

レーザー法による微量希ガス検出技術の
「常陽」への適用
(研究報告)



2002年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

2002年3月

レーザ法による微量希ガス検出技術の「常陽」への適用 (研究報告)

原野英樹^{*1}、伊藤主税^{*1}、有馬聰宏^{*2}、山口勝行^{*2}

要　旨

燃料破損を迅速に検知し(FFD: Fuel Failure Detection)、破損燃料集合体を正確に同定すること(FFDL: Failed Fuel Detection and Location)は、高速炉プラントの安全性や信頼性、さらには稼働率の向上の観点から極めて重要である。この FFDL の高度化策として、カバーガス中に含まれる極微量 Kr、Xe の検出にレーザ共鳴イオン化質量分析法(RIMS: Resonance Ionization Mass Spectrometry)を適用する方法が提案され、東大院工原施の RIMS 装置を用いて実施した基礎検討により、運転中の実時間モニタリングの可能性を示唆する数々の優れた特性が報告されている。

このような状況を踏まえて、本方式をベースとしたレーザ法 FFDL システムを開発し、高速実験炉「常陽」への導入について検討を進めている。「常陽」に本システムを導入することで、安定同位体を含め高感度でカバーガス中の FP ガスやタグガスを同位体分析することが可能となる。これにより、例えば照射試験として実施している被覆管材料の破断試験においてオンパワーで破断試料が特定でき、あるいは、破損燃料集合体の同定において FP 核種の同位体組成比から燃焼度を推定することにより破損燃料の絞り込みが可能となる等、照射技術の高度化や破損燃料同定までの大幅な時間短縮が期待できる。

本報告では、「常陽」用レーザ法 FFDL システムの基本設計結果及び実機への適用性評価を含む性能評価試験について報告する。

*1 大洗工学センター照射施設運転管理センター実験炉部

*2 検査開発株式会社

March, 2002

Application of Trace Rare Gas Detection Technique Using Laser to JOYO

Hideki HARANO^{*1}, Chikara ITO^{*1},

Toshihiro ARIMA^{*2} and Katsuyuki YAMAGUCHI^{*2}

Abstract

An early detection of fuel failure and subsequent precise identification of the failed fuel subassemblies are important and indispensable for operating fast reactors from the viewpoint of their safety, reliability and plant availability as well. In order to improve the failed fuel detection and location (FFDL) technology, the laser resonance ionization spectrometry (RIMS) has been proposed to use for the trace analysis of krypton and xenon contained in cover gas. Various promising features have been reported through the fundamental study using the RIMS device at the nuclear engineering research laboratory (NERL) of the university of Tokyo. The results suggest the feasibility of this method to on-power real-time monitoring.

Based on the information obtained above, we are developing a new laser FFDL system which employs RIMS, and it is applied to the fast experimental reactor JOYO. By using this system at JOYO, the isotope analysis can be performed with high sensitivity not only for radioactive nuclides but also for stable elements of fission product (FP) and tag gas which are usually diluted in the cover gas argon. This enables to improve irradiation technology and to identify the failed fuel subassemblies immediately. For instance, it becomes possible to identify breached steel capsule to be used for on-line creep rupture experiment of cladding materials under the irradiation condition. The fuel burn-up of failed subassembly can be estimated by measuring the isotopic composition of FP nuclides, which allows the pre-location in the FFDL procedure.

The present paper describes the basic design of the laser FFDL system. Some experimental results are also reported from the performance tests to examine the feasibility to fast reactor cover gas analysis.

*1 Experimental Reactor Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center

*2 Inspection Development Company, Ltd.

目 次

1. 序 章	1
1.1 緒 言	1
1.2 レーザ共鳴イオン化質量分析法	2
1.3 要求性能	2
2. システム設計	12
2.1 東大弥生 RIMS 装置を用いた検討	12
2.2 設計結果	13
3. 性能実証	28
3.1 装置調整	28
3.2 Xe 検出実験	29
3.3 Kr 検出実験	31
3.4 検出感度補正	32
4. 結 言	48
参考文献	49

表リスト

表 1-1 「常陽」の破損燃料検出系	5
表 1-2 破損燃料位置検出系	5
表 1-3 燃料破損時にカバーガスに移行した FP ガス	6
表 2-1 Xe 同位体組成比の測定結果	16
表 2-2 Kr 同位体組成比の測定結果	16
表 3-1 Xe 同位体比の測定結果	35

図リスト

図 1-1 質量分析プロセス	7
図 1-2 レーザ共鳴イオン化法の概念図	8
図 1-3 Kr の同位体干渉の例	9
図 1-4 Xe の同位体干渉の例	9
図 1-5 タギング法の原理	10
図 1-6 温度制御型材料照射装置(MARICO)	11
図 2-1 東大弥生 RIMS 装置	17
図 2-2 Kr 原子のイオン化スキーム	18
図 2-3 Xe 原子のイオン化スキーム	18
図 2-4 直線型 TOF 質量分析器の原理	19
図 2-5 反射型 TOF 質量分析器の原理	19
図 2-6 気体試料導入系の外観	20
図 2-7 Xe の質量スペクトル	21
図 2-8 Kr の質量スペクトル	22
図 2-9 Ar マトリックス中の Xe 濃度に対する検量線	23
図 2-10 Ar マトリックス中の Kr 濃度に対する検量線	24
図 2-11 「常陽」用レーザ法 FFDL システム	25
図 2-12 共鳴イオン化用 OPO レーザ	25
図 2-13 反射型飛行時間型質量分析部	26
図 2-14 大気圧イオン化質量分析法の原理	27
図 3-1 「常陽」RIMS システム	36
図 3-2 Xe(10ppb)の質量スペクトル	37
図 3-3 マスゲートの原理	37
図 3-4 Xe(1ppb, 100ppt)の質量スペクトル	38
図 3-5 Xe の同位体比測定誤差	39
図 3-6 補正後の Xe の同位体比測定誤差	39
図 3-7 Kr(10ppm)の質量スペクトル	40
図 3-8 非共鳴 Ar イオンピークの強度比較	41
図 3-9 Kr(10ppb)の質量スペクトル	42
図 3-10 Kr の同位体比測定誤差	43
図 3-11 補正後の Kr の同位体比測定誤差	43
図 3-12 感度補正用 APIMS	44
図 3-13 Kr の検量線	45
図 3-14 Xe 共存時の Kr の検量線	45
図 3-15 Xe の検量線	46
図 3-16 Kr 共存時の Xe の検量線	46
図 3-17 ^{84}Kr と ^{132}Xe の検量線	47

1. 序 章

1.1 緒 言

燃料破損を迅速に検知し、さらに、破損燃料を正確に同定することは高速炉プラントの安全性や信頼性、稼働率の向上の観点から極めて重要である。燃料破損の検知(FFD: Fuel Failure Detection)については、表1-1に示した高速実験炉「常陽」の場合のように、燃料破損時に放出される核分裂生成物を放射線計測技術によりリアルタイムで検出するのが一般的である。一方、破損燃料位置検出(FFDL: Failed Fuel Detection and Location)、即ち、破損した燃料ピンがどの燃料集合体に属するかを同定するには、表1-2に示した様々なアプローチが存在し、高速増殖原型炉「もんじゅ」の場合にはタギング法、「常陽」の場合にはシッピング法が採用されている。

タギング法とは、まず燃料集合体ごとに組成比の異なる Kr、Xe の安定同位体の混合ガス(タグガス)を封入し、燃料破損時にカバーガスへ移行し極低濃度(~100ppt)に希釈されたタグガスを分析することで破損部位の同定を行う手法である。カバーガスの分析については、「もんじゅ」を例に挙げると、精度よく質量分析を行うために、まず活性炭深冷吸着法を用いて Kr 及び Xe を 10ppm 程度まで濃縮する。その後、同重体干渉(第2章参照)を回避するため、カバーガスの主成分である Ar ガスを除去し He ガスに置換(2%以下まで)する。これら2段階の比較的大掛かりな前処理をした後、質量分析法を用いて同位体組成比測定を行う。「常陽」の場合は、タギング法をタグガス封入タイプの照射試料の破断検出へ適用することによる照射技術の向上が検討されている。

一方、レーザ共鳴イオン化質量分析法(RIMS: Resonance Ionization Mass Spectrometry)を用いてカバーガス中の極微量の Kr、Xe を前処理なしに直接検出する技術の基礎的検討が、サイクル機構「常陽」、名古屋大学、東京大学を中心に進められており、数々の優れた特性が報告されている。本技術の適用により、前処理が不要となるため、設備が大幅に軽減される上、オンパワーでの実時間カバーガス分析が期待できる。このことは、高速炉 FFDL 技術の高度化による安全性の向上、並びに高速炉における照射技術の高度化に大きく貢献できる。また、「常陽」に本システムを導入することにより、安定同位体を含めて高感度でカバーガス中の F P ガスやタグガスの同位体分析が可能となる。これにより、例えば、照射試験として実施している被覆管材料の破断試験においてオンパワーで破断試料が特定でき、あるいは、破損燃料集合体の同定において F P 核種の同位体組成比から燃焼度を推定することにより破損燃料の絞り込みが可能となる等、照射技術の高度化や破損燃料同定までの大幅な時間短縮が期待できる。

このような状況を踏まえて、現在レーザ共鳴イオン化質量分析法をベースとした「常陽」用レーザ法 FFDL システムの構築を行っており、本手法についてこれまでの原理実証等の基礎研究のフェーズから高速炉 FFDL への実用化のフェーズへの移行を行っている。即ち、レーザ共鳴イオン化質量分析法を基盤技術として確立させ、高速

炉実機の計測系としての性能実証を目標とする。

本報では、その研究内容について報告する。第1章では、本システムの中核となるレーザ共鳴イオン化質量分析法の原理を紹介するとともに、本手法を高速炉カバーガス分析に適用するにあたっての要求性能をまとめる。第2章では、「常陽」用レーザ法FFDLシステムの基本設計結果について、東京大学原子力工学研究施設のRIMS装置を用いた基礎的検討結果と併せて報告する。第3章では、本システムの立ち上げ調整と性能評価試験結果について報告する。第4章では、報告内容をまとめ、今後の課題について述べる。

1.2 レーザ共鳴イオン化質量分析法

質量分析は、通常図1-1に示すように、試料をイオン化するためのイオン源部とそのイオンを質量によって分離する質量分析部により構成される。これらの過程を効率的に行うため、試料によっては何らかの前処理を行うこともある。1.1で紹介したタギング法での濃縮操作におけるAr除去、He置換操作もこうした前処理の一種である。レーザ共鳴イオン化質量分析法とは、イオン源にレーザ共鳴イオン化方式を用いる質量分析法である。対象とする原子の二つの電子状態のエネルギー差に相当する波長を有する光子を照射し、下準位の原子を選択的に特定の上準位に励起することを共鳴遷移と呼ぶ。レーザ共鳴イオン化とは、電子衝突イオン化等に代表される通常のイオン化のように基底状態から一度にイオン化するのではなく、図1-2に示すように複数の中間準位をこの共鳴遷移を経由して多段階で行う方式のことである。レーザ共鳴イオン化には、波長可変レーザが用いられることが多く、近年の超高感度の微量元素分析や効率的な同位体分離等の先端技術として脚光を浴びており、レーザ性能の向上とあいまってさらに広範囲な工学応用への展開が見込まれている。

レーザ共鳴イオン化質量分析法は、特定の対象元素のみを選択的にイオン化することが可能であり、以下に説明する同重体干渉が原理的に存在しないので同位体組成比測定に対し高い信頼性を有するという画期的な特長を持つ。同重体干渉(Isobaric Interference)とは、質量分析において測定対象と同じ質量数を有するクラスターイオン(同重体)が形成される場合、ピークが重なることで質量スペクトルが乱されることである。カバーガス分析の場合、測定対象であるKr、Xeの質量数がそれぞれ主成分であるArのほぼ2倍、3倍であるため、図1-3、図1-4に示すように同重体干渉の影響を強く受ける。したがって、通常のイオン化の場合、Ar除去、He置換操作という比較的大掛かりな前処理を必要とするが、レーザ共鳴イオン化質量分析法を用いることで前処理が不要となり、設備が大幅に軽減される上、オンパワーでの実時間カバーガス分期待できる。このことは、高速炉FFDL技術の高度化による安全性の向上、並びに高速炉における照射技術の高度化に大きく貢献する。

1.3 要求性能

本研究において開発する「常陽」用レーザ法FFDLシステムは、高速炉アルゴンカ

バーガス中に含まれる極微量の Kr, Xe を濃縮、分離等の前処理を用いずに迅速に直接検出し、高精度で同位体比分析を行うことを目標とする。具体的に想定しているアプリケーションと各要求性能について以下にまとめる。

1.3.1 タギング法 FFDL

タギング法は、「もんじゅ」の FFDL に採用されており、予め燃料集合体毎に組成比を変えたタグガスを各燃料ピン中に封入しておくことで、燃料破損時に破損孔からナトリウム中へ放出されカバーガス中へ移行したタグガスの同位体比分析することにより破損した燃料ピンが属する燃料集合体の同定を行う手法である(図 1-5 参照)。各燃料ピン中の 2cc のタグガス(Kr:1cc, Xe:1cc)が封入されており、燃料破損時にはそのうちの 5%が「もんじゅ」のカバーガスインベントリ 70m³ 中へ移行し、拡散する。したがって、Kr, Xe ともにトータルトータル濃度でそれぞれ約 700ppt まで希釈される。タグガス中の最も組成の小さい同位体は⁷⁸Kr と¹²⁶Xe であり、同位体比は約 1% である。したがって、最低濃度は 7ppt である。識別に用いられるのは⁸²Kr/⁸⁰Kr, ⁷⁸Kr/⁸⁰Kr, ¹²⁶Xe/¹²⁹Xe であり、これらの値をスペーシングファクター、またはタグ比と呼ぶ。燃焼度が大きくなるにつれ、FP の発生とタグガス自身の燃焼によりスペーシングファクターは変化する。これらの影響を考慮した上で、異なる燃料要素間でのスペーシングファクターは 25%以上変化させてある。

1.3.2 破損燃料集合体の絞込み

「常陽」では、FFDL 方式としてシッピング法が採用されている^[1]。これは、燃料破損時に破損部位から漏れ出て冷却材ナトリウムに混入した核分裂反応生成物(Fission Product)の¹³³Xe を、原子炉停止後に各燃料集合体内のナトリウムを個別にサンプリングし、NaI シンチレーションカウンタ、あるいは Ge 検出器で検出する方法である。

一方、冷却材中に混入した FP ガスの一部は速やかにカバーガス空間へと移行し、その同位体組成比は破損燃料の燃焼履歴を反映する。ORIGEN2^[2]を用いて計算したカバーガス中の FP 希ガス核種濃度の推移の一例を表 1-3 に示す。ただし、原子炉停止後 24 時間経過後の値であり、ここでは燃料ピン中に蓄積した FP のうちの 5%がカバーガス中に移行すると仮定した。安定同位体の FP ガスは、燃料ピン中に蓄積されたため燃焼が進むにつれて濃度が上昇するのに対し、放射性同位体である¹³³Xe (半減期 5.29 日)の場合、その濃度は燃焼度によらず出力に応じた飽和値となる。したがって、RIMS により測定したカバーガス中に含まれる Xe の質量スペクトルを燃焼計算結果と比較することで、破損燃料の燃焼度の推定及び破損燃料集合体の候補の絞り込みが可能となる。こうしてシッピング法の効率化を図ることができる。

最も希薄な測定対象核種は¹³³Xe であり、その濃度は、燃料ピンからの放出モードや冷却材からカバーガスへの移行率、破損燃料集合体の出力(線出力)により異なるが、およそ 1-10ppb 程度であろうと考えられる。一方、安定同位体については、燃焼が進

むにつれて増加していく。「常陽」Mk-III 炉心の要素平均の最大燃焼度である 90GWd/t では、数百 ppb と予想される。さらに、燃料要素の寿命評価のために実施される限界照射試験 (RTCB) ではその倍近くの安定同位体が蓄積していると予想される。

1.3.3 タグガス封入試料照射試験

「常陽」では、温度制御型材料照射装置 (MARICO) を開発し、燃料寿命を制限する重要な因子の一つである高速炉燃料被覆管材の中性子照射下での内圧クリープ破断強度に関する試験を実施している(図 1-6 参照)。試料キャップセルのクリープ破断の際には、キャップセル内に予め内圧負荷用に封入された He ガスとともに試料識別用に封入されたタグガスがキャップセルから放出され、カバーガスへと移行する。破断検出に関する計測系としては、気泡検知用に MARICO 内に装荷されたボイド計、カバーガス中の He モニター用のガスクロマトグラフ、放射化したタグガス測定用の γ 線検出器 (gamma-ray spectrometer) が稼動している。ただし、単一の検出系からの情報だけでは試料毎のクリープ破断時刻を正確に同定できないため、複数の検出系による情報を各試料の予測破断時間等の情報と照合し推定する必要がある。したがって、RIMS によりカバーガス中のタグガスの同位体組成比測定が可能になれば、直接上記の同定が可能となり、照射技術の高度化に貢献すると期待されている。

各照射試料当たりのタグガス封入量は、もんじゅ FFDL の場合に準ずるが、試料キャップセル内はヘリウムガスで加圧されているため、試料破断時にカバーガスにほぼ全量が移行すると考えられる。「常陽」のカバーガスインベントリは 6.5m³ である。したがって、Kr、Xe ともにトータル濃度でそれぞれ 150ppb まで希釈される。また、タグガスの条件は「もんじゅ」FFDL の場合と同じである。したがって、タグガス中の最も組成の小さい同位体は ⁷⁸Kr と ¹²⁶Xe 最低核種濃度は 1.5ppb であり、異なる燃料要素間でのスペーシングファクターの変化幅は最低 25% である。

表 1-1 「常陽」の破損燃料検出系

破損燃料検出系 (FFD : Fuel Failure Detection)

(燃料破損時に放出される核分裂生成物を検出)

