

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15606

研究課題名（和文）核物質取扱い履歴推定に向けたウラン微粒子表面・内部の部位別化学状態分析手法の開発

研究課題名（英文）Development of a site-specific chemical state analysis method in surface and bulk of uranium micro-particles for estimating handling history of nuclear materials

研究代表者

逢田 匠 (Yomogida, Takumi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：40743349

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：核物質であるウランは様々な化合物形態(化学形)を持ち、原子力関連施設ではウラン濃縮や燃料製造などの各工程で異なる化学形のウランが用いられている。ウラン取扱い時に発生する数マイクロメートル(μm)程度の微粒子の化学形を判別できれば、各施設におけるウラン取扱い履歴を推定できると期待されているが、現状その分析手法は未確立であった。そこで本研究では、粒子の表面・内部における部位毎に化学状態を分析する新たな微粒子分析手法の開発に取り組んだ。その結果、数 μm の大きさのウラン微粒子の化学状態の部位別分析に成功し、発生時の情報を保った内部と、長期間の保存で変化した表面の双方の化学形の情報を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で新たに開発した、複数の分光分析法を組み合わせた微粒子の化学状態分析手法より、数マイクロメートル程度の微粒子の表面と内部における化学状態を部位別に調べることが可能になった。この分析手法は、微粒子の発生源に由来する内部の化学形のみならず、環境中への移行挙動の把握につながる微粒子表面の化学状態も調べることが可能である。開発した分析手法により得られる微粒子の化学状態の情報は、原子力関連施設における核物質取扱い履歴の推定だけでなく、大気粉塵などの微粒子の履歴や移行挙動の解明にも応用可能であり、原子力分野のみならず環境科学分野等に幅広い応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Uranium, a nuclear material, has various compounds (chemical forms). Different chemical forms are used at nuclear facilities in various processes such as uranium enrichment and fuel fabrication. If the chemical forms of micro-particles formed by uranium handling are determined, it will be possible to deduce the history of uranium handling at nuclear facilities. However, the chemical forms analysis of uranium microparticles was difficult in previous methods. In this study, a new analysis method that analyzes chemical states of each part of the particle on the surface and inside of the particle were developed. As a result, we succeeded in site-specific analysis of the chemical states of uranium microparticles with several micrometers in size and obtained information on chemical states of both interior and surface.

研究分野：分析化学

キーワード：ウラン 顕微ラマン分光法 電子線後方散乱回折法 X線吸収分光法

1. 研究開始当初の背景

ウランやプルトニウムの核物質を用いて精錬や濃縮、燃料加工を行う原子力施設では、その取扱いに伴って、極わずかに核物質を含む微粒子が発生する。この核物質を含有した粒子は数マイクロメートル(μm)程度と非常に小さいが、個々の粒子に対して分析を行うことで、粒子の発生起源や履歴に関する情報を得ることができる。国際原子力機関は現在、世界各国における秘密裡のウラン濃縮や核兵器製造を防ぐための保障措置として、原子力施設で環境試料を採取し、その中に含まれたウラン粒子の同位体組成を調べることで、原子力施設において未申告の原子力活動が行われていないかを調べている。しかし、ウラン鉱石の精錬、転換などウラン濃縮の前処理工程では、ウランが天然の同位体組成を維持するため、同位体組成の情報だけでは各施設におけるウラン取扱い履歴の全てを明らかにすることはできない。

核燃料物質であるウランは様々な化合物形態(化学形)を持ち、原子力関連施設で行われるウラン濃縮や燃料製造など、各工程で異なる化学形のウランが用いられる。世界各国の原子力関連施設でウランの取り扱い時に発生する、数 μm 程度のウラン粒子の化学形を判別できれば、各施設におけるウラン取扱い履歴の詳細な推定が可能になると期待されている。これまで、顕微ラマン分光分析法を用いて原子力施設で採取されたウラン微粒子の分析がなされているが、化学形の判別できないウラン微粒子が存在することが課題となっていた。

顕微ラマン分光法はウラン微粒子表面の数 100 nm の情報を得る分析手法であるため、化学形の判別ができない粒子は、環境中に放出された後に周辺環境の影響を受けて、表面の化学状態が変化した可能性がある。したがって、微粒子の化学形をさらに細分化して捉え、周辺環境の変化の影響を受けやすい表面の化学状態と、微粒子本来の化学状態を保つ内部の化学状態を部位別に分析することができれば、微粒子が環境中で受ける影響と化学形の変遷を議論するとともに、微粒子生成時の本来の化学形の推定が可能になると考えた。

