



レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた ナトリウムエアロゾル検知に関する研究

大高 雅彦 林田 均
大洗工学センター 要素技術開発部

Study on Measurement Technique for Sodium Aerosols Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Masahiko OHTAKA Hitoshi HAYASHIDA

Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center

高速炉プラントの冷却材であるナトリウムの微量な漏えいを早期にかつ確実に検出すること、すなわち、ナトリウム微量漏えい検出器の性能を向上させることは、プラントの安全性向上に有効である。レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)をナトリウム微量漏えい検出器に応用できれば、既に実用化されているナトリウム微量漏えい検出器と同等の高い検出感度が得られるとともに、ナトリウムエアロゾルに対する選択的検出性能を向上させ、検出器の信頼性向上に寄与できる可能性がある。そこで、ナトリウム微量漏えい検出器としての適用可能性について評価するために試験を実施し、LIBSを用いた計測系を検討し、ナトリウムエアロゾルの基礎的な検出特性を評価した結果、適用可能性があることを確認した。

Detection of small-scale sodium leak in its early stage is effective for enhancing fast reactor safety. Feasibility of the measuring technique for sodium aerosols based on LIBS was assessed. The technique is expected to enhance performance on high discrimination for the sodium aerosols with an equivalent detection limit of conventional small sodium leak detectors.

Experiments using sodium aerosols were performed in order to design a measuring system and to study on some basic measuring performances. The results show the LIBS technique is feasible as a small sodium leak detector.

キーワード

レーザー誘起ブレイクダウン分光法, LIBS, 原子発光, 励起, D線, ナトリウム蒸気, ナトリウムエアロゾル, ナトリウム漏えい検出器, キャリアーガス

Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, Atomic Emission, Excitation, D-line, Sodium Vapor, Sodium Aerosol, Sodium Leak Detector, Carrier Gas

1. はじめに

高速炉プラントの冷却材であるナトリウムの微量漏えいを、早い段階で確実に検出すること、すなわち、ナトリウム微量漏えい検出器の検出感度や応答性等の検出特性を向上させることは、プラントの安全性向上に有効である。

従来のナトリウム微量漏えい検出器においては、イオン化方式や放射線イオン化方式が用いられており、それらの検出限界は $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ である^{1,2)}。イオン化方式の原理は、高温に加熱されたフィラメントによりエアロゾルをイオン化し、これが電極間を移動する際に生じるイオン電流を検出するものであり、放射線イオン化方式は、エアロゾルが 線を遮ることを利用し検出する方式である。しかし、上記の検出方式では、ナトリウムエアロゾル以外のダスト等の微小粒子にも応答するため、誤報を発生する可能性も高い。このため、極微量のナトリウム漏えいを確認することを目的として、微粒子をフィルターに補足し化学



大高 雅彦
次世代機器研究グループ所属
副主任研究員
新概念の計測技術開発や機器開発に従事



林田 均
次世代機器研究グループ所属
副主任研究員
新概念の計測技術開発や機器開発に従事

分析によってナトリウムの存在を測定するなど他の方法を併用することが必要であった。すなわちナトリウムエアロゾルのみを選択的に検出することにより性能向上を図るという余地があった。

これに対して、レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS) は、気体、液体、固体などの計測対象の状態にかかわらず、特定の微量成分を瞬時に計測することが可能な手法であり、環境計測をはじめとして幅広い応用が考えられている^{4,5)}。LIBSの原理をナトリウム漏えい検出器に適用することができれば、イオン化方式や放射線イオン化方式と同等の高い検出感度を得られるだけでなく、ナトリウムエアロゾルのみを選択的に検出し得ることとなる。

このような観点から、ナトリウム微量漏えい検出器としての適用可能性を評価するために、LIBSによるナトリウムエアロゾル計測系の検討と、基本的な検出特性を評価した。

2. ナトリウムエアロゾル計測系

2.1 LIBSを用いたナトリウムエアロゾルの計測原理

LIBSを用いたナトリウムエアロゾルの計測原理を図1に示す。原子を励起状態とするために、LIBSではレーザーを使用する。ピークエネルギーが大きいパルスレーザー光をレンズで集光する

