

# 強磁場 NMR を用いた無機材料中の四極子核の構造解析

滋賀大学 教育学部 徳田陽明

Structure Analysis of Quadrupolar Nuclei in Inorganic Materials by Using High Field Nuclear Magnetic Resonance

Yomei Tokuda

Faculty of Education, Shiga University,

2011年3月11日に発生した東日本大震災後の福島第一原発事故により種々の放射性物質が大気に放出した。中でも放射性セシウムは半減期が長いため、人体への健康リスクの高い核種である。セシウムによる内部被曝を防ぐためには、土壌から作物への移行メカニズムを明らかにすることが重要である。

本研究では、セシウムの局所構造を明らかにするために、粘土鉱物にセシウムを吸着させ、強磁場 NMR を用いて解析を行なった。NMR スペクトルによると、土壌に吸着したセシウムにいくつかの形態があることがわかった。また、塩化カリウム水溶液により洗浄すると、これらのピークは消失することがわかった。XRD パターンの解析も併用し、粘土の表面や層間に吸着したセシウムに帰属することができた。土壌から作物へのセシウム移行メカニズムを理解するのに重要な結果を得ることができた。

The Fukushima Daiichi Nuclear Power Station suffered a meltdown as a result of the Great East Japan earthquake that occurred on March 11, 2011, in Japan. The accident released several kinds of radioactive elements into the environment. Human exposure to  $^{137}\text{Cs}$  is a health risk because of its long half-life. In order to avoid internal exposure, it is important to understand the mechanism underlying its transfer from the soil to plants.

We have performed solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) to study  $\text{Cs}^+$  ions adsorbed by clay minerals to analyze their local structure. The NMR spectra have also shown that several kinds of peaks corresponding to the clays after immersion in  $\text{CsCl}$  aqueous solution. Moreover, after immersion in  $\text{KCl}$  aqueous solution, these peaks disappear in the NMR spectra. This is because  $\text{Cs}^+$  on the clay surface and in the silicate sheet is easily subject to ion-exchange by  $\text{K}^+$ . We believe that our findings will contribute to a better understanding of the pathway through which  $\text{Cs}^+$  transfers from the soil to plants.

## 1. はじめに

無機ガラス材料においてアルカリ金属は化学的耐久性を向上させるため、特に重要な元素であるが、局所構造の観点から十分に理解できたとはいえないのが現状である。また、2011年3月に起きた原子力災害の影響は大きく、放射性セシウムによる土壌・水質汚染は、現在も解決の道筋が見えていない。放射能汚染の主要因であるセシウムイオンは、イオン交換によって、固定化することが知られている。しかしながら、いかなる形態(局所構造

など)で吸着しているのかについての詳細は明らかとはなっていない。これらに共通する課題はアルカリ金属(特にセシウム)の構造解析法を確立し、イオン交換の挙動についての理解を進める必要があるということである。

元素ごとの化学状態を知ることのできる核磁気共鳴法(NMR)は化学の広い分野で用いられている。近年、固体 NMR 技術にはイノベーションがあり、強磁場 NMR の利用が可能になりつつある。この強磁場 NMR を用いると、観測時間を大幅に短くすることができる(1/100 程度)ので、ガラス材料や土壌中のアルカリ金属の化学状態解析が可能となる。

本研究では、アルカリ金属の構造解析の手法を確立し、実材料中の構造解析も行なった。本報告においては、粘土鉱物におけるセシウムの構造解析を中心に報告を行う。

## 2. 実験

### 2.1 試料

本研究では、粘土試料としてイライトとパイロフィライトを用いた。イライト、パイロフィライトともに、ケイ酸四面体シートとアルミン酸八面体シートの 2:1 型構造の層を基本構造とする。イライトは層間にイオン交換できるサイトがあるのに対して、パイロフィライトは層間にイオン交換できるサイトが無い。

### 2.2 イオン交換試料の調製

粘土、有機物、土壌試料それぞれ 10g に対して 1mol/L の塩化セシウム水溶液を最大用水量の 60% 加え、1 週間風乾した。その後、減少分の超純水を加えて風乾するという操作を 4 回繰り返してイオン交換を行った。イオン交換を行った後、超純水 100 mL 加えて 24 時間攪拌し、遠心分離を行って上澄みを除去した後風乾してイオン交換試料を作製した。

