核不拡散・核セキュリティに利用される微量分析技術

### 1 はじめに

ウランの核分裂反応の発見(1938年)は、その時期 が第二次世界大戦直前であったことも災いして核兵器の 開発へとつながり、広島と長崎に核兵器が投下されるに 至った。大戦終結後には、核兵器の拡散を防止するた め、核兵器国(アメリカ、ロシア、イギリス、フランス 及び中国)には核軍縮交渉の義務を課すとともに、非核 兵器国には原子力の平和利用の権利を認めるかわりに国 際原子力機関(IAEA)保障措置の下に置く義務を課す という核兵器不拡散条約(NPT)が締結された。この 条約の不平等性は多く指摘されているところではある が、核拡散の一定の抑止力になっていることは間違いな い。ただし、イランや北朝鮮における核開発が表面化す るなど、近年、核兵器使用の懸念が高まりつつある。さ らに、様々な組織が台頭するなどして、核物質や放射性 物質を用いたテロの脅威も高まっている。核セキュリ ティは「核物質、その他の放射性物質、その関連施設及 びその輸送を含む関連活動を対象にした犯罪行為又は故 意の違反行為の防止、探知及び対応」と定義され、国際 的な取り組みを強化する動きが高まっている。我々の生 活の安全をテロなどの脅威から守るためには、核物質や 放射性物質の存在をいち早く探知し、その起源や素性を 分析化学的に明らかにし、その使用を未然に防ぐ必要が ある。

半減期の短い<sup>137</sup>Csなどの放射性物質は、比較的強い 放射線を放出するため、微量成分であってもゲルマニウ ム半導体検出器などによる放射線計測により簡便に探知 することができる。一方、原子炉の燃料あるいはその原 料として使用できるウランやプルトニウムなどの核物質 は、比較的長い半減期(<sup>235</sup>Uが約7億年,<sup>239</sup>Puが約 2.4万年)を有しており、わずかな放射線しか放出しな いため微量成分に対して放射線計測を適用することが適 当ではない場合が多い。これらの分析には、誘導結合プ ラズマ質量分析法(ICP-MS)や表面電離質量分析法 (TIMS)などの高感度な質量分析法が利用されている。 本稿では、ウランやプルトニウムなどの微量成分の分析 法について、特に微粒子に着目してその概要を紹介する。

## 2 核物質粒子の探知

ウラン濃縮や原子炉運転などのなんらかの活動を行っ

# 江 坂 文 孝

た場合, 微量な核物質を含む粒子が環境中に放出される 場合がある。これらの粒子を探知して含まれる核物質の 同位体組成を明らかにすることにより, その活動の内容 を推定することができる。例えばウラン中に含まれる <sup>235</sup>U 同位体の存在割合は, 土壌中など自然界で0.7%, 軽水炉用燃料で2~5%, 核兵器用では90%以上と変 化するため, 活動内容に応じて放出される粒子中のウラ ン同位体組成も異なってくる。

目的元素を含む粒子を探知する一般的な方法として, X線検出器を有する電子顕微鏡(SEM-EDX)の利用 がある。この方法では、電子線を照射しながら広い範囲 にわたって試料ステージを移動させ、目的元素固有のエ ネルギーのX線(例えば、ウランではMα線(3.17 keV))を検出することにより元素マッピング像を取得 する。これにより、目的元素を含む個々の粒子の位置を 特定することが可能となる。ただし、この方法で粒径1 μm以下の粒子を効率的に検出することは困難である<sup>1)</sup>。

より効率的にウラン粒子を探知する方法として, フィッショントラック(FT)法がある。FT法は、ウ ランなどの核分裂(フィッション)により生成した核分 裂片が、反跳によって放出される際に残す飛跡(トラッ ク)を観察する方法である。これまでにも、鉱物中のウ ランの自発核分裂により生じた飛跡を観察し、鉱物の形 成年代を調べるために広く用いられている。筆者らは、 この FT 法を応用して試料を原子炉で熱中性子照射する ことにより、 ウランの誘導核分裂による飛跡をポリカー ボネートなどの固体飛跡検出器表面に短時間で生じさ せ、それを光学顕微鏡で観察することによりウラン粒子 を検出する方法を開発した2)~4)。この方法では、熱中性 子の照射時間などを制御すれば、原理的にどんな微小な 粒子でも検出可能である。プルトニウム粒子を検出する 場合は、アリルジグリコールカーボネート (CR-39) などの固体飛跡検出器に粒子を曝露するだけで、アル ファ崩壊による飛跡を検出器表面に生じさせることがで きる。図1は、粒径約2µmのプルトニウム酸化物粒子 1個をCR-39検出器に曝露した時に生じた飛跡(アル ファトラック)である。わずか1時間の曝露にもかか わらず明瞭な飛跡が観察できており、原子炉での熱中性 子照射なしに, 簡便に粒子の位置が特定できることを示 している5)。



