

J A E R I - M  
93-234

レーザー誘起光音響分光法による  
高感度分析技術の開発  
(共同研究)

1993年12月

木原 武弘・深澤 哲生<sup>\*</sup>・藤根 幸雄  
前田 充・池田 孝志<sup>\*</sup>・河村 文雄<sup>\*</sup>

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、  
お申しこみください。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）で複写による実費領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, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 ニッセイエプロ株式会社

## レーザー誘起光音響分光法による高感度分析技術の開発

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部

木原 武弘・深澤 哲生\*・藤根 幸雄

前田 充・池田 孝志\*・河村 文雄\*

(1993年11月9日受理)

再処理プロセスにおいて低濃度で拡散する Np イオンを高感度で遠隔分析を行うため、LIPAS (Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy) システムを開発した。可視域から近赤外域において高感度分析の妨げとなるバックグラウンドを補正する技術を検討した。また、PUREX 工程で遠隔分析を行うため光操作技術として重要な光ファイバーシステムも検討した。

可視域において、光音響セルをレーザービームに対して直列に配するダブルセルシステムを検討した。その検出限界吸収係数は  $4.47 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$  であり、本システムは吸光法よりも二桁高感度であることが分かった。このシステムを用い水中の Pr(III), Nd(III), Er(III) 及び Np(V) の光音響スペクトルを低濃度域で測定した。Np の光音響スペクトルにおいて、614 nm に低 pH では見られないピークが確認できることが分かった。

近赤外域においては、光源にアレキサンドライトレーザーを用い光音響セルを並列に配する分析システムを検討した。その結果これまで得られた Np(V) の検出限界濃度を一桁下回るデータが得られた。

LIPAS を再処理へ適用するための光ファイバーシステムを検討した。その結果、吸光法よりも二倍高感度であることが分かったが、今後さらに光操作システムやファイバーシステムに適した光音響セルを開発する必要がある。

---

本研究は、日本原子力研究所と日立製作所エネルギー研究所との共同研究により実施された。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根 2-4

\* 日立製作所エネルギー研究所

Development of Sensitive Analytical Technique  
by Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy

Takehiro KIHARA, Tetsuo FUKASAWA<sup>\*</sup>, Sachio FUJINE  
Mitsuru MAEDA, Takashi IKEDA<sup>\*</sup> and Fumio KAWAMURA<sup>\*</sup>

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

(Received November 9, 1993)

A LIPAS (Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy) system has been developed for sensitive and remote analysis of neptunium which diffuse in low concentration range in reprocessing. The correction technique of background which disturbs sensitive analysis has been studied in visible to infrared range. And optical fiber system which is important for light operation has been also investigated for remote analysis in PUREX process.

In visible range, the double-cell system, which has two photoacoustic cells in series, has been studied. The detection limit absorptivity was  $4.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , this system has two orders higher sensitivity than that of absorption spectroscopy. This system was applied to measure photoacoustic spectrum of Pr(III), Nd(III), Er(III) and Np(V) in low concentration range in water. On photoacoustic spectrum of Np(V), the absorption peak at 614nm, which was not observed in low pH range, was identified.

---

The study was carried out under a cooperative research between Japan Atomic Energy Research Institute and Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

\* Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

In near infrared range, analytical system which has parallel cells using alexandrite laser has been investigated. It was obtained that detection limit concentration of Np(V) is one order lower than that in visible range.

The optical fiber system for application of LIPAS to reprocessing has been examined. The sensitivity of fiber-PAS is two times higher than that of absorption spectroscopy. However it is necessary to develop a beam operation system and a photoacoustic cell optimized for optical fiber system.

Keywords: Laser, Photoacoustic Spectroscopy (PAS), PUREX, Neptunium, Near Infrared, Fiber

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 吸収スペクトル .....	1
2.1 Np 及び水の吸収スペクトル .....	1
2.2 共存物の吸収スペクトル .....	2
3. 実験装置 .....	2
3.1 装置の構成 .....	2
3.1.1 可視域の装置の構成 .....	2
3.1.2 近赤外域の装置の構成 .....	4
3.2 レーザー .....	4
3.2.1 パルス YAG レーザー .....	4
3.2.2 アレキサンドライトレーザー .....	5
3.3 光音響セル .....	6
4. 実験結果及び考察 .....	7
4.1 可視域におけるバックグラウンド補正技術の開発 .....	7
4.1.1 検出限界及び装置特性 .....	7
4.1.2 光音響スペクトル .....	7
4.1.3 水中 Np (V) の光音響スペクトル .....	7
4.1.4 検出上限 .....	8
4.2 近赤外域での高感度分析技術の開発 .....	9
4.2.1 概要及び装置特性 .....	9
4.2.2 光音響信号 .....	9
4.2.3 検出限界 .....	10
5. 光ファイバー技術の開発 .....	11
5.1 概 要 .....	11
5.2 光ファイバー .....	11
5.2.1 シングルファイバー .....	11
5.2.2 バンドルファイバー .....	12
5.2.3 液体ファイバー .....	12
5.2.4 プラスチックファイバー .....	12
5.2.5 評価及びファイバーの選定 .....	12
5.3 ファイバー接続用光学システム .....	13
5.4 ファイバー接続用 BAP .....	13
5.5 実験結果 .....	14
6. まとめ .....	14
謝 辞 .....	15
引用文献 .....	15

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Absorption Spectrum .....	1
2.1 Absorption Spectra of Np and Water .....	1
2.2 Absorption Spectra of Coexistent Elements .....	2
3. Equipment .....	2
3.1 Arrangement of the Equipment .....	2
3.1.1 Arrangement of the Equipment in Visible Range .....	2
3.1.2 Arrangement of the Equipment in Near Infrared Range .....	4
3.2 Laser .....	4
3.2.1 Pulse YAG Laser .....	4
3.2.2 Alexandrite Laser .....	5
3.3 Photoacoustic Cell .....	6
4. Results and Discussion .....	7
4.1 Development of Background Correction Technique in Visible Range .....	7
4.1.1 Detection Limit and Characteristics of Apparatus .....	7
4.1.2 Photoacoustic Spectrum .....	7
4.1.3 Photoacoustic Spectrum of Np(V) in Water .....	7
4.1.4 Detection Upper Limit .....	8
4.2 Development of Sensitive Analytical Technique in Near Infrared Range .....	9
4.2.1 Outline and Characteristics of Apparatus .....	9
4.2.2 Photoacoustic Signal .....	9
4.2.3 Detection Limit .....	10
5. Development of Optical Fiber Technique .....	11
5.1 Outline .....	11
5.2 Optical Fiber .....	11
5.2.1 Single Fiber .....	11
5.2.2 Bundle Fiber .....	12
5.2.3 Liquid Fiber .....	12
5.2.4 Plastic Fiber .....	12
5.2.5 Estimation and Selection of Optical Fiber .....	12

5.3 Optical System for Fiber Connection in Output of Laser Beam .....	13
5.4 BAP for Fiber Connection in Incident of Laser Beam .....	13
5.5 Experimental Results .....	14
6. Conclusion .....	14
Acknowledgements .....	15
References .....	15

## 1. はじめに

本報告書はレーザー誘起光音響分光法（L I P A S : Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy）を再処理プロセスのN p イオン遠隔分析に適用する目的で、その技術を確立するための重要なポイントについて日本原子力研究所と日立製作所エネルギー研究所が共同で行った研究成果である。

N p は硝酸溶液中でIV価、V価、VI価の3つの原子価をとる。このうち可視域617nmに吸収ピークを持つN p (V)について既に $1.8 \times 10^{-6}$ [M]の低濃度の分析を実証した<sup>(1)(2)</sup>。しかしN p イオンの最もモル吸光係数の高い吸収ピークはN p (IV), N p (V), N p (VI)ともそれぞれ977nm, 980nm, 1224nmといずれも近赤外域に存在する。光音響信号はモル吸光係数に比例するため、これら近赤外のピークに光音響分光法を適用すればより高感度な分析が期待できる。しかしながら近赤外域では水が大きな吸収を持っており、この高感度分析の障害となっている。レーザー光音響分光法はその選択性で優れた特性を示すものであるが、同じ波長で光を吸収する共存イオンや溶媒について検討し、それらの補正方法を検討することが重要である。

そこで、近赤外域における高感度分析技術を確立する上で必要な点について、可視域用装置（原研）と近赤外用装置（日立エネ研）を用いてそれぞれ検討を行った。可視域用装置においてはN p (V)等を使用した共存イオン及び溶媒による吸収の補正方法の検討を、近赤外域用装置においては模擬物質による光音響分光法の実証を行った。

また、このL I P A Sを再処理工程に応用するためには、厚いコンクリート壁を通してレーザー光を誘導する必要がある。その技術として、光ファイバーによるレーザー光の伝送システムを設計して、遠隔分析技術を確立する上での問題点を整理した。

## 2. 吸収スペクトル

### 2. 1 N p 及び水の吸収スペクトル

本研究では再処理プロセスにおけるN p イオンの高感度遠隔分析を目的としており、そのために必要な基礎データとしてIV価、V価及びVI価のN p の吸収スペクトルを全て3N 硝酸中で測定した。原子価の調整は、VI価は重クロム酸カリウム、V価は亜硝酸ナトリウム、そしてIV価はスルファミン酸鉄をそれぞれ添加することで調整した。そのIV価、V価、VI価の測定結果をFig. 2-1, Fig. 2-2, Fig. 2-3にそれぞれ示す。一般に水溶液系ではN p (V)が最も安定であり、硝酸のような酸化雰囲気ではN p (VI)も安定であると言われており、また、硝酸溶液系では還元剤が無ければN p (IV)はさほど安定ではない。

N p (V)の特徴的な吸収ピークは、近赤外域である980nmに存在し、その他にモル吸光係数で1/10以下のピークが617nmに存在することが分かる。しかしFig. 2-4に水の吸収スペクトルを示すが、980nmに吸収を有する。617nmの吸収にL I P A Sを適用する場合にはさほど問題とはならないが、980nmの吸収に適用する場合には溶媒である水自身の吸収は大きな問題となる。

N p (VI)についてはそれと確認できる主要なピークは1224nmのみであり、そのモル吸光係数もさほど大きくないことから、L I P A Sの適用という意味での問題はN p (V)の場合よりも大きいと言える。

N p (IV)については、可視域から近赤外域にかけていくつかのピークを有するが、その特徴的な吸収は701nm及び727nmのダブレットの吸収であり、水の吸収との重なりと言う

## 1. はじめに

本報告書はレーザー誘起光音響分光法（L I P A S : Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy）を再処理プロセスのN pイオン遠隔分析に適用する目的で、その技術を確立するための重要なポイントについて日本原子力研究所と日立製作所エネルギー研究所が共同で行った研究成果である。

N pは硝酸溶液中でIV価、V価、VI価の3つの原子価をとる。このうち可視域617nmに吸収ピークを持つN p (V)について既に $1.8 \times 10^{-6}$ [M]の低濃度の分析を実証した<sup>(1)</sup><sup>(2)</sup>。しかしN pイオンの最もモル吸光係数の高い吸収ピークはN p (IV), N p (V), N p (VI)ともそれぞれ977nm, 980nm, 1224nmといずれも近赤外域に存在する。光音響信号はモル吸光係数に比例するため、これら近赤外のピークに光音響分光法を適用すればより高感度な分析が期待できる。しかしながら近赤外域では水が大きな吸収を持っており、この高感度分析の障害となっている。レーザー光音響分光法はその選択性で優れた特性を示すものであるが、同じ波長で光を吸収する共存イオンや溶媒について検討し、それらの補正方法を検討することが重要である。

そこで、近赤外域における高感度分析技術を確立する上で必要な点について、可視域用装置（原研）と近赤外用装置（日立エネ研）を用いてそれぞれ検討を行った。可視域用装置においてはN p (V)等を使用した共存イオン及び溶媒による吸収の補正方法の検討を、近赤外域用装置においては模擬物質による光音響分光法の実証を行った。

また、このL I P A Sを再処理工程に応用するためには、厚いコンクリート壁を通してレーザー光を誘導する必要がある。その技術として、光ファイバーによるレーザー光の伝送システムを設計して、遠隔分析技術を確立する上での問題点を整理した。

## 2. 吸収スペクトル

### 2. 1 N p及び水の吸収スペクトル

本研究では再処理プロセスにおけるN pイオンの高感度遠隔分析を目的としており、そのために必要な基礎データとしてIV価、V価及びVI価のN pの吸収スペクトルを全て3N硝酸中で測定した。原子価の調整は、VI価は重クロム酸カリウム、V価は亜硝酸ナトリウム、そしてIV価はスルファミン酸鉄をそれぞれ添加することで調整した。そのIV価、V価、VI価の測定結果をFig. 2-1, Fig. 2-2, Fig. 2-3にそれぞれ示す。一般に水溶液系ではN p (V)が最も安定であり、硝酸のような酸化雰囲気ではN p (VI)も安定であると言われており、また、硝酸溶液系では還元剤が無ければN p (IV)はさほど安定ではない。

N p (V)の特徴的な吸収ピークは、近赤外域である980nmに存在し、その他にモル吸光係数で1/10以下のピークが617nmに存在することが分かる。しかしFig. 2-4に水の吸収スペクトルを示すが、980nmに吸収を有する。617nmの吸収にL I P A Sを適用する場合にはさほど問題とはならないが、980nmの吸収に適用する場合には溶媒である水自身の吸収は大きな問題となる。

N p (VI)についてはそれと確認できる主要なピークは1224nmのみであり、そのモル吸光係数もさほど大きくないことから、L I P A Sの適用という意味での問題はN p (V)の場合よりも大きいと言える。

N p (IV)については、可視域から近赤外域にかけていくつかのピークを有するが、その特徴的な吸収は701nm及び727nmのダブレットの吸収であり、水の吸収との重なりと言う

意味ではほとんど問題とはならない。

## 2. 2 共存物の吸収スペクトル

**Fig. 2-5**に硝酸の吸収スペクトル、**Fig. 2-6**に硝酸ウラニルの吸収スペクトル、**Fig. 2-7**にウラナスの吸収スペクトルをそれぞれ示す。また、Pu(III, IV, V, VI)及びPu(IV)ポリマーの文献データ<sup>(3)</sup>を**Fig. 2-8**に、Am(III)及びCm(III)の文献データ<sup>(4)</sup>を**Fig. 2-9**及び**Fig. 2-10**に、全希土類元素<sup>(4)</sup>を**Fig. 2-11**にそれぞれ示す。また参考までに亜硝酸、ヒドラジン一水和物、硝酸ヒドロキシルアミン及び30%TBP/nDDの吸収スペクトルを**Fig. 2-12**、**Fig. 2-13**、**Fig. 2-14**及び**Fig. 2-15**にそれぞれ示す。

測定した吸収スペクトルのデータと文献値から硝酸ウラニル、ネプツニウム及びプルトニウムについてPUREXフィード条件での硝酸水溶液自身の吸収スペクトルのシミュレーションスペクトルを**Fig. 2-16**に示す。このときの条件は、燃焼度33MWd/kg、冷却時間150日のPWRの使用済み燃料を想定し、これを計算コードORIGEN-2による計算結果(U:9.54×10<sup>5</sup>g/ton-U, Np:7.49×10<sup>2</sup>g/ton-U, Pu:9.03×10<sup>3</sup>g/ton-U)から、再処理工程フィード液中のウラン濃度250g/l(1.05M)とした。またこの時のNp原子価の分布は、ORNELでの溶解液中の実験結果<sup>(5)</sup>のIV:V:VI=10:80:10とした。この場合のNpのモル濃度は、Np(IV)及びNp(VI)がそれぞれ8.25×10<sup>-5</sup>Mであり、Np(V)が6.60×10<sup>-4</sup>Mと計算される。また、Pu濃度は9.90×10<sup>-3</sup>Mであり原子価は全てIV価とした。ただしFPはここでシミュレーションからは除くこととした。

**Fig. 2-16**を見ると、980nmのNp(V)のピークは確認できるがその他の原子価は確認することができない。つまり吸光法についてはNp(V)についてはこの濃度のおよそ一桁下の濃度が定性・定量の限界であり、IV価及びVI価については既に定量限界を超えていると考えられる。これらの濃度以下ではLIPASの得意とする低濃度域での分析となるが、水の吸収と重なるV価の980nmのピークやVI価の1224nmのピークについては充分な検討が必要であり、617nmのNp(V)についてもPu(IV)の吸収と重なるため同様に充分検討する必要がある。また、この様なシミュレーションを行いLIPASの適用性を検討するためにも、吸光法による基礎的な吸光スペクトルデータの取得を進めていく必要がある。

## 3. 実験装置

### 3. 1 装置の構成

#### 3. 1. 1 可視域の装置の構成

Np(V)は可視域の617nmに吸収をもち、また近赤外域にはその10倍以上のモル吸光係数を有する980nmの吸収がある。物質の光吸収をその分析原理としている光音響分光法では、モル吸光係数の大きい吸収の方が感度が良いことになるが、980nmには溶媒である大きな水の吸収が有るため現在のところPASの適用は難しい。そこで近赤外域へ応用するためのシステム開発するため、まず水の影響の小さい可視域においてバックグラウンドを補正するためのダブルセルシステムの検討を行った。

実験に用いたLIPASシステムの装置の構成を**Fig. 3-1**に示す。装置は大きく分けて光源部、光音響セル部及び信号処理部の3つで構成されている。本報告では特に光音響セルをレーザービームに対して直列に配するダブルセルシステムとした。

代表的なLIPASの研究機関であるミュンヘン工科大(TUM, 独)及びハーウェル

意味ではほとんど問題とはならない。

## 2. 2 共存物の吸収スペクトル

**Fig. 2-5**に硝酸の吸収スペクトル、**Fig. 2-6**に硝酸ウラニルの吸収スペクトル、**Fig. 2-7**にウラナスの吸収スペクトルをそれぞれ示す。また、Pu(III, IV, V, VI)及びPu(IV)ポリマーの文献データ<sup>(3)</sup>を**Fig. 2-8**に、Am(III)及びCm(III)の文献データ<sup>(4)</sup>を**Fig. 2-9**及び**Fig. 2-10**に、全希土類元素<sup>(4)</sup>を**Fig. 2-11**にそれぞれ示す。また参考までに亜硝酸、ヒドラジン一水和物、硝酸ヒドロキシルアミン及び30%TBP/nDDの吸収スペクトルを**Fig. 2-12**、**Fig. 2-13**、**Fig. 2-14**及び**Fig. 2-15**にそれぞれ示す。

測定した吸収スペクトルのデータと文献値から硝酸ウラニル、ネプツニウム及びプルトニウムについてPUREXフィード条件での硝酸水溶液自身の吸収スペクトルのシミュレーションスペクトルを**Fig. 2-16**に示す。このときの条件は、燃焼度33MWd/kg、冷却時間150日のPWRの使用済み燃料を想定し、これを計算コードORIGEN-2による計算結果(U:9.54×10<sup>5</sup>g/ton-U, Np:7.49×10<sup>2</sup>g/ton-U, Pu:9.03×10<sup>3</sup>g/ton-U)から、再処理工程フィード液中のウラン濃度250g/l(1.05M)とした。またこの時のNp原子価の分布は、ORNELでの溶解液中の実験結果<sup>(5)</sup>のIV:V:VI=10:80:10とした。この場合のNpのモル濃度は、Np(IV)及びNp(VI)がそれぞれ8.25×10<sup>-5</sup>Mであり、Np(V)が6.60×10<sup>-4</sup>Mと計算される。また、Pu濃度は9.90×10<sup>-3</sup>Mであり原子価は全てIV価とした。ただしFPはここでシミュレーションからは除くこととした。

**Fig. 2-16**を見ると、980nmのNp(V)のピークは確認できるがその他の原子価は確認することができない。つまり吸光法についてはNp(V)についてはこの濃度のおよそ一桁下の濃度が定性・定量の限界であり、IV価及びVI価については既に定量限界を超えていると考えられる。これらの濃度以下ではLIPASの得意とする低濃度域での分析となるが、水の吸収と重なるV価の980nmのピークやVI価の1224nmのピークについては充分な検討が必要であり、617nmのNp(V)についてもPu(IV)の吸収と重なるため同様に充分検討する必要がある。また、この様なシミュレーションを行いLIPASの適用性を検討するためにも、吸光法による基礎的な吸光スペクトルデータの取得を進めていく必要がある。

## 3. 実験装置

### 3. 1 装置の構成

#### 3. 1. 1 可視域の装置の構成

Np(V)は可視域の617nmに吸収をもち、また近赤外域にはその10倍以上のモル吸光係数を有する980nmの吸収がある。物質の光吸収をその分析原理としている光音響分光法では、モル吸光係数の大きい吸収の方が感度が良いことになるが、980nmには溶媒である大きな水の吸収が有るため現在のところPASの適用は難しい。そこで近赤外域へ応用するためのシステム開発するため、まず水の影響の小さい可視域においてバックグラウンドを補正するためのダブルセルシステムの検討を行った。

実験に用いたLIPASシステムの装置の構成を**Fig. 3-1**に示す。装置は大きく分けて光源部、光音響セル部及び信号処理部の3つで構成されている。本報告では特に光音響セルをレーザービームに対して直列に配するダブルセルシステムとした。

代表的なLIPASの研究機関であるミュンヘン工科大(TUM, 独)及びハーウェル

研究所 (Harwell, 英) のシステムをそれぞれFig. 3-2<sup>(6)</sup> 及びFig. 3-3<sup>(7) (8)</sup> に示す。TUM のシステムは本研究と同じレーザービームに対して上流側にReferenceセルを、下流側に Sampleセルを直列に配するダブルセルシステムであり、ハーウェルのそれはレーザービームをハーフミラーで分けそれぞれのレーザービームにセルを配する並列のシステムを探っているが、どちらのシステムも溶媒の吸収を差し引いてバックグラウンドの補正を行うためのシステムである。一般に、直列のシステムの利点は、光学系が少なくて済むこととレーザーから発振されるエネルギーのほとんどを両セルに入射することができるところであるが、Referenceセルでの吸収があまり大きい場合は、Referenceセルでほとんどの光が吸収されてしまいSampleセルに十分なエネルギーの光が到達せず、Sampleセルでの測定ができなくなってしまう。従って水の大きな吸収が存在する近赤外域への適用は難しくなる。並列のシステムの場合この欠点は解消されるが、レーザービームを1/2に分けて両セルに入射するため、同じ出力のレーザーを使用した場合、光音響信号の強度  $\langle P \rangle [N \cdot m^{-2}]$  の一般解<sup>(2) (9)</sup>

$$\langle P \rangle = \frac{\beta V^2}{C_p} \cdot \frac{E}{2\pi r_0^2} \cdot \left( \frac{r_0}{r} \right)^{1/2} \cdot \alpha(\lambda) \quad (3-1)$$

