

## プルトニウムの精密分析



山本 昌彦

### 1 はじめに

近年、地球温暖化対策や化石燃料への依存軽減の観点から、エネルギー源として原子力の占める割合が高くなってきており、その管理が重要な課題となっている。一方、イラン、北朝鮮の核問題やテロ組織への核拡散の懸念など、核セキュリティに対しては楽観できない状況となり、2009年4月の米国オバマ大統領によるプラハ演説では、核セキュリティの強化について強い決意が示された。平和利用に限定した我が国の核燃料取扱施設では、プルトニウム(Pu)等の核物質が核兵器に転用されていないことを示すため、厳密な核物質の計量管理が欠かせない。また、国際原子力機関(IAEA)による核査察が履行され、核物質の利用に対する透明性を高めている。国外に目を向ければ、秘密裏に行われている核兵器開発を探知するため、環境試料が分析され、核兵器級の同位体比(核分裂性核種の組成が高い)を有するPu等の有無がIAEAにより検証されている。いずれにしてもPuの分析は重要であり、精密な測定が要求される。本稿では現在行われているPuの精密分析に関連する最近の話題を紹介する。

### 2 Puの定量

Puの測定法としては、放射能分析法、吸光光度法、蛍光X線分析法など様々な手法がある。精密な分析が要求される場合には、電位規制クーロメトリー(CPC)や同位体希釈質量分析法(IDMS)が適用される。CPCとIDMSは基準分析法あるいは絶対分析法として広い分野で認識されている。このような成熟した分析法に根本的な発展を期待することは難しいが、ここでは、両分析法をさらに高水準化した最近の研究例について述べる。

#### 2.1 CPC

この方法は、非常に精密なPuの定量分析法として古くから知られており、0.1%を優に下回る不確かさで溶液中のPuを分析できる。この方法を規格化したものがISO12183として2005年に刊行され、一次分析法の地位を築いている<sup>1)</sup>。本法は、Puの分析法として最も高

Highly Precise and Accurate Determination of Plutonium.

精度であり、Pu標準物質の値付けに使用されている。最近では、CPCの測定結果に直接影響する試料調製を厳密に行い、その不確かさを極限まで小さくした例が報告されている。Hollandらは、CPC試料の重量測定において、Puの崩壊熱で周辺の空気が暖められ、上昇気流が発生するために生じる浮力が分析値に与える影響について評価している<sup>2)</sup>。その結果、0.5gのPu金属の秤量時には-0.05mgとなり、この補正を行うことで、重量測定がPuの分析値の不確かさに占める割合を0.006%にまで低減している。

#### 2.2 IDMS

核燃料取扱施設におけるPuの計量管理分析法にはIDMSが広く採用されている。本法の分析精度は、主に同位体比測定に依存するため、表面電離型質量分析法(TIMMS)が使われる。スパイクの同位体には<sup>240</sup>Pu、<sup>242</sup>Pu、<sup>244</sup>Puが多く用いられるが、使用済燃料再処理施設等では<sup>239</sup>Puをmgオーダーで含む硝酸塩の乾固物をガラス瓶底面に固着したものがよく使用される。しかし、これは物理的安定性に乏しく、時間の経過とともに試料の剥離が発生することから、酢酸酪酸セルロースで表面をコーティングした長期安定化スパイクが、欧州の標準物質供給機関IRMMで製作され、標準物質としての信頼性向上が図られた<sup>3)</sup>。また、Puの分析では、試料の採取、希釈、重量測定、スパイクとの混合などの前処理操作を遠隔で行うため、分析者のスキルを一定に保つことが容易ではない。このため、精密ロボットアームを用いた前処理操作の自動化が図られ、これを使用したPu分析値の不確かさは0.07%であり、前処理スキルに依存しない精密な定量が可能となった<sup>4)</sup>。

