



JAEA-Research

2008-081

ガドリニウムに添加した銅のレーザーブレークダウン 発光分光分析（受託研究）

Laser-induced Breakdown Spectroscopy Analysis of the Copper Added to
Gadolinium (Contract Research)

赤岡 克昭 丸山 庸一郎 大場 正規 宮部 昌文
若井田 育夫

Katsuaki AKAOKA, Youichiro MARUYAMA, Masaki OBA, Masabumi MIYABE
and Ikuo WAKAIDA

原子力基礎工学研究部門
遠隔・分光分析研究グループ

Research Group for Laser Probing
Nuclear Science and Engineering Directorate

JAEA
Research

November 2008

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

ガドリニウムに添加した銅のレーザーブレークダウン発光分光分析
(受託研究)

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門 環境・放射線工学ユニット
赤岡 克昭、丸山 庸一郎、大場 正規、宮部 昌文、若井田 育夫

(2008年8月18日受理)

レーザーブレークダウン発光分光分析法を核燃料物質の不純物分析に適用するためには、ウラン(U)やプルトニウム(Pu)等の、複雑で密度が高い発光スペクトルに混在する不純物のスペクトルを定量化する手法の確立が重要となる。そこで、ウランと同様にスペクトルが複雑なガドリニウム(Gd)を母材とし、これに銅(Cu)を添加した模擬試料を用いて評価手法を検討し、分析性能を評価した。レーザー光強度変動の影響は、エネルギー準位の近い母材のスペクトル強度で発光スペクトルを規格化することで抑制した。不純物スペクトルの強度は、規格化されたスペクトルを成分ごとに分解して、その和が実験結果に一致するようピークフィッティングすることにより導出した。得られたスペクトル強度比から不純物の検量線を算出すると共に、スペクトルの標準偏差から検出下限値を評価した結果、検出下限値として約 70ppm が得られた。更に、異なるレーザー照射条件において、評価手法の有効性を検証した。

本報告は、旧電源開発促進対策特別会計法及び特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成 18 年度及び平成 19 年度「低除染 TRU 燃料の非破壊・遠隔分析技術開発」の成果である。

原子力科学研究所(駐在)：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Laser-induced Breakdown Spectroscopy Analysis of the Copper Added to Gadolinium
(Contract Research)

Katsuaki AKAOKA, Youichiro MARUYAMA, Masaki OBA,
Masabumi MIYABE and Ikuo WAKAIDA

Division of Environment and Radiation Science
Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 18, 2008)

For applying Laser-induced breakdown Spectroscopy (LIBS) to the analysis of nuclear fuel materials, it is very important to investigate the analytical method to identify the emission spectrum and its intensity on impurities intermingled within complex emission spectra of matrix elements such as uranium (U) and plutonium (Pu). Experiments using gadolinium (Gd) as simulated sample, in which several 100ppm of copper (Cu) was contained, were performed and the analytical performance was estimated. The spectrum was decomposed into each peak of some spectra component on Gd and Cu. And the result, intensity of Cu component intermingled in Gd was determined quantitatively. In order to evaluate the linearity in the impurity analysis, the experiments with various concentration of Cu were carried out. The detection limit was determined to be about 70ppm from the equivalent noise level which was estimated from the standard deviation in wavelength. The results curried out under the other laser conditions (intensity and wavelength) ware also evaluated.

Keywords : Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Quantitative Analysis, Nuclear Fuel, Copper, Gadolinium, Analytical Curve, Detection Limit

Present study is the result of "Development of laser remote analysis for low-decontaminated TRU fuel" entrusted to Japan Atomic Energy Agency by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (MEXT).

目次

| | |
|----------|----|
| 1.緒言 | 1 |
| 2.実験 | 2 |
| 3.解析及び考察 | 3 |
| 4 検証 | 11 |
| 5.結言 | 13 |
| 謝辞 | 14 |
| 参考文献 | 14 |

Contents

| | |
|----------------------------|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experiments | 2 |
| 3. Analysis and Discussion | 3 |
| 4. Verification | 11 |
| 5. Conclusion | 13 |
| Acknowledgement | 14 |
| Reference | 14 |

This is a blank page

1. 緒言

レーザーブレークダウン発光分光分析法は、パルスレーザー光を試料に照射して発生するプラズマからの発光を分光することにより、試料を構成する元素組成を分析する方法である。本分析法は、これまでに基礎から応用まで、数多くの研究がなされてきている¹⁾⁻³⁾。レーザー照射によるアブレーションにより表面から放出された試料は、ほぼ同時にブレークダウンによりプラズマ化される。このプラズマは 10000K 程度の高温になり、再結合、イオン化、原子化、再励起などを起こし、時間の経過と共に原子やイオンの脱励起により原子固有の蛍光を放出する。この蛍光の波長と強度を広範囲にわたって測定することにより、不純物を含む試料の分析を短時間で実施することができる。レーザー光の入射と発生する蛍光の観測は、試料に非接触で行えることから、通常、分析で必要とされる化学操作を経ることなく、直接、しかも遠隔で、その不純物組成等を簡便かつ迅速に分析することが可能になる。近年、国内でも数多くの元素とその不純物の濃度、あるいは物質の組成比などを測定するために有用であることが認められ、その応用研究が急速に進んでいる⁴⁾⁻¹¹⁾。さらに、フランスやアメリカなどの諸外国においては、核燃料物質への適用の研究も積極的に行われている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。我々は、レーザーブレークダウン発光分光法の特長を生じた分析方法を、次世代の高速炉核燃料サイクルで有望視されている低除染 TRU 燃料の不純物分析に適用するための研究を開始した¹²⁾⁻¹⁵⁾。低除染 TRU 燃料は、主な母材がウラン(U)やプルトニウム(Pu)で、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am) キュリウム(Cm) といった超ウラン元素(TRU)を数%含み、ランタノイド系元素が不純物として含まれるものが想定される。これらの重元素は、原子構造が比較的簡単なアルミニウム(Al)や銅(Cu)などの軽い元素に比べて、極めて複雑な発光スペクトル構造を持つ。このため、この中に混在した不純物の発光スペクトルを定量的に分光分析することは困難が予想される。従って本研究においては、このような複雑なスペクトル中の不純物スペクトルを定量的に評価する手法の確立が重要となる。

そこで、摸擬試料として、ウランと同様に比較的複雑なスペクトル構造を持つガドリニウム(Gd)に、解析が簡単な銅(Cu)を不純物として添加した試料のブレークダウン分光を行い、複雑なスペクトルに混在した不純物の評価手法を検討すると共に、得られた検量線と検出下限について評価を行った。

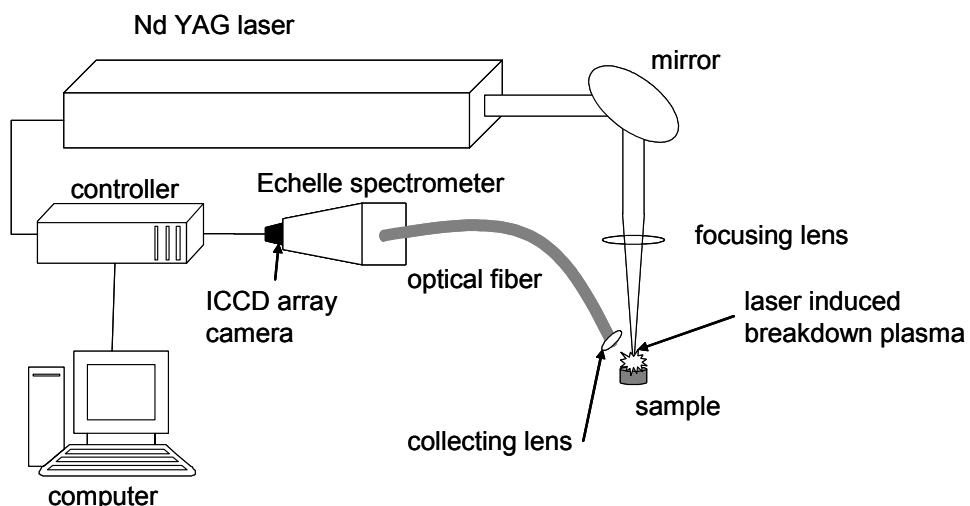


Fig 1 Experimental set up

2. 実験

実験装置の概要を Fig 1 に示す。実験は大気中(大気圧)で実施し、試料として Cu を 6 種類の濃度で添加した Gd を用いた。使用したレーザーは、波長 1064nm、繰返し数 10Hz、パルス幅 8ns、ビーム径 2.5mm、エネルギー 8.5m J /pulse の Q スイッチ Nd:YAG レーザー光 (Brilliant Ultra) である。レーザー光を焦点距離 75mm の平凸レンズで試料表面に直上から集光照射し、発生したブレークダウンプラズマ発光を、試料の照射面に対してほぼ斜め 45 度方向に固定した集光レンズ付紫外グレードの石英ファイバーで集め、Echelle 型分光器 (LTB ARYELLE) に導き、ICCD カメラで時間分解分光を行った。観測までの遅延時間(観測遅延時間)と観測時間幅は、制御用コントローラーとコンピュータにより、それぞれ、9 μ s と 1 μ s に設定した。実験結果は、5000 パルス分を積算してコンピュータに取り込んだ。測定ごとのレーザーエネルギー密度の違いは、レーザーを照射した試料に生成されたクレーターを走査型共焦点レーザー顕微鏡で観測することで評価した。実験条件と装置の詳細、試料濃度を Table 1 に示す。なお、本試料は(株)レア

