



Japan Atomic Energy Agency

核燃料由来のウラン微粒子性状分析法の 開発と保障措置環境試料分析への応用

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
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

蓬田 匠

平成30年度 安全研究センター報告会
平成30年11月8日
富士ソフト アキバプラザ

本件は、原子力規制庁から受託した平成27、28年度保障措置環境分析調査委託費(保障措置環境分析調査)事業、平成29年度軽水炉等改良技術確証試験等委託費(保障措置環境分析調査)事業の成果の一部である

発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発
- (3) ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発
- (4) まとめと今後の予定

保障措置環境試料分析について

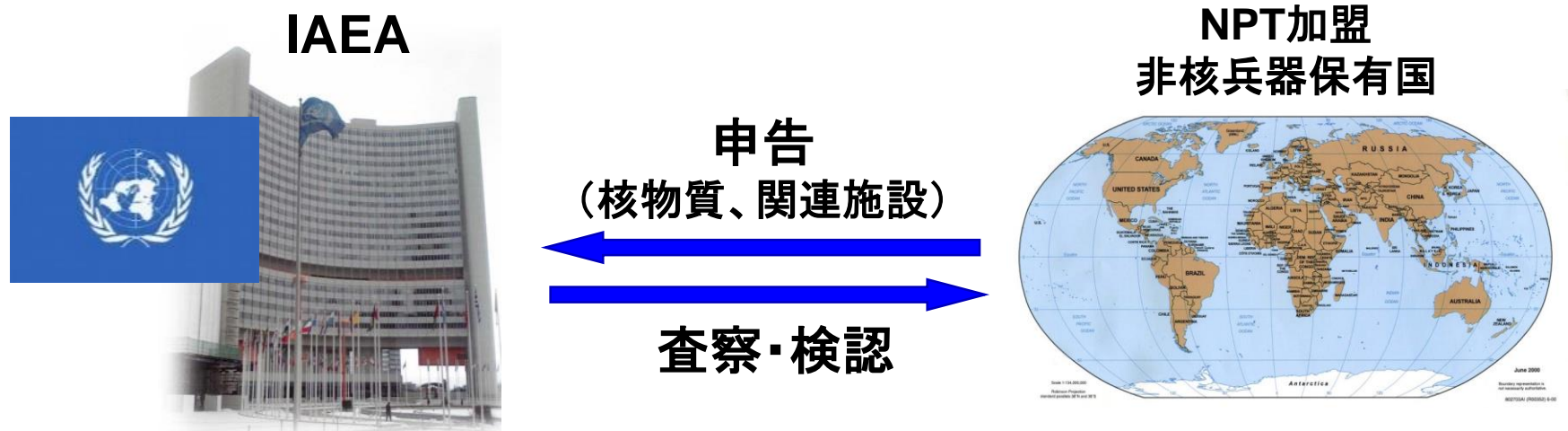
国際連合の下に **国際原子力機関 (IAEA)** が設立 (1957年)

核兵器不拡散条約 (NPT) (1963年採択、1970年発効)

目的: 核兵器国の数を増やさないことにより核戦争の可能性を少なくする。

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**



未申告の原子力活動を検知できないことが問題

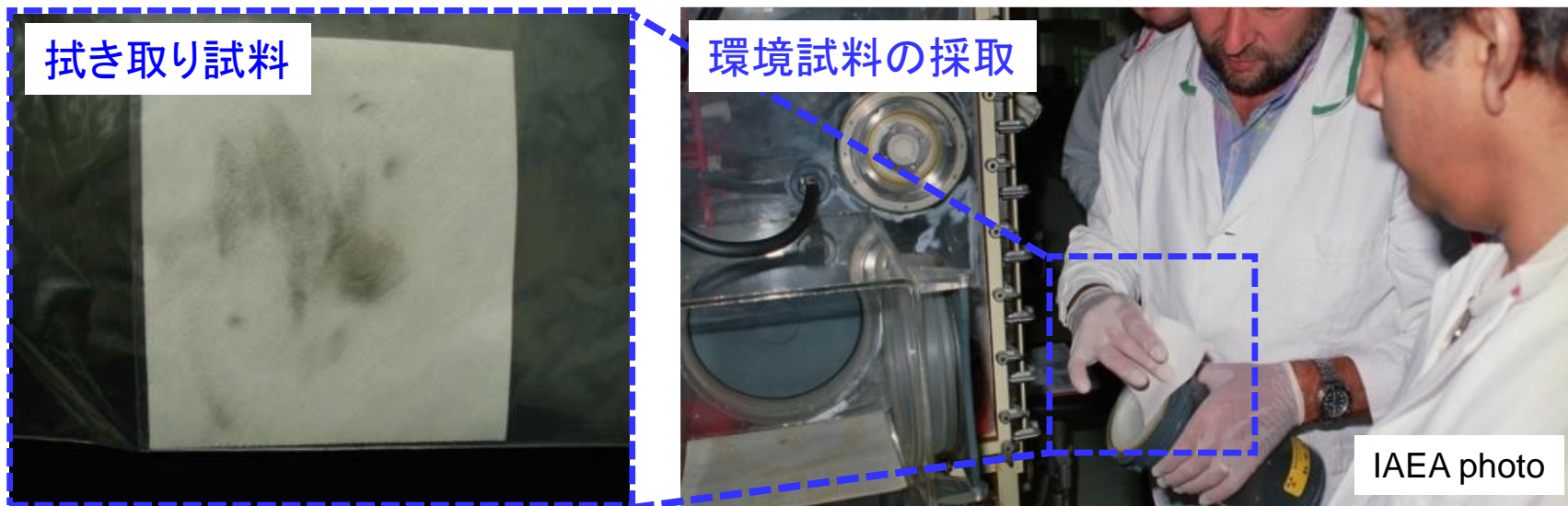


1990年代前半イラクにおける **秘密裡での核兵器開発が明らかに**

保障措置環境試料分析について

「環境試料分析手法」の導入 (1996年)

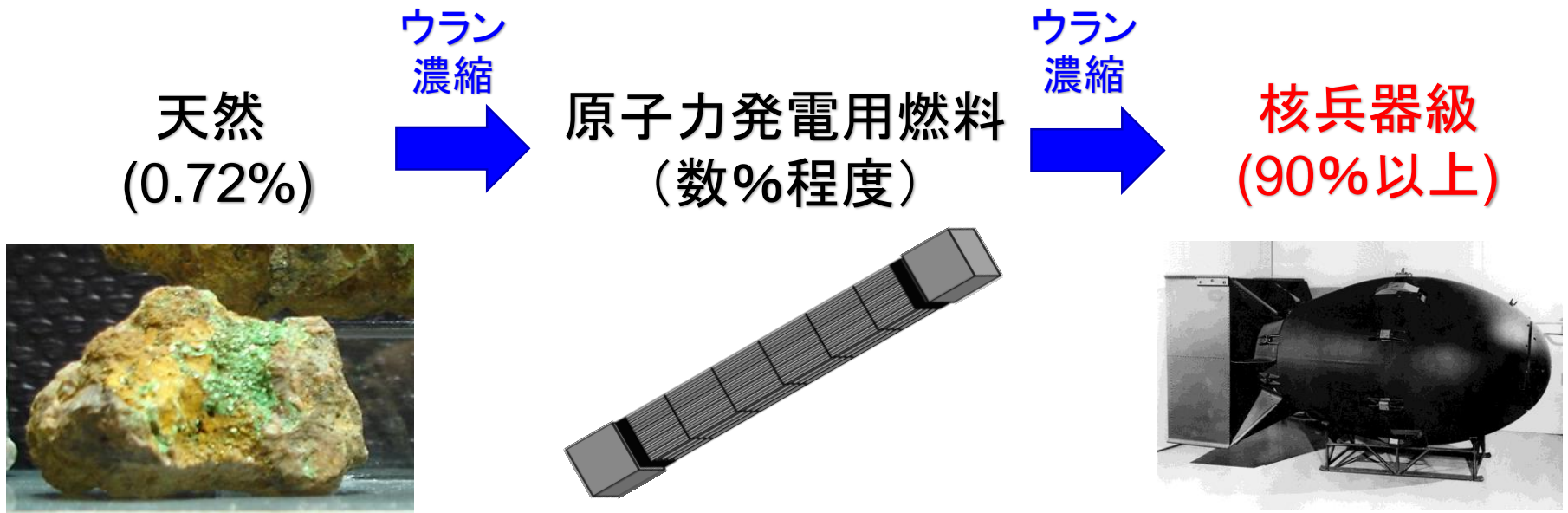
IAEAの査察官が各国に赴き立ち入り検査
 →原子力施設内部及び周辺から環境試料(拭き取り試料)を採取



