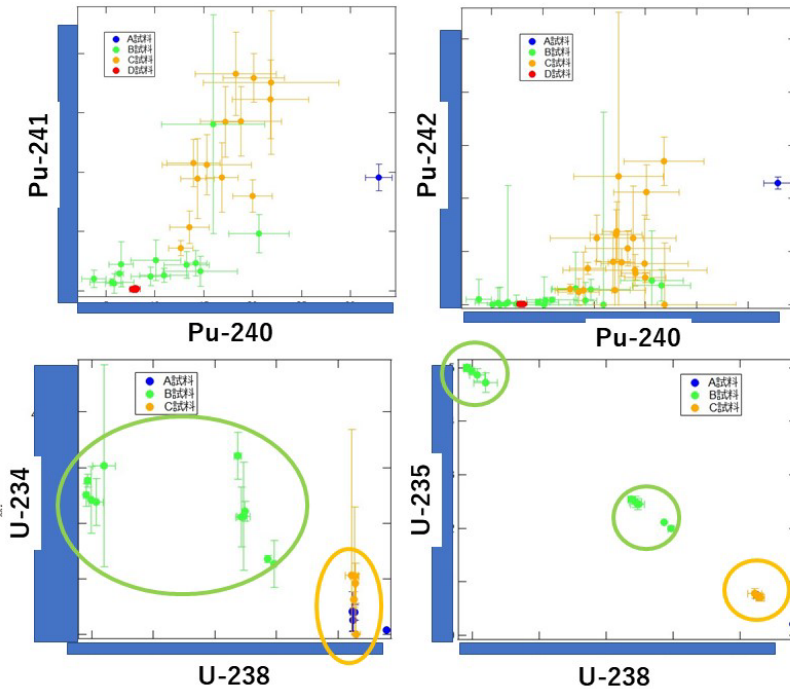


強い相関性のあるA試料、B試料は、質量分析の結果、ほぼ同一の組成であった。



飛跡検出による粒子スクリーニングが、組成の判別に有効であることが分かった。

図 各粒子の質量分析結果



質量分析の結果、
相関性の弱いB試料、C試料
は、ウラン中心の試料であっ
た。また、B試料は混合物で
あった。



粒子スクリーニングにより、
粒子に含まれる核物質のおよそ
の量や組成の違いを峻別できた。

図 各粒子の質量分析結果

まとめ

- ・トラック検出材の位置ずれを補正することにより、同一粒子に対する α トラックとフィッシュントラックの観察を可能とした。
- ・ α 放射能と核分裂性物質の組成の違いを視覚的に確認でき、粒子に含まれる核物質のおよその量や組成の違いを峻別できた。
- ・ α トラック数とフィッシュントラック数の相関と同位体組成分析結果との比較から、簡単なグループ分けも可能とした。グループ分けした粒子の質量分析結果から、この粒子スクリーニング法が、有効であることを確認した。



謝辞

JRR-3およびJRR-3実験利用棟（第2棟）の利用に際し、
日本原子力研究開発機構 研究炉加速器技術部
計画調整課、JRR-3管理課、利用施設管理課の皆様にご協力いただいた。

ご清聴ありがとうございました。



カメカテクニカルセミナー 2022

原子力関連分野における 二次イオン質量分析の活用 —核燃料物質を含む微粒子の同位体比分析—

2022年11月11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



発表の概要

- (1)保障措置とは
-背景から現在までの流れ-
- (2)保障措置環境試料分析とは
-試料、我々とIAEAの関係、分析施設などの紹介-
- (3)分析手法について
-粒子分析と化学分析、それぞれの特徴-
- (4)SIMSを用いた粒子分析に関係する分析技術開発
-粒子回収器具、マイクロマニピュレーション法など-

パート1

(1)保障措置とは
-背景から現在までの流れ-

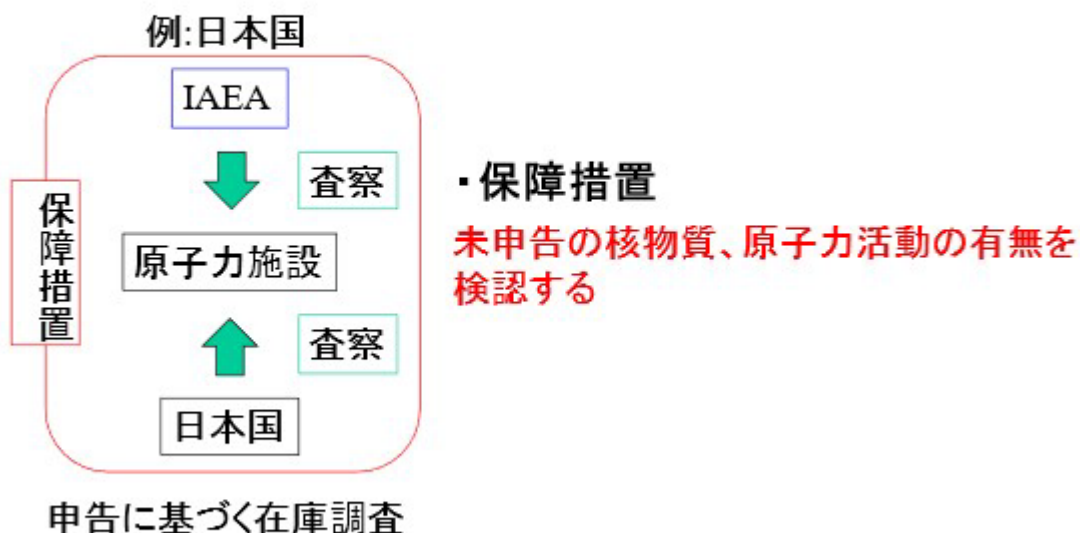
(2)保障措置環境試料分析とは
-試料、我々とIAEAの関係、分析施設などの紹介-

(3)分析手法について
-粒子分析と化学分析、それぞれの特徴-

(4)SIMSを用いた粒子分析に関係する分析技術開発
-粒子回収器具、マイクロマニピュレーション法など-

3

保障措置とは



4



保障措置とは-歴史的背景-

核兵器不拡散条約(NPT) (1963年採択、1970年発効)

非核兵器保有国が、IAEAの査察を受け入れ、核物質を取り扱う施設や使い方を申告する

保障措置協定違反の歴史

- ・イラク問題(1991年)
秘密裏に行われていた核開発計画の発覚IAEAとの保障措置協定違反
- ・北朝鮮問題(1993年)
IAEAへの報告内容と査察に矛盾IAEAの特別査察を拒否

国家ぐるみの秘密裏の活動への対応が必要に...



保障措置の強化・効率化の方策(「93+2計画」)を策定

5



保障措置とは-環境試料採取の導入-

課題

1991-1993のイラク、北朝鮮のような秘密裏の活動を踏まえた
保障措置の強化

保障措置の強化・効率化の方策

保障措置環境試料分析を目的とした
環境試料採取の実施

環境試料分析によってより強力な保障措置へ移行

6

パート2

(1)保障措置とは
-背景から現在までの流れ-

(2)保障措置環境試料分析とは
-試料、我々とIAEAの関係、分析施設などの紹介-

(3)分析手法について
-粒子分析と化学分析、それぞれの特徴-

(4)SIMSを用いた粒子分析に関係する分析技術開発
-粒子回収器具、マイクロマニピュレーション法など-

7

保障措置環境試料分析とは試料について



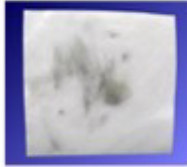
原子力施設内の壁、床などを拭き取り、
布に付着した極微量のウラン(U)、プルトニウム(Pu)の同位体比を分析

**拭き取り試料に含まれる極微量の核燃料物質は
施設内で取り扱われている同位体比を反映**

8

保障措置環境試料分析とは-試料について-

拭き取り試料



- 試料中のU、Puは極微量
- 外界からの影響を受けやすい
- U: 自然界にも多量に存在
- Pu: 他の分析試料との相互汚染を避ける



室内の清浄度が確保された
クリーンルーム内で分析

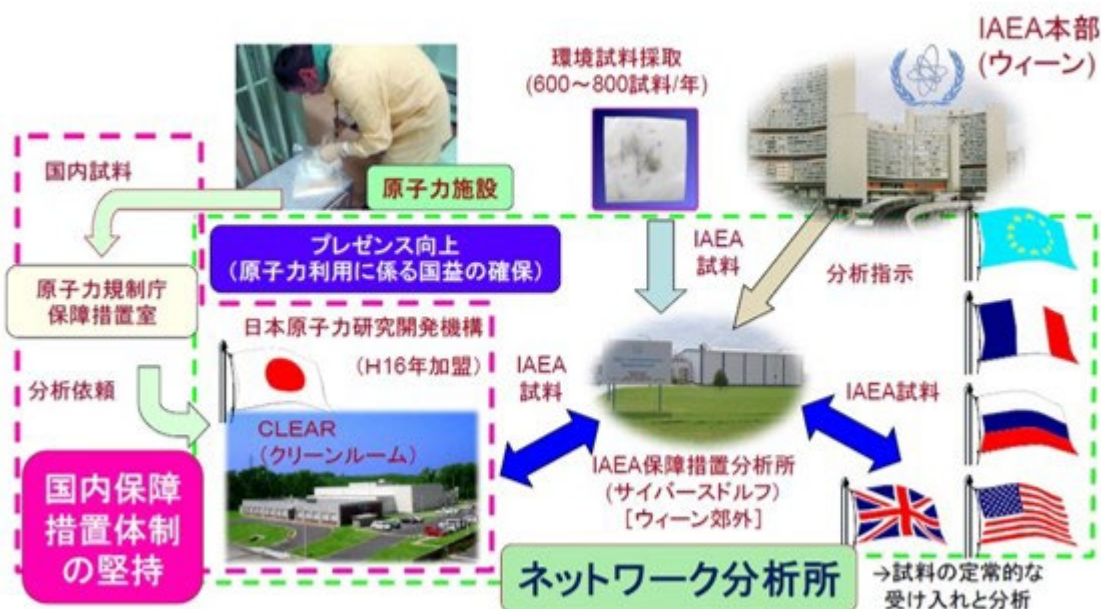


通常の実験室での分析



9

保障措置環境試料分析とは-IAEAとNWAL-



10



保障措置環境試料分析とは-CLEAR紹介-

原子力科学研究所(JAEA)
高度環境分析研究棟
(Clean Laboratory for Environmental Analysis and Research)

クリーンルーム(クラス100、1000)

LG-SIMS ICP-MS TIMS SEM

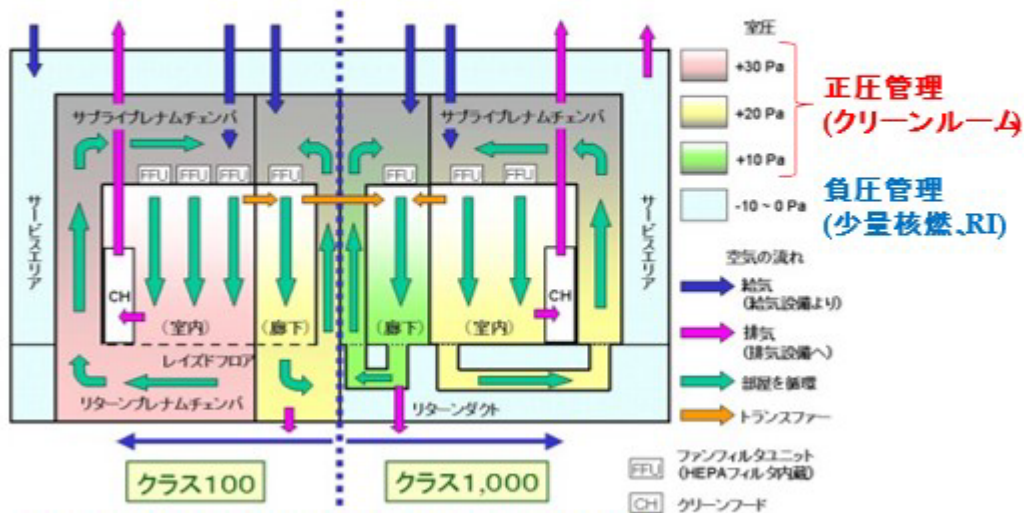
11



保障措置環境試料分析とは-CLEAR紹介-

CLEARの管理

少量核燃料物質取扱施設およびRI使用施設

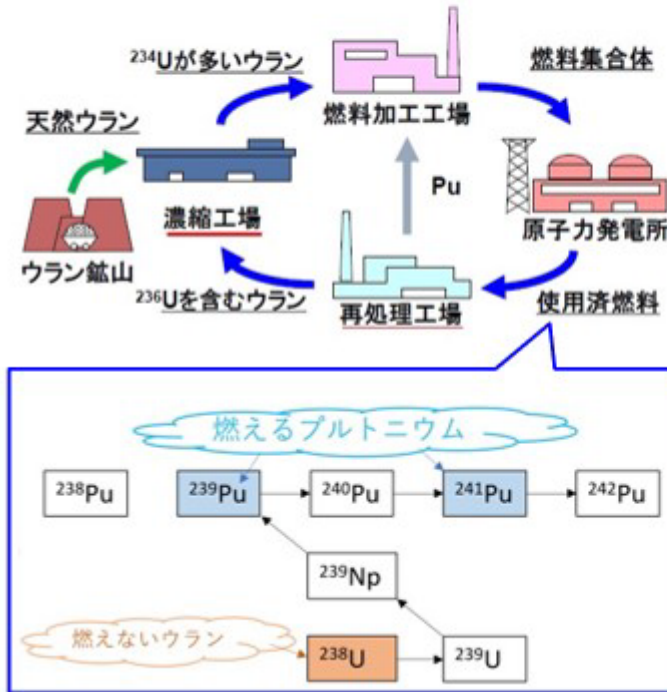


高性能フィルタによる繰り返しの過で清浄度維持

二重構造による少量核燃取扱およびRI使用施設とクリーンルームの両立

12

保障措置環境試料分析とは-同位体比の特徴-



段階毎に同位体組成が変化

ウラン(U)の場合

U-235 軽水炉燃料2-4%

兵器級90%以上

U-234 濃縮の情報

U-236 再処理の情報

プルトニウム(Pu)の場合

²⁴⁰Pu/²³⁹Pu

兵器級(現在):0.06前後

兵器級(1960年以前):0.01以下

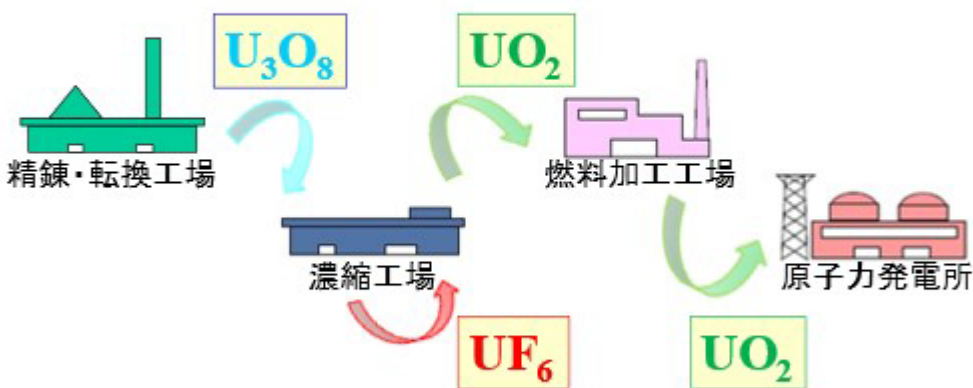
フォールアウト:0.176±0.014

原子炉級:0.2~0.5

13

保障措置環境試料分析とは-化学形の特徴-

参考:保障措置環境試料に現在含まれていないウランの情報



ウランの化学形からは試料の起源、処理の履歴に関する情報が得られる

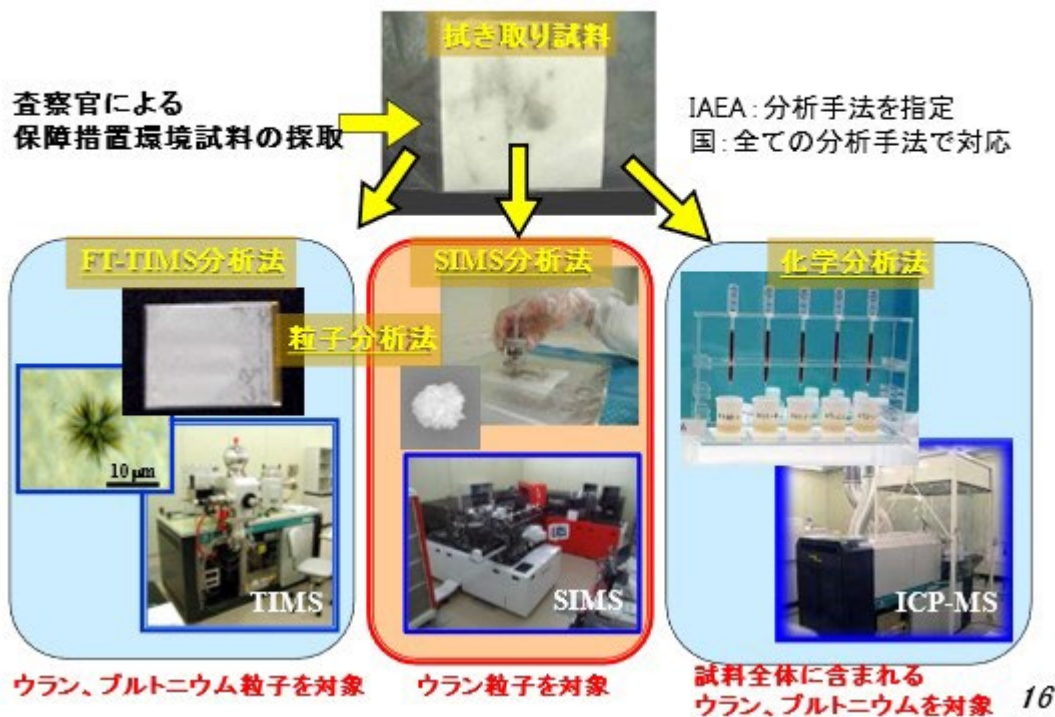
14

パート3

- (1) 保障措置とは
- 背景から現在までの流れ -
- (2) 保障措置環境試料分析とは
- 試料、我々とIAEAの関係、分析施設などの紹介 -
- (3) 分析手法について
- 粒子分析と化学分析、それぞれの特徴 -
- (4) SIMSを用いた粒子分析に関する分析技術開発
- 粒子回収器具、マイクロマニピュレーション法など -

15

分析手法について-化学分析と粒子分析-



分析手法について-それぞれの特徴-

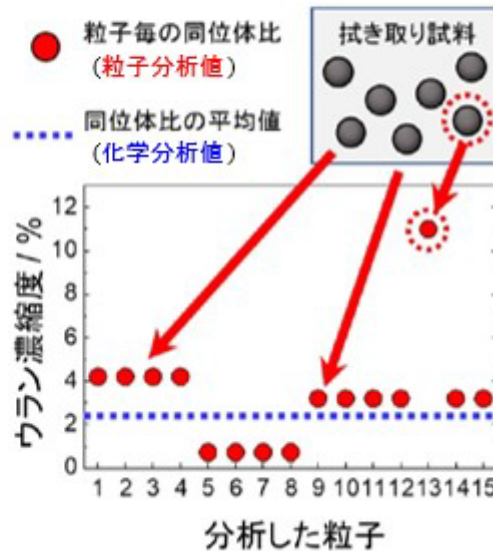
保障措置環境試料分析における極微量分析の手法

①化学分析

- ・拭き取りを行った布1枚を丸ごと化学処理
- ・核物質の種類、量、同位体比を測定
- ・試料に付着した全体の量、同位体比を得る
- ・超極微量(10^{-15} g)のU-233,U-236も測定可能
- ・Puを高感度に測定可能

②粒子分析

- ・試料中の粒子毎に同位体比を得る
- ・拭き取り試料の同位体比分布を得る
- ・特徴的な同位体組成を持つ粒子も検知



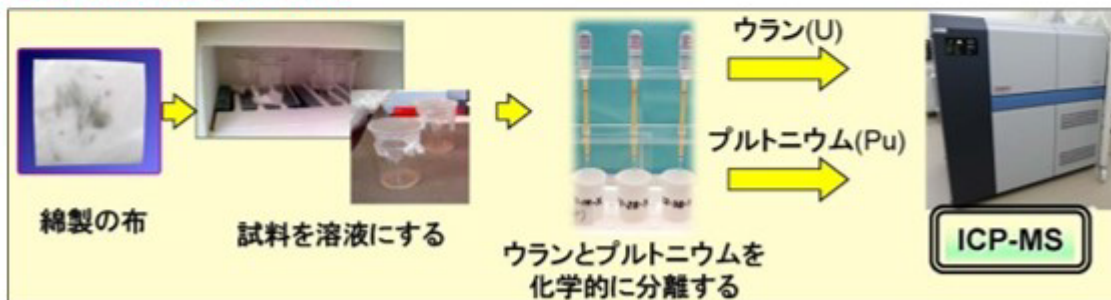
17

分析手法について-化学分析と粒子分析-

保障措置環境試料分析における極微量分析の手法

①化学分析 化学分離を行い、ICP-MSで分析

- ・拭き取りを行った布1枚を丸ごと化学処理
- ・核物質の種類、量、同位体比を測定
- ・試料に付着した全体の量、同位体比を得る
- ・超極微量(10^{-15} g)のU-233,U-236も測定可能
- ・Puを高感度に測定可能



