

Environment Research and Technology Development Fund

**環境研究総合推進費 終了研究成果報告書**

高温プラズマ中でのレーザー分光を利用した  
全試料対応型の万能分析法の開発  
(1RF-1702)

平成29年度～平成30年度

Development of All-around Analysis Technique for Liquid and Solid Samples  
Using Laser Spectroscopy in High Temperature Plasma

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

2019年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	2
3. 研究開発の方法	2
4. 結果及び考察	3
5. 本研究により得られた主な成果	4
6. 研究成果の主な発表状況	5
7. 研究者略歴	5
II. 成果の詳細	
II-1 高感度・高分解能を実現する同位体分析法の開発 （国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所）	
要旨	6
1. はじめに	6
2. 研究開発目的	7
3. 研究開発方法	7
4. 結果及び考察	8
5. 本研究により得られた成果	14
6. 国際共同研究等の状況	15
7. 研究成果の発表状況	15
8. 引用文献	16
III. 英文Abstract	17

## I. 成果の概要

課題名 1RF-1702 高温プラズマ中でのレーザー分光を利用した全試料対応型の万能分析法の開発  
 課題代表者名 桑原 彬（国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所バックエンド技術部技術職）  
 研究実施期間 平成29～30年度  
 ※全期間を記載すること。平成30年度単年度の場合、「平成30年度」と記載する。  
 累計予算額 8,847千円  
 （うち平成29年度：4,537千円、平成30年度：4,310千円）  
 累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 放射性物質、同位体、レーザー分光、プラズマ、ストロンチウム

### 研究体制

(1) 高感度・高分解能を実現する同位体分析法の開発（国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所）

### 1. はじめに（研究背景等）

放射性物質を取り扱う原子力施設においては、事故・災害時に放射性物質の放出を迅速に検知し、事故対応を早期に進め、安全を確保する必要である。放射性物質は、その種類毎に人体への影響度や環境中での挙動が異なることから、放出された放射性物質の同定と定量が不可欠である。また、事故・災害時に発生した放射性廃棄物を安全・安定に処理・処分するためには、含まれる元素・同位体を正確に評価し、環境中に移行した際のリスクを把握しておく必要がある。平成23年3月の福島第一原子力発電所の事故では、セシウム等の放射線（ガンマ線）から分析が容易な元素については、既存の検出器を用いて、迅速に検知することができたが、ストロンチウム等の分析が困難な元素は、検出器又は分析法の開発に時間を要した。従来の放射性ストロンチウムの分析法は、質量分析又は液体シンチレーションカウンタが用いられていたが、質量分析では、同じ質量数を持つ（同重体）ジルコニウムやイットリウム（ストロンチウム90の壊変による生成）と識別が困難であり、液体シンチレーションカウンタでは、 $\beta$ 線の放出源を識別することが困難である。放射性物質に特有の現象としては、壊変前の核種と壊変した後の核種（娘核種）の放射能が平衡に達する（放射平衡）まで待つような場合もあり、作業が停滞することも考えられる。以上の理由から、ラボで質量識別の干渉物の除去、 $\beta$ 線放出核種の除去等を目的とした複雑な前処理作業が必要であり、環境試料のように性状、含有元素が多種多様な多くの試料を取り扱う場合には、時間と作業コストが膨大になってしまうという技術的な課題だけでなく、専門的な力量を有する技術者が不足している。前処理作業（主として化学分離）においては、試料中の妨害元素（ストロンチウムの検出を妨害する元素）を把握した上で、化学分離工程を策定する必要があるが、福島のような場合には、通常の核燃料の燃焼とは異なる燃焼が行ったと考えられることから、燃焼による変化した燃料組成や被覆管、容器等の構成部材の熔融量等の予測が難しく、従来の含有元素に対応した前処理作業の工程は適用できないという問題もある。また、前処理作業は、基本的にラボでの手作業となることから、比較的高濃度の試料を取り扱う場合には、被ばくリスクも無視できなくなる。以上より、前処理工程を省略でき、遠隔で分析を実施できれば、これまでの技術的課題を解決することができ、幅広く現場への適用が可能となる。

そこで、近年では、塊状の固体試料を対象として、YAGレーザー等の高強度レーザーを用いたレーザーアブレーションとレーザー共鳴吸収分光を組み合わせた手法が開発されてきた。この手法は、質量数の差に基づいて波長軸に現れる僅かな同位体効果（波長シフト）をレーザー分光によって検出する方法である。レーザー分光を適用することにより、元素毎の高い波長選択性を利用して、対象元素以外の元素と確実に識別することができるため、高強度レーザーにより試料の原子化さえできてしまえば、共存する元素に依らずに対象元素の同位体分析が可能となる。そのため、前処理を省略できる点、遠隔分析を可能にする点で優れた手法である。しかしながら、同位体間の波長シフトは、1pmを下回る微細なものもあるため、アブレーションプラズマのような高温環境

(5,000K以上)下においては、各同位体のスペクトル幅が原子の熱運動の乱雑さに伴い、広がってしまい、微細な波長シフトを検出することが難しくなるという課題がある。そのことから、これまでの研究開発の対象は、波長シフト量の大きい重元素(ウラン又はプルトニウム)を対象に行われており、特に波長シフト量が小さいことで知られている、核分裂で生じるストロンチウムやキセノン等の中重元素への適用は難しいのが現状である。直近の研究成果としては、アブレーションで生じるプラズマ(アブレーションプラズマ)を伝播する膨張波をヘリウムガスにより抑制することで、プラズマの温度上昇を抑制する試みも行われているが、1,000K程度までしか下がらないため、温度の課題は依然として残っている。

## 2. 研究開発目的

本研究では、試料の形態(固体、液体、気体)に捉われない迅速な同位体分析法の開発を目的とする。そのため、本研究は、航空宇宙分野で用いられるプラズマ風洞を新たに分析に適用し、これまでにないコンセプトの分析法を提案するものである。プラズマ風洞は、従来、惑星探査時の大気圏突入環境のシミュレーターとして利用されるものであり、超音速ノズルを介した圧力差により上流で生成したプラズマを超音速に加速し、ジェットを生成する装置であるが、プラズマ生成部の高温環境(5,000K以上)を断熱膨張により、超音速ノズル上流で加えた熱エネルギーを運動エネルギーに変換することでプラズマジェットを低温(常温以下)にすることが可能であるため、単一装置内で試料の原子化と同位体識別の高精度化を実現することができる画期的なシステムである。また、通常は温度の現象とともに、解離度や励起準位の原子数が減少するが、超音速まで加速することで、超音速ノズル上流の状態を維持したまま(凍結流)、レーザー分光を行うことができるため、検出感度が高温プラズマと比較しても同程度である。

まず、本研究のベースとなるアーク放電を利用したプラズマ風洞(アーク加熱プラズマ風洞)及びレーザー分光システムを開発し、初期検討として、気体状の試料(キセノンガス)に適用した。キセノンは、原子炉内でウランの核分裂で生じる重要な元素の1つであること、安定同位体を9つ有する希ガスであるため、将来的な放射性物質の分析に向けた実証試験に適していると考えられる。また、キセノン同位体の波長シフト量は、重元素よりも小さいことから、今度、ストロンチウム同位体分析を行うにあたって、指標として適切である。次に、固体及び液体中のストロンチウム分析(安定同位体)を行った。固体試料については、ストロンチウム粉末試料を対象として、プラズマ風洞を用いたレーザー分光を行った。液体試料については、さらなる簡易化・迅速化の検討の結果、グロー放電プラズマを用いたレーザー分光を行った。グロー放電では、プラズマ生成前に予め電極上に液体試料を塗布するだけで同位体分析が可能となるため、他のプラズマと異なり、精密機器である供給装置が不要となり、システムがコンパクトかつ低コストとなる。

