

令和6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

2025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 粒子の分析	9
4.2. まとめ	9
5. 分析手法適応化試験	10
5.1. バルク分析技術 (CLEAR)	10
5.2. バルク分析技術 (NUCEF)	11
5.3. パーティクル分析 (SIMS 法)	13
5.3.1. プルトニウム (Pu) 含浸粒子を利用した Pu 同位体比分析法の再検討	13
5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)	15
5.5. 試料分析に先立つ不純物測定	16
5.6. 保障措置環境分析に関する調査	16
5.6.1. IAEA バルク分析専門家会合	16
5.6.2. フランス原子力・代替エネルギー庁 (CEA) 分析所訪問	17
5.7. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	18
5.8. 今後の課題	18
6. 反証のための保障措置環境試料の分析	19
7. 終わりに	20
7.1 令和6年度の総括	20
8. 略語一覧	22
9. 用語集	23
10. 論文、学会発表実績	26

表リスト

表-1.1 : これまでの分析法開発内容	27
表-1.2 : 分析法開発に付随して得られた技術	29
表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和6年度).....	30
表-3.2 : 清浄度管理作業一覧(令和6年度).....	33
表-4.1 : Pu同位体比測定における検出器の組合せ	34
表-4.2 : 単一模擬Pu粒子のPu同位体比測定結果.....	35
表-5.1 : 実験に使用したU同位体標準溶液	36
表-5.2 : U同位体比測定における検出器配置	37
表-5.3 : 従来法及び新手法によるU同位体標準溶液の測定結果	38
表-5.4 : α スクリーニングによる各試料のU、Puの定量結果比較	39
表-5.5 : 新しい測定方法による模擬Pu粒子の分析結果	40

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.....	41
図-2.2	: γ 線測定用試料容器図.....	42
図-2.3	: バルク分析試料の受入れから報告までの概要.....	43
図-2.4	: 環境試料の化学分離スキーム.....	44
図-2.5	: ホットセル試料の化学分離スキーム.....	45
図-2.6	: SIMS法の分析手順.....	46
図-2.7	: FT-TIMS法の分析手順.....	47
図-3.1	: クリーンルームの清浄度の変化(Aエリア)	48
図-3.2	: クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	49
図-5.1	: イオン検出器IC4で測定したマススペクトル.....	50
図-5.2	: 各試料の α スペクトル(上段:従来法、中段:簡易法(焼締め無し)、.....	51
図-5.3	: マルチコレクターで検出したU同位体二次イオンのスキャンピーク.....	52
図-5.4	: Uの装置設定で観察したPu同位体二次イオンのスキャンピーク.....	53
図-5.5	: 質量分散制御部の調整を行った後のPu同位体二次イオンのスキャンピーク.....	54
図-5.6	: 各濃縮度のU粒子におけるFT数と同位体組成分析結果.....	55
図-5.7	: 各濃縮度のU粒子の各同位体分析結果におけるFT数と相対不確かさの関係.....	56
図-5.8	: スワブ付着面及び反対面の写真と透過X線写真、Pbイメージ.....	57

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、マルチコレクター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6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6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6年度は、微小粒子の標準プルトニウムの微小粒子試料を用いたICP-MSによるプルトニウム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 6 年度に報告したバルク分析試料数は、29 試料 (CLEAR:12 試料、ブランクスワイプ 4 試料、NUCEF:放射性スワイプ 8 試料、ホットセル 1 試料、ブランクスワイプ 3 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、試料状態に応じて、シリコン試料台を走査型電子顕微鏡(SEM)に導入し、ウラン粒子を探索する。SEM による粒子探索で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やウラン粒子同士のミキシング効果が見られた場合は、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 6 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 6 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6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6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、これをエアアブランクとしている。ウランのエアアブランク値は、クリーンルーム全域においてプロセスアブランクと比較して十分低い量であった。令和6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、マルチコレクター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、マルチコレクター型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。今年度も適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。

4. 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。

我々は、同位体比既知の U 同位体標準溶液を多孔質シリカ粒子に含浸させることで同位体比既知の U 含浸粒子を作成する方法を開発してきた。昨年度、この手法を Pu に適用し、同位体比既知の Pu 含浸粒子の開発に成功した。そこで、本年度は、作成した Pu 含浸粒子を使用して、マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS)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 粒子の分析

SEM に接続したマニピュレータを使用して、作成した Pu 含浸粒子を 1 粒ずつシリコンチップ上に分取した。粒子が乗っているシリコンチップを 7 mL の PFA 容器内に入れ、超純水 1 mL を加え、1 分間超音波浸透した。その後、シリコンチップを取り出し、溶液を蒸発乾固後、68%硝酸(55.6 μL)と 38%フッ化水素酸(5 μL)を加えて蓋をし、加熱溶解した。蓋を外して蒸発乾固し、乾固物を 2%硝酸に溶解し、Pu 同位体比を MC-ICP-MS で測定した。Pu 同位体比は、表-4. 1 に示す検出器の組合せで測定した。また、NBS CRM U015 を用いて、マスバイアス及び各イオン検出器の収率を求めた。結果を表-4. 2 に示す。 ^{239}Pu のシグナル強度から概算した 1 粒子中の Pu 量は、0.6~4.3 pg であった。得られた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は、0.2406~0.2409 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、Pu 量の増加に伴い小さくなり、Pu 量が 4.3 pg の時に 0.5%であった。また、保証値との差(相対偏差)は、0.01~0.12%と小さい値であり、本手法により正確な同位体比を得ることができた。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 同位体比分析法を開発できた。

4.2. 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、Pu 含浸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。Pu 含浸粒子を少量の硝酸及びフッ化水素酸で溶解し、MC-ICP-MS 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、0.5~1.2%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、試料中に含まれるウランの全ウラン量及び同位体比 ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$)を測定している。 ^{233}U は ^{232}Th が中性子を捕獲して生成するため、トリウム燃料の中性子照射履歴を示す重要な核種である。 ^{233}U を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定する場合、質量数233の部分には、 ^{233}U のシグナルに加え、 ^{233}U よりも質量数が大きく、存在度が高い ^{235}U 及び ^{238}U のテーリングに由来するシグナルが重なる。このため、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ を正確に測定するためには、これらテーリングの影響を正確に補正する必要がある。試料中の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ が天然比に近い場合、通常、 ^{233}U を含まない天然ウラン溶液を測定し、得られた $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ を補正項として評価し、試料のテーリング補正に用いている。しかしながら、試料に含まれるウランが高濃縮ウランである場合、天然ウランで求めた補正項による補正では過小評価となってしまう問題がある。しかしながら、高濃縮ウラン中の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定法を詳細に検討した研究例はほとんどない。テーリングの影響を低減する方法として、エネルギーフィルター(RPQ)を有するイオン検出器で ^{233}U を測定する方法がある。しかしながら、この検出器の組合せでは、 ^{234}U を同時に測定できず、ジャンピングによる測定や $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ のために再度測定する必要がある。このため、これらの方法は含有ウラン量が少なく、溶液量を確保できない試料に適さない。本研究では、代わりとなる解決策の一つとして、全てのウラン同位体比が測定可能な通常の検出器の組合せで測定し、質量数233へのテーリングの影響を、試料と同程度の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ を有するウラン同位体標準溶液の測定により評価・補正する方法を検討した。

本研究では、高濃縮ウランの同位体標準溶液として、IRMM073-14(U濃度:0.2、0.5、1 ng g⁻¹)、IRMM073-15(0.2、0.5、1 ng g⁻¹)及びNBL CRM U500(0.5 ng g⁻¹)を用いた。IRMM073-14及びIRMM073-15の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ は、それぞれ 1.986×10^{-5} 及び 1.986×10^{-6} であり、NBL CRM U500は ^{233}U を含んでいない(表-5. 1)。U同位体比測定は、マルチコレクター型ICP-MS(MC-ICP-MS、Thermo Fisher Scientific社製、Neptune-XT)を用いて、表-5. 2に示す検出器配置によりスタティックモードで測定した。マスバイアス、IC4イオン検出器の収率評価には、U同位体標準NBL CRM U015(U濃度: 1 ng g⁻¹)を用いた。U全体から質量数233へのテーリングの影響評価については、従来法による評価では天然ウランであるIRMM184(U濃度: 1 ng g⁻¹)、本研究による評価ではCRM U500(U濃度: 0.5 ng g⁻¹)を用いた。

マスバイアスファクターCは以下の式で求めた。

$$\frac{R_t}{R_m} = (1 + C)^{\Delta m}$$

ここで、 R_t 、 R_m 、C及び Δm は、それぞれ同位体比の保証値、同位体比の測定値、マスバイアスファクター及びそれら同位体の質量数の差を表す。L5及びL4ファラデー検出器を用いて、 ^{235}U 及び ^{238}U をそれぞれ測定し、マスバイアスファクターを求めた。従来法による $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の算出には、以下の式を用いた。

$$\frac{^{233}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \left(\left(\frac{^{233}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_m - P_{3/8} \right) \times \frac{(1 + C)^5}{Y_{IC4}}$$

ここで、 $(^{233}\text{U}/^{238}\text{U})_m$ 、 $P_{3/8}$ 及び Y_{IC4} は、それぞれ $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定値、U全体から質量数233へのテーリングの補正項(IRMM184(U: 1 ng g⁻¹)測定により得られた $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$)及びIC4イオン検出器の収率を表す。新手法による $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ の算出には、以下の式を用いた。高濃縮ウランでは、 ^{235}U が質量

数 233 へのテーリングの主要因となることから、 $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ を正確に評価し、その値に試料の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ を乗じることで $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ を求めた。

$$\frac{^{233}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{233}\text{U}}{^{235}\text{U}} \times \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \left(\left(\left(\frac{^{233}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_m - P_{3/5} \right) \times \frac{(1+C)^2}{Y_{IC4}} \right) \times \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$$

ここで、 $(^{233}\text{U}/^{235}\text{U})_m$ 及び $P_{3/5}$ は、それぞれ $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ の測定値及び U 全体から ^{233}U へのテーリングの補正項 (CRM U500 (0.5 ng g^{-1}) 測定により得られた $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$) を表す。分析値の不確かさは、不確かさ計算ソフト (Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM) を用いて計算した。また、得られた標準誤差から求めた 99% 信頼限界を検出下限 (Lc) とした。

従来法及び新手法による測定結果を表-5. 3 に示す。従来法による測定では、IRMM073-14 の分析値は、保証値よりもそれぞれ 2~3% 高く、U 濃度が 0.5 ng g^{-1} の試料では分析値が不確かさの範囲で保証値と一致しなかった。IRMM073-15 の分析値は、保証値よりも 22~35% 高く、U 濃度が 0.5 及び 1 ng g^{-1} の試料において、分析値が不確かさの範囲内で保証値と一致しなかった。また、CRM U500 の測定では、 ^{233}U を含まないにもかかわらず、 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ が検出された。図-5. 1 に IC4 イオン検出器を用いて測定した CRM U500 (U: 0.5 ng g^{-1}) 及び IRMM184 (U: 1 ng g^{-1}) のマスペクトルを示す。CRM U500 のマスペクトルでは、 ^{235}U のテーリングの影響が確認された。また、CRM U500 は IRMM184 のよりも U 濃度が低いにもかかわらず、質量数 233 におけるカウント数は IRMM184 よりも大きかった。よって、高濃縮ウランに含まれる極微量の ^{233}U を正確に測定するためには、U 全体から質量数 233 へのテーリング、特に ^{235}U のテーリングの影響を正確に評価・補正する必要があることが示唆された。

IRMM073-14 及び IRMM073-15 の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ は約 1 であることから、新手法では、質量数 233 へのテーリングの補正項 ($P_{3/5}$) を CRM U500 測定により求めた。その結果、IRMM073-14 及び IRMM073-15 の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ をいずれの試料においても、分析値は保証値と不確かさの範囲内で一致した。また、保証値からのずれ (相対偏差) は、IRMM073-14 で $-2.3 \sim 0.7\%$ 、IRMM073-15 で $-13 \sim 0.2\%$ であり、従来法よりも正確な分析値であった。以上のことから、高濃縮ウラン中の極微量 ^{233}U 測定では、試料と同程度の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ を有するウラン同位体標準を用いて、U 全体から質量数 233 へのテーリング、特に ^{235}U のテーリングの影響を評価・補正することで、正確な $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ を取得可能であることが明らかとなった。

5.2. バルク分析技術 (NUCEF)

