

(論文)

# *in situ* レーザ誘起蛍光分光法による高圧下溶解度評価手法

## Solubility Assessment Technology for High Pressure Environments by *in situ* Laser-induced Fluorescence Spectroscopy

山口憲治\*  
Kenji Yamaguchi山本誠一\*\*(工博)  
Dr. Seiichi Yamamoto増田 薫\*\*(工博)  
Dr. Kaoru Masuda清水孝浩\*\*  
Takahiro Shimizu今北 毅\*\*\* (工博)  
Dr. Tsuyoshi Imakita坂本 俊\*\*\*\*  
Shun Sakamoto

High level radioactive waste are ultimately disposed of 500-1 000m deep in the earth, and at this depth, about 5-40MPa pressure is exerted to the wastes, etc. However, since no thoroughgoing evaluation has been made on the effects of the pressure of the above-mentioned level on chemical actions, etc., *in situ* solubility measurement apparatus that can measure *in situ* the solubility and pH under high pressure was developed and some data have been generated.

まえがき = 高レベル放射性廃棄物の最終処分に関しては、廃棄物を地下深度 500m から 1 000m 程度の地層に処分することにより、長期間に渡り、人間の生活環境から安全に隔離する方法が計画されており、そのための技術開発が鋭意推進されている<sup>1)</sup>。

地下環境においては、熱・化学・応力などの現象が時間的・空間的に変遷しているが、現状の性能評価では温度や地下水組成をパラメータとした熱・化学の感度評価が中心となっている。上記の深度では低くとも 5MPa、最高で 40MPa 程度の圧力が廃棄物、バリア材およびその間隙水に作用すると考えられている。しかしながら、上記レベルの応力あるいは応力発生に伴う化学的作用によるバリア材性能への影響などについての評価は十分にされていないのが現状である。これは、既存の評価手法では信頼性の高いデータを取得することが困難なためである。

その理由としては、地下環境の加圧状態を地上で再現(模擬)するための実験装置並びに実験手法が未だに確立されていないことが挙げられる。放射性廃棄物の地層処分安全性や処分場設計時の裕度確保の観点から、圧力の影響を正確に評価することは極めて重要である。そのためにも、地下環境の加圧状態を地上で再現(模擬)するための実験装置並びに実験手法の開発が必要とされている。

本報では、高圧下において溶解度や pH の *in situ* 測定が可能な装置(以下、高圧下 *in situ* 溶解度測定装置)と、それを用いて取得したデータの一例を紹介する。

### 1. 高圧下 *in situ* 溶解度測定装置概要

高圧下 *in situ* 溶解度測定装置の概略図を図 1 に、外観を図 2 に示す。図 1 において、高圧セル (high-pressure cell) の部分は断面図を示している。高圧ピストンを油圧

ポンプにて駆動することにより圧力を発生させる方式であり、使用圧力の上限は地下環境を勘案し 40MPa とした。また、表 1 に本装置の機能を要約する。

#### 1.1 高圧下分析機能

##### 1.1.1 Eh/pH 測定

溶液の酸化還元電位 (Eh) は、処分場における性能評価を検討する事象に対して影響が大きく、高圧下での測定を行うことは重要である。本装置では、高圧仕様の参照電極を高圧セルに設置し、白金電極を指示電極とすることで測定を可能にした。

一方、溶液中の水素イオン濃度 (pH) の高圧下での測定も同様に重要である。通常、水溶液の pH 測定にはガラス電極が用いられるが、これは高圧条件では強度が不足しているため適用できない。また、高圧条件で使用で