## 3. 研究開発の方法

### (1) 高感度・高分解能を実現する同位体分析法の開発

プラズマ風洞及びレーザー分光システムからなる分析装置を開発した。レーザー分光システムの根幹を成すレーザーは、外部共振型半導体レーザー(ECDL)を採用した。半導体レーザーの線幅は、熱運動に起因したドップラー広がり1/1000以下であることから、レーザー波長を掃引することにより、高精度な同位体スペクトルを取得することが可能となる。まずは、作動ガスであるアルゴンガスとともに気体試料(キセノンガス)を超音速ノズル上流に供給し、超音速ノズル下流において、レーザー分光によりキセノン同位体の検出を試みた。この実験では、天然に存在する安定同位体を使用しており、同位体組成は天然比に基づいている。キセノン検出については、キセノン原子の準安定準位からの吸収遷移823nmの波長を使用した。この波長は、超微細構造を有するもので、質量差による波長シフトだけでなく、核スピンによる波長シフトも観測することができる。また、作動ガスであるアルゴン原子の励起準位からの吸収遷移826nmの波長を使用し、超音速ノズルの下流での温度及び流速をレーザー分光により測定し、超音速ノズル上流の温度の算出を試みた。通常、レーザー分光による温度測定では、気流軸方向と垂直にレーザー光を入射するが、角度をわずかにつけることで、参照セルとの吸収スペクトルのピークシフトから流速を算出することができる。次に、キセノンガスの流量をパラメータとして、キセノン同位体スペクトルの変化を観測し、キセノン同位体の検出感度を明らかにした。

次に、液体試料(ストロンチウム)の分析を行った。液体試料については、液体試料の供給の簡易化の検討の

結果、グロー放電プラズマを用いることで、他のプラズマ装置よりも低コストで分析が可能となることから、新たな装置を開発し、塩化ストロンチウム溶液を対象として実証を行った。グロー放電プラズマは、銅電極と小型の高圧電源、真空ポンプから構成される装置で簡易にプラズマ生成が可能である。真空ポンプは、小型のロータリーポンプで作動条件を満足するため、高価な真空ポンプを必要としないのも特徴である。液体試料の導入については、プラズマ生成前に綿棒を使って、片側の電極上に液体試料を塗布するのみとし、その他の前処理作業は行っていない。また、実試料への適用性を検討するため、海水(茨城県東海村)をサンプリングし、海水中に含まれるストロンチウム同位体の検出を試みた。海水中のストロンチウムのように、ppmオーダーをレーザー分光の対象とする場合には、簡易的な濃縮処理による検出感度の向上が必要となるため、本研究においては、凍結乾燥機を用いた簡易処理による濃縮法を検討した。

次に、固体試料(ストロンチウム)の分析を行った。固体試料として、サブミリサイズの粉体状の市販試料を選定した。プラズマ風洞への粉体供給法には、超音波振動子を用いたフィーダーを使用した。超音波振動子では、他の攪拌翼を使った供給方法又は気流を使用した供給方法等のフィーダーよりも微量な粉体供給が可能となることから、試料を可能な限り少なく抑え、検出感度を上げることが可能となる。粉末試料を約65  $\mu\text{m}$ のメッシュ上にセットし、メッシュを振動させることにより、粉体を供給する仕組みとなっている。粉末供給量とレーザー分光によるプラズマジェット中のストロンチウム濃度の関係から、粉末試料のプラズマ化効率を算出した。

最後に、レーザー分光の高感度化を目的として、光共振器を用いた高感度レーザー分光システムを開発した。まずは、高感度法のうち、キャビティーエンハンスド吸収分光法(CEAS: Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)を採用し、アルゴンプラズマ中のアルゴン原子の吸収スペクトルの取得を試みた。レーザー光を波長掃引しながら、光共振器内に入射した場合、光共振器のサイズに応じ、一定の間隔で櫛信号を観測することができる。CEASでは、この櫛信号のピーク値を包絡していくことで、同位体スペクトルを算出することができる。光共振器を用いた手法には、キャビティーリングダウン分光法(CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy)と呼ばれる手法もある。この手法では、上記の櫛信号の立ち上がったタイミングでレーザー光を瞬時に遮断した場合、レーザー光が光共振器の性能(光共振器のサイズと高反射ミラーの反射率)に応じて、ある時間、光共振器内に閉じ込められることを利用し、遮断後のレーザー光の強度減衰を観測するものである。特定波長でプラズマ内に吸収媒体がない場合には、波長掃引時に減衰時間は一定であるが、吸収媒体がある場合には、減衰時間が短くなることから、減衰時間を波長軸にプロットすることで、同位体スペクトルの取得が可能となる。

## 4. 結果及び考察

### (1) 高感度・高分解能を実現する同位体分析法の開発

開発した装置の熱的性能を明らかにするため、レーザー分光により、超音速ノズル下流の温度及び流速の空間分布を取得した。レーザー分光を用いた場合、レーザー光は光路上に存在するキセノン原子に吸収されることから、得られる吸収スペクトルは、線積分値となるため、レーザー光を空間的に掃引していき、出揃った結果に対して、数学的な処理(アーベル変換)を行う必要がある。アーベル変換後、プラズマの温度の半径方向分布を取得することができるため、中心の温度を得ることができる。中心の温度及び流速を用いて、等エントロピー過程から超音速ノズル上流(プラズマ生成部)の温度を推定した結果、6,000Kを上回る高温環境を生成できていることを明らかにした。次に、キセノンガスを供給して、キセノン同位体の検出を試みた。その結果、キセノン同位体の検出に成功し、安定同位体の存在比と一致することを確認した。キセノン同位体分析の場合、検出感度は140ppm(0.01%の含有量)であることを明らかにした。希ガスの場合には、基底準位からの遷移に当たる波長が真空紫外域に属することから、半導体レーザーの使用に当たっては、レーザー波長が励起準位に限定されてしまうため、吸収遷移の遷移確率及び基底準位とのポピュレーション分布を考慮すると、他の元素の場合と比べて、 $10^3 \sim 10^4$ だけ検出感度が低下してしまう。そのため、対象元素又は同位体の含有量が少ない場合には、レーザー分光の高感度法と併用することが望ましい。さらに、キセノン同位体分析においては、キセノン同位体のスペクトルの解析の結果、約180Kまで温度が下がっていることを明らかにした。この温度は、これまでのプラズマ風洞の報告よりもはるかに低い温度であることから、分析適用時の条件選定により、大幅な性能向上が可能となった。具体的には、従来の分解能が約2GHz程度あったものが、約200MHzまでの約1/10に低減されたことにより、識別できなかったピークが現れ、観測できるようになった。

液体試料中のストロンチウム分析を行うため、グロー放電プラズマを用いて、ストロンチウムを原子化し、レーザー分光を試みた。グロー放電プラズマを用いた場合、ストロンチウム溶液の原子化プロセスは、アルゴンイオンのスパッタリングによる。その結果、簡易装置を用いた場合でも、ストロンチウムの同位体スペクトルの検出に成功し、安定同位体の存在比と一致することを確認した。福島第一原子力発電所の原子炉建屋近傍の汚染水への適用性を考えると、安定同位体が海水中に約8ppm存在しているのに対し、ストロンチウム90(放射性同位体)は、0.2ppm(存在比は、約3%)存在している。グロー放電プラズマを用いた場合、安定同位体の同位体スペクトルからの歪みを評価することにより、約1%のストロンチウム90まで検出できることを明らかにした。また、実試料への適用性を実証するため、環境試料として海水をサンプリングし、検出を試みた。その結果、海水中の約8ppm含まれるストロンチウム同位体について、簡易的な凍結乾燥機を用いた濃縮処理のみで、微量な同位体も検出できることを証明した。これらの結果により、液体試料に対しては、前処理を行わなくとも(ストロンチウムを微量に含む試料の場合には、簡易的な濃縮操作を要する)、雑多な元素の存在下で、簡易装置でも迅速にストロンチウムの検出を実現できることが示された。

