

平成30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

2019年3月

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。

目次

1. はじめに	1
1.1. 事業の背景	1
1.2. 事業の概要	1
1.3. 施設の概要	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)	2
1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)	3
1.4. 事業計画	3
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析	4
2.1. 試料の受入れ	4
2.2. スクリーニング技術	4
2.3. バルク分析技術	4
2.4. パーティクル分析技術 (SIMS)	5
2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	5
3. 施設、設備等の維持管理	6
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	6
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	6
3.3. 試験設備の維持管理	7
4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発	8
5. 分析手法適応化試験	10
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	10
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	12
5.3. パーティクル分析技術 (SIMS)	14
5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	15
5.5. 核物質粒子の性状分析技術	17
5.6. スクリーニング技術	19
5.7. 保障措置環境分析に関する調査	19
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	21
7. LG-SIMS 法に関する情報収集及び技術習得	22
8. 終わりに	25
8.1. 平成 30 年度の総括	25
8.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	26
8.3. 今後の課題	26
9. 略語一覧	27
10. 用語集	28
11. 論文、学会発表実績	31
11.1. Korean Society for Mass Spectrometry Summer Symposium	32
11.2. 日本分析化学会第 67 年会	33
11.3. 日本原子力研究開発機構 安全研究センター報告会	34

表リスト

表-1.1	: これまでの分析法開発内容 (1/2)	47
表-1.2	: 分析法開発に付随して得られた技術	49
表-3.1	: 設備保守作業一覧(平成30年度) (1/3)	50
表-3.2	: 清浄度管理作業一覧(平成30年度)	53
表-4.1	: 各試料の分析に使用したU850ウラン粒子個数、推定量及び実定量値	54
表-4.2	: U850ウラン粒子試料の精製時期分析結果	55
表-5.1	: 検討した陰イオン交換分離実験条件	56
表-5.2	: 主な元素の回収率(溶出率)	57
表-5.3	: α 線測定装置における ^{238}U のバックグラウンド測定結果及び定量下限量	58
表-5.4	: 模擬試料中のウラン定量結果	59
表-5.5	: 入口及び出口スリット幅の組合せと質量分解能及び信号強度の関係	60
表-5.6	: 検出器(L2, L1, C, H1 及び H2)のバックグラウンド値	61
表-5.7	: SG-SIMS及びLG-SIMSで測定したウラン粒子の分析結果	62
表-7.1	: SG-SIMSとLG-SIMSの各同位体の測定時間	63

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	64
図-2.2	: γ 線測定用試料容器	65
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要	66
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム	67
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	68
図-2.6	: SIMS法の分析手順	69
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順	70
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	71
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	72
図-4.1	: 検討に使用したウラン粒子と同種の粒子の電子顕微鏡像	73
図-4.2	: ウラン粒子溶解に使用した器具	74
図-4.3	: ウラン粒子試料に用いた分離スキーム	75
図-4.4	: U850ウラン粒子試料の精製時期分析結果	76

図-5.1	: IAEA-QC試料のウラン同位体比測定結果.....	77
図-5.2	: IAEA-QC試料のプルトニウム同位体量測定結果.....	78
図-5.3	: 米国DOEラウンドロビン試料のウラン同位体比測定結果.....	79
図-5.4	: 米国DOEラウンドロビン試料のプルトニウム同位体量測定結果.....	80
図-5.5	: バルク分析用イオン交換分離実験の概要.....	81
図-5.6	: 検討した溶離液組成でイオン交換分離したU、Pu及び妨害元素の溶離曲線.....	82
図-5.7	: スリット幅と信号強度及び質量分解能との関係(出口スリット幅:500 μ m).....	83
図-5.8	: スリット幅と信号強度及び質量分解能との関係(出口スリット幅:250 μ m).....	84
図-5.9	: 一次イオンビームの安定性.....	85
図-5.10	: 各検出器の検出効率比.....	86
図-5.11	: 粒子回収用吸引フォルダの構造.....	87
図-5.12	: 粒子回収作業の様子.....	88
図-5.13	: ガラス板上で乾燥させた回収粒子を含むフィルム.....	89
図-5.14	: テープで固定したガラス板(粒子回収フィルム)とFT検出材.....	90
図-5.15	: 照射試料と固定用治具.....	91
図-5.16	: エッチング治具の模式図.....	92
図-5.17	: FT像により特定されたウラン粒子(光学顕微鏡写真).....	93
図-5.18	: 粒子(\times 粒径1 μ m)を少なめに回収したフィルム(左)と多めに回収したフィルム(右).....	94
図-5.19	: 試料2の分析結果.....	95
図-5.20	: 試料3の分析結果.....	96
図-5.21	: 試料4の分析結果.....	97
図-5.22	: 測定に用いた(a) 0.6 μ m、(b) 0.7 μ m及び(c) 0.8 μ mの直径のウラン粒子.....	98
図-5.23	: 顕微ラマン分光測定中のUO ₂ 微粒子のラマンスペクトル.....	99
図-5.24	: 0.6 μ m、0.7 μ m及び0.8 μ mの直径のUO ₂ 粒子のラマンスペクトル測定結果.....	100
図-5.25	: 検出器の違いによるシリコン基板のラマンスペクトルの比較.....	101
図-5.26	: 検出器の違いによるUO ₂ 粒子のラマンスペクトルの比較.....	102
図-5.27	: 検出器の違いによるUO ₂ 粒子の規格化したラマンスペクトルの比較.....	103
図-5.28	: 検出器の測定バックグラウンドの比較.....	104
図-5.29	: スワイプ試料と元素分布測定(鉄)の測定例 (I).....	105
図-5.30	: スワイプ試料と元素分布測定(鉄)の測定例 (II).....	106
図-7.1	: ²³⁵ U 存在割合(atom%)と信号強度との関係.....	107
図-7.2	: ²³⁴ U存在割合 (atom%)と ²³⁵ U 存在割合(atom%)の関係.....	108
図-7.3	: ²³⁶ U存在割合 (atom%)とウラン濃縮度との関係.....	109
図-7.4	: ²³⁵ U/ ²³⁴ Uと ²³⁵ U存在割合 (atom%)との関係.....	110
図-7.5	: 精密分析において得られる二次イオン像.....	111
図-7.6	: 二次イオン像の解析(同位体組成の異なる2つのウラン粒子のミキシング).....	112
図-7.7	: SIMSによるウラン測定時の分子イオンによる妨害.....	113

1. はじめに

1.1. 事業の背景

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

- 1990年 11月 : 北朝鮮の核開発疑惑が顕在化
- 1991年 5月 : イラクの第1次査察で未申告施設を発見
- 1993年 6月 : IAEA「93+2 計画」開始
- 1993年 9月 ~ 1995年 3月
: 保障措置環境分析実施(日本を含む12か所)
- 1995年 6月 : IAEA 理事会、保障措置環境分析の利用を承認
(「93+2 計画」Part 1)
- 1996年 10月 : IAEA、日本で保障措置環境試料採取を開始
- 1997年 5月 : IAEA 理事会、モデル議定書を採択
(「93+2 計画」Part 2)

我が国においても、保障措置方策として導入された保障措置環境分析のために、原子力施設からの試料採取が既に行なわれている。このため、我が国の保障措置制度における独立検認機能を維持するため、環境試料中に含まれる極微量核物質の分析技術を開発することが急務となった。一方、IAEAは各国で採取した保障措置環境試料を分類し、加盟国の分析所で構成されるネットワーク分析所(NWAL; Network of Analytical Laboratories)に試料の分析を依頼している。当時、保障措置環境試料の分析が可能な分析所は限られており、IAEAより日本の協力に対して期待が寄せられていた。以上の背景から、日本原子力研究所(平成17年10月に核燃料サイクル開発機構と統合し日本原子力研究開発機構に改組。)は、科学技術庁(現・原子力規制庁)からの委託を受け、「保障措置環境分析調査」を平成8年度から開始した。

1.2. 事業の概要

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

平成20年度から24年度までは、プルトニウム及びMOX粒子のパーティクル分析法の開発と当該粒子

の精製時期決定法の開発を行った。平成 21 年度及び 22 年度には、粒子ピックアップ法の開発調査を、平成 25 年度から 27 年度までは、核物質粒子の性状分析技術の開発を行った。平成 28 年度からは、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発に着手した。

ここで、これまでに開発したいくつかの技術は IAEA を始めとした NWAL でも導入され、その能力向上に貢献している。例として、パーティクル分析のための試料前処理法として開発したインパクト一法は、前処理時間を大幅に短縮し、分析時に問題となる複数粒子の凝集などの問題を低減化した。現在、二次イオン質量分析法でパーティクル分析を行っている全ての NWAL で採用され、標準的手法となっている。また、粒子ピックアップ法の開発では、電子顕微鏡下での単一粒子のハンドリングを可能とした。この技術は IAEA を始めとする複数の NWAL に導入され、SIMS 分析や単一粒子の精製時期決定等の技術開発に用いられている。

1.3. 施設の概要

本事業は、日本原子力研究開発機構(JAEA)の高度環境分析研究棟(CLEAR)及び放射化学研究施設である燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)で行っている。本事業のほとんどは CLEAR で実施し、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析の前処理は NUCEF で実施している。CLEAR 及び NUCEF の一部は、NWAL の一員として IAEA から平成 15 年 1 月に技術認定を受け、平成 16 年 1 月より NWAL として活動している。活動は、IAEA-JAEA の契約に基づき、年間 70 試料(パーティクル分析用試料:40、バルク分析用試料:30)の範囲内で行っている。現在、NWAL は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種類の異なる分析法((バルク分析、パーティクル分析(SIMS 法)、パーティクル分析(FT-TIMS 法))について認証を取得している数少ない国である。NWAL としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって試料の入手のために役立っている。

1.3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)

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

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

(1) 建設の経緯

CLEAR は、保障措置環境分析法の開発と実試料の分析を行うことを主要目的に建設された。その建設の経緯を以下に記す。

当初は、本委託事業により CLEAR を整備する計画であったため、日本原子力研究所東海研究所の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特別研究棟及びその隣接するモックアップ棟がそれぞれ実験室及び機械室として選ばれ、改修して利用する予定であった(ナトリウム特別研究棟改修案)。また、CLEAR の整備に当たっては、同種施設の設計・建設・運転の経験を豊富に有する米国内エネルギー省(DOE)の協力を得て整備することとした。

平成10年3月に、CLEARの詳細設計についてDOEの設計レビューを受けることを計画した際、ナトリウム特別研究棟改修案に対する基本設計について、DOEから幾つかの問題点があることが指摘され、新たな施設を整備すべき、と提案された。主な理由は、以下のとおりである。

- ①ナトリウム特別研究棟改修案では全ての要求される機能を取り込むには床面積が足りない。
- ②分析の作業の流れにおいて相互汚染の可能性がある。
- ③ナトリウム特別研究棟で環境試料を採取して分析した結果、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性がある。

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

1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)

燃料サイクルの安全工学を研究する施設で、本事業では施設の一部を利用している。本施設は、核燃料物質及び放射性同位元素の使用許可を有しており、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析の前処理に利用している。NUCEFでは、試料の前処理及び化学処理を行い、測定はCLEARに試料を運搬した後に実施している。

1.4. 事業計画

平成30年度の事業計画は以下のとおりである。

- (1) IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析（第2章参照）
IAEAの保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEAの依頼に基づき、既存の保障措置環境分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS法、FT-TIMS法))を用いて、環境サンプルの分析を実施する。なお、本環境サンプル及び分析結果を利用して適応化試験等を実施するため、IAEAと調整の上、30試料程度の分析を行う。
- (2) 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理（第3章参照）
IAEAの依頼に基づく保障措置環境試料を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境試料分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行う。
- (3) 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発（第4章参照）
環境サンプルに付着した核物質の精製された時期を決定することにより、環境サンプリングされた施設での原子力活動の状況を推定できることが明らかになってきたことから、IAEAは、このような核物質の精製時期の分析法を採用することを検討している。これを受け、我が国においても、ウラン精製時期分析法の開発を行う。
- (4) 分析手法適応化試験（第5章参照）
IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析等の分析結果を用いて、既存のそれぞれの分析手法における課題を抽出し・整理し、適応化に向けた開発調査及び試験を実施する。
- (5) 反証のための環境サンプルの分析（第6章参照）
万が一、我が国に対し、未申告の核物質及び原子力活動に係る疑義をIAEAからかけられた場合、国の指示を受け、速やかにこれを反証するために必要となる保障措置環境分析を実施する。
- (6) LG-SIMS法に関する情報収集及び技術取得（第7章参照）
パーティクル分析法の強力な手段として期待されているLG-SIMS法に関する技術を我が国に早期に導入するため、IAEA保障措置分析所に人員を派遣し、分析法に関する詳細な情報収集及び技術習得を実施する。

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料の受入れ

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

2.2. スクリーニング技術

CLEAR で受け入れた試料は、試料外装等をサーベイメータで検査し、放射能がバックグラウンド以下であることを確認する。その後、これらの試料の表面・裏面の写真を撮影し、ID ごとにデータを管理する。その後の作業手順を、図-2.1 に示す。試料スクリーニングには、 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 に示した試料容器を使用する。元素分布測定では、バルク分析における妨害元素やパーティクル分析で回収する核物質の分布を測定する。この試料スクリーニングにより、核物質質量として一試料当たり 1 Bq 以下の試料については、CLEAR のクリーンルームで分析し、1 Bq を超える試料については、NUCEF で分析するなどの仕分けを行う。なお、ホットセル試料についてはスクリーニングの必要がないため、未開封の状態で NUCEF へ運搬し、試料の ID 及び数を確認する。

2.3. バルク分析技術

IAEA から分析依頼されるバルク分析試料は、航空メール便として送付が可能な「環境試料」と、L 型などの容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「ホットセル試料」に IAEA によって分別されており、この種類ごとに IAEA から分析が依頼される。この両種類のバルク試料に対応できるように「環境試料」は CLEAR で化学処理・同位体比測定を行い、「ホットセル試料」は NUCEF で化学処理を行った後、同位体比測定に適切なウラン濃度に希釈し、CLEAR に搬入して分析を行っている。同位体比測定法はどちらも誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて同じ測定条件で分析している。「環境試料」も「ホットセル試料」もほとんどはスワイプ試料であり、外見上の違いはない。しかし、試料に付着しているウランが「環境試料」では数十 ng 量であるのに対して「ホットセル試料」では mg 量と 10^5 倍以上も開きがあることや、不純物元素組成など、採取場所に起因する組成の違いが大きいので、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。平成 30 年度に報告したバルク分析試料数は、30 試料(CLEAR:12 試料、ブランクスワイプ 4 試料、NUCEF:放射性スワイプ 6 試料、ホットセル 3 試料、ブランクスワイプ 3 試料、ブランクホットセル 2 試料)であった。この数には、IAEA からの依頼により NWAL 間比較試験として分析した 8 試料(CLEAR:3 試料、ブランクスワイプ 1 試料、NUCEF:放射性スワイプ 3 試料、ブランクスワイプ 1 試

料)も含まれる。

2.4. パーティクル分析技術(SIMS)

保障措置環境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 2 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、どちらの方法で試料を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 から試料を受け入れた後、その放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。次に、コットン布に付着している粒子を測定用のシリコン試料台上に回収し、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。その後、そのシリコン試料台を電子顕微鏡に導入して、ウラン粒子を探索し、検出された個々のウラン粒子をマイクロマニピュレータによりガラス状炭素試料台上へ移送する。そのガラス状炭素試料台を SIMS 装置に導入後、個々のウラン粒子の同位体比を測定し、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。平成 30 年度に報告したパーティクル分析(SIMS)試料数は、20 試料であった。この数には、IAEA からの依頼により LG-SIMS の能力評価用として分析した 5 試料も含まれる。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

FT-TIMS 法では、試料中に含まれる個々のウラン粒子について、最終的に TIMS 装置を用いて同位体比を測定する。その測定に必要な前処理としては、図-2.7 に示すように試料の放射能を調べるためのスクリーニング測定、コットン布に付着した粒子のフィルター上への回収、中性子照射用試料の作成、原子炉での中性子照射、フィッシュトラック観察、フィラメント上へのウラン粒子移送などの工程がある。同位体比測定後は、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。本法は、原子炉での中性子照射を必要とするが、平成 30 年度は原子力機構内の原子炉が停止していたため、FT-TIMS 分析用試料の受入れ及び分析は実施しなかった。一方、FT-TIMS 法の技術及び NWAL としての認証の維持の観点で、IAEA からの依頼により、チェコの原子炉で中性子照射した試料を受け入れて検証試験として分析し、結果を報告した。これにより報告したパーティクル分析(FT-TIMS)試料数は 8 試料であった。

3. 施設、設備等の維持管理

3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理

CLEAR は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律に基づく核燃料物質使用施設、放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律に基づく放射性同位元素使用施設である。法令及び所内規定(原子力科学研究所少量核燃料物質使用施設等保安規則、原子力科学研究所放射線障害予防規程、原子力科学研究所放射線安全取扱手引)に基づき適切に管理を行った。平成 30 年度に実施した核燃料物質の棚卸、放射性同位元素の在庫量調査、規定に定められた自主検査等の結果、異常はなかった。CLEAR の正常な運転を行うために平成 30 年度に実施した個々の設備の点検整備作業を表-3. 1 に示した。

3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理

CLEAR のクリーンルームは、A エリア(化学処理)、B エリア(機器分析)及び C エリア(試料保管等)で構成され、ISO 規格 14644-1 に準拠した管理を行っている。その清浄度は、A エリアは ISO クラス 5(クラス 100)相当、B エリアは ISO クラス 6(クラス 1,000)相当及び C エリアは ISO クラス 7(クラス 10,000)相当である。CLEAR の清浄度を維持するために、「清浄度管理手順」を定め、また、当手順に基づき以下の個別作業の要領書を定め、クリーンルームでの作業者に順守・徹底を図っている。

- ・ 清浄度管理要領書
- ・ クリーンルーム入退室要領書
- ・ クリーンフード取扱い要領書
- ・ 物品搬入要領書
- ・ クリーン衣服等管理要領書
- ・ 清掃に関する要領書

CLEARには、専任の清浄度管理担当者を配置している。その職務は、作業者に上記手順を順守させることにより施設の清浄度を維持することと、清浄度管理に必要な清浄度測定や日常点検などを実施することである。CLEAR では以下を定期的な点検項目として定め、これを計画的に実施している。

- ・ クリーンフード気流量 (1 回/年)
- ・ FFU 気流量 (1 回/2 年)
- ・ クリーンフード気流状態確認 (1 回/年)
- ・ クリーンフードフィルターリーク (1 回/年)
- ・ FFU フィルターリーク (1 回/2 年)
- ・ 清浄度回復試験 (1 回/年)

毎月実施しているクリーンルームの清浄度測定の結果を図-3. 1(A エリア)及び図-3. 2(B エリア)に示す。A エリア及び B エリアの清浄度は、管理上限より十分低く、清浄度は良好に保たれている。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加の傾向や給排気系再起動後の清浄度回復特性は前年度と比較して大きな変化はなく、良好な状態を維持している。また、純水を入れた容器をクリーンルーム内の決められた地点に一週間静置し、そこに沈降する粒子を捕集して ICP-MS で分析して、これをエアブランクとしている。ウランのエアブランク値は、クリーンルーム全域においてプロセスブランクと比較して十分低い量であった。平成 30 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

CLEAR には、保障措置環境分析を実施するための分析装置として、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 α 線スペクトル測定装置、高分解能 γ 線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光 X 線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、電子プローブ X 線マイクロアナライザー、マルチコレクター型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。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. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発

保障措置環境試料のパーティクル分析では、スワイプ試料中の個々の核物質含有粒子の同位体比を測定することにより、その結果を用いて原子力活動の内容の検認が行われている。ここで、ウランやプルトニウムの精製は核兵器開発に繋がる重要なプロセスとされているため、核物質の精製時期の推定は保障措置上重要な情報になると認識されている。今年度で開催された IAEA の保障措置環境試料分析に関する技術会合においても、IAEA の担当者からは核物質含有粒子の精製時期推定の重要性が改めて述べられていた。このような背景から、我々はその技術開発に着手し、平成 20 年度から平成 24 年度までの「保障措置環境分析調査」において、単一プルトニウム粒子及び MOX 粒子中のプルトニウムの精製時期決定法の基本技術を確立した。平成 28 年度からは、スワイプ試料に含有される濃縮ウラン粒子の精製時期を決定する技術の開発を行っている。この手法では ^{234}U が約 25 万年の半減期で ^{230}Th に壊変することを利用し、ウランからトリウムが分離された時から現在までの時間を測定するものである。この方法では、ウランが他の不純物元素から分離・精製又は濃縮された時期を調べることが可能であり、特にウラン濃縮活動が行われた時期を特定できる可能性があるため保障措置上重要な情報が得られる。昨年度までに、濃縮度 85%及び 10%の濃縮ウラン溶液を対象として、ウラン精製時期決定法の開発を行い、正確にウランの精製年代を決定することに成功した。本年度は、濃縮度 85%の高濃縮ウランの粒子試料を対象として、精製時期決定法の開発を行った。

(1) 実験方法

試料としては、高濃縮ウランの同位体標準物質 NBS U850 (85%濃縮) の U_3O_8 粉末を用いた。試料は、ウラン量として 10 ng、30 ng及び 150 ngになるように粒子の個数を調整して作成した。測定に用いた試料数は各量について 3 試料とした。図-4. 1 に本検討に使用したウラン粒子と同種の粒子の電子顕微鏡像を示す。

ウラン粒子は電子顕微鏡下でマイクロマニピュレーションによって 5 mm 角の Si チップ (図-4. 2 上段) 上に移送した。その Si チップを 7 mL PFA ジャー (図-4. 2 下段) へ入れ、8M 硝酸 1.8 mL 及び 20%塩酸 0.2 mL を加えて蓋を閉め、約 7 時間加熱溶解した。放冷して PFA ジャーから Si チップを取り出した後、 ^{233}U 濃縮同位体標準スパイク溶液を 0.22 mL (^{233}U 量として 0.5 ng) 添加し、この溶液を蒸発乾固した。乾固後、68%硝酸 0.7 mL を加えて溶解し、この溶液を繰り返し蒸発乾固した。この乾固物を 30%塩酸 0.7 mL 加えて溶解して蒸発乾固した。この酸化還元処理を経た乾固物を 8.5M 塩酸 0.7 mL で溶解し、これを分離用試料溶液とした。本検討で用いた分離スキームを図-4. 3 に示す。PFA ジャー内の試料溶液を陰イオン交換分離カラムへ充填した。次に、8.5M 塩酸 0.1 mL を PFA ジャーへ加えて内壁を洗い、この溶液を分離カラムへ追加充填した。この操作をもう一度繰り返した。充填溶液が溶出した後は、図-4. 3 の分離スキームに従って、トリウム及びウランを分離した。回収したトリウム及びウラン溶出液を蒸発乾固した後、68%硝酸 0.3 mL を加えて溶解し、再び蒸発乾固した。この後、8M 硝酸を適量加え、最終的に 0.81M 硝酸試料溶液として ICP-MS 測定を実施した。ICP-MS 測定には、トリウム試料については回収した溶出液の全量を用い、ウラン試料については適宜希釈して用いた。ICP-MS 測定は、トリウム試料については感度向上を目的に脱溶媒装置を装着して行い、ウラン試料については脱溶媒装置なしで行って、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比を取得した。ICP-MS 測定で取得した $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比、添加した ^{233}U 濃縮同位体標準中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 比の計算値を用いて、昨年度の報告書に記載した以下の(式 1)により試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を求めた。

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} = \frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{229}\text{Th}} \Big/ \frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \cdot \frac{{}^{229}\text{Th}}{{}^{233}\text{U}} = \left[\left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Sp}} \right] \Big/ \left[\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp}} \right] \cdot \left(\frac{{}^{229}\text{Th}}{{}^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp}} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $({}^{230}\text{Th}/{}^{229}\text{Th})_{\text{Meas.}}$ 及び $({}^{234}\text{U}/{}^{233}\text{U})_{\text{Meas.}}$ は実測定値、 $({}^{230}\text{Th}/{}^{229}\text{Th})_{\text{Sp}}$ 、 $({}^{234}\text{U}/{}^{233}\text{U})_{\text{Sp}}$ 及び $({}^{229}\text{Th}/{}^{233}\text{U})_{\text{Sp}}$ は同位体標準中の各核種の原子個数比である。(式 1)により得られた ${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$ 比を用い、(式 2)に示した親核種と壊変生成核種の壊変－成長の一般式から推定精製日を決定した。

$$t = \frac{1}{\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}}} \cdot \ln \left(1 + \frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} \cdot \frac{\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}}}{\lambda_{234\text{U}}} \right) \quad (\text{式 2})$$

(2) 結果及び考察

各試料の分析に使用したウラン粒子個数、推定量及び実定量値を表-4. 1 に示す。表-4. 1 中の推定量は、各試料で使用した複数個のウラン粒子の総量を示す。個々の粒子のウラン量は、電子顕微鏡像の X 軸と Y 軸との長さの平均から球形の U_3O_8 粒子 (比重: 7.9 g/cm^3) と想定して算出した。実定量値は、ICP-MS 測定で得た ${}^{234}\text{U}/{}^{233}\text{U}$ 比実分析値、添加した ${}^{233}\text{U}$ 濃縮同位体標準スパイク量などから算出した。10 ng 試料 No.1、No.2 及び No.3 の使用粒子個数はそれぞれ 15 個、16 個及び 11 個であり、その推定量は 12.6 ng、13.1 ng 及び 13.8 ng であった。それらの実定量値は 4.7 ng、6.2 ng 及び 7.2 ng であり、いずれの試料も推定量に比べて少ない値であった。これは 30 ng 試料及び 150 ng 試料についても同様な傾向であった。推定量に比べて実定量値が少ない値を示す傾向の原因としては、図-4. 1 の粒子の電子顕微鏡像に示すように、本検討で使用した粒子は単一の球形個体ではなく、いくつかの微粒子が凝集して形成された粒子であり、空隙が存在しているためと考えられた。この結果から、粒子の形成状態によっては推定量と実量との間には相違が生じる可能性があることが分かった。U850 ウラン粒子の精製年代推定結果を図-4. 4 及び表-4. 2 に示す。表中の推定期間は、推定精製日の不確かさ ($k=2$) を意味する。本検討で分析した U850 ウランの精製参照日としては Williams らの文献値を用いた (Williams R.W. and Gaffney A.M., Proc. Radiochim. Acta, 1, 31-35 (2011))。図中の赤実線は Williams らの精製参照日を示す。10 ng 試料 No.1 の推定精製日は若干古い傾向を示した。この理由は、試料 No.1 の実ウラン量は 4.7 ng (表-4. 1 参照) であり、その場合の ${}^{230}\text{Th}$ 量は 5 fg 程度と少ないため ICP-MS 測定時の ${}^{230}\text{Th}$ の信号強度が小さくバックグラウンドの影響を受けたことによって ${}^{230}\text{Th}$ 量を過大に評価したためと考えられる。各試料の推定期間 (95%信頼区間) は、10 ng 試料では約 ± 11 年 \sim ± 17 年 (相対不確かさ: 16% \sim 28%)、30 ng 試料では ± 7 年 \sim ± 11 年 (相対不確かさ: 12% \sim 18%)、150 ng 試料では ± 3 年 \sim ± 8 年 (相対不確かさ: 5% \sim 13%) であり、試料量の増加に伴って推定期間は短くなる妥当な結果が得られた。推定精製日は、上述のとおり 10 ng 試料 No.1 の推定精製日が若干古い傾向を示したものの、いずれの試料も推定期間 (95%信頼区間) の範囲内で Williams らの文献値と良く一致した結果であった。

本検討の結果から、85%高濃縮ウランの粒子試料については、11 個 \sim 210 個の粒子で精製時期を正確に推定できることを実証できた。今回の検討に使用した 10 ng 試料 No.1、No.2 及び No.3 の実ウラン量の平均は約 6 ng であった。したがって、球形で空隙のない理想的な形態の U850 ウラン粒子 (化学形: U_3O_8) を用いた場合は、直径約 11 μm の粒子 1 個で精製時期を決定できる見通しが得られた。

5. 分析手法適応化試験

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

(1) 国際比較試験に係る QC 試料分析

IAEA 保障措置環境試料の分析値の正確さや精度を維持するため、IAEA はウランやプルトニウムの量や同位体比が既知の標準物質をスワイプに添加した QC 試料を調製している。IAEA は、これを NWAL に事前通告せずに通常の試料として分析させることで、普段の分析能力を評価している。

平成 29 年度に CLEAR 及び NUCEF で受け入れた IAEA 環境スワイプ試料の中に QC 試料がそれぞれ 1 枚ずつ含まれていたことが、平成 30 年度に通知された IAEA 評価結果で判明した。平成 30 年度の「保障措置のための環境試料のバルク分析に関する技術会合」に先立ち、IAEA から QC 試料の参照値が示された。この QC 試料のウラン同位体比について CLEAR と NUCEF でそれぞれ分離した試料の分析値を IAEA の参照値とともに図-5.1 に示した。図中の不確かさは IAEA の報告様式に従い、95%信頼区間(2 σ)の拡張不確かさで示してある。ウランは試料溶液を直接 ICP-MS に導入して量及び同位体比を測定した。プルトニウムは、NUCEF で受け入れた試料についてはそのまま測定し、CLEAR で受け入れた試料については脱溶媒装置及びジェットインターフェースによる高感度測定を行った。

$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、プルトニウム量などの検出下限値については、図中に横線で示した。検出下限値は IAEA の報告様式に従い、99%信頼区間(3 σ)の値を用いた。ウラン同位体比については、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比ともに IAEA 参照値と不確かさの範囲内で一致していた。 ^{233}U 及び ^{236}U は含まれておらず、CLEAR、NUCEF とともに検出下限以下であることを報告した。プルトニウム同位体量の分析値を図-5.2 に示す。CLEAR 試料は高感度測定したため、検出下限値は NUCEF 試料のものより 1/10 程度下がっている。IAEA からの評価結果を受けて、CLEAR で報告した ^{239}Pu 同位体量が IAEA 参照値よりも低いことが分かった。この結果を受けて定量値が低い原因を追究したところ、試料測定後の洗浄が完全でないバックグラウンドが高い状態で測定を終了してしまったため、 ^{239}Pu ピークから過剰にバックグラウンドを差し引いていたことが原因であった。その後、十分に洗浄された状態のバックグラウンドで計算し直し、IAEA 参照値と不確かさの範囲で結果が一致することを確かめた。その後のプルトニウム測定に対しては、定量用(同位体希釈分析用)試料の測定と同位体比測定用試料の測定を 2 日に分けて行い、硝酸による洗浄時間を長くすることでバックグラウンドが十分に下がるようにした。バルク分析専門家会合の場で IAEA にこの QC 試料の分析における原因追及とその対策を報告した。IAEA の評価セッションからは、問題を放置せずに対処していることを高く評価する旨の発言があった。この QC 試料では、含まれているプルトニウムの量は非常に少なく、 ^{241}Pu や ^{242}Pu では約 0.01 fg であった。図-5.2 に示すように我々のプルトニウム測定では高感度測定を行っても検出下限値は 0.2~0.5 fg 程度であり、このような超極微量プルトニウムは装置性能の限界であり検出できなかった。

IAEA が行う QC 試料と同様に、DOE 傘下の NWAL であるローレンスリバモア国立研究所(LLNL)とオークリッジ国立研究所(ORNL)が、IAEA からの要請を受けて国際比較試験(ラウンドロビン試験)を実施した。分析試料は LLNL が調製し、通常の依頼分析と同じ形式で IAEA から NWAL へ平成 30 年度に送付された。我々は CLEAR と NUCEF の両施設で試料の分析依頼を受けているため、両施設で個別に試験試料を分離・分析した。試験に参加した NWAL の分析結果は、平成 30 年度に IAEA 本部で開催された「保障措置のための環境試料のバルク分析に関する技術会合」で公表され、統計解析に基づき各 NWAL の分析性能が比較評価された。CLEAR 及び NUCEF それぞれで化学分離した試料のウラン同位体比測定結果を LLNL の参照値とともに図-5.3 に示し、プルトニウム同位体量の測定結

