



環境試料中の個々の粒子に含まれる核物質の同位体比分析

江坂 文孝

1 はじめに

国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency, IAEA) は、1990年代のイラクにおける核兵器開発につながる未申告活動の発覚、北朝鮮における核兵器開発疑惑などを契機とした保障措置の強化策の一環として、1995年の理事会において保障措置環境試料分析法 (「環境サンプリング法」とも呼ばれる) の導入を決定した¹⁾。これは、世界各国のウラン濃縮・燃料加工・再処理工場など原子力関連施設の内部の壁面、配管、装置上などを専用のコットンにより拭き取って採取した粒子試料 (スワイプ試料) に含まれる極微量 (ng~fg) の核物質 (ウラン及びプルトニウム) の同位体比を分析し、未申告の原子力活動を検知しようとする新たな保障措置手法である。その概要は、久野により本誌で解説されている²⁾。例えば、天然ウランには ^{235}U が 0.72%、 ^{238}U が 99.28% 存在する。一方、軽水型原子炉では、核分裂する ^{235}U を 3~5% まで濃縮したウランが燃料として用いられる。仮に、ウラン濃縮施設で採取した環境試料中にこれ以上の濃縮度を有するウランが検出された場合には、核兵器製造につながるような未申告活動の疑いが生じる。なお、ウランを用いて核兵器を製造しようとする場合には、 ^{235}U を 90% 以上に濃縮しなければならない。一方、プルトニウムは、発電用の原子炉において $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が 0.2 以上のものが生成する。しかし、核兵器用には、 ^{239}Pu の存在比が高いプルトニウム ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比が 0.05 前後) が用いられる。従って、環境試料中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比を測定することにより、未申告活動の存在を調べることができる。昨今のイラクにおける大量破壊兵器の査察においても、多数のスワイプ試料が採取された。

スワイプ試料中の粒子に含まれる極微量核物質の同位体比測定法の一つとして、試料を灰化法等により分解した後に酸溶液とし、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法や表面電離質量分析 (TIMS) 法で測定する方法がある³⁾⁴⁾。この方法は高感度であるため、試料中の核物質が極微量であるときに有効である。しかし、試料全体に含まれる核物質の同位体比が平均値として測定されるため、種々の同位体比を有する核物質粒子が混在する場合には、その区別は不可能である。そこで、ある施設で得られた個々の核物質粒子に対して、その同位体比を調べ

Isotope Ratio Analysis of Individual Particles Containing Nuclear Materials in Safeguards Environmental Samples.

ることができれば、過去から現在に至るまでの原子力活動の内容を詳細に調べることができる。筆者は、スワイプ試料中の個々の微小粒子 (粒子径: 数 μm) に含まれる核物質の同位体比を二次イオン質量分析 (SIMS) 法により分析する方法の開発を行った。また、それに付随して、スワイプ試料から粒子を導電性の測定用試料台上に効率的に回収する方法と、核物質を含む粒子が試料中に存在するかどうかをあらかじめ高感度に調べる方法の開発を行い、一連の技術として確立した。以下、これらの分析技術の開発経緯に関して紹介する。

なお、スワイプ試料中の微小核物質粒子の分析を行うにあたっては、一般環境中に存在する核物質 (天然及びフォールアウト) の影響が必至であったため、化学処理のための清浄度クラス 100 (1立方フィート中に直径 0.5 μm 以上の粒子が 100個以下) のクリーンルーム及び機器分析のための清浄度クラス 1000 のクリーンルームを整備し、分析に利用することにした⁵⁾。

