

平成28年度保障措置環境分析調査
(委託事業調査報告書)

2018年3月

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構



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.....	2
1.3. 事業を行った施設の概要	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)	3
1.3.2. 核燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)	4
1.4. 平成28年度における事業概要	4
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析.....	8
2.1. 試料受入.....	8
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定	8
2.3. バルク分析技術.....	8
2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法)	9
2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)	9
3. 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	10
3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理.....	10
3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理	10
3.3. 試験設備の維持管理	11
4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発.....	15
4.1. ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液中の原子個数比の確認	15
4.2. 誘導結合プラズマ質量分析計試料導入部の選定	16
4.3. ウラン精製時期決定法に用いる陰イオン交換分離	17
4.4. 高濃縮ウラン(NBS U-850)溶液を用いたウラン精製時期推定.....	18
5. 分析手法適応化試験の開発調査.....	20
5.1. バルク分析技術(CLEAR)	20
5.1.1. 国際比較試験に係る QC 試料分析	20
5.1.2. IAEA 環境試料へのプルトニウム高感度測定適用試験	21
5.2. バルク分析技術(NUCEF)	24
5.2.1. 硝酸－メタノール系分離スキームを用いた予備検討	25
5.2.2. 保障措置環境試料に用いる硝酸－メタノール系分離スキームの確立.....	26
5.3. パーティクル分析技術(SIMS 法)	28
5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)	30
5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験	31
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定	33

5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査	34
6. 反証のための環境サンプルの分析	36
7. 終わりに	37
7.1. 平成28年度の総括	37
7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	37
7.3. IAEA への技術貢献	38
7.4. 今後の課題	38
8. 略語一覧	39
9. 用語集	40
10. 学会発表実績	96

付録

付録-1 : Mass Spectrometry Letters	98
付録-2 : RSC Tokyo International Conference 2016	102
付録-3 : 第60回放射化学討論会	103
付録-4 : 日本分析化学会第65年会(その1)	104
付録-5 : 日本分析化学会第65年会(その2)	105
付録-6 : 第18 回「環境放射能」研究会	106
付録-7 : Talanta	107

図のリスト

図-2.1	： 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図.....	43
図-2.2	： γ 線測定用試料容器.....	44
図-2.3	： バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要.....	45
図-2.4	： 環境試料の化学分離スキーム.....	46
図-2.5	： ホットセル試料の化学分離スキーム.....	47
図-2.6	： SIMS法の分析手順.....	48
図-2.7	： FT-TIMS法の分析手順.....	49
図-3.1	： 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化.....	50
図-3.2	： 搬入直後のLG-SIMS装置.....	51
図-3.3	： 配線、配管実施後のLG-SIMS装置.....	52
図-3.4	： LG-SIMSの高分解能質量スペクトル(試料:シリコン).....	53
図-3.5	： SG-SIMSとLG-SIMSで得られる質量スペクトルの違いの概念図.....	54
図-4.1	： ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液の精製・分離スキーム.....	55
図-4.2	： 脱溶媒装置の原理図.....	56
図-4.3	： ジェットインターフェースの原理図.....	56
図-4.4	： ウラン精製時期決定法に用いるウラン分析試料の精製・分離スキーム.....	57
図-4.5	： NBS U-850ウランの精製時期分析結果.....	58
図-5.1	： IAEA保障措置環境試料バルク分析におけるQC試料の分析結果.....	59
図-5.2	： 国際比較試験(ラウンドロビン試験)試料の分析結果.....	60
図-5.3	： 新規に調製した ^{242}Pu 希釈スパイク溶液によるプルトニウム定量試験.....	61
図-5.4	： 使用済燃料分析に用いた硝酸-メタノール系分離スキーム.....	62
図-5.5	： 硝酸-メタノール系分離スキームにおける各フラクションへの各元素の溶出率.....	63
図-5.6	： 検討した硝酸-メタノール系分離スキーム.....	64
図-5.7	： 硝酸-メタノール系を用いた各分離スキームにおける溶離液量に対する各元素の溶出率.....	65
図-5.8	： 観察倍率と検出されたウラン粒子の数の関係.....	66
図-5.9	： 検出されたウラン粒子数とその粒径分布.....	67
図-5.10	： 検出されたウラン粒子の反射電子像.....	68
図-5.11	： 検出されたウラン粒子の同位体組成分析結果.....	69

図-5.12 : 実試料中のウラン粒子の(a) TIMSおよび(b) SIMSによる同位体組成測定結果	70
図-5.13 : (a)倍率350倍、(b)倍率2000倍におけるウラン微粒子の電子顕微鏡像、および(c)20倍対物レンズ、(d)100倍対物レンズを用いた際のウラン微粒子の光学顕微鏡像.....	71
図-5.14 : (a)0.1 mW、(b)1.0 mWのレーザーパワーを用いた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変化.....	72
図-5.15 : (a)測定前、(b) 0.1 mW、および(c) 1.0 mWのレーザーパワーを用いた測定後におけるUO ₂ 微粒子の電子顕微鏡像.....	73
図-5.16 : (a) 1 μm、(b)2 μm、(c)3 μmの大きさの UO ₂ 粒子の電子顕微鏡像.....	73
図-5.17 : (a) 1 μm、(b)2 μm、(c)3 μmの大きさの UO ₂ 粒子のラマンスペクトル.....	74
図-5.18 : (a) 1 μm、(b)2 μm、(c)3 μmの大きさの SRM 950a粒子の電子顕微鏡像	75
図-5.19 : (a) 1 μm、(b)2 μm、(c)3 μmの大きさの SRM 950a粒子のラマンスペクトル ..	75
図-5.20 : 元素分布測定(鉛)の測定例.....	76
図-5.21 : 元素分布測定(チタン)の測定例.....	77
図-5.22 : 元素分布測定(亜鉛)の測定例	78

表のリスト

表-1.1 : 年次計画(平成8年度-平成19年度)	79
表-1.2 : 年次計画(平成20年度-平成24年度)	80
表-1.3 : 年次計画(平成25年度-平成27年度)	81
表-1.4 : 開発項目一覧.....	82
表-1.5 : 分析手法に付随した開発項目	84
表-3.1 : 清浄度管理作業一覧(平成28年度).....	86
表-3.2 : 設備保守作業一覧(平成28年度)	87
表-3.3 : 単一検出器を用いたLG-SIMSによるウラン標準粒子の同位体比測定結果..	89
表-3.4 : 複数検出器を用いたLG-SIMSによるウラン標準粒子の同位体比測定結果..	90
表-4.1 : ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液中の原子個数比の分析結果	91
表-4.2 : 各試料導入部組合せにおける質量数229、230、233及び234の検出下限値及び検出感度	92
表-4.3 : NBS U-850ウランの精製時期分析結果.....	93
表-5.1 : スパイク添加量によるブランクスワイプ試料のプルトニウム検出限界の違い、	94
表-5.2 : ブランクスワイプ試料のプルトニウム定量における異常データの棄却.....	95
表-5.3 : SIMSにより測定したPlasma CAL試料のウラン同位体比	95
表-5.4 : TIMSにより測定したPlasma CAL試料のウラン同位体比.....	95

1. はじめに

1.1. 事業の背景

イラク、北朝鮮における核開発疑惑の発生により、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」(1993年から開始し2年間で方策を取りまとめた)を提出し、1995年6月のIAEA理事会において、「93+2計画」で提案された新しい保障措置方策の一部の導入が決定された。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の存在とがあるが、前者が93+2 Part 1 の対象となる。これに対して、後者は、既存の法的枠組みでは対処できないので、モデル議定書(Protocol)を新たに作成し、これを1997年5月のIAEA理事会で採択した。この拡大した方策が93+2 Part 2 と呼ばれるものである。

新たな保障措置方策の柱として、1996年に導入されたのが、環境試料分析法である。この方法は、環境サンプリング法とも言われ、原子力施設内の保障措置上の枢要点等から採取した環境試料に含まれる極微量核物質の同位体組成から施設の運転状況を検認する方法である。ここで、環境サンプリング関係の経緯をまとめる。

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
		： 環境サンプリング試験実施(日本を含む12カ所)
1995年	6月	： IAEA理事会、環境サンプリングの利用を承認 (「93+2計画」Part 1)
1996年	10月	： IAEA、日本で環境サンプリング開始
1997年	5月	： IAEA理事会、モデル議定書を採択 (「93+2計画」Part 2)

すでに我が国においても、保障措置方策として導入された環境試料分析法に従って、原子力施設からの試料採取が行なわれている。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には、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に試料の分析を依頼している。環境試料の分析が可能な分析所は世界的に見て限られており、日本の協力が期待されている。しかし、ネットワーク分析所の一員になるには、質の高いデータを安定して出す必要があり、国際貢献を視野に入れた分析法の開発が要求される。

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現在日本原子力研究開発機構)は科学技術庁(現 原子力規制庁)の委託を受け、「保障措置環境分析開発調査」を平成8年度から開始した。

1.2. 事業の概要

本「保障措置環境分析調査」では、IAEA 保障措置の強化・効率化の方策として導入された保障措置環境試料分析技術の確立に資するとともに、効率的な環境試料分析の実施を可能とするため、国の内外において現在研究されている最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行ない、バルク分析に必要な精密同位体比測定技術、パーティクル分析に必要な要素技術および分析技術の信頼性向上など保障措置環境試料分析手法の開発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なう。表-1.1に平成8年度から19年度までに実施した本事業の概要を示す。平成8年度および9年度で国内外の調査を行ない、平成10年度から設備・機器の整備を始めた。これと並行して、平成10年度から13年度初めまで既存施設を用いた予備試験を行なった。クリーンルームを備えた高度環境分析研究棟(CLEAR)の完成後、本試験を開始(平成13年度および14年度)するとともにクリーンルームの清浄度管理を始めた。平成14年度中に基礎技術を確立し、平成15年度からは、マイナーアクチノイド核種の分析法や高感度の粒子分析法の開発など、バルク分析技術およびパーティクル分析技術の高度化試験を開始した。また、平成15年度半ばから、国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより、分析法の検証と改良を行う適応化試験を開始した。平成17年度には、パーティクル分析技術の一部(フィッシュントラック法)以外の高高度化試験を終了した。平成18および19年度は、フィッシュントラック法の開発と適応化試験を行い、19年度中にフィッシュントラック法によるウラン含有粒子のパーティクル分析法を確立した。表-1.2に平成20年度から24年度に実施した本事業の概要を示す。平成20年度から24年度まで、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年度および22年度は、粒子ピックアップ法の開発調査を、平成25年度から平成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(表-1.3)。表-1.4に今まで実施した(実施中を含む)開発項目の一覧を、これに付随した開発項目を表-1.5に示す。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。

1.3. 事業を行った施設の概要

本事業は、クリーンルームを有する高度環境分析研究棟(CLEAR)と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)で行った。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を NUCEF で実施

した。

CLEAR および NUCEF の一部は、ネットワーク分析所の一員として 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。現在ネットワーク分析所は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種の異なる分析法[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稀なネットワーク分析所である。ネットワーク分析所としての活動は、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、本事業にとって国外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)

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。清浄度管理については 3.2 章を参照されたい。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、技術開発や試料分析に利用している。

(1) 建設の経緯

高度環境分析研究棟は、保障措置環境試料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。建設の経緯を以下に記す。

当初は、本委託事業により高度環境分析研究棟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研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(ナトリウム特研改修案)。また、高度環境分析研究棟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 DOE の協力を得て整備することとした。

平成 10 年 3 月に、高度環境分析研究棟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、ナトリウム特研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、以下の通り。

- ① Na 特研改修案では、すべて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 Na 特研建家の環境試料を採取し、LANL で分析したところ、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性があり、別の場所が望ましい。

これを受け、高度環境分析研究棟は平成10年度補正予算にて、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. 核燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)

核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、核燃料物質使用許可及び放射性同位元素許可使用の許可を有しており、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析に使用している。NUCEF では、試料の前処理及び化学処理を行い、測定は CLEAR に試料を運び行っている。

1.4. 平成28年度における事業概要

IAEA の保障措置活動を支援する取り組みの一環として、IAEA の依頼に基づき、環境サンプルの分析を実施した。平成28年度は、バルク分析法28試料、パーティクル分析法(SIMS 法)25試料の分析を行った。

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、高度環境分析研究棟(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)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度を ISO クラス 4(クラス 10)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。なお、二次イオン質量分析計については、今年度老朽化対策として更新作業を行い、IAEA から勧告のあった現在使用している二次イオン質量分析計より感度及び質量分解能の優れた質量分析計を有する二次イオン質量分析計を導入することとした。なお、この二次イオン質量分析計は大型の装置であり、仕様の検討、契約手続き、装置の設計、部品調達、組立て、社内性能試験、輸送および据付・調整に至るまで長期間を要するため、平成28年度の予算を繰り越して平成29年度中に据付・調整を完了させることとした。平成 29 年度は、装置を搬入し、配線、配管作業を実施した後、装置を立ち上げて基本データの取得を行った。

濃縮ウラン粒子の精製時期決定法(ウランが最後に分離・精製または濃縮された時期を知ることができる)の開発については、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目的として、平成28年度は、高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った。準備行為として、ウラン精製時期を決定するため必要となる同位体標準溶液の組成を、標準物質の保証値及び精製後の経過時間から計算した。さらに、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により測定し、計算値と合致することを確認できた。ウラン精製時期決定法開発試験で測定対象となるトリウム量は極微量であることが予想されたため、ICP-MSの感度に関する試料導入部について検討した。高感度化のためには、脱溶媒装置の装着、ジェットコーンの使用が有効である。検討の結果、共存核種の影響を強く受けるジェットコーンは今回不適当と判断し、ICP-MS 試料導入部はジェットコーンなし、脱溶媒装置ありの組合せを採用することとする。また、測定に際し試料からウランを極力取り除くことが必要である。分離には、塩酸系陰イオン交換分離法を適用することとし、試験の結果、トリウムフラクションへ混入するウランを十分に除くことができ、トリウム精密測定には影響しないことを確認できた。以上の検討結果を、高濃縮ウラン(NBS U-850)溶液の精製時期決定に応用し、妥当性を検討した。本検討で分析した U-850 ウランの精製参照日は Williams らが測定して報告しており、今回精製参照と良く一致した結果を得ることができた。以上の結果から、高濃縮ウラン(U-850)の溶液試料に関しては、精製時期を決定できることを実証し、分析技術を確立することができた。

分析手法適応化試験では、IAEA は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、品質管理用試料(QC 試料)を事前通告なしに送ってくる。今回、CLEAR 及び NUCEF が分析した QC 試料の結果が判明したので検討した。ウラン全量が CLEAR ならびに NUCEF とともに参照値よりも 25%高い値となったが、この QC 試料を分析した他の NWAL の平均値とは良く一致した。IAEA 参照値に問題があったものと思われる。また、同様の目的で DOE が IAEA からの要請を受けて実施したバルク分析の係る国際比較試験(ラウンドロビン試験)に参加した。結果は良好であった。脱溶媒装置の使用は、バルク分析におけるプルトニウム測定の高感度化に有効である。一方、脱溶媒装置は装置内に試料が残留しやすいこと、また検出限界を下げる場合には ^{242}Pu スパイクの添加量を最適化する必要があることから、添加量を 1/10 としたところ検出限界が 1 fg 以下となった。今後の IAEA 環境試料のプルトニウム分析は高感度測定のみ絞ることで、測定における作業の負担軽減とプルトニウム定量精度の向上が期待できる。さらに、プルトニウム試料のように超極微量試料の測定した結果は低計数率であることが多く、ICP-MS 測定時に起こる吸入試料溶液の脈流やパルス状の電気雑音などが測定結果の不確かさに大きな影響を与える。試料の測定結果解析に統計的処理を加えることにより、大きく外れた測定値を除外できることがわかり、今後この処理を加えることとした。

平成28年度に IAEA からアメリシウムの定量についての分析依頼があった。アメリシウムの分析は、プルトニウム粒子の年代測定で開発しているが、バルク分析法には応

用できず、保障措置環境試料分析に着手する以前に使用済燃料を対象にアメリカシウムの分析を行った手法を適用し、分析を行った。分析結果は良好で、アメリカシウム分析ができる数少ない貴重なネットワークラボであることを提示することができた。しかしながら、今回の分析で適用した使用済燃料分析の分離スキームには分離作業に手間と時間がかかるという問題がある。そこで、保障措置環境試料のアメリカシウム定量分析に適した迅速なアメリカシウム分離精製スキームの確立を目的とした適応化試験を実施した。保障措置環境試料の分析に際し、測定する必要のないセシウム、キュリウム、ネオジムなどの分離工程を省略化することで6日間かかっていた工程を4日間に短縮することができ、分離の迅速化が可能となった。

パーティクル分析の SIMS 法のためにこれまで用いていた電子顕微鏡の老朽化のため、平成27年度に新規の電子顕微鏡を導入した。この装置には従来の装置では不可能であった広い分析範囲に渡る粒子の自動探索が可能な機能が組み込まれている。この機能を、保障措置環境試料分析に適応し、検索パラメーターの最適化を試みた。検索パラメーターである電子顕微鏡の倍率、反射電子像の輝度よりウランかどうかを判定するためその閾値(最終的には X 線分析により判定)を変えて、測定時間、検出されるウラン粒子数、検出されるウラン粒子の粒径の違いなどについて調べた。検討の結果、ウラン粒子自動探索機能は、保障措置のためのパーティクル分析をより効率的にする方法として有効であることが示された。分析条件の最適化を行った結果、反射電子像の観察倍率としては 1,000 倍程度が最適であることが示された。

パーティクル分析の FT-TIMS 法の適応化試験として、平成28年度は TIMS によるウラン同位体比測定において、試料中の不純物元素が結果に与える影響について検討を行った。検討の結果より、FT-TIMS 法においてウラン同位体比の決定に用いている TIMS 測定では、試料中に不純物元素が存在した場合でも、測定時に試料の加熱温度を徐々に上げていく方法を用いることによりスペクトル干渉の影響を少なくし、正確な同位体比を測定できることが示された。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、顕微ラマン分光法を用いた単一の核物質含有微粒子に対する化学状態分析法を開発している。平成27年度、我々は 2~10 μm 程度の UO_2 と U_3O_8 の化学形を持つウラン微粒子の顕微ラマンスペクトルを取得することで、ウラン微粒子の化学形の判別が可能であることを実証した。しかし、化学状態の判別が可能なウラン微粒子の大きさについては明らかになっていない。そのため、平成28年度は 1~3 μm 程度の微小なウラン粒子を用いて顕微ラマン分光測定時の条件検討を行い、化学形の判別が可能なウラン微粒子の大きさを明らかにすることを目的とした。1 μm 程度の微小なウラン粒子を用いて測定条件を最適化した結果、微粒子のラマンスペクトルを非破壊で取得することが可能になった。さらに、最適化したレーザーパワーを用いて、1~3 μm の U_3O_8 と UO_2 のウラン微粒子の化学形を正しく同定できた。以上の結果から、顕微ラマン分光法を用いることにより、1 μm

程度の大きさを持つ単一ウラン微粒子の化学形の判別が可能であることが実証された。

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。今年度の保障措置環境試料分析において、鉄さびだけでなく、遮へい由来と思われる鉛が頻繁に検出された他、塗装由来と思われるチタンや亜鉛が同時に回収されることが多かった。多量の鉄などの妨害元素に含まれる、このような微量の元素検出に対応するため、混合物による検量線を再作成し、より確実な測定を可能とした。

反証のための環境サンプルの分析については、今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料受入

IAEA との分析契約に基づき、IAEA の依頼による保障措置環境試料の分析を行っている。依頼がある場合は、あらかじめ試料の ID 番号と試料数、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）、分析の優先順位、スクリーニング（放射能測定）結果が送られてくる。これら情報をもとに、委託元と相談の上、受け入れるかどうかを決定し、IAEA に通知している。受け入れ可能な場合は、数日後に国際航空貨物輸送により試料が発送され、CLEAR で受け入れを行っている。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 で受け入れている。試料受け入れ後、ID 番号、試料数の確認後、IAEA に受け入れた旨、通知を行う。

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

CLEAR で受け入れた試料は、試料の ID 確認の際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査しバックグラウンド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・裏面の写真を撮り、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。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。また、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 NUCEF へ運搬し、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、国際航空貨物輸送による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、この種類毎に IAEA から分析依頼が寄せられる。原子力機構では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た後、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 ICP-MS(ELEMENT2)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、それぞれの試料にふさわしい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け入れから分析方法、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28年度に報告したバルク分析試料数は28試料 (CLEAR:11試料+ブランクスワイプ4試料、NUCEF:放射性スワイプ5試料+ホットセル5試料+ブランクスワイプ2試料+ブランクホットセル1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 法および FT-TIMS 法の二種類がある。IAEA から分析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、分析が依頼される段階で 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 から試料を受け取った後、その放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。その後、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28年度に報告したパーティクル分析試料数は、25試料であった。

2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)

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、フィッシュントラック観察、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28年度は原子力機構内の原子炉が停止していたため、FT-TIMS 分析用試料の受け入れおよび分析は実施しなかった。

3. 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

3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理

高度環境分析研究棟(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28年度に行っ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で異常は見られなかった。

3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームはISO規格14644-1に準拠した管理を行っており、その清浄度は、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)からなり、Aエリアの清浄度は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、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、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おいている。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に示す。A 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。同様に、B エリアの清浄度も良好であった。以上のことから、高度環境分析研究棟のクリーンルームの清浄度は良好に保たれていることがわかる。クリーンフード・ベンチの清浄度測定でも清浄度に顕著な変化はなく、作業面の清浄度は ISO クラス 4(クラス 10)相当を満足している。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加のしかた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。

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28年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-3.1に、また CLEAR の正常な運転を行うために実施した個々の設備の点検整備作業を表-3.2に示す。これらの点検結果は全て良好であった。

3.3. 試験設備の維持管理

(1) 既設置の維持管理

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。適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。

(2) 大型二次イオン質量分析計(LG-SIMS)の整備

① 背景

二次イオン質量分析計は、パーティクル分析技術の一つである SIMS 法において基幹となる装置である。しかし、現在使用している装置は平成12年度の導入から既に16年以上が経過して老朽化が進んでおり、故障の頻度が増加していることや修理に必要な部品の調達が困難になってきていることなどから、故障の内容によっては事業の円滑な遂行に重大な支障を来す恐れがある。一方、IAEA は現在使用している SG-SIMS (Small Geometry-Secondary Ion Mass Spectrometer) よりも感度及び質量分解能の優れた大型二次イオン質量分析計(LG-SIMS, Large Geometry-Secondary Ion

Mass Spectrometer)を多くのネットワーク分析所に導入するよう勧告しており、また実際に導入する分析所が増えている。そのため、本事業において現在用いている SG-SIMS と同等の装置ではなく、LG-SIMS を導入することとした。なお、この LG-SIMS は大型で複雑な装置であり、仕様の検討、契約手続き、装置の設計、部品調達、組立て、社内性能試験、輸送および据付・調整に至るまで長期間を要するため、平成 28 年度の予算を繰り越して平成 29 年度中に据付・調整を完了させることとした。

装置の整備に先立って、仕様内容の詳細な検討、仕様決定に係る二次イオン質量分析計の専門家からの意見聴取、予算繰越承認手続、仕様書案に対する意見招請説明会の開催、機構内での一般競争入札に係る契約審査委員会審査などを実施した。その後、契約請求票の起票を行って契約手続きを進め、一般競争入札を経て、アメテック株式会社カメカ事業部と契約を締結した。ここで、仕様の検討に当たっては、ネットワーク分析所として認定されている現状のパーティクル分析の技術能力を保持するために必要な仕様であること、他のネットワーク分析所が保有している二次イオン質量分析計の仕様と同等あるいはそれ以上の機能を有すること、今後のパーティクル分析の技術開発動向を見据え、それに十分対応できるような仕様であること、などを考慮した。

② 主な仕様

本装置は、一般競争入札の結果、アメテック株式会社カメカ事業部製 IMS 1300-HR³ となった。主な装置の構成は、一次イオンを発生させる一次イオン源、一次イオンを集束させる一次イオン光学系、一次イオンを試料に照射する試料測定部、試料を装置に導入する試料導入部、試料より発生した二次イオンを検出部に導く質量分析計および二次イオン光学系、二次イオンを検出する二次イオン検出部、装置全体を高真空に保つための真空排気系および装置全体を制御してデータを取得する装置制御・データ処理部である。以下に主要な仕様を示した。

(一次イオン源)

従来よりも強度の高い高周波プラズマイオン源を搭載しており、その結果として、個々のウラン粒子から多くの二次イオン(ウランイオン)を効率的に放出させ検出することができるため、より高感度な分析が期待できる。

(試料導入部および測定部)

現在、SG-SIMS で用いている直径 25mm、厚さ 3mm のガラス状炭素試料台を同様にセットし、測定することが可能である。また、通常の実験依頼数が 5 試料単位であるため、校正用の標準試料 1 試料と合わせて 6 個の試料台を一度に試料導入部に導入できる(従来は 2 個まで)。これにより、試料の入れ替え回数を減らすことができ、真空引きに要する時間を短縮することができる。

(質量分析計および二次イオン光学系)

質量分解能として、 $M/\Delta M$ の値が 40,000 以上である。例えば、ウラン ($M=238$) の場合、0.006 の質量数の違いを区別することができる。また、SG-SIMS よりもより多くのイオンが検出器に到達できるように二次イオン光学系の改良が施されている。

(二次イオン検出部)

試料から放出され、質量分離されたウランの二次イオン (^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U など) の信号を同時に検出するため、5 個の検出器 (二次電子増倍管) を有している。SG-SIMS では、検出器は一個のみであったため、それぞれ質量の異なるイオンの同時検出はできず、順番に質量を変化させて検出を行っていた。しかし、この方式では、時間とともに信号強度が変化する微粒子の分析において、精密な同位体比分析が困難となる。一方、複数の検出器でそれぞれ質量の異なるイオンを同時検出する場合には、信号強度の時間変化の影響は無視することができ、精密な同位体比分析が可能となる。

(装置制御・データ処理部)

一般的な分析ソフトウェアに加え、自動粒子分析 (APM, Automated Particle Measurement) のソフトウェアが組み込まれている。この分析では、集束させた一次イオンビームを走査して得られる $500 \times 500 \mu\text{m}$ の視野の各ウラン同位体の二次イオン像を試料台上の例えば $15 \times 15\text{mm}$ の範囲に渡って自動で取得し、その二次イオン像から個々の粒子を自動で判別してその位置情報およびおおまかな同位体比情報を取得できる。

③ 装置の設置

装置の搬入は、平成 29 年 11 月 27 日に実施し (図-3.2)、CLEAR B-04 室 (1 階) に設置した。本装置の質量分析計部分の要求床耐荷重は $3.6\text{t}/\text{m}^2$ であったが、設置を予定していた実験室 (CLEAR B-04 室) は床耐荷重 $2.0\text{t}/\text{m}^2$ であったため、要求を満たしていなかった。このため、質量分析計などの下部に金属板を敷くことにより床にかかる荷重を分散させ、床耐荷重を $2.0\text{t}/\text{m}^2$ 以下とした。装置のユーティリティとして、真空引き用のロータリーポンプ、トランス電源 (200V から 230V に昇圧)、冷却水循環装置、圧縮空気発生用エアーコンプレッサは、クリーンルームの清浄度の悪化や温度変化を引き起こす可能性があることから、すべてクリーンルーム外側のサービスエリアに設置し、床下を配線、配管することにより、装置本体と接続した (図-3.3)。その後、装置の電源を投入して装置を立ち上げ、性能試験を実施した。

④ 試験結果

まず、一次イオンの最大ビーム電流量を測定した。その結果、 O^+ の一次イオンの最大ビーム電流は $1.350 \mu\text{A}$ となり、SG-SIMS の場合よりも高い電流量となることが示された。

次に、図-3.4にシリコンを試料として質量分解能を測定した結果を示した。その結果、 $M/\Delta M$ は 41,641 となり、40,000 以上の質量分解能を示した。なお、粒子の分析を実施する場合、ここまで高い質量分解能を用いると検出できるイオンの量がかなり減少するため、同位体比測定が困難となる。SIMS 分析において分子イオンの影響として問題となるケースの一つである $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$ と ^{235}U のピークを分離するためには、質量分解能 2,500 程度で十分である。なお、従来の SIMS で同位体比測定に用いられている質量分解能は約 300 程度であり、 $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$ と ^{235}U のピークを分離できないことが従来の SIMS の大きな問題点であった。図-3.5に SG-SIMS と LG-SIMS で得られる質量スペクトルの違いの概念図を示した。SG-SIMS のように質量分解能が不十分な場合、 $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$ と ^{235}U のピークが完全に重なってしまい、真値より高い $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比になってしまうが、LG-SIMS のように高い質量分解能を有する場合には $^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$ の重なりの影響を排除して、正確な $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を得ることができる。

本装置では、単一検出器 (mono-collection) または複数検出器 (multi-collection) で同位体比測定をすることが可能である。ちなみに、従来の SIMS で単一の検出器しかなく、複数の検出器を用いた測定は不可能であった。表-3.3と表-3.4は、ウラン標準粒子 (NBL CRM U010) について、単一検出器または複数検出器で測定した場合の結果を示した。両結果とも認証値と良く一致した結果を示したが、単一検出器での測定の場合の測定精度 0.90%に対し、複数検出器での測定の場合は 0.19%であり、より高精度な分析が可能であることが示された。

以上のように、本装置では、高い一次イオンビーム強度、高い質量分解能、複数検出器での測定が可能となり、従来の SG-SIMS 装置にない優れた特徴を有していることが証明できた。今後、パーティクル分析法のより強力な手段になることが期待される。

4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発

保障措置環境試料分析におけるパーティクル分析では、スワイプ試料中の個々の核物質含有粒子の同位体比を測定することにより、その結果を用いて原子力活動の内容の検認が行われている。最近では、ウランやプルトニウムの精製は核兵器開発に繋がる重要なプロセスとされているため、核物質の精製時期の推定は保障措置上重要な情報になると認識されてきている。実際に、IAEA の保障措置環境試料分析に関する技術会合において、核物質含有粒子の精製時期決定について言及され、会合の勧告書にもまとめられている。このため、我々はその技術開発に着手し、平成20年度から平成24年度の「保障措置環境分析調査」において、単一プルトニウム粒子及び MOX 粒子中のプルトニウムの精製時期決定法の基本技術を確立した。本検討では、スワイプ試料に含有される濃縮ウラン粒子の精製時期を決定する技術の開発を行う。この手法では、 ^{234}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・精製または濃縮された時期を調べることが可能であり、特にウラン濃縮活動が行われた時期を特定できる可能性があるため保障措置上重要な情報が得られる。平成28年度は、高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った。

4.1. ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液中の原子個数比の確認

本開発試験におけるウランの精製時期決定は、試料中の ^{234}U とそのアルファ崩壊によって生成する ^{230}Th との原子個数の比から推定して行う。それらの核種の原子個数の決定は、 ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A、NBL 製)及びその同位体標準中に ^{233}U の子孫核種として生成した ^{229}Th をウラン及びトリウムのスパイクとして用いた同位体希釈法により行う。具体的には、試料と同位体標準物質とを混合したのちの $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比を用い、式4-1により試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比を得る。

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \bigg/ \frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \cdot \frac{^{229}\text{Th}}{^{233}\text{U}} = \left[\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}} \right)_{\text{Sp.}} \right] \bigg/ \left[\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Meas.}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp.}} \right] \cdot \left(\frac{^{229}\text{Th}}{^{233}\text{U}} \right)_{\text{Sp.}} \quad \text{式4-1}$$

この式は、Pointurier らにより報告されているウラン精製時期決定のための計算式を改良したものであり、 $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Meas.}}$ 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。使用する ^{233}U 濃縮同位体標準にはわずかながら ^{234}U が含まれており、これに伴ってその娘核種の ^{230}Th が存在する。このため、試料の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を得るには同位体標準中の

^{234}U 及び ^{230}Th の寄与分を補正する必要があり、同位体標準中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比を求めて、式 4-1 の第 3 項に示したように実測値の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比から差し引いて計算する必要がある。また、式4-1にあるように、同位体標準中の $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比が必要とされる。使用する ^{233}U 濃縮同位体標準のウラン組成には保証値があり、 ^{233}U 及び ^{234}U 存在度は既知である。また、同位体標準溶液は、以前に我々が図-4.1に示す分離スキームでトリウムを除いた経緯をもち、精製からの経過時間は既知である。このため、同位体標準中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比は容易に計算でき、式4-1の使用の際には計算値を用いることができる。しかしこれまで、精製後の同位体標準溶液中の各原子個数比を実測定によって確認したことはない。このため、本 ^{233}U 同位体標準溶液の本開発試験への使用に先立ち、各原子個数比を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により測定し、計算値と合致するかについての確認を行った。

表-4.1に ^{233}U 同位体標準溶液中の各原子個数比の測定値、計算値及び測定値の計算値からの偏差を示す。いずれの原子個数比も測定値の計算値からの偏差は測定値の誤差(1RSD)よりも小さく、測定値は計算値と良く一致した結果であった。

以上の結果から、同位体標準中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比は計算値と合致することを確認できた。今後、式4-1の使用の際には計算値を用いる。

4.2. 誘導結合プラズマ質量分析計試料導入部の選定

ウラン精製時期決定法開発試験で測定対象となるトリウム量は、フェムトグラム(10^{-15} g)レベルと極微量であることが予想される。このため、ICP-MS 測定においては、高感度であることが望まれる。ICP-MS の感度を向上させる手段としては、試料導入部への脱溶媒装置の装着、ジェットインターフェース(以下、「ジェットコーン」と呼ぶ)の装着がある。脱溶媒装置の原理図を図-4.2に示す。試料の入り口にあるネブライザーで試料を霧状にし、霧状試料から溶媒(本試験では硝酸)を加熱(蒸発)後冷却(溶媒の凝縮と株へ回収)することにより取り除き、目的元素を効率良くプラズマに入れて感度を向上させる装置(平成16年度成果報告書参照)である。ジェットインターフェースの原理図を図-4.3に示す。サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ICP-MS (ELEMENT2)の付属品であり、特殊な形状をした X スキマーコーンと Jet サンプルコートとのセットと小型の強力高真空ポンプから成り、ICP-MS のトーチで生成したイオンをこれらの専用の真空ポンプでイオンレンズ系内へと積極的に引き込むことでイオンの透過効率を上げて感度を向上させる装置(平成27年度調査報告書参照)である。いずれの装置も高感度化が期待できる一方で、測定に際しては試料状態(マトリックス、混入不純物元素等)の影響を受けやすいという欠点がある。このため、これらの装置の組合せを変えて測定を行い、質量数(m/z) 229、230、233 及び 234 における検出下限

値を評価し、本開発試験での ICP-MS 測定に最も適した試料導入部の組合せの選定試験を行った。

試料導入部の組合せは、①ジェットコーンなし、脱溶媒装置なし②ジェットコーンあり、脱溶媒装置なし③ジェットコーンなし、脱溶媒装置あり及び④ジェットコーンあり、脱溶媒装置ありの4種類とした。試料としては、測定溶液のマトリックスとなる 0.81 M 硝酸溶液のみを5試料調製したものを用いた。各試料導入部組合せで5試料の繰返し測定を行い、それぞれの質量数における計数率及びその計数率の標準偏差(計数率標準偏差)を得た。検出下限値の算出は、5試料の測定の中で最も大きい計数率標準偏差の3倍の値、検出感度及び測定溶液量を用いて行った。

各試料導入部組合せにおけるそれぞれの質量数の検出下限値を表-4.2に示す。表には各試料導入部組合せにおけるトリウム及びウランの検出感度も示した。検出感度は、トリウム及びウランのいずれの元素も、ジェットコーン及び脱溶媒装置なしの状態(組合せ①)に比べてジェットコーンのみ使用(組合せ②)では約2倍、脱溶媒装置のみ使用(組合せ③)では約3倍、ジェットコーン及び脱溶媒装置使用(組合せ④)では約4～5倍高感度化されることを確認できた。検出下限値は、ウランの m/z 233 及び 234 については、どの組合せにおいてもほぼ同じ値を示し、ジェットコーン及び脱溶媒装置のあり、なしに依存しないことが分かった。一方、トリウムの m/z 229 及び 230 に関しては、脱溶媒装置なしの時(組合せ①及び②)に比べて使用ありの時(組合せ③及び④)の方が明らかに低い検出下限値が得られることが分かった。また、脱溶媒装置ありの状態においては、ジェットコーンの使用ありなしの検出下限値に大きな違いはないことが分かった。実試料の分析においては、トリウム量は極微量であることが予想されるため、トリウムの検出下限値は低いことが望ましい。このため、上記結果から脱溶媒装置の使用は必要であると考えられる。一方、ジェットコーンに関しては、使用によって検出下限値が低下するような明らかな優位性は認められなかった。さらに、ジェットコーンにはアバンダンス感度が悪化するという特性があり(平成27年度調査報告書参照)、近接する質量数を持つ元素(例えば天然トリウム ^{232}Th)が不純物として混入した場合にそのピークの寄与を受ける恐れがある。これらのことから、ジェットコーンの使用は避けることが賢明だと考えられる。

