

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790085

研究課題名(和文) 113番元素の特異的な化学反応特性の解明にむけた自動連続電解抽出装置の開発

研究課題名(英文) Development of an automated electrolytic apparatus for studying chemical properties element 113

研究代表者

豊嶋 厚史 (TOYOSHIMA, Atsushi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40414578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超重元素のひとつである113番元素(E113)の酸化還元電位やその5価イオンの錯形成反応を明らかにするために、フローインジェクション分析法に基づくオンライン連続溶媒抽出装置ならびにオンライン液体シンチレーション測定装置を新たに開発した。既存の連続溶解装置と開発した溶媒抽出装置を連結し、短寿命モリブデン核種のオンライン抽出実験に成功した。また、フロー電解装置を用いたMnの酸化実験を行い、トレーサー量では特異的に電極に吸着する事を新たに見出した。これを利用して酸化電位を決定できる可能性が考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, an on-line solvent extraction apparatus and a liquid scintillation counting system based on flow injection analysis was newly developed to study chemical properties such as redox potentials and complex formation of superheavy element, element 113 (E113). Combining the developed solvent extraction apparatus with an on-line dissolution unit which had been already developed, extraction experiments of a short-lived molybdenum isotope was successfully carried out. Oxidation experiments of manganese were also performed using a flow electrolytic apparatus. Results showed that a tracer amount of manganese is specifically adsorbed on the electrode, which would be possibly used to determine the oxidation potential of E113.

研究分野：核・放射化学

キーワード：超重元素 溶媒抽出 電解反応 溶液化学

1. 研究開始当初の背景

近年、超重元素の発見にしのぎが削られており、元素の周期表はどんどん拡張されている。これまで 118 番元素までの発見が報告されているが、最近、理化学研究所が 113 番元素の命名権を認められたのは記憶に新しい。これらの超重元素は天然には存在せず、重イオン核反応によってのみ合成される。しかし、わずか 1 個の原子を生成するのに数分～数日を要し、生成した原子核の寿命も数秒～数ミリ秒ときわめて短い。そのため、これらの大部分はまだまともに化学の対象にさえなっておらず、その性質は未知のままである。しかしながら、これらの元素の性質を調べる事は化学において興味ある挑戦であり、ビーム科学における重要な課題である。

数秒間しか存在しない超重元素のシングルアトムを用いて酸化還元電位を決定する電気化学的手法は、研究代表者らが独自のアイデアによって世界に先駆けて開発している。シングルアトムに対しては、通常の電解電流測定ができず、電流測定では酸化還元反応を検出できない。そこで研究代表者らは、シングルアトムの酸化還元反応を検出するために、電極表面で酸化反応を起こすと同時に、酸化されていないイオンと酸化されたイオンを電極上でイオン交換分離して、その酸化還元電位を測定する実験法を開発した。このアイデアによって、世界で初めて電気化学的手法によりシングルアトムレベルでノーベリウム (No) を酸化する事に成功した。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、電気化学的手法を用いて 113 番元素 (Element 113: E113) を酸化し、 $[113]^{5+}$ イオンの性質を明らかにする事である。E113 は 13 族元素であり、同族のタリウム (Tl) やインジウム (In) などと同様に s^2p という価電子配置を持つ。従って、Tl と同様に水溶液中で 1 価イオンとして存在し、さらに 3 価に酸化される。しかし、興味深い事に E113 はさらに 5 価へも酸化され得ると予測されている。これは、本来はコア電子軌道である $6d_{5/2}$ 軌道が超重元素に特有の相対論効果によって不安定化されているため、 $7s^27p$ 電子に加えて $6d$ 電子までもが価電子として働くためである。このような d 軌道が反応に寄与する典型元素は他にはなく、超重元素のような極めて重い元素で初めて現れるユニークな現象と言える。また、このような予測は今のところ超重元素の中でも E113 にのみなされており、E113 を調べる事がこの新たな性質や現象を探る唯一の方法である。

