

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のうち保障措置環境分析設備の充実・強化) 事業  
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   | 事業の概要 .....                  | 1 |
| 1.2   | 分析機器を設置する施設の概要 .....         | 1 |
| 2     | バルク分析法について .....             | 2 |
| 3     | 分析機器の整備 .....                | 2 |
| 3.1   | 二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置の整備 ..... | 2 |
| 3.1.1 | 装置の概要 .....                  | 2 |
| 3.1.2 | 装置の構成 .....                  | 3 |
| 3.1.3 | 試験結果 .....                   | 3 |
| 3.2   | 周辺機器の整備 .....                | 3 |
| 4     | まとめ .....                    | 4 |

## 表リスト

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| 表-3. 1: 二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置の仕様 ..... | 5 |
|--------------------------------------|---|

## 図リスト

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 図-2. 1: バルク分析試料の分析スキーム(受入から報告までの概要) .....        | 6  |
| 図-2. 2: 環境試料の化学分離スキーム .....                      | 7  |
| 図-2. 3: ホットセル試料の化学分離スキーム .....                   | 8  |
| 図-3. 1: 装置をクリーンルーム内に搬入する様子 .....                 | 9  |
| 図-3. 2: サービスエリアに設置した冷却水循環装置とトランス .....           | 10 |
| 図-3. 3: 地下ピットに設置したロータリーポンプ .....                 | 11 |
| 図-3. 4: 装置本体の概観 .....                            | 12 |
| 図-3. 5: 装置の試料導入部 .....                           | 13 |
| 図-3. 6: 装置のイオン光学部及び質量分析部 .....                   | 14 |
| 図-3. 7: 装置のイオン検出部 .....                          | 15 |
| 図-3. 8: 装置の真空排気系 .....                           | 16 |
| 図-3. 9: 新旧 Element2 による測定結果の比較(ウラン同位体) .....     | 17 |
| 図-3. 10: 新旧 Element2 による測定結果の比較(プルトニウム同位体) ..... | 18 |
| 図-3. 11: 分析用天秤(メラー・トレド社製 XPR205V) .....          | 19 |
| 図-3. 12: 分析用天秤(メラー・トレド社製 XPR305D5V) .....        | 20 |
| 図-3. 13: 超純水製造装置(メルク社製 Milli-Q EQ7000) .....     | 21 |

## 1 はじめに

### 1.1 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。委託事業「保障措置環境分析調査」では、国際原子力機関(IAEA)からの依頼に基づく保障措置環境試料の分析、新規分析法の開発、試料分析を通じての適応化試験、反証のための分析等を実施している。保障措置環境分析では、原子力施設内外で拭き取りにより採取された試料について、その中に含まれるウランやプルトニウム等の核物質の量及び同位体比を測定する。これにより、試料を採取した施設での原子力活動の内容を推定することが可能となる。IAEAでは、各国で採取した保障措置環境試料について、その分析を加盟国の分析所で構成されるネットワーク分析所(NWAL)に依頼している。NWALはIAEAにより技術認定された分析所であり、保障措置環境分析のための高い分析技術能力を有している。我が国では、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(JAEA)の高度環境分析研究棟(CLEAR)及び燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)の一部がNWALとして認定されており、保障措置環境試料を受け入れて分析を実施している。ここで、NWALで実施される分析は、バルク分析法とパーティクル分析法に大別される。バルク分析法では、試料全体を酸で溶解し、化学分離等の処理を施した後、ウラン及びプルトニウムの定量及び同位体比分析を実施する。一方、パーティクル分析では、試料を溶解することなく分析し、試料中に含まれる粒子一個一個の同位体比を調べる。どちらの方法も一長一短があり、相補的に用いられている。ここで、パーティクル分析法には二次イオン質量分析(SIMS)法及びフィッシュントラック-表面電離質量分析(FT-TIMS)法と呼ばれる2種類の方法がある。

今般、JAEAのCLEARに設置されてバルク分析法に用いられている分析機器(二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置)及びその運用に必要な周辺機器(超純水製造装置装置及び天秤)の老朽化対策及び分析処理能力の高度化として、これらの機器を更新することとした。

### 1.2 分析機器を設置する施設の概要

本事業の内、分析試料のバルク分析は、日本原子力研究開発機構(JAEA)の高度環境分析研究棟(CLEAR)で行っている。CLEAR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。バルク分析法では、試料中の微量のウラン及び極微量のプルトニウムを分析するため、外界からの影響を極力抑える必要がある。したがって、この方法は、クリーンルームを有するCLEARで実施されている。CLEARは、IAEAから平成15年1月にNWALとしての認定を受けて以来、継続して保障措置環境試料の分析に使用されている。CLEARは、核燃料物質及び放射性同位元素の使用が可能な放射線管理区域を有するクリーンルーム施設で、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。分析機器としては、バルク分析に使用されている二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置及び四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置に加え、SIMS法に用いられる走査型電子顕微鏡、磁場型二次イオン質量分析装置やFT-TIMS法で用いられている表面電離型質量分析装置等が設置されており、保障措置環境試料の技術開発

や試料分析に利用されている。

## 2 バルク分析法について

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。「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・精製を行っている。バルク分析では種々の化学試薬を使用する。市販の化学試薬や純水には、不純物としてウランや測定を妨害する不純物が含まれている場合があるため、高純度の化学試薬及び超純水(比抵抗値:18.2 M $\Omega$ ·cm 以上)を使用している。