からも分かるように励起光強度  $E [J]$  に比例して感度が向上するため、並列のシステムは感度の点で不利となる。ここで  $\beta$  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  $[m]$  そして  $\alpha(\lambda)$  は波長  $\lambda$  における試料の吸収係数  $[m^{-1}]$  である。ここでは可視域において水を溶媒としており、試料の吸収は  $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$  Abs. 程度でありレーザーの出力のことも考慮に入れて、TUMと同じ直列のダブルセルシステムとすることとした。

光源にはパルスYAGレーザー（米国Quantel社製, YAG580-10）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が、ここでは可視域を対象としたため、ラマンシフターは使用していない。このレーザーシステムの性能の詳細は後述する。レーザーより発振されるビーム径は4mmφであり、これを後述する光音響セルの最適ビーム径である2mmφにビーム整形するため焦点距離  $f$  が2:1のレンズ ( $f=100mm$  及び  $f=50mm$ ) を用いた。整形されたビームは2つの光音響セルを通過した後、ジュールメーター（米国Molelectron社製, J25）でレーザー強度を測定する。Referenceセル及びSampleセルで発生する光音響波は、それぞれプリアンプ（NF回路設計ブロック社製, Model-5305）で増幅される。そして同時に増幅される電源からのラインノイズや光音響セルの形状に起因するヘルムホルツ共鳴等のノイズ成分を取り除くため、バンドパスフィルター（NF回路設計ブロック社製, FV-628B）を用いて100~200kHz以外の周波数成分を除去し、デジタルストレージオシロスコープ（オランダPhilips社製, PM3320A, 以下 DSO）によりアベレージングされる。

DSOでアベレージングされた音響波の最大振幅を、それぞれSample側  $S_s [mV]$  および Reference側  $S_r [mV]$  とした。一方ジュールメーターで検出されるレーザーエネルギーをボックスカーアンテグレータ（NF回路設計ブロック社製, BX-531）でアベレージングした信号  $S_{LP} [mV]$  を用い次式

$$S_{PA} = (S_s - S_R) / S_{LP} \quad (3-2)$$

に従ってReferenceの信号が除去され、しかもレーザー出力の変動に依存しない最終的な光音響信号  $S_{PA}[-]$  を得る。このことからReferenceの溶液を適切に調整することにより、注目成分のシグナルのみを取り出すことができると考えられる。

### 3. 1. 2 近赤外域の装置の構成

近赤外でのNpイオンの分析に関しては、YAGレーザーを用いたシステムではなく、アレキサンドライトレーザー（米国Light Age社製、101-PAL）を用いたシステムにより検討した。アレキサンドライトレーザー ( $Cr^{3+}$ ;  $BeAl_2O_4$ ) の特徴は、YAGレーザーに比較して基本波の波長範囲が広く、色素レーザーの介在がなくても近赤外域のレーザー光を発振できることである。

アレキサンドライトレーザーを用いた光音響分光分析（PAS）装置の構成をFig. 3-4に示す。基本的な構成はYAGレーザーの場合と同様で、光源、分析セル及び信号処理系の3つに大別される。このうち、分析セルはYAGレーザーの場合と全く同じ構造のセルを使用している。アレキサンドライトレーザーの特性は次節で述べる。本節では信号処理系について説明する。

パルスレーザー光は最終的に円筒系のPASセル中に入射し、セル内部の溶液中溶存物質を励起する。励起された溶存物質の無輻射遷移により生じた音響は、PASセル内壁に設けられた円筒系のピエゾ圧電素子PZT（東北金属製、N-21）により信号化される。音響信号は差動增幅器（NF回路設計、5305）により増幅され、広帯域ディケードフィルタ（NF回路設計ブロック製、FV-628B）により高周波及び低周波のバックグラウンド、ノイズ成分を除去した後、オシロスコープ（菊水電子工業製、5040またはソニーテクトロニクス製、2467）による波形分析及びバリアブルゲートユニット（NF回路設計ブロック製、BP-10とボックスカーラインテグレータ（NF回路設計ブロック製、BX-531）による波高の積算を実施する。ノーマライザーあるいはレーザー電源からの信号はトリガとして使用される。ノーマライザーは、レーザー光分岐器、レーザー光検知器及びレーザー光検知器電源から構成される。PAS信号強度とレーザー光強度の比演算はボックスカーラインテグレータを用いて行うことができる。

## 3. 2 レーザー

### 3. 2. 1 パルスYAGレーザー

可視域での実験には、パルスYAGレーザー（米国Quantel社製、YAG580-10）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 ( $Nd^{3+}$ ;  $Y_3Al_5O_{12}$ ) 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400nm～750nmの光を発振することができ、例えばその出力は617nmにおいて最大36mJ/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（1064nm）と色素レーザーより発振する光（入射光  $\lambda_1$  nm）を組み合わせることにより次式

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

に従って、入射光よりも単波長の光を得ることができ、300~750nm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

$$S1 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{i1} - 4155 \quad (3-4)$$

$$S2 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{i1} - 4155 \times 2 \quad (3-5)$$

$$AS1 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{i1} + 4155 \quad (3-6)$$

$$AS2 [\text{cm}^{-1}] = \lambda_{i1} + 4155 \times 2 \quad (3-7)$$

に従って、ストークス線を得ることができる。ここでS1及びS2は、それぞれ第1ストークス線及び第2ストークス線 $[\text{cm}^{-1}]$ 、AS1及びAS2はそれぞれ第1反ストークス線及び第2反ストークス線 $[\text{cm}^{-1}]$ であり、 $\lambda_{i1}$ はラマンシフターへの入射光 $[\text{cm}^{-1}]$ 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、出力も強いため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 $6\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、第2ストークス線の場合 $30\text{Kg}/\text{cm}^2$ を必要とする。例えば1220nmの光を発振したい場合、605.81nm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700~2000nm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、300~2000nmの波長域をカバーできることになる。

### 3. 2. 2 アレキサンドライトレーザー

近赤外域用のレーザーとしてはアレキサンドライトレーザー（米国Light Age社製、101-PAL）を用いた。アレキサンドライトレーザー（Cr<sup>3+</sup>; BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）の基本波は725~785nmであり、ラマンシフターを通過させることにより970~990nmの波長領域の光が得られる。アレキサンドライトレーザーシステムの特性をTable 3-2に示す。

BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>にドープされたCr<sup>3+</sup>は、Alと置換してその78%がミラーサイトに存在する。アレキサンドライトレーザーの発振原理を模式的にFig. 3-5に示す。グランドレベルから励起されてイニシャルレベル（寿命： $\sim 6.6\mu\text{sec}$ ）に一旦遷移し、このレベルからターミナルレベルに遷移することによりレーザー光が発振される。ターミナルレベルはレーザーチューニング方法により複数の状態を選定できるようになっており、これによりYAGレーザーとは異なり基本的な発振波長を変化させることができる。また、イニシャルレベルの下にストレージレベル（寿命： $\sim 1.54\text{nsec}$ ）が存在しており、ストレージレベルからイニシャルレベルへの熱励起により蛍光放出とレーザーゲインを増大させることができる。

典型的な発振条件下におけるレーザーゲインの波長依存性をFig. 3-6に示す。広範な波長で高いゲインが得られており、790nmでピーク（755nm）強度の60%となっている。

ここで、PAS装置に適用されるパルスレーザーシステムを比較した結果をTable 3.3に示す。色素レーザーを用いる必要がないこと、安定性に優れていることの観点から近赤外域ではアレキサンドライトレーザーを適用することとした。

### 3. 3 光音響セル

本実験に用いた光音響セルをFig. 3-7に示す。このセルは励起光直径2mmのCWレーザー(Continuous Wave laser), 励起光波長488nm, そして溶媒をキシレ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、セル内径9mm, セル長100mmとした<sup>(10)</sup>。図示するようにこのセルは長さ50mm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λ/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。また石英ガラス部分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の大きいPZT(ジルコン-チタン酸鉛系セラミックス:Pb<sub>2-x</sub>(Zr, Ti)<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, トーキン製, N-21)を選び、また、耐硝酸性を向上させるため円筒状PZTの接液部をテフロンのコーティングを施したものを使用した。このコーティングは検出効率の点からも有効である。ある媒質1から媒質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<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>により次式、

$$T = \frac{4 Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \quad (3-8)$$

で表される。また三種の媒質を透過する場合は各々の透過率Tの積となる。水の音響インピーダンスは $1.5 \times 10^6 [\text{N} \cdot \text{sec} \cdot \text{m}^{-3}]$ であり、用いたPZTの音響インピーダンスは $10.6 \times 10^6 [\text{N} \cdot \text{sec} \cdot \text{m}^{-3}]$ である。従って水-PZTの透過率は0.434と計算される。また、テフロンの音響インピーダンスは $2.69 \times 10^6 [\text{N} \cdot \text{sec} \cdot \text{m}^{-3}]$ であるため、水-テフロン-PZTの透過率は0.594となる。透過率Tは媒質表面での音の反射率Rと

$$R = 1 - T \quad (3-9)$$

の関係にある。反射率Rが高いということは、PZTに音が伝わらずPZTが振動しないことであるから、テフロンでコーティングしたPZTの方が検出効率が高いと言える。

前述の代表的なLIPASの研究機関であるTUMとハーウェルの光音響セルをそれぞれFig. 3-8<sup>(11)</sup>及びFig. 3-9<sup>(7)</sup>に示す。どちらの光音響セルも石英のキュベットセルに圧電素子を密着させるタイプのセルである。これらは圧電素子と試料溶液とは直接接しないので、耐酸性には問題はない。しかし、圧電素子を本実験で使用したPZTと同じと仮定した場合、石英ガラスの音響インピーダンスは $11.6 \times 10^6 [\text{N} \cdot \text{sec} \cdot \text{m}^{-3}]$ であるから、水-石英ガラス-圧電素子の音の透過率は0.303と計算され、このことから本研究で使用した光音響セルの方が感度が良いことが分かる。

また、キュベットセルを用いることの利点は試料溶液の量が少ないとあるが、セルとPZTとの位置的な再現性があまり良くないように思われる。本実験で用いたセルはフロー型セルでありPZTと一体型であるため、再現性という問題は解決されるが、試料溶液の置換に多くの液量が必要となる。本開発には再処理プロセスのオンラインモニターとしての開発要素も含まれているためこのセルを選択したが、セルの減容化等の改良を検討する必要がある。

#### 4. 実験結果及び考察

##### 4. 1 可視域におけるバックグラウンド補正技術の開発

###### 4. 1. 1 検出限界及び装置特性

前述Fig. 3-1のシステムにおいて、Nd (III) を分析試料とした検量線をFig. 4-1に示す。また、この検量線から得られた検出限界値と吸光法から得られた検出限界値の比較をTable 4-1に示す。この表を見ると、その検出限界吸収係数は $4.47 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$ であり本システムは従来の吸光法よりも二桁高感度であることが分かる。またシングルセルの場合の $3.1 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]^{(1)}$ と比べると感度が落ちているが、これは光音響セルが二つになり信号処理が二系統になったためと考えられる。このシステムで水を分析試料として測定した光音響スペクトルをFig. 4-2に示す。この図の(a)のスペクトルはSampleセルだけのスペクトルであり、(b)のスペクトルは前述3. 3. 1項で述べた信号処理に従って得られたスペクトルである。両セルには水しかないので(a)は水のスペクトルと考えることもでき、625nm付近及び650nm付近に、あたかも吸収ピークが存在するように思える。このスペクトルは吸光法では確認できないものであるが、これが水自身の吸収とは考え難い。紫外域や近赤外は別として、通常可視域にこのような水の吸収の変化の報告は無く、水の単純な分子構造から考えても、検出器P Z Tの個性や分析システムの波長特性といった装置固有の特性を考える方がより自然である。参考までにこの波長域におけるレーザーの出力をFig. 4-3に示すが、両者には明確な関係は見いだせない。何れにしても、Fig. 4-2の(b)を見ると、完全ではないがほぼフラットなベースラインが得られており、その値も $0 \pm 0.01$ となっていることから、シングルセルでは(a)のような特性を示す装置であっても2つのセルをレーザー光に対して直列に配し同時に測定を行う本ダブルセルシステムによれば、溶媒の吸収及び装置特性を含めたバックグラウンドの影響をほとんど補正できることが分かる。

##### 4. 1. 2 光音響スペクトル

このシステムをPr (III), Nd (III), Er (III) 及びNp (V) の水溶液を分析試料として、光音響スペクトルを測定した結果をFig. 4-4に示す。Pr, Nd 及びEr は硝酸塩を水に溶解したものを使用し、Np はNpO<sub>2</sub>粉末を硝酸に溶解後、Np をV価に調整するために亜硝酸を加えながら加熱蒸発させることで脱硝する操作を数回繰り返したものを水で希釈した試料を使用した。このときの濃度はPr :  $1.80 \times 10^{-4} \text{M}$  ( $3.16 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  at 589.5nm), Nd :  $4.45 \times 10^{-5} \text{M}$  ( $3.20 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  at 575.2nm), Er :  $4.19 \times 10^{-4} \text{M}$  ( $4.19 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  at 652.5nm) 及びNp :  $1.11 \times 10^{-4} \text{M}$  ( $2.13 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  at 617nm) である。一般に吸光法の検出限界吸収係数は $10^{-3} \text{cm}^{-1}$  と言われており、これらの濃度は吸光法では測定の難しい濃度域である。比較のため吸光法で測定した高濃度域における吸収スペクトルと濃度をFig. 4-5に示す。Pr, Nd 及びEr の光音響スペクトルのピーク波長は、吸光法の結果と一致しており、特に吸光法(bandpass:1.5nm/servo, scan speed:120nm/min)では肩としてしか確認できないNdの吸収も、本システムではより明確に確認できる。

##### 4. 1. 3 水中Np (V) の光音響スペクトル

Np は硝酸中でV価が安定であるが、硝酸自身は溶液の比熱を変化させそのため光音響信号を変化させることが分かっている<sup>(1)</sup>。ここでは、できるだけ条件を単純にするためにPr, Nd 及びEr で行った検討結果をそのまま応用できる純水系で実験を行うこととし

た。上述の実験条件ではN p のスペクトルがダブルレットになることが分かった。一つはN p O<sub>2</sub><sup>+</sup>のピークと思われる617nmであるが、もう一つの614nmのピークは同定できないため濃度及びp Hを変えて実験を行い、このピークの同定を試みた。測定したスペクトルをFig. 4-6に示す。図中(a)のスペクトルはFig. 4-4に示したスペクトルと同じであり、(b)はp Hはほとんど変化させずに濃度のみを変化させた試料のスペクトルである。また同(c)は濃度を変化させずにp Hのみを変化させた時のスペクトルである。(a)と(b)の比較において617nmと614nmのピークの比はほぼ同じであるが濃度の上昇と共にピークが高くなっていることが分かり、この614nmのピークがシステムの特性やノイズ等では無いことが確認できる。また(a)と(c)を比較すると、p Hを変化させたことによって617nmのピークの方が614nmのそれよりも大きくなっている、617nmのピークはp Hに依存しているが614nmのそれは依存していないことが分かる。この溶液の希釈前より低p Hで高N p 濃度において吸光法による測定では614nmのピークは見えないことから、図の(c)よりも低p Hになると617nmの吸光度が大きくなり614nmのピークが確認できなくなるもの思われる。

Kim等によって示されている炭酸イオンの存在しない条件でのN p のE h - p H図をFig. 4-7<sup>(12)</sup>に示す。これから考えるとこの条件ではほとんどのN p はN p O<sub>2</sub><sup>+</sup>と考えられる。当初614nmのピークはN p の加水分解生成物であると考えていたが、この図やp Hに依存していないことからN p(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>、N p(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>やN p O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>といったOH錯体ではない。一般には錯体を形成した場合にはその吸収ピークは低エネルギー側、つまり高波長側にシフトするが、アクチノイドのIV, V, VI価では必ずしもこれに合わないところ、V価の一部が錯体を形成した可能性も考えられる。

結論としては614nmピークが何であるのか同定できていない。ただ、N p の硝酸溶液に亜硝酸を加えながら硝酸を加熱し蒸発させる際に、何かの化合物が生成したか、あるいは何かの不純物が混入してしまった可能性もある。しかし本報告の目的はこの未知のピークの同定ではなく、この様に吸光法では難しい低濃度域で光音響スペクトルを測定できるシステムを開発することであり、その目的は達成できたと考えている。

#### 4. 1. 4 検出上限

本システムの検出限界吸収係数は $4.47 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$ であることは先に述べた。しかし吸光法にも検出上限値があるように、光音響法にも検出上限値が存在する。光音響法に検出上限値が存在する理由として、試料濃度が高すぎるためにレーザーのエネルギーが十分でなくなることが主な原因と考えられる光音響信号の飽和、また、検出器の性能やセル形状に依存する装置的原因との2つが考えられるが、いずれにしてもこれはシステム固有のものであるため検出上限値を評価しておくことは重要である。この値を調べるため高濃度のNd(Ⅲ)を用いシングルセルの場合について試験した結果をFig. 4-8に示す。得られたシグナル(a)を見ると吸収係数で $7 \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}]$ を越えると直線から外れてくるだけでなく低い濃度のものよりも小さいシグナルしか得られないことが分かる。これは、図中(b)に示した通常考えられる光音響信号の飽和だけでなく、試料が高濃度であるためレーザー光が光音響セルへの入射直後で吸収されてしまい、そのため音響波の発生源が検出器P Z Tから離れ、濃度が高くなっているにも拘らず光音響信号が下がってしまう装置的原因があると考えられる。このことを確認するためにはセルを短くして実験する等して検証する必要があるが、本システムでは吸収係数で $7 \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}]$ を越えると定量分析は難しく

なると言える。しかしこのような高い吸収係数レンジでは、吸光法で十分カバーできるため光音響分光法の利用価値は低い。

#### 4. 2 近赤外域での高感度分析技術の開発

##### 4. 2. 1 概要及び装置特性

Npは硝酸溶液中で4価、5価、6価の3つの原子価状態をとり、そのうち4価と6価のNpがTBPに抽出性で5価が非抽出性であり、またNpの複雑な酸化還元反応とが関係して再処理プロセス中で非常に複雑な挙動を示す。各原子価状態のNpの吸光スペクトルは硝酸濃度をパラメータに調べられており、最もモル吸光係数の高い吸収ピークはNp(V)及びNp(VI)でそれぞれ980nm及び1224nmであり、また、Np(IV)についてもその硝酸濃度によって異なるため必ずしも最も高くなるが977nmに吸収を有し、いずれも近赤外域に存在する（ただし、Np(IV)のピークは硝酸濃度が高くなると長波長側にシフトする）<sup>(13)</sup>。PAS信号も吸光度同様モル吸光係数に比例するため、これら近赤外域のピークにPAS法が適用できればより高感度でNpを定量できるはずである。

現在測定されているPASスペクトルは、いずれも850nm以下の可視領域のものである<sup>(14)</sup>。近赤外域で測定されていない理由は2つある。第1の理由は色素レーザを用いた場合950nm以上の波長にチューニングできる色素が存在しないことである。今までに開発されている色素チューニングカーブをFig. 4-9に示す。310-950nmの範囲が色素レーザの対応波長であることがわかる。しかしながら、ラマンシフターを用いればストークス光を発生させることにより950nm以上の波長を適用することができる。例えば、1次のストークス光により950-1500nmの波長範囲をカバーできる。したがって、第1の理由は、ラマンシフターという光学装置を増設する必要があるが、解決可能な課題である。第2の理由は水が近赤外域に吸収をもつことである。水、3N硝酸溶液の空気に対する吸収スペクトルはそれぞれFig. 2-4及びFig. 2-5に既に示した。測定対象が水溶液である限り、この吸収の影響は本質的に避けることができない。水の吸収があることが近赤外域で今までPASスペクトルが測定されていない大きな理由と考えられる。

上記障壁の存在を認知した上で近赤外域へのPASシステムの適応性を検討する。水の吸収スペクトルでは可視領域にもわずかに吸収があるが、近赤外域の吸収は980nm付近で約0.18[cm<sup>-1</sup>]程度、1224nm付近で約0.5[cm<sup>-1</sup>]程度となっている。1300nm以上の領域では極端に大きな吸収があり、しかもわずかの波長の違いにより吸収量が大きく変わるために、水溶液中イオン濃度定量への適用はPASシステムだけでなく、吸光システムでも無理である。しかしながら、0.5[cm<sup>-1</sup>]程度で比較的波長依存性の小さい吸収であれば、リファレンスを用いた水吸収の補正、吸収を考慮したセル形状の最適化、温度制御等の適当な工夫により、PASシステムを適用できるものと考える。特にFig. 2-3に示した様にNp(VI)は1224nm以外に比較的鋭いピークがないことから、近赤外域へのPASシステムの適用は有用と考えられる。

アレキサンドライトレーザーの基本波及びラマンシフター通過光のパルスエネルギーを、それぞれFig. 4-10及びFig. 4-11に示す。PASに必要なパルスエネルギー(2-10mJ/pulse)が十分得られることが分かる。

##### 4. 2. 2 光音響信号

まず、アレキサンドライトレーザーの基本波による光音響分光分析(PAS)を試みた。

測定物質は基本波長領域に吸収のあるNd(Ⅲ)を用いた。吸光度計で測定した硝酸溶液中のNd(Ⅲ)の吸収スペクトルをFig.4-12に示す。測定波長は750nmとしたため、Nd(Ⅲ)の740nmのピークのショルダー部分(モル吸光係数～3)をPAS装置で測定することとなる。

PAS装置で測定したPAS信号波形をFig.4-13に示す。レーザービーム導入前と比較して、レーザービーム導入後は音響信号が明確に見られる。音響信号の波形は高周波成分を含んでいるが、従来測定されている信号と周波数等類似している。Nd(Ⅲ)濃度を変化させて測定したPAS信号強度の濃度依存性(検量線)をFig.4-14に示す。吸光分光分析によるNd(Ⅲ)の定量下限は $2 \times 10^{-3}$ Mであるので、PASにより1桁以上低濃度まで測定できることが分かった。PAS信号の強度も吸光度と同様モル吸光係数に比例するので、Np(V)の980nmピークのモル吸光係数(～380)で単純に計算した値をFig.4-14の横軸に示す。この換算では溶媒(水)の吸収を無視しているので、実際には980nmのレーザー光により定量下限を確認する必要がある。

980nmのレーザー光によって得られた水のPAS信号波形をFig.4-15及びFig.4-16に示す。Fig.4-15はFig.4-13と同様に高周波成分を除去する前の波形であり、Fig.4-16は除去した後の波形である。波形がかなりスムーズになっていることが分かる。980nmにおけるNp(V)の模擬物質としては、Yb(Ⅲ)を用いることとした。Yb(Ⅲ)の吸光スペクトルをFig.4-17に示す。Yb(Ⅲ)の吸収ピークは974nmであるが、模擬物質として適用できることが分かる。

