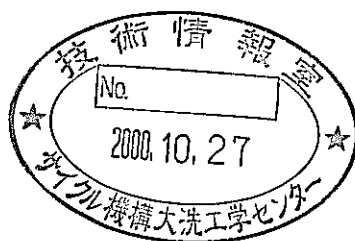


レーザー共鳴イオン化分光を用いた  
FP ガスモニタリングの基礎研究

— 先行基礎工学分野に関する最終報告書 —

(研究報告)

2000年5月



名古屋大学  
核燃料サイクル開発機構

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

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)  
2000

レーザー共鳴イオン化分光を用いた  
FP ガスモニタリングの基礎研究  
— 先行基礎工学分野に関する最終報告書 —  
(研究報告)

井口 哲夫\*、渡辺 賢一\*、荻田 利幸\*  
野瀬 正一\*\*、原野 英樹\*\*、伊藤 和寛\*\*

## 要 旨

レーザー共鳴イオン化分光法は、近年、超高感度の微量元素分析や効率的な同位体分離などの先端技術として脚光を浴びており、レーザー性能の向上と相まって、さらに広範な工学応用への展開が見込まれている。本研究は、このレーザー共鳴イオン化分光と質量分析計からなる RIMS (Resonance Ionization Mass Spectrometry) を活用し、従来の Xe, Kr などの FP ガスモニタリングによる破損燃料検出及び位置決め法 (Failed Fuel Detection and Location: FFDL) の高精度化及び高性能化とともに、技術革新の可能性を検討するものである。平成8年度から11年度に渡って、核燃料サイクル機構先行基礎工学分野における協力研究の下で、東京大学工学系研究科原子力工学研究施設に設置された高速中性子科学研究設備 (共同利用設備) のレーザー共鳴イオン化質量分析システムを用い、Xe, Kr の検出限界や S/N 比などの基本性能を明らかにする基礎実験と理論的評価とともに、高速実験炉「常陽」のカバーガス分析を対象とする実証試験を行った。その結果、本研究で提案する RIMS-FFDL 法は、従来の FFDL 法と比較して、感度、S/N 比、迅速検出性の基本的な要求性能を同時に満たすことができ、さらに「もんじゅ」で使われるタグガス法と組み合わせると、オンラインで簡便に FP ガス同位体比分析が行える画期的な FFDL システムの構築が可能との結論が得られた。

---

本研究は、先行基礎工学分野に関する研究として、名古屋大学と核燃料サイクル開発機構との研究協力として実施したものである。

研究協力テーマ：レーザを用いた高速炉の燃料破損検出法に関する研究

\* 名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻

\*\* 大洗工学センター 照射施設運転管理センター 実験炉部技術課

# **Basic Study on FP Gas Monitoring with Resonance Ionization Spectroscopy**

Tetsuo IGUCHI\*, Ken-ichi WATANABE\*, Toshiyuki OGITA\*  
Shoichi NOSE\*\*, Hideki HARANO\*\*, Kazuhiro ITO\*\*

## **ABSTRACT**

Resonance Ionization Spectroscopy (RIS) has recently got into the spotlight as an innovative technology for ultra high sensitive trace element analysis and/or efficient isotope separation and is being developed into more extensive application in various engineering fields with improvement of tunable laser performance. The present study is aiming to develop a new and advanced Failed Fuel Detection and Location (FFDL) technique based on fission product (FP) gas (such as Kr and Xe) monitoring with Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS), which combines RIS with mass spectrometry. Under collaborative works of advanced basic engineering research with JNC over four years since 1996, the feasibility study on the RIMS-FFDL have been made through basic experiments to detect Xe and Kr by using a RIMS system for common utilization installed at the Nuclear Engineering Research Laboratory of the University of Tokyo. This report describes the basic performance necessary to the design of RIMS-FFDL such as the detection limit, the elemental selectivity, etc. obtained from experiments and their theoretical analyses and also the successful results on the detection and isotopic ratio analysis of ppb level Xe/Kr tag gas in the cover gas sampled from the experimental fast reactor "JOYO", which would lead to the conclusion that the RIMS-FFDL can satisfy all the requirements for conventional FFDL methods in addition to a novel function of on-line isotopic ratio analysis useful for the tag gas method adopted in the prototype fast reactor "MONJU".

---

\* Department of Nuclear Engineering, Nagoya University

\*\* Reactor Technology Section, Experimental Reactor Division, Irradiation Center,  
Oarai Engineering Center, JNC

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 測定原理 .....	2
2.1 測定原理と特徴 .....	2
2.2 基礎理論の概要 .....	2
3. 基礎実験と解析 .....	4
3.1 実験システム .....	4
3.2 実験概要 .....	5
3.3 結果と考察 .....	5
4. 実証実験と解析 .....	7
4.1 実験概要 .....	7
4.2 結果と考察 .....	7
5. 実験システムの改良 .....	9
5.1 検出限界向上の方策 .....	9
5.2 パルス超音速分子線バルブの適用性評価実験 .....	9
5.3 結果と考察 .....	10
6. まとめ .....	11
 (参考文献) .....	 12
参考 本研究に関連した主なレポート、学会誌・国際会議への発表論文等 .....	26

表リスト

表 1. 「常陽」カバークラス採取 Xe の同位体比分析結果 (試料 No. 5 と No. 7) ..... 13

## 図リスト

図 1. 2 光子共鳴吸収励起 + 1 光子イオン化スキームのモデル	14
図 2. 実験システム	15
図 3. Xe 濃度の異なる Ar-Xe 混合ガスの飛行時間スペクトル	16
図 4. Xe 共鳴イオン化率のレーザー出力依存性の理論モデルフィッティング	
(a) 低出力領域	17
(b) 高出力領域への外挿	17
図 5. Xe 同位体濃度とイオン収量の関係	18
図 6. 天然組成 Xe と「常陽」カバーガス採取 Xe の質量スペクトルの比較	19
図 7. 天然組成 Kr と「常陽」カバーガス採取 Kr の質量スペクトルの比較	20
図 8. 同位体比分析結果とその予想値の比	
(a) 試料 No. 5	21
(b) 試料 No. 6	21
図 9. パルス超音速分子線バルブの概観写真と動作原理	22
図 10. パルス超音速分子線バルブによる気体試料導入実験システム	23
図 11. パルス超音速分子線バルブのレーザー同期遅延時間に対する Xe イオン収量の依存性 (レーザー照射域における試料気体密度の時間変化)	24
図 12. PSV 使用 / 不使用時における Xe 同位体濃度とイオン収量の関係	25

## 1. はじめに

レーザーをプローブとする分光分析法は、近年の光技術の進展に伴って、検出感度、スペクトル分解能とも飛躍的に向上し、原子・分子検出の最も有力な手段の1つとなっている。特に、波長可変レーザーを駆使した共鳴励起によるイオン化分光法 (Resonance Ionization Spectroscopy:RIS) は、検出感度と元素選択性において、光検出器の雑音限界や単一原子検出などの極限レベルに達しつつあり、他の元素分析法に比べても、迅速性、汎用性、遠隔操作性等の観点から、放射性同位元素分析に対して、多くの有利かつ魅力的な点を持っている。<sup>1)</sup> 実際、ウラン濃縮などの有力な同位体分離技術としてもよく知られているところである。本研究は、この極低レベル核変換物質の高感度/高選択的検出を可能とする RIS と質量分析計からなるレーザー共鳴イオン化質量分析法 (Resonance Ionization Mass Spectrometry:RIMS) の特長を活かし、従来の Xe, Kr などの核分裂生成 (FP) ガスモニタリングによる破損燃料検出及び位置決め法 (Failed Fuel Detection and Location:FFDL) の技術革新の可能性を目指すものである。Xe, Kr などの希ガス試料の分析は、RIMS の得意とするところであり、これまでも環境ドシメトリーや年代測定等への適用例が報告されてきたが、必ずしも FFDL のような工学的な計測システムの成立性まで言及されていない。

そこで、本研究では、核燃料サイクル開発機構の先行基礎工学分野における研究協力 (平成 8 年度～11 年度) の一環として、東京大学大学院工学系研究科附属原子力工学研究施設に設置された高速中性子科学研究設備 (共同利用設備) の RIMS システムを用い、Xe 及び Kr の検出限界や S/N 比などの基本性能を明らかにする基礎実験と理論的評価とともに、高速実験炉「常陽」のガバーガス分析を対象とする実証試験を行った。以下、本研究で提案する RIMS-FFDL の基本概念と実用化に向けたシステム設計に有用な一連の研究成果について述べる。