果を図-5. 4 に検出下限値(図中、横線)とともに示した。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比については参照値と良く一致していた。試料 1 の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は十分に高い同位体比であったため、正確に測定することができたが、その他の試料の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比及び $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比については、検出下限値である 10^{-6} 以下と非常に低い同位体比であったため測定ができなかった。プルトニウム同位体量が pg 以上あれば、通常に測定をしても正確な定量が可能であり、0.01 pg レベル(数 10 fg) 量の場合は高感度測定することで正確な定量が可能であった。

ウラン同位体比やプルトニウム同位体量の検出下限は、装置検出器の性能に大きく依存する。本試験で用いた ICP-MS (ELEMENT2) は単一の検出器で複数の同位体を測定する。どのような検出器でも正確にイオン強度を測定できる上限はほぼ 10^6 cps であるため、同位体比の検出下限は 10^{-6} となる。一方、マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) では量に応じた感度を有する多重の検出器感度がそれぞれの同位体を同時に測定するため、同位体比の検出下限や同位体の定量下限を下げることが可能となる。今回の国際比較試験では MC-ICP-MS を導入した NWAL では、分析値の精度や定量下限値などの装置性能が我々の結果に比べて 10 倍以上優れていた。

(2) バルク分析法に係る逐次イオン交換分離法の開発

環境試料の測定溶液中に共存する元素が多に存在すると、プラズマ中で分子イオンが大量に生成して、ウランやプルトニウム同位体質量数と同じ位置にピークが現れたときには ($^{184}\text{W}^{16}\text{O}_3^1\text{H}$ (分子数:233)、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3$ (234)、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3\text{H}$ (235) など)、正確な同位体比測定ができない。また、分子イオンによるピークの重なりがない場合でも高濃度に共存イオンが存在すると、定量元素のイオン化効率の変動(マトリックス効果)が起きて、精密な同位体比測定の妨げとなる。それだけでなく、このような大量の共存元素が ICP-MS 内に導入されてしまうと分析管や検出器内に半永久的に残存して分析性能が致命的に劣化するため、共存元素の除去は重要である。現在の分離方法で正確な同位体比測定に支障をきたす主な共存元素はタングステンと鉄である。これらは特殊な鋼材や遮へい体の構成元素であることから、そのような場所を拭き取った試料に多く含まれる可能性がある。タングステンは $10 \mu\text{g}$ 以上含まれることがあり、鉄については $100 \mu\text{g}$ 以上含まれていることが非常に多くなった。これまでは適用化試験で得られた成果を用いて、ウランやプルトニウムのイオン交換分離前、あるいは分離後にイオン交換カラムを別途用意してウランやプルトニウムの精製を行ってきた。この精製は正確な分析結果を得るには非常に効果的であるが、イオン交換分離作業を追加して行う必要がある。そこで、従来の分離方法から大きく逸脱せず鉄やタングステンウランとプルトニウムの分離分画から取り除くイオン交換分離方法を検討した。8M 酢酸-4.6M 硝酸の混合溶媒は鉄及びタングステンを溶出させるには効果はあったが、プルトニウムの溶出率を低くしてしまうので、対象元素の分離順を変えてプルトニウムを早々に溶出させた後に鉄やタングステンを除去することにした。また、塩酸ヒドロキシルアミンとアスコルビン酸によるプルトニウム+3 価への還元には時間がかかることがなかったので、一晩放置することによって回収率を上げることにした。

(2-1) 実験方法

同位体希釈分析用のスパイク溶液から ^{242}Pu (12 pg) 及び ^{233}U (4.5 ng) を分取、混合した試料を調製した。また、不純物元素の混入率を調べるため、鉄及びタングステン(ともに 50 ng) を含む ICP-MS 校正溶液を分離試料とした。これらの元素の溶出量は、分離試料と同様に調製した参照溶液を用いて比較法あるいは検量線法で定量した。イオン交換カラムは、バルク分析で化学分離に使っているものと同じもの、内径:約 4 mm、高さ 7 cm、カラム容量:0.84 mL、イオン交換樹脂:三菱化成 CA08P (粒径 $120 \mu\text{m}$) を用いた。30%塩酸でカラム樹脂を Cl⁻ 形に揃えておいた。試料調製からイオン交換

分離までの分離手順を図-5.5に示す。分離試料を蒸発乾固させた後、30%塩酸 3 mL を加えて内容物を溶かした後、硝酸成分を除去させるために加熱して蒸発乾固させた。それに 1M 塩酸 3 mL を加えて加熱し、内容物を溶かした後に 3M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 10 μ L、68%硝酸 3 mL の順に加えて蒸発乾固させ、プルトニウムを+4 価に調整した。イオン交換分離当日、試料乾固物に 9M 塩酸 2 mL を加えて加熱し、内容物を溶かしてイオン交換分離溶液とした。イオン交換はこれまでに蓄積した検討実験結果の結果から表-5.1 に示す 7 種類の溶離液を用い、溶出液を分けて採取して溶出挙動を調べた。IAEA 環境試料の作業に係る一日の実務時間とプルトニウム+3 価への還元を十分に進めるための時間を考慮して分離作業を 3 日間に分けた。溶離液の組成及び量、当該分離分画を得るのに要した時間を表-5.1 にまとめた。テフロンビーカーに集めた溶出液は蒸発乾固させた後、68%硝酸 3 mL を加えて再度、蒸発乾固を行って塩酸など他の成分を除去した。これに 2%硝酸 7 mL を加えて ICP-MS 測定溶液を調製し、目的元素のイオン強度を ICP-MS で測定した。ウラン及びプルトニウムの回収率測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ELEMENT2 を用い、他の共存元素の回収率(溶出率)測定には Agilent Technologies 製 Agilent 7500a を用いた。

(2-2) 結果及び考察

溶離液組成ごとに主な溶出元素の回収率(溶出率)を表-5.2 に示すとともに、ウラン及びプルトニウムの溶離曲線を図-5.6 に示す。ウラン、プルトニウムともに目的とする溶離液で 90%以上の回収率を得た。プルトニウムの溶離分画にはほとんどウランは混入せずウランの除染係数は 10 の 6 乗であり、ウランの溶離分画におけるプルトニウムの除染係数は 400 であった。これらの値は現在 IAEA 試料に用いている分離法と同程度である。妨害となる鉄やタングステン(タングステン)はウラン、プルトニウムのいずれの溶離分画にも溶出しておらず、IAEA 環境試料のバルク分析に適用可能であることが分かった。

5.2. バルク分析技術(NUCEF)

今年度の NUCEF への依頼試料は、ウランが多量に含まれる試料が多く、ウラン量が数百 ng に達するものもあった。NUCEF における保障措置試料の分析では、試料を組成分析用及び定量分析用に分取して分析を行っており、それらへの分取率はそれぞれ試料全量の 30%及び 15%としている。仮に、試料にウランが 1 mg 含まれていた場合は組成及び定量分析用試料にはそれぞれ 300 μ g 及び 150 μ g のウランを供することになる。このような量を ICP-MS 装置に導入した場合、装置はウランで汚されてバックグラウンドレベルが上がり、核物質の精密測定に影響を及ぼすことになる。ICP-MS 装置の低バックグラウンドを維持するためには、装置に導入するウラン量を可能な限り少なく抑える必要がある。このため、今年度の依頼分析では事前に試料中のおおよそのウラン量を推定し、組成及び定量分析に供する試料分取率を調整することによって ICP-MS 装置に導入するウラン量を抑えて対応した。ウラン量の推定は、試料分解・酸溶解直後の溶液の一部(試料全量の 2%)を用いた α 線スペクトロメトリーによる簡易スクリーニング測定法により行った。しかしながら、この α 線簡易スクリーニング法におけるウランの定量下限の評価は行っていない。このため、 α 線簡易スクリーニング法におけるウラン定量下限量を取得し、どの程度のウラン量まで半定量が可能なのかについて評価した。また、ウラン半定量の他の方法として全反射蛍光 X 線分析(TXRF)法の適用を試み、 α 線簡易スクリーニング法との定量下限の比較検討を行い、最適な半定量方法について考察を行った。

(1) α 線簡易スクリーニング法における定量下限の評価

試料中に含まれるウランの組成は施設の原子力活動によって様々であるが、ほとんどの場合で ^{238}U が組成の大部分を占めるため、 α 線簡易スクリーニング法によるウランの半定量は ^{238}U 量の推

定により行っている。このため、 α 線簡易スクリーニング法における定量下限の評価は、 α 線測定装置における ^{238}U 測定エネルギー領域(4.0~4.2 MeV)のバックグラウンド測定の結果に基づいて行った。バックグラウンド測定は、試料の α 線簡易スクリーニング時に実際に用いている新品のタンタル(Ta)円板を試料皿に入れ、これを α 線測定装置の中に入れて行った。測定時間は1測定当たり604,800秒(7日間)とし、これを10回繰り返し行った。 α 線測定装置における ^{238}U 測定エネルギー領域のバックグラウンド測定結果を表-5.3に示す。各回のバックグラウンドの計数値は3~12までばらついた値であった。これらのバックグラウンド計数値から中央値を算出し、その中央値の平方根の10倍を定量下限計数値とした(文献:上本(2010)参考)。この定量下限計数値から計数率を算出し、 α 線測定装置の計数効率(20%)、 α 線簡易スクリーニングに供する試料量(試料全量2%)及び ^{238}U の比放射能を用いて試料全量当たりの定量下限量を得た。その結果を表-5.3に示す。定量下限量は試料全量当たり997 ngであった。仮に試料中に900 ngのウランが含まれた場合、 α 線簡易スクリーニング法による半定量はできず分取率を調整することができないことから、組成及び定量分析試料には270 ng及び135 ngのウランを供することになり、ICP-MS装置に多量のウランを導入してしまうおそれがあることが分かった。

(2) ウラン半定量へのTXRF法の適用

TXRF装置は、X線管球、電子冷却式エネルギー分散型X線検出器を有しており、X線管球から発生された励起用X線を試料に照射し、試料から放出される蛍光X線をX線検出器で検出して、そのエネルギーから元素を同定し、その信号強度から含有量を推定することができる装置である。TXRF装置によるウランの定量は、既知量のイットリウム(Y)を内部標準として試料に添加し、そのYとウランとのピーク信号強度比から試料中のウラン量を決定する内部標準法により行う。この方法では事前にウランとYとの元素間感度比を求めておく必要があるため、まず元素間感度比を求めた。Y試料としては、ICP-MS校正用標準液XSTC-159(SPEX, USA)を用いた。XSTC-159はYの他にセリウム(Ce)、リチウム(Li)及びタリウム(Tl)が1 mg/Lの濃度で含まれる溶液である。ウラン試料としては、NBS U010同位体標準溶液(U濃度:115.3 ng/g)を用いた。1 mLプラスチック容器にXSTC-159溶液を0.01 mL(Y量として10 ng)及びウラン溶液を0.084 mL(U量として10 ng)を採取して混合したのち、この溶液をディスポーザルピペットでシリコン試料台上(直径25 mm、厚さ3 mm)に滴下・乾燥したものを元素間感度比測定用試料とし、測定を行った。その結果、UとYとの元素間感度比は0.40であった。

次に、TXRF装置におけるウランの定量下限量の推定を行った。この推定は、模擬試料中のウランを定量することにより行った。模擬試料としては、今年度に分析を実施したラウンドロビン試験のQC試料の一つを用いた。QC試料の分解・酸溶解直後の非分離溶液の一部を、試料中のウラン量が22 ng、2.1 ng、1.1 ng及び0.2 ngになるように1 mLプラスチック容器に採取し、XSTC-159溶液0.01 mLと混合してシリコン試料台上に滴下・乾燥し、これらをTXRF測定用試料(それぞれ試料No.1、No.2、No.3及びNo.4)とした。模擬試料中のウラン定量結果を表-5.4に示す。試料No.4についてはウランの信号が検出されず定量できなかったが、その他の試料については概ね正確なウラン定量値を得ることができた。この結果から、TXRF装置を用いたウランの定量は約1 ngまで可能であることが分かった。TXRF法による半定量には、 α 線簡易スクリーニング法と同様に試料全量の2%を用いる。したがって、ウランが試料全量当たり50 ng以上含まれる試料は定量できることが分かった。ウランの含有量が50 ng未満のTXRF法でも半定量できないような試料については、組成及び定量分析用試料への分取率に30%及び15%を採用した場合のそれぞれの試料のウラン量は最大15 ng及び7.5 ngであり、この程度の量であれば、ICP-MS装置のバックグラウンドの致命的な悪化は

避けられると考えられる。

以上の結果から、 α 線簡易スクリーニング法及び TXRF 法の定量下限量(試料全量当たり)は、約 1000 ng 及び 50 ng であり、TXRF 法の方が高感度であることが分かった。しかしながら、TXRF 分析においてシリコン試料台上にウランが 1000 ng のように多量に存在した場合は、検出器の計数限界を超え、定量値が得られないおそれがある。これらのことを考慮すると、ウラン量半定量は、まずは α 線簡易スクリーニング法を適用し、定量ができない場合は、TXRF 法を適用するという手順を踏むのが望ましいと考えられるため、今後はこの手順で運用していく。今回の検討から、ウランを 50 ng 以上含む試料については半定量ができることが分かった。また、その結果を用いて組成分析用及び定量分析用への分取率を調整するにより、ICP-MS 装置の低バックグラウンドの維持に資することが期待できる。

*参考文献: 上本道久: ぶんせき 2010 年 5 月号 入門講座「検出限界と定量下限の考え方」

5.3. パーティクル分析技術(SIMS)

保障措置環境試料のパーティクル分析を行うための SIMS 法は、迅速にデータが得られるため保障措置上有効な方法の一つとして用いられている。この方法では、スワイプ試料に付着した粒子をインパクト法により専用の測定試料台上に回収し、試料台上のウラン粒子の位置を特定した後に、マイクロイオンビーム(酸素)を個々のウラン粒子に照射する。ここで、イオンビームの照射に伴ってウラン粒子から放出される二次イオン(ウラン同位体イオン)を検出することで、粒子のウラン同位体比の測定が可能となる。

SIMS には近年、開発・導入が進められている高質量分解能を有する Large geometry(LG)-SIMS と以前より運用され続けている Small geometry(SG) -SIMS が存在する。質量分解能で LG-SIMS に劣る SG-SIMS では、特に、ウラン粒子以外の粒子から放出される分子イオン($^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^{28}\text{Si}^+$ など)が存在量の少ない $^{234}\text{U}^+$ や $^{236}\text{U}^+$ といったウラン同位体のイオンへスペクトル干渉を引き起こし、精確な同位体比測定が困難になる問題があった。このため、IAEA を始めとするいくつかの NWAL では、これまで地球科学や考古学年代測定などに限定して利用されていた LG-SIMS を保障措置環境分析のために導入し、技術開発及び分析を実施してきている。CLEAR では、これまで SG-SIMS により分析を実施してきているが、装置の老朽化に伴い所期の性能を維持していくことが困難な状況になりつつある。このため、平成 28 年度から 29 年度末にかけて LG-SIMS を新たに CLEAR に整備した。本年度は、この LG-SIMS の基本性能を確認するとともに、実際のスワイプ試料の分析を試験的に実施し、パーティクル分析を行う上で必要な分析条件等の検討を行った。

本装置には、質量分解能を決定するための入口スリットと出口スリットがある。これらのスリットを二次イオンビームが通過する際に、そのスリット幅によってビームが切られる。この時、より狭いスリット幅を用いた場合に質量分解能が高くなる。一方、より狭いスリット幅を用いた場合には、二次イオンビームの量が減少するため、得られる信号量も減少する。ここでは、スリットの幅を変えた場合の質量分解能や信号強度の変化について調べ、パーティクル分析に適したスリット幅の検討を行った。

図-5.7 は、出口スリットとして $500\ \mu\text{m}$ を用い、入口スリットの大きさを 250、200、150、 $100\ \mu\text{m}$ と変化させた場合のピークの変化を示している。いずれの結果においても、良好なフラットトップピークが得られており、精密な同位体比測定が可能であることを示している。表-5.5 に入口及び出口スリット幅の組合せとその時の質量分解能及び信号強度を示した。質量分解能と信号強度の変化を考慮した場合、出口スリット $500\ \mu\text{m}$ の時には、入口スリットとして $200\ \mu\text{m}$ を用いることが良いピーク形状及び高い信号強度が得られる点で最適であると考えられる。なお、この場合の質量分解能は 2560 である。次に、出口スリットとして $250\ \mu\text{m}$ を用い、入口スリットの大きさを 175、150、125、 $100\ \mu\text{m}$ と変化

させた場合のピークの変化を図-5. 8 に示した。出口スリット $500\ \mu\text{m}$ の結果に比べ、フラットトップピークを得ることが困難であり、精密な同位体比測定には不利であることが考えられる。ただし、入口スリットとして $125\ \mu\text{m}$ を用いた場合には、比較的良好なフラットトップピークが得られている。このため、出口スリットとして $250\ \mu\text{m}$ を用いた場合には、入口スリットとして $125\ \mu\text{m}$ を用いることが最適であると考えられる。なお、この場合の質量分解能は表-5. 5 に示すように 4,136 である。SIMS 法によるパーティクル分析でしばしば問題となる PbAl^+ の分子イオンを U^+ イオンから分離するためには、計算上、質量分解能として 2,741 が必要である。入口スリットとして $200\ \mu\text{m}$ 、出口スリットとして $500\ \mu\text{m}$ の幅を用いた場合に、質量分解能は 2,560 であることから分子イオンのピークの分離はほぼ可能であり、信号強度を考慮するとこの組合せがパーティクル分析に最適であると考えられる。

次に、一次イオンビーム(酸素)の安定性について検討を行った。安定した一次イオンビームを使用することは、精密な同位体比分析を行う上で必要不可欠である。図-5. 9 には、 O_2^+ ビームの場合の装置立上げ直後 1 時間及び安定後 1 時間のビーム電流の変化を示した。装置立上げ直後はビームの安定性が悪く、ビーム電流値は徐々に増加しており、約 50 分経過した辺りでようやく安定したビームが得られている。安定化後は、 $\Delta I/I (\%) = 0.43$ と非常に安定したビームが得られている。この結果より、装置立上げ後 1 時間程度は一次イオンビームが安定しないため、測定を行うべきではないことが示された。

LG-SIMS は、マルチコレクター型の装置であり、5 つの検出器(電子増倍管検出器)を有している。このそれぞれの検出器のバックグラウンドカウント(二次イオンを入れていない状態)について測定を実施した。その結果、表-5. 6 に示すように、5 種類の検出器(L2, L1, C, H1, H2)ともに 1 分間当たり 1 カウント以下のバックグラウンドであり、十分、低いことが示された。ちなみに、メーカーのスペックでは、1 分間当たり 3 カウント以下であり、それよりも十分低い値である。次に、それぞれの検出器の検出効率を調べた。測定では、磁場の値を変えることにより(Peak jumping)、同じビームをそれぞれの検出器に導いて信号強度を比較した。図-5. 10 には、2 週間程度に渡って 14 回測定した結果を示した。ここで、それぞれの検出器の検出効率は ^{238}U の測定に用いる H1 検出器に対する比として示した。測定の結果、各検出器ともに大きな変動はないものの、若干の変動が見られた。したがって、検出効率は、測定日ごとに測定し、その値を用いてデータの補正をする必要がある。

最後に、上記により検討した内容を踏まえて分析条件を決定し、過去に入手したスワイプ試料中の同一のウラン粒子について、SG-SIMS 及び LG-SIMS により同位体分析を実施した。その結果を表-5. 7 に示した。ここで、U4P は ^{234}U の存在割合、U4E はその測定誤差を示している。測定結果は良い一致を示しており、LG-SIMS を用いたパーティクル分析が可能であることを実証できた。ここで、 ^{235}U の測定誤差は、SG-SIMS で測定した場合よりも LG-SIMS で測定した方が 3 倍程度小さくなっており、LG-SIMS を用いた場合には、より精度の高い分析が可能であることが示された。

5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

(1) 背景

フィッショントラック法で核分裂性物質を含む粒子を検出し、表面電離質量分析計で同位体比測定を行うパーティクル分析技術(FT-TIMS 法)の開発は、SIMS 法による分析が困難であったサブミクロンサイズ粒子の分析を目的とし、パーティクル分析の高度化の一環として行っている。FT-TIMS 法は、平成 19 年度に IAEA 保障措置環境試料のパーティクル分析法(ウラン粒子)として IAEA から正式に技術認定され、IAEA 依頼試料分析を開始した。核分裂性物質を含む粒子を FT 法で検出するためには、中性子照射が必要なため、原子力科学研究所内の研究用原子炉(JRR-3M 及び JRR-4)を利用していましたが、JRR-3M、JRR-4 とともに平成 23 年度に起こった東日本大震災によって原

子炉の運転を停止している。JRR-4 は今後、廃止措置計画に従って廃炉に向けた手続きが進み、JRR-3M は運転の再開にはまだしばらくの年月がかかる見込みであることから、FT 試料の中性子照射ができず IAEA 保障措置環境試料の FT-TIMS 分析は再開できていない。IAEA は、SIMS 法だけでなく FT-TIMS 分析法によるパーティクル分析も原子力活動を検認する上で重要な分析技術であると考えていることから、休止中の FT-TIMS 依頼分析の再開を要望していた。依頼分析の再開には中性子照射が課題になっていることを伝えたところ、IAEA からの提案で、チェコ・Řež 研究施設の研究用原子炉が利用可能となった。この原子炉を使った FT-TIMS 法を再開するに当たって、IAEA は我々の FT-TIMS 法の分析能力が以前と変わらずに維持されているかを評価するため、IAEA が用意した環境試料を分析して、その結果を IAEA が評価することになった。

(2) 分析試料

異なる場所から採取された 4 試料が 2 組送付された。FT-TIMS 法においてフィルム上に乗せる粒子数は精確な分析する上で重要な要因となる。回収粒子数が少なすぎると分析できるウラン粒子数も少なくなる。一方、回収粒子数が多すぎるとウラン粒子が近接して存在して単一のウラン粒子を測定することが困難になる。そこで、この試験では 1 組は回収粒子数を少なめとし、もう 1 組は多めに粒子を回収して分析作業や分析結果に及ぼす影響を調べた。

(3) 分析試験用試料の作成

FT-TIMS 分析法として我々が以前に定めた手順書に従って FT-TIMS 分析試料を作成した。試料作成手順の概要は以下のとおりである。

- ① 1. 2 個の吸引ホルダーに孔径 1 μm と孔径 0.2 μm のポリカーボネート製メンブランフィルターをそれぞれ取り付け、直列につなげる(図-5. 11)。
- ② スワイプ試料表面に付着している粒子を上記の吸引ホルダーを使ってスワイプ表面を吸引して粒子をフィルター上に回収する(図-5. 12)。
- ③ 粒子を回収したフィルターを吸引ホルダーから取り出して、160 μL の 1,2-ジクロロエタンとジクロロメタンの混合溶液にポリカーボネートフィルタを溶解させる。
- ④ 粒子が懸濁しているポリカーボネート溶液から 80 μL を石英ガラスに滴下した後、液をガラス表面に薄く広げて自然乾燥させる(図-5. 13)。これを孔径が異なる 2 枚のフィルターに対してそれぞれ 2 試料作成する。
- ⑤ フィルムを乾燥した石英ガラスに FT 検出材を密着させて一端をテープで固定する(図-5. 14)。
- ⑥ フィルムと FT 検出材の位置合わせができるようにレーザーマイクロダイセクション(LMD)を用いて、固定した試料の四隅に刻印する。
- ⑦ フィルムと FT 検出材を密着させるために別の石英ガラス板を乗せ、これを一組とする。
- ⑧ 同様にもう一組の試料を作成し、二組の試料を照射用治具(図-5. 15)に入れて、照射や移動などで位置がずれてしまわないようにビス及びテープで固定する。
- ⑨ チェコ・Řež 研究施設の研究用原子炉(LVR-15)にて孔径 1 μm 及び 0.2 μm フィルター試料それぞれについて、中性子フルエンスがそれぞれ 4×10^{15} 個/ cm^2 (短時間用照射孔で 106 秒)、 3.2×10^{16} 個/ cm^2 (長時間用照射孔で 1304 秒)になるように中性子照射する。
- ⑩ IAEA を経由して送付された放射能がバックグラウンドレベルまで減衰した試料に対してウラン粒子を同定するために、石英ガラス製のエッチング治具(図-5. 16)を用いて検出材のエッチング処理を行う。

- ⑪ 45℃-1M 水酸化ナトリウム水溶液で 100 分間浸漬させた後、55℃-6M 水酸化ナトリウム水溶液で 15 分間浸漬させる。後者のエッチング処理だけでも十分に FT 像が検出できたことから、分析試料の半分については後者のエッチング処理だけとした。
- ⑫ エッチング処理した検出材を再びフィルムに重ね、ウラン粒子を特定する(図-5. 17)。
- ⑬ 一枚のフィルムの中に単一のウラン粒子が存在するように切り出せる粒子を選び、LMD を用いて約 70 μm 角に切り出す。また、プロセスブランクとして粒子が存在しない部分を切り出す。
- ⑭ 切り出したフィルムをマイクロマニピレータによりタングテン針で拾い上げて TIMS フィラメント上に乗せる。そこに N-メチル-2-ピロリドン 0.2 μL を滴下してフィルムをフィラメントに固定する。
- ⑮ 試料を固定したフィラメント TIMS に装着して、ウラン同位体存在度を測定する。

(4) 測定結果

図-5. 18 に試料 3 について、少なめに粒子を回収したフィルムと多めに回収したフィルムの顕微鏡写真を示す。多めに回収した場合、粒子が密集して粒子 1 個のみを含むようにフィルムを切り出すのが難しいことが分かる。試料 2、3、4 について同位体存在度を分析した結果を ^{235}U - ^{234}U 、 ^{238}U - ^{235}U 存在度の相関図として、図-5. 19～図-5. 21 に示す。試料 1 については FT が検出されなかった。また、各試料のプロセスブランクフィルムからはウランが検出されなかった。分析結果を IAEA に報告後、IAEA から試料 1 はブランク試料であったことが通知された。これにより一連の FT-TIMS 分析において外部からのウランが混入しなかったことが確認できた。今回の試験では回収量の大小に関係なく、存在度の相関図では 1 つの直線上に並び、両試料で分析結果に違いがないことが確認できた。粒子回収量を多くすることで存在度が低い ^{234}U の測定や粒径 1 μm 以下の粒子(図-5. 19 及び図-5. 20 の青色三角印)を分析することができた。しかし、今回の試験で行った回収量は幾分高めであり、複数粒子の混在を避けて単粒子を含むフィルムの切り取りが難しいこと、FT 像が重なって粒子の位置の判別が難しいなど作業に支障をきたした。一方、回収量が控えめな場合は分析感度の低下などが生じた。これらの結果から最適な回収量を両者の中間程度に設定すれば良いことが分かった。IAEA に報告した分析結果の評価は現在進行中である。

5.5. 核物質粒子の性状分析技術

ウランの化合物は様々な形態を有し、それぞれの化合物形態(化学形)により沸点や融点、反応性が異なる。ウランを取り扱う原子力施設においては、化学形による反応性の違いを利用し、製錬、転換、濃縮などの各工程が行われる。したがって、環境試料中に含まれるウラン粒子の化学形を知ること、試料が採取された原子力施設における、ウラン取り扱い工程の推定が可能になると期待される。しかし、保障措置環境試料中に含まれるウラン粒子の粒径は、数 μm 程度の粒子もあれば、小さいもので数百 nm の粒子も存在する。この微小なウラン粒子の化学状態を分析することは容易ではなく、現時点でサブマイクロメートルサイズのウラン粒子に対する化学状態分析手法は確立されていない。

顕微ラマン分光分析法は、最小でサブマイクロメートル程度の極めて高い空間分解能を持ち、微小な対象物の化学状態を分析する方法に適していることから、ウラン粒子の化学状態分析に対しても有効な手段となることが期待される。本分析法については平成 26 年度より試験を開始し、平成 28 年度には 532 nm のレーザー光を用いて顕微ラマン分光測定を行い、レーザーパワーなどの測定条件を最適化することで、最小で 1 μm のウラン粒子に対して U_3O_8 と UO_2 の化学形を判別できるこ

とを実証した。本年度は、より微小なウラン粒子に対して測定を行うため、サブマイクロメートルの微小ウラン粒子に対する測定条件及び分光測定に用いる検出器の高感度化について検討を行った。

まず、微小ウラン粒子に対する測定条件の検討を行った。顕微ラマン分光分析時には、集光したレーザーを試料に照射する必要があるが、この際にレーザーパワーが強すぎると試料を損傷させる。実際に、強すぎるレーザーの照射が UO_2 を U_3O_8 へと酸化させた報告例がある。初めに、サブミクロンサイズの UO_2 粒子を用いて、試料を非破壊で測定可能なラマン分光測定条件の検討を行った。 UO_2 粒子を含むスワイプ試料から、インパクト法によりガラス状炭素基板上に微粒子を回収した。基板上に回収した粒子から、電子顕微鏡-X線検出によりサブマイクロメートル程度のウラン粒子を探索し、マイクロマニピュレータを用いて別のガラス状炭素基板に移送した。図-5. 22 に、測定に用いたサブミクロンサイズのウラン粒子の電子顕微像を示す。図-5. 23 には、粒形 $0.8 \mu\text{m}$ のウラン粒子に対し、 532 nm 、 0.03 mW のレーザーを用いて、1 スペクトル 60 秒の測定を 10 回行った結果を示す。10 回の測定中に、スペクトル形状が変わらず、同じ位置にラマンピークがあることが確認できる。この結果は、測定中に試料の化学形態が変化せず、試料の損傷を防いで分析できたことを示している。図-5. 24 には、粒形約 0.6 から $0.8 \mu\text{m}$ までの粒子に対し、 0.03 mW のレーザーパワーを用いて、1 スペクトル 60 秒の測定を 10 回行い、積算したラマンスペクトルを示す。どの粒子のラマンスペクトルからも、 445 、 580 、 1150 cm^{-1} の位置にラマンピークが観測された。これらのピークは、 UO_2 の結晶構造に由来するピークであると帰属され、最小で粒形 $0.6 \mu\text{m}$ の UO_2 粒子に対して、その化学形を正しく判別することができた。

また、より微小なウラン粒子に対してラマン分光測定を可能にするため、高感度検出器を用いるラマン分光測定方法の検討を行った。既存の検出器(Andor 社製、DU420-OE)は、 500 – 600 nm の波長の光に対する量子収率が約 50%程度である。本年度、新たに導入した検出器(Andor 社製、DU420-BEX2DD)は、 500 – 600 nm の波長の光に対する量子収率が約 90%であり、信号の損失が少なく、高感度測定が可能になると考えられた。まず、Si 基板を用いて、それぞれの検出器の信号強度の比較を行った。図-5. 25 に、 532 nm のレーザー出力 0.1 mW 、60 秒の測定で得られたシリコン基板のラマンスペクトルを示す。バックグラウンドを除くと、Si 基板由来のラマンピークの強度は既存の検出器(OE)で約 5,000 カウント、新規に導入した検出器(BEX2DD)で約 8,000 カウントとなり、その信号強度が約 1.6 倍に増加した。この値は、量子収率から期待される信号強度の増加率(約 1.8 倍)と近い値を示した。したがって、検出器の量子収率の向上による、信号強度の増加を確認できた。図-5. 26 には、粒径 $0.7 \mu\text{m}$ のウラン粒子に対し、それぞれの検出器により取得したラマンスペクトルを比較した結果を示した。測定には 532 nm 、 0.03 mW のレーザー出力を用い、60 秒の測定を 1 回行った。測定バックグラウンドを考慮せず、ラマン散乱光の強度のみを比較すると、 445 cm^{-1} や、 1150 cm^{-1} のピークのカウントが、BEX2DD では 2 倍程度 OE より強くなっている。したがって、高感度検出器の使用が微小ウラン粒子の信号対バックグラウンド比を増加させるために有用であることが分かった。一方、信号対雑音比を比較するため、 1150 cm^{-1} のラマンピークで規格化し、双方を比較した図を図-5. 27 に示す。BEX2DD のスペクトルは、OE と比較してノイズが大きくなっていることが確認できる。図-5. 28 には、検出器の測定バックグラウンドの比較を示した。同じ CCD の冷却温度 -70°C 、露光時間 60 秒で比較すると、BEX2DD のバックグラウンドノイズは OE と比較して大きい。したがって、測定ノイズが大きくなり、結果として信号雑音比が悪くなったと考えられる。これらの結果から、新規導入の検出器を用いて微小なウラン粒子に対する測定を行う場合、信号雑音比が課題となり、CCD の冷却温度を下げる、露光時間を短時間化する等の方法で信号雑音比を改善する必要があると考えられた。