#### 4. 2. 3 検出限界

前節と同様にYb(Ⅲ)をNp(V)の模擬物質として用いた。まず、定量下限を確認するために、Yb(Ⅲ)の濃度を変化させた溶液を測定して検量線を求めた。光音響信号の強度はモル吸光係数に比例するため、Yb(Ⅲ)とNp(V)のモル吸光係数を把握しておけば、Yb(Ⅲ)の検量線からNp(V)の定量下限を求めることができる。

光音響セルを一つだけ用い、試料を測定ごとに交換して検量線を求めた結果をFig.4-18に示す。光音響信号に対して雑音強度が大きいため誤差の大きな検量線が得られている。雑音は主に水の吸収及びレーザー光の変動に依存するものと考えられる。Fig.4-18に示した検量線では、定量下限はあまり低くならない。雑音成分を低減する目的で、セルを2系統平行で用いる方法を検討した。二つのセルからの光音響信号を調べてみると、雑音(バックグラウンド)成分はお互いに同期していることが分かった。したがって、一つのセルにサンプル試料とリファレンス溶液を交互にいれて測定した場合に比較して、平行に並べたセルでサンプル試料とリファレンス溶液を同じに測定した方が、雑音(バックグラウンド)成分の除去には効果的であることが予見できた。

平行に並べた二つのセルにより得られたYb(Ⅲ)の検量線をFig.4-19に示す。これを見るとFig.4-18に比較して誤差の小さい検量線が得られたことが分かる。この結果より、Yb(Ⅲ)の定量下限を概算すると約 $10^{-4}$ [M]となる。Yb(Ⅲ)の974nmにおけるモル吸光係数は、 $2.3[\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}]$ であり、Np(V)の980nmにおけるモル吸光係数は、 $380[\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}]$ であるので、Np(V)の定量下限は約 $6 \times 10^{-7}$ [M]となる。この値は、実験系は異なるものの前節の実験結果から予想された定量下限値(約 $4 \times 10^{-7}$ [M])と同等の値である。また、617nmにおいてNp(V)を測定した結果より得られた値と比較して、ほぼ一桁低い値である<sup>(1)</sup>。

以上のことより、近赤外域における光音響分光法がN p (V) の高感度分析に適用できる方法であることが明らかとなった。また、N p (V) だけでなく、N p (IV) (吸収波長: 977nm) やN p (VI) (吸収波長: 1224nm) の高感度分析にも適用できる可能性の高いことが明かとなった。

## 5. 光ファイバー技術の開発

### 5. 1 概要

光音響分光法を人のアクセスの難しい特殊な場所、例えば再処理プロセスのような場所で適用する場合、光操作技術は重要な検討項目であると考えられる。再処理プロセスは、高い放射線場に在るため厚いコンクリート壁等により隔離される。このため微妙な調整や操作及びメンテナンスを必要とするレーザーシステムやデータ処理系は、人が自由にアクセスできるコンクリート壁前面の操作室に設置し、コンクリート壁の向こう側にあるホットセル内には必要最低限の機器だけを設置するような配置が望ましい。その必要最低限の機器とは光ファイバーから出射される光を集光するための光学レンズ及び光音響セル、そして微弱信号の減衰を防ぐためのプリアンプであり、これを図示するとFig. 5-1のようになると考えられる。従ってコンクリート壁を貫通するものは、レーザーと光音響セルを結ぶ光ファイバーと、プリアンプと信号処理系を結ぶ同軸ケーブルである。電気信号の通る同軸ケーブルとコンクリート壁との取り合いについては、高真空中に耐えるコネクター類が多数開発され使用実績もある。しかし光ファイバーについては気密性を重視した設計が必要であり、また光ファイバーに併せてレーザー光の入射法及び出射後のビーム整形法の検討も必要である。本章では光ファイバーシステムの本システムへの導入を目的として、光ファイバーの検討、出射側の光学系の検討・設計、そしてこれに基づく入射側のBAP(Beam Access Package)の設計及び実験結果について述べる。

### 5. 2 光ファイバー

ここでは光ファイバーのうち大口径石英製のシングルファイバー、細い石英ファイバーを束ねたバンドルファイバー、石英ロッドの代わりに液体を封入してある液体ファイバー及びプラスチックファイバーの四種について比較検討した結果を述べる。

#### 5. 2. 1 シングルファイバー

シングルファイバーは透過率が95%以上と非常に高く、紫外域と一部の赤外域を除けば波長依存性がほとんど無いことと、单心であるためファイバーコアとその回りの被覆材であるクラッドとの気密が取り易いことが特徴である。しかし、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 $1 \text{ MW/mm}^2$ とされている。本システムで用いているレーザーの発振ビーム径は $4 \text{ mm}$ でありファイバーコア径よりも大きいため、ビームを集光してファイバーに入射する必要がある。パルスレーザーの場合のエネルギー密度は次式、

$$F = \frac{J}{\tau \cdot S_c} \quad (5-1)$$

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<sub>c</sub>はコア入射スポット面積[mm<sup>2</sup>]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

以上のことより、近赤外域における光音響分光法がNp(V)の高感度分析に適用できる方法であることが明らかとなった。また、Np(V)だけでなく、Np(IV)（吸収波長：977nm）やNp(VI)（吸収波長：1224nm）の高感度分析にも適用できる可能性の高いことが明かとなった。

## 5. 光ファイバー技術の開発

### 5. 1 概要

光音響分光法を人のアクセスの難しい特殊な場所、例えば再処理プロセスのような場所で適用する場合、光操作技術は重要な検討項目であると考えられる。再処理プロセスは、高い放射線場に在るため厚いコンクリート壁等により隔離される。このため微妙な調整や操作及びメンテナンスを必要とするレーザーシステムやデータ処理系は、人が自由にアクセスできるコンクリート壁前面の操作室に設置し、コンクリート壁の向こう側にあるホットセル内には必要最低限の機器だけを設置するような配置が望ましい。その必要最低限の機器とは光ファイバーから出射される光を集光するための光学レンズ及び光音響セル、そして微弱信号の減衰を防ぐためのプリアンプであり、これを図示するとFig. 5-1のようになると考えられる。従ってコンクリート壁を貫通するものは、レーザーと光音響セルを結ぶ光ファイバーと、プリアンプと信号処理系を結ぶ同軸ケーブルである。電気信号の通る同軸ケーブルとコンクリート壁との取り合いについては、高真空中に耐えるコネクター類が多数開発され使用実績もある。しかし光ファイバーについては気密性を重視した設計が必要であり、また光ファイバーに併せてレーザー光の入射法及び出射後のビーム整形法の検討も必要である。本章では光ファイバーシステムの本システムへの導入を目的として、光ファイバーの検討、出射側の光学系の検討・設計、そしてこれに基づく入射側のBAP(Beam Access Package)の設計及び実験結果について述べる。

### 5. 2 光ファイバー

ここでは光ファイバーのうち大口径石英製のシングルファイバー、細い石英ファイバーを束ねたバンドルファイバー、石英ロッドの代わりに液体を封入してある液体ファイバー及びプラスチックファイバーの四種について比較検討した結果を述べる。

#### 5. 2. 1 シングルファイバー

シングルファイバーは透過率が95%以上と非常に高く、紫外域と一部の赤外域を除けば波長依存性がほとんど無いことと、単心であるためファイバーコアとその回りの被覆材であるクラッドとの気密が取り易いことが特徴である。しかし、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 $1 \text{ MW/mm}^2$ とされている。本システムで用いているレーザーの発振ビーム径は $4 \text{ mm}$ でありファイバーコア径よりも大きいため、ビームを集光してファイバーに入射する必要がある。パルスレーザーの場合のエネルギー密度は次式、

$$F = \frac{J}{\tau \cdot S_c} \quad (5-1)$$

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<sub>c</sub>はコア入射スポット面積[mm<sup>2</sup>]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

[mm<sup>2</sup>]であることから、本システムが用いているレーザーシステムのパルス幅9×10<sup>-9</sup>[sec]を適用すると最大入射エネルギーは、

$$J = 9 \times 10^{-9} \times 0.96 \times 1 \times 10^6 = 8.64 \times 10^{-3} [\text{J/pulse}] \quad (5-2)$$

と計算される。これまでの経験でおよそ5mJ/pulseのレーザー強度が適当であったことから<sup>(1)</sup>、適用可能であると考えられるが、最大入射エネルギーを越えないように注意する必要がある。

### 5. 2. 2 バンドルファイバー

バンドルファイバー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6mmφ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強度を確保できる。しかしその細いファイバーを束ねている構造自身に問題が有り、細いファイバー間に隙間ができ、このため透過率が高々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有ると言われている。どの程度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は入手できなかったが、大きな問題点であると思われる。

### 5. 2. 3 液体ファイバー

液体ファイバーの特徴は大口径でしかも比較的曲げ性が良いのが特徴であり、現在コア径8mmφで最小曲げ半径100mm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3mmφ、長さ2mの液体ファイバーにおいて50mJ/pulse(532nm)の強度に耐えた実績が有る。しかし透過率に問題が有り、入射光の波長によって大きく透過率が異なる。500nm付近では80%以上の透過率を示すが、これを頂点に透過率が下がり特に750nm以上では10%以下の透過率しかない。また、内部に液体封入されているため、機械的強度にも問題が有り、再処理プロセスへの適用は難しいと思われる。

### 5. 2. 4 プラスチックファイバー

プラスチックファイバーは高分子材料をコアに用いており、端面の処理の容易さと曲げ性が非常に良いのが特徴である。曲げ性の良さでは他のファイバーの比ではなく、ファイバー自身を結んでも折れないほどである。シングルファイバー及びバンドルファイバーも市販されているが、透過率とその波長依存性に問題が有る。透過率についてはファイバーの長さに比例して透過率が下がり、ファイバーの形状にも依るが例えば0.625mmφのプラスチックファイバーを64本束ねたものでは約11mで透過率50%となり、この点では石英ファイバーに比べて大きく劣る。また波長依存性も大きく有機物にしばしば見られるような複雑な吸収を持っており、使用の際には注意が必要である。

### 5. 2. 5 評価及びファイバーの選定

以上の検討結果から考えると、シングルファイバーが最も優れているように思われる。ここで最も重要視した点は気密性と透過率であるが、再処理プロセスのホットセルのような場所への適用を考える場合、ファイバー自身の気密性だけでなくファイバーとコンクリ

ート壁との気密も重要である。シングルファイバーの場合、曲げ性は他のファイバーに大きく劣るが、機械的強度が他のファイバーに比べて優れているため後述する気密ダムを設けることによりファイバー自身の気密と隔壁との気密を取ることが可能である。また、透過率に波長依存性がほとんど無いことも利点の一つである。

これらのことからコア径 $1.2\text{mm}\phi$ のシングルファイバー（三菱電線工業製、ST1200）を選定し、通常用及び壁貫通用の二種のファイバーを用いることとした。これは、壁貫通用のファイバーの前後に通常用のファイバーを接続して使用することを想定している。壁貫通用シングルファイバーの概略図をFig. 5-2に示す。壁貫通用のファイバーには、気密ダムを用いファイバーコアと回りのクラッドとを締め付けることによりファイバー自身の気密を取る構造としており、また、この部分で隔壁との気密を取ることを想定している。この気密ダムを除けば、通常用のファイバーと気密用ファイバーは同じ仕様である。

### 5. 3 ファイバー接続用光学システム

光ファイバーから出射する光は、ファイバー固有の広がり角で広がっていく。これはファイバーから出射する際に点発光でなく面発光となるためであり、出射ビームを平行光に整形することは難しい。Fig. 5-3に示すように、光ファイバーのコア径が大きい程、またレンズの焦点距離 $f$ が小さい程、 $\theta_1$ 及び $\theta_2$ は大きくなりコリメートすることが難しくなる。従って $f$ を大きくすることにより $\theta_2$ は小さくなるが、ビーム径 $\Phi$ は大きくなる。また、複数のレンズを用いても $\theta_2$ の角度差を無くすことはできないので、 $\Phi$ を小さくしようとすると $\theta_2$ は必ず大きくなり幾何学的に平行ビームにすることは不可能と言っても良い。そこでビームをコリメートし検出器近傍の短い距離で疑似平行ビームに整形することを考えた。また、ファイバー入射時にレーザー光をコリメートした場合と、平行ビームに整形して入射した場合とでは、後者の方が広がり角を小さくすることができることが分かった。例えば焦点距離 $10\text{mm}$ のレンズを使用してコリメートした場合と、平行光を用いた場合とでは、ファイバー出射面からの距離 $25\text{mm}$ の位置において、その出射光の直径は前者が $5.5\text{mm}\phi$ であり後者は $3.0\text{mm}\phi$ であった。

そこで平行ビームを入射することとし、焦点距離の異なるレンズを替えてコリメートしたビーム径 $\Phi$ を測定した結果をTable 5-1に示す。このとき使用したレーザーはHe-Neレーザーであった。現在のセルの設計は $2\text{mm}\phi$ のレーザービームについて最適化されたものであるため、 $2 \sim 3\text{mm}\phi$ にコリメートできるレンズということで $f = 50\text{mm}$ を用いることとした。尚このシステムはレンズを適当に選択することによりビーム径を変えることができ、またファイバーとレンズとの距離も最長 $150\text{mm}$ の範囲で微調できる構造とした。この装置の概略図をFig. 5-4に示す。

### 5. 4 ファイバー接続用BAP

上で検討した光ファイバーを本レーザーシステムに適用できるように、光ファイバーへの入射側の光学系のBAP(Beam Access Package)について検討した。

ここでkey pointは $1\text{mm}$ の平行ビームへのビーム整形と、ファイバーの最大入射エネルギー密度を超えないようにすることである。選択した光ファイバーはコア径 $1.2\text{mm}\phi$ であるため、その最大入射スポット面積はコア径の80%である $0.96\text{mm}\phi$ と計算される。また、ダブルセルシステムを想定しているため、二つの光ファイバーを接続できるように設計する必要がある。設計したBAPの概略図をFig. 5-5に示す。

レーザー光は図の上部から導かれ、フィルターで最大エネルギー密度を超えないようにパワーを落とし、テレスコープでビーム径を調整した後、ハーフミラーで各々のファイバーへと導くように設計した。また、このシステムは色素レーザーから誘導される可視光だけでなく、レンズやミラーを交換することにより、ラマンシフターで誘導される近赤外光にも対応できるようにレンズ・ミラーも選定しスリットも設けた。

### 5. 5 実験結果

上で検討したファイバーPASシステムをFig. 3-1に示したシステムに適用させ、シングルセルの場合についてNd(Ⅲ)を試料に用いた実験を行った。その時の検量線をFig. 5-6に示す。これを見ると試料の濃度が小さくなるにつれて、検量線に傾きが小さくなり、ついにはノイズと区別できなくなる。この結果と吸光法とをその検出限界において比較した結果をTable 5-2に示す。これを見ると吸光法の検出限界吸収係数は $6.20 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ に対して $2.53 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ と約二倍の感度となっていることが分かる。しかしファイバーを用いないシステムの $4.47 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$ には遠く及ばない。この原因としては、ファイバー出射後のレーザー強度の低さが主な原因であると思われる。原理上、感度はレーザー強度に依存するが、あまり強すぎる光は光音響現象以外の現象を引き起こすことが考えられるためシステムにより最適な強度があることが分かっており、その強度はこのシステムの場合6mJ/pulseが適当であり、10mJ/pulseを越えると検量線の直線性が失われることが分かっている<sup>(1)</sup>。しかしファイバー出射後のレーザー強度はせいぜい1mJ/pulseであった。これはファイバーへのレーザー光の入射時の光軸の微調整による光のロスとレーザー出射後のビーム調整による光のロスの両方が関係していると思われ、これを解決するシステムを開発する必要があると考えられる。また、同時にファイバーPASシステムに最適なセルの開発も進めていく必要がある。

### 6. まとめ

再処理工程において工程内を極低濃度で拡散するNpイオンを分析することを目的にレーザー光音響分光システムの開発を行った。

バックグラウンド補正技術として、可視域において分析セルをレーザービームに対して直列に配するダブルセルシステムの検討を行った。この結果、このシステムは感度的にも吸光法よりも二桁高感度であり、分解能においても吸光法では得られない情報を得ることができる。

水の吸収と重なる近赤外でのV価あるいはVI価のNpを分析するため、アレキサンドライトレーザーの整備を行い、セルを並列に配するシステムを検討した。Yb(Ⅲ)を用いて実験を行って得られた結果を用いて、最も大きな吸収を有する近赤外のNp(V)の検出限界について計算すると、これまで可視域でのLIPASによる測定で得られた検出限界濃度をさらに一桁下回る値が得られた。

再処理の分析技術として重要な光ファイバーシステムを検討し、Nd(Ⅲ)を試料として実験を行った。その結果、吸光法よりは感度は良いが充分とは言えず、今後光操作法やファイバーシステムに適した分析セルの開発を進める必要がある。

レーザー光は図の上部から導かれ、フィルターで最大エネルギー密度を超えないようにパワーを落とし、テレスコープでビーム径を調整した後、ハーフミラーで各々のファイバーへと導くように設計した。また、このシステムは色素レーザーから誘導される可視光だけでなく、レンズやミラーを交換することにより、ラマンシフターで誘導される近赤外光にも対応できるようにレンズ・ミラーも選定しスリットも設けた。

### 5. 5 実験結果

上で検討したファイバーPASシステムをFig. 3-1に示したシステムに適用させ、シングルセルの場合についてNd(Ⅲ)を試料に用いた実験を行った。その時の検量線をFig. 5-6に示す。これを見ると試料の濃度が小さくなるにつれて、検量線に傾きが小さくなり、ついにはノイズと区別できなくなる。この結果と吸光法とをその検出限界において比較した結果をTable 5-2に示す。これを見ると吸光法の検出限界吸収係数は $6.20 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ に対して $2.53 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$ と約二倍の感度となっていることが分かる。しかしファイバーを用いないシステムの $4.47 \times 10^{-5} [\text{cm}^{-1}]$ には遠く及ばない。この原因としては、ファイバー出射後のレーザー強度の低さが主な原因であると思われる。原理上、感度はレーザー強度に依存するが、あまり強すぎる光は光音響現象以外の現象を引き起こすことが考えられるためシステムにより最適な強度があることが分かっており、その強度はこのシステムの場合 $6\text{mJ}/\text{pulse}$ が適当であり、 $10\text{mJ}/\text{pulse}$ を越えると検量線の直線性が失われることが分かっている<sup>(1)</sup>。しかしファイバー出射後のレーザー強度はせいぜい $1\text{mJ}/\text{pulse}$ であった。これはファイバーへのレーザー光の入射時の光軸の微調整による光のロスとレーザー出射後のビーム調整による光のロスの両方が関係していると思われ、これを解決するシステムを開発する必要があると考えられる。また、同時にファイバーPASシステムに最適なセルの開発も進めていく必要がある。

### 6. まとめ

再処理工程において工程内を極低濃度で拡散するNpイオンを分析することを目的にレーザー光音響分光システムの開発を行った。

バックグラウンド補正技術として、可視域において分析セルをレーザービームに対して直列に配するダブルセルシステムの検討を行った。この結果、このシステムは感度的にも吸光法よりも二桁高感度であり、分解能においても吸光法では得られない情報を得ることができる。

水の吸収と重なる近赤外でのV価あるいはVI価のNpを分析するため、アレキサンドライトレーザーの整備を行い、セルを並列に配するシステムを検討した。Yb(Ⅲ)を用いて実験を行って得られた結果を用いて、最も大きな吸収を有する近赤外のNp(V)の検出限界について計算すると、これまで可視域でのLIPASによる測定で得られた検出限界濃度をさらに一桁下回る値が得られた。

再処理の分析技術として重要な光ファイバーシステムを検討し、Nd(Ⅲ)を試料として実験を行った。その結果、吸光法よりは感度は良いが充分とは言えず、今後光操作法やファイバーシステムに適した分析セルの開発を進める必要がある。

## 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。本研究を進めるに当たり、燃料サイクル安全工学部長・小林岩夫氏、日立製作所エネルギー研究所第3部部長・内田俊介氏並びに燃料サイクル安全工学部プロセス安全工学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先端基礎研究センターアクチノイド溶液化学研究グループ木村貴海氏に深く感謝致します。

## 引用文献

- (1) 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  
"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"  
JAERI-M 91-142, (1991)
- (2) T. Kihara, S. Fujine, T. Matsui, T. Kitamori, M. Maeda and M. Sakagami,  
"Application of Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy System to the  
Determination of Transuranic Elements"  
Solvent Extraction 1990, part A, pp497-502  
Jul., 16-21, Kyoto, Japan (1990)
- (3) D. A. Costanzo, R. E. Biggers and J. T. Bell  
"Plutonium Polymerization-I  
A Spectrophotometric Study of the Polymerization of Plutonium(IV)"  
J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 35, pp. 609-622 (1972)
- (4) T. Gangwer  
"Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separations a Feasibility Study"  
BNL50715 (1977)
- (5) W. H. Lewis  
"Americium and Neptunium Recovery Process"  
Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 17, 236 (1958)
- (6) R. Klenze and J. I. Kim,  
"A Direct Speciation of Transuranium Element in Natural Aquatic Systems by  
Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy"  
Radiochimica Acta, vol. 44/45, 77 (1988)

## 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。本研究を進めるに当たり、燃料サイクル安全工学部長・小林岩夫氏、日立製作所エネルギー研究所第3部部長・内田俊介氏並びに燃料サイクル安全工学部プロセス安全工学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先端基礎研究センターアクチノイド溶液化学研究グループ木村貴海氏に深く感謝致します。

## 引用文献

- (1) 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  
"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"  
JAERI-M 91-142, (1991)
- (2) T. Kihara, S. Fujine, T. Matsui, T. Kitamori, M. Maeda and M. Sakagami,  
"Application of Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy System to the  
Determination of Transuranic Elements"  
Solvent Extraction 1990, part A, pp497-502  
Jul., 16-21, Kyoto, Japan (1990)
- (3) D. A. Costanzo, R. E. Biggers and J. T. Bell  
"Plutonium Polymerization-I  
A Spectrophotometric Study of the Polymerization of Plutonium(IV)"  
J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 35, pp. 609-622(1972)
- (4) T. Gangwer  
"Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separations a Feasibility Study"  
BNL50715 (1977)
- (5) W. H. Lewis  
"Americium and Neptunium Recovery Process"  
Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 17, 236(1958)
- (6) R. Klenze and J. I. Kim,  
"A Direct Speciation of Transuranium Element in Natural Aquatic Systems by  
Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy"  
Radiochimica Acta, vol. 44/45, 77 (1988)

