

J A E R I - M
91-142

PUREXプロセスにおけるNpイオン分析技術のための
レーザー誘起光音響分光システムの開発

1991年9月

木原 武弘・藤根 幸雄・前田 光・松井 哲也^{*}
深澤 哲生^{*}・坂上 正治^{*}・池田 孝志^{*}・北森 武彦^{**}

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1991

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株原子力資料サービス

PUREX プロセスにおける Np イオン分析技術のための
レーザー誘起光音響分光システムの開発

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

木原 武弘・藤根 幸雄・前田 充・松井 哲也*
深澤 哲生*・坂上 正治*・池田 孝志*・北森 武彦**

(1991年8月9日受理)

PUREX プロセスにおける Np イオン分析のためのレーザー誘起光音響分光法 (LIPAS) のシステムの開発を行っている。本システムは光源に YAG レーザー励起色素レーザー、検出器として圧電素子 (PZT) を持つフロー型のセル及びデジタルストレージオシロスコープを用いる信号処理系からなる。

Np イオンの模擬物質として用いた Nd (III) の分析において、検出限界吸収係数は $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ であり、検出限界濃度は $4.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ であった。これらの値は本システムが吸光光度法よりも二桁高感度であることを示している。

本システムを硝酸溶液中の Np (V) の分析に応用した。PZT を酸の腐食から防ぐために表面をポリ塩化ビニルで被覆した。検出限界吸収係数は $3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ であり、検出限界濃度は $1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ であった。これらの値は、吸光光度法よりも二桁低い値であった。

Np イオンの光音響シグナルは、共存するウランイオンにより増幅される。その増幅度は溶液の比熱に反比例することが知られている。Np-ウラン共存溶液の Np (V) のシグナルは、ウランの比熱と Np 単独溶液の Np (V) の光音響シグナルとの積に良く一致することが分かった。ウラン共存下 Np (V) の検出限界濃度は $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ であった。このことはこの LIPAS システムは PUREX プロセス中で Np (V) イオンを定量できることを示している。

LIPAS システムのプロセス分析技術としての適用性も考察した。

Development of a Laser Induced Photoacoustic
Spectroscopy System for Analytical Technique
of Np Ion in the PUREX Process

Takehiro KIHARA, Sachio FUJINE, Mitsuru MAEDA
Tetsuya MATSUI*, Tetsuo FUKASAWA*, Masaharu SAKAGAMI*
Takashi IKEDA* and Takehiko KITAMORI**

Department of Fuel Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 8, 1991)

A new system of laser induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS) has been developed for Np ions in PUREX process. The LIPAS system is composed of a YAG laser driven dye laser, a flow type cell with piezoelectric transducer (PZT) and digital storage oscilloscope.

In the case of neodymium analysis, which was used as a simulant for Np ion, the detection limit absorptivity was $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ and the detection limit concentration was $4.4 \times 10^{-6} \text{ M}$. These values show that the sensitivity of the present LIPAS system is two orders higher than that of spectrophotometry.

The system has been applied to analyze Np(V) in nitric acid. In order to protect PZT from corrosion, the surface of PZT was coated with poly-vinyl chloride. The detection limit absorptivity was $3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ and the detection limit concentration was $1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ for the system. These values are two orders lower than that of spectrophotometry.

The photoacoustic (PA) signal of Np(V) ions is amplified by co-

* Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd.,

** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo

existing uranium ions, Magnitude of the amplification was reported to be inversely proportional to the specific heat of solution. It was found that the signal intensity of Np(V) in the Np-U solution agrees well with the multification product of specific heat of uranium and the PA signal of Np(V) for Np solution without uranium. The detection limit concentration of Np(V) for Np-U solution was 2.5×10^{-6} M. This value indicates that the LIPAS system is able to determine Np(V) ions in PUREX process.

The feasibility of the LIPAS system is studied for analytical technique of PUREX process.

Keywords: Laser, Photoacoustic Spectroscopy (PAS), PUREX, Neptunium

目 次

1. はじめに	1
2. 光音響分光法の原理	1
3. LIPAS 装置	3
3.1 装置の構成	3
3.2 分析セル	3
3.3 光 源	4
3.4 信号処理系	5
4. 実験結果及び考察	6
4.1 硝酸ネオジム(Ⅲ)水溶液による測定条件の最適化	6
4.2 3M 硝酸中 Np(V) の分析	7
4.3 3M 硝酸中 U(VI) 共存下での Np(V) の分析	8
5. 耐腐食性及び高感度化の検討	10
5.1 PZT の耐腐食性	10
5.2 分析性能向上の検討	11
6. LIPAS の研究開発例	12
7. 再処理プロセス分析技術への適用性の検討	14
7.1 プロセス分析技術としての必要条件	14
7.2 光ファイバー	15
7.3 近赤外域への応用	16
7.4 耐放射線性	18
8. まとめ	18
謝 辞	19
参考文献	20

Contents

1. Introduction	1
2. Principle of Photoacoustic Spectroscopy	1
3. Equipment	3
3.1 Arrangement of the Equipment	3
3.2 Analytical Cell	3
3.3 Light Source	4
3.4 Signal Processing System	5
4. Results and Discussion	6
4.1 Optimization of Analytical Condition using Neodymium (III) Nitrate Solution	6
4.2 Analysis of Neptunium (V) in 3M Nitric Acid	7
4.3 Analysis of Neptunium (V) in the Presence of Uranium in 3M Nitric Acid	8
5. Studies of Corrosion Resistance and Improvement of Sensitivity	10
5.1 Corrosion Resistance of PZT	10
5.2 Improvement of Sensitivity	11
6. Research Activities of LIPAS in Foreign Countries	12
7. Feasibility Study for Analytical Technique of Reprocessing	14
7.1 Requirement for the Process	14
7.2 Optical Fiber	15
7.3 Application to Near Infrared Range	16
7.4 Radiation Resistance	18
8. Conclusion	18
Acknowledgements	19
References	20

1. はじめに

再処理プロセスの中で TRU イオンはさまざまな酸化状態を取り、それらの複雑な酸化還元反応とリン酸トリブチル (TBP) への抽出特性の違いのためプロセス内へ拡散する。またその生成量が Pu や FP に比べ少ないため、極低濃度 (10^{-4} M 以下) で分散することが知られている。これらイオンの挙動を把握し、さらに制御するためには、プロセス内の各ステージにおけるイオンに対し極低濃度まで測定でき、しかもオンライン分析の可能な分析技術が必要となる。

ただ単に濃度測定のみを考えるなら、放射能分析や ICP 等優れた分析方法が幾つか挙げられる。しかしこれらの多くは元素分析であり、イオン毎の選択的分析を行おうとするならばイオン交換、抽出、化学分離等の前処理を考慮に入れなければならず、オンライン分析は難しくなる。

レーザー誘起光音響分光法 (LIPAS : Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy) は、再処理プロセス中の TRU イオンの選択的高感度分析の可能性を持った分析法であり、オンラインモニターとしての適用も期待される。

本研究では、再処理プロセスにおけるオンライン分析技術の開発を目的として、TRU の中でも再処理プロセスにおいてしばしば問題となるネプツニウム (V) の分析実験を行った結果を報告する。また、実験結果を基に LIPAS システムの再処理プロセスへの適応性についても考察した。

2. 光音響分光法の原理

光により励起された物質が基底状態に緩和する過程には、蛍光やリン光を放出する輻射緩和過程と、熱を放出する無輻射緩和過程、そして酸化還元等の光化学反応過程の 3 つがある。この 3 つの過程は量子収率や物質の状態等によって決まるが、このうち光音響分光法の測定原理を成すものは、無輻射緩和過程である。この無輻射緩和過程を経て媒質に放出された熱によって、熱が拡散した領域が熱膨張し、圧力、密度等の物理量が変化する。そこで光を断続的に照射するこれらの物理量も断続的に変化し、特に断続的な圧力変化は音源となり、音響波、即ち光音響信号が発生する。この光音響信号の強度が吸光係数に比例することを利用した分光法が光音響分光法 (PAS : photoacoustic spectroscopy) である⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。従って、吸収した光のエネルギーが酸化還元等の反応に消費されたり、リン光や蛍光として放出する他の 2 つの過程が起こる場合、光音響分光法の適用は難しくなる。PAS のうち特にレーザーを光源に用いている場合、LIPAS (laser induced photoacoustic spectroscopy)⁽⁴⁾ または、LPAS (laser photoacoustic spectroscopy)⁽⁵⁾、或いは laser-induced photoacoustic spectroscopy と呼ぶことが多い。本報告では LIPAS と称することにする。

本研究で対象にしている再処理プロセス中の TRU イオンの場合、対象となる試料は液体であ

1. はじめに

再処理プロセスの中で TRU イオンはさまざまな酸化状態を取り、それらの複雑な酸化還元反応とリン酸トリブチル (TBP) への抽出特性の違いのためプロセス内へ拡散する。またその生成量が Pu や FP に比べ少ないため、極低濃度 (10^{-4} M 以下) で分散することが知られている。これらイオンの挙動を把握し、さらに制御するためには、プロセス内の各ステージにおけるイオンに対し極低濃度まで測定でき、しかもインライン分析の可能な分析技術が必要となる。

ただ単に濃度測定のみを考えるなら、放射能分析や ICP 等優れた分析方法が幾つか挙げられる。しかしこれらの多くは元素分析であり、イオン毎の選択的分析を行おうとするならばイオン交換、抽出、化学分離等の前処理を考慮に入れなければならず、インライン分析は難しくなる。

レーザー誘起光音響分光法 (LIPAS : Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy) は、再処理プロセス中の TRU イオンの選択的高感度分析の可能性を持った分析法であり、インラインモニターとしての適用も期待される。

本研究では、再処理プロセスにおけるインライン分析技術の開発を目的として、TRU の中でも再処理プロセスにおいてしばしば問題となるネプツニウム (V) の分析実験を行った結果を報告する。また、実験結果を基に LIPAS システムの再処理プロセスへの適応性についても考察した。

2. 光音響分光法の原理

光により励起された物質が基底状態に緩和する過程には、蛍光やリン光を放出する輻射緩和過程と、熱を放出する無輻射緩和過程、そして酸化還元等の光化学反応過程の 3 つがある。この 3 つの過程は量子収率や物質の状態等によって決まるが、このうち光音響分光法の測定原理を成すものは、無輻射緩和過程である。この無輻射緩和過程を経て媒質に放出された熱によって、熱が拡散した領域が熱膨張し、圧力、密度等の物理量が変化する。そこで光を断続的に照射するとこれらの物理量も断続的に変化し、特に断続的な圧力変化は音源となり、音響波、即ち光音響信号が発生する。この光音響信号の強度が吸光係数に比例することを利用した分光法が光音響分光法 (PAS : photoacoustic spectroscopy) である⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。従って、吸収した光のエネルギーが酸化還元等の反応に消費されたり、リン光や蛍光として放出する他の 2 つの過程が起こる場合、光音響分光法の適用は難しくなる。PAS のうち特にレーザーを光源に用いている場合、LIPAS (laser induced photoacoustic spectroscopy)⁽⁴⁾ または、LPAS (laser photoacoustic spectroscopy⁽⁵⁾)、或いは laser-induced photoacoustic spectroscopy と呼ぶことが多い。本報告では LIPAS と称することにする。

本研究で対象にしている再処理プロセス中の TRU イオンの場合、対象となる試料は液体であ

ることから以下 LIPAS による液体試料の分析法について述べる。

模式的に示した円筒状光音響セルの軸方向断面図を Fig. 2.1 に示す。液体試料をセルに充填し、中心軸に沿って励起光を入射する。試料は励起光を吸収し、そのエネルギーは無輻射緩和過程によって熱エネルギーとして放出される。その結果、励起光が通過する領域の熱膨張が生じる。励起光を、例えば、Fig. 2.1 のようにパルス状にすると、光を照射している間に媒質は元の状態に戻る。従ってパルス状励起光の照射によりパルス状の光音響信号が発生する。媒質（例えば水、硝酸）そのものも光を吸収し光音響信号を発生するので、測定物質（例えば TRU イオン）から発生する光音響信号は媒質と測定物質からの寄与が重なりあった音響波となる。Fig. 2.1 に記している窓からの信号は、光が通過する窓材の光吸収によって発生する光音響信号で、試料からの信号よりも先に検出される。

発生した光音響信号はセルの中央部に取り付けられた円筒状の圧電素子で検出する。液体中で発生した光音響信号を圧電素子で検出するのは、古くから PAS に用いられてきたマイクロホンを検出器として用いる場合と比較して、直接溶液と接触させることができるために音響インピーダンスのマッチングが良く、高感度に信号を検出できるためである。

液中において発生する光音響信号の強度については既に理論的に解析されている。この理論では、光音響信号の強度を光が通過する領域を音源とした強制振動の波動方程式により記述し、フーリエ変換、グリーン関数等を用いた解析手法による光音響信号強度の一般解が得られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。励起光にパルス光源（出力 E [J]、パルス幅 τ [sec]）を用いた場合において、パルス幅が 10 [nsec] 程度の時は、そのパルス幅 τ と媒質中の音速 V （水の場合 1500 [m/sec]）との積 $V\tau$ は 10^{-2} [mm] オーダーとなり、レーザービーム半径（数 mm）より十分小さくなる。この時レーザー光によって熱せられた領域が膨張するのはレーザー光の照射後になるため、光音響信号の強度 $\langle P \rangle$ [N/m²] の取扱いは簡単になり、

$$\langle P \rangle = \frac{\beta V^2}{C_p} \cdot \frac{E}{2 \pi r_0^2} \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^{1/2} \cdot \alpha(\lambda) \quad (2-1)$$

と表される⁽⁴⁾⁽⁹⁾。ここで、 β は等温膨張係数 [K^{-1}]、 C_p は定圧比熱 [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]、 V は媒質中の音速 [m/sec]、 r_0 は励起光半径 [m]（ガウシアンビームと仮定）、 r は励起光中心から観測点までの距離 [m]、 $\alpha(\lambda)$ は波長 λ における試料の吸収係数 [m^{-1}] である。この吸収係数は、

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \quad (2-2)$$

と表される。ここで、 $\varepsilon(\lambda)$ は波長 λ における試料のモル吸光係数 [$M^{-1}m^{-1}$] で、 C は試料濃度 [M] である。 $(2-1)$ 、 $(2-2)$ 式に示すように、得られる光音響信号強度は試料の濃度及び光源の出力に比例することから、定量分析が可能であり、また、励起光出力を高めることによって高感度化が可能であることが分かる。吸光法は試料溶液と参照溶液の透過光の比を取るため光源の強度に依存しないが、LIPAS は吸収された光のエネルギーを音響波として捉えるため光源の強度に比例する。従って、励起光源にレーザー光等の高輝度光源を用いることにより、従来の吸光法よりも著しく高い感度を得ることができる。さらに、光音響信号強度がモル吸光係

数に比例することから、励起光の波長毎に測定を行い光音響スペクトルを得ることにより、試料の同定が可能である。一般に液体試料の光音響スペクトルはブロードなため、2種以上混在した場合の同定は困難な場合が多い。しかしながら TRU イオンの場合には $5f$ 軌道電子の内殻遷移に基づく鋭い吸収ピークを有するという特徴があり⁽¹⁰⁾、イオンの価数別の同定ができるという利点がある。

以上のように LIPAS は高感度な分析手法であり、かつ、TRU に対してイオン毎に同定可能な優れた分析手法となることが期待される。

3. LIPAS 装置

3.1 装置の構成

実験で用いた LIPAS システムの装置の構成を Fig. 3.1 に示す。装置の構成は大きく分けて、光源、分析セル及び信号処理系の3つから成る。

光源であるパルスレーザーから発振された励起光をビームスプリッターによりフォトダイオードへ向かう光と、ビーム整形のための光学レンズを経て光音響セル（PA セル）へ向かう光の二つに分ける。前者はフォトダイオードで検出し、信号処理系とレーザーの発振を同期させるためのトリガ信号として用いている。また励起光モニターとして、励起光出力の変動が光音響信号に与える影響を補正するためにも用いている。後者は光学レンズでビーム径を調整し PA セルを通過した後、励起光の散乱を防ぐためビームストッパーへ導く。信号処理については、まず PA セルで検出した微弱な光音響信号をプリアンプにより増幅し、続いてフィルターでノイズ周波数成分を取り除いた後、積分器であるデジタルストレージオシロスコープで記録する信号処理系を用いた。

3.2 分析セル

本実験に用いたセルを Fig. 3.2 に示す。このセルは励起光直径 $0.2 \text{ mm} \phi$ の CW レーザー（Continuous Wave Laser）、励起光波長 488 nm 、そして溶媒をキシリントンとした条件について最適化されたものを基本設計として、セル径 $9.0 \text{ mm} \phi$ 、セル長 100 mm とした⁽¹¹⁾。図示するようにこのセルは長さ 50 mm の石英ガラスと検出器である圧電素子で円筒部分を形成し、光学精度 $\lambda/10$ の光学窓で試料溶液を封じる構造となっており、全体をステンレスのカバーで固定することにより電磁ノイズや機械的ノイズを極力低減するようにした。また、石英ガラス部に付属しているノズルにより試料の入れ替えが連続的に行えるフロー型セルとなっている点も特徴の一つである。励起光はセルの円筒部分の中心軸に沿って通過する。

検出器には圧電素子のうち圧電効果が大きい PZT（ジルコン-チタン酸鉛系セラミックス： $\text{Pb}_{2-x}(\text{Zr}, \text{Ti})_x\text{O}_3$ ）を用いた。圧電素子とは、機械的応力を加えると応力に比例した電気分

数に比例することから、励起光の波長毎に測定を行い光音響スペクトルを得ることにより、試料の同定が可能である。一般に液体試料の光音響スペクトルはブロードなため、2種以上混在した場合の同定は困難な場合が多い。しかしながら TRU イオンの場合には $5f$ 軌道電子の内殻遷移に基づく鋭い吸収ピークを有するという特徴があり⁽¹⁰⁾、イオンの価数別の同定ができるといえる利点がある。

以上のように LIPAS は高感度な分析手法であり、かつ、TRU に対してイオン毎に同定可能な優れた分析手法となることが期待される。

3. LIPAS 装置

3.1 装置の構成

実験で用いた LIPAS システムの装置の構成を Fig. 3.1 に示す。装置の構成は大きく分けて、光源、分析セル及び信号処理系の3つから成る。

光源であるパルスレーザーから発振された励起光をビームスプリッターによりフォトダイオードへ向かう光と、ビーム整形のための光学レンズを経て光音響セル（PA セル）へ向かう光の二つに分ける。前者はフォトダイオードで検出し、信号処理系とレーザーの発振を同期させるためのトリガ信号として用いている。また励起光モニターとして、励起光出力の変動が光音響信号に与える影響を補正するためにも用いている。後者は光学レンズでビーム径を調整し PA セルを通過した後、励起光の散乱を防ぐためビームストッパーへ導く。信号処理については、まず PA セルで検出した微弱な光音響信号をプリアンプにより増幅し、続いてフィルターでノイズ周波数成分を取り除いた後、積分器であるデジタルストレージオシロスコープで記録する信号処理系を用いた。

3.2 分析セル

本実験に用いたセルを Fig. 3.2 に示す。このセルは励起光直径 $0.2 \text{ mm} \phi$ の CW レーザー (Continuous Wave Laser), 励起光波長 488 nm , そして溶媒をキシリソウとした条件について最適化されたものを基本設計として、セル径 $9.0 \text{ mm} \phi$, セル長 100 mm とした⁽¹¹⁾。図示するようにこのセルは長さ 50 mm の石英ガラスと検出器である圧電素子で円筒部分を形成し、光学精度 $\lambda/10$ の光学窓で試料溶液を封じる構造となっており、全体をステンレスのカバーで固定することにより電磁ノイズや機械的ノイズを極力低減するようにした。また、石英ガラス部に付属しているノズルにより試料の入れ替えが連続的に行えるフロー型セルとなっている点も特徴の一つである。励起光はセルの円筒部分の中心軸に沿って通過する。

検出器には圧電素子のうち圧電効果が大きい PZT (ジルコン-チタン酸鉛系セラミックス : $\text{Pb}_{2-x}(\text{Zr}, \text{Ti})_x\text{O}_3$) を用いた。圧電素子とは、機械的応力を加えると応力に比例した電気分

極を生じて電界が発生し（正効果），逆に電界を加えて電気分極を起こさせると電界に比例した歪みを生ずる性質（逆効果）を有しているものである。圧電素子として良好な性質を有する PZT は圧電セラミックスの一種であり，圧電セラミックスとは強誘電性セラミックスが分極処理されたものを指す。Fig. 3.3 に分極処理の概念図を示す⁽¹²⁾。分極前の強誘電性セラミックスは，数 μm 程の厚みを持つ分域に分かれており，この分域の各々が自発分極している。矢印は分極の方向を示しているが，未分極の状態では各分極の自発分極とそれによって生じる圧電効果は交互に打ち消しあって全体としての圧電性はない。しかし，外部からある値以上の電界を加える操作（分極操作）を行うと，結晶軸が全部揃った單一分極の結晶となり，全体としての圧電性を示すようになる。

PZT は焼結性が良く，分極も比較的容易で充分な分極が可能なため，高い圧電定数を持っている圧電素子であり，液体試料の光音響分析に適した検出器として広く使用されている。

本実験に用いた PZT（東北金属製，N-21）の構造を Fig. 3.4 に示す。この PZT は内径 9 mm ϕ ，外径 11 mm ϕ ，長さ 20 mm の円筒形であり，その表面は図示した絶縁部（A）（B）を除き金でコーティングを施し，+に分極されている。この PZT の呼吸方向の共振周波数及び反共振周波数は，それぞれ 102 kHz 及び 126 kHz である。試料溶液封入時に液漏れを防ぐため，石英ガラスと直接接する部分（絶縁部（A）及びその反対側）との間にテフロンパッキング（内径 9 mm ϕ ，外径 11 mm ϕ ，厚さ 0.5 mm）を挟むこととした。

3.3 光 源

本研究で対象にしている TRU イオンは可視から近赤外域にかけて特徴的な鋭い吸収が存在する。これら TRU イオンを効率良く測定するためには，少なくとも 400 ~ 1300 nm をカバーできる光源が必要である。本実験に用いた光源は，パルス YAG レーザー（米国 Quantel 社製，YAG 580-10）に色素レーザー（同社製，TDL-50）とラマンシフター（同社製，RS-2-IR）を加えたシステムを用いた。このシステムの特性を Table 3.1 に示す。

YAG レーザーの第 2 高調波または第 3 高調波を励起光として色素レーザーに入射する場合，目的とする波長に対応する色素を選ぶことにより 400 ~ 750 nm の光を発振することができ，例えはその出力は 617.0 nm において最大 36 mJ/pulse であった。色素レーザーにはミキシングユニットも付属しており，YAG レーザーの基本波（1064 nm）と色素レーザーより発振する光（入射光 λ_i nm）を組み合わせることにより次式

$$\lambda_m [\text{nm}] = (1/1064 + 1/\lambda_i)^{-1} \quad (3-1)$$

に従って，入射光よりも短波長の光を得ることができ，300 ~ 750 nm をカバーすることができる。

また，ラマンシフターでは水素ガスを用いて次式

$$S1 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{ii} - 4155 \quad (3-2)$$

$$S2 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{ii} - 4155 \times 2 \quad (3-3)$$

$$AS1 \text{ [cm}^{-1}] = \lambda_{11} + 4155 \quad (3-4)$$

$$AS2 \text{ [cm}^{-1}] = \lambda_{11} + 4155 \times 2 \quad (3-5)$$

に従って、ストークス線を得ることができる。ここで S_1 及び S_2 は、それぞれ第1及び第2ストークス線 [cm^{-1}]， AS_1 及び AS_2 はそれぞれ第1及び第2反ストークス線 [cm^{-1}] であり， λ_{11} はラマンシフターへの入射光 [cm^{-1}] である。反ストークス線は入射光波長よりも短波長の光が得られるが、色素レーザーはその波長範囲をカバーでき、出力も強いので反ストークス線の利用価値は少ない。ストークス線を効率良く発振するためには最適な水素ガス圧があり、第1ストークス線の場合 6 kg/cm^2 ，第2ストークス線の場合 30 kg/cm^2 を必要とする。例えば 1220 nm の光を発振したい場合、 605.81 nm を入射光として第2ストークス線を取り出せば良い。このラマンシフターにより $700 \sim 2000 \text{ nm}$ の光を発振することができる。

従ってこのレーザーシステム全体としては、 $300 \sim 2000 \text{ nm}$ の波長域をカバーできることになる。

3.4 信号処理系

PAセルで検出した光音響信号は非常に微弱であるため、まず初めにプリアンプ（NF回路設計ブロック社製，model-5305）で増幅する。これにより光音響信号だけでなく、ノイズも同時に増幅されることになる。特に電源からのラインノイズやセル形状に起因するヘルムホルツ共鳴等の低周波成分を除くため、フィルター（NF回路設計ブロック社製，F-628 B）により $100 \sim 200 \text{ kHz}$ の信号成分のみを取り出している。この周波数域は実験的に求めたものである。

フィルターを通った光音響信号は同伴してきたノイズに埋もれており、光音響信号をノイズから回復するためには積分器等を用いてアベレージングを行いランダムに発生するノイズを0に収束させる必要がある。当初積分器としてボックスカーテンテグレーターを用いていたが、サンプリング速度が光音響波に比べて遅く Fig. 3.5 に示すように、エイリアシング（aliasing）⁽¹³⁾ が起こり波形を正確に再現できないことが分かった。ボックスカーテンテグレーターのサンプリング周波数は最速のもので 80 kHz であり、 100 kHz を越える光音響波を捕らえるにはナイキスト・シャノンの定理⁽¹³⁾ から、少なくとも 400 kHz 以上のサンプリング周波数を持つ装置が必要と考えられる。そこで積分器としてデジタルストレージオシロスコープ（オランダ Philips 社製，PM 3320 A，以下 DSO）を用いて、アベレージングを行うこととした。