環境試料に含まれる
極微量の核物質の同位体比などを分析することで、
 未申告の核物質や原子力活動の「痕跡」を探知

保障措置環境試料分析について

^{235}U の存在割合(ウラン濃縮度)はウランの用途によって変化



例: ウラン235の同位体比とその用途

環境試料に含まれる核物質の同位体比などを正確に分析
→各施設で行われていた原子力活動を推定可能

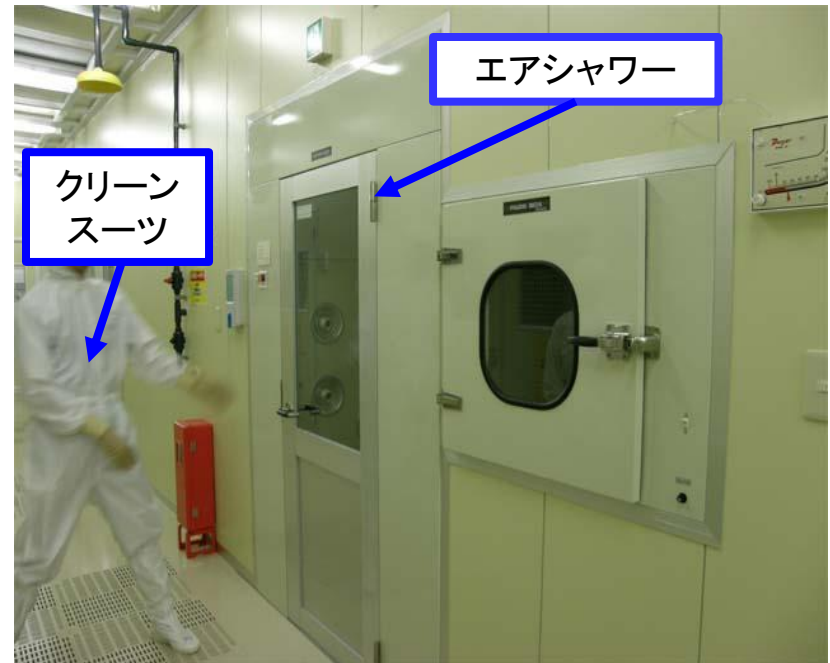
保障措置環境試料分析について

一般土壌中のウランは数 $\mu\text{g/g}$ (10^{-6} g/g)に対し、
試料中の核物質量は $\text{ng} \sim \text{fg}$ ($10^{-9} \sim 10^{-15} \text{ g}$)

同位体比の分析値を正確に出すためには、
一般環境からの汚染を極力排除できる**クリーンルーム内での分析が必須**



高度環境分析研究棟
(CLEAR)



**高潔浄度環境下において
極微量の核燃料物質を対象にした精密分析が可能**

保障措置環境試料分析について

IAEAにより分析技術が認定されたネットワークラボ
9ヶ国、2国際機関(参加準備中:ハンガリー)

バルク分析

- ANSTO(オーストラリア)
- CEA(フランス)
- DOE(アメリカ)
(LLNL, LANL, ORNL, PNNL)
- IAEA SAL(国際機関)
- IRD(ブラジル)
- **JAEA(日本)**
- KAERI(韓国)
- KRI(ロシア連邦)

パーティクル分析

- AFTAC(アメリカ)
- AWE(イギリス)
- CEA(フランス)
- CIAE(中国)
- IAEA SAL(国際機関)
- **JAEA(日本)**
- JRC-Karlsruhe(欧州連合)
- KAERI(韓国)
- LMA(ロシア連邦)
- UWA(オーストラリア)

IAEAからの要求に基づき、環境試料に対する分析値を報告

保障措置環境試料分析について

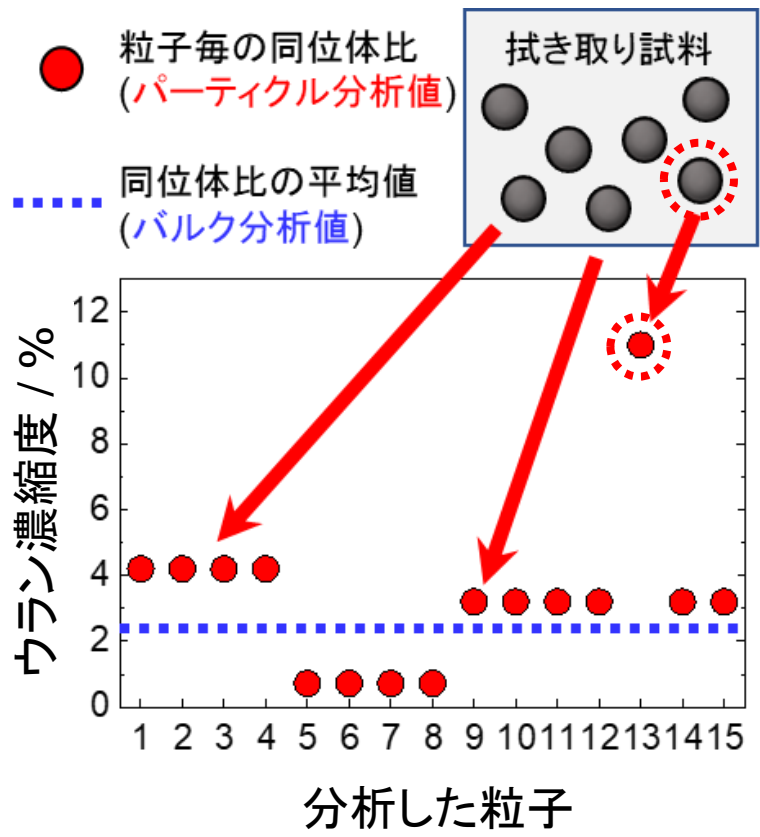
バルク分析

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)

パーティクル分析

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。



IAEAへの提案を目指し、ウラン微粒子に対する分析法を独自に開発

➡ 今回の発表内容

発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発
- (3) ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発
- (4) まとめと今後の予定

ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発について

ウランは様々な化学形を持ち、その化学形により物理的・化学的な性質が大きく異なる
 →核燃料サイクルの工程では、各過程に適した化学形のウランが用いられる

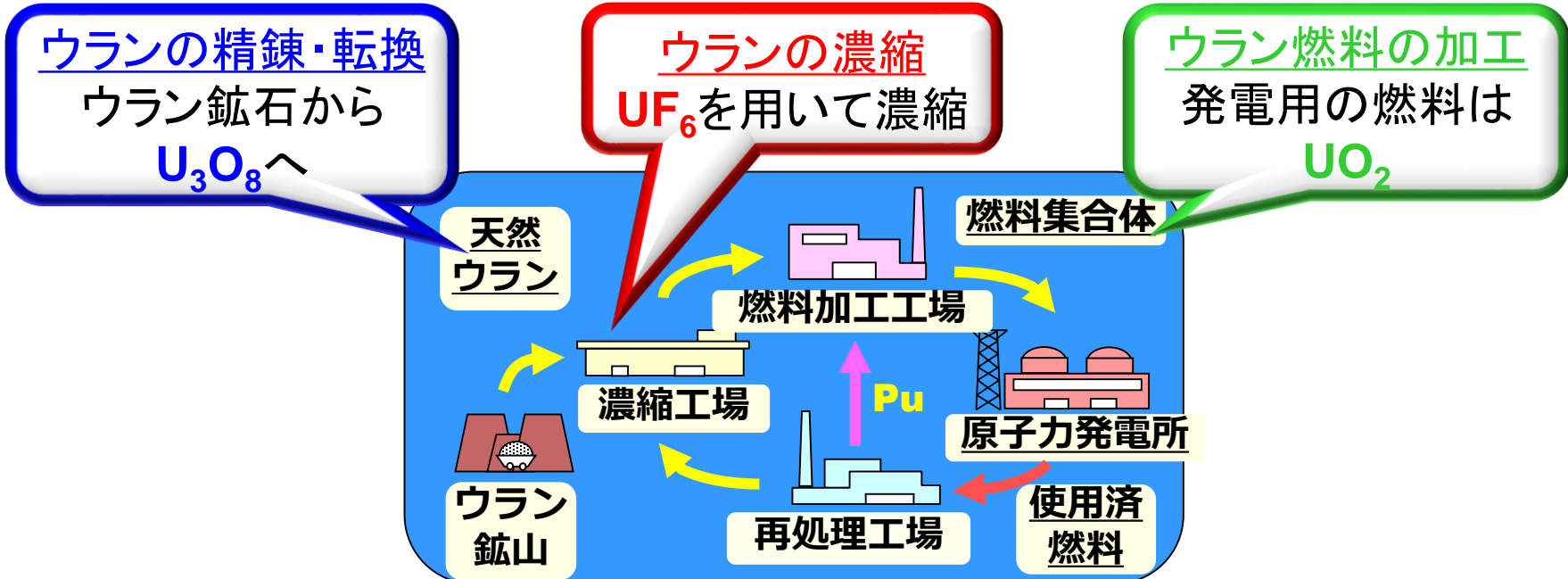


図. 核燃料サイクルの過程におけるウランの化学形態変化の一例

ウラン微粒子の同位体比に加えて「化学形」を判別することで、
 より詳細に各施設で行っている過程を推定できる可能性がある
 →現状、核燃料由来の微粒子に対する化学状態分析手法は未確立

ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発について

粒径数百nm～数 μm 程度の微粒子を分析するためには、
高い空間分解能を持つ分析手法を用いる必要がある

表. 化学状態の分析手法とその空間分解能

分析手法	照射する光	最小分析径
X線回折法	X線	10 μm 程度
X線光電子分光法	X線	1 μm 程度 (表面敏感)
マイクロX線吸収分光法	X線(放射光)	サブ μm 程度
顕微赤外分光法	近赤外～赤外光	数 μm 程度 (光の波長による)
顕微ラマン分光法	紫外～可視光	サブ μm 程度 (光の波長による)

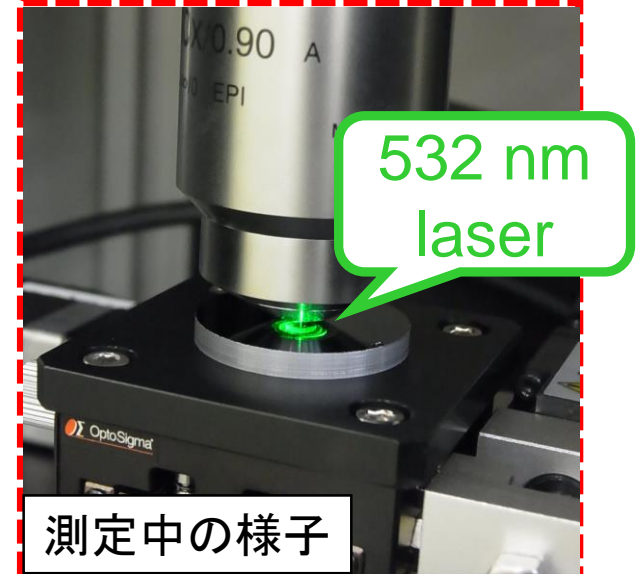
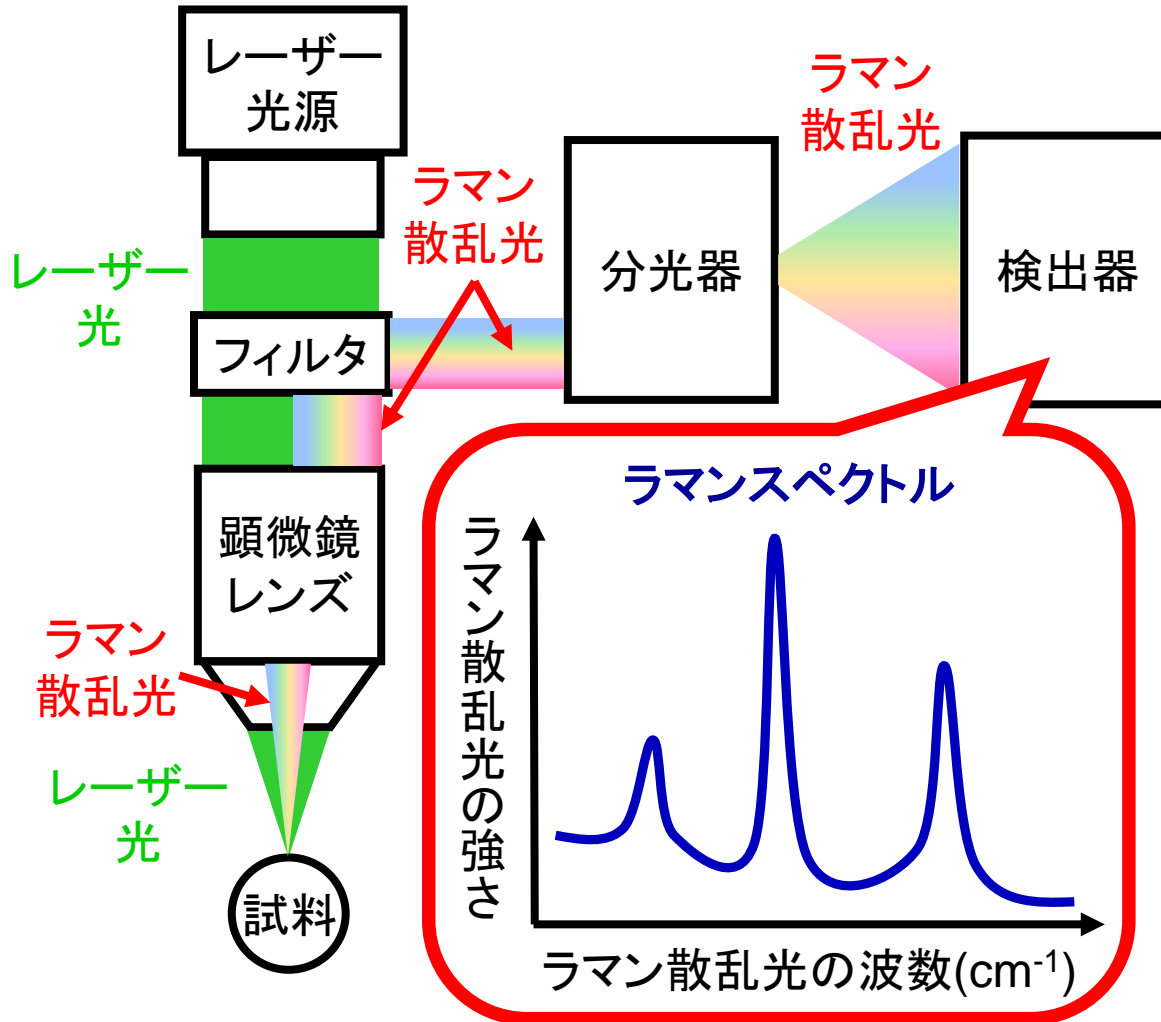
保障措置環境試料に含まれるウラン微粒子は最小でサブ μm 程度、
1 μm 以上の粒子が大部分を占める



顕微ラマン分光法を用いて 1 μm 程度のウラン微粒子の化学状態の判別を目指す

顕微ラマン分光法について

試料に顕微鏡のレンズを通して集光したレーザー光を照射し、そこから出てくるラマン散乱光を分光分析することで、化学形態を判別



ウラン微粒子の化学状態分析法開発における課題

課題1: ウラン微粒子の検出方法

環境試料には、膨大な数の粒子の中に、

極めて少ないウラン微粒子が含まれる

→顕微ラマン分光装置でウラン微粒子を判別できるようにする
分析前処理が必要

課題2: ウラン微粒子の分析条件

ラマン分光分析によるウランの化学状態分析例は、

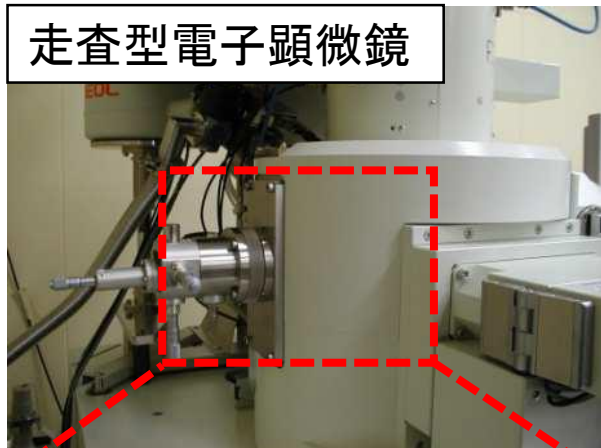
マクロ量の試料に対する報告例が大多数

→粒径1 μm 程度の極めて少ない試料量のウラン微粒子に
対して分析を行う微粒子の測定条件は？

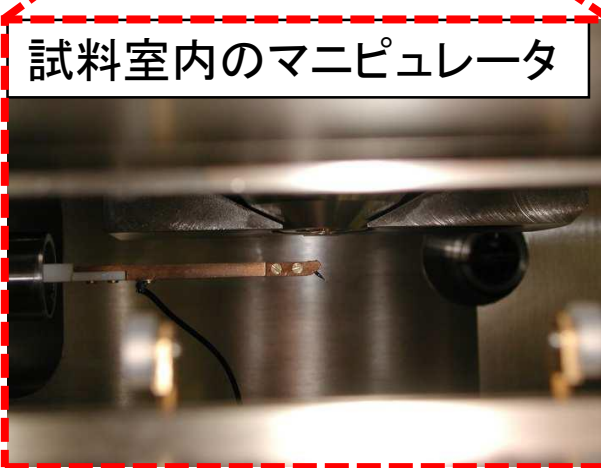
ウラン微粒子の化学状態分析前処理

パーティクル分析における微粒子検出・分離手法を適用

走査型電子顕微鏡

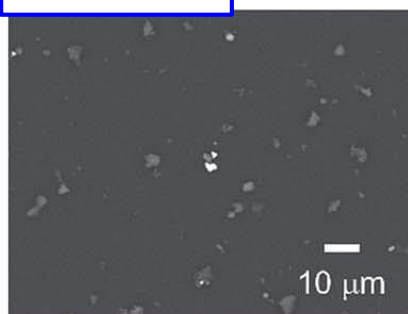


試料室内のマニピュレータ

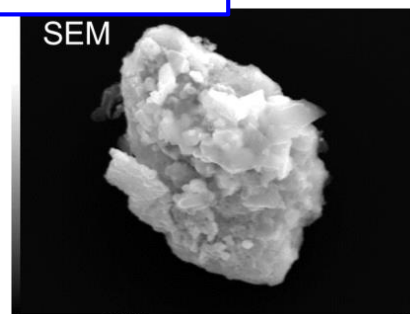


ウラン微粒子の検出→走査型電子顕微鏡-X線検出(SEM-EDX)