ホット試料の分析では、組成分析及び定量分析に供する試料の分取率を決定することを目的に、依頼試料に含まれる U 及び Pu のおおよその量を推定している。その量の推定は、拭取り材を酸溶解した直後に試料全量の約 2% を用いて線源を作成し、 α スペクトロメトリによるスクリーニングにより行う。 α 線源の作成に用いる試料溶液は非分離のため拭取り材成分や塵埃などの不純物物質が含まれている。そのような状態の試料溶液を単にタンタル (Ta) 円板上に滴下して蒸発して作成した α 線源の乾固物は、不純物物質等により厚みのある形状となる。この場合、その厚みの影響を受けて α スペクトルのピークは幅の広い形状となり、正確な量の推定は困難になる恐れがある。このため、線源作成の際には Ta 円板上で試料溶液の乾固物を可能な限り広げることになっている。これまで α 線源作成では、Ta 円板上に試料溶液 $60 \mu\text{L}$ (試料全量の約 2%) を乗せて蒸発させて 1M 塩酸約 $100 \mu\text{L}$ で溶解したのち、そこにテトラエチレングリコール (TEG) を約 $100 \mu\text{L}$ を滴下することにより乾固物を広げてきた。しかしながら、TEG の沸点は 300°C 以上と高く蒸発濃縮させるのに時間がか

かるうえにホットプレートによる加熱では完全に蒸発させることができないため、最終的にガスバーナを用いた加熱焼締め操作が必要であり、時間と手間がかかっていた。このため、迅速化と簡便化を目的として、TEG を使用せずに α 線源を作成する方法を検討することとした。検討は、同一試料を対象に、従来の方法と TEG を用いない方法とで線源を作成して α 測定を行って試料中に含まれる U、Pu のおおよその量を取得し、それらの結果比較から TEG を用いない線源作成法の実試料への適用可能性について評価を行った。

検討試料としては、分析済みの依頼試料のなかから U を多く含む試料、Pu を多く含む試料、及び U と Pu いずれも多く含む試料（以降、試料名「U」、「P」及び「UP」と呼ぶ。）を選定して用いた。それら 3 試料について上述した従来の方法（以降、「従来法」と呼ぶ。）で α 線源を作成した。一方、TEG を用いない方法（以降、「簡易法」と呼ぶ。）では、試料溶液 60 μ L を広面積の液溜まりになるようにピペットで Ta 円板上に広げて滴下した。次いで、ホットプレートで穏やかに加熱して溶液を蒸発濃縮させたのち、Ta 円板上の溶液を完全に蒸発させるためにホットプレートの温度をさらに上げて約 35 分間保持したのちに加熱を終えた。これを簡易法の α 線源とした。なお、線源作成に要した時間は従来法では約 2 時間であり、簡易法では約 40 分であった。各 α 線源について α スペクトロメトリを行って U、Pu の量を取得した。測定時間は通常の保障措置試料分析における α スクリーニングと同じ 604,800 秒（7 日間）とした。また、簡易法で作成した線源については、 α 測定を終了したのちに追加操作として従来法と同じようにガスバーナを用いて乾固物の焼締めを行った。これを簡易法（焼締め有り）の試料として α スペクトロメトリを同様に行って U、Pu の量を得た。

図-5.2 に各試料の α スペクトルを示す。図中上段は従来法、中段は簡易法（焼締め無し）及び下段は簡易法（焼締め有り）のスペクトルを示す。なお、簡易法（焼締め有り）のスペクトルには参考までに簡易法（焼締め無し）のスペクトルを重ねて示した。簡易法（焼締め無し）のスペクトルは従来法に比べていずれの試料も全体的に幅の広いピーク形状であった。これは、簡易法（焼締め無し）で作成された線源の乾固物には従来法に比べて不純物や有機物などが多く残存し、乾固物に厚みがあるためだと考えられる。一方、簡易法（焼締め有り）のスペクトルは、簡易法（焼締め無し）より鋭いピーク形状となり、従来法と概ね同じ形状のピークであった。これは、焼締めを行ったことにより、線源乾固物中の不純物などが加熱除去されて乾固物の厚みを薄くできたためと推測される。各試料の U、Pu 定量結果を表-5.4 に示す。なお、定量結果は従来法の定量値を基準として、簡易法（焼締め無し）及び簡易法（焼締め有り）の結果はその従来法の定量値に対する比として示した。U 量については ^{238}U のピークから得た ^{238}U 量、Pu 量については $^{239+240}\text{Pu}$ のピークを ^{239}Pu ピークと見做して得た ^{239}Pu 量である。従来法の結果に対する簡易法（焼締め無し）の結果及び簡易法（焼締め有り）の結果との比は 0.7 から 1.2 及び 0.9 から 1.1 の範囲であり、簡易法（焼締め無し）の結果は簡易法（焼締め有り）の結果に比べて従来法の結果からのずれは全体的に大きい傾向であった。しかしながら、いずれの方法も従来法と同じオーダーの量で定量ができており、試料中の U、Pu のおおよその量を推定する目的としては十分な正確さであった。

上記の結果から、簡易法で作成した線源を用いた場合でも、正確におおよその量を推定することは可能であることが分かった。また、簡易法で作成した線源を追加でガスバーナによる焼締め処理を施すことで従来法と同等のさらに高い正確さで量を推定することが可能になることを確認できた。これらのことから、簡易法により作成した線源を用いた α スクリーニングを実試料に適用可能であることが検証できた。今後、保障措置試料分析には簡易法による α 線源作成を適用する。焼締め実施の有無については、作成した線源の乾固物の厚み状態を勘案して行うこととする。本検討により、 α 線源作成の際に TEG 試薬の準備や取扱いを必要とせず、線源作成にかかる時間を従来の 1/3 以下に減らすことに成功した。

5.3. パーティクル分析(SIMS 法)

5.3.1. プルトニウム(Pu)含浸粒子を利用した Pu 同位体比分析法の再検討

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の単一粒子を対象にして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を判断できる。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。

そこで、我々は、ウラン(U)の同位体標準による校正を利用した単一 Pu 粒子の同位体比分析方法を検討し、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の測定精度を 10%以下で測定できることを確認した。既に検討した方法により得られた測定値は、目標としていた測定精度を達成し、その標準偏差の 2 倍の範囲で保証値と一致した。しかし、測定値と保証値との差(相対偏差)は-0.3~-0.6%を示し、測定値は保証値に対して僅かながら系統的に低い値を示す傾向が見られていた。

①既存のルーチン分析への影響

LG-SIMS 法による IAEA パーティクル分析試料の分析では、現在は U のみが対象とされ、Pu の分析は実施されていない。一方で、IAEA は Pu、U-Pu 粒子に対する分析技術開発の推進の必要性を認めており、将来的にこれらの同位体比分析や年代測定技術を保有することが必要となる。我々は、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 粒子を作成する技術を開発し、これを利用し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の検討を実施してきた。前年度に検討した手法で、目標としていた $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比の測定精度を達成しているが、測定値が僅かながら系統的に低い値を示す問題があったため、新たな Pu 同位体比測定方法を考案し、この問題が測定方法に由来するかを確認した。

②分析適応化試験の計画

以前に検討した Pu 同位体比分析法では、U 同位体比標準(NBS U100)を用いて各 EM 検出器の検出効率及びマスバイアスを求め、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 U 同位体比の測定結果から求めて LG-SIMS の装置校正を行った後に、模擬 Pu 粒子から得られる Pu 二次イオンのピークスキャンを実施した。Pu 二次イオンのピークスキャン状況を観察しながら、Pu 同位体を検出するのに適した位置に各検出器を移動させる調整を行い、続けて模擬 Pu 粒子の同位体比の測定を行っていた。この方法では、補正項を決定するための U 同位体比測定と試料としての Pu 同位体比測定の間に LG-SIMS の質量分析部内で検出器の移動を伴う調整を実施している。質量分析装置は装置の設置環境や内部状態による影響を受けやすく、このように校正のための測定の後に装置内部で検出器の移動動作を伴う再調整を実施して試料測定に移行する方法は改善の余地があった。また、系統的に低い Pu 同位体比の測定値が得られた問題は、校正のための測定と試料測定の間に行う検出器の移動によって引き起こされている可能性も考えられるため、一連の測定手順に検出器の移動を行わない新たな Pu 同位体比の測定方法を検討した。検出器の位置を固定したまま、模擬 Pu 粒子の同位体比測定が可能な新たな測定方法を検討、試験することで、これまでに見られていた問題が解消されるかの確認と測定手順の簡略化を同時に試みた。

③実験内容

本年度の適応化試験では、新たに考案した検出器位置を固定したまま Pu 同位体比が測定できる方法を検討し、Pu 同位体標準(NBS SRM Pu947)を用いて作成した模擬 Pu 粒子の同位体比を測定する試験を行った。最初に U 同位体比標準(NBS U100)を利用して、 ^{238}U を各検出器で検出させる測定と U 同位体比測定を行い、測定結果から各 EM 検出器の検出効率及びマスバイアスを求めた。次に、模擬 Pu 粒子と同じ手法で作成した模擬 U 粒子に対して同様の U 同位体比測定を行って、その測定結果から得られる U 水素化物生成比を模擬 Pu 粒子の水素化物生成比として代替する補正項を決定した。これらの校正に係る U 測定は以前に検討した方法と同様である。各補正項を求める U 測定が終わった後に、模擬 Pu 粒子を回収したガラス状炭素試料台を LG-SIMS に導入した。模擬 Pu 粒子から得られる Pu 二次イオンのピークスキャンを観察しながら、全ての Pu 同位体のフラットトップピークの中心が一致するように LG-SIMS の質量分散部の調整を行った。調整後に模擬 Pu 粒子の同位体比測定を実施し、その測定結果から模擬 Pu 粒子の測定値が系統的に低い値を示す問題が測定方法に由来するものであるか否かを確認した。

④分析適応化試験の結果と考察

補正項決定のための U100 と模擬 U 粒子の測定を行う際に確認したウラン同位体のピークスキャンの様子が図-5. 3 であった。この時、質量分散制御部は U 同位体測定用に調整されており、磁場を調整するだけで、全てのウラン同位体のフラットトップピークの中心で測定を実施すること可能であった。補正項を算出した後に、模擬 Pu 粒子を導入し、Pu 同位体を検出器に導入するための磁場調整を行った。磁場を調整した時に観察できた Pu 同位体のピークスキャンの様子が図-5. 4 であった。U 同位体の測定を行う装置状態でそのまま Pu 同位体比測定への移行を試みた時に、磁場を調整するだけでは、それぞれのマルチコレクター検出器で検出する Pu 同位体のピーク位置を合わせることができないことを再確認した。そこで、考案した新たな測定方法により、質量分散制御部を調整し、検出器を移動させずに Pu 同位体のフラットトップピークの中心を調整することを試みた。Pu 同位体を検出するための質量分散制御部の調整結果が、図-5. 5 であった。今回のように LG-SIMS の装置校正、補正項を決定するための測定に U を利用し、試料として Pu を測定する場合、磁場の調整によって生じる Pu 同位体のピーク検出位置の違いは質量分散制御部の調整によって解消することも可能であった。この質量分散部の調整により、検出器位置を動かさずに U から Pu の同位体比測定を実施することが可能になり、この方法で得られた Pu 同位体比($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$)が表-5. 5 であった。測定結果は全ての模擬 Pu 粒子が模擬粒子の作成に使用した NBS SRM Pu947 の保証値と標準偏差の 2 倍の範囲で一致し、測定精度は約 1.5%であった。この結果は、以前の測定方法と同程度であり、測定精度に変化は見られなかった。続けて、検出器の移動に伴う装置状態の変化が測定値に影響を与えていると考えていた問題について、新たに考案した測定方法でも同様に約 0.3%低い測定値を示す傾向が見られ、新旧の測定方法の間で大きな差は見られなかった。

今回考案した測定方法によって、測定値に係る系統的な差が測定方法に起因している可能性が低いことがわかった。より高い精度で正確に Pu 粒子の同位体比を測定するために、Pu 水素化物の生成率の見積りの改善が次の課題として挙げられる。本手法では Pu 水素化物の生成率も補正項の決定と同様に多孔質シリカビーズを主成分とする模擬 U 粒子で決定している。この方法で決定した Pu 水素化物生成率の正確さが低いため、Pu 同位体比の測定値の系統的な差を引き起こしている可能性を考え、これを改善することで測定方法の改良を試みる予定である。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS)

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、FT 法により U 粒子を検出したのちに TIMS により同位体組成分析を行う分析法である。FT 法は高感度であるため 1 マイクロメートル未満の極小径粒子の検出が可能である。しかしながら、粒子が微小すぎる場合は次ぐ TIMS 測定において得られる信号強度が少なく ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 及び ^{238}U の全てもしくはいずれかの同位体の分析が困難になる恐れがある。この場合、分析データを IAEA への報告に使用することができず測定に費やしたフィラメントや労力、時間などの損失を招き、効率的ではない。したがって FT-TIMS 法では、TIMS 測定において分析値を確実に取得できる粒子を分析対象として選定することが望まれる。このため今年度は、TIMS 測定において分析値を確実に得ることのできる粒子の選定条件 (測定下限) を見出すこととし、 ^{235}U 濃縮度の異なる種々の模擬粒子試料を実際に測定して得られたデータを用いて測定下限の決定を検討した。測定下限の基準としては、試料中の ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U atom% の全ての分析値が不確かさ ($k=1$) の範囲内で認証値と一致し、かつそれらの不確かさが $<33\%$ 、 $<10\%$ 及び $<33\%$ を達成できることとした。また、この基準を満たす U 粒子の選定の指標には FT 数を用いた。

