

ナトリウム微少漏洩検出手法の開発

レーザブレークダウン分光法による検出感度評価予備試験

(研究報告書)

2003年5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村松 4 番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)

2003

2003年5月

ナトリウム微少漏洩検出手法の開発

レーザブレークダウン分光法による検出感度評価予備試験

(研究報告書)

永井 桂一^{*1)}, 大高 雅彦^{*2)}

宮越 博幸^{*1)}, 小野島 貴光^{*3)}

要 旨

レーザ誘起ブレークダウン分光法 (LIBS:Laser Induced Breakdown Spectroscopy) によるレーザナトリウム (Na) 漏洩検出システム (LLD:Laser Sodium Leak Detector) の検出感度評価に先立って、予備的な試験を実施し、評価項目及び試験条件の設定を行うとともに、評価試験計画を検討した。その結果、以下に示す知見を得た。

- (1) Na 燃焼生成エアロゾルの濃度変化による LLD 信号強度は、窒素ガス中で生成した Na ミストの場合とほぼ同等の信号強度が得られ、燃焼生成エアロゾルに対しても有効な検出特性を有していることが示された。
- (2) LLD の検出感度に影響を与えることが予測されるエアロゾルの性状、成分の変化について、その要因として考えられる条件の内、Na 燃焼雰囲気または Na 輸送雰囲気の湿分、酸素、エアロゾル輸送圧力について、それぞれ数点のデータを取得し概略評価したところ、有意な感度差は確認できなかった。今後、データ数を増やし詳細な評価を行うとともに、複数の条件が組み合わさった場合について調査する必要がある。
- (3) 予備試験結果を踏まえ、感度評価試験計画の主要な試験条件を設定した。

*¹⁾ 大洗工学センター 要素技術開発部 新技術開発試験グループ

*²⁾ 大洗工学センター 要素技術開発部 次世代機器研究グループ

*³⁾ 大洗工学センター 要素技術開発部 新技術開発試験グループ (現、管理部地域交流課)

JNC TN9400 2003-058

May, 2003

Development of sodium small leak detection technique
Preliminary experimental study on sodium aerosol detection sensitivity
using laser induced breakdown spectroscopy

Keiichi Nagai^{*1)}, Masahiko Ohtaka^{*2)}

Hiroyuki Miyakoshi^{*1)}, Takamitsu Onojima^{*3)}

Abstract

A preliminary examination was carried out for evaluation of the detection sensitivity of Laser Sodium Leak Detector (LLD) based on a principle of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Evaluation criteria and examination conditions were planned based on the results of preliminary experiments.

The main results are as follows:

- (1) Signal intensity of LLD was obtained with parameter of sodium concentration in combustion aerosols. The signal intensity in the combustion aerosols was nearly equivalent to that in case of sodium mist using carrier gas of nitrogen. It was shown that LLD was effective to detect sodium in the combustion aerosols.
- (2) Diameter or chemical component of sodium aerosols are one of significant factors for the detection sensitivity of LLD. Preliminary experiments were carried out with parameters of humidity, oxygen concentration, and pressure of carrier gas. The obtained experimental data of a few cases showed that influence of these parameters was limited on the detection sensitivity of LLD.
- (3) Based on the preliminary experimental results, main conditions of a sensitivity evaluation test plan were decided for LLD.

^{*1)} New Technology Development Group , Advanced Technology Development Division ,
O-arai Engineering Center.

^{*2)} Innovative Component System Research Group, Advanced Technology Development
Division ,O-arai Engineering Center.

^{*3)} Community Relations Section, Administration Division ,O-arai Engineering Center.

目 次

1. はじめに	1
2. 検出感度評価予備試験	2
2.1 試験目的	2
2.2 試験体及び試験装置	2
2.3 予備試験項目及び内容	3
3. 予備試験結果及び検討	5
3.1 Na エアロゾル濃度に対する検出感度の予備評価試験	5
3.2 検出感度に影響を与える条件及びその効果の予備評価試験	6
4. 検出感度評価試験計画の検討	9
4.1 試験目標	9
4.2 試験項目及び内容	9
5. まとめ	12
5.1 感度に影響を与える因子について	12
5.2 検出感度評価試験の主要条件	13
6. 謝辞	14
7. 参考文献	15

表リスト

表 2.1 LLD 試験体各種設定値	16
表 4.1 検出感度評価試験 試験条件一覧	17

図リスト

図 2.1 LLD 試験体及び感度評価試験装置の概略構成	18
図 2.2 LLD 試験体詳細構成	19
図 2.3 感度評価試験装置系統	20
図 3.1 サンプリングガスの希釈割合と Na エアロゾル濃度との関係	21
図 3.2 Na 燃焼生成エアロゾルの濃度検出特性	22
図 3.3 Na ミストの濃度検出特性	23
図 3.4 LLD 出力信号の時系列測定データ	24
図 3.5 感度評価試験装置における湿分特性	25
図 3.6 雰囲気湿分を変化させた場合の検出特性	26
図 3.7 無酸素雰囲気で発生させた Na ミストの検出特性	27
図 3.8 吸引サンプリングによる Na エアロゾル濃度と燃焼 Na ガス流量特性	28
図 3.9 サンプリング圧力を変化させた場合の検出特性比較	29

1. はじめに

早期かつ信頼性高くナトリウム（Na）微少漏洩を検出する技術として、原子発光分析法⁽¹⁾⁽²⁾によるレーザ Na 漏洩検出システム（LLD:Laser Sodium Leak Detector）の開発を進めている。開発するレーザ Na 漏洩検出システムは、レーザ誘起ブレークダウン分光法（LIBS:Laser Induced Breakdown Spectroscopy）⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾によるもので、その原理は高出力パルスレーザ光を用いて漏洩に伴い発生するエアロゾルをプラズマ化して Na 原子を励起する。そして、励起された Na 原子が基底状態に戻るときに発する蛍光のスペクトルから Na 特有の波長光（Na の D 線：589nm）を検出することで Na 漏洩を検知する。これにより、Na のみを選択的に検出することができる所以高い S/N が得られ、早期の Na 漏洩が信頼性高く検出可能となる。また、レーザ励起ブレークダウン分光法のような原子発光分析法は、原子蛍光分析法等⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾のような他の原子スペクトル分析法に比べて感度が劣るといわれるが、原子蛍光分析法に必要なプラズマ生成用の原子化装置や波長可変レーザ等⁽⁷⁾が必要なく、構成機器数が少なくなるのでシステムの小型化や信頼性確保が図り易いと考えられる。

前報⁽⁸⁾⁽⁹⁾では、レーザブレークダウン分光法による Na 漏洩検出についての成立性判断の必要な知見を得るために、Na を燃焼させずに不活性ガス中で蒸発生成させた Na ミストを対象とした基礎的な検出特性を明らかにした。本報告は前報に続き、Na 微少漏洩事象を想定した場合の検出感度評価に先立って、評価項目及び試験条件の設定を目的として実施した予備試験とそれを踏まえた評価試験計画についてまとめたものである。

2. 検出感度評価予備試験

2.1 試験目的

レーザ Na 漏洩検出システム（以降 LLD と略す）は新たな手法の採用となるため、その原理確認のために、不活性ガス雰囲気内で蒸発させた Na ミストを LLD 検出部へ導くことによって基礎的な検出特性⁽⁸⁾⁽⁹⁾を明らかにした。原理確認に続く研究開発として漏洩の早期検知が重要となる Na 微少漏洩事象を想定した場合の LLD の検出性能（検出感度）を明らかにする必要がある。LLD の検出性は、Na 漏洩の形態（部位、量、温度、雰囲気等）、Na エアロゾルの挙動（濃度、組成等）、Na エアロゾルサンプリング系統（距離、流量等）、検出器感度など様々な条件に影響されると考えられる。このため、これらの条件における LLD の検出特性を明らかにするための感度評価試験を計画している。本予備試験は、その事前評価として、検出感度への影響や検出感度評価試験で実施すべき試験条件範囲を把握するものである。

2.2 試験体及び試験装置

LLD の予備試験に用いた試験体及び感度評価試験装置は以下の通りである。図 2.1 に LLD 試験体及び感度評価試験装置の概略構成を示す。

(1) LLD 試験体

LLD 試験体は、レーザ光源、入射光学系、分析セル（ブレークダウン室）、受光光学系、蛍光信号処理系から構成される。図 2.2 に LLD 試験体の詳細構成を示す。

レーザ光源から発射されたパルスレーザビームは、入射光学系でエネルギーと光路を調整した後にビーム径をスリットで調整しブレークダウン室内に入射されプラズマが生成される。ブレークダウン室にはサンプリングガスが導かれブレークダウンが発生する。ブレークダウン室で発生するブレークダウン後の Na 蛍光は、受光レンズで平光され、減光フィルタ（ND フィルタ:Neutral-Density Filters）で光量を絞られた後にビームスプリッタで分岐される。2 分岐された光は、Na 測定用とバックグラウンド（BG）測定用のそれぞれの干渉フィルタを通して光電変換器（PMT）に入光され、Na 蛍光強度信号と BG 信号が抽出される。蛍光信号処理系では、Na 蛍光強度信号から BG 信号を差し引くことで正味の Na 蛍光強度を求め連続記録している。また、蛍光信号処理系ではサンプリングゲート設定値（蛍光発生から計測開始までの遅延時間と蛍光計測時間）とサンプリング移動平均回数及び信号レンジを設定することにより Na 漏洩検出に必要な信号を抽出している。表 2.1 に LLD 試験体の各種設定値を示す。

①レーザ光源 : 半導体励起 YAG レーザ（波長 1064nm、パルス幅 10ns、パルスエネルギー最大約 25mJ/Pulse、パルス射出周期 10Hz）

- ②入射光学系 : 全反射ミラー、凹レンズ($f = -50\text{mm}$)、凸レンズ($f = +100\text{mm}$,
 $+25\text{mm}$)
- ③分析セル : 四角柱状ガラス ($10\text{mm} \times 10\text{mm}$)
- ④受光光学系 : 集光レンズ、ND フィルタ (10%透過)、ビームスプリッタ (分光)、干渉フィルタ (Na 測定用 $589.2 \pm 0.5\text{nm}$ 、BG 測定用 $590.7 \pm 0.5\text{nm}$)、光電変換器 PMT (Na 測定用、BG 測定用)

(2) 感度評価試験装置

感度評価試験装置は、Na を加熱溶融し、酸素と反応させることで Na 燃焼 (Na エアロゾル生成) を起こさせる燃焼設備、燃焼容器内にガスを供給するためのガス供給設備、燃焼時の Na エアロゾル濃度を測定するためのサンプリング設備、燃焼容器の予熱温度やガス流量をコントロールする制御設備等から構成される。図 2.3 に感度評価試験装置の系統を示す。