以上から、本開発試験に用いる ICP-MS 試料導入部は③ジェットコーンなし、脱溶媒装置ありの組合せが最も適していると考えられるため、その組合せを採用することとする。

4.3. ウラン精製時期決定法に用いる陰イオン交換分離

本開発試験におけるトリウムとウランとの分離は、図-4.4に示した塩酸系陰イオン交換分離法を適用することとした。これは、我々がこれまで行ってきた元素分離技術を基に設計した分離スキームである。実試料のウラン精製時期分析では、試料中の U/Th

比は大きいことが予想される。特に精製後間もない試料中の U/Th 比は大きく、例えば、天然組成のウランで精製から10年しか経過していない時の U/ ^{230}Th 比は約 6×10^8 にもなる。トリウムとウランの分離が不十分な場合、トリウムフラクションにウランが混入し、ICP-MS 測定時にウランのピークの裾が Th の精密測定に影響を及ぼす恐れがある。このため、本開発試験で使用する分離スキームにおけるトリウムフラクションへのウランの混入量を観察し、トリウム精密測定への影響について評価した。

試料としては、 ^{233}U 濃縮同位体標準溶液から ^{233}U 量として 2.6 μg 採取したものをを用いた。採取した溶液を蒸発乾固し、30%塩酸溶液で溶解したのちに再度蒸発乾固した。この酸化還元処理を経た乾固物を 8.5 M 塩酸溶液で加温溶解して放冷したのち、陰イオン交換分離カラムへ充填した。そののち、カラムへ 8.5 M 塩酸溶液を流してトリウムをウランから分離した。回収したトリウムフラクション溶液は、蒸発乾固したのち、68%硝酸溶液を加えて再度蒸発乾固させ、最終的に 0.81 M 硝酸試料溶液として ICP-MS 測定に供した。ICP-MS 測定は、試料導入部に脱溶媒装置を装着して行った。

トリウムフラクション中の ^{233}U の計数率から、その混入量を推定してトリウムフラクションへのウランの混入率を得た。その結果、トリウムフラクションへ混入した ^{233}U 量は 0.27 pg であり、ウランの混入率は約 1×10^{-7} (≡ 混入量 0.27 pg/使用量 2.6 μg) であった。この混入率から、精製後10年経過した天然組成ウランを試料とした場合のトリウムフラクションに混入するウラン量は、 ^{230}Th 量の約60倍と推定される。トリウム測定試料中に混入するウラン量がその程度であるならば、ICP-MS 測定の際にウランのピーク裾が ^{230}Th へ影響を及ぼす可能性はなく、トリウムの精密測定は可能である。

上記の結果より、本検討に使用する分離スキームにおいてはトリウムフラクションへ混入するウランを十分に除くことができ、トリウム精密測定には影響しないことを確認できた。

4.4. 高濃縮ウラン(NBS U-850)溶液を用いたウラン精製時期推定

模擬試料としては、高濃縮ウランの同位体標準物質 NBS U-850 (85%濃縮) の U_3O_8 粉末を硝酸及び塩酸を用いて溶解し、溶液状に調製したものをを用いた。この溶液からウラン量として 270 ng 採取し、 ^{233}U 濃縮同位体標準溶液から採取した 5.9 ng の ^{233}U と混合したものを多量試料とした。さらにこの 1/10 量及び 1/100 量の試料を以下の手順で調製した。U-850 溶液から約 33 ng 及び ^{233}U 濃縮同位体標準から約 0.66 ng を採取して混合し、この混合溶液から、1/10 を分取した。混合した元溶液の残りを 1/10 量試料 (U-850U 量: 29 ng)、混合溶液から分取した溶液を 1/100 量試料 (U-850U 量: 2.9 ng) とした。再現性を確認するため、各試料量とも試料数は5とした。混合した各試料は、酸化還元処理をしたのち、図-4.4に示したスキームに従ってトリウム及びウランを分離した。ただし、本検討ではカラム樹脂容量を 0.05 mL (2 mm Φ 、16 mmH) とした。回収したトリウム及びウランフラクションは、蒸発乾固したのち、68%硝酸溶液を加

えて再度蒸発乾固させ、最終的に 0.81 M 硝酸試料溶液として ICP-MS 測定に供した。ICP-MS 測定は、トリウム試料については脱溶媒装置を装着して、ウラン試料については脱溶媒装置なしで行い、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比を得た。これらの同位体比及び同位体標準溶液中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 原子個数比の計算値を用いて、式4-1から各試料の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子個数比を算出した。この原子個数比から、式4-2に示した親核種と壊変生成核種の壊変－成長の一般式を用いて、推定精製日を決定した。

$$t = \frac{1}{\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}}} \cdot \ln \left(1 + \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \cdot \frac{\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}}}{\lambda_{234\text{U}}} \right) \quad \text{式4-2}$$

表-4.3及び図-4.5に、U-850 ウランの精製時期分析結果を示す。表には、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比の測定値も示した。本検討で分析した U-850 ウランの精製参照日は Williams ら(2011)のものを用いた。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。1/100 量試料(2.9 ng U)の推定精製日は推定期間の範囲を超えて Williams らの参照日と一致しない試料が観察された。これは、1/100 量試料の ICP-MS 測定試料中の ^{230}Th 量は約 2.8 fg と少なく、上記 4.2 の表 4.2 で示した検出下限値(5.5 fg)と同じレベルであり、精確な $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比測定が困難であったためだと考えられる。一方、多量試料(270 ng U)の推定精製日は推定期間の範囲(±1.8 年～4.1 年)内で全ての試料が Williams らのものと良く一致した。また、1/10 量試料(29 ng U)についても、多量試料に比べると推定期間の範囲(±4.2 年～6.3 年)が長くなるものの、推定精製日は全ての試料で Williams らのものと良く一致した結果を得ることができた。

以上の結果から、高濃縮ウラン(U-850)の溶液試料に関しては、精製時期を決定できることを実証し、分析技術を確立することができた。

※参考文献

Pointurier F., Hubert A. and Roger G., J. Radioanal. Nucl. Chem. 296, 593-598 (2013).
Williams R.W. and Gaffney A.M., Proc. Radiochim. Acta 1, 31-35 (2011).

5. 分析手法適応化試験の開発調査

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

5.1.1. 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。これを IAEA ネットワーク分析所(IAEA-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27年度に CLEAR ならびに NUCEF で受け入れた IAEA 環境スワイプ試料の中にそれぞれ 1 枚ずつ QC 試料のスワイプが含まれていた。我々はそのことを IAEA から通告されていないため、IAEA の査察官が採取した環境スワイプ試料とともに通常の分析手順に従って分離処理および測定を行い、その一連の依頼試料の分析結果をまとめて IAEA に報告した。IAEA は我々の結果報告を受けて、送付した QC 試料の分析結果と参照値を定量的に比較することで我々の分析能力を評価した。その評価結果は、平成28年度に IAEA の担当部署から報告書にまとめられて我々に通知された。この報告書により自己の QC 試料分析能力を知り得た。そのときの CLEAR ならびに NUCEF における分析値を、IAEA の参照値からの相対偏差として図-5.1に示した。図中の不確かさは標準偏差(1σ)で示してある。この試料は ELEMENT2 を導入して IAEA 試料分析を再開した直後に通常の方法で測定した。このときは脱溶媒装置やジェットインターフェースによる高感度測定の検討をまだ行っていなかったもので、今まで通りの条件で測定した。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は参照値よりも低めではあったものの、拡張不確かさを考慮した 95%不確かさの範囲内で参照値と一致した。プルトニウムについては、95%不確かさでは相対誤差が 100%を超えたため未検出として報告したものの、CLEAR で分離処理した試料では ^{239}Pu および ^{240}Pu の量、同位体比ともに測定値が参照値と相対偏差 30%以内で一致していた。ウラン全量に関しては、CLEAR ならびに NUCEF ともに参照値よりも 25%高い値となったが、この QC 試料を分析した他の NWAL の平均値(図-5.1中の▲印)と良く一致した。IAEA 参照値には、IAEA での試料調製時における pg 量のウラン損失などに起因する系統誤差が含まれていると思われる。

IAEA が行う QC 試料と同様に、米国エネルギー省(DOE)傘下の NWAL、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27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ので、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28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

ならびに NUCEF における分析値を、LLNL によって付与された値からの相対偏差として図-5.2に示した。CLEAR ならびに NUCEF の分析結果はどれも正確であり、試料 1 には含まれていない ^{236}U の偽検出もしなかった。

この試験において NUCEF 試料では高感度測定は行わず通常通りに測定した。CLEAR 試料ではプルトニウム試料を通常測定と、脱溶媒装置などを取り付けた高感度測定の両方で分析した。通常測定では fg (10^{-15} g)レベルの ^{241}Pu や ^{242}Pu の同位体量および同位体比が検出下限以下となったが、高感度測定することによりこれらを検出することができた。さらにこの測定方法を用いることで、正確かつ測定値の不確かさを小さく定量できることが確認できた。試料3の 0.64 fg の ^{241}Pu は定量できたが試料1の 0.33 fg の ^{241}Pu や 0.20 fg の ^{242}Pu を検出できなかったことから、この高感度測定では 0.5~0.6 fg が定量下限であることも分かった。この試験ではプルトニウム定量試料に ^{242}Pu スパイクを今まで通りの量 10 pg を添加したが、高感度測定の際に洗浄時間を非常に長くかけないと、この量の ^{242}Pu スパイクは脱溶媒装置装置内から洗い流れ出なかった。このようにプルトニウム定量においては高感度測定を行う上で課題があることも判明した。

分析値が期待値から大きく外れてしまう他の NWAL が見受けられる中、我々の結果は優秀なものであり、IAEA からの総括的なコメントは、0.5 fg を下回る超極微量プルトニウムが未検出であったこと以外には無かった。今回、IAEA から送付された QC 試料にはプルトニウムについては数十 ag (10^{-17} g)レベルの超極微量同位体、ウランについては $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比や $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が 10^{-6} 以下のように同位体存在度が極端に違う同位体が含まれていた。このような超極微量や極端に違うイオン強度を1つの検出器で賄うには性能的に限界がある。このような試料に対応するには、各同位体に対して量に応じた感度を有する多重の検出器が複数の同位体比を同時測定できる多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置で測定する必要がある。

5.1.2. IAEA 環境試料へのプルトニウム高感度測定適用試験

IAEA から分析依頼が来る環境スワイプ試料に付着しているプルトニウムはこれまで全量で 0.1~1pg (10^{-12} g)の範囲にあることが多かった。しかし、最近はこれを下回る超極微量の定量が期待されつつある。脱溶媒装置による高感度化は fg(10^{-15} g)レベルの極微量プルトニウムを測定する上で非常に効果的で、平成28年度では IAEA 環境試料のプルトニウム同位体比測定に適用し、その測定結果を IAEA に報告した。この測定方法の有効性は国際比較試験に係る QC 試料分析の性能評価結果からも明らかではあるが、これを定常的に用いるには課題があった。5.1.1節で述べたように、プルトニウム定量の高感度化に対しては同位体比希釈分析のために試料へ添加する ^{242}Pu スパイクが従来の量(10 pg)では多すぎた。脱溶媒装置内に残存した ^{242}Pu を洗浄してバックグラウンドに下げるためには、測定試料毎に長い時間をかけて洗浄する必要がある。

あった。場合によっては脱溶媒装置の分解洗浄もしなければならず、プルトニウム定量の高感度測定には非常に時間がかかった。そこで、 ^{242}Pu スパイク希釈溶液を新たに調製し直して添加量を 1 pg に減らすことを考えた。スパイク量を減量してもプルトニウム定量に影響せず、正確に高感度測定できるかを調べるため、スパイク希釈溶液を調製してプルトニウム標準溶液を定量した結果を評価した。

① 実験方法

同位体希釈分析用の ^{242}Pu スパイク原液(NBL CRM130、1.3 ng/g)から 0.11 mL 分取して、4 M 硝酸を 14 mL 加えて希釈溶液(11 pg/g)を新たに調製した。また、定量評価用試料としてプルトニウム同位体標準希釈溶液(NBS SRM 949c、9.8 pg/g)を調製した。4つのテフロンビーカーに、この同位体標準溶液をそれぞれ 0.2 mL (プルトニウム量 2 pg)分取して添加溶液量を天秤(最小読み取り目盛り:0.01 mg)で測定した後、 ^{242}Pu スパイク希釈溶液をそれぞれ 0.1 mL (^{242}Pu 量 1 pg)分取して添加溶液量を天秤で測定した。この混合溶液を2回繰り返して蒸発乾固させた後、2%硝酸 5 mL の測定溶液に調製した。この試料をジェットインターフェースと脱溶媒装置を取り付けた ELEMENT2 でプルトニウムの高感度測定を行った。プルトニウム全量は、同位体希釈分析で得られた ^{239}Pu 同位体量と、放射壊変による同位体比変動を補正した NBS の ^{239}Pu 同位存在度認証値 (97.429%)から求めた。

② 結果と考察

プルトニウムの定量試験結果を図-5.3に示す。添加したプルトニウム標準溶液のプルトニウム添加量に対する定量値の相対偏差(%)で表した。各定量値のエラーバーは全ての不確かさ要因を考慮した信頼区間 95%の不確かさを示す。4試料の定量値の平均は添加量より 0.46%低い、それぞれの定量値は添加量と不確かさの範囲内で一致した。この測定結果から、2 pg のプルトニウムを 0.02 pg の 95%不確かさで正確に定量できることが確認できた。平成27年度実施したラウンドロビン試験では脱溶媒装置なしの通常測定で定量したプルトニウム(4.5 pg)の 95%不確かさは 0.15 pg であった。fg から pg 量の極微量プルトニウムでは、添加量を 1/10 に減らしても高感度測定することによって測定精度が約7倍良くなった。試料測定前後の ^{242}Pu バックグラウンドイオン強度は、2 cps から 7.5 cps と約 5 cps 高くなったが、測定試料の ^{242}Pu イオン強度の 0.06%(0.1 fg)に相当する程度であり、脱溶媒装置内に残留するスパイクの ^{242}Pu は定量精度には影響しないことが分かった。

調製された ^{242}Pu 希釈スパイクを用いてブランクスワイプ試料のプルトニウム定量を行った測定結果、ならびに検出限界を従来の定量方法と比較した。その結果を表-5.1に示す。検出限界は IAEA が平成28年度にバルク分析に関する技術会合で勧告した計算方法に従い、スパイク溶液の滴下重量の不確かさなど全ての不確かさの要因

を含めた信頼区間 99%(片側検定)の拡張不確かさとした。

脱溶媒装置などを使わず、 ^{242}Pu スパイクを 10 pg 添加して ^{239}Pu を定量した場合、検出限界は 48 fg (0.048 pg)であったのに対して、スパイク添加量を変えずに高感度測定すると検出限界は 4.2 fg まで下がり、スパイク添加量を 1 pg に下げると更にもう一桁下がって 0.27 fg になった。その他のプルトニウム同位体についても同様な傾向を示して検出限界が 1 fg 以下となった。高感度測定による検出感度の増加が検出限界の向上につながっただけでなく、洗浄後に残存するバックグラウンド ^{242}Pu 計数率が抑制されたこと、そしてスパイク添加量を減らすことで同位体希釈分析試料の $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が1に近づき、精度良く定量できたことも検出限界の改善に寄与していると考えられる。

今後の IAEA 環境試料のプルトニウム分析は高感度測定のみに絞ることで、測定における作業の負担軽減とプルトニウム定量精度の向上が期待できる。

③ 測定結果の統計的处理

プルトニウム試料のように超極微量試料の測定した結果は低計数率であることが多く、ICP-MS 測定時に起こる吸入試料溶液の脈流やパルス状の電気雑音などが測定結果の不確かさに大きな影響を与える。これまでも ICP-MS 測定において同位体比測定値の相対誤差が非常に大きな結果が得られる場合が見受けられた。IAEA からの QC 試料分析の性能評価結果でも、あるブランクスワイプ試料においてプルトニウム定量値と不確かさが他の NWAL の分析値よりも高く、分析結果を見直すべきだとの指摘があった。そこで問題があったスワイプ試料の測定データを再検討した。

IAEA から指摘されたブランクスワイプのプルトニウム同位体比測定データを表-5.2 に示す。ICP-MS の測定条件は、連続して5回測定を繰り返した同位体比の平均値と標準偏差を測定結果に用いるように設定している。この試料では3回目の測定値が他の値に比べて異常に外れていることが分かる。ELEMENT2 の後継機種 Neptune Plus などでは、本体付属の測定ソフトウェアが大きく外れたデータを自動的に棄却するので、異常値が測定結果に含まれていることはない。一方、この ICP-MS では個々の測定値を棄却検定しないので全データの平均値のみが表示される。そのため、測定終了後に詳細な繰り返しデータは手動で読み込み、疑わしい測定値を棄却して平均値を求め直す作業が必要である。様々な棄却検定方法があるが、我々は表計算ソフト (MS-EXCEL)などで簡単に棄却判断の基準が得られる方法として Chauvenet の判断基準を採用した。この方法は測定結果が正規分布の中心から外れている度合いを定量的に表す方法であり、具体的には式-5.1 で表される。

$$F = N \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-t}^{+t} e^{-\frac{z^2}{2}} dz \right); t = \frac{|x - V|}{\sigma} \quad \text{式 5-1}$$

ここで、Nは測定値の総数、xは判断する測定値、Vは平均値、 σ は標準偏差を表す。

また、括弧の中の積分値は t の値と正規誤差積分表から求められる。この計算で求められる判断基準値 F は N 回の測定において x の値が出現する回数を示し、 F が 0.5 よりも小さくなる測定値 x は通常の測定では現れないとして、その測定値 x を棄却する。判断基準値 F は表計算ソフト(MS-EXCEL)に式-5.2 を代入することで計算できる。

$$F = N \times (1 - (\text{NORM.S.DIST}(\text{ABS}(x - V)/\sigma, \text{TRUE}) - 0.5) \times 2) \quad \text{式 5-2}$$

この式を使って F を計算した値を表-5.2「 F 値」の欄に示す。3回目の測定値に対する F 値は 0.4 であり、棄却判断とされる 0.5 を下回っていることが分かる。この判断に従って3回目の測定値を棄却して平均を取り直すと、200%を超えていた相対標準偏差が 100%以内に収まった。このブランクスワイプのプルトニウム全量は 0.06 ± 0.36 pg から 0.003 ± 0.36 pg になり、他の NWAL が定量したプルトニウム全量の平均値と不確かさの範囲内で一致し、この棄却判断方法が有効であることを確認できた。平成28年度秋から受け入れているバルク試料のウランとプルトニウム全ての測定項目に対して、この方法で大きく外れた測定値を除外している。

5.2. バルク分析技術 (NUCEF)

平成28年度にIAEAからアメリシウムの定量についての分析依頼があった。しかし、アメリシウムの分析依頼は初めてであり、保障措置環境試料を対象としてアメリシウムの定量分析を行った実績はこれまで一度もない。単離後のアメリシウムの測定法はプルトニウム粒子の精製時期決定法を応用できるが、分離法については応用できないため、試料よりアメリシウムを分離する方法について検討した。

NUCEF で保障措置環境試料分析に通常用いている塩酸－硝酸系の分離スキーム(図-2.5)では、アメリシウムは陰イオン交換樹脂に吸着しないため最初の廃棄フラクションへ溶出する。しかし、そのフラクションにはアメリシウムの他にスワイプ材に付着してきたアルカリ金属元素やランタノイドなどの不純物元素も一緒に溶出する。これは、ICP-MS 測定でマトリックス効果を生じさせ、アメリシウムの精確な分析を妨害する原因となる。また、高放射性物質を取り扱うようなセルなどの設備の内部を拭き取ったホットセル試料には使用済燃料起因の核分裂生成物の元素が含まれる場合が多く、この溶出フラクション中には ^{137}Cs や ^{144}Ce などの放射性元素も共存する可能性が高い。これらの放射性元素によって ICP-MS 装置が汚染するのを防止するためにも、この溶出フラクションをアメリシウム分析の測定試料として直接用いることはふさわしくなく、ここからアメリシウムの分離精製が必要である。我々は、保障措置環境試料分析に着手する以前に使用済燃料を対象にアメリシウムの分析を行った経験を持つ。このため、平成28年度にIAEAから依頼されたアメリシウム定量分析では、実績がある使用済燃料分析用の分離技術(図-5.4)を適用してアメリシウムを精製してから定量分析した。我々が

報告したアメリカシウム分析結果は、他のネットワークラボでも分析された結果と概ね良い一致であるとの評価を IAEA より受けた。この実績によって、我々のアメリカシウム分析技術は IAEA の期待に応えられるレベルにあることを確信できただけでなく、IAEA にとってアメリカシウム分析ができる数少ない貴重なネットワークラボであることを提示することができた。

今後はアメリカシウム定量分析の依頼頻度が増加することが予想される。しかしながら、今回の分析で適用した使用済燃料分析の分離スキームには分離作業に手間と時間がかかるという問題がある。このスキームは燃焼率の測定を目的に設計されたものであり、アメリカシウムの他にセシウム、ネオジウム、キュリウム、セリウムなどの核分裂生成元素も各個分離するスキームである。保障措置環境試料のアメリカシウム分析では、その他の元素の分離は必要なくアメリカシウムのみを精製できれば十分である。そこで、保障措置環境試料のアメリカシウム定量分析に適した迅速なアメリカシウム分離精製スキームの確立を目的とした適応化試験を実施した。

5.2.1. 硝酸-メタノール系分離スキームを用いた予備検討

保障措置環境試料中のアメリカシウム分析に適した分離スキームの確立に先立ち、模擬試料をイオン交換分離してアメリカシウム等の元素の溶出挙動を確認した。

① 試料および器具

【分離試料および参照試料】

- ・ ^{241}Am スパイク(約 2.3 ng)
- ・ プロメチウムを除くランタノイド(ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、計 14 元素)、イットリウム、セシウム及びストロンチウムを含む混合溶液(各 10 ng)
- ・ 各溶液をビーカー内で混合して蒸発乾固したのち、68%硝酸溶液で一旦溶解。再度、蒸発乾固したものを 68%硝酸溶液 0.3 ml で溶解し、メタノール 3 ml を加えてよく攪拌したもの

【陰イオン交換カラム】

- ・ 陰イオン交換樹脂 三菱化成 CA06Y、Cl-形、粒径 25 μm
- ・ カラムサイズ 3 mm ϕ $\times$ 50 mm (カラム容量 350 μL)

【分析装置】

- ・ 二重収束型 ICP-MS ELEMENT2

② 分離・測定方法

図-5.4に示す分離スキームに従ってそれぞれの元素を分離した。本検討において

はアメリシウム他に、ホットセル試料中に不純物元素として含まれる可能性の高いセシウム、ストロンチウム、ユーロピウム、ガドリニウム、サマリウム、ネオジム及びセリウムについてもフラクションを細かく分けて溶出液を採取し、溶出挙動を観察した。回収した各フラクションは蒸発乾固等の処理をしたのち、最終的に 0.32 M 硝酸試料溶液として ICP-MS 測定に供した。溶出率は測定試料と同様に調製した参照溶液の各元素の ICP-MS 計数率を 100%として、それぞれの溶出フラクションとの計数率比から求めた。分離試験の再現性を観察するため、3回(試料 No.1～No.3)試験した。

③ 実験結果

図-5.5に試料 No.1から No.3における各フラクションへの各元素の溶出率を示す。アメリシウムは3回とも最初のアメリシウムフラクション(Am1、Am2)にはほぼ溶出せず、Am3 フラクションから溶出し始め、ネオジム溶出フラクション(W8)にも一部溶出する傾向が観察された。最初のアメリシウムフラクション(W8)にはアメリシウムがほぼ溶出せずアメリシウムと混在しないことから、W8 フラクションまでをアメリシウムフラクションとして回収した方が良いことが分かった。Am1、Am2、Am3 及び W8 フラクションの総アメリシウム溶出率は 86%から 93%であり、十分に回収できていることが確認できた。ガドリニウムはその一部がセリウムフラクション(W11)へ溶出したものの、その他の元素については意図したフラクションに溶出することが確認できた。3回の試験(試料 No.1 から No.3)ともに各元素の溶出挙動はほぼ一致し、本分離スキームは良い再現性を持つことが確認できた。

以上の結果から、硝酸-メタノール系分離スキームにおけるアメリシウム等の溶出挙動が確認できた。保障措置環境試料中のアメリシウム分析に関しては、アメリシウムのみを精製できれば十分であり、セシウム、キュリウム、ネオジムなどを単離する必要はない。アメリシウムより前段に溶出される元素の分離工程を省略化することで分離の迅速化に繋がると考えられる。

5.2.2. 保障措置環境試料に用いる硝酸-メタノール系分離スキームの確立

5.2.1節で予備検討した使用済燃料分析用の硝酸-メタノール系分離スキーム(図-5.4、以下「通常スキーム」と呼ぶ)を基に、アメリシウム分離に特化し工程を省略化した2種類の分離スキームで分離性能を検討し、保障措置環境試料中のアメリシウム精製に適した分離スキームの確立を目指した。

① 試料および器具

5.2.1節を参照

② 分離・測定方法

検討した分離スキームを図-5.6に示す。検討スキームでは、通常スキームに比べて溶液量の少量化を図り、さらに検討スキーム2については、0.5 M HNO₃－メタノール溶離液を用いる代わりに1 M HNO₃－メタノール及び0.3 M HNO₃－メタノール溶離液のみで分離を試みた。溶出フラクションの採取方法や回収率測定方法は5.2.1節と同じである。各スキームの分離試験は1回ずつである。

③ 実験結果

それぞれの分離スキームにおける溶離液量に対する各元素の溶出率を図-5.7に示す。溶離挙動を比較するため、通常スキームの溶出結果(図-5.5の試料 No.1 の結果)を再掲した。検討スキームでは、1 M HNO₃－メタノール溶離液を15.5 ml から0.9 ml と減らしたことにより溶離液総量が通常スキームの約半分となり、分離時間の短縮化ができた。検討スキームでは最初の溶離液量を減らしたので、どの元素も通常スキームより早く溶出している。しかしアメリカシウムは他の元素と一緒に溶出することなく単離でき、十分な分離性能を保持していることが確認できた。検討スキーム2では検討スキーム1に比べてストロンチウム、ガドリニウム、ユーロピウム及びサマリウムの溶出間隔がさらに密になった。これは溶離液として0.5 M HNO₃－メタノールを用いずに1 M HNO₃－メタノールから直接0.3 M HNO₃－メタノールで分離したことにより、それらの元素の分配係数が急激に低下して溶離したためと考えられる。通常スキームのアメリカシウムフラクション中のアメリカシウム回収率は86%(±5%)であったのに対して、検討スキーム1及び検討スキーム2の回収率は、97%(±4%)及び96%(±4%)とほぼ全量を回収することができ、十分満足のいく結果であった。上述の通り、放射性元素¹³⁷Cs及び¹⁴⁴Ceは、ホットセル試料に含まれる可能性が高く、ICP-MS装置の汚染防止の観点から注目すべき元素である。アメリカシウムフラクションへのセシウムの溶出率は、検討スキーム1では0.05%、検討スキーム2では0.05%であり、通常スキームの0.01%と同程度に抑えられていた。また、アメリカシウムフラクションへのセリウムの溶出率においても、通常スキームでは6.5%であったのに対して検討スキーム1では0.6%、検討スキーム2では1.5%と低く抑えることができた。これらのことから両方の検討スキームともセシウム及びセリウムをアメリカシウムから十分に分離できることが確認できた。一方、検討スキーム2ではアメリカシウムフラクション中に多量(溶出率59%)のストロンチウムが混入していた。溶離液を1 M HNO₃－メタノールから0.3 M HNO₃－メタノールへと硝酸濃度を急激に変えて分離したことで、ストロンチウムがアメリカシウムフラクションに溶出してしまったのかもしれない。このストロンチウムの溶出挙動と溶離液組成との関係については更に検討を行う必要がある。検討スキーム1ではアメリカシウムフラクションへのストロンチウムの混在が起こっていないので、現時点では検討スキーム1を保障措置環境試料中のアメリカシウム分析に適用することが望ましいと考えられる。

以上の結果から、今後、保障措置環境試料のアメリシウム分析依頼に対しては検討スキーム1の分離スキームを用いることとする。そして保障措置実試料の分析時には、セシウムからサマリウムまでの分離フラクション(W1～W9)を小分けせずに連続して溶出させる。これにより、平成28年度に IAEA 試料のアメリシウム定量分析に用いた通常スキーム(6日間)に比べて2日間の処理時間短縮を図ることができ、より迅速な分析結果の取得が期待できる。

5.3. パーティクル分析技術(SIMS 法)

パーティクル分析の SIMS 法のためにこれまで用いていた電子顕微鏡の老朽化のため、平成27年度に新規の電子顕微鏡(Model: JEOL JSM-7800F)を導入した。この装置には“Particle Finder”と呼ばれる機能が組み込まれており、従来の装置では不可能であった広い分析範囲に渡る目的元素を含む粒子の自動探索が可能である。その内容としては、(1) 試料中のある分析位置において、任意の観察倍率(例えば×1000)の反射電子像を取得する。(2) その反射電子像の輝度のコントラストでウラン粒子とその他の粒子を区別する(区別できるようにコントラストを調節する)。反射電子像は、電子線を試料に照射した時に入射した電子が試料表面で跳ね返って検出される像であり、重元素(原子番号 Z の大きい元素)を含む粒子の方が高い輝度を有するという特徴がある。(3) コントラストのしきい値を決定する。(4) そのしきい値以上のコントラストの粒子を選択し、それぞれの粒子に対して X 線分析を行う。(5) X線分析の結果からその粒子に含まれている元素がウランかその他の元素かを判定する。(6) (4)と(5)を広い範囲に渡って繰り返す。以上により、試料中のどの座標にウラン粒子が存在するかを自動で調べることが可能となる。これまでのパーティクル分析(SIMS 法)では、これらの操作をすべて手動で行っており、コントラストの違いを目視で区別していたため、効率が悪く分析に時間がかかること、分析員の負担が大きいことなどが問題であった。本検討では、この自動粒子探索の機能をパーティクル分析に用いることにより分析の効率化を図ることを目的として、実際の査察試料の分析を通じて最適分析条件の検討を行った。

試料には、実際の IAEA 査察試料を用いた。まず、スワイプ材に付着した粒子をバキュームインパクト法によりガラス状炭素試料台上に回収した。ここで、粒子の回収効率を向上させるために試料台表面にはあらかじめ有機溶剤を塗布した。粒子の回収後、150℃で90秒間試料台を加熱することにより有機溶剤の成分を除去した。その後、電子顕微鏡中に試料を導入し、試料台上の $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の範囲に渡って分析を行った。反射電子像の観察倍率は、×250、×500、×750、×1,000、×1,300、×1,600 に設定してそれぞれ測定を行い、測定時間、検出されるウラン粒子数、検出されるウラン粒子の粒径の違いなどについて調べた。

図-5.8には、それぞれの観察倍率で分析した時に検出されたウラン粒子数を縦軸

に、そのときの観察倍率を横軸にとってプロットしたものを示した。検出されたウラン粒子数は、146 粒子(×500)、203 粒子(×750)、263 粒子(×1,000)および 283 粒子(×1,600)であった。その結果、低倍率では検出されるウラン粒子の数が少なく、多くのウラン粒子を見逃していることが示された。観察倍率を上げていくと検出されるウラン粒子数は増加していくものの、分析時間もそれに伴って増加した。分析時間は、14.5 時間(×500)、31.5 時間(×750)、55.1 時間(×1,000)および 137.1 時間(×1,600)であった。×1,600 の観察倍率で検出されたウラン粒子数は、×1,000 の観察倍率で検出されたウラン粒子数とそれほどかわらなかったものの、測定時間は約 2.5 倍に増加していた。このため、効率的な分析のためには、×1,000 の観察倍率が適していることが示された。

図-5.9には、それぞれの倍率で分析した時に検出されたウラン粒子の粒径別の個数を示した。この結果、粒径 4 μm 以上のウラン粒子については、どの観察倍率でも同様に検出されているものの、粒径 2 μm 以下のウラン粒子の検出は×750 以下の観察倍率ではやや難しいことが示された。それ以上の観察倍率では、粒径 1 μm 程度のウラン粒子についても検出が可能であった。通常の査察試料では、粒径 1 μm 程度のウラン粒子も含まれているため、少なくとも×1,000 の観察倍率は必要であることが示された。

図-5.10には、今回の分析で検出された最小粒径のウラン粒子(a)、および最大粒径のウラン粒子(b)の反射電子像を示した。今回の実験では、反射電子像のコントラストによって粒子を区別する場合、コントラストのしきい値をどのように設定してもウラン($Z=92$)と同様に鉛($Z=82$)やタンゲステン($Z=74$)などの重い元素を含む粒子も検出されてしまうことがわかった。従って、反射電子像のコントラストのみでウラン粒子を特定することは不可能であり、その後、個々の特定された粒子について X 線分析によるチェックが必要不可欠である。このため、鉛やタンゲステンを多く含む試料の場合、X 線分析に要する時間が増加し、分析に時間がかかることがわかった。

図-5.11は、本法により検出されたウラン粒子一個一個をマイクロマニピュレーションにより別のガラス状炭素試料台上に移送し、二次イオン質量分析法により同位体組成を測定した結果である。測定の結果、この試料では ^{235}U 原子数%として 0.8~6.4%の組成のウラン粒子が検出され、“Particle Finder”機能を用いて特定したウラン粒子について二次イオン質量分析により問題なく同位体組成分析できることが示された。

以上の結果、今回検討した“Particle Finder”機能を用いたウラン粒子自動探索は、保障措置のためのパーティクル分析をより効率的にする方法として有効であることが示された。分析条件の最適化を行った結果、反射電子像の観察倍率としては 1000 倍程度が最適であることが示された。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)

パーティクル分析の FT-TIMS 法の適応化試験として、平成28年度は TIMS によるウラン同位体比測定において、試料中の不純物元素が結果に与える影響について検討を行った。別のパーティクル分析法である SIMS 法では、不純物元素から生じる分子イオンの影響によりウランの同位体比測定時にスペクトル干渉が生じ、正確な同位体比測定が困難になる場合がある。このため、SIMS 法では電子顕微鏡下でウラン粒子のみを物理的に取り出して測定し、不純物の影響を避けることを行っている。一方、FT-TIMS 法においてウランの同位体比測定に用いている TIMS 測定においても、測定において同様の不純物元素の影響が考えられるため、今回はその影響について検討を行った。

測定には、標準試料として、ウランとその他の多くの元素を含む溶液 (GL Science 社製 Plasma CAL) を乾燥させたものを用いた。試料中に含まれる元素は、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ウラン、イットリウムである。また、IAEA より入手した実際の査察試料も測定用試料として用いた。

まず始めに、Plasma CAL 試料中のウランの正確な同位体比を知るために、試料溶液中のウラン以外の元素を、UTEVA 樹脂を用いて分離し、ウラン溶液を得た。そのウラン溶液について、ICP-MS によりウラン同位体比測定を行った。その結果、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (4.82 \pm 0.27) \times 10^{-5}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = (6.44 \pm 0.22) \times 10^{-3}$ の値を得た。

次に Plasma CAL 試料について、SIMS および TIMS によりウラン同位体比の測定を、それぞれ4試料および5試料について行った。その結果を表-5.3および表-5.4に示した。まず、SIMS による測定結果では、4試料の平均として、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (1.06 \pm 0.15) \times 10^{-4}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = (6.38 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ の値であった。 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比に関しては ICP-MS の結果と誤差の範囲で一致しており、不純物元素の影響はないことが確認された。一方、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比に関しては、ICP-MS の結果より明らかに高い値を示しており、SIMS 測定時に不純物元素によるスペクトル干渉が生じたものと考えられた。次に、TIMS において試料を徐々に加熱しながらイオン化させる方法で分析を行った結果では、5試料の平均として、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (4.44 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = (6.29 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ の値であった。TIMS 測定の場合、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比ともに ICP-MS の結果とほぼ一致した結果が得られており、不純物元素とウランがイオン化する温度の違いを利用することにより、ウランを分析する際に不純物元素の影響を除去できたものと考えられた。

次に、実試料中のウラン粒子それぞれ8個について、SIMS および TIMS によりウラン同位体比測定を行った。その結果から各同位体の原子数%を計算し、 ^{235}U 原子数%に対する ^{234}U 原子数%をプロットしたものを図-5.12に示した。 ^{235}U 原子数%は、どちらの測定結果もほぼ同じ範囲に分布しており大きな違いは見られなかった。従って、 ^{235}U

