

令和5年度 軽水炉等改良技術確証試験等委託費
(保障措置環境分析調査)

委託事業調査報告書

2024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	1
1.3. 施設の概要	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)	2
1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)	3
1.4. 事業計画	3
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析	5
2.1. 試料の受入れ	5
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定	5
2.3. バルク分析技術	5
2.4. パーティクル分析技術 (SIMS 法)	6
2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	6
3. 施設、設備等の維持管理	7
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	7
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	7
3.3. 試験設備の維持管理	8
3.3.1. 既設装置の維持管理	8
4. プルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発	9
4.1. 模擬 Pu 粒子の作成と Pu 含浸の評価	9
4.2. 模擬 Pu 粒子の分析	9
4.3. まとめ	10
5. 分析手法適応化試験	11
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	11
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	12
5.3. パーティクル分析 (SIMS 法)	14
5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	16
5.4.1. フィッショントラック、アルファトラック試験に関する適応化試験	17
5.4.2. 単一 U-Pu 混合粒子を対象とした $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U、Pu の全同位体比 測定法開発	17
5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験	19
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定	20
5.7. 保障措置環境分析に関する調査	20
5.8. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	22
5.9. 今後の課題	23
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	24
7. 終わりに	25
7.1 令和5年度の総括	25
8. 略語一覧	27
9. 用語集	28

10. 論文、学会発表実績	31
---------------------	----

表リスト

表-1.1	： これまでの分析法開発内容	33
表-1.2	： 分析法開発に付随して得られた技術	35
表-3.1	： 設備保守作業一覧(令和5年度)	36
表-3.2	： 清浄度管理作業一覧(令和5年度)	39
表-4.1	： Pu同位体比測定における検出器の組合せ	40
表-4.2	： 単一模擬Pu粒子のPu同位体比測定結果.....	41
表-5.1	： 灰化・酸分解工程におけるブランクウラン量	42
表-5.2	： フードカバー内壁洗浄によるウランの流出量	43
表-5.3	： 新品フードカバーを使用した酸分解工程のブランクウラン量.....	44

図リスト

図-2.1	: 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図	46
図-2.2	: γ 線測定用試料容器	47
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要	48
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム	49
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	50
図-2.6	: SIMS法の分析手順	51
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順	52
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	53
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	54
図-4.1	: 模擬Pu粒子のSEM画像(反射電子像)	55
図-4.2	: 模擬Pu粒子のEDSスペクトル	56
図-5.1	: バルク分析の試料分解工程及び使用する薬品	57
図-5.2	: 実験で使用しているフードカバー	58
図-5.3	: バルク(放射性)試料分析に用いる通常の塩酸-硝酸系分離スキーム	59
図-5.4	: Am精製のための硝酸-メタノール系分離スキーム	60
図-5.5	: 各試料の α スペクトル	61
図-5.6	: 精密推定法及び α 推定法による精製年代分析結果の比較	62
図-5.7	: 試料Aと試料Bの二次イオンイメージによる帯電観察	63
図-5.8	: 帯電を解消した試料Bのウラン同位体比測定結果	64
図-5.9	: 帯電を解消した試料C,Dのウラン同位体比測定結果	65
図-5.10	: 濃縮度や粒径分布の異なるウラン粒子を用いた粒径と α T数の測定結果の相関	66
図-5.11	: TIMS/連続昇温法によるMOX010粒子通常測定時のm/z241ピークプロファイルの例	67
図-5.12	: α スペクトロメトリにより得た $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比測定結果	68
図-5.13	: α スペクトロの測定時間に対する $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比の相対不確かさ	69
図-5.14	: α スペクトロメトリと連続昇温法とを組合わせた手法による単一MOX010粒子のU及びPu同位体比同時測定結果	70
図-5.15	: 硝酸ウラニル六水和物粒子のラマンスペクトル	71
図-5.16	: パーティクル分析時の前処理条件(350℃、20分)で加熱した硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトル	72
図-5.17	: 50℃で加熱した硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトル	73
図-5.18	: 元素分布測定装置により大気中試料測定する際の試料固定の様子	74
図-5.19	: 大気中で試料測定した際に検出されたAr	75
図-5.20	: 測定条件を変えた際のAr係数率の変動	76

1. はじめに

1.1. 事業の背景

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

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

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

1.2. 事業の概要

本委託事業「保障措置環境分析調査」では、保障措置環境分析技術の維持及び向上を図るために、最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行い、バルク分析及びパーティクル分析に必要な要素技術及び分析技術の信頼性向上など、保障措置環境分析に必要な項目の調査を実施する。また、分析のために必要となる分析設備・機器等を整備し、これら設備・機器を用いて環境試料分析技術の開発を行う。これまでに実施済及び実施中の開発項目の一覧を表-1. 1 に、これに付随し開発項目を表-1. 2 に示す。

平成 20 年度から 24 年度までは、プルトニウム及び MOX 粒子のパーティクル分析法の開発と当該粒子の精製時期決定法の開発を行った。平成 21 年度及び 22 年度には、粒子ピックアップ法の開発調査を、平成 25 年度から 27 年度までは、核物質粒子の性状分析技術の開発を行った。平成 28 年度から令和 2 年度までは、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発を行った。令和 3 年度からは、ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発に着手した。

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

1.3. 施設の概要

本事業は、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の高度環境分析研究棟 (CLEAR) 及び放射化学研究施設である燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF) で行っている。本事業のほとんどは CLEAR で実施し、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析の前処理は NUCEF で実施している。CLEAR 及び NUCEF の一部は、NWAL の一員として IAEA から平成 15 年 1 月に技術認定を受け、平成 16 年 1 月より NWAL として活動している。令和 2 年度 (2020 年 7 月 29 日署名)、現状の分析能力を反映させた内容に IAEA との契約を改訂して、年間最大 145 試料 (パーティクル分析用試料:110、バルク分析用試料:35) の範囲内で行っている。現在、NWAL は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種類の異なる分析法 (バルク分析、パーティクル分析 (LG-SIMS 法)、パーティクル分析 (FT-TIMS 法)) について認証を取得している数少ない国である。NWAL としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって試料の入手のために役立っている。

1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)

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

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

(1) 建設の経緯

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

当初は、本委託事業により CLEAR を整備する計画であったため、日本原子力研究所東海研究所の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特別研究棟及びその隣接するモックアップ棟がそ

れぞれ実験室及び機械室として選ばれ、改修して利用する予定であった(ナトリウム特別研究棟改修案)。また、CLEAR の整備に当たっては、同種施設の設計・建設・運転の経験を豊富に有する米国エネルギー省(DOE)の協力を得て整備することとした。

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

①ナトリウム特別研究棟改修案では全ての要求される機能を取り込むには床面積が足りない。

②分析の作業の流れにおいて相互汚染の可能性がある。

③ナトリウム特別研究棟で環境試料を採取して分析した結果、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性がある。

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

1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)

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

1.4. 事業計画

令和5年度の事業計画は以下のとおりである。

(1) IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析(第2章参照)

IAEAの保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEAの依頼に基づき、既存の保障措置環境分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(LG-SIMS法、FT-TIMS法))を用いて、環境サンプルの分析を実施する。なお、本環境サンプル及び分析結果を利用して適応化試験を行うことを鑑み、IAEAと調整(受入れ可能状況の情報提供等)の上、最大80試料程度の分析を行う。

(2) 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理(第3章参照)

IAEAの依頼に基づく保障措置環境試料を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境試料分析技術を維持・向上するために必要な令和5年度委託事業仕様書 項目5に示す施設・設備等の維持及び管理を行う。

(3) プルトニウム粒子の精密同位体比分析の開発(第4章参照)

環境サンプルに付着した核物質粒子のマイナーウラン同位体やプルトニウムに対して同位体比を精密に分析することにより、環境サンプリングされた施設での原子力活動の状況をより正確に推定できることが明らかになってきたことから、IAEAは、このような核物質粒子の精密同位体比分析法の活用を推奨している。これを受け、我が国においても、ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発を行う。令和5年度は、LG-SIMSによるプルトニウム粒子の精密同位体比分析技術の開発を行う。

(4) 分析手法適応化試験(第5章参照)

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

(5) 反証のための環境サンプルの分析(第6章参照)

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

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料の受入れ

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

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

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

数日後、国際航空貨物輸送(DHL)により試料が送付される。この試料が、事前に連絡のあった ID と同一のものであるか複数名で確認し、試料を受け入れる。この際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査し BG であることを確認する。スクリーニングチームは、これらの試料の表面・裏面の写真を取り、ID ごとにデータを管理する。その後の作業手順を、図-2. 1 に示す。試料スクリーニングには、 γ 線測定及び蛍光 X 測定を適用した元素分布測定を実施する。 γ 線測定の際には、図-2. 2 の試料容器を使用する。元素分布測定では、バルク分析における妨害元素やパーティクル分析で回収する核物質の分布を測定する。この試料スクリーニングにより、核物質質量としておおむね一試料あたり 1 Bq 未満の試料については、高度環境分析研究棟のクリーンルームで分析し、1 Bq を超えた試料については、NUCEF で分析するなどの仕分けを行う。なお、ホットセル試料についてはスクリーニングの必要がないため、未開封の状態で NUCEF へ運搬し、ID 及び員数確認のうえ分析を行う。

2.3. バルク分析技術

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

ニウムの分離を行っている。バルク分析試料の受入れから分析方法、報告までの概要を図-2. 3 に示す。また、CLEAR と NUCEF それぞれで行っている化学処理方法の詳細を図-2. 4 と図-2. 5 に示す。令和 5 年度に報告したバルク分析試料数は、26 試料 (CLEAR: 9 試料、ブランク試料 4 試料、NUCEF: 放射性スワイプ 4 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 2 試料) であった。

2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法)

保障措置環境試料の分析に用いられるパーティクル分析法としては、SIMS 法及び FT-TIMS 法の二種類がある。IAEA から依頼されるパーティクル分析において、どちらの方法で分析するかについては、IAEA によって指定される。SIMS 法の分析手順を図-2. 6 に示す。まず、IAEA から試料を受入れた後、その放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。次に、コットン布に付着している粒子を測定用のシリコン試料台とガラス状炭素試料台上にそれぞれ回収する。シリコン試料台は全反射蛍光 X 線分析で試料中に含まれるウラン量の推定を行う。続けて、シリコン試料台を走査型電子顕微鏡(SEM)に導入して、ウラン粒子を探索し、ウラン粒子が検出された場合は個々のウラン粒子をマイクロマニピュレータにより、新しいガラス状炭素試料台上へ移送する。一方、コットン布から粒子を回収したガラス状炭素試料台は LG-SIMS 装置に導入後、試料台上のウラン粒子の位置とそれらのおおよその同位体比に関する情報を粒子自動測定(APM)で取得する。APM によって得られた同位体比の情報を元に、試料内の同位体比の範囲を網羅するように粒子を選択し、個々の粒子の同位体比をより精確に測定する。個々の粒子に対する同位体比測定の精確さを損なうような分子イオン妨害が見られた場合には、マニピュレータによって移送したウラン粒子の同位体比測定を追加で行う。その後、データ解析、報告書の作成を経て、IAEA へ結果を報告する。令和 5 年度に報告したパーティクル分析(SIMS)の試料数は、20 試料であった。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS)

FT-TIMS 法では、試料中に含まれる個々のウラン粒子について、最終的に TIMS 装置を用いて同位体比を測定する。その測定に必要な前処理としては、図-2. 7 に示すように試料の放射能を調べるためのスクリーニング測定、コットン布に付着した粒子のフィルタ上への回収、中性子照射用試料の作成、原子炉での中性子照射、フィッシュントラック観察、フィラメント上へのウラン粒子移送などの工程がある。このフィッシュントラックによるウラン粒子の検出に加えて、アルファトラックによるプルトニウム粒子の検出及び TIMS 装置を用いたウラン及びプルトニウム同位体比の測定を行う。プルトニウム粒子の検出に必要な前処理としては、中性子照射用試料と同様に作成した試料、あるいは原子炉で中性子照射した試料にアルファトラック検出器をしばらく密着させておくことで、プルトニウム粒子を判別することができる。TIMS 装置を用いた同位体比測定では、フィラメント上に移送した粒子の加熱温度の違いによってウランとプルトニウムを分離することで個々の同位体比を得る。同位体比測定後は、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。令和 5 年度は、IAEA からの FT-TIMS 分析用試料の受入れはなかった。

3. 施設、設備等の維持管理

3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理

CLEAR は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律に基づく核燃料物質使用施設、放射性同位元素等の規制に関する法律に基づく放射性同位元素使用施設である。法令及び所内規定(原子力科学研究所少量核燃料物質使用施設等保安規則、原子力科学研究所放射線障害予防規程、原子力科学研究所放射線安全取扱手引)に基づき適切に管理を行った。令和 5 年度に実施した核燃料物質の棚卸、放射性同位元素の在庫量調査、規定に定められた自主検査等の結果、異常はなかった。CLEAR の正常な運転を行うために令和 5 年度に実施した個々の設備の保守作業を表-3. 1 に示した。

3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理

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

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

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

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

毎月実施しているクリーンルームの清浄度測定の結果を図-3. 1(A エリア)及び図-3. 2(B エリア)に示す。A エリア及び B エリアの清浄度は、管理上限より十分低く、清浄度は良好に保たれている。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加の傾向や給排気系再起動後の清浄度回復特性は前年度と比較して大きな変化はなく、良好な状態を維持している。また、純水を入れた容器をクリーンルーム内の決められた地点に一週間静置し、そこに沈降する粒子を捕集して ICP-MS で分析して、これをエアアブラックとしている。ウランのエアアブラック値は、クリーンルーム全域においてプロセスアブラックと比較して十分低い量であった。令和 5 年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-3. 2 に示した。

3.3. 試験設備の維持管理

3.3.1. 既設装置の維持管理

CLEAR には、保障措置環境分析を実施するための分析装置として、マルチコレクタ型誘導結合型プラズマ質量分析装置、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、四重極誘導結合型プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 α 線スペクトル測定装置、高分解能 γ 線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光 X 線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、大型二次イオン質量分析装置、マルチコレクタ型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。今年度も適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。

4. プルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発

原子力施設内の核物質は、その原子力活動固有の同位体比を有する。このため、保障措置環境試料に付着する核物質粒子を一粒毎に同位体測定することで、原子力活動情報をより詳細に知ることができる。例えば、プルトニウム(Pu)粒子の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比から兵器目的に製造されたものであるか、通常の原子力発電で生成したものか判断できる。また、原子炉の型式(PWR、BWR)や燃焼時間の違いにより、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ や $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比も変化するため、Pu同位体比を精度良く正確に測定できれば、Puに関する過去の原子力活動の情報を得ることができる。しかしながら、単一ウラン(U)粒子の同位体比分析と比較して、単一Pu粒子の分析例は少なく、高精度なPu同位体比分析技術の開発が必要である。

Pu同位体比分析技術の開発及びその妥当性評価には、同位体比が既知であるPu粒子が必要となる。U粒子に対してはIRMMがSIトレーサブルな同位体標準粒子試料の開発を進め、数種類のU粒子が市販されているが、Puの同位体標準粒子は市販されていない状況にある。また、Uよりも比放射能が 10^5 倍高いため、取り扱いが難しく、容易にPuを作成することは困難である。そこで、本年度は、同位体標準のPu溶液を市販の多孔質シリカビーズの空隙に浸透させる簡便な方法により同位体比既知の模擬Pu粒子を作成するとともに、作成した模擬粒子を用いて、大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)を用いたPu粒子の同位体比分析法を開発した。開発にあたっては、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の測定精度が10%以下となることを目標とした。

4.1. 模擬Pu粒子の作成とPu含浸の評価

模擬Pu粒子の作成には、Pu同位体標準としてNBS SRM Pu947を使用した。40 µg分のSRM Pu947をPFAジャーに入れ、蒸発乾固後、SEM観察標識として500 µg分のBi標準溶液を添加し、再度蒸発乾固した。次に乾固物を10 µLの2%硝酸を加え、加熱溶解後、4 mgの多孔質シリカビーズを加え、Puを含浸させた。一晩放置後、粒子を乾燥し、一部を綿棒で分取した。綿棒に付着した粒子を吸引によりシリコン試料台に回収し、SEMによる観察を行った。回収した粒子の反射電子像を図-4. 1に示す。観察の結果、およそ半数の粒子がBiを含有していることがわかった。また、最も白い(輝度が高い)粒子について、EDS測定を行ったところ、図-4. 2の通りに、標識元素であるBiに加え、3.34 MeVと3.53 MeVにPuのピークが見られた。以上のことから、本手法により、多孔質シリカビーズ内にPuが含浸されていることが確認され、模擬Pu粒子を作成に成功した。

4.2. 模擬Pu粒子の分析

作成した模擬Pu粒子はガラス状炭素試料台(GC 試料台)上にインパクター法で回収し、LG-SIMSへ導入した。LG-SIMSによる測定は、母材となる多孔質シリカ粒子のような試料に適した負の酸素イオンビームを用いて行い、二次イオン生成時に起こる帯電を回避した。最初に、U同位体比標準(NBS U100)を用いてマスバイアス及び各EM検出器の検出効率を求め、模擬Pu粒子と同じ手法で作成した模擬U粒子を用いて水素化物生成比を求めた。各補正項を求めた後でPu粒子の測定を続けて行い、Pu粒子の同位体比を求めた。各補正項、水素化物生成比、Pu同位体比は表-4. 1に示す検出器の組み合わせで測定した。測定結果を表-4. 2に示す。得られた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は、0.2392~0.2398であり、SRM Pu947の保証値と不確かさ(標準偏差の2倍、 2σ)の範囲内で一致した。測定精度(相対標準偏差の2倍)は、0.7~1.5%であった。一方で、保証値との差(相対偏差)は、-0.3~-0.6%であり、本手法により得られた測定結果は保証値に対して系統的に低い値を示した。より正確なPu同位体比の測定を行うには、測定手法の改善を模索する必要があるが、今回得られた測定精度は、目標値(10%)を満たすものであり、単一Pu粒子の高精度なPu同位体比

析法を開発できた。

4.3. まとめ

今年度は、単一 Pu 粒子の高精度な Pu 同位体比分析法の開発を目標に、模擬 Pu 粒子の作成及び模擬粒子を用いた高精度 Pu 同位体比分析法の開発を実施した。SEM 観察用標識元素として、Pu 同位体比測定への影響の少ない Bi を使用することとし、多孔質シリカビーズに SRM Pu947 溶液と Bi を含浸させた。SEM-EDS 分析の結果、作成した模擬粒子に Pu が含まれることを確認できた。得られた模擬 Pu 粒子を GC 試料台に回収して LG-SIMS で Pu 同位体比を測定した。得られた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は、保証値と不確かさの範囲内で一致した。また、この時の測定精度は、0.7～1.5% であり、当初の目標を満たすことができた。以上のことから、単一 Pu 粒子の高精度な Pu 同位体比分析法を開発できた。

5. 分析手法適応化試験

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

保障措置環境試料のバルク分析では、綿布全てを灰化し、種々の酸を使用して分解を行う。この工程におけるプロセスブランクのウラン量は、通常、数 pg 程度であるが、稀に 10 pg を超える場合がある。仮にプロセスブランクのウラン量が 10 pg の場合、綿布には、3 ng 程度の天然ウランが含まれているため、ウラン量としての影響は 0.3% 程度である。しかしながら、このブランクウランが天然ウラン起源でない場合、同位体組成に影響を及ぼす可能性があり、品質管理上の問題となる。正確なウラン分析結果を得るためには、プロセスブランクのウラン量を低減するとともにその変動を最小限にする必要がある。そこで、本年度は、綿布試料の灰化から酸分解操作におけるプロセスブランクのウラン量を変動させる原因を明らかにすることを目的に、試料の灰化、灰化試料の酸分解工程のブランク実験を行い、ウランの混入経路を考察した。

① 石英ビーカー及び作業環境からのウラン混入の可能性

通常の分析方法は、a) 灰化、b) 灰化試料のテフロンビーカーへの移動、c) 残留有機物の分解及び d) ケイ酸塩類の分解から成る(図-5. 1)。

(実験1)まず、石英ビーカーからのウランの溶出している可能性を調べるために、綿布を使用することなく、工程 a～c のブランク実験を実施した。得られた残渣に 2M 硝酸を加えて残渣を溶解後、超純水を加えて 2%硝酸溶液に調製し、溶液中のウラン濃度を ICP-MS(Element2)で測定した。

(実験2)次に、石英ビーカー以外の作業環境場からウランの混入可能性を検討するために、工程 b で使用する試薬をテフロンビーカーに加えた後、工程 c 及び d を実施した。得られた乾固物を 8M硝酸(7 mL)に溶解し、テフロン容器に移した。得られた試料溶液の一部を分取し、超純水を加えて 2%硝酸溶液に調製し、溶液中のウラン濃度を ICP-MS(Element2)で測定した。なお、蒸発乾固時には、パイレックス製フードカバーを試料ごとに設置し、蒸発した酸を回収した(図-5. 2)。

