

保障措置分析化学研究*

— 保障措置環境試料分析研究の現状 —

日本原子力研究開発機構
安全研究・防災支援部門
安全研究センター
保障措置分析化学研究グループ

江坂 文孝

平成27年度 安全研究センター報告会
平成28年1月22日
富士ソフト アキバプラザ

発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) フィッシュントラックー表面電離質量分析
- (3) 二次イオン質量分析
- (4) プルトニウム精製年代分析
- (5) まとめと今後の予定

* 本報告には、原子力規制委員会・原子力規制庁からの受託研究「保障措置環境分析調査」の成果が含まれます。

(1) 保障措置環境試料分析について

IAEA保障措置

核物質の平和利用から核兵器などへの転用がないことを検認するための措置

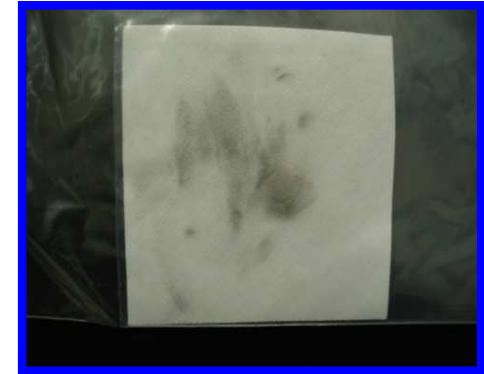
従来のIAEA保障措置

各国の申告内容(核物質の種類・在庫量など)に基づく計量管理およびそれを確認するための査察 → 未申告の原子力活動には無効

保障措置環境試料分析

1990年代前半のイラクにおける秘密裡での核兵器開発を検知

- 原子力施設内外での環境試料(拭き取り試料)の採取
- 試料中に含まれる極微量核物質の分析
- サンプルングした施設の核物質、原子力活動の検認



拭き取り試料



サンプルングの様子

IAEA保障措置の強化・効率化(1990年代中旬)

未申告の核物質および原子力活動の検知を目的として保障措置環境試料分析を導入

(1) 保障措置環境試料分析について

拭き取り試料中に含まれる核物質(ウラン、プルトニウム)の定量および同位体組成分析 (^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U など)

	^{235}U	^{238}U
天然	0.7%	99.3%
商業用原子炉	3 - 5%	95-97%
核兵器	>90%	<10%

	^{239}Pu	^{240}Pu
商業用原子炉	52 - 63%	19-28%
核兵器	>93%	<7%

原子力活動の目的により同位体組成が変化する。 → 原子力活動の検認

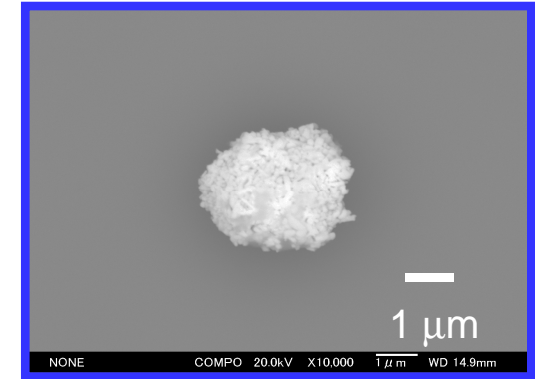
試料中の核物質の量はng~fg ($10^{-9} \sim 10^{-15}$ g)
 (ちなみに一般土壌中のウランは数 $\mu\text{g/g}$ (10^{-6} g/g))

一般環境からの汚染を極力排除 → クリーンルーム内での分析が必須

(1) 保障措置環境試料分析について

バルク分析

拭き取り試料全体を溶解し、その溶液中に含まれる核物質の定量および同位体組成分析を行う。
 (同位体組成は、複数の粒子の平均値)



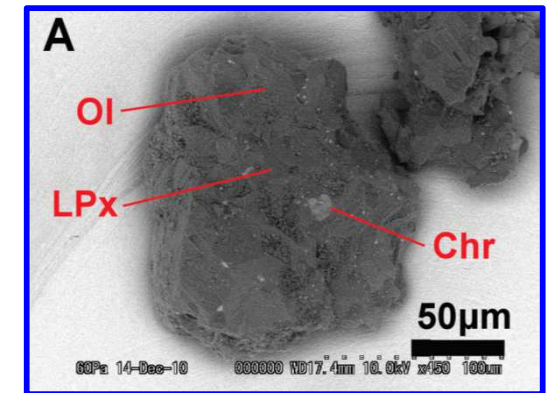
ウラン含有粒子

パーティクル分析

← 本発表

拭き取り試料中の個々の粒子に含まれる核物質の同位体組成分析を行う。(1試料当たり20~30粒子)

同位体組成の異なる粒子が試料中に混在していてもそれぞれの粒子からの情報を得ることができる。



はやぶさにより採取された
 いとかわ粒子

IAEAネットワーク分析所 *

国	パーティクル分析	バルク分析
アメリカ	AFTAC	US DOE
イギリス	AWE	
オーストラリア	UWA	ANSTO
韓国	KAERI	KAERI
日本	JAEA	JAEA
ブラジル		IRD
フランス	CEA	CEA
ロシア	LMA	KRI
国連機関	IAEA	IAEA
欧州機関	ITU	

* IAEAにより分析技術能力が認定された分析所
(8ヶ国、2国際機関)



