



3.3.5 原研における Rf の溶液化学

AQUEOUS CHEMISTRY OF Rf IN JAERI

羽場宏光, 塚田和明, 浅井雅人, 西中一朗, 平田 勝, 矢板 毅, 市川進一, 永目諭一郎
日本原子力研究所先端基礎研究センター超アクチノイド元素核化学研究グループ
H. HABA, K. TSUKADA, M. ASAI, I. NISHINAKA, M. HIRATA, T. YAITA, S. ICHIKAWA,
Y. NAGAME

Research Group for Nuclear Chemistry of Heavy Elements,
Japan Atomic Energy Research Institute, Advanced Science Research Center

後藤真一, 金子哲也, 工藤久昭
新潟大学理学部化学科

S. GOTO, T. KANEKO, H. KUDO
Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University

豊嶋厚史, 正司 譲, 横山昭彦, 篠原 厚
大阪大学大学院理学研究科化学専攻

A. TOYOSHIMA, Y. SHOJI, A. YOKOYAMA, A. SHINOHARA
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

阪間 稔, 大浦泰嗣, 末木啓介, 中原弘道
東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

M. SAKAMA, Y. OURA, K. SUEKI, H. NAKAHARA
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

M. SCHÄDEL

Gesellschaft für Schwerionenforschung

はじめに

超アクチノイド元素のような重い原子では, 大きな核電荷によって原子核近傍の s や p 軌道電子が相対論速度まで加速され, 結合エネルギーが増大し軌道半径の収縮が起こる. 一方, 外殻の d や f 軌道はこの遮蔽効果によって不安定化し, 化学的性質が軽い同族元素から予想される周期性に合わない可能性が指摘されている. 超アクチノイド元素の化学的性質に関する実験的研究は, これまで Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) 並びに Paul Scherrer Institut (PSI) などの限られた研究所を中心に国際協力研究の下で進められてきた. この中で我々の研究グループは, GSI との国際協力に基づき, GSI の UNILAC 並びに PSI の Philips Cyclotron を用いて硝酸-フッ酸系における Rf と Sg のイオン交換実験や塩酸-TBP 系における Rf の溶媒抽出実験に参加してきた[1-5]. 平行して, 日本でも国内の核化学者を集結し, 原研タンデム加速器を用いて ^{261}Rf を合成し, その溶液系における化学実験を行う準備を進めてきた[6].

Rf の溶液化学の研究に関しては, 3 族のアクチノイド元素との比較により 4 族元素としての性質がほぼ確認され, 近年は, 相対論効果の検証を目的として同族元素間でイオン交換や溶媒抽出挙動の微妙な違いを調べる実験が行われている. 最近 Schumann *et al.* [7] は, Hf, Th 並びに Rf の陽イオン交換挙動を塩酸(0.05-0.1M)-フッ酸($\leq 0.01\text{M}$)系で調べ, Rf が軽い同族元素 Hf と異なり Th と似た化学挙動を示すことを報告した. さらに, Strub *et al.* [4] は, Zr, Hf, Th 並びに Rf の陰, 陽イオン

交換挙動を硝酸(0.1M)–フッ酸(5×10^{-4} –1M)系で調べ、やはり Rf が Th と似た挙動を示すという興味深い結果を得ている。そこで我々のグループでは、比較的化学種を特定し易くまた相対論分子軌道計算等の理論的アプローチを行い易い硝酸、塩酸、フッ酸等の単純な溶液系から Rf のイオン交換実験を始める予定である。本報告では現時点でのその準備状況について概説する。

1. 迅速化学分離装置の開発

最近、我々の研究グループでは、原研タンデム加速器を用いて $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$ 反応によって ^{261}Rf の合成に成功した[6]。我々の実験条件 ($^{18}\text{O}^{6+}$ ビーム強度: 200 pA, ^{248}Cm 標的厚: 0.59 mg/cm², 核反応断面積: 6 nb) では、2 分間に 1 個の ^{261}Rf を製造できるが、 ^{261}Rf の半減期 78 s を考えると 1 回の化学実験には僅か 1 個の原子しか取り扱えない。ここでは質量作用の法則は適用できず、クロマトグラフ法を多数回繰り返す実験が必要である。我々は Rf のイオン交換挙動を調べることを目的として、GSI が開発した Automated Rapid Chemistry Apparatus (ARCA)[8] に改良を加え、迅速で繰り返し実験が可能な液体クロマトグラフの装置 ARCA-JAERI を製作した。装置の概略図を Fig. 1 下に示す。この装置は 20 連のダイフロン製イオン交換マイクロカラム (1.6 mm ϕ \times 8 mm) を 2 カートリッジ装備し、Rf の溶液化からイオン交換分離までの一連の作業をコンピュータ制御で迅速に行える。