固体試料中のストロンチウムの分析を行うため、プラズマ風洞を用いて実験を行った。サブミリのストロンチウムを超音波振動フィーダーで超音速ノズル上流に供給して分析を試みた。その結果、超音速ノズルにおいては、ストロンチウム同位体の検出に世界で初めて成功した。また、同様にストロンチウムの安定同位体の存在比と一致することを確認した。また、ストロンチウム同位体のスペクトルの解析の結果、約90Kまで温度が下がっていることを明らかにした。なお、大幅な温度低下の原因については後述する。この温度を達成することにより、ストロンチウム90を安定同位体と識別することが可能になった。また、これらの結果から、雑多な元素及び安定同位体の存在下においても、特定成分を抽出することなく、迅速に分析が可能となった。

レーザー分光の高感度化を目的として、高反射ミラー2枚で構成される光共振器を用いた高感度レーザー分光システムを開発した。まずは、開発したシステムにより、CEASを用いて、作動ガスであるアルゴン原子の吸収スペクトルの検出を試みた。その結果、アルゴン原子の吸収スペクトルを取得することに成功した。また、CRDSを用いて高反射ミラーの反射率を測定した結果、楡信号の減衰時間の解析結果から、826nm付近においては、99.98%の反射率を有することが明らかになり、約5,000倍の検出感度が可能となった。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

ストロンチウム等は、試料中から元素成分を抽出しなければ検出が困難であったが、本研究の成果により、雑多な元素が共存する試料であっても、複雑な前処理を一切経ずに迅速にストロンチウム同位体の検出が可能となった。本手法は、これまでの分析の考え方と全く異なるアプローチで分析を可能にするものであり、新たな手法の1つとして提案することができる。プラズマを利用したレーザー分光においては、各元素の原子電子遷移の波長を選定するだけで、対象準位のポピュレーションが検出感度を超える限りは、原理上適用できない元素がないことから、元素毎に使用波長をデータベース化しておくだけで、迅速に分析を開始できるようになる。これは、事故・災害時のように迅速に分析な困難な元素・同位体を分析しなければならない場合、多量の試料を取り扱う場合等に、特に有効な方法である。

分光学的見地で考えた場合、これまでに観測できなかった同位体スペクトルが観測できるようになったことで、特に重元素の原子核の状態把握に適用することが可能である。ウラン、プルトニウム、アクチノイドについては、励起状態が複雑であり、特にアクチノイドの原子状態のスペクトル観測例はほとんどないのが現状である。本手法を生かすことで、これまで観測できなかったスペクトルの検出、それに基づく内部励起状態の解明に展開していくことが望まれる。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

環境政策においては、原子力に係る事故・災害時の迅速性が要求される対応の1つとして、環境中に放出・飛散した放射性物質の分析が挙げられる。従来の分析は、時間的・予算的なコストが掛かるのに対し、本手法は両面で従来から大幅にコストダウンが可能となることから、新たな手法として整備が期待できる。具体的には、ストロンチウム分析では、前処理作業に2週間程度を要していたが、本手法では、10min以内の分析が可能となる。

福島第一原子力発電所の事故においては、多量の環境中の廃棄物(除染等に伴って発生した土壌等も含む)については、元素・同位体分析を行い、住民等への健康影響を明らかにし、将来的な安全性を確保した上で取り扱う必要がある。また、土壌等を長期的に環境中に保管しておく場合にあっては、外部被ばく影響だけでなく、内部被ばくリスク評価の観点から分析が必要となる。従来の精密分析だけでは、上記の理由から、早期の安全性の確保は難しいことから、本手法に基づく新たな装置を整備することにより、事故時等の廃棄物分析に適用していく。

本手法は、上記のとおり、原理上適用できない元素がないことから、有害な金属の分析に適用が可能である。原子力施設の廃止措置又は廃棄物の処理・処分においては、鉛、水銀、六価クロム等の分析に適用できる上、これらは、環境汚染の観点からも重要な元素であるため、原子力分野に限らず、分析法の展開が可能である。さらには、二酸化炭素等のガスには、固体試料をプラズマ化するような高温環境を必要としないことから、特に適用が容易であり、解離度等の考慮することなく検出が可能である。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付き論文>

- 1) A. KUWAHARA, Y. AIBA, S. YAMASAKI, T. NANKAEA and M. MATSUI: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33, 893-896 (2018)

High spectral resolution of diode laser absorption spectroscopy using supersonic plasma jet

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) A. KUWAHARA, Y. AIBA, T. NANKAWA and M. MATSUI : 2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Florida, USA, 2018

“Development of isotope analytical method based on diode laser absorption spectroscopy using arc-jet plasma wind tunnel.”

- 2) 桑原彬、南川卓也、松井信 : 日本原子力学会2018年春の年会 (2018)

「同位体分析のための光共振器を用いた高感度レーザー吸収分光システムの開発」

## 7. 研究者略歴

### 研究代表者

桑原 彬

静岡大学工学部卒業、工学修士、現在、原子力科学研究所技術職

### 研究分担者

該当なし

## II. 成果の詳細

### II-1 高感度・高分解能を実現する同位体分析法の開発

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門 原子力科学研究所

桑原 彬

バックエンド技術部 放射性廃棄物管理第1課

平成29～30年度累計予算額：8,847千円

(うち平成29年度：4,537千円、平成30年度：4,310千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

#### [要旨]

主として放射性物質の分析に際しては、即時データ収集及び放射線被ばくの観点から、迅速な分析や遠隔での取扱いが求められる。本研究では、試料を直接するための高温環境と同位体スペクトルを識別するための低温環境を兼ね備えるプラズマ風洞を利用し、上記を実現する新たな同位体分析法を開発した。

#### [キーワード]

放射性物質、同位体、レーザー分光、プラズマ、ストロンチウム

#### 1. はじめに

放射性物質を取り扱う原子力施設においては、事故・災害時に放射性物質の放出を迅速に検知し、事故対応を早期に進め、事故を収束させ安全を確保する必要である。そのためには、放出された放射性物質の種類と定量し、人体への影響度を把握することが不可欠である。平成23年3月の福島第一原子力発電所の事故では、セシウム等の放射線により分析が容易な元素については、従来のゲルマニウム半導体検出器等を使用して迅速に検知することができたが、ストロンチウム等の分析が困難な元素は、検出器又は分析法の開発に時間を要した。従来のストロンチウムの分析法は、質量分析装置又は液体シンチレーションカウンタが用いられていたが、質量分析装置では、同じ質量数(同重体)を持つジルコニウムやイットリウムと識別が困難であり、一方、液体シンチレーションカウンタでは、 $\beta$ 線の放出源を識別(核種同定)することが困難である。以上の理由から、検出上の妨害元素成分を取り除いたクリーンな試料を装置に導入するため、ラボでの複雑な前処理が必要であり、環境試料のように性状が多様な試料を取り扱う場合には、時間と作業コストが膨大になってしまう。特に、ジルコニウムやイットリウムは、ストロンチウムの $\beta$ 崩壊によって生成されていく核種であることから、前処理において、放射平衡を待つ必要があり、時間を要してしまう。前処理作業(主として化学分離)においては、試料中の妨害元素を把握した上で、化学分離工程を策定する必要があるが、事故時には、平成23年3月の事故のように、通常の燃料の燃焼状態と異なる燃焼を経た場合、含有元素又は核種の予測が難しく、従来の工程は適用できないという問題もあることから、化学分離工程を新しく開発する必要が生じる。