- | | |
|-----------------------|---|
| ・遅発中性子法 | Na冷却材に放出されたF.P.
(^{87}Br , ^{89}Br , ^{137}I) |
| ・カバーガス法 | カバーガスに移行したF.P. |
| ・プレシピテータ法 | ^{88}Kr , ^{138}Xe の娘核種 |
| ・ γ 線スペクトロメトリー | ^{133}Xe , ^{135}Xe , ^{138}Xe など |

表 1-2 破損燃料位置検出系

破損燃料位置検出系 (FFDL : Failed Fuel Detection and Location)

- | | | |
|-----------|---|------------|
| ・セレクターバルブ | ← | 「もんじゅ」にて採用 |
| ・タギング法 | | |
| ・シッピング法 | ← | 「常陽」にて採用 |
| ・中性子束傾斜法 | | |

表 1-3 燃料破損時にカバーガスに移行した FP ガス

核種	カバーガス中濃度（原子/cc）			^{133}Xe に対する比		
	1万MWd/t	3万MWd/t	6万MWd/t	1万 MWd/t	3万 MWd/t	6万 MWd/t
^{131}Xe	6.0×10^{11}	1.9×10^{12}	3.8×10^{12}	3.5	11.5	25.3
^{132}Xe	9.0×10^{11}	2.8×10^{12}	5.5×10^{12}	5.3	16.7	36.7
^{133}Xe	1.7×10^{11}	1.7×10^{11}	1.5×10^{11}	1	1	1
^{134}Xe	1.4×10^{12}	4.2×10^{12}	8.0×10^{12}	8.2	25.2	53.3
^{136}Xe	1.3×10^{12}	3.8×10^{12}	7.0×10^{12}	7.4	22.7	46.7

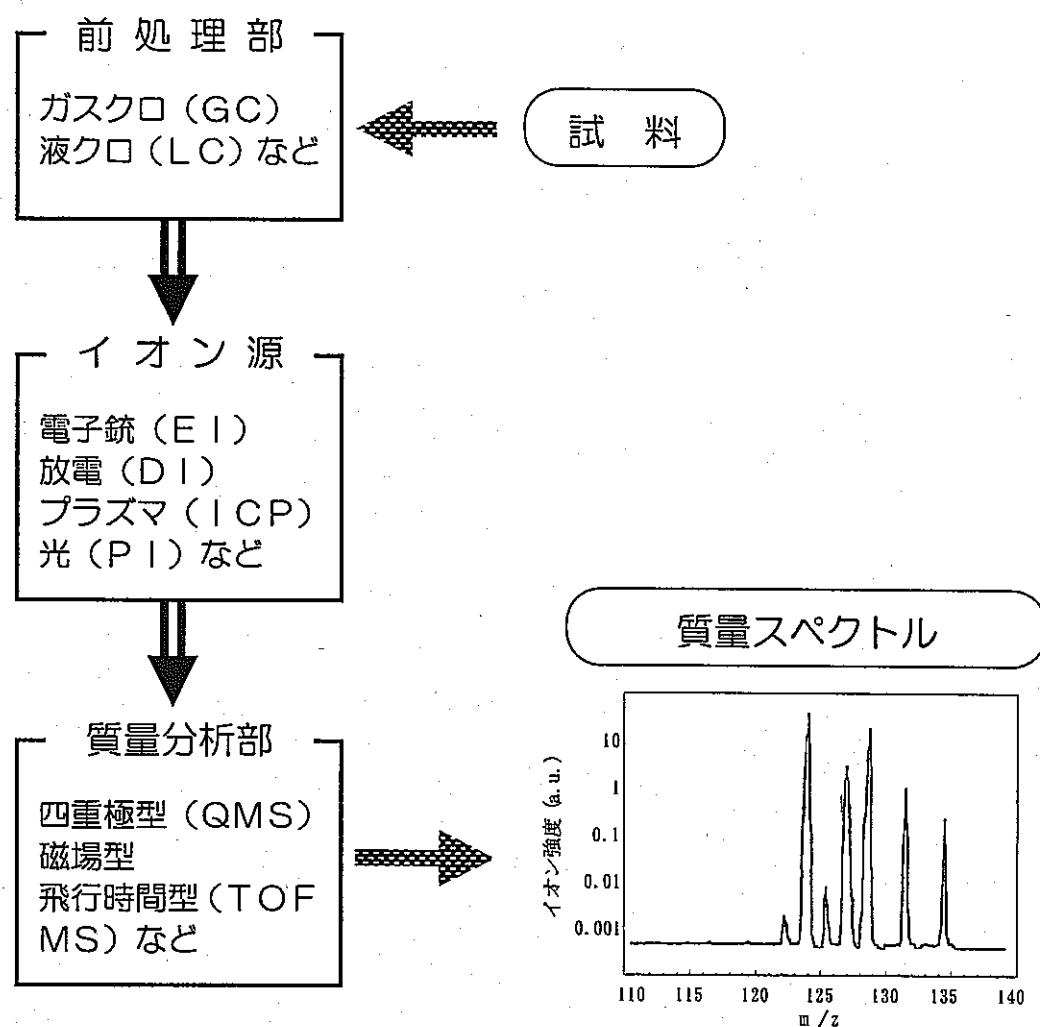


図 1-1 質量分析プロセス

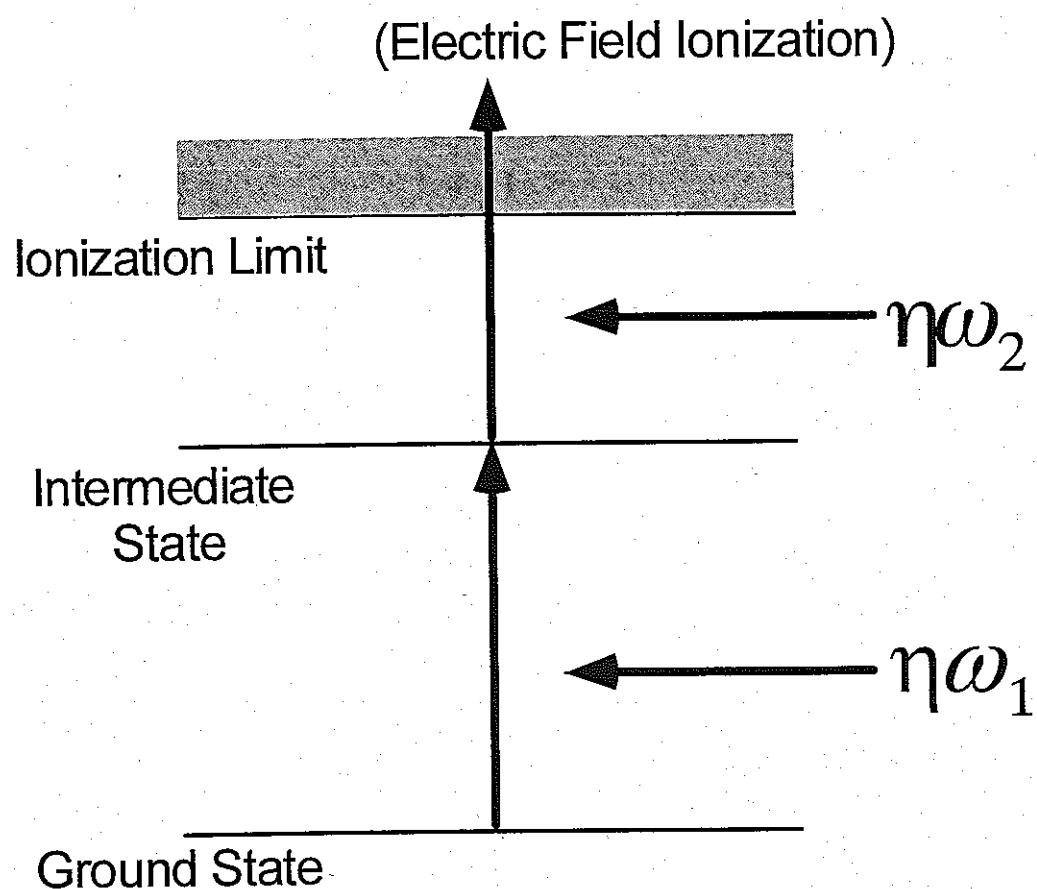


図 1-2 レーザ共鳴イオン化法の概念図

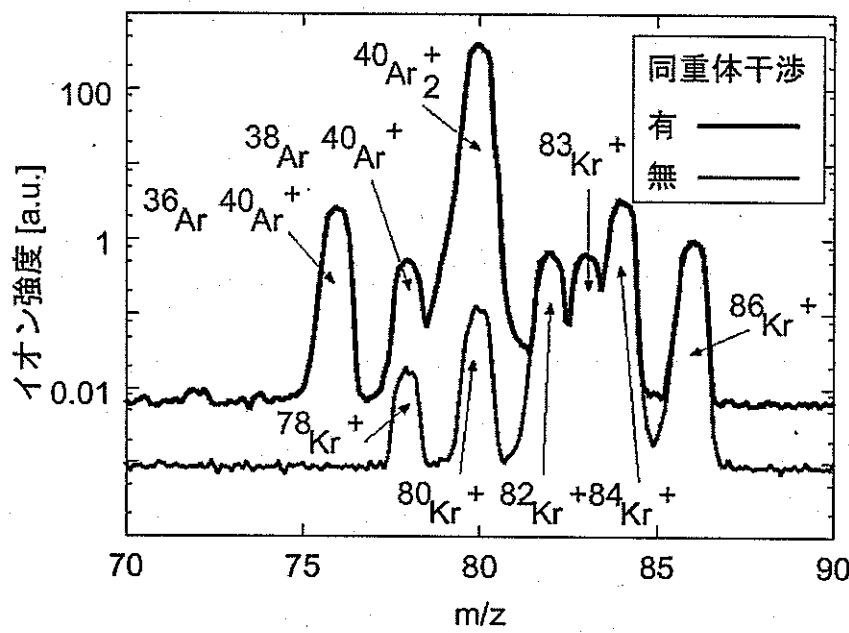


図 1-3 Kr の同重体干渉の例

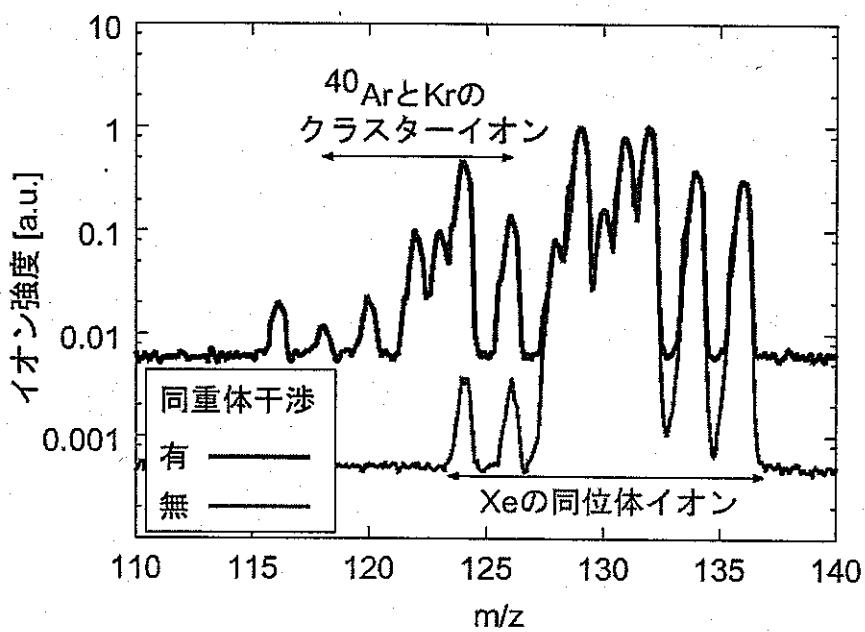


図 1-4 Xe の同重体干渉の例

- (1) 燃料集合体ごとに組成比の異なるKr/Xeの安定同位体（タグガス）を封入
- (2) 燃料破損時、カバーガスに移行したタグガスを分析し、破損燃料集合体の同定を行う。

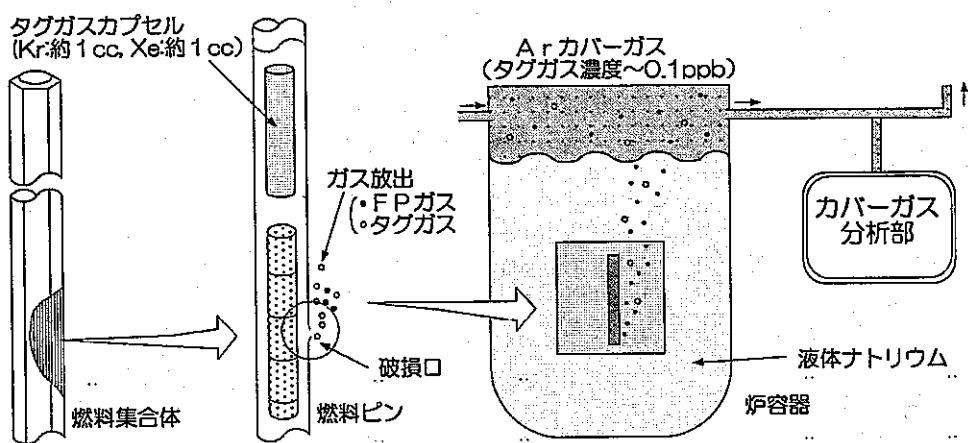


図1-5 タギング法の原理

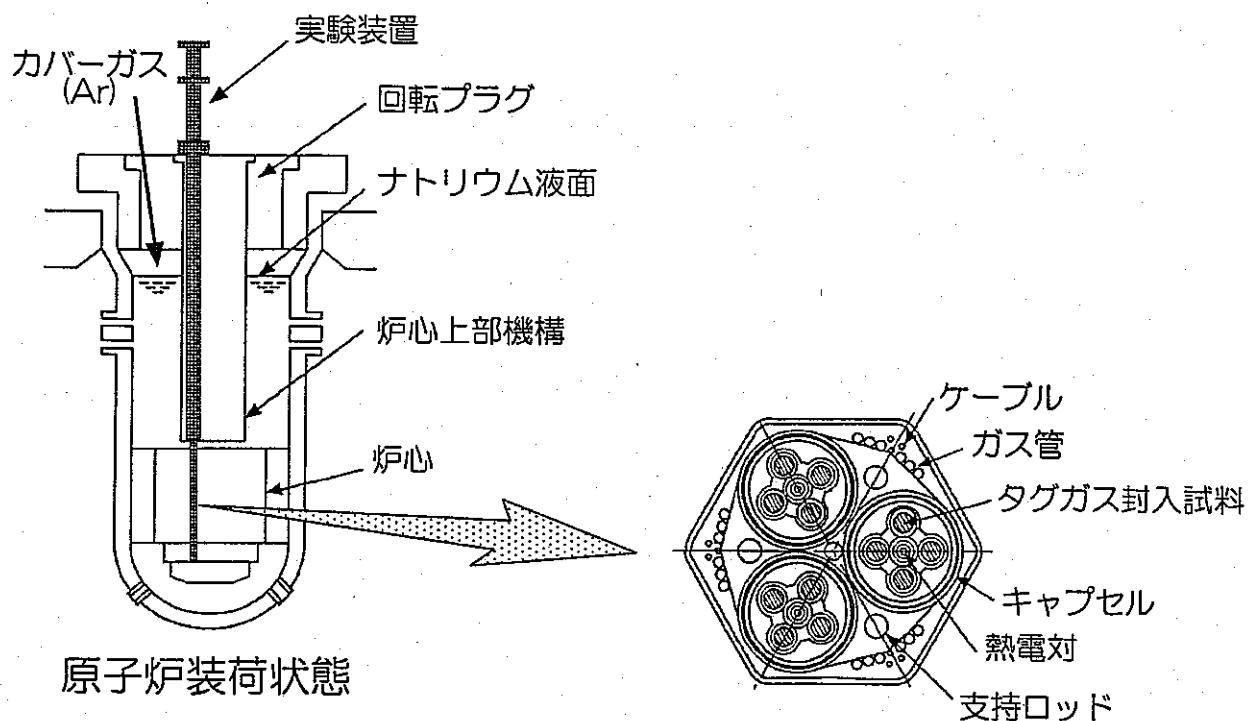


図 1-6 溫度制御型材料照射装置 (MARICO)

2. システム設計

2.1 東大弥生 RIMS 装置を用いた検討

東京大学大学院工学系研究科附属原子力工学研究施設の高速中性子科学研究設備の RIMS 装置(以下、東大弥生 RIMS 装置と略す)を Xe、Kr ガス検出用に整備、調整し、レーザ共鳴イオン化質量分析法の高速炉カバーガス分析への適用性評価に関する基礎的検討を「先行基礎工学分野に関する研究協力」にてサイクル機構(「常陽」)と大学(名古屋大学、東京大学)の協力にて実施した。

2.1.1 装置構成

東大弥生 RIMS 装置は、図 2-1 に示すように共鳴イオン化用の波長可変色素レーザシステム、飛行時間型質量分析システム(TOFMS: Time-of-Flight Mass Spectrometer)、データ処理システム、試料ガス導入系より構成される。

波長可変色素レーザシステムは、前段の Nd:YAG レーザ(Spectra Physics 社の GCR-150)の三倍波出力(355nm)にて後段の色素レーザ(Lambda Physik 社の Scanmate 1E)を励起する構成となっている。Kr、Xe を共鳴イオン化する方法には幾つかの方法があるが、本検討ではそれぞれ図 2-2、図 2-3 に示すスキームを採用した。同スキームを用いた Kr、Xe の共鳴イオン化は比較的良く行われており^[3]、共鳴励起及びイオン化の両方を同じ波長の光子を兼用して行うのが特徴である。Kr 共鳴イオン化用の 216.6nm は、色素として Coumarin120 を用い、さらに非線型光学結晶 BBO-II により第二高調波に変換することで発生させた。また、Xe 共鳴イオン化用の 256.0nm は、色素として Coumarin500 を用い、さらに非線型光学結晶 BBO-I により第二高調波に変換し発生させた。

