

一般セッション | V. 核燃料サイクルと材料：504-2 核化学，放射化学，分析化学，アクチノイドの化学

2024年9月11日(水) 14:45 ~ 15:55 N会場(講義棟B棟2F B203)

**[1N08-11] 分析技術2**

座長:佐々木 祐二(JAEA)

14:45 ~ 15:00

[1N08]

マイクロ波重畳LIBSにおける組成比がプラズマ温度に及ぼす影響

\*狩野 貴宏<sup>1</sup>、赤岡 克昭<sup>1</sup>、若井田 育夫<sup>1</sup> (1. JAEA)

15:00 ~ 15:15

[1N09]

線形回帰機械学習による3成分系試料のレーザー誘起ブレイクダウン発光スペクトルの解析

\*赤岡 克昭<sup>1</sup>、狩野 貴宏<sup>1</sup>、大場 弘則<sup>1</sup>、若井田 育夫<sup>1</sup> (1. JAEA)

15:15 ~ 15:30

[1N10]

直流グロー放電-キャビティリングダウン分光によるガドリニウム同位体スペクトルの観測

\*寺林 稜平<sup>1</sup>、長谷川 秀一<sup>1</sup> (1. 東大)

15:30 ~ 15:45

[1N11]

レーザー吸収分光法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ レーザー生成プラズマの空間分解計測\*桑原 彬<sup>1</sup>、村上 健太<sup>2</sup> (1. 芝浦工大、2. 名大)

15:45 ~ 15:55

座長持ち時間

# マイクロ波重畳 LIBS における組成比がプラズマ温度に及ぼす影響

Effect of Composition Ratio on Plasma Temperature in  
Microwave-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

\*狩野 貴宏<sup>1</sup>, 赤岡 克昭<sup>1</sup>, 若井田 育夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup> JAEA

レーザー誘起ブレークダウン発光分析法 (LIBS) でマイクロ波を使用すると発光強度が増強され、S/N 比が向上する。LIBS では定量的な分析をする際にプラズマ温度の変化に配慮することが重要である。これまでの研究で、組成比が変化してもプラズマ温度はほとんど変わらないことが分かったが、マイクロ波の使用によってプラズマ温度が変化する可能性がある。本研究では、マイクロ波使用時の組成比とプラズマ温度の関係を検証した。

**キーワード:** 燃料デブリ, レーザー, レーザーブレークダウン発光分光, LIBS

## 1. 緒言

福島第一原子力発電所の廃止措置において、作業の効率化と安全性確保のため、レーザー誘起ブレークダウン発光分析法 (LIBS) による燃料デブリ等の簡易分析を提案している。LIBS は短時間で元素分析が可能であり、検量線を用いることで組成比の評価も可能である。また、マイクロ波を使用することで発光強度を増強し、S/N 比を向上させることができるため、本報告ではその特性に着目した。

LIBS ではプラズマ温度が発光スペクトルの強度に影響を及ぼすため、検量線を用いた分析において重要な要素である。これまでの研究で組成比が変化してもプラズマ温度はほとんど変化しないことが分かっているが、マイクロ波を使用した場合、プラズマの加熱によりプラズマ温度が変化する可能性がある。本研究では、マイクロ波使用時の組成比とプラズマ温度の関係を検証した。

## 2. マイクロ波を用いた際のプラズマ温度の組成比依存性

本実験では、波長が 1064nm、エネルギーが 1.0mJ、繰り返し周波数が 10Hz の Nd:YAG レーザーを用いた。レーザーの照射回数は 500 回とした。図 1 は、マイクロ波を使用した際に、レーザー照射から 100  $\mu$ s 経過後のプラズマ温度の一例である。組成比 Fe/Zr が 0.660 から 4.22 までの試料を用いている。図 1 から、マイクロ波を使用した場合でも、組成比ごとのプラズマ温度の違いはあまり見られないことが分かる。

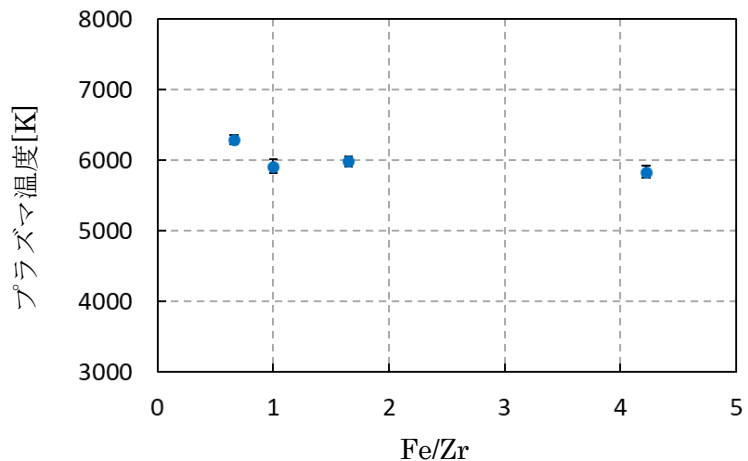


図 1 プラズマ温度と組成比の関係

\*Takahiro Karino<sup>1</sup>, Katsuaki Akaoka<sup>1</sup>, Ikuro Wakaida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JAEA