CLEAR (JAEA)
高度環境分析研究棟
2004年～

複数の分析所で分析を実施することにより、分析処理数の増大とともに結果の信頼性の確保が可能

保障措置にかかる日本の立場

- 世界唯一の被爆国として核兵器を拡散させないという観点から、IAEA保障措置制度への積極的に貢献

非核兵器国として唯一、商業規模で濃縮、再処理までの核燃料サイクル施設を保有する国としての責務

- 保障措置環境試料分析の技術開発において積極的に貢献

国からの要請により原子力機構で技術開発を実施

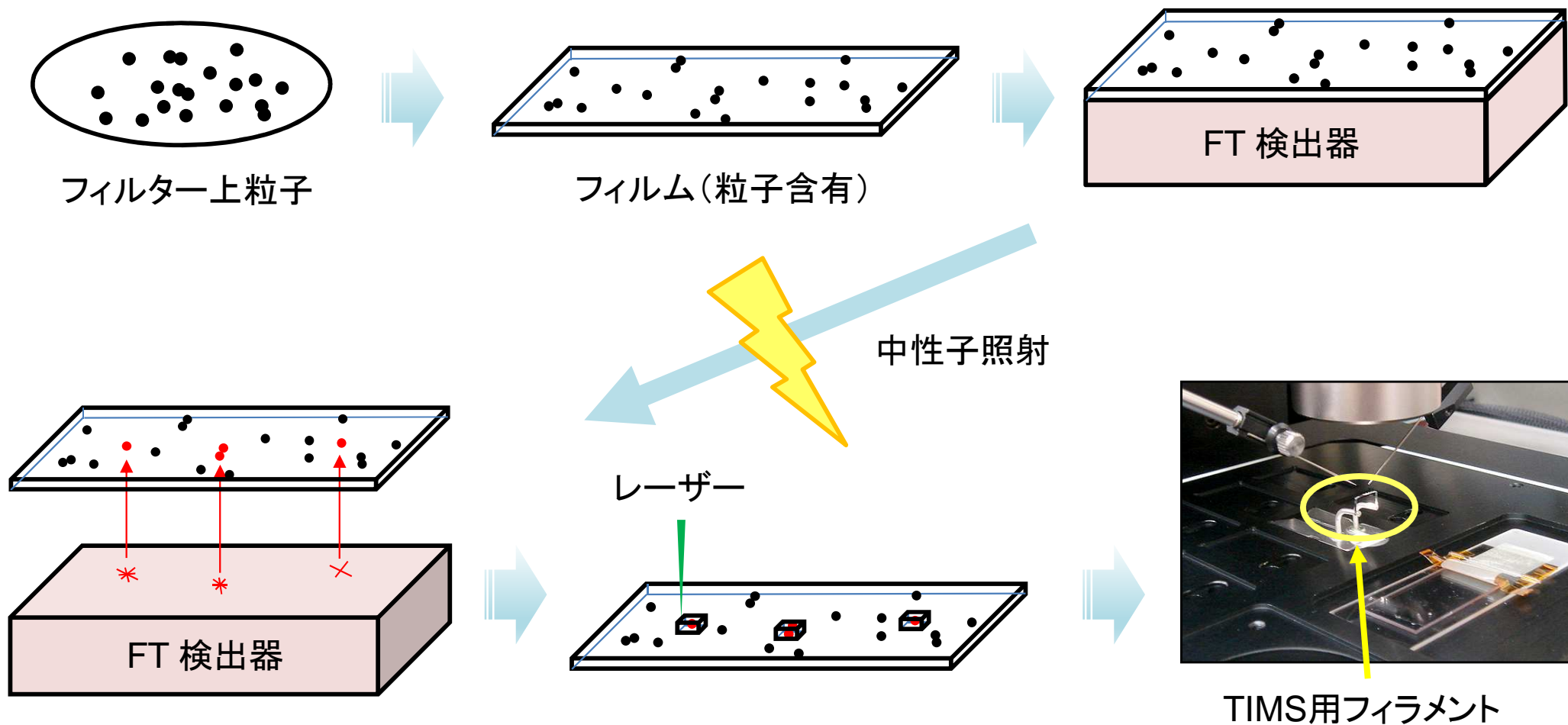
IAEAネットワーク分析所として認定、試料の定常的な受け入れと分析

- IAEAより未申告活動の疑義をかけられた場合に、国内採取試料の分析を通じて自己検認およびその結果に基づく反証が可能

(2) フィッシュントラッカー表面電離質量分析 (FT-TIMS)

フィッシュントラック (FT) 法によりウラン含有粒子を検知し、表面電離質量分析 (TIMS)* により個々の粒子の同位体比分析を行う方法

*TIMS: 金属フィラメント上の試料を通電加熱することによりイオン化し、それぞれのイオンを質量分離して同位体比を測定する方法



フィッシュントラック法

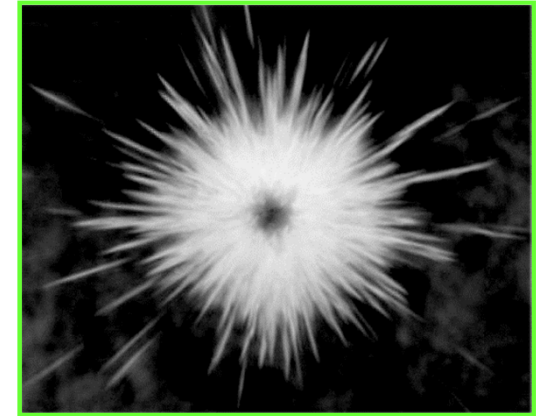
天然ウラン



10%濃縮ウラン



85%濃縮ウラン



フィッシュントラックは、 ^{235}U の核分裂により生成

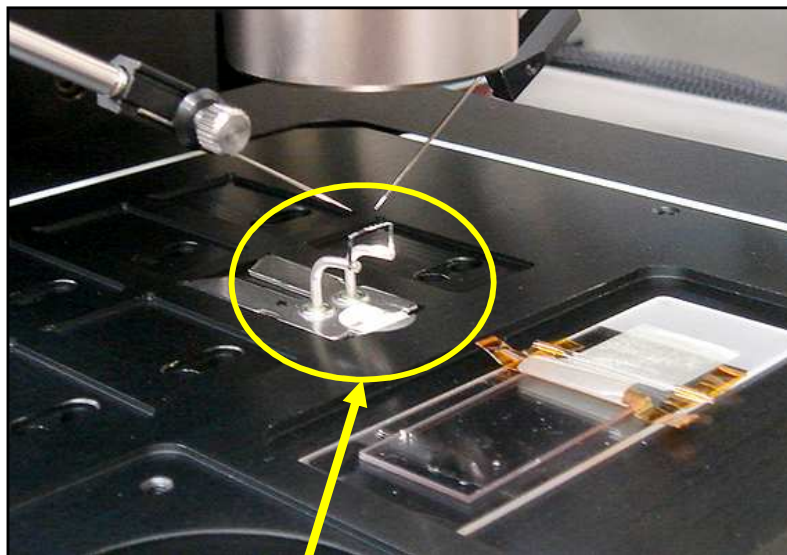
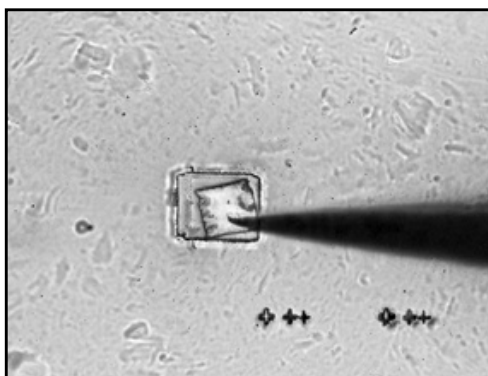
フィッシュントラックの本数は、粒子中に含まれる ^{235}U の原子個数に比例

フィッシュントラックの本数が多い粒子ほど ^{235}U を多く含む

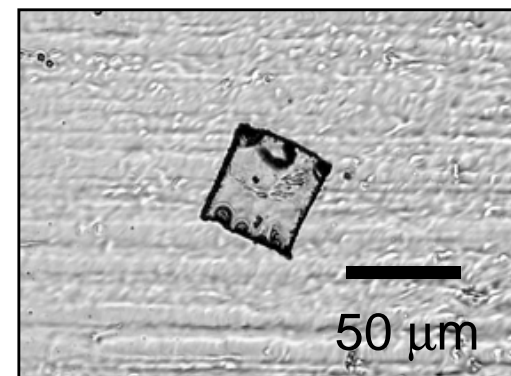
高濃縮ウラン粒子の選択的検知が可能

(2) フィッショントラックー表面電離質量分析 (FT-TIMS)