バルク分析試料の分析スキームを図-2. 1、「環境試料」及び「ホットセル試料」の化学処理方法の詳細をそれぞれ図-2. 2 及び図-2. 3 に示す。拭き取り試料を全分解後、陰イオン交換樹脂を用いてウラン及びプルトニウムを分離・精製し、ICP-MS で同位体比を測定する。試料溶液の分取量やスパイク(濃度既知の  $^{233}\text{U}$  及び  $^{244}\text{Pu}$  溶液)の添加量は天秤を用いて重量を測定して求める。拭き取り試料には、採取場所に起因する様々な不純物が含まれている。ICP-MS を用いて同位体比を測定する際、これら不純物がプラズマ由来のアルゴンガスや試料溶液由来の酸素や窒素と結合し、測定対象とするウランやプルトニウム同位体と同質量となり、正確な測定を妨害する。このため、バルク分析では、化学分離が必須である。試料の同位体比測定に先立ち、二重収束型 ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)を用いて得られたウラン及びプルトニウム分画に同位体比測定を妨害する不純物が含まれていないことを確認する。不純物が含まれている場合は、再精製を実施する。CLEAR で実施している「環境試料」のバルク分析では、プルトニウム同位体比及び定量測定とウラン同位体比測定をマルチコレクタ型 ICP-MS (Neptune-XT, Thermo Fisher Scientific)で、ウラン定量測定を二重収束型 ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)で実施している。NUCEF で化学処理を行った「ホットセル試料」は、全ての測定を二重収束型 ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)で実施している。

## 3 分析機器の整備

### 3.1 二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置の整備

#### 3.1.1 装置の概要

二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置は、バルク分析において試料中のウラン及びプルトニウム同位体比を測定するために使用されており、保障措置環境分析において基盤となる装置である。既存の二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置は、使用開始から 10 年以上が経過して経年劣化が進んでおり、事業の円滑な遂行に支障が出てきたため更新することとした。導入する機種は、既存の機器と同等以上の性能を有する仕様を定めたうえで一般競争入札を実施し、Thermo Fisher Scientific 社製 Element2 に決定した。その後、令和 6 年 12 月 9 日に CLEAR 内の実験室に機器を搬入して後、令和 7 年 1 月 14 日に据付調整作業を完了した。CLEAR 内への機器搬入の様子を図

-3. 1 に示す。なお、本装置に付属する冷却水循環装置、ノイズカットランス及びロータリー真空ポンプは、発塵の影響を考慮して、クリーンルーム外のサービスエリア(図-3. 2)及び地下ピット内(図-3. 3)に設置し、配管した。

### 3.1.2 装置の構成

図-3. 4 に本装置の外観写真を、表-3. 1 に主な仕様を示す。二重収束型 ICP-MS 装置は、装置本体と装置制御部により構成される。装置本体は、測定試料を導入する試料導入部(図-3. 5)及びイオン化部、試料より発生したイオンを検出器に導くイオン光学部及び質量分析部(図-3. 6)、イオンを検出するイオン検出部(図-3. 7)、及び装置全体を高真空に保つための真空排気系(図-3. 3、図-3. 8)から成る。

### 3.1.3 試験結果

試験では、本装置を用いて元素混合標準溶液を測定し、感度や分解能などの分析性能を試験した。感度及び時間安定性の測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製混合標準溶液(チューニング溶液)を使用した。標準仕様のネブライザーとスプレーチェンバーの組合せによる試料導入系で測定した場合、低分解能モードにおける感度は、 $^{115}\text{In}$  で  $1.8 \times 10^6$  cps/ppb であり、メーカー保証値( $^{115}\text{In}$ :  $1.0 \times 10^6$  cps/ppb 以上)を満たしていることを確認した。また、Jet 仕様及び Jet 仕様と脱溶媒装置を使用した測定における感度は、それぞれ  $^{115}\text{In}$  で  $9.9 \times 10^6$  cps/ppb 及び  $6.0 \times 10^7$  cps/ppb であり、仕様書の基準(Jet 仕様:  $>3 \times 10^6$  cps/ppb、Jet 仕様と脱溶媒装置:  $>2 \times 10^7$  cps/ppb)を満たすことを確認した。質量分解能は、低分解能で 323、中分解能で 4033 及び高分解能で 10281 であり、メーカー保証値(低分解能:  $>300$ 、低分解能:  $>4000$ 、低分解能:  $>10000$ )を満たしていることを確認した。正確で精度が高い分析結果を得るためには、イオン化された測定試料の信号強度が安定に保たれていることが重要である。 $^{115}\text{In}$  の信号強度の 10 分間及び1時間の時間安定性は、相対標準偏差として、それぞれ 0.88%及び 1.3%であり、メーカー保証値(10 分間: $<1\%$ 、1時間: $<2\%$ 以下)を満たしていることを確認した。検出器のダークノイズ及び真空度は 0.00 cps 及び  $3.87 \times 10^{-7}$  mbar であり、メーカー保証値(ダークノイズ: $<0.2$  cps、真空度: $<5 \times 10^{-7}$  mbar)を満たしていた。

次に、本装置を用いて、過去に分析した「ホットセル試料」のウラン及びプルトニウム同位体比の測定を行い、旧装置で得られた結果と比較した。結果をそれぞれ図-3. 9 及び図-3. 10 に示す。新装置の測定値は、旧装置で測定した値を1とした値、不確かさは得られた標準偏差( $1\sigma$ )を示している。新装置で得られたウラン及びプルトニウム同位体比は、概ね不確かさの範囲で一致しており、新装置においても正確な分析結果が得られた。新装置により得られた測定結果の不確かさは、旧装置と比較して同程度から大きい傾向が見られた。新装置の感度は、メーカーの保証値を満たしているものの、旧装置よりも感度が低い。よって、不確かさの違いは、新旧装置の感度差によると考えられる。以上のことから、新装置においても、旧装置と概ね同程度の正確さ及び精度で測定可能であると考えられる。

## 3.2 周辺機器の整備

二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて極微量のウラン及びプルトニウム同位体比を測定するには、試料溶液や添加したスパイクの重量測定、試料及び試薬の調製が必要となる。現在使用している天秤及び超純水製造装置は、購入からそれぞれ 13 年及び 9 年経過しており、老朽化していることから、今後の保守管理を鑑み、更新することとした。天秤はメトラー・トレド社製の XPR205V(図-3. 11)及び XPR305D5V(図-3. 12)、超純水製造装置はメルク社製 Milli-Q EQ7000