以上の結果より、532 nm レーザーを用いてウラン粒子の顕微ラマン分光測定を行う際に、0.03 mW 程度のレーザーパワーに調整することで、粒径が 0.6 μm 程度の微小な UO_2 粒子の化学形を判別可能にした。また、ラマン分光測定に用いる際の検出器を、高量子収率のものに変更したところ、信号対バックグラウンド比を約 2 倍に増加させることができた。

5.6. スクリーニング技術

バルク分析やパーティクル分析では質量分析法によって核物質の同位体組成を決定している。このため、分析対象となる核物質と同質量となる分子イオンを形成する元素が含まれる場合、分析の妨害となる。また、不純物が多量に含まれる場合、核物質のイオン化効率が低減するため、検出効率が低下する。試料分析に先立ち、試料中に含まれる不純物を測定することは、続くバルク分析の試料前処理法の検討に有用である。また、パーティクル分析においても、保障措置試料上の核物質の位置を把握できれば、効率的な粒子回収が可能となる。保障措置環境試料の分析では、妨害元素及びウランの半定量に、蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置を使用している。核物質に対する妨害元素は、多岐に亘るため、元素分布測定装置では、多元素同時測定を得意とするエネルギー分散型分光法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)を適用している。

平成 24 年度以降、鉄などの妨害元素を多く含む試料が、年に数試料程度送られてくるようになった。また、バルク分析試料溶解時に、不溶性残渣として残りやすいタングステンなどが含まれる試料も散見された。これらの不純物も、拭き取りによる試料採取で回収されるため、目的とする核物質と同様の分布を示すことが多く、蛍光 X 線測定自体の妨害となることが多い。平成 30 年度は、ほとんどの試料に鉄が付着しており、目視でも汚れがかなり目立つ試料もあった。目視で分かる程度に付着している試料のうち、代表的なものを図-5. 29 及び図-5. 30 に示す。鉄酸化物は茶褐色を呈すため、白色のスイプ材に付着すれば、何らかの物質が付着していることが分かる。元素分布測定装置によりスイプ試料を測定することで、付着物が鉄化合物であり、その分布を確認することで、一見付着していない箇所にも鉄の存在が明らかとなる。また、その付着量の濃度分布も分析可能である。これらの結果から、鉄酸化物の場合は、1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の付着量があれば、何らかの物質が付着していると判断できることが分かった。

5.7. 保障措置環境分析に関する調査

IAEA 本部で開催された「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」に出席し、原子力機構でのバルク分析技術の開発状況と今後の課題について議論を行った。本会合には、保障措置環境試料のバルク分析の NWAL のメンバーである米国(4 研究機関)、フランス、ロシア、日本、オーストラリア、韓国、ベルギーの各研究機関から 1~2 名と、IAEA 側から各セクションの専門家、40 名弱が出席した。会合では、直近の 2 年間に行われた IAEA 及び米国の研究機関主導で行われたバルク分析に関する品質管理分析試験について、分析結果の精度や確度について IAEA の保障措置試料分析関係者が統計解析した結果の報告がなされた。次いで各研究所におけるバルク分析に対する分離・分析技術開発状況が報告された。JAEA では、実施されたこれらの品質管理分析試験では、現有分析装置の性能的な限界以下量であるフェムトグラム(10^{-15} g)量以下の超極微量同位体は検出することはできなかったが、分析できた値については参照値と良く一致した結果を報告することができた。また、会合では保障措置環境試料を分析対象とした質量分析装置の最新動向が質量分析装置メーカーにより紹介され、極微量プルトニウム分析に対応できるように開発された多重検出器を備えた TIMS 装置の装置性能などが示された。会合の最後には、今後 2 年間の IAEA 保障措置環境試料分析の重点開発項目について議論し、品質管理分析試験の継続、品質管理試験を実施する

ために必要となる標準試料、及びバルク分析における精製年代分析に必要な分析技術の開発などの18項目を表す勧告書を作成した。

6. 反証のための保障措置環境試料の分析

IAEA から我が国に対して、万が一、未申告核物質の存在や未申告原子力活動などの疑義をかけられた場合、速やかにこれに反証するために保障措置環境分析を実施する。保障措置環境分析を実施するに当たっては、第2章に記載した分析法を、状況に応じて組み合わせて用いる。平成 30 年度は、該当する事案がなく、反証のための分析は実施しなかった。

7. LG-SIMS 法に関する情報収集及び技術習得

LG-SIMS は、2017 年 11 月から CLEAR への設置作業が始まり、2018 年 2 月に設置が完了した。LG-SIMS は、これまで使用してきた SG-SIMS とは異なる特徴を有しているが、同装置の使用経験がないため、装置の運用方法等の知見と経験を早急に取得する必要がある。そこで、以前より LG-SIMS を保障措置環境試料分析に利用している IAEA Environmental Sample Laboratory (IAEA-ESL) に研究員をコストフリーエキスパートとして派遣し、LG-SIMS を用いた保障措置環境試料分析技術に関する技術の取得と情報収集を行った。

(1) LG-SIMS と SG-SIMS の特徴

いずれの装置も保障措置環境試料分析において、環境試料中のウランやプルトニウム粒子の同位体比分析に用いられる。これまでは SG-SIMS が利用されてきたが、近年では LG-SIMS が徐々に NWAL に導入されている。

両者の最大の違いは検出器の数である。SG-SIMS は 1 個の検出器のみを有しており、一度に測定できる同位体は 1 種類のみである。このため、複数の異なる同位体を測定する場合には、それぞれの同位体を順番に測定していく必要があり、測定時間にロスが生じる。一方、LG-SIMS は 5 個の検出器を有しており、5 種類の同位体を同時に検出することができるため、時間のロスなく測定が可能である。一般に、SIMS 法で微小粒子を測定する場合には、測定とともに粒子が破壊されて短時間 (10~20 分程度) で信号が得られなくなる。このため、測定時間のロスの少ない LG-SIMS は、それぞれの同位体の測定時間を長くすることができ、SG-SIMS と比べてより精度の高い結果が得られる。

表-7. 1 に、SG-SIMS と LG-SIMS を用いたウラン同位体の測定時間の例を示した。SG-SIMS は CLEAR での測定条件であり、LG-SIMS は IAEA-ESL のものを示している。SG-SIMS では磁場を切り替えてそれぞれの同位体を測定する必要があるため、同位体の存在割合に合わせてそれぞれ測定時間を変えている。16 秒を 1 サイクルとしているが、それぞれの同位体はこの 1 サイクルの間に 2 秒又は 4 秒間、測定される。一方、LG-SIMS では上述したように同位体を最大 5 種類まで同時測定できるため、8 秒 1 サイクルの間にそれぞれの同位体は 8 秒間、測定されている。また、質量分析計を大型化することで質量分解能も向上している。質量分解能の向上は測定対象と極めて近い質量数を示す分子イオンを排除することに貢献しており、より精確なデータの取得を可能とする。

一方、精密な測定をするには SG-SIMS 以上に繊細な装置の保守が求められる。例えば、5 個の検出器はそれぞれ異なる検出効率を示すため、これを頻繁に確認して補正する必要がある。さらに、SG-SIMS では検出できなかった微小な粒子も検出できるため、装置内部や周辺に以前に測定した試料による汚染がないかを確認する作業は、今まで以上に頻繁に実施する必要がある。

(2) IAEA-ESL における分析法の情報収集

保障措置環境試料中のウラン粒子の分析では、まず、試料中の粒子を試料台に回収し、次にこの試料台を装置に導入して測定し、最後に得られたデータを解析する。粒子回収には CLEAR で開発されたインパクト法が採用されている。窒素を充満させたグローブバッグ内でスワイプからインパクトで粒子の回収を行い、その後、試料台をホットプレート上で加熱して試料台上の有機物等を除去する。試料の調製後に LG-SIMS に導入し、粒子の自動スクリーニング (APM) で試料台の中心から半径 8500 μm の円領域を対象に測定を行う。APM の測定条件は、ビーム走査 350 μm 角、一次イオン電流 100~300 nA、測定時間 20 秒を基本とし、粒子の二次イオン像を観察しつつ変更する。APM 測定は、精確さの点で粒子を個別に測定する精密分析に劣るが、粒子をほぼ消耗させ

ずに試料中の粒子のウラン濃縮度の範囲を把握しつつ、粒子の位置を特定することができる。精密分析では、ビーム走査 10~30 μm 、一次イオン電流 50~500 pA、測定時間 8 秒を基本とし、ビーム走査範囲内に単一粒子だけが存在するように条件を選択する。多くの場合で APM の測定結果と精密分析の測定結果はほぼ一致するが、APM 測定は個々の粒子に合わせた測定ではないため、複数の粒子が混在する場合にも一つの粒子として分析されてしまうミキシングの問題や、測定領域の端によく見られるノイズシグナルによって同位体比が異常値を示す等の問題が精密分析と比較して発生しやすい。そのため、報告値としては、精密分析の結果のみが用いられる。また APM 測定だけでなく、精密分析においても避けることが難しい問題もあり、これらによりデータが不精確になる場合がある。例えば、測定中にウランの同位体比の値が変化していくことや、粒子が消耗して測定サイクル終盤で十分な信号が得られなくなるなどの問題が代表として挙げられる。そのため、得られた精密分析の結果に対してデータ処理を行い、不精確なデータはこの原因を特定した後に取り除かれる。

(3) IAEA-ESL における分析法の技術習得

IAEA-ESL において、LG-SIMS の一般的な操作方法について習熟を行うとともに、IAEA-ESL で開発している LG-SIMS を用いた下記の方法についても技術の習得を行った。

(3-1) APM Investigator プログラム

APM Investigator は、IAEA-ESL で開発された APM 測定結果を解析するプログラムである。APM の測定データをプログラムに読み込むことで、結果を可視化する。APM Investigator で作成されるグラフの一部を図-7. 1 から図-7. 4 に示す。図-7. 1 は検出された個々のウラン粒子の ^{235}U の存在割合 (atom%) を縦軸、カウント数を横軸にプロットした結果である。図-7. 1 からは各粒子のウラン濃縮度、試料全体のウラン濃縮度の範囲及び信号強度が把握できる。青色でプロットされているのが APM による測定結果であり、その中で橙色の丸に囲まれているものは精密分析が実施された粒子である。緑色のプロットは精密分析の結果を示している。図-7. 2 及び図-7. 3 は ^{234}U 及び ^{236}U の存在割合を ^{235}U の存在割合に対してプロットしたものである。図-7. 4 のグラフからは、ウランの質量分析に影響する分子イオン妨害の有無を把握することができる。存在量の少ない ^{234}U は、分子イオンの妨害が存在する場合に影響を受けやすく、 $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ の値が 30 以下を示す場合は分子イオンの妨害の影響があることがわかっている。グラフには最大 30,000 粒子まで読み込むことが可能である。このように、APM 測定結果の可視化により、試料に含まれる粒子の情報を容易に把握することが可能になり、精密分析対象の選別効率が向上すると考えられる。図から分かるように APM Investigator はグラフ作成による APM 測定結果の可視化だけでなく、精密分析の測定データも読み込むことも可能であり、APM と精密分析の比較も容易に可能である。加えて個々の粒子に対して、より詳細なグラフも参照することができるため、異常値が見られた場合にその根拠を得ることに利用できる。

(3-2) Win Image ソフトウェア

Win Image は、精密分析の際に、測定サイクルごとに二次イオン像を取り込めるソフトウェアである。図-7. 5 は得られた二次イオン像の例であり、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U 及び ^{238}UH を示している。精密分析では、測定前に二次イオン像を観察しながら測定条件を設定し、単一の粒子に対して最適な条件で測定を行うが、測定中に別な微小粒子の存在が確認される場合がある。この例を図-7. 6 に示す。測定開始当初は単一の粒子(①)と見なされたものの、測定していくに従って同位体比に変化が見られたため、Win Image で二次イオン像を確認したところ、図-7. 6 の右上と右下に異なる $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

同位体比を有する粒子(②及び③)が存在することが分かった(②は 1.120×10^{-2} 、③は 3.734×10^{-2})。なお、①の領域の同位体比は、 2.916×10^{-2} であった。このように、測定中に別な粒子の存在が確認される問題は、測定前に予想することが難しい。こうした不精確なデータを取り除くためには、同位体比の変化や二次イオン像を随時、確認するなどの対応が必要である。

(4) CLEAR の技術との組合せ

CLEAR 特有の技術としては粒子マニピュレーションが代表として挙げられる。SG-SIMS は LG-SIMS と比較して質量分解能が低いため、ミクロンサイズの粒子を分析する際に分子イオン妨害によって測定の精確さが低かった。この問題を解決する方法として、粒子マニピュレーション技術が開発された。一方、LG-SIMS は高い質量分解能を持つため、装置自身の能力によって分子イオン妨害を取り除くことができるといわれている。粒子マニピュレーションを行う必要の有無は CLEAR での分析手法を考える上での関心事項であった。IAEA-ESL では CLEAR と同様な粒子マニピュレーションを行っておらず、装置の能力が十分であり、また測定後のデータ解析で不適当なデータがあったとしても検知して取り除けるという考え方である。

LG-SIMS で実現可能な高質量分解能を用いることで分子イオン妨害を除去できるが、文献などで明らかにされている極めて高い質量分解能(40,000 程度)を設定すると実試料中の極微小ウラン粒子から十分な二次イオンのカウントを得ることができない。保障措置環境試料の分析を実際に行ったところ、現実的に実用可能な質量分解能(3,000 程度)では分子イオン妨害によって引き起こされたと考えられる異常値が見受けられた。一例を図-7.7 に示す。これは IAEA SIMS TEAM によるプレゼンテーションの画像を引用したものである。図-7.7 で青色は質量数 234、黄色は 236 のシグナルを示しており、ウランの同位体であればピークの中心は横軸の 0 の位置で一致する。図-7.7 を見ると、ウランのピークの中心から見て、左側に位置する分子イオンの信号がテーリングを引き起こし、 ^{234}U 及び ^{236}U のピーク位置へ影響を与えていることが分かる。これにより、存在量の少ない ^{234}U 及び ^{236}U の測定値は精確さが失われる。LG-SIMS の保障措置環境試料分析における実用的な質量分解能では、こうした影響を取り除くことはできない。こうした不精確なデータは上述したとおり、データ解析の段階で、除去すべき根拠を明確にした後で取り除かれる。

同じ分子イオン妨害でも、ウラン粒子自身が不純物を含む場合と周辺に存在する粒子が分子イオンの発生原因となる場合とがある。粒子マニピュレーションは測定の対象となる粒子以外からの影響を取り除く方法として有効であるが、粒子そのものが分子イオンの発生源である場合には効果が薄い。しかし、試料台全体を通してバックグラウンドが高い場合など、粒子を分離することでより精確な測定を実現できる状況も当然存在するため、粒子マニピュレーションは依然として試料の特性に合わせた分析の選択肢として活用できると考えられる。現段階では粒子マニピュレーションと LG-SIMS を組み合わせた研究例はないため、このデータを CLEAR で蓄積し、技術の有効性を実証する必要がある。

8. 終わりに

8.1. 平成 30 年度の総括

IAEA の保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEA の依頼に基づき、保障措置環境試料の分析を実施した。平成 30 年度は、バルク分析法により 30 試料、パーティクル分析法(SIMS 法及び FT-TIMS 法)により 28 試料の合計 58 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。核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律に基づき適切に管理するとともに、CLEAR のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)では ISO クラス5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)では ISO クラス6(クラス 1,000)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。(第3章参照)

濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発については、本年度は、高濃縮ウラン粒子(濃縮度 85%)を用いて分析法の検討を行った。その結果、全量として 10 ng 相当のウランを含む複数粒子に対して、正確に精製時期を求めることに成功した。(第4章参照)

分析手法適応化試験において、バルク分析技術では、タングステン及び鉄を効率的に除去する新たな分離方法の検討を行い、環境試料分析に適用可能であることを明らかにした。また、ICP-MS に最適な濃度の試料溶液を導入するために、従来は α 線スペクトロメトリーを用いてウランの半定量を実施していたが、より高感度化を目的に全反射蛍光 X 線分析を用いた方法について検討し、20 倍程度高感度で測定できることを見出した。

パーティクル分析技術の SIMS 法では、新たに導入した LG-SIMS 装置を用いた分析法の開発を行うために、最適分析条件の検討を重ねた。その結果、従来の装置を用いた方法よりも測定精度が 3 倍程度向上することが示された。また、従来の装置で分析して結果を IAEA に既に報告している環境試料に対し、本法を用いて分析を行った結果、ほぼ一致したデータが得られ、NWAL としての技術能力には十分に達していると判断された。パーティクル分析技術の FT-TIMS 法は、CLEAR では、2011 年以降、FT-TIMS 法の実施に必要な原子炉が利用できないため、IAEA から試料の受入れを行っていない。このため、この方法について NWAL としての認定が取り消される懸念があった。今年度、IAEA からの要請により、チェコの原子炉で照射された試料を受け入れて分析を行い、IAEA の評価はまだであるものの、技術能力が維持できていることを証明できたと考えられた。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては顕微ラマン分光により、より微小なウラン粒子の化学状態の分析を可能とするため、分析条件及び検出器の検討を行った。その結果、これまで困難であったサブミクロンサイズのウラン粒子の化学状態分析を可能とした。試料中に含まれる不純物の測定では、測元素分布測定装置を用いた測定により、不純物である鉄の試料中の分布状態について知見を得ることができた。その他、IAEA 本部で開催された「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」に出席し、各ネットワークラボでのバルク分析に対する分離・分析技術開発の状況などについて調査した。また、品質管理分析試験の継続、品質管理試験を実施するために必要となる標準試料、及びバルク分析における精製年代分析に必要な分析技術の開発などの 18 項目を表す勧告書を作成した。(第5章参照)

反証のための保障措置環境試料分析については、平成 30 年度は該当する事案がなく、分析は実施しなかった。(第6章参照)

LG-SIMS 法に関する情報収集及び技術習得については、IAEA-ESL に研究員をコストフリーエキスパートとして派遣し、LG-SIMS を用いたパーティクル分析の基本技術の習熟に加え、IAEA で開発

している新たな技術の習得を行った。これらの技術を早期に CLEAR に導入し、LG-SIMS を用いたパーティクル分析に適用していく。(第7章参照)

8.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援(JASPAS)

現在、保障措置環境分析に関連して下記 3 件の JASPAS タスクが実施中である。1 件目が、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て、「未申告活動探知のためのウラン及びプルトニウム粒子の精製時期の決定技術の確立」(JC-21、A1679)で、平成 30 年度は IAEA 主催の「保障措置環境試料のパーティクル分析に関する技術会合」において、分析手法の開発状況について報告し、情報交換を実施した。

2 件目は、「環境サンプリングのパーティクル分析の前処理技術開発のための支援」(JC-24、A1845)で、パーティクル分析(SIMS 法)における粒子回収法開発に関するタスクである。本法は、既に SIMS 法を用いている IAEA を始めとした全てのネットワーク分析所で利用されており、所期の目的は達成されているが、現在、さらなる技術の改良を実施中である。

3 件目は、「IAEA の環境サンプルの分析(CLEAR)」(JC-25、JPN X 02004)で、IAEA と JAEA の合意に基づき、保障措置環境試料の発送、分析、分析結果の報告を行っている。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。さらに、本年度はこのタスクの下にサブタスクを設け、LG-SIMS 法に関する情報収集及び技術習得を目的として、コストフリーエキスパートを IAEA 保障措置分析所に派遣した(第 7 章参照)。

8.3. 今後の課題

IAEA からは、LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法を用いたパーティクル分析について、分析処理数の増加などさらなる貢献を期待されている。このため、LG-SIMS に関しては、早期に NWAL としての技術認定を取得する必要がある。FT-TIMS に関しては、既に技術認定を受けているものの、原子炉の再稼働ができないこともあり、現在、IAEA からの試料の受入れを行っていない。このため、このままの状況が続けば技術認定を取り消される可能性もある。今年度は、IAEA からの依頼により、試験的にチェコの原子炉で照射した試料について FT-TIMS での分析を実施したが、今後、国内での原子炉の再稼働予定を考慮しつつ、FT-TIMS の実施体制について検討を行っていく必要がある。バルク分析については、今年度、国際比較試験に参加したが、CLEAR で使用されている ICP-MS よりも他の NWAL で使用されている MC-ICP-MS の方が、分析感度などに優れていることが改めて示された。MC-ICP-MS を用いたバルク分析についても早期に開発していく必要がある。

9. 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

10. 用語集

アルファトラック法

アルファトラック法は、ウランやプルトニウム中の核種がアルファ崩壊することにより検出器中に飛跡を残し、その飛跡を観察することにより粒子を特定する方法である。その後、特定した粒子を質量分析計に導入し、同位体比分析を行う。フィッシュ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。原子力機構で開発され、現在、SIMS 法によりパーティクル分析を行っている全てのネットワーク分析所で、前処理に用いられている。

エアブランク

クリーンルームの清浄度測定法の一つで、環境からどのような元素がどのくらい分析試料に混入するかを模擬的に測定し、清浄度を調べる方法である。国際規格にはないが、他のネットワーク分析所で行っている所もあり、分析結果の品質管理の一環として行っている。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、各ネットワーク分析所で異なっており、統一された方法はない。

クリーンルームの清浄度

米国連邦規格では、クリーンルームの清浄度を、クリーンルームの 1 立方フィート(約 30 cm 角) 空気中にある 0.5 μm 以上の大きさの粒子数で表す。例えば、100 個以下の場合 CLASS 100 と表現する。その後、ISO 規格が制定されて表現は ISO に統一された。米国連邦規格の CLASS 100 は ISO クラス5、CLASS 1000 は ISO クラス6に相当し、清浄度が十倍きれいになると ISO クラスは1減少する。事務所など一般の環境は ISO クラス9~10 に相当すると言われ、一方半導体製造工場のクリーンルームは ISO クラス3~5である。

コンディショニング

バルク分析試料のイオン交換カラムによる化学分離に先立って行われる準備作業である。具体的には分離前にイオン交換カラムに高純度の硝酸や塩酸、そして超純水を交互に何回も流して洗浄する。この繰り返し洗浄作業によって、イオン交換樹脂やカラム内壁に吸着していた極微量のウランや妨害元素が洗い流されてウランなどのプロセスブランク量を低く抑えることができる。

スパイク

試料中のウランやプルトニウムの量は、濃度とその同位体比が既知の分析試料元素を含む標準試薬を試料に一定量加えて同位体比を測定することにより正確に求めることができる。このように定量する方法を同位体希釈分析法と呼び、これに用いる標準試薬のことをスパイクと呼ぶ。

パーティクル分析法

試料中に含まれる個々の粒子について同位体比分析を行う方法。それぞれの粒子についての同位体比情報が得られるため、過去の原子力活動の履歴を詳細に調べることが可能である。パーティクル分析法としては、主として SIMS 法と FT-TIMS 法が用いられている。

バルク分析法

試料全体を酸により溶解し、化学分離などを行った後に定量及び同位体比分析を行う方法である。同位体比に関しては試料全体の平均値しか得られないが、極微量の核物質の分析に有効である。

ブランク

化学処理を伴う定量分析では、処理に用いる試薬の不純物や容器からの浸出によって極微量の分析元素が混入した場合には、測定値に正の誤差を生ずる。また、バルク分析法ではスワイプ試料全体を溶解して分析するので、測定値にはスワイプ材に元々含まれているウラン量が加味されている。未使用のスワイプを試料とともに処理・分析することによって、拭き取った環境試料のウラン量を補正することができる。この未使用のスワイプをブランクスワイプと呼び、そこに含まれるウランやプルトニウムをブランクと呼ぶ。また、空の容器の状態と同様に分析した試料あるいは測定結果のことをプロセスブランクと呼び、検出限界値の算出などに用いる。

粒子ピックアップ法

電子顕微鏡観察下で微細なニードルを用いて個々の粒子をピックアップする技術である。試料中から目的粒子のみを取り出して分析を行うことができるため、分析時の不純物の影響などを排除できる。また、精製年代測定などにおいて、目的粒子を取り出して溶解し、測定するための重要な技術である。

SIMS 法

SIMS は、二次イオン質量分析 (Secondary ion mass spectrometry) の略。個々の粒子に一次イオン (酸素) を照射し、粒子から放出される二次イオン (ウランなど) を検出する方法である。二次イオンを質量により分離して検出することにより、同位体比測定が可能となる。簡便な方法であり、環境サンプリングに広く用いられている。

FT-TIMS 法

FT は、フィッショントラック (Fission track) の略。TIMS は、表面電離質量分析 (Thermal ionization mass spectrometry) の略。FT は、ウランなどを含む粒子を中性子照射した際の核分裂性核種の飛跡から粒子を特定する方法。その後、特定した粒子を金属フィラメント上で加熱することにより蒸発、イオン化させ、放出されるイオン (ウランなど) を検出する。イオンを質量により分離して検出することにより、同位体比測定が可能となる。煩雑な方法ではあるが、SIMS 法よりも高感度な分析法である。

LG-SIMS 法

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

11. 論文、学会発表実績

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

(学会発表)

1. Korean Society for Mass Spectrometry Summer Symposium (韓国、2018年8月22-24日)
F. Esaka
“Isotope ratio analysis of individual particles containing uranium and/or plutonium with inorganic mass spectrometry”
2. 日本分析化学会第67年会 (東北大、2018年9月12-14日)
蓬田 匠、江坂文孝、宮本ユタカ
“マイクロサンプリングー顕微ラマン分光法によるサブミクロンサイズのウラン微粒子の化学状態分析”
3. 日本原子力研究開発機構 安全研究センター報告会 (秋葉原、2018年11月8日)
蓬田 匠
“核燃料由来のウランの性状分析技術の開発と保障措置環境試料分析への応用”

11.1. Korean Society for Mass Spectrometry Summer Symposium

Isotope Ratio Analysis of Individual Particles containing Uranium and/or Plutonium with Inorganic Mass Spectrometry

Fumitaka Esaka

Research Group for Safeguards Analytical Chemistry, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

Address. 2-4 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan

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

Isotope ratio analysis of uranium and/or plutonium in environmental samples taken at nuclear facilities is performed with inorganic mass spectrometry to find out undeclared nuclear activities. We have developed techniques using secondary ion mass spectrometry (SIMS) and fission track-thermal ionization mass spectrometry (FT-TIMS) for individual uranium particle analysis. Consequently, we analyze environmental samples by using these techniques as one of the IAEA Network of Analytical Laboratories (NWALs). In SIMS analysis, uranium particles in the sample are identified with energy dispersive X-ray analysis, manipulated and transferred onto a planchet under a scanning electron microscope. Since this manipulation allows us to perform SIMS analysis without any molecular ion interferences, isotope ratios of uranium in individual particles are accurately determined. Recently, we have just started to utilize large geometry-SIMS (LG-SIMS) for more precise measurements. In this presentation, the role of TIMS and inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for individual particle analysis will also be presented.

A portion of this study is being performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan.

