

分光光度計および光音響分光装置を用いた
ネオジウム(III)およびサマリウム(III)の測定：
Np(IV)スペシエーションのための予備的検討
(研究報告)

2001年1月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ
ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

分光光度計および光音響分光装置を用いたネオジム(III)
およびサマリウム(III)の測定：
Np(IV)スペシエーションのための予備的検討
(研究報告)

北村 暁*, 岡崎 充宏**

概要

分光光度計およびレーザー誘起光音響分光装置の検出感度に関する性能調査を目的として、ネオジム(III)およびサマリウム(III)の吸収スペクトル測定および光音響スペクトル測定を行った。ネオジムもしくはサマリウムの濃度を $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の間で変化させ、それぞれの濃度における吸収スペクトルおよび光音響スペクトルを取得した。併せて、雰囲気制御グローブボックス内で吸光測定を行うことができる分光光度計についても同様の測定を行い、吸収スペクトルを取得した。比較のために、光路長を 1cm および 10cm に設定した一般的な分光光度計を用いて、同様の測定を行った。多くの文献では、光音響測定は吸光測定に比べ大幅に低い濃度まで測定できると報告されているが、本光音響分光装置においては光路長を 10cm に設定した吸光測定と同程度であるという結果が得られた。また、本実験の結果から、将来の目的としているネプツニウム(IV,V)の検出感度について推定し、特に Np(IV) 溶存化学種のスペシエーションの可能性を検討した。

* 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

** 検査開発株式会社

**Measurement of Neodymium(III) and Samarium(III) by
Spectrophotometer and Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopic
System: A Preliminary Study for
Speciation of Aqueous Np(IV) Species.**

Akira Kitamura*, Mitsuhiro Okazaki**

Abstract

Spectroscopic measurements of neodymium(III) and samarium(III) were carried out by spectrophotometer and laser-induced photoacoustic spectroscopic (LPAS) system for the investigation of the detection limit of both systems. The absorption spectra and photoacoustic spectra of Nd^{3+} and Sm^{3+} were obtained with varying the concentration of the ions from 2×10^{-5} to 2×10^{-2} mol·dm⁻³. The absorption spectrum of Nd^{3+} was also determined by a special spectrophotometer, of which the measurement cell was set in a glove box filled with inert nitrogen gas. For the comparison with these photoacoustic and absorption spectra, the absorption spectra of Nd^{3+} and Sm^{3+} were determined by an usual spectrophotometer with the light-path lengths of 1 cm and 10 cm. The detection limit of the photoacoustic measurement was reported much lower than that of absorbance measurement by several researchers. However, the present study was concluded that the detection limit of photoacoustic measurement with the present LPAS system was similar to that of absorbance measurement with the light-path length of 10 cm. The detection limits of neptunium(IV,V) were estimated and the possibility of the speciation of neptunium(IV) was discussed from the results of the present study.

* Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute

** Inspection and Development Company

目 次

1.	緒言.....	1
2.	分光光度計による Nd^{3+} の測定.....	3
	2.1 測定原理	
	2.2 試薬調製	
	2.3 通常の分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果	
	2.4 雰囲気制御分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果	
	2.5 まとめ	
3.	分光光度計による Sm^{3+} の測定.....	7
	3.1 試薬調製	
	3.2 通常の分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果	
	3.3 まとめ	
4.	レーザー誘起光音響分光装置による Nd^{3+} の測定.....	9
	4.1 測定原理	
	4.2 装置および測定条件	
	4.3 測定結果および考察	
	4.4 まとめ	
5.	レーザー誘起光音響分光装置による Sm^{3+} の測定.....	14
	5.1 装置および測定条件	
	5.2 測定結果および考察	
	5.3 まとめ	
6.	ネプツニウムの分光測定の可能性についての検討.....	16
	6.1 ネプツニウムの吸収スペクトル	
	6.2 本研究の結果を踏まえたネプツニウムの分光測定の可能性の検討	
7.	結言.....	19
	謝辞.....	20
	参考文献.....	21
	図表.....	24

表 目 次

表 2.1	モル吸光係数が 0.2 より大きい Nd^{3+} の吸収ピークの報告値
表 3.1	モル吸光係数が 0.2 より大きい Sm^{3+} の吸収ピークの報告値
表 4.1	576nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧
表 4.2	512nm および 521nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧
表 4.3	740nm および 794nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧
表 5.1	Sm^{3+} の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧
表 6.1	本研究の分光測定結果とネプツニウムの予想検出下限値

図 目 次

図 2.1	U-3300 を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル (光路長 1cm)
図 2.2	U-3300 を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル (光路長 10cm)
図 2.3	UV-2500PC を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル ($[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$, 光路長 1cm)
図 2.4	UV-2500PC を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル ($[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, 光路長 1cm)
図 3.1	U-3300 を用いた Sm^{3+} の吸収スペクトル (光路長 1cm)
図 3.2	U-3300 を用いた Sm^{3+} の吸収スペクトル (光路長 10cm)
図 4.1	励起された分子の変化過程
図 4.2	Nd^{3+} 測定用のレーザー装置図 ((a) 410~690nm 用システム(3ω +OPO)、(b) 680~950nm 用システム(2ω +OPO))
図 4.3	光音響分光装置の全体図
図 4.4	レーザー強度の波長依存性
図 4.5	521nm 付近における Nd^{3+} およびバックグラウンドの光音響信号
図 4.6	576nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル
図 4.7	512nm および 521nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル
図 4.8	740nm および 794nm 付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル
図 5.1	Sm^{3+} 測定用のレーザー装置図 (2ω +OPO+UV)
図 5.2	405nm 付近における Sm^{3+} およびバックグラウンドの光音響信号
図 5.3	405nm 付近における Sm^{3+} の光音響スペクトル
図 6.1	2M 過塩素酸水溶液中における Np(IV) および Np(V) の吸収スペクトル
図 6.2	Np(IV) 溶解度の pH 依存性と解析結果 (イオン強度 = 0.5M、全炭酸濃度 = 0.1M)

1. 緒言

放射性廃棄物地層処分の性能評価を行うにあたっては、放射性核種の地中移行挙動を明らかにすることが必要となっている。この放射性核種が地中を移行する際には、核種の水溶液中での酸化還元、溶解および錯生成にはじまり、岩石や緩衝材に対する取着、そして拡散など種々の挙動が複雑に関係することが知られている。したがって、このメカニズムを解明するには特定の条件に対する取着や拡散のデータを取得するだけでは不十分で、溶解および錯生成のデータについて特定の条件に依存しない熱力学的な値を取得することが必要である。本報告でとりあげる分光測定は、このうち主に酸化還元や錯生成に関する情報を得ること（これをスペシエーションという[1]）を目的としており、特にアクチニド元素のスペシエーションについて、これまでに数多くの研究が行われてきている。

このスペシエーションに関する研究については、現在2種類の方法が主流となりつつある。ひとつはEXAFS（X線吸収広域微細構造）に代表される構造解析であり、もうひとつは吸収スペクトルや励起発光スペクトル測定などの分光法である。EXAFSでは、吸収原子の周囲の局所的（1nm未満）な範囲の構造について、周囲原子までの距離やその数や吸収原子の局所的動径分布などの情報が得られる。ランタニドやアクチニドの錯イオンの溶存状態の研究についてもEXAFSによる解析がいくつか行われており、ネオジム(III)の炭酸錯体[2]のほか、ウラン(IV)[3]、ウラン(VI)[4]、ネプツニウム(IV)[5]、プルトニウム(IV)[6,7]の炭酸錯体についてEXAFSを用いてスペシエーションを行ったことが報告されている。しかし、金属錯イオンの溶存状態を調べるには強力な連続X線源が必要となり、大がかりな装置を必要とすること、低濃度の錯イオンの測定が難しいことなどが短所として挙げられる。

一方、分光法については以前から多くの研究が行われてきている。この分光法は、大別して光の吸収を測定する方法と励起状態からの発光（蛍光・リン光を含む）を測定する方法がある。近年は、ランプを用いた吸光度測定や発光測定よりも検出感度のよい、レーザーを用いた分光法がさかんに行われている。ランタニドイオンやアクチニドイオンについても、レーザー誘起発光分光測定はユウロピウム(III)[8]やキュリウム(III)[9]、ウラン(VI)[10-12]などの溶存化学種等のスペシエーションに関する研究が数多く行われており、 10^{-6}M ($\text{M}=\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)以下の低濃度における発光スペクトルが得られている。一方、吸光度測定と同様のスペクトルが得られるレーザー誘起光音響分光法においても、ネオジム(III)[13-15]やネプツニウム(V)[16,17]、プルトニウム(IV,V,VI)[18-21]、アメリシウム(III,V)[16,22-26]などの溶存化学種の測定が数多く行われている。EXAFSに比べ化学形などの直接的な情報が得られにくいという短所はあるものの、EXAFSよりも装置が手軽であることや、対象イオンや手法によっては非常に低い濃度のイオンの吸収もしくは発光スペクトル測定が行えることから、現在でも分光測定については数多くの研究が行われている。

本研究で用いるレーザー誘起化学種分析装置も、このアクチニド元素のスペシエーションを目的としている。試料セルは雰囲気制御が可能なグローブボックス内に置かれ、グローブボックス外で照射したレーザー光は光ファイバーを経由して試料セルに導入される。試料セルには

光音響分光用と発光測定用の2種類がともにグローブボックス内に置かれていて、光ファイバーをつなぎかえることにより、いずれの分光測定も不活性ガス雰囲気下（酸素濃度1ppm以下）で行うことが可能となっている。しかし、現在のシステムに移行する前の装置構成では目標としていた低濃度における分光測定に成功している[27]ものの、現在のシステムとして移設したのちにごくわずかに試運転がなされているだけで、これまで本格的な運転にはまだ至っていなかった。そこで、非放射性元素を用いて装置の運転を行うために、ネオジムおよびサマリウムの光音響測定を行うことを検討した。

本報告は、この検討に基づいてNd³⁺およびSm³⁺の光音響測定を実施し、それらのおおよその検出下限を調査したものである。目的元素濃度を $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{M}$ に調整した硝酸溶液を用いて各濃度における光音響スペクトルを取得し、得られたスペクトルを吸収スペクトル測定のものと比較した。比較のための吸収スペクトル測定には、試料セルをクオリティの雰囲気グローブボックス内に設置し、入射光および透過光を光ファイバーを経由して通すことにより吸光度測定を行うことのできる分光光度計（以下、雰囲気制御分光光度計という）と、通常の分光光度計の2種類を使用した。これらの結果から、将来の目的としているネプツニウムの吸光および光音響測定について、その検出限界を予想した。

2. 分光光度計によるNd³⁺の測定

ネオジムの光音響測定を行う前に、手始めとして吸収スペクトルの測定を行った。ネオジウムは紫外から近赤外にかけて数多くの吸収ピークをもつので、300～900nmの広い範囲を測定した。通常の分光光度計を用いた測定では、一般的によく用いられる光路長1cmの測定だけではなく、検出感度向上を目的として光路長を10cmの測定も併せて行った。また、比較のために、雰囲気制御分光光度計においても吸収スペクトル測定を行った。それぞれの装置の特徴および得られた測定結果について比較検討を行った。

2.1 測定原理

分子が光を吸収するとエネルギーが増加する。分子は、光を吸収する前にはもっとも安定な電子配置をとる基底状態にある。この基底状態 E_1 にある分子が光エネルギーを吸収して励起状態 E_2 に移るとき、その関係は次式で表される。

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc / \lambda \quad (2-1)$$

ここで、 h はプランク定数($= 6.626 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{s}$)、 c は光速($= 2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)、 ν は振動数、 λ は波長である。したがって、吸収スペクトルから分子の励起状態の性質がわかることになる。

光の吸収については、「物質により吸収される入射光の光量は物質の光路の長さに比例する」というLambertの法則と、「吸収される光量は光の吸収する分子の数(濃度)に比例する」というBeerの法則がある。両者の法則を組み合わせたものがLambert-Beerの法則であり、次式で表される。

$$\log(I_0 / I) = \epsilon c' d \quad (2-2)$$

ここで、 I_0 および I はそれぞれ入射光および通過した光の強度、 d は吸収層の厚さ(cm)、 c' は吸収する分子の濃度(M)、 ϵ は「モル吸光係数」とよばれる比例定数である。 ϵ は、一定の化学種に対しては一定の値を持っている。したがって、 ϵ 、 c' および d が大きいほど分子が光をよく吸収する、すなわち吸光度測定の感度が高いということになる。

2.2 試薬調整

ネオジウム溶液は、(株)レアメタリック製のNd₂O₃(99.9%)を0.1Mの硝酸(和光純薬工業(株)製を純水で希釈したもの)に溶解することにより調製した。ネオジウムの濃度は 2×10^{-2} , 2×10^{-3} , 2×10^{-4} , $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ とした。吸収スペクトル測定用の参照溶液は0.1Mの硝酸とした。

2.3 通常の分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果

2.3.1 装置

通常の吸収スペクトル測定には、(株)日立製作所製ダブルモノクロ分光光度計U-3300を使用した。可視領域ではWI(ヨウ素タンゲステン)ランプ、紫外域はD₂(重水素)ランプを用い、モノクロメータにより分光された単色光はサンプル側とリファレンス側に分けられる。サンプルおよびリファレンスを透過した光は光電子増倍管に入り、サンプルの吸光度からリファレンスの吸光度を差し引いた値がパーソナルコンピュータ上で出力される。試料室には、一般的に多く用いられる光路長1cmのセルのほか、測定感度向上につながる光路長10cmのセルを使用することができる構造になっている。なお、測定有効波長範囲は190~900nmとなっている。

2.3.2 測定条件

表2.1に、0.2以上のモル吸光係数をもつNd³⁺の吸収ピークの報告値[28]を示す。この表からわかるとおり、Nd³⁺は260~1670nmの範囲に数多くの吸収ピークをもつ。したがって、本測定では、測定波長範囲を300~900nmに設定した。また、スキャン速度は60nm/min、スリット幅は2nm、WIランプからD₂ランプへの切換波長は340nmに設定した。なお、セルは光路長1cmと10cmの石英製のものを用いた。リファレンス側には0.1M硝酸を用い、測定に用いたネオジウム溶液試料の溶媒も0.1M硝酸とした。

2.3.3 測定結果

図2.1に、[Nd³⁺]=2×10⁻⁴~2×10⁻²M、光路長1cmのときの吸収スペクトルを、図2.2に[Nd³⁺]=2×10⁻⁵~2×10⁻³M、光路長10cmのときの吸収スペクトルを示す。ベースライン補正は、測定時のみならず測定結果に対しても数学的に行っている。いずれの場合も、迷光により300nm付近以下の吸光度を測定することは難しいことがわかった。表2.1によれば、Nd³⁺は794nm付近に最大の吸収ピークをもち、300~900nmの広い範囲に多くの吸収ピークをもつことがわかる。本研究でもこの報告を支持する結果が得られた。図2.1と図2.2を見比べると、光路長が10倍になると吸光度が約10倍になっていることがわかる。これは、すでに説明したLambert-Beerの法則から考えても当然のことではあるが、光路長を10cmとすることで、2×10⁻⁴M吸収スペクトルについて分解能が向上し多くの吸収ピークが観測できるようになったばかりでなく、2×10⁻⁵Mの吸収スペクトルについても一部(576nm、740nmおよび794nm付近など)の吸収ピークの観測が可能となった。したがって、光音響分光法が有用になるのは10⁻⁵M以下の低濃度測定の場合であることが明らかになった。ただし、本実験には影響を与えなかったものの、光路長10cmのセルを用いると迷光の生じない波長範囲が狭くなり340nm以上しか吸光度を測定できないことがわかった。また、1cmセルに比べ10倍もの試料量を必要とすることから、微量な試料の測定には向かないことも明らかになった。