(図-3. 13)に更新した。

#### 4 まとめ

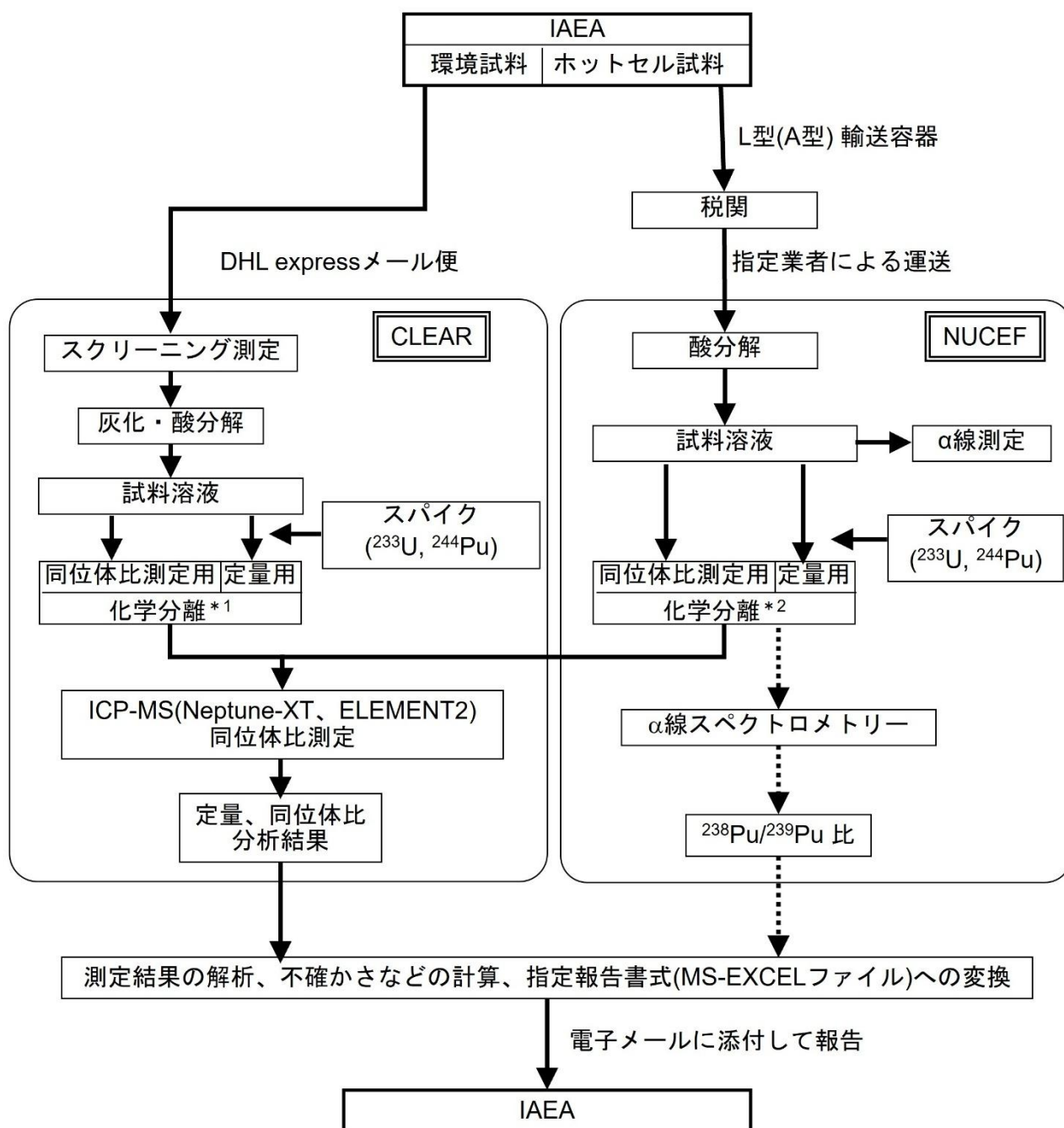
本事業においては、IAEA の NWAL としてバルク分析法を実施するために用いられる二重収束型 ICP-MS 装置及びその周辺機器(天秤、超純水製造装置)の老朽化対策として、更新作業を実施した。各機器の仕様選定にあたっては、NWAL としての技術能力の維持のため、従来の機器と同等あるいはそれ以上の性能を有することを条件とした。その後、一般競争入札を経て導入機器を決定した。

二重収束型 ICP-MS 装置は入札の結果、Thermo Fisher Scientific 製 Element2 に決定した。試験の結果、Element2 の性能(感度、分解能等)は、仕様書及びメーカー保証値を満たしていることを確認した。また、旧装置で測定済の「ホットセル試料」を新装置で測定した結果、概ね同程度の正確さ及び精度が得られた。

以上の試験結果より、IAEA から NWAL として既に認定されているバルク分析法の技術能力は、機器の更新後も問題なく維持されていることが確認された。

表-3. 1:二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置の仕様

| 仕様            |                          |
|---------------|--------------------------|
| 試料導入部         | 脱溶媒試料導入システム:1式           |
|               | Element2 用オートサンプラー:1式    |
| イオン化部         | グラウンド電位プラズマインターフェース      |
| インターフェース      | ジェットインターフェース             |
| イオン光学系及び質量分離部 | 逆 Nier-Johnson 型(磁場—電場)  |
| イオン検出部        | アナログ及びイオンカウンティング自動切替 SEM |
| 真空排気系         | ロータリーポンプ:1式              |
|               | ターボ分子ポンプ:4 式             |
| 装置制御部         | デスクトップパソコン:1式            |



\*1: 化学分離方法の詳細は図-2. 2 参照

\*2: 化学分離方法の詳細は図-2. 3 参照

図-2. 1: バルク分析試料の分析スキーム(受入から報告までの概要)