本研究課題では、連続抽出装置ならびに連続シンチレーション測定装置を新たに開発し、オンライン模擬実験を行って E113 電解酸化実験に向けた準備を整える。

3. 研究の方法

E113 のように、非常に生成率が低く半減期

もきわめて短い原子核を用いる場合、フロー系で連続的に電解抽出実験を行う必要がある。そのため、以下のステップで実験を行う。
 (1) 重イオンビームを用いた超重元素の合成、
 (2) ガス流による溶液化学装置への迅速搬送、
 (3) ガスと水溶液の直接混合による連続溶解、
 (4) フロー電解カラム装置を用いた連続電解、
 (5) 連続溶媒抽出分離装置を用いた目的イオンの価数分離、
 (6) 放射線測定のための試料調製、
 (7) 液体シンチレーション測定器による放射線 (α 線) 測定。研究代表者のグループは上記のシステムのうち 1)-4) までの装置をすでに保有しており、本研究 5)、6)、7) に関わる迅速溶媒抽出分離装置とオンライン測定装置を開発する。

4. 研究成果

図 1 に、既存の連続溶解装置と開発した連続溶媒抽出装置から成るオンライン溶媒抽出実験装置の概念図および写真を示している。連続溶媒抽出装置はフローインジェクション分析法に基づいて開発した。この装置では、核反応により合成された後にガス流によって搬送された E113 が連続溶解装置に導入され、水溶液に溶解される。その後、有機溶媒が T 字管によって加えられ、二相が連続溶媒抽出装置に導入される。その後、二相分離機によって有機相と水相が別個に導出し、後で示す連続液体シンチレーション測定器に導かれる。

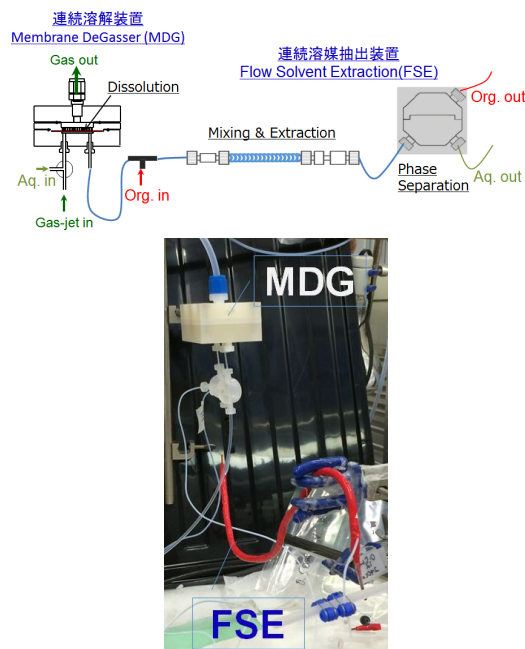


図 1. オンライン溶媒抽出実験装置の概念図 (上) および写真 (下)。

連続溶媒抽出装置では、図 2 に示すテフロンチューブを螺旋状に巻いた反応槽を製作し、チューブ内でフラグメント状の有機相と水相の内部を回転させて抽出平衡の到達時間を短縮する工夫を行った。チューブの内径や長さに対する内圧の依存性を測定し、出来

るだけ低圧力での実験条件を検討した。

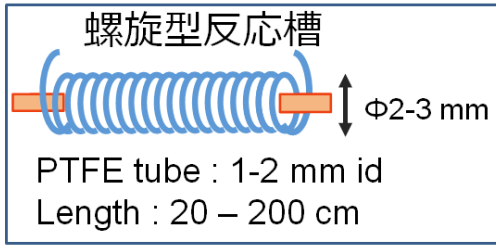


図 2 . 螺旋型反応槽の概念図。

開発した連続溶媒抽出装置を用いて、無担体の放射性タングステン (W) 同位体の溶媒抽出実験を行った。その結果、チューブの内径が小さく、巻き径が細いほうが平衡到達が早い事がわかった。結果の一部を、図 3 に白抜きの四角(□)として示している。内径 1 mm のチューブを直径 2 mm の棒に巻き、長さを 20-200 mm に変化させたときの W の抽出率 (D) の時間変化を示している。また、矢印は機械的な振とうによる抽出で得られた、平衡時の抽出率を示している。これらと比べると、W は 50 秒で抽出平衡に到達していることがわかる。機械的な振とうでは平衡到達に 180 秒要しており、開発した連続溶媒抽出装置を用いて抽出平衡への到達時間を短縮する事ができたことがわかる。

さらに、抽出装置を既存の連続溶解装置と連結し、核反応で合成した短寿命の W 同位体とモリブデン (Mo) 同位体を対象にオンライン抽出実験を行った。その結果を図 3 に黒塗りの四角(■)と丸(●)で示している。グラフから、オンライン実験では、それぞれ約 20 秒と 50 秒以上要していることがわかる。別個に行った機械的な振とうでは、平衡到達に Mo は 5 秒、W は 180 秒を要していたが、両者ともより長い時間が必要であった。前述のオフライン実験では抽出平衡時間が短縮化