### 2.3 再イオン交換試料の調製

イオン交換試料 1g に対して、塩化カリウム水溶液を 5mL 加えて 1 時間もしくは 24 時間攪拌した後遠心分離を行って上澄みを除去して再イオン交換を行った。再イオン交換を行った後、超純水 100mL 加えて 24 時間攪拌し、遠心分離を行って上澄みを除去した後風乾して再イオン交換試料を作製した。

### 2.4 XRD測定

今回使用した粘土、有機物、土壌試料は天然物質から調製したものであるため、それぞれの試料の同定が必要であると考えた。試料の同定は XRD 測定とシミュレーション結果を比較することで行った。XRD 測定は RIGAKU 社 RINT-2100 を使用し、測定範囲  $10^{\circ}$ ~ $80^{\circ}$ 、サンプリング幅  $0.01^{\circ}$ で行った。XRD パターンのシミュレーションには Mercury というプログラムを用いた [1]。

### 2.5 固体NMR測定

作製したイオン交換試料、再イオン交換試料に対して  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR 測定を行った。 $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR 測定は Bruker 社 Avance III 800MHz を用いた。回転速度は 15kHz とし、解析においてはフーリエ変換を用いて、1M CsCl 水溶液の化学シフトを 0ppm に設定して行った。

### 3. 結果と考察

イライト試料のXRD測定結果とイライトシミュレーション[2], 石英シミュレーション[3]との比較をFig. 1に示した。この結果から,  $2\theta$ が $18^\circ, 20^\circ, 22^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 68^\circ, 72^\circ, 74^\circ$ 付近のピークがイライト由来であり,  $2\theta$ が $23^\circ, 27^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 43^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 68^\circ, 76^\circ, 78^\circ$ 付近のピークが石英由来であると考えた。よって用いたイライト試料は主にイライトと石英を含んでいると考えた。

パイロフィライト試料のXRD測定結果とパイロフィライトシミュレーション[4], 石英シミュレーションとの比較をFig. 2に示した。この結果から,  $2\theta$ が $19^\circ, 29^\circ, 35^\circ, 36^\circ, 38^\circ, 43^\circ, 44^\circ, 48^\circ, 50^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 68^\circ, 74^\circ, 76^\circ$ 付近のピークがパイロフィライト由来であり,  $2\theta$ が $21^\circ, 27^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 43^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 64^\circ, 68^\circ, 74^\circ, 76^\circ, 78^\circ$ 付近のピークが石英由来であると考えた。よって用いたパイロフィライト試料は主にパイロフィライトと石英を含んでいると考えた。

粘土鉱物のイオン交換試料と再イオン交換試料のNMR測定結果をFig. 3, Fig. 4に示した。イライト, パイロフィライトともに塩化セシウムでイオン交換を行うと $-25$  ppm付近にピークが現れた。また, 再イオン交換に用いる塩化カリウムの濃度が高いほど低磁場成分が減少した。セシウムは粘土表面よりも層間に強く吸着されていることから, 現れたピークの低磁場成分が粘土表面に吸着した水和セシウムイオン, 高磁場成分が層間に吸着した水和セシウムイオンであることが示唆された[5]。このことは, より低配位数のものが低磁場側に, より高配位数のものが高磁場側にピークが現れることとも矛盾しない[6, 7]。

### 4. 結論

本研究では, 強磁場固体NMRを用いて粘土, 有機物, 土壤に吸着したセシウムの状態解析を行った。その結果, (1)粘土鉱物のNMR結果の低磁場成分が表面に吸着した水和