実試料には様々な組成を持つ U 粒子が含まれることが予想される。このため、検討試料としては ^{235}U 濃縮度が 0.7% (天然、NU)、5%、10%、35% 及び 85% の天然組成から高濃縮組成の範囲の同位体標準の粒子 (NU については化学標準粒子) を用いた。それぞれの同位体標準粒子試料について試料層を作成し、FT 検出器を密着させて中性子照射を行った。そののち、FT 検出器を化学エッチングして FT 痕を明瞭化した。測定試料としては、各同位体標準粒子試料について FT 数が 4 本から 2000 本超の範囲で異なる粒子を任意で選定した。選定した粒子が含まれる位置の試料層を切り出して TIMS フィラメントへ乗せて TIMS 測定を実施し、同位体組成分析を行った。

図-5.6 に各濃縮度の U 粒子における FT 数と同位体組成分析結果を示す。NU の分析結果については、不確かさ ($k=1$) の範囲内で参照値 (IUPAC (2009)) と一致するのは ^{234}U atom% の場合は FT 数が 240 本以上の粒子、 ^{235}U atom% では FT 数が 23 本以上の粒子であった。5% の U 粒子については ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U atom% の全ての分析結果が認証値と一致するのは FT 数が 70 本以上の粒子であった。同様に、10%、35% 及び 85% の各 U 粒子の ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U atom% の全ての分析結果が認証値と一致するのは FT 数が 12 本以上、100 本以上及び 40 本以上の粒子であった。図-5.7 に各濃縮度の U 粒子の各同位体組成分析結果における FT 数と相対不確かさ ($k=1$) との関係を示す。いずれの分析結果においても FT 数が増えると相対不確かさは小さくなる傾向を示した。本検討における天然から 85% の U 粒子において ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U atom% の全ての相対不確かさが測定下限基準 ($<33\%$ 、 $<10\%$ 及び $<33\%$) を達成する FT 数は 340 本以上であることが分かった。なお、 ^{234}U 及び ^{236}U atom% の相対不確かさにおいて 5% の U 粒子 1 つ、 ^{236}U atom% の相対不確かさにおいて 85% の U 粒子 1 つの結果が測定下限基準を上回っていたが、FT 数に対する測定時に得られた信号強度が見合っていないため、これらは除外して評価した。上記の結果から、同位体組成分析値を不確かさ ($k=1$) の範囲内で正確に得るには、NU については FT 数が 240 本以上の粒子が必要なものの、5% から 85% の U 粒子では FT 数が 100 本以上の粒子であれば達成できることが分かった。一方、NU から 85% の U 粒子において、測定下限基準以下の相対不確かさで同位体組成分析値を得るためには FT 数が 340 本以上の粒子が必要であり、測定下限の基準

を満足するには正確さよりも相対不確かさが律速となることが分かった。

本検討結果から、天然から 85% の範囲の組成を持つような U 粒子の場合、 ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U atom% の全ての分析値が不確かさ ($k=1$) の範囲内で参照値や認証値と一致し、かつそれらに付随する相対不確かさがそれぞれ $<33\%$ 、 $<10\%$ 及び $<33\%$ という測定下限基準を達成するには、FT 数が 340 本以上の粒子が必要であることが明らかとなった。今後の実試料の依頼分析においては、この測定下限を満足できる分析結果を得るために FT 数が 340 本以上の粒子を優先的に選定することが賢明であると考えられる。

5.5. 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。今後の適用が検討されている素材として、スワブ (綿棒) 試料が、提案されている。

このスワブ試料は、先端の綿部分の厚さが 5 mm 程度と厚いことから蛍光エックス線の自己吸収が予想される。付着部位によって測定結果にどの程度影響するか検討した。実験には、U のエックス線 ($L\alpha$ 13.6 keV) に近いエネルギーをもつ Pb ($L\alpha$ 10.6 keV) を用いることとした。

スワブにより鉛ブロックを拭き取った試料を作成し、付着面と反対面をそれぞれ元素分布測定した。スワブ試料には、一様に Si が含まれていることが分かっているため、Pb/Si 比により Pb の感度を比較した。図-5. 8 に、付着面及び反対面の写真と透過 X 線写真、Pb イメージを示す。付着面側から測定した Pb/Si は 10.4 ± 0.1 、反対面は 2.5 ± 0.3 であった。この結果から、1 回の測定では定量測定結果に 4 倍程度の過大あるいは過少が想定される。なお、この測定に掛かった時間は、約 18 分である。付着面による差は、放出される蛍光 X 線がスワブにより吸収されるためと考えられるため、複数回測定することにより、付着面側を測定することで解決される。

5.6. 保障措置環境分析に関する調査

5.6.1. IAEA バルク分析専門家会合

IAEA バルク分析専門家会合 (IAEA 本部) に出席し、IAEA 保障措置環境試料バルク分析技術に関する IAEA の現状と技術開発について報告するとともに、同じく IAEA 保障措置環境試料分析を実施しているネットワーク分析所 (NWAL) の現状と最近の技術開発について調査した。

会合は IAEA 本部会場にて 12 月 10 日から 12 月 14 日までの 4 日間、保障措置環境試料分析実施研究機関 (ネットワークラボ; NWAL) を中心とした米国、フランス、日本、韓国、オーストラリア、ブラジルの各研究機関から 1~2 名と、IAEA 側から各セクションの専門家、計 56 名が出席した。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から IAEA 主催者が取りまとめた結果の報告があった。また、各 NWAL の代表は、それぞれの分析所の現状や ILC の結果報告、分離・測定技術についての報告が行われた。その他、各研究所で使用している同位体標準及び今後必要な同位体標準に関する調査結果のとりまとめ、検出下限値の評価方法に関する議論、スクリ

ーニング手法に関する分析所間比較試験の結果報告が行われた。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で実施しているバルク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)について報告するとともに、参加者と意見交換を通じて最近の動向を調査した。

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

CLEAR棟及びNUCEF棟では、年間に30～40試料をIAEAから受け入れてその分析結果を報告していること、施設停止の影響を除けば、分析依頼試料は概ねIAEAが結果の報告を求める期限で報告できていることを述べた。また、IAEAから依頼されている分析試料数の増加については、試料の分析が化学分離まで終了した段階で、次の試料を受入れる分析スケジュールの最適化によって達成可能であると述べた。

(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2024年に実施された。このILCに対して、通常の査察試料と同様に化学分離および同位体比を測定して報告したことを述べた。ウランやプルトニウムの量ならびに同位体比の分析結果は、その大部分において不確かさの範囲内でコンセンサス値と一致しており、正確な分析ができていることを示した。

(iii) ウランのプロセスブランクについて

時折確認される10 pgを超えるウランのプロセスブランクが酸回収用パイレックス製フードカバー起源であることを共有した。フードカバーがフッ化水素酸の蒸気により侵食され、パイレックスに含まれるウランがプロセスブランクとして試料に混入することで引き起こされる可能性が高いと述べた。フードカバーの交換時期について質問があり、IAEA試料分析終了後にブランク実験を実施し、一定量以上のウラン混入が確認されたフードカバーは新品に交換すると説明した。

(iv) 高感度ウラン同位体比測定法の開発

開発した分析技術として、微量ウランに含まれる 10^{-7} レベルの $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ を従来法よりも10倍高感度で測定可能な全量導入法について説明した。どのような試料の分析に適しているかわ問われ、ウラン含有量が少ないJタイプろ紙試料の分析に適している測定法であることを説明した。

5.6.2. フランス原子力・代替エネルギー庁(CEA)分析所訪問

12月16日、NWALの1つであるCEAの分析所を訪問し、施設見学及び分析技術に関する意見交換を行った。最初に、CEA分析所のメンバーに対し、CLEARの施設、分析装置及び最近の研究紹介を行った。特に、我々が近年開発した簡便に同位体比既知の標準粒子を作成する方法が、CEAメンバーの興味を惹き、作成した粒子を使った分析法について活発な議論を行うことができた。その後、パーティクル分析で使用する大型二次イオン質量分析装置(LG-SIMS)や走査型電子顕微鏡(SEM)、Raman分光分析計について、実験室見学に併せ説明を受けた。我々が所有しているLG-SIMSと同型の装置が設置されており、測定条件や装置の維持管理について意見交換した。また、化学分析を行っているクリーンルームにも入域

し、実験室の設計・運用や化学分離方法について説明を受けた。CEA 分析所の化学分析用クリーンルームの清浄度はクラス 10 であり、CLEAR（クラス 100）よりも要求される清浄度が高い設計であった。保障措置環境試料の分解に使用するホットプレートの設置方法にも試料間汚染を防ぐための工夫がなされており、実験室を改修する場合に参考となる知見を得た。マルチコレクター型 ICP-MS についても、脱溶媒装置のスweepガス排気方法や Pu 測定時の検出器の配置が CLEAR とは異なっており、分析条件を新たに考える際に参考となる新たな知見を得ることができた。

5.7. 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) である。本テーマについては、JASPAS で実施すべき内容を概ね終了し、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。

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。令和6年度は、LG-SIMS 法で用いているグラッシーカーボン製の試料台が令和6年度で生産中止になったことを IAEA に情報提供した。我々と同じ業者から試料台を購入しているネットワーク分析所もあり、今後の試料分析上重要な情報であるため、IAEA から他のネットワーク分析所にも情報共有した。

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。

5.8. 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、LG-SIMS による分析では、測定技術にいくつかの課題が残っている。それら課題を解決するために、FT-TIMS やマルチコレクター型 ICP-MS による微小プルトニウム粒子の同位体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6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6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6年度は、バルク分析法により 29 試料、パーティクル分析法(LG-SIMS 法)により 20 試料の合計 49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6年度は、令和5年度補正予算により二重収束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マルチコレクター型 ICP-MS で高感度に分析する測定条件の検討を行った。測定条件を検討するために必要なプルトニウム粒子試料は、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。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、0.5～1.2%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。(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、高濃縮ウラン中の $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 測定法について、天然ウランを補正に用いる従来法では補正項が過小評価となる懸念があった。本年度は、高濃縮ウラン中の極微量 ^{233}U 測定を対象に、高濃縮ウランの同位体標準を補正に用いる方法を採用することにより、同位体標準物質を測定した際に得られた分析値を保証値と不確かさの範囲内で一致させることに成功し、適正に補正することができた。

ホットセル試料分析では、ウランやプルトニウムの定量分析に供する試料分取率を決定するため α 線測定を行っている。本年度は、試料の前処理の簡便化と迅速化を目指し、TEG を用いない簡易法の適用を試みた。その結果、従来法に比べ、30%程度の誤差はあるが、前処理時間を 1/3 以下に減らすことに成功した。

パーティクル分析技術の SIMS 法では、これまでにプルトニウム含浸粒子を利用した単一プルトニウム粒子の同位体比分析法を確立した。誤差の範囲内ではあるが保証値から-0.3%～-0.6%程度の若干の偏差が見られていることから、この偏差が測定法に起因するものであるか検討した。従来はウラン同位体比の測定結果から補正項を導きプルトニウム同位体比測定に適した位置まで検出器を移動して測定してきた。本年度は、検出器位置を固定したまま測定する手法を新たに考案し、偏差が検出器の移動によるものか確認した。結果として、検出器を固定した場合でも-0.3%の偏差が見られたことから、検出器位置に起因するものではないことが明らかとなった。

FT-TIMS 法では、これまでに粒子検出法の FT 法の高度化により $1\mu\text{m}$ 未満の極微小粒子を高効率で検出することに成功している。一方で、TIMS 法により同位体組成分析を行うための十分な信号強度を得るには、一定程度以上の粒子サイズが必要であることが分かってきた。本年度は、TIMS 法で同位体組成分析を可能とする適正な粒子サイズを FT 数により評価できないか検討した。複数の組成のウラン同位体標準から作成した粒子から得られた FT 数と TIMS により得られた同位体組成

の誤差を評価した結果、FT 数が 340 本以上の粒子を選択的に TIMS により質量分析することで、効率的に同位体組成を得ることが可能であることが明らかとなった。(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 6 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. Journal of the American Society for Mass Spectrometry (2024) 35:1178-1183
Junpei Tomita, Ryohei Tomita, Daisuke Suzuki, Kenichiro Yasuda, Yutaka Miyamoto
“Sensitive $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic analysis of trace uranium in safeguards environmental samples using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry”