- ①燃焼設備 : 燃焼 Na 量 最高 5 g
Na 昇温温度 最大 600°C
- ②ガス供給設備 : 供給ガス Ar, N₂, N₂O₂, CO₂
供給流量 0~Max.20l/min
湿分発生装置
- ③サンプリング設備 : エアロゾル濃度測定フィルタ (アセチルセルロース、 $0.8\mu\text{m}$)
エアロゾル減衰容器
- ④制御設備 : ヒータ制御盤、記録計、他

2.3 予備試験項目及び内容

以下の項目について予備試験を実施し、検出感度への影響や検出感度評価試験で実施すべき試験条件範囲を把握する。

(1) Na エアロゾル濃度に対する検出感度の予備評価

Na 燃焼生成エアロゾルの濃度変化による LLD 信号強度への影響を把握するために、従来実施した Na を燃焼させずに窒素ガス中で蒸発生成した Na ミストを用いた場合の試験結果をリファレンスとし、それと同じ条件で以降の試験を実施する。

Na 燃焼生成エアロゾルの濃度は、従来実施した Na ミストを用いた試験と同じ濃度 $10^{-11} \sim 10^{-8}\text{g/cm}^3$ の範囲を目安とする。Na は、大気に近い状態を模擬するために窒素と酸素の組成比を 4 対 1 とした混合ガス中で燃焼させる。LLD へのエアロゾルの輸送についても、Na ミストを用いた試験と同じ輸送条件(ガス加圧方式により、流量は $2\text{l}/\text{min}$ 一定) とする。

(2)検出感度に影響を与える条件及びその効果の予備評価

LLD の検出感度（応答特性、信号識別性、検出限界）に影響を与えることが予測されるエアロゾル（Na 化合物）の性状、成分について、その変化の要因と推測される雰囲気条件（温度、湿分、酸素、炭酸ガス）、エアロゾル輸送条件（流量、圧力、距離）の内、これまでの知見からエアロゾルの性状変化が起こり易いと考えられる湿分、酸素及びエアロゾル輸送圧力について大まかな特性を把握する。

①湿分に対する検出感度特性

予備試験では、高湿分条件での検出特性を把握する。

Na 燃焼生成エアロゾル濃度及び LLD へのエアロゾルの輸送は、上記(1)の試験と同じ条件とする。

②酸素に対する検出感度特性

Na 燃焼生成エアロゾルは、有酸素雰囲気で発生する。このとき、発生したエアロゾルの成分、性状は酸素の影響を受ける。このため、無酸素雰囲気で蒸発生成した Na ミスト（Na を燃焼させていない）を用いることによって両者の検出特性を比較し、酸素の有無や酸化 Na 等が検出性に及ぼす影響を把握する。

Na ミストは、不活性ガス（窒素ガス）で置換した燃焼容器内で Na を加熱溶融して発生させる。Na 濃度及び LLD への Na ミストの輸送は、上記(1)の試験と同じ条件とする。

③エアロゾル輸送圧力の予備評価

Na 燃焼生成エアロゾルの輸送経路におけるエアロゾルの性状変化やブレーカダウンの特性に影響を及ぼす因子として考えられるサンプリングガス圧力について影響を把握する。

サンプリングガス圧力は、LLD の下流側から吸引ポンプによって Na 燃焼生成エアロゾルを含んだサンプリングガスを吸引し、系統内を負圧（約 -2~-5KPa）とする。Na 濃度及び LLD へのサンプリングガスの輸送量は上記(1)の試験と同じ条件とする。

3. 予備試験結果及び検討

3.1 Na エアロゾル濃度に対する検出感度の予備評価試験

Na 燃焼生成エアロゾルによる Na 濃度と LLD 信号強度の関係を調べるために、これまでに実施した Na を燃焼させずに窒素ガス中で蒸発生成した Na ミストを用いた場合の試験結果をリファレンスとして、それと同じ条件で一連の試験を実施した。

(1) Na エアロゾル濃度設定のための試験装置条件の検討

窒素 80%、酸素 20% の混合ガス中で約 0.2 g～0.5 g の Na を燃焼容器内で約 320°Cまで加熱し、自然発火させることによって Na 燃焼生成エアロゾルを発生させた。この際の Na 濃度を 10^{-11} g/cm^3 から 10^{-8} g/cm^3 にわたる範囲で変化させるために、燃焼 Na エアロゾルガスを濃度減衰容器内に導き、さらに同容器内でサンプリングガスを希釈ミキシングすることによって変化させた。図 3.1 に、サンプリングガスの希釈割合を変化させた時の Na 濃度との関係を示す。図中縦軸は、LLD 検出部のサンプリングガス流量 2ℓ/min 中に含まれる Na 燃焼生成エアロゾルの流量比率（濃度減衰容器内でミキシングされる Na 燃焼エアロゾルガスの含有流量）を示し、横軸はエアロゾル濃度測定フィルタ（アセトセルロ-ス、 $0.8 \mu\text{m}$ ）から分析した Na 濃度である。図中の直線と式は最小二乗法で近似したものである。Na 濃度はサンプリングガス中の燃焼 Na エアロゾルガスの流量比率に依存し、Na 濃度 10^{-11} g/cm^3 から 10^{-9} g/cm^3 の範囲では流量比率を概ね 5～25% に設定することによってコントロールすることができた。しかし、燃焼 Na エアロゾルの生成は、Na 燃焼速度やエアロゾル拡散挙動が一定しておらず状態が変化するので、その都度サンプリングガス流量比率の微調整が必要である。

(2) Na エアロゾル濃度と LLD 信号強度との関係

図 3.2 に、Na 燃焼生成エアロゾルの Na 濃度を変化させた時の LLD 信号強度の測定結果を示す。図中縦軸は LLD 信号強度 I を示し、横軸は Na 濃度 $C (\text{g/cm}^3)$ である。Na 濃度 C は、以下の式によって求めた。

$$C = \frac{m}{V} = \frac{m}{f \times t} \quad (3.1.1)$$

ここで、 C : Na 濃度(g/cm^3)、 m : Na エアロゾル濃度測定フィルタ（アセトセルロ-ス、 $0.8 \mu\text{m}$ ）から分析した Na 量(g)、 V : フィルタを通過した総ガス容積(cm^3)、 f : ガス流量(cm^3/sec)、 t : フィルタのサンプリング時間(sec)である。

LLD 信号強度 I は、LLD 信号処理装置から出力される光電変換信号の内、Na 蛍光強度信号から BG 信号を差し引いた正味の Na 蛍光強度信号（Counts）を用いて整理し、その Na 蛍光強度信号と BG 信号は、Na エアロゾル濃度測定フィルタのサ

ンプリング時間範囲と同じ時間内の 1 sec 毎に収録されたデータの平均値を用いた。同図において、Na 燃焼生成エアロゾルの LLD 信号強度 I は、Na 濃度 C の対数値 10^{-11} g/cm^3 から 10^{-8} g/cm^3 に対し直線性を示している。

図 3.3 は、これまでに実施した Na を燃焼させずに窒素ガス中で蒸発生成した Na ミストのリファレンスデータから求めた Na 濃度と LLD 信号強度の特性の直線と式を示したものである。⁽¹⁰⁾ この特性と図 3.2 で示した Na 燃焼生成エアロゾルを用いた LLD 信号強度の測定結果を比較すると、Na 濃度に対する LLD 信号強度の値とその傾向に若干の差異がある。LLD 信号強度の差については、光学系の光軸変化によるレーザ光の射出強度の変化が原因の一つとして考えられる。後述するように、酸素濃度をゼロとしたパラメータ試験において燃焼生成エアロゾルと同等の LLD 信号強度が得られている。Na ミストに関するリファレンスデータの直線の傾きと本試験データの特性の傾向差については、Na 燃焼生成エアロゾルの性状（化合物、粒径など）や成分の相違がブレークダウンに影響を与えることが推測される。

また、参考として、図 3.4 に Na 燃焼生成エアロゾルを用いた測定試験時の LLD 出力信号の時系列データを示す。図中縦軸は LLD 出力信号（Counts）を、横軸は計測時刻を示し、図中のトレンドグラフは、Na 蛍光検出器により Na が検出された信号（Na）及び Na 蛍光近傍のバックグランド信号（BG）とバックグランドを差し引いた正味の Na 蛍光信号（Na-BG）を示している。図中では、Na 燃焼開始から約 7 分後に Na 信号と Na-BG 信号が急激に上昇し、Na 濃度を段階的に $10^{-9} \text{ g/cm}^3 \sim 10^{-11} \text{ g/cm}^3$ に変化させた場合の時系列データを示している。これら時系列データは、蛍光信号処理装置に収録する。試験データの評価は、試験 Na 濃度毎に Na エアロゾル濃度測定フィルタによってサンプリングした時間帯（30～40 分）の Na-BG 出力信号を Counts 値とした。

3.2 検出感度に影響を与える条件及びその効果の予備評価試験

LLD の検出感度に影響を与えることが予測されるエアロゾルの性状、成分について、その変化の要因として考えられる湿分、酸素及びエアロゾル輸送圧力の影響について調査した。

(1) 湿分に対する検出感度特性

① 湿分発生装置を用いた場合の湿分特性

試験装置固有の設定条件をサーベイするために、図 2.3 の感度評価試験装置系統図に示される湿分発生装置を用いた場合の感度評価試験装置における湿分の制御特性を事前把握した。

湿分発生装置は、装置水槽内の水をガス圧でバーピングし、水分を含んだガスを燃焼容器側へ押し出すものであり、その時の湿分は、水温と気体温（燃焼容器内

温度) によって気体中の水蒸気圧の変化として現れる。試験は、水槽内の水量約 4.7 ℥、加圧ガスは圧縮空気を使用、押し出し流量は約 0.5ℓ/min 一定条件とし、この際の水温と気体温度を変化させた場合の湿分を測定した。尚、水温は恒温槽を用いて温度制御を行い、燃焼容器内温度は実験室内空調及び電気ヒータを用いて設定した。湿分の測定は、感度評価試験装置に設置している湿分計（電子式湿温度計）の絶対湿度演算出力 (g/m^3) の値を用いて湿分 (ppm) を求めた。

図 3.5 に、感度評価試験装置における湿分の測定値を示す。図中縦軸は湿分、横軸は水温である。感度評価試験装置における湿分は、約 10,000ppm から 30,000ppm の範囲で設定可能なことが明らかになった。また、最も湿分の高い 30,000ppm の状態では、水温度約 30°C、気体温度約 32°C、露点約 25°C であり、30,000ppm より大きな湿分にすることは実験室空調の温度制御限界から困難であった。

尚、試験当初は、湿分発生装置から燃焼容器に至る一部分を予熱ヒータで昇温し気体の温度を上昇させようと試みたが、目標とする温度にコントロールすることができなかった。このため、感度試験装置を設置している実験室全体の雰囲気温度を空調機により制御することで目標温度条件を満たすことができた。