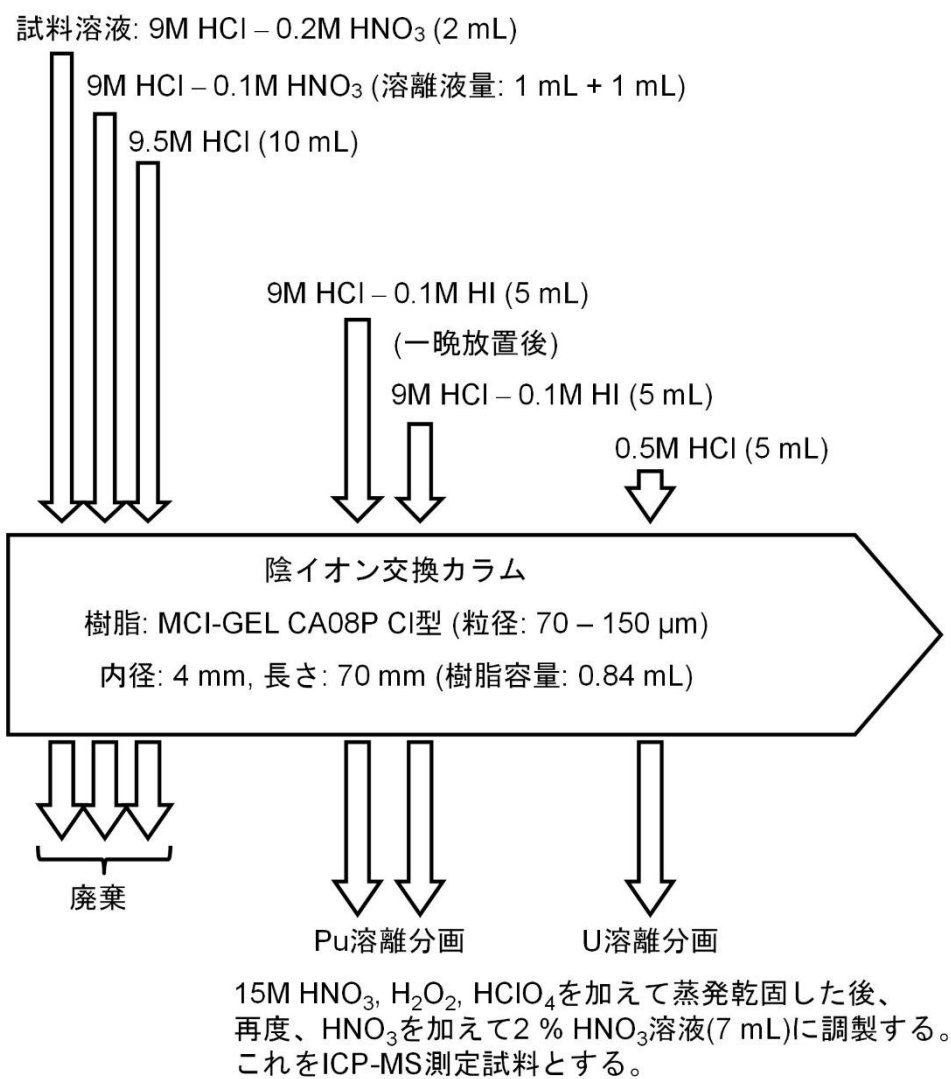


図-2. 2:環境試料の化学分離スキーム

10M HCl - 0.1M HNO<sub>3</sub> (溶離液量: 0.1 mL + 0.1 mL)

10M HCl - 0.1M HNO<sub>3</sub> (0.1 mL + 0.1 mL + 0.2 mL)

0.8M HNO<sub>3</sub> - 90%CH<sub>3</sub>OH (0.025 mL)

8M HNO<sub>3</sub> (0.05 mL + 0.1 mL + 0.05 mL)

8M HNO<sub>3</sub> (0.45 mL)

8M HNO<sub>3</sub> (4.0 mL)

1M HCl (0.05 mL + 0.5 mL + 0.5 mL)

陰イオン交換カラム

樹脂: MCI-GEL CA08YCl型 (粒径: 23.5 μm)

内径: 2 mm, 長さ: 16 mm (樹脂容量: 50 μL)