Table 1 Experimental condition and apparatus

| | |
|------------------------------------|--|
| Laser | Q-switched Nd-YAG laser (Brilliant Ultra / Big Sky Laser) |
| Wavelength | 1064nm |
| Pulse width | 8ns |
| Repetition rate | 10Hz |
| Energy | 8.5mJ/pulse |
| Beam diameter | 2.5 mm |
| Focal length of focusing lens | 75 mm |
| Spectrometer | Echelle Spectrograph (ARYELLE / LTB) |
| Resolution of wavelength | $\lambda /8000$ (@3pixels) |
| Range of wavelength | 250~750nm (@1shot) |
| Delay | 9 μ s |
| Gate duration | 1 μ s |
| Number of integrate | 5000 |
| Optical fiber | 200-1050nm transmission / 600 μ m core / 2m length |
| Atmosphere | Air (the pressure of the atmosphere) |
| Samples | Gadolinium metal containing impurities |
| Sample1 | 0ppm/Cu |
| Sample2 | 11ppm/Cu |
| Sample3 | 110ppm/Cu |
| Sample 4 | 230ppm/Cu |
| Sample5 | 500ppm/Cu |
| Sample6 | 850ppm/Cu |
| Confocal laser scanning microscope | Olympus OLS3000 |

メタリックで作成され、Gd に対しての Cu の濃度を ICP 発光分光分析により測定した。Fig 2 に走査型共焦点レーザー顕微鏡で観察したアブレーションによって生成された試料表面の代表的なクレーター像を示す。レーザーブレークダウン発光分光で得られた 6 種の試料の画像を解析した結果、クレーターの半径は $180 \pm 17 \mu\text{m} (\pm 2\sigma)$ であることが分かった。この半径が照射されたレーザー光のスポット径と一致すると仮定し、レーザーエネルギー密度を評価すると、 $8.3 \pm 0.8 \text{ J/cm}^2$ となる。一方、アブレーションによる蒸発体積は $6.2 \pm 1.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ であり、Gd の密度 (7.9 g/cm^3) から、蒸発した質量は約 $49 \mu\text{g}$ (10 ng/pulse) と算出された。

250~1050nm (連続測定波長域は 250~750nm) の波長域で測定した Gd 単体 (0ppm/Cu) と Cu 単体のスペクトル例を Fig 3 に示す。Cu のスペクトルには、325nm 付近と 510nm 付近に強いピークが観測される。これに対して Gd では、510nm 付近に比べ、325nm 付近のスペクトルの強度が比較的弱いことが分かる。このことから、325nm 付近の波長に着目することにより、Cu を S/N 良く検出できることが予想される。

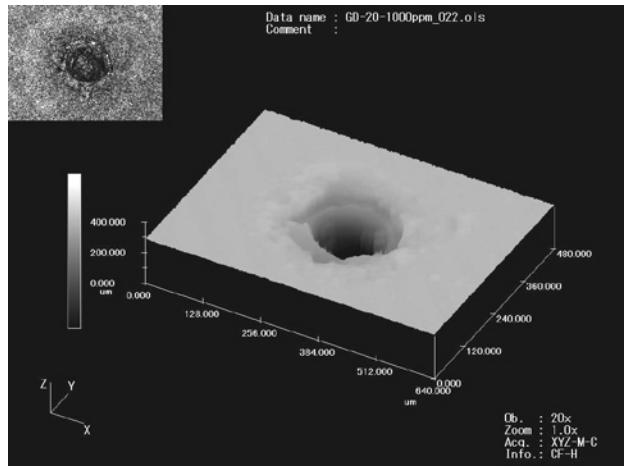


Fig 2 Confocal laser scanning microscope image of the typical crater produced by 5000 shots of laser at 1064nm

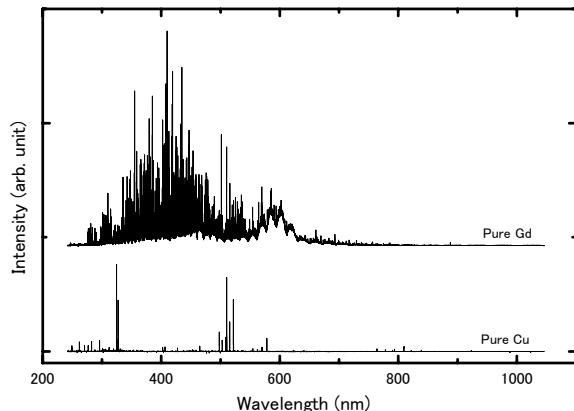


Fig 3 Emission spectra (250-1050 nm range) of pure Gd and pure Cu

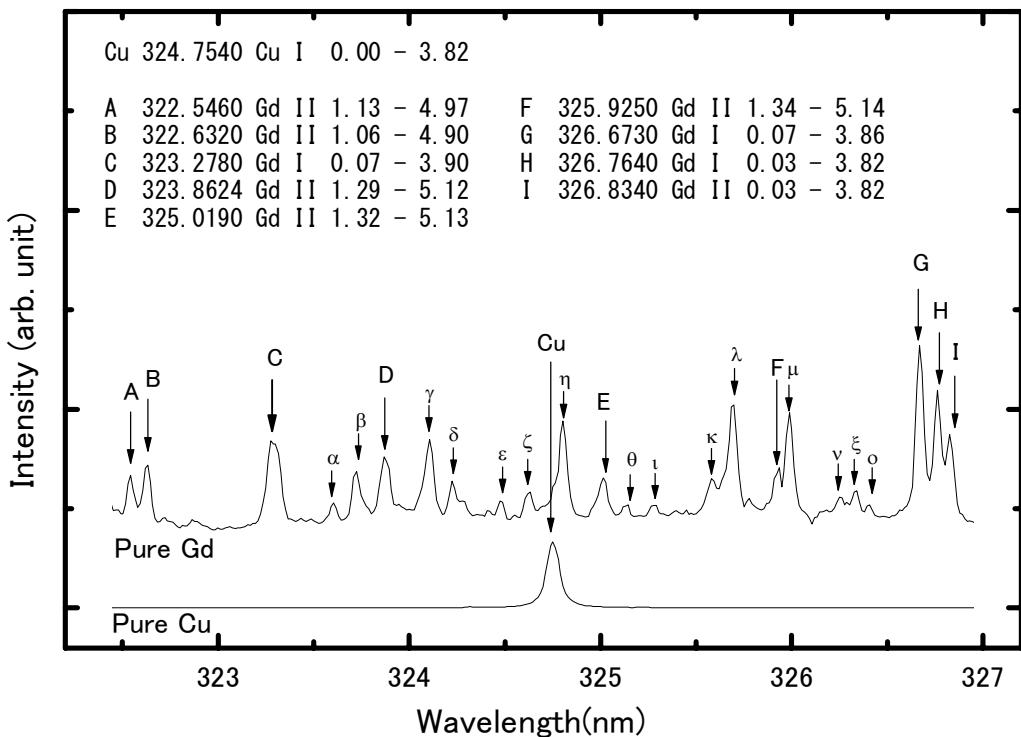
3. 解析及び考察

これら測定したスペクトルを用いて、不純物スペクトルを定量的に評価する手法を確立するために、以下に述べる解析と評価を行った。

(1) 不純物スペクトルの選定

まず、不純物である Cu の検量線と検出下限値を決定するための Cu のスペクトルを選定する。上で述べたように 325nm 付近のスペクトルを解析することによって Gd 中に含まれる Cu を S/N よく検出できる可能性が高いことから、この付近の Gd 及び Cu のスペクトルの解析・同定を行った。Fig 4 は測定した 250~1050nm のスペクトルの中から、着目している 324.754nm の Cu I のスペクトルを中心に約 $\pm 2 \text{ nm}$ の波長域を抽出したスペクトルである。上段が Gd 単体、下段が Cu 単体で、アルファベットは同定した Gd スペクトル、ギリシャ文字は同定が不可能であった Gd のスペクトルである。また、図の上に Gd 及び Cu の同定されたスペクトルの波長(単位: nm)とエネルギー準位(単位: eV)を示した。スペクトルの同定には、スペクトル解析ソフト PLASUS

