



令和4年度  
原子力規制庁技術基盤グループ-原子力機構安全研究・防災支援部門  
合同研究成果報告会

超極微量プルトニウムとウランの同位体組成分析技術の開発

令和4年11月22日

国立研究開発法人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

安田 健一郎

# 背景

---

---

**核兵器不拡散条約 (NPT) (1963年採択、1970年発効)**

非核兵器保有国が、IAEAの査察を受け入れ  
核物質を取り扱う施設や使い方を申告する

・イラク問題(1991年)

秘密裏に行われていた核開発計画の発覚、IAEAとの保障措置協定違反

・北朝鮮問題(1991年)

IAEAへの報告内容と査察に矛盾、IAEAの特別査察を拒否

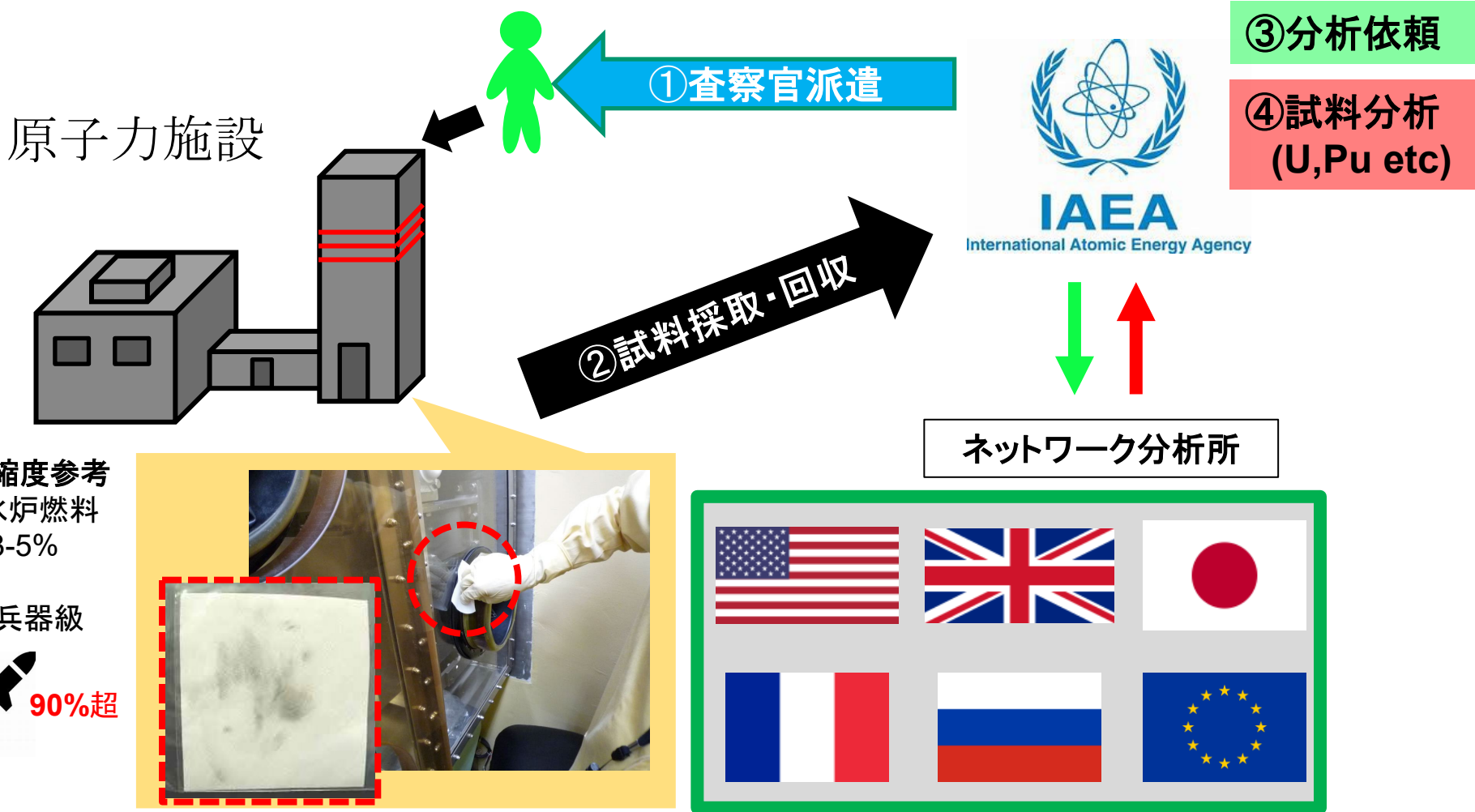


**保障措置の強化・効率化の方策(「93+2計画」)を策定**



**保障措置環境試料分析を目的とした  
環境サンプリングの実施**

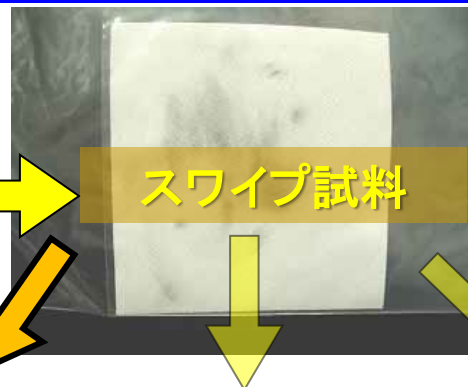
# 保障措置環境試料分析とは



同位体組成を知ることで未申告の原子力活動を検知

# 分析手法について

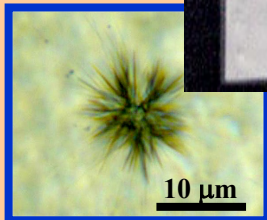
査察官による  
保障措置環境試料の採取



IAEA: 分析手法を指定  
国: すべての分析手法で対応

当グループは、IAEAの求める主要分析技術全てを保有している数少ないネットワーク分析所です。

FT-TIMS分析法

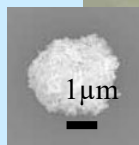


TIMS

ウラン、プルトニウム粒子を対象。  
トラック法で粒子を検出して質量分析

