

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550070

研究課題名(和文) 液相における超重元素ラザホージウムの陽イオン化学種の同定とその化学挙動

研究課題名(英文) Speciation and chemical behaviors of a superheavy element, Rf in aqueous solution

研究代表者

横山 明彦 (YOKOYAMA, AKIHIKO)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：80230655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ラザホージウム(Rf)の4価イオンの挙動確認のため、キレート抽出剤TTAを保持した逆相クロマトグラフィー系の構築を試みた。このためにTTA樹脂を作成し、その吸着能について無担体放射性トレーサーを用いてまずはバッチ法で調べ、ついで樹脂を詰めたカラムを用いてオンライン実験において短寿命トレーサーによるRf模擬実験を実施した。その結果、平衡時間が速く吸着性のある樹脂の製造に成功し、またZrとHfの溶離曲線をフッ酸/硝酸の混酸系で得られたが、オンラインでの平衡状態は達成されていない。すでにRf実験も実施し、樹脂に吸着することが示唆される結果を得たが、解析はまだ途中で最終的な結論には至っていない。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate relevant chemical species of Rf by means of reversed-phase extraction chromatography with 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) as a stationary phase, we measured the equilibration time and distribution ratios in extraction by batch method experiments with carrier-free radiotracers of Zr and Hf on TTA-resin in the HF/HNO₃ solutions and optimized an appropriate experimental condition for Rf. An online experiment has been also performed for the reversed-phase chromatographic behaviors of Zr and Hf on the TTA resin to simulate the Rf experiments. The elution curves from columns with the resin in the on-line experiment using Zr and Hf short-lived isotopes were obtained to show the effective adsorption with TTA although the equilibrium has not been attained, yet. The Rf atoms appears to be adsorbed to TTA in the on-line experiment with Rf, but the analysis is still on the way to deriving conclusive results.

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：超重元素 抽出クロマトグラフィー ラザホージウム 液液抽出

1. 研究開始当初の背景

近年、比較的半減期が長い超重元素が人工的に合成できるようになり、現在その化学的性質を調べる実験的研究が世界的に盛んになっていることが挙げられる。その理由の最大のもは、周期表の重要性にある。元素の周期表は、1869年にメンデレーエフによって提案されてのち、その化学的性質の予言性が証明され、その後の周期表改訂の過程の中で、原子番号順に並べた長周期型周期表と電子軌道充填の規則性との対応が示されて、化学の分野において元素の理解に特異的に重要な位置を占めてきた。一方、現在明らかになりつつあるように、原子番号が大きくなるにつれ、内部軌道の電磁気相互作用が大きくなるため、相対論的効果が無視できないほど大きくなり、周期表の規則性にずれが生じる可能性が指摘され、少なくとも同族元素の中で比較される性質の外そう的予想がずれてくることは認識されている。そのような研究の国際的競争の中で、申請者らを含む日本の核化学研究グループが、ラザホージウム(104番元素)やドブニウム(105番元素)などについて重要なデータを出して世界的に注目された。特にラザホージウムについては、4族元素であることが認められるようになったが、これまでは同族である他の4族元素と比較して、イオン交換樹脂への吸着能の差、吸着エンタルピーの差などによって研究されるのみであったが、データの精度を向上させ、また実験条件も変えて実験することによって、理論的予想ではなく、初めて実験的に化学種の同定に決定的な情報を得ることに成功した。この成果によって、溶液中の Rf フッ化物陰イオンについて、広範囲の液性に対するイオン交換樹脂吸着能のデータが得られた。また、これらのデータの解析によってフッ化物の化学種同定についても明らかになった。ただし、

陽イオンについてはデータが少なく、化学種についての明確な証拠がないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、4価の陽イオンと特異的に錯体を形成するテノイルトリフルオロアセトン(TTA)抽出剤を用いて、化学種を特定した化学的挙動を調べる。実験手法としては、この抽出剤をテフロン樹脂に吸着させた吸着クロマトグラフィー樹脂をマイクロカラムに充填して吸着能を測定する。この実験によって、ラザホージウムについて4族元素に特徴的な化学種(4価の陽イオン)の存在を世界で初めて証明し、その化学的挙動について知見を得ることを目的とする。最終的にはラザホージウムが4族元素であり、その特徴的な4価の陽イオンが存在するという実験的証明を行うことで、周期表における占める位置についての決定を促すとともに、同族元素との違いを明確にし、相対論的効果についての議論に供する重要な証拠を与えることである。そのための本実験に先立つ準備段階としては、まず吸着クロマトグラフィー樹脂を調製し、その吸着能を、ラザホージウムの同族元素であるジルコニウムとハフニウムについて予め決定する。本実験に近い状況での実験とするために、無担体放射性トレーサー溶液を調製し、これによって実験に最も適した液性を決定する。そののちに、人工元素を合成する加速器とオンラインでつないだ実験を行い、ジルコニウムとハフニウムについてオフラインと同じデータが得られることを確認したのちに、最後にラザホージウムについて、TTAに対する吸着能の実験データを取得する。

3. 研究の方法

TTA 吸着クロマトグラフィー樹脂の調製を行い、その吸着能確認実験を Zr およ

び Hf 無担体放射性トレーサー溶液によって行う。これによって実験に最も適した液性を決定する。

次に理化学研究所において実際に人工元素を合成する加速器とオンラインでつないだ実験を、上記樹脂を用いて行い、Zr と Hf についてオフライン実験と同じデータが得られることを確認する。

