

環境試料に含まれる極微量Uに対する分析技術の開発

富田 涼平 江坂 文孝 安田 健一郎 鈴木 大輔 宮本 ユタカ
Tomita Ryohei Esaka Fumitaka Yasuda Kenichiro Suzuki Daisuke Miyamoto Yutaka

1. 背景

1990年代に生じた核開発疑惑や未申告原子力施設の発見等の事案に対し、国際原子力機関（IAEA）は保障措置の強化と効率化を目的に、1996年に新たな保障措置方策の柱となる環境試料分析法を導入した。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を調べることで未申告の原子力活動の検知を可能とする。IAEAは加盟国の分析所で構成されたネットワーク分析所に対し、各国の原子力施設で採取した環境試料の分析を依頼している。このような環境試料分析が可能な分析所は世界的にも限られており、日本もネットワーク分析所の一員として認定されている。当然のことながら、ネットワーク分析所には質の高いデータを安定的に出す高い技術能力が求められる。（国研）日本原子力研究開発機構は原子力規制庁からの委託を受けて、前述した保障措置のための環境試料分析の実施及び分析技術の開発に取り組んでいる。本稿では、原子力施設から採取された環境試料の分析を担っている高度環境分析研究棟（CLEAR）における環境試料分析の手法について紹介する。

2. 環境試料分析技術の概要

核燃料物質であっても、極微量ながら自然環境中に存在しており、保障措置のための環境試料の分析へ十分に影響を与えうる。そのため、保障措置環境試料分析において、通常の実験室環境は適当ではなく、分析に関わる一連の作業は外界より室内の気圧



図1 施設内の環境試料採取の様子

を高く保ち、単位体積当たり存在する粒子の個数を制御したクリーンルーム内で実施する必要がある。CLEARは保障措置環境試料分析の実施とそれらに関連する分析技術開発のために設立された研究施設であり、クリーンルームを保有している。また、核物質の同位体組成を分析するためには核物質の標準試料が必要であり、少量の核燃料物質や放射性同位元素の取扱いが許可された放射線管理区域を備えた施設でなければならない。そのためCLEARでは、クリーンルーム内を正圧に保ち、クリーンルームを含む放射線管理区域全体を負圧に保つことで法令を遵守している。加えて、クリーンルームは内部の温度、湿度管理も徹底されており、質量分析器の安定性にも寄与している。次に、環境試料の採取方法やそれらの分析手法を紹介する。まず、原子力施設内での試料採取は図1のように行われる。査察官はスワイプと呼ばれる布で施設の床や壁面を拭うことで試料を採取する。ここで表す試料とはハンカチで壁

や床を拭くと付着する埃と同じようなものである。その埃はどれだけ施設内を清浄に保っても隠匿することができない極めて微小な粒子の集合体であり、原子力施設内で取り扱われている核燃料物質の同位体比を代表とする特徴を反映している。このような特性からスワイプの付着物を分析することで未申告の原子力活動の検知が可能となっている。回収されたスワイプは大きく分けてバルク分析とパーティクル分析の2つの手法で分析される。バルク分析は回収したスワイプ1枚を丸ごと分析する手法である。スワイプを灰化し、酸分解によって溶液とする。この溶液を化学分離することでスワイプに付着したUやPuをそれぞれ誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)装置で分析する。超微量(10^{-15} g)の人工U(^{233}U , ^{236}U)も測定することが可能であり、特にPuに関してはその他の元素が混在している場合でも高感度の測定が可能である。一方、パーティクル分析では測定対象が単体の粒子である。バルク分析とパーティクル分析の最大の違いは、スワイプに付着した全量を分析対象とするか、粒子単体を分析対象とするかである。パーティクル分析では、スワイプからインパクターと呼ばれる器具を使用して粒子を吸い取って回収する。このインパクターを用いた試料回収方法はCLEARで開発され、現在は、二次イオン質量分析(SIMS)を用いているIAEAのネットワーク分析所のすべてで採用されている。インパクターは掃除機に似た機構と説明できる。図2に示すような試料台

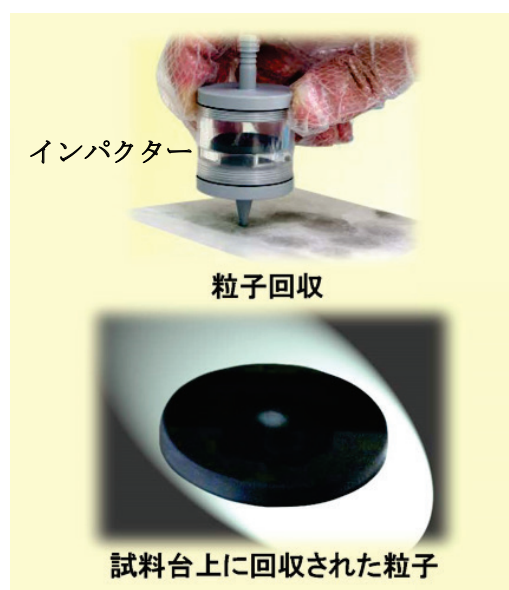


図2 インパクターによる粒子回収と試料台

が掃除機のフィルターに相当し、インパクターの先端からスワイプ上の粒子が吸い上げられることで、試料台の表面に付着する。この方法によって試料台に付着した粒子は主にSIMS装置で分析される。現在、SIMS法ではUを含む粒子の分析が中心となっている。まず O_2^+ イオンビームで試料台表面全体を走査しながら表面に付着している粒子の位置情報と同位体組成を大まかに得る。この作業をスクリーニングと呼び、特定されたU粒子は同位体比、信号強度といった情報を元に選別され、より正確な分析へと進む。次章からはSIMSによるパーティクル分析技術の開発について紹介する。