SpecLine と Center for Astrophysics(CfA)の Atomic and Molecular Physics(AMP) Science Group がインターネットで公開しているデータベース¹⁹⁾を使用した。これらのスペクトルから Cu のスペクトルと重なるように Gd の η スペクトルが見られ、その波長差・波長幅は共に約 0.05nm であることがわかる。これは、分光器の分解能 0.04nm(=325nm/8000 @3pix)と同程度ではあるが、解析によって分離が可能である。



**Fig 4 Emission spectra (322.5-327.0nm region) of pure Gd and pure Cu.
(The spectrum is assigned using the databases of Scientific Division Atomic and Molecular Physics (AMP) on Center for Astrophysics(CfA))**

(2) 母材の基準スペクトルの選定

レーザーブレークダウン発光分光では測定環境やプラズマ発光を集光するコリメートレンズとプラズマ発光との距離などの幾何学配置が測定ごとに微妙に異なることによって、発光強度の観測値が変化する。この発光強度から得られる検量線や検出下限値を、異なる測定条件で得られたスペクトルに適用すると、不純物の濃度に大きな誤差を与えることになる。このような幾何学配置によるスペクトル強度の測定値の違いは、測定されるスペクトルに対して一様に現れることから、適当な母材のスペクトル、例えば不純物のスペクトルの近傍にあって重なり合っていないスペクトル等で規格化することによって取り除くことが可能である。これに対してレーザー強度の変動やレーザー集光レンズから試料までの距離といったレーザー光の集光条件は、レーザー照射エネルギー密度に大きな影響を及ぼす。この違いのためにプラズマの温度、ひいては発光スペク

トル強度も変化する。これは、プラズマ温度の違いにより、各エネルギー準位に存在する原子のポピュレーション(配位密度)が変化するために生じるものであるため、その影響はそのエネルギー準位によって異なる。このためプラズマ温度の影響を考慮した補正を行うためには、不純物のスペクトルを、その上準位のエネルギーと同じ準位エネルギーを持つ母材のスペクトルで規格化する必要がある²⁰⁾²²⁾。この方法は、レーザーブレークダウンプラズマが熱平衡の状態にあると仮定できるときに成り立つ。

レーザーアブレーション後十分に時間が経過しプラズマが冷却され熱平衡にあったと仮定すれば、エネルギー準位 j から i へ遷移する発光スペクトルの強度 I_{ij} はプラズマ温度 T と以下のようない関係を持つ。

$$I_{ij} \propto g_j A_{ij} \exp(-E_j/kT) \quad (1)$$

ここで、 g_j は g 因子、 A_{ij} は遷移確率、 E_j はエネルギー、 k はボルツマン定数である。この式から判る様に発光強度 I_{ij} はプラズマ温度 T に大きく依存する。基準とする母材(Gd)のスペクトル強度を I^{Gd} 、不純物(Cu)のスペクトル強度を I^{Cu} とすると、そのスペクトル強度比 I^{Cu}/I^{Gd} は (1) 式より、次のように表される。

$$\begin{aligned} I_{ij}^{Cu}/I_{kl}^{Gd} &\propto \frac{g_j^{Cu} A_{ij}^{Cu} \exp(-E_j^{Cu}/kT)}{g_l^{Gd} A_{kl}^{Gd} \exp(-E_l^{Gd}/kT)} \\ &\propto \frac{g_j^{Cu} A_{ij}^{Cu}}{g_l^{Gd} A_{kl}^{Gd}} \exp(-(E_j^{Cu} - E_l^{Gd})/kT) \end{aligned} \quad (2)$$

この式から $\angle E (= E^{Cu} - E^{Gd})$ が十分小さければ、例えば $\angle E = 0$ であれば、スペクトル強度比はプラズマ温度 T の影響を全く受けないことがわかる。これは、上で述べたように幾何学配置の影響に加えてプラズマ温度の影響をも排除できることを意味している。しかし、実際、不純物スペクトルの近傍に上準位がまったく同じエネルギーを持つような母材のスペクトルが存在する確率は小さい。このため、エネルギーの近いレベルを持つスペクトルを選定することになる。この選定条件としては、プラズマ温度 T の変化に比べて、スペクトル強度比 I^{Cu}/I^{Gd} の変化が小さいことが必要である。そこで、これを評価するためにプラズマ温度 1K 当たりのスペクトル強度比の変化率 δ を求める。(2)式をプラズマ温度 T で微分し、スペクトル強度比で割ると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{(I_{ij}^{Cu}/I_{kl}^{Gd})} \frac{d(I_{ij}^{Cu}/I_{kl}^{Gd})}{dT} \\ &= \frac{(E_j^{Cu} - E_l^{Gd})}{kT^2} \end{aligned} \quad (3)$$

この式より、スペクトル強度比の変化率 δ はエネルギー差 $\angle E (= E^{Cu} - E^{Gd})$ が小さいほど、そしてプラズマ温度 T が高いほど小さくなることがわかる。ところで、レーザーエネルギー密度は先に走査型共焦点レーザー顕微鏡で観察した結果によれば $8.3 \pm 0.8 \text{ J/cm}^2$ であり、10%程度の変動があることが判っている。従って、プラズマ温度もこの程度の変化があると推察できる。今、プラズマ温度が低いほど変化率 δ は大きくなるので、例えばプラズマ温度 T を 5000K と低く見積

もると、 δ は $4.64 \times 10^{-4} \angle E$ (K^{-1})となる。但し、ボルツマン定数を $k = 8.62 \times 10^5 eV/K$ とした。レーザーエネルギー密度の変化によりプラズマ温度が 10% (500K) 程度の変化をするとすれば、変化率 δ は $0.23 \angle E$ となる。ここで、上準位のエネルギー差 $\angle E$ が 0.1eV 程度のスペクトルを選定すれば、スペクトル強度比の変動は 2.3%となり影響を 1/4 以下にできる。そこで、改めて Fig 4 のスペクトルから、Cu とエネルギーが近い Gd スペクトルを探せば、C (+0.08eV)、G (+0.04eV)、H(±0.00eV)が候補にあがる。ここでは発光強度が強く、エネルギー差が 0.04eV と小さい G を基準スペクトルとして選定することとした。これにより、プラズマ温度の変化による影響は 1%以下になる。なお、C はエネルギー差が大きいことに加え、スペクトル幅が太いことから他のスペクトルと重なっている可能性があるので除外した。また、Gd の一価のイオンのスペクトルである I はイオン化ポテンシャルを考慮すると 6eV 以上のエネルギー差があり、その裾野が重なっている H の変動も大きくなると予想されるため、H も除外した。

(3) スペクトルの規格化とピークフィッティング

上で選定した母材の基準スペクトル G (Gd I : 326.673nm) を用いて規格化したスペクトルを Fig 5 に示す。スペクトルは上段が Cu を添加した Gd のスペクトルで、濃度 0~850ppm のスペクトルを重ねて描いてあり、下段は Cu 単独のスペクトルである。各スペクトルには Fig 4 と同様の指標を表示し、更に、母材の基準スペクトルと不純物についても改めてスペクトル中に示した。上段の Gd の η スペクトルの左隣りに濃度が高くなるにつれてスペクトル強度が強くなる Cu スペクトルを確認することができる。しかし、母材の多くの複雑なスペクトル中に不純物のスペクトルが混在しているため、単独のスペクトルとして発光強度を定量的に評価することは難しい。そこで、不純物である Cu 単独のスペクトルを抽出するため、スペクトルを成分ごとに分解し、

