

平成26年度保障措置環境分析調査
(委託事業調査報告書)

2015年3月

日本原子力研究開発機構

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。

目 次

1. はじめに	6
1.1. 事業の背景	6
1.2. 事業の概要	7
1.3. 事業を行った施設の概要	7
1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)	8
1.3.2. 核燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)	9
1.4. 平成26年度における事業概要	9
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析	12
2.1. 試料受入.....	12
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定	12
2.3. バルク分析技術.....	12
2.4. パーティクル分析技術 (SIMS 法)	13
2.5. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)	13
3. 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理	14
3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の維持管理	14
3.2. 高度環境分析研究棟 (CLEAR) の清浄度管理	14
3.3. 試験設備の維持管理	15
4. 核物質の性状分析技術の開発	17
4.1. はじめに.....	17
4.2. 試験方法.....	17
4.3. 結果及び考察	17
4.4. まとめ.....	18
5. 分析手法適応化試験の開発調査	19
5.1. バルク分析	19
5.1.1. 同位体希釈質量分析用プルトニウムスパイク溶液の調製と検定 (CLEAR).....	19
5.1.2. 更新した ICP-MS による同位体希釈質量分析.....	20
5.1.3. バルク分析 (NUCEF)	21
5.2. パーティクル分析技術 (SIMS 法)	23
5.2.1. 前処理に用いるアルファトラック法に関する検討	23
5.2.2. ウラン粒子の性状分析技術の高度化に関する検討	25
5.3. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)	28
5.4. 試料分析に先立つ不純物測定	29

5.5. 保障措置環境試料分析に係わる調査	30
6. 反証のための環境サンプルの分析	32
7. 終わりに	33
7.1. 平成26年度の総括	33
7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	34
7.3. IAEA への技術貢献	34
7.4. 今後の課題	34
8. 略語一覧.....	36
9. 用語集	38
10. 学会発表実績	93

付録

付録-1 : 第58回放射化学討論会.....	94
付録-2 : カメカテクニカルセミナー2014	95
付録-3 : Microchemical Journal.....	96
付録-4 : Applied Radiation and Isotopes	100

図のリスト

図-2.1	： 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図.....	42
図-2.2	： バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要.....	43
図-2.3	： 環境試料の化学分離スキーム.....	44
図-2.4	： ホットセル試料の化学分離スキーム.....	45
図-2.5	： SIMS法の分析手順.....	46
図-2.6	： FT-TIMS法の分析手順.....	47
図-3.1	： 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化.....	48
図-3.2	： 搬入した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の写真.....	49
図-4.1	： プルトニウム粒子の性状分析結果(1).....	50
図-4.2	： プルトニウム粒子の性状分析結果(2).....	51
図-4.3	： プルトニウム粒子の性状分析結果(3).....	52
図-4.4	： プルトニウム粒子の性状分析結果(4).....	53
図-4.5	： プルトニウム粒子の性状分析結果(5).....	54
図-5.1	： 新旧プルトニウムスパイク溶液を用いた定量結果.....	55
図-5.2	： 新旧ELEMENTを用いて分析したプルトニウム標準溶液測定結果.....	56
図-5.3	： 新旧ELEMENTを用いて分析したウラン標準溶液測定結果.....	57
図-5.4	： 従来法及び試案法の分離工程.....	58
図-5.5	： 従来法及び試案法の分離1段目における各フラクションへの鉛混入率.....	59
図-5.6	： 従来法及び試案法の分離2段目における各フラクションへの鉛混入率.....	60
図-5.7	： U350粒子のアルファトラック数の曝露時間依存性.....	61
図-5.8	： U350粒子のアルファトラック数の曝露時間依存性.....	62
図-5.9	： U350粒子の28日間曝露後のアルファトラックの顕微鏡像.....	63
図-5.10	： ウラン粒子の濃縮度とアルファトラックが検出されるまでの曝露時間の関係.....	64
図-5.11	： 顕微ラマン分光装置MicroRAM-300Z/532Aの外観.....	65
図-5.12	： Nikon製LV150Nの外観.....	66
図-5.13	： Si(110)のラマンスペクトル.....	67
図-5.14	： Si(110)の深さ方向におけるラマン散乱強度変化.....	68
図-5.15	： ガラス状炭素基板上的MnO ₂ のラマンスペクトル.....	69
図-5.16	： ガラス状炭素基板上的MnO ₂ のマッピング分析結果.....	70
図-5.17	： MnO ₂ 微粒子の光学顕微像(左)とラマンイメージ像(右).....	71
図-5.18	： ウラン含有微粒子を含むフィルム.....	72

図-5.19	： ウラン微粒子のラマンスペクトル	73
図-5.20	： ウラン微粒子の光学顕微像	74
図-5.21	： ウラン微粒子の光学像(左)とラマンイメージ像(右)	75
図-5.22	： U050粒子のウラン同位体比測定結果(破線は認証値)	76
図-5.23	： 従来のFT-TIMS法で測定した混合試料中(SRM950a、CRM U100)のウラン 粒子の同位体比測定結果(破線は認証値)	77
図-5.24	： 改良されたFT-TIMS法で測定した混合試料中(SRM950a、CRM U100)のウ ラン粒子の同位体比測定結果(破線は認証値)	78
図-5.25	： ラウンドロビン試料の評価結果(JAEAは、LabID : F)	79

表のリスト

表-1.1	： 年次計画(平成8年度-平成19年度)	80
表-1.2	： 年次計画(平成20年度-平成24年度)	81
表-1.3	： 開発項目一覧.....	82
表-1.4	： 分析手法に付随した開発項目	83
表-3.1	： 清浄度管理作業一覧(平成26年度).....	86
表-3.2	： 設備保守作業一覧(平成26年度)	87
表-3.3	： 磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の仕様と検査結果	90
表-3.4	： ウラン同位体比測定結果	91
表-3.5	： プルトニウム同位体比測定結果.....	92

1. はじめに

1.1. 事業の背景

イラク、北朝鮮における核開発疑惑の発生により、国際原子力機関(International Atomic Energy Agency:IAEA)は、保障措置の強化・効率化を目指した「93+2計画(1993年から開始し2年間で方策を取りまとめた)」を提出し、1995年6月の IAEA 理事会において、「93+2計画」で提案された新しい保障措置方策の一部の導入が決定された。これは、未申告原子力活動の探知を技術的目標とした、既存の法的枠組みで対処可能な方策であり、93+2 Part 1 と言われている。未申告原子力活動には、申告施設における未申告活動と、未申告施設の存在とがあるが、前者が、93+2 Part 1 の対象となる。これに対して、後者は、既存の法的枠組みでは対処できないので、モデル議定書(Protocol)を新たに作成し、これを1997年5月の IAEA 理事会で採択した。この拡大した方策が93+2 Part 2 と言われるものである。

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

1990年	11月	：	北朝鮮の核開発疑惑が顕在化
1991年	5月	：	イラクの第1次査察で未申告施設を発見
1993年	6月	：	IAEA「93+2計画」開始
1993年	9月	～	1995年 3月
		：	環境サンプリング試験実施(日本を含む12カ所)
1995年	6月	：	IAEA 理事会、環境サンプリングの利用を承認 (「93+2計画」Part 1)
1996年	10月	：	IAEA、日本で環境サンプリング開始
1997年	5月	：	IAEA 理事会、モデル議定書を採択 (「93+2計画」Part 2)

すでに我が国においても、保障措置方策として導入された環境試料分析法に従って、原子力施設からの試料採取が行なわれている。我が国の保障措置制度における独立検認機能を維持するためには、環境試料中に含まれる極微量核物質の分析技術を開発することが急務となった。

一方、IAEAは各国で採取した環境試料を分類し、加盟国の分析所で構成されるネットワーク分析所に送り、分析している。環境試料の分析が可能な分析所は世界的に見て限られており、日本の協力が期待されている。しかし、ネットワーク分析所の一員になるには、質の高いデータを安定して出す必要があり、国際貢献を視野に入れた分析法の開発が要求される。

以上の背景から、日本原子力研究所(平成17年10月に核燃料サイクル開発機構と統合し現在日本原子力研究開発機構)は科学技術庁(現 文部科学省)の委託を受け、「保障措置環境分析開発調査」を平成8年度から開始した。

1.2. 事業の概要

本「保障措置環境分析調査」では、IAEA保障措置の強化・効率化の方策として導入された保障措置環境試料分析技術の確立に資するとともに、効率的な環境試料分析の実施を可能とするため、国の内外において現在研究されている最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行ない、バルク分析に必要な精密同位体比測定技術、パーティクル分析に必要な要素技術および分析技術の信頼性向上など保障措置環境試料分析手法の開発に必要な項目の調査を実施する。またこれと並んで、分析のために必要となる分析設備・機器等を整備し、これら設備・機器を用いて環境試料分析技術の開発を行なう。表-1.1に平成8年度から19年度までに実施した本事業の概要を示す。平成8年度、9年度で国内外の調査を行ない、平成10年度から設備・機器の整備を始めた。これと平行して、平成10年度から13年度初めまで既存施設を用いた予備試験を行なった。クリーンルームを備えた高度環境分析研究棟(CLEAR)完成後、本試験を開始(平成13年度、14年度)するとともにクリーンルームの清浄度管理を始めた。平成14年度中に、基礎技術を確立し、平成15年度からは、マイナーアクチノイド核種の分析法や、高感度の粒子分析法の開発など、バルク分析技術およびパーティクル分析技術の高度化試験を開始した。また、平成15年度半ばから、国内試料およびIAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う適応化試験を開始した。平成17年度に、パーティクル分析技術の一部(フィッシュントラック法)以外の高高度化試験を終了した。平成18、19年度は、フィッシュントラック法の開発と適応化試験を行い、19年度中にフィッシュントラック法によるウラン含有粒子のパーティクル分析法を確立した。表-1.2に平成20年度から24年度に実施した本事業の概要を示す。平成20年度から24年度まで、プルトニウム及びMOX粒子のパーティクル分析法の開発と当該粒子の精製時期決定法の開発を行った。平成21年度、22年度は、さらに粒子ピックアップ法の開発調査を行った。表-1.3に今まで実施した(実施中を含む)開発項目の一覧を、これに付随した開発項目を表-1.4に示す。平成25年度より、核物質粒子の性状分析技術の開発を開始した。

1.3. 事業を行った施設の概要

本事業は、クリーンルームを有する高度環境分析研究棟(CLEAR)と放射化学研究施設である核燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)で行った。本事業のほとんどをCLEARで実施し、放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析をNUCEFで実施した。

CLEAR および NUCEF の一部は、ネットワーク分析所の一員として IAEA から平成15年1月に技術認定を受け、平成16年1月より活動している。活動は、IAEA-JAEA の契約に基づき、「日本国政府と機構との間の保障措置環境試料分析の分野における研究契約に基づき、環境試料の分析結果を提供する」等のもと、年間70試料の範囲内で行っている。現在ネットワーク分析所は、8か国2機関が設置しているが、我が国は3種の異なる分析法[バルク分析、パーティクル分析(SIMS 法)、パーティクル分析(FT-TIMS 法)]について認証を取得している稀なネットワーク分析所である。ネットワーク分析所としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって国外試料の入手先として役立っている。

1.3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)

放射線管理区域であるクリーンルームを有する実験施設で、ISO 規格 14644-1 に準拠した管理を行っており、清浄度は機器分析エリアが ISO クラス 6(クラス 1,000)相当、化学処理エリアが ISO クラス 5(クラス 100)相当で、クリーンフードが利用可能(清浄度 ISO クラス 4(クラス 10)相当)である。清浄度管理については3.2章を参照されたい。核燃料物質使用許可及び放射性同位元素許可使用の許可を有する。また、通常の実験室(一般実験室)を有する。

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

(1) 建設の経緯

高度環境分析研究棟は、保障措置環境試料分析法の開発と実試料の分析を行うことを主要目的に建設された。建設の経緯を以下に記す。

当初は、本受託費を使用して高度環境分析研究棟を整備する計画であったので、東海研の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特研及びその隣接するモックアップ棟がそれぞれ実験室及び機械室として選ばれ、改修して利用する予定であった(ナトリウム特研案)。また、高度環境分析研究棟の整備に当たっては、同種施設の設計・建設・運転の経験を豊富に有する米国 DOE の協力を得て整備することとした。

平成10年3月に、高度環境分析研究棟の詳細設計について DOE の設計レビューを受けることを計画した際、原研のナトリウム特研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、と提案してきた。主な理由は、以下の通り。

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

これを受け、高度環境分析研究棟は平成10年度補正予算にて、東海研に新設されることとなった。

1.3.2. 核燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)

核燃料サイクルの安全工学を研究する施設で、本事業では施設の一部を利用している。核燃料物質使用許可及び放射性同位元素許可使用の許可を有する。放射性物質を多く含む試料に対するバルク分析に使用している。試料の前処理及び化学処理を行い、測定は CLEAR に試料を運び行っている。

1.4. 平成26年度における事業概要

IAEA の保障措置活動を支援する取り組みの一環として、IAEA の依頼に基づき、環境サンプルの分析を実施した。平成26年度は、バルク分析法25試料、パーティクル分析法(SIMS 法)24試料の分析を行った。

IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行った。核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律に基づき適切に管理するとともに、高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)では ISO クラス5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)では ISO クラス6(クラス 1,000)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度を ISO クラス 4(クラス 10)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置については、今年度老朽化対策として更新作業を実施した。納入業者による性能試験(検収時)、同位体比測定試験、定量分析試験がともに良好であったので、分析作業等事業に使用可能と判断し、運用を開始した。

核物質の性状分析技術の開発について、IAEA が技術開発用としてネットワーク分析所に提供しているスワイプ試料を用い個々の粒子の二次電子像、反射電子像、不純物分析、元素マッピングおよび同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、10個のプルトニウム粒子の性状を明らかにすることができた。また、プルトニウムの X 線像(元素マッピング)の結果から、この粒子中にはプルトニウムが一様に存在しているのではなく、粒子中に局在して存在していることがわかる。なお、この局在している場所は、反射電子像で輝度が高い場所と一致しており、反射電子像の情報から粒子中の

プルトニウムの分布状態が推察できることを示している。一方、粒子の形状に関しては、今回測定した結果からは形状によって粒子を分類できるほどの明確な違いは見られなかった。今後、さらに多くの粒子を分析することによりデータを蓄積することで、原子力活動の推定につながる有用な知見が得られるものと期待される。

分析手法適応化試験では、バルク分析法で使用する同位体希釈質量分析用プルトニウムスパイク溶液の調製と検定を行った。スパイク溶液は、試料中のプルトニウムを定量する場合、基準となる標準であり、分析結果に重大な影響を持つ。新たに調製したプルトニウムスパイク溶液の検定を行った結果、溶液濃度は化学標準溶液濃度参照値に比べ 0.08%以内で一致した。更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置による同位体希釈質量分析試験を行った。分析の結果、ウランは 0.4%以内で、プルトニウムは 0.28%以内で一致した。放射性物質を含む試料では、不純物として多量の鉛を含むスワイプ試料が多くみられる。これは、放射線の遮蔽として鉛を使用している原子力施設が多いためと考えられる。従来、鉛を多く含む試料の場合は、通常分離スキーム(1 段目)に次いでヨウ化水素酸を用いるスキーム(2 段目)を行っていたが、通常分離スキームを2回繰り返すことによって鉛を分離できないか検討した。試験の結果、10 mg の鉛を含有している試料の分離において、通常分離スキームを2回繰り返す分離工程を用いることによりウラン測定試料中への鉛の混入量を 100 ng まで低減できることが確認できた。また、ウラン及びプルトニウムの化学回収率は約 90%及び 80%であり、十分に高回収率で回収できることを確認した。パーティクル分析法(SIMS 法)では、昨年度高濃縮ウラン粒子の選択的な検知および分析が可能なアルファトラック法によるウラン粒子の検知を SIMS 分析と組み合わせる方法について検討した。今年度は、アルファトラック法を用いる際の検出器の素材と厚さについて試験した。試験の結果、TNF-1 検出器は CR-39 検出器よりも高感度であること、検出器の厚さの違いは感度にはそれほど影響を及ぼさないことが示された。適応化試験の一環として、第4章の「核物質の性状分析技術の開発」とは別に、ウラン粒子の性状分析技術の高度化に関する検討を行った。本試験では、顕微ラマン分光法を用いた個々の核物質含有微粒子の化学状態分析法を開発し、保障措置環境分析に資する新たな分析技術の確立を目的とする。今年度は、顕微ラマン分光装置を整備するとともに、シリコン単結晶および MnO_2 の測定により装置の基本性能の確認を行い、6 μm 程度のウラン標準粒子の化学形態を U_3O_8 と同定するとともに、同時に行ったマッピング分析から数 μm の大きさのウラン微粒子への適用可能性を示した。パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)では、フィッシュトラックが観察された領域のフィルム(約 50 μm 角)を切り出して、TIMS によりウラン粒子の同位体比分析を行っている。しかし、ウラン粒子が多く含まれる試料などでは、切り出した部分に複数のウラン粒子が凝集して存在している場合があり、個々の粒子の分析ができなくなる。切り出したフィルムをガラス状炭素試料台上に乗せてプラズマ灰化し、電子顕微鏡観察下で個々の粒子をピックアップして TIMS により

同位体比測定を行う方法を開発した。本改良法は、FT-TIMS 法における複数ウラン粒子分析の問題を回避する上で非常に有効であることが示された。試料分析に先立つ不純物測定では、IAEA が主催した高分解能 γ 線スペクトロメトリーに関するラウンドロビン試験に、ネットワーク分析所の一員として参加した。今回は、6カ国9分析所が参加した。結果は、検出できた核種についてはおおむね良好であり、試料に含まれていない核種の誤報告は無かった。一方、いくつかの核種について、検出下限が高いことが示唆され、解析方法の改良や測定時間の最適化などで対応することとした。

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

2. IAEAの依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料受入

IAEA との分析契約に基づき、IAEA の依頼による保障措置環境試料の分析を行っている。依頼がある場合は、あらかじめ試料の ID 番号と試料数、要求する分析法(バルク分析(非放射性スワイプ、放射性スワイプ、ホットセル試料)、パーティクル分析(SIMS 法、FT-TIMS 法)等の別)、分析の優先順位、スクリーニング(放射能測定)結果が送られてくる。これら情報をもとに、受託元と相談の上、受け入れるかどうかを決定し IAEA に通知している。受け入れ可能の場合は、数日後に国際航空貨物輸送(DHL)により試料が送付され CLEAR で受け入れている。なお、L 型などの運搬容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「放射性スワイプ」及び「ホットセル試料」の場合には、専門の業者により輸送され、NUCEF で受け入れている。試料受け入れ後、ID 番号、試料数の確認後、IAEA に受け入れた旨通知を行う。

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

CLEAR で受け入れた試料は、試料の ID 確認の際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査しバックグラウンド(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・裏面の写真を撮り、ID ごとにデータを管理する。その後の作業手順を、図-2.1に示す。元素分布測定により、バルク分析における妨害元素やパーティクル分析で回収する核物質の分布を測定する。また、核物質としてのおおむね一試料あたり 1 Bq 未満の試料については、CLEAR のクリーンルームで分析し、1 Bq を超えた試料については、NUCEF で分析するなどの仕分けを行う。なお、「放射性スワイプ」及び「ホットセル試料」は、NUCEF で受け入れ、員数確認のうえ分析を行う。試料を酸分解後、その一部を分取して α 線測定することにより試料中のウラン及びプルトニウムの概略量を調べる。平成26年度に CLEAR でスクリーニングした試料は、バルク分析で7試料、パーティクル分析で24試料であった。

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、DHL Express による航空メール便として送付が可能な「環境試料」と、L 型などの容器に入れて放射性物質として搬入・移動などの手続きが必要な「ホットセル試料」に IAEA によって分別されており、この種類毎に IAEA から分析依頼が寄せられる。JAEA ではこの両種類のバルク試料に対応できるように「環境試料」は CLEAR で化学処理・同位体比測定を行い、「ホットセル試料」は NUCEF で化学処理を行った後、同位体比測定に適切なウラン濃度に調整した後、CLEAR に搬入して分析を行っている。同位体比測定法はどちらも ICP-MS (ELEMENT)を用いて同じ測定条件で分析している。「環境試料」も「ホットセル試料」も

ほとんどスワイプ試料であり、外見上の違いはない。しかし、試料に付着しているウランが「環境試料」では数十 ng 量であるのに対して「ホットセル試料」では mg 量と 10^5 倍以上も開きがあることや、不純物元素組成など、採取場所に起因する組成の違いが大きいため、それぞれの試料にふさわしい化学処理法を用いてウランとプルトニウムの分離を行っている。バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要を図-2.2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-2.3と図-2.4に示す。26年度に報告したバルク分析試料数は25試料(CLEAR:7試料+スワイプブランク2試料、NUCEF:放射性スワイプ6試料、ホットセル6試料及びブランクスワイプ4試料)であった。

2.4. パーティクル分析技術(SIMS法)

パーティクル分析法としては、SIMS 法および FT-TIMS 法がある。IAEA から分析依頼されるパーティクル分析において、どちらの方法で分析するかは分析依頼の段階で IAEA によって指定される。SIMS 法の分析手順を図-2.5に示した。まず、IAEA から試料を受け取った後、試料の放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。その後、専用の試料台上に粒子を回収し、全反射蛍光 X 線分析でウラン量の推定を行う。ここで、十分なウラン量がある場合には、電子顕微鏡下でウラン粒子を探索し、個々の粒子をガラス状炭素試料台上へ移送する。もし、全反射蛍光 X 線分析でウランが検出されなかった場合は、電子顕微鏡での粒子探索および移送の工程を省く。その後、SIMS 装置を用いて個々のウラン粒子の同位体比を測定し、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。平成26年度に報告したパーティクル分析試料数は、24試料であった。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS法)

FT-TIMS 法では、スワイプ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。そこに至るまでには、図-2.6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、粒子のフィルター上への回収、照射用試料の作成、原子炉での中性子照射、フィッショントラック観察、フィラメント上への粒子移送などの前処理工程がある。同位体比測定後は、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。本法は、原子炉(JRR-3 又は JRR-4)での中性子照射を必要とするが、平成26年度は原子力機構内の原子炉が停止していたため、FT-TIMS 分析用試料の受け入れおよび分析は実施しなかった。

3. 保障措置環境分析技術の維持・向上に必要な施設・設備等の維持管理

3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律に基づく核燃料物質使用施設、放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律に基づく放射性同位元素使用施設である。法令及び所内規定(原子力科学研究所少量核燃料物質使用施設等保安規則、原子力科学研究所放射線障害予防規程、原子力科学研究所放射線安全取扱手引)に基づき適切に管理を行った。平成26年度に行った、核燃料物質の棚卸、放射性同位元素の在庫量調査、規定に定められた自主検査で異常は見られなかった。

3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理

高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームはISO規格14644-1に準拠した管理を行っており、その清浄度は、Aエリア(化学処理)、Bエリア(機器分析)及びCエリア(試料保管等)からなり、Aエリアの清浄度はISOクラス5(クラス100)相当、BエリアはISOクラス6(クラス1,000)相当、CエリアはISOクラス7(クラス10,000)相当である。

CLEARの清浄度を維持するために、「清浄度管理手順」を定め、当手順に基づき以下の個別作業の要領書を定め、クリーンルームでの作業者に順守・徹底を図っている。

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

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

- ・ フード・ベンチ気流量 (1回/年)
- ・ FFU気流量 (1回/2年)

- ・ フード・ベンチ気流状態確認 (1回/年)
- ・ フード・ベンチフィルターリーク (1回/年)
- ・ FFU フィルターリーク (1回/2年)
- ・ 清浄度回復試験 (1回/年)

毎月実施しているクリーンルームの清浄度測定の結果を図-3.1に示す。A エリアの清浄度は、管理上限より十分低く、清浄度は良好に保たれている。同様に、B エリアの清浄度も良好であった。以上のことより、高度環境分析研究棟のクリーンルームの清浄度は良好に保たれていることがわかる。クリーンフード・ベンチの清浄度測定でも清浄度に顕著な変化はなく、作業面の清浄度は ISO クラス 4(クラス 10)相当を満足している。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加のしかたや給排気系再起動後の清浄度回復特性は前年度と比較して大きな変化はなく、良好な状態を維持している。

純水を入れた容器をクリーンルーム内の決められた地点に一週間静置し、そこに沈降する粒子を捕集して ICP-MS で分析して、これをエアアブランクとしている。ウランのエリアブランク値は、クリーンルーム全域においてプロセスブランクと比較して十分低い量であった。

平成26年度に実施した清浄度管理に関連する作業を表-3.1に、また CLEAR の正常な運転を行うために実施した個々の設備の点検整備作業を表-3.2に示す。これらの点検結果は全て良好であった。

3.3. 試験設備の維持管理

(1) 既設装置の維持管理

分析装置として磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置、走査型電子顕微鏡、 α 線スペクトル測定装置、高分解能 γ 線測定装置、元素分布測定装置、全反射蛍光 X線分析装置、磁場型二次イオン質量分析装置、電子プローブ X線マイクロアナライザー、マルチコレクター型表面電離型質量分析装置などが設置されており、技術開発や試料分析に利用している。適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置については、製造中止後10年以上経過し既に修理に必要な部品の製造も行われていない。老朽化により事業遂行に支障が出てきたため、更新作業を行った。

(2) 磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の更新

年度当初に仕様を決定し、一般競争入札の順に従い官報公示等の手続きを行い、納入業者を決定した。入札には二社応札し、日本の代理店であるヤマト科学が落札した。磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の性能仕様を、表-3.3に示す。装置は、10月末に搬入し据付調整を行った。検収時に納入業者により行われた性能検査

の結果を表-3.3に示す。装置の性能仕様はすべて満足し、合格であり、員数検査、外観検査も合格したので、12月末に検収を上げた。納入した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の外観を図-3.2に示す。

更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の性能検査を行った。天然ウラン (IRMM-184) 及びプルトニウム化学標準 (NBL SRM 949) の同位体比を、IAEA からの依頼試料を測定するときと同様な手順で測定した。マスバイアス補正には、ウランの場合は同位体標準 (U015) を、プルトニウムを測定するときはプルトニウム同位体標準 (SRM 947) を使用した。同位体比の測定は、核種あたり20秒測定を5回繰り返し、測定された同位体比の平均及び標準偏差 (σ) を算出し、 1σ を測定精度とした。ウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) 測定結果を表-3.4に示す。最も測定精度の悪い時 0.51%で、4回の測定のばらつきも 0.08%と小さく、保証値とのずれも 0.12%で非常によく一致した。提案した成果の目標が、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定精度が 2%以下であるので、目標を達成した。プルトニウム同位体比 ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) の測定結果を表-3.5に示す。最も測定精度の悪い時 2.37%で、6回の測定のばらつきも 0.88%と小さかった。この試料は、プルトニウム定量試験のため、 ^{242}Pu スパイクを加えてあるため、保障値との比較はしていない。提案した成果の目標が、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の測定精度が 20%以下であるので、目標を達成した。

さらに、更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置を用い、ウラン及びプルトニウムの定量試験を行った。詳細は、第5.1.2章を参照されたい。以上の性能試験を行い、結果が良好であったので、IAEA から依頼された試料の分析及び技術開発に使用することとした。

4. 核物質の性状分析技術の開発

4.1. はじめに

保障措置環境試料分析におけるパーティクル分析では、スワイプ試料中の個々の核物質含有粒子の同位体比を測定することにより、その試料がサンプリングされた施設での原子力活動の内容の検認が行われている。しかし、最近では、IAEA からのパーティクル分析の分析依頼の中に、電子顕微鏡による個々の核物質含有粒子の形状観察および不純物元素分析といったものも含まれるようになってきている。これは、IAEA がこれらの分析情報も原子力活動の検認の上で重要であるとの認識を持っていることを意味している。従って、我々も形状観察や不純物元素分析などの分析技術を開発する必要がある。本検討では、スワイプ試料中に含まれる核物質含有粒子に対して、その形状や含まれる不純物を明らかにする方法を開発する。本年度は、プルトニウム粒子を対象として性状分析技術の開発をおこなった。

4.2. 試験方法

方法の手順を以下に示す。まず、ガラス状炭素試料台上にエイコサン・ノナデカン混合溶液を滴下し、自然乾燥させた。その後、インパクトを用いてその試料台にスワイプ試料中の粒子を回収した。試料台を150℃で15分間加熱し、不要成分を除去した。その試料を電子顕微鏡に入れ、反射電子像を観察することによりプルトニウム粒子を探索し、最終的に X 線分析により、プルトニウム粒子を特定した。特定したプルトニウム粒子は、マイクロマニピュレータを用いて別のガラス状炭素試料台上に移送した。それぞれのウラン粒子に対して、二次電子像および反射電子像を取得した。また、電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線検出器(EDX)を用いて元素分析を行い、不純物元素についての情報を取得した。また、それぞれの元素の粒子中での分布状態を調べるために各元素の X 線マッピング像の取得を行った。以上の分析を行った後、二次イオン質量分析(SIMS)により、個々の粒子のプルトニウム同位体比分析を行った。

4.3. 結果及び考察

図-4.1～図-4.5に原子力施設で採取されたスワイプ試料(IAEA が技術開発用としてネットワーク分析所に提供しているスワイプ試料)中のプルトニウム粒子 10 個に対して上記の分析を行った結果を示した。ここで、反射電子像は、原子番号の大きい元素の方が高い輝度で観察されるという特徴を有している。したがって、一般的に原子番号の大きなプルトニウムが分布している部分の輝度が他の元素が分布している部分よりも高い。例えば、図-4.3の粒子5の結果では、二次電子像が粒子中でほぼ一様な明るさなのに対し、反射電子像では、粒子中の一部分のみが明るいという結果が得ら

れている。これは、粒子中のプルトニウムの分布状態が一様ではないことを示している。なお、X線分析の結果からは、プルトニウム以外にナトリウム、マグネシウム、シリコン、リン、塩素、鉄、亜鉛、鉛などの不純物元素が含まれていることがわかった。また、プルトニウムのX線像(元素マッピング)の結果から、この粒子中にはプルトニウムが一様に存在しているのではなく、粒子中に局在して存在していることがわかる。なお、この局在している場所は、反射電子像で輝度が高い場所と一致しており、反射電子像の情報から粒子中のプルトニウムの分布状態が推察できることを示している。

この粒子についてSIMSにより同位体比測定を行った結果、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、それぞれ0.4161、0.1037、0.0032であった。この結果は、この粒子が原子炉で使用されている組成のプルトニウムを含んでいることを示している。その他のプルトニウム粒子も $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は近い値であった。したがって、これらの粒子をサンプリングした施設では、原子炉用のプルトニウム燃料を取り扱っていることが推察された。

粒子の形状に関しては、今回測定した結果からは形状によって粒子を分類できるほどの明確な違いは見られなかった。また、不純物元素に着目すると、各粒子において、プルトニウム、酸素以外に、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、シリコン、リン、塩素、チタン、鉄、クロム、ニッケル、亜鉛、鉛などが検出された。ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、シリコン、リン、塩素などの元素は一般環境中にも多く存在しており、粒子生成時にプルトニウム粒子に取り込まれたか粒子表面に付着したものと考えられる。また、チタン、鉄、クロム、ニッケル、亜鉛、鉛などは、配管など原子力関連設備の材料として用いられているため、それらが粒子に取り込まれたか粒子表面に付着したものと推察される。

4.4. まとめ

以上のように、本検討では、個々の粒子の二次電子像、反射電子像、不純物分析、元素マッピングおよび同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、それぞれのプルトニウム粒子の性状を明らかにすることができた。なお、今回の結果からは粒子の形状のみから原子力活動を推定することは困難であったが、今後、さらに多くの粒子を分析することによりデータを蓄積することで、原子力活動の推定につながる有用な知見が得られるものと期待される。

5. 分析手法適応化試験の開発調査

5.1. バルク分析

5.1.1. 同位体希釈質量分析用プルトニウムスパイク溶液の調製と検定(CLEAR)

IAEA 保障措置環境試料分析の開始当初(平成14年)から使ってきた同位体比希釈質量分析(IDMS)用の ^{242}Pu スパイク溶液が長期間に渡る使用消費によって残りわずかになった。そこで新規にスパイク溶液を調製した。今までの IAEA 環境試料でのプルトニウム定量値の相対誤差は 2%程度である。そこで、調製したスパイク溶液を用いて標準溶液のプルトニウムを定量した結果が 2%以内で参照値と一致すれば合格とした。新たに調製したプルトニウムスパイクがこの基準を満足するか調べるため、新旧スパイクを用いたプルトニウム同位体希釈分析の実験を行った。同位体比測定は従来の測定に用いている ELEMENT で行った。

