

本論文では、放射性廃棄物処分の安全評価結果に対する不確実性の要因の1つである地下水微粒子を直接分析する手法としてのレーザー誘起ブレイクダウン分光法の開発とその検証を目的とした研究が行われている。全四章で構成され、微粒子分析に適したレーザー誘起ブレイクダウン分光法測定システムの構築、微粒子の *In-Situ* 分析法としてのレーザー誘起ブレイクダウン分光法の確立、ならびに水溶液中における金属の固相生成および溶存金属イオンの微粒子への吸着挙動の解明が目的とされている。

第一章では、放射性廃棄物処分の安全評価に及ぼす地下水微粒子の影響や、レーザーなどを用いた地下水微粒子の分析方法に関する研究が概観的にまとめられ、本論文の背景ならびに目的が述べられている。

第二章では、レーザー誘起ブレイクダウン分光法の水懸濁微粒子に対する定量性を明らかにするために  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を含む懸濁水試料に対して、ブレイクダウンスペクトルが測定されている。得られたスペクトルから Al, Ca, Eu の発光強度の元素濃度依存性が評価され、1種類の微粒子のみを分析する場合と複数の微粒子が共存した溶液を分析する場合が比較検討され、レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いて水懸濁金属微粒子の多成分同時定量分析が可能であることが示されている。

第三章では、レーザー誘起ブレイクダウン分光法により、真性コロイド・固相生成の分析が可能であるかどうかの評価されている。このために、一定濃度のもとで様々な pH に調整された Eu(III)水溶液が用いられ、Eu の発光強度の pH 依存性が求められている。その結果、Eu(III)水溶液の Eu 発光は、pH 7 付近から観測され、pH の上昇とともに発光強度は増強され、pH 7.5 以上では急激に増強されたこと、ならびに、この傾向が別途行なわれた濾過法による真性コロイド・固相生成実験の結果と一致したことが示されている。さらに、熱力学データから計算された  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  の溶解度曲線の計算結果から、Eu(III)水溶液の発光強度の pH 依存性は、Eu(III)の真性コロイド生成挙動に対応していることが確認されている。このことから、レーザー誘起ブレイクダウン分光法によって真性コロイド・固相生成分析が可能であることが示されている。

第四章では、レーザー誘起ブレイクダウン分光法により、擬似コロイドの分析が可能であるかどうかの評価されている。このために、Eu イオンと  $\text{TiO}_2$  微粒子が共存した懸濁水 (Eu(III)/ $\text{TiO}_2$  懸濁水) が用いられ、得られたブレイクダウンスペクトルから Eu の発光強度が評価され、あわせて発光強度の pH 依存性が求められている。Eu(III)/ $\text{TiO}_2$  懸濁水では、発光強度は pH4 付近から観測され始め、pH6 付近までは徐々に発光強度は増強され、pH 8 以上では急激に増強されることが観測されている。この、pH 7 以下の領域での発光強度の増強は Eu(III)水溶液の結果では観測されなかった結果であり、固相生成に起因するものではないことが説明され、また、Eu 発光強度の pH 依存性は、別途行なった濾過法による吸着実験の結果とも良く一致していることから、レーザー誘起ブレイクダウン分光法により擬似コロイド分析も可能であることが明らかにされている。

第五章では、 $\text{TiO}_2$  粒子に吸着した Eu(III)イオンの発光の時間応答を明らかにするために、Eu(III)/ $\text{TiO}_2$  懸濁水の時間分解測定が行われている。その結果、Eu の発光寿命は、水溶液中における Eu の化学状態によって変化することが示唆されたとしている。また、Eu の固相からの発光と、 $\text{TiO}_2$  粒子に吸着した Eu(III)イオンからの発光では、発光が観測され始める時間遅れに違いが見られ、前者の方が 50 ns ほど早いことも見出されている。これは、微粒子化した Eu はレーザーパルスのエネルギーを直接受け取ってブレイクダウンしているのに対して、吸着イオンはブレイクダウンした  $\text{TiO}_2$  粒子から間接的にエネルギーを受け取ってブレイクダウンしている事に由来すると説明されている。この時間遅れの変化を利用して微粒子の状態分析が可能となり、真性コロイドと擬似コロイドを区別して分析できる可能性が指摘されている。

第六章では、本論文の総括と結論、ならびに今後の展望がまとめられている。

以上要するに、本論文ではレーザー誘起ブレイクダウン分光法という地下水微粒子の直接分析法が開発され、その定量分析性や実地下水への適用可能性のほか、真性コロイドや擬似コロイドの分析も可能となる分析法であることが示されているとともに、コロイド微粒子のブレイクダウン発光に関する物理化学機序の解明も行われている。これらはシステム量子工学、特に放射性廃棄物処分の安全評価に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。