粒子分析法

SIMS分析法



SIMS

ウラン粒子を対象。

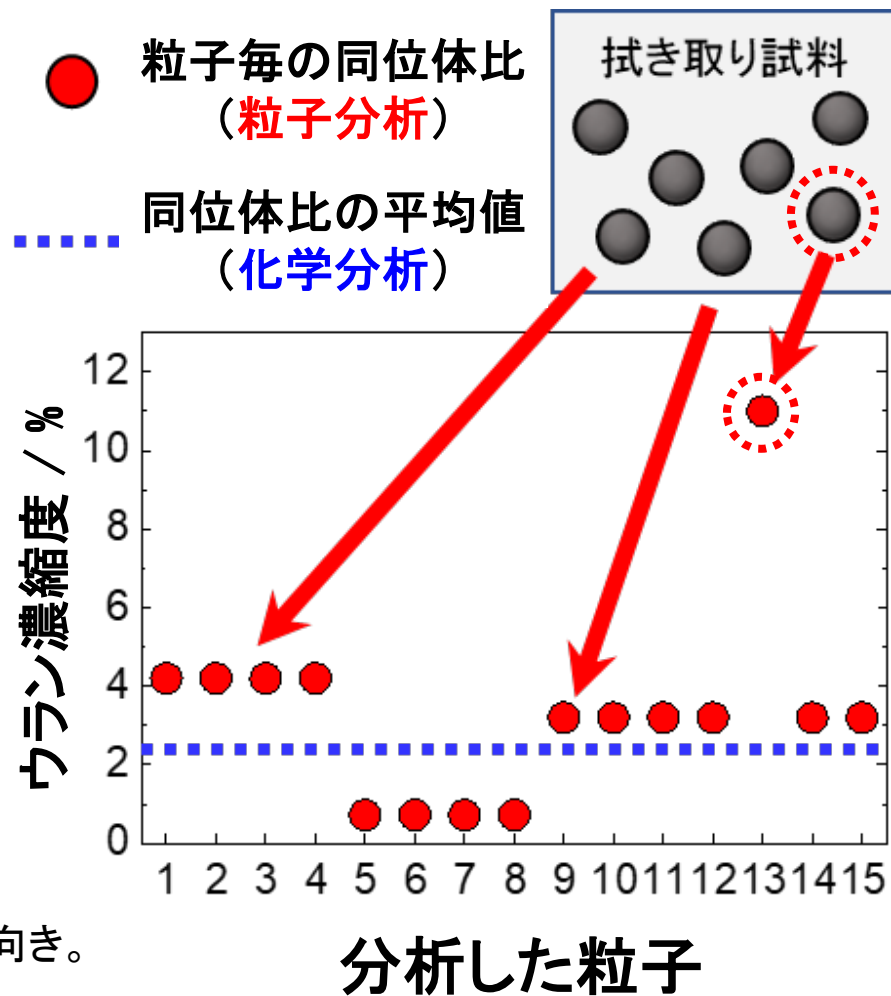
化学分析(バルク分析)法



ICP-MS

試料全体に含まれる  
ウラン、プルトニウムを対象。  
 $^{241}\text{Pu}$ - $^{241}\text{Am}$ 年代測定など

# 粒子分析法の特徴



【参考】化学分析の場合

全量を灰化・化学分離して測定

Pu: fg~pg程度でも同位体測定が可能。

U: 試料中のゴミなどにより、高感度測定に不向き。

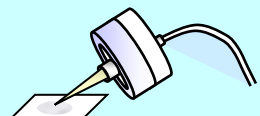
得られる測定結果は、平均値

起源が異なる粒子の情報

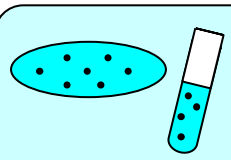
# FT-TIMS分析法 (フィッシュントラック法)

主にウランを検出して、質量分析する

粒子を吸引



粒子が捕集された  
フィルタを溶解する



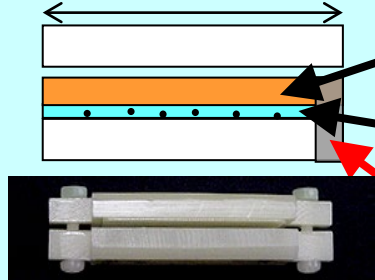
フィルムにする



6M NaOH  
55 °C  
20分

アルカリでエッチングする

35 x 20 mm



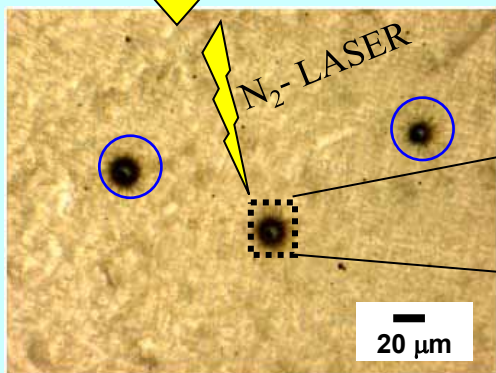
U用検出材(CT30-FM-000110, 175 μm)

粒子が含まれたフィルム

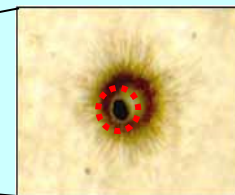
一端を固定

原子炉で中性子照射する

JRR-3(JAEA)、LVR-15(CVR)  
照射量:  $4 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup>



