

**ジルコニウムおよびハフニウム塩化物の
等温ガスクロマトグラフ挙動の解明と
ラザホージウムの気相化学研究に向けた
オンライン気相化学実験装置の構築**

白井 香里

新潟大学大学院 自然科学研究科

博士後期課程

数理物質科学専攻 化学コース

2021 年

目次

第1章 はじめに

1.1	超重元素	2
1.2	超重元素の化学	4
1.2.1	軌道電子に対する相対論的効果	4
1.2.2	単一原子化学	7
1.3	吸着および等温クロマトグラフィの理論	9
1.4	これまでの4族元素塩化物の気相化学研究	19
1.5	本研究の目的と本学位論文の構成	23

第2章 表面処理したカラムを用いたオフライン等温ガスクロマトグラフィ

2.1	序論	26
2.2	実験	28
2.2.1	実験装置	29
2.2.2	Zr および Hf トレーサの調製	30
2.2.3	四塩化炭素による等温カラム表面の塩素化	35
2.2.4	トレーサスケールでの $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ に対する等温クロマトグラフィ ..	36
2.2.5	表面処理されたカラムでのクロマトグラフィと石英ガラスの表面分析 ..	37
2.3	結果と考察	40
2.3.1	等温カラムの塩素化条件の決定	40
2.3.2	表面処理した石英ガラスの表面分析	45
2.3.3	塩素化カラムに対する $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の吸着エンタルピー	53
2.4	結論	75

第3章 $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の等温ガスクロマトグラフィにおける酸素の影響

3.1	序論	80
3.2	実験	81
3.2.1	実験装置	81
3.2.2	微量の酸素を導入した等温ガスクロマトグラフィ	81
3.3	結果と考察	83
3.3.1	種々の酸素濃度でのクロマトグラムの変化	83
3.3.2	四塩化炭素の酸素除去効果	85
3.3.3	塩素化カラムを用いた酸素の影響	87
3.3.4	塩素化カラムを用いた微量酸素存在下での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の 吸着エンタルピー	88
3.4	結論	95

第4章 塩化チオニルを用いた $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の生成と石英ガラスカラムの塩素化

4.1	序論	98
4.2	実験	99
4.2.1	塩化チオニルによる Zr および Hf の塩化物の生成	100
4.2.2	塩化チオニルを用いた等温ガスクロマトグラフィ	101
4.3	結果と考察	103
4.3.1	塩化チオニルによる Zr および Hf の塩化物の生成	103
4.3.2	塩化チオニルを用いた等温ガスクロマトグラフィ	104
4.4	結論	114

第5章 4 族元素塩化物を対象としたオンライン気相化学実験装置の構築

5.1	序論	118
5.2	実験	119
5.2.1	JAEA 20 MV タンデム加速器施設	120
5.2.2	オンライン等温ガスクロマトグラフィ実験装置	121
5.2.3	Zr および Hf 短寿命放射性同位体の生成	125
5.2.4	カーボンクラスタによる核反応生成物の迅速搬送	127
5.2.5	塩化チオニルによる塩化物生成条件の検討	130
5.2.6	オンライン等温ガスクロマトグラフィ	132
5.3	結果と考察	133
5.3.1	カーボンクラスタによる核反応生成物の搬送効率	135
5.3.2	塩化チオニルによる Hf の塩素化反応効率	140
5.3.3	Zr および Hf 塩化物のオンライン等温ガスクロマトグラフィ	145
5.4	結論	148

第6章 総括

謝辞	155
----	-----

第1章

はじめに

1.1 超重元素

2016年11月30日、国際純正・応用化学連合は、理化学研究所（理研）の森田らの研究グループが発見した113番元素の元素名をニホニウム（Nh）に決定した。同時に、ロシアとアメリカの共同研究グループが発見した115, 117および118番元素名をそれぞれモスコビウム（Mc）、テネシン（Ts）およびオガネソン（Og）に決定し、これによって周期表第7周期が完結した（図1.1）[1]。

	1																	18			
1	1 H	2														13	14	15	16	17	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
6	55 Cs	56 Ba	* *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
7	87 Fr	88 Ra	** **	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og			

* Lanthanoids	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinoids	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

図 1.1 現在の周期表。

超重元素は $Z \geq 104$ 。研究対象は、第4族元素（Zr, Hf および Rf）である。

ウランを超える原子番号93番以降の元素は、核反応を用いて人工的に合成される。原子番号100番のフェルミウム（Fm）までは原子炉内での合成が可能であるが、それ以降の元素は加速器を用いた重イオン核融合反応によってのみ合成される。重イオン核融合反応は、入射粒子とターゲットをクーロン障壁を越えるだけのエネルギーで衝突させなければならないが、軌道角運動量が小さい衝突でないと融合せず、その確率はかなり小さい。融合したとしても複合核は多くの場合核分裂障壁以上に励起しており、核分裂

か中性子放出により脱励起する。重い原子核では、中性子放出よりも核分裂の部分幅の方がはるかに大きいため、ほとんどが核分裂してしまう。最終的に超重元素として生き残る確率は極めて小さい。加速器を用いた核反応による元素の生成率 R は、核反応による生成断面積 σ 、単位面積当たりのターゲット原子数 N_t 、単位時間当たりの照射ビーム強度 φ を用いて (1.1) 式のように表すことができる。

$$R = N_t \times \sigma \times \varphi \quad (1.1)$$

特に、原子番号 104 番以降の元素は超重元素あるいは超アクチノイド元素と呼ばれ[2]、生成率が非常に低く、半減期も短い。表 1.1 に超重元素の化学的研究に使用されている主な核種とその半減期、よく用いられる核反応と反応断面積、および典型的な照射条件での生成率を示す[3]。超重元素は生成断面積が十数ナノバーン ($1 \text{ nb} = 10^{-33} \text{ cm}^2$) 以下の生成率であり、生成率の大きいものでも 1 分に数原子しか得られない。

表 1.1 超重元素の化学的研究に使用されている主な核種とその半減期並びに生成確率。

原子番号	核種	半減期 /s	合成のための核反応	生成断面積 / nb	生成率*
104	^{261}Rf	68	$^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n)$	13	2 原子/分
105	^{262}Db	33.8	$^{248}\text{Cm} (^{19}\text{F}, 5n)$	1.5	0.5 原子/分
106	^{265}Sg	7.4	$^{248}\text{Cm} (^{22}\text{Ne}, 5n)$	0.24	5 原子/時
107	^{267}Bh	17	$^{249}\text{Bk} (^{22}\text{Ne}, 4n)$	0.06	1 原子/時
108	^{269}Hs	14	$^{248}\text{Cm} (^{26}\text{Mg}, 5n)$	0.006	3 原子/日
112	^{283}Cn	4	$^{238}\text{U} (^{40}\text{Ca}, 3n)$	0.002	0.8 原子/日

* 10^{18} 原子/cm² のターゲットに毎秒 3×10^{12} 個のイオンを照射した場合

1.2 超重元素の化学

1.2.1 軌道電子に対する相対論的効果

超重元素の電子構造すなわち化学的性質を予想することは、軌道電子に対する相対論的効果の影響のため困難である。一般に周期表における同族元素は原子価軌道の電子配置が類似しており、周期とともに化学的性質が系統的に変化するとされる。しかし、超重元素では軌道電子に対する相対論的効果の影響が顕著となり、価電子の電子配置やエネルギーが変化するため、同族元素の化学的性質の傾向から逸脱する可能性がある[4]。

原子核の正電荷が大きくなるにつれて、特に原子核近傍の電子は原子核に強く引き付けられ速く運動する。特殊相対性理論によると、運動している物体は速さの増加につれて静止しているときよりも見かけ上重くなる。したがって、速さ v で運動している電子の見かけの質量 m は、

$$\frac{m}{m_0} = \left\{ 1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

となる。ここで、 m_0 は電子の静止質量、 c は真空中での光速である。非相対論的に求めた原子番号 Z の水素様原子における主量子数 n の軌道にある電子の運動エネルギー T は

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

であるから、

$$\left(\frac{v}{c} \right)^2 = \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2$$

となり、(1.2)式は

$$\frac{m}{m_0} = \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

と書ける。 α は微細構造定数 ($\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0 c \hbar \approx 1/137$) である。1s 軌道 ($n=1$) の電子について考えると $Z=60$ では $m/m_0 = 1.11$ 、 $Z=80$ では $m/m_0 = 1.23$ 、 $Z=100$ では $m/m_0 = 1.46$ となり、大きな Z の元素に対しては相対論が無視できない。電子に対して相対論を考慮した場合、量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式で電子の振る舞いを求めることはできず、相対論的量子力学の基礎方程式である Dirac 方程式を用いなくてはならない。

水素様原子の電子に対する Dirac 方程式は、

$$\left(-i\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta m_0 c^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = E\psi \quad (1.4)$$

である。ここで、

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

であり、 σ_i は Pauli 行列、

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

I は 2 行 2 列の単位行列、 0 は 2 行 2 列の 0 行列

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad 0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

である。(1.4)式は厳密に解くことができ、正のエネルギー固有値は、

$$E_{n,j} = m_0 c^2 \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left\{ n - \left(j + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 - \alpha^2 Z^2} \right\}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

と求められる。ここで、 j は全角運動量子数 ($|l-s| \leq j \leq l+s$; l は方位量子数、 s はスピン量子数) である。エネルギーは n だけでなく j にも依存し、これは電子のスピンが自然に考慮されていることを意味する。Schrödinger 方程式の解と大きく異なるように見えるが、 $\alpha^2 Z^2$ について 4 次まで展開すると、

$$\begin{aligned} E_{n,j} &\approx m_0 c^2 - \frac{1}{2} m_0 c^2 \alpha^2 Z^2 \frac{1}{n^2} - m_0 c^2 \left(\frac{n}{2j+1} - \frac{3}{8} \right) \alpha^4 Z^4 \frac{1}{n^4} + O(\alpha^6 Z^6) \\ &= m_0 c^2 - \frac{Z^2}{n^2} R_y - \left(\frac{2n}{2j+1} - \frac{3}{4} \right) \alpha^2 \frac{Z^4}{n^4} R_y + O(\alpha^6 Z^6) \end{aligned} \quad (1.6)$$

と近似できる。 $R_y = \frac{1}{2} m_0 c^2 \alpha^2$ は水素原子の基底状態における電子のエネルギー (13.6 eV) である。電子が原子核から無限遠に離れて静止しているときのエネルギーを 0 とすると

$$\begin{aligned} E'_{n,j} &= E_{n,j} - m_0 c^2 \\ &= -\frac{Z^2}{n^2} R_y - \left(\frac{2n}{2j+1} - \frac{3}{4} \right) \alpha^2 \frac{Z^4}{n^4} R_y + O(\alpha^6 Z^6) \end{aligned} \quad (1.7)$$

となる。(1.7)式において、1項目は非相対論における電子のエネルギーで、2項目以降が相対論補正項であるが、 $\alpha^6 Z^6$ 以降の項は輻射補正(ラムシフト)よりも小さいため、2項目が主要な補正項である。2項目のかっこ内は常に正であるので、相対論的效果は常に電子の結合エネルギーを大きくするように効く。図1.2は1sから $3d_{5/2}$ の軌道にいる電子のエネルギーが非相対論の場合に対して相対論的效果により増加する割合を原子番号の関数として示したものである。 j の小さい軌道ほど Z に対して大きく相対論的效果が効くことが分かる。

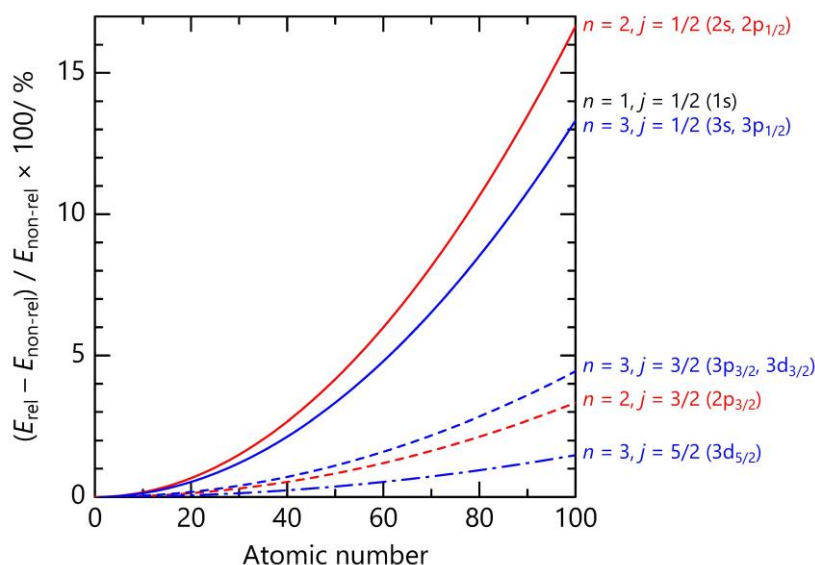


図 1.2 水素様原子の 1s から $3d_{5/2}$ 軌道の電子に対する相対論的效果

ここでは詳細を省略するが、軌道半径も相対論的效果によりエネルギーと同様の依存性で収縮する。このような効果を相対論的效果の直接効果という。多電子系の場合、電子相関を考慮しなくてはならず Dirac 方程式を厳密に解くことはできないが、直接効果による j の小さい軌道の収縮が核電荷をより遮蔽するため、直接効果の小さい j の大きい軌道が拡張し、結合エネルギーが小さくなる。これを相対論的效果の間接効果という。図 1.3 は、 ${}_{22}\text{Ti}$, ${}_{40}\text{Zr}$ および ${}_{72}\text{Hf}$ の $(n-1)d, ns$ 軌道の電子のエネルギーを非相対論的な局所密度近似 (Local-Density Approximation; LDA) と相対論を考慮した LDA (Relativistic LDA; RLDA) により計算した結果である[5]。前述したように、原子番号の増加とともに $d_{3/2}$, $d_{5/2}$ 軌道は不安定化し、s 軌道は安定化することが分かる。

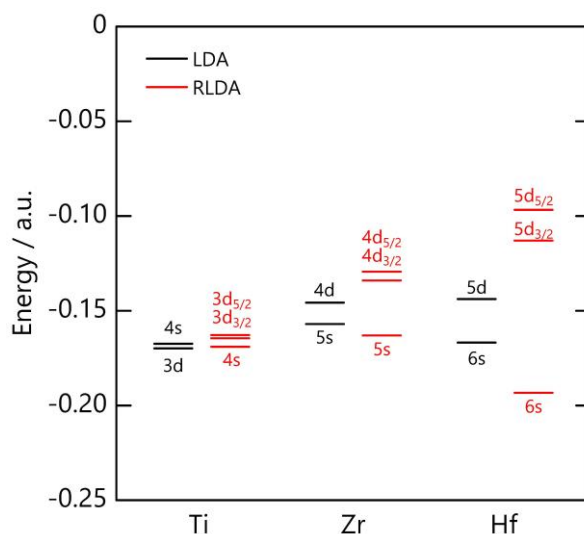


図 1.3 Ti, Zr, Hf の $(n-1)d, ns$ 軌道の電子のエネルギー

相対論的効果を取り入れた原子、分子に対する電子状態計算は、第 6 周期や軽いアクチノイド元素に対しては一定の成果を上げており、理論計算による物性の予測などの応用も精力的に進められている。それに対して、重いアクチノイド元素や超重元素については実験結果が乏しく、理論計算との定量的な比較に至った例はほとんどなく、実験の進展が期待されている。

1.2.2 単一原子化学

十分多くの原子・分子を扱う通常の化学実験において、対象としている元素が 2 つの化学状態をとり、平衡状態となっている場合には、それぞれの状態の濃度から質量作用の法則を用いて平衡定数を求めることができる。しかし、超重元素は極めて小さい生成断面積で、かつ短寿命であるため、ほとんどの実験条件では一度に扱える量は原子 1 個であり、このような状況下では質量作用の法則を適用できない。そこで、図 1.4 に示す単一原子化学 (atom-at-a-time chemistry) の概念が適用される[7]。

単一原子化学では、注目している元素が 2 つの化学状態をとる場合、多数回の実験操作の結果として得られる 2 つの化学状態をとる確率の比を通常の化学の濃度比である平衡定数と同等とみなす。この概念が成立することを実験的に確認した例は今のところ報告されていないが、Guillaumont らは、分配関数を用いた統計力学的な平衡定数の計算により、注目している化学反応にかかわるすべての化学種の化学量論係数が 1 である場合に限り、単一原子であっても取りうる化学状態の確率から平衡定数を求めることができることを示した[8]。

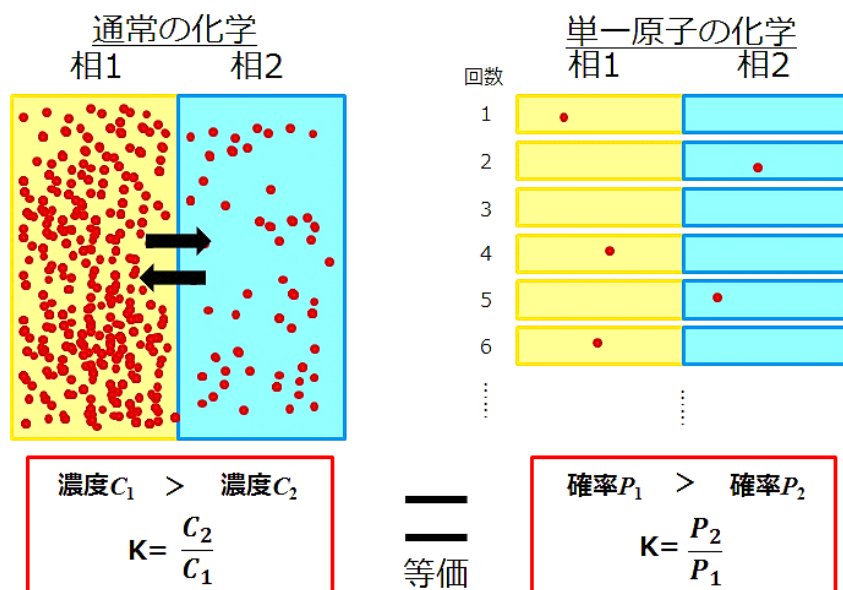


図 1.4 単一原子化学の概念。

単一原子化学を実現する実験手法として、クロマトグラフィが有効である。移動相と固定相との間での迅速な多段階交換過程により、初期の化学状態によらず平衡定数に対応した確率により終状態が決まるからである。具体的には、ガスクロマトグラフィやイオン交換クロマトグラフィがある。特にガスクロマトグラフィはキャリアガス流により連続的に化学操作が行えるため、短寿命の超重元素の化学に非常に有用である。

超重元素の化学研究は、アメリカのローレンス・バークレー国立研究所 (LBNL)、ローレンス・リバモア国立研究所 (LLNL)、ロシアのフレロフ核反応研究所 (FLNR)、ドイツのドイツ重イオン研究所 (GSI)、スイスのポール・シェーラー研究所 (PSI)、日本の日本原子力研究開発機構 (JAEA)、理化学研究所 (理研) など加速器施設を保有する研究所で世界的なコラボレーションのもと行われてきた。化学実験は主に液相実験と気相実験に分かれ、液相実験では 104–106 番元素について報告されている。気相化学実験では主に吸着を利用したガスクロマトグラフィが行われており、104–108 番元素、112–114 番元素の報告例がある。

1.3 吸着および等温クロマトグラフィの理論

1.3.1 吸着の理論

原子や分子が気相から固体表面に近づくときポテンシャルエネルギーを考える。一般に吸着原子・分子が遠方から固体表面に近づいたとき、はじめはファンデルワールス引力が働き、近距離では電子間反発力が働くので、相互作用ポテンシャルは表面からの距離 Z の関数として図 1.5 のように極小点を持つ。このポテンシャル井戸にとらわれる現象を物理吸着という。

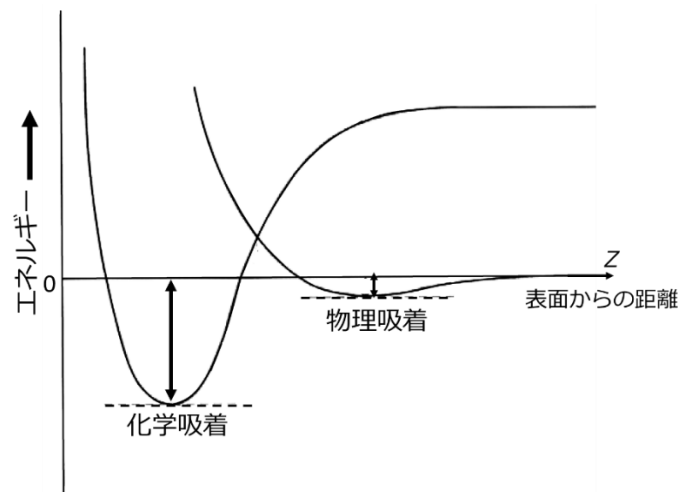


図 1.5 物理吸着と化学吸着のポテンシャルカーブ。

一方、吸着原子・分子が電子間反発に逆らってさらに近づくとき、固体表面の原子と化学的相互作用（化学結合形成）をする場合があり、反応により安定化する場合に物理吸着よりも深いポテンシャル井戸を形成する。このような化学反応を伴う吸着を、化学吸着という。物理吸着のポテンシャル井戸の深さは、通常は約 0.3 eV 以下であり、それに対して化学吸着の場合、井戸の深さは 0.5 eV 以上ある。

Frenkel は脱離のエネルギーを E_d 、吸着原子の表面での垂直方向の振動の周期を τ_0 としたときの平均滞在時間 $\bar{\tau}_a$ を

$$\bar{\tau}_a = \tau_0 e^{\left(\frac{E_d}{kT}\right)} \quad (1.8)$$

と導いた[9]。 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。吸着原子・分子が 2 次元気体とみなせるとき、 τ_0 を統計力学的に解釈すると、その大きさは h/kT 程度で、室温ではおよそ 10^{-13} s である。ここで、 h はプランク定数である。 τ_0 は吸着原子・分子と固体の組み合わせによってさまざまであるが、物理吸着の場合、 10^{-14} – 10^{-12} s であることが多い。

1.3.2 等温クロマトグラフィの理論

吸着クロマトグラフィでは、揮発性化学種がカラム内表面に衝突する頻度と、衝突して吸着したときの表面での滞在時間からカラム内での総滞在時間、つまり、保持時間を求めることができる。以下に平均の保持時間の導出とモンテカルロシミュレーションで採用しているカラム通過モデルについて説明する。

(1) 吸着滞在時間

前節の Frenkel の式

$$\bar{\tau}_a = \tau_0 e^{\left(\frac{E_d}{kT}\right)}$$

は1原子・分子について考えたものであるが、モル吸着エンタルピー $-\Delta_{\text{ads}}H$ を用いることで分子集団についても成立する。

$$\bar{\tau}_a = \tau_0 e^{\left(\frac{-\Delta_{\text{ads}}H}{RT}\right)} \quad (1.9)$$

ここで R は気体定数である。吸着が起こる場合、自由エネルギー変化は負になるが、一般的な吸着現象では、気体が2次元に束縛されるためエントロピー変化は負となる。したがって、吸着によるエンタルピー変化は負の値をとる。また、状態変化のしやすさは自由エネルギー変化の大小で議論されるべきだが、吸着相互作用が類似している場合、エンタルピー変化の大小で吸着のしやすさを議論することができる。

(2) カラムへの衝突頻度

ある容器壁の面素片 dS に対して数密度 n で速度分布 $f(v)$ を持つ分子が微小時間 dt の間にある角度 θ で衝突する分子数 dN は微小立体角 $d\Omega$ を用いると

$$dN = \int_{\Omega} \int_v n dS v dt \cos \theta f(v) dv \frac{d\Omega}{4\pi}$$

と表せる。単位時間、単位面積当たりの衝突頻度 Γ は dN を dS と dt で割ることで得られ、

$$\Gamma = \frac{dN}{dS dt} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (1.10)$$

となる。ここで \bar{v} は分子の平均の速さである。

単位時間あたりにカラムへ衝突する回数はカラムの表面積を S とすると ΓS である。1分子の衝突回数とするにはカラムの体積 V 中にある分子数 nV で割ることで得られる。体積流量が Q の時、カラムを通過するのにかかる時間は V/Q であるから、求める衝突回数は、

$$\begin{aligned}
v &= \frac{\Gamma S V}{nV Q} \\
&= \frac{1}{4} \frac{n \bar{v} S V}{nV Q} \\
&= \frac{\bar{v} S}{4Q}
\end{aligned} \tag{1.12}$$

となる。カラムの表面積は、

$$S = 2\pi rL$$

であり、また、分子の速さが Maxwell 分布に従うとすると、平均の速さ \bar{v} は

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

である。さらに、体積流量 Q は特定の状態（温度 T_0 、圧力 P_0 ）を基準とした流量 Q_0 を用いる場合が多く、

$$Q = Q_0 \frac{T P_0}{T_0 P}$$

の関係がある。ここで r はカラム半径、 L はカラム長、 M は対象の分子のモル質量である。以上の関係を v に取り入れると単位カラム長さ当たりの器壁に 1 分子が衝突する頻度は

$$\begin{aligned}
v_1 &= \frac{\bar{v} S}{4Q L} \\
&= \frac{2\pi r L T_0 P}{4L Q_0 T P_0} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\
&= \frac{r T_0 P}{Q_0 P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{MT}}
\end{aligned} \tag{1.13}$$

と得られる。

(3) 平均保持時間

吸着間の移動がどのようなものであるにせよ、気体分子運動論より単位距離当たりの器壁への衝突回数は v_1 である。衝突の都度ある滞在時間を過ごすわけであるが、多数回の衝突が起こるとすると平均は容易に考えることができ、カラムを通り抜けるまでの時間、すなわち、平均保持時間は単位長さ当たりの平均衝突回数とカラム長と 1 衝突当たりの滞在時間の積で得られる。

$$\langle t_r \rangle = v_1 \times L \times \bar{\tau}_a \quad (1.14)$$

よって式 (1.15) が導出される。

$$\langle t_r \rangle = \frac{LrT_0P}{Q_0P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{M}} \tau_0 \frac{1}{\sqrt{T}} e^{\left(\frac{-\Delta_{\text{ads}}H}{RT}\right)} \quad (1.15)$$

(4) カラム通過モデル

ある分子がカラム表面へ吸着するときの平均の滞在時間は式 (1.9) で表される。吸着している分子が単位時間あたりに脱離する確率を p とすると、ごく短時間 Δt で脱離する確率は $p\Delta t$ となるから、脱離しない確率は $1-p\Delta t$ となる。脱離しなかった分子がさらに Δt たっても脱離しない確率は $(1-p\Delta t)^2$ となり、 Δt の時間を n 回繰り返しても脱離しない確率は $(1-p\Delta t)^n$ となる。この時間を $\tau = n\Delta t$ とすると、 τ だけ滞在する確率は $(1 - p\tau/n)^n$ と書ける。いま、 Δt を無限に短く、すなわち、 n を無限に大きくとると

$$\begin{aligned} P(\tau) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{p\tau}{n}\right)^n \\ &= e^{-p\tau} \end{aligned}$$