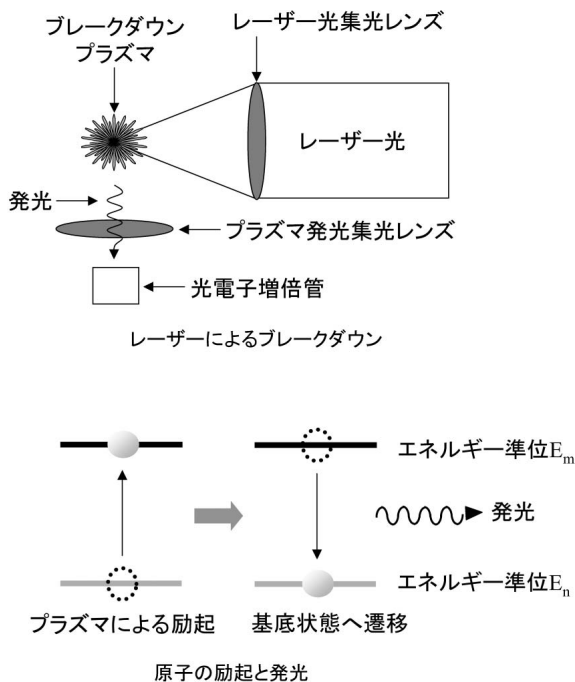


図1 レーザー誘起ブレイクダウン分光法の原理図

と、焦点領域にある物質は高温、高密度となりプラズマが形成される。この現象をブレイクダウンと呼ぶ。測定対象とする物質がブレイクダウンされ、原子状態やイオン状態となってエネルギーの高い状態に励起された後、元のエネルギー状態に戻る時に、その元素固有の波長の光が放射される。原子からの光の放出は(1)式で示される。エネルギーの高い状態を m 、元のエネルギー状態を n とすれば、放出される光の振動数 ν_{mn} は、遷移するエネルギー準位間のエネルギー差 ($E_m - E_n$) との間に次のような関係がある。

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (1)$$

ここで、 E_m, E_n : 原子のエネルギー準位, h : プランク定数

この時の発光強度 I_{mn} は、次の(2)式で示される。

$$I_{mn} = N_m A_{mn} h \nu_{mn} \quad (2)$$

ここで、 A_{mn} : 1個の原子当たり毎秒状態 m から状態 n への遷移の数 (アインシュタインの A 係数), N_m : エネルギー状態 E_m に分布する原子の密度である。

(2)式に示されるように発光強度は原子数に比例して変化するため、この発光を分光し発光強度を計測することにより、成分や濃度を計測することが可能となる⁶⁾。

ナトリウム原子の発光の場合には、それぞれ波長が589.592nm及び588.995nmであるD I線及びD II線を放射するため、これらの波長を識別することにより、ナトリウムの存在を定性的に検出することが可能である。この発光には、イオンの再結合時の放射、電子の制動放射、高温の固体粒子からの黒体放射、分子によるバンドスペクトルによって、連続波長成分であるバックグラウンド光⁷⁾が伴う。よって、ナトリウム原子からの正味の発光強度を、バックグラウンドの発光強度を差し引いて求め、濃度を推定する。

2.2 計測系の検討

(1) ナトリウム原子発光とバックグラウンド発光の継続時間評価⁸⁾

先に記述したナトリウム原子の発光やバックグラウンド発光の継続時間は、それぞれ固有である。感度の高い計測系とするためには、この発光時間をまず評価することが必要である。

したがって、実際にナトリウムエアロゾルをブ

レークダウンし、ナトリウム原子及びバックグラウンドによる発光時間を評価した。

① 試験装置

ナトリウムエアロゾルをブレークダウンした時の、ナトリウム原子及びバックグラウンド発光の継続時間を図2に示す試験装置を用い評価した。試験装置の主な構成は、ナトリウムを溶融しナトリウム蒸気を生成する溶融加熱容器、ナトリウム蒸気と高純度空気ガスを混合させエアロゾルを生成するミキシングチャンパー、ナトリウムの溶融加熱容器やミキシングチャンパーに高純度の窒素ガスや空気ガスを供給するガス供給系等からなる。ミキシングチャンパーの下流には、ブレークダウン発生のためのレーザー及び発光を計測する光電子増倍管(PMT)や分光器で構成される発光計測系の検出部、並びに通過したナトリウムエアロゾル中のナトリウムを定量するためのトリアセチルセルローズ製多孔質フィルターを配置した。本フィルターにより約90%のエアロゾルが捕集可能である。

② 試験方法

ナトリウム界面の酸化を抑制するために、装置内に高純度窒素ガスを供給した上でナトリウムを加熱溶融しナトリウム蒸気を発生させた。高純度空気ガスをミキシングチャンパー内に流入させ、ナトリウム酸化物等からなるエアロゾルを生成した。生成したナトリウムエアロゾルは、上記のガスによって最下流部に設置した多孔質フィルターまで輸送され捕集される。