### 3 Puの同位体比測定

TIMMSは、現在でも最も高精度な同位体比測定法の一つであり、さらなる高度化のための研究も行われている。また、近年ではマルチコレクタ型ICP-MS(MC-ICP-MS)や、加速器質量分析法(AMS)による研究も盛んに行われ、特に環境試料への適用が試みられている。ここでは、TIMMS、MC-ICP-MS、AMSを用いたPuの精密な同位体比測定について述べる。

#### 3.1 TIMMS

安定なイオンビームが得られるTIMMSは、質量分解能と測定精度が極めて高い。<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu比の測定においては、試料量がngサイズでも相対標準偏差0.1%以下であり、非常に精密な測定が可能である。IRMMでは、いまだに議論の余地を残す<sup>241</sup>Puの半減期を決定するため、検出イオン全てを積算する全量蒸発法を採用し、<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Puと<sup>241</sup>Pu/<sup>240</sup>Puを測定するとともに、過去30年にわたる測定結果を含めて慎重に検討した。その結果、従来よりも一桁高い精度で半減期を求め、14.325±0.024年を提唱している<sup>5)</sup>。このようにTIMMSは、精密な測定法としてよく用いられるが、Puのイオン化効率は低く、試料量がpgサイズでは精度が1~3%程度の測定しかできない。このためJakopicらは、Reをベンゼン蒸気中で加熱して炭素を浸透させたフィラメント

表1 NBL-137 同位体標準試料測定における相対標準偏差<sup>6)</sup>

同位体比	相対標準偏差 (%)	
	炭素を浸透したフィラメント	従来のフィラメント
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.02	1.4
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.19	1.2
$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.17	2.3

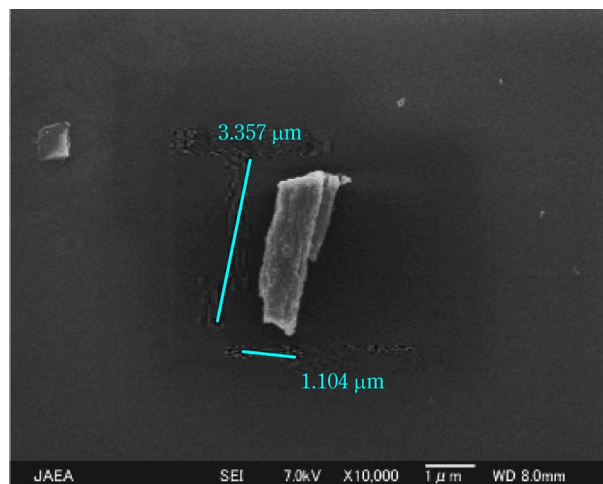


図1 Pu 粒子 (NBS947) の電子顕微鏡像<sup>7)</sup>

を作製し、イオン化効率を向上させた<sup>6)</sup>。その結果、Pu は炭化物を生成してイオン化し、その効率は従来の約 10 倍、測定の相対標準偏差も表 1 のとおり向上した。

また、環境試料中に含まれる粒子径が数  $\mu\text{m}$  の Pu 粒子の測定にも TIMS が用いられている。Shinonaga らは、Pu 標準物質 NBS947 から粒子を取り出し (図 1)、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  の同位体比をそれぞれ相対標準偏差 2.1、8.1、5.1 % で測定している<sup>7)</sup>。このような単一粒子の測定は、原子力活動特有の Pu 同位体比を特定でき、核兵器開発の疑惑を裏付けるための有効な方法である。

### 3.2 MC-ICP-MS

高い質量分解能を持つ二重収束型 MC-ICP-MS の精度は、TIMS にも匹敵し、 $3 \text{ pg mL}^{-1}$  の硝酸 Pu 溶液中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比を繰り返し精度 0.3 % で測定している<sup>8)</sup>。ICP-MS は、水相試料をそのまま導入できるため、HPLC と組み合わせた研究も行われている。Günther-Leopold らは、原子炉で照射した燃料から HPLC で Pu を分離し、 $^{238}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 、 $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  の同位体比を繰り返し精度 0.04~0.2 % で測定している<sup>9)</sup>。また、Becker らは、イスラエルの湖から検出された  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  同位体比 ( $0.17 \pm 0.05$ ) を求め、核実験による Pu を特定している<sup>10)</sup>。