DSO は、サンプリング周波数 250 MHz ，2チャンネルのオシロスコープであり、入力信号のディジタイズを行い内部メモリに記録して画面に表示する装置である。また四則、微積分、FFT（Fast Fourier Transform），振幅ヒストグラム等の演算、パルス幅、周波数、位相等の時間測定、カーソル間の最大値・最小値、絶対値等の測定の他に信号のセーブやアベレージング等の信号解析機能を持っている。DSO のアベレージングは次式によって計算される。

$$V_N = V_{N-1} + (V_S - V_{N-1}) / C_t \quad (3-6)$$

ここで V_N は N 回目の表示値、 V_S は最新の入力信号であり、 C_t は定数で $2, 4, 8, 16,$

32, 64 の何れかから選択できる。実験では $C_t = 16$ で行った。DSO はカウント機能が無いため積算回数を制御することはできない。そのため測定時間を別に計りながら、アベレージングの開始・停止を行う必要がある。実験は測定時間を 50 秒として行ったが、DSO は一秒間に 10 もの波形を取り込み演算しているため、積算回数を全く同じにすることは難しい。しかし約 500 回もの積算回数において、1 秒程度の差は測定結果にはほとんど影響は無いと思われる。

Photo. 1 にこのシステムで観測された水の光音響波を示す。この写真より始めにレーザー光が PA セルに入射したときに発生する窓からの信号が見られ、続いて光音響波が現れだいに減衰していく波形であることが分かる。またこのときの光音響波は約 120 kHz の周波数成分を持っていることが分かった。光音響波の測定は、この波形の最大振幅 S_0 [mV] を測定することとした。

前述した Fig. 3.1 に示したフォトダイオードで検出した信号もトリガ信号としてだけではなく、DSO でアベレージングを行いその最大値 S_L [mV] を測定することとした。 S_L はレーザー出力の変動を表し、この値により光音響信号を規格化するために、次式

$$S = S_0 / S_L \quad (3-7)$$

によって計算される値を光音響信号 S [-] とした。

4. 実験結果及び考察

4.1 硝酸ネオジム (III) 水溶液による測定条件の最適化

LIPAS システムにおける測定条件を最適化し、本システムの性能を評価するため、ランタノイドの一つである硝酸ネオジム ($Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) を試料として分析を行うこととした。この希土類元素は、4f 軌道電子構造が TRU の 5f 軌道と良く似ているため TRU と同様に可視域から近赤外域にかけて鋭い吸収ピークをいくつも持つと言う特徴があり、TRU の模擬物質としてしばしば用いられる。その中でも Nd を選択した理由は、後述する Np (V) の可視域での吸収ピーク (617 nm) に比較的近い波長に吸収ピーク (575.2 nm) を有するため、色素レーザーの色素を同系 (ローダミン系) で発振できるからである。

Fig. 4.1 に Nd (III) の吸収スペクトルを示す。分析に応用した吸収ピークは 575.2 nm であり、この波長における吸光度計 (日立製作所製、U-3410) による検量線を Fig. 4.2 に示す。またこのとき求めたモル吸光係数は $7.20 [M^{-1}cm^{-1}]$ であり吸光法による検出限界濃度は $8.6 \times 10^{-4} [M]$ であった。

本 LIPAS システムを用いて Nd (III) を分析試料として得られた検量線を Fig. 4.3, 4.4 及び 4.5 に示す。これらは、レーザー出力の異なる条件での実験結果で、それぞれ 5 mJ/pulse, 11 mJ/pulse 及び 16 mJ/pulse の出力で行った。これらを見るとレーザー出力が大きくなるに従って直線性が失われる傾向が見られる。光音響信号は、(2-1) 式によれば励起光出力に比例し

32, 64 の何れかから選択できる。実験では $C_t = 16$ で行った。DSO はカウント機能が無いため積算回数を制御することはできない。そのため測定時間を別に計りながら、アベレージングの開始・停止を行う必要がある。実験は測定時間を 50 秒として行ったが、DSO は一秒間に 10 もの波形を取り込み演算しているため、積算回数を全く同じにすることは難しい。しかし約 500 回もの積算回数において、1 秒程度の差は測定結果にはほとんど影響は無いと思われる。

Photo. 1 にこのシステムで観測された水の光音響波を示す。この写真より始めてレーザー光が PA セルに入射したときに発生する窓からの信号が見られ、続いて光音響波が現れしだいに減衰していく波形であることが分かる。またこのときの光音響波は約 120 kHz の周波数成分を持っていることが分かった。光音響波の測定は、この波形の最大振幅 S_0 [mV] を測定することとした。

前述した Fig. 3.1 に示したフォトダイオードで検出した信号もトリガ信号としてだけではなく、DSO でアベレージングを行いその最大値 S_L [mV] を測定することとした。 S_L はレーザー出力の変動を表し、この値により光音響信号を規格化するために、次式

$$S = S_0 / S_L \quad (3-7)$$

によって計算される値を光音響信号 S [-] とした。

4. 実験結果及び考察

4.1 硝酸ネオジム (III) 水溶液による測定条件の最適化

LIPAS システムにおける測定条件を最適化し、本システムの性能を評価するため、ランタノイドの一つである硝酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を試料として分析を行うこととした。この希土類元素は、4f 軌道電子構造が TRU の 5f 軌道と良く似ているため TRU と同様に可視域から近赤外域にかけて鋭い吸収ピークをいくつも持つと言う特徴があり、TRU の模擬物質としてしばしば用いられる。その中でも Nd を選択した理由は、後述する Np (V) の可視域での吸収ピーク (617 nm) に比較的近い波長に吸収ピーク (575.2 nm) を有するため、色素レーザーの色素を同系 (ローダミン系) で発振できるからである。

Fig. 4.1 に Nd (III) の吸収スペクトルを示す。分析に応用した吸収ピークは 575.2 nm であり、この波長における吸光度計 (日立製作所製、U-3410) による検量線を Fig. 4.2 に示す。またこのとき求めたモル吸光係数は $7.20 [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ であり吸光法による検出限界濃度は $8.6 \times 10^{-4} [\text{M}]$ であった。

本 LIPAS システムを用いて Nd (III) を分析試料として得られた検量線を Fig. 4.3, 4.4 及び 4.5 に示す。これらは、レーザー出力の異なる条件での実験結果で、それぞれ 5 mJ/pulse, 11 mJ/pulse 及び 16 mJ/pulse の出力で行った。これらを見るとレーザー出力が大きくなるに従って直線性が失われる傾向が見られる。光音響信号は、(2-1) 式によれば励起光出力に比例し

て大きくなるが、試料の吸光度が 10^{-3} [abs.] を超えると光音響信号が飽和する恐れがあると言わわれている。しかしこの場合最も高い濃度の試料でも 1.66×10^{-3} [abs.] (2.31 M) でありここで言う飽和ではないようである。なぜならもし飽和であるならば、検量線は濃度が高くなるに従って直線から外れてくるような曲線を描くはずであるからである。ここでは光が強すぎるために多光子吸収や試料溶液の対流等が起こり、結果的に直線性が失われたのではないかと思われる。Stumpe 等⁽¹⁰⁾は、レーザー出力が強すぎると多光子吸収、化学反応、ガス発生など光音響信号に好ましくない現象が観測され、彼らの装置では $0.8 \sim 3.0\text{ mJ/pulse}$ が最適であったと報告している。そこで以後の実験はレーザー出力を約 5 mJ/pulse として行うこととした。本 LIPAS システムと吸光法について検出限界の比較を行い、その結果を Table 4.1 に示す。表中の検出限界の計算方法は、IUPAC で定義されている計算方法⁽¹⁴⁾に基づいている。 $k = 2$ として計算しているので、この検出限界値の信頼度は 95.45 % である。ここでは溶媒である水の信号も含まれているため、試料濃度が薄くなるに従って検量線の直線性が失われてくる。その検量線の直線性の信頼度が 95.45 % の試料濃度を検出限界としている。また、検出限界吸収係数 α_L [cm^{-1}] は、検出限界濃度にその物質のモル吸光係数 ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] を乗じた値であり、測定物質に依存しなくなるので異なる分析装置の性能を比較するのに都合の良い値である。

この表を見ると LIPAS の検出限界吸収係数は 3.1×10^{-5} [cm^{-1}] と吸光法のそれよりも二桁高感度であることが分かる。Ewart 等 Harwell のグループ⁽¹⁾により 0.1 M 塩酸中 Am (III) の LIPAS による分析結果が報告されており、その検出限界濃度は 2×10^{-8} [M] であったとしている。彼らの言う検出限界濃度とここで言う C_L とは異なると思われるが、Am (III) のモル吸光係数に 1.0 M 過塩素酸中のおよそ 400 [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]⁽¹⁵⁾ を適用して α_L を求めると 8×10^{-6} [cm^{-1}] となり本システムの方が少し劣っているが、必要最低限の性能は得られていると思われる。

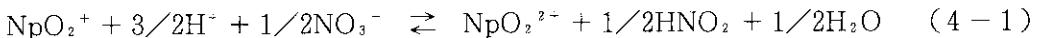
続いて光音響スペクトルについて検討を行った。得られた Nd (III) の光音響スペクトルを Fig. 4.6 に示す。ここでの光音響信号は、3.4 項で述べたレーザー出力の補正是行っていない。これは、用いたフォトダイオードの出力が入射波長により大きく変動したためであり、レーザー出力を $4 \sim 5\text{ mJ/pulse}$ の範囲でのみ実験を行った。比較のため吸光法で得られた Nd (III) の吸収スペクトルを Fig. 4.6 とスケールが同じになるようにして Fig. 4.7 に示す。レーザー出力の変動の補正を行っていないのでまだ完全とは言えないが、両者のスペクトルのピークトップや肩の位置、そして全体の形等は良く似ている。

4.2 3 M 硝酸中 Np (V) の分析

本システムを再処理で使用する 3 M 硝酸水溶液中 Np (V) の分析への応用を検討した。このとき、PZT の組成物のセラミックス自身が硝酸により腐食される問題が生じた。詳細は 4.4 項で述べるが、PZT と酸との接触を防ぐため、PZT の表面を軟質ポリ塩化ビニルでコーティングすることとした。以下は、軟質ポリ塩化ビニルでコートした PZT を用いた実験結果である。

Np (V) の可視域の吸収スペクトル及び近赤外域の Np (V) と水の吸収スペクトルを、Fig. 4.8 及び Fig. 4.9 にそれぞれ示す。図からも分かるように近赤外の Np (V) の吸収ピークは水の吸

収と重なっており、可視域の 617.0 nm の吸収を応用した⁽¹⁶⁾。Np の原子価調整は、電解では行わぬ亜硝酸ナトリウムで Np (V) に調整し安定させた後、硝酸で希釈し、測定直前に亜硝酸水を一定量加えることとした。これは電解で調整した Np はあまり長期間安定でないため Np (V) に安定に保持する意味も含めて亜硝酸ナトリウムで調整し、それでも硝酸により VI 価に酸化される Np を測定直前に亜硝酸水を加えることにより V 価に還元しようとしたためである。しかしこの調整法では全ての Np が V 価に調整されているとは考え難く、次式⁽¹⁷⁾



で表される平衡状態にあると考えられる。Drake⁽¹⁸⁾の調査によれば亜硝酸濃度と Np (V) の分率の関係は Fig. 4.10 に示すような関係にある。図中の K は平衡定数であるが、例えば $K = 3 \times 10^{-4}$ の場合亜硝酸濃度 10^{-3} M 以上で Np (V) の分率は 95 % を超えている。そこで亜硝酸水を 10^{-3} M 以上になるように加えることとした。実際吸収スペクトルを見る限りでは、VI 価はほとんど見られないことから、Np は全て V 価と考えた。

以上のようにして調整した試料で得られた検量線を Fig. 4.11 に示す。これを見ると図示した濃度域で良い直線性を示していることが分かる。Nd の場合と同様に定量限界を吸光法と比較する。吸光法による Np (V) の 979.8 nm 及び 617.0 nm の二つの吸収波長における検量線をそれぞれ Fig. 4.12 及び Fig. 4.13 に示し、これらの検出限界値と LIPAS のそれとを比較した結果を Table 4.2 に示す。Nd の場合 (Table 4.1) と比べると、 α_L はほとんど変わらず、軟質ポリ塩化ビニルでコーティングしたことによる感度の低下は見られず、吸光法よりも二桁高感度であることを示している。また、Np (V) 検出限界濃度 C_L で比較すると、Np (V) の吸収ピークのうち、モル吸光係数が最大である 979.8 nm での C_L も LIPAS 法はさらに一桁低い値となっている。Cross 等⁽¹⁹⁾ Harwell のグループも LIPAS により 1 M 過塩素酸中の Np (V) について分析を行っており、検出限界値は 2×10^{-6} M であったと報告している。この値はバックグラウンドとの差が見られなくなった濃度を検出限界としており、ここで言う C_L とは異なる性質の値であるが、ほぼ同じ値となっている。また、この濃度 1.8×10^{-6} M は、再処理抽出工程 Feed 液中に存在すると考えられる Np 濃度約 4.2×10^{-4} M ($100 \text{ mg}/\ell$) のおよそ 0.5 % に相当し、これから推測すると分配工程への適用が期待できる。

続いて Np (V) の光音響スペクトルについて実験を行い、その結果を Fig. 4.14 に示し、比較のために Np (V) の吸光法による吸収スペクトルを Fig. 4.15 に示す。これも Nd の場合と同様に、レーザー出力の変動の補正是行っていない。これらを比較すると、ピークトップの位置は同じであるが、ピークが全体的にブロードとなっている。また、LIPAS が高感度であるためなのか、あるいはレーザー出力の変動のために観測されるのか判断し難いが、615 nm 付近に肩が見られる。レーザー出力の変動を捕らえるためのフォトダイオードの変更あるいは他の方法の導入など、今後充分に検討しなければならない。

4.3 3 M 硝酸中 U (VI) 共存下での Np (V) の分析

再処理プロセスの中で TRU イオンの共存物として最も大量に存在するイオン種はウランであ

ろう。TRU イオンの微量分析において、このウランの影響を評価することは非常に重要である。そこでここでは Np (V) の分析におけるウランの影響を評価することにする。再処理 Feed 液中のウラン濃度はおよそ 1 M (200 ~ 250 g/l) であるが、この実験では Np と共存するウラン濃度を約 0.1 M とした。分配係数の高い U (VI) と分配係数の低い Np (V) との水溶液中での共存を考えた場合、0.1 M でも高いと思われるが、ウランの影響を明確に捕らえるため高い濃度で実験を進めることにした。

このとき得られた検量線を Fig. 4.16 に示す。前項 Np 単独系の場合 (Fig. 4.11) と比べて傾きが大きくなっていることが分かる。最小二乗法で求められる検量線の式は Np 単独系の場合、

$$S = 3.72 \times 10^3 \times C + 1.74 \times 10^{-1} \quad (4-2)$$

であり、ウラン共存系の場合、

$$S = 4.34 \times 10^3 \times C + 1.81 \times 10^{-1} \quad (4-3)$$

と計算される。ここで S は実験で得られた光音響信号 [-] (3.4 項参照)、C は Np の濃度 [M] である。光音響信号の一般解は (2-1) 式及び (2-2) 式で表されることは前に述べた。検量線の傾きが異なる理由として先ず考えられるのは、(2-2) 式の $\alpha (\lambda)$ である Np (V) のモル吸光係数が見かけ上大きくなることであるが、Fig. 4.17 に示す U (VI) の吸収スペクトルからも分かるように測定波長 617.0 nm における U (VI) の吸光度はほとんどゼロと考えられるため、U (VI) からの光音響信号の重なりはほとんど無いと思われる。(2-2) 式 V, r, r_0 , E 及び τ はほとんど一定であると考えられるため、他に光音響信号が変化するパラメーターとして考えられるものは、定圧比熱 C_p と等温膨張係数 β である。硝酸ウラニル水溶液の β については分からなかったが、 C_p については Fig. 4.18 に示す関係⁽²⁰⁾ があることが分かった。同じ測定条件で U (VI) のみを測定した結果を Fig. 4.19 の (a) に、また、Fig. 4.18 から読みとった C_p を乗ずることにより補正した結果を (b) に示す。このことにより、この方法がウランの影響を補正するために非常に有効であることが分かった。そこで Fig. 4.16 の各データを C_p で補正すれば Fig. 4.20 に示すようになり、(4-3) 式も

$$S = 3.76 \times 10^3 \times C + 1.71 \times 10^{-1} \quad (4-4)$$

と Np 単独系の場合の (4-2) 式とほとんど同じになる。また、この C_p による影響は、Fig. 4.21⁽²¹⁾ に示す様に硝酸にもあることが分かった。今後、LIPAS を再処理プロセスに応用する際には、ウラン等共存物の影響とともに硝酸濃度は重要な検討項目となり、しかも LIPAS と同時に測定してその補正を行う方が望ましい。

補正されたデータを用いて検出限界を比較した結果を Table 4.3 に示す。これを見るとグラフのバラツキが検出限界に反映し、ウラン共存系の方が検出限界値が悪くなっている。これは試料調整によるものであると思われ、このときの誤差が無くなれば Np 単独系の時と変わらない感度が得られると期待される。ただ、ここで得られた検出限界濃度さえ再処理抽出工程 Feed 液中の Np 濃度の 0.6 % を下回っている。再処理工程で Np をどこまで定量すれば良いかということは一概には言えないが、精製工程の製品中における微量 Np イオンを定量しようとするならば、

少なくとももう一桁感度を高める必要があると思われる。そのためにはセル形状、PZT の検討等を含めた測定条件の最適化やシステムの最適化が必要であり、Np イオンに特徴的な大きなモル吸光係数を有する近赤外域へ適用することも重要である。一般的に微量分析の場合、常に溶媒である水の影響を考慮する必要があり、特に近赤外域は水の吸収が大きいため、水の影響をどこまで除き S/N 比を高めることができるかに掛かっている。そのためにもリファレンス用のセルを用意し、水の信号を同時に除去するシステムが最適であると考えられる。またこの方法は可視域への適用にも有用であると思われる。

5. 耐腐食性及び高感度化の検討

5.1 PZT の耐腐食性

Fig. 3.4 に示した PZT の絶縁部 (A) (B) はこのセラミックスが露出しており、この部分に酸が触れると両極が短絡したりノイズが発生し、更に腐食が続ければセラミックスが溶解し圧電効果そのものが無くなってしまう。特に弱いのは円筒の端部つまり図示した絶縁部 (A) であり、PZT を使用する限り酸と接触させないための何らかの工夫が必要となる。そこで(1)導電性の無いものでコーティングする方法、(2)形状変更により絶縁部 (A) を酸と接触しない位置に設ける方法の 2 案についてを検討した。

(1) コーティングについてであるが、PZT は高温（およそ 200 °C 以上）で圧電効果が失われるおそれがあるため、高温での熱加工が必要なコーティングは施せない。そこで常温で硬化し加工性の良い高分子コート材を適用することとし、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ビニルエステル及び硬質ポリスチレンの三つを試験した。このうち二つの硬質のコート材については、腐食によるノイズを除去できなかった。これはコーティング加工の質が悪く PZT を完全に覆うことができなかつたためか、あるいは PZT をセットする際にコート材が割れてしまったため、PZT が硝酸と接触したものと考えられる。試験した三つのうち軟質ポリ塩化ビニルだけが、腐食によるノイズの発生を抑えることができた。しかしこのコート材の絶縁抵抗値は $10^{12} \Omega$ と高いが、耐久性は常温の 10 wt % 硝酸中でおよそ一週間であり、耐久性を改善する上で他の方法を検討する必要がある。4.2 項で述べた分析結果はこの PZT を用いた結果である。

次に(2)の形状変更についてであるが、3.2 項で Fig. 3.4 に示した PZT (Type I) を Fig. 5.1 に示すような形状に改良することを試みた。具体的には円筒の端部に在った絶縁部 (A) を絶縁部 (B) と同様に側面に位置するようにした。これにより、酸に最も弱いと思われた部分が硝酸と接触しない側面へと移ったことで耐硝酸性の向上が期待されたが、硝酸を接触させ続けた実験を行ったところおよそ十日で腐食されてしまうことが分かった。これは金のコーティングにピンホールが多数存在しており、ここから硝酸が進入して徐々に腐食が進行し、最後には金のコーティングが剥離してしまうことが分かった。このピンホールは、ペースト状の金を PZT のセラミックス表面に塗布して焼結する際に発生する気泡により生成するものであり、この方法で製造する

少なくとももう一桁感度を高める必要があると思われる。そのためにはセル形状, PZT の検討等を含めた測定条件の最適化やシステムの最適化が必要であり, Np イオンに特徴的な大きなモル吸光係数を有する近赤外域へ適用することも重要である。一般的に微量分析の場合, 常に溶媒である水の影響を考慮する必要があり, 特に近赤外域は水の吸収が大きいため, 水の影響をどこまで除き S/N 比を高めることができるかに掛かっている。そのためにもリファレンス用のセルを用意し, 水の信号を同時に除去するシステムが最適であると考えられる。またこの方法は可視域への適用にも有用であると思われる。

5. 耐腐食性及び高感度化の検討

5.1 PZT の耐腐食性

Fig. 3.4 に示した PZT の絶縁部 (A) (B) はこのセラミックスが露出しており, この部分に酸が触れると両極が短絡したりノイズが発生し, 更に腐食が続ければセラミックスが溶解し圧電効果そのものが無くなってしまう。特に弱いのは円筒の端部つまり図示した絶縁部 (A) であり, PZT を使用する限り酸と接触させないための何らかの工夫が必要となる。そこで(1)導電性の無いものでコーティングする方法, (2)形状変更により絶縁部 (A) を酸と接触しない位置に設ける方法の 2 案についてを検討した。

(1) コーティングについてであるが, PZT は高温 (およそ 200 °C 以上) で圧電効果が失われるおそれがあるため, 高温での熱加工が必要なコーティングは施せない。そこで常温で硬化し加工性の良い高分子コート材を適用することとし, 軟質ポリ塩化ビニル, 硬質ビニルエステル及び硬質ポリスチレンの三つを試験した。このうち二つの硬質のコート材については, 腐食によるノイズを除去できなかった。これはコーティング加工の質が悪く PZT を完全に覆うことができなかつたためか, あるいは PZT をセットする際にコート材が割れてしまったため, PZT が硝酸と接触したものと考えられる。試験した三つのうち軟質ポリ塩化ビニルだけが, 腐食によるノイズの発生を抑えることができた。しかしこのコート材の絶縁抵抗値は $10^{12} \Omega$ と高いが, 耐久性は常温の 10 wt % 硝酸中でおよそ一週間であり, 耐久性を改善する上で他の方法を検討する必要がある。4.2 項で述べた分析結果はこの PZT を用いた結果である。

次に(2)の形状変更についてであるが, 3.2 項で Fig. 3.4 に示した PZT (Type I) を Fig. 5.1 に示すような形状に改良することを試みた。具体的には円筒の端部に在った絶縁部 (A) を絶縁部 (B) と同様に側面に位置するようにした。これにより, 酸に最も弱いと思われた部分が硝酸と接触しない側面へと移ったことで耐硝酸性の向上が期待されたが, 硝酸を接触させ続けた実験を行ったところおよそ十日で腐食されてしまうことが分かった。これは金のコーティングにピンホールが多数存在しており, ここから硝酸が進入して徐々に腐食が進行し, 最後には金のコーティングが剥離してしまうことが分かった。このピンホールは, ペースト状の金を PZT のセラミックス表面に塗布して焼結する際に発生する気泡により生成するものであり, この方法で製造する

限りこのピンホールは避けられない。この問題は今後充分に検討する必要があるが、約十日と言う耐久性は前述した軟質ポリ塩化ビニルの耐久性とさほど変わらず、コーティング材を用いないと言う点では優れている。そこで、このPZTをType IIと称し、Ndを試料とした実験を行い、このPZTの性能を調べることにした。このPZTによる検量線をFig. 5.2に示し、その検出限界とType Iの検出限界(4.1項)との比較をTable 5.1に示す。これを見ると、Type Iと比べて感度が悪くなっているが、腐食されにくい形状と言う点で優れているので、今後はこのType IIの形状をベースに、耐腐食性を検討することにした。

5.2 分析性能向上の検討

ここでは、分析性能向上を目的として、測定される光音響信号強度に関して原理的に考察する。前述(2-1)式において、 β 、 C_p 及び V は試料液体によって決定し、また、 τ はレーザーによって決まるため、 $\langle P \rangle$ を変化させ得るパラメーターは、 r_0 、 r 及び E となる。すなわち、単位断面積あたりのレーザー出力($E/(2\pi r_0^2)$)を高くし、かつ、測定点をできるだけ r_0 に近づけることにより、 $\langle P \rangle$ を増加させることができる。ただし、単位断面積あたりのレーザー出力がある値を超えると多光子吸収等の影響により(2-1)式が成立しなくなるため、その影響が出ない程度に設定する必要がある。また、圧電素子にレーザー光や散乱光が当たると強い信号を出すため、ある程度の距離を保っておくことが必要である。

次に、発生した音の検出効率について検討する。発生した音響波は圧電素子により検出されるが、ここである媒質1から別の媒質2へ音が透過する率 T は、二つの媒質の音響インピーダンス(Z_1 、 Z_2)により次のように表される。

$$T = \frac{4 Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \quad (5-5)$$

この式は二つの媒質の音響インピーダンスの差が大きいほど透過率が低くなることを示している。ここで、試料液体の音響インピーダンスは液体の種類によって決まるが、圧電素子の音響インピーダンスはその材質と形状に依存する。試料液体が水の場合、音響インピーダンスは 1.5×10^6 [N·sec·m⁻³]であるのに対して、圧電素子の音響インピーダンスはその値よりも大きい。従って、その差ができるだけ小さくすることが透過率を高くするために必要である。