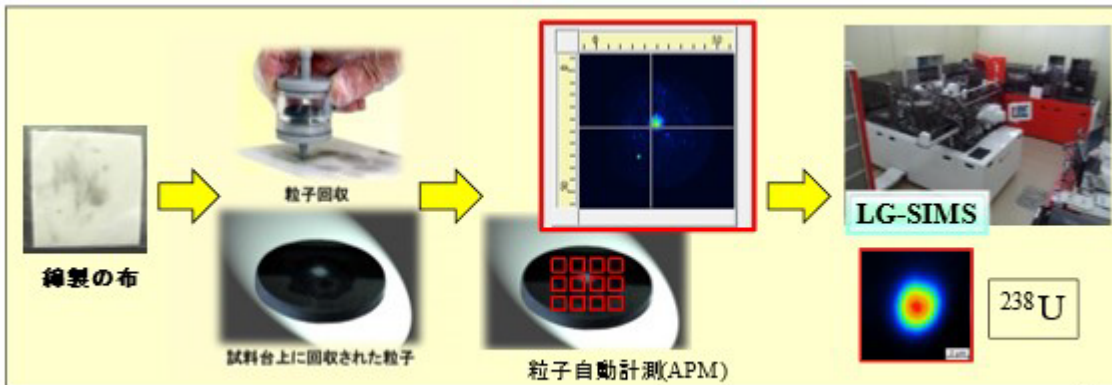
18

分析手法について-化学分析と粒子分析-

保障措置環境試料分析における極微量分析の手法

②粒子分析 SIMSで粒子を特定(APM)、個々の粒子を分析 Automated Particle Measurement

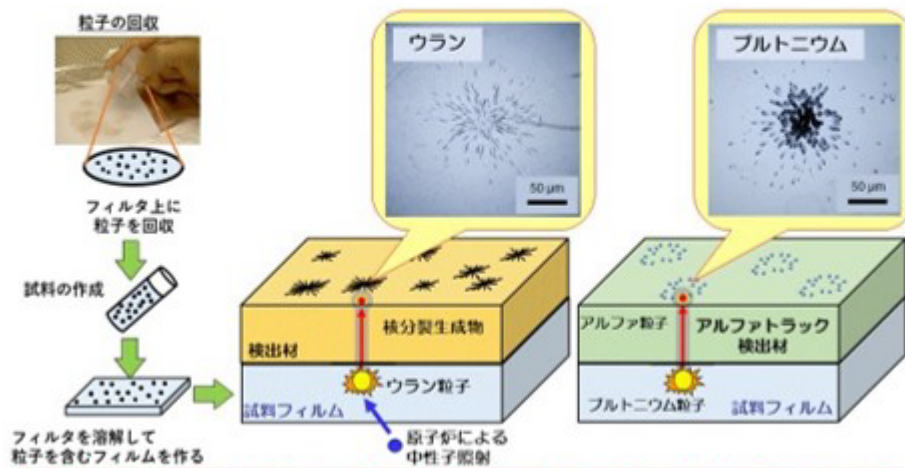
- ・試料中の**粒子毎に同位体比を得る**
- ・拭き取り試料の**同位体比分布を得る**
- ・特徴的な同位体組成を持つ粒子も検知



19

分析手法について-化学分析と粒子分析-

②粒子分析 αトラック、フィッシュントラックにより、粒子を特定 TIMSで個々の粒子を分析



20

分析手法について-粒子分析(SIMS)-

SIMSによる粒子のウラン同位体比分析

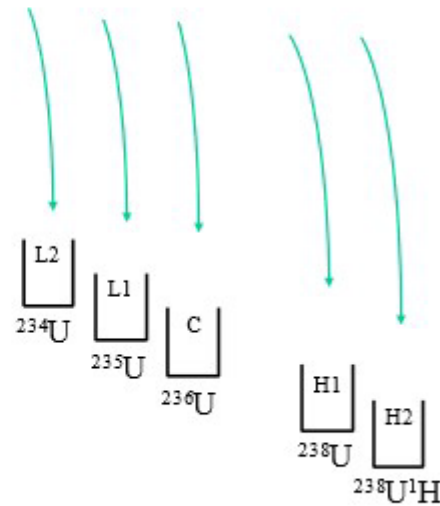


ウラン粒子を対象



$$\text{補正計算式: } \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{236}\text{U} + ^{235}\text{U}^1\text{H}}{^{238}\text{U}} - \frac{^{238}\text{U}^1\text{H}}{^{238}\text{U}} \times \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$$

検出器とウラン同位体の選択



21

分析手法について-粒子分析(SIMS)-

SIMSによる粒子のウラン同位体比分析

参考:ウラン粒子のウラン水素化物生成比 (UH/U)
は過去のデータから $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 程度

180s~600s まで	比
$^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$	1.04×10^{-3}
180s~600s まで	計数率(cps)
^{235}U	1.33×10^5
$^{236}\text{U} + ^{235}\text{U}^1\text{H}$	7.22×10^2

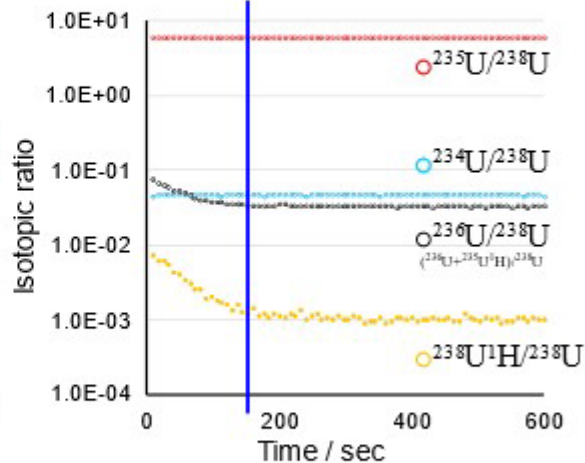
データを基に計算すると

$$^{235}\text{U}^1\text{H}: ^{235}\text{U} \times ^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U} = 1.38 \times 10^2$$

$$^{236}\text{U}: (^{236}\text{U} + ^{235}\text{U}^1\text{H}) - ^{235}\text{U}^1\text{H} = 5.84 \times 10^2$$

この粒子では
質量数236で検出された二次イオンのうち約19%がUH

同位体比標準粉末測定



特に濃縮度が高い(^{235}U の存在率が高い)粒子では
 $^{235}\text{U}^1\text{H}$ が ^{236}U に与える影響が顕著に観察できる

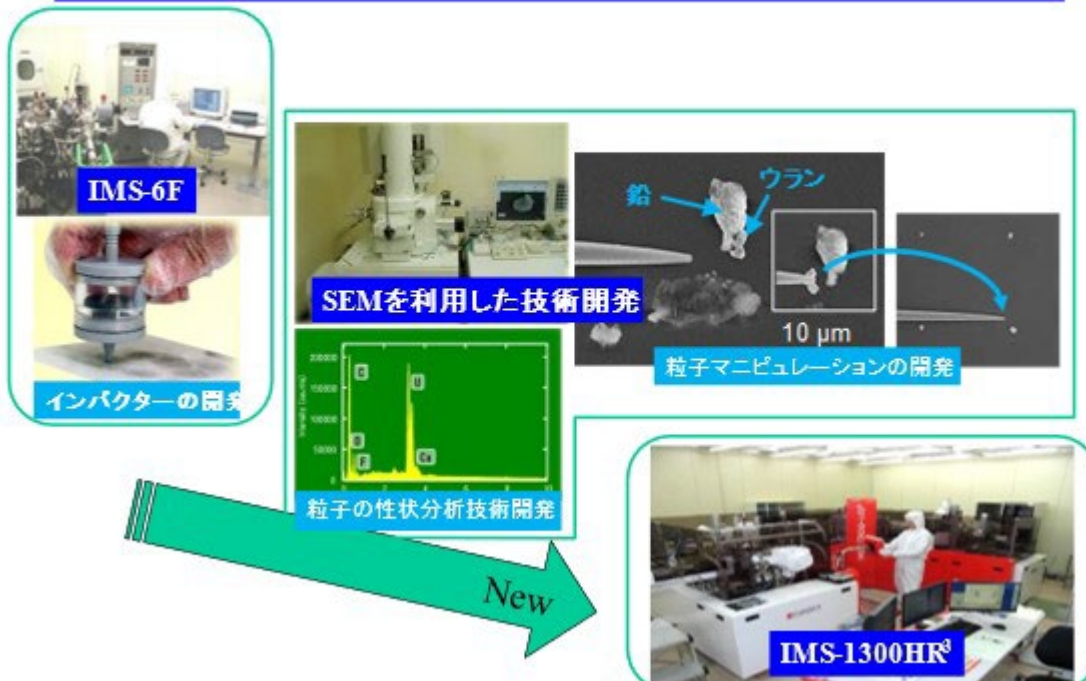
22

パート4

- (1) 保障措置とは
- 背景から現在までの流れ -
- (2) 保障措置環境試料分析とは
- 試料、我々とIAEAの関係、分析施設などの紹介 -
- (3) 分析手法について
- 粒子分析と化学分析、それぞれの特徴 -
- (4) SIMSを用いた粒子分析に関する分析技術開発
- 粒子回収器具、マイクロマニピュレーション法など -

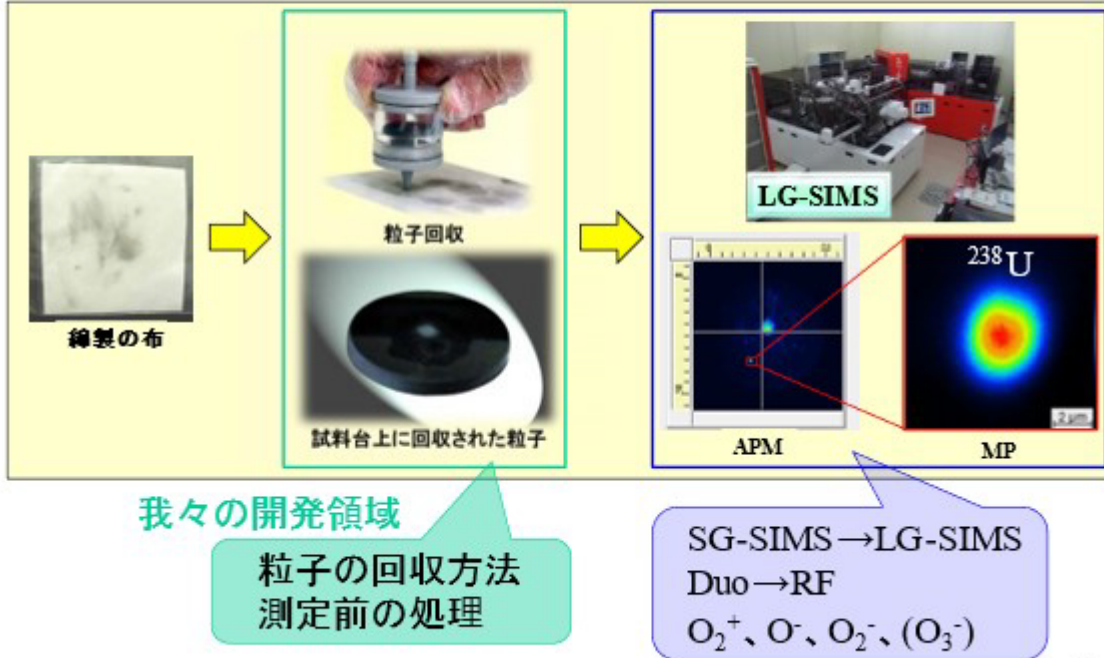
23

粒子分析(SIMS)に関する分析技術開発



24

粒子分析(SIMS)に関する分析技術開発

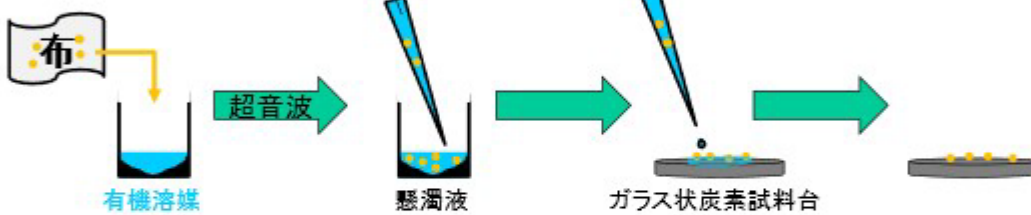


25

分析技術開発-粒子回収法-

粒子回収法について

IMS-4F時代～



①拭き取り試料に付着した粒子を有機溶媒に懸濁させる ②吸い取り&試料台上へ滴下 ③加熱して溶媒を除去

この方法の課題

粒子の凝集が生じる=単体の粒子を分析するのが難しい
回収される粒子の粒径が制御できない



26

分析技術開発-粒子回収法-

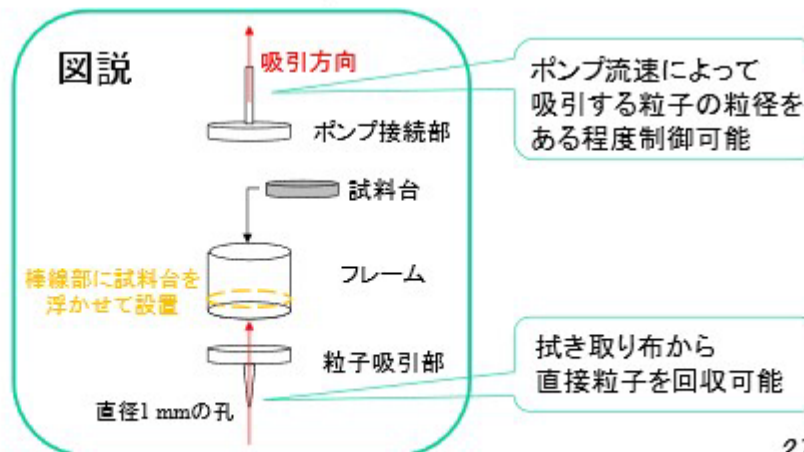
問題解決のために必要な要素

- ①試料台上に粒子が分散する
- ②ある程度粒径を制御して粒子を回収する

粒子回収器具(インパクター)の開発



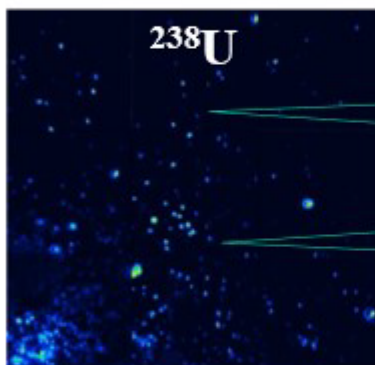
インパクター



27

分析技術開発-粒子回収法-

インパクターで回収した粒子の二次イオンイメージ



粒子の粒径は3 μm 程度を中心に極端に大きなものは回収されていない

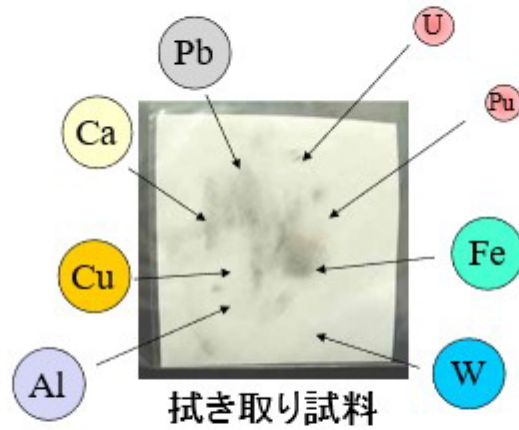
一部密集しているものの全体を通して十分に粒子が分散

拭き取り試料に含まれるウラン粒子を単体で分析することが可能になった

インパクターによる粒子回収法はAEAのNWALの全てで採用されている

28

分析技術開発-マニピュレーション法-

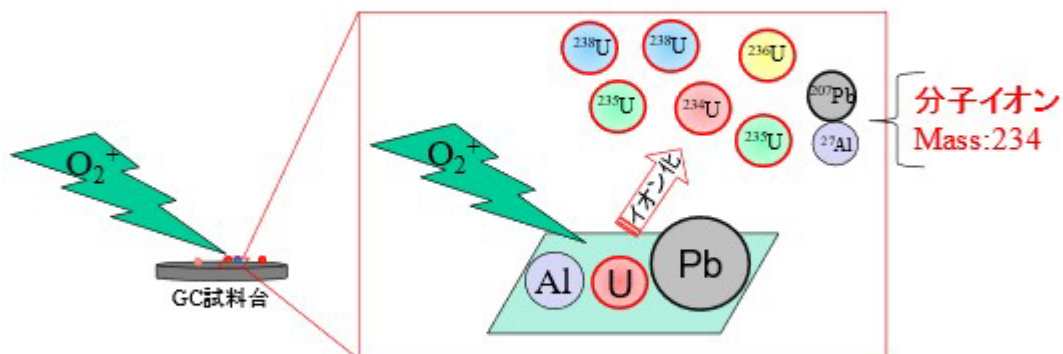


原子力施設内で採取された拭き取り試料には
極微量の核燃料物質の他に多くの不純物を含む

29

分析技術開発-マニピュレーション法-

分子イオン妨害について



一次イオンビームの照射によって測定対象付近の不純物も
イオン化、正確なウラン同位体比が得られない

30

分析技術開発-マニピュレーション法-

分子イオン妨害について

Uの同位体比分析で見られる分子イオン妨害

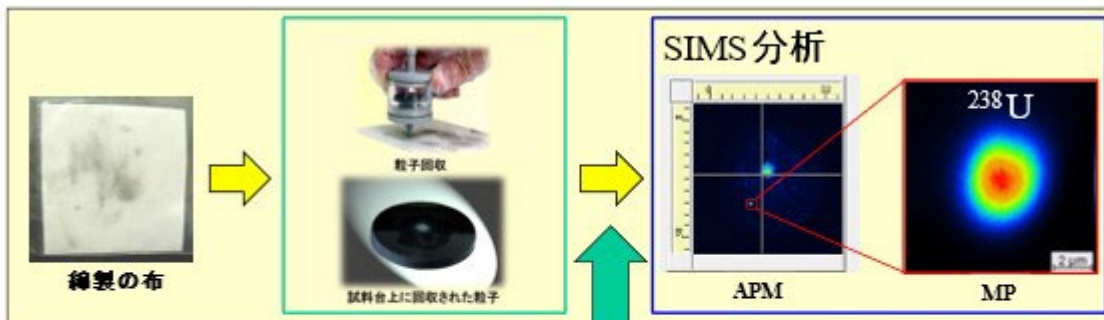
同位体	分子イオン妨害	要求質量分解能 (M/ΔM)
^{234}U	$^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}$	2802
	$^{208}\text{Pb}^{28}\text{Si}$	2613
^{235}U	$^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$	2741
	$^{92}\text{Mo}^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$	953
^{236}U	$^{208}\text{Pb}^{28}\text{Si}$	2566
	$^{235}\text{U}^1\text{H}$	38152
^{238}U	$^{182}\text{W}^{56}\text{Fe}$	1419
	$^{118}\text{Sn}^{120}\text{Sn}$	964
$^{238}\text{U}^1\text{H}$	$^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}_2$	2574
	$^{183}\text{W}^{56}\text{Fe}$	1378

存在率の低い ^{234}U 、 ^{236}U の分析に影響大

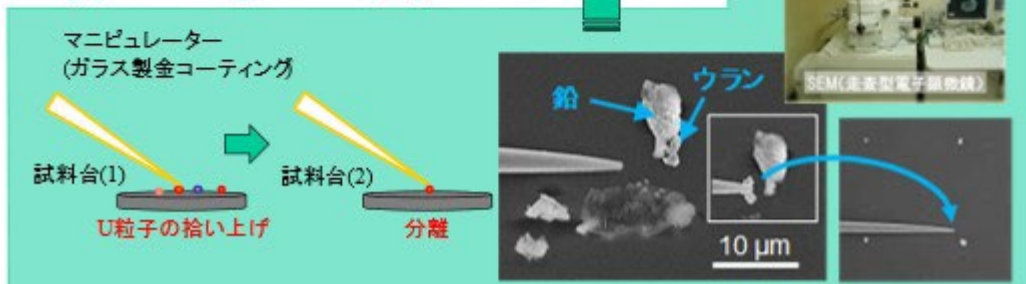
特にSG-SIMSでは太刀打ちできない (MRP:300~400)

31

分析技術開発-マニピュレーション法-

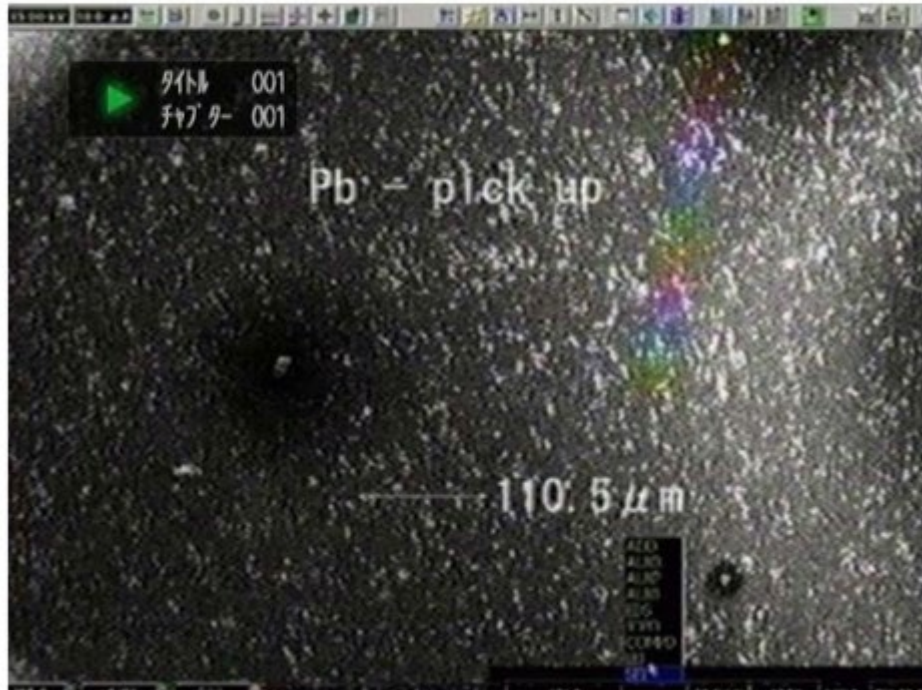


マイクロマニピュレーション



32

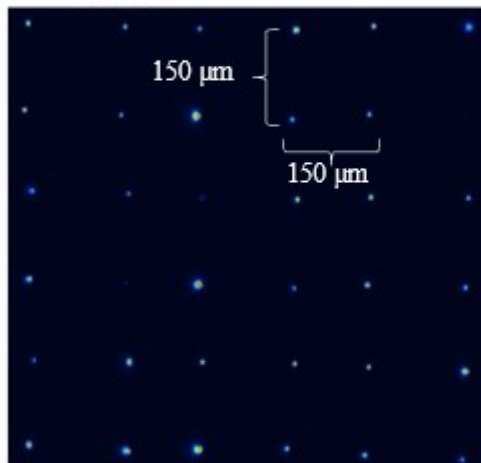
分析技術開発-マニピュレーション法-



33

分析技術開発-マニピュレーション法-

分離後の ^{238}U イメージ



ウラン粒子のみを分離して
別の試料台上に150 μm 間隔に再配置
周辺に存在する不純物の影響を排除



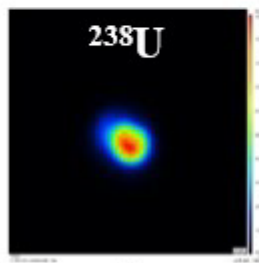
SG-SIMSでも存在率の低い
 ^{234}U 、 ^{236}U の正確な分析が可能に

MRPの高いLG-SIMSでは無用か?