2.4 雰囲気制御分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果

2.4.1 装置

雰囲気制御分光光度計の本体には、(株)島津製作所製ダブルモノクロ分光光度計UV-2500PCを使用した。この装置の最大の特徴は、入射光および透過光を光ファイバーに通し、雰囲気制御グローブボックス内にセルホルダーを置くことにより、不活性雰囲気中における溶液の吸収スペクトルを測定することができることにある。この光ファイバーは、入射側および透過側のいずれも長さ4mのものである。また、同時にグローブボックス内で測定できるサンプルはひとつだけであるため、ベースライン補正については試料溶液と参照溶液を別々に測定し、データ整理の時点で差し引くことになる。

2.4.2 測定条件

測定に用いた試薬は、通常の分光光度計における測定に用いたものと同じネオジウム溶液で、ネオジウム濃度は $2 \times 10^{-2} \text{M}$ および $2 \times 10^{-3} \text{M}$ の2種類とした。参照溶液は0.1M硝酸とした。光ファイバーによる影響を調査するため、光ファイバーを経由した測定と、光ファイバーを経由しない通常の測定の両方を行った。その他の測定条件については、2.3.2節で述べた通常の分光光度計における測定と同様で、スキャン速度を60nm/min、スリット幅を2nm、WIランプからD₂ランプへの切換波長を340nmとした。セルは光路長1cmの石英製のもののみを用いた。なお、現状では、セルホルダーの構造上光路長10cmのセルを用いることはできない。

2.4.3 測定結果

図2.3に $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-2} \text{M}$ の吸収スペクトルを、図2.4に $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{M}$ の吸収スペクトルをそれぞれ示す。 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ のデータでは、光ファイバー使用の有無による吸光度の値などにはあまり差が見られないが、 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ のデータでは両者の差が現れていることがわかる。図2.4の結果から、光ファイバーを用いると吸光度が2~3割低下すること、分解能が若干低下すること、ベースラインのノイズが増加することなどがわかる。本実験では $2 \times 10^{-4} \text{M}$ のNd溶液の測定は行わなかったが、図2.4の結果から予想する限りは794nm付近などのごく一部のピークの検出しか行えないのではないかと思われる。したがって、ネプツニウムイオンの吸光度測定のような低濃度の試料を測定する場合においても、光ファイバーによる影響が無視できない可能性がある。検出感度を向上させるひとつの方法としては光路長10cmのセルを用いることが考えられるが、このことを実現させるためにはセルホルダーを設計し直す必要があり、実行に移すかどうかは現在検討中である。

2.5 まとめ

Nd^{3+} の吸収スペクトル測定を、300~900nmの範囲において分光光度計を用いて行った。光路長1cmの石英セルを用いた場合には、 Nd^{3+} 濃度が $2 \times 10^{-4} \text{M}$ の吸収スペクトルについて一部のモ

ル吸光係数の大きなピークのみが観測できただけであったが、光路長10cmの石英セルを用いることによりピーク分解能が向上した。同時に検出感度が約1桁向上し、一部の吸収ピークについては 2×10^{-5} M溶液でも観測できることがわかった。このことから、超音響分光法が有用になるのは 10^{-5} M以下の低濃度測定の場合であることが明らかになった。また、長さ4mの光ファイバーを用いて雰囲気制御グローブボックス内にセルを置いて測定を行った場合、約2~3割の吸光度低下と分解能の低下、および若干のノイズの増加を生じることが明らかになった。

3. 分光光度計によるSm³⁺の測定

2章のネオジウムと同様に、サマリウムについても光音響測定の前準備として吸収スペクトル測定を行った。Sm³⁺は可視領域にはあまり多くの吸収ピークをもたないため、通常の分光光度計を用いて300～550nmの範囲においてのみ測定を行った。光路長は1cmと10cmに設定し、サマリウム濃度を変化させて各条件での吸収ピークの検出感度を調べた。

3.1 試薬調整

サマリウム溶液は、(株)レアメタリック製のSm₂O₃(99.9%)を0.1Mの硝酸(和光純薬工業(株)製を純水で希釈したもの)に溶解することにより調製した。サマリウムの濃度は2×10⁻², 2×10⁻³, 2×10⁻⁴Mとした。吸収スペクトル測定用の参照溶液は0.1Mの硝酸とした。

3.2 通常の分光光度計を用いた吸収スペクトル測定およびその結果

3.2.1 装置と測定条件

吸収スペクトル測定には、ネオジウムの測定と同じ(株)日立製作所製ダブルモノクロ分光光度計U-3300を使用した。表3.1に、Sm³⁺の吸収ピークの報告値[28]を示す。この表からわかるとおり、Sm³⁺は分光光度計で測定できる範囲にあまり多くの吸収ピークをもたないばかりでなく、Nd³⁺と比べてモル吸光係数の値が小さいことがわかる。したがって、本測定では、測定波長範囲を300～550nmに設定した。また、セルは光路長1cmと10cmの石英製のものを用いた。その他の条件については、2.3.2節のNd³⁺の測定と同様である。

3.2.2 測定結果

図3.1に、[Sm³⁺]=2×10⁻⁴～2×10⁻²M、光路長1cmのときの吸収スペクトルを、図3.2に同じSm³⁺濃度で光路長10cmのときの吸収スペクトルを示す。ベースライン補正は、Nd³⁺のときと同様に、測定時のみならず測定結果に対しても数学的に行っているが、Nd³⁺測定と同様に迷光により340nm付近以下の吸収を観測することはできなかった。表3.1によれば、Sm³⁺は401nm付近に最大の吸収ピークをもち、300～500nmの範囲にいくつかの小さな吸収ピークをもつことがわかる。本研究でもこの報告を支持する結果が得られた。しかし、表2.1と表3.1を比較すると、Sm³⁺はNd³⁺に比べ光をあまり吸収しないことがわかる。したがって、同じ濃度で比較するとSm³⁺の吸収スペクトルの測定は難しく、光路長1cmの測定においては図3.1に示すように、2×10⁻⁴Mの水溶液における401nm付近の吸収ピークすらバックグラウンドに比べ有意なものとはならなかった。光路長を10cmとすることで、2×10⁻⁴Mの水溶液における401nm付近の吸収ピークが十分な検出感度で測定できるようにはなったが、2×10⁻⁵Mの水溶液では有意な吸収ピークが得られなかった。以上のことから、Sm³⁺の光音響分光測定が有用になるのは10⁻⁴M以下の場合であることが明らかになった。

3.3 まとめ

Sm^{3+} の吸収スペクトル測定を、300～550nmの範囲において分光光度計を用いて行った。 Sm^{3+} の吸光度は Nd^{3+} に比べ小さいため、光路長1cmの石英セルを用いた場合には、 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ の水溶液における401nm付近の有意な吸収ピークは得られなかった。光路長10cmの石英セルを用いることにより検出感度が約1桁向上したが、光音響分光法が有用になるのは 10^{-4}M 以下の場合であることが明らかになった。

4. レーザー誘起光音響分光装置によるNd³⁺の測定

レーザー誘起光音響分光法(Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy; LPAS)を用いて、Nd³⁺の光音響スペクトルの測定を行った。NdYAGレーザーと光パラメトリック発振器(OPO)を組み合わせたレーザーシステムを光源とし、490~610nmおよび720~830nmの範囲で光音響スペクトルを取得した。種々のNd³⁺濃度の試料について光音響スペクトルの測定を行い、2章で述べた吸光度測定の結果と比較するとともに、現状での検出限界について検討を行った。

4.1 測定原理

物質が光を吸収して励起状態になったのち基底状態に戻るには、発光(蛍光、リン光)、無放射遷移、化学変化など種々の過程が知られている。図4.1に励起された分子の変化過程を模式的に示すが、励起された分子が最低の励起電子状態からエネルギーを失って基底状態に戻るとき、失ったエネルギーが光として生じるのが発光であり、熱として生じるのが無放射失活である。光音響分光法は、この無放射失活によって生じた熱を圧電素子などにより音波に変換し測定を行うものである[29]。したがって、光音響分光法は発光分光法と相補的な関係にあるものといえる。

光音響分光法は、気体、液体および固体のいずれの試料の測定にも適用できるが、ここでは液体試料の測定についてその原理を説明する。ここでは簡単のため、物質の光吸収は弱いこと、レーザーのパルス幅 $\nu\tau_L$ は1 μ s以下と短いこと、媒質中での熱拡散は無視できるものと仮定し、レーザービーム径Rが音響波の伝播する距離 $\nu\tau_L$ より小さい場合のみを考える[30]。このとき、レーザー光は長さlの細長い円柱と見なすことができるので、レーザーパルスの照射直後の信号源の膨張 ΔR は次のように与えられる。

$$\pi(R+\Delta R)^2l - \pi R^2l = \beta V \Delta T \quad (5-1)$$

ここで、 β は等温膨張係数であり、発生熱による温度上昇 ΔT は、

$$\Delta T = \frac{E \alpha l}{\rho V C_p} \quad (5-2)$$

で表される。ただし、Eはレーザーパルスのエネルギー、 α は吸光係数($\alpha l \ll 1$)、 ρ は媒質の密度、 C_p は定圧熱容量、Vは信号源の体積($\pi R^2 l$)である。この場合、照射によって発生する信号源の半径Rは $\nu\tau_L$ に等しいので、 $\Delta R \ll R$ を仮定し(ΔR)² ≈ 0 とすると、(5-1)および(5-2)式より、

$$\Delta R = \frac{\beta E \alpha}{2 \pi \rho C_p \nu \tau_L} \quad (5-3)$$

が得られる。信号源からの距離 r ($r \ll l$)での変位ピーク $U_s(r)$ は、音響エネルギーの保存により $r^{-1/2}$ に比例して変化するので、

$$U_s(r) = \Delta R (R/r)^{1/2} = \frac{\beta E \alpha}{2 \pi \rho C_p (v \tau_L r)^{1/2}} \quad (5-4)$$

となる。これは、音圧 $P_s(r)$ と近似的に、

$$P_s(r) = \frac{\rho v U_s(r)}{\tau_L} \quad (5-5)$$

という関係があるので、最終的に、

$$P_s(r) = \frac{\beta E \alpha v^2}{2 \pi C_p (v \tau_L)^{3/2} r^{1/2}} \quad (5-6)$$

が得られる。

(5-6)式より、音響信号がレーザー光のエネルギー(E)に比例することがわかる。また、音響信号は吸収係数(α)にも比例するので、波長を変化させて得られる光音響スペクトルは吸収スペクトルと同様のものが得られることがわかる。むろん、励起分子のエネルギーが発光や化学反応により失われるときは、光音響的な手段では検出できないため光音響スペクトルが必ずしも吸収スペクトルと同じものにはならないが、筆者らが対象もしくは目標としている元素(Nd, Sm, Np)は、いずれも無放射失活が優先的なものであり、このような場合得られる光音響スペクトルは吸収スペクトルと同様のものとなる。

4.2 装置および測定条件

光音響測定的光源には、フランスQuantel社製のNd:YAGレーザーにアメリカOPOTEK社製の光パラメトリック発振器(optical parametric oscillator: OPO)を組み合わせた波長可変レーザーシステムを用いた。その概略を図4.2に示す。基本波(1064nm)を発振するNd:YAGレーザーはQuantel社製Brilliantシリーズのもので、最大平均出力20W、1パルスあたりの最大エネルギー2J、1パルスの持続時間20ns未満であり、クラス4に相当する強力な光源である。可視光領域である410~690nmのレーザーを発振する場合は、図4.2(a)に示すように、Nd:YAGレーザーの基本波である1064nmを第3高調波(3ω)の355nmまで変換してからさらにOPO(Magic Prism™ Model 355/S)で波長を変換し、目的波長のレーザー光を得る。OPOを通過する光の中には355nmの第3高調波や532nmの第2高調波も含まれているので、これを355nm用ビームスプリッターを用いてカットする。また、近赤外領域にかかる680~950nmのレーザーを発振させる場合は、図4.2(b)に示すよ

うに、第2高調波の532nmのレーザーをOPO(Magic Prism™ Model 532/S)で波長変換し、目的波長のレーザー光を得る。この場合、OPOを通過する光の中には532nmの第2高調波が含まれているので、532nm用ビームスプリッターを用いてカットする。いずれのシステムにおいても、発振されたレーザー光はビームガイドを経由したのち光ファイバーに入射される。

測定に用いた光音響分光装置は、このレーザーシステムを光源として三菱重工業(株)が設計したものである。装置全体の概略図を図4.3に示す。レーザー光は、長さ約20mの光ファイバーを経由して雰囲気制御グローブボックス内に導かれ、光音響セル内の溶液に照射される。無放射失活により放出される熱は圧電素子によって音響信号に変換され、雰囲気制御グローブボックス内のアンプにより増幅したのちデジタルオシロスコープに入力される。また、レーザー強度はパワーメーターで測定し、この値もデジタルオシロスコープに入力される。デジタルオシロスコープに入力されたデータは、計測用パソコンに取り込まれる。結果として得られる光音響信号強度は、音響信号の強度をレーザー強度で規格化したものである。

Nd^{3+} の測定においては、照射するレーザーの発信周波数を10Hzに設定した。レーザー光を光ファイバーに導入する前に、まず図4.2(a)および図4.2(b)それぞれのシステムについて、各波長におけるレーザー強度の測定をパワーメーターを用いて行った。レーザー光を光ファイバーに導入して光音響測定を行う際には、光ファイバーが損傷しないようレーザー強度を約30mWに調整した。測定した溶液のネオジム濃度は $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{M}$ とした。必要な試料量は約4mlであった。パルス信号の測定回数は100とし、この平均値を5回ないし10回くり返し測定を行うことにより最終的な測定値を得た。なお、レーザーの波長は、レーザー制御用パーソナルコンピュータの表示値をそのまま用いており、波長較正は行わなかった。

4.3 測定結果および考察

図4.4に、パワーメーターで測定されたレーザー光の最大強度の波長依存性を示す。「 $3\omega + \text{OPO}$ 」は図4.2(a)のシステム、「 $2\omega + \text{OPO}$ 」は図4.2(b)のシステムに相当し、「 $2\omega + \text{OPO} + \text{UV}$ 」は後述する図5.1のシステム(図4.2(b)のシステムにUVモジュールを追加したもの)に相当する。「 $3\omega + \text{OPO}$ 」「 $2\omega + \text{OPO}$ 」のいずれのシステムにおいても、各OPOで設定されている波長範囲(それぞれ410~690nmおよび680~950nm)の限界値に近づくほど、レーザー強度が弱くなるのがわかる。これは、OPOの仕様によるものと思われる。また、いずれのOPOにおいても、設定されている波長範囲のほぼ中心(それぞれ530nm付近および820nm付近)においてエネルギーが最大になることがわかった。

デジタルオシロスコープに取り込まれる信号の例として、図4.5に Nd^{3+} の光音響信号およびバックグラウンドである蒸留水の光音響信号の波形を示す。いずれも521nmにおける測定であり、パルス信号を100回測定しその平均をとったものである。この図は $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{M}$ のものであるため差が顕著であるが、吸収ピークの光音響信号の振幅がバックグラウンドに比べて大きくなっていることがわかる。

このような光音響信号を照射するレーザー光の波長を変えて測定することにより、光音響ス

ベクトルが得られる。図4.6に $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{M}$ における576nm付近の光音響スペクトルを、図4.7に $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{M}$ における512nm、521nm付近の光音響スペクトルを、そして図4.8に、 $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{M}$ における732nm、740nmおよび794nm付近の光音響スペクトルを示す。いずれも誤差は95%の信頼区間を表す。490～610nmにおける $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 以上の測定結果からは、吸収スペクトルと同様の明確な光音響スペクトルが得られた。しかし、 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ のデータでは、各吸収ピーク付近の光音響信号がバックグラウンドより若干大きいものの、その差はほぼ95%信頼区間の範囲内であり、有意なスペクトルは得られなかった。これは、720～830nmにおける光音響測定でも同様であった。ただし、720～830nmにおける光音響測定では490～610nmにおける測定に比べて精度がよく、僅差ではあるが $2 \times 10^{-5} \text{M}$ の測定でも有意な光音響信号が取得できた。