3. SIMSによるパーティクル分析技術の開発

スワイプに付着した粒子を試料台へ回収してから個々の粒子に対する正確な同位体比分析を行うまでの一連の手順の中で、特に課題が生じたのは試料台への粒子回収と単体の粒子に対する正確な分析を行う部分であった。スワイプからの粒子回収がSIMS分析に問題を引き起こす理由は収束させた一次イオンビームを数十マイクロメートル四方の範囲に対して走査するSIMS分析の特徴が原因として挙げられる。一次イオンビームが走査される範囲内に複数のU粒子が存在するとその同位体比分析の結果は範囲内の粒子の平均値として得られてしまい、単体の粒子に対する正確な分析ではなくなる。これを大幅に解決したのが2章で紹介したインパクターによる粒子回収技術とマニピュレーション法の開発であった。インパクターの利用以前では、スワイプ上の粒子を超音波で有機溶媒中に移し、これを試料台に滴下する方法を採用していた。この方法では粒子が密集する可能性が高く、密集してしまった粒子群は分析に適さないため効率が非常に悪かった。一方で、インパクターを利用した場合では粒子が試料台上に程よく分散し、効率的な分析が可能となった。インパクターで回収した粒子をSIMS装置でスクリーニングすることによって得られるU粒子のイメージを図3に示す。もう1つの技術開発の例として挙げたマニピュレーション法は、インパクターを利用しても避けがたいマイクロメートル単位での粒子の隣接に対する解決策と単体粒子の正確な分析の両方に関わる技術である。マニピュレーション法は走査型

電子顕微鏡（SEM）観察下でマニピュレーターを使って粒子を周辺に何も存在しない新たな試料台へ移す技術である。U 以外の元素を主成分とする粒子が分析対象である U 粒子の近傍に存在すると、前述した場合と同様に、他の元素からなる粒子も一緒に一次イオンビームの照射を受け、分子イオンを発生させる場合があった。U の同位体の質量数に極めて近い質量数を持った分子イオンが発生した場合にこれらは分子イオン妨害を引き起こす。U 粒子に対する SIMS 分析の場合では特に ^{234}U 、 ^{236}U といった存在量の少ない同位体に混じって分子イオン ($^{206}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$) が検出されると同位体比分析の精確さが損なわれてしまう。そのため、前述したようなマニピュレーションによって分析したい U

粒子のみが存在する状況を人為的に作り出すことで、周辺に存在する他の粒子が起源となる分子イオン妨害を排除し、単体の粒子のみから二次イオンを得ることが可能になった。実際に粒子をマニピュレーションしている様子は図 4 のとおりである。ただし、分子イオン妨害の低減に非常に有効なマニピュレーション法にも課題があり、測定対象粒子そのものが不純物を含み、分子イオンを発生させる場合には SIMS 装置自身の質量分解能が測定の精確さに大きな影響を与えていた。マニピュレーション法の開発時に筆者らが使用していた従来の SIMS 装置は質量分解能が約 300 であり、この質量分解能では粒子自身が深刻な分子イオン妨害を発生させる場合に対処できなかった。しかし、現在では SIMS 装置の発展に伴って、装置の大型化が実現しており、大型 SIMS（LG-SIMS）装置を使用することで、粒子自身が分子イオン妨害を発生させる元素を含んでいる場合でも装置の能力によって分子イオンを排除することが可能になっている。U 粒子の SIMS 分析でよく知られている分子イオン妨害の例として PbAl^+ がある。これを除去するには計算上 2741 の質量分解能が要求されるが、図 5 のような LG-SIMS 装置であれば、十分な感度を保ったままこれを達成することも可能である。LG-SIMS 装置を使用することで、昨今ではマニピュレーション法を適応せずとも高い精確さを保った分析が可能になったのも事実である。

