

■ 発光寿命からイオンの水和構造を探る

アクチノイド溶液化学研究グループ ■ 木 村 貴 海 ■

Luminescence Study on the Hydration Sphere of Ions

Takaumi KIMURA

Research Group for Actinides Solution Chemistry

Knowledge of the structure and properties of hydrated ions is required to understand the chemistry of the ions in aqueous solutions. Laser-induced fluorescence spectroscopy shows high sensitivity to the degree of hydration for certain lanthanide(III) and actinide(III) ions and has been developed as a method for quantitative measurement of the hydration of these ions. The hydration states of Cm(III) under natural aqueous conditions were evaluated using the calibrated relation.

地球上に生物が生まれ、それが成長し生命維持に必要なイオンや分子を獲得したのは、海洋すなわち何千種もの成分を含んだ水溶液中であった。やがて、生物が水圏から脱出し、陸上や大気中においても生活できるようになったのは、必要な成分をさまざまな水溶液として体内に保持できたからである。このように生命にとって不可欠な水の最も著しい特徴の一つは、非常に多くの物質を溶かす能力を持っていることである。たとえば、海水中の主要なイオン成分である Na^+ と Cl^- は、 NaCl を水に入れてだけで容易に解離しイオンとなる。しかし、“なぜこのように静電的相互作用の強い電解質が水の中で簡単に分離し安定に存在するか”という疑問に対する答えは、有名な電離説(1887)を発表したArrheniusにもわからなかった。その後、水に関する研究やその他のさまざまな研究により、今日ではこれらの“イオンが水分子に取り囲まれ水和イオンとして存在するため”であると理解されるようになった。

水溶液中のイオン反応における基本単位は“水和イオン”である。したがって、イオンの水和は溶液化学のほとんどすべてに関わる最も基本的な問題である。

これまで、イオンそのものの電子構造や性質に関してはよく研究されてきたが、水和イオンなど溶媒和したイオンの構造についてはまだ不明な点が多い。水和イオンのサイズや構造を研究する手段は、X線・中性子回折、核磁気共鳴、発光寿命、吸収・ラマンスペクトル、圧縮率、移動度測定など数多く報告されてきたが、各方法で測定する水和水の領域が違うため、それぞれ得られる結果には大きな差がみられる。X線回折や核磁気共鳴法などのイオンと直接相互作用する水分子を測定対象とする方法のなかで時間分解レーザー誘起蛍光法は、3つの測定パラメータ(励起波長、発光波長及び発光寿命)が選択できるため、溶媒中の溶質の状態を認識する上で高感度かつ高選択性が期待できる方法である。とくに、当グループの研究対象の一部であるCm(III)やAm(III)などの高放射性のアクチノイド(III)イオンに対しては、検出感度から考えて唯一の方法である。

一般に、溶液中で光吸収により励起されたイオンは、主に無放射遷移及び発光過程を通して基底状態に戻る。ランタノイドのEu(III)やTb(III)の場合、励起エネルギーは主に配位した水分子のOH伸縮振動

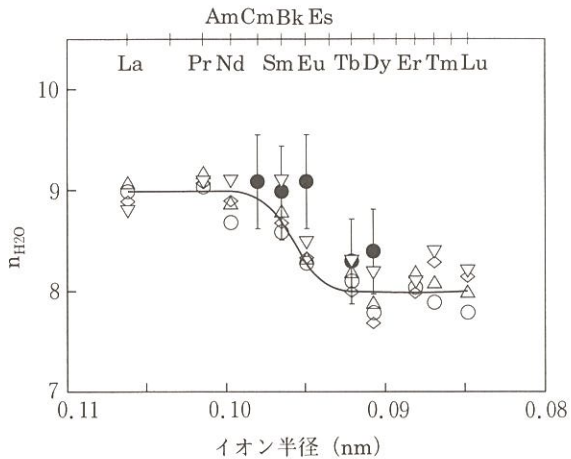


図1 H₂O中におけるランタノイド(Ⅲ)及びアクチノイド(Ⅲ)の内部水和数: 発光寿命(●); X線回折(△, ○, ◇, ▽)

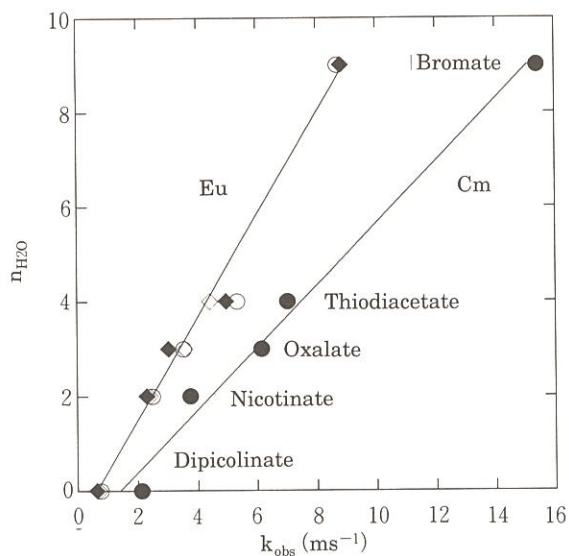


図2 ランタン化合物中のCm(Ⅲ)及びEu(Ⅲ)に対する k_{obs} と $n_{\text{H}_2\text{O}}$ の相関: ●, La-Cm([La]/[Cm]= 6.9×10^3); ◆, La-Eu([La]/[Eu]=50); ○, ◇, Eu

