

時間分解型レーザー誘起ブレイクダウン分光法による TiO<sub>2</sub> 微粒子に吸着した Eu(III)の計測長崎晋也\*<sup>1</sup> 佛坂裕泰\*<sup>2</sup> 田中 知\*<sup>2</sup>

レーザー誘起ブレイクダウン分光法は、水溶液中における微粒子や微粒子に吸着する溶存核種の *in-situ* 計測に有効な手法であるが、水のブレイクダウン発光によるバックグラウンドが比較的大きい。本研究では、時間分解機能を導入することにより、Eu II からの発光と水分子の発光とを効果的に分離することができた。これにより、TiO<sub>2</sub> 微粒子に吸着した Eu(III)が高感度で計測される可能性が示された。

**keywords:** 時間分解型レーザー誘起ブレイクダウン分光法, Eu

Laser-induced breakdown spectroscopy is a useful tool for *in-situ* detection of particles in aqueous solutions and nuclides sorbed on the particles, but has a problem on relatively high background due to the breakdown emission of water molecules. In this work, the time resolution function was installed to the laser-induced breakdown spectroscopy equipment. It was found that the emission of Eu II was able to be separated from that of water effectively. This suggests a possibility of the high sensitive detection of Eu(III) sorbed on TiO<sub>2</sub> particles.

**keywords:** time resolved laser-induced breakdown spectroscopy, Eu

## 1 序

放射性廃棄物地層処分における安全評価では、放射性核種が擬似コロイド化することによる核種移行の促進あるいは抑制を定量的に予測することがその信頼性の向上につながる。とくに擬似コロイドの影響を定量的に予測するためには、(i)対象とする地下水でどのような組成でどのような粒径分布をもった地下水コロイドがどれだけ存在するのか、(ii)放射性核種はその地下水コロイドとどの程度結合し、その結合は可逆なのか不可逆なのか、(iii)擬似コロイドはどの程度フィルトレーションされるのか、を理解する必要がある[1]。

この中で、(i)の地下水コロイドに関する情報を取得するために、地下水を採取した後、ろ過法や遠心分離法、電子顕微鏡測定などの操作が行われてきたが、これらの方法によって得られた情報は地下水コロイドの *in-situ* 状態をそのまま反映したものとは言い切れない。 *In-situ* 情報を取得する方法として近年レーザー誘起ブレイクダウン分光法やレーザー誘起ブレイクダウン検出法が用いられてきている。そこでは、FeOOH[2]やシリカ[3]などの微粒子や粒径のそろったラテックス粒子など[4-7]が測定されるとともに、レーザー強度を調整することで微粒子に吸着した核種が溶存核種と区別して計測されている[8]。しかし、これらの計測においては、集光されたレーザー焦点領域内に存在する溶媒の水分子が同時にブレイクダウンされ、それによるプラズマ発光がバックグラウンドとして計測されるため、信号/ノイズ (S/N) 比が必ずしも良好ではなかった。そこで本研究では、レーザー誘起ブレイクダウン分光法をとりあげ、

微粒子とそれに吸着する核種、ならびに溶媒の水分子からのプラズマ発光を時間分解することで、水分子からの発光によるバックグラウンドの低減の可能性を検討した。本研究では、著者ら[8]によって測定の実験条件がわかっている TiO<sub>2</sub> 微粒子-Eu(III)系を用いて、Eu からの Eu II 線のプラズマ発光と水分子からの発光の時間変化を測定した。

## 2 実験方法

使用した試薬や微粒子はすべて和光純薬工業から購入した特級試薬で、Eu(III)溶液は Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 粉末を 0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液に溶解し調整した。TiO<sub>2</sub> 微粒子の粒径は 0.8 ~ 1.1 μm であった。蒸留水は Millipore 社 Milli-Q Plus で作製したものを使用した。TiO<sub>2</sub> 微粒子を分散させた水溶液に Eu 溶液を添加し、NaOH を加えて pH = 5 に調整した。このときの Eu 濃度は 6.4 x 10<sup>-4</sup> M、TiO<sub>2</sub> 微粒子濃度は 4.7 x 10<sup>-2</sup> kg/dm<sup>3</sup> であった。事前に行った吸着実験[8]から、添加した Eu の 44 %が TiO<sub>2</sub> 微粒子に吸着していることがわかっている。