① スパイク溶液およびプルトニウム標準溶液の調製方法

^{242}Pu は、CLEAR にて保管管理している溶液から分取して使用することにした。この ^{242}Pu スパイク溶液は、今まで使ってきたスパイク溶液を分取した原液であり、CLEAR にてプルトニウム濃度の重量管理が行われている。石英ガラス製のふた付き容器に既知量を分取した ^{242}Pu スパイク溶液に 4M 硝酸を加えて希釈し、旧スパイク溶液と同じ濃度(90 pg/g)の酸溶液(4M 硝酸 15 mL)に調製した。IDMS でプルトニウムを定量するために必要なプルトニウム標準溶液を CLEAR では保管していなかったため、NUCEF で保管管理している化学標準プルトニウムを分取して使用することにした。既知量を分取した化学標準プルトニウム溶液を蒸発乾固させた後、4M 硝酸で溶かしだして石英ガラス製のふた付き容器に移し、100 mL の溶液(プルトニウム濃度参照値: 194.9 pg/g)に調製した。

② スパイク溶液の検定方法

調製した化学標準プルトニウム溶液 0.2 mL (^{239}Pu 量: 42 pg)にスパイク溶液 0.1 mL を添加した IDMS 試料を新、旧スパイク溶液それぞれに対して5試料作製し、IDMS によって ^{239}Pu 量を定量した。スパイクを加えていない化学標準プルトニウム測定試料も準備し、プルトニウム同位体比を測定した。IDM 測定試料の全プルトニウム量は、 ^{239}Pu 定量結果、化学標準プルトニウムの ^{239}Pu 同位体存在度(97.3%)およびプルトニウムの原子量(239.08)から求めた。

③ 測定結果

図-5.1に新旧スパイク両スパイクでそれぞれ定量した値を標準プルトニウム濃度に換算し、化学標準溶液濃度参照値からの相対偏差(%)で示した。新スパイクの定量

結果は参照値よりも平均で 0.08%高め（濃度にして 0.15 pg/g）で標準偏差の範囲内でよく一致した。この結果から、今回調製した新スパイク溶液を今後のプルトニウム定量分析に用いることにした。旧スパイクの定量結果は参照値よりも平均で 0.13%低め（濃度にして 0.26 pg/g）であったが、今もなお十分に正確なプルトニウム定量分析ができていることが確認できた。プルトニウムは容器壁面に吸着しやすく、長期間の溶液濃度管理が難しいとされるが、溶媒を4M 硝酸溶液として、石英ガラス容器に保管し、溶液量を定期的に重量管理することで、10年以上に渡って利用可能となり、正確な分析が出来ることが証明された。我々のこの重量管理方法は 2012 年の IAEA バルク分析会合で紹介し、会合の勧告書に掲載された。今年度で開催された IAEA バルク分析会合では、フランスのネットワーク分析所(NWAL)の担当者が我々の管理方法を採用したことにより、プルトニウム IDMS 分析を正確に行えるようになったと述べていた。

5.1.2. 更新したICP-MSによる同位体希釈質量分析

今年度、更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置（商品名：ELEMENT2）でも正確に同位体比希釈質量分析（IDMS）ができることを確認するため、5.1.1章で述べたように標準溶液を用いて既知量のウランならびにプルトニウムを IDMS で定量して推奨値と比較した。その測定値が参照値に対してそれぞれ 1%ならびに 2%以内で一致すれば合格とした。

① 測定試料の調製方法

プルトニウムについては本報告書の5.1.1章と、ウランについては平成25年度保障措置環境分析調査報告書の5.1.1.章と同様に、濃度既知(11.6 ng/g)のウラン標準溶液から 0.4 mL を分取し、スパイク溶液を添加・混合して ICP-MS で IDMS 法により定量分析した。ウランの標準溶液については、保管状態などから重量管理している溶液濃度に疑問が持たれたので、一定量(3 mL)の標準溶液をタンタル板上に蒸発乾固させて α 線スペクトロメトリーによりウラン濃度を決定した。また、ウランについては CLEAR と NUCEF でそれぞれ保管・使用している IDMS 用 ^{233}U スパイク溶液を用いて同じ試料を定量して結果の正確さを比較した。ELEMENT2 の測定条件は旧 ICP-MS(ELEMENT1)と同等に設定した。

② 測定結果

図-5.2と図-5.3にそれぞれプルトニウムとウランについての定量値を標準溶液の濃度に換算し、標準溶液濃度参照値からの相対偏差(%)で示した。新旧 ICP-MS での定量結果を比較するため、旧 ELEMENT で測定した結果を再掲した(ウランについては平成25年度保障措置環境分析調査報告書 3.1.1.章の測定結果、プルトニウムについては本報告書5.1.1章の測定結果を参照)。

プルトニウムについては、旧 ELEMENT でのプルトニウム定量結果は参照値よりも平均で 0.08%高め（濃度にして 0.15 pg/g）で標準偏差の範囲内でよく一致した。各定量値に対する相対誤差は 0.7%程度であった。5試料の定量結果の標準偏差が 3.72%と大きい、考えられる原因として、試料調製時におけるプルトニウム標準溶液とプルトニウムスパイク溶液が十分に混合されていなかったことが挙げられる。ELEMENT2 でのプルトニウム定量結果は、参照値よりも平均で 0.28%低め（濃度にして 0.55 pg/g）で標準偏差(0.28%)の範囲内で参照値とよく一致した。6試料の定量値はよく揃っており、各定量値に対する相対誤差も 0.53%と分析値の標準偏差にほぼ等しい。これらのことから、更新した ELEMENT2 においても安定してプルトニウムを定量できることが確認できた。

ウランについては、ELEMENT2 で測定した結果は、参照値に対して CLEAR でスパイク溶液を添加した試料では5試料の平均が 0.40%低め（定量値にして 19 pg）であった。NUCEF でスパイク溶液を添加した試料では、5 試料の平均が 0.14%高め（定量値にして 7 pg）であり、どちらも合格基準とした1%を十分に下回り、平成25年度に旧 ELEMENT で測定した結果（参照値に対して 0.33%高め）と同様、正確に定量できることを確認した。

以上の結果から、更新した ELEMENT2 においても今までと同様に正確にウランやプルトニウムの定量ができることが確認できた。

5.1.3. バルク分析 (NUCEF)

放射性スワイプ試料の中には、鉛(Pb)を多量に含む試料が多く存在した。ICP-MS 測定において、測定試料中に鉛が多く混入すると、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)、アルゴン(Ar)などの元素との結合によってウラン、プルトニウムの同位体と同じ質量の分子イオンを形成し、核物質の精密測定に影響を及ぼす。さらに、ICP-MS 装置の試料溶液導入ラインが鉛で汚染されるとマスバイアスを変動させるマトリックス効果が生じ、安定した同位体比測定の影響となる。このため、測定試料中への鉛混入量は 100 ng 以下に抑えることとしている。NUCEF で通常用いている分離スキームでは鉛はプルトニウムフラクションよりもウランフラクションの方へ混入する可能性が高いため、特にウランの測定試料中の鉛量に注意を払う必要がある。以前の依頼分析において、鉛を多量に含み、ウランの精製を要した試料があった。当時そのような試料は例外的であったため、鉛からのウランの精製は、通常の実験スキーム(1 段目)に次いでヨウ化水素酸を用いるスキーム(2 段目)(以下、「従来法」と呼ぶ。)により行った。しかし、本方法は臨時的に用いたスキームであり、含有核物質量が極微量の保障措置環境試料を対象に設計されたスキームではない。さらに1 段目と2 段目の分離を異なる操作手順で行う必要があるため誤操作を生じ易いという問題があった。この解決策としては、通常の実験スキームを2回繰り返すことによって鉛からウランを精製できることが望ましい。今後さら

に多量鉛含有試料の分析頻度は増加すると考えられる。これらのことから、操作の簡易化を目的として、通常スキームを2回繰り返す方法(試案法)の適用の可否について検討試験を行った。

① 実験

試料としては、鉛原子吸光用標準溶液、 ^{233}U 濃縮同位体スパイク溶液及び ^{242}Pu 濃縮同位体スパイク溶液からそれぞれ鉛 10 mg、ウラン 4 ng 及びプルトニウム 10 pg を採取して混合した溶液を用いた。本試験の鉛量は、スワイプ材に最大 30 mg の鉛が付着している試料の分析を想定して設定した(組成分析に供する試料量は試料全量の30%であるため、分離試料中に存在する鉛量は約 10 mg が最大となる)。混合溶液を蒸発乾固して再溶解し原子価調整を行ったのち、従来法及び試案法によりウランを精製した。両方法の分離工程を図-5.4に示す。図-5.4において従来法と試案法とで溶離液が異なる部分は太字で示した。鉛の溶出挙動を確認するため、フラクションを細かく別けて溶出液を採取した。採取した各溶出液は蒸発乾固したのち溶解し、適切な鉛濃度になるように希釈操作を行って測定試料とした。そののち、ICP-MS 測定を行い、その結果から各フラクションへの鉛混入量等について評価した。

② 結果と考察

図-5.5に従来法及び試案法の分離1段目の各フラクションへの鉛の混入率を示す。混入率は[フラクション中鉛量/総回収鉛量(W1~Pu フラクション)]の式により算出した。従来法及び試案法の1段目の分離スキームにおける鉛の溶出挙動は良い再現性を示し、両方法ともに溶離液の種類が変わる W4 フラクションで溶出量は増える挙動であった。U1 フラクション中への鉛混入率は 0.1% ~ 0.3%、すなわち鉛量で 10 μg ~ 30 μg であり、1段の分離では鉛を 100 ng 以下まで除去できないことが確認された。Pu フラクション中への鉛混入率は0.00001% ~ 0.00002%、鉛量で 1 ng ~ 2 ng であった。質量数 207 及び 208 の鉛は ^{16}O と結合して質量数 239 及び 240 の PbO_2 分子を形成し、プルトニウムの精密測定へ影響を及ぼすとされる。Pb から PbO_2 への形成比(PbO_2/Pb)は $\sim 3 \times 10^{-8}$ であることから、2 ng の ^{208}Pb から形成される ^{240}Pu と同じ質量の $^{208}\text{PbO}_2$ は約 6×10^{-5} pg と推定される。この場合、ICP-MS 測定時の ^{240}Pu へ寄与する計数率は 0.007cps とわずかであり、プルトニウム測定への影響は無視できる。分離試料に 10 mg の鉛が含まれていても通常スキームで分離するだけでプルトニウムの精密測定は可能であることが分かった。

図-5.6に従来法及び試案法の分離2段目の各フラクションへの鉛の混入率を示す。混入率は[フラクション中鉛量/総回収鉛量(W6 ~ U2 フラクション)]の式により算出した。鉛の溶出挙動は、従来法では W6 フラクションから W8 フラクションにかけて溶出量は減少していくものの溶出し続ける傾向を示し、試案法では1段目の分離スキームと

同様に溶離液の種類が変わると再溶出する傾向であった。また、従来法においてヨウ化水素酸(HI)を用いることによって特に効率的に鉛を除去できるわけではないことが明らかになった。分離2段目のみの従来法及び試案法の U2 フラクションへの鉛の混入率は 0.03%及び 0.4%であったことから、分離1段目と2段目を経ると各方法で約 0.00003%及び0.001%、量として 3 ng 及び 100 ng 程度まで鉛を除去できることが分かった。

以上の結果から、10 mg の鉛を含有している試料の分離において、通常分離スキームを2回繰り返す分離工程を用いることによりウラン測定試料中への鉛の混入量を 100 ng まで低減できることが確認できた。また、ウラン及びプルトニウムの化学回収率は約 90%及び 80%であり、十分に高収率で回収できることを確認した。これらの結果から、鉛を多量に含む試料が依頼された場合に、従来法に替えて通常分離スキームを2回繰り返す方法は適用可能であることが実証された。今後、多量鉛含有試料のウランの精製は通常スキームを2回繰り返す方法により行うこととする。これにより、分離操作が簡素化され、誤操作を防止できると考えられる。また、分離に要する日数においては従来法の4日間から3日間となり1日の短縮が図れる。さらに、高純度ではない特級試薬のヨウ化水素酸の使用を避けられることによりウランのプロセスブランクの低減が期待される。

5.2. パーティクル分析技術(SIMS法)

5.2.1. 前処理に用いるアルファトラック法に関する検討

二次イオン質量分析(SIMS)を用いたパーティクル分析法は、フィッシュントラッカー表面電離質量分析(FT-TIMS)法とともに、保障措置環境試料分析において重要な役割を担っている。FT-TIMS 法は非常に高感度な方法であるが、原子炉による中性子照射が必要なため、試料の前処理が煩雑なことや測定までに時間がかかるなどの問題がある。しかし、高濃縮ウラン粒子を選択的に検知し分析することができるため、保障措置上きわめて重要な方法である。一方、SIMS 法は、原子炉での中性子照射を必要としないため、短時間での前処理および測定が可能であり、多くの試料を分析する点において重要である。しかし、高濃縮ウラン粒子の選択的な検知および分析ができないという問題点があった。

昨年度は、この問題を解決するためにアルファトラック法によるウラン粒子の検知を SIMS 分析と組み合わせる方法について標準試料および実スワイプ試料(IAEA 依頼試料)を用いて検討を行った。アルファトラック法では、核物質から放出されるアルファ粒子がプラスチック製の固体飛跡検出器に刻んだ飛跡を、アルカリ溶液中でエッチング処理することにより、光学顕微鏡で観察できるようにする。この飛跡の観察により、核物質を含む粒子の位置を特定し、その後同位体比分析を行う。ここで、アルファトラックの数は、主として粒子中のウラン 234 やウラン 235 の存在量に依存するため、アル

ファトラック数の多い粒子を選ぶことにより、高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・分析することが可能になる。昨年度の検討の結果、SIMS 法の前処理段階でアルファトラック法を用いることにより、高濃縮ウランをより効率的に分析できることが示された。本年度は、このアルファトラック法によるウラン粒子の検出の高感度化を目的として、材質の異なるアルファトラック検出器を用いることにより感度の向上を試みた。

実験には、昨年度用いたアルファトラック検出器 (CR-39、 $C_{12}H_{18}O_7$ 、ジエチレングルコール・ビス・アシルカーボネイト) に加え、今回新たにアルファトラック検出器 (TNF-1 (ジエチレングリコールビス (アシルカーボネート) (99wt%) + N-イソプロピルアクリルアミド (1wt%))) を用いた。この検出器は、N-イソプロピルアクリルアミドを 1wt% 加えることにより、飛跡が多くできるように改良されたものである。これらの検出器を用いてウラン同位体標準粒子を曝露した場合の、粒径、曝露時間に対するアルファトラック数の関係を調べた。実験では、ウラン同位体標準物質である NBL CRM U350 (35%濃縮ウラン) に含まれる直径 2.8 μm 、4.2 μm の粒子を電子顕微鏡観察下でマイクロマニピュレータを用いて 5 mm \times 5 mm の大きさのシリコン板上に乗せた。その後、シリコン板上にジクロロエタン・ジクロロメタン混合溶液を滴下し、自然乾燥させることによりフィルム状にした。ここで、各ウラン粒子をそのフィルム中に閉じ込めた。このフィルムをアルファトラック検出器に密着させ、7、14、21、28 日間、曝露した。その後、アルファトラック検出器のみを水酸化ナトリウム溶液中に浸して化学エッチング処理を施した。この化学エッチング処理したアルファトラック検出器を顕微鏡で観察し、それぞれの粒子の粒径とアルファトラック数との関係を調べた。

図-5.7には、粒径 2.8 μm および 4.2 μm の U350 粒子について、横軸に曝露日数、縦軸にアルファトラック数をとってプロットしたものを示した。図に示すようにいずれのアルファトラック検出器も曝露日数に比例して直線的にアルファトラック数の増加がみられた。例えば、粒径 2.8 μm の粒子では、CR-39 検出器を用いた場合に 28 日間曝露後のアルファトラック数は 20 本であり、TNF-1 検出器では 42 本であった。このように全体として、TNF-1 検出器の方が CR-39 検出器よりも約 1.8 倍程度高感度であることが示され、ウラン粒子の検出には TNF-1 検出器が優れていることが明らかとなった。次に、TNF-1 検出器の厚さの違いが、ウラン粒子の検出に及ぼす影響を調べるために、厚さ 900 μm のものに加え、厚さ 100 μm の TNF-1 検出器を用いて同様の曝露を行った。その結果を図-5.8に示した。結論としては、アルファトラック数の違いはほとんどみられず、検出器の厚さは検出感度にそれほど影響しないことが明らかとなった。しかし、顕微鏡で観察されるアルファトラックの形状は図-5.9に示すように異なっていた。この違いは、厚さが薄い場合、アルファ粒子が検出器内で阻止されずに突き抜けているためと考えられる。アルファトラックを明瞭に観察できるという観点からは、厚さ 900 μm の TNF-1 検出器の方がウラン粒子の検出に適していると考えられる。図-5.10には、厚さ 900 μm の TNF-1 検出器を用いた場合について、ウラン濃縮度とアルファトラックが

検出できるまでの曝露時間の関係について計算した結果を、粒径 2.8 μm と 4.2 μm の粒子についてそれぞれ示した。両方の粒子ともに濃縮度が 10%以上あれば、5日間程度の曝露で検出可能である。

以上のように、SIMS 法によるウラン粒子分析の前処理段階でアルファトラック法を用いる際、TNF-1 検出器は CR-39 検出器よりも高感度であること、検出器の厚さの違いは感度にはそれほど影響を及ぼさないことが示された。

5.2.2. ウラン粒子の性状分析技術の高度化に関する検討

現在までに、核物質含有微粒子中の元素組成および同位体比組成を測定する方法について、X 線分析や質量分析法を用いて開発が行われており、保障措置環境分析において重要なツールとされている。一方、核物質含有微粒子の化学状態は、精錬や濃縮過程で異なるため、微粒子が辿った履歴に関する情報を含んでいる。よって、化学状態に関する情報も保障措置上有用であると認識されているが、現在その分析法は未確立である。顕微ラマン分光法は、1 μm 以下の優れた空間分解能を持つため、その特性を活かすことで個々の微粒子に関する化学状態に関する情報が得られると期待される。本研究では、顕微ラマン分光法を用いた個々の核物質含有微粒子の化学状態分析法を開発し、保障措置環境分析に資する新たな分析技術の確立を目的とする。

本年度は、Lambda Vision 製顕微ラマン分光装置 MicroRAM-300Z/532A を新たに導入し、クリーンルーム内の実験室に設置した。ラマン分光装置では、試料にレーザーを照射し、試料から発生するラマン散乱光を検出することで、物質の化学結合に関する情報を得ることができる。基本的な構成は、試料にレーザーを照射するためのレーザー光源、試料から発生する散乱光を分光する分光器、散乱光を検出する検出器で成り立っている。顕微ラマン分光装置では、上述した基本構成に加え、顕微鏡を組み合わせることで 1 μm 以下という極めて微小な領域の情報を得ることができる。本年度導入した顕微ラマン分光計の外観を図-5.11に、観察を行う顕微鏡部位を図-5.12に示した。本装置では、レーザー光源に Nd:YAG レーザー(532 nm)、分光器に 1 つの回折格子 (1800 gr/mm)、検出器にアンドール社製 CCD を用い、これらに Nikon 製顕微鏡 LV150N を組み合わせることで、顕微ラマン分光測定を可能にしている。

まず始めに、装置の性能試験のためにシリコン単結晶の測定を行った。試料上でのレーザー強度 10 mW、照射時間 5 秒、積算 3 回の条件を用い、Si 単結晶(1 1 0)面に対してラマン分光測定を行った結果を図-5.13に示す。図-5.13において、縦軸はラマン散乱光の強度、横軸はラマンシフトを示しており、縦軸からはラマン活性の強さ、横軸からは物質を構成する分子の振動情報が得られる。例えば、520 cm^{-1} 付近の鋭いラマンピーク、300 cm^{-1} および 1000 cm^{-1} あたりのラマンピークはすべて結晶性のシリコン由来である。このようにそれぞれのピークに由来する分子の振動情報を得た上で、

ラマンスペクトルを指紋的に用いることにより、物質の化学状態分析およびその同定を行うことができる。

顕微ラマン分光法では、試料に照射するレーザー光が絞られることから、平面方向において $1\ \mu\text{m}$ 以下という優れた分解能を持つ。加えて、共焦点光学系を用いる顕微ラマン分光計では、平面方向の分解能だけでなく、深さ方向の分解能も高いことが特徴である。図-5.14には、シリコン単結晶を深さ方向に動かした場合における、 $520\ \text{cm}^{-1}$ のメインピークの強度変化を示した。基準点を最大強度が得られる点とすると、その点から約 $3\ \mu\text{m}$ 上下方向にずれると、シグナル強度が 5 分の 1 程度に落ちる。この長所を活かすことで、数 μm という深さ分解能で試料の分析が可能となる。

次に、実際に本装置を用いて粒径数 μm の微粒子に対する測定が可能かどうかを検証するため、ガラス状炭素基板上的 MnO_2 微粒子を用いて実験を行った。まず、 MnO_2 粉末のエタノール懸濁液をガラス状炭素基板上に滴下し、乾燥させて測定用試料を作製した。この試料に対して、1回の測定時間を変化させて実験を行った結果を図-5.15に示す。試料上でのレーザー強度 $5\ \text{mW}$ 、積算3回の条件は固定し、1回の測定時間のみを変化させた。測定時間が 5 秒、10 秒、30 秒、60 秒、120 秒と長くなるにつれて、 $650\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークが顕著になることが確認できる。また、測定時間が長くなるとともに、 $200\ \text{cm}^{-1}$ および $1100\ \text{cm}^{-1}$ 付近のラマン強度が強くなり、 $380\ \text{cm}^{-1}$ や $860\ \text{cm}^{-1}$ 付近にもピークが立ち上がってくる。これらのピーク強度が強くなるのは、測定時間が長くなるにつれて MnO_2 の散乱光だけでなく、基板として用いたガラス状炭素由来の散乱光も検出してしまうためである。 $700\ \text{cm}^{-1}$ や $840\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1060\ \text{cm}^{-1}$ に確認できるスパイク信号は、高エネルギーの宇宙線が CCD 検出器にあたり、信号としてカウントされたことによるノイズである。図-5.15では測定で得られた生スペクトルを示したが、これ以後はスパイク信号を除去したスペクトルを示す。

次に、 MnO_2 由来である $650\ \text{cm}^{-1}$ のラマンピークを用い、ガラス状炭素基板上的 MnO_2 のマッピング分析を行った。図-5.16には、レーザー照射強度 $5\ \text{mW}$ 、測定時間 10 秒、積算3回の条件において、それぞれ $50\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 四方のマッピング分析を行った結果を示している。 $650\ \text{cm}^{-1}$ のラマンピーク強度が弱い部分は黒、強い部分は赤で示した。それぞれの範囲のマッピング測定結果において、最も $650\ \text{cm}^{-1}$ のピーク強度が強い点を中心に徐々に範囲を狭めていき、最終的には $3\ \mu\text{m}$ の範囲においてマッピング分析を行った。図-5.16中の白い枠線は、次に狭い領域での分析範囲を示している。図-5.16右下に示した $3\ \mu\text{m}$ 範囲におけるマッピング分析では、 $3\ \mu\text{m}$ 程度の MnO_2 微粒子のきれいなラマンイメージが得られた。図-5.17には、光学顕微鏡による MnO_2 微粒子の顕微像とラマンマッピングによるラマンイメージ像の比較を示している。光学顕微像とラマンイメージ像で、 MnO_2 微粒子の大きさや形状がほぼ一致していることが確認できる。以上の結果から、数 μm の大きさを持つ微粒子のラマン分光測定が可能であることを、 MnO_2 微粒子の測定により実証した。

次に、顕微ラマン分光法による化学状態分析を実際の保障措置環境試料に適用する前段階として、化学形態が U_3O_8 であるウラン標準粒子を用いた検討を行った。まず、これらのウラン微粒子を含むフィルムを作成し、FT 法によってウラン微粒子を特定した。レーザー切開により微粒子を含むフィルム片を切り取り、マイクロマニピレータを用いたピックアップを行いガラス状炭素基板上に乗せた。このフィルムにジクロロエタン・ジクロロメタン混合溶液を滴下して試料台状に固定した。ピックアップ前の光学顕微像と、ガラス状炭素基板にピックアップ後、混合溶液による固定後の光学顕微像を図-5.18に示す。光学顕微像において得られた微粒子の大きさは約 $6\ \mu\text{m}$ であり、ピックアップ前、ピックアップ後にはフィルム中に微粒子存在している様子が確認できる。しかし、混合溶液の滴下によって基板上に固定した後には、微粒子がフィルム片から脱落していることがわかる。今回は、このフィルム片から脱落した微粒子を用いてラマン分光測定を行うことで、測定時におけるフィルム片の影響を少なくした。

図-5.19には、試料上でのレーザー光強度 $5\ \text{mW}$ 、測定時間 $120\ \text{秒}$ 、積算 3 回の条件下で得られたウラン微粒子のラマンスペクトルを示す。 $230\ \text{cm}^{-1}$ 、 $380\ \text{cm}^{-1}$ 、 $480\ \text{cm}^{-1}$ 、 $750\ \text{cm}^{-1}$ 、 $810\ \text{cm}^{-1}$ 付近にラマンピークの存在が確認でき、以前の報告例と照らし合わせることで、このウラン微粒子の化学状態が U_3O_8 であると同定できた。一方で、 U_3O_8 に特徴的な $810\ \text{cm}^{-1}$ のピークが観測されてはいるものの、その強度が著しく弱くなっている。このピーク強度低下の要因については、FT 法適用時の試料の劣化やレーザー照射による試料の変性などが考えられる。レーザー照射による試料の変性の例として、図-5.20にはラマン測定前とラマン測定後の光学顕微像の違いを示した。図-5.20右がラマン測定後の微粒子の光学像であり、レーザー照射位置である赤い線の交点を中心に光学像が大きく変化している様子が確認できる。したがって、ラマン測定時のレーザー照射によって試料が損傷している可能性が示唆された。また、図-5.21には $10\ \mu\text{m}$ 四方の測定範囲の光学顕微像と、同範囲においてラマンマッピング分析を行った際の U_3O_8 由来 $230\ \text{cm}^{-1}$ のラマンイメージ像を示した。ラマンマッピング分析においては、レーザー強度 $5\ \text{mW}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ のステップで、1点における測定時間 $60\ \text{秒}$ の条件下で測定を行った。ラマンマッピングによる粒子の大きさは $6\ \mu\text{m}$ 程度であり、光学顕微鏡で観察された粒子の大きさにほぼ等しい。 $1\ \mu\text{m}$ のステップで強度変化が顕著に観測できることから、今回測定に用いた微粒子よりも小さい数 μm のウラン微粒子であっても、ラマン分光測定は可能であると考えられた。

本年度は、核物質含有微粒子の化学状態分析の高度化開発を行うため、顕微ラマン分光装置の導入を行った。シリコン単結晶および MnO_2 の測定により装置の基本性能の確認を行い、数 μm の大きさの微粒子の測定が可能であることを実証した。また、実際のウラン標準粒子を対象に顕微ラマン分光測定を行い、その化学形態の同定を行った。その結果、測定に用いた $6\ \mu\text{m}$ 程度のウラン標準粒子の化学形態を U_3O_8 と同定するとともに、同時に行ったマッピング分析から数 μm の大きさのウラン微粒子への

適用可能性を示した。

5.3. パーティクル分析技術 (FT-TIMS法)

フィッシュントラック法と表面電離質量分析を組み合わせた FT-TIMS 法は、SIMS 法とともにパーティクル分析を行う上で非常に重要な技術である。FT-TIMS 法では、フィッシュントラック観察によりウラン粒子を検知し、そのフィッシュントラックが観察された領域のフィルム(約 50 μm 角)を切り出して、TIMS によりウラン粒子の同位体比分析を行っている。しかし、ウラン粒子が多く含まれる試料などでは、切り出した部分に複数のウラン粒子が凝集して存在している場合があり、このまま測定してしまうと得られる同位体比が複数粒子の平均値となってしまう。粒子がある程度離れている場合には、フィッシュントラック像の観察により複数ウラン粒子の存在を予知することも可能であるが、凝集している場合には困難である。これが FT-TIMS 法の大きな欠点である。また、この複数粒子の凝集は、SIMS 法により分析する場合においても問題視されている。本検討では、FT-TIMS 法においてこの問題を回避するために、切り出したフィルムをガラス状炭素試料台上に乗せてプラズマ灰化し、電子顕微鏡観察下で個々の粒子をピックアップして TIMS により同位体比測定を行う方法を開発することを目的とした。

まず、標準粒子 (NBL CRM U050) を原子炉で照射した試料を用い、フィッシュントラック観察によりウラン粒子を特定してフィルムを切り出し、ガラス状炭素試料台上に乗せた。そして、プラズマ灰化 (300 W、20 min.) して、電子顕微鏡による粒子の観察を行った。その後、6個の粒子についてマイクロコンピュータを用いて TIMS 用フィラメントに乗せ、TIMS を用いた連続昇温法により同位体比分析を行った。測定では、フィラメントを装置に導入し、イオン化室の真空引きを行ったのちに以下の操作により各試料の同位体比を測定した。まず、 ^{187}Re の信号強度を観察しながらイオン化フィラメントの電流値を上げ、イオン源電極電位の調整を行い、 ^{187}Re の信号強度として 100 mV になるようにイオン化フィラメント電流値を調節した。次に、測定を開始したのちに、試料が固定されたエバポレーションフィラメントの電流値を 100 mA/min. の速さで上げた。データ取得は、各同位体の信号強度をピークジャンピングにより順次積分させ、エバポレーションフィラメントの電流値が 5000 mA に達するまで行った。各同位体の積分時間は、 ^{238}U については 2.097 秒とし、存在度の小さい同位体である ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{236}U については倍の 4.194 秒とした。各同位体比の値は、測定データを 5ブロック法で解析することにより得た。装置のマスバイアス補正係数は、同位体標準物質 NBL CRM U350 を同様の操作で分析することにより取得した。測定の結果、図-5.22 に示すようにすべての粒子について認証値と良く一致した同位体比測定結果が得られた。

次に、2種類の同位体比の異なるウラン粒子 (NBL CRM U950a(天然ウラン)、U100(10%濃縮ウラン)) が混在している試料を用いて、従来法および今回開発した方法で測定を行った。まず、従来法で測定した場合の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比測定の結果を

図-5.23に示した。この結果では20粒子中4粒子のみが認証値と一致しており、16粒子は認証値から外れた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を示した。これは、複数粒子を分析してしまったためであると考えられる。例えば、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 0.0254、0.1051、0.1087 などの粒子が確認された。 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 0.0254 は、例えば、直径 1 μm の天然ウラン粒子と直径 0.61 μm の U100 粒子が混在した場合の比である。また、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比 0.1051、0.1087 は、例えば、直径 1 μm の U100 粒子と直径 0.43、0.35 μm の天然ウラン粒子がそれぞれ混在した場合の比である。この試料に対して、今回開発した方法で測定した結果を図-5.24に示した。この場合、20粒子中17粒子で認証値と一致した結果が得られ、データの質が明らかに向上していることが示された。以上の結果より、本改良法は、FT-TIMS 法における複数ウラン粒子分析の問題を回避する上で非常に有効であることが示された。

5.4. 試料分析に先立つ不純物測定

平成 26 年度は IAEA からの依頼試料のスクリーニング分析を実施するとともに、高分解能 γ 線スペクトロメトリー(HRGS)に関するラウンドロビン試験のための QC 試料の分析を実施した。本項では、IAEA によるラウンドロビン試験の分析評価結果と JAEA における改善点について検討したので報告する。