廃棄

U溶離分画

Pu溶離分画

蒸発乾固した後、再度、HNO<sub>3</sub>を加えて2 % HNO<sub>3</sub>溶液(7 mL)に調製する。これをICP-MS測定試料とする。

図-2. 3:ホットセル試料の化学分離スキーム



図-3. 1:装置をクリーンルーム内に搬入する様子



図-3. 2: サービスエリアに設置した冷却水循環装置とトランス

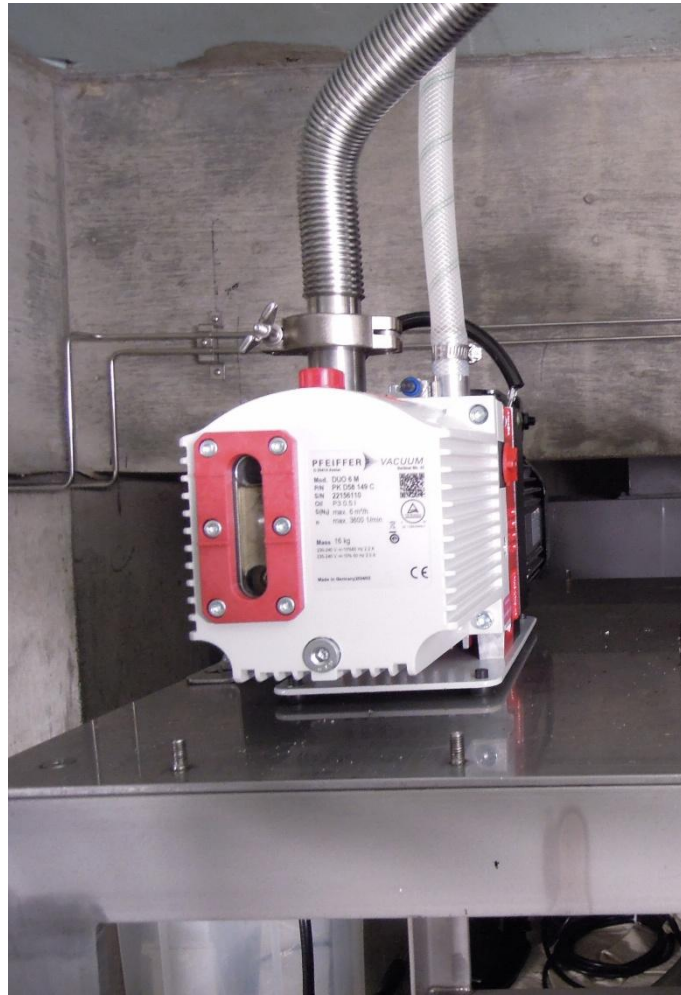


図-3. 3:地下ピットに設置したロータリーポンプ



図-3. 4:装置本体の概観