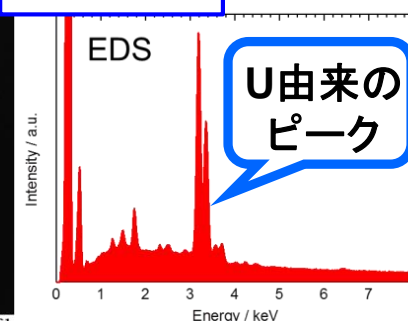
粒子探索



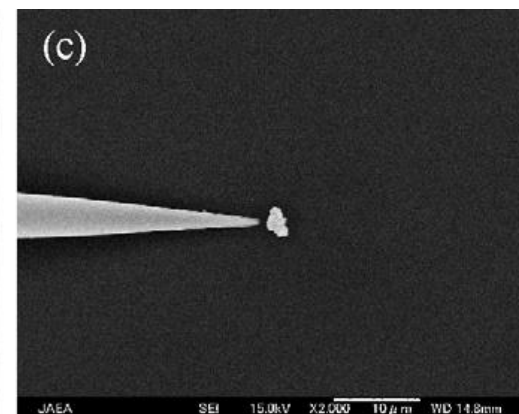
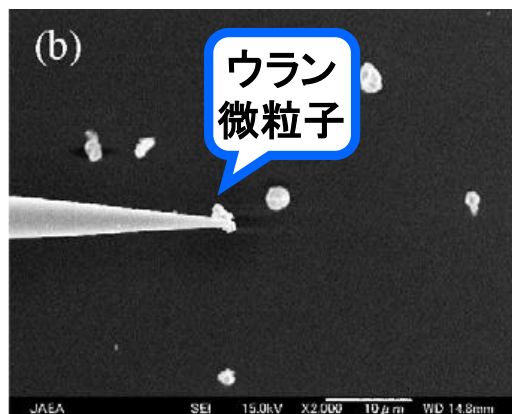
U微粒子



X線分析



ウラン微粒子の移送→マイクロマニピュレータ



F. Esaka *et al.*, *Talanta*, 2007, 71, 1011.

独自の^{前処理技術}でウラン微粒子の移送が可能

ウラン微粒子の化学状態分析手順

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

X線検出によるウラン微粒子特定

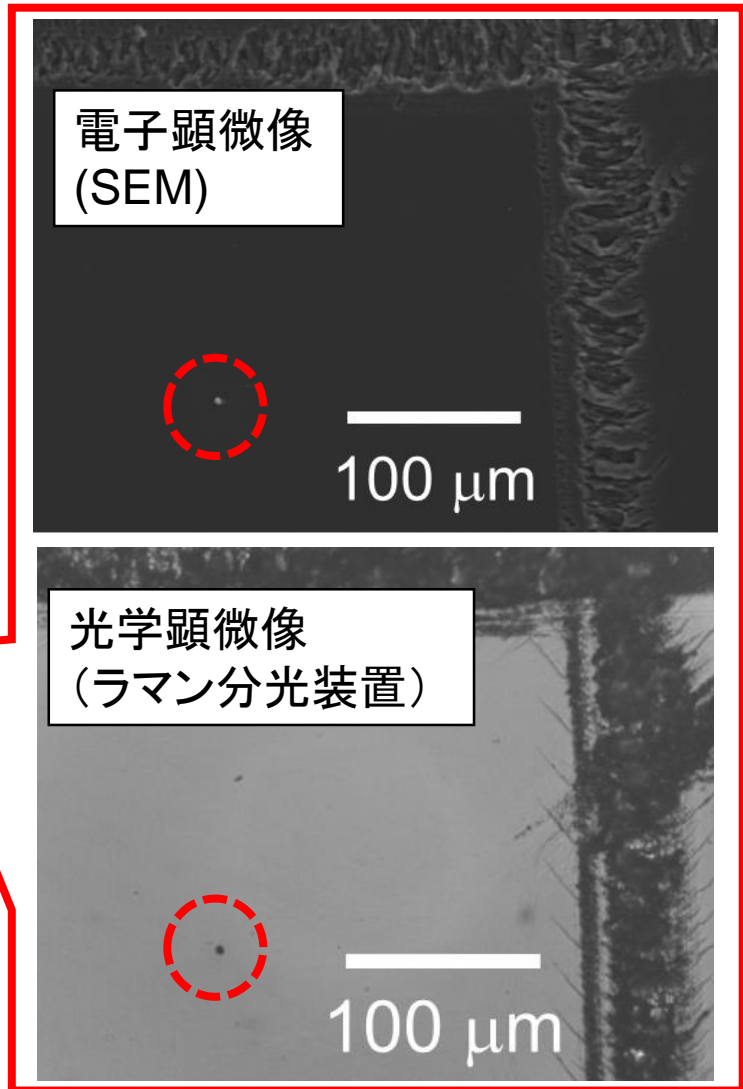
↓ 走査型電子顕微鏡-X線検出でウラン微粒を特定

マニピュレータによる微粒子移送

↓ マイクロマニピュレータによりウラン微粒子を移送

顕微ラマン分光分析

粒子1つ1つのラマンスペクトルを取得



ウラン微粒子の検出・移送を行うことで顕微ラマン装置による同定・分析が可能に

ウラン微粒子に対する顕微ラマン分光測定条件の検討

標準ウラン粒子(UO_2)を用いてウラン微粒子のラマンスペクトルを取得

レーザー出力大 (1.0 mW)

