

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655050

研究課題名(和文) 超重元素 Rf の水酸化物沈殿生成

研究課題名(英文) Coprecipitation behavior of element 104, Rf, with Sm hydroxide

研究代表者

篠原 厚 (Shinohara, Atsushi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60183050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 円

研究成果の概要(和文)：超重元素の新規化学実験手法として、迅速な水酸化サマリウム共沈試料の作成とその高分解能線測定的手法開発を行った。また、104番元素Rfの共沈の実験を目指して、同じ4族元素のZr、Hfおよび擬4族元素のThについての基礎研究、および迅速な加速器オンライン実験のための半自動沈殿作成装置の開発を行った。その後、Zr、Hfに対して加速器オンライン共沈実験を行い、Rf実験の条件を決定した。そして、実際に理化学研究所の加速器を用いて $^{261}\text{Rf}$ を合成し、アンモニア水中及び水酸化ナトリウム水溶液中でのサマリウム共沈挙動を調べることができ、超重元素に対して初めて沈殿に関する化学挙動を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：To establish a new chemical experiment for superheavy elements, we have developed a method to rapidly prepare a coprecipitated sample with Sm hydroxide which has good energy resolution in alpha spectrometry. For coprecipitation study of element 104, Rf, we studied coprecipitation behaviors of group 4 elements, Zr, Hf, and Th and also developed an apparatus for rapid preparation of the precipitated samples. Using the developed apparatus, we performed on-line coprecipitation experiments of  $^{85}\text{Zr}$  and  $^{169}\text{Hf}$  and determined the experimental conditions for Rf. Then, we actually produced  $^{261}\text{Rf}$  in the  $^{248}\text{Cm}(180, 5n)^{261}\text{Rf}$  reaction with an AVF cyclotron at RIKEN and investigated its coprecipitation behavior in aqueous  $\text{NH}_3$  and  $\text{NaOH}$  solutions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ラザホージウム サマリウム共沈 超重元素 加速器

### 1. 研究開始当初の背景

原子番号の大きな新しい元素の合成は、日本でも理化学研究所において113番元素の合成が報告され、注目を集めている。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については、実験例も少なく化学的性質がよく分かっていない。特にこれら超重元素は、原子核の電荷が大きくなることに起因して、内側の軌道電子との相互作用が大きくなり、S、P $1/2$ の軌道電子が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外側の電子が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おり、新しい無機化学領域創造の可能性を有している。

重元素は寿命が短いだけでなく、生成率が低いため数分～数時間に1個生成してもすぐに壊変して別の元素になり、一度に1原子を対象とせざるをえないため、化学実験が極めて困難である。また、1原子を検出できる技法が線測定に限られ、試料調整が難しく、時間がかかることがさらに実験を困難にしている。これまでの化学研究は、1原子であっても迅速に多数回の交換反応を経ると予測されるクロマトグラフ研究に主に限られてきたが、数十秒の操作では平衡到達が懸念されるが、実際に平衡到達を確認した例がないなど、問題点も残されている。また、実験系が限られているため、対象となる化学反応系も非常に限られたものしか研究されていない。

### 2. 研究の目的

申請者らは、高いエネルギー分解能で線測定のできる沈殿線源を迅速に作成する手法をこれまでに確立した[H. Kikunaga, Y. Kasamatsu et al., Appl. Radiat. Isot. 67, 539 (2009).]。これは、沈殿状態では高分解の

線測定は不可能という常識を覆す、独創的で卓越した技術である。この手法を超重元素研究に適用し、さらに迅速化することによって、独創的な研究を実現することができる。これまでにない実験手法で超アクチノイド元素の新しい化学的性質を調べることができる。104番元素Rf(ラザホージウム)の水酸化物沈殿を生成し、確認しただけで世界初の超重元素の沈殿作成となる。その上、液性を様々な濃度のアンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液に変化させて沈殿の収率の変化を測定することによって詳細にRfの水酸化物錯形成及びアンミン錯体形成の強さを調べることができる。