実験に使用した時間分解型レーザー誘起ブレイクダウン分光システムを Fig.1 に示す。レーザー光源としては Nd:YAG レーザ (Spectra Physics: INDI-50-20-HG, パルス幅: 2 倍波で 7 ns) を、基本波 1064 nm の 2 倍波 532 nm とし繰り返し数 10 Hz で用いた。レーザー光を、焦点距離 100 mm のレンズにより試料溶液を入れた石英セルの中心で焦点を結ぶように照射した。Eu および水分子からのプラズマ発光は、レーザーの照射方向に対して 90° の方向から、分光器 (浜松ホトニクス: C5094), MOS linear image sensor (浜松ホトニクス: C4864-000G) ならびに 1024 channel analyzer を用いて分光・計測した。時間分解は、pulse generator からの信号をトリガーとし、分光器の窓をレーザーパルス照射後からどれだけ遅れて「開」として、その後「開」の状態をどれだけ継続するかを設定することで制御した。

レーザーのパルス強度は、8.0 mJ/pulse に設定した。この

Detection of Eu(III) associated with TiO<sub>2</sub> particles using time resolved laser-induced breakdown spectroscopy, by Shinya Nagasaki (nagasaki@k.u-tokyo.ac.jp), Hiroyasu Hotokezaka, Satoru Tanaka.

\*1 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻 Department of Environmental Studies, The University of Tokyo  
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

\*2 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo  
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

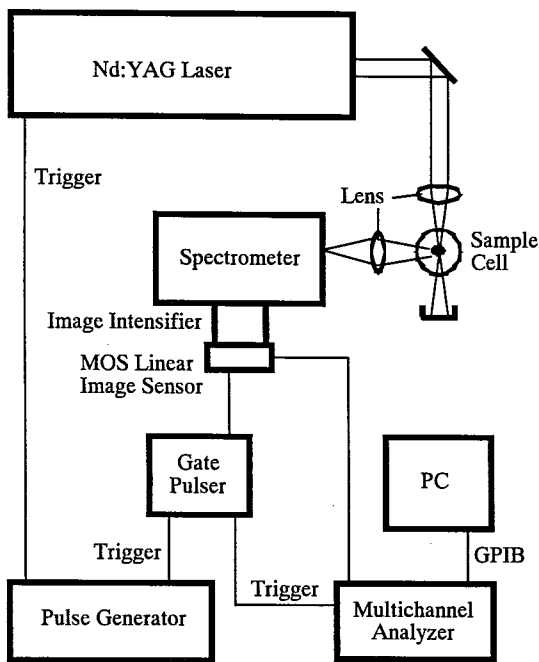


Fig.1 Experimental setup of time resolved laser-induced breakdown spectroscopy

強度では、TiO<sub>2</sub> 微粒子に吸着した Eu はブレイクダウンするが、吸着しないで液相に残っている Eu イオンはブレイクダウンしない。レーザ照射直後から 10 ns ずつ分光器の窓の「開」開始時間を遅らせながら発光の時間変化を測定した。

### 3 結果と考察

Figure 2 に、TiO<sub>2</sub> 微粒子分散溶液 (Eu を含まない)、TiO<sub>2</sub> 微粒子-Eu 溶液、 $6.4 \times 10^{-4}$  M の Eu イオン溶液 (TiO<sub>2</sub> 微粒子を含まない) の 3 試料溶液について測定したブレイクダウンプラズマ発光スペクトルを示す。この測定では、時間分解は行っていない。TiO<sub>2</sub> 微粒子分散溶液では、ブロードな水分子からの発光スペクトルが観測された。これは、水分子だけではブレイクダウンしないが、TiO<sub>2</sub> 微粒子のブレイクダウンにともなって水分子もブレイクダウンしたためである。なお、Ti からのプラズマ発光はこの波長域には観測されない。一方、TiO<sub>2</sub> 微粒子-Eu 溶液では、Eu II である 382.0 nm と 420.5 nm のピークが水分子からのブロードな発光スペクトルとともに計測された。また、Eu イオン溶液では、Eu がブレイクダウンしないため水分子からのブロードなバックグラウンドは観測されなかった。水分子からの発光がこのようなブロードになる理由はよくわかっていないが、H<sub>2</sub>O 分子からの分子線だけでなく、H や O、OH などの原子線やイオン線が様々に混合されているためと考えられる。