この試験は、ネットワーク分析所(NWAL)が分析した IAEA 保障措置環境試料の報告値の正確さや精度について能力を評価することを目的とし、既知量の複数 γ 線放出核種を含む同一試料を各 NWAL が国際比較分析する試験である。この試験への各国の NWAL の参加は任意であり、今回の参加国は、6カ国9施設(AWE(英)、ESL(澳)、JAEA(日)、KAERI(韓)、LANL(米)、LLNL(米)、ORNL(米)、PNNL(米)、LMA(露))であった。IAEA から送付された分析試料は、未知核種を任意量混合し、スワイプ試料に付着させた3試料であった。報告内容は、各放射性核種の放射エネルギーを Cs-137 放射能比として報告すると共に、各核種の検出下限(Lc)もあわせて記載した。図-5.25に、IAEA による分析評価結果を示す。横軸は参加機関を、縦軸は試料 ID(30123-01, -02, -03)および核種(^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{134}Cs 等)のマトリックスで、結果を表記している。試料中に含まれている核種ごとに ^{137}Cs 放射能比を Zスコアで評価されており、無印は無検出、黒丸は推奨値とよく一致している、赤三角は推奨値から大きく外れていることを示している。なお、Z スコアとは、測定値と推奨値の差を平均の誤差(標本標準偏差)の比で評価する方法である。ここで、JAEA の LabID は、Fとして示されている。検出下限未満の核種は検出できなかったが、試料に含まれていない核種の誤報告は無かった。また、報告値は 2σ の範囲内であり、おおむね良好であった。IAEA 担当者によれば、今回の結果を踏まえ、27年度についても実施したいとのことである。

今回のラウンドロビン試験への参加により、JAEA では他施設に比べ、いくつかの核種について、検出下限が高いことが示唆された。この点について、原因を検討した。

試料到着直後の簡易測定により、試料中に ^{134}Cs や ^{60}Co などのカスケード壊変核種が含まれていることが明らかとなったので、ピークサム補正を考慮するため、試料-検出期間距離を 10 cm 以上取ることにした。このため、 γ 線の検出効率が小さくなり、結果的に検出下限が高くなったと考えられる。また、試料到着時、施設運転の都合から低バックグラウンド環境による高感度測定が困難であったため、報告期限内に測定・解析を終了するため、試料測定時間を十分に取るができなかった。このため、バックグラウンドに比べ、十分なカウント数が得られなかったことも要因のひとつである。次回参加の機会があれば、ピークサム補正を試料-検出期間距離をとることで解決だけでなく、代数解析やモンテカルロ法によるコンピュータシミュレーションによって補正することも検討する。また、測定時間を十分に取れるよう、施設運転スケジュールを考慮してラウンドロビン試料測定を実施することとしたい。

5.5. 保障措置環境試料分析に係わる調査

国際原子力機関(IAEA)主催の「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」は IAEA 本部にて 11 月 4 日から 7 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)のメンバーである米国(4 研究機関)、フランス、ロシア、日本、ベルギー、オーストラリア、韓国の各研究機関から 1、2 名と、オブザーバーとしてチェコとハンガリーの各研究機関からの 1 名ずつ、そして IAEA 側から各セクションの専門家、総勢約 40 名が出席して行われた。会合の開始にあたり、IAEA の保障措置試料分析関係者から NWAL が報告した分析結果の評価や分析結果報告の今後のあり方などについて発表があった。次いで出席者からそれぞれの NWAL の現状や分離・分析技術について報告が行われ、会合で報告された内容や議論を今後二年間の活動方針の勧告書として IAEA が取りまとめた。

(1) JAEA の発表および調査内容

JAEA で行っているバルク分析の現状を紹介し、①昨年の 5 月に IAEA が実施した NWAL 相互比較試験に対する我々の分析結果の報告ならびに、この試験における問題点の指摘、②IAEA 査察官が保障措置環境試料の採取に用いるスワイプ材に含まれるウラン同位体比の測定結果、③高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置(HR-ICP-MS)の更新について報告した。②については、未使用のスワイプ材の中に $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比が天然組成よりも高いものがあることを測定結果から示し、試料の配布以前にその原因があることを示唆した。また、同様な測定結果が幾つかの研究所でも確認された。IAEA は我々が行ったこの測定結果を重要視し、継続して注視し評価すべき事項であると述べ、IAEA の分析所所長はスワイプ材の変更も視野に入れてその原因を追及すべきではないか、と IAEA 関係者に提言した。

出張者は、NWAL における同位体比分析技術の開発および動向に関して調査した。NWAL の約 8 割が、多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)を

導入していた。MC-ICP-MS の検出器にチャンネルトロンではなく二次電子増倍管を採用することで測定信号の安定性が向上し、高い精度で分析値が得られていた。分析値の再現性についても表面電離型質量分析装置(TIMMS)と比べて約5倍向上するとの報告があった。最先端の装置の能力の高さが示される一方で、装置を所有しているNWALの分析担当者は、MC-ICP-MSで高精度な分析値を得るには装置の綿密な調整及び校正作業が必要である、と述べていた。今後、分析装置に関する性能や分析上の課題などについて、NWALの分析担当者と情報交換するとともに最新動向を調査し、取扱いの難しい装置についても対応できるよう最先端の分析技術を習得する必要がある。

(2) 技術会合で議論された内容

一度に複数の同位体比を高精度で測定できるMC-ICP-MSは、装置が複雑で専門的な知識と経験が重要なため、正確に同位体比測定を行うための技術交換を製造会社の技術者を交えて行うべきだとの意見が出た。それに対して国際会議の場など利用して専門会合を開くことが提案された。NWALを対象に実施したバルク分析模擬試料を用いた相互比較試験は分析所の問題点や分析性能を比較・評価する上で有効であったことから、今後も試験を定期的実施することが会合出席者の合意で決定し、来年の実施を目処に具体的な日程調整が行われた。

(3) IAEA 分析所の現状調査

今回の会合では、IAEAが保障措置環境試料分析技術の現状と今後の展望を説明するため、参加希望者に対してウィーン郊外のサイバースドルフ村にあるIAEAの分析所を訪問する機会が設けられた。今までバルク分析を行ってきたクリーンラボは、設備の老朽化や過去に取り扱った多量の核物質の分析履歴が測定結果に影響を及ぼしていたので、化学フードの入れ替えや床の張り替え、フィルターの大規模な交換などを行ったとのことだった。今後は、多量の核物質を扱う場合は別の施設で分離をし、化学分離方法も検討するなどして多様な分析試料に対応できるようにするとのことだった。また、隣接する拡張クリーンラボ施設(ESL)に設置されているMC-ICP-MSで分析試料を測定するとのことであった。最近完成した核物質分析ラボ(NML)は十分な広さを有し、内部は設置機器や設備の操作性が良く考慮された造りであった。また、放射性物質の種類や量で取り扱う区域を制限し、試料間での混入防止対策が図られていた。核物質を取り扱う主要な各部屋への入室は、その都度IDカードによる認証を行う必要があり、万全な核物質防護体制が整っていた。来月以降に核物質を搬入して、核物質を分析する施設としての活動が始まるとのことである。

6. 反証のための環境サンプルの分析

万が一、我が国に対し、未申告の核物質及び原子力活動に係る疑義を IAEA からかけられた場合、国の指示を受け、速やかにこれを反証するために必要となる保障措置環境分析を実施する。保障措置環境分析では、第2章に記載した分析法を、状況に応じ組み合わせて行う。

今年度は、該当する事象がなく、分析は行わなかった。

7. 終わりに

7.1. 平成26年度の総括

平成26年度は、IAEA の依頼に基づき、バルク分析法25試料、パーティクル分析法(SIMS 法)24試料、合計49試料の環境サンプルの分析を実施した。

高度環境分析研究棟は、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律及び放射線障害の防止に関する法律、また所内規定に基づき適切に管理するとともに、高度環境分析研究棟(CLEAR)のクリーンルームの清浄度を、A エリア(化学処理)ではISO クラス5(クラス 100)相当、B エリア(機器分析)ではISO クラス6(クラス 1,000)相当に保つと共に、クリーンフード作業面の清浄度をISO クラス 4(クラス 10)相当に維持した。設備についても適切に維持管理を行うことにより、所期の性能を維持した。なお、磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置については、更新作業を実施し、納入業者による性能試験(検収時)、同位体比測定試験、定量分析試験がともに良好であったので、運用を開始した。

核物質の性状分析技術の開発について、個々の粒子の二次電子像、反射電子像、不純物分析、元素マッピングおよび同位体比分析を行う一連の分析法を開発し、10個のプルトニウム粒子の性状を明らかにすることができた。一方、粒子の形状に関しては、今回測定した結果からは形状によって粒子を分類できるほどの明確な違いは見られなかった。今後、さらに多くの粒子を分析することによりデータを蓄積することで、原子力活動の推定につながる有用な知見が得られるものと期待される。機構独自の提案として、顕微ラマン分光装置を整備するとともに、シリコン単結晶および MnO_2 の測定により装置の基本性能の確認を行い、6 μm 程度のウラン標準粒子の化学形態を U_3O_8 と同定するとともに、同時に行ったマッピング分析から数 μm の大きさのウラン微粒子への適用可能性を示した。

分析手法適応化試験では、バルク分析法で使用する同位体希釈質量分析用プルトニウムスパイク溶液の調製と検定を行い良好な結果を得た。また、更新した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置による同位体希釈質量分析試験を行い、十分な性能を持つことを示した。放射性物質を含む試料では、不純物として多量の鉛を含むスワイプ試料が多くみられ、新たな分離スキームを提案し、性能を確認した。パーティクル分析法(SIMS 法)では、昨年度に引き続きアルファトラック法によるウラン粒子の検知をSIMS 分析と組み合わせる方法の開発を継続し、アルファトラック法を用いる際の検出器の素材と厚さについての知見を得た。パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)では、ウラン粒子が凝集し個々の粒子の分析ができなくなる問題を解決するため、プラズマ灰化粒子ピックアップ法の開発を行い、良好な結果を得た。試料分析に先立つ不純物測定では、IAEA 主催の高分解能 γ 線スペクトロメトリーに関するラウンドロビン試験に、参加し、至らない部分について改善策を見出した。

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

7.2. 日本によるIAEA保障措置技術支援(JASPAS)

保障措置環境試料分析技術関連で、下記3件の JASPAS タスクが実施中である。一件目が、Pu 粒子の精製時期決定法に関連して、「未申告活動探知のための、ウラン及びプルトニウム粒子の精製時期の決定技術の確立」(JC-21、A1679)で、IAEA 主催の「保障措置環境試料のバルク分析に関する技術会合」(第5.5章参照)又は「保障措置環境試料のパーティクル分析に関する技術会合」において、分析手法の情報交換をしている。また、IAEA からテスト Pu 粒子を受け入れ、我々の分析法のパフォーマンスを示した。現在、IAEA の評価待ちであり、二件目は、「環境サンプリングのパーティクル分析の前処理技術開発のための支援」(JC-24、A1845)で、パーティクル分析(SIMS 法)の粒子回収法開発に関するタスクである。一件目と同様、IAEA 主催の技術会合において、粒子回収法の情報交換をしている。三件目は、「IAEA の環境サンプルの分析(CLEAR)」(JC-25、JPN X 02004)で、IAEA と JAEA の合意に基づき、保障措置環境試料の発送、分析、分析結果の報告を行っている。一年おきに開催される、バルク分析及びパーティクル分析に係る技術会合において、分析結果の品質、適時性についてレビューと議論を行っている。

7.3. IAEAへの技術貢献

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

パーティクル(SIMS)分析のための試料前処理法としてインパクト法を開発した。これにより、前処理時間を大幅に短縮し、SIMS 分析時に問題となる複数粒子の凝集などの問題を低減化した。現在、パーティクル(SIMS)分析を行っているすべてのラボで採用され、ネットワーク分析所の標準的手法となっている。

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

7.4. 今後の課題

IAEA は、ウランの履歴を知る手掛かりとして、ウラン粒子ごとにそれが精製された時期(精製年代)の測定法開発を提案している。しかし、ウランの年代測定はプルトニウムに比べ難しく、ウラン粒子の年代測定法開発のめどは立っていない。しかし、高濃縮ウランに限れば、可能性があると考えられている。今後、スワイプ試料から高濃縮ウランを選択的に見出す手法及びウラン粒子の年代測定法開発が必要になると思われる。

る。

近年、SIMS 法によるパーティクル分析を行っている8ヶ所の NWAL のうちの4ヶ所 (EU、露、豪、IAEA) で高質量分解能二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS) が導入され、英の NWAL でも導入を予定している。これは、従来の SIMS よりも LG-SIMS の方が、感度および質量分解能が約 10 倍高いために分子イオン (ウラン以外の元素のイオン) によるピーク干渉を排除でき、正確な値が得られるためである。また、短時間での分析が可能なことや、付属の自動粒子測定ソフトウェアを用いることにより保障措置上重要な高濃縮ウラン粒子を選択的に検知・測定できるという特徴も有している。我々も、従来の SIMS を用いて、粒子ピックアップとの組み合わせによる分子イオンのピーク干渉の排除やアルファトラック法との組み合わせによる高濃縮ウラン粒子の選択的な検知・測定などの技術を開発し、LG-SIMS による測定技術に対抗してきている。しかしながら、現状では分析工程が煩雑であり熟練を要することや分析に時間がかかるなどの問題点がある。このため、今後も IAEA や他の NWAL と同等以上の分析能力を維持していくためには、LG-SIMS の導入も考慮する必要があるものと考えられる。

8. 略語一覧

略語	説明
AWE	原子兵器庁(イギリス)
BG	バックグラウンド
CCD	電荷結合素子
CLEAR	高度環境分析研究棟
Co	コバルト
CRM	認証標準物質
Cs	セシウム
EDX	エネルギー分散型 X 線検出器
ESL	環境試料研究所(IAEA)
EU	欧州連合
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュントラック表面電離型質量分析法
HRGS	高分解能 γ 線スペクトロメトリー
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析装置
IDMS	同位体比希釈質量分析
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
KAERI	韓国原子力研究所
LG-SIMS	高質量分解能二次イオン質量分析装置
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
LMA	微粒子分析研究所(ロシア)
MC-ICP-MS	マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析装置
MnO ₂	二酸化マンガン
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
Na	ナトリウム
NBL	米国の核物質に関する標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NUCEF	核燃料サイクル安全工学研究施設
NWAL	ネットワーク分析所
ORNL	オークリッジ国立研究所
PNNL	パシフィック・ノースウェスト国立研究所
Pu	プルトニウム

略語	説明
QC	品質管理
Re	レニウム
Si	シリコン
SIMS	二次イオン質量分析装置
SRM	比較標準物質
TIMS	表面電離型質量分析装置
U	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。フィッシュントラック法と同様に濃縮度の高いウランの検出に有効であるが、アルファトラック法の場合には原子炉などの中性子源を必要としない。

インパクター法

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

エリアブランク

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

クリーンルームの清浄度

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

コンディショニング

バルク分析試料のイオン交換カラムによる化学分離に先立って行われる準備作業である。具体的には分離前にイオン交換カラムに高純度の硝酸や塩酸、そして超純水を交互に何回も流して洗浄する。この繰り返し洗浄作業によって、イオン交換樹脂や

カラム内壁に吸着していた極微量のウランや妨害元素が洗い流されてウランなどのプロセスブランク量を低く抑えることができる。

スパイク

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

曝露時間

アルファトラック法において、試料の粉塵を含むフィルムを特殊なプラスチック板(アルファトラック検出器)に密着させて静置する。その後、ある時間が経過すると、粒子中に含まれる核物質がアルファ崩壊することでプラスチック板に傷が残り、それを観察することにより試料中の核物質粒子の位置を特定することができる。その静置する時間を曝露時間という。

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。

ピークジャンピング

質量分析計において各同位体の信号を取得する方法。検出器が一つしかない質量分析計の場合、一度に一つの同位体の信号しか得られない。このため、順番にそれぞれの同位体の信号を検出器により取得し、それを繰り返すことにより同位体比を測定する。検出器が複数ある質量分析計の場合は、一度にすべての同位体の信号が得られるため、この方法を用いる必要はない。

ブランク

化学処理を伴う定量分析では、処理に用いる試薬の不純物や容器からの浸出によ

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

マスバイアス補正係数

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

ラウンドロビン試験

量や同位体組成が既知の同一試料を各分析研究機関が分析し、その分析値の正確さや精度について分析研究機関の能力を相互比較し、IAEA ネットワークラボ全体としての分析能力を把握するための試験である。

粒子ピックアップ法

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

SIMS 法

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

FT-TIMS 法

FT は、フィッショントラック (Fission track) の略。TIMS は、表面電離質量分析 (Thermal ionization mass spectrometry) の略。FT は、ウランなどを含む粒子を中性子

照射した際の核分裂性核種の飛跡から粒子を特定する方法。その後、特定した粒子を金属フィラメント上で加熱することにより蒸発、イオン化させ、放出されるイオン(ウランなど)を検出する。イオンを質量により分離して検出することにより、同位体比測定が可能となる。煩雑な方法ではあるが、SIMS 法よりも高感度な分析法である。

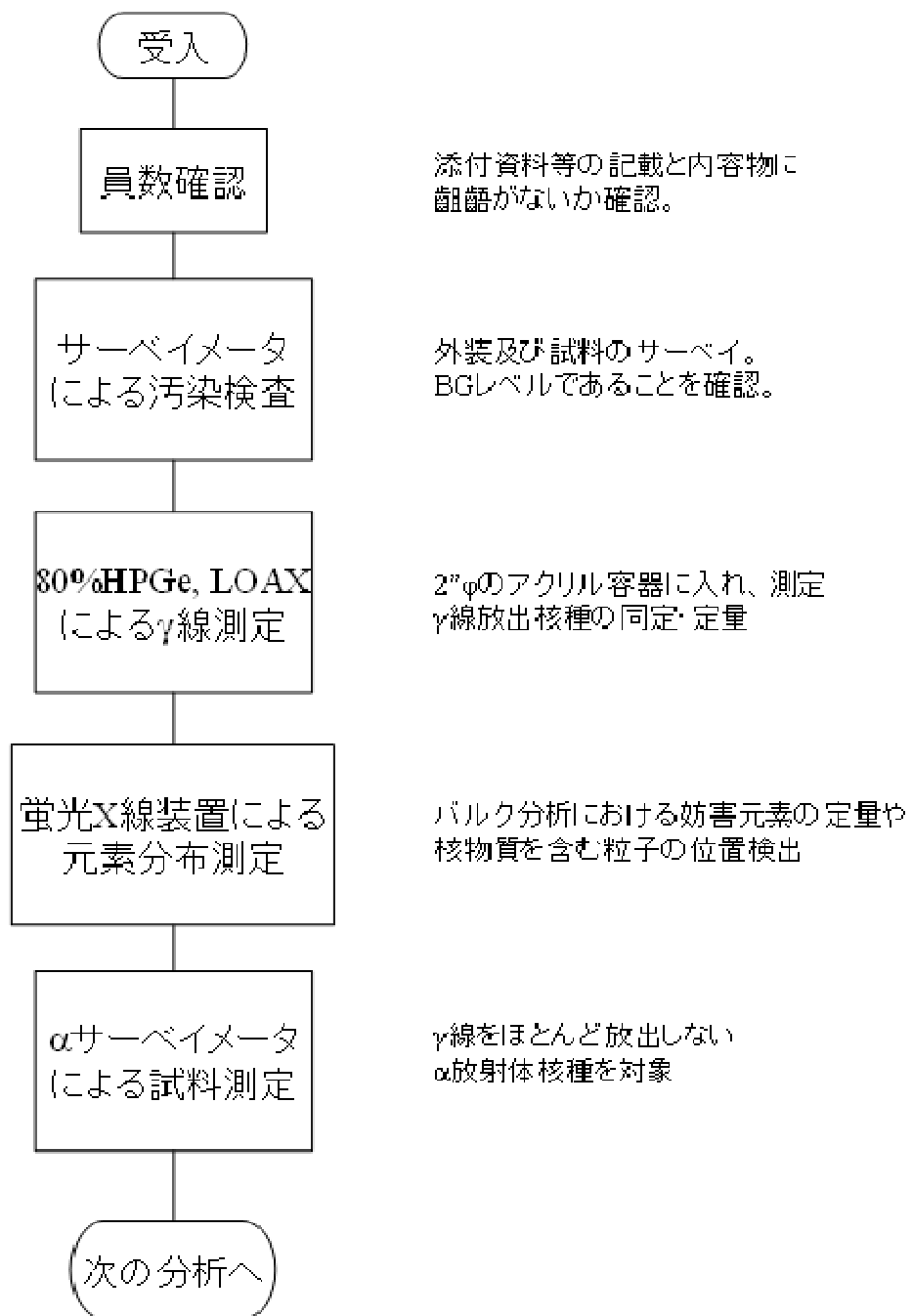
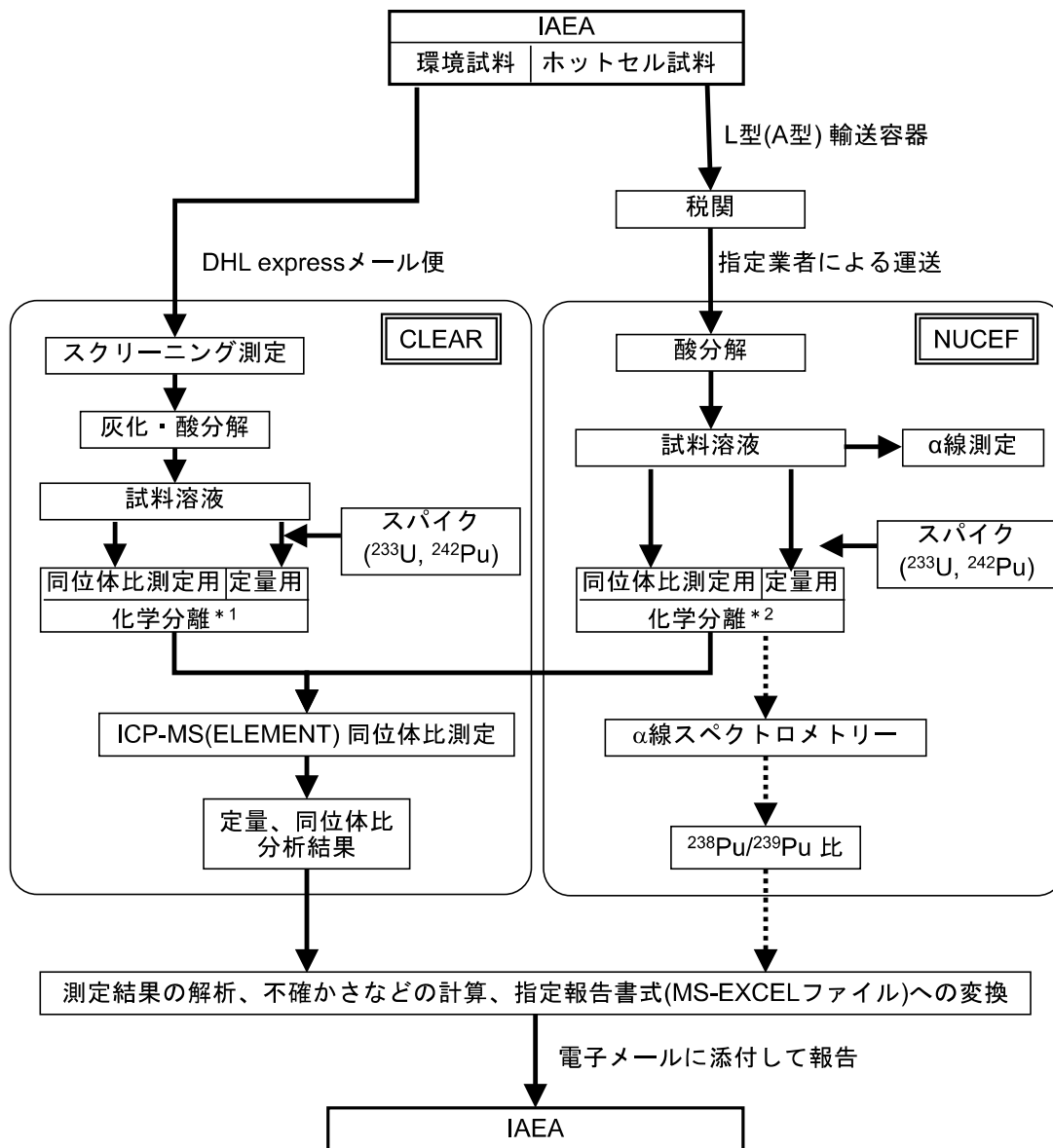


図-2.1 : 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図



*1:化学分離方法の詳細は図-2.3参照

*2:化学分離方法の詳細は図-2.4参照

図-2.2 : バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要

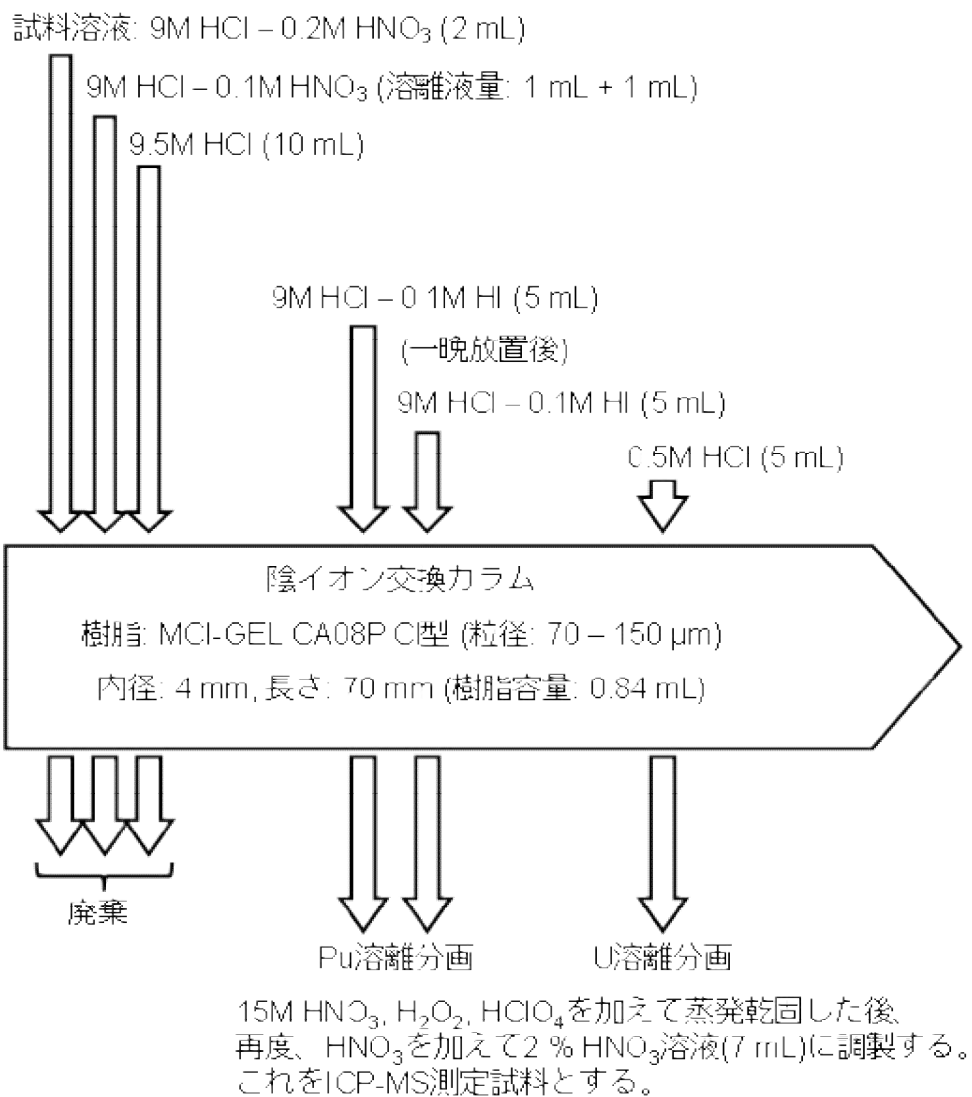


図-2.3 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl - 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