観察してフィルムを切り出す

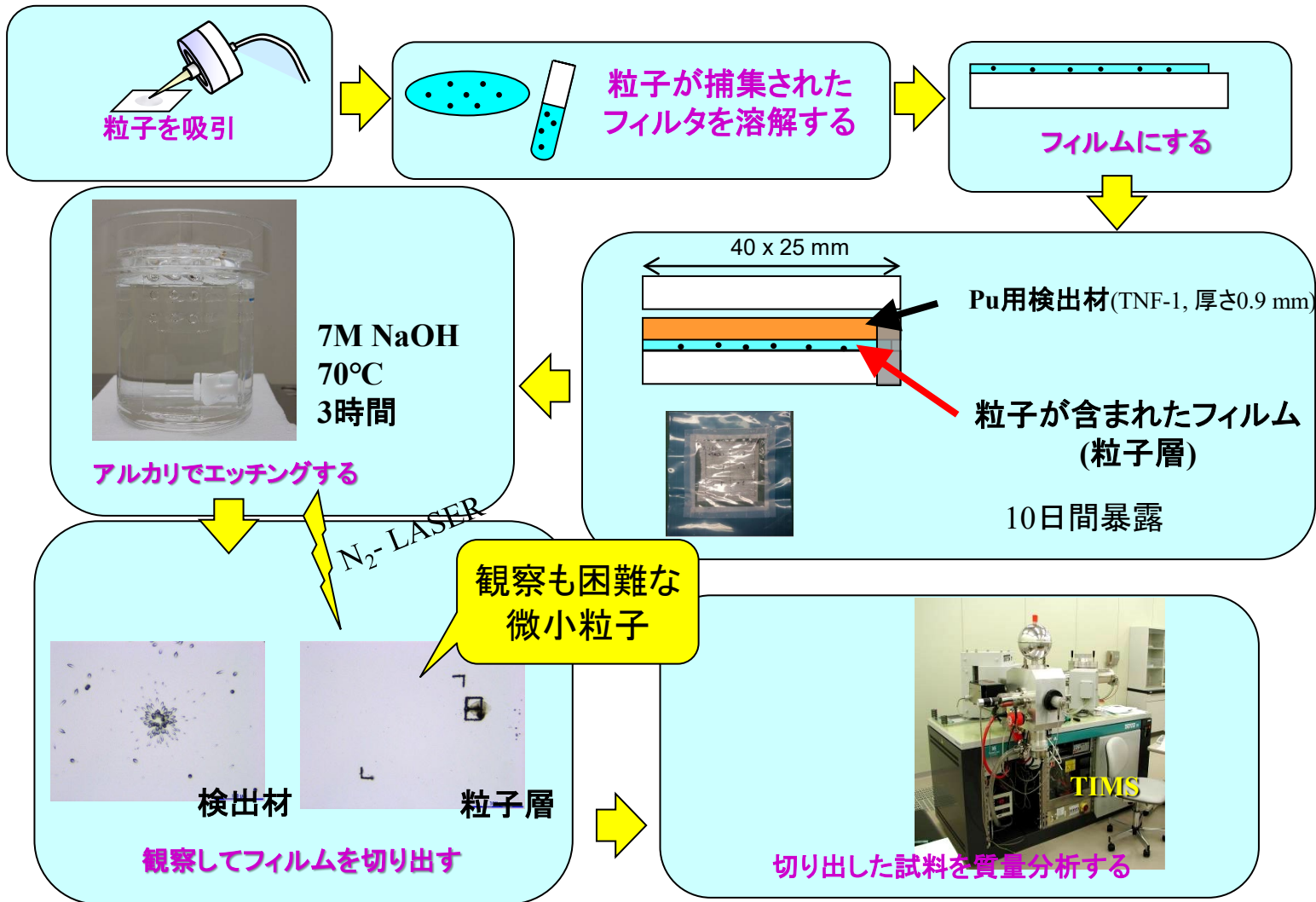


切り出した試料を質量分析する



# FT-TIMS分析法 (αトラック法)

プルトニウムを検出して、質量分析する

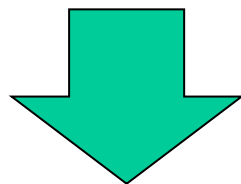


# FT-TIMS分析法(解決すべき課題)

---

- 従来、ウラン検出はフィッショントラック法、プルトニウム検出は $\alpha$ トラック法と、それぞれ試料回収し測定していた。

⇒MOX粒子やウラン・プルトニウム混合物に対応できない

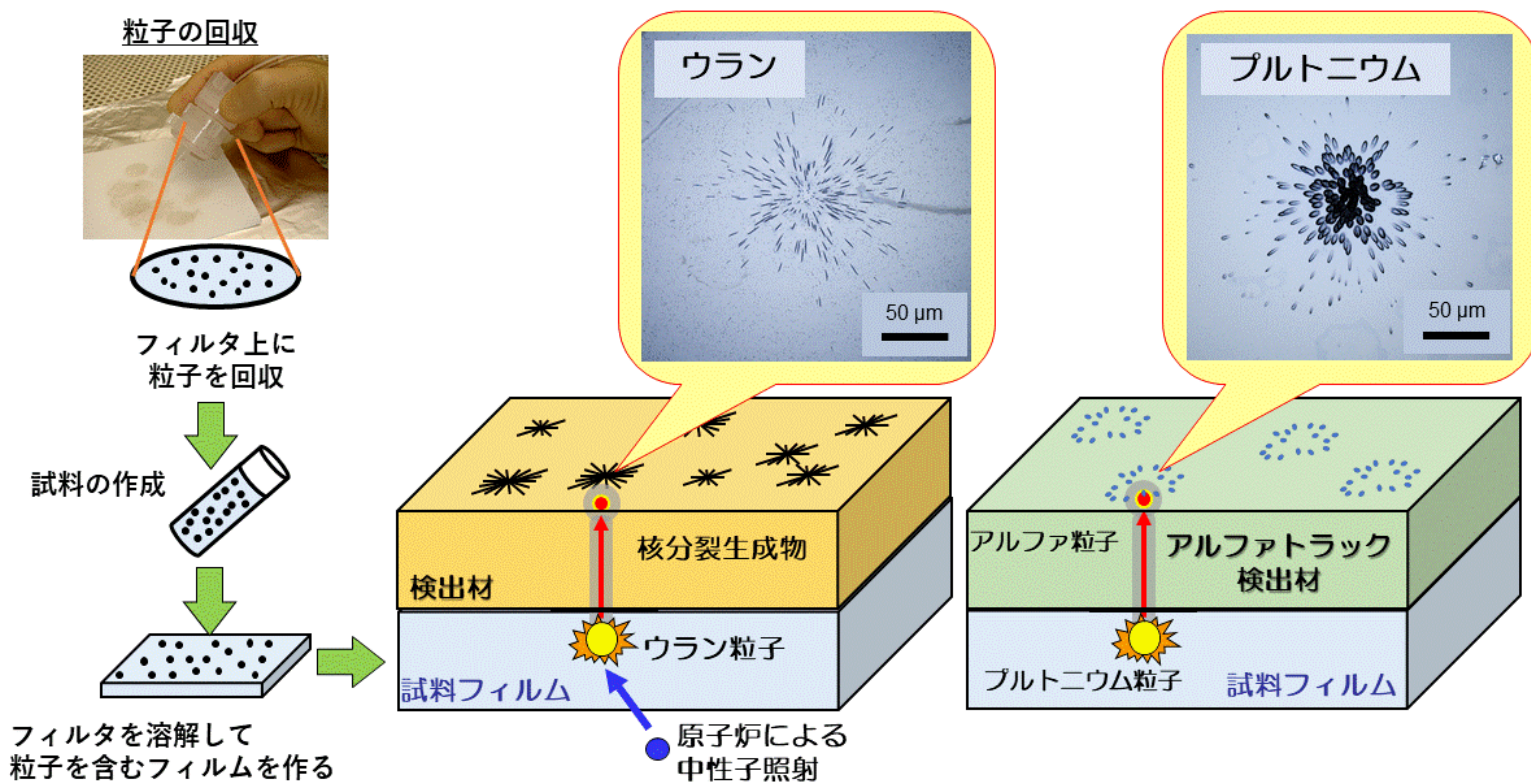


- ・同一粒子に対して、フィッショントラック法および $\alpha$ トラック法の適用
- ・検出した粒子のウラン・プルトニウム同時質量分析



# FT-TIMS分析法（開発した分析手法）

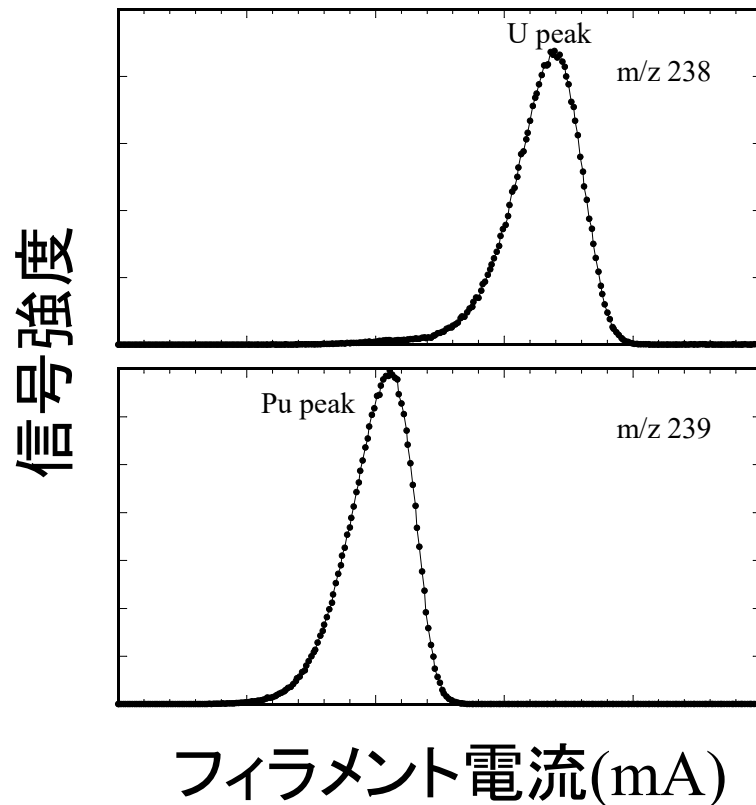
同一試料フィルムに対して、 $\alpha$ トラック、フィッシュトラックを適用  
同一粒子に対して観察することも可能とした。