^{261}Rf を模擬した ARCA のオンラインテストは、タンデム加速器で $^{89}\text{Y}(p, n)$ 並びに $^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, 3n)$ 反応で生成される Rf 同族元素の同位体 $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (4.18 m) 並びに ^{167}Hf (2.05 m) を用いて行った (Fig. 1 上)。イオン交換の溶液系は GSI 並びに Mainz 大との協力研究でこれまでデータを蓄積してきた硝酸 (0.1 M) – フッ酸 (5×10^{-4} –0.1 M) 系を選んだ。Fig. 1 に示したように核反応の結果反跳した生成核は He ガス中 (~ 1 atm) で止められ、KCl エアゾールとともにテフロンキャピラリー管 (2 mm ϕ , 約 25 m) を通って数秒のうちに照射室から化学実験室へ輸送された。ガスジェット条件は、KCl 昇華温度が 640 $^{\circ}\text{C}$, He 流量が 2.0 l/min であった。ガスジェットで輸送された $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を 1 分間スライダに捕集後カラム上部にスライダ捕集部を移動させ、第 1 溶離液 280 μl で $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を溶液化しながらイオン交換カラムにチャージした。溶離液は送液ポンプで制御し、流量 1 ml/min で HPLC 分離を行った。イオン交換樹脂には、三菱化学社製 MCI GEL CA08Y 並びに CK08Y をそれぞれ陰、陽イオン交換樹脂として用いた。樹脂の粒径はともに約 20 μm で、交換容量はそれぞれ 1.9, 1.5 meq/ml であった。第 1 溶離液を流した後、樹脂に吸着した $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) を溶離するため、陰イオン交換樹脂の場合は 5 M HNO_3 –0.01 M HF を、陽イオン交換樹脂の場合は 0.1 M HNO_3 –0.1 M HF を 300 μl カラムに通した (第 2 溶離液)。第 1 溶離液 280 μl , 第 2 溶離液 300 μl をそれぞれポリ容器に分取し、高純度 Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメリーを行った。第 1, 第 2 溶離液に分配した $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) の放射能をそれぞれ水相 (樹脂から溶離), 固相 (樹脂に吸着) とし、以下の式[4]に基づいて分配係数 K_d [ml/g] 値を求めた。

$$K_d = \frac{A_s V_l}{A_f m_s}$$

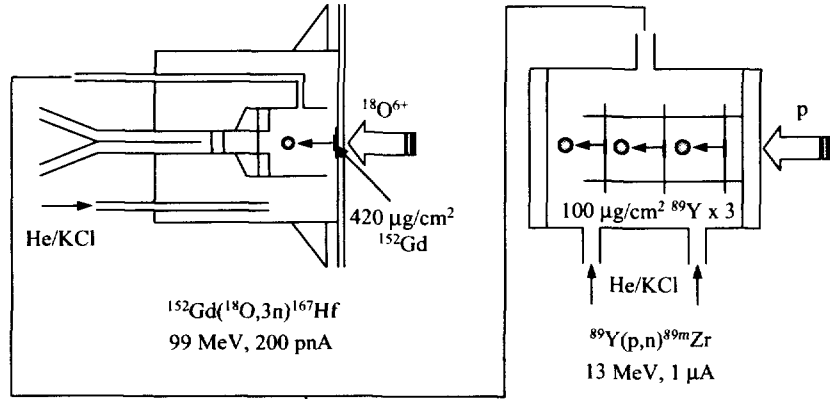
ここで A_f , A_s はそれぞれ第 1, 第 2 溶離液の放射能 (Bq), V_l は装置のデッドボリューム 60 μl を補正した第 1 溶離液量 (ml), m_s は樹脂の乾燥重量 (g) である。また、ARCA-JAERI による $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (^{167}Hf) の溶液化効率は、ガスジェットで輸送された KCl エアゾールをグラスフィルター (ADVANTEC GB-100R, 孔径 0.6 μm) で捕集し、これを分母として算出した。溶液化効率は実験中安定して 80% を超えた。