## 2. 測定原理

### 2.1 測定原理と特長

RISの原理は、単一または複数の波長可変レーザーを用いて、対象の原子・分子のエネルギー準位に相当する波長の光子ビームを生成・照射し、それらを共鳴的に選択励起することから始まる。これら励起準位の原子・分子は、緩和過程によって基底準位に遷移するが、このとき放出される蛍光強度を測定するのが蛍光分光法であるのに対し、RISでは、さらにレーザービームまたはパルス電場を印加して電離させ、発生した電子またはイオンを検出・定量するものである。このように、対象原子・分子の固有のエネルギー準位に応じて、段階的に励起・イオン化することにより、本質的に高感度・高選択(または、高S/N比)性が生まれ、原子蒸気化できる任意の物質に適用可という汎用性、レーザーパルス幅で決まる高速分析性のほか、質量分析器と組み合わせること(RIMS)で、従来の熱イオン化質量分析で問題となる同重体の干渉を回避した同位体分析が行えるなどの特長を有している。<sup>2)、3)</sup>。以上の測定原理と特長から、RIMSは、FFDL法において、カバーガス中に混入したKrやXeの微量FPガス検出および質量分析に向いていることが分かる。

高速実験炉「常陽」や原型炉「もんじゅ」では、遅発中性子法、プレシピテータ法などのFP放射能測定に基づく破損燃料検出システムや従来型FFDLが完備されている<sup>4)</sup>が、RIMS-FFDLは測定原理が全く異なることと、従来型FFDLの各方式において一長一短のある検出感度、S/N比、時間応答性を兼ね備えている点で、相補的な併用により、FFDLシステム全体の高精度・高機能化に繋がる。特に、「もんじゅ」で採用されているFFDL用のタギング法(燃料集合体ごとに組成比の異なるKr, Xe安定同位体の識別(タグ)ガスを燃料ピン中にあらかじめ封入しておき、燃料破損時にカバーガス中に移行したタグガスを濃縮後、質量分析することにより、破損燃料の位置同定を行う方法)と組み合わせることで、ルーチン的で、極めて迅速にその場でFPガス質量分析を可能とする画期的なFFDLシステムの構築が期待できる。タグガスは燃焼に伴い生成したFPガス(Xe, Kr)で希釈され、さらにアルゴンカバーガスで薄まることから、ppbオーダ以下の同位体比の分析が必要となる。

### 2.2 基礎理論の概要

RISの基礎理論式は、原子が光子を吸収・誘導放出するという現象について、単独の原子が振動する電磁場中に置かれた場合を量子力学的に扱うことで、近似的に導かれる。ここでは、本研究で用いている2光子共鳴遷移かつ2準位イオン化スキームについて、図1にモデル図を、以下に、イオン化率に関する生成と消滅のバランス式を示す。

$$d\rho_g/dt = -\sigma_{2a}N^2\rho_g + \sigma_{2a}N^2\rho_e + \Gamma\rho_e \quad (1)$$

$$d\rho_e/dt = \sigma_{2a}N^2\rho_g - \sigma_{2a}N^2\rho_e - \Gamma\rho_e - \sigma_i N\rho_e \quad (2)$$

$$d\rho_i/dt = \sigma_i N\rho_e \quad (3)$$

ここで、

- $\sigma_{2a}$  : 2光子遷移断面積
- $\sigma_i$  : イオン化断面積
- $\Gamma$  : 自然放出の割合(励起準位 e の寿命の逆数)
- $\rho_g, \rho_e$  : 基底準位及び励起準位の存在確率
- $N$  : 光子数密度

である。2光子遷移断面積  $\sigma_{2a}$  は入射光子の周波数に依存し、この周波数依存を表すため、共鳴波長に相当する周波数を中心としたローレンツ分布が用いられ、主要な元素についてデータベース化されている。

式(1)、(2)、(3)を、 $t=0$  で、 $\rho_g=1, \rho_e=\rho_i=0$  という初期条件、つまりレーザー照射前はすべて基底準位にあるという仮定をして、 $t=\tau$  ( $\tau$ : レーザーのパルス幅) のときの  $\rho_i$  を求めることで、レーザーパルス照射後のイオン化率を求めることができる。

### 3. 基礎実験と解析

#### 3.1 実験システム

本研究では、東京大学工学系研究科附属原子力工学研究施設に併設された高速中性子科学研究設備の中のRIMSシステムを用いて基礎実験系を構成したが、図2に示されるように、波長可変レーザー、飛行時間型(TOF)質量分析器、計測系、気体試料導入系に大きく分けられる。

波長可変レーザーは、励起用のNd:YAGレーザーと波長可変の色素レーザーからなる。YAGレーザーは、本実験で使用する第3高調波(355nm)につき、パルス幅は10 ns、繰り返し周波数10Hzで、150 mJ/pulseの出力が得られる。一方、色素レーザーは、レーザー利得媒体として適当な色素を利用することで、所望の発振波長領域を選択・可変とすることができ、励起用YAGレーザーの約10%の出力効率が得られるが、本研究では、非線形光学結晶を用いて第2高調波を発生させる必要があるため、さらに10%程度の出力低下となる。なお、本実験時の発振波長領域におけるレーザー線幅は、 $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ オーダーであり、KrやXeのエネルギー準位の同位体シフト効果に比べて、十分広い。

TOF質量分析器は、主として、共鳴イオン化等で生じたイオンの引き抜き電極部、イオンに運動エネルギーを与える加速電極部、無電場のイオンの自由飛行空間部、及びイオン検出器からなる。他の電場、磁場を用いた偏向型質量分析器に比べ、個々の質量数に対するイオン信号が $\sim 10\%$ と小さいが、偏向型質量分析器では質量スペクトルを得るために磁場や電場をスキャンする必要があるのに対し、TOF質量分析器では一度にすべての質量スペクトルを得ることができる利点がある。RISの元素(原子番号)の選択能に加えて、パルスレーザー発振をトリガー信号とする飛行時間測定から、その元素の同位体(質量数)を同時に分離識別したイオン信号を取り出すことができるので、TOF質量分析器と組み合わせたRIMSシステムが好まれる。本実験システムでは、さらに反射型TOF質量分析器が使われており、イオン化領域の空間的拡がりやイオンの初期エネルギー分布に起因する飛行時間収差を補正することにより、質量分解能 $\sim 1500$ 程度が得られる。また、実験時にイオン化チェンバー内は、最大 $10^{-5}$  torr ( $10^{-3}$  Pa)程度の真空度となるのに対し、飛行管内は、差動排気により、 $10^{-7}$  torr ( $10^{-5}$  Pa)以下の真空度に保たれる。

質量スペクトルは、DSO (Digital Signal Oscilloscope) を用いて、YAGレーザーのQスイッチ信号をスタート信号とし、高速イオン検出器であるMCPの信号をストップ信号とするイオンの到達時間分布を適宜重畳していくことで得られる。また、レーザー出力は、パワーメータを用いて、実験中に適時モニターされる。

気体試料導入系は、微量流量調整バルブ、ストップバルブ、フロー用ストップバルブからなり、「常陽」のカバーガスサンプリング容器を直接装着することができる。また、微量流量調整バルブを用いることで、気体試料導入時にイオン化チェンバー内の圧力を一定値( $10^{-6} \sim 10^{-5}$  torr ( $10^{-4} \sim 10^{-3}$  Pa))に保つことができる。この他、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、Arガ

スによる洗浄フローが効率的にできるように工夫されている。

### 3.2 実験概要

基礎実験に用いた分析試料は、天然組成 100%の高純度 Xe および Kr ガスと、それらを Ar で希釈した混合ガス（高速炉のカバーガスを模擬）である。これらの気体試料について、入射レーザー波長、入射レーザー出力、イオン化チェンバー内の圧力（気体の濃度）を変化させた時のイオン収率を測定した。

ここで、Xe および Kr 原子の共鳴イオン化スキームは、それらの基底準位から中間準位へのエネルギー差が波長換算で近紫外域であることと測定の簡便性を図るため、1波長の可視域レーザー光による2光子共鳴吸収と1光子イオン化を採用した。Xe の場合、基底準位から中間準位  $5p^56p[5/2]^2$  へのエネルギー差が 128.01 nm の波長に相当するため、レーザー波長を 256.02 nm にチューニングしたが、本実験システムのレーザーでは、この波長域の出力として、1パルスあたり $\sim 0.75$  mJ が限界であった。ただし、レーザー光は、集光レンズを用いて、真空チェンバー内のイオン化領域で、直径 $\sim 2.7$   $\mu$ m まで絞られる。一方、Kr に対しては、基底準位からのエネルギー差 108.30 nm の中間準位  $5p[5/2]^2$  を経る必要があるため、波長 216.60 nm のレーザー光を用いたが、本実験システムのレーザーでは発振効率がさらに低く、最大レーザー出力は Xe の場合の 1/10 程度となる。

従って、本実験では、現在のところ、主として Xe 検出を対象に、RIMS-FFDL の基本性能評価を行い、Kr については測定原理実証と予備的な検出能評価実験に留めた。

### 3.3 結果と考察

まず、典型的な測定結果の一例として、図 3 に、3種類の Xe 濃度混合ガスの飛行時間質量スペクトルを示すが、天然同位体存在比 0.096%の  $^{124}\text{Xe}$  及び 0.09%の  $^{126}\text{Xe}$  を含む Xe 同位体比が、濃度に比例して明確に分析できていることが分かる。また、入射レーザー波長 255.94 nm の時に共鳴（選択）的検出（ピーク半値幅 $\sim 0.008$  nm）が起こること、及び Xe 同位体組成比が実験誤差の範囲内で文献値と一致することも確認された。