となり、規格化すると

$$\begin{aligned} \rho(\tau) &= \frac{e^{-p\tau}}{\int_0^{\infty} e^{-p\tau} d\tau} \\ &= p e^{-p\tau} \end{aligned}$$

となる。この分布における τ の平均値は

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= \int_0^{\infty} \tau p e^{-p\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{p} \\ &= \bar{\tau}_a \end{aligned}$$

であるから、1回吸着あたりの吸着滞在時間の確率分布は以下のように表すことができる。

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}_a} e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}_a}} \quad (1.16)$$

カラムに吸着した分子が次に吸着するまでの移動距離を求めるには、管径が一定の円管を流れる粘性を持つ流体の定常層流解として得られる Hagen-Poiseuille 流れを考える。半径 r の管を体積流量 Q で流れる粘性流体の半径方向の位置 z での速さの分布 $v(z)$ は、

以下のような2次関数で得られる。

$$v(z) = \frac{2Q}{\pi\alpha^4}(r^2 - z^2) \quad (1.17)$$

このような流れにおいて、基準点からある距離 l' 移動する確率分布は次のように計算されている[10]。

$$\begin{aligned} \rho(l') &= \mu \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \beta_m e^{-\beta_m \mu l'} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_m}{\bar{\eta}_m} e^{-\frac{l'}{\bar{\eta}_m}} \end{aligned} \quad (1.18)$$

ここで

$$\mu = \frac{\pi D}{Q}; \quad \bar{\eta}_m = \frac{1}{\beta_m \mu} = \frac{Q}{\beta_m \pi D}; \quad \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m = 1 \quad (1.19)$$

である。 D は拡散係数である。つまり、移動距離は長くなるほどその確率は小さくなり、その分布は指数関数の足し合わせで表される。円形管の解として以下のような α_m と β_m が得られている。

$$\beta_1 = 3.65; \beta_2 = 22.3; \beta_3 = 56.3; \dots \quad (1.20)$$

$$\alpha_1 = 0.82; \alpha_2 = 0.098; \alpha_3 = 0.033; \dots \quad (1.21)$$

これによると、長距離の移動距離は1項目でほとんど決まるため、2項目以降を無視すると、以下のような指数分布に従う確率分布を得る。

$$\rho(l') = \frac{1}{\bar{\eta}_1} e^{-\frac{l'}{\bar{\eta}_1}} \quad (1.22)$$

$$\bar{\eta}_1 = \frac{Q}{3.65\pi D} \quad (1.23)$$

短距離の移動については、Hagen-Poiseuille 流れでは図 1.6 のように器壁での速さが 0 となるので、吸着した分子が脱離した場合、ガス流に乗り下流へ移動するだけでなく上・下流および流れに垂直の方向どの方向へも同じように移動して再吸着する（移動後の位置の期待値が 0）。

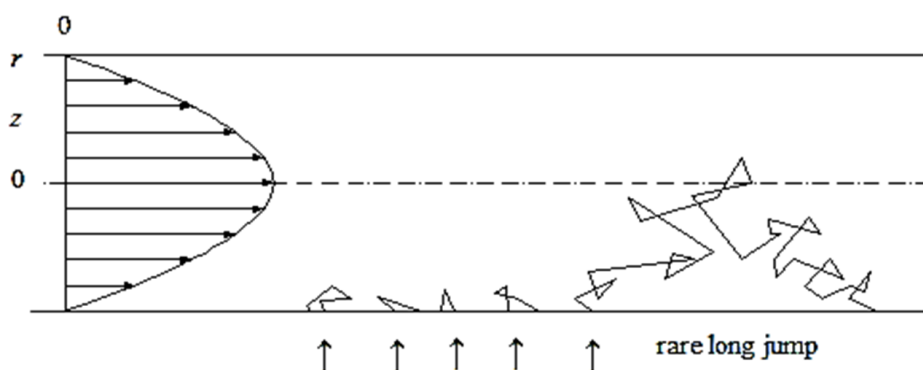


図 1.6 カラム下流へ分子がランダムに移動する模式図。

ここで、図 1.7 (a) のような現実の分子のふるまいを、「分子は同じ位置で吸着、脱離を繰り返し、その後指数分布に従って長距離移動する」というような単純化をする (図 1.7 (b))。

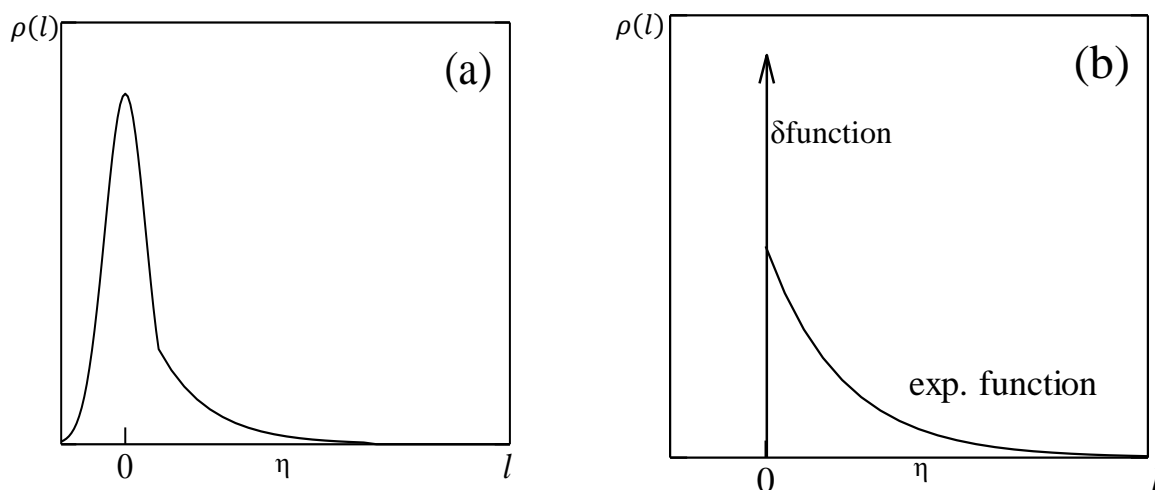


図 1.7 分子がカラム表面を長距離移動するときの確率密度分布 $\rho(l)$ 。

(a) : 実際の分布、(b) : 単純化した分布。

単位カラム長あたりの器壁への衝突回数は式 (1.13) で表されるので、このような描像を考えたとしても、平均のジャンプ長 $\bar{\eta}$ で器壁に衝突する回数は $v_1 \bar{\eta}$ となる。長距離移動の結果としての器壁への衝突は 1 回であるから、その場で繰り返す衝突は $(v_1 \bar{\eta} - 1)$ 回となる。

$$v_1 \bar{\eta} \int_0^{\infty} \rho(l) dl = (v_1 \bar{\eta} - 1) \int_0^{\infty} \delta(l) dl + \int_0^{\infty} \frac{1}{\bar{\eta}} e^{-\frac{l}{\bar{\eta}}} dl$$

$$\int_0^{\infty} \rho(l) dl = \left(1 - \frac{1}{v_1 \bar{\eta}}\right) \int_0^{\infty} \delta(l) dl + \frac{1}{v_1 \bar{\eta}} \frac{1}{\bar{\eta}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{l}{\bar{\eta}}} dl$$

ここで、 $a = 1/v_1 \bar{\eta}$ とすると、

$$\int_0^{\infty} \rho(l) dl = (1 - a) \int_0^{\infty} \delta(l) dl + \frac{a}{\bar{\eta}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{l}{\bar{\eta}}} dl \quad (1.24)$$

となる。このような分布を取るとき、移動距離の平均 \bar{l} は

$$\begin{aligned} \bar{l} &= \int_0^{\infty} l \rho(l) dl \\ &= a \cdot \bar{\eta} \\ &= \frac{1}{v_1} \end{aligned} \quad (1.25)$$

となり、 $\rho(l)$ の分散は

$$\begin{aligned} \sigma_l^2 &= \int_0^{\infty} (l - \bar{l})^2 \rho(l) dl \\ &= a \bar{\eta}^2 (2 - a) \\ &= \frac{\bar{\eta}}{v_1} \left(2 - \frac{1}{v_1 \bar{\eta}}\right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

となる。以後、カラムの流れ方向への長距離移動の距離を η とし、その確率分布を次式のように表す。

$$\rho(\eta) = \frac{1}{\bar{\eta}} e^{-\frac{\eta}{\bar{\eta}}} \quad (1.27)$$

その場で吸着脱離を繰り返し長距離移動を1回するセットを n 回繰り返し、平均 \bar{x} だけ移動してゾーンを形成したとすると、

$$n = \frac{\bar{x}}{\bar{l}} = v_1 \bar{x}$$

となり、ゾーンの分散は

$$\sigma_x^2 = n \sigma_l^2 = v_1 \bar{x} \sigma_l^2 = \bar{x} \bar{\eta} \left[2 - \left(\frac{1}{v_1 \bar{\eta}}\right)\right]$$

ほとんどの場合、 $\frac{1}{v_1 \bar{\eta}} \ll 1$ なので

$$\frac{\sigma_x^2}{\bar{x}} = 2 \bar{\eta} \quad (1.28)$$

となる。ここで、オープンカラムにおいて、 σ_x^2/\bar{x} は解析的に以下の様に求められおり

$$\frac{\sigma_x^2}{\bar{x}} = \frac{2\pi r^2 D}{Q} + (11 - 16f + 6f^2) \frac{Q}{24\pi D} \quad (1.29)$$

$$f = \frac{L/u}{L/u + Lv_1 \bar{\tau}_a} = \frac{1/u}{1/u + v_1 \bar{\tau}_a}$$

となる。 f は単位距離を移動する時間（流れによって移動する時間＋吸着による時間）に対する流れによって移動する時間の比である。

(1.26) 式より

$$\bar{\eta} = \frac{\sigma_x^2}{2\bar{x}} = \frac{\pi r^2 D}{Q} + (11 - 16f + 6f^2) \frac{Q}{48\pi D} \quad (1.30)$$

1項目は流れの方向への分子拡散を考慮したもので、無視すると

$$\bar{\eta} = (11 - 16f + 6f^2) \frac{Q}{48\pi D} \quad (1.31)$$

となり、さらに f はキャリアガスの線速度 u が大きい場合、 f を無視することができるから、

$$\bar{\eta} = \frac{11Q}{48\pi D}$$

と近似できる。

その場での吸着・脱離の繰り返しの後の $\bar{\eta}$ のジャンプによって完結する1単位での器壁との平均の衝突回数は

$$\bar{n} = \bar{\eta} v_1 = \frac{1}{a}$$

である。衝突は確率 a で起こるか起こらないかのどちらかであり、このような過程をBernoulli過程という。Bernoulli過程において、事象が n 回起こる確率分布は幾何分布に従うことが知られており、

$$P(n) = p(1-p)^{n-1}$$

と表され、期待値は、

$$\langle n \rangle = \frac{1}{p}$$

である。これを $\bar{\eta}$ 内での器壁への衝突の場合に適用すると、 $p = a$ であるから、

$$P(n) = a(1-a)^{n-1}$$

$$= \frac{\left(1 - \frac{1}{v_1 \bar{\eta}}\right)^{n-1}}{v_1 \bar{\eta}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(\nu_1 \bar{\eta})^{n-1} \times \left(1 - \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta}}\right)^{n-1}}{\nu_1 \bar{\eta}^{n-1} \bar{\eta} \nu_1} \\
&= \frac{(\nu_1 \bar{\eta} - 1)^{n-1}}{(\nu_1 \bar{\eta})^n} \tag{1.32}
\end{aligned}$$

となる。

1 回の吸着における吸着滞在時間の分布は式 (1.16) に従うが、互いに独立で同一の指数分布に従う確率変数の和の確率分布は Erlang 分布

$$f(x; n, \lambda) = \frac{\lambda^n x^{n-1} e^{-\lambda x}}{(n-1)!} \quad \text{for } x > 0$$

に従うことが知られている。平均の滞在時間は $\bar{\tau}_a$ であるから、 n 回の吸着による合計の滞在時間 $\tau_{a,n}$ の確率分布は、

$$\rho(\tau_{a,n}) = \frac{\tau_{a,n}^{n-1}}{\bar{\tau}_a^n (n-1)!} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{\bar{\tau}_a}\right) \tag{1.33}$$

となる。

以上のことから、結果としての吸着滞在時間が $\tau_{a,s}$ となる確率分布は、ある衝突回数を取る確率とその衝突回数の際に吸着滞在時間が $\tau_{a,n}$ となる確率の積を衝突回数 1 から ∞ まで足しあげれば求められる。したがって、

$$\begin{aligned}
\rho(\tau_{a,s}) &= \sum_{n=1}^{\infty} P(n) \cdot \rho(\tau_{a,n}) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\nu_1 \bar{\eta} - 1)^{n-1}}{(\nu_1 \bar{\eta})^n} \cdot \frac{\tau_{a,n}^{n-1}}{\bar{\tau}_a^n (n-1)!} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{\bar{\tau}_a}\right) \\
&= \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{\bar{\tau}_a}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\nu_1 \bar{\eta} - 1) \tau_{a,n}}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \right\}^{n-1} \cdot \frac{1}{(n-1)!} \\
&= \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{\bar{\tau}_a}\right) \sum_{n'=0}^{\infty} \left\{ \frac{(\nu_1 \bar{\eta} - 1) \tau_{a,n}}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \right\}^{n'} \cdot \frac{1}{n'!}
\end{aligned}$$

指数関数の級数展開 $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x$ より

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{\bar{\tau}_a}\right) \exp\left\{ \frac{(\nu_1 \bar{\eta} - 1) \tau_{a,n}}{(\nu_1 \bar{\eta}) \bar{\tau}_a} \right\} \\
&= \frac{1}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \exp\left\{ \frac{-\nu_1 \bar{\eta} \tau_{a,n} + \nu_1 \bar{\eta} \tau_{a,n} - \tau_{a,n}}{\nu_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \right\}
\end{aligned}$$

$$\rho(\tau_{a,s}) = \frac{1}{v_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a} \exp\left(-\frac{\tau_{a,n}}{v_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a}\right) \quad (1.34)$$

これは規格化された指数分布であるから、 $\tau_{a,s}$ の期待値は

$$\langle \tau_{a,s} \rangle = v_1 \bar{\eta} \bar{\tau}_a$$

となる。したがって、平均のカラム通過時間は、

$$\langle t_r \rangle = \langle \tau_{a,s} \rangle \times \frac{L}{\bar{\eta}} = v_1 \bar{\tau}_a L$$

となり式 (1.14)に等しい。

以上より、式 (1.16) と式 (1.27) で表される確率分布に従う乱数を発生させることでカラムの移動をシミュレーションすることができ、総移動距離がカラム長を越えた時点での総滞在時間がその分子の保持時間となる。また、分子に含まれる放射性核種の寿命 t_λ の確率分布は、

$$\rho(t_\lambda) = \lambda \exp(-\lambda t_\lambda)$$

であるので、この分布に従う乱数も発生させ、カラム内での総滞在時間が寿命を超えたときに壊変したとすると、あるカラム温度でのカラム通過率をシミュレーションすることもできる。

1.4 これまでの4族元素塩化物の気相化学実験

超重元素の揮発性化合物を用いる気相化学研究の実験手法には以下に示す熱クロマトグラフィと等温クロマトグラフィがある[11]。図 1.8 にこれら手法で得られる結果の概略図を示す。

・熱クロマトグラフィ

逆温度勾配をかけたカラム（カラム入口を高温、出口を低温）に揮発性化学種（A, B）を通じ、沈着位置（温度）を求める。揮発性化学種がカラム表面に吸着した際の滞在時間は温度が低いほど長くなり、滞在時間が放射性核種の寿命より長くなるとその場で放射性壊変する。したがって、化合物の揮発性と核種の寿命に応じてカラムの特定の位置で放射壊変が観測され、揮発性が高い化学種ほど、あるいは含まれる放射性核種の寿命が長いほどカラム出口側で観測される。図 1.8 (a) において、異なる揮発性化学種 A, B で含まれる核種の寿命が同程度であれば B のほうが A よりも揮発性が高い。また、A と B が同じ化学種で、含まれる放射性核種が異なる（互いに同位体）場合、A に含まれる核種の寿命の方が B よりも短い。

・等温ガスクロマトグラフィ

一定温度のカラムに揮発性化学種を通じ、カラム温度に対する通過率を測定する。揮発性化学種がカラム表面と単純な吸脱着を繰り返す場合、カラムを通過する時間に依りて一定割合が放射壊変するので、カラム温度とともに通過割合が上昇する。一般に通過割合が 50%となる温度を揮発温度とする場合が多いが、同じ揮発性化学種であっても放射性核種が異なると収率が 50%となる温度も異なる。図 1.8 (b) において、揮発性化学種 A, B がほぼ同じ寿命の核種を含む場合、揮発性は $B > A$ である。また、A, B が同じ化学種で含まれる放射性核種が異なるとすると、核種の寿命は $A < B$ である。

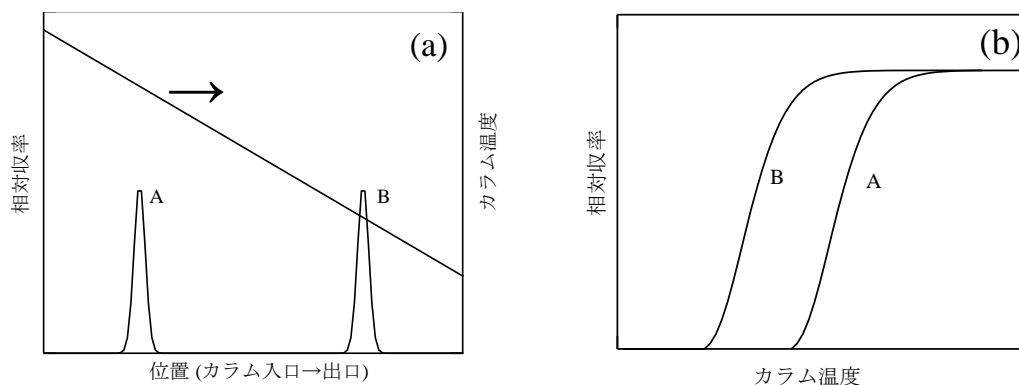


図 1.8 超重元素に対するガスクロマトグラフィで得られる結果の概略図。

いずれの手法を用いても、最終的に得られる物理量は吸着エンタルピーであり、吸着エンタルピーから化学的性質について議論される。

超重元素およびその同族元素の気相化学研究は、1960年代後半から1970年代前半に Zvára らによって主に熱クロマトグラフィを用いて行われた[12]。Zvára らは最初の超重元素であるラザホージウム (Rf) を対象とした実験において、カラム内に雲母薄膜を挿入して自発核分裂による核分裂片の飛跡を観測し、Rf が同族元素のハフニウム (Hf) と類似したクロマトグラフィ挙動を示すことを明らかにした

Rf は周期表上では 4 族に属している。同族元素であるジルコニウム (Zr) とハフニウム (Hf) のハロゲン化物 (MX_4) は比較的高い揮発性を示すことが知られているため、Rf が発見された 1969 年から 1990 年代後半にかけて Rf を含めた 4 族元素を対象とした気相化学研究が行われてきた。現在まで、いくつかのガスクロマトグラフ法を用いた Rf の研究が報告されている[13]。表 1.2 にガスクロマトグラフィによる 4 族元素塩化物を対象とした実験の報告をまとめた。

表 1.2 種々のガスクロマトグラフィ実験で得られた 4 族元素塩化物の吸着エンタルピー[13]。

Technique	Year	Carrier gas/aerosol Particle material	$-\Delta_{\text{ads}} H / \text{kJ mol}^{-1}$		
			ZrCl ₄	HfCl ₄	RfCl ₄
FC*	1969	N ₂	84	84	84–96
TC*	1971	N ₂	—	155	104
IC*	1992	He/KCl	—	≤ 70	≤ 80
IC	1996	He/MoO ₃	74 ± 5	96 ± 5	77 ± 5
IC	1998	He/C	—	110	92

※FC:frontal chromatography, TC:thermo chromatography, IC:isothermal chromatography

比較的最近に実験が行われ、よく引用される結果について考える。Kadkhodayan らは、Zr, Hf および Rf の塩化物を別々に等温ガスクロマトグラフィを行った。図 1.9 に Kadkhodayan らが得たクロマトグラムを示す。

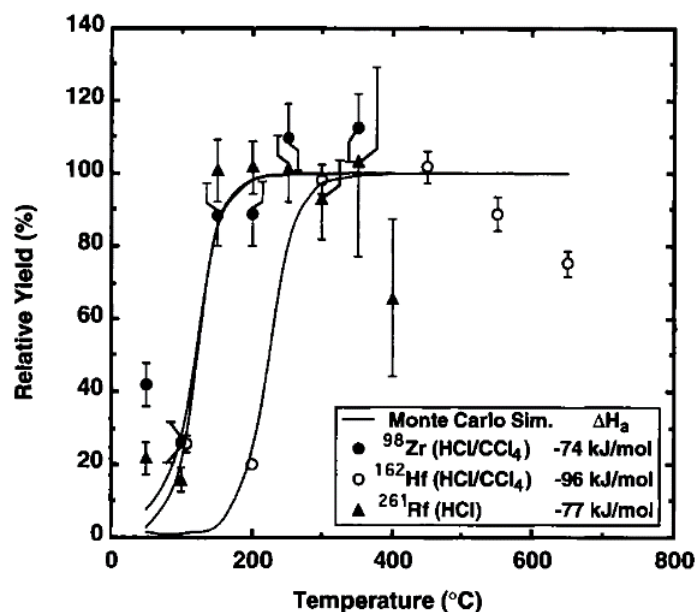


図 1.9 Kadkhodayan らが得たクロマトグラム[14]。

その結果、吸着エンタルピー ($\Delta_{\text{ads}}H$) は ZrCl_4 , HfCl_4 , および RfCl_4 に対して、それぞれ $-74 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-96 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-77 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、吸着エンタルピーと昇華エンタルピーとの相関関係から、これらの揮発性の序列を $\text{ZrCl}_4 \approx \text{RfCl}_4 > \text{HfCl}_4$ と報告した[14]。Türler らは、Hf および Rf を同時に HCl で塩素化し、等温ガスクロマトグラフィを行った。その結果、吸着エンタルピーの値は HfCl_4 , および RfCl_4 に対して、それぞれ -110 kJ mol^{-1} , -92 kJ mol^{-1} となり、揮発性の序列を $\text{RfCl}_4 > \text{HfCl}_4$ と報告した[15]。

図 1.10 に Türler らが得た等温クロマトグラムを示す。

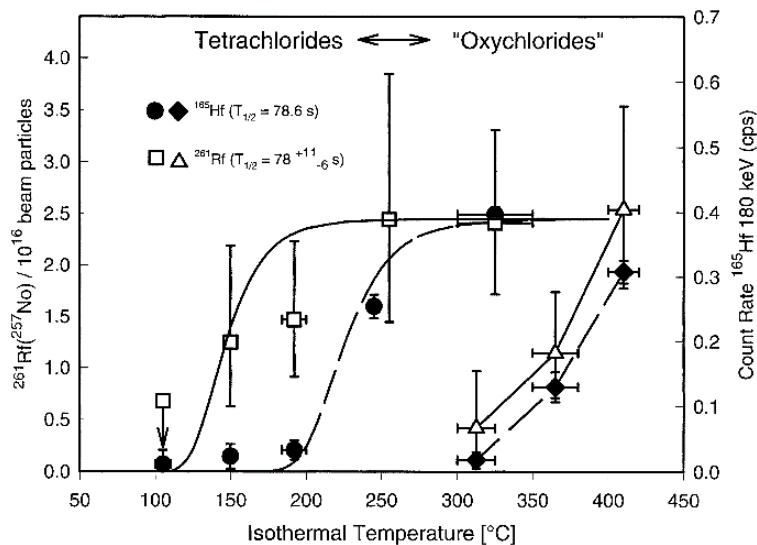


図 1.10 Türler らが得たクロマトグラム[15]。

しかし、前者は Zr, Hf を HCl / CCl₄ で塩素化しているのに対して、Rf は HCl のみで塩素化を行っており、得られた吸着エンタルピーを直接比較することに疑問が残る。また、吸着エンタルピーから予測した ZrCl₄ と HfCl₄ の揮発性の序列が、図 1.11 に示すようなマクロ量の蒸気圧曲線から得られる揮発性の関係[16] (ZrCl₄ < HfCl₄) と異なっており、この矛盾について妥当な説明がなされていない。後者は Hf と Rf の 2 元素のみを対象としているため、Zr との関係が明確ではない。

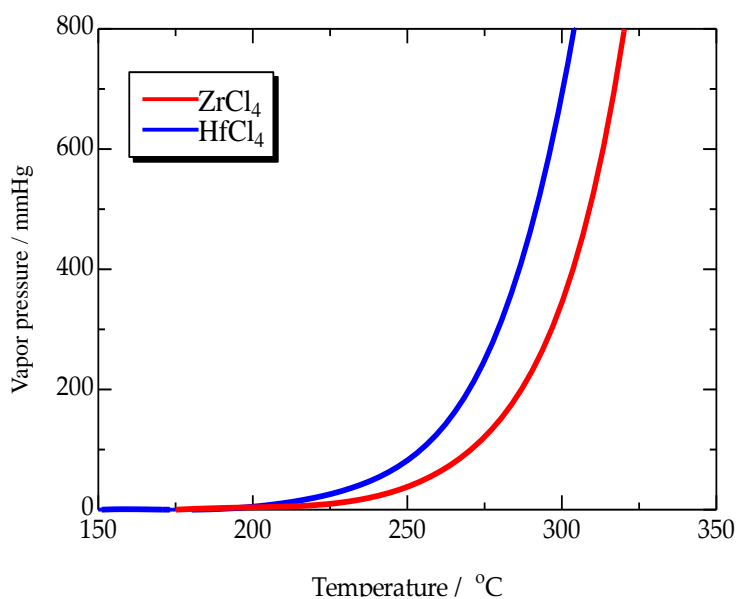


図 1.11 ZrCl₄ および HfCl₄ のマクロ量での蒸気圧曲線 [16]。

1.5 本研究の目的と本学位論文の構成

これまでに述べてきたような問題があるにもかかわらず、より原子番号の大きい元素を対象とした実験に挑戦することが超重元素研究の世界的な潮流となっており、原子番号の小さい超重元素については不確かな $\Delta_{\text{ads}}H$ や同族間の関係が既成事実化されている。本研究では、比較的長寿命の ^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサを用いて、加速器を用いたオンライン実験のような実験時間や核種の生成量に制限されないオフライン実験を行い、精度の良い実験結果から、 ZrCl_4 および HfCl_4 の等温ガスクロマトグラフィ挙動を明らかにし、精確な吸着エンタルピーを求めることを目的とした。また、 Rf に対するオンライン実験のため、塩素化剤の選定、新たな装置開発なども行った。

2章では、等温カラムの表面状態が等温クロマトグラフィ挙動に与える影響について議論した。石英ガラス製カラム表面の塩素化条件の決定、塩素化前後の表面状態の定性分析、等温クロマトグラフィ実験の結果を示し、さらに、不確かな物理量や有効な量を見積もりにくい装置パラメータ等に依存しない新たに考案した $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出法について述べる。この解析法により得られた吸着エンタルピーと報告されている理論計算の結果と比較して、吸着機構を推定する。

第3章では、4族元素の気相化学実験における系内に存在する微量の酸素の影響について明らかにした。種々の酸素濃度における等温クロマトグラフィ実験の結果と四塩化炭素の酸素除去効果の実証、また、表面を塩素化したカラムを用いた際の酸素の影響について示す。

4章では加速器を用いたオンライン実験で使用する塩素化剤として、塩化チオニルが利用可能かどうかを検証し、塩化チオニルによる Zr および Hf の塩化物生成、および、石英カラム表面の塩素化について、オフライン実験で用いてきた四塩化炭素と比較しながら塩素化剤としての能力について議論する。

第5章では、 ^{261}Rf の塩化物を対象としたオンライン実験を行う装置を開発し、過去に当研究室で行っていたオンライン実験の結果を踏まえて、核反応生成物を実験装置へと運ぶためのカーボンクラスタ搬送の高効率化と、4章で使用の可能性が確認できた塩化チオニルによる塩素化反応効率の測定、搬送から測定までの全効率の測定を行い、開発した装置がオンライン実験に適用できるかどうかを述べる。

参考文献

- [1] Tyler B. Coplen and Yesha Shrestha, *Pure. Applied. Chem.* **88**, 1203–1224 (2016).
- [2] M. Schädel (ed.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003).
- [3] Y. Nagame, M. Asai, H. Haba, S. Goto, K. Tsukada, I. Nishinaka, K. Nishio, S. Ichikawa, A. Toyoshima, K. Akiyama, H. Nakahara, M. Sakama, M. Schädl, J. V. Kratz, H. W. Gäggeler, A. Türler, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 85–88 (2002).
- [4] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563–594 (1988).
- [5] NIST Atomic Reference Data for Electron Structure Calculation, DOI:
<https://dx.doi.org/10.18434/T4ZP4F>
- [6] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, written by Jensen AaHJ, Saue T, Visscher L et al. <http://dirac.chem.sdu.dk>.
- [7] D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **61**, 123–128 (1993).
- [8] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, P. Delamoye, *Radiochim. Acta* **54**, 1–16 (1991).
- [9] J. Frenkel, *Z. Phys.* **26**, 117–138 (1924).
- [10] P. G. Gormley and M. Kennedy, *Proc. R. Ir. Acad.* **52A**, 163 (1949).
- [11] I. Zvara, *The inorganic radiochemistry of heavy elements: Gas-Solid Isothermal and Thermochromatography*. Springer, Berlin, p. 87 (2008).
- [12] I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Tsaletka, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevskii, B. V. Shilov, *Sov. Atom. Ener.* **21**, 709–710 (1966).
- [13] Türler A, Pershina V, *Chem. Rev.* **113**, 1237–1312 (2013).
- [14] B. Kadkhodayan, A. Türler, K. E. Gregorich, P. A. Baisden, K. R. Czerwinski, B. Eichler, H. W. Gäggeler, T. M. Hamilton, D. T. Jost, C. D. Kacher, A. Kovacs, S. A. Kreek, M. R. Lane, M. F. Mohär, M. P. Neu, N. J. Stoyer, E. R. Sylwester, D. M. Lee, M. J. Nurmi, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochimica. Acta* **72**, 169–178 (1996).
- [15] A. Türler, G. V. Buklanov, B. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D. T. Jost, V. Ya. Lebedev, D. Piguet, S. N. Timokhin, A. B. Yakushev, I. Zvara, *J. Alloys. Compd.* **271**, 287–291 (1998).
- [16] R. P. Tangri, D. K. Bose, *Thermochimica. Acta* **244**, 249–256 (1994).