同位体に関しては、SIMS、TIMS 測定ともに不純物による影響なしに測定できているものと考えられた。一方、 ^{234}U 同位体の結果に関しては大きな違いが見られた。TIMS の測定結果では、 ^{234}U 同位体はすべての粒子でほぼ同じ値を示しているのに対し、SIMS の測定結果では、 ^{234}U 原子数%は 0.004~0.066 まで幅広く分布していた。この結果は、不純物の影響により SIMS 測定時にスペクトル干渉が生じて、実際よりも高い値が得られていることを示唆している。

以上の結果より、FT-TIMS 法においてウラン同位体比の決定に用いている TIMS 測定では、試料中に不純物元素が存在した場合でもスペクトル干渉などの影響は少なく、正確な同位体比測定が可能であることが示された。その理由としては、TIMS 測定では、SIMS 測定に比べてイオン化時に分子イオンが生成されにくく、そのためスペクトル干渉の影響を受けにくいことが考えられる。また、TIMS 測定では、フィラメント上に試料を載せ、徐々にフィラメントの温度を上げながら、試料を蒸発・イオン化させて測定を行う。このため、比較的低温で蒸発する不純物元素は先にイオン化してしまい、比較的高温で蒸発するウランがイオン化して測定される時には、不純物元素からのイオンはほぼ除去できているため、スペクトル干渉の影響が少ないことも一因と考えられる。

5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験

ウランは様々な化学形をとり、その化学形態によって物理的特性も大きく異なる。そのため、原子力施設におけるウランの精錬や転換、濃縮といった各工程では、それぞれに適した化学形のウランが用いられている。そのような背景から、原子力施設で採取されたウラン微粒子の化学状態を分析することができれば、各施設における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。

近年、1 μm 以下という優れた空間分解能を持つ顕微ラマン分光法を用いて、数 μm 程度の微粒子個々の化学状態を判別するという試みがなされている。平成27年度、我々は 2~10 μm 程度の UO_2 と U_3O_8 の化学形を持つウラン微粒子の顕微ラマンスペクトルを取得することで、ウラン微粒子の化学形の判別が可能であることを実証した。しかし、化学状態の判別が可能なウラン微粒子の大きさについては明らかになっていない。そのため、平成28年度は 1~3 μm 程度の微小なウラン粒子を用いて顕微ラマン分光測定時の条件検討を行い、化学形の判別が可能なウラン微粒子の大きさを明らかにすることを目的とした。

試験に用いたのは、1~3 μm 程度の U_3O_8 の化学形を持つ標準粒子(NIST SRM 950a)、および UO_2 の化学形を持つウラン粒子である。顕微ラマン分光測定時に用いるレーザーパワーが強い場合、 UO_2 は U_3O_8 に酸化されることが報告されている。そのため、まずは UO_2 のウラン微粒子を用いて測定条件の検討を行った。 UO_2 の化学形を持つウラン微粒子をバキュームインパクターによりガラス状炭素基板上に回収した。基

板上に回収した微粒子から電子顕微鏡-X線検出によりウラン微粒子を同定し、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。移送先のガラス状炭素基板にはダイヤモンドカッターを用いて線を引き、線が交差する位置からたて 150 μm 、よこ 150 μm 離れた位置にウラン微粒子を置いた。マイクロマニピュレータにより 3 μm 程度のウラン微粒子を移送した後、粒子の位置を走査型電子顕微鏡により観察した場合と、顕微ラマン分光装置の光学顕微鏡により観察した場合との比較を図-5.13に示す。基板上に置かれたウラン微粒子の正確な位置を電子顕微鏡より測定できる上に、周囲には他の粒子が存在しないため、顕微ラマン分光装置の光学顕微鏡によるウラン粒子の特定が容易に可能である。この微粒子移送による顕微ラマン分光測定の前処理により、最小で 1 μm 程度の大きさを持つウラン微粒子に対して、光学顕微鏡による特定が可能である。

基板上に置いた 1 μm 程度の UO_2 粒子を用いて、顕微ラマン分光測定時のレーザーパワーの検討を行った。図-5.14には、レーザーパワーの違いによる、顕微ラマン分光測定時の UO_2 粒子のラマンスペクトルの変化を示した。図-5.14(a)に示すように、0.1 mW のレーザーパワーを用いた際には、1 スペクトル60秒の測定を10回行っている間、ラマンスペクトルに変化がない。この結果から、0.1 mW のレーザーパワーを用いることで、微粒子本来のラマンスペクトルが得られていると推測できる。一方、それ以上のレーザーパワーを用いた場合、図-5.14(b)に示すように測定中にラマンスペクトルが大きく変化した。1.0 mW のレーザーパワーを用いた場合には、1回目の測定において、ラマンスペクトルが大きく変化していることがわかる。それぞれのレーザーパワーを用いた測定後の微粒子形状を確認するため、走査型電子顕微鏡を用いて、顕微ラマン分光測定前、0.1 mW および 1.0 mW のレーザーパワーを用いた測定後のウラン微粒子の形態観測を行った。図-5.15には、それぞれの過程におけるウラン微粒子の電子顕微鏡像を示した。レーザーパワー0.1 mW の測定後においては、ウラン微粒子が顕微ラマン分光測定前の形状を保っていることが確認できる。一方、レーザーパワー1.0 mW を用いた測定後は、微粒子の一部が欠けているため、測定中のレーザー照射により微粒子が破壊されたと考えられる。したがって、顕微ラマン分光測定の際のレーザーパワーとして 0.1 mW を選定し、1 から 3 μm 程度の UO_2 および U_3O_8 の顕微ラマン分光測定を行った。

最適化した 0.1 mW のレーザーパワーを用い、1 から 3 μm 程度の大きさを持つ UO_2 粒子の顕微ラマン分光測定を行った。測定に用いたそれぞれの微粒子の電子顕微鏡像を図-5.16に、60秒で10回積算したラマンスペクトルを図-5.17に示す。1 から 3 μm 程度のウラン微粒子のラマンスペクトルから、445 cm^{-1} 、580 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} の位置において、 UO_2 の構造に特有のラマンピークが観測された。この結果から、1 から 3 μm 程度の大きさの UO_2 粒子の化学形を正しく同定できた。同様に、0.1 mW のレーザーパワーを用い、1~3 μm 程度の大きさを持つ SRM 950a(U_3O_8)標準粒子の顕微ラ

マン分光測定を行った。測定に用いた微粒子の電子顕微鏡像を図-5.18に、60秒で10回積算したラマンスペクトルを図-5.19に示す。1 から 3 μm 程度のウラン粒子のラマンスペクトルから、 246 cm^{-1} 、 347 cm^{-1} 、 410 cm^{-1} 、 476 cm^{-1} 、 739 cm^{-1} 、 807 cm^{-1} の位置にラマンピークが観測された。これらのラマンピークはすべて、 U_3O_8 の構造に由来すると帰属され、直径 1～3 μm 程度のウラン標準粒子の化学形を U_3O_8 であると正しく同定することができた。ラマンスペクトルの形状とラマンピーク位置は、 UO_2 と U_3O_8 ではっきりと異なる。これらの結果から、最小で 1 μm の微小なウラン粒子の化学形を、顕微ラマン分光法により判別可能であることが実証された。

平成28年度は、顕微ラマン分光法による化学状態の判別が可能なウラン微粒子の大きさを明らかにすることを目的として検討を行った。1 μm 程度の微小なウラン粒子を用いて測定条件を最適化した結果、微粒子のラマンスペクトルを非破壊で取得することが可能になった。さらに、最適化したレーザーパワーを用いて、1～3 μm の U_3O_8 と UO_2 のウラン微粒子の化学形を正しく同定できた。以上の結果から、顕微ラマン分光法を用いることにより、1 μm 程度の大きさを持つ単一ウラン微粒子の化学形の判別が可能であることが実証された。

5.6. 試料分析に先立つ不純物測定

バルク分析やパーティクル分析では質量分析法によって核物質の同位体組成を決定している。このため、分析対象となる核物質と同質量となる分子イオンを形成する元素が含まれる場合、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、妨害元素およ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チタ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28年度は、鉄さびだけでなく、遮へい由来と思われる鉛が頻繁に検出された他、塗装由来と思われるチタンや亜鉛が同時に回収されることが多かった。例として、同一試料における鉛、チタン、亜鉛の元素分布イメージをそれぞれ、図-5.20、図-5.21、図-5.22に示す。平成28年度は、多量の鉄などの妨害元

素に含まれる、このような微量の元素検出に対応するため、混合物による検量線を再作成し、より確実な測定を可能とした。

5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査

国際原子力機関(IAEA)主催の「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」は IAEA 本部にて8月30日から9月1日までの3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)のメンバーである米国(4研究機関)、フランス、ロシア、日本、ベルギー、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、オブザーバーとしてハンガリーの各研究機関から1名、そしてIAEA側から各セクションの専門家、総勢約40名が出席して行われた。久野祐輔保障措置局分析サービス部長の挨拶に引き続き、IAEAの保障措置試料分析関係者からNWALが報告した分析結果の評価や分析結果報告の今後のあり方などについて発表があった。次いで出席者からそれぞれのNWALの現状や分離・分析技術について報告が行われ、会合で報告された内容や議論を今後2年間の活動方針の勧告書としてIAEAが取りまとめた。

(1) 原子力機構の発表および調査内容

原子力機構で行っているバルク分析の現状を紹介し、以下の項目について報告した。①この2年間に実施されたIAEA主導の品質管理試験2件とNWAL相互比較試験に対する我々の分析結果、②高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置(HR-ICP-MS)の更新とその装置の性能、③IAEA査察官が保障措置環境試料の採取に用いるスワイプ材に含まれるウラン量および同位体比の測定結果と、環境試料分析における問題点についてであった。①については、実施されたどの試験においてもIAEAが測定したウランとプルトニウムの定量値ならびに同位体比のほとんど全部が標準偏差の2倍以内に収まる正確さであることを根拠に、信頼性が高い分析結果を安定して提供できる分析所であることを示した。②については、HR-ICP-MSに脱溶媒装置などを取り付けることでフェムトグラム(10^{-15} g)のプルトニウムを正確に定量できたことを報告した。③については、ウランが非常に多く付着している分析依頼試料が同梱されている場合、そのウラン量の $1/10^6$ 程度が化学処理などの作業中に他の試料へ相互汚染すること、そしてこの極わずかな量であっても同位体比の測定結果に無視できない系統誤差を招くことを指摘した。この問題の防止対策として、IAEAが実施しているウラン量の非破壊測定結果を用いて高ウラン量試料を選別してから送付するように提案した。その内容は本会合の勧告書に盛り込まれ、IAEA環境試料配布方法の改善に寄与することができた。

大半のNWALに設置されている多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置の高感度検出器技術の開発および動向に関して調査した。質量分析時のイオン信号の検出において、ファラデーカップ検出器の増幅器に取り付けられている抵抗を 10^{11} オーム(Ω)から 10^{12} Ω または 10^{13} Ω へと高くすることで増幅率が10倍または100倍に上

がり、高感度測定することが可能となる。この高感度化によって、フェムトグラムよりも更に極微量プルトニウムの同位体比測定を達成したとの報告がいくつかの NWAL からあった。会合にオブザーバーとして出席していた質量分析装置の製造会社技術者からは、この高抵抗を増幅器に取り付けても電氣的ノイズは十分に低くて安定しており、精度良い測定ができているとの説明があった。今後は高抵抗増幅器を備えた多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置が極微量分析の主流となると思われる。

(2) IAEA 分析所の現状調査

会合終了後、IAEA-NWAL のバルク分析責任者の案内の下でウィーン郊外のサイバースドルフ村にある IAEA の分析所を訪問した。ここにはクリーンルームを備えた拡張クリーンラボ施設(ESL)と核物質分析ラボ(NML)があり、試料中に含まれる核物質質量に応じてそれらの施設を使い別けていた。NML では取扱核物質質量によって建屋を低レベル、中間レベル、高レベルの3段階の区域に分けて設定し、それぞれで取扱量を厳格に制限して試料間の相互汚染を防止していた。また、ESL では化学処理室へは指名された者しか入室させないとともに、一度に入室できる人数は最大2名という規則を作り、それを遵守することで試料間の相互汚染をさらに厳しく防止していた。これらの建屋および区域それぞれには分析目的に合った質量分析装置が設置されていた。同一施設内で一連の分析ができるように準備されているので、試料や器具等の移動を最小限に留めることができる。作業の効率化や施設間の相互汚染防止が徹底されていると感じた。

バルク分析技術に関しては、分析担当者や分析処理室が2年前に一新したため、分析方法を根本的に構築し直したとのことであった。現在の分析試料の処理数は他の NWAL よりも非常に多く、定常運用されているとのことであったが、プルトニウムの化学分離回収率やウランの操作ブランク量などに改善の余地があるとのことだった。バルク分析責任者と、化学分離に用いる試薬の純度やイオン交換樹脂の品質などを中心に化学分離技術に関する議論と情報交換を行い、今後もメールや会合での面談などの機会を通じて、積極的にこのような議論や情報交換を続けることで合意した。

6. 反証のための環境サンプルの分析

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。保障措置環境分析では、第2章に記載した分析法を、状況に応じ組み合わせて行う。

今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

7. 終わりに

7.1. 平成28年度の総括

平成28年度は、IAEA の依頼に基づき、バルク分析法28試料、パーティクル分析法(SIMS 法)25試料、合計53試料の環境サンプルの分析を実施した。

高度環境分析研究棟は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律、また所内規定に基づき適切に管理するとともに、高度環境分析研究棟(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)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度をISO クラス 4(クラス 10)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。なお、二次イオン質量分析計について、大型形状(Large Geometry)の質量分析計を有する二次イオン質量分析計の導入を進めており、平成28年度の予算を繰り越して平成29年度中に据付・調整を完了させることとした。平成 29 年度は、装置を搬入し、配線、配管作業を実施した後、装置を立ち上げて基本データの取得を行った。

濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発については、精製時期を決定するため必要となる同位体標準溶液の組成の決定、誘導結合プラズマ質量分析計の最適化、分離精製法の最適化を行った。高濃縮ウラン(NBS U-850)溶液を用いた試験で、良好な結果を得た。

分析手法適応化試験では、バルク分析に係る IAEA の品質管理用試料分析結果の評価を行った。また、DOE が IAEA からの要請を受けて実施したバルク分析に係る国際比較試験(ラウンドロビン試験)に参加し良好な結果を得た。プルトニウム測定の高感度化するため、脱溶媒装置の使用、 ^{242}Pu スパイクの添加量の最適化を行い、検出限界が 1 fg 以下を達成した。IAEA からアメリシウムの定量についての分析依頼があり、使用済燃料を対象にした分析法を適応し分析を行った。今後の依頼に備え、アメリシウムの分離精製法の最適化を行った。パーティクル分析の効率化のため、新規に導入した電子顕微鏡の粒子自動探索機能を最適化し、試料分析に適応可能とした。FT-TIMS 法においてウラン同位体比の決定に用いている TIMS 測定において、不純物の影響について評価した。顕微ラマン分光法を用いた単一の核物質含有微粒子に対する化学状態分析法について、化学状態の判別が可能なウラン微粒子の大きさについて明らかにした。

反証のための環境サンプルの分析については、今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援(JASPAS)

保障措置環境試料分析技術関連で、下記3件の JASPAS タスクが実施中である。

一件目が、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、IAEA 主催の「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」(第5.7章参照)又は「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、分析手法の情報交換をしている。また、IAEA からテストプルトニウム粒子を受け入れ、我々の分析法のパフォーマンスを示した。現在、IAEA の評価待ちである。二件目は、「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)の粒子回収法開発に関するタスクである。一件目と同様、IAEA 主催の技術会合において、粒子回収法の情報交換をしている。三件目は、「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。一年おきに開催される、バルク分析及びパーティクル分析に係る技術会合において、分析結果の品質、適時性についてレビューと議論を行っている。

7.3. IAEA への技術貢献

本受託で開発した技術は IAEA の NWAL でも使用され、その能力向上に貢献している。その例を下記に記す。

パーティクル(SIMS)分析のための試料前処理法としてインパクター法を開発した。これにより、前処理時間を大幅に短縮し、SIMS 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、パーティクル(SIMS)分析を行っているすべてのラボで採用され、ネットワーク分析所の標準的手法となっている。

粒子ピックアップ法を開発し、電子顕微鏡下での単一核物質粒子のハンドリングを可能とした。この技術は IAEA をはじめとする複数のラボに導入され、SIMS 分析や単一粒子のプルトニウム年代測定 of 技術開発などに用いられている。

7.4. 今後の課題

IAEA は、ウランの履歴を知る手掛かりとして、ウラン粒子ごとにそれが精製された時期(精製年代)の測定法開発を提案している。しかし、ウランの年代測定はプルトニウムに比べ難しく、ウラン粒子の年代測定法開発のめどは立っていない。しかし、高濃縮ウランに限れば、可能性があると考えられている。今後、スワイプ試料から高濃縮ウランを選択的に見出す手法及びウラン粒子の年代測定法開発が必要になることから、濃縮ウランを対象に分析法の開発を開始した。高度な技術を必要とするが、着実に進めていく必要がある。

8. 略語一覧

略語	説明
CLEAR	高度環境分析研究棟
CRM	認証標準物質
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュントラック表面電離型質量分析法
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装置
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
Na	ナトリウム
NBL	米国の核物質に関する標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NUCEF	核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
Plasma CAL	GL Science 社製標準溶液
Pu	プルトニウム
QC	品質管理
SIMS	二次イオン質量分析装置
SRM	比較標準物質
Th	トリウム
TIMS	表面電離型質量分析装置
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。

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すべての 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。JAEA 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あらわす。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から 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、空の容器の状態で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。

マスバイアス補正係数

質量分析計において測定をする場合、各同位体の検出効率はそれぞれ異なる。また、装置や測定条件の違いによっても検出効率は異なってくる。これを補正して正確な同位体比を調べるためには、あらかじめ同位体比既知の標準物質を測定し、その認証値と実際の測定値とのずれを見積もる必要がある。このずれを補正するための係数がマスバイアス補正係数であり、試料の実測値にこの係数をかけることにより正確な同位体比が得られる。

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。

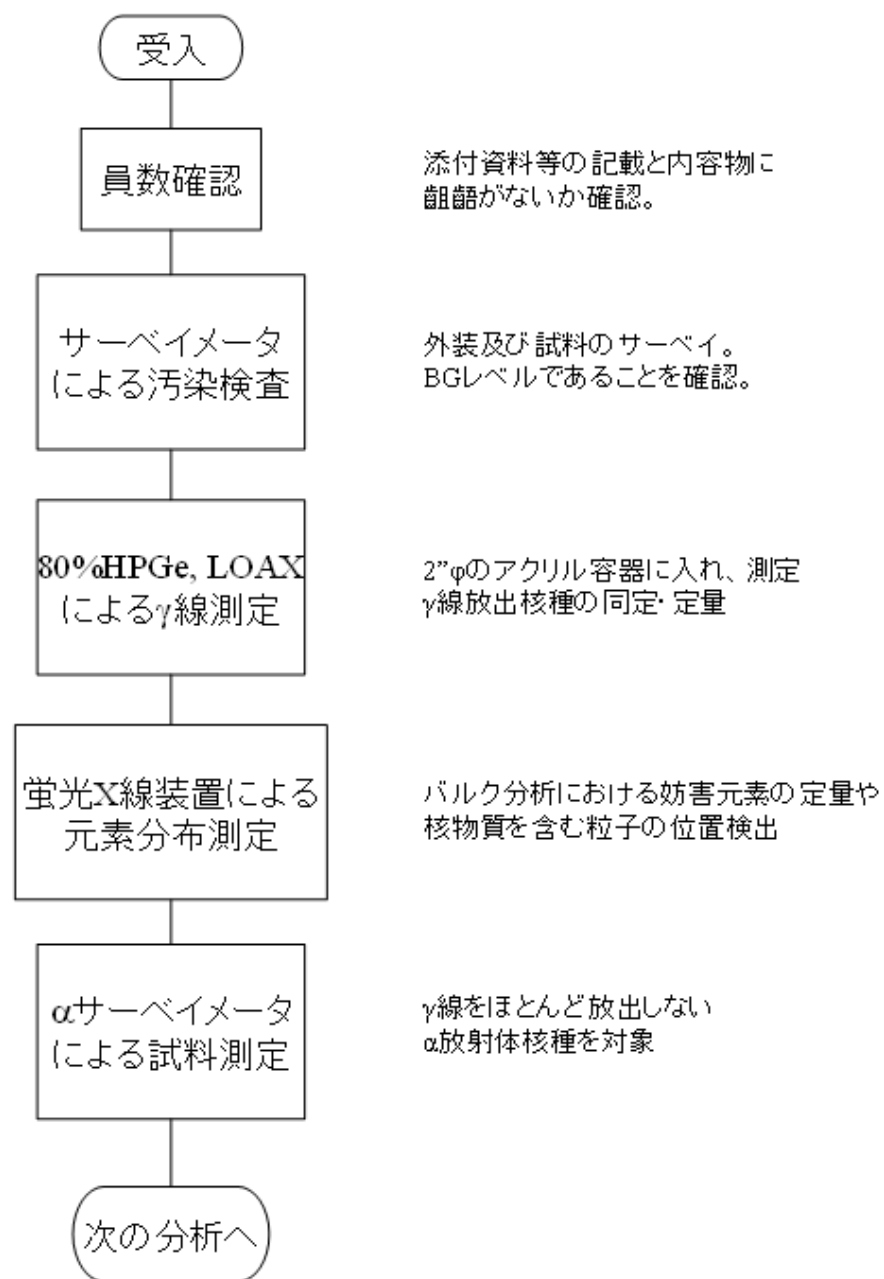


図-2.1 : 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図

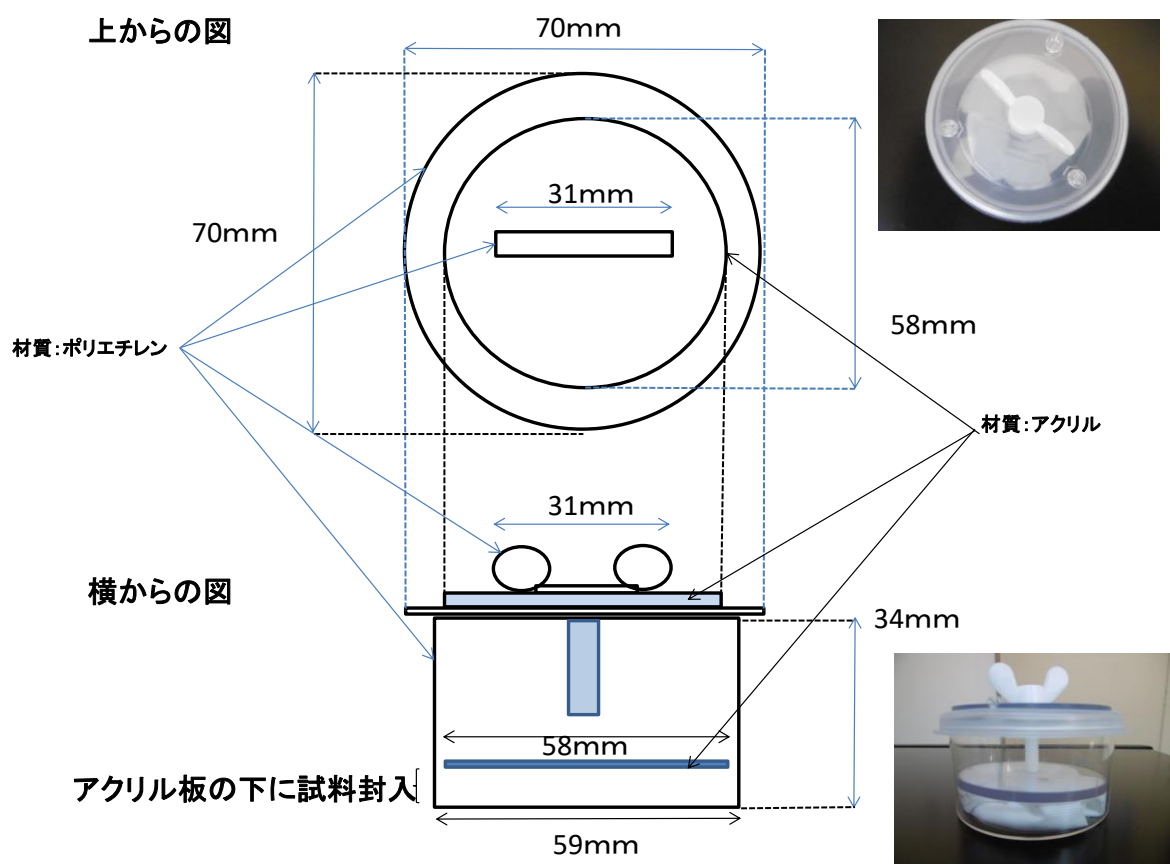
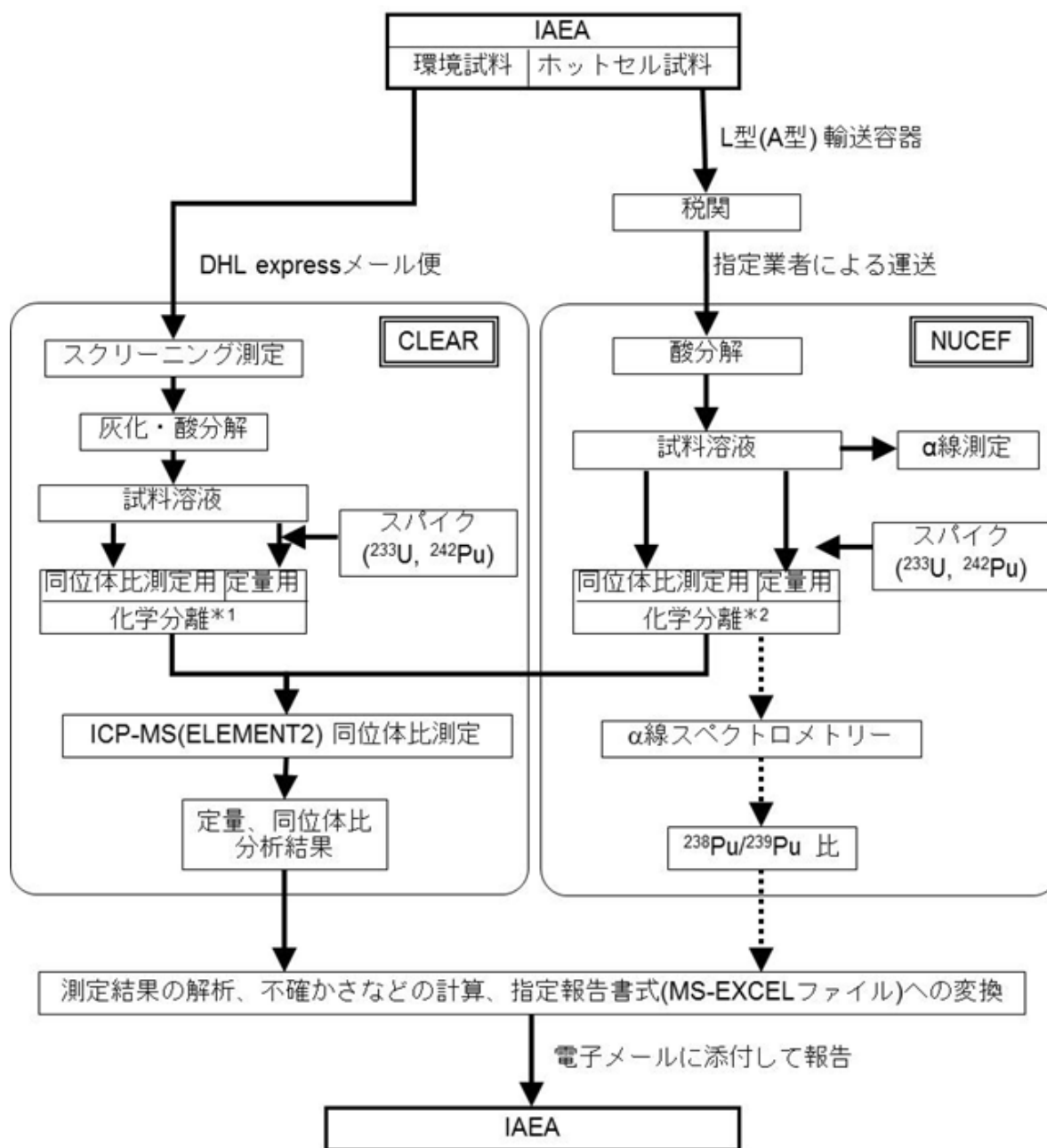


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*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け入れから分析方法、報告までの概要