結果を表-5. 1 に示す。石英ビーカーからのウラン溶出量は、0.1～1.2 pg と低く、石英ビーカーがブランクウランの主要な起源ではないことがわかった。一方、作業環境場からのウラン混入確認実験では、5 試料中 1 試料(No.4)において 16 pg のウランの混入が確認された。2 つの実験方法の異なる部分は、石英ビーカー及びフッ化水素酸の使用の有無である。石英ビーカーからのウランの溶出は少ないことから、ウラン混入の原因としてフッ化水素酸が関連している可能性が考えられた。蒸発乾固時にフードカバー内壁がフッ化水素酸の蒸気で曝されることから、フードカバーが腐食し、パイレックス中のウランがテフロンビーカー内に混入している可能性が考えられた。

② パイレックス製フードカバー中のウラン

ブランクウランの起源がフードカバーである可能性が示唆されたことから、上記実験で 16 pg のウランが混入したフードカバー(No.4)と、過去に実験で使用していたフードカバー(No.6)について、ウラン溶出実験を行った。フードカバー内壁を 3 mL の 8M 硝酸-0.1M フッ化水素酸の混合溶液で洗浄し、洗浄液をテフロンビーカーに移した。次に 2 mL の超純水で同様に内側を洗浄し、洗浄液をテフロンビーカーに移した。超純水による洗浄は合計 3 回実施した。得られた洗浄液を蒸発乾固し、得られた乾固物を 2M 硝酸に溶解後、超純水を入れて 2%硝酸溶液に調製し、溶液中のウラン濃度を ICP-MS(Element2)で測定した。この洗浄工程を合計 3 回実施した。

結果を表-5. 2 に示す。1 回目の洗浄によるウランの溶出量は、フードカバーNo.4 で 2.6 ng、No.6 で 1.6 ng であった。いずれのフードカバーも 1 回目の洗浄のウラン溶出量が最も大きく、2 回目及び

3 回目の洗浄による溶出量は、いずれも約 1 ng であった。本実験で得られたウラン溶出量は、先の実験 2 で確認されたウラン混入量(16 pg)よりも約 60 倍以上高く、パイレックスにウランが高濃度に含まれていることが明らかとなった。以上のことから、酸分解時の高いブランクウランは、酸分解時のフッ化水素酸の蒸気により腐食されたフードカバーのパイレックスガラスの一部がテフロンビーカー内に混入したためと推察された。

③ 新品のフードカバーを使用した場合のウラン混入量

これまでの実験により、ブランクウラン量を上昇させるフードカバーが存在することが明らかとなった。そこで、新品のフードカバー 20 個について、酸洗浄後、実験 2 を実施し、ブランクウラン量を調べた。

結果を表-5. 3 に示す。ブランクウラン量は、0.3~18 pg であり、10 pg を超えるフードカバーが 2 個確認された。未使用の新品であっても、ブランクウラン量を上昇させるフードカバーが存在したことから、継続的な使用による劣化のみならず、製造過程でパイレックスが腐食されやすい状態となっているフードカバーが一定の割合で存在していることが明らかとなった。

以上のことから、試料の灰化・酸分解工程で稀に確認される高いブランクウランの起源は、気化した酸の蒸気を回収するパイレックス製のフードカバーであり、フッ化水素酸を使用した酸分解時に気化した蒸気がパイレックスを腐食させ、パイレックスに含まれているウランがテフロンビーカー内に混入したためブランクのウラン量が高くなったと考えられた。今後は、事前に実験 2 を実施し、ウランの混入が少ないことが確認できたフードカバーを分析に使用することとした。

5.2. バルク分析技術 (NUCEF)

Pu の精製年代を知ることは、その施設における原子力活動をより詳細に解明する手がかりとなるため保障措置上重要な情報となる。このため IAEA は Pu の精製年代の検知を重要視しており、最近 Pu 精製年代分析の依頼頻度を増やしつつある。Pu の精製年代は通常 Pu 中の ^{241}Pu とその ^{241}Pu の β 壊変により生成した ^{241}Am との原子個数比 ($^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$) から推定される。 ^{241}Am の原子個数の取得は、試料中の Am の組成分析と試料に ^{243}Am 濃縮同位体標準物質をスパイクとして既知量添加して行う定量分析とを組合わせた同位体希釈-質量分析 (ID-MS) 法による分析手法 (以下、「精密推定法」と呼ぶ。)で行うのが一般的である。しかしながら、精密推定法では Am の濃縮同位体標準物質の準備や Am を精製するための定常外の化学分離操作などが追加で必要となり、手間と時間がかかるという問題があった。

NUCEF への依頼分析においては、Pu をある程度の量を含み有意な α スペクトルを取得できる試料が頻繁にある。そのような試料については、拭取り試料分解直後に行う α スクリーニングで得られる $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比及び精製した Pu 組成分析用試料を用いて行う ^{238}Pu 分析のための Pu 試料の α スペクトロメトリ (以下、「Pu- α 分析」と呼ぶ。) で得られる $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比、並びに ICP-MS による Pu 分析データを用いて ^{241}Am の量 (原子個数) を算出することができる。このため、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 原子個数比を取得でき、最終的に試料中の Pu の精製年代を推定することが理論的には可能である。この手法 (以下、「 α 推定法」と呼ぶ。) は、Am 濃縮同位体標準物質や Am 精製のための化学分離操作などが不要で定常的分析操作のみで Pu 精製年代分析ができるため、保障措置上重要な情報を効率的に追加取得できる非常に有益な手段となり得る。しかしながら、 α スクリーニング時の測定線源は拭取り試料分解直後の未精製の溶液から作成しており不純物元素を含むため、 α 線スペクトルピークの広がりや他の α 線放出核種のピーク干渉などにより、

$(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比は正確さに欠ける可能性が懸念される。このため、 α 推定法による Pu 精製年代分析の実試料への適用に先立っては、同一試料を対象に精密推定法及び α 推定法による分析を行い、それらの結果を比較して正確さの評価を行っておく必要がある。

このため今回、模擬試料を用いて α 推定法及び精密推定法による分析を実施し、精密推定法の結果を基準として α 推定法による結果の精確さについて評価を行い、実試料への適用の可能性について考察した。

模擬試料としては、分析済みの IAEA 依頼分析試料の中から含有される Pu の量や組成が様々な 5 試料を選定して用いた。その選定は、 α スクリーニング時のスペクトルが以下のような特徴を持つものとした。

- ① $^{239+240}\text{Pu}$ ピークと $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークが重ならない試料(試料 No.52-10、No.63-11)
- ② $^{239+240}\text{Pu}$ ピークと $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークが重なる試料(試料 No.19-17、No.19-16)
- ③ $^{239+240}\text{Pu}$ ピークと $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークが重なり、かつ ^{244}Cm ピークがある試料(試料 No.06-11)

選定した試料について、 α 推定法の試料として α スクリーニング用には試料全量の約 2% を、Pu- α 分析用には約 23% を用いた。この試料分取率は通常バルク(放射性)試料分析の際と同じとした。 α スクリーニング用については、試料分解直後の非分離の状態の試料から α 線源を作成し、 α 放射線測定装置により測定した。Pu- α 分析用については、通常バルク(放射性)試料分析操作に従って図-5. 3 に示す陰イオン交換分離により精製して得られた「Pu」フラクション溶液を用いて α 線源を作成して測定した。測定時間は α スクリーニング及び Pu- α 分析のいずれも 600 k 秒(7 日間)とした。これらの測定により取得した $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比及び $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比から $^{241}\text{Am}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を算出した。その算出した放射能比と当該試料の Pu データ(^{239}Pu 量、 ^{240}Pu 量及び ^{241}Pu 量)及びそれらの Pu の壊変定数を用いて $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 原子個数比を算出し、Pu の推定精製年代を求めた。精密推定法における ^{241}Am 分析用試料としては、Am 組成分析用には上記の Pu- α 分析用試料の Pu を除去した溶液(即ち、図-5. 3 の分離スキームのうち「W1(Am)」フラクション溶液)を用いた。試料中の ^{241}Am の定量分析用には、試料全量の約 25% を別途分取して用いた。分取した定量分析用試料には ^{243}Am 濃縮同位体標準(約 1 pg)をスパイクとして添加した。定量分析用試料についても Am 組成分析用試料と同様に、バルク(放射性)試料分析の陰イオン交換分離(図-5. 3 参照)を行って Pu を除去した。次いで、定量分析用及び組成分析用の両試料は、その分離で回収した「W1(Am)」フラクションについて図-5. 4 に示す硝酸-メタノール系分離(平成 28 年度委託事業報告書参照)により Am を精製したのち ICP-MS により測定を行った。これで得られた ^{241}Am 定量分析結果と当該試料の Pu データ(^{241}Pu 量)から $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 原子個数比を取得し、Pu の推定精製年代を求めた。

図-5. 5 に各試料の α スクリーニング時及び Pu- α 分析時におけるスペクトルを示す。いずれの試料においても α スクリーニング時のスペクトル(上段図)に対して精製を経た Pu- α 分析時のスペクトル(下段図)では Pu のピークは鋭くなっていること、また、試料 No.06-11 において Pu- α 分析時のスペクトルに ^{244}Cm のピークは認められないことなどから、Pu を精製できていることが確認できる。試料 No.52-10 及び No.63-11 については、 α スクリーニング時及び Pu- α 分析時のいずれのスペクトルも $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ 及び ^{238}Pu ピークテールの $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与は無視できるスペクトルであった。試料 No.19-17 及び No.19-16 については、試料中の ^{238}Pu 存在度が大きく、精製を経た Pu- α 分析時においても未だ ^{238}Pu ピークテールが $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへ寄与するスペクトルであった。試料 No.06-11 については、精製を経た Pu- α 分析時においても ^{238}Pu ピークテールの $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与が僅かに認められるスペクトルであった。

図-5. 6 に精密推定法及び α 推定法により得られた Pu 推定精製年代分析結果の比較を示す。

図中の各プロットの誤差バーは不確かさ(k=2)を示し、数値はその相対不確かさの値を示す。精密推定法についてはいずれの試料も推定精製年代を得ることができた。しかしながら、試料 No.19-16 については推定精製年代が 1911 年と現実的ではない精製時期を示したことから、本試料には試料中の ^{241}Pu 由来以外の ^{241}Am が存在していたと考えられる。 α 推定法においては、試料 No.19-16 以外について推定精製年代を得ることができた。試料 No.19-16 については、 $^{241}\text{Am}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比の算出においてマイナスの値を示したため精製年代を推定することができなかった。この原因の一つとして、当該試料は図-5. 5 に観られるように α スクリーニング時のスペクトルにおいて $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピーク裾の寄与が大きく明確な $^{239+240}\text{Pu}$ ピークを観察することができず、正確な $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比が得られなかったことが考えられる。試料 No.06-11 については、 α 推定法の推定精製年代は不確かさ(k=2)の範囲を超えて精密推定法の結果と一致しなかった。また本試料 No.06-11 及び No.19-17 の 2 試料については、 α 推定法の推定精製年代は精密推定法のものに比べて系統的に古い年代を示す結果であった。このことから、それら 2 試料の α 推定法では ^{241}Am 量を過剰に見積もられていると考えられる。この明確な原因は特定できていないが、試料 No.19-17 及び No.06-11 の両試料には $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ 及び ^{238}Pu ピークテールの $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与が観察されており、そのピークテール寄与の補正(S. K. Aggarwal *et al.*, *Radiochimica Acta*, 27, 1-5 (1980))が正確に成されておらず各ピークの計数値を正確に得られていないことが原因の一つと考えられる。また、試料 No.06-11 については、 α スクリーニング時のスペクトルにおいて ^{232}U ピークが観察されていることから、その娘核種で放射平衡にある ^{228}Th ピーク(α 放射線エネルギー: 5.423 MeV(放出割合: 72.2%))の $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークへの寄与も原因の一つと考えられる。一方、に観られるように α スクリーニング時及び Pu- α 分析時のスペクトルにおいて $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ 及び ^{238}Pu ピークテールの $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与の無い試料 No.52-10 及び No.63-11 については、 α 推定法の結果は精密推定法の結果と良く一致した。また、試料 No.63-11 については α スクリーニング時のスペクトルにおいて非常に小さな ^{232}U ピークが観察されたもの、正確な分析値を得ることができた。それら 2 試料の不確かさ(k=2)については、精密推定法のものに比べて若干大きいものの、概ね同程度の値であった。

以上のことから、 α スペクトルにおいて $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ 及び ^{238}Pu ピークテールの $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与や大きな ^{232}U ピーク(即ち、 ^{228}Th ピークの $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ ピークへの寄与)があるような試料については、 α 推定法による Pu 精製年代分析は困難であることが分かった。一方で、 α スペクトルにピークテールの寄与が生じず ^{232}U ピークが小さいかもしくは無いような試料については、 α 推定法により推定精製年代を精密推定法と概ね同等の精確さで得られることが分かった。

本検討結果から、 α 推定法については、 α スクリーニング時及び Pu- α 分析時の α スペクトルにおいて $^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$ 及び ^{238}Pu ピークと $^{239+240}\text{Pu}$ ピークとが重ならず、かつ ^{232}U ピークが十分小さい試料について適用可能であることを見出すことができた。今後、そのような特徴を持つ試料に対して α 推定法による Pu 精製年代分析の活用が期待できる。

5.3. パーティクル分析(SIMS 法)

LG-SIMS 法によるウランの同位体比分析では、単体のウラン粒子を対象とした高精度な分析を実施する。保障措置環境試料に含まれるほぼ全てのウラン粒子は現行の分析条件で分析することができるが、極稀に、単体のウラン粒子に酸素イオンビームを照射した時に粒子が帯電し、測定が行えない場合があった。このような帯電しやすいウラン粒子は、測定結果の正確さを保証できないため、ウラン二次イオンイメージの観察時に帯電が見られた場合は、そのウラン粒子を分析対象から除外し、帯電しないウラン粒子のみを分析することで測定結

果の正確さを維持してきた。

保障措置環境試料分析の技術開発の一環として開発した多孔質シリカ粒子を母材とするウラン含浸粒子は、TIMS によるウラン同位体比の測定で保証値と標準偏差の 2 倍の範囲で一致する良好な測定結果を示したが、LG-SIMS 法による測定では、正の酸素イオンビーム(O_2^+)を照射した時に帯電し、正確な同位体比測定を行うことができなかった。この LG-SIMS 法によるウラン含浸粒子の測定で見られた帯電は、保障措置環境試料に含まれるウラン粒子で極稀に見られる場合と同様の原因で生じているものと考えられる。粒子に帯電が生じると一次イオンの照射位置や二次イオンの放出エネルギーのずれが生じ、正確な測定が困難になる。そこで、帯電しやすいウラン含浸粒子を用いて、酸素イオンビームを照射した時に生じる帯電を解消し、正確な同位体比測定が可能となる測定条件の最適化を試みた。この帯電しやすい試料に対する測定の最適化を行うことで保障措置環境試料に含まれる同様の特徴を持つ粒子に対しても正確な分析が行えるようになると考えられる。SIMS 法における帯電の解消方法として、試料表面への導電性物質の蒸着や負の酸素イオンビーム(O^-)を照射するなどの手法が挙げられる。これらの手法をウラン含浸粒子に適応し、酸素イオンビームを照射した時に発生するウラン含浸粒子の帯電を解消することを試みた。これらの処理によって帯電が解消された場合は、ウラン同位体比測定を行い、その測定結果の正確さを評価した。

一つ目の試験として、導電性物質の蒸着による帯電の解消を試みた。最初に、試料台の表面に蒸着してもウランのバックグラウンドが十分に低く保たれる導電性物質の選定を行った。蒸着後のウランのバックグラウンド測定の結果から、本適応化試験では炭素蒸着を採用した。ウラン含浸粒子を配置した試料台の表面へ炭素蒸着を行わない試料 A と炭素蒸着を行う試料 B を調製し、これらに正の酸素イオンビーム(O_2^+)を照射した。試料 A、B の 20 粒子ずつを対象に、ウラン二次イオンイメージの観察による帯電状態の確認を行い、帯電が解消されている試料はウラン同位体比測定を行った。二つ目の試験では、照射する一次イオンを負の酸素イオンビーム(O^-)に変更することで帯電の解消を試みた。こちら一つ目の試験と同様に、炭素蒸着を行わない試料 C と炭素蒸着を行う試料 D を調製した。試料 C、D についても、20 粒子ずつに負の酸素イオンビーム(O^-)を照射し、ウラン二次イオンイメージの観察を行った。この観察で帯電の解消を確認できた試料は続けてウラン同位体比測定を行った。二つの試験結果から、含浸粒子のような帯電しやすい粒子に対して帯電を引き起こさずに正確な同位体比測定を行える最適な測定条件を決定した。

一つ目の試験では、現行の測定条件である正の酸素イオンビーム(O_2^+)に炭素蒸着を組み合わせることで帯電の解消を試みた。炭素蒸着を行わない試料 A と炭素蒸着を行った試料 B に正の酸素イオンビーム(O_2^+)を照射面積 $10\sim15\ \mu m^2$ 、ビーム強度 $50\sim100\ pA$ で照射し、それぞれ 20 粒子のウラン二次イオンイメージを観察した。ウラン二次イオンイメージを観察した結果は、試料 A で 10 粒子に帯電が見られ、試料 B では、帯電した粒子は 0 個であった。試料 B の観察結果から、正の酸素イオンビーム(O_2^+)に炭素蒸着を組み合わせる手法は粒子の帯電を解消するのに有効であることが示された。図-5. 7 には試料 A で帯電が観察された粒子と試料 B の帯電が解消されていた粒子のウラン二次イオンイメージを示した。図-5. 7 に示したウラン二次イオンイメージはそれぞれ 1 個のウラン含浸粒子のものである。帯電が生じていない場合は、図-5. 7 の試料 B のように欠損がない 1 個の粒子状のイメージが見られる。一方で、図-5. 7 の試料 A は粒子の中心付近が帯電しているため、正常に二次イオンを生成させることができず、粒子の中央部が欠損したイメージが見られた。次に、炭素蒸着によって粒子の帯電を解消することができた試料 B についてウラン同位体比測定を行った。試

料 B のウラン同位体比の測定結果を図-5. 8 に示した。ウラン含浸粒子($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.114$)の保証値を赤色の破線、試料 B の各粒子の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定の結果を点で表し、粒子全ての平均値と標準偏差の 2 倍の範囲を破線と点線で表した。ウラン含浸粒子の保証値に対して、試料 B の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定結果は系統的に 0.421 % 高い値を示した。正の酸素イオンビーム(O_2^+)と炭素蒸着の組み合わせはウラン含浸粒子のような帯電しやすい粒子の帯電を解消したが、同位体比測定 of 正確さに課題があった。

二つ目の試験では、炭素蒸着を行わない試料 C と炭素蒸着を行った試料 D に負の酸素イオンビーム(O^-)を照射面積 $10\sim 30\ \mu\text{m}^2$ 、ビーム強度 $1\sim 3\ \text{nA}$ で照射し、それぞれ 20 粒子のウラン二次イオンイメージを観察して帯電が解消されるか確認した。負の酸素イオンビーム(O^-)を照射した場合は、試料 C、D とともに帯電が観察された粒子は 0 個であり、炭素蒸着の有無に関係なく帯電が解消されていた。続けて行った負の酸素イオンビーム(O^-)による試料 C、D のウラン同位体比測定の結果を図-5. 9 である。ウラン含浸粒子($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=0.114$)の保証値を赤色の破線、試料 C、D の各粒子の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定の結果を点で表し、それぞれの平均値と標準偏差の 2 倍の範囲を破線と点線で表した。ウラン含浸粒子の保証値に対する測定値の偏りは、試料 C が 0.006 %、試料 D が -0.005 % といずれも系統的な偏りがない正確な測定結果を示した。帯電しやすい粒子に対して帯電を引き起こさせずに、正確なウラン同位体比測定を行うには負の酸素イオンビーム(O^-)の照射が有効であることが示された。

二つの試験結果から、酸素イオンビームの照射時に生じる帯電を解消し、正確にウラン同位体比を測定可能な条件は、負の酸素イオンビーム(O^-)を用いた条件のみであった。正の酸素イオンビーム(O_2^+)と炭素蒸着の組み合わせは含浸粒子の帯電を解消したものの、ウラン同位体比の測定結果の正確さが低かった。この条件では、酸素イオンビームの照射面の外側に蒸着された炭素から照射面に対して帯電補償が起こっていると考えられ、この帯電の解消過程がウラン二次イオンの同位体比測定に影響を与えた可能性がある。測定値の正確さを低下させる原因については本試験では解明できないため、今後の検討課題とした。もう一方の負の酸素イオンビーム(O^-)の照射は、粒子に照射される負の酸素イオンビーム(O^-)自身が照射面の帯電補償を行うため、ビームの照射面以外からの影響を受けない。そのため、含浸粒子からの生成されるウラン二次イオンが正常に引き出され、正確なウラン同位体比の測定値を得られたと考えられる。含浸粒子を利用して本適応化試験で求めることができた帯電しやすい試料に対する最適な測定条件は、一次イオンビームとして負の酸素イオンビーム(O^-)を照射することであり、これまでに測定を回避してきた保障措置環境試料中の帯電する粒子に対しても、同じ条件で分析することで正確な同位体比を得られるようになると思われる。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)