第2章

表面処理したカラムを用いた
オフライン等温ガスクロマトグラフィ

2.1 序論

これまで行われてきた超重元素の気相化学実験では、金属製カラムを用いた一部の例を除いては、多くの場合揮発性化合物を生成するために反応性の高いガスを使用するため、石英ガラス製カラムを用いたガスクロマトグラフィが行われてきた。得られた吸着エンタルピーは揮発性化合物とカラム表面との相互作用に基づいて解釈されるが、4族元素においてこれまでに得られている塩化物の吸着エンタルピーは、Rf の同族元素である Zr や Hf でさえも実験ごとのばらつきが大きく、Rf の化学的性質について議論できる状況ではない。図 2.1 にガスクロマトグラフィによる 4 族元素塩化物を対象とした実験報告をまとめた。

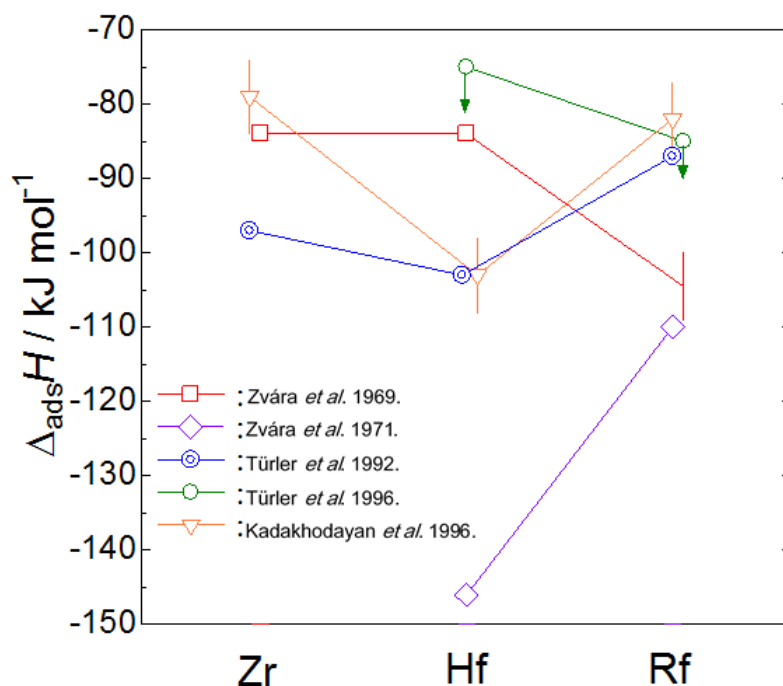


図 2.1 これまでに報告されている 4 族元素塩化物の石英カラム表面に対する吸着エンタルピー。文献[1]の表より作成。

これまでに報告されている 4 族塩化物の吸着エンタルピーが実験ごとにばらつく原因について、Zvára は塩素化試薬によって石英カラムの表面の吸着サイトが埋まっている（修飾されている）のではないかと指摘している[2]。過去の報告では、元素ごとに使用する塩素化剤が異なっているものもあり、カラム表面の状態が 4 族元素間で同一の条件でない可能性がある。また、Türler は実験結果の解析に用いられた物理定数（吸着質と吸着媒との組み合わせに依存する吸着固有振動周期 (τ_0)) の値が報告ごとに異なる

ためだと主張した[1]。そこで本章では、実験条件、特に石英ガラス製カラムの表面の状態が 4 族元素塩化物の吸着エンタルピーのばらつきに影響しているのではないかと考え、塩化物を生成するための塩素化剤によってカラム表面が塩素化された場合のカラム通過挙動への影響を明らかにするため、塩素化したカラムに対する $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の吸着エンタルピーを ^{88}Zr と ^{175}Hf を用いたオフライン等温ガスクロマトグラフィ実験によって求めた。また、これまでの解析手法で得られる吸着エンタルピー ($\Delta_{ads}H$) は装置定数等に依存している可能性があるため、新たな吸着エンタルピー導出法を開発した。さらに、等温カラムと同じ材質の石英ガラスを用いて種々の表面処理を行い、X 線光電子分光法 (XPS) と減衰全反射赤外分光法 (ATR-IR) によりカラム表面を観測した。

2.2 実験

2.2.1 実験装置

オフライン等温ガスクロマトグラフィで用いた実験装置の概略図を図 2.2 に示す。この装置は大きく分けて 4 つの部位で構成されている。

- (1) 酸化物の生成、目的元素の塩化物を生成する反応部
- (2) 塩素化反応部で生成した塩化物を一旦捕集するための塩化物捕集部
- (3) クロマトグラフィを行う等温部
- (4) 等温部を通過した四塩化物を捕集しながら放射線測定をする冷却部

これら 4 つの部位は 1 本の石英管 (反応部、塩化物捕集部: 外径 9.0 mm, 内径 7.0 mm, 長さ約 30 cm、等温部: 外径 6.15 mm, 内径 4.15 mm, 長さ 30 cm、冷却部: 外径 6.15 mm, 内径 4.15 mm、片端から 5 cm にウールを詰める突起) で構成されている。反応部の石英管内に細い石英管 (外径 6.15 mm, 内径 4.15 mm、長さ約 40 cm、先端から 3 cm にカーボンフィルター(レイホー製作所 PFC 多孔体 50 ppi) を取り付ける突起) を導入し試料を設置する部位を設けた。石英カラムの加熱にはセラミック電气管状炉 (反応部、塩化物捕集部はアサヒ理化製作所 ARF-16KC、等温部はアサヒ理化製作所 ARF-30K) を用い、温度コントローラー (アサヒ理化製作所 ARF-N, ARF-D) によって制御した。

キャリアガスには高純度 He ガス(純度 $\geq 99.999\%$) を使用し、流量はマスフローコントローラー (HORIBASTEC SEC-E40) を用いて制御した。He ガス中に含まれる H₂O を除く目的で、コイル状にした銅管を液体窒素に浸した液体窒素トラップを設置した。

実験の操作ごとに一定の圧力にする必要があるため、真空ポンプ (ULVAC D-330D) による排気速度をポンプ上流のニードルバルブ (Swagelok SS-4MG-MH) によって手動で調節した。カラムの等温部の出口から約 5 cm の位置の突起に石英ウール (東ソー grade: Fine 10) 約 10 mg を詰め、石英管を冷却水が流せる銅ブロックにより冷やすことで揮発性化合物を捕集した。捕集した核種の定量は、高純度 Ge 半導体検出器 (EG&G ORTEC GEM-45190-P) を用いた γ 線スペクトロメトリーによって行なった。

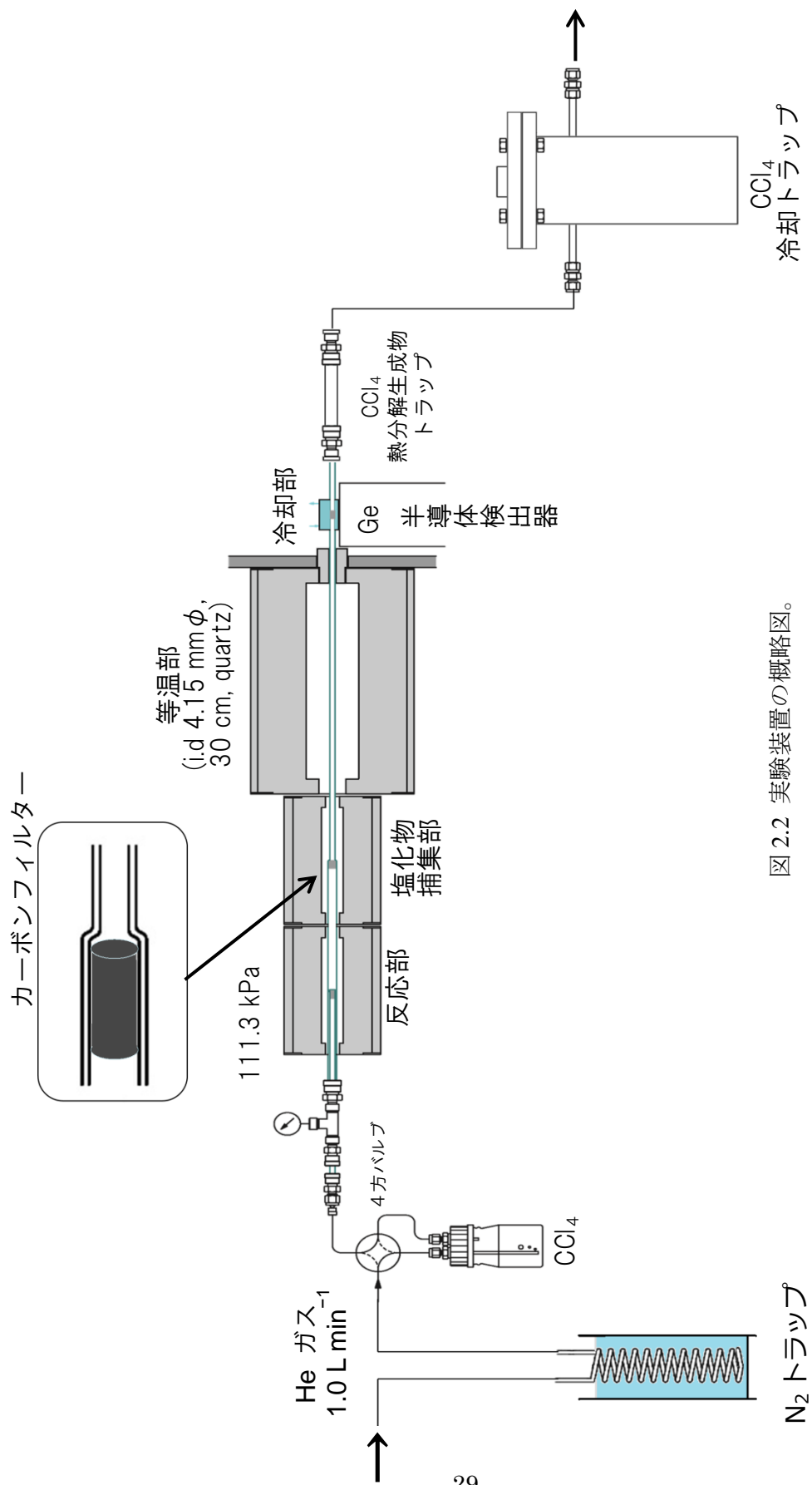
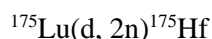
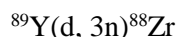


図 2.2 実験装置の概略図。

2.2.2 Zr および Hf トレーサの調製

本実験に用いた Zr および Hf トレーサは比較的製造が容易でかつ半減期の長い ^{88}Zr ($t_{1/2} = 83.4$ d) と ^{175}Hf ($t_{1/2} = 70$ d) を用いた。 ^{88}Zr , ^{175}Hf トレーサは短寿命 RI 供給プラットフォームを通じて、理化学研究所の K70 AVF サイクロトロンにより、以下の核反応によりそれぞれ製造した。



ターゲットには金属 Y (150 μm 厚) あるいは金属 Lu (100 μm 厚) を用いて、24 MeV の重陽子ビームを平均ビーム強度約 5 μA で 6 時間照射した。照射後のターゲットは副生成物である短寿命核種の放射能が強いため、約 1.5 ヶ月減衰を待ち、新潟大学へ輸送した。その後、高純度 Ge 半導体検出器 (CANBERRA GC4018 相対検出効率 40%) を用いて核種の同定および定量を行った。

製造した ^{88}Zr および ^{175}Hf はターゲットの金属 Y あるいは金属 Lu に含まれた状態で得られる。無担体トレーサを得るため、図 2.3, 2.4 に示すスキームに従い、陰イオン交換法 [3,4] と図 2.5 に示すスキームに従い、テノイルトリフルオロアセトン (thenoyltrifluoroacetone, tta) を用いた溶媒抽出法によって分離・精製した [5,6]。得られた ^{88}Zr , ^{175}Hf の放射能はそれぞれ約 700 kBq であり、回収率は ^{88}Zr で約 80 %, ^{175}Hf で約 75 %であった。Zr トレーサの分離・精製前後のスペクトルを図 2.6, 2.7、Hf トレーサの分離・精製前後のスペクトルを図 2.8, 2.9 に示す。

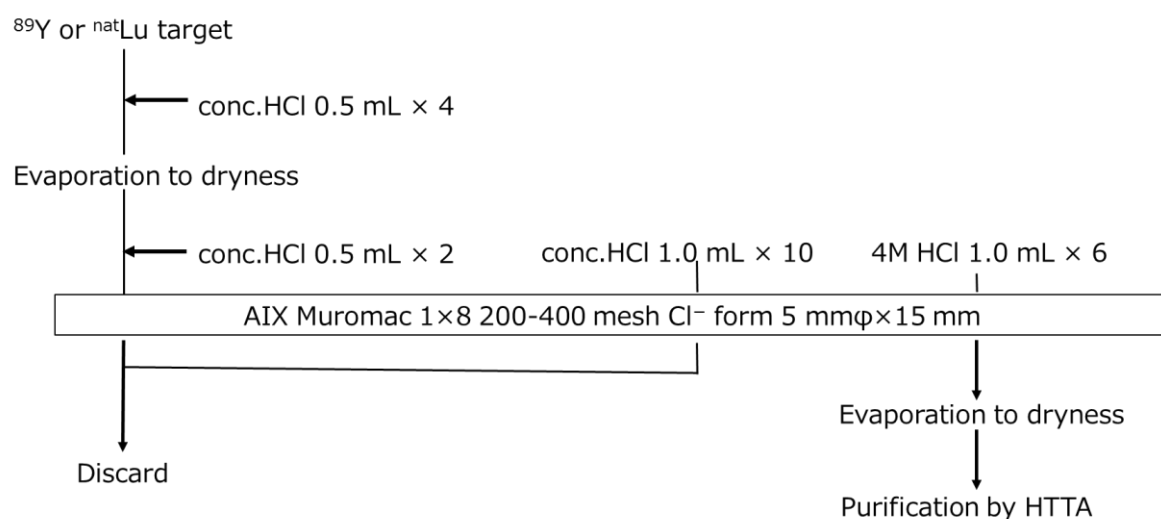


図 2.3 ^{89}Y ターゲットおよび $^{\text{nat}}\text{Lu}$ ターゲットから陰イオン交換樹脂を用いた ^{88}Zr および ^{175}Hf の分離スキーム。

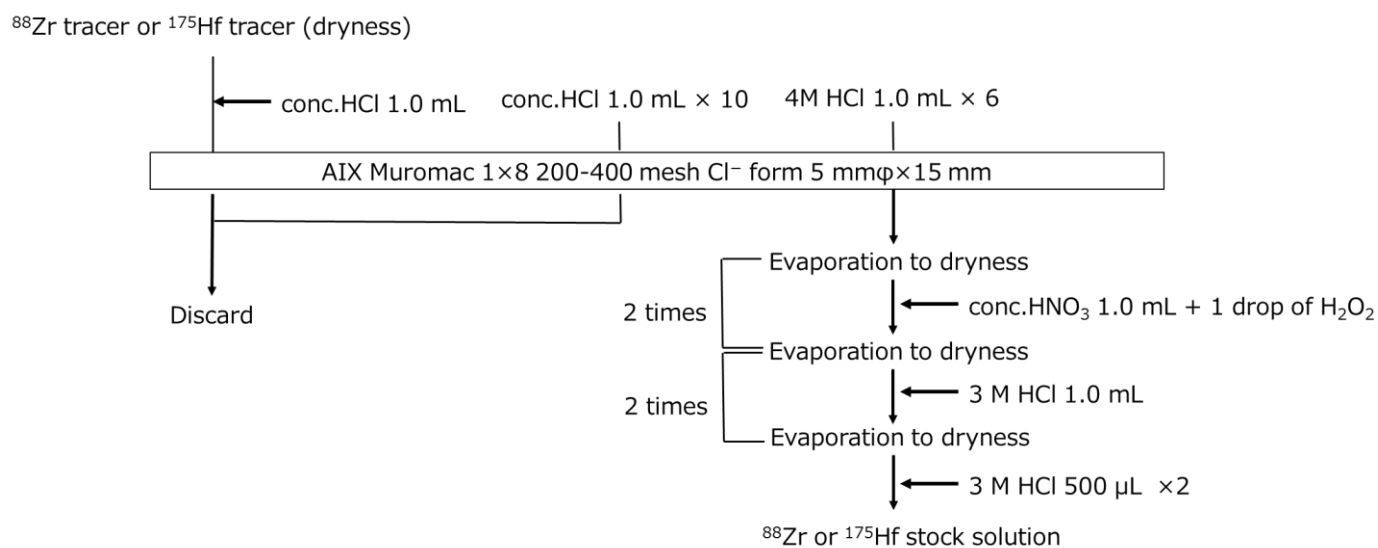


図 2.4 HTTA による溶媒抽出後の ^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサのストック溶液精製スキーム。

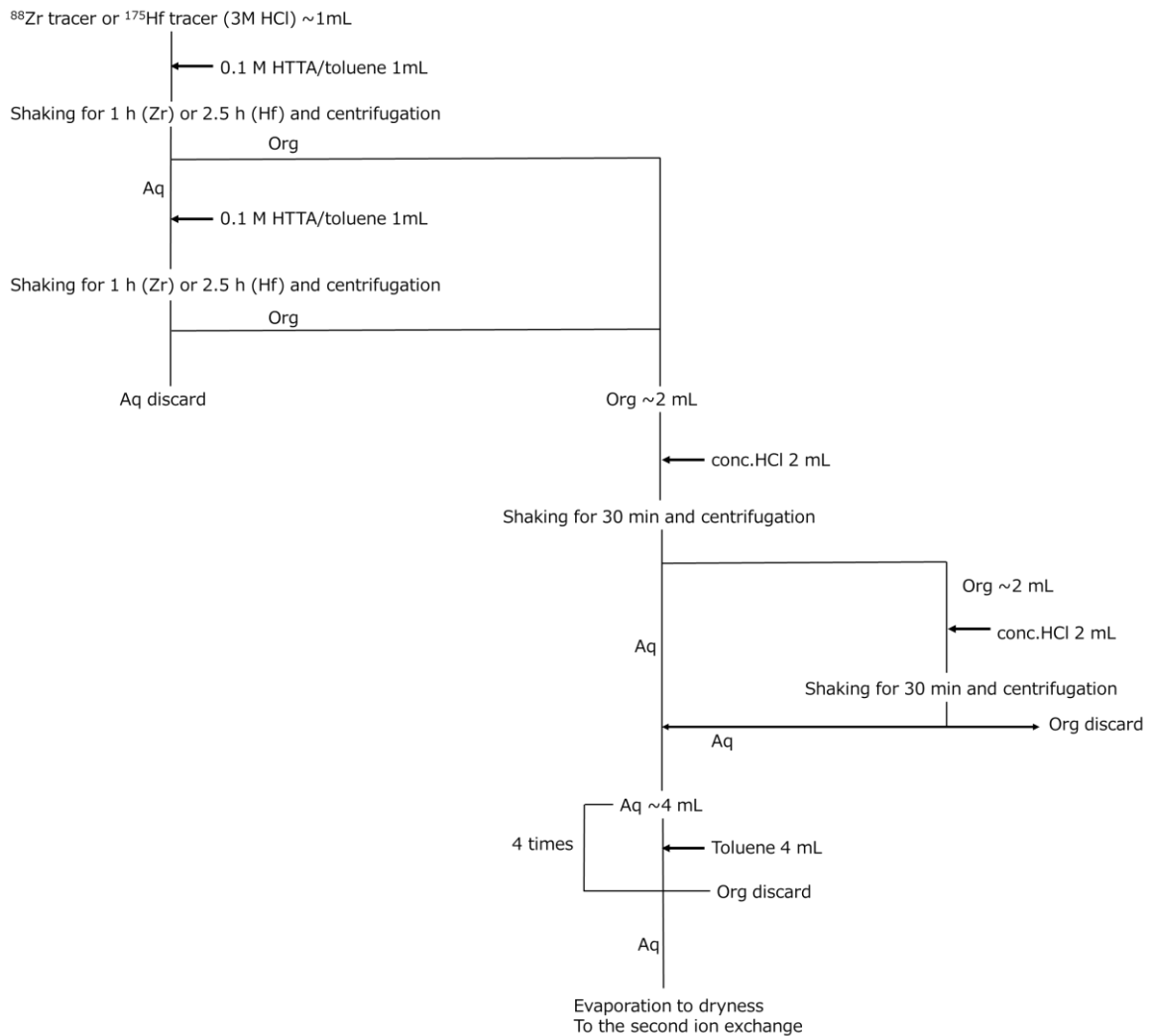


図 2.5 HTTA による ^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサの溶媒抽出スキーム。

図 2.6 より、新潟大学到着時の Y 箔ターゲットのスペクトル中には目的核種 ^{88}Zr のピークやその娘核種 ^{88}Y のピーク、副生成物の ^{89}Zr のピークが見られた。図 2.8 の Lu 箔ターゲットのスペクトルには、目的核種 ^{175}Hf のピークと ^{175}Hf の EC 壊変に伴い放出される Lu の X 線のピークが観測された。精製した ^{88}Zr および ^{175}Hf の γ 線スペクトル図 2.7、2.9 を見ると、精製後の ^{88}Zr のストックソリューションのスペクトルにも ^{88}Y のピークが見られるが、Y 箔のターゲットのスペクトル中の ^{88}Y のピークよりもカウントが大きく減少していることから、ターゲット由来の Y は分離されており、 ^{88}Zr から成長したものが観測されたと考えられる。実際の実験に用いる際には、ターゲット金属から分離・精製して調製した 3 M HCl 1mL で保存されているストック溶液 100 μL と蒸留水 200 μL と混合して 1 M HCl 300 μL とした溶液を用いて実験を行った。また、3,4 章においても、これらのトレーサを使用した。