へのエネルギー移動により緩和される。これを利用して、それらの第1水和圏の水分子数(内部水和数)は、H₂O及びD₂O中における発光寿命 τ_{obs} の逆数 k_{obs} の差から決定できることが知られている¹⁾: $n_{\text{H}_2\text{O}} = A[k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) - k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})]$ 。同位体効果 $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ が充分大きなイオンの場合、 $k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})$ は $k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})$ に比べ充分大きく、 $k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})$ は定数とみなせる。また、配位子による消光はH₂Oによるそれに比べ無視しうるので、 $n_{\text{H}_2\text{O}} = Ak_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) - B$ と表すことがで

きる。ここでA, Bは定数である。我々は、内部水和数 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ の決定から水和イオン及び錯体の構造を探ることを目的に、f電子の逐次充填で特徴づけられるランタノイド(Ⅲ)及びアクチノイド(Ⅲ)の τ_{obs} と $n_{\text{H}_2\text{O}}$ との関係を検討してきた。Eu(Ⅲ)及びTb(Ⅲ)を参照イオンとして、Sm(Ⅲ)、Dy(Ⅲ)³⁾及びCm(Ⅲ)^{2,4)}の水和状態を調べた結果を紹介する。

最も単純な系としてD₂O-H₂O溶液(0.01 M 過塩素酸)中のランタノイド(Ⅲ)及びCm(Ⅲ)をNd:YAG/色素レーザーまたはエキシマ/色素レーザーで励起し、それらの τ_{obs} を光電子増倍管とデジタルオシロスコープを用いて測定した。各イオンの k_{obs} は溶液中のH₂Oの体積比に比例することから、いずれのイオンの励起エネルギーも配位した水分子のOH伸縮振動へのエネルギー移動により緩和されることがわかった。このときの同位体効果 $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ は、Sm(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Tb(Ⅲ)、Dy(Ⅲ)及びCm(Ⅲ)に対しそれぞれ22, 33, 11, 16及び20で、発光強度の同位体効果 $I_{\text{D}_2\text{O}}/I_{\text{H}_2\text{O}}$ にほぼ一致した。また、Cm(Ⅲ)はその電子配置(5f⁷)がGd(Ⅲ)(4f⁷)に類似しているにも関わらず、分光的性質は同位体効果のほとんどないGd(Ⅲ)と異なり、Eu(Ⅲ)(4f⁶)やTb(Ⅲ)(4f⁸)に近いことを明らかにした。 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ が9の外圏錯体、臭素酸塩[M(H₂O)₉](BrO₃)₃の k_{obs} の測定から、各イオンのH₂O中における $n_{\text{H}_2\text{O}}$ を評価した結果をX線回折法による結果⁵⁾とともに図1に示す。蛍光寿命により求めた $n_{\text{H}_2\text{O}}$ はX線回折の結果よりも若干大きな値を示すが、原子番号の増加とともに $n_{\text{H}_2\text{O}}$ が9から8に変化する傾向は一致した。また、ランタノイド(Ⅲ)とアクチノイド(Ⅲ)の比較から、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ はイオンの電子配置ではなく、その大きさによって支配されることが示唆された。

微量のCm(Ⅲ)またはEu(Ⅲ)をふくむ水和構造が既知の5種類のLa(Ⅲ)化合物を用いて、それらの $k_{\text{obs}}(\text{ms}^{-1})$ を測定した結果を図2に示す。La(Ⅲ)化合物中のEu(Ⅲ)の k_{obs} がEu(Ⅲ)化合物のそれに一致することから、Cm(Ⅲ)の水和構造はLa(Ⅲ)のそれと同じと考えられCm(Ⅲ)及びEu(Ⅲ)に対し、つぎのような相関関係が得られた。 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.65 k_{\text{obs}}(\text{Cm}) - 0.88$ 及び $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 k_{\text{obs}}(\text{Eu}) - 0.62$ 。Eu(Ⅲ)に対する関係が文献¹⁾と一致することから、Cm(Ⅲ)に対しても上の関係を用いて $k_{\text{obs}}(\text{ms}^{-1})$ の