次に、図 4 (a)に Xe 検出感度（イオン収量）のレーザー出力依存性を示すが、2.2節で示した2光子共鳴励起・イオン化の理論モデルに基づくレート方程式の解析解にフィッティングしたところ、実験結果をよく再現できた。その結果を外挿（図 4 (b)）すると、レーザー出力密度が  $2.0 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> ( $\sim 5$  mJ/パルス相当) 付近でイオン化がほぼ飽和することが予想される。即ち、現在の共鳴イオン化率が $\sim 60\%$ 程度と推定されるので、現システムのレーザー出力の増強により、約 1.7 倍まで感度の向上が期待できる。

一方、本実験システムにおける検出限界を実験的に評価するため、より広範囲で Xe 同位体の濃度割合（ppm）とレーザーパルス1ショットあたりに MCP で検出された推定イオン個数を対数プロットした結果を図 5 に示す。両者の間には良好な直線性がみられるた

め、最小二乗法で直線フィッティングすると、その関係式は、 $\log(Y) = (0.964 \pm 0.010) \log(X) + (0.731 \pm 0.016)$  となった (X: Xe 原子数濃度、Y: MCP で検出されたイオン個数)。イオン検出数と Xe 原子数濃度は、傾きほぼ 1 の比例関係にあると言える。そこで、検出限界として、MCP にイオンが 1 個検出された時と仮定し、この直線を外挿、かつ検出限界を安全側に、つまり検出限界が大きくなるように評価した結果、レーザーパルス 1 ショット当たり  $\sim 0.18$  ppm となった。

Kr についても、ほぼ同様の手順により基礎実験を行った結果、イオン収量の入射レーザー波長依存性、即ち 216.60 nm の時の共鳴的検出 (ピーク半値幅  $\sim 0.002$  nm)、観測された Kr 同位体組成比の文献値との一致 (同位体シフト効果は無視可)、Kr イオン検出数と原子数密度との比例性などが確認された。

イオン収量のレーザー出力依存性は、Xe 実験に比べて測定範囲は狭いながら、同様の理論モデル計算で良くフィッティングでき、その結果を外挿すると、レーザー出力密度が  $\sim 3.0 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> ( $\sim 2$  mJ/パルス相当) 付近でイオン化が飽和すると推定された。従って、現在の共鳴イオン化率が  $\sim 1$  %程度であるので、レーザー出力の増強により、理論的には約 100 倍までの著しい感度向上が見込まれる。

また、本実験システムの Kr に対する検出限界は、Xe の場合と同様に、イオン検出数と原子数濃度を直線フィッティングし、その直線を外挿して、MCP にイオンが 1 個検出された時の濃度を求めると、レーザーパルス 1 ショット当たり  $\sim 6.66$  ppm と見積もられた。

## 4. 実証実験と解析

### 4.1 実験概要

RIMS-FFDL のための実証実験として、高速実験炉「常陽」から実際に採取されたカバーガス中に含まれる模擬的な微量 FP ガスの分析を試みた。今回の分析試料は、温度制御型材料照射装置を用いた内圧クリープ破断強度試験において<sup>5)</sup>、照射試料のクリープ破断時に予め封入した識別ガスが照射量  $0.77\sim 3.3\times 10^{21}\text{n/cm}^2$  で炉容器カバーガス中に放出されたもので、照射材料のクリープ破断検出時に合わせて、7種類のサンプリングがなされた。識別ガスは、0.77cc の Xe と 3.1cc の Kr で、その同位体比が微妙に調整されている。採取されたカバーガスは、所定のポンペに大気圧で封入され、上記基礎実験システムに直結後、微量流量調整バルブを用いて、約  $3.0\times 10^{-5}$  torr ( $4.0\times 10^{-3}$  Pa) の真空度を保ちながら、分析用チェンバー内に導入された。波長可変レーザーは、Xe 及び Kr の共鳴波長にそれぞれ同調され、本実験システムで可能な最大出力のレーザーが打ち込まれた。カバーガス中の Xe/Kr 濃度は $\sim 10^{-2}$  ppm と見積もられるので、本実験システムでは、基礎実験による検出限界評価結果から、1個の Xe イオン検出に対し、約 20 ショット (パルス繰り返し率が 10Hz により約 2 秒) で、また 1 個の Kr イオン検出に対しては、約 700 ショット (約 70 秒) で可能と予想された。

### 4.2 結果と考察

典型的な実験結果の一例として、図 6 に、参照用の天然組成 Xe と今回「常陽」で採取されたカバーガス中の Xe の質量スペクトルを重ねて示す。スペクトルパターンの比較から分かるように、天然組成 Xe では、 $^{128}\text{Xe}$  (1.9%) より  $^{130}\text{Xe}$  (4.1%) の方の同位体比が大きいが、「常陽」採取 Xe では、両者の関係が逆転している。これは、事前に提供された Xe 識別ガスの同位体比分析結果の傾向と一致しており、本実験システムによって、実際のカバーガス中の Xe 検出に成功したことを示している。また、これらの測定結果は、レーザーパルス 10000 ショット (1000 秒) 分の平均値であり、「常陽」採取 Xe に対しても十分な計数統計精度で質量スペクトルが得られていることから、基礎実験で評価された検出限界の妥当性も確認できたと考えられる。なお、「常陽」採取 Xe の  $^{124}\text{Xe}$ 、 $^{126}\text{Xe}$  は、天然組成 Xe のそれより大きなピークが確認できる。これは、Xe 識別ガスの両核種の同位体存在比が天然組成よりも濃縮されていることと一致している。

図 7 には、天然組成 Kr と「常陽」採取 Kr に対して測定された質量スペクトルの比較を示すが、Xe の場合と同様に、 $^{82}\text{Kr}$  と  $^{83}\text{Kr}$  の同位体比に事前に予想された違いがみられ、実機カバーガス中の Kr 検出を実証できたと言える。ただし、本実験システムでは、Kr 検出において、レーザー出力が不足しているため、レーザーパルス 10000 ショットの積算では、 $^{78}\text{Kr}$  (0.354 %) や  $^{80}\text{Kr}$  (2.27 %) の少数同位体について十分な計数統計の得られていないことが分かる。

次に、「常陽」採取 Xe について、測定された質量スペクトルから、各同位体に対応す

るピーク面積を求め、ピーク面積は MCP に入射したイオン個数に比例するので、このピーク面積比を以て、同位体比を算出した。具体例として、2種類の試料ガス（試料 No. 5 と 7）の分析結果を、封入ガスを ORIGEN2 で燃焼計算して予想した同位体組成比と併せて表 1 に示す。また、図 8 (a), (b) に、これらの同位体比の分析結果の整合性を明示するため、予測値との比を同位体ごとにプロットした。分析結果は、実験誤差の範囲内で、予想同位体組成比と良い一致を示しており、実機カバーガス中の微量 FP ガス分析においても、本 RIMS の適用可能性が実証された。

## 5. 実験システムの改良

### 5.1 検出限界向上の方策

RIMS は、レーザー照射域に対象とする原子が1個でも存在すれば、原理的に検出可能である。実際、本実験システムにおける有感体積として、共鳴イオン化により質量分析器へイオン引き抜きが可能な領域と考えると、レーザービーム径とイオンの引き出し孔に囲まれる空間の体積から、 $\sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  と見積もられる。従って、分析チャンバー内の圧力が、本実験時のように $\sim 10^{-5} \text{ torr}$  ( $10^{-3} \text{ Pa}$ ) オーダーの場合、Xe の検出限界 0.18 ppm というのは、ほぼ $\sim 1$  個/有感体積に相当するので、理論的な限界に近いことが分かる。

そこで、RIMS-FFDL において、カバーガス中の微量 Xe/Kr 原子のオンライン同位体比分析を実用的、即ち、より短時間で高精度に行うためには、検出限界濃度のさらなる向上が望まれる。このためには、レーザー性能の向上（レーザー出力、レーザーパルスの繰り返し率、出力安定性等の改善）とともに、真空度を保ったまま、共鳴イオン化の微小な有感領域内に Xe/Kr 原子を濃縮する工夫が必要となる。具体的には、希ガスコールドトラップターゲットによる吸着とレーザーアブレーションの併用方式、及びパルス超音速分子線バルブを用いた局所的高圧ガス注入方式が考えられる。本研究では、前者の方式が、現在の実験システムにおいて、イオン引き抜き電極部へのコールドトラップターゲット導入という大幅な改造を必要とするため、実験システムの変更が少なく、より実現の容易な後者の方式の適用性を実験的に検討した。