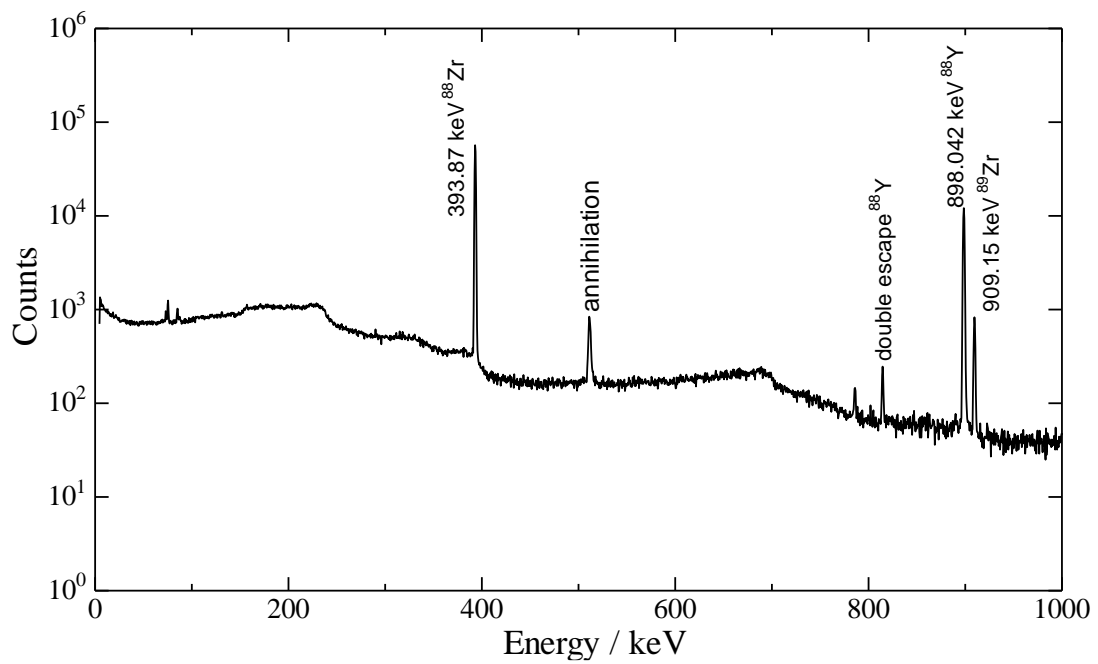


図 2.6 金属 Y ターゲットの γ 線スペクトル。

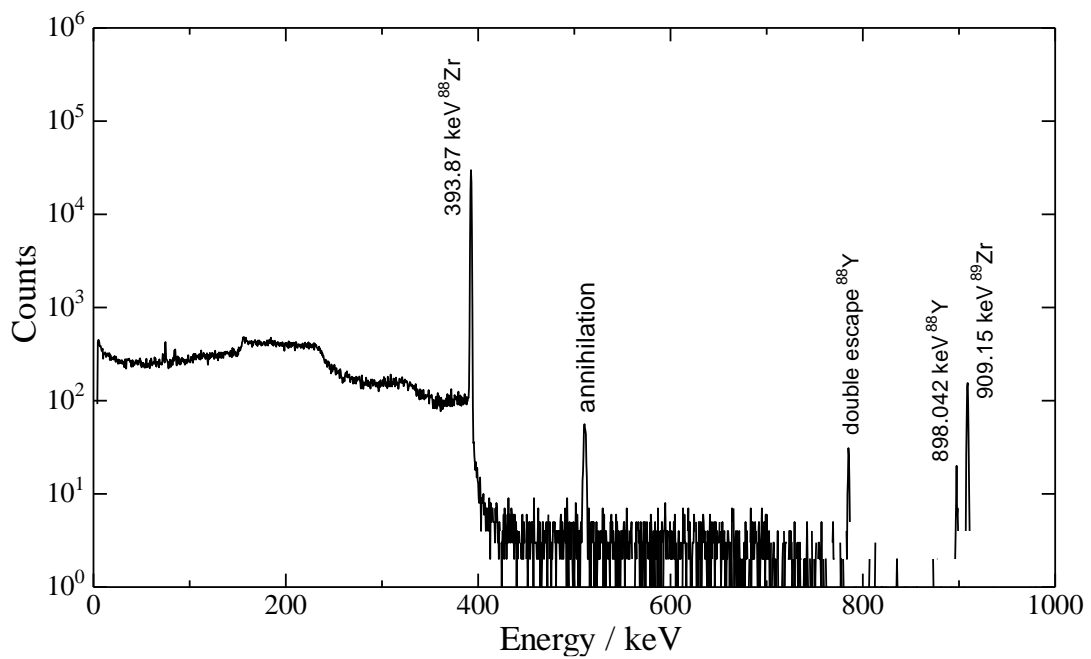


図 2.7 金属 Y ターゲットのイオン交換後の γ 線スペクトル。

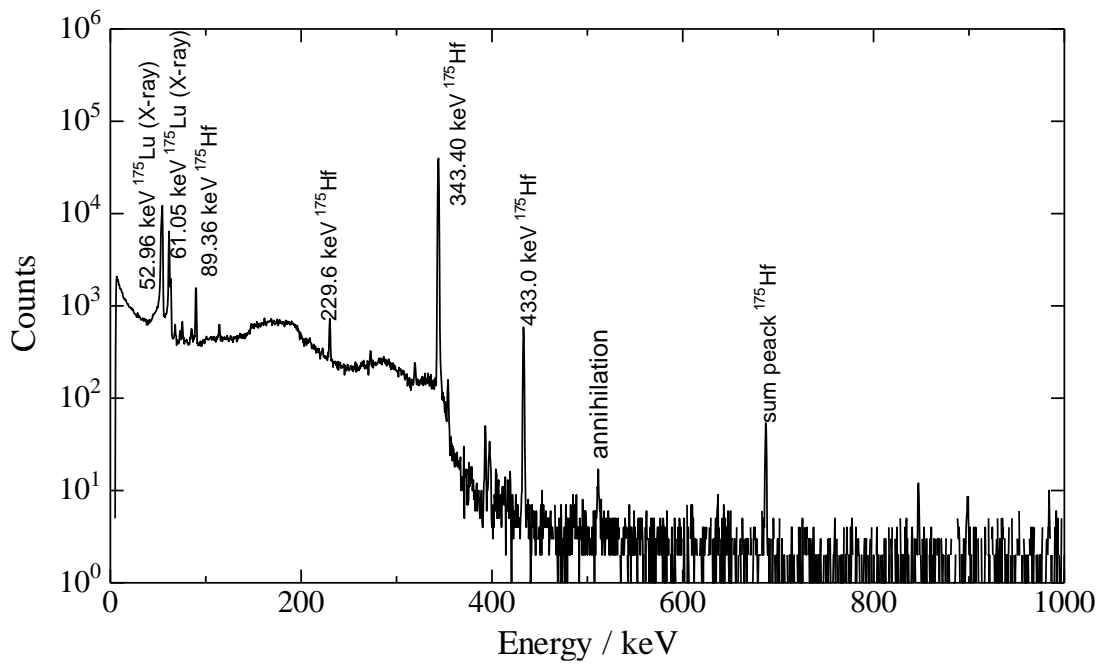


図 2.8 Lu ターゲットの γ 線スペクトル。

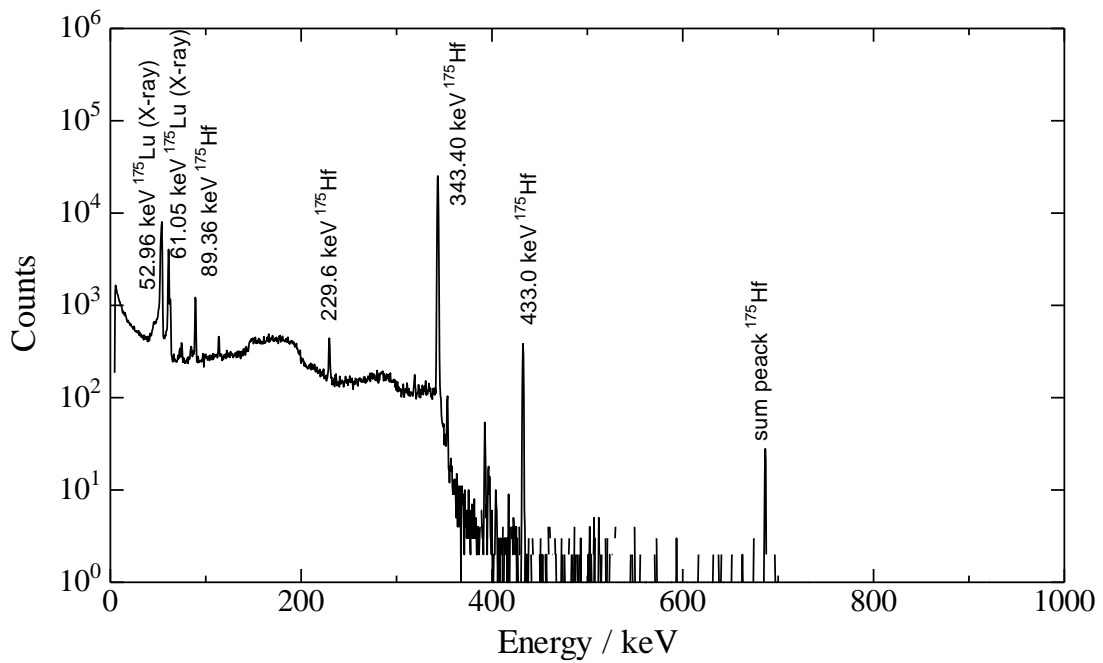


図 2.9 金属 Lu ターゲットのイオン交換後の γ 線スペクトル。

2.2.3 四塩化炭素による等温カラム表面の塩素化

McDaniel は多孔質シリカ表面の塩素化を種々の塩素化剤を用いて行っており、四塩化炭素を用いた塩素化の結果を図 2.10 のように報告している[7]。

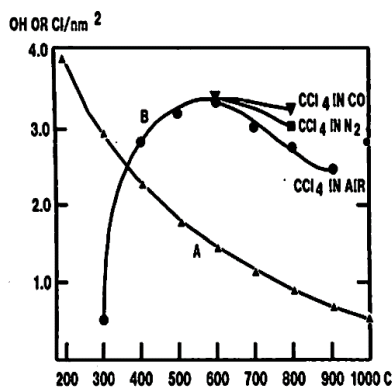


Figure 1. (A) OH density on silica calcined in air for 2 h. (B) Cl density on silica raised to temperature in CCl_4 vapor and held for 2 h.

図 2.10 四塩化炭素を 2 時間 300–1000 °C で加熱した時のシリカ表面のヒドロキシ基 (A) および塩素 (B) 濃度。

Shimizu らは、四塩化炭素によるシリカ表面の塩素化は 400 °C 以上で (2.1) 式、図 2.11 のような機構により迅速に進行すると報告した[8]。

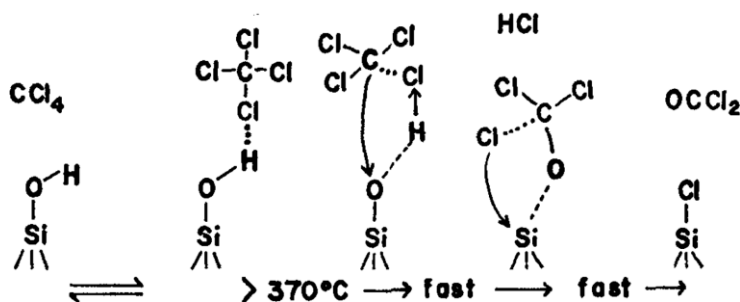


図 2.11 四塩化炭素によるシラノール基の塩素化反応。

本研究では Zr と Hf に対する塩素化剤として使用してきた四塩化炭素を用いて石英ガラス製等温カラムの表面を塩素化し、カラム表面の状態の変化がクロマトグラフ挙動にどのように影響を及ぼすのかを調べることにより、 ZrCl_4 および HfCl_4 とカラム表面との相互作用について考察した。種々の反応時間、反応温度で塩素化したカラムを用いて ZrCl_4 および HfCl_4 のクロマトグラムを測定し、カラム通過挙動の変化から石英カラム表面の塩素化を確認した。

2.2.4 トレーサスケールでの $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ に対する 等温クロマトグラフィ

^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサを含む 1M HCl 溶液 80 μ L をカーボンフィルターに付着し反応部に設置した。その後、650 °C で空気とともに 40 分間加熱して酸化物を生成した。カラム表面を塩素化する場合、反応部・塩化物捕集部を室温程度に、等温部の温度を所定の塩素化温度に設定したのち、四塩化炭素（関東化学特級, 99.99 %）を室温でバブリングした。四塩化炭素はモレキュラーシーブ（和光 3A1/16）により乾燥したものを使用した。四塩化炭素を飽和させた He ガスを 0.5 L min⁻¹ で圧力が 111.3 kPa となるように一定時間流した。カラム表面の塩素化後、等温部をクロマトグラフィの温度に設定した。その後、反応部を 600 °C に設定し四塩化炭素を飽和させた He ガスを 0.5 L min⁻¹ 流し、Zr, Hf 塩化物を生成した。反応部から揮発した四塩化物は 75 °C に設定した塩化物捕集部のカーボンフィルターに捕集した。75 °C にすることで Zr および Hf 塩化物は捕集され、四塩化炭素を 600 °C で加熱して形成される主な熱分解生成物であるヘキサクロロエタンの析出が防げる。約 90 分の四塩化物生成後、4 方バルブを切り替えて四塩化炭素の供給を断ち、塩化物捕集部を加熱する電気管状炉を 400 °C に設定して加熱した。これは、Zr, Hf 塩化物の昇華温度である 320 °C 前後に迅速に昇温させるためである。He ガス流量を 1.0 L min⁻¹ で圧力 111.3 kPa に調整して、塩化物捕集部が 250 °C になった時点から 1 分ごとに冷却部の放射能を測定し ^{88}Zr と ^{175}Hf の γ 線の計数率がほぼ一定になるまで測定した。

等温クロマトグラフィでは、カラムは加熱やカラム内の洗浄などで、塩素化された表面を安定に保つことが困難である。そこで、カラム内の Si - Cl を一旦 Si - OH に再置換（以後、再 OH 化）し、実験を行うたびに塩素化処理を実施することにした。これまでの報告[8,9]を参考に、等温カラムの再 OH 化処理は、真空ポンプの代わりにアスピレータ（SIBATA WJ-20）を用いて空気を吸引し、空気と水蒸気を流して、12 時間以上 300 °C で加熱した。この処理後、クロマトグラフィを行い、塩素化前のカラム通過挙動に戻るのか、再度塩素化をした場合のカラム通過挙動の再現するのか確認した。

2.2.5 表面処理した石英ガラスの表面分析

種々の表面処理による石英カラム表面の状態を調べるために、石英ガラスをX線光電子分光法(XPS)で分析し、カラム表面の塩素化処理の結果として表面にCl原子が存在することを確認した。また、種々の表面処理によるシラノール基の状態を、減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)を用いて測定した。測定には石英カラムと同じグレードの石英板を用い、石英カラムと同様に表面処理を実施した。石英板表面の処理を行う際に使用した実験装置の概略図を図2.12に示す。外形12 mmの石英管の中に、測定用試料を設置する。

XPSは試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態を分析する手法である[10]。今回の測定ではワイドスキャン分析とナロースキャン分析を実施した。測定条件を表2.1にまとめて記す。

表2.1 X線光電子分光法(XPS)の測定条件。

測定条件	
装置	Quantum 2000 (ULVAC-PHI)
ビーム	単色Al K α X線
エネルギー	1486.6 eV
強度	25 W
スポットサイズ	100 μ m
離陸角	45°
サンプルサイズ	1.0×1.0×0.2 cm ³
Cl 2p領域 パスエネルギー (ナロースキャンスペクトル)	58.7 eV

ワイドスキャン分析では全エネルギー範囲を走査して、表面に存在する元素の特定・定量を行う。ナロースキャン分析では高いエネルギー分解能で狭いエネルギー範囲を走査し、ピーク位置とピーク形状から元素の化学状態に関する情報を得る。

石英板表面に存在する元素をXPSで観測することは可能だが、試料表面のシラノール基の状態を詳細に調査するために、赤外分光法による表面分析を実施した。ATRとは、Attenuated Total Reflection (全反射測定法)の略で、試料表面で全反射する光を測定する

ことによって、試料表面の吸収スペクトルを得る方法である[11]。測定条件を表2.2にまとめて記す。

表2.2 赤外電子分光法 (ATR - IR) の測定条件。

測定条件	
装置	VIR-9500 (Jasco)
ATRアクセサリ	ゴールドエンゲート(Specac)
ATR結晶	Type IIIa ダイヤモンド
波数分解能	8 cm ⁻¹
スキャン数	1000回
スペクトル範囲	800–6000 cm ⁻¹
サンプルサイズ	1.0×1.0×0.2 cm ³

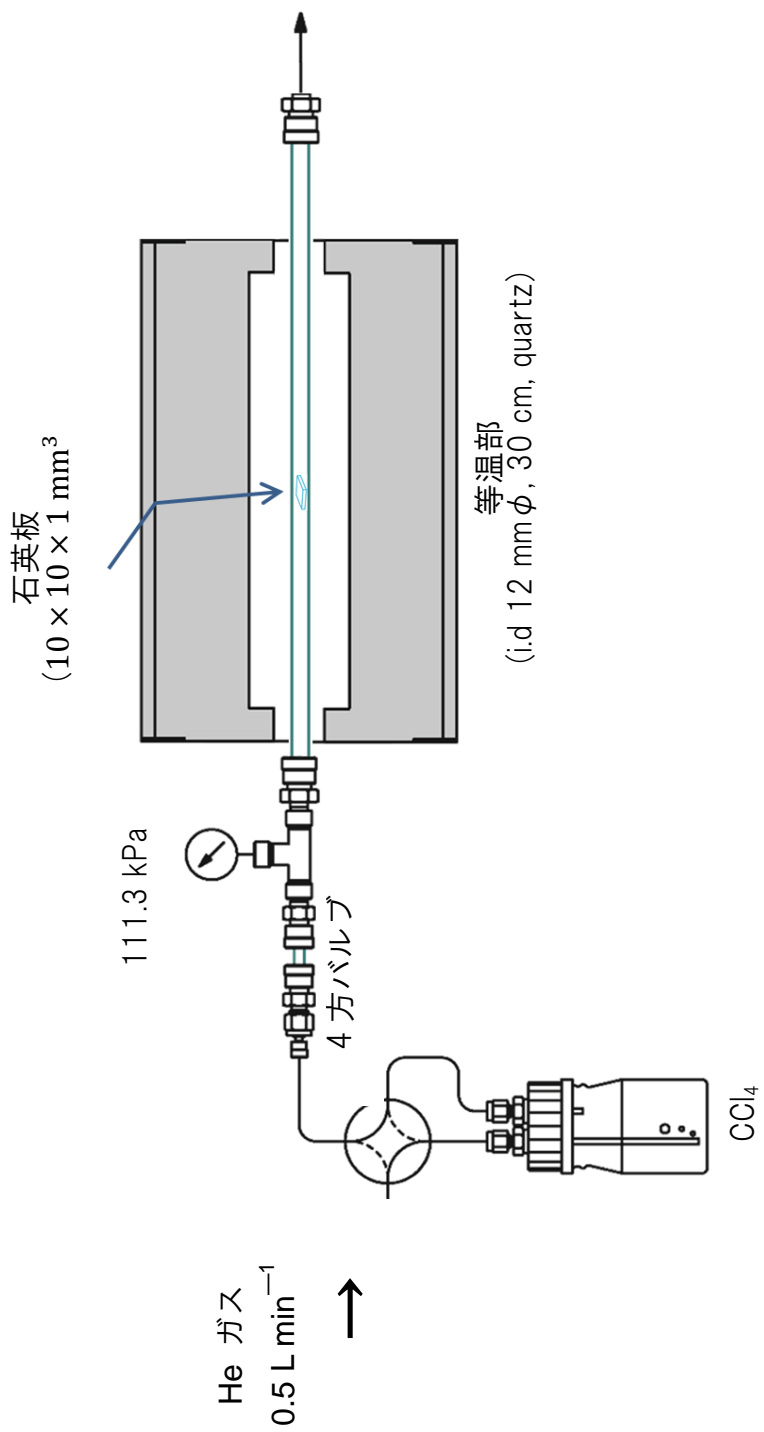


図 2.12 石英板試料の塩素化処理装置の概略図。

2.3 結果と考察

2.3.1 等温カラムの塩素化条件の決定

種々の条件（反応温度、反応時間）によりカラム表面を塩素化し、最適な塩素化条件の確立を目指した。装置への負荷や操作のしやすさなどを考えると、できるだけ穏やかな条件（低温で短時間）で塩素化できることが望ましい。四塩化炭素によるシリカ表面の塩素化が 400 °C 以上で迅速に反応すると報告されているので、等温部温度 125 °C における 400, 600, 700 °C の塩素化温度での反応時間 2 時間で最適塩素化温度を調べた。種々の塩素化温度の結果をそれぞれ図 2.13 に示す。同様に、塩素化温度 600 °C における塩素化反応時間 1, 2, 5 時間での最適塩素化反応時間を求めた。種々の塩素化時間の結果をそれぞれ図 2.14 に示す。

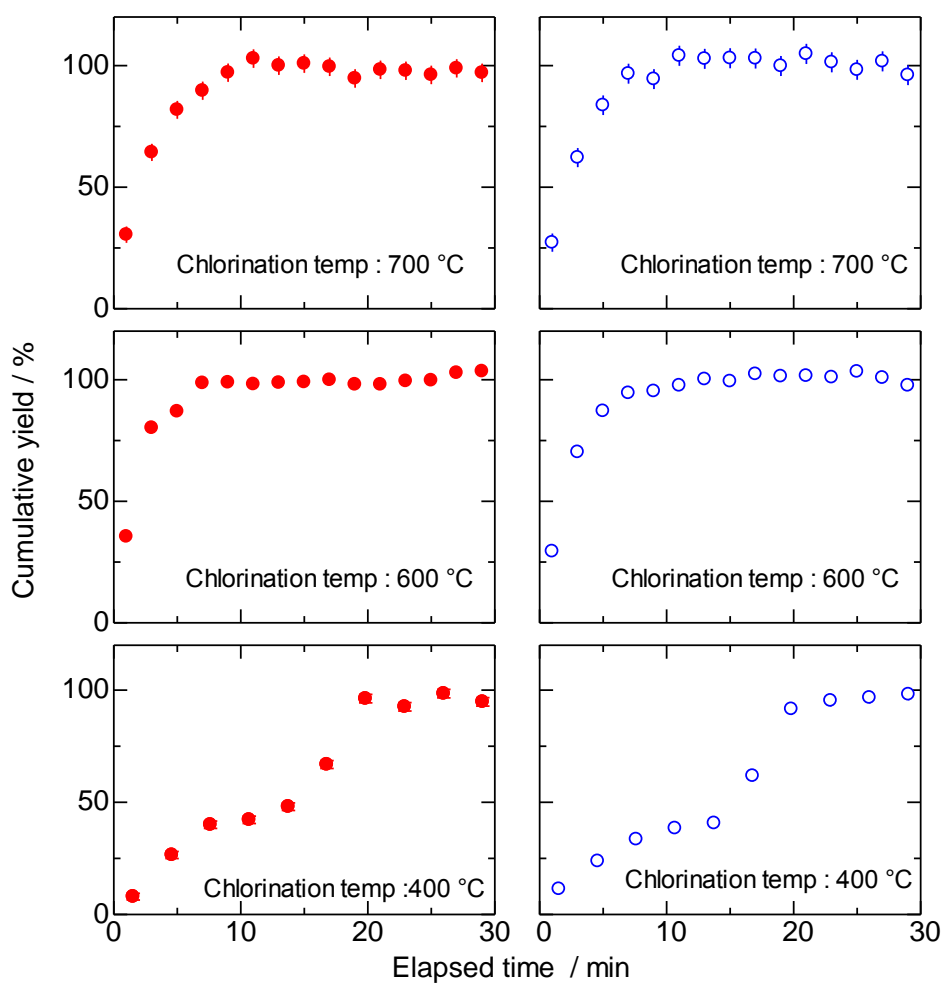


図 2.13 種々の塩素化温度における等温部温度 125 °C での ZrCl₄ および HfCl₄ のクロマトグラムの比較。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)。

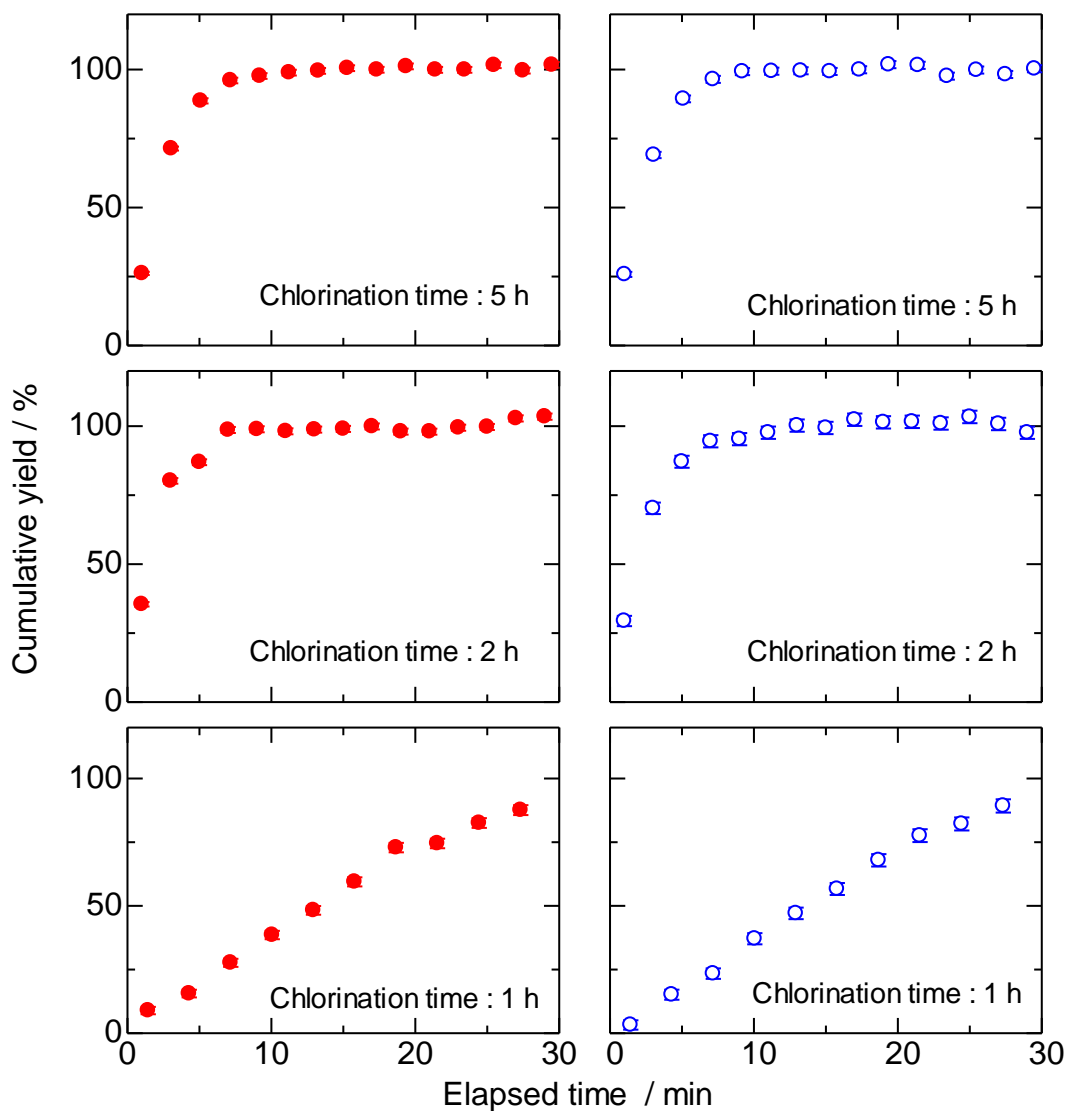


図 2.14 種々の塩素化時間における等温部温度 125 °C での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラムの比較。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)。

ここで、 $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の経過時間に対する累積収率から保持時間を求める式を導出する。

クロマトグラムの経過時間の基準 t_0 は $ZrCl_4$ と $HfCl_4$ の融点を越えた 350°C に到達した時間を測定開始時間とした。また、融点の前5点の計数率の平均をバックグラウンドとし、クロマトグラムの計数率からあらかじめ差し引いた。実験は計数率がほぼ一定になった時点で終了するが、実験終了から時間をさかのぼって計数率の変化を見たとき、一定の計数率から2点連続で減少した時の減少が始まる前の点から5点の計数率の平均を累積収率1となるようにした。