2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、微粒子を表面・内部と細分化して捉え、部位毎に分析する新たな分析手法の開発を目的に研究を行った。そのために本研究では、可視光線、電子線、X線をを用いたプローブの異なる分光分析法を組み合わせることで、 μm サイズのウラン微粒子に対し、表面と内部の部位別の化学状態の違いを明らかにした。具体的には、(1) 電子線後方散乱回折法、顕微ラマン分光法、X線吸収端近傍構造分光法による標準ウラン粒子の分析を通して、 μm サイズのウラン粒子の化学状態分析を行う手法を検討した。さらに、(2) 検討した手法を原子力施設内で長期保存されたウラン微粒子に適用し、表面と内部の化学状態を調べた上で、元々の化学形の判別が可能であるかについて検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 標準ウラン試料の分析を通じた各分光分析法によるウラン微粒子分析条件・手法検討

標準ウランとして、二酸化ウラン(UO_2)、八酸化三ウラン(U_3O_8)、過酸化ウラニル($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を用いた。これらの粒子を基板上に回収し、電子線後方散乱回折法(EBSD)、顕微ラマン分光分析法、X線吸収端近傍構造分光(XANES)法による分析を行った。

(2) 開発した分析手法による長期間保存後の二酸化ウラン粒子の部位別化学状態分析

開発した分析手法の実用性を確かめるため、長期間にわたり大気雰囲気下で保存されていた二酸化ウラン粒子(以下、経年 UO_2 粒子)を試料として用いた。この粒子に対して測定条件を最適化した各微粒子分析手法を適用し、表面と内部の部位別の化学状態分析が可能かについて検証した。

4. 研究成果

(1) 標準ウラン試料の分析を通じた各分光分析法によるウラン微粒子分析条件・手法検討

電子線後方散乱回折法(EBSD)

ウラン微粒子の再表面 50 nm 程度を分析する手法として、電子線をプローブとする EBSD 法を用いた。 UO_2 と U_3O_8 の標準ウラン粒子を用いて、数 μm サイズのウラン粒子の化学形態の判別が可能であるかを試験した。走査型電子顕微鏡-X線検出によってウラン粒子を特定した後、各粒子の電子線後方散乱回折(EBSD)像を取得した。図 1(a)と(b)が分析に用いた UO_2 と U_3O_8 粒子の走査電子顕微鏡像である。EBSD 像を取得する際の照射電流と加速電圧の最適化を行った結果、図 1(c)、(d)に示す通り、それぞれの粒子から異なる EBSD パター

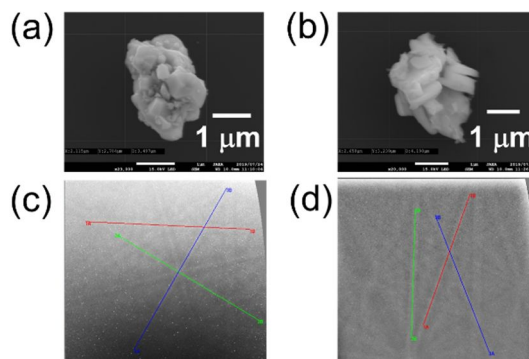


図 1. (a) UO_2 , (b) U_3O_8 粒子の走査電子顕微鏡像. (c) UO_2 , (d) U_3O_8 粒子の EBSD パターン

ンが得られた。得られた EBSD パターンを解析したところ、 UO_2 と U_3O_8 の結晶構造に由来することが明らかとなり、数 μm の粒子状ウランの EBSD パターンを取得して、微粒子最表面の化学形を判別可能であることが実証できた。

顕微ラマン分光分析法

微粒子表面の数 100 nm を分析する手法として、可視光線をプローブ光とする顕微ラマン分光法を用いた。顕微ラマン分光測定時に測定妨害となる表面有機物の除去方法を検討するため、紫外線照射および加熱による前処理を 6 価ウランの $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対して行い、そのラマンスペクトルを前処理を行わない場合と比較した。まず、前処理をせず試料を直接分析した場合は、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の構造に由来する 830 cm^{-1} と 870 cm^{-1} 付近のラマンピークが観測された。一方、紫外線照射、あるいは加熱の前処理を行った場合、 830 cm^{-1} と 870 cm^{-1} 付近のラマンピークが消失した。この結果は、紫外線照射や加熱の前処理によって化学形が変化し、元の化学形が保たれていないことを示唆する結果である。したがって、紫外線照射や加熱による分析前処理方法では、一部のウラン化合物の化学形が変化する可能性があることが明らかになった。そのため、環境試料中に含まれるウラン微粒子の化学形を判別するためには、紫外線照射や加熱などの前処理は行わず、サンプリングした粒子をそのまま分析する方法が良いと考えられた。