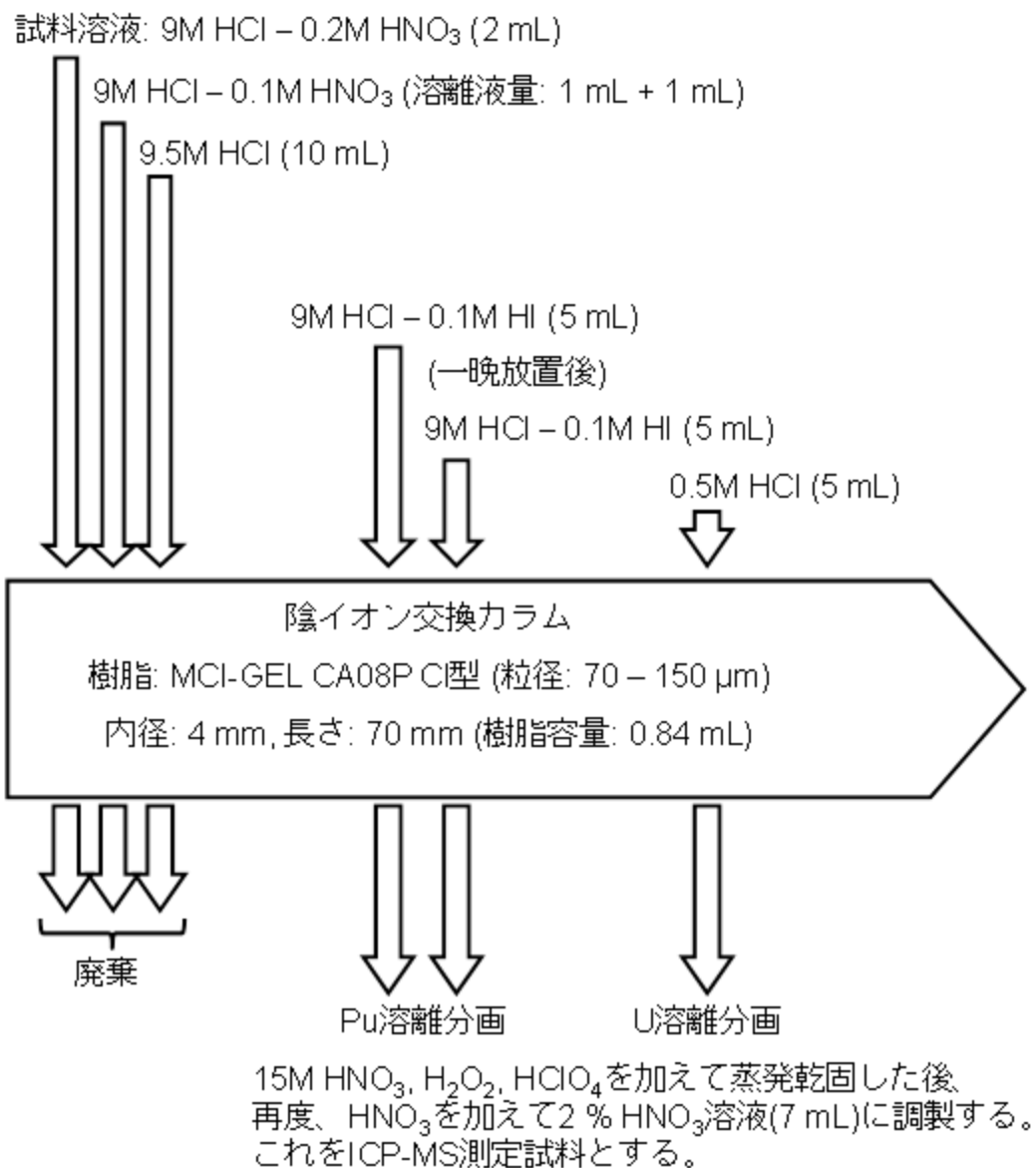


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

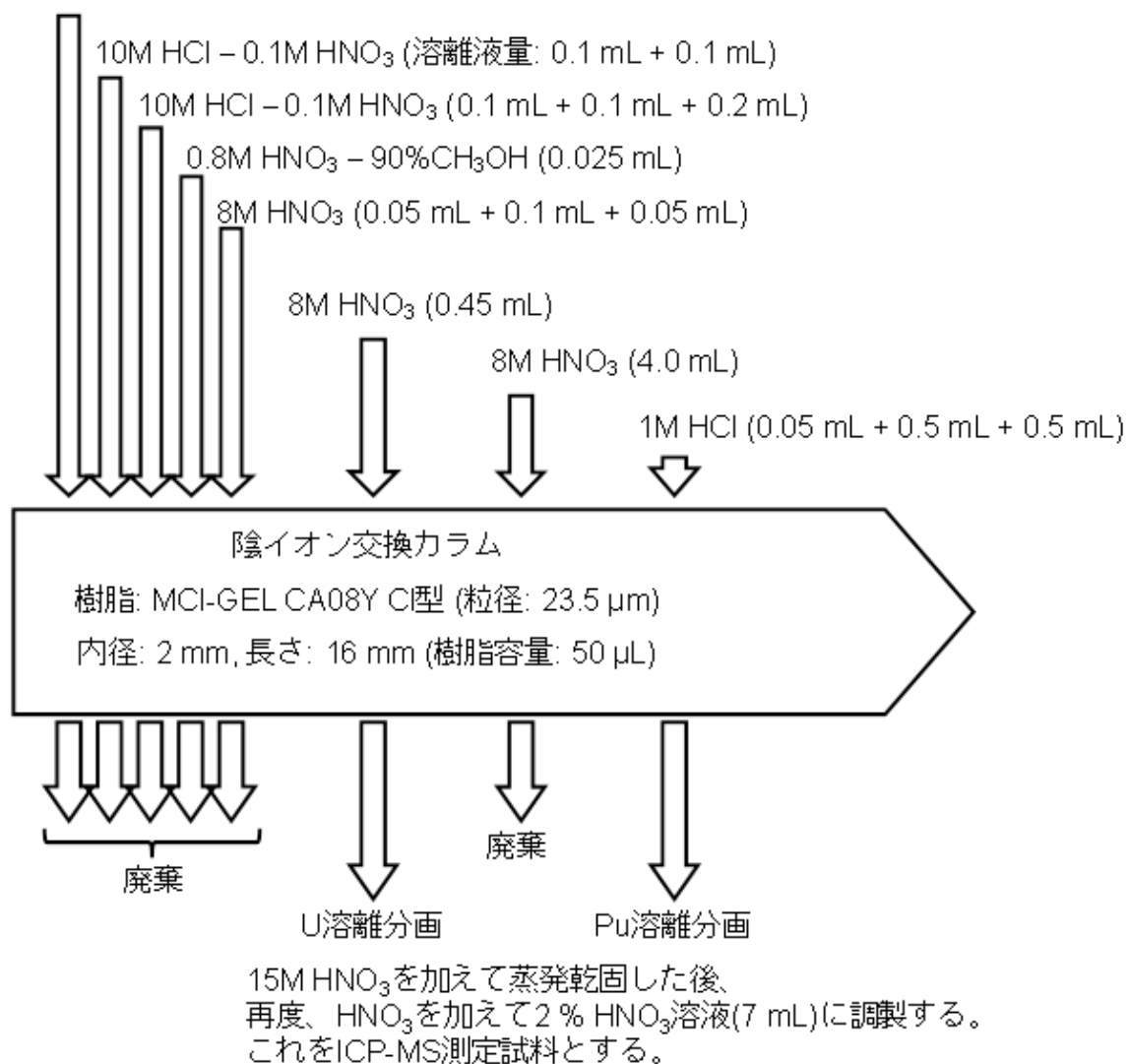


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

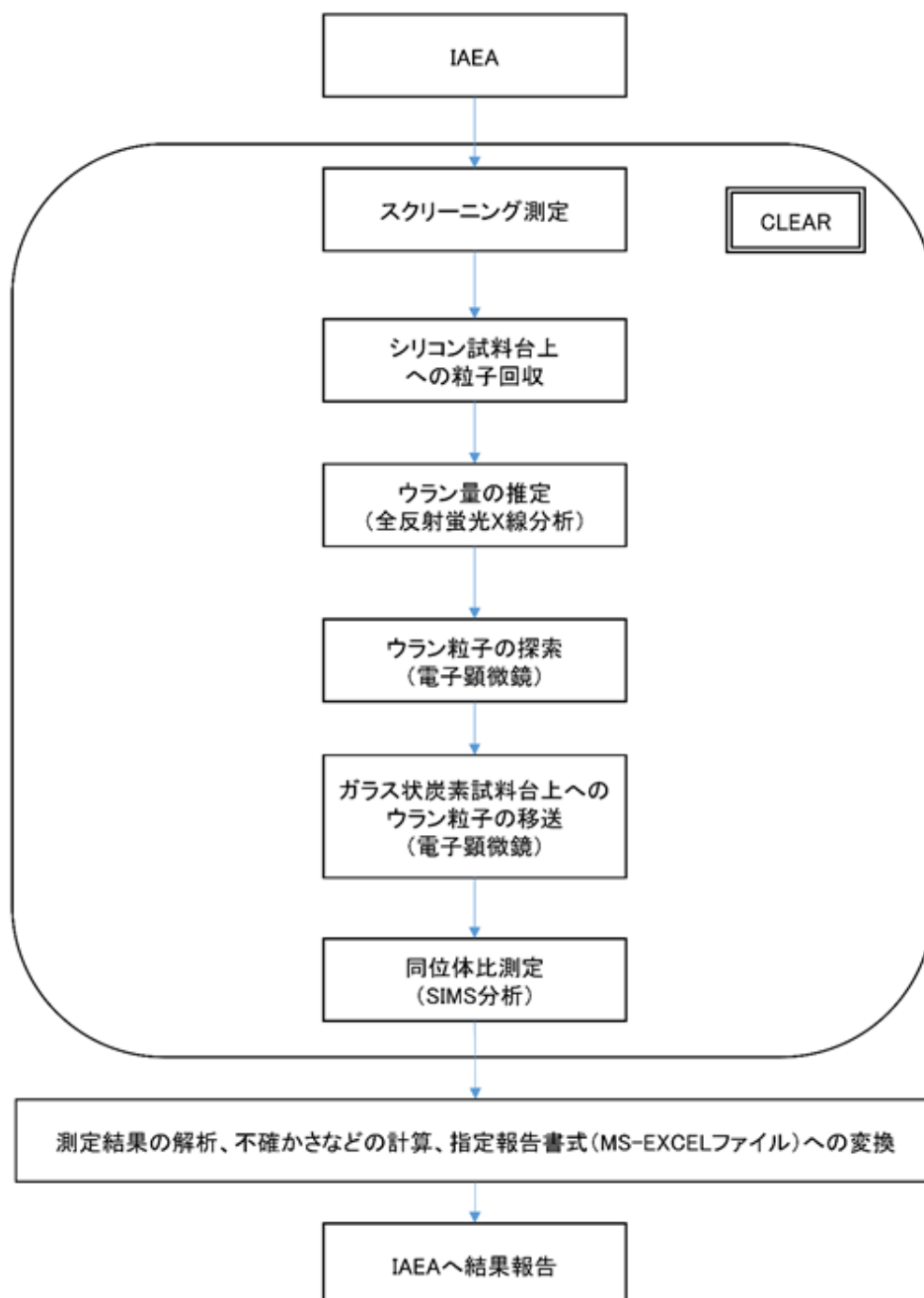


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

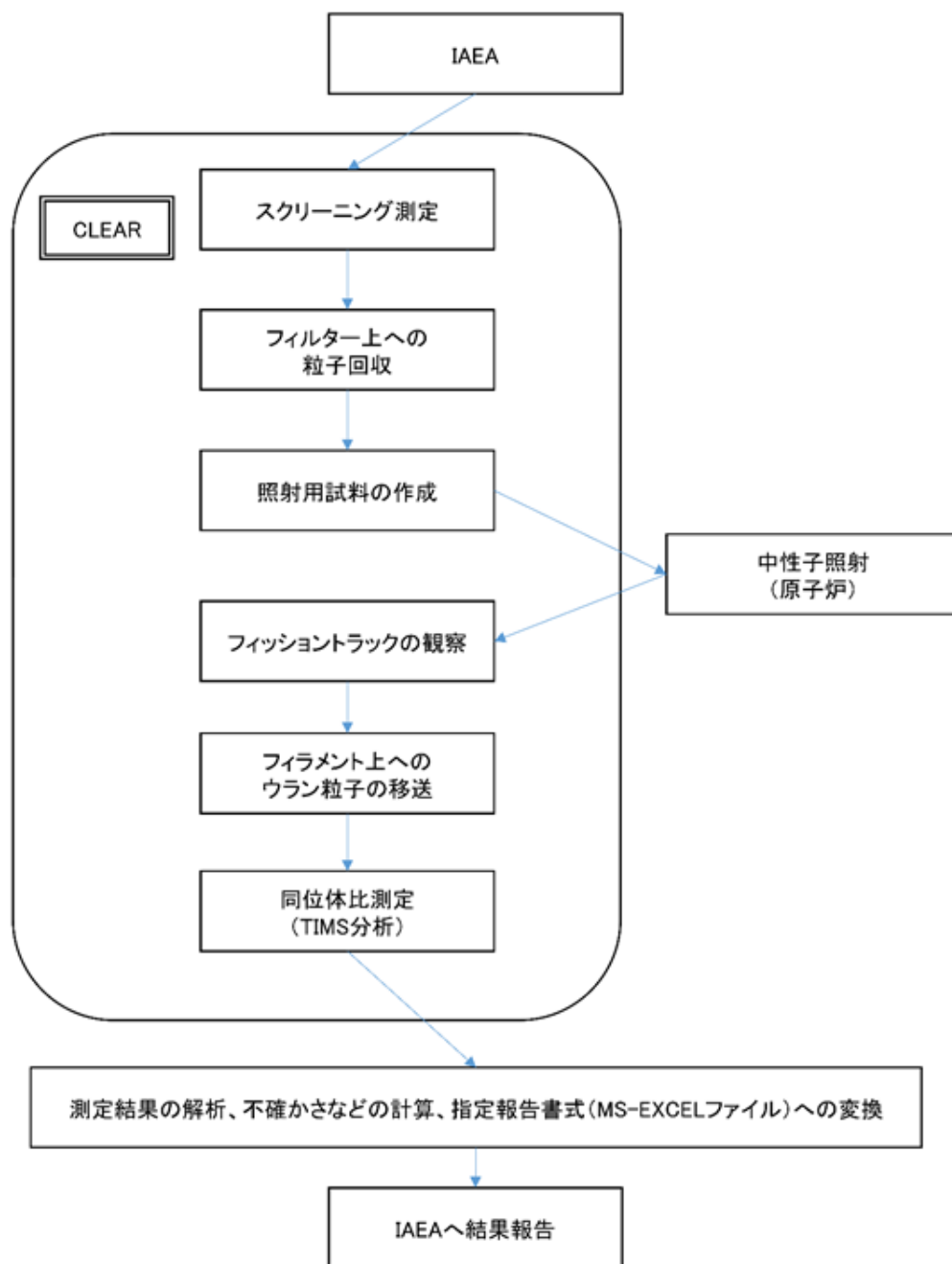


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

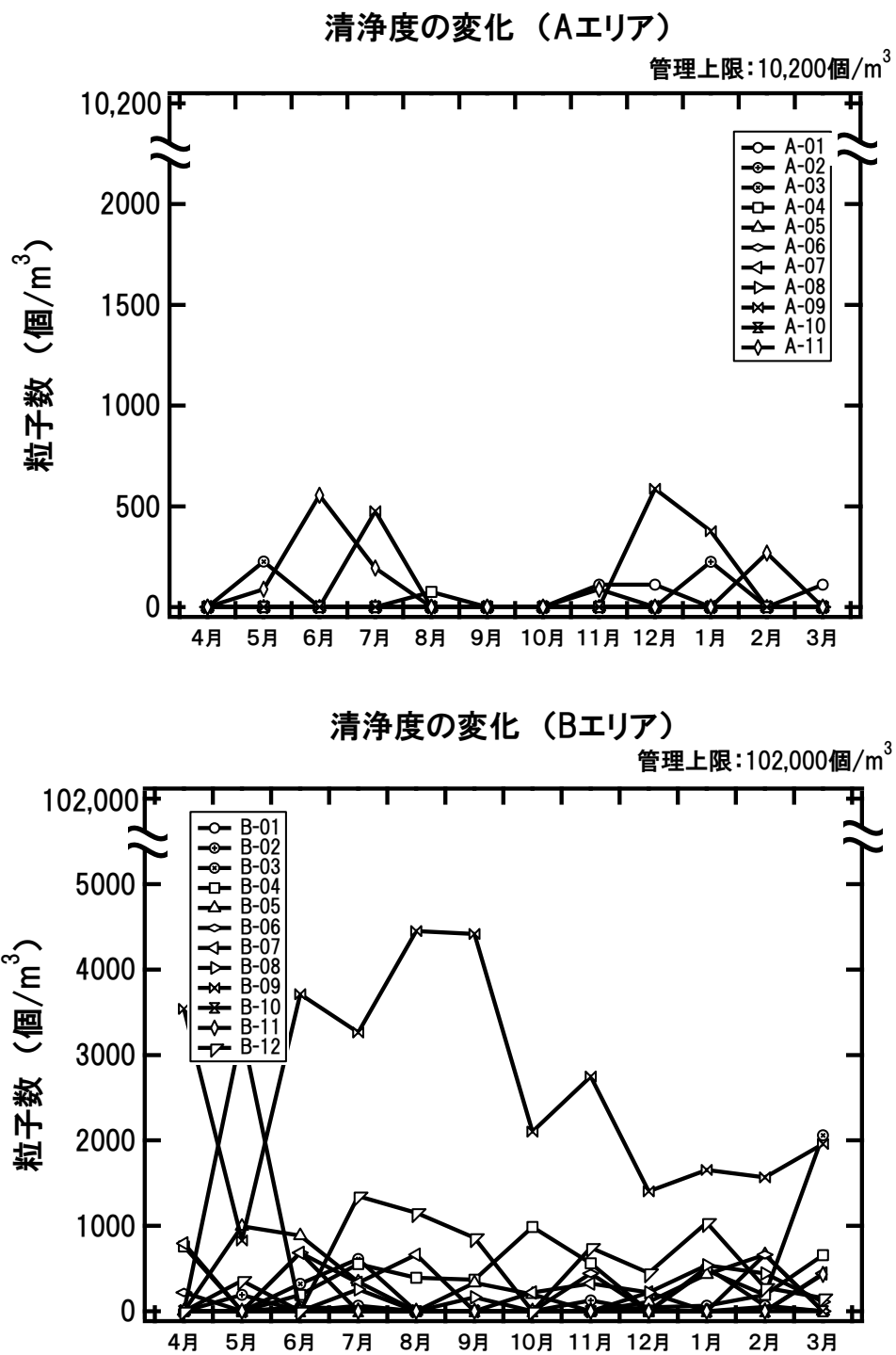


図-3.1 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化



図-3.2 : 搬入直後の LG-SIMS 装置

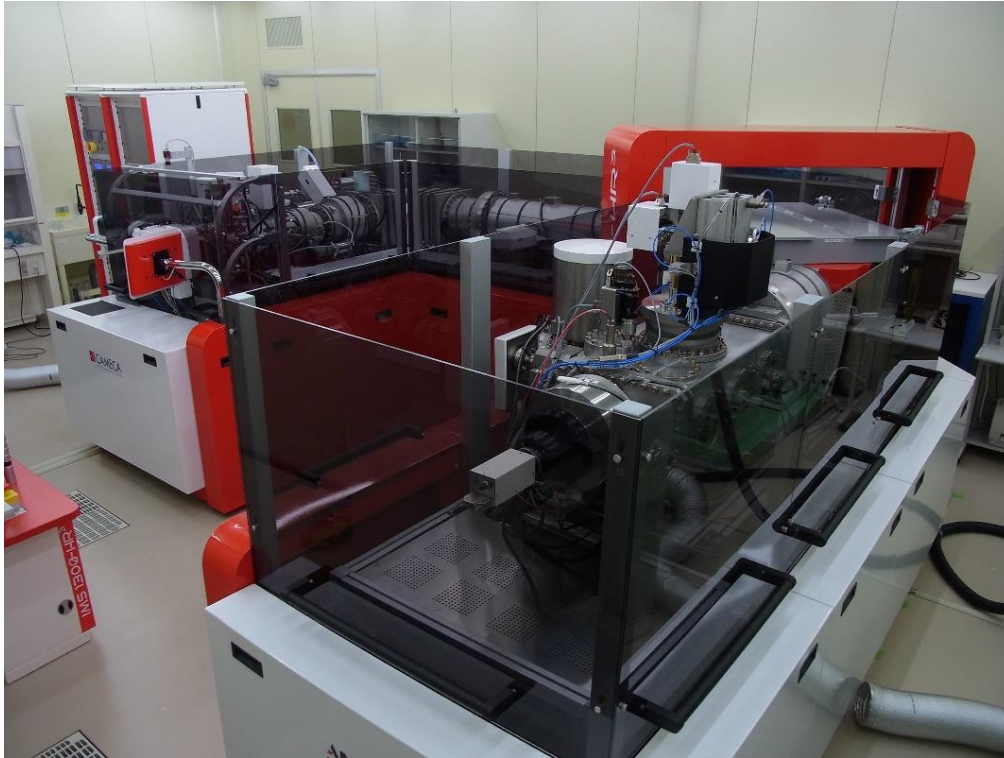


図-3.3 : 配線、配管実施後の LG-SIMS 装置

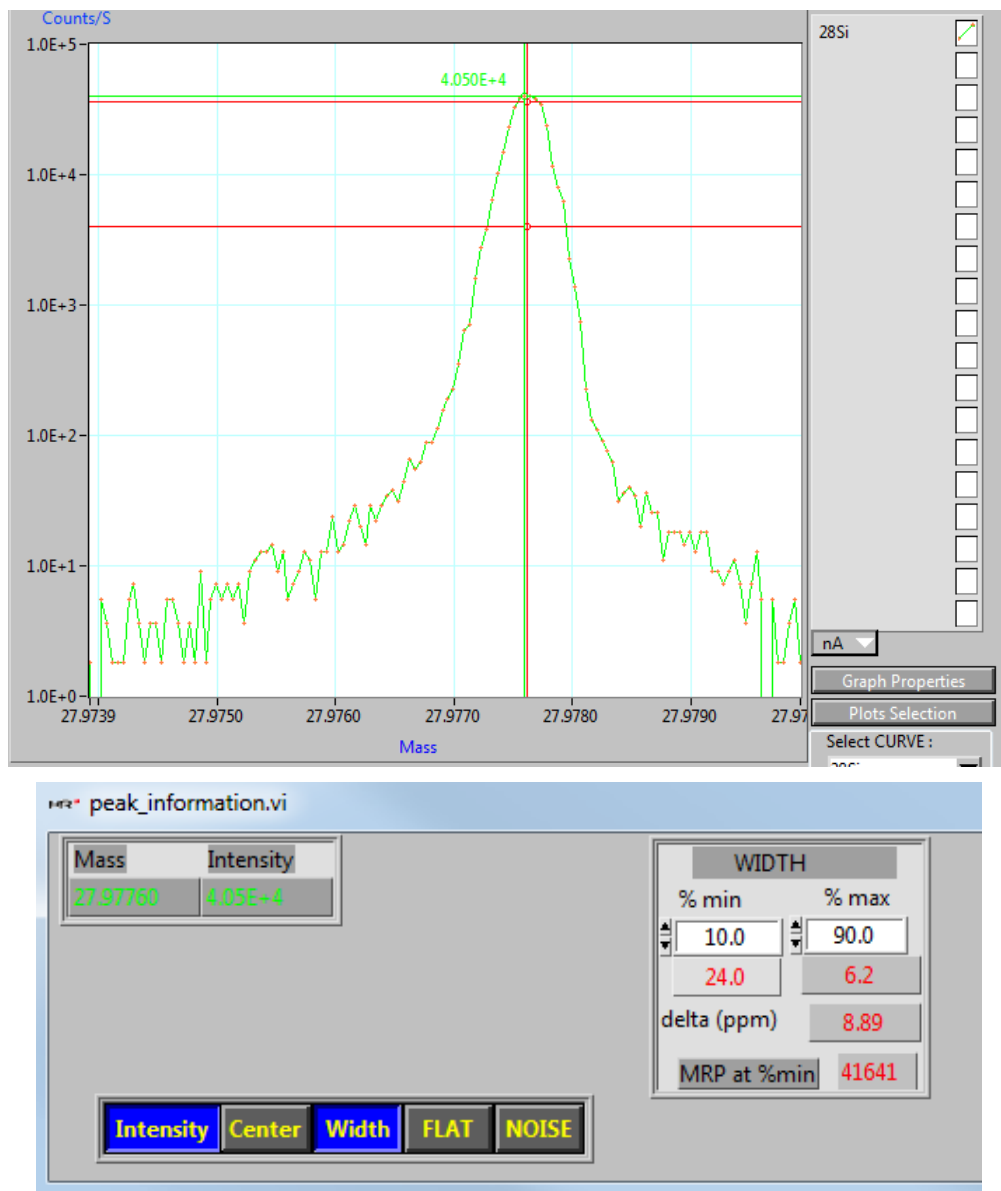


図-3.4 : LG-SIMS の高分解能質量スペクトル(試料:シリコン)

