

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750082

研究課題名（和文） 塩酸、硝酸系における104番元素Rfのイオン交換挙動の解明

研究課題名（英文） Ion-exchange behavior of element 104, Rf, in HCl and HNO₃ solutions

研究代表者

笠松 良崇 (KASAMATSU YOSHITAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70435593

研究成果の概要（和文）：周期表上で最下段の第7周期に所属する新しい元素（超重元素）であるラザホージウム（Rf）の化学的挙動として、塩酸及び硝酸系でのイオン交換挙動を調べることを目的として、同族元素であるジルコニウム（Zr）とハフニウム（Hf）を用いたイオン交換実験及び、加速器とガスジェットラインを通して連結して迅速なイオン交換を行える装置の開発を行った。Rfのための実験条件を決定し、装置の性能を実際に加速器を用いたオンライン実験により確認することができ、Rf実験の準備が完了したといえる。

研究成果の概要（英文）：Purpose of the present work is to clarify the ion-exchange properties of element 104, Rf, which lies at the 7th period in the periodic table. In this work, we investigated the ion-exchange behaviors of Zr and Hf, homologues of Rf, in HCl and HNO₃ solutions using TBP, TIOA, and Aliquat 336 resins. From these results, we determined the experimental conditions of Rf experiment and obtained the comparative data with those of Rf to discuss the ion-exchange properties of Rf. In addition, we also developed a rapid ion-exchange apparatus which can be connected with an accelerator through a gas-jet transportation system for nuclear reaction products. Performance of the apparatus was checked by actually conducting an online ion-exchange experiment using an accelerator.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：超重元素、放射線、固液抽出、triisooctylamine

1. 研究開始当初の背景

どこまで原子番号の大きい元素が存在しえるだろうか。ウランよりも原子番号の大きい天然に存在しない元素は全て核反応などによって人工的に合成しなければならないが、その確率は低く、不安定性は大きくなるため、原子番号の大きい元素ほど合成が困難になる。原子番号の大きい新しい元素合成の挑戦は、現在も世界中で継続的に行われている。化学的には、これら新たに存在が確認された“超重元素”が一体どのような化学的性質を

持つのか、周期表がどのように拡張されていくのか、という点に大きな興味があり、まさに化学分野における最先端課題のひとつである。原子番号103番までの元素はアクチノイド系列に類されるが、その後の超アクチノイド元素は、順番通りにd軌道遷移金属元素に属するのか、その際に軽い同族元素からの周期性の逸脱は起こるのか、非常に興味深い。というのも、これら超重元素は、原子核の電荷が大きくなることに起因して、内殻（*S*, *P*_{1/2}）軌道電子との相互作用が大きくなり、

原子核に強く引き付けられ、反対にその遮蔽効果によってその他の外殻電子が外側に膨張するといった現象（相対論効果）が起こるため、超重元素が化学的に特異な性質を示す可能性が指摘されているからである。具体的には、超重元素の気体中、溶液中等での化学的性質を調べ、同族元素の挙動と比較することにより、その化学的性質、周期表上の族性を分析することが必要である。

超重元素は加速器を用いた核反応によってしか合成することができず、この生成率が極めて低く、寿命が短い（1分以下）。そのため、時折生成されるたった1個の短寿命元素を研究対象としなければならず、1度に1原子しか取り扱うことができない。それゆえ、化学実験によって周期表における超重元素の族性や詳細な化学的性質を調べる際には非常に厳しい実験的制約があり、化学実験を行うこと自体が非常に困難である。超重元素分析に特化した新しい化学分析手法の開発が不可欠となる。そのため、これまでに多くの超重元素化学実験とその結果が報告されているが、いずれも「単に、ある決められた一定の条件下での超重元素の化学挙動を観測し、同族元素等の挙動と比較した」という段階の実験が主であり、その元素固有の化学的性質を詳細に調べたとは言い難い。このような点で、これまでの研究は非常に挑戦的で開拓的なものではあったが、超重元素の化学的性質の解明にはまだ遠く、今後はこれまでの経験と知識を生かし、新しい手法で超重元素の化学的性質を詳細に調べる研究を進めて行かなければならない。