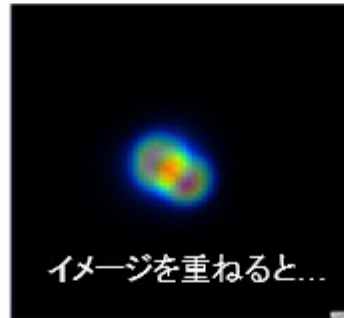
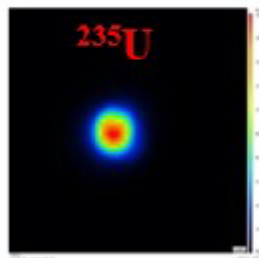
34

分析技術開発-マニピュレーション法-

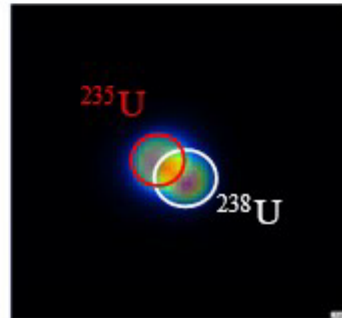
LG-SIMSでも見られるウラン粒子のミキシング



同じ領域



イメージを重ねると...



^{238}U だけを見ると単体の粒子に見えていたが、
実際は2粒子が隣接している

^{235}U atom%が85と10の粒子が隣接
→分析結果は ^{235}U atom%=58.7

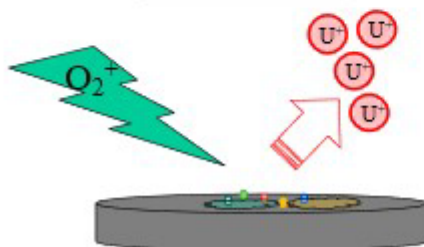
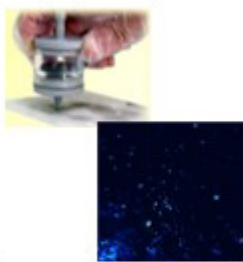
本来存在しない同位体比が結果として得られてしまう場合が
LG-SIMSでも見られる

35

分析技術開発-マニピュレーション法-

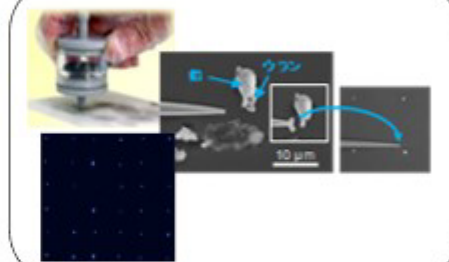
二次イオン強度:通常の回収vsマニピュレーション

通常の回収



U粒子+その他粒子+雑多な成分+試料台

マニピュレーション



スパッタリング開始時点で
約1.5倍~の二次イオン計数率が
得られる

U粒子+試料台

36

分析技術開発-APMの測定条件



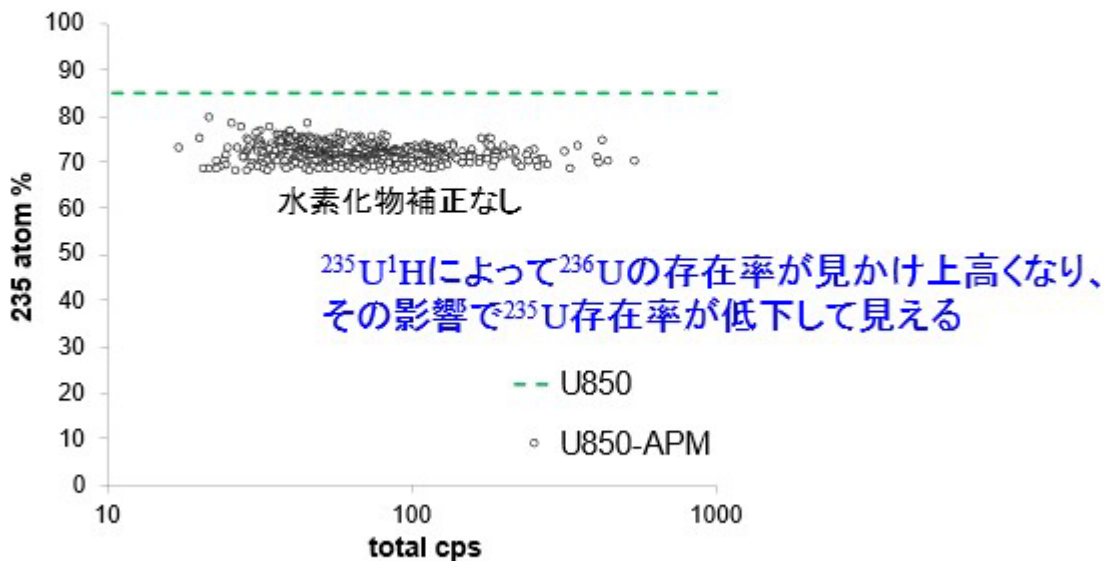
APM		MP
350 μm 四方	ラスタ一範囲	10~25 μm 四方
18秒	測定時間/1領域	320秒
1~10 ²	二次イオン計数率/粒子	10 ³ ~10 ⁵
約2400	測定領域数	1
基本なし	水素化物補正	あり

粒子の位置、およその同位体比を知るAPM
 単体の粒子について高精度で正確な同位体比を得るMP

37

分析技術開発-APMの測定条件

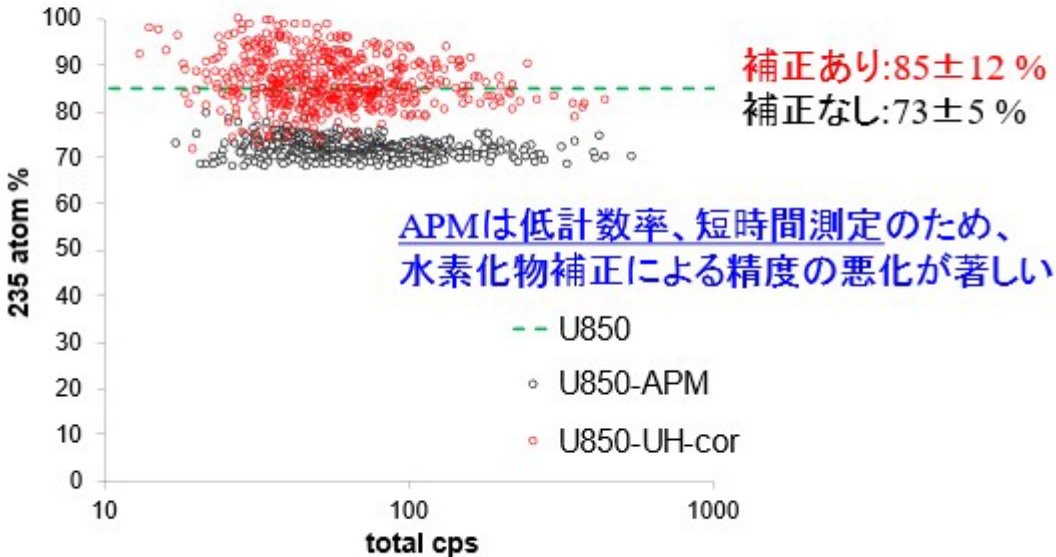
ウラン水素化物生成比が高い(10⁻¹~10⁻²)高濃縮粒子に対するAPM



38

分析技術開発-APMの測定条件

ウラン水素化物生成比が高い高濃縮粒子に対するAPM



粒子の表面状態による影響を受けやすいAPMの測定条件を最適化が必要

39

分析技術開発-APMの測定条件

課題

水素化物生成比の高い高濃縮粒子へのAPMの精度と正確さ

方針

粒子一個を全てイオン化したときの同位体比の変化の観察

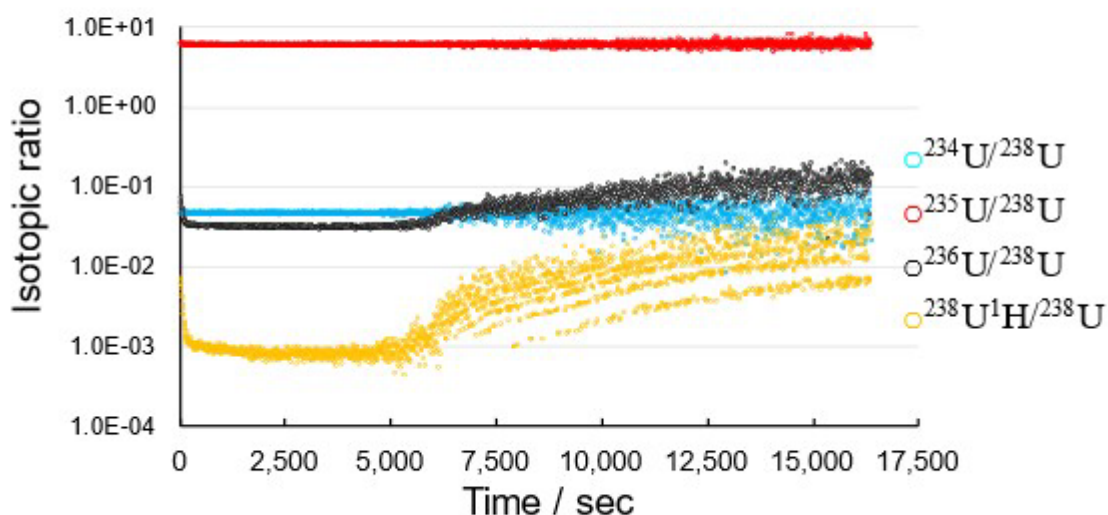
水素化物生成比の高い部分の特定

水素化物生成が高い部分を回避できるような測定条件の検討

40

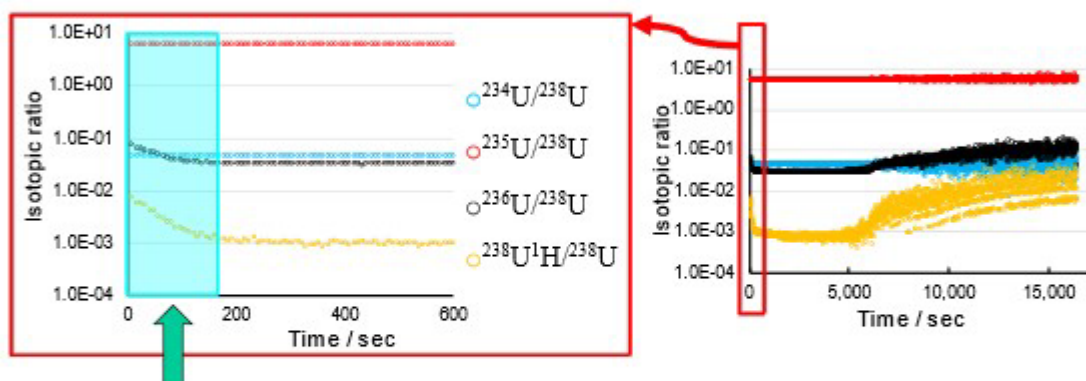
分析技術開発-APMの測定条件

粒子1個を全てイオン化した時の同位体比変化



41

分析技術開発-APMの測定条件



水素化物生成比の変化が激しい部分

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
変化部分粒子全額(%)	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

42

分析技術開発-APMの測定条件

課題

水素化物生成比の高い高濃縮粒子へのAPMの精度と正確さ

方針

粒子一個を全てイオン化したときの同位体比の変化の観察
水素化物生成比の高い部分の特定



粒子の2~8%はAPMに適さない状態
従来のAPMでは2~8%を除去するのに時間が掛かりすぎる

水素化物生成が高い部分を回避できるような測定条件の検討

43

分析技術開発-APMの測定条件

検討した方法

50~100粒子をマニピュレーションで分離してAPM

利点

ラスタ一範囲内に収める粒子数を制御できる

SEM観察の結果を元に測定条件を決定できる

ミキシングも避けつつ、高精度で正確に分布を把握可能

欠点

実試料へ適応した場合に取りこぼしが生じる可能性

44

分析技術開発-APMの測定条件

マニピュレーション-APM



SEM観察で把握した粒径を元に
プレスパッタリングで粒子総量の5%を除去

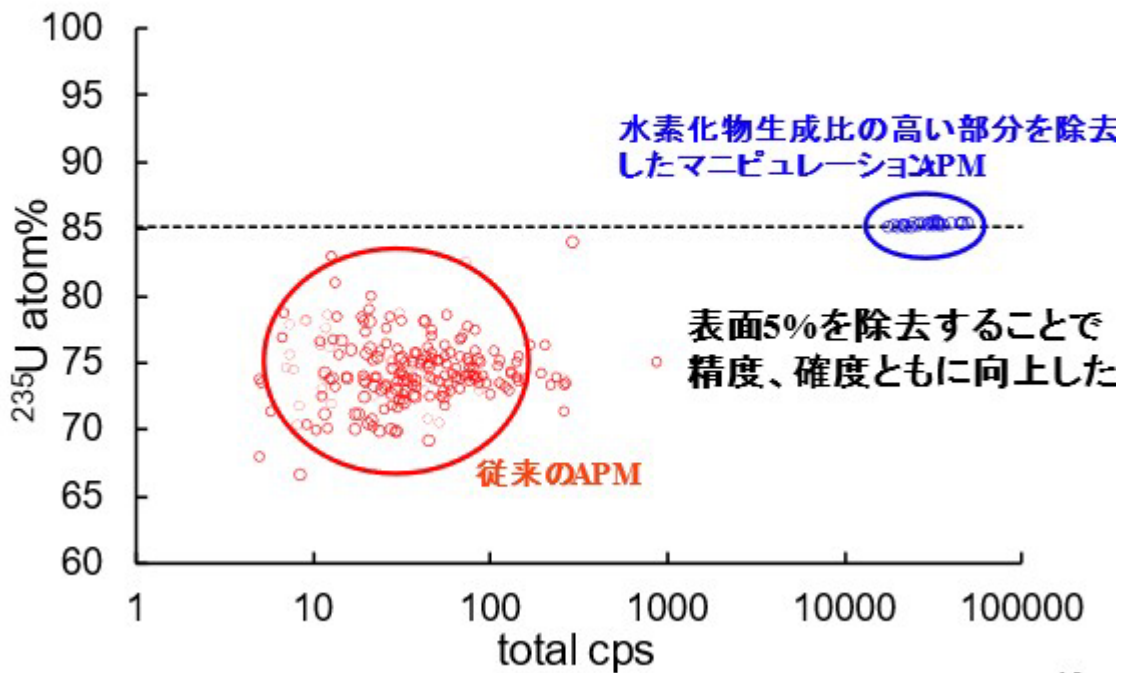


従来のAPM測定条件で測定

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

45

分析技術開発-APMの測定条件



46

まとめ

本講演では

保障措置分析化学研究グループが CLEAR で実施している保障措置環境試料分析と U 粒子分析における SIMS 分析の技術開発について紹介した。

今回紹介した分析技術・測定条件の検討

- (1) 拭き取り試料からの粒子回収技術
- (2) 回収した粒子から測定対象の粒子のみを分離する技術
- (3) 特殊な状態の試料に対する最適な測定条件の検討

47

最後に

ご清聴ありがとうございました。

謝辞

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

【参考文献】

- D. L. Donohue, J. Alloys Compd., 271-273, 11-18(1998).
- G. Tamborini ., et al., Spectrochim. Acta, Part B., 53, 1289-1302(1998)
- F. Esaka., et al., Mass Spectrometry Letters., 7(2), 41-44(2016)
- Y. Ranabo., et al., J. Anal. At. Spectrom., 24, 277-287(2009)
- F. Esaka., et al., Talanta ., 71, 1011-1015(2007)

48

表-1.1 : これまでの分析法開発内容

(1/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学処理・分離技術開発 【平成 10-17 年度】	陰イオン交換法を用いて、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを分離する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (SIMS 法) 【平成 10-17 年度】	二次イオン質量分析 (SIMS) を用いたパーティクル分析技術を開発した。同時に、スワイプ試料から粒子を効率よく回収する技術 (インパクト法) を開発した。
バルク分析技術開発 【平成 11-17 年度】	上記「化学処理・分離技術」を用いて分離したウラン及びプルトニウムについて、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で分析する技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成 14-17 年度】	放射性物質を含んだ試料について、ウラン及びプルトニウムを分離精製して正確な定量と同位体比を測定する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (FT-TIMS 法) 【平成 15-19 年度】	フィッシュントラック法を用いたウラン粒子の探索と表面電離質量分析 (TIMS) を用いた分析を組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】	ウラン粒子について、ウラン精製時期を決定する分析技術を開発した。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を確立した。
ウラン及びプルトニウム粒子の 精密同位体比分析法開発 【令和 3-7 年度(予定)】	ウラン粒子及びプルトニウム粒子について、正確に同位体比を分析する技術を開発中である。ウラン粒子中の存在度の低い同位体を精密に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4年度)
(1/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
6/9	冷房設備定期点検(電気室エアコン)	電気室	定期点検
6/14	FFU 保守(フィルター交換)	プレナムチャンバー(B-06)	点検・修理
6/10	暖房設備定期点検 (ヒートポンプ温水機)	空調機械室屋上	定期点検
7/5-7/13	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
7/9	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/10	受変電設備定期点検(低圧)	全域	定期点検
7/11	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/11	制御盤等点検(低圧部)	サービスエリア、一般実験室、その他	定期点検
7/11	給排気動力盤定期点検	空調機械室、排気機械室	定期点検
7/11	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
7/28	風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
8/18	中和処理装置点検	屋外	定期点検
8/25	風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
9/1	CR 扉の修理	CR(B-08、C-06)	修理
9/9-9/15	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
9/20,9/22	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
10/4	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)
10/26	給排気軸受部温度測定(No.2)	空調機械室、排気機械室2階	定期点検
10/26	排気風量測定(No.2)	排気機械室1階,2階	定期点検
11/4-11/21	送風機ダンパー他点検等作業	空調機械室	点検・修理

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和4年度)
(2/2)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/7-11/22	給排気設備定期点検	空調機械室、 2階排気機械室	定期点検
11/7-11/9	排気洗浄装置(SC-2)点検・整備作業	排気機械室 1階	定期点検
11/8-1/10	換気空調設備他自動制御機器点検	サービスエリア、廃 液貯槽室.機械室. 一般実験室廊下	点検・保守
11/8-12/19	換気空調設備を制御する機器の 老朽化対策	空調機械室、 2階排気機械室	点検・修理
11/11	FFU 保守(フィルター交換)	プレナムチャンバ ーB-07,08	点検・保守
11/14	圧力容器用安全弁の修理	管理区域、 一般実験室	冷暖房省エネ(負荷軽 減)
11/15-11/18	蒸気配管他補修作業	空調機械室、 ドライエリア	修理
11/21,11/22	温水ポンプ用電源ケーブル他 敷設工事	空調機械室、 空調機械室屋上	更新工事
11/14-11/17	純水製造装置定期点検	ワールド機械室	定期点検
10/26,27、 11/1, 2	CH の点検	CR、一般実験室	定期点検
11/28, 12/8	液体廃棄設備定期点検	排気機械室地下、 廃液貯槽室	定期点検
12/7	排気風量測定(No.1)	排気機械室 1階,2 階	定期点検
12/12-12/23	ヒートポンプチラー温水ポンプ更新工事	空調機械室屋上	更新工事
12/19	排気フィルタ交換及び捕集効率測定	1階排気機械室、 2階排気機械室	点検・保守
10/12-10/14、 11/7, 8	FFU の点検	プレナムチャンバ ー、サービスエリア	定期点検
12/5, 6	純水系統配管洗浄	空調機械室、 CR(B,C エリア)	定期点検
1/12	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	定期点検・水質管理
1/17	AC1 系統差圧スイッチの修理	空調機械室	修理
1/12	超高感度煙検知器の点検	玄関、CRプレナム チャンバー	保守・点検
2/6, 7	AC-5 系統排気ファン(No.2)修理	屋外	修理
2/27-3/2(予 定)	超純水製造装置定期点検	CR B-09	定期点検
毎月 1 回	pH 計校正	ホット機械室及び 屋外	排気洗浄装置等の性能 確保

CR: クリーンルーム(Clean Room)

CH: クリーンフード(Clean Hood)

表-3.2 : 清浄度管理作業一覧(令和4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	CR 回復状況確認	CR(B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
9/28-9/29	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
6/22	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
7/27-7/29	FFU フィルターリーク試験	CR	CR 性能確認
9/12-9/16	CR 定期清掃	CR	CR 清浄度維持
10/17-10/21	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
10/17-10/21	CH フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
12/7-12/9	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-5.1 : 従来法による IRMM184(U: 0.1 ppb)溶液の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定結果