飛行時間型質量分析システムは R. M. Jordan 社製であり、通常の直線型(図 2-4)の他、図 2-5 に示す反射型(Reflectron)としての動作が可能である。直線型に比べ反射型はイオン光学系が複雑であるが、イオンの発生位置等による飛行時間の差を抑制できることにより高分解能測定($M/\Delta M \sim 1000$)が可能である。同位体組成比測定には質量スペクトルの信頼性が要求されるため、本検討では主に反射型の構成を用いた。イオン検出器には Galileo 社のマイクロチャンネルプレート(MCP: Micro Channel Plate)を用いた。真空排気については、イオン化チャンバー、ライトチューブ各々を一台ずつのターボ分子ポンプとロータリーポンプをタンデムに用いて行い、真空度のモニターは電離真空系にて行った。

レーザに関する測定器としては、パワーメータ、スペクトルアナライザを用いた。レーザ出力は、パワーメータを用いて実験中に適時測定し、レーザの波長は色素レーザの動作用コンピュータで制御できるが、スペクトルアナライザで確認を行った。質量スペクトルを得るための計測系は、DSO(Digital Storage Oscilloscope、Tektronics 社製 TDS544A)を用いている。YAG レーザの Q スイッチ信号をトリガー信号とし、MCP の信号を DSO に取り込み質量スペクトル計測を行う。測定したデータは、解析を行うため最終的にはコンピュータに送られる。

気体試料導入系の外観図を図 2-6 に示す。気体試料導入系は、微量流量調整バルブ 2 個、ストップバルブ 3 個、フロー用ストップバルブ 1 個からなり、微量流量調整バルブを用いることにより、気体試料導入時にイオン化チャンバー内の圧力を一定値に保つことができる。また、気体試料交換時にはフロー用ストップバルブを用いることにより残留気体を最小限にし、空気によるフローを効率的に確保できるように工夫されている。

2.1.2 基礎検討結果

東大弥生 RIMS 装置を用いて行ったカバーガス分析に関する基礎検討結果を以下に簡単にまとめめる^[4]。

図 2-7 に Ar マトリックスガス中に 0.01%Xe を混入した試料ガスに対する質量スペクトルを示す。質量分解能は 500 以上であり、隣り合うピークが完全に分離されている。このことは、各ピークの強度比、即ち同位体組成比を定量的に議論する上で重要である。このことは、図 2-8 に示すように Xe の代わりに 1%Kr を用いた試料ガスに対しても確認できる。これらの各ピーク面積から同位体組成比を求め、それを文献値(天然組成比)と比較した結果を表 2-1、表 2-2 に示す。両者間に測定誤差の範囲内で良好な一致がみられることから、本手法の適用により非常に信頼性の高い同位体組成比測定が可能であることを確認した。

次に、Ar マトリックスガス中の Xe 濃度をスキャンすることで作成した検量線を図 2-9 に示す。縦軸はレーザ 1 パルス当たりに得られる信号強度(ピーク面積)を検出イオン数に換算した値である。また、同様にして Kr の場合に求めたものを図 2-10 に示す。Kr、Xe ともにイオン数と濃度との間に良好な比例関係があることが確認できる。以上より、東大弥生 RIMS 装置によって、Xe の場合で 2×10^4 ショット、Kr の場合で 7×10^5 ショット分のデータの積算により「常陽」のカバーガス内のタグガス濃度^[5] 10 ppb を検出し同位体組成比を得る(1000 個のイオンを検出)ことが可能と推定される。

以上、東大弥生 RIMS 装置を用いて行った基礎検討のうち、同位体組成比、検出感度について簡単にレビューを行った。以上の結果は、本手法が高速炉 FFDL 用微量希ガス検出技術として高いポテンシャルを有していることを示している。なお、検出感度については、積算回数が多いほど時間分解能が制限されるだけでなく、同位体比の測定精度に若干悪影響を与える傾向も現れているので、検出感度の向上が望ましく、今後も超音速分子線バルブによる試料導入系の改善や特に技術革新が目覚しい最新のレーザ技術の適用等、さらなる検討を進めていく必要がある。

2.2 設計結果

RIMS 装置は、2 章で述べたように共鳴イオン化用レーザ部と質量分析部、並びに両者をつなぐイオン化チャンバにより構成される。各要素毎にメーカーや専門家等とのディスカッションを通して最新技術動向調査を行い、レーザ共鳴イオン化質量分析法をベースとした「常陽」用レーザ法 FFDL システムの基本設計を行った。基本構成を図

2-11 に示し、以下にそれぞれの要素について概要を示す。

東大弥生 RIMS 装置では Nd:YAG レーザ励起の色素レーザ出力の第二高調波を発生させることで、Xe に対しては 256nm、Kr に対しては 216nm により共鳴イオン化を行っている。ただし、レーザ強度が弱く必ずしも効率的な共鳴イオン化が行われているとは言えないのが実状である。レーザの大強度化のため、大型の Nd:YAG レーザ、あるいは Nd:YAG レーザの代わりにエキシマレーザを使用した場合、色素の劣化が促進されレーザの出力が不安定となるといった問題がある。ここでは、近年進歩の著しい非線型光学素子を用いた光パラメトリック発振器(OPO)をベースにシステム設計を行った。図 2-12 に構成図を示す。励起用の Nd:YAG レーザからの第三高調波(355nm)を OPO に入射することでパラメトリック発振により 445nm～1750nm までを発生する。OPO は、全固体レーザシステムであるので、出力等の動作特性が長期に渡って安定である特長を有する。Xe 用の 256nm 発生には、OPO 出力(512nm)の第二高調波発生を用い、Kr 用の 216nm 発生には OPO 出力(552nm)と Nd:YAG レーザの第三高調波(355nm)との和周波発生を用いる。それぞれ東大院工原施の RIMS 装置の場合の 20 倍、40 倍程度のレーザ出力の向上が図れるので大幅な検出感度の向上が期待できる。

質量分析部は、東大弥生 RIMS 装置の場合と同じく反射型飛行時間方式(TOFMS)を採用した。図 2-13 に構成図を示す。共鳴イオン化用のレーザパルス入射に同期して試料ガス(カバーガス)を超音速分子線バルブ(PSV)によりパルス的に注入し、MCP 出力波形を高速サンプリングすることでイオンの飛行時間を測定し、質量スペクトルを求める。データは、専用の DSP により積算、圧縮等の処理をリアルタイムで行い、コンピュータに転送する。PSV による試料ガス導入に関しては、東大弥生 RIMS 装置を用いて行った基礎実験により従来より一桁近く検出感度が向上することを確認した^[6]。真空排気系については東大弥生 RIMS 装置の場合と同じくターボ分子ポンプと粗引系の 2 段構成により質量分析部、イオン化チャンバーのそれぞれについて差動排気を行い、さらに実機に設置する場合を想定し、排気系をオイルで汚染しないため、粗引系としてはスクロールポンプを採用した。

以上説明した RIMS 装置を Xe、Kr 検出用に計 2 台(図 2-11 参照)導入する。レーザパワーの増強、PSV の導入等の工夫により、検出限界については、東大院工原施の RIMS 装置に比べ 2～3 桁向上し、数十秒から数十分のオーダーでカバーガス中の Xe/Kr の同位体比測定が可能であると予測される。さらに、RIMS 法は同重体(クラスター)干渉の影響を原理的に受けないという特長により、得られる同位体比の信頼性は著しく高いことが知られており、このことは東大院工原施において実験的に実証されている。一方、レーザの持つ不安定性(エネルギー、位置、各種モードなど)とレーザ共鳴イオン化の効率がエネルギー密度に対し極めて非線型に応答することから、絶対検出感度については装置性能の安定性と信頼性が特に厳しく要求される高速炉の計測系として不十分であり、何らかの補正措置が不可欠である。ここでは、図 2-11 中央に示すように、大気圧イオン化質量分析法(APIMS)を用いた実時間絶対感度補正を採用した。APIMS とは、高感度ガス分析法であり、かつその絶対感度が非常に安定していること

で知られている^[7]。APIMS では、図 2-14 に示すように二段階のイオン化が行われる。導入された試料ガスは、まずコロナ放電によりイオン化される。この一次イオン化により生じた主成分 C のイオンと微量成分 X との電荷交換反応(二次イオン化)が進行する時、微量成分 X は非常に高い効率でイオン化され、高感度を実現することになる。カバーガスの主成分である Ar は、微量成分である Kr, Xe よりも大きなイオン化ポテンシャルを有しているため、上記の電荷交換反応が進行する。したがって、APIMS の適用により超高感度検出が期待できる。カバーガスを模擬した予備実験評価を行い、100ppt 以下の検出限界を有することを確認した。また、半導体プロセスやガスプロセント等において豊富な稼動実績を有している。一方、コロナ放電をイオン源に使うため、同重体干渉の影響は不可避であるが、その影響のない同位体のみをモニターすることで RIMS の絶対感度のリアルタイム補正が可能である。

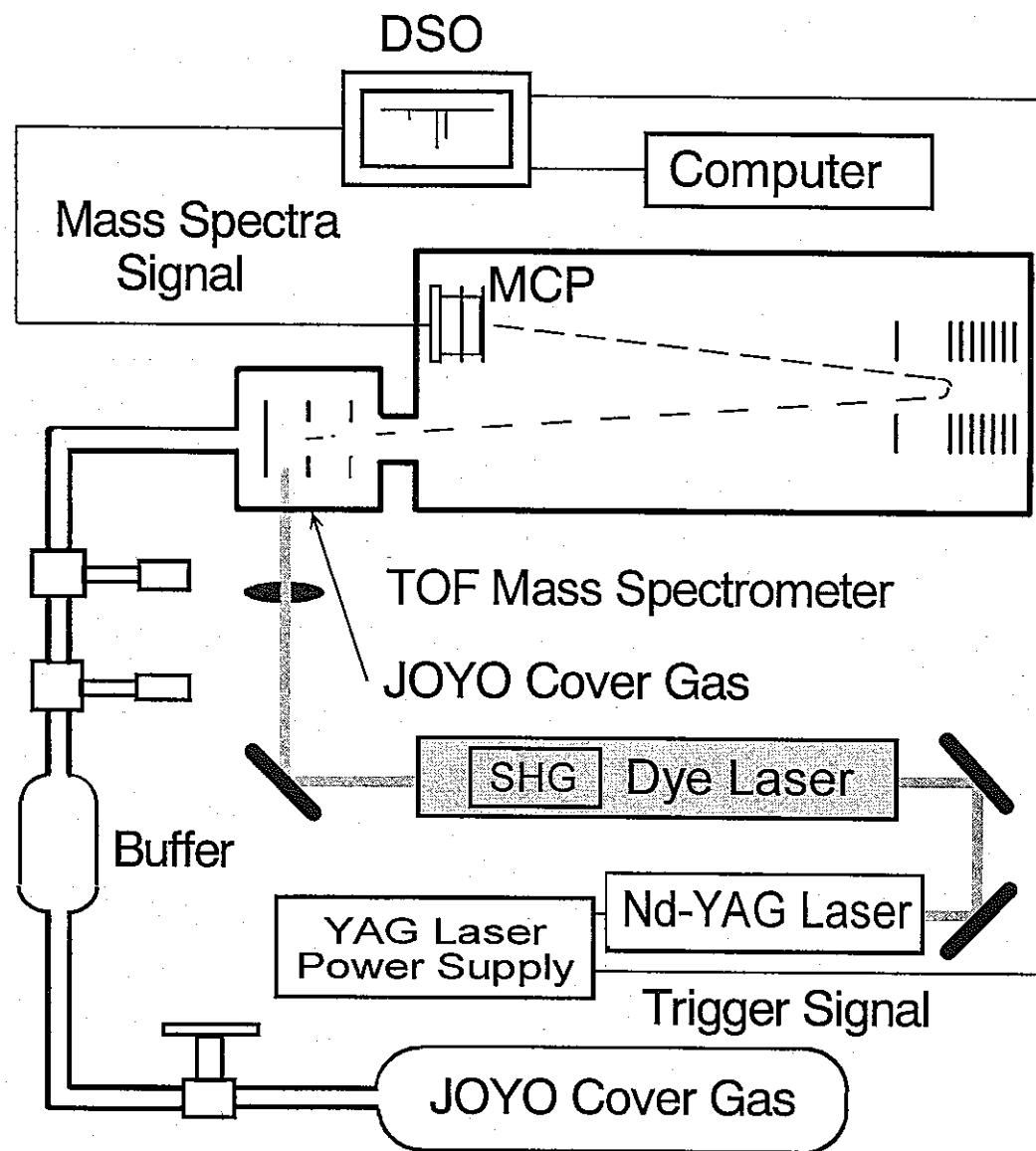
なお、次章以降にて各コンポーネント毎に導入、各種調整を行い、さらにそれらを統合し高速実験炉「常陽」用レーザ法 FFDL システムを組み上げ、実機への適用性評価を含む性能実証試験を実施した結果を報告する。

表 2-1 Xe 同位体組成比の測定結果

同位体	文献値 [%]	測定値 [%]	測定値／文献値
124	0.096	1.017±0.762	11
126	0.090	0.819±0.537	9.1
128	1.9	1.84±0.66	0.97
129	26.4	26.86±1.73	1.02
130	4.1	4.05±0.82	0.99
131	21.2	21.28±1.55	1.00
132	26.9	26.83±1.57	0.997
134	10.4	10.40±1.22	1.00
136	8.9	8.75±1.14	0.98

表 2-2 Kr 同位体組成比の測定結果

同位体	文献値 [%]	測定値 [%]	測定値／文献値
78	0.356	0.377±0.145	1.06
80	2.3	2.483±0.339	1.1
82	11.6	12.178±0.921	1.05
83	11.5	11.728±0.859	1.02
84	57.0	56.329±1.772	0.988
86	17.3	16.905±1.094	0.977