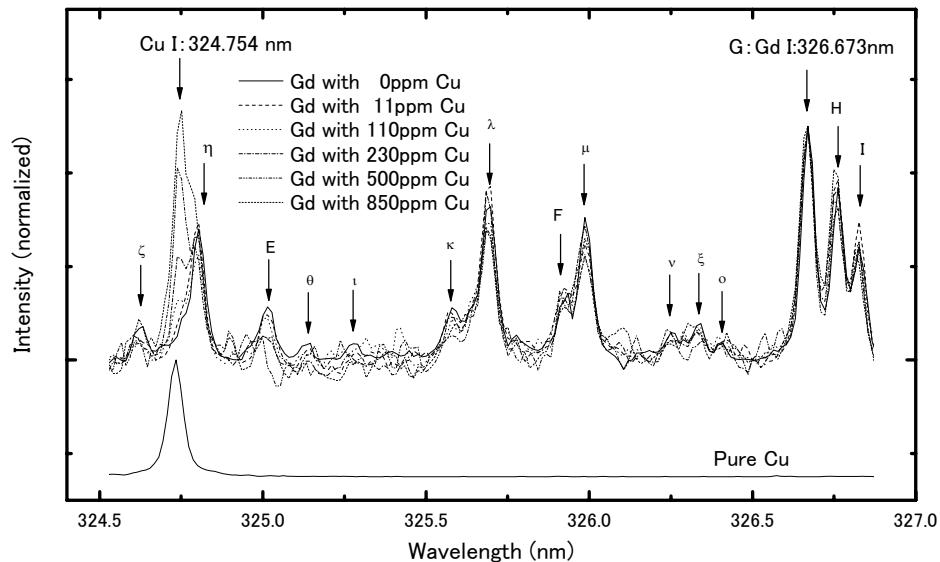


Fig 5 Emission spectra (324.5-327.0nm region) of Gd with Cu (upper) and pure Cu (lower). (The spectra are normalized by the spectrum of Gd I: 326.673nm)

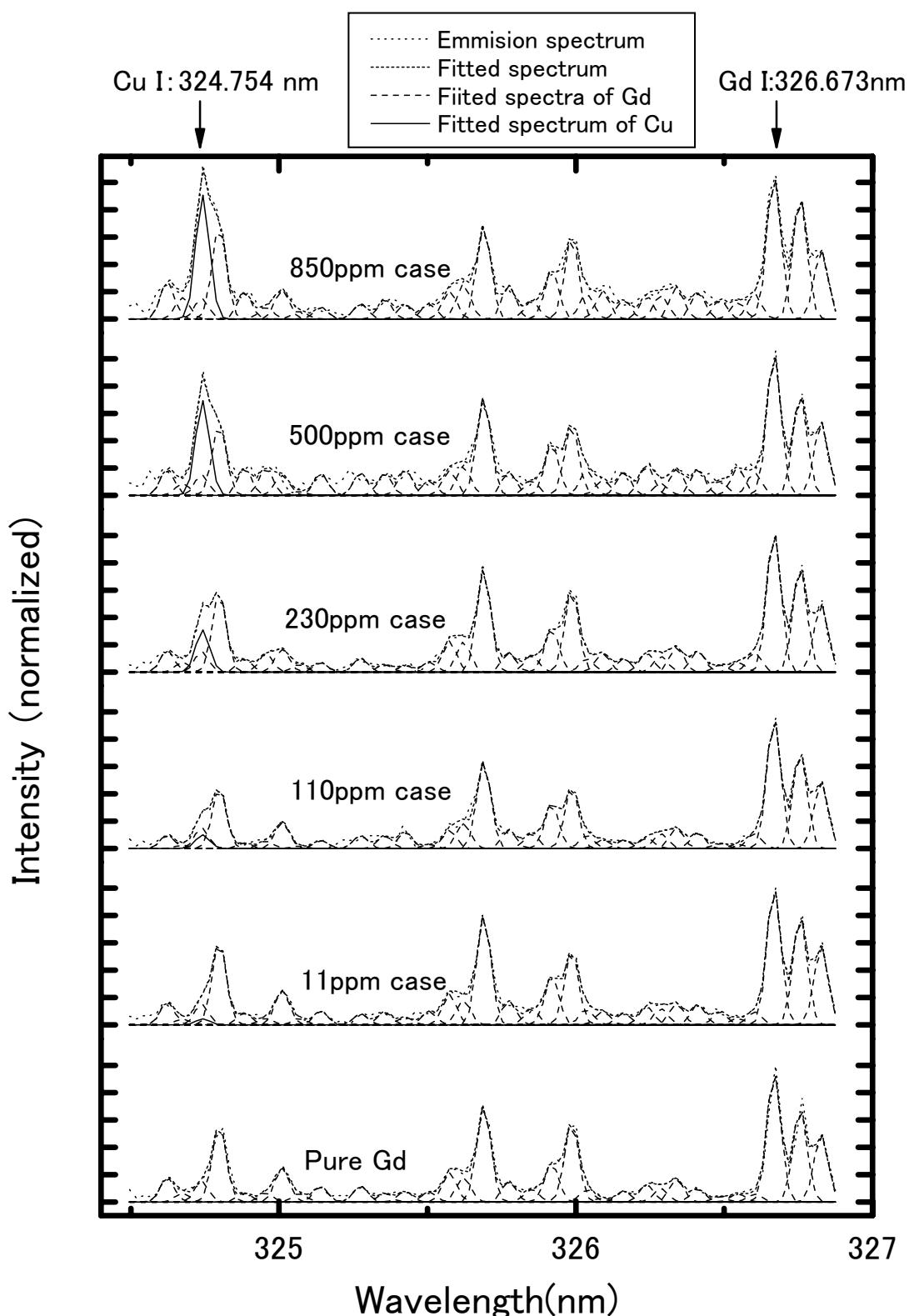


Fig 6 Emission spectra and fitted spectra of Gd with Cu, normalized by Gd 326.673nm spectrum.

その和が実験結果に一致するようスペクトルのピークフィッティングを行った。スペクトルのフィッティングにはデコンボリューションソフト GRAMS/AI を用いた。各スペクトル成分はガウス型関数とした。スペクトルの波長と幅のパラメータは濃度により変化することは無く、全て同じ値であると仮定した。逆に、Cu を含む全てのスペクトル強度は、幾何学配置やプラズマ温度以外のノイズ等のために変化するとした。更に、検出器が冷却 CCD 素子であり、-50°C 程度に冷却されていることから、熱ノイズによる変動は十分小さく、更に暗電流を減算しているために信号は光のみであるとした。以上の仮定により、ベースの持ち上がり等のバックグラウンドを含めて、全てスペクトルによるものであるとし、34 本のスペクトル成分を仮定してフィッティングを行った。従って、フィッティングパラメータは 34 個のスペクトル強度のみである。

フィッティング結果を Fig 6 に示す。図は下から、0~850ppm の Cu を含んだ Gd のスペクトルを示している。Cu スペクトルを実線で、Gd 個別のスペクトルを長い点線で示している。図から短い点線で示したフィッティングスペクトルと測定スペクトルが良く一致し、このフィッティングが妥当であることわかる。更に、0ppm で見られなかった Cu スペクトルが、濃度が高くなるにつれて、発光が強くなることがわかる。

(4) スペクトル強度比からの検量線の算出

上述のようにフィッティングしたスペクトル強度比と試料の濃度から Fig 7 に示すような検量線が得られた。図中のシンボルは、Cu の濃度に対するフィッティングで得られたスペクトル強度比を示し、原点を通る直線はその強度比を線形フィッティングした直線である。また、検量線の直線フィッティング時に得られる誤差から、検量線自身の誤差として、上方 95% 信頼限界と下方 95% 信頼限界の曲線も示した。

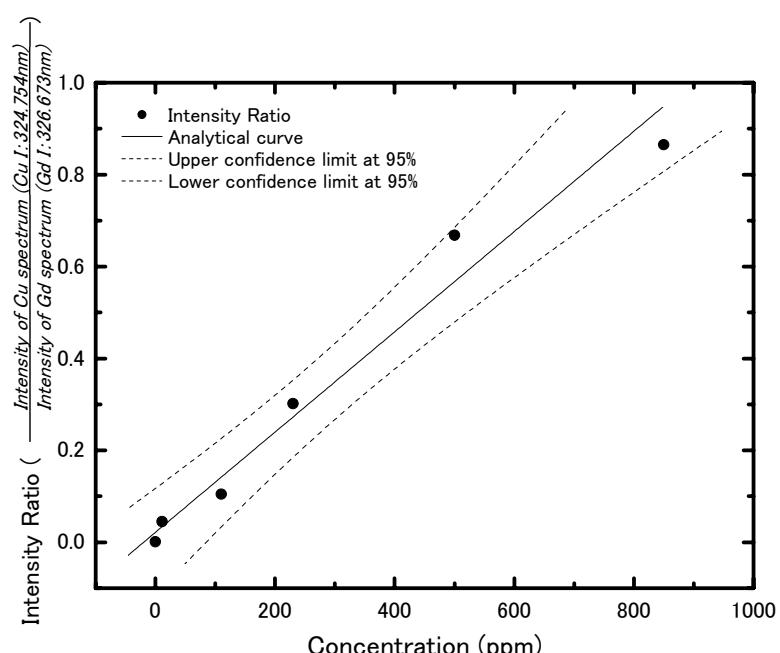


Fig 7 Analytical curve of Concentration of Cu included in Gd.

