

液相における有機分子とユウロピウムイオンの相互作用

¹九大院理○大内 仁¹, 大橋 和彦¹Interactions between the Europium Ion and Organic Molecules
in Liquid Phase○Ouchi Hitoshi¹, Kazuhiko Ohashi¹¹ Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Complexes of a lanthanide ion and aromatic carboxylic acids have been a model system for investigating the radioactive actinide ions and their interactions with humus materials in natural environment. Time-resolved emission spectroscopy is applied to mixtures of the europium ion (Eu^{3+}) with salicylic and anthranilic acids in aqueous solutions. The intensity of emission from salicylic and anthranilic acids decreases with increasing the concentration of Eu^{3+} , while the lifetime of emission is almost independent of the concentration. These results suggest that the emission is quenched by energy transfer to Eu^{3+} within the complexes of Eu^{3+} and acid molecules rather than through collisions without complex formation.

【序】放射性物質が環境に与える影響を考える上で、半減期の長いアクチノイド(An)元素の環境中における存在形態を理解することは、重要な課題の1つであると言える。環境中には、生物の死骸などが分解されて生じた天然有機物である腐植物質が豊富に存在し、これらと An との相互作用を知ることが必要になると考えられる。しかし、実際の腐植物質と An の系を扱うにはしばしば困難が伴う。腐植物質には多種多様な有機分子が含まれるため、An との相互作用が複雑になる。また、An は放射性であるため、放射能汚染を防ぐ必要がある。そこで、これらの代わりとなるモデル物質を用いた系の簡略化が、実験的手法として有効となる。

腐植物質および An のモデルとしてよく用いられる物質は、それぞれ芳香族カルボン酸およびランタノイド (Ln) である。An, Ln はいずれも f ブロック元素であり、カチオンについては 3 価が安定であるものが多く、Ln には安定同位体が存在する。一方、腐植物質を構成する分子によく見られる特徴は、共役 π 電子系、カルボニル基を有することである。よって、Ln と芳香族カルボン酸はモデル物質にふさわしく、両者が希薄な水溶液中で共存する系に着目した。

本研究では、芳香族カルボン酸としてサリチル酸 (2HB), アントラニル酸 (2AB) を使用し、水溶液中におけるユウロピウムイオン (Eu^{3+}) との相互作用について時間分解発光測定による研究を行った。

【実験】 2HB, 2AB の水溶液に EuClO_4 溶液を添加したときの 2HB, 2AB の時間分解発光の強度、および寿命を測定し、それらの Eu^{3+} 濃度に対する依存性を調査した。測定には、ピコ秒蛍光寿命測定装置 (Hamamatsu, C11200) を用いた。

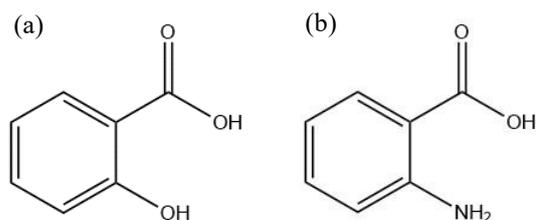


Fig. 1. Structures of 2HB (a) and 2AB (b).

【結果・考察】2HB, 2AB 水溶液 (1.0×10^{-5} M) について, 励起波長 372 nm, 遅延時間 25 ns, ゲート幅 10 ns で時間分解発光スペクトルを測定したところ, いずれも 400~450 nm の領域に発光が見られた (Fig. 2). EuClO_4 水溶液を添加したときの発光強度 I を測定し, 無添加の溶液の発光強度 I_0 を基準として, I_0/I を Eu^{3+} 濃度に対してプロットした結果, 2HB, 2AB のいずれも Eu^{3+} 濃度増加に伴って I_0/I が線形的に増加した (Fig. 3). このことは, Eu^{3+} が消光剤として作用し, 2HB, 2AB の消光が起こったことを表している. これらの結果に対して, 式(1)によるフィッティングを行った[1].

$$I_0/I = \beta_{1,1}[\text{Eu}^{3+}] + 1 \quad (1)$$

$[\text{Eu}^{3+}]$ は Eu^{3+} 濃度, $\beta_{1,1}$ は式(2)で表される錯生成定数である.

$$\beta_{1,1} = [\text{EuL}^{2+}]/([\text{Eu}^{3+}][\text{L}^-]) \quad (2)$$

L は 2HB, および 2AB である. これらの式をもとに, 2HB, 2AB と Eu^{3+} の系におけるそれぞれの錯生成定数を求めたところ, $\beta(\text{Eu}2\text{HB}^{2+}) \approx 110.9$, $\beta(\text{Eu}2\text{AB}^{2+}) \approx 167.1$ となった. また, 発光寿命 τ_0 , τ を同様に定義して求めた τ_0/τ のプロットも Fig.3 に示す. こちらは Eu^{3+} 濃度を変化させてもほとんど変化しなかった.