分析上の問題点： 複数ウラン粒子同時測定



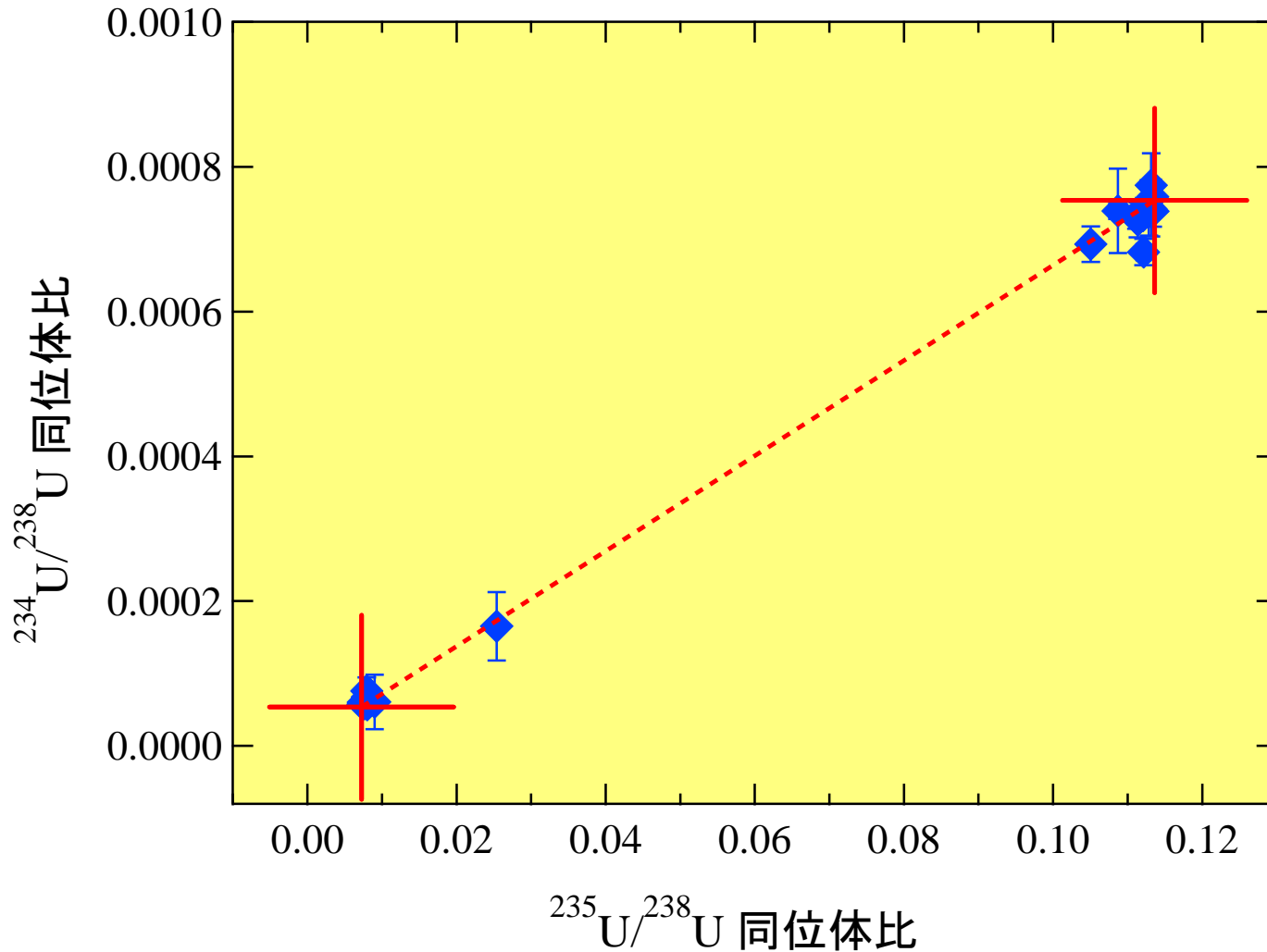
TIMS用フィラメント



TIMS用フィラメント上の
粒子含有フィルム

切り取ったフィルム中に複数のウラン粒子が存在した場合、単一のウラン粒子として測定してしまい、誤った結論を与える。

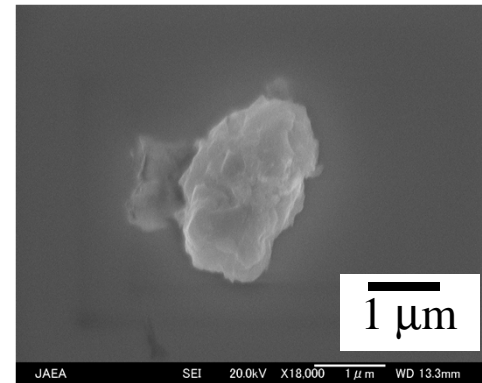
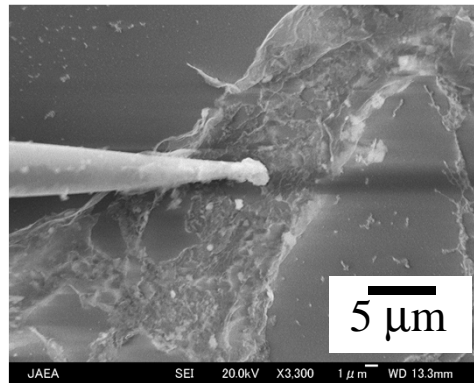
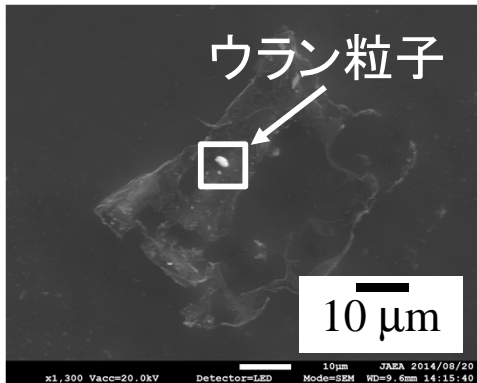
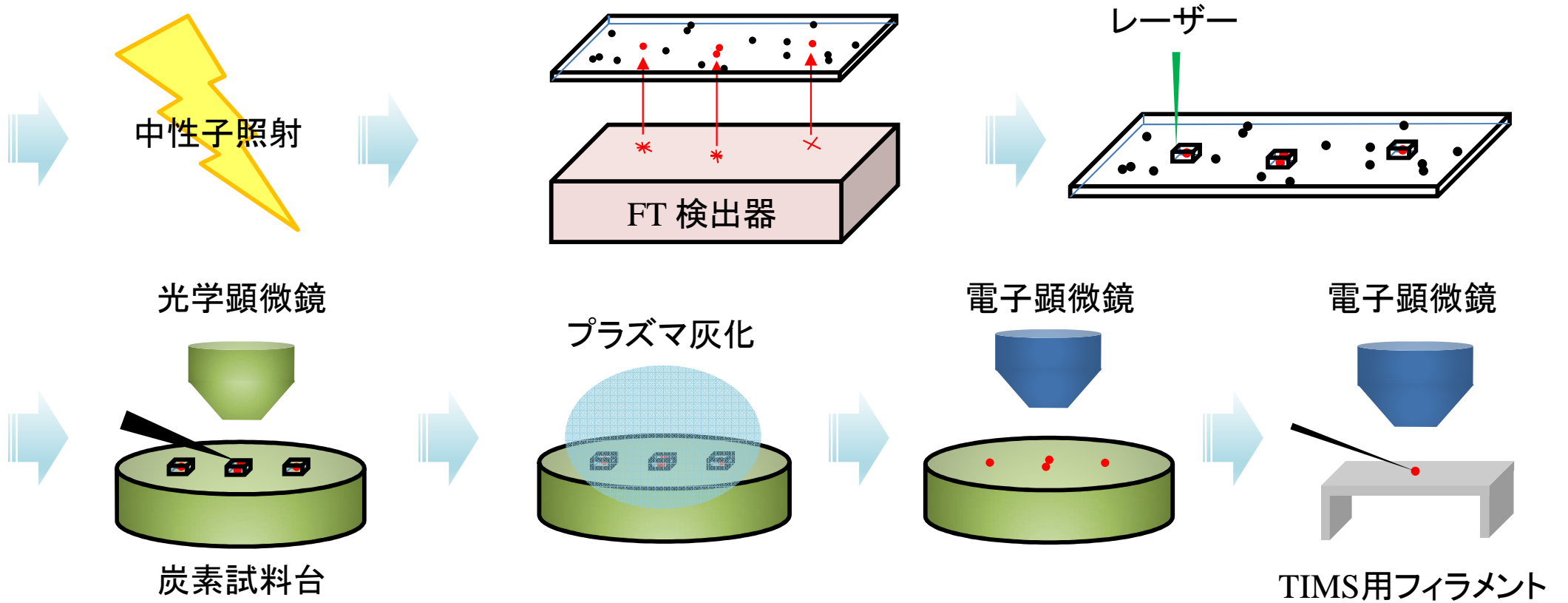
ウラン粒子の同位体比分析



