

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01922

研究課題名(和文)放射性物質の遠隔同位体分析に向けた高分解能レーザープラズマ共鳴分光・分析法の開発

研究課題名(英文) Development of high-resolution resonance laser spectroscopy using laser-induced plasma for remote isotopic analysis of radioactive materials

研究代表者

宮部 昌文 (Miyabe, Masabumi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター・研究主幹

研究者番号：20354863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,500,000円

研究成果の概要(和文)：廃炉作業で生じる様々な高放射性分析試料に対し、遠隔性(非接触性)があり、速やかに結果の得られる分析法として、レーザーアブレーションとドップラーフリー共鳴蛍光分光を組み合わせた、高分解能分析法の開発を行った。これにより従来のドップラー拡がりのある共鳴分光法に比べて、波長分解能を10倍以上(100MHz)向上させることに成功した。本方法をコンクリート中の天然カルシウム同位体の分析に適用した結果、アバundance比が0.6%程度の ^{42}Ca の検出も可能な感度を有することや、校正曲線の線形性にも問題がないことなどを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃炉では様々な核種組成情報が求められるが、分析作業員の被ばく防止や、廃炉作業への分析結果の速やかな反映のため、遠隔性や迅速性のある分析法が求められ、アブレーション共鳴分光の利用が望まれている。しかし、多くの核種では、同位体毎の共鳴波長の差が小さく、ガスでレーザープラズマを冷却しても、ドップラー効果によるスペクトル幅が広く、同位体の識別は難しかった。開発した高分解能アブレーション共鳴蛍光分光法は、従来法に比べて1桁以上波長分解能が高く、廃炉に関係する多くの核種の分析が可能となっており、その社会的意義は大きい。また本方法は、レーザープラズマの精密計測の手法としても利用でき、科学的意義も高い。

研究成果の概要(英文)：A high-resolution spectrometry combining laser ablation and Doppler-free fluorescence spectroscopic techniques has been developed as an analysis having remoteness and rapidity for various highly radioactive analytes generated during decommissioning process. As a result, we succeeded in improving the spectral resolution by 10 times or more (100 MHz) compared to the conventional ablation absorption spectroscopy having Doppler broadening. As a result of applying this technique to the analysis of natural calcium isotopes in concrete, it was found that it has a sensitivity capable of detecting ^{42}Ca (abundance of about 0.6%), and that it has good linearity in the calibration curve.

研究分野：レーザー分光

キーワード：レーザーアブレーション レーザー誘起共鳴蛍光 ドップラーフリー分光 多段階共鳴励起 同位体分析 カルシウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の廃炉では、炉内から取出した燃料デブリ等の物質の確認や、事故進展挙動の解明、再臨界を防止するための核燃料物質や中性子吸収材の定量など、様々な目的で組成分析が必要となる。原子力機構では廃炉計画に合わせ、大熊分析センター等での分析試料の受入れ準備を進めているが、強い放射線を放つ分析試料の大量受け入れや、迅速に結果が出せる分析体制の構築は容易ではない。

このような廃炉関連物質の遠隔・迅速核種分析のために、我々はこれまでアブレーション共鳴分光法の開発を行ってきた。この方法では、レーザーアブレーションで分析試料の一部をプラズマ化し、その中の原子に共鳴的に吸収されるレーザー光を導入することで、吸収光量から核種組成を定量する。減圧した希ガスを用いて原子を冷却することで、原子の運動エネルギーを奪い、スペクトルのドップラー拡がりを室温程度まで狭められることが確認された。しかし多くの核種では、同位体による共鳴波長の差が室温程度のドップラー拡がりでも隠されてしまうため、本方法を様々な核種分析に応用するためには、従来よりもさらに高いスペクトル分解能の実現が求められてきた。

2. 研究の目的

本研究では、従来のアブレーション共鳴分光法にドップラーフリー分光法を組み合わせることで、新しい遠隔分析法の開発を行う。これをコンクリート中の天然カルシウム同位体に適用し、従来法では困難だったカルシウム同位体の識別が可能で、高い波長分解能と十分な検出感度を有する分析法の開発を目指す。これにより、遠隔・迅速核種分析法としての適用性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究のために構築した実験装置を図 1 に模式的に示す。ドップラーフリー分光法には幾つかの方法があるが、本研究では、図 1(右)に示す様な、原子の 2 段階共鳴励起により 2 つの励起光を対向照射してドップラー効果を抑える手法を採用した。Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波光を、レンズを介して、真空容器内の回転試料ステージに固定した試料に照射し、アブレーションプラズマを発生させた。真空容器はロータリーポンプで排気したのち、減圧ヘリウムガスを充填した。試料には、重量組成約 60% のカルシウムを含むポルトランドセメント粉 (約 1g) を卓上プレス機で約 5MPa の圧力で圧縮成形したペレット (10mm 径, 厚さ 6mm) を用いた。