検出材を換えることでウランとプルトニウム両方について粒子位置が特定できる

（今回開発した分析手法）

# FT-TIMS分析法(連続加熱昇温法)



連続的にフィラメント電流を上昇し、  
フィラメント温度に応じて元素ごとに  
分別蒸発させる



同重体の影響を抑え、より正確  
な同位体比の取得が可能

MOXなどの混合物だけでなく、  
**使用済み燃料中のPu**なども適用可能

# FT-TIMS分析法(新たな技術開発)

---

---

回収した全ての粒子を分析できない



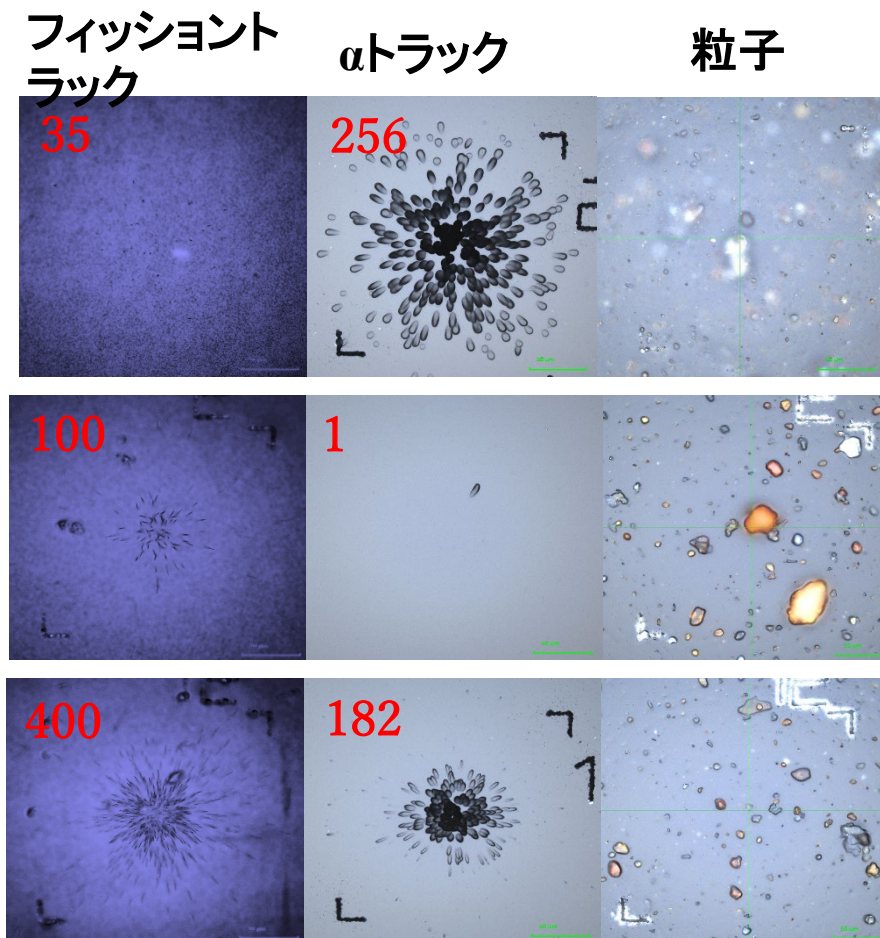
質量分析する粒子をスクリーニング(仕分け)したい



代表的かつ核物質含有量の多い粒子を選択したい。

同一粒子に対するフィッシュントラック法、 $\alpha$ トラック法の適用方法を可能としたことから、この技術を粒子スクリーニングに使えるか検討した。

# FT-TIMS分析法(粒子スクリーニング)



エッチングにより検出材が変形する。  
 事前にレーザーによりマーキングすることで  
 変形程度を評価し、補正。  
 各位置のずれを3  $\mu\text{m}$ 以内とすることに成功  
 した。



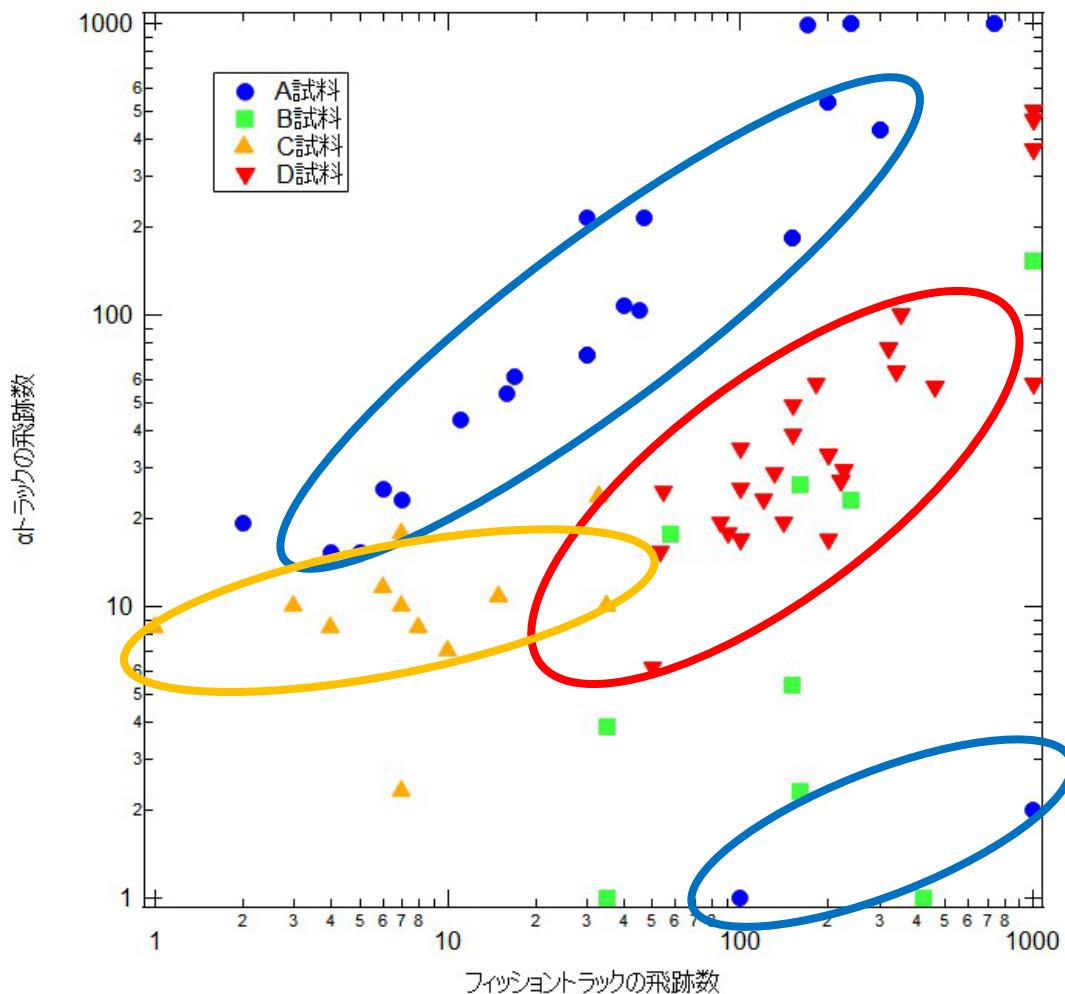
個別に測定していたフィッシュントラック法と  
 $\alpha$ トラック法を同一位置になるように観察し  
 た。

