

平成29年度保障措置環境分析調査

(委託事業調査報告書)

2018年3月

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構

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.....	1
1.1. 事業の背景.....	1
1.2. 事業の概要.....	2
1.3. 事業を実施した施設の概要.....	2
1.3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR).....	3
1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF).....	3
1.4. 平成 29 年度における事業計画.....	4
2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析.....	5
2.1. 試料受入.....	5
2.2. 試料分析に先立つ不純物測定.....	5
2.3. バルク分析技術.....	5
2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法).....	6
2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法).....	6
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.....	7
3.1. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の維持管理.....	7
3.2. 高度環境分析研究棟(CLEAR)の清浄度管理.....	7
3.3. 試験設備の維持管理.....	8
4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発.....	10
4.1. 誘導結合プラズマ質量分析における分析条件の検討.....	10
4.2. 低濃縮ウラン標準溶液を用いたウラン精製時期推定.....	11
5. 分析手法適応化試験.....	13
5.1. バルク分析技術(CLEAR).....	13
5.2. バルク分析技術(NUCEF).....	14
5.3. パーティクル分析技術(SIMS 法).....	15
5.4. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法).....	18
5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験.....	20
5.6. 試料分析に先立つ不純物測定.....	22
5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査.....	22
6. 反証のための環境サンプルの分析.....	24
7. 終わりに.....	25
7.1. 平成 29 年度の総括.....	25

7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援 (JASPAS)	26
7.3. IAEA への技術貢献	26
7.4. 今後の課題.....	26
8. 略語一覧.....	27
9. 用語集	28
10. 学会発表実績	84

付録

付録-1 : Analytical Methods.....	86
付録-2 : 第77回分析化学討論会	87
付録-3 : 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry.....	88
付録-4 : 第61回放射化学討論会	89
付録-5 : 日本分析化学会第66年会.....	90
付録-6 : 第14回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会	91

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	31
図-2. 2	: γ 線測定用試料容器	32
図-2. 3	: バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要	33
図-2. 4	: 環境試料の化学分離スキーム	34
図-2. 5	: ホットセル試料の化学分離スキーム	35
図-2. 6	: SIMS法の分析手順	36
図-2. 7	: FT-TIMS法の分析手順	37
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(Aエリア)	38
図-3. 2	: 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化(Bエリア)	39
図-3. 3	: (新)全反射蛍光X線分析装置の外観写真	40
図-3. 4	: (旧)全反射蛍光X線分析装置を用いて得られたX線スペクトル	41
図-3. 5	: (新)全反射蛍光X線分析装置を用いて得られたX線スペクトル	42
図-3. 6	: 放射線測定装置の外観写真	43
図-3. 7	: 放射線測定装置により得られたCo-60標準線源の γ 線スペクトル	44
図-4. 1	: 各Pu濃度におけるスキャン数と同位体比測定精度との関係	45
図-4. 2	: 各Pu濃度におけるスキャン数と保証値からの偏差との関係	46
図-4. 3	: ウラン分析試料の精製・分離スキーム	47
図-4. 4	: ウラン標準試料(NBS U100)中のウランの精製時期分析結果	48
図-5. 1	: バルク分析用イオン交換分離実験の概要	49
図-5. 2	: 検討した溶離液組成でイオン交換分離したウランとプルトニウムの溶離曲線	50
図-5. 3	: 試料A ①APM測定後の同位体比分析結果	51
図-5. 4	: 試料A ②粒子マニピュレーション後の同位体比分析結果	52
図-5. 5	: 試料A ③粒子マニピュレーションおよびAPMスクリーニング後の同位体比分析結果	53
図-5. 6	: 試料B ①APM測定後の同位体比分析結果	54
図-5. 7	: 試料B ②粒子マニピュレーション後の同位体比分析結果	55
図-5. 8	: 試料B ③粒子マニピュレーションおよびAPMスクリーニング後の同位体比分析結果	56
図-5. 9	: ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料(グラファイト添加なし)の信号強度プロ	

ファイル.....	57
図-5. 10 : ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料(グラファイト添加あり)の信号強度プロファイル.....	58
図-5. 11 : 波長785 nmのレーザー光源とレーザー導入用ミラー.....	59
図-5. 12 : 波長785 nmのラマン分光測定用フィルター.....	60
図-5. 13 : 倍率23000倍におけるウラン微粒子(UO ₂)の電子顕微鏡像.....	61
図-5. 14 : 波長785 nm、0.1 mWのレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中のUO ₂ 粒子のラマンスペクトル変化.....	62
図-5. 15 : 波長785 nm、0.3 mWのレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中のUO ₂ 粒子のラマンスペクトル変化.....	63
図-5. 16 : 波長785 nm、0.7 mWのレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中のUO ₂ 粒子のラマンスペクトル変化.....	64
図-5. 17 : 粒径約2 μmのUO ₂ 粒子の電子顕微鏡像.....	65
図-5. 18 : 粒径約2 μmのUO ₂ 粒子のラマンスペクトル.....	66
図-5. 19 : 粒径約3 μmのU010ウラン標準(U ₃ O ₈)粒子の電子顕微鏡像.....	67
図-5. 20 : 粒径約3 μmのU010ウラン標準(U ₃ O ₈)粒子のラマンスペクトル.....	68

表のリスト

表-1. 1	： 年次計画(平成8年度-平成19年度)	69
表-1. 2	： 年次計画(平成20年度-平成24年度)	70
表-1. 3	： 年次計画(平成25年度-平成27年度)	71
表-1. 4	： 開発項目一覧.....	72
表-1. 5	： 分析手法に付随した開発項目	74
表-3. 1	： 清浄度管理作業一覧(平成29年度)	76
表-3. 2	： 設備保守作業一覧(平成29年度)	77
表-4.1	： 低濃縮ウラン(NBS U100)溶液中のウランの精製時期分析結果.....	79
表-5. 1	： 検討した分離法における溶離分画毎の元素回収率	80
表-5. 2	： 新規 ²³³ Uスパイクを用いた標準ウラン定量分析結果.....	81
表-5. 3	： ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料の同位体比測定結果.....	82
表-5. 4	： ラウンドロビン試験測定結果.....	83

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 年から検討を開始し 2 年間で方策を取りまとめた) を提出し、1995 年 6 月の IAEA 理事会において、「93+2 計画」で提案された新しい保障措置方策の一部の導入が決定された。これは、未申告原子力活動の探知を技術的目標とした既存の法的枠組みで対処可能な方策であり、93+2 Part 1 と呼ばれている。未申告原子力活動には、申告施設における未申告活動と未申告施設の存在とがあるが、前者が 93+2 Part 1 の対象となる。これに対して、後者は、既存の法的枠組みでは対処できないので、モデル議定書 (Protocol) を新たに作成し、これを 1997 年 5 月の IAEA 理事会で採択した。この拡大した方策が 93+2 Part 2 と呼ばれるものである。

新たな保障措置方策の柱として、1996 年に導入されたのが、環境試料分析法である。この方法は、環境サンプリング法とも呼ばれ、原子力施設内の保障措置上の枢要点等から採取した環境試料に含まれる極微量核物質の同位体組成など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 ヶ所)
1995 年	6 月	: IAEA 理事会、環境サンプリングの利用を承認 (「93+2 計画」Part 1)
1996 年	10 月	: IAEA、日本で環境サンプリング開始
1997 年	5 月	: IAEA 理事会、モデル議定書を採択 (「93+2 計画」Part 2)

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

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

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

1.2. 事業の概要

本「保障措置環境分析調査」では、IAEA 保障措置の強化・効率化の方策として導入された保障措置環境試料分析技術の確立に資するとともに、効率的な環境試料分析の実施を可能とするため、国の内外において現在研究されている最新の分析技術等の調査を踏まえた要件検討を行ない、バルク分析に必要な精密同位体比測定技術、二次イオン質量分析を用いたパーティクル分析(SIMS法)に必要な要素技術および分析技術の信頼性向上など保障措置環境試料分析手法の開発に必要な項目の調査を実施する。また、分析のために必要となる分析設備・機器等を整備し、これら設備・機器を用いて環境試料分析技術の開発を行なう。表-1. 1に平成 8 年度から 19 年度までに実施した本事業の概要を示す。平成 8 年度および 9 年度で国内外の調査を行ない、平成 10 年度から設備・機器の整備を始めた。これと並行して、平成 10 年度から 13 年度初めまで既存施設を用いた予備試験を行なった。クリーンルームを備えた高度環境分析研究棟の完成後、本試験を開始(平成 13 年度および 14 年度)するとともにクリーンルームの清浄度管理を始めた。平成 14 年度中に基礎技術を確立し、平成 15 年度からは、マイナーアクチノイド核種の分析法や高感度の粒子分析法の開発など、バルク分析技術およびパーティクル分析技術の高度化試験を開始した。また、平成 15 年度半ばから、国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより、分析法の検証と改良を行う適応化試験を開始した。平成 17 年度には、パーティクル分析技術の一部(フィッショントラッカー表面電離質量分析法(FT-TIMS 法))以外の高度化試験を終了した。平成 18 および 19 年度は、FT-TIMS 法の開発と適応化試験を行い、19 年度中に FT-TIMS 法によるウラン含有粒子のパーティクル分析法を確立した。表-1. 2に平成 20 年度から 24 年度に実施した本事業の概要を示す。平成 20 年度から 24 年度まで、プルトニウム及び MOX 粒子のパーティクル分析法の開発と当該粒子の精製時期決定法の開発を行った。平成 21 年度および 22 年度は、粒子ピックアップ法の開発調査を、平成 25 年度から平成 27 年度までは、核物質粒子の性状分析技術の開発を行った(表-1. 3)。表-1. 4に今まで実施した(実施中を含む)開発項目の一覧を、これに付随した開発項目を表-1. 5に示す。平成 28 年度からは、濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発に着手した。

1.3. 事業を実施した施設の概要

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

CLEAR および NUCEF の一部は、ネットワーク分析所の一員として IAEA から平成 15 年 1 月に技術認定を受け、平成 16 年 1 月より活動している。活動は、IAEA-JAEA の契約に基づき、年間 70 試料(パーティクル分析用試料:40、バルク分析用試料:30)の範囲内で行っている。現在、ネットワーク分析所は、9 か国 2 機関で構成されているが、我が国は 3 種の異なる分析法[バルク分析、パーティクル分析(SIMS 法)、パーティクル分析(FT-TIMS 法)]について認証を取得している稀なネットワーク分析所である。ネットワーク分析所としての活動は、本事業の分析手法適応化試験の範囲内で

行うことを前提にしており、国際保障措置に貢献しているとともに、本事業にとって国外試料の入手のために役立っている。

1.3.1. 高度環境分析研究棟 (CLEAR)

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

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

(1) 建設の経緯

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

当初は、本委託事業により CLEAR を整備する計画であったため、日本原子力研究所東海研究所の中で利用可能な既設の建屋としてナトリウム特研及びその隣接するモックアップ棟がそれぞれ実験室及び機械室として選ばれ、改修して利用する予定であった (ナトリウム特研改修案)。また、CLEAR の整備に当たっては、同種施設の設計・建設・運転の経験を豊富に有する米国 DOE の協力を得て整備することとした。

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

- ① Na 特研改修案では、すべて要求される機能を取り込むには床面積が足りない。
- ② 分析の作業の流れにおいて、相互汚染の可能性がある。
- ③ Na 特研建家の環境試料を採取し、LANL で分析したところ、ウランやプルトニウムで汚染されている可能性があり、別の場所が望ましい。

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

1.3.2. 燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF)

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

1.4. 平成 29 年度における事業計画

平成 29 年度の実業計画は以下のとおりである。

(1) IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析 (第2章参照)

IAEA の保障措置活動を支援する取り組みの一環として、IAEA の依頼に基づき、既存の保障措置環境分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS 法、FT-TIMS 法))を用いて、我が国以外の環境サンプルの分析を実施する。なお、本環境サンプルおよび分析結果を利用して適応化試験等を実施するため、IAEA と調整の上、30 試料程度の分析を行う。

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

IAEA の依頼に基づく保障措置環境試料を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境試料分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持および管理を行う。

(3) 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発 (第4章参照)

環境サンプルに付着した核物質の精製された時期を決定することにより、環境サンプリングされた施設での原子力活動の状況を推定できることが明らかになってきたことから、IAEA は、このような核物質の精製時期の分析法を採用することを検討している。これを受け、我が国においても、ウラン精製時期分析法の開発を行う。

(4) 分析手法適応化試験 (第5章参照)

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

(5) 反証のための環境サンプルの分析 (第6章参照)

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

2. IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析

2.1. 試料受入

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

2.2. 試料分析に先立つ不純物測定

CLEAR で受け入れた試料は、試料の ID 確認の際、試料外装等をサーベイメータで汚染検査しバックグラウンドであることを確認する。また、これらの試料の表面・裏面の写真をとり、ID ごとにデータを管理する。その後の作業手順を図-2. 1に示す。γ線測定の際には、図-2. 2の試料容器を使用する。元素分布測定では、バルク分析における妨害元素やパーティクル分析で回収する核物質の分布を測定する。また、核物質質量としておおむね一試料あたり 1 Bq 未満の試料については、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、ホットセル試料についてはスクリーニングの必要がないため、未開封の状態 NUCEF へ運搬し、員数確認の上、分析を実施する。

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。この両種類のバルク試料に対応できるように「環境試料」は CLEAR で化学処理・同位体比測定を行い、「ホットセル試料」は NUCEF で化学処理を行った後、同位体比測定に適切なウラン濃度に希釈した後、CLEAR に搬入して分析を行っている。同位体比測定法はどちらも誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて同じ測定条件で分析している。「環境試料」も「ホットセル試料」もほとんどスワイプ試料であり、外見上の違いはない。しかし、試料に付着しているウランが「環境試料」では数十 ng 量であるのに対して「ホットセル試料」では mg 量と 10^5 倍以上も開きがあることや、不純物元素組成など、採取場所に起因する組成の違いが大きいので、それぞれの試料にふさわしい化学処理法を用いてウランとプルトニウムの分離を行っている。バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要を図-2. 3に示す。また、CLEAR と NUCEF それぞれで行っている化学処理方法の詳細を図-2.

4と図-2. 5に示す。平成 29 年度に報告したバルク分析試料数は 20 試料(CLEAR:12 試料+ブランクスワイプ 3 試料、NUCEF:放射性スワイプ 2 試料+ホットセル 1 試料+ブランクスワイプ 1 試料+ブランクホットセル 1 試料)であった。

2.4. パーティクル分析技術(SIMS 法)

保障措置環境試料の分析に用いられるパーティクル分析法としては、SIMS 法および FT-TIMS 法の二種類がある。IAEA から分析依頼されるパーティクル分析において、どちらの方法で試料を分析するかについては、分析が依頼される段階で IAEA によって指定される。SIMS 法の分析手順を図-2. 6に示す。まず、IAEA から試料を受け取った後、その放射能を調べるためにスクリーニング測定を行う。その後、コットン布に付着している粒子を測定用のシリコン試料台上に回収し、全反射蛍光 X 線分析で試料中に含まれるウラン量の推定を行う。その後、そのシリコン試料台を電子顕微鏡に導入して、ウラン粒子を探索し、検出された個々のウラン粒子をマイクロマニピュレーターによりガラス状炭素試料台上へ移送する。そのガラス状炭素試料台を SIMS 装置に導入後、個々のウラン粒子の同位体比を測定し、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。平成 29 年度に報告したパーティクル分析試料数は 36 試料であった。

2.5. パーティクル分析技術(FT-TIMS 法)

FT-TIMS 法では、試料中に含まれる個々のウラン粒子について、最終的に TIMS 装置を用いて同位体比を測定する。その測定に必要な前処理としては、図-2. 7に示すように試料の放射能を調べるためのスクリーニング測定、コットン布に付着した粒子のフィルター上への回収、中性子照射用試料の作成、原子炉での中性子照射、フィッシュントラック観察、フィラメント上へのウラン粒子移送などの工程がある。同位体比測定後は、データ解析、報告書作成の後、IAEA に結果を報告する。本法は、原子炉での中性子照射を必要とするが、平成 29 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

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29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

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

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

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

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

- ・ クリーンフード気流量 (1回/年)
- ・ FFU気流量 (1回/2年)
- ・ クリーンフード気流状態確認 (1回/年)
- ・ クリーンフードフィルターリーク (1回/年)
- ・ FFUフィルターリーク (1回/2年)
- ・ 清浄度回復試験 (1回/年)

毎月実施しているクリーンルームの清浄度測定の結果を図-3. 1および図-3. 2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、CLEAR のクリーンルームの清浄度は良好に保たれていることがわかる。クリーンフード・ベンチの清浄度測定でも清浄度に顕著な変化はなく、作業面の清浄度は ISO クラス 4(クラス 10)相当を満足している。給排気系停止後における浮遊粒子数の増加のしかたや給排気系再起動後の清浄度回復特性は前年度と比較して大きな変化はなく、良好な状態を維持している。

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

平成 29 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。

(2) 全反射蛍光 X 線分析装置の整備

全反射蛍光 X 線分析装置は、パーティクル分析技術の一つである SIMS 法や適応化試験において、試料中のウランや不純物元素の量を推定するために用いている。しかし、現在使用している装置は、平成 11 年度に導入してから既に約 18 年が経過し、メーカーによるサポートも切れているため、一旦、故障すると使用ができなくなる恐れがある。従って、今年度に本装置の更新を実施することとした。仕様の決定にあたっては、既存の装置と同等あるいはそれ以上の性能を有すること、パーティクル分析で用いている試料台(シリコン製、直径 25mm、厚さ 3mm)をそのまま測定できること、ウランやプルトニウムの分析が可能なこと、などを条件として検討した。その後、一般競争入札を経て、株式会社リガク製 TXRF 3800e の導入が決定した。なお、本装置はエックス線装置であるため、事前手続きとして、労働基準監督署に機械等設置届の届出を行い、平成 29 年 12 月 6 日付で受理された。平成 30 年 1 月 29 日に装置を CLEAR B-02 室に搬入し、その後、冷却水配管、ガス配管、真空配管および電気配線を実施して、平成 30 年 2 月 14 日にすべての据付・調整作業を完了した。

装置の外観写真を図-3. 3に示した。本装置は、X線管球(タングステン)、電子冷却式エネルギー分散型 X線検出器を有しており、X線管球から発生された励起用 X線を試料に照射し、試料から放出される蛍光 X線を X線検出器で検出して、そのエネルギーから元素を同定し、その信号強度から含有量を推定することができる。

以前の装置と本装置との性能を比較するために、ウランを含有する標準溶液試料をシリコン試料台上に滴下・乾燥したものを試料として用い、測定を実施した。なお、ここで試料中のウラン含有量は 50ng とした。図-3. 4に以前の装置を用いて試料を測定した時の X線スペクトルを示した。ここで、ウランのピークは X線エネルギー 13.6 keV に観測され、その X線の信号強度は 194 カウントであった。一方、本装置を用いて同一の試料を測定した時の X線スペクトルを図-3. 5に示した。この時に、13.6 keV のウランのピークについて、その X線の信号強度は 774 カウントであった。従って、以前の装置よりも約 4 倍の感度の向上が示された。以上より、本装置を用いることにより、以前の装置よりも高感度で、試料中のウランなどの元素を分析できることが示された。

(3) 放射線測定装置の整備

放射線測定装置は、クリーンルーム内に持ち込めるレベルであるかどうかを事前に確認するためのスクリーニングに使用するだけでなく、国内保障措置環境試料の分析の際には、試料中に含まれる γ 線放出核種の同定・定量にも使用している。しかし、この放射線測定装置は、最も新しいものでも 13 年度に整備されたものであり、すでに製造中止となっている。また、一部の機器は、メーカーが合併・再編等により既に存在しない。このため、これらの機器が故障した場合、ほぼ修理不能である。このような状況から、本年度は、放射線測定装置の更新を実施することとした。使用の決定にあたっては、既存の装置と同等あるいは、それ以上の性能を有すること。既設の計測モジュール等を流用可能であることなどを条件として検討した。その後、一般競争入札を経て、セイコーイージーアンドジー株式会社が国内代理店となる AMETEK ORTEC 製の測定システムを導入した。

装置の外観写真を図-3. 6に示した。低バックグラウンド型 HPGe 同軸型検出器 GEM-S7025 から構成されるアンチコインシデンス用 γ 線測定装置は、500 keV 未満の低エネルギー領域の γ 線スペクトルにおけるバックグラウンドを低減するため、アンチコインシデンスシステムと接続して使用する。HPGe 検出器 GEM80P4 から構成される高感度 γ 線測定装置は、1 MeV 以上の高エネルギー領域を高検出効率で測定するために使用する。HPGe 検出器 GEM-S5020 から構成されるホットセルスクリーニング用 γ 線測定装置は、主にホットセル試料のスクリーニング及び保障措置試料中に含まれる放射性物質を簡易に測定するために使用する。これらの検出システムで Co-60 標準線源を測定した結果を図-3. 7に示した。Co-60 線源から放出される 1332.5 keV (5,330 チャンネル) の γ 線について、どの検出システムを用いても高いエネルギー分解能で測定されていることが分かる。このことより、保障措置環境試料のスクリーニングにおいて十分な性能を有していることが示された。

4. 濃縮ウラン粒子の精製時期決定法の開発

保障措置環境試料のパーティクル分析では、スワイプ試料中の個々の核物質含有粒子の同位体比を測定することにより、その結果を用いて原子力活動の内容の検認が行われている。最近では、ウランやプルトニウムの精製は核兵器開発に繋がる重要なプロセスとされているため、核物質の精製時期の推定は保障措置上重要な情報になると認識されてきている。実際に、IAEA の保障措置環境試料分析に関する技術会合において、核物質含有粒子の精製時期決定について言及され、会合の勧告書にもまとめられている。このため、我々はその技術開発に着手し、平成 20 年度から平成 24 年度の「保障措置環境分析調査」において、単一プルトニウム粒子及び MOX 粒子中のプルトニウムの精製時期決定法の基本技術を確立した。本検討では、保障措置環境試料に含有される濃縮ウラン粒子の精製時期を決定する技術の開発を行う。この手法では ^{234}U が約 25 万年の半減期で ^{230}Th に壊変することを利用し、ウランからトリウムが分離された時から現在までの時間を測定するものである。この方法では、ウランが他の不純物元素から分離・精製または濃縮された時期を調べることが可能であり、特にウラン濃縮活動が行われた時期を特定できる可能性があるため保障措置上重要な情報が得られる。昨年度は、濃縮度 85% の高濃縮ウラン溶液を対象として、ウラン精製時期決定法の開発を行い、正確にウランの精製年代を決定することに成功した。平成 29 度は、濃縮度 10% の低濃縮ウラン溶液を対象として、検討を行った。

4.1. 誘導結合プラズマ質量分析における分析条件の検討

濃縮ウラン精製時期決定法開発試験で測定対象となるトリウム量は、フェムトグラム (10^{-15} g) レベルと極微量であることが予想される。このため、ICP-MS 測定においては、高感度であることが望まれる。感度を向上させる方法の一つとして ICP-MS の試料導入部への脱溶媒装置の使用を昨年度に検討した。他の方法として、ICP-MS 測定試料のマトリックス溶液(硝酸溶液)の液量を少なくすることにより溶液中の測定対象元素の濃度を濃くする方法が考えられる。ICP-MS は溶液を一定の流量で消費しながら同位体比測定を行う装置である。試料液量を少なくした場合は同位体比測定に費やせる時間は短くなるため、スキャン数の変更(即ち、スキャン数の減少)が必要となる。これまで ICP-MS 測定でのスキャン数は 1,000 で固定とし、スキャン数と精確さとの関係については検討されていない。このため、スキャン数を変更した場合の同位体比測定結果を評価し、スキャン数変更の可否について試験を行った。