そこで、近年では、塊状の固体試料を対象として、高強度レーザーを用いたレーザーアブレーションとレーザー共鳴吸収分光を組み合わせた手法が開発されてきた。この手法を用いるメリットは大きく2点に集約される。1つ目は、固体試料を液体中に溶解する必要がなく、レーザーによりプラズマ化が可能であること、2つ目は、分光により元素毎の高い波長選択性を利用することで、理論上、妨害元素及び同重体の影響は完全に無視できることである。そのため、前処理が必要なくなり、遠隔で分析が可能となることから、高線量場等の人が立ち入ることが困難な場所でのin-situ分析への道が切り拓かれた。しかしながら、分光法は、波長軸に現れる僅かな同位体効果、つまり質量数の違いによるエネルギー準位の変化(波長シフト)を検出する方法であることから、アブレーションプラズマのような高温プラズマ(5,000K以上)中では、各同位体のスペクトル幅は広がってしまい、波長シフトを検出することが難しくなるという欠点もある。そのため、波長シフトが比較的大きい元素(重元素のウランやプ



ルトニウム)には、絶大な効果を発揮する一方で、波長シフトが小さい中重元素等には適用が難しい。

## 2. 研究開発目的

本研究では、試料の形態(固体、液体、気体)に捉われない迅速な同位体分析法の開発を目的とする。そのため、航空宇宙分野で用いられるプラズマ風洞を新たに分析に適用する。プラズマ風洞は、超音速ノズルを介した圧力差により上流で生成したプラズマを超音速に加速し、ジェットを生成する装置であるが、プラズマ生成部の高温環境(5,000K以上)を断熱膨張により、低温(常温以下)にすることが可能であるため、単一装置内で試料の原子化と同位体識別の高精度化を実現することができる。

まず、高温プラズマ源となるプラズマ風洞及びレーザー分光システムを開発し、気体状の試料(キセノン)に適用した。キセノンは、ウランの核分裂で生じる重要な元素の1つであり、安定同位体を9つ有する希ガスのため、実証試験に適している。次に、固体及び液体中のストロンチウム分析(安定同位体)を行った。液体試料については、さらなる簡易化・迅速化の検討の結果、グロー放電プラズマを用いたレーザー分光を行った。グロー放電では、プラズマ生成前に予め電極上に液体試料を塗布するだけで分析が可能となるため、他のプラズマと異なり、システム系がコンパクトで低コストとなる。また、低濃度試料(ppbレベル)への適用を実現するため、レーザー分光の高感度化を行った。

## 3. 研究開発方法

プラズマ風洞及びレーザー分光システムからなる分析装置を開発した。開発した同位体分析システムの概念図を図(1)-1に示す。上記のとおり、本システムは、プラズマ風洞とレーザー分光システムから構成されており、プラズマ風洞の下流部において、レーザー分光を行うことにより同位体分析を行うものである。まずは、作動ガスであるアルゴンガスとともに気体試料(キセノンガス)を供給し、レーザー分光によりキセノン同位体の検出を試みた。超音速ノズルの上下流での温度、下流の流速及びキセノン検出感度を明らかにした。

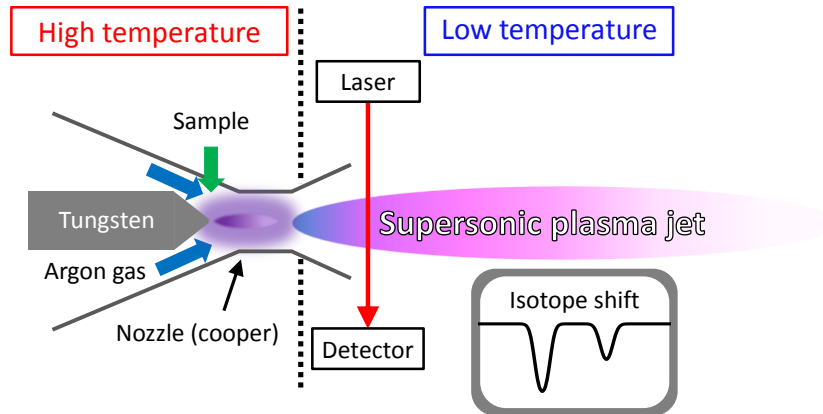
次に、液体試料(ストロンチウム)の分析を行った。液体試料については、液体試料の供給の簡易化の検討の結果、グロー放電プラズマを用いることで、他のプラズマ装置よりも低コストで分析が可能となることから、新たな装置を開発し、実証を行った。グロー放電プラズマを用いた分析装置の概略を図(1)-2に示す。グロー放電プラズマは、電極間の電場によりアルゴンイオンが加速され、電極に衝突することにより、電極上のストロンチウムがスパッタリングにより原子化される。さらに、真空ポンプにより真空引きをすることにより、ガス温度が低く電子温度が高い、非平衡プラズマを生成することができるため、同位体の識別の有利な条件を実現できる。液体試料としては、まず、飽和塩化ストロンチウム溶液を選定し、溶液中での検出を試みた。次に、環境試料の代表として、海水試料を採取に検出を試みた。

次に、固体試料(ストロンチウム)の分析を行った。固体試料として、サブミリサイズの粉体状の市販試料を選定した。プラズマ風洞への粉体供給法には、超音波振動子を用いたフィーダーを使用した。超音波振動子では、他のメカニカルなフィーダー(気流や攪拌による輸送)よりも微量な粉体供給が可能となることから、試料を可能な限り少なく抑え、検出感度を上げることが可能となる。

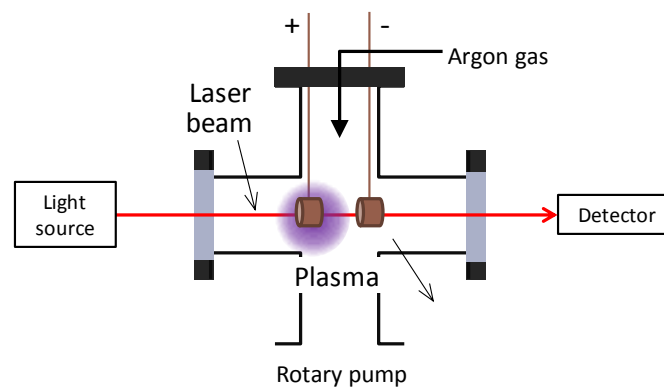
最後に、レーザー分光の高感度化を目的として、光共振器を用いた高感度レーザー分光システムを開発した。まずは、高感度法のうち、キャビティーエンハンスド吸収分光法(CEAS: Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)を採用し、アルゴンプラズマ中のアルゴン原子の吸収スペクトルの取得を試みた。レーザー光を波長掃引しながら、光共振器内に入射した場合、光共振器のサイズに応じ、一定の間隔で櫛信号を観測することができる。CEASでは、この櫛信号のピーク値を包絡していくことで、同位体スペクトルを算出することができる。光共振器を用いた手法には、キャビティーリングダウン分光法(CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy)と呼ばれる手法もある。この手法では、上記の櫛信号の立ち上がったタイミングでレーザー光を瞬時に遮断した場合、レーザー光が光共振器の性能(光共振器のサイズと高反射ミラーの反射率)に応じて、ある時間光共振器内に閉じ込められることを利用し、遮断後のレーザー光の強度減衰を観測するものである。特定波長でプラズマ内に吸収媒体がない場合には、波長掃引時に減衰時間は一定であるが、吸収媒体がある場合には、減衰時間が短くなることから、減衰時間を波長軸にプロットすることで、同位体スペクトルの取得が可能となる。