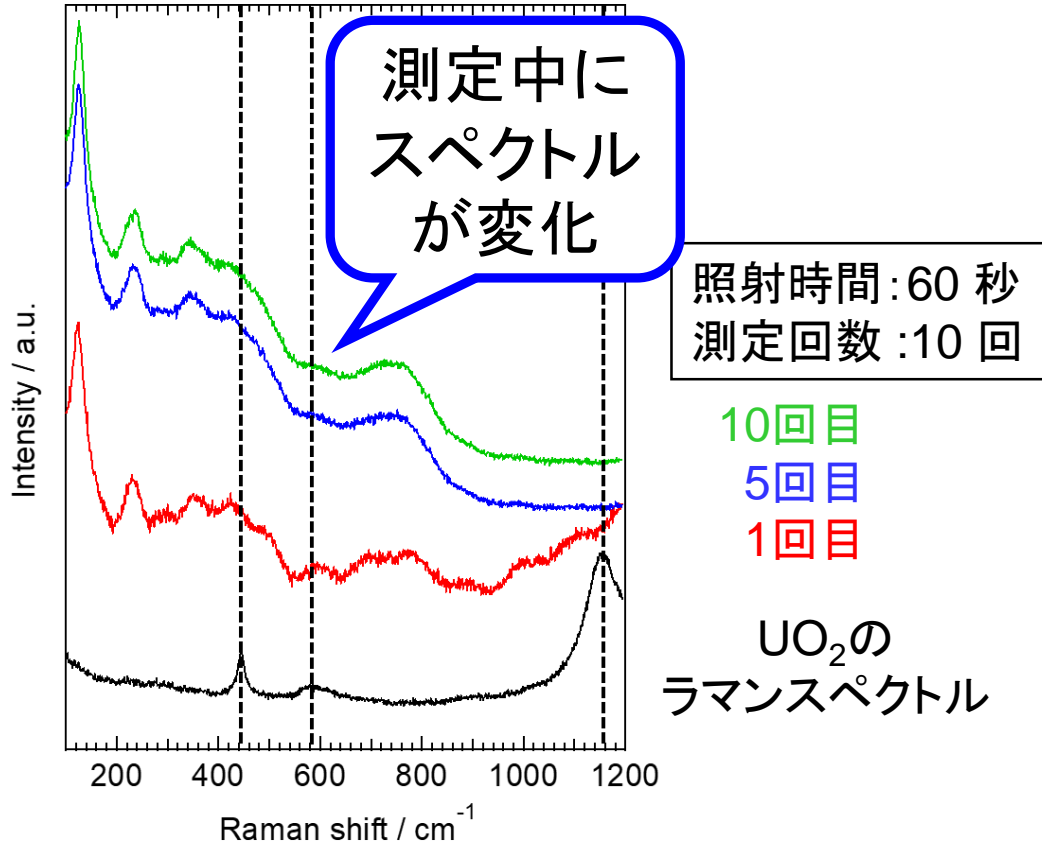


図. 10回測定中のラマンスペクトルの変化

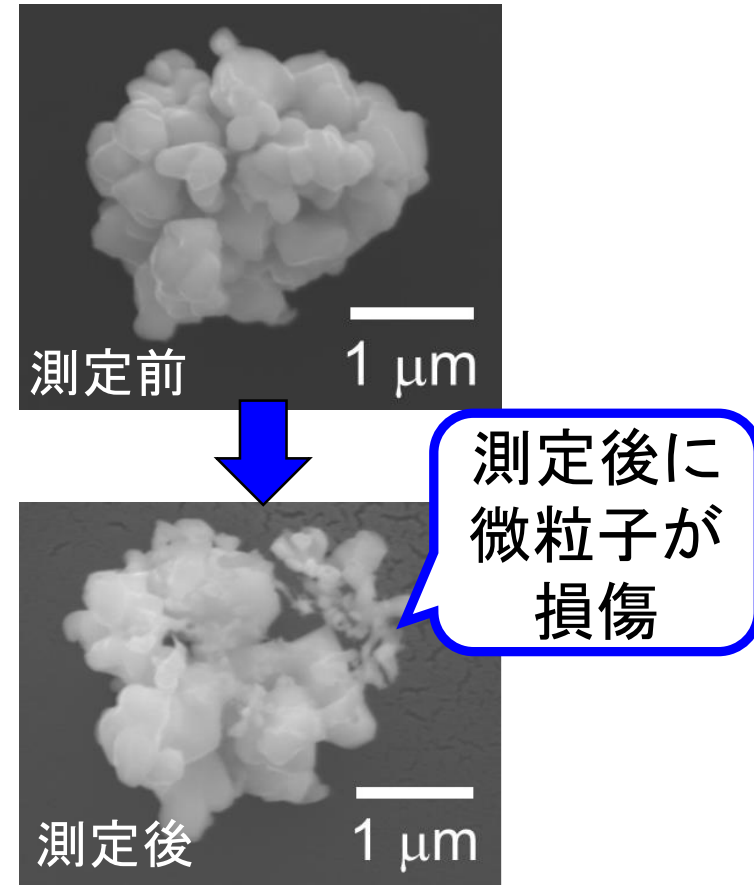


図. ラマン分光測定前後の微粒子のSEM像

マクロ量の分析に用いられるようなレーザー出力では、
測定中に**微粒子が損傷**→正確な化学状態分析ができない

ウラン微粒子に対する顕微ラマン分光測定条件の最適化

レーザー出力を弱めて標準ウラン粒子(UO_2)のラマンスペクトルを取得

レーザー出力小 (0.1 mW)

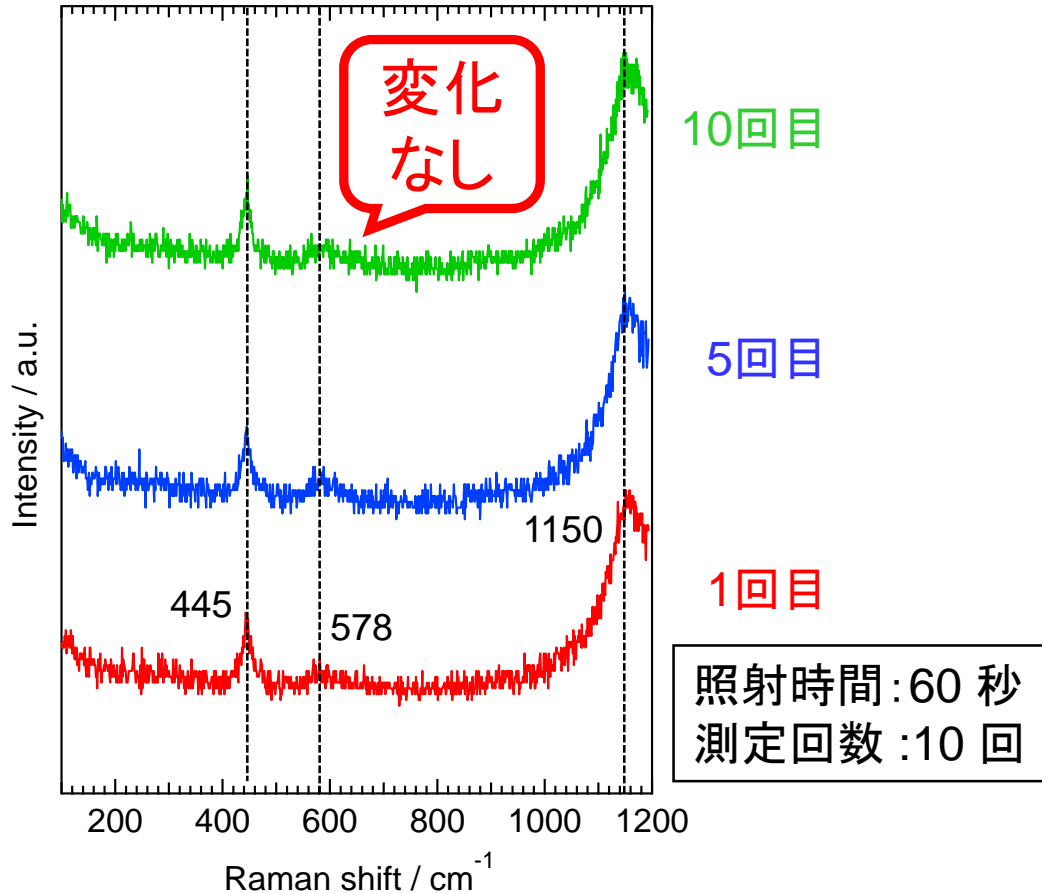


図. 10回測定中のラマンスペクトルの変化

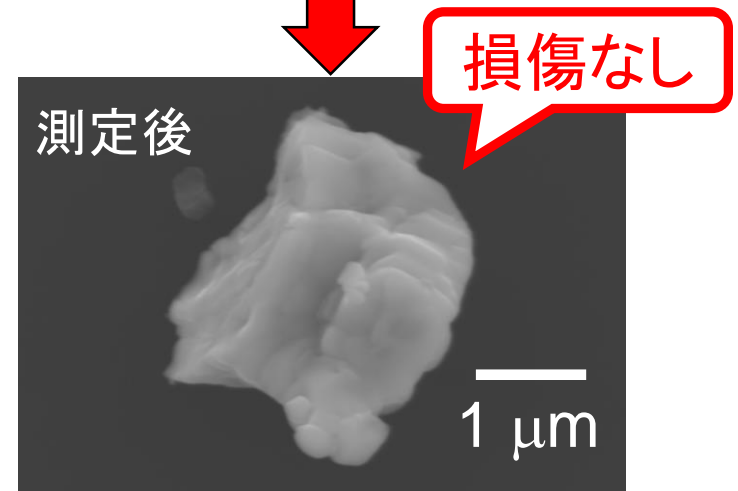
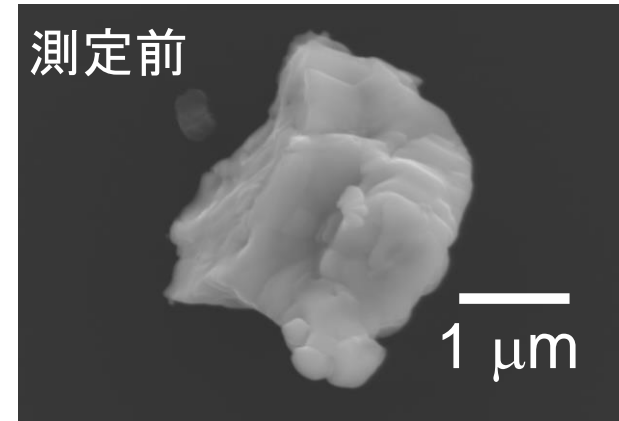