### 5.2 パルス超音速分子線バルブの適用性評価実験

パルス超音速分子線バルブ (PSV) は、定常的に気体試料をバルブ本体内に流しながら、トリガーにより電磁バルブをパルス作動させ、超音速分子線パルスを発生させる構造になっている。図9に、本バルブの概観写真と動作原理の模式図を示す。断面が「コ」の字状の金属板の一方の面にノズルが設けられ、金属板の間に O リングを挟むことで、通常は、ノズルと開放端から供給される気体を遮断する。この金属板にパルス電流 ( $\sim 5000 \text{ A}$ ,  $20 \mu\text{s}$ ) を流すと、電磁気的な反発力がパルスの誘起され、金属板が変形して、O リングとの隙間を通った気体がノズルから超音速自由噴流として噴出される。パルス幅は、 $\sim 60 \mu\text{sec}$  程度で、ノズルの前方に逆ホーン型のスキマーを設置することで、超音速自由噴流のうち、ノズルからまっすぐに出てきた気体成分のみを取り出して、分子線パルスの形で共鳴イオン化領域へ導くことができる。ただし、本実験では、共鳴イオン化領域（イオン引き抜き電極部）近傍の試料気体濃度を局所的に高めることが主目的であるので、スキマーは設置しなかった。

図10のような構成に変更された実験システムにおいて、3種類のXe混合比(1.0%, 0.1%, 0.01%)のAr/Xe混合ガスを大気圧でPSVに供給し、レーザー光と同期をとって、分析チャンバー内へパルスの打ち込んだ。PSV使用時のXeイオン収量について、まず、レ



レーザー同期における遅延時間の影響を調べ、適切な遅延時間を設定した後、レーザー波長や出力の依存性、また Xe 濃度との相関性を実験的に評価した。

### 5.3 結果と考察

まず、図 11 に、本実験で得られた PSV 開放トリガーとレーザーパルス同期の遅延時間に対する Xe イオン収量の典型的な依存性を示す。図には、予備的ながら、流体力学に基づく数値計算により、分析チャンバー内に PSV で導入された気体の挙動、即ち、レーザー照射域における気体密度の時間変化のシミュレーション結果も併せて示してある。イオン収量の実験結果は、遅延時間 $\sim 200\mu\text{s}$  でパルス的に立ち上がり、その後ダブルピークを形成しているが、気体密度のシミュレーション結果も、この傾向を比較的良く再現している。本来、気体密度の時間変化は、矩形パルス状になることが望ましいが、本実験システムでは、気体の進行方向を揃えるスキマーを使用していない上、PSV ノズルとレーザー照射域の距離が離れている（約 10 cm の距離）ため、分析チャンバーに放出された超音速自由噴流内で、気体原子間の速度の差が顕著に現れるようである。実際、流体力学に基づく気体挙動の数値シミュレーションにおいて、PSV ノズルとレーザー照射域が $\sim 1\text{ cm}$  程度の距離であると矩形パルス形状が保たれ、両者の距離が離れるにつれ、ダブルピークの形成とともに、後方のピーク幅が広がっていく傾向が得られた。また、図 11 の実験結果は、ダブルピーク後方に緩やかに尾を引いているが、真空排気系の能力が十分でないことと PSV ノズルが瞬時に閉まっていない可能性が考えられる。

次に、試料気体中の Xe 同位体濃度と検出されたイオン収量の相関関係について、PSV の使用/不使用の場合を比較した結果を、図 12 に示す。ここで、PSV のレーザー同期遅延時間は、Xe イオン収量が最大となる $\sim 400\mu\text{s}$  に設定している。PSV を使用した場合も、Xe 同位体濃度とイオン収量の間には、ほぼ傾き $\sim 1$  の良好な比例関係があり、PSV を使用しない場合に比べて、検出効率（または、検出限界濃度）が $\sim 6$  倍ほど向上していることが分かる。また、流体力学に基づく気体挙動の数値シミュレーションから、パルスピーク時の気体密度が、PSV ノズルとレーザー照射域の距離に対し、ほぼ逆二乗則に従うことが示されているので、両者をできるだけ近づけた配置で、分析チャンバーの設計改良を行うことにより、さらなる検出限界の向上が期待できる。

この他、PSV の効用として、レーザー波長依存性における共鳴ピーク先の鋭化や質量スペクトルの分解能の向上も観測された。これらは、PSV を用いることで、試料気体原子の速度分布の分散が通常よりも抑制され、共鳴波長におけるドップラー拡がりの効果や共鳴イオンの初期エネルギー分布に起因する飛行時間差変動が緩和されたためと思われる。

## 6. まとめ

本研究では、微量元素（及び同位体）分析において、超高感度性ととも、高選択性、迅速性、同重体干渉回避等の特長を有する RIMS 技術をベースに、従来の Xe, Kr などの FP ガスモニタリングによる FFDL 法の高精度化及び高性能化とともに、技術革新の可能性を検討するための基礎研究を行った。

本研究で得られた主な成果は、次の 3 点である。

- 1) FP ガスである Xe 及び Kr 検出に関して、レーザー波長・出力依存性や検出限界などの RIMS-FFDL の設計に必要な基本性能を、実験と理論の両面から明らかにした。
- 2) 高速実験炉「常陽」のカバーガス中に人工的に放出された微量 Xe/Kr タグガスの直接検出と同位体比分析に成功し、RIMS-FFDL の実機への適用可能性を実証した。
- 3) RIMS-FFDL の検出限界向上策として、パルス超音速分子線バルブを用いた局所的高圧ガス注入法の有効性を実証し、さらなる高性能化を図るための設計指針を与えた。

以上の成果を総括して、本研究で提案する RIMS-FFDL 法は、従来の FP の放射能測定に基づく FFDL 法と比較して、感度、S/N 比、迅速検出性の基本的な要求性能を同時に満たし、さらに「もんじゅ」で使われるタグガス法と組み合わせると、オンラインで簡便に FP ガス同位体比分析が行える画期的な FFDL システムの構築が可能と結論できる。

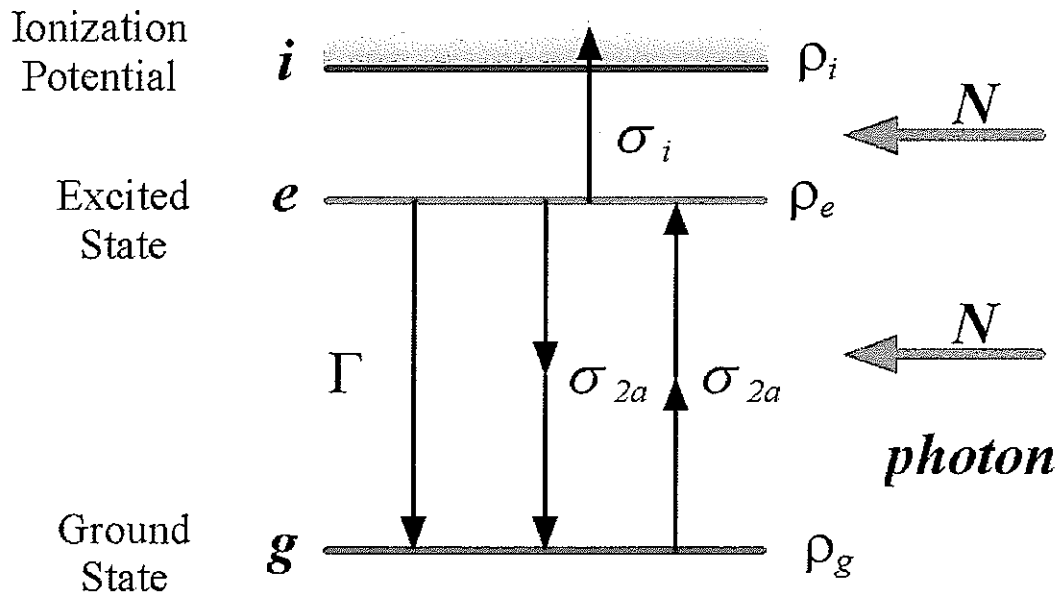
今後、RIMS-FFDL の実用化を目指して、Xe/Kr の同時検出や核燃焼に伴う同位体比変化の分析能の実証、高感度化とともに測定可能な濃度範囲（ダイナミックレンジ）の拡張、波長可変レーザー光源の固体化による測定系の安定性及び信頼性の改善などに向けた研究展開が望まれる。

(参考文献)

- 1) 井口哲夫、「放射線センシングの発展と将来展望」V.放射線センシングと先端技術の融合、3. レーザーによる放射能検出、日本原子力学会誌、Vol.38, No.9 (1996) 727-729.
- 2) G.S.Hurst and M.G.Payne: 'Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy', Adam Hilger (1988).
- 3) Chen, C.H., et al.: 'Lasers and Mass Spectrometry', Lumban, D.M. ed., Oxford Univ. Press, 3 (1990).
- 4) 青山卓史、「原子炉施設の放射線計測－高速実験炉での応用－」放射線、Vol.23, No.3(1997) 17-41.
- 5) 楠政敏、片岡一、宮川俊一、「高速実験炉「常陽」におけるオンライン計装照射技術」、原子力誌、Vol.40, No.2 (1998) 124-134.