③ 試験結果

DⅠ線及びDⅡ線を含む波長範囲588.7nm～589.7nmの波長を透過する光学フィルターを用いて、ブレークダウン発生後にナトリウム原子の発光強度の時間推移を計測した結果を図3に示す。この結果から、発光はブレークダウン発生直後から約40 μ s間にわたり発光強度が減衰しながら継

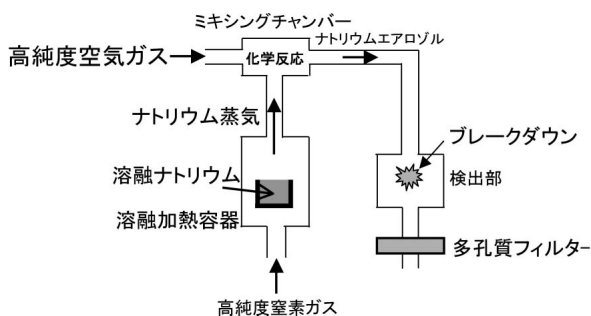


図2 ナトリウムエアロゾル計測試験装置

続することが分かった。発光強度の減衰が少ないブレークダウン発生後1 μ s～10 μ sの時刻で、DⅠ線及びDⅡ線付近のバックグラウンド発光の様子を確認するために、波長範囲587～592nmについて、発光スペクトルを計測した結果を図4に示す。1 μ s後には、連続波長成分となり発光強度も強く、DⅠ線及びDⅡ線を認めることはできない。2 μ s後にも、連続波長成分となるが、発光強度は50%程度に減衰し、わずかではあるがDⅠ線及びDⅡ線が認められた。3 μ s後以降は、DⅠ線及びDⅡ線と、それ以外の波長領域との発光強度比は、より大きくなって、10 μ s後には、明瞭にDⅠ線及びDⅡ線が計測できた。

この結果から、ブレークダウン発生後3 μ s～10 μ sまでにDⅠ線及びDⅡ線を計測することが可能であり、その近傍の波長領域は連続波長成分となることが分かった。

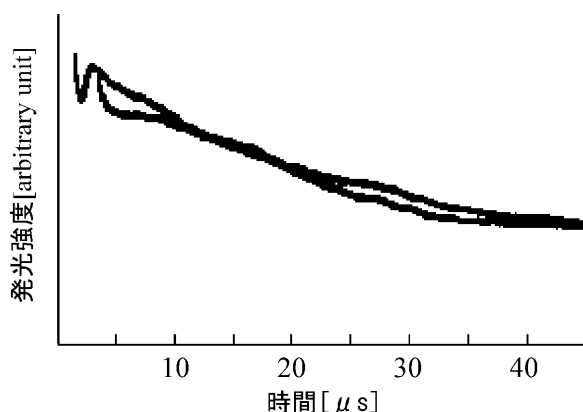


図3 ナトリウム原子発光の継続時間

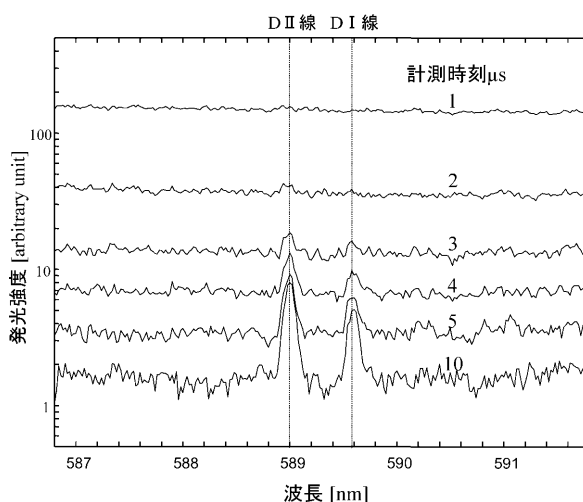


図4 ナトリウム原子発光及びバックグラウンド発光の時間依存性

(2) 構成した計測系

ナトリウムエアロゾルを検出するために図5に示す計測系を構成した。使用した機器は、Nd:YAGレーザー本体(Continuum製Surelite III 10, 波長1,064nm, パルス速度:10Hz, 最大出力:8W, 最大パルスエネルギー:800mJ/パルス), レーザーを分析部に集光するための集光光学系, 発光を計測する受光光学系(ビームスプリッター, 集光レンズ, 透過フィルター, 光電子増倍管(PMT))及び信号処理装置等である。受光光学系で透過フィルターとPMTについては, ナトリウム原子発光とバックグラウンド発光を同時計測するために1対とした。