2. 研究の目的

これまでの超重元素の化学研究では、非常に迅速な実験装置を用いて、ただ限られた時間内に観測できた化学挙動を同族元素の挙動と比較し、化学挙動の類似性を議論してきた。本研究では、化学平衡が平衡到達する様子を実際に観測し、平衡到達下の化学係数等からの平衡定数の導出と化学反応の速さの観測を目指す。超重元素の正確な平衡定数の決定が実現すれば、その同族元素との比較から確実な超重元素の化学的性質の解明と相対論効果の議論、周期表上での族性の分析等が可能となる。

これまでの研究では、イオン交換平衡においても溶媒抽出平衡においても、化学操作の迅速性に注力し、ただ一定時間化学反応させた後の観測結果を同族元素の結果と比較し、その差異から化学的性質を議論してきた。超重元素の化学反応が平衡到達する様子を観測した例はない。つまり、これらの研究では、「性質が未知な超重元素も同族元素も十分な平衡状態に到達しているか、もしくは反応速度が同じであり、同じ程度平衡到達してい

る」という仮定の下で超重元素の化学的性質を比較議論しており、妥当性が乏しい面があった。半減期が68秒と比較的長い104番元素のRfに対しても、フッ化物錯形成を調べたイオン交換実験においてのみ同族元素に対しては平衡到達した条件下でRfの実験を行うことに成功しているが、Rfの平衡到達は確認しておらず、その他の錯形成に関しては同族元素に対してさえも平衡到達した条件下でRfの実験を行うことができていない。本研究手法では、ミキシングの時間（平衡時間）を変更でき、分配係数などの時間依存性を観測できるイオン交換装置を開発することによって、超重元素自身の化学反応が平衡到達していく様子を初めて観測でき、平衡に到達した状態下での係数から化学定数を導出し、同族元素等と比較することができる。さらに、平衡到達時間の温度依存性を調べることによって、反応速度についても議論することが期待できる。超重元素に関しては、いまだに化学量を明確に決定した例が少なく、これらの成果が得られれば、非常に画期的なものとなる。また、抽出剤をテフロン等のビーズに吸着させ、カラムを用いた逆相抽出実験を行うことにより、超重元素の溶媒抽出挙動を観測することもできる。そのため、本装置が完成すれば、多くの化学反応系での実験を実現することができ、超重元素の様々なそして本質的な化学的性質を詳細に調べることができる。これは、他の追随を許さない独創的な成果となる。

本研究では、超重元素用の新規な実験手法ならびに実験装置の開発が主となるため、最初の実験対象元素としては最も研究しやすい元素を選定する必要がある。それゆえ、本申請研究の期間内では、超重元素の中で最も原子番号が小さく、それゆえ、生成率が大きく、寿命も長いRfを研究対象とする。現在の加速器の性能と ^{261}Rf の68秒という半減期を考慮すると、平衡反応の早い化学反応系であれば十分に平衡到達の様子を観測できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 基礎化学実験

Rfは周期表上では4族元素のd軌道遷移金属元素に相当する。それゆえ、第一の実験としては、比較対象となる同族元素のZr、Hf、そして擬同族元素とされているThを用いて基礎実験を行う。それぞれの放射性元素を大阪大学核物理研究センターのAVFサイクロトロン加速器を用いて製造、入手し（ThはUから分離する）、それらを用いて塩酸、硝酸系でのイオン交換実験を行い、化学挙動を調べる。樹脂としては、TIOAやAliquat 336、TBPの抽出剤を不活性樹脂に吸着させたものを用いる。放射線計測を利用して、水相と固相の

濃度比から各元素の分配係数を決定し、その溶液濃度や平衡時間依存性を調べて行く。その結果を基に、平衡反応の迅速性や同族元素間の挙動の差異などから Rf に適した実験系を検討する。Zr や Hf、Th は塩酸濃度が濃くなるにつれて塩化物イオンの配位数が増え、中性や陰イオン錯体も形成する。また、硝酸中では Zr と Hf は陰イオン錯体までは形成できないが、Th は陰イオン錯体を形成する。Rf はどうなるのか、その陰イオン交換挙動が非常に興味深い実験系である。