Fig. 5.3に示す3つのケースについて透過率を求めてみる。ケース①は、本研究で用いている円筒形の圧電セラミックスの場合である。圧電セラミックスの種類は、本研究で用いているPZTのN-21(東北金属製)とする。ケース②はガラス製のキュベットタイプのセルの外側に平板状の圧電セラミックスを張り付けた型であり、ミュンヘン工科大学やHarwellで用いられているセルを単純化したものである。この場合境界面が2つあるため、液からガラスへの透過率を T_1 、ガラスから圧電セラミックスへの透過率を T_2 とすると、液から圧電セラミックスへの透過率は $T_1 \times T_2$ で求められる。圧電セラミックスの種類はケース①と同じとする。ケース③は、形状はケース①と同じであるが、圧電素子として圧電性の高分子膜(PVDF-TrFE)を用いた場合である。

上記3ケースの圧電素子の音響インピーダンスと圧電素子への音の透過率をTable 5.2に示す。ケース①とケース②を比較すると、ケース①の方が音響インピーダンスが小さいため透過率で約1.3倍高くなっている。一方最も透過率が高いのは圧電性の高分子膜であり、ケース①の約1.7倍となっている。これは、高分子膜の音響インピーダンスが水のそれに近く、マッチングが良いためである。従って、圧電性の高分子膜を用いるのが感度の点からは望ましいが、柔らかい材質のため最適なセル形状の検討が必要であり、また、耐放射線性についても検討を要する点が課題である。

それぞれの音響インピーダンスが大きいとき、その2つの音響インピーダンスの値の中間の音響インピーダンスを持つ媒質を間にはさむことにより、透過率を向上させることができる。すなわち、ケース①の場合において、水とPZTとの間にテフロンをはさむようにする。テフロンから音響インピーダンスは 2.69×10^6 [N·sec·m⁻³]であるので、水からテフロン、テフロンからPZTへの音の透過率はそれぞれ92%，65%となり、従って、水からPZTへの透過率は59%になる。この値はケース①の1.36倍であり、感度を向上できることが分かる。また、感度の点とは別に耐硝酸性の点でもテフロンの利用は有効であり、PZTの腐食を防止できる効果も得ることができる。

6. LIPAS の研究開発例

ここでは、LIPASを利用したTRUイオン分析技術の研究開発例について比較検討する。LIPASによるTRU分析技術はミュンヘン工科大学(TUM, 西独), カールスルーエ原子力研究センター(KfK, 西独), ハーウェル研究所(Harwell, 英), アルゴンヌ国立研究所(ANL, 米), 日本原子力研究所 - 日立製作所(原研 - 日立)等で開発されている。LIPAS法の原理、即ちレーザーで励起した励起状態から無輻射遷移により発生する熱エネルギーを音響波に変換して検出する方式はいずれの研究機関でも同じであるが、特に試料周辺の構成等に各研究機関の工夫が現れている。TRUイオンの検出限界値はいずれの機関も吸光法の1/100から1/1000に向かうことを確認あるいは期待している。

TUMは初めてLIPASをアクチノイド元素の分析に適用したグループで、現在まで、応用例が多く報告されている⁽¹⁰⁾⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。レーザーはエキシマレーザー(XeCl; 308 nm)で色素レーザー(495 - 530 nm, 815 - 850 nm)をポンピングするシステムを使用している。試料周辺部の構成をFig. 6.1に示す。検出器は円柱状で、金属と石英プレートとでPZTをはさむ形となっている。試料容器としては通常の吸光分析用石英セルを用い、石英セルと石英プレートとの間はグリセリンで密着させる。TUMの特徴は試料セルと参照セルを直列に配し、レーザー光を通過させている点である。これにより例えば水等の共存物質の吸収によるS/N比の低下を防いでいる。測定元素はU(VI), Pu(IV, VI), Am(III)が主であり、測定法開発の目的で過塩素酸溶液中の検出限界値の確認、光音響スペクトルの解析を実施しているほか、地中移行現象解明の目的で過塩素酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム溶液における溶解度測定、錯形

上記3ケースの圧電素子の音響インピーダンスと圧電素子への音の透過率をTable 5.2に示す。ケース①とケース②を比較すると、ケース①の方が音響インピーダンスが小さいため透過率で約1.3倍高くなっている。一方最も透過率が高いのは圧電性の高分子膜であり、ケース①の約1.7倍となっている。これは、高分子膜の音響インピーダンスが水のそれに近く、マッチングが良いためである。従って、圧電性の高分子膜を用いるのが感度の点からは望ましいが、柔らかい材質のため最適なセル形状の検討が必要であり、また、耐放射線性についても検討を要する点が課題である。

それぞれの音響インピーダンスが大きいとき、その2つの音響インピーダンスの値の中間の音響インピーダンスを持つ媒質を間にはさむことにより、透過率を向上させることができる。すなわち、ケース①の場合において、水とPZTとの間にテフロンをはさむようにする。テフロンから音響インピーダンスは 2.69×10^6 [N·sec·m⁻³]であるので、水からテフロン、テフロンからPZTへの音の透過率はそれぞれ92%，65%となり、従って、水からPZTへの透過率は59%になる。この値はケース①の1.36倍であり、感度を向上できることが分かる。また、感度の点とは別に耐硝酸性の点でもテフロンの利用は有効であり、PZTの腐食を防止できる効果も得ることができる。

6. LIPAS の研究開発例

ここでは、LIPASを利用したTRUイオン分析技術の研究開発例について比較検討する。LIPASによるTRU分析技術はミュンヘン工科大学(TUM, 西独), カールスルーエ原子力研究センター(KfK, 西独), ハーウェル研究所(Harwell, 英), アルゴンヌ国立研究所(ANL, 米), 日本原子力研究所 - 日立製作所(原研 - 日立)等で開発されている。LIPAS法の原理、即ちレーザーで励起した励起状態から無輻射遷移により発生する熱エネルギーを音響波に変換して検出する方式はいずれの研究機関でも同じであるが、特に試料周辺の構成等に各研究機関の工夫が現れている。TRUイオンの検出限界値はいずれの機関も吸光法の1/100から1/1000に向上できることを確認あるいは期待している。

TUMは初めてLIPASをアクチノイド元素の分析に適用したグループで、現在まで、応用例が多く報告されている⁽¹⁰⁾⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。レーザーはエキシマレーザー(XeCl; 308 nm)で色素レーザー(495 - 530 nm, 815 - 850 nm)をポンピングするシステムを使用している。試料周辺部の構成をFig. 6.1に示す。検出器は円柱状で、金属と石英プレートとでPZTをはさむ形となっている。試料容器としては通常の吸光分析用石英セルを用い、石英セルと石英プレートとの間はグリセリンで密着させる。TUMの特徴は試料セルと参照セルを直列に配し、レーザー光を通過させている点である。これにより例えば水等の共存物質の吸収によるS/N比の低下を防いでいる。測定元素はU(VI), Pu(IV, VI), Am(III)が主であり、測定法開発の目的で過塩素酸溶液中の検出限界値の確認、光音響スペクトルの解析を実施しているほか、地中移行現象解明の目的で過塩素酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム溶液における溶解度測定、錯形

成挙動解析、水酸化物沈澱（コロイド）挙動解析、自己放射線酸化挙動解析等を実施している。また、近年1つのPZTの上にセルを2つ配するシステムでも実験を進めている。

KfKのシステムの詳細は不明であるが、レーザーはやはりエキシマレーザー励起の色素レーザーを用いている⁽²⁶⁾。試料セルに石英ガラス窓を有しているステンレス製セルを適用し、PZTの酸による腐食を防止するためステンレスシリンダーで覆った状態で設置している点が特徴である。セルは試料用と参照用の2種類用意しており、溶液成分によるバックグラウンド信号の低減を意図している。詳細は不明であるが、シングルビームを採用しているようである。KfKでは再処理溶液中の微量Npの分析を目的に（測定波長は500 nm付近の可視領域）、ウラン溶液中で1 ppm以下、Pu溶液中で1000 ppm以下のNpの定量を目標に開発を進めている。

HarwellのLIPASシステムをFig. 6.2に示す⁽⁴⁾⁽¹⁹⁾。Harwellの装置の特徴は、エキシマレーザーでポンピングした色素レーザー光をビームスプリッターで半分に分割しダブルビームにして試料セルと参照セルとに導入している点である。試料周辺部の構成はTUMの方式と類似しているが、石英プレートの代わりにアルミニウム金属プレートでPZTと石英セルを接触させているところが異なっている。研究内容もTUMと類似しており、測定法の開発の他に放射性廃棄物処分場におけるアクチノイド元素の地中移行挙動解明を目的とした存在状態の同定、錯形成挙動解析等を実施している。特に電気化学的反応セルとLIPASとを不活性雰囲気下で連結させて（この場合セルは一種のフローセルとなっている）、任意の電位-pHにおける低濃度アクチノイド元素の溶存状態の同定を試みている。この研究が系統的に実施されれば地中水の電位とpHを測定することによりアクチノイド元素の移行挙動予測が可能となる。測定対象化学種は、U(IV, V, VI), Np(IV, V, VI), Pu(III, IV, VI)及びAm(III)で、色素レーザーの波長範囲は312-985 nm（実際に測定しているのは390-660 nm, 710-760 nm, 826-836 nm）である。

ANLではYAGまたはエキシマレーザーと色素レーザーのシステムを採用している⁽¹⁵⁾⁽²⁷⁾。試料セルと検出部の構成をFig. 6.3に示す。ANL方式の特徴は1 cm × 1 cmの石英角セルに1 cm φ × 10 cmの石英ロッドを接触させ、さらに鏡を介してPZTと接触させている所にある。試料セルは恒温容器中に納めてあり、必要に応じて試料セルを封入してかなりの高温状態に保てるようになっている。ANLにおけるLIPASの適用分野も放射性廃棄物処分場におけるアクチノイド元素の挙動解明研究であり、ウラン、Am、Cmの光音響スペクトル（波長範囲420-460 nm, 492-528 nm）を測定している。また、LIPASとともにレーザー励起蛍光分光法(LIF)の開発も進めており、U(VI), Cm(III)そして恐らくAm(III)についてはLIPASよりLIFの方が高感度であることを確認している⁽²⁷⁾。

以上の4研究所の方式と比較した原研-日立方式の特徴をTable 6.1に示す。原研-日立方式の特徴はセルを最適化設計して円筒フローセルとしている所である。ただしPZTと酸との接触による腐食の問題は今後解決しなければならない課題である。

7. 再処理プロセス分析技術への適用性の検討

7.1 プロセス分析技術としての必要条件

(1) システムの検討

LIPAS システムを再処理プロセス分析技術として適用させるには、Fig. 7.1 に示す様なシステムにする必要がある。このときのポイントは、光ファイバーでレーザー光を伝送することによりセル部のみを他の装置から分離して放射線場に設置し、レーザー及び信号処理部等の操作やメンテナンスをする部分を人が自由にアクセスできる操作室に設置できるようにすることである。

光ファイバーについては後節で詳細を論じるが、大出力レーザー光伝送用の光ファイバーにより必要なレーザー光をセル部に伝送できる。光ファイバーから出射したレーザー光は光ファイバー固有の広がり角に従って広がるため、集光レンズにより集光してセルへ送光する。このとき集光した光を完全な平行光線にすることはできないが、できるだけ平行光線に近くなるよう集光系の最適化を図る必要がある。

セル部の設置に関しては周辺からのノイズを低減するため必要に応じて防震、防音及び電磁シールドを施す必要がある。PZT からの電気信号にノイズが加わるのを防ぐためにはプリアンプによりできるだけセル部近傍で増幅する方が良い。また、セル本体や光学系は長期に渡って設置されることになるため、放射線からの防護は充分に考慮しなければならない。また、遮蔽だけでなく保守交換の方法も充分に検討すべきであり、プロセス装置との整合性、システムの設置方法等も検討する必要がある。

PZT の耐食性も解決しなければならない重要な問題である。耐食性にあまり信頼性が無い場合には、セル形状を含めた圧電素子それ自身の検討も必要となってくる。

続いて挙げられるのは試料溶液の問題である。ここで挙げる問題とは、試料の光学的な問題ではなく、試料の懸濁あるいは気泡の混入等によるレーザー光の散乱等の物理的な問題、そしてウランや硝酸の濃度変化に伴う定圧比熱の変化等の媒質の物性変化に係わる問題である。試料の懸濁についてはフィルター等によりある程度除去できると思われるが、あまり大がかりな装置は好ましくない。気泡の混入についても同様であるが、混入したときにどのようにして気泡を除くか、あるいは気泡の混入をどのようにして認識するか、その方法の検討が重要である。媒質の物性変化に係わる問題についてはウラン濃度、硝酸濃度の変化を正確に把握しこれをインラインで光音響信号に反映させる方法を検討する必要がある。

(2) 測定対象及び濃度

ここでは LIPAS 法をプロセス分析技術として適用させる場合の条件を、適用する工程、測定対象及び測定濃度を考慮して考察する。TRU の測定が重要となる主な再処理工程として、溶解、共除染、分配及び精製に分けられるが、ここでは共除染の前後に分けて考えることにする。

溶解から共除染にかけては、使用済燃料に含まれる全核種が様々な状態で存在している。使用済燃料中に含まれる主な核種の生成量の一例を Table 7.1⁽²⁸⁾ に示す。これら全てを LIPAS の測定対象とするには、妨害物質の影響を正確に捕らえておく必要があり、あまりにも溶液系が複雑なため不可能と思われる。

共除染を経た後、分配そして精製へと続くわけであるが、大部分の FP が共除染で除去されているため、測定対象を絞ることができる。それは、Pu, Np 等の TRU, ウラン、そして FP のうちプロセス中でしばしば問題となる Tc, Ru 等が挙げられよう。それらの吸光スペクトルを、Np (III, IV, V, VI) を Fig. 7.2⁽²⁹⁾ に、Ru (VI, VII, VIII) を Fig. 7.3⁽³⁰⁾ に、Tc (VI) を Fig. 7.4⁽³¹⁾ に、TcO₄⁻ を Fig. 7.5⁽³²⁾ 、また Pu (III, IV, V, VI) 及び Pu ポリマーを Fig. 7.6⁽³⁰⁾ にそれぞれ示す。U (VI) については、Fig. 5.16 に既に示している。

これらイオンの吸収スペクトルのモル吸光係数と、再処理で期待される製品ウランに対する除染係数 (DF)、Table 7.1 に示した生成量、分配工程出口のウラン濃度（およそ 0.3 M）から推算した吸収係数 $\alpha_{L'}$ を Table 7.2 に示す。この場合濃度のみを考え、モル吸光係数はそのイオンの持つ最大の吸収ピークでの値を用いており、他の妨害物質の影響は一切考慮していない。ここで得られた $\alpha_{L'}$ と、一般に言われている LIPAS の検出下限吸収係数 α_L の 10^{-6} [cm⁻¹] という値とを比較すると、Pu (VI), Np, Ru 及び Tc は LIPAS と吸光法の組み合せで対応できよう。しかしそれよりも低い値のものは、LIPAS の感度をさらに高めなければならない。しかもこれは分配工程出口でのウランとのモル比から計算したものであり、各イオンの分率等を考え合わせると $10^{-7} \sim 10^{-8}$ [cm⁻¹] の検出限界吸収係数は必要と思われる。

7.2 光ファイバー

ここでは LIPAS システムを再処理プロセス分析技術として適用させる上で、必要不可欠な光操作技術のうち光ファイバーについて考察する。

ここでは単心の大口径シングルファイバー、細いファイバーを束ねたバンドルファイバーそして石英のファイバーの代わりに液体を用いている液体ファイバーの三種を検討した。

シングルファイバーは透光率が 95 % 以上と非常に高いのが特徴であるが、レーザー入射強度に限界があり、入射最大エネルギー密度 F は 1 [MW/mm²] とされている。パルスレーザーのエネルギー密度は次式

$$F = \frac{J}{\tau \cdot S_c} \quad (7-1)$$

で表され、ここで J は入射レーザー光強度 [J/pulse]、τ はパルス幅 [sec]、S_c はコア入射スポット面積 [mm²] である。市販のシングルファイバーで最大の入射スポット面積は 0.96 [mm²] (三菱電線工業、コア径 1.2 mm φ、入射スポット径はコア径 80 % で計算) であることから、パルス幅に本システムに用いているレーザーのパルス幅 9×10^{-9} [sec] を適用するとすると、入射最大エネルギーは、

$$J = 9 \times 10^{-9} \times 0.96 \times 1 \times 10^6 = 8.64 \times 10^{-3} [\text{J}/\text{pulse}] \quad (7-2)$$

となる。本研究の実験条件では、およそ 5 mJ/pulse が適当であったことは前にも述べた。レーザー光の光ファイバーへの入射・出射時や、出射後のレンズによるビーム整形時のレーザー光強度の減衰を考えれば、必要な条件は満たしていると思われる。しかし、本研究で用いたレーザーのビーム径は $4 \text{ mm}\phi$ であるため、適当な凸レンズで集光してファイバーに入射する必要がある。これがコア部分に正確に入射せず周りのクラッドに当たると、高いエネルギー密度のためクラッドが燃えたファイバー端面に汚れが付着して焼き付いたりする恐れがある。また、レンズと光ファイバー端面との微妙な焦点距離のズレにより、最大エネルギー密度を超えて入射する恐れのあることを考慮に入れておかなければならぬ。

径のもっと大きなコアの製造は現状でも技術的には可能であるらしいが、あまり大きな径のものだとそれ自身が曲がらなくなり、無理に曲げようするとその部分から光が漏れたり、折れたりする恐れがあるらしい。つまりこれは光ファイバーではなく、石英のロッドと同じことになる。

次にバンドルファイバーについて述べる。これは、細いファイバーを何本も束ねているため、広いファイバー端面であってもシングルファイバーに比べて曲げ性が良いのが特徴である。現在 $6 \text{ mm}\phi$ のものまで市販されており、シングルファイバーの場合と逆にレーザー光を広げて入射できるため、高い入射レーザー光強度を確保することができる。しかし、細いファイバーを束ねている構造自身に問題があり、細いファイバー間に隙間ができてしまう。このため透光率が高々 55 % と低くなるだけでなく、その隙間を埋めて気密をとるために使用される接着剤が燃えたりする可能性もあると言われている。もちろん接着剤を用いないものもあるが、気密性が低い場合には再処理プロセスへの適用はできない。どのくらいのエネルギー密度からその接着剤に影響が現れるのかデータの入手はできなかったが、可能性は低いと思われる。

最後に液体ファイバーについて述べる。このファイバーの特徴は大口径でしかも曲げ性が良いことであり、現在コア径 $8 \text{ mm}\phi$ で最小曲げ半径 100 mm のものまで市販されている。また、入射光強度については、コア径 $3 \text{ mm}\phi$ 、長さ 2 m の液体ファイバーにおいて 50 mJ/pulse (532 nm) の強度まで耐えた実績がある。しかし透光率に問題があり、入射光の波長によって大きく透光率が異なる。 500 nm 付近では 80 % を超える透光率を有するが、これを頂点にここから離れるに従って透光率が下がり、特に 750 nm 以上の波長域では 10 % 以下となっている。また、内部に液体が封入されているため機械的強度にも問題があると思われ、耐放射線性のデータ（石英ファイバーの集積線量は 10^6 R ）が無い点も問題でありファイバーからの出射光の広がり角 θ も 28° とシングルファイバーの 14° よりも大きい点も問題である。

以上のことまとめると、総合的にはシングルファイバーが最も優れている。レーザー光の入射方法には確かに注意を要するが、解決不可能な問題ではなく、入射光強度についても注意さえしていれば光ファイバーの破損は避けられると思われる。しかし、分析セルに入射するレーザー強度が低くなり、感度に影響する可能性があるため実験で検証し評価する必要がある。

7.3 近赤外域への応用

前述したように TRU イオン特に Np(V, VI) は近赤外域に吸収ピークを有しているが、溶媒である水の吸収も強い。そこで本節では測定データの処理法の内で、近赤外域の吸収の影響の補

正法について、その可能性を検討する。

先ず光音響信号 S を次の様に表す。

$$S = kE [1 - \exp(-\alpha)] \quad (7-3)$$

ここで E は励起光強度、 α は試料の吸収係数そして k は定数である。この式を展開すると、

$$S = kE (\alpha - \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{6} - \dots) \quad (7-4)$$

となる。従って、 α が充分に小さいときには α の高次の項が無視でき、

$$S = kE \cdot \alpha \quad (7-5)$$

となる。この式が試料の吸収係数と光音響信号との線形性を保証している式である。通常 (7-5) 式が成立するのは α が 10^{-3} [cm⁻¹] 以下の範囲と考えられており、溶媒である水の吸収が 0.5 [cm⁻¹] にも達する 1200 nm 前後においては Fig. 7.7 に示すように $[1 - \exp(-\alpha)]$ と α との差は大きくなり (7-5) 式の適用はできなくなる。

そこで TRU イオンを含んだ試料の光音響信号と溶媒のみのセル（参照用セル）の光音響信号との差をとることを考える。ここで試料の光音響信号及び吸収係数をそれぞれ S_s 及び α_s とし、参照用セルの光音響信号及び吸収係数をそれぞれ S_r 及び α_r とすると、(7-3) 式より、

$$S_s = kE [1 - \exp(-\alpha_s)] \quad (7-6)$$

$$S_r = kE [1 - \exp(-\alpha_r)] \quad (7-7)$$

$$\alpha_s = \alpha_r + \Delta \alpha \quad (7-8)$$

となる。ここで $\Delta \alpha$ は TRU イオンの吸収係数である。従って、 S_s と S_r 差をとると

$$\begin{aligned} S_s - S_r &= kE [\exp(-\alpha_r) - \exp(-\alpha_s)] \\ &= kE \cdot \exp(-\alpha_r) \cdot [1 - \exp(-\Delta \alpha)] \end{aligned} \quad (7-9)$$

となり、 $\Delta \alpha$ が充分小さければ、

$$S_s - S_r = kE \cdot \exp(-\alpha_r) \cdot \Delta \alpha \quad (7-10)$$

となって、TRU イオン濃度と $S_s - S_r$ の間に線形性が成立し定量分析が可能であることがわかる。このとき検出感度は $\exp(-\alpha_r)$ の分だけ減少する。即ち、 $\alpha_r = 0.5$ [cm⁻¹] のとき検出感度は 0.6 倍になる。

以上のことから、参照用セルとの差をとることで溶媒の吸収を補正できる可能性のあることが分かった。しかしながら、吸収の強い溶液では光吸収によりセル内での試料の対流等が起こる可能性があり、今後実験により適用性を検証していく必要がある。

7.4 耐放射線性

再処理工程に設置される分析機器に要求される諸特性の中で特徴的なものの一つに耐放射線性がある。これらの機器は使用済燃料から放出される α ・ β ・ γ 等核種の放射線の影響を受け、材料が劣化することになる。

ここでは LIPAS システムの検出器周りの構成材料の耐放射線性について以下にまとめる。

(1) 圧電素子

各種放射線下における一般電子部品の使用可能範囲を Fig. 7.8⁽³²⁾ に示す。物質への照射影響が大きい γ 線について見ると、圧電素子は比較的耐放射線性が高く、 γ 線に対しては 10^{10} R までは使用可能と考えられる。

(2) 有機絶縁物

一般に有機化合物は放射線の影響を受け易く、ポリエチレン、プロピレン等は 10^8 R までは使用可能であるが、それ以上では脆くなり亀裂が入ることもあると言われており、耐放射線を考慮したケーブルを使用する必要がある。

(3) ガラス

光音響セルには窓材として石英ガラスを用いている。ガラスは $10^4 \sim 10^5$ R 程度の γ 線照射では茶褐色に着色する Browning 現象が見られ、光学性能が著しく低下する。Fig. 7.9⁽³³⁾ に γ 線照射による光学ガラスの透過率の変化を示す。照射量がさらに多くなるとガラス内部に蓄積された光電子により電荷密度が上がり破損することもあると言われている。

以上結果をまとめると、圧電素子等に比べ光学系の放射線による劣化・損傷が比較的大きく、 $10^5 \sim 10^6$ R が限界となっている。現在より高い放射線量、より高い放射線量率で使用可能な部分の開発がなされている。

8. まとめ

PUREX プロセスにおける TRU イオンのための光音響分光法 (LIPAS) の分析システムの開発を行った。

TRU の模擬物質として Nd を用いた性能評価試験では、検出限界吸収係数は 3.1×10^{-5} cm⁻¹ と吸光法よりも二桁高感度であった。

TRU イオンの一つであり PUREX プロセスにおいて分離化学上しばしば問題となる Np (V) を分析対象として、3 M 硝酸中で実験を行った結果、検出限界吸収係数 3.6×10^{-5} cm⁻¹ であった。このとき PZT の腐食の問題が起こったため、軟質ポリ塩化ビニルで PZT を被覆して実験を行ったが、この問題は解決しなければならない重要な課題である。

ウラン共存下 Np (V) についての感度は、検出下限濃度で 2.5×10^{-6} M であった。ただし、このときウランの存在により溶液の比熱の変化が生じ、光音響信号が見かけ上大きくなることが分かった。これはウラン濃度から求められる比熱で光音響信号を除することにより、精度良く補

7.4 耐放射線性

再処理工程に設置される分析機器に要求される諸特性の中で特徴的なものの一つに耐放射線性がある。これらの機器は使用済燃料から放出される α ・ β ・ γ 等核種の放射線の影響を受け、材料が劣化することになる。

ここでは LIPAS システムの検出器周りの構成材料の耐放射線性について以下にまとめる。

(1) 圧電素子

各種放射線下における一般電子部品の使用可能範囲を Fig. 7.8⁽³²⁾ に示す。物質への照射影響が大きい γ 線について見ると、圧電素子は比較的耐放射線性が高く、 γ 線に対しては 10^{10} R までは使用可能と考えられる。

(2) 有機絶縁物

一般に有機化合物は放射線の影響を受け易く、ポリエチレン、プロピレン等は 10^8 R までは使用可能であるが、それ以上では脆くなり亀裂が入ることもあると言われており、耐放射線を考慮したケーブルを使用する必要がある。

(3) ガラス

光音響セルには窓材として石英ガラスを用いている。ガラスは $10^4 \sim 10^5$ R 程度の γ 線照射では茶褐色に着色する Browning 現象が見られ、光学性能が著しく低下する。Fig. 7.9⁽³³⁾ に γ 線照射による光学ガラスの透過率の変化を示す。照射量がさらに多くなるとガラス内部に蓄積された光電子により電荷密度が上がり破損することもあると言われている。