11.2. 日本分析化学会第 67 年会

講演題目

マイクロサンプリング-顕微ラマン分光法によるサブミクロンサイズのウラン微粒子の化学状態分析

発表者情報

原子力機構

○蓬田 匠・江坂 文孝・宮本ユタカ

1. はじめに

ウランは様々な化合物を持ち、原子力関連施設で行われるウランの精錬や転換、濃縮といった各工程では、それぞれに適する化学形が用いられる。そのため、原子力関連施設内外で採取された環境試料に含まれるウラン微粒子の化学状態を分析することで、原子力活動の詳細な推定が可能になると期待されている。試料に含まれるウラン微粒子の中には大きさ 1 μm 以下と極めて小さいものが存在するが、サブミクロンサイズの微粒子の化学状態を分析した例は希少である。そこで本研究では、一粒子を選択的にピックアップするマイクロサンプリングと顕微ラマン分光法を組み合わせ、1 μm 以下の大きさを持つウラン微粒子の化学状態を分析する手法について検討を行った。


2. 実験

試料には化学形が UO_2 、及び U_3O_8 であるウラン粉末、及び実際の環境試料から採取したウラン微粒子を用いた。ガラス状炭素試料台上に微粒子を回収し、走査型電子顕微鏡-X 線検出(JEOL, JSM-7800F)によりウラン微粒子を特定した。その後、分析対象とするウラン微粒子を、マイクロマニピュレータを用いて印を付けた別の試料台上に移送した。顕微ラマン分光測定は、532 nm の可視光レーザーを備えた顕微ラマン分光光度計(Lambda Vision, MicroRAM-300/532A)を用いて行った。

3. 結果と考察

ウラン微粒子を非破壊で測定するために、顕微ラマン分光測定時のレーザー出力を最適化した。大きさ 0.8 μm の UO_2 のウラン微粒子に対し、レーザー出力を 0.03 mW に調整し、60 秒の測定を 10 回行った際のラマンスペクトルを図 1 に示す。測定中そのスペクトル形状が変わらないことが確認できる。さらに、445, 580, 1150 cm^{-1} の位置に観測されたラマンピークは、 UO_2 の構造に由来すると帰属され、サブミクロンサイズの大きさのウラン微粒子に対して化学形を正しく判別することができた。発表では、その他の試料のウラン微粒子の測定例も報告する。

11.3. 日本原子力研究開発機構 安全研究センター報告会



Japan Atomic Energy Agency


核燃料由来のウラン微粒子性状分析法の 開発と保障措置環境試料分析への応用

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

蓬田 匠

平成30年度 安全研究センター報告会
平成30年11月8日
富士ソフト アキバプラザ

本件は、原子力規制庁から受託した平成27、28年度保障措置環境分析調査委託費(保障措置環境分析調査)事業、平成29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)事業の成果の一部である



発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発
- (3) ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発
- (4) まとめと今後の予定

1

保障措置環境試料分析について

国際連合の下に **国際原子力機関 (IAEA)** が設立 (1957年)

核兵器不拡散条約 (NPT) (1963年採択、1970年発効)

目的: **核兵器国の数を増やさないことにより核戦争の可能性を少なくする。**

IAEA保障措置

核物質の平和利用から**核兵器などへの転用がないことを検認するための措置**



未申告の原子力活動を検知できないことが問題



1990年代前半イラクにおける**秘密裡での核兵器開発が明らかに**

保障措置環境試料分析について

「環境試料分析手法」の導入 (1996年)

IAEAの査察官が各国に赴き立ち入り検査

→原子力施設内部及び周辺から環境試料(拭き取り試料)を採取



環境試料に含まれる

極微量の核物質の同位体比などを分析することで、

未申告の核物質や原子力活動の「**痕跡**」を探知

^{235}U の存在割合(ウラン濃縮度)はウランの用途によって変化



例: ウラン 235 の同位体比とその用途

環境試料に含まれる核物質の同位体比などを正確に分析
→各施設で行われていた原子力活動を推定可能

一般土壌中のウランは数 $\mu\text{g/g}$ (10^{-6}g/g)に対し、
試料中の核物質量は $\text{ng}\sim\text{fg}$ ($10^{-9}\sim 10^{-15}\text{g}$)

同位体比の分析値を正確に出すためには、
一般環境からの汚染を極力排除できる**クリーンルーム内での分析が必須**



高度環境分析研究棟
(CLEAR)



**高潔浄度環境下において
極微量の核燃料物質を対象にした精密分析が可能**

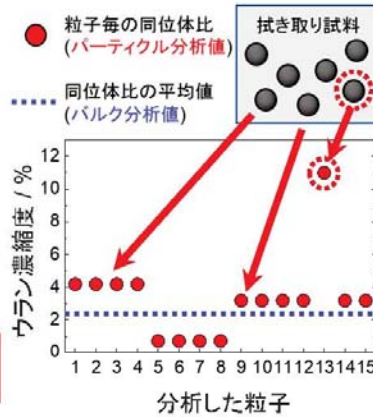
バルク分析

拭き取り試料全体を溶解し、その溶液中に含まれる核物質の定量および同位体組成分析を行う。
(同位体組成は、複数の粒子の平均値)

パーティクル分析

拭き取り試料中の個々の粒子に含まれる核物質の同位体組成分析を行う。(1試料当たり20~30粒子)

同位体組成の異なる粒子が試料中に混在していてもそれぞれの粒子からの情報を得ることができる。



IAEAへの提案を目指し、ウラン微粒子に対する分析法を独自に開発

➡ 今回の発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) **ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発**
- (3) **ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発**
- (4) まとめと今後の予定

ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発について

ウランは様々な化学形を持ち、その化学形により物理的・化学的な性質が大きく異なる
 →核燃料サイクルの工程では、各過程に適した化学形のウランが用いられる

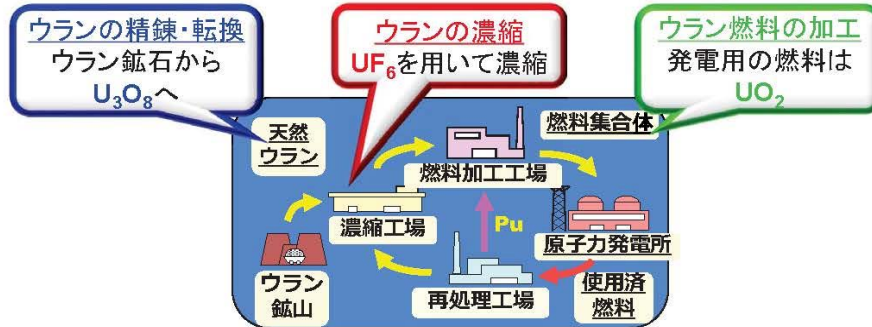


図. 核燃料サイクルの過程におけるウランの化学形態変化の一例

ウラン微粒子の同位体比に加えて「化学形」を判別することで、より詳細に各施設で行っている過程を推定できる可能性がある
 →現状、核燃料由来の微粒子に対する化学状態分析手法は未確立

ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発について

粒径数百nm～数μm程度の微粒子を分析するためには、高い空間分解能を持つ分析手法を用いる必要がある

表. 化学状態の分析手法とその空間分解能

分析手法	照射する光	最小分析径
X線回折法	X線	10 μm程度
X線光電子分光法	X線	1 μm程度 (表面敏感)
マイクロX線吸収分光法	X線(放射光)	サブμm程度
顕微赤外分光法	近赤外～赤外光	数 μm程度 (光の波長による)
顕微ラマン分光法	紫外～可視光	サブμm程度 (光の波長による)

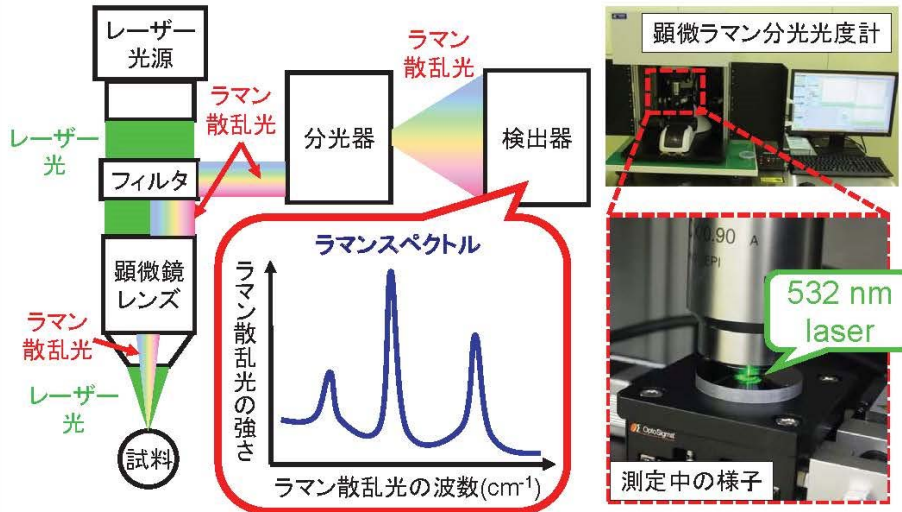
保障措置環境試料に含まれるウラン微粒子は最小でサブμm程度、
1 μm以上の粒子が大部分を占める



顕微ラマン分光法を用いて 1 μm程度のウラン微粒子の化学状態の判別を目指す

顕微ラマン分光法について

試料に顕微鏡のレンズを通して集光したレーザー光を照射し、そこから出てくるラマン散乱光を分光分析することで、化学形態を判別



ウラン微粒子の化学状態分析法開発における課題

課題1: ウラン微粒子の検出方法

環境試料には、膨大な数の粒子の中に、
極めて少ないウラン微粒子が含まれる
→顕微ラマン分光装置でウラン微粒子を判別できるようにする
分析前処理が必要

課題2: ウラン微粒子の分析条件

ラマン分光分析によるウランの化学状態分析例は、
マクロ量の試料に対する報告例が大多数
→**粒径1 μm程度**の極めて少ない試料量のウラン微粒子に
対して分析を行う**微粒子の測定条件は？**

パーティクル分析における微粒子検出・分離手法を適用

走査型電子顕微鏡

ウラン微粒子の検出→走査型電子顕微鏡-X線検出(SEM-EDX)

粒子探索 U微粒子 X線分析

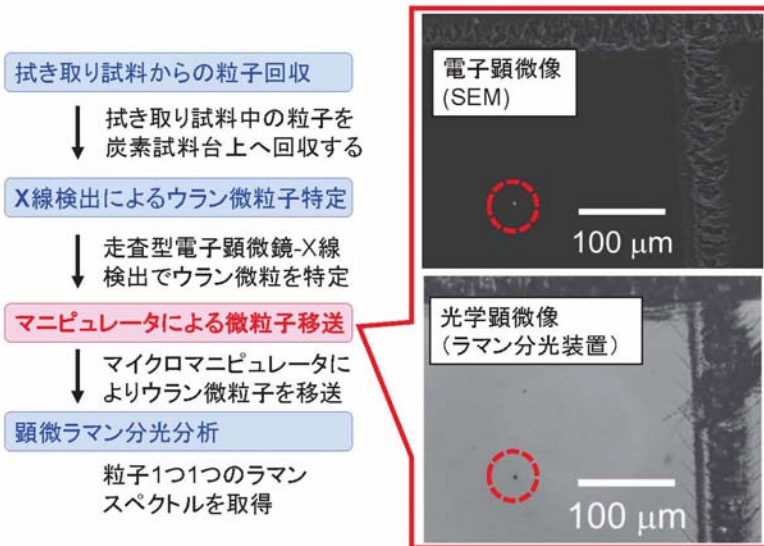
試料室内のマニピュレータ

ウラン微粒子の移送→マイクロマニピュレータ

(b) (c)

F. Esaka et al., Talanta, 2007, 71, 1011.

独自の前処理技術でウラン微粒子の移送が可能

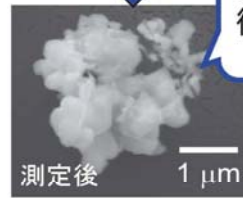
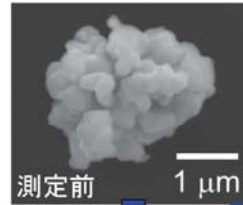
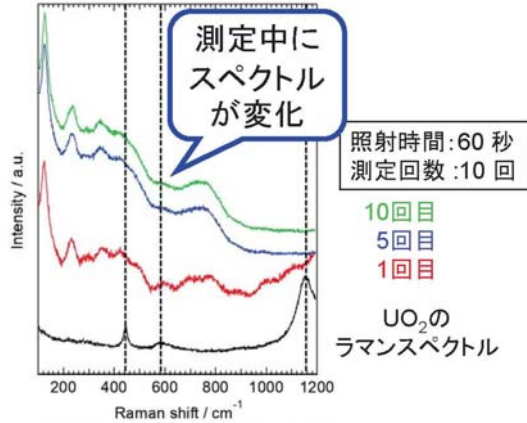


ウラン微粒子の検出・移送を行うことで顕微ラマン装置による同定・分析が可能に

ウラン微粒子に対する顕微ラマン分光測定条件の検討

標準ウラン粒子(UO_2)を用いてウラン微粒子のラマンスペクトルを取得

レーザー出力大 (1.0 mW)



測定後に
微粒子が
損傷

図. 10回測定中のラマンスペクトルの変化

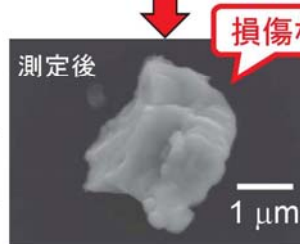
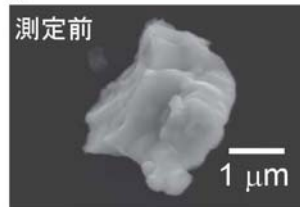
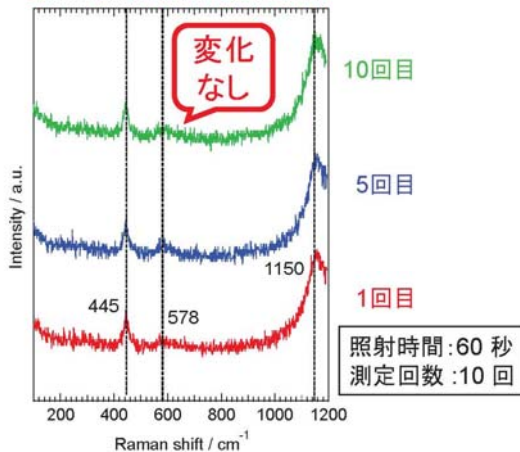
図. ラマン分光測定前後の微粒子のSEM像

マクロ量の分析に用いられるようなレーザー出力では、
測定中に微粒子が損傷→正確な化学状態分析ができない

ウラン微粒子に対する顕微ラマン分光測定条件の最適化

レーザー出力を弱めて標準ウラン粒子(UO_2)のラマンスペクトルを取得

レーザー出力小 (0.1 mW)



損傷なし

図. 10回測定中のラマンスペクトルの変化

図. ラマン分光測定前後の微粒子のSEM像

微粒子の損傷なし、非破壊測定で明瞭なラマンピークを観測

UO₂とU₃O₈のラマンスペクトルの比較

複数のラマンピークの位置からウラン微粒子の化学形を同定

最適化したレーザー出力を用いた標準ウラン粒子の測定結果

レーザー出力: 0.1mW, 照射時間: 60秒, 10回積算

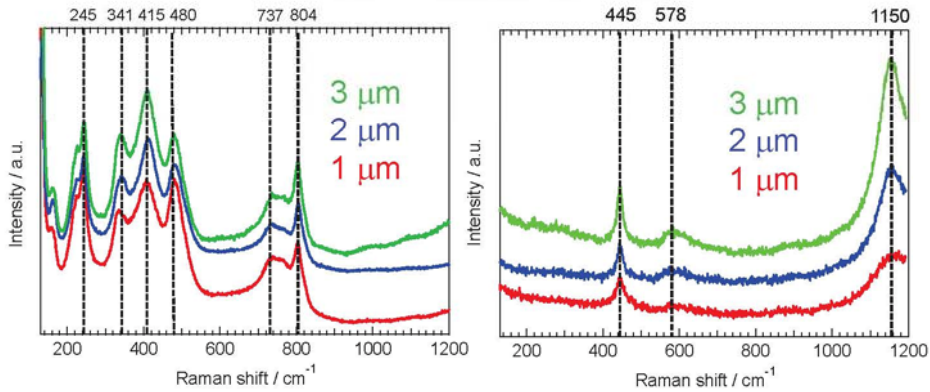


図. U₃O₈標準粒子(1~3 μm)のラマンスペクトル

図. UO₂標準粒子(1~3 μm)のラマンスペクトル

1 μmまでのUO₂およびU₃O₈のウラン粒子の化学形を判別可能

実環境試料中から検出したウラン微粒子の分析結果

実際の拭き取り試料から20個のウラン粒子を採取して分析

分析した20粒子中11粒子から
UO₂の構造に由来するラマンピークを観測

非破壊分析のため、ラマン分光分析後に
微粒子の同位体比測定も可能

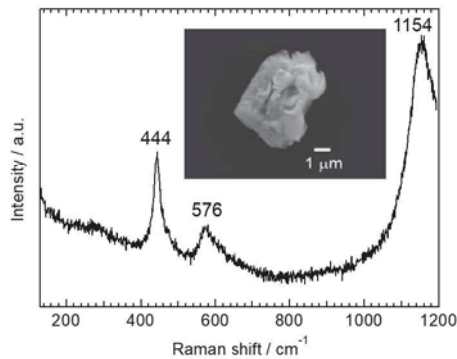


図. ラマン分光測定結果の一例

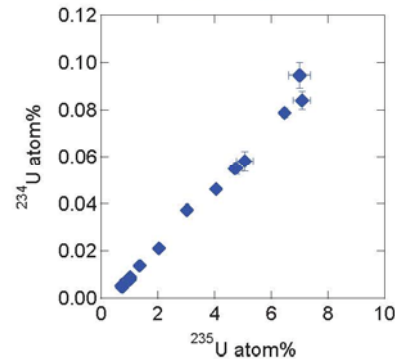


図. 20粒子の同位体比分析結果

低濃縮UO₂粒子の化学形と同位体比双方を分析することに成功
→実際のIAEA試料のパーティクル分析にも組み込むことが可能

T. Yomogida et al. *Anal. Methods*, 2017, 9, 6261.

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発
- (3) **ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発**
- (4) まとめと今後の予定

パーティクル分析では1試料あたり20～30粒子の同位体比を分析

極微量なウラン微粒子に対する同位体比分析手法

表面電離質量分析(TIMS)



金属フィラメント上の試料を通電加熱することによりイオン化し、それぞれのイオンを質量分離して同位体比を測定する方法

二次イオン質量分析(SIMS)



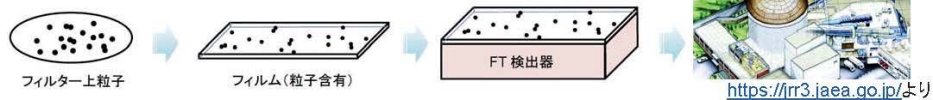
集束させた酸素イオンビーム(約10 μm径)を試料に照射し、試料から放出されるそれぞれのイオンを質量分離して同位体比を測定する方法

ウラン微粒子の検出方法と組み合わせ、それぞれの微粒子個々の同位体比分析を行っている

高濃縮ウラン検知のための分析手法

高濃縮ウランの存在は核兵器開発を示唆
→高濃縮ウラン粒子の**効率的な検出方法**が必要

フィッシュントラック(FT)ー表面電離質量分析(**FT-TIMS**)



C. G. Lee *et al.*, J Nucl. Sci. Technol., 2009, 46, 809.

フィッシュントラックの本数が多い粒子ほど ^{235}U を多く含む
→高濃縮ウラン粒子の**選択的検出**が可能

ただし、この方法には原子炉における**中性子照射**が必要
(JAEAの研究用原子炉JRR-3は東日本大震災後運転停止中)

中性子照射不要な高濃縮ウラン粒子検出法の検討

ねらい: 中性子照射なしで ^{235}U の割合が高いウラン粒子を
選択的に検出できないか?

→ **SIMSの同位体マッピング**を用いた簡易スクリーニング方法を検討

拭き取り試料からの粒子回収

↓ 拭き取り試料中の粒子を
炭素試料台上へ回収する

**SIMSの同位体マッピングによる
ウラン微粒子の特定**

↓ 同位体マッピング分析により
高濃縮ウラン粒子を探索

マンピュレータによる微粒子移送

↓ マイクロマンピュレータに
よりウラン微粒子を移送

TIMSによる同位体比の測定

同位体マッピング分析



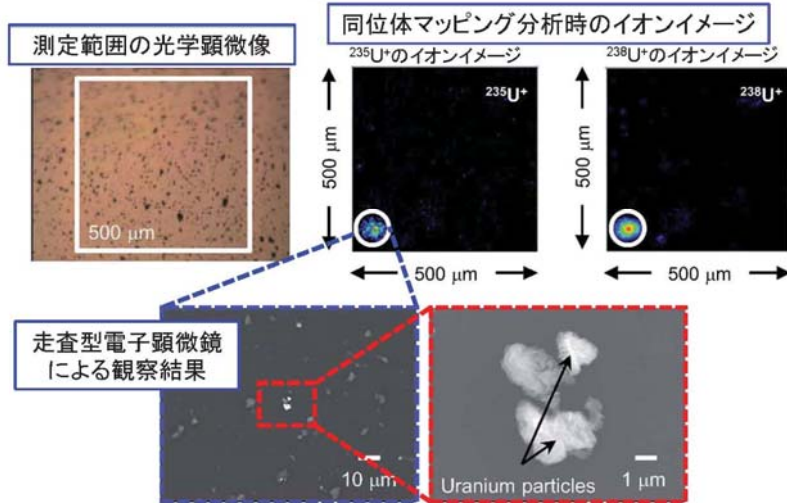
**^{238}U の強度
が強い位置**

CAMECA ホームページより
<https://www.cameca.com/service/software/apm>

同位体マッピング分析を用いて高濃縮ウラン粒子を探索

同位体マッピングを用いた高濃縮ウラン微粒子の探索

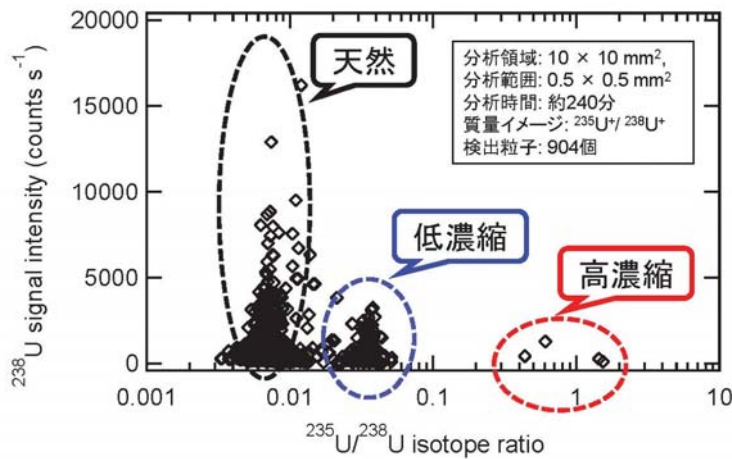
500 μm四方の範囲の測定例



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ が高い値を示す位置から高濃縮のウラン微粒子を特定可能

中性子照射不要な高濃縮ウラン粒子検出法の検討

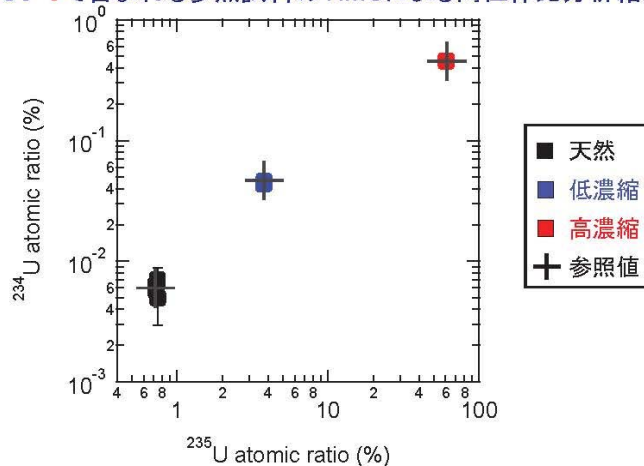
天然(^{235}U :0.72%):低濃縮(^{235}U :3.8%):高濃縮(^{235}U :61%)のウラン微粒子が
170:18:1で含まれる参照試料の同位体比スクリーニング結果



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の比が高い極わずかな高濃縮のウラン微粒子を特定可能

検出したウラン粒子に対する同位体比分析結果

天然(^{235}U :0.72%):低濃縮(^{235}U :3.8%):高濃縮(^{235}U :61%)のウラン微粒子が
170:18:1で含まれる参照試料のTIMSによる同位体比分析結果



中性子照射不要で高濃縮ウラン粒子を選択的に検知、その同位体比を正確に測定

F. Esaka et al., *Anal. Methods*, 2016, 8, 1543.

まとめと今後の予定

まとめ

- (1) IAEAの実環境試料に対して適用可能な、ウラン微粒子に対する化学状態・同位体比分析手順を開発した
- (2) 同位体マッピング-TIMS法により、中性子照射不要で高濃縮ウランを検知し、正確に同位体比分析を行う微粒子分析手順を開発した

参考文献 T. Yomogida, F. Esaka and M. Magara, *Anal. Methods*, 2017, 9, 6261.
 F. Esaka, D. Suzuki, T. Yomogida and M. Magara, *Anal. Methods*, 2016, 8, 1543.

今後の予定

- (1) ウラン微粒子の化学状態分析手法の高度化(ラマン分光測定手法の高度化、電子線後方散乱回折法などの適用検討)
- (2) 高分解能SIMSによる核燃料由来微粒子の高精度同位体比分析
- (3) 一般環境分析(大気汚染粉塵、福島由来粒子など)への本技術の応用

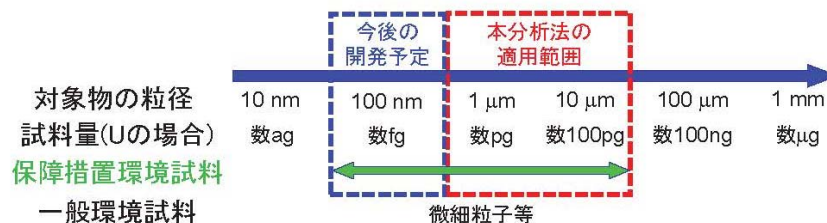


表-1.1 : これまでの分析法開発内容 (1/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学処理・分離技術開発 【平成 10-17 年度】	陰イオン交換法を用いて、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを分離する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (SIMS 法) 【平成 10-17 年度】	二次イオン質量分析 (SIMS) を用いたパーティクル分析技術を開発した。同時に、スワイプ試料から粒子を効率よく回収する技術 (インパクト法) を開発した。
バルク分析技術開発 【平成 11-17 年度】	上記「化学処理・分離技術」を用いて分離したウラン及びプルトニウムについて、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で分析する技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成 14-17 年度】	放射性物質を含んだ試料について、ウラン及びプルトニウムを分離精製して正確な定量と同位体比を測定する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (FT-TIMS 法) 【平成 15-19 年度】	フィッシュトラック法を用いたウラン粒子の探索と表面電離質量分析 (TIMS) を用いた分析を組み合わせたパーティクル分析技術を開発した。同時に、試料の処理方法を工夫することにより、高濃縮ウラン粒子を選択的に検出する技術を開発した。
分析手法適応化試験 【平成 15 年度より】	IAEA または原子力規制庁から提供される試料を分析することにより、分析法の問題点を抽出・整理し、分析法の検証と改良を行う。このために、これまでに開発した分析手法 (バルク分析、パーティクル分析法 (SIMS 法及び FT-TIMS 法) を用いて種々の環境下で採取される国内外の試料の分析を実施している。
プルトニウム精製時期決定法開発 【平成 20-24 年度】	プルトニウム及びウラン-プルトニウム混合粒子中のプルトニウムの同位体組成と精製時期を決定する技術を開発した。精製時期に関しては、試料中の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を測定することにより決定可能であることを見出した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成 21-22 年度】	パーティクル分析 (SIMS 法) において、不純物を多く含んだ試料中からウラン粒子のみを物理的に分離して分析する技術を開発した。これにより、より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 28-32 年度(予定)】	ウラン試料について、ウラン精製時期を決定する分析技術を開発中である。試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を測定することにより精製時期を決定する方法について、現在、検討を重ねている。

表-1.2 : 分析法開発に付随して得られた技術

技術及び開発時期	技術の内容
インパクト法 【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 法を用いているすべての NWAL で採用されている。
元素分布測定技術 【平成 17 年度】	スワイプ試料に付着している元素(ウランや不純物元素)の分布を、スワイプ試料をビニール袋に入れたまま測定できる技術を開発した。バルク分析では、試料中に妨害元素がどの程度含まれているか予め把握することができ、パーティクル分析では、スワイプ試料から粒子を回収する際に有用である。
TIMS における連続昇温法 【平成 18-24 年度】	FT-TIMS 法における試料同位体比測定法で、従来は測定者の技量に頼って測定したものを、統一された条件で測定する手法を開発している。測定者に依存しない測定結果が得られる。
粒子ピックアップ技術 【平成 21-22 年度】	電子顕微鏡観察下で個々のウラン含有粒子をピックアップし、その後、SIMS 分析により同位体比測定を行う方法を世界で初めて開発した。この粒子をピックアップする技術は、パーティクルの年代測定などを行うために有用な技術であり、IAEA 保障措置分析所をはじめとして他の NWAL でも採用されている。
全自動極微量元素分離システム 【平成 23 年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウム及びアメリシウムを効率よく化学分離処理できるようにすることを目的として開発した。システムはテフロンシールされた全自動バルブ及びテフロンチューブと、バルブの流路を切り換え制御するソフトウェア(LabView)からなる。圧縮窒素ガスの圧力で試料溶液及び溶離液を硝酸系陰イオン交換カラムに送液することで試料を逐次分離することができる。
アルファトラック法 【平成 25-29 年度】	試料中のプルトニウムや高濃縮ウラン粒子を効率よく検知、分析するために、同位体比測定の前処理段階で、アルファトラックを用いてウラン粒子を検知する技術を開発した。これにより原子炉での熱中性子照射なしに、粒子の特定が可能となった。

表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成 30 年度) (1/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
4/6	クリーンロッカーフィルター交換	CR(C-06,07)	クリーンロッカーの性能維持
5/9-10	クリーンフードファン交換(B02、C-03 2台)	CR	クリーンフードの性能維持
5/28	蒸気発生器補修工事	空調機械室	点検・修理
5/28	消火栓補給水バルブ更新工事	屋外	点検・修理
6/11-15	空調機冷温水コイル補修工事	空調機械室	点検・修理
6/13	給気 4 系統及び 5 系統露点温度検出器更新	空調機械室	点検・修理
6/19	ヒートポンプ式温水器 No.1 不具合調査	屋外	点検・調査
6/19	空調設備温湿度制御調整	空調機械室	点検・保守
7/6,7	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
7/8	中和処理装置点検	屋外	定期点検
7/5-13	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
7/10	第 1 種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/21,22	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/23	受変電設備定期点検(低圧)	電気室	定期点検
7/23	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
7/23	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/2	チラー冷凍機 RCU-1-3 冷却ファンモータ更新工事	屋外	点検・修理
8/28	廃液貯槽廃液サンプリング	廃液貯槽室	点検・保守

表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成30年度)(2/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
9/5	廃液一般排水	廃液貯槽室	点検・保守
9/10-14	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
9/20	クリーンルーム扉の修理	CR(C-02,03)	点検・保守
9/26	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
10/4	冷水配管の修理	一般実験室(D-02)	点検・修理
11/1	監視装置用 UPS 電源更新工事	中央監視室	点検・修理
11/1-14	中央監視装置更新	サービスエリア、 廃液貯槽室.機械室.一般実験室廊下	制御・警報システム性能維持
11/1-30	自動制御機器点検	サービスエリア、 廃液貯槽室.機械室.一般実験室廊下	定期点検
11/2	FFU モーター交換	プレナムチャンバー(A-11)	点検・修理
11/5	排気フィルター交換	排気機械室	点検・保守
11/5,6,16,19,20	クリーンフードの点検	クリーンルーム 一般実験室	定期点検
11/5-9	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
11/6-8	排気洗浄装置(SC-1)点検・整備	排気機械室	点検・保守
11/7-9,20,21,22	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
11/12-14	排気4系統軸受交換作業	空調機械室	点検・修理

表-3.1 : 設備保守作業一覧(平成 30 年度)(3/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/15-22	チラー冷凍機定期点検作業	屋外	定期点検
11/26	排気全系統捕集効率測定	1, 2階排気機械室	点検・保守
12/4	SC-3 給水機器の修理	排気機械室	点検・修理
12/4	超高感度煙検知器の点検	玄関、クリーンルームプレナムチャンバー	保守・点検
12/4	風量測定、風向測定(No.2)	排気機械室	排気系性能維持
12/25	各空調機外気センサー交換工事	空調機械室	点検・保守
12/25	凍結防止試験	空調機械室	点検・保守
12/25-27	チラー冷凍機 RCU-2-1 圧縮機更新工事	屋外	点検・修理
1/8	排気ダクト等の詳細点検	排気機械室	点検・保守
1/9	廃液貯槽廃液サンプリング	廃液貯槽室	点検・保守
1/10	風量測定、風向測定(No.1)	排気機械室	排気系性能維持
1/28-2/1	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム(B-09)	定期点検
2/5	SC-2 PH 計修理(アンプ交換)	排気機械室	点検・修理
毎月 1 回	pH 計校正	ホット機械室、屋外	排気洗浄装置等の性能確保

CR: クリーンルーム(Clean Room)

CH: クリーンフード(Clean Hood)

表-3.2 : 清浄度管理作業一覧(平成 30 年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
月 1 回	清浄度測定	CR、一般実験室	CR、CH 清浄度確認
5/7	清浄度回復状況確認(1)	CR(B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
6/26	清浄度回復状況確認(2)	CR(B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
7/2	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
10/10	フィルター交換 (A-07 CH(右側))	CR	CH 清浄度維持
10/15-19	定期清掃(1)	CR	CR 清浄度維持
11/2	FFU モーター交換	プレナムチャンバー	CH 清浄度維持
11/15	清浄度回復状況確認(3)	CR (B-04)	清浄度評価 (CR 長期停止後)
11/26-30	定期清掃(2)	CR	CR 清浄度維持
12/10-12	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CR 健全性確認
1/21-25	CH 等フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
3/12-14	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-4.1 : 各試料の分析に使用した U850 ウラン粒子個数、推定量及び実定量値

試料 No.		使用粒子個数	推定量、ng	実定量値、ng
10 ng	No.1	15	12.6	4.7
	No.2	16	13.1	6.2
	No.3	11	13.8	7.2
30 ng	No.4	24	36.3	10.3
	No.5	37	33.1	18.0
	No.6	33	33.6	17.6
150 ng	No.7	172	165	94
	No.8	175	166	110
	No.9	210	165	126

表-4.2 : U850 ウラン粒子試料の精製時期分析結果

試料 No.		推定精製日 (推定期間*)
10 ng	No.1	1948/10/29 (1937/8/8~1960/1/20)
	No.2	1956/3/21 (1938/12/21~1973/6/20)
	No.3	1958/5/30 (1945/7/17~1971/4/12)
30 ng	No.4	1959/7/4 (1952/5/21~1966/8/16)
	No.5	1958/12/16 (1948/4/12~1969/8/20)
	No.6	1960/8/7 (1951/4/17~1969/11/28)
150 ng	No.7	1958/12/16 (1951/1/7~1966/11/24)
	No.8	1958/9/7 (1955/5/26~1961/12/20)
	No.9	1958/12/16 (1954/7/30~1963/5/4)
Williams らの精製日 (試料名:U850 No1)		1957/5/26

※「推定期間」は、推定精製日の不確かさ(95%信頼区間)を意味する

表-5.1 : 検討した陰イオン交換分離実験条件

作業日	溶離液組成	溶離液量 (mL)	分画番号	所要時間(分)
【1日目】	30%塩酸	2 (分離溶液として) 2 (溶離液として)	F-1	78
		5	F-2	38
	8M 塩酸	4	F-3	72
【2日目】	-0.05M 塩酸ヒドロキシルアミン -0.05M アスコルビン酸	4	F-4	72
		4	F-5	64
	8M 塩酸-1M フッ化水素酸	8	F-6	136
	8M 硝酸	3	F-7	45
	9M 塩酸-0.2M 硝酸	4	F-8	83
【3日目】	0.2M 塩酸-1M フッ化水素酸	4	F-9	55