水酸化物沈殿としてはAlやZn, Fe, Cu, Agなどの興味深い挙動が有名である。いずれも薄いアンモニア水中では、水酸化物沈殿を形

成するが、ZnやCu, Agは濃いアンモニア水中では水酸化物イオンが取れてアンモニウムイオンが配位し、アンモニウム錯体(陽イオン錯体)を形成して溶液中に溶解する。また、AlやZnはある程度以上濃い水酸化ナトリウム水溶液中で水酸化物イオンが金属の価数以上に多く配位して陰イオン錯体となって溶解する。Rfの同族元素である4族元素ZrとHfの水酸化物沈殿はアンモニア水を用いると容易に作成することができる。擬同族元素のThも同様である。よってRfの水酸化物沈殿を作成することも容易であるように予測されるが、Rfの寿命が短い(半減期:68秒)上に沈殿状態では線測定がこれまで困難であったため、そのような試みは実現できなかった。本研究では、申請者らの開発した、高いエネルギー分解能で線測定のできる沈殿線源を迅速に作成する手法を利用し、Rfの水酸化物沈殿を生成を目指す。本手法では、約20 $\mu$ gのSmを使用し、これと共沈させることによって単独では沈殿を形成できない程数の少ない原子がその化学的性質通りの収率で沈殿することを様々な元素に対して確認してきた。また、試料調整は早ければ2分程度で完成することから、自動装置を開発することによるさらなる迅速化も期待できる。これらの超重元素に特化した手法の改善と装置の開発により、Rfの水酸化物沈殿の観測が可能になると期待される。これは新しく発見、合成された元素が同族元素と同じ様な沈殿を形成するのか、という単純であるが科学的に重要な課題にこたえるものである。さらに、塩基性溶液を様々な濃度のアンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液に変化させて沈殿の収率の変化を測定し、それを同族元素と比較することによって詳細にRfの水酸化物錯形成とアンミン錯体形成の強さを調べることができる。これは非常に簡潔な化学実験であるが、それゆえに明確にRfの化学的性質を明らかにすることができる。

本研究の特色として、化学操作がそのまま線源作成操作であるため、化学処理とともに線測定線源ができているという迅速性を重視する研究においては画期的な手法である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 基礎化学実験

第一に4族元素であるZrとHfの水酸化物沈殿の挙動を通常の化学的手法によって詳細に調べる。続いて、これら元素の放射性トレーサを製造し、これを用いて水酸化物沈殿としてSmと共沈させ、線測定によってその収率を測定する。大阪大学核物理研究センターのサイクロトロン加速器を用いて $^{88}\text{Zr}$ (半減期83.4日)と $^{175}\text{Hf}$ (70.0日)を製造し、実験に使用する。また、 $^{228}\text{Th}$ トレーサを利用した実験も行う。1原子でしか扱うことのできないRfやトレーサ量( $10^{6-15}$ 個)のZr, Hf, Thトレーサは、原子数が少なすぎてそ

れ自身だけで単独で沈澱を生成することができないため、20-100 µg の Sm と共沈させて水酸化物沈澱を生成する。それぞれの酸溶液に加える塩基性溶液をアンモニア水や 0.1-12 M 程度の水酸化ナトリウム水溶液などに变化させることによって液性を変え、沈殿の収率の変化を観測する。この結果から 4 族元素の水酸化物錯形成やアンミン錯体の形成を議論する。

#### (2) 迅速沈殿作成装置の開発

実際の超重元素化学実験は、加速器を用いた核反応で生成した短寿命の核種を対象とするため、核合成を行いながら合成された生成核をガスジェット気流を利用して迅速に化学室に搬送し、化学処理を施す(加速器オンライン化学実験)。ガスジェットは常時連続して流され、一定時間捕集した生成物を用いて迅速な化学実験を行い、それを何度も同条件下で繰り返す。このような加速器実験には、ガスジェット搬送に連結できる自動迅速化学装置の開発が必要となる。沈殿試料作成装置開発の第一段階として、動作は半手動の装置を設計、開発する。Rf の加速器実験と同じ条件で Zr, Hf を用いた実験を行い、(1)の実験結果を再現するように実験装置を開発しなければならない。そのため、加速器で短寿命の  $^{85}\text{Zr}$  (7.9 分)、 $^{169}\text{Hf}$  (16.0 時間) を生成し、実際にガスジェットで搬送したものをを用いてテスト実験を繰り返し、迅速に沈殿線源を作成する装置の吸引ろ過部分を開発する。材質やろ過棒の形状や必要な液量、濾過時間等の装置形状と実験条件を最適化する。

自動沈殿線源作成装置を開発する。Rf (半減期 68 秒) の実験ではガスジェットを 120 秒間程度吹き付けて捕獲した生成物を用いて沈殿線源を作成し、線測定を行う、という作業を何度も繰り返す。それゆえ、迅速に沈殿線源を作成し、それを繰り返すことが容易にできるように(2)で作成した装置を自動 PC 制御できるように改良する。そして、全ての制御を指定した時間間隔で自動制御できるように LabVIEW で回路系とソフトを構築する。

#### (3) 加速器オンライン実験

開発した装置は Rf の実験の前に、実際に長寿命の放射性の放射能を用いて線測定のテスト実験を行い、分解能などを確認しておく。そして、加速器を用いた Zr, Hf 実験にて動作テストを行い完成させる。線測定装置やその自動制御に伴う回路系は理化学研究所にすでに開発したものがあるので、それを用いる。