② 湿分に対する Na 濃度と LLD 信号強度との関係特性

図 3.6 に、Na 燃焼生成エアロゾルの雰囲気湿分を高濃度にした場合の LLD 信号強度と Na 濃度の測定結果を示す。雰囲気湿分が高濃度の条件では、LLD 信号強度の特性は、同図中に示した湿分をほとんど加えていない低濃度（約 500ppm 以下）の時の検出特性とほぼ一致している。

また、本試験では、約 25,000ppm（気温 25°C、相対湿度 82% における絶対湿分換算値）で試験を実施した。

(2) 酸素に対する検出感度特性

図 3.7 に、無酸素雰囲気で蒸発により発生させた Na ミストの Na 濃度を変化させた時の LLD 信号強度の測定結果を示す。無酸素雰囲気中の Na ミストの LLD 信号強度は、対数値の Na 濃度に対し直線性を示し、その強度と傾向は、同図中に示した大気に近い状態を模擬した窒素と酸素の組成比を 4 対 1 とした混合ガス中（有酸素雰囲気）で発生させた Na 燃焼生成エアロゾルを用いた際の検出特性と重なり合っており、ほぼ一致している。

ここで、Na ミストを用いて試験した際の試験装置側の設定条件等について記する。Na ミストは、感度評価試験装置の燃焼容器内で約 5 g の Na を加熱溶融することによって発生させた。Na ミストは、Na 燃焼生成エアロゾルに比べ発生量が極端に小さいため、濃度減衰容器を使用せずに燃焼容器内からダイレクトに分析セルまで導く系統で輸送した。また、Na ミストの発生量は、Na の加熱温度に依存することが

分かり、Na 温度が約 280°C を境界に蒸気 Na エアロゾルの発生が活発になり、Na 温度を 280°C～300°C の範囲内にすることによって Na 濃度を 10^{-10} g/cm³ から 10^{-9} g/cm³ の範囲で可変させることができた。

(3)エアロゾル輸送圧力に対する検出感度特性

①吸引サンプリング方式の Na 濃度設定範囲と試験装置設定条件の検討

吸引サンプリング方式による Na 燃焼生成エアロゾルのサンプリングは、約 0.1 g の Na を燃焼容器内で約 320°C まで加熱し、自然発火させることによって Na 燃焼生成エアロゾルを吸引（燃焼容器内圧力約 -4KPa）した。エアロゾルの濃度は、加圧サンプリング方式の場合と同様に、Na 燃焼生成エアロゾルを濃度減衰容器に導き、同容器内でサンプリングガスを希釈ミキシングすることによって Na 濃度を変化させた。図 3.8 に、サンプリングガス中の Na 燃焼生成エアロゾルが占める流量の割合を変化させた時の Na 濃度の関係を示す。Na 濃度は、サンプリングガス中の燃焼 Na エアロゾルガスの流量比率に依存し、Na 濃度 10^{-11} g/cm³ から 10^{-9} g/cm³ の範囲では、流量比率を概ね 5～25% に設定することによってコントロールすることができた。

②サンプリングガス圧力に対する検出感度特性

図 3.9 に、Na 燃焼生成エアロゾルの輸送経路におけるサンプリング圧力を負圧（吸引サンプリング方式）にした場合の LLD 信号強度と Na 濃度の測定結果を示す。図中には、比較のためサンプリング圧力が正圧（加圧サンプリング方式）の場合の測定結果も示した。両者の LLD 信号強度は、対数値の Na 濃度に対し直線性を示している。また、負圧と正圧は同等の信号強度が得られているが、その傾向に若干の差異が観察される。

4. 検出感度評価試験計画の検討

4.1 試験目標

実際に起こりうる Na 微少漏洩事象を想定した場合の LLD の検出感度を把握するために、以下の項目について試験及び評価を実施する。

(1)Na エアロゾル濃度に対する検出感度特性

Na 燃焼生成エアロゾルを用いて、Na 濃度変化に対する検出応答特性（検出時間）、信号識別性（S/N）及び Na 濃度の検出限界を評価する。

(2)検出感度に影響を与える条件の評価

LLD の検出感度に影響を与えることが予測されるエアロゾルの性状、成分について、その変化の要因として考えられる以下の項目について調査する。

①エアロゾル雰囲気条件による検出感度特性

Na 燃焼生成エアロゾルの雰囲気条件（温度、酸素、湿分、炭酸ガス濃度等）に対する検出応答特性（検出時間）及び信号識別性（S/N）を評価する。

②エアロゾル輸送条件による検出感度特性

Na 燃焼生成エアロゾルの輸送経路における輸送条件（流量、圧力、距離）に対する燃焼 Na エアロゾルの性状変化や濃度減衰等を考慮した検出特性（検出応答特性、信号識別性等）を評価する。

4.2 試験項目及び内容

前述した予備試験結果を踏まえ、設定した検出感度評価試験項目は以下の通りである。表 4.1 に検出感度評価試験の試験条件一覧を示す。

(1)Na エアロゾル濃度に対する検出感度評価

Na 燃焼生成エアロゾルを用いた場合の Na 濃度変化に対する LLD 信号強度の関係は、予備試験の結果から対数値の Na 濃度に対し直線性であることが明らかになり、その Na 濃度においては特異点も無いことから検出感度特性の評価は、下記条件で行うことを提案する。

[試験条件]

試験 Na 濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ の範囲とし、Na 燃焼生成雰囲気及びエアロゾル輸送条件は一定とする。（酸素濃度：20vol%、湿分：約 500ppm 以下、エアロゾル輸送条件：ガス加圧方式、流量 2ℓ/min）

[評価内容]

- ・ Na 濃度と LLD 信号強度との関係特性を評価する。
- ・ Na 濃度と LLD の検出応答特性（検出時間）、信号識別性（S/N）及び Na 濃度

の検出限界を評価する。

(2) 検出感度に影響を与える条件の評価

①エアロゾル霧囲気条件による検出感度特性

これまでLLDの検出感度に比較的影響を受けやすいと予測していた高温分と低酸素の霧囲気条件については、予備試験の結果からあまり影響が無いことが示された。予備試験では、湿分と酸素をそれぞれ単独条件で変化させて評価を行ったが、実際の霧囲気は複数の条件が組み合わさった条件になることも予測される。このため、検出感度評価試験は、下記条件で行うことを提案する。

[試験条件]

試験Na濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g/cm}^3$ の範囲とし、エアロゾル輸送条件は一定とする。(エアロゾル輸送条件：ガス加圧方式、流量 2ℓ/min)

エアロゾル霧囲気は、Naを一定条件で燃焼させた後に、下記(a)～(d)の条件を単独及び組み合せて試験する。

(a)酸素濃度

酸素濃度を0, 2, 20vol%とした場合のLLD信号強度データを取得する。

(b)サンプリングガス温度

霧囲気温度が約24°C(室温)から60°Cとした場合のLLD信号強度データを取得する。

(c)湿分

湿分(絶対湿度)を0ppmから30,000ppmとした場合のLLD信号強度データを取得する。

(d)炭酸ガス濃度

炭酸ガス濃度を0.2vol%(通常霧囲気の2倍)とした場合のLLD信号強度データを取得する。

[評価内容]

酸素、温度、湿分、炭酸ガスの霧囲気条件を変化させた場合のNa濃度とLLDの検出応答特性(検出時間)、信号識別性(S/N)及びNa濃度の検出限界を整理し、Naエアロゾル霧囲気の影響を評価する。

②エアロゾル輸送条件による検出感度特性

予備試験では、Na燃焼生成エアロゾルの輸送経路におけるサンプリングガス圧力が負圧の場合、LLD信号強度は、対数値のNa濃度に対し直線性を示し、正圧の場合と同等の信号強度が得られたが、その傾向に若干の差異が観察された。このため、検出感度評価試験では、さらに広範囲なサンプリング圧力に対する検出特性を把握すると共に、サンプリング流量やサンプリング距離の変化によるエア

ロゾルの性状・成分の変化に対する検出特性を把握するために、下記条件で試験することを提案する。

[試験条件]

試験 Na 濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g/cm}^3$ の範囲とし、Na 燃焼生成雰囲気は一定とする。(酸素濃度：20vol%、湿分：約 500ppm 以下)

エアロゾル輸送条件は、下記(a)～(c)の条件を単独及び組み合せて試験する。

(a)サンプリング流量

Na エアロゾルを LLD の分析セルへ導くサンプリングガス流量を 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 l/min とした場合の LLD 信号強度データを取得する。サンプリングガスは、ガス加圧で圧送し、ガス圧の調整によって流量をコントロールする。

(b)サンプリング圧力

LLD の分析セル内へ導かれる Na エアロゾルの圧力を約 $\pm 5 \text{KPa}$ とした場合の LLD 信号強度データを取得する。サンプリング圧力は、負圧の場合は吸引ポンプを用いた吸引方式、正圧の場合はガス加圧で圧送することによってサンプリングガス圧をコントロールする。

(c)サンプリング距離

Na エアロゾル発生部から LLD の分析セルまでのサンプリング管（一部ホース）長さを 10, 50, 100 とした場合の LLD 信号強度データを取得する。サンプリングガスは加圧で圧送し、流量は $20 \text{l}/\text{min}$ 一定条件とする。

[評価内容]

流量、圧力、距離のエアロゾル輸送条件を変化させた場合の Na 濃度と LLD の検出応答特性（検出時間）、信号識別性（S/N）及び Na 濃度の検出限界を整理し、影響を評価する。

5. まとめ

レーザ Na 漏洩検出手法の検出感度評価に先立って、予備的な試験を実施して評価項目及び試験条件の設定を行うとともに、検出感度評価試験計画を検討した。

以下に得られた知見を示す。

5.1 感度に影響を与える因子について

(1)Na エアロゾル濃度に対する検出感度の予備評価

Na 燃焼生成エアロゾルの濃度変化による LLD 信号強度への影響を把握するために、これまでに実施した Na を燃焼させずに窒素ガス中で蒸発生成した Na ミストを用いた場合の試験と同じ条件で試験を行った。この結果、Na 燃焼生成エアロゾルの LLD 信号強度は、 10^{-11} g/cm^3 から 10^{-8} g/cm^3 の対数値の Na 濃度に対し直線性を示し、試験体系とレーザ光学系の条件が異なるものの、Na ミストのリファレンスデータと同等以上の信号強度が得られ、燃焼生成エアロゾルに対しても有効な検出特性を有していることが示された。

尚、両者の LLD 信号強度と Na 濃度との特性の傾向に若干の差異が観察され、Na 燃焼生成エアロゾルの性状（化合物、粒径など）や成分の相違がブレークダウンに影響を与えることが推測された。今後それらの影響を明らかにする必要がある。

(2)検出感度に影響を与える条件及びその効果の予備評価

LLD の検出感度に影響を与えることが予測されるエアロゾルの性状、成分について、その変化の要因として考えられる湿分、酸素及びエアロゾル輸送圧力の影響について調査した。