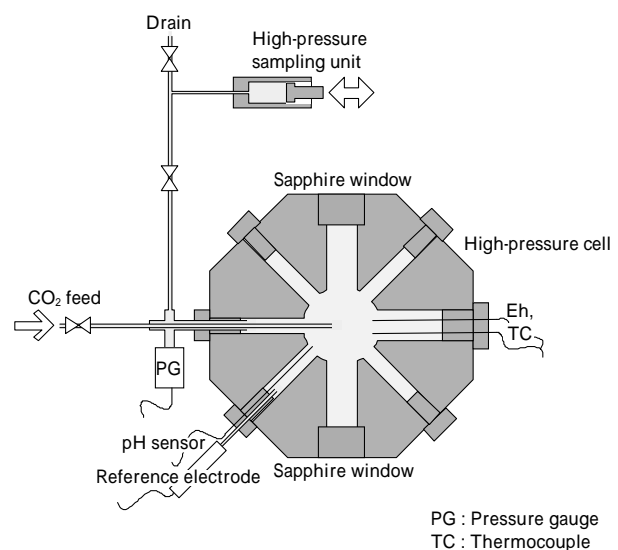


図 1 高圧下 *in situ* 溶解度測定装置の概略図

Fig. 1 Schematic section diagram of *in situ* solubility measurement apparatus under high-pressure condition

\*エンジニアリングカンパニー 原子力本部 技術部 \*\*技術開発本部 化学環境研究所 \*\*\*(株)コベルコ科研 環境化学事業部 \*\*\*\*(株)コベルコ科研 材料評価事業部

図2 高圧下 *in situ* 溶解度測定装置の外観写真

Fig. 2 Photograph of *in situ* solubility measurement apparatus under high-pressure condition

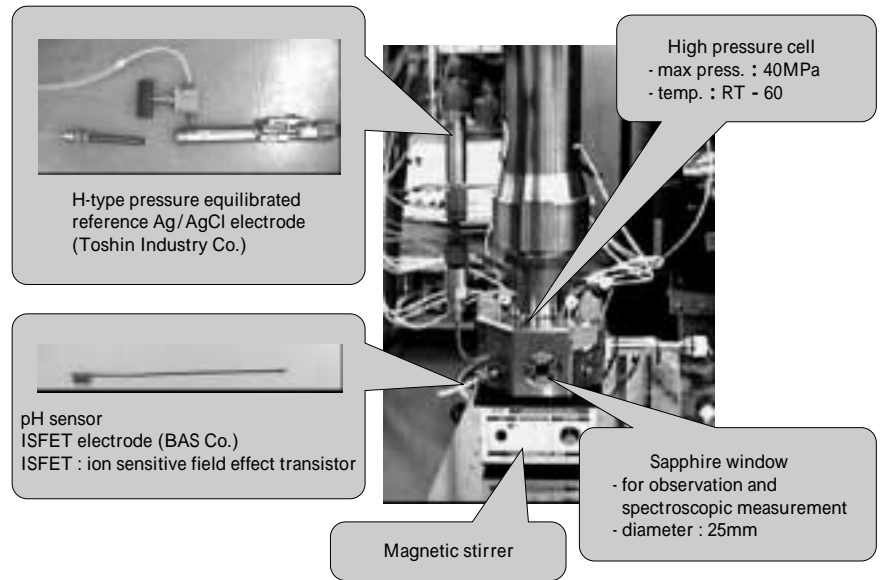


表1 高圧下 *in situ* 溶解度測定装置の機能  
Table 1 Function of *in situ* solubility measurement apparatus under high-pressure condition

	Function	Instruments
Analytic function	pH measurement	ISFET pH sensor Pressure equilibrated reference electrode Working electrode and counter electrode
	Eh measurement	
	Corrosion potential measurement	
	<i>in situ</i> laser-induced fluorescence spectroscopy	Sapphire window
Test function	Observation inside	High pressure sampling unit
	High pressure sampling	
	Agitation internal solution	

きるものとしてはジルコニア電極が考えられるが、ジルコニアは低温時には内部抵抗が大きく、200 以下の環境では適用が困難である。そのため、高圧下で室温から 80 程度の温度雰囲気で使用可能な電極としてイオン感応性電界効果型 (ISFET) 電極を採用し、特殊なコネクタを介して高圧セル内に設置することにより、高圧下においても漏洩なく pH の測定が可能となった。