0.1 M HNO_3 – 5×10^{-4} –0.1 M HF 系での陰、陽イオン交換における Zr と Hf の K_d 値変化をそれぞれ \bullet , \blacksquare でフッ酸濃度を関数として Fig. 2 に示した。Strub *et al.* [4] による Zr, Hf 並びに Th のバッチ法の結果をそれぞれ実線、点線、破線で、さらに、Hf と Rf のオンラインの結果をそれぞれ \square , \triangle で比較した。使用したイオン交換樹脂の性能が異なるため本研究で得た K_d 値の絶対値は文献値[4]と異なるが、定性的には Zr, Hf とともに文献[4]の K_d 値変化を良く再現している。

2. Rf の同族元素のイオン交換挙動

4 族元素 Rf の電子状態に関する情報を引き出し相対論効果を検証していくには、同族元素である Zr 並びに Hf あるいは擬 4 族元素である Th の化学的性質と比較する必要がある。我々は ^{88}Zr (83.4 d),

Target system



ARCA-JAERI

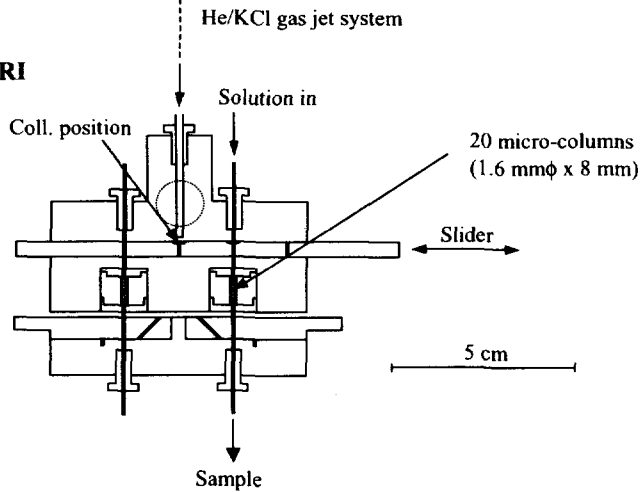


Fig. 1. Schematic representation of ARCA-JAERI in combination with the target system.