フィッシュントラック (FT) 法でウランやプルトニウムなどの核分裂性物質を含む粒子を検出し、表面電離型質量分析計 (TIMS) で同位体比測定を行うパーティクル分析技術 (FT-TIMS 法) は、LG-SIMS 法と並んで IAEA 保障措置環境試料の重要な分析技術の一つである。FT-TIMS 法の開発は、LG-SIMS 法では分析が困難な微細 (粒径がマイクロメートル以下) な粒子の同位体分析を目的とし、パーティクル分析の高度化の一環として行っている。

FT-TIMS 法は、平成 19 年度に IAEA 保障措置環境試料のパーティクル分析法 (ウラン粒子) として IAEA から正式に技術認定され、IAEA 依頼試料分析を開始した。核分裂性物質を含む粒子を FT 法で検出するには中性子照射が必要なため、原子力科学研究所内の研究用原子炉 (JRR-3M 及び JRR-4) を利用していたが、JRR-3M、JRR-4 とともに平成 23 年度に起こった東日本大震災によっ

て原子炉の運転を停止していた。JRR-4 は今後、廃止措置計画に従って廃炉に向けた手続きが進み、JRR-3M は運転再開に向けて新規基準に適合するべく耐震補強等の工事が行われ、令和 3 年 7 月 12 日に再稼働した。しかしながら、FT 試料の中性子照射ができず IAEA 保障措置環境試料の FT-TIMS 分析は再開できていなかった。IAEA は LG-SIMS 法だけでなく FT-TIMS 分析法によるパーティクル分析も原子力活動を検認する上で重要な分析技術であると考えていることから、休止中の FT-TIMS 依頼分析の再開を要望していた。依頼分析の再開には中性子照射が課題になっていることを伝えたと、IAEA の協力によりチェコ・CVR 研究施設の研究用原子炉 (LVR-15) が利用可能となった。このような背景を受け、FT-TIMS 分析を再開できる体制を整備することができた。

しかしながら、依頼分析は平成 23 年度以降中断していたため、実試料を対象とした FT-TIMS 分析の再開に先立ち、IAEA は分析技術能力が維持されていることの確認を要望した。このため、我々は令和 2 年度に IAEA からの試験試料を受け入れて分析して結果を報告した。これに対して IAEA は、プルトニウム同位体比の測定精度をさらに良くすることと、核物質粒子 1 つからウランとプルトニウムの両元素について同位体組成を分析できる能力を追加試料で証明することを FT-TIMS 法の分析能力として要求した。令和 3 年度は、それらの要求を満たすための技術確立し、IAEA から受け取った追加の試験試料を分析して結果を報告した。IAEA はその報告結果から分析能力を評価し、IAEA から FT-TIMS 分析の能力を有する NWAL として再認証を取得し、我々は IAEA からの依頼分析を再開することに成功した。

本年度は、IAEA から依頼された試料を迅速かつ精確に分析するための要素試験として(1) フィッショントラック、アルファトラック試験に関する適応化試験、及び(2) 単一 U-Pu 混合粒子を対象とした $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U、Pu の全同位体比測定法開発検討を行った。

5.4.1. フィッショントラック、アルファトラック試験に関する適応化試験

FT-TIMS 分析では、アルファトラック(以下 α T と略記)検出材に暴露して、Pu 粒子の位置や含有量等を確認するアルファスクリーニングを実施する。今年度は、アルファスクリーニングの際に検出可能な U 粒子について、U 粒子の粒径と濃縮度をパラメータとして確認を行った。

試験試料として、過去に作成された FT 試験試料のうち濃縮度の異なる U(天然 U、5% ^{235}U 濃縮、10% ^{235}U 濃縮、35% ^{235}U 濃縮、85% ^{235}U 濃縮)を用いて作成された試料を粒径分布毎に各 5 試料(試料 No.180~184(粒径:0.2~2 μm)、試料 No.185~189(粒径:2~ μm))用いた。この試料を 10 日間 α T 検出材に暴露して、得られた α T から試料中の U 粒子を同定し、U 粒子の粒径と α T のトラック数の相関性を確認した。U 粒子の粒径は、レーザー顕微鏡を用いて測定した。

図-5. 10 に 濃縮度や粒径分布の異なるウラン粒子を用いた粒径と α T 数の測定結果の相関を示す。各濃縮度の試料において U 粒子の粒径と α T のトラック数に相関性があることを確認した。また、各濃縮度の相関性は、理論値の傾向と概ね一致することを確認した。

今回の結果から、アルファスクリーニングの際に、Pu 粒子とともに U 粒子の検出も可能であることを確認した。今後、アルファスクリーニングで検出された U 粒子について、TIMS 測定が可能な最小粒径を定量的に確認し、FT-TIMS 分析の一方法としての有効性を確認する予定である。

5.4.2. 単一 U-Pu 混合粒子を対象とした $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U、Pu の全同位体比測定法開発

FT-TIMS 法における TIMS 測定においては、原子力機構独自に開発した連続昇温法(平成18年度受託事業成果報告書参照)を適用している。本測定法はマルチコレクタ型 TIMS を用いることで、単一 U-Pu 混合粒子を対象に非分離で精確な U 同位体比と Pu 同位体比の同時測定が可能と

なった(令和2年度委託事業調査報告書参照)。連続昇温法は試料を乗せたエバポレーションフィラメントの電流値を連続的に増加させて試料をイオン化し、その間中各同位体の信号を測定し続ける測定方法である。フィラメント電流値の増加に伴い、フィラメントの温度は徐々に上昇し変化する。このため、単一 U-Pu 混合粒子へ連続昇温法を適用した場合は、蒸発温度の違いにより Am(^{241}Pu の β 壊変により生成して存在)、Pu、U の順で分別蒸発が可能のため、各元素の同位体比測定において同重体の影響を受けにくい。しかしながら、粒子中の ^{238}U は一般的に存在度が大きく量が多いことから信号強度の大きいピークを描くため、そのピーク裾が存在度の小さく量の微少な ^{238}Pu のピークに干渉する。このため、単一 U-Pu 混合粒子中の $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は連続昇温法を適用した場合においても精確に測定することは困難であった。この解決策の一つに化学分離の適用が挙げられる。しかし、化学処理中にバックグラウンドとしての ^{238}U がサブピコグラム($<10^{-12}$ g)レベルで混入してくるため、単一粒子中の数ピコグラムの U の同位体比を正確に取得することが困難になり、U 同位体比と Pu 同位体比の同時測定は達成できなくなるという欠点があった。

このため今年度は、単一 U-Pu 混合粒子を対象とした $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む精確な U と Pu の全同位体比測定技術の開発として、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は α スペクトロメトリによる $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を元に求めることを発想し、連続昇温法と α スペクトロメトリとを組み合わせた化学分離を行わない分析手法について検討を行った。

模擬試料としては、同位体標準物質の U(CRM 010(1% ^{235}U 濃縮、NBL 製))及び Pu(SRM947(NBS 製))を 1:1 で混合して作成された粒子(以下、「MOX010 粒子」と呼ぶ。)5 個(試料 No.4516、4517、4518、4519 及び 4520)を用いた。MOX010 粒子には U、Pu の他に ^{241}Pu の β 壊変から生成した ^{241}Am が含まれる。 ^{241}Am は 5.486MeV(放出割合:84.5%)の α 線を放出し、この α 線ピークは ^{238}Pu の 5.499MeV(放出割合:70.9%)の α 線ピークと重なることから、MOX010 粒子中に ^{241}Am が存在した状態で α スペクトロメトリを行った場合は正確な $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を得ることができない。このため、MOX010 粒子中から ^{241}Am を除去する必要がある。しかし上で述べたように、化学分離を行った場合はその処理中に混入してくる ^{238}U の影響により U 同位体比の分析が困難となる。このため、化学分離を行わずに ^{241}Am を除去する方法として、TIMS による連続昇温時において Am が Pu と U よりも低い温度で蒸発する特性を利用した方法を発案して採用した。図-5. 11 に MOX010 粒子を連続昇温法により通常測定した際の一般的なピークプロファイル例を示す。Am 除去の具体的な操作としては、エバポレーションフィラメント電流値を上げていき ^{241}Am ピークを出現させ消耗させて ^{241}Pu ピークが出現し始めると考えられる時点(図-5. 11 を例とした場合、フィラメント電流値が約 1400 mA の付近)で昇温を停止し、フィラメント電流値をゼロまで落とした。この Am 除去処理を施した MOX010 粒子試料を TIMS 装置から取り出し、次いで、 α 放射線測定装置により α スペクトロメトリを行って $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を取得した。測定時間は 1500 k 秒まで行った。この際、測定時間に対する精確さの推移を観察するために途中 250 k、500 k、600 k、700 k、930 k、1000 k、1200 k 秒時点におけるデータも取得した。 α スペクトロメトリののち、再び TIMS 装置に導入して連続昇温法により U 及び Pu 同位体比の同時測定を行った。 α スペクトロメトリで得た $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比及び TIMS で得た $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比、並びに ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 及び ^{240}Pu の壊変定数を用いて $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を算出し、最終的に $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U と Pu の全ての同位体比を取得した。

図-5. 12 に α スペクトロメトリにより取得した各 MOX010 粒子の $^{238}\text{Pu}/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比測定結果を示す。幾つかの試料で測定時間 250 k 秒及び 500 k 秒において不確かさ(2σ)の範囲を超えて参照値にわずかに一致しないものが観察されたが、600 k 秒を超えるとほとんどの試料は参照値と一致し、930 k 秒以上では全ての試料が参照値と良く一致した結果であった。このことから、 ^{241}Am の放射能の寄与は抑制できており、各 MOX010 粒子試料中の Am は発案した連続昇温手法により概

ね除去できていると考えられる。図-5. 13 に各 MOX010 粒子試料の α スペクトロメトリの測定時間に対する放射能比の相対不確かさ (2σ) を示す。この図に観られるように、いずれの試料も測定時間が長いほど良くなる傾向であったが、600 k 秒を超えると相対不確かさの減少量は穏やかになる結果であった。分析時間に制約を受ける実試料分析への適用を考慮した場合、これら正確さと不確かさの結果を踏まえると α スペクトロメトリの測定時間は 930 k 秒 (約 11 日間) 程度が現実的だと考えられる。したがって、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の算出に用いる $^{238}\text{Pu}/(^{239}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比データは 930 k 秒のものとした。図-5. 14 に、TIMS による連続昇温法と α スペクトロメトリとの結果を組合わせて求めた U 及び Pu の全同位体比測定結果を示す。試料 No.4517 の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は不確かさ ($k=2$) の範囲を超えて保証値から若干外れたものの、それ以外の全試料の全ての同位体比については保証値と良く一致し、精確な分析値が得られていることを確認できた。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の相対不確かさ ($k=2$) は約 5%~8% であり、10% を下回る満足できる結果であった。これらのことから、連続昇温法と α スペクトロメトリとを組合わせた分析手法により、精確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U 及び Pu の全同位体比を同時に取得できることを確認できた。

今回の結果から、TIMS による連続昇温法と α 放射線測定装置による α スペクトロメトリとを組合わせた化学分離を行わない分析手法により、U と Pu の量が 1:1 の単一 U-Pu 混合粒子を対象に精確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を含む U 及び Pu の全同位体比同時測定を達成し、その基本技術を確立できた。今後の展開としては、U 量に対して Pu 量がさらに少ない U/Pu 比の大きい粒子 (即ち、 ^{238}Pu ピークへの ^{238}U ピーク裾の影響がさらに大きく、TIMS による連続昇温法では精確な $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比が得られないような粒子) を対象に本法を適用してその有効性を検証し、実試料分析への実装に繋げていく。

5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験

環境中に放出された微粒子の化学形は、その微粒子の放出源、放出プロセスを推定する上で重要な情報を持つ。核物質であるウランは、精錬・濃縮・転換などのウラン加工工程において、各工程に適した化学形が用いられる。そのため、原子力施設から採取された環境試料に含まれるウラン粒子の化学形を知ること、その施設におけるウラン取り扱い行程を推定できる可能性がある。

これまで、我々は顕微ラマン分光分析法をウラン微粒子の分析に用いることで、U(IV)の化合物である二酸化ウラン(UO_2)や、U(V)と U(VI)の複合酸化物である八酸化三ウラン(U_3O_8)の化学形を判別できることを実証している。一方で、U(VI)の化合物として、硝酸ウラニル六水和物は、パーティクル分析で用いられる粒子ピックアップ法では化合物形態の判別ができないという課題がある。粒子ピックアップ時には、電子線照射による熱的な影響が要因の 1 つとして考えられたため、本年度は硝酸ウラニル六水和物粒子の化学形態への熱的な影響の把握を試みた。

図-5. 15 に、加熱処理をせず室温で保存した硝酸ウラニル粒子のラマンスペクトルを示した。865 cm^{-1} のラマンピークはウラニルイオン、750, 1038, 1048 cm^{-1} のラマンピークは硝酸イオンの構造に由来する。次に、パーティクル分析の前処理で用いられている 350°C、20 分で処理した後に、硝酸ウラニル水和物粒子の顕微ラマン分光測定を行った結果を図-5. 16 に示した。加熱後には、700 cm^{-1} 付近の 1 本のブロードなラマンピークしか観測できず、加熱により硝酸ウラニルの構造が壊れたと考えられる。この構造変化がどの程度の温度から生じるのかを調べるために、50°C で保存した硝酸ウラニル水和物粒子に対して測定を行った結果が、図-5. 17 である。865 cm^{-1} のウラニルイオンに帰属されるラマンピークがより低波数側にシフトし、1048 cm^{-1} の硝酸イオンによるラマンピークが消失したことがわかる。これは、加熱により水和物の水分子が抜けたことに起因すると考えられ、六水和物からより二水和物や無水和物への構造変化が生じていることが示唆された。以上の結果から、硝酸ウラ

ニル六水和物粒子の化学形を正確に把握するためには、室温付近で試料が保存されている必要があると考えられ、環境試料の移送・保管時における温度管理も必要なことが明らかになった。

以上、本年度の適応試験の結果から、顕微ラマン分光分析法を用い、硝酸ウラニル水和物粒子の熱的な影響の把握を試みた結果、ウラニルイオンと硝酸イオンに由来するラマンピークが保たれるには、室温程度での試料の保管が必要であることを実証した。

5.6. 試料分析に先立つ不純物測定

保障措置環境試料の分析において、質量分析法は重要な分析技術である。この質量分析法は、測定対象物質と同重体の元素や同質量数となるような分子(以下、妨害元素等)を低減させることにより、より精確な測定結果を得ることができる。あらかじめ保障措置環境試料中に妨害元素等がどの程度含まれているか、またどの位置に付着しているか知ることにより、バルク分析の精製方法やパーティクル分析の粒子回収方法の参考とすることができる。この手段として、蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置を用いて、一般的な保障措置環境試料である 10 cm 角の綿布試料上に付着する物質と位置を測定している。しかしながら、綿布は平滑ではないため定量性の評価は困難であった。試料上に既知量物質を添加することは、その後の試料分析に影響するため採用できない。そこで、試料に影響を与えない定量性の評価方法を検討した。

綿布の保障措置環境試料は、外部または試料相互の汚染を防ぐため、Ziploc に封入されている。試料スクリーニングでは、これをなるべく開封せずに付着物の測定を実施する必要がある。通常の蛍光 X 線測定では、大気による X 線の吸収を低減するため真空中で測定することが多いが、保障措置環境試料は Ziploc で封入されていることから大気圧下で測定することになる。ここで、面状の試料は、図-5. 18 のように、なるべく平滑となるように試料台に固定した。次に、大気圧下で拭き取り材である TexWipe304 を測定した蛍光 X 線スペクトルを図-5. 19 に示す。拭き取り材は、天然の綿であるため、土壌由来と思われる Si、Al、Ca を含む。また、大気中に約 0.93% 含まれる Ar も検出されていることが分かる。この Ar は、測定試料に依存せず常に一定量であることから、これを基準とすることが可能か検討した。試料 A、B、C と測定試料を変えた場合に検出された Ar の計数率を図-5. 20 に示す。試料を変更しても、Ar の計数率に変化がないことから、装置の校正や含有元素の規格化の基準として適用可能であることが示唆された。

5.7. 保障措置環境分析に関する調査

IAEA パーティクル分析専門家会合 (IAEA 本部) に出席し、IAEA 保障措置環境試料パーティクル分析技術に関する JAEA の現状と技術開発について報告・調査した。

会合は IAEA 本部会場にて 12 月 5 日から 12 月 8 日までの 4 日間に渡って開催され、IAEA のネットワーク分析所 (NWAL) である米国、フランス、欧州連合、ロシア、日本、イギリス、韓国、中国、オーストラリア、チェコの各研究機関から 1~2 名と、IAEA の保障措置環境試料分析に関係する専門家が計 40 名(オンライン参加を含む)出席した。会合では、各 NWAL が報告した分析所間比較試験(ILC)の結果について、分析結果の正確さや精度などの観点 IAEA 主催者が取りまとめた評価に関する報告があった。また、各 NWAL の代表はそれぞれの分析所の現状や ILC についての報告を行った。さらに、近年重要性が増している粒子作成技術や粒子分析技術の開発に係るテーマについて、原子力機構を含む 11 か所の分析所から報告があった。会合で報告された内容や議論を今後 2 年間の活動方針の勧告書として IAEA が取りまとめた。

本会合で、JAEA は、CLEAR で実施しているパーティクル分析の現状を紹介するとともに、IAEA 試料の分析に係る技術や得られた結果などについて(i)～(vi)について報告、調査した。

(i) 直近 2 年間の CLEAR 棟を用いた IAEA 保証措置環境試料分析事業活動の状況

CLEAR では年間に 20～25 試料を大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)による分析依頼として IAEA から受け入れており、その結果を報告していることを述べた。LG-SIMS 導入初年度に一時的に分析試料数が低下したが、以降は年ごとに分析数が増加傾向にあることを述べた。本年度は、経年劣化の兆候が見られた RF イオン源の交換に時間が掛かり、期待される分析数より若干少なくなったことを踏まえ、今後は重大な装置故障や部品更新がなければ LG-SIMS 導入以前と同水準で依頼分析の受け入れが可能であると報告した。これに対して、本会議主催者から、新型 LG-SIMS の導入初期からの頻発していた装置の問題に対する経験の共有に感謝するとともに、NWAL 全体に対して、年間に採取する保障措置環境試料数は増加傾向にあるので、より一層の依頼分析の受入れ協力をお願いしたい旨の発言があった。

(ii) ILC に関する JAEA からのフィードバック

NWAL の分析能力を評価するために、事前通知なしの ILC が 2021 年と 2023 年に実施された。この ILC に対して、JAEA は通常の査察試料と同様の手法でウラン粒子を検出し、その中から独自に設定した基準で粒子を選択して、精密分析を実施したと述べた。JAEA の報告した測定結果は、2021 年と 2023 年ともに測定対象である ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U の全てに関して精度、正確さが良好であり、IAEA の定めた ILC の保証値と不確かさの範囲内で一致しているとの高い評価を IAEA 評価担当者から得た。一方で、2023 年の ILC の報告値は要求水準を満たすものの ^{235}U の濃縮率に関して極微小ながら系統的に高い方向に偏りが見られるとの指摘もあった。これについて、分析に使用している酸素イオンビームの極性と試料の相性によって測定結果に系統的偏りが生じる可能性があることを正負それぞれの酸素イオンビームで当該試料を分析した結果を元に説明した。本件については、これ以外にも、検出器に入射される二次イオンの強度による検出効率の変化なども原因として考えられ、より詳細に原因を特定するには引き続き調査が必要であると述べた。2023 年の ILC における系統的な偏りは他の NWAL でも観察されており、NWAL 同士で ILC に関するフィードバックを共有することは、互いの分析能力の改善に有益であるとの意見があった。

(iii) 粒子分析技術開発に利用可能な作業標準粒子の簡便な作成方法の開発について

近年、技術開発を実施する上で必要な標準粒子の入手が困難である課題があった。この問題の解決を目的として、JAEA は、多孔質シリカ粒子に同位体比が既知の溶液を含浸させることで作業標準として利用可能な粒子を作成する技術を開発したことを述べた。また、本法の適応性評価のために作成したウラン含浸粒子を表面電離式質量分析法(TIMMS)と LG-SIMS で分析した結果は、含浸させた溶液の保証値と不確かさの範囲内で一致したことも併せて報告した。これに対し、他の NWAL から関心を寄せられ、プルトニウムについても研究開発を進めて欲しいと要望があった。