理化学研究所にてビームタイムを獲得し、 $^{248}\text{Cm}$  ターゲットを用いて  $^{248}\text{Cm}(18\text{O}, 5n)^{261}\text{Rf}$  反応により、 $^{261}\text{Rf}$  を生成し、迅速沈殿線源作成装置によって線源を作成して線測定を行う。理化学研究所では、 $^{261}\text{Rf}$  を 1 分間に約 2 個の割合で生成することができる

ので、1 条件に対して 6 時間程度の照射実験を行っていく。1 日間のビームタイムを年に 3 度ほど行えば、十分に議論できるデータを取得できると考えられる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 基礎化学実験

Rf の同族元素である、Zr, Hf 及び擬同族元素の Th の放射性元素をキャリアフリーの状態 で生成し、Sm 水酸化物沈殿との共沈挙動を様々な溶液濃度条件下で調べた。結果を図 1 に示す。アンモニア水を使用した実験ではアンモニア水の濃度に依存せず全ての元素は 100% の収率で共沈した。これは塩基性溶液中では水酸化物沈殿を生成するというこれらの元素独自の化学的性質を定性的にはあるが示している結果であった。一方で、使用する塩基性溶液を水酸化ナトリウム水溶液に変更すると、その濃度が高くなるにしたがって、Zr と Hf の収率が低下した。これは水酸化物イオンの濃度の上昇と共に陰イオン錯体を生成したと考えられる。この時、収率が常に Hf の方が低かったことと Th の収率は高いままで低下しなかったことは、これらの元素の水酸化物沈殿の溶解度の大きさ、順序を考慮すると矛盾しない結果であった。この結果は、4 族元素の共沈挙動が本実験条件下では、定性的にはあるが、沈殿と同様の性質を示すという、未知の超重元素の化学的性質を調べる上では重要な結果である。また、Rf 実験に向けて、溶液量の軽減のテスト実験や、収率と器具への物理吸着率の時間依存性なども調べ、迅速実験のための実験条件を決定していった。

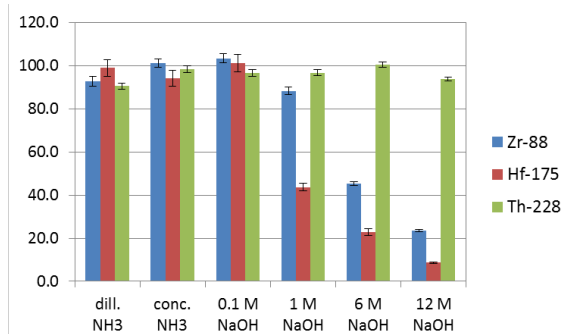


図 1. Zr, Hf, Th の Sm 共沈の収率

これらの実験と並行して、より基礎的な共沈実験として、様々な元素の放射性核種をキャリアフリーの状態を含むマルチトレーサーを用いた実験も行った。この結果から、周期表上の様々な元素の Sm 水酸化物沈殿との共沈挙動を調べた。通常の水酸化物沈殿挙動が興味深いことで知られる Zn に関しては、似た実験条件下での沈殿挙動も調べ、その挙動を比較することでより幅広い元素への適用性を考察することができた。

##### (2) 迅速沈殿作成装置の開発

吸引ろ過を PC 制御で迅速に行えるようにろ過装置を開発した(図 2)。電気ノイズを出さ



ないように圧縮空気稼働のライダーと錆を防ぐためにステンレスの部材を使用した。接液部はダイフロンを加工して作成した。ろ過棒はイオンの物理吸着を防ぐためにテフロン製とし、1回の使用ごとに取り換えるために50本以上作成した。このろ過棒の大きさ等も(1)の基礎実験の結果を受けて決定し、沈殿の大きさが8となるようにした。圧縮空気の切り替えは24V直流電圧のon/offで制御し、それはPCとLabVIEWの回路とソフトを用いて制御した。吸引のon/offは通液部がダイフロン製のバルブで24V直流電圧制御の物を使用し、同じように制御することとした。吸引過後の沈殿試料は、理化学研究所の自動乾燥(乾固) - 線測定装置を用いて測定まで迅速に行う。そのために測定装置に送る測定開始シグナルもLabVIEWの回路を用いて生成した。全ての操作の順番や時間間隔を自由に設定できるソフトを作成した。実際の装置(一部ではあるが)の写真を図3に示す。

基礎実験や装置開発を含めた成果を学術論文にまとめて投稿し、現在修正中である。また、ガスジェット搬送された生成物を最初に酸溶液で溶液化する装置については、過去のイオン交換装置の一部を改良することで作成しており、これはまた別の論文の一部として投稿中である。