大気中でブレイクダウンをするために必要とするレーザーエネルギーを試験により確認した結果, 十数mJ/パルス程度であることが分かった。試験では, レーザーエネルギーの安定性や光軸上の減衰等にかかわる外乱からの影響を受けても余裕を持ってブレイクダウンが生じるように25~30mJ/パルスとした。

受光光学系については, 先に記述したようにD I線及びD II線が明瞭に計測できることから, 588.7nm~589.7nmの波長を透過する光学フィルターを用いて発光強度を計測した。先に記述したとおり, これらの波長近傍では, 連続波長成分となることが分かったため590.2nm~591.2nmをバックグラウンドとして発光強度を計測し, これらの差からナトリウム原子による蛍光発光強度を求めた。

計測時刻及び時間については, ブレイクダウン

発生時刻と見なせるレーザーパルスを照射した時刻の3 μ s後から, その後の5 μ s間計測することとした。計測信号の取込みについては, 1回当たりのブレイクダウンによる発光について, 上述の5 μ s間に9回発光強度を計測し, 平均化を行った。更に, サンプルング時間を1秒として, レーザーパルス速度が10Hzであることから, 1秒間に起こる10回のブレイクダウンによる発光を平均化した。すなわち1秒間に90回平均化を行った。

3. 検出特性評価試験

分光分析では, 分析元素の形状, 化合形態, 主成分化合物や共存元素の種類や, 測定物質の供給量等が変化すると, 同一分析条件下でも発光強度が変化する。したがって, 先に記述した試験装置を用い, 感度のナトリウムエアロゾル濃度(試験の結果得られる濃度情報は, ナトリウム化合物として存在するエアロゾル中のナトリウム濃度であるが, ここではナトリウムエアロゾル濃度とする。)に対する依存性, キャリアーガスの成分及び流量に対する依存性評価を行った。

3.1 試験条件

試験条件を表1に示す。また, 以下に個々の試験の考え方や根拠を示す。

(1) ナトリウムエアロゾル濃度

ナトリウムエアロゾル濃度範囲は, 先に示したイオン化方式及び放射線イオン化方式の開発時に評価した濃度範囲と同じ $10^{-11} \sim 10^{-8}$ g/cm³とした。高純度空気ガスをナトリウム蒸気と混合させエア

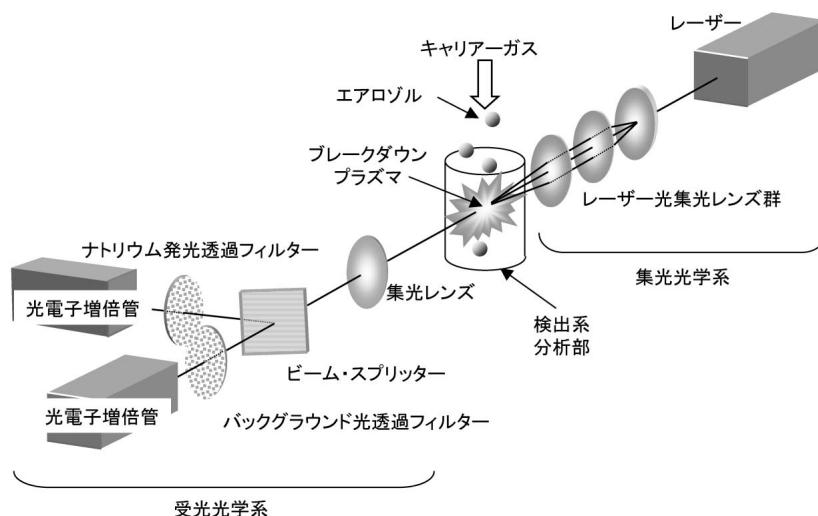


図5 ナトリウムエアロゾル計測系の構成

表1 試験条件

評価項目	ナトリウム濃度 [g/cm ³]	キャリアーガス流量 [ℓ/min]	酸素濃度 [vol%]	水分濃度 [vol%]
ナトリウムエアロゾル濃度	10 ⁻¹¹ ~ 10 ⁻⁸	2	20	< 0.01
キャリアーガス成分	酸素濃度		0, 2, 20	
キャリアーガス流量	10 ⁻¹⁰	5, 10, 20	20	