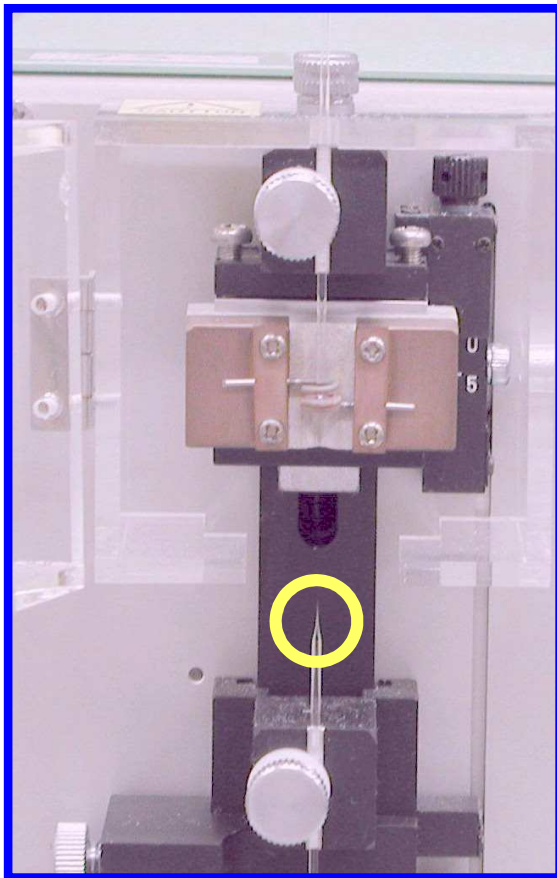
いくつかの粒子は、参照値よりはずれている。同位体組成の異なる複数の粒子を単一粒子として測定してしまったため。