①湿分

Na 燃焼生成エアロゾルの雰囲気湿分が高濃度（約 25,000ppm）の状態では、LLD 信号強度の傾向は湿分をほとんど加えていない低濃度状態（約 500ppm 以下）とほぼ一致しており、湿分単独では検出感度に与える影響が小さいものと予測される。また、本試験では大気を取り込んで湿分条件を設定していることから、大気中の湿分やバックグラウンドのバラツキなどの影響も懸念され、今後さらにデータ点数を増やした上で詳細な評価が必要であると考える。

②酸素

Na 燃焼生成エアロゾルの酸素の影響を把握するために、極端な条件として、無酸素雰囲気で蒸発により発生させた Na ミストを用いた場合と大気に近い状態を模擬した窒素と酸素の組成比を 4 対 1 とした混合ガス中（有酸素雰囲気）で発生させた Na 燃焼生成エアロゾルを用いた場合の LLD 信号強度を測定した。この結果、無酸素雰囲気中の Na ミストの信号強度は、対数値の Na 濃度に対し直線性を示し、有

酸素雰囲気中の Na 燃焼生成エアロゾルの信号強度とほぼ一致しており、酸素の影響による検出感度差は小さいものと予測される。今後は、酸素以外の雰囲気条件（温度、湿分、炭酸ガス）と組み合わさった場合の影響について把握する必要がある。

③エアロゾル輸送圧力

Na 燃焼生成エアロゾルの輸送経路におけるサンプリングガス圧力が負圧の場合は、LLD 信号強度は対数値の Na 濃度に対し直線性を示し、正圧の場合と同等の信号強度が得られ、エアロゾル輸送圧力は検出感度に与える影響が小さいものと予測される。

尚、両者の LLD 信号強度と Na 濃度との特性の傾向に若干の差異が観察されたことから、検出感度評価試験では、さらに広範囲（約±5Kpa）なサンプリング圧力に対する検出特性を把握すると共に、サンプリング流量やサンプリング距離の影響について把握する必要がある。

5.2 検出感度評価試験の主要条件

上記の結果を踏まえて設定した感度評価試験計画の主要条件は以下の通りである。

(1)Na エアロゾル濃度に対する検出感度評価条件

試験 Na 濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g/cm}^3$ の範囲とし、Na 燃焼生成雰囲気及びエアロゾル輸送条件は一定（酸素濃度：20vol%、湿分：約 500ppm 以下、エアロゾル輸送条件：ガス加圧方式、流量 2l/min）とする。

(2)検出感度に影響を与える評価条件

①エアロゾル雰囲気条件

試験 Na 濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g/cm}^3$ の範囲とし、エアロゾル輸送条件は一定（ガス加圧方式、流量 2l/min）とする。

エアロゾル雰囲気は、Na を一定条件で燃焼させた後に、酸素濃度、サンプリングガス温度、湿分、炭酸ガス条件を単独及び組み合せて試験する。

②エアロゾル輸送条件

試験 Na 濃度は、 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g/cm}^3$ の範囲とし、Na 燃焼生成雰囲気は一定（酸素濃度：20vol%、湿分：約 500ppm 以下）とする。

エアロゾル輸送条件は、流量、圧力、距離を単独及び組み合せて試験する。

6. 謝辞

本試験の実施及び試験データ整理等で御協力頂いた常陽産業株式会社の石川興暢氏、データ整理において御協力頂いた原子力システム株式会社の大和田康雄氏に感謝致します。

7. 参考文献

- (1)日本分析化学会編：“原子スペクトル分析（上）”，丸善，（1979）
- (2)日本分析化学会編：“原子スペクトル分析（下）”，丸善，（1979）
- (3)T.R.Loree and L.J.Radziemski, et.al.：“Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Time-Integrated Applications”, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol.1 No.3, (1981)
- (4)D.A.Cremers and L.J.Radziemski :“Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-Induced Breakdown Spectrometry”, Analytical Chemistry, vol.55 No.8, (1983)
- (5)Kay Niemax and Wolfgang Sdorra : “optical emission spectrometry and laser-induced fluorescence of laser produced sample plumes”, Applied Optics, vol.29No.33, (1990)
- (6)不破敬一郎 他：“ICP発光分析”，南江堂、(1980)
- (7)上原国男、吉川孝三 他：“レーザ励起型ナトリウム漏洩検出器の開発”，日本機械学会通常総会講演会講演論文集, vol.68 P430-432, (1991)
- (8)林田均、荒邦章：“レーザブレークダウン分光法によるナトリウムエアロゾル検出感度評価試験”，JNC TN9400 2000-020, (1999)
- (9)林田均、荒邦章：“レーザブレークダウン分光法によるナトリウムエアロゾル検出感度評価試験（II）”，JNC TN9400 2001-045, (2000)
- (10)林田均、他：“レーザ誘起ブレークダウン分光法によるナトリウムエアロゾルの検出特性（2）”，日本原子力学会 2002 年春の年会予稿集 H15, (2002)

表 2.1 LLD 試験体各種設定値

設定項目	設定値
(1)レーザ	パルス出力 約29mJ/pulse(285~295mW)
	繰り返し周波数 10Hz
	波長 1064mm
	パルス幅 4.6ns
(2)分析セル	NDフィルタ透過率 10%
	Na蛍光用干渉フィルタ 589.2±0.5nm
	BG用干渉フィルタ 190.7±0.5nm
	PMT高圧 約300mv
(3)蛍光信号処理装置	蛍光ゲート遅延時間Td 3 μS
	蛍光ゲート幅時間Tw 5 μs
	平均化処理点数 約6,000データ(0.1s周期)

表 4.1 検出感度評価試験 試験条件一覧

試験項目	Na濃度 (g/cm ³)	酸素濃度 (vol.-%)	雰囲気温度 (°C)	湿分 (ppm)	炭酸ガス濃度 (vol.-%)	サンプリング方式	サンプリング流 量 (L/min)	サンプリング 圧力 (kPa)	サンプリング 距離 (m)
(1)Naエアロゾル濃度に対する検出感度評価	1	10 ⁻⁸	20	常温 (24°C)	500以下	0.1以下	加压	2.0	正压
	2	10 ⁻⁹	~	~	~	~	~	~	~
	3	10 ⁻¹⁰	~	~	~	~	~	~	~
	4	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~
(2)検出感度に影響を与える条件の評価	1	10 ⁻⁸	0	常温 (24°C)	500以下	0.1以下	加压	2.0	正压
	~	~	2	~	~	~	~	~	~
	12	10 ⁻¹¹	20	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(1)エアロゾル雰囲気条件による検出感度特性	1	10 ⁻⁸	24	500以下	0.1以下	加压	2.0	正压	10
	~	~	30	~	~	~	~	~	~
	12	10 ⁻¹¹	55	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(2)湿分の影響	1	10 ⁻⁸	0	5000 10000 20000 30000	0.1以下	加压	2.0	正压	10
	~	~	20	~	~	~	~	~	~
	16	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(3)炭酸ガス濃度の影響	1	10 ⁻⁸	常温 (24°C)	500以下	0	加压	2.0	正压	10
	~	~	20	~	~	~	~	~	~
	8	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(4)サンプリング流量の影響	1	10 ⁻⁸	常温 (24°C)	500以下	0.2	加压	2.0	正压	10
	~	~	20	~	~	~	~	~	~
	28	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(5)サンプリング圧力の影響	10 ⁻⁸	常温 (24°C)	500以下	0.1以下	加压	1.0, 2.0, 4.0 6.0, 8.0, 10.0 20.0	正压	10	~
	~	~	20	~	~	~	~	~	~
	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
(6)サンプリング距離の影響	1	10 ⁻⁸	常温 (24°C)	500以下	0.1以下	吸引 加压	右記圧力に よる成り行き	±5	10
	~	~	20	~	~	~	~	~	~
	16	10 ⁻¹¹	~	~	~	~	~	~	~
	~	~	~	~	~	~	~	~	~