(学会発表)

2. 日本放射化学会第 68 回討論会(グランシップ(静岡コンベンションアーツセンター)、2024 年 9 月 23～25 日)
富田涼平、富田純平、鈴木大輔、安田健一郎
“二次イオン質量分析法を用いた含浸粒子の Pu 同位体比測定手法の開発”
3. 令和 6 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
4. 第 26 回「環境放射能」研究会(高エネルギー加速器研究機構、2025 年 3 月 12～14 日)
富田純平、富田涼平、鈴木大輔、安田健一郎
“マルチコレクタ型 ICP-MS を用いた高濃縮ウラン中の極微量 ^{233}U 精密測定”

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6年度)
(1/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
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
5/16	FFUの保守	プレナムチャンバー	点検・保守
6/19	冷房設備定期点検(電気室エアコン)	電気室	定期点検
6/11	暖房設備定期点検 (ヒートポンプ温水機)	空調機械室屋上	定期点検
7/1,10/7	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)
7/8-7/18	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
7/20	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/21	受変電設備定期点検(低圧)	全域	定期点検
7/16	第1種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/22	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
7/22	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
7/22	EG実負荷試験	全域	商用電源喪失時 試験
8/23-9/10	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
10/22-10/24、 11/11, 12	FFUの点検	プレナムチャンバー、 サービスエリア	定期点検
10/17、11/14, 15	クリーンフードの点検	CR、一般実験室	定期点検
10/7	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)
10/28-10/31	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
10/30-11-28	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

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和6年度)
(2/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
11/8	中和処理装置の修理	屋外	修理
11/1-12/19	換気空調設備他自動制御機器点検	サービスエリア、 廃液貯槽室、機械室、 一般実験室廊下	点検・保守
11/11-11/13	排気洗浄装置(SC-1)点検・整備作業	排気機械室 1階	定期点検
11/18-11/20	排気洗浄装置(SC-5)点検・整備作業	サービスエリア	点検・保守
11/21, 22, 25	FFUフィルター交換	プレナムチャンバー (A-07、13枚)	点検・保守
10/17,18	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
11/29-2/10	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
10/23	排気軸受部振動測定(No.2)	排気機械室2階	定期点検
2/12-2/20	チリングユニット点検等作業	空調機械室屋上	点検・保守
2/13	蒸気配管の修理	空調機械室	修理
2/14-2/17	排気フィルタ交換及び捕集効率測定	1階排気機械室、 2階排気機械室	点検・保守
10/23	排気風量測定(No.2)	排気機械室1階,2階	定期点検
10/15	風向測定(No.2)	管理区域全域	排気系性能維持
1/16, 17	配管洗浄作業	CR BCエリア	点検・保守
1/27-1/30	超純水製造装置定期点検	CR B-09	定期点検
12/3	風向測定(No.1)	管理区域全域	排気系性能維持
12/9	排気風量測定(No.1)	排気機械室1階,2階	定期点検
12/10	排気軸受部振動測定(No.1)	排気機械室2階	定期点検
12/16-12/25	パッケージエヤコン更新工事	電気室	更新

表-3.1 : 設備保守作業一覧(令和 6 年度)
(3/3)

実施月日	作業件名	場所	備考
2/13	冷水槽点検清掃	空調機械室屋上	定期点検 ・水質管理
2/20	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
未定	放射性廃液配管の定期的な点検	管理区域全域	定期点検
未定	排気ダクト等の定期的な点検	管理区域全域	定期点検

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6年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月1回	清浄度測定	CR、一般実験室	CR、CH 清浄度確認
6/13	差圧ダンパー風速測定	CR	CR 性能確認
6/24, 25	FFU 風速測定	CR	CR 性能確認
9/9-9/13	CR 定期清掃	CR	CR 清浄度維持
7/29, 30	FFU フィルターリーク試験作業	CR	CR 性能確認
12/2-12/6	CH フィルターリーク試験	CR、一般実験室	CH 性能確認
10/7-10/11	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
2/18-2/21	CH 風速(気流量)測定	CR、一般実験室	CH 健全性確認
11/28	CR 回復状況確認	CR(B-04)	清浄度評価
3/25,26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

ファラデー検出器				L5		L4
イオン検出器*		IC4	IC3	IC2	IC1	
Pu同位体比測定		^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	
NBS CRM U015	マスバイアス、収率(IC1、IC3)		^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
	収率(IC2)			^{235}U		^{238}U
	収率(IC4)	^{236}U		^{238}U		

※太字はイオン検出器による測定を示す

表-4.2 : 単一模擬 Pu 粒子の Pu 同位体比測定結果

粒子 No.	粒子サイズ (μm)	Pu量 (pg)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	相対標準 偏差(2 σ)	相対偏差 (%)
1	2.7	0.6	0.2409 ± 0.0029	1.2%	0.11%
2	3.2	1.8	0.2409 ± 0.0014	0.6%	0.12%
3	4.2	4.3	0.2406 ± 0.0011	0.5%	-0.01%
4	4.1	1.9	0.2406 ± 0.0014	0.6%	-0.03%
5	4.6	2.9	0.2409 ± 0.0011	0.5%	0.12%
保証値			0.2406 ± 0.0006		

表-5.1 : 実験に使用した U 同位体標準溶液

U同位体標準	$^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
NBS CRM U500	-	-	0.9997 ± 0.0014
IRMM073-14	$0.0000199958 \pm 0.0000000072$	$0.0000198600 \pm 0.0000000060$	0.9932 ± 0.0002
IRMM073-15	$0.00000199948 \pm 0.00000000072$	$0.00000198590 \pm 0.00000000060$	0.9932 ± 0.0002

表-5.2 : U 同位体比測定における検出器配置

検出器	ファラデー検出器		L5		L4	U同位体標準	
	イオン検出器	IC4	IC3	IC2	IC1		
試料		²³³ U	(²³⁴ U)	²³⁵ U	(²³⁶ U)	²³⁸ U	-
マスバイアス			(²³⁴ U)	²³⁵ U	(²³⁶ U)	²³⁸ U	CRM U015
IC4イオン検出器の収率		²³⁶ U	(237)	²³⁸ U	(²³⁸ U ¹ H)		CRM U015
U全体から ²³³ Uへのテーリング		²³³ U	(²³⁴ U)	²³⁵ U	(²³⁶ U)	²³⁸ U	従来法：IRMM184 本研究：CRM U500

表-5.3 : 従来法及び新手法による U 同位体標準溶液の測定結果

試料	U (ng g ⁻¹)	²³³ U/ ²³⁸ U	包含係数 (k)	L _c	相対偏差
従来法					
NBS CRM U500	0.5	0.00000070 ± 0.00000026	2.32	0.00000032	-
	0.5	0.00000080 ± 0.00000018	2.32	0.00000022	-
IRMM073-14	0.2	0.00002020 ± 0.00000220	2.32	0.00000270	1.7%
	0.5	0.00002054 ± 0.00000024	2.13	0.00000028	3.4%
	1	0.00002050 ± 0.00000120	2.32	0.00000150	3.2%
IRMM073-15	0.2	0.00000243 ± 0.00000083	2.32	0.00000101	22%
	0.5	0.00000261 ± 0.00000044	2.32	0.00000054	31%
	1	0.00000268 ± 0.00000027	2.32	0.00000033	35%
新手法(本研究)					
IRMM073-14	0.2	0.00001940 ± 0.00000210	2.32	0.00000260	-2.3%
	0.5	0.00001973 ± 0.00000027	2.07	0.00000032	-0.7%
	1	0.00001970 ± 0.00000120	2.32	0.00000150	-0.8%
IRMM073-15	0.2	0.00000173 ± 0.00000083	2.32	0.00000101	-13%
	0.5	0.00000191 ± 0.00000044	2.28	0.00000053	-3.8%
	1	0.00000199 ± 0.00000028	2.25	0.00000034	0.2%

表-5.4 : α スクリーニングによる各試料の U、Pu の定量結果比較

試料名	線源作成方法	従来法の定量値との比	
		U量 (^{238}U 量)	Pu量 (^{239}Pu 量)
U	従来法	1	—
	簡易法(焼締め無し)	0.7	—
	簡易法(焼締め有り)	1.1	—
P	従来法	—	1
	簡易法(焼締め無し)	—	1.2
	簡易法(焼締め有り)	—	0.9
UP	従来法	1	1
	簡易法(焼締め無し)	1.2	1.0
	簡易法(焼締め有り)	1.1	1.1

表-5.5 : 新しい測定方法による模擬 Pu 粒子の分析結果

粒子No.	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	相対標準偏差 (2SD)	相対偏差(%)
1	0.2385 ± 0.0043	1.8%	-0.86
2	0.2404 ± 0.0028	1.2%	-0.07
3	0.2397 ± 0.0032	1.3%	-0.38
4	0.2398 ± 0.0036	1.5%	-0.34
5	0.2405 ± 0.0033	1.4%	-0.04
6	0.2409 ± 0.0034	1.4%	+0.11
7	0.2397 ± 0.0045	1.9%	-0.37
8	0.2397 ± 0.0028	1.2%	-0.37
9	0.2399 ± 0.0037	1.6%	-0.28
10	0.2396 ± 0.0030	1.3%	-0.41
保証値		0.2406 ± 0.0003	