# 線形回帰機械学習による 3 成分系試料のレーザー誘起ブレイクダウン発光スペクトルの解析

Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy  
of Three-Component Samples Using Linear Regression Machine Learning

\*赤岡 克昭<sup>1</sup>, 狩野 貴宏<sup>1</sup>, 若井田 育夫<sup>1</sup>, 大場 弘則<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構 (JAEA)

福島第一原子力発電所事故により発生した燃料デブリ等のその場分析におけるレーザー誘起ブレイクダウン分光分析法 (LIBS) の分析手法として、機械学習による定量分析法の評価を行っている。これまでの発表では、LIBS によって得られた U/Pu 混合試料のスペクトルを用いて、予測直線に対して、その内挿/外挿、ノイズの影響、スペクトルの波長のずれの影響、スペクトル幅の影響について評価してきた。これらを踏まえ、本報告では  $\text{UO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  の 3 元素混合酸化物試料のスペクトルを用いて、線形回帰機械学習による定量分析を試みた結果について報告する。

**キーワード:** 燃料デブリ、機械学習、LIBS、レーザー、定量分析、ウラン、ジルコニウム、鉄

## 1. 緒言

LIBS の定量解析法として、検量線法、最小二乗法、キャリブレーションフリー及びニューラルネットワークによる機械学習等々を評価してきた。機械学習は膨大な教師データが必要であること、一方、単独スペクトルや最小二乗法による検量線法は線形性の良い予測ができることから、モデルとして線形回帰モデルを仮定した機械学習について評価してきた。これまで、2 成分系において優れた定量分析が可能であったことから、3 成分系に拡張して機械学習を試みた。

## 2. 線形回帰モデルへの機械学習の適用

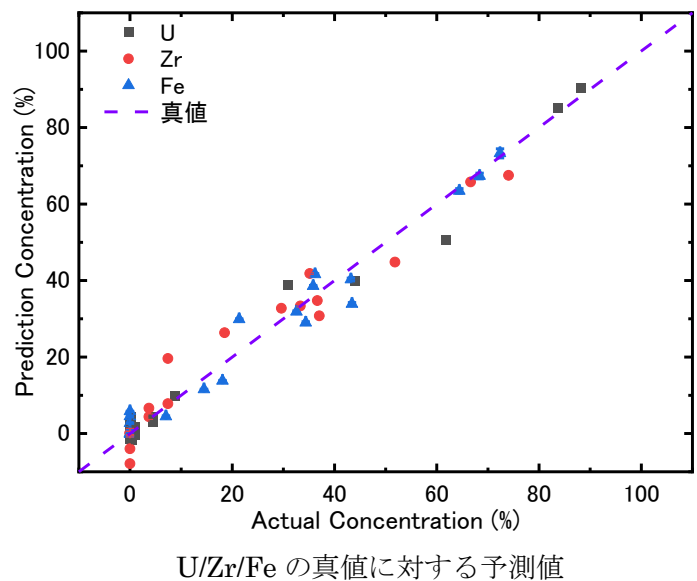
LIBS で測定した測定スペクトル  $j$  の各波長  $\lambda_i$  の光強度を  $I_i$ 、その係数を  $a_i$  とする時、ある成分の濃度  $\text{Conc}_j$  は、以下の式で表される。

$$\text{Conc}_j = \sum_i a_i \cdot I_i$$

スペクトル強度の重みとして得られる係数  $a_i$  を機械学習により求めることで、この測定スペクトル  $j$  と濃度  $\text{Conc}_j$  の関係を導き出す。

## 3. 解析結果

$\text{UO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  をそれぞれ 0~100% を混合した異なる濃度 15 種類の試料について LIBS で測定したスペクトルデータを解析対象として用いた。各濃度の実測スペクトル 50 本のうち各 40 本を教師データとし、残りの各 10 本をテストデータとして 3 成分系の線形回帰機械学習の検証を実施した。U/Zr/Fe、それぞれの実濃度に対する予測濃度の結果を上図に示す。ばらつきはあるが予測値は真値に近い値を示し、3 成分系でもある程度の濃度の推定が可能であることが判った。詳細は、講演で報告する。



\*Katsuaki Akaoka<sup>1</sup>, Takahiro Karino<sup>1</sup>, Ikuko Wakaida<sup>1</sup> and Hironori Ohba<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