2 分析技術の開発

2.1 スワイプ試料からの粒子回収

スワイプ試料の分析における開発課題の一つは、コットンに付着した粒子を導電性の測定用試料台上へ効率良く回収することであった。粒子回収後に SIMS 法で粒子の同位体比分析を行うことを考慮した場合、最も理想的な状態は、試料台上に粒子が凝集せずに適度に分散していること (粒子が凝集していると個々の粒子の分析が困難となる)、余分な有機物成分を含まないこと (質量分析の際に水素化物イオンが顕著に現れ、妨害を引き起こす) などである。従来より採用されている方法としては、試料をエタノール、ヘプタンなどの有機溶媒に浸し、超音波洗浄器を用いて粒子を有機溶媒中に分散させ、試料台上に滴下、乾燥させる方法がある⁶⁾。しかし、この場合、有機溶媒の残さにより、SIMS 法による質量分析の際に水素化物イオンが生成すること、及び有機溶媒を乾燥させた際に、粒子が凝集するという問題があった。この問題を回避するために、カーボン両面テープを用いて粒子を直接剥ぎ取って試料台上に貼り付ける方法や、低温プラズマ灰化によりコットンのみを分解して粒子を回収する方法も検討したが、いずれもコットンの繊維やその灰化残さが粒子とともに試料台上に回収されてしまい、粒子を探索し測定する際の妨げとなった。試行錯誤の結果、筆者が考えた方法は、インパクト方式のエアーサンプラーを応用

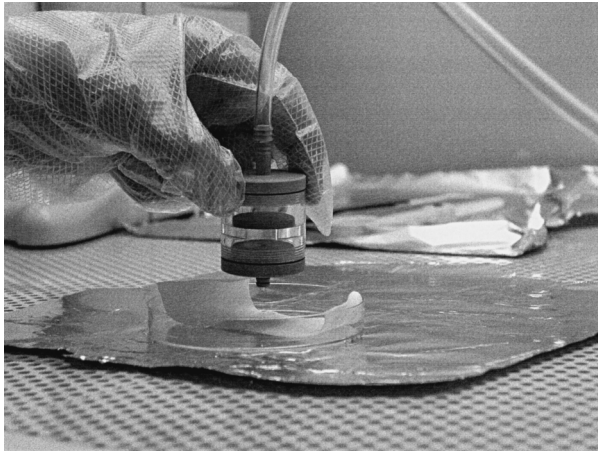


図1 粒子回収のための自作サンプラー

した粒子回収である。通常、エアースAMPLINGでは、大気中に浮遊している粒子をポンプにより吸引し、フィルター上またはインパクター方式によりプレート上に捕集する。ここではこのプレートの代わりにSIMS測定用試料台をサンプラーに装填し、スワイプ試料に付着した粒子を吸引して試料台上に直接回収する方法を検討した。この方法では、有機物に起因する水素化物イオンの生成の影響が抑えられ、粒子が適度に試料台上に分散するため、SIMS法において個々の粒子の分析が容易であった。また、当初は粒子回収に市販のエアースAMPLERを用いていたが、本分析で最も注意しなければならない試料間の相互汚染を防ぐため、一試料ごとにサンプラーの入念な洗浄が必要であった。この問題を回避する目的で、安価な使い捨て型のサンプラーを自作し、試料ごとに交換して使用した(図1)。

2.2 核物質粒子のスクリーニング

次の課題は、スワイプ試料中に核物質を含む粒子が存在するかどうかを判定する方法(粒子スクリーニング法)の確立であった。実際のスワイプ試料には、核物質粒子以外に無数の粒子(塵)が付着している。SIMS法では、まずこの無数の粒子の中から核物質を含む粒子を探し出さなければならない。ウラン粒子は、 $^{238}\text{U}^+$ のカウント数を見ながら見つけ出す、もし試料中にウランを含む粒子が存在しない場合には、多大な時間の無駄になる。これは、数多くの試料を分析する上で大きな問題であった。これまで用いられている粒子スクリーニングの方法としては、蛍光X線分析(XRF)法がある。しかし、その感度は、必ずしも粒子スクリーニングに対して十分とはいえない。ここで、XRF法よりも高感度な全反射蛍光X線分析(TXRF)法の導入を試みた。市販のTXRF装置は、主にシリコンウェハの微量不純物元素分析用に設計されているが、装置の一部を改良して直径25mmのSIMS用試料台を共通に使用できるようにした。さらに、試料台材質及びその表面の平滑さが感度に及ぼす影響などを詳細に調べ、ピコグラムレベルの核物質のスクリーニングが可能であることを明らかにした⁷⁾。本法は、試料台上の粒子を直接かつ高感度に分析できるため、大気中に浮遊するエアロゾル粒子の分析にも有効な手段である⁸⁾⁹⁾。