表1. 「常陽」カバーガス採取Xeの同位体比分析結果(試料No.5とNo.7)

No.5			
同位体	予想組成比	組成比	相対誤差[%]
124	0.968	0.919	18.15
126	0.969	0.954	20.14
128	4.188	3.993	8.05
129	28.454	27.802	2.95
130	3.853	3.807	7.86
131	19.525	19.736	3.43
132	24.576	25.323	3.09
134	9.501	9.390	4.80
136	7.964	8.076	5.20
No.7			
同位体	予想組成比	組成比	相対誤差[%]
124	1.036	1.113	9.97
126	1.435	1.385	9.09
128	4.960	4.941	4.54
129	27.046	26.690	2.09
130	3.762	3.919	5.22
131	19.484	19.748	2.36
132	24.639	24.376	2.18
134	9.558	9.599	3.20
136	8.079	8.230	3.51



- $\sigma_{2a}$  : 2光子遷移断面積
- $\sigma_i$  : イオン化断面積
- $\Gamma$  : 自然放出の割合
- $\rho$  : 各準位の存在確率

図1. 2光子共鳴吸収励起+1光子イオン化スキームのモデル

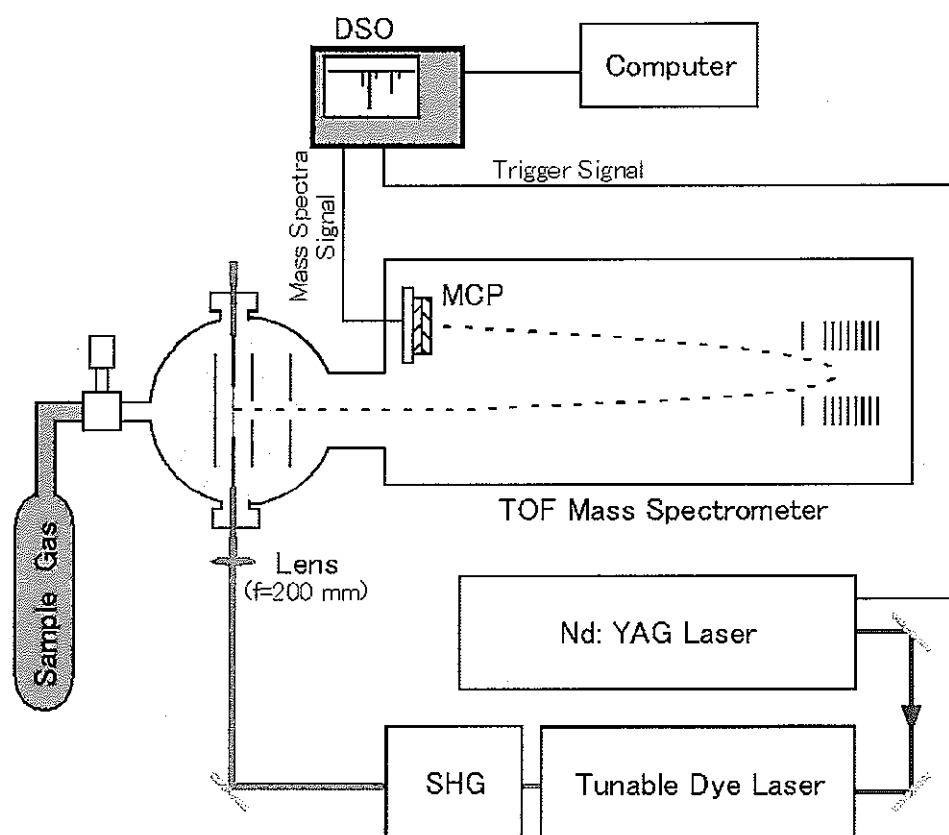


図2. RIMS 実験システム ( 東京大学大学院工学系研究科附属  
原子力工学研究施設高速中性科学研究設備)

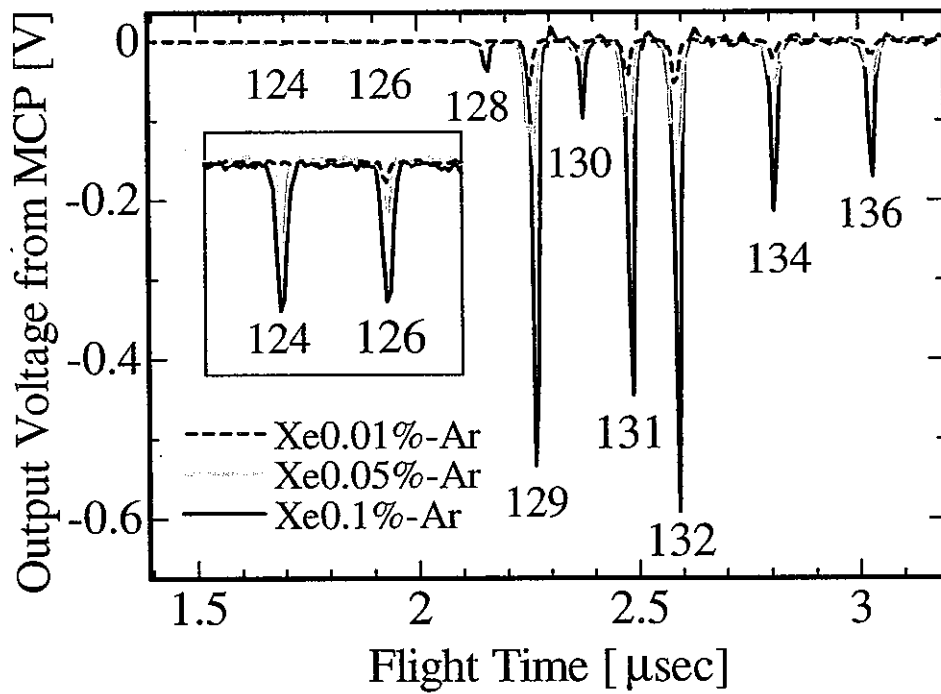
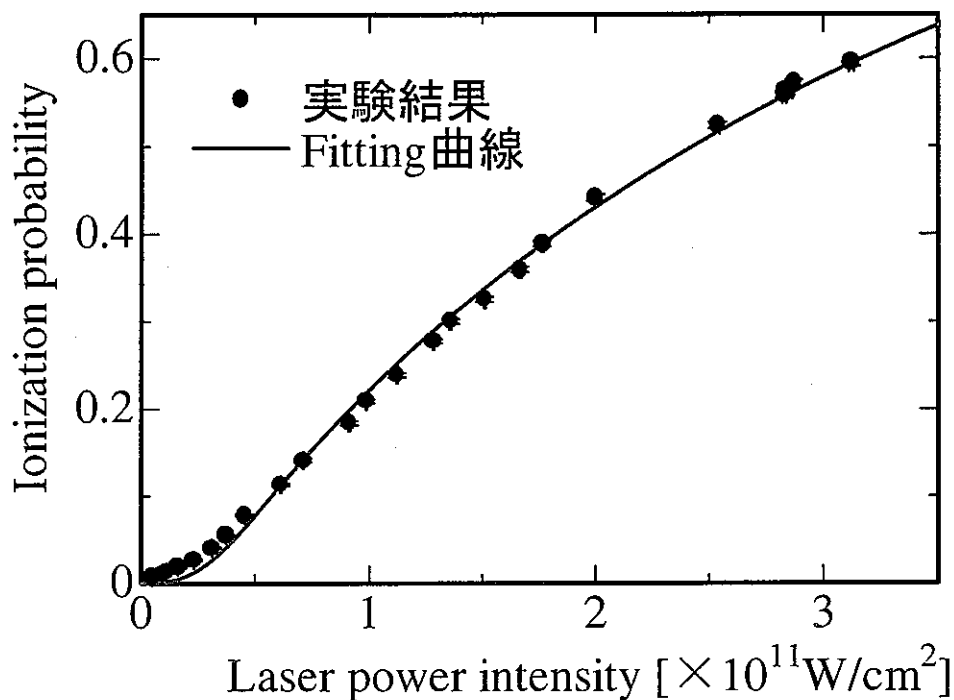
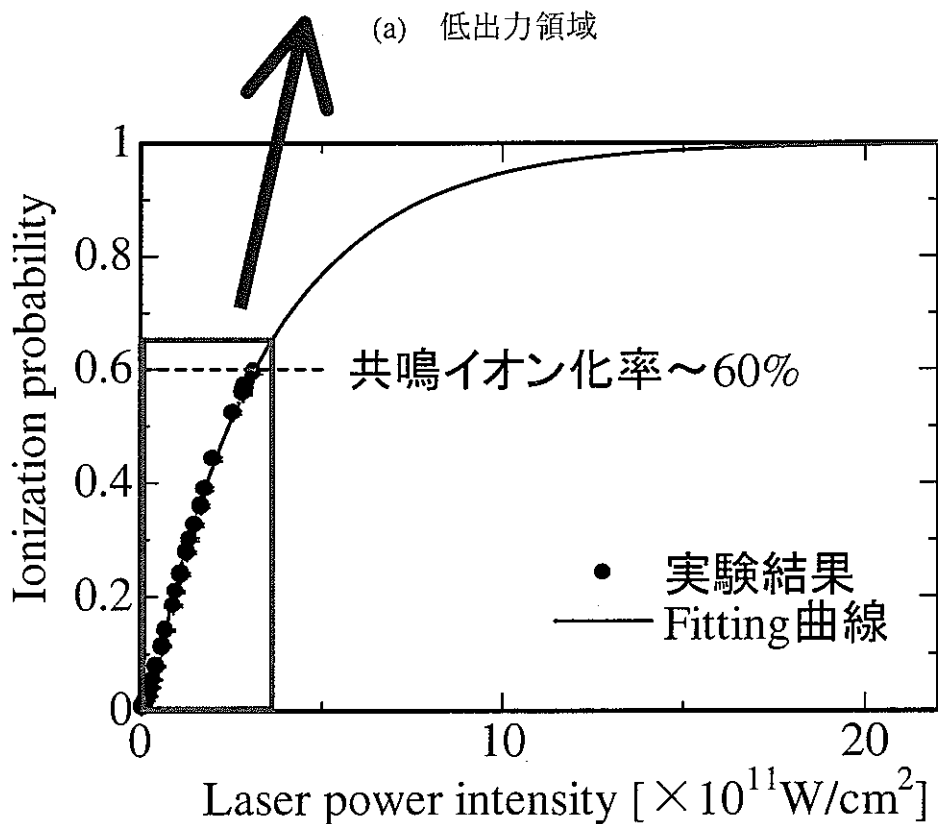