また、得られたそれぞれの光音響スペクトルについて、正確なピーク位置の決定を行うために適合を行った。理論的には、測定されるエネルギーの関数としての吸収スペクトルはローレンツ型となるが、溶液中の吸収スペクトルはドップラー効果の影響によりしばしばガウス型のスペクトルとなる[31]。一般にはスペクトルの形をローレンツ関数とガウス関数の両方を考慮した形で表されることが多いが、本研究では便宜上ガウス関数のみで解析を行った。その結果を、図4.6～図4.8の実線で示す。図4.7の波長範囲では512nmと521nmの2種の吸収ピークが存在するため、2種のガウス関数の足し合わせで適合を行っている。一方、図4.8の波長範囲では文献値[28]では732nm、740nm、794nmおよび802nmの4種の吸収ピークが報告されているが、筆者らによる光音響測定および吸光度測定のいずれにおいても794nm付近のピークの長波長側に小さなピーク（肩）が確認されたため、5種のガウス関数の足し合わせで適合を行っている。この適合によって得られたパラメータを表4.1～表4.3に示す。いずれも誤差は95%の信頼区間を表す。この結果を見ると、 $[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-5} \text{M}$ の光音響スペクトルについても、パラメータの誤差は大きいものの定性的には解析できていることがわかる。したがって、 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ の測定においてもピーク位置の検出は可能であることがわかる。この実際の解析においては波長 $\lambda(\text{nm})$ を波数 $\nu (=10^7/\lambda; \text{cm}^{-1})$ に換算してから解析を行っているため、波数であるパラメータ c 、 f および i を波長に換算した値を併せて表4.1～4.3に示した。576nmおよび521nm付近のスペクトルについては、いずれの濃度においてもそれぞれ577nm、523nmとほぼ一定の値が得られた。これらの値は既報の文献値[28]よりやや長波長側にピークが現れたが、これは波長較正を行っていないことが原因であると思われる。一方、512nm付近のピークについては $2 \times 10^{-4} \text{M}$ のスペクトルにおいてずれが見られた。この原因は、低波長側の測定精度があまりよくないためと思われ、さらに精度のよい測定が望まれる。また、720～830nmの範囲のピーク位置については、文献値[28]に比べ約6nm長波長側に現れた。この原因は、OPOの波長較正を行っていないことが原因であると考えられる。4ピークの位置はいずれの Nd^{3+} 濃度においてもほぼ一致したが、特に740nm付近のピークの形が一定していないことがわかる。本研究では単一の溶存化学種の測定のみを行っているためあまり問題にはならないが、今後複数の溶存化学種が存在しそのスペクトルのシフトがわずかであるような条件における測定を行う場合には注意を要する。さらなる測定精度の向

上が必要と思われる。

以上の結果を2章で述べた吸収スペクトル測定と比較すると、光音響測定によるNd³⁺の検出感度は光路長10cmの吸収スペクトル測定と同程度であることがわかる。必要な試料量を比較すると、吸光度測定が約25mlであるのに対し光音響測定は4ml弱ですむため、光音響測定がやや有利であると考えられる。

なお、既報の文献[14,15]においては、576nm付近の光音響スペクトルのみを測定している。木原らは、Nd³⁺溶液について576nm付近の光音響測定を行った場合の検出下限値を 4.4×10^{-6} Mと報告している[15]が、光音響スペクトルの実測値については明確な記述が見あたらない。また、Nakayamaらは 6.9×10^{-4} MのNd³⁺を測定しているのみである[14]。唯一576nm付近以外の光音響スペクトルを測定しているのはNeuら[13]であり、576nm付近のほかに865nm付近の光音響スペクトルを測定しているが、これはPuO₂²⁺の測定のための参照としてしているだけであり、低濃度のNd³⁺の測定は行っていない。したがって、本研究の測定結果のうち、特に740nm付近および794nm付近における光音響スペクトル測定は重要な情報であると考えられる。

4.4 まとめ

レーザー誘起光音響分光法を用いて、Nd³⁺の光音響スペクトルを測定した。490~610nmおよび720~830nmのいずれの波長範囲においても、 2×10^{-4} M以上の濃度で得られた光音響スペクトルは吸収スペクトルとほぼ同様のものであった。Nd³⁺濃度が 2×10^{-5} Mの測定においては、吸収ピーク付近にわずかながら光音響信号が観測されたが測定誤差が大きく、有意なスペクトルは得られなかった。得られた測定データについてガウス関数を用いて解析を行いピーク位置を決定し、測定精度や検出限界について検討を行った。その結果、 2×10^{-5} Mの水溶液の光音響測定においても、ピーク位置の検出の可能性が示された。光音響測定の検出感度は光路長10cmの吸光度測定と同程度であるという結果が得られたが、必要な試料量を比較すると光音響測定がやや有利であることが明らかになった。今後、さらなる感度向上のための検討を行う予定である。

5. レーザー誘起光音響分光装置によるSm³⁺の測定

5章のNd³⁺と同様に、Sm³⁺についてもレーザー誘起光音響分光法を用いて分光測定を行った。3章で述べたように、Sm³⁺はNd³⁺とは異なる波長領域に吸収ピークをもつため、レーザーシステムを若干変更し、401nm付近の光音響スペクトルを測定した。得られた光音響スペクトルを考察することにより、現状での検出限界と今後の感度向上の見通しについて検討を行った。

5.1 装置および測定条件

光音響分光測定には、レーザーシステムを除き図4.3に示すNd³⁺用と同じ構成の装置を用いた。表3.1に示すように、Sm³⁺は401nmに大きな吸収ピークをもつので、図4.2(b)に示す680～950nmのレーザーシステムにUVモジュール（OPOTEK社製Doublers/VIR）を追加した、図5.1に示すレーザーシステムを構築した。本システムで使用したUVモジュールは、680～950nm波長をその1/2の値に変換するものである。UVモジュールの規格としては波長範囲が380～420nmなので（実際には350～450nmに調整することが可能であった）、この波長範囲のレーザー光が最終的に得られ、プリズムを通して光ファイバーに導入される。

Sm³⁺の測定においては、Nd³⁺の測定と同様にレーザーのパルス周期を10Hzとした。ただし、レーザー強度は図4.2(b)のシステムより弱く、図4.4に示すように420nm付近における約25mW（光ファイバー入り口側での計測値）が最大値であった。したがって、レーザー光を光ファイバーに導入するにあたっての強度調整は行わなかった。照射したレーザー光の波長は380～420nm、測定した溶液のSm³⁺濃度は 2×10^{-4} Mおよび 2×10^{-3} Mとした。必要な試料量は約4mlであった。パルス信号の測定回数は100とし、この平均値を5回くり返し測定を行うことにより最終的な測定値を得た。なお、波長較正を行っていないのは、Nd³⁺測定時と同様である。

5.2 測定結果および考察

図5.2に、405nm付近におけるバックグラウンドおよびSm³⁺の光音響信号の波形を示す。Nd³⁺の光音響測定と同様に本システムにおいてもOPOの波長校正を行っていないため、光音響信号のピークが文献値[28]に比べ4nmほど長波長側に現れた。いずれも、パルス信号の平均回数を100としたときのものである。図5.2と図4.5を比較すると、同じ濃度の試料を測定しているにもかかわらず、Sm³⁺の測定系ではNd³⁺の測定系に比べ光音響信号が弱くなっていることがわかる。したがって、低濃度のSm³⁺測定が難しいことが、すでにこの段階から予想される。

図5.3に、Sm³⁺の光音響スペクトルを示す。光音響信号の誤差は、図4.6～4.8と同様に95%信頼区間を表す。Sm³⁺は、本測定条件では401nm付近にピークをひとつもつだけであるので、図4.6と同様に、得られた光音響スペクトルを単一ガウス関数で解析した。その結果を図5.3の実線で示し、パラメータを表5.1に示す。

図4.6~4.8に示すように、4章で述べたNd³⁺の場合は 2×10^{-4} Mにおいて良好な光音響スペクトルが得られている。しかしながらSm³⁺の場合は、同じ 2×10^{-4} Mの光音響スペクトルについて、404nm付近の絶対値こそバックグラウンドを上回っているものの誤差範囲の中であり、有意なスペクトルは得られなかった。これ以上低濃度のSm³⁺の測定は、現状では絶望的である。この結果は、光音響分光法による検出感度が、3章で報告した吸収スペクトル測定の検出感度よりも劣っていることを示す。

このように感度の悪い最大の原因は、レーザー強度が弱いことであると考えられる。本測定用のレーザーシステムは、図4.2(b)に示す680~950nm用システムにUVモジュールを追加しただけであるので、このUVモジュールの変換効率が問題となる。UVモジュールは、入射したレーザーをBBO (β -BaB₂O₄) 結晶を通すことにより、入射したレーザーの1/2波長を得るものであるから、これも一種のOPOであるといえる。図4.4に示すように、著者らのエネルギー測定では、UVモジュールの変換効率は10~30%でしかないことがわかる。しかし、現在のシステム以外の方法で401nm付近のレーザー光を得ることは難しく、Sm³⁺については光音響分光測定が有効でないことが示唆される。

5.3 まとめ

レーザー誘起光音響分光法を用いて、Sm³⁺の401nm付近の光音響スペクトルを測定した。Sm³⁺濃度が 2×10^{-3} Mの光音響スペクトルは吸収スペクトルとほぼ同様のものが得られたが、 2×10^{-4} Mの光音響スペクトルはバックグラウンドに比べて有意なものにはならなかった。したがって、現状のSm³⁺の測定については、光路長を10cmとした吸光度測定のほうが検出感度が高く、光音響分光測定が有効ではないことが明らかになった。

6. ネプツニウムの分光測定の可能性についての検討

前章までに、 Nd^{3+} および Sm^{3+} の吸収スペクトル測定および光音響測定について、そのおおよその検出感度の調査等を報告してきた。特に光音響測定については暫定的な部分もあると考えられるが、本章では、現状での装置の性能および筆者らの技術を仮定した場合に、目標としているネプツニウムイオンがどのぐらい低濃度まで測定できるのかを検討した。特に、これまでに報告例の少ない Np(IV) の溶存化学種のスペシエーションの可能性について検討した。併せて、今後の課題の整理等も行った。

6.1 ネプツニウムの吸収スペクトル

図6.1に、目標としている Np(IV) (Np^{4+})および Np(V) (NpO_2^+)の吸収スペクトル[32]を示す。いずれも溶媒は2M過塩素酸である。

図6.1からわかるように、 Np^{4+} は723nmおよび960nm付近に、モル吸光係数(ϵ)が100を超える強い吸収をもつことがわかる。そのほかにも、400nmから900nmの広い範囲にわたって、 $\epsilon \sim 20$ 程度の吸収をいくつかもつことがわかる。また、 NpO_2^+ は980nm付近に $\epsilon=395$ という強い吸収をもつが、そのほかは617nm付近に $\epsilon=22$ の吸収をもつ程度で、あまり吸収ピークは多くないことがわかる。また、図には示していないが、 Np(III) (Np^{3+})は786nm付近に $\epsilon=44$ の吸収をもつのをはじめとして、400nmから1000nmの広い範囲にわたって $\epsilon > 20$ の吸収をいくつかもつ。そして、 Np(VI) (NpO_2^{2+})は1223nm付近に $\epsilon=45$ の吸収をもつ以外はあまり大きな吸収ピークをもたない。表2.1および表3.1に示すように、 Nd^{3+} および Sm^{3+} の吸収ピークのモル吸光係数は大きいものでも7~13程度なので、これに比べるとネプツニウムの吸収はいずれの酸化数においても強いことがわかる。

6.2 本研究の結果を踏まえたネプツニウムの分光測定の可能性の検討

表6.1に、 Nd^{3+} および Sm^{3+} の分光測定の結果とネプツニウムの分光測定について大まかに検出限界を予想した値を示す。 Sm^{3+} の光音響測定については、吸光度測定より感度が劣るという結果が得られたが、ネプツニウムが400nm付近にあまり大きな吸収をもたないため、以降の検討には含めないこととする。

表6.1のネプツニウムの検出限界予測値は、ネプツニウムの吸収ピーク位置に近い Nd^{3+} 吸収ピークと比較して、単純にモル吸光係数の比から算出したものである。すなわち、 Np(IV) の723nm付近の吸収であれば、 Nd^{3+} の740nm付近の吸収のモル吸光係数と比較して、その比が17.5であるから感度も17.5倍向上するはずであり、また Np(V) の617nmは Nd^{3+} の576nm付近の吸収と比較して、モル吸光係数の比が約3倍だから感度も3倍向上するはずであるといった考えに基づ

いている。

まずNp(V)の光音響測定についてであるが、Nd³⁺の576nm付近の光音響スペクトルの測定実績がすでにあることから、約 6×10^{-6} MのNp(V)について定性的な測定が可能と考えられる。Np(V)の617nm付近の光音響測定については図4.2に示すNd³⁺用とまったく同じレーザーシステムを適用できるということも、この可能性を高めるひとつの要因といえる。木原らは、硝酸溶液中におけるNp(V)の検出限界を 1.8×10^{-6} Mとしている[15,17]。また、Pollardらは500~620nmにおいて 5×10^{-5} MのNpO₂⁺の光音響スペクトルを実測し、その検出限界を約 10^{-7} Mであると報告している[16]が、この検出限界については根拠が不明確である。本研究で用いたシステムでの予想値は木原らの値に比べ若干劣るものの、それに近い値を得ることが期待される。NpO₂⁺の980nm付近の光音響測定ができるのであれば感度の点で大幅な向上が予想されるのだが、本研究で用いたOPOがこの波長領域に対応していないこと、光を目視確認することができないため光軸調整等が格段に難しくなることから、現状では980nm付近の測定は不可能である。微量のNp(V)の測定や、低濃度のNp(V)錯体種のスペシエーションを行うためには、980nm付近における光音響測定は今後の課題であるといえる。

また、Np(IV)については723nm付近において $\epsilon=127$ と大きな値をとることから、Np(V)より低濃度の光音響測定の可能性が期待される。Nd³⁺の740nm付近における $\epsilon=7.27$ との比をとって予想すると、約 1×10^{-6} MのNp(IV)の光音響測定の可能性が予想される。Pollardらは、NpO₂⁺と同様に500~620nmにおいて 5×10^{-5} MのNp⁴⁺の光音響スペクトルを実測し、その検出限界を約 10^{-7} Mであると報告している[16]が、やはり検出限界については根拠が不明確である。さらに、Pollardらは502.7nm付近のピークからこの検出限界を予想しているが、本研究のように723nm付近のピークから予想するほうが、より信頼性が高いと思われる。Np⁴⁺についても、960nm付近の光音響測定ができるのであればさらなる感度の向上が予想されるのだが、本研究で用いたOPOが規格上950nmまでしか対応しておらず、また図4.4に示すようにレーザー強度が900nmを超えると小さくなってしまっていることから、現状では測定が困難であると思われる。960nm付近の光音響測定の実現も、今後の課題といえる。

以上のように、本研究で得られた結果から多くの課題が挙げられるが、本章で予想したように 1×10^{-6} MのNp(IV)が測定できるのであれば、Np(IV)錯体のスペシエーションに大きく貢献することが期待される。たとえば、すでに報告している炭酸共存下におけるNp(IV)溶解度測定の結果[33]のうち、図6.2に示すように、pH_c (=log[H⁺]) 8.5~10、全炭酸濃度0.1Mの条件で生成すると予想されるNp(CO₃)₂(OH)₂²⁻や、 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ のような高炭酸濃度条件下は $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ まで溶解すると報告されているNp(CO₃)₅⁶⁻ [5]などの炭酸錯体について光音響スペクトルの測定の可能性が期待できる。スペクトルのシフトを確認するためには精度のよいスペクトル測定が要求されるが、今後さらなる検出感度および精度の向上に努めていくことにより、新規性のあるデータの取得が可能であると考えられる。

なお、今後のNp(IV)の分光測定を行うにあたっては、光音響測定のみならず分光光度計を用いた吸光度測定も併せて行っていくことが重要であると思われる。現状ではまだNp(IV)の錯体

種について分光測定が行われた例はほとんどなく、それぞれの錯体種についての吸収ピーク位置やモル吸光係数などの情報が得られていないためである。Np(IV)濃度が $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 程度であれば分光光度計で十分測定できるので、2.4節で述べた雰囲気制御分光光度計を積極的に活用しながら光音響測定を行い、Np(IV)のスペシエーションを行っていくことが重要であると考えられる。