試料としては、Pu 同位体標準物質 (NBS SRM947) を ^{240}Pu 量として 0.04 ppt、0.004 ppt、0.0004 ppt に調製した溶液を用いた。各濃度の Pu 溶液についてスキャン数を 2,000、1,000、500 及び 100 と変えて $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比測定を行った。その測定で得られた同位体比値の精度及び保証値からの偏差を評価した。なお、本検討で Pu を用いた理由は、Th については同位体比既知の標準物質が無いこと、U については実験器具等からの ^{238}U の混入によるバックグラウンド上昇のため上記のような低濃度域の同位体比測定が困難であることに対し、Pu は同位体比既知の同位体標準物質があり且つバックグラウンドが十分に低く本試験に適しているためである。

測定の結果として、スキャン数と同位体比測定精度 (RSD%) との関係を図-4. 1 に、スキャン数と同位体比の保証値からの偏差 (Bias%) との関係を図-4. 2 に示す。測定精度は、いずれの試料もスキャン数 100 の場合は悪化するがスキャン数 500、1,000 及び 2,000 においてはほぼ同程度であることが分かった。保証値からの偏差はスキャン数 1,000 及び 2,000 については同程度の偏差を示すのに対してスキャン数 100 及び 500 の場合はいずれの試料もばらつきが大きくなる傾向を示し、正確な同位体比値の取得が困難になることが分かった。

以上の結果から、スキャン数を 500 以下とした場合は特に同位体比測定値の正確さが悪化することから、スキャン数を現行の 1,000 から減少させることは適切ではないことを見出した。スキャン数 1,000 及び 2,000 の場合の同位体比測定結果の精度及び正確さはほぼ同じであったことから、ICP-MS 測定時間の短縮化の観点から、スキャン数は現行の 1,000 とすることが最も適していると考えられた。

4.2. 低濃縮ウラン標準溶液を用いたウラン精製時期推定

試料としては、低濃縮ウラン同位体標準物質 NBS U100 (10%濃縮度) の溶液を用いた。この溶液からウラン量として 2.6 μ g をビーカに採取したのち、 ^{233}U 濃縮同位体標準スパイク溶液から ^{233}U として 5.4 ng を添加した混合溶液を用いて精製時期推定を試みた。再現性を確認するため、試料数は 5 とした。混合溶液は蒸発乾固したのち、30%塩酸で溶解し、再度蒸発乾固した。そこに 8.5M 塩酸を加えて溶解したのち、昨年度に設計した分離スキーム (図-4. 3) に従ってトリウムとウランとを分離した。回収したトリウム溶出液及びウラン溶出液は、蒸発乾固したのち、68%硝酸を加えてさらに蒸発乾固させ、最終的に 0.81M 硝酸溶液に調製して ICP-MS 測定試料とした。ICP-MS 測定により $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比を得た。Th の同位体比測定は、感度をあげるために脱溶媒装置を ICP-MS 試料導入部に装着して行った。これらの同位体比及び添加した ^{233}U 濃縮同位体標準中の $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比、 $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比及び $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 比の計算値を用いて、昨年度の報告書で述べた以下の式 4-1 により試料中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を得た。

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

ここで、 $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Meas.}}$ 及び $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Meas.}}$ は実測定値、 $(^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th})_{\text{Sp.}}$ 、 $(^{234}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{Sp.}}$ 及び $(^{229}\text{Th}/^{233}\text{U})_{\text{Sp.}}$ は同位体標準中の各核種の原子個数比である。式 4-1 により得られた $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比を用い、式 4-2 に示した親核種と壊変生成核種の壊変-成長の一般式から推定精製日を決定した。

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

図-4. 4及び表-4. 1に、ウランの精製時期分析結果を示す。表には、ICP-MS 測定で得た $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比も示した。表中の推定期間は、推定精製日の不確かさ($k=2$)を意味する。本検討で分析したウランの精製参照日としては Williams ら(2011)のものを用いた。 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比及び $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ 比は全ての試料で誤差の範囲で一致し、同位体比測定値は良い再現性で得られた結果であった。本検討での ICP-MS 測定試料中の ^{230}Th 及び ^{229}Th 濃度は約 0.04 ppt と推定され、 $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ 比の測定精度は 1.9~3.5%であった。この測定精度は上記で示したスキャン数 1,000 における測定精度(約 2%)と概ね合致した結果であった。推定精製日は、1958 年 4 月 24 日から 1959 年 11 月 18 日の約 1.5 年の範囲内に全ての試料が収まり、Williams ら(2011)のものと良く一致した結果を得ることができた。以上の結果から、低濃縮ウランの溶液試料に関して、精製時期を正確に推定できることを実証した。

※参考文献

Williams R. W., and Gaffney A. M., Proc. Radiochim. Acta, 1, 31-35 (2011).

5. 分析手法適応化試験

5.1. バルク分析技術(CLEAR)

環境試料の測定溶液中に共存する元素が多量の場合には、プラズマ中で生成する分子イオンによるピークの重なりや、高濃度の共存イオンによる定量元素のイオン化効率の変動(マトリックス効果)が精密な同位体比測定の妨げとなる。そのため、これらの共存元素を化学分離によってウランやプルトニウムから取り除いておく必要がある。特にタングステンは ICP-MS のプラズマ内で生成する分子イオン($^{184}\text{W}^{16}\text{O}_3\text{H}$ (分子数:233)、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3$ (234)、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}_3\text{H}$ (235)など)がウランの質量分析ピークと重なるため、正確な同位体比測定が妨げられる。更に、鉄は土壌や大気浮遊じん、鉄さび、鉄粉など保障措置環境試料には多量に含まれている場合があり、非常に多く付着している試料では mg 量の鉄が試料に付着していることもある。このような大量の共存元素が ICP-MS 内に導入されてしまうと分析管や検出器内に半永久的に残存して分析性能が致命的に劣化するため、共存元素の除去は重要である。以上の理由から IAEA より受け取った環境試料は、蛍光 X 線分析により共存元素の分布や付着量を測定し、その分析結果から 100 μg 以上の鉄や 10 μg 以上のタングステンがスワイプ試料に含まれていると分かった場合、ウランやプルトニウムのイオン交換分離に先立ち、これらの不純物元素を除去する前段イオン交換分離を行っている。この方法は非常に効果的ではあるものの、イオン交換分離に係る作業の手間と時間が課題である。

そこで鉄やタングステンがウランやプルトニウムの分離分画に混入しないイオン交換分離方法を検討した。

① 実験方法

同位体希釈分析用のスパイク溶液から ^{242}Pu (10 pg)および ^{233}U (100 pg)を分取、混合した試料を調製した。また、不純物元素の混入率を調べるため、鉄およびタングステン(ともに 50 ng)を含む ICP-MS 校正溶液を分離試料とした。これらの元素の溶出量は、分離試料と同様に調製した参照溶液を用いて比較法あるいは検量線法で定量した。

試料調製からイオン交換分離までの分離手順を図-5. 1に示す。分離試料を蒸発乾固させた後、30%塩酸 3 mL を加えて内容物を溶かした後、硝酸成分を除去させるために加熱して蒸発乾固させた。それを 1M 塩酸 3 mL を加えて加熱し、内容物を溶かした後に 3M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 10 μL 、68%硝酸 3 mL の順に加えて蒸発乾固させ、プルトニウムを+4 価に調整した。

イオン交換カラムは、バルク分析で化学分離に使っているものと同じもの、内径:約 4 mm、高さ 7 cm、カラム容量:0.84 mL、イオン交換樹脂:三菱化成 CA08P(粒径 120 μm)を用いた。30%塩酸でカラム樹脂を Cl⁻形に揃えておいた。

イオン交換はこれまでの検討実験の結果から下記の5種類の溶離液を用い、溶出液を分けて採取して溶出挙動を調べた。

溶離液-1:9M 塩酸-0.2M 硝酸(2 mL)、9M 塩酸-0.1M 硝酸(2 mL)(溶出分画 F-1)

溶離液－2:8M 酢酸－4.6M 硝酸(3 mL)、9M 塩酸－0.1M 硝酸(1 mL)(溶出分画 F-2)

溶離液－3:30%塩酸(5 mL×2 分画)(溶出分画 F-3, F-4)

溶離液－4:8M 塩酸－0.05M 塩酸ヒドロキシルアミン－0.05M アスコルビン酸

(4 mL、一晩放置した後に 4 mL×2 分画)(溶出分画 F-5, F-6, F-7)

溶離液－5:0.2M 塩酸－1M フッ化水素酸(9 mL)(溶出分画 F-8)

イオン交換分離する試料は、プルトニウム価数を調整した蒸発乾固物に溶離液－1を 2 mL 加えて暖めて分離溶液を調製するとともに、イオン交換カラムにも溶離液－1を 2 mL 流してカラム内の溶離液組成を分離溶液と合わせておいた。

溶出分画をテフロンビーカーで集めて溶出液を蒸発乾固させた後、68%硝酸 3 mL を加えて再度、蒸発乾固を行って塩酸など他の成分を除去した。これに 2%硝酸 7 mL を加えて ICP-MS 測定溶液を調製し、目的元素のイオン強度を ICP-MS で測定した。ウランおよびプルトニウムの回収率測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ELEMENT2 を用い、他の共存元素の回収率(溶出率)測定には Agilent Technologies 社製 Agilent 7500a を用いた。

② 結果と考察

溶離液組成毎に主な溶出元素の回収率(溶出率)を表-5. 1に示すとともに、ウランおよびプルトニウムの溶離曲線を図-5. 2に示す。ウラン、プルトニウムともに目的とする溶離液で 90%以上の回収率を得た。ウランの溶離分画にプルトニウムが 5%混入していた。プルトニウム回収率を上げるためにはウランから完全に分離できた方が好ましいが、プルトニウム同位体のピークはウランと重ならないこと、IAEA 試料ではウラン量がプルトニウム量に対して 1,000 倍以上多く含まれていることからウラン同位体比測定に影響は及ばない。

鉄については別途、分離せずに 6 割近くを取り除くことが出来た。ウランの同位体比測定の妨害原因となるタンゲステンは、ウランの分離分画では 5%の溶出率に抑えることが出来た。その他の元素では、ウランやプルトニウムとともに溶出してくる主なものはなく、この分離方法は概ね目的を達した。しかし、カラムに残存していたと思われる鉄がウランの分離分画に混在したり、タンゲステンがどの分離分画にもわずかに溶出するなどの課題が残される結果となった。実試料に応用するにはこれらの解決すべき点の改善が必要である。

5.2. バルク分析技術(NUCEF)

NUCEF において保障措置環境試料の分析に用いている同位体希釈質量分析(IDMS)用 ^{233}U スパイク溶液が残りわずかになった。このため、新規スパイク溶液の調製を行った。さらに、新規調製したスパイク溶液を用いて標準溶液のウランを正確に定量できるかについての検定試験を行った。これまでの保障措置環境試料分析におけるウラン定量値の相対不確かさ(95%信頼区間)は、概ね 0.5%以上である。したがって、新規スパイク溶液を用いた検定試験は、標準溶液のウランの定量結果が 0.5%以内で参照値と一致すれば合格とした。

① 新規スパイク溶液の調製

^{233}U は、NUCEF にて保管・管理している ^{233}U 濃縮同位体標準 (NBL CRM 111-A) 溶液から分取して使用した。この ^{233}U 溶液は、今まで使用してきたスパイク溶液の原液であり、NUCEF にてウラン濃度の重量管理が行われているものである。石英ガラス製のすり合せ蓋付き容器に、原液を既知量採取し、次いで 8M 硝酸を加えて希釈し、旧スパイク溶液と同じ濃度 (1.8 ng/g) の溶液 (40 mL、約 50 g) に調製した。

② 新規スパイク溶液の検定試験

新規スパイク溶液と標準ウラン溶液とを以下の方法で混合した。新規調製したスパイク溶液から 1 mL を石英ビーカーに採取し、蒸発乾固した。そのうち、68%硝酸 0.5 mL で溶解して再度蒸発乾固した。この操作をもう一回繰り返した。ここに、重量管理された天然ウラン組成の標準溶液 0.2 mL (ウラン量: 2.4 ng) を加えた。スパイクの ^{233}U と標準の天然ウランとを均質に混合するため、2M 硝酸 3 mL をさらに加えたのち、蒸発乾固した。これを硝酸で溶解し、最終的に 0.32M 硝酸 8 mL とし、ICP-MS 測定用 IDMS 試料とした。ICP-MS により同位体比を測定し、標準ウランのウラン量を定量した。試料数は 5 とした。

③ 測定結果

表-5. 2 に新規スパイクで標準ウランを定量した分析結果を示す。標準ウラン添加量からの定量値の偏差は、0.26 から 0.48% の範囲であり、平均で 0.37% ($\pm 0.09\%$) 高めであった。これは、新規スパイク溶液が予想していた濃度よりも 0.37% ほど希薄である可能性を示している。しかし、この結果は合否判定基準 (0.5% 以内で参照値と一致) 内であり、十分満足できる結果であった。

上記のことから、新規に調製したスパイク溶液の濃度の妥当性を確認することができ、保障措置環境試料分析において十分に正確なウラン定量分析が可能であることを確認できた。したがって、今後は本スパイク溶液を用いることとした。

5.3. パーティクル分析技術 (SIMS 法)

保障措置環境試料中の単一粒子の同位体比を調べる方法として、SIMS 法は有効な分析方法の一つとして用いられている。この方法では、試料台にインパクター法で粒子を回収し、ウラン粒子の特定を行った後にマイクロイオンビームを個々のウラン粒子に照射する。イオンビームの照射に伴ってウラン粒子から放出される二次イオンを検出することで同位体比の測定が可能となる。しかし、この方法には測定機器の能力に依る課題が存在する。SIMS には近年、開発・導入が進められている高質量分解能を有する Large geometry (LG)-SIMS と以前より運用され続けている SIMS が存在する。質量分解能で LG-SIMS に劣る SIMS では、特に、ウラン粒子以外の粒子から放出される分子イオン ($^{207}\text{Pb}^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^{28}\text{Si}^+$ など) が存在量の少ない $^{234}\text{U}^+$ や $^{236}\text{U}^+$ といったウラン同位体のイオンへスペクトル干渉を引き起こし、精確な同位体比測定が困難になる問題がある。この問題を解決するために走査

型電子顕微鏡(SEM)と SIMS を組み合わせた運用法を開発してきた。SEM 観察下でウラン粒子を探索し、発見した個々のウラン粒子を別の試料台へマイクロマニピュレーションによって単離する。これによって、周辺に存在する粒子から放出される分子イオンの影響を排除した状態での SIMS による同位体比測定が可能である。ここで、SIMS で高い精確さを持ったウラン同位体比測定が可能となる一方で、新たな課題も浮上している。現在、採用している分析方法では、1 試料あたり 20 粒子程度を無作為にマニピュレーションし、SIMS による同位体比分析を行っている。この無作為に選択した 20 粒子から得られる同位体比分布は必ずしも試料の持つ本来の同位体比分布と一致せず、偏りを示す可能性がある。この同位体比分布の範囲の偏りは、SIMS において粒子自動計測(APM)によるスクリーニングを実施することで低減することができる。APM 法では、試料中の広い範囲を短時間でビームスキャンすることにより、得られる二次イオン像から、ウラン粒子の存在位置の特定と $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比のおおまかな情報を得ることができる。本研究ではウラン粒子のマニピュレーションと APM スクリーニングを組み合わせることで、得られる同位体比分布の偏りを低減する新たな方法の開発を行った。本法では最初に 50 個以上の多数のウラン粒子をマニピュレーションで単離し、これらに対して、APM スクリーニングを実施する。その結果から同位体比の範囲を網羅する様に 10 個程度の粒子を選択し、同位体比分析を行う。

実験には、2 種類の保障措置環境試料(試料 A、試料 B)を用いた。この試料からインパクト法で直径 25 mm の試料台上に粒子を回収した。1 試料につき、試料台 3 枚に粒子回収を行い、それぞれに対して 下記の 3 種類の異なる分析方法で測定を行った。

① APM スクリーニングおよび同位体比分析

粒子回収後の 1 枚目の試料台について測定を行った。APM 測定では一次加速電圧 15 kV、電流値 80 nA に設定し、 $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ をラスタ範囲として一次イオンビーム(O_2^+)を照射した。これを 1 単位として試料台中央部の 20×20 領域($10 \times 10 \text{mm}^2$)に対して測定を行った。また、APM 測定では、各領域の測定前に電流値 500 nA で 5 秒間プレスパッタリングを実施した。APM 測定の対象は一次イオンビームのスパッタリングによって発生するウラン二次イオン($^{235}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{U}^+$)であり、これらは二次加速電圧 5 kV で加速され、質量分析部へ導入される。 $^{235}\text{U}^+$ と $^{238}\text{U}^+$ はそれぞれ 10 秒測定し、二次イオンイメージを得た。上記の APM 測定によってウラン粒子を特定し、その位置座標と $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比のおおまかな値を得た。APM 測定にかかる測定時間は約 4 時間であった。次に、得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の範囲を網羅する様に粒子を 10 個程度選択し、同位体比分析を行った。同位体比分析を行う際はラスタ範囲を $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ に変更し、一次電流値は ^{238}U の強度に合わせて粒子毎に 0.1~5.0 nA の範囲で適宜設定した。同位体比分析では m/z 234、235、236、238、239 の二次イオン($^{234}\text{U}^+$ 、 $^{235}\text{U}^+$ 、 $^{236}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{U}^+$)とウラン水素化物イオン($^{238}\text{U}^1\text{H}^+$)を測定し、測定時間はそれぞれ 4、2、4、2、4 秒に設定した。

② 10 粒子程度のマニピュレーションおよび同位体比分析

粒子を回収した 2 枚目の試料台を SEM のチャンバー内に導入し、自動粒子探索機能(Particle

Finder)とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いてウラン粒子の特定を行った。これらによって特定したウラン粒子は、SEM に備え付けたマイクロマニピュレーターを用いて新しい試料台へと単離した。10 個程度のウラン粒子を単離した後に SEM から取り出し、SIMS のチャンバーへと導入した。続けて、単離したウラン粒子に対して同位体比分析を実施した。

③ 50 粒子以上の粒子マニピュレーションおよび APM スクリーニング後の同位体比分析

粒子を回収した 3 枚目の試料台を SEM のチャンバー内に導入し、Particle Finder と EDX によるウラン粒子の特定を行った。これらによって特定したウラン粒子を SEM に備え付けたマイクロマニピュレーターを用いて新しい試料台へと単離した。50 個以上のウラン粒子を単離した後、SEM から取り出し、SIMS のチャンバーへと導入した。これを①の方法の APM 測定時の条件と同じクラスター範囲を $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ とし、全体の測定領域は単離したウラン粒子が配置された領域に合わせて設定した。単離した 50~70 粒子の APM スクリーニングは約 15 分で終了した。APM スクリーニングにより得られた結果を参考に、同位体比分布を網羅するように 10 個程度の粒子を選択し、同位体比分析を実施した。

試料 A に対し、①の方法で同位体比分析を行った結果を図-5. 3に示した。この結果、試料 A 中の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ は $2.7 \times 10^{-3} \sim 4.7 \times 10^{-2}$ の範囲であることがわかった。濃縮過程において同一の原料から生じた濃縮ウランや劣化ウランの粒子では縦軸の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ と横軸 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ に直線性が見られることが知られている。試料 A では一点を除いて $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ と $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ に高い直線性が確認できた。また $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ は $1.0 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-4}$ の範囲を示していた。一方、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ に注目すると 5.2×10^{-4} 付近に一点だけ極端に高い値が得られた。一般的に APM 法を用いたウラン同位体比分析では、マイナー同位体では異常な値や、本来検出限界以下の同位体があたかも検出されているような値を示すことが多く見られる。これらは測定対象のウラン粒子の周辺に存在する他元素粒子から放出された分子イオンの影響を受けることが原因である。図-5. 4には、②の方法で得られた結果を示した。ここで、測定では、無作為に 11 個のウラン粒子を選択し、同位体比分析を実施した。その結果、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $3.4 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-2}$ であり、①の方法での結果とほぼ一致した。また、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ が $2.2 \times 10^{-5} \sim 4.2 \times 10^{-4}$ の範囲を示し、これに関しても①の方法の結果とほぼ一致した。一方、①の方法の結果で観測された異常な $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 値が観察されていないことに粒子マニピュレーションを行う分析の特徴が見られる。②の方法ではマニピュレーションによって周辺粒子が存在しない状態を作りだしているため、分子イオンによる質量分析時の妨害が除かれ、分析の確度が①の方法より向上していると考えられる。これによって本来ほぼ検出限界以下の $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ の異常値が検出されなかったと考えられる。また、無作為の粒子マニピュレーションでは同位体比分布の偏りが生じると想定していたが、試料 A の分析では有意な違いは確認できなかった。最後に、③の新しい方法で測定した結果を図-5. 5に示した。ここでは、試料から 70 粒子をマニピュレーションし、単離した粒子に対して APM スクリーニングを実施し、APM 測定によって得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の値から同位体比の分布を網羅する様に 10 粒子を選択して同位体比分析を行った。その結果、に示すように、

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $3.4 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-2}$ であった。また、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $1.7 \times 10^{-5} \sim 4.3 \times 10^{-4}$ であり、①および②の方法の結果とほぼ一致した。以上の結果、②の方法では同位体比の分布を網羅し切れない可能性を考えていたが、試料 A に関しては分析方法によらず同様の結果が得られ、③の新たな方法の優位性は確認できなかった。

次に試料 B について、①の方法で同位体比分析を実施した結果を図-5. 6に示した。その結果、得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $6.5 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-1}$ であった。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ では、 3.0×10^{-4} 以下の三点で傾向から外れた値を示した。分子イオンによる測定確度の低下が試料 A と同様に生じていると考えられる。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $5.6 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ を示していた。また、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ はほぼ検出限界以下であった。次に、②の方法で同位体比分析を実施した結果を図-5. 7に示した。ここで、試料 B から無作為に 11 個のウラン粒子のマニピュレーションを行い、単離したウラン粒子について測定を行った。その結果、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $6.4 \times 10^{-3} \sim 2.1 \times 10^{-2}$ であり、①の方法で得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 2.6 \times 10^{-1}$ 付近の粒子を検出できなかった。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $4.0 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-4}$ を示し、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の結果と同様に①の方法の分析結果の一部を抽出した範囲となっていた。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ に関してはほぼ検出限界以下であった。②の方法ではマニピュレーションによって周辺粒子の影響は除かれ、①の方法で分析結果に影響を与えていたと想定される分子イオンの影響がなくなることで、 ^{234}U の分析確度は向上していた。しかし、同位体比分布に注目すると、試料 B の本来の同位体比分布を反映していない結果が得られた。最後に、③の方法で測定した結果を図-5. 8に示した。ここでは、試料 B から 50 粒子をマニピュレーションし、単離した粒子に対して APM スクリーニングを実施し、APM スクリーニングによって得られた同位体比の分布を網羅する様に 10 粒子を選択して測定を実施した。その結果、得られた $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $4.2 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-1}$ であった。これは①の方法の結果とほぼ一致していた。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の範囲は $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ であった。また、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ と $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ に高い直線性が見られ、 ^{236}U はほぼ検出されなかった。以上の試料 B に関する分析結果を総合すると、①の方法では、存在量の少ない ^{234}U 、 ^{236}U の分析確度が②や③の方法と比較して低かった。また、②の方法では、試料 B の持つ本来の同位体比分布を反映できなかった。一方、③の新たな方法では、存在量の少ない ^{234}U 、 ^{236}U の分析確度を高く保ちつつ、試料が有する同位体比分布を網羅した結果を得ることができた。

5.4. パーティクル分析技術 (FT-TIMS 法)

近年では、ウランとプルトニウムの混合酸化物である MOX 燃料の利用の拡大が予想されるため、MOX 粒子を対象とした同位体比分析は重要な技術とされる。軽水炉用 MOX 燃料のプルトニウム富化度は 4 から 9%程度であり一般的にプルトニウムの含有量はウランに比べて少ないため、MOX 粒子中のプルトニウム同位体比分析は容易ではない。パーティクル分析法の一つである SIMS 法では、MOX 粒子を測定する際、 ^{238}U の水素化物 ($^{238}\text{U}^1\text{H}$) イオンが生成し、 ^{239}Pu ピークへ干渉するため正確なプルトニウム同位体比の取得は困難とされる。一方、FT-TIMS 法の TIMS 測定においては、水素化物イオンの形成はほとんど無く、 $^{238}\text{U}^1\text{H}$ の ^{239}Pu ピークへの影響は無視できるため、正確なプルトニウム同位体比の取得が期待できる。さらに、TIMS 測定においては、試料を徐々に加熱しながら

