

文部省在外研究員派遣報告

長崎 晋也†

筆者は、文部省在外研究員として平成8年3月から9月の間、ドイツ連邦共和国のFZK (Forschungszentrum Karlsruhe)ならびにFZR (Forschungszentrum Rossendorf)に派遣された。本報では、その派遣先における筆者の研究の概要について報告する。FZKにおいては、Kim教授がDirectorを務めるInstitut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)に平成8年3月下旬から6月中旬まで滞在し、レーザブレイクダウン分析ならびにレーザ誘起光音響分光分析に関する研究に参画した。輝度が高い平行なレーザ光をレンズで収束させると、高エネルギー密度の空間を作り出すことができる。特にパルスレーザでは、短時間に光を投入できるので、単位時間単位面積当たりのエネルギー密度は極めて高くなる。このような高い電磁エネルギー密度空間に物質が入ると、その物質は瞬時にプラズマ化する。この現象をレーザブレイクダウンと呼び、ブレイクダウン時に発生する音響波を計測することで粒子数のカウントが可能となる。INEにおいては、このレーザブレイクダウン分析法による実地下水中のコロイド濃度計数が試みられている。実地下水中に存在する地下水コロイドは、粒径1 nm ~ 0.45 μm の範囲で粒径分布を有し(多分散系)また粒子の形状も様々であることから、まず球形ラテックス粒子から成る単分散溶液にレーザブレイクダウン法を適用し、粒径と粒子数濃度をパラメータとしてその検出効率を検討した。粒径が20 nm以上(最大1 μm まで実施)のラテックス粒子に対しては、数ppb以下の検出感度が得られ、粒径vs検出効率曲線、濃度vs検出効率曲線ならびにレーザパルスエネルギーvs検出効率曲線が求められた。このことは、未知の粒径あるいは粒子数濃度の球形粒子が単分散で存在する溶液に対してレーザブレイクダウンを適用しその検出効率を検討することで、粒径や粒子数濃度を判定することができることを意味している。しかし、これらはあくまで単分散球形粒子に対して得られた結果であって、多分散系にいかん適用するかが重要なポイントになる。実際、筆者はMorsleben地下水およびGorleben地下水に対してもレーザブレイクダウンを適用したが、その検出効率曲線をどのように解釈するかが課題として残された。また、実際の地下水コロイドには20 nm以下のコロイドも含まれており、そのような小粒径コロイドの検出、球形以外の粒子形状への適用が今後のレーザブレイクダウン・カウンティングの展開に重要となる。一方、

Scherbaumによってレーザブレイクダウンの理論的考察が行われており、INEでもラテックス粒子を用いて得られた実験結果への理論的検討がなされるとともに、プラズマ化した際に発生するプラズマ光を分光し粒子成分を明らかにするためのシステムの設計が進行しているところであった。

レーザ誘起光音響分光法により、液相中の核種のSpeciationの同定や錯体形成の安定化定数評価が行われるようになって久しい。INEにおける認識は、3価ならびに5価のアクチニド元素のSpeciationや安定化定数評価に関する研究はもはや必要なく、今後は4価と6価が重要となる。しかし、6価(つまりウラン)の場合にはウランのモノマーばかりではなくダイマーやトリマーの形成も考えられ結果の解釈がむづかしい。さらには現時点で保有している色素レーザはウラン検出には不向きな面もあり、今後特に4価の研究を展開したいとしている。このため、色素レーザからのレーザ光を光ファイバーに導き、グローブボックスに設置した試料溶液にレーザ光を照射して、得られた圧電素子の信号を外部に取り出すためのシステムの構築が行われている。筆者は、このための基礎試験として、光ファイバーへレーザ光を導入しEr (III)溶液に照射した時の検出効率の向上を確認する実験に参加した。光ファイバーを用いることで、散乱光の影響が減少するとともにレーザパルス内のエネルギー分布が均一化されて、検出効率の上昇が確認された。しかし4価のアクチニド元素は溶解度が小さく、また水によるレーザ光の吸収によるバックグラウンドの影響も無視できなくなるため、4価のアクチニド元素のSpeciation研究に適用するにはまだ検出効率は不十分である。4価を対象とする場合には、光音響分光法の検出限界の向上のための努力の一方、測定法の変更(熱レンツ分光法などの適用)も必要になるかもしれない。