7. 結言

本研究において得られた知見および今後解決すべき課題を以下に挙げる。

Nd^{3+} および Sm^{3+} の吸収スペクトル測定を分光光度計を用いて行った。光路長10cmの石英セルを用いることにより、光路長1cmの場合に比べ検出感度が約1桁向上した。ネオジムで 10^{-5}M 以下、サマリウムで 10^{-4}M 以下の場合であることが明らかになった。また、長さ4mの光ファイバーを用いて雰囲気制御グローブボックス内にセルを置いて測定を行った場合、約2~3割の吸光度低下と若干のノイズの増加を生じることがわかった。

Nd^{3+} の光音響測定で得られた検出感度は、現状では光路長10cmの吸収スペクトル測定のものと同程度であることが明らかになった。ただし、試料量は光音響測定のほうが少なくすむことが確かめられた。

Sm^{3+} の光音響測定で得られた検出感度は、現状では光路長10cmの吸収スペクトル測定のものよりやや劣り、現状ではこの手法が有効ではないことが明らかになった。しかしながら、400nm前後のレーザー光は強度を上げられないため、検出感度の向上は難しいと思われる。

Nd^{3+} の吸光度測定および光音響測定の結果から予想した Np(IV) の検出限界は $1 \times 10^{-6}\text{M}$ 程度であり、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ や $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ など炭酸錯体の分光測定についてその可能性が示唆された。

今後、 Nd^{3+} の光音響測定のみならず感度向上に努めるとともに、 Nd(III) の加水分解種の測定を行いスペクトルのシフトの測定精度を調べることで、雰囲気制御グローブボックス内で用いる備品の整備を行い本格運転に向けての準備を進めることが課題である。また、分光光度計による Np(IV) の測定と並行しながら光音響測定を行い、 Np(IV) の炭酸錯体およびヒドロキソ炭酸錯体のスペシエーションについての研究を進めていくことを予定している。

謝辞

レーザー誘起光音響分光装置を運転するにあたり、三菱重工業株式会社の長谷文昌主任、厚見真喜男氏、南山幸一氏には、光音響分光装置の運転および測定について多くの有益な助言をいただいた。放射化学研究グループの飯島和毅副主任研究員には、光音響分光装置の運転を手伝っていただいたばかりでなくデータの解析についてもお手伝いいただいた。また、放射化学研究グループの赤木実氏には、光音響分光装置だけでなく、雰囲気制御分光光度計の運転についても手伝っていただいた。処分研究部処分バリア性能研究グループの久野義夫氏には、通常の分光光度計の使用に際し大変お世話になった。そのほか、処分バリア性能研究グループの油井三和グループリーダー、放射化学研究グループの河村和廣グループリーダー（当時）のほか、放射化学研究グループ員の方々にお世話になった。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. 木村貴海: "会議報告: OECD/NEAワークショップ「スペシエーション技術の評価」", 日本原子力学会誌, vol. 42, No. 4, pp. 277~278(2000).
2. W. Runde, M. P. Neu, C. V. Pelt, B. L. Scott: "Single Crystal and Solution Complex Structure of $\text{Nd}(\text{CO}_3)_4^{5-}$. The First Characterization of a Mononuclear Lanthanide(III) Carbonato Complex", *Inorg. Chem.*, vol. 39, pp. 1050~1051(2000).
3. D. Rai, A. R. Felmy, N. J. Hess, D. A. Moore, M. Yui: "A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{UO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ System", *Radiochim. Acta*, vol. 82, pp. 17~25(1998).
4. J. R. Bargar, R. Reitmeyer, J. J. Lenhart, J. A. Davis: "Characterization of U(VI)-Carbonato Ternary Complexes on Hematite: EXAFS and Electrophoretic Mobility Measurements", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 64, No. 16, pp. 2737~2749(2000).
5. D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui: "A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{NpO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ System", *Radiochim. Acta*, vol. 84, pp. 159~169(1999).
6. D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui, P. Vitorge: "A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{PuO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}$ System", *Radiochim. Acta*, vol. 86, pp. 89~99(1999).
7. D. L. Clark, S. D. Conradson, D. W. Keogh, P. D. Palmer, B. L. Scott, C. D. Tait: "Identification of the Limiting Species in the Plutonium(IV) Carbonate System. Solid State and Solution Molecular Structure of the $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ Ion", *Inorg. Chem.*, vol. 37, 2893~2899 (1998).
8. Y. Takahashi, T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, T. Tominaga: "Characterization of Eu(III) Species Sorbed on Silica and Montmorillonite by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, vol. 82, pp. 227~232(1998).
9. Th. Fanghänel, H. T. Weger, Th. Könecke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle, J. I. Kim: "Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions. Carbonate Complexation at Constant Ionic Strength (1 m NaCl)", *Radiochim. Acta*, vol. 82, pp. 47~53(1998).
10. Y.-Y. Park, Y. Sakai, R. Abe, T. Ishii, M. Harada, T. Kojima, H. Tomiyasu: "Deactivation Mechanism of Excited Uranium(VI) Complexes in Aqueous Solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, pp. 55~60(1990).
11. G. Meinrath, Y. Kato, Z. Yoshida: "Spectroscopic Study of the Uranyl Hydrolysis Species $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 174, pp. 299-314(1993).
12. A. Kitamura, T. Yamamura, H. Hase, T. Yamamoto, H. Moriyama: "Measurement of Hydrolysis Species of U(VI) by Time-Resolved Laser Induced Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, vol. 82, pp. 147~152(1998).

13. M. P. Neu, D. C. Hoffman, K. E. Roberts, H. Nitsche, R. J. Silva: "Comparison of Chemical Extractions and Laser Photoacoustic Spectroscopy for the Determination of Plutonium Species in Near-Neutral Carbonate Solutions", *Radiochim. Acta*, vol. 66/67, pp. 251~258(1994).
14. S. Nakayama, T. Kimura: "Applications of Photoacoustic Spectroscopy to Speciation of Lanthanide Elements in Aqueous Solutions and of Solid Phase", *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 780~783(1991).
15. 木原武弘, 藤根幸雄, 前田充, 松井哲也, 深澤哲生, 坂上正治, 池田孝志, 北森岳彦: "PUREX プロセスにおけるNpイオン分析技術のためのレーザー誘起光音響分光システムの開発", *JAERI-M 91-142*(1991).
16. P. M. Pollard, M. Liezers, J. W. McMillan, G. Phillips, H. P. Thomason, F. T. Ewart: "Some Actinide Speciation Using Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, vol. 44/45, pp. 95~101(1988).
17. T. Kihara, S. Fujine, T. Matsui, T. Kitamori, M. Maeda, M. Sakagami: "Application of Laser Induced Photoacoustic Spectroscopy System to the Determination of Transuranic Elements", *Proc. Solvent Extraction 1990*, pp. 497~502(1992).
18. M. Eiswirth, J. I. Kim, Ch. Lierse: "Optical Absorption Spectra of Pu(IV) in Carbonate /Bicarbonate Media", *Radiochim. Acta*, vol. 38, pp. 197~201(1985).
19. D. A. Bennett, D. Hoffman, H. Nitsche, R. E. Russo, R. A. Torres, P. A. Baisden, J. E. Andrews, C. E. A. Palmer, R. J. Silva: "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V)", *Radiochim. Acta*, vol. 56, pp. 15~19(1992).
20. S. Okajima, D. T. Reed: "Initial Hydrolysis of Plutonium(VI)", *Radiochim. Acta*, vol. 60, pp. 173~184(1993).
21. 駿河谷直樹, 佐藤宗一, 實方秀, 黒沢明, 日野田正博: "高放射性溶液中の微量プルトニウム保障措置迅速分析法の開発-レーザー誘起光音響分光法の開発-", *動燃技報*, No. 99, pp. 113~117(1996).
22. R. Stumpe, J. I. Kim, W. Schrepp, H. Walther: "Speciation of Actinide Ions in Aqueous Solution by Laser-Induced Pulsed Photoacoustic Spectroscopy", *Appl. Phys. B*, vol. 34, pp. 203~206(1984).
23. S. Magirius, W. T. Carnall, J. I. Kim: "Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) in NaCl Solutions", *Radiochim. Acta*, vol. 38, pp. 29~32(1985).
24. J. V. Beitz, D. L. Bowers, M. M. Doxtader, V. A. Maroni, D. T. Reed: "Detection and Speciation of Transuranium Elements in Synthetic Groundwater via Pulsed-Laser Excitation", *Radiochim. Acta*, vol. 44/45, pp.87~93(1988).
25. R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer: "Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, vol. 52/53, pp. 97~103(1991).
26. D. A. Wruck, C. E. A. Palmer, R. J. Silva: "A Study of Americium(III) Carbonate Complexation at Elevated Temperatures by Pulsed Laser Photoacoustic Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, vol. 85,

- pp. 21~24(1999).
27. 岡本敏明, 木村敏也, 長谷文昌, 林原浩文, 宇多信喜, 芦田敬, 山田一夫, 岡崎充宏, 石川博久: "レーザー誘起化学種分析装置の開発", 日本原子力学会1998年秋の大会, J54(1998).
 28. W. T. Carnall: "The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution", in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Gschneidner, K. A., Jr., Eyring, L. eds., North-Holland, Amsterdam, vol. 3, pp. 171~208(1979).
 29. 沢田嗣郎: "日本分光学会測定法シリーズ1・光音響分光法とその応用--PAS", 学会出版センター(1982).
 30. 木村貴海, 中山真一: "レーザー誘起光音響分光法によるアクチノイドのスペシエーション", レーザー研究, vol. 18, pp. 279~288(1990).
 31. 妹尾学, 広田襄, 田隅三生, 岩澤康裕: "大学院物理化学(上)", 講談社サイエンティフィク, p. 92(1992).
 32. P. G. Hagan, J. M. Cleveland: "The Absorption Spectra of Neptunium Ions in Perchloric Acid Solution", J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 28, pp. 2905~2909(1966).
 33. 芦田敬, 澁谷朝紀, 佐藤治夫, 館幸男, 北村暁, 河村和廣: "クオリティにおける核種移行研究-第2次取りまとめ反映に向けたデータ取得-", JNC TN8400 99-083, pp. 8~14(1999).

表2.1 モル吸光係数が0.2より大きいNd³⁺の吸収ピークの報告値 [28]

吸収ピーク (cm ⁻¹)	吸収ピーク (nm)	モル吸光係数
5988	1670	0.25
11556	865	4.01
12472	802	6.42
12586	794	12.5
13508	740	7.27
13665	732	5.93
14600	685	0.22
14721	679	0.50
17373	576	7.20
19198	521	4.33
19522	512	1.76
21017	476	0.72
21308	469	0.78
21668	462	0.52
23386	428	1.14
28296	353	5.30
28892	346	3.71
29410	340	0.21
30469	328	0.68
33580	298	0.33
34420	290	0.27
38490	260	0.22

表3.1 モル吸光係数が0.2より大きいSm³⁺の吸収ピークの報告値 [28]

吸収ピーク (cm ⁻¹)	吸収ピーク (nm)	モル吸光係数
6622	1510	0.79
7143	1400	1.54
8051	1242	2.02
9199	1087	1.77
10520	951	0.36
20894	479	0.60
21580	463	0.54
24096	415	0.47
24582	407	0.61
24925	401	3.31
25602	390	0.26
26752	374	0.70
27624	362	0.75
29070	344	0.50
31546	317	0.31
42553	235	0.22

表4.1 576nm付近におけるNd³⁺の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧

$$\text{光音響信号} = a + b \exp\left(-\left(\frac{\nu - c}{d}\right)^2\right)$$

パラメータ	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻² M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻³ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁴ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁵ M
a	0.071 ± 0.032	0.040 ± 0.003	-0.001 ± 0.001	0.205 ± 0.028
b	0.948 ± 0.053	0.076 ± 0.006	0.017 ± 0.002	0.068 ± 0.031
c	17331.4 ± 9.0	17332.3 ± 10.0	17344.0 ± 17.0	17330.8 ± 113.5
d	200.1 ± 18.6	145.6 ± 17.8	216.6 ± 29.89	405.0 ± 253.5
10 ⁷ /c	577.0 ± 0.3	577.0 ± 0.3	576.6 ± 0.6	577.0 ± 3.8

表4.2 512nmおよび521nm付近におけるNd³⁺の光音響スペクトルの
ガウス関数適合パラメーター一覧

$$\text{光音響信号} = a + b \exp\left(-\left(\frac{\nu - c}{d}\right)^2\right) + e \exp\left(-\left(\frac{\nu - f}{g}\right)^2\right)$$

パラメータ	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻³ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁴ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁵ M
a	0.010 ± 0.007	0.001 ± 0.001	0.003 ± 0.001
b	0.088 ± 0.024	0.013 ± 0.004	0.005 ± 0.004
c	19514.4 ± 50.4	19626.4 ± 70.3	19498.2 ± 23.5
d	220.9 ± 86.7	324.6 ± 129.7	39.1 ± 34.3
e	0.256 ± 0.039	0.030 ± 0.008	0.006 ± 0.072
f	19125.1 ± 9.5	19127.4 ± 9.8	19156.1 ± 803.8
g	90.8 ± 16.7	70.1 ± 19.2	27.4 ± 702.8
10 ⁷ /c	512.4 ± 1.3	509.5 ± 1.8	512.9 ± 0.6
10 ⁷ /f	522.9 ± 0.3	522.8 ± 0.3	522.0 ± 21.9

表4.3 740nmおよび794nm付近におけるNd³⁺の光音響スペクトルの
ガウス関数適合パラメーター一覧

$$\text{光音響信号} = a + \sum_{i=1}^5 b_i \exp\left(-\left(\frac{\nu - c_i}{d_i}\right)^2\right)$$

パラメータ	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻³ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁴ M	[Nd ³⁺] = 2×10 ⁻⁵ M
a	0.002 ± 0.001	0.0003 ± 0.0001	0.0016 ± 0.0001
b ₁	0.041 ± 0.012	0.007 ± 0.002	0.005 ± 0.002
c ₁	13551.4 ± 6.6	13559.7 ± 6.1	13580.6 ± 12.8
d ₁	32.1 ± 13.8	28.1 ± 10.9	33.4 ± 20.4
b ₂	0.035 ± 0.021	0.010 ± 0.002	0.005 ± 0.002
c ₂	13407.3 ± 13.6	13357.0 ± 48.1	13427.0 ± 21.6
d ₂	-29.1 ± 24.9	169.2 ± 77.2	-50.4 ± 32.0
b ₃	0.070 ± 0.008	0.002 *	0.006 ± 0.003
c ₃	13343.7 ± 19.4	13259.7 *	13279.6 ± 17.3
d ₃	180.0 ± 27.5	13.1 *	38.1 ± 19.4
b ₄	0.070 ± 0.015	0.009 ± 0.002	0.005 *
c ₄	12484.5 ± 4.3	12472.6 ± 7.4	12487.7 ± 3.8
d ₄	35.0 ± 10.6	33.5 ± 11.9	7.0 *
b ₅	0.072 ± 0.009	0.007 ± 0.001	0.002 ± 0.002
c ₅	12405.3 ± 14.9	12379.4 ± 33.2	12392.3 ± 53.4
d ₅	127.8 ± 17.4	150.2 ± 46.2	54.2 *

10 ⁷ /c ₁	737.9 ± 0.4	737.5 ± 0.3	736.3 ± 0.7
10 ⁷ /c ₂	745.9 ± 0.8	748.7 ± 2.7	744.8 ± 1.2
10 ⁷ /c ₃	749.4 ± 1.1	754.1 *	753.0 ± 1.0
10 ⁷ /c ₄	801.0 ± 0.3	801.8 ± 0.5	800.8 ± 0.2
10 ⁷ /c ₅	806.1 ± 1.0	807.8 ± 2.2	807.0 ± 3.5