同一粒子に対する $\alpha$ 放射能と核分裂性  
 物質の割合の違いを視覚的に確認でき  
 た。

図: 試料中粒子に起因する $\alpha$ トラック及びフィッシュントラック  
 (フィッシュントラックは、色調を調整した。)

赤字は、各トラックの飛跡数

# FT-TIMS分析法(粒子スクリーニング)



フィッショントラック飛跡数と $\alpha$ トラック飛跡数には、相関性が見られ、いくつかのグループが確認された。



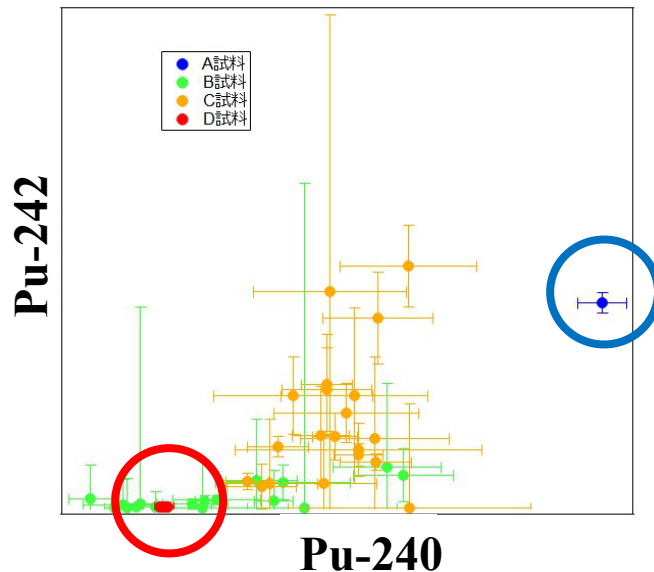
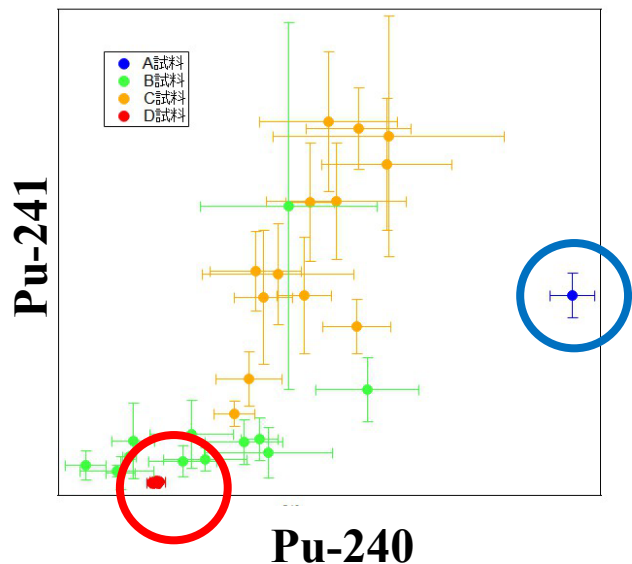
量の多い粒子を代表例として、優先的に質量分析したい。



各試料の粒子を質量分析した

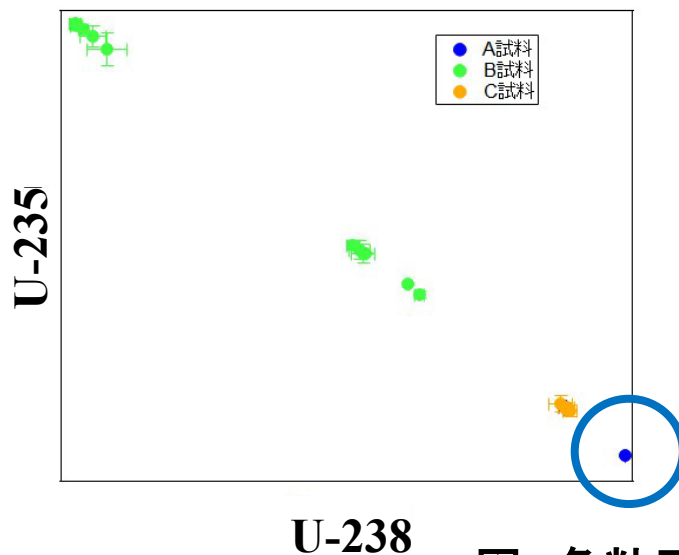
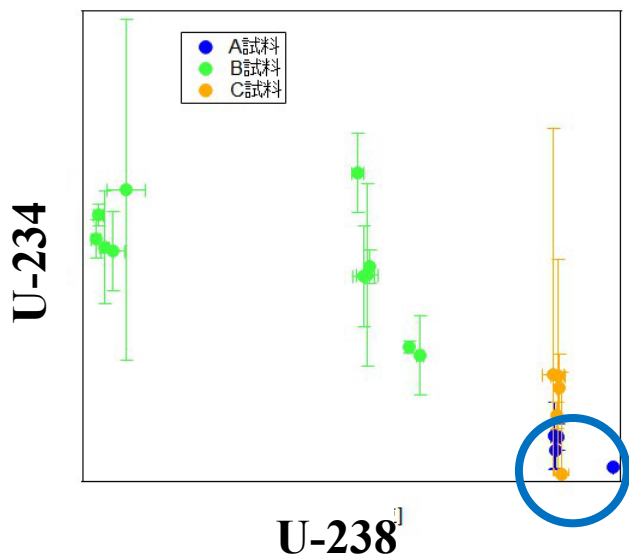
図 同一粒子におけるフィッショントラック飛跡数に対する $\alpha$ トラック飛跡数の相関

# FT-TIMS分析法(検出された粒子の質量分析結果)



相関性のみられるA試料、D試料は、誤差の範囲内ではほぼ1点に収束した。

⇒同一の組成であると推定。



飛跡検出による粒子スクリーニングが、組成の判別に有効であることが分かった。

図 各粒子の質量分析結果

# FT-TIMS分析法(IAEAからの感謝状)

Page 2

**IAEA**

*Atoms for Peace*

الوكالة الدولية للطاقة الذرية  
国际原子能机构  
International Atomic Energy Agency  
Agence internationale de l'énergie atomique  
Международное агентство по атомной энергии  
Organismo Internacional de Energía Atómica

Vienna International Centre, PO Box 100, 1400 Vienna, Austria  
Phone: (+43 1) 2600 • Fax: (+43 1) 26007  
Email: Official.Mail@iaea.org • Internet: <http://www.iaea.org>

In reply please refer to: G5.0  
Dial directly to extension: (+431) 2600-28596

Mr Toshio Kodama

President  
Japan Atomic Energy Agency  
765-1 Funai-shikawa, Tokai-mura, Naka-gun  
Ibaraki 319-1184  
JAPAN

2022-03-03

Subject: Re-validation of the FT-TIMS Particle Analysis Technique for Environmental Samples

Dear Mr Kodama,

I have the honour to inform you that the Clean Laboratory for Environmental Analysis and Research (CLEAR) of the Japan Atomic Energy Agency (JAEA) has successfully re-validated the Fission-Track Thermal Ionisation Mass Spectrometry (FT-TIMS) method for the analysis of environmental samples under the International Atomic Energy Agency's (IAEA) Network of Analytical Laboratories (NWAL).