以上結果をまとめると、圧電素子等に比べ光学系の放射線による劣化・損傷が比較的大きく、 $10^5 \sim 10^6$ R が限界となっている。現在より高い放射線量、より高い放射線量率で使用可能な部分の開発がなされている。

8. まとめ

PUREX プロセスにおける TRU イオンのための光音響分光法 (LIPAS) の分析システムの開発を行った。

TRU の模擬物質として Nd を用いた性能評価試験では、検出限界吸収係数は 3.1×10^{-5} cm⁻¹ と吸光法よりも二桁高感度であった。

TRU イオンの一つであり PUREX プロセスにおいて分離化学上しばしば問題となる Np (V) を分析対象として、3 M 硝酸中で実験を行った結果、検出限界吸収係数 3.6×10^{-5} cm⁻¹ であった。このとき PZT の腐食の問題が起こったため、軟質ポリ塩化ビニルで PZT を被覆して実験を行ったが、この問題は解決しなければならない重要な課題である。

ウラン共存下 Np (V) についての感度は、検出下限濃度で 2.5×10^{-6} M であった。ただし、このときウランの存在により溶液の比熱の変化が生じ、光音響信号が見かけ上大きくなることが分かった。これはウラン濃度から求められる比熱で光音響信号を除することにより、精度良く補

正できることが分かった。また、この検出下限濃度は、再処理抽出工程 Feed 液中に存在すると考えられる Np のおよそ 0.5 % に相当し、分配工程への適用が期待できる。

再処理プロセス分析技術としての適用性を検討した結果、光ファイバー、セル形状、PZT の耐腐食性、プロセスへの設置方法を含めたシステムの最適化が必要であり、精製工程や低レベル廃液等の極低濃度の TRU イオンを定量するためには現在のシステムの感度よりもさらにもう一桁高める必要があることが分かった。

今後は、近赤外域への応用の検討を含めた感度向上を検討する。

謝　　辞

本研究は、日立製作所エネルギー研究所との共同研究において実施したものである。本研究を実施するに当たり、燃料材料工学部長・近藤達男氏、同部次長・半田宗男氏、燃料安全工学部長・柴是行氏、同部次長・小林岩夫氏、エネルギー研究所第 3 部部長・内田俊介氏ならびに燃料安全工学部再処理研究室員の方々から御指導・御支援を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

また、本報告の閲読をお願いした化学部・木村貴海氏に深く感謝致します。

正できることが分かった。また、この検出下限濃度は、再処理抽出工程 Feed 液中に存在すると考えられる Np のおよそ 0.5 % に相当し、分配工程への適用が期待できる。

再処理プロセス分析技術としての適用性を検討した結果、光ファイバー、セル形状、PZT の耐腐食性、プロセスへの設置方法を含めたシステムの最適化が必要であり、精製工程や低レベル廃液等の極低濃度の TRU イオンを定量するためには現在のシステムの感度よりもさらにもう一桁高める必要があることが分かった。

今後は、近赤外域への応用の検討を含めた感度向上を検討する。

謝 辞

本研究は、日立製作所エネルギー研究所との共同研究において実施したものである。本研究を実施するに当たり、燃料材料工学部長・近藤達男氏、同部次長・半田宗男氏、燃料安全工学部長・柴是行氏、同部次長・小林岩夫氏、エネルギー研究所第 3 部部長・内田俊介氏ならびに燃料安全工学部再処理研究室員の方々から御指導・御支援を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

また、本報告の閲読をお願いした化学部・木村貴海氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) Y.H. Pao ed., "Optoacoustic Spectroscopy and Detection" Academic Press (New York) (1977)
- (2) 沢田嗣朗編, 「光音響分光法とその応用 - PAS」, 学会出版センター
- (3) W. Mason and R. Thurston ed., "Physical Acoustics, Vol. 18" Academic Press (New York) (1988)
- (4) F.T. Ewart, M. Liezers, J.W. McMillan, P.M. Pollard and H.P. Thomason, "The Development of a Laser Induced Photoacoustic Facility for Actinide Specification" UKAEA Report AERE-R12875 (1988)
- (5) M.M. Doxtader, V.A. Maroni, J.V. Beitz and M. Heaven, "Laser Photoacoustic Spectroscopy for Trace Level Detection of Actinides in Groundwater" Sci. Basis. for Nucl. Waste Management X, MRS Symp. Proc., 84, 173 (1987)
- (6) T. Kitamori, M. Fujii, T. Sawada and Y. Gohshi, "Frequency Characteristics of Photoacoustic Signals Generated in Liquids" J. Appl. Phys., 55, 4005 (1984)
- (7) T. Kitamori, M. Fujii, T. Sawada and Y. Gohshi, "Optimal Geometrical Conditions of Photoacoustic Signal Detection with a Cylindrical Direct Coupling Cell for Liquids" J. Appl. Phys., 58, 268 (1985)
- (8) T. Kitamori, M. Fujii, T. Sawada and Y. Gohshi, "Phase Shift of Photoacoustic Signals from Microparticles in Liquids" J. Appl. Phys., 58, 1456 (1985)
- (9) C.K.N. Patel and A.C. Tam, "Pulsed Optoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter" Reviews of Modern Physics, vol. 53, 517 (1981)
- (10) R. Stumpe, J.I. Kim, W. Schrepp and H. Walther, "Speciation of Actinide Ions in Aqueous Solution by Laser-Induced Pulsed Photoacoustic Spectroscopy" Appl. Phys., B34, 203 (1984)
- (11) T. Kitamori, M. Fujii, T. Sawada and Y. Gohshi, "An Ultrasensitive Photoacoustic Spectrophotometer for Ligands" J. Spectrosc. Soc. Japan, vol. 34(6), p.359 (1985)
- (12) 株 富士セラミックス, "圧電セラミック テクニカル・ハンドブック"
- (13) 茂木晃編, 電気電子用語辞典, オーム社 (1982)
- (14) G.L. Long and J.D. Winefordner, "Limit of Detection" Anal. Chem. 55(7), 713 (1983)

- (15) R.A. Penneman and T.K. Keeman, "The Radiochemistry of Americium and Curium" NAS-NS-3006 (1960)
- (16) T. Kihara, S. Fujine, T. Matsui, T. Kitamori, M. Maeda and M. Sakagami, "Development of Analytical Technique for Neptunium in the Purex Process by Photoacoustic Spectroscopy" Int. Symp. Adv. Nucl. Energ. Res., 473 (1989)
- (17) B. Guillame, J.P. Mouline and Ch. Maurice, "Chemical Property of Neptunium Applied to Neptunium Management in Extraction Cycle of Purex Process" CEA-CONF-7772 (1984)
- (18) V.A. Drake, "Predicting the Behaviour of Neptunium During Nuclear Fuel Reprocessing" Nucl. Energy, 26(4), 253 (1987)
- (19) J.E. Cross, D. Crossley, J.W. Edwards, F.T. Ewart, M. Liezers, J.M. McMillan, P.M. Pollard and S. Turner, "Actinide Speciation Further Development and Application of Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy and Voltammetry" UKAEA Report AERE-R13299 (1989)
- (20) General Electric Company, "Hanford Purex Technical Manual", HW-31000 (1955)
- (21) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編Ⅱ"
- (22) R. Stumpe and J.I. Kim, "Laser-Induced Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis des Chemischen Verhaltens von Aktiniden im Natorlichen Aquatischen System" RCM 02386 (1986)
- (23) G. Buckau, R. Stumpe and J.I. Kim, "Americium Colloid Generation in Groundwaters and Its Speciation by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy" J. Less-Common Metals, 122, 555 (1986)
- (24) K. Buppelmann, S. Magirius, Ch. Lierse and J.I. Kim, "Radiolytic Oxidation of Americium (III) to Americium (V) and Plutonium (IV) to Plutonium (VI) in Saline Solution" J. Less-Common Metals, 122, 329 (1986)
- (25) A.J. Freeman and C. Keller ed., "Handbook on the Physics and Chemistry of Actinide, vol. 4", chap. 8, Elsevier Science Publishers B.V. (Amsterdam) (1986)
- (26) B. Stahr, W. Faubel, P.M. Menzler and H.J. Ache, "Photoacoustic Determination of Neptunium in Nuclear Reprocessing Raffinates" 2nd Karlsruhe Int. Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technol., Abstracts No. 32, Karlsruhe, June 5-9 (1989)
- (27) J.V. Beitz, D.L. Bowers, M.M. Doxtader, V.A. Maroni and D.T. Reed, "Detection and Speciation of Transuranium Elements in Synthetic Groundwater via Pulsed-Laser Excitation" Radiochimica Acta, vol.

- 44/45(PT.1), p.87-93 (1988)
- (28) 清瀬量平訳, "原子力化学工学第Ⅲ分冊 使用済燃料とプルトニウムの化学工学"日刊工業新聞社 (1983)
- (29) H.A. Friedman and L.M. Toth, "Absorption Spectra of Np(III)(IV)(V) and (VI) in Nitric Acid Solution" J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1347 (1980)
- (30) T. Gangwer, "Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separations a Feasibility Study" BNL50715 (1977)
- (31) N. Boukis, "The Chemistry of Technetium Under Purex Process Conditions" KfK4362 (1988)
- (32) S. Battisti, R. Bossart, H. Schonbacher and M. Van de Voorde, "Radiation Damage to Electronic Components" Nucl. Instr. Meth., vol. 136, p.451 (1976)
- (33) 日本原子力学会「遠隔操作技術」研究専門委員会編, "高放射性物質取扱施設設計マニュアル", (1985)

Table 3.1 Parameters of laser system

Constitutions	Parameters	Values
YAG Laser	Pulse Width Modulation Frequency Beam Radius Beam Power 1064nm (Fundamental) 532nm (Second Harmonics) 355nm (Third Harmonics)	9 nsec 10, 5, 2 Hz 2.0 mm max. 610mJ/pulse max. 190mJ/pulse max. 80mJ/pulse
Dye Laser	Tunable Range Beam Radius Beam Power 617.0 nm	300~750nm 2.0 mm max. 36mJ/pulse
Laman Shifter	Tunable Range Beam Radius Beam Power 1210 nm	700~2000nm ca. 0.5 mm max. 2.9mJ/pulse

Table 4.1 Comparison of detection limit of Nd(III)

Analytical Method	Spectrophotometry ⁴⁾	PAS
Molar Absorptivity ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹] ¹⁾		7.20
Slope of Calibration Curve S [M ⁻¹]	7.0	1.6×10 ²
Standard Deviation σ	3.0×10 ⁻³	3.5×10 ⁻⁴
Detection Limit Concentration C _L [M] ²⁾ (k=2)	8.6×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻⁶
Detection Limit Absorptivity α_L [cm ⁻¹] ³⁾	6.2×10 ⁻³	3.1×10 ⁻⁵

1)Calculated from absorption data, 2) $C_L = k \times \sigma / S$, 3) $\alpha_L = C_L \times \epsilon$

4)HITACHI, U-3410

Table 4.2 Comparison of detection limit of Np(V)

Analytical Method	Spectrophotometry ⁴⁾		PAS
Wavelength [nm]	979.8	617.0	617.0
Molar Absorptivity ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] ¹⁾	2.25×10^2	1.92×10^1	1.92×10^1
Slope of Calibration Curve S [M^{-1}]	2.2×10^2	1.9×10^1	3.7×10^3
Standard Deviation σ	2.5×10^{-3}	1.6×10^{-3}	3.3×10^{-3}
Detection Limit Concentration C_L [M] ²⁾ (k=2)	2.3×10^{-5}	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-6}
Detection Limit Absorptivity α_L [cm^{-1}] ³⁾	5.2×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.4×10^{-5}

1)Calculated from absorption data, 2) $C_L = k \times \sigma / S$, 3) $\alpha_L = C_L \times \epsilon$

4)HITACHI, U-3410

Table 4.3 Comparison of detection limit of Np(V) in the presence of U(VI)

U(VI)	No	Yes
Molar Absorptivity ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] ¹⁾		1.92×10^1
Slope of Calibration Curve S [M^{-1}]	3.7×10^3	3.8×10^3
Standard Deviation σ	3.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}
Detection Limit Concentration C_L [M] ²⁾ (k=2)	1.8×10^{-6}	2.5×10^{-6}
Detection Limit Absorptivity α_L [cm^{-1}] ³⁾	3.4×10^{-5}	4.8×10^{-5}

1)Calculated from absorption data, 2) $C_L = k \times \sigma / S$, 3) $\alpha_L = C_L \times \epsilon$

Table 5.1 Comparison of detection limit of Nd(III) by two type PZT

P Z T	Type I (Fig. 3.4)	Type II (Fig. 5.1)
Molar Absorptivity $\epsilon [M^{-1} \cdot cm^{-1}]^1)$		7.20
Slope of Calibration Curve S [M^{-1}]	1.6×10^2	2.8×10^3
Standard Deviation σ	3.5×10^{-4}	8.5×10^{-3}
Detection Limit Concentration $C_L [M]^2)$ ($k=2$)	4.4×10^{-6}	6.2×10^{-8}
Detection Limit Absorptivity $\alpha_L [cm^{-1}]^3)$	3.1×10^{-5}	4.4×10^{-5}

1) Calculated from absorption data, 2) $C_L = k \times \sigma / S$, 3) $\alpha_L = C_L \times \epsilon$

Table 5.2 Comparison of the acoustic impedance and transmission ratio

	圧電素子の 音響インピーダンス [$\times 10^6 N \cdot sec \cdot m^{-3}$]	音の透過率 [%]
ケース①	10.6	44
ケース②	30.3 (石英のインピーダンス11.4)	33 ($T_1:41\%$, $T_2:80\%$)
ケース③	4.51	75

Table 6.1 Comparison of the LIPAS systems

	T U M	K f K	Harwell	A N L	原研一日立
対象	廃棄物処分	再処理	廃棄物処分	廃棄物処分	再処理
測定核種	U, Pu, Am	Np	U, Pu, Np, Am	U, Am, Cm	U, Np
測定波長 (nm)	495-530 815-850	500付近	390-660 710-760 826-836	420-460 492-528	566-587 608-626
レーザ システム	Excimer Dye	Excimer Dye	Excimer Dye	YAG, Excimer Dye	YAG Dye
ビーム	シングル (S, R)	シングル (S, R)	ダブル (S, R)	シングル (S, R)	シングル (Sのみ)
セル	角石英	ステンレス (石英窓)	・角石英 ・フロー	・角石英	・円筒石英 ・フロー
P Z T 設置場所	外	内 (ステンレスカバー)	外	外	内 (液接触)
その他の 特徴	コロイド 分析	U, Pu 共存系	電気化学的 セル接続	・高温(90°C) ・L I F	U共存系
検出下限 (mol/l)	U(VI):8E-7 Pu(IV):7E-8 Pu(VI):3E-8 Am(III):2E-8	Np :<4E-6	U(IV):3E-6 U(VI):5E-6 Np(IV):2E-7 Np(V):2E-6 Np(VI):1E-6 Pu(IV):1E-7 Pu(VI):1E-7 Am(III):2E-8	U(VI):7E-6 〔過塩素酸〕 Pu(IV):1E-8 Pu(VI):2E-8 Am(III):6E-9	Np(V):2E-6 〔炭酸塩〕 〔硝酸〕
[溶液]	[過塩素酸]	[硝酸]	[過塩素酸]		

Table 7.1 Elements in the spent fuel of PWR⁽²⁸⁾

Element	g/ton-U	Ci/ton-U
Actinide Elements		
Uranium	9.54×10^5	4.05
Neptunium	7.49×10^2	1.81×10^1
Plutonium	9.03×10^3	1.08×10^5
Americium	1.40×10^2	1.88×10^2
Curium	4.70×10^1	1.89×10^4
Fission Products		
Tritium	7.17×10^{-2}	6.90×10^2
Selenium	4.87×10^1	3.96×10^{-1}
Bromine	1.38×10^1	0
Krypton	3.60×10^2	1.10×10^4
Rubidium	3.23×10^2	1.90×10^2
Strontium	8.68×10^2	1.74×10^5
Yttrium	4.53×10^2	2.38×10^5
Zirconium	3.42×10^3	2.77×10^5
Niobium	1.16×10^1	5.21×10^5
Molybdenum	3.09×10^3	0
Technetium	7.52×10^2	1.43×10^1
Ruthenium	1.90×10^3	4.99×10^5
Rhodium	3.19×10^2	4.99×10^5
Palladium	8.49×10^2	0
Silver	4.21×10^1	2.75×10^3
Cadmium	4.75×10^1	5.95×10^1
Indium	1.09	3.57×10^{-1}
Tin	3.28×10^1	3.85×10^4
Antimony	1.36×10^1	7.96×10^3
Tellurium	4.85×10^2	1.34×10^4
Iodine	2.12×10^2	2.22
Xenon	4.87×10^3	3.12
Cesium	2.40×10^3	3.21×10^5
Barium	1.20×10^3	1.00×10^5
Lanthanum	1.14×10^3	4.92×10^2
Cerium	2.47×10^3	8.27×10^5
Praseodymium	1.09×10^3	7.71×10^5
Neodymium	3.51×10^3	9.47×10^1
Promethium	1.10×10^2	1.00×10^5
Samarium	6.96×10^2	1.25×10^3
Europium	1.26×10^2	1.35×10^4
Gadolinium	6.29×10^1	2.32×10^1
Terbium	1.25	3.02×10^2
Dysprosium	6.28×10^{-1}	0

Burn Up : 33MWd/kg, Cooling Time : 150 days

Table 7.2 Calculated concentration of Pu, Np, Ru and Tc in the uranium solution after partitioning⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾

Ion	$\epsilon(\lambda)$ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	DF	Ratio ¹⁾ [%]	Concentration ²⁾ [M](U:0.3M)	Absorptivity α_L ⁻³⁾ [cm ⁻¹]
Pu(III)	35(560nm)				9.8×10^{-8}
Pu(IV)	70(480nm)				2.0×10^{-7}
Pu(VI)	500(820nm)				1.4×10^{-6}
Np(IV)	70(730nm)				1.7×10^{-5}
Np(V)	380(980nm)				9.1×10^{-5}
Np(VI)	40(1220nm)				9.6×10^{-6}
Ru(VI)	0.18(470nm)				2.5×10^{-7}
Ru(VII)	0.23(380nm)				3.2×10^{-7}
Ru(VIII)	0.30(320nm)				4.2×10^{-7}
Tc(IV)	2900(300nm)				1.0×10^{-2}
TcO ₄ ⁻	4000(247nm)				1.6×10^{-2}