試料	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	相対標準偏差 (%)
1	1.22E-07 ± 2.27E-07	186%
2	4.18E-08 ± 2.84E-07	680%
3	1.67E-07 ± 1.45E-07	87%
保証値	1.24E-07 ± 3.40E-10	

※標準偏差及び相対標準偏差は2σの値

表-5.2 : 全量導入法及び U0002 溶液による補正による $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比測定結果

試料	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	相対標準偏差 (%)
(a) 全量導入法による測定及び1 ppbのU0002溶液による補正をした場合		
1	1.23E-07 ± 4.21E-08	34%
2	1.25E-07 ± 4.16E-08	33%
3	1.19E-07 ± 4.37E-08	37%
4	1.31E-07 ± 4.27E-08	33%
5	1.03E-07 ± 4.34E-08	42%
6	1.22E-07 ± 4.18E-08	34%
(b) 全量導入法による測定及び10 ppbのU0002溶液による補正をした場合		
1	1.21E-07 ± 3.56E-08	30%
2	1.23E-07 ± 3.50E-08	28%
3	1.16E-07 ± 3.75E-08	32%
4	1.29E-07 ± 3.64E-08	28%
5	1.01E-07 ± 3.72E-08	37%
6	1.19E-07 ± 3.53E-08	30%
保証値	1.24E-07 ± 3.40E-10	

※標準偏差及び相対標準偏差は2σの値

表-5.3 : 従来のテフロン溶解容器を用いた時の保障措置環境試料の湿式溶解操作

操作 ステップ	環境試料拭取り材の種類	
	TX304	スミヤろ紙
1	容器への試料装填	容器への試料装填
2	68%硝酸 10 mL を添加して煮沸	68%硝酸 10 mL、30%塩酸 1 mL、 38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して煮沸
3	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	分解後、蒸発乾固
4	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	—
5	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	—
6	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	—
7	減容後、68%硝酸 2 mL の追加と 30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して煮沸	—
8	分解後、蒸発乾固	—

表-5.4 : 大容量のテフロン溶解容器を用いた TX304 拭取り材の湿式溶解検討手順概要

試験 No.	手順概要
1	PFA 製テフロン溶解容器を用い、最初から 68%硝酸 20 mL、30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して約 12 時間煮沸したのち、蒸発乾固
2	PTFE 製テフロン溶解容器を用い、最初から 68%硝酸 20 mL、30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して約 11 時間煮沸したのち、蒸発乾固
3	PTFE 製テフロン溶解容器を用い、最初に 68%硝酸 16 mL 添加して約 10 時間煮沸したのち、30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を追加して約 2 時間煮沸したのち、蒸発乾固
4	PTFE 製テフロン溶解容器を用い、最初に 68%硝酸 18 mL 添加して約 10 時間煮沸したのち、68%硝酸 2 mL、30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を追加して約 3 時間煮沸したのち、蒸発乾固
5	PFA 製テフロン溶解容器を用い、最初に 68%硝酸 18 mL 添加して約 10 時間煮沸したのち、68%硝酸 2 mL、30%塩酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を追加して約 3 時間煮沸したのち、蒸発乾固

表-5.5 : TX304 拭取り材試料の従来法と今回選定した新法の湿式溶解操作

操作 ステップ	環境試料拭取り材の種類 : TX304	
	従来法	新法
1	容器への試料装填	容器への試料装填
2	68%硝酸 10 mL を添加して煮沸	68%硝酸 18 mL を添加して煮沸
3	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	68%硝酸 2 mL の追加と 30%塩酸 1 mL、 38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して煮沸
4	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	分解後、蒸発乾固
5	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	—
6	減容後、68%硝酸 2 mL を追加して煮沸	—
7	減容後、68%硝酸 2 mL の追加と 30%塩 酸 1 mL、38%フッ化水素酸 0.5 mL を添加して 煮沸	—
8	分解後、蒸発乾固	—

表-5.6 : U-Pu 混合粒子試料の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比分析結果

試料No.	RSF値	$^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比 測定値	補正後の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比
1		$2.02 \pm 0.07^{*3}$	$1.82 \pm 0.25^{*4}$
2		1.69 ± 0.02	1.52 ± 0.20
3		2.06 ± 0.02	1.86 ± 0.25
4	0.90 ± 0.12 (※1)	1.36 ± 0.05	1.22 ± 0.17
5		1.50 ± 0.03	1.35 ± 0.18
6		1.84 ± 0.03	1.65 ± 0.22
7		1.30 ± 0.03	1.17 ± 0.16
8		2.01 ± 0.03	1.81 ± 0.24
9		1.28 ± 0.03	1.15 ± 0.16
参照値			0.93
1		$2.02 \pm 0.07^{*3}$	$2.16 \pm 0.33^{*4}$
2		1.69 ± 0.02	1.80 ± 0.27
3		2.06 ± 0.02	2.20 ± 0.33
4	1.07 ± 0.16 (※2)	1.36 ± 0.05	1.45 ± 0.22
5		1.50 ± 0.03	1.60 ± 0.24
6		1.84 ± 0.03	1.96 ± 0.29
7		1.30 ± 0.03	1.38 ± 0.21
8		2.01 ± 0.03	2.15 ± 0.32
9		1.28 ± 0.03	1.37 ± 0.21
参照値			0.93

※1 Pu粒子標準5試料から得たRSF平均値(n=5)を示す。不確かさは5試料のRSF値の標準偏差(k=1)を示す。

※2 Pu溶液標準4試料から得たRSF平均値(n=4)を示す。不確かさは4試料のRSF値の標準偏差(k=1)を示す。

※3 不確かさは標準偏差(k=1)を示す。

※4 不確かさは合成標準不確かさ(k=1)を示す。

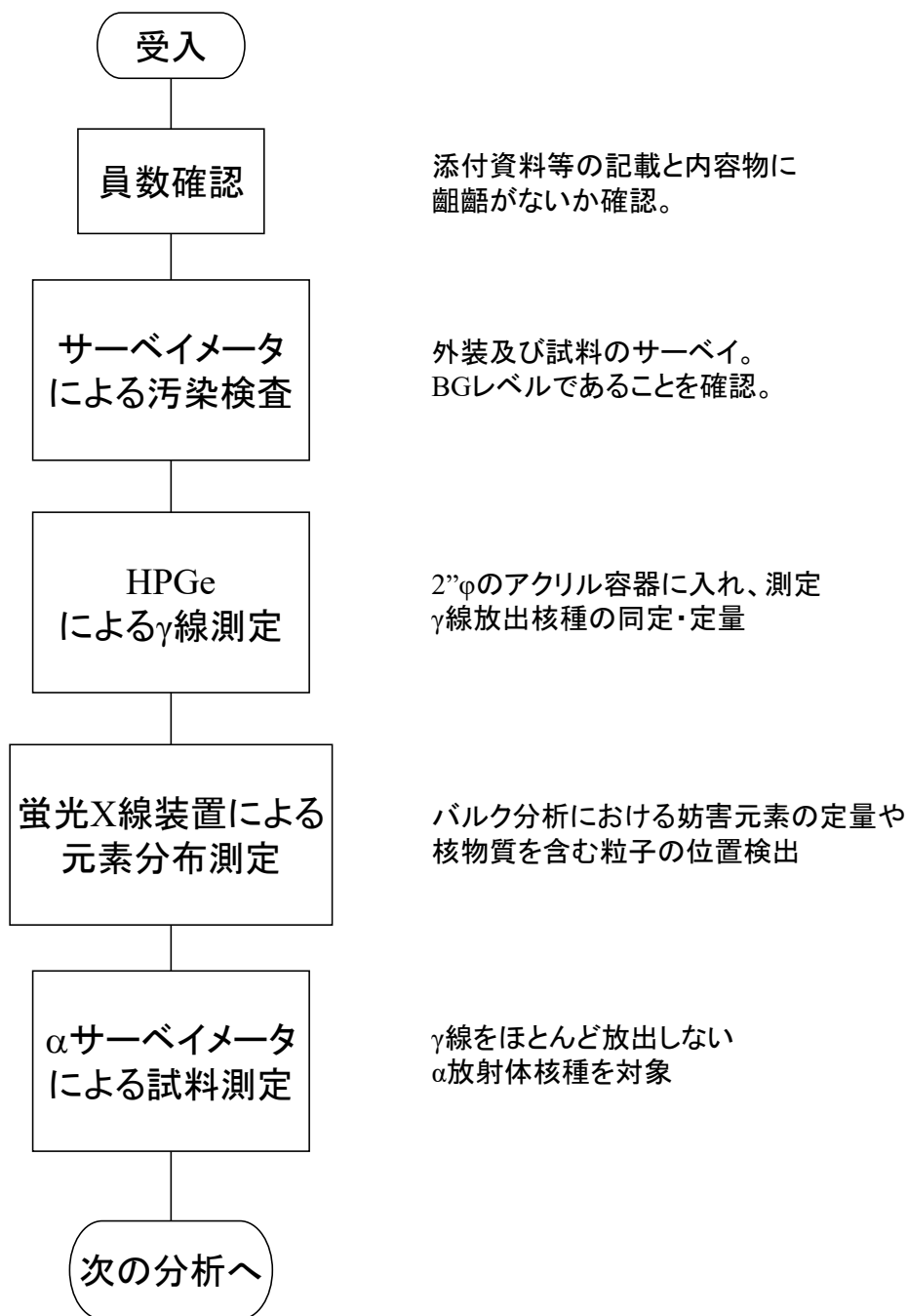


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

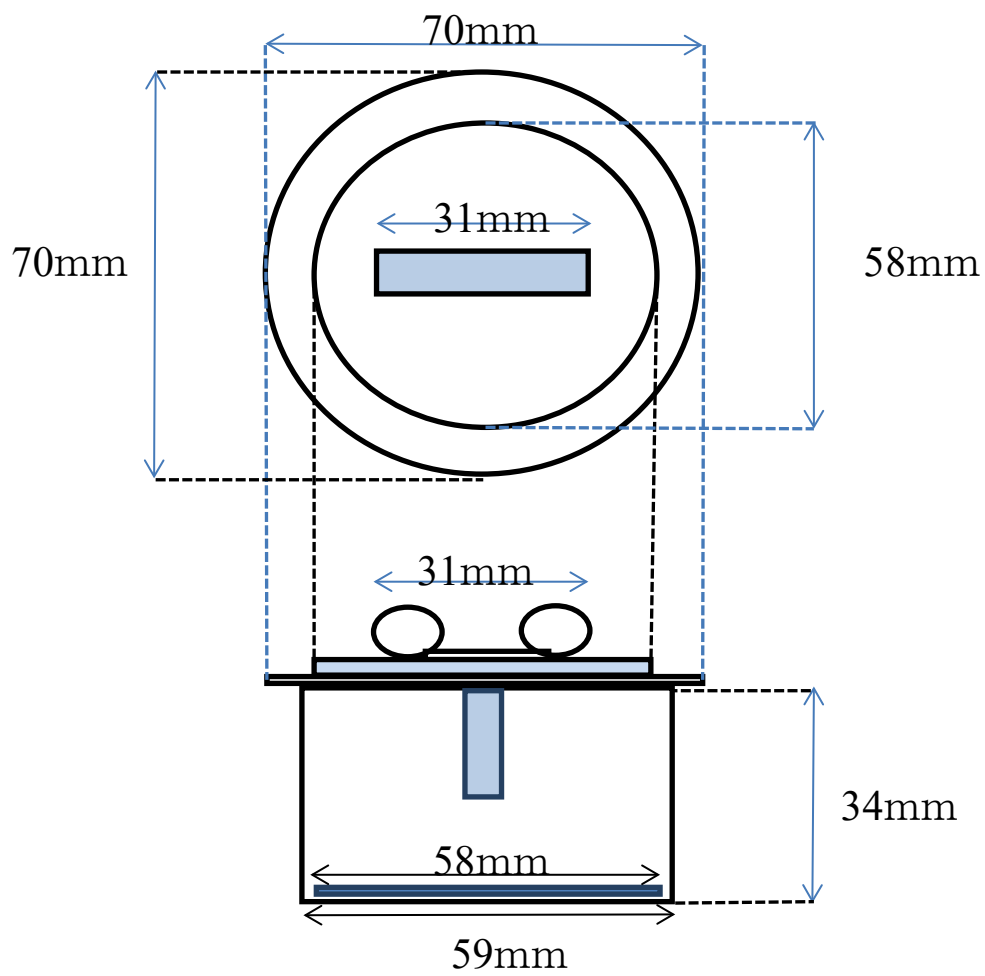
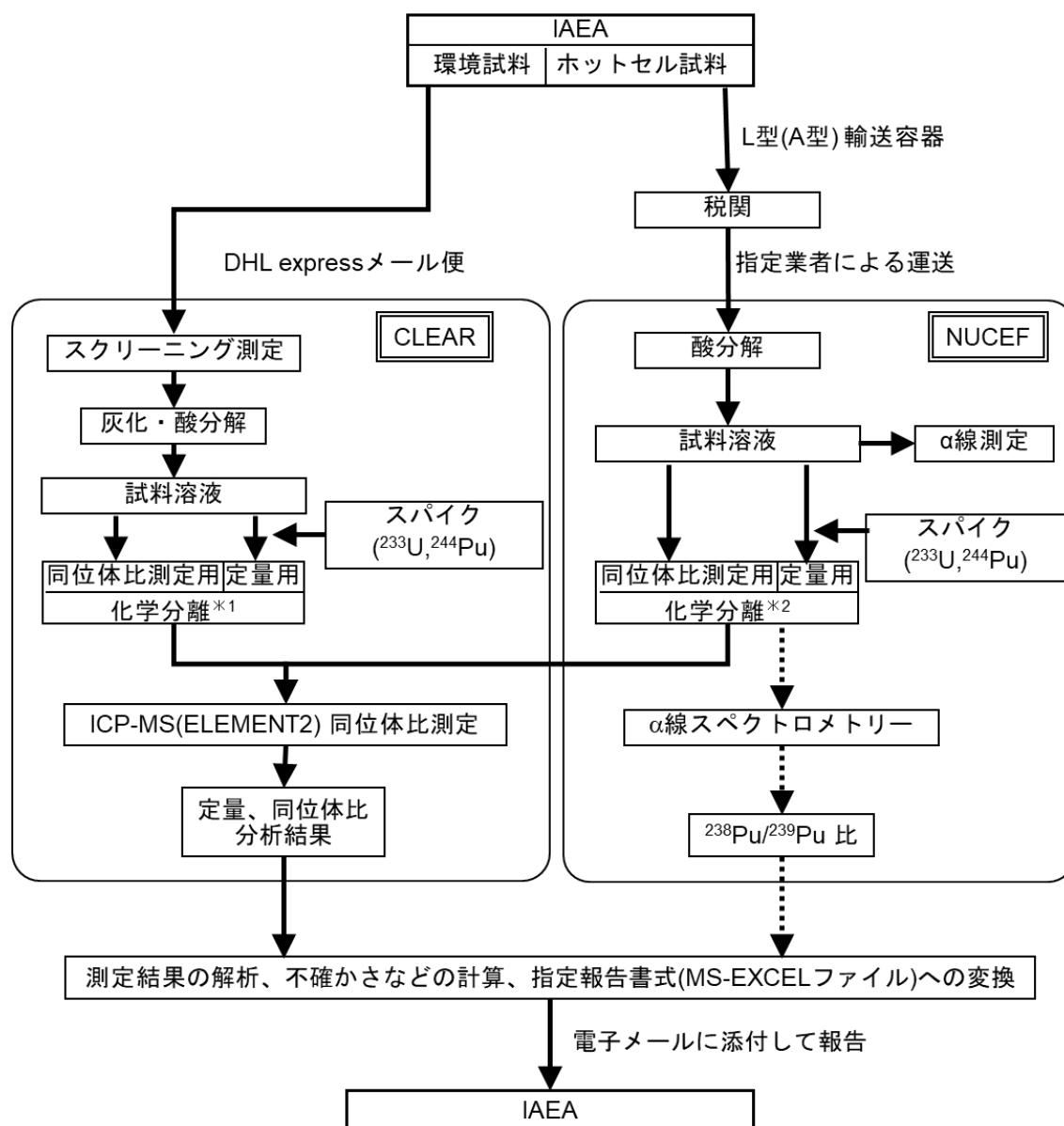


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*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