FT-TIMS法による混合標準試料(天然ウラン+10%濃縮ウラン)の同位体比分析結果

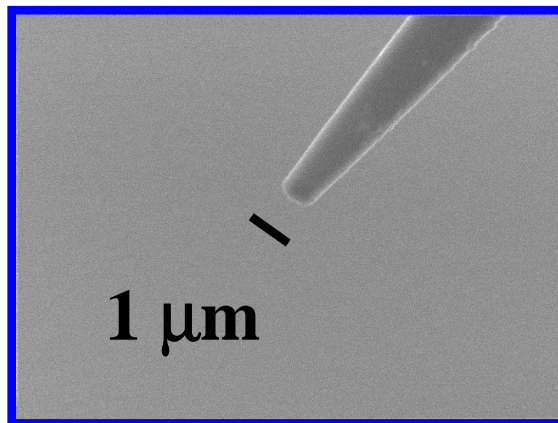
フィッシュトラッカー表面電離質量分析 (FT-TIMS) の改良



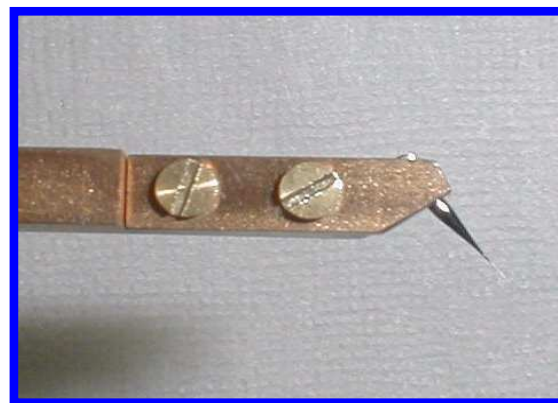
マイクロマニピュレータの作製



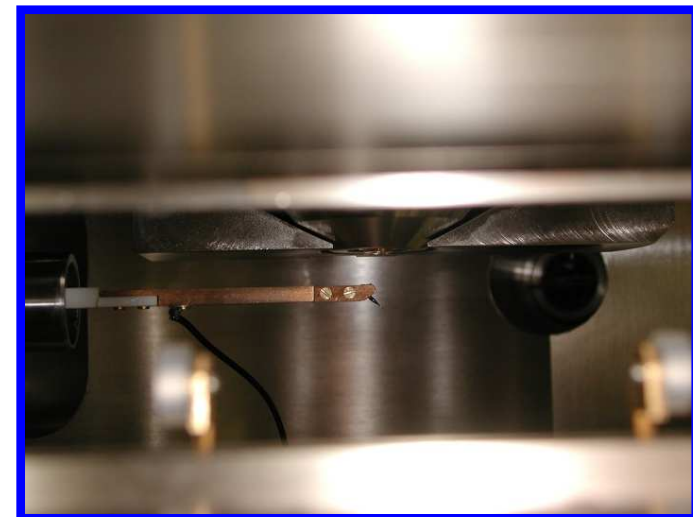
マイクロピペットプラーによる
ガラス棒(直径1mm)の加工



炭素コーティング

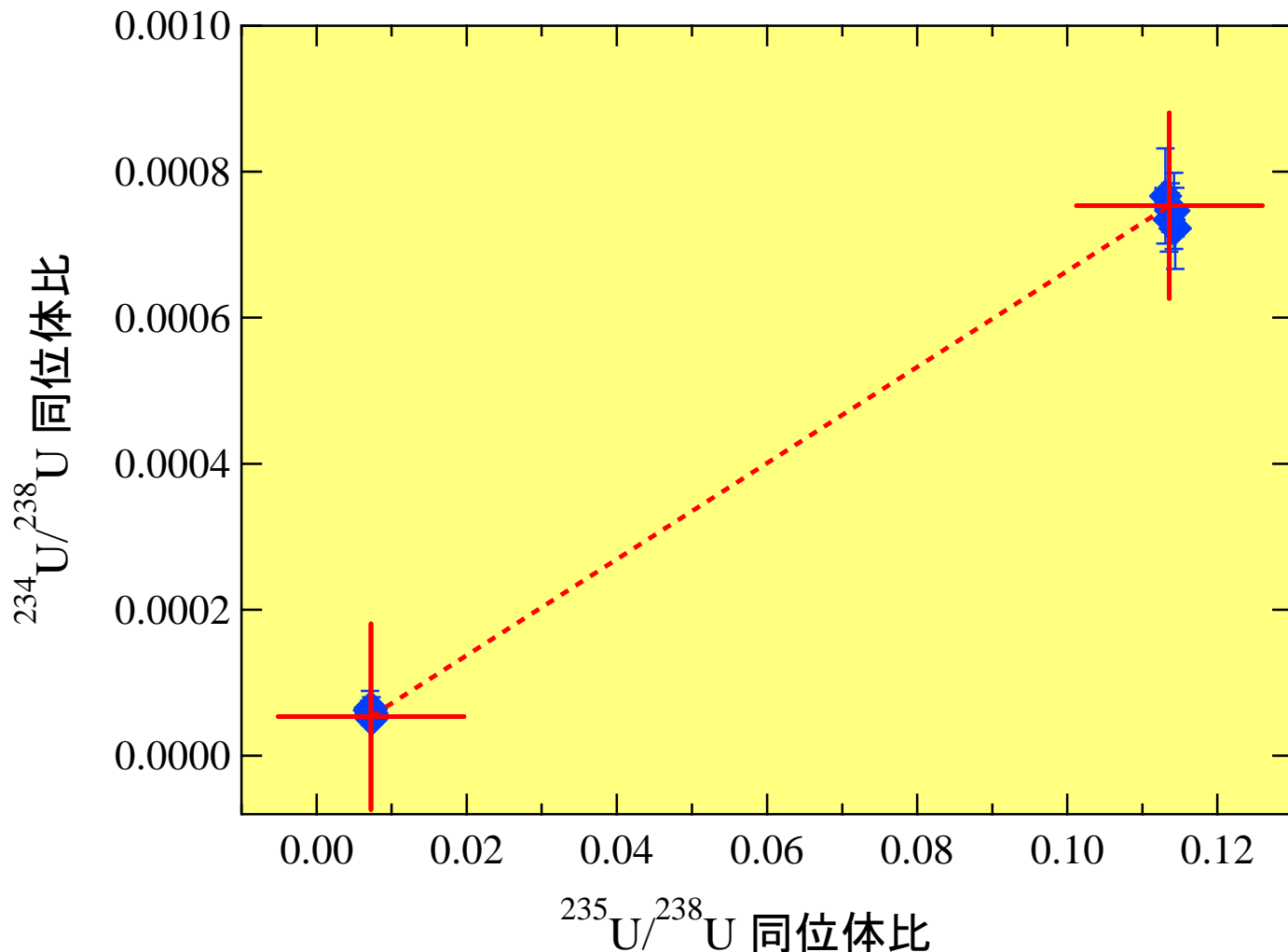


XYZマニピュレーター
先端への設置



電子顕微鏡への設置

ウラン粒子の同位体比分析



粒子1個1個を確実にフィラメント上に載せることにより、複数ウラン粒子同時測定の問題を解決

改良したFT-TIMS法による混合標準試料(天然ウラン+10%濃縮ウラン)の同位体比分析結果

(3) 二次イオン質量分析 (SIMS)