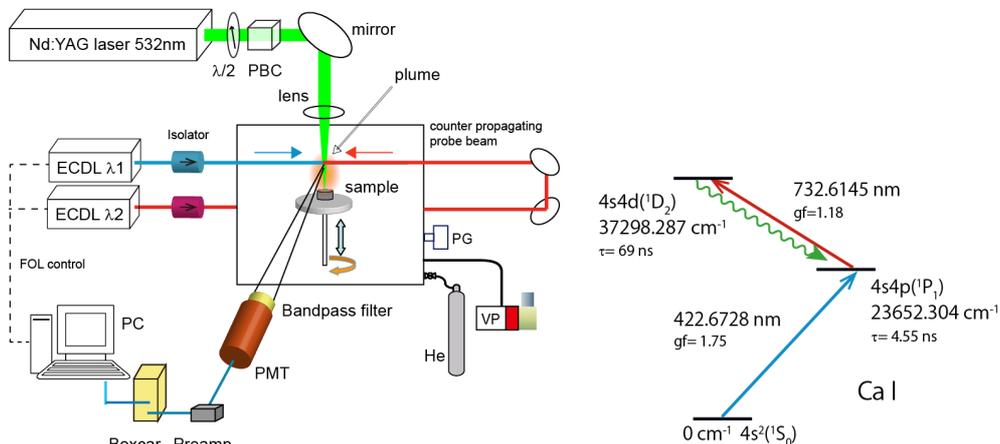


図 1 構築した高分解能アブレーション共鳴蛍光分光装置と Ca 原子の励起スキーム

生成したブルームに2台の外部共振器半導体レーザー(中心波長422nm, 732nm)の光を対向照射し、発生した蛍光は、透過帯域 $730 \pm 5 \text{nm}$ のバンドパスフィルターを介して光電子増倍管で検出した。半導体レーザーの発振波長は、波長安定化 HeNe レーザーと FSR = 300MHz のエタロン干渉計、制御用 PC で構成されるフリンジオフセットロック機構によって能動制御し、実際の発振波長や発振モードは精密波長計を用いて常時監視した。光電子増倍管からの出力電流パルスは、前置増幅器により電流電圧変換したのち、オシロスコープで積算して観測した。さらに、ボックスカー積分器のゲートを、蛍光パルスの様々な時刻に設定し、積算信号は AD 変換器を介して計測用コンピューターに記録した。

図1(右)の2段階共鳴励起スキームに示すように、422nmの光で基底状態(1S_0)にある Ca 原子を第1励起状態(1P_1)に励起し、引き続き732nmの光で第2励起状態(1D_2)に励起した。第2励起状態からの蛍光のうち、第1励起状態へと緩和する、励起光と同一波長の成分(波線)を観測した。カルシウム原子の第2励起状態からは3重項状態($4s4p(^3P_{1,2})$)にも緩和するが、異重項間遷移の分岐比は無視できる程度である。

4. 研究成果

(1) 2波長2段階共鳴蛍光信号の確認

本方法ではレーザープラズマから生じる微弱な蛍光を、強いプラズマ発光から分離して観測することが重要である。図2(左)に代表的な光電子増倍管出力の時間変化波形を示す。は2段階目のレーザーの波長を非共鳴にした場合、は1,2段階目に共鳴波長に同調した場合で、アブレーション直後には、白色プラズマ発光のうちフィルターを透過する波長成分がパルス光として観測されており、その影響は約150 μs 程度まで残留する。そこで本研究では、ボックスカー積分器を用い、アブレーション後300 μs 以降にゲートを設定することで発光の影響のない蛍光信号を得た。