ロゾルを生成した。試験実施時の装置内の水分濃度は、試験開始前に装置内を真空排気し、高純度窒素ガスを装置内に混合しているため、おおむね0.01vol%以下である。キャリアーガス流量に関しては、1時間程度の連続計測としたため、エアロゾルを十分に供給することができると思われる2ℓ/minを基準流量として設定した。なお、ナトリウムエアロゾル濃度依存性については、計測系の基本的な検出特性であり、濃度以外の本試験条件を以降に示す試験の基準値とした。

(2) キャリアーガス成分

キャリアーガス成分による差異を確認するために、高純度窒素ガスによる極低酸素濃度及び2vol%酸素濃度とした二つの条件を試験した。ナトリウムエアロゾル濃度に関しては、10⁻¹⁰、10⁻⁹、10⁻⁸ g/cm³の3点とした。それ以外の条件は(1)に記述した基準条件とした。

(3) キャリアーガス流量

キャリアーガス流量は、単位時間にサンプリング可能な雰囲気ガス体積を決定するものであり、計測システム設計上の必要量である。原子発光分析の一手法であるICP (Inductively Coupled Plasma; 誘導結合プラズマ) 発光分析の場合には、キャリアーガスを用いてプラズマ中に測定物質を供給するが、流量が変化すると、測定物質の供給量が増減し、発光強度に大きく影響を与える。試験条件として、基準とした2ℓ/minに対して1桁大きい20ℓ/minを最大値とした。検出部の流速に換算すると、3mm/s ~ 3cm/sである。ナトリウムエアロゾル濃度は10⁻¹⁰ g/cm³、それ以外の条件は(1)に記述した基準条件とした。

3.2 結果と考察

(1) ナトリウムエアロゾル濃度

ナトリウムエアロゾル濃度範囲内で注目する濃度における感度は、ナトリウムエアロゾル濃度C [g/cm³] 及び計測値I [count/s] を用いて、I/C [(count/s)/(g/cm³)] で定義する⁹⁾。図6に

ナトリウムエアロゾル濃度10⁻¹¹ ~ 10⁻⁸ g/cm³に対する感度の依存性を標準偏差とともに示す。一般に、発光が原子の励起のために吸収されてしまうような高濃度領域でなければ、感度は濃度に無関係でほぼ一定と見なすことができる。本結果は、この領域にあるものと考えられ、計測値から濃度定量も推定可能であることが分かる。