イオン化する方法を用いることにより、蒸発温度の違いを利用してウランとプルトニウムのピークを分離することによって同重体である ^{238}U の ^{238}Pu へのピーク干渉の低減が期待でき、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を取得できる可能性がある。このため、FT-TIMS 法の適応化試験として、平成 29 年度は TIMS による MOX 粒子中のプルトニウム同位体比の取得について検討を行った。

試料としては、プルトニウム富化度 9% の MOX 粒子を溶解したものを模擬して、ウラン同位体標準溶液 NBL CRM U500 (50%濃縮) とプルトニウム同位体標準溶液 NBS SRM947 とを混合 (10 pg:1 pg) した溶液を用いた。この混合溶液をテフロン容器内で蒸発乾固させたのち、1M 硝酸 $2\mu\text{L}$ で溶解して全量をフィラメントへ塗布した。このフィラメントを TIMS に導入し、以下の操作によりプルトニウム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って ^{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。次いで、測定を開始したのち、試料が塗布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 5,000 mA に達するまで行った。各同位体の積分時間は、 ^{239}Pu 及び ^{240}Pu については 2.097 秒とし、存在度の小さい同位体である ^{238}Pu 、 ^{241}Pu 及び ^{242}Pu については倍の 4.194 秒とした。各同位体比の値は、最大信号強度付近で測定されたデータを用いて算出した。模擬試料の信号強度プロファイルを図-5. 9に示す。質量数 (m/z) 239 で観察された 2,000 mA 付近のピークはプルトニウムに起因するものである。m/z 238 においては、2,000 mA 付近及び 3,200 mA 付近にピークが観察され、2,000 mA 付近のピークはプルトニウムピーク (m/z 239) のものと形状が異なることから、m/z 238 で観察された 2 つのピークはいずれもウラン起因のピークであると考えられる。したがって、本試料の測定では蒸発温度の違いを利用したピーク分離は達成されず、ウランとプルトニウムのピークは分離されない結果であった。Sturm ら (2016) によると、表面をカーボン化したフィラメントを用いることによりウランピークの出現は高温側にシフトされるとある。これを本検討に適用した場合、ウランとプルトニウムのピーク分離の促進効果が期待される。このため、ウランとプルトニウムのピーク分離を目的とし、表面をカーボン化したフィラメントを用いた MOX 粒子中のプルトニウム同位体比取得を試みた。フィラメントにグラファイト懸濁液 $1\mu\text{L}$ を塗布してカーボン層を形成したのち、上記検討と同様の処理を経た混合溶液をカーボン層上に塗布し、グラファイト添加あり模擬試料とした。この模擬試料の信号強度プロファイルを図-5. 10に示す。上記のグラファイトを添加していない模擬試料の信号強度プロファイル (図-5. 9) とは異なり、m/z 238 の 2,000 mA 付近にウラン起因のピークは観察されなかった。表-5. 3に、上記グラファイト添加なし及びグラファイト添加あり模擬試料の同位体比測定結果を示す。表-5. 3には、本検討で用いたプルトニウム同位体標準 NBS SRM947 の保証値も示した。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比以外の同位体比については、両試料とも保証値と標準偏差 ($k=1$) の範囲内で良く一致した結果であった。これにより、TIMS 測定においては、ウラン水素化物イオンの影響を受けずに、正確なプルトニウム同位体比が取得できることを確認できた。一方、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比については、両試料とも保証値に比べて高い値を示した。グラファイト添加あり試料について、ウランピークが出現しなかったにもかかわらず保証値に対して高い値を示した原因は、m/z 238 の 3,200 mA 付近のピーク裾の寄与を受けたためと考えられる。しかしな

がら、表-5. 3から分かるように、グラファイト添加あり試料の $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は添加なし試料のものに比べて保証値に近い値を示し、ウラン起因ピークからの寄与は明らかに低減されていることが示唆された結果が得られた。

以上のことから、FT-TIMS 法の TIMS により MOX 粒子中のプルトニウム同位体比を測定した場合、多量ウラン共存下でもウラン水素化物の影響を受けずに正確なプルトニウム同位体比(ただし、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比は除く)を測定できることを実証できた。 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比については、期待値に対して未だ高い値を示しているものの、フィラメント表面にグラファイトを添加することによりウランの影響を低減できることを明らかにし、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を取得できる見通しを得た。MOX 粒子中の $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を正確に得るためには、さらにウランの影響を排除する必要がある。この方法としては、MOX 粒子を溶解したのち、分離等によりウランを除いてプルトニウムを精製する方法の適用などが考えられ、これは今後の課題とされる。

※参考文献

Sturm M., Richter S., Aregbe Y., Wellum R., and Prohaska T., Anal. Chem. 88, 6223–6230 (2016).

5.5. 核物質粒子の性状分析技術に関する適応化試験

ウランの化合物は様々な化学形態をとり、それぞれの化学形で物理的・化学的特性が大きく異なる。原子力施設では、各ウラン化合物の沸点や融点、反応性が異なる性質を利用して、ウランの精錬や転換、濃縮などの工程を行う。そのような背景から、各工程により放出されたウラン微粒子の化学形を分析することができれば、それが採取された原子力施設で行われている原子力活動の詳細な推定が可能になると期待されている。ただし、数 μm という大きさの微小なウラン微粒子の化学状態を分析することは容易ではなく、現時点でその分析方法は未確立である。

顕微ラマン分光分析法は、1 から数 μm 程度に集光したレーザー光を対象物に照射し、そこから発するラマン散乱光を分析することで、照射位置の化学構造情報を知ることができる分析手法である。昨年度、我々は 532 nm のレーザー光を用いて顕微ラマン分光測定を行い、レーザーパワーなどの測定条件を最適化することで、直径約 1 μm から 3 μm の大きさを持つウラン微粒子の U_3O_8 と UO_2 の化学形を判別できることを実証した。しかし、ウラン化合物の中には 532 nm のレーザー光を照射した際に、蛍光を発するものが存在する。そのようなウラン化合物の場合、532 nm レーザーをラマン分光測定に用いると、試料から発せられる蛍光が測定妨害となって化学形の判別ができない。本年度はこの問題点を克服するため、532 nm と波長が異なる 785 nm のレーザー光源を新たに導入し、785 nm レーザーを用いたウラン微粒子の顕微ラマン分光分析手法について検討を行った。

785 nm の波長を持つレーザー光源は、既存の顕微ラマン分光分析計に増設した。増設した 785 nm レーザー光源と、導入用のミラーを図-5. 11に示す。532 nm から 785 nm へとレーザーを切り替える場合は、ラマン散乱光の波長もそれに伴って変わるため、785 nm のレイリー散乱を除去する際のラマンフィルター、および刻線数 830 /mm の回折格子も合わせて導入した。785 nm のラマンフィルターを図-5. 12に示す。ラマン分光測定用レーザーを 532 nm レーザーから 785 nm レーザーへ

切り替える場合は、レーザー導入用ミラーの挿入、ラマンフィルターの交換、測定用ソフトウェアによる回折格子の切り替えが必要である。

顕微ラマン分光分析時には、前述した通り、集光したレーザーを試料に照射する必要がある。この際にレーザーパワーが強すぎると、 UO_2 は U_3O_8 へと酸化することが報告されており、まずは UO_2 の化学形を持つウラン微粒子を用いて測定条件を検討することとした。 UO_2 粒子を含むスワイプ試料から、インパクトによりガラス状炭素基板上に微粒子を回収した。基板上に回収した微粒子から、電子顕微鏡-X線検出によりウラン微粒子を同定し、マイクロマニピュレーターを用いて別のガラス状炭素基板に移送した。測定に用いたウラン微粒子の電子顕微鏡像を、図-5. 13に示す。基板上に置いた粒径約 $3\ \mu\text{m}$ の UO_2 粒子を用いて、785 nm レーザーを用いた顕微ラマン分光測定時のレーザーパワーの検討を行った。図-5. 14、および図-5. 15に示すように、0.1 mW および 0.3 mW のレーザーパワーを用いた際には、1 スペクトル 60 秒の測定を 10 回行う間のラマンスペクトルに変化がなく、 UO_2 の構造に由来する $445\ \text{cm}^{-1}$ のラマンピークが観測できた。この結果より、785 nm のレーザーパワーを 0.3 mW 以下に弱めて顕微ラマン分光測定を行うことで、 UO_2 粒子の酸化を防ぐことができ、本来の化学形を反映したラマンスペクトルが得られた。一方、それ以上のレーザーパワーを用いた場合、測定中にラマンスペクトルが大きく変化した。図-5. 16に示すように、0.7 mW のレーザーパワーを用いた場合には、1 回目の測定から $445\ \text{cm}^{-1}$ のラマンピークが消失した。この結果は、測定に用いた 785 nm レーザーのパワーが強すぎたために、 UO_2 が U_3O_8 へと酸化したことを示唆している。レーザー照射によるウラン微粒子の化学形の変遷を防ぐため、0.1 mW のレーザーパワーを以下の検討に用いることとした。

0.1 mW のレーザーパワーに調整した 785 nm レーザーを用いて、 UO_2 と U_3O_8 の化学形の判別を試みた。まず、粒径約 $2\ \mu\text{m}$ の UO_2 粒子の顕微ラマン分光測定を行った。測定に用いた微粒子の電子顕微鏡像を図-5. 17に、測定時間 60 秒で 10 回積算したラマンスペクトルを図-5. 18に示す。粒径約 $2\ \mu\text{m}$ のウラン微粒子のラマンスペクトルから、 $445\ \text{cm}^{-1}$ のシャープなラマンピークと、 $600\ \text{cm}^{-1}$ 付近のブロードなラマンピークが得られ、 UO_2 の構造に特有のラマンピークが観測された。したがって、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 程度の大きさのウラン微粒子に対し、 UO_2 の化学形を正しく同定できた。また、同様の測定条件を用いて、U010 ウラン標準(U_3O_8)粒子の顕微ラマン分光測定を行った。測定に用いた U010 標準粒子の電子顕微鏡像を図-5. 19に、測定時間 60 秒で 10 回積算したラマンスペクトルを図-5. 20に示す。図-5. 20にある通り、 U_3O_8 の構造に由来する 244 , 418 , $804\ \text{cm}^{-1}$ のラマンピークが観測され、 U_3O_8 の化学形を正しく同定できた。したがって、785 nm レーザーを顕微ラマン分光測定に用いて、数マイクロメートル程度の UO_2 と U_3O_8 のウラン微粒子の化学形を判別することができた。

以上の結果より、785nm レーザーによるウラン微粒子の顕微ラマン分光測定を行う際に、0.1 mW 程度の極めて弱いレーザーパワーに調整することで、数マイクロメートル程度の UO_2 と U_3O_8 のウラン微粒子の化学形の判別が可能であることが示された。

5.6. 試料分析に先立つ不純物測定

バルク分析やパーティクル分析では質量分析法によって核物質の同位体組成を決定している。このため、分析対象となる核物質と同質量となる分子イオンを形成する元素が含まれる場合、分析の妨害となる。また、不純物が多量に含まれる場合、核物質のイオン化効率が低減するため、検出効率が低下する。試料分析に先立ち、試料中に含まれる不純物を測定することは、続くバルク分析の試料前処理法の検討に有用である。また、パーティクル分析においても、保障措置試料上の核物質の位置を把握できれば、効率的な粒子回収が可能となる。保障措置環境試料の分析では、妨害元素およびウランの半定量に、蛍光 X 線測定法を適用した元素分布測定装置を使用している。核物質に対する妨害元素は、多岐に亘るため、元素分布測定装置では、多元素同時測定を得意とするエネルギー分散型分光法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)を適用している。平成 24 年度以降、鉄などの妨害元素を多く含む試料が、年に数試料程度送られてくるようになった。また、バルク分析試料溶解時に、不溶性残渣として残りやすいタングステンなどが含まれる試料も散見された。これらの不純物も、拭き取りによる試料採取で回収されるため、目的とする核物質と同様の分布を示すことが多く、蛍光 X 線測定自体の妨害となることが多い。平成 29 年度は、配管や構造材由来と思われる鉄、ニッケルが頻繁に検出された他、塗装由来と思われるチタン、亜鉛が、同時に回収されるが多かった。

平成 29 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、7/11 付で報告した。分析対象とする 46 核種の内、定量出来たのは以下の 13 核種であった。放射能は IAEA の指定通り測定開始日時(2017/5/26 10:20:41)における値である。検出器－試料間距離は 10cm と十分に距離を離れたので同時計数による数え落としの補正は行わなかった。試料の自己吸収補正についても、標準線源と試料の厚みの違いが無視できるとして行わなかった。結果を表-5. 4に示す。不確かさは、計数による統計誤差、計数効率曲線、標準線源の放射能、半減期、 γ 線放出率、ならびに検出器－試料間の測定距離の成分を含めて計算し、95%信頼区間の値で表している。IAEA からの指示にしたがって、正味の計数値が正の値の場合は、 L_c (検出下限)を採用した。これは、 $L_c = 2.33 \times \sqrt{B}$ であらわす。また、正味の係数値が 0 以下(バックグラウンドレベル以下)の場合は、MDA(定量下限放射能)を採用した。これは、 $MDA = 2.71 + 4.67 \times \sqrt{B}$ であらわす。なお、B は、スペクトルのベースライン部分の総計数値である。平成 30 年度に IAEA 本部で開催が予定されているバルク分析に関する技術会合に付随して、本ラウンドロビン試験参加機関に対して IAEA から分析結果の比較評価結果が報告される予定である。

5.7. 保障措置環境試料分析に係わる調査

国際原子力機関(IAEA)本部で開催された「保障措置のための環境試料のパーティクル分析に関する技術会合」に出席し、原子力機構でのパーティクル分析技術の開発状況について報告するとともに、今後 2 年間の IAEA 保障措置の重点開発項目を表す勧告書の作成に寄与した。

世界各国の原子力施設において採取された査察試料について、試料中の個々の粒子に含まれ

る核物質の同位体組成を測定するパーティクル分析技術は、IAEA 保障措置において未申告活動を検知するための非常に強力な手段である。本会合には、IAEA から技術認定を受けているネットワーク分析所(日、米、英、仏、露、独(JRC)、豪、韓、中、IAEA)の代表者など約 50 名が出席し、分析技術開発の現状と今後の課題について議論を行った。本会合では、パーティクル分析に主として用いられている二次イオン質量分析(SIMS)法およびフィッシュトラッカー表面電離質量分析(FT-TIMS)法を中心に各研究所での開発状況について報告がなされた。SIMS 法はさらに、用いる装置の違いによって SG-SIMS 法と LG-SIMS 法とに区別され、より高感度で高質量分解能な LG-SIMS 装置で得られるデータが SG-SIMS 装置のものよりも優れているとする報告が多くなされた。LG-SIMS 装置は、英、露、独、豪および IAEA に既に導入されており、原子力機構の高度環境分析研究棟(CLEAR 棟)にも本年度、導入している。また、IAEA 主導で今年度実施された分析所間比較試験の結果についても詳細な報告がなされた。この試験では、同位体組成の異なる 2 種類のウラン粒子を環境中粒子と混合させた試料を分析するものであり、原子力機構の結果は参照値と良く一致して高い評価を受けた。一方、一部の研究所では、2 種類の同位体組成の明確な判別ができないなどの例も見受けられ、分析技術のさらなる改善が必要と指摘された。会合の最後には、今後 2 年間の重点開発項目について議論し、分析能力の向上のために今後調製が必要となる標準試料、LG-SIMS 法における開発項目、U/Pu 混合粒子の同位体組成分析および U、Pu 粒子の年代測定に必要な分析技術の開発などの 24 項目を表す勧告書を作成した。

6. 反証のための環境サンプルの分析

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

平成 29 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 29 年度の総括

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 29 年度は、バルク分析法により 20 試料、パーティクル分析法(SIMS 法)により 36 試料の合計 56 試料の分析を行った。(第2章参照)

IAEA の依頼に基づく保障措置環境分析を継続して担うため、また、我が国の保障措置環境分析技術を維持・向上するために必要な施設・設備等の維持及び管理を行った。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。また、全反射蛍光 X 線分析装置について老朽化対策として更新作業を実施した。(第3章参照)

濃縮ウラン粒子の精製時期決定法(ウランが最後に分離・精製または濃縮された時期を知ることができる)の開発については、スワイプ試料に含有される濃縮ウラン粒子の精製時期を決定する技術の開発を目的として、平成 29 年度は、低濃縮ウラン溶液を対象として、ウラン精製時期決定法の開発を行った。まず、最適な ICP-MS の測定条件について検討した。その結果、測定点数(スキャン数)を変えることにより同位体測定精度や確度に違いが見られ、スキャン数 1,000 回が本測定には最も適していることが示された。次に、低濃縮(10%)ウラン標準溶液を用いて精製時期の測定を実施したところ、計算値と良く一致する結果を得ることができた。(第4章参照)

分析手法適応化試験において、バルク分析技術では、ウランやプルトニウムの測定の際に妨害となる多量の鉄やタングステンを効率的に除去できるイオン交換分離方法の検討を行った。その結果、大部分の鉄やタングステンを除去することに成功した。ただし、残存する鉄やタングステンも依然として存在するため、今後、さらなる方法の改善が望まれる。パーティクル分析技術の SIMS 法では、粒子マニピュレーションと APM スクリーニングを組み合わせた新たな方法について IAEA 試料を用いて検討を行い、試料中のウラン同位体分布について、より真値に近い値を得ることができた。パーティクル分析の FT-TIMS 法の適応化試験では、MOX 試料中のウランとプルトニウムを非分離で測定する方法について検討を行った。検討の結果、グラファイトを TIMS フィラメントに塗布して測定した場合に、よりウランとプルトニウムのピークの分離が可能となった。核物質粒子の性状分析技術の適応化試験においては、顕微ラマン分光法を用いた単一の核物質含有微粒子に対する化学状態分析法について、引き続き検討した。平成 29 年度は、これまで用いていたレーザーとは波長の異なるレーザーを用いて単一ウラン粒子の分析を実施し、同様に化学形の判別が可能であることを実証した。粒子によっては、測定時に粒子から放出される蛍光の影響によって測定が困難な場合があり、用いるレーザーの波長を変えることにより、蛍光の影響を回避できる可能性がある。試料中に含まれる不純物の測定では、測定に用いている高分解能 γ 線スペクトロメトリを用いてラウンドロビン試験

に参加し、13 核種について検出することができた。(第5章参照)

反証のための環境サンプルの分析については、平成 29 年度は、該当する事象がなく、分析は実施しなかった。(第6章参照)

7.2. 日本による IAEA 保障措置技術支援(JASPAS)

保障措置環境試料分析技術関連で、下記 3 件の JASPAS タスクが実施中である。一件目が、ウラン粒子及びプルトニウム粒子の精製時期決定法に関連して、「未申告活動探知のための、ウラン及びプルトニウム粒子の精製時期の決定技術の確立」(JC-21、A1679)で、平成 29 年度は IAEA 主催の「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、分析手法の開発状況について報告し、情報交換を実施した。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)における粒子回収法開発に関するタスクである。本法は、既に SIMS 法を用いている IAEA を始めとしたすべてのネットワーク分析所で利用されており、所期の目的は達成されている。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技術開発などに用いられている。

7.4. 今後の課題

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

8. 略語一覧

略語	説明
CLEAR	高度環境分析研究棟
CRM	認証標準物質
DOE	米国エネルギー省
FFU	ファンフィルターユニット
FT-TIMS	フィッシュントラック表面電離型質量分析法
HNO ₃	硝酸
IAEA	国際原子力機関
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析装置
ID	識別
ISO	国際標準化機構
JAEA	日本原子力研究開発機構
JASPAS	日本による IAEA 保障措置技術支援
LANL	ロスアラモス国立研究所
LLNL	ローレンスリバモア国立研究所
MOX	ウラン・プルトニウム混合酸化物
Na	ナトリウム
NBL	米国の核物質に関する標準物質研究所、ニューブランズウィック研究所
NUCEF	核燃料サイクル安全工学研究施設
NWAL	ネットワーク分析所
ORNL	オークリッジ国立研究所
Plasma CAL	GL Science 社製標準溶液
Pu	プルトニウム
QC	品質管理
SIMS	二次イオン質量分析装置
SRM	比較標準物質
Th	トリウム
TIMS	表面電離型質量分析装置
U	ウラン
UO ₂	二酸化ウラン
U ₃ O ₈	八酸化三ウラン

9. 用語集

アルファトラック法

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

APM 法

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

インパクター法

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

パーティクル分析法

試料中に含まれる個々の粒子について同位体比分析を行う方法。それぞれの粒子についての同位体比情報が得られるため、過去の原子力活動の履歴を詳細に調べることが可能である。パーティクル分析法としては、主として SIMS 法と FT-TIMS 法が用いられている。

バルク分析法

試料全体を酸により溶解し、化学分離などを行った後に定量及び同位体比分析を行う方法である。同位体比に関しては試料全体の平均値しか得られないが、極微量の核物質の分析に有効である。

ブランク

化学処理を伴う定量分析では、処理に用いる試薬の不純物や容器からの浸出によって極微量の分析元素が混入した場合には、測定値に正の誤差を生ずる。また、バルク分析法ではスワイプ試料全体を溶解して分析するので、測定値にはスワイプ材に元々含まれているウラン量が加味されている。未使用のスワイプを試料とともに処理・分析することによって、拭き取った環境試料のウラン量を補正することができる。この未使用のスワイプをブランクスワイプと呼び、そこに含まれるウランやプルトニウムをブランクと呼ぶ。また、空の容器の状態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。