二次イオン質量分析 (SIMS)*によりウラン含有粒子を検知し、同位体比分析を行う方法

*SIMS: 集束させた酸素イオンビーム(約10 μm径)を試料に照射し、試料から放出されるそれぞれのイオンを質量分離して同位体比を測定する方法

拭き取り試料からの粒子回収

↓
拭き取り試料中の粒子を
炭素試料台上へ回収する



SIMS法を用いるすべての
ネットワーク分析所で
使用

X線分析によるスクリーニング

↓
試料全体に含まれるウランの量を測定する

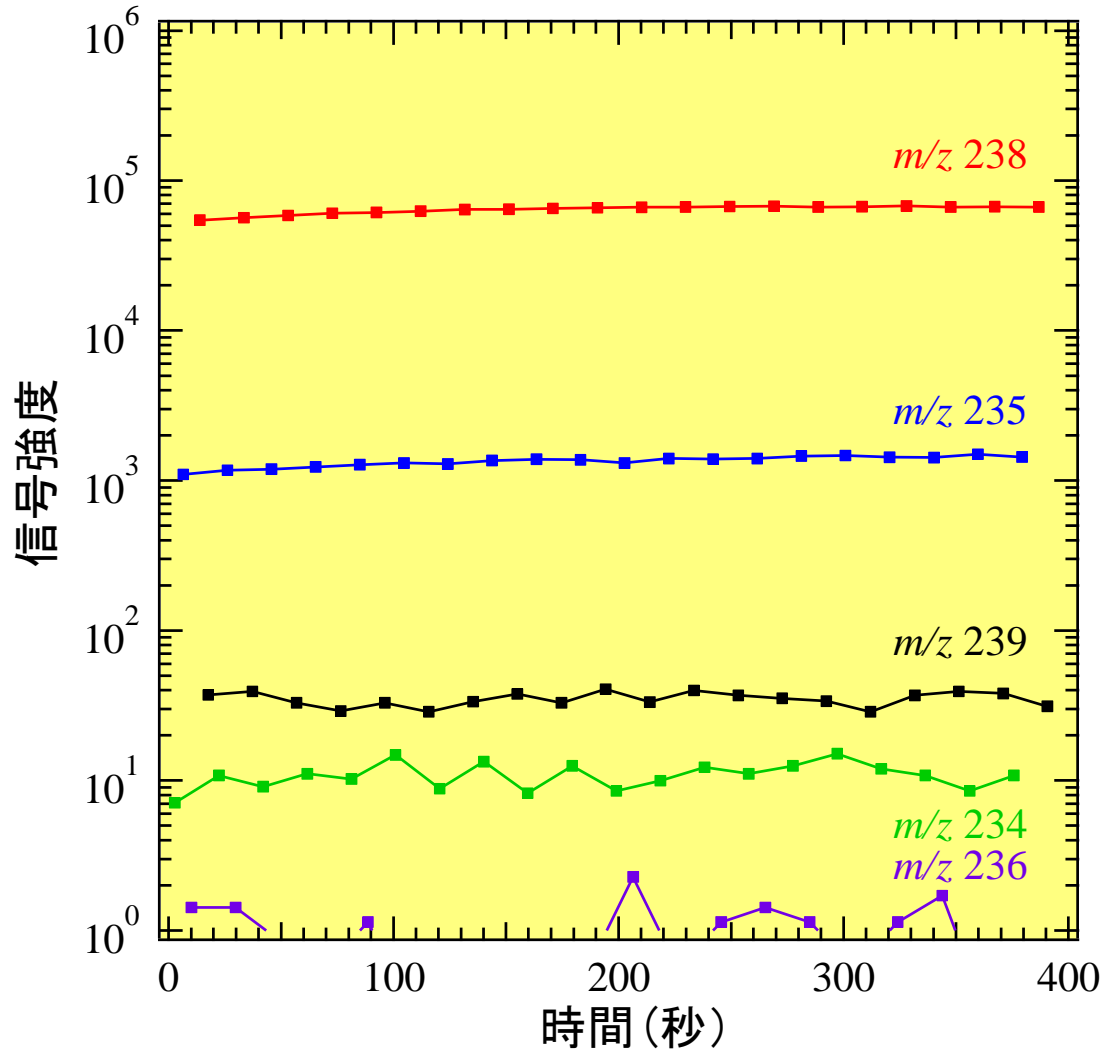


SG-SIMS装置

SIMSによる同位体比分析

SIMSにより個々のウラン粒子の同位体比
を測定する

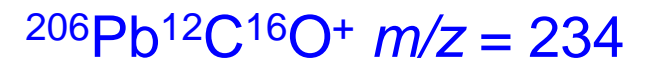
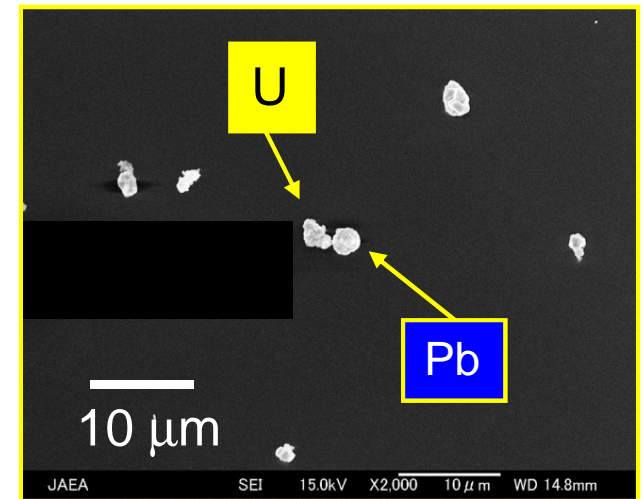
ウラン粒子の同位体比分析



各ウラン同位体の信号強度の時間変化

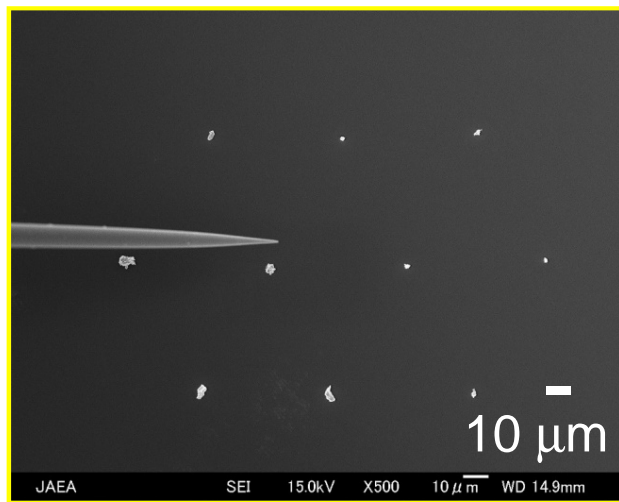
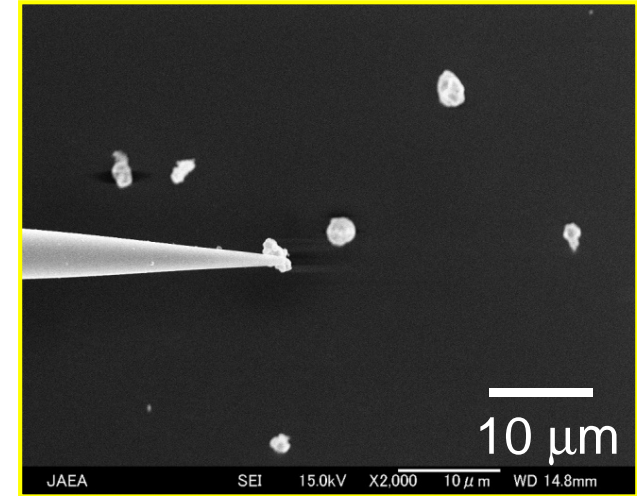
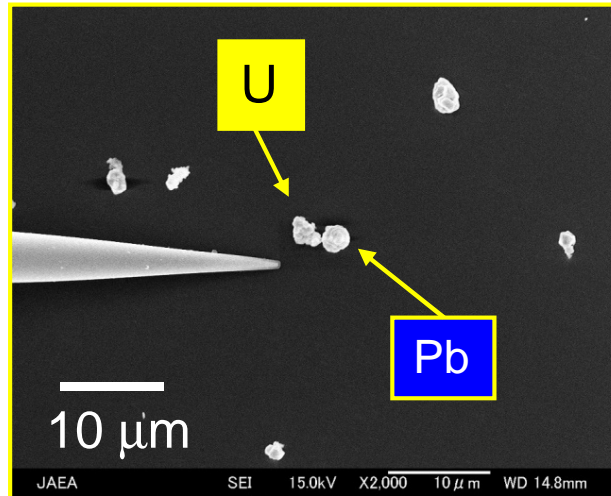
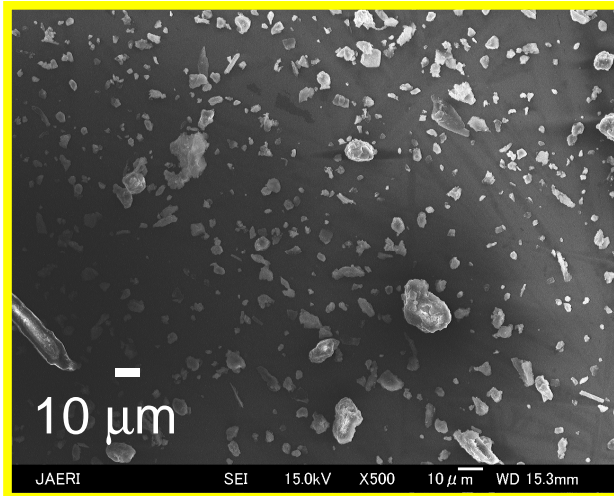
分析上の問題点: 分子イオンの干渉