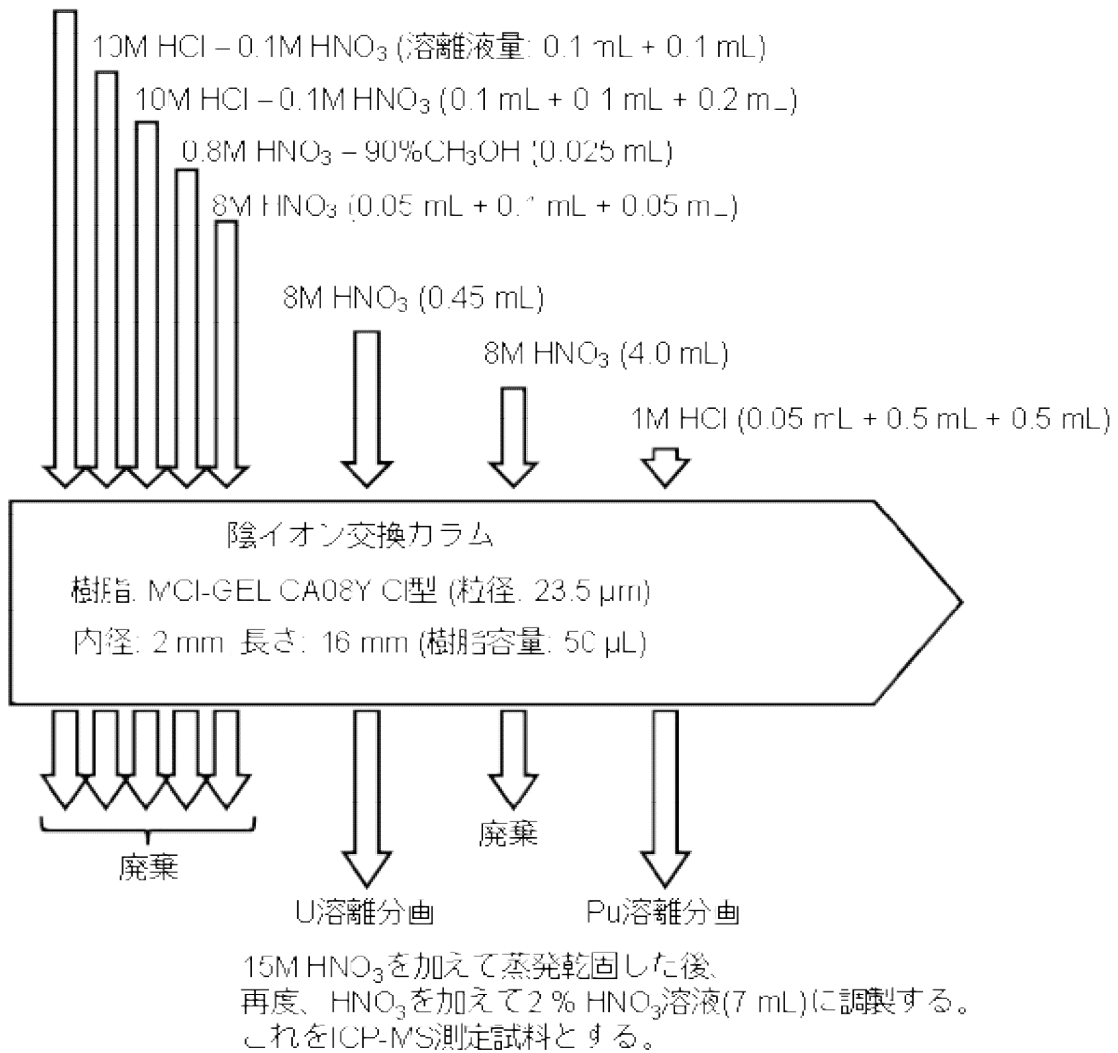


図-2.4 : ホットセル試料の化学分離スキーム

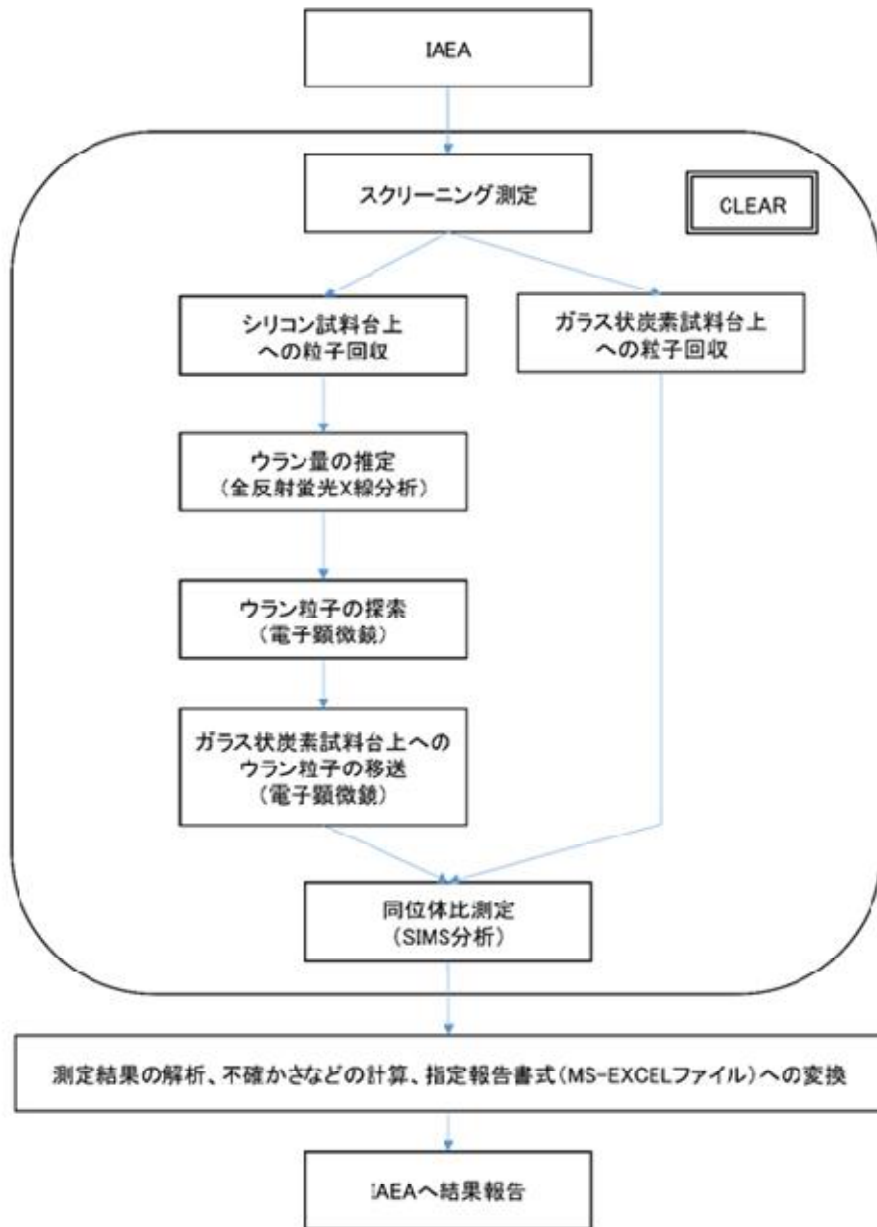


図-2.5 : SIMS 法の分析手順

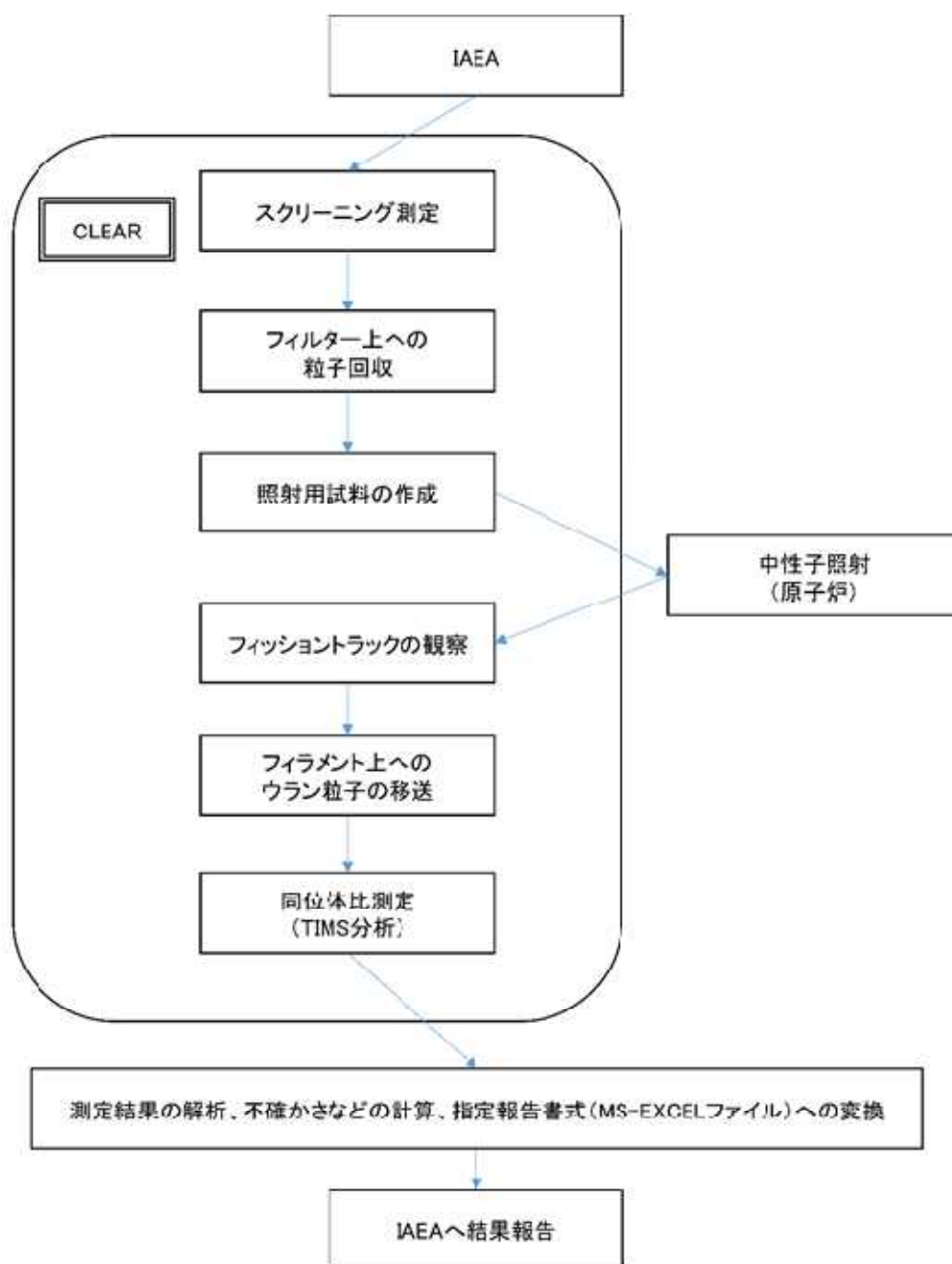
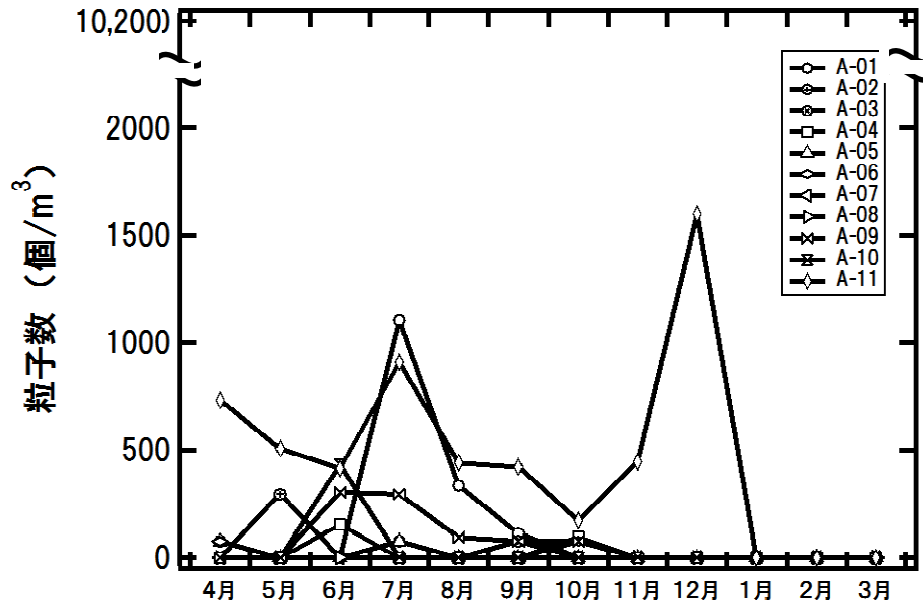


図-2.6 : FT-TIMS 法の分析手順

清浄度の変化 (Aエリア)

管理上限:10,200個/m³



清浄度の変化 (Bエリア)

管理上限:102,000個/m³

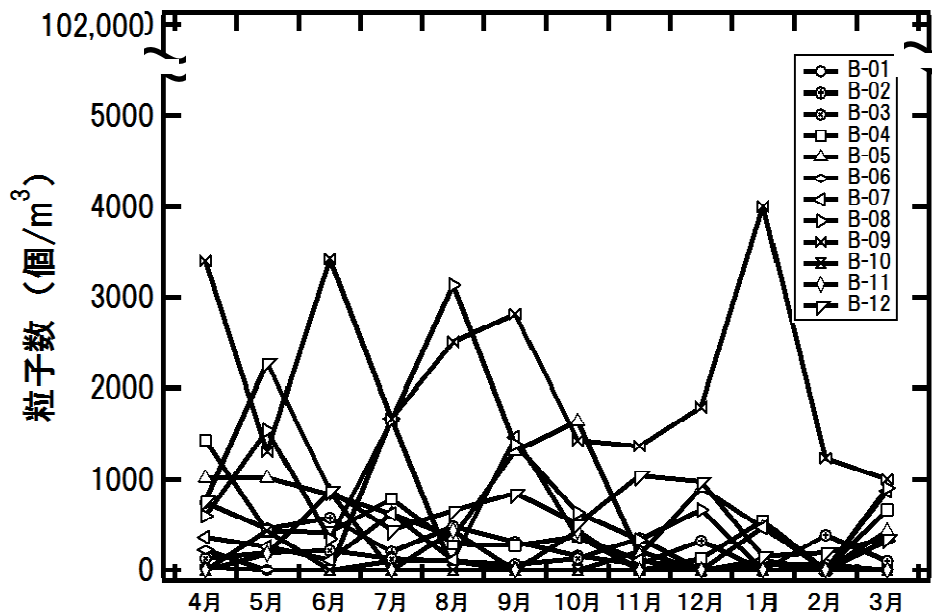


図-3.1 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化



図-3.2 : 搬入した磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の写真

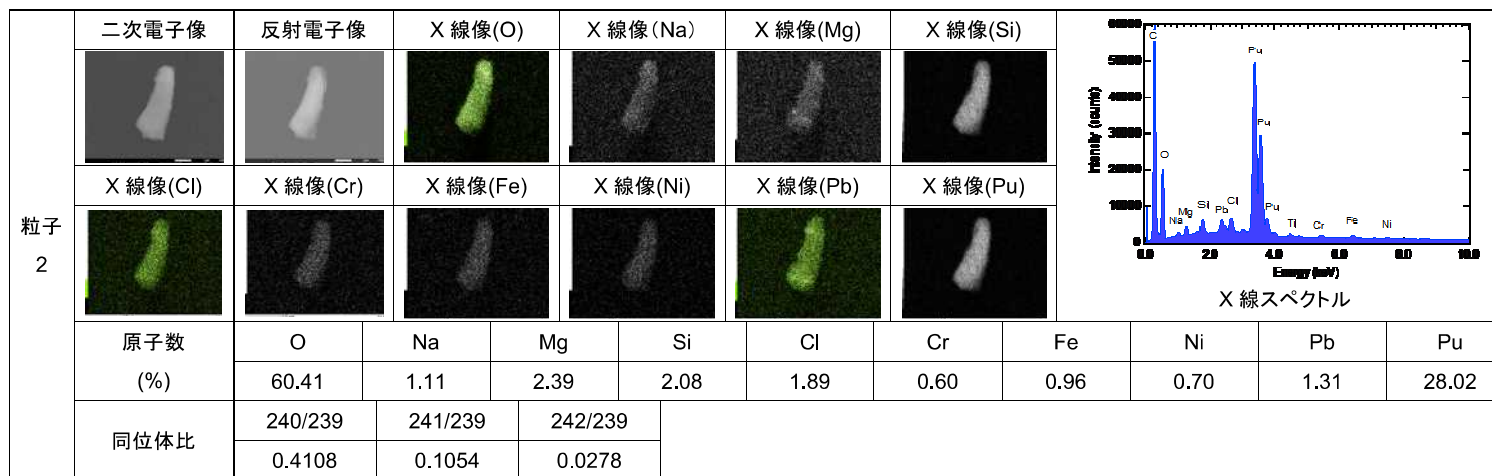
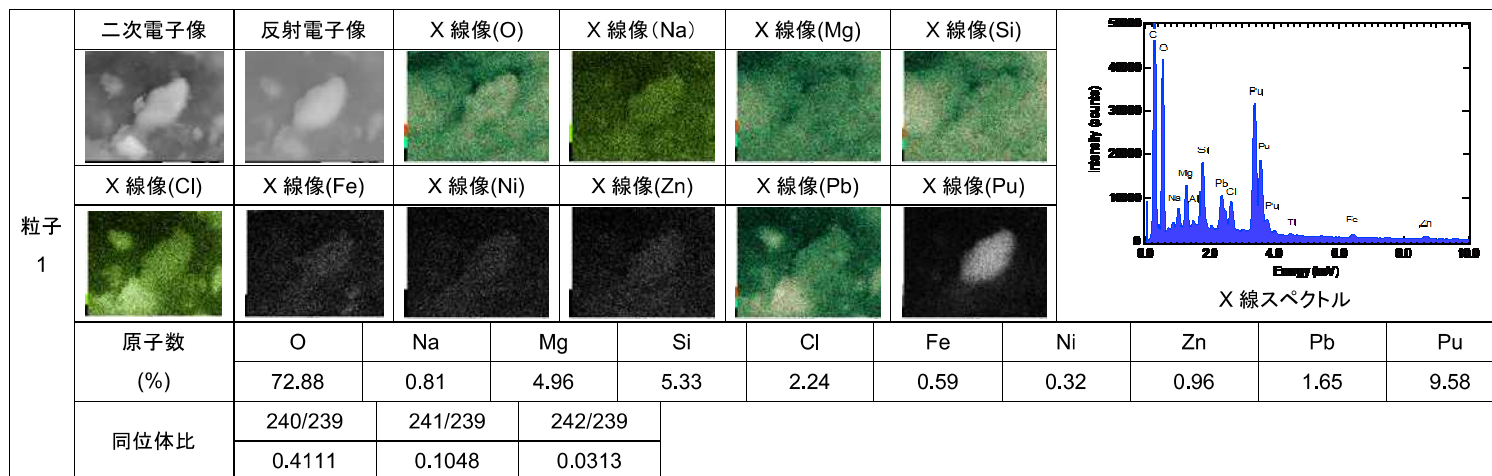


図-4.1 : プルトニウム粒子の性状分析結果(1)

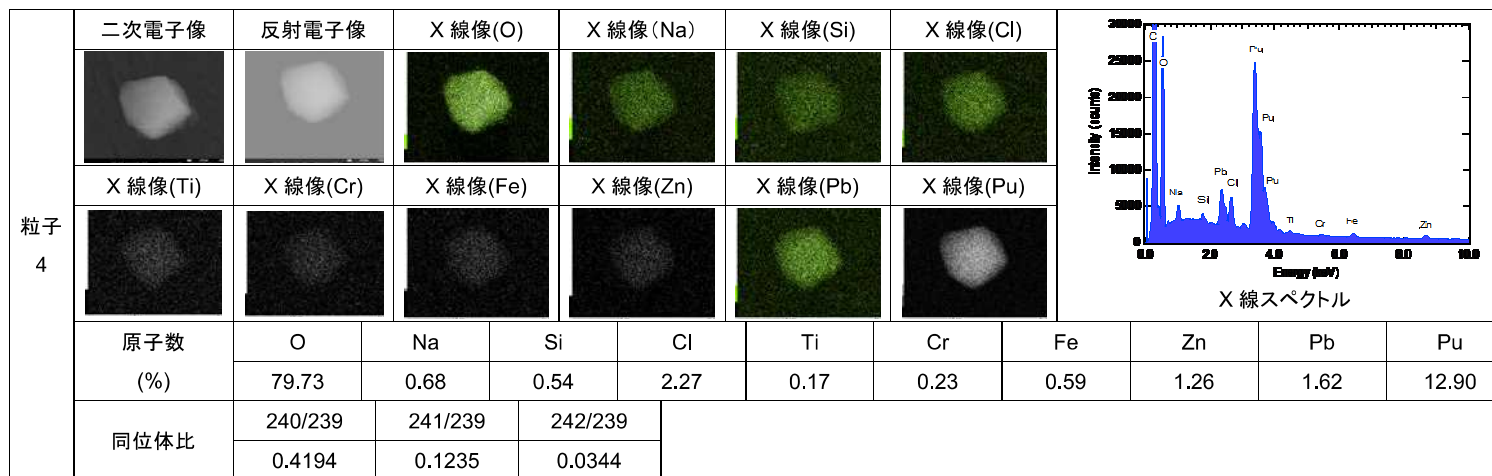
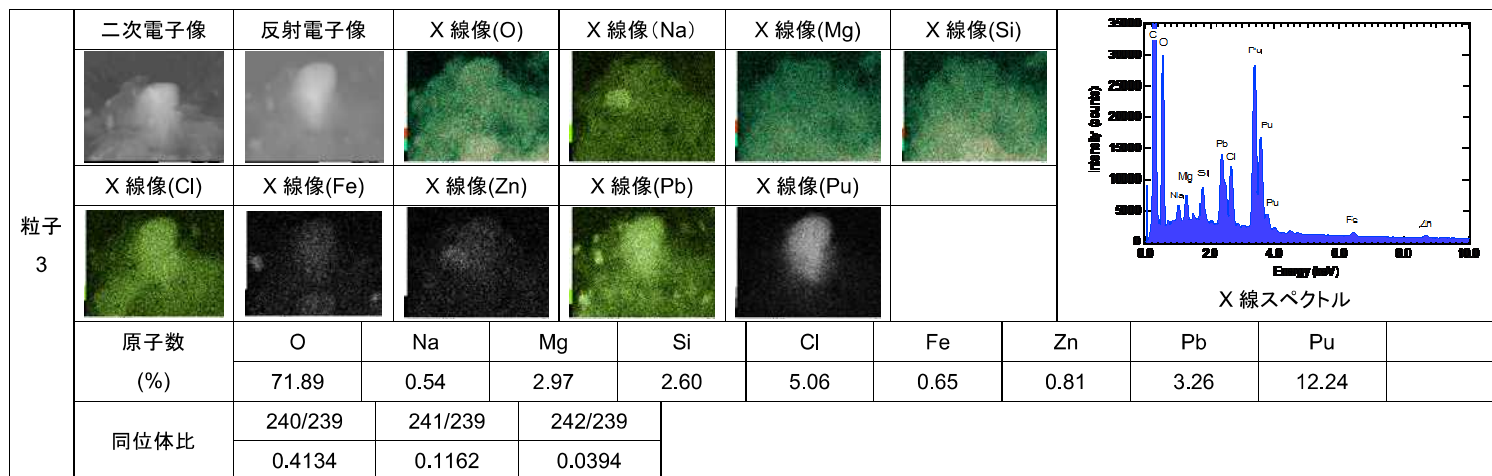


図-4.2 : プルトニウム粒子の性状分析結果(2)

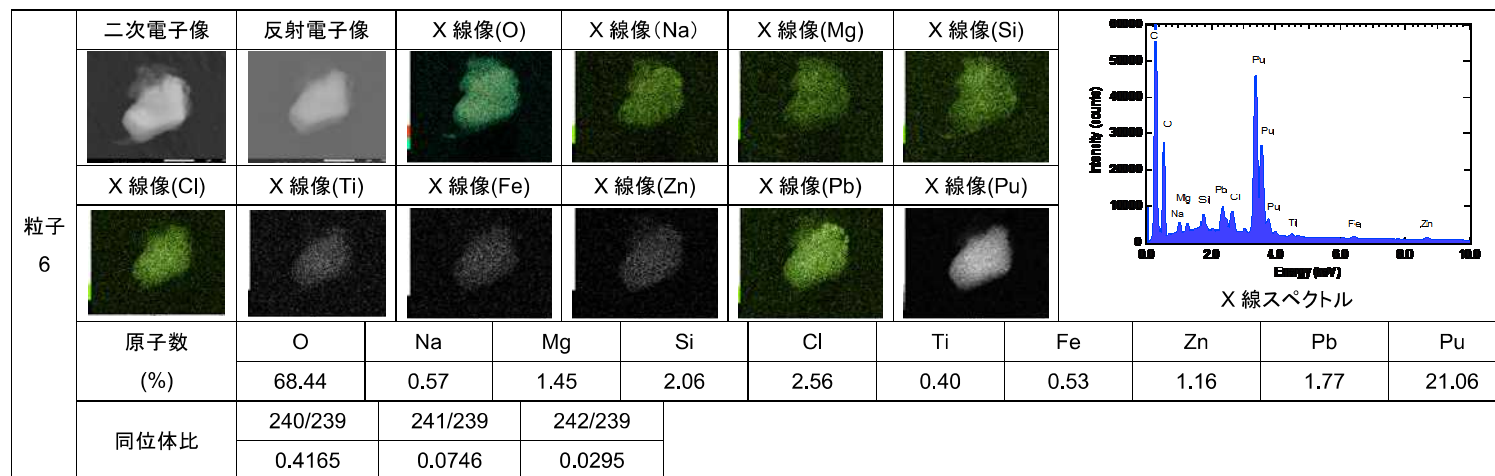
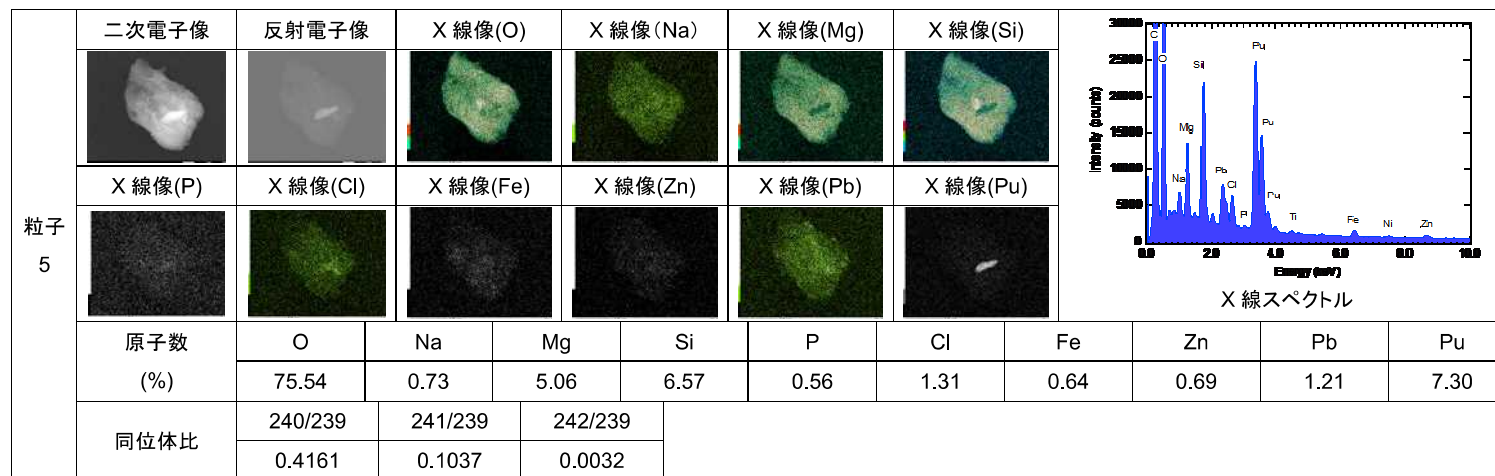


図-4.3 : プルトニウム粒子の性状分析結果(3)

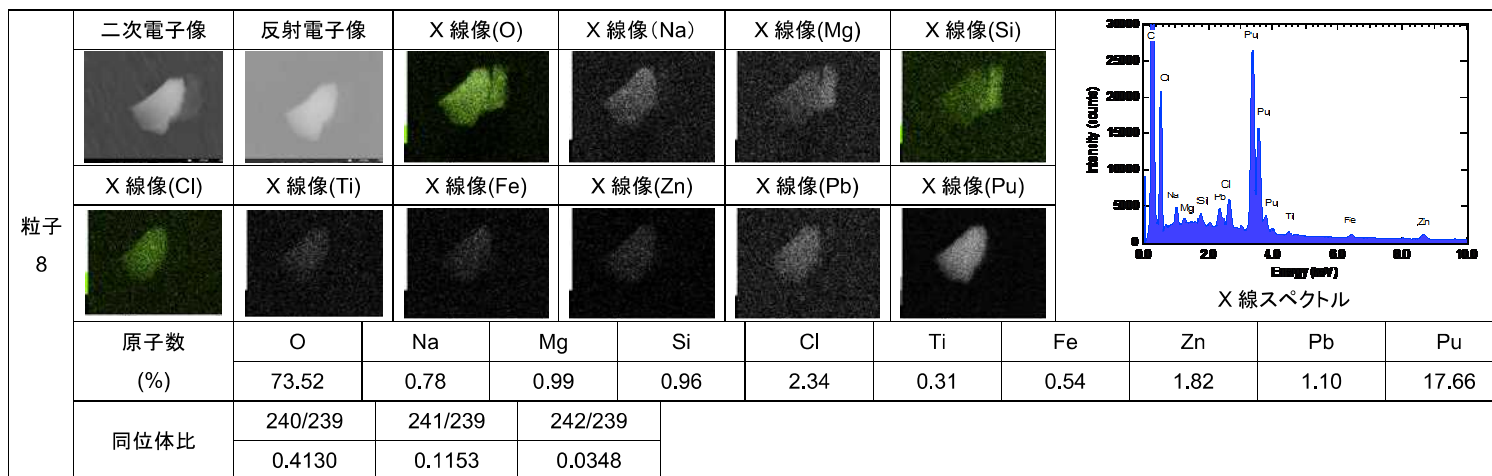
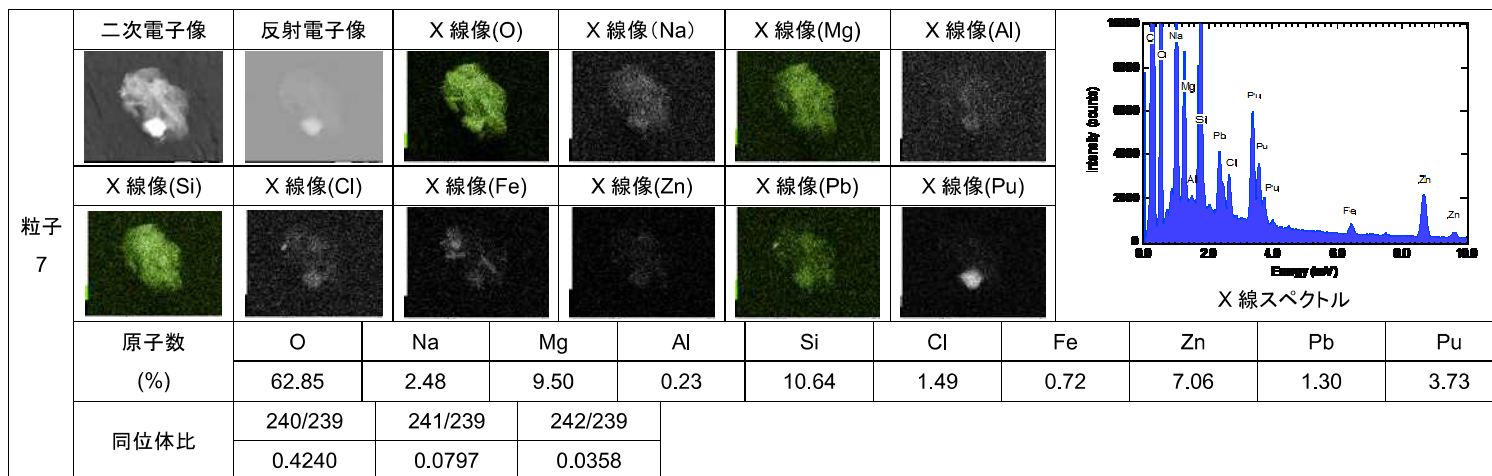


図-4.4 : プルトニウム粒子の性状分析結果(4)

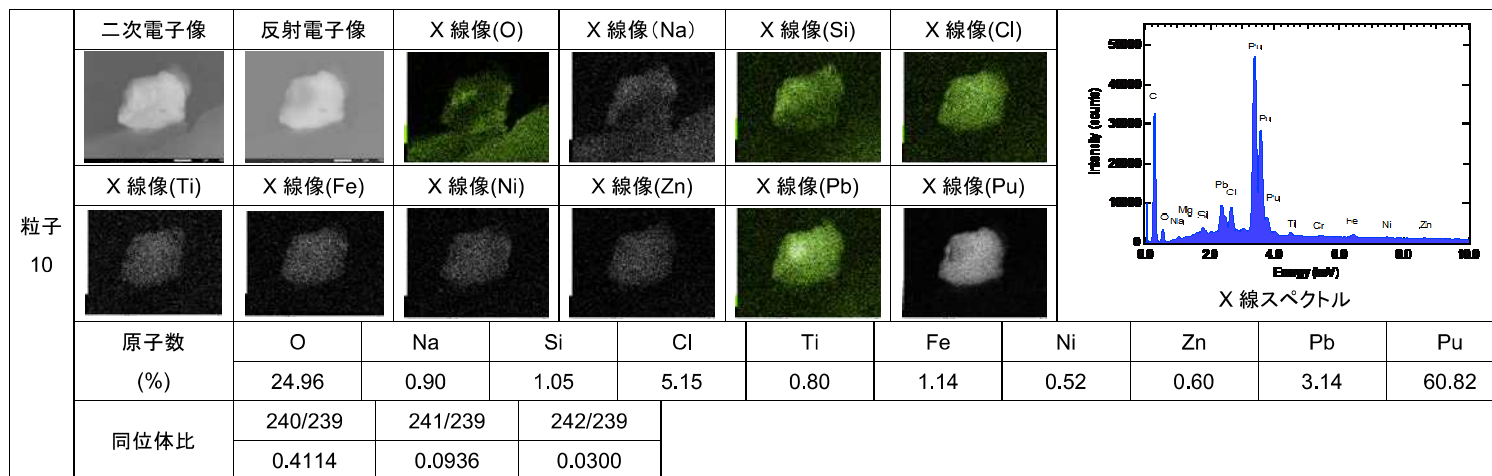
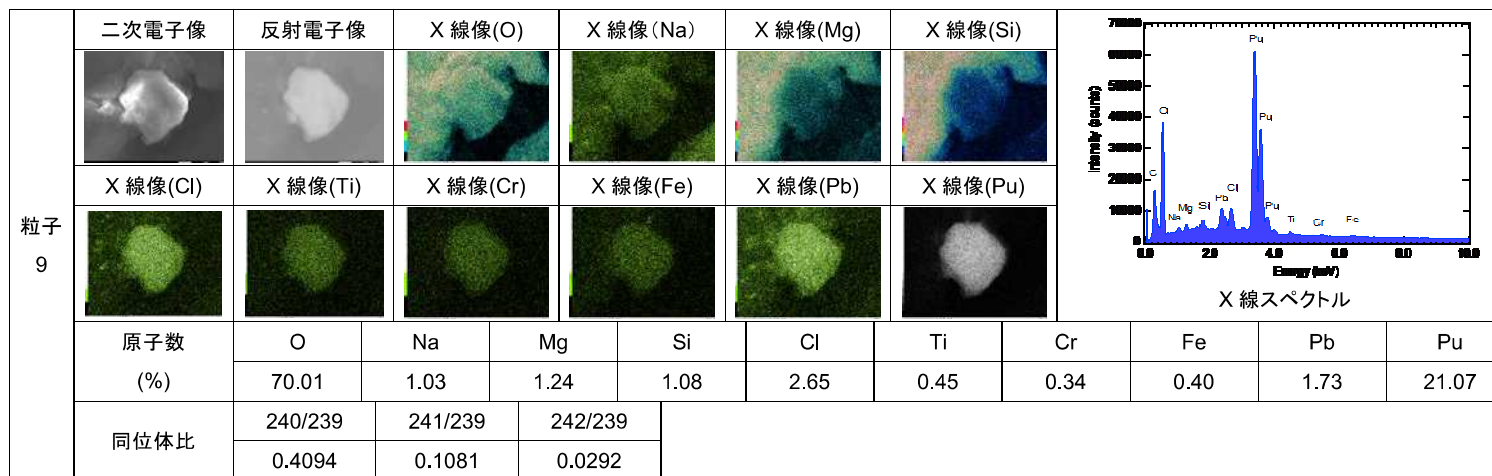


図-4.5 : プルトニウム粒子の性状分析結果(5)