粒子ピックアップ法

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

SIMS 法

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

FT-TIMS 法

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

LG-SIMS 法

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

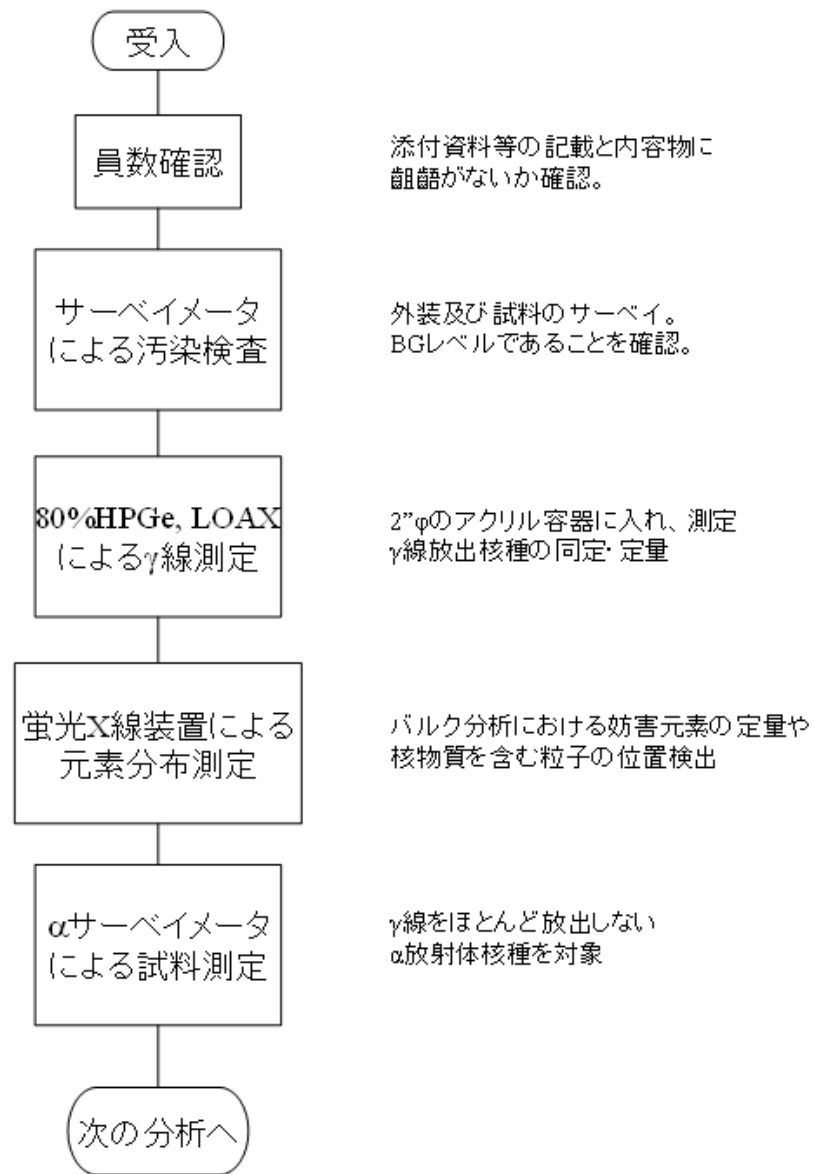


図-2. 1 : 試料受け入れからスクリーニングまでの流れ図

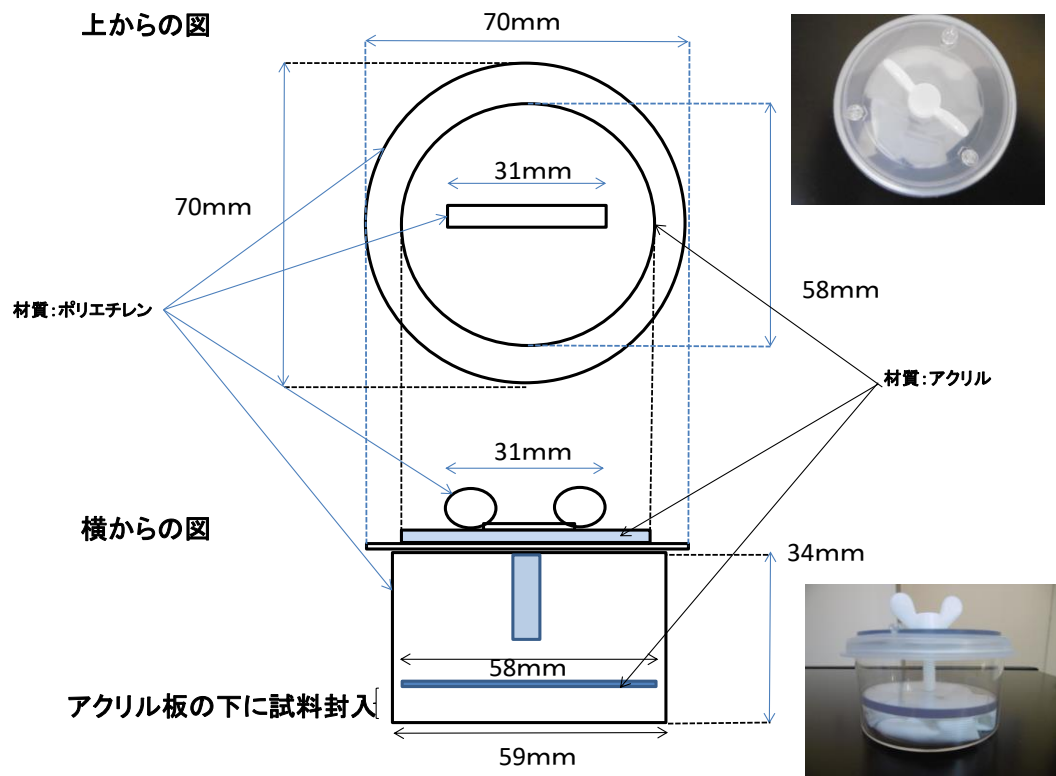
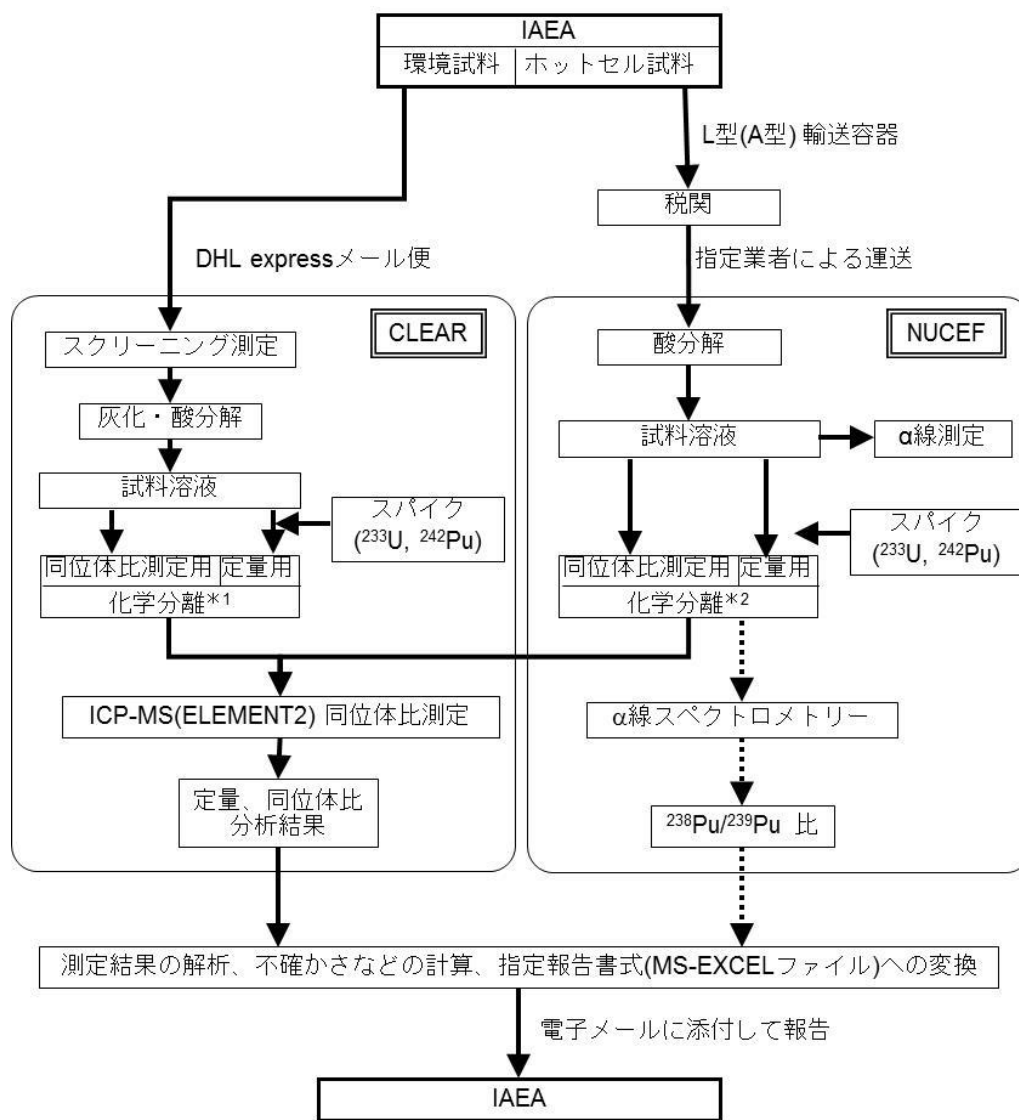


図-2. 2 : γ 線測定用試料容器



- *1: 化学分離方法の詳細は図-2. 4参照
- *2: 化学分離方法の詳細は図-2. 5参照

図-2. 3 : バルク分析試料の受け入れから分析方法、報告までの概要

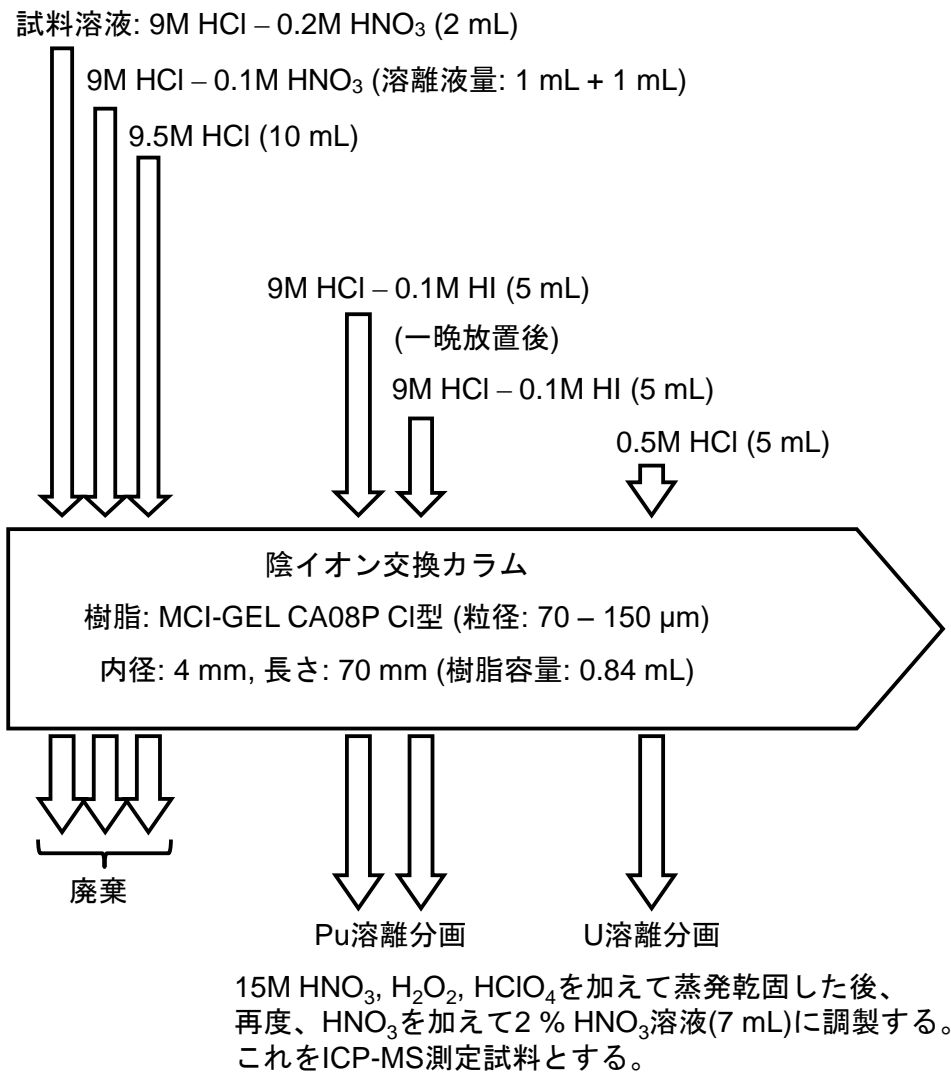


図-2. 4 : 環境試料の化学分離スキーム

試料溶液: 10M HCl – 0.1M HNO₃ (0.25 mL)

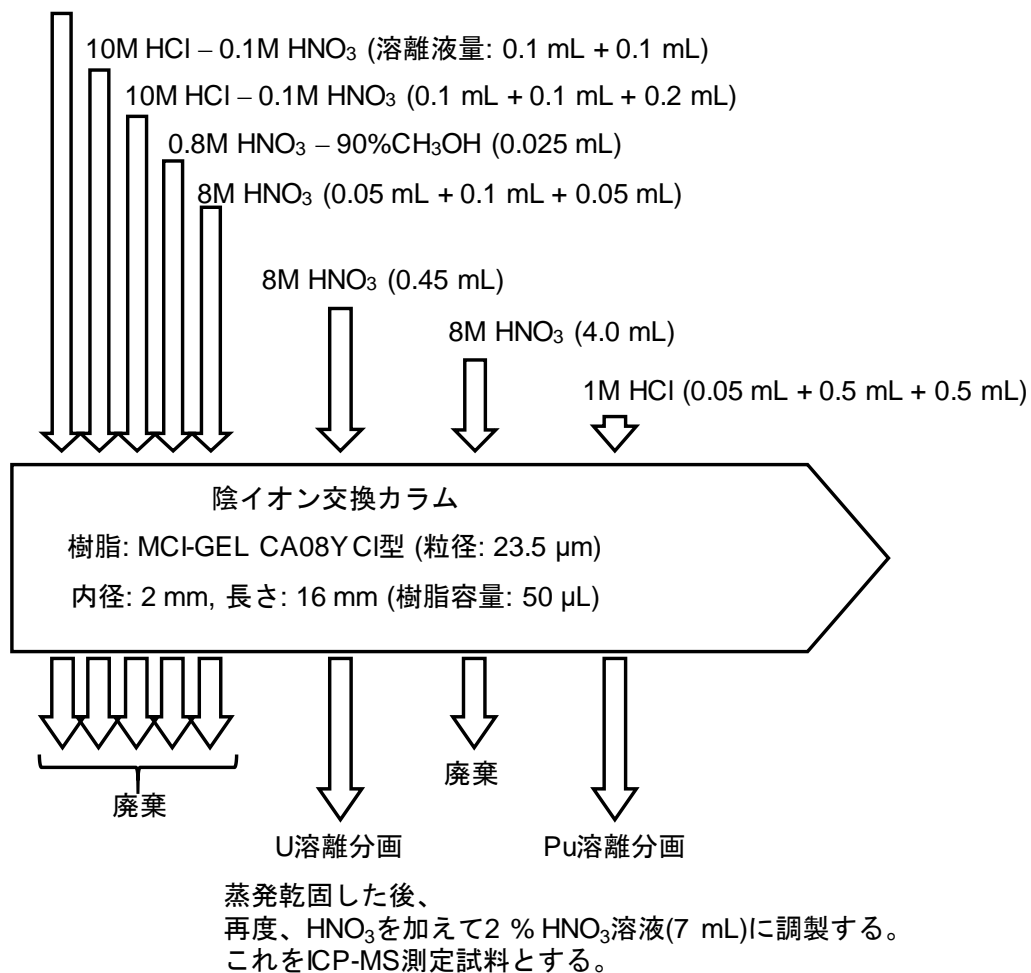


図-2.5 : ホットセル試料の化学分離スキーム

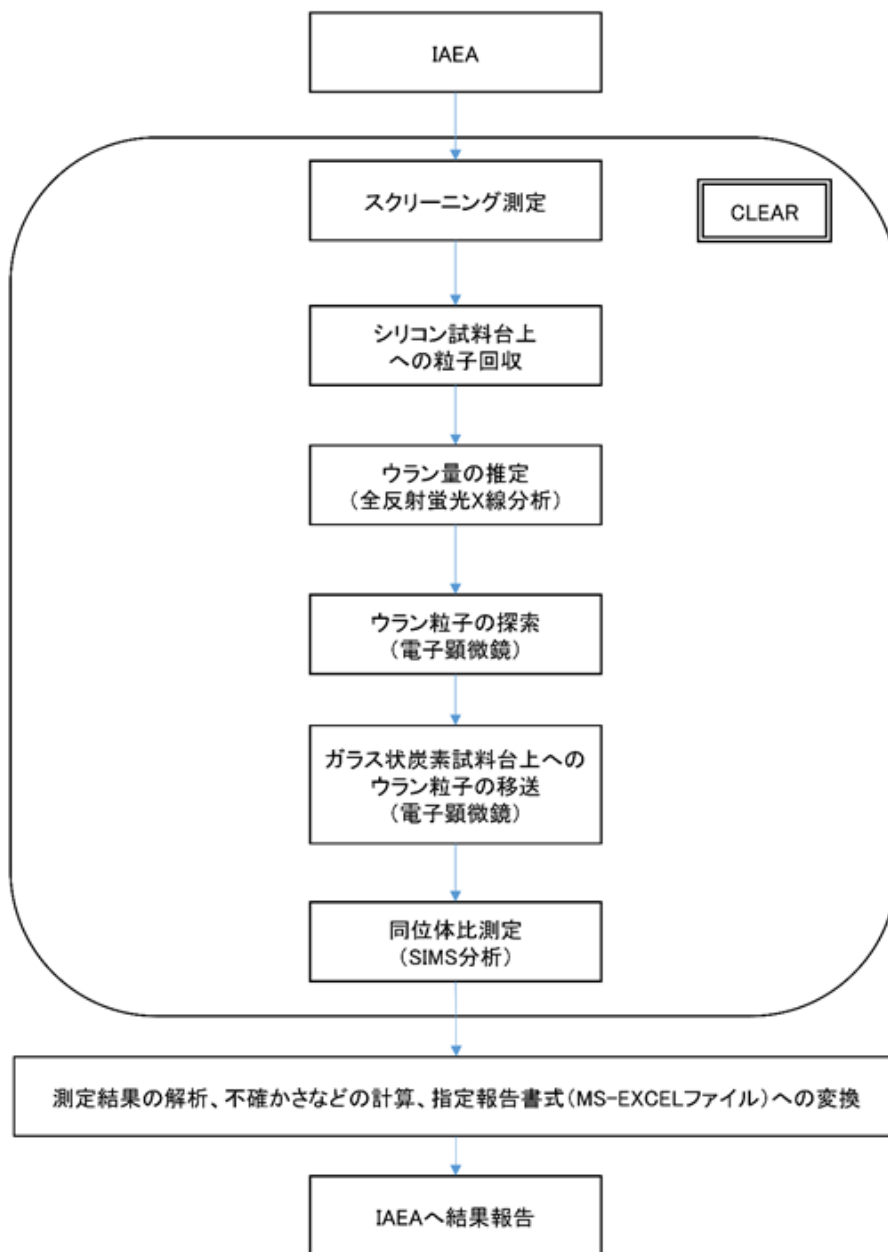


図-2. 6 : SIMS 法の分析手順

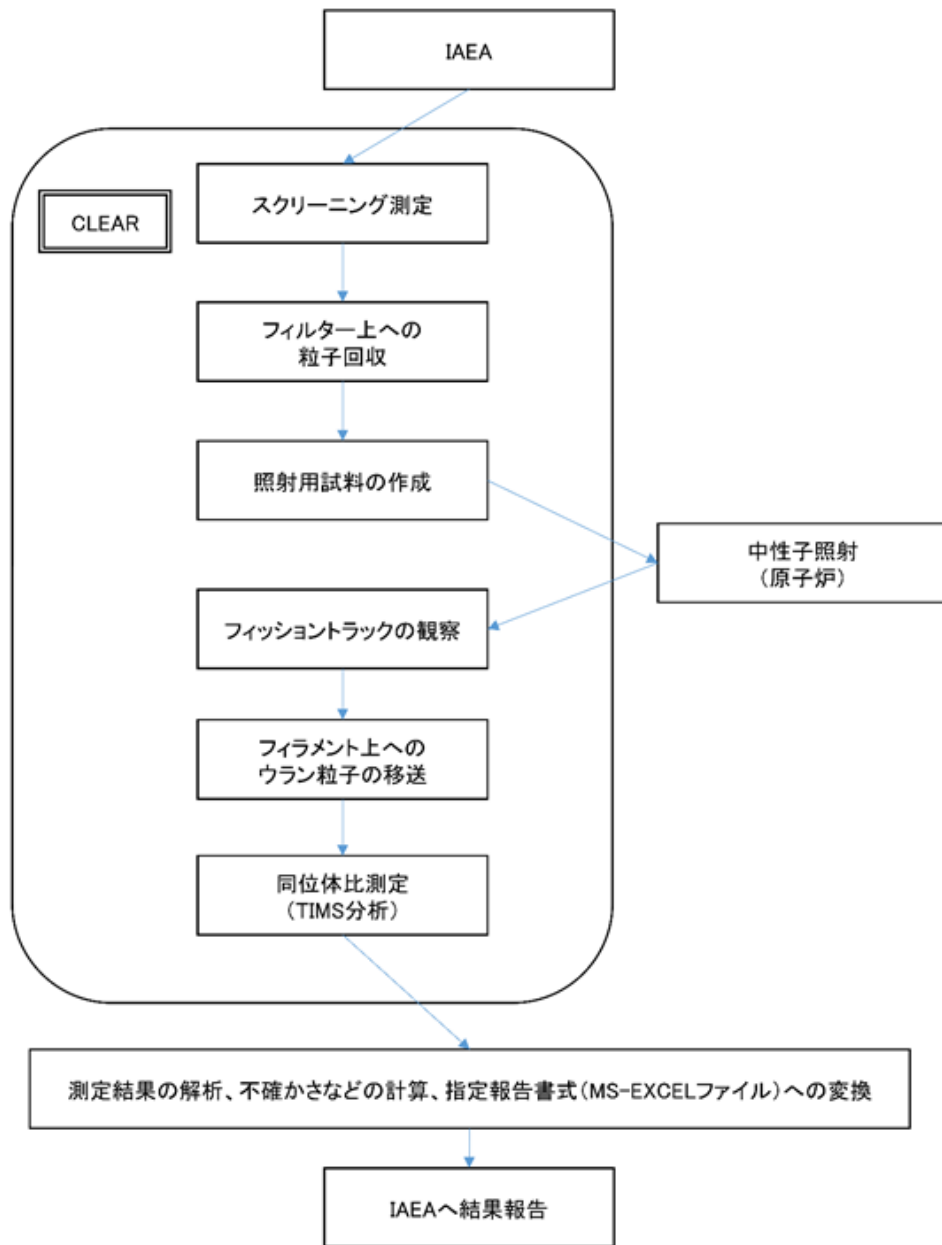


図-2.7 : FT-TIMS 法の分析手順

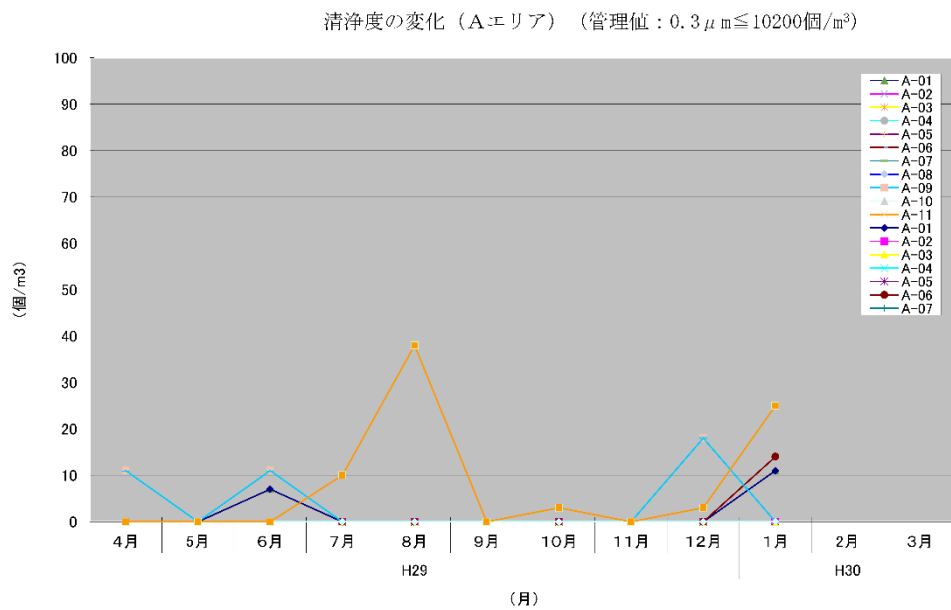


図-3. 1 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化(A エリア)