また、並行して原子力機構において、本研究用に設計した実験用マイクロカラムの AIDA 装置への適合を確認する。

それらの作業の後に理化学研究所においてラザホージウムの TTA に対する吸着能の実験データを取得する。

4 . 研究成果

希釈剤 octanol, dodecane、保持剤 CHP20/P20, CHP20/P30、TTA の含有量、 HNO_3 濃度を変更したバッチ実験の結果により、wt20%TTA-octanol(wt30%) CHP20/P20, $[\text{HNO}_3]=0.1\text{M}$ の条件が最も平衡到達時間が短く、 R_f 分配挙動測定に最も適することが示唆された。製造した TTA 樹脂を用いて、Zr, Hf についてクロマトグラフィー実験を行い R_f 分配挙動測定への適用性を確かめた。平衡時間と関係する Zr, Hf クロマトグラフィー実験の流速を変化させた溶離曲線の結果を Fig 1 に示す。本研究で用いた TTA 樹脂は流速 0.20 mL/min までの条件で Zr, Hf とともに良好な溶離曲線を取得できた。この結果から、本研究で用いた TTA 樹脂は R_f のクロマトグラフ分配挙動測定に対する適用性を示した。 R_f を用いたオンライン実験もすでに実施しているが、今後は、本研究で調製した TTA 樹脂を用いて R_f の分配挙動測定を行い初期的な結果として吸着する様子が観測された。しかし、解析にはまだ時間がかかり、最終的な結論には至っていない。

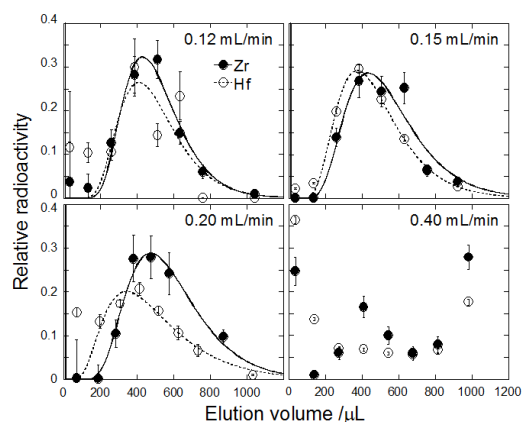


Fig. 1 Zr, Hf 溶離曲線

固定相: wt50%TTA-octanol(wt50%)CHP20/P20
 移動相: $[\text{HF}]/[\text{HNO}_3]=6\times 10^{-4}\text{M}/1\times 10^{-2}\text{M}$

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)

A. Yokoyama, Y. Kitayama, Y. Fukuda, A. Toyoshima, K. Tsukada, E. Maeda, H. Kimura, T. Taniguchi, S. Ueno, K. Hayashi, H. Kikunaga, M. Murakami, J. Kanaya, M. Huang, H. Haba, Adsorption behavior of Zr and Hf to TTA-resin in microcolumn for determining the forming ability of R_f monofluoride complex, RIKEN Accel. Prog. Rep., 査読有, Vol. 47, 2014, in press , http://www.nishina.riken.jp/researcher/APR/index_e.html

A. Yokoyama, Y. Shigeyoshi, Y. Kitayama, A. Toyoshima, K. Tsukada, K. Ooe, E. Maeda, H. Kimura, H. Kikunaga, Y. Kudou, J. Kanaya, M. Huang, H. Haba, Preliminary study on quadrivalent chemical species of rutherfordium in aqueous solution by means of TTA resin, RIKEN Accel. Prog. Rep., 査読有, Vol. 46, 2013, 242 , http://www.nishina.riken.jp/researcher/APR/index_e.html

[学会発表](計 3 件)

Y. Kitayama, Y. Shigeyoshi, A.

Toyoshima, K. Tsukada, K. Ooe, E. Maeda, H. Kimura, H. Kikunaga, Y. Kudou, J. Kanaya, M. Huang, H. Haba, A. Yokoyama, Adsorption Behavior of Zr and Hf to TTA-resin in Microcolumn for Determining the Forming Ability of Rf Monofluoride Complex, 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, Kanazawa, Japan, 22-27 Sept. 2013

A. Yokoyama, Y. Shigeyoshi, Y. Takeda, M. Araki, A. Toyoshima, K. Tsukada, Y. Kasamatsu, H. Kikunaga, H. Haba, and J. Kanaya, Study on Quadrivalent Chemical Species of Rutherfordium in Aqueous Solution by Means of TTA resin, EuCheMS International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC-8), 2012 Sep 16-21

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

横山 明彦(YOKOAYMA, Akihiko)
金沢大学・理工研究域物質化学系・教授
研究者番号：80230655

(2)研究分担者

佐藤 涉(SATO, Wataru)
金沢大学・理工研究域物質化学系・准教授
研究者番号：90333319

(3)連携研究者

塚田 和明(TSUKADA, Kazuaki)
日本原子力機構・先端基礎研究センター・
サブリーダー
研究者番号：30343916

羽場 宏光(HABA, Hiromitsu)
理化学研究所・森田超重元素研究室・専任
研究員
研究者番号：60360624