# 直流グロー放電-キャビティリングダウン分光による ガドリニウム同位体スペクトルの観測

Observation of gadolinium isotope spectrum with

DC glow discharge plasma cavity ringdown spectroscopy

\*寺林稜平<sup>1</sup>, 長谷川秀一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京大学

**抄録:** キャビティリングダウン分光法 (CRDS) は光共振器内の多重反射を利用した高感度レーザー吸収分光法である。本研究では、放射性核種や微量同位体分析を目指し、直流グロー放電により試料中の対象を原子化し、原子に対する CRDS により対象を分析する直流グロー放電-CRDS 法の開発を進めている。今回は波長 400nm 帯のレーザーを用いたシステムを構築し、ガドリニウム同位体を対象とした分光実験を行い、ガドリニウム同位体スペクトルを観測した。

**キーワード:** ガドリニウム、レーザー分光、キャビティリングダウン分光法、微量分析、グロー放電

## 1. 諸言

高反射率光共振器による多重反射を利用して実効的な光路長を伸ばし、感度を大幅に向上させたキャビティリングダウン分光法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy: CRDS) は、最も高感度なレーザー吸収分光法の一つとして、特に大気中に存在する様々な微量物質の測定に利用されている。一方、CRDS を金属元素やその放射性物質など多様な対象に適用するためには、測定試料中対象を CRDS に適する性状に変換する必要がある。特に、試料の原子化にプラズマを利用する手法は、誘導結合プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) を利用した CRDS により、ウランの同位体スペクトル観測が実証される[1]など、CRDS の様々な核種分析への適用が期待できる。本研究では、ICP に代わる原子化機構として中空陰極管による直流グロー放電を採用した手法を提案し、開発を進めている。波長 400 nm 帯で直流グロー放電-CRDS の体系を構築し、ガドリニウム (Gd) の同位体スペクトルを観測する実験を行った。

## 2. Gd 同位体スペクトルの観測

波長 404.5 nm に存在する Gd 遷移を対象とし、同波長で発振する外部共振器型半導体レーザーをプローブ光源とした CRDS 体系を構築した。試料として陰極管内部に Gd の薄板を導入し、アルゴンのグロー放電によりスパッタリングされた Gd 原子を CRDS により分光した。得られたスペクトルの一例を Fig. 1 に示す。Gd の 7 つの天然同位体 (<sup>160</sup>Gd, <sup>158</sup>Gd, <sup>157</sup>Gd, <sup>156</sup>Gd, <sup>155</sup>Gd, <sup>154</sup>Gd, <sup>152</sup>Gd) に由来するスペクトルを観測することができた。なお、図中 <sup>157</sup>Gd と <sup>155</sup>Gd については超微細構造によるスペクトル分裂が存在するが、今回の実験ではスペクトル拡がりの影響で分解できなかったため、それぞれ重心が中心周波数となる単ピークとした。<sup>157</sup>Gd と <sup>155</sup>Gd を除く各同位体についてスペクトル解析により同位体比を推定した結果、それぞれ天然存在比と誤差の範囲内でおおむね一致した。今後、より高反射率なミラーを用いる等により感度向上を図るとともに、スペクトル拡がりを抑制する手法について検討を進める計画である。

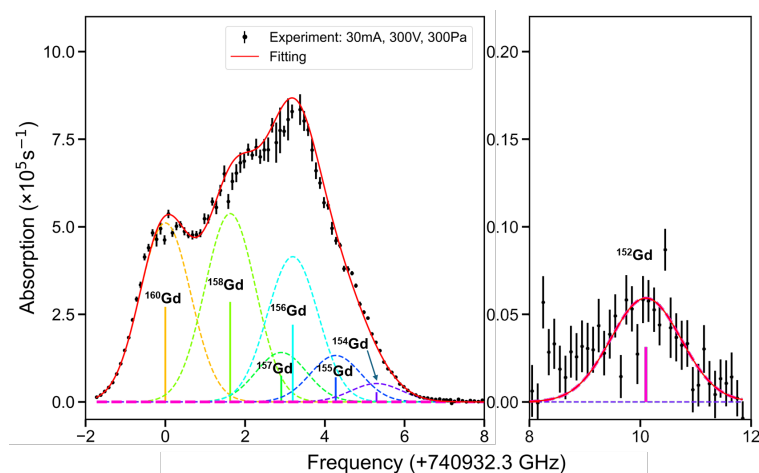


Fig. 1 Gd 同位体スペクトル

**参考文献** [1] C.Wang *et al*, Appl. Spectrosc. **57**, 1167-1172 (2003).

**謝辞** 本研究の一部は、科研費若手研究 (23K13686) の助成を受け実施されました。

\*Ryohei Terabayashi<sup>1</sup> and Shuichi Hasegawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UTokyo

# レーザー吸収分光法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ レーザー生成プラズマの空間分解計測

Spatially resolved measurement of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  laser-produced plasma by laser absorption spectroscopy