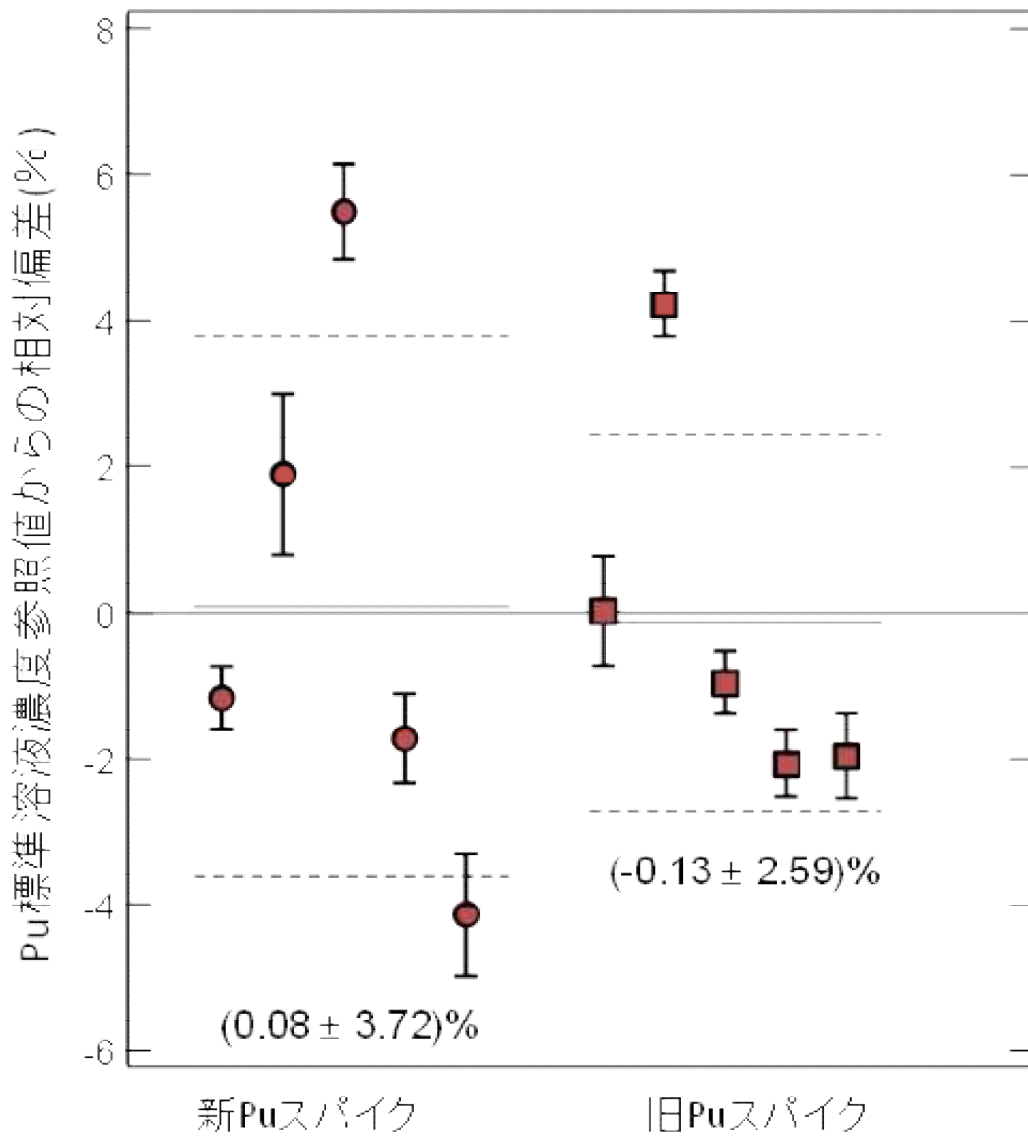


図-5.1 : 新旧プルトニウムスパイク溶液を用いた定量結果
 プルトニウム標準溶液濃度(195pg/g)(かっこ内の数字および図中の横棒は試料の平均値と標準偏差を表す)

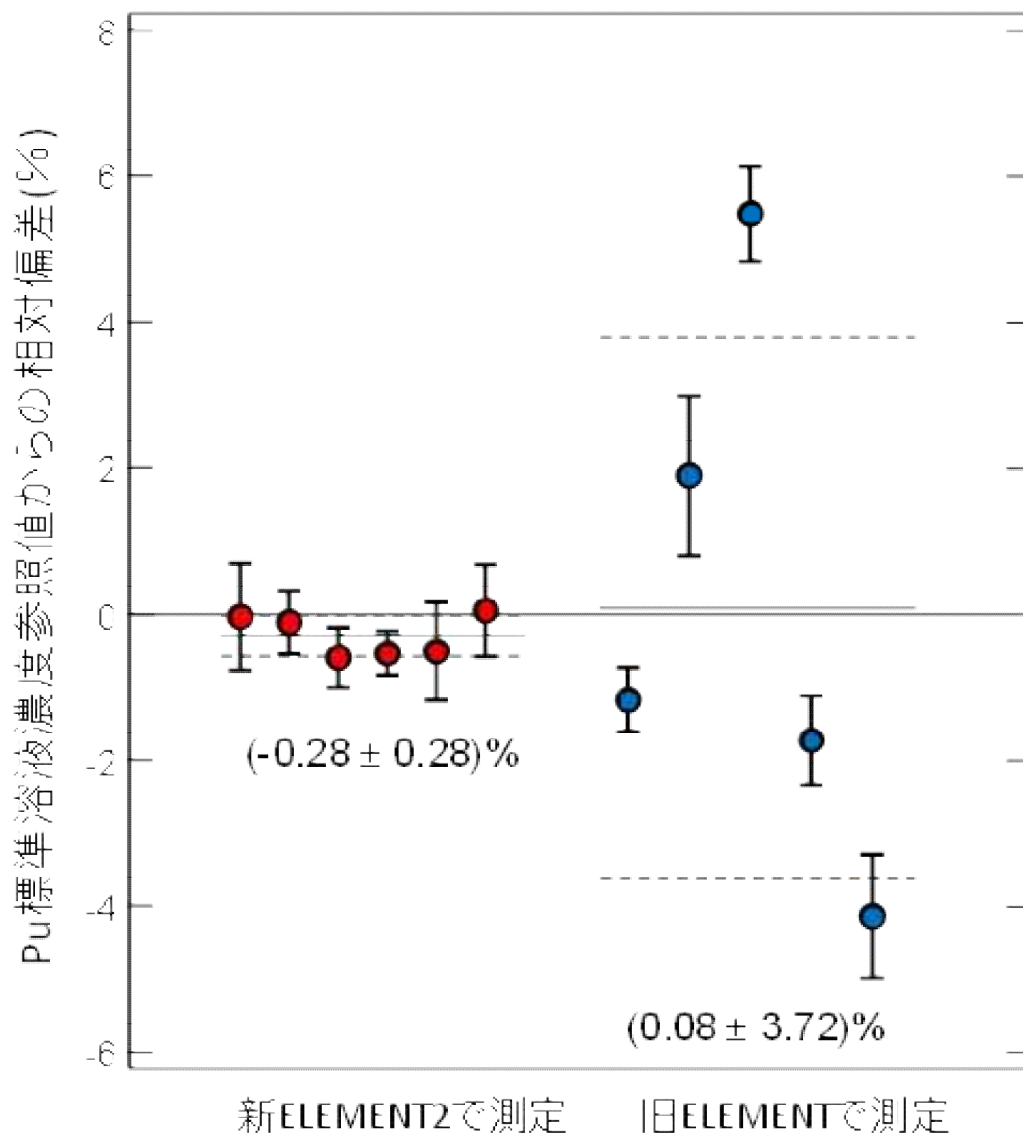


図-5.2 : 新旧 ELEMENT を用いて分析したプルトニウム標準溶液測定結果
 プルトニウム標準溶液濃度(195pg/g)(カッコ内の数字および図中の
 の横棒は試料の平均値と標準偏差を表す)

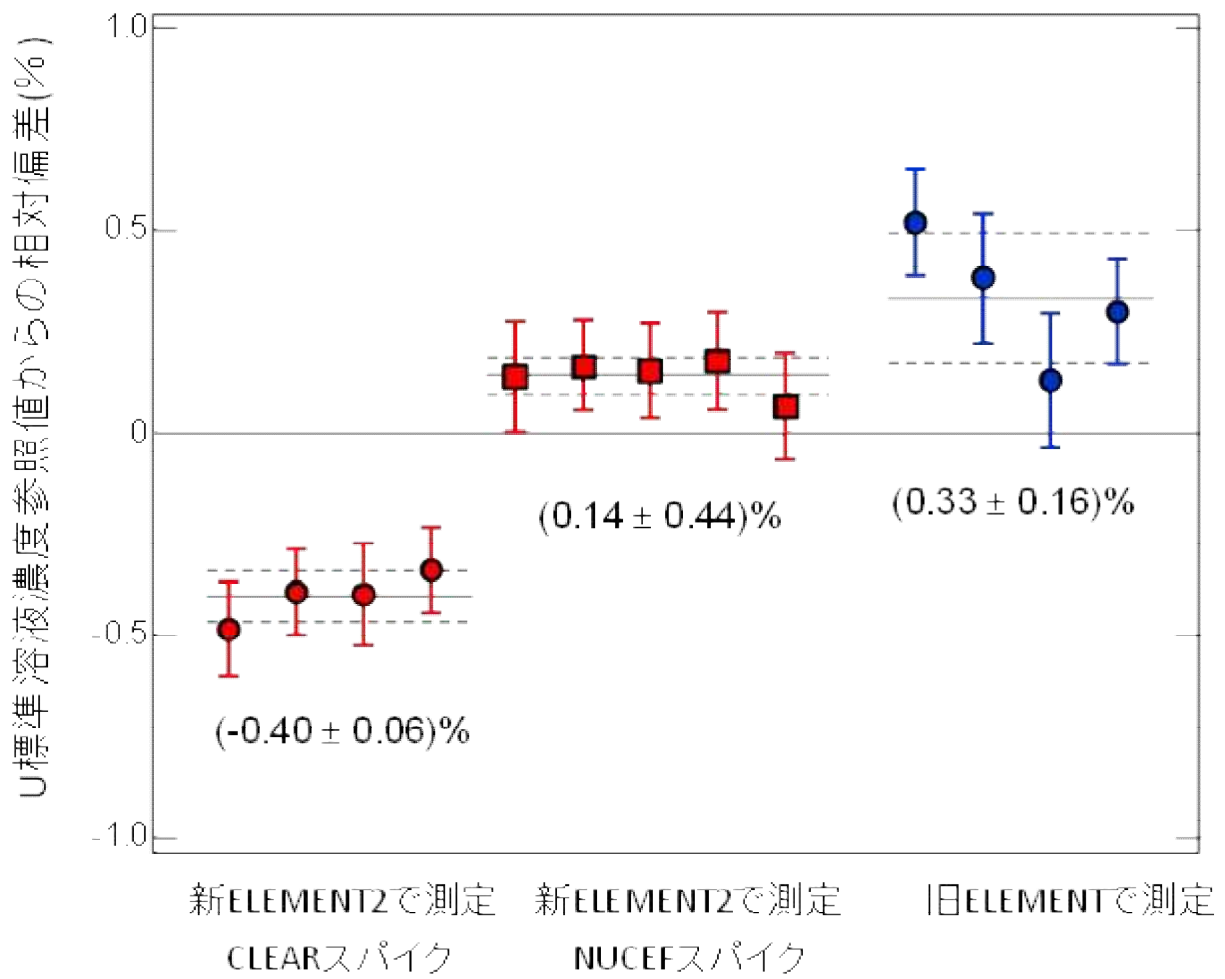


図-5.3 : 新旧 ELEMENT を用いて分析したウラン標準溶液測定結果
 ウラン標準溶液濃度(11.63ng/g)(カッコ内の数字および図中の
 横棒は試料の平均値と標準偏差を表す)

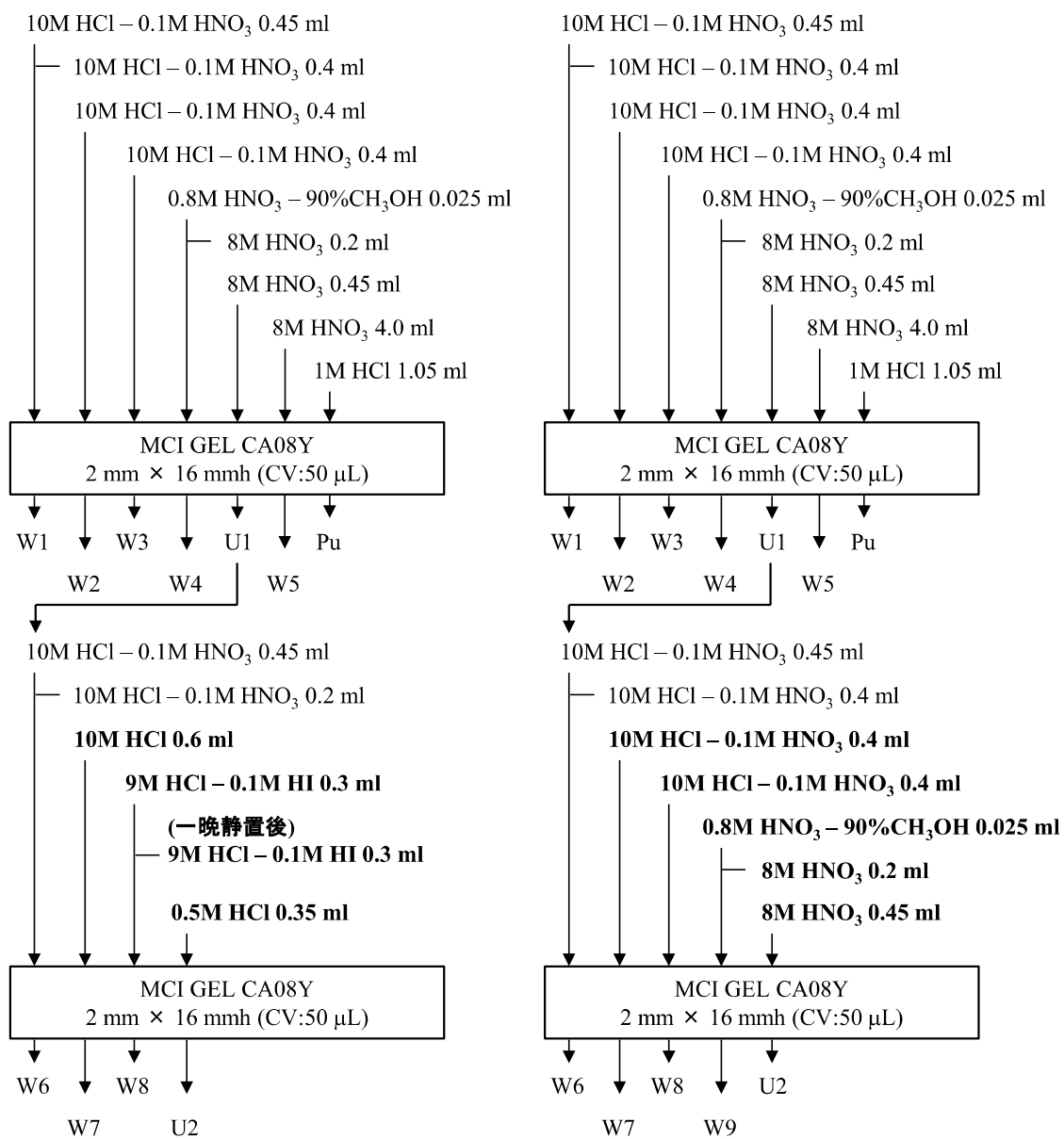


図-5.4 : 従来法及び試案法の分離工程
 左のスキームは従来法、
 右は試案法の分離工程を示す

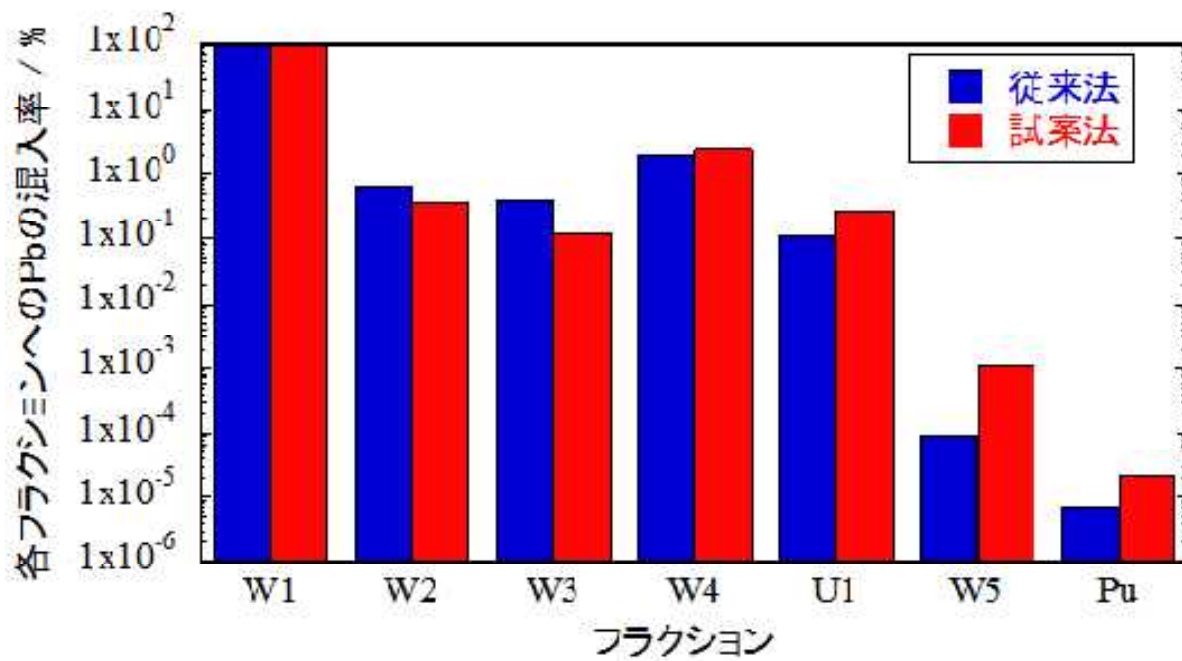


図-5.5 : 従来法及び試案法の分離1段目における各フラクションへの鉛混入率

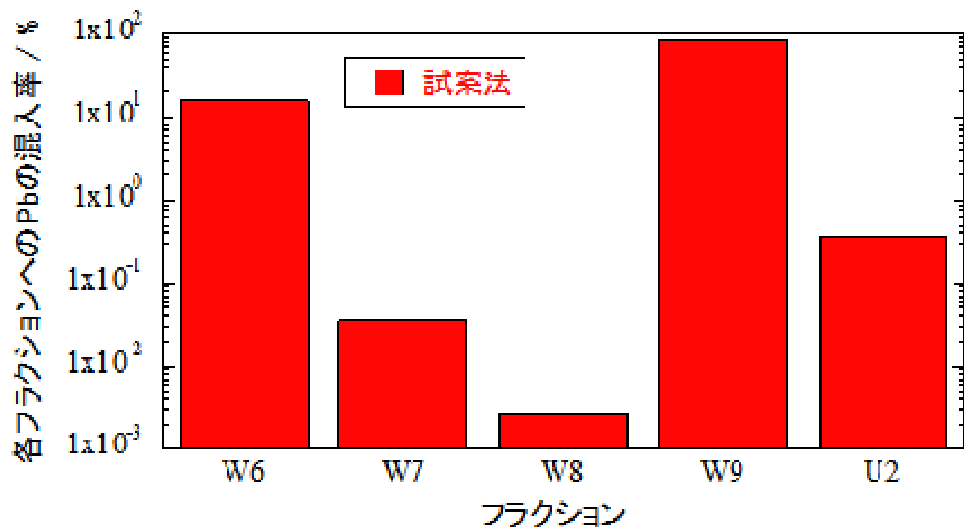
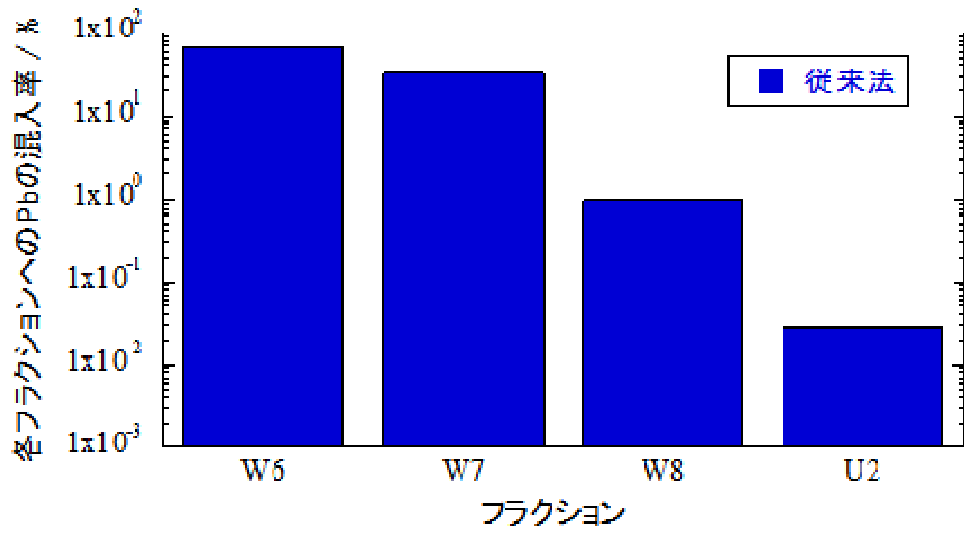


図-5.6 : 従来法及び試案法の分離2段目における各フラクションへの鉛混入率
(上図:従来法、下図:試案法)

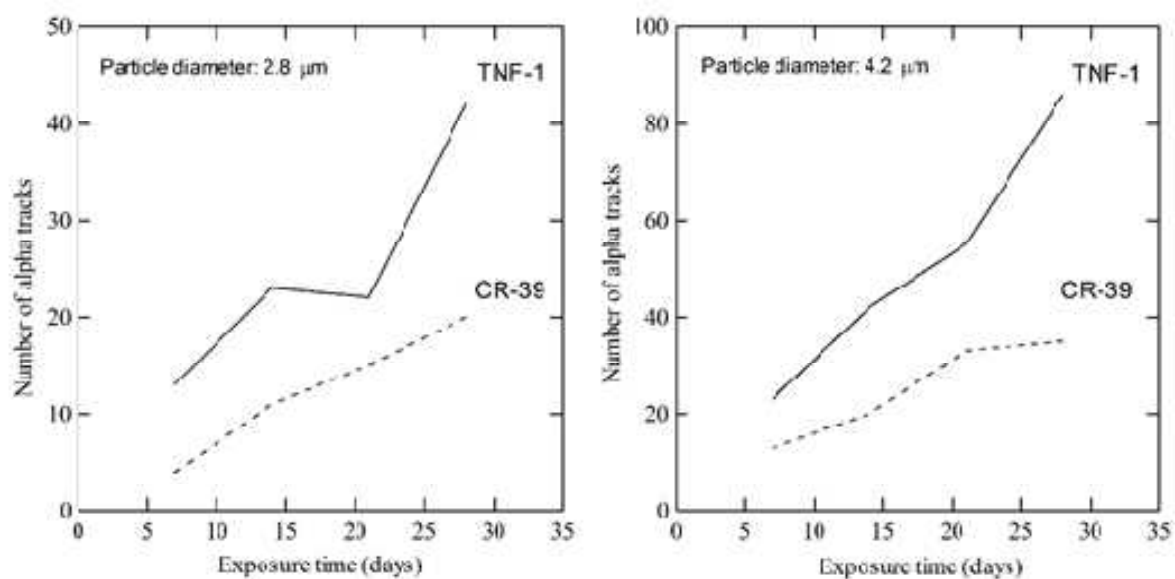


図-5.7 : U350 粒子のアルファトラック数の曝露時間依存性
 U350 粒子粒径:2.8 μ m 及び 4.2 μ m、
 検出器:CR-39 および TNF-1

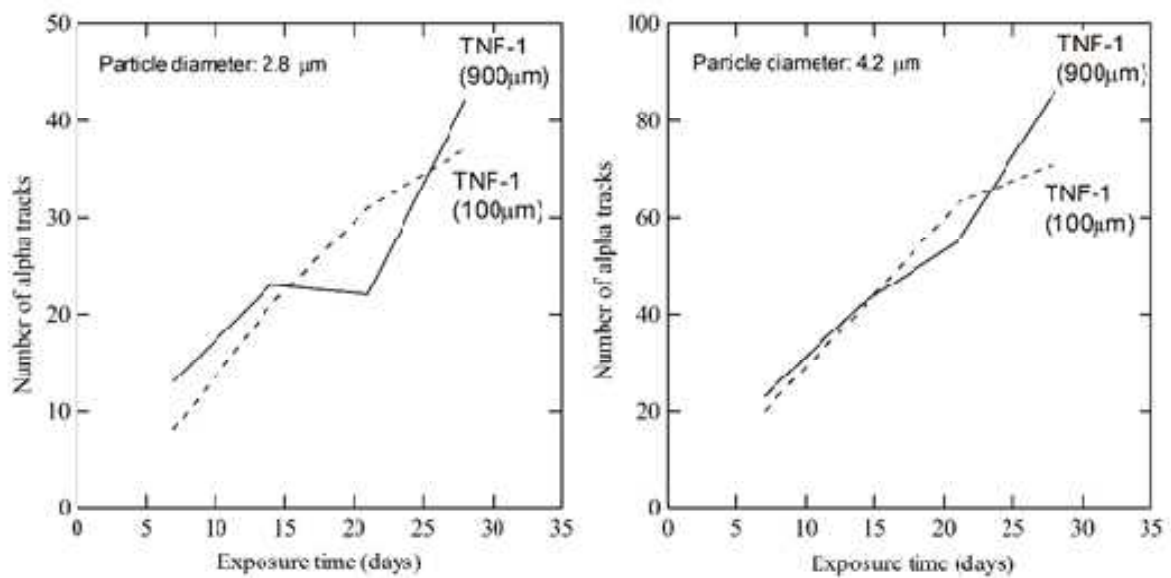


図-5.8 : U350 粒子のアルファトラック数の曝露時間依存性
 U350 粒子粒径: 2.8 μm 及び 4.2 μm、
 TNF-1 検出器厚さ: 900 μm 及び厚さ 100 μm

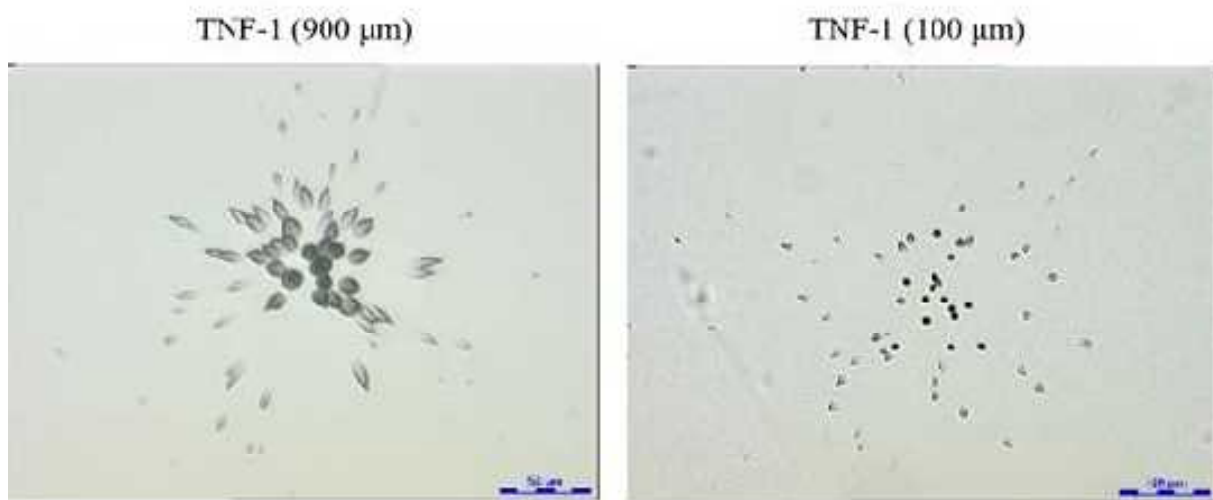


図-5.9 : U350 粒子の 28 日間曝露後のアルファトラックの顕微鏡像
U350 粒子粒径: 4.2 μm 、
TNF-1 検出器厚さ: 900 μm 及び厚さ 100 μm

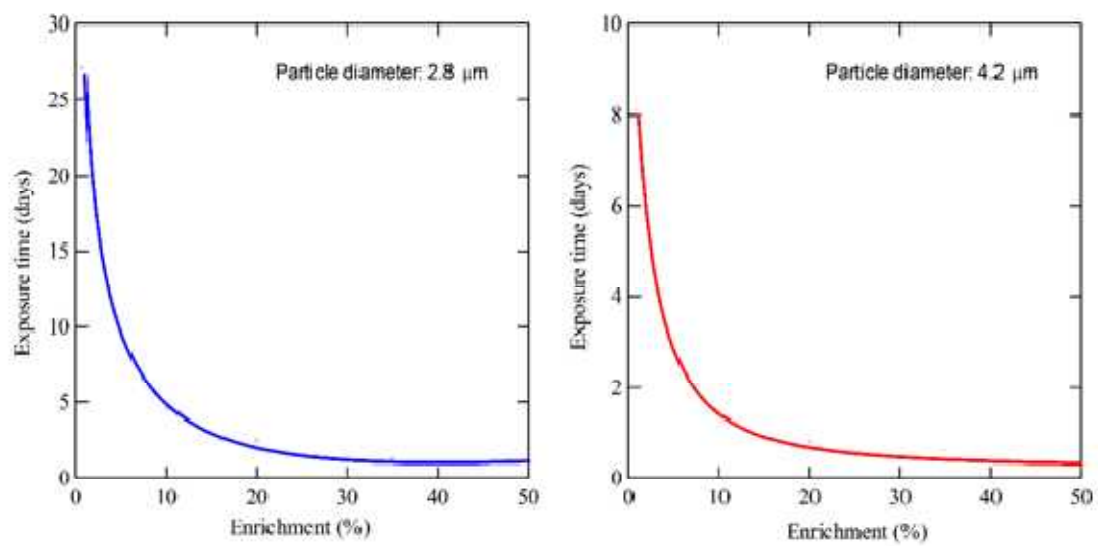


図-5.10 : ウラン粒子の濃縮度とアルファトラックが検出されるまでの曝露時間の関係
 粒径 2.8 μm 及び 4.2 μm (TNF-1 検出器:厚さ 900 μm)