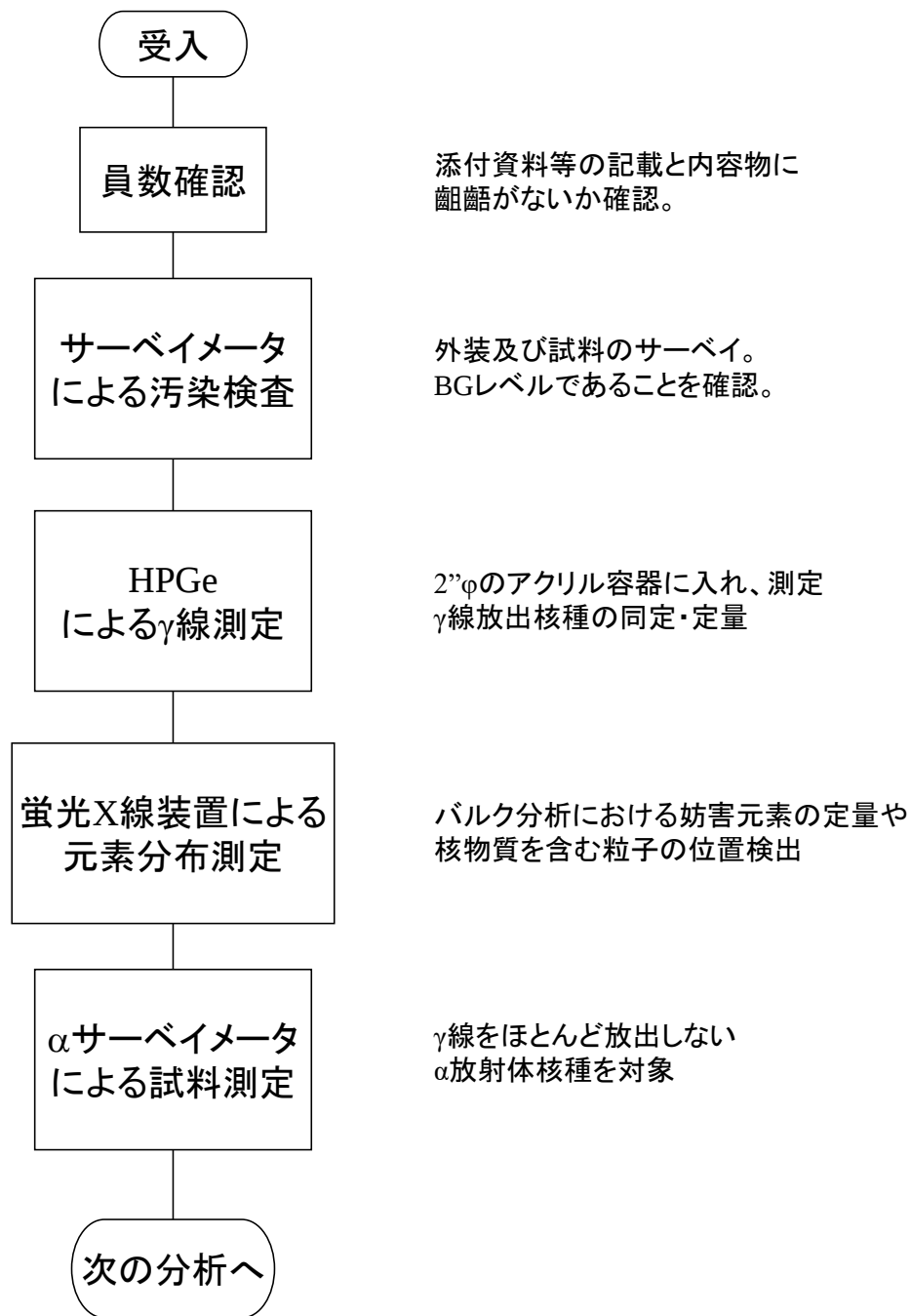


図-2.1 : 試料受入れからスクリーニングまでの流れ図

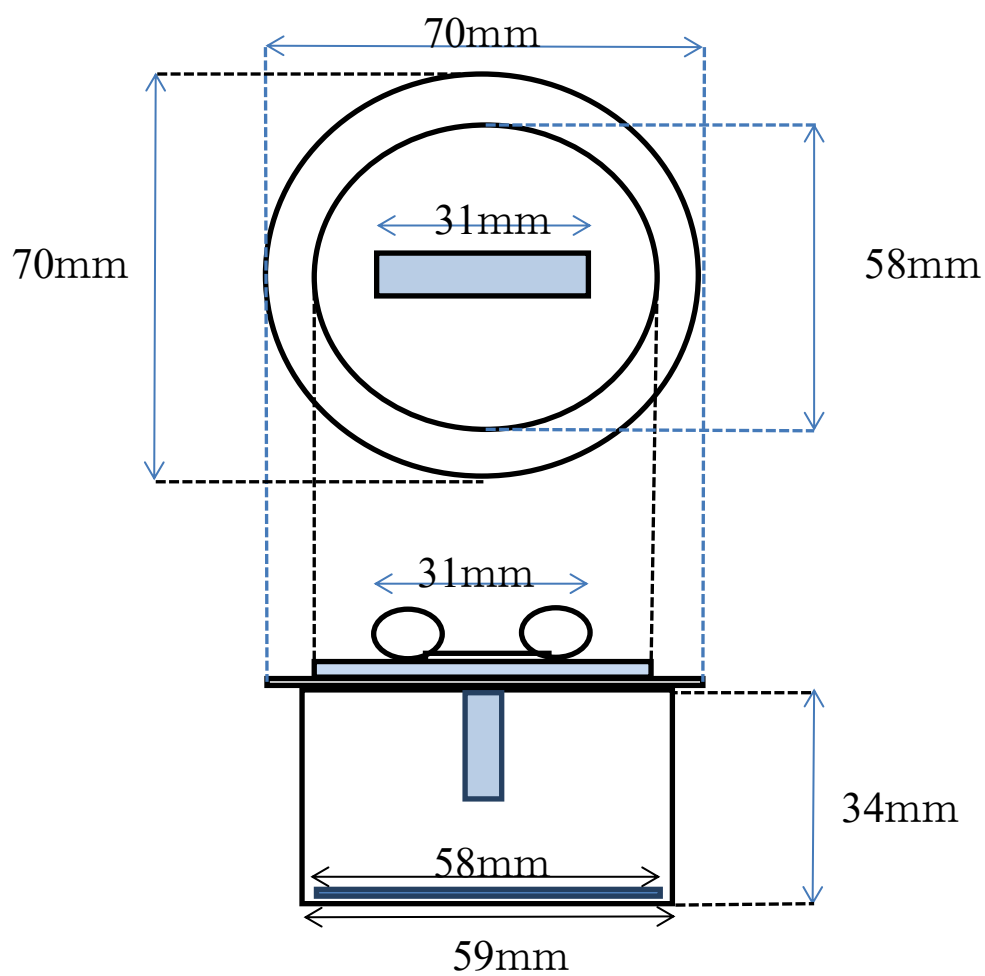
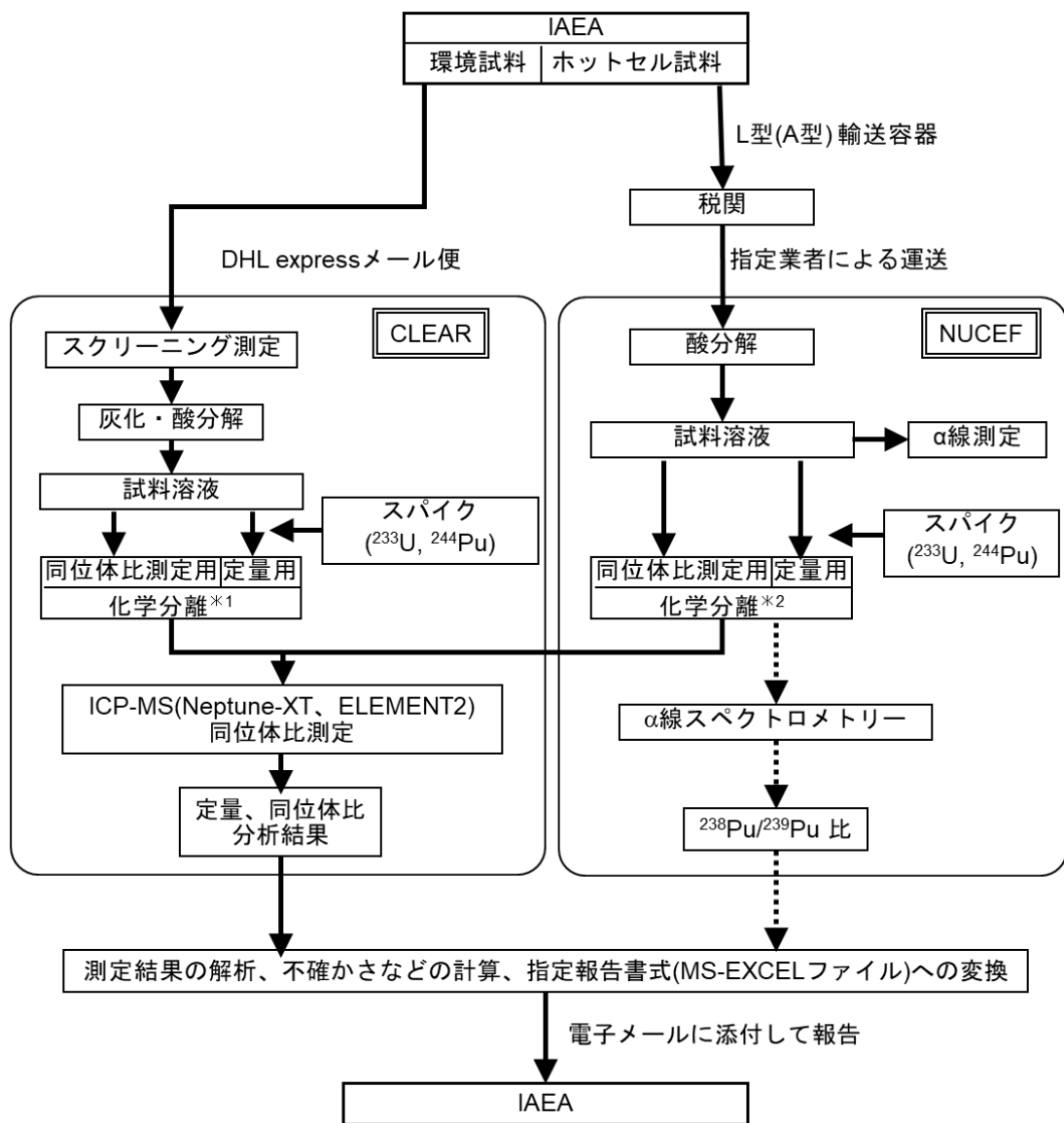