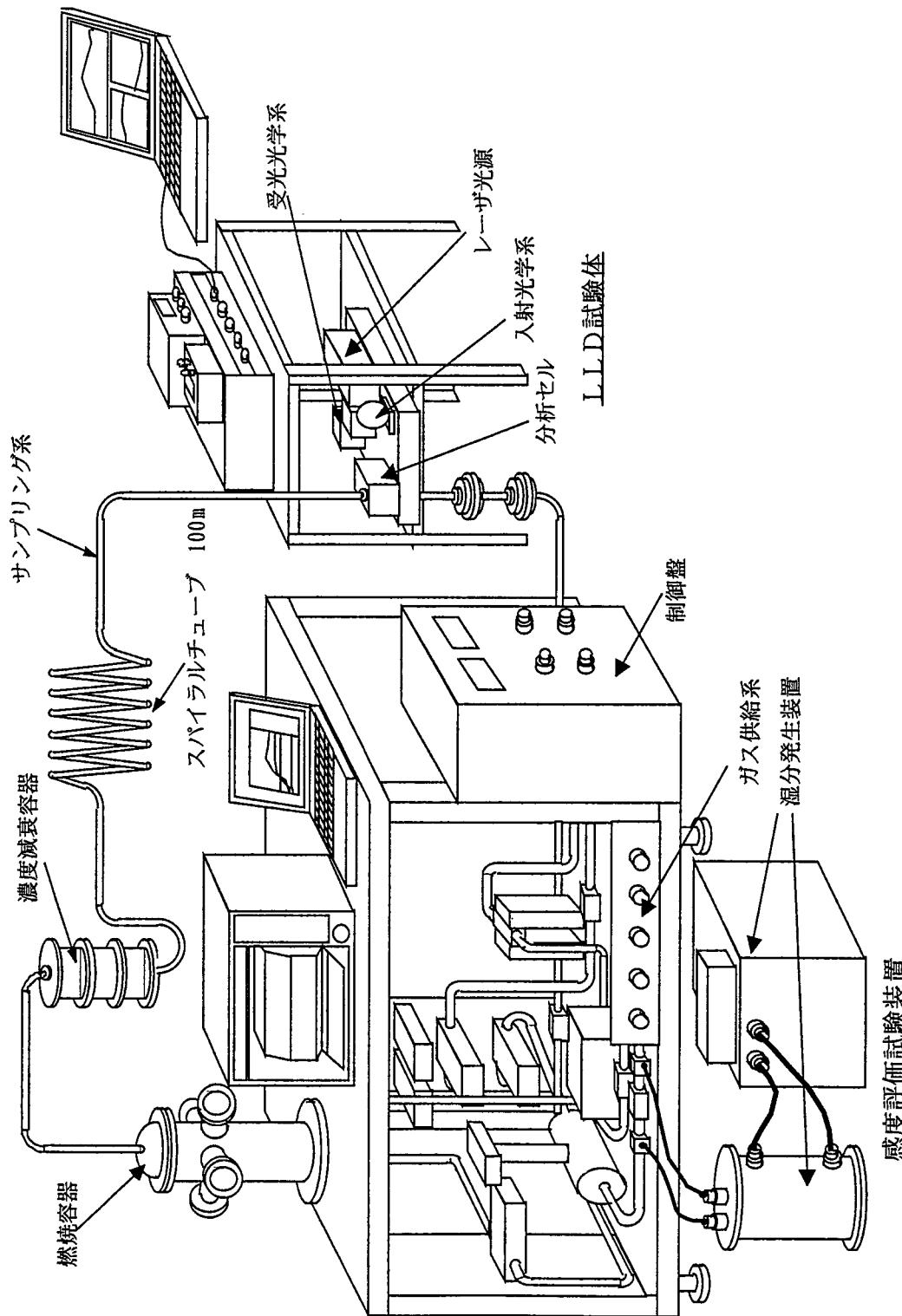
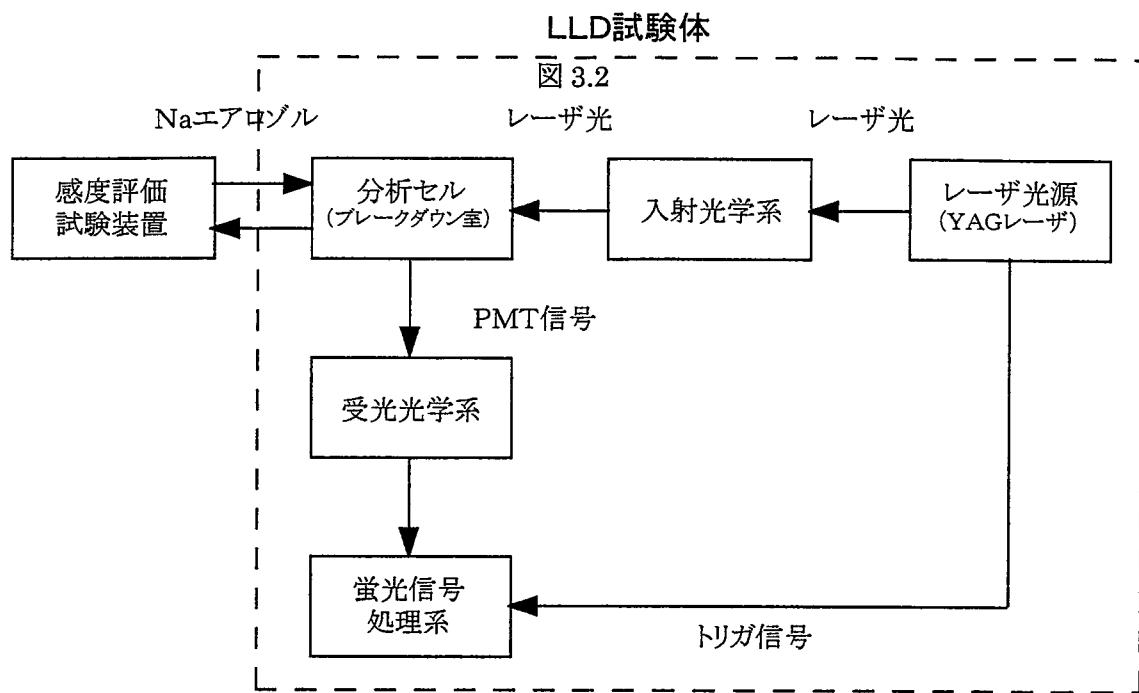
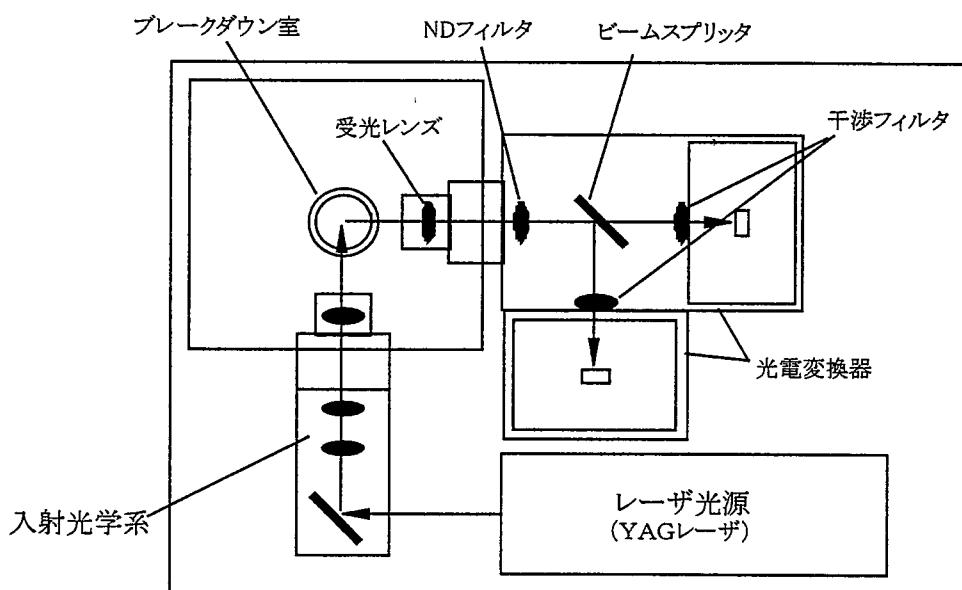