1) molar ratio to Uranium , 2) after partitioning

3) $\alpha_L = \text{concentration}^2 \times \epsilon(\lambda)$

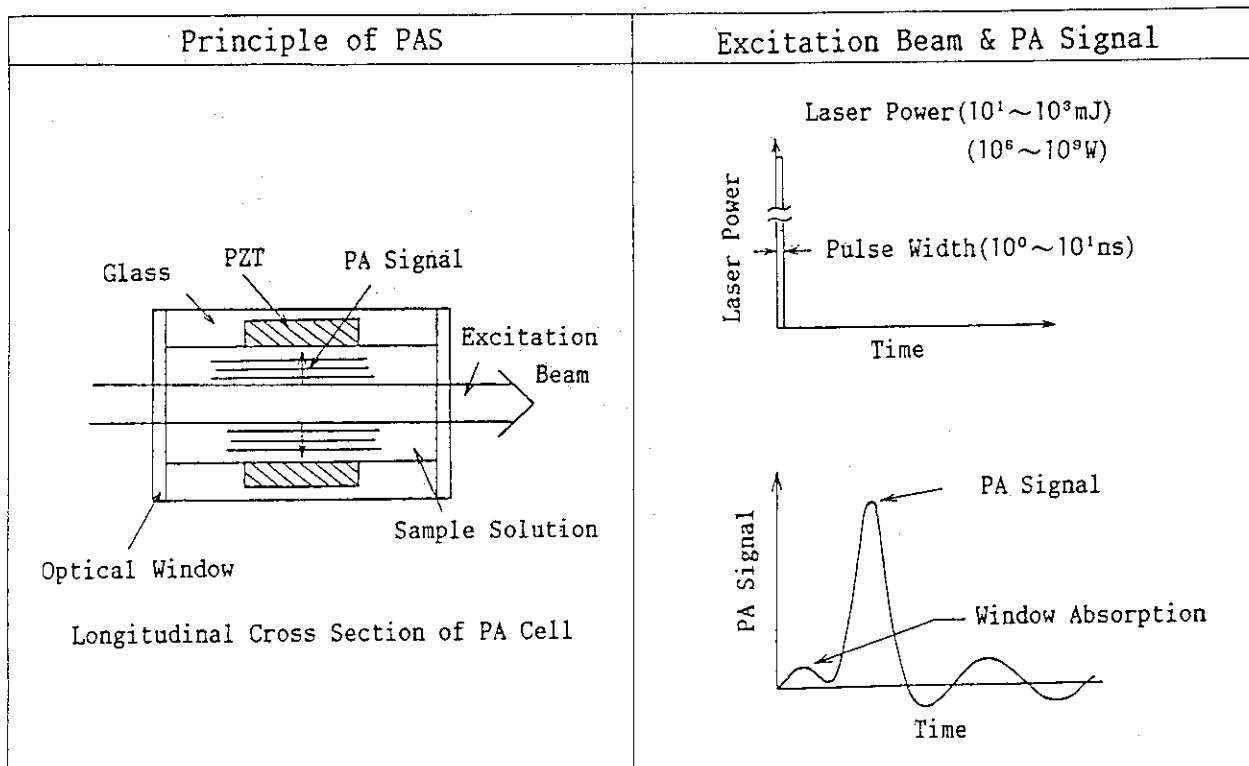


Fig. 2.1 Principle of pulse-PAS

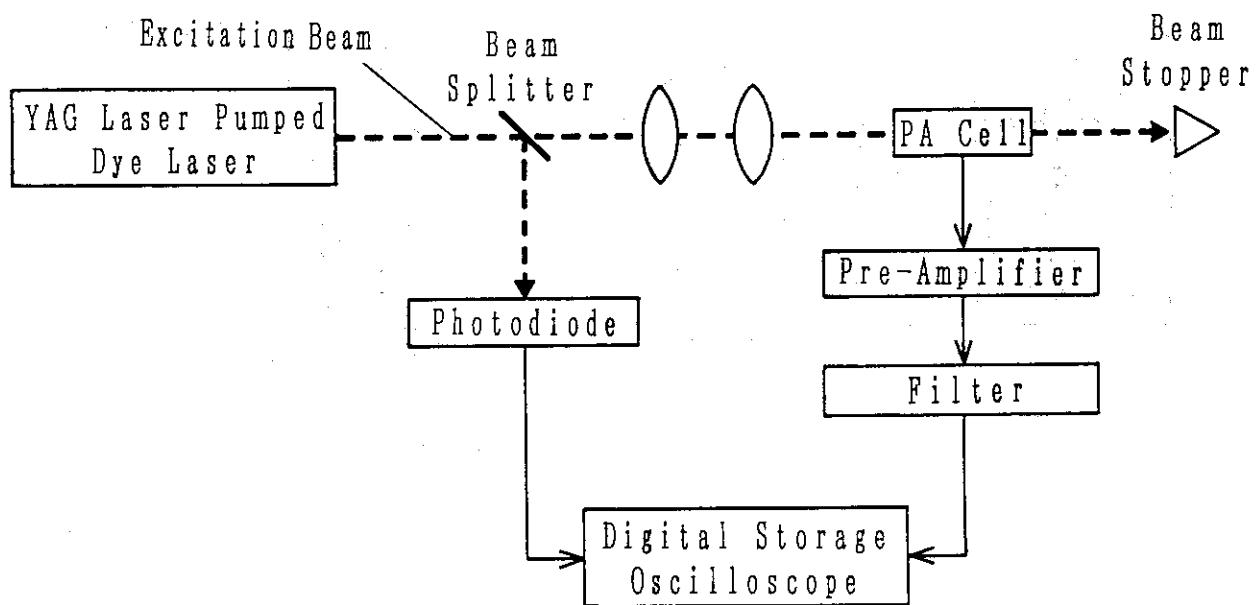


Fig. 3.1 Experimental setup of LIPAS

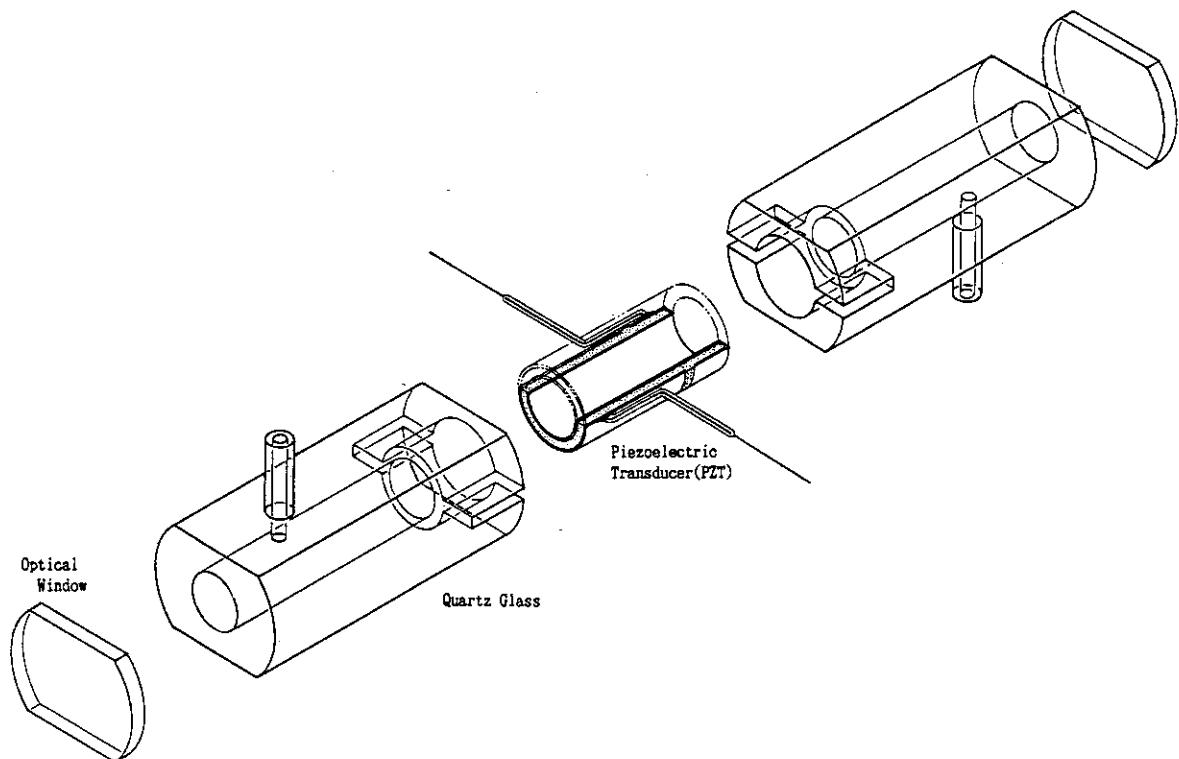


Fig. 3.2 Flow type cell

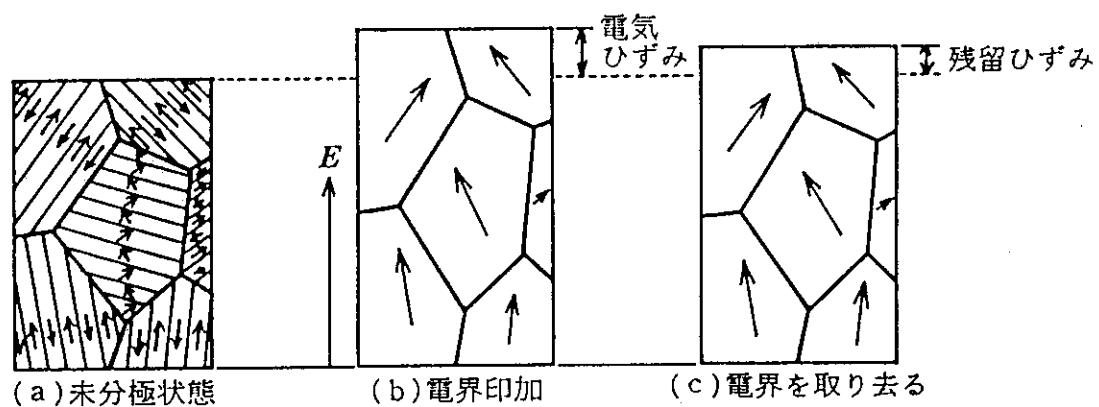


Fig. 3.3 Process of polarization

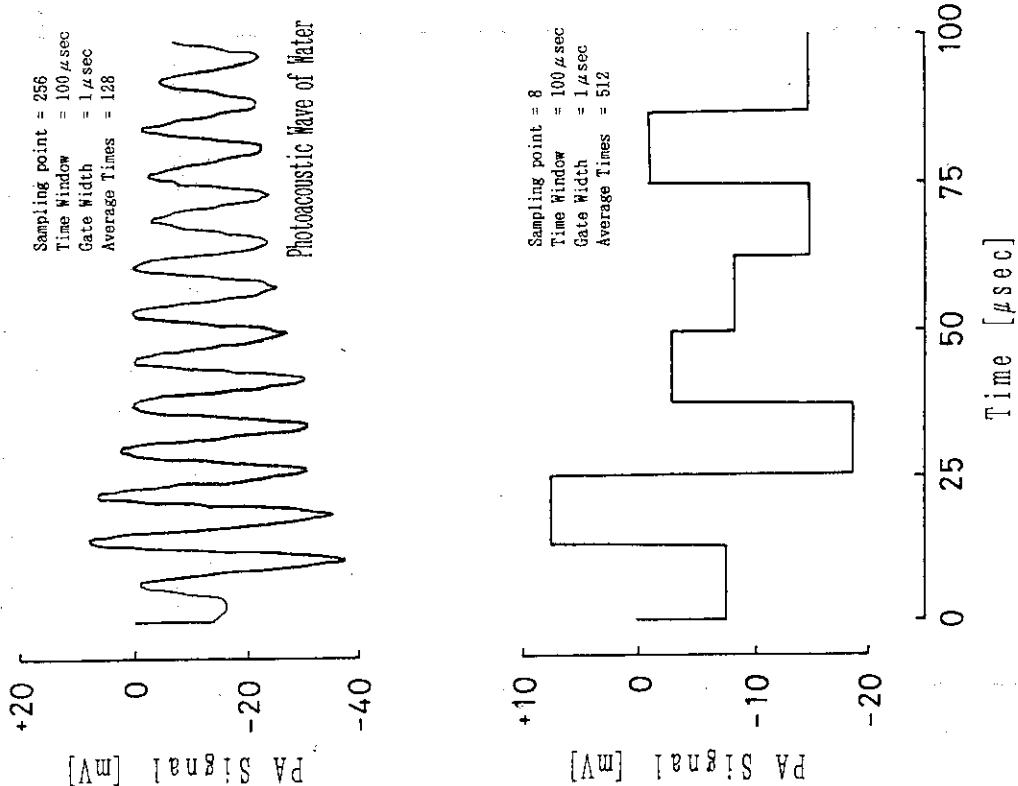


Fig. 3.4 PZT (type I)

Fig. 3.5 Aliasing by boxcar integrator

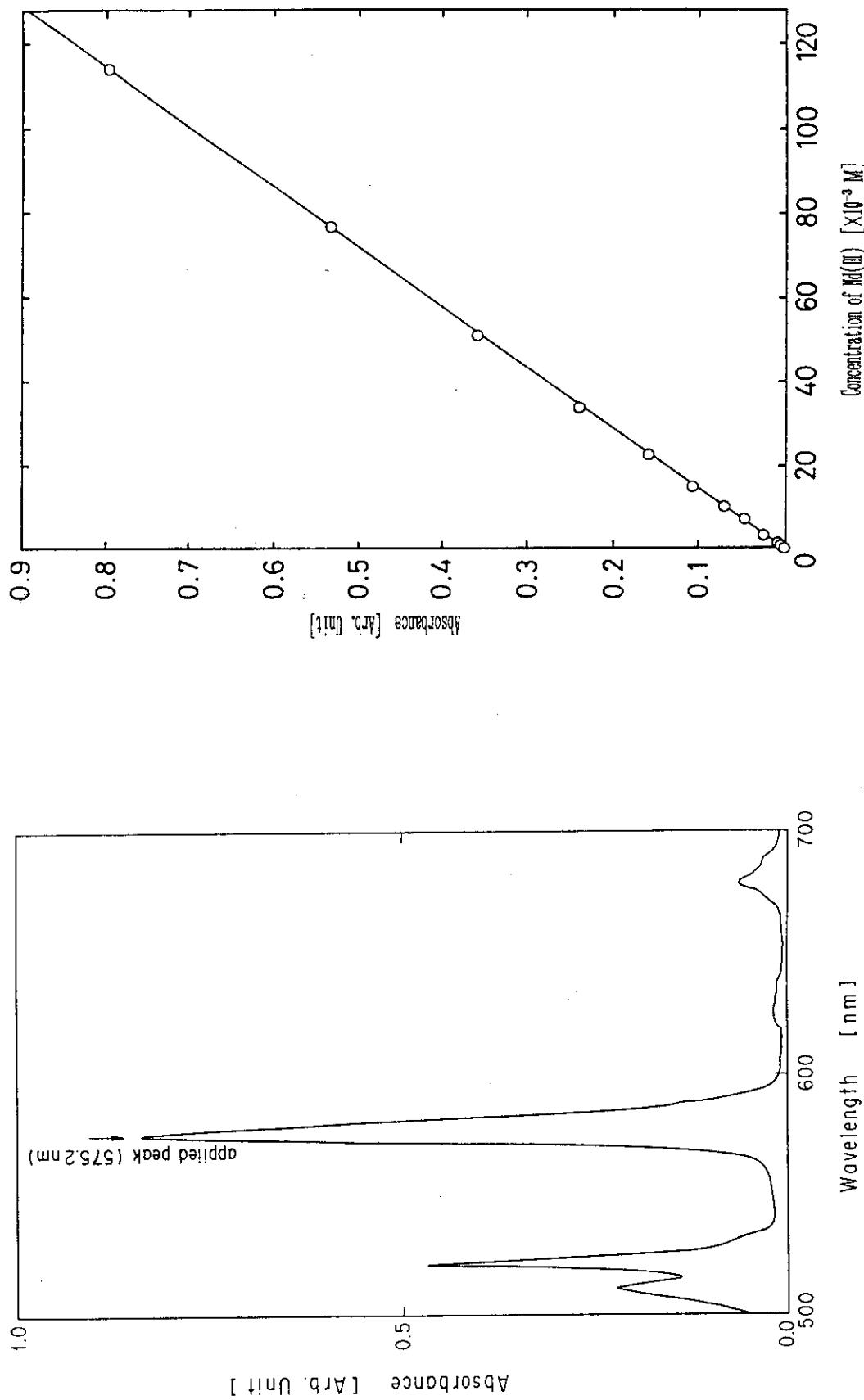


Fig. 4.1 Absorption spectrum of Nd(III)
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

Fig. 4.2 Calibration curve of Nd(III) by spectrophotometry
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

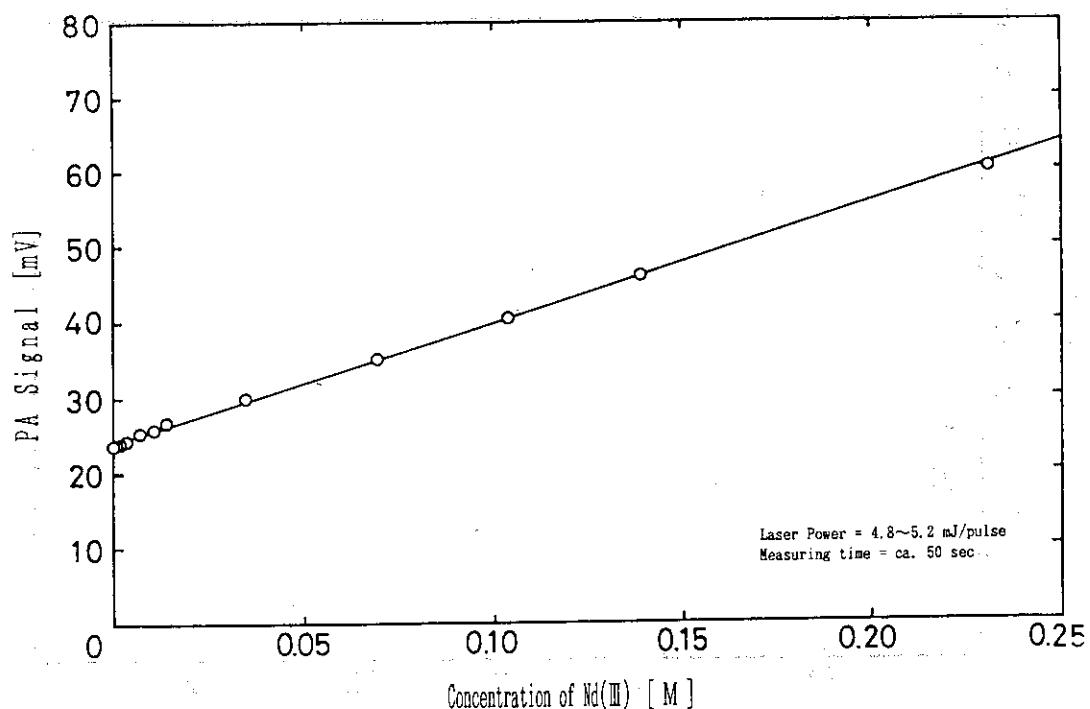


Fig. 4.3 Calibration curve of Nd(III) at 5 mJ/pulse

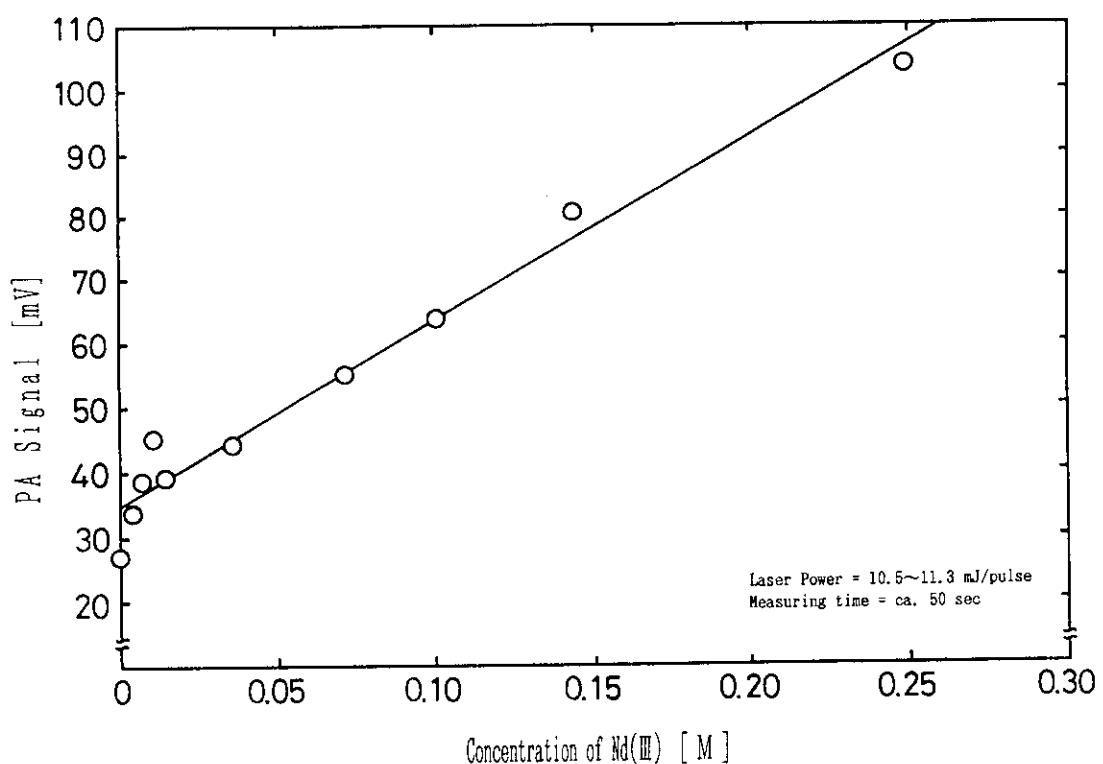


Fig. 4.4 Calibration curve of Nd(III) at 11 mJ/pulse

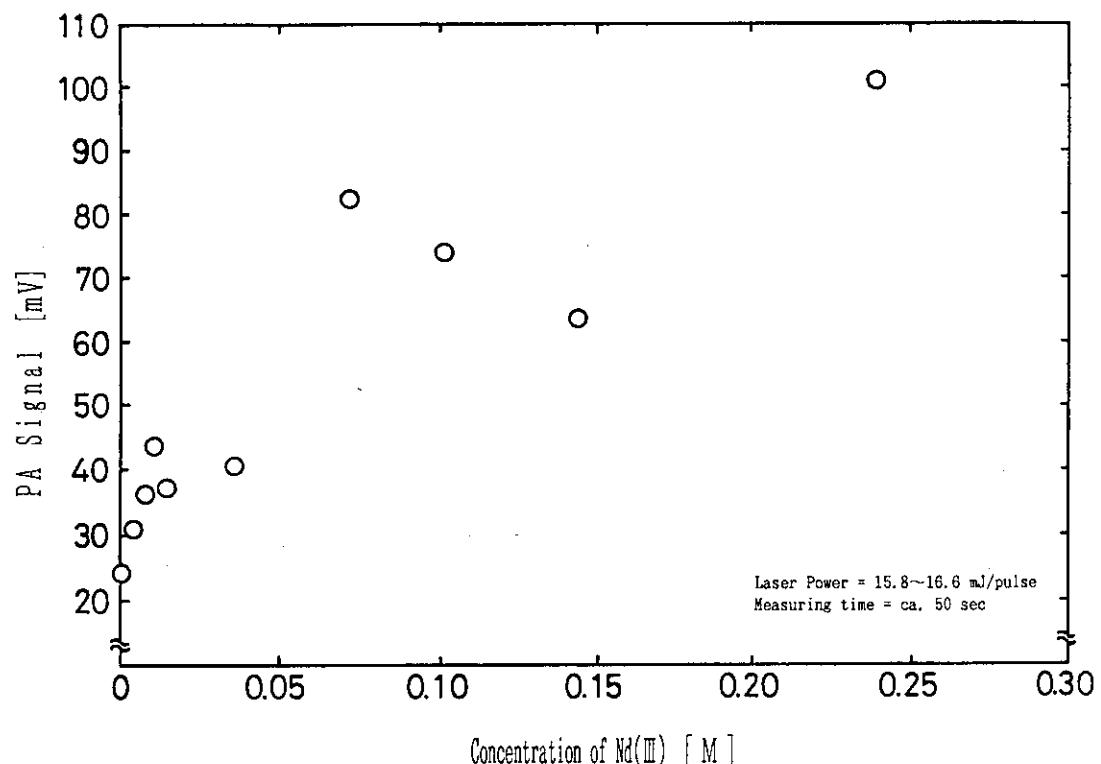


Fig. 4.5 Calibration curve of Nd(III) at 16 mJ/pulse

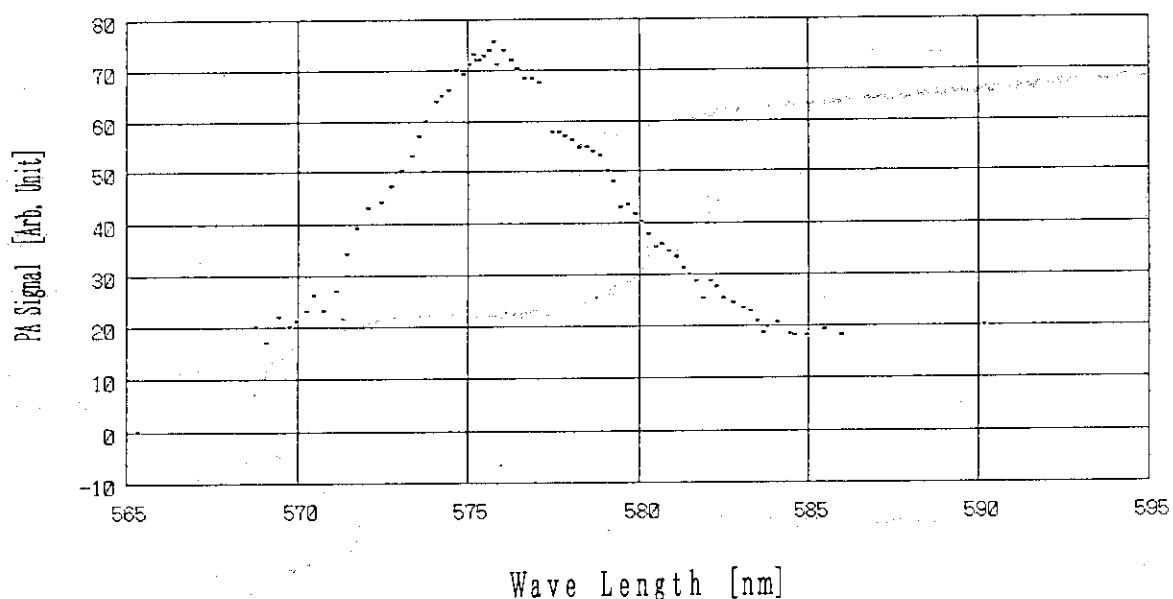


Fig. 4.6 Photoacoustic spectrum of Nd(III)

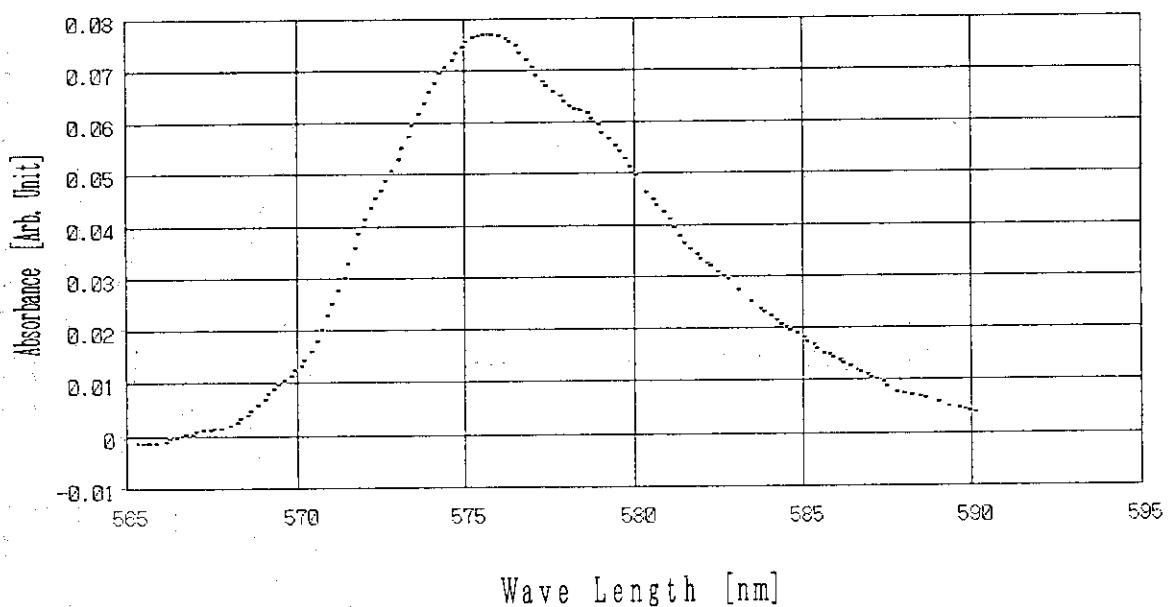


Fig. 4.7 Absorption spectrum of Nd(III) by spectrophotometry
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

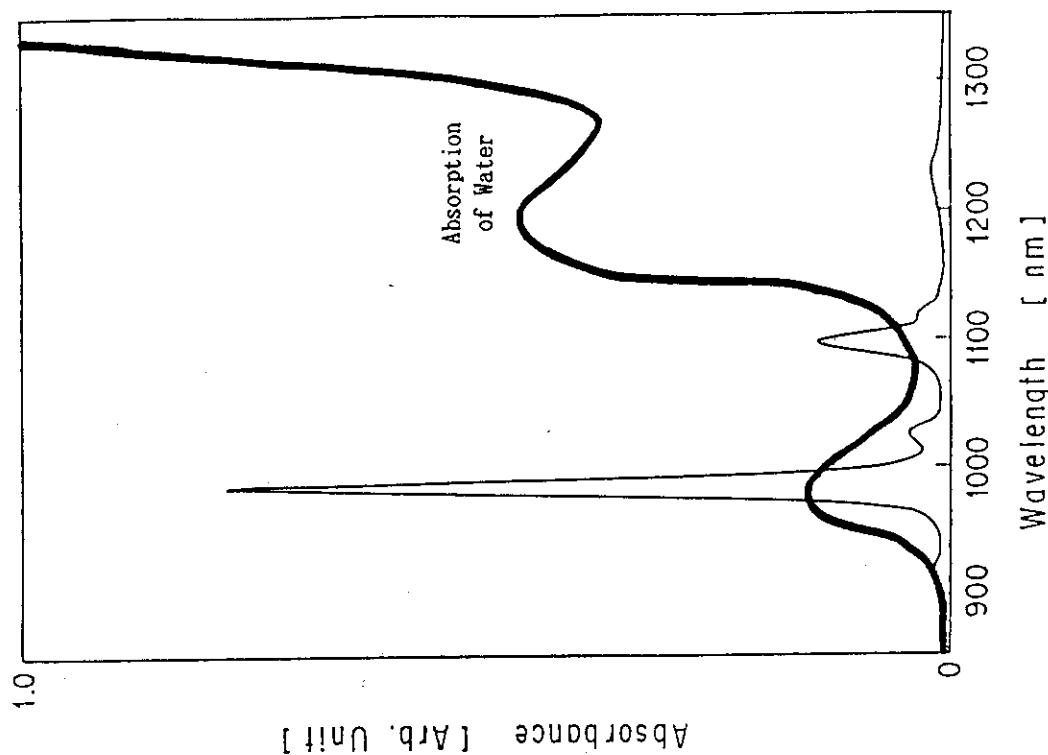


Fig. 4.9 Absorption spectrum of Np(V) and water in near infrared range
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

