

顕微ラマン分光分析によるマイクロメートルオーダーの ウラン微粒子に対する化学状態分析法の検討

日本原子力研究開発機構 安全研究センター 保障措置分析化学研究グループ

○蓬田 匠、江坂 文孝、間柄 正明



Key point 走査型電子顕微鏡によるウラン微粒子の検出とマイクロマンピュレータによる微粒子の移送，顕微ラマン分光測定による化学状態分析を組み合わせた新たな分析法を開発し，直径数マイクロメートルの大きさのウラン微粒子の化学状態を非破壊で判別することができた。

1. 背景

環境試料中に含まれるウラン微粒子の化学状態は，保障措置環境試料分析において有用な情報を持つ

環境試料中の微粒子の化学状態は，その粒子の起源や辿った履歴に関する情報を含んでいる。原子力施設で採取されたウラン微粒子の場合，精錬や濃縮工程でウランの化学形が異なるため，原子力活動の推定において重要な情報を持つ。しかし，数マイクロメートル程度のウラン微粒子に対して化学状態を感度良く測定することは，微粒子の単体分離と化学状態の非破壊分析が難しいためにこれまで困難であった。そこで本研究では，走査型顕微鏡-X線分析によるウラン微粒子の検出と，マイクロマンピュレータによる微粒子移送，顕微ラマン分光による化学状態分析を組み合わせた分析法を開発し，単一ウラン微粒子を用いてその適用可能性を評価した。

保障措置環境試料分析とは？

環境試料 (拭き取り試料) → Bulk analysis (TMS, ICP-MS, FT-TMS, SIMS, LA-ICP-MS) → Particle analysis (TMS, ICP-MS, FT-TMS, SIMS, LA-ICP-MS) → U and Pu amounts and isotope ratios

https://www.iaea.org/newscenter/news/swipe-check-collecting-and-analysing-environmental-samples-nuclear-verification
S. Boulyga et al., J. Anal. At. Spectrom. 2015, 30, 1469.

パーティクル分析とは？

“粒子1個1個”について核物質の同位体比を分析する手法

- 拭き取り試料から粒子回収 → ガラス炭素試料台上に回収
- 走査型電子顕微鏡(SEM) または フォンショントラック法による粒子の同定
- ↓ 個々のウラン微粒子の同定とピックアップ操作による分離
- 二次イオン質量分析(SIMS) または 表面電離質量分析(TIMS)による同位体比分析

F. Esaka et al., Anal. Chem. 2015, 87, 3107.

過去，現在の原子力活動を詳細に推定する有力な手段

ウラン微粒子の化学形

精錬・転換・濃縮過程で化学形が異なり保障措置上有用な情報を持つ

精錬・転換工場 (U₃O₈) → 燃料加工工場 (UO₂) → 濃縮工場 (UF₆) → 原子力発電所

現在のパーティクル分析のプロセスは，化学状態の情報が得られない

課題 数μmのウラン微粒子に対して，その化学状態を分析するためにはどのような方法が良いか？

2. 目的

粒子ピックアップと顕微ラマン分光法を組み合わせ，単一ウラン微粒子の化学状態を測定する方法を開発する

ポイント！ → 顕微ラマン分光測定時のレーザーパワーを最適化し，微粒子を破壊することなく化学状態の情報を得る

3. 実験

SEM-EDSによりウラン微粒子を検出し，単体分離した微粒子に対して顕微ラマン分光分析を行う

拭き取り試料 → 微粒子の回収 → SEM-EDS測定 (JEOL JSM-7800F) → 粒子ピックアップ (マイクロマンピュレータ) → 顕微ラマン分光測定 (Lambda Vision MicroRAM-300/532A, Laser: 532nm)

マイクロマンピュレータでウラン微粒子を移送 → 顕微ラマン装置で同定可能

4. 結果と考察

微粒子を破壊せずラマン測定を行うことで，1 μm程度のウラン微粒子の化学状態分析が可能になった

レーザー出力大 (5.0 mW)