### 1.1.2 *in situ* レーザ誘起蛍光分析

圧力依存性のある現象に対して、高圧下における *in situ* 分析は効果的な分析手法である。そのために、本装置には光ファイバを用いたレーザ誘起蛍光分析装置を組み込んだ。そのシステム構成図を図3に示す。

高圧下における *in situ* 分析は、圧力容器内へのレーザ照射および圧力容器内からの散乱光の取出しが必要であるため、圧力容器に一对のサファイアガラスを設置した。このサファイアガラスは覗き窓にもなっており、圧力容器の内部観察が可能である。

なお、本装置においては、光ファイバとサファイアガラスを介することによる光強度の減少は 60% 程度、蛍光スペクトルの S/N 比は通常と同程度であり、測定方法として実用可能なことを確認している。

## 1.2 高圧下試験機能

### 1.2.1 高圧下攪拌機能

予備試験にて、高圧下における攪拌が溶解速度の向上に有効であることが確認されたため、本装置には攪拌機

能を設けた。予備試験では圧力容器に摺動部を設けて機械的に攪拌する方式を試行したが、構造が複雑となるため、磁力を用いるマグネティックスターを適用した。

### 1.2.2 高圧サンプリング機能

高圧セル内の試験溶液を高圧に維持した状態でサンプリングする装置を設置した。その概念図を図4に示す。サンプリング前に、油圧ポンプおよび油圧ジャッキによ

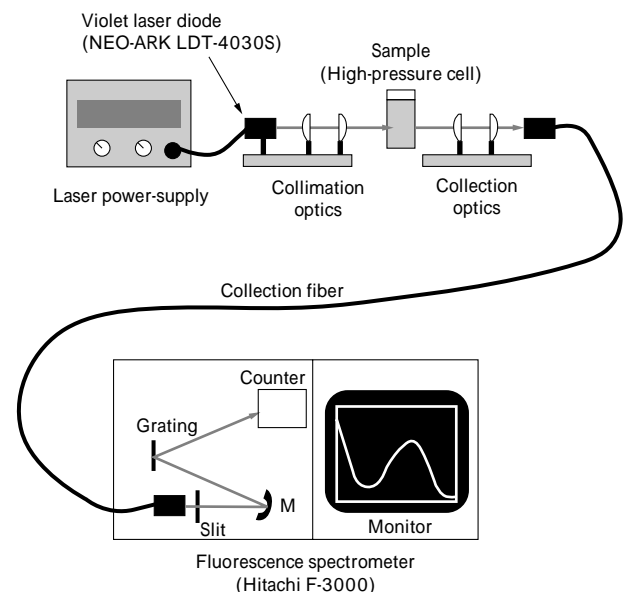


図3 *in situ* レーザ誘起蛍光分析装置のシステム構成図

Fig. 3 *In situ* laser-induced fluorescence measurement diagram

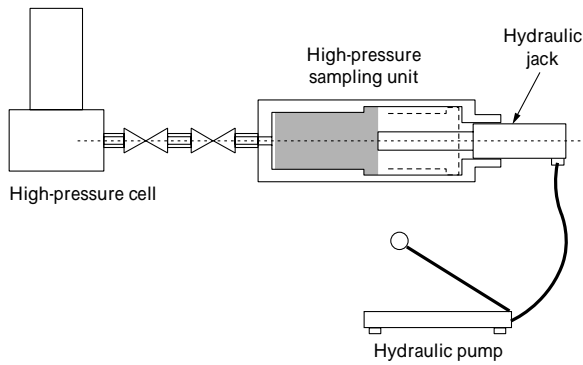


図4 高圧下サンプリング装置の概念図  
Fig. 4 Schematic diagram of high-pressure sampling unit

り、高圧サンプリング装置内のシリンダに高圧セル内の圧力以上の圧力を付加しておく。次にバルブを操作して、試験溶液を高圧サンプリング装置内に導入する。このとき、油圧を徐々に開放することにより、高圧セル内の圧力を維持した状態で試験溶液のサンプリングが可能である。なお、図には示されていないが、高圧セル内の固体の同伴を防止するため、インラインフィルタが設置されている。