*解析結果が発散した。

表5.1 Sm^{3+} の光音響スペクトルのガウス関数適合パラメーター一覧

$$\text{光音響信号} = a + b \exp\left(-\left(\frac{\nu - c}{d}\right)^2\right)$$

パラメータ	$[\text{Sm}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$	$[\text{Sm}^{3+}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
a	0.170 ± 0.011	0.132 ± 0.004
b	0.266 ± 0.027	0.0369 ± 0.017
c	24670.0 ± 9.6	24692.7 ± 26.9
d	118.7 ± 15.2	53.2 ± 26.2
波長	405.4 ± 0.2	405.0 ± 0.4

表6.1 本研究の分光測定結果とネプツニウムの予想検出下限値*

化学形	波長 (nm)	ϵ	測定濃度 (M)	予想濃度 (M)
Sm(III)	401	3.31	2×10^{-4}	
Sm(III)	401	3.31	2×10^{-3}	
Nd(III)	576	7.20	2×10^{-5}	
Nd(III)	732	5.93	2×10^{-5}	
Nd(III)	740	7.27	2×10^{-5}	
Nd(III)	794	12.5	2×10^{-5}	
Nd(III)	802	6.42	2×10^{-5}	
Np(IV)	723	127		$\sim 1 \times 10^{-6}$
Np(V)	617	22		$\sim 6 \times 10^{-6}$

*手法はいずれも、光路長10cmとした吸光分光法および光音響法である。

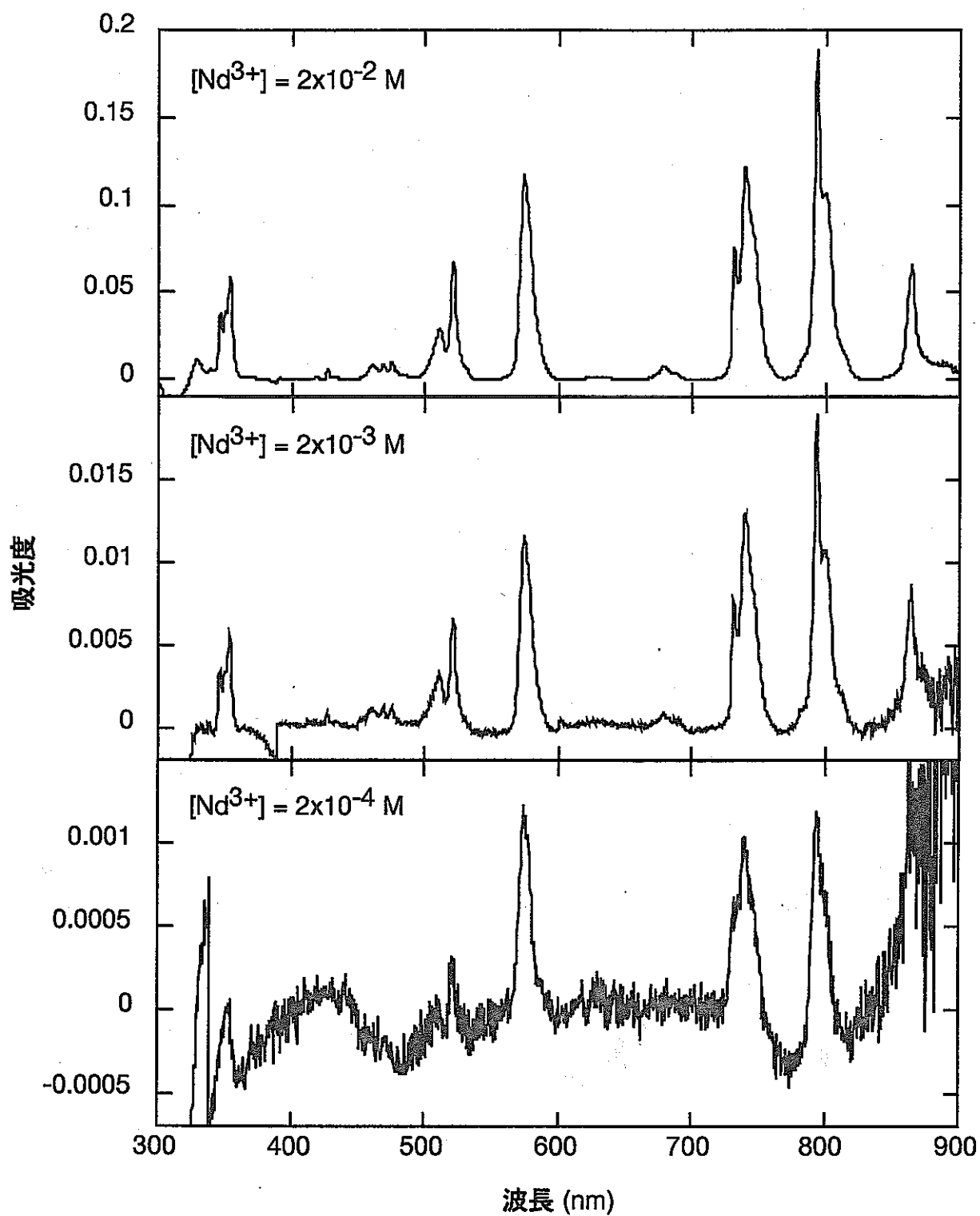


図2.1 U-3300を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル (光路長1cm)

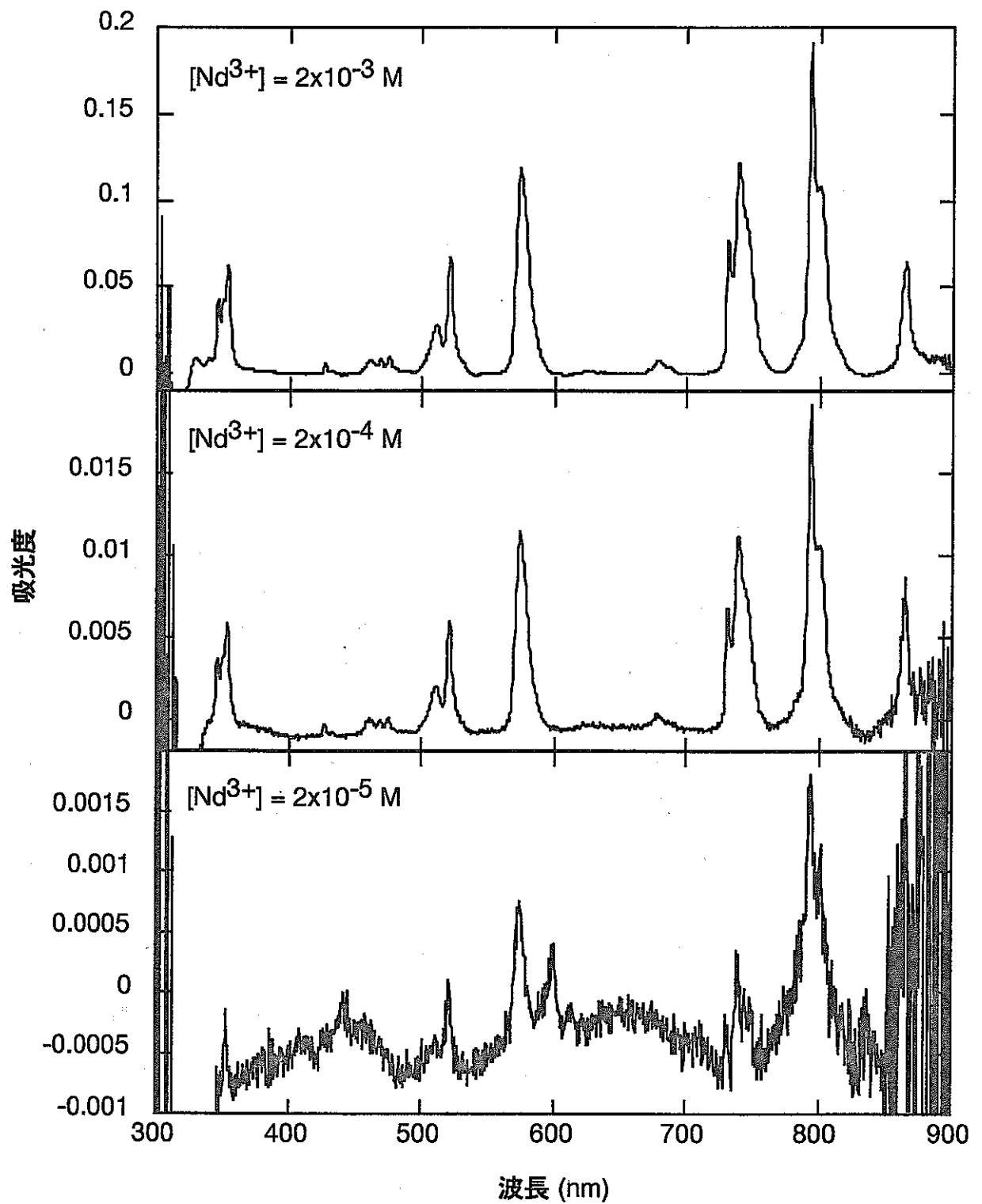


図2.2 U-3300を用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル (光路長10cm)

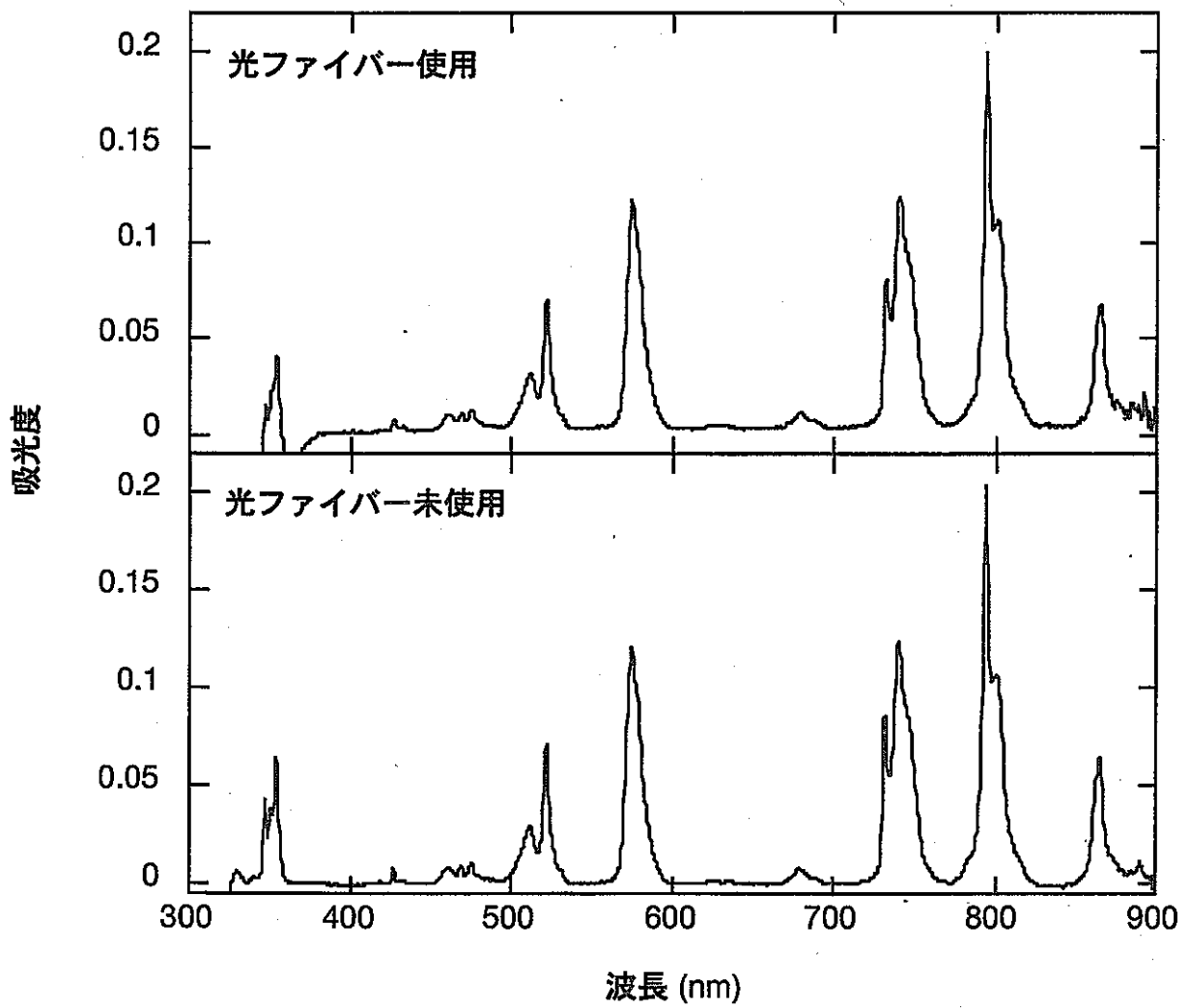


図2.3 UV-2500PCを用いた Nd^{3+} の吸収スペクトル
($[\text{Nd}^{3+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、光路長1cm)

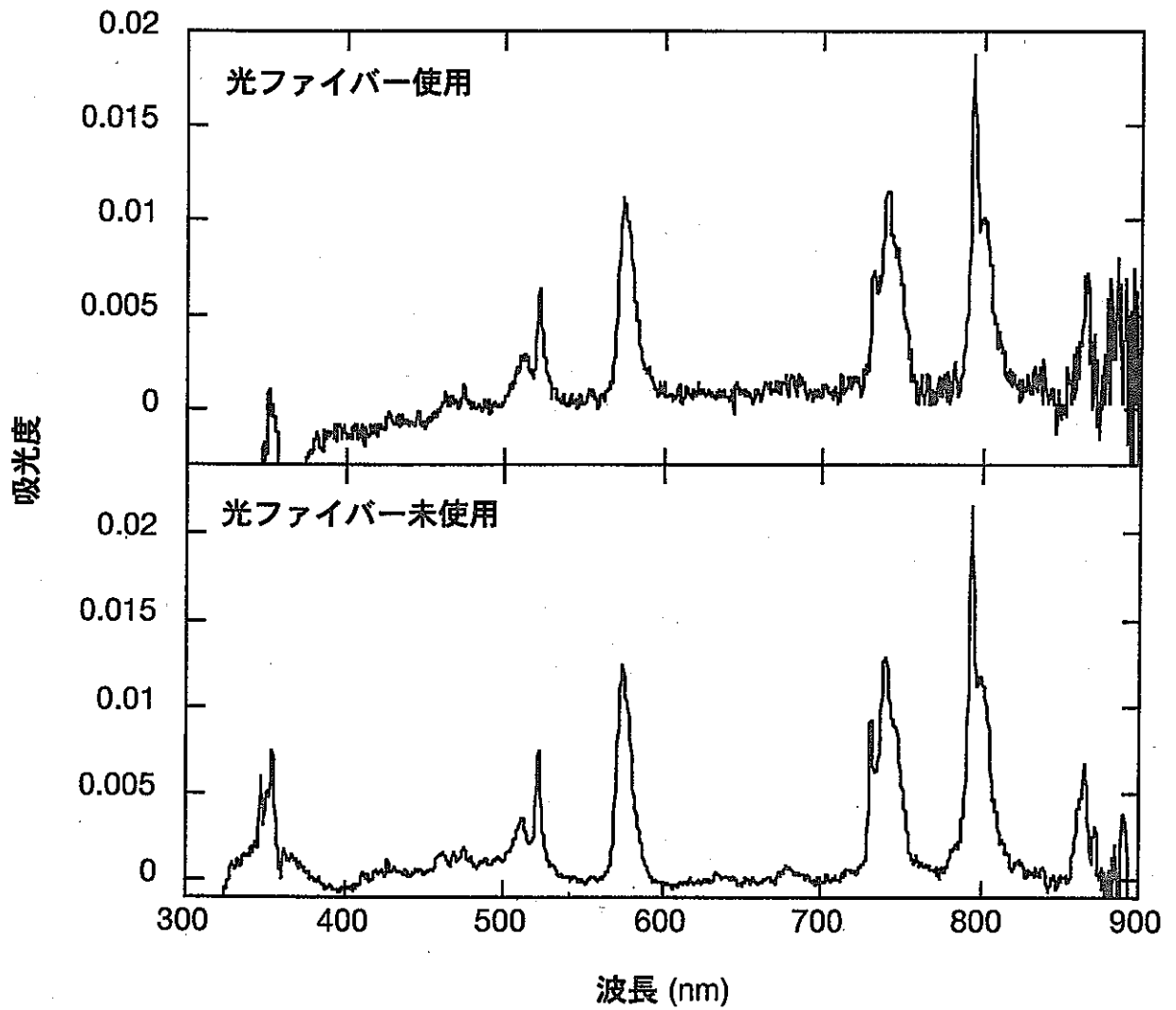


図2.4 UV-2500PCを用いたNd³⁺の吸収スペクトル
([Nd³⁺] = 2 × 10⁻³ M、光路長1cm)