表-5.2 : 主な元素の回収率(溶出率)

No.	溶離液組成	溶出率(%)				
		U	Pu	Fe*	W	主な溶出元素
1	30%塩酸	0	0.2	4	1	Na, Ca, La, Cr, Mn, Ni, Pt, Pb, Th
2	8M 塩酸 -0.05M 塩酸ヒドロキシルアミン -0.05M アスコルビン酸	0	98	5	2	Pu, Cu
3	8M 塩酸-1M フッ化水素酸	0.8	2	0	93	W
4	8M 硝酸	4.7	0.1	80	3	Fe, Co, Ga, Cd, Te,
5	9M 塩酸-0.2M 硝酸	5.2	0	5	0.6	
6	0.2M 塩酸-1M フッ化水素酸	89	0.2	6	0.4	U

表-5.3 : α 線測定装置における ^{238}U のバックグラウンド測定結果及び定量下限量

測定回	^{238}U 測定エネルギー領域の B.G. 計数值 ^{※1}
1	3
2	10
3	9
4	7
5	4
6	11
7	12
8	8
9	9
10	10
定量下限量 ^{※2}	997 ng(試料全量あたり)

※1 測定の関心領域(ROI)は 4.0MeV~4.2MeV を用い、測定時間は 604800 秒(7 日間)とした。

※2 計数効率:20%、試料分取率:2%の条件で測定した場合の値。

表-5.4 : 模擬試料中のウラン定量結果

試料	試料中 U 量 (ng)	U 定量値 (ng)
1	22	16
2	2.1	1.8
3	1.1	0.9
4	0.2	検出されず

表-5.5 : 入口及び出口スリット幅の組合せと質量分解能及び信号強度の関係

出口スリット幅 (μm)	500			
出口スリット幅(μm)	250	200	150	100
質量分解能	2,523	2,560	2,619	2,713
信号強度 (counts $\cdot\text{s}^{-1}$)	2.65×10^5	2.32×10^5	1.89×10^5	1.33×10^5

出口スリット幅(μm)	250			
出口スリット幅(μm)	175	150	125	100
質量分解能	3,899	3,968	4,136	4,257
信号強度(counts $\cdot\text{s}^{-1}$)	1.98×10^5	1.79×10^5	1.55×10^5	1.28×10^5

表-5.6 : 検出器(L2, L1, C, H1 及び H2)のバックグラウンド値

検出器	検出器電圧 (V)	基準値 (カウント/分)	測定値 (カウント/分)
L2	1818	< 3	0.32
L1	1743	< 3	0.69
C	1951	< 3	0.27
H1	1893	< 3	0.43
H2	1723	< 3	0.083

表-5.7 : SG-SIMS 及び LG-SIMS で測定したウラン粒子の分析結果

	U4P	U4E	U5P	U5E	U6P	U6E	U8P	U8E
SG-SIMS	4.1310 E-03	1.1672 E-04	5.8234 E-01	3.1439 E-03	4.3744 E-03	2.4508 E-04	9.9409 E+01	3.1556 E-03
LG-SIMS	4.0190 E-03	9.4657 E-05	5.7118 E-01	1.1387 E-03	4.3590 E-03	1.1193 E-04	9.9420 E+01	1.1123 E-03

表-7.1 : SG-SIMS と LG-SIMS の各同位体の測定時間

Isotopes	Measurement time (s)				
	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁶ U	²³⁸ U	²³⁸ UH
SG-SIMS	4	2	4	2	4
LG-SIMS	8				

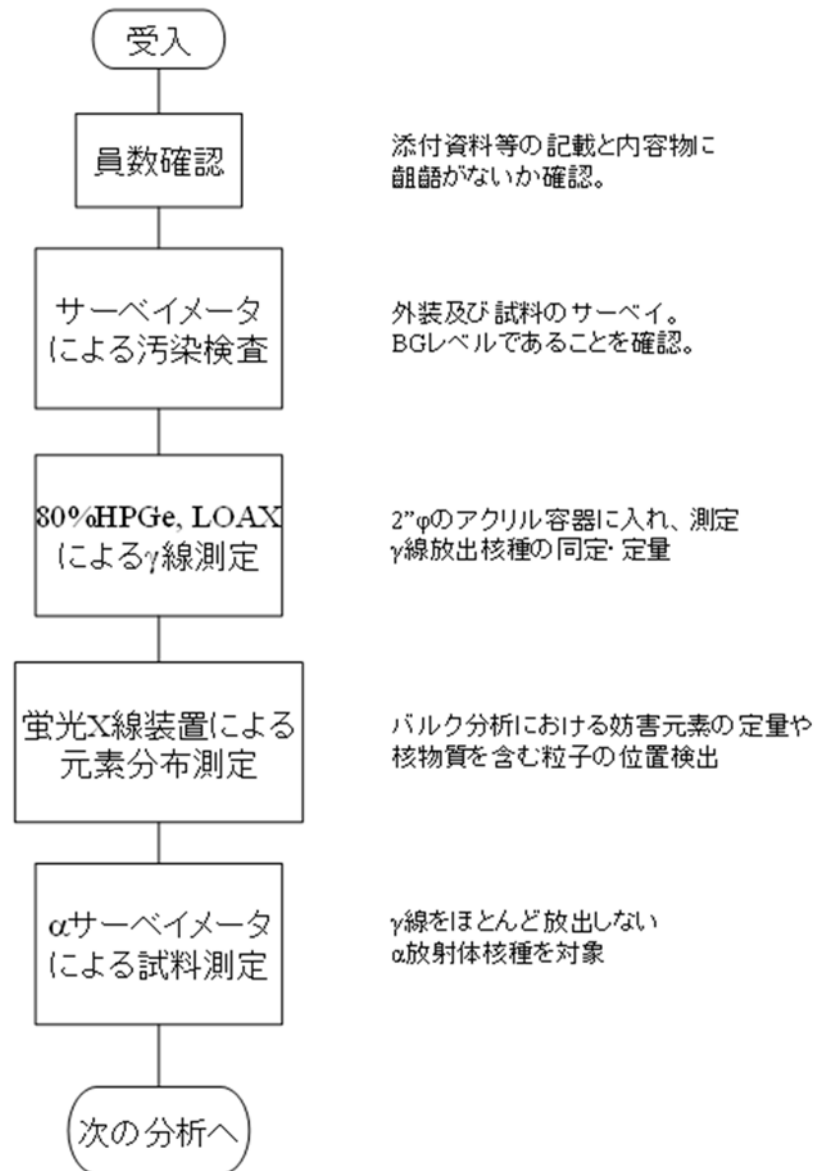


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

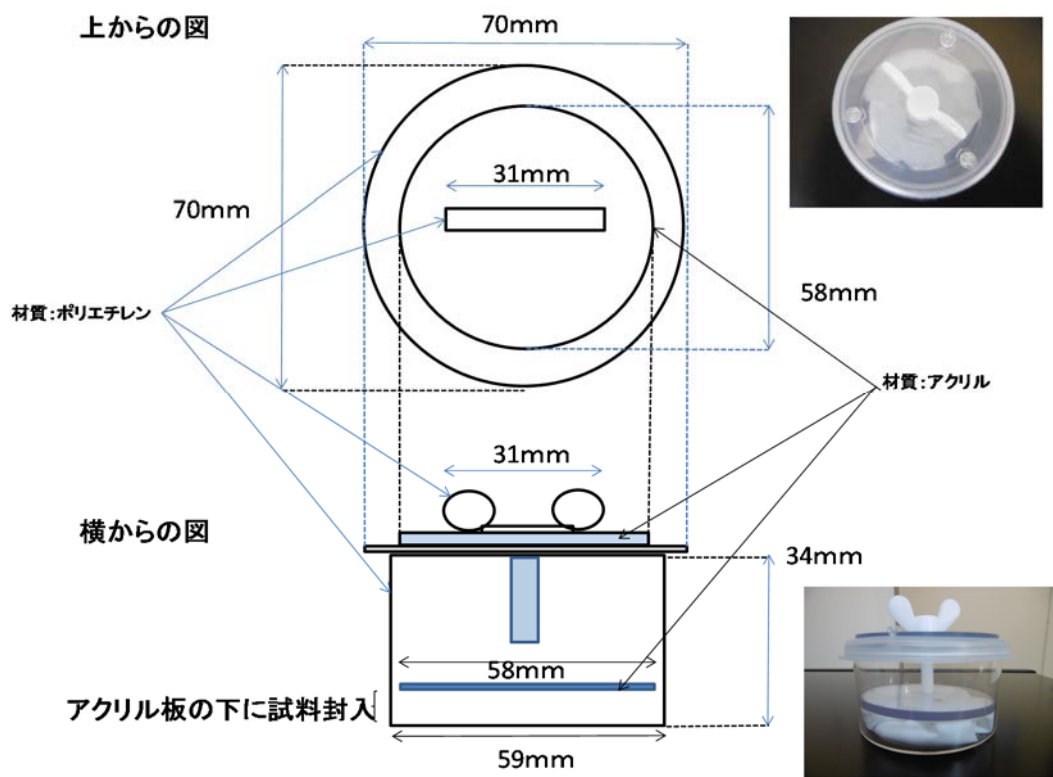
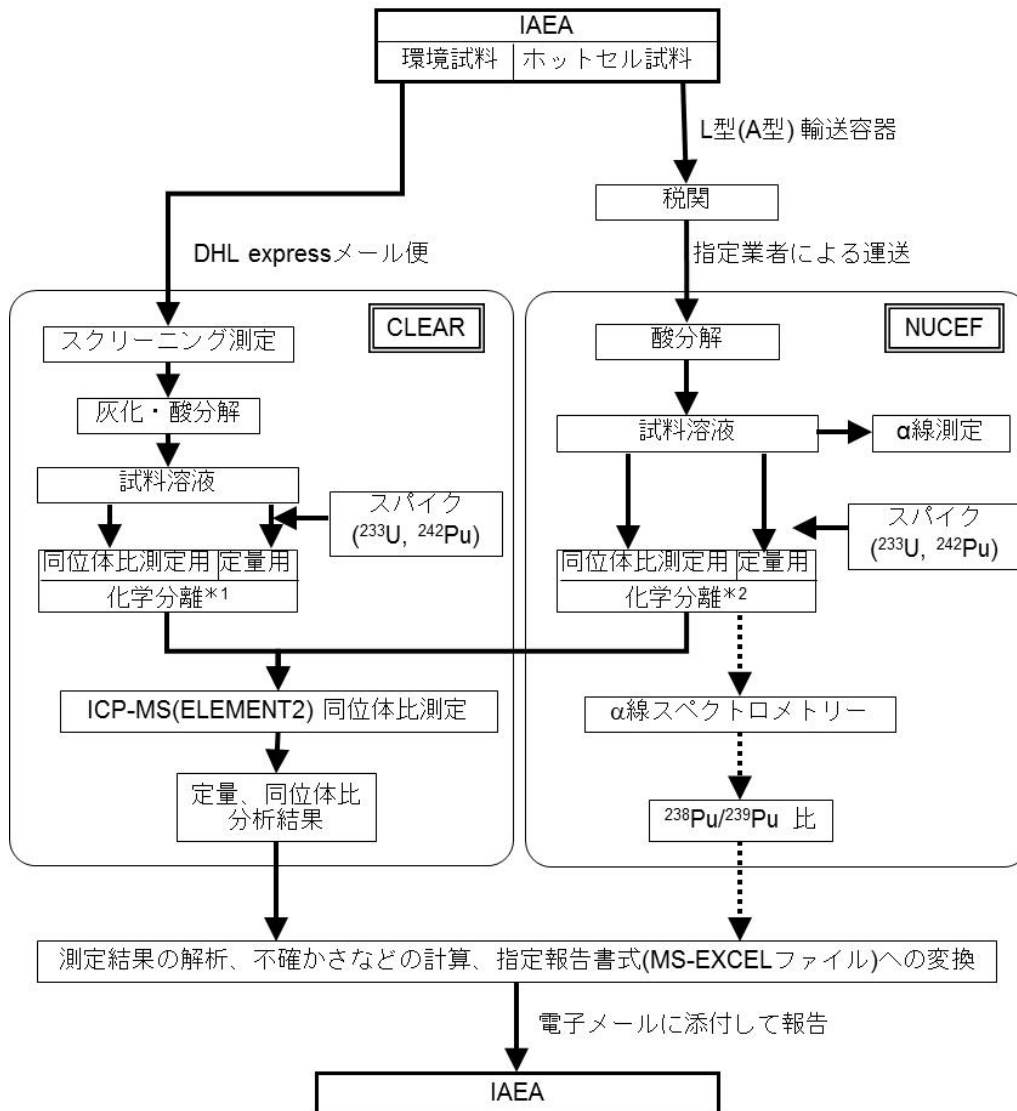


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*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

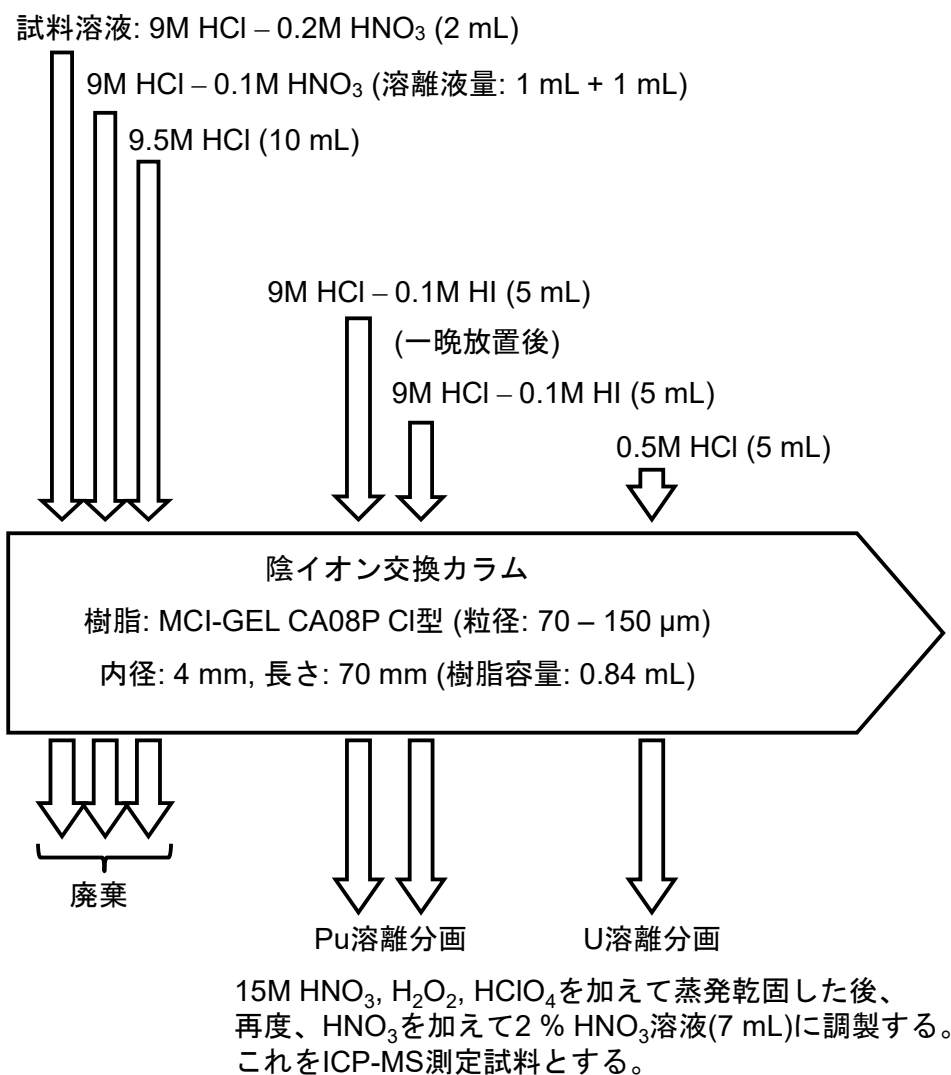


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

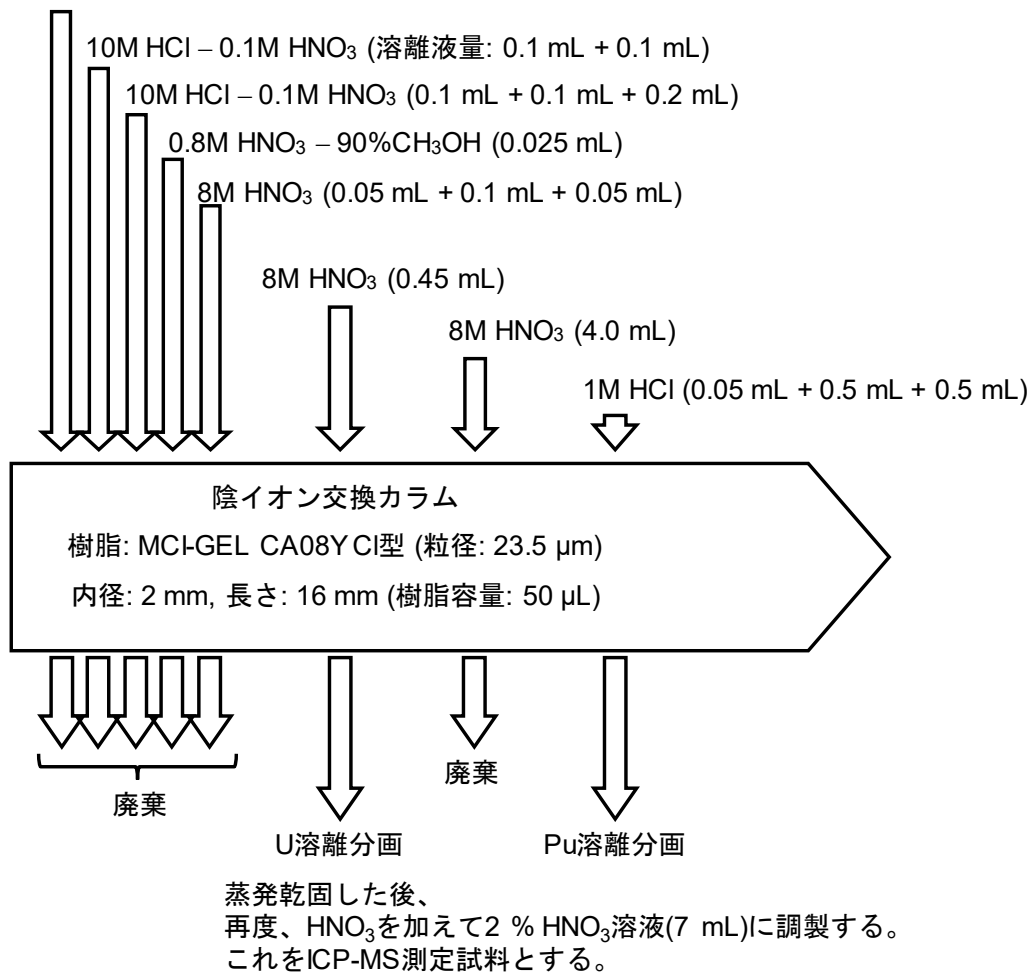


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

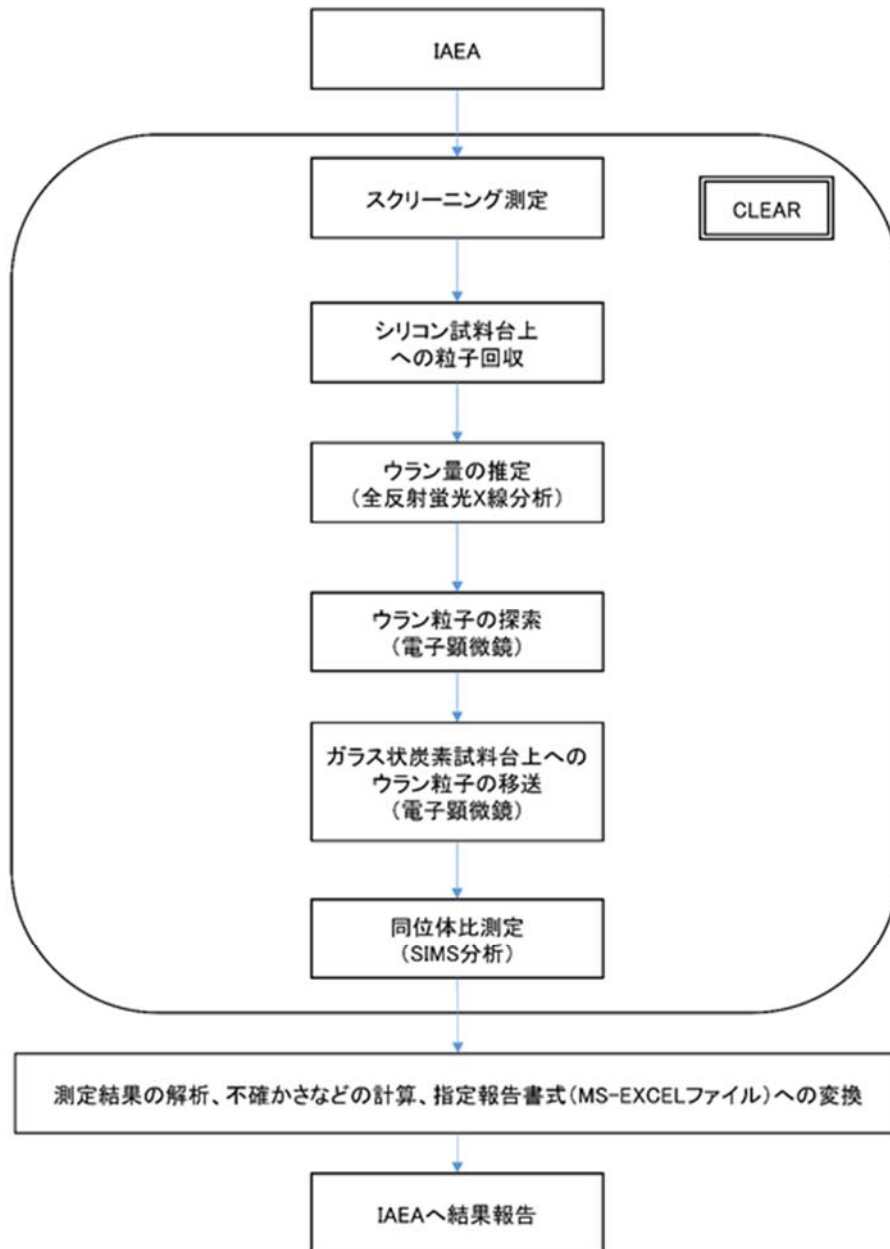


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

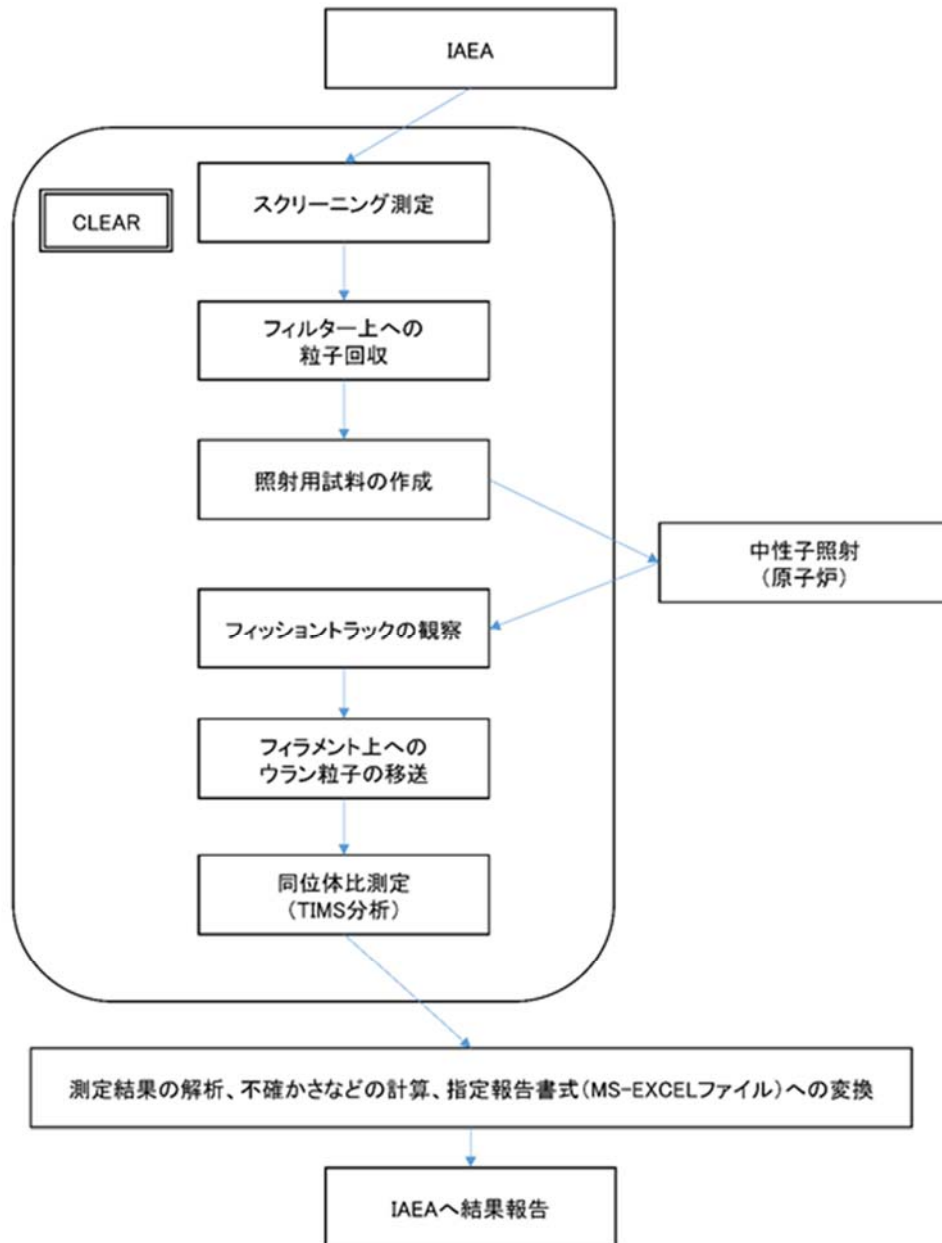


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

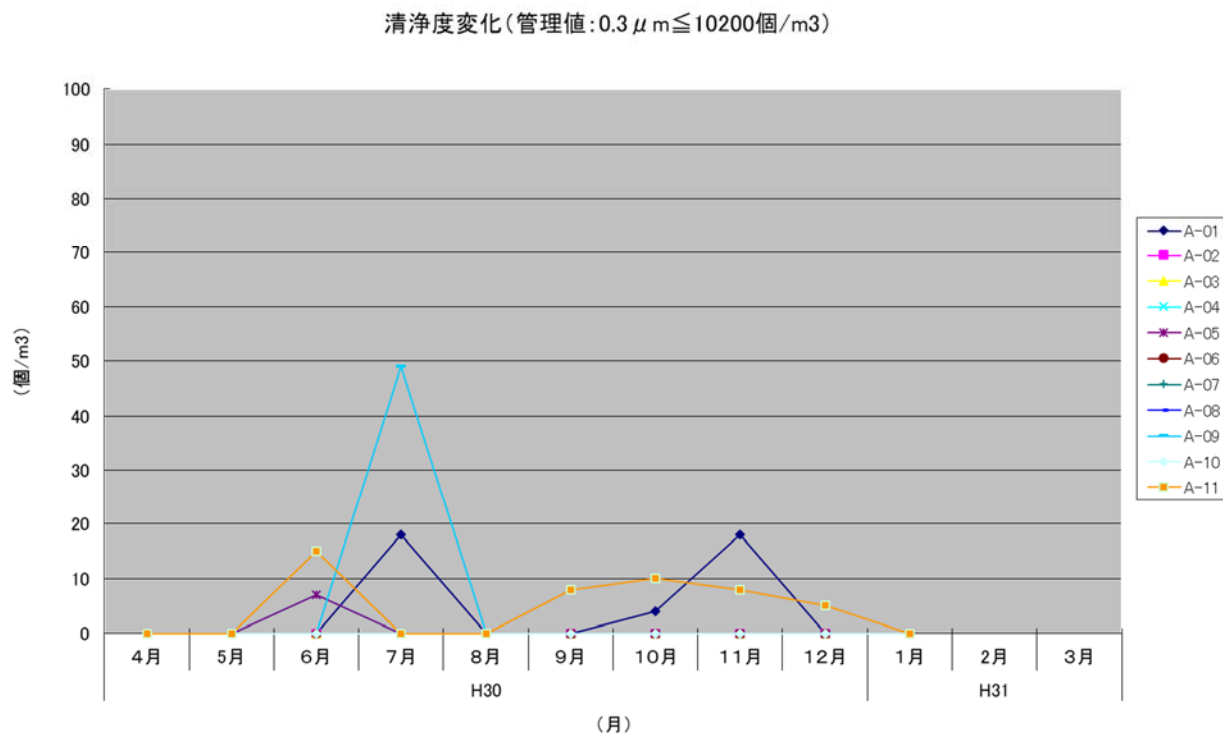


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

清浄度変化(管理値: $0.3 \mu m \leq 102000$ 個/m³)

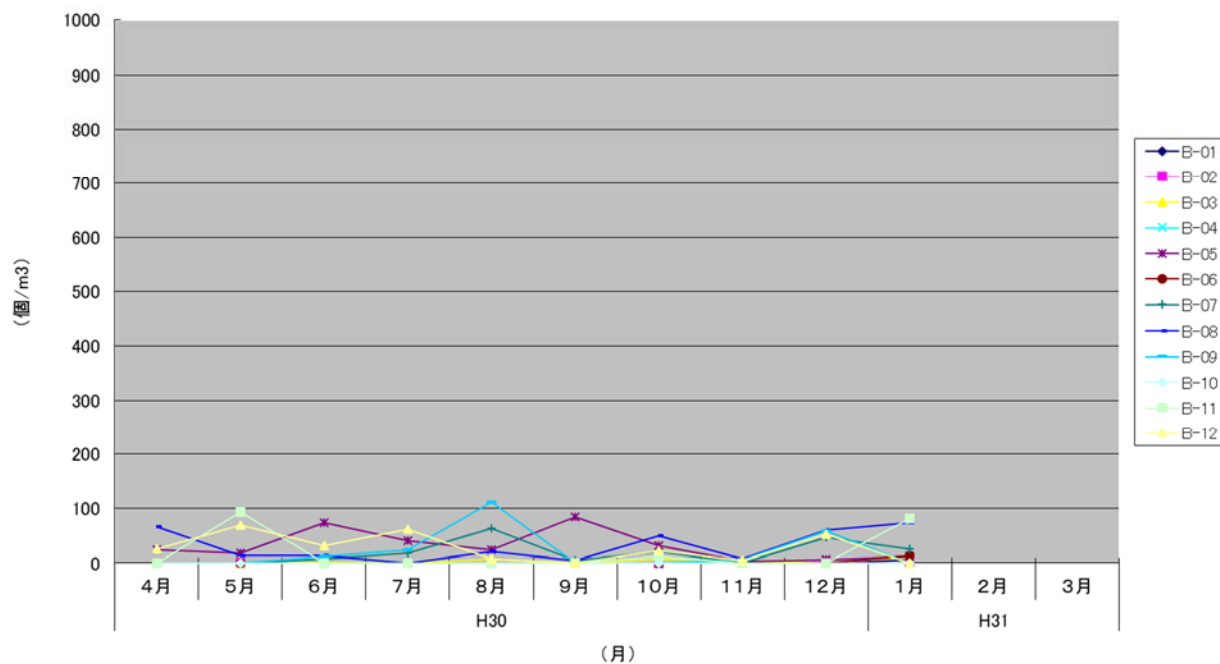


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

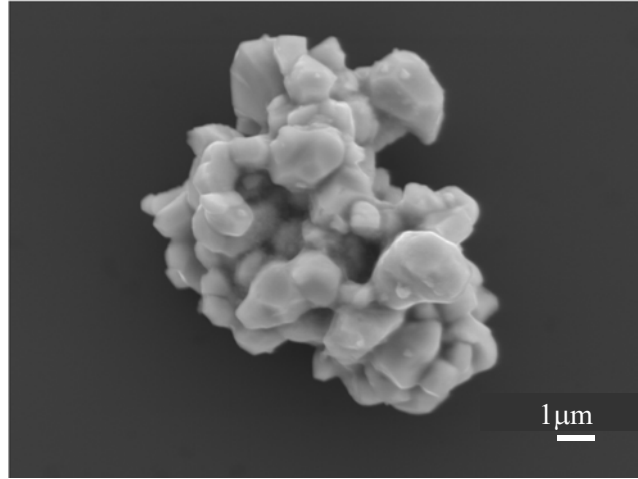
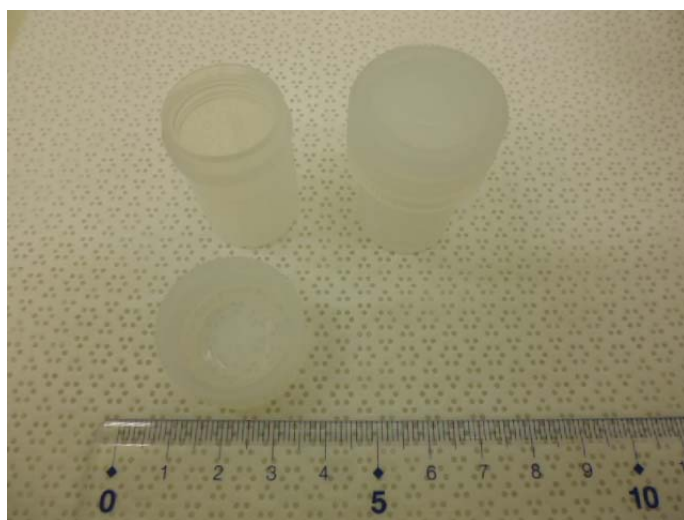
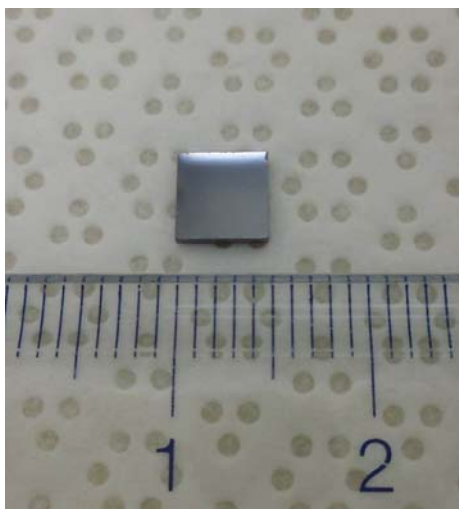