(iv) RF イオン源交換に関する情報の共有

2023 年 3 月に完了した LG-SIMS の RF イオン源の交換作業と交換後のイオン源の動作状況について報告した。現行の LG-SIMS は RF イオン源を備え付けているものが標準となってい

るが、イオン源が安定して稼働しない問題があることを LG-SIMS ユーザー間で共有していた。JAEAが今回交換したRFイオン源は、装置メーカーにより改善を施された新しいバージョンのものであり、交換後6か月の時点で一次イオンビームの安定性も高く、継続して安定稼働していると述べた。一方で、このイオン源の交換には契約後から9か月以上と非常に長い待ち時間があるため、保障措置環境試料分析を滞らせずに交換作業を行うには、計画的に交換スケジュールを組む必要性があることを共有した。

(v)フィッシュントラック TIMS (FT-TIMS)に関する状況

JAEAは2021年12月にチェコ共和国 Řež との協力により、FT-TIMS による IAEA の保障措置環境試料分析の再認証を受けた。現在は日本国内でも JRR3 によって試料の中性子照射が可能となったため、国内での照射についての試験を進めていることを述べた。お互いの研究炉の照射スケジュールを埋めるような形で常時 IAEA からの依頼分析を受け入れられるような体制を築くことを目標に Řež との相互協力関係を継続していきたい旨を述べた。再認証を受けてから本会合までの間に IAEA から FT-TIMS に関する依頼分析がないことも報告し、JAEA は試料を受け入れる準備が整っていることを述べた。これに対して、IAEA の NWAL 統括担当者から、JAEA-Řež への FT-TIMS の依頼分析が 2024 年に開始されると回答があった。また、2 年前に再認証を受けた FT-TIMS 分析技術について、技術の維持・発展のため、定期的な試料分析等を実施することについて Řež の Jan 博士と意見交換した。

(vi)LG-SIMS を用いた粒子分析技術に関する調査、意見交換

会合では、他の NWAL における測定技術の開発状況とパーティクル分析の現状を調査した。測定技術については、LG-SIMS を用いたウラン及びプルトニウム粒子の同位体比測定手法や年代決定方法等について調査し、NWAL メンバーと積極的に意見交換を行った。次に、パーティクル分析の現状としては、LG-SIMS のイオン源に関する情報を中心に、装置の安定稼働に必要な情報を LG-SIMS を保有する他国の分析所と交換した。

会合で報告された内容や議論を元に、IAEA は、今後2年間の活動方針の勧告書に20項目の勧告を取りまとめた。短期的には各分析所でパーティクル分析に関する専門性を有したスタッフの育成を推奨し、長期的には NWAL を拡大することで、IAEA による保障措置分析の体制維持・向上を図ることとなった。ILC については本会合のような機会を活用し、試験を通して見つかった課題や分析値に系統的な偏りが見られた場合などの原因調査結果、改善内容等を共有することを歓迎する旨が記載された。

5.8. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)

現在、保障措置環境分析に関連して下記3件の JASPAS タスクが実施中である。

1 件目は、ウラン粒子及びプルトニウム粒子の精製時期決定法に関連した「未申告活動探知のためのウラン及びプルトニウム粒子の精製時期の決定技術の確立」(JC-21、JPN A 1679)であり、令和5年度は IAEA 担当者とメール交換などで分析手法の開発状況について報告し、情報交換を実施した。

2 件目は、「環境サンプリングのパーティクル分析の前処理技術開発のための支援」(JC-24、JPN A 1845)であり、パーティクル分析 (LG-SIMS 法)における粒子回収法開発に関するタスクである。本法は、既に LG-SIMS 法を用いている IAEA を始めとした全ての NWAL で利用されており、所期の目

的は達成されている。今後、IAEA からの要望を踏まえ、本タスクを継続するかについて検討する。

3 件目は、「IAEA の環境サンプルの分析(CLEAR)」(JC-25、JPN X 2004)であり、IAEA と JAEA の合意に基づき、保障措置環境試料の発送、分析、分析結果の報告を行っている。また、一年おきに開催される、バルク分析及びパーティクル分析に係る技術会合において、分析結果の品質、適時性についてレビューと議論を行っている。

5.9. 今後の課題

IAEA から依頼される試料の分析を行うとともに、極微量核物質の同位体比分析における IAEA 試料分析への適用する際に発生する課題について引き続き検討を行っていく必要がある。特に微小プルトニウム粒子に対する分析技術においては、バルク分析では開発が進んでいるものの、パーティクル分析では技術開発のために実験室で扱えるプルトニウム量に制限がかかるため、分析試料の調製に工夫が必要という課題がある。その課題を解決するために、マルチコレクタ型 ICP-MS による標準試料等を用いたプルトニウム同位体のパーティクル分析法を検討するとともに、IAEA から依頼される試料の分析を受入れる体制を維持していく必要がある。

6. 反証のための保障措置環境試料の分析

IAEA から我が国に対して、万が一、未申告核物質の存在や未申告原子力活動などの疑義をかけられた場合、速やかにこれに反証するために保障措置環境分析を実施する。保障措置環境分析を実施するに当たっては、第 2 章に記載した分析法を、状況に応じて組合せて用いる。令和 5 年度は、該当する事案がなく、反証のための分析は実施しなかった。

7. 終わりに

7. 1 令和5年度の総括

IAEA の保障措置活動を支援する取組の一環として、IAEA の依頼に基づき、保障措置環境試料の分析を実施した。令和 5 年度は、バルク分析法により 26 試料、パーティクル分析法(LG-SIMS 法及び FT-TIMS 法)により 20 試料の合計 46 試料の分析を行った。(第 2 章参照)

IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行った。令和 3 年度は、アルファ線スペクトル装置の更新と、四重極誘導結合型プラズマ質量分析計の整備を行い、NWAL として必要な分析能力を維持した。

核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律に基づき適切に管理するとともに、CLEAR のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)では ISO クラス 5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)では ISO クラス 6(クラス 1,000)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。(第3章参照)

プルトニウム粒子の精密同位体比分析法の開発については、本年度は粒子中に含まれるプルトニウムの同位体比を LG-SIMS で高感度に分析する測定条件の検討を行った。測定条件を検討するために必要なプルトニウム粒子試料は、昨年度にウランで作成した方法同様、多孔質なシリカビーズにプルトニウムを含浸させる方法を使って模擬プルトニウム粒子を作成した。精密なプルトニウム同位体比が得られるよう測定条件を検討する際に利用するとともに、LG-SIMS などを用いた粒子分析の技術開発の試験試料としても利用する。(第4章参照)

分析手法適応化試験において、バルク分析技術では、稀にプロセスブランク中のウラン量が 10 pg を超えることが確認された。この問題は、ウラン同位体分析において、品質管理上の懸念となることから、混入経路を考察した。分析手順と混入経路の可能性をたどった結果、パイレックス製のフードカバーに由来することが確認され、プロセスブランクに影響の少ないフードカバーを選別することとした。

ホットセル試料分析では、IAEA から送付される放射性試料を事前に α スクリーニングすることで、添加するプルトニウムスパイク量を決定している。このときのスクリーニング結果である $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239+240}\text{Pu})$ 放射能比を使用し、試料分析の結果として得られるプルトニウム同位体組成から、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 原子個数比を推定することが可能となった。 α スクリーニングの際に $^{239+240}\text{Pu}$ ピークへの寄与が大きいバックグラウンドが少ない場合には、精密推定法と概ね同等の精確さで推定精製年代を得られることが明らかとなった。バックグラウンドとなりうる ^{232}U 等の少ない試料に対して、本法の活用が期待できる。

パーティクル分析技術の SIMS 法では、ウランの付着する粒子の組成によって、酸素イオンビームにより帯電し、質量分析が困難となる場合があった。従来は測定精度を維持するために除外していたが、特定の特徴のある粒子を測定から除外することは、測定結果にバイアスをもたらす可能性がある。このため、粒子の帯電を解消する方法を検討することとした。イオンビームによる帯電解消の方法を検討した結果、酸素ビームの極性を変更しビーム強度を調整することにより、最適な測定条件を得られた。

FT-TIMS 法ではフィッシュントラックに先立ち、アルファトラック検出材によるスクリーニングにより、プルトニウムなどの α 比放射能の高い粒子の位置を確認する手法の有効性を検討した。また、U-Pu 混合粒子を対象とした U、Pu 同位体測定法に関して、TIMS の連続昇温法に α 線測定法を組み合

わせることで、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を得る可能性を見出した。

核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、ウラン微粒子のうち、硝酸ウラニル微粒子については、電子顕微鏡による電子線照射により顕微ラマンスペクトルがシフトする可能性について検討した。(第5章参照)

反証のための保障措置環境試料分析については、令和5年度は該当する事案がなく、分析は実施しなかった。(第6章参照)

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
HNO ₃	硝酸
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析計
ID	識別
ISO	国際標準化機構
JAEA	日本原子力研究開発機構
JASPAS	日本による IAEA 保障措置技術支援
LANL	ロスアラモス国立研究所
LLNL	ローレンスリバモア国立研究所
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
NBL	米国の標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NUCEF	燃料サイクル安全工学研究施設
NWAL	ネットワーク分析所
ORNL	オークリッジ国立研究所
Pu	プルトニウム
QC	品質管理
SIMS	二次イオン質量分析計
SRM	標準物質
Th	トリウム
TIMS	表面電離型質量分析計
U	ウラン
UO ₂	二酸化ウラン
U ₃ O ₈	八酸化三ウラン

9. 用語集

アルファトラック法

アルファトラック法は、ウランやプルトニウム中の核種がアルファ崩壊することにより検出器中に飛跡を残し、その飛跡を観察することにより粒子を特定する方法である。その後、特定した粒子を質量分析計に導入し、同位体比分析を行う。フィッショントラック法と同様に濃縮度の高いウランの検出に有効であるが、アルファトラック法の場合には原子炉などの中性子源を必要としない。

APM 法

SIMS 装置専用のソフトウェア (APM, Automated Particle Measurement) を用いる SIMS 測定法。試料中の広い範囲から放出される二次イオンをイメージとして検出し、ウラン粒子の位置及びおおまかな同位体比を短時間で測定できる。したがって、ウラン粒子の検出及び同位体比の分布を調べる上で有用な方法である。ただし、得られる同位体比は精度が悪いため、精密な同位体比を調べるためには、APM 測定の後には、個々のウラン粒子に一次イオンビームを照射して測定する必要がある。

インパクター法

スワイプ試料中の粒子を小型のポンプで吸引し、その流路中に置かれた測定用試料台上に粒子を捕捉する方法である。原子力機構で開発され、現在、SIMS 法によりパーティクル分析を行っている全ての NWAL で、前処理に用いられている。

エリアブランク

クリーンルームの清浄度測定法の一つで、環境からどのような元素がどのくらい分析試料に混入するかを模擬的に測定し、清浄度を調べる方法である。国際規格にはないが、他の NWAL で行っている所もあり、分析結果の品質管理の一環として行っている。原子力機構では、100 ml のテフロン容器に超純水を入れ、所定の測定位置に一週間放置し、その後硝酸を加え ICP-MS で測定を行っている。測定方法は、各 NWAL で異なっており、統一された方法はない。

クリーンルームの清浄度

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

コンディショニング

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

スパイク

試料中のウランやプルトニウム量は、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。

粒子ピックアップ法

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

SIMS 法

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

FT-TIMS 法

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

LG-SIMS 法

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

10. 論文、学会発表実績

本調査において開発した分析技術に関して学会等において発表を行い、専門家らと分析技術の有効性や課題について議論した。また、関連する学会誌・雑誌等に論文を発表することにより、我々の技術の信頼性向上に寄与した。以下に発表リストを示す。

それぞれの詳細は、別冊参照のこと。

(学会誌・雑誌等における論文掲載)

1. ISOTOPE NEWS (2023) 786:22-25

宮本ユタカ、鈴木大輔、富田涼平、富田純平、安田健一郎

“微小核物質粒子の同位体組成分析—目に見えない小さな粒子から隠した核活動を見つけ出す—”

2. 放射化学 (2023) 48:1-15

富田涼平、富田純平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ

“二次イオン質量分析法を利用した保障措置環境試料中のウラン粒子に対する同位体比組成分析法の発展と分析技術開発”

(学会発表)

3. Asia-Oceania Mass Spectrometry Conference and the Annual Meeting of the Korean Society for Mass Spectrometry (済州島、韓国、2023 年 8 月 20～23 日)、招待講演

富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ

“Sensitive measurement of uranium isotopes using a multi-collector ICP-MS and its application to safeguards”

4. 日本放射化学会第 67 回討論会 (広島大学、2023 年 9 月 21～23 日)

富田涼平、富田純平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ

“ウラン含浸粒子の SIMS 分析時に生じる帯電の解消と同位体比分析への影響”

5. 日本放射化学会第 67 回討論会 (広島大学、2023 年 9 月 21～23 日)

富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎、宮本ユタカ

“模擬プルトニウム粒子作成技術の開発”

6. 令和 5 年度原子力機構安全研究・防災支援部門-原子力規制庁長官官房技術基盤グループ合同研究成果報告会

“保障措置分析化学研究グループの概要と研究成果”

7. 第 25 回「環境放射能」研究会 (高エネルギー加速器研究機構、2024 年 3 月 11～13 日)

富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎

“保障措置環境試料の化学分析におけるブランクウランの起源”

(依頼講演)

8. 保障措置分析に係る専門家会合 (AP 日本橋、2024 年 1 月 29 日)

富田純平

“JAEA CLEAR における保障措置環境試料分析について”

表-1.1 : これまでの分析法開発内容

(1/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学処理・分離技術開発 【平成 10-17 年度】	陰イオン交換法を用いて、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを分離する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (SIMS 法) 【平成 10-17 年度】	二次イオン質量分析 (SIMS) を用いたパーティクル分析技術を開発した。同時に、スワイプ試料から粒子を効率よく回収する技術 (インパクター法) を開発した。
バルク分析技術開発 【平成 11-17 年度】	上記「化学処理・分離技術」を用いて分離したウラン及びプルトニウムについて、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で分析する技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成 14-17 年度】	放射性物質を含んだ試料について、ウラン及びプルトニウムを分離精製して正確な定量と同位体比を測定する技術を開発した。
パーティクル分析技術開発 (FT-TIMS 法) 【平成 15-19 年度】	フィッシュントラック法を用いたウラン粒子の探索と表面電離質量分析 (TIMS) を用いた分析を組合せたパーティクル分析技術を開発した。同時に、試料の処理方法を工夫することにより、高濃縮ウラン粒子を選択的に検出する技術を開発した。
分析手法適応化試験 【平成 15 年度より】	IAEA または原子力規制庁から提供される試料を分析することにより、分析法の問題点を抽出・整理し、分析法の検証と改良を行う。このために、これまでに開発した分析手法 (バルク分析、パーティクル分析法 (SIMS 法及び FT-TIMS 法)) を用いて種々の環境下で採取される国内外の試料の分析を実施している。
プルトニウム精製時期決定 法開発 【平成 20-24 年度】	プルトニウム及びウラン-プルトニウム混合粒子中のプルトニウムの同位体組成と精製時期を決定する技術を開発した。精製時期に関しては、試料中の $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を測定することにより決定可能であることを見出した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成 21-22 年度】	パーティクル分析 (SIMS 法) において、不純物を多く含んだ試料中からウラン粒子のみを物理的に分離して分析する技術を開発した。これにより、より精確な分析が可能となった。
性状分析技術開発 【平成 25-27 年度】	電子顕微鏡などを用いて、個々の核物質含有粒子の形状や含まれる不純物を分析する技術を開発した。

表-1.1 : これまでの分析法開発内容

(2/2)

開発項目及び時期	開発内容
化学状態分析法開発 【平成 26-29 年度】	粒子にレーザーを照射した際に発生するラマン散乱光を検出し、物質の化学状態に関する情報を得る方法を開発し、粒径 1 μm 以下のウラン粒子に対しても適応可能であることを示した。
ウラン精製時期決定法開発 【平成 28-令和 2 年度】	ウラン粒子について、ウラン精製時期を決定する分析技術を開発した。試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を測定することにより精製時期を決定する方法を確立した。
ウラン及びプルトニウム粒子の精密同位体比分析法開発 【令和 3-7 年度(予定)】	ウラン粒子及びプルトニウム粒子について、正確に同位体比を分析する技術を開発中である。ウラン粒子中の存在度の低い同位体を精密に決定する方法について、現在、検討を重ねている。

表-1.2 : 分析法開発に付随して得られた技術

技術及び開発時期	技術の内容
インパクト法 【平成 13-16 年度】	測定のためにスワイプ試料から粒子を簡便、短時間、高効率で回収する技術として、世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中の粒子を小型ポンプにより吸引し、測定用試料台上に直接、回収する方法である。現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする SIMS 法を用いている全ての NWAL で採用されている。
元素分布測定技術 【平成 17 年度】	スワイプ試料に付着している元素(ウランや不純物元素)の分布を、スワイプ試料をビニール袋に入れたまま測定できる技術を開発した。バルク分析では、試料中に妨害元素がどの程度含まれているか予め把握することができ、パーティクル分析では、スワイプ試料から粒子を回収する際に有用である。
TIMS における連続昇温法 【平成 18-24 年度】	FT-TIMS 法における試料同位体比測定法で、従来は測定者の技量に頼って測定したものを、統一された条件で測定する手法を開発している。測定者に依存しない測定結果が得られる。
粒子ピックアップ技術 【平成 21-22 年度】	電子顕微鏡観察下で個々のウラン含有粒子をピックアップし、その後、SIMS 分析により同位体比測定を行う方法を世界で初めて開発した。この粒子をピックアップする技術は、パーティクルの年代測定などを行うために有用な技術であり、IAEA 保障措置分析所をはじめとして他の NWAL でも採用されている。
全自動極微量元素分離システム 【平成 23 年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウム及びアメリシウムを効率よく化学分離処理できるようにすることを目的として開発した。システムはテフロンシールされた全自動バルブ及びテフロンチューブと、バルブの流路を切り換え制御するソフトウェア(LabView)からなる。圧縮窒素ガスの圧力で試料溶液及び溶離液を硝酸系陰イオン交換カラムに送液することで試料を逐次分離することができる。
アルファトラック法 【平成 25-29 年度】	試料中のプルトニウムや高濃縮ウラン粒子を効率よく検知、分析するために、同位体比測定の前処理段階で、アルファトラックを用いてウラン粒子を検知する技術を開発した。これにより原子炉での熱中性子照射なしに、粒子の特定が可能となった。
濃縮ウラン粒子の精製時期決定法 【平成 30-令和 2 年度】	ウラン粒子試料が化学精製された時期を正確に決定することを目的として開発した。ウラン-233 とトリウム-229 の原子個数比が既知の標準溶液を分析試料に添加して化学分離及び同位体比測定することで、濃縮ウランの単一粒子に対して精製時期を正確に決定することが可能となった。

表-3.1：設備保守作業一覧(令和5年度)
(1/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
5/18	FFU の保守	プレナムチャンバー	点検・保守
5/22-5/26	チリングユニット点検等作業	空調機械室屋上	点検・保守
6/14	冷房設備定期点検(電気室エアコン)	電気室	定期点検
6/15	暖房設備定期点検(ヒートポンプ温水機)	空調機械室屋上	定期点検
6/16	温湿度調整作業	管理区域、一般実験室	冷暖房省エネ(負荷軽減)
7/5-7/13	第1種圧力容器(熱交換器)の点検・整備	空調機械室	点検・保守
7/8	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/9	受変電設備定期点検(低圧)	全域	定期点検
7/11	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/10	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
7/10	給排気動力盤定期点検	空調機械室、2階排気機械室	定期点検
7/10	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
8/9	中和処理装置の修理	屋外	修理
8/28,29	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備作業	屋外	定期点検
9/20,22,10/4	サーモグラフィーによる温度測定	2階排気機械室、電気室	定期点検
10/3	温湿度調整作業	管理区域、一般実験室	冷暖房省エネ(負荷軽減)
10/17-19 11/6,7	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
10/23,24 11/9,10	クリーンフードの点検	クリーンルーム 一般実験室	定期点検
11/1-11/20	給排気設備定期点検	空調機械室、2階排気機械室	定期点検
11/6-12/15	換気空調設備他自動制御機器点検	サービスエリア、廃液貯槽室、機械室、一般実験室廊下	点検・保守