時間分解を設定し、分光器の窓の「開」時間を 10 ns に設定したときの Eu II と水分子からのプラズマ発光スペク

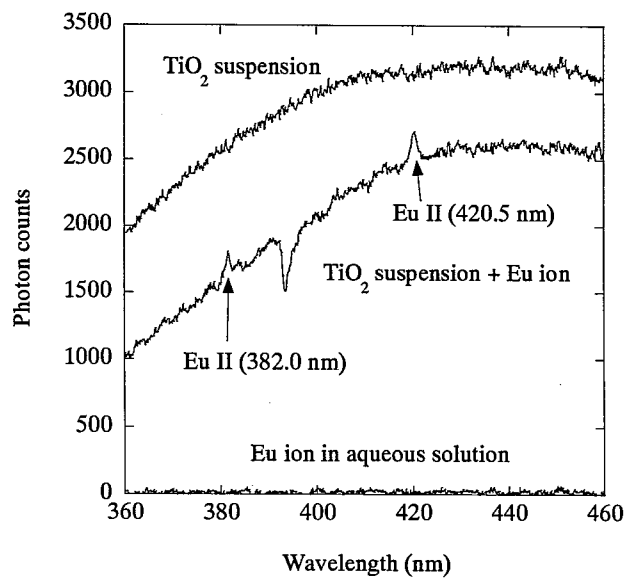


Fig.2 Emission spectra of Eu II in the presence and in the absence of TiO<sub>2</sub> without time resolution

トルを Fig.3 に示す。時間遅れ 30 ns では水分子からのブロードな発光はまだ強く、その上に Eu II 線が観測された。水分子からの発光は時間遅れ 50 ns になると急速に減衰し、その後 70 ns、90 ns となるに従いゆっくりではあるが減衰した。一方、Eu II 線からの 420.5 nm の発光ピークも強度自体は減衰していくが、その減衰の速度はバックグラウンドとなっている水分子からの発光の減衰速度よりも小さい。したがって、時間遅れ 50 ns では 30 ns のときに比べて高い S/N 比が得られ、70 ns でもピークとして観測することができた。

Figure 4 に、420.5 nm における Eu II の発光強度の時間変化 (Fig.4(a)) と水分子からの発光強度の時間変化 (Fig.4(b)) を示す。上述したように、バックグラウンド