試料基板上に直接回収した数 μm サイズの粒子について、顕微ラマン分光分析法により分析を行った結果を示す。加熱と紫外光照射の分析前処理を行った際にピークが観測されなかった $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ についても、基板上に直接回収することで明確にピークが観測できることがわかる。さらに UO_2 、 U_3O_8 、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粒子のラマンスペクトルのピーク位置がそれぞれ異なることと、それぞれの化学形のバルク試料の分析で報じられているラマンピーク位置と一致したことから、数 μm サイズの微粒子のラマンスペクトルから化学形態の判別ができることが示された。

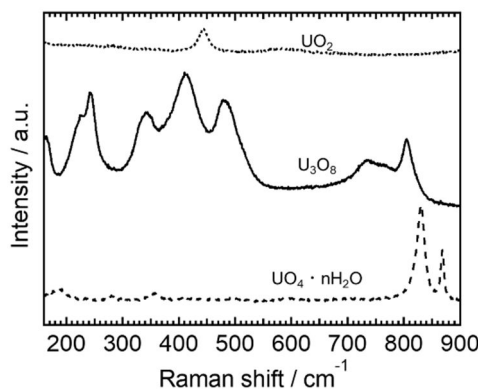


図 2. UO_2 、 U_3O_8 、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粒子のラマンスペクトル

X 線吸収端近傍構造分光(XANES)法

微粒子全体の化学形を分析する手法として、物質への侵入深さが深い X 線をプローブ光とする XANES 法を用いた。透過型 X 線顕微鏡を用いて、ウラン微粒子の XANES 測定を行った。この分析法では、ウラン微粒子の透過 X 線像を取得しながら XANES を測定する手法であり、複雑な微粒子形状であっても微粒子全体の XANES スペクトルを 1 度の測定で取得することができる。数 μm 程度の粒径の UO_2 、 U_3O_8 粒子の分析を行い、画像処理で分析位置のずれを補正し、それぞれの粒子の XANES スペクトルを得た。得られた結果を図 3 に示す。 UO_2 、 U_3O_8 では、ピークトップの位置が 3 eV 程度異なっていることからわかる通り、XANES の形状よりその酸化状態を分析することが可能である。これらのスペクトル形状は UO_2 、 U_3O_8 の標準スペクトルと一致し、透過型 X 線顕微鏡を用いた X 線吸収分光測定によって、粒径数 μm 程度のウラン微粒子までその化学形が判別できることを実証した。

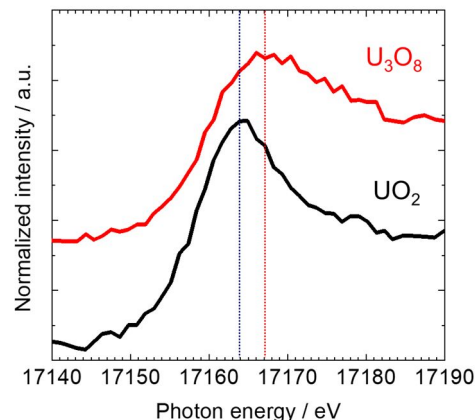


図 3. X 線顕微鏡により取得した UO_2 、 U_3O_8 粒子の XANES スペクトル

(2) 開発した分析手法による長期間保存後の二酸化ウラン粒子の部位別化学状態分析

(1)における標準粒子を用いた検討を経て、ウラン微粒子の分析に最適化した各分析手法を、原子力施設で長期保管された経年 UO_2 粒子に適用し、その実用性を検証した。微粒子の分析前処理には、微粒子を炭素基板上に直接回収する手法を用いた。

まず、透過型 X 線顕微鏡を用いた顕微 X 線分光法により、 μm サイズの経年 UO_2 粒子の XANES スペクトルを取得した。得られたスペクトルに対し、 UO_2 、 U_3O_8 、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の XANES スペクトルを用いた線形結合フィッティングを行うことによって、微粒子全体の化学形の割合を導出した。経年 UO_2 粒子の