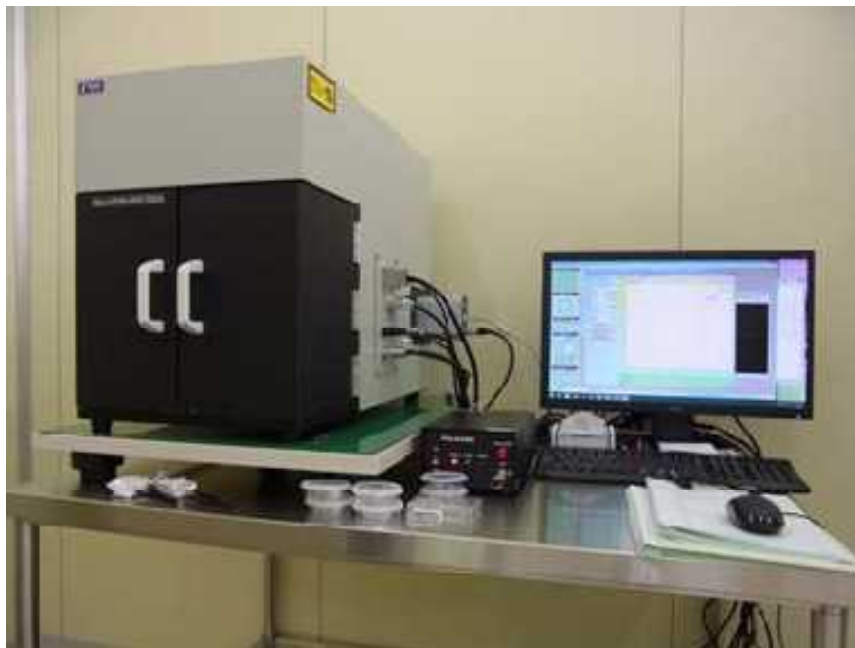


図-5.11 : 顕微ラマン分光装置 MicroRAM-300Z/532A の外観



図-5.12 : Nikon 製 LV150N の外観

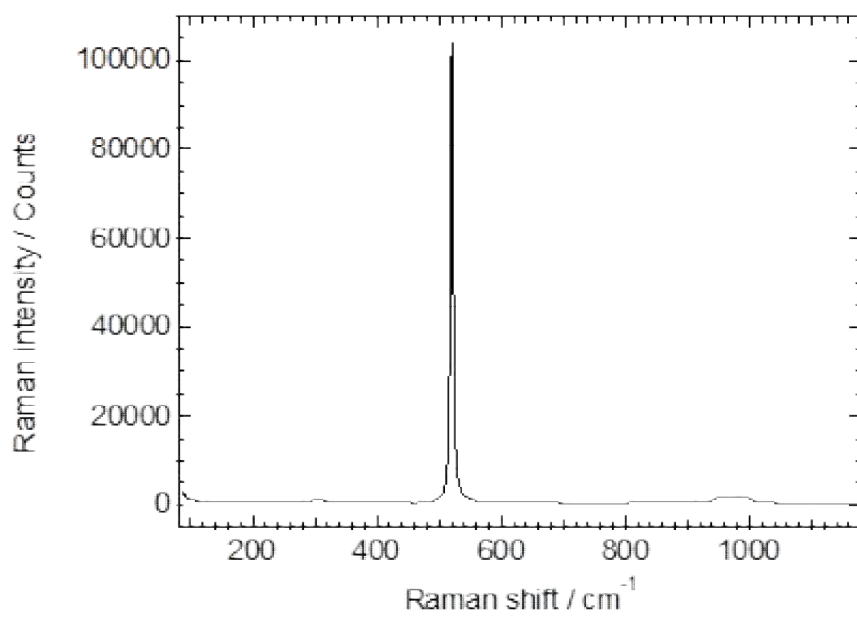


図-5.13 : Si(110)のラマンスペクトル

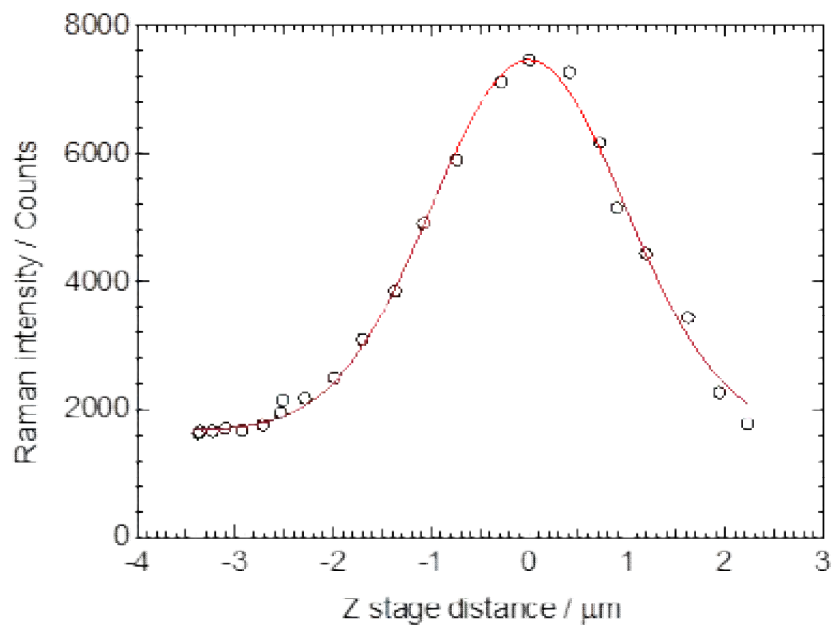


図-5.14 : Si(110)の深さ方向におけるラマン散乱強度変化

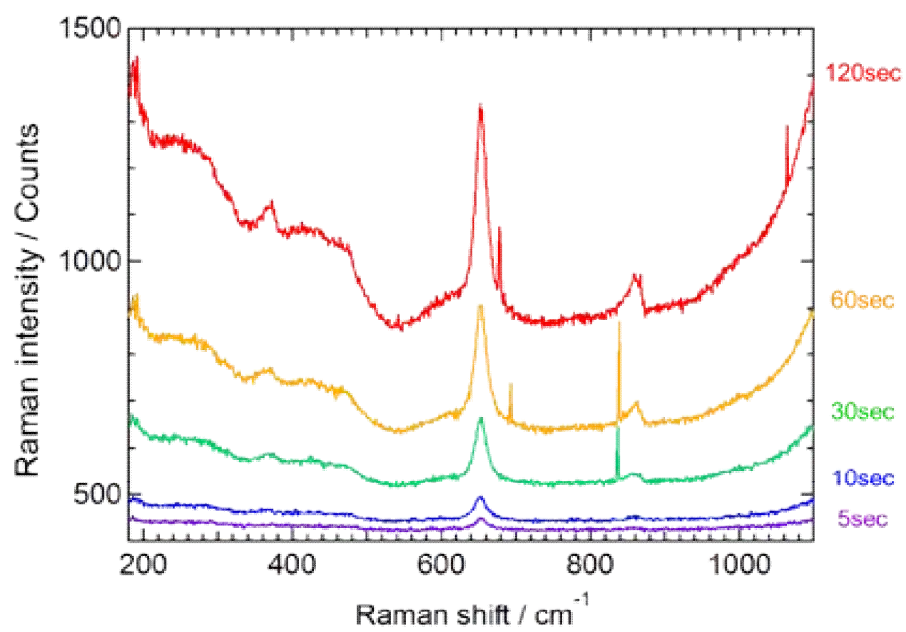


図-5.15 : ガラス状炭素基板上的 MnO₂ のラマンスペクトル

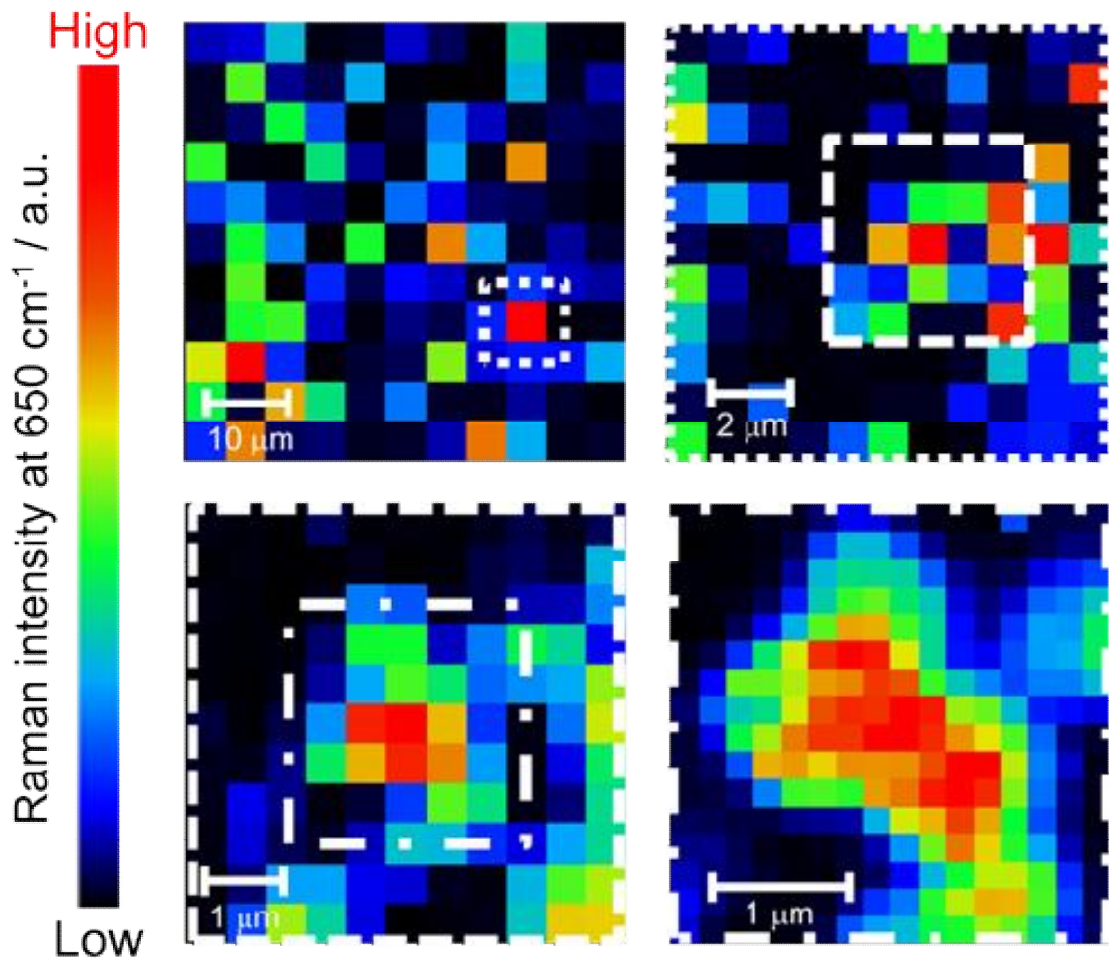


図-5.16 : ガラス状炭素基板上的 MnO_2 のマッピング分析結果
 (左上: $50\text{ }\mu\text{m}$ 四方、右上: $10\text{ }\mu\text{m}$ 四方、
 左下: $5\text{ }\mu\text{m}$ 四方、右下: $3\text{ }\mu\text{m}$ 四方)

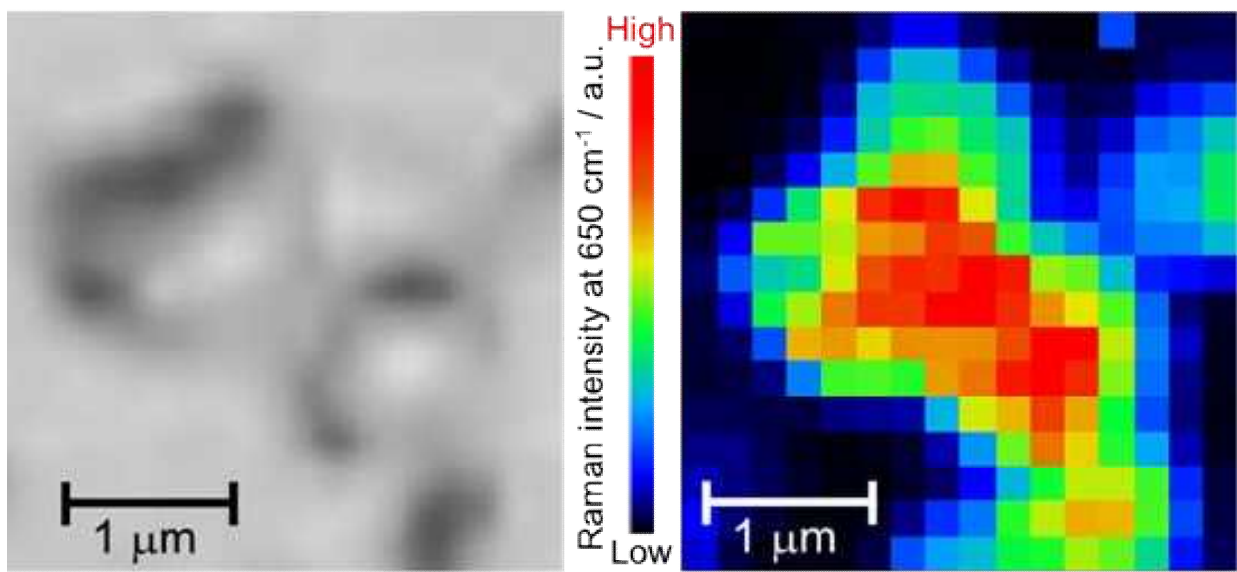


図-5.17 : MnO₂ 微粒子の光学顕微像(左)とラマンイメージ像(右)

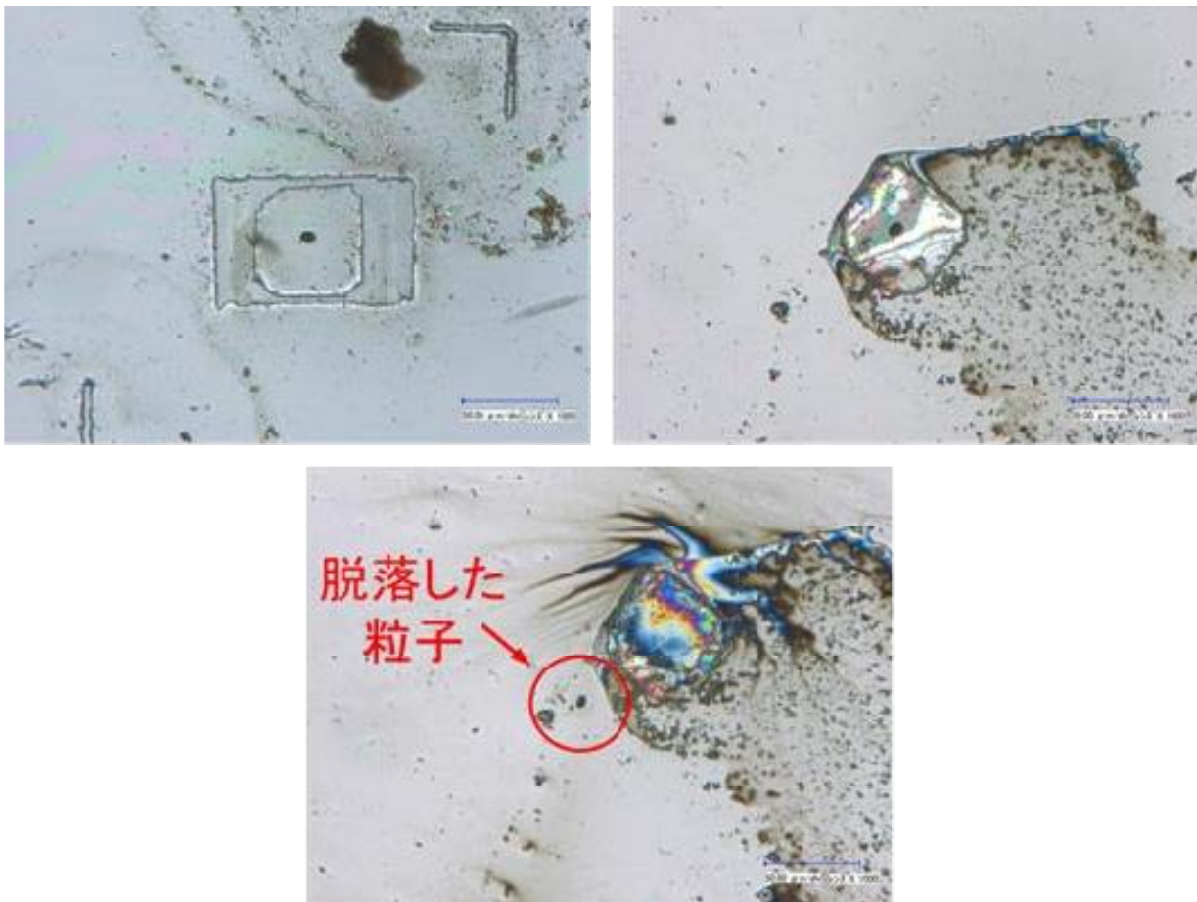


図-5.18 : ウラン含有微粒子を含むフィルム
(左上: ピックアップ前、右上:ピックアップ後、
下: 固定後)

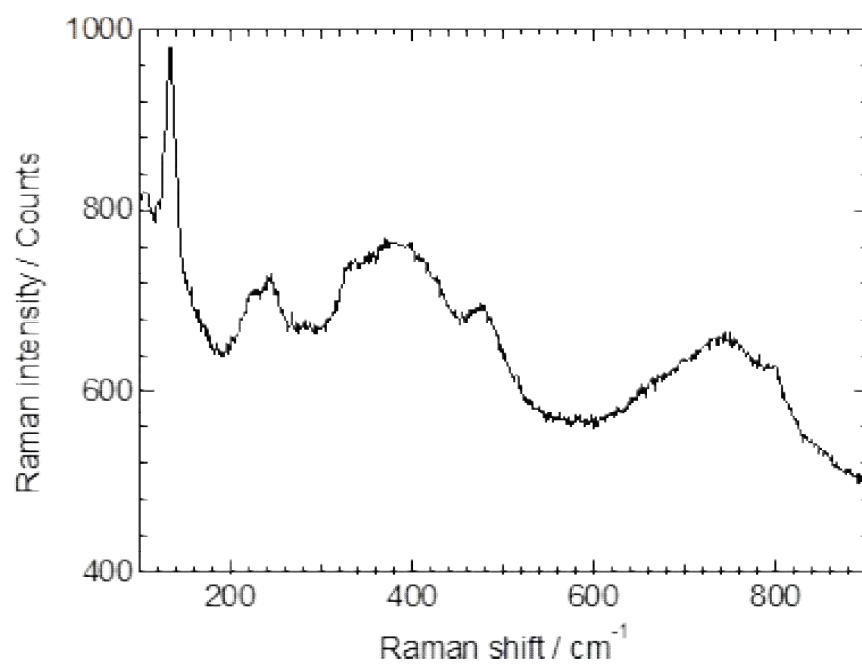


図-5.19 : ウラン微粒子のラマンスペクトル

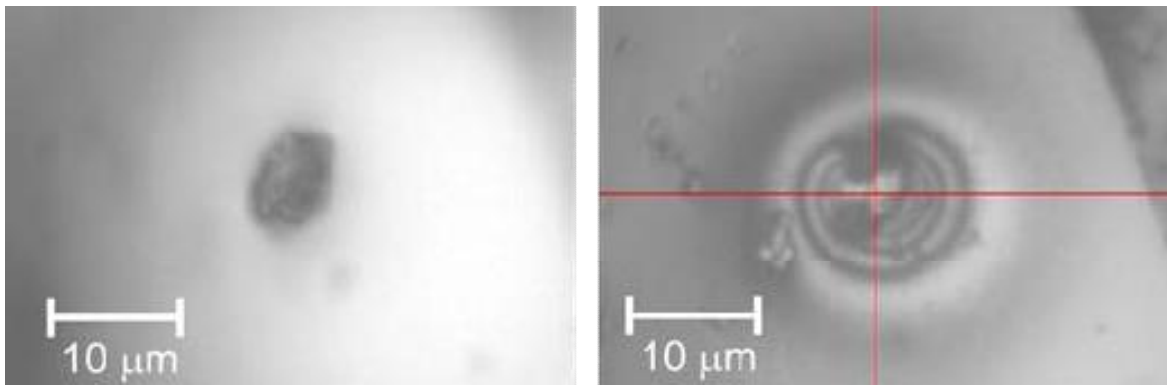


図-5.20 : ウラン微粒子の光学顕微像
ラマン測定前(左)、ラマン測定後(右)

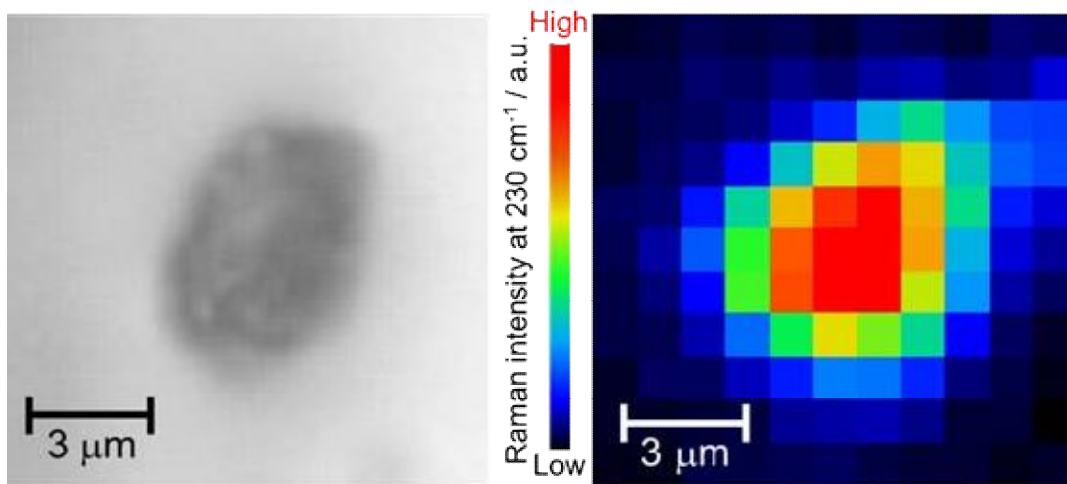


図-5.21 : ウラン微粒子の光学像(左)とラマンイメージ像(右)

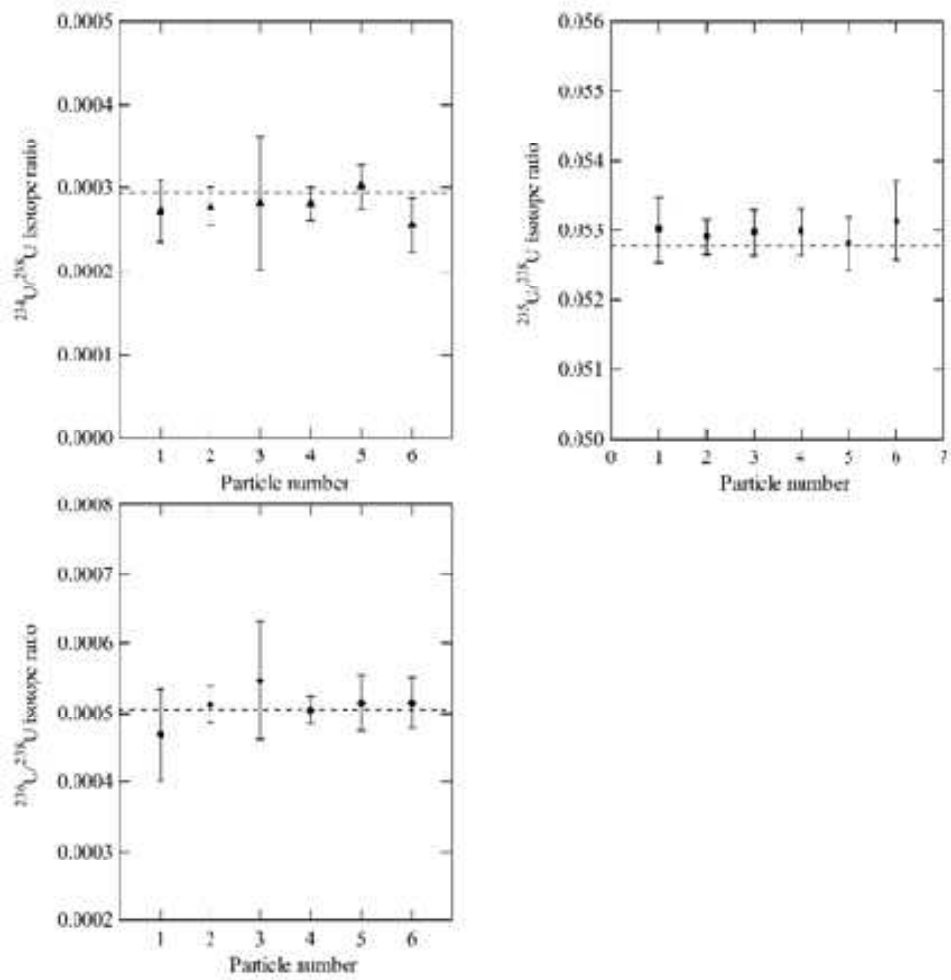


図-5.22 : U050 粒子のウラン同位体比測定結果(破線は認証値)

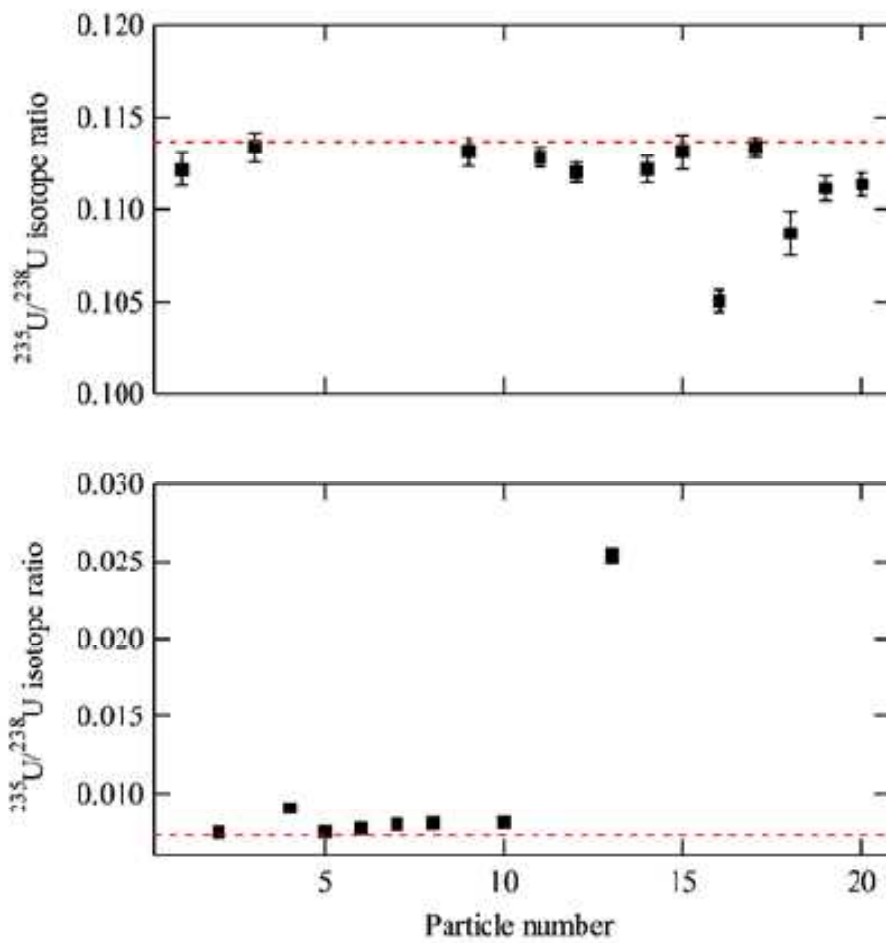


図-5.23 : 従来の FT-TIMS 法で測定した混合試料中 (SRM950a、CRM U100) のウラン粒子の同位体比測定結果 (破線は認証値)

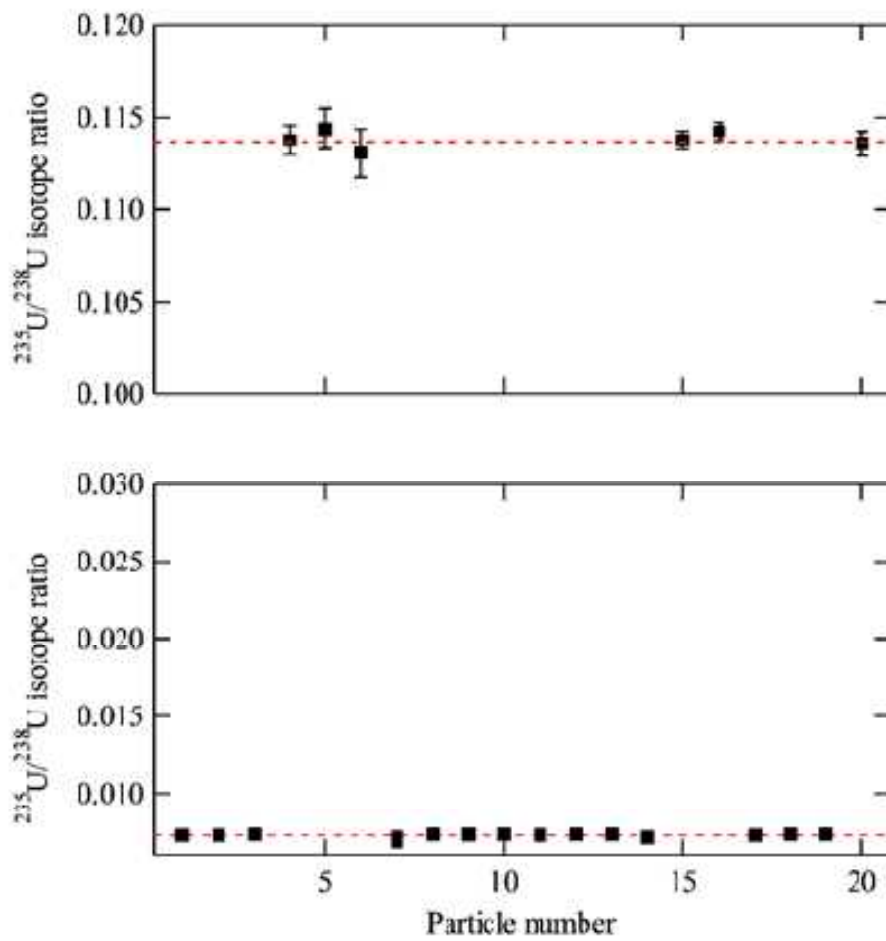


図-5.24 : 改良された FT-TIMS 法で測定した混合試料中 (SRM950a、CRM U100) のウラン粒子の同位体比測定結果 (破線は認証値)

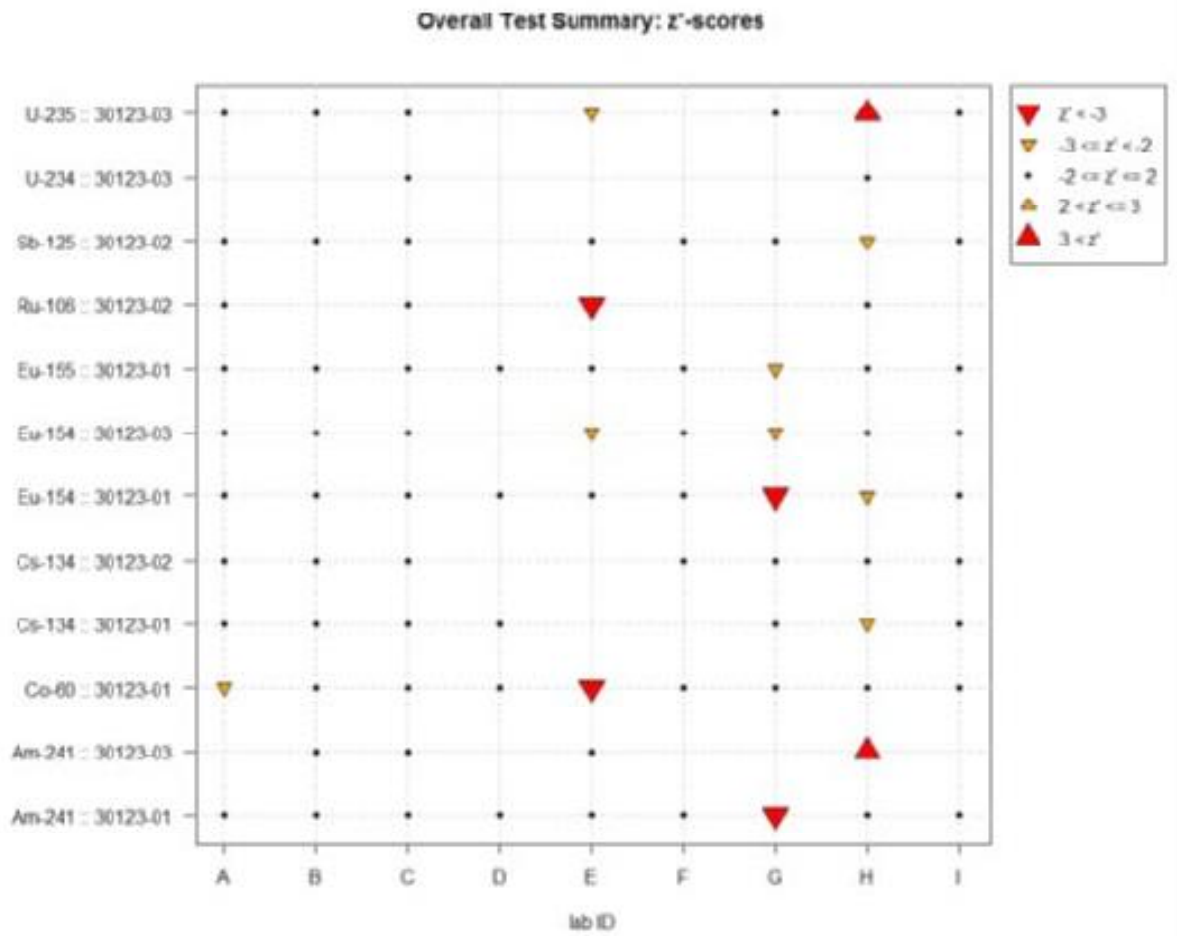


図-5.25 : ラウンドロビン試料の評価結果(JAEA は、LabID : F)