DSO: Digital Storage Oscilloscope

MCP: Micro Channel Plate

SHG: Second Harmonic Generator

図 2-1 東大弥生 RIMS 装置

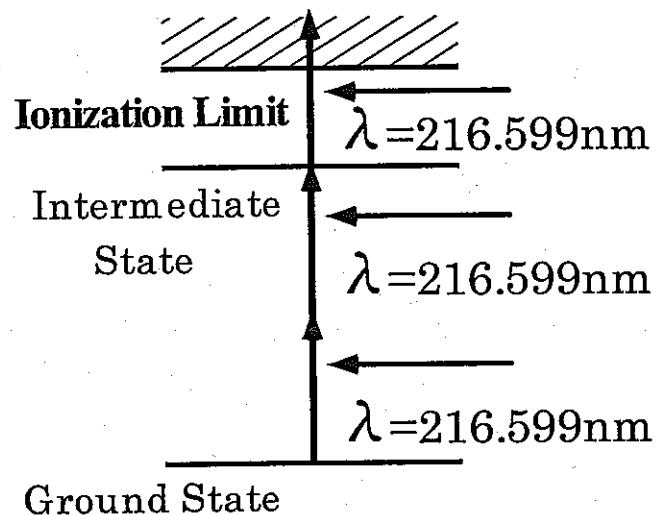


図 2-2 Kr 原子のイオン化スキーム

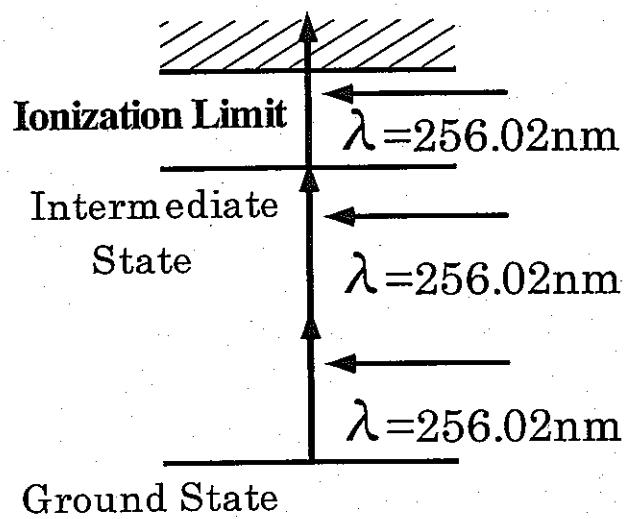


図 2-3 Xe 原子のイオン化スキーム

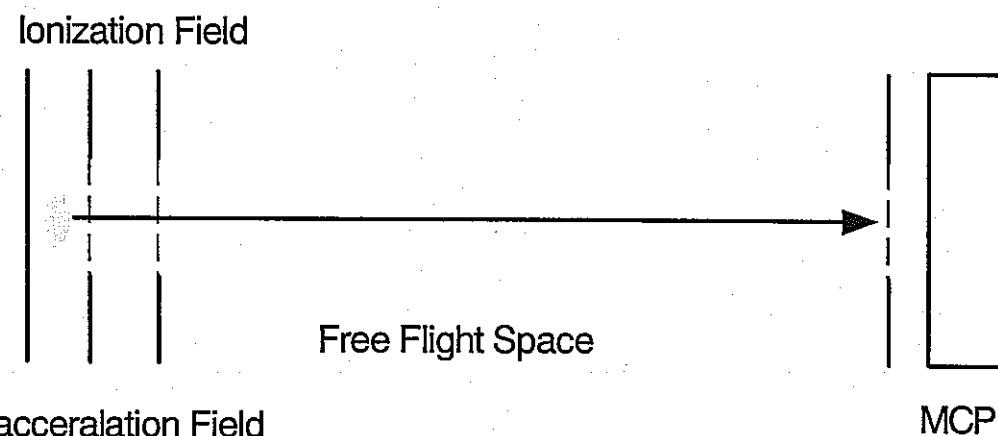


図 2-4 直線型 TOF 質量分析器の原理

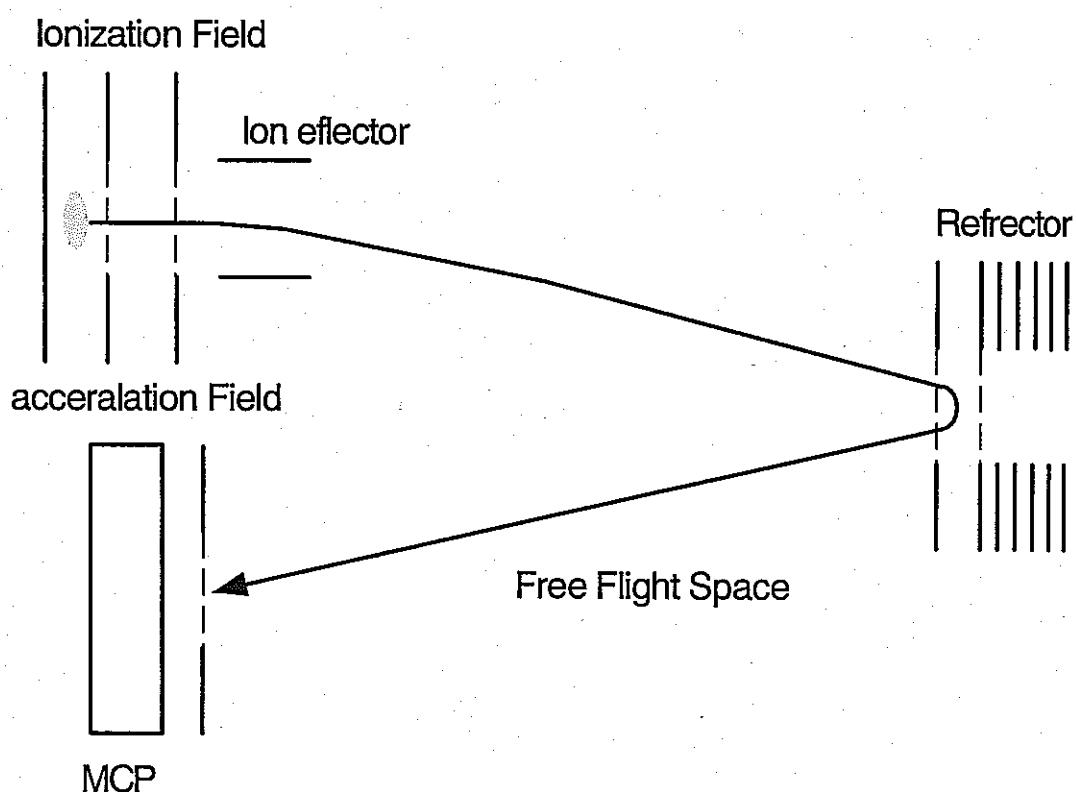


図 2-5 反射型 TOF 質量分析器の原理

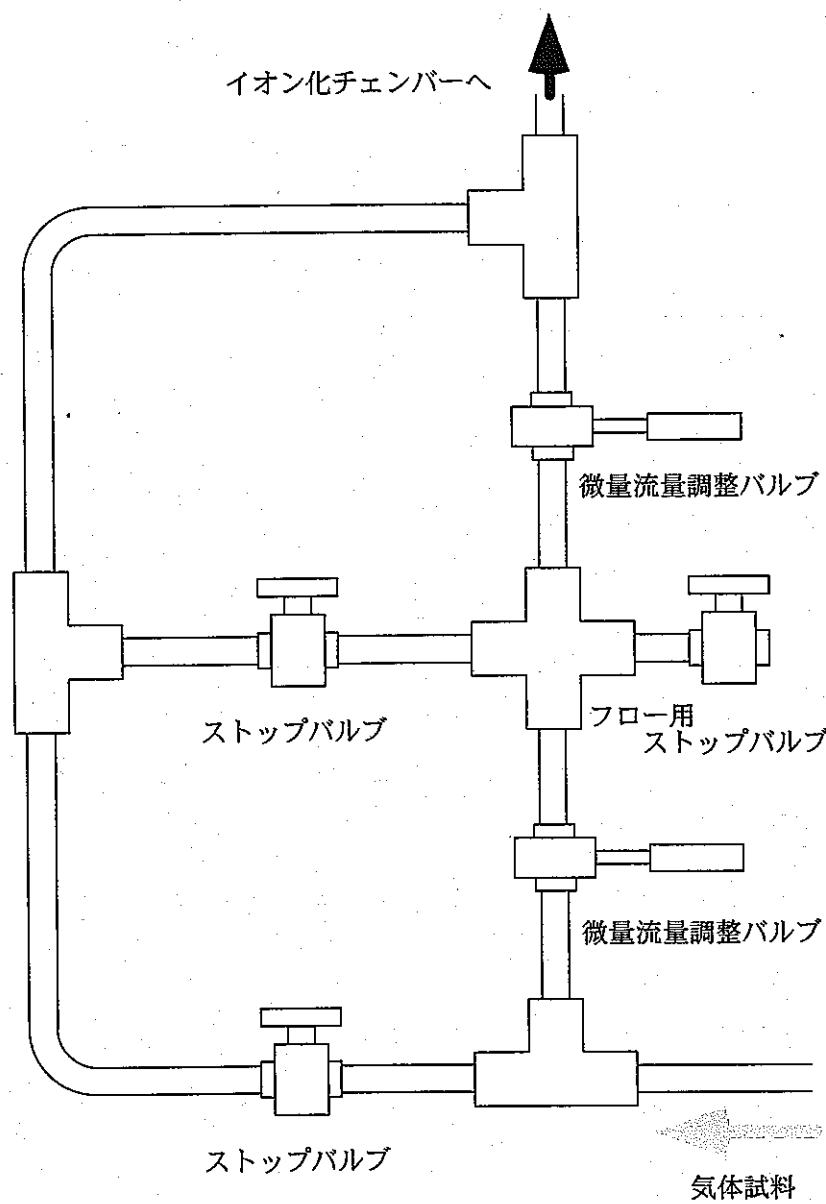


図 2-6 気体試料導入系の外観

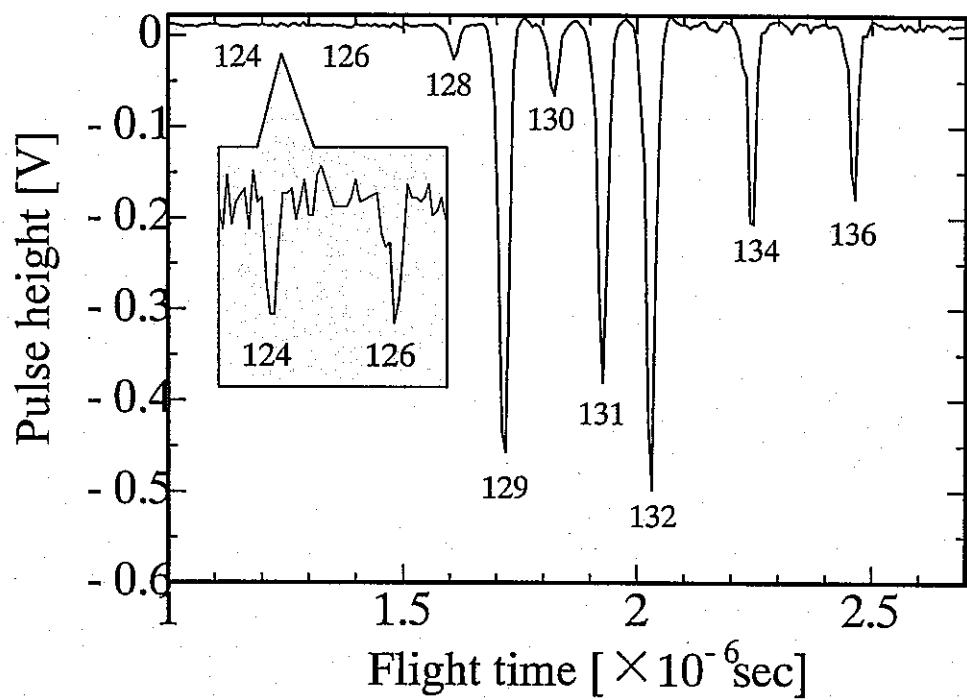


図 2-7 Xe の質量スペクトル

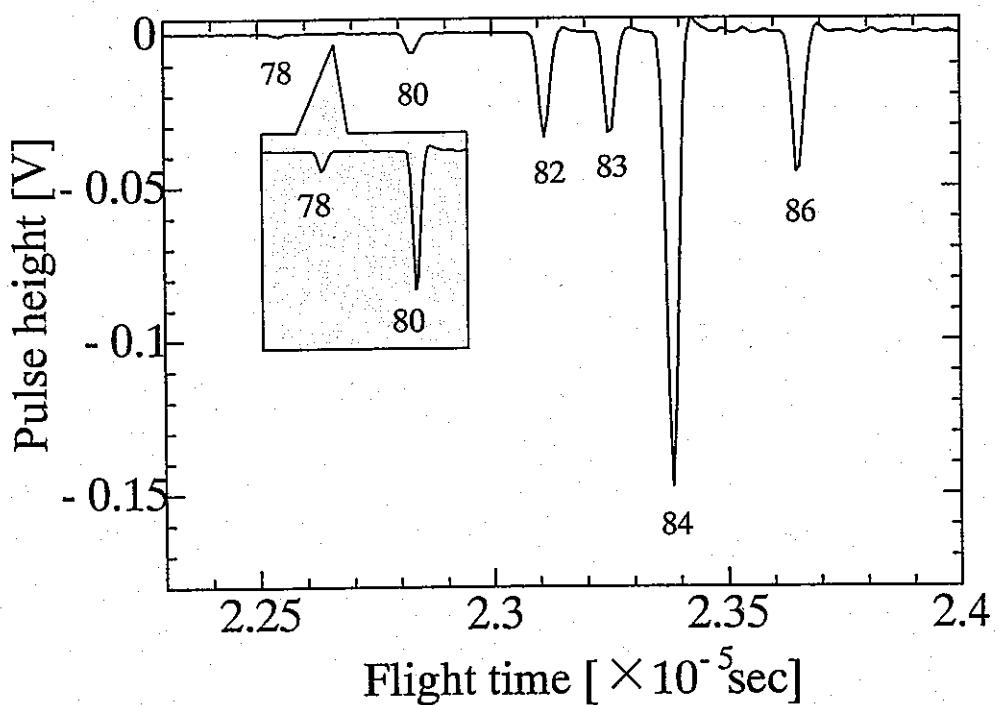


図 2-8 Kr の質量スペクトル

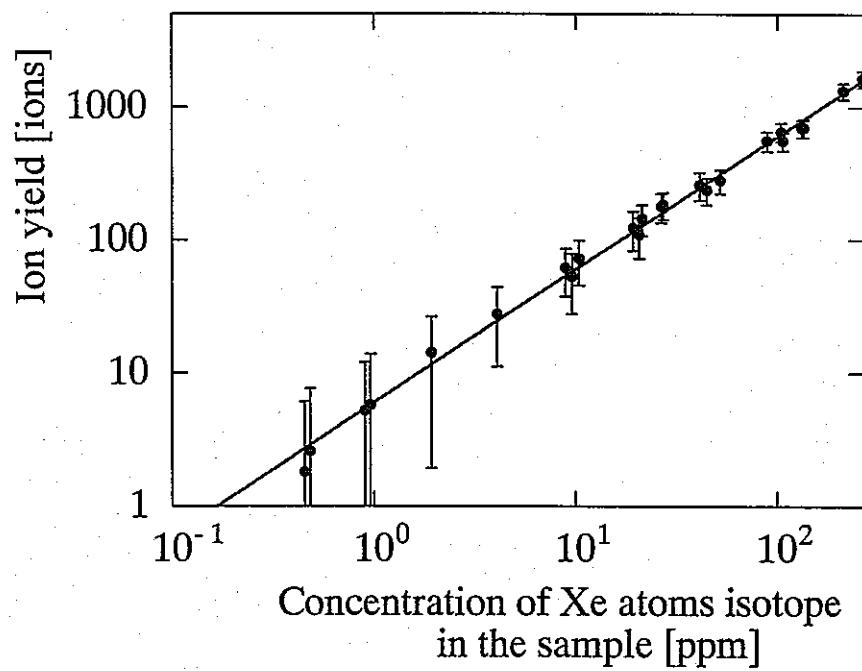


図 2-9 Ar マトリックス中の Xe 濃度に対する検量線

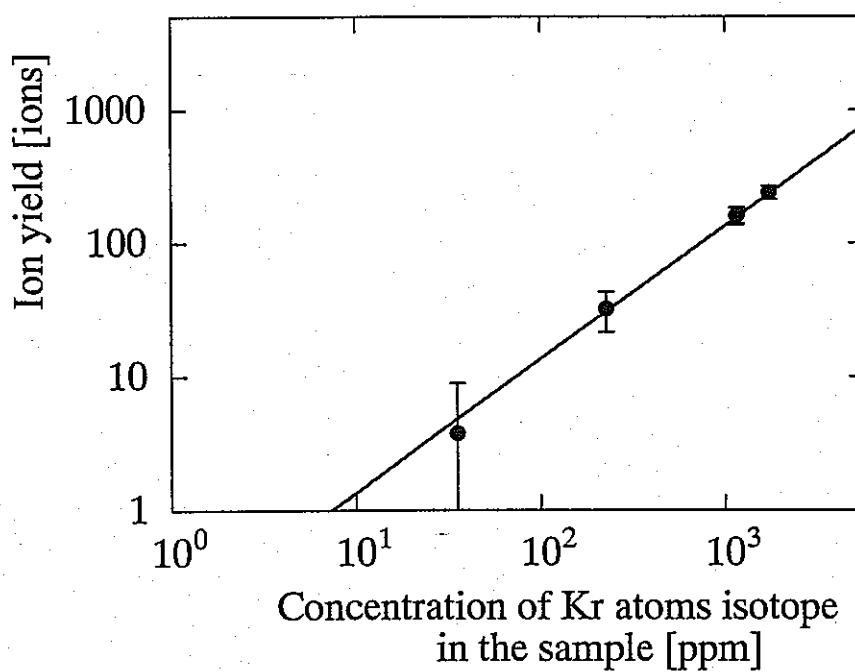


図 2-10 Ar マトリックス中の Kr 濃度に対する検量線

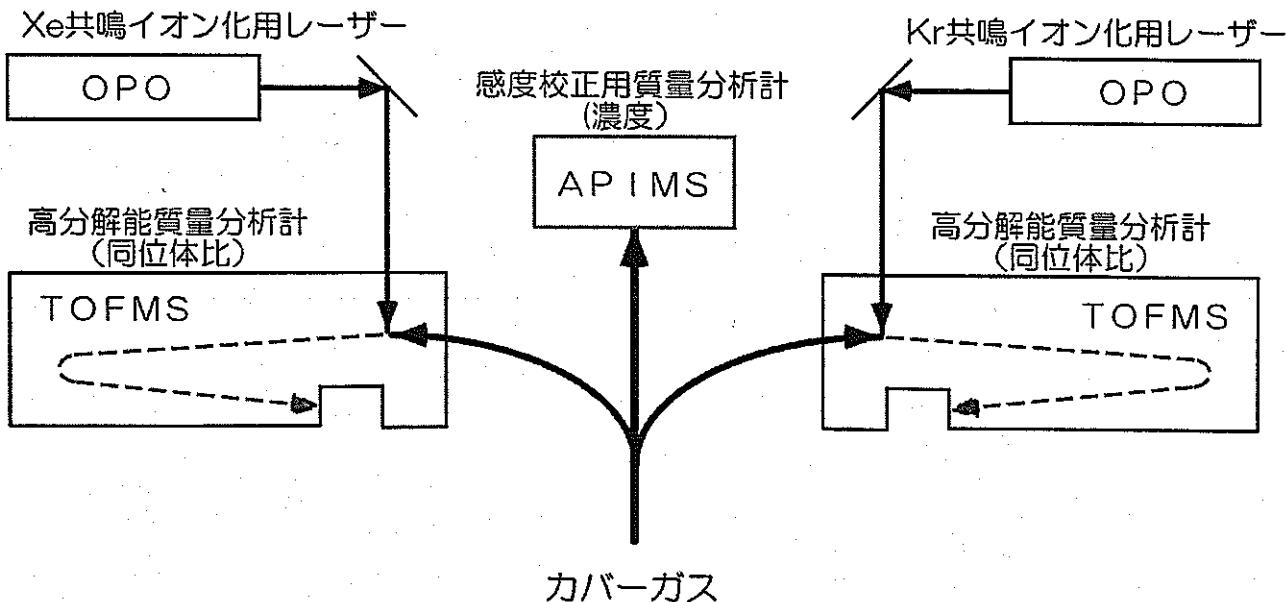


図 2-11 「常陽」用レーザ法 FFDL システム

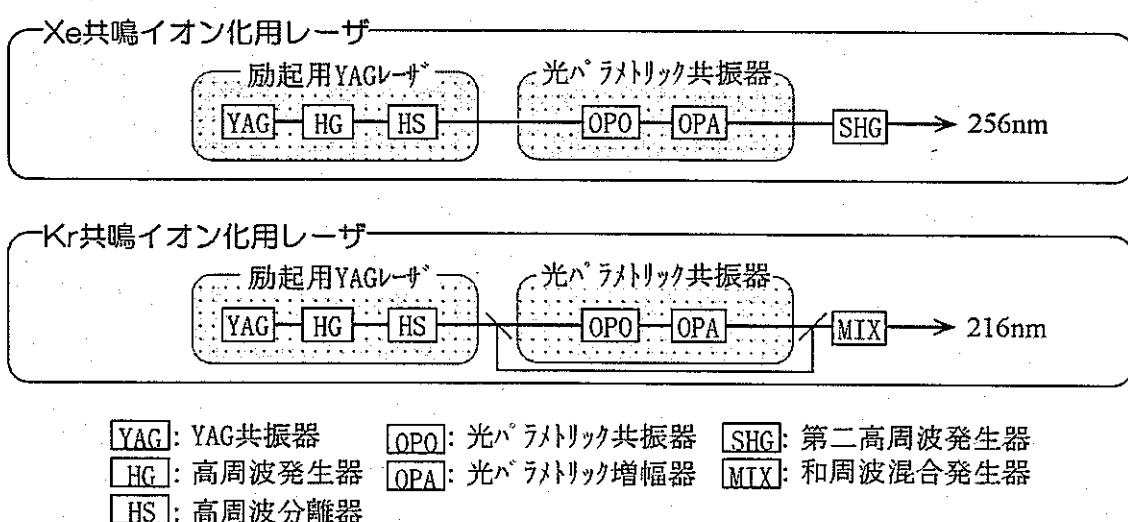


図 2-12 共鳴イオン化用 OPO レーザ

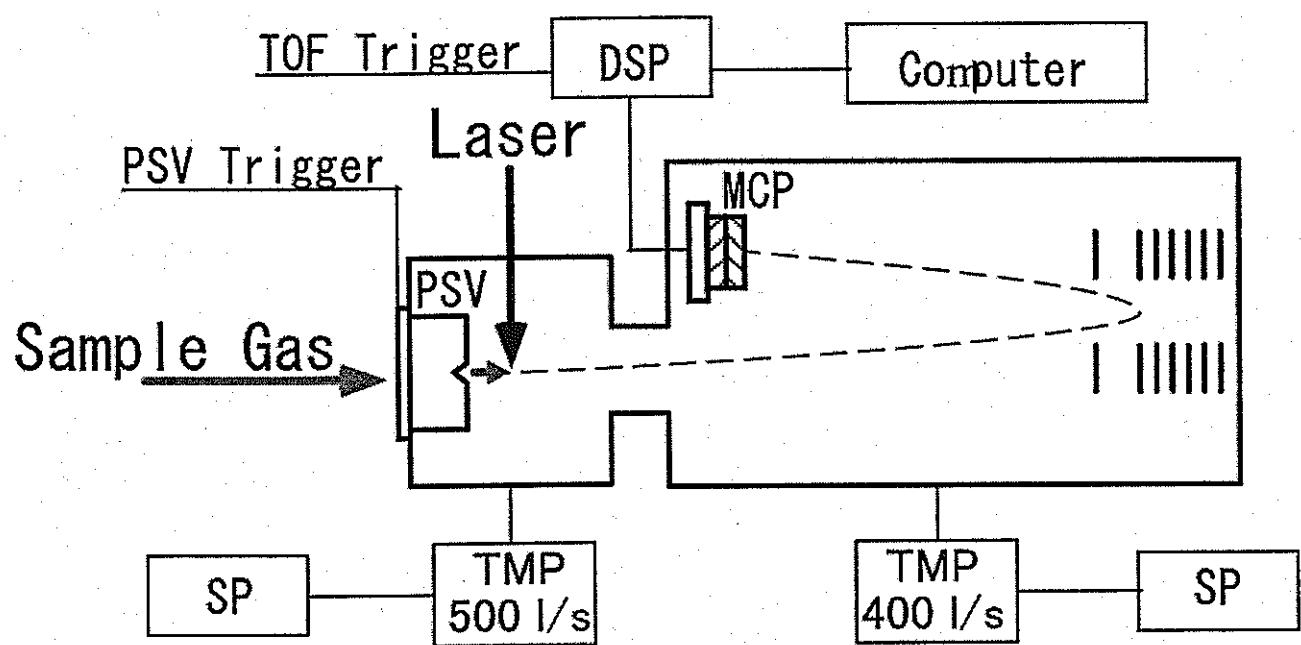
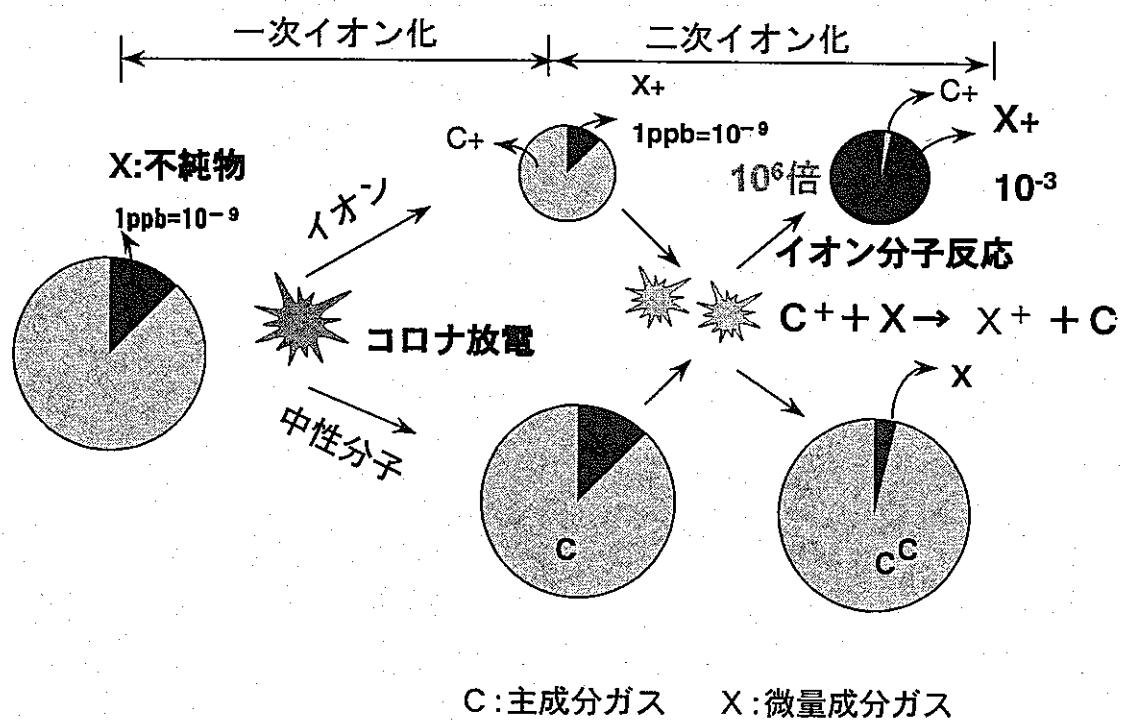


図 2-13 反射型飛行時間型質量分析部

イオン源内の反応過程



3. 性能実証

3.1 装置調整

RIMS 装置の立ち上げ調整作業を以下にまとめる。なお、システムの概要を図 3-1 に示す。

3.1.1 飛行時間型質量分析器(ToFMS)の調整

まず、数回に渡り十分なベーキングを行い、真圧度が数日で 10^{-7} Pa のオーダに達することを確認した。その後、電子銃を用いて ToFMS(飛行時間型質量分析器)の調整を行った。試料ガスとしては Xe の純ガスを用い、ニードル弁による流量調整により、真圧度が飛行管側で 10^{-5} Pa 程度となるようにリーク注入した。さらに ToFMS のイオン源中の反発電極と引出電極間矩形パルス状に高電圧を付加し、電子衝撃イオン化により生じたイオンをパルス状に飛行管に送り込むことで ToFMS を動作させた。各電極に印可する電圧、及びイオン検出に用いる MCP の動作条件を最適化した。その結果、直線型の ToFMS として動作させた場合には 100 程度の質量分解能を有し、反射型の ToFMS として動作させた場合には 300 程度の質量分解能を有することを確認した。

3.1.2 超音速パルス分子線バルブ(PSV)の調整

電子銃による電子衝撃イオン化を用いた PSV の動作試験を行った。この PSV は、数 $10 \sim 100 \mu\text{sec}$ のガスジェットを 10Hz で発生することができ、それを矩形パルス発生時に同期して動作させた。同じ真圧度に対し、信号強度は二桁向上した。また同期を外すことで信号強度が急激に減少することを確認した。

3.1.3 共鳴イオン化用レーザの調整

本システムにより Xe、Kr の共鳴イオン化に必要な 256nm、212nm を発生する。これまでに行った調整は以下に示すものであり、これは最も基本的なものである。この調整には、レーザを起動するごとに数時間程度の時間を要する。

(a) Nd:YAG レーザの調整

OPO を励起するため、三倍波出力で 400mJ/pulse が良好なモードにて必要であることから、本 Nd:YAG レーザはインジェクションシーディングされたオシレータと後段の二段の增幅器を組み合わせることにより構成されている。良好なモードを有するレーザの発振のため、フラッシュランプ電圧、Q スイッチのタイミング、シーダ、リアミラー、光軸等の最適化を図り、基本的な調整を行った。その結果、出力 400mJ/pulse、シングルモード、TEM00 モードの良好なビームの発生を確認した。

(b) OPO レーザの調整

後段の二倍高調波発生器の変換効率が 20% 程度であることを考えると、OPO 出力と

しては 512nm で 50mJ/pulse 必要であることから、OP0 も上記の Nd:YAG レーザと同様、オシレータと後段の二段の增幅器の組み合わせにより構成されている。オシレータでは結晶のダメージを抑えるため、できるだけ小さな励起光で発振させる必要があり、最適化の結果、数 mJ での発振に成功した。また、オシレータ出力を 355nm と同軸上に合わせて 2 段の増幅器に入射し、位相整合条件を満たすように結晶軸を調整することで、512nm で 50mJ/pulse 出力を確認した。

(c) 二倍高調波発生器、和周波混合発生器の調整

一対の BB0 結晶により二倍高調波発生及び和周波混合発生を行う。一方は光軸のコンペナセータとして動作する。光軸と位相整合条件を満たすように結晶軸を調整することで、10mJ/pulse 程度の 256nm、212nm の発生を確認した。さらに、ペリンブルックカプリズムを用いて波長をスキャンした際に、出力光の光軸が変わらないように調整した。

3.1.4 検出感度補正部及び試料導入部の調整

RIMS の検出感度補正を主目的に導入し、前年度基礎性能評価を行った大気圧イオン化質量分析システム(APIMS)を RIMS システムに組み込み、さらに、ガスライン中の僅かな溜めや微小なリークなどを常時モニターすることにより、ppb レベルの純度管理を可能とした。詳細は 3.4 で報告する。

3.2 Xe 検出実験

Xe 共鳴イオン化用レーザと TOFMS を連動させ、RIMS による Xe 検出予備実験を行った。まず、Nd:YAG レーザに対し、フラッシュランプ用トリガと Q スイッチ用トリガの同期をデジタル遅延発生器 DG535(Stanford Research 社製)より供給した。またマスター オシレータとしてデジタル遅延発生器 9656A (Princeton Applied Research 社製)からの 10Hz の基準 TTL パルスを DG535 と PSV を供給することで、Xe 共鳴イオン化用レーザと TOFMS の同期をとった。レーザ出力は、四枚の誘電体多層膜ミラーにより導き、収差を抑えるため片凸の球面レンズにより TOFMS のイオン化チャンバ内に集光した。PSV の背圧は約 1 気圧、パルス幅は 50 μ sec 前後である。また TOFMS は反射型にて動作させた。

3.2.1 検出感度