図3. Xe濃度の異なる Ar-Xe 混合ガスの飛行時間質量スペクトル



(a) 低出力領域



(b) 高出力領域への外挿

図4. Xe 共鳴イオン化率のレーザー出力依存性の理論モデルフィッティング



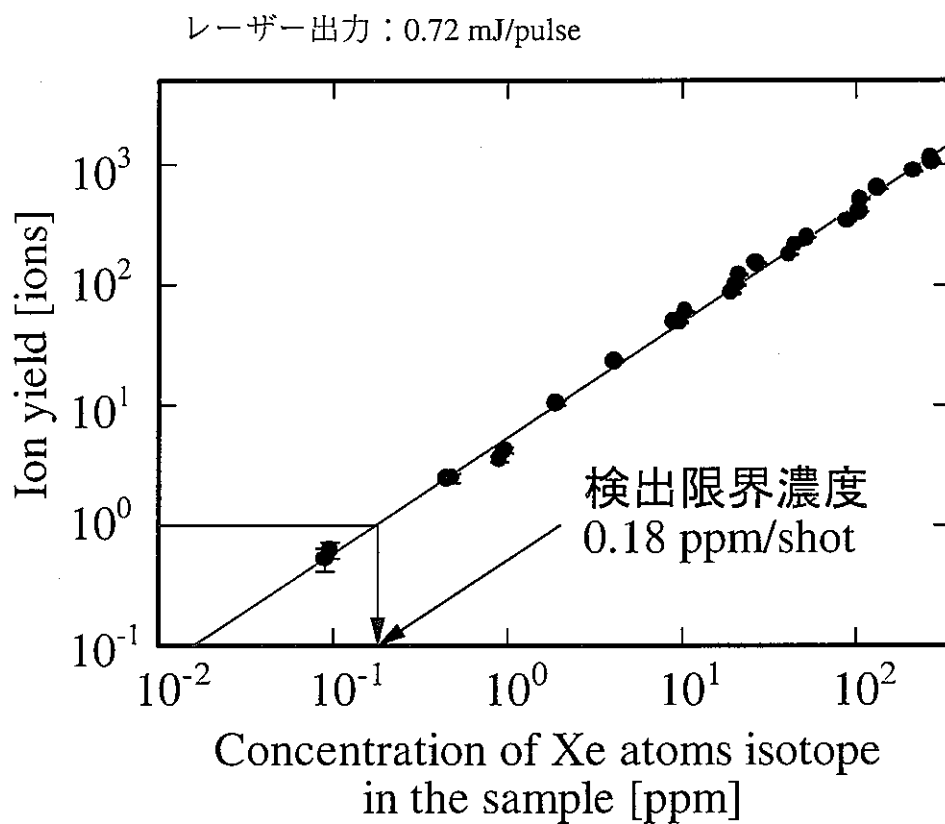


図5. Xe 同位体濃度とイオン収量の関係

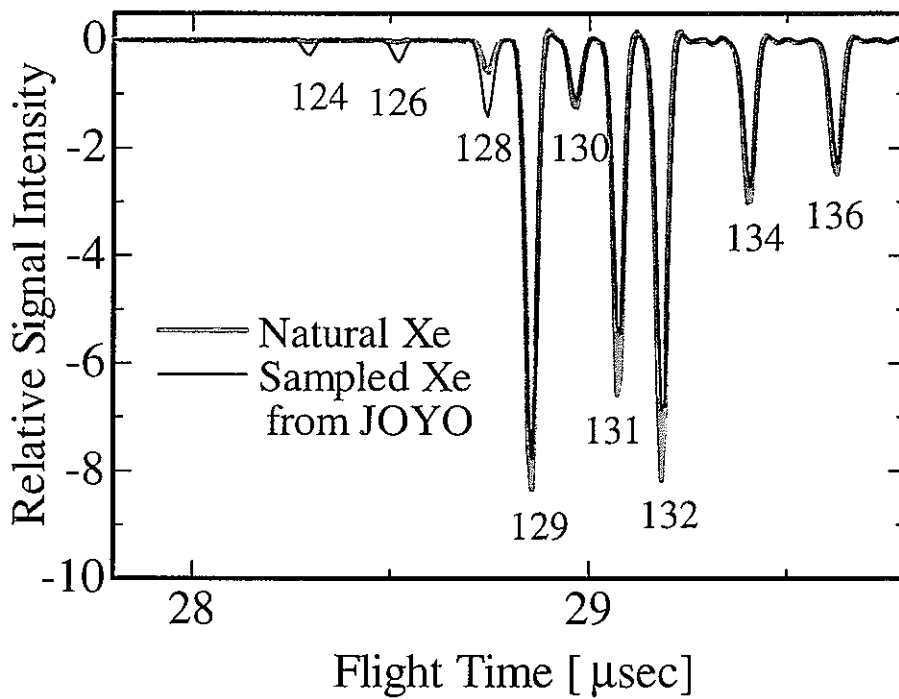


図6. 天然組成Xeと「常陽」カバーガス採取Xeの質量スペクトルの比較

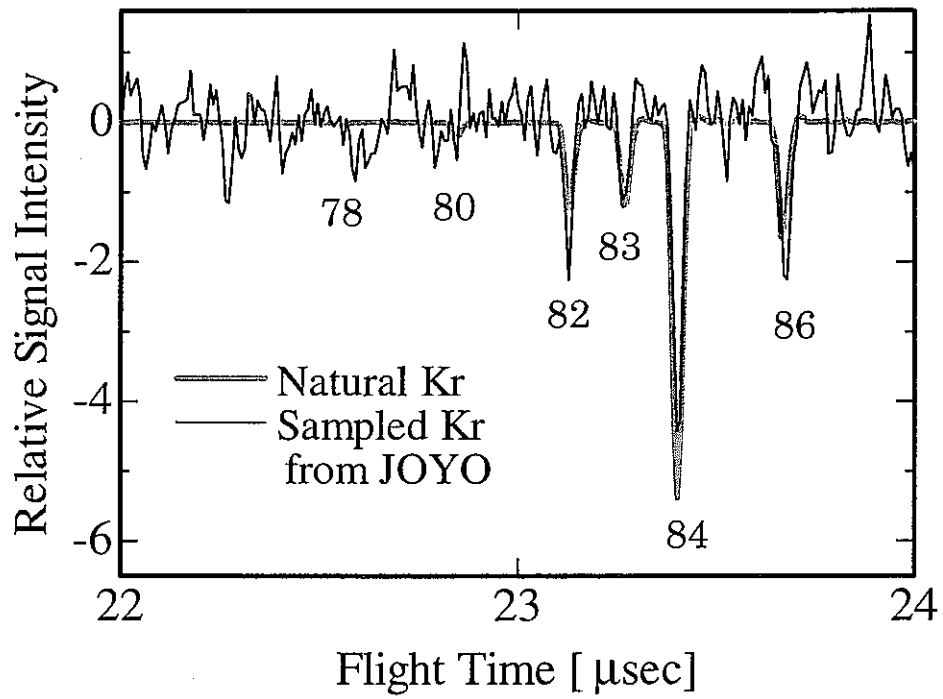
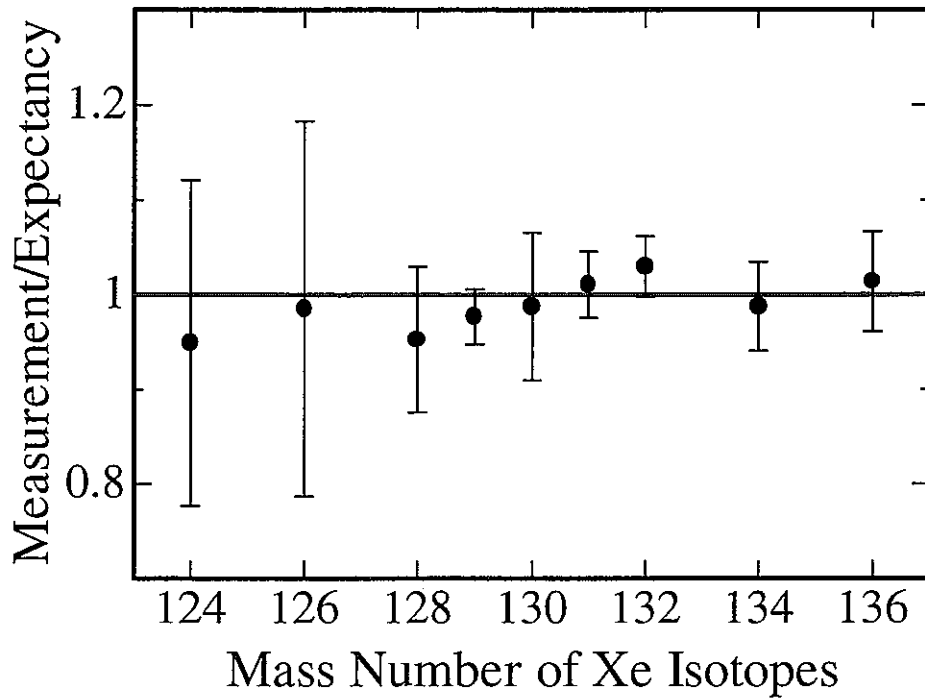
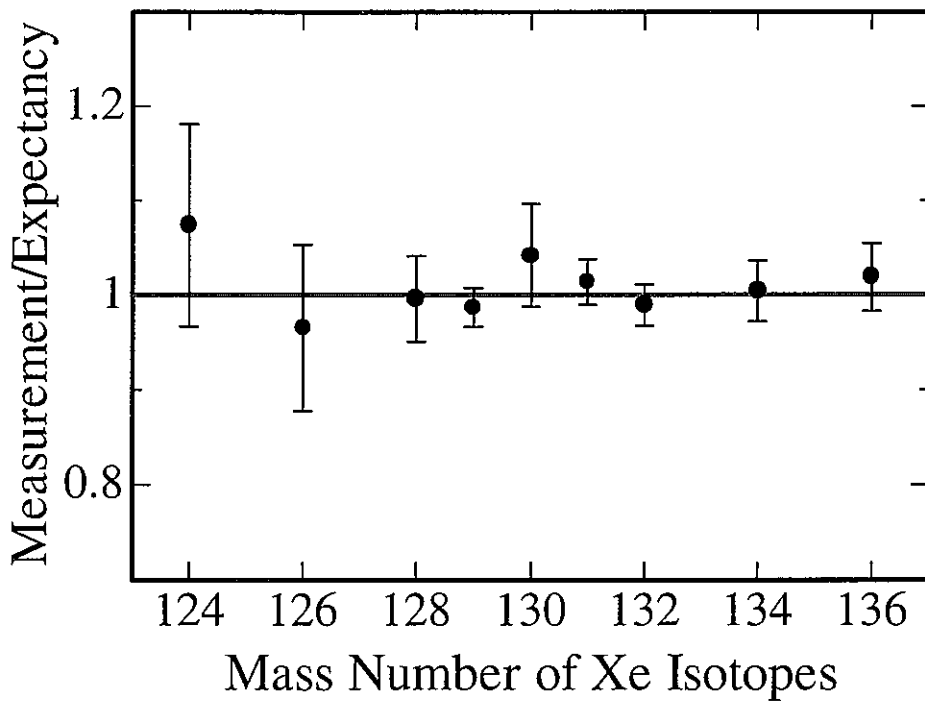