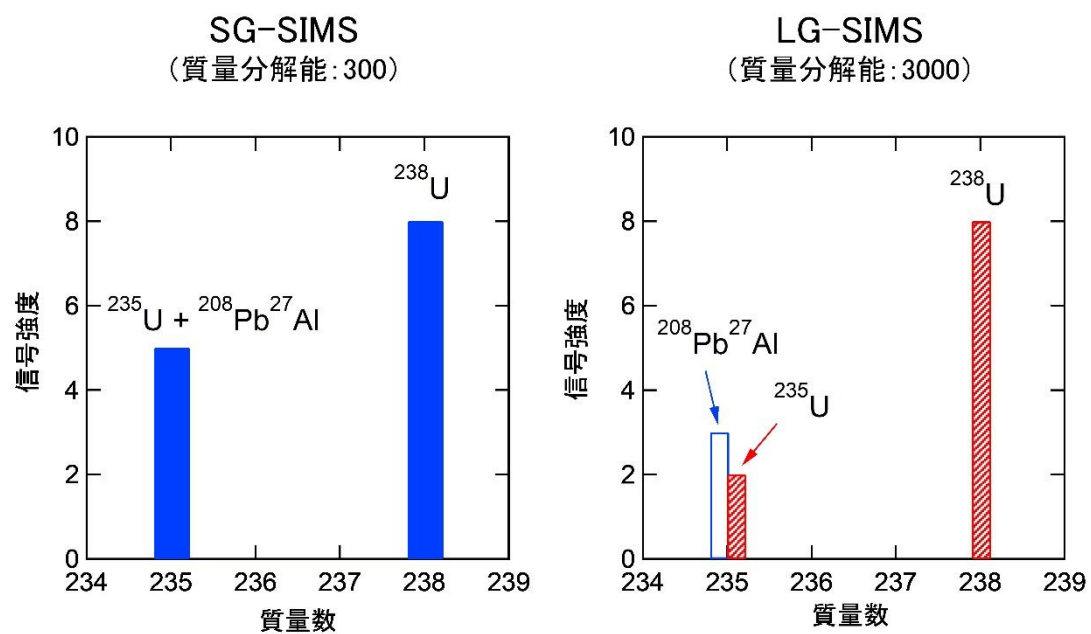


図-3.5 : SG-SIMS と LG-SIMS で得られる質量スペクトルの違いの概念図

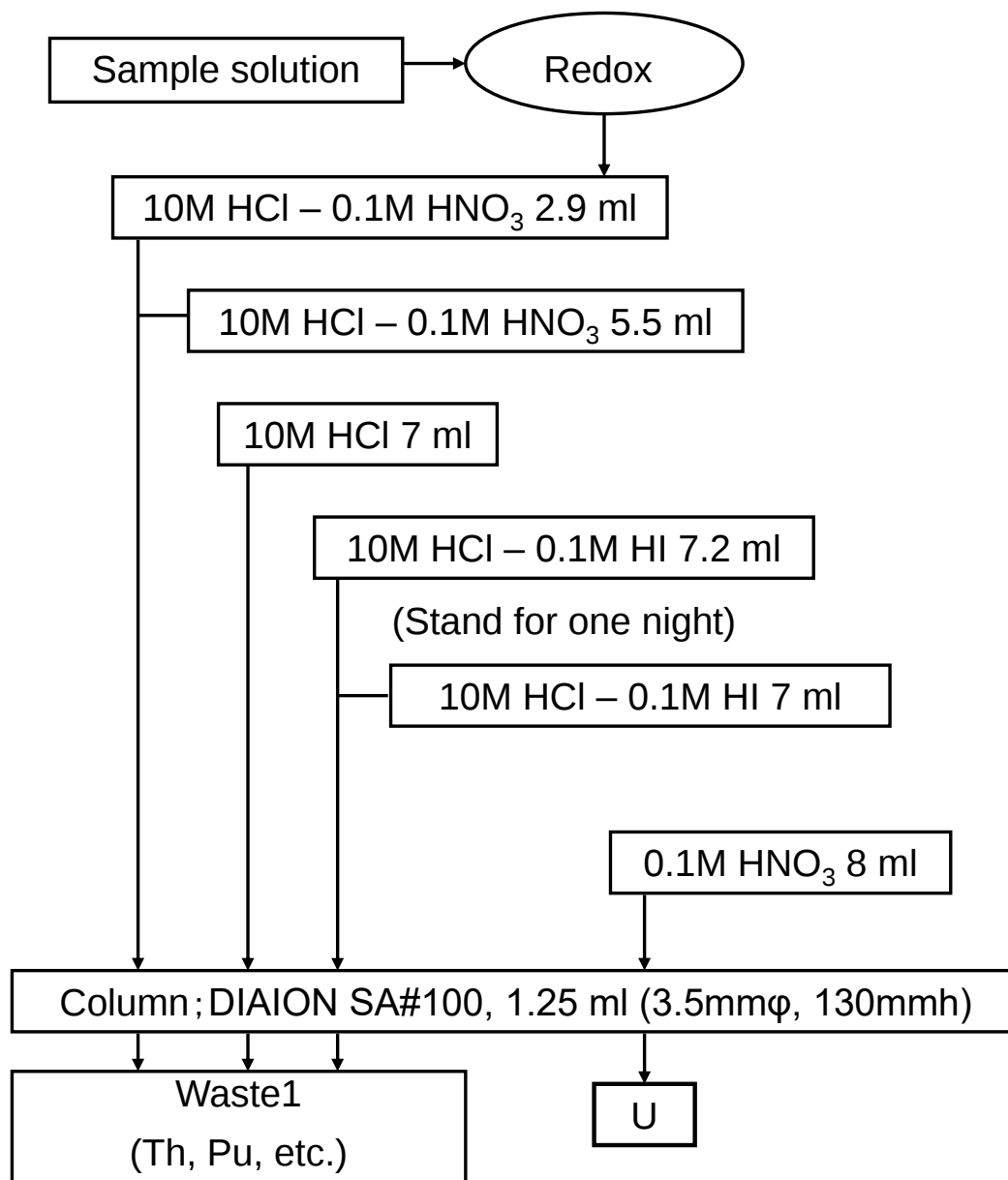


図-4.1 : ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液の精製・分離スキーム

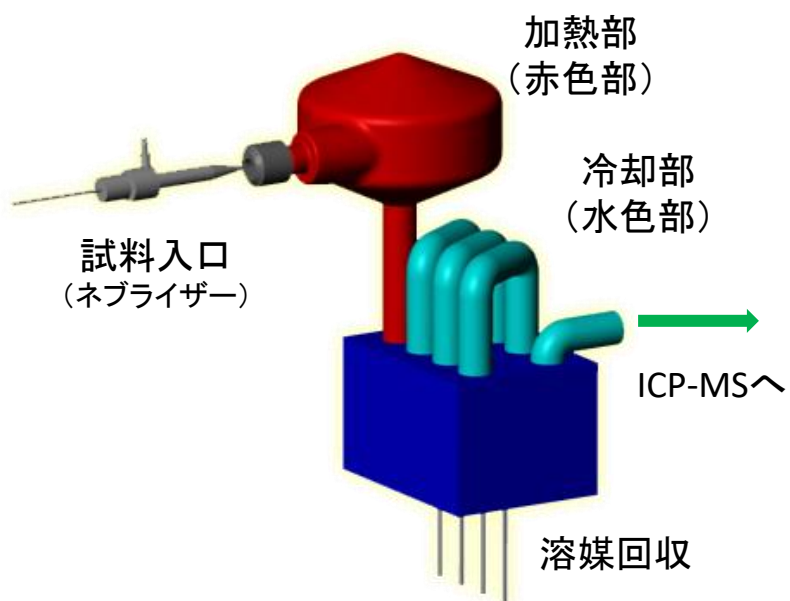


図-4.2 : 脱溶媒装置の原理図

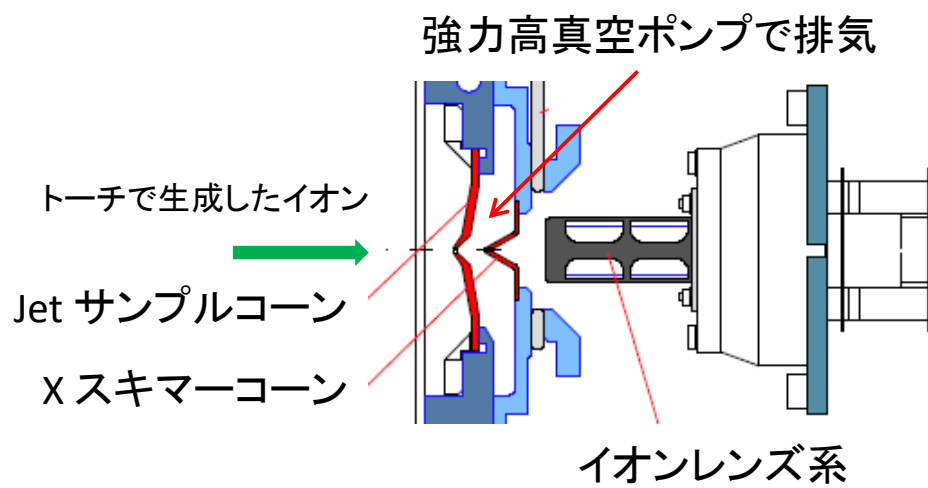


図-4.3 : ジェットインターフェースの原理図

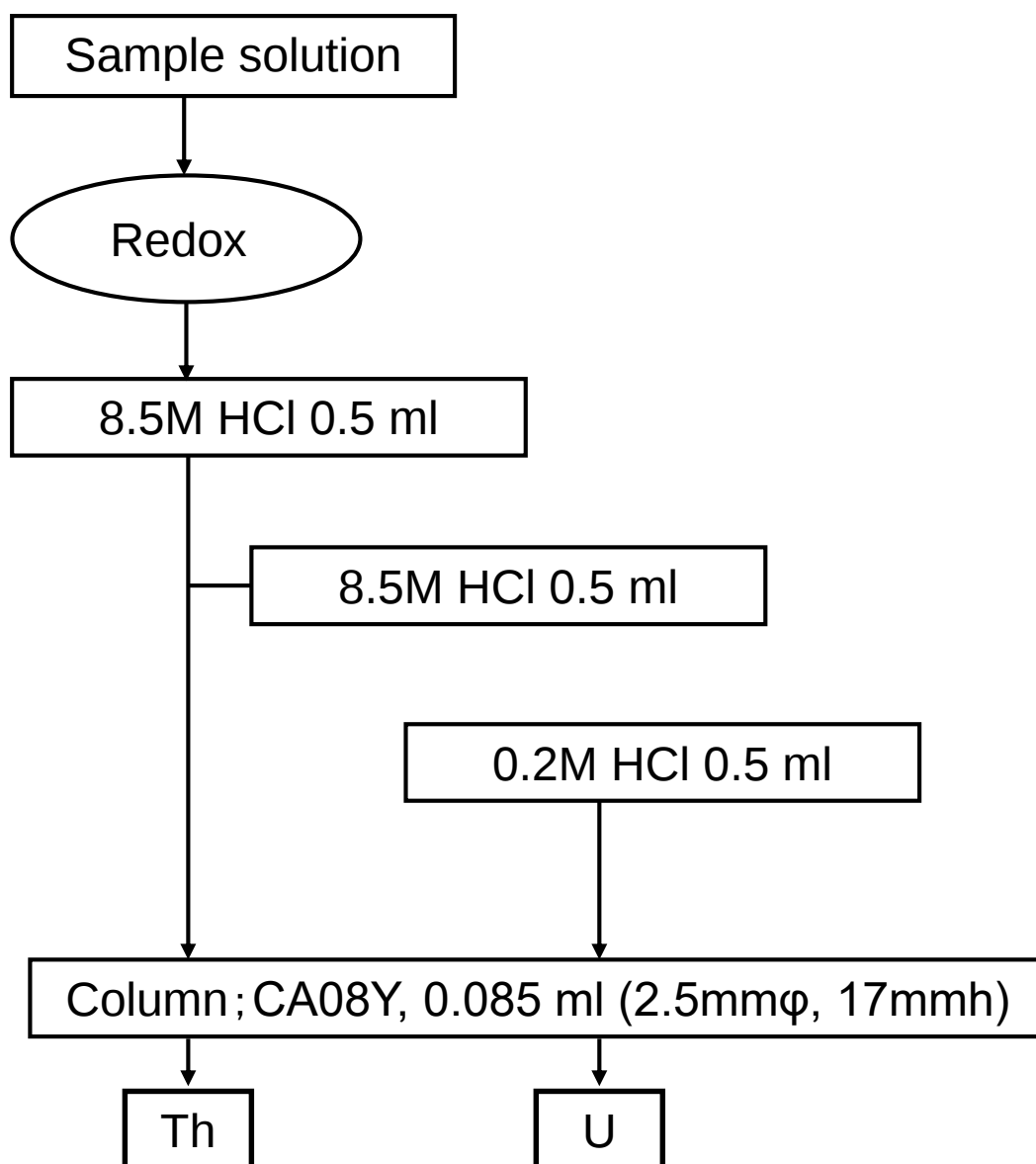


図-4.4 : ウラン精製時期決定法に用いるウラン分析試料の精製・分離スキーム

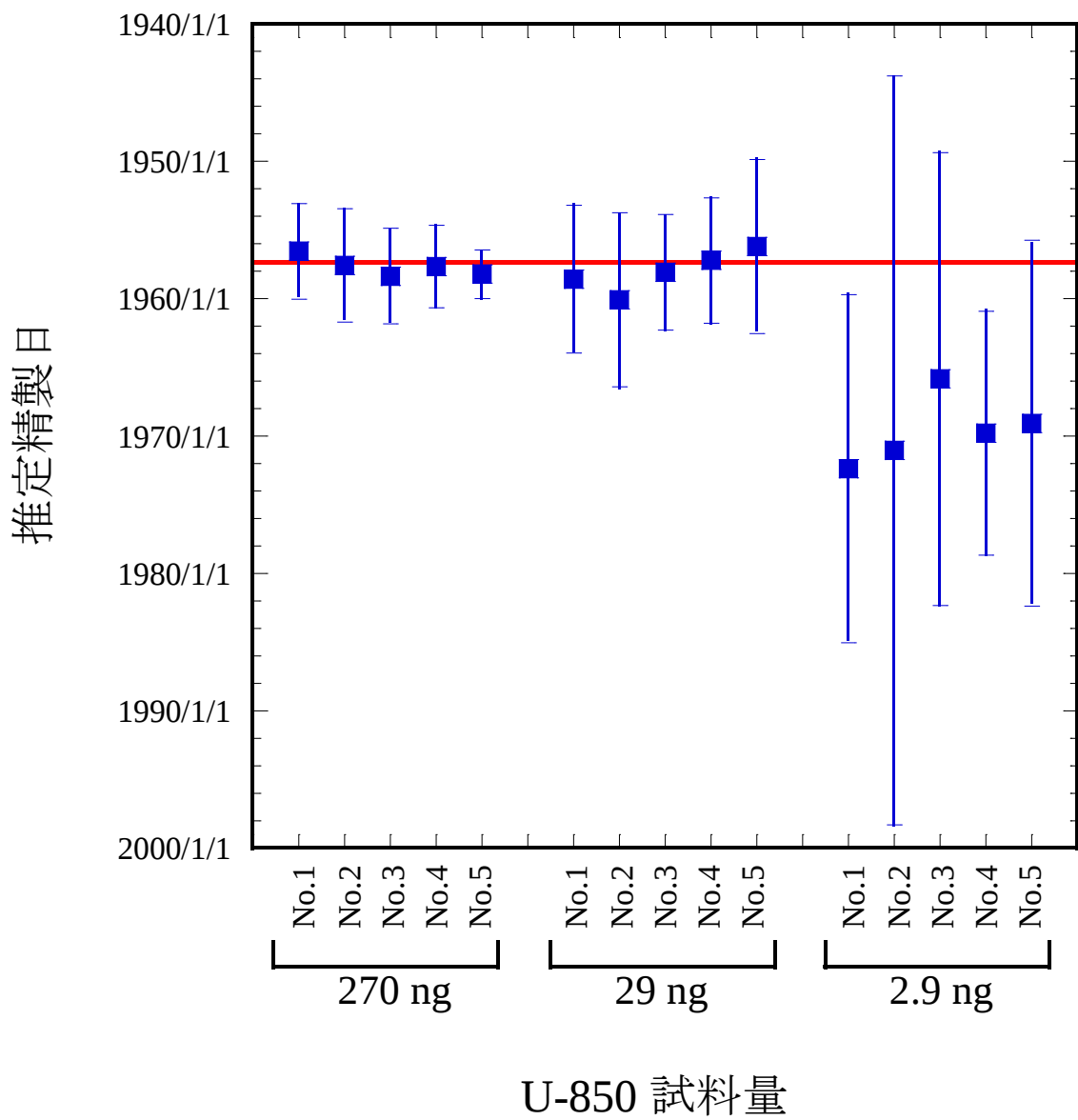


図-4.5 : NBS U-850 ウランの精製時期分析結果

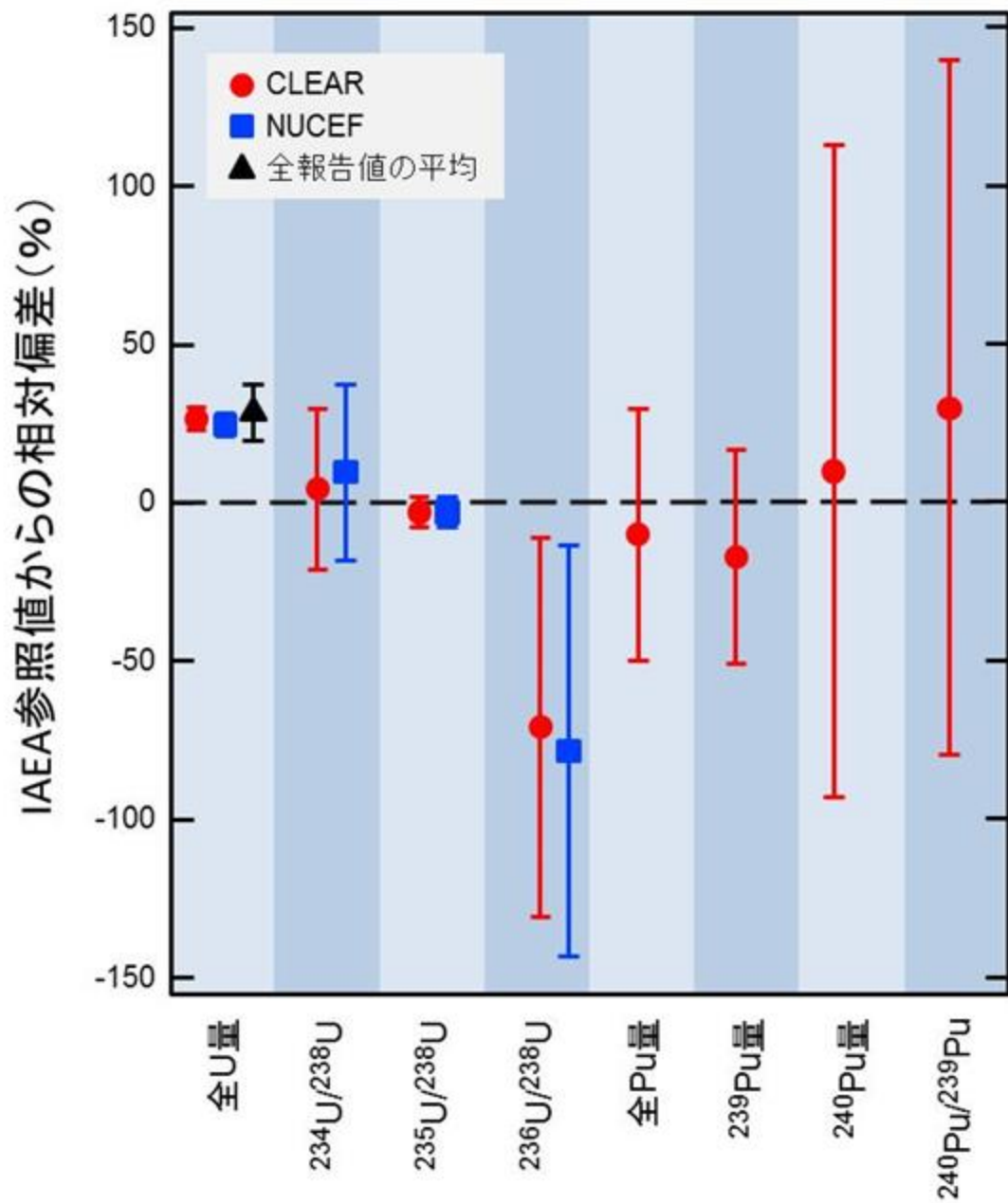


図-5.1 : IAEA 保障措置環境試料バルク分析における QC 試料の分析結果

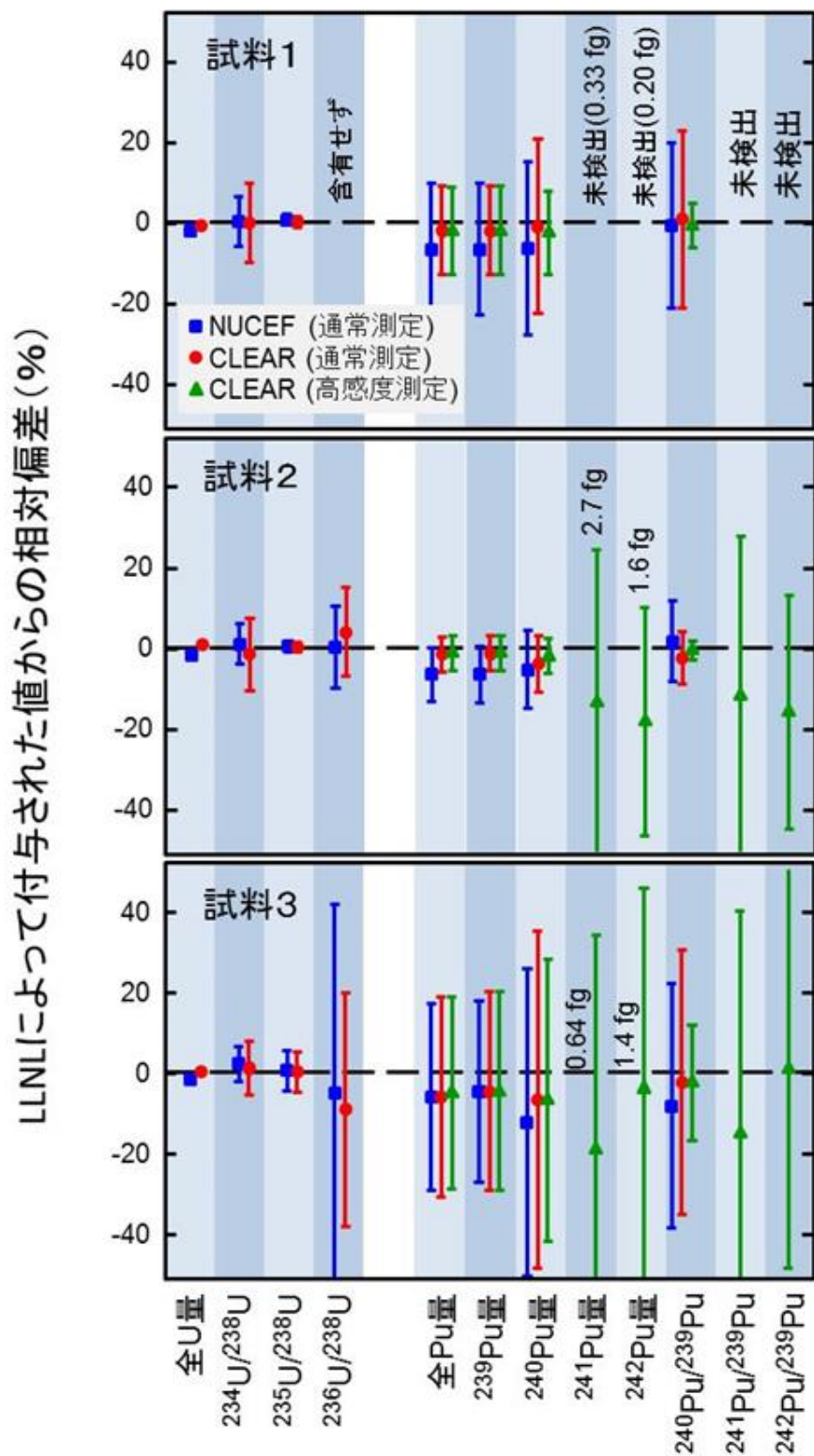


図-5.2 : 国際比較試験(ラウンドロビン試験)試料の分析結果

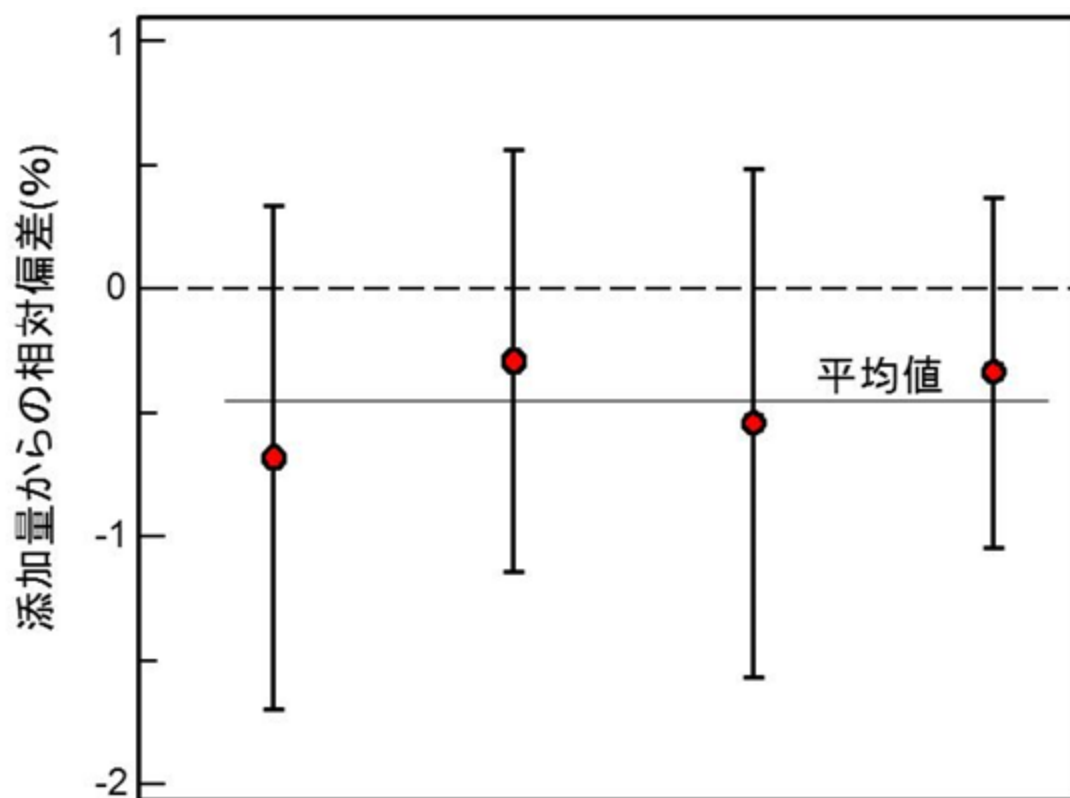


図-5.3 : 新規に調製した ^{242}Pu 希釈スパイク溶液によるプルトニウム定量試験

プルトニウム同位体標準(NBS SRM 949c) 2 pg の定量試料に ^{242}Pu スパイク NBL CRM 130 を 1 pg 添加した。ジェットインターフェースと脱溶媒装置を取り付けた ELEMENT2 による高感度測定でプルトニウムを定量した。

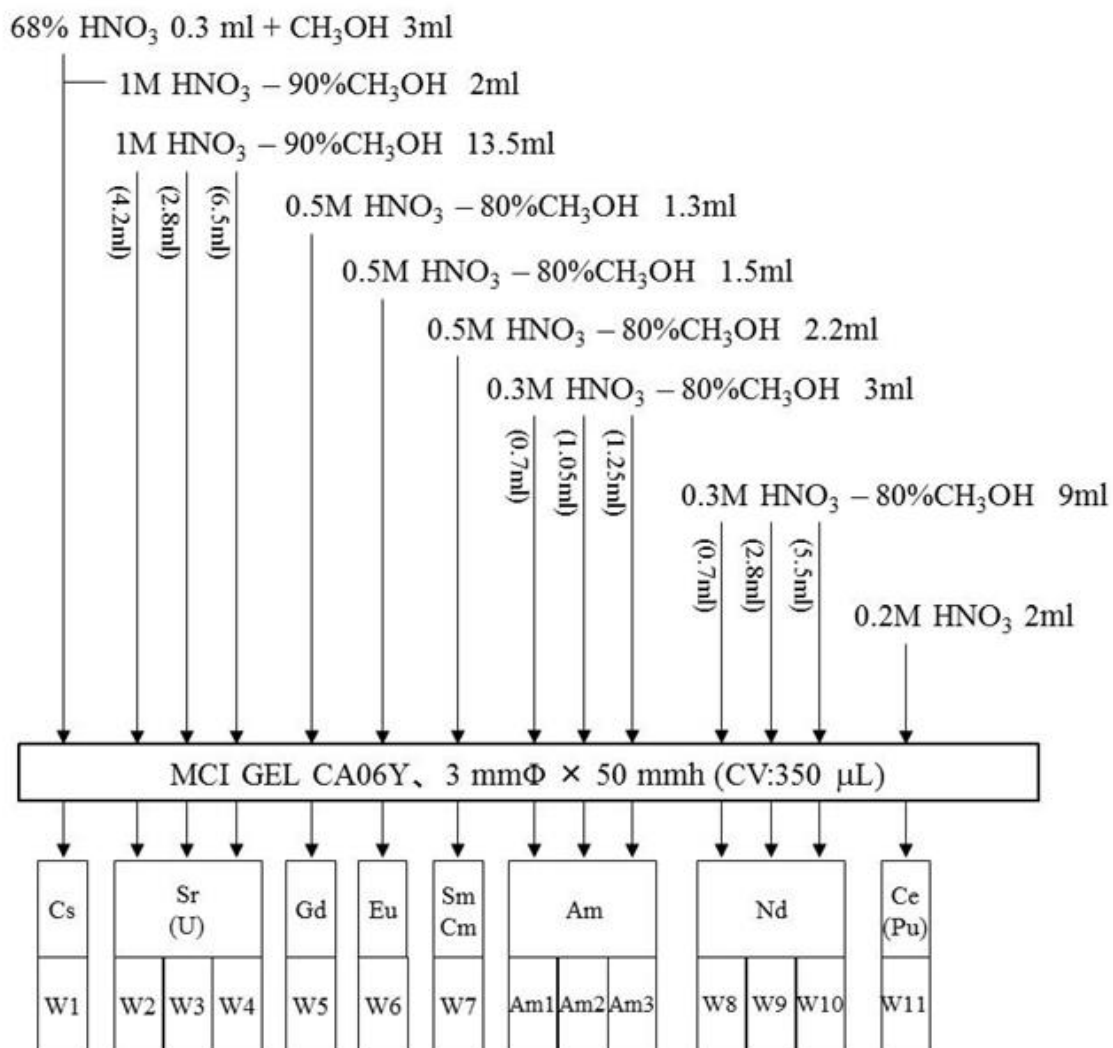


図-5.4 : 使用済燃料分析に用いた硝酸-メタノール系分離スキーム
(通常スキーム)

下段のフラクション名は、検討時に別けて採取したフラクション名を示す。

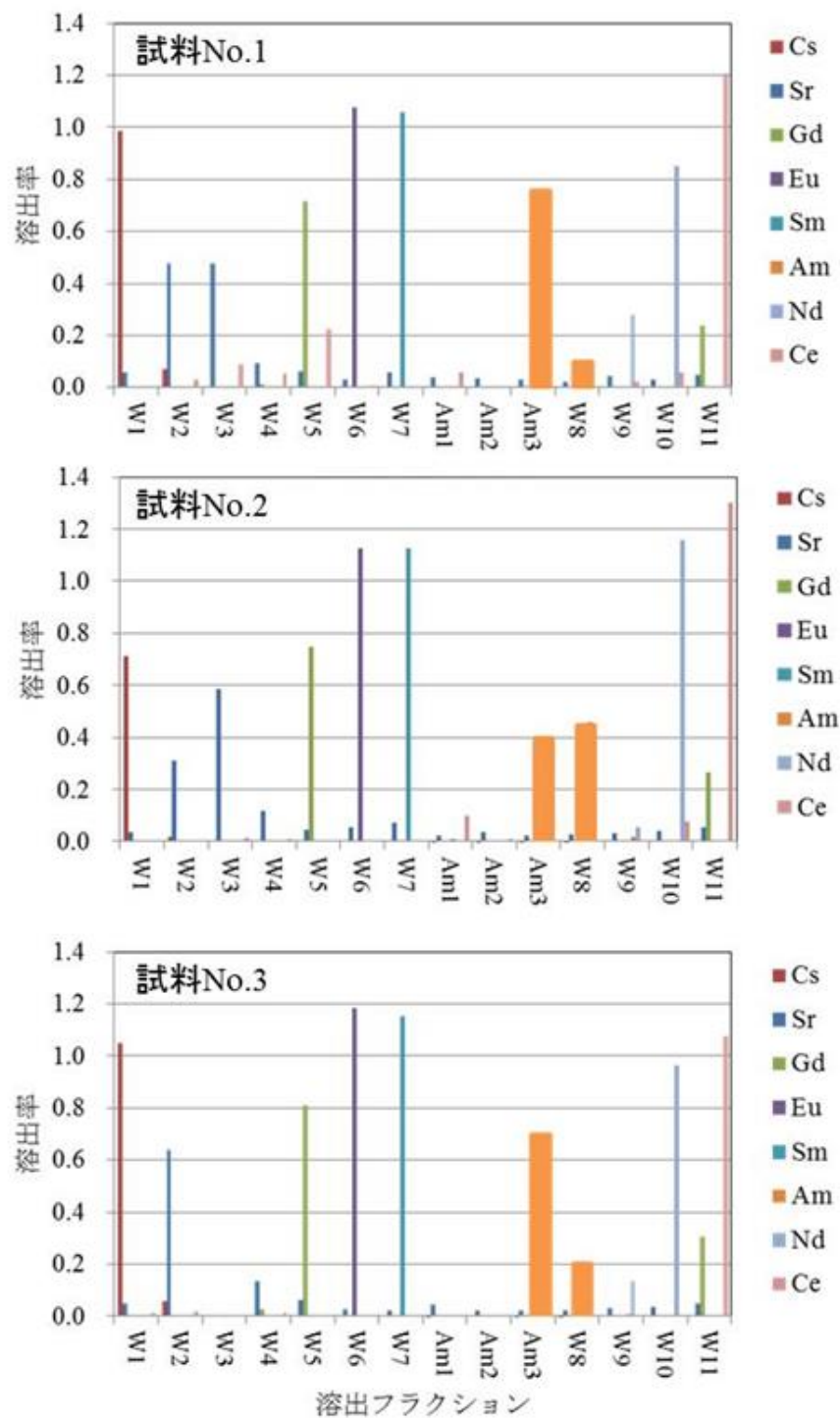
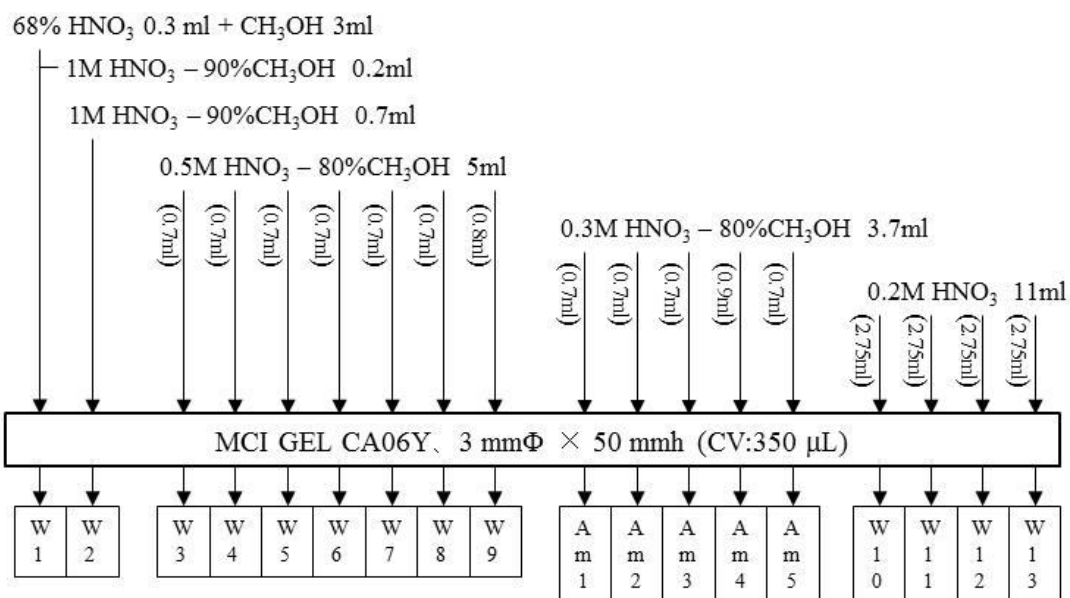


図-5.5 : 硝酸-メタノール系分離スキームにおける各フラクションへの各元素の溶出率

検討スキーム1



検討スキーム2

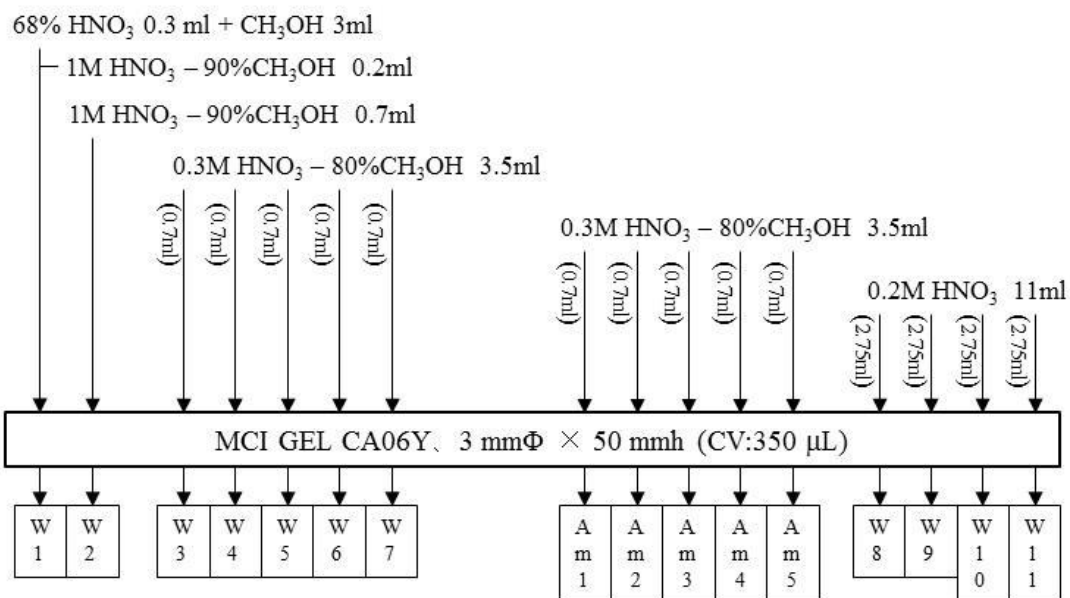


図-5.6 : 検討した硝酸-メタノール系分離スキーム

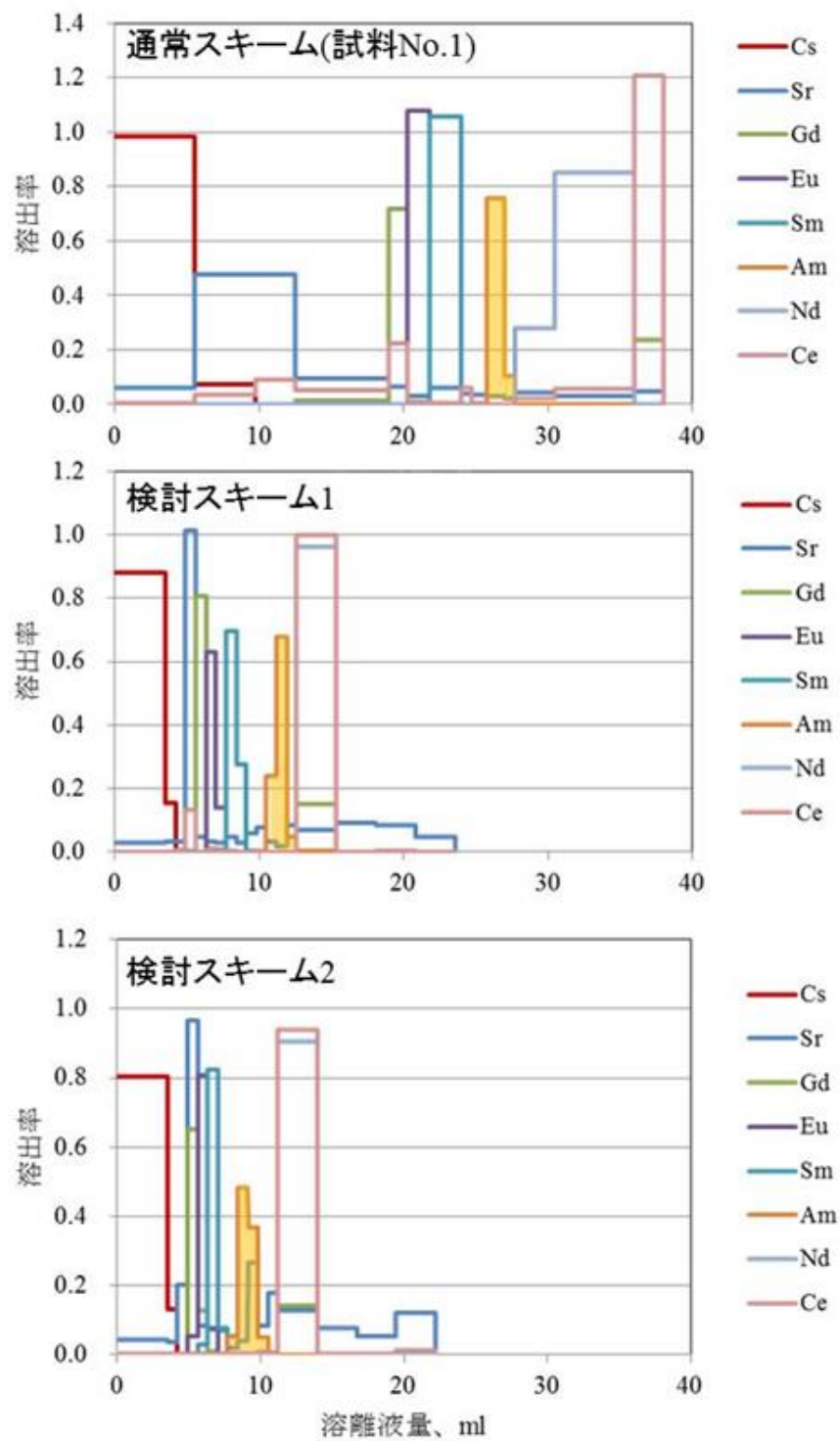


図-5.7 : 硝酸-メタノール系を用いた各分離スキームにおける溶離液量に対する各元素の溶出率

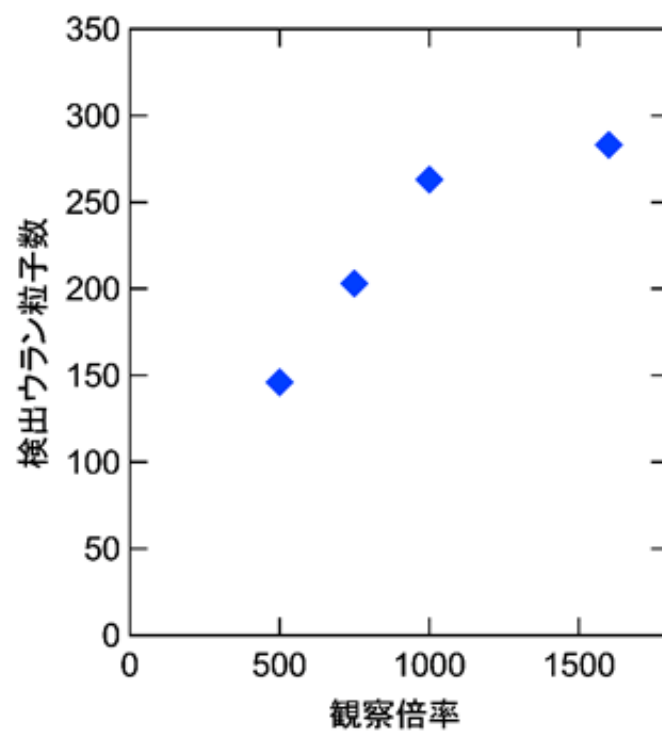


図-5.8 : 観察倍率と検出されたウラン粒子の数の関係

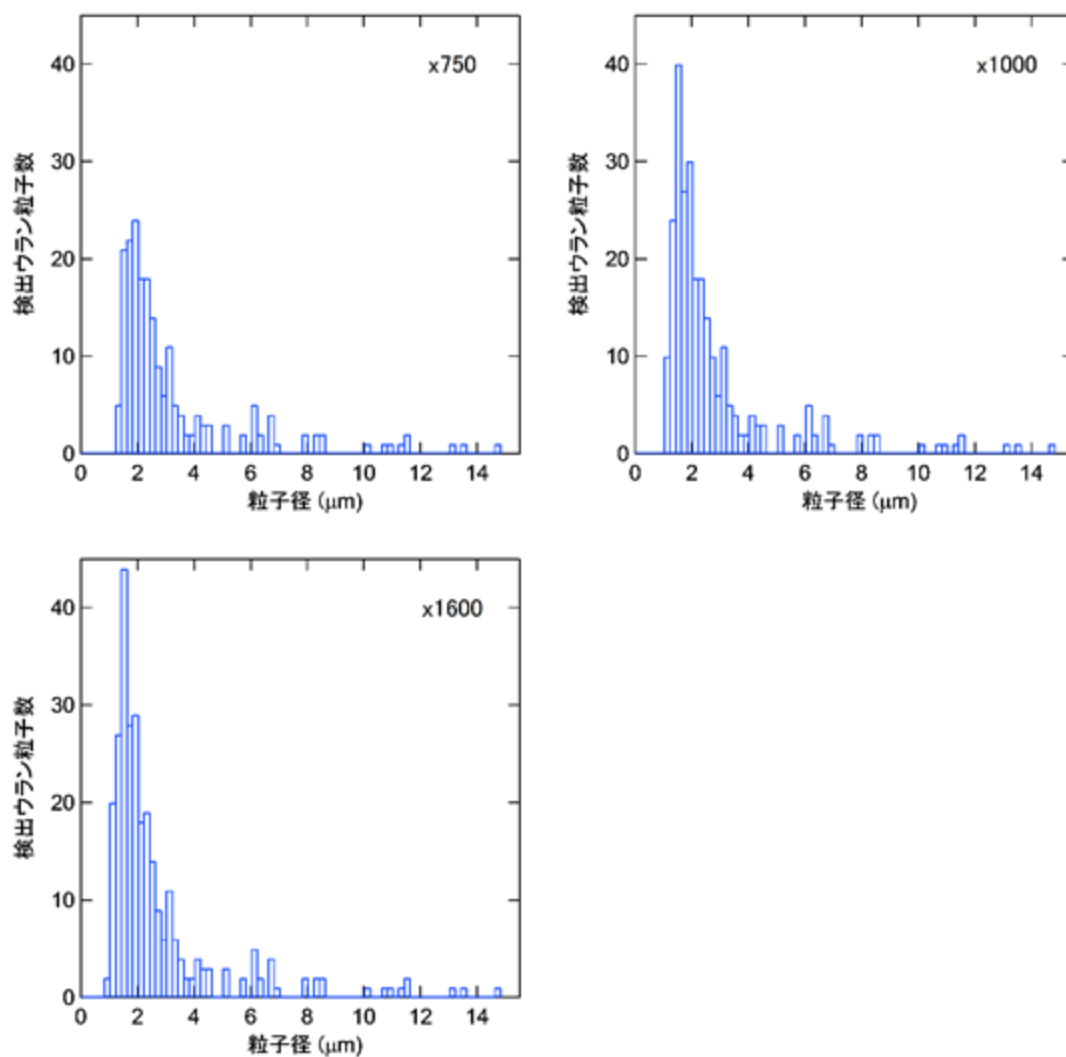


図-5.9 : 検出されたウラン粒子数とその粒径分布
(観察倍率: ×750、×1000、×1600)

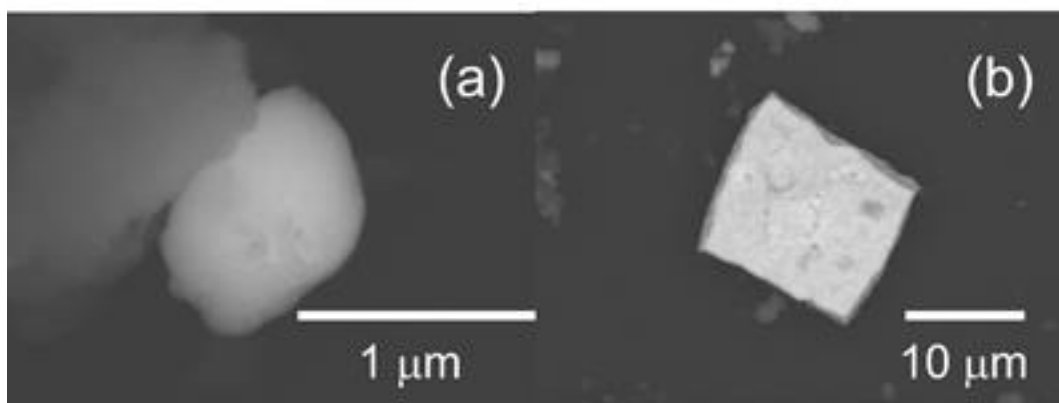


図-5.10 : 検出されたウラン粒子の反射電子像

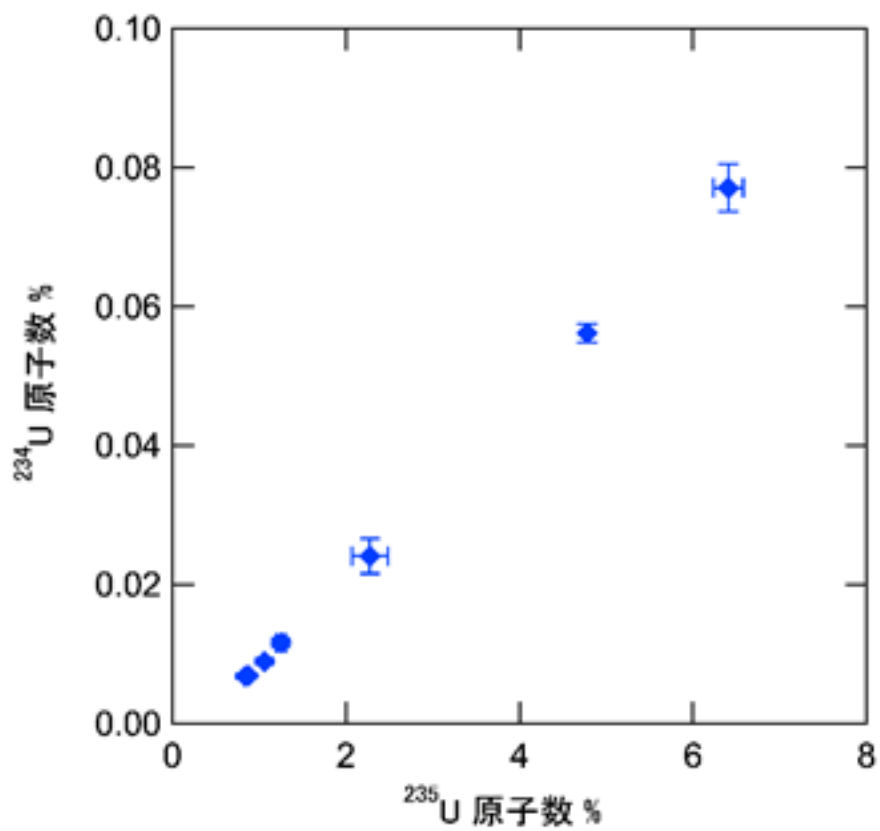


図-5.11 : 検出されたウラン粒子の同位体組成分析結果

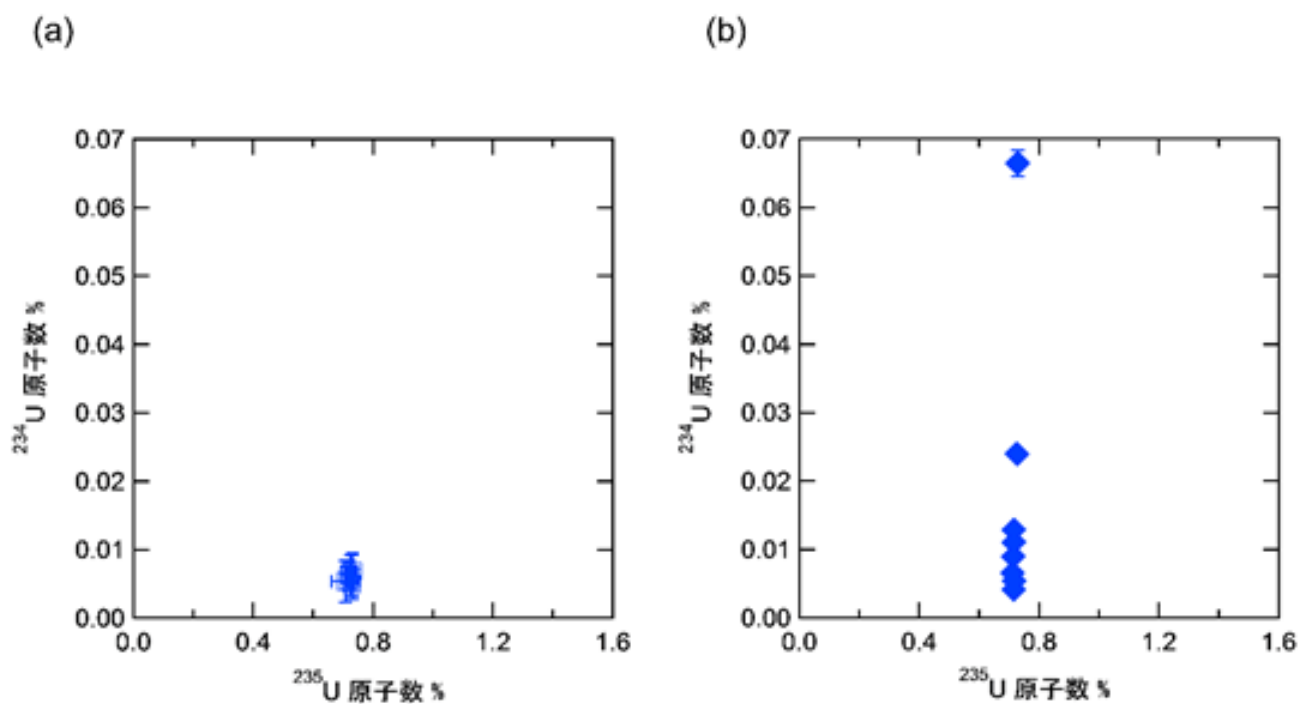


図-5.12 : 実試料中のウラン粒子の(a) TIMS および(b) SIMS による同位体組成測定結果

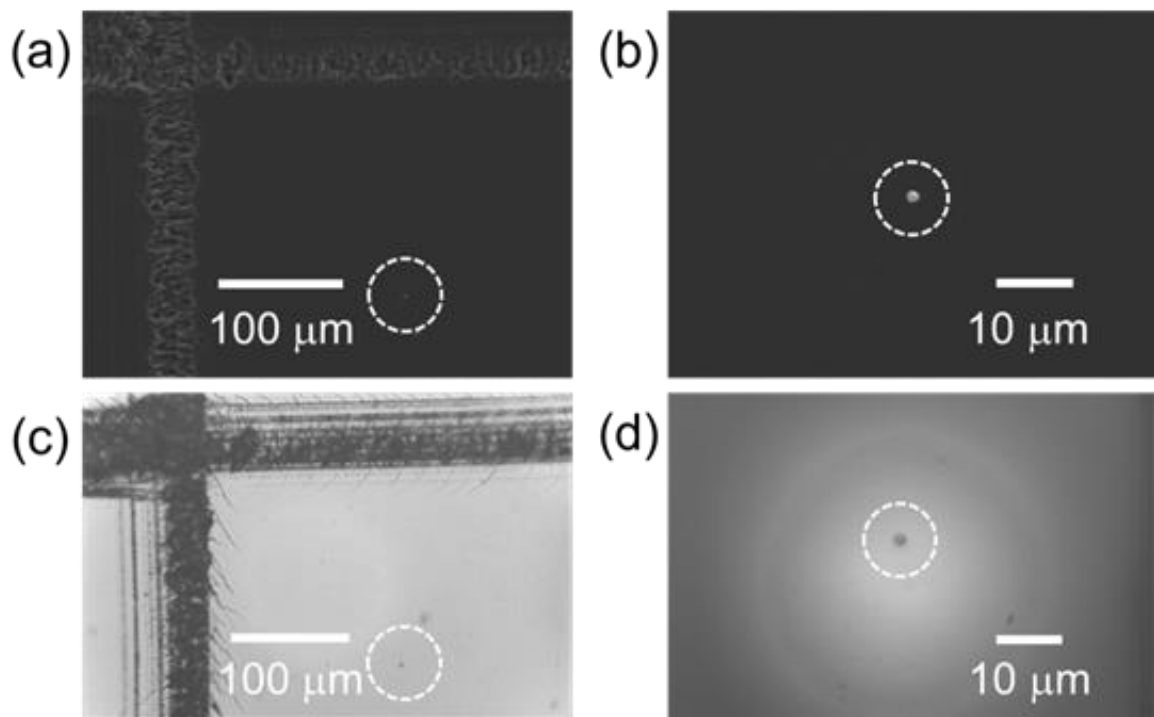


図-5.13 : (a)倍率 350 倍、(b)倍率 2000 倍におけるウラン微粒子の電子顕微鏡像、および(c)20 倍対物レンズ、(d)100 倍対物レンズを用いた際のウラン微粒子の光学顕微鏡像

