4-5 ウランの原子価に応じた発光を追跡する

発光寿命が短い化学種の時間分解型レーザー誘起発光分光計測ー



図4-11 極短パルスを励起光としたレーザーシステム外観 再生増幅器付きチタンサファイアレーザーに高感度超高速 CCD カメラを検出器に用いて、時間分解発光スペクトルを取得します。

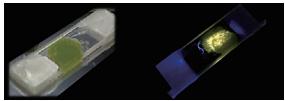


図 4-12 IV 価ウラン化合物の発色と発光 緑色の IV 価ウラン化合物(左)は、紫外光(365 nm)照射 下において黄緑色を帯びた白色に発光します(右)。

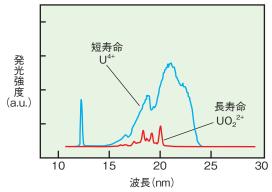


図 4-13 UI_4 の [emim] [SCN] 中における時間分解発光スペクトル

紫外光パルスを照射すると、まず短寿命の U^{4+} が強く発光し (観測時間 $0\sim10$ ns)、その後、長寿命の UO_2^{2+} が発光することが分かります (観測時間 $1\sim10$ μ s)。

使用済燃料の直接処分に関する研究では、主な構成 成分であるウラン(U)が、環境中でどのように存在する かを知る方法の確立が課題です。Uは原子価が環境に応 じて異なります。VI価ウランは化学的に最も安定で、環 境中の存在形態で大部分を占めます。VI価ウランは液体 中で酸素と結合し、ウラニルイオン(UO22+)として存在 し、紫外線を当てると強く発光するため、この光を分析 することで存在状態を知る研究が広く行われています。 地下水など還元雰囲気の環境では、主に、U はVI価のウ ラナスイオン(U⁴⁺)として存在するので、この U⁴⁺の状 態分析が重要になります。溶液中の U⁴⁺ の状態分析では、 一般に紫外〜近赤外領域の吸収スペクトルを測定します が、その発光強度は弱く、発光寿命も短いために、測定 は容易でありません。そのため、U⁴⁺の発光スペクトル については UO22+ に比べて情報が少なく、環境中の液性 で混在する二つの原子価のUの同時観測は、従来の分 光蛍光光度計による測定は難しいのです。

そこで私たちは、明るい光源を用いて、発光分光法を 改良することで、U⁴⁺ に適するシステムができると考え、 最先端のレーザーを駆使した装置開発を行っています。 短寿命計測を可能にするために、約100フェムト秒の極短パルスを励起光とし、高感度な信号増幅器を搭載した超高速 CCD カメラを検出器とする時間分解型レーザー誘起発光分光システムを構築しました(図4-11)。これにより溶液内の化学状態に関する分光データベースの拡充を図っています。

V価ウラン化合物の発光を調べるために、透明で分光測定に適する 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナト([emim][SCN]) という液体に四ヨウ化ウラン(UI_4) を溶解しました(図 4-12)。その結果、 U^{4+} の発光データ取得に成功し、VI価とVMのウラン化合物の混在した試料の発光スペクトルは、パルス照射後の経時変化によって、短寿命の $U^{4+}(18.6 \text{ ns})$ と長寿命の $UO_2^{2+}(35.7 \mu \text{s})$ に分けて観測できることを明らかにしました(図 4-13)。

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (No.24561046)「有機ウラン骨格形成を利用したイオン 液晶の合成」、平成 26 年度 物質・デバイス領域共同研究拠点 一般研究共同研究課題 (課題番号 2014139)「アクチノイド四価化合物の分光的研究」の成果の一部です。

●参考文献

Aoyagi, N. et al., Optical Properties of Tetravalent Uranium Complexes in Non-Aqueous Media, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.303, issue 2, 2015, p.1095-1098.