図1 プルトニウム酸化物粒子のアルファトラック(1時間曝露)

### 3 核物質粒子の同位体組成分析

ウランの同位体組成分析は、バルク量の試料の場合に は、 試料を溶解して他の元素からウランを化学分離し、 ICP-MS や TIMS で分析する方法が広く用いられてい る。一方、単一ウラン粒子の場合には、二次イオン質量 分析法 (SIMS) がしばしば用いられる。SIMS では、 O<sub>2</sub>+ やO-などの一次イオンビームを集束させて目的の 粒子に照射し、粒子から放出される二次イオン(ウラン の場合は<sup>234</sup>U<sup>+</sup>, <sup>235</sup>U<sup>+</sup>, <sup>236</sup>U<sup>+</sup>, <sup>238</sup>U<sup>+</sup>)を質量分離して 同位体比を測定する。ただし、 粒子に一次イオンを照射 した場合、周辺の粒子に含まれる様々な元素も同時にイ オン化してしまうため、分子イオンが形成されて測定の 妨害となる場合がある(例えば<sup>208</sup>Pb<sup>27</sup>Al+→<sup>235</sup>U+, <sup>208</sup>Pb<sup>28</sup>Si<sup>+</sup>→<sup>236</sup>U<sup>+</sup>, <sup>182</sup>W<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>→<sup>238</sup>U<sup>+</sup> など)。その解決 策の一つとしては、試料中の無数の粒子からウラン粒子 のみを選択して電子顕微鏡観察下で物理的に単離し、 SIMS で測定する方法が有効である<sup>6)</sup>。しかし、ウラン 粒子中に他の元素が共存し、その元素が分子イオンを生 じさせる場合には、本法により分子イオンの影響を回避 することは困難である。

SIMS においてこのような分子イオンの影響を回避す るために、地球化学などの分野で用いられているような 大型の質量分析計を有するマルチコレクター型の SIMS 装置(LG-SIMS; large geometry-secondary ion mass spectrometer)が、近年、利用されている<sup>7)</sup>。これによ り、高い二次イオン透過率を維持したまま、高い質量分 解能で精密な同位体比分析が可能となる。例えば、上記 のウランイオンと鉛などの分子イオンは、質量分解能 ( $M/\Delta M$ ) 3000 程度での測定により、ほぼ分離すること ができる。筆者らも最新の LG-SIMS 装置(CAMECA IMS 1300-HR<sup>3</sup>)を導入して試験を開始したところで ある(図2)。また、自動粒子計測ソフトウェア (APM; automated particle measurement)が主として



図2 大型二次イオン質量分析装置

LG-SIMS 用に開発されており<sup>8)</sup>, 一次イオンを照射し ながら広い範囲にわたって試料ステージを移動させ, 目 的とする元素の二次イオン像を取得することにより, そ の元素を含む粒子の位置を特定することができる。この 方法では, 前述の SEM-EDX を用いた場合よりも高感 度かつ短時間で粒子の検出が可能である。さらに, 複数 の同位体のイオン像を同時に取得することができるた め, それぞれのイオン像の信号強度比から個々の粒子に ついてのおおまかな同位体比の情報も得ることができる という特長も有している。