CRDSでは、減衰時間を観測するものであるため、櫛信号の強度が不安定であったとしても、同位体スペクト

ルの取得が可能であるが、CEASでは、櫛信号を安定にしなければ、それがノイズとなってしまう。一方で、CRDSは、数百ナノ秒～数百マイクロ秒までの早い信号を取得しなければならないため、検出器の時間速度を上げる必要があり、結果として信号が微弱になってしまう。さらに、半導体レーザーを使用したレーザー分光では、波長掃引しながら、減衰時間を観測しなければならず、データ処理性能の高いレコーダーを採用する必要があり、本研究では、まず、CEASを採用して信号取得を行った。



図(1)-1 本研究で開発した分析法の概念図



図(1)-2 グロー放電プラズマを用いた分析装置

#### 4. 結果及び考察

開発した装置の熱的性能(試料を原子化する性能、レーザー分光を高精度化する性能)を明らかにするため、レーザー分光により、超音速ノズル下流の温度及び流速の半径方向の空間分布を取得した。図(2)-1にアルゴン原子の吸収スペクトルの代表例を示す。流速測定については、ドップラー効果により、流速のないプラズマのスペクトルとのピークシフトから流速を算出するものであるが、代表例のように参照セル(グロー放電プラズマ)とのピークシフトを観測することができた。レーザー分光で得られるデータは、光路上の線積分値となることから、空間掃引したデータをアーベル変換することにより、気流の半径方向の温度分布を算出した。これらの結果を用いて、等エントロピー過程から、弱電離プラズマの性質を利用した化学ポテンシャル計算を経て超音速ノズル上流(プラズマ生成部)の温度を推定した結果、6,000Kを上回る高温環境を生成できていることを明らかにした。この温度は、固体試料をプラズマ化するのに十分な温度(ウラン燃料等の融点が約3,000K)であることから、熱容量を超える十分な時間、固体試料を加熱することで、固体試料の原子化が可能であることが示された。次に、実際の分析を想定し、キセノンガスを供給して、キセノン同位体の検出を試みた。キセノンは、常温で気体であり、プラズマ化が容易であることから、まずは検出しやすい条件で実験を行った。また、キセノンは天然の安定同位体が9核種あり、同位体スペクトルの指標としても適切である。その結果、超音速ノズル下流において、キセノン同位体の検出に成功した。図(2)-2にキセノン同位体スペクトルの代表例を示す。キセノン原子の準安定準位については、約8nmにわたり超微細構造を観測することができる。安定同位体の存在比を用いて、取得したスペク

トルと比較した結果、存在比が一致することを確認した。図(2)-3にキセノンガスの供給量をパラメータとした場合のキセノン同位体スペクトルの信号強度の変化を示す。キセノン同位体スペクトルの信号強度の変化から、キセノン同位体の検出感度は140ppm(0.01%の体積比)であることを明らかにした。本手法は、レーザーの吸収率を観測ものであるが、従来の手法では、吸収率1%の検出が限界であり、1%の吸収率に相当するキセノンガス濃度を検出感度として算出した。希ガスの場合には、原子のエネルギー準位の中で最も数密度の大きい基底準位からの吸収遷移に当たる波長は、真空紫外域(キセノンの場合には、147nm)に属するため、半導体レーザーの使用波長が励起準位に限定されてしい、励起準位と基底準位とのポピュレーション分布(図(2)-4に示すとおり)を考慮すると、結果的に基底準位を対象とした場合と比べて、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ だけ検出感度が低下してしまう。ここで、基底準位のポピュレーションについては、希ガスであることを利用し、チャンバ圧力から状態方程式を用いて算出し、励起準位については、同位体スペクトルの積分値を使用した。そのため、今後のアプリケーションにおいて、試料のキセノン含有量が少ない場合には、レーザー分光の高感度法と併用することが望ましい。一方、金属元素等の分析においては、基底準位のレーザーが存在するため、ポピュレーションの観点から非常に有利になる。さらに、重要な結果として、キセノン同位体分析においては、キセノン同位体の吸収スペクトルの解析の結果、約180Kまで温度が下がっていることを明らかにした。プラズマジェットのような、低圧プラズマにおいては、スペクトルは原子の熱運動に起因するドップラー広がり支配的になるため、スペクトルの広がりから並進温度を算出することができる。この温度は、単一同位体のスペクトル幅にすると、約200MHzに相当することから、従来の分解能から1/10程度までスペクトル幅をシャープにし、将来的に放射性同位体のキセノン133又はキセノン135に適用した場合、これらの波長シフトを識別することが可能になった。また、これまでのプラズマ風洞の報告よりもはるかに低い温度であることから、分析適用時のプラズマ風洞の作動条件の選定により、大幅な性能向上を実現した。

液体試料中のストロンチウム分析を行うため、グロー放電プラズマを用いて、ストロンチウム液体試料(飽和塩化ストロンチウム試薬)を原子化し、レーザー分光を試みた。液体試料については、プラズマ着火前に銅電極に綿棒を用いて塗布することにより導入した。その結果、ストロンチウム同位体スペクトルの検出に成功し、安定同位体の存在比と一致することを確認した。図(3)-1にストロンチウム同位体スペクトルを示す。安定同位体の波長シフトは近接しており、重なって観測されるが、同位体組成が既知であるため、ここからの歪みにより、同位体組成の変化を算出することができる。次に、図(3)-2にグロー放電プラズマの放電電流値と温度の関係を示す。電流値の増加に伴い、電子の運動が活性化することで、プラズマの温度が上昇することが確認された。また、同時に電流値の増加に伴い、スペクトル強度も増加することが確認された。なお、20mAを超えた場合、電極間でスパークを伴う異常放電が生じることから、5~20mAの範囲において安定的に分析が可能であることが示された。安定で放電可能な条件については、作動ガス種だけでなく、試料の塗布された状態にも依存すると考えられる。グロー放電プラズマでは、最も低い温度の場合、約270K程度の低温環境を生成することが示された。福島第一原子力発電所の原子炉建屋近傍の汚染水への適用性を考えると、安定同位体が海水中に約8ppm存在しているのに対し、ストロンチウム90(放射性同位体)は、0.2ppm(存在比は、約3%)存在していたことが報告されている。今回の実験においては、低温プラズマを生成することにより、スペクトルの誤差を少なくし、約1%のストロンチウム90まで検出できることを明らかにした。本研究においては、試薬溶液だけでなく、実試料への適用性を実証するために、海水試料をサンプリングし、海水中のストロンチウム同位体の検出を試みた。上記のとおり、非常に微量な同位体(約8ppm)であるため、簡易的な濃縮方を検討し、凍結濃縮を採用した。凍結濃縮では、海水試料を冷凍庫で凍らせた後に、凍結乾燥機で真空引きするのみで水分を取り除くことができるため、例えば、10ml海水を凍結乾燥の処理後に1ml超純水に溶かすことで、簡易に10倍濃縮することが可能となる。本研究においては、①1ml海水の凍結乾燥試料を0.5ml超純水で溶解(2倍濃縮)、②10ml海水の凍結乾燥試料を2ml超純水で溶解(5倍濃縮)、③10ml海水の凍結乾燥試料を1ml超純水で溶解(10倍濃縮)の3パターンについて、レーザー分光を行い、ストロンチウム原子の選択的な検出に成功した。これらの結果より、液体試料に対しては、前処理を行わなくとも(海水中のようにストロンチウムが微量しか存在しない場合には、簡易的な濃縮処理を組み合わせる分析を実施することとなる)、雑多な元素の存在下で、簡易装置でも迅速にストロンチウム90の検出を実現することが示された。プラズマの作動条件については、海水をそのまま塗布した場合においては、真空引きにより電極上に析出した塩の突起部に電界が集中することにより、放電が安定しないため、定常状態でスペクトルを取