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和5年度)
(2/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/6-11/10	換気空調設備を制御する機器の老朽化対策	空調機械室、2階 排気機械室	点検・修理
11/13-11/16	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
11/15-11/17	排気洗浄装置(SC-3)点検・整備作業	排気機械室 1階	定期点検
11/16-11/29	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
11/29	液体廃棄設備定期点検	排気機械室地下、 廃液貯槽室	定期点検
11/30	暖房設備定期点検(ヒートポンプ温水機)	空調機械室屋上	定期点検
12/6	排気軸受部振動測定(No.2)	排気機械室 2 階	定期点検
12/7	蒸気配管の修理	空調機械室	修理
12/18	排気フィルタ捕集効率測定	1 階排気機械室、 2 階排気機械室	点検・保守
12/19	排気フィルタ捕集効率測定(ロータリー ポンプ系統のみ)	2 階排気機械室	点検・保守
12/21-12/26	チリングユニット点検整備作業	空調機械室屋上	点検整備
12/26	排気風量測定(No.2)	排気機械室 1 階,2 階	定期点検
12/26	風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
1/15-1/18	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B- 09	定期点検
1/16	風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
1/16	排気風量測定(No.1)	排気機械室 1 階,2 階	定期点検
1/18	排気軸受部振動測定(No.1)	排気機械室 2 階	定期点検
2/7	蒸気配管の修理	空調機械室	修理
2/13, 14	FFU の保守	プレナムチャンバ ー	点検・保守
2/19	無停電電源装置更新	機械室居室	更新
2/22-2/29(予定)	放射性廃液配管の定期的な点検	管理区域全域	定期点検
3/1-3/5(予定)	排気ダクト等の定期的な点検	管理区域全域	定期点検
3/5-3/12(予定)	排風機 FE-2-2 他点検等作業	2 階排気機械室	点検

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和 5 年度)
(3/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
3/12(予定)	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	定期点検・水質管理
3/13(予定)	排気風量測定(AC2 系統 No.2 のみ)	2 階排気機械室	定期点検
3/14(予定)	消火栓設備定期点検	空調機械室、空調 機械室屋外西側	定期点検
毎月 1 回	pH 計校正	ホット機械室及び 屋外	排気洗浄装置等の性能 確保

CR: クリーンルーム (Clean Room)

CH: クリーンフード (Clean Hood)

表-3.2 : 清浄度管理作業一覧(令和5年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月1回	清浄度測定	CR	CR、CH 清浄度確認
6/26-6/28	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
6/14	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
10/16-10/19	FFU フィルターリーク試験	CR	CR 性能確認
9/4-9/7	CR 定期清掃	CR	CR 清浄度維持
10/23-10/27	プレナムチャンバー定期清掃	プレナムチャンバー	CR 清浄度維持
10/16-10/19	CH フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
12/11-12/13	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CH 性能確認
1/9	CR 回復状況確認	CR(B-04)	清浄度評価
3/25-27 予定	CH 気流状態確認	CR、一般実験室	CH 性能確認

CR: クリーンルーム(Clean Room)

CH: クリーンフード(Clean Hood)

表-4.1 : Pu 同位体比測定における検出器の組合せ

標準	EM検出器	L2	L1	C	H1	H2
Pu同位体比測定			^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu
NBS U100	検出効率	^{238}U	^{238}U	^{238}U	^{238}U	^{238}U
NBS U100 模擬U粒子	マスバイアス 水素化物生成比	^{234}U	^{235}U	^{236}U		^{238}U
			^{238}U	$^{238}\text{U}^1\text{H}$		

表-4. 2 : 単一模擬 Pu 粒子の Pu 同位体比測定結果

粒子No.	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	相对標準偏差 (2σ)	相对偏差 (%)
1	0.2394 ± 0.0017	0.7%	-0.5%
2	0.2398 ± 0.0036	1.5%	-0.3%
3	0.2392 ± 0.0020	0.8%	-0.6%
4	0.2395 ± 0.0031	1.3%	-0.5%
5	0.2395 ± 0.0020	0.8%	-0.5%
保証値 0.2406 ± 0.0006			

表-5.1 : 灰化・酸分解工程におけるブランクウラン量

使用した フードカバーNo.	U (pg)
実験① 石英ビーカーからの溶出	
1	0.11 ± 0.01
2	1.2 ± 0.1
3	1.0 ± 0.1
4	0.12 ± 0.01
5	0.09 ± 0.01
実験② 作業環境場からの汚染	
1	0.72 ± 0.07
2	2.5 ± 0.3
3	0.47 ± 0.21
4	16 ± 1
5	0.22 ± 0.15

※標準偏差は1σの値

表-5.2 : フードカバー内壁洗浄によるウランの流出量

洗浄回数	U (ng)
フードカバーNo.4	
1回目	2.6 ± 0.1
2回目	1.1 ± 0.0
3回目	1.4 ± 0.0
フードカバーNo.6	
1回目	1.6 ± 0.0
2回目	0.93 ± 0.02
3回目	0.91 ± 0.03

※標準偏差は1 σ の値

表-5.3 : 新品フードカバーを使用した酸分解工程のブランクウラン量

フードカバー No.	U (pg)	フードカバー No.	U (pg)
1	1.4 ± 0.2	11	0.4 ± 0.2
2	0.7 ± 0.3	12	0.6 ± 0.1
3	0.5 ± 0.2	13	4.2 ± 0.4
4	1.7 ± 0.3	14	0.2 ± 0.1
5	1.2 ± 0.1	15	0.5 ± 0.2
6	18 ± 1	16	0.3 ± 0.2
7	1.1 ± 0.2	17	2.6 ± 0.4
8	1.0 ± 0.2	18	1.5 ± 0.2
9	1.3 ± 0.2	19	17 ± 1
10	1.6 ± 0.4	20	1.1 ± 0.3

※標準偏差は1σの値

(試料分解溶液乾固したのち、10M HCl – 0.1M HNO₃で溶解)
 10M HCl – 0.1M HNO₃ 0.45 mL

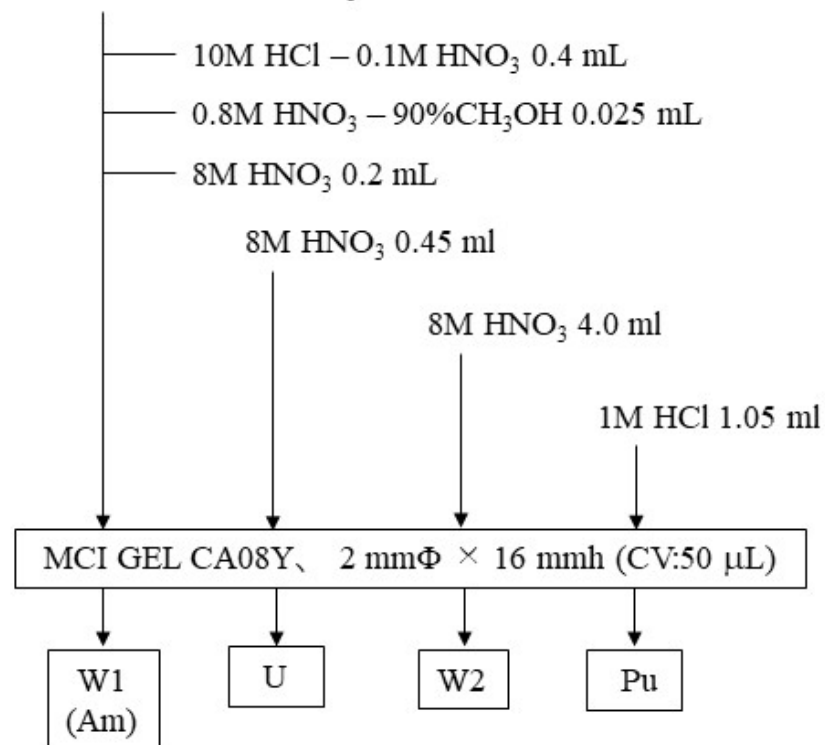


図1 バルク（放射性）試料分析に用いる通常の塩酸－硝酸系分離スキーム

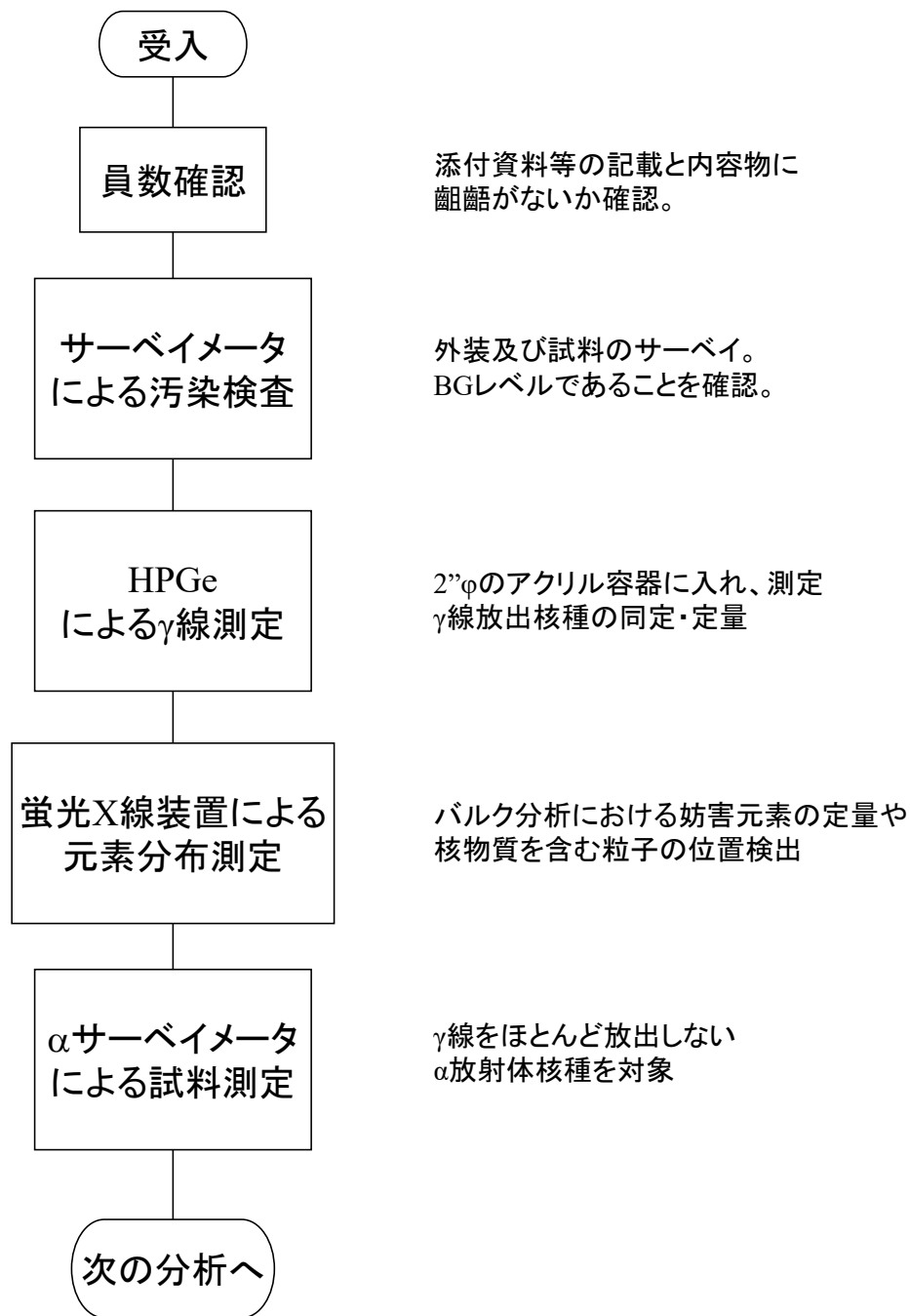


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

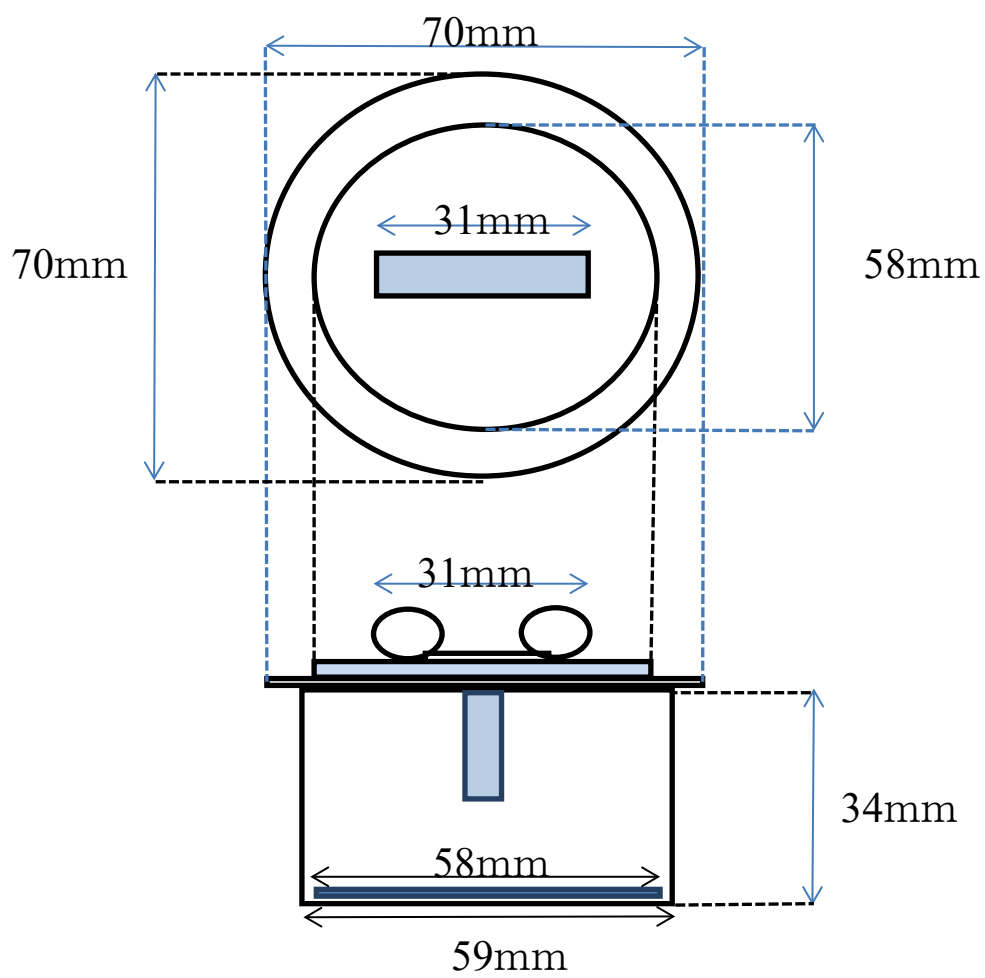
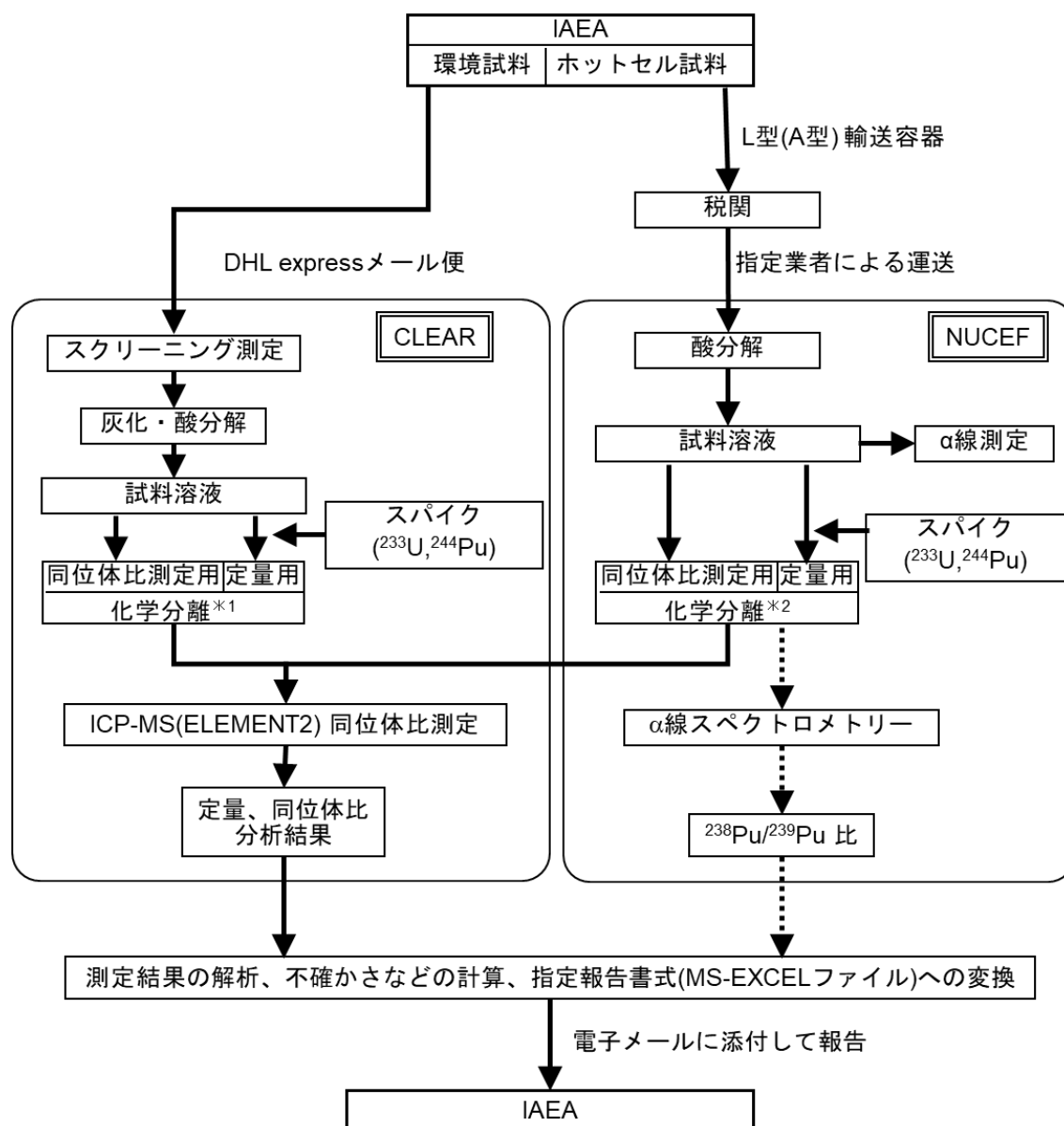