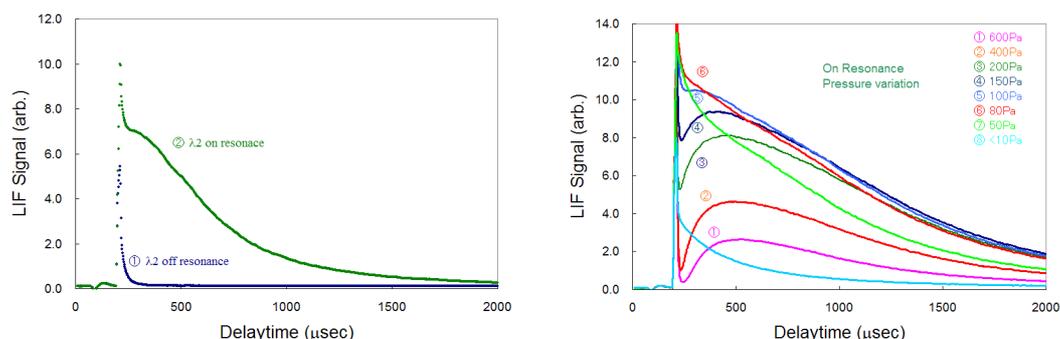


図2 観測したカルシウムの共鳴蛍光信号の時間変化波形(左)と圧力依存性(右)

次にヘリウムガスの最適圧力を決めるため、蛍光信号の圧力依存性を測定した(図2(右))。蛍光信号は100Pa付近で最大となり、これより高圧にするとブルームがプローブ光の照射領域に到達するまでの時間が遅くなるため、蛍光信号のピーク位置が遅くなるとともに、ピーク強度も低下する。逆に、100Paより低圧にすると、アブレーション直後から信号は強いものの、ブルームの膨脹に伴う原子密度の減少が続くため、蛍光強度はより早く低下することが分かった。

(2) 蛍光スペクトル線幅の評価

核種分析ではスペクトル分解能の高さ(線幅の狭さ)が重要である。そこで、従来分光と高分解能分光の線幅を比べるため、2段階目のレーザーをブロックし、1段階目の波長をスキャンして、1段階目の励起状態からの蛍光スペクトルを測定した。この場合、1段階目の励起状態からの蛍光波長が422nmのため、バンドパスフィルターには $420 \pm 5 \text{nm}$ を用いた。その結果を図3に青色の曲線

で示す。このスペクトルのローレンツ成分はガウス成分に比べて無視できる程度で、線幅 (FWHM)は約2GHzと求められた。そこでドップラー拡がりか2GHzとしてCaの運動温度を求めると約300Kとなり、他の元素と同様、プルームは室温程度まで冷却されることがわかった。

次に2段目のレーザーを共鳴波長に同調し、1段目の光と対向させて照射し、2段目の励起状態からの共鳴蛍光 (732nm) を、1段目のレーザーの波長をスキャンして測定したスペクトルを赤い曲線で示す。図から明らかなように高分解能分光では、線幅が通常分光の約20分の1の100MHz程度まで狭くなり、高い波長分解能が得られることが確認された。

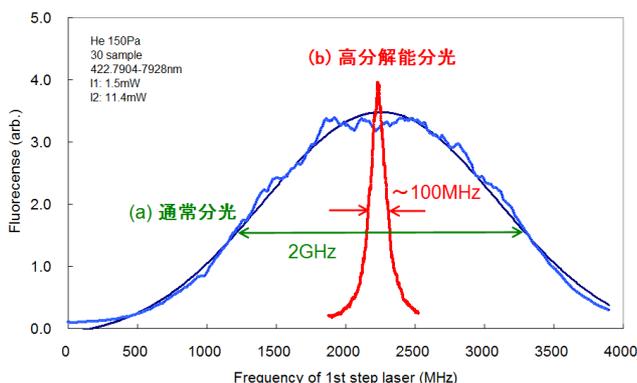


図3 1段目の波長をスキャンした場合の蛍光スペクトルの比較

(3) 蛍光スペクトル形状のガス圧力依存性

蛍光スペクトル形状に対するガス圧の影響を調べるため、圧力依存性を測定した。図4(左)に1段目のレーザーをスキャンした場合、図4(右)に2段目のレーザーをスキャンした場合の結果を示す。いずれも共鳴波長を挟んで1.2GHzの範囲のスペクトルで、ガス圧力を3通りに変えた結果である。スペクトル形状は圧力に応じて大きく変化し、それに伴ってピークの高さも変化し、100Pa付近で最大となっている。このような圧力依存性はファンデルワールス拡がり (Ca原子の励起準位寿命がHe分子との衝突により減少する効果) に起因すると考えられる。また1段目と2段目の幅の違いは、1段目準位と2段目準位の輻射寿命の違い (文献値はそれぞれ4.55ns, 69ns) に起因すると考えられる。これらの結果から、分解能の点では低い圧力ほど好ましく、感度の点では100Pa近傍が好ましいことが分かった。