まず、試料として温度制御型材料照射装置(MARICO)を用いて内圧クリープ破断強度試験を行った際に破断試料より放出されカバーガス中に移行するタグガスを模擬して作成した天然同位体組成比の 10ppb の Kr、Xe を含む Ar ガスを用いた。30 分間の積算により求めた質量スペクトルを図 3-2 に示す。質量分解能は 800 度であり、レーザイオン化を用いることで電子衝撃イオン化を用いた場合に比べ大幅な改善が図れていることが判る。また表 3-1 に同位体組成比に関する測定結果と文献値の比較を示

す。両者は 5%以内で一致している。同位体比に関する詳細な議論は 3.2.2 で行う。

なお Ar の質量数の近傍に複数のピークがみられる。これらのピーク強度は入射レーザパワーに比例する。また、共鳴イオン化の波長以外でも存在する。もんじゅ FFDL への適用を考えた場合には、本ピークの相対イオン強度は 2 衍向上するので、MCP の飽和により窒息させ、性能を低下させる原因となる可能性がある。現在原因を解明中であるが、おそらく用いている波長が紫外域で光子のエネルギーが金属の典型的な仕事関数の値を超えることから、窓材等で反射、散乱したレーザが電極に当たって光電子を放出し、電極間の電場により加速されて主な成分である Ar がイオン化したことによるものと考えている。

ここでは、この非共鳴イオン化により生じる Ar イオンの影響を抑制するために、反射型飛行時間質量分析装置(レフレクトロン)にマスゲートの機能を付加した。図 3-3 に今回適用したマスゲートの原理を示す。レフレクトロンの飛行管の入口には、イオンの軌道を MCP へ導くための電場発生用の偏向電極を設けてある。これまでに行つた最適化調整の結果、本電極に 60V かけて弱い電場を発生することで検出効率が最大になることが判っている。また、200V 以上の電圧を負荷することで、イオンが MCP に届かないことを確認した。したがって、ここではこの偏向電極位置を検出したいイオン(ここでは Xe イオン)が通過する時には 60V、それ以外は 200V をかけるような高圧矩形波パルスをレーザと超音速分子線バルブ(PSV)と同期させて発生させ、非共鳴イオン成分の除去を試みた。その結果、Xe イオンのスペクトルに影響を与えることなく非共鳴 Ar イオン強度を 3 衍以上減少させることに成功した。

「もんじゅ」では、燃料破損時に 2cc のタガガスの 1~10%程度(移行率)が 70m³ のカバーガス空間へと拡散し、100ppt~1ppb 程度まで希釈されると予測されている。破損燃料の同定を行うためには、最低濃度の核種の同位体組成比が 2%であり、それに対する測定精度を誤差 20%以内とすることが必要である。そこで、試料として 1ppb 及び 100ppt の等濃度の Kr, Xe(天然同位体組成比)を含む Ar ガスを用いて RIMS システムの性能評価実験を行った。まず、1ppb の試料に対してマスゲートを使用しない場合、Ar による非共鳴ピークにより MCP が飽和した。一方、図 3-4 にマスゲートを使用した際に得られた質量スペクトルを示す。通常の電子衝撃イオン化を用いた際に障害となる ⁴⁰Ar₃(120)、⁴⁰Ar⁸⁴Kr(124) 等の同重体干渉の発生はみられなかった。また、同位体組成比も良好であり、本 RIMS システムが Xe について「もんじゅ」のタギング法燃料破損位置検出(FFDL)への適用に対し十分な性能を有することを示している。

なお、純 Ar ガスを繰り返し測定することでベースラインノイズの標準偏差 σ を求め、本システムの 1 核種あたりの検出限界、定量限界を評価した結果、それぞれ 0.7ppt、2.2ppt となった。なお、検出限界、定量限界は 3σ 、 10σ ^[8] にて定義した。なお、2.2 で説明したように、現状の技術ではレーザの条件(エネルギー、位置、各種モード等)がシステムの立ち上げごとに若干変化し、かつ、共鳴イオン化の効率がエネルギー密度に対し極めて非線型に応答するため、求めた検出限界、定量限界はあくまでも参考値であり、オーダーレベルの概略評価である。一方、調整者の技能にもよるが、レー

レーザを一旦立ち上げてから停止するまでの間であれば、レーザの条件を一定に保つことは比較的容易である。したがって、高い測定精度が要求される場合には、一度に測定を完了させた方が望ましいと思われる。

3.2.2 同位体比精度

10ppb の Xe を含む Ar ガス試料を繰り返し測定した。各点の測定時間は 5 分である。 ^{132}Xe に対するそれ以外の核種の同位体比について測定値より求め、それを天然同位体比からの計算した同位体比で除したものの各測定毎に図 3-5 に示す。横軸は 1 に近いほど測定により求まった同位体比が真の同位体比に近いことを示す。各点の 1 からの偏差の自乗の平均値を求ることで本システムの同位体比測定に伴う誤差を評価すると $\pm 2.5\%$ 程度となった。ここで、求めた誤差には得られた被測定元素固有の同位体比とのずれ(確度の誤差)、及び測定値のばらつき(精度の誤差)が反映されている。前者は質量分析法が一般にイオン生成から検出に至るまでの過程で同位体間の分別(例えば同位体シフト)を引き起こすことによるものである。例えば、図 3-5 の場合 ^{129}Xe が ^{136}Xe より系統的に高くなっている。こうした分別効果の補正により、ある程度の改善が可能である。図 3-6 に各測定で得られた同位体比の平均値を用いて補正を施した結果を示す。上の場合と同様に、誤差を評価すると $\pm 0.75\%$ 程度となり、本補正の有効性が確認できた。

3.3 Kr 検出実験

Kr の共鳴イオン化に必要な 216.6nm を発生させるためには、OP0 の出力 512nm と YAG の 3 倍波 355nm の和周波混合を行うが、昨年度までの基礎性能評価実験で得られた 10mJ 以上を発生した場合、長期出力安定性に欠け、BBO 結晶や光学機器の損傷につながる可能性が高いことが判明した。したがって、励起エネルギーを低めに抑え、かつビーム径を若干大きめに調整し、エネルギー密度を下げることで出力を 8mJ に落として安定させた。なお、レーザ光を質量分析装置に転送し、精度良く入射させるために複数枚の誘電体多層膜ミラーを使用している。レーザ本体からのビームの偏光が横偏光(電場の方向が垂直)であるため、ミラーでは P 偏光入射となり、それぞれ 1 割程度の反射ロスが生じている。そこで、レーザパワーを下げることによる共鳴イオン化の効率の低下、検出感度の劣化を抑えるために最上流のミラー位置で偏光を 90 度回転させて S 偏光入射とすることで反射効率の向上を図った。

3.3.1 検出感度

図 3-7 に 10ppm の Kr, Xe を含む Ar ガス試料を測定した結果得られた質量スペクトルを示す。Kr については、同位体組成比精度は良好であるが、信号強度は同条件にて行った Xe の場合よりも一桁以上小さい。レーザの出力が 2.1 で説明したように若干低めであること、及び波長が短いので質量分析器の真空窓やレンズ等のオプティクス内での吸収が増大していることが主な原因だと考えている。また、図 3-8 に示したよ