図 2.1 LLD 試験体及び感度評価試験装置の概略構成
感度評価試験装置



・LLD試験体基本構成



・LLD光学系構成

図 2.2 LLD 試験体詳細構成

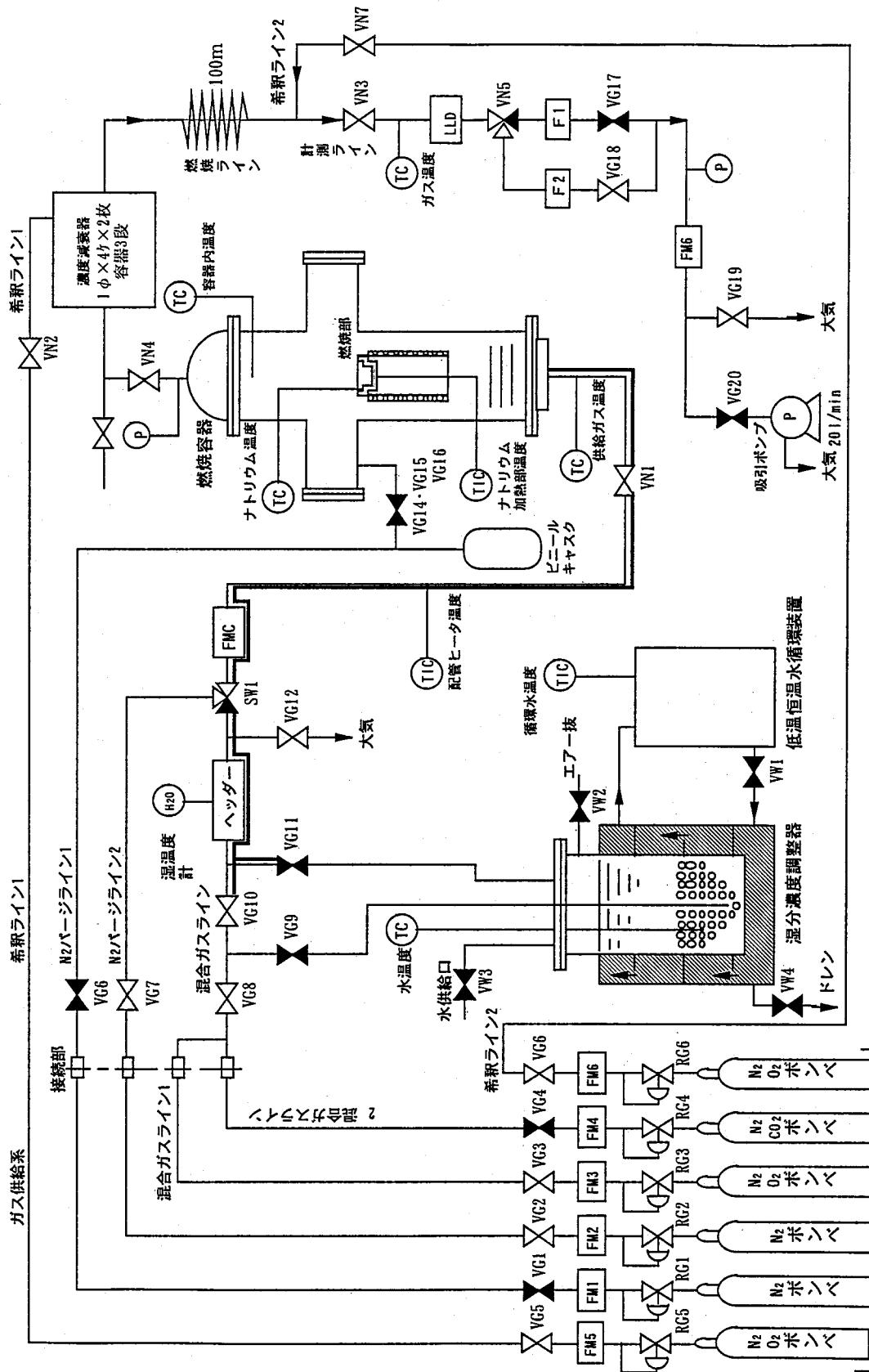


図 2.3 感度評価試験装置系統

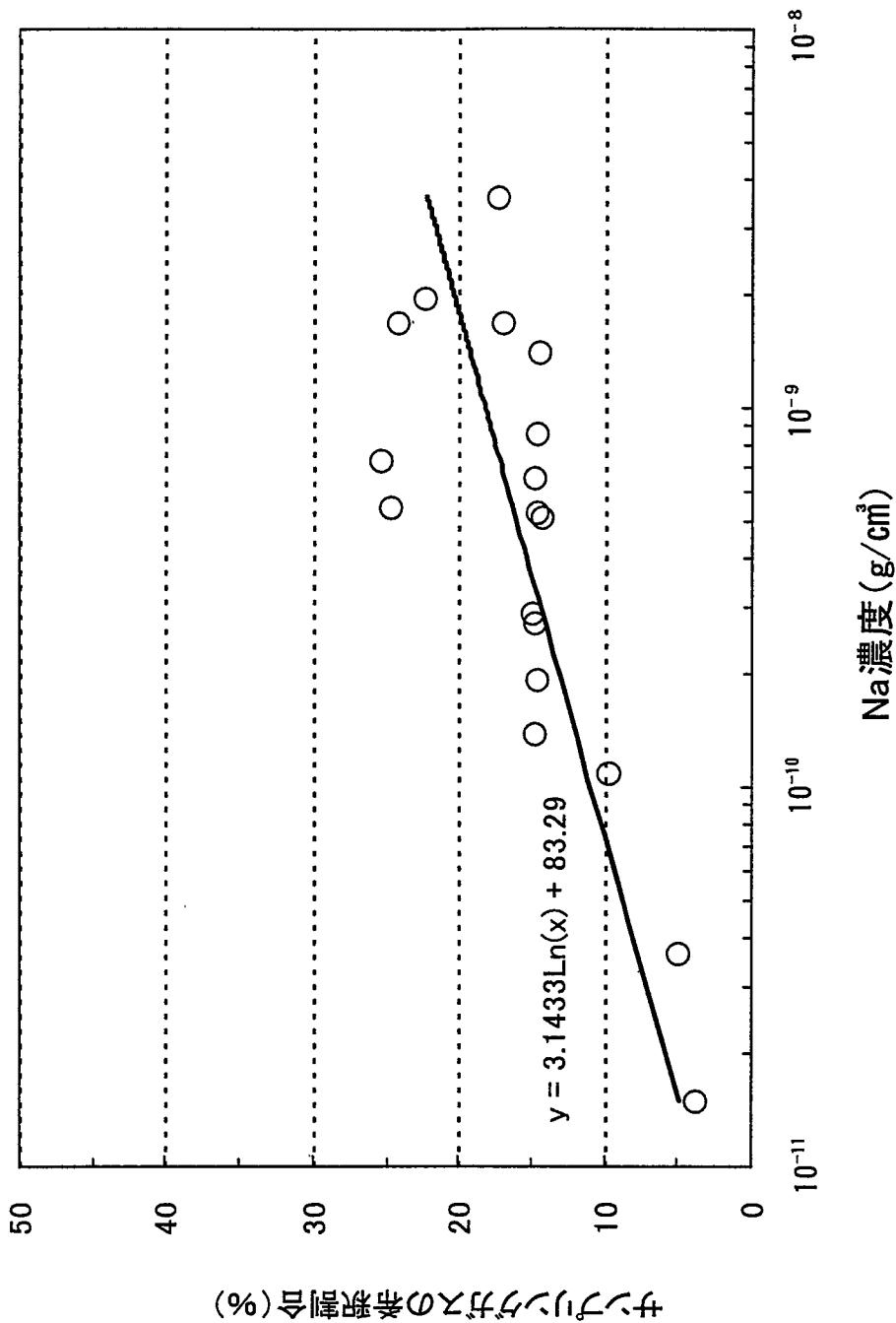
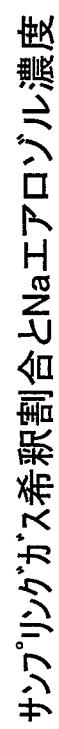