バルク量の試料のプルトニウム同位体組成分析は、ウ ランの場合と同様に ICP-MS や TIMS が広く用いられ ている。一方、単一プルトニウム粒子の分析の場合は、 <sup>241</sup>Puのβ崩壊によって生成する<sup>241</sup>Amの影響 (<sup>241</sup>Am<sup>+</sup>→<sup>241</sup>Pu<sup>+</sup>) や測定時に形成される水素化物イオ ンの影響 (<sup>239</sup>Pu<sup>1</sup>H<sup>+</sup>→<sup>240</sup>Pu<sup>+</sup> など)を排除することが 困難であり、報告例はほとんどない。筆者らは、プルト ニウムの同位体組成分析を可能とするために、通常は溶 液試料に対して用いられる TIMS を利用し、単一粒子 をそのまま金属フィラメント上に載せて測定する方法を 開発した<sup>9)</sup>。TIMSでは、金属フィラメント上に試料を 載せて通電加熱することによりイオン化させるが、その 温度を適切にコントロールすることによりアメリシウム とプルトニウムを別々にイオン化させて分離することが できる。また、TIMS では試料中の水素成分が低温で先 に蒸発するため、プルトニウムなどの測定において水素 化物イオンの影響を受けることはほとんどない。ただ し、ウランとプルトニウムが混在した粒子の場合には、 温度コントロールだけではウランとプルトニウムの分離 が不十分な場合があり、238U+と238Pu+のピークの重 なりを避けることが難しい。

ウランとプルトニウムの混合粒子に対しては、単一粒 子を溶解してアメリシウム、ウランおよびプルトニウム を化学分離し、ICP-MSで同位体比を分析する方法を 開発している<sup>10)</sup>。ここで、<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu、<sup>241</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu、

ぶんせき 2018 10



<sup>242</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 同位体比については ICP-MS で測定できた ものの,<sup>238</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 同位体比に関しては,操作ブラン ク中の<sup>238</sup>U の影響があり決定できなかった。<sup>238</sup>Pu/ <sup>239</sup>Pu 同位体比に関しては,アルファ線計測により <sup>238</sup>Pu/(<sup>239</sup>Pu+<sup>240</sup>Pu) 放射能比を求め, ICP-MSで測定 した<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 同位体比との計算により,<sup>238</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 同位体比を求めることが可能である。図3は,ウラン-プルトニウム混合酸化物粒子を溶解後,化学分離して 得たプルトニウム溶液をタンタル板上に焼き付け,シリ コン半導体検出器にて50万秒の測定で得られたアル ファ線スペクトルである。このように,<sup>239</sup>Pu+<sup>240</sup>Pu と <sup>238</sup>Pu のピークが明瞭に分離され,放射能比を求めるこ とが可能であった。

#### 4 精製年代分析

核兵器などの性能は用いる核物質の純度に大きく依存 するため、その製造段階において不純物の除去を目的と した精製が行われる。したがって、検知された核物質の 精製年代を特定できれば、核兵器開発に繋がるような活 動が実施された年代を過去に遡って推定することができ る。このためには、原子力の開発が始まってから80年 程度であることを考慮すると、数十年オーダーの年代を 調べられる分析法の開発が必要となる。精製された年代 を推定するためには、親核種とその放射性崩壊によって 生じる子孫核種との存在比を利用することができ る<sup>11)</sup>。プルトニウムとウランに関しては、親核種と子 孫核種との間で図4に示したような関係があり、その 比を測定することにより精製年代(子孫核種の存在量が 0の時点)を求めることができる。

プルトニウム粒子の場合は、単一粒子を硝酸により溶 解して4価のプルトニウムと3価のアメリシウムから なる溶液を調製し、陰イオン交換により化学分離した後、 ICP-MS により<sup>241</sup>Am/<sup>241</sup>Pu 比を精度良く求めること が可能である<sup>12)</sup>。一方、より簡便な方法として、粒子



図 4 ウラン、プルトニウム精製後の子孫核種/親核種比の経 時変化

を溶解するのみで化学分離なしに<sup>240</sup>Puと<sup>236</sup>Uの存在 比を ICP-MS で測定して年代を求めることもでき る<sup>13)</sup>。ただし、この方法では、ICP-MS において微量 の<sup>236</sup>U を測定する必要があるため精度はあまり良くな く、操作ブランクを極めて低く抑える必要もある。