ここで示した信頼帯は検量線に対するスペクトル強度比の標準偏差を σ として、その誤差を土 2σ でとりプロットした曲線であり、検量線自身の信頼値である。そのため、ノイズなどに埋もれたスペクトルの検出下限値を与えるものではない。従って、別途スペクトルの検出下限値を評価する必要がある。一方、この検量線の傾きが、 $1/886 \text{ ppm}^{-1}$ であることから、以下に示す検量式を得た。

$$\text{Concentration(ppm)} = 886 \times \frac{\text{Intensity of Cu spectrum(CuI } 324.754\text{nm)}}{\text{Intensity of Gd spectrum(Gd I } 326.673\text{nm)}} \quad (4)$$

ところで、レーザーブレークダウン発光分光ではスペクトルの自己吸収により元素組成の濃度が高くなるにつれてスペクトル強度あるいは強度比が飽和することが報告されている^{20),22)-24)}。この傾向の多くは不純物濃度の濃いところであり、不純物濃度が数%以下の低いところでは飽和にいたらず、直線でフィッティングされている²⁵⁾⁻²⁷⁾。自己吸収は一般的に遷移確率が高くプラズマや原子密度が高い場合に強く、逆の場合に弱い。自己吸収を考慮した理論的な解析により、元素濃度が低く自己吸収が弱い場合には、発光強度は濃度に比例し、濃度が高く自己吸収が強い場合には、濃度の平方根に比例することが示され、実験とも良く一致している²⁸⁾⁻³⁰⁾。本測定で得られた 850ppm 以下の不純物濃度の検量線が直線であったことは、これらの解析と矛盾することは無く、本測定領域は自己吸収の少ない領域であったと推察される。

(5) スペクトルの標準偏差からの検出下限値の算出

これまで述べてきたように、プラズマ温度や幾何学配置によるスペクトル強度の違いは、不純物と同じエネルギーから遷移する母材のスペクトルで規格化することにより解消できた。また、Gd のように複雑で多くのスペクトルをもつ物質を母材とする場合、不純物である Cu のスペクトルが Gd スペクトルと重なってしまう場合においても、ある範囲内でその量を定量化することも可能となり、検量線を得ることができた。しかし、得られた検量線の信頼度とは別に、これを用いて評価が可能な濃度下限がどの程度であるかを評価しておくことは、ブレークダウン発光分光分析法においても重要である。通常、検出下限値は不純物スペクトルが出現する波長における母材あるいは最も濃度の低い試料のスペクトル強度を複数回測定し、その標準偏差から求める^{16),23),25),31)}。この場合、統計的に測定回数が増加するにしたがって、その平方根に比例して信頼性が高くなる。しかし、核燃料物質を対象とした分析においては、数百回もの測定をすることは不適当であるし、迅速、簡便さから大きく逸脱してしまう。そこで、我々は、不純物あるいはその波長における母材のスペクトル強度だけではなく、この周囲のスペクトル強度の変動を標準偏差で評価することにより、検出下限値を評価する方法を考えた。

まず、

- ・スペクトル強度の変動が、強度や波長によらず統計的にランダムな変動、即ち正規分布である。

と仮定する。この仮定により、ある特定の波長のスペクトル強度の変動だけではなく、異なる波長の変動も正規分布であるとみなすことができる。従って、この仮定の元で対象とする波長域全体にわたっての標準偏差 σ を求めることができる。ある測定において n 回の測定をするとき、測

定 i における特定の波長 λ のスペクトル強度を $x_{\lambda,i}$ 、その真値(平均値)を m_λ とする。スペクトルの波長 λ を離散的に N 個に分割すれば、波長域全体にわたっての標準偏差 σ は次式で表される。

$$\begin{aligned}\sigma &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{\lambda=1}^N \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\lambda,i} - m_\lambda)^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{\lambda=1}^N \sigma_\lambda^2}\end{aligned}\quad (5)$$

但し、 σ_λ が n 回の測定における波長 λ におけるスペクトル強度の標準偏差、 m_λ がその平均値、であるから、それぞれ、

$$\begin{aligned}\sigma_\lambda &= \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\lambda,i} - m_\lambda)^2} \\ m_\lambda &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\lambda,i}\end{aligned}\quad (6)$$

であらわされる。通常、この σ_λ が検出下限値の指標となる標準偏差として用いられている。従って、(5)式は通常の標準偏差 (6)式を含んでいることから、これを波長全体に拡張したものと考えてよい。

ところで、本手法が成り立つためには上で述べたようにスペクトル強度の変動が、強度や波長によらず、正規分布である必要がある。これは、測定値の変動の頻度が正規分布、即ちガウス関数になることに他ならない。そこで我々が測定した 6 つの試料について各波長における強度比の平均値からのずれ(残差)の出現頻度を評価した。結果を Fig 8 に示す。横軸が残差であり、縦軸が出現頻度である。シンボルが出現頻度であり、実線はそれをガウス関数でフィットしたものである。出現頻度は残差 0 (平均値)

を中心に対称であり、その形に偏りは無く、ほぼガウシアンであることが判る。このことから、我々の測定したスペクトル強度比の変動は、そのスペクトル強度や波長によらず統計的にランダムであり正規分布していることから、先の仮定が成立していることが確かめられた。従って、(5)式により標準偏差を求めることができる。

この方法により、標準偏差を求めると 0.0406 となった。スペクトル強度比の変動が標準偏差の 2 倍(2σ)あるとすれば、これより小さいスペクトルは変動に埋もれて判別がで

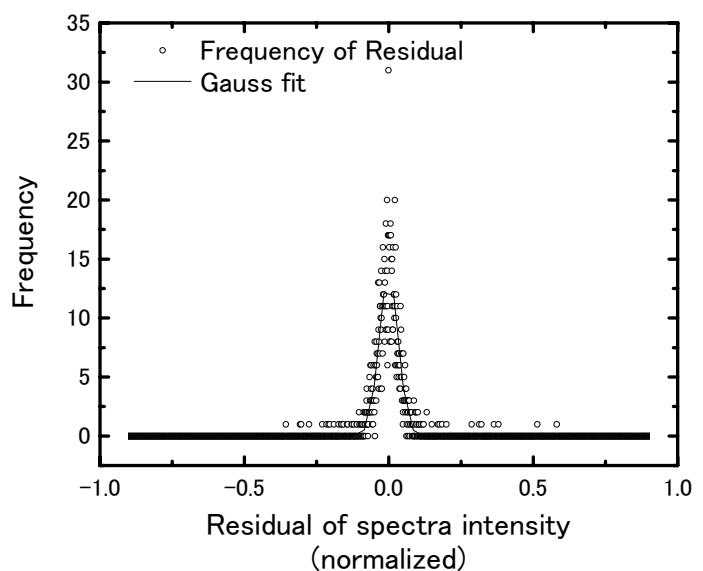


Fig 8 Distribution of the residuals of the spectra intensity.

きない。従って、スペクトル強度比として 2σ を(4)式に代入することにより、検出下限値として 71.9 ppm を得ることができた。参考として、式(6)にあたる波長ごとの標準偏差を測定スペクトルと共に示した図を Fig 9 に示す。図は上から、測定した Gd スペクトル、Cu 単体のスペクトル、Gd スペクトルの波長ごとの標準偏差である。標準偏差のピークが Cu のスペクトルのピークと一致しているのは、不純物を含んだ 6 種の Gd 試料の Cu 濃度が異なるために、標準偏差として現れたためである。このように、ある波長においてスペクトル強度の特に大きな変動があれば、図のような波長ごとの標準偏差にピークとして現れる。