時刻0から t_1 までの測定時刻 Δt_1 の間にカラムを N_1 個通過する。通過割合は $N_1/\Delta t$ で一定であると仮定すると、微小時間 dt にカラムを通過した核種の個数 n_1 と放射能 a_1 は、

$$n_1 = \frac{N_1}{\Delta t} dt$$

$$\lambda n_1 = \frac{\lambda N_1}{\Delta t} dt$$

$$a_1 = \frac{A_1}{\Delta t} dt$$

である。この放射能が時刻 t ($0 \leq t \leq t_1$) に得られたものだとすると、測定可能時間は $\Delta t - t$ である。放射性核種の半減期が十分長く、壊変による減少を無視できるとし、時刻0から t_1 までの Δt におけるイベント数を Y_1 とすると、

$$\begin{aligned} Y_1 &= \int_0^{\Delta t} \frac{A_1}{\Delta t} (\Delta t - t) dt \\ &= \frac{A_1}{\Delta t} \left[\Delta t t - \frac{1}{2} t^2 \right]_0^{\Delta t} \\ &= \frac{A_1}{\Delta t} \left(\Delta t^2 - \frac{1}{2} \Delta t^2 \right) \\ &= \frac{A_1}{\Delta t} \frac{1}{2} \Delta t^2 \\ &= \frac{A_1 \Delta t}{2} \end{aligned}$$

となる。次の時刻 t_1 から t_2 の測定時間 Δt の間の測定では、 t_1 までに蓄積された放射能 A_1 と t_1 以降にカラムを通過した成分が観測される。したがって、イベント数 Y_2 、 Y_3 は、

$$Y_2 = A_1 \Delta t + \frac{A_2 \Delta t}{2}$$

$$Y_3 = A_1 \Delta t + A_2 \Delta t + \frac{A_3 \Delta t}{2}$$

であるから、 Y_i は

$$Y_i = \left(\sum_{j=1}^{i-1} A_j + \frac{A_i}{2} \right) \Delta t$$

となる。実際は見かけの累積収率として、

$$y_i = \frac{Y_i}{Y_n}$$

を求める。

クロマトグラムにおける時間ごとの収率 $y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n$ は一般に

$$y_i = \frac{A_i}{\sum A_i}$$

と表される。ここで、 $\sum A_i = \sum_{i=1}^n A_i$

累積収率 $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n$ は以下のように求められる。

$$\begin{aligned} c_1 = y_1 &= \frac{A_1}{\sum A_i} = \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(\frac{A_1 \Delta t}{2} + \frac{A_1 \Delta t}{2} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(Y_1 + \frac{A_1 \Delta t}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_2 = y_1 + y_2 &= \frac{A_1 + A_2}{\sum A_i} = \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(A_1 \Delta t + \frac{A_2 \Delta t}{2} + \frac{A_2 \Delta t}{2} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(Y_2 + \frac{A_2 \Delta t}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_i = y_1 + \dots + y_i &= \frac{A_i + \dots + A_i}{\sum A_i} = \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(\sum_{j=1}^{i-1} A_j \Delta t + \frac{A_i \Delta t}{2} + \frac{A_i \Delta t}{2} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(Y_i + \frac{A_i \Delta t}{2} \right) \end{aligned}$$

$$c_i = y_1 + \dots + y_n = \frac{\sum A_i}{\sum A_i} = 1$$

平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle t_r \rangle &= y_1 \frac{\Delta t_1}{2} + y_2 \left(t_1 + \frac{\Delta t}{2} \right) + y_3 \left(t_2 + \frac{\Delta t}{2} \right) + \dots + y_n \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) \\ &= c_1 \frac{\Delta t_1}{2} + (c_2 - c_1) \left(t_1 + \frac{\Delta t}{2} \right) + \dots + (c_n - c_{n-1}) \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) \\ &= \left(\frac{t_1}{2} - t_1 - \frac{\Delta t}{2} \right) c_1 + \left(t_1 + \frac{\Delta t}{2} - t_2 - \frac{\Delta t}{2} \right) c_2 + \dots + \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) c_n \end{aligned}$$

$t_1 = \Delta t, t_i - t_{i-1} = \Delta t$ より

$$\begin{aligned} &= \Delta t c_1 - \Delta t c_2 - \Delta t c_3 - \dots - \Delta t c_{n-2} - \Delta t c_{n-1} + \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) c_n \\ &= \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \sum_{i=1}^{n-1} c_i \\ &= \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\Delta t \sum A_i} \left(Y_i + \frac{A_i \Delta t}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \left(\sum_{i=1}^{n-1} \frac{Y_i}{\Delta t \sum A_i} + \frac{1}{2} \frac{\sum^{n-1} A_i}{\sum A_i} \right) \\
&= \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Y_i}{\Delta t \left(\sum^{n-1} A_i + \frac{A_n}{2} + \frac{A_n}{2} \right)} + \frac{1}{2} \frac{\sum^{n-1} A_i + A_n - A_n}{\sum A_i} \right\} \\
&= \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Y_i}{Y_n + \frac{A_n \Delta t}{2}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{A_n}{\sum A_i} \right\}
\end{aligned}$$

$A_n / \sum A_i \approx 0$, $A_n \Delta t / 2 \ll Y_n$ とすると、

$$\langle t_r \rangle \approx \left(t_{n-1} + \frac{\Delta t}{2} \right) - \Delta t \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} Y_i + \frac{1}{2} \right\} \quad (2.3)$$

で得られる。また、平均の保持時間の誤差は以下の式のように求められる。

$$\sigma_{\langle t_r \rangle}^2 = \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \sigma_{c_n}^2 + \Delta t^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_{c_i}^2$$

図 2.13, 2.14 の平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ を (2.3) 式を用いて求めた。等温部温度 125 °C におけるそれぞれの塩素化条件で求められたクロマトグラムから算出した $\langle t_r \rangle$ をそれぞれ図 2.15 および図 2.16 に示す。

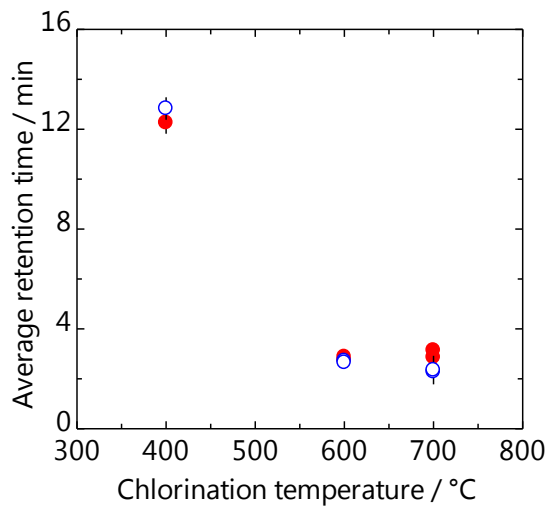


図 2.15 種々の塩素化温度における $T_{\text{iso}} 125^\circ\text{C}$ での ZrCl_4 (●) と HfCl_4 (○) の $\langle t_r \rangle$ 。

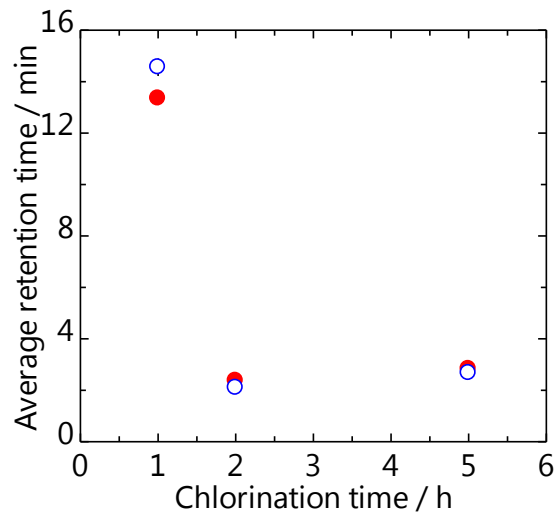


図 2.16 種々の塩素化時間における $T_{\text{iso}} 125^\circ\text{C}$ での ZrCl_4 (●) と HfCl_4 (○) の $\langle t_r \rangle$ 。

塩素化を行う温度が 400 °C より 600 °C のほうが保持時間は短く、600 °C と 700 °C ではほとんど同じ保持時間であった。また、塩素化温度 600 °C における反応時間について、塩素化を行った時間が 1 時間より、2 時間のほうが保持時間は短かった。さらに塩素化を行った時間を 5 時間にしたところ 2 時間とほぼ同じ保持時間であった。これらの結果から、カラム表面の塩素化の最適条件は 600 °C, 2 時間とした。

2.3.2 表面処理されたカラムでのクロマトグラフィと石英ガラスの表面分析

・ 表面処理によるクロマトグラムの変化

カラム表面に種々の処理を行い、等温部温度 140 °C における $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラフィを実施した。加熱によるカラム表面の影響を調べる際は、He ガスのみを流通させて 600 °C, 2 時間加熱した。種々のカラム表面処理①–⑤での等温部温度 140 °C における $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラムを図 2.18–2.22 に示す。図 2.17 に本実験で行ったカラム表面処理のスキームを示す。

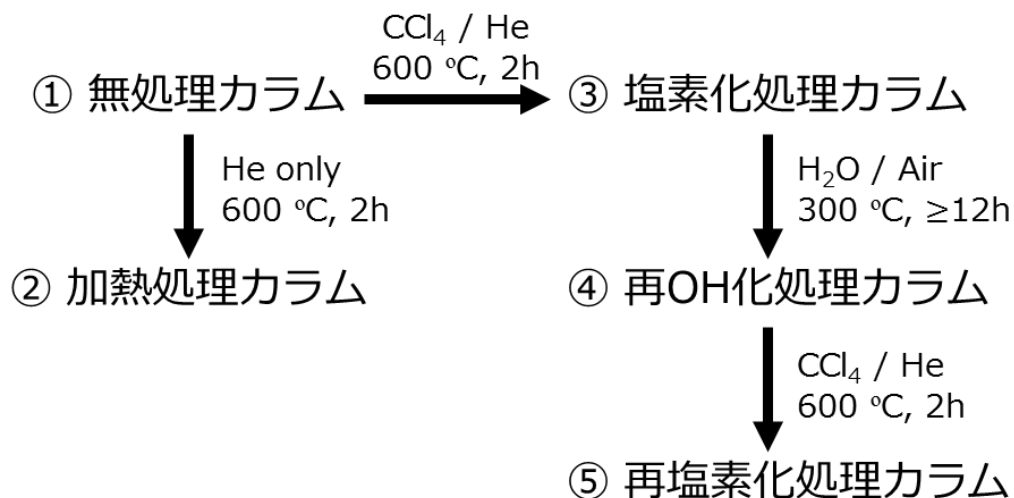


図 2.17 カラム表面処理スキーム。

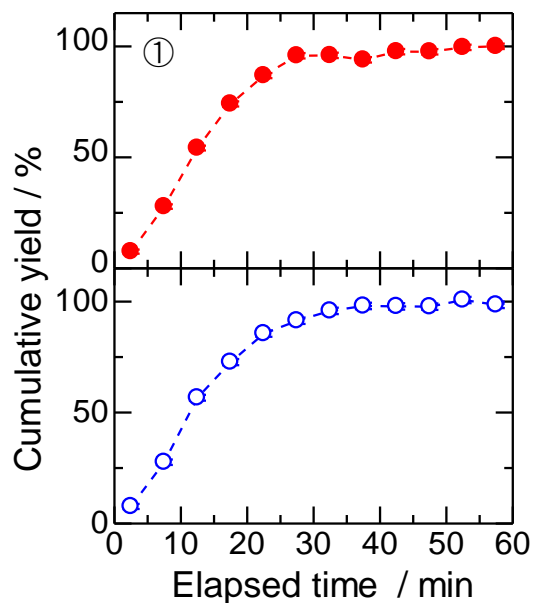


図 2.18 無処理石英カラム表面における等温部温度 140 °C の ZrCl₄ および HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)。実験点を破線でつないでいる。

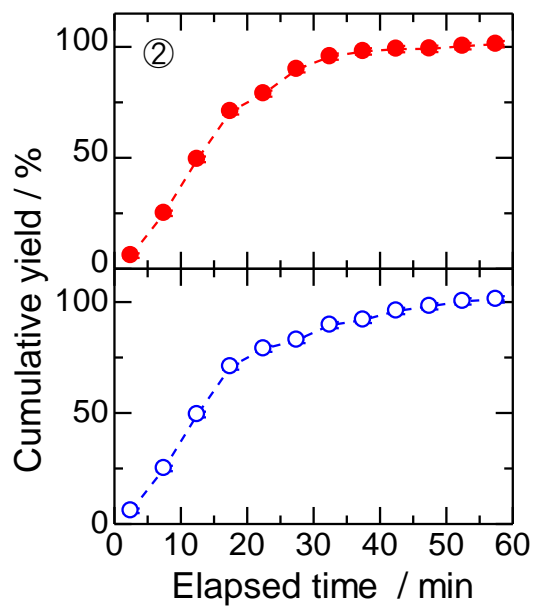


図 2.19 加熱処理カラム表面における等温部温度 140 °C の ZrCl₄ および HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)。実験点を破線でつないでいる。

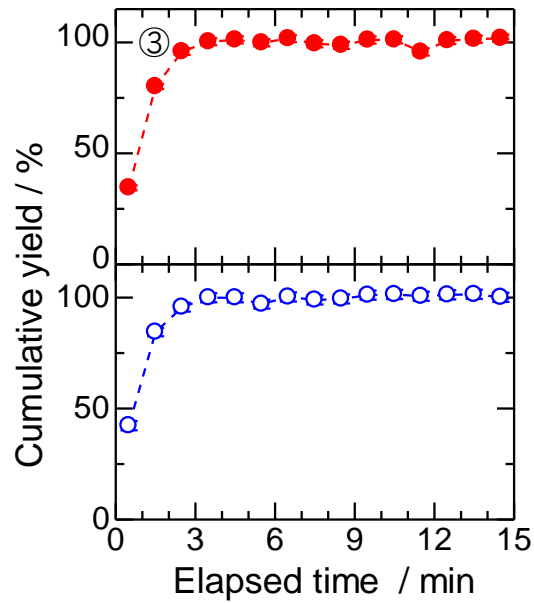


図 2.20 塩素化処理カラム表面における等温部温度 140 °C の ZrCl₄ および HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)。実験点を破線でつないでいる。

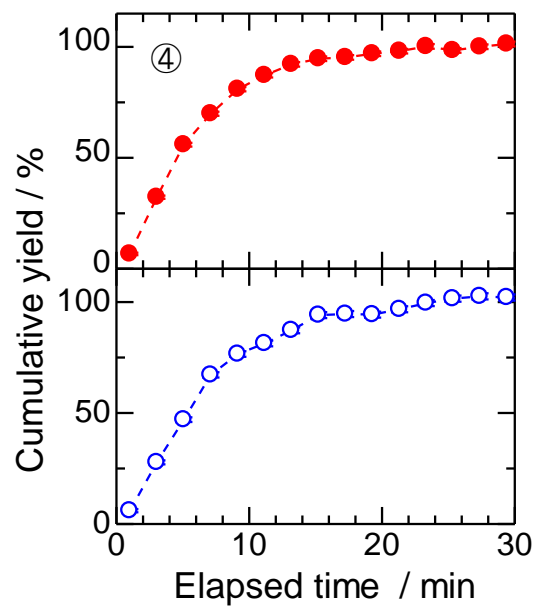


図 2.21 再 OH 化処理における等温部温度 140 °C の ZrCl₄ および HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)。実験点を破線でつないでいる。

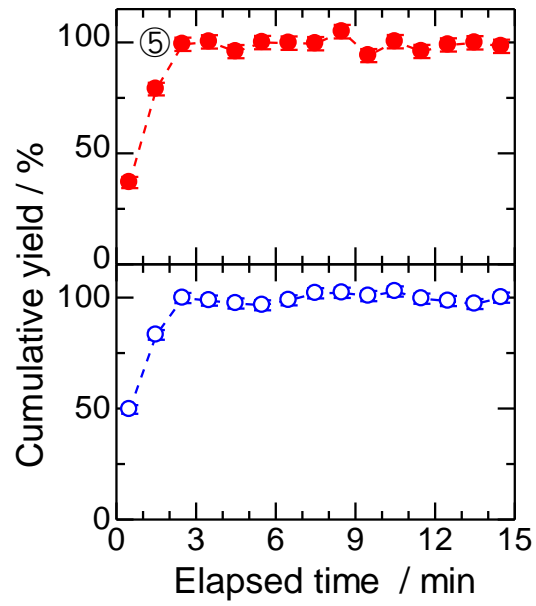


図 2.22 再 OH 化処理した表面を再度塩素化処理したカラムにおける等温部温度 140 °C の $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラム。
 $ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)。実験点を破線でつないでいる。

表 2.3 と図 2.23 は、無処理カラム①、加熱処理カラム②、塩素化処理カラム③、再 OH 化処理カラム④、再塩素化処理カラム⑤で得られた $ZrCl_4$ と $HfCl_4$ の $\langle t_r \rangle$ をまとめたものである。

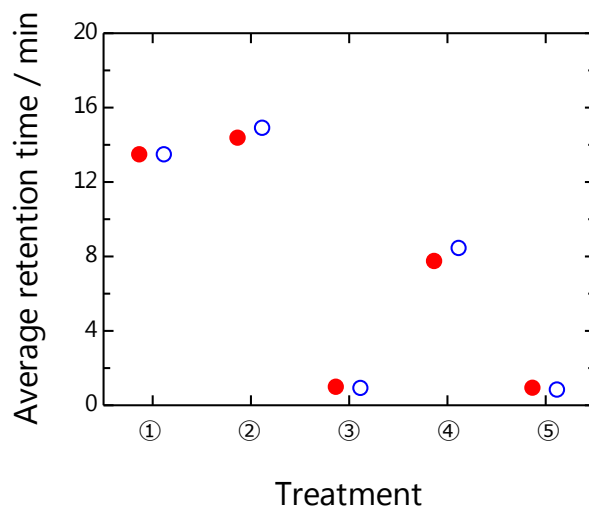


図 2.23 種々の表面処理カラムによる $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の $\langle t_r \rangle$ の比較。
 $ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)。

表 2.3 種々の表面処理カラムにおける $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の $\langle t_r \rangle$ 。

カラム表面処理	平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ / min	
	$ZrCl_4$	$HfCl_4$
① 無処理	13.43 ± 0.24	13.43 ± 0.24
② 加熱処理	14.32 ± 0.20	14.85 ± 0.23
③ 塩素化処理	0.93 ± 0.09	0.87 ± 0.07
④ 再 OH 化処理	7.69 ± 0.21	8.39 ± 0.16
⑤ 再塩素化処理	0.88 ± 0.08	0.78 ± 0.07

四塩化炭素を流さずに、前述した塩素化条件と同様に加熱した場合、無処理のカラムとほぼ同じ平均の保持時間となった。石英ガラスは 600 °C 程度で表面の一部の OH 基が脱離すると言われているが[12]、保持時間に変化がなかったことから、脱離が起きていなかったか、起こっていたとしても吸着にほとんど関与しないものであった可能性がある。カラムを塩素化すると平均の保持時間は非常に短くなった。これは石英カラム表面のシラノール基が塩素化されたためと考えられる。このカラムを再 OH 化すると、

平均の保持時間は長くなったが、無処理のカラムよりは短かった。この結果から、再 OH 化はカラム表面を完全に元に戻すことはできず、一部が不可逆的に塩素化されていることを示唆している。しかし、このカラムを再び塩素化すると、最初の塩素化の際とほぼ同じ平均の保持時間となった。したがって、最適塩素化条件でカラム表面を塩素化することにより、常に同一のカラム表面を再現することができる。

このような処理による表面の変化を確認するために、カラムと同じ材質の石英ガラス板を用いて、XPS および ATR-IR による表面分析を行った。図 2.24, 2.25 は XPS のワイドスキンスペクトルによる無処理石英板と塩素化処理石英板の測定結果である。

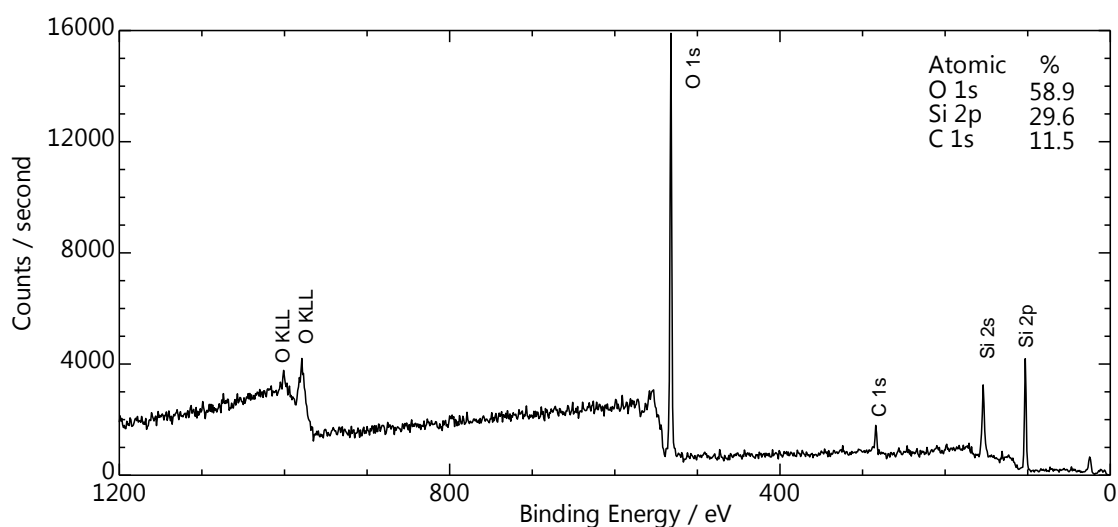


図 2.24 無処理石英板における全エネルギー領域のワイドスキンスペクトル。

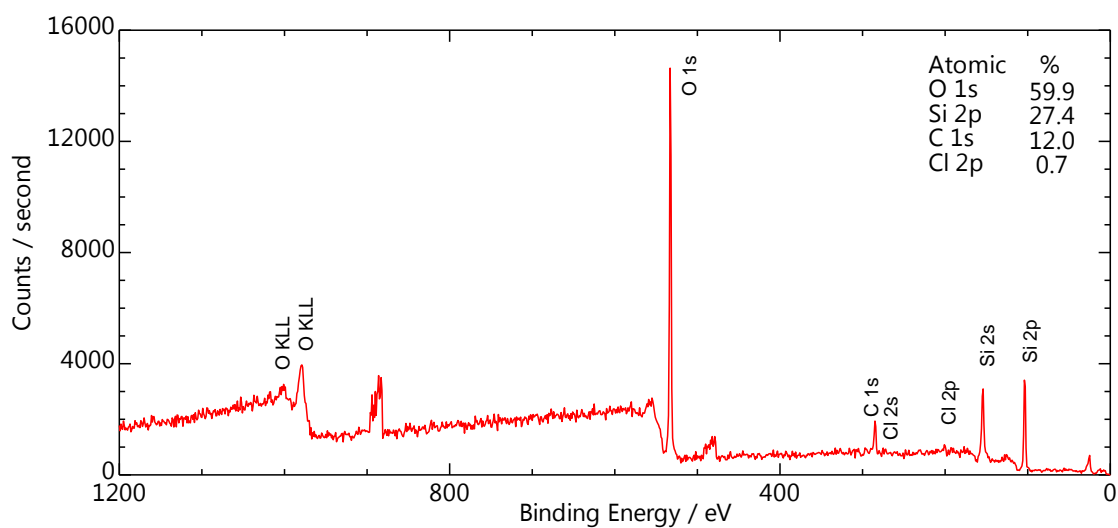


図 2.25 塩素化処理石英板における全エネルギー領域のワイドスキンスペクトル。

2つのスペクトルを比較すると、石英を構成する元素である Si : O の比率はおおよそ 1 : 2 となっている。塩素化処理カラムには Cl 2s, Cl 2p のピークが観測された。図 2.26 に無処理石英板（黒破線）と塩素化石英板（赤実線）の Cl 2p のナローズキャンスペクトルを示す。

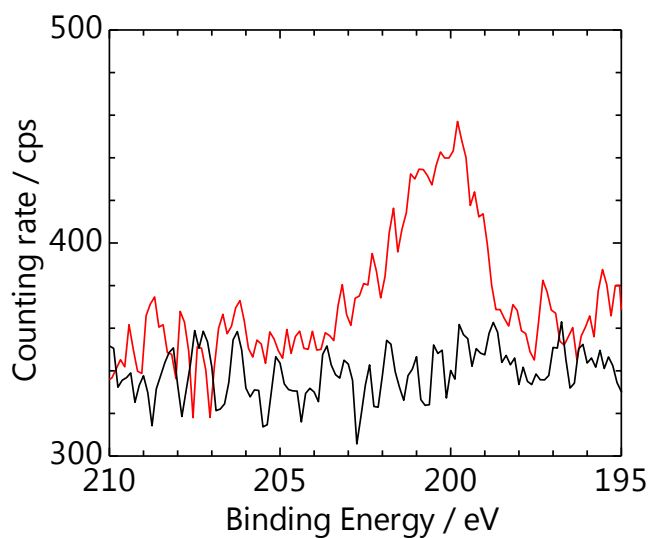


図 2.26 ナローズキャンスペクトルによる 194–210 eV における無処理石英板と塩素化処理石英板の Cl 2p ピークの比較。無処理石英板（黒実線）、塩素化処理石英板（赤実線）。

無処理石英板表面には Cl 2p のピークは見られないが、塩素化石英板表面には 199.9eV の明確なピークが見られる。塩素化処理前後の XPS 測定により、塩素化処理により Cl 2p のピークが確認され、表面に塩素が導入されたことが確認できた。

次に、塩素化処理、再 OH 化処理した石英ガラス板表面の OH 基の存在を ATR-IR 測定により確認した。図 2.27 は、無処理石英板、塩素化石英板、再 OH 化石英板の Si-OH の IR スペクトルを示す。

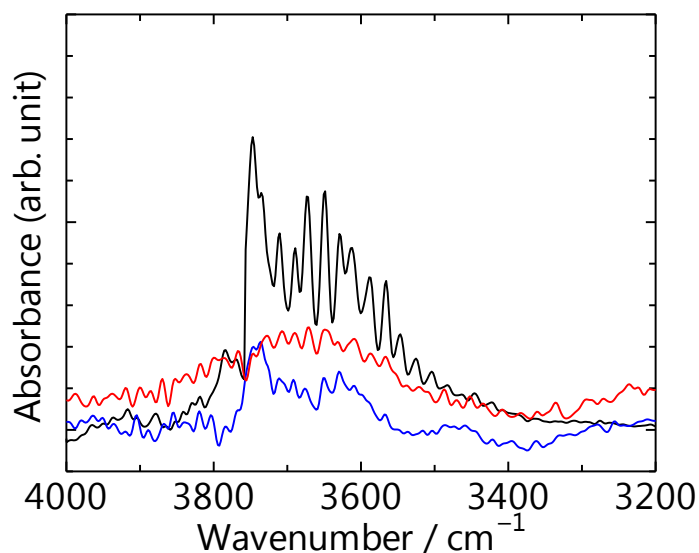


図 2.27 無処理（黒実線）、塩素化処理（赤実線）、再 OH 化処理（青実線）した石英ガラス板の 3200–4000 cm⁻¹ の IR スペクトル。

塩素化した板では OH 由来のピークは確認されず、再 OH 化するとピークが再び現れた。以上の結果から、塩素化処理によりガラス表面の OH 基が Cl 原子に置換されることが確認できた。この結果は ZrCl₄ と HfCl₄ の保持時間の変化と一致し、塩素化により石英ガラス表面の OH 基の一部が不可逆的に変化することを示している。