## 2. 分光分析法による炭酸錯体溶解度の *in situ* 測定

### 2.1 背景と目的

堆積岩系の地層処分場では、地中に  $\text{CO}_2$  がガス状（または液状）で存在する可能性がある<sup>2)</sup>。また、 $\text{CO}_2$  の存在は溶液中の pH を低下させ炭酸イオンの分配平衡を変化させる。そのため、ウラン、プルトニウムなどは条件によっては炭酸錯体を形成し、溶液中の溶解量が変化する可能性がある。

ここでは、ウランを対象として高圧  $\text{CO}_2$  ガスの溶解に起因する水溶液の化学的条件（Eh/pH、炭酸濃度など）の変化がウラン炭酸錯体の溶解度に及ぼす影響を把握することとした。

### 2.2 実験装置

ウラン炭酸錯体より生ずる蛍光強度により溶解度を測定するため、図3に示す *in situ* レーザ誘起蛍光分光装置を使用した。

図5に  $\text{CO}_2$  定量供給システムの装置構成を示す。プランジャポンプを定流量モードに設定し、液化  $\text{CO}_2$  を高圧セル内へ圧入した。なお、ポンプヘッドでの  $\text{CO}_2$  の気化を防ぐために、チラーによってポンプヘッド部を約 -20 に保った。

### 2.3 実験方法

高圧下での  $\text{CO}_2$  供給量、pH とウラン溶解度の関係を調べるため、以下の手順にて実験を行った。ウラン錯体は、表2に示す成分が蛍光を示すので、これらの錯体がターゲットとなるよう、表3に示す実験パラメータを設定した。

表2 蛍光を発するウラン錯体種とその pH 範囲<sup>3)</sup>  
Table 2 Relation with uranium fluorescent speciation and pH<sup>3)</sup>

Fluorescent speciation	Stable solution condition
$\text{UO}_2^{2+}$	Strong acid solution about pH 2
$(\text{UO}_2 \text{X} \text{OH})^{2+}$	About pH 4.5, low concentration of carbonate, coexistence with other speciation ( , )
$(\text{UO}_2 \text{X} \text{OH})^+$	pH 6 ~ 9, low concentration of carbonate
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	pH 5 ~ 6, high concentration of carbonate, coexistence with other speciation ( )

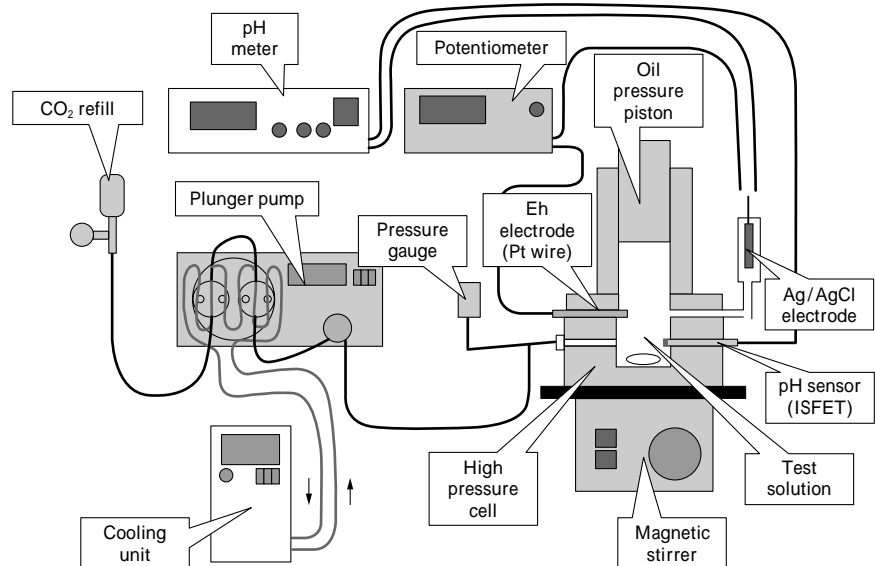


図5  $\text{CO}_2$  定量供給システムの装置構成  
Fig. 5 Schematic diagram of  $\text{CO}_2$  injection apparatus