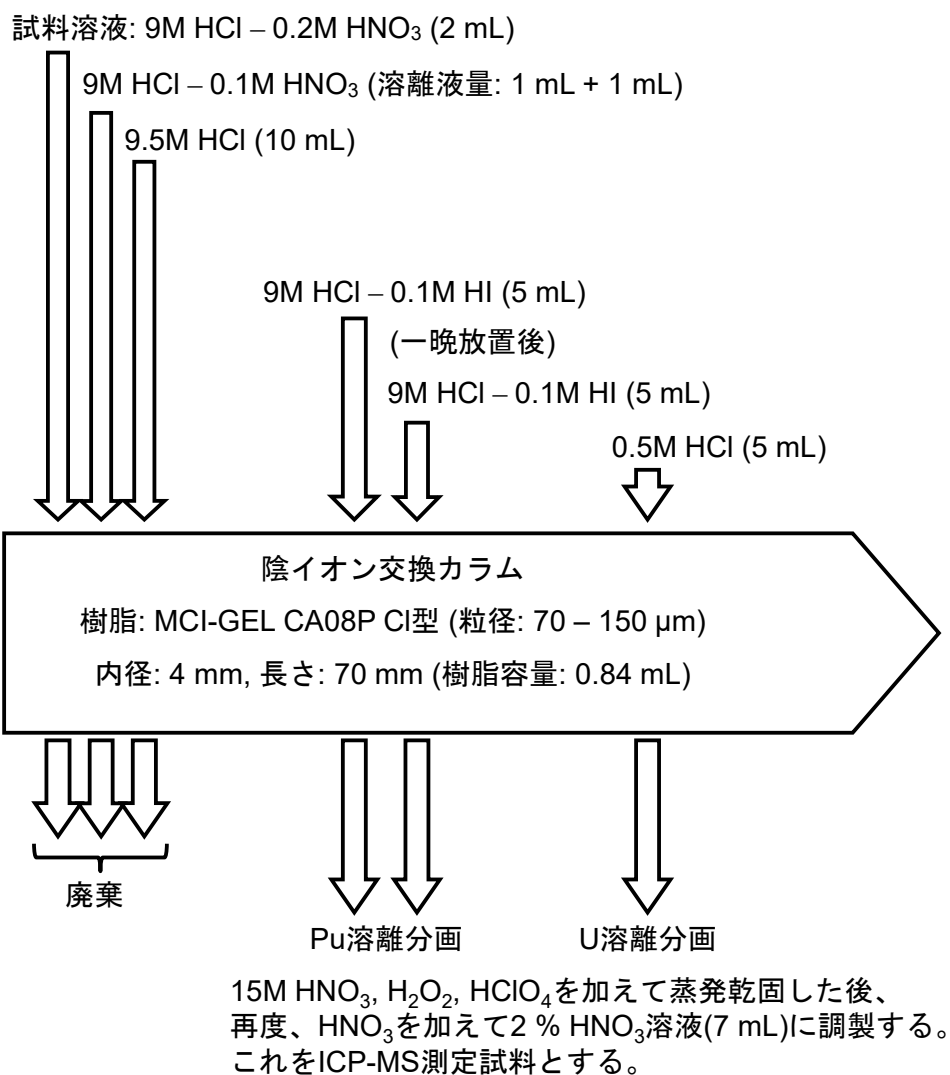


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

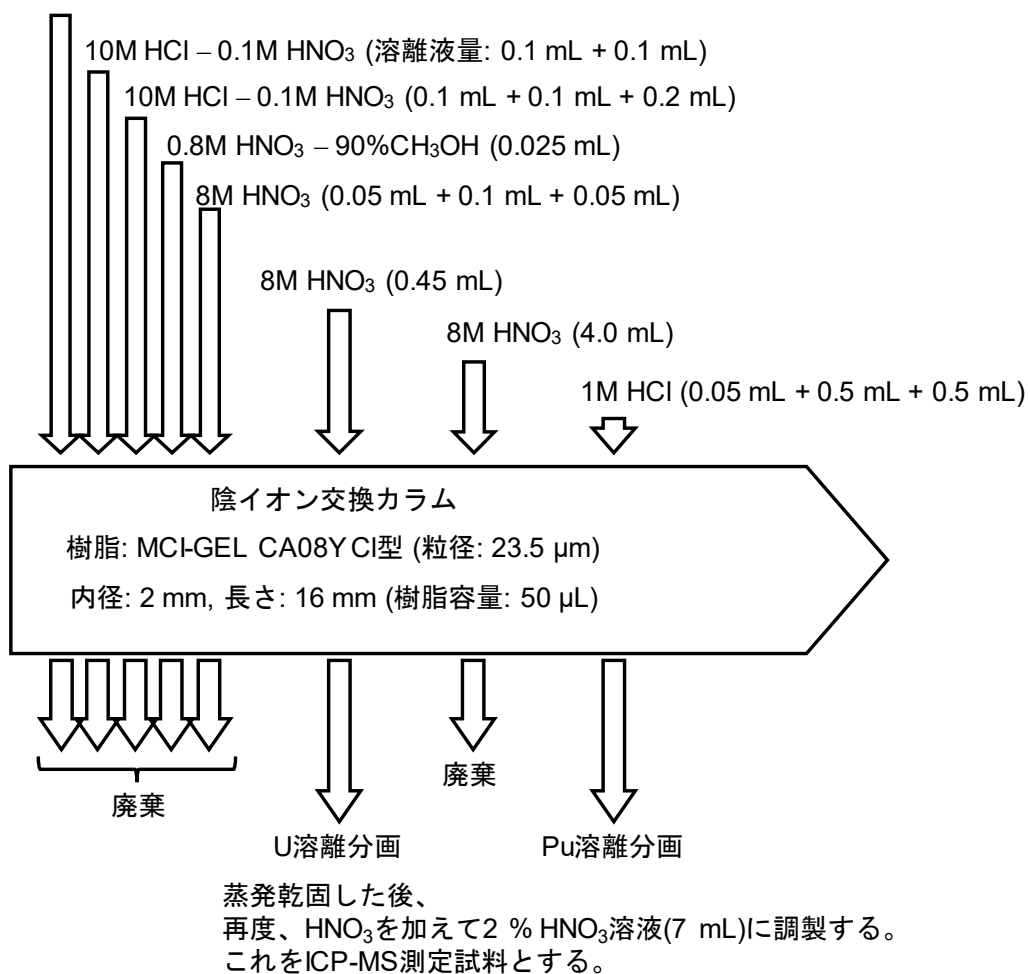


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

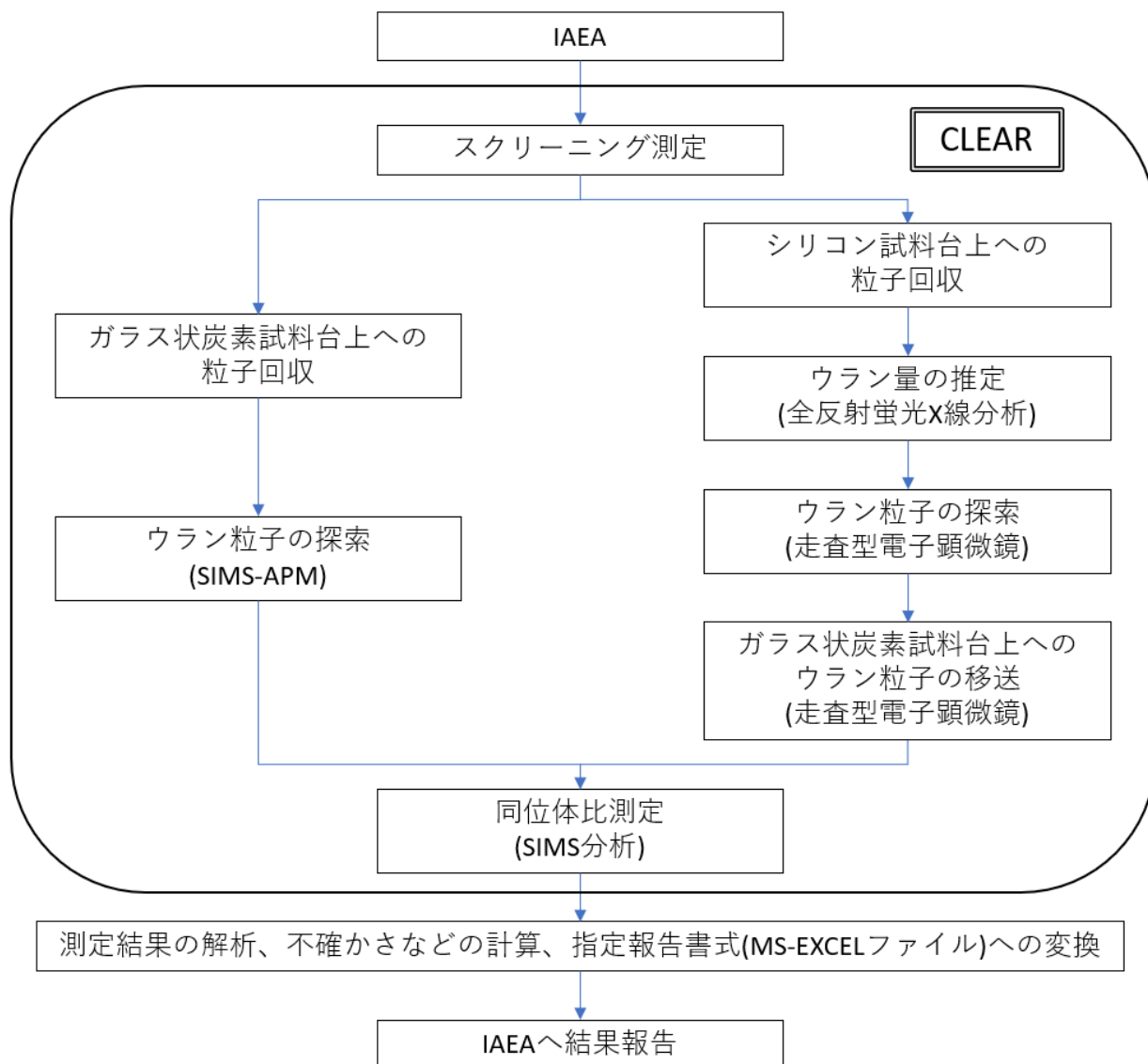


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

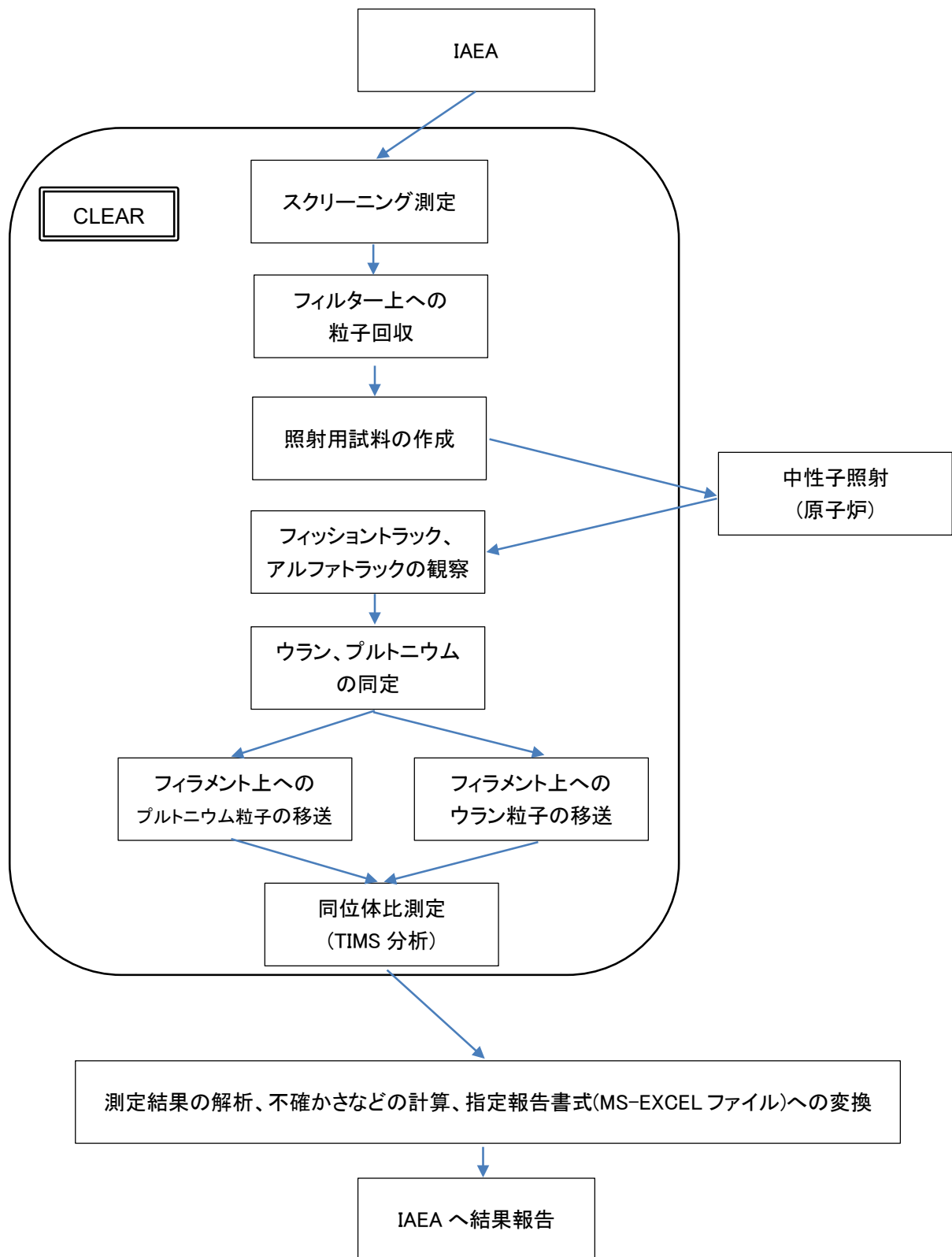


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

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

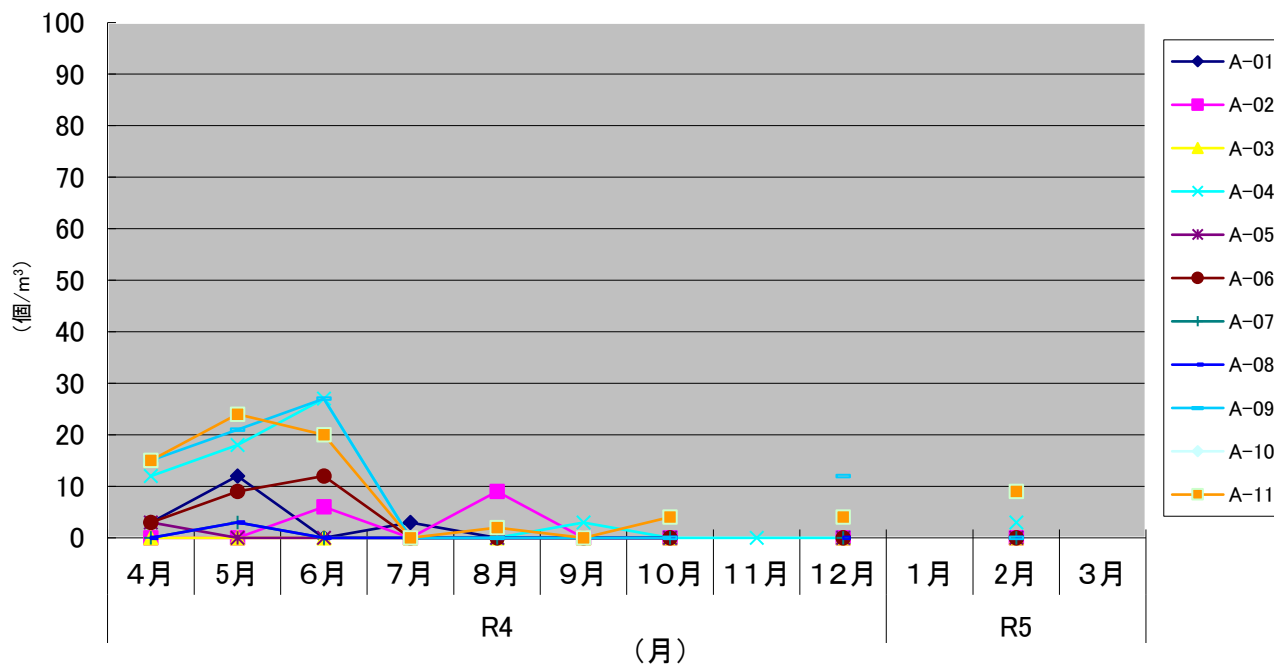


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

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

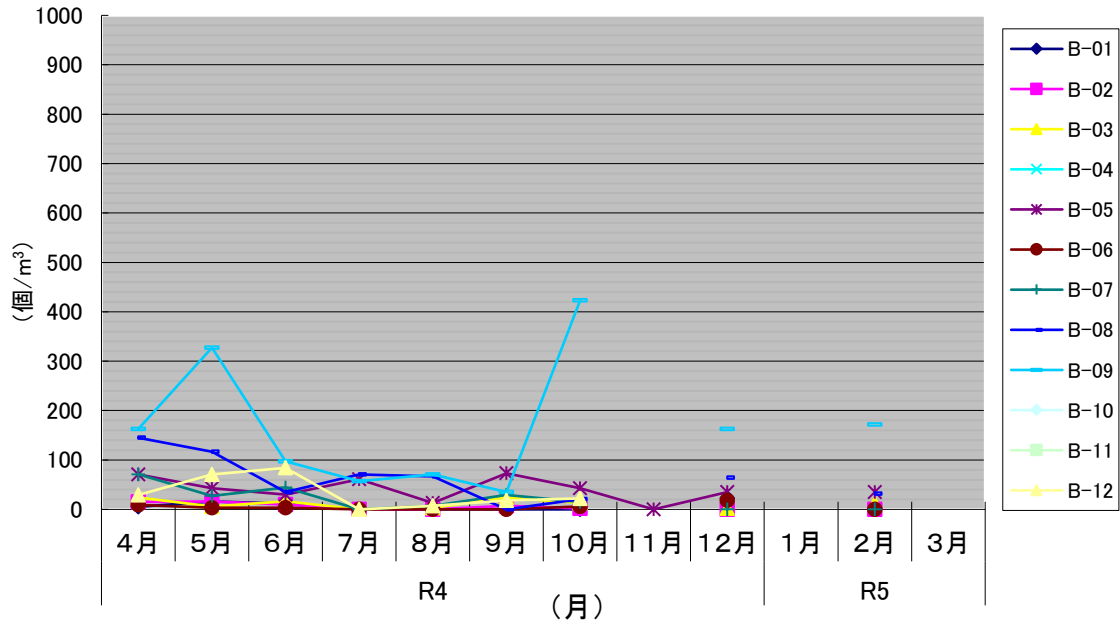


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

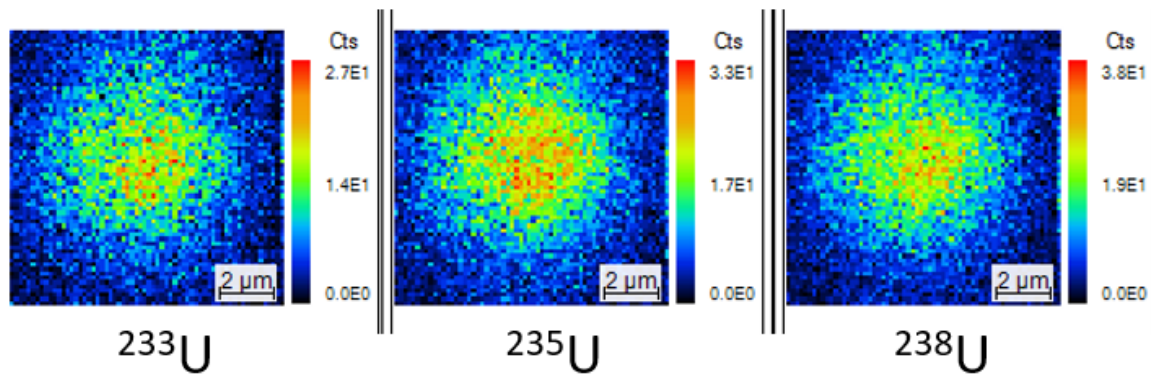


図-4.1 : IRMM73/2 模擬ウラン粒子中のウラン同位体の二次イオンイメージ

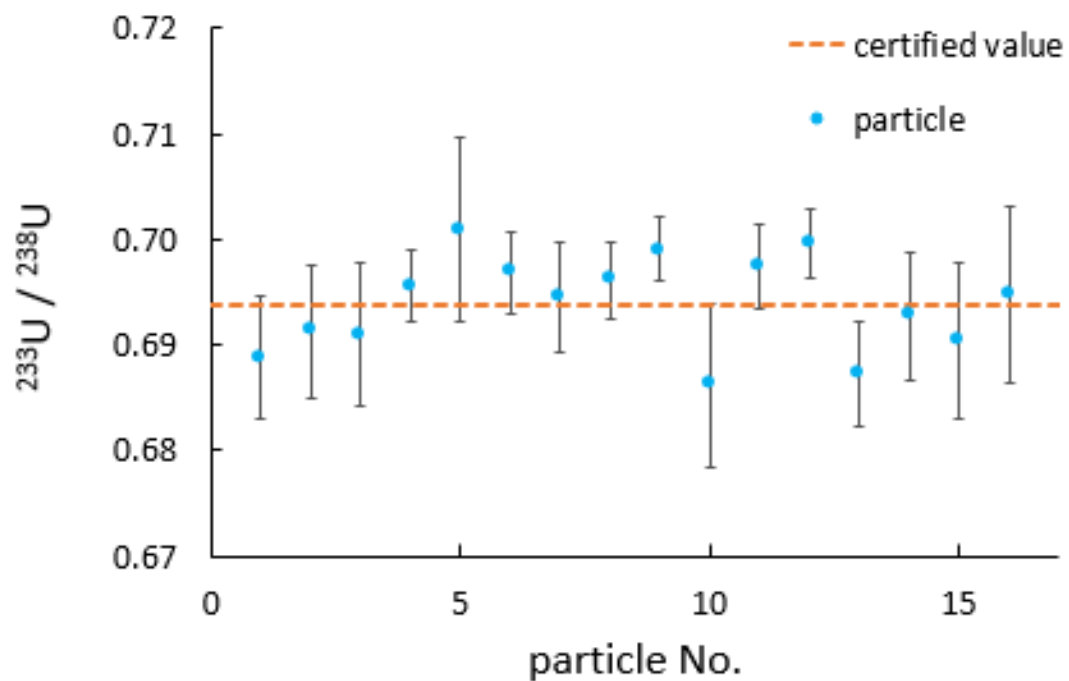


図-4.2 : IRMM73/2 模擬ウラン粒子の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果

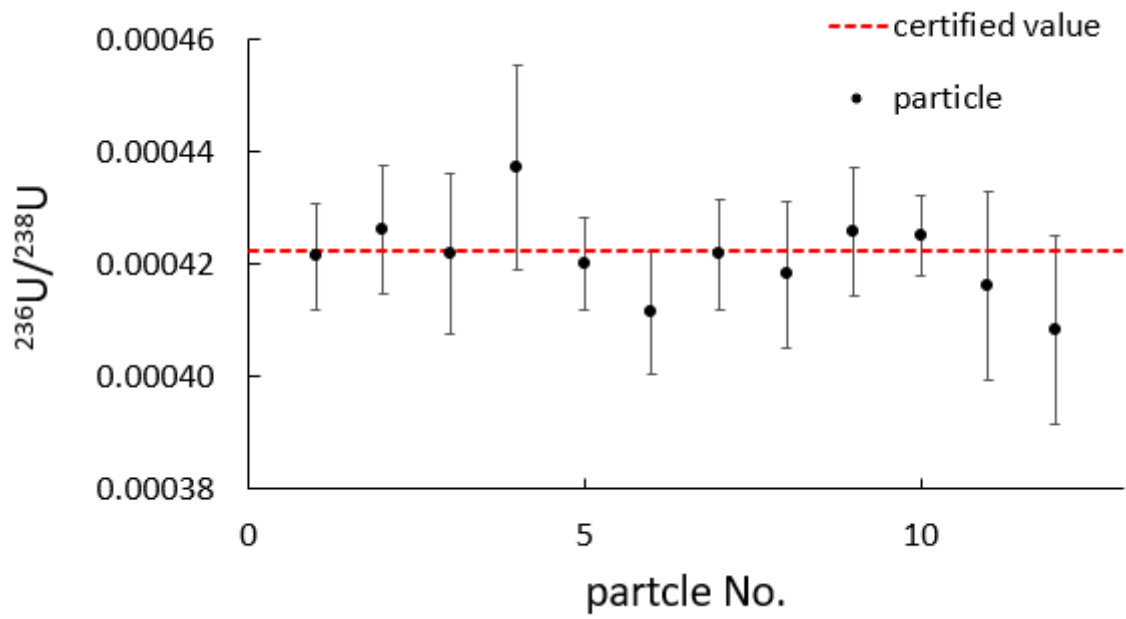


図-4.3 : U100 模擬ウラン粒子の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果

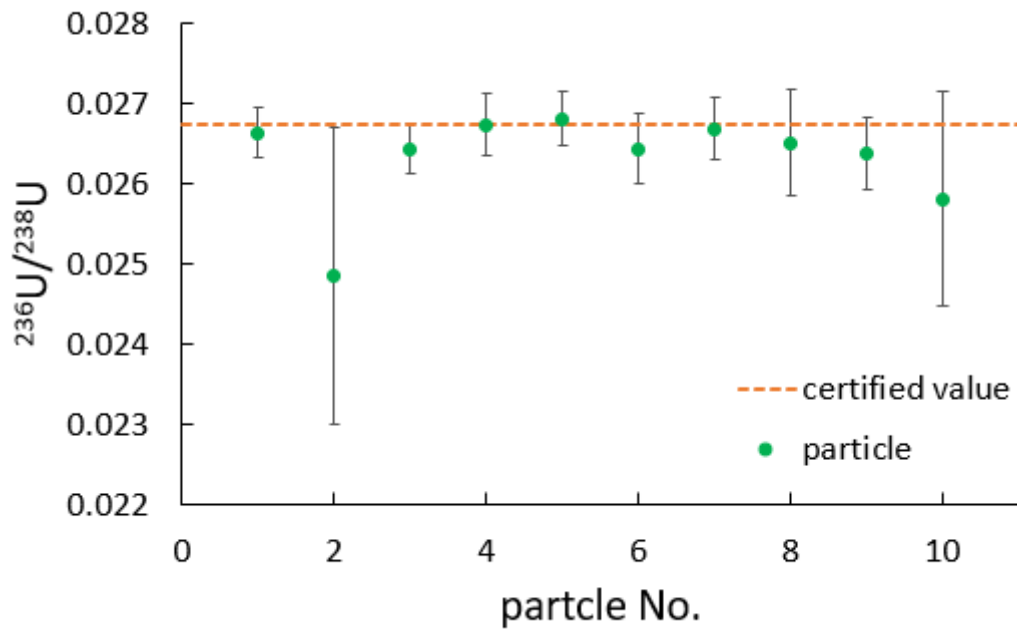


図-4.4 : U850 模擬ウラン粒子の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定結果

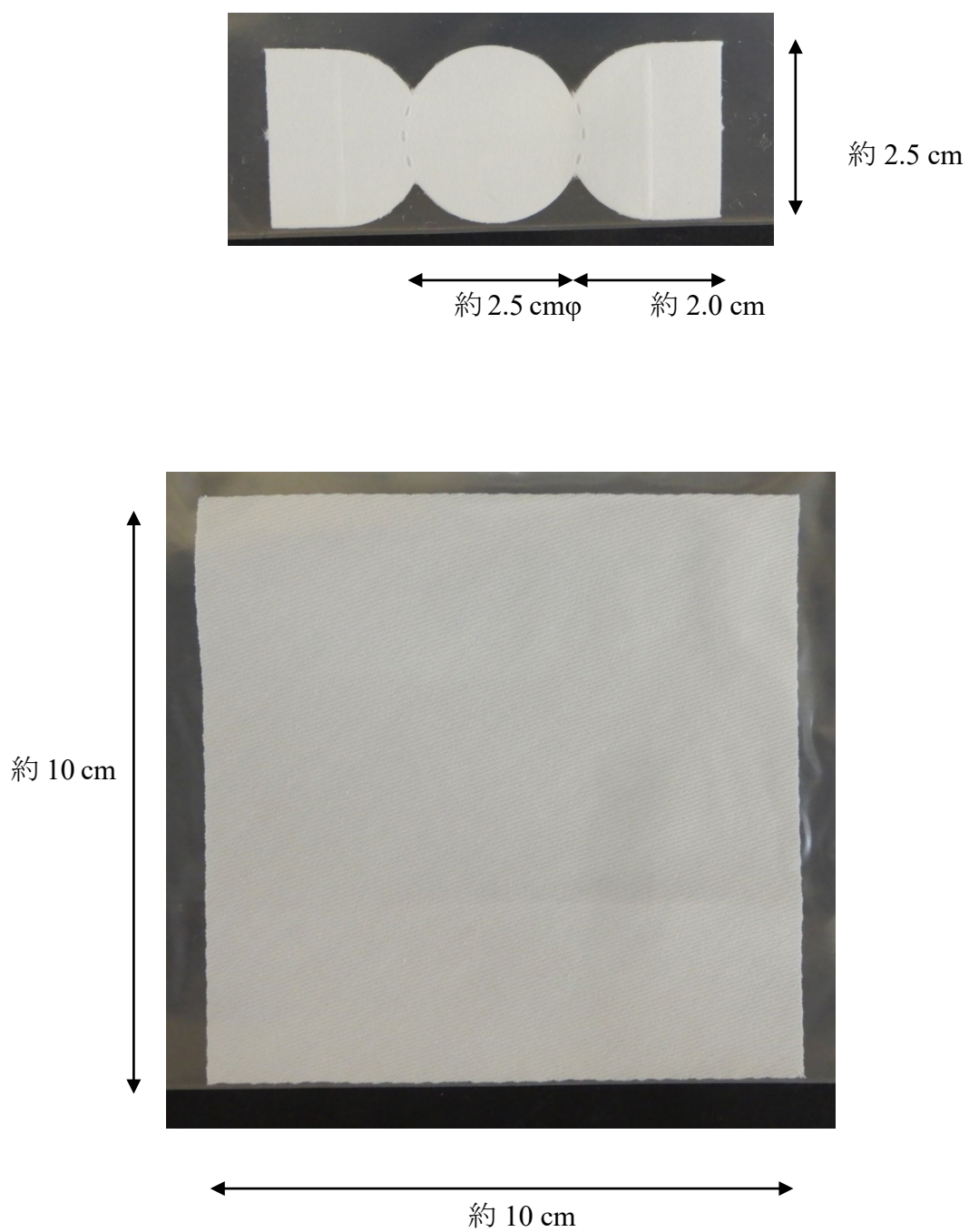


図-5.1 : 保障措置環境試料の採取に用いられる拭取り材の外観
上図:スミヤろ紙、下図:TX304

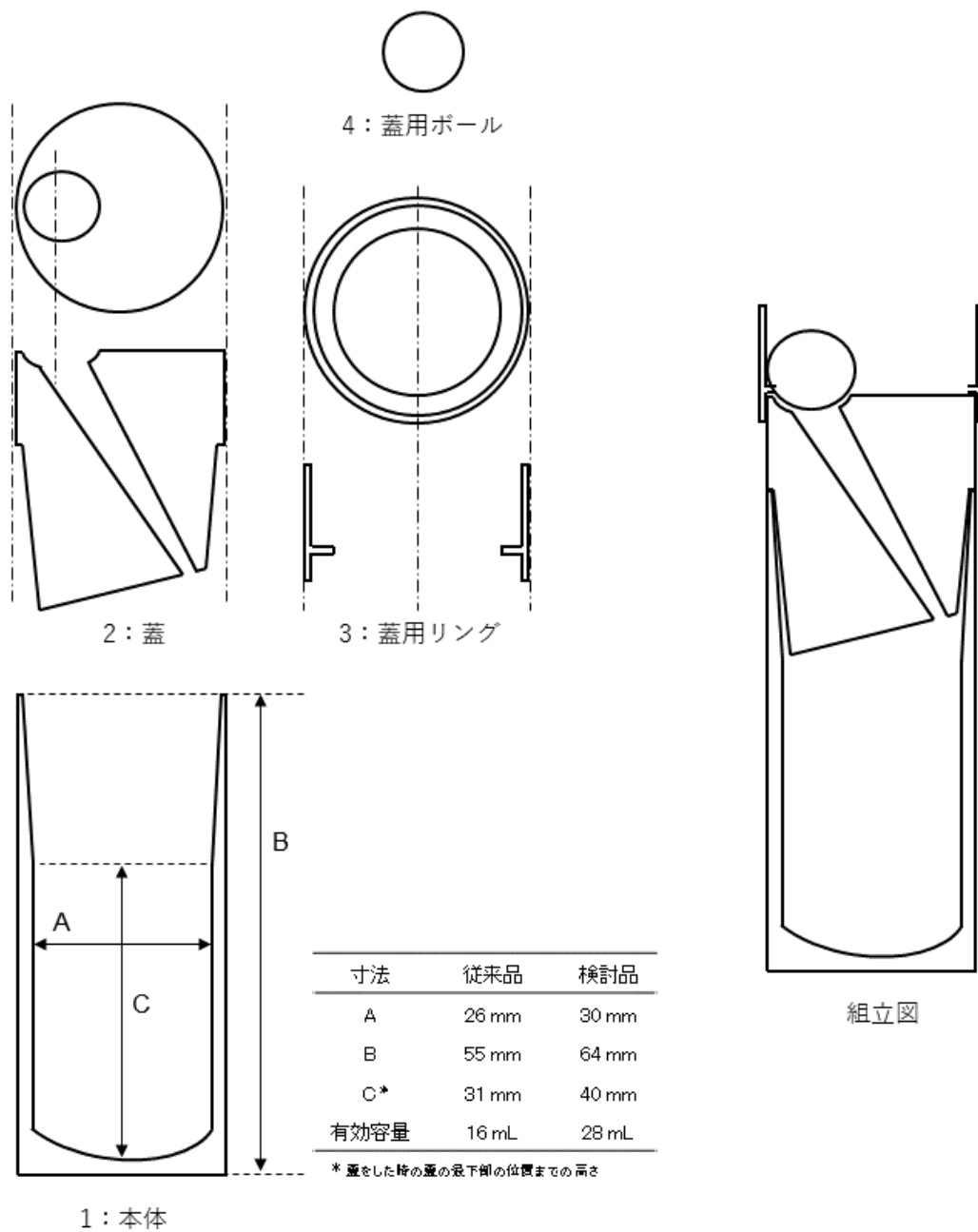