図. ラマン分光測定前後の微粒子のSEM像

微粒子の損傷なし、非破壊測定で明瞭なラマンピークを観測

UO₂とU₃O₈のラマンスペクトルの比較

複数のラマンピークの位置からウラン微粒子の化学形を同定

最適化したレーザー出力を用いた標準ウラン粒子の測定結果

レーザー出力: 0.1mW, 照射時間: 60秒, 10回積算

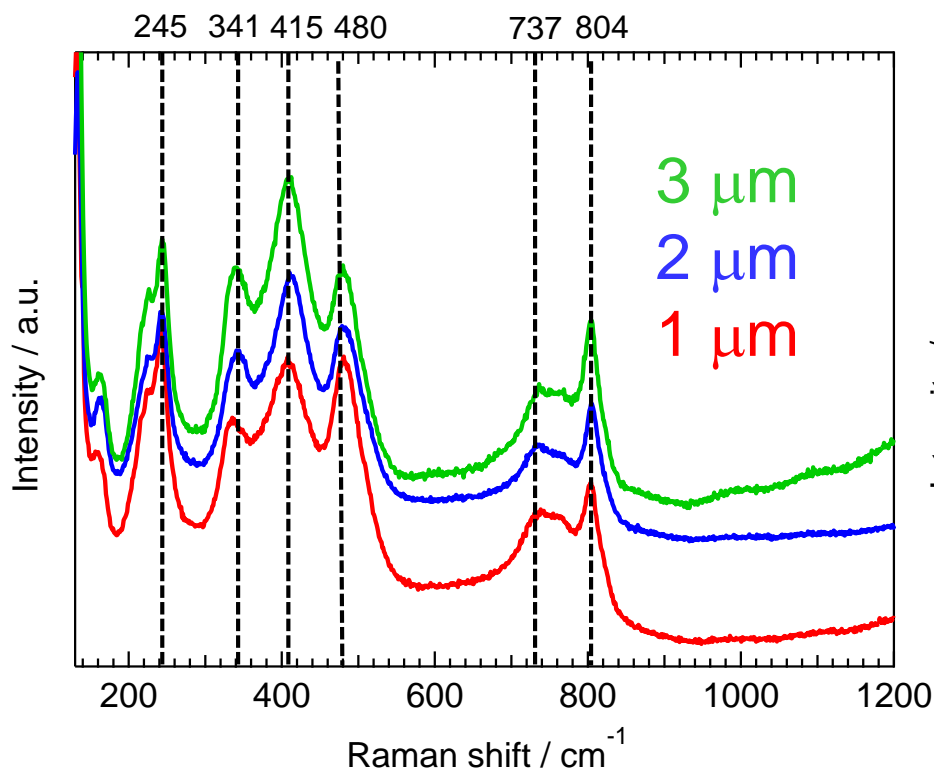


図. U₃O₈標準粒子(1~3 μm)のラマンスペクトル

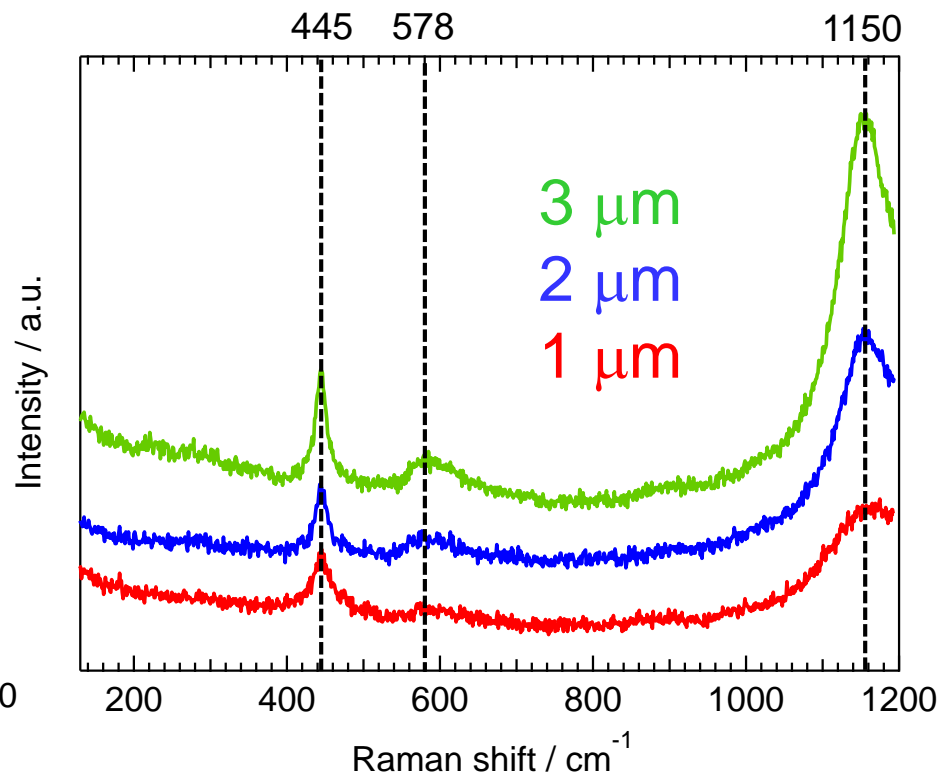


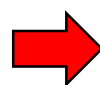
図. UO₂標準粒子(1~3 μm)のラマンスペクトル

1 μmまでのUO₂およびU₃O₈のウラン粒子の化学形を判別可能

実環境試料中から検出したウラン微粒子の分析結果

実際の拭き取り試料から20個のウラン粒子を採取して分析

分析した20粒子中11粒子から
 UO_2 の構造に由来するラマンピークを観測



非破壊分析のため、ラマン分光分析後に
 微粒子の同位体比測定も可能

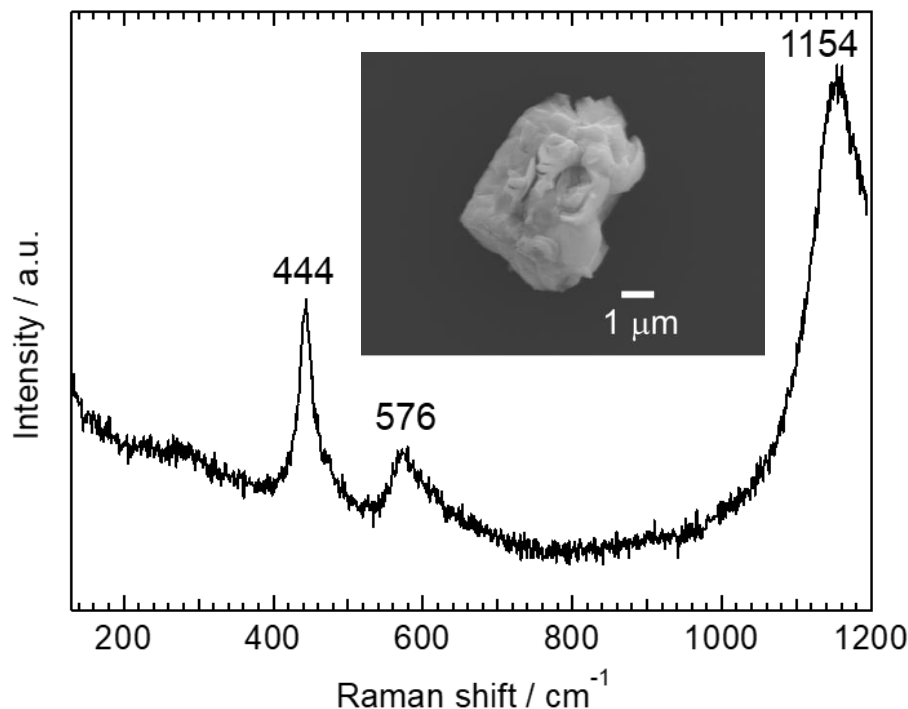


図. ラマン分光測定結果の一例

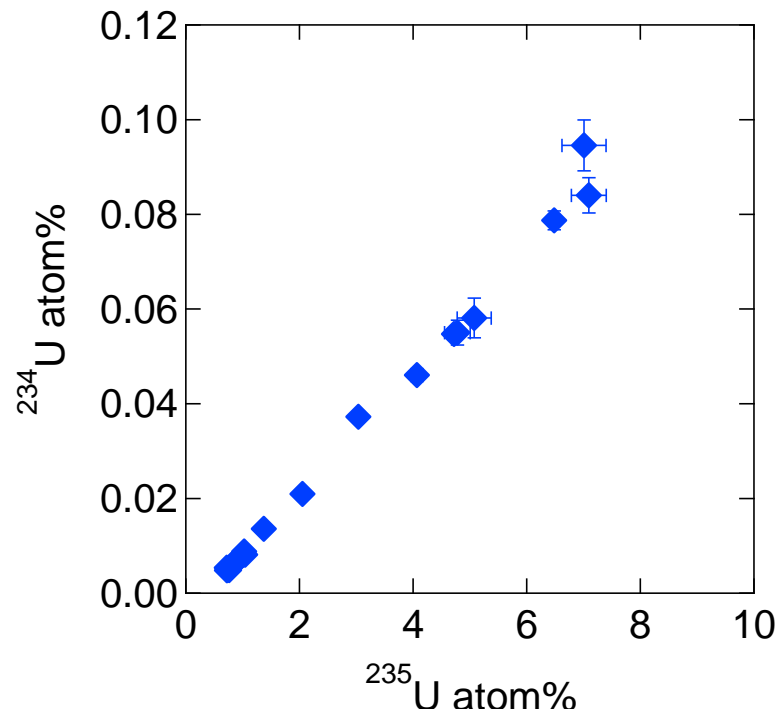


図. 20粒子の同位体比分析結果

低濃縮 UO_2 粒子の化学形と同位体比双方を分析することに成功
 →実際のIAEA試料のパーティクル分析にも組み込むことが可能

発表内容

- (1) 保障措置環境試料分析について
- (2) ウラン微粒子に対する化学状態分析手法開発
- (3) ウラン微粒子に対する同位体比分析手法開発
- (4) まとめと今後の予定