得することができないことから、凍結乾燥により微細な粉末試料を超純水で溶解した試料を電極に塗布することが有用であることが分かった。

固体試料中のストロンチウムの分析を行うため、プラズマ風洞を用いて実験を行った。サブミリのストロンチウム粉末試料を超音波振動フィーダーで超音速ノズル上流に供給して分析を試みた。超音波振動子とふるいを用いたフィーダーについては、微量粉体の供給に適しており、精密な制御が可能となる。その結果、超音速ノズル下流のプラズマジェットにおいて、ストロンチウム同位体の検出に世界で初めて成功した。ストロンチウム同位体スペクトルの代表例を図(4)-1に示す。また、他の実験と同様に安定同位体の存在比と一致することを確認した。また、ストロンチウム同位体のスペクトルの解析の結果、約90Kまで温度が下がっていることを明らかにした。なお、大幅な温度低下の原因については後述する。この温度を達成することにより、スペクトルがシャープになったことで、スペクトル分解能が約200MHzまで小さくなっており、ストロンチウム90を安定同位体と識別することが可能になった。また、これらの結果から、雑多な元素及び安定同位体の存在下においても、特定成分を抽出することなく、迅速に分析が可能となった。また、ストロンチウム同位体スペクトルの解析結果から、プラズマジェット中では、ストロンチウム原子の濃度は数ppbであることが分かった。この結果と、粉末試料の供給量から、原子化効率を算出したところ、4.7%(代表値)であることが明らかになった。ストロンチウム粉末試料の供給量と気流中のストロンチウム原子の濃度の関係を図(4)-2に示す。原子化効率は、検出感度を向上させるだけでなく、試料の供給量を決定する上でも重要な値であり、レーザー分光により正確に定量した例はない重要な知見である。図(4)-2に示すように、ふるいの振動幅と供給量が安定していない課題が残っており、さらに微細なコントロールを行うためには、フィーダーの改良が必要である。

次に、大幅な温度低減の原因を述べる。得られた温度については、プラズマ風洞でこれまで報告例のなかった低温環境を実現できたことから、さらなる温度低減が可能かを含め、原因を調査した。まずは静的な条件(超音速ではないプラズマ)で調査を行うため、液体試料の分析で使用したグロー放電プラズマにおいて、アルゴン、ネオン、キセノンの温度について、アルゴンとの混合ガス(アルゴン-ネオン、アルゴン-キセノン)とした場合のスペクトルを同時に測定した。その結果、アルゴン-ストロンチウムの実験結果を含め、3種類の混合ガスにおいて、温度が乖離することが明らかになった。上述したとおり、レーザー分光は光路上の線積分値が得られることから、光路差に差が生じると、スペクトル幅から得られる温度に差をもたらすことになる。今回の希ガスの比較においては、レーザー分光を行う各原子のエネルギー準位が異なることから、温度が低くなるとエネルギー準位が低い方が励起準位の原子数が大きくなっていくため、各原子の空間分布に差が生じ、得られる信号が変化することになる。その結果、エネルギー準位が低いほど、スペクトルの解析から得られる温度が低くなる法則が見いだされた。元素間の温度乖離の実験結果とレーザー分光で使用したエネルギー準位の関係を図(5)-1に示す。これらの結果から、温度分布、数密度分布、エネルギー準位を考慮することにより、スペクトルをシャープにできる条件を選定できることが明らかになった。

レーザー分光の高感度化を目的として、高反射ミラー2枚で構成される光共振器を用いた高感度レーザー分光システムを開発した。まずは、開発したシステムにより、CEASを用いて、作動ガスであるアルゴン原子の吸収スペクトルの検出を試みた。その結果、アルゴン原子の吸収スペクトルを取得することに成功した。アルゴン原子の吸収スペクトルの代表例を図(6)-1に示す。また、CRDSを用いて高反射ミラーの反射率を測定した結果、楡信号の減衰時間の解析結果から、826nm付近においては、99.98%の反射率を有することが明らかになり、約5,000倍の検出感度が可能となった。

本研究の当初目標に対する課題の達成状況を以下に述べる。

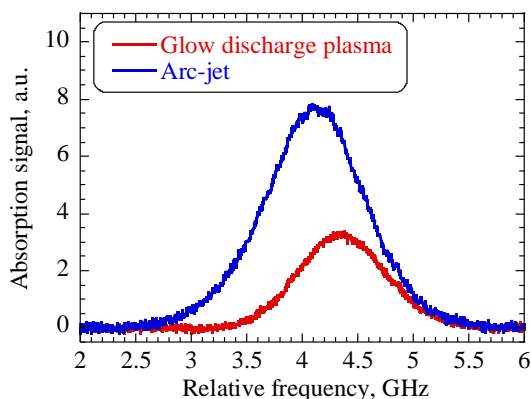
- 気体、液体、固体の試料形態を問わず、分析することを目標していたが、これに対し、気体では、キセノン、ネオンの同位体、液体では、ストロンチウムの同位体、固体では、ストロンチウムの同位体の検出にそれぞれ成功した。また、これに対しては、専門的な前処理を用いることなく、検出できることを示した。
- 超音速プラズマ風洞により、同位体を識別するためには、ジェット中の温度を低温化することが必要であったため、キセノンでは200K、ストロンチウムでは100Kを目標(それぞれの元素の同位体シフト量から目標を設定)としていたが、これらに対し、キセノンでは180K、ストロンチウムでは90Kまで低温化することに成功した。この低温化によって、従来は干渉してしまう同位体スペクトルを識別することが可能になった。

この知見は、これまでに報告例のない極めて重要な結果である。

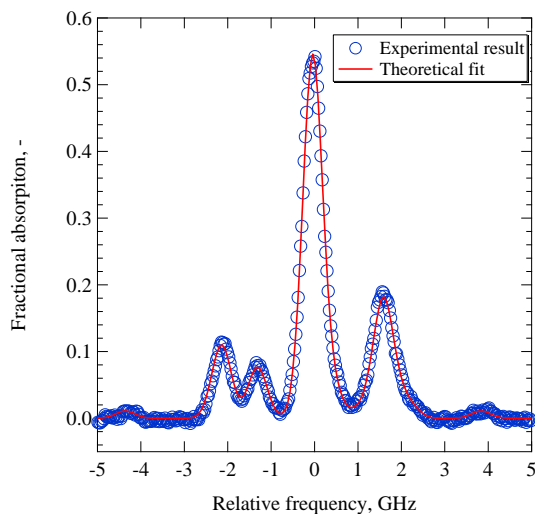
- レーザ分光は、質量分析装置と比べた場合、検出感度が劣ることから、レーザー分光の感度を1,000倍以上向上させることを当初目標としていたが、これに対し、光共振器を用いることで、約5,000倍まで感度を向上させることに成功した。この結果から、ジェット中に存在する数十pptのストロンチウムの検出が可能になることが示唆された。