- (7) 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  
Speciation"  
UKAEA Report AERE-R12875 (1988)
- (8) 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)
- (9) C. K. N. Patel and A. C. Tam  
"Pulsed Optoacoustic Spectroscopy Condensed Matter"  
Reviews of Modern Physics, vol. 53, 517 (1981)
- (10) T. Kitamori, M. Fujii, T. Sawada and Y. Gohshi,  
"An Ultrasensitive Photoacoustic Spectrophotometer for Ligand"  
J. Spectrosc. Soc. Japan, vol. 34(6), 359 (1985)
- (11) R. Stump, 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)
- (12) J. I. Kim and E. Warnecke  
"Chimie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in  
Naturlichen Aquatischen System"  
PTB-SE-14, (1986)
- (13) 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)

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 3-2 Parameters of near infrared laser system

Constitution	Parameters	Values
Alexandrite Laser	Pulse Width Modulation Frequency Beam Diameter Beam Power 750nm(Fundamental) 375nm(Second Harmonics)	30-50ns 10-20Hz ca. 3mm max. 500mJ/pulse max. 100mJ/pulse
Laman Shifter	Turnable Range Beam Diameter Beam Power 980nm(N <sub>2</sub> , 20atm) 1230nm(N <sub>2</sub> , 20atm)	600-2400nm ca. 3mm max. 20mJ/pulse max. 7mJ/pulse

Table 3-3 Comparison of some laser systems

Laser System Specification	YAG+DYE+RS	YAG+DYE+IR Autotracker	Alexandrite+RS
Output Energy (mJ/pulse)	YAG 800(1064nm) YAG 350( 532nm) DYE 87( 600nm)  RS 7.5( 980nm) (S <sub>1</sub> ;H <sub>1</sub> 30kg/cm <sup>2</sup> ) RS 7.3(1225nm) (S <sub>2</sub> ;H <sub>2</sub> 30kg/cm <sup>2</sup> )	DYE 34( 600nm)  DYE 7.7( 980nm)  IR 4-6(1225nm)	RS 10( 600nm) (AS <sub>1</sub> ;N <sub>1</sub> 150kg/cm <sup>2</sup> ) RS 50( 980nm) (S <sub>1</sub> ;D <sub>1</sub> 70kg/cm <sup>2</sup> ) RS 20(1225nm) (S <sub>2</sub> ;N <sub>2</sub> 150kg/cm <sup>2</sup> )
Short Term Stability (%)	±20(RS,S <sub>1</sub> ) ±34(RS,S <sub>2</sub> )	±4 (1064nm) ±7 ( 532nm)	±5(720-800nm) ±10(other region)
Long Term Stability	-3%/h ~300Wh(dye)	5%/h 20Wh(IR-dye)	10%/h
Pulse Width (ns)	~6(RS,S <sub>1</sub> ) ~4(RS,S <sub>2</sub> )	~8 (1064nm) ~6 ( 532nm)	30-50
Frequency (Hz)	2,5,10,20	5-14	10-20
Wavelength Width (nm)	0.05	0.1	0.1
Wavelength Accuracy (nm)	0.003	0.1	0.1
Beam Size (mm)	~3	~3	~3

Table 4-1 Comparison of Detection Limit of Nd(III)

Analytical Method	Spectrophotometry <sup>4)</sup>	PAS
Molar Absorptivity $\varepsilon [M^{-1} \cdot cm^{-1}]^{1)}$		7.20
Slope of Calibration Curve S [M <sup>-1</sup> ]	6.97	$3.38 \times 10^2$
Standard Deviation $\sigma$	$3.00 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-4}$
Detection Limit Concentration C <sub>L</sub> [M] <sup>2)</sup> (k=2)	$8.61 \times 10^{-4}$	$6.21 \times 10^{-5}$
Detection Limit Absorptivity $\alpha_L [cm^{-1}]^{3)}$	$6.20 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-5}$

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

4) HITACHI, U-3410

Table 5-1 Beam Diameter Collimated and Focal Length after Beam Emission from the Optical Fiber

レンズの焦点距離 f [mm]	レンズとファイバー の距離[mm]	レンズとビーム焦点 の距離[mm]	焦点でのビーム径 $\Phi$ [mm]
5.0	18.0	5.0	0.5
10.0	18.0	15.0	0.5
	50.0	10.0	0.3
	70.0	10.0	0.3
15.0	18.0	15.0	0.8
	50.0	15.0	0.5
	70.0	14.0	0.5
	100.0	10.0	0.5
25.0	50.0	70.0	2.2
	70.0	50.0	1.2
	100.0	40.0	0.8
50.0	70.0	160.0	3.0
	75.0	135.0	2.8
	80.0	122.0	2.5

Table 5-2 Comparison of Detection Limit of Nd(III) by Fiber PAS

Analytical Method	Spectrophotometry <sup>4)</sup>	Fiber PAS
Molar Absorptivity $\varepsilon$ [ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ] <sup>1)</sup>		7.20
Slope of Calibration Curve S [ $M^{-1}$ ]	6.97	$1.46 \times 10^4$
Standard Deviation $\sigma$	$3.00 \times 10^{-3}$	$2.57 \times 10^0$
Detection Limit Concentration $C_L$ [ $M$ ] <sup>2)</sup> ( $k=2$ )	$8.61 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-4}$
Detection Limit Absorptivity $\alpha_L$ [ $cm^{-1}$ ] <sup>3)</sup>	$6.20 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$

1) Calculated from absorption data, 2)  $C_L = k \times \sigma / S$ , 3)  $\alpha_L = C_L \times \varepsilon$   
4) HITACHI, U-3410

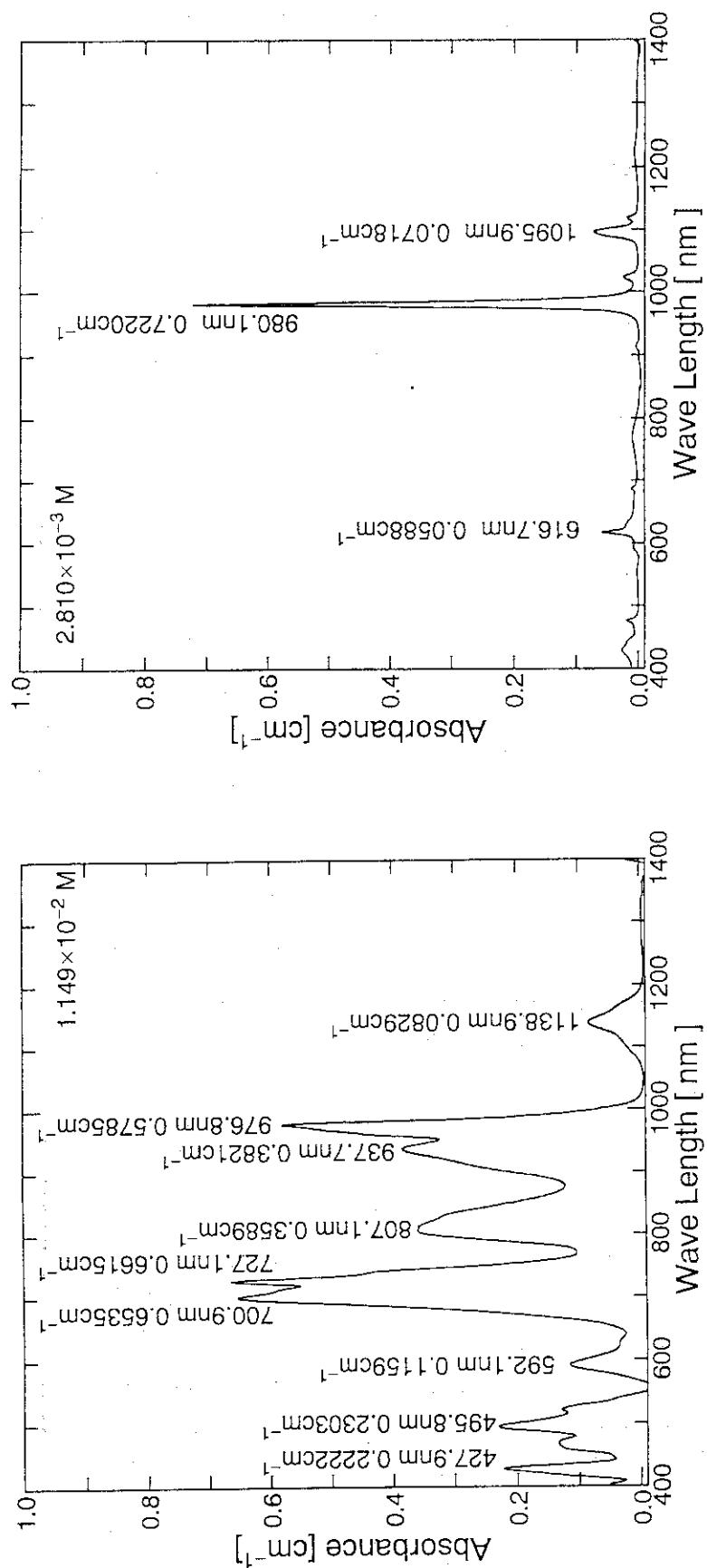


Fig. 2-1 Absorption spectrum of Np(IV) in 3M HNO<sub>3</sub>  
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

Fig. 2-2 Absorption spectrum of Np(V) in 3M HNO<sub>3</sub>  
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

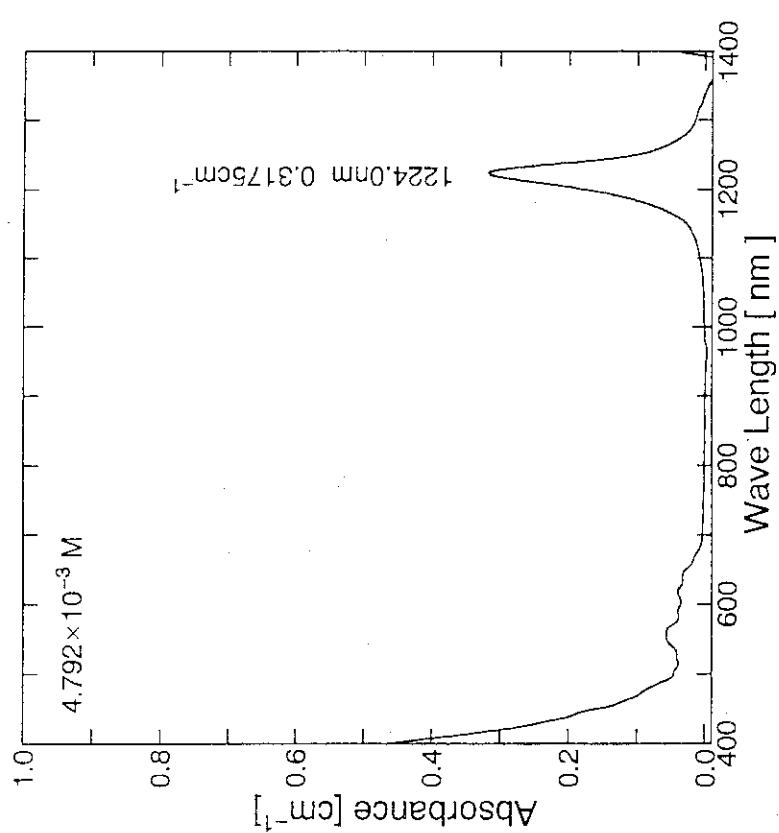


Fig. 2-3 Absorption spectrum of Np(VI) in 3M  $\text{HNO}_3$   
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

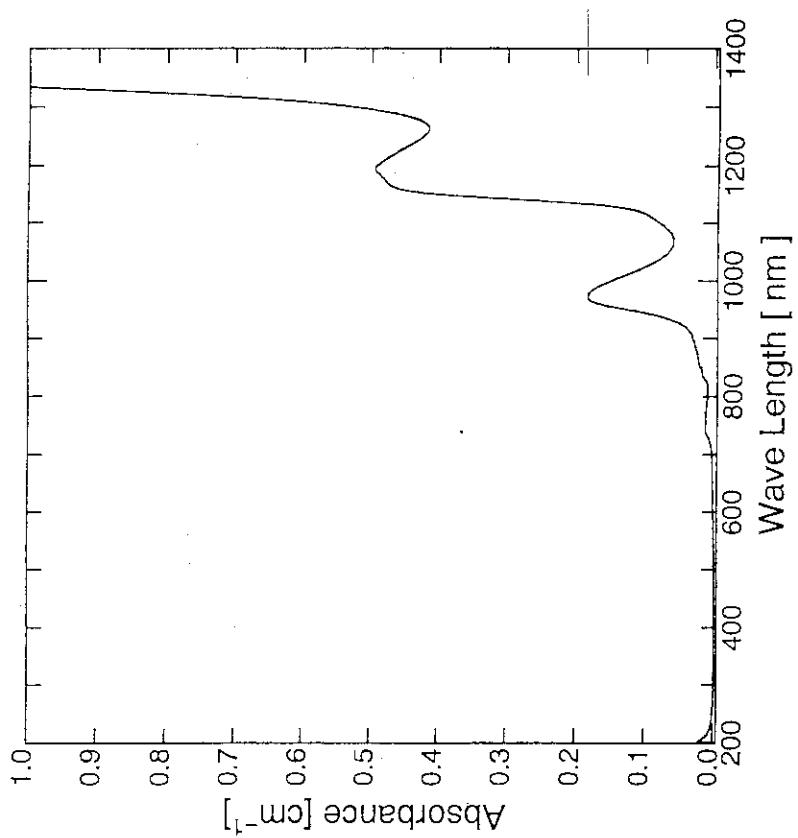


Fig. 2-4 Absorption Spectrum of  $\text{H}_2\text{O}$   
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

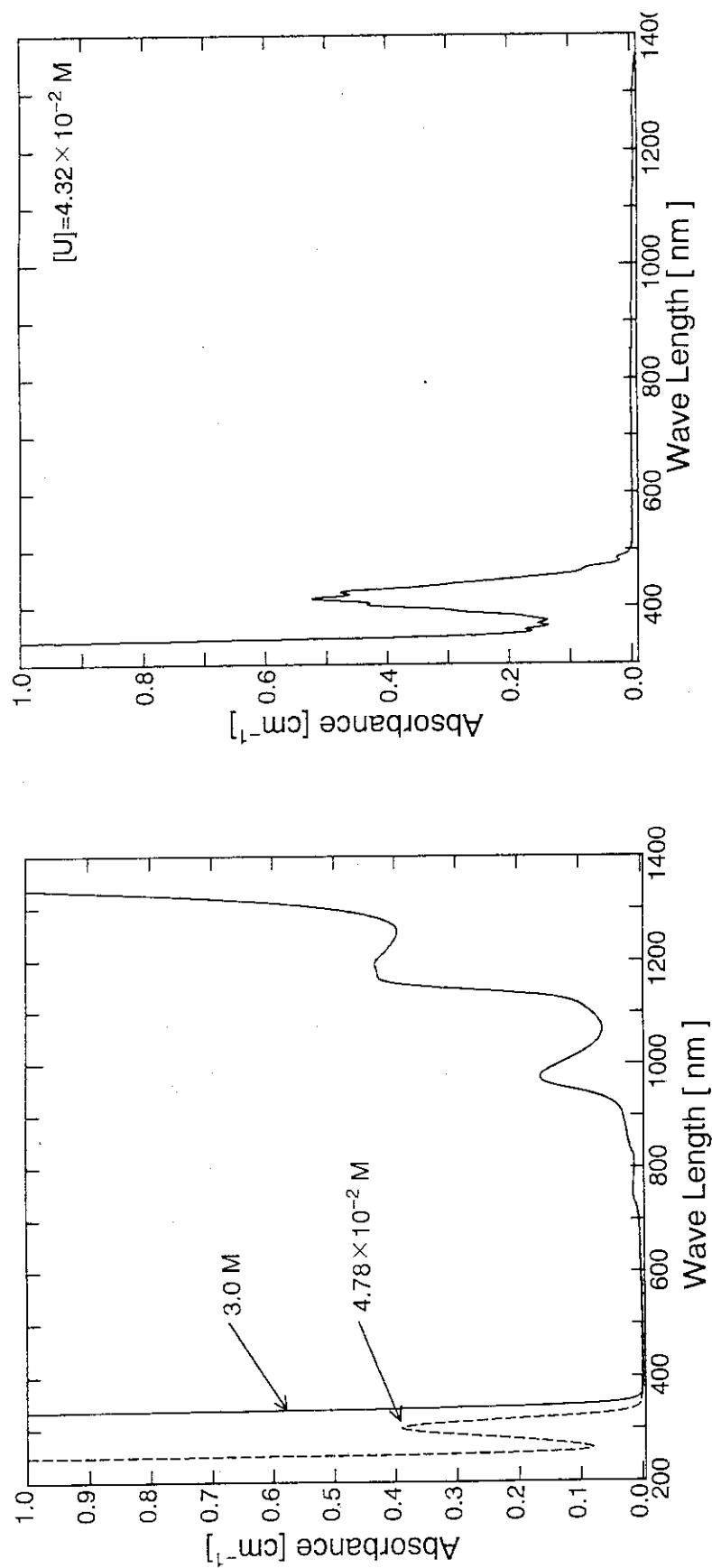


Fig. 2-5 Absorption Spectra of HNO<sub>3</sub>  
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

Fig. 2-6 Absorption spectrum of Uranium in 3M HNO<sub>3</sub>  
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

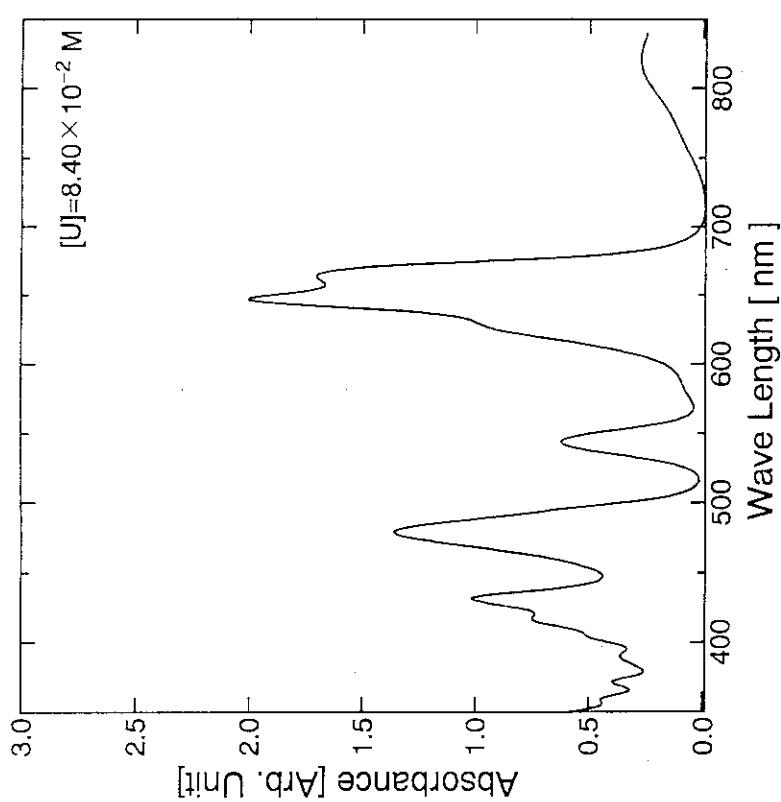


Fig. 2-7 Absorption Spectrum of Uranus  
(spectrophotometer; HITACHI U-3410)

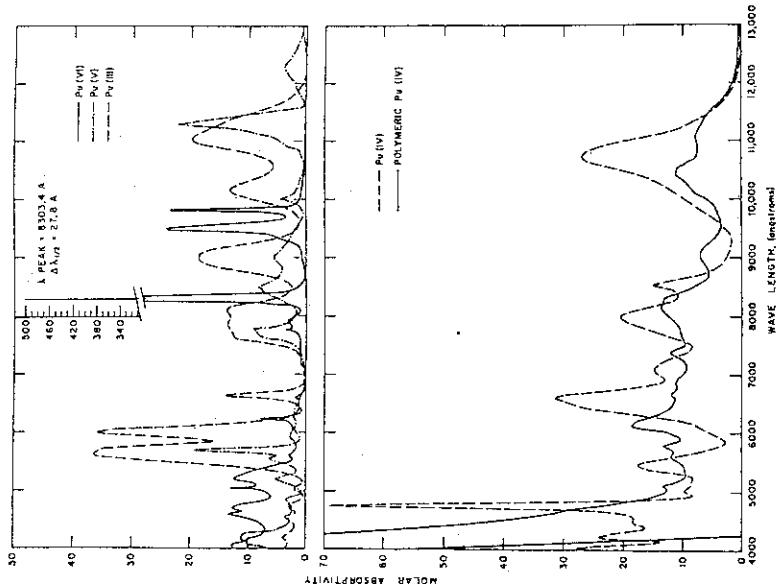


Fig. 2-8 Absorption spectra of plutonium(III), (IV), (V) and (VI),  
and polymeric plutonium(IV). Media: Pu(III), (IV), (VI),  
1.0M HNO<sub>3</sub>; Pu(V), 1.0M HClO<sub>4</sub>; polymeric Pu(IV),  
0.2M HNO<sub>3</sub>. Temp. 25° ± 0.05°C.  
Spectrophotometer: Cary Model 14 PM. (3)

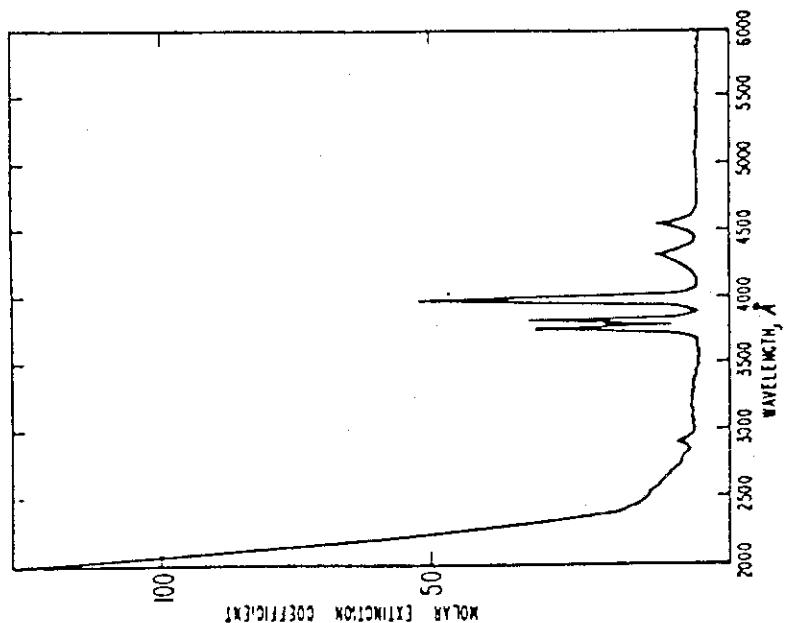


Fig. 2-10 Absorption Spectrum of Ce(III) (4)