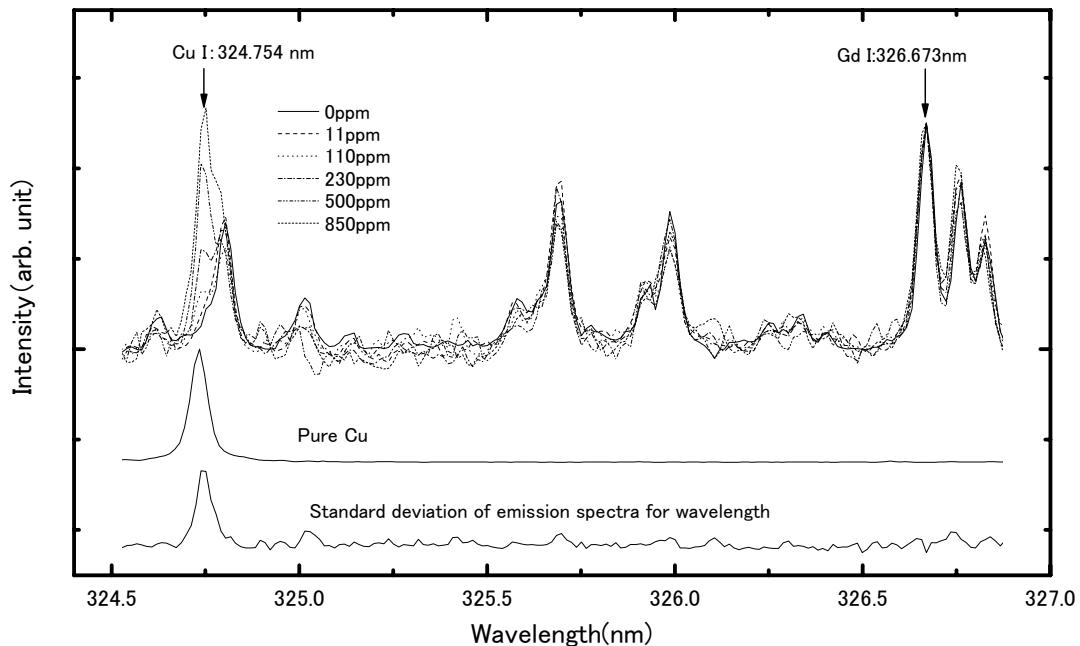


Fig 9 Standard deviation of emission spectra

4. 検証

上述の結果、不純物と同じエネルギーから遷移する母材のスペクトルで規格化することによりプラズマ温度や幾何学配置に起因するスペクトル強度の変動を相殺でき、更に、スペクトル強度の変動の標準偏差から検出下限値を求められることが判った。これらの結果が妥当であることを、エネルギー 5mJ/pulse の 2 倍高調波(532nm)の Nd : YAG レーザー光を使用した試験で検証した。

実験方法は先と同様で、試料は Sample3、

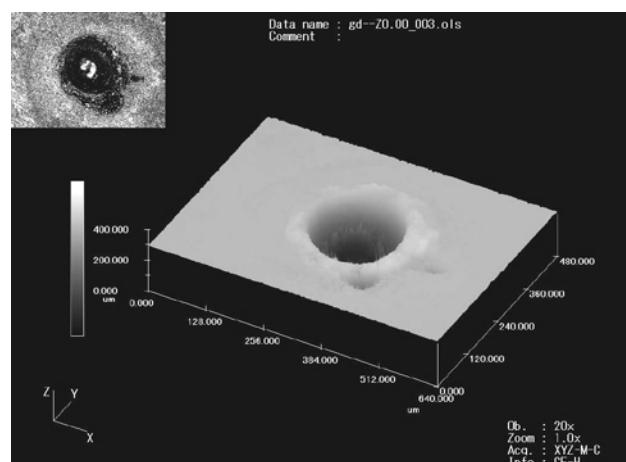


Fig 10 Confocal laser scanning microscope image of the typical crater produced by 1000 shots of laser at 532nm

4、5 を使用し、1000shot のレーザーを積算した。先の実験と異なる条件を Table 2 に示す。なお、本検証実験においては光学系の配置その他、数値で現れないような多くの実験条件が異なっている。2 倍高調波でアブレーションされたクレーターの観察例を Fig 10 に示す。スケールは先の Fig 2 と同じである。画像解析の結果、クレーター半径は $113 \pm 12 \mu\text{m} (\pm 2\sigma)$ であり、レーザーエネルギー密度は $12.4 \pm 1.3 \text{J/cm}^2$ と計算され、先の実験の 1.5 倍程度のエネルギー密度であった。一方、アブレーションによる蒸発体積は $5.0 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ 、蒸発質量は約 $40 \mu\text{g}$ (40ng/pulse) となった。レーザーエネルギー密度が 1.5 倍になったが、1 ショット当たりの蒸発質量はそれ以上の 4 倍になっていることがわかる。また、Fig 11 に検証実験で得られたスペクトルを規格化して示す。図の指標その他は Fig 4 と同一である。

Table 2 Experimental condition for verification

| | |
|---------------------|--|
| Laser | Q-switched Nd-YAG laser (Brilliant Ultra / Big Sky Laser) |
| Wavelength | 532nm |
| Energy | 5.0mJ/pulse |
| Spectrometer | Echelle Spectrograph (ARYELLE / LTB) |
| Number of integrate | 1000 |
| Samples | Gadolinium metal containing impurities |
| Sample3 (A) | 110ppm/Cu |
| Sample4 (B) | 230ppm/Cu |
| Sample5 (C) | 500ppm/Cu |

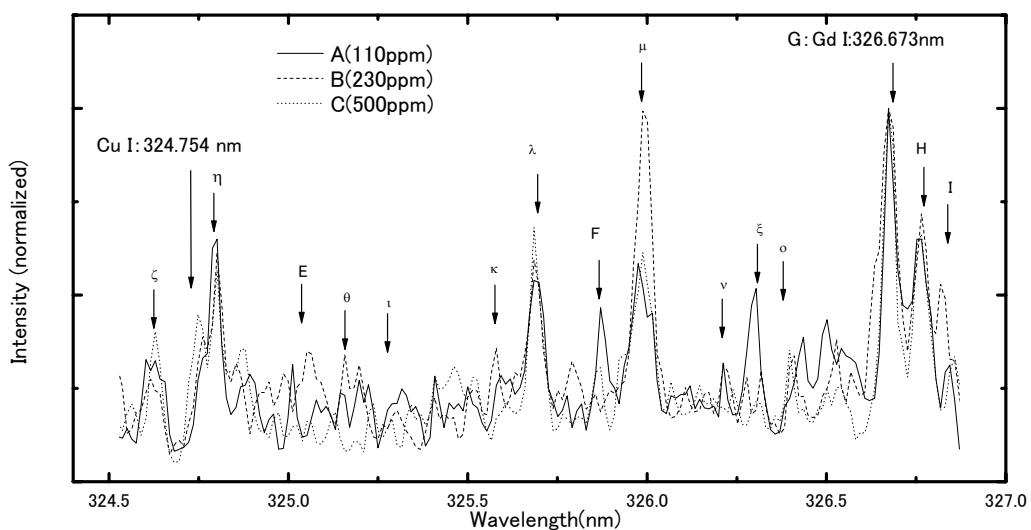


Fig 11 Emission spectra (324.5-327.0nm region) for verification.

先の実験に比較して積算回数が1/5と少ないため、多少S/Nが悪いが、Cuスペクトルを確認することができる。これらのスペクトルを上と同様の方法で解析を行い、Fig 7の検量線上にプロットした図をFig 12に示す。白丸で示したシンボルが、532nmのレーザーを使用した検証結果であり、先の検量直線上に乗り、そのばらつきも95%信頼限界以内であることが判る。更に検出下限値に近い110ppmも検出できていることがわかる。

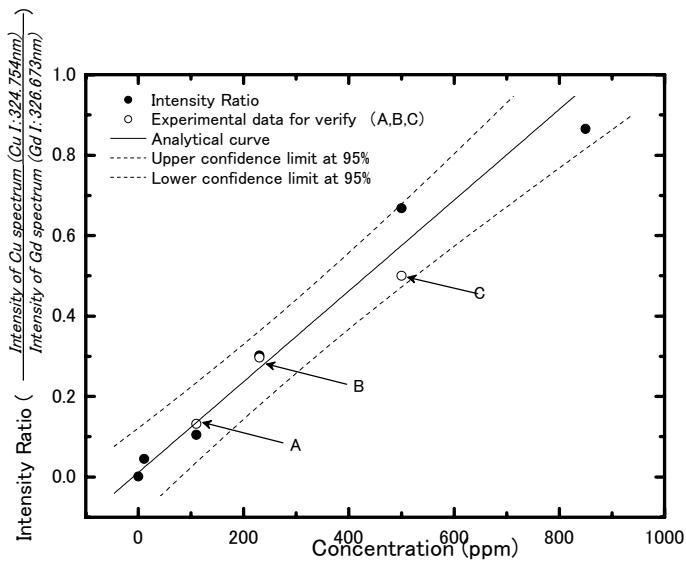


Fig 12 Analytical curve with the data for verification.