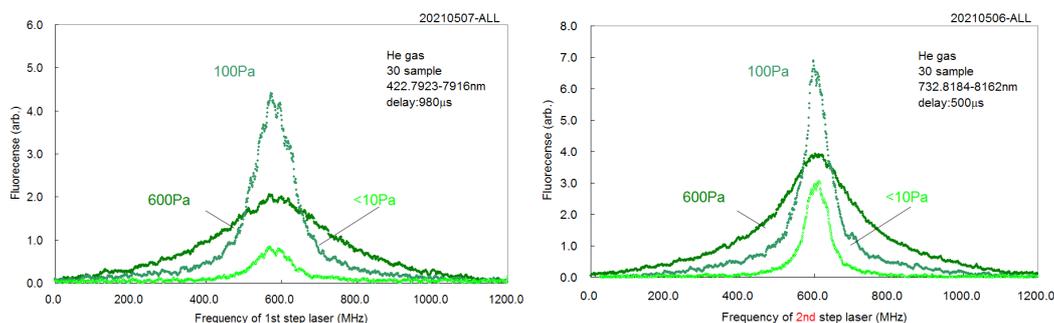


図4 蛍光スペクトルの圧力依存性 1段目スキャン (左) 2段目スキャン (右)

(4) 同位体選択的蛍光スペクトルの測定

2波長2段階励起スキームで2段目の励起状態から生じる蛍光を、2段目のレーザーをスキャンして測定した同位体スペクトルを図5に示す。このスペクトルでは、2段目のレーザーの波長を⁴⁰Caの共鳴波長より-600MHz長波長から短波長方向にスキャンを開始し、2.7GHzのスクヤ

ン範囲の約 1/3 と約 2/3 の波長で、1 段目のレーザーの波長を ^{40}Ca の共鳴波長から ^{42}Ca 、 ^{44}Ca の共鳴波長に、それぞれ瞬時に切り替えて測定した同位体分解スペクトルである。1 段目の同位体シフトには ^{42}Ca $^{40}\text{Ca}=391.1\text{MHz}$ 、 ^{44}Ca $^{40}\text{Ca}=770.8\text{MHz}$ の文献値を用いた。 ^{42}Ca 、 ^{44}Ca の天然存在比が 0.65%と 2%と小さいため、縦軸は対数目盛とした。ヘリウムが 100Pa の場合、 ^{40}Ca の共鳴線の圧力拡がりによって、すそ野が ^{42}Ca の共鳴線と僅かに重なるが、50Pa ではその影響は無視できることが分かった。図 3 のようにドップラー拡がりのある従来分光では、これらのマイナー同位体の共鳴線は観測することも難しいが、本分光法によれば、ほぼ同位体干渉のない核種分析が可能であることを図 5 は示している。

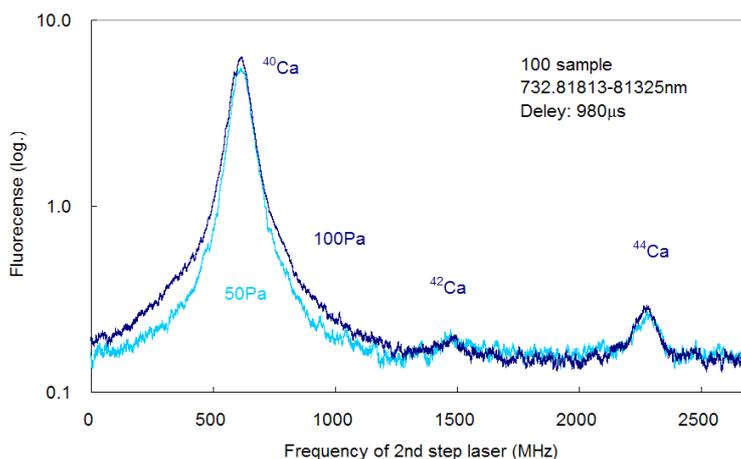


図 5 2 波長 2 段階共鳴蛍光スペクトルによるカルシウム同位体の信号の観測

(5) 分析性能の評価

1 段目と 2 段目のレーザーの波長を、 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{44}Ca の共鳴波長に繰り返し切り替えて、蛍光信号比 $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 、 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ を求めることで、繰り返し測定精度 (図 6(左)) と検量線および検出限界 (図 6(右)) を評価した。図 6(左)はヘリウムガス 50Pa 雰囲気中で 2 台のレーザーの波長を同時に $^{40}\text{Ca} \rightarrow ^{44}\text{Ca} \rightarrow ^{42}\text{Ca} \rightarrow \text{BG}$ の順にそれぞれ 6 回ずつ切り替え、ボックスカー積分器で 100 ショットの積算信号を記録したものである。ここで BG は 1 段目、2 段目の波長を ^{40}Ca の共鳴波長からそれぞれ -600 MHz と +2.1 GHz に離調して測定した信号である。この結果から $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ と $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ の信号比を求めると、 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 0.0213 \pm 0.0017$ (0.0215)、 $^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 0.0079 \pm 0.0007$ (0.0067) となり、誤差 10%程度で測定可能である事が分かった。また、各同位体の信号強度と天然存在比(カッコ内の数値)の相関から図 6(右)の検量線を得た。検量線の線形性に問題は無く、検量線とバックグラウンドの標準偏差から 3σ の検出限界(LOD)は 0.25%と評価された。