測定から $n_{\text{H}_2\text{O}}$ が直接求まることがわかった²⁾。さらに、配位数が既知のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) などの9種類のアミノポリカルボン酸を用いて、ランタノイド(III)の k_{obs} と $n_{\text{H}_2\text{O}}$ の相関関係が得られた³⁾。Eu(III)、Tb(III) 及び Dy(III) の結果は、D₂O-H₂O 溶液中及び臭素酸塩の測定結果ともよく一致し、錯体中の $n_{\text{H}_2\text{O}}$ を±0.5 以内の精度で測定することが可能であることを明らかにした。ただし、Sm(III) の場合、 k_{obs} から決定した $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は若干大きい値を示した。これは、Sm(III) の配位数が他のイオンよりも大きいためであると推定した。以上のように、従来対象となっていた Eu(III) と Tb(III) に加え、新たに Sm(III)、Dy(III) 及び Cm(III) の錯体中に残存する $n_{\text{H}_2\text{O}}$ の評価を可能にした。

近年、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性評価に関連したアクチノイドの挙動予測の基礎研究として、時間分解レーザー誘起蛍光法を用いた天然水系の条件下における Cm(III) の直接的なスペシエーション (存在状態分析) の研究が行われてきた。天然水系における Cm(III) の溶存種には、水和イオン、加水分解種、炭酸錯体、フミン酸及びフルボ酸錯体が考えられる。これまで Cm(III) 溶存種の発光寿命は励起・発光波長とともに報告されてきたものの、そのデ

ータの持つ意味についてはほとんど考察されなかった。そこで得られた相関関係を用いて、 τ_{obs} ⁶⁾ から $n_{\text{H}_2\text{O}}$ を計算した結果を表1に示す⁴⁾。Cm(III) の $n_{\text{H}_2\text{O}}$ が9.0で、それに配位した水のOH振動子が独立に消光に寄与し、炭酸イオンは二座配位子として錯形成するとすれば、Cm(OH)²⁺、Cm(OH)₂⁺、Cm(CO₃)⁺、Cm(CO₃)₂⁻及びCm(CO₃)₃³⁻の $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は、それぞれ8.5、8.0、7.0、5.0及び3.0と予想される。 τ_{obs} から求めた $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は実験誤差の範囲内で予想した $n_{\text{H}_2\text{O}}$ とよく一致した。また、天然の有機高分子酸であるフミン酸及びフルボ酸との錯形成では、2成分の発光寿命が存在することから、2つの異なる溶存状態があると推定された。

以上のように、 τ_{obs} から求めた $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は化学的に推定される錯体の水和状態をよく反映しており、Cm(III) の第1水和圏に関する情報を直接提供し得ることを明らかにした。すなわち、時間分解レーザー誘起蛍光法を用いて、高感度で水溶液中の Cm(III) のスペシエーションが可能となった。今後は、発光寿命だけでなく励起及び発光スペクトルの測定とも組み合わせ、Am(III) などのIII価のアクチノイドや、すでに一部報告した U(VI)⁷⁾ のスペシエーションへと研究対象を拡げていく予定である。

参考文献

- 1) W. D. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, J. Am. Chem. Soc., 101, 334 (1979).
- 2) T. Kimura, G. R. Choppin, J. Alloys Comp., 213/214, 313 (1994).
- 3) T. Kimura, Y. Kato, J. Alloys Comp., 225, 284 (1995).
- 4) T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, Radiochim. Acta, in press.
- 5) A. Habenschuss, F. H. Spedding, J. Chem. Phys., 73, 442 (1980).
- 6) H. Wimmer, J. I. Kim, R. Klenze, Radiochim. Acta, 58/59, 165 (1992).
- 7) Y. Kato, G. Meinrath, T. Kimura, Z. Yoshida, Radiochim. Acta, 64, 107 (1994).

表1 天然水系の条件下における Cm(III) 溶存種の内部水和数

| 溶存種 | τ_{obs} (μs) | $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ^a |
|-------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Cm ³⁺ | 65±2 | 9.1±0.3 |
| Cm(OH) ²⁺ | 72±2 | 8.2±0.3 |
| Cm(OH) ₂ ⁺ | 80±10 | 7.3±1.1 |
| Cm(CO ₃) ⁺ | 85±4 | 6.8±0.4 |
| Cm(CO ₃) ₂ ⁻ | 105±5 | 5.3±0.3 |
| Cm(CO ₃) ₃ ³⁻ | 215±6 | 2.1±0.1 |
| Cm humate | 72±5 | 8.2±0.7 |
| | 145 | 3.6 |
| Cm fulvate | 70±5 | 8.4±0.7 |
| | 142 | 3.7 |

^a $n_{\text{H}_2\text{O}}=0.65 k_{\text{obs}} (\text{ms}^{-1})-0.88$.