図-2.2 : γ 線測定用試料容器図



*1:化学分離方法の詳細はエラー! 参照元が見つかりません。参照
 *2:化学分離方法の詳細はエラー! 参照元が見つかりません。参照

図-2.3 : バルク分析試料の受入れから報告までの概要

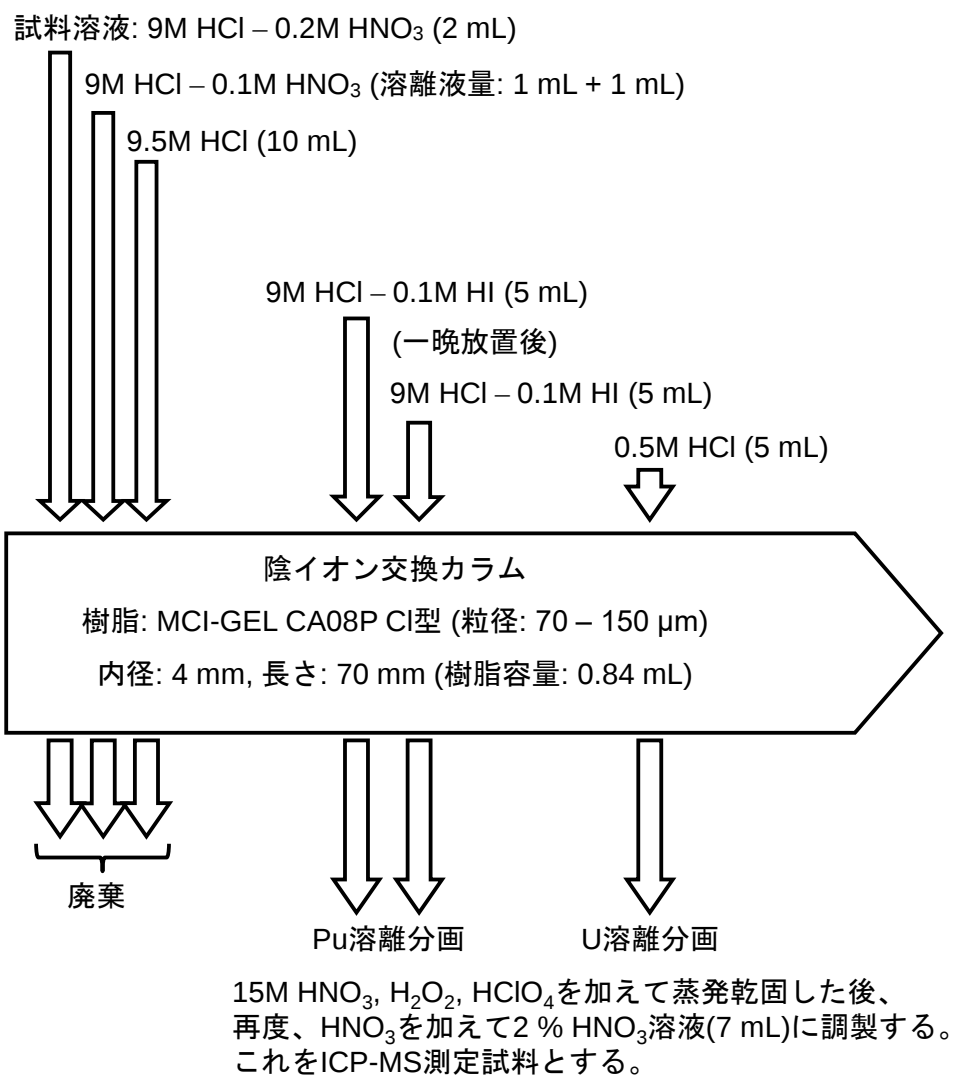


図-2.4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

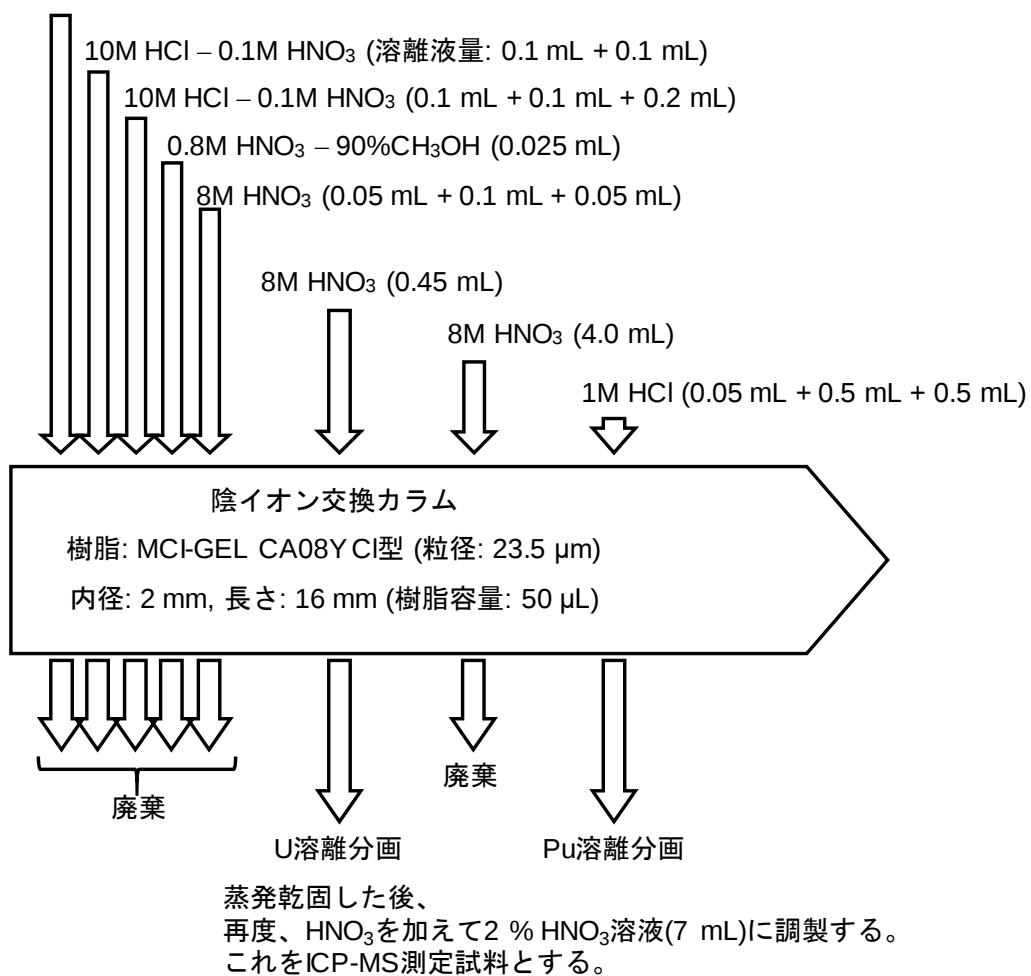


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

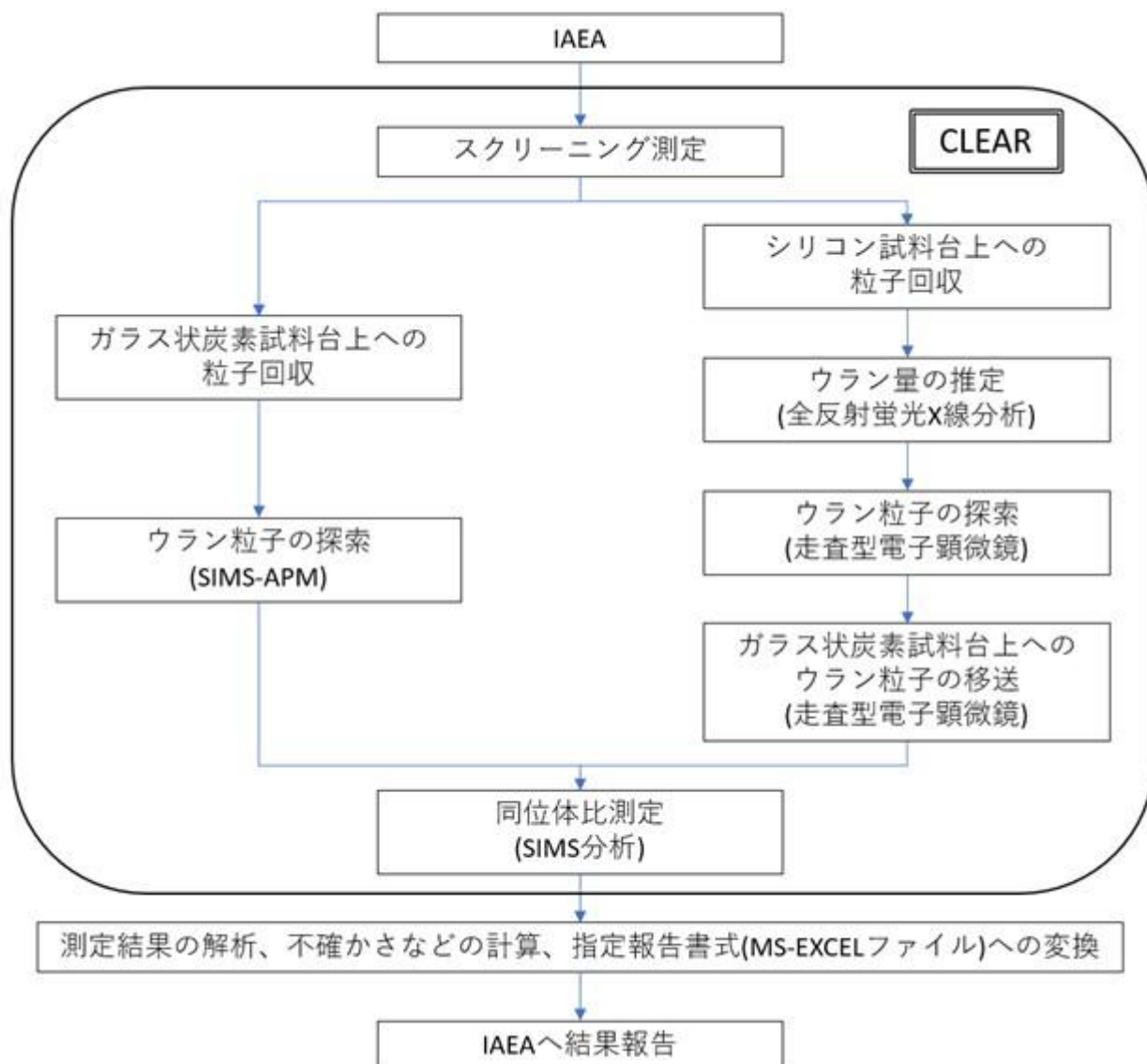


図-2.6 : SIMS 法の分析手順

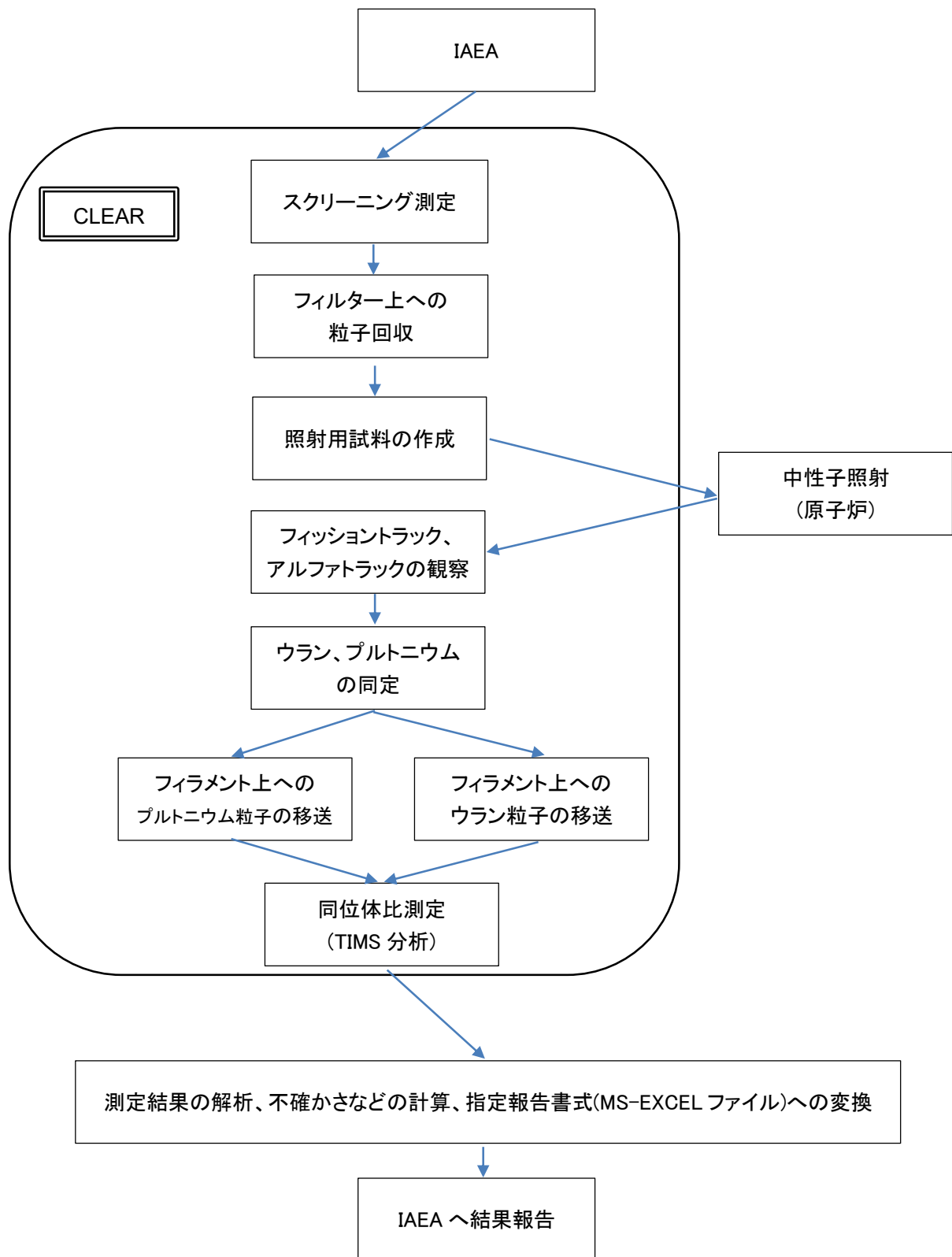


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