The JAEA CLEAR laboratory became a qualified member of the NWAL in 2004, for particle analysis of environmental samples using Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). In 2010 it expanded its capabilities with the successful validation of the FT-TIMS method. An important element of the latter method is the irradiation of the samples in a research reactor, which allows for the identification of U and Pu particles (using fission tracks). These particles are then isolated for detailed analysis using TIMS. Unfortunately, JAEA lost this capability when its research reactor went offline following the serious earthquake of 2011.

In 2018, however, the CLEAR laboratory began a collaboration with the Research Centre Řež (CVŘ), in the Czech Republic, through which the sample irradiation stage is completed at CVŘ prior to shipment to JAEA for final analysis. In late 2021, following several rounds of test sample analysis, the IAEA concluded that the data provided via this joint collaboration were of sufficient quality for application to IAEA safeguards. Henceforth, the IAEA will resume shipment of environmental samples collected by safeguards inspectors for FT-TIMS analysis at JAEA. The IAEA has a pressing need for more analysis capacity by its NWAL members, so we welcome this expansion and hope for a meaningful increase in particle analysis support from JAEA in the coming years.

The analysis of environmental samples is an important tool used by the Department of Safeguards for the detection of undeclared nuclear activities. Few laboratories can perform the specialized analytical methods that are required by the IAEA to ensure the completeness of Member State declarations. JAEA has provided longstanding support in this area, and we are grateful that the laboratory has successfully re-activated the FT-TIMS method. This will only improve upon the high level of support already provided by JAEA.

Please allow me to express the IAEA's full appreciation of JAEA's continued and very valuable support to the Department of Safeguards.

Yours sincerely,

Director  
Office of Safeguards Analytical Services

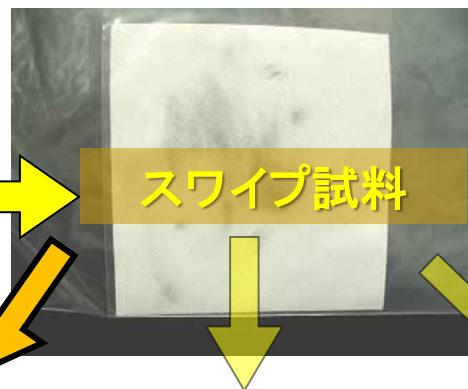
cc: Mr Tomohiro Terasaki  
Mr Yutaka Miyamoto

2022年、IAEA保障措置分析サービス  
局部長より感謝状を頂いた。

震災後のFT-TIMS分析法再認証と活  
動再開を感謝するメッセージが書かれ  
ている

# 分析手法について

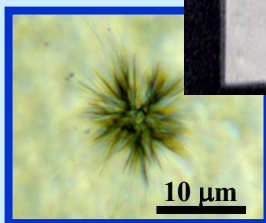
査察官による  
保障措置環境試料の採取



スワイプ試料

IAEA: 分析手法を指定  
国: すべての分析手法で対応

FT-TIMS分析法



10 μm



TIMS

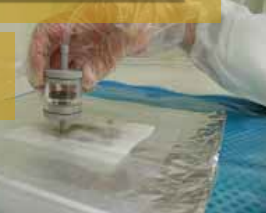
ウラン、プルトニウム粒子を対象

粒子分析法

SIMS分析法



1 μm



SIMS

ウラン粒子を対象

化学分析(バルク分析)法



ICP-MS

試料全体に含まれる  
ウラン、プルトニウムを対象



# SIMS分析法 (LG-SIMS装置)



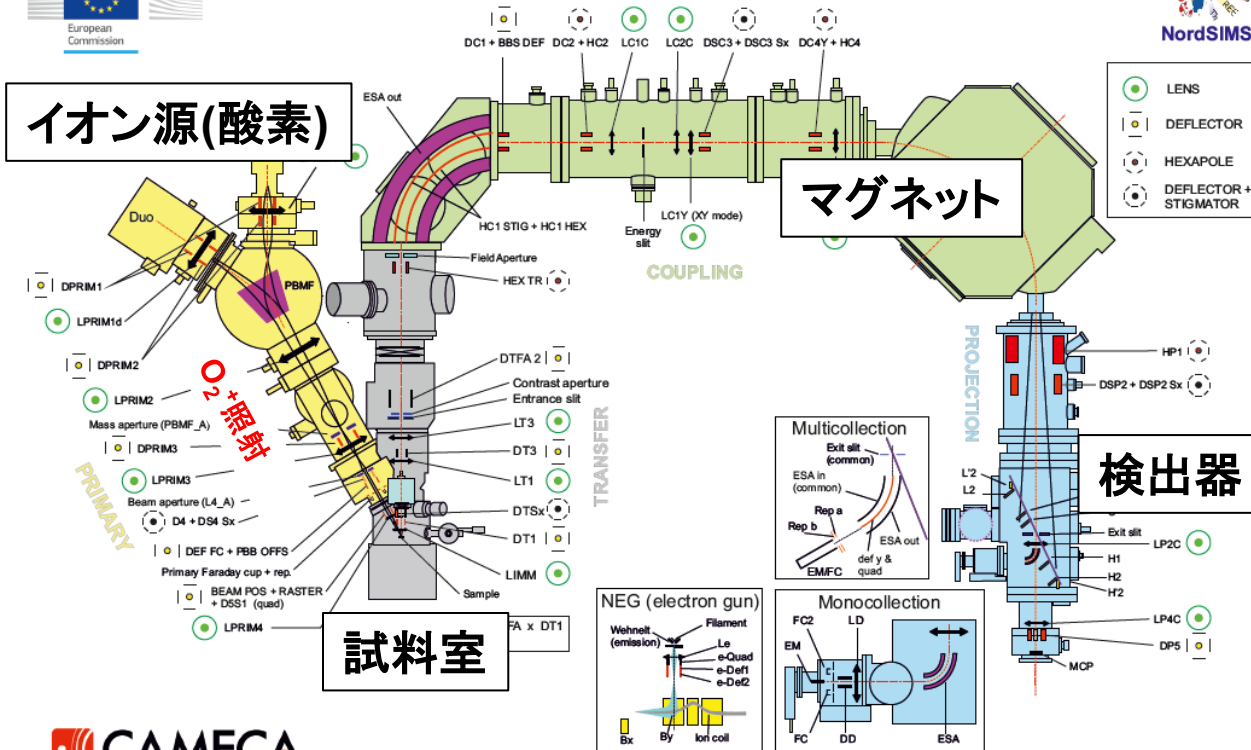
Large Geometry-Secondary Ion Mass Spectrometry  
大型二次イオン質量分析装置