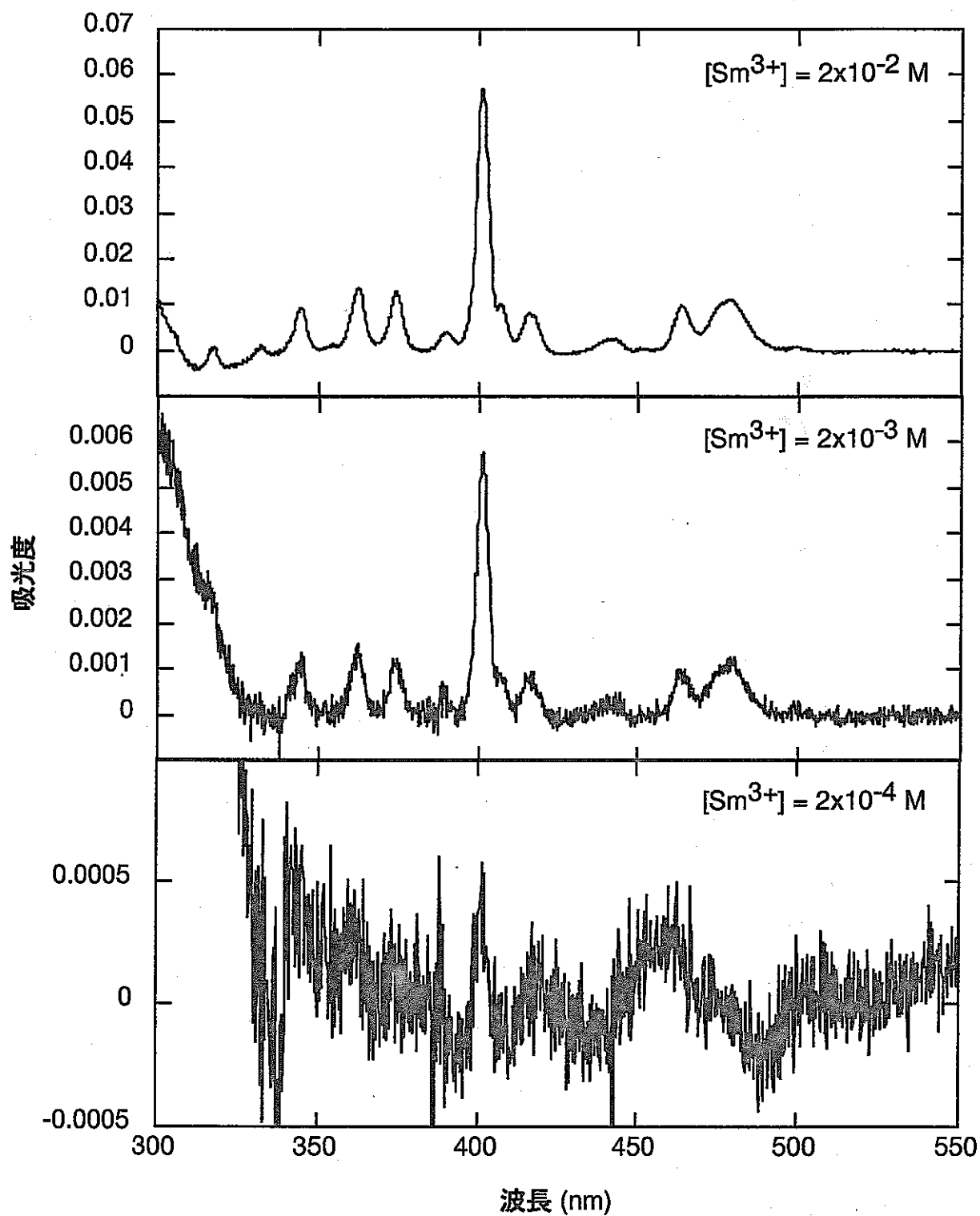


図3.1 U-3300を用いた Sm^{3+} の吸収スペクトル (光路長1cm)

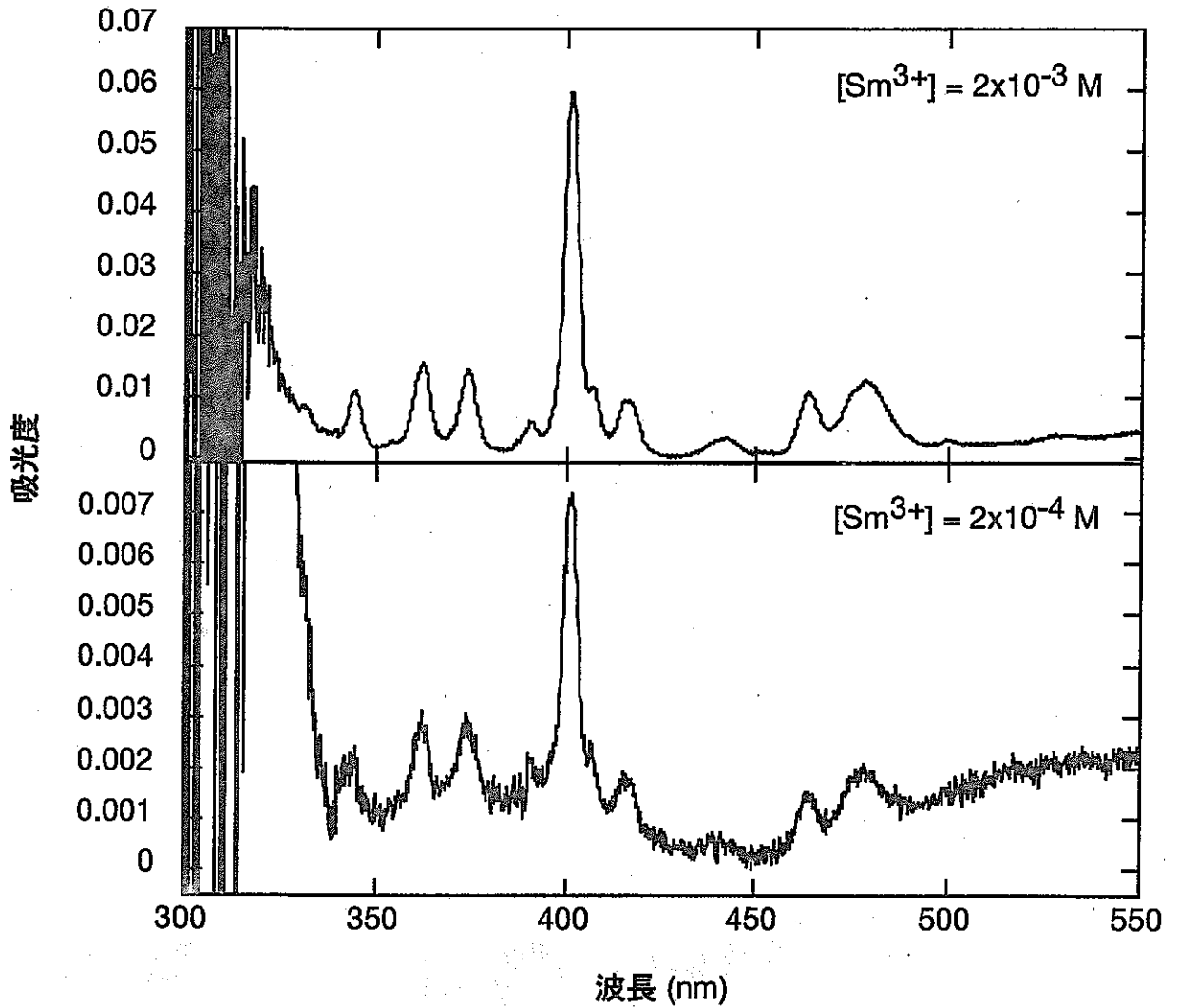


図3.2 U-3300を用いたSm³⁺の吸収スペクトル (光路長10cm)

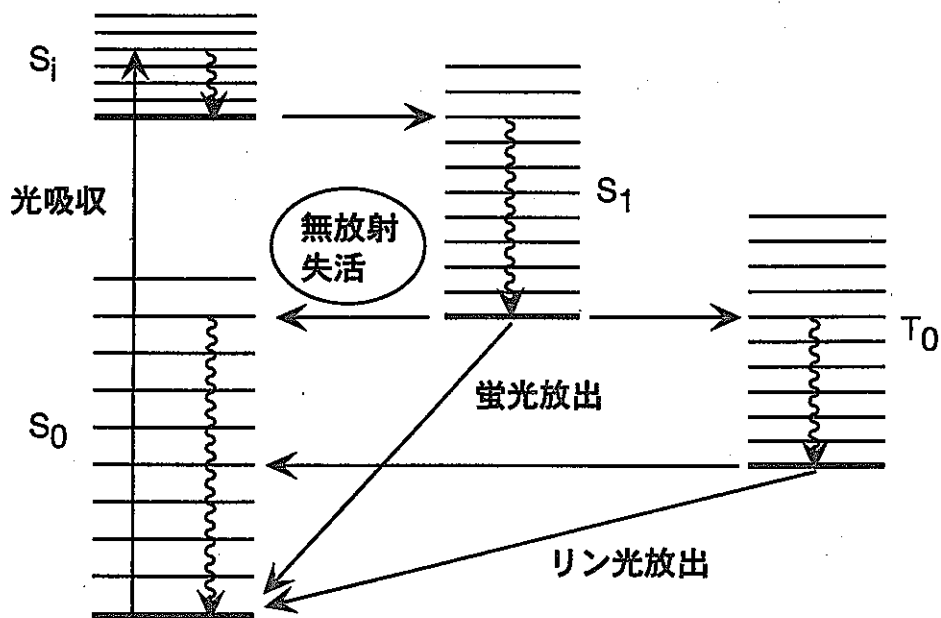
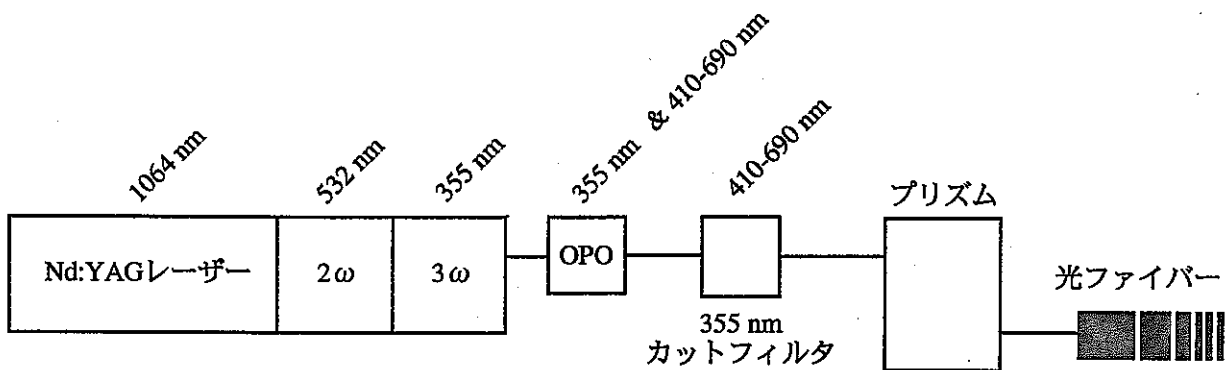
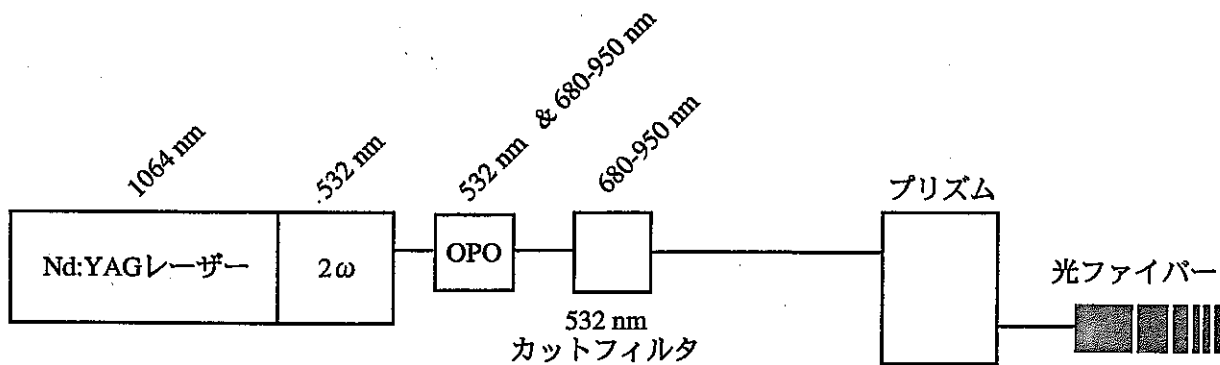


図4.1 励起された分子の変化過程 (Sは一重項状態、Tは三重項状態を示す)



(a) 410~690nm用システム (3ω+OPO)



(b) 680~950nm用システム (2ω+OPO)