図-2.2 : γ 線測定用試料容器



*1:化学分離方法の詳細は図-2. 4 参照

*2:化学分離方法の詳細は図-2. 5 参照

図-2. 3 : バルク分析試料の受入れから報告までの概要

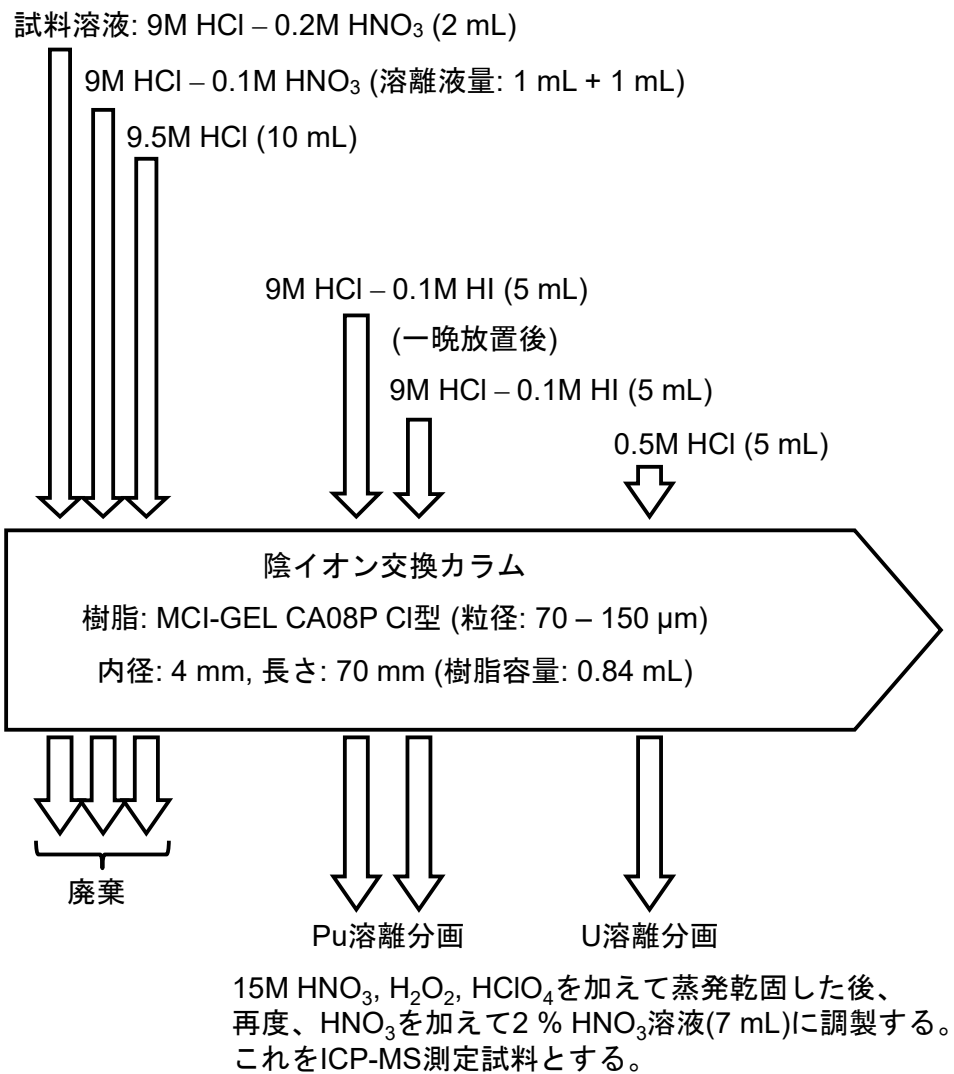


図-2. 4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

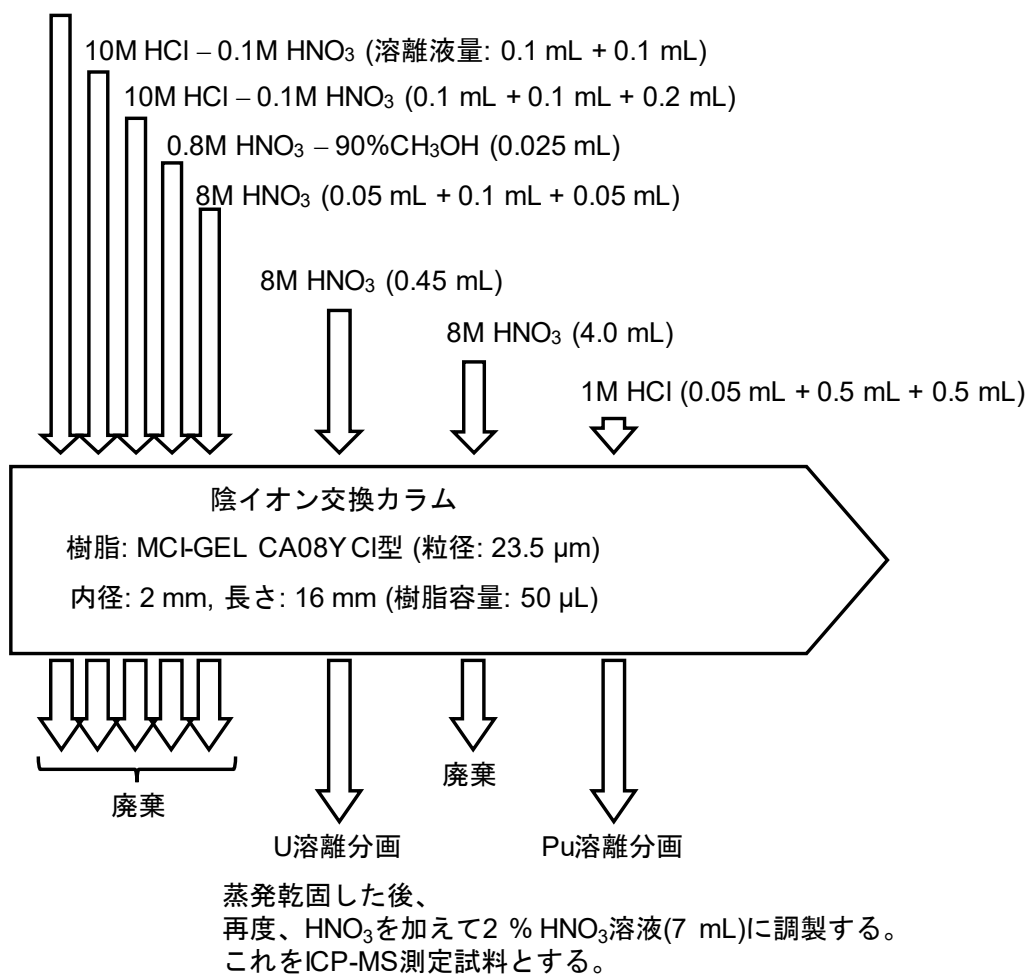


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

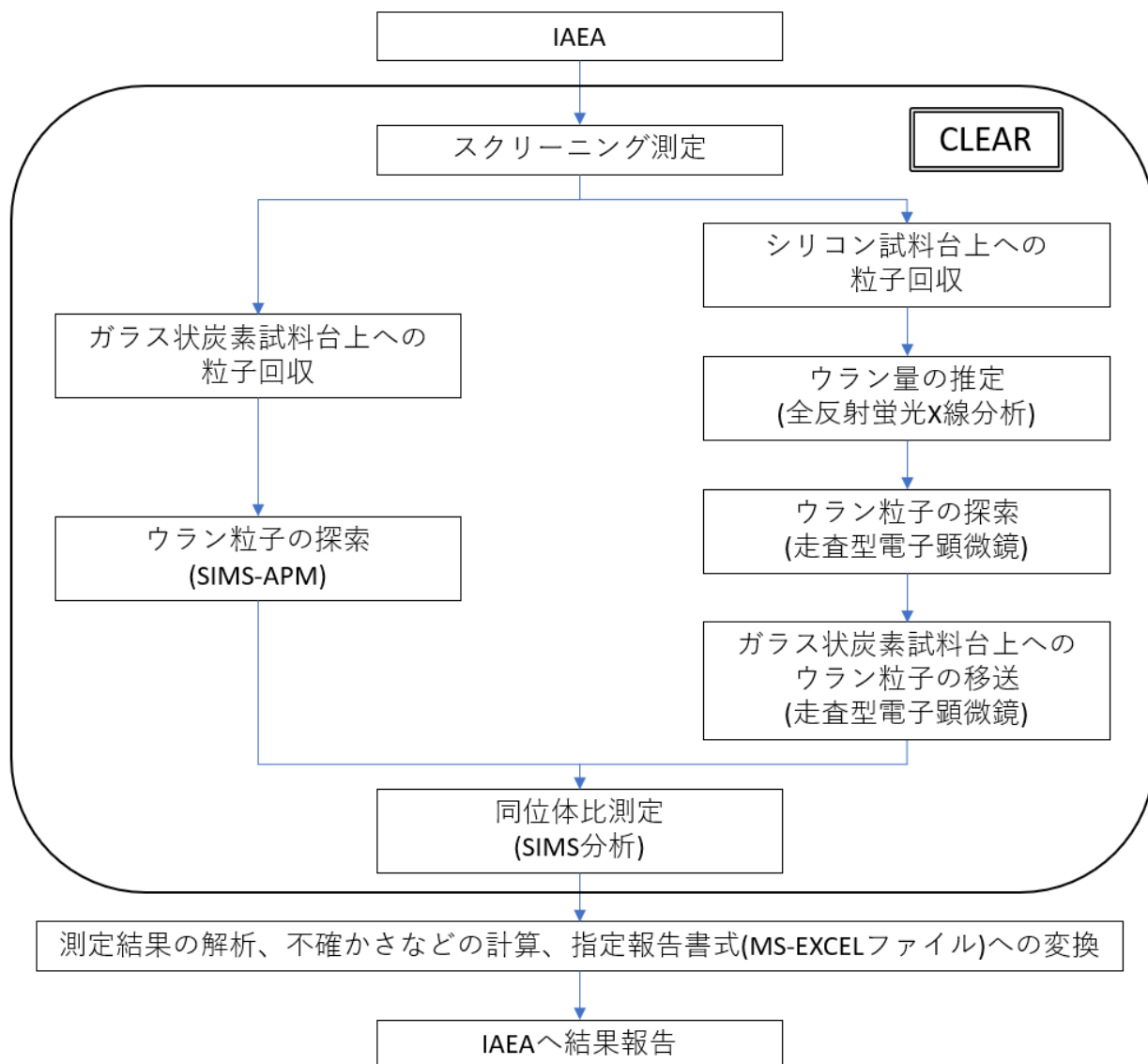


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

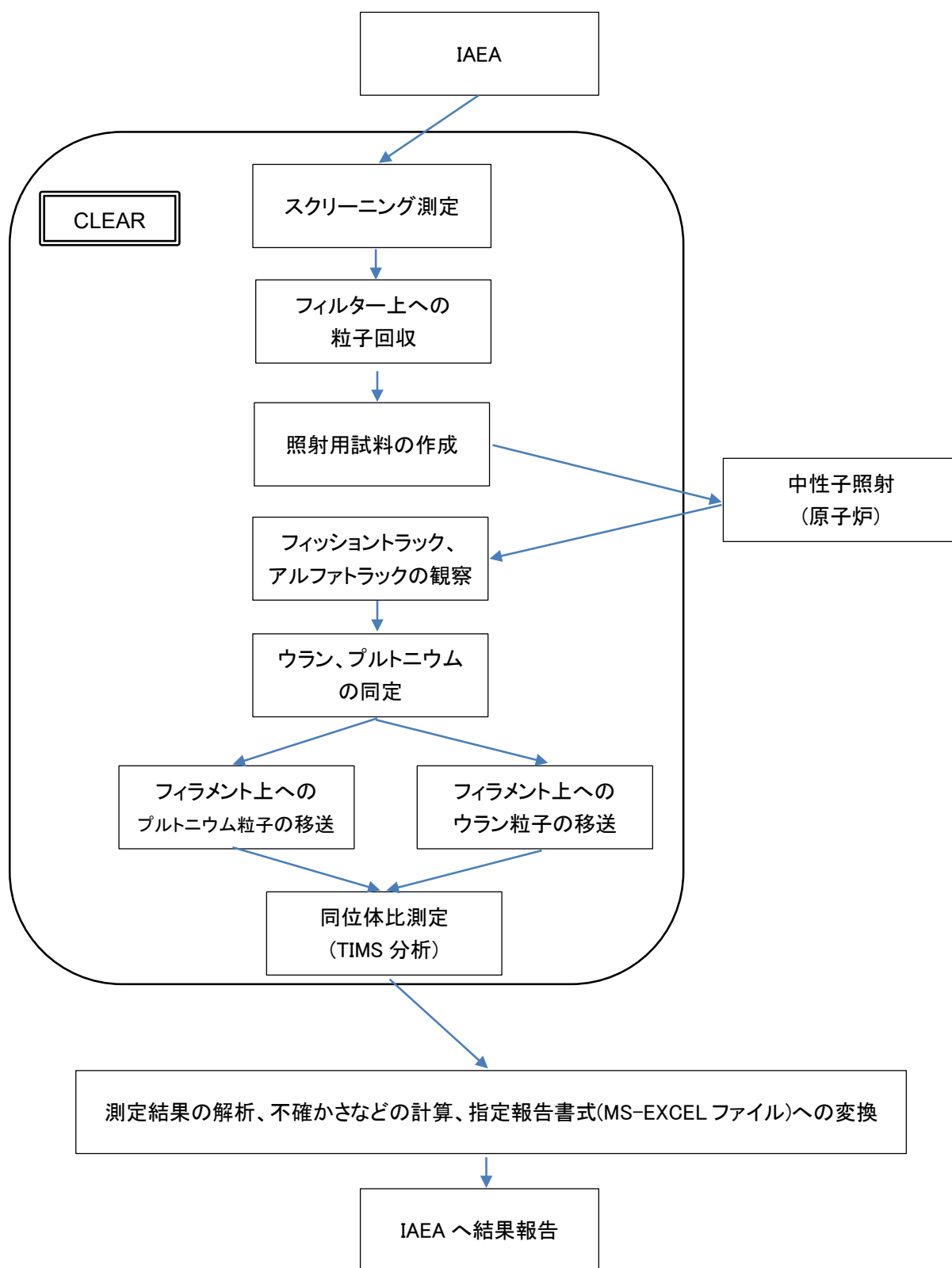


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

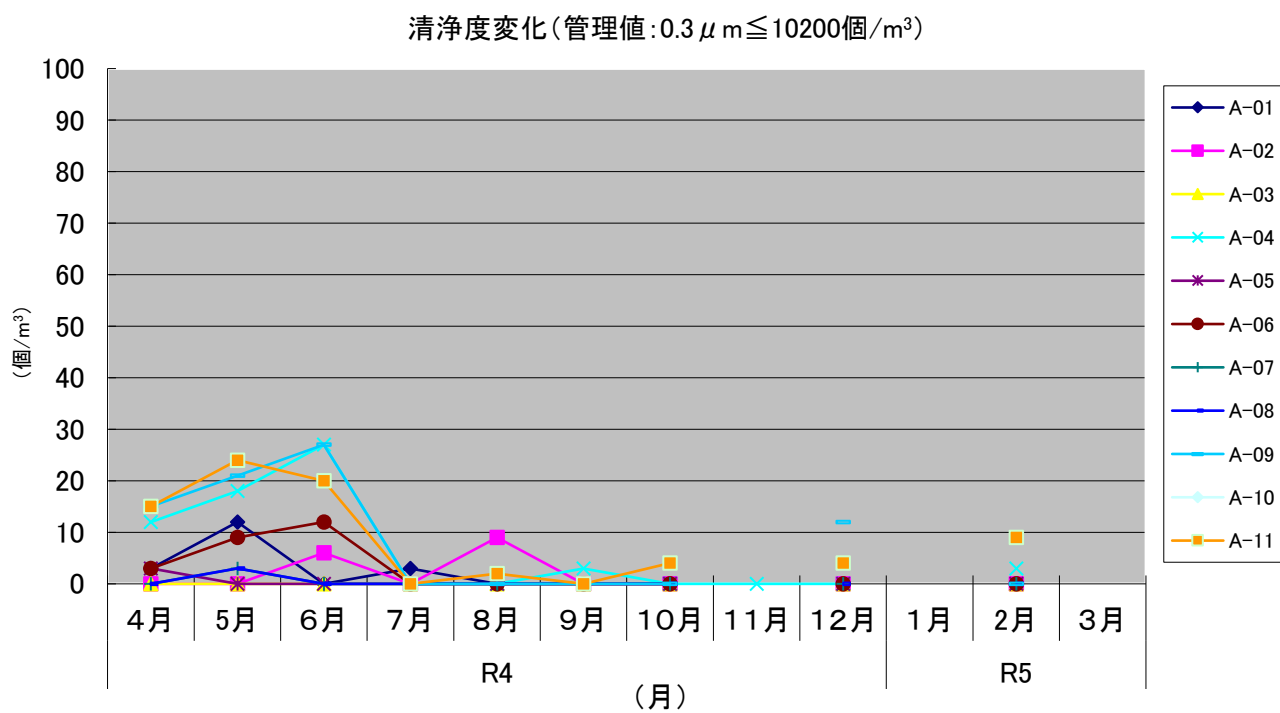


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

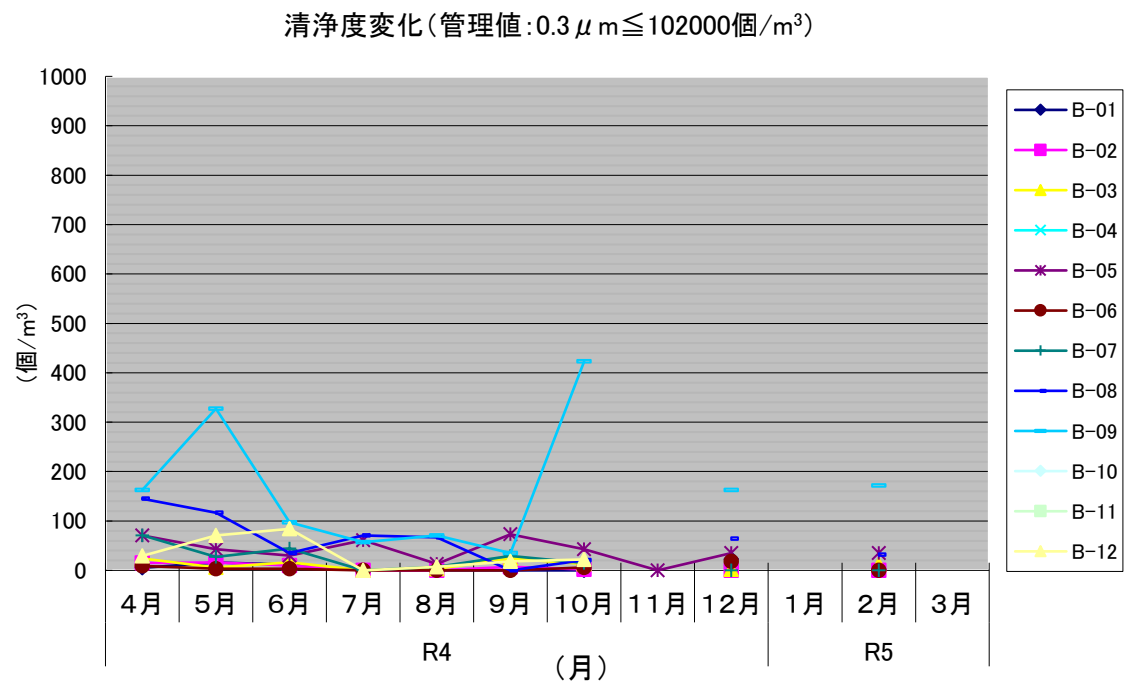


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

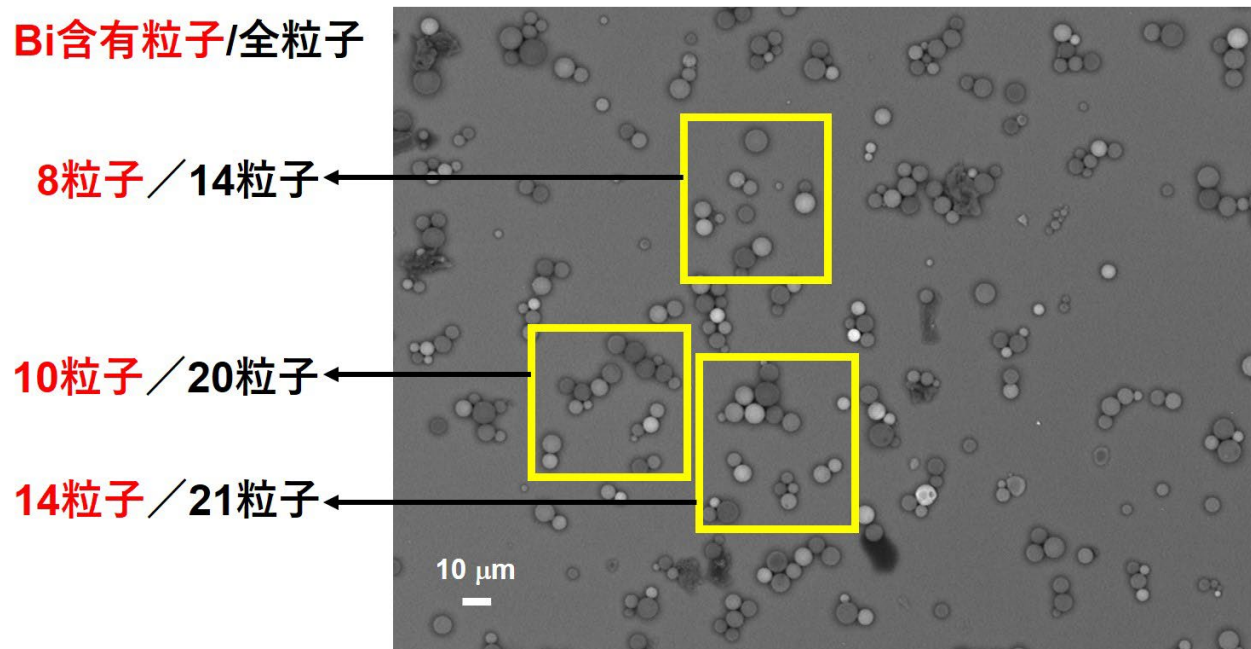


図-4. 1 : 模擬 Pu 粒子の SEM 画像(反射電子像)

