



Title	Solid-Liquid Extraction of Element 104, Rutherfordium, in Aliquat 336/HCl System : Observation of Equilibration of Chemical Reaction for Transactinide Elements
Author(s)	横北, 卓也
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52267
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (横 北 卓 也)

論文題名

Solid-Liquid Extraction of Element 104, Rutherfordium, in Aliquat 336/HCl System: Observation of Equilibration of Chemical Reaction for Transactinide Elements
(104番元素ラザホージウムのAliquat 336/HCl系での固液抽出: 超アクチノイド元素の化学平衡到達の観測)

論文内容の要旨

本研究では104番元素Rfと105番元素Dbを対象とし、これらの塩酸系での分配挙動の時間依存性を調べ化学平衡到達を確認し、化学平衡到達下の分配係数を取得することによりこれらの塩化物錯形成を調べることを目的にしている。RfとDbを含む原子番号104番以降の元素は超重元素と呼ばれる人工の放射性元素であり、半減期は約1分以下、生成率も1分間に数原子以下であり、化学的性質を調べるためには一度の実験で1原子を取り扱った実験を加速器オンラインで迅速に行う必要がある。このため、実験手法が大きく制限されている。これまで、溶液化学の研究ではマイクロカラム装置を用いて様々な化学反応系で実験が行われたが、フッ化物錯体の研究でのみ同族元素が化学平衡到達した条件下でRfとDbの分配係数が取得されており、他の化学反応系では平衡到達が確認されていない。錯形成定数のような定量値を得るためには化学平衡到達していることが条件であり、反応系によって化学平衡到達に要する時間が同族元素間で異なる可能性もあるため、超重元素で直接化学平衡到達を調べることは非常に重要である。本研究では時間依存性を取得できるバッチ型固液抽出装置を完成させ、以下の研究を行った。

Rf実験に向けてZr、Hf、Thを用いてAliquat 336/HCl系の加速器を用いないオフラインで固液抽出を行った。分配係数の振とう時間依存性からこれらの抽出反応は振とう時間10秒で化学平衡に到達し、Rf実験に適応可能な十分速い化学反応系であることがわかった。分配係数の塩酸濃度依存性からZrとHfは塩化物イオンと陰イオン錯体を形成するが、Thは塩化物イオンと陰イオン錯体を形成しないことが示唆された。また、Db実験に向けてオフラインでNb、Ta、Paを用いて塩酸からの陽イオン交換とAliquat 336樹脂による固液抽出を行った。Aliquat 336によるTaの抽出以外は振とう時間10秒、TaのAliquat 336による抽出では2～3時間で化学平衡に到達することがわかり、同族元素間で化学平衡に到達するまでの時間が大きく異なることがわかった。また、酸濃度や抽出剤濃度依存性からこれらの塩化物錯形成が同族元素間で大きく異なることが示唆された。本研究によりRfとDbの塩化物錯形成を調べるための比較データを取得した。

バッチ型固液抽出装置を用いて加速器で製造した短寿命のZrとHfを用いてAliquat 336/HCl系のオンライン固液抽出実験を行った。分配係数の振とう時間依存性からオンライン実験でもZrとHfの抽出反応は振とう時間10秒で化学平衡に到達していることが確認された。また、オンライン実験により得られたZrとHfの分配係数はオフライン実験により得られた分配係数とよく一致し、抽出装置を用いたオンライン実験条件を決定することができた。

理化学研究所の大強度加速器を用いてRfを製造し、バッチ型固液抽出装置を用いてAliquat 336/HCl系のRfの固液抽出実験を行った。超重元素実験で初めて分配係数の時間依存性を調べ、化学平衡到達下のRfの分配係数を取得した。その結果、Rfの塩化物錯形成が同族元素のZrとHfと異なっている可能性が見出すことができた。

本研究により、超重元素の分配反応の化学平衡到達を直接観測し、化学平衡到達下の分配係数を取得する新しい実験手法を確立することができた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (横 北 卓 也)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	篠原 厚
	副 査	教授	塚原 聡
	副 査	教授	石川 直人

論文審査の結果の要旨

本研究では 104 番元素ラザホージウム (Rf) と 105 番元素ドブニウム (Db) の塩化物錯体を研究対象としており、抽出反応の時間依存性を取得することにより超重元素の反応の化学平衡到達の観測を行い、化学平衡到達下の結果を取得することによって Rf と Db の塩化物錯形成について調べることを目的としている。Rf や Db のような超重元素は生成率が低く、半減期も 1 分以下と短いため、1 度に取り扱える原子はわずか 1 原子であり、単一原子レベルの特殊な実験技術と化学概念が必要となる。これまで短半減期の超重元素の化学分析装置として 10 秒程度で核反応生成物を溶液化し、迅速なマイクロカラム装置によるイオン交換の研究で様々な化学反応系で Rf と Db の研究が行われている。超重元素の錯形成定数など定量的な議論を行うためには化学平衡到達下の超重元素の結果を得る必要がある。しかし、これまでの超重元素の化学実験では同族元素のオンライン実験で化学平衡到達を確認した条件で超重元素の結果を得たという報告がなされているのは Rf と Db のフッ化物錯体の研究のみであり、他の化学反応系ではそのような結果が得られていない。また、同族元素間で化学平衡に到達するまでの時間が異なる場合があることも報告されている。このため、超重元素で直接化学平衡到達を観測し、化学平衡到達下の結果を取得する必要がある。そこで、本博士論文では、以下のような研究を行った。

1) Rf の実験条件を決定するために、Rf の同族元素 Zr と Hf、擬似同族元素 Th を用いた Aliquat 336/HCl 系の固液抽出を行った。また、Db の実験条件を決定するために同族元素の Nb と Ta、擬似同族元素の Pa の HCl からの陽イオン交換と Aliquat 336 による固液抽出を行った。これらの結果を基に Rf と Db の実験条件を決定し、また、これらの化学的性質を調べるための比較のための基礎データを取得した。

2) 抽出反応の時間依存性を調べるために、振とう時間を変化可能なバッチ型固液抽出装置の開発を行った。この装置を用いて Rf のモデル実験として同族元素の Zr と Hf を大阪大学核物理研究センターで製造し、加速器オンライン実験を行い、Rf 実験の実験手法を確立した。

3) 理化学研究所の大強度加速器を用いて ^{248}Cm (^{18}O , 5n) ^{261}Rf 反応によって ^{261}Rf を合成し、バッチ型固液抽出装置と理化学研究所の自動 α 線計測装置を組み合わせ、Aliquat 336/HCl 系の固液抽出実験を行った。この実験は Rf の生成量が極端に少ないため、実験を総計で約 400 回もの実験を行うという困難なものであった。分配挙動の振とう時間依存性を調べた結果、Rf の抽出反応は振とう時間 10 秒で化学平衡に到達していることを観測し、これは超重元素で時間依存性を観測し、反応の化学平衡到達を観測した初めての結果であった。また、化学平衡到達下の Rf の結果を取得したことにより、Rf の塩化物錯形成が明らかに同族元素の Zr と Hf とは異なるということがわかった。

このように、本研究は世界で初めて、超アクチノイド元素について反応の時間依存性を調べることにより抽出反応の化学平衡到達を観測し、化学平衡到達下の Rf の結果を取得し、Rf の塩化物錯体について重要な知見を与えた。よって、本研究は博士 (理学) の学位論文として充分価値あるものとして認められる。