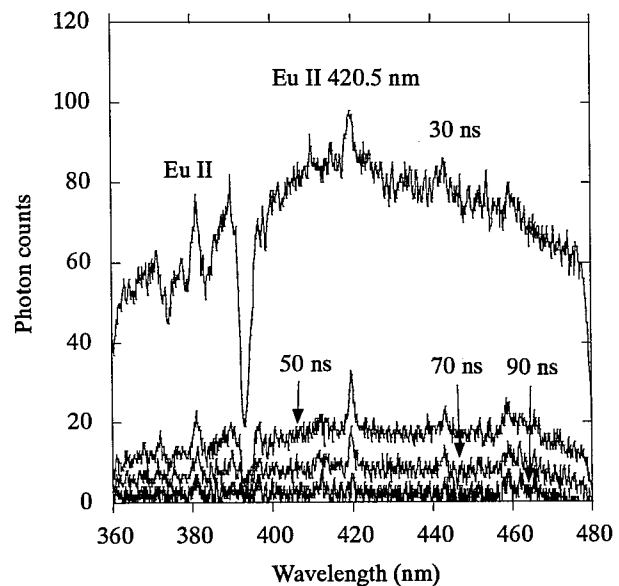


Fig.3 Time resolved spectra of Eu II

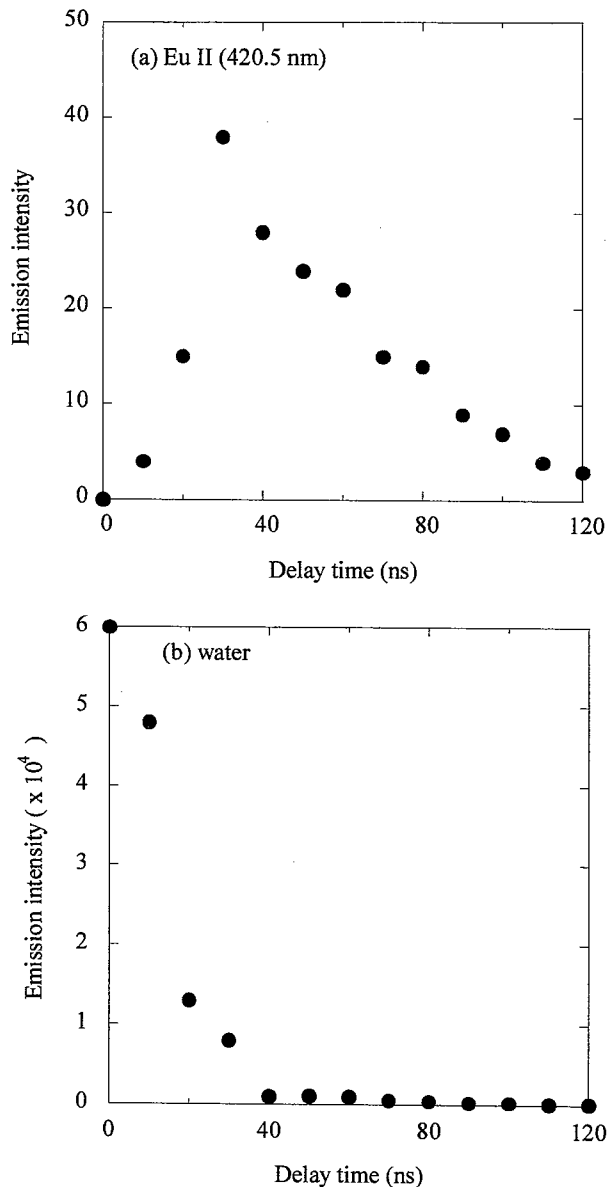


Fig.4 Decay of emission intensity with time. (a)Eu II; (b)water.

となる水分子からの発光は 10 ns から 40 ns にかけて急速に小さくなることがわかった。一方, Eu II からの発光強度は水分子の発光強度よりもゆっくりと減少した。Figure 3 および Fig.4 の結果は, 本実験条件では時間遅れを 40 ns ~ 50 ns に設定することで良い S/N 比により Eu の計測ができることを示している。

#### 4 まとめ

Eu を吸着した TiO<sub>2</sub> 微粒子分散水溶液における吸着 Eu の計測には, 時間分解機能を有するレーザー誘起ブレイクダウン分光法が有効であることがわかった。これは, 時間分解機能により, バックグラウンドとなる水分子からの発光の減衰速度が Eu II からの発光の減衰速度よりも速いこと

が利用できるためである。

今後は, 水分子によるバックグラウンド発光の原因を明らかにする予定である。さらには, 微粒子に吸着した核種からの発光の減衰速度 (実際には, 核種を構成する各元素からの発光の減衰速度) が, 水分子と同等あるいはそれよりも速い場合にも, 高い S/N 比で微粒子ならびに元素を同時に計測できるシステムの検討や, フミン酸のような有機物系微粒子の計測を行う予定である。

#### 謝辞

本研究は, エネルギー総合工学研究所「平成 13 年度革新的実用原子力技術開発提案公募事業」における成果の一部である。

#### 参考文献

- [1] Nagasaki, S., Nakatsuka, T., Tanaka, S., Suzuki, A.: Impact of pseudocolloid formation on migration of nuclides within fractures. *J. Nucl. Sci. Technol.* **31**, 623-625 (1994).
- [2] Ito, Y., Ueki, O., Nakamura, S.: Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chimica Acta* **299**, 401-405 (1995).
- [3] Saito, M., Izumida, S., Onishi, K., Akazawa, J.: Detection efficiency of microparticles in laser breakdown water analysis. *J. Appl. Phys.* **85**, 6353-6357 (1999).
- [4] Bundschuh, T., Knopp, R., Kim, J.I.: Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems. *Colloid Surf. A* **177**, 47-55 (2001).
- [5] Bundschuh, T., Hauser, W., Kim, J.I., Knopp, R., Scherbaum, F.J.: Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma. *Colloid Surf. A* **180**, 285-293 (2001).
- [6] Kitamori, T., Yokose, K., Sakagami, M., Sawada, T.: Detection and counting of ultrafine particles in ultrapure water using laser breakdown acoustic method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1195-1198 (1989).
- [7] Thang, N.M., Knopp, R., Geckeis, H., Kim, J.I., Beck, H.P.: Detection of nanocolloids with flow-field flow fractionation and laser-induced breakdown detection. *Anal. Chem.* **72**, 1-5 (2000).
- [8] Hotokezaka, Y., Tanaka, S., Suzuki, A., Nagasaki, S.: Speciation analysis on europium(III) using laser-induced breakdown spectroscopy, *Radiochim. Acta* **88**, 645-648 (2000).