表3 高圧ウラン錯体溶解度測定試験パラメータ

Table 3 Parameter of uranium complex solubility test under high-pressure condition

Uranium solution	Amount of $\text{CO}_2$ addition	Test condition	Measuring item
<ul style="list-style-type: none"> <li>Uranium concentration Initial : <math>10^{-2}\text{M}</math></li> <li>pH : In course after <math>\text{CO}_2</math> addition or buffer solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Double saturation</li> <li>Saturation</li> <li>1/2 Saturation</li> <li>1/4 Saturation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Temp. : 25</li> <li>Press. : <ul style="list-style-type: none"> <li>Ambient pressure</li> <li>20MPa</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>pH</li> <li>Fluorescent spectrum</li> <li>Uranium of solution at high-pressure sampling</li> </ul>

表 4 CO<sub>2</sub> 添加によるウラン炭酸の高圧下での変遷

Table 4 Transition of uranium solubility by CO<sub>2</sub> addition at high-pressure condition

	Condition	Pressure (MPa)	CO <sub>2</sub> added (M)	Data		
				pH	Fluorescent intensity	Total U (M)
a	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> after 48h	0.1	0.0003	7.9	± (quartz cell) - (high pressure cell)	3.2E - 4
b	Add 1/4 saturation CO <sub>2</sub>	20	0.44	8.0	- (high pressure cell)	2.5E - 3
c	Add 1/2 saturation CO <sub>2</sub>	20	0.78	6.6	- (high pressure cell)	2.4E - 3
d	Add saturation CO <sub>2</sub>	20	1.74	6.4	- (high pressure cell)	2.3E - 3
e	Add double saturation CO <sub>2</sub>	20	3.59	6.1	- (high pressure cell)	2.2E - 3

定した。

(1) CO<sub>2</sub> による pH 調整と溶解

調製したウラン炭酸錯体溶液 (約 350ml) を高压セルに充填し, 20MPa の圧力を負荷する。これに CO<sub>2</sub> を添加し攪拌を続けながら, 平衡到達後 (48 時間後) に試料溶液をサンプリングしてウラン溶解度の分析に供する。サンプリングと同時に pH および蛍光スペクトル測定を行う。なお, 蛍光スペクトル測定時には, 析出物や浮遊固形物の影響を排除するため, 攪拌を停止して静置後に測定した。

(2) 高压下での溶液サンプリング

サンプリングは, 高压下サンプリング装置を用いて, 高压下でろ過しながら (フィルタ孔径 0.2 μm), 高压セル内の試料溶液をサンプリングする。サンプリングした試料溶液に硝酸を加えて酸性とした後に, ICP 発光分析法でウラン濃度を定量した。また, CO<sub>2</sub> の注入量は圧力開放と同時にバリウム塩として固定し, 重量法で測定した<sup>4)</sup>。