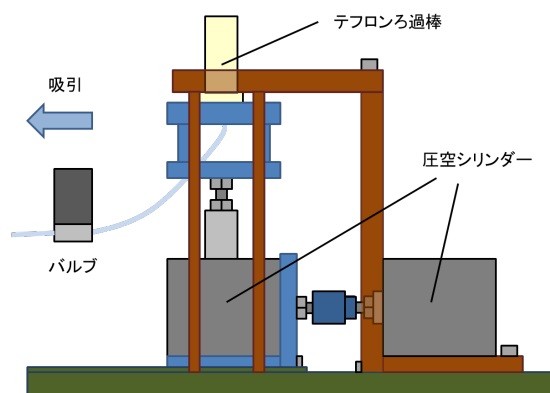


図2. 半自動沈殿作成装置概念図



図3. 沈殿作成装置と線測定装置の写真

### (3) 加速器オンライン実験

開発した装置を用いて、実際に加速器を用いたオンライン共沈実験を行い、その性能のテ

ストと基礎実験の結果を再現することの確認を行った。大阪大学核物理研究センター及び理化学研究所のサイクロトロンを用いて核反応によりZrとHfの放射性核種を生成し、KClエアロゾル(640)を含んだHeガスのガスジェット(2.5 L/min)を利用して化学室に迅速搬送した物を溶液化装置に接続してオンライン実験を行った。吸引過後、Ge検出器を用いた線測定により共沈試料中の金属イオンの量を求めた。また、溶液化した溶液を乾固した試料も測定し、標準試料として各金属イオンの量を求め、その比から共沈収率を求めた。これらの結果を基に装置を改良し、 $^{261}\text{Rf}$ の実験を行えるように装置を開発し、オンライン実験の条件を決定し、基礎実験と同様の収率が得られることを確認することができた。

標準試料を線測定するためのTa皿上での溶液試料のできるだけ迅速な蒸発乾固や沈殿試料の100 Heガスによる乾燥などの手順の確立と時間条件の決定を行ってから、実際に $^{261}\text{Rf}$ の実験を行った。理化学研究所にて $^{261}\text{Rf}$ を実際に合成し、最初はその生成の確認を行い、想定通りの量が生成されていることを確認した。その後、実際に共沈実験を行った。実験は1日のビームタイムを3回に分けて行い、1回目の実験では、ZrとHfの実験の後に7時間だけ $^{261}\text{Rf}$ の実験を行い、希アンモニア水を用いた条件の共沈収率を得ることができた。これは世界で初めて超アクチノイド元素の沈殿に関する化学挙動を観測した例である。2回目の実験では、全ての時間を $^{261}\text{Rf}$ に費やし、濃いアンモニア水と1Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いた際の収率を得た。3回目の実験では、6M水酸化ナトリウムを用いた際の共沈収率を得ることができた。

具体的な数値などは後に論文にて公表するが、結果として同族元素のZrやHfとは異なり、擬同族元素であるThに近い挙動が観測された。これまでに得られているRfに関する化学的性質や同族元素とのイオン半径の違いなどからこの結果を考察している。

### 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)

Y. Kasamatsu, K. Toyomura, T. Yokokita, Y. Komori, Y. Shigekawa, H. Haba, J. Kanaya, M. Huang, M. Murakami, K. Morita, H. Kikunaga, and A. Shinohara, Online coprecipitation experiment of  $^{85}\text{Zr}$  and  $^{169}\text{Hf}$  with Sm hydroxide for chemical study of Rf, RIKEN Accelerator Progress Report 2013, 査読なし, 47, 2013, in press.

Y. Kasamatsu, K. Toyomura, T. Yokokita,

H. Haba, J. Kanaya, Y. Kudou, and A. Shinohara, Coprecipitation experiment of various elements with Sm hydroxide using multitracer, RIKEN Accelerator Progress Report 2013, 査読なし, 47, 2013, in press.

研究者番号 : 60183050

(2)研究分担者

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

[学会発表](計 7件)

笠松良崇、マルチトレーサーを用いた様々な元素の水酸化サマリウム共沈実験、日本化学会 第 94 春季年会、2014 年 3 月 27-30 日、名古屋、愛知。

豊村恵悟、104 番元素 Rf の希アンモニア水中でのサマリウム共沈挙動、日本化学会 第 94 春季年会、2014 年 3 月 27-30 日、名古屋、愛知。

Y. Kasamatsu, Coprecipitation behaviors of various elements with Sm hydroxide using multitracer -For the application of precipitation method to superheavy element chemistry-, 8th Workshop on the Chemistry of the Heaviest elements, 19-21, Sep. 2013, Takayama, Gifu.

K. Toyomura, Hydroxide coprecipitation of Zr, Hf, and Th with Sm for chemical study of Rf, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 22-27, Sep. 2013, Ishikawa, Japan.

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, 22-27, Sep. 2013, Ishikawa, Japan.

Y. Komori, Development of a liquid scintillation detection system for aqueous chemistry of seaborgium, 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 16-21, Sep. 2012, Como, Italy.

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠原 厚 (SHINOHARA, Atsushi)  
大阪大学・大学院理学研究科・教授