しかし、実際の環境試料には有機物を含め、更に

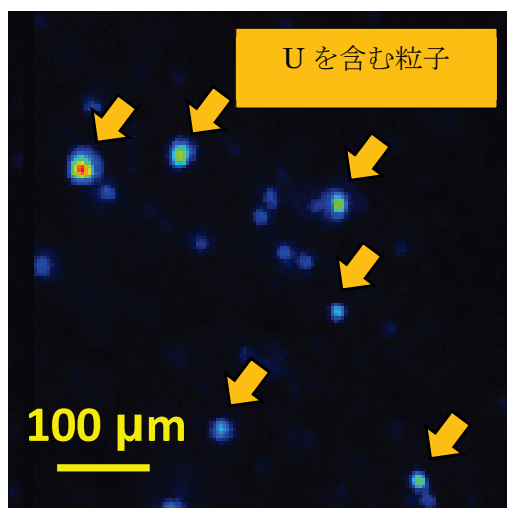


図 3 SIMS によるスクリーニング結果

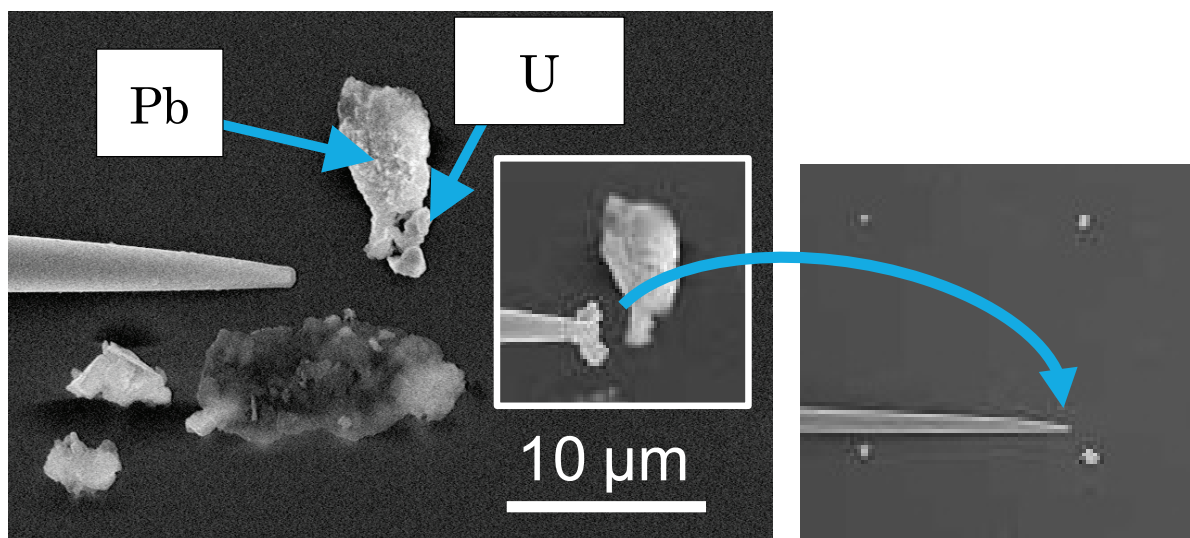


図 4 マニピュレーション法による U 粒子の分離



図5 大型二次イオン質量分析装置 (LG-SIMS)

高い質量分解能を要求する多くの分子イオン発生源が含まれている場合や、試料台全体に広がるような形でUの高いバックグラウンドを示すような場合もある。そういった時に粒子単体を分離する技術を保有していることは大きな利点であり、今後もマニピュレーション技術は状況に応じて保障措置環境試料分析に活用されると考える。既存の装置とLG-SIMSの能力の違いについては図6に示した。図6のとおりLG-SIMS装置ではUの各同位体に対してより鋭いピークが得られており、近い質量数の分子イオンの同時検出を避けられるようになっていることが分かる。実際にU粒子を分析した場合の結果からも分析精度が向上していることが分かる。

4. 今後の展望

原子力施設で採取される試料は有機物を含めた不純物の含有率も様々であり、試料台に強固に固着してマニピュレーションが困難である場合も見受けられる。このような状況を解決するより安定した分析手順の確立を目標とする。また現在のSIMS分析で

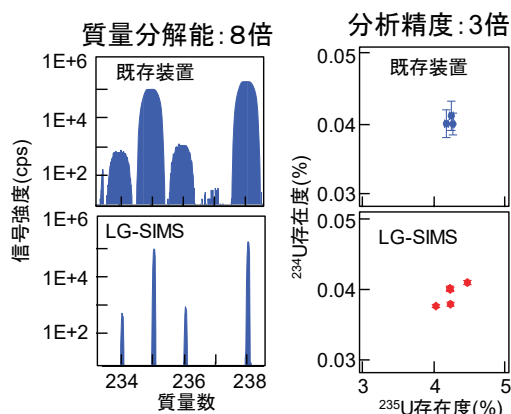


図6 従来のSIMSとLG-SIMSの性能比較

はU粒子の同位体比分析が中心であり、SIMSによるPu粒子、U-Pu混合粒子の分析は発展途上にある。将来的にはこういった粒子分析の手法を開発することも目標である。

謝辞

本稿には、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。

参考文献

- 1) D. L. Donohue, *J. Alloys Compd.*, 271-273, 11-18 (1998)
- 2) G. Tamborini, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B.*, **53**, 1289-1302 (1998)
- 3) F. Esaka, *et al.*, *Mass Spectrometry Letters*, **7** (2), 41-44 (2016)
- 4) Y. Ranabo, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 277-287 (2009)
- 5) F. Esaka, *et al.*, *Talanta*, **71**, 1011-1015 (2007)

((国研)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)