表-1.2 : 年次計画(平成20年度-平成24年度)

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

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

表-1.3 : 開発項目一覧

開発項目・実施時期	開発内容
化学処理・分離技術の開発 【平成10－17年度】	主として陰イオン交換法を用い、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを、汚染のなく分離する技術の開発。定量には同位体希釈法を用いる。
バルク分析技術の開発 【平成11－17年度】	上記「化学処理・分離技術」を用い分離したウラン及びプルトニウムを、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で分析し、正確な定量と同位体比を求める技術。正確な同位体比測定技術の開発と感度のいい測定記述を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (SIMS 法) 【平成10－17年度】	二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。スワイプ試料からパーティクルを効率よく回収する技術と正確な同位体比測定技術を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (FT-TIMS 法) 【平成15－19年度】	フィッシュントラック法を用いたウラン粒子の探索と、表面電離型質量分析装置(TIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。微細な粒子の測定を可能にする技術として開発した。試料の処理方法を工夫することにより、ウラン粒子の探索の段階で高濃縮ウランを選別できる技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成14－17年度】	放射性物質を含んだ試料から、ウラン及びプルトニウムを分離精製し、正確な定量と同位体比を求める技術。NUCEFで行った技術開発である。放射化学実験室で、汚染なく、正確な定量と同位体比を求める技術を開発した。
Pu 粒子の精製時期決定法の開発 【平成20－24年度】	プルトニウムや MOX を含んだ粒子の中、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術開発。下記「粒子ピックアップ法」を応用し、単一粒子を拾い上げ酸に溶解する技術、その溶液からプルトニウムとアメリカニウムを分離する技術、それぞれの同位体比を測定し、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術を開発した。

粒子ピックアップ法の開発 【平成21、22年度】	IAEA が導入した LG-SIMS(効果で性能の良い SIMS)に対抗するために技術開発した。パーティクル分析(SIMS 法)を改善し、不純物を多く含んだ試料(汚い試料)を、正確に測定する技術。
分析手法適応化試験 【平成15年度より】	国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う。これまでに開発した分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS 法、FT-TIMS 法)を用いて種々の環境下で採取される国内外のウラン及びプルトニウム試料を分析し、それぞれの分析法における問題点を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査を実施した。
核物質粒子の性状分析技術の開発 【平成25年度より】	核物質の形状や含まれる不純物の分析技術を開発し、サンプリングされた施設での原子力活動の状況などを推定する手法の開発。

表-1.4 : 分析手法に付随した開発項目

開発項目・実施時期	開発内容
インパクター法の開発 【平成13-16年度】	測定のためにスワイプ試料からパーティクルを回収する技術として、インパクター法を世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中のパーティクルを小型ポンプにより吸引し、測定用試料台上に直接、回収する方法である。従来法よりも簡便、短時間、高効率でのパーティクル回収が可能であり、現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする多くの NWAL で採用され、保障措置環境試料の定常分析に用いられている。
元素分布測定装置の開発 【平成17年度】	スワイプ試料に付着している元素(ウランや不純物元素)の分布を、スワイプ試料をビニール袋に入れたまま測定できる装置。バルク分析においては、ウランやプルトニウムを分析する際に試料中に妨害元素がどの程度含まれているか予め把握することにな

<p>連続昇温法の開発 【平成18年度-】</p>	<p>り、パーティクル分析においては、試料上から粒子を回収する際に有用な情報となる。</p> <p>FT-TIMS 法における試料同位体比測定法で、従来は測定者の技量に頼って測定したものを、統一された条件で測定する手法を開発している。測定者によらない測定結果が得られる。</p>
<p>キャピラリー電気泳動法を用いた分離法の開発 【平成20-22年度】</p>	<p>Pu/MOX 粒子の同位体比測定および精製年代決定のために必要な U, Pu, Am の分離技術の一つとして、キャピラリー電気泳動法を用いる方法を開発した。この方法は、試料溶液を入れた細いキャピラリー管の両端に電圧を印加し、イオンの種類によって流速が異なることを利用して分離する方法である。開発の結果、Pu 粒子の迅速な同位体比分析は可能であることが示された。しかし、極微量な Am の分析は困難であることがわかり、以後、イオン交換分離を用いる分離法の開発に移行した。</p>
<p>粒子ピックアップ技術の開発 【平成21-22年度】</p>	<p>電子顕微鏡観察下で個々のウラン含有粒子をピックアップし、その後、SIMS 分析により同位体比測定を行う方法を世界で初めて開発した。この粒子をピックアップする技術は、パーティクルの年代測定などを行うために有用な技術であり、IAEA 保障措置分析所をはじめとして、他の研究所でも採用されている。</p>
<p>全自動極微量元素分離システムの開発 【平成23年度】</p>	<p>バルク分析試料中のウラン、プルトニウムならびにアメリシウムを効率よく化学分離処理できるようにすることを目的として開発した。システムはテフロンシールされた全自動バルブおよびテフロンチューブと、バルブの流路を切り換え制御するソフトウェア (LabView) からなる。圧縮窒素ガスの圧力で試料溶液および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。</p>

表-1.4 : 分析手法に付随した開発項目(つづき)

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

表-3.1 : 清浄度管理作業一覧(平成26年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月	清浄度測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンルーム、クリーンフード等の清浄度確認
6/11	差圧ダンパー風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
5/7	クリーンルーム性能確認 回復状況(1)	クリーンルーム(B-04)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
5/16	クリーンルーム性能確認 回復状況(2)	クリーンルーム(A-03)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
9/8-9/12	定期清掃(1)	クリーンルーム	クリーンルームの清浄度維持
12/8-12/12	定期清掃(2)	サプライプレナムチャンバー	クリーンルームの清浄度維持
12/15-19	クリーンフード風速(気流量)測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの健全性確認
12/15-19	クリーンフード等フィルターリーク試験	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認
1/5	クリーンルーム性能確認 回復状況(3)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム停止後の清浄度評価
3月(未定)	クリーンフード性能確認(気流確認)	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフード健全性確認

表-3.2 : 設備保守作業一覧(平成26年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
6/3	チラーユニット RCV-1-1、RCV-1-2 補修工事	空調機械室	工事
6/9	チラーユニット RCV-1-1(No.2) 補修工事	空調機械室	工事
6/25	空調機械室 CP1 盤内ネットワークコントローラ不具合調査	空調機械室	点検・修理
7/4	ヒートポンプ温水器の修理(RHU-1-2 MC コイル交換)	空調機械室	点検・修理
7/15,16	AC-4 系統スクロールダンパーモーター更新工事	空調機械室	点検・修理
7/2-4,7,9	第1種圧力容器(熱交換器)の点検・整備及び耐圧試験	コールド機械室	定期点検
7/11	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
7/12	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/13	受変電設備定期点検(低圧)	電気室	定期点検
7/14	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
7/15	AC-4 系統スクロールダンパーモーター更新工事	コールド機械室	点検・修理
7/15	AC-4 系統冷温水コイル補修	コールド機械室屋上	点検・修理
7/16	AC-2 系統電動機軸受交換(No.1,2)	コールド機械室	点検・修理
8/26-9/2	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
9/18,24	蒸気発生器点検・整備	コールド機械室	定期点検
10/16	中和処理装置の薬液ポンプ修理(更新)	原水タンク室	修理
10/20-24	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検

実施月日	作業件名	場所	備考
10/20-27	チリングユニット点検整備作業	コールド機械室屋上	点検・修理
11/11,12,17	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
11/11-27	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
11/11-12/17	自動制御機器点検	コールド・ホット機械室	定期点検
11/17	純水製造装置の修理(原水タンク水はね対策)	コールド機械室	点検・修理
11/18-20	排気洗浄装置(SC-3)点検・整備	ホット機械室	定期点検
11/25,26	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
11/27	中和処理装置点検作業	屋外	定期点検
11/27	廃液貯槽 pH 計の修理(更新)	ホット機械室	点検・修理
12/1,5	排気系フィルター交換	ホット機械室	保守・点検
12/1,4,5	排気全系統捕集効率測定	ホット機械室	保守・点検
12/2-4	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
12/8	第1種圧力容器(熱交換器)用減圧弁更新	コールド機械室	点検・修理
12/9	超高感度煙検知器の点検	ホール	保守・点検
12/21	チラーユニット(RCV-1-2) 補修工事	屋外	点検・修理
1/5	排気4系統ダンパーモーター交換	ホット機械室	点検・修理
1/22	エアシャワー扉電気錠修理(更新)	クリーンルーム	点検・修理
1/28-2/16	チリングユニット(RCU-1-4)No.2 更新工事	排気機械室	工事

実施月日	作業件名	場所	備考
月 1 回	pH 計校正	ホット機械室及び屋外	排気洗浄装置等の性能確保

表-3.3 : 磁場型誘導結合プラズマ質量分析装置の仕様と検査結果

性能仕様	実測値	判定
感度: 分解能 300 にて In 1ppb 溶液で 2×10 ⁷ cps/ppb 以上 (ジェットインターフェイスキット及び ApexHF 使用)	感度: 3×10 ⁷ cps/ppb	合格
分解能: 質量分解能を 3 段階有し 低分解能 300 以上 中分解能 4000 以上 高分解能 10000 以上	低分解能: 337 中分解能: 4348 高分解能: 10945	合格
安定性: In を用いて RSD(分解能 300) 10 分間の安定性が 1%以下 1 時間の安定性が 2%以下	10 分間: 0.5% 1 時間: 0.3%	合格
ダークノイズ: 0.2cps 以下	ダークノイズ: 0.08cps	合格
真空度: 5×10 ⁻⁷ mbr 以下	真空度: 3.07×10 ⁻⁷ mbr	合格

表-3.4 : ウラン同位体比測定結果

試料名	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比	測定精度
No.C651 : U-SA	0.007278	0.17%
No.C651 : U-SA	0.007273	0.51%
No.C686 : U-SA	0.007266	0.16%
No.C720 : U-SA	0.007266	0.19%
平均	0.007271	
測定精度	0.08%	

表-3.5 : プルトニウム同位体比測定結果

試料名	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比	測定精度
No.C672 : Pu-1B	0.02643	0.75%
No.C673 : Pu-2B	0.02627	2.36%
No.C675 : Pu-3B	0.02602	1.53%
No.C676 : Pu-4B	0.02669	1.09%
No.C677 : Pu-5B	0.02617	1.10%
No.C664 : Pu-6B	0.02635	2.37%
平均	0.02632	
測定精度	0.88%	

10. 学会発表実績

国内外で開催された関連する学会で開発した分析技術に関して発表し、世界各国の専門家と議論することにより、研究内容をより深め、将来の課題を抽出出来た。また、関連する学会誌・雑誌等に論文を発表することにより、我々の技術の信頼性向上に寄与した。以下に一覧を、付録として内容を示す。

発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所 (学会等名)	発表した時期	国内・外の別
TIMS フィラメント上で溶解したプルトニウム粒子の α 線測定(口頭発表)	安田 健一郎、鈴木 大輔、金澤 和仁、宮本 ユタカ、江坂 文孝、間柄 正明	第58回放射化学討論会	平成26年9月	国内
SIMSによる環境中ウラン微粒子の同位体組成分析(口頭発表)	江坂 文孝	カメカテクニカルセミナー 2014	平成26年11月	国内
2. 学会誌・雑誌等における論文掲載				
掲載した論文 (発表題目)	発表者氏名	発表した場所 (学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外の別
Plutonium age determination from $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual particles by ICP-MS without prior chemical separation	江坂 文孝、鈴木 大輔、宮本 ユタカ、間柄 正明	Microchemical Journal, 118, 69-72 (2015)	平成27年1月	国外
Direct isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry	鈴木 大輔、江坂 文孝、宮本 ユタカ、間柄 正明	Applied Radiation and Isotopes, 96, 52-56 (2015)	平成27年2月	国外

3B12 TIMS フィラメント上で溶解したプルトニウム粒子の α 線測定

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

【はじめに】JAEA では、原子力施設等における未申告活動を検知する手段の一つとして保障措置環境試料分析手法の開発を実施している。その一環として、施設等からの拭き取り試料(スワイプ)に付着した核物質を含む粒子を SEM-EDX により検出し、TIMS により同位体組成を分析する手法を確立した¹⁾。粒子に含まれるプルトニウムが極微量な場合、SEM-EDX では検出が困難であったため、TIMS による同位体比分析に先立ち、回収した粒子中のプルトニウムの有無を確認するため α 線測定の適用を検討している。また、この α 線測定により正確な $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比が得られれば、続く TIMS によるプルトニウムの質量分析結果と組み合わせ、プルトニウム精製時期の推定も可能となる。これまでにプルトニウム標準試料(SRM947)から作製した粒子を測定したところ、粒径が $1\ \mu\text{m}$ を超えると自己吸収の影響により、正確な $(^{238}\text{Pu}+^{241}\text{Am})/(^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu})$ 放射能比測定が困難であった。そこで、TIMS 用 Re フィラメント上にプルトニウム粒子を乗せた状態で酸溶解する方法を検討した。本発表では、プルトニウム粒子の溶解前後の SEM 画像と α スペクトルを例示し、効果的な条件について検討したので報告する。

【実験】プルトニウム粒子は、同位体標準物質(SRM947)溶液を蒸発乾固後、削り取って作製した。SEM により粒径を計測し、粒径 $1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}$ の5粒子を SEM 下でピックアップ、それぞれの粒子を TIMS 用 Re フィラメント上に乗せた。このフィラメントを α 線測定装置(ORTEC 製 OCTETE-Plus, BU-024-600-AS)で測定した後、フィラメント上で粒子を溶解・乾燥し、再度 α 線測定した。なお、試料-検出器間距離は $5\ \text{mm}$ 、測定時間は10万秒以上である。

【結果と考察】図1にフィラメント上にピックアップしたプルトニウム粒子の SEM 画像例を示す。フィラメント上でプルトニウム粒子に $68\% \text{HNO}_3$ $10\ \mu\text{L}$ を滴下し加熱乾燥したが、溶解操作前後の α 線スペクトルに変化が見られなかったため、 $68\% \text{HNO}_3 + 38\% \text{HF}$ $10\ \mu\text{L}$ で再溶解した。溶解操作後、SEM で粒子が残っていないことを確認し、 α 線測定した。溶解前後の α 線スペクトルを図2に示す。

フィラメント上の操作であっても硝酸-フッ化水素酸の混酸を用いたプルトニウム粒子の溶解は可能であった。また、溶解前後のスペクトルから全 α 線の計数率を比較しても、変化が見られないことから、溶解操作によりフィラメント背部へ溶液が回り込んでいないことも確認できたので、本法により従来よりも精度よい放射能比測定が可能となった。



図1: フィラメント上のプルトニウム粒子画像

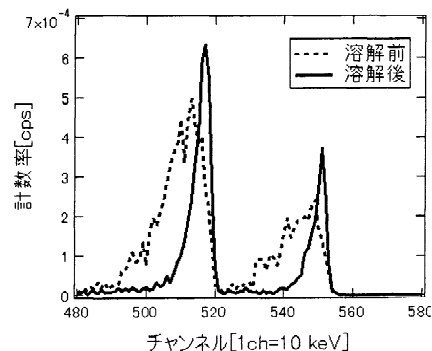


図2: 粒子溶解操作前後の α 線スペクトル

¹⁾ D.Suzuki et al., Chem. Lett., 41, pp.90-91 (2012)

Alpha-ray measurement of dissolved plutonium particle on the TIMS filament

YASUDA, K., SUZUKI, D., KANAZAWA, K., MIYAMOTO, Y., ESAKA, F., MAGARA, M.

SIMSによる環境中ウラン微粒子の同位体組成分析

日本原子力研究開発機構 分析化学研究グループ 江坂文孝

要 旨

我々は、二次イオン質量分析(SIMS)法を用いて保障措置環境試料分析のためのパーティクル分析法の開発を行っている。パーティクル分析法では、原子力施設内で拭き取りにより採取された試料(スワイプ試料)中の個々の粒子中に含まれるウランの同位体比を測定するため、核拡散防止の観点から詳細な情報を得ることができる。我々は、フィッシュトラック法やアルファトラック法などによりウラン微粒子を検知する技術と SIMS による同位体組成分析を組み合わせることにより、より効果的な分析技術の開発を行ってきた。本発表では、その内容について紹介する。

本報告には、原子力規制委員会・原子力規制庁受託研究「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Plutonium age determination from $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual particles by ICP-MS without prior chemical separation



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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2014

Received in revised form 15 August 2014

Accepted 15 August 2014

Available online 23 August 2014

Keywords:

Plutonium particles

Individual particles

ICP-MS

Age determination

Pu/U ratios

ABSTRACT

The determination of the time (i.e., age) elapsed since the last purification of plutonium with chemical separation gives important information for monitoring nuclear activities related to reprocessing and nuclear weapon production. Although methods for the analysis of plutonium solutions have been extensively studied, few studies were conducted for the measurement of individual particles. In this work, a simple technique was developed for age determination of individual plutonium particles by a combination of single particle dissolution and measurement by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) without prior chemical separation. The analytical results of individual plutonium particles having an age of 5.98 y indicated that the use of $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios allowed for the determination of accurate ages, though that of $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$ and $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ ratios was not suitable because of the contamination of natural uranium during the process of sample preparation. The developed technique is especially useful for the analysis of the samples containing a number of plutonium particles having different ages.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Plutonium is one of the elements used as fuels for nuclear power generation. In nuclear reactors, ^{239}Pu is produced when a neutron is captured by ^{238}U . The ^{239}Pu is then converted to ^{240}Pu , ^{241}Pu and ^{242}Pu . Since plutonium in spent fuels is not usable for nuclear power generation, reprocessing to separate plutonium from other elements is necessary to get the plutonium into a usable form. The reprocessing is one of the key processes not only for civilian use but also for nuclear weapon production. Therefore, the information on the time (i.e., the age) elapsed since the last purification of plutonium with chemical separation is important for monitoring nuclear activities related to reprocessing and nuclear weapon production.

Recently, analytical techniques for age determination of plutonium have been extensively studied in a field of nuclear forensics [1]. Wallenius et al. determined the ages of plutonium in solutions based on $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios [2]. Prior to isotope dilution analysis with thermal ionization mass spectrometry (TIMS), they performed chemical separation using anion exchange and UTEVA resins. Chen et al. used TEVA and TRU resins to separate plutonium, americium and uranium in plutonium solutions for subsequent isotope dilution analysis with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [3]. The ages of plutonium were successfully determined based on the $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios.

The determination of plutonium ages for single plutonium particles is a more challenging work and important for nuclear safeguards. In nuclear safeguards, environmental particles in nuclear facilities are routinely sampled by inspectors of International Atomic Energy Agency (IAEA) to confirm the absence of undeclared nuclear activities [4,5]. For this purpose, the isotope ratios of uranium and/or plutonium are measured for individual particles with micron size. Although analytical techniques are not established, the determination of plutonium ages for individual particles also gives important information to reveal undeclared nuclear activities. Shinonaga et al. measured plutonium ages for individual plutonium particles by a combination of single particle dissolution, chemical separation and $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ ratio determination with wavelength dispersive X-ray and TIMS measurements [6]. We also developed a method by a combination of single particle dissolution, addition of ^{243}Am spike solution, chemical separation and $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratio determination with ICP-MS [7]. In order to perform the analysis for a number of particles, the technique should be as simple as possible. As a simpler technique without prior chemical separation, Wallenius et al. developed a method using secondary ion mass spectrometry (SIMS) [8]. Here, single plutonium particles were directly measured with SIMS and ages were determined based on $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios. This method was, however, strongly influenced by the difference in detection efficiencies between uranium and plutonium in SIMS measurement. Although the difference should have been corrected by measuring standard solid materials having the same chemical forms and matrices as those in the target samples, it was difficult to obtain such standard materials for the analysis of unknown real-life particles.

* Corresponding author. Tel.: +81 29 282 6165; fax: +81 29 282 6950.
E-mail address: esaka.fumitaka@jaea.go.jp (F. Esaka).

In the present study, we developed a simple technique to determine plutonium ages for individual plutonium particles. Each plutonium particle was dissolved with acids and the plutonium ages were determined by measuring $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios by ICP-MS without prior chemical separation. The difference in the detection efficiencies between uranium and plutonium was corrected by measuring a prepared solution containing uranium and plutonium with known isotope ratios, concentrations and matrix.

2. Experimental procedure

2.1. Samples

Plutonium particles were prepared from a plutonium standard reference material (SRM-947, plutonium sulfate tetrahydrate, National Bureau of Standards (NBS), USA). The reference material was dissolved and purified with an anion exchange method on July 14, 2008. The details of the particle production were described in previous papers [9,10]. A uranium certified reference material (CRM U015, triuranium octoxide, New Brunswick Laboratory (NBL), USA) was used for mass bias correction. A 5% HNO_3 solution containing ^{238}U and ^{239}Pu with the $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratio of 7.944×10^{-3} was prepared to determine the relative sensitivity factor (RSF) of Pu/U in ICP-MS measurement.

2.2. Sample preparation

Each plutonium particle on a glassy carbon planchet (Hitachi Chemicals Co. Ltd., Japan) was sampled and transferred onto each silicon wafer with a dimension of 5×5 mm (Semitec Co. Ltd., Japan) by using a micro-manipulator [11] attached to a scanning electron microscope (JSM-6700F, JEOL Co. Ltd., Japan). Each silicon wafer containing each plutonium particle was placed in an 8 mL PTFE beaker and 2 mL of deionized Milli-Q water was added. After ultrasoneration for 5 min, each silicon wafer was removed and the water was evaporated. Each plutonium particle was dissolved with the addition of 1 mL of 68% HNO_3 and 1 mL of 38% HF (TAMAPURE-AA-10, Tama chemicals Co. Ltd., Japan) on a hot plate at 200 °C and the solution was evaporated to dryness. This process was repeated three times. The final residue was dissolved with 1.22 mL of 2 M HNO_3 , and then 1.78 mL of Mill-Q water was added to make each sample solution with a matrix of 5% HNO_3 .

2.3. Instrumentation

An ICP-MS instrument (ELEMENT 1, Thermo Fisher Scientific Inc., USA) was used for measuring $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual plutonium particles. The measurements were performed on July 8 and 9, 2014. At that time, the age of plutonium in individual particles was 5.98 y. An Apex-Q desolvation system (Elemental Scientific Inc., USA) was attached to the ICP-MS instrument for sample introduction. The operating condition is compiled in Table 1. The mass bias factor assuming the following equation was determined using a 51.83 pg mL⁻¹ NBL CRM U015 standard solution:

$$R_t = R_m(1 + C)^{\Delta M} \quad (1)$$

where R_t is the certified isotope ratio, R_m is the measured isotope ratio, ΔM is a difference in mass and C is a mass discrimination factor. The RSF of Pu/U was determined by measuring the U and Pu mixed solution. Uncertainties were estimated by considering measurement variability, mass bias correction, RSF correction, process blank value subtraction, hydride correction and the certified value of the reference material.

Table 1
Analytical condition in ICP-MS.

Parameter	Setting	
<i>ICP-MS</i>		
RF power	1148	W
Cooling gas flow rate	16.0	L min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.85	L min ⁻¹
Sample gas flow rate	0.97	L min ⁻¹
Solution uptake rate	0.20	mL min ⁻¹
Sampling time per isotope	50	ms
Scan per replicate	200	
Number of replicates	5	
Resolution ($M/\Delta M$)	300	
<i>Apex-Q desolvation system</i>		
Spray chamber temperature	100	°C
Condenser temperature	2	°C
Nitrogen flow	1.5	mL min ⁻¹
Additional gas (Ar)	0.156	L min ⁻¹

3. Results and discussion

3.1. Process blank values

The amount of uranium formed by the alpha decay of plutonium is considerably small, compared to that of americium formed by the beta decay of plutonium. Therefore, the process blank values should be as low as possible. Table 2 shows the process blank values on m/z 234, 235, 236, 238, 239 and 240. Thorough washing of beakers, the use of ultra-pure reagents and sample preparation in clean hoods in a clean room with a cleanliness class of ISO 6 allowed us to reduce the blank values. The values on m/z 234, 236, 239 and 240 were less than 1.3 counts s⁻¹. However, the values on m/z 235 and 238 were relatively high and the ratio of the count rate on m/z 235 to that on m/z 238 is close to the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio of natural uranium. This implies that contamination of natural uranium occurred during the process of sample preparation.

3.2. Age determination of individual plutonium particles

Prior to the analysis of individual plutonium particles, the RSF of Pu/U was determined by measuring a solution with the $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratio of 7.944×10^{-3} . The matrix (5% HNO_3) of the solution was the same as that of sample solutions. As the result, the RSF value of Pu/U was determined to be 1.055 ± 0.004 (July 8, 2014) and 1.054 ± 0.002 (July 9, 2014). These values are much lower than those in SIMS measurement (2.25–2.49) [8].

The analysis of $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$, $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ and $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios was performed for individual eight plutonium particles with diameters ranging from 1.2 to 4.5 μm. As an example, a secondary electron image of the plutonium particle with a diameter of 1.5 μm is shown in Fig. 1. Table 3 shows the count rates of ^{234}U and ^{238}Pu and determined ages measured for individual plutonium particles. Here, the ages (t) were calculated using the following equation:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Pu}238} - \lambda_{\text{U}234}} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{R} \left(\frac{\lambda_{\text{U}234} - \lambda_{\text{Pu}238}}{\lambda_{\text{Pu}238}} \right) \right) \right] \quad (2)$$

Table 2
Process blank values on m/z 234, 235, 236, 238, 239 and 240 in ICP-MS ($n = 4$).

m/z	Counts s ⁻¹		
234	1.3	±	0.2 ^a
235	28.8	±	0.9
236	0.2	±	0.2
238	3798	±	123
239	0.4	±	0.1
240	0.4	±	0.2

^a The error represents one standard deviation.

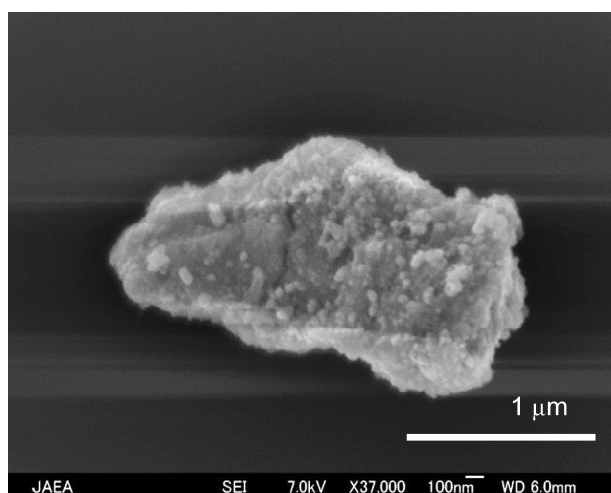


Fig. 1. A secondary electron image of a plutonium particle.

where λ_{Pu238} and λ_{U234} are the decay constants of ^{238}Pu and ^{234}U isotopes, and R is the $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$ ratio. As the result, only one particle gives an accurate age (5.97 y) and the ages for two particles are negative values (noted as “Not determined” in Table 3). These are due to the high process blank value on m/z 238. The ages determined based on the $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ ratios are consistent with the reference age for four particles as shown in Table 4. However, one particle gives a negative age (noted as “Not determined” in Table 4), which is due to the high process blank value on m/z 235. Therefore, the use of these ratios ($^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$ and $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$) is not suitable for plutonium age determination in this method because of the contamination of natural uranium during the process of sample preparation. Chen et al. also mentioned that the $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$ and $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ ratio determination with ICP-MS was not adopted due to the potential contamination of natural uranium [3].

Table 5 shows the count rates of ^{236}U and ^{240}Pu and determined ages measured for individual plutonium particles. The determined ages are from 4.16 to 5.99 y and the expanded uncertainties ($k = 2$) are within 2.76. The ages are in good agreement with the reference age within the expanded uncertainties. The low process blank values on m/z 236 and 240 less than 0.4 counts s^{-1} allowed determining $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios accurately for all particles. Based on 3σ criterion, the detection limit is calculated to be 0.14 fg for ^{236}U by considering the sensitivity of 13.1 counts s^{-1} ppq $^{-1}$. This corresponds to 0.22 pg of ^{240}Pu in the plutonium sample with an age of 5.98 y. The relative expanded uncertainties ($k = 1$) in this work (4.3–26.0%) are worse than those obtained for individual plutonium particles with other techniques using chemical separation [6,7]. Shinonaga et al. determined the ages with the relative expanded uncertainties within 8.6% for individual

Table 3

Count rates of ^{234}U and ^{238}Pu isotopes in individual plutonium particles and determined ages.

Particle no.	Counts s^{-1}		Determined age (y)
	^{234}U	^{238}Pu	
1	9.7 ± 0.6^a	3820 ± 36^a	8.36 ± 3.78^b
2	3.2 ± 0.4	4176 ± 40	0.45 ± 0.17
3	31.8 ± 1.6	4297 ± 31	5.97 ± 0.96
4	3.9 ± 0.3	3995 ± 45	1.62 ± 0.53
5	16.3 ± 1.6	2250 ± 29	Not determined
6	3.2 ± 0.3	3454 ± 74	Not determined
7	29.6 ± 1.0	4572 ± 27	4.30 ± 0.41
8	18.7 ± 0.7	4436 ± 33	3.24 ± 0.50
Reference age			5.98

^a The error represents one standard deviation.

^b The error represents the expanded uncertainties ($k = 2$).

Table 4

Count rates of ^{235}U and ^{239}Pu isotopes in individual plutonium particles and determined ages.

Particle no.	Counts s^{-1}		Determined age (y)
	^{235}U	^{239}Pu	
1	37.2 ± 3.0^a	65004 ± 717^a	4.57 ± 2.74^b
2	34.6 ± 1.3	21130 ± 254	10.14 ± 3.76
3	67.4 ± 3.9	243117 ± 1743	5.33 ± 0.89
4	32.6 ± 1.2	24031 ± 192	3.66 ± 3.16
5	34.3 ± 2.3	113667 ± 1067	1.27 ± 1.22
6	27.1 ± 1.2	19027 ± 207	Not determined
7	63.1 ± 1.5	218979 ± 1582	5.00 ± 0.38
8	55.1 ± 2.1	145323 ± 1336	5.70 ± 0.92
Reference age			5.98

^a The error represents one standard deviation.

^b The error represents the expanded uncertainty ($k = 2$).

plutonium particles with an age of 35.9 y [6]. In a previous paper [7], we analyzed individual plutonium particles with a younger age (3.9 y) and determined the ages with the relative expanded uncertainties within 12.3%. In these works, $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratios were measured after chemical separation to calculate plutonium ages. In the present study, we analyzed $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios for age determination, since the use of $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratios was impossible due to the isobaric interferences between ^{241}Am and ^{241}Pu in ICP-MS measurement without prior chemical separation. The longer half-life of ^{240}Pu than ^{241}Pu leads to the production of smaller amount of ^{236}U than ^{241}Am . This is a reason that the uncertainties are worse than those in the previous studies. However, the technique in the present study is simple, rapid and suitable for routine analysis of a number of particles because no chemical separation is necessary.

4. Conclusions

In the present study, a simple technique by ICP-MS without prior chemical separation was developed for the age determination of individual plutonium particles. The use of $^{238}\text{Pu}/^{234}\text{U}$ and $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ ratios was not suitable for age determination because of the contamination of natural uranium during the process of sample preparation. In contrast, the ages calculated from the $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios corresponded to the reference age (5.98 y) within the expanded uncertainty ($k = 2$). However, the uncertainties were worse than those in other studies which determined ages from $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ ratios after chemical separation. This means that the developed technique is effective to analyze a number of particles with moderate uncertainties. This advantage is useful for the measurement of samples with a mixture of plutonium particles having different ages, which is especially important in a field of nuclear safeguards.

Table 5

Count rates of ^{236}U and ^{240}Pu isotopes in individual plutonium particles and determined ages.

Particle no.	Counts s^{-1}		Determined age (y)
	^{236}U	^{240}Pu	
1	9.7 ± 0.7^a	15593 ± 164^a	5.51 ± 0.83^b
2	2.5 ± 0.7	5084 ± 66	4.16 ± 2.16
3	36.9 ± 3.1	58461 ± 445	5.66 ± 0.88
4	3.6 ± 0.5	5773 ± 32	5.34 ± 1.56
5	17.1 ± 1.7	27331 ± 296	5.59 ± 1.04
6	3.2 ± 0.8	4579 ± 28	5.99 ± 2.76
7	29.6 ± 1.4	52668 ± 374	5.01 ± 0.43
8	21.7 ± 2.7	34946 ± 359	5.54 ± 1.19
Reference age			5.98

^a The error represents one standard deviation.