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

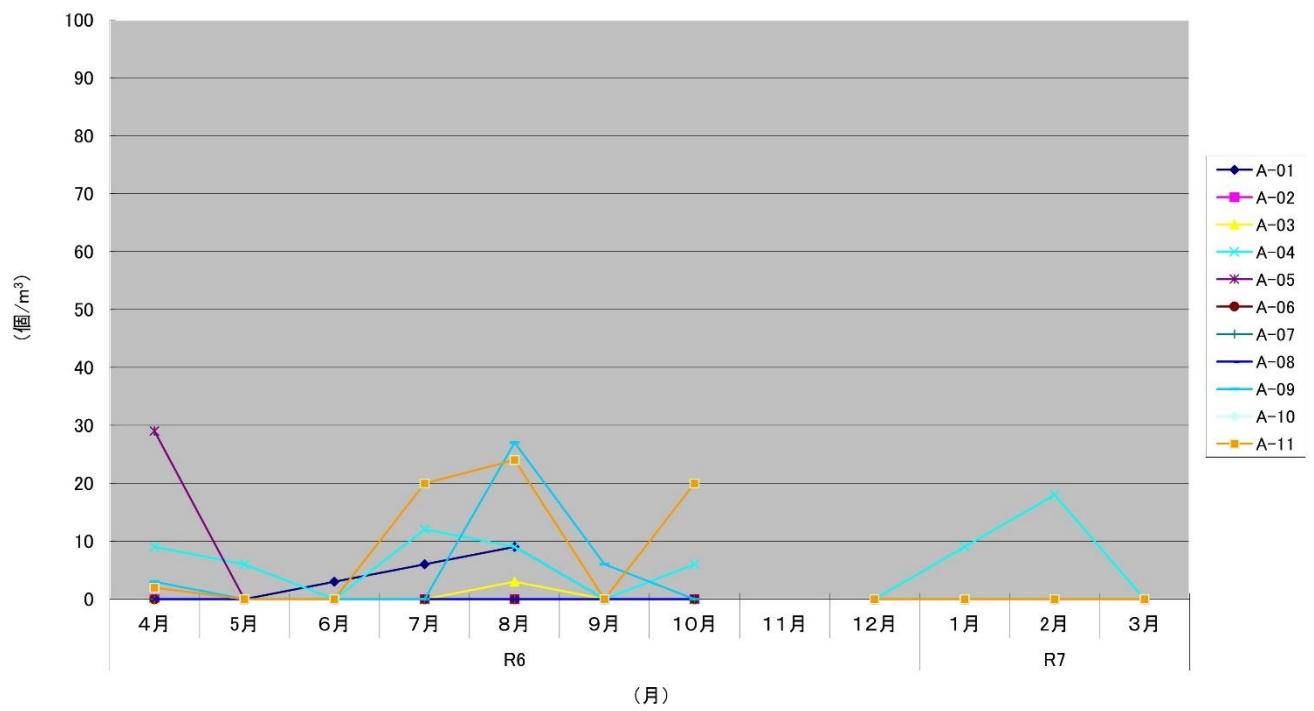


図-3.1 : クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

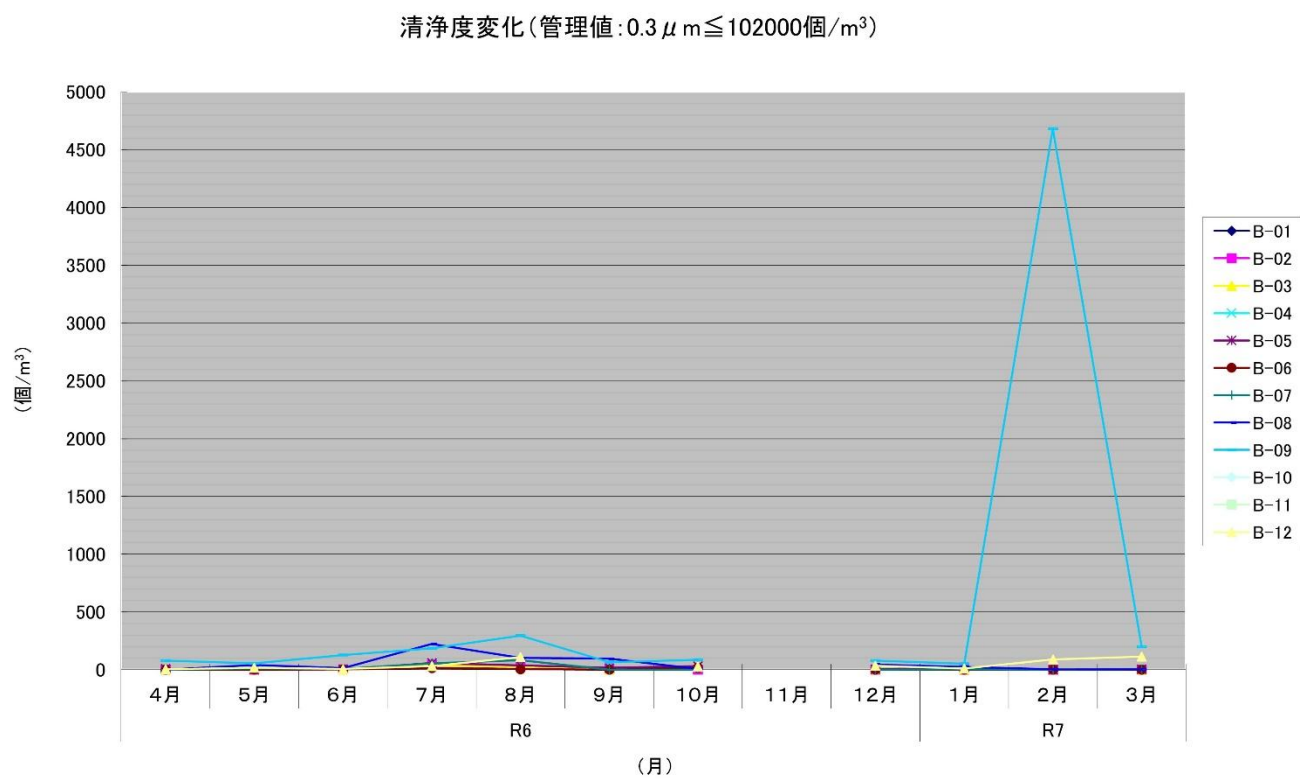


図-3.2 : クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)

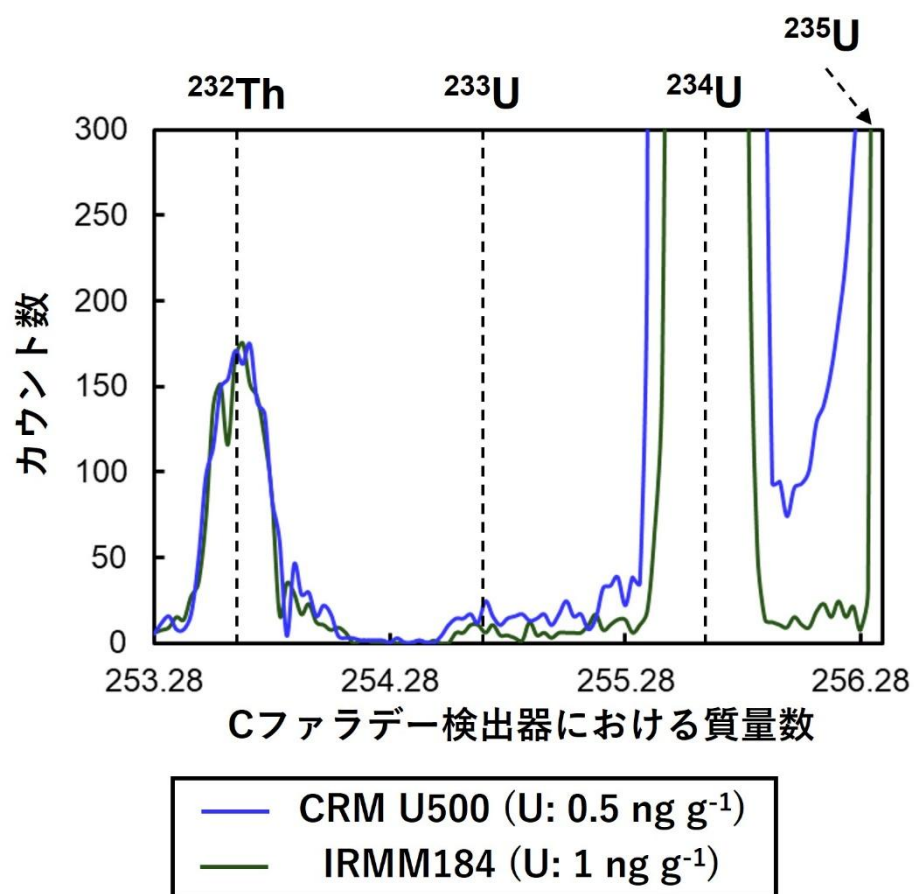
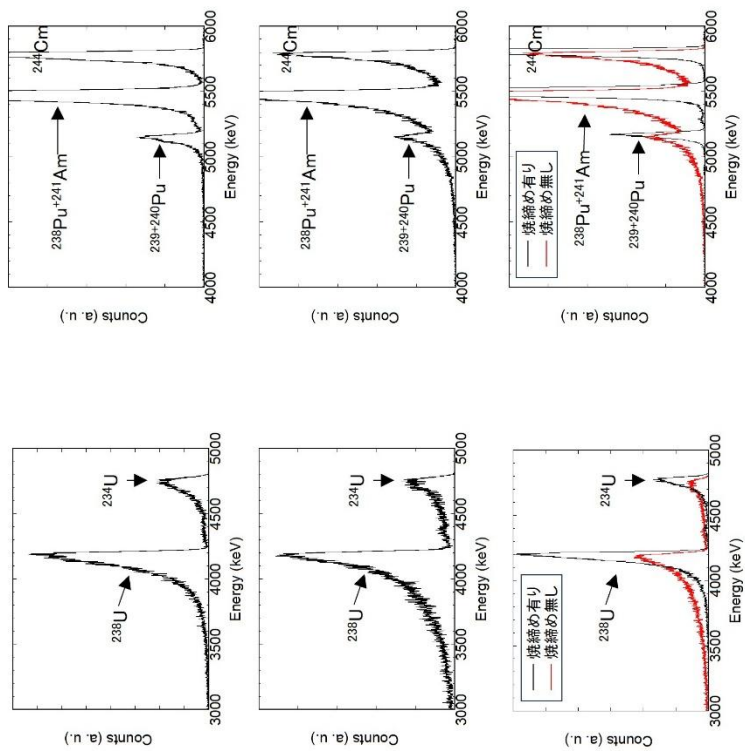
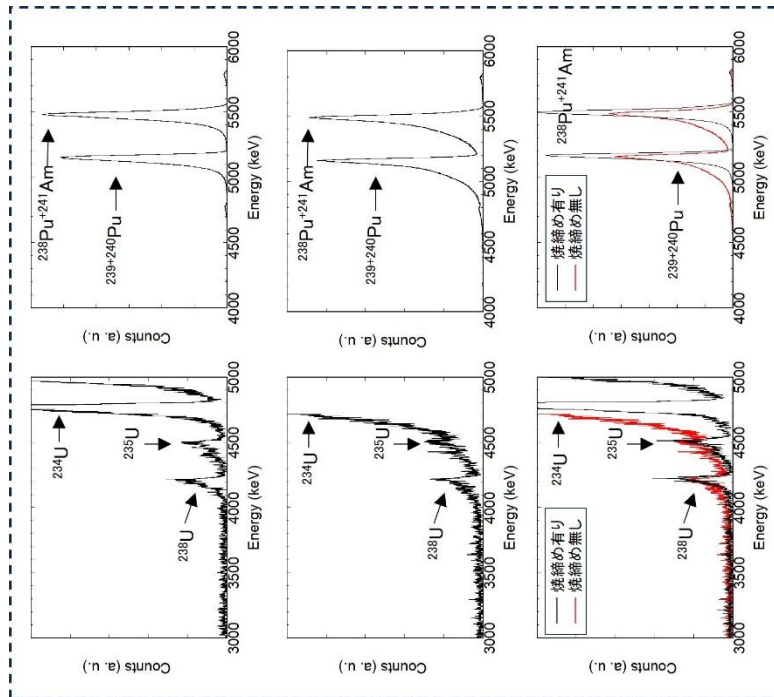


図-5.1 : イオン検出器 IC4 で測定したマスペクトル



試料名：P



試料名：U (左図は y 軸を拡大した図)

図-5.2 : 各試料の α スペクトル(上段:従来法、中段:簡易法(焼締め無し)、
下段:簡易法(焼締め有り))

