

## 微小な空隙内に吸着した Eu の水和状態に関する研究

Hydration state of Eu adsorbed in small pores

\*室田 健人<sup>1,2</sup>, 青柳 登<sup>3</sup>, Huiyang Mei<sup>3</sup>, 齊藤 拓巳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学, <sup>2</sup> 原子力規制庁, <sup>3</sup> 日本原子力研究開発機構

異なる径の空隙を持つメソポーラスシリカ及び内部空隙を持たないシリカに対し、軽水の割合を変えて  $\text{Eu}^{3+}$  を吸着させた試料を TRLFS で分析し、空隙サイズが  $\text{Eu}^{3+}$  の水和状態を含む吸着構造に与える影響を調べた。

**キーワード:** 吸着、時間分解型レーザー蛍光分光、Eu、メソポーラスシリカ、水和

### 1. 緒言

放射性廃棄物から溶出した放射性核種の地下環境中の動態においては、移行の過程での岩石や緩衝材内部のナノメートルオーダーの微小な空隙への吸着機構が重要である。前回大会において、メソポーラスシリカに吸着した  $\text{Eu}^{3+}$  を時間分解型レーザー蛍光分光 (TRLFS) で分析した結果、空隙サイズの減少に伴い  $\text{Eu}^{3+}$  の配位環境の非対称性が増加することを報告した[1]。メソポーラスシリカに吸着した  $\text{Eu}^{3+}$  の吸着状態をより詳細に調べるため、重水と軽水の比率を変えた溶液中でメソポーラスシリカに吸着させた  $\text{Eu}^{3+}$  を TRLFS で分析し、その蛍光寿命を比較した。加えて、空隙を持たないシリカに吸着させた  $\text{Eu}^{3+}$  についても同様の分析を行い、微小な空隙における吸着状態の差異を明確にした。

### 2. 手法

吸着試験では、メソポーラスシリカ及び空隙を持たないシリカを、NaOH で pH を、 $\text{NaNO}_3$  でイオン強度を、重水で水全体における軽水の割合を調整した溶液中に分散させ、5 日後に  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  を 0.1 mM になるように加え、一定期間後に液相の pH を測定し、その後遠心分離によって固液分離した。これらの試験はアルゴン雰囲気下で実施した。液相中の  $\text{Eu}^{3+}$  濃度を ICP-MS で測定することで  $\text{Eu}^{3+}$  吸着量を求めた。固相は測定セルに充填し、Nd:YAG レーザー光を非線形光学素子によって変換した 394 nm の単波長光を照射し、試料の蛍光スペクトル及びその時間変化を測定した。得られた蛍光スペクトルは、磁気双極子遷移に由来する吸着状態の影響を受けない 592 nm 付近のピーク面積で規格化することで、異なる試料での結果を比較した。

### 3. 結果

右図に、軽水割合の異なるイオン強度 50 mM、pH7.5 の溶液でメソポア径 3.4 nm の MCM-41 に吸着した  $\text{Eu}^{3+}$  の減衰定数  $k$  (蛍光寿命の逆数) とその線形近似直線を示した。励起した  $\text{Eu}^{3+}$  は主に軽水の OH 伸縮振動によって無放射遷移することで消光する。重水は軽水に比べ無放射遷移に寄与しないため、水全体における軽水の割合が減少するにつれ蛍光寿命が長くなる。近似直線の傾きから  $\text{Eu}^{3+}$  の消光に対する水和水の寄与の大きさの情報が得られ、近似直線の切片から、シリカへのエネルギー移動の大きさの情報が得られる。発表では、それらの値を異なる試料間で比較した結果を報告する。

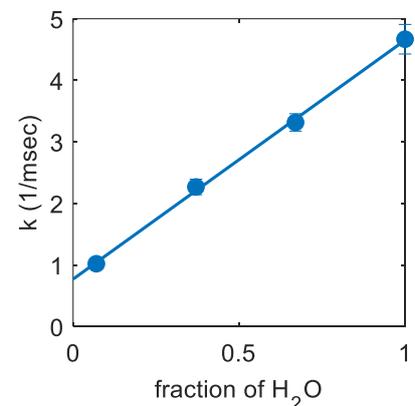


図  $\text{Eu}^{3+}$  の減衰定数  $k$  の軽水割合依存性

### 参考文献

[1] 室田他、日本原子力学会 2022 年春の大会、2022

\* Kento Murota<sup>1,2</sup>, Noboru Aoyagi<sup>3</sup>, Huiyang Mei<sup>3</sup>, Takumi Saito<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, <sup>2</sup>Nuclear Regulation Authority (NRA), <sup>3</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)