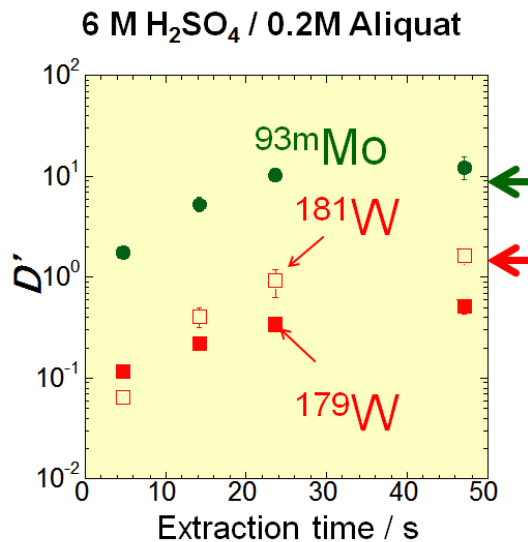


図 3 . 開発した連続溶媒抽出装置を用いて測定したタングステン (W) とモリブデン (Mo) の抽出率 (D) の時間変化。

されていたことから、遅くなった原因として連続溶解に時間がかかることが考えら、現在装置の改良を行っている。

また E113 の同族元素タリウムに酸化電位が近いマンガン (Mn) の放射性トレーサーを用い、フロー電解カラム装置を用いて電解酸化実験を行った。その結果、Mn の酸化電位である 1.2 V 以上の印加電圧で Mn トレーサーが作用電極に強い吸着を示す事がわかった。E113 に対してもこの電解吸着現象を観測することにより、その酸化電位を決定できる可能性が期待できる。

最後に、開発したオンライン液体シンチレーション測定装置を図 4 に示す。E113 を含む有機溶液はフローで入口から導入され、光電子増倍管の前面を通過して、出口から導出する。光の進入を防ぐため、溶媒の流路を 90 度に二回曲げる工夫をした。さらに、有機溶媒が電子増倍管前の測定セル内に十分な時間滞在するように、ジグザグ流路を設けた。

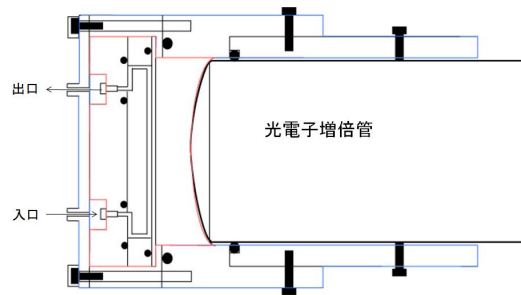


図 4 . オンライン液体シンチレーション測定装置の断面図。

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)

[学会発表](計 3 件)

Electrochemistry of the heaviest elements at JAEA (invited talk), A. Toyoshima, The International chemical congress of pacific basin societies 2015, Dec. 14-22, 2015, Honolulu, Hawaii, the United States.

Extraction behavior of Mo and W from H₂SO₄ with Aliquat336 as homologues of seaborgium (Sg), A. Mitsukai, A. Toyoshima, M. Asai, K. Tsukada, T. K. Sato, Y. Kaneya, S. Takeda, Y. Nagame, M. Schädel, Y. Komori, M. Murakami, H. Haba, K. Ooe, D. Sato, N. Goto, S. Tsuto, The International chemical congress of pacific basin societies 2015, Dec. 14-22, 2015, Honolulu, Hawaii, the United States.

Developments towards aqueous phase chemistry of heavier transactinide elements, A. Toyoshima, K. Ooe, M. Asai, M. F. Attallah, N. S. Gupta, H. Haba, Y. Kasamatsu, Y. Kitatsuji, Y. Komori, J. V. Kratz, H. V. Lerum, A. Mitsukai, S. Miyashita, V. Pershina, D. Sato, T. K. Sato, Y.

Shigekawa, A. Shinohara, K. Tsukada, A. Vascon, T. Yokokita, A. Yokoyama, J. P. Omtvedt, Y. Nagame, M. Schädel, The 5th International conference on the chemistry and physics of the transactinide elements, May 25-29, 2015, Urabandai Royal Hotel, Urabandai, Fukushima, Japan

6 . 研究組織

(1)研究代表者

豊嶋 厚史 (TOYOSHIMA, Atsushi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：40414578