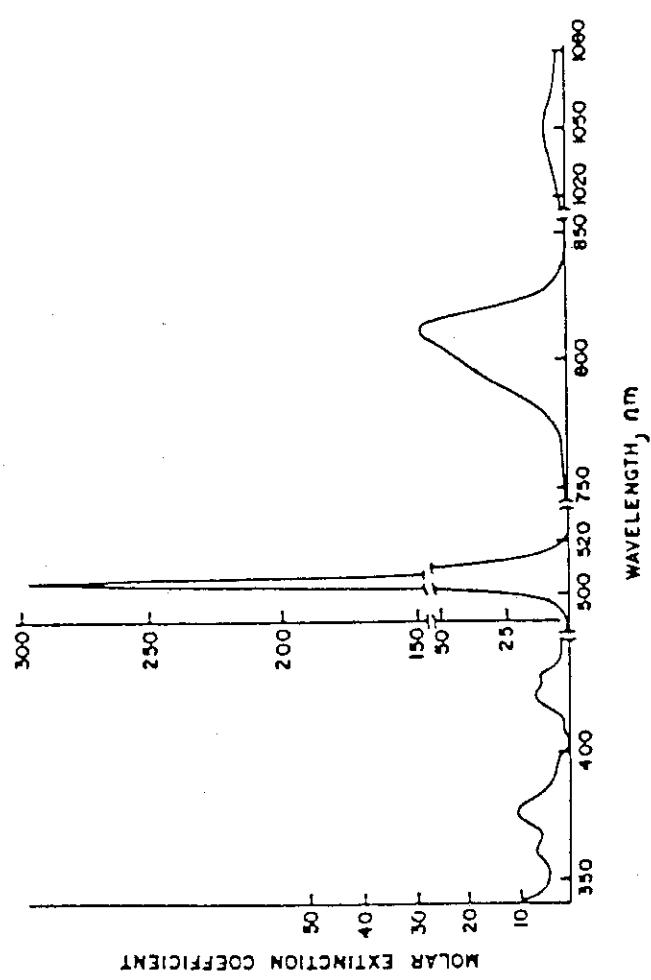


Fig. 2-9 Absorption Spectrum of Am(III) in 1.0M HNO<sub>3</sub> (4)

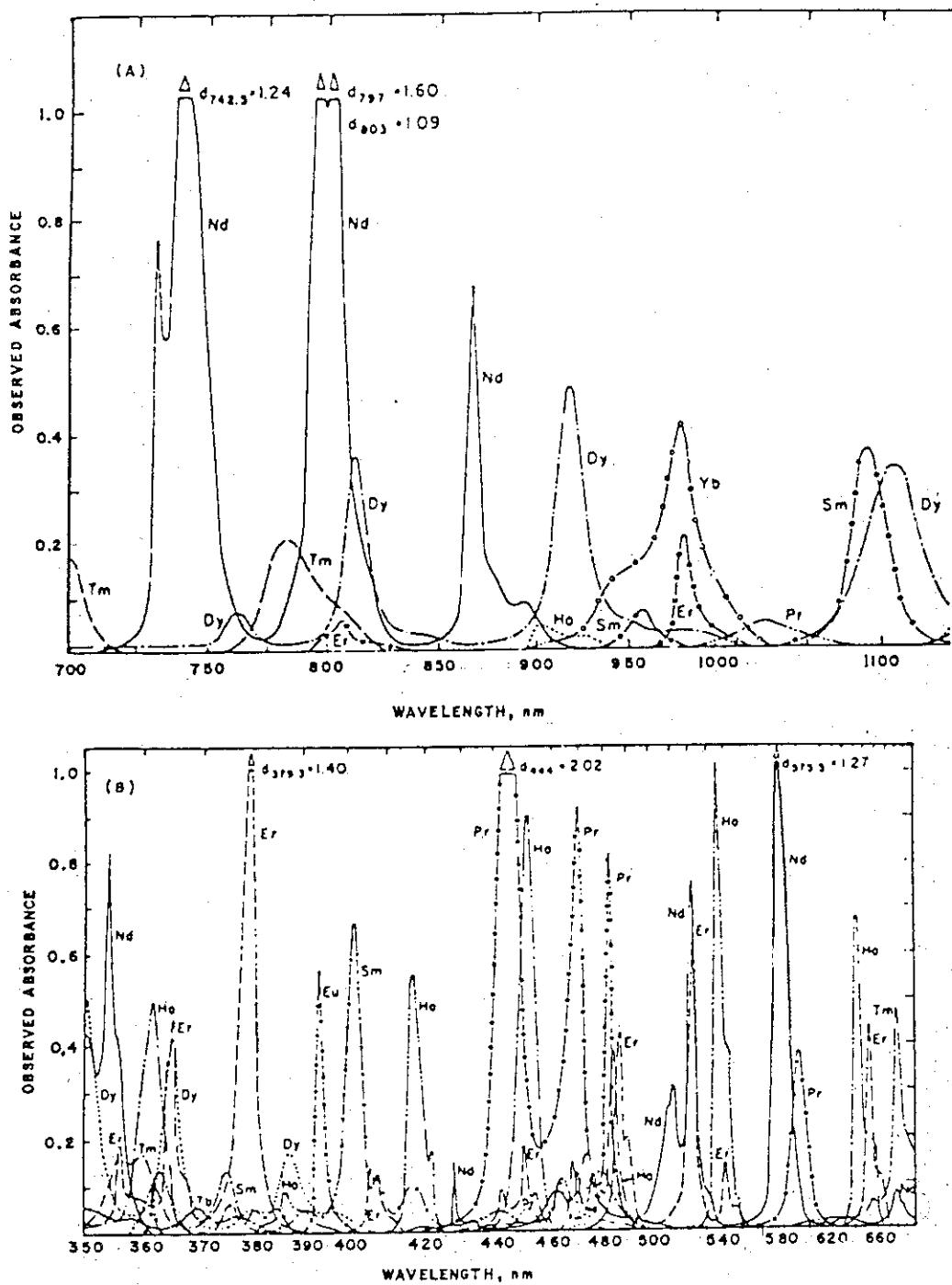


Fig. 2-11 Absorption spectra of (a) all rare earths in near-infrared, (b) all rare earths in the visible. Note that the vertical scale is absorbance (optical density), and therefore comparisons between the various ion spectra are not valid for the data as presented.<sup>(4)</sup>

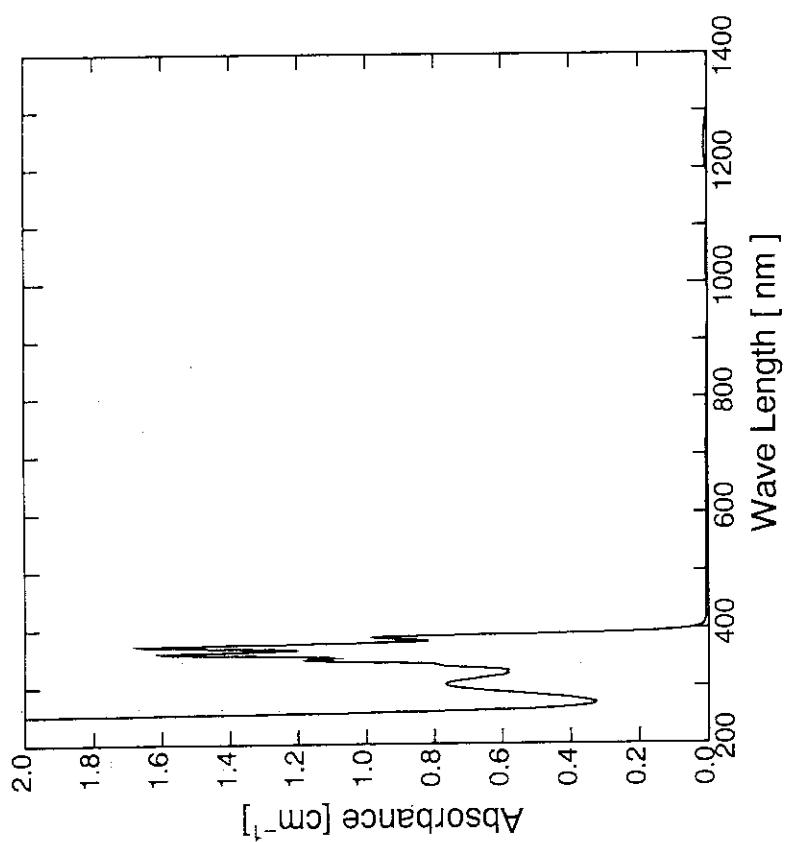


Fig. 2-12 Absorption Spectrum of  $\text{HNO}_3$   
(spectrophotometer: HITACHI U-3410)

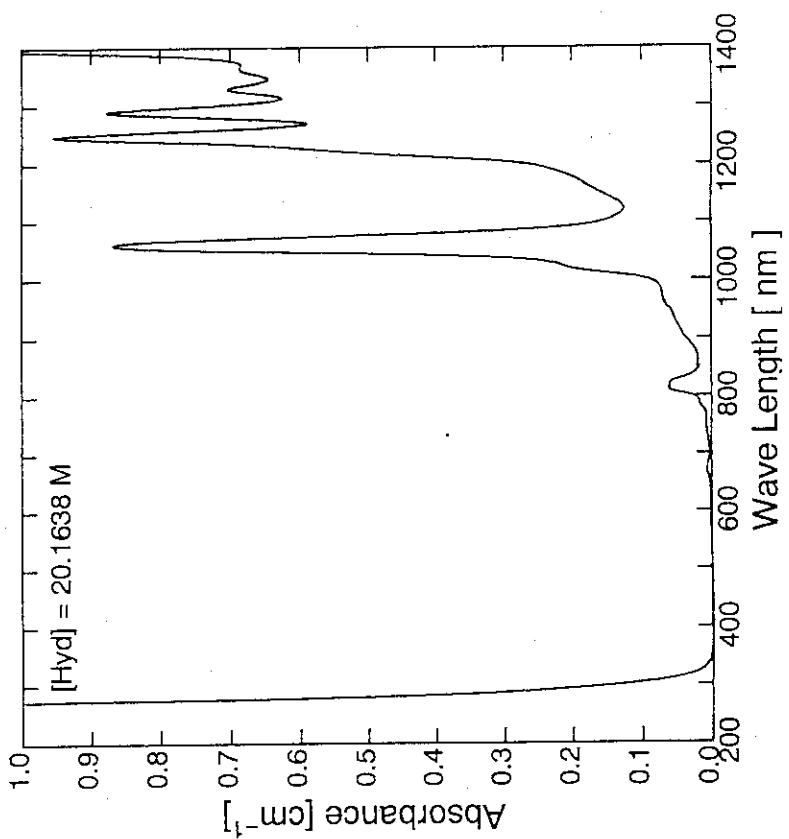


Fig. 2-13 Absorption Spectrum of Hydrazine as  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
(spectrophotometer: HITACHI U-3410)

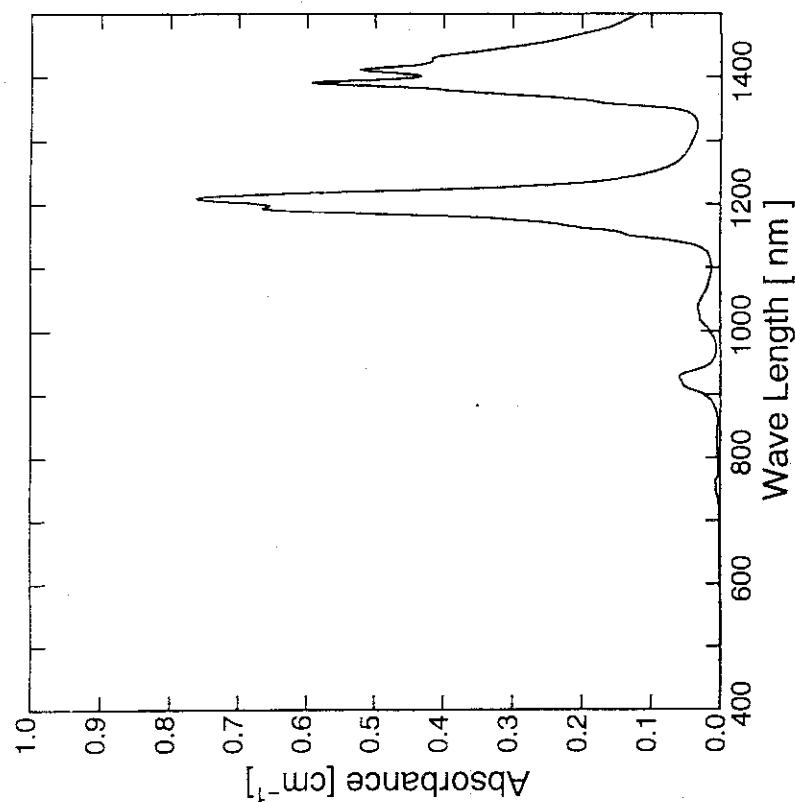


Fig. 2-15 Absorption Spectrum of 30% TBP/nDD  
(spectrophotometer: HITACHI U-3410)

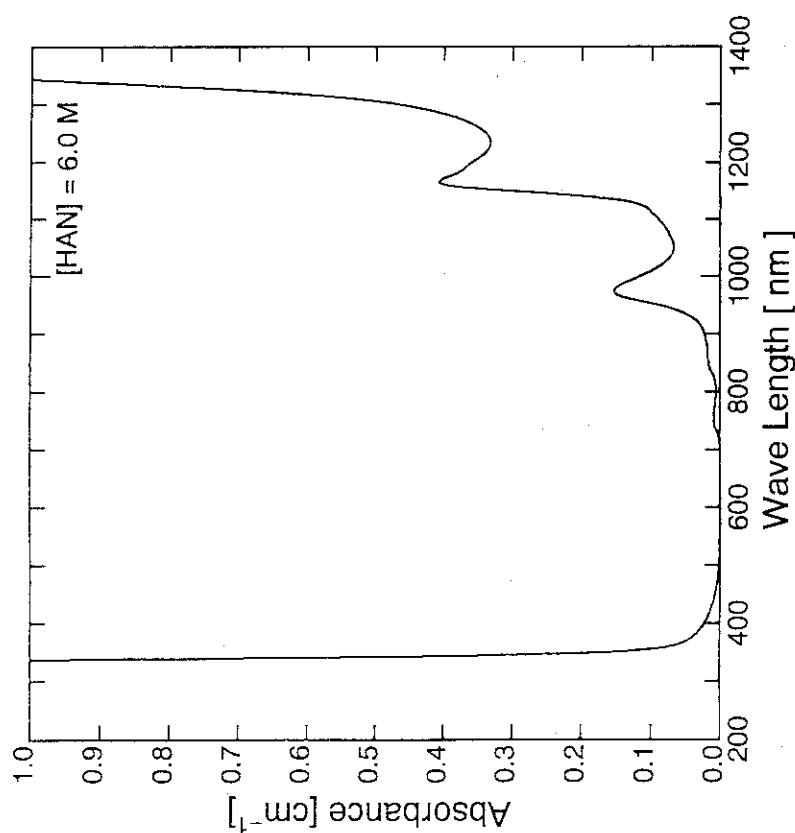


Fig. 2-14 Absorption Spectrum of HAN  
(spectrophotometer: HITACHI U-3410)

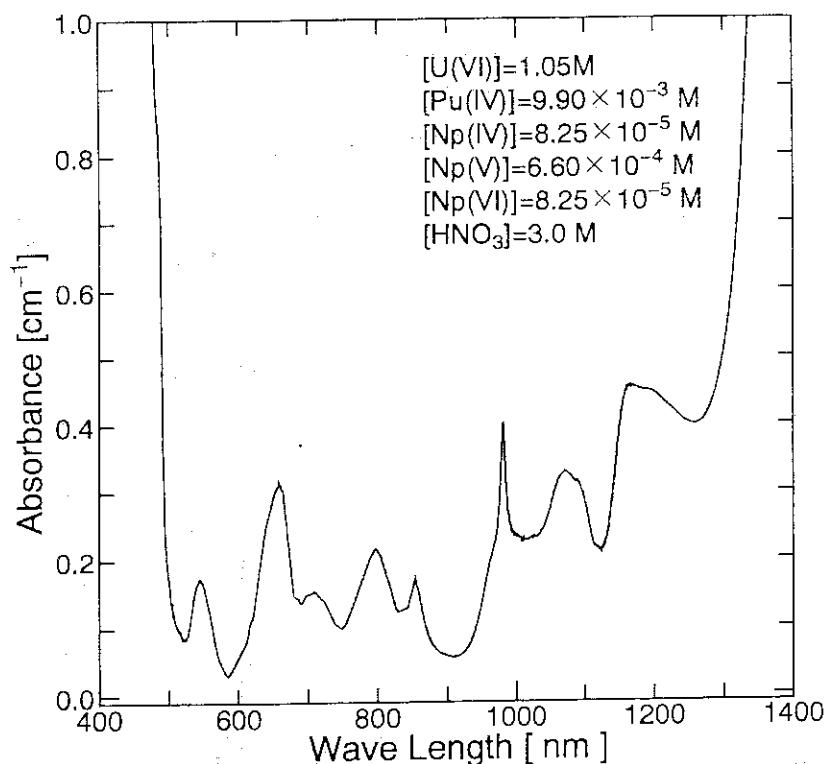


Fig. 2-16 Simulated spectrum of U(VI), Np(IV, V, VI) and Pu(IV) in PUREX Feed Condition

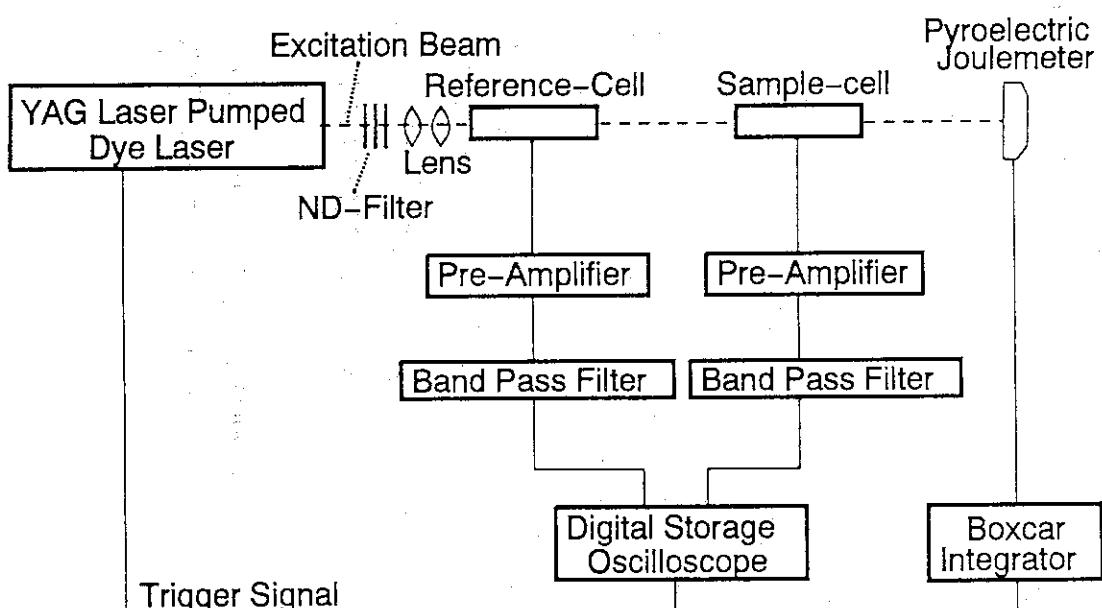


Fig. 3-1 Schematic Layout of LIPAS System

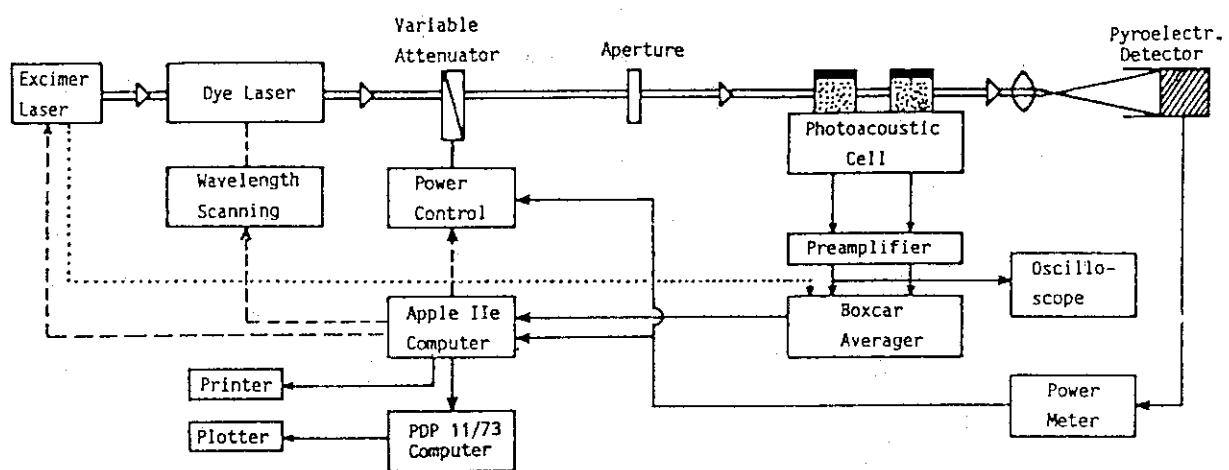


Fig.3-2 Schematic Diagram  
of the TUM (Technische Universitat Munchen) LIPAS System<sup>(6)</sup>