図7. 天然組成 Kr と「常陽」カバールガス採取 Kr の質量スペクトルの比較



(a) 試料 No. 5



(b) 試料 No. 7

図 8. 同位体比分析結果とその予想値の比

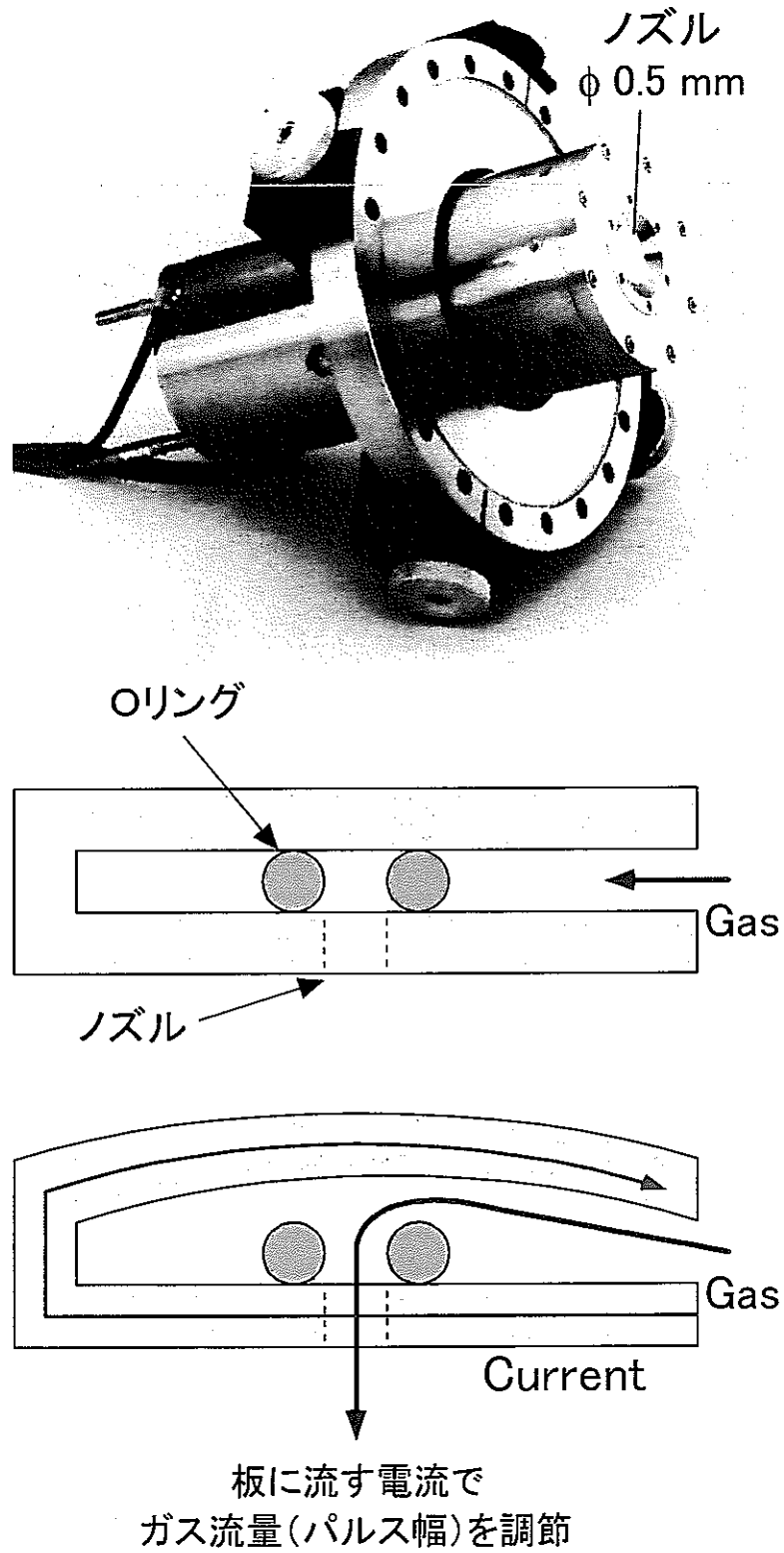


図9. パルス超音速分子線バルブの概観写真と動作原理

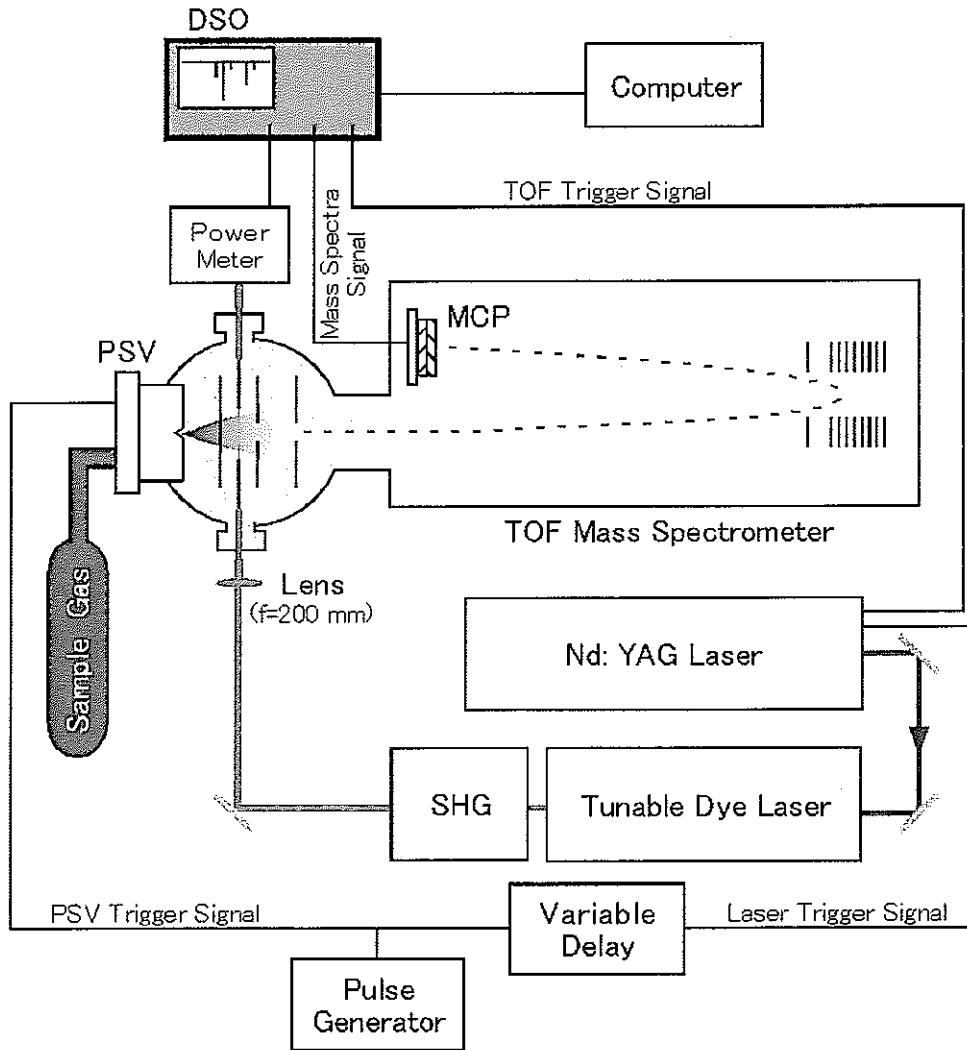


図10. パルス超音速分子線バルブを用いた気体試料導入実験システム

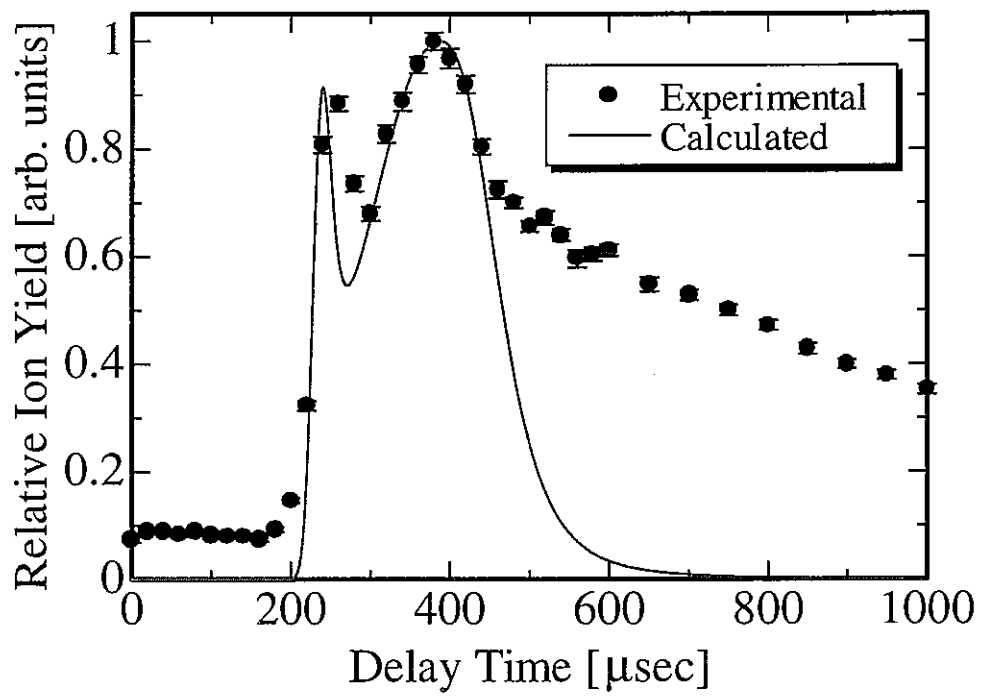


図 1 1. パルス超音速分子線バルブのレーザー同期遅延時間に対する Xe イオン収量の依存性 (レーザー照射域における試料気体密度の時間変化)

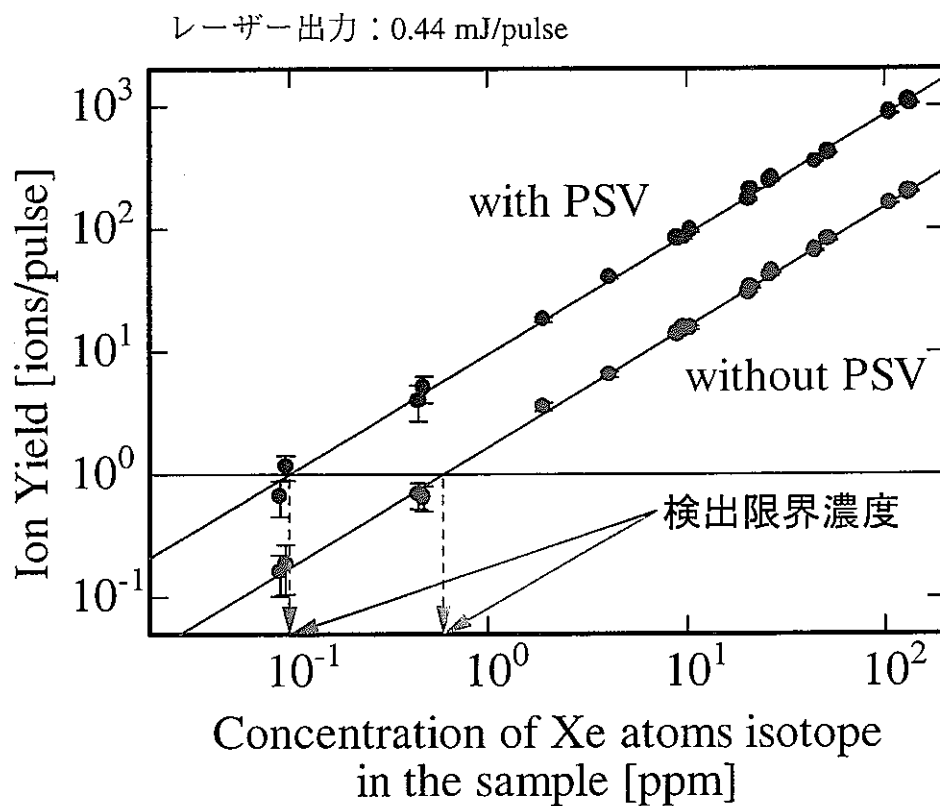


図 1 2. PSV 使用／未使用時における Xe 同位体濃度とイオン収量の関係



(参考)

本研究に関連した主なレポート、学会誌・国際会議への発表論文等

発表論文

1. M. Nakazawa, T. Iguchi, et al., 'Standard neutron fields and researches on advanced nuclear measurement technique', Progress in Nuclear Energy, Vol. 32, No. 1/2 (1998) 25-41. (Special Issue: Fast Neutron Reactor YAYOI and Related Nuclear Engineering Researches of the University of Tokyo - A Comprehensive Review)
2. 荻田利幸、渡辺賢一、井口哲夫、青山卓史、伊藤主税、鈴木惣十「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」、放射線、Vol. 25 No. 2 (1999) 89-93.