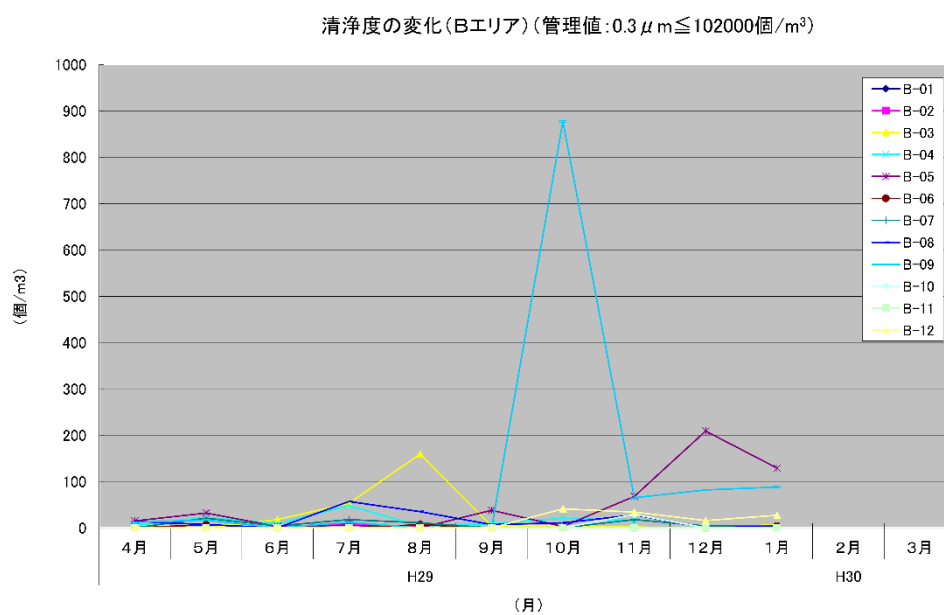


図-3. 2 : 高度環境分析研究棟クリーンルームの清浄度の変化(B エリア)



図-3. 3 : (新)全反射蛍光 X 線分析装置の外観写真

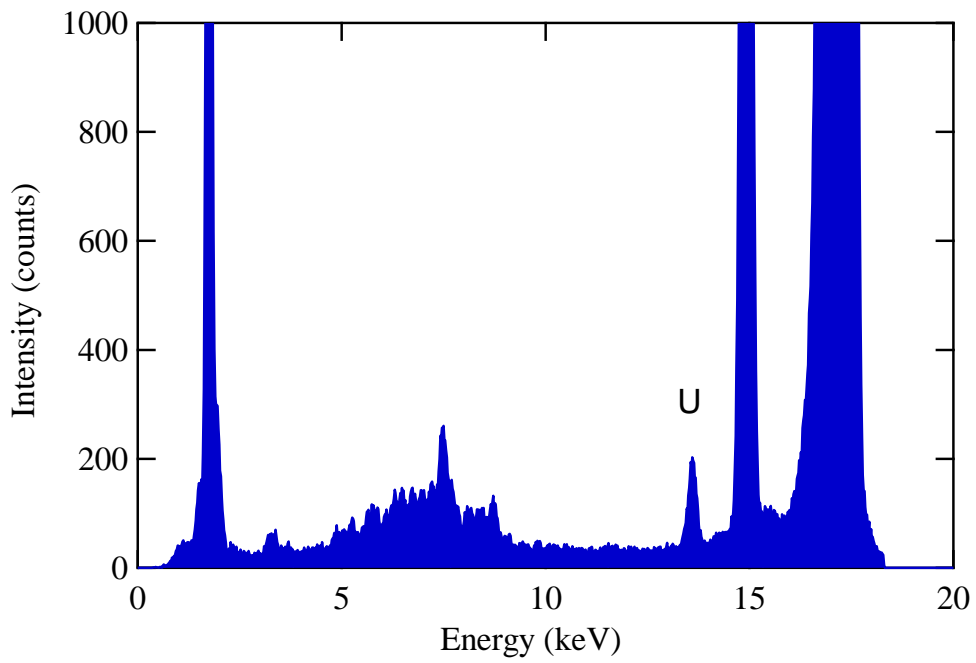


図-3. 4 : (旧)全反射蛍光 X 線分析装置を用いて得られた X 線スペクトル

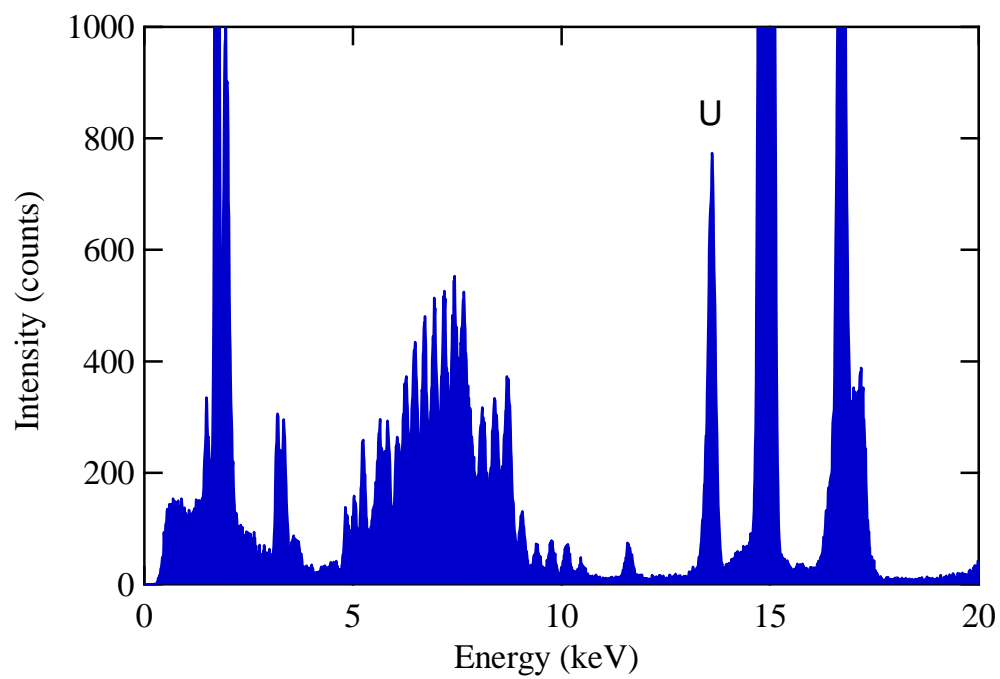


図-3. 5 : (新)全反射蛍光 X 線分析装置を用いて得られた X 線スペクトル

(a) アンチコインシデンス用 γ 線測定装置 (GEM-S7025)



(b) 高感度 γ 線測定装置 (GEM80P4)



(c) ホットセル試料用 γ 線測定装置 (GEM-S5020)

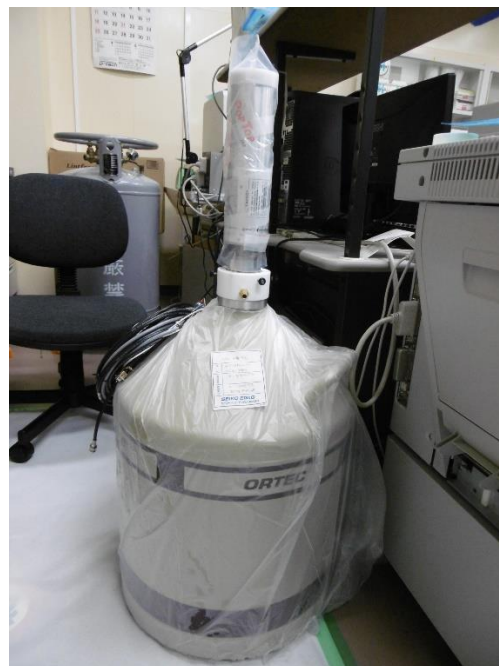
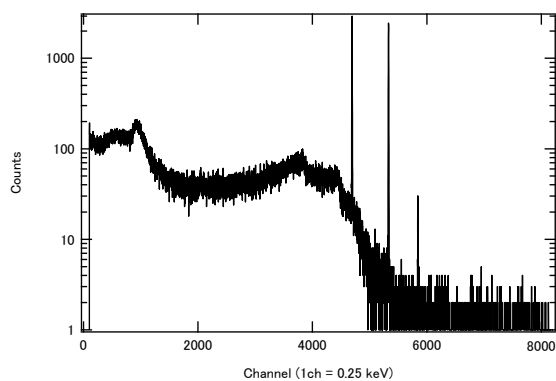
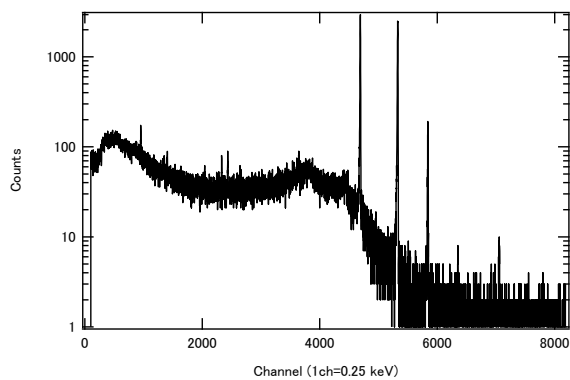


図-3.6 : 放射線測定装置の外観写真

(a) アンチコインシデンス用 γ 線測定装置 (GEM-S7025)



(b) 高感度 γ 線測定装置 (GEM80P4)



(c) ホットセル試料用 γ 線測定装置 (GEM-S5020)