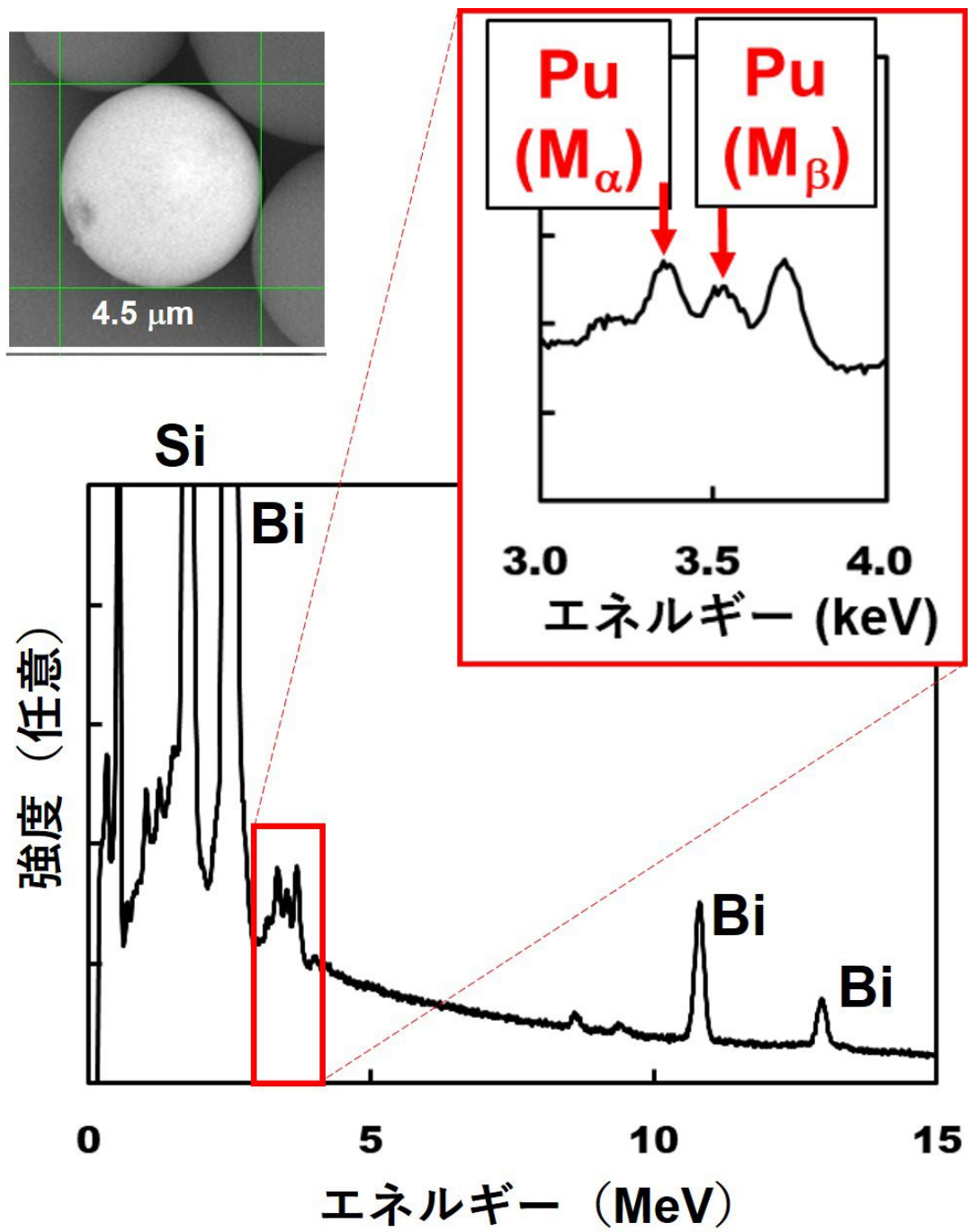


図-4.2 : 模擬 Pu 粒子の EDS スペクトル

工程		使用する薬品	実験①	実験②
a	灰化			
b	テフロン ピーカーへ の移動	2%硝酸：6 mL 68%硝酸：1 mL 30%塩酸：1 mL		
c	有機物 分解	35%過酸化水素水：1 mL 68%硝酸：1 mL 70%過塩素酸：1 mL		
d	ケイ酸塩 分解	68%硝酸：3 mL 38%フッ化水素酸：3 mL		

図-5. 1 : バルク分析の試料分解工程及び使用する薬品



図-5.2 : 実験で使用しているフードカバー

(試料分解溶液乾固したのち、10M HCl – 0.1M HNO₃で溶解)
 10M HCl – 0.1M HNO₃ 0.45 mL

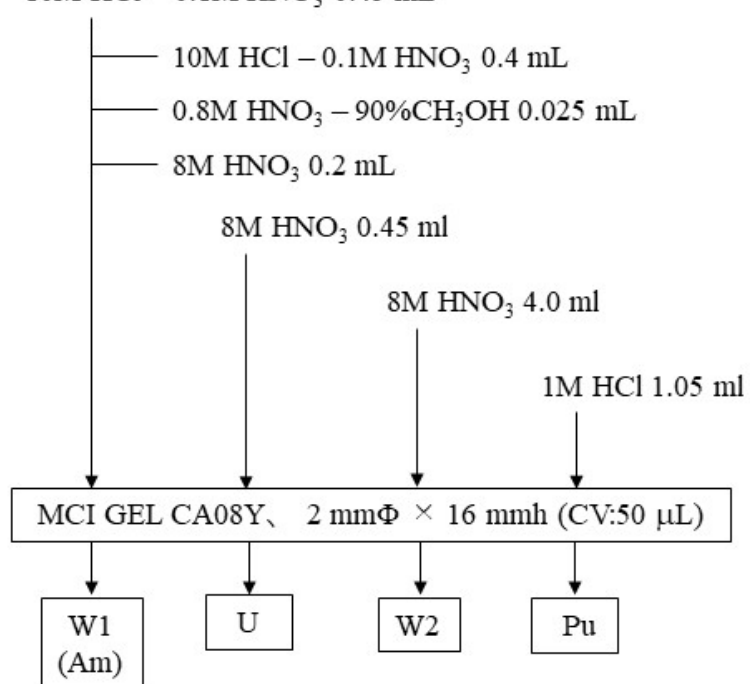


図-5.3 : バルク(放射性)試料分析に用いる通常の塩酸－硝酸系分離スキーム

(通常分離スキームにおける「W1(Am)」フラクション溶液
乾固したのち、1M HNO₃ - 90%CH₃OHで溶解)

1M HNO₃ - 90%CH₃OH 3.5 mL

1M HNO₃ - 90%CH₃OH 0.7 mL

0.5M HNO₃ - 80%CH₃OH 5 mL

0.3M HNO₃ - 80%CH₃OH 3.7 mL

0.2M HNO₃ 11 mL

MCI GEL CA06Y、3 mmΦ × 50 mmh (CV:350 μL)

W1

Am

W2

図-5.4 : Am 精製のための硝酸-メタノール系分離スキーム

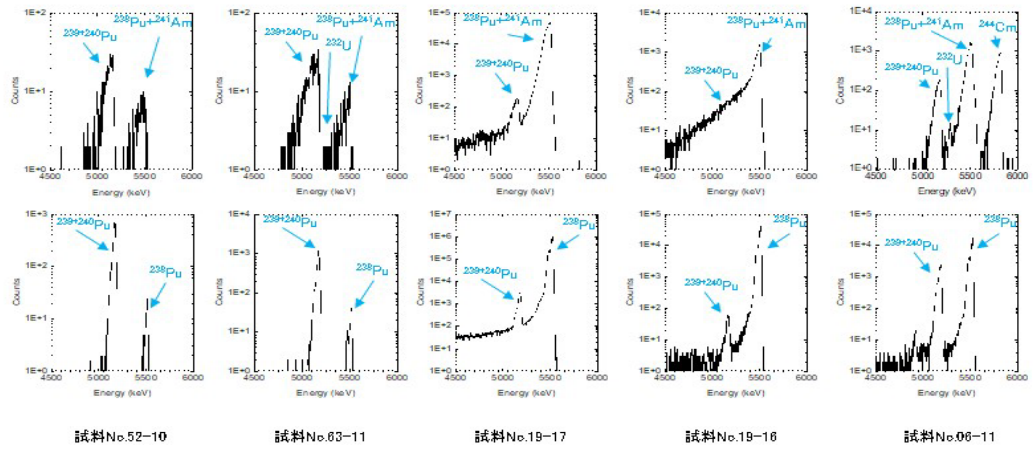


図-5.5 : 各試料の α スペクトル

上段: α スクリーニング時(未分離)、下段:Pu- α 分析時(Pu 精製済み)