図-3. 5:装置の試料導入部



図-3. 6:装置のイオン光学部及び質量分析部

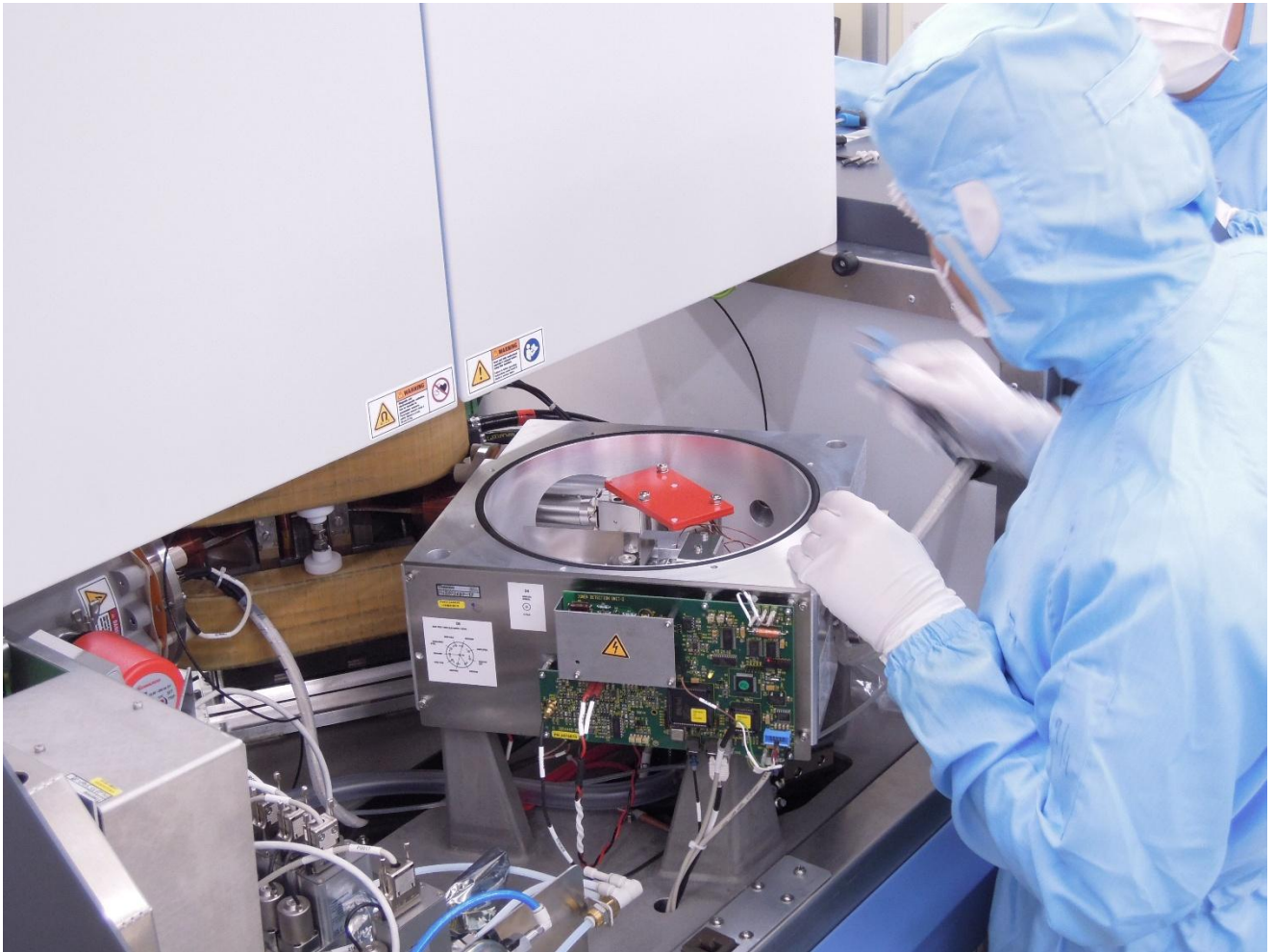


図-3. 7:装置のイオン検出部



図-3. 8:装置の真空排気系

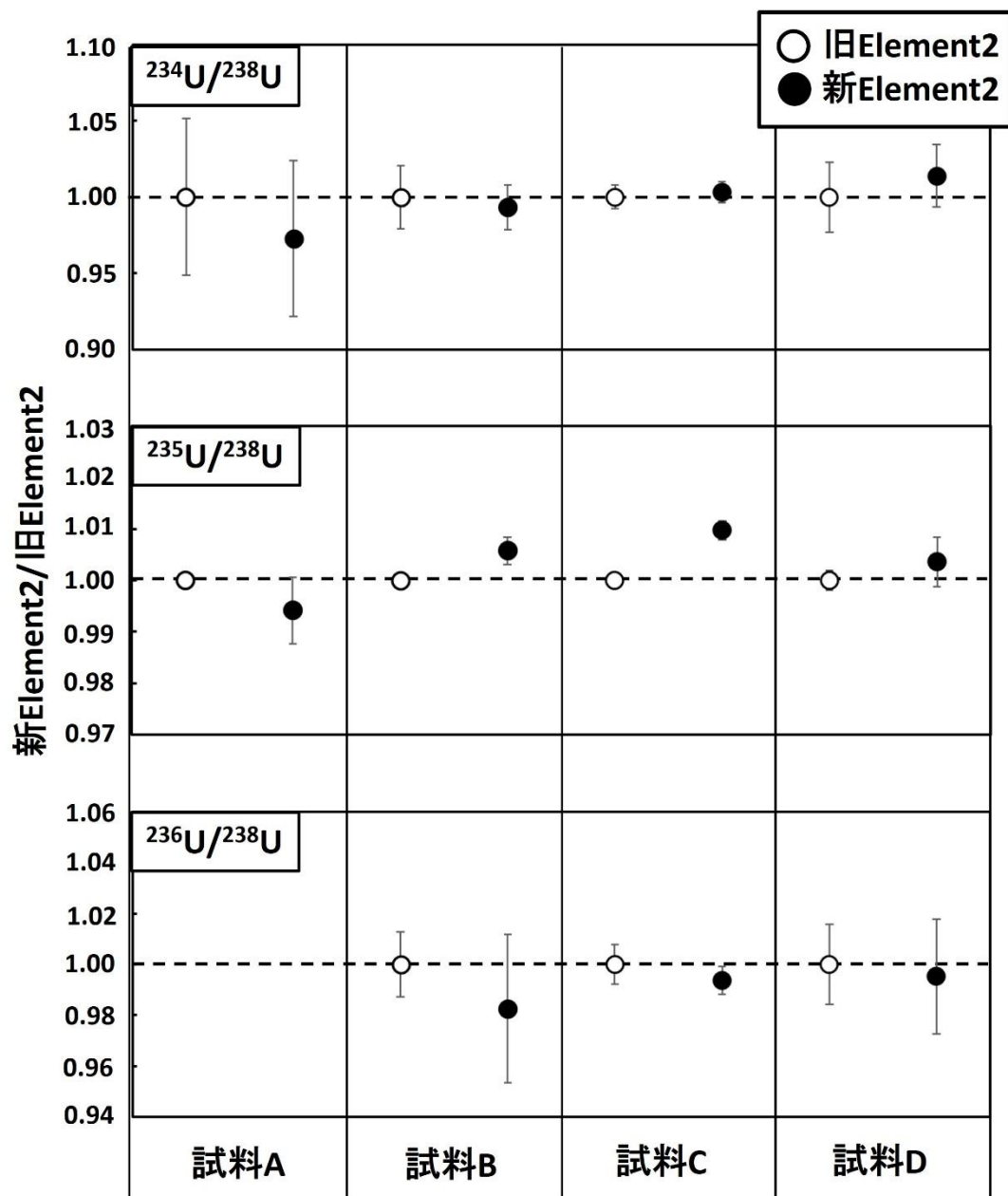


図-3. 9:新旧 Element2 による測定結果の比較(ウラン同位体)

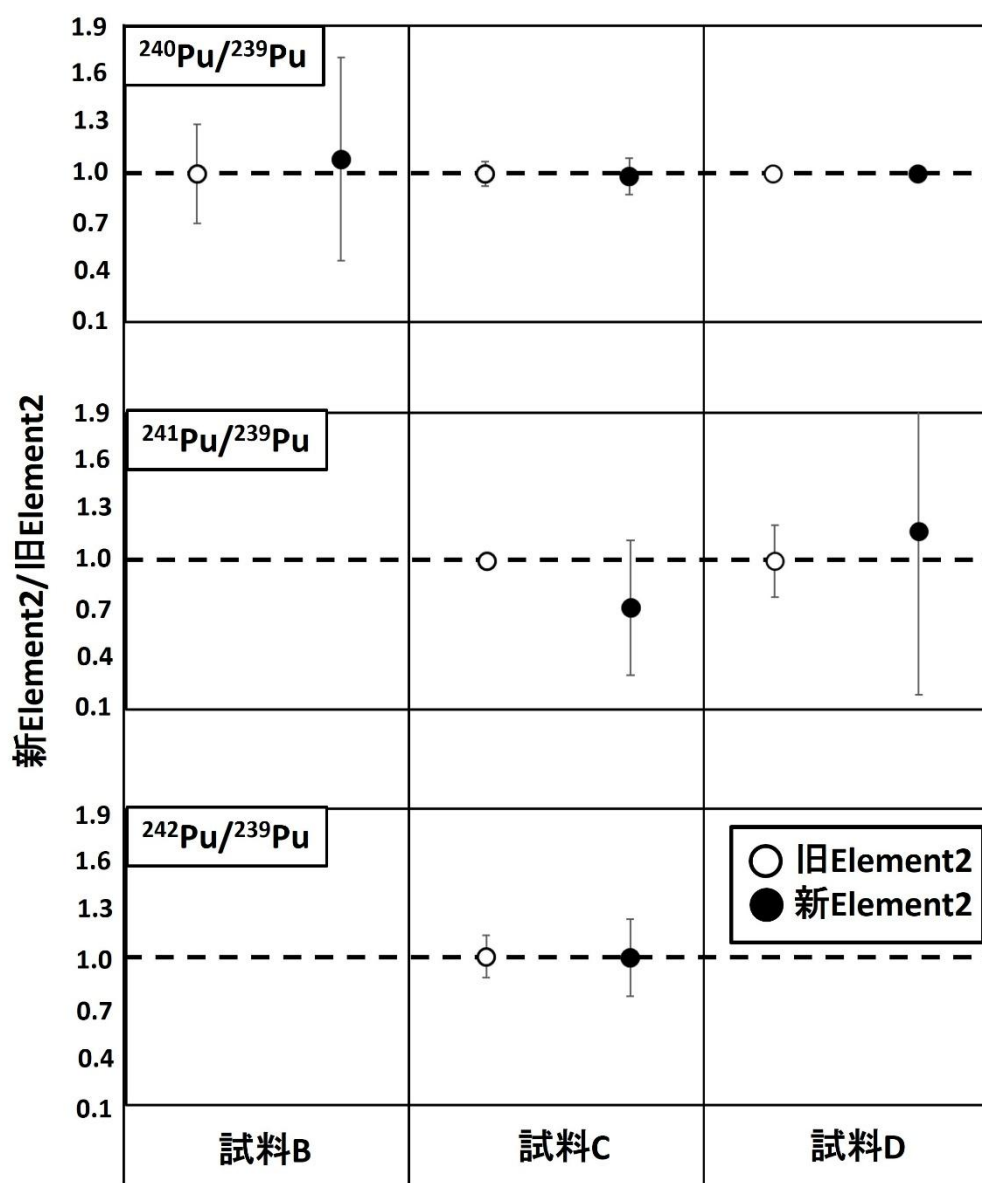


図-3. 10:新旧 Element2 による測定結果の比較(プルトニウム同位体)