5. 結言

GdにCuを不純物として混入させた模擬試料を用いて、母材の複雑なスペクトルに混在した不純物スペクトルから、その濃度を定量的に評価するための分析手法について検討した。その結果、

- 1) スペクトル強度の測定ごとの違いは、不純物のスペクトルと波長が近く、かつ、その上準位と同程度(0.1eVの範囲)の準位からの母材のスペクトル強度で規格化することにより、プラズマ温度変化が10%程度あっても3%程度に減少できることを明らかにした。
- 2) 母材のスペクトルに混在した不純物スペクトルをピークごとに分割し、その加算値を実験結果と比較するピークフィッティング法により評価した。1)による母材のスペクトル強度との比と不純物濃度から、不純物濃度に対する検量線を得た。
- 3) スペクトル強度の波長に対する標準偏差から、スペクトル強度計測の波長ごとの揺らぎを評価できることを示した。この標準偏差と2)で得られた検量線から検出下限を評価した結果、Gd中のCuについて測定した本実験においては、検出下限として71.9ppm(95%信頼値)を得た。
- 4) レーザー光強度と波長を変えた異なる条件で同じ試料の分光試験を実施し、2)で得られた検量線と比較した結果、よく一致することが確認され、本手法の妥当性が検証できた。

今後、ウランを母材とした不純物分析に本手法を適用し、その有用性を検証していくとともに、核燃料物質中の不純物分析における問題点を明らかにする。

謝辞

本報告書をまとめるにあたって多くの助言を頂きました、レーザー物質制御研究グループの大場弘則氏、計画管理室の渡部和男氏に深く感謝いたします。また使用した試料の不純物濃度を分析していただいた計画管理室の伊藤光雄氏、上野隆氏に感謝いたします。

本報告は、旧電源開発促進対策特別会計法及び特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成18年度及び平成19年度「低除染TRU燃料の非破壊・遠隔分析技術開発」の成果です。

参考文献

- 1) Special issue for the LIBS. Spectrochim Acta, B 56 pp.565-1034 (2001)
- 2) Special issue for the LIBS. Spectrochim Acta, B 57 pp.1107-1247 (2002)
- 3) Special issue for the LIBS. Spectrochim Acta, B 60 pp.877-1242 (2005)
- 4) 義家亮：“レーザ誘起破壊プラズマ発光分析法と燃焼排ガス中ダストのオンライン分析技術”
までりあ、43 p.201 (2004).
- 5) Ryo Yoshiie, Ai Kojima, Shigeyuki Uemura, Makoto Nishimura, Shinji Kambara and Hiroshi Moritomi: “Monitoring of Volatile Cadmium in Flue Gas from the Waste Incineration Process Using LIBS”, J. Chem. Eng. Jpn. 38 p.528 (2005).
- 6) 每田充宏、濱田智広、桑子彰：“レーザブレークダウン分光法による堆肥分析装置” 東芝レビュー Vol.60 No.11 p.45 (2005).
- 7) 安田剛大、葛谷幹夫：“レーザー誘起プラズマ発光分光分析法によるプラスチック中の鉛の定量” 分析化学 54 p.637 (2005).
- 8) S. Nakamura, Y. Ito, K. Sone, H. Hiraga and K. Kaneko: “Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses”, Anal. Chem. 68 p.2981(1996).
- 9) 内田祐、桑子彰、小長井主税、前田克治：“ダブルパルスレーザー誘起ブレークダウン分光法による水中ナトリウムの高感度検出” 分析化学 52 p.425 (2003).
- 10) 上田真三、田中知、長崎晋也、長谷川秀一、門信一郎、木村貴海 他：“地下水におけるコロイドの In-Situ レーザ計測に関する技術開発(平成13～15年度)” 革新的実用原子力技術開発費補助事業報告書.
- 11) 大高雅敏、林田均：“レーザー誘起ブレークダウン分光法を用いたナトリウムエアロゾル見地に関する研究” サイクル機構技報 18 p.23 (2003).
- 12) 若井田育夫、赤岡克昭、大場正規、宮部昌文、丸山庸一郎、仁木秀明：“レーザー光を用いた核燃料物質の非接触分析技術開発；(1) ブレークダウン分光とアブレーション共鳴分光(研究開発の目的と概要)” 日本原子力学会 2008 年春の学会 予稿集 E-11
- 13) 大場正規、丸山庸一郎、赤岡克昭、宮部昌文、若井田育夫：“レーザー光を用いた核燃料物質の非接触分析技術開発；(2) ブレークダウン発光特性とレーザー二重照射の効果” 日本原子力

学会 2008 年春の学会 予稿集 E-12

- 14) 赤岡克昭、丸山庸一郎、大場正規、宮部昌文、若井田育夫; “レーザー光を用いた核燃料物質の非接触分析技術開発 ; (3) ガドリニウムに添加した不純物のブレークダウン発光分光分析”
日本原子力学会 2008 年春の学会 予稿集 E-13
- 15) 宮部昌文、大場正規、赤岡克昭、丸山庸一郎、若井田育夫; “レーザー光を用いた核燃料物質の非接触分析技術開発 ; (4) アブレーション共鳴吸収分光によるガドリニウム同位体の識別”
日本原子力学会 2008 年春の学会 予稿集 E-14
- 16) P. Fichet, P. Mauchien and C. Moulin: “Spectrosc.Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown” , Ap.l. spectroscopy, 53 p.1111 (1999).
- 17) W. Pietsch, A. Petit, A. Briand: “Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results” , Spectrochim Acta, B 53 p.751 (1998).
- 18) Coleman A. Smith, Max A. Martinez, D. Kirk Veirs and David A. Cremers: “Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma” , Spectrochim Acta, B 57 p.929 (2002).
- 19) Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics: (online) “CFA Scientific Divisions: AMP: Databases”
<http://cfa-www.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html> (accessed 2008/08/01)
- 20) C.M. Davies, H.H. Telle, D.J. Montgomery and R.E. Corbett: “Quantitative analysis using remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)” , Spectrochim Acta, B 50 p.1059 (1995)
- 21) I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos, F. Roubani-Kalantsopoulou and M. Kompitsas: “Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy” , Spectrochim Acta, B 56 p.671 (2001)
- 22) J.O. Caceres, J. Tornero Lopez, H.H. Telle and A. Gonzalez Urena: “Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy” , Spectrochim Acta, B 56 p.831 (2001)
- 23) Kenneth J. Grant, George L. Paul and James A. O’neill: “Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy” , Ap.l. spectrosc 45 p.701 (1991)
- 24) L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi and E.B. Vadas: “Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy” , Spectrochim Acta, B 57 p.1131 (2002)
- 25) C. Geertsen, J.-L. Lacour, P. Mauchien and L. Pierrard: “Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples” , Spectrochim Acta, B 51 p.1403 (1996)
- 26) Aaron S. Ep.Ier, David A. Cremers, Donald D. Hickmott, Monty J. Ferris and Aaron C. Koskelo: “Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy” , Ap.l. spectrosc 50 p.1175 (1996)
- 27) A. Uhl, K. Loebe and L. Kreuchwig: “Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy” , Spectrochim Acta, B 56 p.795 (2001)
- 28) C. Aragon, J. Bengoechea and J.A. Aguilera: “Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas” , Spectrochim Acta, B 56 p.619 (2001)
- 29) J.A. Aguilera, J. Bengoechea and C. Aragon: “Ap.lication of a particle separation device to reduce

inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry” , Spectrochim Acta, B 58 p.221 (2003)

- 30) C. Aragon, F. Penalba and J.A. Aguilera: “Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma” , Spectrochim Acta, B 60 p.879 (2005)
- 31) A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans and J. Wright: “Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy” , Spectrochim Acta, B 56 p.821 (2001)

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

| 基本量 | SI 基本単位 | |
|-------|---------|-----|
| | 名称 | 記号 |
| 長さ | メートル | m |
| 質量 | キログラム | kg |
| 時間 | 秒 | s |
| 電流 | アンペア | A |
| 熱力学温度 | ケルビン | K |
| 物質量 | モル | mol |
| 光度 | カンデラ | cd |

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

| 組立量 | SI 基本単位 | |
|-----------|--------------|--------------------|
| | 名称 | 記号 |
| 面積 | 平方メートル | m ² |
| 立体積 | 立方メートル | m ³ |
| 速さ, 速度 | メートル毎秒 | m/s |
| 加速度 | メートル毎秒毎秒 | m/s ² |
| 波数 | メートル | m ⁻¹ |
| 密度(質量密度) | キログラム毎立法メートル | kg/m ³ |
| 質量体積(比体積) | 立法メートル毎キログラム | m ³ /kg |
| 電流密度 | アンペア毎平方メートル | A/m ² |
| 磁界の強さ | アンペア毎メートル | A/m |
| (物質量)の濃度 | モル毎立方メートル | mol/m ³ |
| 輝度 | カンデラ毎平方メートル | cd/m ² |
| 屈折率 | (数の)1 | 1 |