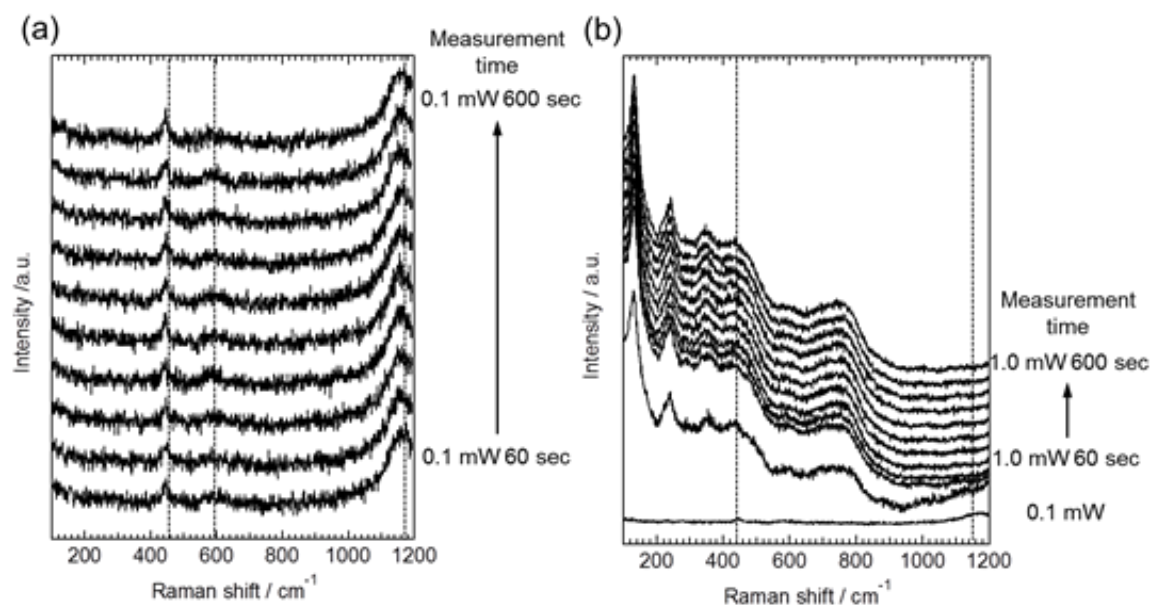


図-5.14 : (a)0.1 mW、(b)1.0 mW のレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中の UO_2 微粒子のラマンスペクトル変化

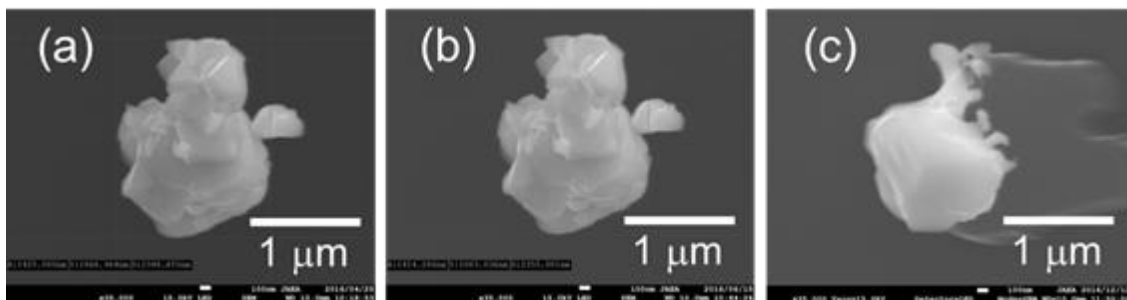


図-5.15 : (a)測定前、(b) 0.1 mW、および(c) 1.0 mW のレーザーパワーを用いた測定後における UO_2 微粒子の電子顕微鏡像

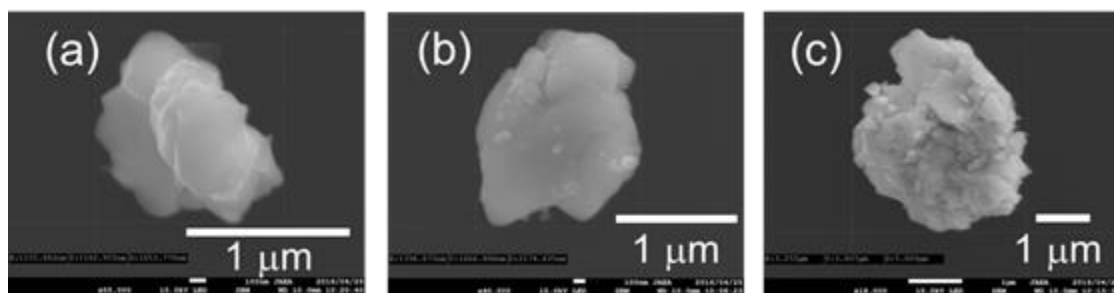


図-5.16 : (a) 1 μm 、(b) 2 μm 、(c) 3 μm の大きさの UO_2 粒子の電子顕微鏡像

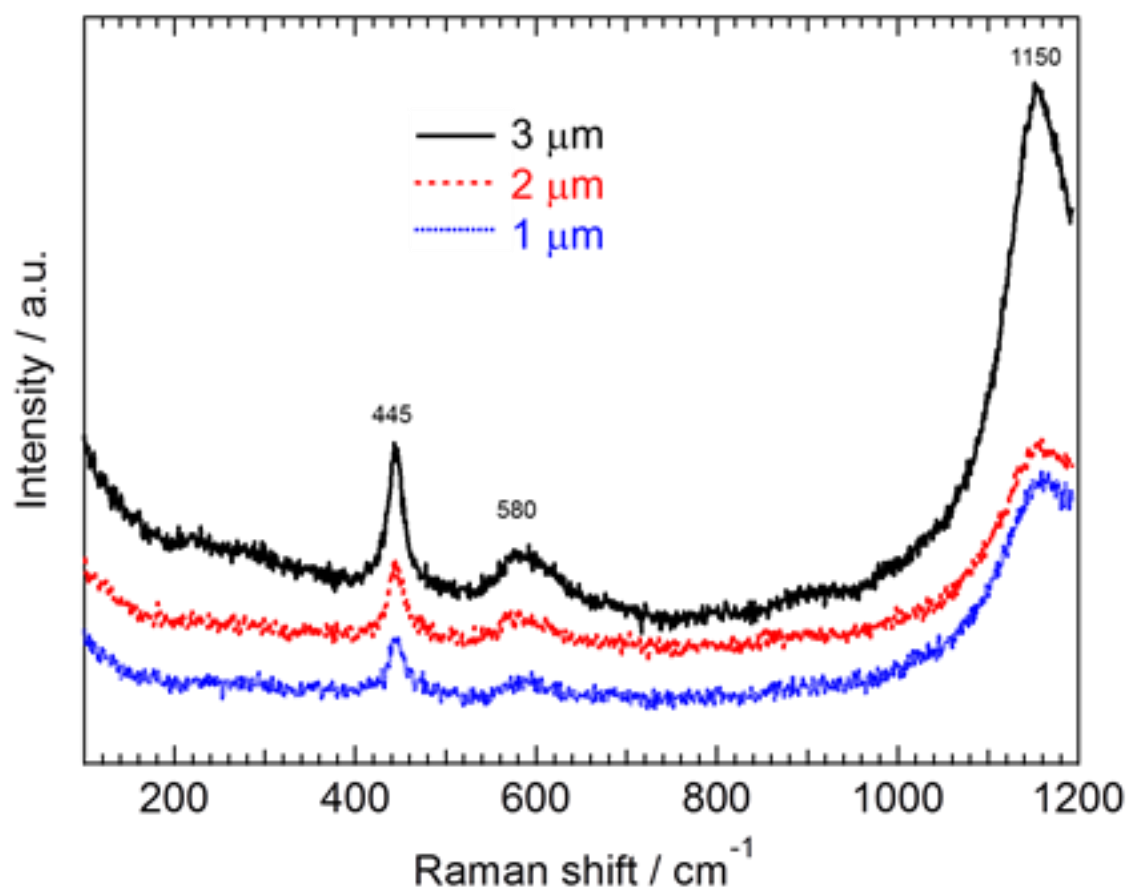


図-5.17 : (a) 1 μm 、(b) 2 μm 、(c) 3 μm の大きさの UO_2 粒子のラマンスペクトル

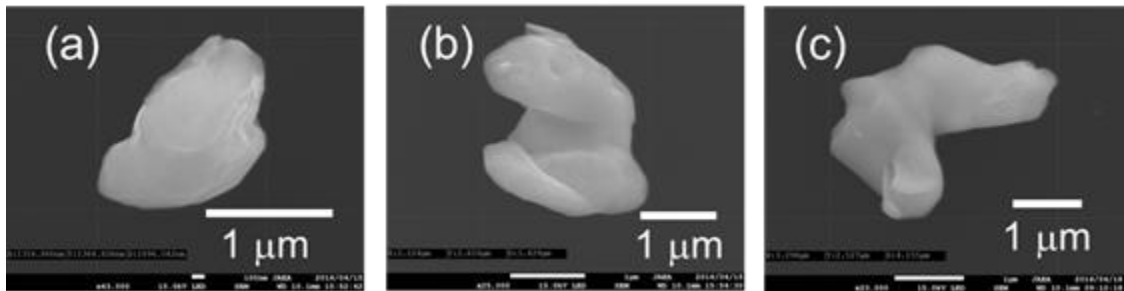


図-5.18 : (a) 1 μm 、(b) 2 μm 、(c) 3 μm の大きさの SRM 950a 粒子の電子顕微鏡像

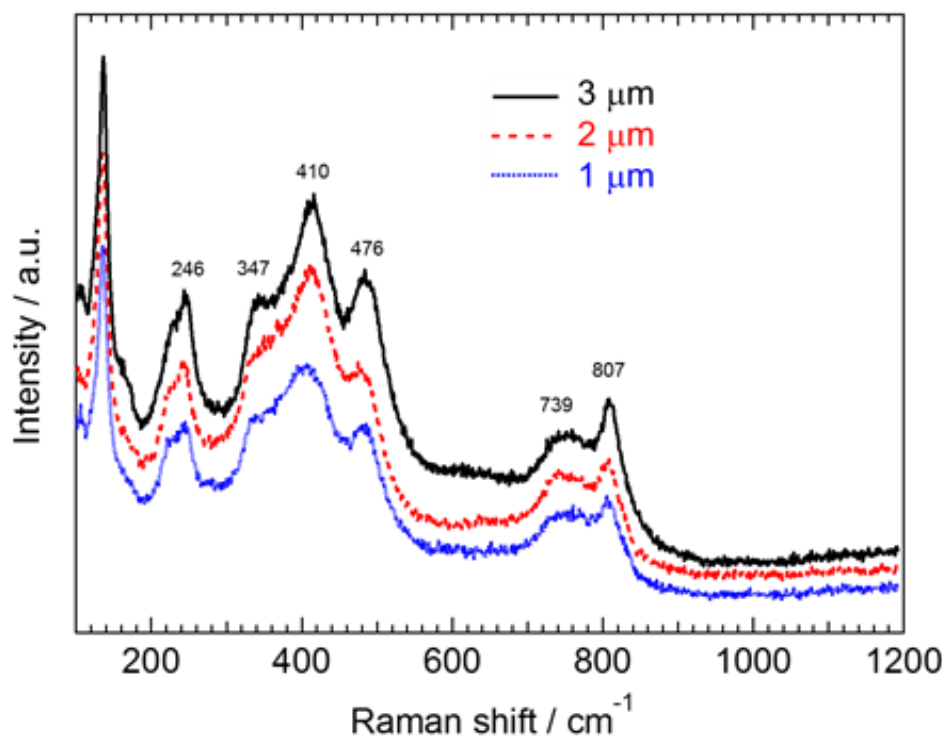


図-5.19 : (a) 1 μm 、(b) 2 μm 、(c) 3 μm の大きさの SRM 950a 粒子のラマンスペクトル

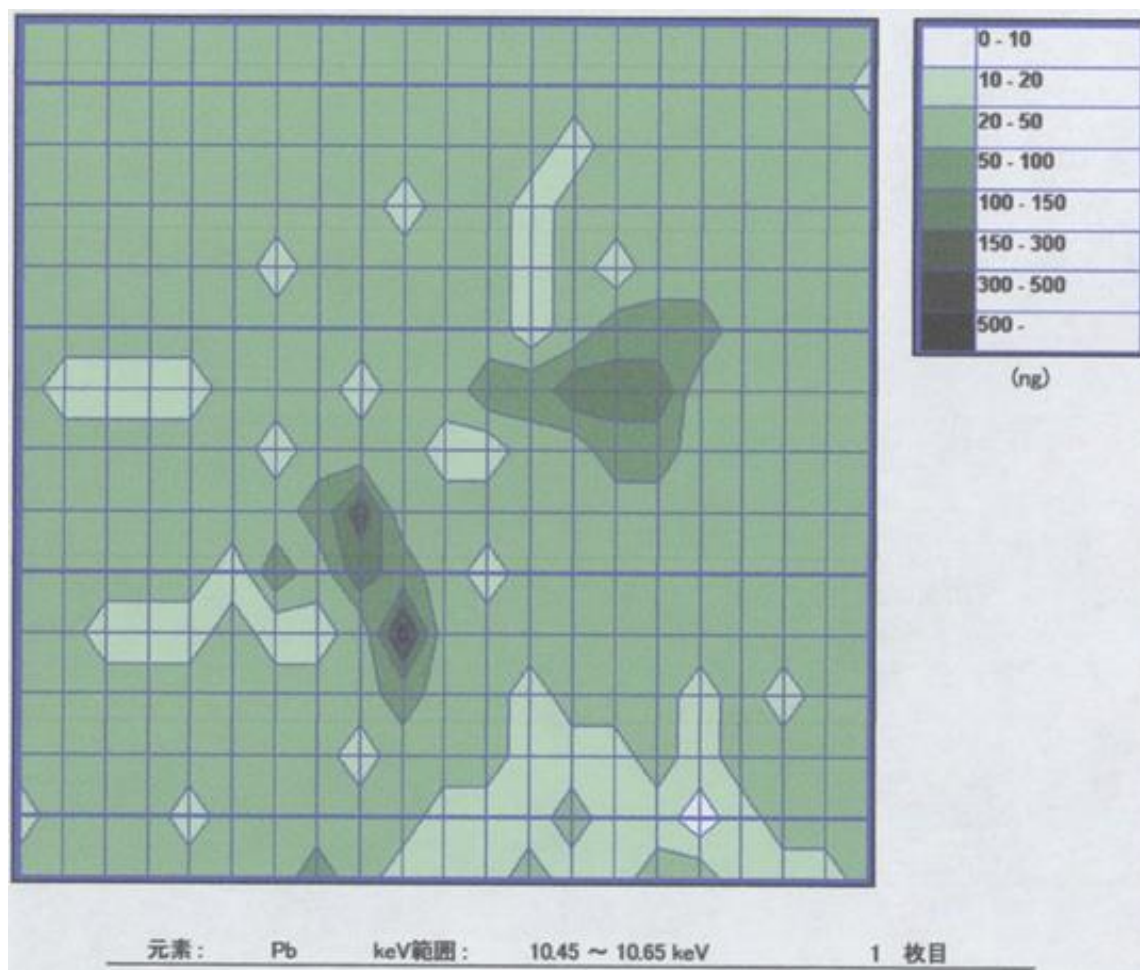


図-5.20 : 元素分布測定(鉛)の測定例

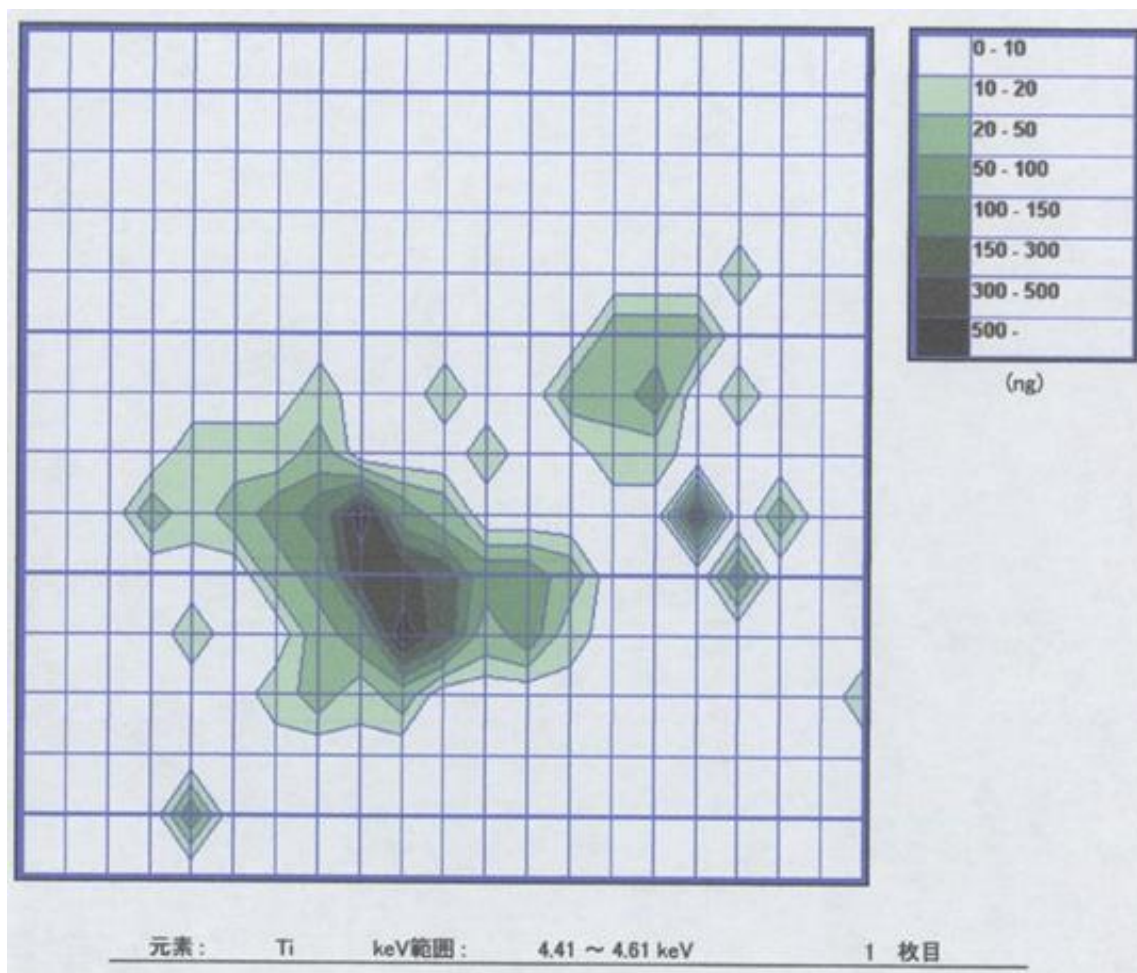


図-5.21 : 元素分布測定(チタン)の測定例

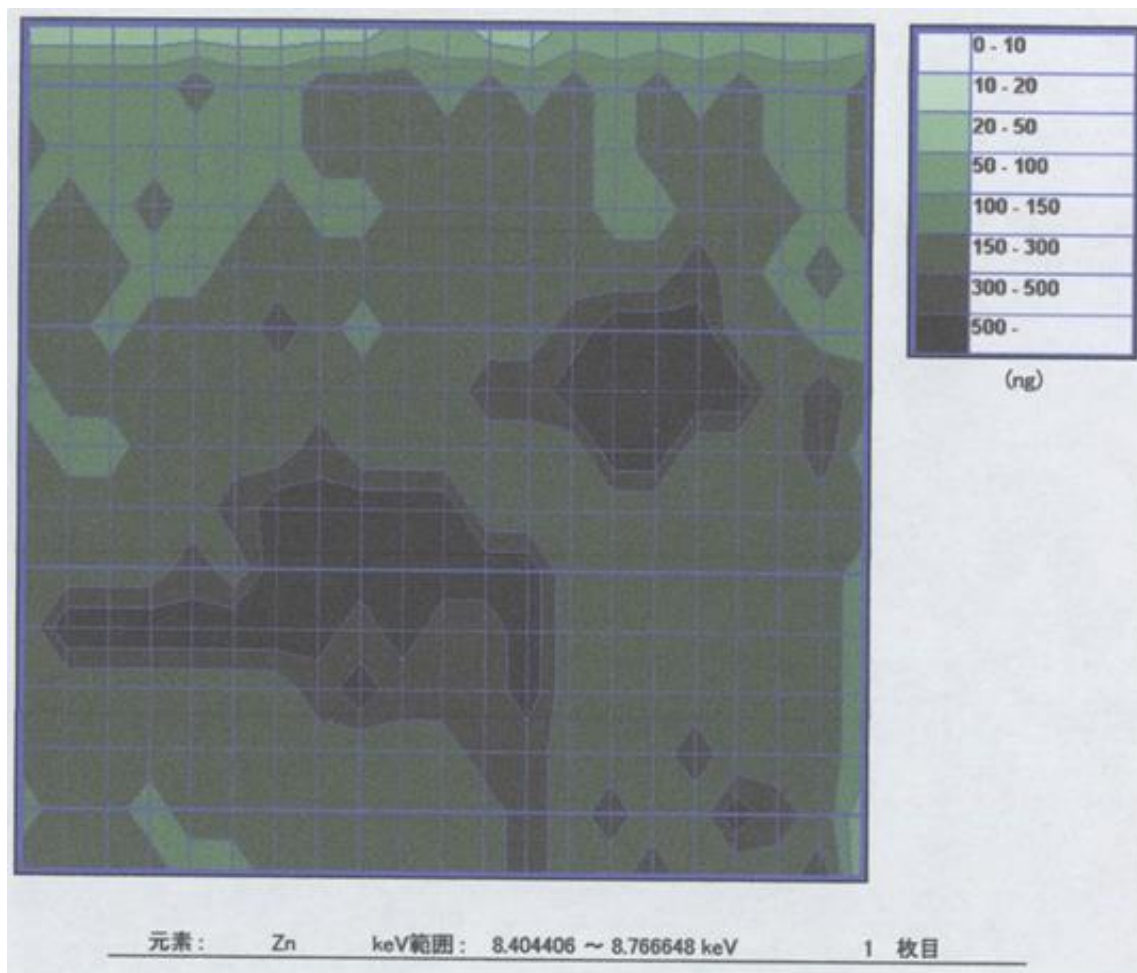


図-5.22 : 元素分布測定(亜鉛)の測定例

表-1.1 : 年次計画(平成8年度-平成19年度)

年 度*	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
項 目	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1. 分析技術等の調査、要件の調査及び検討												
2. 要素技術の開発調査												
①精密同位体比測定装置の高性能化技術開発調査及び超微量ウラン同位体比測定												
②微粒子分析装置の高性能化技術開発調査及びウラン微粒子の選別試験												
③分析技術の信頼性向上にかかわる開発調査												
3. 化学分析設備・機器の設置												
4. 環境試料分析技術の開発												
①化学処理・分離技術の開発												
②バルク分析技術の開発												
③パーティクル分析技術の開発												
④ホットセル試料等分析技術の開発												
⑤クリーンルームの維持												
⑥適応化試験												

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

△ △
NWAL 認証取得 NWAL 参加

表-1.2 : 年次計画(平成20年度-平成24年度)

年 度* 項 目	2008 20	2009 21	2010 22	2011 23	2012 24
1. Pu 粒子の精製時期決定法の開発					
① 標準粒子等の作成		Pu 粒子	MOX 粒子	Pu/Am 溶液	
② U 粒子を用いた測定試験					
③ パーティクル分析試験 (同位体比測定)		Pu 粒子	MOX 粒子		
④ 精製時期決定法の開発				Pu 粒子	MOX 粒子
2. 粒子ピックアップ法の開発					
3. クリーンルームの維持					
4. 適応化試験					

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

表-1.3 : 年次計画(平成25年度-平成27年度)

年 度* 項 目	2013 25	2014 26	2015 27
1. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析			
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			
3. 核物質の性状分析手法の開発			
① ウラン粒子を対象とした試験			
② プルトニウム粒子を対象とした試験			
③ MOX 粒子を対象とした試験			
4. 分析手法適応化試験			
5. 反証のための環境サンプルの分析			

表-1.4 : 開発項目一覧

開発項目・実施時期	開発内容
化学処理・分離技術の開発 【平成10－17年度】	主として陰イオン交換法を用い、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを、汚染のなく分離する技術の開発。定量には同位体希釈法を用いる。
バルク分析技術の開発 【平成11－17年度】	上記「化学処理・分離技術」を用い分離したウラン及びプルトニウムを、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で分析し、正確な定量と同位体比を求める技術。正確な同位体比測定技術の開発と感度のいい測定記述を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (SIMS 法) 【平成10－17年度】	二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。スワイプ試料からパーティクルを効率よく回収する技術と正確な同位体比測定技術を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (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、表面電離型質量分析装置(TIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。微細な粒子の測定を可能にする技術として開発した。試料の処理方法を工夫することにより、ウラン粒子の探索の段階で高濃縮ウランを選別できる技術を開発した。
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から、ウラン及びプルトニウムを分離精製し、正確な定量と同位体比を求める技術。NUCEF で行った技術開発である。放射化学実験室で、汚染なく、正確な定量と同位体比を求める技術を開発した。
Pu 粒子の精製時期決定法の開 発 【平成20－24年度】	プルトニウムや MOX を含んだ粒子の中、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術開発。下記「粒子ピックアップ法」を応用し、単一粒子を拾い上げ酸に溶解する技術、その溶液からプルトニウムとアメリシウムを分離する技術、それぞれの同位体比を測定し、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術を開発した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成21、22年度】	IAEA が導入した大型形状の質量分析計を有する二次イオン質量分析装置に対抗するために技術開発した。パーティクル分析(SIMS 法)を改善し、不純物を多く含んだ試料(汚い試料)を、正確に測定する技術。
分析手法適応化試験 【平成15年度より】	国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う。これまでに開発した分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS 法、FT-TIMS 法)を用いて種々の環境下で採取される国内外のウラン及びプルトニウム試料を分析し、それぞれの分析法における問題点を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査を実施した。

表-1.4 : 開発項目一覧(つづき)

開発項目・実施時期	開発内容
核物質粒子の性状分析技術の開発 【平成25－27年度】	核物質の形状や含まれる不純物の分析技術を開発し、サンプリングされた施設での原子力活動の状況などを推定する手法の開発。
顕微ラマン分光法を用いた核物質粒子の化学状態分析法を開発 【平成26年度より】	試料にレーザーを照射し、試料から発生するラマン散乱光を検出することで、物質の化学結合に関する情報を得ることができる。顕微鏡を組み合わせることで 1 μm 以下という極めて微小な領域の情報を得ることができる。
濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発 【平成28年度より】	保障措置環境試料に含まれる粒子中の濃縮ウランに対して、その精製された時期を決定するための分析法の開発。

表-1.5 : 分析手法に付随した開発項目

開発項目・実施時期	開発内容
インパクト法の開発 【平成13－16年度】	測定のためにスワイプ試料からパーティクルを回収する技術として、インパクト法を世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中のパーティクル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。従来法よりも簡便、短時間、高効率でのパーティクル回収が可能であり、現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする多くの NWAL で採用され、保障措置環境試料の定常分析に用いられている。
元素分布測定装置の開発 【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装置。バルク分析においては、ウランやプルトニウムを分析する際に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になり、パーティクル分析においては、試料上から粒子を回収する際に有用な情報となる。
連続昇温法の開発 【平成18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。測定者によらない測定結果が得られる。
キャピラリー電気泳動法を用いた分離法の開発 【平成20－22年度】	Pu/MOX 粒子の同位体比測定および精製年代決定のために必要な U、Pu、Am の分離技術の一つとして、キャピラリー電気泳動法を用いる方法を開発した。この方法は、試料溶液を入れた細いキャピラリー管の両端に電圧を印加し、イオンの種類によって流速が異なることを利用して分離する方法である。開発の結果、Pu 粒子の迅速な同位体比分析は可能であることが示された。しかし、極微量な Am の分析は困難であることがわかり、以後、イオン交換分離を用いる分離法の開発に移行した。
粒子ピックアップ技術の開発 【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、他の研究所でも採用されている。
全自動極微量元素分離システムの開発 【平成23年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウムならびに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およ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および分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。

表-1.5 : 分析手法に付随した開発項目(つづき)

開発項目・実施時期	開発内容
アルファトラック法を用いたウラン粒子分析法の開発 【平成25年度-】	試料中の高濃縮ウラン粒子を効率よく検知・分析するために、SIMS や TIMS による同位体比測定の前処理段階で、アルファトラック法を用いてウラン粒子を検知する技術を開発した。
プラズマ灰化粒子ピックアップ法の開発(FT-TIMS 法) 【平成26年度】	フィッシュントラック法によりウラン粒子を含むフィルムを切り出す際、切り出した部分に複数のウラン粒子が凝集して存在している場合がある。切り出したフィルムをプラズマ灰化し、電子顕微鏡観察下で個々の粒子をピックアップして測定可能とする技術を開発した。

表-3.1 : 清浄度管理作業一覧(平成28年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月1回	清浄度測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンルーム、クリーンフード等の清浄度確認
5/9	クリーンルーム回復状況確認(1)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
6/15	差圧ダンパー風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
7/25,26	差圧ダンパー保守	クリーンルーム(A エリア)	クリーンルームの性能維持
9/5-9/9	定期清掃(1)	クリーンルーム	クリーンルームの清浄度維持
10/24	クリーンルーム回復状況確認(2)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
11/7-11/11	定期清掃(2)	サプライプレナムチャンバー	クリーンルームの清浄度維持
11/30-12/2	クリーンフード風速(気流量)測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの健全性確認
1/4	クリーンルーム回復状況確認(3)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
1/23-1/27	クリーンフード等フィルターリーク試験	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認
3/15-3/16	クリーンフード気流状態確認	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認

表-3.2 : 設備保守作業一覧(平成28年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
6/8	蒸気減圧弁パッキン交換	空調機械室	点検・修理
5/23,26	クリーンフードファン交換(A-02 右、A-07 右)	クリーンルーム	クリーンフードの性能維持
7/6,7,12,13	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)	電気室	定期点検
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	非常用発電機実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
7/12	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/29,8/17	中和処理装置の修理	屋外	修理
8/22-8/26	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
9/26-9/29	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検
10/3	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
10/3-10/28	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
10/3,4,11	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
10/17	FFU の修理	プレナムチャンバー	点検・修理
10/18,19、 11/14-16	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
10/11-10/21	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検

実施月日	作業件名	場所	備考
10/12-10/14	排気洗浄装置(SC-2)点検・整備	ホット機械室	定期点検
10/17,18	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
-	純水系統配管洗浄	空調機械室、クリーンルーム(B、C エリア)	定期点検
11/14-18	チリングユニット点検整備作業	空調機械室	点検・修理
11/10	RO 送水装置の修理(純水製造装置)	コールド機械室	修理
11/24	エアシャワー等修理	クリーンルーム	修理
12/9,13,16	自動活性炭ろ過装置の更新	空調機械室	純水製造装置の性能維持
12/8	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
12/19	排気全系統捕集効率測定	1、2階排気機械室	点検・保守
3/3	AC-5 系統冷水コイル補修	空調機械室	点検・修理
3/21	SC-4 循環ポンプの更新	屋外	排気洗浄装置の性能確保
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

表-3.3 : 単一検出器を用いた LG-SIMS によるウラン標準粒子の同位体比測定結果

粒子番号	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)
1	5.73E-05	5.45	1.0047E-02	0.83	8.07E-05	4.90
2	5.73E-05	2.96	1.0406E-02	0.44	8.22E-05	2.45
3	5.92E-05	9.25	1.0218E-02	2.28	8.10E-05	10.07
4	5.66E-05	3.37	1.0353E-02	0.50	7.78E-05	2.83
5	5.91E-05	3.64	1.0387E-02	0.54	8.52E-05	2.99
6	5.62E-05	2.86	1.0316E-02	0.42	8.40E-05	2.30
7	5.53E-05	3.41	1.0338E-02	0.50	7.95E-05	3.46
8	5.55E-05	2.64	1.0269E-02	0.39	8.57E-05	4.53
9	4.60E-05	8.35	1.0348E-02	1.09	7.96E-05	5.66
10	5.49E-05	6.95	9.9750E-03	1.01	9.40E-05	6.19
11	5.09E-05	7.69	1.0267E-02	1.14	7.17E-05	7.41
12	6.30E-05	7.14	1.0183E-02	1.18	8.32E-05	6.68
13	5.86E-05	8.48	9.9580E-03	1.37	8.35E-05	8.82
14	4.98E-05	5.20	1.0038E-02	0.76	7.23E-05	5.91
15	5.89E-05	6.13	1.0076E-02	1.03	1.01E-04	5.39
平均	5.59E-05	5.57	1.0212E-02	0.90	8.28E-05	5.31

表-3.4 : 複数検出器を用いた LG-SIMS によるウラン標準粒子の同位体比測定結果

粒子番号	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	誤差(%)
1	5.52E-05	5.45	1.0040E-02	0.18	7.23E-05	2.06
2	5.52E-05	2.96	1.0007E-02	0.17	7.82E-05	2.27
3	5.51E-05	9.25	1.0049E-02	0.18	7.59E-05	1.96
4	5.17E-05	3.37	9.9260E-03	0.55	8.28E-05	5.05
5	5.26E-05	3.64	1.0065E-02	0.20	7.73E-05	2.19
6	5.41E-05	2.86	9.9920E-03	0.15	7.68E-05	1.66
7	5.15E-05	3.41	9.9940E-03	0.17	7.42E-05	1.95
8	5.48E-05	2.64	9.9960E-03	0.13	7.55E-05	1.61
9	5.34E-05	8.35	9.9930E-03	0.19	7.15E-05	2.59
10	5.25E-05	6.95	1.0011E-02	0.16	7.48E-05	1.77
11	5.41E-05	7.69	1.0020E-02	0.12	7.66E-05	1.30
12	5.51E-05	7.14	9.9860E-03	0.16	7.64E-05	1.77
13	5.36E-05	8.48	9.9910E-03	0.20	7.52E-05	2.51
14	5.48E-05	5.20	1.0019E-02	0.16	7.38E-05	1.83
15	5.44E-05	6.13	9.9890E-03	0.17	7.66E-05	1.86
平均	5.39E-05	5.57	1.0005E-02	0.19	7.59E-05	2.16