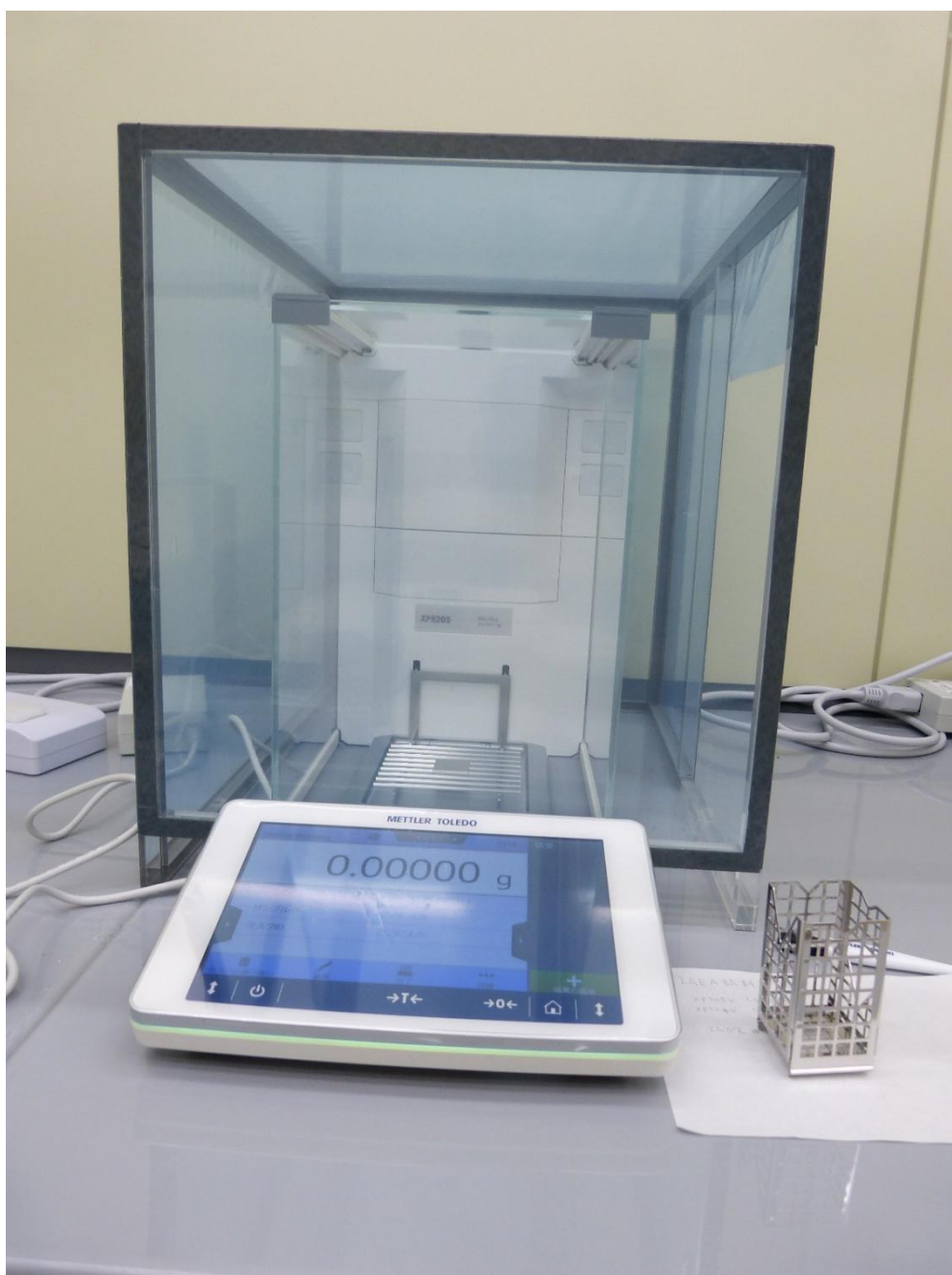


図-3. 11:分析用天秤(メラー・トレド社製 XPR205V)