ウラン粒子以外の粒子中の元素により生じるイオン



微小粒子中の²³⁴U、²³⁶U同位体の正確な分析は困難

電子顕微鏡観察下でのウラン粒子の取出し



ウラン粒子のみを取出して分析することにより、他の粒子中の元素による分子イオンの影響を排除

²³⁴U、²³⁶U同位体の正確な分析を可能とした。

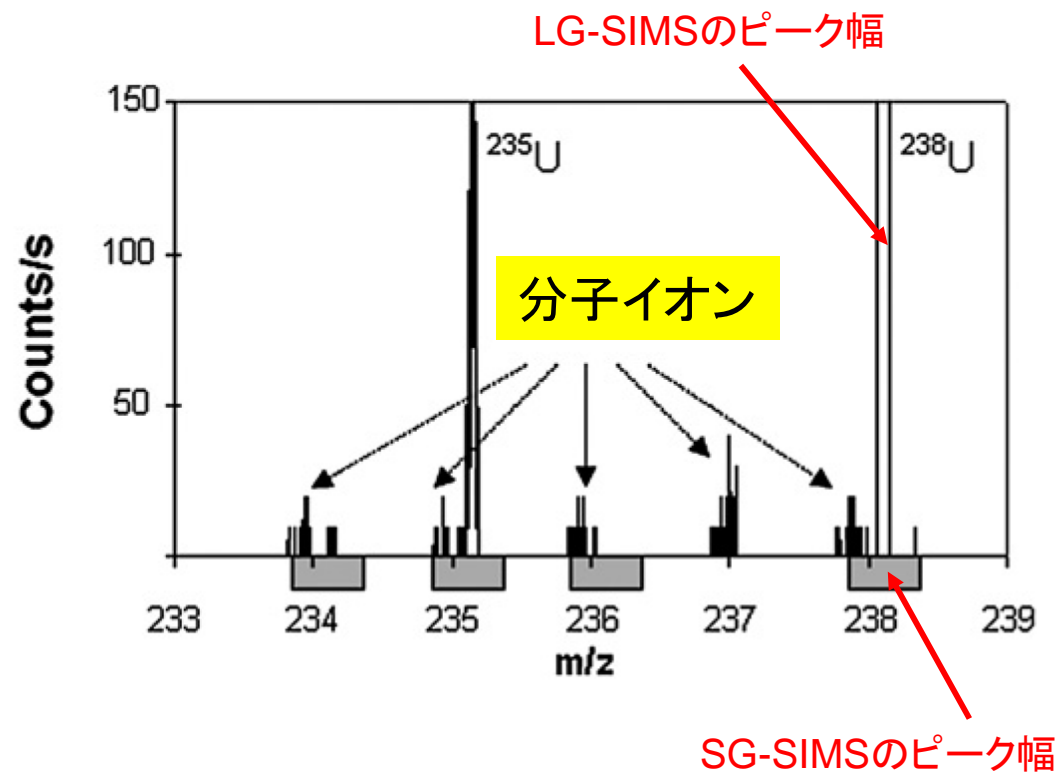
LG-SIMSを導入したネットワーク分析所

2015年11月現在

国	パーティクル分析
アメリカ	AFTAC
イギリス	AWE
オーストラリア	UWA
韓国	KAERI
日本	JAEA
ブラジル	
フランス	CEA
ロシア	LMA
国連機関	IAEA
欧州機関	ITU

JAEAにも導入計画あり

大型の高質量分解能SIMS (LG-SIMS) によるウランイオンと分子イオンの分離

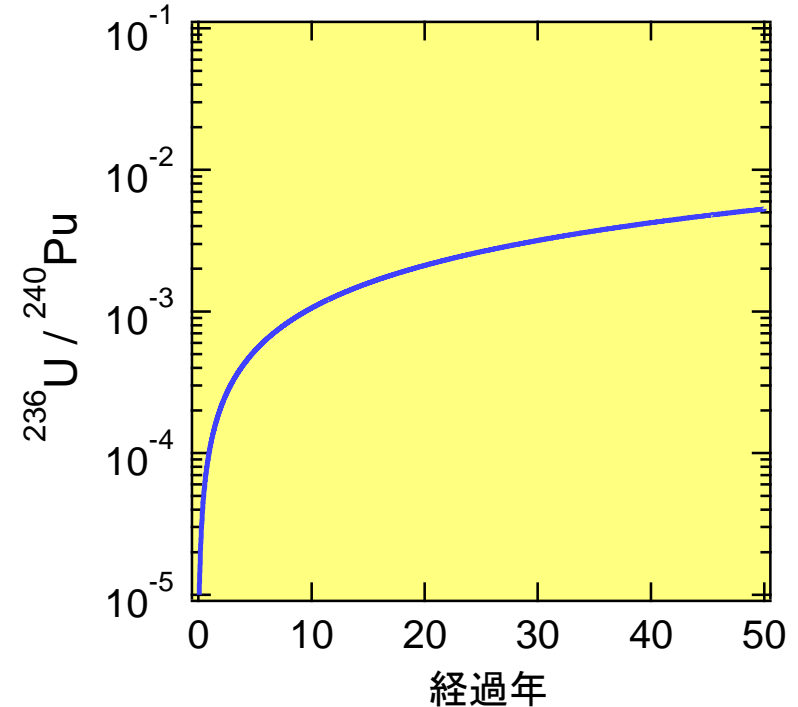
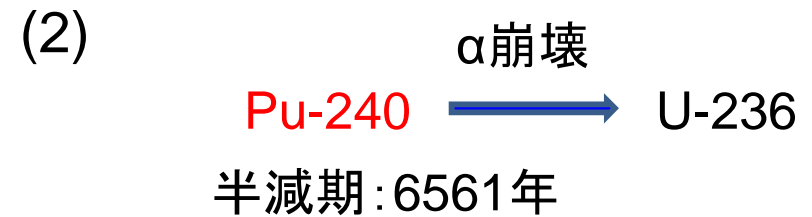
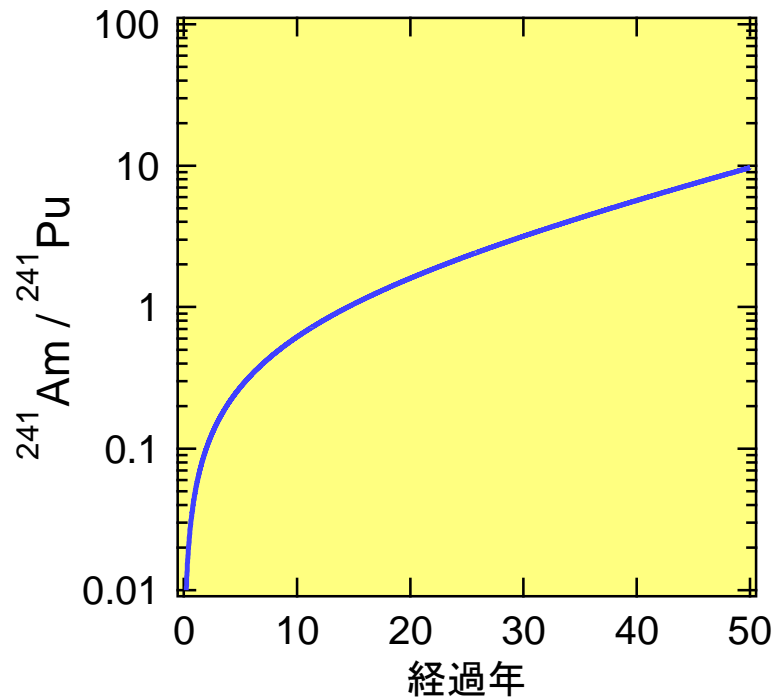
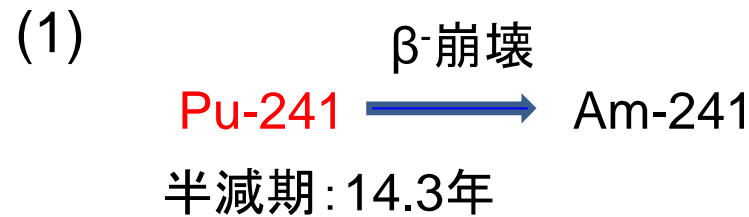