図-4.1 : 検討に使用したウラン粒子と同種の粒子の電子顕微鏡像



上段:Si チップ(5 mm 角)、下段:7 mL PFA ジャー

図-4.2 : ウラン粒子溶解に使用した器具

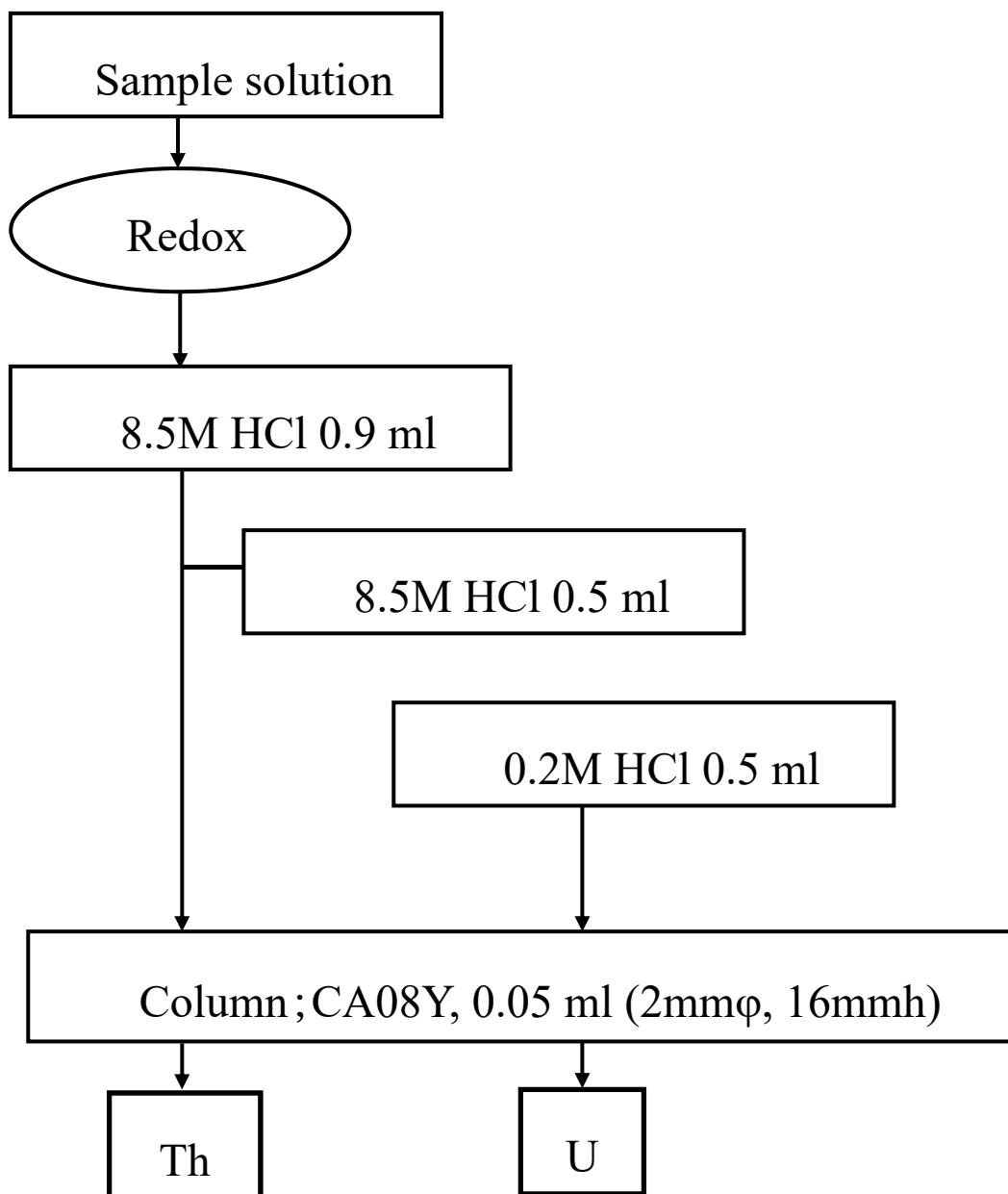
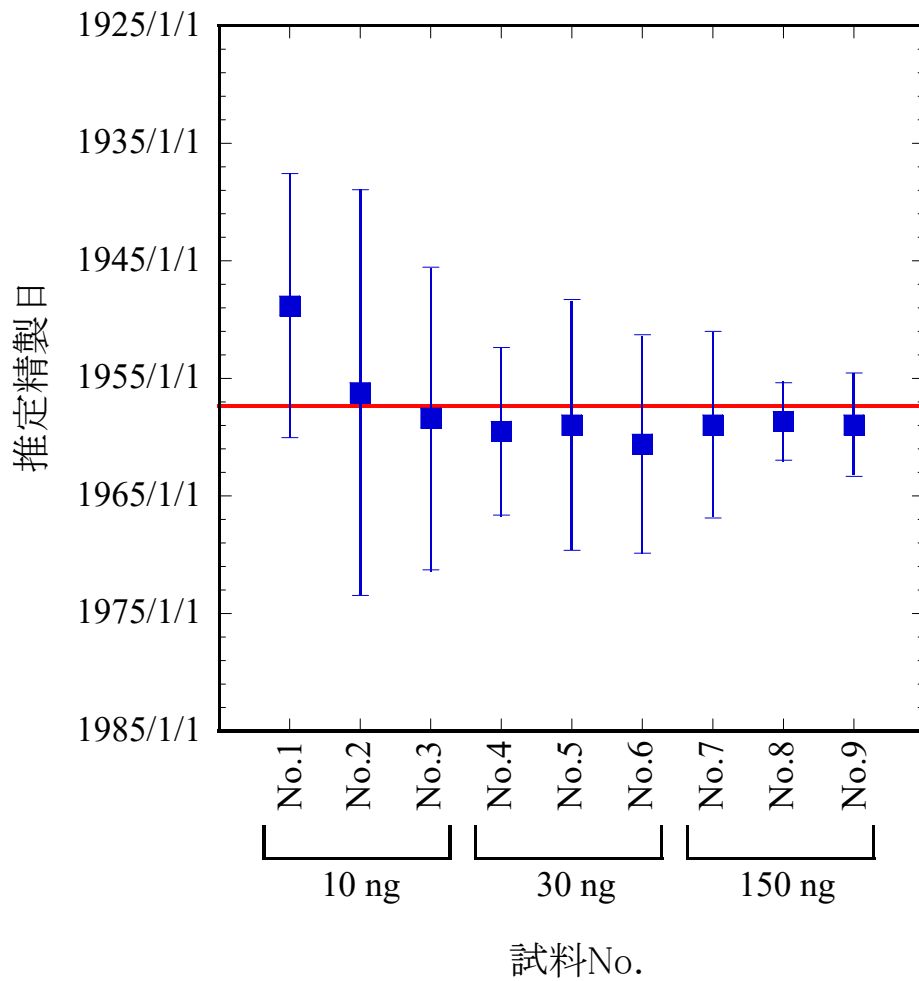


図-4.3 : ウラン粒子試料に用いた分離スキーム



エラーバーは 95%信頼区間を示す

図-4.4 : U850 ウラン粒子試料の精製時期分析結果

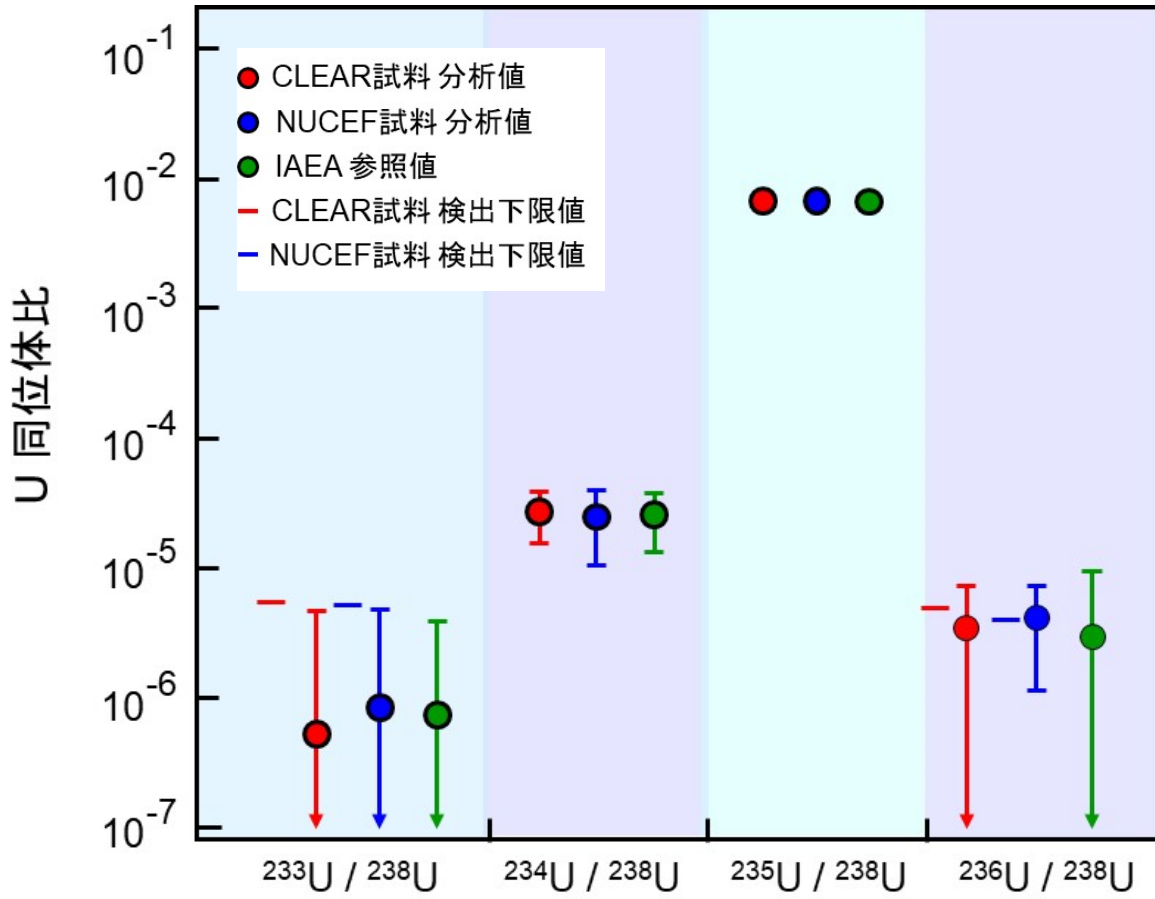


図-5.1 : IAEA-QC 試料のウラン同位体比測定結果

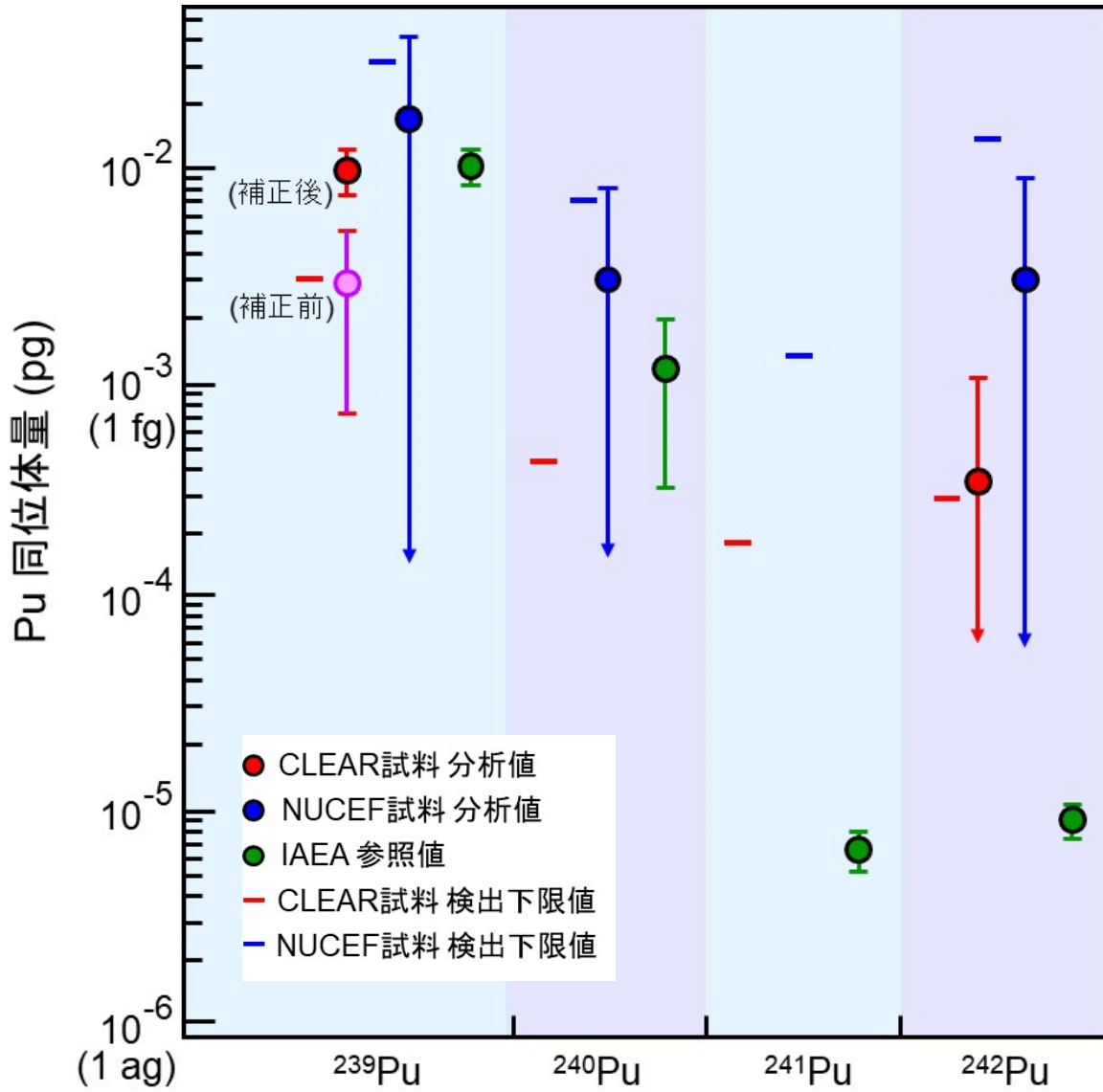


図-5.2 : IAEA-QC 試料のプルトニウム同位体量測定結果

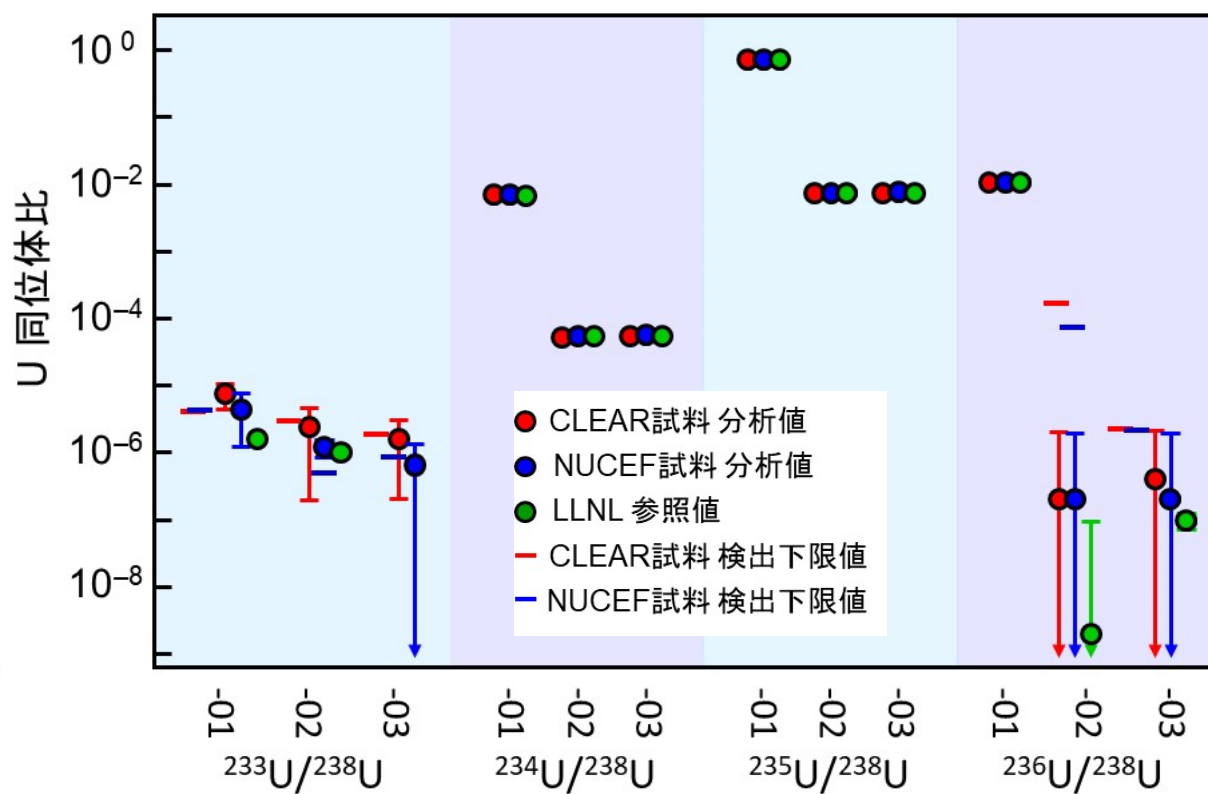


図-5.3 : 米国 DOE ラウンドロビン試料のウラン同位体比測定結果

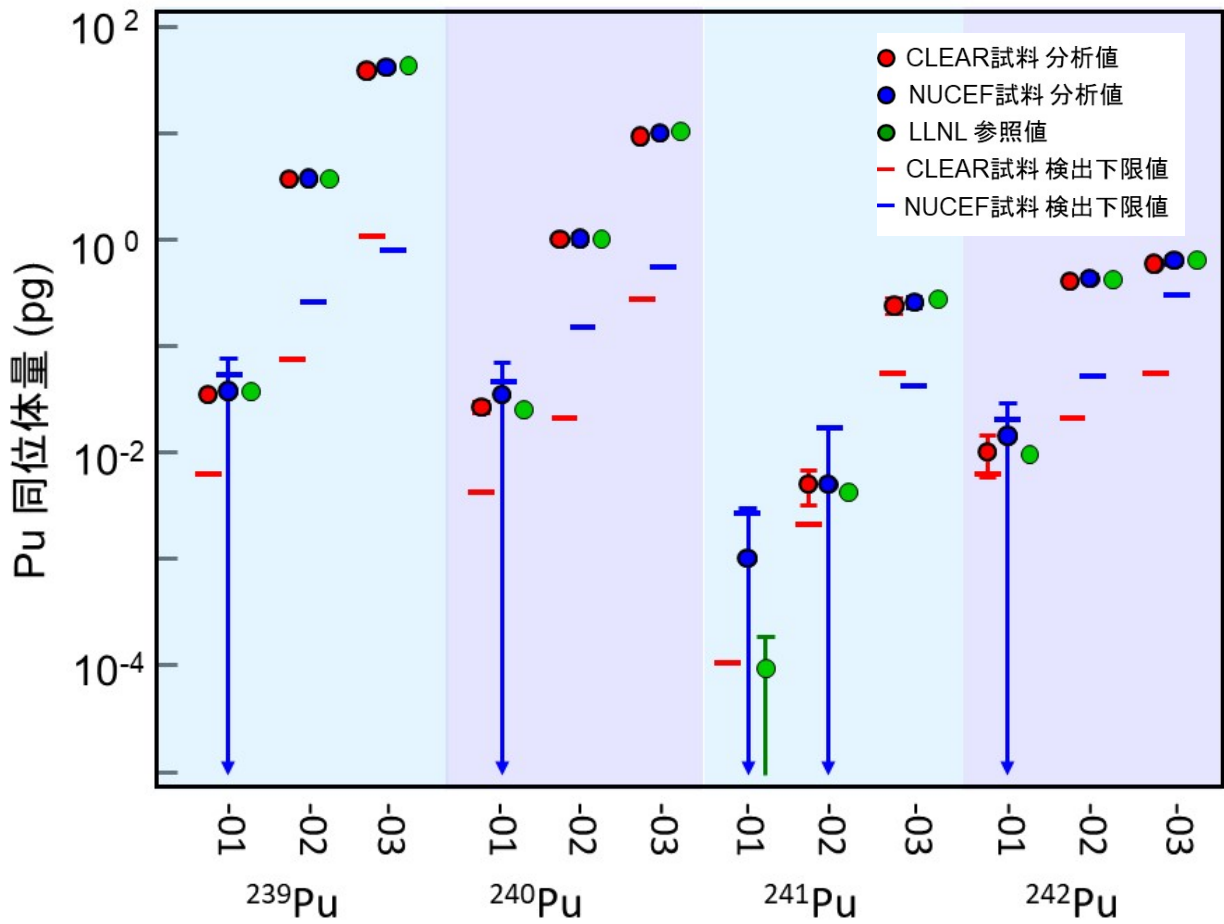


図-5.4 : 米国 DOE ラウンドロビン試料のプルトニウム同位体量測定結果

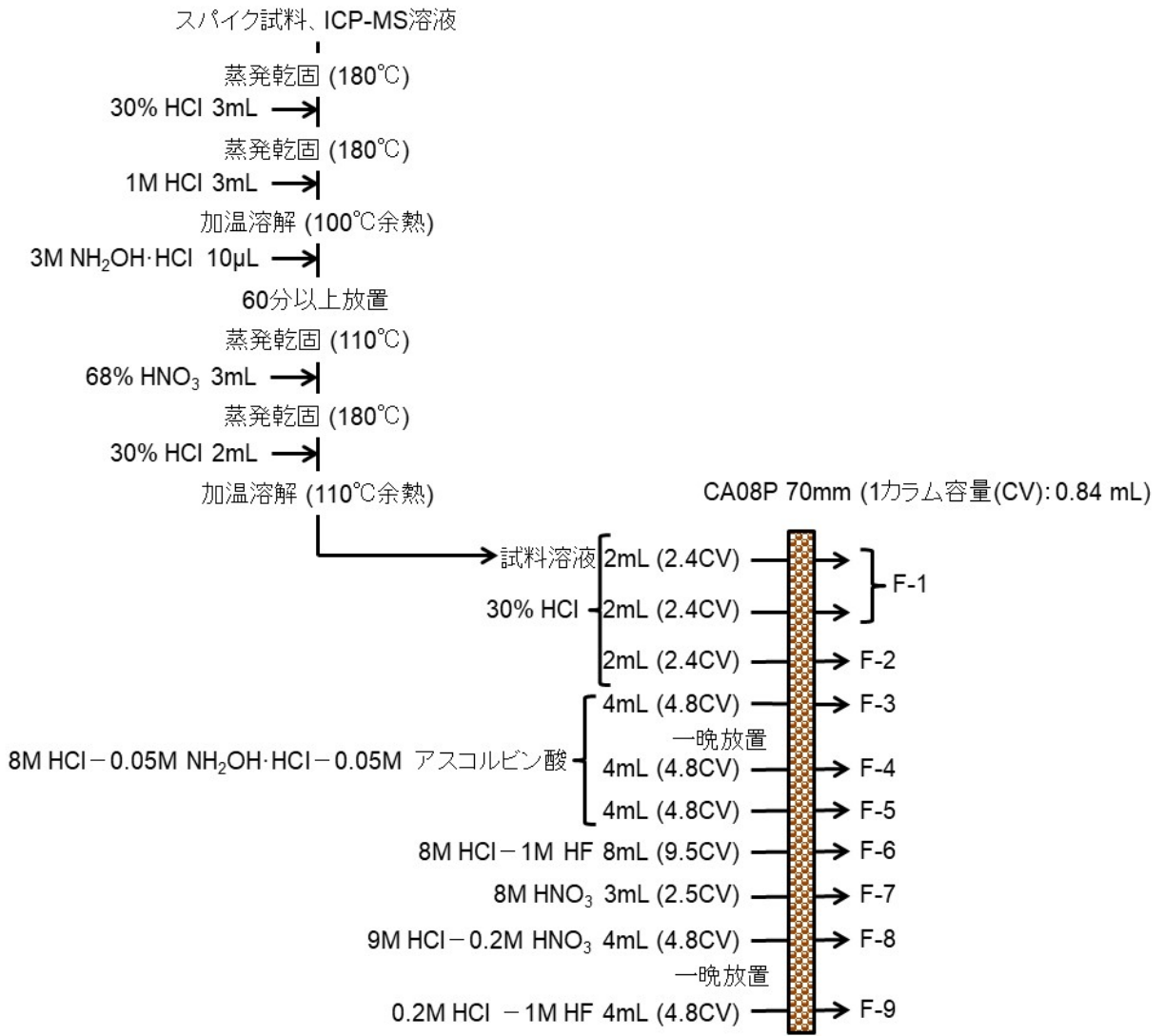


図-5.5 : バルク分析用イオン交換分離実験の概要

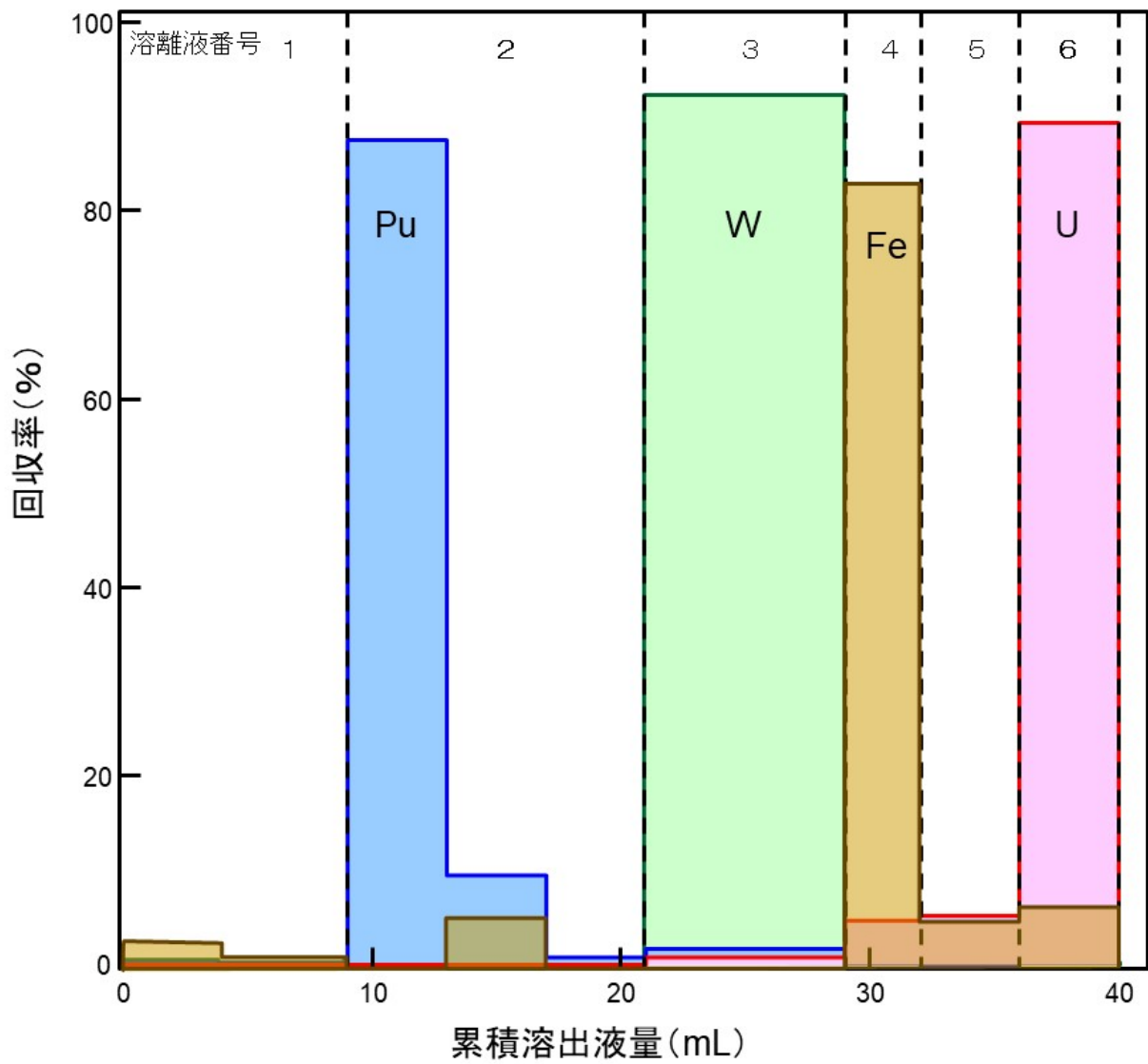
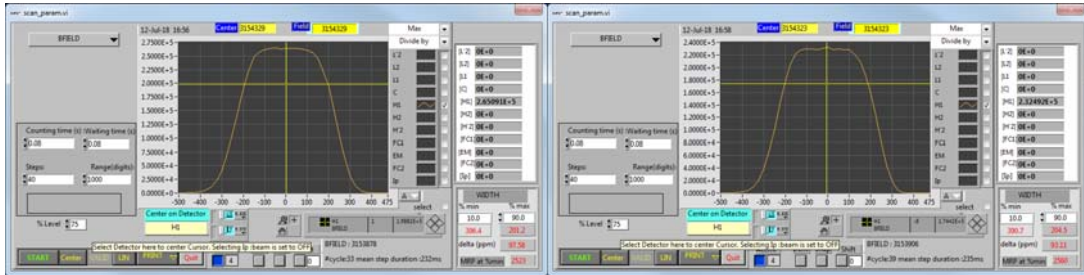