(2) 迅速反復イオン交換装置の開発

超重元素は、加速器を用いた核反応で非常に低生成率でしか製造できず、また、寿命が短いため、加速器オンラインのガスジェット実験システムを用いて核反応生成物をガスジェット気流に乗せて化学室まで迅速に搬送して化学実験を行っている。さらに、超重元素の放射線 (α 線) は数時間に 1 個という割合でしか観測できないため、迅速な化学操作を何千回も何日間にもわたって反復する装置が必要となる。これまでに簡易的な研究は多くなされておられ、その後、より詳細な化学実験のできる装置開発が望まれ、世界中で激しい競争下にあるが、いまだに達成されていない。本研究では、ガスジェットシステムと接続できる新規な振とう時間可変型のイオン交換装置を開発し、世界に先んじた超重元素化学研究を展開する。

ガスジェットで搬送された生成物を溶液化部のダイフロンスライダ上にて一定時間捕集し、それを横にずらし、ポンプから送る溶液によって溶液化する。溶液化された生成物をイオン交換部のダイフロン製の反応容器に送液し、樹脂と混ぜ合わせ、一定時間よく振とうし化学反応を進ませる。振とう時の温度もここで制御する。その後溶液を装置から追い出して、蒸発乾固させ、 α 線測定を行う。蒸発乾固と α 線測定の自動装置はすでに開発が完了している。反応容器は複数個設置し、使用し終わった反応容器内は異なる溶液で洗浄し、再調整を行い、何度も繰り返し使用する。振とう方法と反応容器形状を工夫することにより、より迅速に平衡到達できるようにイオン交換部をテストし、開発する。研究代表者はこれまでに超重元素の自動蒸発乾固・測定装置をソフトを含めて開発した経験があり、一部を自作することで安価にこのような装置を開発する技術を持っている。

(3) 加速器オンライン実験

(1) で決定した実験条件下で (2) で開発した装置を用いて、実際に加速器を用いてオンライン実験を行うことによって、その性能を確認すると同時に問題点を見つけ、さらに改良することによって装置を完成させる。短寿命

で放射性の Zr、Hf の核種を加速器で核反応によって合成し、合成しながら実際に超重元素の実験を行うのと同じ様に KCl エアロゾルを含んだ He ガスジェットにて化学室に迅速搬送する。このガスジェットラインを開発した装置に接続し、連続した加速器オンライン実験を行う。ここで、(1) で得た結果を再現できるように、装置を改良し、また、イオン交換の実験条件を決定していく。

最後に、全ての決定された条件下で Rf の化学実験を行う。 ^{261}Rf は ^{248}Cm ターゲットに ^{18}O ビームを照射して製造する。この核反応実験を実現できる機関は世界的にも希少であるが、恵まれていることに日本では、日本原子力研究開発機構と理化学研究所ですでに多くの実験実績があり、研究代表者もこれまでにそらの研究に共同実験者として参加してきている。本研究は、理化学研究所で加速器実験を行うことを予定しており、1 つの実験系で約 3 日の実験で十分なデータを得ることができると見積っている。

4. 研究成果

(1) 基礎化学実験

Zr と Hf、条件によっては Th の放射性同位元素を用いて固液抽出実験を行い、塩酸に対しては、TBP、TIOA、Aliquat 336 の樹脂及び陰イオン交換樹脂を用いて、硝酸に対しては Aliquat 336 樹脂を用いて分配係数を決定した。第一に分配係数の振とう時間依存性を調べ、平衡到達に要する時間の溶液や樹脂の濃度依存性を調べた結果、塩酸と TIOA 及び Aliquat 336 の抽出系が広い濃度範囲において 10 秒以下と迅速に平衡到達することが分かった。これは Rf の実験条件としても適していると判断できる。そこで、これらの化学反応系にしぼって、分配係数の塩酸濃度依存性と樹脂濃度依存性を詳細に調べた。これらの結果を過去の陰イオン交換や溶媒抽出の結果と比較することで、これらの実験から Zr と Hf の塩化物錯形成の様子を調べ、その化学種の情報を得ることができると分かった。