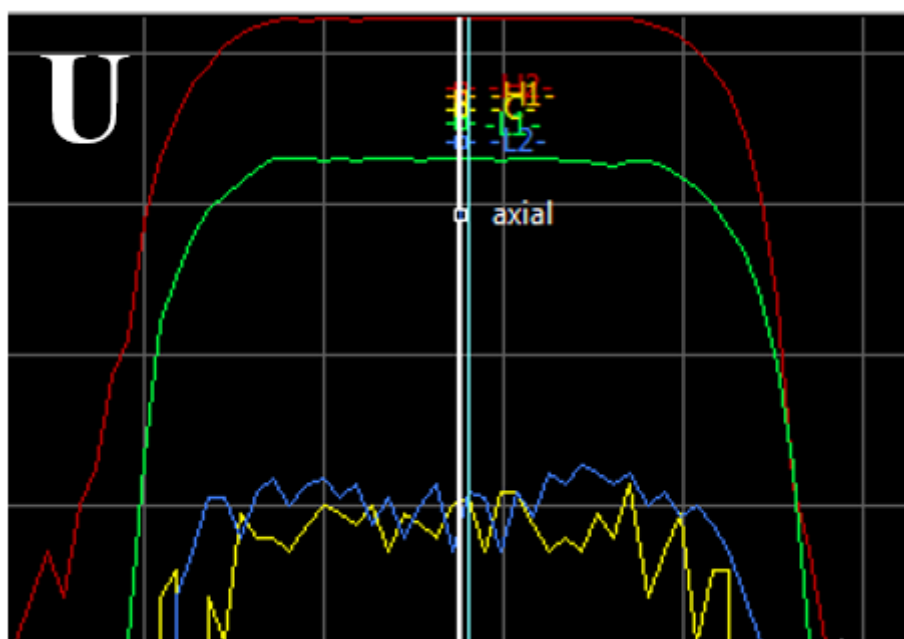


図-5.3 : マルチコレクターで検出した U 同位体二次イオンのスキャンピーク

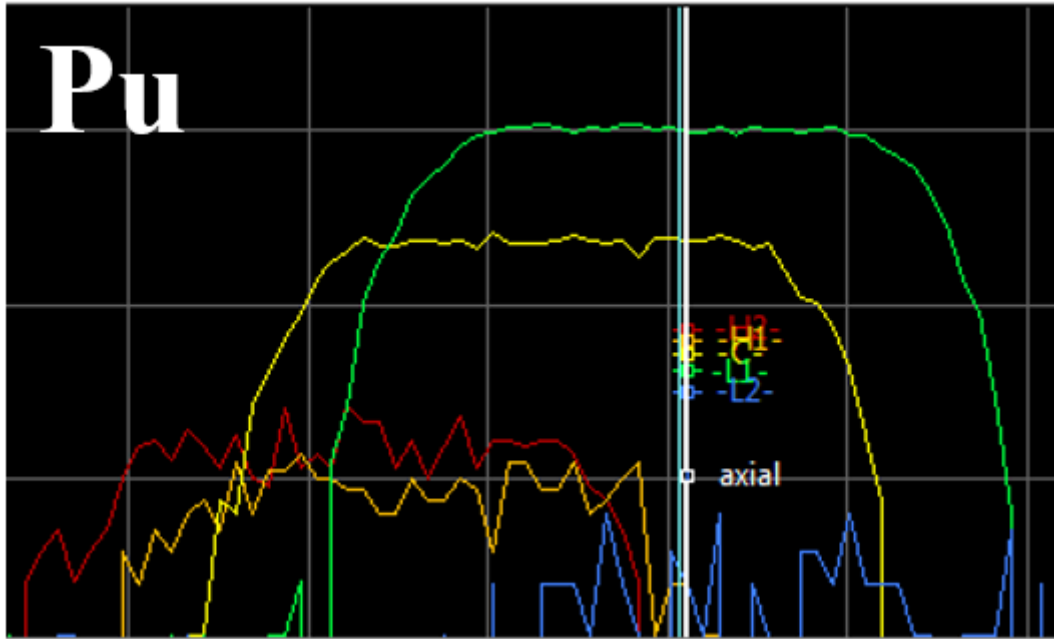


図-5.4 : U の装置設定で観察した Pu 同位体二次イオンのスキャンピーク

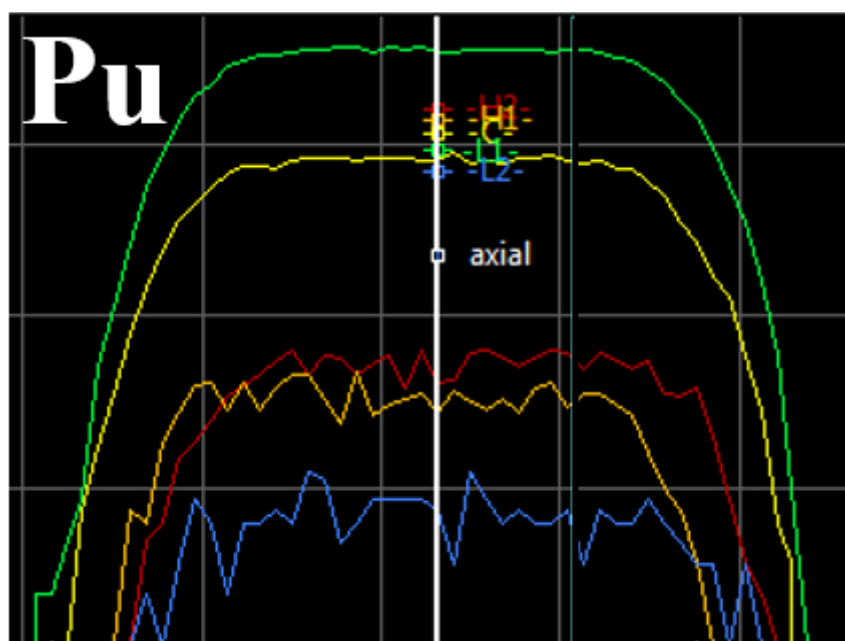


図-5.5 : 質量分散制御部の調整を行った後の Pu 同位体二次イオンのスキャンピーク

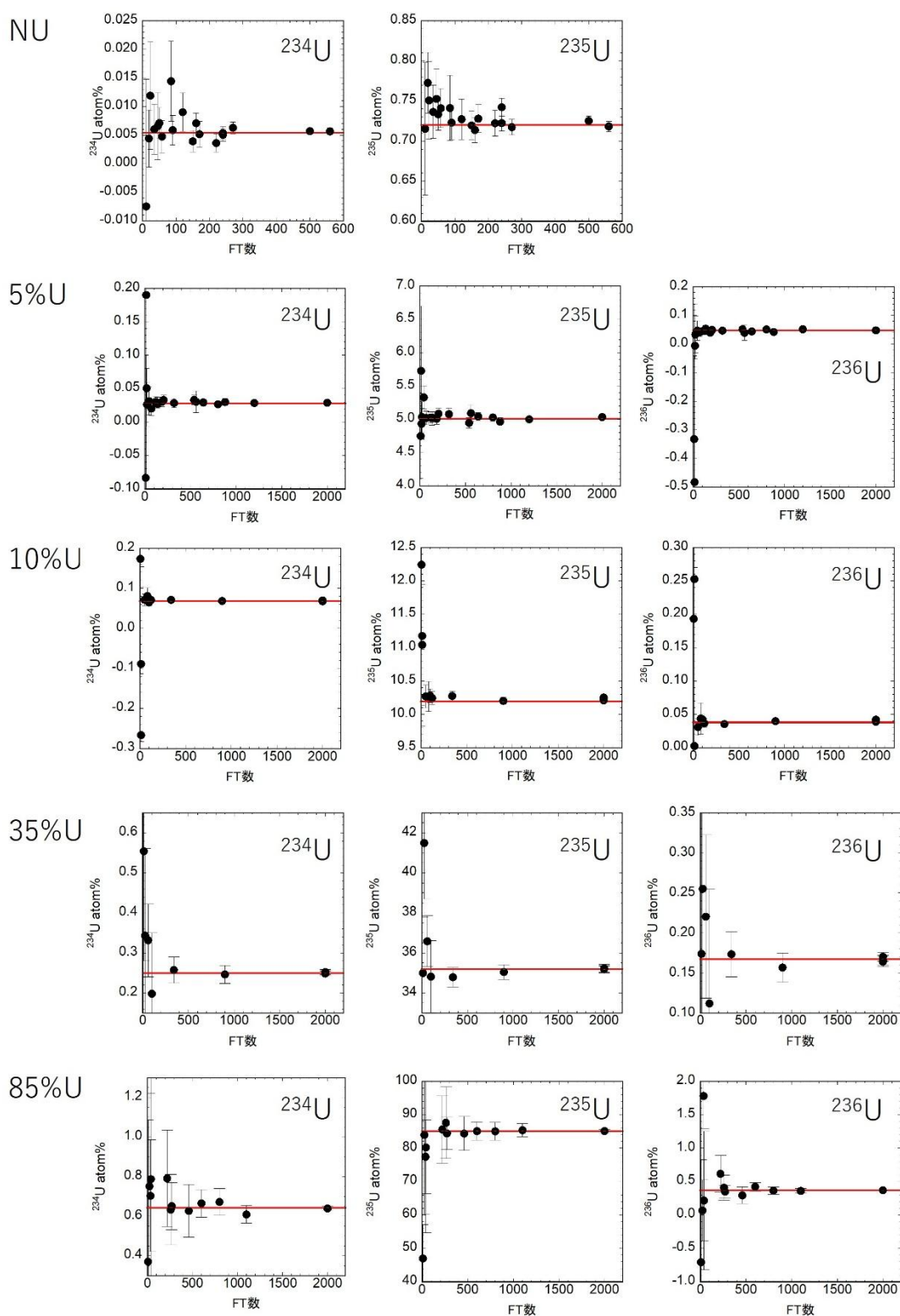


図-5.6：各濃縮度のU粒子におけるFT数と同位体組成分析結果
エラーバーは不確かさ(k=1)を、赤実線は認証値(NUはIUPAC(2009)の値)を示す。

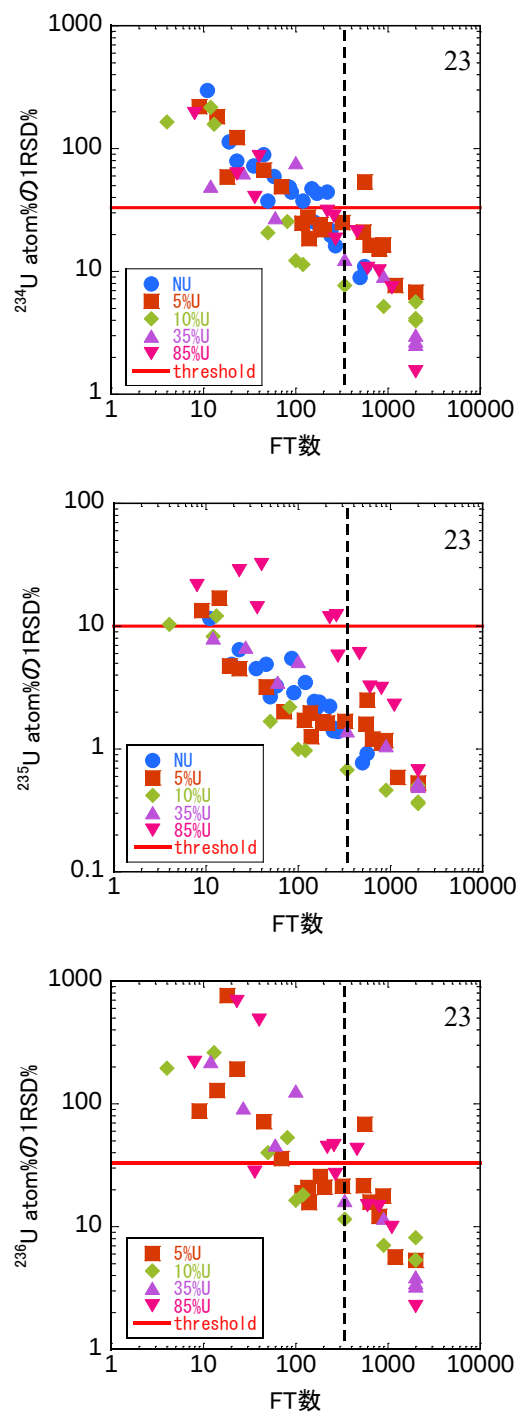
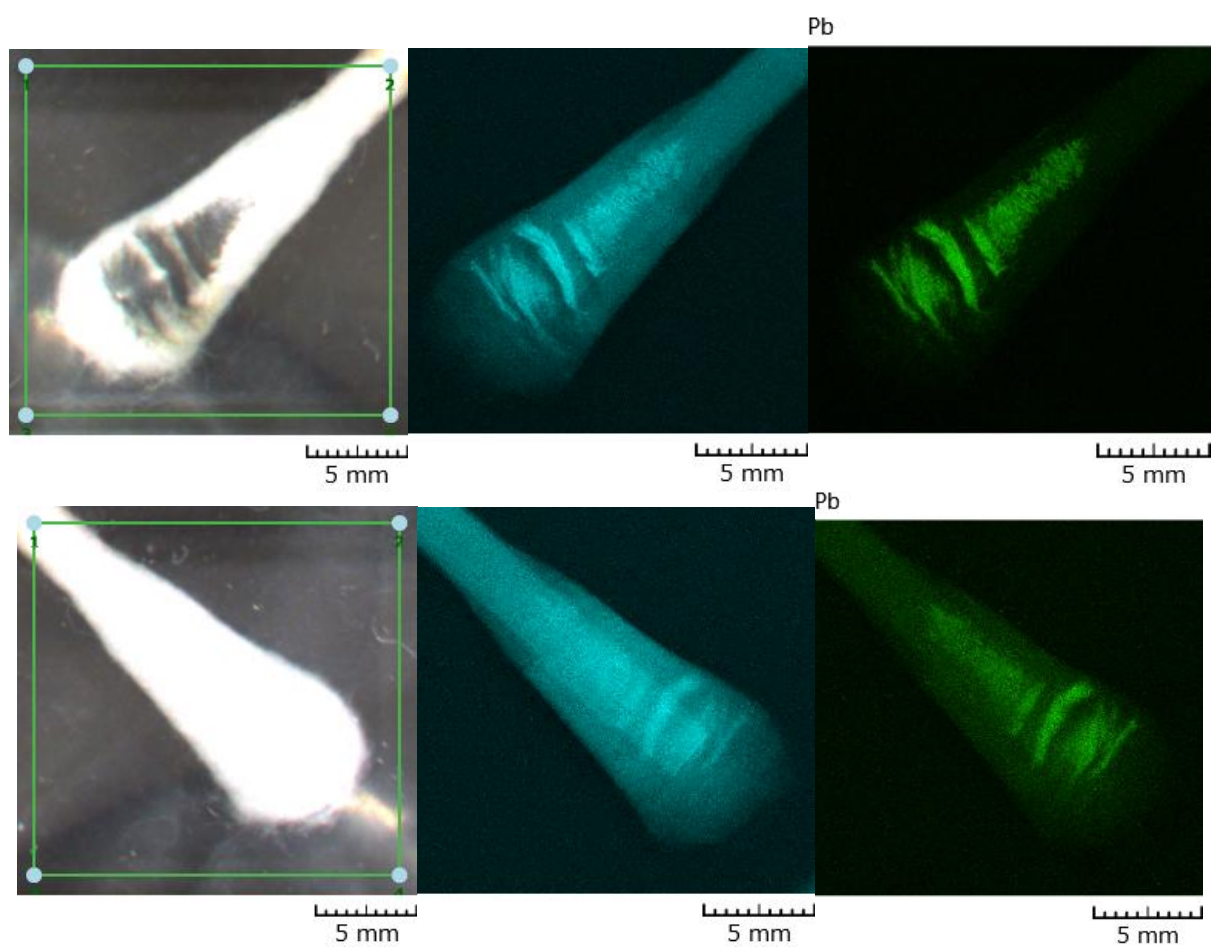


図-5.7：各濃縮度のU粒子の各同位体分析結果におけるFT数と相対不確かさの関係
赤実線は測定下限不確かさ(^{234}U atom%及び ^{236}U atom%は33%、 ^{235}U atom%は10%)を、
縦破線はFT数が340の位置を示す。



上段 付着面 写真、透過 X 線写真、Pb イメージ
 下段 反対面 写真、透過 X 線写真、Pb イメージ

図-5.8 : スワブ付着面及び反対面の写真と透過 X 線写真、Pb イメージ