図-5.6 : 検討した溶離液組成でイオン交換分離した U、Pu 及び妨害元素の溶離曲線

(a) 入口幅: $250\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $500\ \mu\text{m}$
 信号強度: $2.65 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 2,523

(b) 入口幅: $200\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $500\ \mu\text{m}$
 信号強度: $2.32 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 2,560



(c) 入口幅: $150\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $500\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.89 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 2,619

(d) 入口幅: $100\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $500\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.33 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 2,713

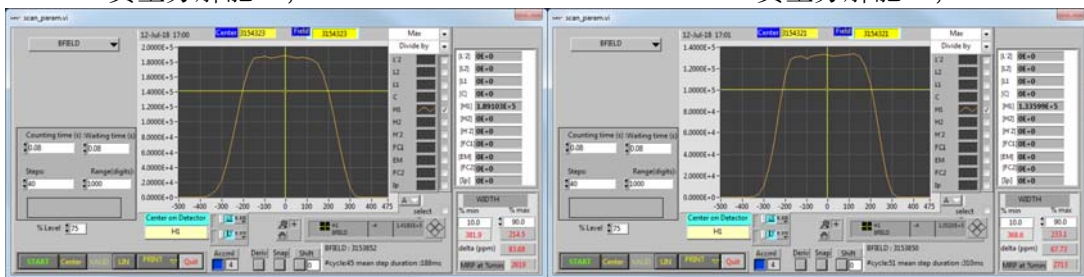
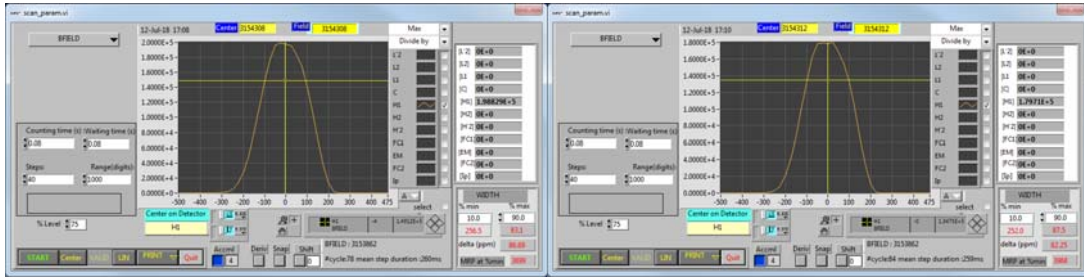


図-5.7 : スリット幅と信号強度及び質量分解能との関係(出口スリット幅: $500\ \mu\text{m}$)

(a) 入口幅: $175\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $250\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.98 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 3,899

(b) 入口幅: $150\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $250\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.79 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 3,968



(c) 入口幅: $125\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $250\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.55 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 4,136

(d) 入口幅: $100\ \mu\text{m}$ 、出口幅: $250\ \mu\text{m}$
 信号強度: $1.28 \times 10^5\ \text{cps}$
 質量分解能: 4,257

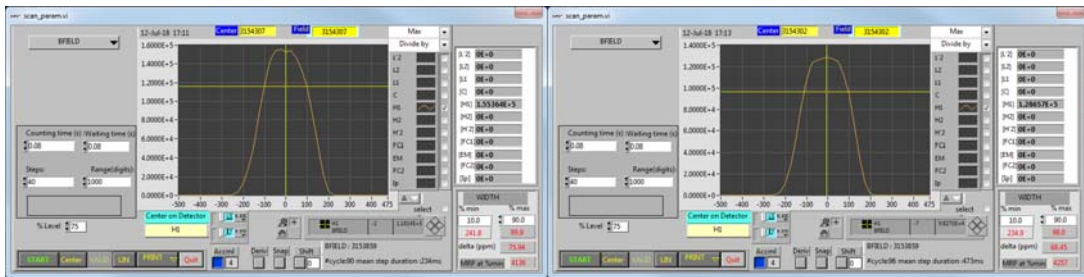
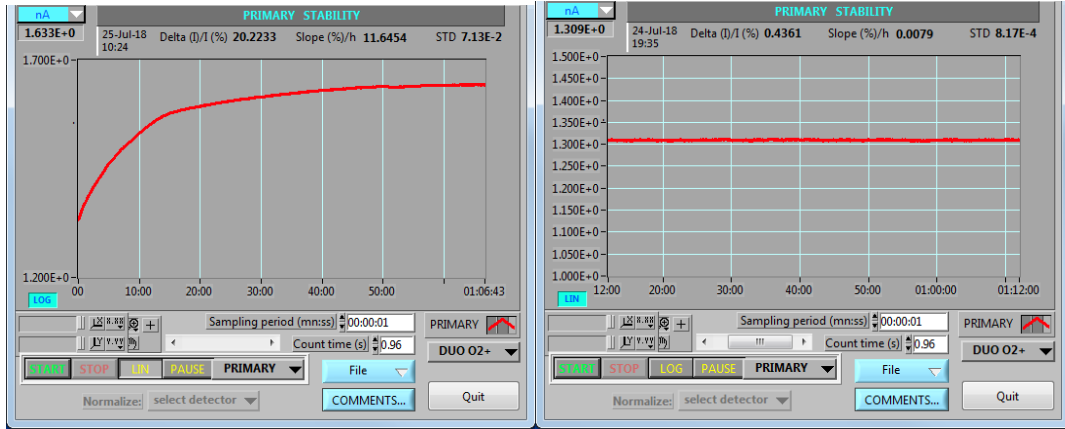


図-5.8 : スリット幅と信号強度及び質量分解能との関係(出口スリット幅: $250\ \mu\text{m}$)



(装置立上げ後1時間)

(装置安定化後1時間)

図-5.9 : 一次イオンビームの安定性

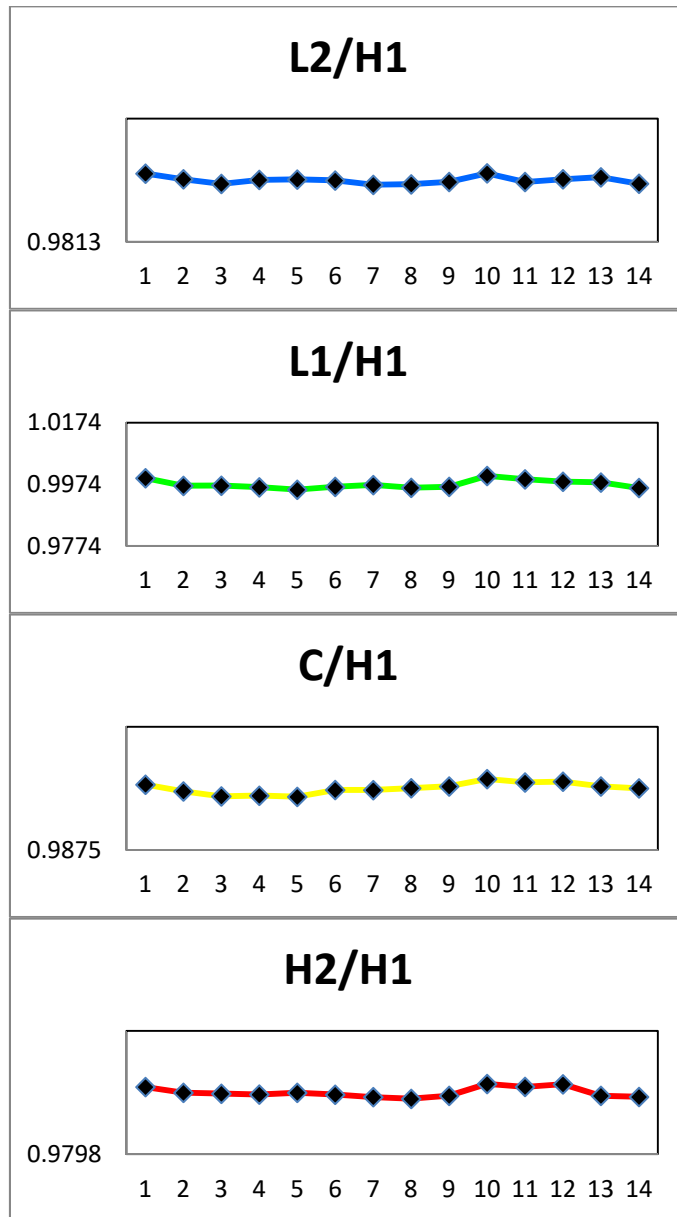


図-5.10 : 各検出器の検出効率比

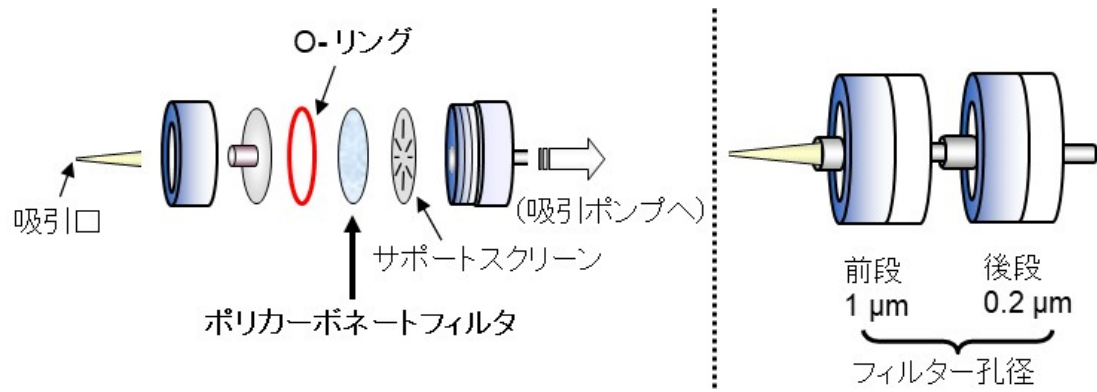


図-5.11 : 粒子回収用吸引フォルダの構造



図-5.12 : 粒子回収作業の様子

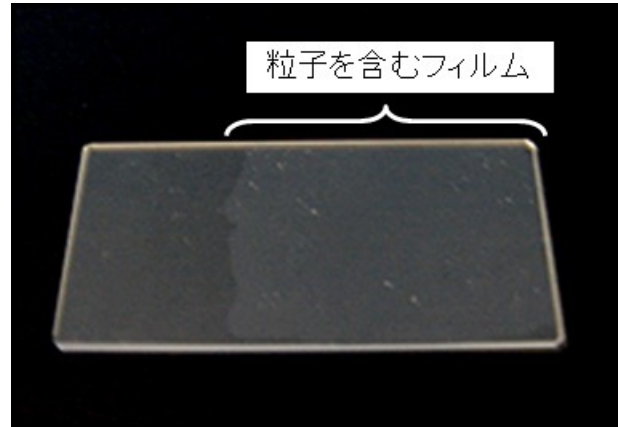


図-5.13 : ガラス板上で乾燥させた回収粒子を含むフィルム

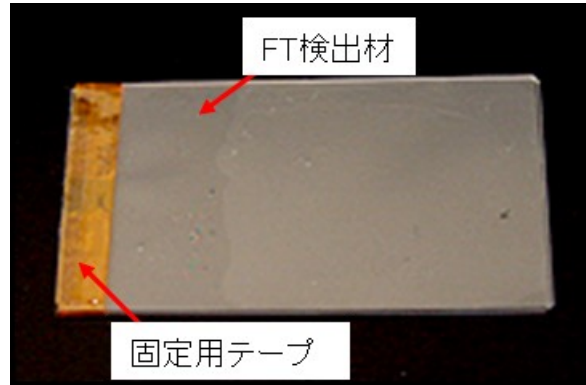


図-5.14 : テープで固定したガラス板(粒子回収フィルム)とFT 検出材

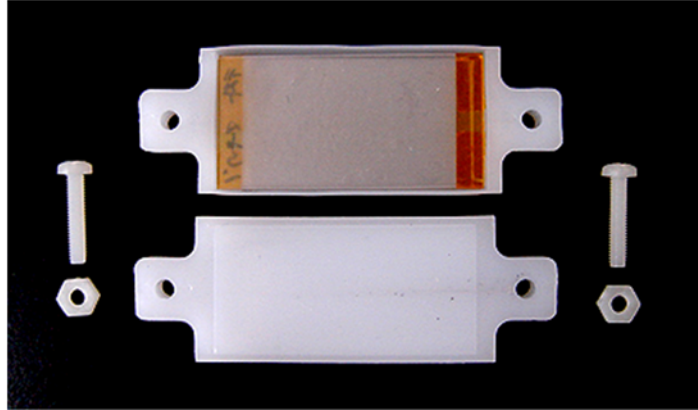


図-5.15 : 照射試料と固定用治具

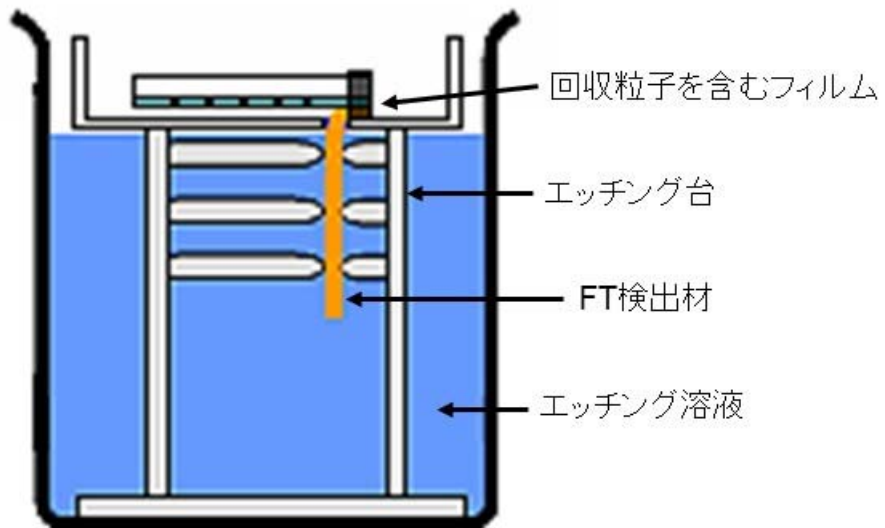


図-5.16 : エッチング治具の模式図

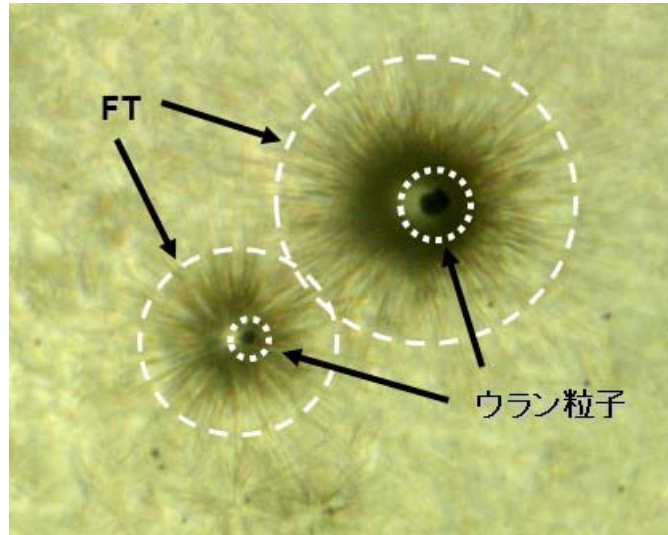


図-5.17 : FT 像により特定されたウラン粒子(光学顕微鏡写真)

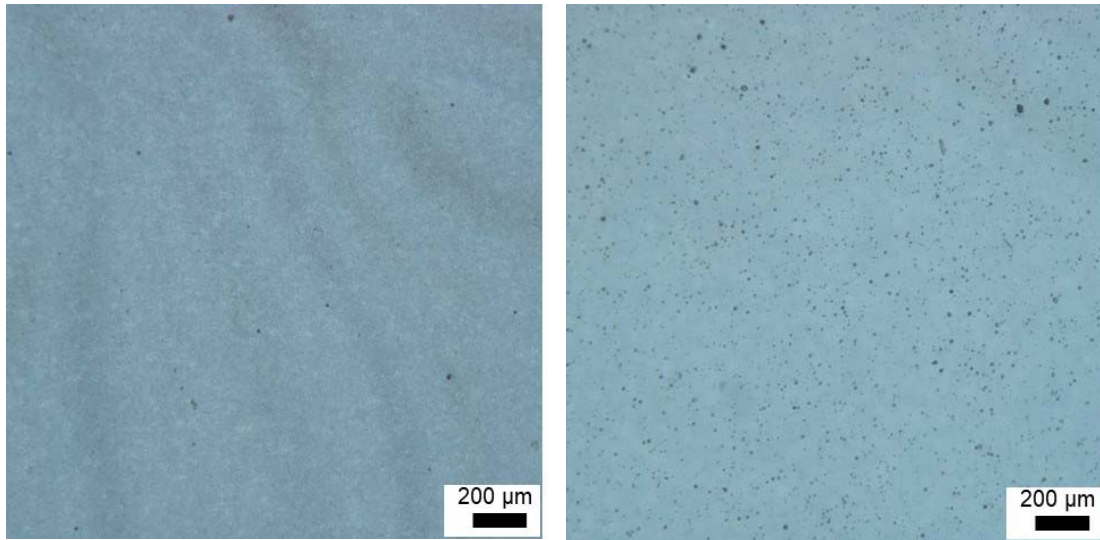


図-5.18 : 粒子 (>粒径 $1\ \mu\text{m}$) を少なめに回収したフィルム(左)と多めに回収したフィルム(右)

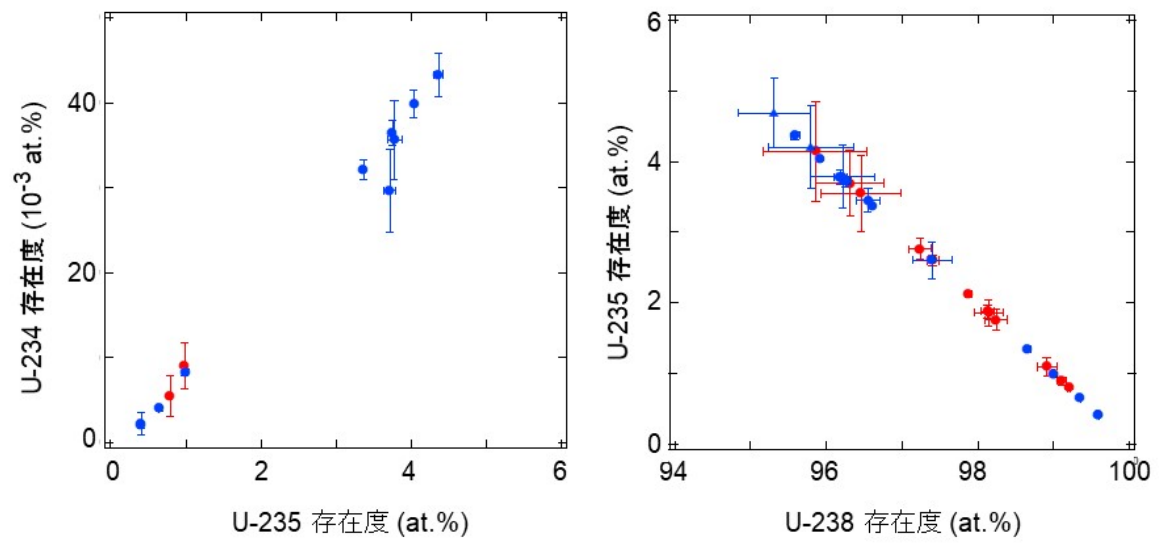


図-5.19 : 試料 2 の分析結果

回収粒子少なめ: ● 1 μm フィルター捕集粒子

回収粒子多め: ● 1 μm フィルター捕集粒子、▲ 0.2 μm フィルター捕集粒子

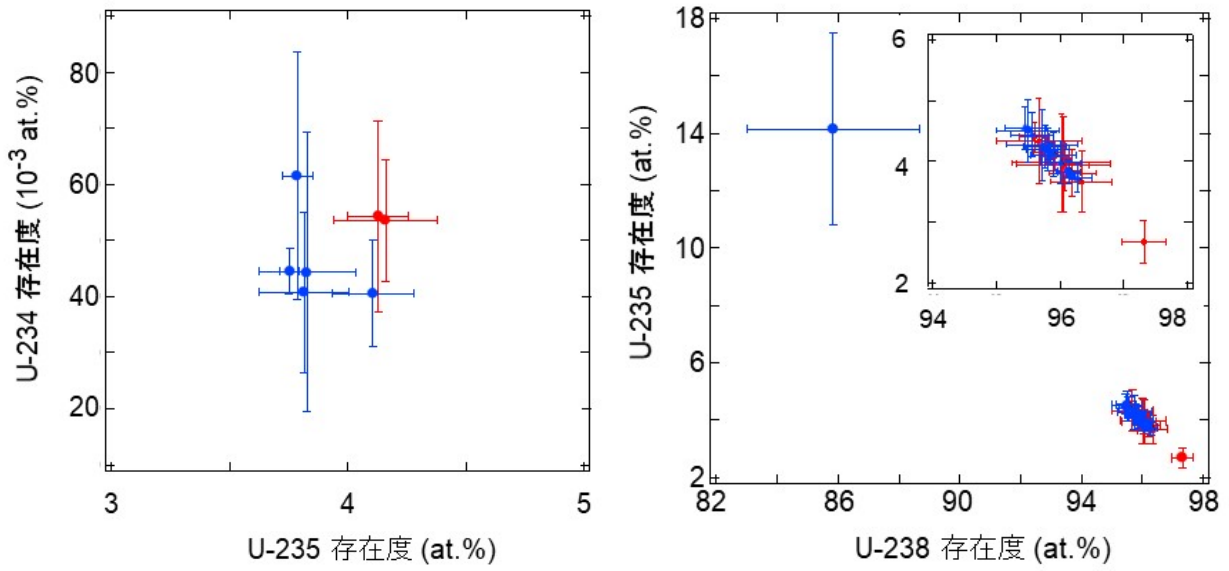


図-5.20 : 試料3の分析結果

回収粒子少なめ: ● 1 μ m フィルター捕集粒子

回収粒子多め: ● 1 μ m フィルター捕集粒子、▲ 0.2 μ m フィルター捕集粒子

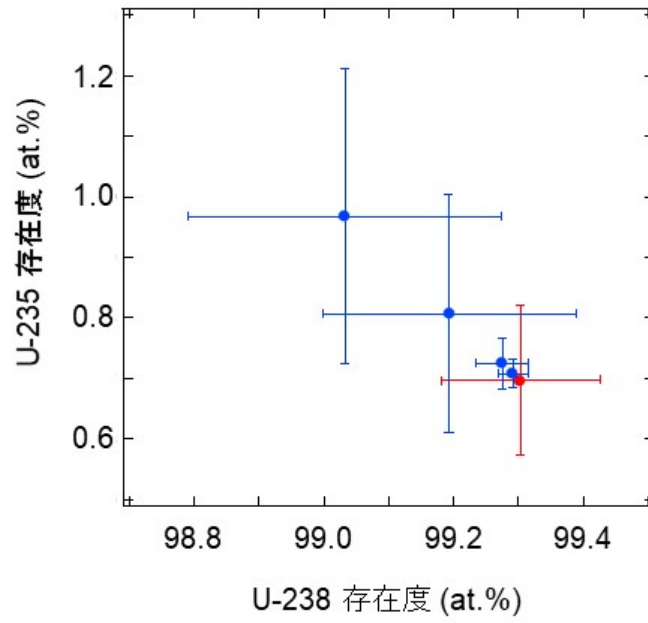


図-5.21 : 試料4の分析結果

回収粒子少なめ: ● 1 μm フィルター捕集粒子

回収粒子多め: ● 1 μm フィルター捕集粒子

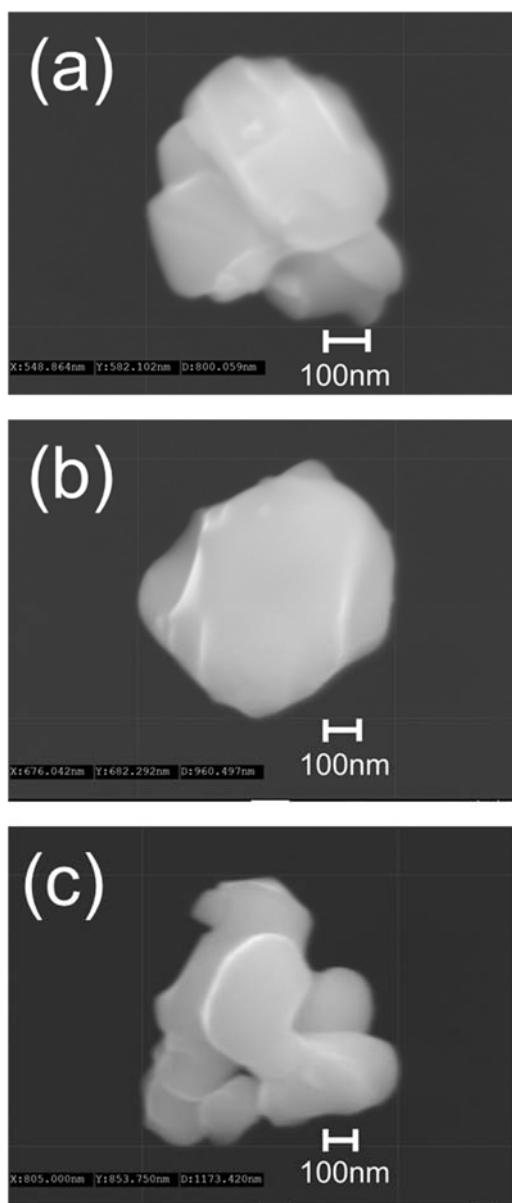


図-5.22 : 測定に用いた(a) $0.6 \mu\text{m}$ 、(b) $0.7 \mu\text{m}$ 及び(c) $0.8 \mu\text{m}$ の直径のウラン粒子