### 3.3 AMS

加速器を用いてイオンに高エネルギーを与える AMS は、同重体を分別し、かつ荷電変換により分子イオンを分解することで、妨害イオンの影響を排除できる非常に高感度な測定法である。Pu の測定限界は原子数で  $10^6$

個程度であり、3.2 fg の  $^{239}\text{Pu}$ 、0.1 fg の  $^{240}\text{Pu}$  という超微量試料の  $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$  比が繰り返し精度 3.7 %、4.6 % で測定されている<sup>11)</sup>。また、本法では  $^{239}\text{Pu}$  の同重体である  $^{238}\text{UH}^+$  の妨害を排除できるため、環境試料中の Pu 同位体比の精密測定にも利用され、起源の特定が行われている。例えば、中国長江河口周辺の土壌試料中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比は  $0.33 \pm 0.02$  であり、米国太平洋核実験場に由来する Pu がそこに蓄積していることが明らかにされた<sup>12)</sup>。また、Bisinger らは、ヨーロッパ各地の土壌と海水中の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比を測定し、チェルノブイリ起源の Pu であることを特定している<sup>13)</sup>。

## 4 おわりに

近年、Pu 分析の重要性は、ますます高まってきている。核燃料取扱施設等では、より一層厳密な Pu の計量管理が求められるとともに、水面下の核兵器開発を確実に探知するためには、環境中に含まれる Pu 同位体比の迅速かつ精密な測定が求められる。このため、今後も Pu 分析についてさらなる発展が望まれる。

## 文 献

- 1) International Standard: "Nuclear fuel technology controlled potential coulometry assay of plutonium", Second Edition, ISO 12183:2005 (E) (2005).
- 2) M. K. Holland, J. V. Cordaro: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **282**, 555 (2009).
- 3) N. Surugaya, T. Hiyama, A. Verbruggen, R. Wellum: *Anal. Sci.*, **24**, 247 (2008).
- 4) N. Surugaya, T. Hiyama, M. Watahiki: *Anal. Sci.*, **24**, 739 (2008).
- 5) R. Wellum, A. Verbruggen, R. Kessel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 801 (2009).
- 6) R. Jakopic, S. Richter, H. Kuhn, L. Benedik, B. Philar, Y. Aregbe: *Int. J. Mass Spectrom.*, **279**, 87 (2009).
- 7) T. Shinonaga, F. Esaka, M. Magara, D. Klose, D. Donohue: *Spectrochim. Acta B*, **63**, 1324 (2008).
- 8) R. N. Taylor, T. Warneke, J. A. Milton, I. W. Croudace, P. E. Warwick, R. W. Nesbitt: *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 279 (2001).
- 9) I. Günther-Leopold, J. K. Waldis, B. Wernli, Z. Kopajtic: *Int. J. Mass Spectrom.*, **242**, 197 (2005).
- 10) J. S. Becker, M. Zoriy, L. Halicz, N. Teplyakov, C. Müller, I. Segal, C. Pickhardt, I. T. Platzner: *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1257 (2004).
- 11) M. A. C. Hotchkis, D. P. Child, B. Zorko: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **268**, 1257 (2010).
- 12) S. G. Tims, S. M. Pan, R. Zhang, L. K. Fifield, Y. P. Wang, J. H. Gao: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **268**, 1155 (2010).
- 13) T. Bisinger, S. Hippler, R. Michel, L. Wacker, H.-A. Synal: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **268**, 1269 (2010).



山本昌彦 (Masahiko YAMAMOTO)

日本原子力研究開発機構 (〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33)。九州大学大学院理学府凝縮系科学修了。《現在の研究テーマ》アクチノイドに関する迅速分析。《趣味》読書。

E-mail: yamamoto.masahiko@jaea.go.jp