Before: Intact particle

After: Fragmented particle

ラマン測定時のレーザー照射で試料が損傷

化学形の異なるウラン微粒子のラマンスペクトル測定結果

U₃O₈ (SRM U950a)
Laser power: 0.1mW, Measurement: 60sec, 10times
観測ピーク: 248, 412, 807 cm⁻¹

UO₂ powder for pellet fabrication
Laser power: 0.1mW, Measurement: 60sec, 10times
観測ピーク: 445, 578, 1161 cm⁻¹

結論

開発した分析手法により，数μmの大きさのUO₂とU₃O₈の微粒子を非破壊で判別可能

5. 今後の開発予定

- 他の化学形を持つウラン微粒子(UO₃, UO₄·4H₂O, ウラン鉱石等)に適用し，判別可能な化学形態とその大きさについての検討を行う。
- 化学状態分析後のウラン微粒子の同位体比をSIMSにより測定し，正確な同位体比が得られるかどうかを確認する。
- 化学状態分析プロセスを組み込んだ新しいパーティクル分析法を開発する。

本発表には，原子力規制庁からの委託研究「保障措置環境分析調査」の成果の一部が含まれる。

顕微ラマン分光分析によるマイクロメートルオーダーの

ウラン微粒子に対する化学状態分析法の検討

燃料サイクル安全研究ディビジョン 保障措置分析化学研究グループ

1. 研究背景

我々のグループでは、未申告の核物質および原子力活動の検知を目的とし、保障措置環境試料分析のための技術開発を行っている。原子力施設で採取された環境試料中に含まれるウラン微粒子の化学状態は、精錬・転換・濃縮など、その施設での原子力活動の内容によって異なることが予想される。したがって、環境試料中のウラン微粒子の化学状態を調べることにより、その施設における原子力活動の内容の推定が可能になると期待される。本研究では、直径が数マイクロメートルのウラン微粒子を対象として、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるウラン微粒子の検出、マイクロマニピュレータによる微粒子の移送および顕微ラマン分光法による化学状態分析を組み合わせた方法について検討を行った。

2. 実験

試料として、化学形の異なる 2 種類の粒子を用いた。 U_3O_8 の化学形を持つ標準ウラン粒子 (NBL CRM U950a)、および燃料ペレット整形前の UO_2 粒子を用いた。まず、粒子をガラス状炭素試料台上に載せ、SEM-EDX (JEOL, JSM7800F) により形態観察および元素分析を行った。その後、個々のウラン微粒子をマイクロマニピュレータにより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。ラマン分光測定は、光源として 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

まず、数マイクロメートル程度のウラン微粒子を非破壊で分析するため、顕微ラマン分光測定時のレーザー出力の最適化を行った。レーザー出力が 5.0 mW と強い場合、ウラン微粒子が破壊され、不明瞭なスペクトルが観測された。一方、レーザー出力を 0.1 mW に下げた場合、顕微ラマン分光測定後も微粒子の形状が保たれ、明瞭なラマンピークを持つスペクトルを得ることができた。

最適化したレーザーパワーを用いて、 U_3O_8 、および UO_2 の化学形を持つウラン微粒子の顕微ラマン分光測定を行った。数マイクロメートルの大きさを持つそれぞれの化学形のウラン微粒子から、 U_3O_8 の構造に由来する 248, 412, 807 cm^{-1} などのラマンピーク、および UO_2 の構造に由来する 445, 578, 1161 cm^{-1} のラマンピークを明瞭に観測することができた。したがって、開発した分析プロセスを用いることで、最小で 1 μm 程度の U_3O_8 、および UO_2 のウラン微粒子の化学形を非破壊で判別することができた。

今後は、実際の環境試料中のウラン微粒子の化学状態の分析を行うために、開発した分析手法を UO_3 や $UO_4 \cdot 4H_2O$ 、ウラン鉱石などの化学形を持つウラン微粒子に適用し、判別可能な化学形態とその大きさについて検討を行う予定である。