表5. SI 接頭語

| 乗数 | 接頭語 | 記号 | 乗数 | 接頭語 | 記号 |
|------------------|-----|----|-------------------|------|----|
| 10 ²⁴ | ヨタ | Y | 10 ⁻¹ | デシ | d |
| 10 ²¹ | ゼタ | Z | 10 ⁻² | センチ | c |
| 10 ¹⁸ | エクサ | E | 10 ⁻³ | ミリ | m |
| 10 ¹⁵ | ペタ | P | 10 ⁻⁶ | マイクロ | μ |
| 10 ¹² | テラ | T | 10 ⁻⁹ | ナノ | n |
| 10 ⁹ | ギガ | G | 10 ⁻¹² | ピコ | p |
| 10 ⁶ | メガ | M | 10 ⁻¹⁵ | フェムト | f |
| 10 ³ | キロ | k | 10 ⁻¹⁸ | アト | a |
| 10 ² | ヘクト | h | 10 ⁻²¹ | ゼット | z |
| 10 ¹ | デカ | da | 10 ⁻²⁴ | ヨクト | y |

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

| 組立量 | SI 組立単位 | | |
|-----------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------|
| | 名称 | 記号 | 他のSI単位による表し方 |
| 平面角 | ラジアン ^(a) | rad | $m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$ |
| 立体角 | ステラジアン ^(a) | sr ^(c) | $m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$ |
| 周波数 | ヘルツ | Hz | s^{-1} |
| 圧力, 応力 | ニュートン | N | $m \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| エネルギー, 仕事, 熱量 | パスカル | Pa | $m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 功率, 放射束 | ジュール | J | $N \cdot m$ |
| 電荷, 電気量 | ワット | W | $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 電位差(電圧), 起電力 | クーロン | C | J/s |
| 静電容量 | ボルト | V | W/A |
| 電気抵抗 | アラード | F | C/V |
| コンダクタンス | オーム | Ω | V/A |
| 磁束密度 | ウェーバー | Wb | $V \cdot s$ |
| 磁束密度 | テスラ | T | Wb/m^2 |
| インダクタンス | ヘンリー | H | $kg \cdot s^2 \cdot A^{-1}$ |
| セルシウス温度 | セルシウス度 ^(d) | °C | Wb/A |
| 光束 | ルーメン | lm | $cd \cdot sr^{(c)}$ |
| (放射性核種)の放射能 | ルクス | lx | lm/m^2 |
| 吸収線量, 質量エネルギー | ベクレル | Bq | J/kg |
| 放射分率, カーマ | グレイ | Gy | $m^2 \cdot s^{-2}$ |
| 線量当量, 周辺線量当量 | シーベルト | Sv | J/kg |
| 方向性線量当量, 個人線量当量 | シーベルト | Sv | $m^2 \cdot s^{-2}$ |

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

| 組立量 | SI 組立単位 | | |
|-----------------|-------------------|-------------------------|--|
| | 名称 | 記号 | SI 基本単位による表し方 |
| 粘度 | パスカル秒 | Pa · s | $m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$ |
| 力のモーメント | ニュートンメートル | N · m | $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 表面張力 | ニュートン每メートル | N/m | $kg \cdot s^{-2}$ |
| 角速度 | ラジアン每秒 | rad/s | $m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$ |
| 角加速度 | ラジアン每平方秒 | rad/s ² | $m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$ |
| 熱流密度, 放射照度 | ワット每平方メートル | W/m ² | $kg \cdot s^{-3}$ |
| 熱容量, エントロピー | ジュール每ケルビン | J/K | $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ |
| 質量熱容量(比熱容量) | ジュール每キログラム | J/(kg · K) | $m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ |
| 質量エンタルピー | 毎ケルビン | | |
| 質量エネルギー(比エネルギー) | ジュール每キログラム | J/kg | $m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ |
| 熱伝導率 | ワット每メートル每ケルビン | W/(m · K) | $m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$ |
| 体積エネルギー | ジュール每立方メートル | J/m ³ | $m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$ |
| 電界の強さ | ボルト每メートル | V/m | $m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$ |
| 体積電荷 | クーロン每立方メートル | C/m ³ | $m^{-3} \cdot s \cdot A$ |
| 電気変位 | クーロン每平方メートル | C/m ² | $m^{-2} \cdot s \cdot A$ |
| 誘電率 | フアラド每メートル | F/m | $m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$ |
| 透磁率 | ヘンリー每メートル | H/m | $m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$ |
| モルエネルギー | ジュール每モル | J/mol | $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$ |
| モルエンタルピー | ジュール每モル | J/(mol · K) | $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ |
| モル熱容量 | ビン | C/kg | $kg^{-1} \cdot s \cdot A$ |
| 照射線量(X線及びγ線) | クーロン每キログラム | C/kg | $kg^{-1} \cdot s \cdot A$ |
| 吸収線量率 | グレイ每秒 | Gy/s | $m^2 \cdot s^{-3}$ |
| 放射強度 | ワット每ステラジアン | W/sr | $m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$ |
| 放射輝度 | ワット每平方メートル每ステラジアン | W/(m ² · sr) | $m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$ |

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

| 名称 | 記号 | SI 単位による値 |
|------|------|---|
| 分 | min | 1 min=60s |
| 時 | h | 1h = 60 min = 3600 s |
| 日 | d | 1 d=24 h=86400 s |
| 度 | ° | $1^\circ = (\pi/180) \text{ rad}$ |
| 分 | , | $1' = (1/60)^\circ = (\pi/10800) \text{ rad}$ |
| 秒 | " | $1'' = (1/60)' = (\pi/648000) \text{ rad}$ |
| リットル | l, L | $1l = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3$ |
| トン | t | $1t = 10^3 \text{ kg}$ |
| ネーベル | Np | $1Np = 1$ |
| ベル | B | $1B = (1/2) \ln 10 (Np)$ |

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|----------|----|--|
| 電子ボルト | eV | $1eV = 1.60217733(49) \times 10^{-19} J$ |
| 統一原子質量単位 | u | $1u = 1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$ |
| 天文単位 | ua | $1ua = 1.49597870691(30) \times 10^{11} m$ |

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|----------|-----|---------------------------------------|
| 海里 | 里 | 1 海里=1852m |
| ノット | ト | 1 ノット=1 海里每時=(1852/3600)m/s |
| アーチル | a | $1a = 1 dam^2 = 10^2 m^2$ |
| ヘクタール | ha | $1 ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2$ |
| バール | bar | $1 bar = 0.1 MPa = 100 hPa = 10^5 Pa$ |
| オングストローム | Å | $1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m$ |
| バーン | b | $1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2$ |

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|--------|-----|---|
| エルグ | erg | $1 erg = 10^{-7} J$ |
| ダイナ | dyn | $1 dyn = 10^{-5} N$ |
| ボアズ | P | $1 P = 1 dyn \cdot s/cm^2 = 0.1 Pa \cdot s$ |
| ストークス | St | $1 St = 1 cm^2/s = 10^{-4} m^2/s$ |
| ガウス | G | $1 G = 10^{-4} T$ |
| エルステッド | Oe | $1 Oe = \frac{1}{4\pi} (1000/4\pi) A/m$ |
| マクスウェル | Mx | $1 Mx = 10^{-8} Wb$ |
| スチール | sb | $1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2$ |
| ホルト | ph | $1 ph = 10^4 lx$ |
| ガル | Gal | $1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2$ |

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

| 名称 | 記号 | SI 単位であらわされる数値 |
|-----------|---------|---|
| キュリ | Ci | $1 Ci = 3.7 \times 10^{10} Bq$ |
| レントゲン | R | $1 R = 2.58 \times 10^{-4} C/kg$ |
| ラド | rad | $1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy$ |
| レム | rem | $1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv$ |
| X線単位 | IX unit | $1 IX unit = 1.002 \times 10^{-4} nm$ |
| ガンマ | γ | $1 \gamma = 1 nT = 10^{-9} T$ |
| ジャニスキー | Jy | $1 Jy = 10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$ |
| フェルミ | fm | $1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m$ |
| メートル系カラット | | $1 metric carat = 200 mg = 2 \times 10^{-4} kg$ |
| トル | Torr | $1 Torr = (101.325/760) Pa$ |
| 標準大気圧 | atm | $1 atm = 101.325 Pa$ |
| カラリ | cal | |
| ミクロ | μ | $1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$ |