図-5.2 : 保障措置環境試料の湿式溶解に用いるテフロン溶解容器の概観図



上からの外観



上からの外観



横からの外観



横からの外観

図-5.3 : テフロン溶解容器に TX304 を入れた時の外観画像
左側:PFA 製テフロン容器、右側:PTFE 製テフロン容器

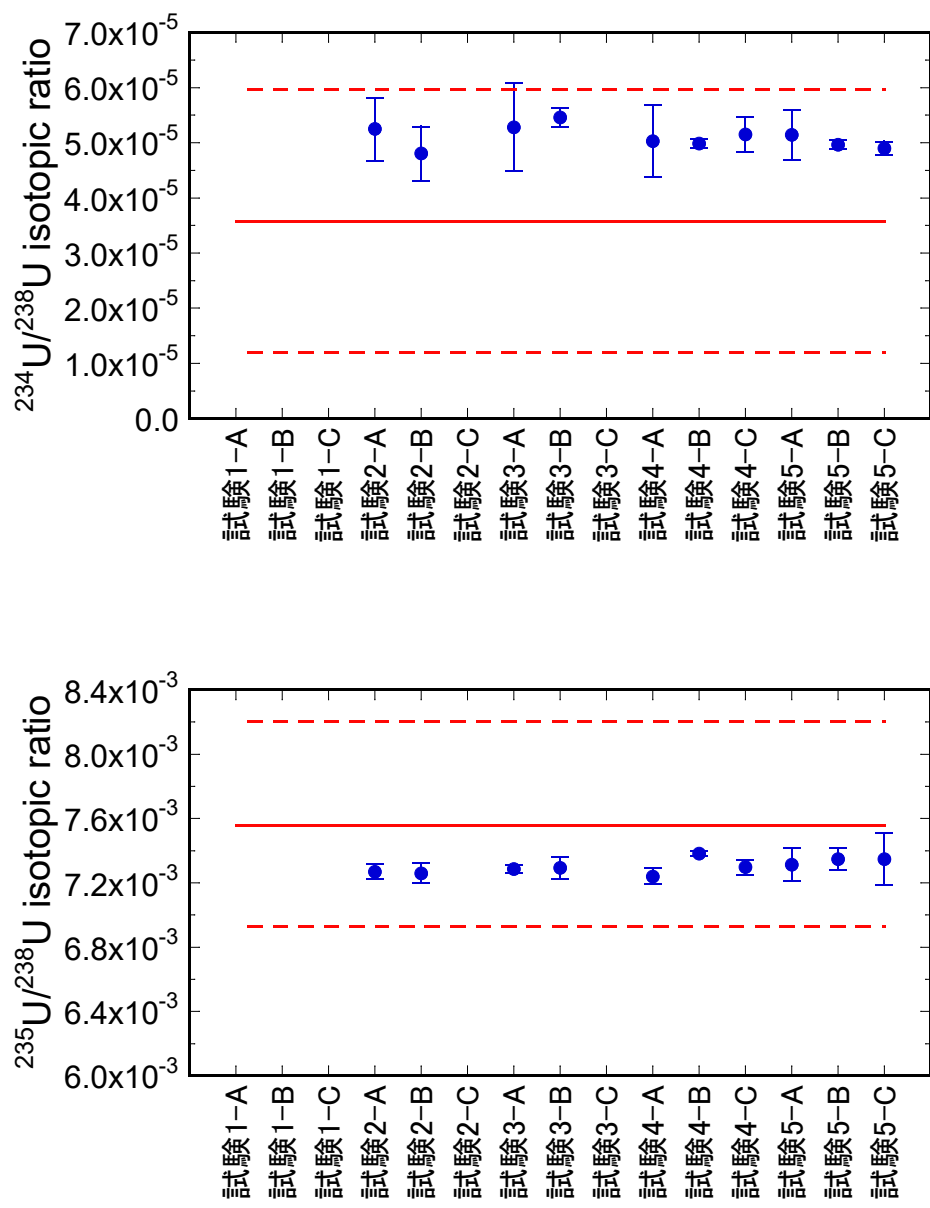


図-5.4 : ウラン同位体比測定結果

上図： $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、下図： $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比

図中、赤実線は参照値、赤点線は参照値の標準偏差(2σ)、エラーバーは 2σ を示す。

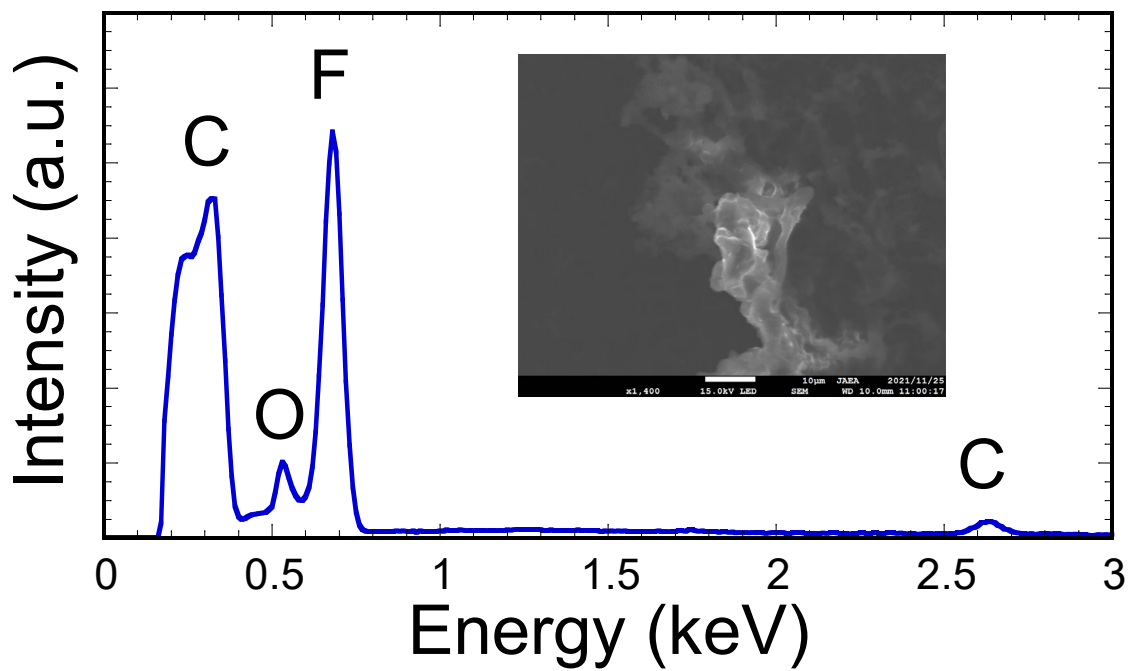


図-5.5 : 湿式溶解時にテフロン溶解容器に析出した白色粉
上図:析出した白色粉外観、下図:白色粉の電子顕微鏡像とEDX スペクトル

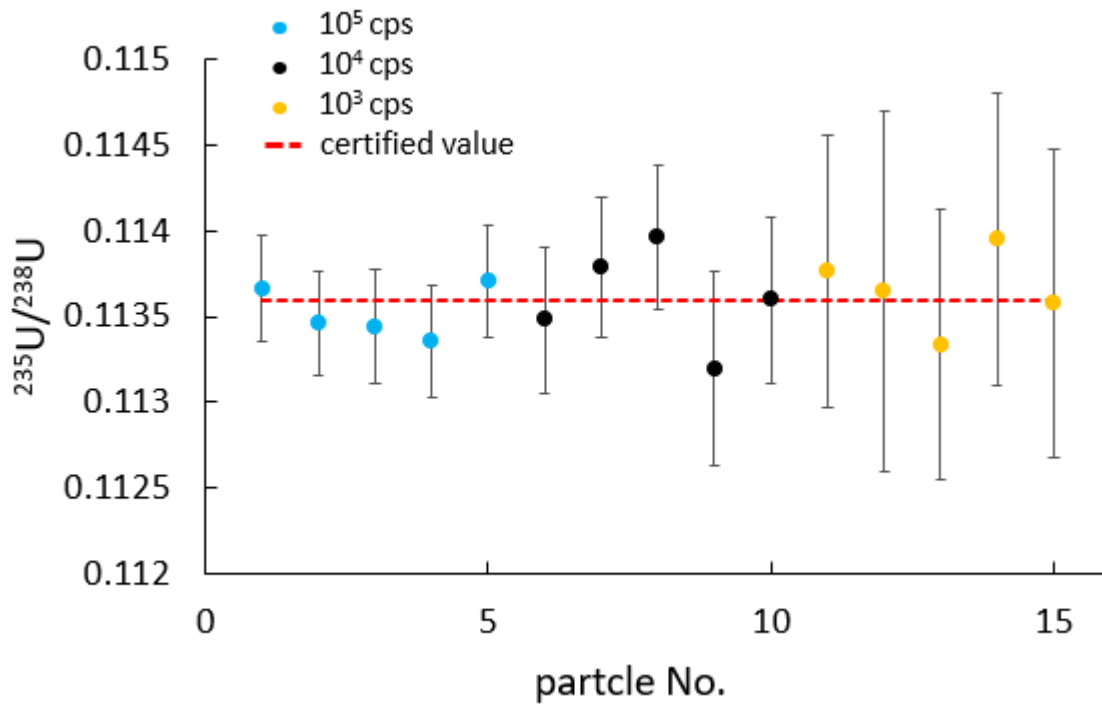


図-5.6 : 測定法 A による同位体比標準粉末に含まれるウラン粒子の測定結果

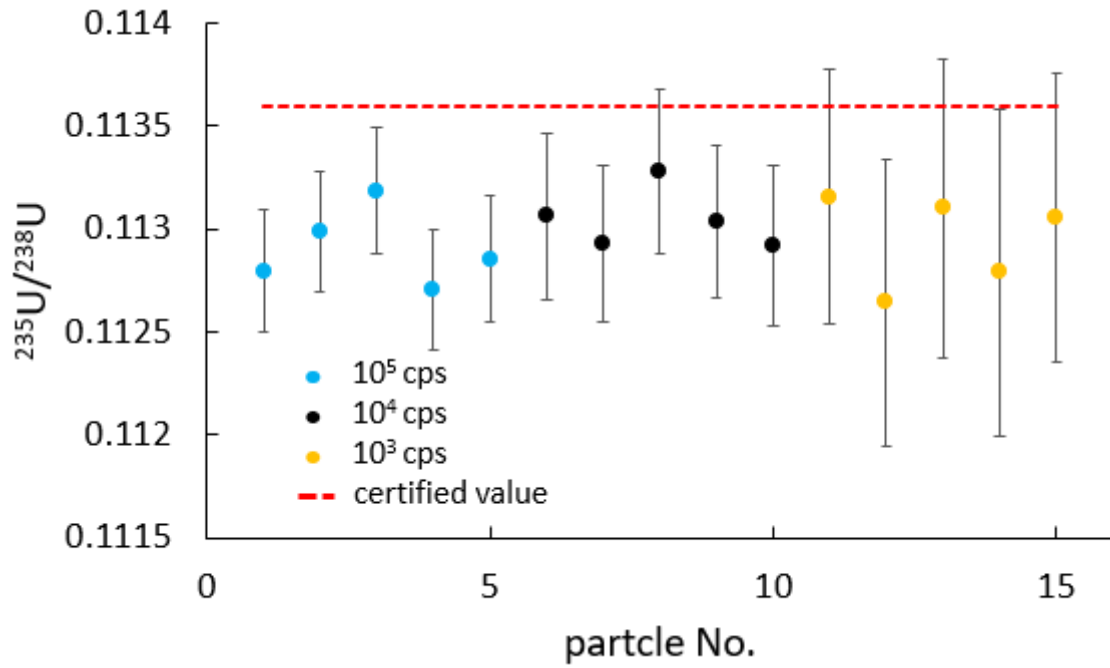


図-5.7 : 測定法 B による同位体比標準粉末に含まれるウラン粒子の測定結果

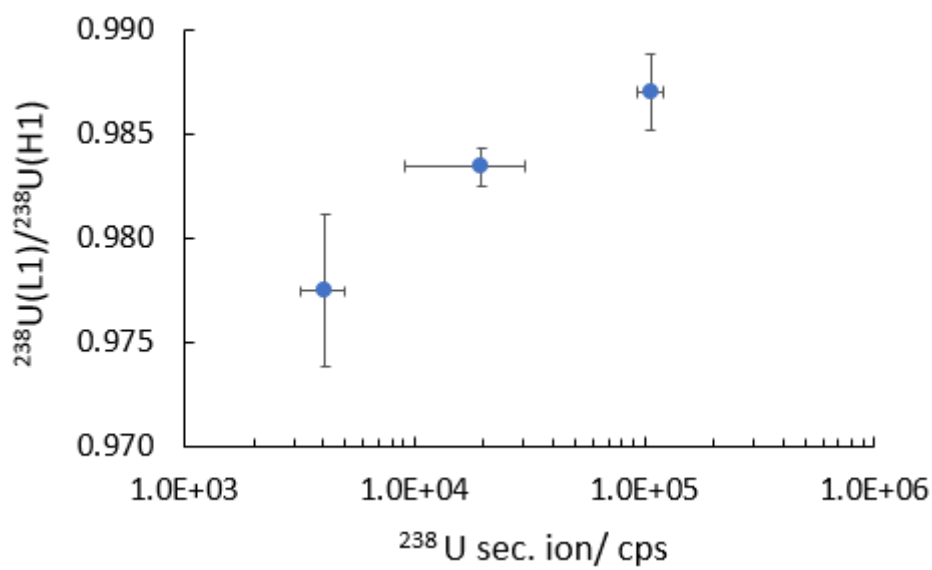


図-5.8 : 計測される二次イオン強度による検出効率の変化

No.	製品名	全体写真	左下	左上	右下	右上	評価	備考
1	マイラー膜無し						α線透過性：－ αT観察性：－ 取り扱い性：－	
2	SpectroCertified Thin-Film Sample Support MYLAR POLYESTER FILM CAT.NO.100 2.5μm Chemplex INDUSTRIES,INC.						α線透過性：○ αT観察性：△ 取り扱い性：×	
3	SpectroCertified Thin-Film Sample Support MYLAR POLYESTER FILM CAT.NO.250 6.0μm Chemplex INDUSTRIES,INC.						α線透過性：○ αT観察性：○ 取り扱い性：△	
4	ビューラップ5 品名：食品包装用ラップフィルム 原材料名：ポリエチレン、ポリプロピレン(5層) 厚さ：8～10μm 日立化成株式会社						α線透過性：○ αT観察性：◎ 取り扱い性：△	
5	ワンラップ 品名：食品包装用ラップフィルム 原材料名：ポリエチレン、ポリプロピレン(5層) 厚さ：8～10μm 日本製紙株式会社						α線透過性：○ αT観察性：○ 取り扱い性：△	

図-5.9 : スワイプ試料のアルファスクリーニング用マイラー膜の検討結果 (1/2)