表-4.1 : ^{233}U 濃縮同位体標準(CRM 111-A)溶液中の原子個数比の分析結果

	$^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$		$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$		$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$	
	Ratio	1RSD	Ratio	1RSD	Ratio	1RSD
測定値	4.63E-05	12.9%	0.00191	4.3%	0.00123	5.3%
計算値	4.75E-05		0.00186		0.00120	
測定値の計算値からの偏差	-2.6%		2.7%		2.3%	

表-4.2 : 各試料導入部組合せにおける質量数 229、230、233 及び 234 の検出下限値及び検出感度

	試料導入系の 組合せ	検出下限 値(fg-7ml測定溶液中)				検出感度 (cps/ppt)	
		m/z 229	m/z 230	m/z 233	m/z 234	Th	U
①	ジェットコーンなし、 脱溶媒装置なし	10.3	11.0	4.1	5.3	3059.4	3583.6
②	ジェットコーンあり、 脱溶媒装置なし	9.3	6.6	4.9	3.3	5405.4	7672.6
③	ジェットコーンなし、 脱溶媒装置あり	2.8	5.5	4.4	3.7	9124.9	9137.9
④	ジェットコーンあり、 脱溶媒装置あり	2.7	4.5	2.0	2.6	12475.1	17212.4

表-4.3 : NBS U-850 ウランの精製時期分析結果

U-850 試料量	試料 No.	$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ (1RSD)	$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ (1RSD)	推定精製日 (推定期間※)
270ng	No.1	1.018 (2.9%)	0.296 (0.53%)	1956/7/28 (1953/2/1~1960/1/23)
	No.2	1.014 (3.5%)	0.300 (0.19%)	1957/8/7 (1953/6/24~1961/9/20)
	No.3	0.989 (3.0%)	0.296 (0.60%)	1958/5/14 (1954/11/18~1961/11/8)
	No.4	0.991 (2.4%)	0.293 (0.730%)	1957/9/3 (1954/9/11~1960/8/26)
	No.5	0.993 (1.4%)	0.297 (0.53%)	1958/3/30 (1956/6/20~1960/1/7)
29ng	No.1	1.042 (4.6%)	0.318 (0.57%)	1958/8/2 (1953/3/14~1963/12/22)
	No.2	1.012 (5.9%)	0.318 (0.72%)	1960/2/4 (1953/10/3~1966/6/7)
	No.3	1.049 (3.6%)	0.318 (0.32%)	1958/2/3 (1953/11/28~1962/4/11)
	No.4	1.066 (3.9%)	0.318 (0.39%)	1957/3/22 (1952/8/28~1961/10/14)
	No.5	1.086 (5.3%)	0.319 (0.24%)	1956/3/22 (1949/11/20~1962/7/24)
2.9ng	No.1	0.789 (15%)	0.317 (0.28%)	1972/5/17 (1959/9/13~1985/1/18)
	No.2	0.816 (30%)	0.318 (0.62%)	1971/1/19 (1943/10/20~1998/4/21)
	No.3	0.914 (17%)	0.320 (0.48%)	1965/11/4 (1949/5/14~1982/4/28)
	No.4	0.840 (10%)	0.319 (0.76%)	1969/10/14 (1960/11/30~1978/8/29)
	No.5	0.852 (14%)	0.318 (0.49%)	1969/1/29 (1955/10/8~1982/5/22)
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(k=2)を意味する

表-5.1 : スパイク添加量によるブランクスワイプ試料のプルトニウム検出限界の違い

	通常測定 (4.6 kcps/ppt)		高感度測定 (68 kcps/ppt、41 kcps/ppt)* ¹			
	²⁴² Pu 10 pg 添加		²⁴² Pu 10 pg 添加		²⁴² Pu 1 pg 添加	
	測定値* ²	検出限界* ³	測定値	検出限界	測定値	検出限界
Pu 量(fg)	9±62	81	0.1±4.5	5.4	-2.9±1.1	1.3
²³⁹ Pu 量(fg)	6±37	48	-0.5±3.2	4.2	-2.26±0.22	0.27
²⁴⁰ Pu 量(fg)	3±23	30	0.4±4.0	4.9	-0.60±0.90	1.2
²⁴¹ Pu 量(fg)	-0.1±1.7	3.9	0.4±3.6	4.4	-0.26±0.61	0.80
²⁴² Pu 量(fg)	4±3.3	4.1	-0.2±2.3	2.8	0.18±0.92	1.2
²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu 比	0.60±0.44		-0.9±7.9		0.26±0.40	
²⁴¹ Pu/ ²³⁹ Pu 比	-0.01±0.30		-0.7±7.2		0.11±0.27	
²⁴² Pu/ ²³⁹ Pu 比	0.08±0.44		0.4±4.6		-0.08±0.40	

*1: ²³⁹Pu 測定感度 68 k cps/ppt、41 k cps/ppt は、それぞれ ²⁴²Pu 10 pg 添加試料測定時、²⁴²Pu 1 pg 添加試料測定時の値を示した。

*2: 測定値の不確かさは、秤量誤差など全ての不確かさ要因を考慮した 95%信頼区間の拡張不確かさを示した。

*3: 検出限界は、IAEA が勧告した計算方法に基づき、全ての不確かさの要因を含めた信頼区間 99%(片側検定)の拡張不確かさで示した。

表-5.2 : ブランクスワイプ試料のプルトニウム定量における異常データの棄却

	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	
	測定値	F 値	測定値	F 値	測定値	F 値
1 回目	1. 8378	3. 3	0. 7708	3. 3	6383. 4	3. 3
2 回目	1. 3077	3. 3	0. 4517	3. 3	4638. 0	3. 4
3 回目	-126	0. 4	-115. 3967	0. 4	-489445. 7	0. 4
4 回目	2. 8889	3. 2	0. 2908	3. 3	20248. 2	3. 1
5 回目	1. 6582	3. 3	0. 4681	3. 3	6129. 3	3. 3
全データの平均	-23. 66 ± 57. 21 (247%)		-22. 68 ± 51. 83 (242%)		-90409 ± 223157 (247%)	
	Pu 全量 : 0. 06 ± 0. 36 (600%) pg					
棄却検定後の平均	1. 923 ± 0. 680 (35%)		0. 4954 ± 0. 2003 (40%)		9350 ± 7306 (78%)	
	Pu 全量 : 0. 003 ± 0. 016 (500%) pg					

表-5.3 : SIMS により測定した Plasma CAL 試料のウラン同位体比

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比
試料 1	8.38×10^{-5}	6.43×10^{-3}
試料 2	1.17×10^{-4}	6.39×10^{-3}
試料 3	1.15×10^{-4}	6.34×10^{-3}
試料 4	1.08×10^{-4}	6.37×10^{-3}
平均	$(1.06 \pm 0.15) \times 10^{-4}$	$(6.38 \pm 0.04) \times 10^{-3}$

表-5.4 : TMS により測定した Plasma CAL 試料のウラン同位体比

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比
試料 1	4.51×10^{-5}	6.29×10^{-3}
試料 2	4.35×10^{-5}	6.32×10^{-3}
試料 3	4.41×10^{-5}	6.26×10^{-3}
試料 4	4.39×10^{-5}	6.28×10^{-3}
試料 5	4.54×10^{-5}	6.31×10^{-3}
平均	$(4.44 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(6.29 \pm 0.02) \times 10^{-3}$

10. 学会発表実績

国内外で開催された関連する学会で開発した分析技術に関して発表し、世界各国の専門家と議論することにより、研究内容をより深め、将来の課題を抽出出来た。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。以下に一覧を、付録として内容を示す。

1. 学会等における口頭・ポスター発表				
発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所 (学会等名)	発表した時期	国内・外 の別
Application of micro-Raman spectroscopy to chemical form identification of uranium particles with micro-meter size (ポスター)	蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明	RSC Tokyo International Conference 2016	平成28年9月	国内
粒子状プルトニウムの精製時期推定のためのアメリカン α 線測定法の検討	安田健一郎、鈴木大輔、金澤和仁、宮本ユタカ、江坂文孝、間柄正明	第60回放射化学討論会	平成28年9月	国内
アルファ線計測および質量分析によるウラン-プルトニウム混合微粒子の $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比分析 (ポスター)	江坂文孝、安田健一郎、鈴木大輔、間柄正明	日本分析化学会第65年会	平成28年9月	国内
顕微ラマン分光分析および二次イオン質量分析による単一ウラン微粒子の化学状態・同位体比分析 (ポスター)	蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明	日本分析化学会第65年会	平成28年9月	国内
IAEA環境試料極微量プルトニウムの正確な高感度分析技術 (ポスター)	宮本 ユタカ、安田 健一郎、鈴木 大輔、江坂 文孝、間柄 正明	第18 回「環境放射能」研究会	平成29年3月	国内

2. 学会誌・雑誌等における論文掲載				
掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外 の別
Uranium particle identification with SEM-EDX for isotopic analysis by secondary ion mass spectrometry	江坂 文孝、間柄 正明	Mass Spectrometry Letters, 7 (2016) 41-44	平成28年6月	国外
Analysis of plutonium isotope ratios including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in individual U-Pu mixed oxide particles by means of a combination of alpha spectrometry and ICP-MS	江坂 文孝、安田 健一郎、鈴木 大輔、宮本 ユタカ、間柄 正明	Talanta		国外

Uranium Particle Identification with SEM-EDX for Isotopic Analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry

Fumitaka Esaka* and Masaaki Magara

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

Received June 06, 2016; Accepted June 09, 2016

First published on the web June 30, 2016; DOI: 10.5478/MSL.2016.7.2.41

Abstract : Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a promising tool to measure isotope ratios of individual uranium particles in environmental samples for nuclear safeguards. However, the analysis requires prior identification of a small number of uranium particles that coexist with a large number of other particles without uranium. In the present study, this identification was performed by scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray analysis with automated particle search mode. The analytical results for an environmental sample taken at a nuclear facility indicated that the observation of backscattered electron images with $\times 1000$ magnification was appropriate to efficiently identify uranium particles. Lower magnification (less than $\times 500$) made it difficult to detect smaller particles of approximately $1\ \mu\text{m}$ diameter. After identification, each particle was manipulated and transferred for subsequent isotope ratio analysis by SIMS. Consequently, the isotope ratios of individual uranium particles were successfully determined without any molecular ion interference. It was demonstrated that the proposed technique provides a powerful tool to measure individual particles not only for nuclear safeguards but also for environmental sciences.

Keywords : SEM-EDX, SIMS, Uranium particles, Nuclear safeguards, Backscattered electron

Introduction

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a promising technique to measure isotope ratios of individual uranium particles in environmental samples taken at nuclear facilities,¹⁻³ similar to thermal ionization mass spectrometry.⁴⁻⁶ The isotope ratios provide valuable information on the sources of each particle, which are strongly related to nuclear activities in a nuclear facility. The International Atomic Energy Agency compares such isotope ratio data with values for nuclear materials used and declared by a facility. If there is an inconsistency between the obtained data and declared information, undeclared nuclear activities are suspected for the facility. This plays an important role in nuclear non-proliferation.

A drawback in isotope ratio analysis by SIMS is the occurrence of molecular ion interferences.^{7,8} During the

analysis of a uranium particle, elements such as lead (Pb) and tungsten (W) in neighboring particles may produce molecular ions and cause spectral interferences on the uranium mass region (e.g., $^{206}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{208}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ and $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3^+$), resulting in inaccurate isotope ratio results. The use of a state-of-the-art SIMS instrument enables to overcome this problem to a considerable extent owing to a high mass-resolving power.⁸

As an alternative approach, the authors previously developed a manipulation technique for a uranium particle under a scanning electron microscope (SEM).⁷ This approach enabled individual uranium particles to be transferred onto another planchet using a micro-manipulator attached to SEM, thereby eliminating molecular ion interferences by elements in neighboring particles. In this technique, prior to the manipulation and isotope ratio analysis by SIMS, a small number of uranium particles that coexisted with a large number of other particles containing no uranium must be identified using SEM. The observation of backscattered electron (BSE) images is useful for the identification of a uranium particle because a particle containing an element with a relatively higher atomic number yields an image with relatively higher brightness.⁹ Therefore, uranium containing particles can be easily distinguished from other particles containing elements with relatively lower atomic numbers such as carbon, aluminum, silicon, and iron. However, it is considerably difficult to distinguish uranium containing

Open Access

*Reprint requests to Fumitaka Esaka

E-mail: esaka.fumitaka@jaea.go.jp

All MS Letters content is Open Access, meaning it is accessible online to everyone, without fee and authors' permission. All MS Letters content is published and distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>). Under this license, authors reserve the copyright for their content; however, they permit anyone to unrestrictedly use, distribute, and reproduce the content in any medium as far as the original authors and source are cited. For any reuse, redistribution, or reproduction of a work, users must clarify the license terms under which the work was produced.

particles from particles containing elements with relatively higher atomic numbers such as Pb and W. Therefore, X-ray analysis for identified particles is necessary to confirm the presence of uranium in each particle. This analysis is manually performed over the entire area for each planchet, which requires enormous efforts and limits the throughput of the analysis.

In the present study, an automated particle search function known as “Particle Finder” (developed for SEM instruments by JEOL Co. Ltd. Japan) was used to efficiently identify uranium particles. Here, the observation of BSE images and X-ray analysis with an energy dispersive X-ray (EDX) detector were performed automatically for particle identification. The performance was evaluated through an analysis of a real environmental sample. After the identification of uranium particles, each particle was transferred onto another planchet, and isotope ratio analysis was performed by SIMS.

Experimental

An environmental sample taken at a nuclear facility was used in this study. Particles in the sample were recovered onto a glassy carbon planchet (25 mm ϕ , Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan) by a vacuum impaction technique.¹⁰ The planchet was then introduced into the main chamber of SEM. After the identification of individual uranium particles with SEM-EDX, each uranium particle was manipulated with a glass needle attached to a manipulator and transferred onto another glassy carbon planchet. Glass needles were fabricated from glass rods with a diameter of 1 mm using a micropipette puller (PC-10, Narishige Co. Ltd., Japan) and thinly coated with gold using a coater (SC-701AT, Sanyu Electron Co. Ltd., Japan).

A field emission scanning electron microscope (JSM-7800F, JEOL Co. Ltd., Japan) equipped with EDX (JED-2300, JEOL Co. Ltd., Japan) was used to identify uranium particles. An electron beam with an accelerating voltage of 20 keV was used to observe BSE images of the particles. The number of pixels of the BSE images was set at 512×384 . The magnification of the BSE images was set at $\times 250$, $\times 500$, $\times 750$, $\times 1000$, $\times 1300$, or $\times 1600$. Uranium particles were searched over a range of $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ on the planchet. The acquisition time in EDX analysis for each identified particle was set at 10 s.

A secondary ion mass spectrometer (IMS-6f, Cameca, France) was used for measuring isotope ratios in individual uranium particles. In SIMS analysis, an O_2^+ focused beam of 15 keV with a current of 1–5 nA and raster size of 30 or 40 μm was used for sputtering particles. Positive secondary ions emitted from a particle were accelerated through 5 keV. Transfer optics of 150 μm and a field aperture of 1800 μm were used. An energy slit was adjusted for a band pass of 50 eV. The mass resolution was set at 300.

Results and Discussion

Uranium particle identification

The relation among the magnification of BSE images, analysis time, and number and size of identified uranium particles was investigated to optimize analytical conditions for SEM-EDX analysis. In this study, uranium particles in the sample were identified by SEM-EDX with magnifications of $\times 250$, $\times 500$, $\times 750$, $\times 1000$, $\times 1300$, and $\times 1600$, and with increasing magnification, the analysis times increased, i.e., 6.4, 14.5, 31.5, 55.1, 92.8, and 137.1 h, respectively. The analysis times were strongly dependent on the number of uranium particles and other particles containing elements with relatively higher atomic numbers. The number of identified uranium particles increased with increasing magnification until $\times 1300$ and slightly reduced at $\times 1600$, as shown in Figure 1. At $\times 1300$ magnification, 298 uranium particles were identified, whereas at $\times 250$ magnification, only 62 uranium particles were detected. At $\times 1000$ magnification, 263 uranium particles were identified, which is 88% of the number of particles identified at $\times 1300$ magnification. In this case, the analysis time was reduced to 59% of that of the measurement at $\times 1300$ magnification. By considering the analysis time and the number of identified uranium particles, $\times 1000$ magnification appears to be appropriate for efficiently identifying uranium particles.

At $\times 1000$ magnification, 263 uranium particles and 156 particles containing no uranium were identified by the BSE images. The main elements in the particles containing no uranium were Pb, W, and zinc (Zn). From the BSE images, it was difficult to distinguish uranium particles from the other particles containing these elements. Therefore, X-ray analysis for each identified particle was essential to confirm the presence of uranium.

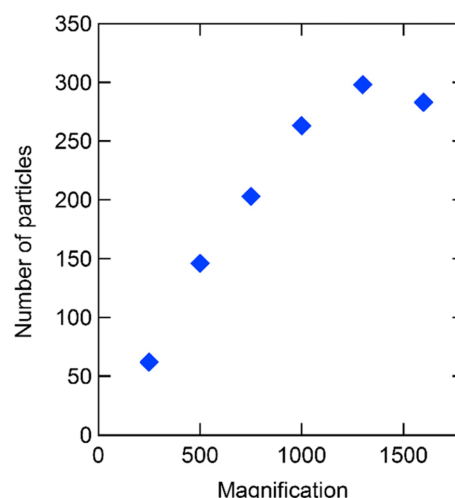


Figure 1. Number of uranium particles identified by SEM-EDX as a function of the magnification of BSE images.

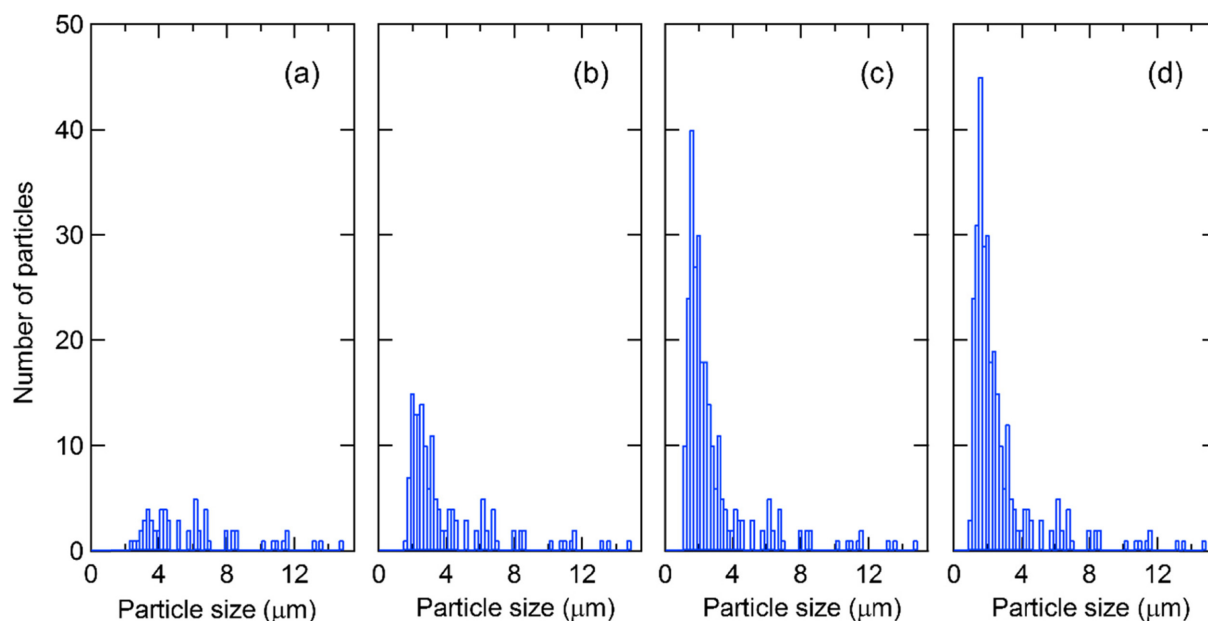


Figure 2. Number of uranium particles identified by SEM-EDX as a function of the particle size. The magnifications of BSE images were set at (a) ×250, (b) ×500, (c) ×1000, and (d) ×1300.

Figure 2 shows the number of identified uranium particles as a function of the particle size. At ×250 magnification, no uranium particle with a diameter of less than 2 μm was identified. Conversely, at ×1000 and ×1300 magnification, a large number of uranium particles with less than 2 μm diameter was identified. Environmental samples taken at nuclear facilities usually contain uranium particles with a diameter of approximately 1 μm. Therefore, ×1000 magnification is necessary to identify uranium particles for such samples.

Figure 3 shows the BSE images and EDX spectra of the smallest and largest uranium particles identified in this study. Uranium exhibits a U Mα X-ray peak at 3.16 keV in the EDX spectra. This peak is easily distinguishable from Pb Mα (2.34 keV), W Mα (1.77 keV) and Zn Lα (1.01 keV) X-ray peaks. On the other hand, cadmium (Cd) exhibits a Cd Lα X-ray peak at 3.13 keV, which overlaps with the U Mα X-ray peak. It is difficult to distinguish a U Mα X-ray peak from a Cd Lα X-ray peak because of insufficient energy resolution in EDX analysis. In this case, a U Lα X-ray peak at 13.6 keV should also be observed to confirm the presence of uranium because Cd exhibits no X-ray peak in such energy.

SIMS analysis

Each uranium particle identified at ×1000 magnification in SEM-EDX analysis was manipulated and transferred onto another glassy carbon planchet for subsequent isotope ratio analysis by SIMS. Figure 4 shows the ^{234}U and ^{235}U atomic ratios obtained for 12 individual uranium particles. The ^{235}U atomic ratios were 0.8-6.4%. There is a good

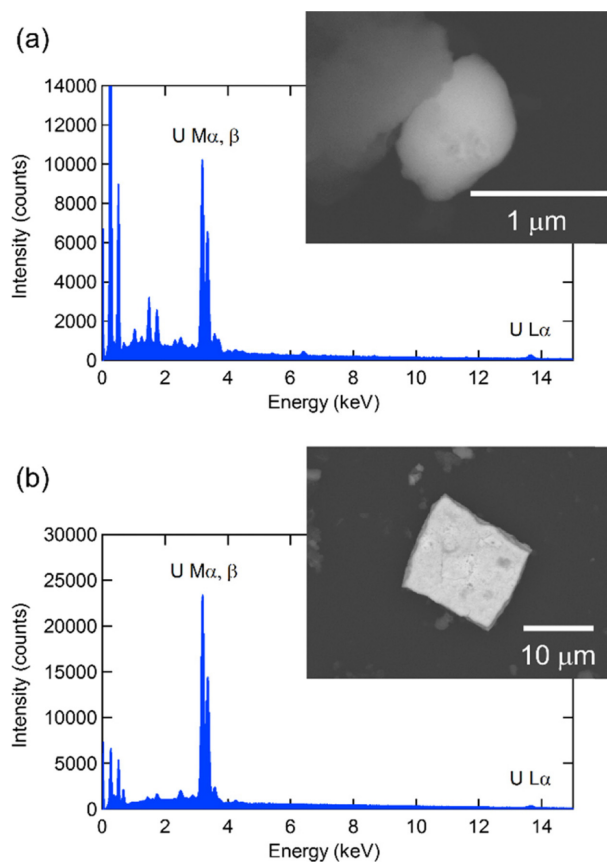


Figure 3. BSE images and EDX spectra of (a) the smallest and (b) the largest uranium particles identified by SEM-EDX. The acquisition time for each EDX spectrum was set at 200 s.

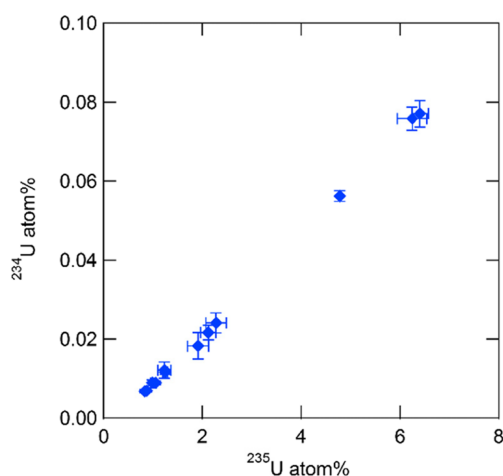


Figure 4. ^{234}U and ^{235}U atomic ratios of individual uranium particles in an environmental sample taken at a nuclear facility measured by SIMS.

correlation between the ^{234}U and ^{235}U atomic ratios, which indicates that there is no molecular ion interference owing to particle manipulation. The correlation between the ^{234}U and ^{235}U atomic ratios also indicates that low enriched uranium materials have been used at the facility from where the sample was taken.¹¹

Conclusions

In the present study, uranium particles were efficiently identified by SEM-EDX with automated particle search mode. The observation of the BSE images with $\times 1000$ magnification was appropriate to efficiently identify particles with a diameter of approximately $1\ \mu\text{m}$. After the identification of uranium particles, the uranium atomic ratios of individual particles were successfully determined with SIMS without any molecular ion interference. The proposed technique based on the observation of the BSE images is especially useful for analyzing particles

containing elements with relatively higher atomic numbers. Therefore, this technique would be a powerful tool for analyzing not only uranium but also heavy metal elements in environmental samples.

Acknowledgments

This work was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to thank Mr. T. Onodera, and Mr. H. Matsuyama for sample preparation.

References

1. Simons, D. S.; Gillen, G.; Zeissler, C. J.; Fleming, R. H., McNitt, P. J. *Secondary Ion Mass Spectrometry XI*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
2. Tamborini, G.; Betti, M.; Forcina, V.; Hiernaut, T.; Giovannone, B.; Koch, L. *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 1289.
3. Hedberg, P. M. L.; Peres, P.; Cliff, J. B.; Rabemananjara, F.; Littmann, S.; Thiele, H.; Vincent, C.; Albert, N. *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26, 406.
4. Lee, C. G.; Iguchi, K.; Inagawa, J.; Suzuki, D.; Esaka, F.; Magara, M.; Sakurai, S.; Watanabe, K.; Usuda, S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, 272, 299.
5. Park, S.; Park, J. -H.; Lee, M. H.; Song, K. *Mass Spectrom. Lett.* **2011**, 2, 57.
6. Park, J. -H.; Park, S.; Song, K. *Mass Spectrom. Lett.* **2013**, 4, 51.
7. Esaka, F.; Esaka, K. T.; Lee, C. G.; Magara, M.; Sakurai, S.; Usuda, S.; Watanabe, K. *Talanta* **2007**, 71, 1011.
8. Ranebo, Y.; Hedberg, P. M. L.; Whitehouse, M. J.; Ingeneri, K.; Littmann, S. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, 24, 277.
9. Lloyd, G. E. *Mineral. Mag.* **1987**, 51, 3.
10. Esaka, F.; Watanabe, K.; Fukuyama, H.; Onodera, T.; Esaka, K. T.; Magara, M.; Sakurai, S.; Usuda, S. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2004**, 41, 1027.
11. Donohue, D. L.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 271-273, 11.

Axxx

Application of micro-Raman spectroscopy to chemical form identification of uranium particles with micro-meter size

Takumi Yomogida¹, Fumitaka Esaka¹, Masaaki Magara¹

¹Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency

1. Introduction

It is well known that isotope ratios and chemical forms of particles in environmental samples provide important information on the origin of particles. In the specific case of uranium, we can deduce nuclear activities such as refining, conversion and enrichment processes by the determination of the chemical form of uranium particles. In this study, we applied a micro-Raman spectroscopy technique to the analysis of standard uranium particles with micro-meter size and demonstrated its effectiveness.

2. Experimental procedure

Two compounds were used in this study: (I) U_3O_8 of a standard material (SRM 950a, NIST, USA), (II) UO_2 in a powder for UO_2 pellet fabrication. Uranium particles swiped into cotton cloths were deposited on glassy carbon disks (GCD) by a vacuum impactor device. The particles were identified using a SEM-EDX instrument (JSM 7800F, JEOL Co. Ltd., Japan), which were transferred on the other GCD by using a micromanipulation method [1]. The chemical analysis was performed with a micro-Raman spectrometer equipped with a 532 nm diode laser (MicroRAM-300/532A, Lambda Vision, Japan).

3. Results & discussion

Figure 1 shows an example of the SEM micrograph and the Raman spectrum of a UO_2 particle with a diameter of 1 μm . The characteristic Raman bands at 445 and 1160 cm^{-1} assigned to UO_2 structures were observed. For U_3O_8 particles, the bands at 248, 412 and 807 cm^{-1} , which derived from U_3O_8 structures, were also observed. The particle shape was preserved after the measurement with an optimized laser beam intensity. It is concluded that the chemical forms of individual uranium particles with diameters more than 1 μm can be analyzed with the method mentioned above without sample degradation and that the isotope ratio analysis is applicable to the particles after the Raman measurement.

[1] F. Esaka, K.T. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, K. Watanabe, *Talanta*, **71**, 1011-1015 (2007).

This study was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan.

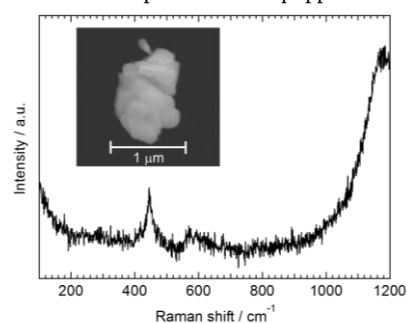


Figure 1. Raman spectrum obtained for a UO_2 particle with micrometer-size. (Inset: Scanning electron micrograph of the measured particle.)

1P15

粒子状プルトニウムの精製時期推定のためのアメリシウム α 線測定法の検討

(原子力機構)○安田健一郎、鈴木大輔、金澤和仁、宮本ユタカ、江坂文孝、間柄正明

【はじめに】原子力機構では、原子力施設等における未申告活動を検知する手段の一つとして、保障措置環境試料分析手法の開発を実施している。その一環として、施設等からの拭き取り試料に付着した核物質を含む粒子を SEM-EDX により検出し、TIMS により同位体組成を分析する手法を確立した¹⁾。この際、回収した粒子中に Pu が含まれていることを事前に確認するため、 α 線測定の適用を検討している。さらに、 α 線測定によって得られる $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比と TIMS 測定によって得られる Pu 同位体組成により、次の式から $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ 同位体比を導出することで、Pu 精製時期の推定が可能となる。

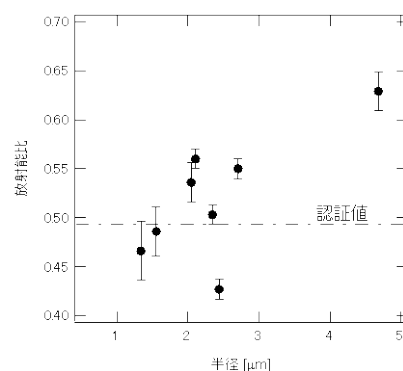
$$\frac{^{241}\text{Am}}{^{241}\text{Pu}} = \frac{R_A \times (\lambda_{\text{Pu-239}} + (^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}) \times \lambda_{\text{Pu-240}}) - (^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}) \times \lambda_{\text{Pu-238}}}{\lambda_{\text{Am-241}}} \bigg/ \frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$$

ここで、 R_A は、 $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比、 λ は、各核種の崩壊定数である。

これまでに TIMS フィラメント上にピックアップした Pu 粒子を溶解し、 α 線測定によって $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比を得たうえで、続く TIMS 測定により、Pu 同位体比測定を試みたが、フィラメント上で溶解した粒子を TIMS/連続昇温法で測定した場合、フィラメント加熱電流を利用した Am・Pu の明確な分離が困難であったため、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が得られなかった。そこで、粒子のまま α 線測定することを目指している。前回の発表では、 α 線の自己吸収が小さい $1\mu\text{m}$ 程度の粒子で精製時期を推定した。本発表では、さらに大きな粒子を α 線測定し、Pu 同位体組成の認証値と $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比を比較、定量性を検討したので報告する。

【実験】Pu 粒子は、同位体標準物質(SRM947)溶液を蒸発乾固後、削り取って作製した。SEM により粒径を測定した上で、粒子をピックアップし、TIMS 用 Re フィラメント上に乗せた。このフィラメントを α 線測定装置 (ORTEC 製 OCTETE-Plus, BU-024-600-AS, 有効面積: 600 mm^2) で測定した。なお、試料-検出器間距離は、 5 mm 、測定時間は、 180 万秒である。 α 線の自己吸収によるピークの重なりは、WaveMetrics 製 IgorPro の Multi-Peak fitting 機能を利用し、分離・解析した。

【結果と考察】Pu の粒径は、 $1.3\sim 4.7\mu\text{m}$ であった。使用した SRM947 の精製後の経過時間は、 7.7 年であることから、認証値に基づく $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比は 0.495 である。粒径が $2\mu\text{m}$ を超える場合、スペクトル解析によるピークの分離が難しく、認証値から誤差 1σ の範囲を大きくずれた。本法を適用する場合、ピックアップする粒子の大きさを、 $2\mu\text{m}$ までとする必要があることが分かった。



図：粒径に対する $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240})\text{Pu}$ 放射能比

アルファ線計測および質量分析によるウラン-プルトニウム混合微粒子の
 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比分析

(原子力機構) ○江坂文孝、安田健一郎、鈴木大輔、間柄正明

【目的】 原子力施設等において採取された環境試料中に含まれる単一の核物質含有微粒子に対して同位体比分析を行うことは、個々の微粒子の起源や環境への影響を知る上で重要である。近年では、ウラン(U)とプルトニウム(Pu)を混合した燃料も原子力発電用に利用されているため、U-Pu 混合微粒子に対する同位体比分析法の開発が急務である。ここで、U-Pu 混合微粒子を質量分析計で直接測定する場合、 ^{238}U と ^{238}Pu のピークが重なるため、その測定は困難である。また、単一微粒子を溶解し、U と Pu を化学分離して誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)などで測定する場合、微量な ^{238}Pu を測定できる程度まで $m/z=238$ のブランク値を下げることも現状では困難である。本研究では、単一の U-Pu 混合微粒子を溶解し、U、Pu およびアメリシウム(Am)を分離した後に、アルファ線計測および ICP-MS で測定し、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を求める方法の開発を行った。

【実験方法】 試料としては、同位体標準物質 NBL CRM010(U)および NBS SRM947(Pu)の溶液を混合して作成した微粒子を用いた。ここで、粒子中の U/Pu 原子数比 1、5、10 のものをそれぞれ作成して用いた。単一の U-Pu 混合微粒子を酸により溶解し、UTEVA 樹脂を用いて、U、Pu、Am の分離を行った。次に、得られた Pu を含む溶液 1.0mL のうち 0.5mL をタンタル板上に滴下・乾燥させ、バーナーで加熱した後、アルファ線計測器により $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比の測定を行った。また、残りの溶液 0.5mL を希釈して 5.0mL とし、ICP-MS により、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の測定を行った。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、アルファ線計測により得られた $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比と ICP-MS により得られた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比より計算によって求めた。

【結果および考察】 ICP-MS により測定した Pu 同位体比はすべての粒子で参照値と良く一致した結果が得られた。また、アルファ線計測および ICP-MS の結果より求めた $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比もすべての粒子で参照値と良く一致した。ここで、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の誤差は、アルファ線計測の $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比の測定誤差によるものが支配的であった。このため、アルファ線計測の測定時間を変化させて誤差の変化を調べたところ、測定時間約 50 万秒でのデータに対し、約 200 万秒でのデータは誤差が約半分に減少し、より精度の良い結果を得ることが可能であった。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

付録-5 : 日本分析化学会第 65 年会(その2)

顕微ラマン分光分析および二次イオン質量分析による単一ウラン微粒子の化学状態・同位体比分析 原子力機構

○蓬田 匠 ・ 江坂 文孝 ・ 間柄 正明

1. はじめに

原子力施設で採取される環境試料中に含まれるウラン微粒子個々の同位体組成を調べることで、その施設での原子力活動の内容および履歴を推定することができる。また、ウラン微粒子の化学状態も、ウラン精錬・転換・濃縮といった過程で異なるため、原子力活動の推定において重要な情報を持つ。しかし、これまでは微粒子の単体分離が難しく、1つのウラン微粒子に対して化学状態と同位体組成を分析することは困難であった。そこで本研究では、マイクロマニピュレータによってウラン微粒子を単体分離した後、顕微ラマン分光分析と二次イオン質量分析(SIMS)により単一ウラン微粒子の化学状態と同位体比を測定する方法について検討を行った。

2. 実験

試料として、 UO_2 および U_3O_8 の化学形を持つウラン微粒子を用いた。まず、粒子をガラス状炭素試料台上に載せ、SEM-EDX (JEOL, JSM7800F) により形態観察および元素分析を行った。その後、個々のウラン微粒子をマイクロマニピュレータにより別の試料台上に移送し、化学状態・同位体比測定用の試料を作製した。光源として 532 nm の可視光レーザーを有する顕微ラマン分光光度計 (Lambda Vision, MicroRAM-300/532A) を用いてラマン分光測定を行った。その後、SIMS (Ametek, IMS-6F) による同位体比分析を行った。

3. 結果および考察

図 1 に、 UO_2 および U_3O_8 の化学形を持つ、直径数 μm 程度のウラン微粒子のラマンスペクトルを示した。それぞれ、 UO_2 の構造に由来する 445, 580, 1165 cm^{-1} のラマンピーク、あるいは U_3O_8 構造に由来する 248, 412, 807 cm^{-1} などのラマンピークを明瞭に観測することができ、直径数 μm 程度の大きさを持つ微粒子に対して非破壊で、化学状態の判別が可能であることが示された。発表では、これらのウラン微粒子の同位体比測定結果についても報告する。

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

(788/800 字)

IAEA 環境試料極微量プルトニウムの正確な高感度分析技術

原子力機構・安全研究センター

宮本 ユタカ、安田 健一郎、鈴木 大輔、江坂 文孝、間柄 正明

秘密裡に行われる核開発など未申告原子力活動の痕跡を探知するための技術手法の一つとして、国際原子力機関(IAEA)は保障措置環境試料分析と呼ばれる方法を導入している。これは、IAEA 査察官が原子力施設などを査察した際、「スワイプ」と呼ばれる布で施設内の設備表面に付着している粉塵とともに極微量の核物質を拭き取って採取する方法である。その環境試料に含まれる極微量核物質の量および同位体比を分析することで未申告活動を探知するのである。非常に多数ある採取試料の分析は IAEA 自身が保有している分析施設だけでは処理しきれないため、IAEA は環境試料の分析ネットワークを構築した。そして「IAEA 環境試料ネットワーク分析所」として分析能力を認定した世界の研究機関の分析施設に極微量核物質の分析を依頼している。我々はクリーンルームで極微量核燃料物質の化学分離・測定が可能な分析施設(CLEAR)を整備し、IAEA 認定のネットワーク分析所の一員として依頼試料を分析するだけでなく、分析法の開発を行っている。試料に付着している極微量核物質全体の量と同位体比を分析する「バルク分析法」では、環境放射能研究で扱われている分離・分析と同様な方法を用いている。IAEA から送付された「スワイプ」試料は灰化や酸による分解を行って溶液試料とした後、イオン交換カラムを用いてウランとプルトニウムを共存元素から化学分離する。試料の同位体希釈分析法による定量や同位体比測定には、高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置(HR-ICP-MS)を用いている。

IAEA 環境試料の分析結果は重要な問題を提起する物的証拠となり得るので、分析値の正確さと検出の可否を判断する不確かさを適切に見積もることが重要である。そのため、IAEA に報告する分析結果の不確かさや検出下限値は、GUM⁽¹⁾に準拠した方法で求めるように指針が定められている。環境科学研究として取り扱われる環境試料の分析に対してこのような厳密さが要求される局面は少ないが、データを解析・検討する上で検出したと思われる事象が有意であるか判断する際には不確かさの適切な評価が必要とされる。

ここではフェムトグラム(fg; 10^{-15})量の極微量プルトニウム分析や、ナノグラム(ng; 10^{-9})量の極微量ウラン分析に用いている不確かさの評価などに中心に我々の取り組みを紹介する。また、フェムトグラム量以下の極微量アメリカシウムについて定量分析の可能性についても触れる。

分析値に付与される不確かさとして、ICP-MS 測定結果に表示されるイオン計数率の統計誤差や繰り返し測定における標準偏差が多用されている。これらは不確かさ要因の主要な成分であるが全てを含んでいるわけではない。GUM に準拠した考え方を取り入れて、測定試料の計数誤差だけではなく、天秤の読み取り精度や ICP-MS 測定時のマスバイアスやピークテーリングなど測定値の補正における不確かさ全てを統合するとともに、測定の繰り返し回数など自由度を考慮した包含係数を求め、両側信頼区間 95.45%の拡張不確かさを計算ソフトウェア GUM Workbench Pro. 2.3 を用いて算出した。定量値の検出下限については IAEA が定めた定義に基づき、包含係数から求めた片側信頼区間 99%の拡張不確かさをを用いた。不確かさの 9 割程度は目的核種やスパイク核種の同位体比測定値の統計誤差に由来するが、水素化物による妨害の寄与補正やマスバイアス補正の不確かさも無視できない場合があった。また、拡張不確かさを求める際に用いる包含係数は 2.5~3 となる場合が多く、同位体比測定値の計数誤差や標準偏差を 2 倍した値を拡張不確かさとして用いると不確かさを過小評価する傾向にあることが確認できた。

(1): Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO/IEC GUIDE 98.