うに質量数 40 近傍の非共鳴成分の強度が Xe の測定の場合に比べて一桁以上大きく、Kr の共鳴イオン化に用いている 216.6nm(光子のエネルギーにして 5.7eV) はほとんどの金属の仕事関数及び半導体のバンドギャップを超えるので、散乱線の届く真空チャンバー内のあらゆる機器より光電子を放出させているようである。100ppb 以下の試料に対しては、3.2.1 で説明したマスゲートだけでは非共鳴成分により MCP が飽和し不十分であった。したがって、低濃度の試料を測定するためには、この非共鳴イオンの発生自体を抑える方策が必要である。

まず、散乱線の発生する要因について詳細に検討した。散乱の一次発生源はレーザのパス上に存在するはずであると考え、レーザ光を絞るレンズ及びイオン化用真空チャンバ入口と出口の窓材について調べた。これらは全て UV 級溶融石英製であり、表面を誘電体多層膜蒸着により反射防止処理を施してある。その結果、全てが散乱線の発生源となっていたことが判った。以下に主な要因と対処策を説明する。

まず、レンズと入口窓については多層膜の一部が損傷することがあり、その場合に著しく散乱が増加することが判った。空気中の塵が静電気でこれらの表面に付着し、そこが核となって損傷が進行するようである。そこで、除電器を導入し表面の静電気を中和したところ、損傷発生はほとんどなくなった。また、長時間紫外線を照射することで溶融石英が暗赤色に光り始めると同時に非共鳴成分の増加が見られる。内部に欠陥が生じ、カラーセンター(発光中心)が生成されたためと考えられる。定期的にレンズと入口窓の交換が必要である。一方、出口の窓材については、こうした損傷はみられないが、表面からの微弱な反射光が TOFMS のイオン源に当たり光電子を発生することが判った。そこで、反射を抑制し、反射光がイオン源に届かないようにするために、出口の窓材をブリュースタ角でレーザ光が P 偏光入射するように配置した。

以上の方策により、非共鳴 Ar イオンの発生を二桁程度減少させることに成功した。図 3-9 に 10ppb の Kr, Xe を含む Ar ガス試料を測定した結果得られた質量スペクトルを示す。測定時間は約 5 分である。非共鳴 Ar イオンが抑制され良好な質量スペクトルが得られたことが判る。また、3.2.1 と同様にして本システムの一核種あたりの検出限界、定量限界を評価したところ、それぞれ 30ppt、100ppt となった。

3.3.2 同位体比精度

3.2.2 と同様に、10ppb の Kr を含む Ar ガス試料を繰り返し測定し、⁸⁴Kr に対するそれ以外の核種の同位体比について測定値より求め、それを天然同位体比からの計算した同位体比で除したものを各測定毎に図 3-10 に示す。各点の 1 からの偏差の自乗の平均値を求めることで本システムの同位体比測定に伴う誤差を評価すると ±2.8% 程度となった。また、図 3-11 に各測定で得られた同位体比の平均値を用いて補正を施した結果を示す。上の場合と同様に、誤差を評価すると ±2.1% 程度となった。改善はみられたが Xe の場合ほど効果的ではなかった。

3.4 検出感度補正

3.4.1 装置構成

図 3-12 に感度補正用の APIMS の装置構成を示す。一次イオンは、大気圧のイオン化チャンバー中の針電極先端と第 1 アパーチャの間(約 4mm)にてコロナ放電により発生する。放電電圧は約 1.25kV で、放電電流が $1 \mu\text{A}$ で一定となるようにフィードバック制御される。水分の吸着を抑えるために測定中イオン化チャンバは 120°C に保持する。バッファ部(50Pa)と分析チャンバ(10^{-4}Pa)はアパーチャで仕切られスクロールポンプ(300L/m)とターボ分子ポンプ(150L/s)による差動排気によりそれぞれ 50Pa、 10^{-4}Pa に保持される。分析チャンバに置かれた質量範囲 200 までの四重極型質量分析部により質量弁別され、二次電子増倍管によりイオン電流を測定する。

試料ガス導入部も図 3-12 に示す。二段希釈方式により $10^{-6} \sim 10^{-2}$ までの希釈率の設定が可能であり、 10^4 に渡る広範囲の任意の濃度設定にて校正用のガスを発生することができる。オールメタル面合せ継ぎ手やダイアフラムバルブ等により、溜めのない配管構成としたことで 1 分以内の濃度変化の高速濃度切替を可能にした。高感度測定のためには水分の除去が不可欠である。ここでは、純化器を使用し配管を焼いてさらに S グレートの Ar を用いて水分量を抑えた。半日以上フローさせ水分を減衰させた。

3.4.2 測定結果

まず、図 3-13 に Ar 中の Kr に対する検量線を示す。 m/z が 78 と 80 は同重体干渉の影響を受けている。 $m/z=84$ 、即ち ^{84}Kr に着目すると、トータル濃度 100ppb までは直線性に優れるがそれ以上では飽和する。この挙動は高濃度では Ar^+ と Ar_2^+ は消費され不足すること、および 168 クラスター、即ち Kr_2^+ (図中に $m/z=168$ を示す)が生成するためである。 ^{82}Kr 、 ^{83}Kr および ^{86}Kr についても ^{84}Kr と同様に変化する。装置調整の技量にもよるが、同位体比精度 $\pm 20\%$ 程度は実現可能である。図 3-14 には Kr と等濃度の Xe が Ar 中に共存する場合を示すが、イオン化ポテンシャルの差により Kr イオンが Xe イオンに消費される(クエンチング効果)ため、高濃度の場合の検量線の飽和が著しい。トータル濃度 100ppb 以下では Xe の共存の有無に依らなくなるので本効果は無視できるものと考えられる。

同様に、Ar 中の Xe に対する検量線を図 3-15 に示す。 Xe^+ については基本的には妨害イオンの影響は見られない。ただし、 $^{124}\text{Xe}^+$ と $^{126}\text{Xe}^+$ については低濃度において同重体干渉の影響を受けているようである。Ar 中の残留 Kr によるとと思われるクラスターイオン ArKr^+ の同重体干渉の影響を受け、天然同位体組成比から予想される値よりも若干高くなっている。 Kr^+ の場合と同様に、 Xe^+ も高濃度にて飽和が見られた。 Xe_2^+ が生成するためと思われるが、使用した四重極質量分析装置の測定範囲外であるため実験的には確認できなかった。図 3-16 は、Xe と等濃度の Kr が Ar 中に共存する場合を示すが、図 3-13 の場合とは対照的に Xe^+ の検量線に差がないことが判る。したがって、Kr と Xe を両方含む試料の場合には、まず Xe の濃度を求めれば、クエンチング効果により消費された Kr の量が判るため Kr 濃度を評価できる。

図 3-17 は ^{84}Kr と ^{132}Xe の検量線である。横軸はそれぞれの核種濃度を示す。この濃

度範囲では上記のクエンチング効果は無視できるため検量線は相手の共存の有無に依らない。ともに3桁に渡って直線性は良好であり、以下のように線形近似できる。

$$I_{\text{kr-84}} \text{ (A)} = 7.66 \times 10^{-16} \times C_{\text{Kr-84}} \text{ (ppt)}$$

$$I_{\text{Xe-132}} \text{ (A)} = 6.66 \times 10^{-15} \times C_{\text{Xe-132}} \text{ (ppt)}.$$

四重極マスフィルターの透過効率は、ハイマスほど小さくなるので他の核種の検量線の傾きは若干異なる。例えば、⁸⁶Kr に対しては 6.94×10^{-16} であり ¹³⁶Xe に対しては 5.96×10^{-15} と求まった。

本システムの検出限界、定量限界は $3\sigma/b$ 、 $10\sigma/b$ (ref6) で与えられる。ただし、ここで得られた検量線の傾きであり、 σ はベースラインノイズの標準偏差であり、純 Ar ガスを繰り返し測定することで評価した。⁸⁴Kr と ¹³²Xe について検出限界は 20ppt、2.3ppt となり、定量限界は 65ppt 及び 7.5ppt と求められた。「常陽」用レーザ法 FFDL システムでは、APIMS にて同重体干渉の影響のない核種濃度のモニターを行うことで RIMS の検出感度の補正を行う。モニターに用いる核種は ⁸²Kr と ¹²⁹Xe であり、その最低濃度は 15ppb と予測されている。また、「もんじゅ」タギング法 FFDL の場合は 70ppt である。したがって、上記の検討により APIMS が本適用に対し十分な性能を有することが確認できた。

表 3-1 Xe 同位体比の測定結果

m/z	Abundance [%]		Ratio M/N
	Measurement (M)	Natural (N)	
128	1.84	1.92	0.96
129	26.80	26.44	1.01
130	4.00	4.08	0.98
131	21.27	21.18	1.00
132	27.04	26.89	1.01
134	10.35	10.44	0.99
136	8.70	8.87	0.98