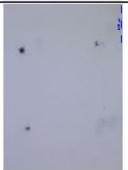

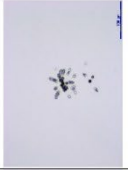

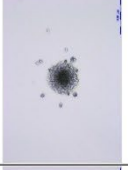

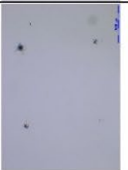



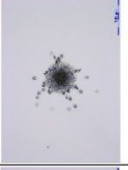





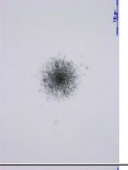



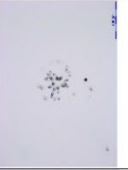

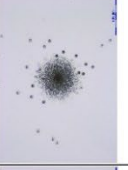







No.	製品名	全体写真	左下	左上	右下	右上	評価	備考
6	クレラップ 品名：食品包装用ラップフィルム 原材料名：ポリ塩化ビニリデン 厚さ：10 μ m 株式会社クレハ						α 線透過性：○ α T観察性：○ 取り扱い性：○	
7	サランラップ 品名：食品包装用ラップフィルム 原材料名：ポリ塩化ビニリデン 厚さ：11 μ m 旭化成ホームプロダクツ株式会社						α 線透過性：○ α T観察性：○ 取り扱い性：◎	
8	マイラー膜 原材料名：ポリエチレン 厚さ：4 μ m 株式会社代田テクノル						α 線透過性：○ α T観察性：○ 取り扱い性：×	
9	マイラー膜 原材料名：ポリエチレン 厚さ：6 μ m 株式会社代田テクノル						α 線透過性：○ α T観察性：○ 取り扱い性：△	
10	マイラー膜（昨年度使用品） 原材料名：不明 厚さ：概ね10 μ m 不明						α 線透過性：○ α T観察性：○ 取り扱い性：○	

図-5.9 : スワイプ試料のアルファスクリーニング用マイラー膜の検討結果(2/2)

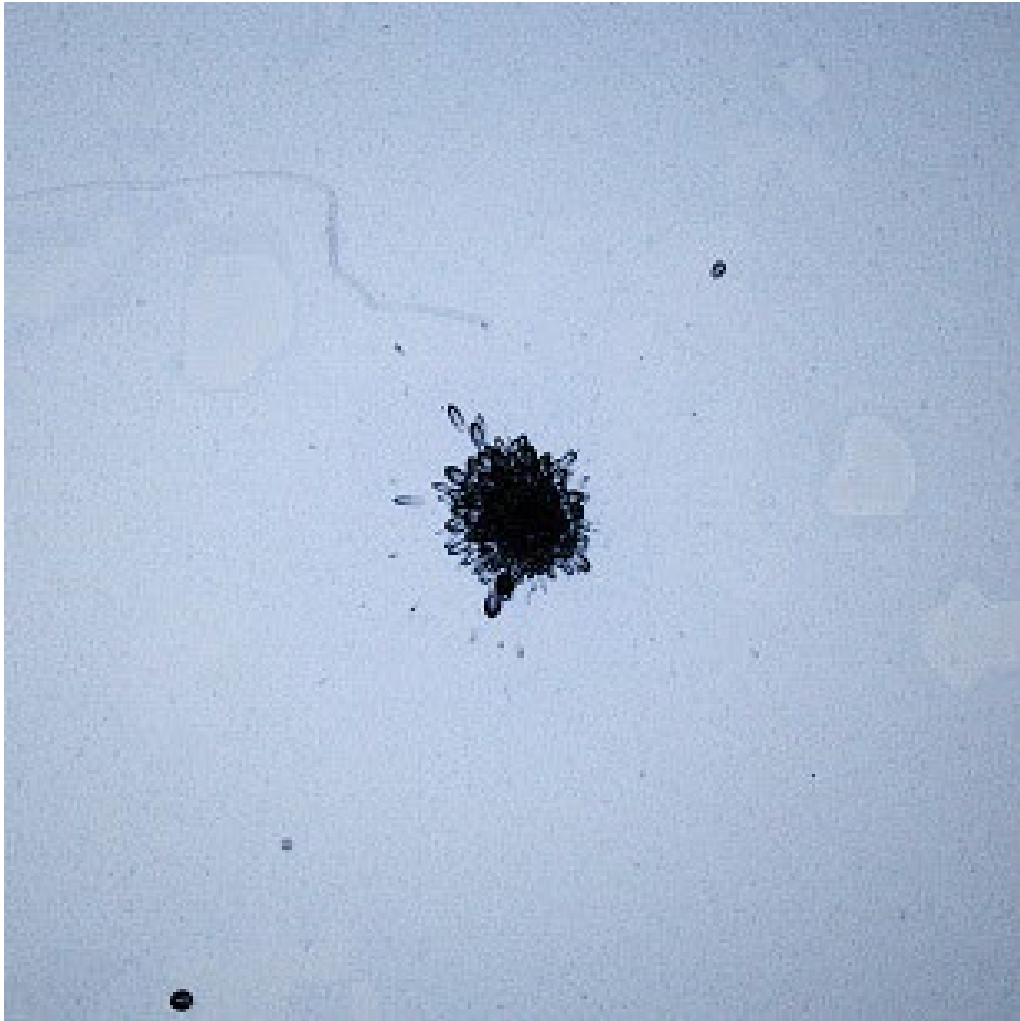


図-5.10 : スワイプ試料のアルファスクリーニング用 α T検出材の α T像

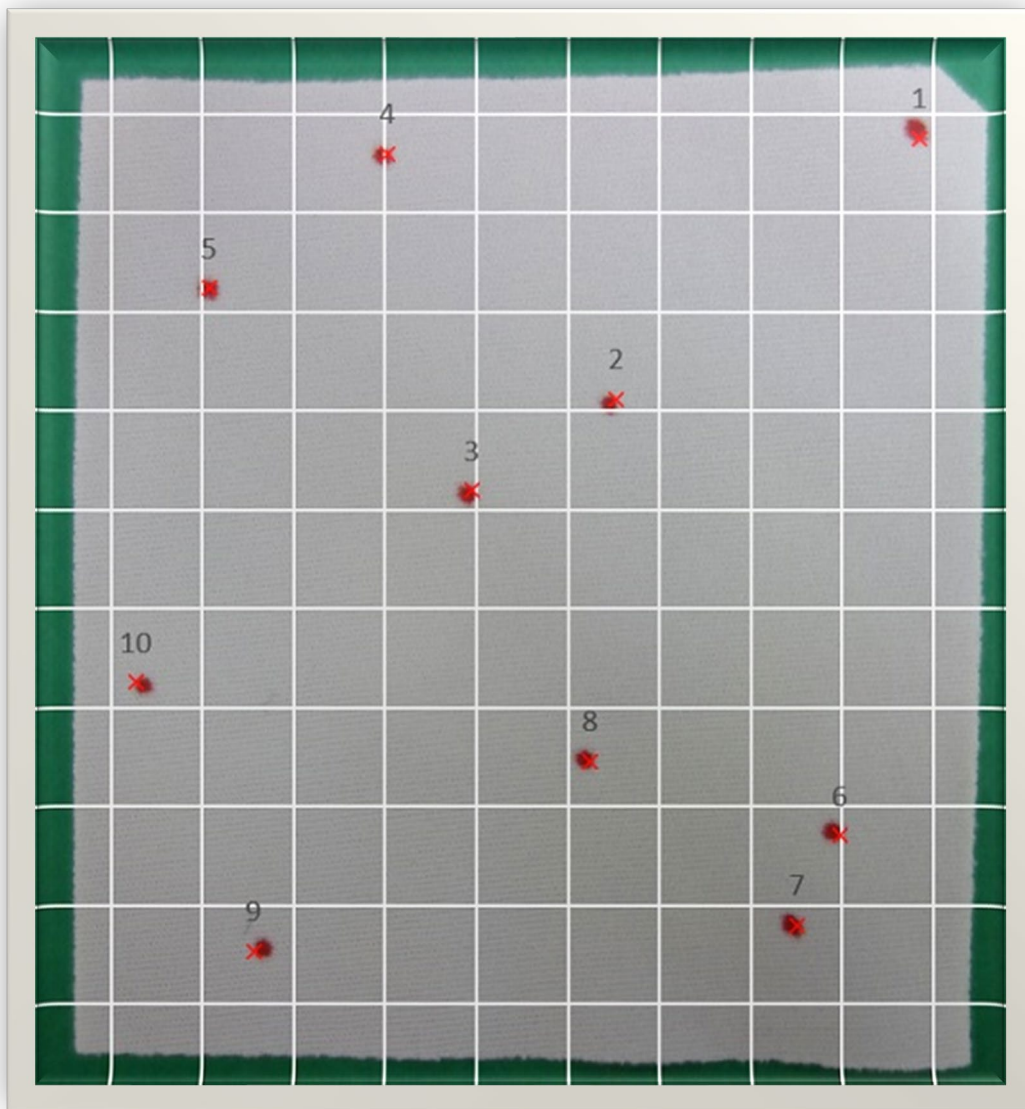


図-5. 11 : スワイプ試料(100mm×100mm)の Pu 粒子位置の解析結果

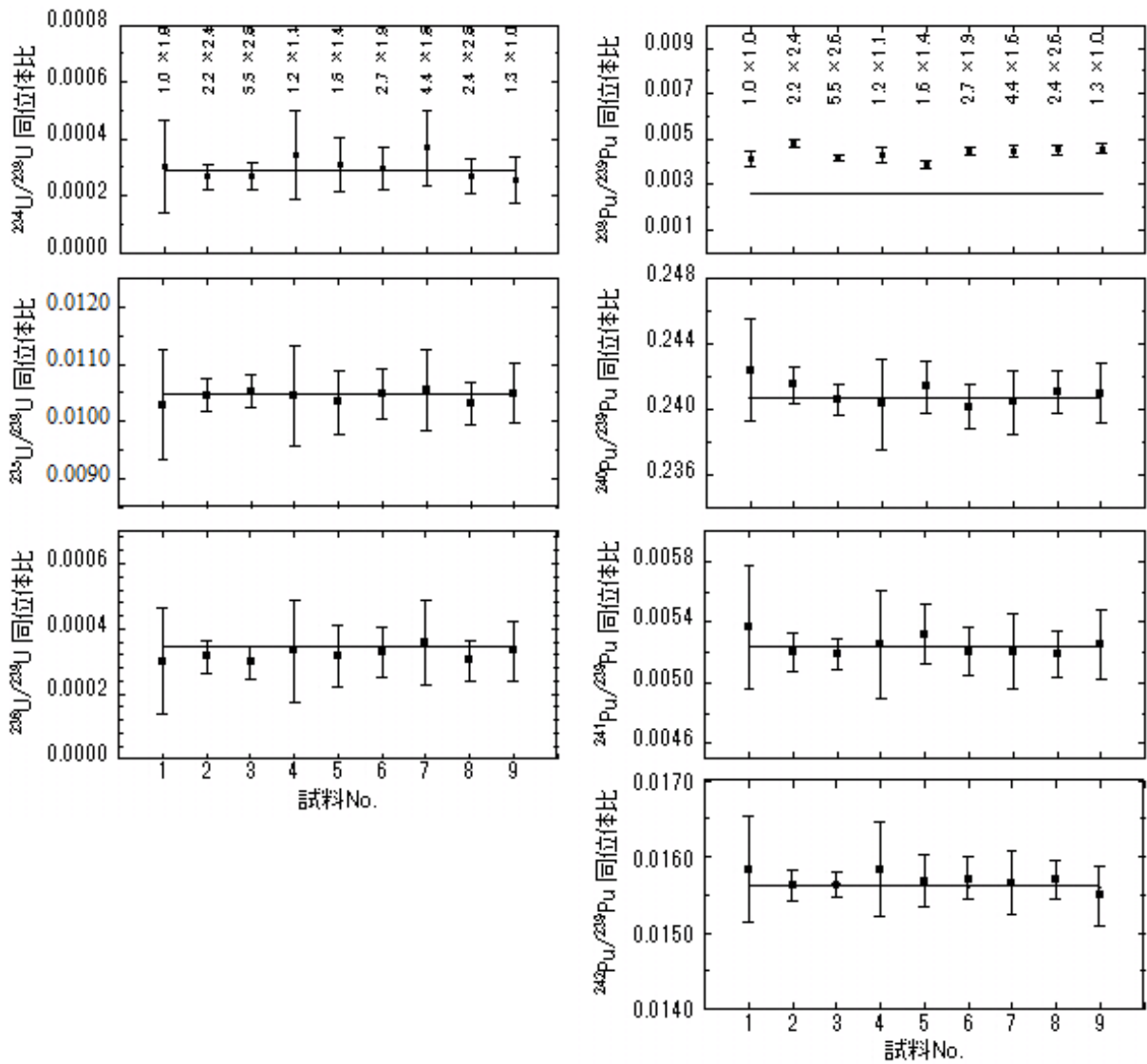


図-5.12 : U-Pu 混合粒子試料の U、Pu 同位体比測定結果

図中の数値は粒径 (μm) を示す。図中の実線は測定日における参照値を示す。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示す。

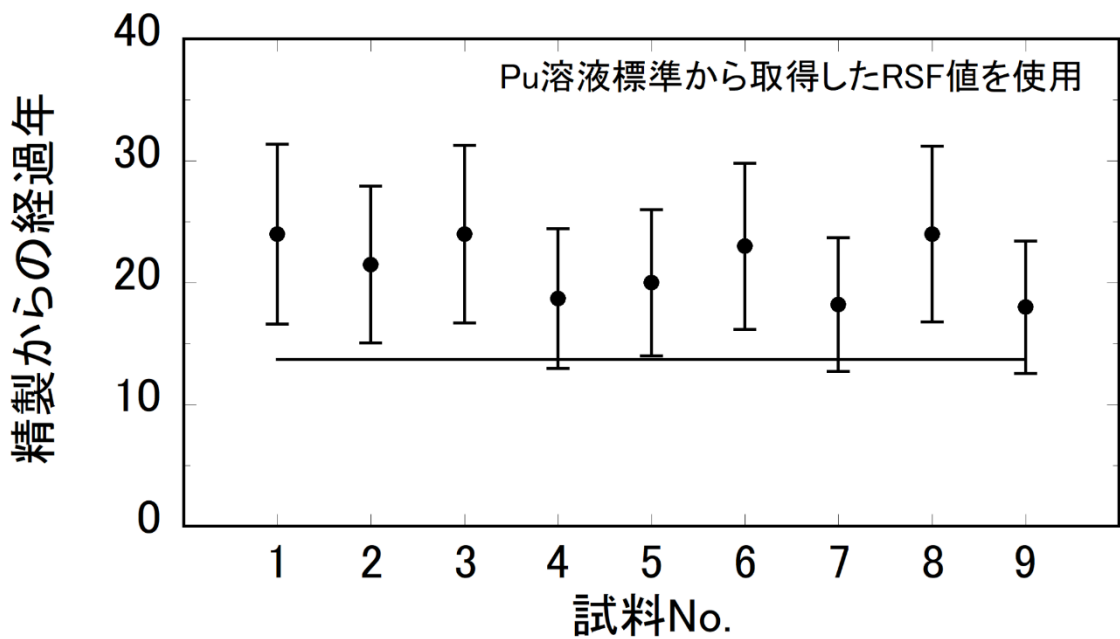
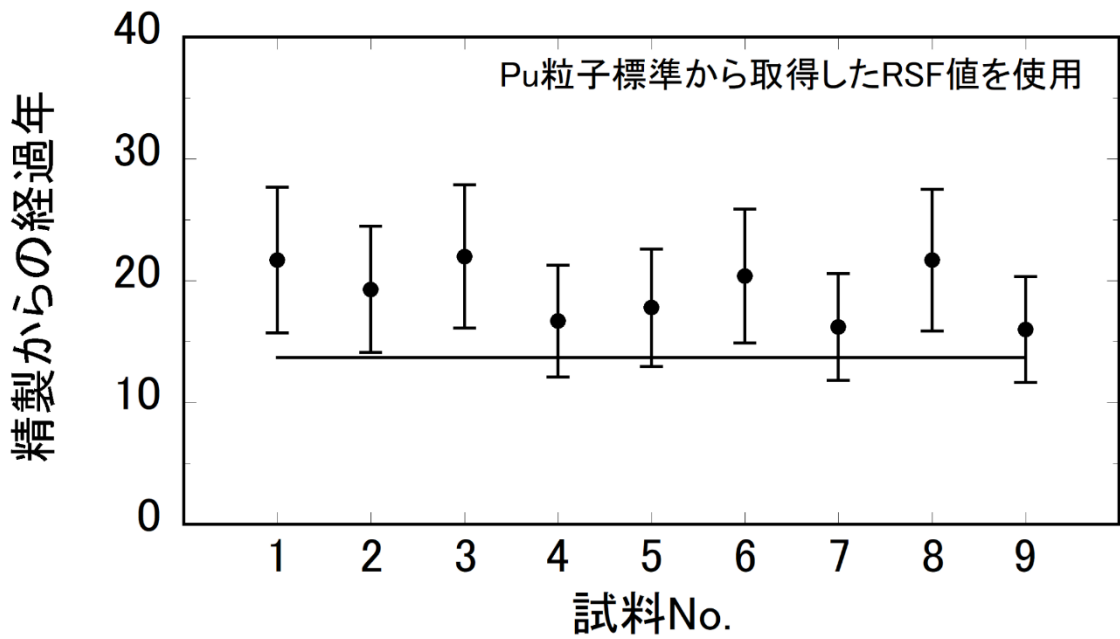


図-5.13 : U-Pu 混合粒子試料中の Pu の精製からの推定経過年数結果
 上図は Pu 粒子標準から得た Am-Pu の RSF 値を用いた場合、
 下図は Pu 溶液標準から得た RSF 値を用いた場合の結果を示す。
 図中実線は参照年 (13.7 年) を示す。エラーバーは拡張不確かさ (k=2) を示す。

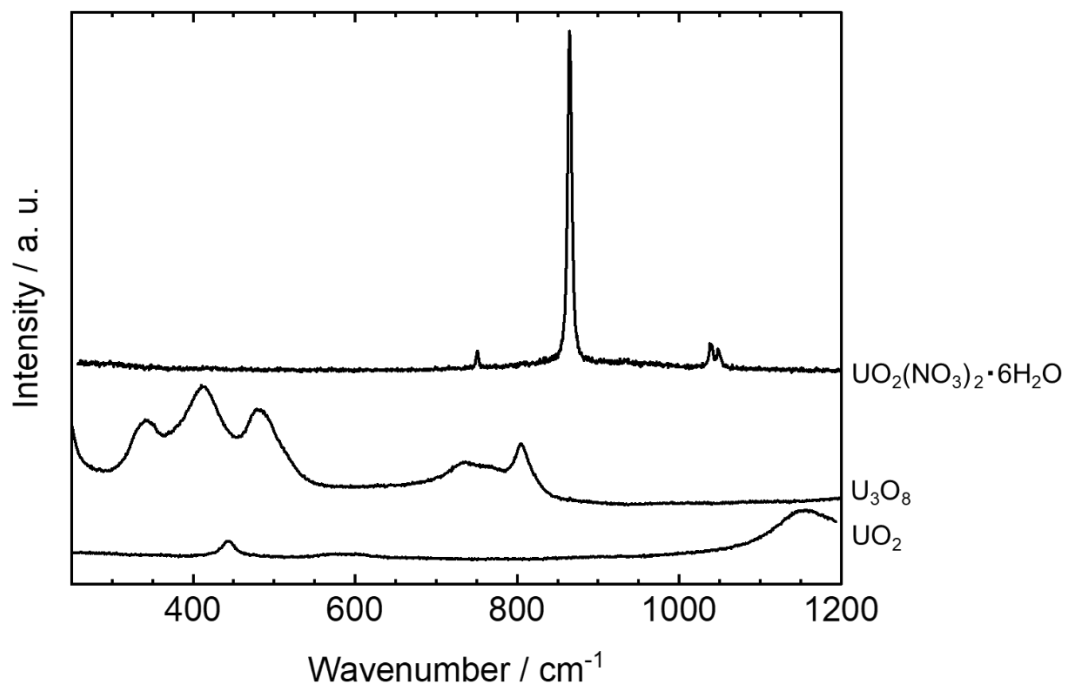
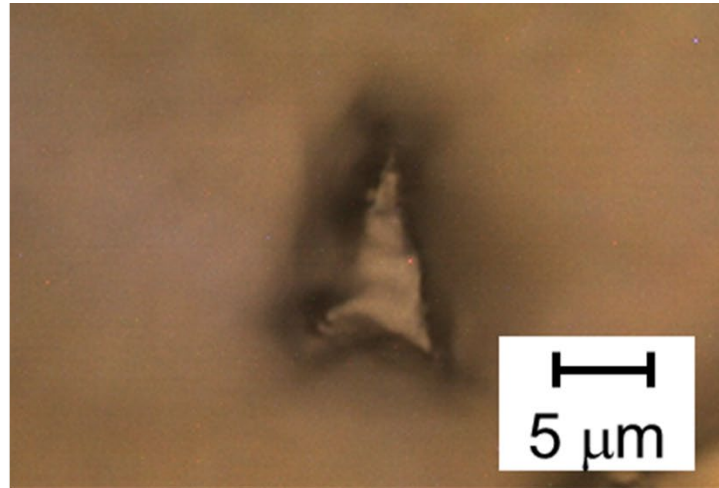


図-5.14 : 硝酸ウラニル粒子の光学顕微鏡像(上)と、硝酸ウラニル粒子のラマンスペクトルと他の酸化物粒子のラマンスペクトルとの比較(下)