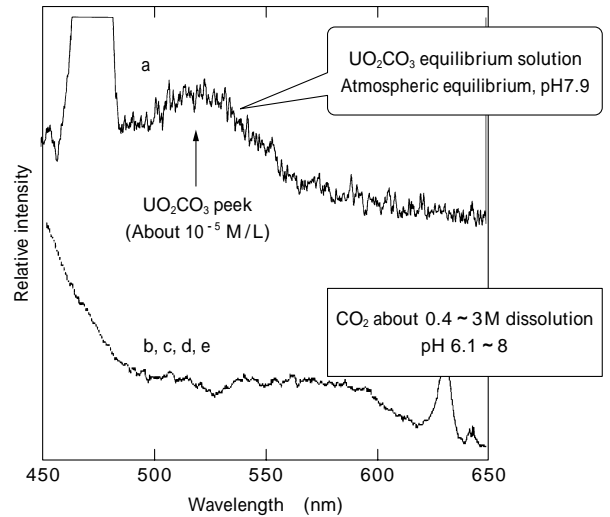
2.4 測定結果

(1) 高压下でのウラン炭酸錯体の蛍光スペクトルと溶解度測定結果

pH が一定の条件における溶存ウラン炭酸錯体種の組成変化と CO<sub>2</sub> 分圧の関係を確認するため, 表 4 (左欄) に示すように UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 平衡溶液に CO<sub>2</sub> 飽和量の 1/4, 1/2, 飽和量, 飽和量の 2 倍を添加し, 蛍光スペクトルとウラン溶解度の測定を行った。

試料溶液は炭酸ウランコロイドを出発物質として, イオン強度を一定にするため不活性塩である 0.1M NaClO<sub>4</sub> 溶液を加え, さらに CO<sub>2</sub> の添加による pH の低下を抑制するための緩衝液としてほう酸 (0.2M) を加え, 最後に水酸化ナトリウムあるいは塩酸を加えて pH を 7.9 に調整した。常圧で平衡到達後の試料溶液の蛍光スペクトルを図 6 に示す。中性領域であるため, 蛍光化学種としては UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の水和錯体が溶存しており, その弱い蛍光が検出されている (図 6(a)石英セル)。この溶液を 20MPa の高压下に保ち, 順次 CO<sub>2</sub> を添加してセル中で測定すると (図 6(b)~(e)), 蛍光ピークは検出されなかった。表 4 (右欄) にも, 各測定状態における蛍光ピークについて記載した。± は蛍光ピークがわずかに認められる (a), - は蛍光ピークが認められないことを示している (b ~ e)。なお, + は蛍光ピークが認められることを示す。このときの pH の測定結果を表 4 (中欄) に示す。

高压下サンプリング装置により試料溶液を 10ml/ ずつ



(a) measurement at quartz cell  
(b)~(e) Indicate (b) as representative measurement at high-pressure cell

図 6 ウラン錯体の蛍光スペクトル測定結果  
Fig. 6 Fluorescent spectrum of uranium complex

採取し, ICP 発光分析法で分析した結果を表 4 (右欄) に示す。CO<sub>2</sub> を添加することにより, 溶解しているウランの濃度は 10<sup>-4</sup>M から 10<sup>-3</sup>M オーダに 約 1 桁上昇した。

(2) 高压下でのウラン炭酸錯体の溶解度と存在化学種の解析

前項の実験系において, PHREEQCI-Ver2.8 を用いて計算を実施した。PHREEQCI は, U.S.Geological Survey で開発された岩石 / 水反応などの地球化学的な反応をモデル化するために設計された溶液化学計算コードである。図 7 に純水系, 図 8 に pH 6 における計算結果を示

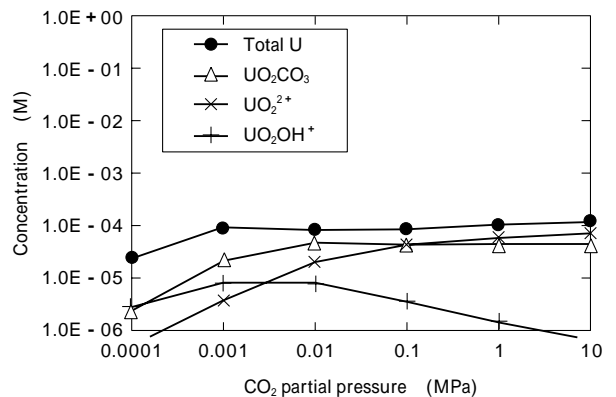


図 7 純水系におけるウラン炭酸錯体と CO<sub>2</sub> 分圧の計算結果  
Fig. 7 Simulation result for relation with uranium carbonate complex and CO<sub>2</sub> partial pressure in demineralized water