図3.1 サンプリングガスの希釈割合とNaエアロゾル濃度との関係

Na濃度とLLD信号強度の関係

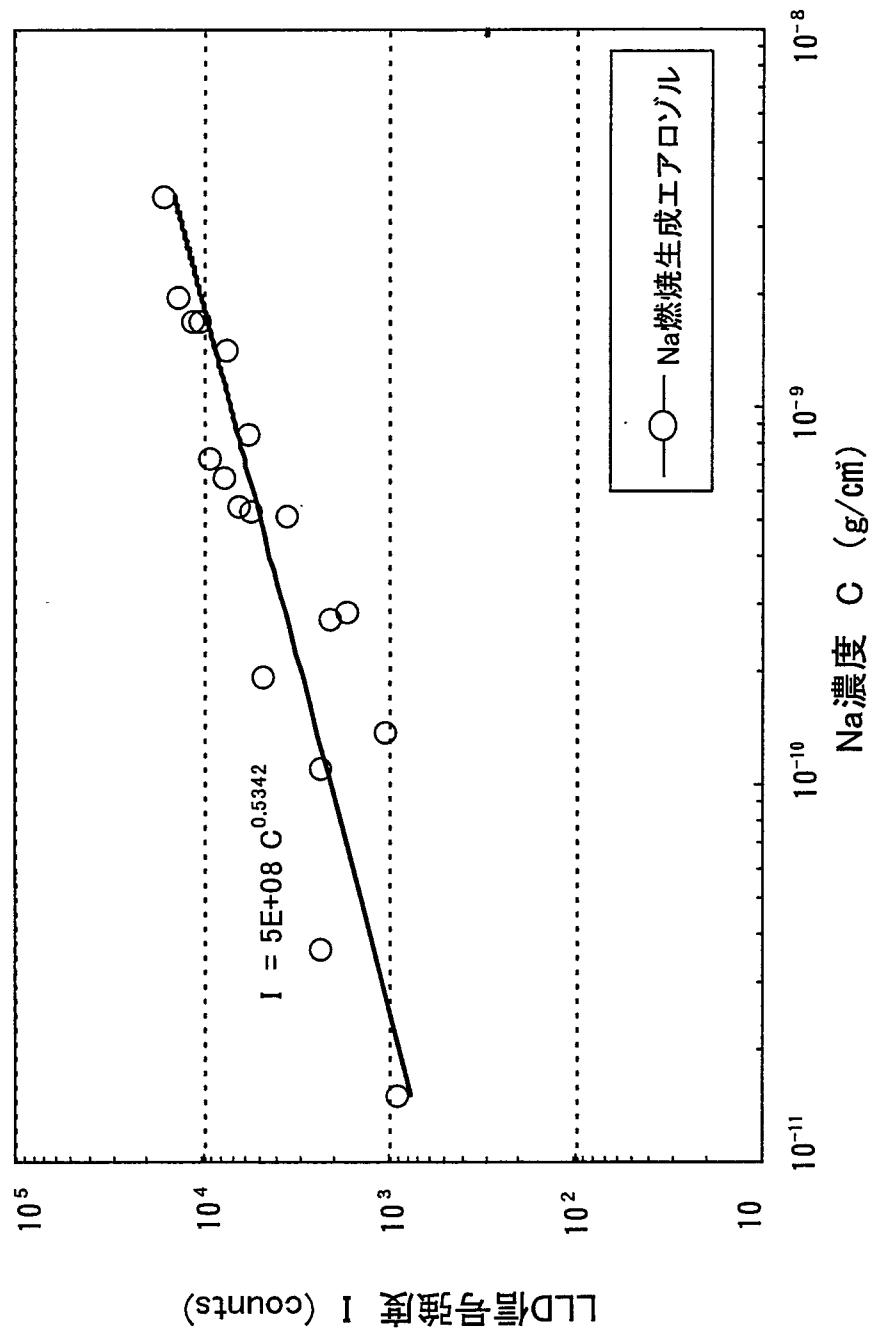


図 3.2 Na 燃焼生成エアロゾルの濃度検出特性

Na濃度とLLD信号強度の関係

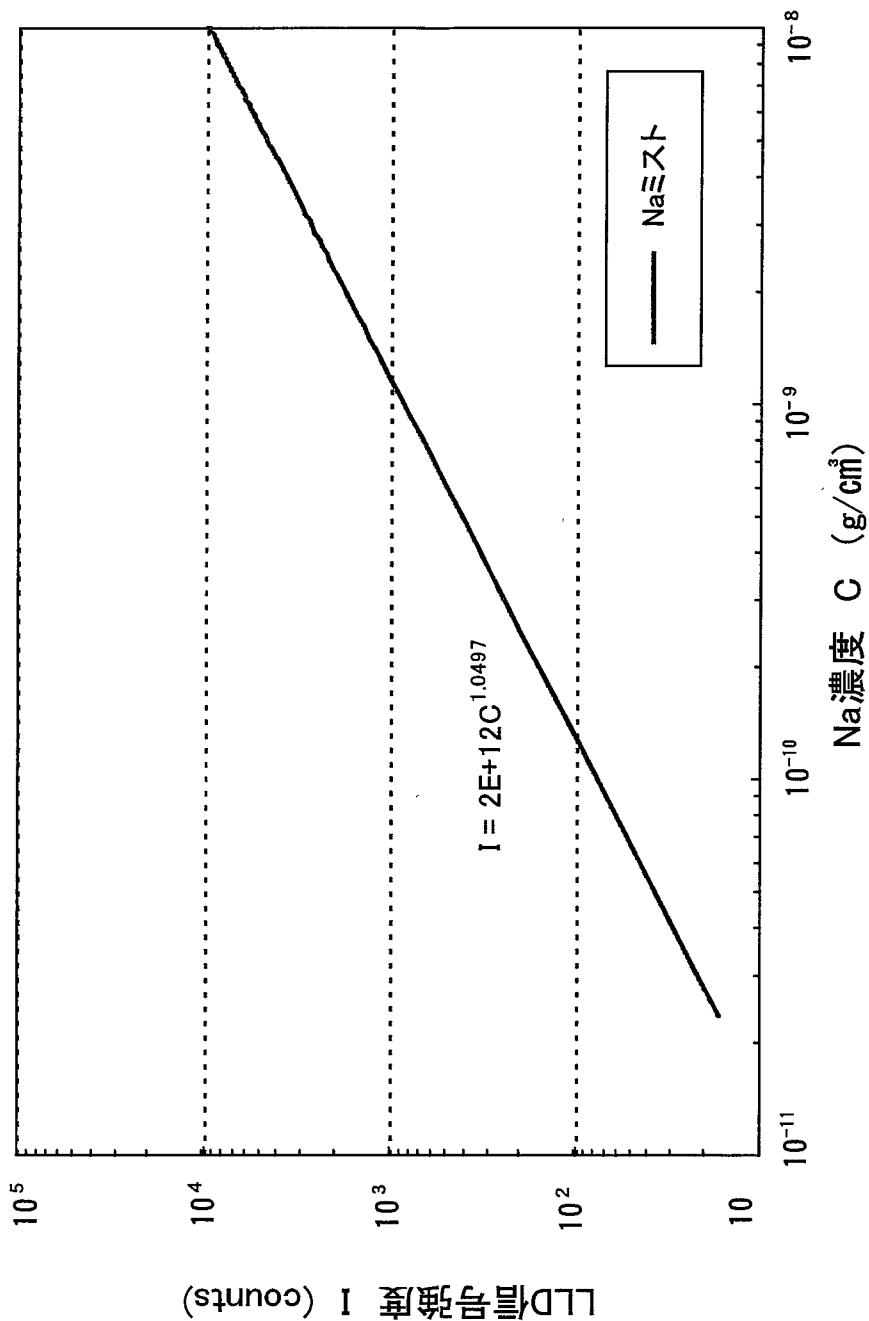


図 3.3 Naミストの濃度検出特性

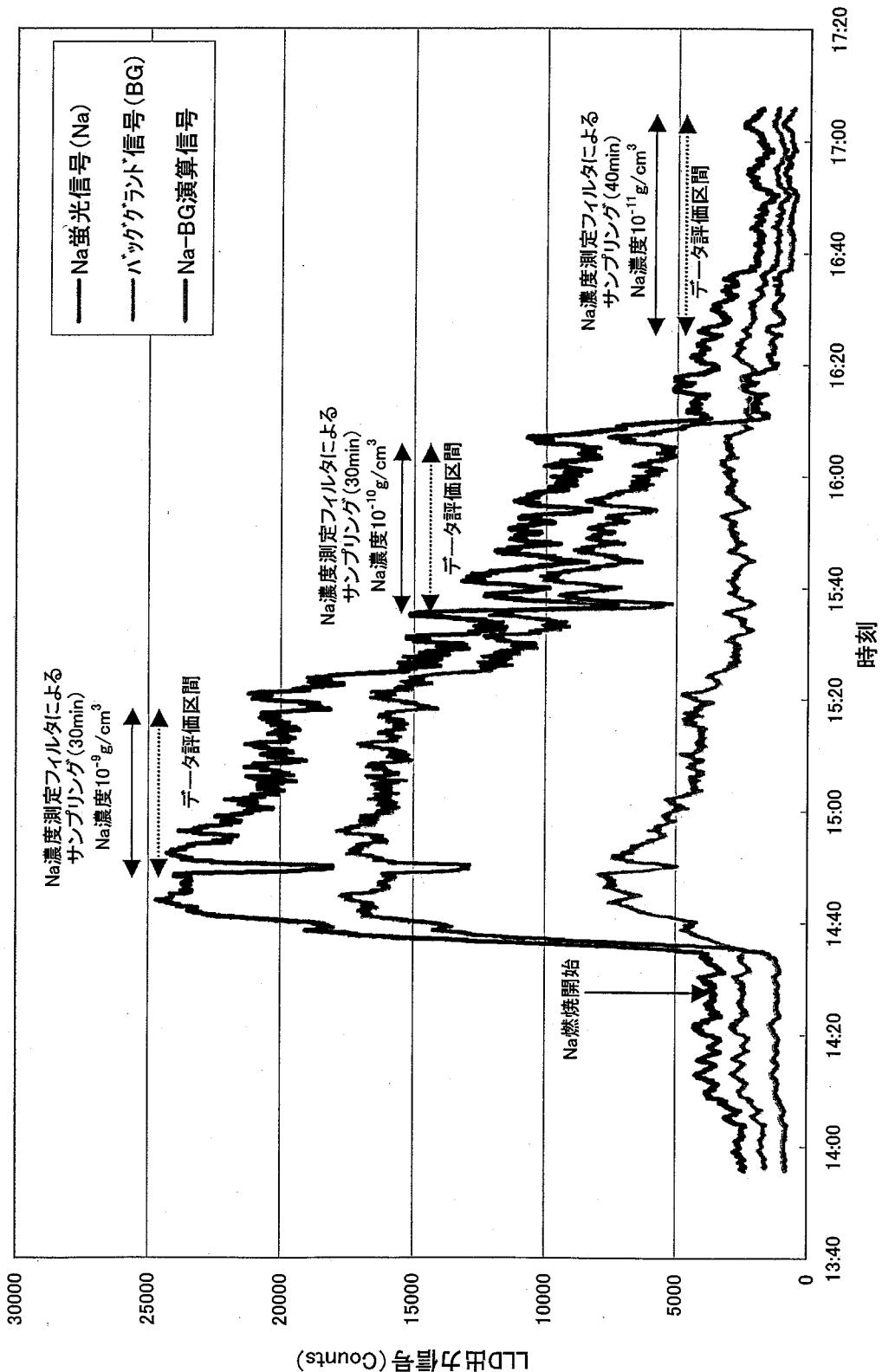


図 3.4 LLD 出力信号の時系列測定データ

湿分と水温の関係

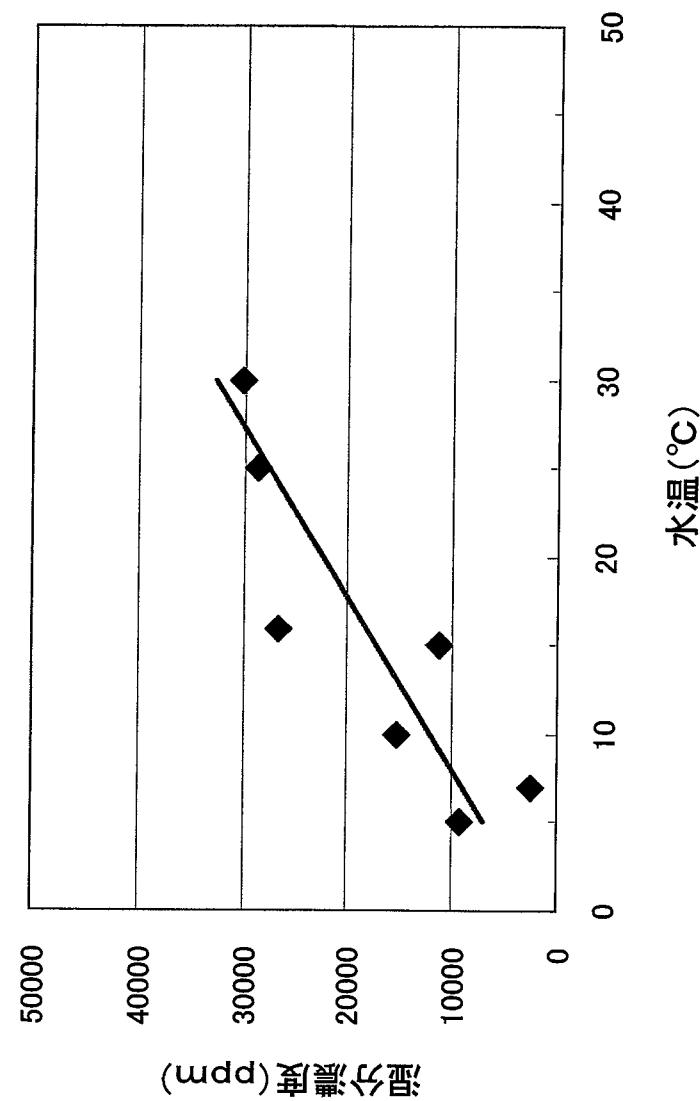


図 3.5 感度評価試験装置における湿分特性