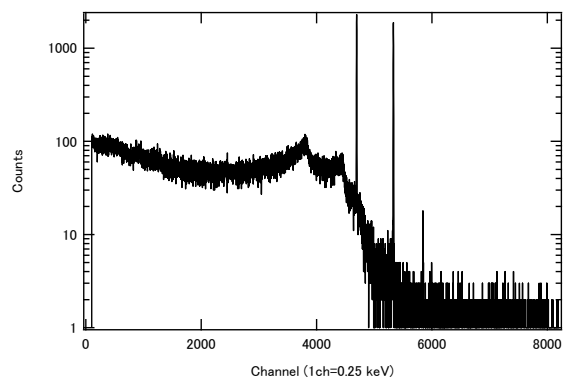


図-3.7 : 放射線測定装置により得られた Co-60 標準線源の γ 線スペクトル

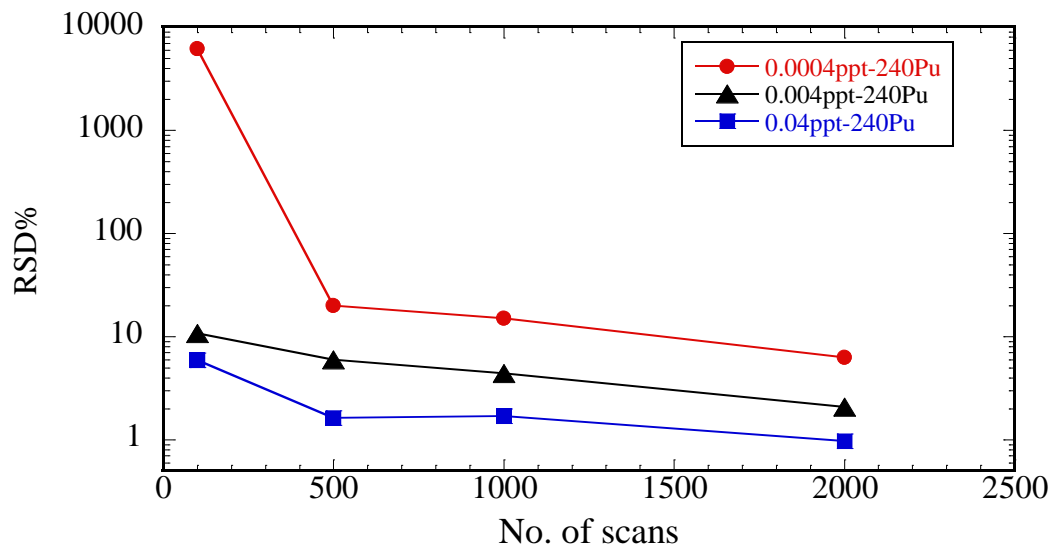


図-4. 1 : 各 Pu 濃度におけるスキャン数と同位体比測定精度との関係

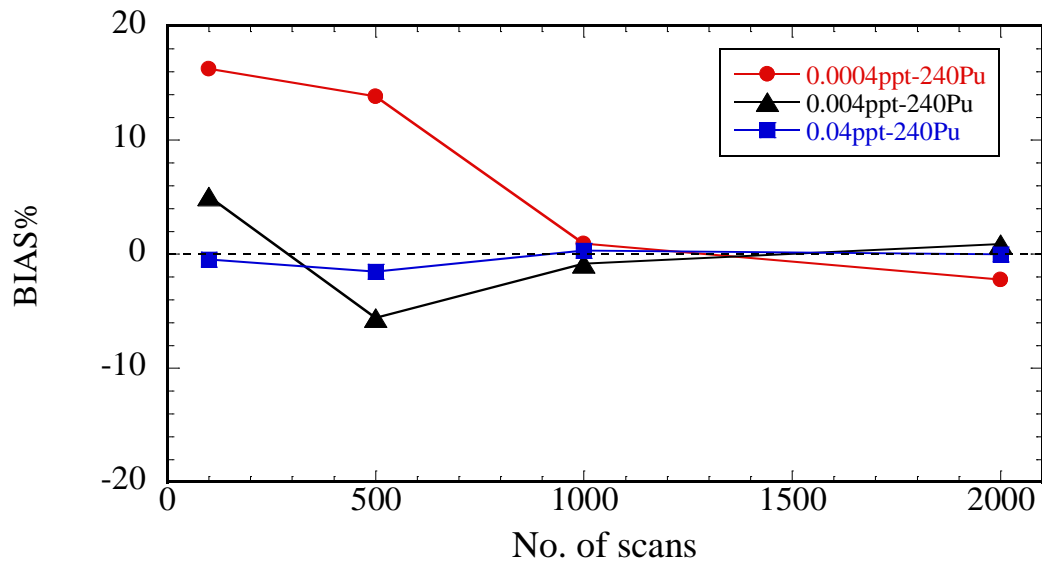


図-4. 2 : 各 Pu 濃度におけるスキャン数と保証値からの偏差との関係

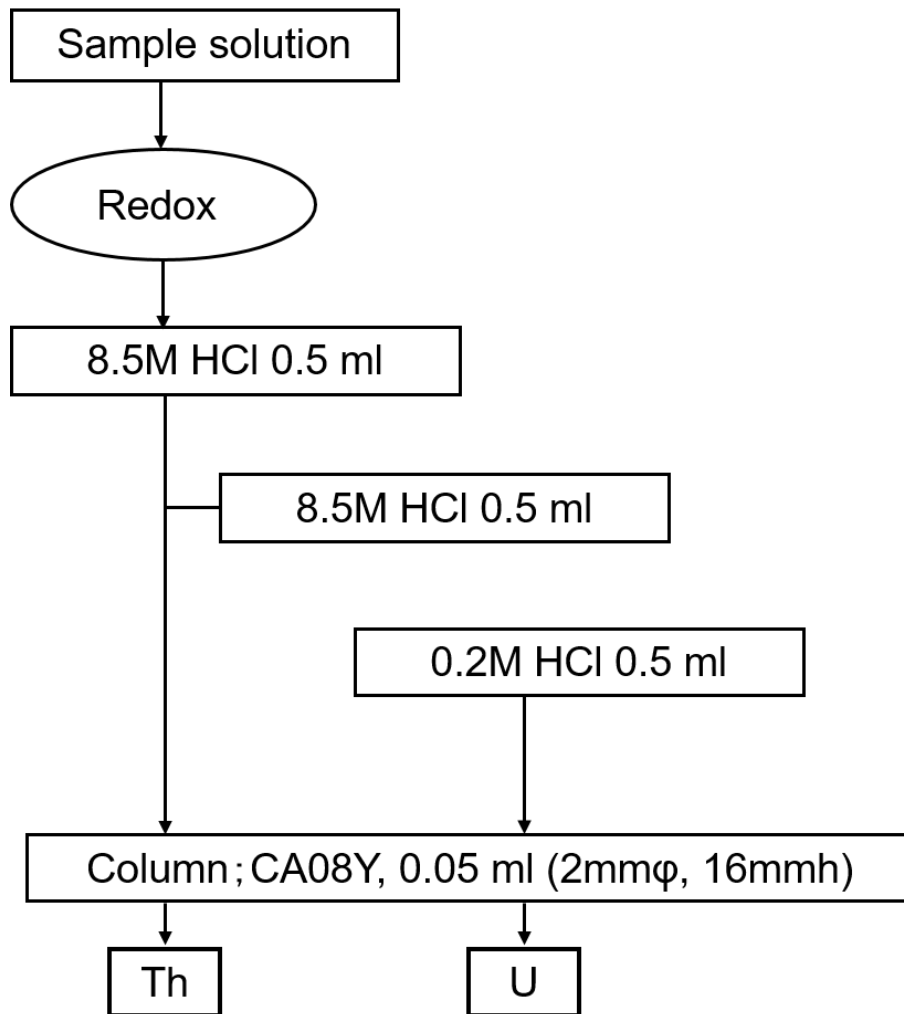


図-4. 3 : ウラン分析試料の精製・分離スキーム

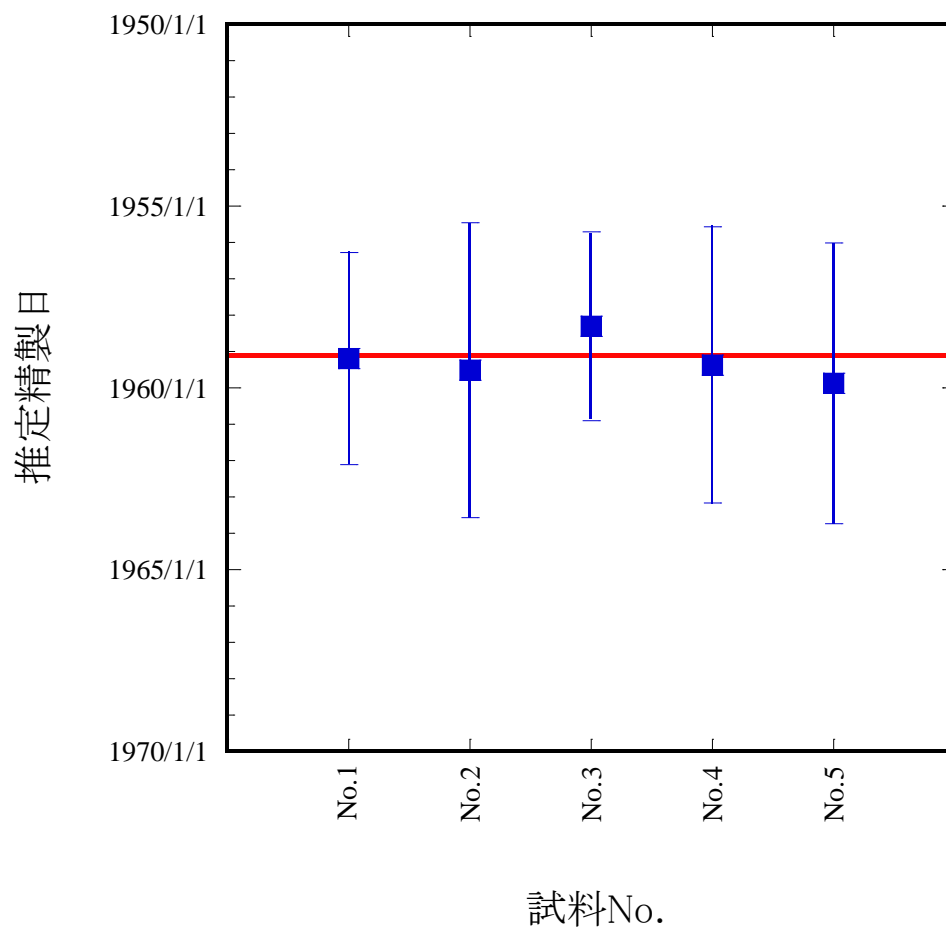


図-4. 4 : ウラン標準試料(NBS U100)中のウランの精製時期分析結果

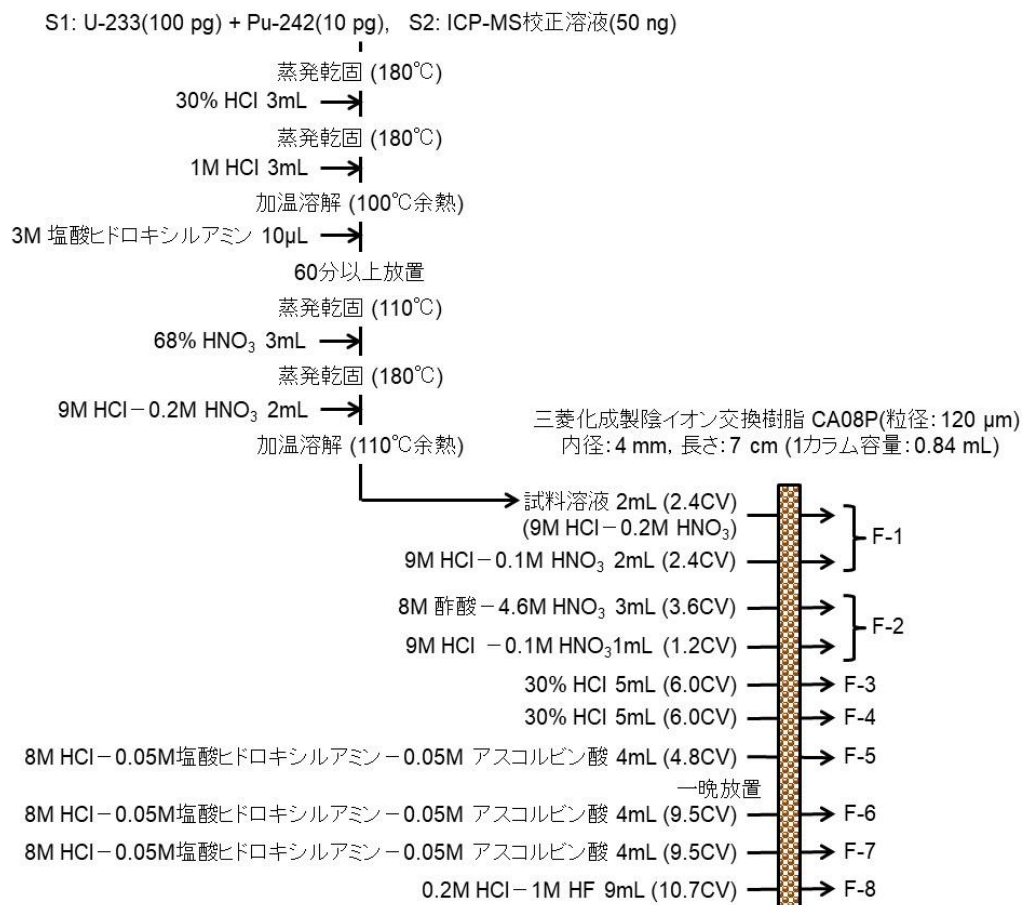


図-5. 1 : バルク分析用イオン交換分離実験の概要

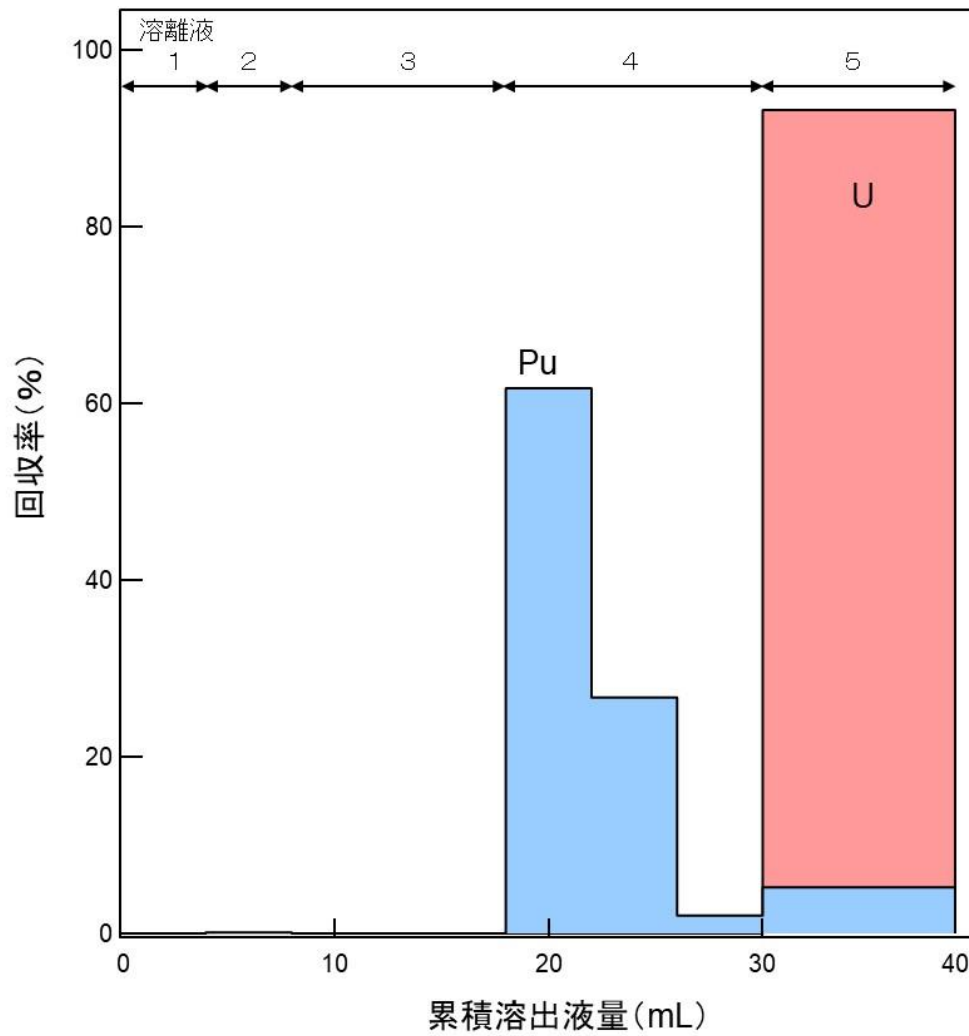


図-5. 2 : 検討した溶離液組成でイオン交換分離したウランとプルトニウムの溶離曲線

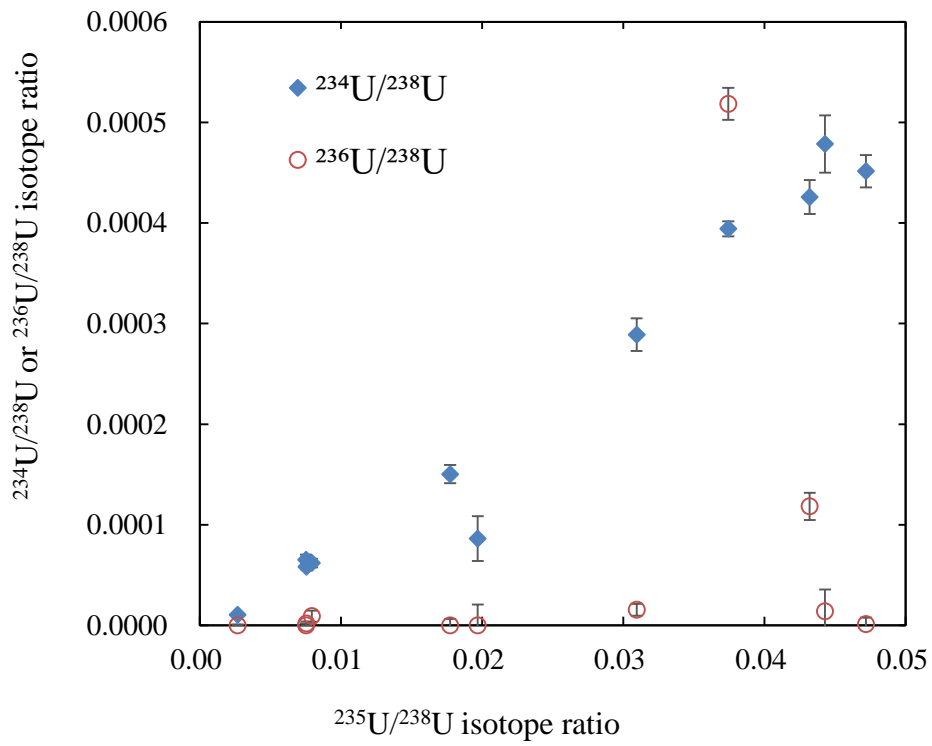


図-5. 3 : 試料 A ①APM 測定後の同位体比分析結果

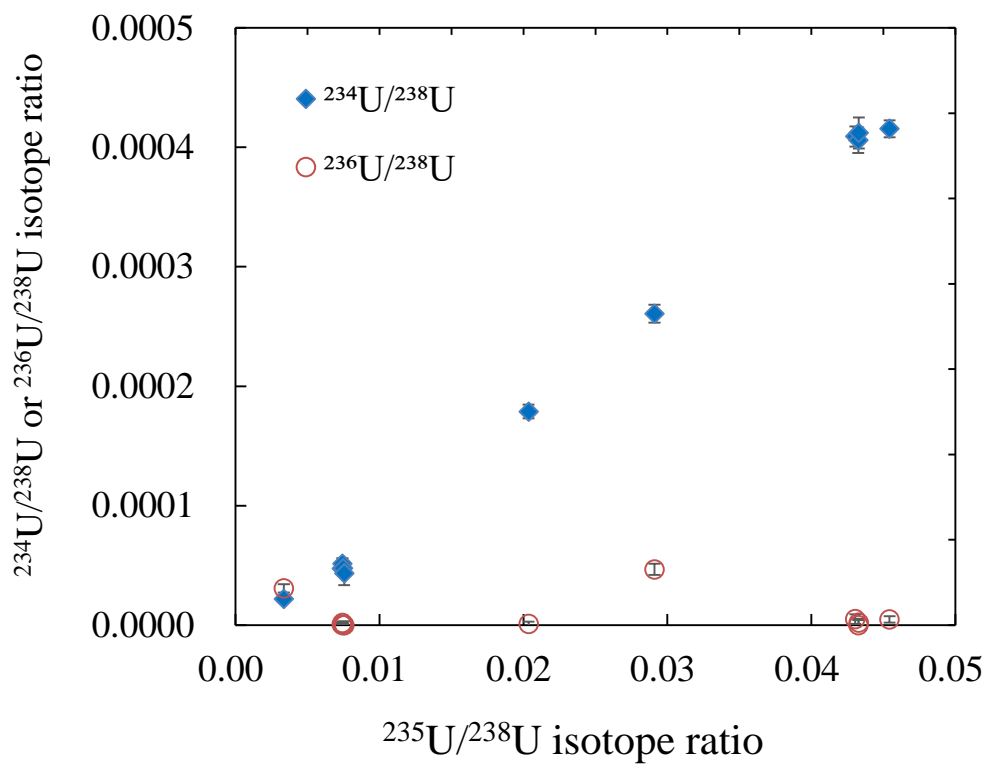


図-5.4 : 試料 A ②粒子マニピュレーション後の同位体比分析結果

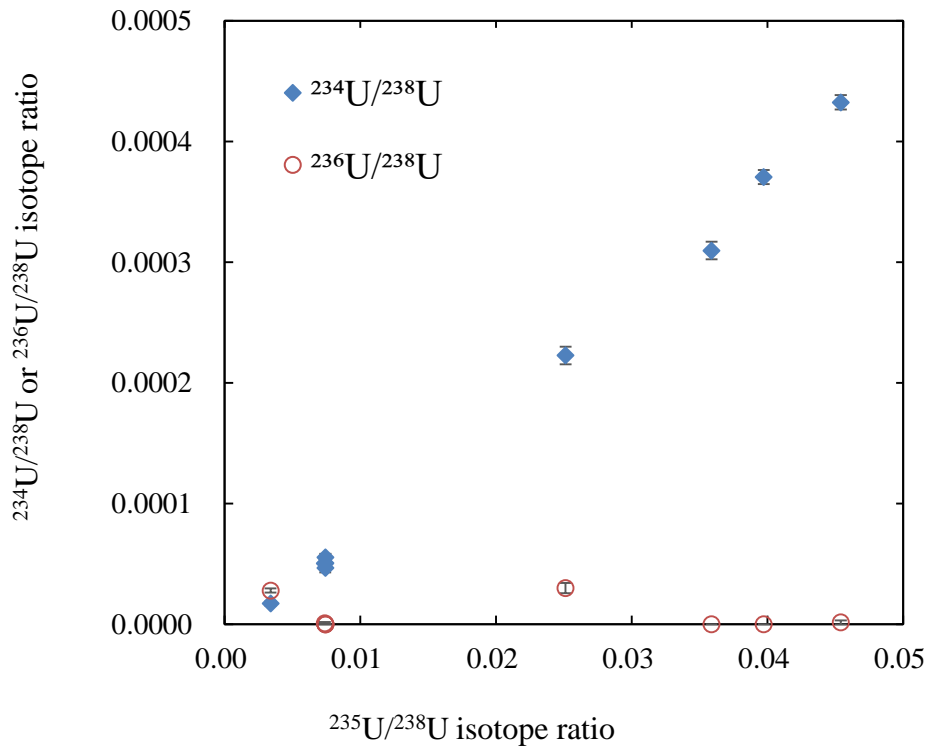


図-5. 5 : 試料 A ③粒子マニピュレーションおよび APM スクリーニング後の同位体比分析結果

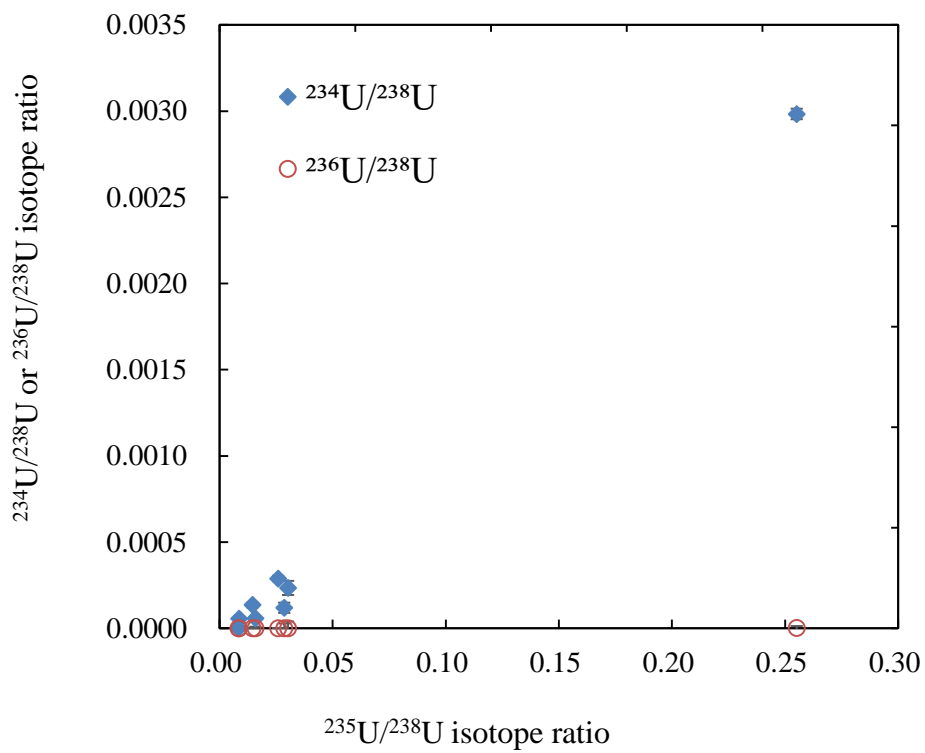


図-5. 6 : 試料 B ①APM 測定後の同位体比分析結果

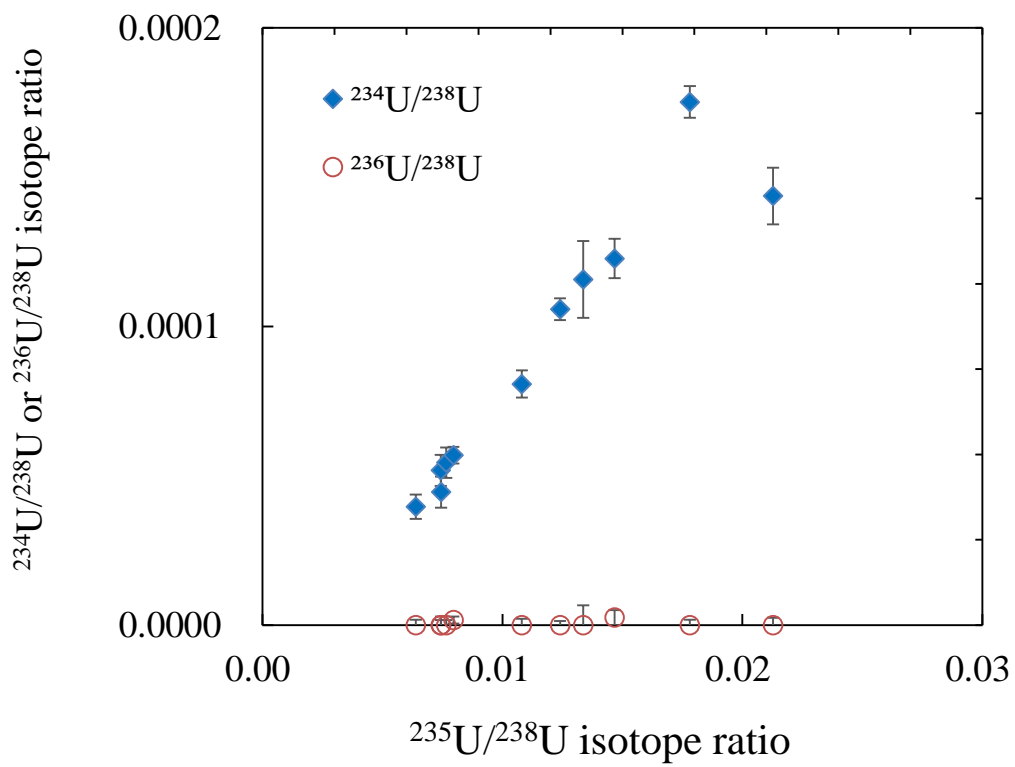


図-5.7 : 試料 B ②粒子マニピュレーション後の同位体比分析結果

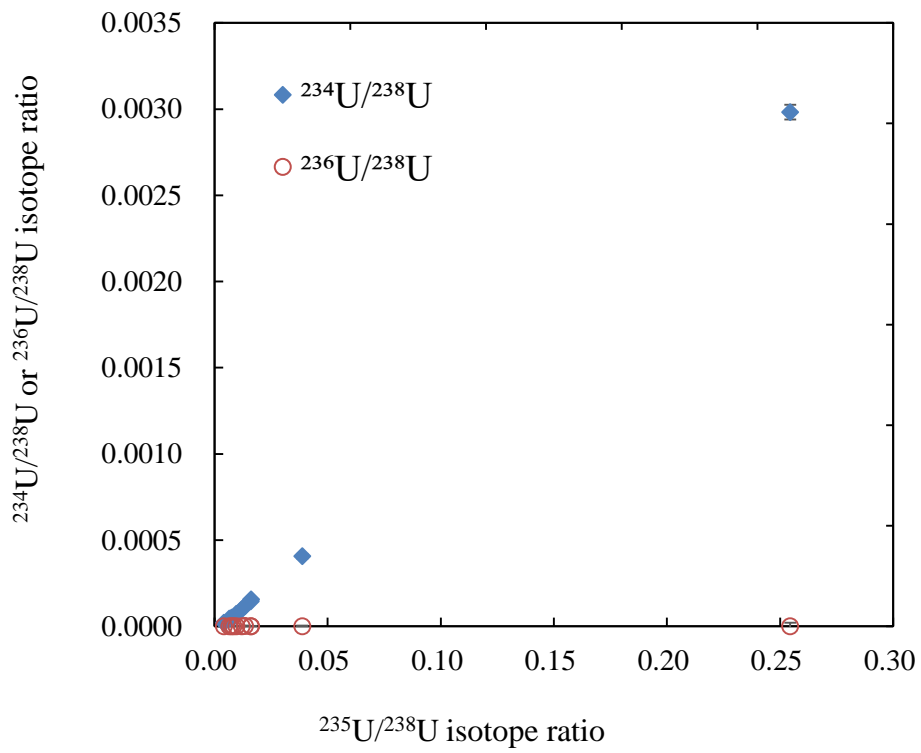


図-5. 8 : 試料 B ③粒子マニピュレーションおよび APM スクリーニング後の同位体比分析結果

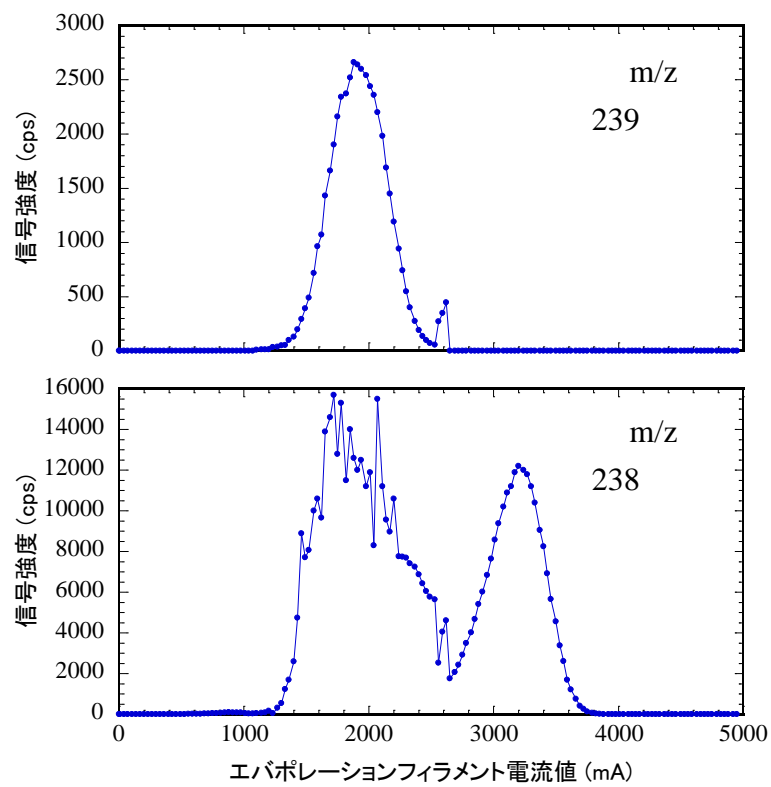


図-5. 9 : ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料(グラファイト添加なし)の信号強度プロファイル

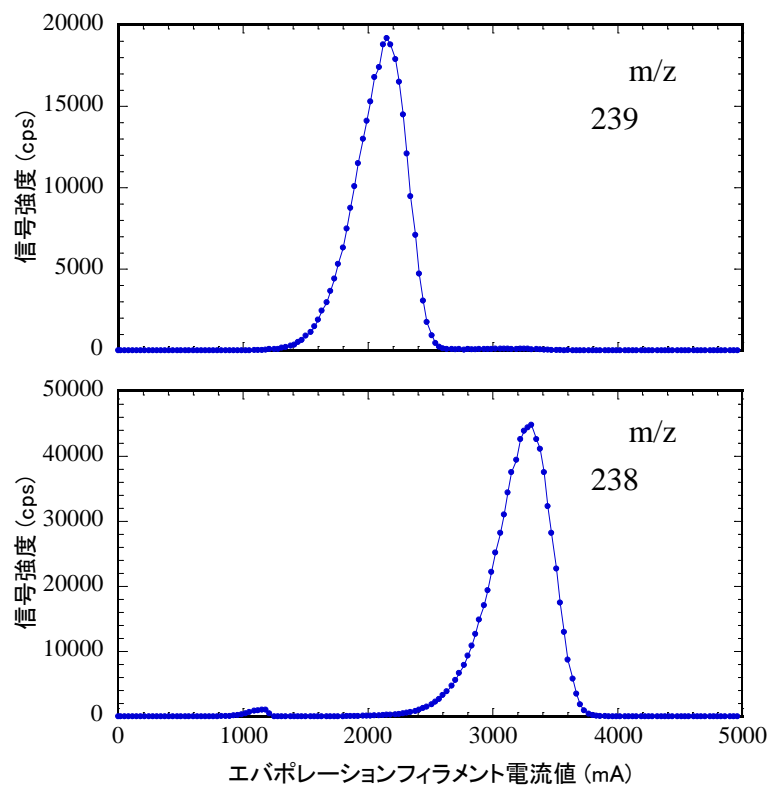


図-5. 10 : ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料(グラファイト添加あり)の信号強度プロファイル



図-5. 11 : 波長 785 nm のレーザー光源とレーザー導入用ミラー



図-5. 12 : 波長 785 nm のラマン分光測定用フィルター

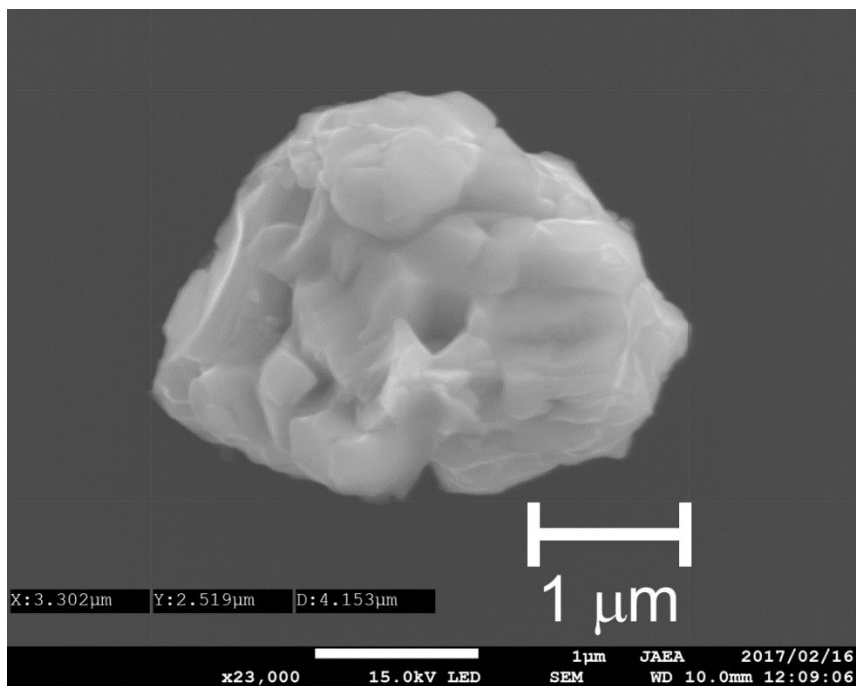


図-5. 13 : 倍率 23000 倍におけるウラン微粒子(UO₂)の電子顕微鏡像

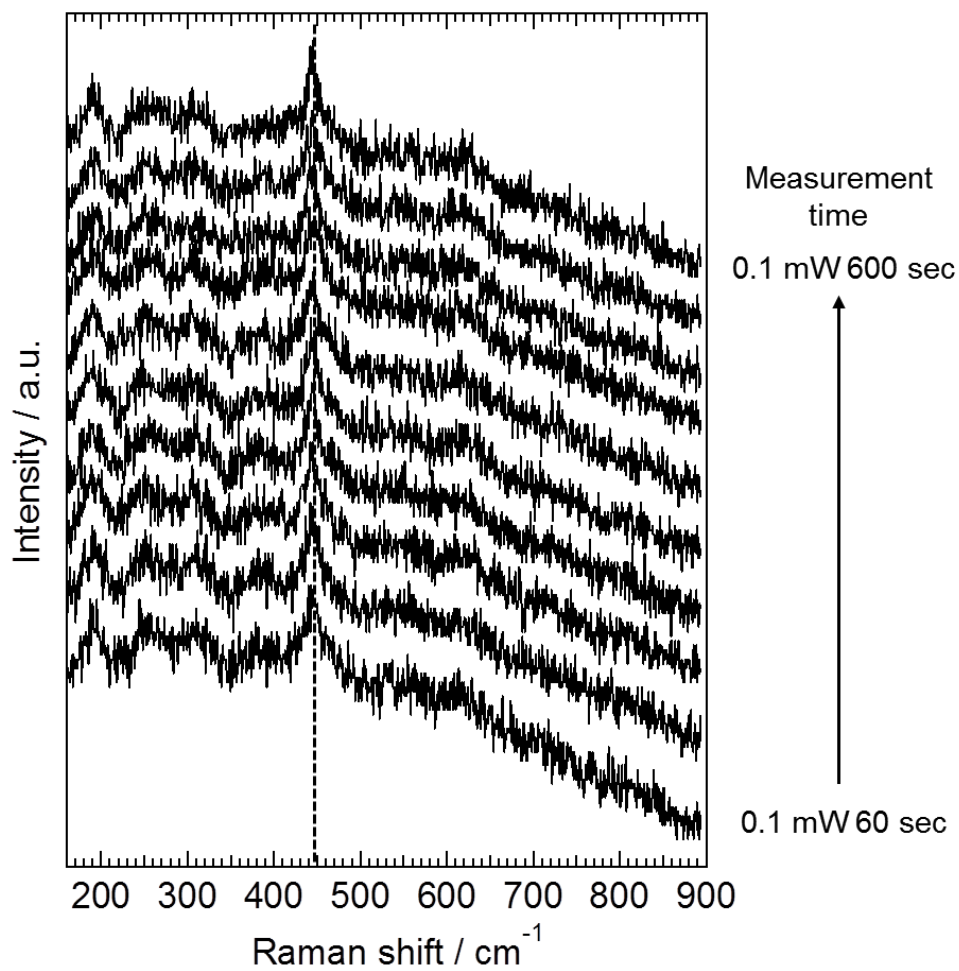


図-5. 14 : 波長 785 nm、0.1 mW のレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中の UO_2 粒子のラマンスペクトル変化