Y. Ranebo *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 277 (2009).

なお、2015年に行われたパーティクル分析の分析所間能力比較試験では、JAEA (SG-SIMS) は8分析所中第2位の成績

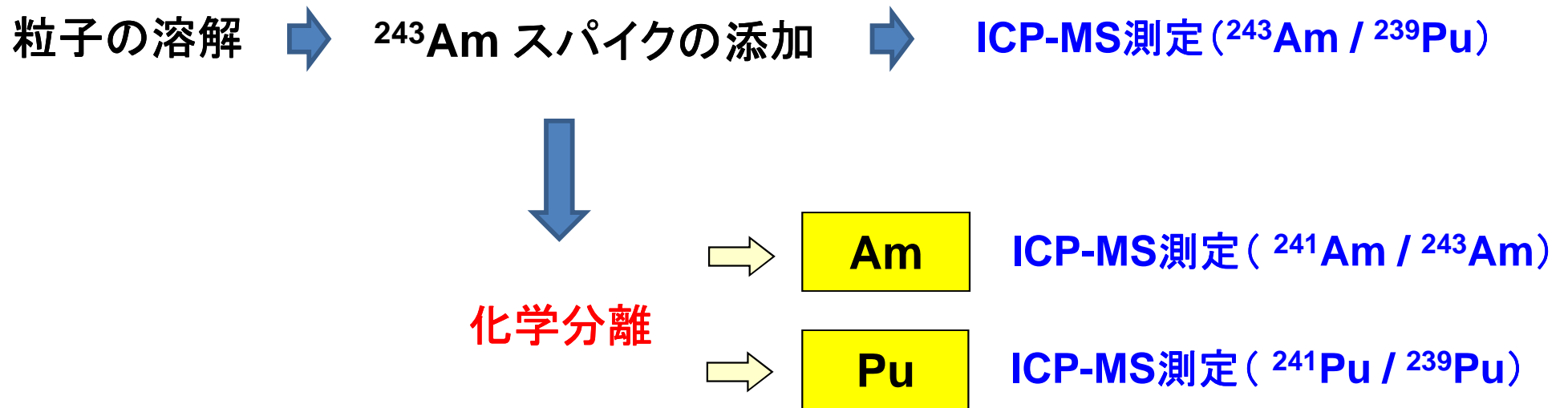
(4) プルトニウム精製年代分析

単一粒子中のプルトニウム同位体とその子孫核種の原子数比を測定することにより、**プルトニウムが精製された時期を推定する。**



(4) プルトニウム精製年代分析

(1) $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を利用した誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による測定



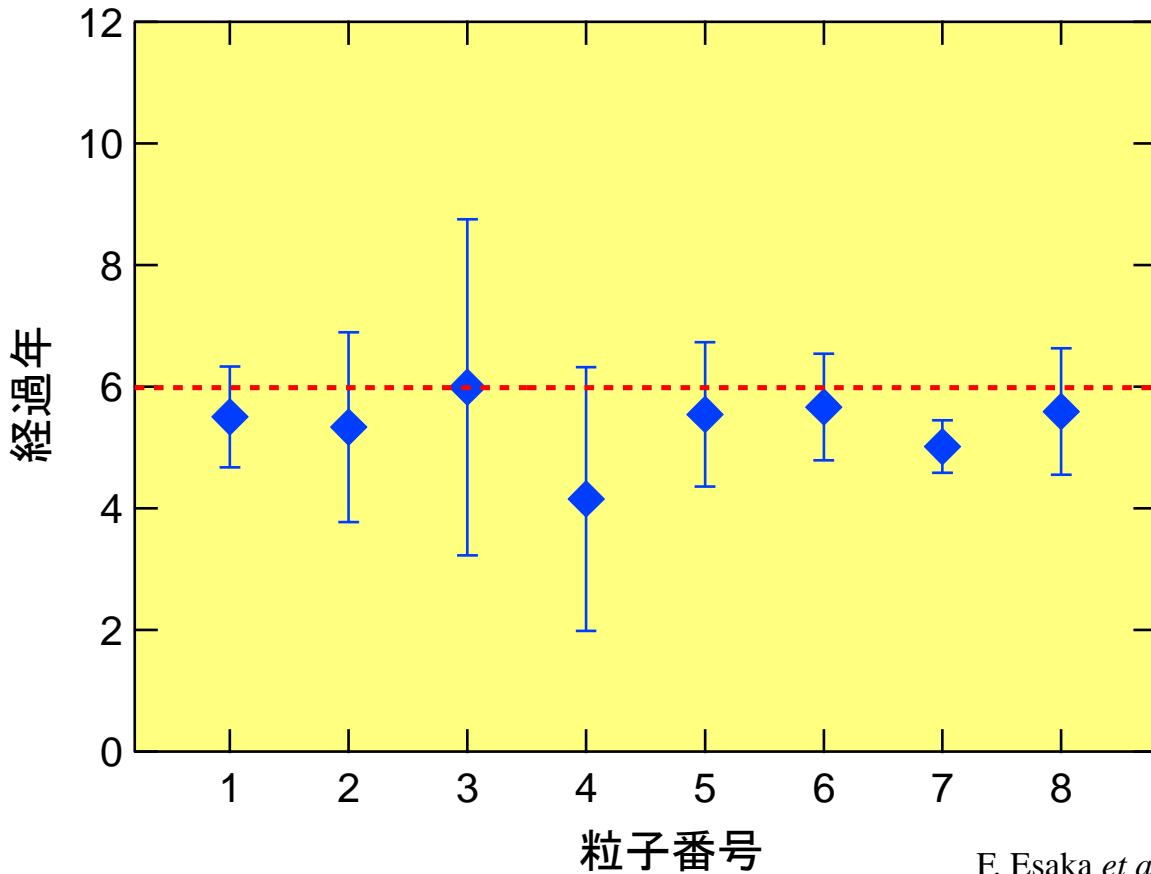
この3種類の比から下記の式より $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ 比を求めて、精製年代を決定することに成功

$$\frac{^{241}\text{Am}}{^{241}\text{Pu}} = \left(\frac{^{243}\text{Am}}{^{239}\text{Pu}} \right) \cdot \left(\frac{^{241}\text{Am}}{^{243}\text{Am}} \right) / \left(\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}} \right)$$

(4) プルトニウム精製年代分析

(2) $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ 比を利用した誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による測定

粒子の溶解 → 非分離 → ICP-MS測定 ($^{240}\text{Pu} / ^{236}\text{U}$)



バックグラウンドの徹底的な低減化により、精製からわずか6年の粒子に対して、精製年代を決定することに成功

標準プルトニウム粒子(精製から約6年)の $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ 比測定による精製年代結果

F. Esaka *et al.*, Plutonium age determination from $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual particles by ICP-MS without prior chemical separation, *Microchem. J.* 118, 69 (2015).

(5) まとめと今後の予定

(まとめ)

- (1) FT-TIMS法の改良により、複数粒子同時分析の問題を解決
- (2) IAEAから試料を受け入れ、SIMS法により定常的に分析を実施
- (3) $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ 比を利用したPu精製年代分析法を開発

(今後の予定)

- (1) 粒子性状分析法の確立(元素組成、酸化状態などから粒子の起源を推定)
- (2) ウラン(粒子)の精製年代決定法の開発($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比など)
(^{234}U の半減期:約24万年)
- (3) 一般環境分析(大気汚染粉塵、福島由来粒子など)への本技術の応用

参考文献

- F. Esaka, D. Suzuki and M. Magara, Anal. Chem. 87, 3107 (2015).
 F. Esaka, D. Suzuki, Y. Miyamoto and M. Magara, Microchem. J. 118, 69 (2015).