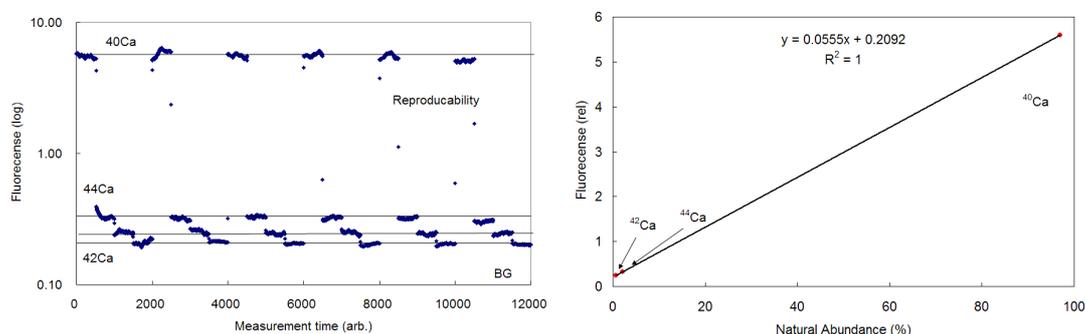


図 6 繰り返し測定精度 (左) と検量線の線形性及び検出限界の評価 (右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Miyabe, M. Oba, K. Akaoka, M. Kato, S. Hasegawa, I. Wakaida	4. 巻 126
2. 論文標題 Development of laser ablation absorption spectroscopy for nuclear fuel materials: plume expansion behavior for refractory metals observed by laser-induced fluorescence imaging spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 213
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-020-3368-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wells Stephen R. Miyabe Masabumi, Hasegawa Shuichi	4. 巻 126
2. 論文標題 Design, construction and characterization of a single unit external cavity diode laser coupled tapered amplifier system for atomic physics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics & Laser Technology	6. 最初と最後の頁 106118
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.optlastec.2020.106118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Daido Hiroyuki, Yamada Tomonori, Furukawa Hiroyuki, Ito Chikara, Miyabe Masabumi, Shibata Takuya, Hasegawa Shuichi	4. 巻 33
2. 論文標題 Generation of particles and fragments by quasicontinuous wave fiber laser irradiation of stainless steel, alumina, and concrete materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Laser Applications	6. 最初と最後の頁 12001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2351/7.0000190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyabe Masabumi, Satou Yukihiro, Wakaida Ikuo, Terabayashi Ryohei, Sonnenschein Volker, Tomita Hideki, Zhao Yue, Sakamoto Tetsuo	4. 巻 -
2. 論文標題 Odd-parity autoionizing levels of uranium observed by two-color two-step photoionization optical spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6455/abf89f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 M. Miyabe, M. Oba, K. Akaoka, I. Wakaida
2. 発表標題 Remote isotope analysis using laser spectroscopic technique
3. 学会等名 International Topical Workshop on Fukushima Decommissioning Research (FDR 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Miyabe, M. Oba, K. Akaoka, I. Wakaida
2. 発表標題 Development of laser ablation absorption spectroscopy for nuclear fuel materials
3. 学会等名 15th International Conference on Laser Ablation (COLA2020) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮部昌文、大場正規、赤岡克昭、若井田育夫
2. 発表標題 過酷事故炉を対象とした迅速遠隔分析技術開発-6、(4)アブレーション共鳴吸収分光法による同位体組成分析
3. 学会等名 日本原子力学会2018年秋の大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮部昌文、大場正規、赤岡克昭、加藤政明、若井田育夫
2. 発表標題 レーザー共鳴分光を用いた遠隔同位体分析法の開発
3. 学会等名 第17回同位体科学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮部昌文、山田知典、柴田卓弥、伊藤主税、 大道博行、長谷川秀一
2. 発表標題 レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発(4)(2) 高分解能遠隔核種分析法の開発
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長谷川 秀一 (Hasegawa Shuichi) (90262047)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------