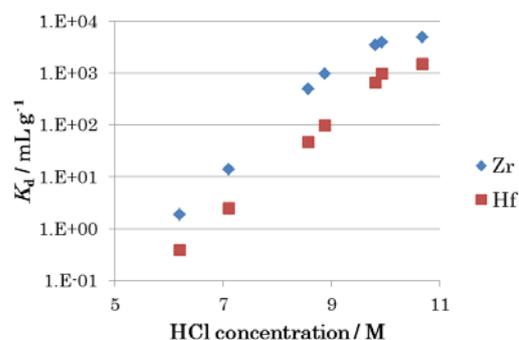


図 1. 分配係数の塩酸濃度依存性

結果の一例として、TIOA と塩酸との反応系における分配係数の塩酸濃度依存性を図 1 に示す。塩酸濃度が高くなるにつれて分配係数が高くなっており、水相中で陰イオンの塩化物錯体が形成されていることが分かる。

(2) 迅速反復イオン交換装置の開発
 制作した装置の概略図を図 2 に示す。He/KCl のガスジェットラインの接続部分を持つのが図上部に描かれている溶液化装置である。これは既存の超重元素化学実験で用いられてきた装置の構造を採用して作成した。その性能は実際の加速器を用いたオンライン実験で確かめ、70%前後の効率がある程度安定して得られることを確認した。さらに、その下流のイオン交換部分を一体の装置として新たに作成した。二方の切り替えバルブと三方のスライダー式の切り替えを酸が通過することや検出器へのノイズ対策を考慮して圧縮空気のスライダーやダイフロンを加工して用いて作成した。さらに、反応容器はダイフロン加工で、テフロンのフィルターをはめ込む構造として、溶液は漏れないが、空気で圧力をかけると樹脂を残し、溶液だけが下流に流れるように作成した。反応容器にかける空気の圧力は調節できるようにした。

イオン交換の手順としては、溶液化した放射能を含む溶液を反応容器へ送り、圧力を解放してから振とう器によって振とうする。その後、空圧によって溶液だけを下流に流しだし、測定に供する。樹脂に吸着した錯体は、樹脂から除くことのできる溶液を流すことによって下流に流しだして、測定する。その後、同じイオン交換を繰り返すために、再び樹脂に溶液化に用いる溶液を流して樹脂調整する。これら一連の手順をコンピューターで制御し、自動で行えるように LabVIEW の compactDAQ 及び 24V DC 印加やリレーの回路を用いてソフトウェアを含めて開発した。