XPS と ATR-IR の結果から塩素化による石英ガラス表面の Cl の OH 置換を定性的に確認できた。

2.3.3 塩素化カラムに対する $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の吸着エンタルピー

超重元素の気相化学実験では、揮発性化学種がカラム内での移動距離と吸着滞在時間が指数分布に従うとして短寿命放射性核種のカラム移動挙動を Monte Carlo 法でシミュレーションする。この方法では、吸着固有振動周期 (τ_0) の値を仮定し、全ての実験パラメータの値をあてはめて、 $\Delta_{ads}H$ を自由パラメータとして扱い、実験結果に適合する値を求める。しかし、この手法で求まる $\Delta_{ads}H$ は、例えば、 τ_0 など、求めることが困難なパラメータに依存した値になってしまう。本研究では、吸着エンタルピーを τ_0 のような不確かなパラメータに依存しない新しい解析法を提案する。

1.3.2 節で導出したように、現在考えているカラム通過モデルでは、等温部温度 T_{iso} における平均の保持時間は (2.4) 式で表され、

$$\langle t_r \rangle = \frac{LrT_0P}{Q_0P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{MT_{iso}}} \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta_{ads}H}{RT_{iso}}\right) \quad (2.4)$$

この式を変形すると

$$\ln(\langle t_r \rangle \sqrt{T_{iso}}) = -\frac{\Delta_{ads}H}{R} \frac{1}{T_{iso}} + \ln\left(\frac{LrT_0P}{Q_0P_0} \sqrt{\frac{2\pi R}{M}} \tau_0\right) \quad (2.5)$$

となる。したがって $1/T_{iso}$ に対して $\ln(\langle t_r \rangle \sqrt{T_{iso}})$ をプロットすると直線となり、その傾きから吸着エンタルピーを装置パラメータに依らず求めることができる。

実験 2.3.1 で求めた最適な塩素化条件（温度：600°C，時間：2 時間）で塩素化したカラムを用いて種々の等温部温度での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラムを取得した。無処理カラムと塩素化処理カラムでの種々の等温部温度における $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ のクロマトグラムとカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果を無処理カラムは図 2.28–2.33、塩素化処理カラムは図 2.34–2.40 に示す。

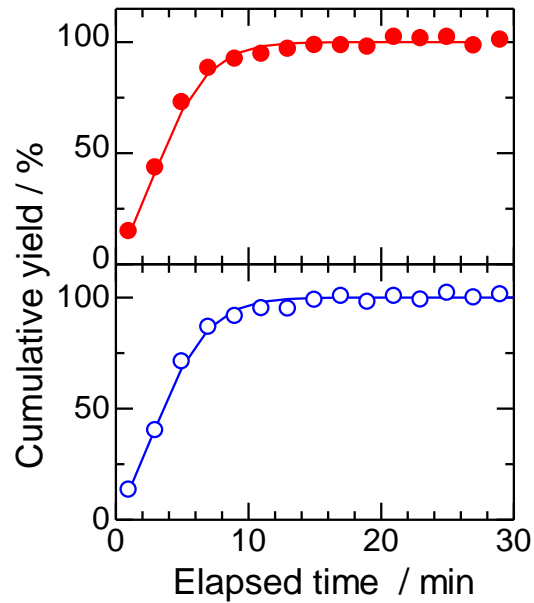


図 2.28a 無処理カラムでの等温部温度 160 °C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。
 ZrCl_4 (●) , HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた
 Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

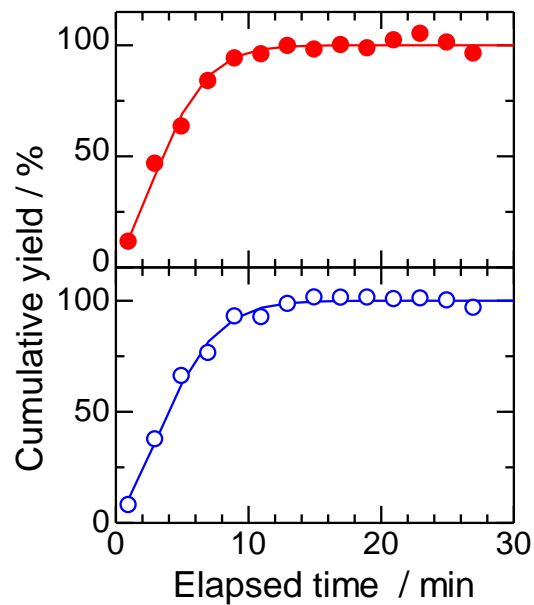


図 2.28b 無処理カラムでの等温部温度 160 °C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。
 ZrCl_4 (●) , HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた
 Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

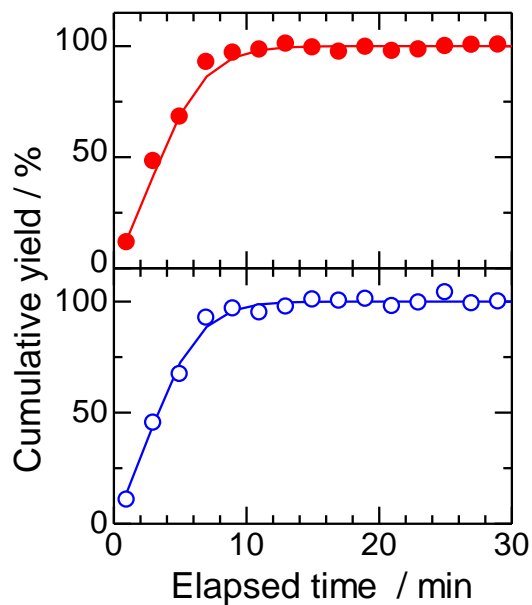


図 2.28c 無処理カラムでの等温部温度 160 °C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。

ZrCl_4 (●) , HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

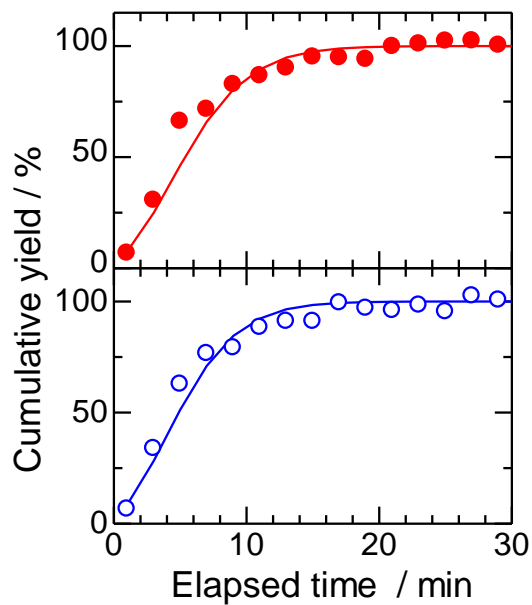


図 2.29a 無処理カラムでの等温部温度 155 °C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。

ZrCl_4 (●) , HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

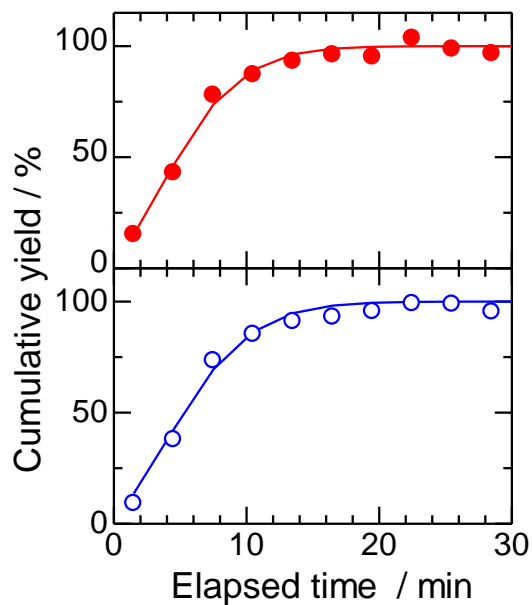


図 2.29b 無処理カラムでの等温部温度 155 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

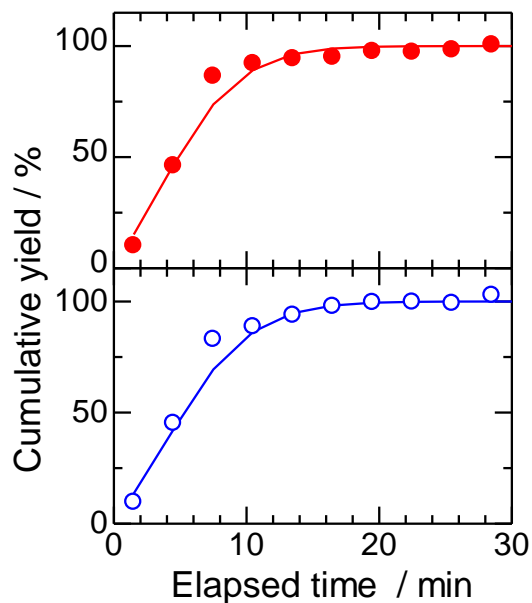


図 2.29c 無処理カラムでの等温部温度 155 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

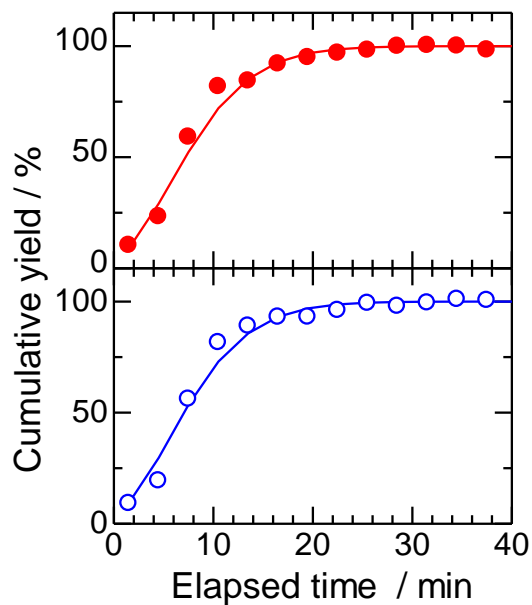


図 2.30a 無処理カラムでの等温部温度 150 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

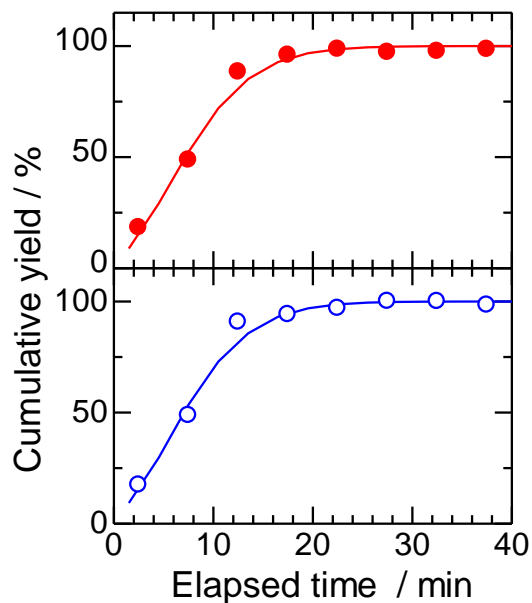


図 2.30b 無処理カラムでの等温部温度 150 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

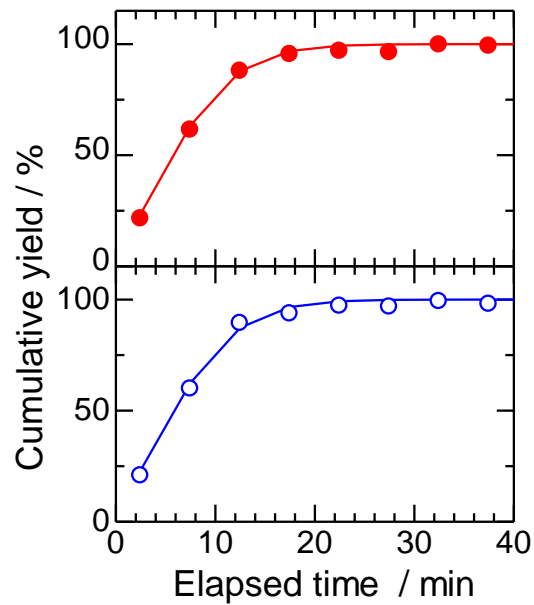


図 2.30c 無処理カラムでの等温部温度 150 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

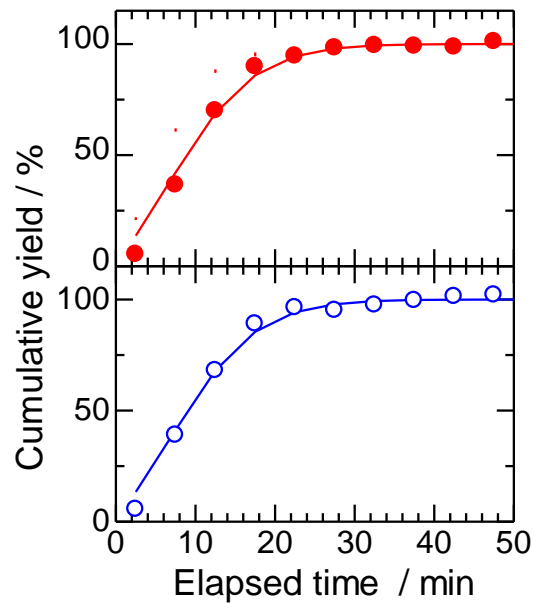


図 2.31a 無処理カラムでの等温部温度 145 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

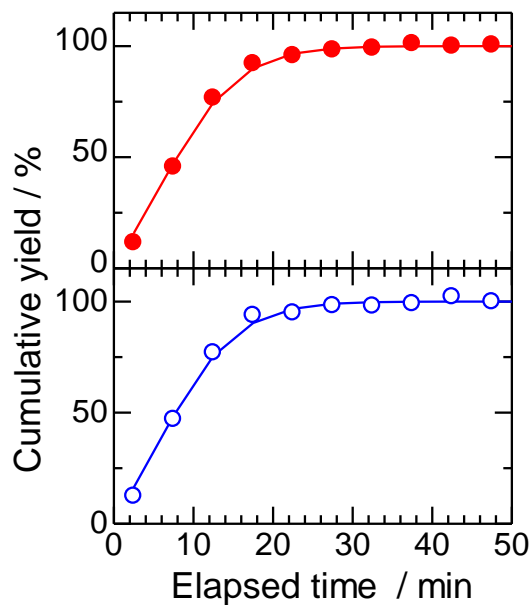


図 2.31b 無処理カラムでの等温部温度 145 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

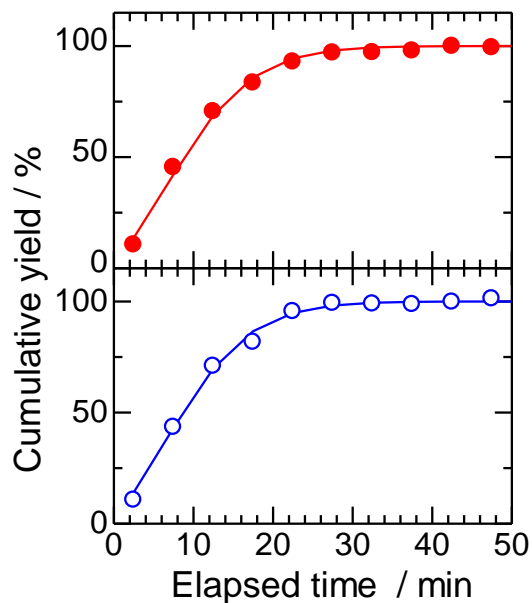


図 2.31c 無処理カラムでの等温部温度 145 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

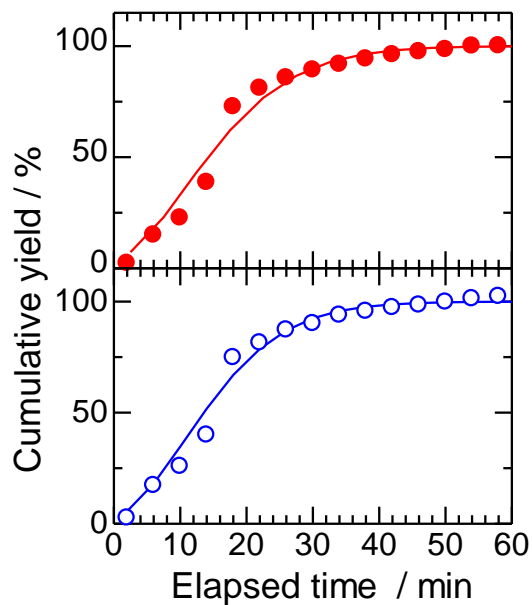


図 2.32a 無処理カラムでの等温部温度 140 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた
 Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

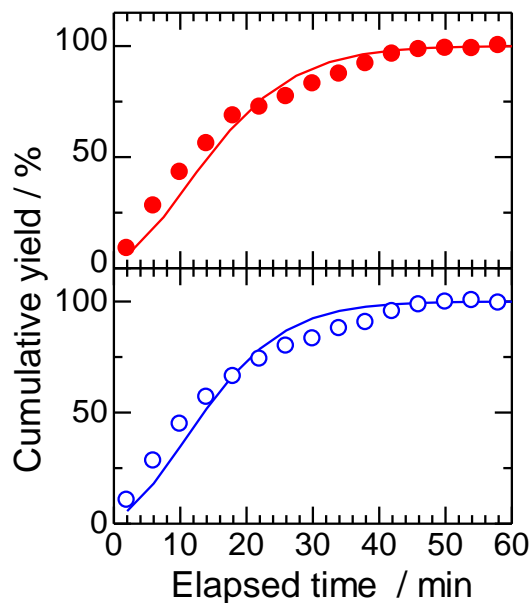


図 2.32b 無処理カラムでの等温部温度 140 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた
 Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

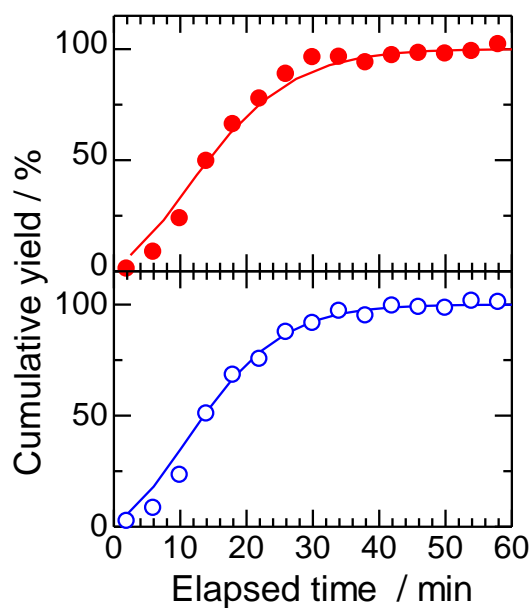


図 2.32c 無処理カラムでの等温部温度 140 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

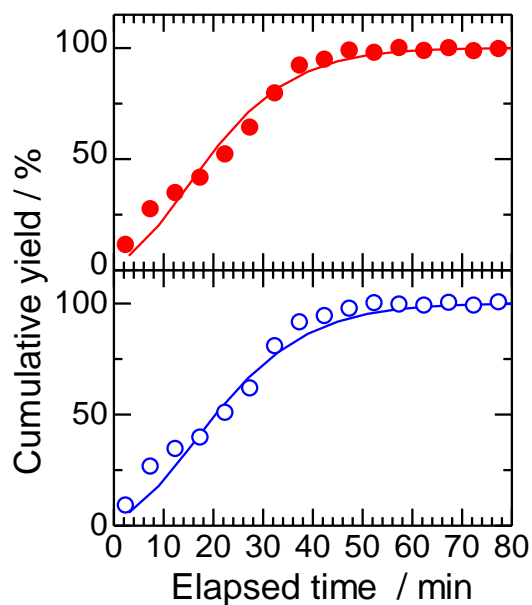


図 2.33a 無処理カラムでの等温部温度 135 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。

$ZrCl_4$ (●) , $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

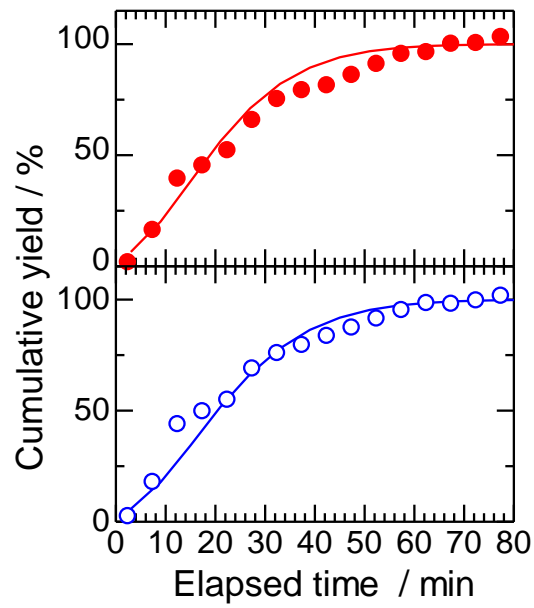


図 2.33b 無処理カラムでの等温部温度 135 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。

ZrCl₄ (●) , HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた

Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

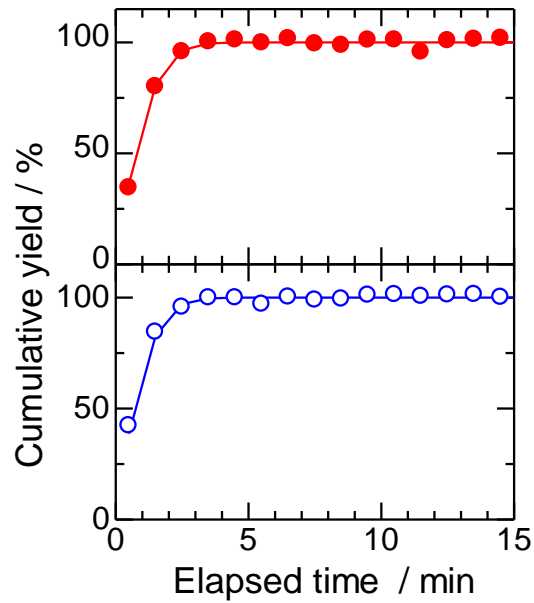


図 2.34a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 140 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

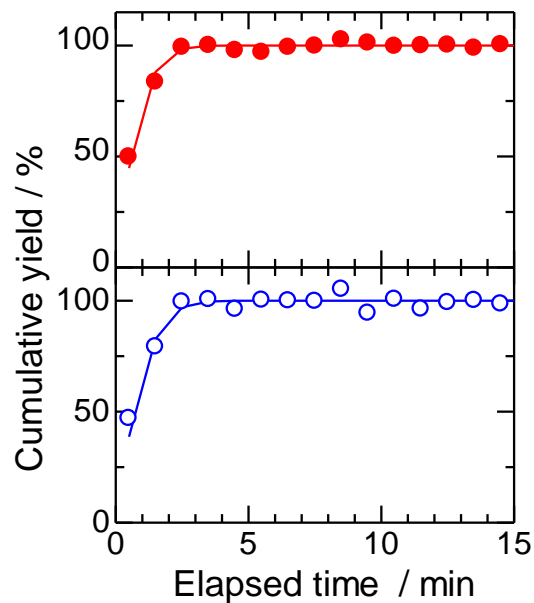


図 2.34b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 140 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

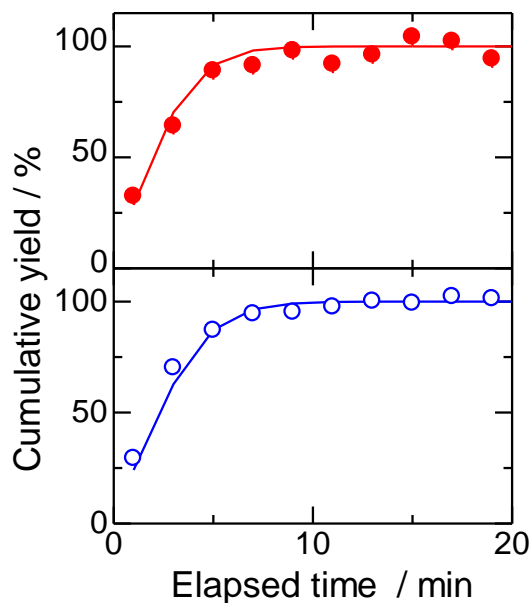


図 2.35a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 125 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

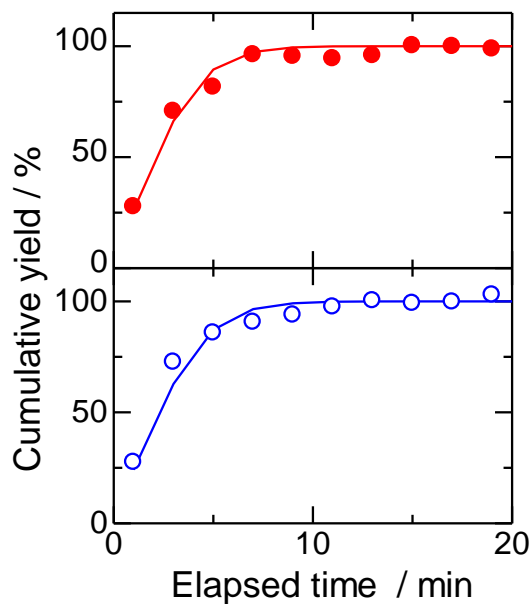


図 2.35b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 125 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

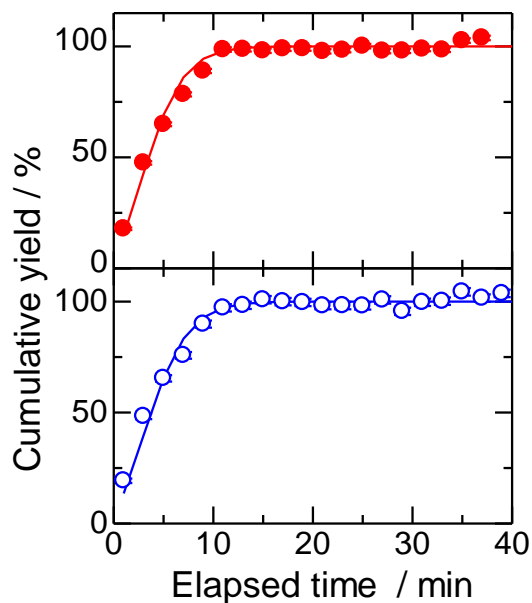


図 2.36a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 120 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