図4.2 Nd³⁺測定用のレーザー装置図

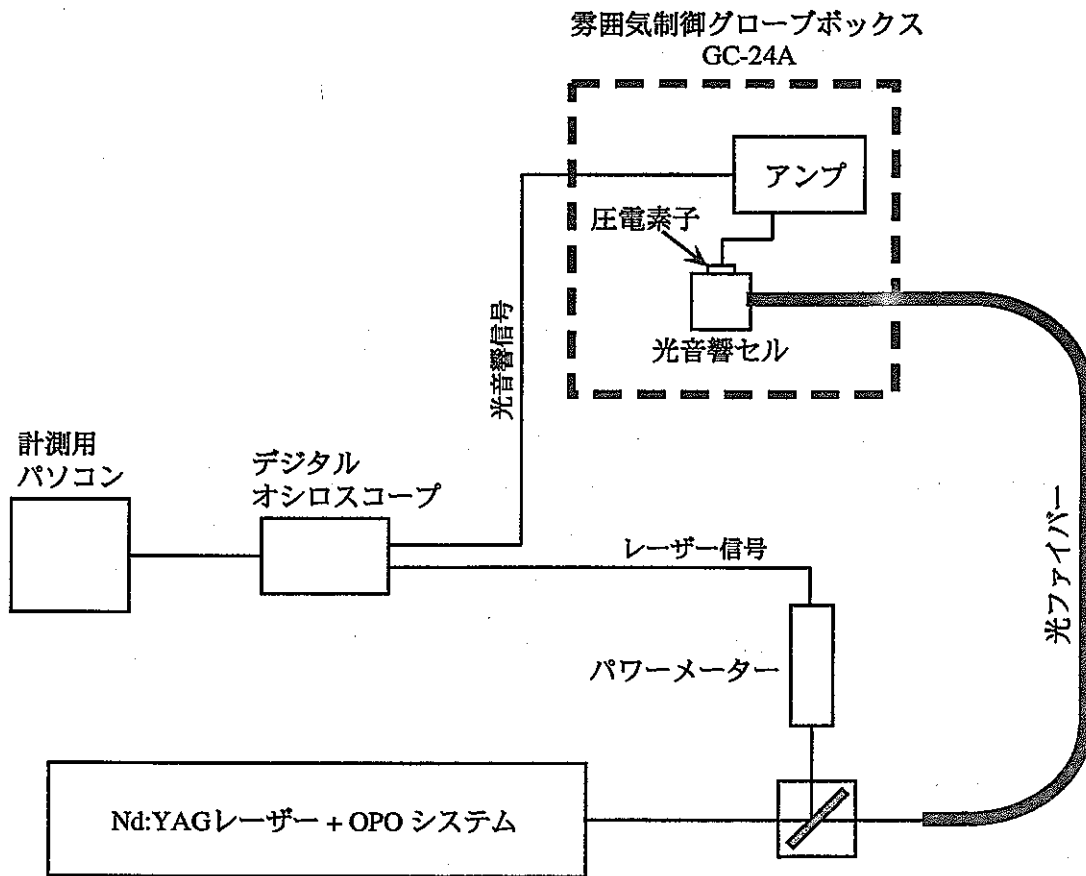


図4.3 光音響分光装置の全体図

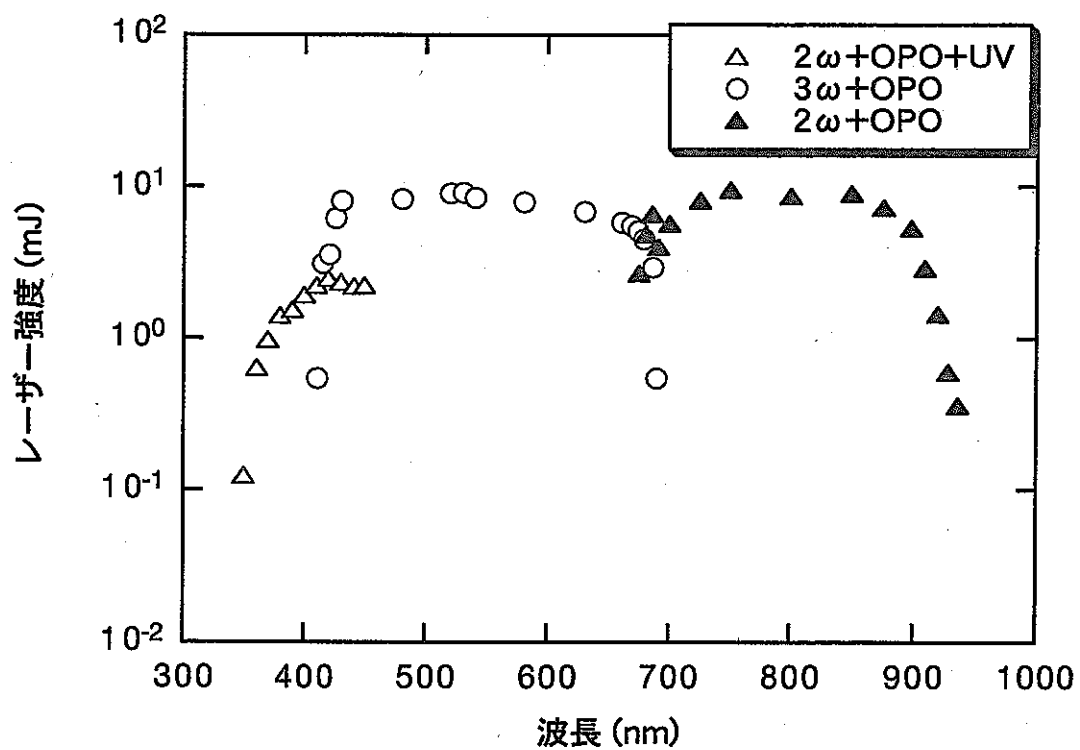


図4.4 レーザー強度の波長依存性

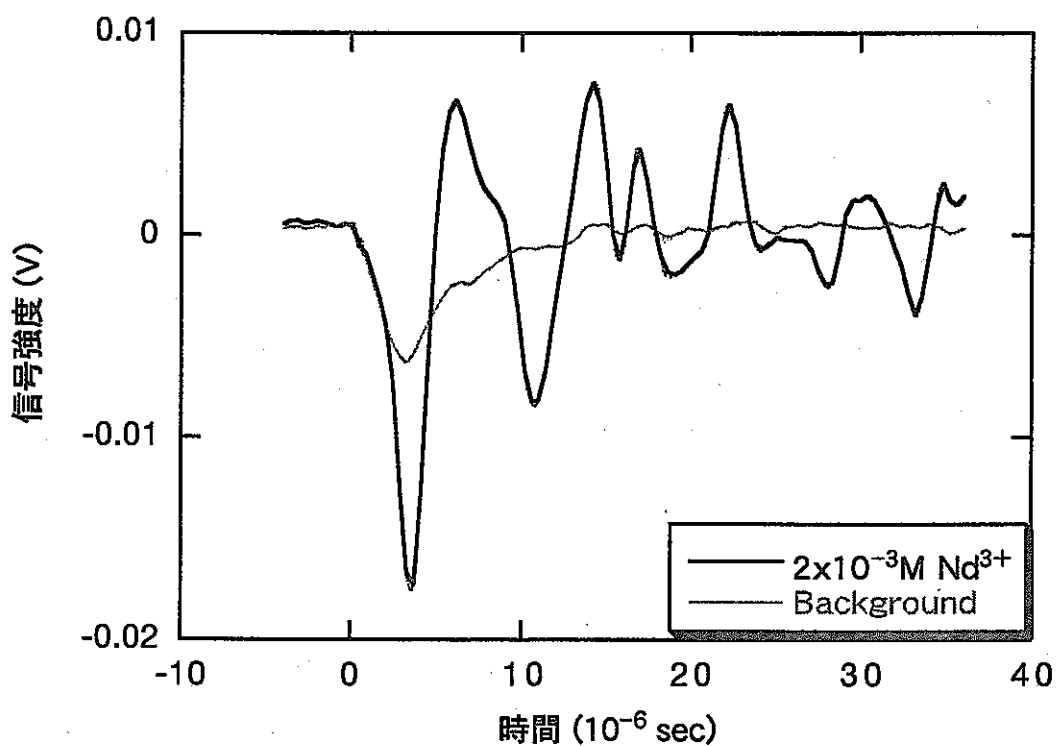


図4.5 521nm付近におけるNd³⁺およびバックグラウンドの光音響信号

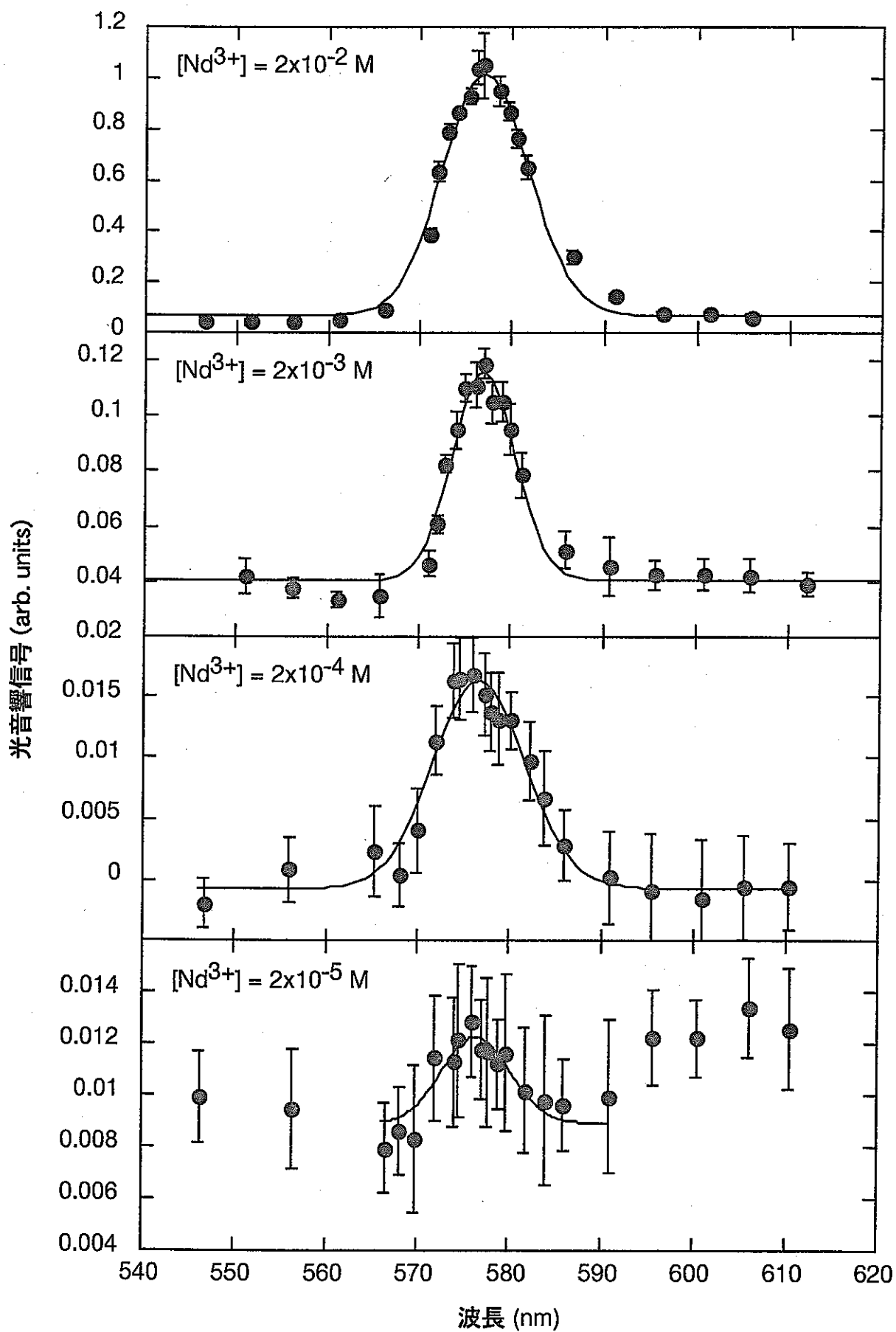


図4.6 576nm付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル

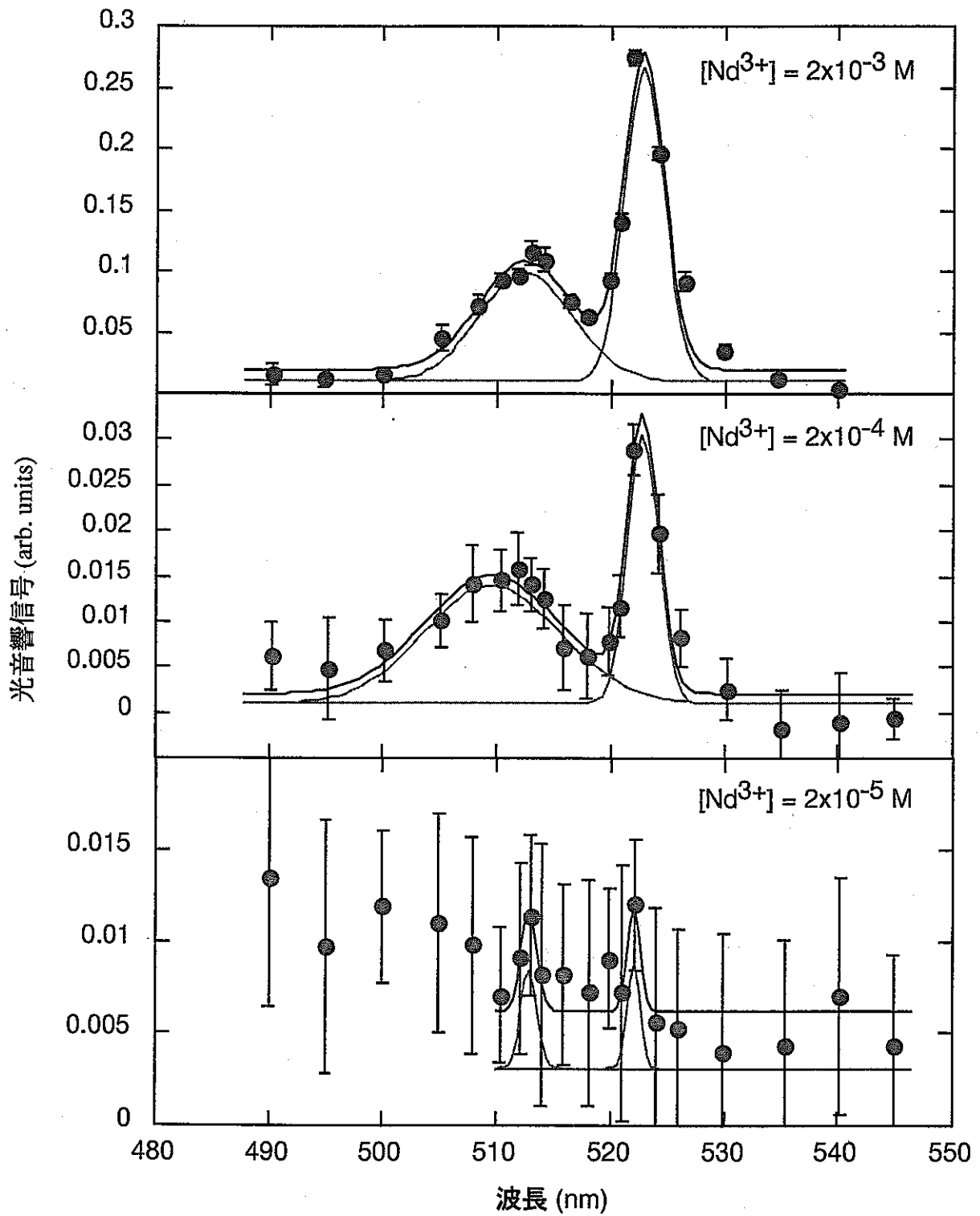


図4.7 512nmおよび521nm付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル

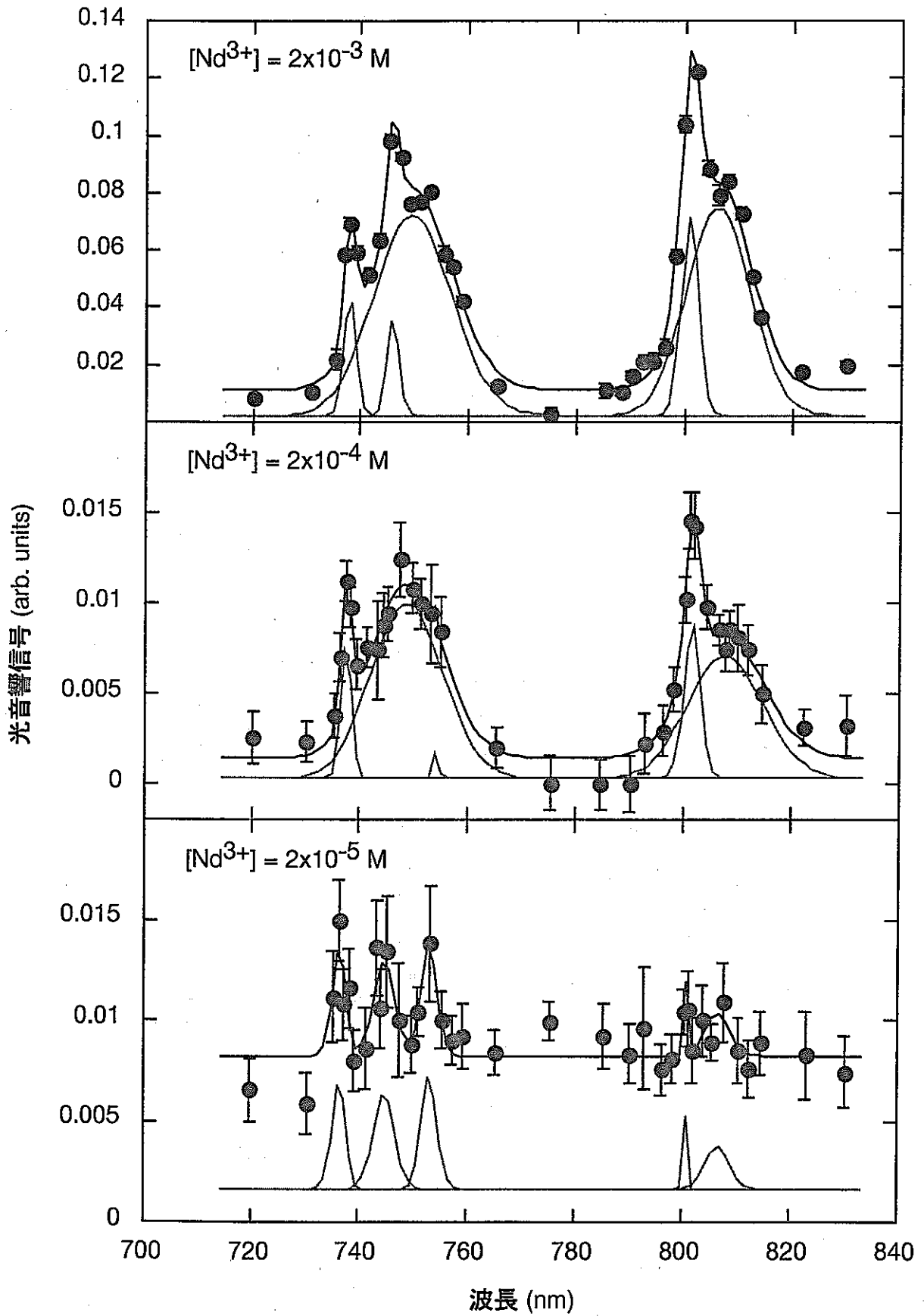