2.3 個々の粒子の同位体比分析

個々の粒子について同位体比を測定する上での課題は、いかに精度良く効率的に分析を行うかであった。SIMS法による同位体比測定法として、“イオンマイクロスコブモード”と“イオンマイクロプローブモード”の2種類の方法を検討した。イオンマイクロスコブモードでは、一次イオンビームを直径150~250 μm 程度にデフォーカスさせ、各同位体のイオン像をレジスティブアノードエンコーダ(RAE)により取得し、各同位体のイオン像の強度比から同位体比を計算するものである。この方法は、主に米国の研究者により研究され、自動測定用のソフトウェアも開発されている¹⁰⁾。筆者らも独自にソフトウェアを作成し、検討を行った。一方、イオンマイクロプローブモードでは、一次イオンビームを直径数 μm に収束させて、個々の粒子に照射し、各同位体のイオンを計数し、同位体比を測定するものである。イオンマイクロスコブモードでは、比較的短時間で広範囲の分析が可能であるが測定精度は $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比で~10%程度であり、あまり良くなかった。イオンマイクロプローブモードでは、それぞれの粒子について一次イオンビームを照射して測定するため、比較的時間がかかるが、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比に対して測定精度約2%で測定が可能であることがわかった。筆者は、本目的における測定精度の重要性を考慮し、イオンマイクロプローブモードを用いた同位体比測定法により個々の粒子の分析技術開発を行った。

SIMS法による個々の粒子分析で困難であった点は、SIMS法はいわば破壊分析であるため、微小粒子の分析の場合に短時間で粒子が消耗してしまうことであった。感度良く分析を行うためには、比較的高い一次イオン電流での測定が望ましいが、短時間で粒子が消耗してしまう。これでは、精度良く同位体比を測定することは困難である。一方、一次イオン電流を小さくして分析すると、粒子の消耗は抑制されるものの、十分な感度が得られなくなってしまう。検討を重ねた結果、一次イオン電流20~30nA程度の一次イオンビームを用い、ビームを若干デフォーカスさせて測定する場合は、粒子の分析を行う上で最も適していることがわかった。図2にその測定結果の一例を示す。これは、粒子径3 μm 程度のウラン含有粒子の電子顕微鏡像及び質量スペクトルである。これまでの検討の結果、粒子径1 μm 程度までのウラン酸化物粒子に対して $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を測定精度2.0%以内で測定することができることがわかった。

SIMS法による個々の粒子の同位体比分析技術は、大気浮遊⁶⁾粉塵の起源推定にも有効な手段になり得ると考えられる。例えば、大気粉塵中の鉛の同位体比は、その産地ごとに特有の同位体比を有しているため、ICP-MS法などによる鉛同位体比の分析結果から粒子の起源推定を行う研究が数多く行われている。しかし、ICP-MS法では異なる起源を持つ鉛粒子が混在している場合でも、その同位体比は平均値として得られるため、それぞれの粒子の起源を推定することは困難である。ここで、SIMS法を用いて鉛同位体比を測定することにより、異なる起源を持つ鉛粒子が混在している場合でも粒子一個一個についてその起源の違いを調べることができる。このためより詳細な起源推定が可能になると考えられる¹¹⁾¹²⁾。