ウラン微粒子の同位体比分析手法について

パーティクル分析では1試料あたり20～30粒子の同位体比を分析

極微量なウラン微粒子に対する同位体比分析手法

表面電離質量分析(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

二次イオン質量分析(SIMS)



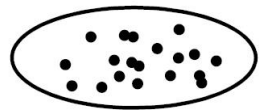
集束させた酸素イオンビーム(約10 μm径)を試料に照射し、試料から放出されるそれぞれのイオンを質量分離して同位体比を測定する方法

ウラン微粒子の検出方法と組み合わせ、それぞれの微粒子個々の同位体比分析を行っている

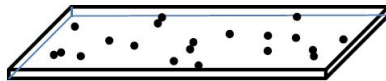
高濃縮ウラン検知のための分析手法

高濃縮ウランの存在は核兵器開発を示唆
 →高濃縮ウラン粒子の**効率的な検出方法**が必要

フィッシュントラック (FT) – 表面電離質量分析 (FT-TIMS)



フィルター上粒子



フィルム (粒子含有)



FT 検出器



中性子
照射

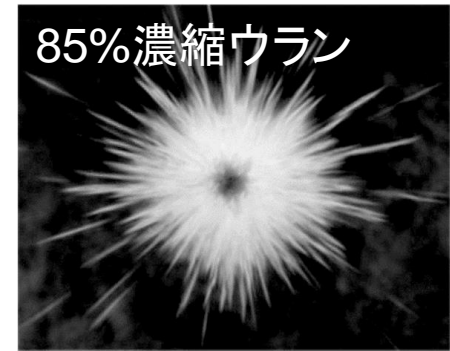
<https://jrr3.jaea.go.jp/>より



天然ウラン



10%濃縮ウラン



85%濃縮ウラン

C.G. Lee *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., 2009, 46, 809 .

フィッシュントラックの本数が多い粒子ほど²³⁵Uを多く含む
 →高濃縮ウラン粒子の**選択的検知が可能**

ただし、この方法には原子炉における中性子照射が必要
 (JAEAの研究用原子炉JRR-3は東日本大震災後運転停止中)