図4.8 740nmおよび794nm付近における Nd^{3+} の光音響スペクトル

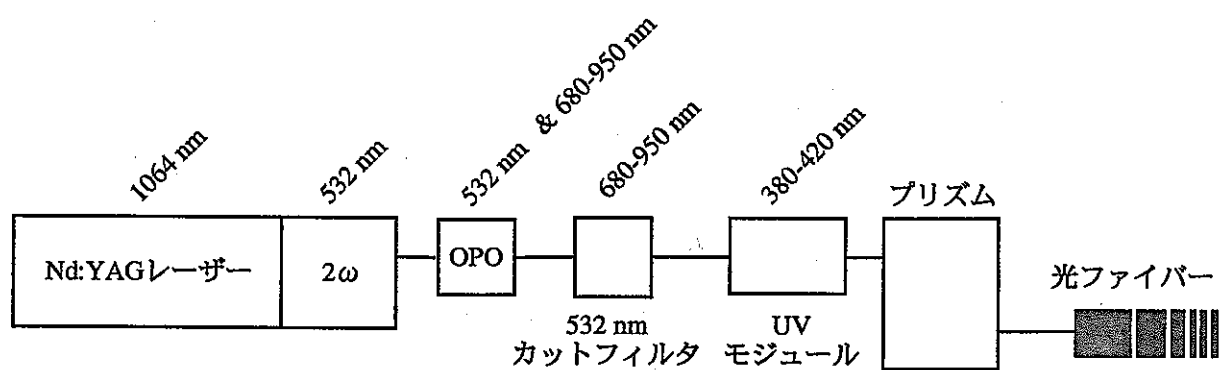


図5.1 Sm^{3+} 測定用のレーザー装置図 (2 ω +OPO+UV)

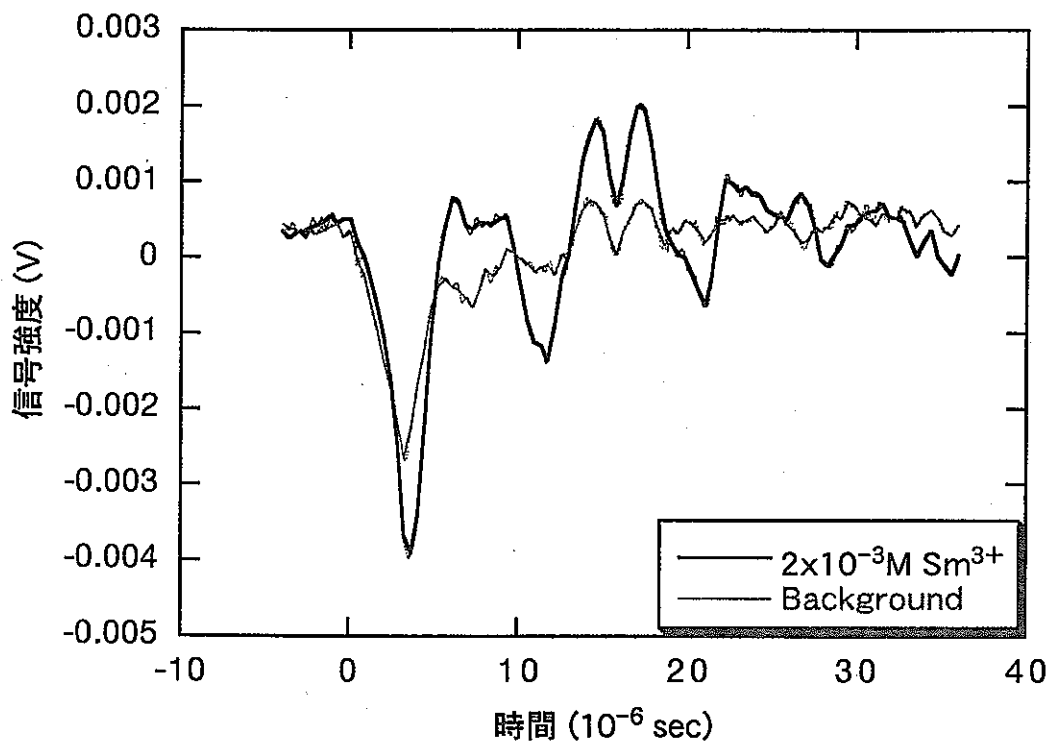


図5.2 405nm付近における Sm^{3+} およびバックグラウンドの光音響信号

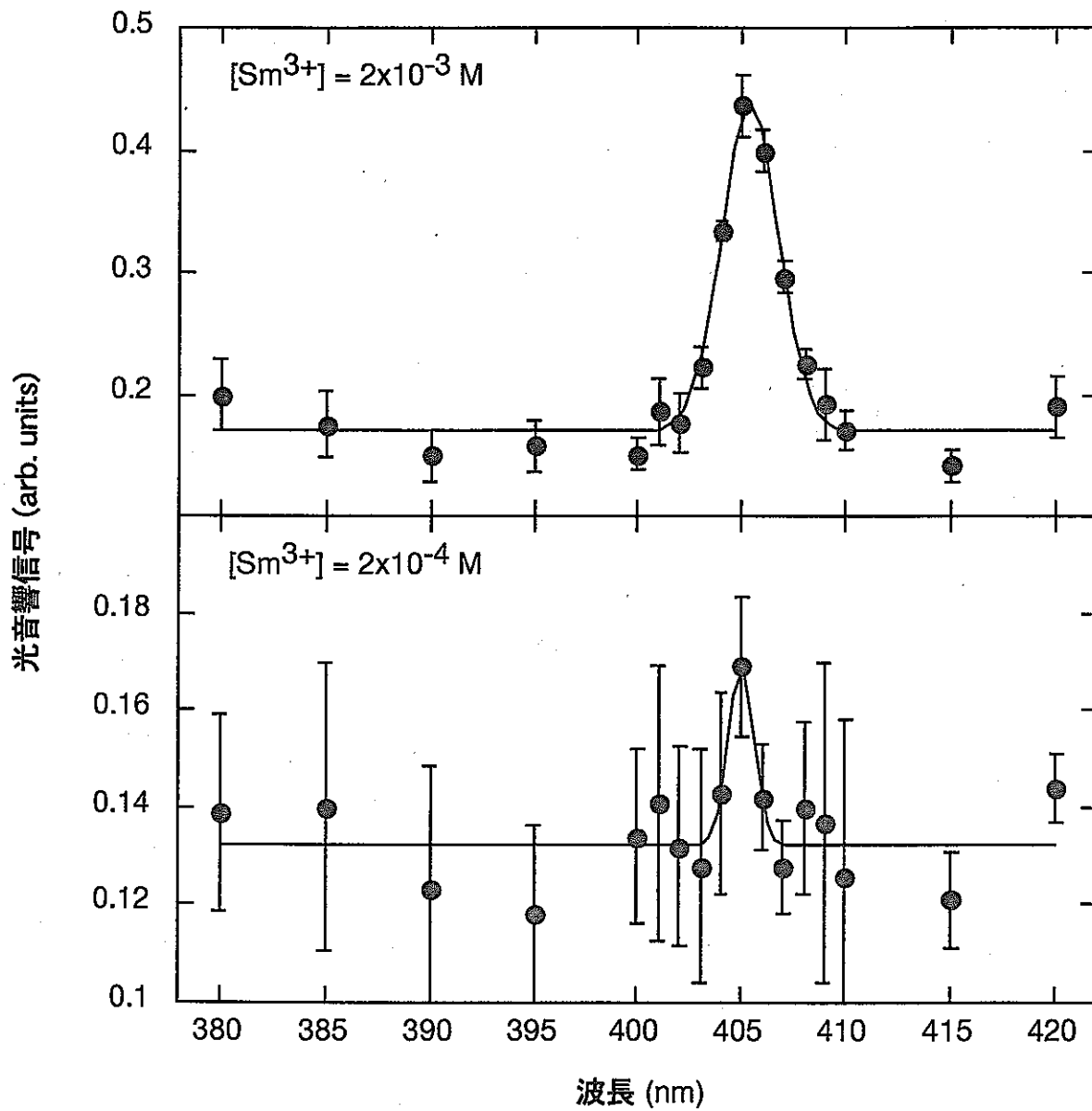


図5.3 405nm付近における Sm^{3+} の光音響スペクトル

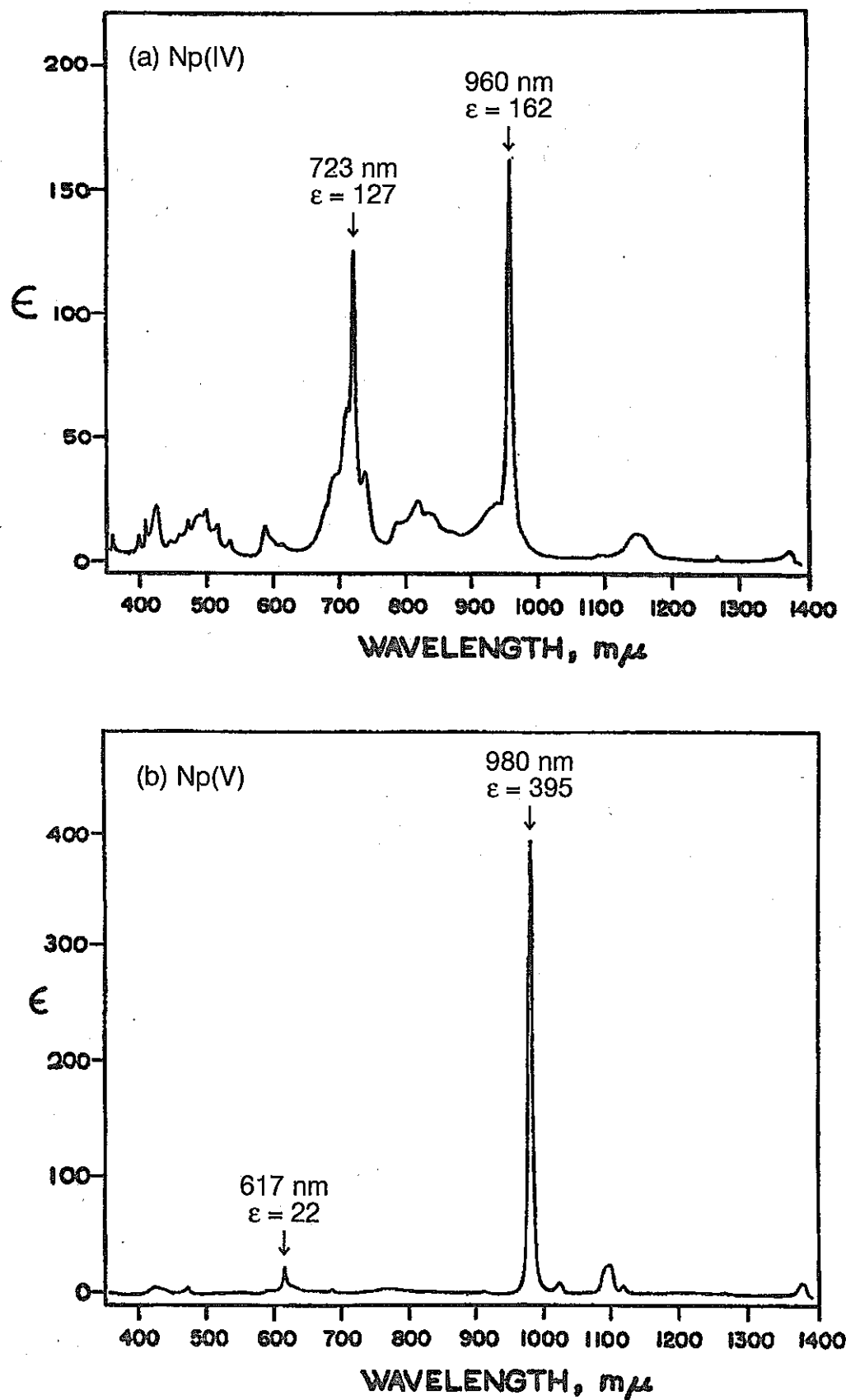


図6.1 2M過塩素酸水溶液中におけるNp(IV)およびNp(V)の吸収スペクトル ([32]に加筆)

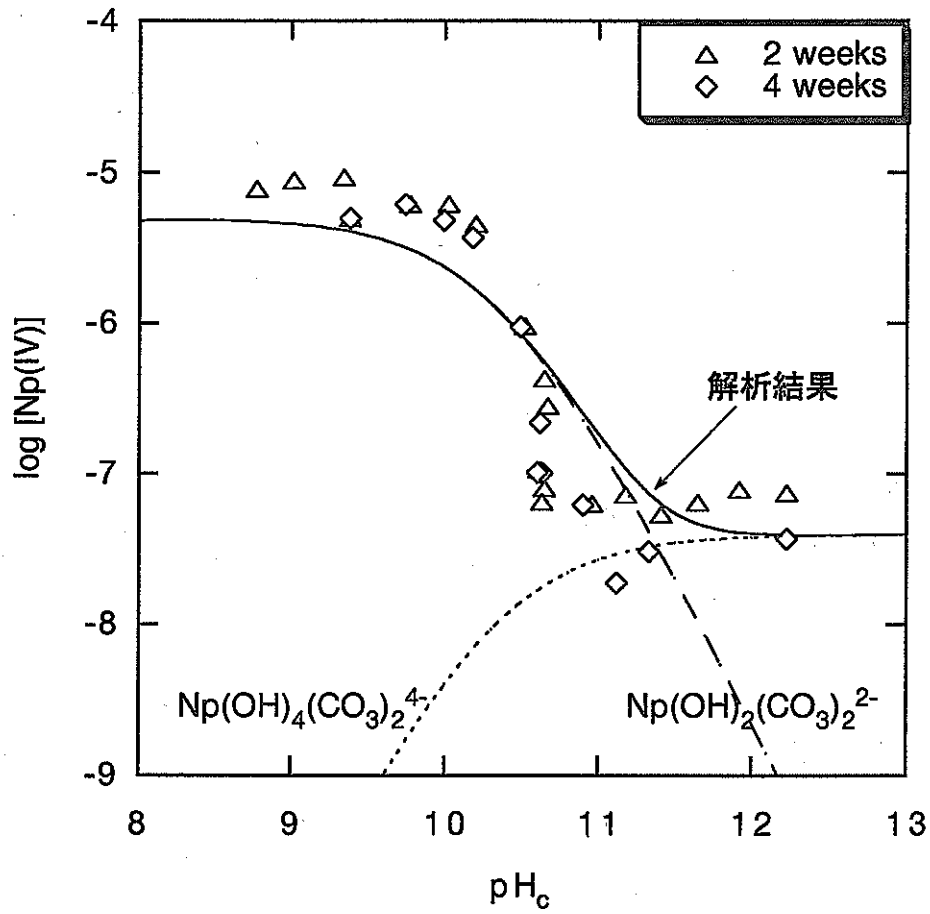


図6.2 Np(IV)溶解度の pH_c 依存性と解析結果 [33]
 (イオン強度=0.5M, 全炭酸濃度=0.1M)