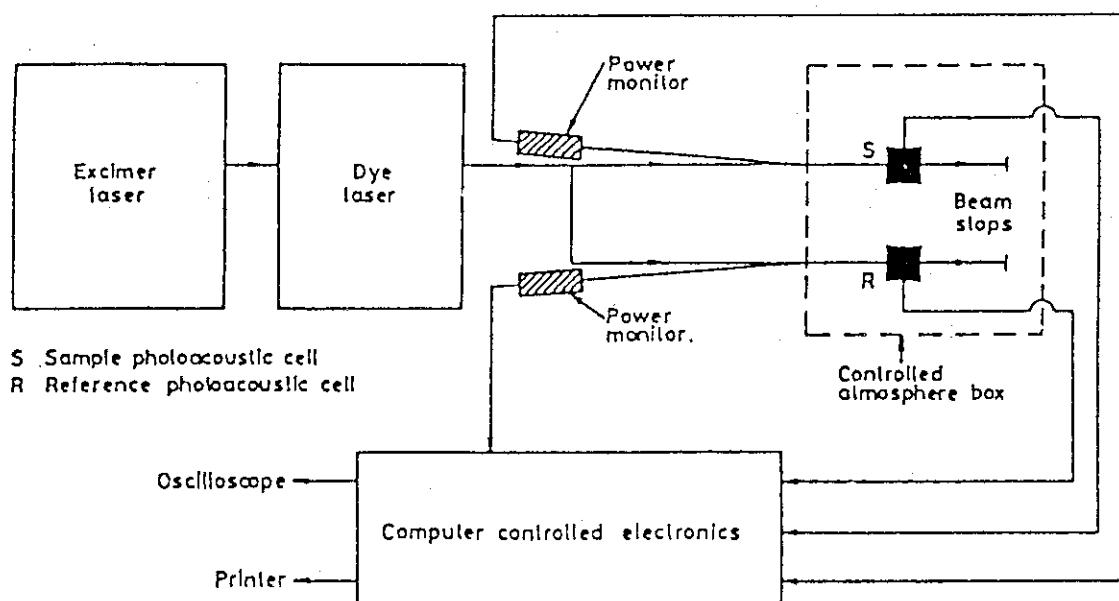


Fig.3-3 Schematic Diagram of the Harwell LIPAS facility<sup>(7)(8)</sup>

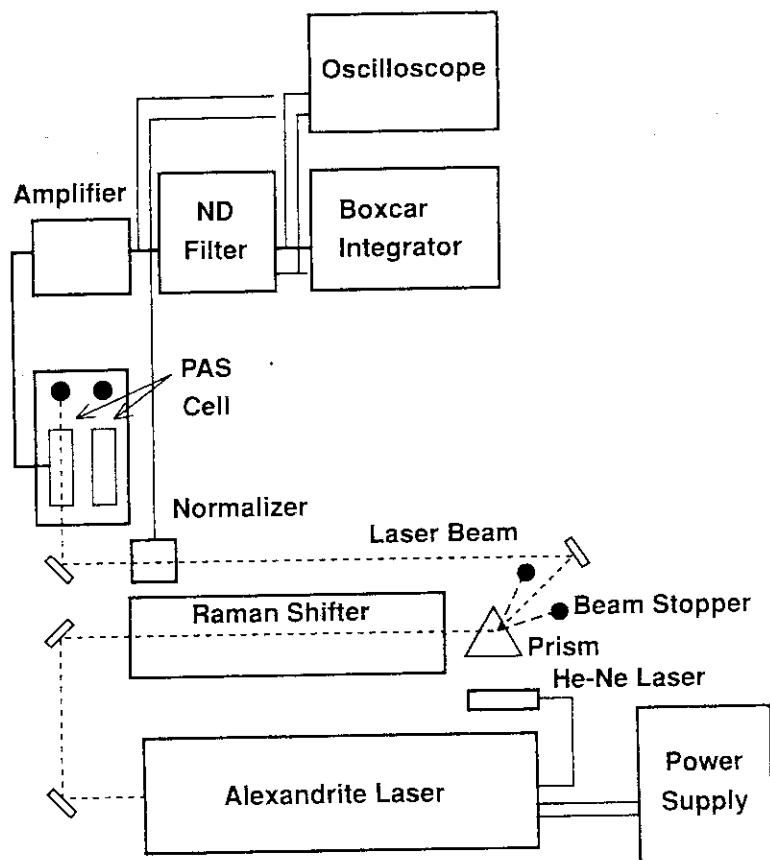


Fig. 3-4 Photoacoustic Spectroscopy System for Near Infrared Region

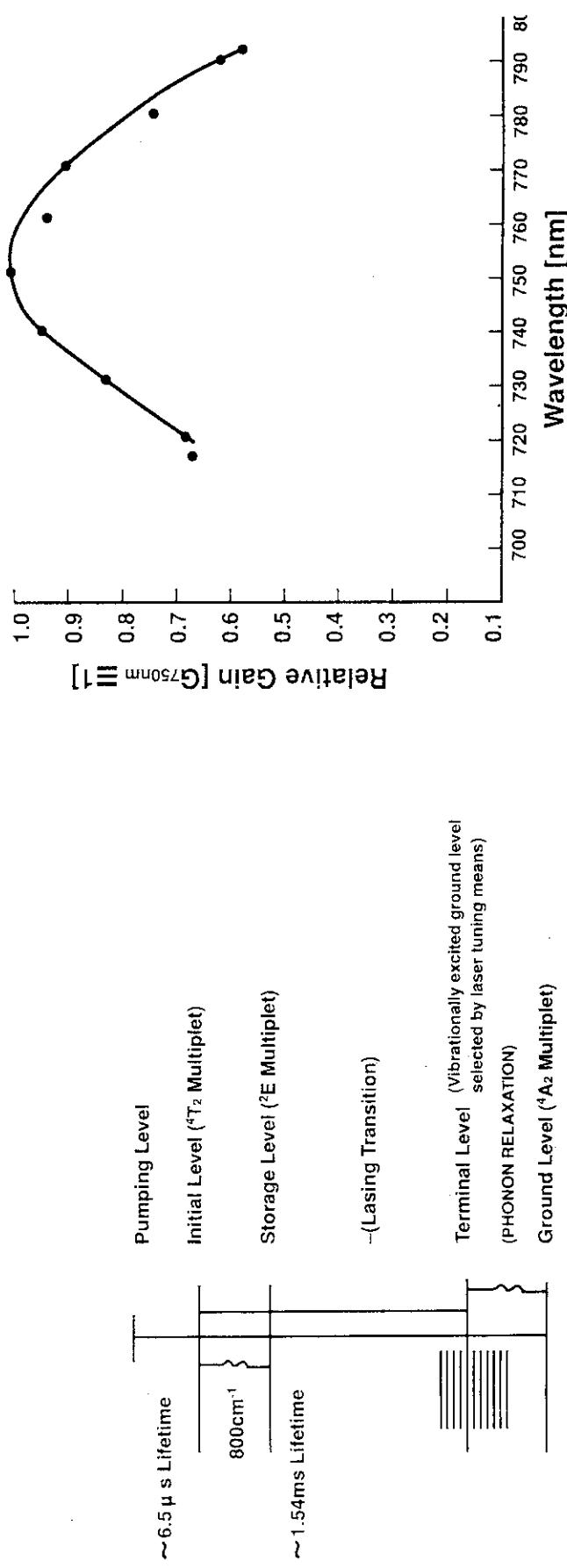


Fig. 3-5 A "five-level" phenomenological model of the alexandrite laser. The classical four-level model is modified in two ways: 1) the laser transition terminates on a phonon excitation of the ground state, not a fourth electronic state, and 2) the metastable state is not the primary upper laser level; instead, a thermally populated (fifth) level,  $800\text{cm}^{-1}$  above the metastable level, provides the primary laser gain. A three-level system also can lase (directly from the storage level) in alexandrite; this is directly analogous to ruby.

Fig. 3-6 Wavelength dependence of alexandrite (unsaturated) gain. Data were acquired using a rod 6.35mm in diameter and 10.8cm in length, having a chromium concentration of 0.12 at.%. The rod temperature was 93°C. The total input energy per pulse to the lamps was 650 J delivered at a 10Hz repetition rate.

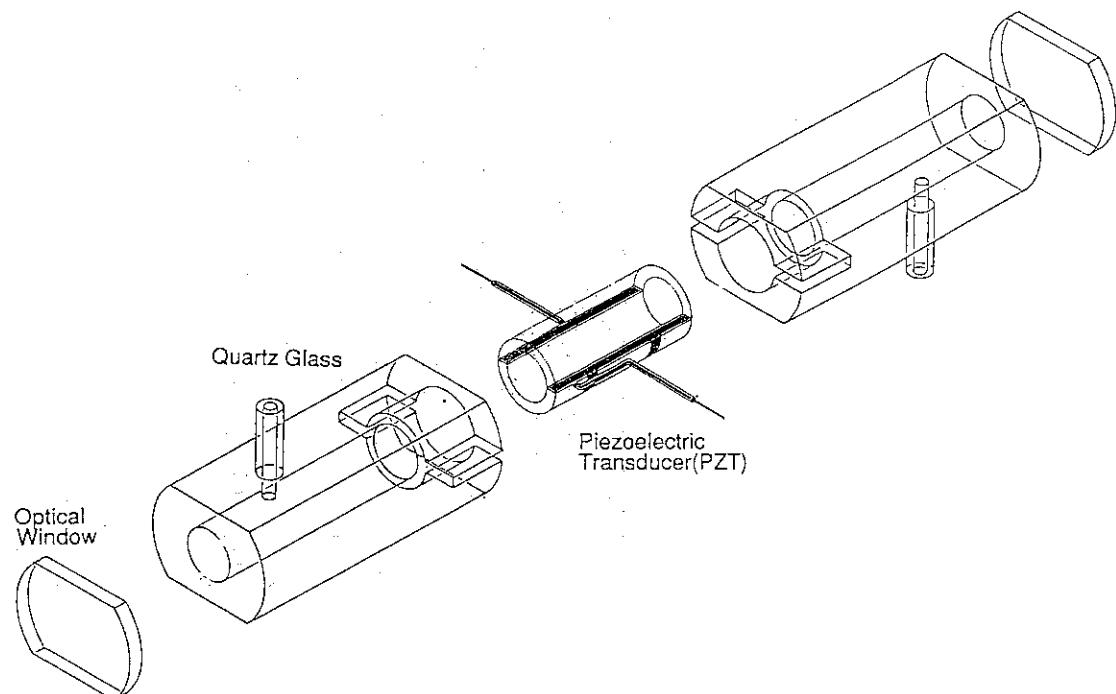


Fig. 3-7 Photoacoustic Flow Type Cell

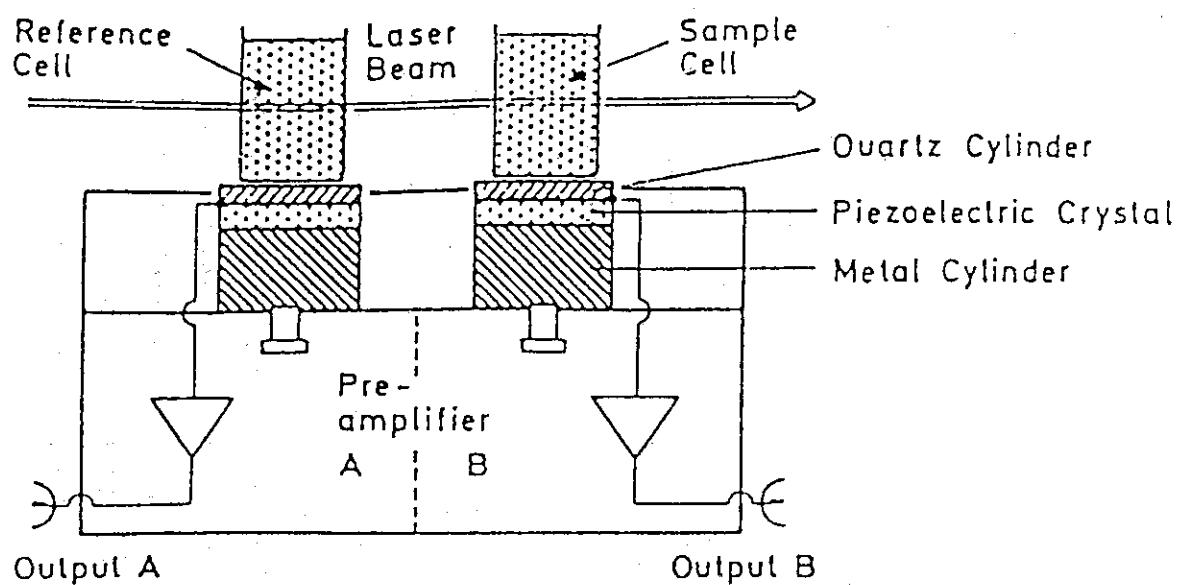


Fig. 3-8 Photoacoustic Cell of the TUM (Technische Universitat Munchen)  
System (11)

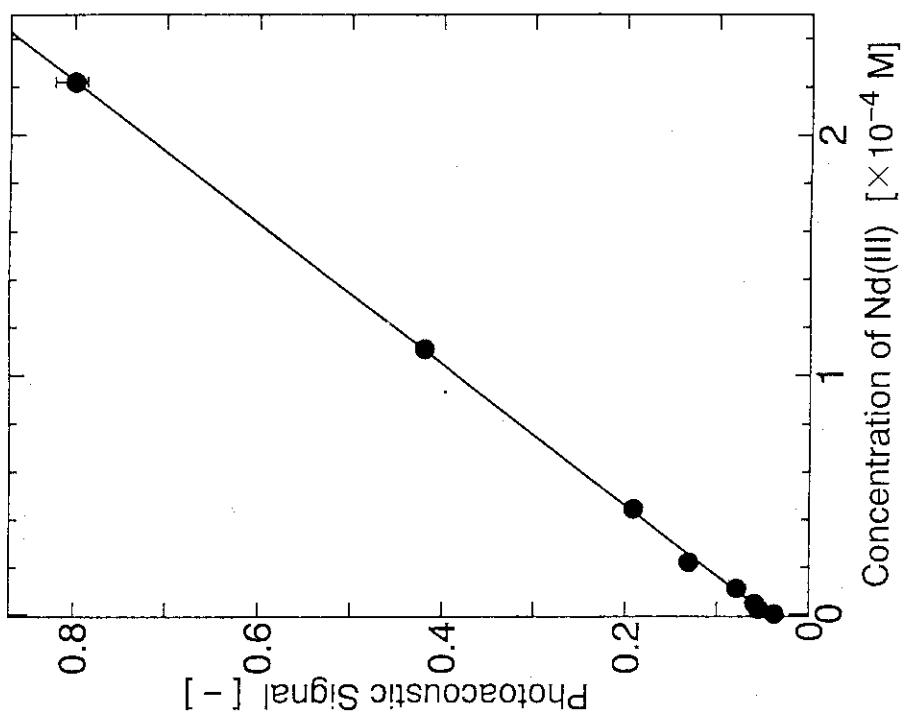


Fig. 4-1 Calibration Curve for Nd(III) by LIPAS System

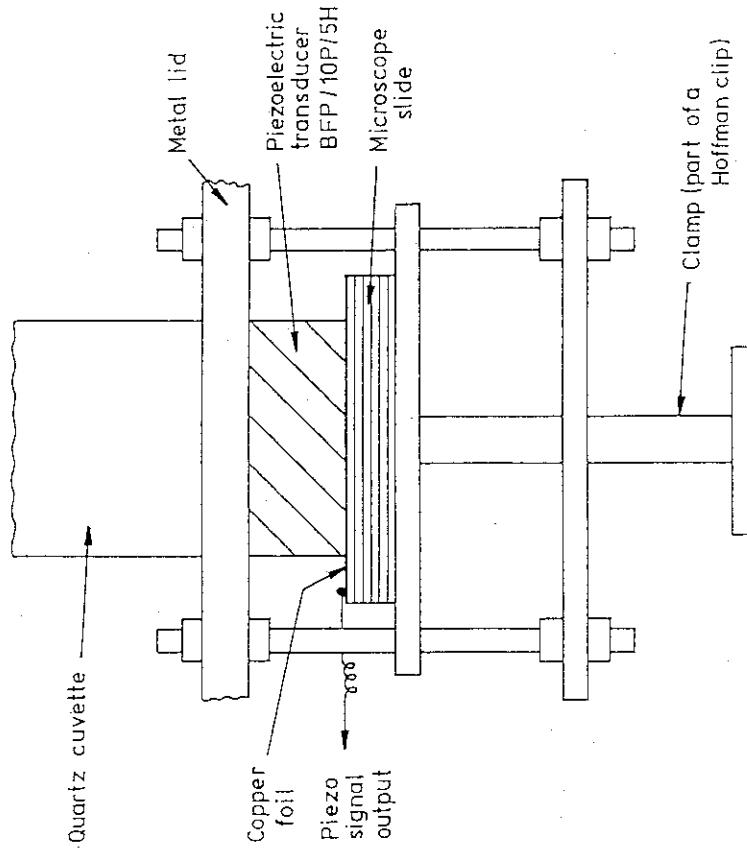
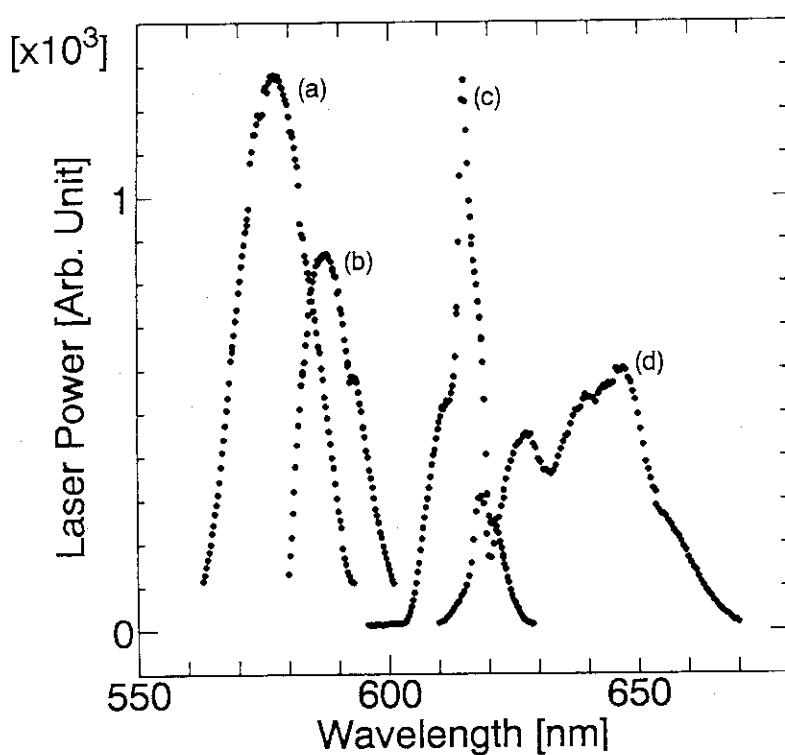
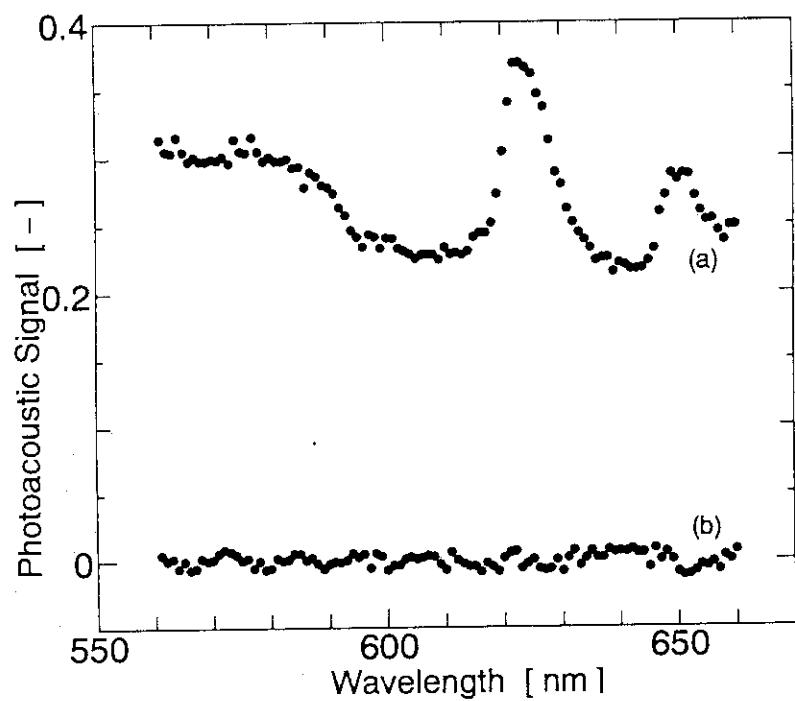


Fig. 3-9 Photoacoustic Cell of Harwell facility (7)



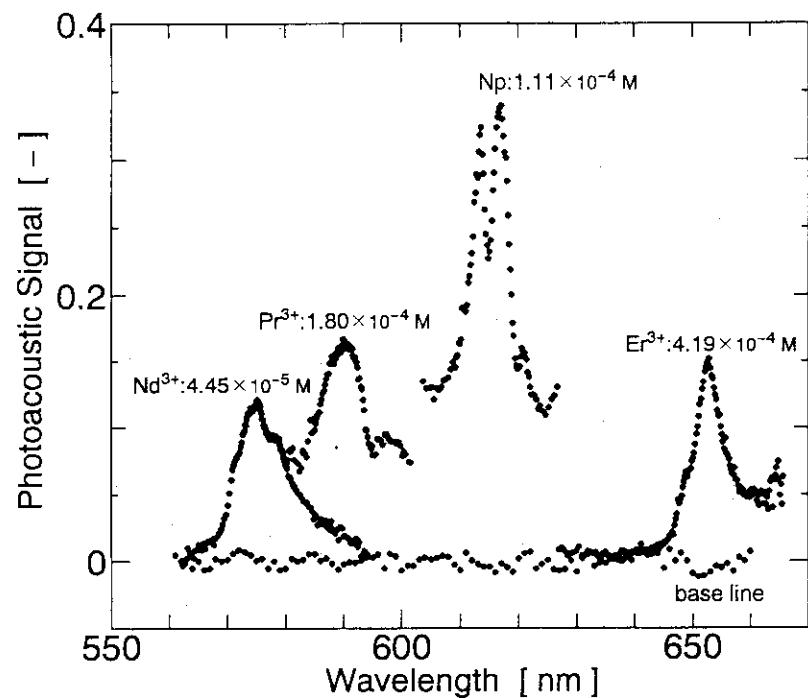


Fig. 4-4 Photoacoustic Spectra of Nd, Pr, Np and Er

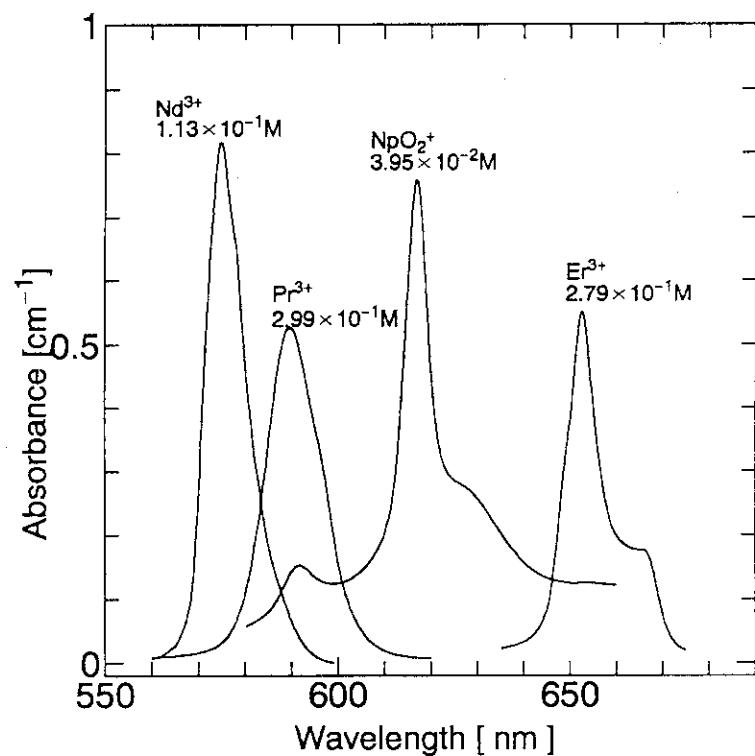


Fig. 4-5 Absorption Spectra of Nd, Pr, Np and Er using HITACHI U-3410 as spectrophotometer