3. K. Watanabe, T. Iguchi, T. Ogita, T. Watanabe, A. Uritani, J. Kawarabayashi, H. Harano and S. Nose, 'Development of Failed Fuel Detection and Location Technique using Resonance Ionization Mass Spectrometry: Improvement of the Detection Limit with Pulsed Supersonic Valve', Proc. 14 th W. S. on Radiation Detectors and Their Uses, KEK Proc., 00-8 (2000), to be published.

口頭発表

1. 佐藤泰、井口哲夫、中沢正治他、「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」、日本原子力学会 1996 年秋の大会、東北大、B60 (1996) .
2. 荻田利幸、井口哲夫、青山卓史、伊藤主税 他、「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 (2)」、日本原子力学会 1998 年秋の大会、福井工大、B61、(1998) .
3. 荻田利幸、井口哲夫、他、「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、新潟工大、A54、

4. 渡辺賢一、荻田利幸、瓜谷章、井口哲夫、「共鳴イオン化質量分析法の放射線計測への応用」研究会「放射線検出器とその応用」（第13回）、平成11年2月、高エネルギー加速器研究機構、要旨論文集（1999）34-35.

5. 渡辺賢一、荻田利幸、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」研究会「放射線検出器とその応用」（第14回）、平成12年2月、高エネルギー加速器研究機構、要旨論文集（2000）51-52.

6. 渡辺賢一、荻田利幸、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、愛媛大、L3、(2000) .