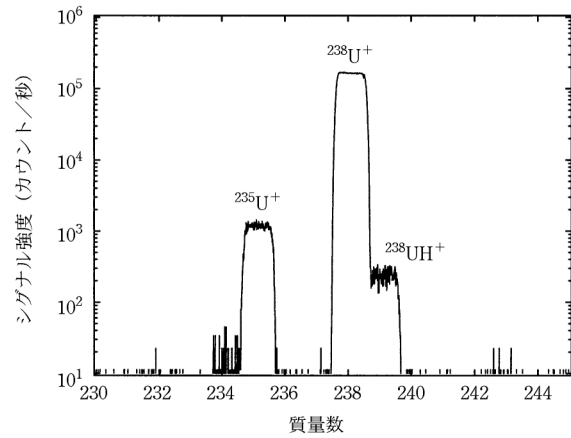
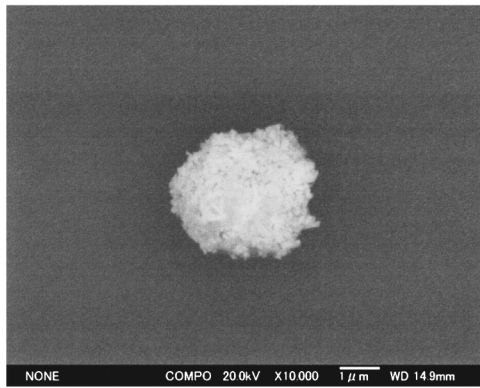