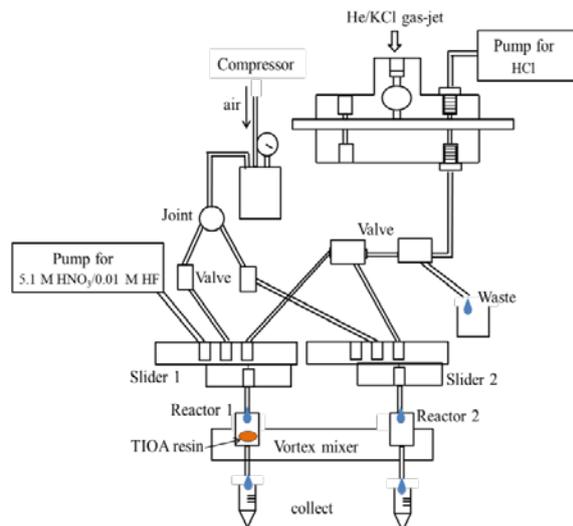


図 2. 迅速イオン交換装置の概略図

特に反応容器は、大きさや内部の形状など様々に条件を変えて作成し、液漏れ等しない条件で(1)で得られた実験結果を再現するように改良を繰り返して、作成した。

(3) 加速器オンライン実験

(2)で作成した装置を Rf 実験で用いる前に、実際に加速器を用いたオンライン実験によって Zr と Hf の放射性核種を用いてその動作の安定性と性能を確かめるための実験を行った。装置を理化学研究所に持ち込み、AVF サイクロトロンを用いて Rf の実験を行うのと同じガスジェットシステムを用いてオンライン実験を行った。反応系は、(1)で良い結果の得られた塩酸と TIOA 樹脂の系を選択した。特に(1)の実験では、手作業で実験を行っているため、振とう時間を 10 秒としてもその後の遠心分離や 2 相の分離作業にどうしても時間が必要であるため、2 相の実際の接触時間は数分となってしまう。しかし、装置を用いると迅速に振とうと相分離を行うため、接触時間として 10 秒の実験を行うことができ、7 M 以上の塩酸濃度範囲において 10 秒の振とうで平衡に到達していることを確認することができた。(7M より薄い塩酸中では、抽出がされないため、平衡到達自体を議論できない。) 振とう時間 10 秒では、実際にガスジェット捕集の終了から測定までに約 35 秒でイオン交換作業が完了しており、蒸発乾固の時間を見込んでも 1 分で全ての作業が完了することがわかった。Rf の半減期を考慮しても十分に迅速であり、さらに振とう時間を 5 分程度まで長くして分配係数の時間依存性を観測できると期待できる。

実際に Rf の実験を行うまでには至っていないが、Rf の実験を行うための準備は整ったといえる。現在、これらの成果と実験データを紹介し、理化学研究所の加速器利用の申請を行うことを予定している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Y. Kasamatsu, Y. Kikutani, A. Kino, Y. Komori, T. Yokokita, T. Yoshimura, N. Takahashi, and A. Shinohara, Solvent extraction of Zr and Hf from hydrochloric acid using tributylphosphate for the extraction of element 104, rutherfordium., *Radiochim. Acta* (2013) in press. 査読有

② A. Kino, Y. Kasamatsu, K. Toyomura, Y. Komori, T. Yokokita, K. Nakamura, H. Haba, J. Kanaya, M. Huang, Y. Kudou, T. Yoshimura, N. Takahashi, and A. Shinohara,

Development of an automatic and rapid solid-liquid extraction apparatus for on-line extraction of Rf., RIKEN Accelerator Progress Report 2012, (2013) in press. 査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

① Y. Kasamatsu, Development of a batch-type solid-liquid extraction apparatus for repetitive extraction experiment of element 104, Rf., 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 2013. 9. 22-27, Kanazawa.

② 木野愛子、Rf のオンライン抽出実験に向けたバッチ型固液抽出装置の開発、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22-25 日、滋賀。

③ Y. Kasamatsu, Extraction of Zr and Hf using TBP and TIOA for the chemistry of element 104 Rf., 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 2012. 9. 16-21, Como, Italy.

④ T. Yokokita, Extraction behavior of Mo(VI), Mo(V), W(VI), and W(V) from HCl solutions by Aliquat 336., 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 2012. 9. 16-21, Como, Italy.

⑤ 笠松良崇、104 番元素 Rf の水酸化物沈殿作成に向けた基礎研究、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、神奈川。

⑥ 菊谷有希、104 番元素 Rf の溶媒抽出に向けた同族元素 Zr, Hf のマイクロデバイスでの溶媒抽出、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、神奈川。

⑦ 木野愛子、Rf オンラインバッチ抽出実験に向けた TIOA/HCl 系での Zr、Hf の樹脂を用いた抽出実験、第 55 回放射化学討論会、2011 年 9 月 20 日、長野。

⑧ A. Kino, Solvent extraction of Zr and Hf as homologues of Rf into triisooctylamine and tributylphosphate from HCl., 4th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, 2011. 9. 8, Sochi, Russia.

⑨ Y. Kasamatsu, Application of the rapid preparation method of hydroxide

coprecipitate with Sm to superheavy element chemistry -Model experiment for Rf chemistry-. , 4th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, 2011. 9. 8, Sochi, Russia.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠松 良崇 (KASAMATSU YOSHITAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70435593