本発表には規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境試料分析開発調査」の成果の一部が含まれる。



Analysis of plutonium isotope ratios including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in individual U–Pu mixed oxide particles by means of a combination of alpha spectrometry and ICP-MS

Fumitaka Esaka*, Kenichiro Yasuda, Daisuke Suzuki, Yutaka Miyamoto, Masaaki Magara

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Plutonium
Isotope ratio
Individual particles
Alpha spectrometry
ICP-MS

ABSTRACT

Isotope ratio analysis of individual uranium–plutonium (U–Pu) mixed oxide particles contained within environmental samples taken from nuclear facilities is proving to be increasingly important in the field of nuclear safeguards. However, isobaric interferences, such as ^{238}U with ^{238}Pu and ^{241}Am with ^{241}Pu , make it difficult to determine plutonium isotope ratios in mass spectrometric measurements. In the present study, the isotope ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ were measured for individual Pu and U–Pu mixed oxide particles by a combination of alpha spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). As a consequence, we were able to determine the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios with ICP-MS after particle dissolution and chemical separation of plutonium with UTEVA resins. Furthermore, $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were able to be calculated by using both the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios that had been measured through alpha spectrometry and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios determined through ICP-MS. Therefore, the combined use of alpha spectrometry and ICP-MS is useful in determining plutonium isotope ratios, including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, in individual U–Pu mixed oxide particles.

1. Introduction

Irradiated uranium fuels contain plutonium that has been produced by neutron capture reactions of ^{238}U . After reprocessing, the plutonium is mixed with depleted or natural uranium and utilized in uranium–plutonium (U–Pu) mixed oxide fuels. Determination of plutonium isotope ratios ($^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) in such U–Pu mixed oxide samples is crucial for the characterization of nuclear fuels used in nuclear reactors. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is widely used for determining these isotope ratios due to its high sensitivity, good precision and accuracy [1,2], though a major drawback of using this to analyze the mixed oxide samples is that it is affected by isobaric interferences such as ^{238}U with ^{238}Pu and ^{241}Am with ^{241}Pu [3], polyatomic ion interferences, abundance sensitivity and ubiquitous presence of ^{238}U . ^{241}Am is present along with uranium and plutonium isotopes in the mixed oxide samples due to the decay of ^{241}Pu , which has a half-life of 14.3 years [4]. Since the mass resolution needed for the separation of these peaks is beyond the specification of commercially available ICP-MS instruments, a chemical separation technique, such as ion exchange or solid phase extraction, needs to be carried out prior to ICP-MS measurements being made.

Environmental samples taken from nuclear facilities have an isotope ratio analysis for plutonium run on them, as this is particularly important for nuclear safeguards; evaluation of this data may reveal whether undeclared nuclear activities are occurring at a facility [5,6]. In such an evaluation, single particle analysis provides detailed information on nuclear activities carried out in both the past and the present. A lot of effort has been expended on the technical development of isotope ratio analysis for individual uranium particles, and this analysis can use secondary ion mass spectrometry (SIMS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) [7–15]. Few investigations have, however, been conducted on the analysis of individual U–Pu mixed oxide particles, because of the isobaric interference mentioned above.

In a previous study [16], we developed a method that combined chemical separation with ICP-MS measurements. Prior to the chemical separation, each U–Pu mixed oxide particle is sampled with a micro-manipulator attached to a scanning electron microscope (SEM) before being dissolved with acid. Consequently, the developed technique allows for the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in the individual mixed oxide particles to be determined. However, an attempt was made to determine the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios, but it failed due to the high procedural blank values at m/z 238.

* Corresponding author.

E-mail address: esaka.fumitaka@jaea.go.jp (F. Esaka).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.041>

Received 14 November 2016; Received in revised form 18 December 2016; Accepted 20 December 2016

Available online 21 December 2016

0039-9140/ © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

In the present study, a combination of alpha spectrometry and ICP-MS is used to determine plutonium isotope ratios, including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, in individual U–Pu mixed oxide particles. We looked to calculate the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios by using both the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$ activity ratios determined through alpha spectrometry and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios measured with ICP-MS. Although previous studies have already developed an approach that analyze ^{238}Pu by means of alpha spectrometry and ICP-MS [17,18], this study is the first to apply the technique to the analysis of single particles.

2. Experimental procedure

2.1. Samples

Uranium–plutonium mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1, 5, and 10 were prepared from mixed solutions of plutonium (SRM947, plutonium sulfate tetrahydrate, National Bureau of Standards (NBS), USA) and uranium (U010, triuranium octoxide, New Brunswick Laboratory (NBL), USA) reference materials. Here, the plutonium solution was purified with an anion exchange method on July 14, 2008, to remove uranium and americium. The details of the plutonium purification and particle production processes are described in an earlier paper [19]. The amount of plutonium in a particle with U/Pu ratio of 1 is roughly estimated to be 3 times larger than that with U/Pu ratio of 5, and 5.5 times larger than that with U/Pu ratio of 10, if each particle has the same diameter.

Fig. 1 shows secondary electron images and energy dispersive X-ray spectra of the mixed oxide particles that had U/Pu ratios of 1 and 5 on silicon disks with a diameter of 25 mm (Semitec Co. Ltd., Japan). The relative intensity of the U M α peak, at 3.18 keV, to the (Pu M α +U M β) peak, at 3.36 keV, changed, according to the U/Pu ratio. Alongside the mixed oxide particles, plutonium oxide particles were also prepared for analysis, they were prepared from the same plutonium solution.

2.2. Sample preparation

Single Pu or U–Pu mixed oxide particles on the silicon disk were sampled with a micro-manipulator (Sanyu Electron Co. Ltd., Japan) attached to a SEM instrument (JSM-7800F, JEOL Co. Ltd., Japan) [9] before being placed onto the center of a Si plate with a dimension of 5×5 mm (Semitec Co. Ltd. Japan). Each Si plate containing a particle was placed in a 7 mL perfluoroalkoxy (PFA) jar, and 1 mL of 68% HNO₃ (TAMAPURE-AA-10, Tama Chemicals Co. Ltd., Japan) was added. The jar was then placed into a closed polytetrafluoroethylene (PTFE) vessel. The digestion was carried out for 7 h in an oven that was 180 °C. After the digestion, roughly 1 mL of Milli-Q water and 18 μL of 35% H₂O₂ (TAMAPURE-AA-10, Tama Chemicals Co. Ltd., Japan) were added to the sample.

The separation scheme used in this study is shown in Fig. 2; the scheme used was a modified version of the method developed by Morgenstern et al. [20] and almost the same as that used in a previous study [16]. The sample solution was passed through a UTEVA resin (100–150 μm , Eichrom technologies Inc., USA) packed into a polyethylene column (4 mm o.d., 40 mm height, and column volume: ca. 0.5 mL). Americium, which passed through the column without retention, was removed completely with 5 mL of 8 mol L^{−1} HNO₃/0.3% H₂O₂. Plutonium, meanwhile, was eluted with 5 mL of 2 mol L^{−1} HNO₃/0.02 mol L^{−1} ascorbic acid/0.02 mol L^{−1} hydroxylamine hydrochloride. The recovery efficiency of plutonium was estimated to be more than 95%. The eluent was evaporated to dryness on a hot plate that was 180 °C. After adding 0.5 mL of 68% HNO₃, 0.1 mL of 35% H₂O₂ was added, and the eluent was again evaporated to dryness. The resulting residue was dissolved with 1 mL of 8 mol L^{−1} HNO₃ on the hot plate at 100 °C. 0.5 mL of the solution was used for the isotope ratio measurement through ICP-MS after 3.5 mL of Milli-Q water had been added. The remaining solution (0.5 mL) was used for alpha spectrometry, and the solution was pipetted onto a tantalum disk with a diameter of 24 mm (Rare Metallic Co. Ltd., Japan) before being

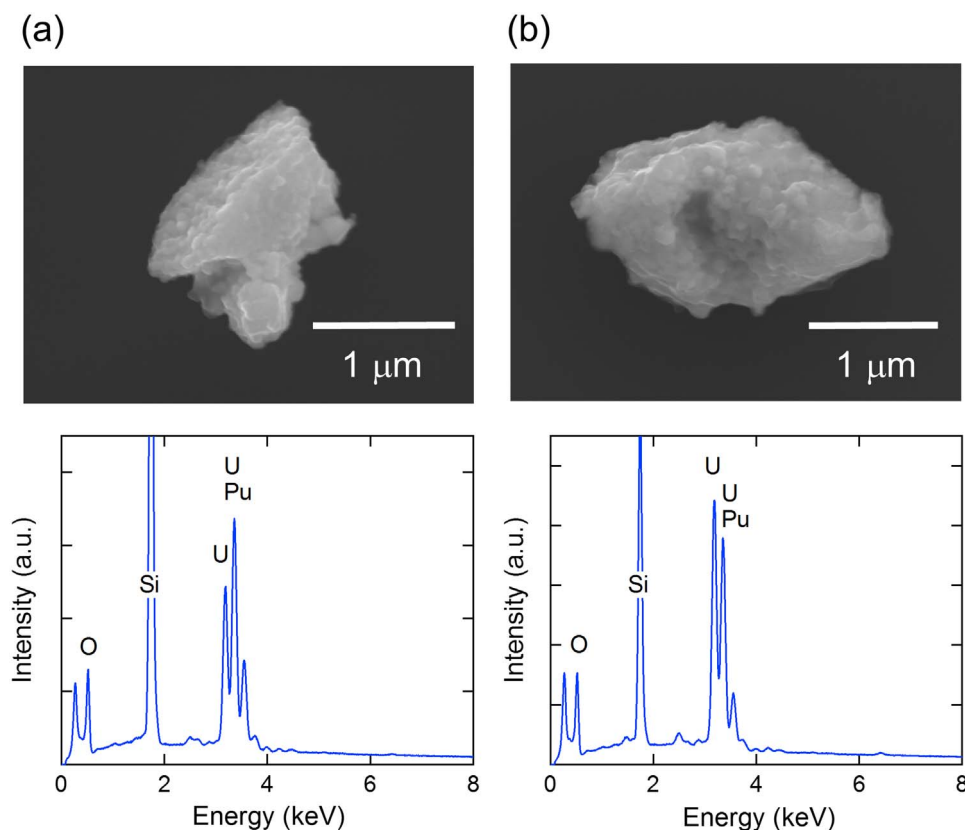


Fig. 1. Secondary electron images and energy dispersive X-ray spectra of U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of (a) 1 and (b) 5.

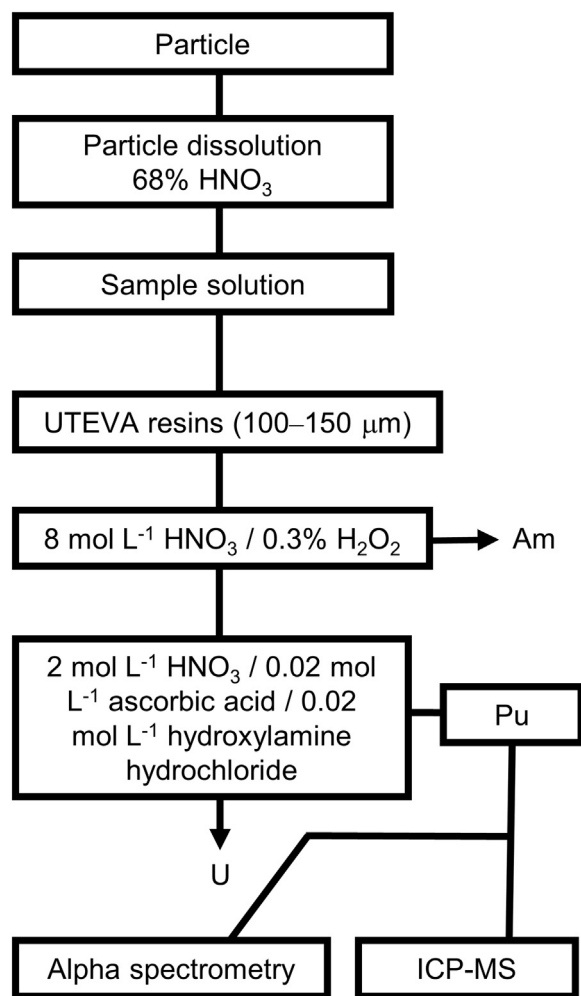


Fig. 2. A flow chart of the chemical separation of plutonium.

evaporated until dry. Finally the residue was heated by a burner before measurements were made.

Six procedural blank samples were prepared by using the Si plates containing no Pu or U–Pu mixed oxide particles. All sample preparation processes were applied to make the procedural blank samples.

2.3. Instruments

Isotope ratio measurements were made with a combination of an Apex-Q desolvation sample introduction system (Elemental Scientific Inc., USA) and a single collector ICP-MS instrument (ELEMENT-2, Thermo Fisher Scientific Inc., USA). In order to detect a trace amount of plutonium, a low mass resolution mode with an $M/\Delta M$ of 300 was used for the measurements; the analytical condition is summarized in Table 1. The mass bias factor was determined by a 5.14 pg mL⁻¹ NBS SRM 947 standard solution with a matrix of 0.81 mol L⁻¹ HNO₃. The uncertainties were estimated by considering measurement variability, mass bias correction, process blank value subtraction and the certified value of the reference material, according to the principles described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM) [21].

Alpha spectrometry was carried out with an alpha spectrometer (Octète Plus, Ortec Co., USA) that had eight ion-implanted silicon charged-particle detectors with active areas of 450 and 600 mm². The distance between the detector and the alpha source was 5 mm. Data was saved at roughly 500,000, 1,000,000, 2,000,000, 2,850,000, and 3,500,000 s, respectively.

Table 1
Analytical condition of the ICP-MS.

Parameter	Setting
ICP-MS	
RF power	1250 W
Cooling gas flow rate	17.0 L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.88 L min ⁻¹
Sample gas flow rate	0.66–1.01 L min ⁻¹
Solution uptake rate	0.18 mL min ⁻¹
Sampling time per isotope	50 ms
Scan per replicate	200
Number of replicates	5
Resolution ($M/\Delta M$)	300
Apex-Q desolvation system	
Spray chamber temperature	100 °C
Condenser temperature	2 °C
Nitrogen flow	1.5 mL min ⁻¹
Additional gas (Ar)	0.13–0.42 L min ⁻¹

3. Results and discussion

3.1. ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, and ²⁴²Pu/²³⁹Pu isotope ratios

ICP-MS measurements were performed for individual Pu and U–Pu mixed oxide particles that had U/Pu ratios of 1, 5, and 10. The obtained ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, and ²⁴²Pu/²³⁹Pu isotope ratios are presented in Fig. 3, along with the sizes, in μm, of each particle. The sizes of the particles with a U/Pu ratio of 10 were larger than those of the other particles, since only larger particles were found in the sample. As shown in Fig. 3, all of the isotope ratios were consistent with the expected values that had been calculated by considering the certified value of the NBS SRM947 reference material and the decays of each plutonium isotope. Accurate determination of the ²⁴¹Pu/²³⁹Pu isotope ratios was also possible thanks to the prior removal of americium with UTEVA resins. The count rates obtained for the procedural blank and individual Pu oxide particles are given in Table 2, and they indicate that the count rates at m/z 239, 240, 241, and 242 for the procedural blank were low enough to determine the ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, and ²⁴²Pu/²³⁹Pu isotope ratios. In contrast, the count rates at m/z 238 for the procedural blank were comparable to those of the single Pu oxide particles. Therefore, it is impossible to determine the ²³⁸Pu/²³⁹Pu isotope ratios with ICP-MS. The higher count rates at m/z 238 for the procedural blank were presumably due to the uranium being contaminated by the UTEVA resins, reagents, labware, etc., as these rates correspond to approximately 30 fg of ²³⁸U. The count rates at m/z 238 for the procedural blank were one order of magnitude lower than they had been in a previous study [16], since the UTEVA resins were thoroughly washed with HF and HNO₃ before use [22]. However, further reduction of the count rates at m/z 238 for the procedural blank was difficult in this study. This implies that this approach was limited, because it only used ICP-MS for the analysis of the ²³⁸Pu/²³⁹Pu isotope ratios in individual Pu and U–Pu mixed oxide particles.

3.2. ²³⁸Pu/²³⁹Pu isotope ratios

In order to be able to determine the ²³⁸Pu/²³⁹Pu isotope ratio in individual Pu and U–Pu mixed oxide particles, half of the plutonium solution after chemical separation was measured by alpha spectrometry. Fig. 4 shows the changes in the relative standard deviation (R.S.D.) of the ²³⁸Pu/(²³⁹Pu+²⁴⁰Pu) activity ratios over the acquisition time that was observed in the analysis of the individual mixed oxide particles that had U/Pu ratios of 1 and 5. The R.S.D. decreased significantly until roughly 2,850,000 s. After this, a moderate change was observed between 2,850,000 and 3,500,000 s. As such, an acquisition time of around 2,850,000 s is considered to be appropriate for

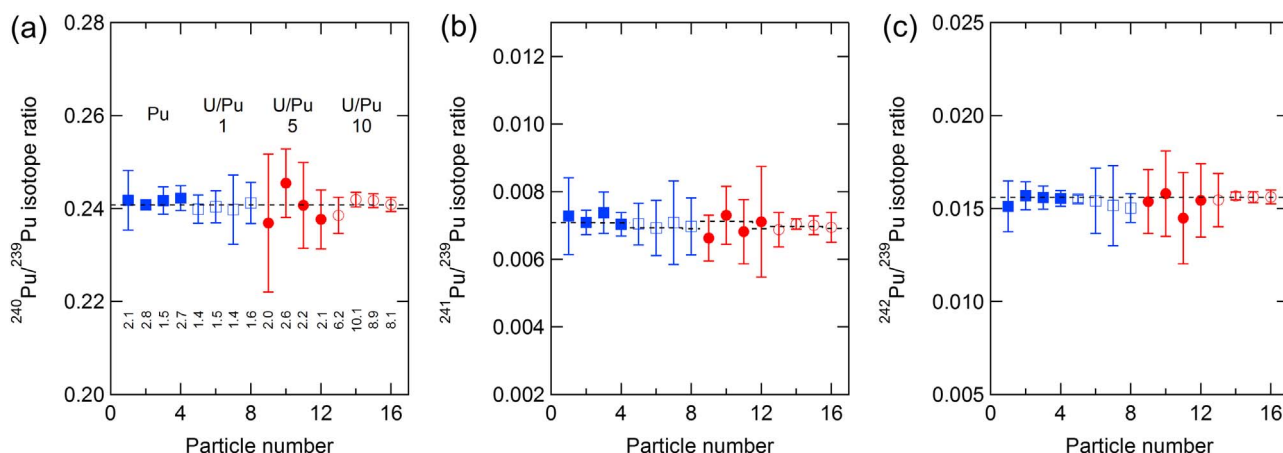


Fig. 3. The (a) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, (b) $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and (c) $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios of individual Pu and U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1, 5, and 10, as measured through ICP-MS. The error bars represent expanded uncertainties with a coverage factor of $k=2$. The dotted lines represent the expected values that had been calculated by considering the certified value of the NBS SRM947 reference material and the decays of each plutonium isotope. The values noted in the figure indicate the sizes, in μm , of each particle.

Table 2

The count s^{-1} values for the procedural blank and individual Pu oxide particles at m/z 238, 239, 240, 241, and 242, as measured through ICP-MS.

m/z Sample	238	239	240	241	242
Procedural blank (n=6)	150.7 ± 91.1^a	1.6 ± 0.8	0.6 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.4
Pu particle 1 ($2.1 \mu\text{m}^b$)	121.6 ± 7.8^c	8519.2 ± 347.1	2060.1 ± 99.5	62.2 ± 6.4	129.3 ± 7.4
Pu particle 2 ($2.8 \mu\text{m}$)	176.0 ± 9.4	25587.5 ± 378.1	6161.2 ± 93.0	181.5 ± 4.0	401.9 ± 11.8
Pu particle 3 ($1.5 \mu\text{m}$)	79.3 ± 11.6	5164.9 ± 141.4	1248.7 ± 34.5	38.2 ± 1.4	81.3 ± 1.7
Pu particle 4 ($2.7 \mu\text{m}$)	155.2 ± 12.9	36322.0 ± 456.7	8798.1 ± 114.5	255.8 ± 8.9	565.3 ± 6.7

^a The error represents one standard deviation of six procedural blank samples.

^b Diameter of the particle.

^c The error represents one standard deviation of the count rate.

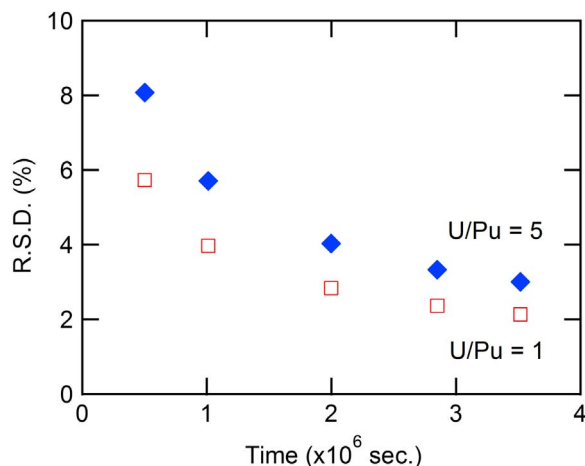


Fig. 4. The time dependence of the relative standard deviation (R.S.D.) of the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios that were measured through alpha spectrometry for individual U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1 and 5.

determining the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios. Fig. 5 shows an alpha spectrum of a U–Pu mixed oxide particle that had a U/Pu ratio of 5 that had been measured for approximately 2,850,000 s. Since the peaks of ^{238}Pu , at 5.50 MeV, and $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$, at 5.16 MeV, were well separated, the tail contribution of the ^{238}Pu peak to the $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ peak was almost negligible.

The measurements made with alpha spectrometry were performed for individual Pu and U–Pu mixed oxide particles that had U/Pu ratios of 1, 5, and 10. By using the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ isotope ratios calculated from the measured $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios, we can calculate the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio.

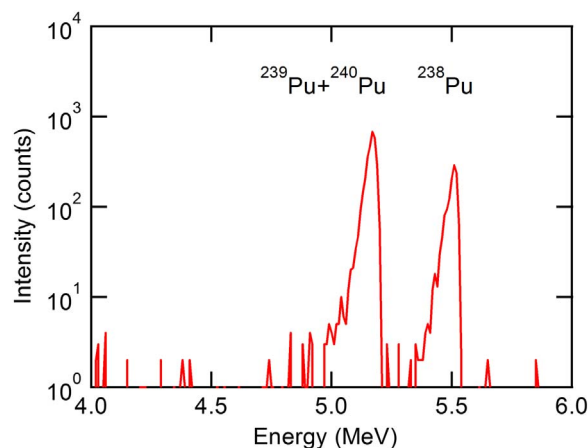


Fig. 5. The alpha spectrum of a U–Pu mixed oxide particle with a U/Pu ratio of 5. The acquisition time was 2,850,000 s.

$$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} = \left(\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}} \right) \times \left(1 + \frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right) \quad (1)$$

In this equation, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios obtained through ICP-MS were also used for the calculation. Fig. 6 shows the calculated $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios for individual Pu and U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1, 5, and 10. The data measured with alpha spectrometry for 500,000, 2,000,000, and 2,850,000 s was used for the calculation of the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios. As indicated in Fig. 6, the uncertainties for all particles were much better when the acquisition time was increased to more than 2,000,000 s. In addition, for most of the particles, the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were in good agreement with the expected values that had been calculated by

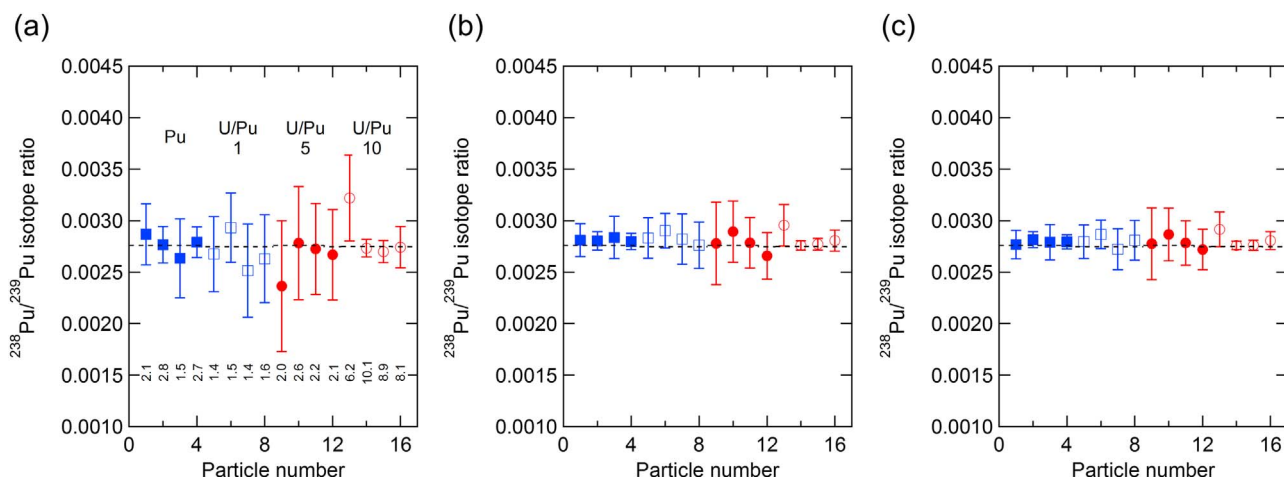


Fig. 6. The $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios of individual Pu and U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1, 5, and 10. These ratios were calculated by using the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios that had been measured through alpha spectrometry for (a) 500,000, (b) 2,000,000, and (c) 2,850,000 s, and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios determined with ICP-MS. The error bars represent expanded uncertainties with a coverage factor of $k=2$. The dotted lines represent the expected values, which were calculated by considering the certified value of the NBS SRM947 reference material and the decays of each plutonium isotope. The values noted in the figure indicate the sizes, in μm , of each particle.

considering the certified value of the NBS SRM947 reference material and the decays of each plutonium isotope. Although one particle with a U/Pu ratio of 10 gave a slightly higher $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio at 500,000 and 2,000,000 s, the ratio reached its expected value within the uncertainty when the acquisition time was increased to 2,850,000 s.

In our previous studies [16,19], plutonium isotope ratios of individual U–Pu mixed oxide particles were analyzed by TIMS without particle dissolution or chemical separation. Although the TIMS measurements allowed to determine the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios, it was also difficult to measure the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio because of the contribution of the ^{238}U peak tail to the ^{238}Pu peak [19]. Here, the evaporation filament current was continuously increased during measurements. In contrast, the method proposed in this paper uses alpha spectrometry and ICP-MS to determine the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios as well as those of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ for individual U–Pu mixed oxide particles.

4. Conclusions

In the present study, isotope ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ were measured for individual Pu and U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratios of 1, 5, and 10. As a consequence, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios could be determined through ICP-MS after plutonium was chemically separated with UTEVA resins. However, in low level plutonium samples ^{238}Pu cannot be detected with ICP-MS with the configuration used for this study. With this $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (0.00275) ratio and intensities for ^{239}Pu (in Table 2: 5,000–36,000 cps) intensity at m/z 238 originating from ^{238}Pu varies between 14 and 100 cps. This means ^{238}U in the procedural blank basically has to be at least lower than 1 fg to be able to detect ^{238}Pu . To my best knowledge currently this is unrealistic to achieve. In contrast, we were able to calculate the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios by using the $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ activity ratios measured by alpha spectrometry and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios that had been determined through ICP-MS. Therefore, we conclude that a combination of alpha spectrometry and ICP-MS can be a powerful tool for determining plutonium isotope ratios, including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, in individual U–Pu mixed oxide particles with U/Pu ratio up to 10. The use of alpha spectrometry has some drawbacks, however, when compared to analyses carried out with only mass spectrometers; these drawbacks are longer acquisition times and larger measurement uncertainties, the availability of the data on the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope

ratios in individual U–Pu mixed oxide particles should nevertheless be able to contribute to various fields, such as nuclear safeguards and environmental sciences.

Acknowledgements

A portion of the paper is being performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors wish to thank Dr. K. Watanabe for the helpful discussion, Mr. T. Onodera and Mr. H. Matsuyama for sample preparation and Mr. Y. Takahashi and Mr. M. Yamanishi for instrumental analysis.

References

- [1] X. Hou, P. Roos, Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples, *Anal. Chim. Acta* 608 (2008) 105–139.
- [2] J.S. Becker, Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides, *Int. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 183–195.
- [3] I. Günther-Leopold, J.K. Waldis, B. Wernli, Z. Kopajtic, Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS, *Int. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 197–202.
- [4] R. Wellum, A. Verbruggen, R. Kessel, A new evaluation of the half-life of ^{241}Pu , *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 801–807.
- [5] D.L. Donohue, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *J. Alloy Compd.* 271–273 (1998) 11–18.
- [6] S. Boulyga, S. Konegger-Kappel, S. Richter, L. Sangély, Mass spectrometric analysis for nuclear safeguards, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1469–1489.
- [7] G. Tamborini, M. Betti, V. Forcina, T. Hiernaut, B. Giovannone, L. Koch, Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1289–1302.
- [8] D.S. Simons, G. Gillen, C.J. Zeissler, R.H. Fleming, P.J. McNitt, Au tomated SIMS for determining isotopic distributions in particle populations, in: G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett, F. Stevie, *Secondary Ion Mass Spectrometry XI*, John Wiley & Sons: New York, 1998, pp. 59–62.
- [9] F. Esaka, K.T. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, K. Watanabe, Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry, *Talanta* 71 (2007) 1011–1015.
- [10] Y. Ranebo, P.M.L. Hedberg, M.J. Whitehouse, K. Ingeneri, S. Littmann, Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguards purposes, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 277–287.
- [11] P.M.L. Hedberg, P. Peres, J.B. Criff, F. Rabemananjara, S. Littmann, H. Thiele, C. Vincent, N. Albert, Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by secondary ion mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 406–413.
- [12] P.M.L. Hedberg, P. Peres, F. Fernandes, L. Renaud, Multiple ion counting measurement strategies by SIMS – a case study from nuclear safeguards and forensics, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 2516–2524.
- [13] C.G. Lee, K. Iguchi, J. Inagawa, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda, Development in fission track–thermal ionization mass spectrometry for particle analysis of safeguards environmental samples, *J.*

- Radioanal. Nucl. Chem. 272 (2007) 299–302.
- [14] F. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, T. Kimura, Fission track–secondary ion mass spectrometry as a tool for detecting the isotopic signature of individual uranium containing particles, *Anal. Chim. Acta* 721 (2012) 122–128.
- [15] F. Esaka, D. Suzuki, M. Magara, Identifying uranium particles using fission tracks and microsampling individual particles for analysis using thermal ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 87 (2015) 3107–3113.
- [16] F. Esaka, D. Suzuki, Y. Miyamoto, M. Magara, Determination of plutonium isotope ratios in individual uranium–plutonium mixed particles with inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 306 (2015) 393–399.
- [17] Z. Mácsik, T. Shinonaga, Accuracy and precision of ^{238}Pu determination at fg level by alpha spectrometry using ^{239}Pu and ^{240}Pu amount analyzed by ICP-MS, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 2147–2152.
- [18] Y. Xu, J. Qiao, X. Hou, S. Pan, P. Roos, Determination of plutonium isotopes (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu) in environmental samples using radiochemical separation combined with radiometric and mass spectrometric measurements, *Talanta* 119 (2014) 590–595.
- [19] D. Suzuki, F. Esaka, Y. Miyamoto, M. Magara, Direct isotope ratio analysis of individual uranium–plutonium mixed particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry, *Appl. Radiat. Isot.* 96 (2015) 52–56.
- [20] A. Morgenstern, C. Apostolidis, R. Carlos–Marquez, K. Mayer, R. Molinet, Single-column extraction chromatographic separation of U, Pu, Np and Am, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 81–85.
- [21] Joint Committee for Guides in Metrology, Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement 100, JCGM, 2008.
- [22] J.G. Arnason, C.N. Pellegrini, P.J. Parsons, Determination of uranium isotope ratios in human urine by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for use in occupational and biomonitoring studies, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 1410–1419.