中性子照射不要な高濃縮ウラン粒子検出法の検討

ねらい: 中性子照射なしで ^{235}U の割合が高いウラン粒子を
選択的に検出できないか？

→ SIMSの同位体マッピングを用いた簡易スクリーニング方法を検討

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の同位体マッピングによる
ウラン微粒子の特定

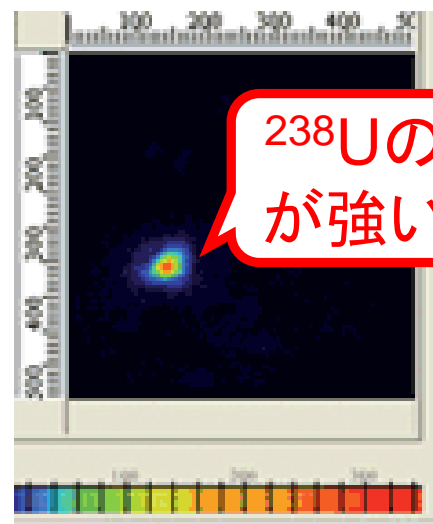
↓ 同位体マッピング分析により
高濃縮ウラン粒子を探索

マニピュレータによる微粒子移送

↓ マイクロマニピュレータに
よりウラン微粒子を移送

TIMSによる同位体比の測定

同位体マッピング分析



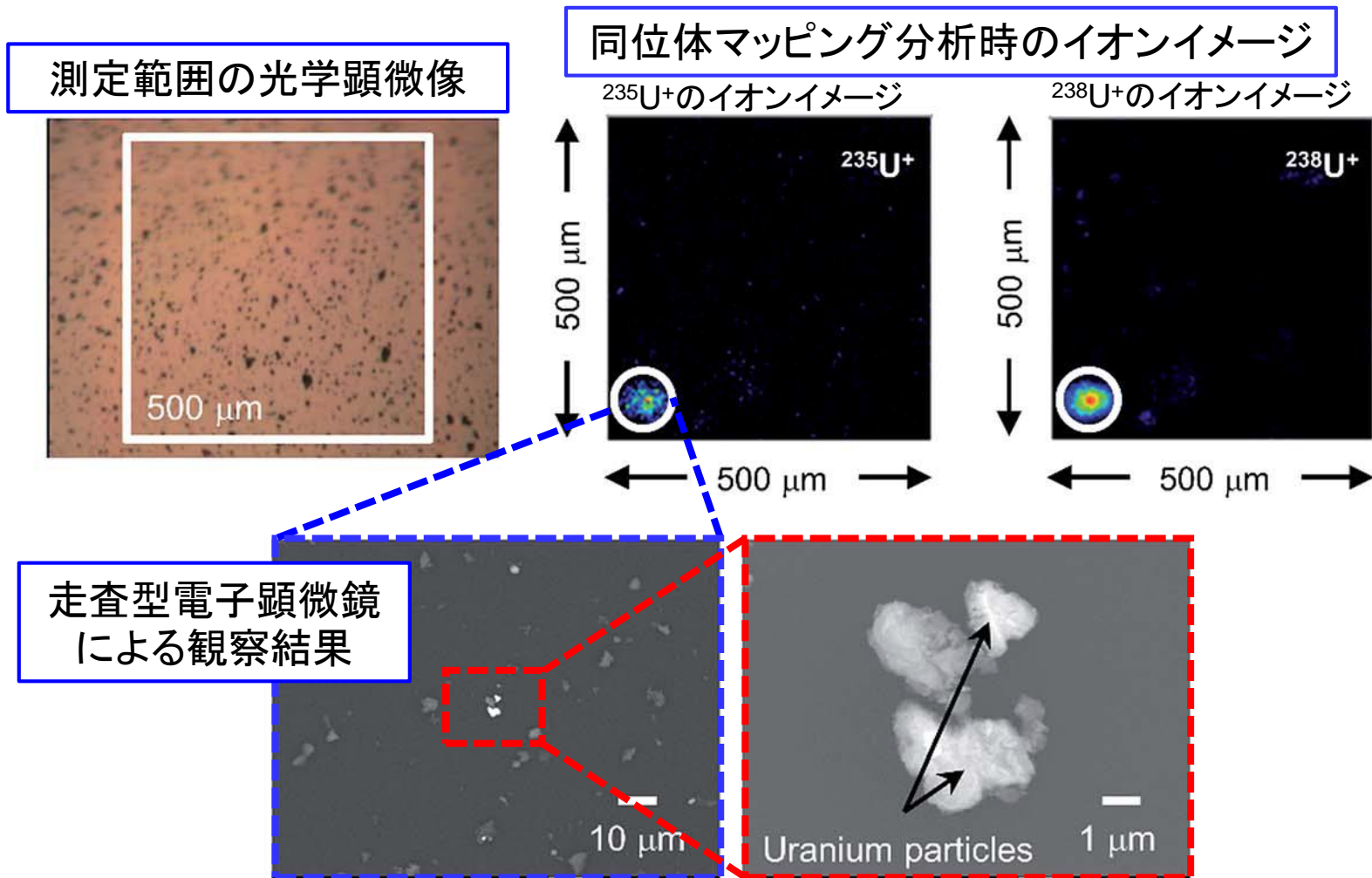
^{238}U の強度
が強い位置

CAMECA ホームページより
<https://www.cameca.com/service/software/apm>

同位体マッピング分析を用いて高濃縮ウラン粒子を探索

同位体マッピングを用いた高濃縮ウラン微粒子の探索

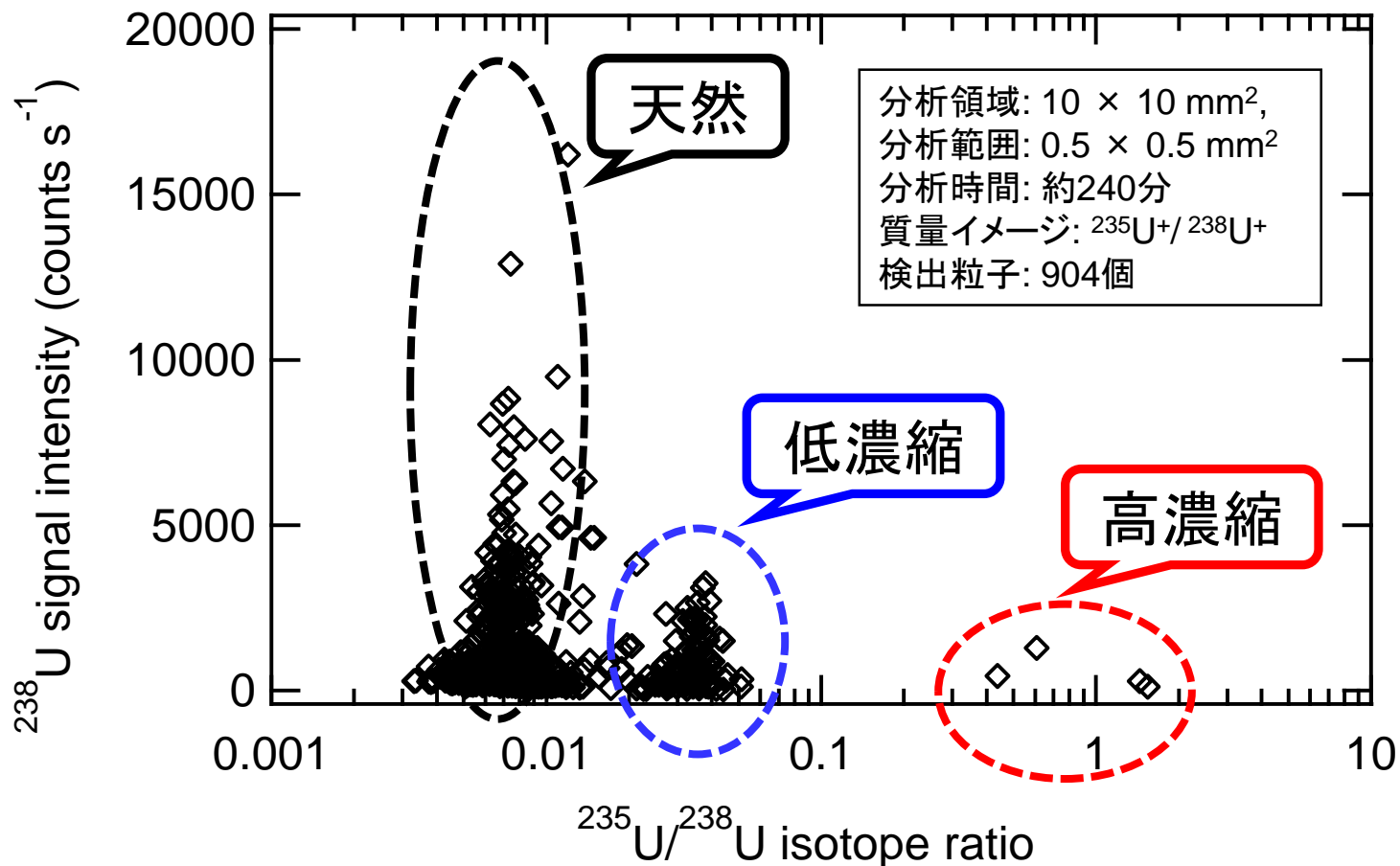
500 μm 四方の範囲の測定例



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ が高い値を示す位置から高濃縮のウラン微粒子を特定可能

中性子照射不要な高濃縮ウラン粒子検出法の検討

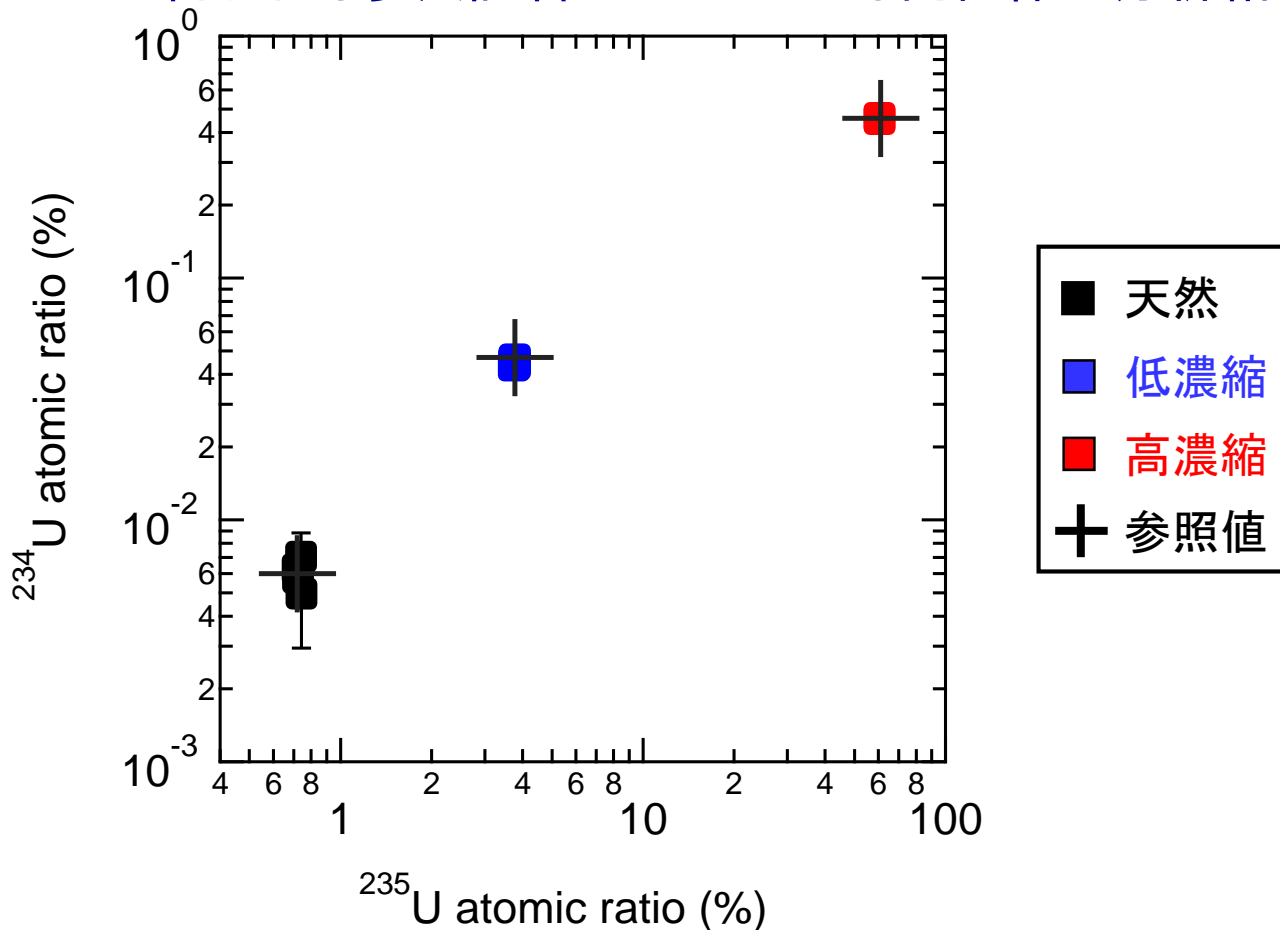
天然(^{235}U :0.72%):低濃縮(^{235}U :3.8%):高濃縮(^{235}U :61%)のウラン微粒子が
170:18:1で含まれる参照試料の同位体比スクリーニング結果



$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の比が高い極わずかな高濃縮のウラン微粒子を特定可能

検出したウラン粒子に対する同位体比分析結果

天然(^{235}U :0.72%):低濃縮(^{235}U :3.8%):高濃縮(^{235}U :61%)のウラン微粒子が
170:18:1で含まれる参照試料のTIMSによる同位体比分析結果



中性子照射不要で高濃縮ウラン粒子を選択的に検知、その同位体比を正確に測定

まとめと今後の予定

まとめ

- (1) IAEAの実環境試料に対して適用可能な、ウラン微粒子に対する化学状態・同位体比分析手順を開発した
- (2) 同位体マッピング-TIMS法により、中性子照射不要で高濃縮ウランを検知し、正確に同位体比分析を行う微粒子分析手順を開発した

参考文献 T. Yomogida, F. Esaka and M. Magara, *Anal. Methods*, **2017**, 9, 6261.
 F. Esaka, D. Suzuki, T. Yomogida and M. Magara, *Anal. Methods*, **2016**, 8, 1543.

今後の予定

- (1) ウラン微粒子の化学状態分析手法の高度化(ラマン分光測定手法の高度化、電子線後方散乱回折法などの適用検討)
- (2) 高分解能SIMSによる核燃料由来微粒子の高精度同位体比分析
- (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