これらのデータをもとに, 2HB, および 2AB の消光が起こる際の分子間エネルギー移動過程について考察を行った. 励起エネルギーが移動する経路については, 2HB, 2AB の一重項励起状態から, エネルギー的に近接する Eu^{3+} の ^5D 状態に励起エネルギーが移動した後, 無輻射遷移を経て ^5D 状態が失活する経路を考えた. 消光過程の機構については, 2HB, 2AB が Eu^{3+} と錯体を形成することによる消光と, 溶液中で衝突することによる消光の 2 種類の可能性を検討した. このうち, 後者の場合は消光剤の濃度の上昇に伴って発光強度と発光寿命の両方が減少する. 本研究では, 2HB, 2AB のいずれの系においても, Eu^{3+} 濃度の上昇に伴って発光強度は減少したが, 発光寿命は大きく変化しなかった. このことから, 2HB, 2AB と Eu^{3+} の系においては, 主として, 錯生成による消光が起こることが示唆された.

【参考文献】

[1] N. Aoyagi *et al.* *Radiochim. Acta* **92**, 589 (2004).

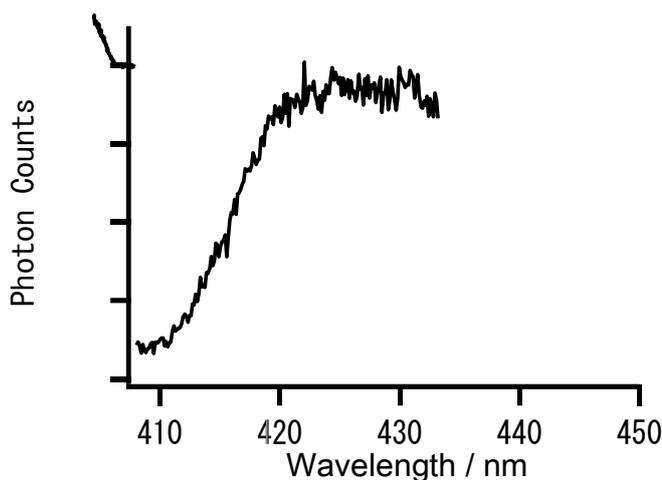


Fig. 2. Time-resolved emission spectrum of 2AB.

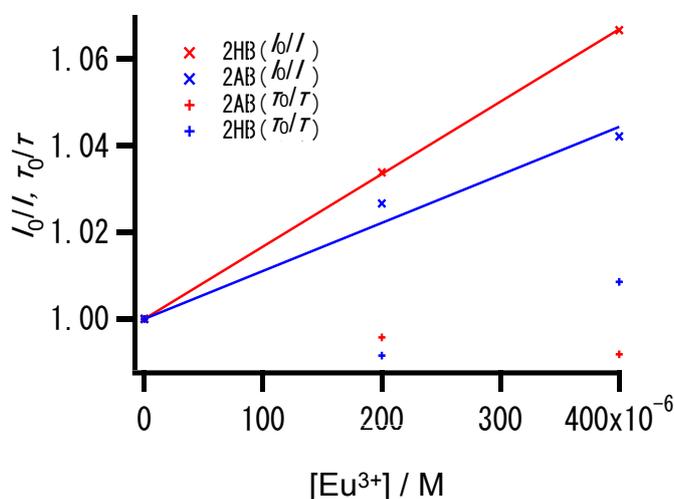


Fig. 3. Stern-Volmer plots of emission intensity I_0/I and lifetime τ_0/τ against the concentration of Eu^{3+} for Eu^{3+} -salicylate (2HB) and Eu^{3+} -anthranilate (2AB) complexes.