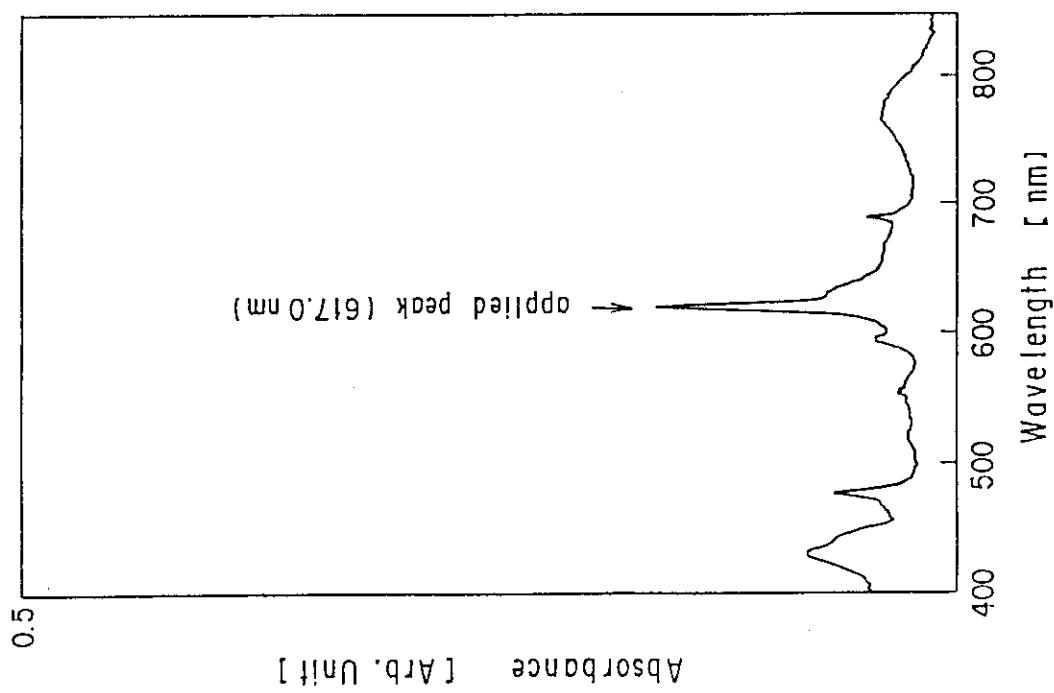
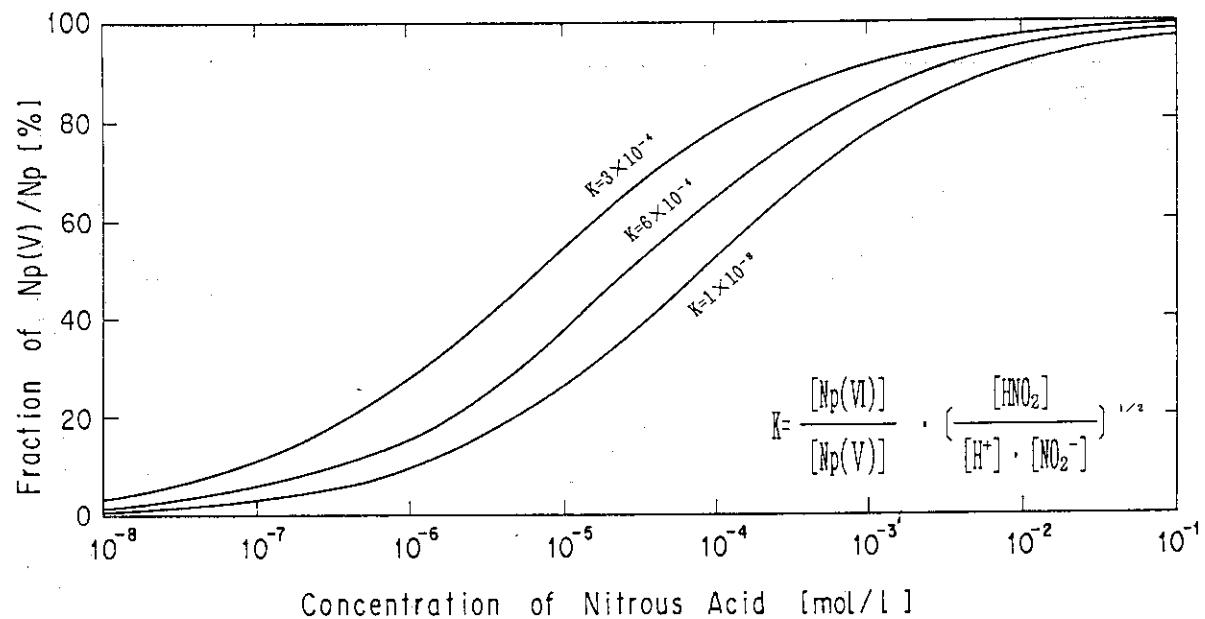
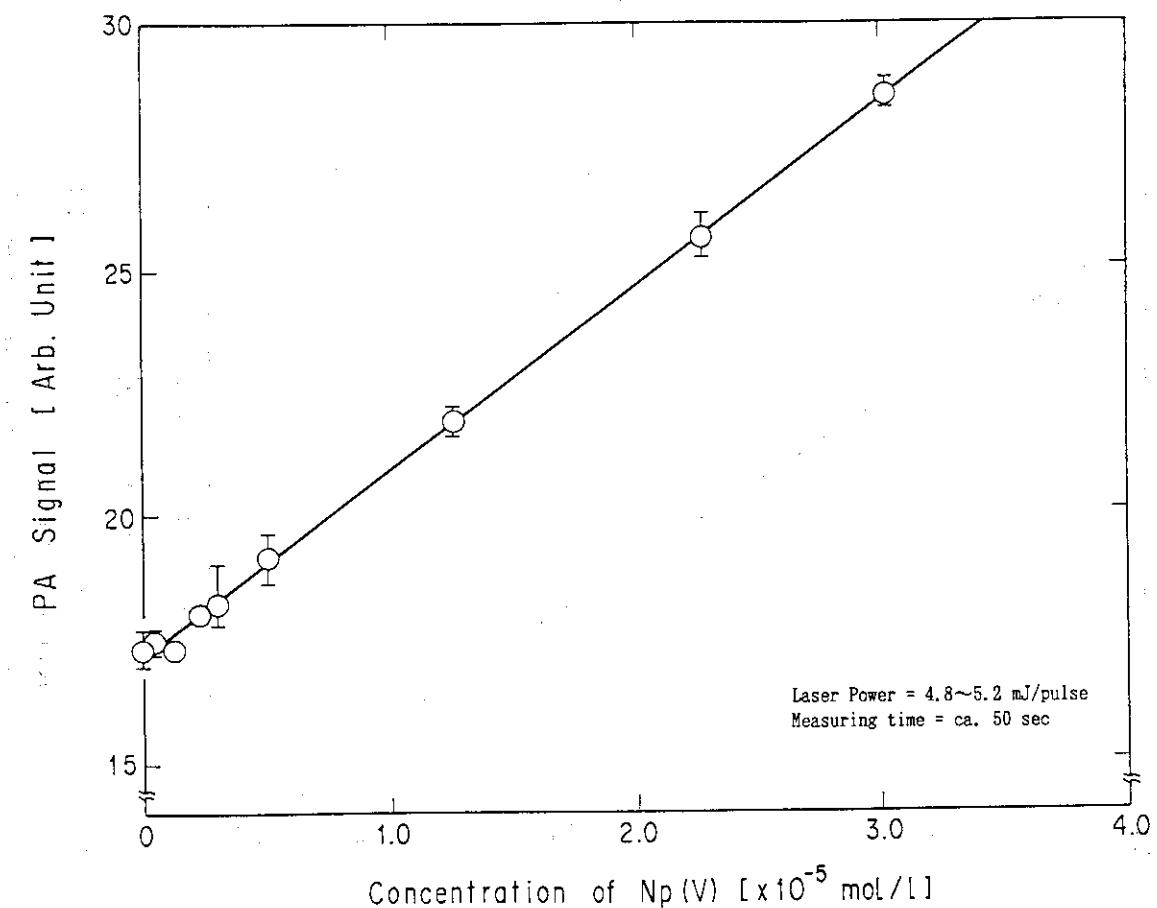


Fig. 4.8 Absorption spectrum of Np(V)
in visible range
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

Fig. 4.10 Fraction of $\text{Np(V)}/\text{Np}$ as a function of NO_2^- ⁽¹⁸⁾Fig. 4.11 Calibration curve of Np(V)

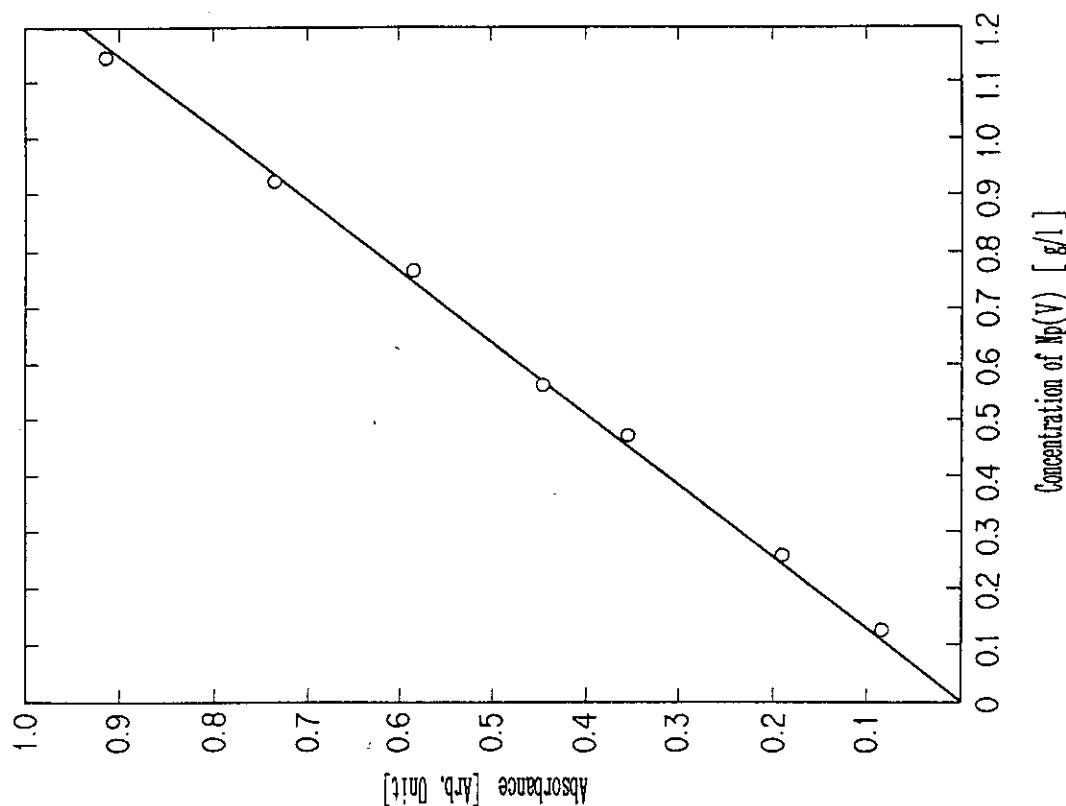


Fig. 4.13 Calibration curve of Np(V) at 617.0 nm by spectrophotometry (spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

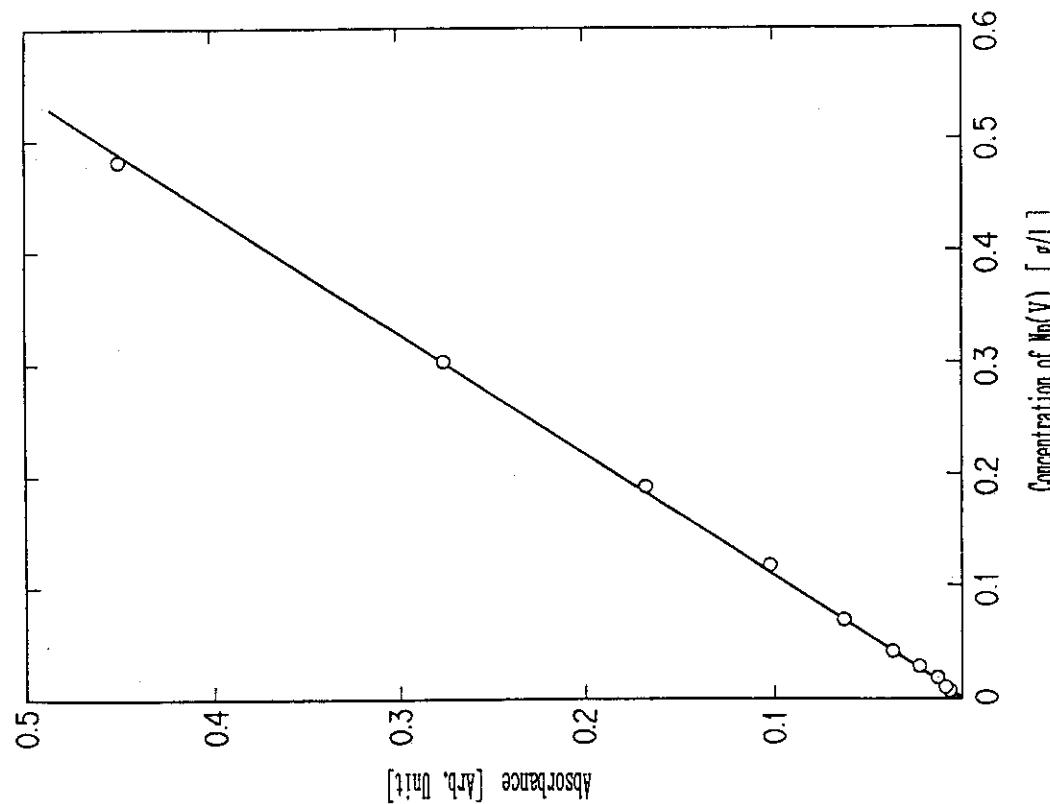


Fig. 4.12 Calibration curve of Np(V) at 979.8 nm by spectrophotometry (spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

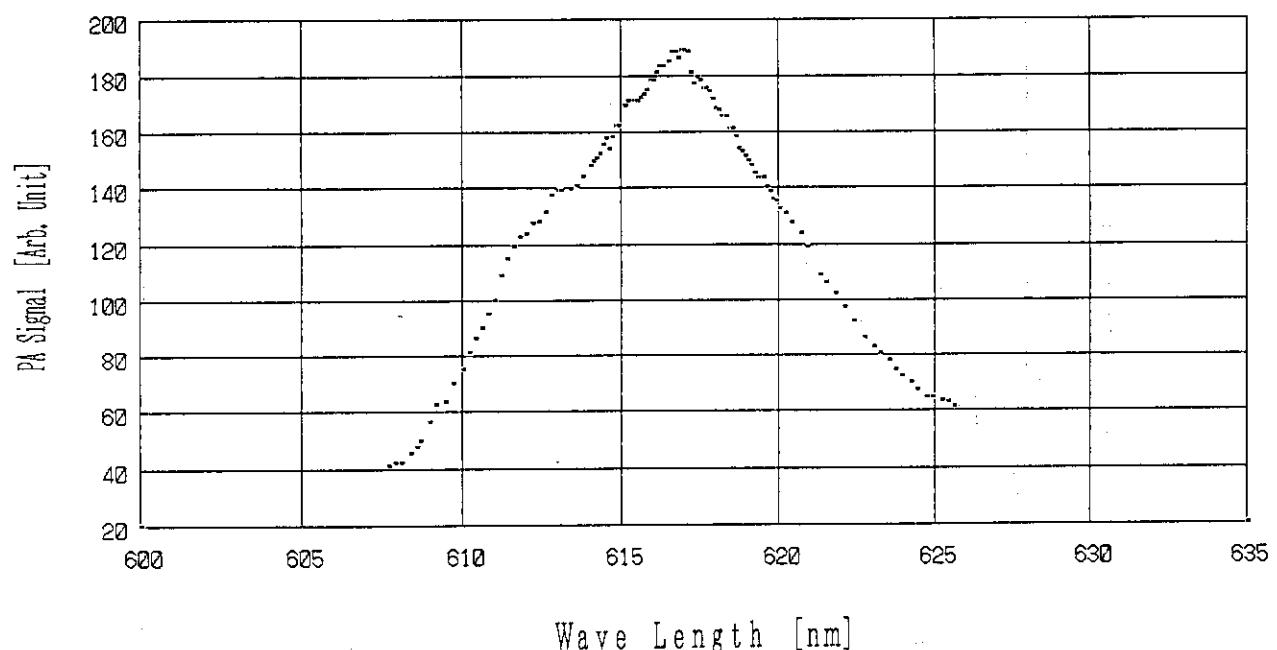
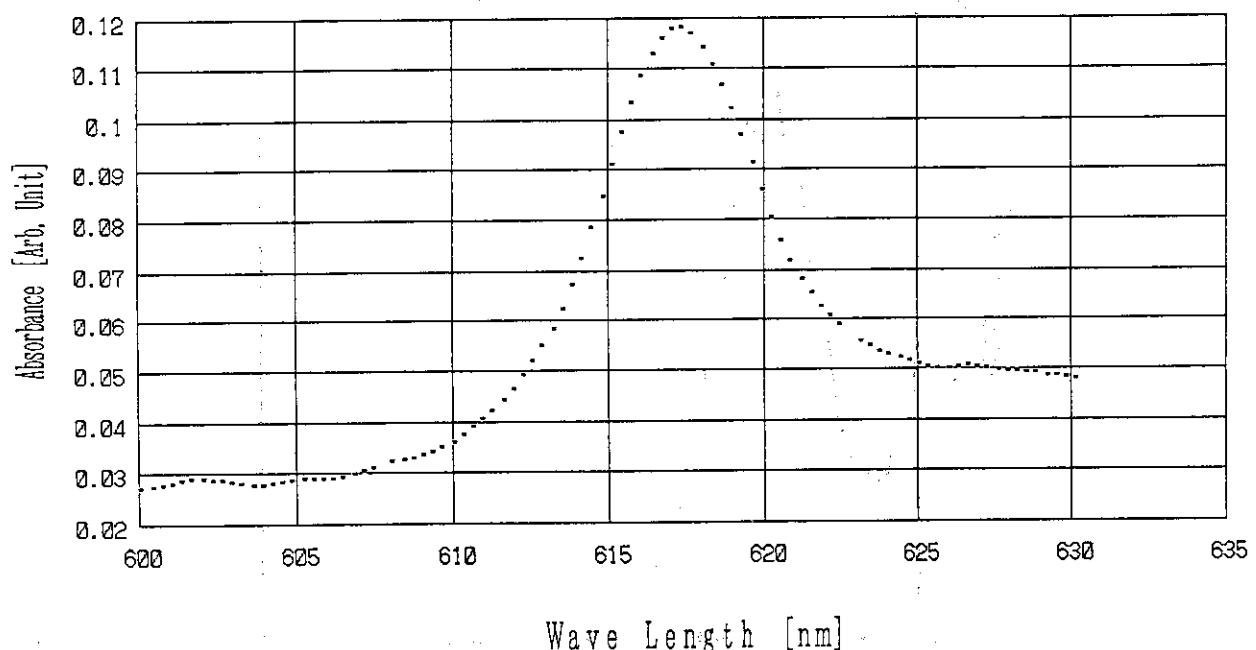


Fig. 4.14 Photoacoustic spectrum of Np(V)

Fig. 4.15 Absorption spectrum of Np(V) by spectrophotometry
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

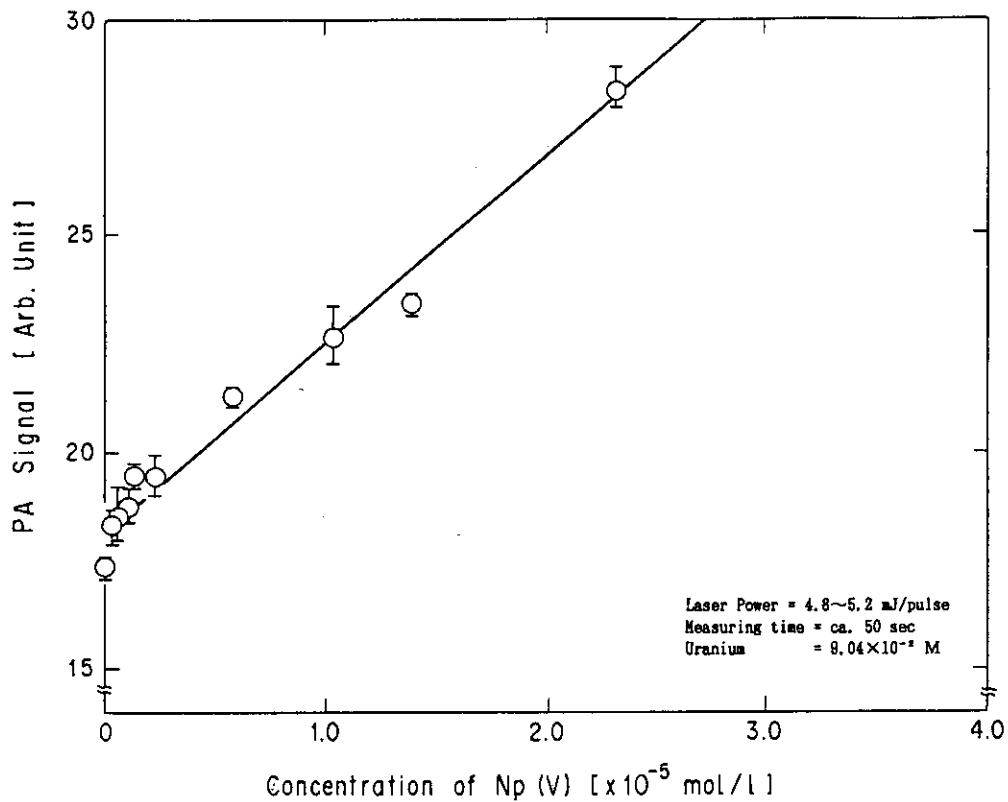
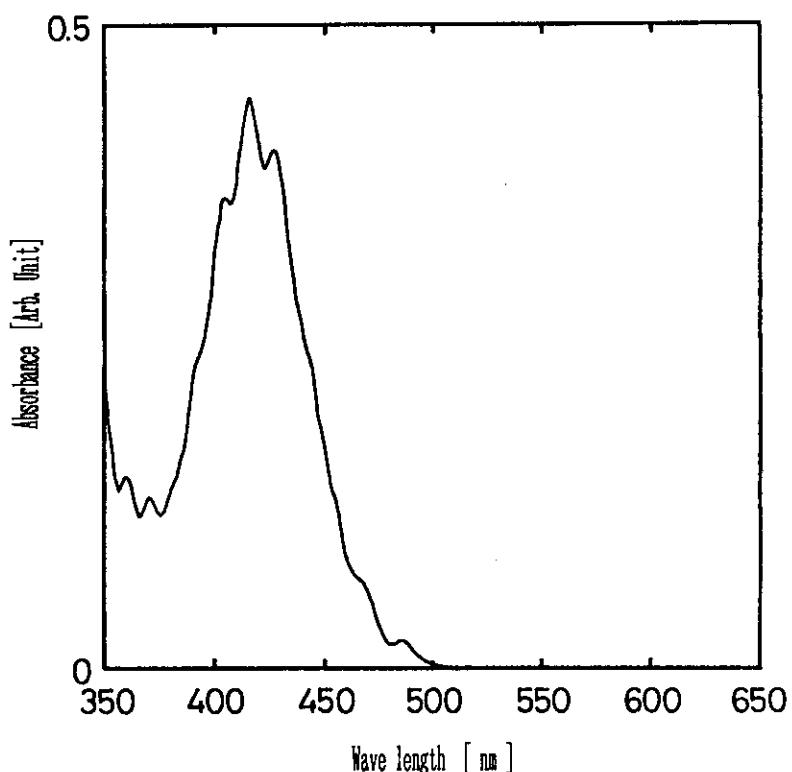


Fig. 4.16 Calibration curve of Np(V) in the presence of uranium

Fig. 4.17 Absorption spectrum of U(VI)
(spectrophotometer; HITACHI, U-3410)