IMS 1280HR - for geology & nuclear safeguards



イオン源(酸素)



- LG-SIMS装置の特徴**
- ①高質量分解能
  - ②高空間分解能
  - ③5つの同位体を同時に測定
  - ④イオンイメージを観察可能



# SIMS分析法(IAEAからの感謝状)

## IAEA

*Atoms for Peace*

الوكالة الدولية للطاقة الذرية  
國際原子能机构  
International Atomic Energy Agency  
Agence Internationale de l'Énergie Atomique  
Международное агентство по атомной энергии  
Organismo Internacional de Energía Atómica

Vienna International Centre, PO Box 100, 1400 Vienna, Austria  
Phone: (+43 1) 2600 • Fax: (+43 1) 26007  
Email: Official.Mail@iaea.org • Internet: <http://www.iaea.org>

In reply please refer to: G5.0  
Dial directly to extension: (+431) 2600-28596

HE Mr Mitsuru KITANO

Ambassador  
Permanent Mission of Japan  
Andromeda Tower  
Donau-City-Strasse 6  
1220 VIENNA

2017-12-11

Subject: Analysis of environmental samples for safeguards

Excellency,

The International Atomic Energy Agency's Department of Safeguards relies on environmental sampling to detect and deter undeclared nuclear activities in Member States. Approximately one in five environmental samples are analysed at the IAEA's Environmental Sampling Laboratory, with the remainder undergoing analysis at qualified laboratories operated by Member States. This Network of Analytical Laboratories (NWAL) includes 22 external laboratories in ten Member States plus the European Commission.

For fifteen years the Japan Atomic Energy Agency (JAEA) has been a very important member of this network. It is one of only four laboratories capable of performing both bulk and particle analyses of environmental samples, two different methods that provide complementary information about an environmental sample. JAEA has analysed well over 500 samples to date, and, as demonstrated by regular participation in proficiency tests organised by the IAEA, it is consistently among the top performing laboratories in the network.

In the near future, JAEA is expected to upgrade its instrumentation to include a Large-Geometry Secondary Ion Mass Spectrometer (LG-SIMS), one of the most powerful instruments available for extracting detailed information about the isotopic composition of uranium particles. This will be a significant addition to JAEA's capabilities and to the NWAL as a whole.

On behalf of the IAEA, I would like to express my sincere appreciation for the many years of high-quality results provided by JAEA and for the recent investment made in the LG-SIMS method. This upgrade will raise even further the quality of the data produced by JAEA and the support to safeguards provided by the Government of Japan. We look forward to many more years of this highly valued collaboration.

Accept, Excellency, the assurances of my highest consideration.

Tero Varjoranta  
Deputy Director General  
Department of Safeguards

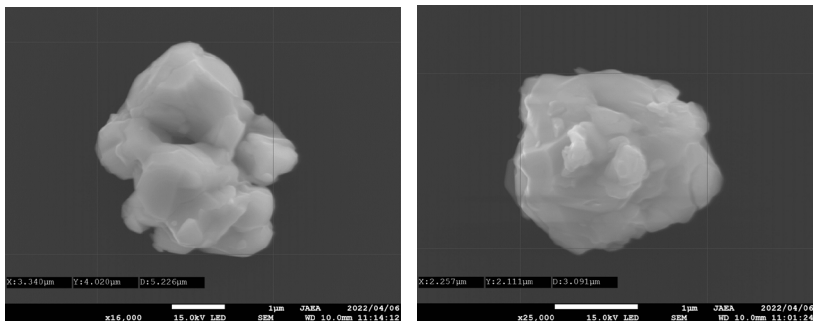
2017年、IAEA保障措置担当事務次長から感謝状をいただいた。

長年にわたる質の高い分析結果への感謝と、LG-SIMS導入による更なる貢献を期待するメッセージが書かれている。

# SIMS分析法(新たな技術開発)

## 標準について

粉末内のU粒子のSEM像



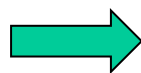
同位体標準:NBS-U〇〇〇シリーズ  
 化学形: $U_3O_8$  物理形:固体  
 同位体組成: $^{235}U$  atom%が既知(1~85%)

**正確な同位体測定値を得るための補正、検出器の感度、検出効率、ビーム軸調整に必要**



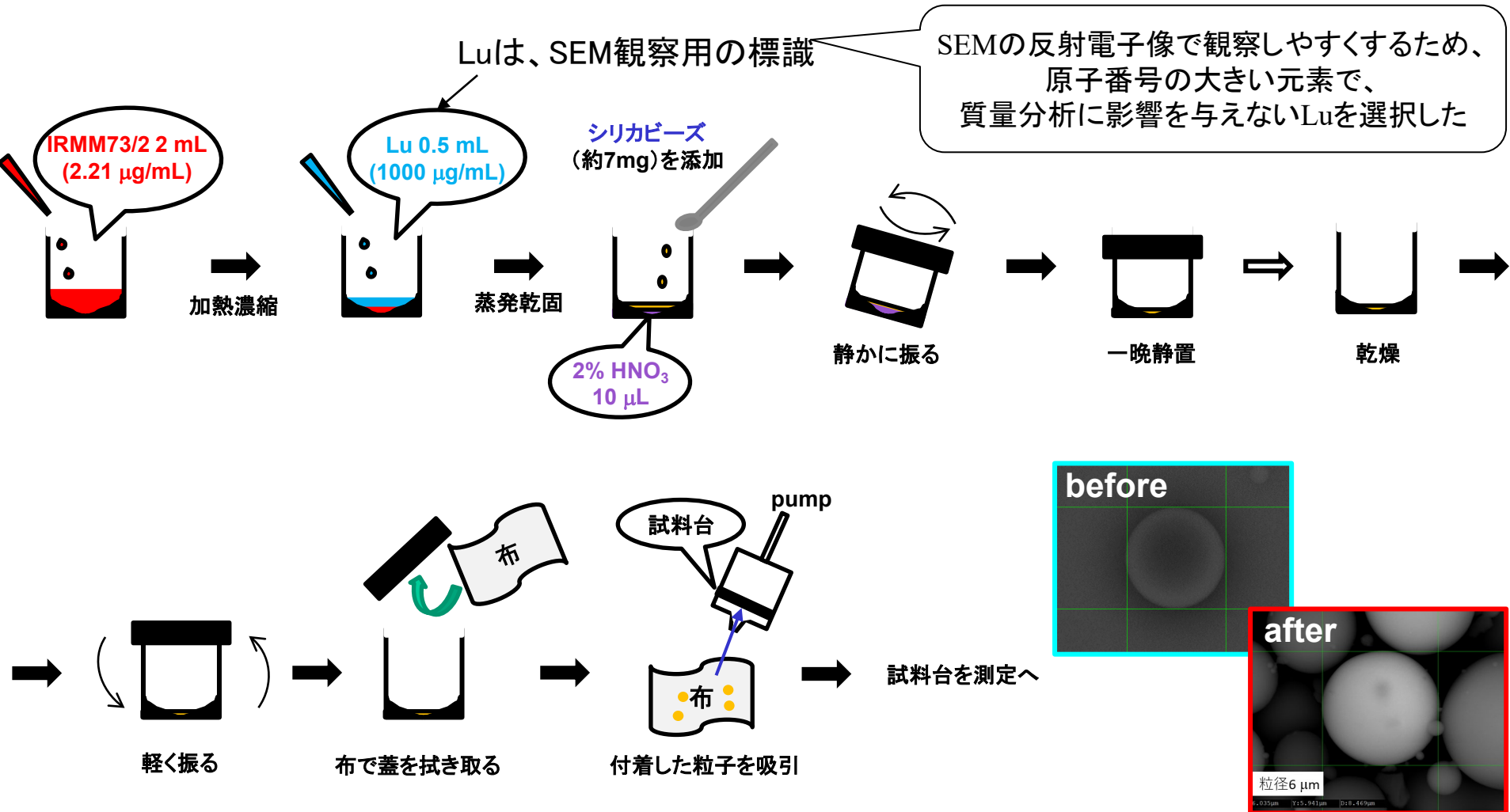
$^{233}U$ : $^{237}Np$ からの壊変やTh炉の傍証  
 $^{236}U$ :再処理工場の存在