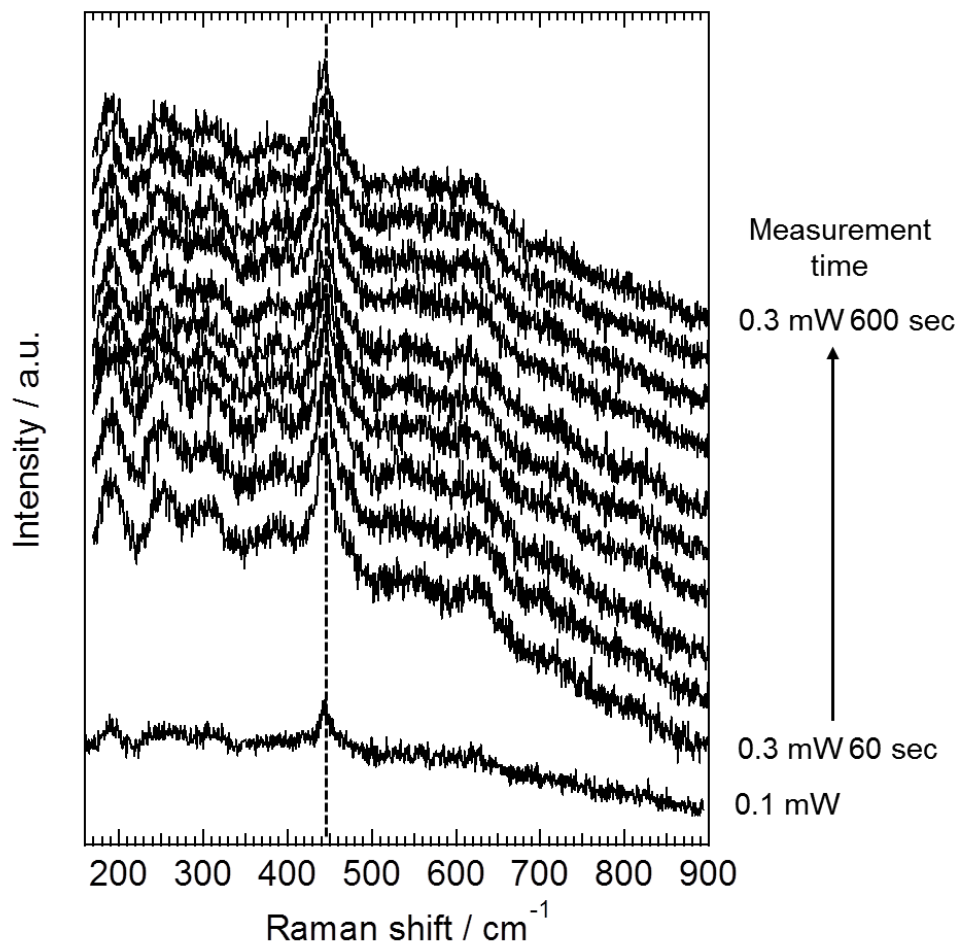


図-5. 15 : 波長 785 nm、0.3 mW のレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中の UO_2 粒子のラマンスペクトル変化

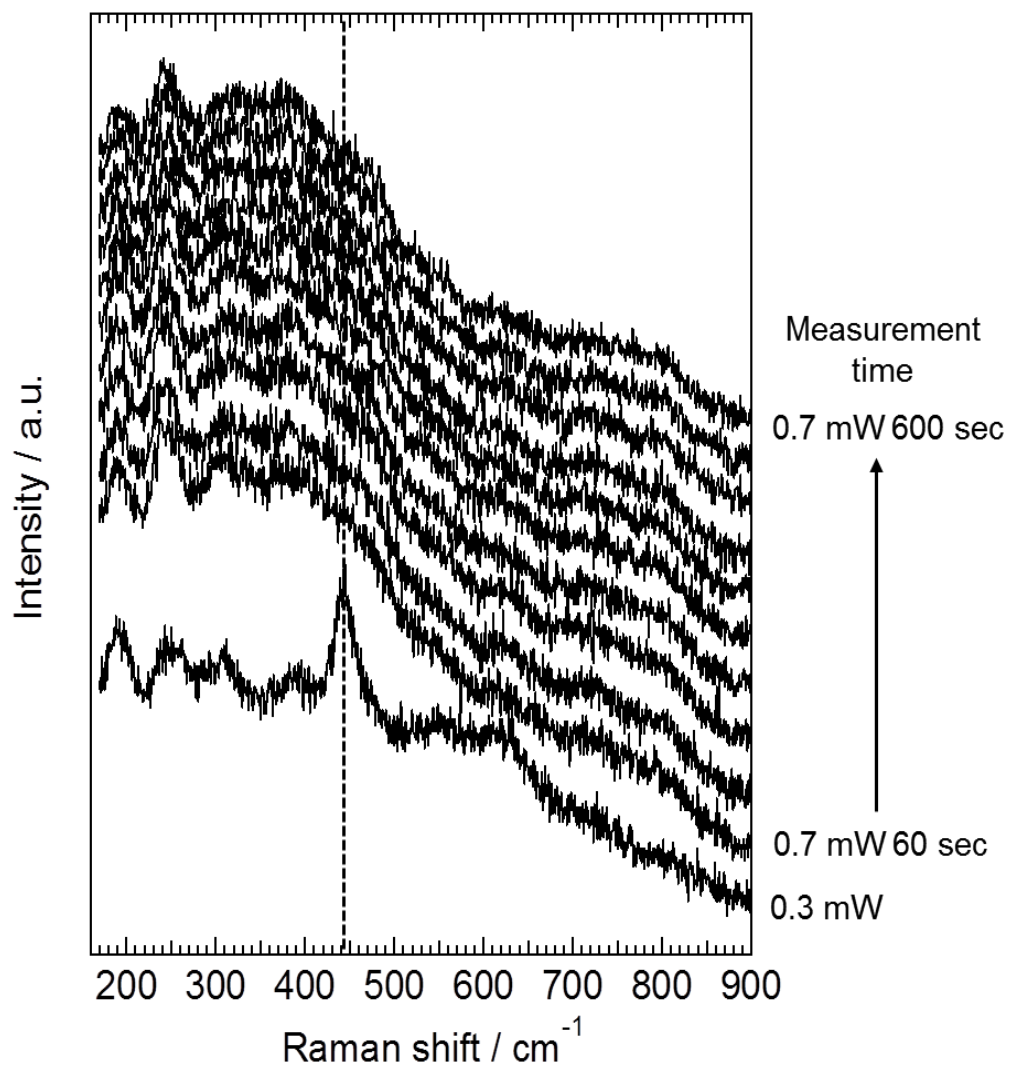


図-5. 16 : 波長 785 nm、0.7 mW のレーザーパワーを用いた顕微ラマン分光測定中の UO_2 粒子のラマンスペクトル変化

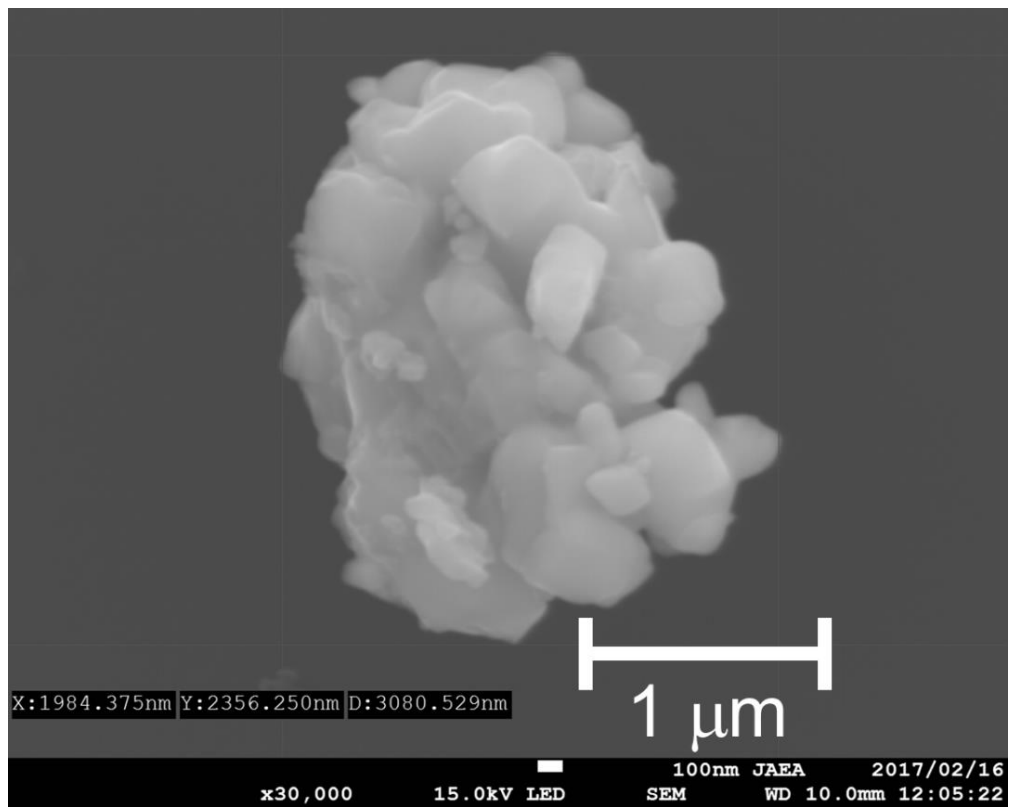


図-5. 17 : 粒径約 2 μ m の UO₂ 粒子の電子顕微鏡像

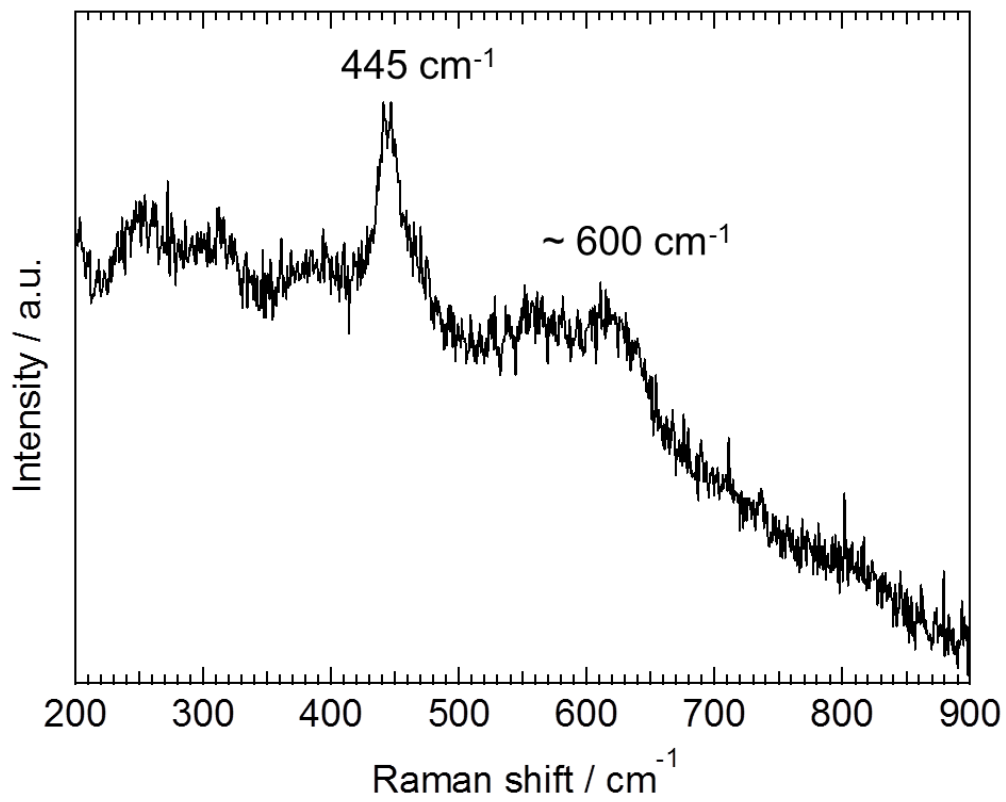


図-5. 18 : 粒径約 2 μ m の UO_2 粒子のラマンスペクトル

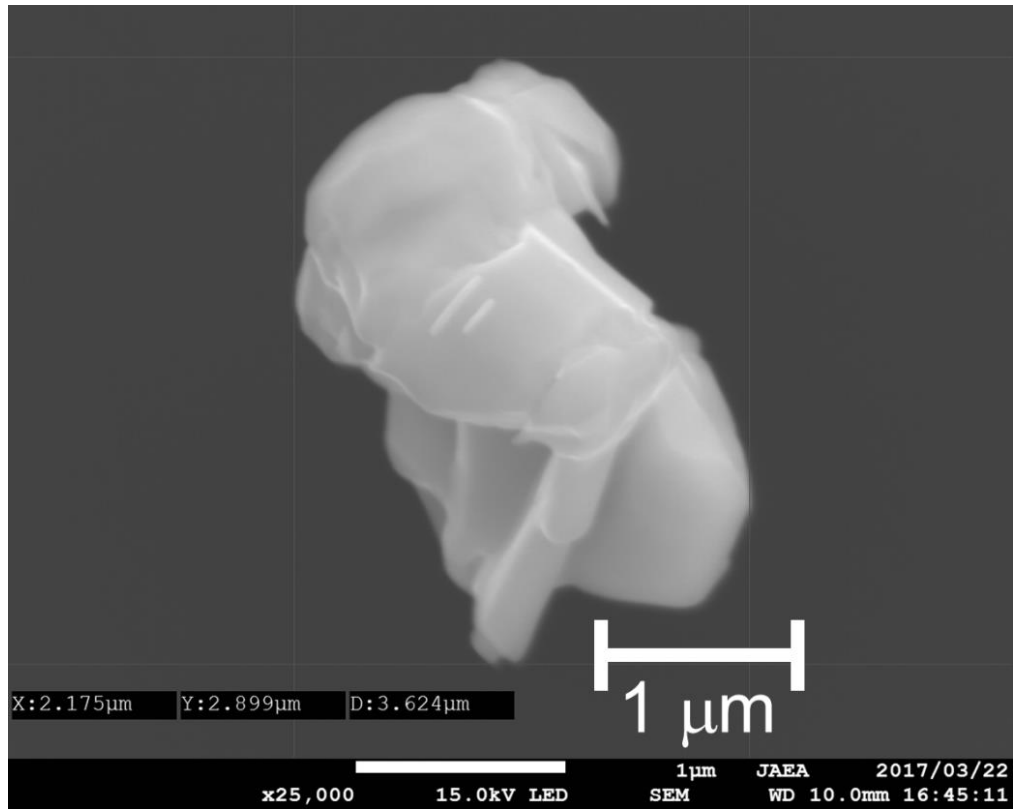


図-5. 19 : 粒径約 3 μ m の U010 ウラン標準(U_3O_8)粒子の電子顕微鏡像

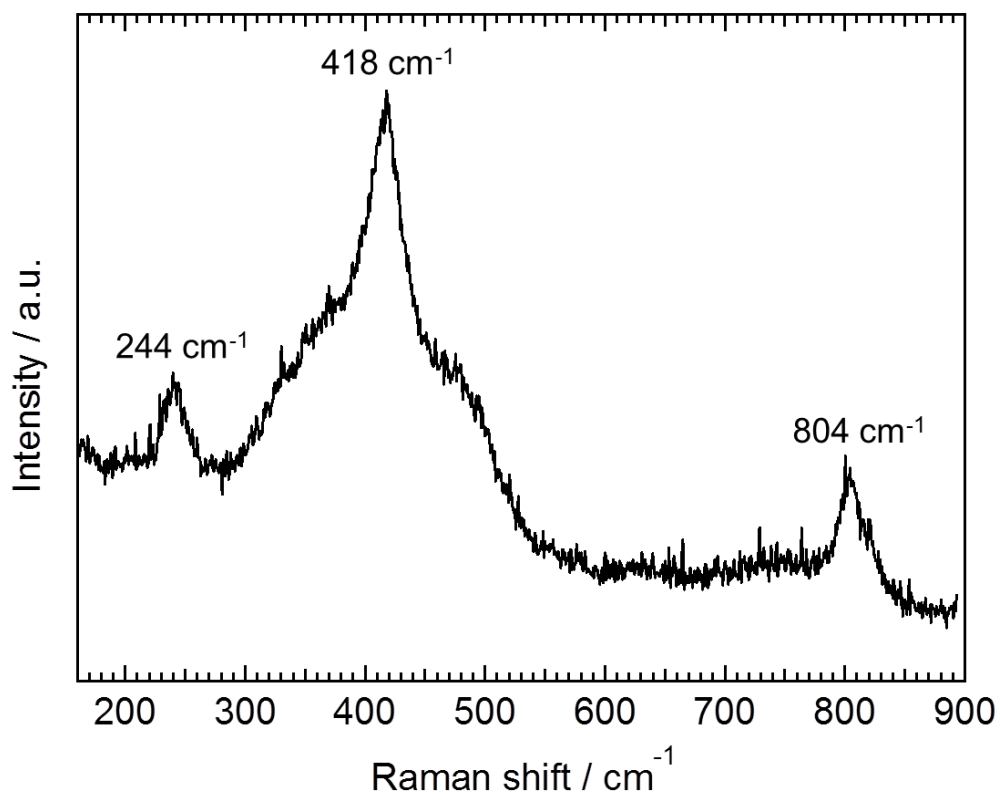


図-5. 20 : 粒径約 3 μ m の U010 ウラン標準(U_3O_8)粒子のラマンスペクトル

表-1.1 : 年次計画(平成8年度-平成19年度)

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

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

△ △
NWAL 認証取得 NWAL 参加

表-1.2 : 年次計画(平成 20 年度-平成 24 年度)

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

*)年度:上段は西暦、下段は年号で表示した

表-1.3 : 年次計画(平成 25 年度-平成 27 年度)

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

表-1.4 : 開発項目一覧

開発項目・実施時期	開発内容
化学処理・分離技術の開発 【平成 10-17 年度】	主として陰イオン交換法を用い、スワイプ試料から極微量のウラン及びプルトニウムを、汚染のなく分離する技術の開発。定量には同位体希釈法を用いる。
バルク分析技術の開発 【平成 11-17 年度】	上記「化学処理・分離技術」を用い分離したウラン及びプルトニウムを、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で分析し、正確な定量と同位体比を求める技術。正確な同位体比測定技術の開発と感度のいい測定記述を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (SIMS 法) 【平成 10-17 年度】	二次イオン質量分析装置(SIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。スワイプ試料からパーティクルを効率よく回収する技術と正確な同位体比測定技術を開発した。
パーティクル分析技術の開発 (FT-TIMS 法) 【平成 15-19 年度】	フィッシュトラック法を用いたウラン粒子の探索と、表面電離型質量分析装置(TIMS)を用いた、パーティクル分析技術の開発。微細な粒子の測定を可能にする技術として開発した。試料の処理方法を工夫することにより、ウラン粒子の探索の段階で高濃縮ウランを選別できる技術を開発した。
ホットセル分析技術の開発 【平成 14-17 年度】	放射性物質を含んだ試料から、ウラン及びプルトニウムを分離精製し、正確な定量と同位体比を求める技術。NUCEF で行った技術開発である。放射化学実験室で、汚染なく、正確な定量と同位体比を求める技術を開発した。
Pu 粒子の精製時期決定法の開発 【平成 20-24 年度】	プルトニウムや MOX を含んだ粒子の中、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術開発。下記「粒子ピックアップ法」を応用し、単一粒子を拾い上げ酸に溶解する技術、その溶液からプルトニウムとアメリシウムを分離する技術、それぞれの同位体比を測定し、プルトニウムの同位体比と精製時期を決定する技術を開発した。
粒子ピックアップ法の開発 【平成 21、22 年度】	IAEA が導入した大型形状の質量分析計を有する二次イオン質量分析装置に対抗するために技術開発した。パーティクル分析(SIMS 法)を改善し、不純物を多く含んだ試料(汚い試料)を、正確に測定する技術。
分析手法適応化試験 【平成 15 年度より】	国内試料および IAEA から提供される国外試料を分析することにより分析法の検証と改良を行う。これまでに開発した分析手法(バルク分析法、パーティクル分析法(SIMS 法、FT-TIMS 法))を用いて種々の環境下で採取される国内外のウラン及びプルトニウム試料を分析し、それぞれの分析法における問題点を抽出・整理し、適応化に向けた開発調査を実施した。

開発項目一覧(つづき)

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

表-1.5 : 分析手法に付随した開発項目

開発項目・実施時期	開発内容
インパクト法の開発 【平成 13-16 年度】	測定のためにスワイプ試料からパーティクルを回収する技術として、インパクト法を世界で初めて開発した。この方法は、スワイプ中のパーティクルを小型ポンプにより吸引し、測定用試料台上に直接、回収する方法である。従来法よりも簡便、短時間、高効率でのパーティクル回収が可能であり、現在、IAEA 保障措置分析所をはじめとする多くの NWAL で採用され、保障措置環境試料の定常分析に用いられている。
元素分布測定装置の開発 【平成 17 年度】	スワイプ試料に付着している元素(ウランや不純物元素)の分布を、スワイプ試料をビニール袋に入れたまま測定できる装置。バルク分析においては、ウランやプルトニウムを分析する際に試料中に妨害元素がどの程度含まれているか予め把握することになり、パーティクル分析においては、試料上から粒子を回収する際に有用な情報となる。
連続昇温法の開発 【平成 18 年度-】	FT-TIMS 法における試料同位体比測定法で、従来は測定者の技量に頼って測定したものを、統一された条件で測定する手法を開発している。測定者によらない測定結果が得られる。
キャピラリー電気泳動法を用いた分離法の開発 【平成 20-22 年度】	Pu/MOX 粒子の同位体比測定および精製年代決定のために必要な U、Pu、Am の分離技術の一つとして、キャピラリー電気泳動法を用いる方法を開発した。試料溶液を入れた細いキャピラリー管の両端に電圧を印加し、イオンの種類によって流速が異なることを利用して分離する方法である。開発の結果、Pu 粒子の迅速な同位体比分析は可能であることが示された。しかし、極微量な Am の分析は困難であることがわかり、以後、イオン交換分離を用いる分離法の開発に移行した。
粒子ピックアップ技術の開発 【平成 21-22 年度】	電子顕微鏡観察下で個々のウラン含有粒子をピックアップし、その後、SIMS 分析により同位体比測定を行う方法を世界で初めて開発した。この粒子をピックアップする技術は、パーティクルの年代測定などを行うために有用な技術であり、IAEA 保障措置分析所をはじめとして、他の研究所でも採用されている。
全自動極微量元素分離システムの開発 【平成 23 年度】	バルク分析試料中のウラン、プルトニウムならびにアメリシウムを効率よく化学分離処理できるようにすることを目的として開発した。システムはテフロンシールされた全自動バルブおよびテフロンチューブと、バルブの流路を切り換え制御するソフトウェア(LabView)からなる。圧縮窒素ガスの圧力で試料溶液および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。