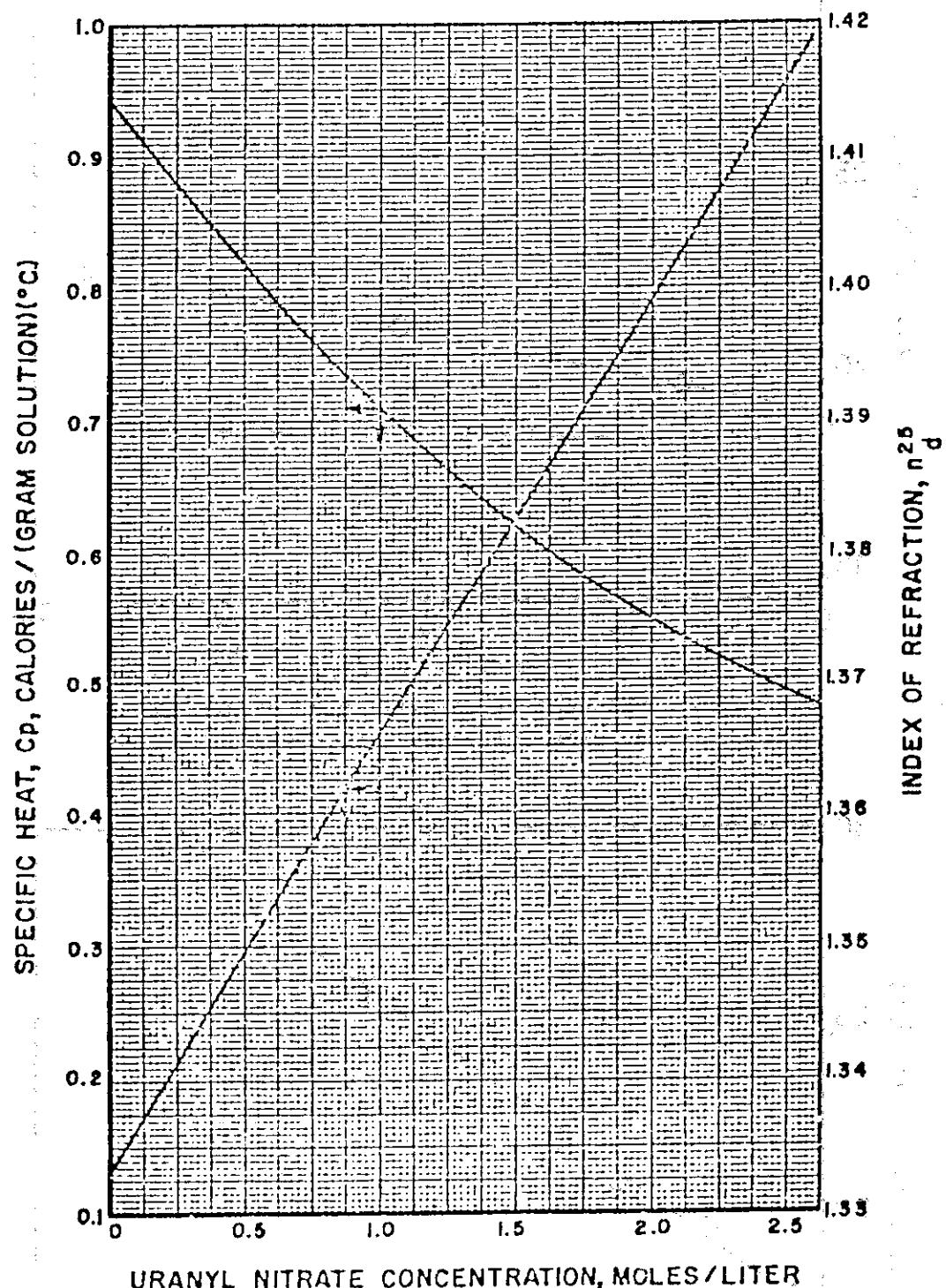


Fig. 4.18 Specific heat of uranyl nitrate⁽²⁰⁾

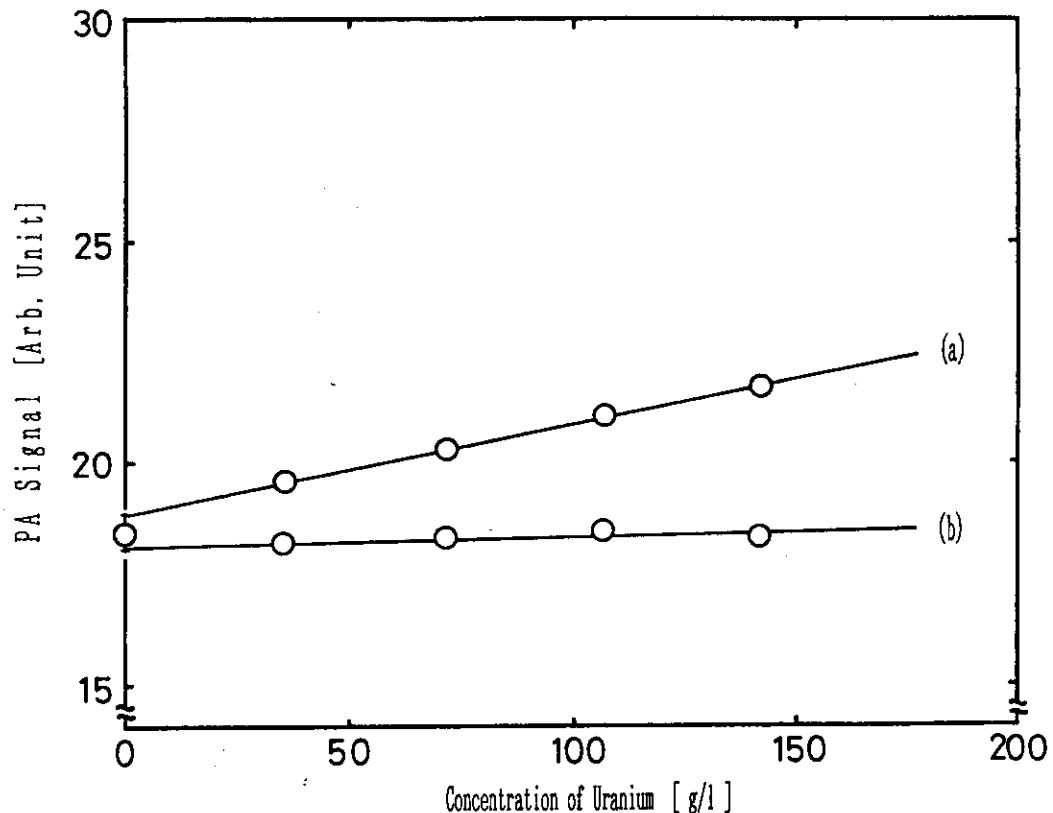


Fig. 4.19 Influence of specific heat of uranium
 (a) original curve (b) modified curve

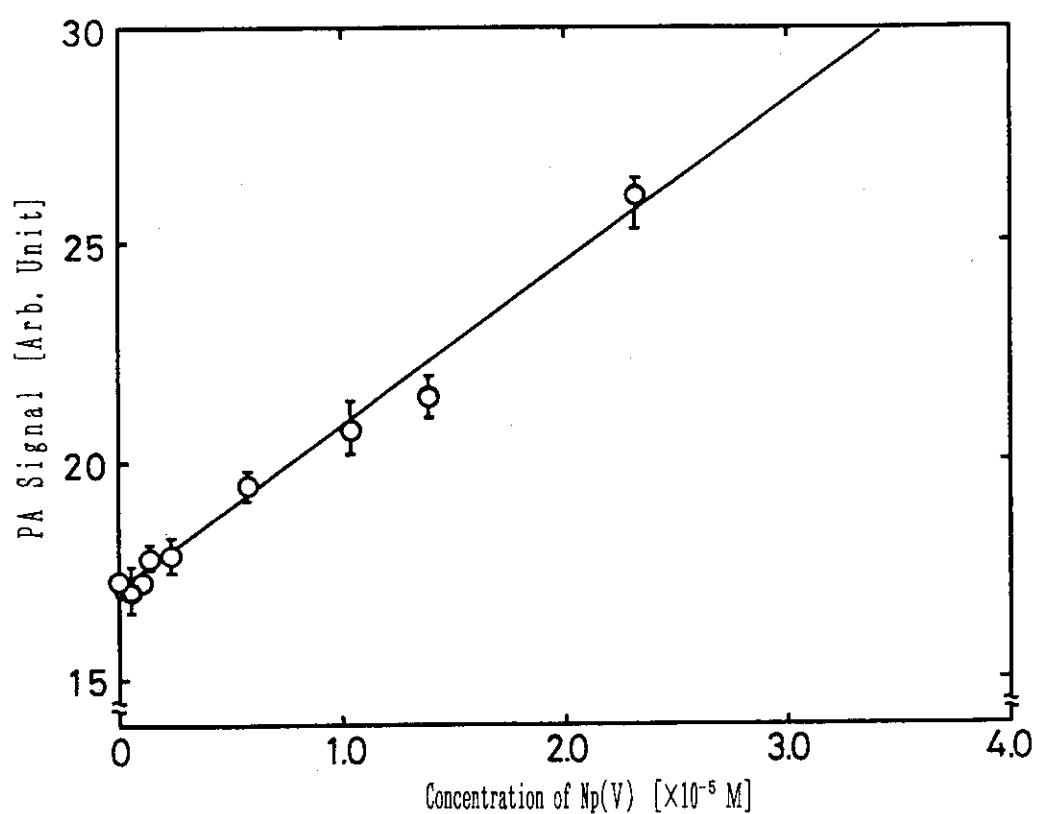


Fig. 4.20 Modified calibration curve of Np(V) in the presence of uranium

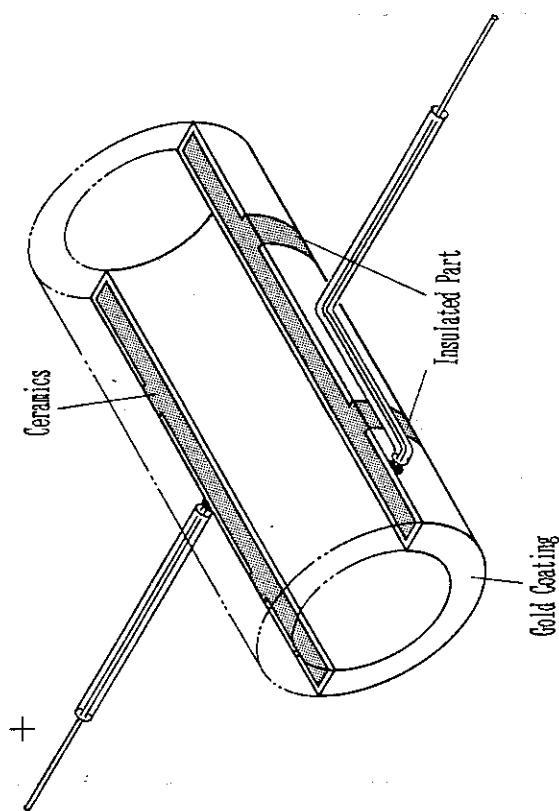
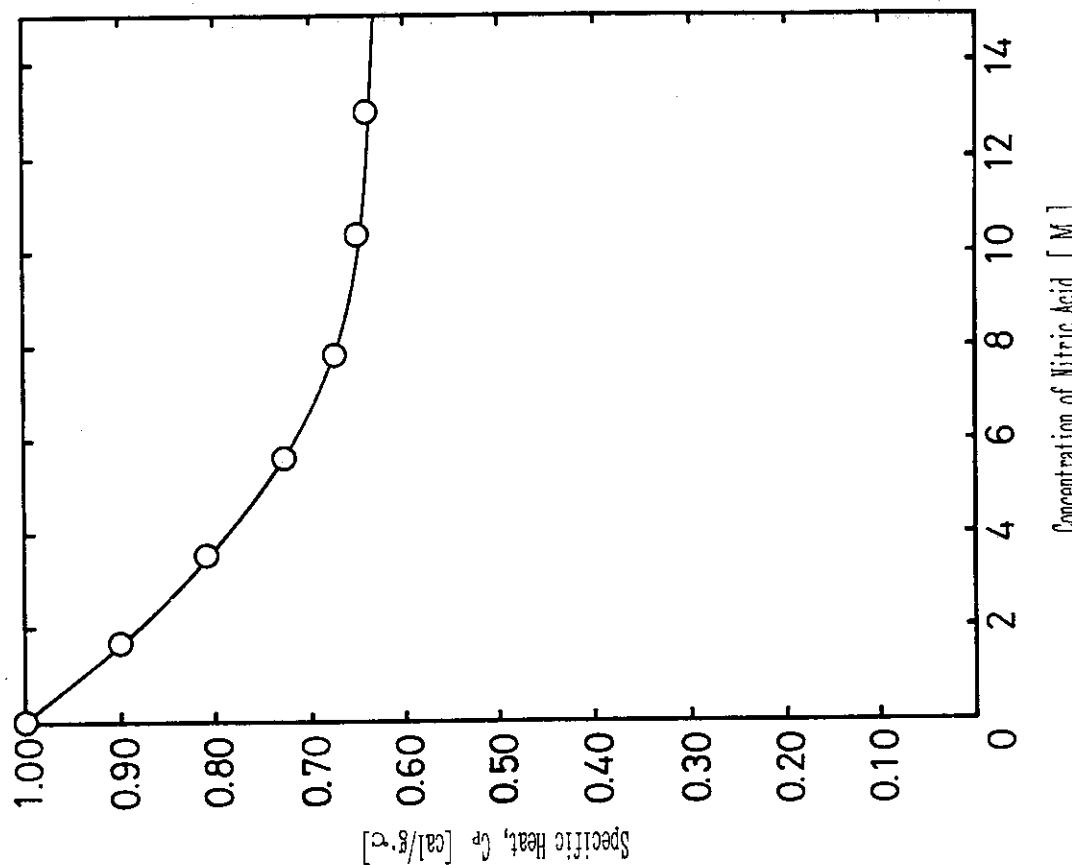


Fig. 5.1 PZT (type II)

Fig. 4.21 Specific heat of nitric acid⁽²¹⁾

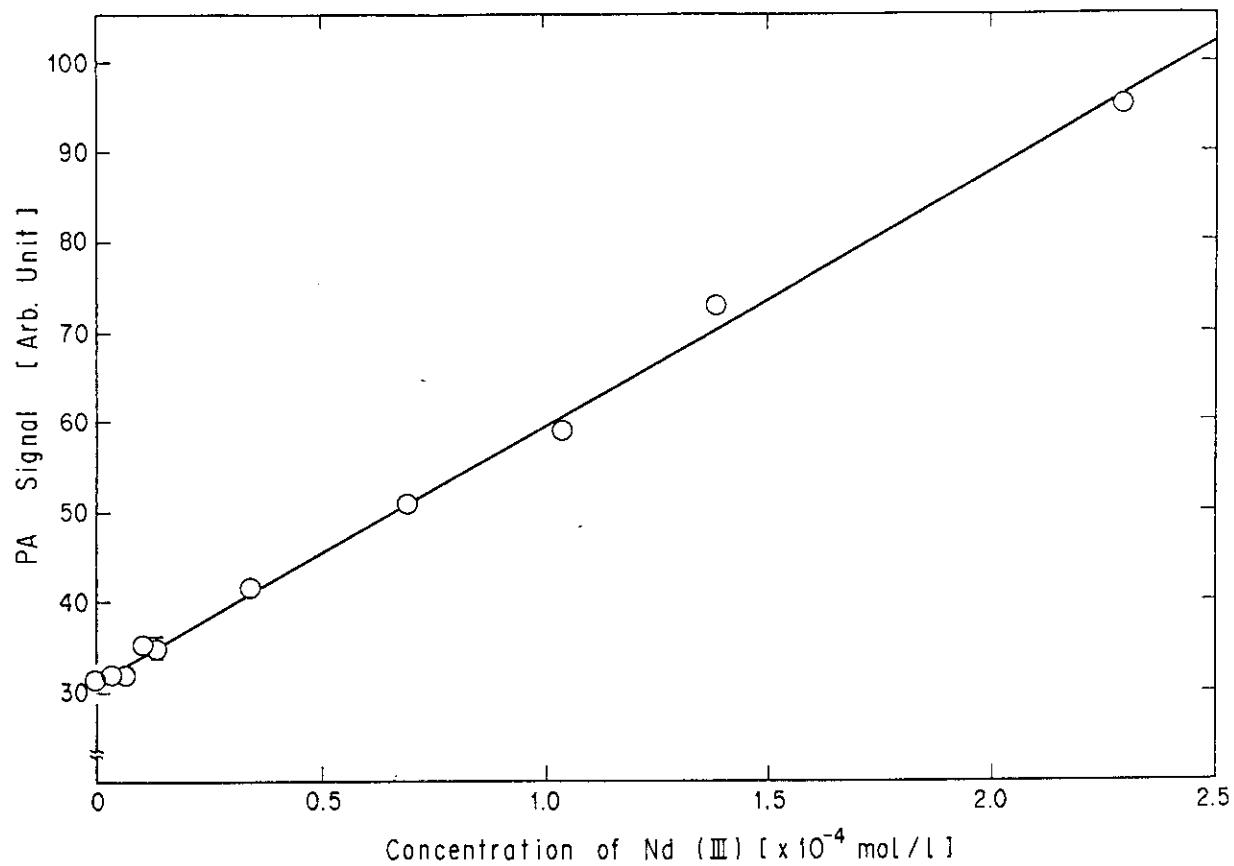
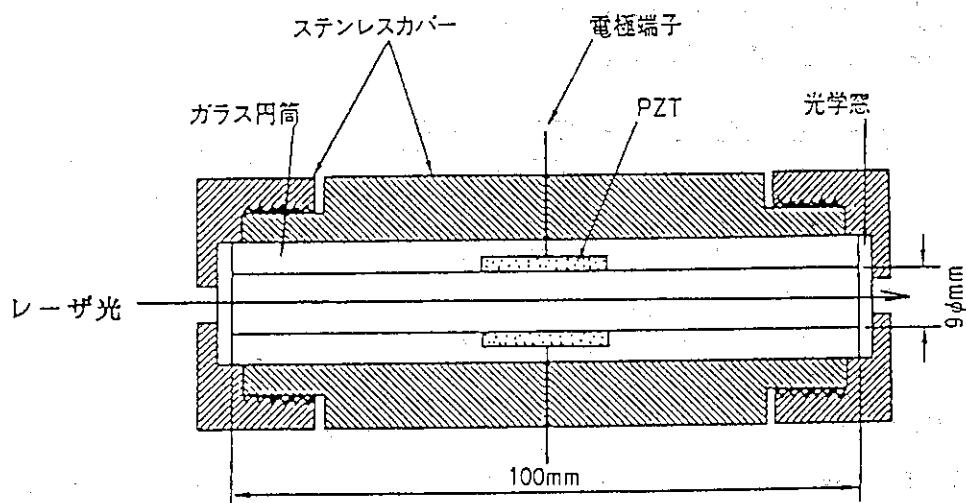
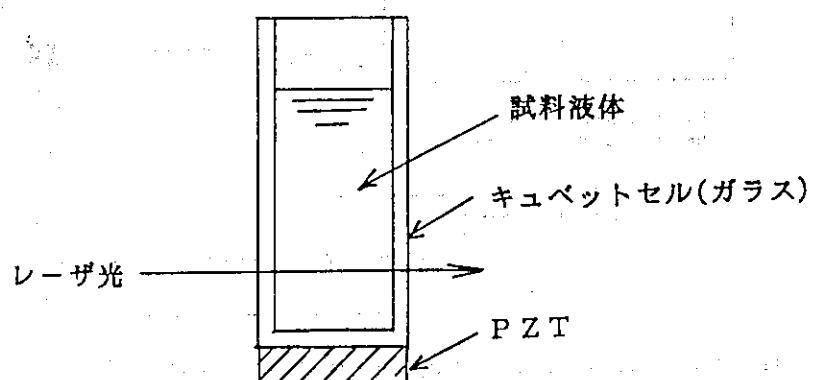


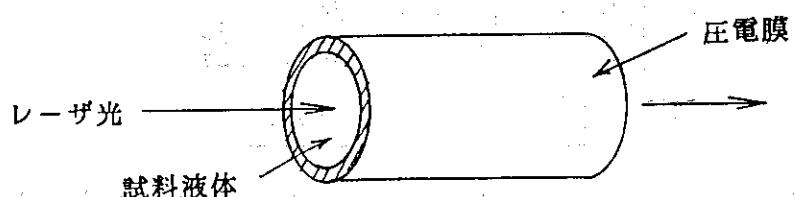
Fig. 5.2 Calibration curve of Np(V) by PZT-II



(1) ケース①



(2) ケース②



(3) ケース③

Fig. 5.3 Shape of cell and piezoelectric transducer

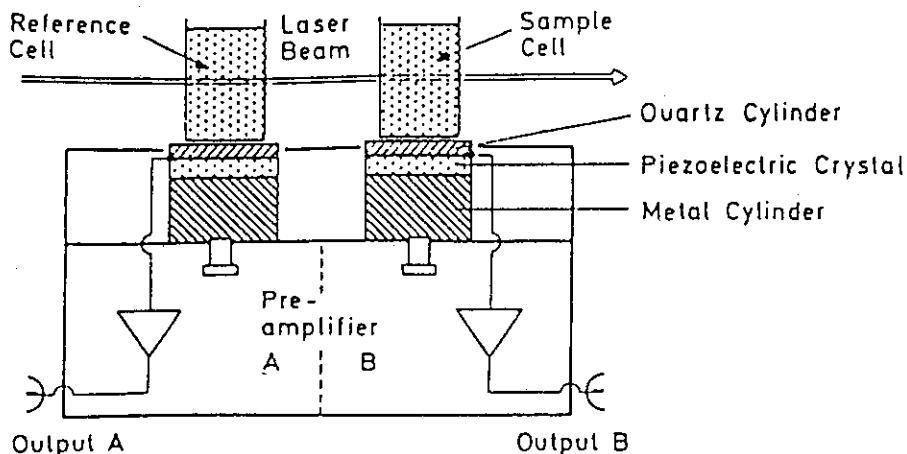


Fig. 6.1 Photoacoustic cell for a single-beam differential method.⁽¹⁰⁾

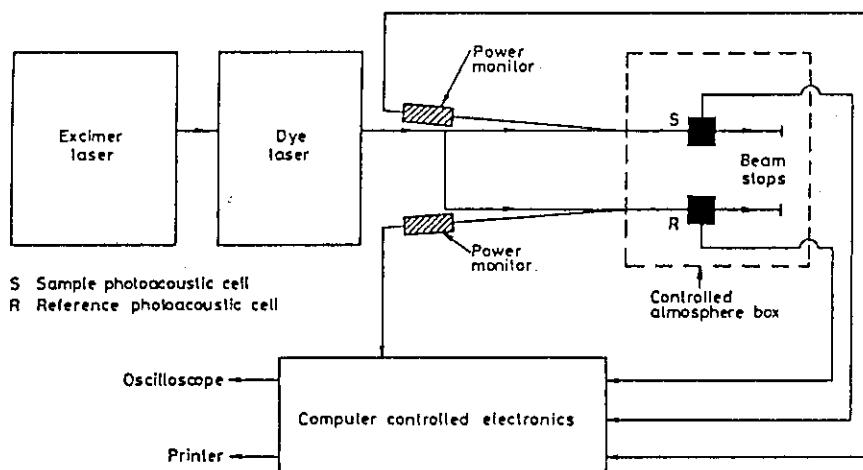


Fig. 6.2 Schematic diagram of the Herwell LIPAS facility^{(4) (19)}

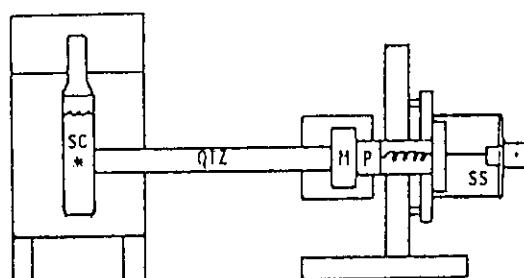


Fig. 6.3 Cross section view of a single sample sample cell block showing relative positions of sample cell, quartz rod, silver mirror and stainless steel piezoelectric transducer housing.^{(15) (17)}

M - 2.54 cm diameter, 0.63 cm thick, front surface, silvered dielectrically coated, borosilicate substrate.

PZT- 0.9 cm diameter, 0.5 cm thick piezoelectric transducer.

QTZ- 1.0 cm diameter, 10 cm long, fused quartz rod.

SC - 1.000x1.000 cm quartz sample cell, flame sealed.