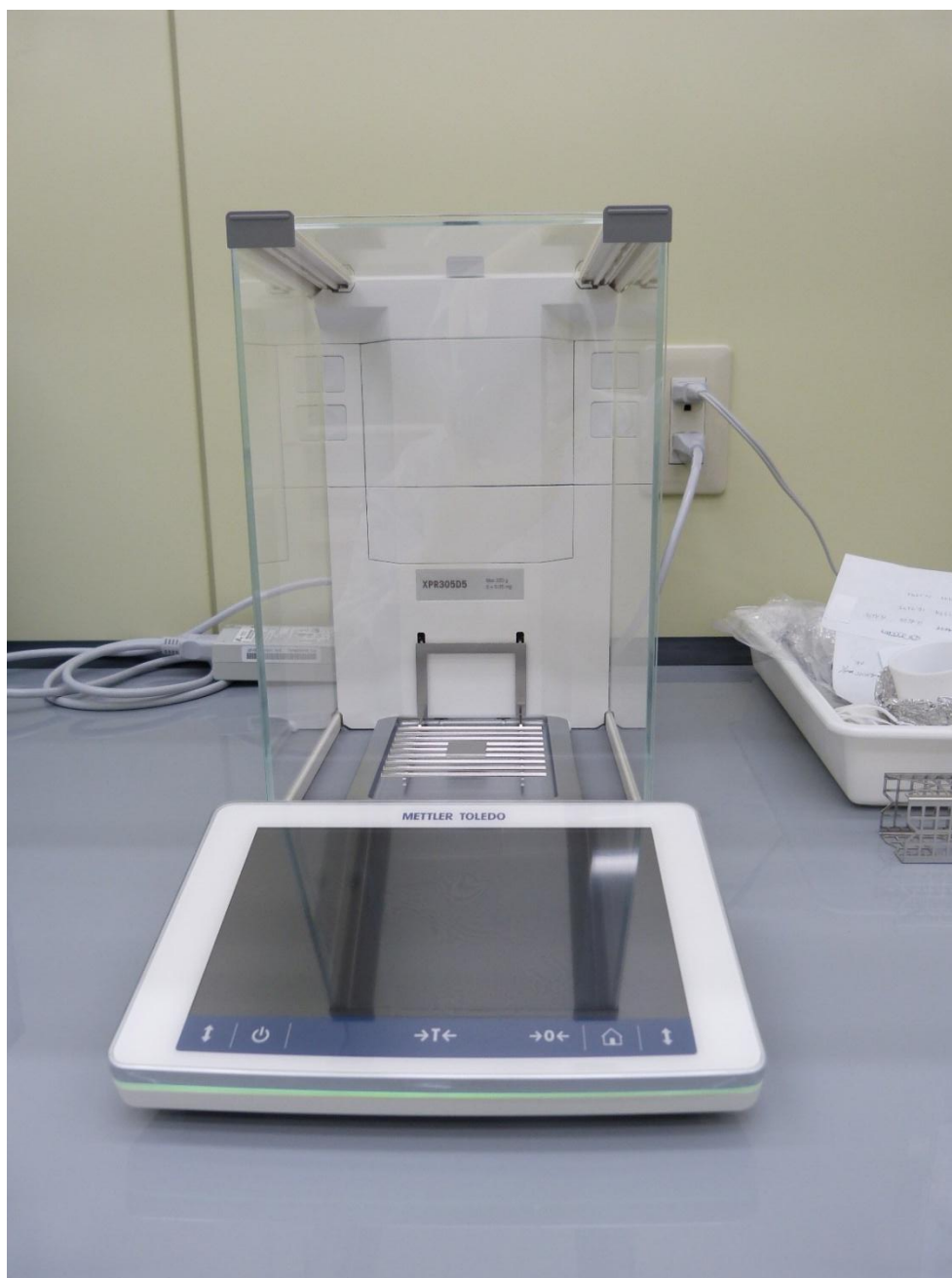


図-3. 12: 分析用天秤 (メラー・トレド社製 XPR305D5V)

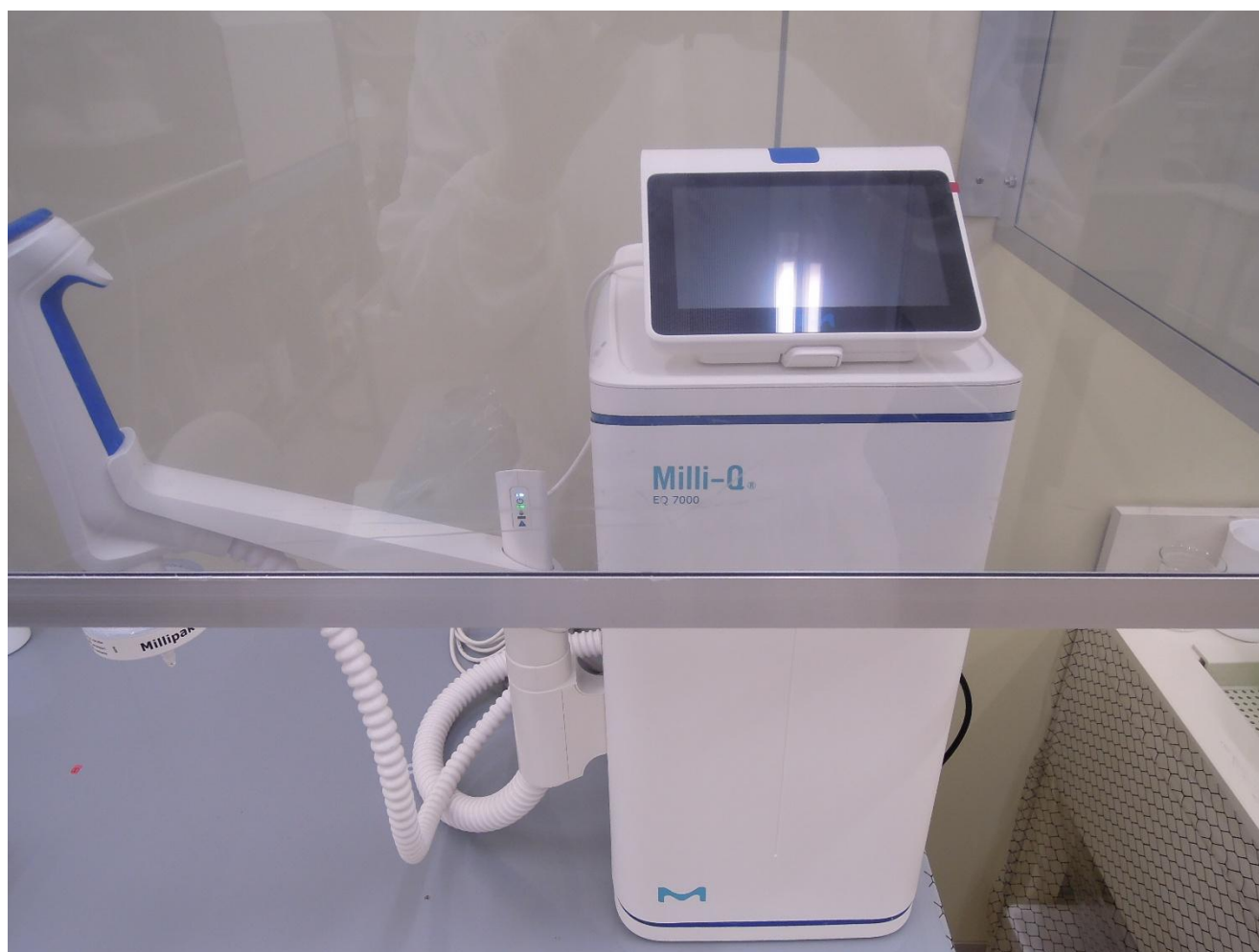


図-3. 13: 超純水製造装置 (メルク社製 Milli-Q EQ7000)