最後に、今後の課題を述べる。

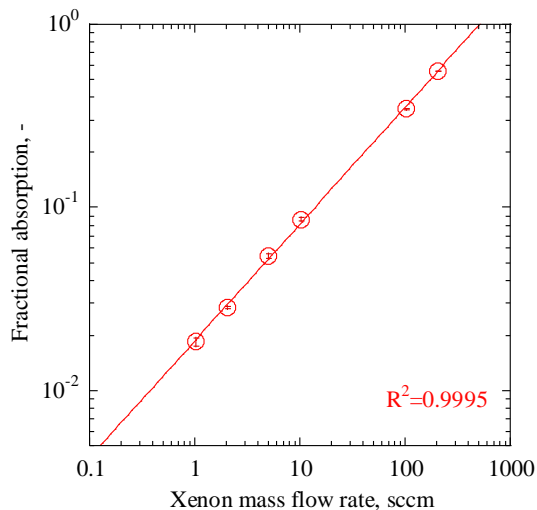
- 粉体の供給機については、真空チャンバ接続時に動作が不安定になることが示されており、より精密な供給機の再設計が求められる。ただし、超音波振動子を利用することにより、微量粉末の供給が可能となったことから、同方式を適用することが望ましい。
- 上記を受け、粉体の安定供給を実現した上で、粉体の原子化効率(プラズマ化効率)の定量を複数条件で進める必要がある。これについては、原子化効率が検出感度向上に直結することから、重要な要素であると考えられる。これらを基に、プラズマの熱的特性(プラズマ化部の温度・流速)の関係を調査することにより、実用化に向けた性能評価を実施する。
- 本研究においては、安定同位体(非放射性物質)を中心として取り扱ってきたが、今後は、原子力施設を利用して、放射性物質の分析(特にストロンチウム90)に展開していく必要がある。
- これらの実用化に向けては、他の元素・同位体に対しても、逐次データを取得していくことが望まれる。特に、原子力施設において重要度の高い元素・同位体を中心に行っていく予定である。



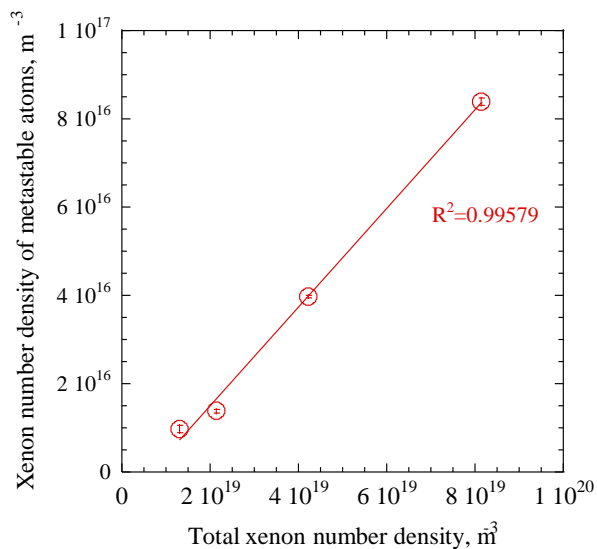
図(2)-1 アルゴン原子を用いた温度・流速測定



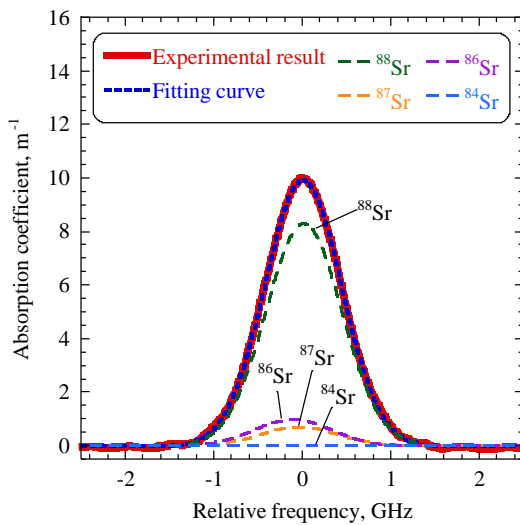
図(2)-2 キセノン同位体の吸収スペクトル



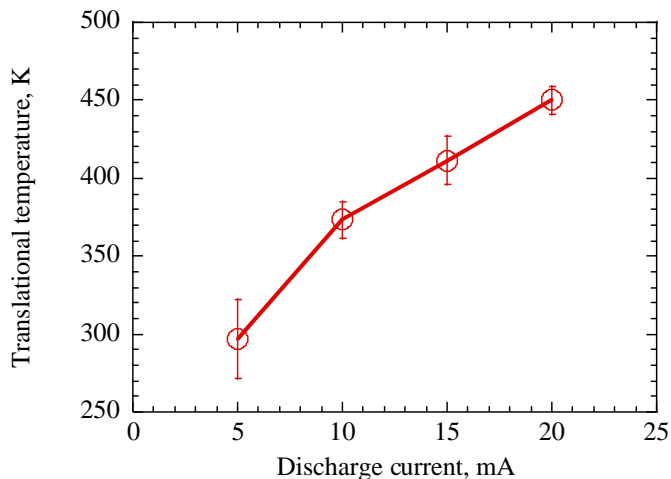
図(2)-3 キセノンガス供給量と信号強度の関係



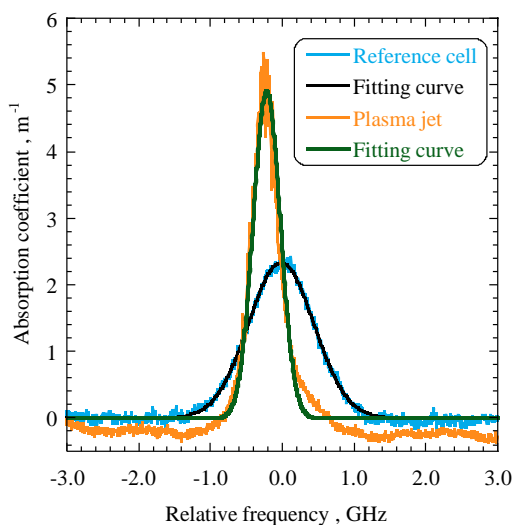
図(2)-4 キセノン原子の基底準位・励起準位のポピュレーション分布



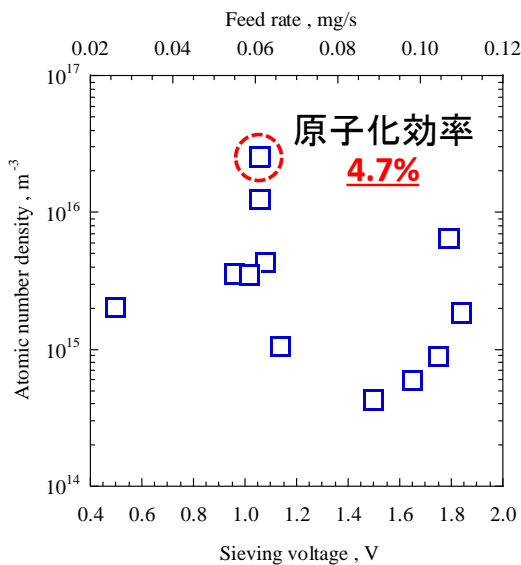
図(3)-1 ストロンチウム同位体の吸収スペクトル (グロー放電プラズマ)