(2) キャリアーガス成分

酸素濃度に対するナトリウムエアロゾル濃度10⁻¹⁰、10⁻⁹、10⁻⁸ g/cm³の感度の平均値を、(1)の標準偏差と合わせ図7に示す。これらは、20vol%

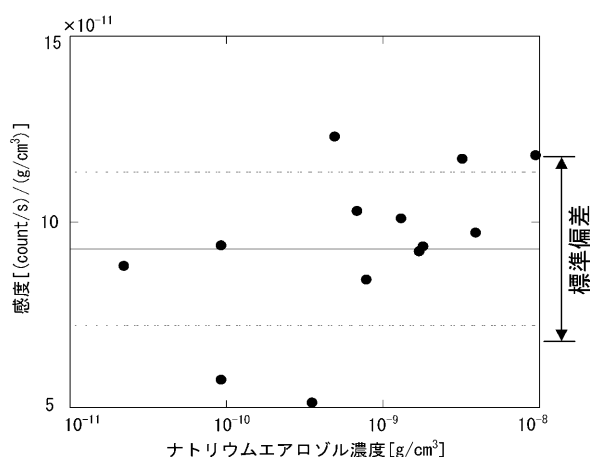


図6 感度のナトリウムエアロゾル濃度依存性

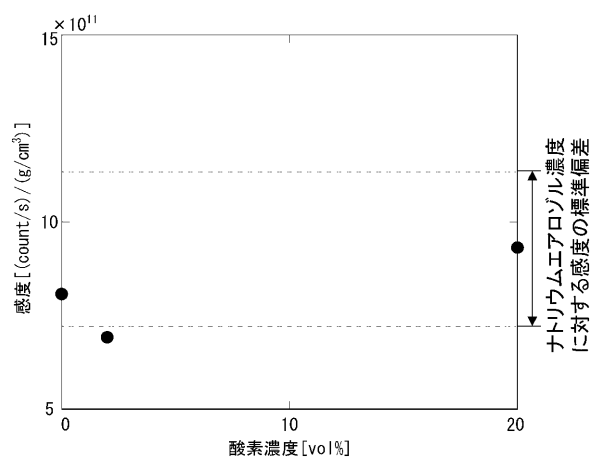


図7 感度の酸素濃度依存性

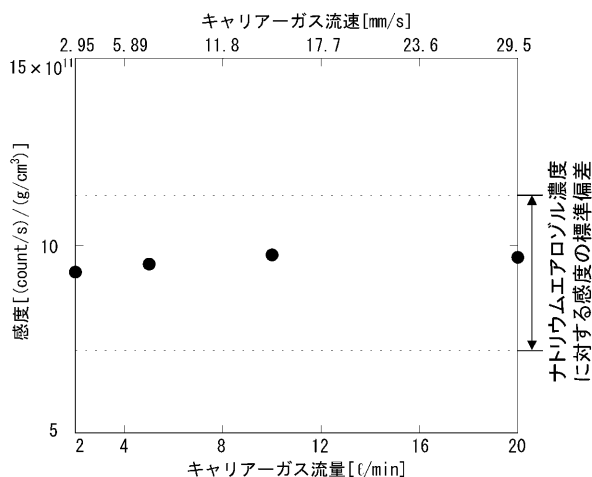


図8 感度のキャリアーガス流量依存性

酸素濃度時の値とおおむね同程度である。酸素濃度が変わることにより、エアロゾル組成も若干変化するものと推定されるが、ナトリウム燃焼を解析するコードでは、10vol%程度の酸素濃度を境界値として、 Na_2O と Na_2O_2 の比が、10:0、高濃度側では6:4として扱われている¹⁰⁾。しかし、この結果からはキャリアーガス中の酸素濃度の変化や、 Na_2O や Na_2O_2 の組成比に対しても大きな差異はないものと推測される。

(3) キャリアーガス流量

結果を(1)の標準偏差と合わせ図8に示す。キャリアーガス流量が変化しても感度はほぼ一定であることが分かる。この理由は次のとおりである。すなわちキャリアーガス流量を変えることにより、単位時間当たりを検出部を通過するエアロゾル数が変わるが、ナノ秒オーダーの計測であることから、その時間スケールで見ればブレイクダウンで生じたプラズマ領域を通過するエアロゾル数は変化せず、発光強度へ影響を受けないものと考えられる。

4. まとめ

レーザー誘起ブレイクダウン分光法を応用した

ナトリウムエアロゾルの計測系を試験評価に基づき構成するとともに、ナトリウム微小漏えい検出器への適用可能性について検討した。ナトリウム蒸気から生成したエアロゾルを用いて、基本的な検出特性である感度のナトリウムエアロゾル濃度に対する依存性や、感度に影響を与えるものと考えられるキャリアーガスの成分や流量依存性を評価した。その結果、ナトリウムエアロゾル濃度 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ において、感度に対し有意な影響を与えないことが分かり、ナトリウム微小漏えい検出器に適用できる可能性が十分あることを確認した。今後、プラントへの適用性を確認するための評価を実施する予定である。

参考文献

- 1) 林道寛, 荒木等, 他: “ナトリウム微小漏えい検出器の開発”, 日本原子力学会「昭58年分科会」F18 (1983)
- 2) 堀雅夫監修, : “基礎高速炉工学”, 日刊工業新聞社 (1993)
- 3) D. A. Cremers and L. J. Radziemski, : “Laser Spectroscopy and Its Applications”, Marcel Dekker, New York (1987)
- 4) S. W. Allendorf, D. K. Ottesen, et al., : “Optical Sensors for Process Control and Emissions Monitoring in Industry”, SAND99 8424, Sandia Report (1999)
- 5) K. W. Holtzclaw, J. Moore et al., : “Real Time Optical Measurement of Alkali Species in Air for Jet Engine Corrosion Testing”, Proc. of 31st Aerospace Science Meeting & Exhibit (1993)
- 6) 日本分析化学会編, : 原子スペクトル分析(上), 丸善 (1979)
- 7) 中原勝儼編, : 日本分光学会 測定法シリーズ13 分光測定入門, 学会出版センター (2000)
- 8) 竹島徳幸, 芦部楠夫, 他: “レーザーブレイクダウン分光法を使用したNa漏えい検出器の開発”, 日本原子力学会「1999年春の年会」E22
- 9) 日本分析化学会編, : 原子スペクトル分析(下), 丸善 (1979)
- 10) 大野修司, 松木貞夫, : “ナトリウム燃焼解析コードASSCOPSの開発と検証”, サイクル機構技報, No. 9, pp. 93~104 (2001)