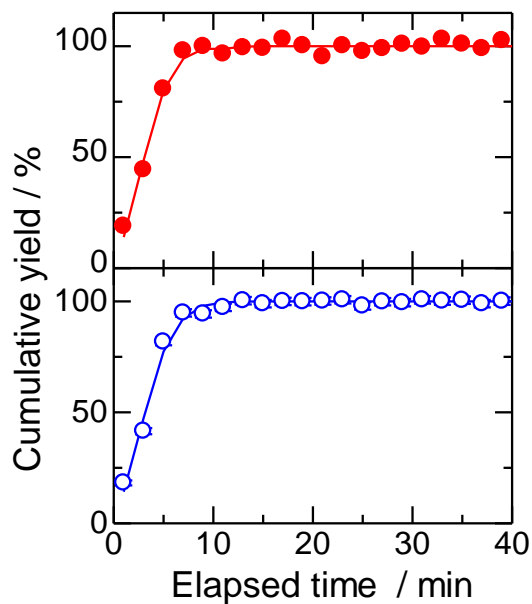


図 2.36b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 120 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

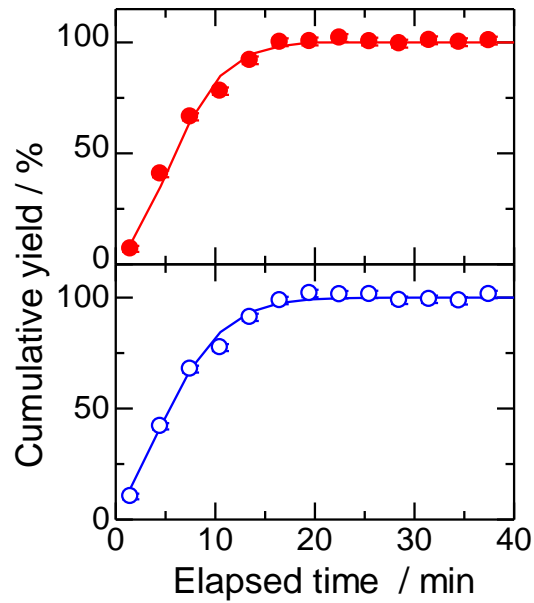


図 2.37a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 115 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

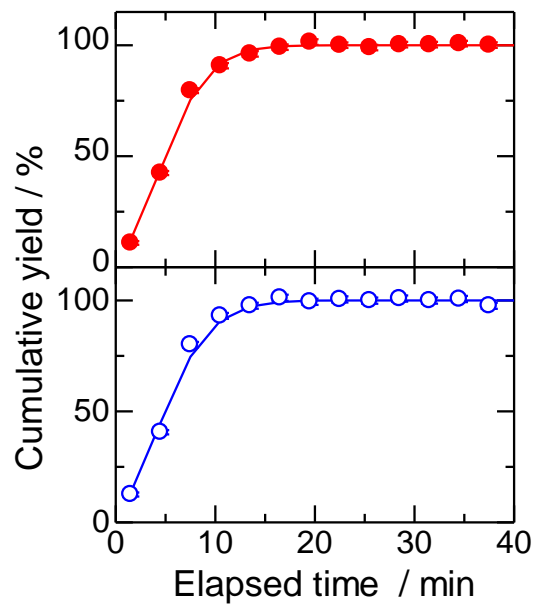


図 2.37b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 115 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

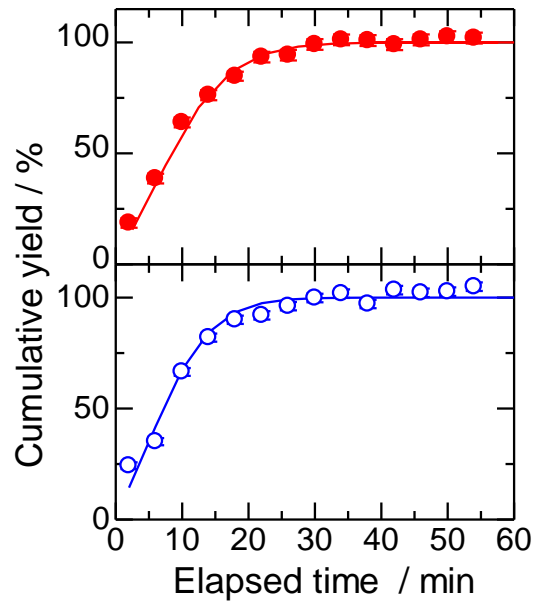


図 2.38a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 110 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

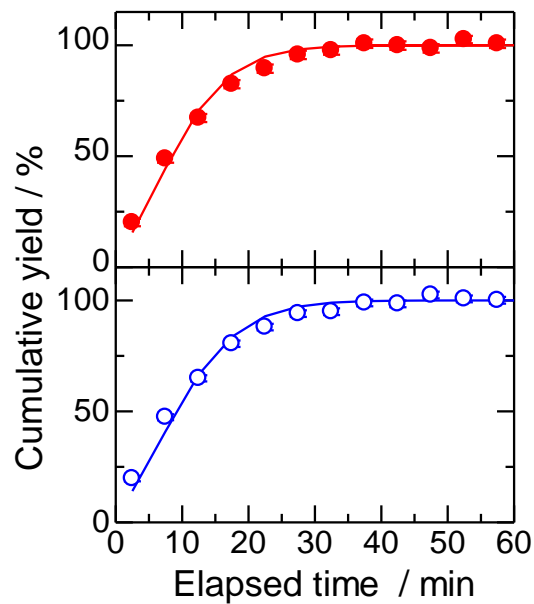


図 2.38b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 110 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

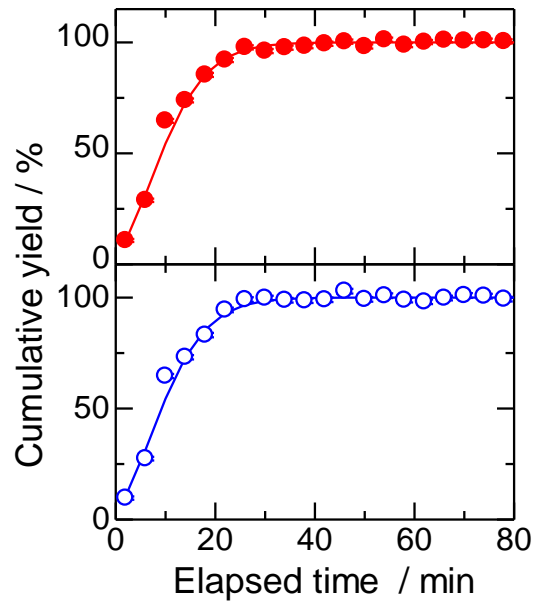


図 2.39a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 105 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

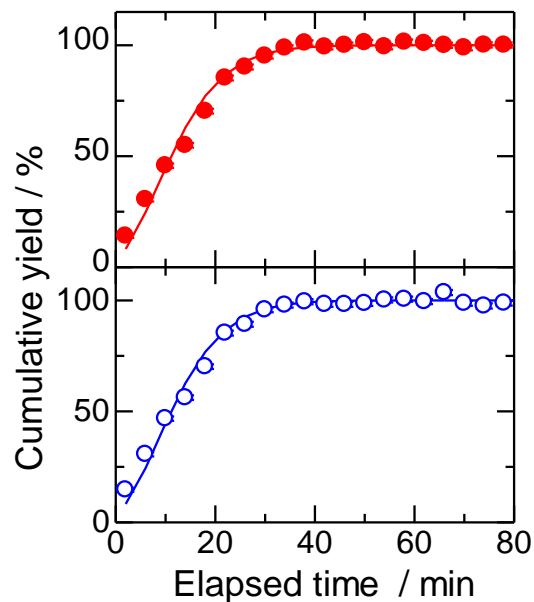


図 2.39b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 105 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

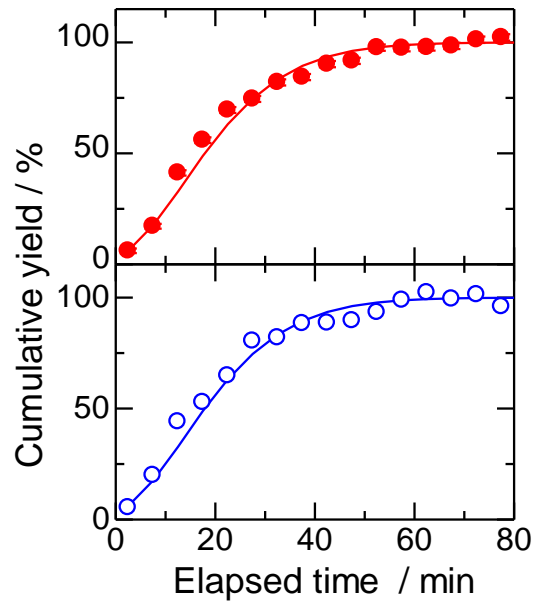


図 2.40a 塩素化処理したカラムでの等温部温度 100 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

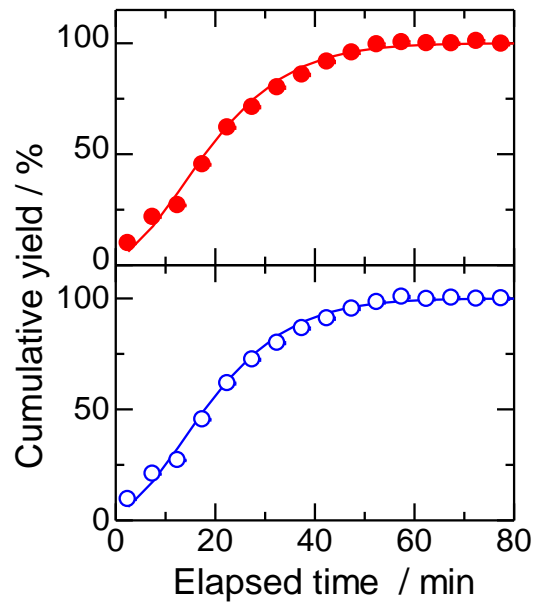


図 2.40b 塩素化処理したカラムでの等温部温度 100 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (●), $HfCl_4$ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

無処理カラムで得られたクロマトグラムから算出した(t_r)を表 2.4、塩素化処理カラムで得られたクロマトグラムから算出した(t_r)を表 2.5 にまとめた。

表 2.4 種々の等温部温度での無処理カラムにおける ZrCl₄ および HfCl₄ の(t_r)。

$T_{\text{iso}} / ^\circ\text{C}$	$\langle t_r \rangle / \text{min}$	
	ZrCl ₄	HfCl ₄
160	3.95 ± 0.12	4.16 ± 0.12
	4.11 ± 0.18	4.55 ± 0.16
	3.70 ± 0.12	3.82 ± 0.15
155	5.58 ± 0.27	6.47 ± 0.26
	5.64 ± 0.20	5.76 ± 0.26
	5.69 ± 0.16	5.41 ± 0.18
150	7.54 ± 0.20	7.40 ± 0.24
	6.92 ± 0.19	7.09 ± 0.24
	7.77 ± 0.13	7.91 ± 0.12
145	10.24 ± 0.25	10.36 ± 0.26
	9.04 ± 0.15	8.93 ± 0.23
	10.25 ± 0.14	10.07 ± 0.18
140	16.56 ± 0.14	16.04 ± 0.15
	15.25 ± 0.16	15.46 ± 0.24
	15.46 ± 0.27	15.68 ± 0.26
135	20.79 ± 0.19	20.38 ± 0.24
	23.88 ± 0.34	22.63 ± 0.17

表 2.4 種々の等温部温度での塩素化処理カラムにおける ZrCl_4 および HfCl_4 の $\langle t_r \rangle$ 。

$T_{\text{iso}} / ^\circ\text{C}$	$\langle t_r \rangle / \text{min}$	
	ZrCl_4	HfCl_4
140	0.93 ± 0.09	0.84 ± 0.06
	0.78 ± 0.07	0.88 ± 0.10
125	2.87 ± 0.30	2.63 ± 0.15
	2.76 ± 0.18	2.84 ± 0.15
120	3.96 ± 0.07	3.99 ± 0.11
	3.18 ± 0.17	3.42 ± 0.09
115	6.39 ± 0.12	6.37 ± 0.13
	5.45 ± 0.09	5.63 ± 0.14
110	9.36 ± 0.27	8.89 ± 0.38
	9.60 ± 0.37	9.90 ± 0.47
105	12.66 ± 0.19	12.42 ± 0.26
	10.07 ± 0.18	9.91 ± 0.18
100	16.02 ± 0.30	14.93 ± 1.01
	16.02 ± 0.33	15.99 ± 0.09

無処理カラム、塩素化処理カラムともに、平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ は等温部温度が高くなると ZrCl_4 および HfCl_4 がカラムを速く通過していた。また、Zr, Hf のカラム通過挙動はほぼ同じであった。実験結果を実線で示したカラム通過モデルが良く再現していることから、想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。そこで、(2.5) 式による解析法により、無処理カラム・塩素化処理カラムに対する ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピーを導出した。解析結果を図 2.41, 2.42 に示す。

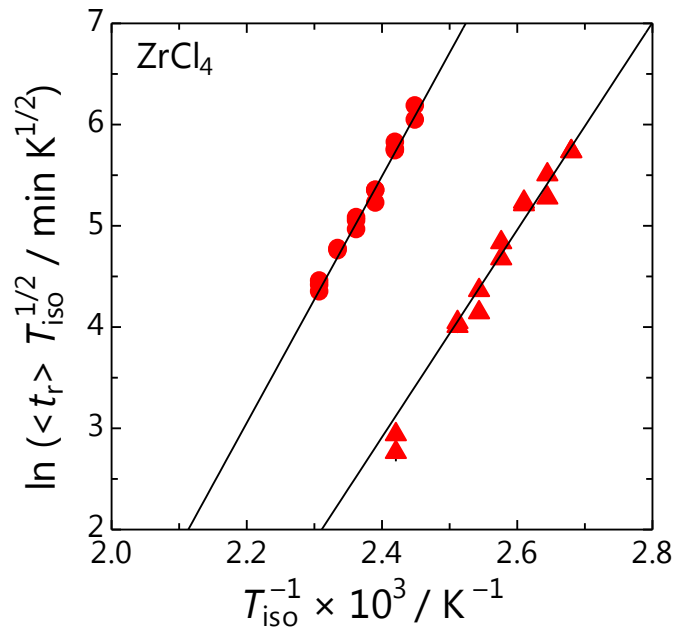


図 2.41 無処理カラムと塩素化処理カラムでの ZrCl_4 の吸着エンタルピー解析結果。無処理カラム (●), 塩素化処理カラム (▲), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)。

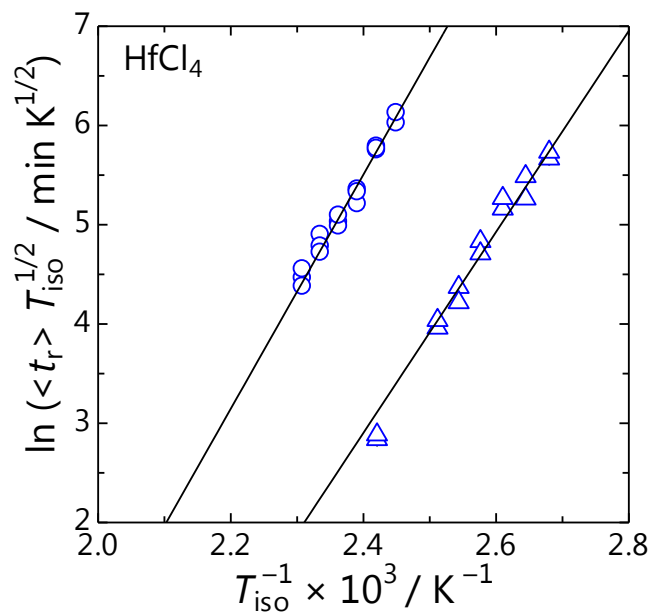


図 2.42 無処理カラムと塩素化処理カラムでの ZrCl_4 の吸着エンタルピー解析結果。無処理カラム (○), 塩素化処理カラム (△), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)。

図 2.41, 2.42 を見ると、無処理カラム・塩素化処理カラムともに実験点はよい直線関係となった。得られた吸着エンタルピーは表 2.5 にまとめる。

表 2.5 塩素化処理カラムまたは無処理カラムにおける ZrCl_4 および HfCl_4 の $\Delta_{\text{ads}}H$ の比較。

カラム表面	$\Delta_{\text{ads}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	
	ZrCl_4	HfCl_4
塩素化処理	-85.1 ± 4.5	-84.2 ± 3.3
無処理	-101.3 ± 4.0	-98.1 ± 3.1

塩素化したカラムの方が吸着エンタルピーの絶対値は小さく、塩素化したカラムとの相互作用は塩素化をしない場合に比べ弱いことを表している。石英カラム表面のシラノール基が塩素化されると、 ZrCl_4 および HfCl_4 は塩素と吸着相互作用をしながらカラム内を通過していくことになり、吸着相互作用の強弱は吸着サイトの静電場の強さに依存することから、酸素よりも電気陰性度の小さい塩素に表面が置換されたため、吸着相互作用が弱くなったと考えられる。図 2.43 にこれまでの過去の報告と本章で得られた無処理カラムと塩素化処理カラムの吸着エンタルピーを比較したものを示す。この図から、無処理カラムと塩素化処理カラムの吸着エンタルピーの差はこれまでの 4 族元素塩化物の報告における $\Delta_{\text{ads}}H$ のばらつきがカラムの表面状態をはじめとする実験条件に起因する可能性を示唆している。

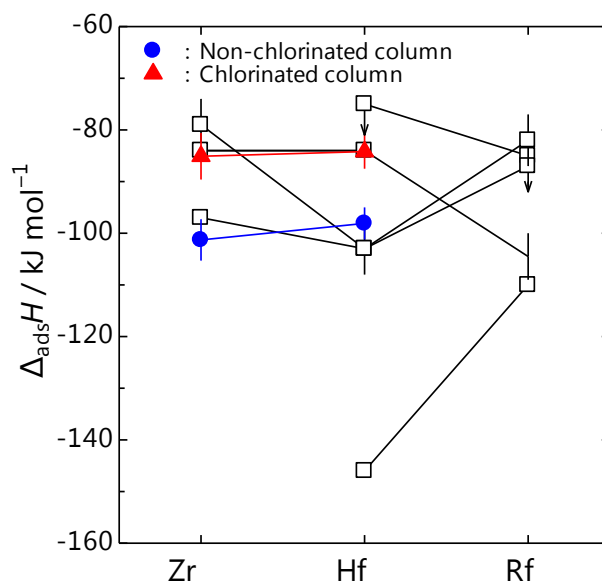


図 2.43 過去の報告と今回の実験で得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ の比較。
無処理カラムで得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ (●)、塩素化処理カラムで得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ (▲)。

Pershina らの相対論的密度汎関数理論の枠組みでの理論計算によると (図 2.44)、 $ZrCl_4$ と $HfCl_4$ の吸着エンタルピーはほぼ同じであり、吸着機構はファンデルワールス力による物理吸着であることが予測された [13]。塩素化カラムの場合、四塩化物 MCl_4 だけでなく、表面の塩素原子と錯体を形成する六塩化物錯体 MCl_6^{2-} の吸着機構も考えられる。しかし、得られた吸着エンタルピーの大きさは、無処理カラムの場合に比べて小さく、化学吸着により錯体を形成するには小さすぎる。また、塩素化カラムの場合、同様に MCl_4 の物理吸着である可能性が高い。このような吸着機構を採用した場合、Pershina らの理論予測によれば、 $RfCl_4$ は同族元素の吸着エンタルピーに近いものとなることが予想される。今後、 $RfCl_4$ に対する実験を行うことで Rf の化学的性質について定量的議論が行えるようになると期待できる。

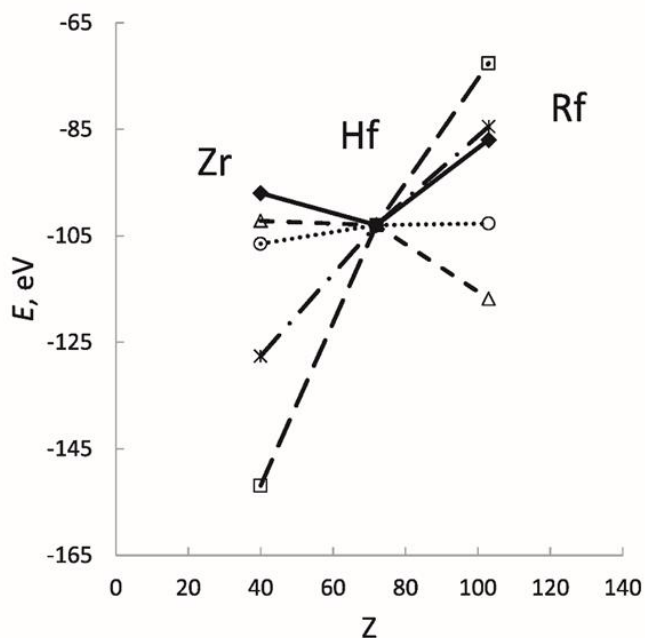


図 2.44 種々のシナリオによる 4 族塩化物と酸化塩化物の予測される揮発性の傾向[13]。報告されている実験点[14](◆, 実線)の Hf の値を基準に吸着エネルギーを求めている。縦軸の単位 E, eV は誤植で、 kJ mol^{-1} でプロットしている。 MCl_4 のファンデルワールス相互作用 (○, 点線), MCl_6^{2-} の形成 (Δ , 破線), カラム上の $MOCl_2$ 形成 (□, 長い破線), $MOCl_4^{2-}$ 形成 (*, 一点鎖点)。

2.4 結論

超重元素の気相化学研究では、得られた吸着エンタルピーを揮発性化合物と石英ガラス製カラム表面との相互作用の観点から解釈している。しかし、吸着相互作用に対するカラム表面の状態の影響を実験的に確認した例はなく、4族塩化物の吸着エンタルピーが実験ごとにはばらつく原因として、カラム表面の状態が影響していると考えられる。そこで本章では、塩化物を生成するための塩素化剤によってカラム表面が塩素化された場合の影響を明らかにするため、塩素化したカラムに対する ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピーを ^{88}Zr と ^{175}Hf を用いたオフライン等温ガスクロマトグラフィ実験によって求めた。また、得られる吸着エンタルピーが実験条件に依存しないよう新たな導出法を開発した。

種々のカラム表面処理の結果、最適塩素化条件である 600°C 、反応時間 2 時間で塩素化剤を流さず加熱したところ、得られたクロマトグラムは無処理カラムとほとんど同じ保持時間であった。四塩化炭素を流して 600°C 、反応時間 2 時間でカラム表面を塩素化すると Zr , Hf とともにカラム内を迅速に通過し保持時間は無処理・加熱処理カラムと比べて短くなった。塩素化したカラムに対して水を含んだ空気を導入しカラムを 300°C 、反応時間 24 時間で再 OH 化処理をしたところ、保持時間は塩素化処理カラムに比べ長くなった。しかし、このカラムを再び塩素化すると、最初の塩素化の際とほぼ同じ平均保持時間となった。したがって、再 OH 化と塩素化の繰り返しにより常に同一のカラム表面を再現することができることが分かった。

カラム表面の処理による表面状態の変化を確認するために、カラムと同じ材質の石英ガラス板を用いて、X 線光電子分光法 (XPS) および赤外分光法 (ATR-IR) による表面分析を行った。塩素化処理前後の XPS 測定により、塩素化処理により $\text{Cl}2\text{p}$ のピークが確認され、表面に塩素が導入されたことが確認できた。また、塩素化、再 OH 化した石英ガラス板表面の OH 基の存在を ATR-IR 測定により確認したところ、塩素化した板では OH 由来のピークは確認されず、再 OH 化するとピークが再び現れた。以上の結果から、塩素化処理によりカラム表面の OH 基が Cl 原子に置換されることが確認できた。

超重元素の気相化学研究では、吸着エンタルピーの導出は $\Delta_{\text{ads}}H$ をパラメータとしたモンテカルロ法によりシミュレーションし、実験結果を最もよく再現する $\Delta_{\text{ads}}H$ を採用するという手法が用いられてきた。しかし、この方法で得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ は吸着固有振動周期(τ_0) という不明確な物理量や、有効な量を見積もることが困難なパラメータに依存した値になってしまう。本章では、吸着エンタルピーを τ_0 のような不確かなパラメータ

に依存しない新しい解析法を開発した。塩素化カラムについて、新たな解析手法を適用したところ、塩素化カラムにおける ZrCl_4 と HfCl_4 の $\Delta_{\text{ads}}H$ はそれぞれ $-85.1 \pm 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-84.2 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。無処理カラムと比較すると塩素化カラムの方が $\Delta_{\text{ads}}H$ の絶対値が小さく、いずれのカラムでも **Zr** と **Hf** とでほとんど同じ値であった。

以上の結果から、表面状態がコントロールされたカラムを用い、適切な実験条件を選択することによって、一定のカラム表面状態での長時間のオンライン実験が可能となり、これまで曖昧なままであった **Zr**, **Hf** および **Rf** 塩化物の $\Delta_{\text{ads}}H$ の信頼性の高い決定が期待できる。

参考文献

- [1] A. Türler and V. Pershina, *Chem. Rev.* **113**, 1237–1312 (2013).
- [2] I. Zvára, *The inorganic radiochemistry of heavy elements: Gas-Solid Isothermal and Thermochemistry*, Springer, Berlin (2008).
- [3] H. Habu, K. Tsukada, M. Asai, S. Goto, A. Toyoshima, I. Nishinaka, K. Akiyama, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, Y. Shoji, M. Shigekawa, T. Koike, M. Iwasaki, A. Shinohara, T. Kaneko, T. Maruyama, S. Ono, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Sakama, A. Yokoyama, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Brüchle, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 143–146 (2002).
- [4] M. J. O'Hara, N. J. Murray, J. C. Carter, S. S. Morrison, *J. Chromat. A.* **15–45**, 48–58 (2018).
- [5] S. K. Cary, M. Livshits, J. N. Cross, M. G. Ferrier, V. Mocko, B. W. Stein, S. A. Kozimor, B. L. Scott, and J. J. Rack, *Inorg. Chem.* **57**, 3782–3797 (2018).
- [6] A. Tanaka, Master's thesis, Graduate School of Science and Technology, Niigata University (2015).
- [7] McDaniel MP, *J. Phys. Chem.* **85**, 532–537, (1981).
- [8] M. Shimizu and M. J. D. Low, *J. Am. Chem.* **54**, 271–272 (1971).
- [9] E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken, CHARACTERIZATION AND CHEMICAL MODIFICATION OF THE SILICA SURFACE, *The surface chemistry of silica*. Elsevier, p 64 (1995).
- [10] C. K. Oh,^a S. D. Park,^a H. C. Lee,^a J. W. Bae,^a and G. Y. Yeom, *Electr. Solid. State. Letters.* **10**, H94-H97 (2007).
- [11] K. Tsuda, M. Kubouchi, *Zairyo to Kankyo* **42**, 454-461 (1993).
- [12] Zvára I. *The inorganic radiochemistry of heavy elements: Gas-Solid Isothermal and Thermochemistry*, Springer, Berlin (2008).
- [13] V. Pershina, A. Borschevsky, M. Iliáš, A. Türler, *J. Chem. Phys.* **141**, 064314 (2014).
- [14] A. Türler, G.V. Buklanov, B. Eichler, H.W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D.T. Jost, V.Ya. Lebedev, D. Piguet, S.N. Timokhin, A.B. Yakushev, I. Zvara, *J. Alloys Compd.* **271–273**, 287–291 (1998).