縦軸は対数目盛を示す

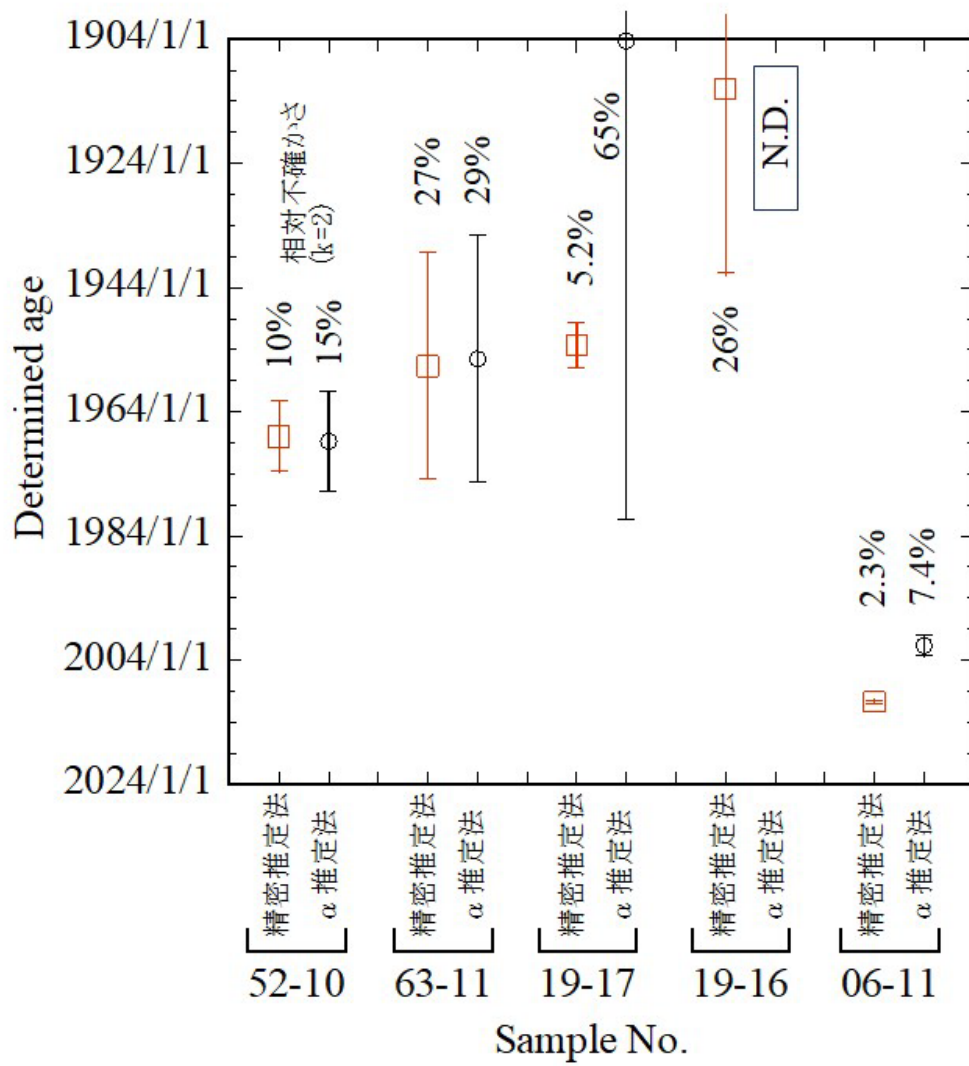


図-5.6 : 精密推定法及び α 推定法による精製年代分析結果の比較
誤差バーは不確かさ(k=2)を示す。

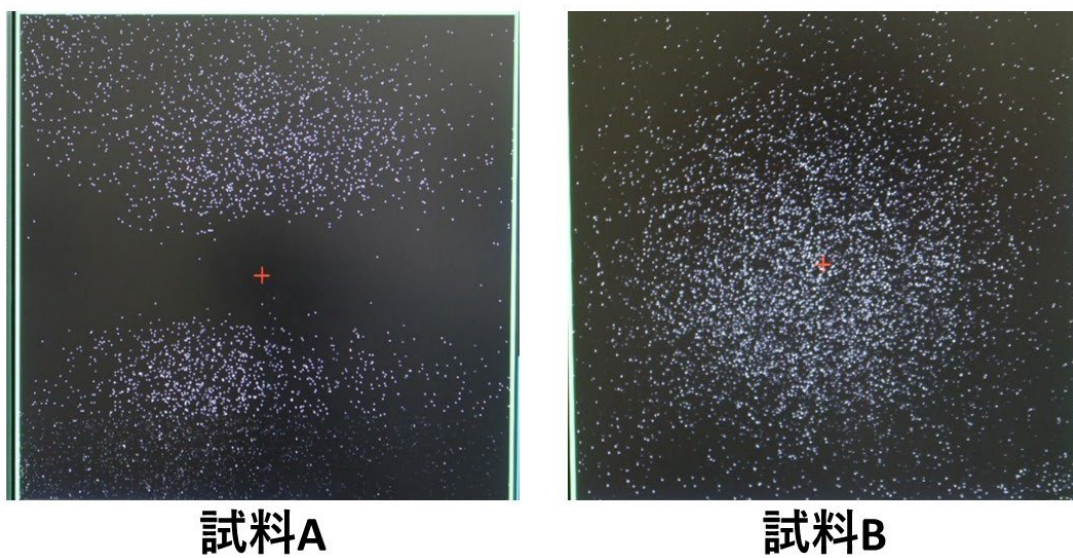


図-5.7 : 試料 A と試料 B の二次イオンイメージによる帯電観察

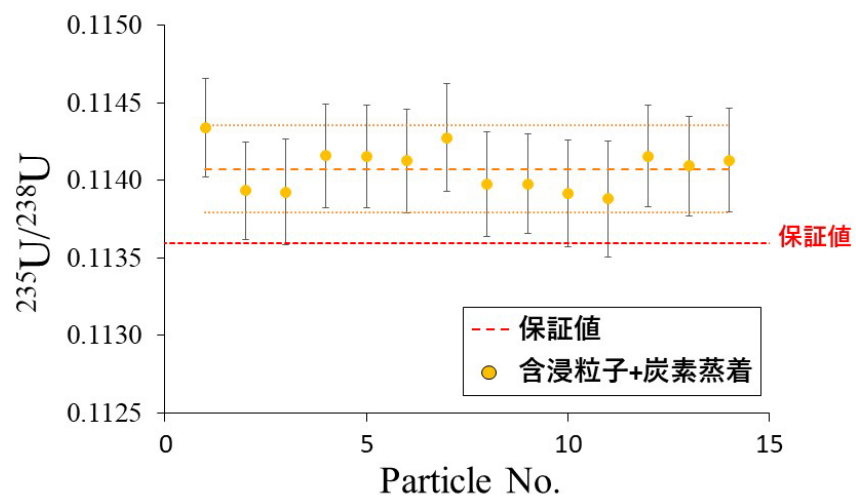


図-5.8 : 帯電を解消した試料 B のウラン同位体比測定結果

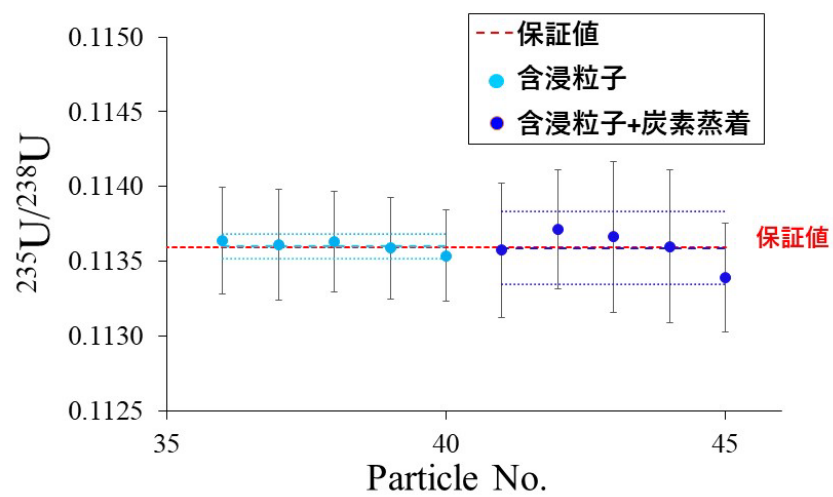


図-5.9 ; 帯電を解消した試料 C,D のウラン同位体比測定結果

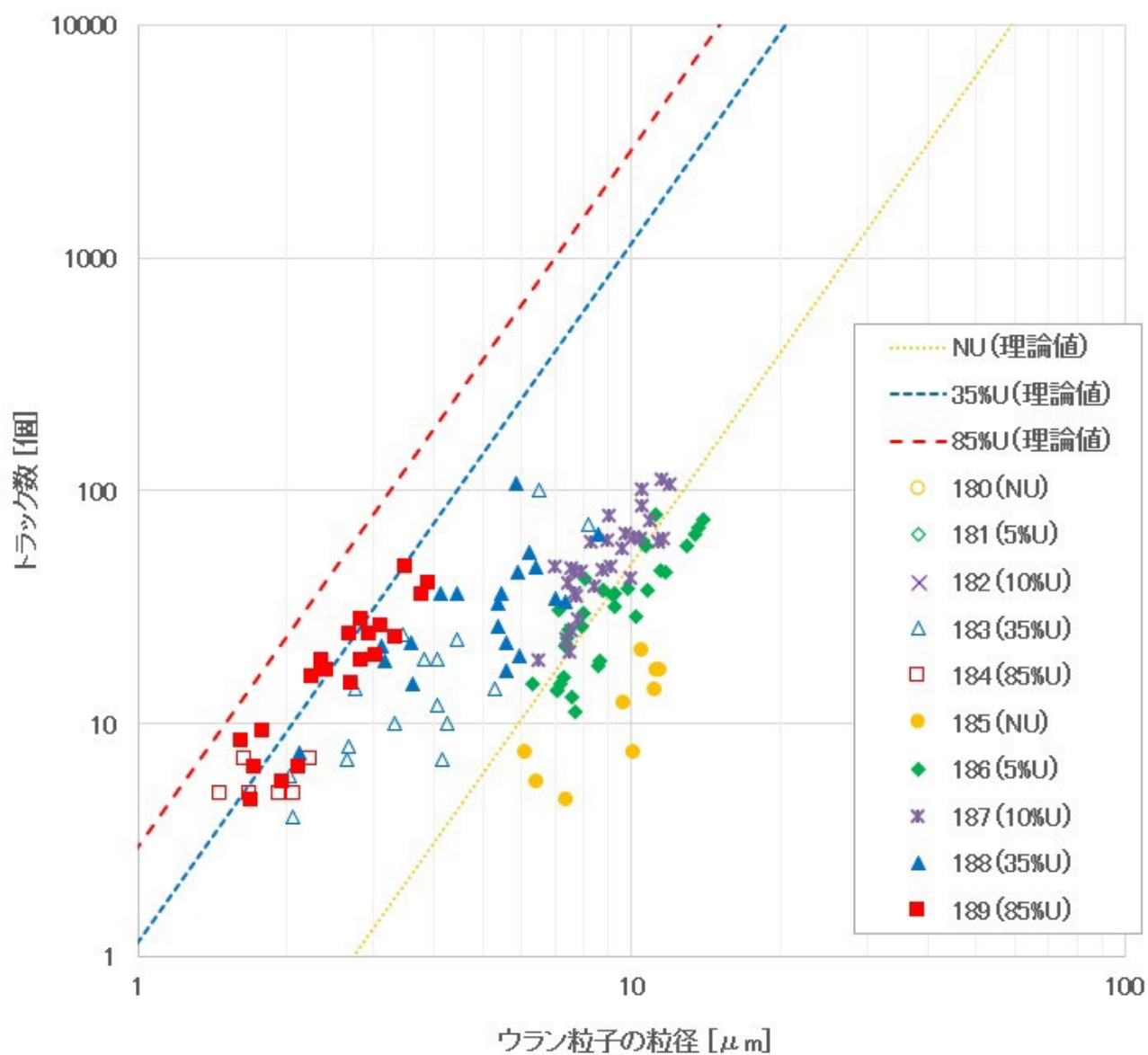


図-5. 10 : 濃縮度や粒径分布の異なるウラン粒子を用いた粒径と α T 数の測定結果の相関

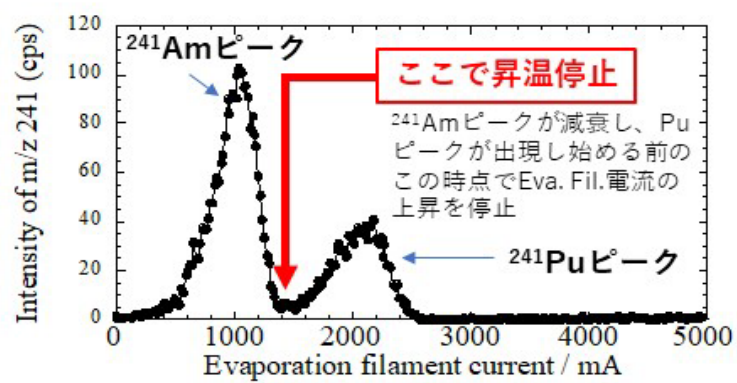


図-5. 11 : TIMS/連続昇温法による MOX010 粒子通常測定時の m/z 241 ピークプロファイルの例

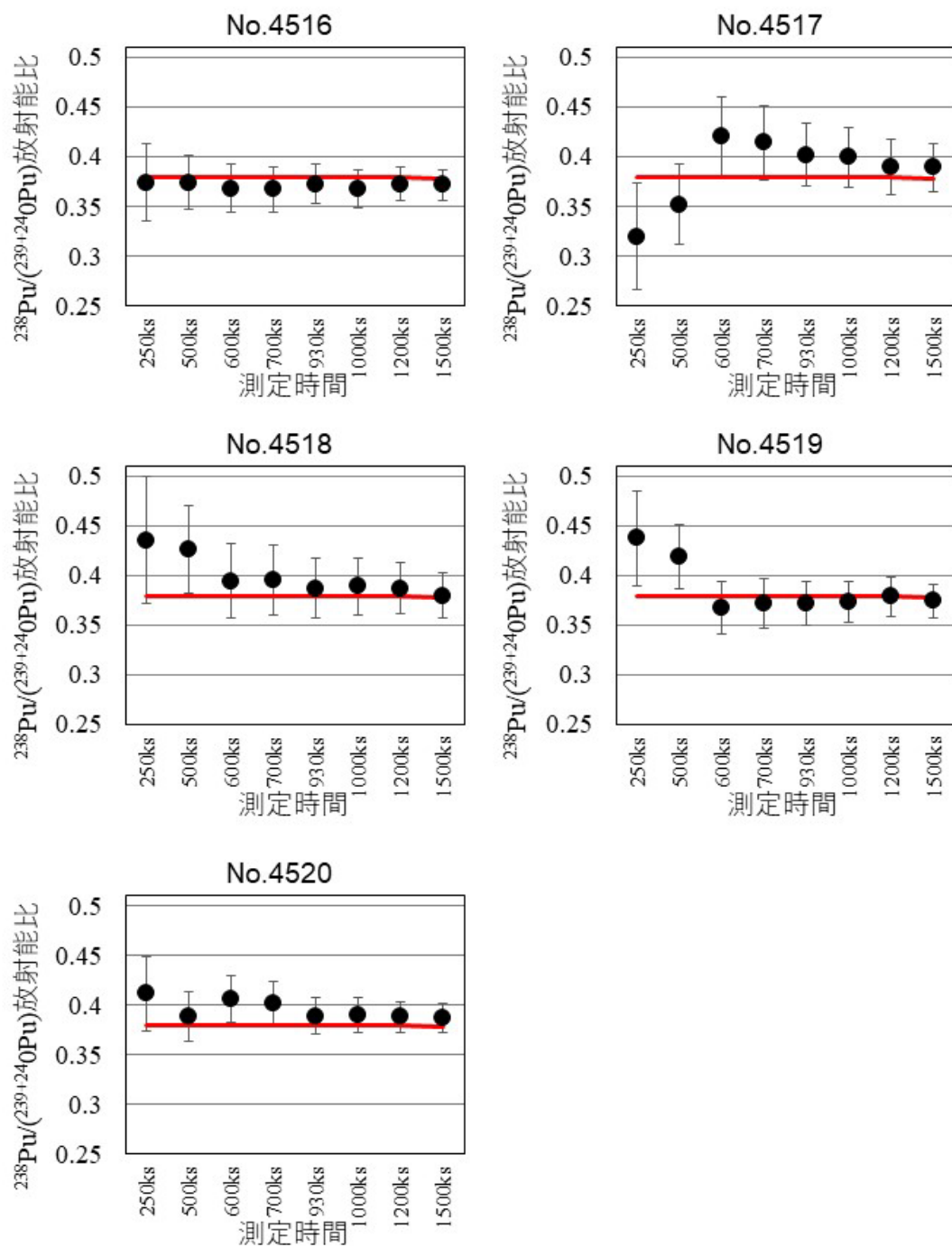


図-5. 12 : α スペクトロメトリにより得た $^{238}\text{Pu}/(^{239}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比測定結果
赤実線は参照値を示す。誤差バーは 2σ を示す

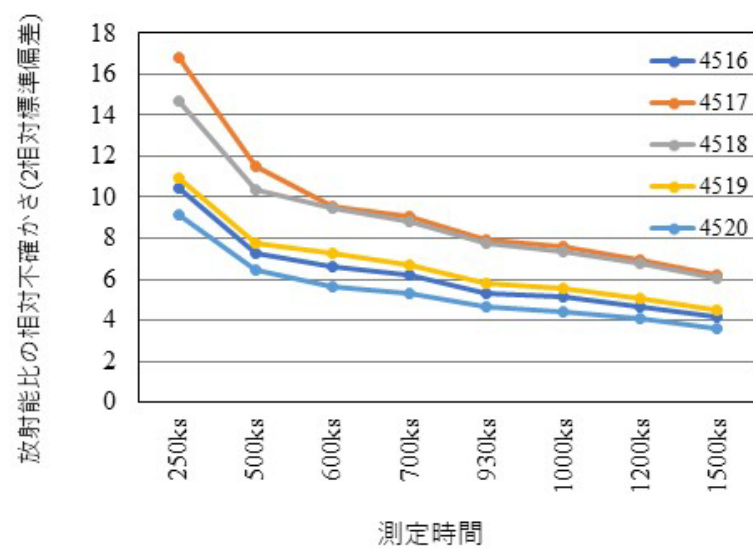


図-5. 13 : α スペクトロの測定時間に対する $^{238}\text{Pu}/(^{239}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比の相対不確かさ
不確かさは 2 倍の相対標準偏差(2RSD%)を示す。

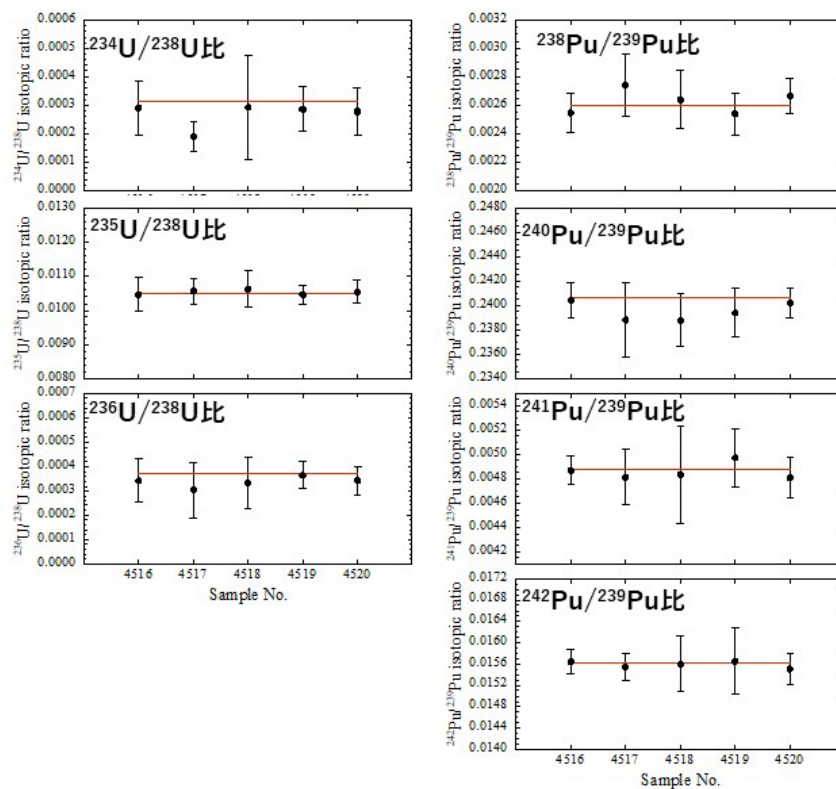


図-5. 14 : α スペクトロメトリと連続昇温法とを組合わせた手法による単一 MOX010 粒子の U 及び Pu 同位体比同時測定結果

赤実線は参照値を示す。誤差バーは不確かさ(k=2)を示す。

U 同位体比参照値は Pu 同位体の壊変による U 同位体増加分を考慮した値。

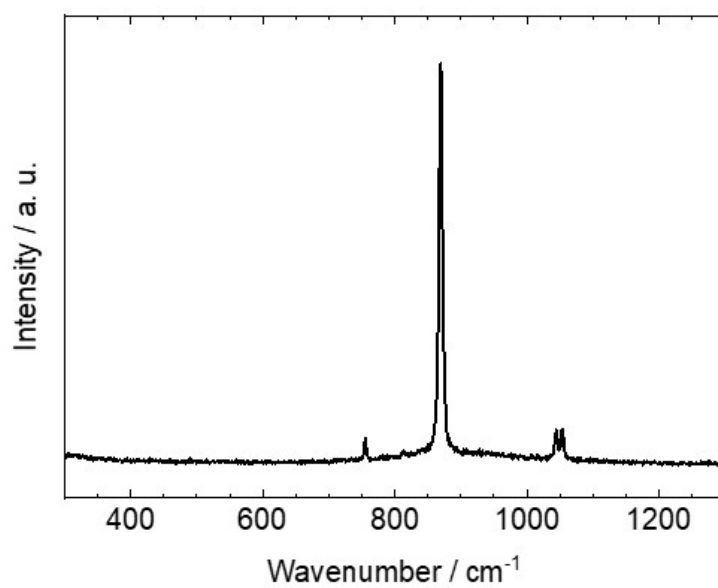


図-5. 15 : 硝酸ウラニル六水和物粒子のラマンスペクトル

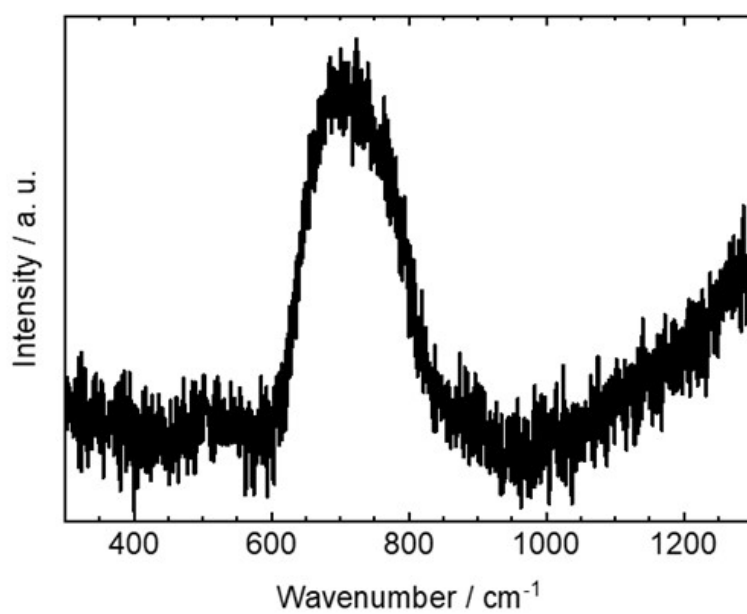


図-5. 16 : パーティクル分析時の前処理条件(350°C、20 分)で加熱した硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトル

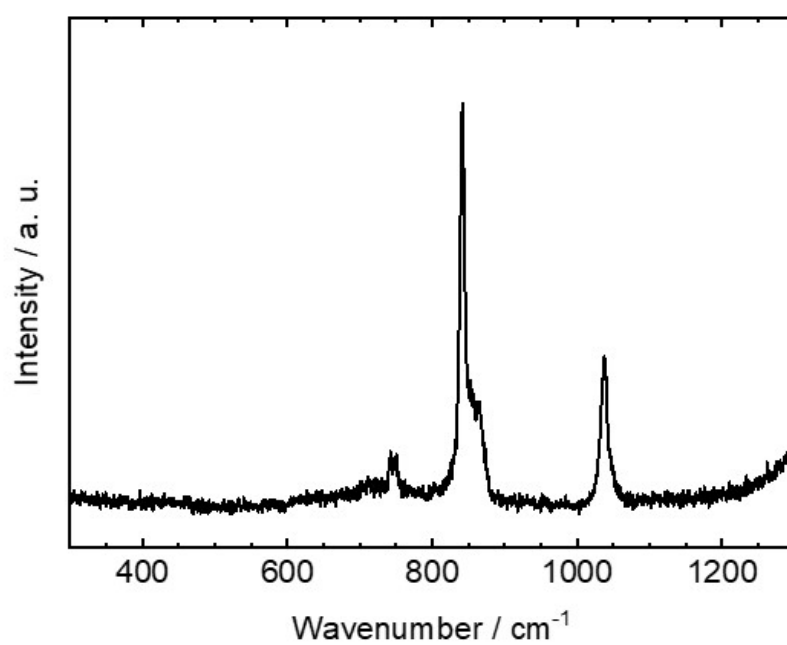


図-5. 17 : 50°Cで加熱した硝酸ウラニル水和物粒子のラマンスペクトル

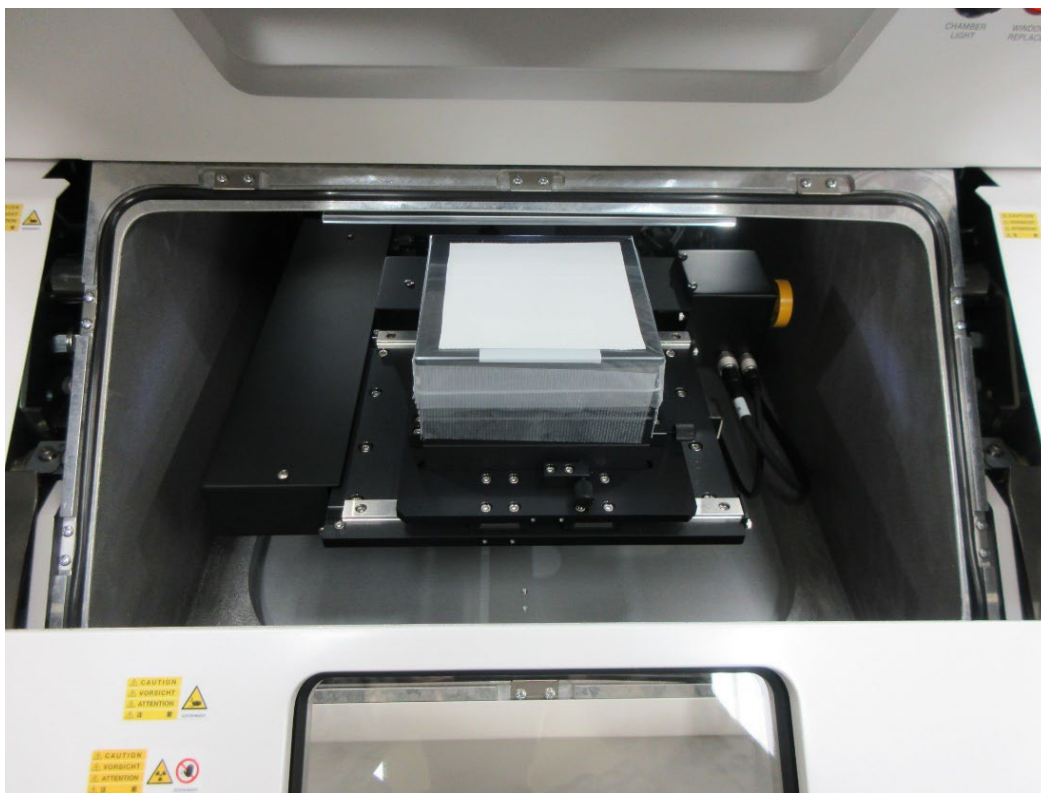


図-5. 18 ： 元素分布測定装置により大気中試料測定する際の試料固定の様子

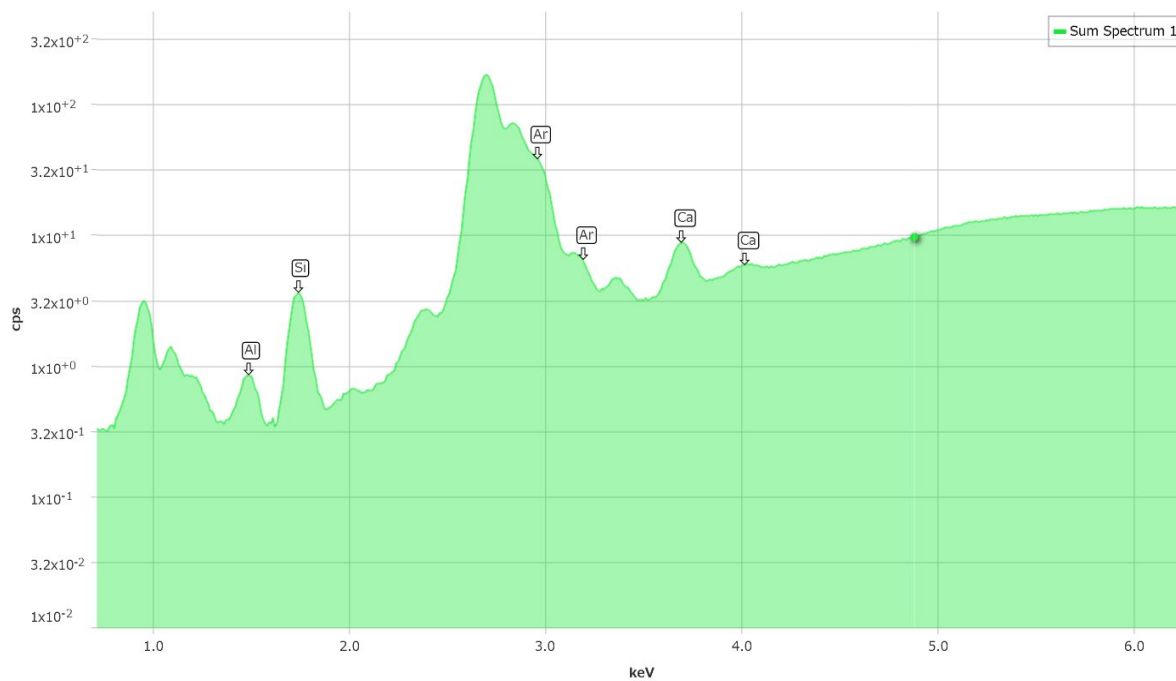


図-5.19 : 大気中で試料測定した際に検出された Ar

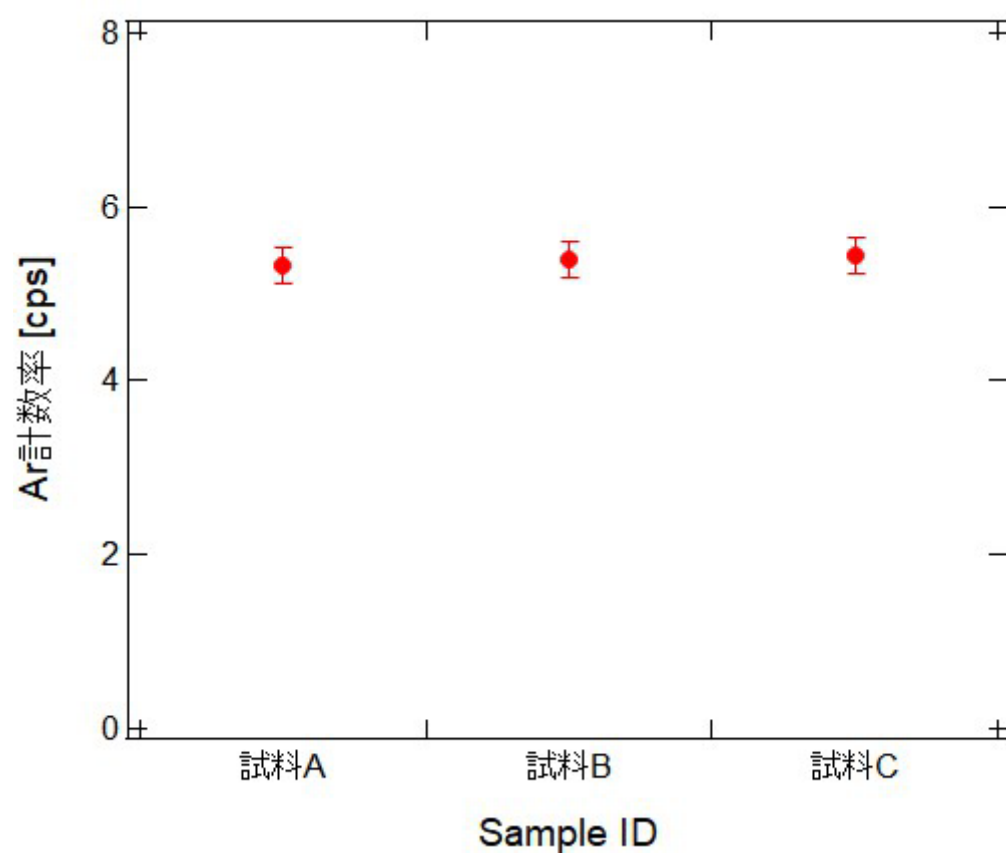


図-5. 20 : 測定条件を変えた際の Ar 係数率の変動