FZRでは、Nitsche教授がDirectorを務めるInstitut für Radiochemieに6月中旬から9月下旬まで滞在し、時間分解型レーザ誘起蛍光分光分析とX線吸収端微細構造解析に関する研究に参画した。FZRのあるドレスデン市の南部にはウラン鉱脈がある。ここは、旧ソビエト連邦のウラン採掘会社WISMUTによって1945年から1990年までの間に 2.2×10^5 トンのウランが採掘され、その周辺地域はmine tailingとmill tailingによる環境汚染問題が深刻化している。このためFZRでは、地下水におけるウランのSpeciationやウランの移行挙動、さらにはウランの移行抑制技術の開発などに関する研究が精力的に行われている。筆者は、時

† Shinya Nagasaki, (nagasaki@guest.gen.u-tokyo.ac.jp) 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

間分解型レーザー誘起蛍光分光分析によるウラン(VI)のSpeciation解明に関する研究の一環として、ウラン(VI)からの蛍光発光に及ぼす共存塩化物イオンによるクエンティングの影響を検討した。蛍光分析では、レーザー光の吸収スペクトル、蛍光の発光スペクトルならびに蛍光の寿命という3項目の情報が得られ、これらの情報に基づき対象となっているイオンの同定などが実施される。特に6価のウランや3価のキュリウムなどは蛍光を発光する核種として知られ、蛍光分析が適用されている。ウラン鉱山跡から湧出する地下水中にはウランの他に高濃度の硫化物イオンが含まれていることから、このような地下水中ではウラン(VI)は硫化物との錯体(ウラニルイオンや加水分解生成物の他に、 $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^2-$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^4-$ など)を形成していることが予想される。この地下水に対して直接蛍光分析を適用する場合、ウラン(VI)-硫化物イオン溶液で取得した硫化物錯体からの蛍光に関する情報を用いてSpeciationを同定することが可能である。しかし、実際の地下水中には硫化物イオンと同時に塩化物イオンも共存しており、塩化物イオンによる蛍光発光に対するクエンティングの影響を定量化しておく必要がある。筆者は、硫化物錯体形成の安定化定数評価の他に、ウラニルイオンと $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^2-$ に対する塩化物イオンのクエンティング係数を評価し、合わせて各核種の塩化物イオンが共存しない系での蛍光寿命の評価を行った。これらの核種に対するクエンティング係数値や蛍光寿命値としては初めての実験結果であり、今後のウラン鉱山跡からの地下水ウラン(VI) Speciation研究の基礎データとなるものと期待される。しかし、問題となる地下水のpHやイオン強度条件は幅広く分布しており、特にアルカリ領域におけるウラン(VI)は様々な化学形状をとり複雑な系となる。このように多数のSpeciesが共存する系で得られる蛍光スペクトルをいかに各Speciesごとに割り振るかが今後の課題となる。

筆者が滞在した期間中に、FZR研究グループに対するHASY-LAB(ハンブルグ郊外)のシンクロトロン利用時間が割り当てられており、X線吸収端微細構造解析を利用した地下水におけるヒ素の酸化状態検出のための基礎実験が行われた。ヒ素は地下水で-3、0、+3、+5価を取る。各酸化状態を有する標準試料とそれらの混合溶液、ならびに実地下水を用いて、標準試料から各酸化状態に特有なX線吸収端エネルギー値を求め、実地下水中のヒ素化合物の酸化状態とその割合を求めるとともに、検出限界の評価を行った。X線吸収端微細構造解析などX線吸収を利用した研究は、比較的検出限界が高く測定時間も数時間を要する(Kinetics解明に不利か)など今後の検討課題も多いが、電子状態や構造に関する有益な情報を与えるため、我が国においても今後放射性廃棄物地層処分に関する基礎研究に活用されるべきであり、そのためにも放射性同位元素や核燃料物質が取り扱える実験設備の充実が不可欠であると思われる。

今回、放射性廃棄物処分に関連する研究を行っているドイツの代表的な2つの研究機関に滞在することができた。一番印象的であったことは、この2つの研究機関の強いライバル意識である。日頃ついつい忘れがちではあるが、これは見習わなければならないと強く感じた。最後に、今回、文部省在外研究員派遣報告を寄稿する機会を与えて頂いたことに感謝するとともに、半年間大学を留守にしていた間にお世話になった多くの方々に感謝したい。