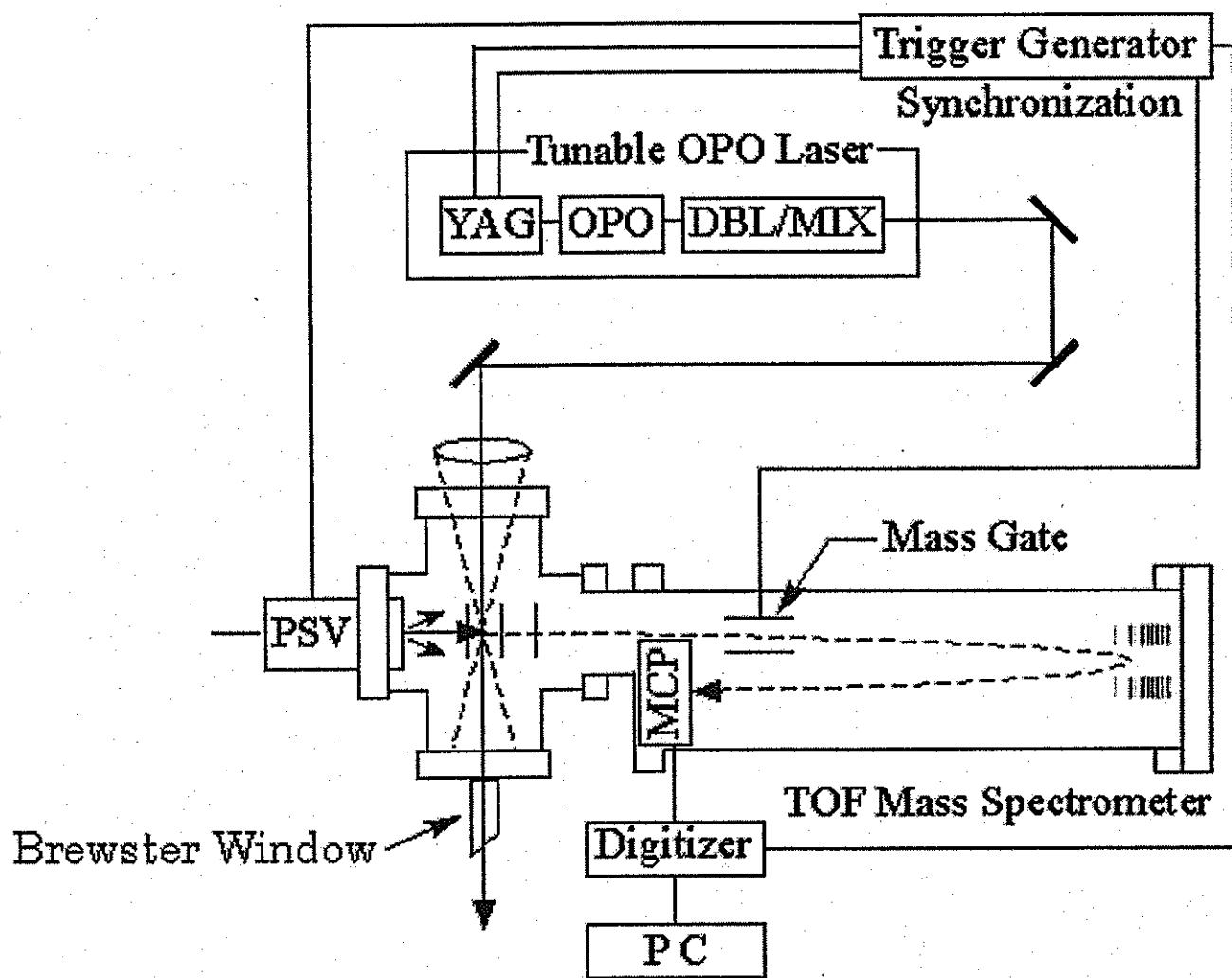


図 3-1 「常陽」 RIMS システム

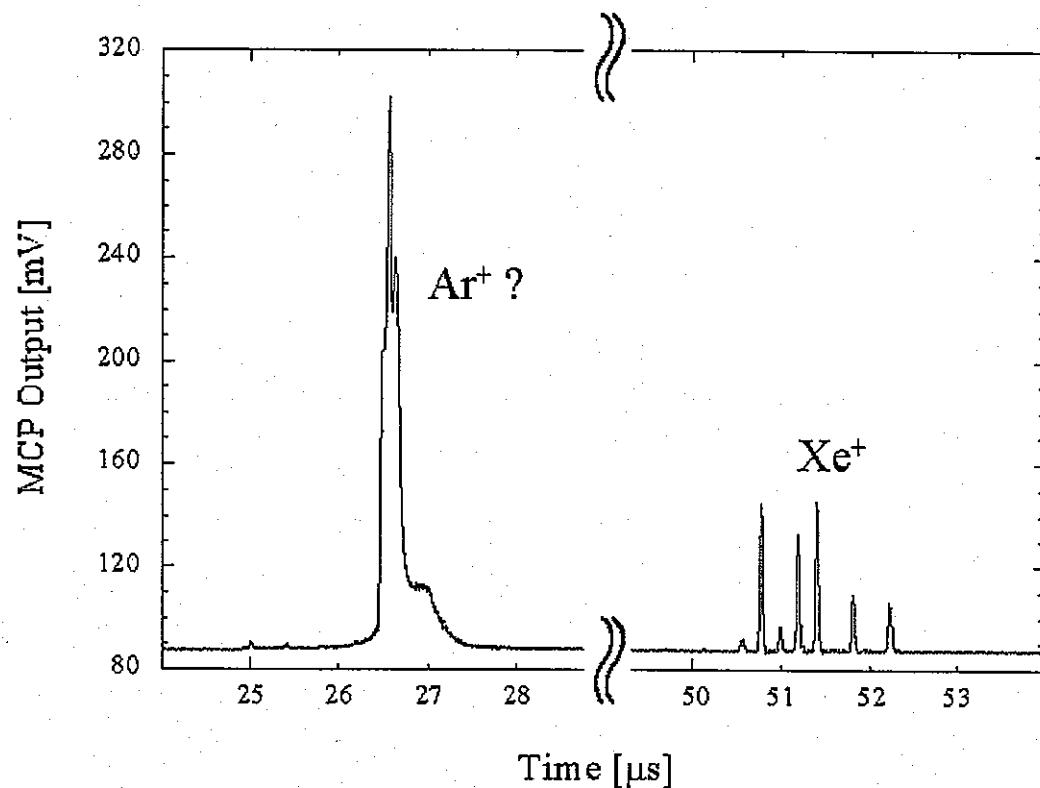


図 3-2 Xe (10 ppb) の質量スペクトル

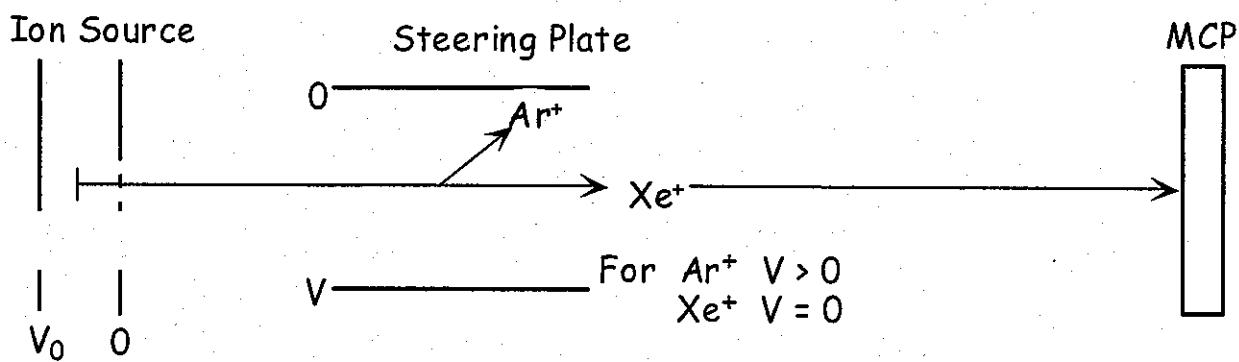


図 3-3 マスゲートの原理

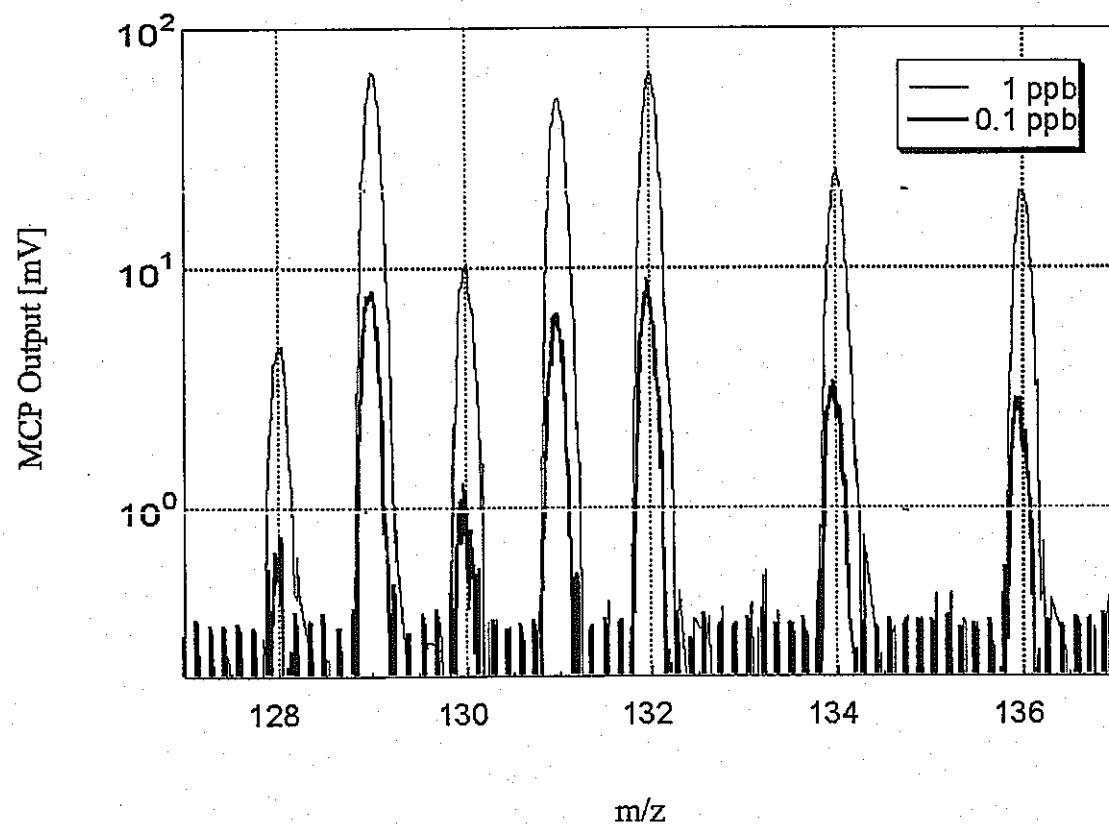


図 3-4 Xe (1ppb, 100ppt) の質量スペクトル

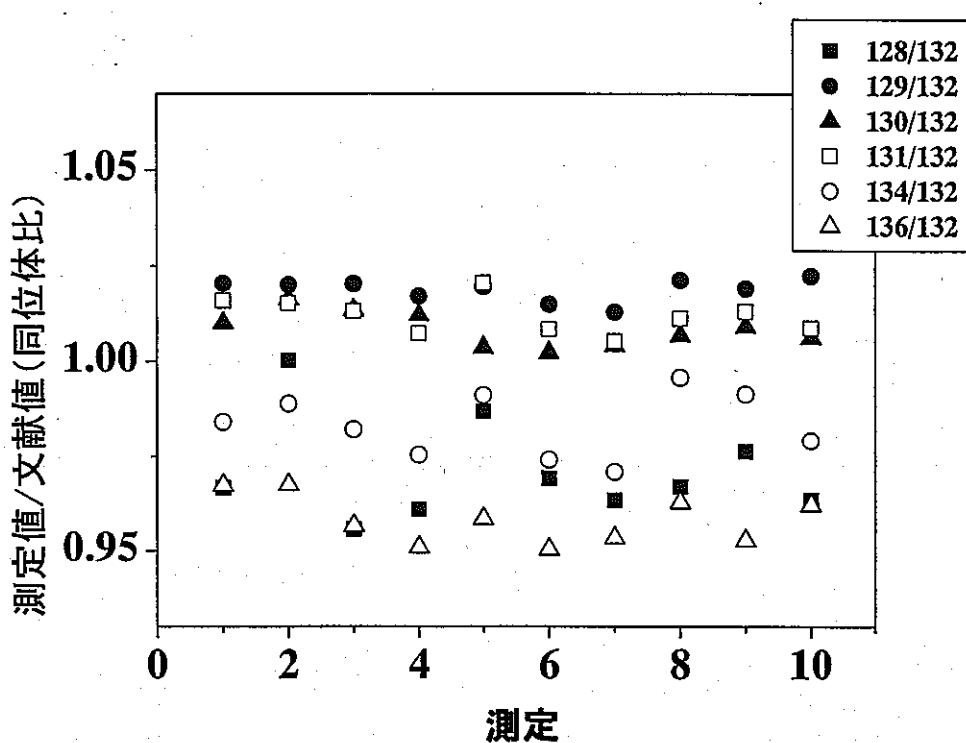


図 3-5 Xe の同位体比測定誤差

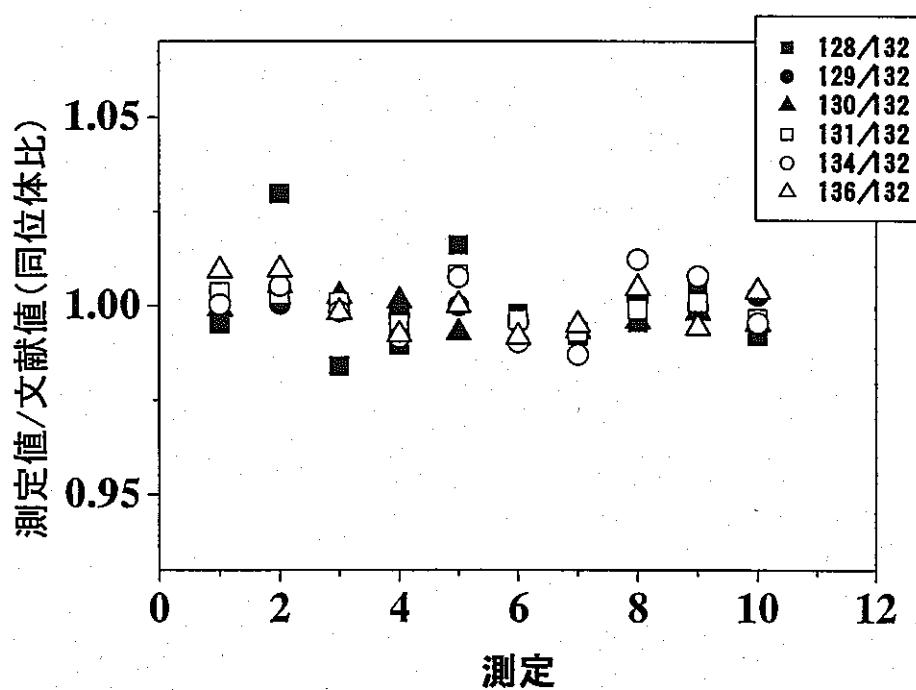


図 3-6 補正後の Xe の同位体比測定誤差

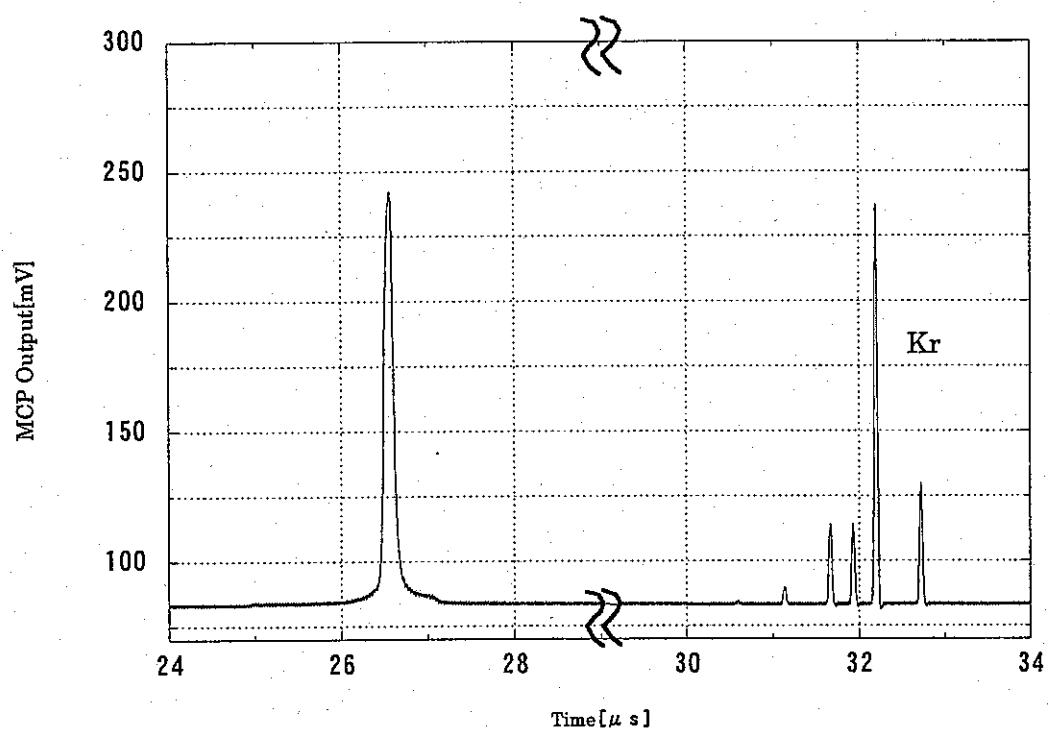


図 3-7 Kr (10ppm) の質量スペクトル

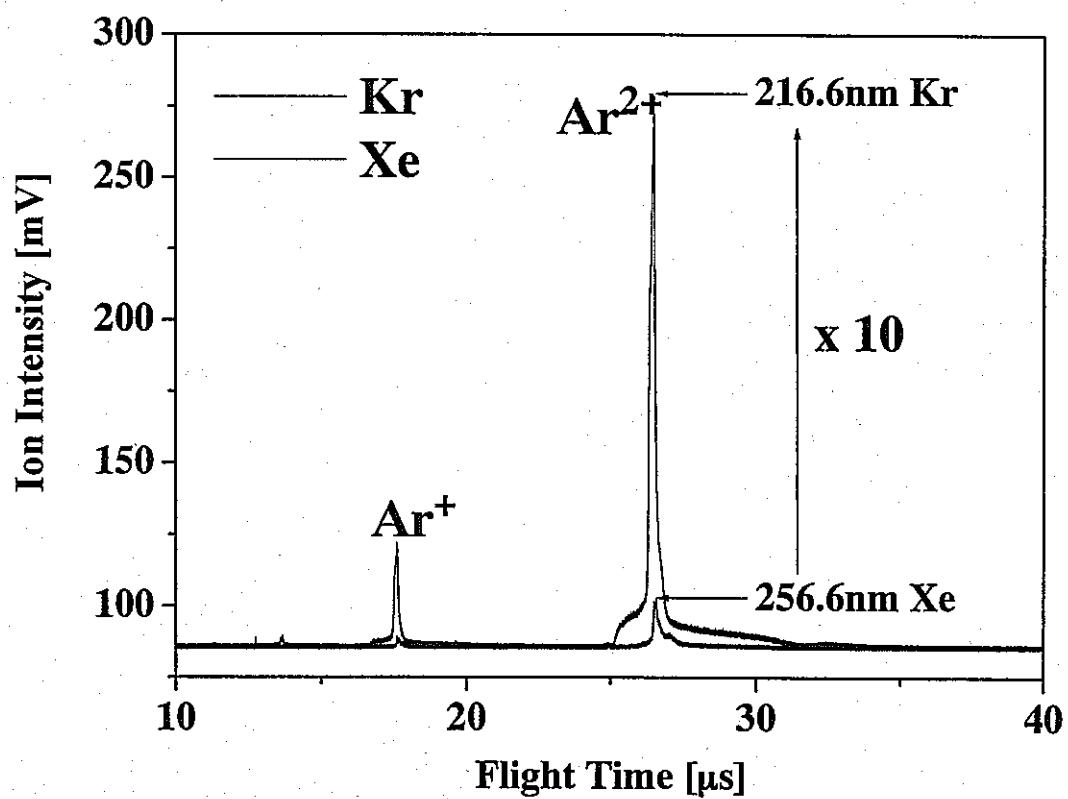


図 3-8 非共鳴 Ar イオン化ピークの強度比較

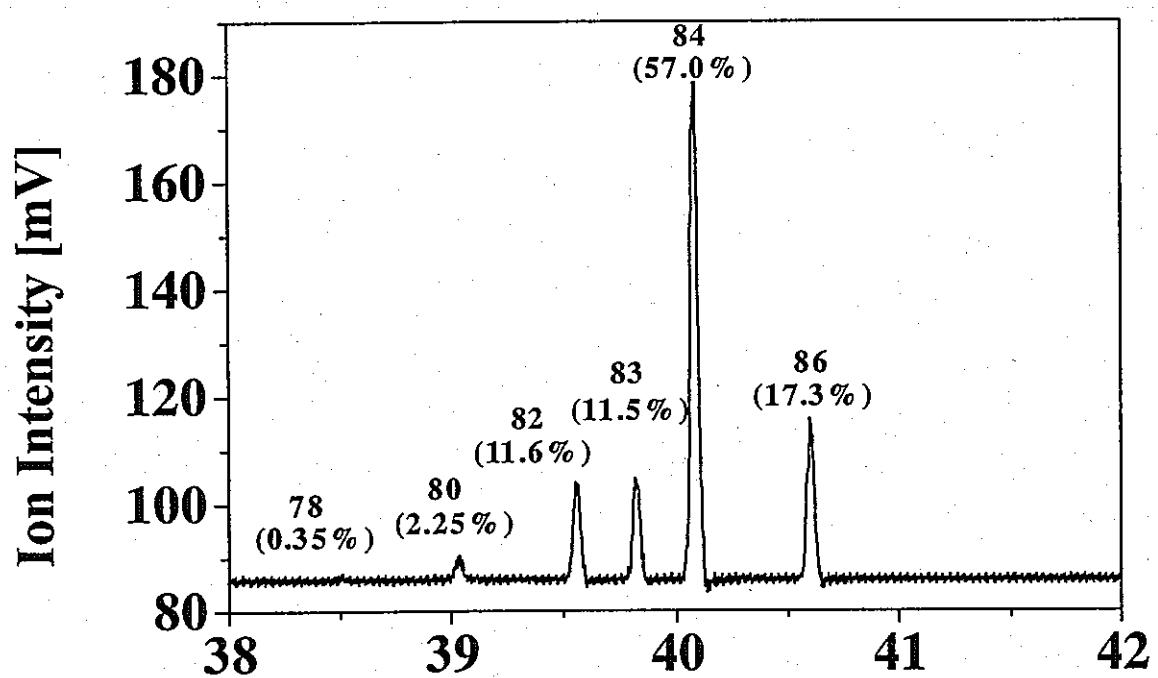


図 3-9 Kr (10 ppm) の質量スペクトル

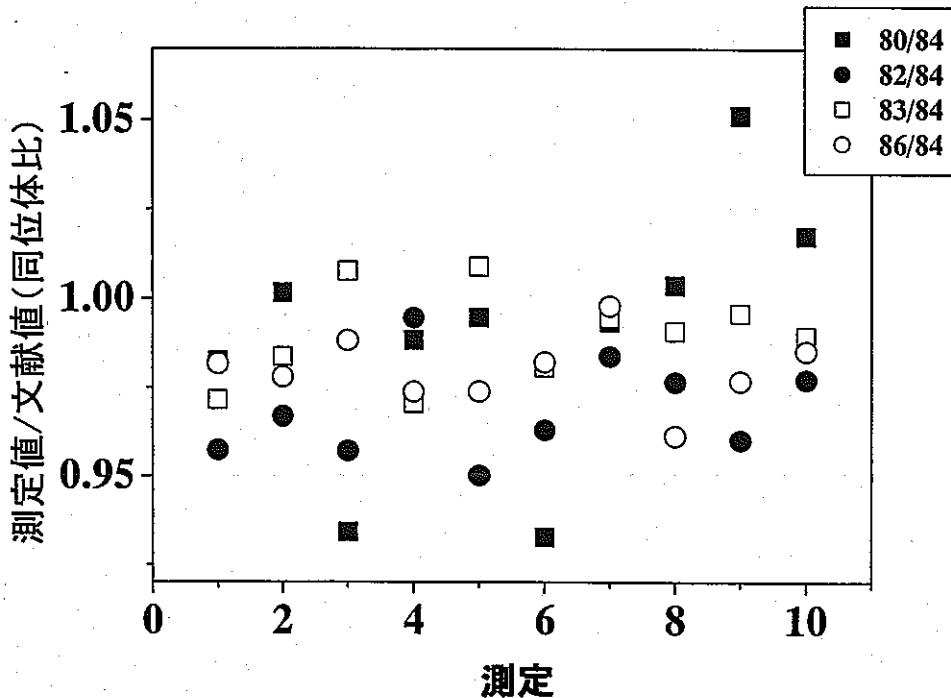


図 3-10 Kr の同位体比測定誤差

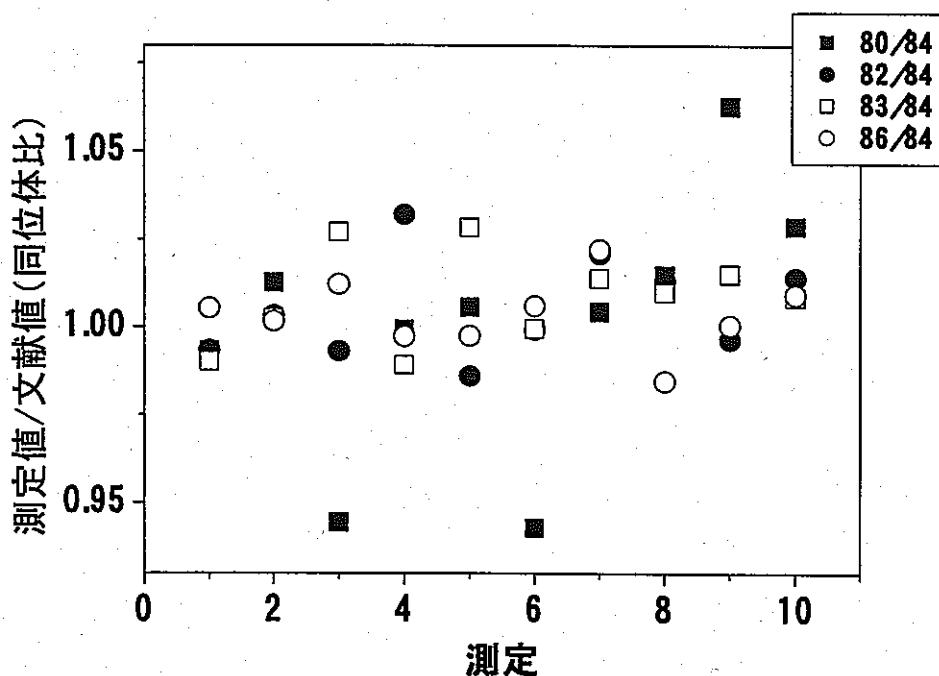


図 3-11 補正後の Kr の同位体比測定誤差

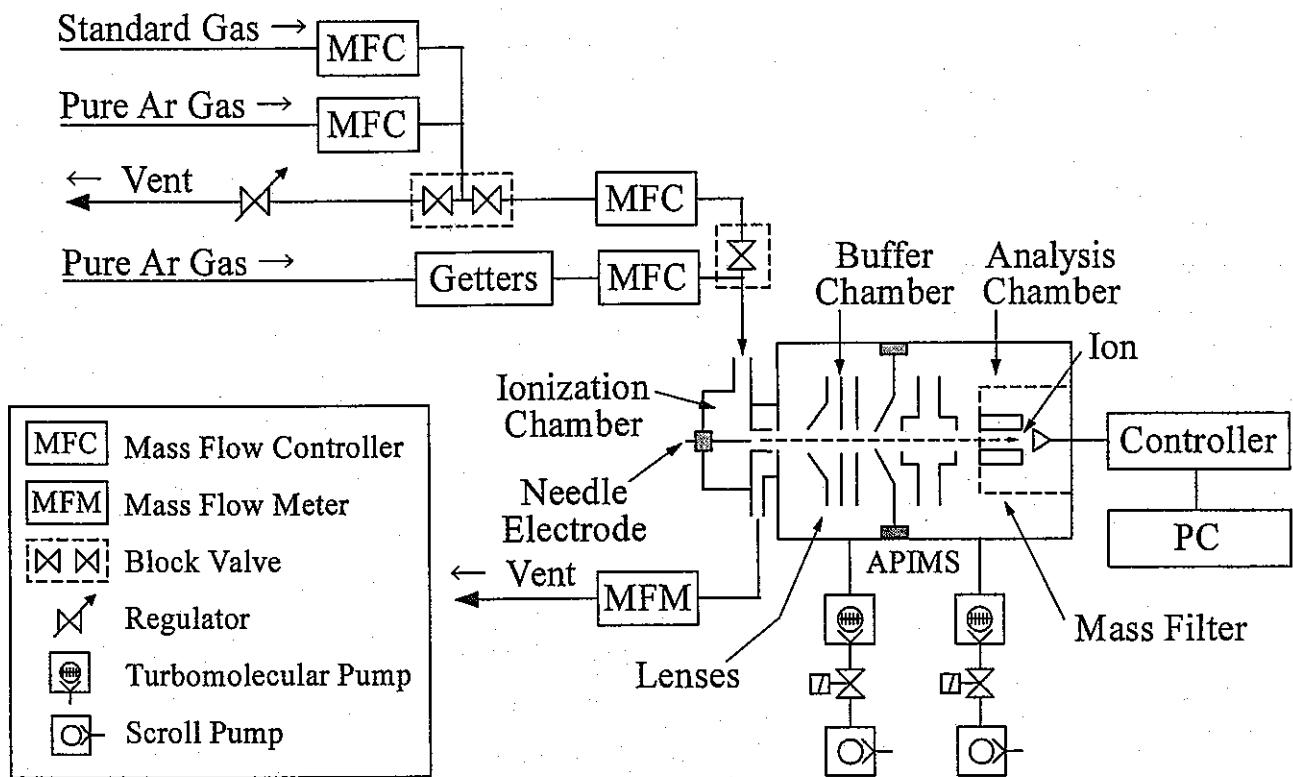


図 3-12 感度補正用 API-MS

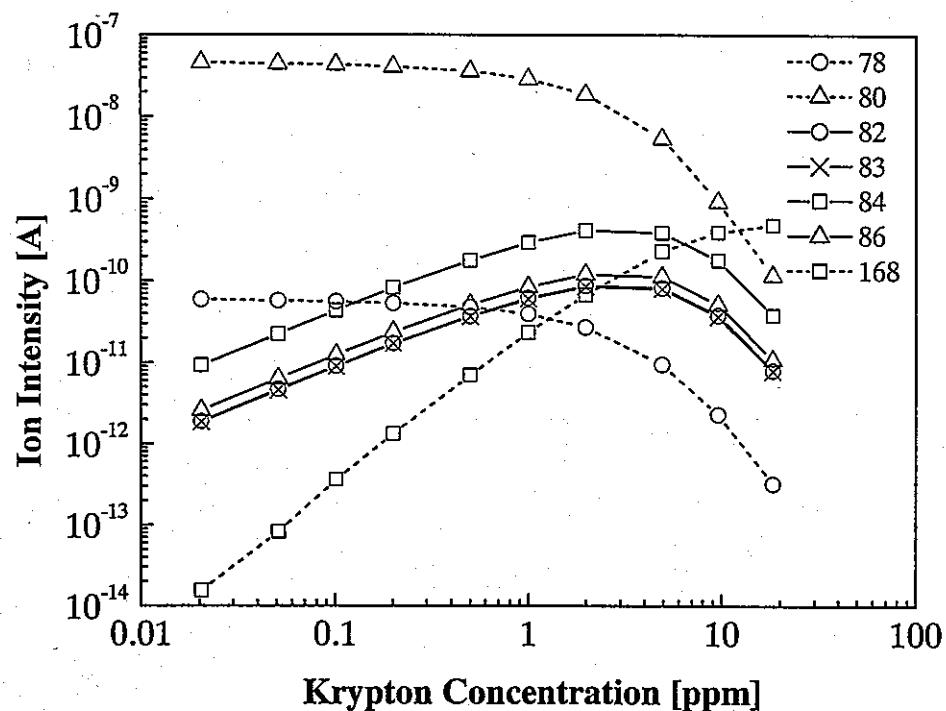


図 3-13 Kr の検量線

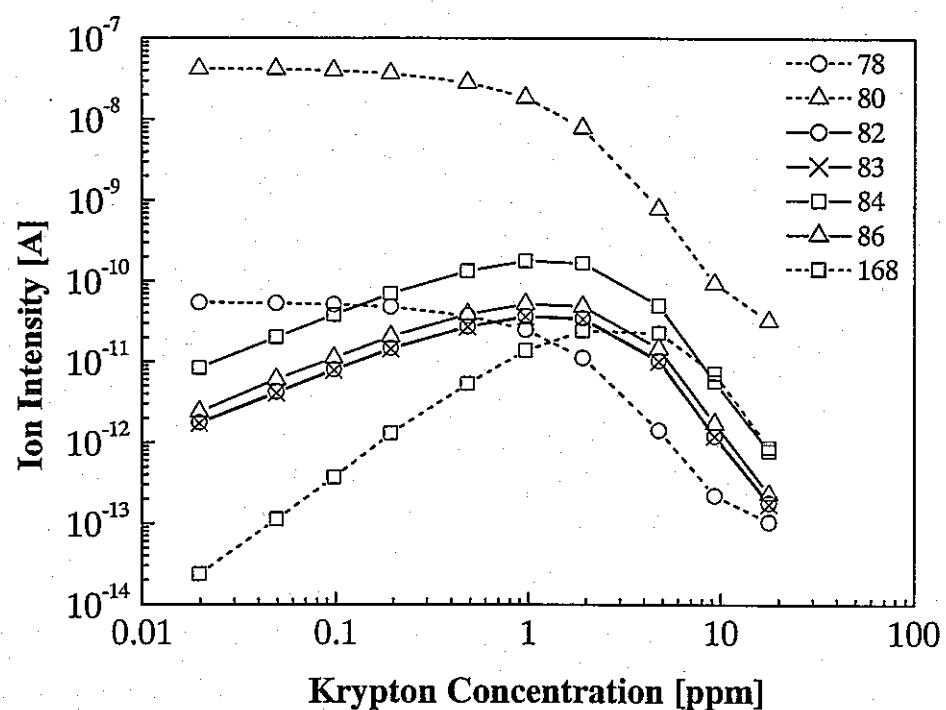


図 3-14 Xe 共存時の Kr の検量線

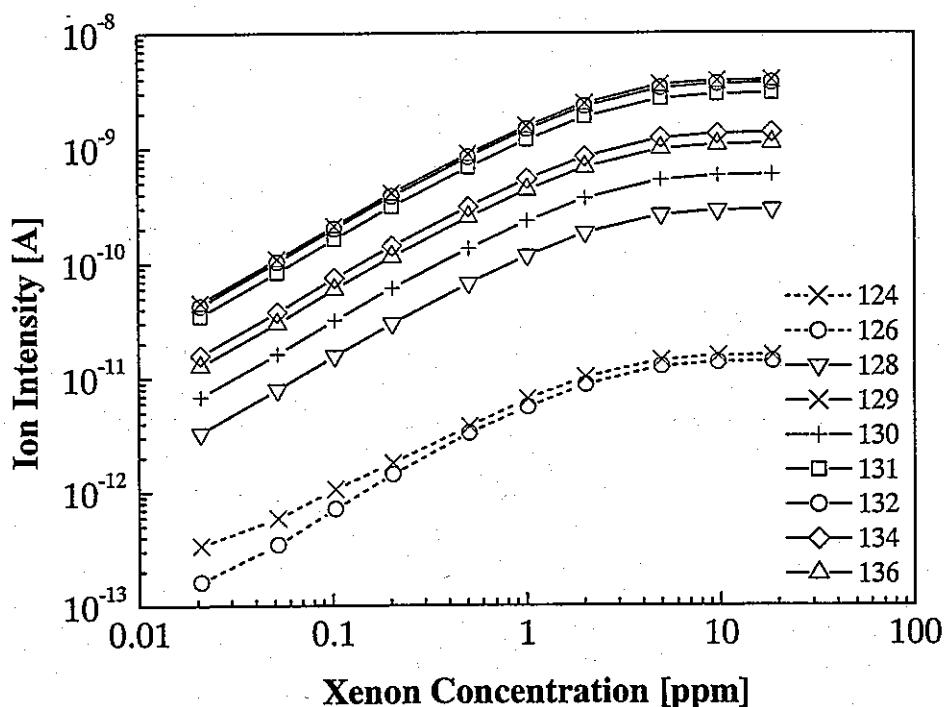


図 3-15 Xe の検量線

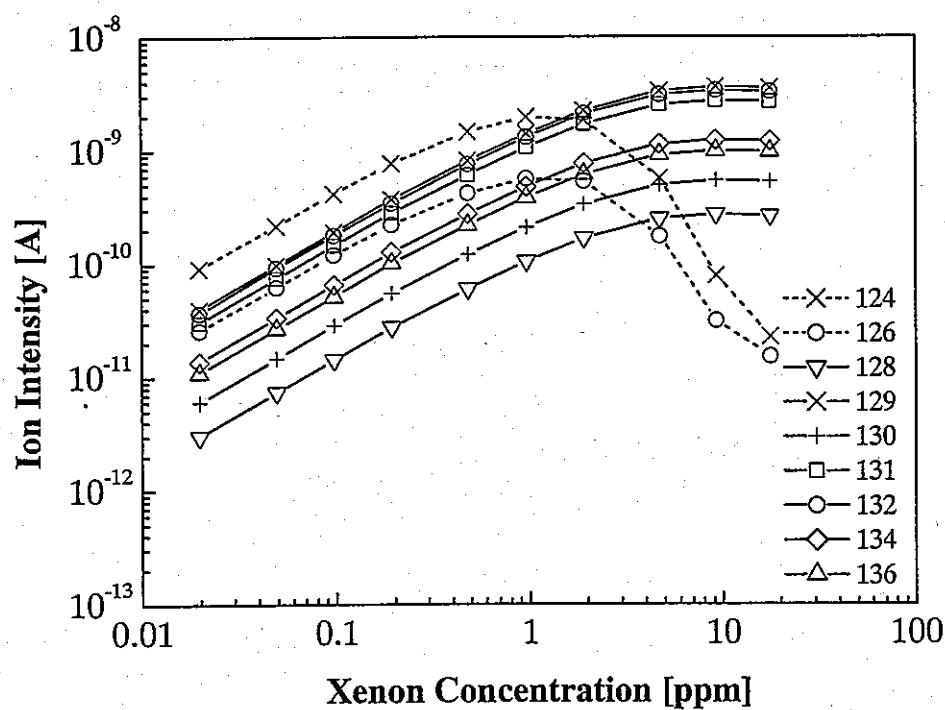


図 3-16 Kr 共存時の Xe の検量線

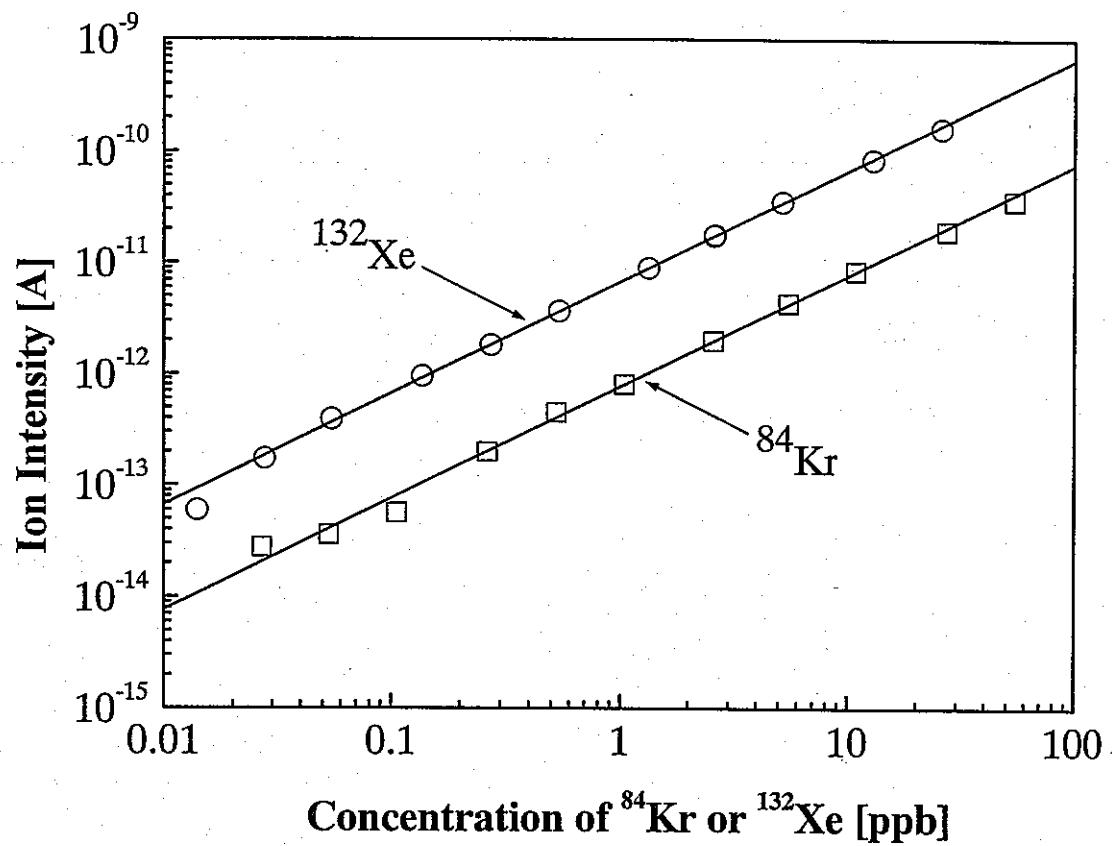


図 3-17 ^{84}Kr と ^{132}Xe の検量線

4. 結言