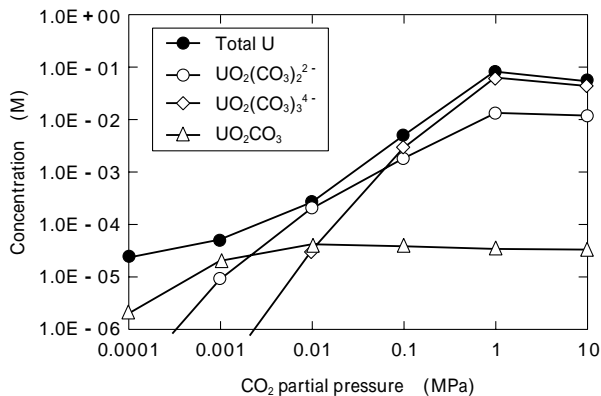


図8 pH 6におけるウラン炭酸錯体とCO<sub>2</sub>分圧の計算結果  
 Fig. 8 Simulation result for relation with uranium carbonate complex and CO<sub>2</sub> partial pressure at pH 6

す。純水系ではCO<sub>2</sub>分圧の増加に伴い徐々にpHが低下し、溶存化学種としてはUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>とUO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が主成分となり、ウラン濃度は飽和溶解となる。一方、pH6一定の条件下では、CO<sub>2</sub>分圧上昇に伴い溶存化学種はUO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>などのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>比の高い炭酸錯体が支配的となり、これらが可溶性錯体であるため、溶解ウラン濃度が増加した。上記計算条件に対応したホウ酸緩衝液系の高圧測定結果は、表4のとおりである。20MPaの高圧CO<sub>2</sub>共存下では、ウラン濃度が1桁増加したにもかかわらず、蛍光スペクトルは観測されていない。このとき、pHは緩衝液の作用で6.1の低下に留まっており、図8の計算結果から、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>比の高い可溶性炭酸錯体(蛍光不活性錯体)の生成が溶解度増加をもたらしたのと考えられ、高圧CO<sub>2</sub>共存下で溶解度を支配している蛍光不活性錯体は、UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>などと推定した。

むすび = 高圧下で溶解度やpHなどを*in situ*測定するために必要な機能を有した高圧下*in situ*溶解度測定装置を開発した。高圧下でCO<sub>2</sub>を供給しながら*in situ*でpH,

蛍光スペクトルの同時測定を行い、高圧下でのウラン炭酸錯体の溶解度に関するデータを取得することができた。さらに溶液化学計算コードによる解析結果とこの溶解度データとを比較検討することにより、高圧CO<sub>2</sub>下でのウラン炭酸錯体の溶解挙動を解析的・実験的に評価することが可能になった。

今後の課題として、ウラン炭酸錯体の*in situ*測定において浸漬型ファイバセルなどの検討による感度の向上と、処分環境を模擬した実験系とするための低酸素条件下での実験が必要である。

本報告は、平成12~14年度に実施した経済産業省/財エネルギー総合工学研究所による革新的実用原子力技術開発提案公募事業「地層処分場の高圧環境における性能評価手法に関する技術開発」の成果の一部である。この間、東京大学・田中知教授、慶応義塾大学・鹿園直建教授、広島大学・長沼毅助教授、産総研)深部地質環境研究センター・月村勝宏氏には計画策定および結果の評価に有益なご指導を頂いた。ここに厚く謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - 総論レポート, 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-020 (1999)
- 2) 鹿園直建: 地球システム科学 (1987), 東京大学出版会.
- 3) Y. Kato et al.: A Study of U(VI) Hydrolysis and Carbonate Complexation by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, RadioChim. Acta 64 (1994) p.107.
- 4) S. Sakamoto et al.: The Development of Direct pH Measurement Method of Aqueous Solution in Equilibrium with Supercritical Carbon Dioxide, in proc. of Super Green 2002, Suwon, Korea (2002) p.361.