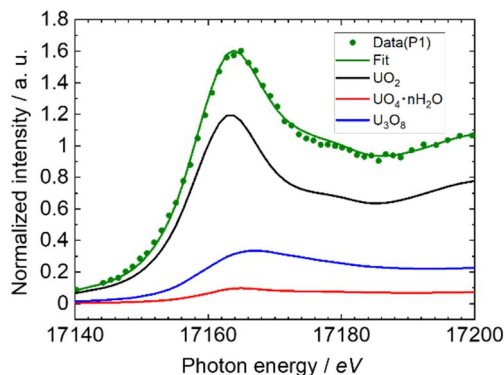


図 4. 経年 UO_2 粒子の XANES スペクトルと標準ウランによる線形結合フィッティング結果

XANES スペクトルと、線形結合によって再現されたスペクトルの例を図 4 に示す。同様の手法で行った複数粒子の線形結合フィッティングの結果により、経年 UO_2 粒子中に含まれる UO_2 、 U_3O_8 、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の各成分比を求めたところ、長期保存前の化学状態である UO_2 が約 70~80% 程度存在しており、微粒子の主要な化学形であることが分かった。また、微粒子全体として 20~30% 程度酸化されており、 UO_2 の酸化生成物として 20~25% 程度の U_3O_8 と 7% 以下の $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が混在することがわかった。

一方、顕微ラマン分光法による微粒子表面の分析例を図 5 に示す。長期間保存された経年 UO_2 粒子のラマンスペクトルは、 UO_2 と $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の位置にラマンピークが存在することから、微粒子表面では UO_2 と、その酸化生成物である $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が共存することが示された。したがって、微粒子表面では、内部で観測された U_3O_8 は存在しておらず、微粒子表面と内部でその化学組成が異なっていることが明らかになった。また、粒子再表面の分析を EBSD で行った結果、明確な回折パターンが生じなかったことから、アモルファスの $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が粒子表面で生成したと考えられる。

これらの分析結果を踏まえて、経年 UO_2 粒子は図 6 に示した化学状態で存在していると考えられる。内部では主に微粒子生成時の化学形である UO_2 の化学形が保たれており、その一部は部分的に U_3O_8 に酸化されている。一方で、微粒子表面では長期間にわたる保存により、 UO_2 と大気中の水分との反応によって $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が局所的に生成していると考えられた。そのため、 μm サイズのウラン微粒子であっても、その表面と内部の化学形には違いがあり、化学形の組成が部位毎に異なっていることが示された。

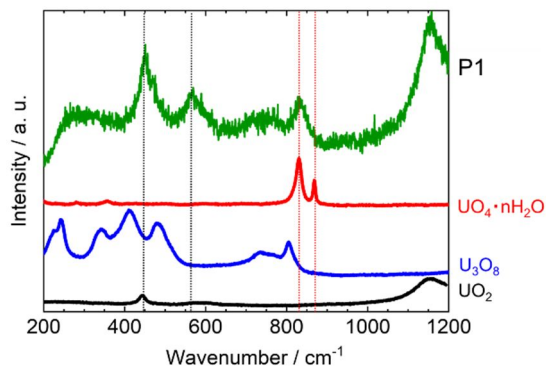


図 5. 標準 $\text{U}(\text{UO}_2, \text{U}_3\text{O}_8, \text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ と経年 UO_2 粒子(P1)のラマンスペクトル測定結果

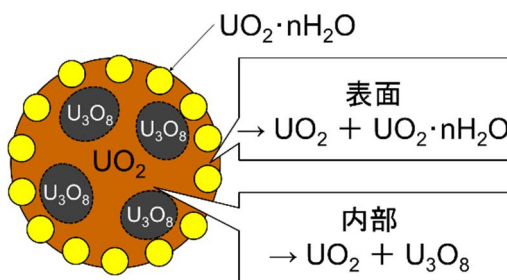


図 6. 微粒子部位別分析手法による経年 UO_2 微粒子の化学状態分析結果

(3) まとめ

以上の分析結果から、本研究で新たに開発した電子線後方散乱回折法・顕微ラマン分光法・X線吸収分光法を組み合わせた微粒子分析手法により、ウラン微粒子表面と内部の部位別化学状態分析が可能になった。