ウラン粒子の場合は、図4に示すようにウランのア ルファ崩壊により生成してくる子孫核種(<sup>230</sup>Thや <sup>231</sup>Pa)の量が非常に少なく、プルトニウム粒子の場合 に比べて精確な分析が困難である。Fauréら<sup>141</sup>は、LG-SIMSを用いて単一ウラン粒子の<sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U比を直接 測定することによりウランの精製年代を決定している が、精確さは必ずしも十分ではなく、別のアプローチが 必要であると考えられる。筆者らは、ICP-MSを利用 した分析方法について検討を開始したところである。

#### 5 まとめ

科学の発展と脅威の増大は表裏一体である。核物質や 放射性物質は、原子力発電によるエネルギー供給や放射 線・粒子線照射による医療を始めとする幅広い分野で有 効に利用されているが、核兵器開発などへ用いられれば 人類にとって脅威となる。本稿で述べた核物質粒子の探 知及び同位体組成分析技術は、イランの原子力施設で採 取された環境試料から高濃縮ウランを探知することに役 立つなど、核兵器開発の抑止に貢献している。このよう に、微量分析技術は核物質や放射性物質を平和目的に利 用していく上でなくてはならない重要な技術であり、今 後、さらなる技術の進展が期待される。

謝辞 本内容には,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。また,実 験にご協力頂いた原子力機構・保障措置分析化学研究グループ の皆様に感謝致します。

#### 文 献

- 1) F. Esaka, M. Magara : Mass Spectrom. Lett., 7, 41 (2016).
- K. T. Esaka, F. Esaka, J. Inagawa, K. Iguchi, C. G. Lee, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, L915 (2004).
- CG. Lee, K. Iguchi, J. Inagawa, D. Suzuki, F. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272, 299 (2007).
- F. Esaka, D. Suzuki, M. Magara : Anal. Chem., 87, 3107 (2015).
- 5) F. Esaka, M. Magara: Talanta, 120, 349 (2014).
- F. Esaka, K. T. Esaka, C. G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, K. Watanabe : *Talanta*, **71**, 1011 (2007).
- P. M. L. Hedberg, P. Peres, F. Fernandes, N. Albert, C. Vincent : *J. Vac. Sci. Technol. B*, **36**, 03F108 (2018).
- P. Peres, P. M. L. Hedberg, S. Walton, N. Montgomery, J. B. Cliff, F. Rabemananjara, M. Schuhmacher : *Surf. Inter-*

face Anal., 45, 561 (2013).

- D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, C. G. Lee, F. Esaka, M. Magara, T. Kimura : *Chem. Lett.*, 41, 90 (2012).
- F. Esaka, K. Yasuda, D. Suzuki, Y. Miyamoto, M. Magara: *Talanta*, **165**, 122 (2017).
- Z. Varga, A. Nicholl, J. Zsigrai, M. Wallenius, K. Mayer : Anal. Chem., 90, 4019 (2018).
- 12) Y. Miyamoto, F. Esaka, D. Yasuda, M. Magara: *Radiochim. Acta*, **101**, 745 (2013).
- 13) F. Esaka, D. Suzuki, Y. Miyamoto, M. Magara: *Microchem. J.*, **118**, 69 (2015).
- 14) A. L. Fauré, T. Dagler: Anal. Chem., 89, 6663 (2017).



江坂文孝 (Fumitaka ESAKA) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 安全研究センター (〒319-1195 茨城県那 珂郡東海村白方 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≫アクチノイド 元素の分析技術開発。≪主な著書≫ "機器 分析"(分担執筆)(講談社)。≪趣味≫読 書。

E-mail: esaka.fumitaka@jaea.go.jp

	_
<b>- -</b>	

本誌 2018 年第5号の分析化学のあゆみ「戦中戦後からの分析化学77年とわが軌跡」(p. 186~190)において,誤りがありましたので,下記のとおり訂正いたします。

(誤)		(正)
p. 186 右段 3 行目		
昭和 18 年 4 月	$\rightarrow$	昭和 18 年 10 月
p. 186 右段 22 行目		
昭和 18 年(1943 年)3 月	$\rightarrow$	昭和 20 年(1945 年)3 月
p. 187 右段 18~19 行目		
元金城大学理学部長をされた大塚明朗先生	$\rightarrow$	京城帝国大学理工学部長をされた大塚明朗先生
p. 188 左段 31 行目		
100 番元素	$\rightarrow$	101 番元素