近年、 $^{233}U$ や $^{236}U$ 測定ニーズが出始めてきているが、 $^{233}U$ については、同位体標準として使える粉末試料の入手が困難であり、組成も限られている。



**$^{233}U$ を含む作業標準として粒子状試料の調製を検討した。**

# SIMS分析法 (作業標準粒子作成)

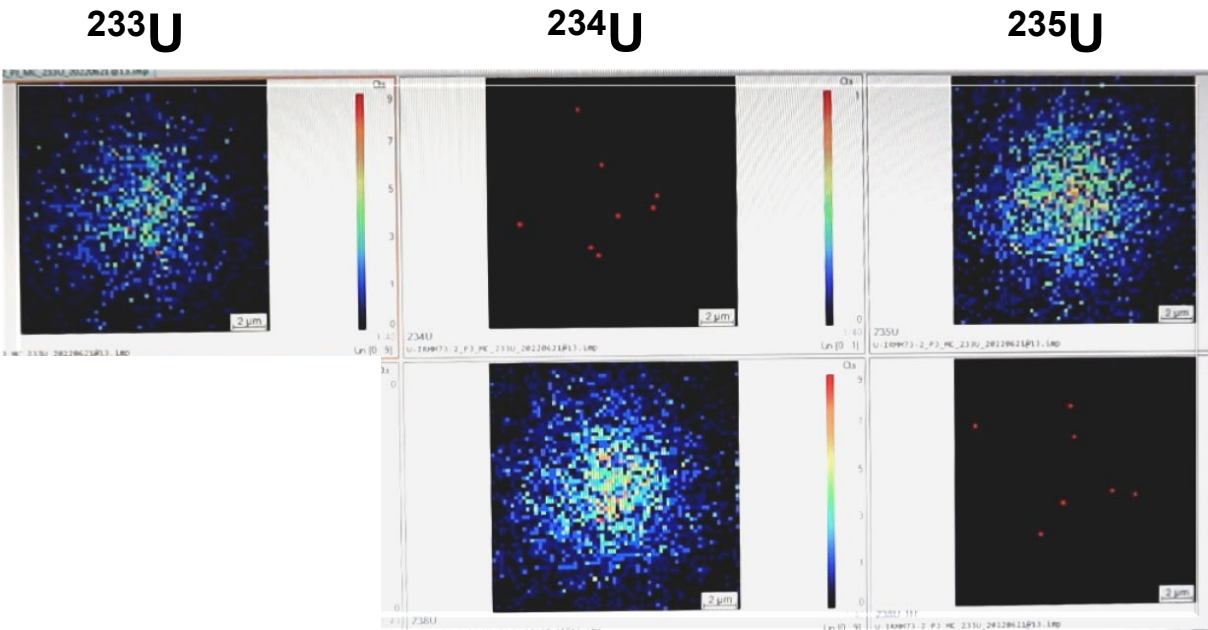
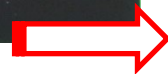


$$\text{IRMM73/2 } ^{233}\text{U}/^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.693:0.991$$

# SIMS分析法(作業標準粒子のイメージ像)



①Luで位置を特定



②粒子一個のU同位体比測定

添加した<sup>233</sup>, <sup>235</sup>, <sup>238</sup>Uのイメージ取得に成功。  
装置の校正やビーム軸調整に適用

# 結論

- 粒子の形状が観察できないほど極微小なプルトニウム粒子やウラン・プルトニウムが混在している粒子に対し、トラック法により両元素の存在を視覚的に判別できる技術を開発した。
- さらに、トラック法により検出された粒子を化学分離せずにTIMSで分析する方法(連続加熱昇温法)を開発した。
- これらを組み合わせることにより、粒子がどの元素を含んでいるか視覚的に判別し、1つの粒子に対するウラン、プルトニウムの同時分析を可能とした。
- 質量分析のための作業標準としてウランを含む粒子を作成した。今後、正確な同位体測定値を得るための補正や検出器の感度、検出効率、ビーム軸調整に利用する。

# 参考文献

## 【参考文献】

- 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”, *Applied Radiation and Isotopes*, 96, p.52-56 (2015).
- F. Esaka, D. Suzuki, M. Magara, “Fission track identification and micro-sampling of individual uranium particles for subsequent analysis with thermal ionization mass spectrometry”, *Analytical Chemistry*, 87, p.3107-3113 (2015). DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00236
- C.G. Lee, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, K. Song, “Ultra-trace analysis of plutonium by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique without chemical separation”, *TALANTA*, 141, p.92-96 (2015). DOI:10.1016/j.talanta.2015.03.060
- C.G. Lee, D. Suzuki, Y. Kokubu, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura, “Simultaneous determination of plutonium and uranium isotope ratios in individual plutonium-uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 314, p.57-62 (2012). DOI: 10.1016/j.ijms.2012.02.006
- D. Suzuki, Y. Kokubu, C.G. Lee, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura, “Isotope ratio analysis of individual plutonium and uranium-plutonium mixed oxide particles by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating method”, *Chemistry Letters*, 41, p.90-91, (2012). DOI: 10.1246/cl.2012.90
- Y. Kokubu, D. Suzuki, C.G. Lee, J. Inagawa, M. Masaaki, T. Kimura, “Application of a continuous heating method using thermal ionization mass spectrometry to measure isotope ratios of plutonium and uranium in trace amounts of uranium-plutonium mixture sample”, *International Journal of Mass Spectrometry*, 310, p.52-56, (2012). DOI: 10.1016/j.ijms.2011.11.008