\*桑原 彬<sup>1</sup>, 村上 健太<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 芝浦工業大学, <sup>2</sup> 名古屋大学

共鳴イオン化質量分析では、酸化物試料の原子収率が分析性能に影響する。本研究では、レーザーアブレーションの原子源の応用を目指し、レーザー吸収分光によるアブレーションプラズマの空間分解計測を試みた。

**キーワード**：同位体分析，共鳴イオン化質量分析，レーザーアブレーション，レーザー吸収分光法

## 1. 緒言

共鳴イオン化質量分析法（RIMS）による同位体分析では、スパッタリングで  $\text{UO}_2$  を原子化する際に U 原子と酸素の結合が切り離せないことで原子収率が低下する<sup>[1]</sup>。一方、パルスレーザーを用いたアブレーションでは  $\text{UO}_2$  の解離度を向上させることが期待できる。アブレーションを RIMS に用いるためには、共鳴励起イオン化のための多色レーザーをアブレーションルームに入射する必要があるが、RIMS 装置内のような高真空中 ( $<10^{-1}$  Pa) におけるスペクトル形状の時空間情報、膨張挙動に関する知見が少ない。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からアブレーションされた Al 中性原子の  $xz$  平面におけるスペクトルの二次元情報を取得し、スペクトル解析から Al 中性原子の膨張挙動を考察した。

## 2. 実験

実験装置の概要を図 1 に示す。高真空中 ( $3.0 \times 10^{-4}$  Pa) において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板表面にナノ秒パルスレーザーを照射し、レーザー生成プラズマを生成した。LPP に対して、Al 中性原子プローブ用レーザー光 (Al I 394.401 nm) を  $xz$  平面で二次元走査し、Al 原子の基底準位の吸収信号を取得した。

## 3. 実験

パルスレーザー照射から 1.5  $\mu\text{s}$  後の Al 原子の柱状密度分布 ( $Z = 1, 5$  mm) を図 2 に示す。柱状密度は、スペクトルの Voigt 関数のフィッティング結果より算出した<sup>[2]</sup>。  $t = 1.5$   $\mu\text{s}$  において、ブルームフロント背後の最密部が  $Z = 5$  mm に到達していること、最密部通過後の  $Z = 1$  mm ではブルームコア内の空洞現象に伴い、柱状密度が減少していることが分かる。ブルームコア内に空洞が生じたとしても水平方向に移動する Al 中性原子群が存在し続けるために吸収信号はブルーム消滅まで持続する。また、Al 中性原子群の膨張挙動は U 中性原子群とは大きく異なり、最密部を維持したまま真空内を伝播することが確認された。対象原子の質量数による運動速度、O、 $\text{O}_2$  等との化学反応と関連したブルーム構造に違いが生じていると考えられる。

## 4 結論

$xz$  平面でのスペクトルの二次元情報から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からアブレーションで放出された Al 中性原子の膨張挙動を解析し、最密層通過後に Al 中性原子の低密度領域を形成する特性を明らかにした。

## 参考文献

[1] M. R. Savina, *et al.*, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 6224–6231. [2] A. Kuwahara, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2022, **37**, 2033–2041.

\*Akira Kuwahara<sup>1</sup> and Kenta Murakami<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shibaura Inst. of Tech., <sup>2</sup>Nagoya Univ.

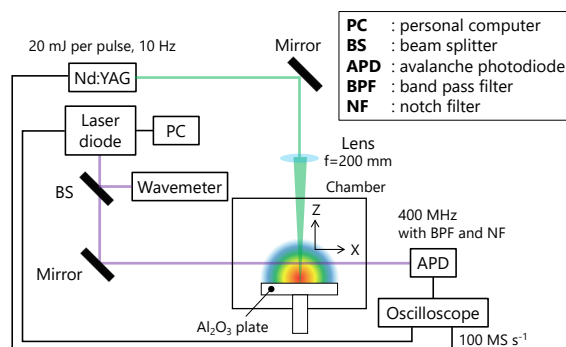


図 1 実験装置の概要図

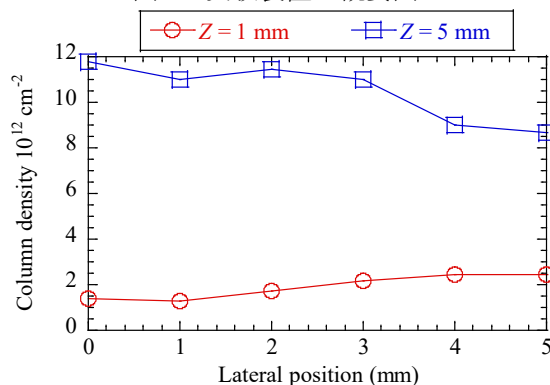


図 2 Al 中性原子の柱状密度分布