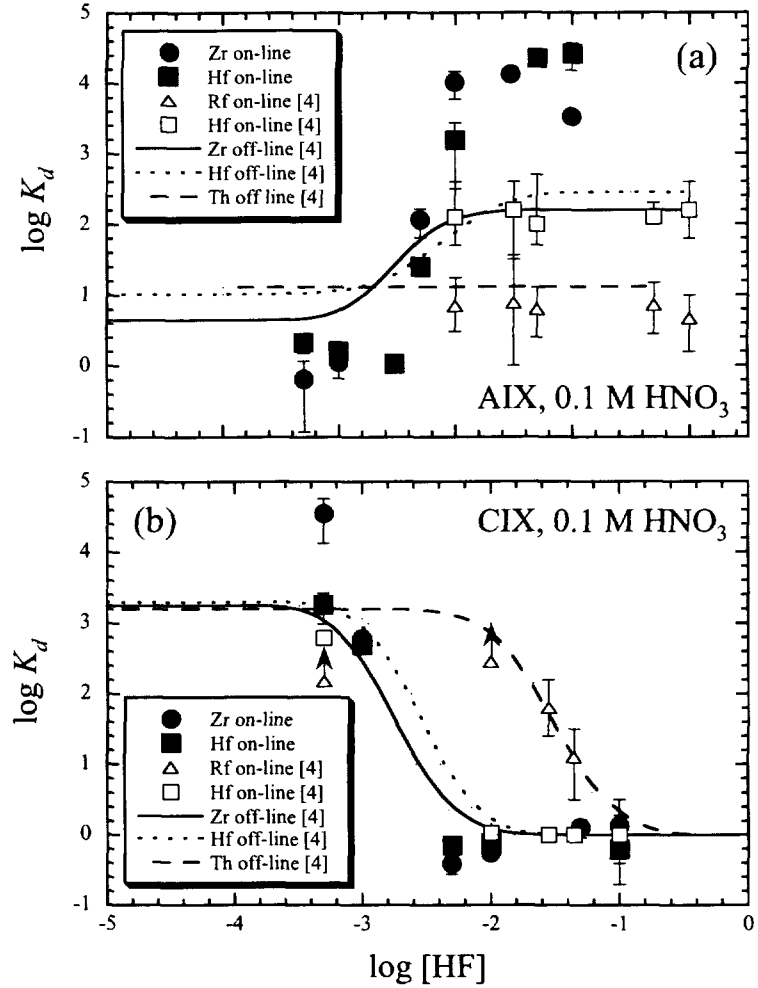


Fig. 2. Variation of the distribution coefficient (K_d) for Zr, Hf, Th, and Rf on (a) CA08Y and (b) CK08Y in 0.1 M HNO_3 as a function of the HF concentration.

^{175}Hf (70.0d)並びに ^{234}Th (24.1d)の放射性トレーサを製造し、Rfの溶液化学実験に向けて様々な基礎データを蓄積している。 ^{88}Zr 並びに ^{175}Hf に関しては、市販の高純度 Y(99.99%, 440mg/cm²)並びに Lu(99.9%, 270mg/cm²)金属板に原研タンデム加速器から得られるプロトンビーム($\sim 1\mu\text{A}$)を数時間照射し、 $^{89}\text{Y}(p,2n)^{88}\text{Zr}$ 並びに $^{175}\text{Lu}(p,n)^{175}\text{Hf}$ 反応を用いてそれぞれ製造した。プロトンの各ターゲットへの入射エネルギーは、それぞれの核反応の励起関数を踏まえてAl板で調節し、Yターゲットは25 MeV、Luターゲットは15 MeVにした。照射後、conc. HClでYターゲットを溶解し、陰イオン交換カラムに通してYだけを流し出した。conc. HClでカラムから十分Yを洗い出した後、4M HClで ^{88}Zr を溶離した。Luターゲットから ^{175}Hf の化学分離も ^{88}Zr と同じ分離過程で行った。一方、 ^{234}Th は天然放射性同位元素 ^{238}U と放射平衡にあり、市販の硝酸ウラニル6水和物から化学分離した。まず硝酸ウラニル6水和物を9M HClに溶解した後、陰イオン交換カラムに通し ^{234}Th を溶離した。溶離液を蒸発乾固後、8M HNO₃に溶解し、別の陰イオン交換カラムに通して ^{234}Th を吸着させた。カラムを良く8M HNO₃で洗浄した後、9M HClで ^{234}Th を溶離した。

これらのトレーサを用いて、ARCA-JAERI マイクロカラム充填用陰イオン並びに陽イオン交換樹脂(三菱化学社製MCI GEL CA08Y, CK08Y)の硝酸(1-14M)並びに塩酸(1-11M)系における K_d 値をバッチ法により系統的に測定した。まず、ポリプロピレン製遠心管に、乾燥秤量した陽(陰)イオン交換樹脂と既知濃度の酸溶液2.95mlとトレーサ溶液50 μl を加えて全量を3mlとした。これを振とう、遠心分離した後、上清1mlを分取して測定試料とした。また、トレーサ溶液50 μl に適当な酸溶液0.95mlを加えて1mlとし標準試料とした。これらの試料を高純度Ge半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。

硝酸系におけるZr, Hf, Thの(a)陰、(b)陽イオン交換分配係数(K_d 値)を硝酸濃度を関数としてFig. 3に示す。Fig. 3aで、Zr, Hfの K_d 値は1-14Mの範囲でほとんどかわらず一定であるが、Thの K_d 値は硝酸濃度とともに増加していき7M以上でほぼ一定となる。特に8M HNO₃系ではThの K_d 値(540ml/g)はZr(8.4ml/g)並びにHf(14ml/g)の K_d 値に比べて1桁以上大きい。これは、8M HNO₃系においてThが $[\text{M}(\text{NO}_3)_x]^{4-x}$ で表される錯体を形成し中性若しくは陰イオンとなるのに対し、イオン半径の小さなZr並びにHfは $[\text{MO}(\text{NO}_3)_x]^{(2-x)+}$ で表される陽イオンとなっているためと考えられる。また、我々のグループでは相対論密度汎関数法によるZr, Hf, Rfの4価硝酸塩化合物 $\text{M}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4$ の電子状態計算も行っており、RfがZrやHfよりも $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ の錯体構造をとりやすいという興味深い結果も得ている[9]。塩酸系におけるZr, Hf, Thの陰、陽イオン交換挙動をそれぞれFigs. 4a, 4bに示す。陰イオン交換挙動に関して、Zr, Hfの K_d 値は低塩酸濃度では一定で変化しないが、7Mから急激に増加する。一方Thは緩やかに減少する。特に9.5Mでは、Th, Hf, Zrの順に K_d 値は1桁ずつ大きくなる(0.56, 50, 640ml/g)。今後、8M HNO₃, 9.5M HClの両系でRfの K_d 値を測定し同族元素と比較することから、Rfの化学種やイオン半径に関する重要な情報を引き出せると期待している。