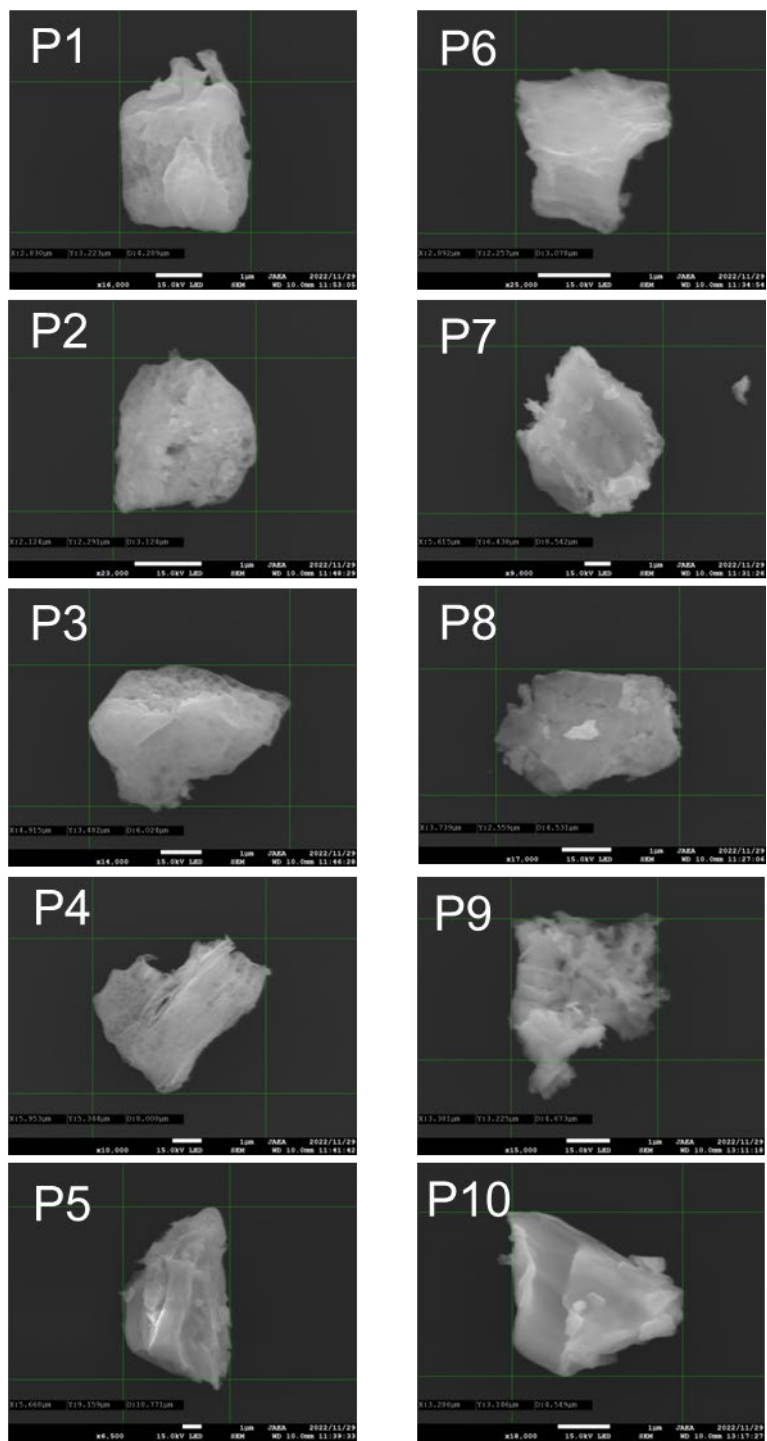


図-5.15 : ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子の SEM 像

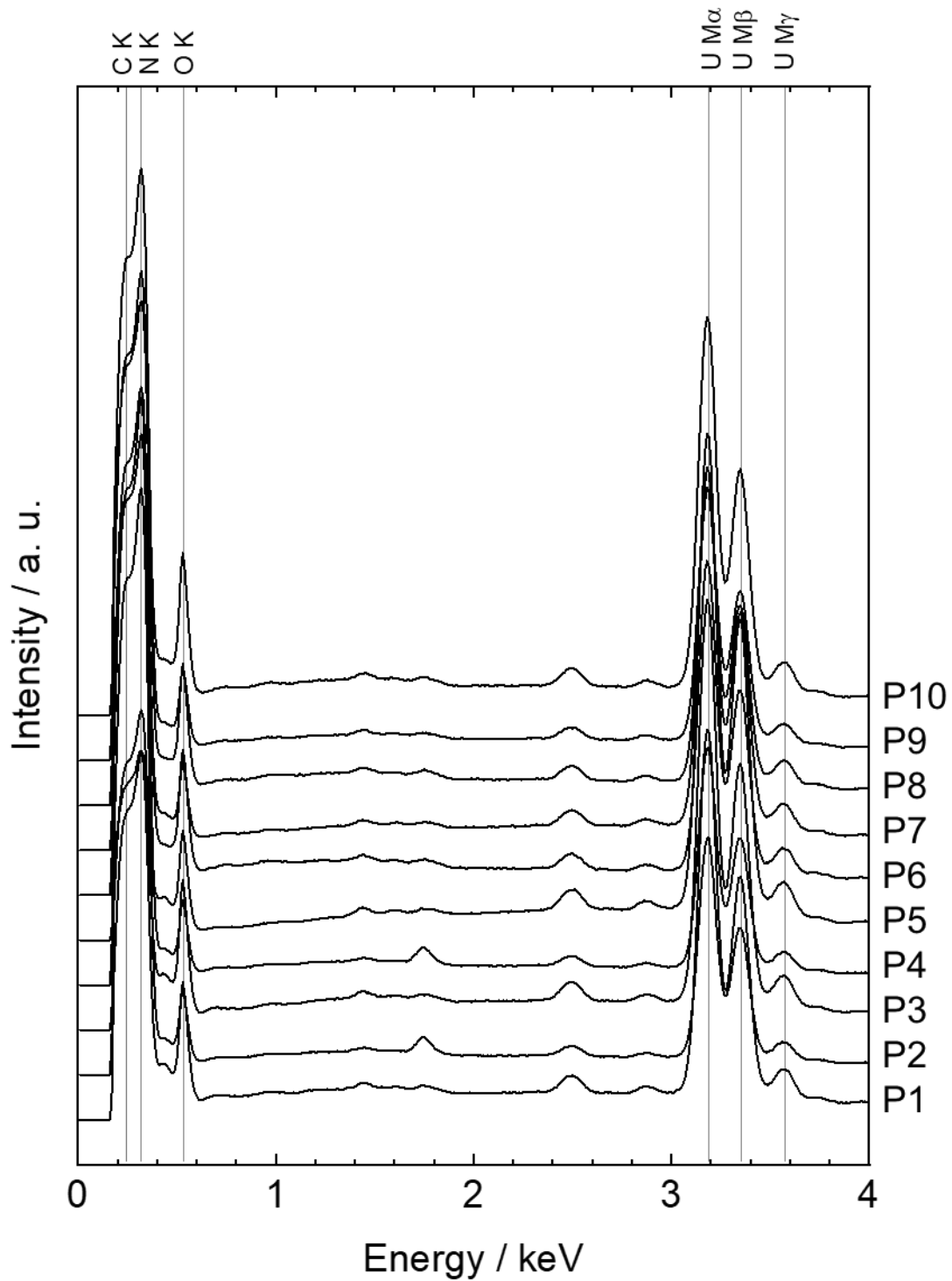


図-5.16 : ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子の EDS スペクトル

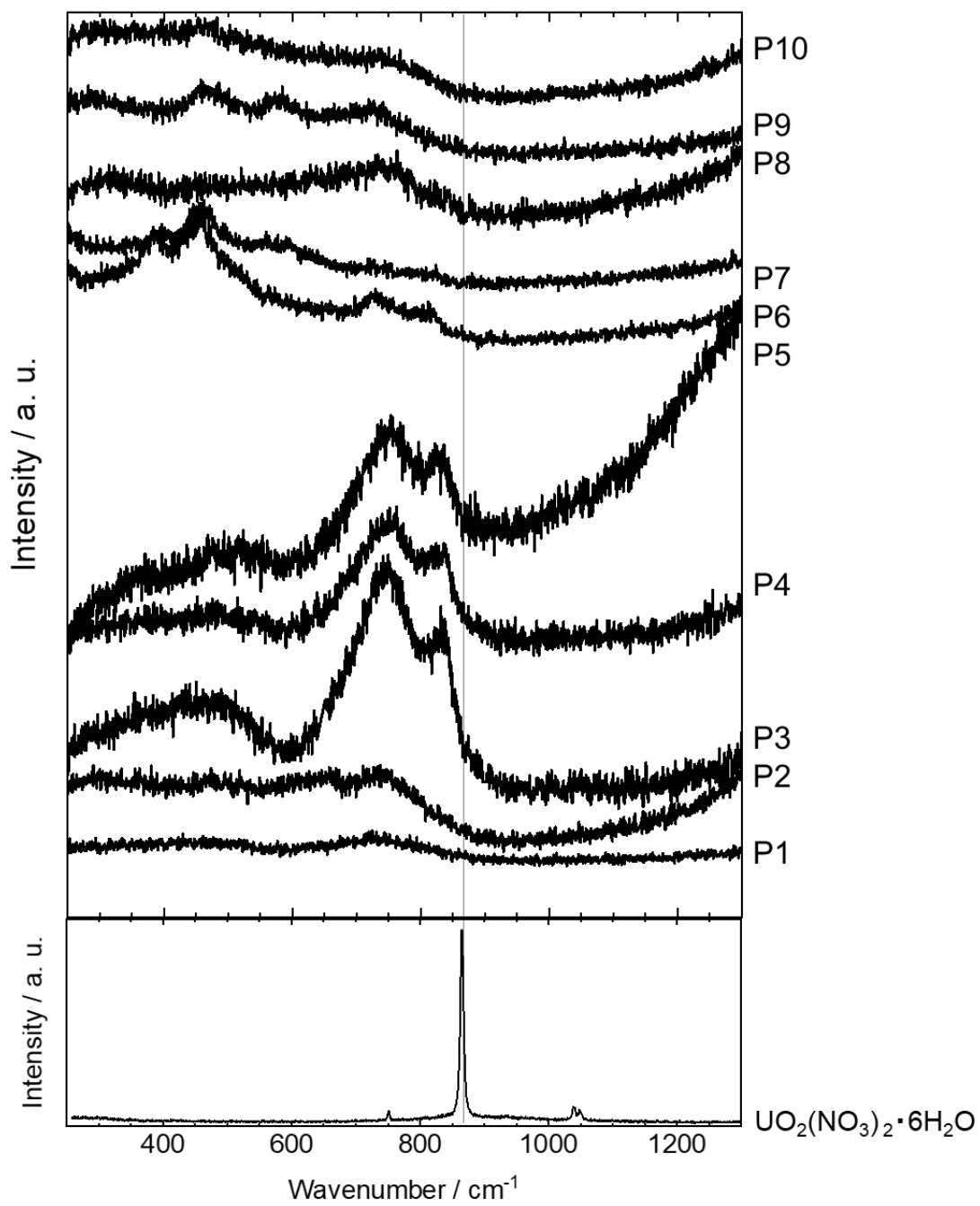


図-5. 17 : ピックアップした硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトルと標準スペクトルの比較



図-5.18 : スワブ試料の外観



図-5. 19 : スワブ試料の先端部と分解の様子

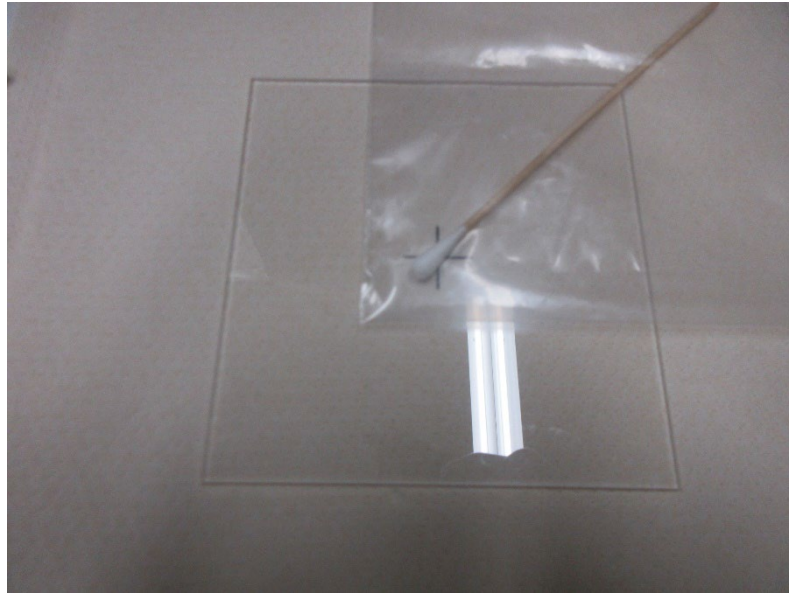


図-5. 20 : ガンマ線測定用試料台への固定(上)と測定の様子(下)

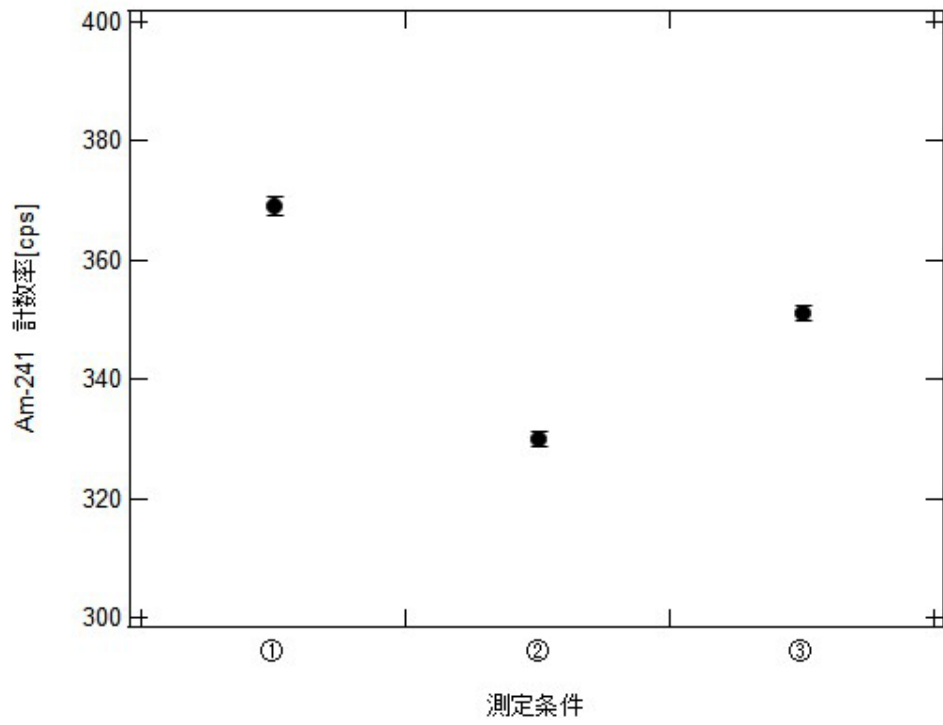


図-5. 21 : スラブ付着位置による ^{241}Am 計数率の変化
①スラブ検出器側、② スラブ反対側、③スラブ厚さ分距離を離した場合

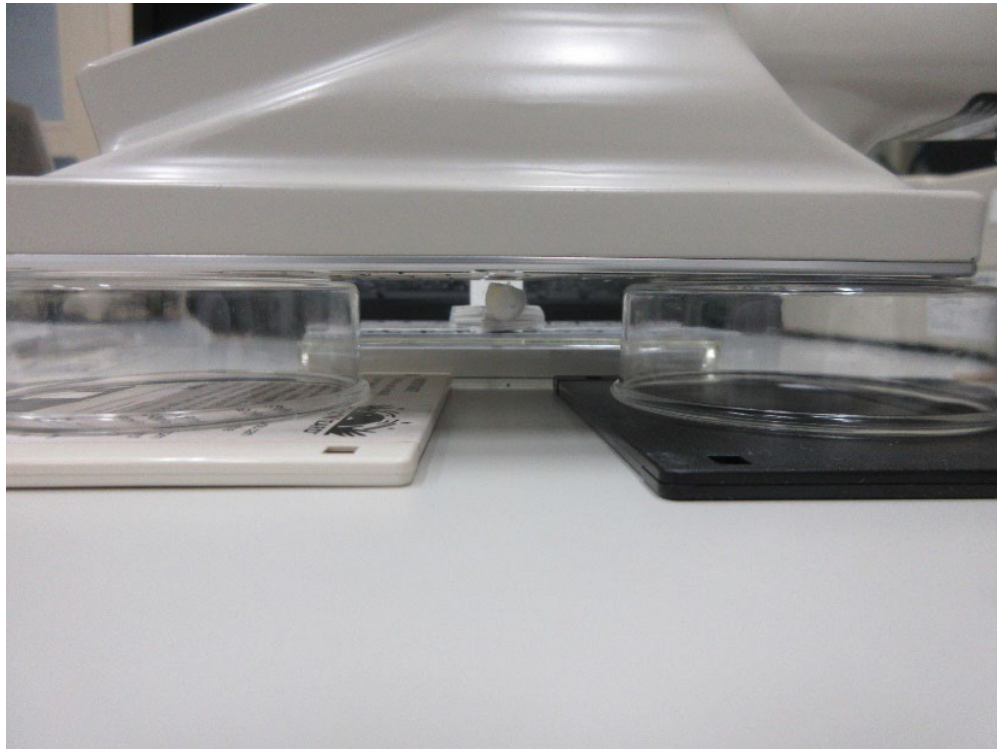


図-5.22 : スラブ表面の α サーベイの様子

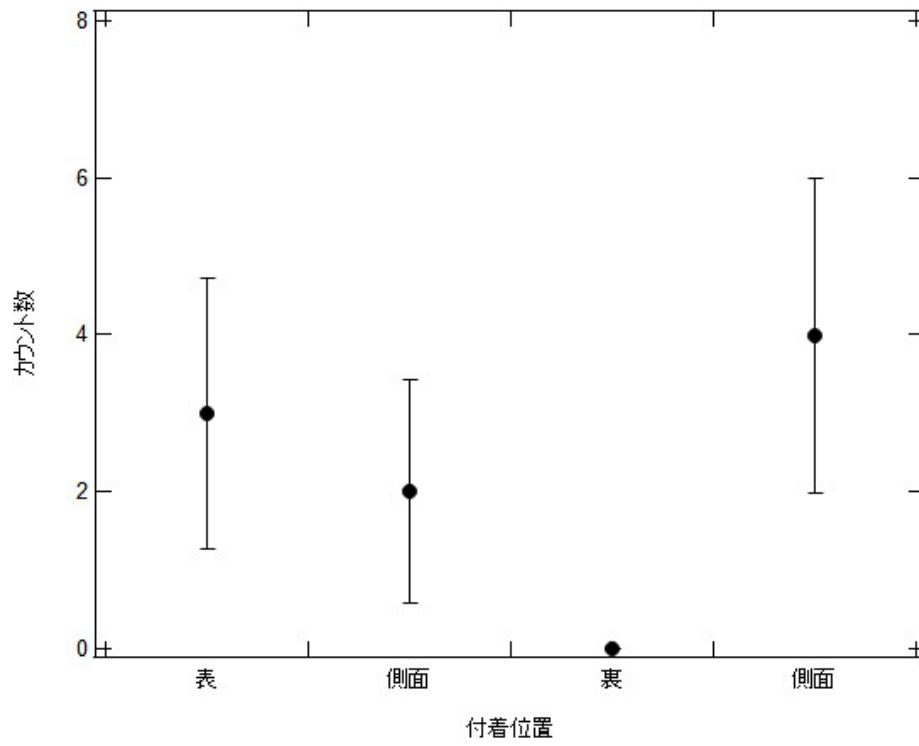


図-5.23 : スラブ表面に付着した Sm 由来の α サーベイの結果

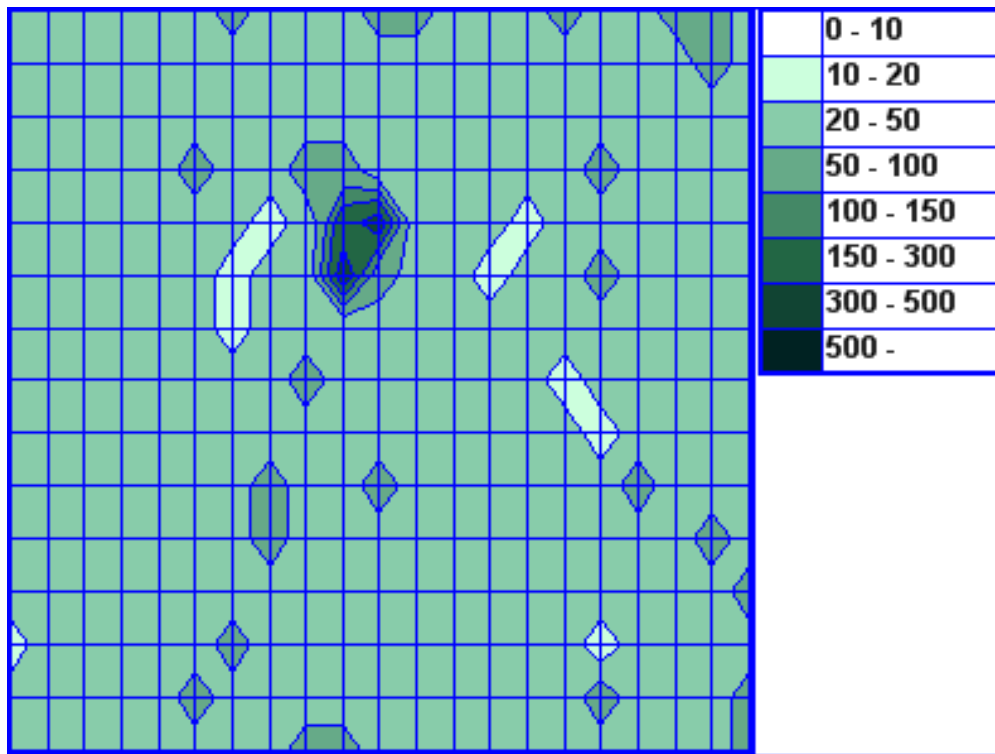


図-5.24 : 鉛の付着したスワブの元素分布測定結果