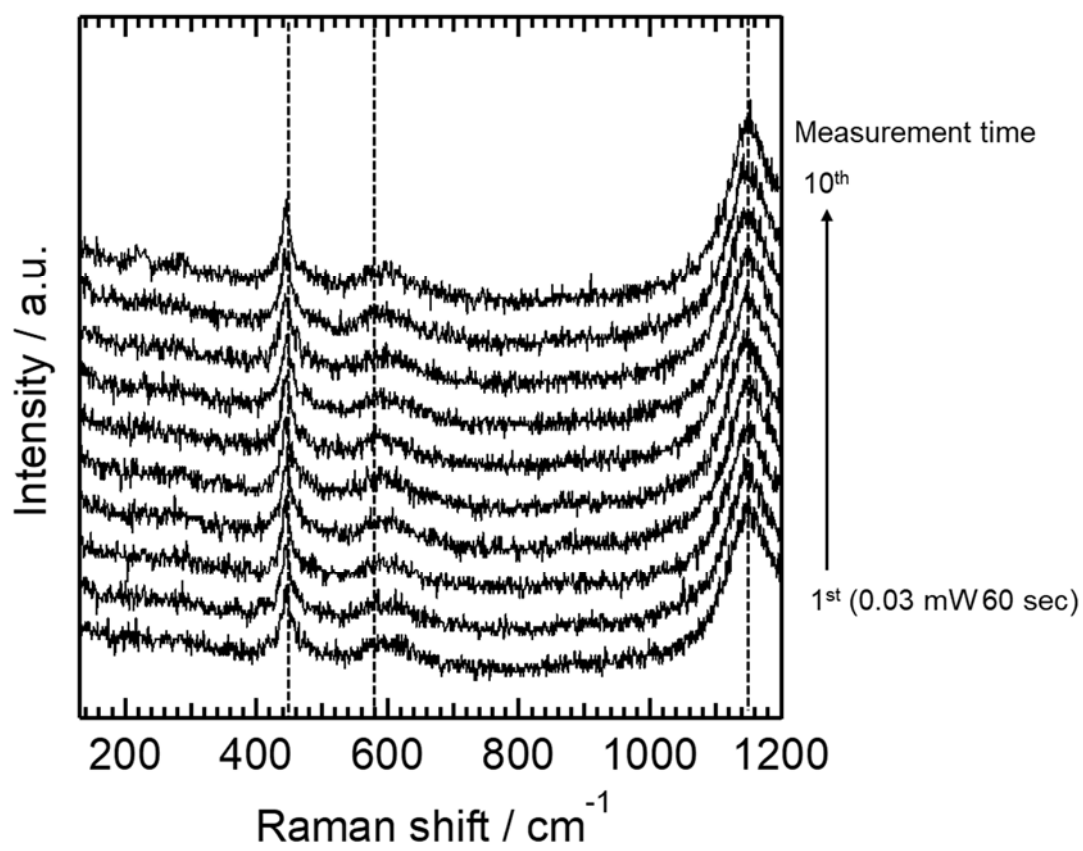


図-5. 23 : 顕微ラマン分光測定中の UO_2 微粒子のラマンスペクトル

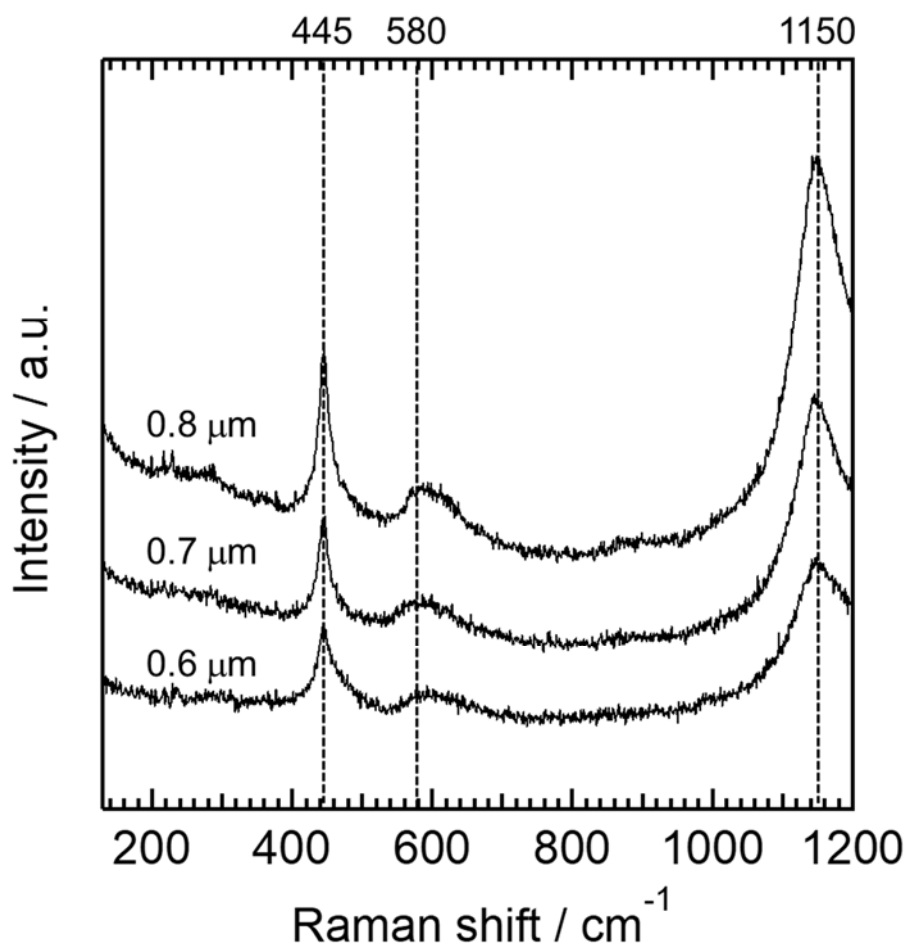


図-5. 24 : 0.6 μm 、0.7 μm 及び 0.8 μm の直径の UO_2 粒子のラマンスペクトル測定結果

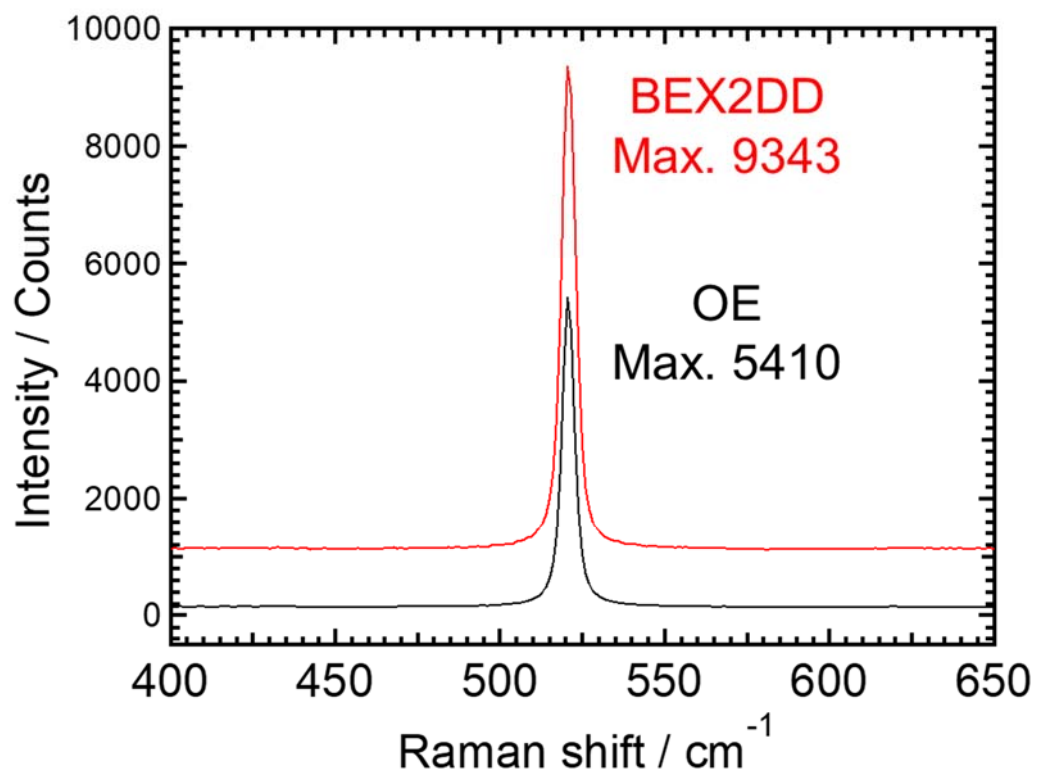


図-5.25 : 検出器の違いによるシリコン基板のラマンスペクトルの比較

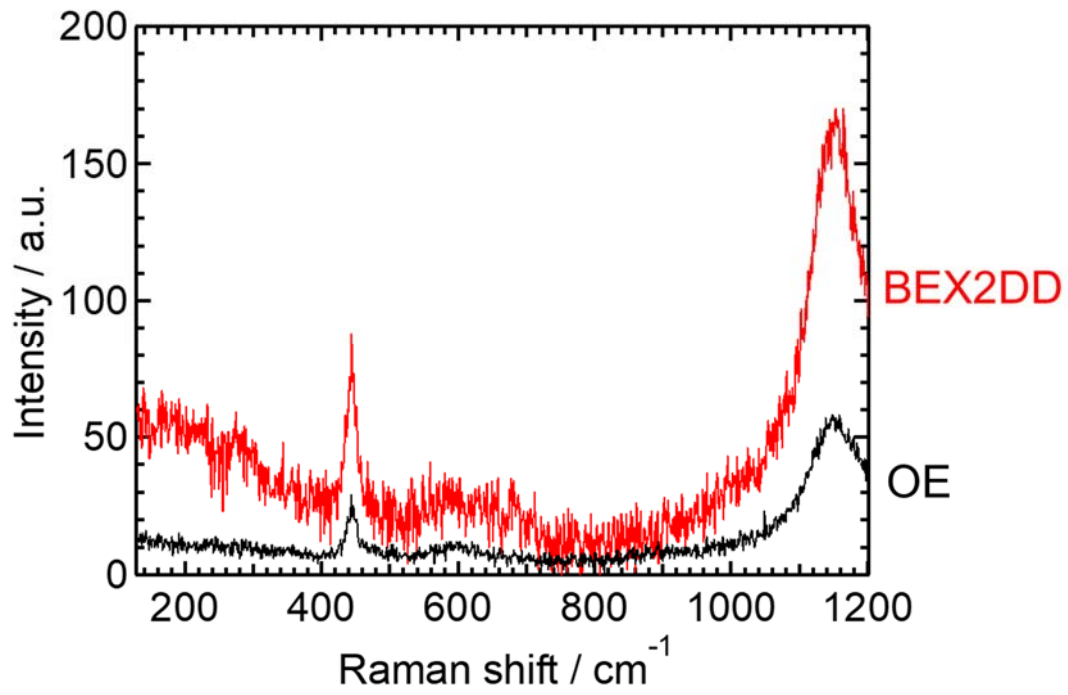


図-5.26 : 検出器の違いによる UO_2 粒子のラマンスペクトルの比較

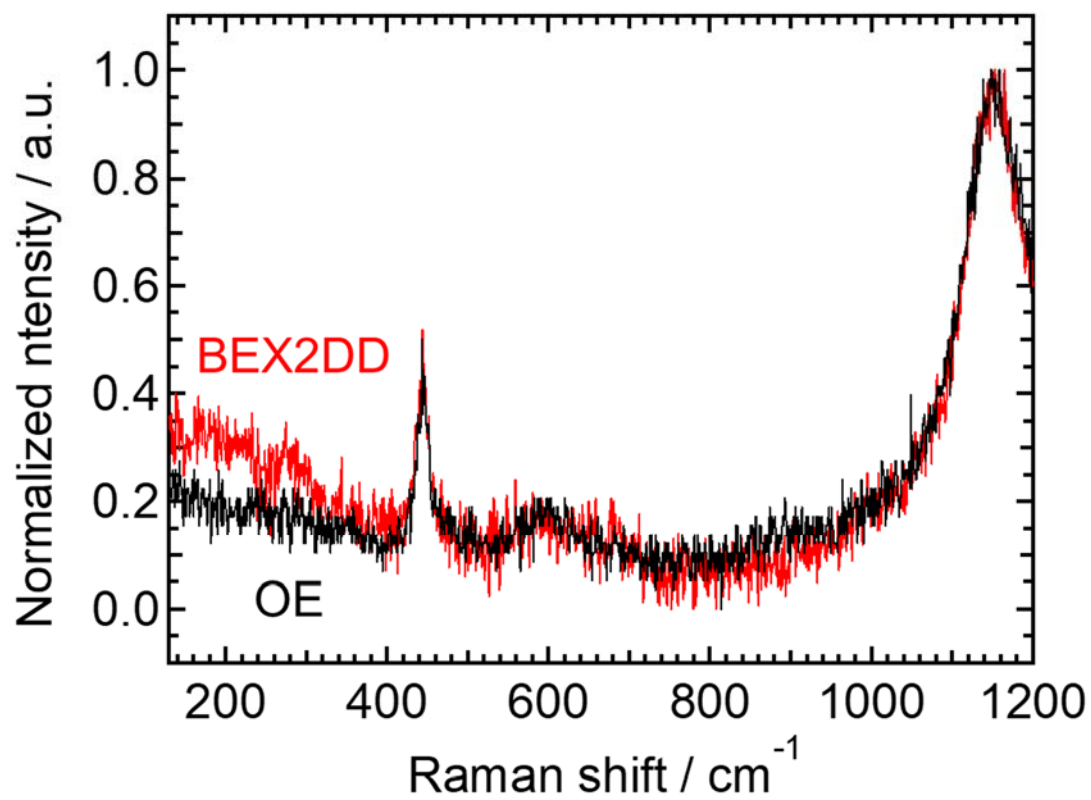


図-5.27 : 検出器の違いによる UO_2 粒子の規格化したラマンスペクトルの比較

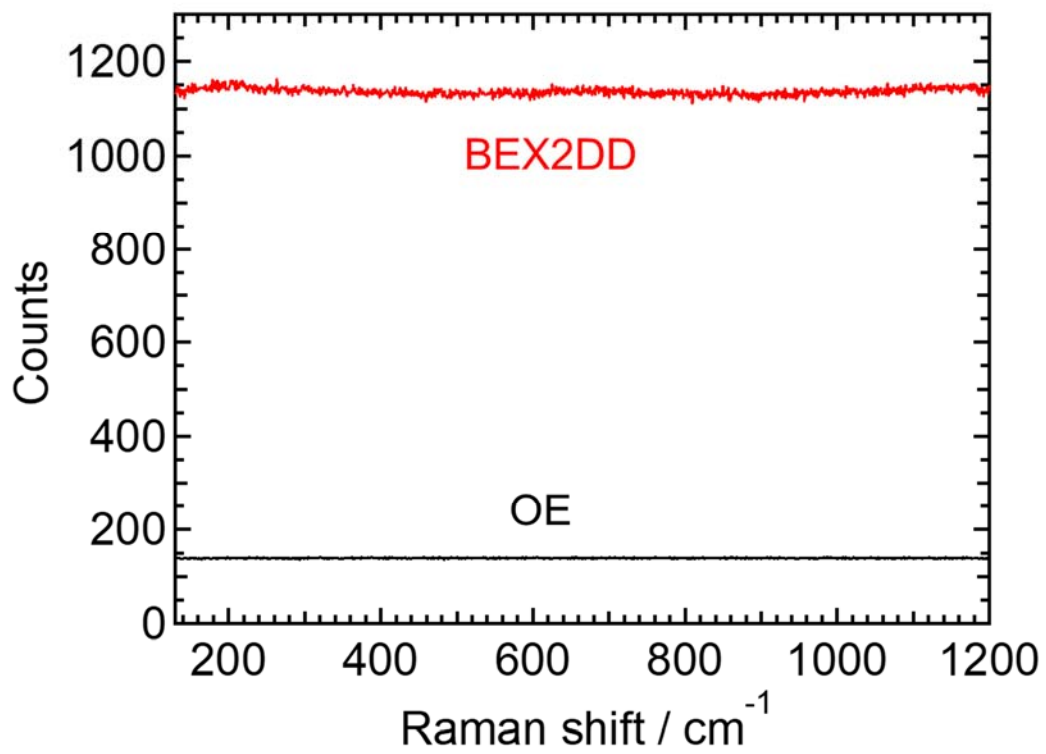


図-5. 28 : 検出器の測定バックグラウンドの比較

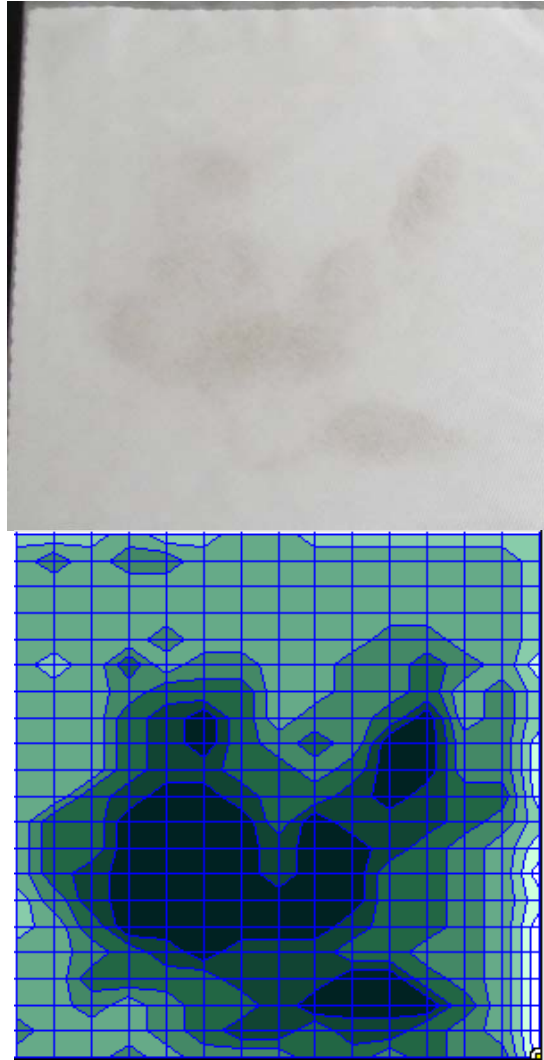


図-5.29 : スワイプ試料と元素分布測定(鉄)の測定例 (I)

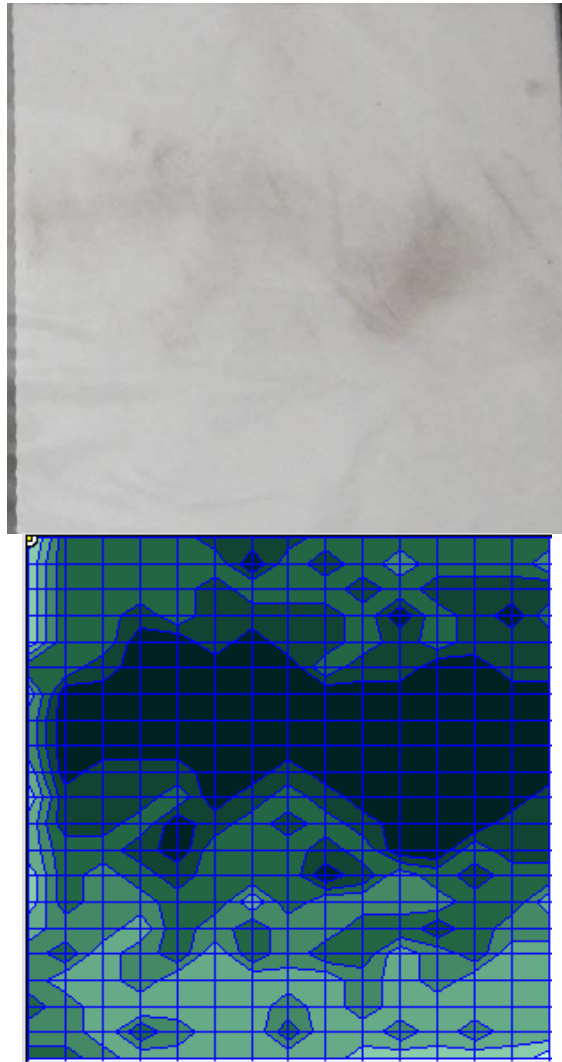


図-5.30 : スワイプ試料と元素分布測定(鉄)の測定例 (II)

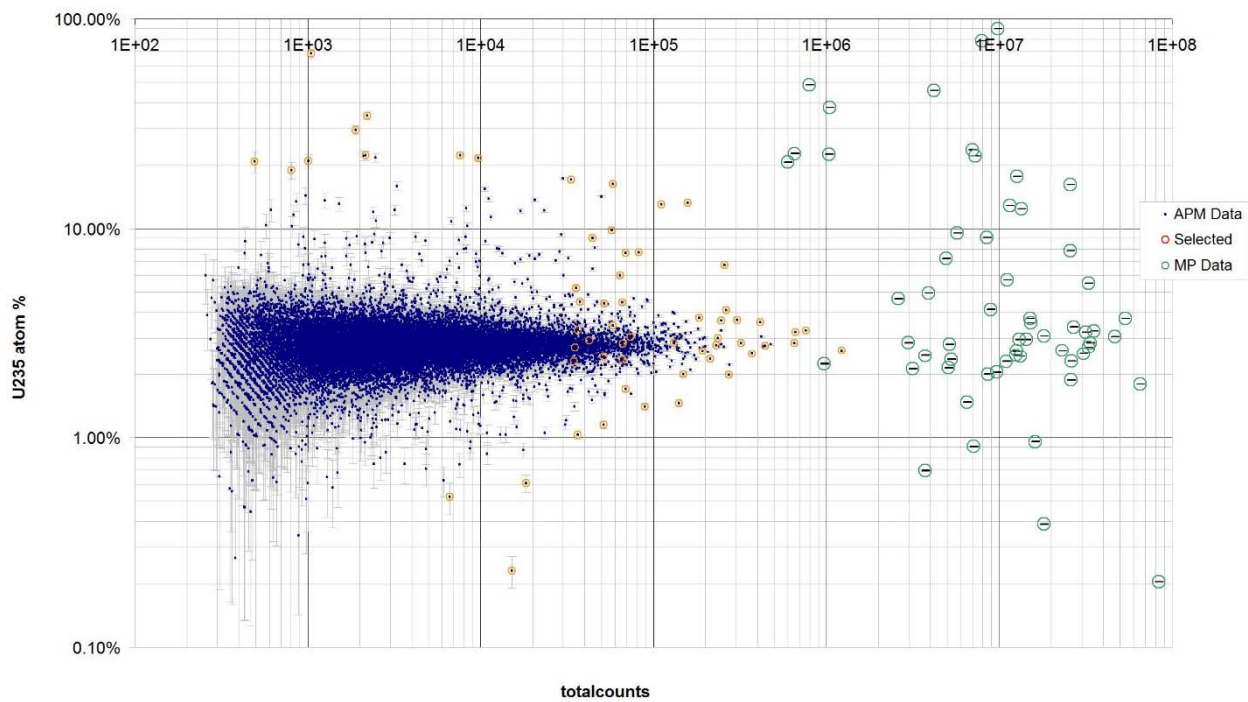


図-7.1 : ^{235}U 存在割合(atom%)と信号強度との関係

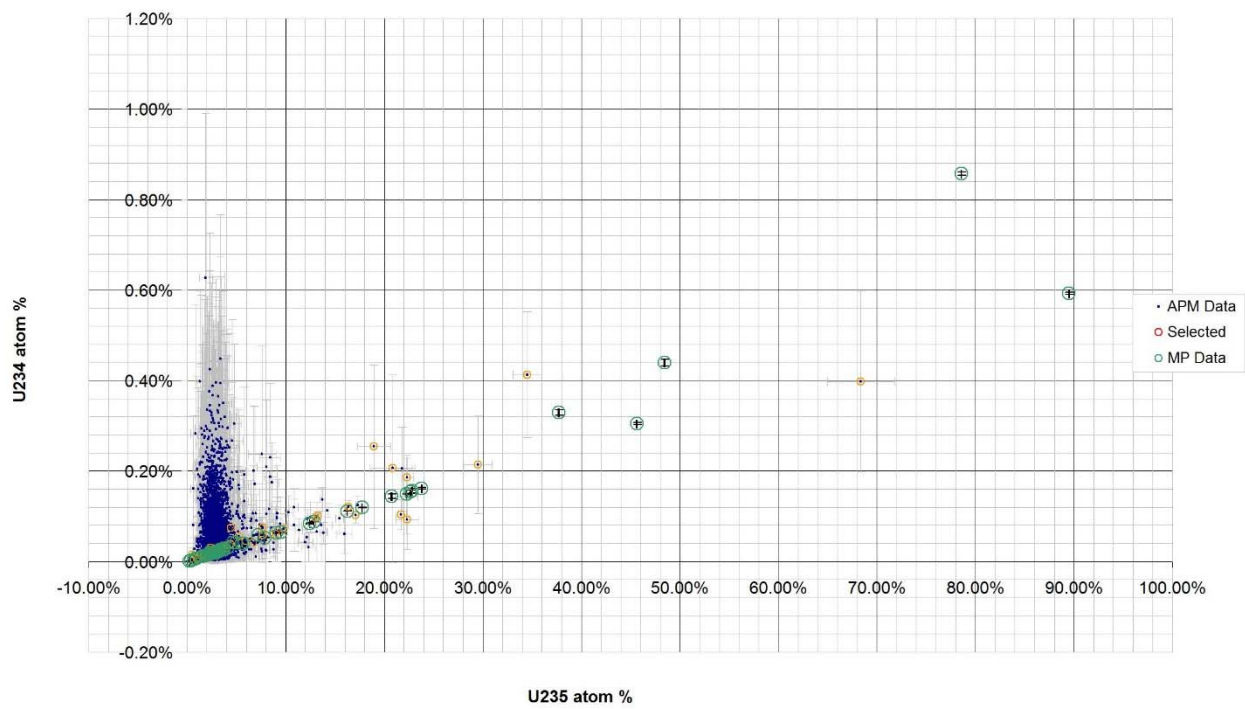


図-7.2 : ^{234}U 存在割合 (atom%)と ^{235}U 存在割合(atom%)の関係

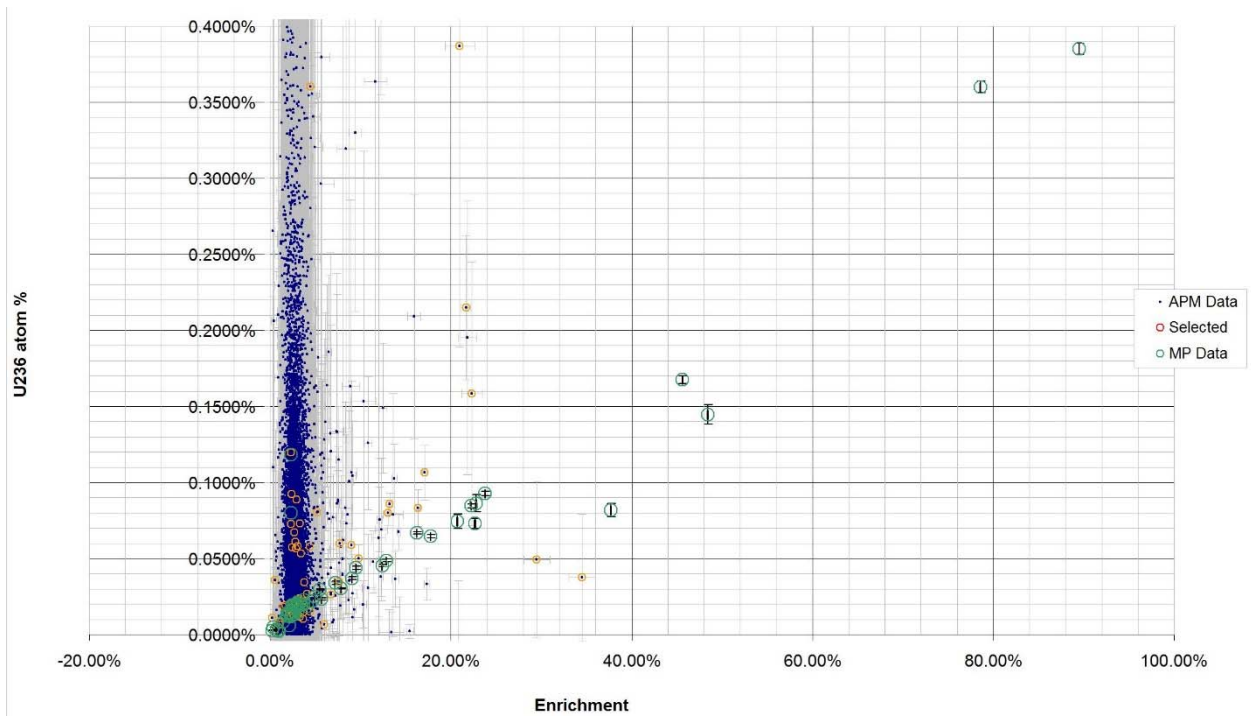


図-7.3 : ^{236}U 存在割合 (atom%) とウラン濃縮度との関係

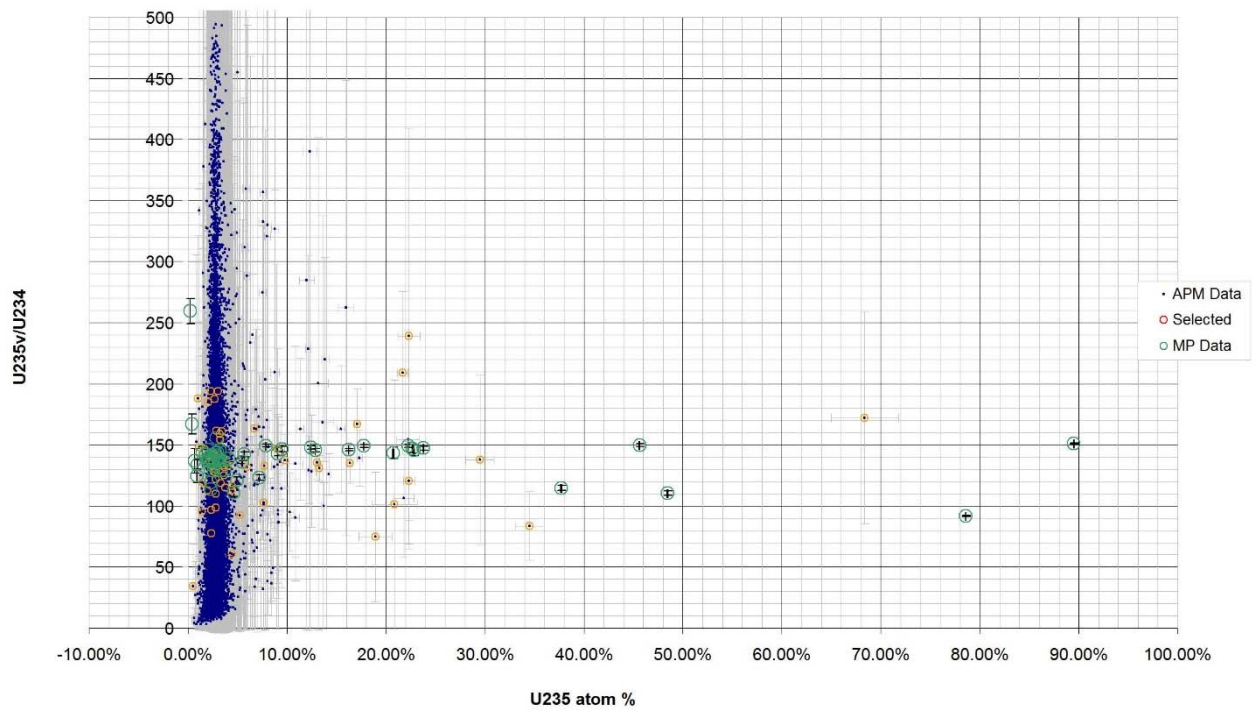


図-7.4 : $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ と ^{235}U 存在割合 (atom%) との関係

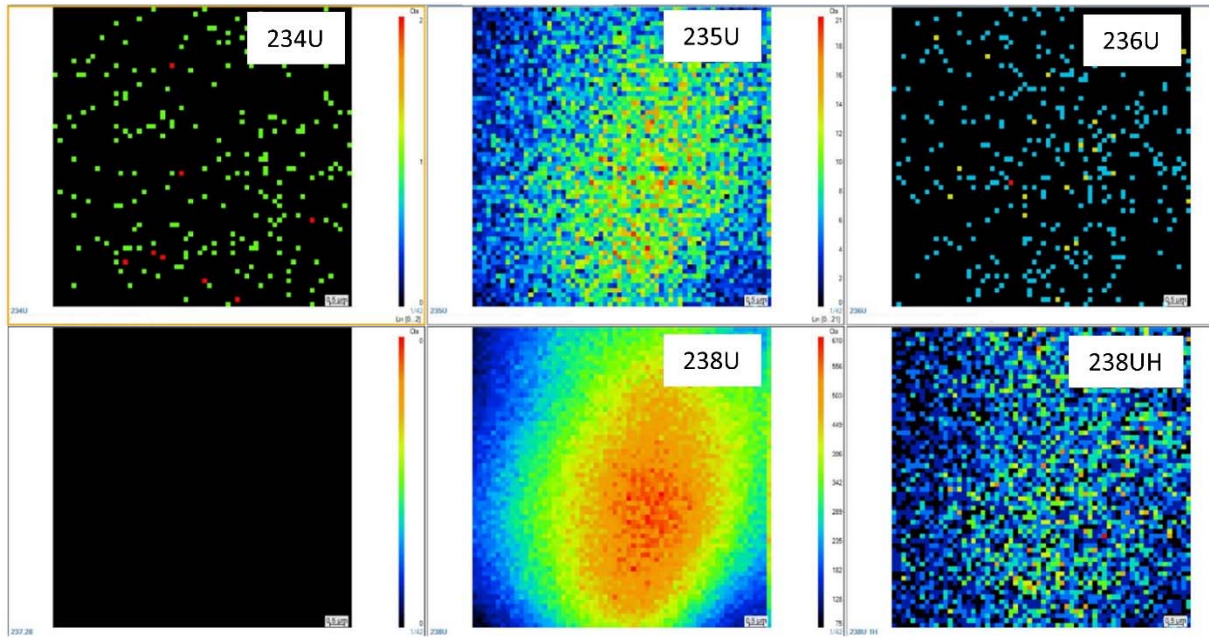
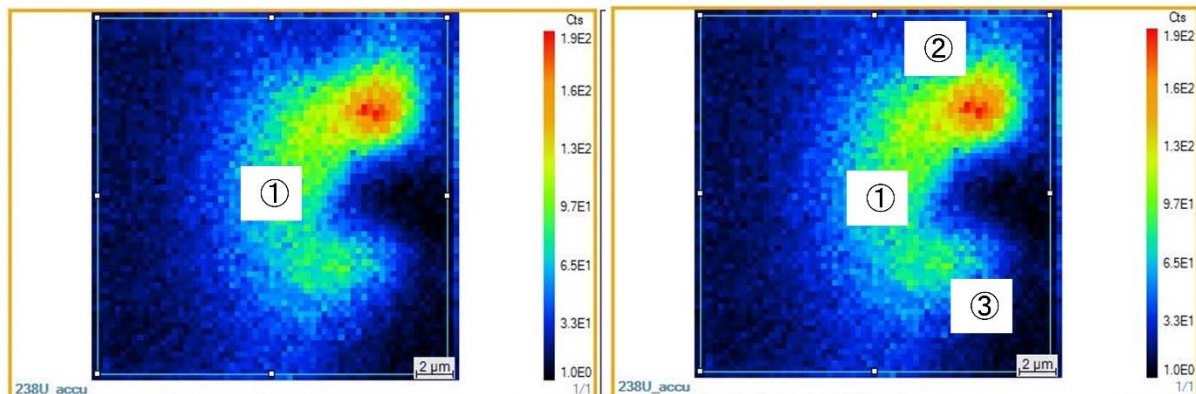


図-7.5 : 精密分析において得られる二次イオン像



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$: ① 2.916×10^{-2}
 ② 1.120×10^{-2}
 ③ 3.734×10^{-2}

図-7.6 : 二次イオン像の解析(同位体組成の異なる2つのウラン粒子のミキシング)

Isobars & LG-SIMS

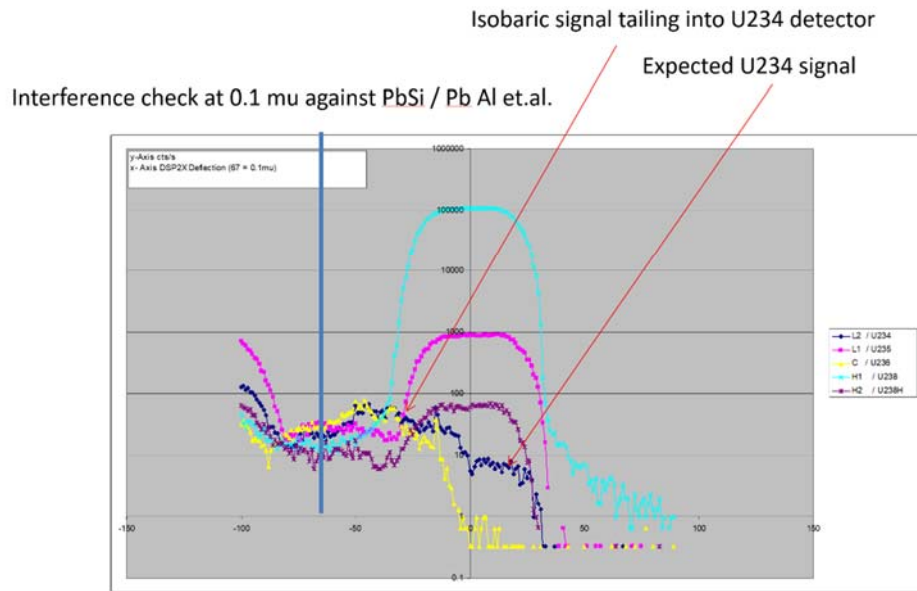


図-7.7 : SIMS によるウラン測定時の分子イオンによる妨害