参考文献

- [1] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* **77**, 149 (1997).
- [2] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* **83**, 163 (1998).
- [3] E. Strub *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, 1999, O-11.
- [4] E. Strub *et al.*, *Radiochim. Acta* **88**, 265 (2000).
- [5] W. Bröchle *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, Seeheim, Germany, 1999, P-W-23.
- [6] H. Haba *et al.*, Extended Abstracts of 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Pontresina, Switzerland, Vol. 1, 195 (2000).
- [7] D. Schumann *et al.*, *J. Alloys Comp.* **271-273**, 307 (1998).
- [8] M. Schädel *et al.*, *Radiochim. Acta* **48**, 171 (1989).
- [9] M. Hirata *et al.*, Extended Abstract of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, Seeheim, Germany, 1999, O-24.

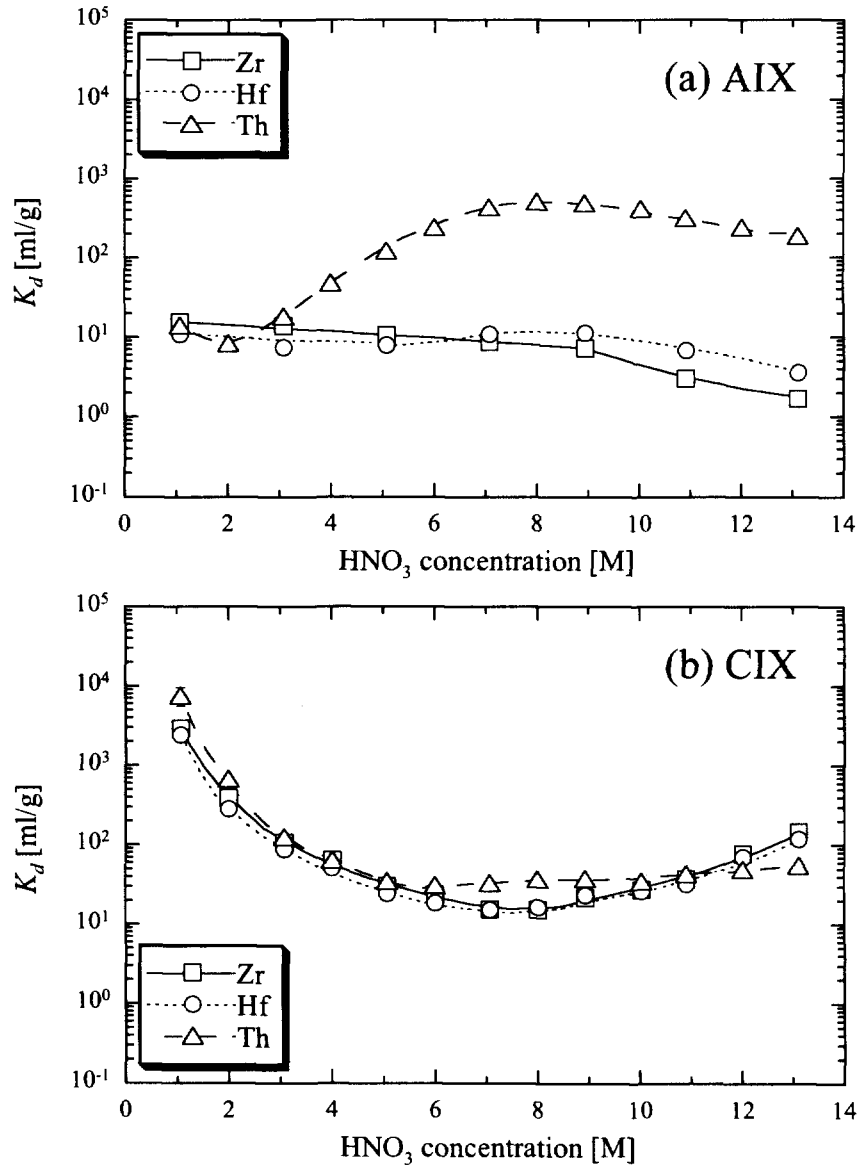


Fig. 3. K_d values for Zr, Hf, and Th on (a) CA08Y and (b) CK08Y as a function of HNO_3 concentration.

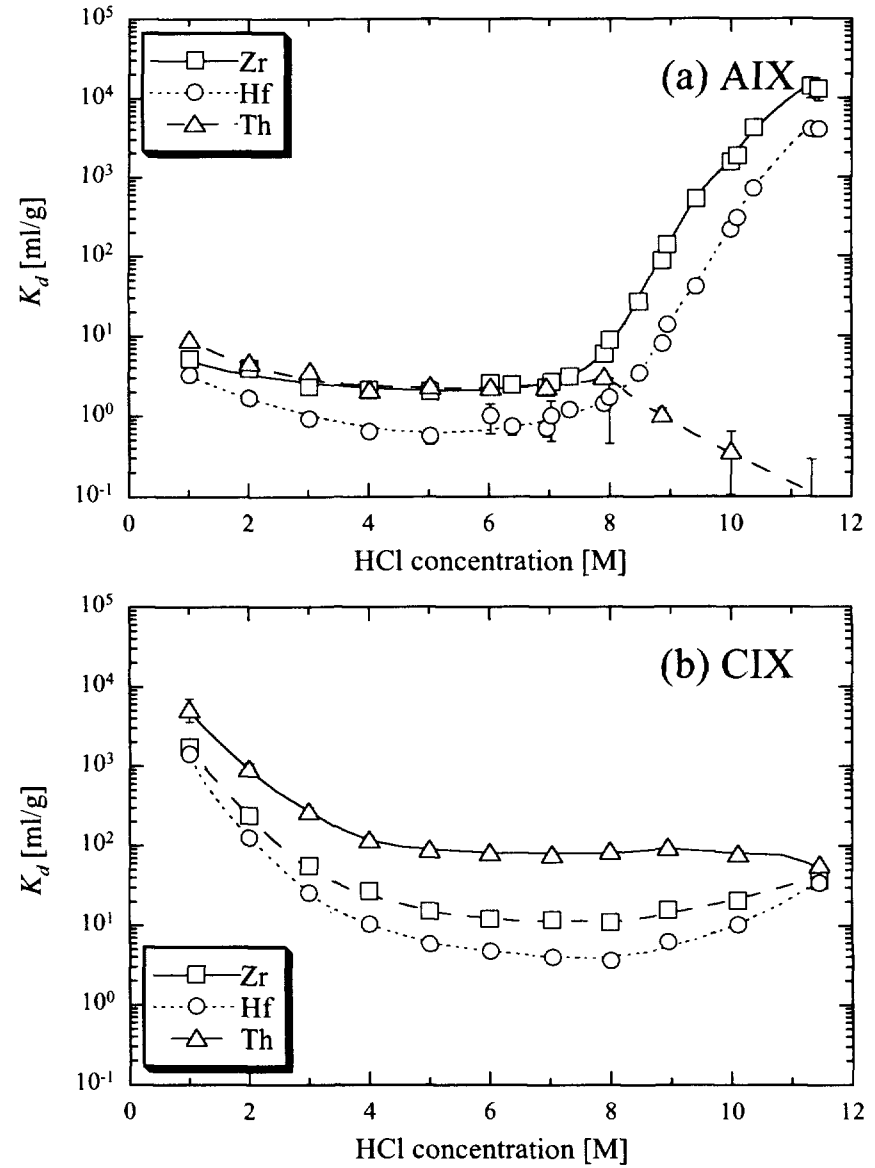


Fig. 4. K_d values for Zr, Hf, and Th on (a) CA08Y and (b) CK08Y as a function of HCl concentration.