図2 ウラン粒子の電子顕微鏡像及び二次イオン質量スペクトル

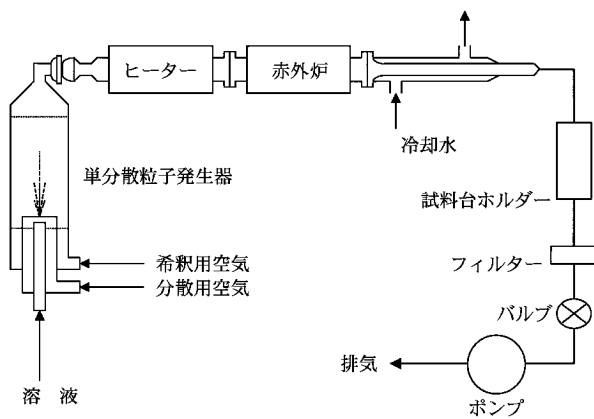


図3 単分散粒子発生器を用いた標準粒子調製系

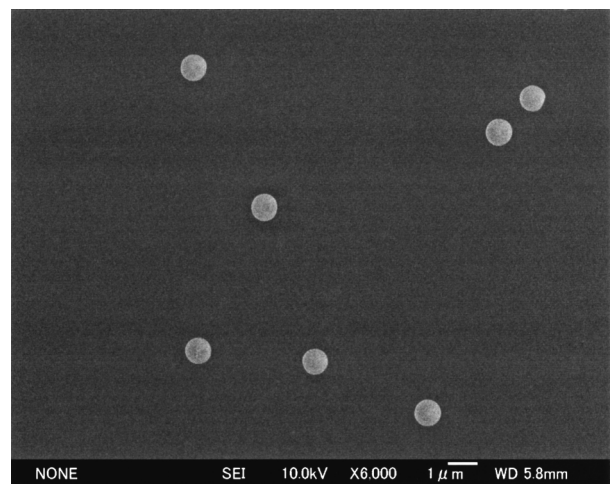


図4 調製した鉛同位体比既知粒子の電子顕微鏡像

2.4 同位体比既知粒子の調製

保障措置環境試料分析では、その同位体比測定データの信頼性が特に重要である。このため、実試料の測定と並行して、市販されている同位体標準物質の測定を行うだけでなく、本分析で対象としている粒子と同様の粒子径の同位体比既知粒子を測定することにより分析方法及びデータをチェックする必要がある。しかし、このような同位体比既知の粒子試料は市販されておらず、独自に調製する必要がある。そのため、筆者らは、市販の同位体標準物質を用いて、単分散粒子発生器により同位体比既知粒子を調製する方法の検討を行っている¹³⁾。図3にその調製系を示す。市販の同位体標準物質を硝酸溶液とし、単分散粒子発生器によりエアロゾルを生成させる。その後、段階的に加熱することにより酸化物粒子として試料台上またはフィルター上に捕集する。これまでに鉛標準物質を用いた検討を行い、図4に示すようなほぼ均一な粒子径（約1 μm）の粒子が得られている。なお、溶液の濃度及び粒子発生器の振動周波数を変えることにより、異なる粒子径の粒子の調製も可能である。現在、ウランについても同様に同位体比既知粒子の調製を行っている。

3 今後の展開

以上、これまでに開発した個々の粒子の分析法について述べ

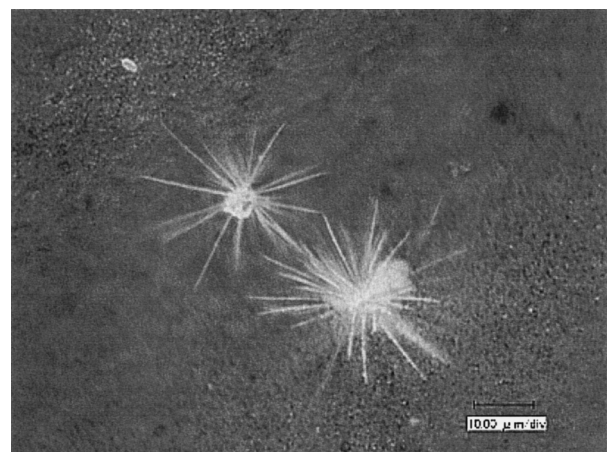


図5 熱中性子照射により生じたウラン粒子のフィッシュントラック

た。これらの分析技術は、その能力が既にIAEAにより認められている¹⁴⁾。今後、現状のSIMS法では分析困難な粒径1 μm以下の核物質粒子の同位体比測定を可能とするために、高度な分析技術の開発を進めて行き、より効果的な保障措置手段の開発を目指す予定である。その一例として、フィッシュントラック法の検討を開始している。フィッシュントラック法で

は、試料を中性子照射することにより、 ^{235}U 同位体の核分裂を起こさせ、その核分裂片からウラン粒子を見つけ出そうとするものである。図5にウラン粒子のフィッシュントラックの顕微鏡写真を示す。これにより見つけ出した粒子一個一個をTIMS装置に導入して測定することにより、高感度な分析法の確立を目指している。