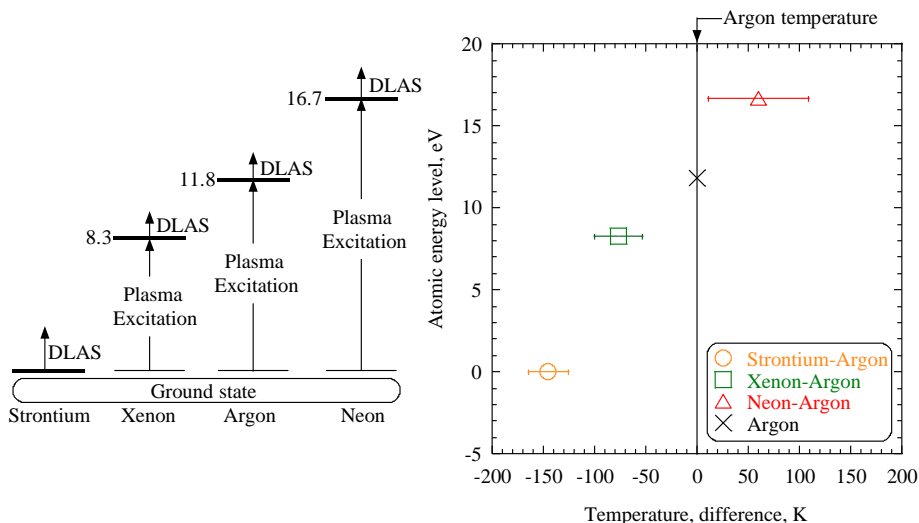
図(3)-2 プラズマ電流値と温度の関係



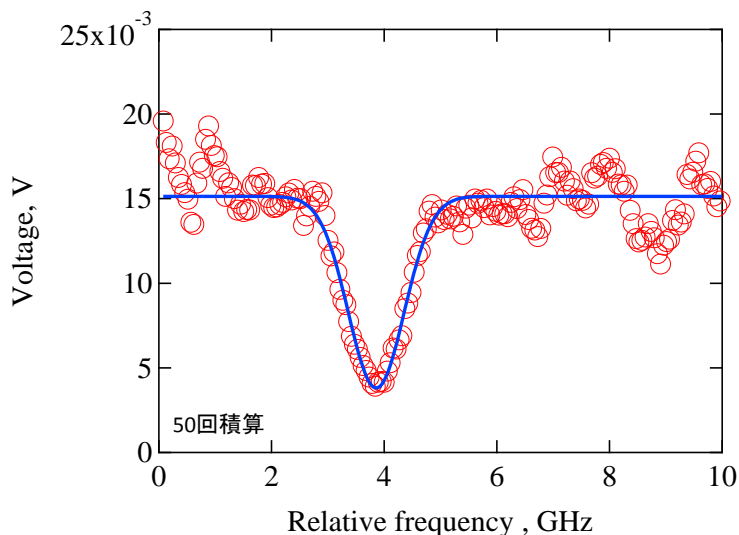
図(4)-1 ストロンチウム同位体の吸収スペクトル (プラズマ風洞)



図(4)-2 ストロンチウム粉末試料の供給量と気流中濃度の関係 (原子化効率の算出)



図(5)-1 元素間の温度乖離（実験結果）とエネルギー準位の関係



図(6)-1 アルゴン原子の吸収スペクトル

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

ストロンチウム等は、試料中から元素成分を抽出しなければ検出が困難であったが、本研究の成果により、雑多な元素の存在下であっても、複雑な前処理なしでストロンチウム同位体の検出が可能となった。本手法は、これまでの分析の考え方と全く異なるアプローチで分析を可能にするものであり、新たな手法の1つとして、提案できる。これは、事故・災害時のように迅速に分析な困難な元素・同位体を分析しなければならない場合、多量の試料を取り扱う場合等に、特に有効な方法である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

環境政策においては、原子力に係る事故・災害時の迅速性が要求される対応の1つとして、放射性物質の分析が挙げられる。従来の分析は、時間的・予算的なコストが掛かるのに対し、本手法は従来から大幅にコストダウンが可能となることから、新たな手法として整備が期待できる。



福島第一原子力発電所の事故においては、多量の環境中の廃棄物(除染等に伴って発生した土壌等も含む)については、分析を行い、将来的な安全性を確保した上で取り扱う必要がある。従来の精密分析だけでは、早期の安全性の確保は難しいことから、新たな分析法を廃棄物に適用していく。

本手法は、原理上、適用できない元素がないことから、有害な金属の分析に適用が可能である。原子力施設の廃止措置又は廃棄物の処理・処分においては、鉛、水銀、六価クロム等の分析に適用できる。さらには、二酸化炭素等のガスには、特に適用が容易であり、威力を発揮できる。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文(査読あり)>

- 1) A. KUWAHARA, Y. AIBA, S. YAMASAKI, T. NANKAEA and M. MATSUI: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33, 893-896 (2018)

High spectral resolution of diode laser absorption spectroscopy using supersonic plasma jet

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

#### <その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 口頭発表(学会等)

- 1) A. KUWAHARA, Y. AIBA, T. NANKAWA and M. MATSUI : 2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Florida, USA, 2018

“Development of isotope analytical method based on diode laser absorption spectroscopy using arc-jet plasma wind tunnel.”

- 2) 桑原彬、南川卓也、松井信 : 日本原子力学会2018年春の年会 (2018)

「同位体分析のための光共振器を用いた高感度レーザー吸収分光システムの開発」

- 3) A. KUWAHARA: BIT' s 7th Annual Conference of AnalytiX-2019, Robertson Quay, Singapore, 2019

“New Approach for Isotope Analysis Using Supersonic Plasma Jet Combined with Laser Absorption Spectroscopy.” (Invited talk)

### (3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

### (4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2018 Outstanding Poster Awards

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

### III. 英文Abstract

## **Development of All-around Analysis Technique for Liquid and Solid Samples Using Laser Spectroscopy in High Temperature Plasma**

Principal Investigator: Akira KUWAHARA

Institution: Japan Atomic Energy Agency (JAEA)  
2-4 Shirakata, Tokai-Mura, Ibaraki 319-1195, JAPAN  
Tel: +81-29-282-6528 / Fax: +81-29-282-5899  
E-mail: kuwahara.akira@jaea.go.jp

[Abstract]

**Key Words:** Radioactive material, Laser spectroscopy, isotope analysis, plasma, strontium

Although high-temperature plasma sources have been used for direct isotope analysis of liquid and solid samples, the spectral resolution of diode laser absorption spectroscopy in high-temperature plasma is limited by the Doppler broadening of atomic absorption lines. Thus, a decrease in translational temperature is necessary to enhance the spectral resolution and distinguish isotope shifts due to mass number. In this study, an isotope analysis method based on diode laser absorption spectroscopy by using an arc-jet plasma wind tunnel is developed for rapid analysis without sample preparation and sophisticated maintenance.

A demonstration was carried out using natural stable xenon isotopes. First, the trace gas measurement capability is verified injecting natural xenon in the argon plasma, and optical measurements are carried out at an atomic xenon transition to 823.2 nm from a metastable state. The detection limit of xenon over the argon molar ratio is estimated to be 140 parts per million downstream. As a result of temperature evaluation using the spectral width, the temperature was found to be about 180 K and the spectral resolution was about one order of magnitude higher than that of the conventional high-temperature source. Additionally, the method proposed herein was verified by using two xenon isotopes.

Next, strontium isotope analysis was performed by using strontium chloride powder sample, and then strontium isotope spectra were successfully obtained in supersonic plasma jet using an atomic strontium transition to 460.8 nm. The corresponding temperature was found to be about 90 K, and we showed an availability of the developed method for direct analysis of solid sample without sample preparation.