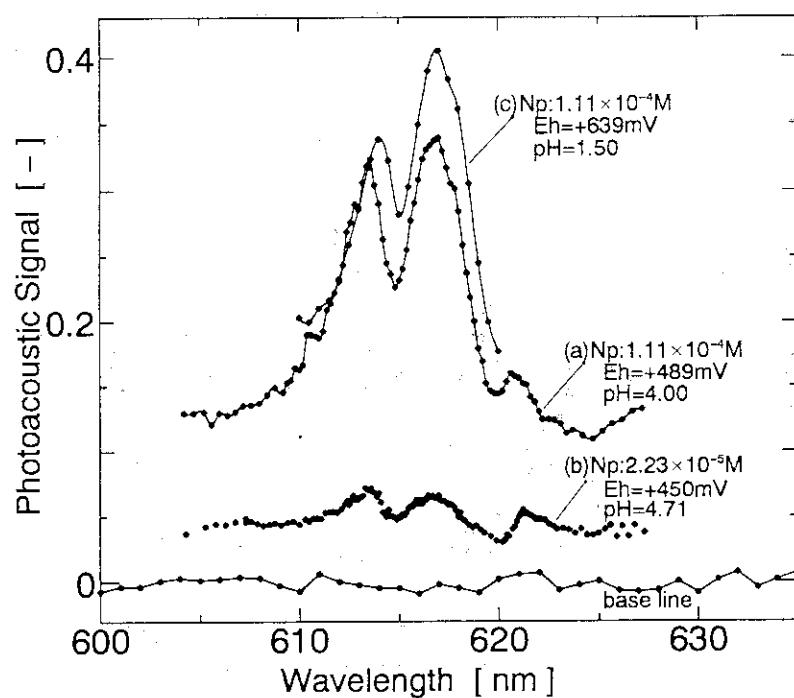
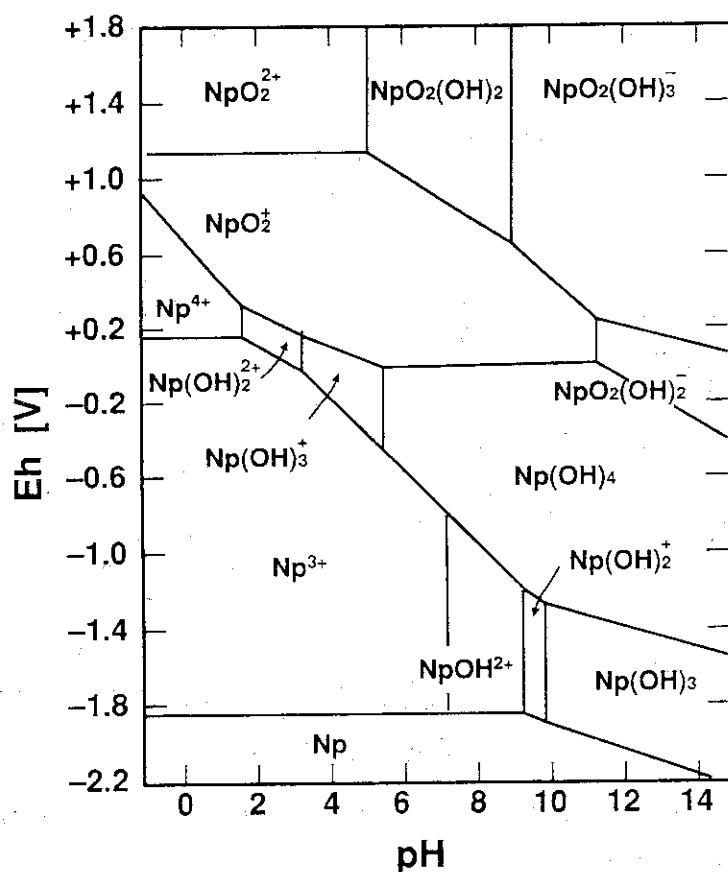


Fig. 4-6 Photoacoustic Spectrum of Np in Water

Fig. 4-7 Potential-pH Equilibrium Diagram<sup>(1,2)</sup>

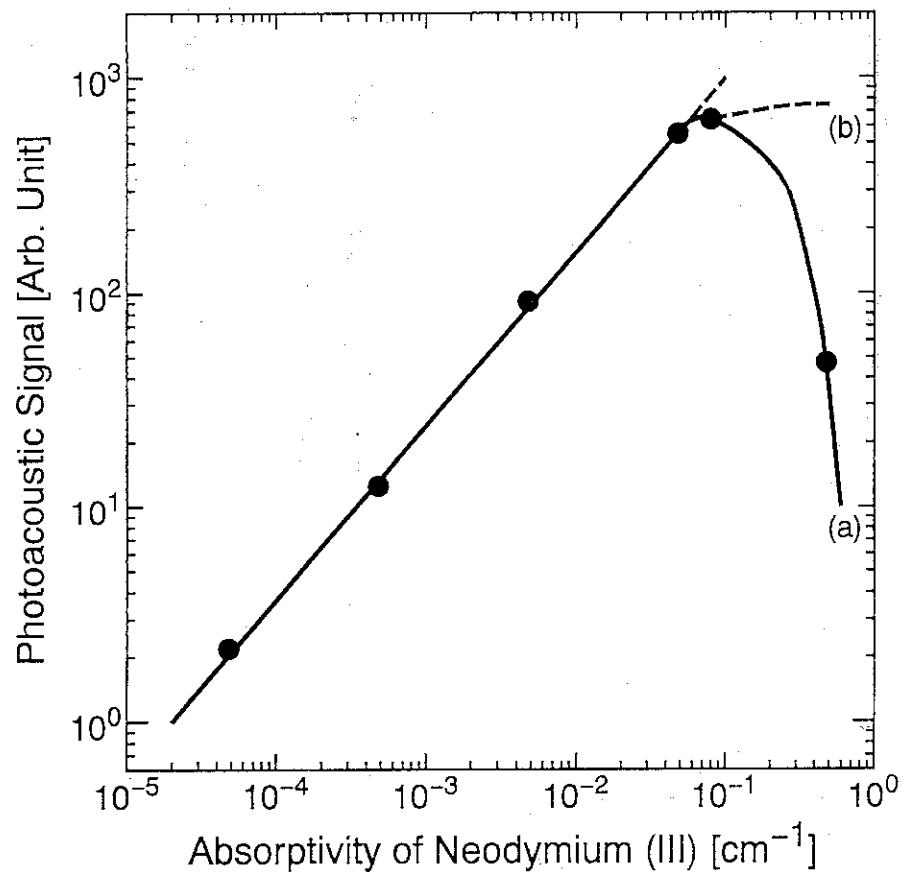


Fig. 4-8 Calibration Curve of Nd(III) in the High Concentration Range  
 (a) Attenuated Signal (observed curve)  
 (b) Saturated Signal

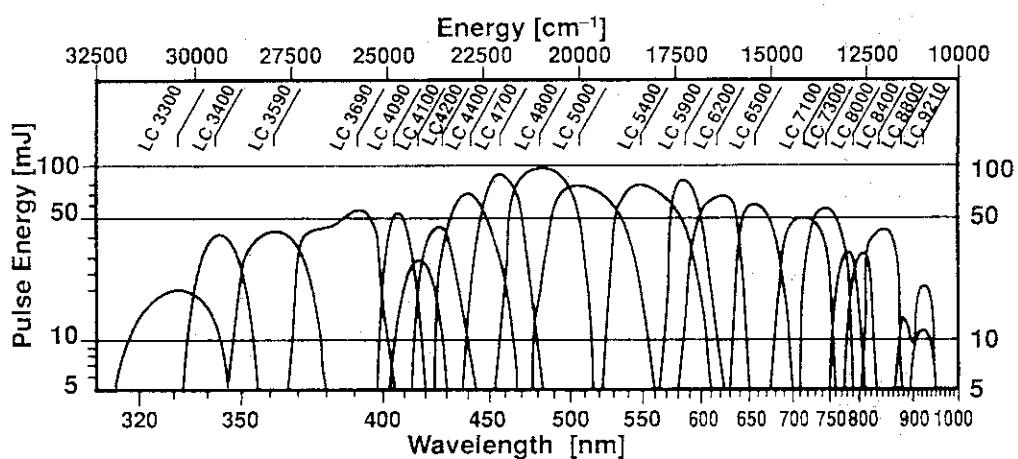


Fig. 4-9 Wavelength Region of Dye Laser

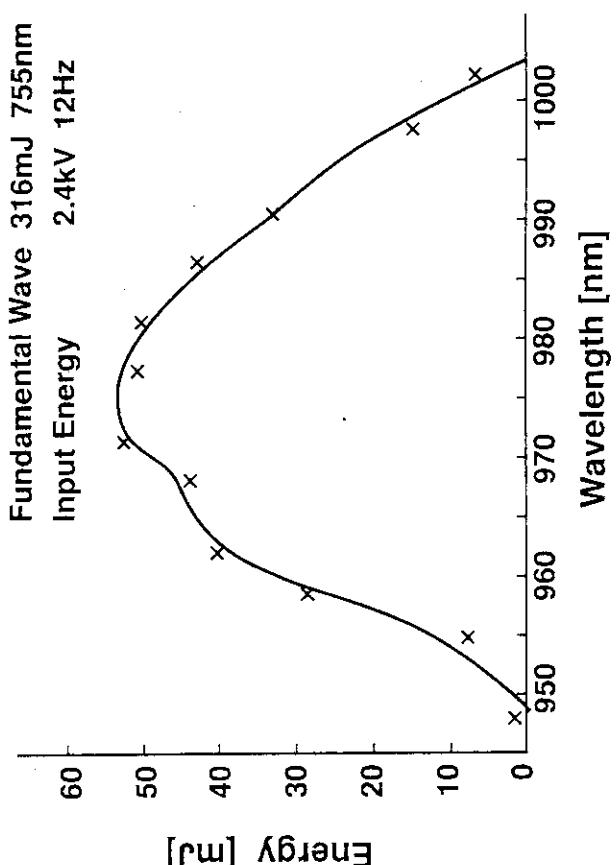


Fig. 4-11 Pulse Energy of Fundamental Wave after Raman Shifter  
Alexandrite Laser

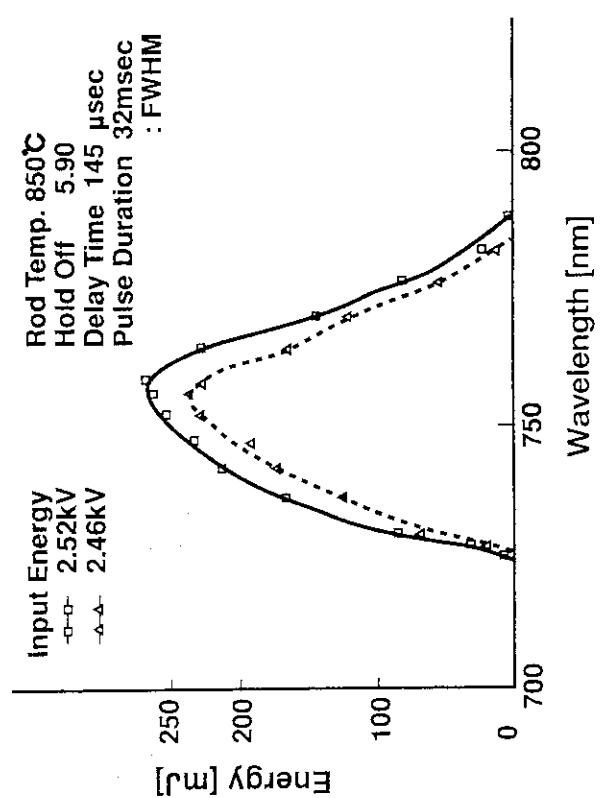


Fig. 4-10 Pulse Energy of Fundamental Wave for  
Alexandrite Laser

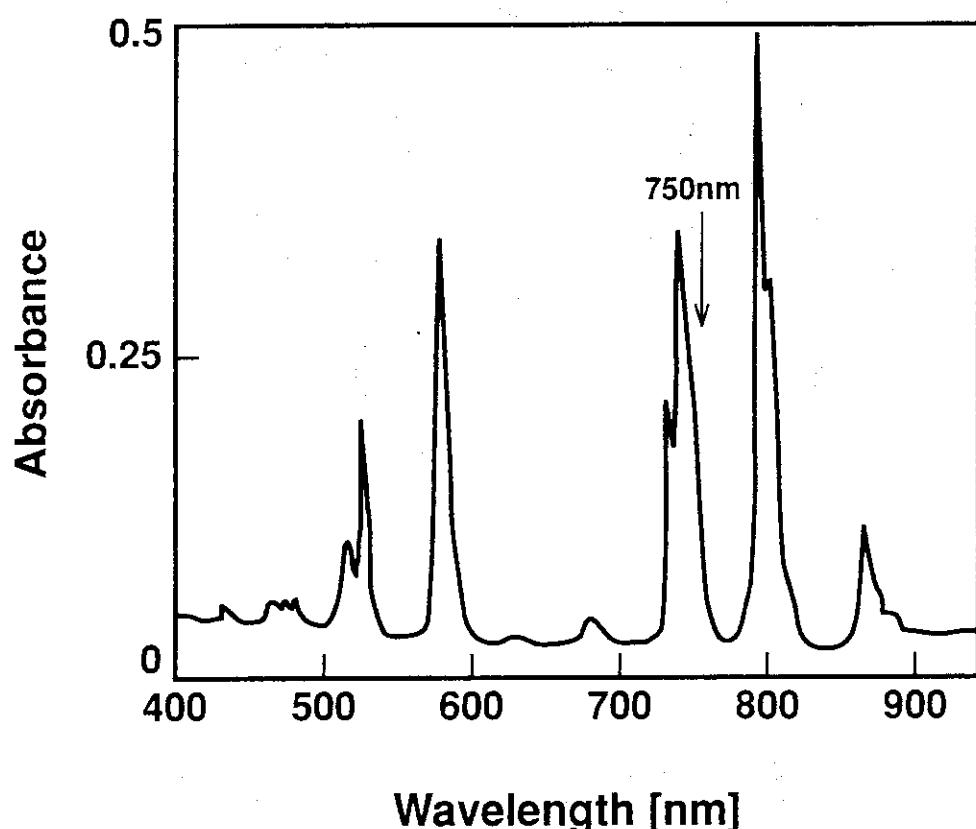
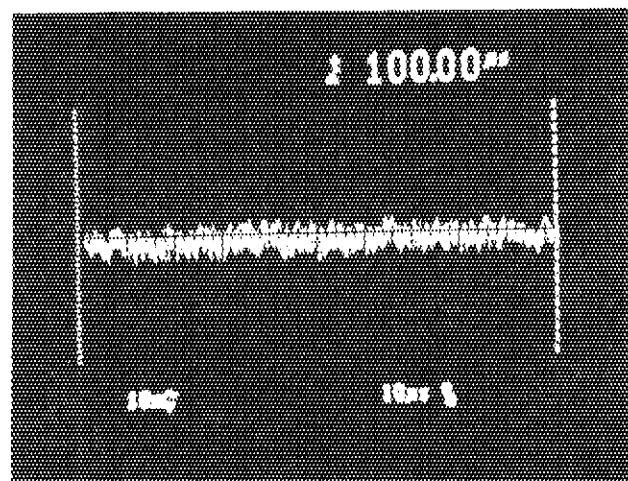
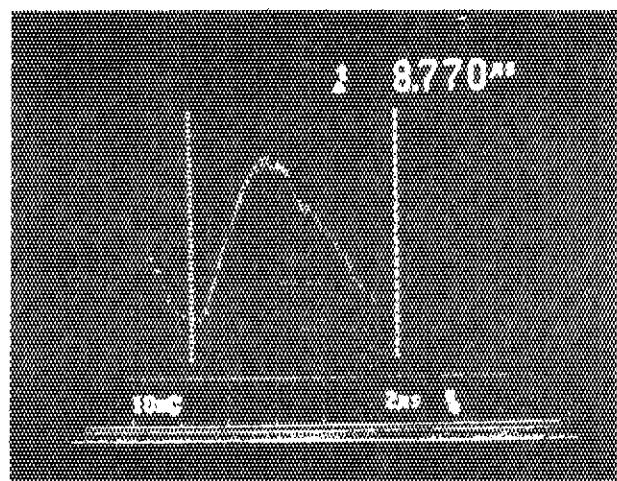
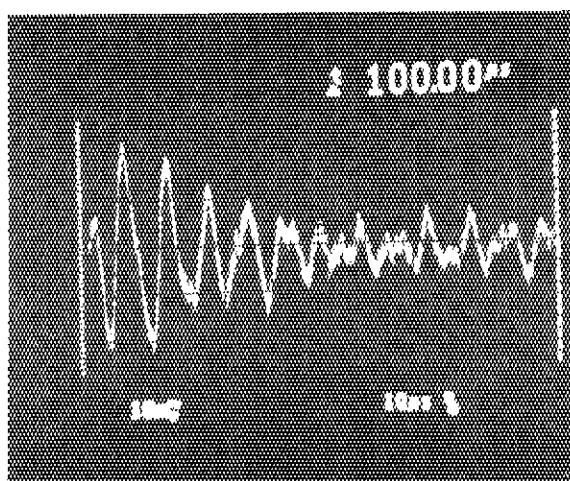


Fig. 4-12 Absorption Spectrum of Nd(III)



a) Before laser beam introduction



b) After laser beam introduction

Fig. 4-13 Photoacoustic Signal for Nd(III) Solution at 750nm

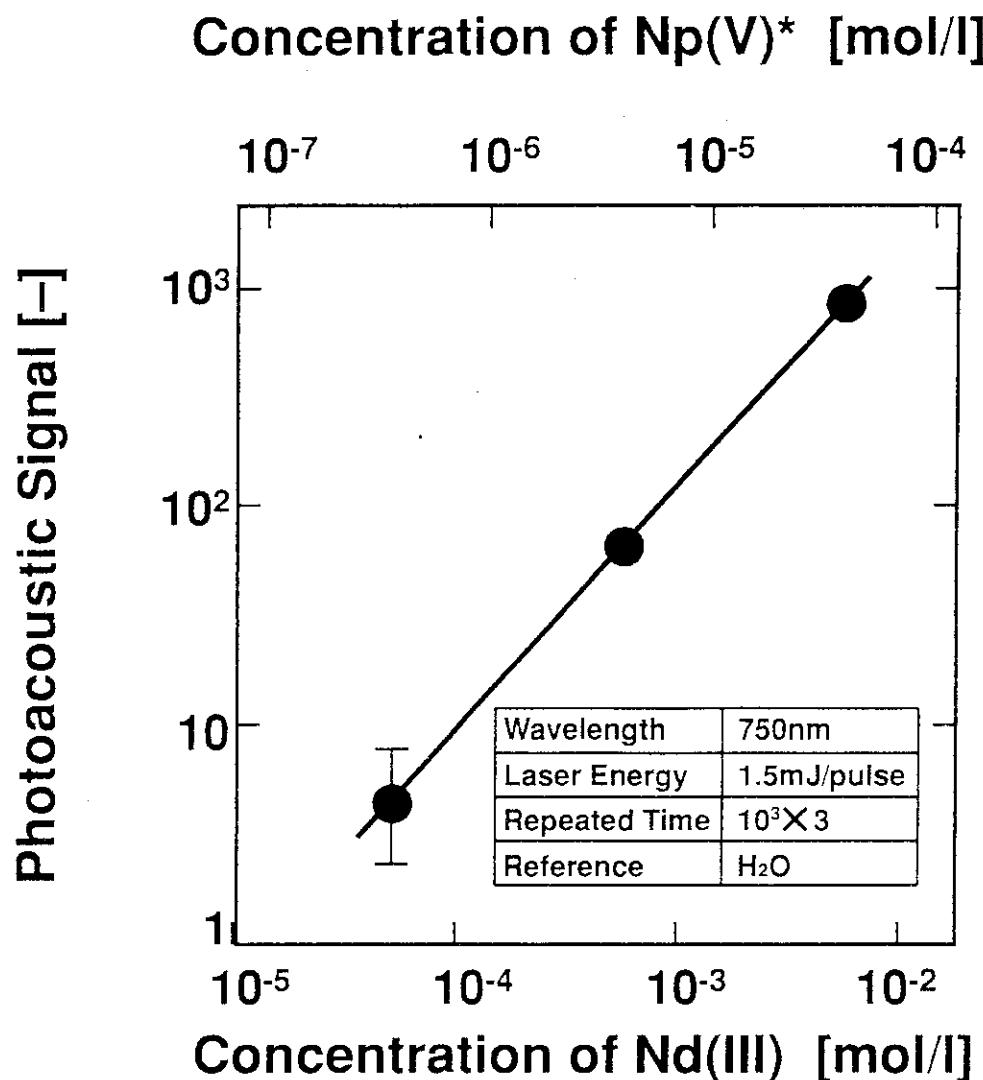


Fig. 4-14 Calibration Curve for Nd(III) at 750nm (Single Cell)

\* Calculated from the molar extinction coefficients of Np(V) and Nd(III)