経年 UO_2 粒子の分析結果から、微粒子内部の状態は表面と比較すると、保存開始時の化合物である、 UO_2 が主成分として残存していることが確認できた。このように、周辺環境からの影響を受けて微粒子表面の化学形が一部変化している場合は、微粒子内部の情報を得ることによって、核物質取扱い時の化学形の情報を得ることができる。長期保存後の UO_2 粒子は、生成時から数 10 年程度の時間が経過しているが、微粒子の内部には UO_2 が主成分として残存していた。この結果は、ウラン微粒子内部の化学形態がウラン取扱い時の化学形の情報を保持することを示す貴重な実験データである。このように、ウラン粒子生成時の化学形の判別によって得られるウラン取扱い履歴の情報から、各原子力施設でどのような化学形のウランを取り扱っていたかを推定できると考えられる。本手法の保障措置環境分析試料への適用によって、各原子力施設におけるウラン取扱い工程の推定が可能になれば、秘密裡の原子力活動を防ぐ保障措置の分野において有用な分析ツールとなりえる。

一方、微粒子表面では、 UO_2 の酸化生成物である $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成していた。微粒子表面の化学形は、環境中へのウランの移行挙動を知る上での重要な情報源となる。 $\text{U}(\text{IV})$ の化合物である UO_2 とは異なり、 $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は水溶性の $\text{U}(\text{VI})$ の化学形である。微粒子表面で $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成していることは、原子力施設外などの一般環境へ微粒子が放出されて水と接触するとウランが溶出し、環境中へ移行する可能性を示唆する。福島第一原子力発電所事故の廃炉作業などに伴う溶融したウラン燃料の処理時には、ダストと呼ばれる数 μm サイズのウラン微粒子の発生が懸念されている。このような廃炉作業に伴い生成するウラン微粒子に開発した分析手法を適用すれば、環境中へのウランの移行挙動の推定法としても強力な分析ツールになる。

このように、本研究で開発した新たな微粒子部位別化学状態分析手法は、国際的に重要度の高い保障措置分野における核物質取扱い履歴の推定だけでなく、環境中におけるウランの移行挙動の把握など、環境科学分野においても非常に有用な分析技術である。原子力分野に留まらず、環境分野などの幅広い研究領域で様々な環境試料への適用が見込めるため、社会的貢献度の高い分析技術を開発することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yomogida Takumi, Kitatsuji Yoshihiro, Miyamoto Yutaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Chemical state analysis of uranium dioxide particles by micro-Raman mapping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 KEK Proceedings 2022-2	6. 最初と最後の頁 148-153
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yomogida Takumi, Akiyama Daisuke, Ouchi Kazuki, Kumagai Yuta, Higashi Kotaro, Kitatsuji Yoshihiro, Kirishima Akira, Kawamura Naomi, Takahashi Yoshio	4. 巻 61
2. 論文標題 Application of High-Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy at the U L ₃ -Edge to Assess the U(V) Electronic Structure in FeU ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 20206 ~ 20210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.2c03208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 蓬田 匠, 山田 真也, 一戸 悠人, 佐藤 寿紀, 早川 亮大, 岡田 信二, 外山 裕一, 橋本 直, 野田 博文, 磯部 忠昭, 奥村 拓馬, 高取 沙悠理, 平木 貴宏, 竜野 秀行, 関澤 央輝, 新田 清文, 栗原 雄一, 宇留賀 朋哉, 北辻 章浩, 高橋 嘉夫
2. 発表標題 超伝導転移端検出器を利用したマイクロ蛍光X線分光法による環境試料中のウランの分析
3. 学会等名 日本放射化学会第66回討論会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓬田 匠, 北辻 章浩, 高橋 嘉夫, 宮本 ユタカ
2. 発表標題 顕微ラマン分光法と顕微X線分光法によるウラン微粒子の化学状態分析
3. 学会等名 日本放射化学会第65年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蓬田 匠、北辻 章浩、宮本 ユタカ
2. 発表標題 顕微ラマンマッピングによる二酸化ウラン粒子の化学状態分析
3. 学会等名 第23回環境放射能研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓬田 匠、大内 和希、北辻 章浩、高橋 嘉夫
2. 発表標題 マイクロビームX線吸収分光法によるウラン微粒子の化学種分析
3. 学会等名 日本放射化学会第64回討論会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蓬田 匠、江坂 文孝、高橋 嘉夫、北辻 章浩、宮本 ユタカ
2. 発表標題 顕微ラマン分光分析によるウラン酸化物微粒子の化学状態分析
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蓬田 匠、大内 和希、松村 大樹、辻 卓也、小林 徹、北辻 章浩
2. 発表標題 ラマン分光法とX線吸収分光法による二酸化ウランの酸化状態分析
3. 学会等名 日本放射化学会第63回討論会(2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター 原子力化学研究グループ
<https://nsec.jaea.go.jp/nuclchem/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------