^b The error represents the expanded uncertainty ($k = 2$).

Acknowledgments

This work was performed under the auspices of the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors wish to thank Mr. T. Onodera for sample preparation, Mr. Y. Takahashi for ICP-MS measurement, Mr. N. Kohno and Mr. T. Watanabe for particle production.

References

- [1] K. Mayer, M. Wallenius, Z. Varga, Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material, *Chem. Rev.* 113 (2013) 884–900.
- [2] M. Wallenius, K. Mayer, Age determination of plutonium material in nuclear forensics by thermal ionisation mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 234–238.
- [3] Y. Chen, Z. Chang, Y. Zhao, J. Zhang, J. Li, F. Shu, Studies on the age determination of trace plutonium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281 (2009) 675–678.
- [4] D.L. Donohue, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *J. Alloys Compd.* 11 (1998) 271–273.
- [5] D.L. Donohue, Strengthened nuclear safeguards, *Anal. Chem.* 74 (2002) 28A–35A.
- [6] T. Shinonaga, D.L. Donohue, A. Ciurapinski, D. Klose, Age determination of single plutonium particles after chemical separation, *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 95–98.
- [7] Y. Miyamoto, F. Esaka, D. Suzuki, M. Magara, Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma mass spectrometer, *Radiochim. Acta* 111 (2013) 745–748.
- [8] M. Wallenius, G. Tamborini, L. Koch, The age of plutonium particles, *Radiochim. Acta* 89 (2001) 55–58.
- [9] C.G. Lee, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura, Combined application of alpha-track and fission-track techniques for detection of plutonium particles in environmental samples prior to isotopic measurement using thermo-ionization mass spectrometry, *Talanta* 85 (2011) 644–649.
- [10] D. Suzuki, Y.S. Kokubu, C.G. Lee, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura, Isotope ratio analysis of individual plutonium and uranium–plutonium mixed oxide particles by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating method, *Chem. Lett.* 41 (2012) 90–91.
- [11] F. Esaka, K.T. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, K. Watanabe, Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry, *Talanta* 71 (2007) 1011–1015.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Direct isotope ratio analysis of individual uranium–plutonium mixed particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry



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

Research Group for Analytical Chemistry, Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

HIGHLIGHTS

- U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18 and 70 were produced.
- U and Pu isotope ratios were determined by TIMS for particles without prior chemical separation.
- Accurate values were obtained for all isotope ratios, except the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 June 2014

Received in revised form

5 September 2014

Accepted 14 November 2014

Available online 20 November 2014

Keywords:

U–Pu mixed particle

U/Pu ratios

Isotope ratio analysis

TIMS

ABSTRACT

Uranium and plutonium isotope ratios in individual uranium–plutonium (U–Pu) mixed particles with various U/Pu atomic ratios were analyzed without prior chemical separation by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Prior to measurement, micron-sized particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18, and 70 were produced from uranium and plutonium certified reference materials. In the TIMS analysis, the peaks of americium, plutonium, and uranium ion signals were successfully separated by continuously increasing the evaporation filament current. Consequently, the uranium and plutonium isotope ratios, except the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, were successfully determined for the particles at all U/Pu ratios. This indicates that TIMS direct analysis allows for the measurement of individual U–Pu mixed particles without prior chemical separation.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Isotopic compositions and elemental abundances of nuclear materials are employed as characteristic fingerprints to identify nuclear activities for nuclear safeguards and forensics (Donohue, 1998; Mayer et al., 2005; Wallenius et al., 2007). In particular, the characterization of individual micron-sized particles in environmental samples taken at nuclear facilities is useful for revealing undeclared nuclear activities. For example, analytical methods to determine plutonium isotope ratios in individual particles have been developed with thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Esaka et al., 2010; Lee et al., 2012; Miyamoto et al., 2013; Shinonaga et al., 2009; Suzuki et al., 2012).

Continued use of uranium–plutonium (U–Pu) mixed oxides as fuels for commercial nuclear power plants is expected. Therefore,

several analytical techniques have been developed to characterize U–Pu mixed samples (Esaka et al., 2011; Lee et al., 2012; Ranebo et al., 2010; Suzuki et al., 2012), which are also important for nuclear safeguards and forensics. In several cases, complex chemical separation processes must be conducted prior to analysis of the uranium and plutonium isotope ratios in U–Pu mixed samples with TIMS and ICP-MS. In previous works (Lee et al., 2012; Suzuki et al., 2012), we developed a technique using TIMS for isotope ratio measurements without prior chemical separation, and we applied it to the analysis of individual U–Pu mixed particles with a U/Pu ratio of 1. In this technique, the peaks of americium, plutonium, and uranium ion signals were successfully separated by continuously increasing the evaporation filament current during analysis. However, no measurements of U–Pu mixed particles over a wide range of U/Pu ratios were performed. Raptis et al. (2013) measured U–Pu mixed solutions with U/Pu ratios ranging from 0.1 to 100 by TIMS without prior chemical separation and accurately determined the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios. However, the isobaric interferences of ^{241}Am to ^{241}Pu peaks made

* Corresponding author. Fax: +81 29 282 6806.

E-mail address: suzuki.daisuke@jaea.go.jp (D. Suzuki).

Table 1
U/Pu ratios of mixed solutions and produced particles.

Mixed solutions	Produced particles		
	Ratio ^a	Uncertainty ^b	
97	70	±	24
19	18	±	4
8.8	9.5	±	0.4
3.9	4.6	±	0.7
1.0	1.0	±	0.2

^a Values show the average of three individual particles.

^b Uncertainty, which corresponds to one standard deviation of three ratios obtained for three individual particles.

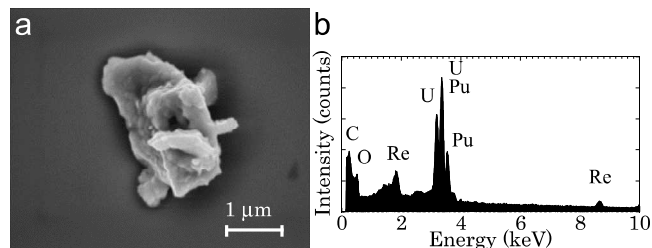


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDX spectrum of a U–Pu mixed particle produced with a U/Pu ratio of 1.

it impossible to accurately determine the $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios. Furthermore, the determined $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios were lower than the certified values because of the isobaric interferences of the ^{238}Pu to ^{238}U peaks.

In the present work, we evaluated whether our analytical technique could be applied to samples with various U/Pu ratios. For this evaluation, we produced micron-sized U–Pu mixed particles with U/Pu atomic ratios of 1, 5, 10, 18, and 70 from uranium and plutonium certified reference materials. For these particles, the isotope ratios of uranium and plutonium were determined by TIMS without prior chemical separation.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Uranium and plutonium certified reference materials (CRM U-010, New Brunswick Laboratory, USA and SRM 947, New Bureau of Standards, USA, respectively) were dissolved and used to produce U–Pu mixed particles (SRM 947 is currently supplied as CRM 137 from New Brunswick Laboratory, USA.). The plutonium solution was purified using an anion exchange on July 14, 2008, to remove uranium and americium by the following procedure. After adjusting the oxidation state to Pu^{4+} , solution was conditioned with a mixture of 10 M HCl and 0.1 M HNO_3 as a feed solution. The solution was loaded onto an anion-exchange column (MCI GEL, CA08Y, Mitsubishi Chemical Corp., Japan). A mixed 10 M HCl and 0.1 M HNO_3 solution was pipetted into the column to remove americium, and then uranium was removed with an 8 M HNO_3 solution. Plutonium was then eluted with a 1 M HCl solution. The uranium solution was also purified to remove thorium, which is an alpha-decay product of uranium, by the following procedure. The feed solution, which was conditioned with a mixed 10 M HCl and 0.1 M HNO_3 solution, was loaded onto an anion-exchange column (DIAION, SA#100, Mitsubishi Chemical Corp., Japan), and a 10 M HCl solution was pipetted into the column to remove thorium, and then uranium was eluted with a 0.3 M HCl solution. The purified uranium and plutonium solutions were diluted to concentrations

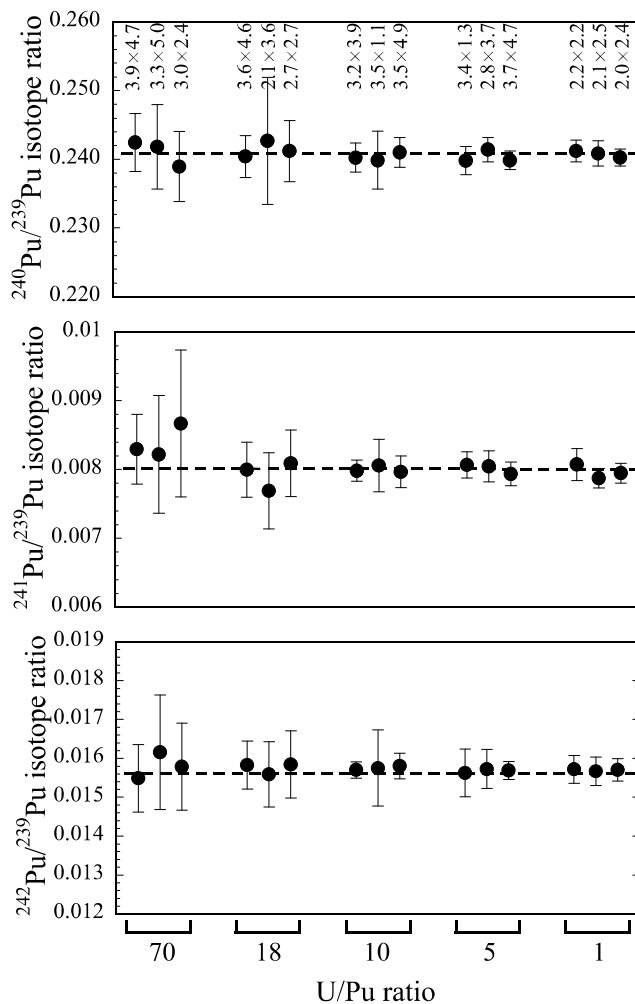


Fig. 2. Plutonium isotope ratios measured for individual U–Pu mixed particles produced with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18, and 70. Dotted lines represent the expected values. These values were corrected for radioactive decay as of the measurement date. Error bars represent the expanded uncertainties ($k=2$). Particle sizes with length and width (μm) are indicated in the figure.

of 93.2 $\mu\text{g/g}$ and 2.94 $\mu\text{g/g}$, respectively. The concentrations of uranium and plutonium were determined by means of isotope dilution mass spectrometry using ICP–MS. Relative expanded uncertainties ($k=2$) of the uranium and plutonium concentrations were 0.54% and 0.55%, respectively. The diluted solutions were pipetted into five quartz glass beakers to form solutions with U/Pu ratios of 1, 4, 9, 19, and 97. The total amount of uranium and plutonium in each beaker was adjusted to approximately 50 μg . To ensure that the uranium and plutonium solutions were mixed homogeneously, the solution in each beaker was evaporated to dryness, and the dried residue was dissolved in 4 mL of 8 M HNO_3 . After evaporating this solution, the dried residue was dissolved in 0.2 mL of 8 M HNO_3 . The solution was transferred to a Teflon vessel and then evaporated to dryness, leaving a concentrated residue in a small spot; this dried residue was dissolved in 2.5 μL of 8 M HNO_3 . The solution was pipetted into a small quartz test tube and then evaporated to dryness. The test tube containing the dried residue was heated at 700 $^\circ\text{C}$ for 20 s to calcine the residue for conversion into its oxide form. After cooling, 10 μL of *n*-dodecane was added to the test tube, and the calcined residue was pulverized with a quartz glass rod to produce particles. After the addition of 90 μL of *n*-dodecane, the test tube was placed in an ultrasonic bath for 5 min to disperse the particles in the

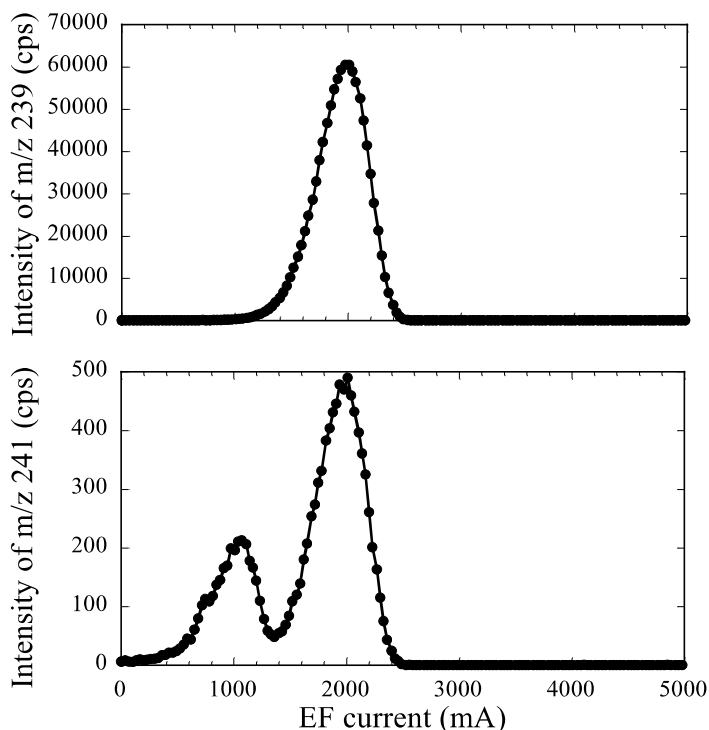


Fig. 3. TIMS signal profiles of m/z 239 (upper) and m/z 241 (lower) in a U–Pu mixed particle with a U/Pu ratio of 1. The peaks of the americium and plutonium ion signals appear at currents of approximately 1000 mA and 2000 mA, respectively. Accurate $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios were determined by calculating the isotope ratios using signals above 1400 mA.

n-dodecane solution. The suspension (2.5 μL) was pipetted onto a Si planchet with a diameter of 25 mm (Nihon Exceed Co. Ltd., Japan). The n-dodecane solution on the Si planchet was evaporated to dryness, and the U–Pu mixed particles were then obtained on the planchet.

2.2. Measurement

The Si planchet containing U–Pu mixed particles and evaporation filaments for TIMS were introduced into the chamber of a scanning electron microscope (SEM; JSM-6700F, Jeol Co. Ltd., Japan). Individual particles were then picked up and transferred onto the center of each filament using a micro-manipulator attached to the SEM (Esaka et al., 2007).

The morphology and elemental composition of each particle were determined using the SEM equipped with an energy dispersive X-ray detector (SEM-EDX). A 15-kV electron beam was used to obtain secondary electron images, and a 20-kV beam was used to conduct elemental analysis.

Isotope ratios of uranium and plutonium were analyzed with a TIMS instrument (TRITON, Thermo Fisher Scientific, USA) equipped with a secondary electron multiplier. A double filament assembly with zone-refined rhenium filaments (Thermo Fisher Scientific, USA) was used for measurement. During the isotope ratio measurement with TIMS, the evaporation filament current was continuously increased. This method was developed to measure isotope ratios of samples with trace amounts ranging from sub to several dozen picograms (Lee et al., 2012; Suzuki et al., 2012). Here ions emitted from the sample were detected with continuously increasing evaporation filament current. Then, a portion of the signals was used to calculate the isotope ratios. In this work, the current was increased up to 5000 mA with a heating rate of 100 mA min^{-1} . For uranium measurement, signal acquisition times of ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , and ^{238}U were set to 4, 4, 4, and 2 s, respectively. For plutonium measurement, the acquisition times of

^{238}Pu , ^{241}Pu , and ^{242}Pu were 4 s and those of ^{239}Pu and ^{240}Pu were 2 s. Mass fractionation was corrected by measuring the isotope ratios in the certified reference material solutions CRM U-350 (35% ^{235}U enriched, NBL, USA) for uranium and SRM 947 (NBS, USA) for plutonium. Mass fractionation factors for each isotope ratio were calculated from the measured ratio and the reference data as shown in the following equation:

$$\text{mass fractionation factor} = R_{\text{CV}}/R_{\text{M}} \quad (1)$$

where R_{CV} is the certified (expected) value of isotope ratio, R_{M} is the measured isotope ratio value. All isotope ratios data reported below in this work were propagated uncertainties accompanying with the mass fractionation factor.

Ratios of U/Pu in the produced particles were analyzed using a high-resolution ICP-MS (ELEMENT 1, Thermo Fisher Scientific, USA) equipped with an Apex-Q desolvation system (Elemental Scientific Inc., USA). Individual particles were picked up and transferred onto each small piece of Si wafer with dimensions of 5 \times 5 mm (Semitec Co. Ltd., Japan) using the SEM. The particles were dissolved with an 8 M HNO_3 solution. After dissolution, the solution was conditioned in a 0.81 M HNO_3 solution for the ICP-MS measurement. The U/Pu ratio was obtained from the signal intensity ratios of ^{235}U and ^{239}Pu . The difference between U and Pu sensitivity was determined and corrected using a mixed-calibration solution of U and Pu. This calibration solution was prepared from weight-controlled Pu (SRM 947) and natural U solutions. The $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio was 126.5, and the relative sensitivity factor of Pu/U in this ICP-MS measurement was 1.055. The details of measurement conditions used for ICP-MS are described in our previous work (Esaka et al., 2011).

3. Results and discussion

Table 1 lists U/Pu ratios of the produced particles. Three individual particles for each U/Pu ratio were measured. The U/Pu

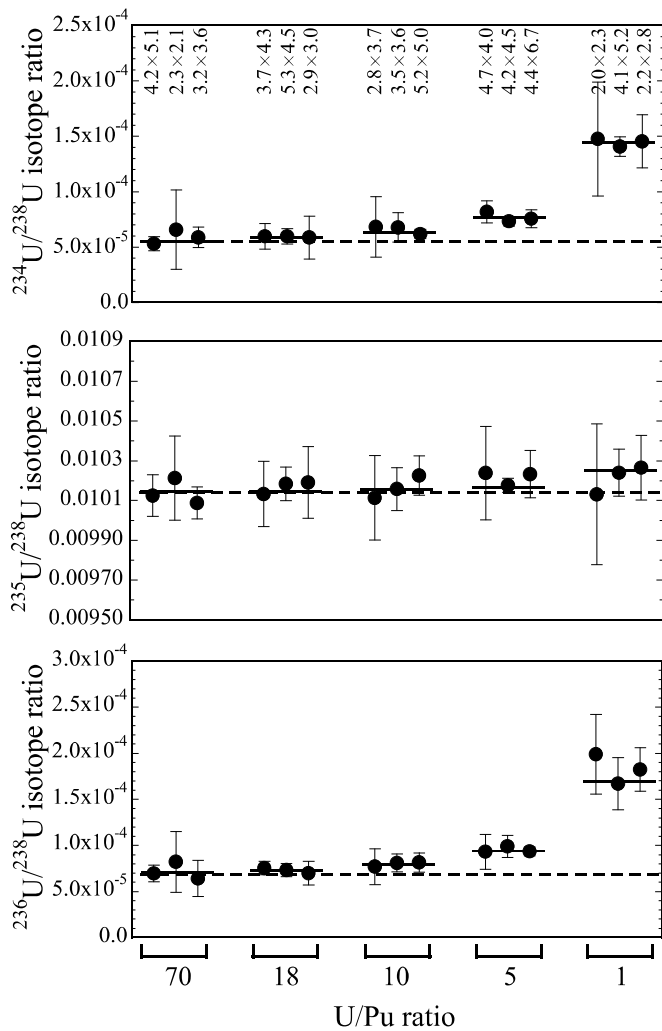


Fig. 4. Uranium isotope ratios measured for individual U–Pu mixed particles produced with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18, and 70. Dotted lines represent the certified values issued by the supplier of the certified materials. Solid lines represent the expected values calculated by considering the certified values and contribution from the alpha decay of ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{242}Pu isotopes. Error bars represent the expanded uncertainties ($k=2$). Particle sizes with length and width (μm) are indicated in the figure.

ratio values of the produced particle are averages and standard deviations of three ratios obtained in the measurements of three individual particles. The U/Pu ratio for the particles produced with a U/Pu ratio of 97 was low compared with that of the mixed solution. Other U/Pu ratios for the produced particles were in good agreement with those of the mixed solutions. Although production of the particles with a high U/Pu ratio (i.e., ratio of 97) required further examination, production of the particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, and 18 was successfully accomplished. The U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 5, 10, 18, and 70 were used for isotope ratio analysis in this work.

Fig. 1 shows an SEM image and an EDX spectrum of a U–Pu mixed particle with a U/Pu ratio of 1 on a filament. The EDX spectrum has the peaks assigned to uranium and plutonium in addition to those attributed to carbon, oxygen, and rhenium. The carbon and rhenium peaks are from the surface contaminants and evaporation filament material, respectively. The EDX spectrum indicates that the particle contains uranium and plutonium, as described in Ranebo et al. (2010). Oxygen signals obviously exceeded background levels, and were detected from the particles, but the quantitative evaluation of oxygen ratio to metals could not be carried out.

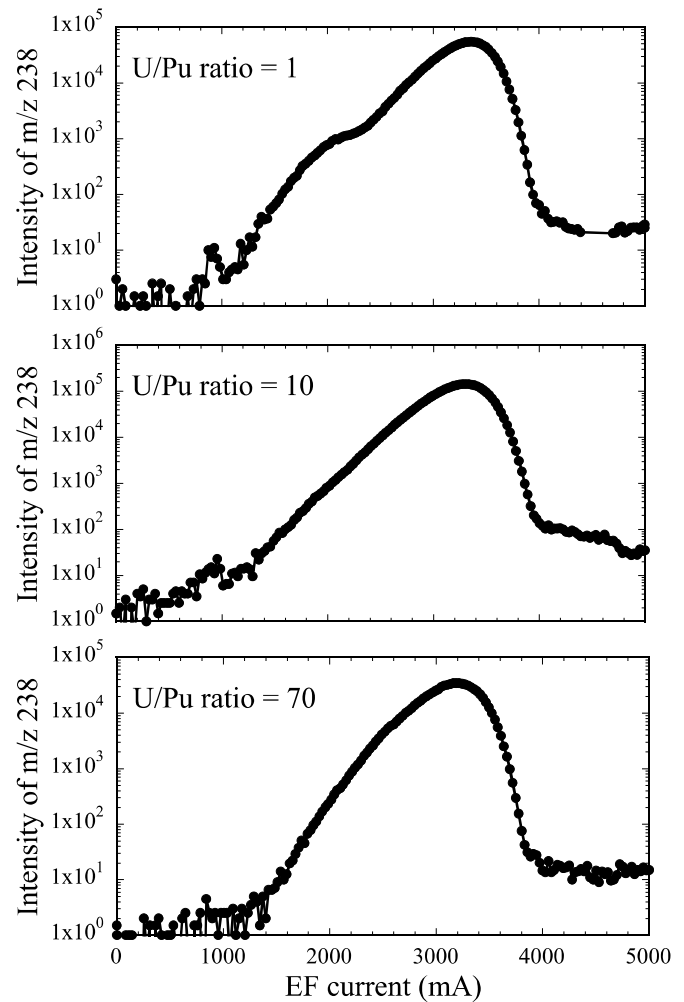


Fig. 5. TIMS signal profiles of m/z 238 for U–Pu mixed particles with U/Pu ratios of 1, 10, and 70. The peaks of the uranium ion signals appear at a current of approximately 3200 mA.

The isotope ratios of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ measured with TIMS are shown in Fig. 2. Here three individual particles were measured at each U/Pu ratio. The expected values as of the measurement date were calculated from the certified values of the reference material by considering the radioactive decay of plutonium isotopes. All isotope ratios correspond to the expected values. The relative expanded uncertainties ($k=2$) for the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ were less than 3.8%, 12.3%, and 9.1%, respectively. The U–Pu mixed particles contain ^{241}Am from the beta decay of ^{241}Pu because the plutonium solution used to produce the U–Pu mixed particles was purified about five years ago. $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios higher than the expected values were obtained with the direct analysis of U–Pu mixed particles by a conventional method using secondary ion mass spectrometry in our previous work; this was because of the isobaric interferences of ^{241}Am to ^{241}Pu peaks (Esaka et al., 2011). In this work, accurate $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios were obtained for all particles. Relative deviations of the obtained $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios from the expected value were between -4.0% and 8.2% . Fig. 3 shows the typical signal profiles of m/z 239 and 241 obtained for a U–Pu mixed particle with a U/Pu ratio of 1. The signal profile of m/z 239 assigned to ^{239}Pu shows a peak at a current of approximately 2000 mA. There were two peaks at approximately 1000 mA and 2000 mA in the profile of m/z 241. The latter peak could be assigned to ^{241}Pu , because the peak position matched with that of ^{239}Pu . The former peak could be assigned to ^{241}Am , which originated from the beta decay product of

^{241}Pu . Accurate $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios were determined by calculating the isotope ratios using the signals above 1400 mA. A main reason of the peak split is the difference in the vapor pressure between americium and plutonium. Since americium has systematically higher vapor pressure than plutonium (Honig and Kramer, 1969), the Am peak appeared at a lower temperature, i.e., lower evaporation filament current.

Fig. 4 shows the isotope ratio results of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ measured for three individual particles at each U/Pu ratio. The expected values in Fig. 4 were calculated by considering the certified values and amounts of ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , and ^{238}U isotopes produced by the alpha decay of ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{242}Pu isotopes, respectively. As shown in Fig. 4, all uranium isotope ratios are in good agreement with the expected values. The relative expanded uncertainties ($k=2$) of the ratios were less than 3.5% for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio and those of the other ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, called as minor isotope ratios, were less than 54% and 40%, respectively.

As shown in Fig. 4, the uranium isotope ratios were successfully determined without obvious isobaric interferences from ^{238}Pu . The ^{238}Pu originally contained in the SRM 947 solution (0.29 wt% in abundance ratio as of Oct. 1971), and included in the particles measured in this work ($^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ atomic ratios; below 0.0022). Contribution of this ^{238}Pu to the uranium isotope ratios was less than approximately 0.2%. This contribution was small enough comparing to the expanded uncertainties accompanying with the determined uranium isotope ratios. The influence of ^{238}Pu on the results of uranium isotope ratio measurement was negligible in this work. In U–Pu mixed oxides as fuels for commercial nuclear power plants, an assumed maximum ratio of $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ in the fuels is estimated to be approximately 0.04 (Aggarwal et al., 2007; Karande et al., 2010), which is 20 times larger than those of the samples measured in this work. Typical signal profiles of m/z 238 in the particles with the U/Pu ratios of 1, 10, and 70 are shown in Fig. 5. The peak for the uranium ion signals appear at a current of approximately 3200 mA, and uranium isotope ratios are usually determined using the signals above 2900 mA. As shown in Fig. 3, the peak position is different from that of the plutonium ion signal, which appears at approximately 2000 mA and decreased to background levels at the 2900 mA. Therefore the direct determination of uranium isotope ratios would be possible without obvious isobaric interferences of ^{238}Pu even though the sample has a $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ atomic ratio of 0.04. In previous works, we determined the isotope ratios of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ for individual U–Pu mixed particles with a U/Pu ratio of 1 and $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ atomic ratio of approximately 0.004, and the particles were produced from CRM U-500 (50% ^{235}U enriched, NBL, USA) and SRM 947 solutions (Lee et al., 2012; Suzuki et al., 2012). In this work, the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios could not be determined because the ^{238}Pu peak was overlapped by the tail of the ^{238}U peak. The particles with high $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratio are available for $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio measurement under the condition on the heating rate of 100 mA min^{-1} . It may be possible to separate the peaks of Pu and U by applying a lower heating rate. However, it would decrease signal intensities, which leads to larger measurement uncertainties. For isotopic analysis of the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio in a particle with a low $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratio, additional pretreatment, including chemical separation of uranium and plutonium, prior to TIMS analysis is required. The determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in individual U–Pu mixed particles by TIMS without prior chemical separation has the potential to be a powerful tool for nuclear safeguards.

4. Conclusions

The isotope ratios of uranium and plutonium in individual U–Pu mixed particles with various U/Pu ratios were analyzed by

TIMS without prior chemical separation. Consequently, uranium and plutonium isotope ratios, except the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, were successfully and accurately determined for all examined particles. This indicates that this analytical technique can be a powerful tool for nuclear safeguards and forensics. For the determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios with low $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratios, a combination with pretreatment, including chemical separation of plutonium and uranium, should be recommended to reduce the overlap of the ^{238}Pu peak by the ^{238}U peak tail. For particles with sufficient high $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ ratios, the $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in individual U–Pu mixed particles can be accurately determined without any pretreatment.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Nuclear Regulation Authority, Japan. The authors would like to thank Mr. N. Kohno and Mr. T. Watanabe for particle production, Mr. T. Onodera for sample preparation and Mr. K. Kanazawa for TIMS measurement.

References

- Aggarwal, S.K., Alamelu, D., Khodade, P.S., Shah, P.M., 2007. Determination of ^{238}Pu in plutonium bearing fuels by thermal ionization mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 273, 775–778.
- Donohue, D.L., 1998. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *J. Alloys Compd.* 271–273, 11–18.
- Esaka, F., Magara, M., Suzuki, D., Miyamoto, Y., Lee, C.G., Kimura, T., 2010. Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 83, 569–573.
- Esaka, F., Esaka, K.T., Lee, C.G., Magara, M., Sakurai, S., Usuda, S., Watanabe, K., 2007. Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry. *Talanta* 71, 1011–1015.
- Esaka, F., Magara, M., Suzuki, D., Miyamoto, Y., Lee, C.G., Kimura, T., 2011. Feasibility study of isotope ratio analysis of individual uranium–plutonium mixed oxide particles with SIMS and ICP-MS. *Mass Spectrom. Lett.* 2, 80–83.
- Honig, R.E., Kramer, D.A., 1969. Vapor pressure data for the solid and liquid elements. *RCA Rev.* 30, 285–305.
- Karande, A.P., Fulzele, A.K., Prakash, A., Afzal, Md, Panakkal, J.P., Kamath, H.S., 2010. Determination of $\text{PuO}_2\%$ in power reactor mixed oxide fuel blends (0.4–44% PuO_2) by neutron well co-incidence counting technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284, 451–455.
- Lee, C.G., Suzuki, D., Saito-Kokubu, Y., Esaka, F., Magara, M., Kimura, T., 2012. Simultaneous determination of plutonium and uranium isotope ratios in individual plutonium–uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 314, 57–62.
- Mayer, K., Wallenius, M., Ray, I., 2005. Nuclear forensics – a methodology providing clues on the origin of illicitly trafficked nuclear materials. *Analyst* 130, 433–441.
- Miyamoto, Y., Esaka, F., Suzuki, D., Magara, M., 2013. Precise age determination of a single plutonium particle using inductively coupled plasma spectrometer. *Radiochim. Acta* 101, 745–748.
- Ranebo, Y., Niagolova, N., Erdmann, N., Eriksson, M., Tamborini, G., Betti, M., 2010. Production and characterization of monodisperse plutonium, uranium, and mixed uranium–plutonium particles for nuclear safeguard applications. *Anal. Chem.* 82, 4055–4062.
- Raptis, K., Duhamel, G., Ludwig, R., Balsley, S., Bürger, S., Mayorov, V., Koepf, A., Hara, S., Itoh, Y., Yamaguchi, K., Yamaguchi, T., Ninagawa, J., 2013. Measurement of non-separated U/Pu samples: optimization of TIMS procedures for safeguards purpose at Rokkasho on-site laboratory. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 585–592.
- Shinonaga, T., Donohue, D., Ciurapinski, A., Klose, D., 2009. Age determination of single plutonium particles after chemical separation. *Spectrochim. Acta Part B* 64, 95–98.
- Suzuki, D., Saito-Kokubu, Y., Lee, C.G., Esaka, F., Magara, M., Kimura, T., 2012. Isotope ratio analysis of individual plutonium and uranium–plutonium mixed oxide particles by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating method. *Chem. Lett.* 41, 90–91.
- Wallenius, M., Lützenkirchen, K., Mayer, K., Ray, I., de las Heras, L.A., Betti, M., Cromboom, O., Hild, M., Lynch, B., Nicholl, A., Ottmar, H., Rasmussen, G., Schubert, A., Tamborini, G., Thiele, H., Wagner, W., Walker, C., Zuleger, E., 2007. Nuclear forensic investigations with a focus on plutonium. *J. Alloys Compd.* 444–445, 57–62.