文 献

- 1) D. L. Donohue : *J. Alloy. Compd.*, **271-273**, 11 (1998).
- 2) 久野祐輔 : ぶんせき, **2003**, 11.
- 3) M. Magara, Y. Hanzawa, F. Esaka, Y. Miyamoto, K. Yasuda, K. Watanabe, S. Usuda, H. Nishimura, T. Adachi : *Appl. Radiat. Isot.*, **53**, 87 (2000).
- 4) M. Takahashi, M. Magara, S. Sakurai, S. Kurosawa, T. Sakakibara, Y. Hanzawa, F. Esaka, K. Watanabe, S. Usuda, T. Adachi : *J. Nucl. Sci. Tech.*, **S3**, 568 (2002).
- 5) Y. Hanzawa, M. Magara, K. Watanabe, F. Esaka, Y. Miyamoto, K. Yasuda, K. Gunji, S. Sakurai, S. Takano, S. Usuda, T. Adachi : *J. Nucl. Sci. Tech.*, **40**, 49 (2003).
- 6) F. Ruedenauer, Y. Kuno, D. Donohue, P. M. Hedberg, S. Vogt, M. Kohl, F. Pichlmayer : #159, Proc. INMM 42nd Annual Meeting, Indian Wells, USA, July 2001.
- 7) F. Esaka, K. Watanabe, M. Magara, Y. Hanzawa, S. Usuda : *J. Trace Microprobe Tech.*, **19**, 487 (2001).
- 8) F. Esaka, W. Zheng, K. Watanabe, M. Magara, Y. Hanzawa, S. Usuda : "Advances in Mass Spectrometry 15", Edited by E. Gelpi, p. 973 (2001), (J. Wiley & Sons, Ltd., Chichester).
- 9) F. Esaka, K. Watanabe, M. Magara, Y. Hanzawa, S. Usuda : *Spectrochim. Acta B*, to be published.
- 10) D. S. Simons, G. Gillen, C. J. Zeissler, R. H. Fleming, P. J. McNitt : "Secondary Ion Mass Spectrometry XI", Edited by A. Benninghoven, p. 59 (1998), (J. Wiley & Sons, Ltd., Chichester).
- 11) F. Esaka, K. Watanabe, M. Magara, Y. Hanzawa, S. Usuda, K. Gunji, H. Nishimura, T. Adachi : "Secondary Ion Mass Spectrometry XII", Edited by A. Benninghoven, p. 977 (2000), (Elsevier Science B. V., Amsterdam).
- 12) F. Esaka, K. Watanabe, M. Magara, Y. Hanzawa, S. Usuda : *J. Trace Microprobe Tech.*, to be published.
- 13) 田口拓志, 江坂文孝, 渡部和男, 間柄正明, 白田重和 : 第19回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集, p. 207 (2002).
- 14) 日本原子力研究所ホームページ : <http://www.jaeri.go.jp/jpn/open/press/2003/030212/>

江坂文孝 (Fumitaka ESAKA)

日本原子力研究所東海研究所 (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)。東京理科大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士(理学)。<現在の研究テーマ>微小粒子の同位体比分析。<趣味>読書。

E-mail : esaka@analchem.tokai.jaeri.go.jp



標準物質頒布のお知らせ

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質標準物質
低濃度 (JSAC 0451), 高濃度 (JSAC 0452)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員 10 万円, それ以外 15 万円 (税別, 送料込み)。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質標準物質
低濃度 (JSAC 0431), 高濃度 (JSAC 0432)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『農薬成分分析用土壌標準物質 (シマジン, ディルドリン)
S-高濃度 (JSAC 0441), S-低濃度 (JSAC 0442)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 5 万円, その他は 7 万 5 千円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質
高濃度 (JSAC 0501), 低濃度 (JSAC 0502)』

頒布価格 : 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『ダイオキシン類分析用土壌標準物質
低濃度 (JSAC 0421), 高濃度 (JSAC 0422)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『金属成分分析用土壌標準物質
添加 (JSAC 0401), 無添加 (JSAC 0411)』

頒布価格 : 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 5

万円, その他は 7 万 5 千円。

『金属成分分析用河川水標準物質
無添加 (JAC 0031), 添加 (JAC 0032)』

頒布価格 : 「無添加」「添加」の 1 セットで本会団体会員のみ 6 万円, その他は 9 万円。

『LSI 用二酸化ケイ素標準物質 JAC 0011~0013』

頒布価格 : 1 セットで本会団体会員のみ 15 万円, その他は 20 万円。

『LSI 用高純度アルミニウム標準物質 JAC 0021~0023』

頒布価格 : 1 セットで本会団体会員のみ 15 万円, その他は 20 万円。

*詳細につきましては下記申込先までお問合せください。

申込方法 希望標準物質名, 氏名 (会員の場合は会員番号), 所属, 電話番号, 送付先, 請求書宛名を明記のうえ, 下記にお申込下さい。なお, 価格は税別, 送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 日本分析化学会標準物質係 [電話 : 03-3490-3351, FAX : 03-3490-3572, E-mail : shomu@jsac.or.jp]