湿分の影響

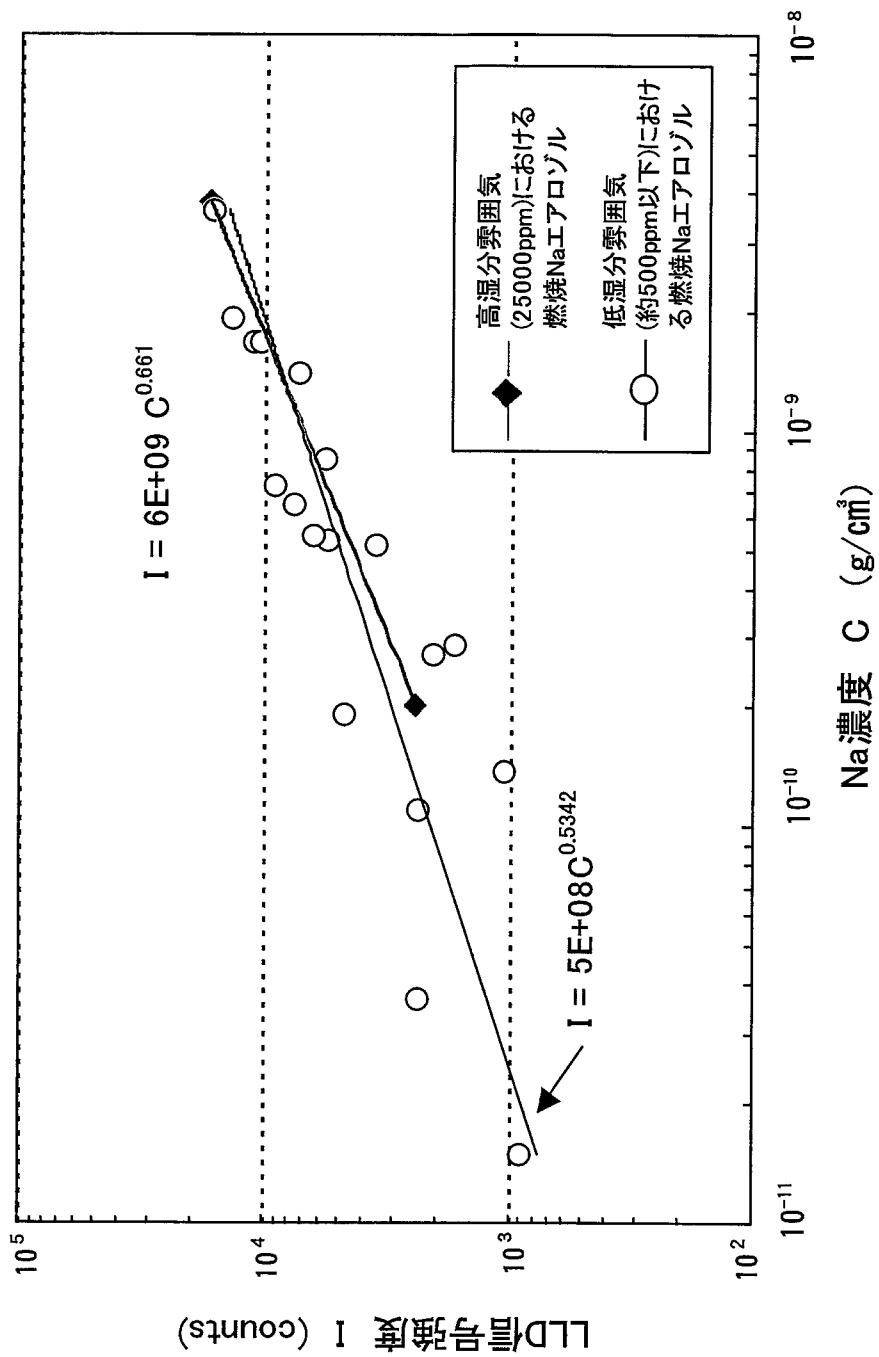


図 3.6 雰囲気湿分を変化させた場合の検出特性

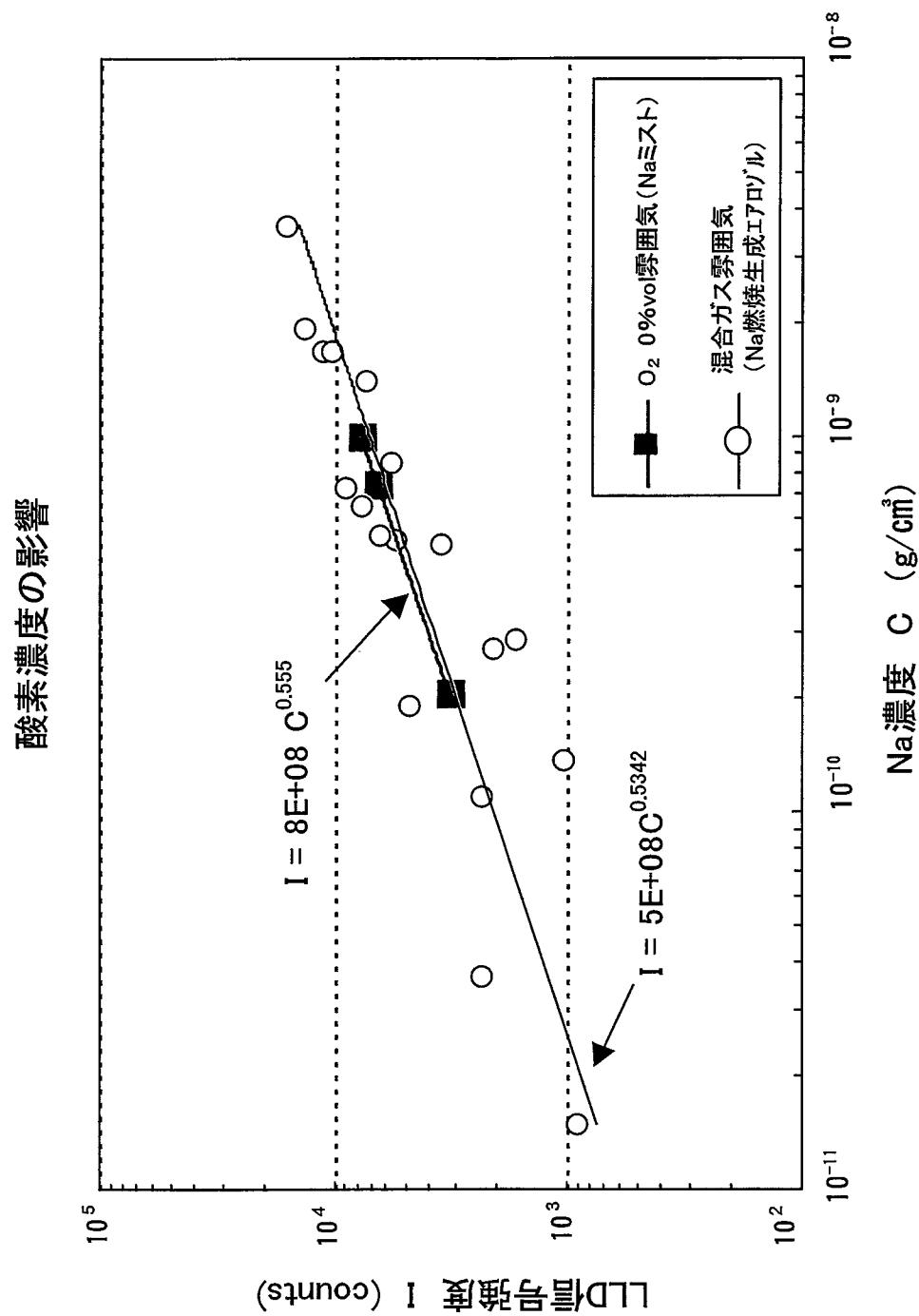


図 3.7 無酸素霧囲気で発生させた Na ミストの検出特性

吸引サンプリング方式によるNaエアロゾル濃度と燃焼Naガス流量

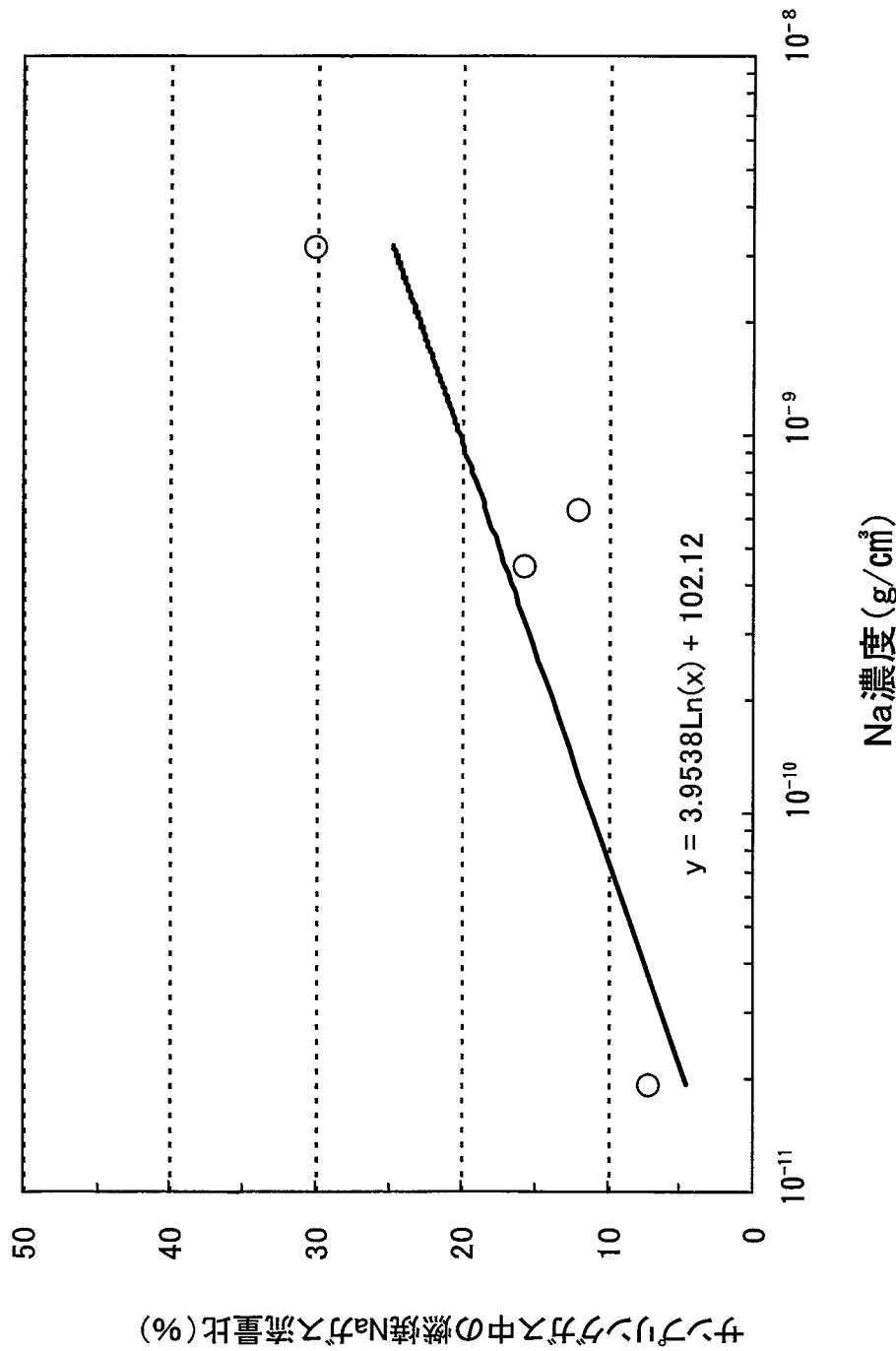


図 3.8 吸引サンプリングによるNaエアロゾル濃度と燃焼Naガス流量特性

サンプリング圧力の影響

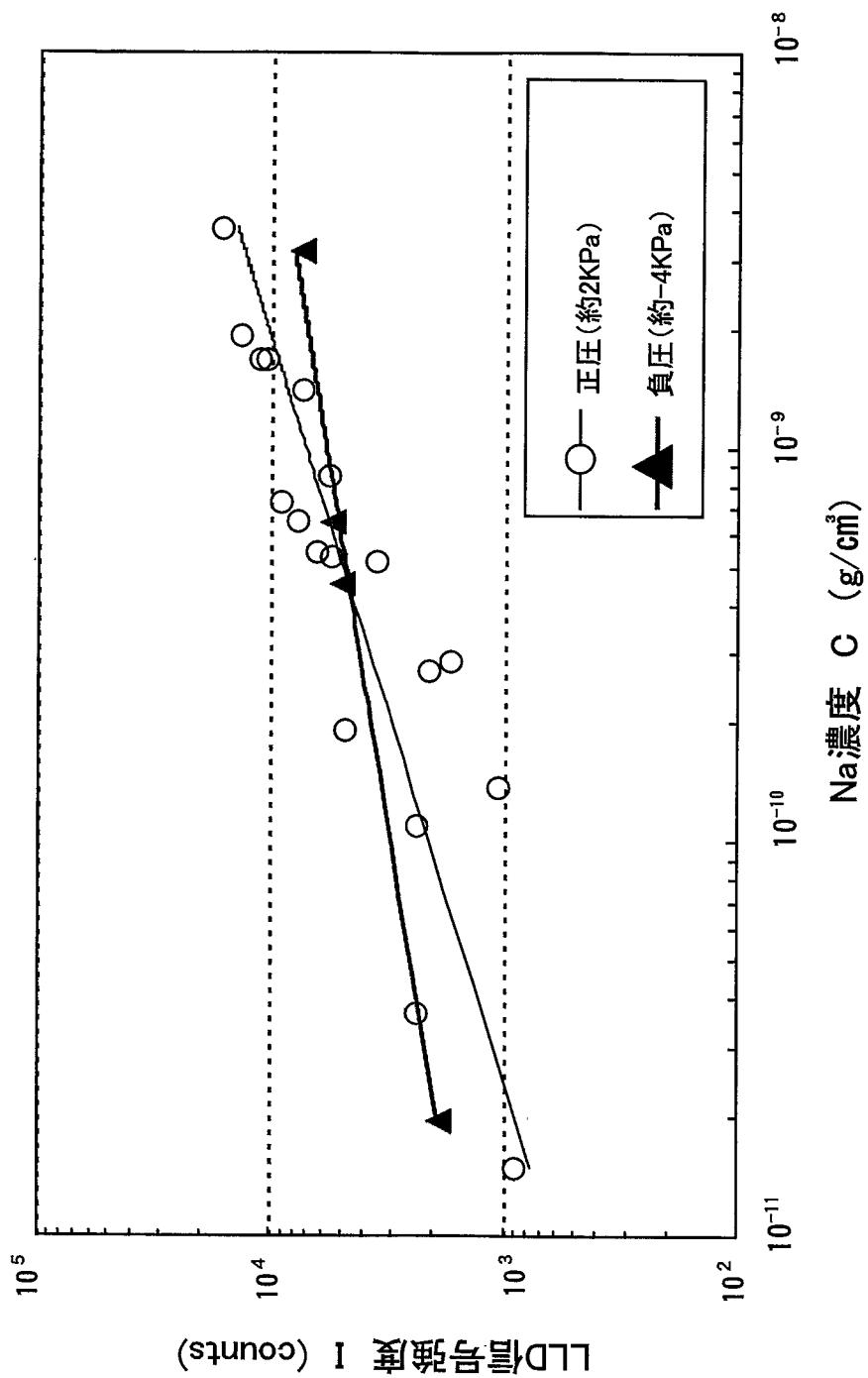


図 3.9 サンプリング圧力を変化させた場合の検出特性比較