本研究では、高速実験炉「常陽」を対象にしたレーザ法 FFDL システムの構築を行った。まず、レーザ共鳴イオン化質量分析法を構成する各要素技術ごとに最新の技術動向をサーベイし、システムの基本設計を行った。その際、レーザ共鳴イオン化質量分析法を高速炉 FFDL への適用する上での問題点について設計レベルでの解決をはかった他、システム全体の信頼性を高めるため OPO、APIMS 等の新技術を導入した。さらに、各コンポーネント毎に立ち上げ調整を行った後、「常陽」用レーザ法 FFDL システムを組み上げ、実機への適用性評価を含む性能実証試験を実施した。

今後、「常陽」にて燃料破損模擬試験を行い、実機高速炉プラントにおける本システムの性能を実証することを予定している。また、原子炉材料開発のための照射試験で用いられているタグガス封入タイプの試料カプセルの破断検出に本装置を適用する計画もあり、「常陽」の照射技術の高度化への反映も期待されている。

参考文献

- [1] T. Aoyama, T. Odo and S. Suzuki, "Introduction of Nuclear Instrumentation and Radiation Measurements in Experimental Fast Reactor JOYO," PNC TN9423 98-001 (1998)
- [2] A. G. Croff, "A User's Manual for the ORIGEN2 Computer Code," ORNL/TM-7175 (1980)
- [3] 宮島 光弘、"レーザ共鳴イオン化分光法による放射線計測"、日本原子力学会誌 Vol. 32, p. 234 (1990)
- [4] 萩田利幸、井口哲夫、瓜谷章、河原林順、渡辺賢一、青山卓史、野瀬正一、"共鳴イオン化質量分析法を用いた破損燃料検出システムの開発(3)"、日本原子力学会「1999年秋の大会」 A54 (1999)
- [5] 小林孝良、秋山孝夫、溝尾 宜辰、"「もんじゅ用タグガス濃縮捕集用の開発と「常陽」における実証試験」"、動燃技報 No. 56, p. 78 (1985)
- [6] 渡辺賢一、萩田利幸、渡邊武志、河原林順、瓜谷章、井口哲夫、原野英樹、野瀬正一、"共鳴イオン化質量分析法を用いた破損燃料検出システムの開発(4)"、日本原子力学会「2000年春の年会」 L3 (2000)
- [7] 三井泰裕、"ULSI用高純度ガス中の超微量不純物分析技術"、応用物理第 56 卷第 11 号, p. 1466 (1978)
- [8] L. A. Currie, Anal. Chem. 40, p. 586 (1968)