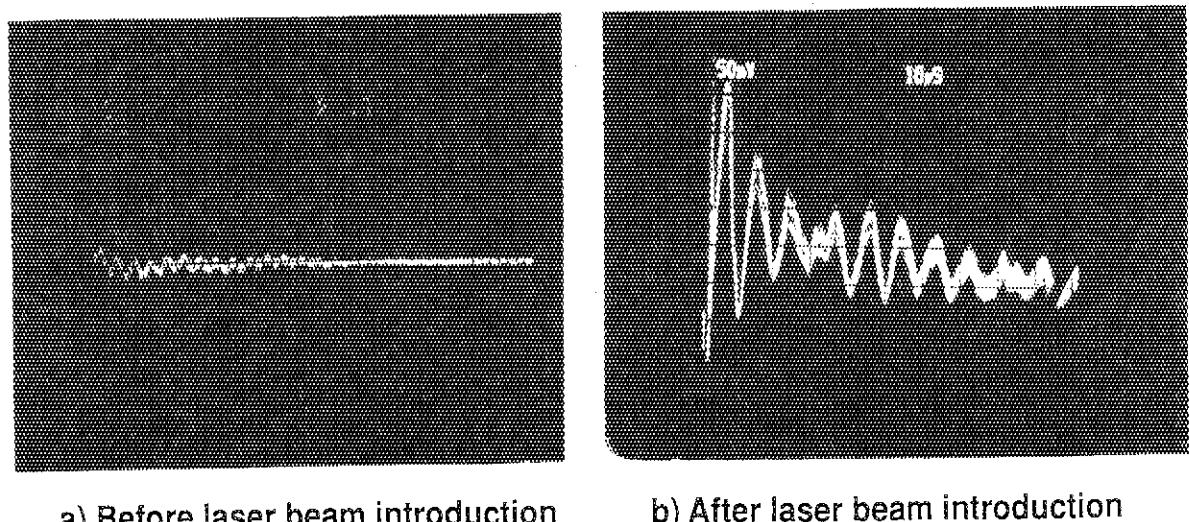


Fig. 4-15 Photoacoustic Signal at 980nm before Removal of High Frequency Components

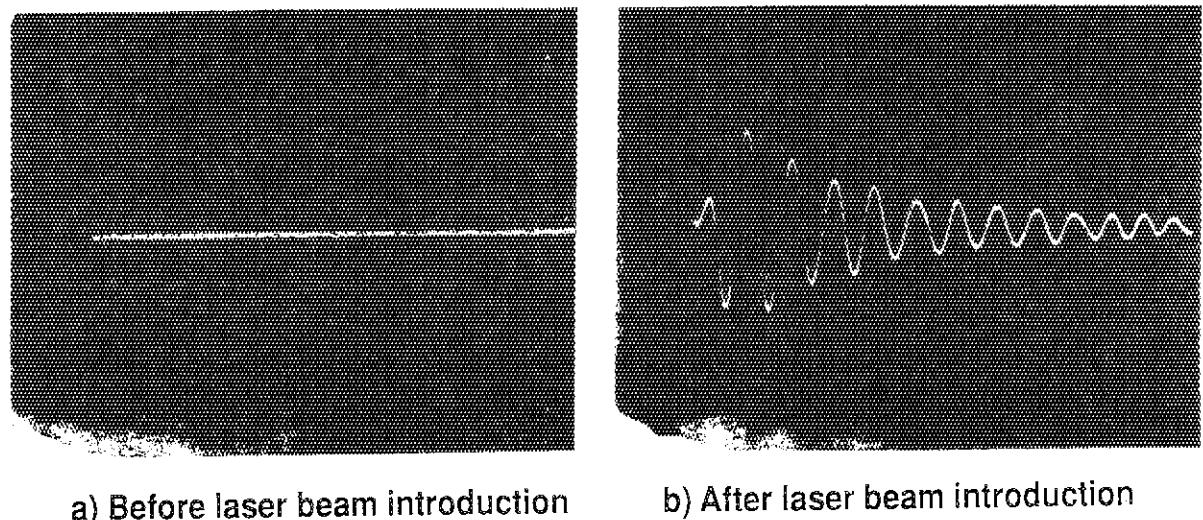


Fig. 4-16 Photoacoustic Signal at 980nm after Removal of High Frequency Components

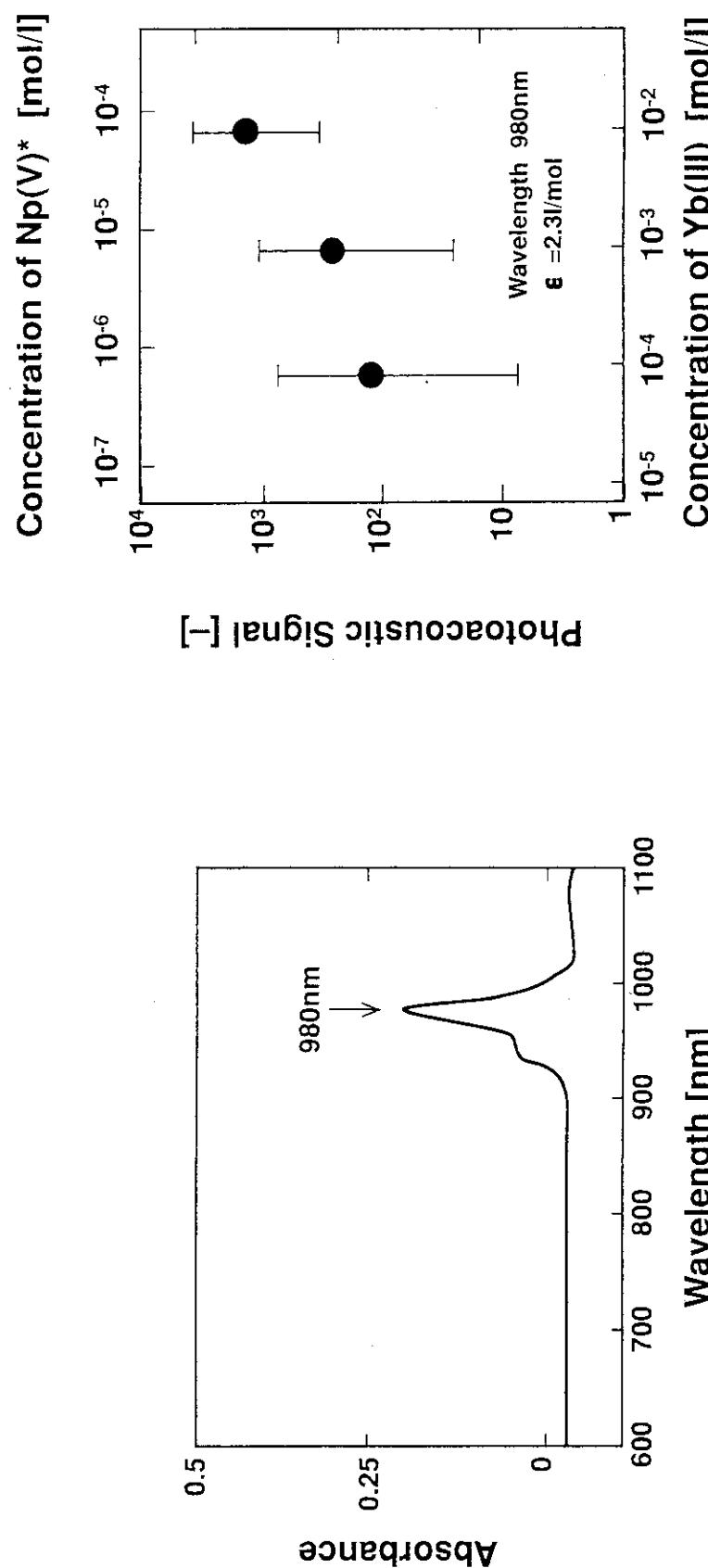


Fig. 4-18 Calibration Curve for Yb(III) at 980nm  
(Single Cell)

\* Calculated from the molar extinction coefficients of Np(V) and Yb(III)

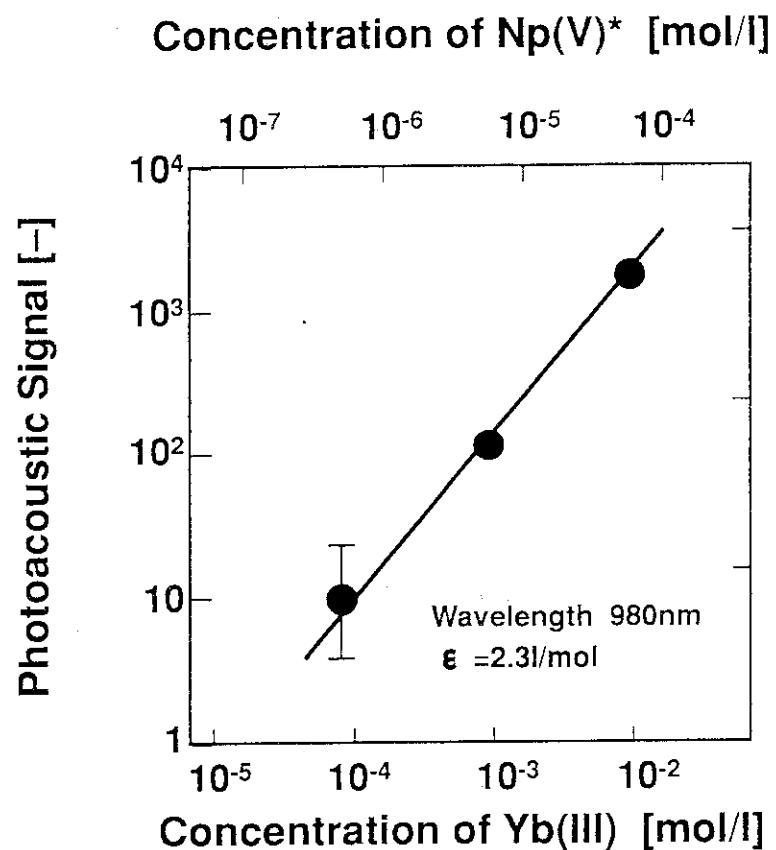


Fig. 4-19 Calibration Curve for Yb(III) at 980nm (Double Cell)

\* Calculated from the molar extinction coefficients of Np(V) and Yb(III)

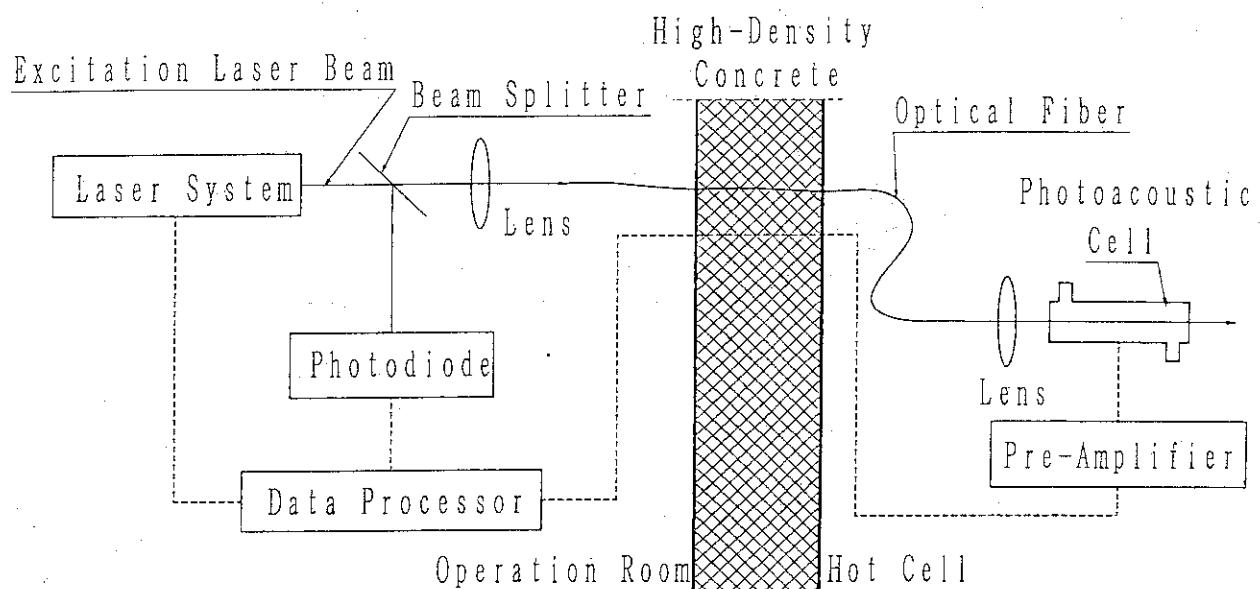


Fig.5-1 Schematic Diagram of LIPAS System for Reprocessing

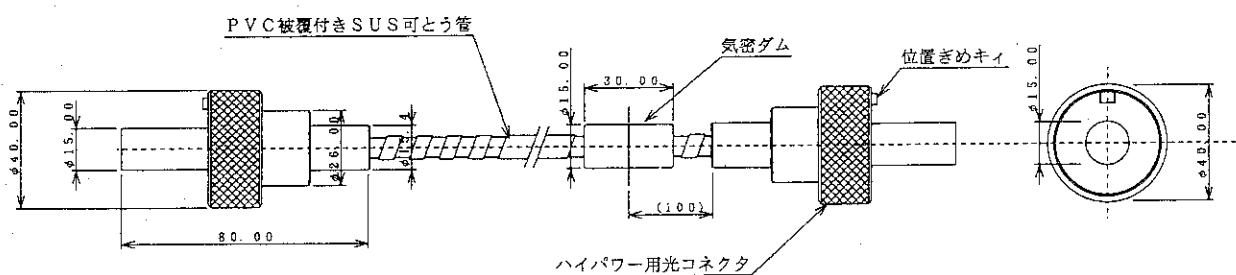


Fig.5-2 Airtight Optical Fiber

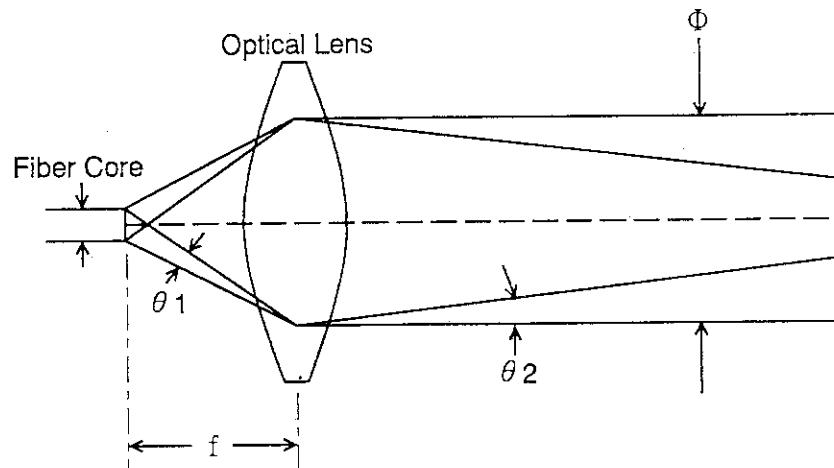


Fig.5-3 Diameter of Fiber Core and Difference of Beam Angle

f : Focal Length of Lens

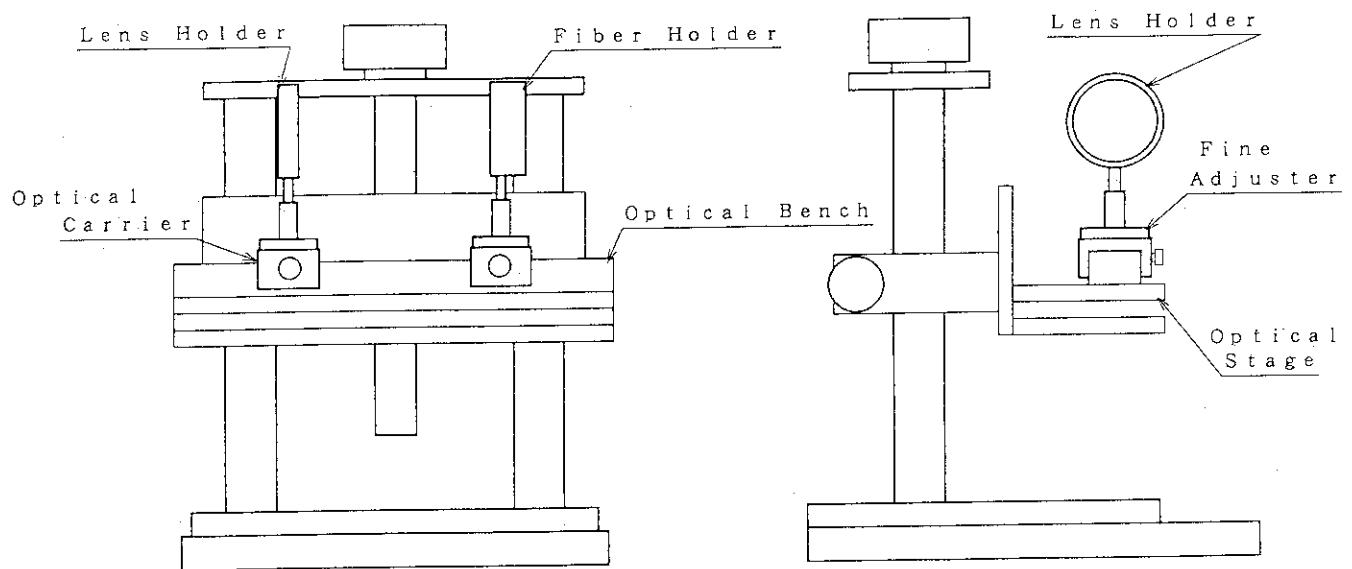
 $\theta_1, \theta_2$ : Beam Angle $\Phi$ : Beam Diameter

Fig.5-4 Beam Operation System for Optical Fiber

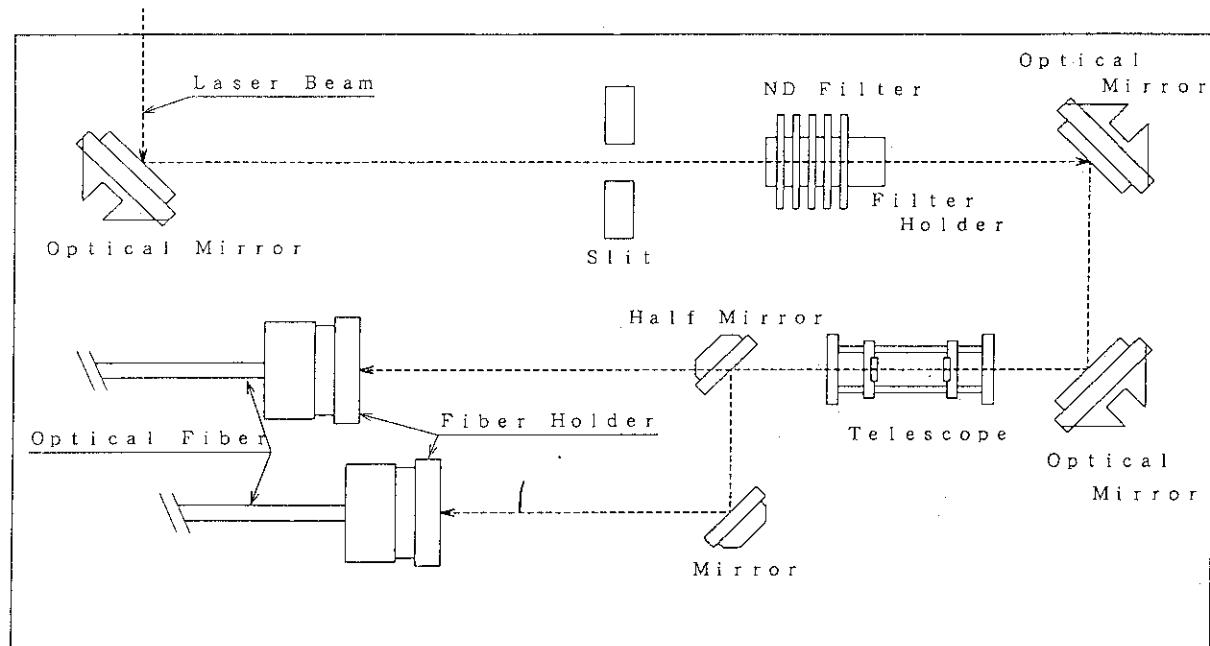


Fig.5-5 BAP (Beam Access Package) System for Optocal Fiber

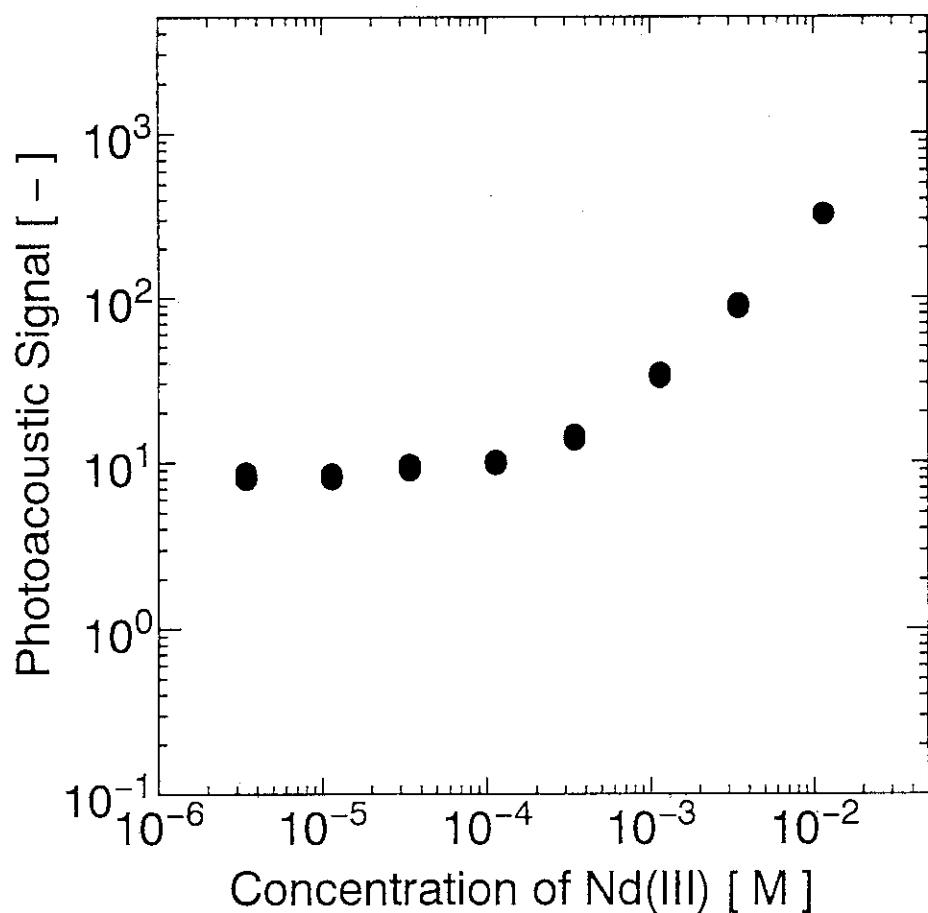


Fig.5-6 Calibration Curve of Nd(III) by Fiber PAS