SS - stainless steel housing

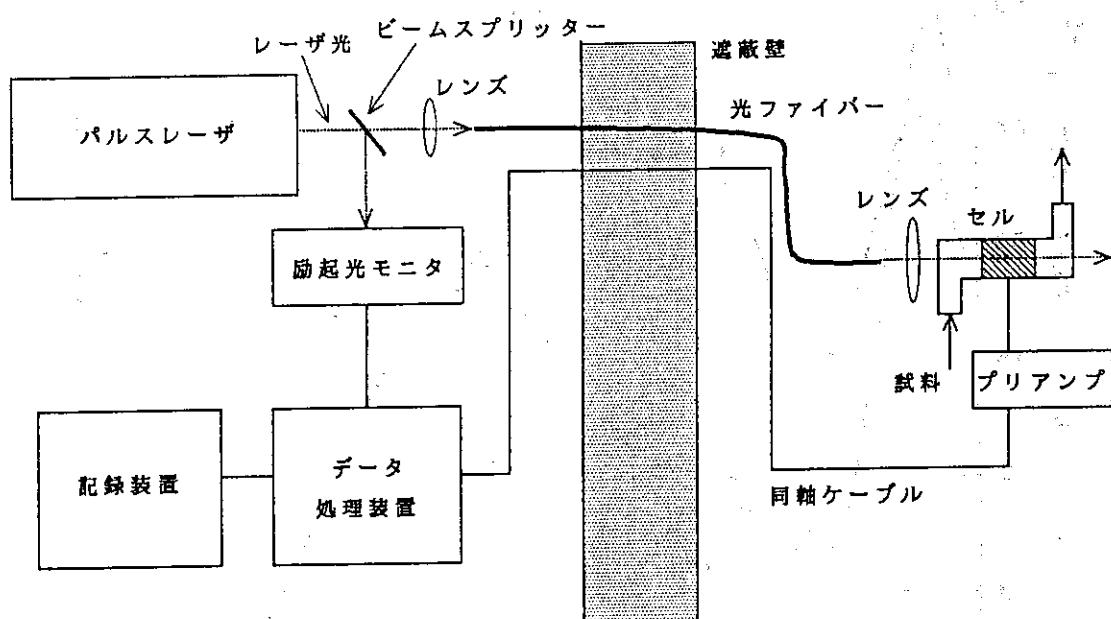
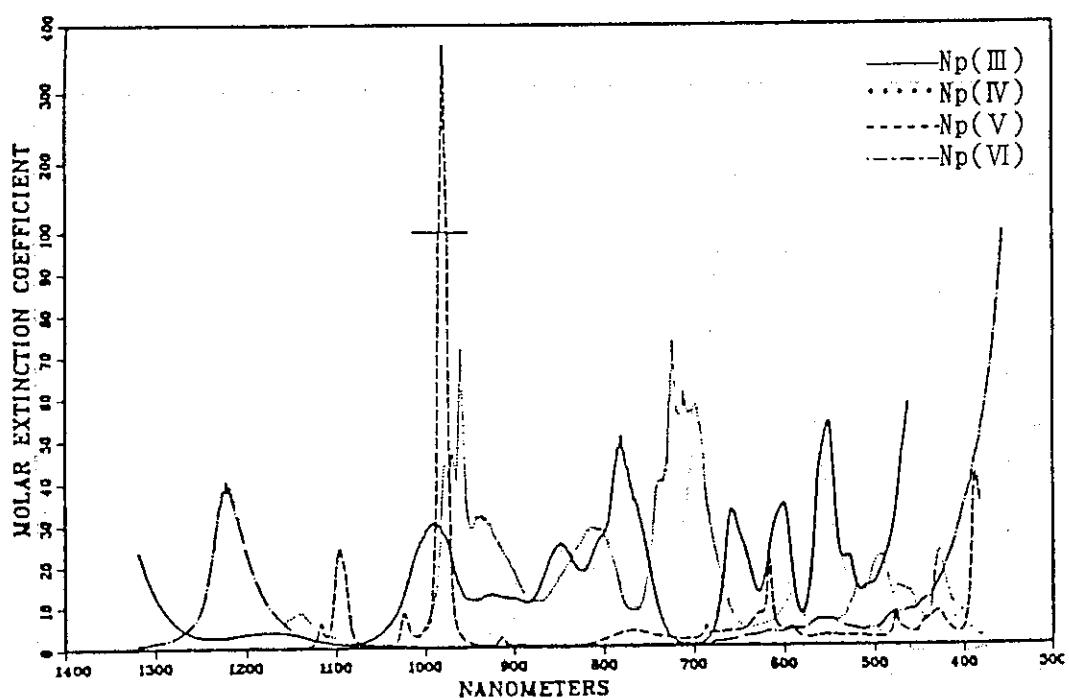
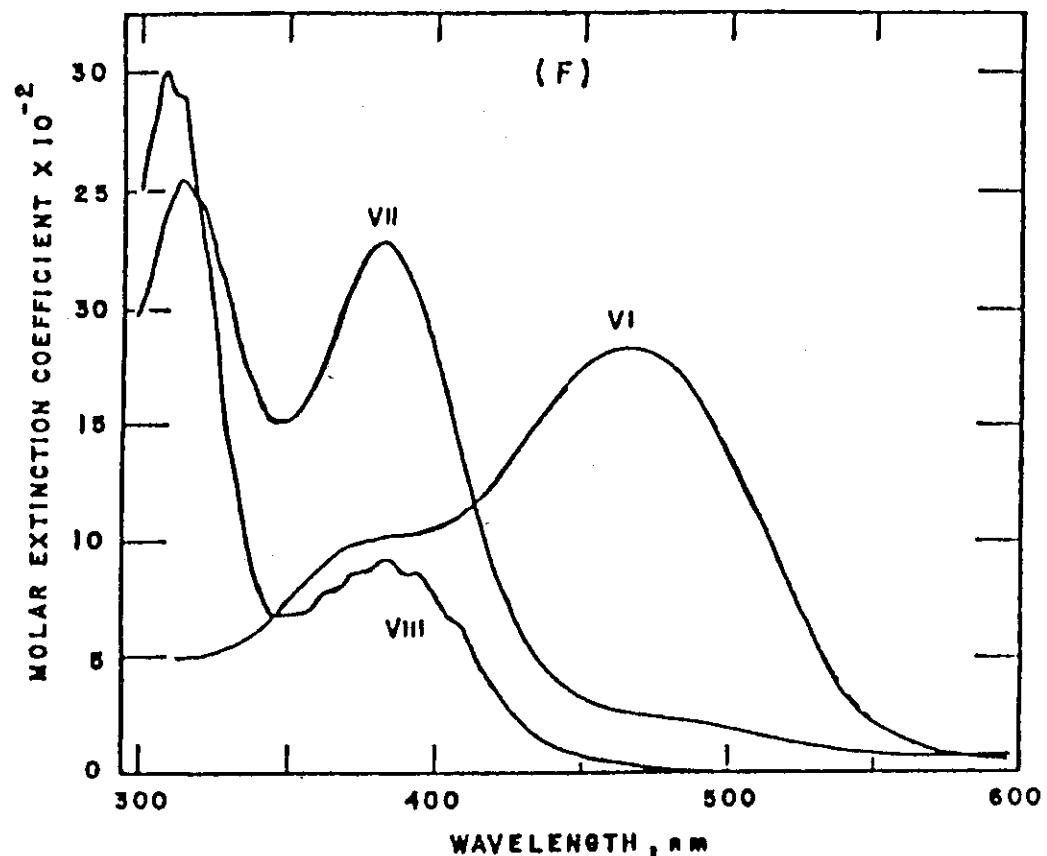
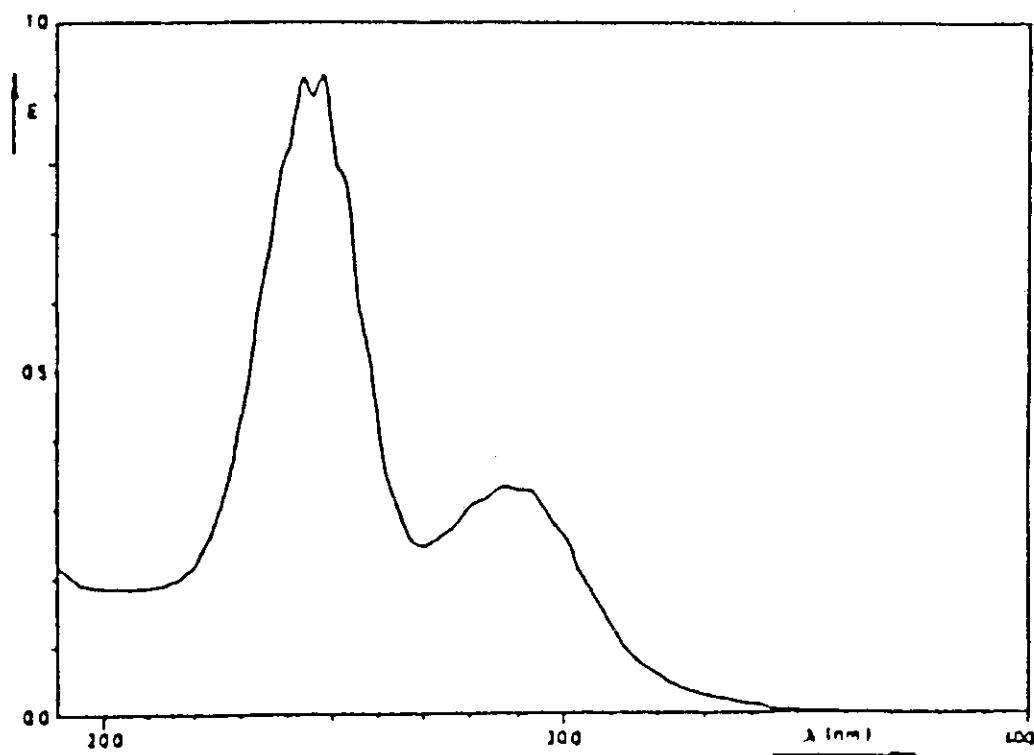


Fig. 7.1 Schematic diagram of LIPAS system for reprocessing

Fig. 7.2 Absorption spectra of Np ions in 1.0 M HNO₃⁽³⁹⁾

Fig. 7.3 Absorption spectra of Ru⁽³⁰⁾Fig. 7.5 Absorption spectrum of TcO₄⁻ as NH₄TcO₄⁽³¹⁾

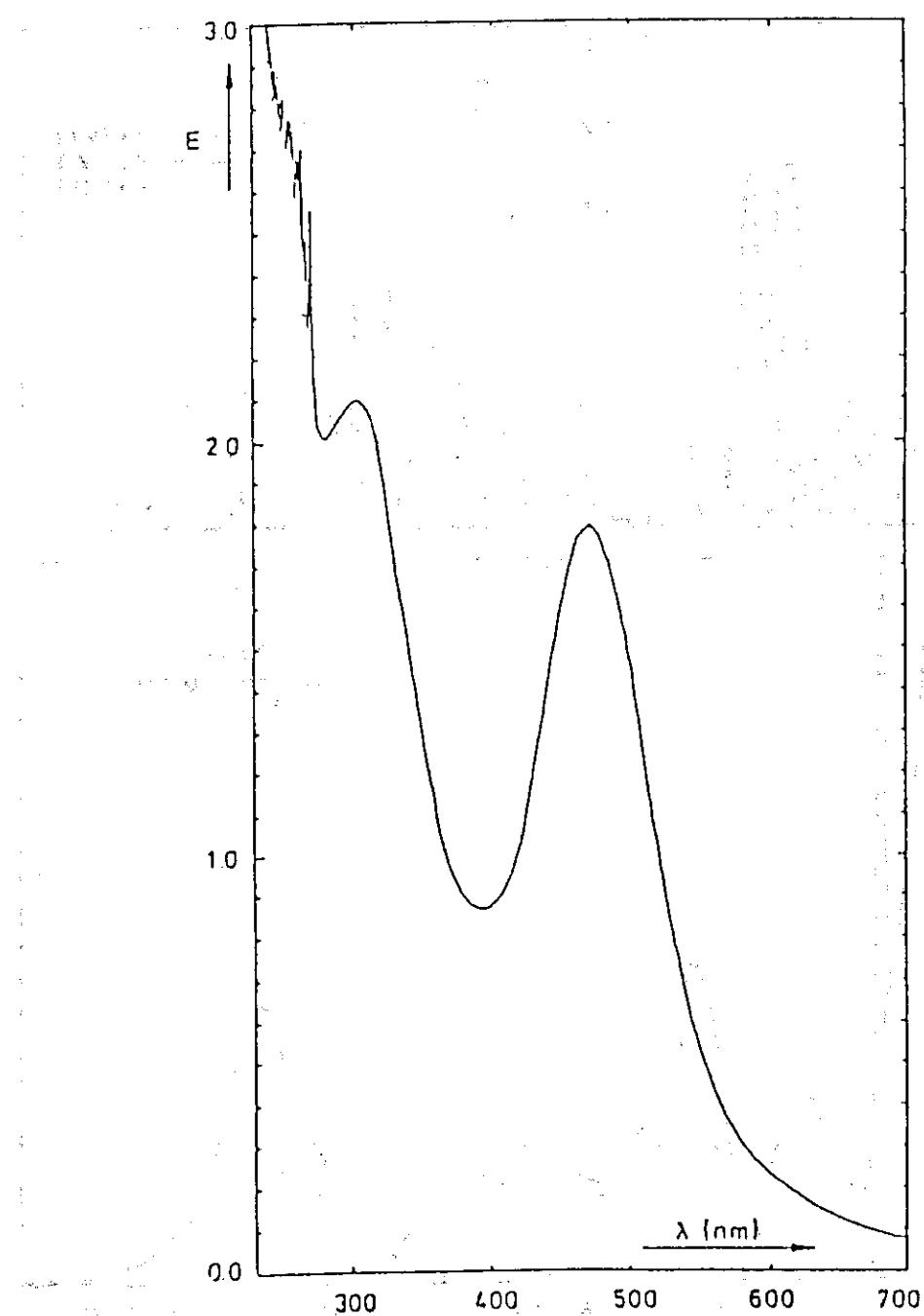


Fig. 7.4 Absorption spectrum of Tc(IV) as complex with HDBP⁽³¹⁾

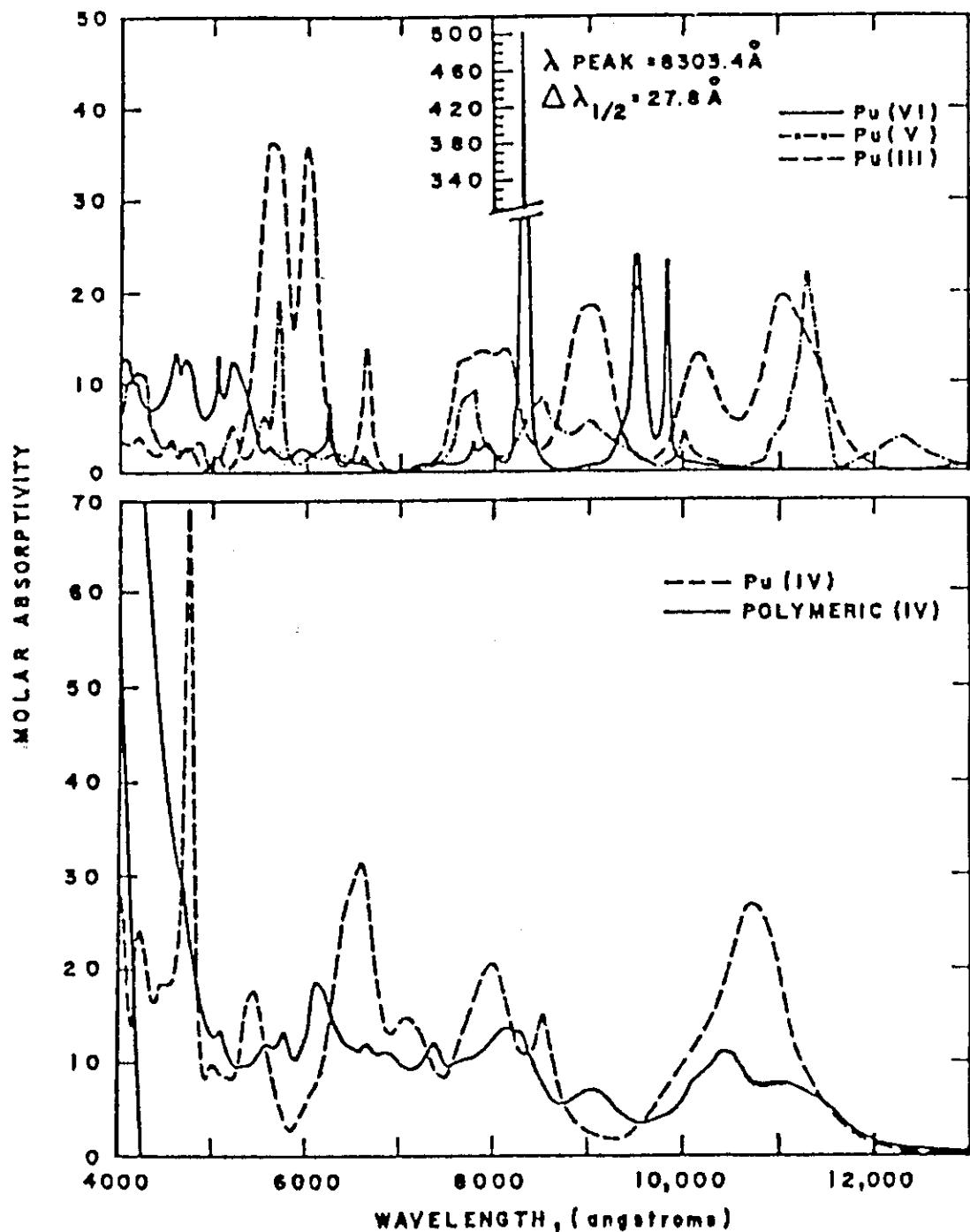


Fig. 7.6 Absorption spectra of Pu(III), Pu(IV), Pu(V),
Pu(VI) and polymeric Pu(IV) (30)
Media; Pu(III), Pu(IV), Pu(VI):1.0 M HNO₃
Pu(V):1.0 M HClO₄
polymeric Pu(IV):0.2 M HNO₃

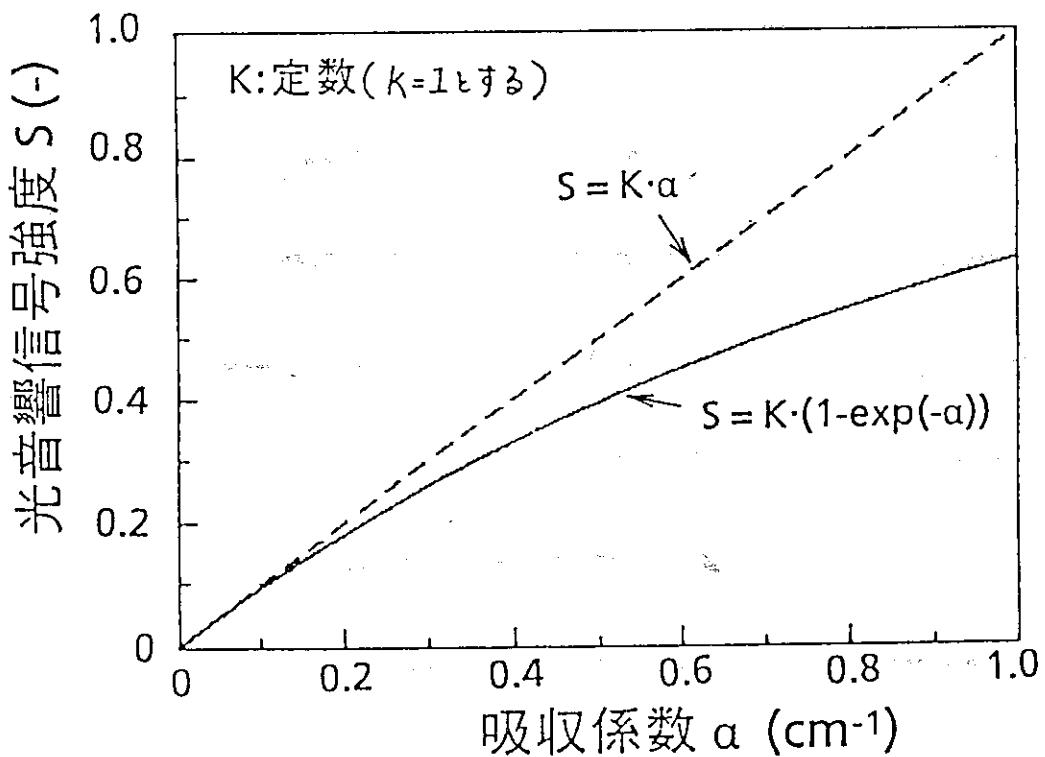
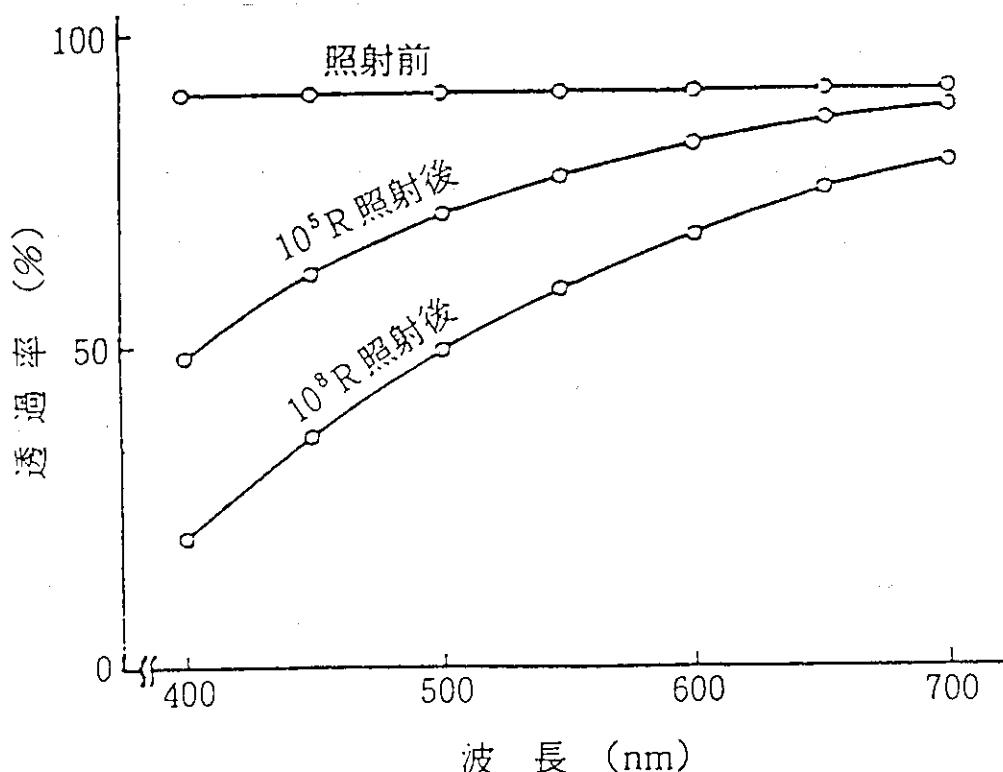
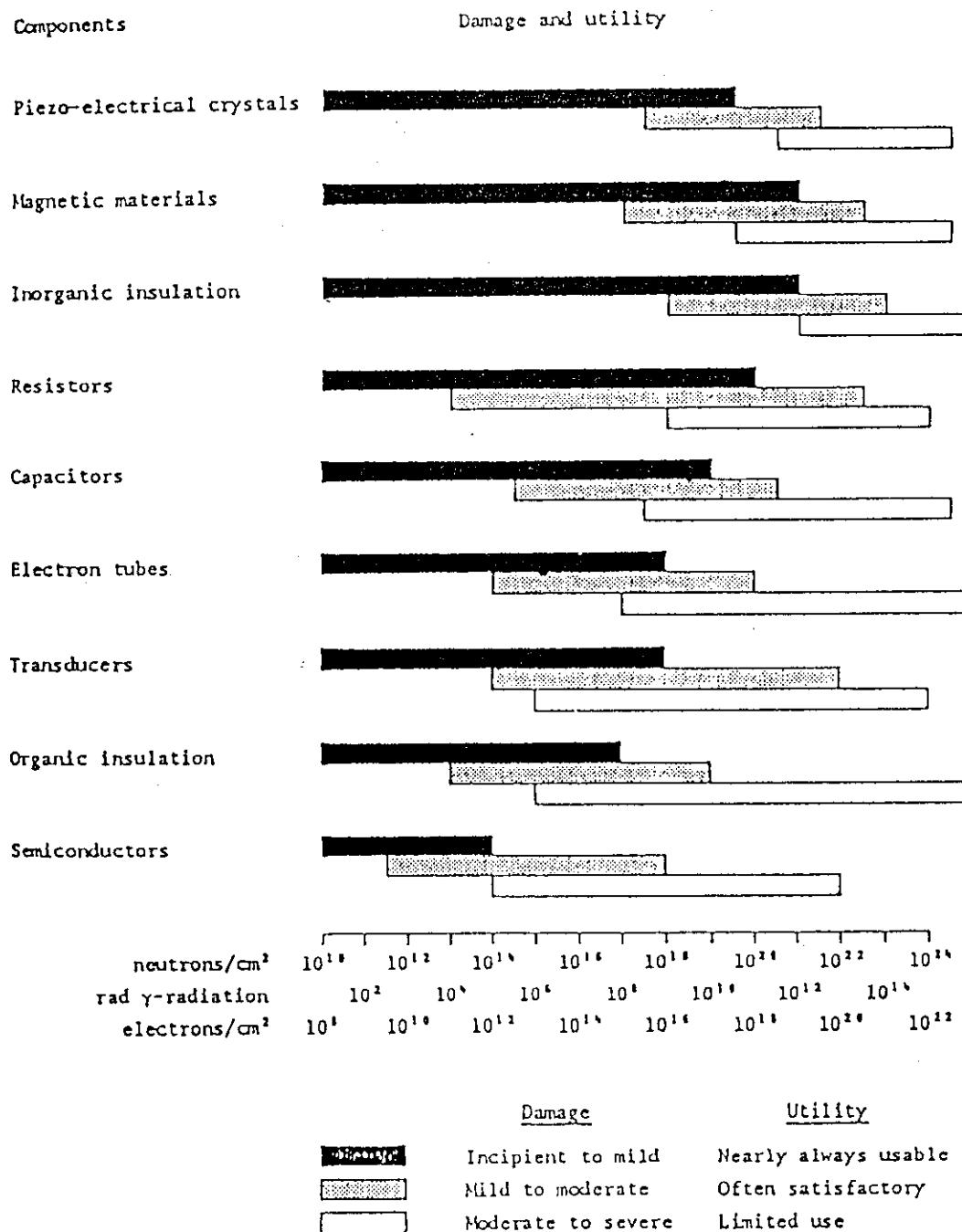


Fig. 7.7 Dependence of photoacoustic singal on absorption coefficient

Fig. 7.9 Influence of γ beam irradiation on transmission factor of glass (33)

Fig. 7.8 Radiation damage to electronics components⁽³²⁾

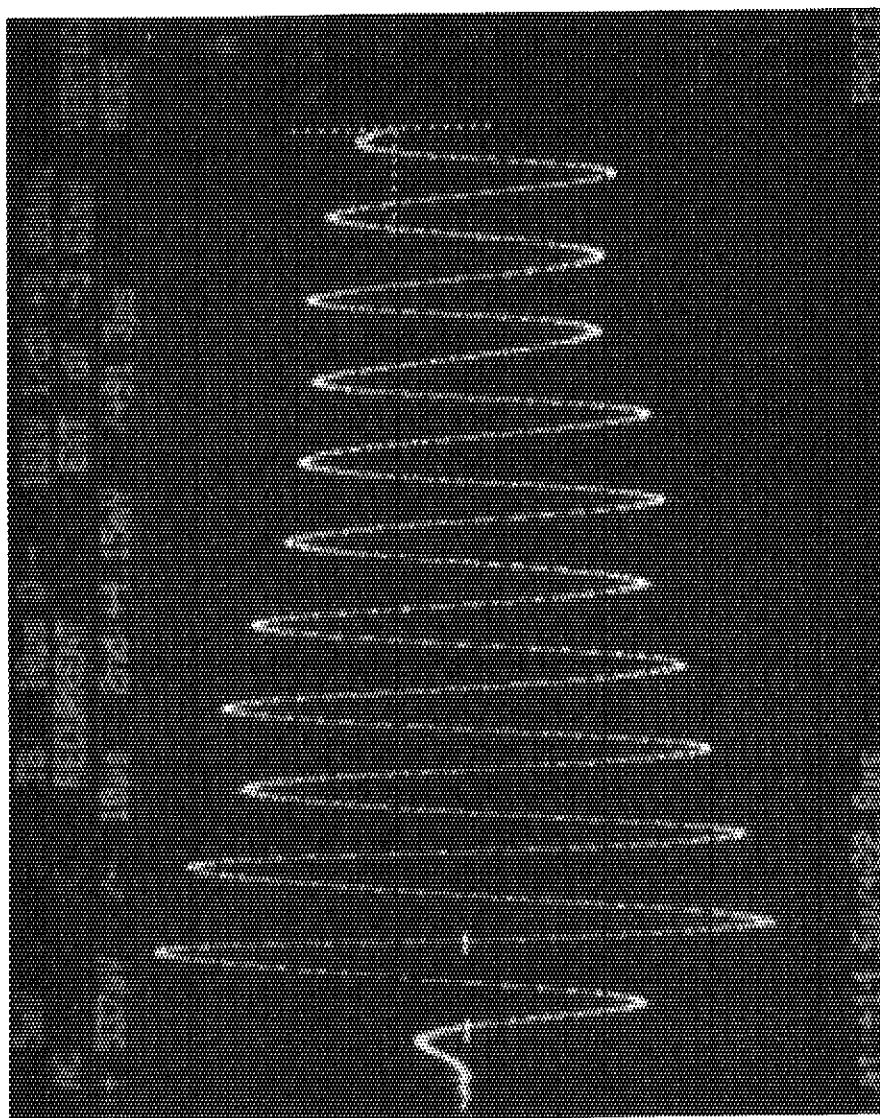


Photo 1 Photoacoustic wave