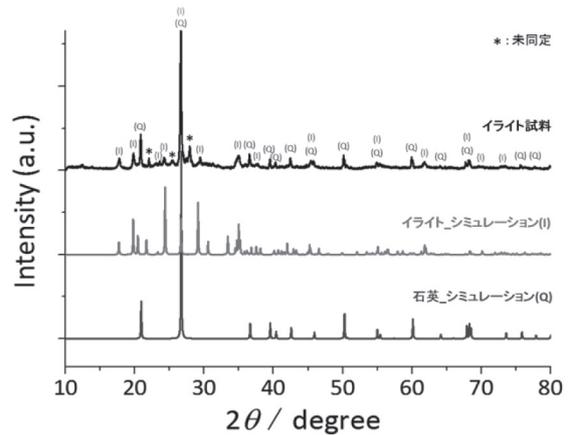


Fig. 1 イライトのXRD測定結果とシミュレーションとの比較

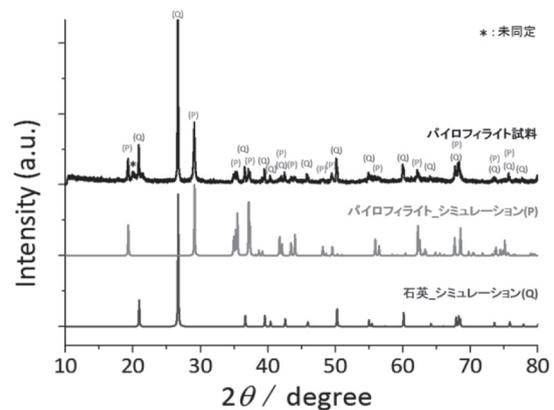


Fig. 2 パイロフィライトのXRD測定結果とシミュレーションとの比較

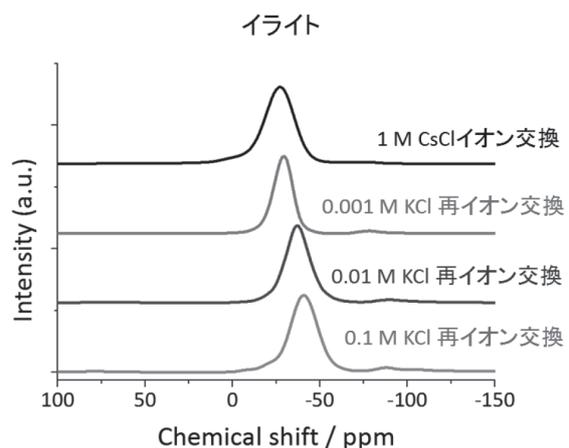


Fig. 3 イライトのイオン交換試料, 再イオン交換試料のNMR結果

セシウムイオン，高磁場成分が層間に吸着した水和セシウムイオンである(2)再イオン交換により，表面に吸着した水和セシウムイオンが脱離する，ということが明らかになった。

## 5. 謝辞

本研究は京都大学化学研究所，共同利用・共同研究拠点の強磁場 NMR を利用して行った。また，日本板硝子材料工学助成会研究助成金，科学研究費補助金(16K07640)により行なったものである。

## 6. 参考文献

- [1] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>
- [2] Drits V. A. et al. *American Mineralogist*, **95**, 348-361 (2010)
- [3] Levien et al. *American Mineralogist*, **65**, 920-930 (1980)
- [4] Wardle R, Brindley G. W. *American Mineralogist*, **57**, 732-750 (1972)
- [5] Tokuda Y, Ueda Y, Norikawa Y, Danjo T, Umehara M, Takaishi T, CEECHE 2018: Environmental and Health Issues in Fast Changing Economies (2018)
- [6] Tokuda Y, Takahashi Y, Masai M, Kaneko S, Ueda Y, Fujimura S, and Yoko T, *J. Asian Ceram. Soc.*, 10.1016/j.jascer.2015.09.002 (2015)
- [7] Minami T, Tokuda Y, Masai H, Ueda Y, Ono Y, Fujimura S, and Yoko T, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2 (2014)

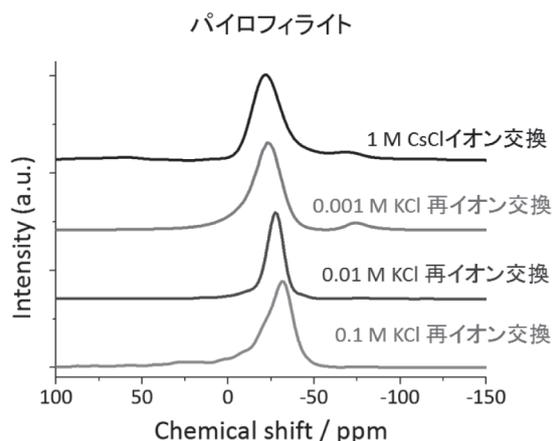


Fig. 4 パイロフィライトのイオン交換試料，再イオン交換試料の NMR 結果