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 29 年度)

実施月日	作業件名	場所	備考
毎月 1 回	清浄度測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンルーム、クリーンフード等の清浄度確認
5/8	クリーンルーム回復状況確認(1)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
6/14	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
6/26-28	FFU 風速測定	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
8/8-8/10	FFU フィルターリーク試験	クリーンルーム	クリーンルームの性能確認
9/11-9/15	定期清掃(1)	クリーンルーム	クリーンルームの清浄度維持
10/10	フィルター交換(A-07 フード(右側))	クリーンルーム	クリーンフードの清浄度維持
10/23	クリーンルーム回復状況確認(2)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
11/13-11/17	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
12/11,12,14	クリーンフード風速(気流量)測定	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの健全性確認
1/4	クリーンルーム回復状況確認(3)	クリーンルーム(B-12)	クリーンルーム長期停止後の清浄度評価
2/5-2/9	クリーンフード等フィルターリーク試験	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認
3/12-14	クリーンフード気流状態確認	クリーンルーム、一般実験室	クリーンフードの性能確認

表-3. 2 : 設備保守作業一覧(平成 29 年度)

実施年月日	作業件名	場所	備考
5/18	クリーンフードファン交換(A-09 2台)	クリーンルーム	クリーンフードの性能維持
6/19,23	チリングユニット冷凍機 RCU-1-1 圧縮機補修工事	空調機械室	点検・保守
7/10-7/13	第 1 種圧力容器(熱交換器)の点検・整備	空調機械室	点検・保守
7/11	第 1 種圧力容器(熱交換器)官庁検査	空調機械室	検査
7/15	受変電設備定期点検(高圧)	電気室	定期点検
7/16	受変電設備定期点検(低圧)	電気室	定期点検
7/18	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
7/18	EG 実負荷試験	全域	商用電源喪失時試験
9/19,20	蒸気発生器点検・整備	空調機械室	点検・保守
9/25-9/29	超純水製造装置定期点検	クリーンルーム B-09	定期点検
10/10-10/20	給排気設備定期点検	コールド機械室	定期点検
10/10-10/30	自動制御機器点検	サービスエリア,廃液貯槽室.機械室.一般実験室廊下	定期点検
10/10,11、10/30,31,11/1	クリーンフードの点検	クリーンルーム 一般実験室	定期点検
10/17	FFU の修理	プレナムチャンバー	点検・修理
10/19	中和処理装置点検	屋外	定期点検
10/19,20、10/23-25	FFU の点検	プレナムチャンバー、サービスエリア	定期点検
10/18,19	空調機 4 系統冷温水コイル補修工事	空調機械室	点検・保守
10/11-11/13	排気洗浄装置(SC-3)点検・整備	ホット機械室	定期点検

10/16.17	排気洗浄装置(SC-4)点検・整備	屋外	定期点検
10/10-10/16	チリングユニット点検整備作業	空調機械室	点検・修理
10/18-10/19	AC-4 系統温水コイル補修	空調機械室	点検・修理
11/6-11/10	純水製造装置定期点検	コールド機械室	定期点検
11/22	排気全系統捕集効率測定	1, 2階排気機械室	点検・保守
12/4	空調機械室 5 系統(FS-5-2) 差圧スイッチ交換工事	空調機械室	点検・修理
12/11	超高感度煙検知器の点検	玄関、クリーンルームプレナムチャンバー	保守・点検
12/13,14	純水系統配管洗浄	空調機械室、クリーンルーム(B,C エリア)	定期点検
12/14	風量測定、風向測定(No.2)	排気機械室	排気系性能維持
12/20	量水器(上水)交換工事	空調機械室	点検・修理
1/18	熱交換器用ドレン回収装置更新工事	空調機械室	点検・修理
2/1	FFU 制御盤(MCB 交換)	サービスエリア	点検・修理
2/1,2	AC-4、5 系統凍結防止回路追加	空調機械室	点検・修理
2/1,2	空調機械室 AC-1 系統バルブモーター更新工事	空調機械室	点検・修理
〃	空調機械室 AC-4 系統ダンパーモーター更新工事	空調機械室	点検・修理
〃	空調機 AC-5 系統警報信号離線作業	空調機械室	点検・保守
2/27	FFU 修理(B-05 1 台)	プレナムチャンバー	点検・修理
2/23-28	排気洗浄装置(SC-4) 給水機器の修理	屋外	点検・修理
毎月 1 回	pH 計校正	ホット機械室及び屋外	排気洗浄装置等の性能確保

表-4. 1 : 低濃縮ウラン(NBS U100)溶液中のウランの精製時期分析結果

試料 No.	$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ (1RSD)	$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ (1RSD)	推定精製日 (推定期間 [※])
No.1	1.02 (2.3%)	0.320 (1.0%)	1959/3/15 (1956/4/14~1962/2/12)
No.2	1.02 (3.5%)	0.322 (0.6%)	1959/7/10 (1955/6/19~1963/7/30)
No.3	1.04 (1.9%)	0.322 (1.2%)	1958/4/24 (1955/9/18~1960/11/28)
No.4	1.04 (3.2%)	0.326 (1.0%)	1959/5/16 (1955/7/27~1963/3/5)
No.5	1.02 (3.2%)	0.324 (1.2%)	1959/11/18 (1956/1/6~1963/9/30)
Williams らの精製日(試料名: U100 No1)			1959/2/16

※「推定期間」は、推定精製日の不確かさ(k=2)を意味する

表-5. 1 : 検討した分離法における溶離分画毎の元素回収率

溶離液組成	溶出率(%)				
	U	Pu	Fe*	W	主な溶出元素
溶離液-1	0	0.03	0	3	Na, Ca, La, Cr, Mn, Ni, Pb, Th
溶離液-2	0.1	0	57	28	Co, Cu, Zn, Ga, Cd
溶離液-3	0.02	0.02	0	13	
溶離液-4	0.05	91	0	19	Pu
溶離液-5	93	5	43	5	U

* Fe の全溶出率を 100%とした相対溶出率

表-5. 2 : 新規 ^{233}U スパイクを用いた標準ウラン定量分析結果

試料 No.	標準ウラン添加量 (ng)	定量分析結果	
		定量値 (ng)	添加量からの偏差 (%)
No. 1	2.397	2.403 (± 0.007)	+0.26
No. 2	2.393	2.405 (± 0.006)	+0.48
No. 3	2.379	2.385 (± 0.006)	+0.29
No. 4	2.388	2.398 (± 0.005)	+0.43
No. 5	2.397	2.397 (± 0.005)	+0.39
		平均	+0.37 (± 0.09)

表-5.3 : ウラン・プルトニウム混合溶液模擬試料の同位体比測定結果

	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1SD)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1SD)	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1SD)	$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1SD)
模擬試料 (グラファイト添加なし)	5.1447 (±0.7162)	0.243 (±0.007)	0.0067 (±0.0004)	0.0161 (±0.0014)
模擬試料 (グラファイト添加あり)	0.0124 (±0.0048)	0.241 (±0.002)	0.0065 (±0.0003)	0.0158 (±0.0003)
NBS SRM947 保証値	0.0027	0.241	0.0065	0.0156

表-5. 4 : ラウンドロビン試験測定結果

核種	keV	Bq	Lc. (Bq)	MDA. (Bq)
Am-241	60	3.82±0.21	0.0785	0.158
Ce-139	166	7.9±1.6	0.049	0.097
Ce-141	145	6.46±0.27	0.0789	0.158
Co-60	1333	9.12±0.35	0.0465	0.0938
Cs-134	796	4.48±0.19	0.0505	0.102
Cs-137	662	5.04±0.31	0.0457	0.092
Eu-154	1274	5.0±3.1	0.13	0.263
Eu-155	105	7.79±0.36	0.146	0.293
Na-22	1275	7.1±1.3	0.0454	0.0917
Pa-233	312	2.33±0.20	0.109	0.219
Ra-226	186	45.1±2.9	1.12	2.24
Ru-106	622	21.1±1.4	0.39	0.784
Sb-125	428	9.05±0.40	0.157	0.315

10. 学会発表実績

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

1. 学会等における口頭・ポスター発表				
発表した成果 (発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所 (学会等名)	発表した時期	国内・外の別
X線検出およびラマンマッピングによる環境試料中ウラン微粒子の化学状態分析(ポスター)	蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明	第77回分析化学討論会	平成29年5月	国内
CLEAR Activities on Analytical Techniques of Ultra-Trace Nuclear Materials in the IAEA Environmental Samples(口頭)	宮本ユタカ、江坂文孝、安田健一郎、鈴木大輔、間柄正明	6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry	平成29年9月	国外
環境試料中に存在する単一ウラン粒子の同位体比分析(ポスター)	富田涼平、江坂文孝、宮本ユタカ	第61回放射化学討論会	平成29年9月	国内
電子線後方散乱回折による単一ウラン微粒子の化学状態分析(ポスター)	江坂文孝、蓬田 匠、富田涼平、宮本ユタカ	日本分析化学会第66年会	平成29年9月	国内
SIMSによる含ウラン粒子環境試料の精密分析と簡易スクリーニング測定の導入(ポスター)	富田涼平、江坂文孝、宮本ユタカ	第14回日本分析化学会茨城地区交流会	平成29年12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
Chemical state and isotope ratio analysis of individual uranium particles by a combination of micro-Raman spectroscopy and secondary ion mass spectrometry	蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明	Analytical Methods 9 (2017) 6261-6266	平成 29 年 11 月	国外

付録-1 : Analytical Methods

Chemical state and isotope ratio analysis of individual uranium particles by a combination of micro-Raman spectroscopy and secondary ion mass spectrometry

T. Yomogida, F. Esaka and M. Magara

An analytical procedure using micro-Raman spectroscopy (MRS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) was developed to elucidate both the chemical states and isotope ratios of individual micron-sized uranium particles. Each uranium particle was identified by scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray detection and transferred onto each specific location on a substrate by micro-manipulation. After optimization of the analytical conditions, the chemical states of each uranium particle were determined with MRS non-destructively. The substrate containing each particle was then introduced into a SIMS instrument and uranium isotope ratios of each particle were determined. The developed method is expected to be used for clarifying the origin and history of each particles in environmental samples.

X 線検出およびラマンマッピングによる環境試料中ウラン微粒子の化学状態分析

蓬田 匠・江坂 文孝・間柄 正明

1. はじめに

原子力施設におけるウランの精錬や転換、濃縮といった各工程では、異なる化学形のウランが用いられている。そのため、環境試料に含まれる数 μm 程度のウラン微粒子の化学状態を分析することで、各施設における原子力活動の詳細な推定が可能になると期待されている。しかし、環境試料中の微粒子にはウラン以外の元素が偏在する場合があります、ラマン分光測定時の妨害となる。本研究では、X 線分析と顕微ラマンマッピングを用いて、ラマン分光測定時における共存元素の影響を低減する手法について検討を行った。

2. 実験

試料として、 UO_2 の化学形を持つウラン微粒子、および実際の環境試料から採取したウラン微粒子を用いた。ガラス状炭素試料台上に回収した粒子から、走査型電子顕微鏡-X 線検出(JEOL, JSM-7800F)によりウラン微粒子を特定し、X 線分析による元素マッピングを行った。その後、マイクロニピュレータを用いて個々のウラン微粒子を別の試料台上に移送し、顕微ラマン分光測定用の試料を作製した。顕微ラマン分光測定は、532 nm の可視光レーザーを備えた顕微ラマン分光光度計(Lambda Vision, MicroRAM-300/532A)を用いて行った。

3. 結果と考察

図 1 に、 UO_2 の化学形を持つウラン粒子の二次電子像およびラマンマッピング分析の結果を示した。ウラン微粒子の位置において、445, 580, 1150 cm^{-1} 等のラマンピーク強度が強くなった。これらのラマンピークは UO_2 の構造に由来すると帰属され、直径 500 nm 程度のウラン微粒子の化学形を UO_2 であると判別できた。ラマンマッピング測定後に形態観測を行った結果、微粒子の形状に変化はなく、非破壊での化学状態分析が可能であった。発表では、実際の環境試料から採取したウラン微粒子の X 線分析-ラマンマッピング結果についても報告する。

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

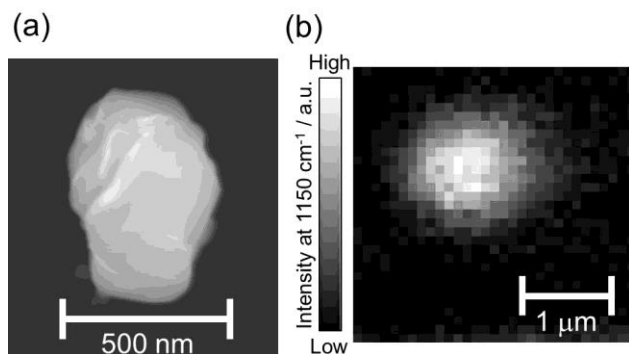


Figure 1.ウラン微粒子の(a) SEM像
および(b)ラマンマッピング結果

CLEAR Activities on Analytical Techniques of Ultra-Trace Nuclear Materials in the IAEA Environmental Samples

Yutaka Miyamoto¹, Fumitaka Esaka¹, Kenichiro Yasuda¹, Daisuke Suzuki¹, and Masaaki Magara¹

¹Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA): Tokai, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

Isotopic and quantitative analyses of U and Pu in the environmental swipe samples collected during routine International Atomic Energy Agency (IAEA) safeguard inspections are important for detecting undeclared nuclear activities. Nano-grams (10^{-9} g) of U and pico-grams (10^{-12} g) of Pu in an environmental swipe sample are analyzed by means of “particle analysis” or “bulk analysis” in the IAEA environmental laboratory and member of IAEA Network Analytical Laboratories (NWAL). These analyses are carried out in their own clean-room facilities in order to avoid cross-contamination from analytical surroundings. Our clean-room facility, CLEAR in JAEA has been included as a member of the IAEA NWALs since 2003. By using CLEAR, isotope ratios and amount of U and Pu in the environmental swipe samples are measured by the particle analysis and the bulk analysis. In the particle analysis, the particulates are collected from a cotton sheet sample, and then isotope ratios of U and Pu in each of them are measured with SIMS and/or TIMS. This analysis is able to clarify the different nuclear activities in a sample. In the bulk analysis, a whole sample is digested, chemically separated, and then isotope ratios and amount of U and Pu are measured with a high resolution ICP-MS. Especially, several femto-grams (10^{-15} g) of Pu in a sample is able to be measured by this technique. We have been developing the analytical techniques for ultra-trace amount of U and Pu in the environmental samples in order to contribute to the strengthened safeguards system and improve the analytical ability for the safeguards environmental samples. The analytical techniques developed in CLEAR include age determination of Pu, fission track identification of individual U particles, and analysis of Pu isotope ratios in individual U–Pu mixed oxide particles by a combination of alpha spectrometry and ICP-MS. Overview of CLEAR facility and our developed analytical techniques to measure the precise amounts and isotope ratios of femto-grams to nano-grams of nuclear materials are introduced, and the role of CLEAR in the IAEA network for the analysis of safeguards environmental samples is mentioned.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Nuclear Regulation Authority, Japan.

REFERENCES

1. F. Esaka, K. Yasuda, D. Suzuki, Y. Miyamoto and M. Magara, “Analysis of plutonium isotope ratios including $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in individual U–Pu mixed oxide particles by means of a combination of alpha spectrometry and ICP-MS”, *Talanta* **165**, 122 (2017).
2. Y. Miyamoto, D. Suzuki, F. Esaka, and M. Magara, “Accurate Purification Age Determination of Individual Uranium-Plutonium Mixed Particles”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **407**, 7165 (2015).
3. F. Esaka, D. Suzuki, M. Magara, “Identifying uranium particles using fission tracks and micro-sampling individual particles for analysis using thermal ionization mass spectrometry”, *Anal. Chem.*, **87**, 3107 (2015).
4. D. Suzuki, F. Esaka, Y. Miyamoto, M. Magara, “Direct isotope ratio analysis of individual uranium-plutonium mixed particles with various U/Pu ratios by thermal ionization mass spectrometry”, *Appl. Radiat. Isot.*, **96**, 52 (2015).

付録-4 : 第 61 回放射化学討論会

環境試料中に存在する単一ウラン粒子の同位体比分析

富田涼平、江坂文孝、宮本ユタカ

【緒言】 我々は、環境試料 (IAEA による原子力施設の査察試料) 中に含まれるウラン粒子をマイクロマニピュレーションにより取り出すことで、ウラン以外の粒子から放出される分子イオンの影響を排除した精密なウラン同位体比を二次イオン質量分析 (SIMS) によって測定する方法の開発を行ってきた。しかし、試料中に数多くのウラン粒子が存在する場合には、分析時間の制約上、ウラン粒子の一部 (1 試料当たり 10~20 粒子程度) を無作為に取り出して分析することになるため、必ずしも試料全体のウラン同位体比の分布を反映することにはならないという問題があった。本研究ではマイクロマニピュレーションで分離した 50 個以上のウラン粒子を SIMS の簡易測定で短時間におおよそのウラン同位体比分布を把握した後、この分布を代表する粒子を選び出して詳細分析した。これにより、少数の粒子分析でも試料全体のウラン同位体比分布を網羅できる分析方法を実現した。

【実験】 環境試料中の粒子をインパクター法によりシリコン試料台 (直径 25 mm) へ回収した。これを走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-7800F, Jeol Co. Ltd.) に導入し、反射電子像観察および X 線分析によりウラン粒子の特定を行った。検出されたウラン粒子 50 個以上をマイクロマニピュレーションにより取り出し、ガラス状炭素試料台 (直径 25 mm) 上に 250 μm の間隔で配置した。その後、この試料台を SIMS 装置 (IMS-6F, Cameca Co. Ltd.) に導入し、SIMS 装置の自動粒子計測 (APM) 機能を利用した簡易測定により、個々の粒子のおおよそのウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) を求めた。得られた結果からウラン同位体比分布図を作成し、分布を網羅するようなウラン粒子を選択して、さらに精密なウラン同位体比分析を行った。

【結果】 実際の環境試料の APM 測定の結果、それぞれのウラン粒子は 0.001~0.053 の範囲の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を有していることが示された。この中から、ウラン同位体比の分布を網羅するように 10 個のウラン粒子を選択し、SIMS により精密なウラン同位体比分析を行った。APM の簡易測定では精密測定に比べて同位体比の値に最大 21% の違いが見られたが、試料全体の同位体比分布を把握する上では十分である事がわかった。以上のことから 10 粒子という限られた分析数で試料中のウラン同位体比分布全体を網羅するような測定結果を得ることができた。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

電子線後方散乱回折による単一ウラン微粒子の化学状態分析

江坂文孝、蓬田匠、富田涼平、宮本ユタカ

【目的】 環境中に存在する個々の微粒子に対してその化学状態を調べることは、その起源や環境への影響を明らかにする上で重要である。しかし、個々の微粒子中に含まれる元素量は少なく、元素組成のみならず化学状態まで明らかにすることは非常に困難である。我々はこれまでに、顕微ラマン分光分析により直径 1 μm 程度までの微小ウラン粒子の化学状態を分析する方法を開発してきている。本研究ではより微小な粒子の分析を目的として、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法を用い、ウラン微粒子の化学状態分析への適用可能性について検討を行った。

【実験方法】 EBSD 法により微粒子の化学状態の違いを識別できるか確認するために、 UO_2 構造および U_3O_8 構造を有するウラン微粒子を試料として用いた。EBSD 測定において単一の微粒子を確実に測定するために、走査型電子顕微鏡観察下でマイクロマニピュレータを用いて個々のウラン微粒子をガラス状炭素試料台上に載せ、測定用試料とした。測定は、Ametek 社製 OIM 検出器を用い、電子線加速電圧 20 kV、電子線電流 7.2 nA で行った。

【結果および考察】 各ウラン微粒子の測定の結果、直径 1 μm 以下の粒子に対しても図に示すように明瞭な電子線回折パターンを取得することができた。また、 UO_2 微粒子では Cubic 構造、 U_3O_8 微粒子では Orthorhombic 構造に対応した電子線回折パターンを取得でき、本法により各微粒子の化学状態の違いを区別できることが示された。一方、微粒子の表面は平滑ではないため、測定位置によっては後方散乱電子の検出器への到達が妨げられ、明瞭な電子線回折パターンが取得できないことも明らかとなった。これは、微粒子表面を研磨することなどにより解決できるものと考えられる。

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

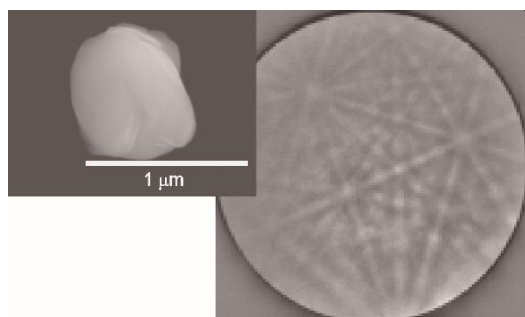


Fig. Secondary electron image and electron backscatter diffraction pattern of a uranium particle

付録-6 : 第 14 回日本分析化学会茨城地区分析技術交流会

SIMS による含ウラン粒子環境試料の精密分析と簡易スクリーニング測定への導入

富田涼平、江坂文孝、宮本ユタカ

【緒言】 我々は、IAEA による原子力施設の査察試料中に含まれるウラン粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察下でのマイクロマニピュレーションにより取り出すことで、二次イオン質量分析 (SIMS) におけるウラン以外の粒子に起因する分子イオンの影響を排除した精密なウラン同位体比測定を実施してきた。しかし、分析時間の制約上、試料に含まれるウラン粒子の一部 (1 試料当たり 10~20 粒子程度) を無作為に取り出して分析することになるため、必ずしも試料全体のウラン同位体比の分布を反映することにはならないという問題があった。本研究ではマイクロマニピュレーションで分離した 50 個以上のウラン粒子に対し、SIMS 装置に備わっている自動粒子計測機能 (APM) を利用した簡易スクリーニングを実施することで、精密分析前に短時間でおおよそのウラン同位体比分布を把握する手法を導入した。

【実験】 試料中の粒子をインパクター法によりシリコン試料台 (直径 25 mm) へ回収した。これを SEM 装置 (JSM-7800F, Jeol Co. Ltd.) に導入し、反射電子像観察および X 線分析によりウラン粒子の特定を行った。検出されたウラン粒子 50 個以上をマイクロマニピュレーションにより取り出し、ガラス状炭素試料台 (直径 25 mm) 上に 250 μm の間隔で配置した。その後、この試料台を SIMS 装置 (IMS-6F, Cameca Co. Ltd.) に導入し、APM を利用した簡易スクリーニングを実施した。簡易スクリーニングによって個々の粒子のおおよそのウラン同位体比 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) を求め、得られた結果からウラン同位体比分布図を作成した。この分布を網羅するようにウラン粒子を選択して、それぞれの粒子に精密なウラン同位体比分析を行った。

【結果】 実際の査察試料に対して本法を適用した結果、試料中のウラン粒子は 0.001~0.053 の範囲の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を有していることが示された。この中から、ウラン同位体比の分布を網羅するように 10 個のウラン粒子を選択し、SIMS による精密なウラン同位体比分析を行った。APM の簡易スクリーニングでは精密測定に比べて同位体比の値に最大 21% の違いが見られたが、試料全体の同位体比分布を把握する上では十分である事がからわかる。10 粒子という限られた分析数で試料中のウラン同位体比分布全体を網羅するような測定結果を得た。簡易スクリーニングの導入によって、より少ない精密分析数であっても試料の同位体比の範囲を網羅することが可能となった。本発表には、原子力規制庁から委託を受けて実施した「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