第3章

ZrCl₄ および HfCl₄ の
等温ガスクロマトグラフィにおける
酸素の影響

3.1 序論

4 族元素は酸素と強い親和性をもつことが知られており、等温ガスクロマトグラフィにおいて、系内に酸素が存在した場合、不揮発性の酸化物や揮発・吸着挙動が不明な塩化酸化物 (MOCl_2) が生成すると考えられ、実験的に重大な問題を引き起こす。パーセントオーダーの酸素が塩素化剤とともに存在する場合、等温カラムを通過する温度が四塩化物よりも高温になることが知られているが、ppm オーダーの酸素がカラム通過挙動に与える影響は分かっていない。微量の酸素がクロマトグラムに与える影響が明らかになれば、クロマトグラムから酸素濃度を推測できる可能性がある。

4 族塩化物の気相化学実験における酸素の影響について、Domanov らは Zr および Hf の熱クロマトグラフィ実験により、系内の酸素濃度が増加するとともに酸素を加えないときの沈着位置よりも高温部に沈着するものが相対的に増え、塩化物よりも揮発性の低い塩化酸化物が生成されたと推定した[1]。また、Türler らによる Hf および Rf の等温クロマトグラフィ実験[2]でも酸素を加えることで、より高温でカラムを通過する現象を観測しており、カラム内を移動する塩化物が酸素と反応して不揮発性の塩化酸化物となりカラムと吸着し、その後、塩素化剤と反応して再度塩化物になるというカラム通過機構を提案した。

本章では、表面状態の異なるカラムを用いて、 ZrCl_4 および HfCl_4 のカラム通過挙動に微量の酸素が及ぼす影響を明らかにするとともに、四塩化炭素による酸素除去効果についても検証した。

3.2 実験

3.2.1 実験装置

実験装置の概略図を図 3.1 に示す。基本構成は 2 章で用いたクロマトグラフ装置と変わらず、1 本の石英管 (反応部、塩化物捕集部：外径 9.0 mm, 内径 7.0 mm, 長さ約 30 cm、等温部：外径 6.15 mm, 内径 3.00 mm, 長さ 30 cm、冷却部：外径 6.15 mm, 内径 3.00 mm、片端から 5 cm にウールを詰める突起) が貫通しており、塩化物捕集部と等温部の間に酸素導入部 (外径 6.15 mm, 内径 3.00 mm, 長さ 10 cm) を設けた。酸素導入部には水分を除くためモイスタージャートラップ (島津 GLC A11-00010-01) を取り付けた。導入するガスは O₂/He 混合ガスまたは O₂ ガスのみの 2 種類である。O₂/He 混合ガスの場合、種々の流量に調整した高純度 O₂ ガス (純度：99.9%) と、キャリアガスとして用いている高純度 He ガス (≥ 99.999 %) を混合して種々の酸素濃度の He ガスをマスフローコントローラー (HORIBA STEC SEC-E40) を用いて O₂/He 混合ガスの流量を制御し計内に導入した。O₂ ガスのみの場合、高純度 O₂ ガス (純度：99.9%) を使用し、O₂ ガスの流量はマスフローコントローラー (KOFLOC CR-300) を用いて制御した。

3.2.2 微量の酸素を導入した等温ガスクロマトグラフィ

⁸⁸Zr および ¹⁷⁵Hf トレーサを含む 1M HCl 溶液 80 μL をカーボンフィルターに付着し、反応部に設置したのち、650 °C で空気とともに 40 分間加熱して酸化物を生成した[4]。カラム表面を塩素化する場合、反応部・塩化物捕集部を室温程度に、等温部の温度を 600 °C に設定したのち、四塩化炭素 (関東化学特級, 99.99 %) を室温で 2 時間バブリングした。四塩化炭素はモレキュラーシーブ (和光 3A1/16) により乾燥したものを使用した。四塩化炭素を飽和させた He ガスを 0.5 L min⁻¹ で圧力が 111.3 kPa となるように一定時間流した。カラム表面の塩素化後、等温部をクロマトグラフィの温度に設定した。その後、反応部を 600 °C に設定し四塩化炭素を飽和させた He ガスを 0.5 L min⁻¹ 流し、Zr, Hf 塩化物を生成した。反応部から揮発した四塩化物は 75 °C に設定した塩化物捕集部のカーボンフィルターに捕集した。約 90 分の四塩化物生成後、4 方バルブを切り替えて四塩化炭素の供給を断ち、塩化物捕集部を加熱する電気管状炉を 400 °C に設定して加熱した。He ガス流量を 1.0 L min⁻¹ で圧力 111.3 kPa にして、クロマトグラフィを行った。このとき、最大 100 ppm までの種々の酸素濃度のガスを酸素導入部から等温カラムに導入した。He ガス流量を 1.0 L min⁻¹ で圧力 111.3 kPa に調整して、塩化物捕集部が 350 °C になった時点から 1 分ごとに冷却部の放射能を測定し ⁸⁸Zr と ¹⁷⁵Hf の γ 線の計数率がほぼ一定になるまで測定した。

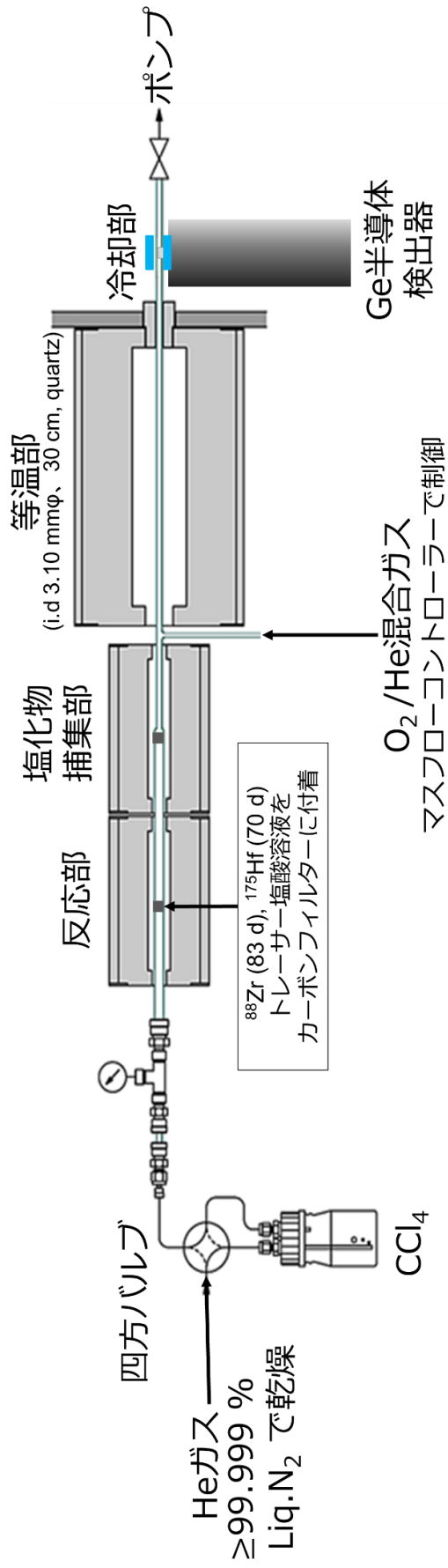


図 3.1 酸素の影響調査における実験装置の概略図。

3.3 結果と考察

3.3.1 種々の酸素濃度でのクロマトグラムの変化

従来の酸素を導入していない実験を酸素濃度 0 ppm とし、3, 5, 10, 100 ppm の濃度の酸素が混入した He ガスを系内に導入した。酸素ガスと He ガスの流量の関係を表 3.1 に示す。

表 3.1 カラムに導入した混合ガスと O₂ ガスの流量関係。

酸素濃度/ ppm	He ガス流量 / L min ⁻¹	混合ガス総流量 / L min ⁻¹
0	1.000	—
3	0.975	0.025
5	0.950	0.050
10	0.900	0.100
100	0.999	0.100*

*O₂ ガス (mL min⁻¹) のみ導入

種々の酸素濃度のガスを流して無処理カラムにおける ZrCl₄, HfCl₄ の詳細なカラム通過挙動を取得した。図 3.2 に取得した ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラムを経過時間に対する管状炉温度とともに示す。

その結果、3 ppm では従来のカラム通過挙動と比べてほとんど変化が無く、5、10 ppm では四塩化物の通過開始温度が ZrCl₄, HfCl₄ の揮発温度より高温側にシフトした。また、Zr と Hf が管状炉温度が 600 °C に到達したときカラム内を通過している。四塩化物の通過開始温度は、揮発性化学種を特徴づけるものであり、これが変化したということは酸素の影響により揮発性化学種が変化した可能性を示唆している。5、10 ppm でのカラム通過挙動について、四塩化物が系内に導入された酸素により不揮発性の塩化酸化物または酸化物となり、カラム表面に滞在（吸着）する。管状炉温度が 600 °C と高温に加熱されるカラム表面と四塩化物を吸着させた酸素との結合が切れ、四塩化物がカラム内を通過したと考察している。酸素濃度 100 ppm では管状炉の温度を 650 °C に加熱しても測定部に ⁸⁸Zr, ¹⁷⁵Hf の γ 線は観測されなかった。また、酸素濃度が増加するとともに Zr, Hf のカラム通過効率は減少した。これは系内の酸素により、四塩化物が不揮発性の酸化物または塩化酸化物になるためだと考えられる。この結果から、酸素濃度に依存して ZrCl₄ および HfCl₄ のカラム通過挙動に変化が見られることから、無処理カラム用いれば Zr, Hf のクロマトグラムのシフトから酸素の有無が判断できる。

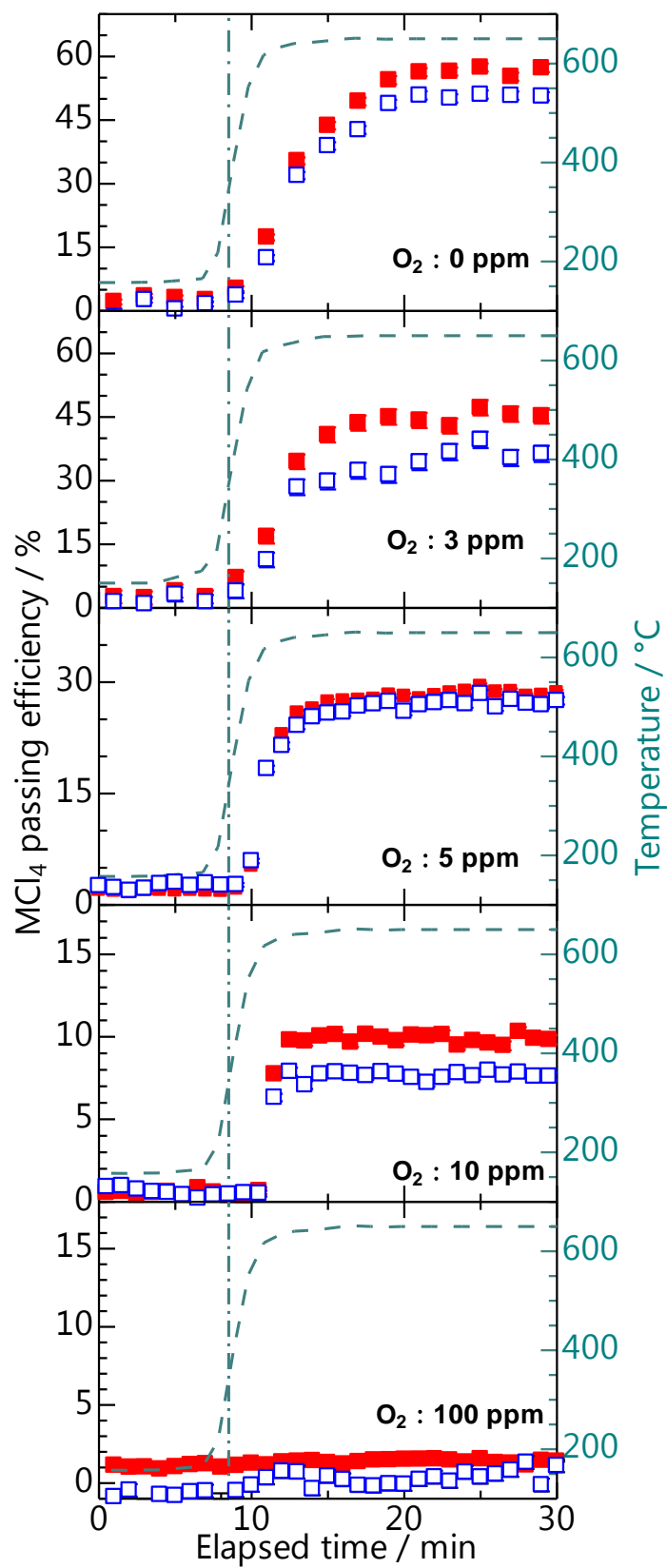


図 3.2 等温部温度 140 °C における種々の酸素濃度によるクロマトグラムの変化。
 ZrCl₄ (■), HfCl₄ (□)、管状炉温度変化 (緑破線)、ZrCl₄, HfCl₄ 揮発温度 (一点鎖線)。

3.3.2 四塩化炭素の酸素除去効果

四塩化炭素は酸素と反応してホスゲンと塩素を生成することから、四塩化炭素による酸素除去の効果も見込める。また、超重元素のオンライン実験では長時間塩素化剤を流し続けるため、オフライン実験でもオンライン実験と同様に四塩化炭素を飽和させた He ガスを流しながら、種々の酸素濃度におけるクロマトグラムの影響を調べた。図 3.3 に $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラム、クロマトグラム測定時の塩化物捕集部の管状炉の温度変化を示す。

その結果、3, 5 ppm ではカラム通過挙動は酸素濃度 0 ppm と同じクロマトグラムが得られた。10, 100 ppm では四塩化物の通過開始温度は揮発温度付近となり、カラムを通過した化学種は $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ であると考えられるが、クロマトグラムの保持時間が酸素濃度 0 ppm の保持時間と比べて早くなった。Türler らによる Hf および Rf の等温クロマトグラフィ実験 [2] ではキャリアガスである He の流量 1.0 L min^{-1} に対して O_2 ガスが 20 mL min^{-1} と多量の酸素を導入することで、より高温でカラムを通過する現象を観測しており、本研究で得られた結果では、四塩化炭素を導入しなかった場合、5, 10 ppm ですでに四塩化物のカラム通過開始温度が高温側にシフトしていたが、四塩化物の通過開始温度が揮発温度付近となったのは、四塩化炭素による酸素除去効果だと考えられる。しかし、得られたクロマトグラムは酸素濃度 0 ppm に比べてカラム通過時間が早くなっているため、カラム通過機構あるいはカラム表面状態が変化した可能性がある。これは、四塩化物が系内に導入された酸素により不揮発性の塩化酸化物または酸化物となり、カラム表面に滞在（吸着）するが、 CCl_4 も同時に流れているため、四塩化物をカラム表面に吸着させた酸素を CCl_4 が除去することで、四塩化物がカラム内を通過していると考察した。また、酸素濃度が増加するとともに Zr, Hf のカラム通過効率は減少した。

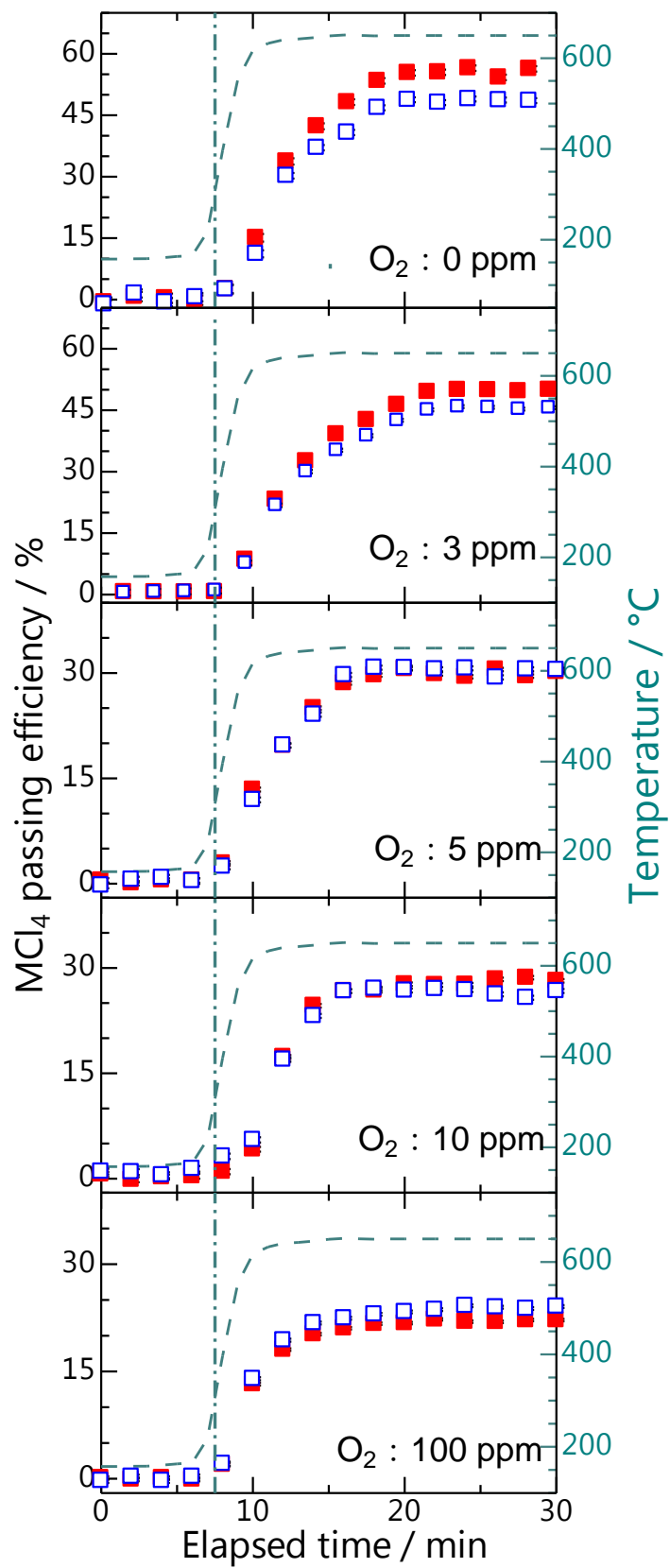


図 3.3 CCl_4 存在下における等温部温度 $140^\circ C$ の種々の酸素濃度によるクロマトグラムの変化。 $ZrCl_4$ (■), $HfCl_4$ (□)、管状炉温度変化 (緑破線)、 $ZrCl_4$, $HfCl_4$ 揮発温度 (一点鎖線)。

3.3.3 塩素化カラムを用いた酸素の影響

カラム表面を塩素化し、酸素濃度 10 ppm における $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラムへの酸素の影響を調査した。酸素濃度はクロマトグラムが変化し始めた酸素濃度 10 ppm で行った。図 3.4 に種々の条件における塩素化カラムを用いた等温部温度 125 °C の Zr , Hf のクロマトグラムを示す。その結果、塩素化カラムを用いれば、酸素濃度 10 ppm でも収率は低下するものの、 Zr , Hf のカラム通過挙動は従来の酸素を導入していない塩素化カラムで得られる挙動と同じであった。また、四塩化炭素が流通していると、若干の収率の向上が見られた。そのため、カラム表面を塩素化すると、 $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ のクロマトグラムへの酸素の影響は確認できなかった。この揮発性化合物のカラム通過挙動に酸素の影響が見られないことはオンライン実験において有用な情報である。

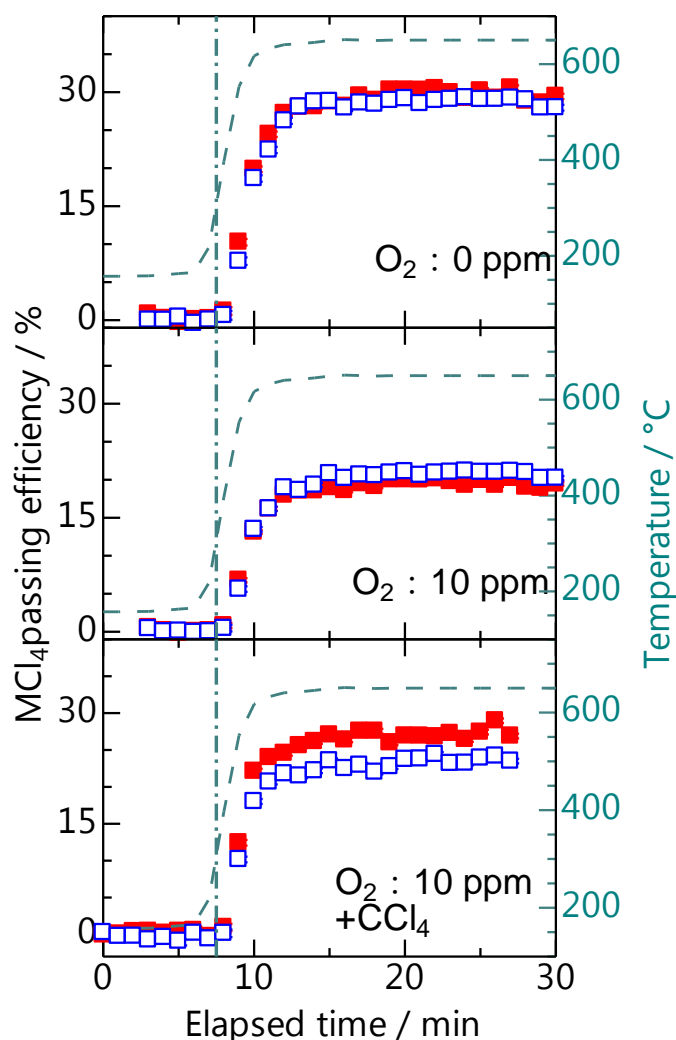


図 3.4 種々の条件における塩素化カラムを用いた等温部温度 125 °C のクロマトグラム。
 $ZrCl_4$ (■), $HfCl_4$ (□)、管状炉温度変化 (緑破線)、 $ZrCl_4$, $HfCl_4$ 揮発温度 (一点鎖線)。

3.3.4 塩素化カラムを用いた微量酸素存在下での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の吸着エンタルピー

カラム表面を塩素化することで、酸素濃度 10 ppm でも酸素を導入していないときのクロマトグラムとほぼ同じ挙動であることを前節で述べた。そこで、種々の等温部温度における塩素化カラムを用いた酸素濃度 10 ppm でのクロマトグラムを取得し、装置定数等に依存しない $\Delta_{ads}H$ の導出法を用いて、傾きから酸素存在下での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の吸着エンタルピーを取得し、塩素化カラムにおける吸着エンタルピーと比較した。実験は等温部温度 105, 120, 125, 140 °C で実施した。

$ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の種々の等温部温度におけるクロマトグラムとカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティングの結果を図 3.5–3.8 に示す。表 3.2 に累積収率から算出した平均の保持時間(t_r)をまとめた。

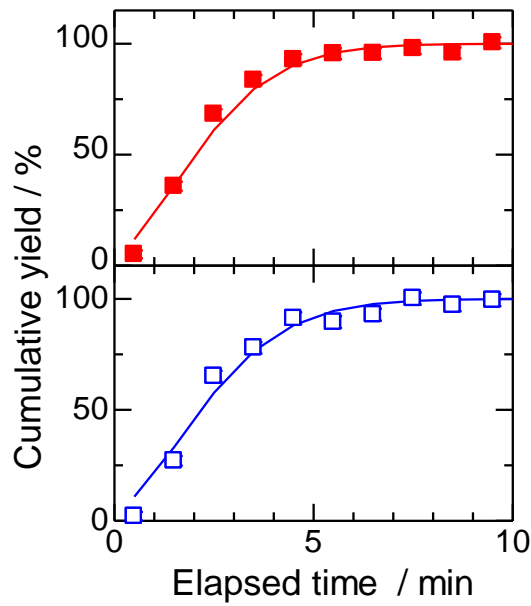


図 3.5 塩素化処理した枝付カラムでの等温部温度 125 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (■), $HfCl_4$ (□)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

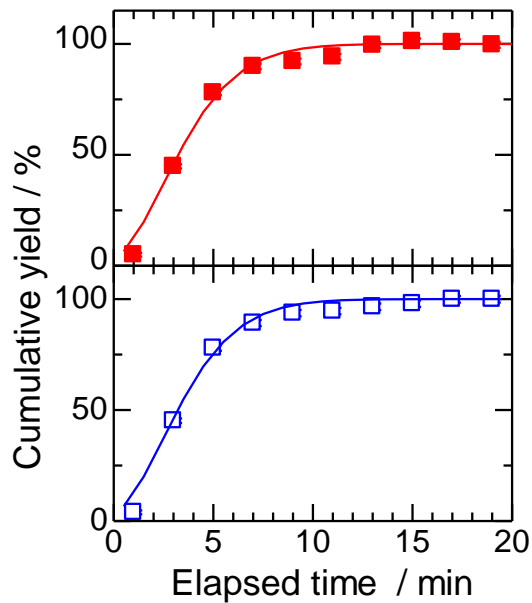


図 3.6 塩素化処理した枝付カラムでの等温部温度 120 °C における $ZrCl_4$, $HfCl_4$ のクロマトグラム。 $ZrCl_4$ (■), $HfCl_4$ (□)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

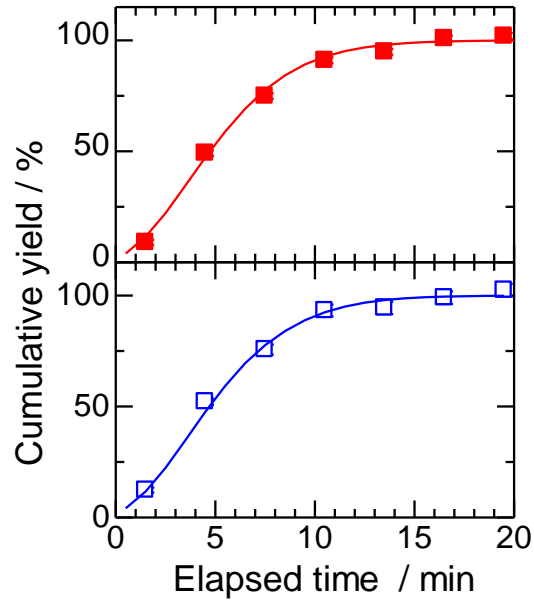


図 3.7a 塩素化処理した枝付カラムでの等温部温度 115 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (■), HfCl₄ (□)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

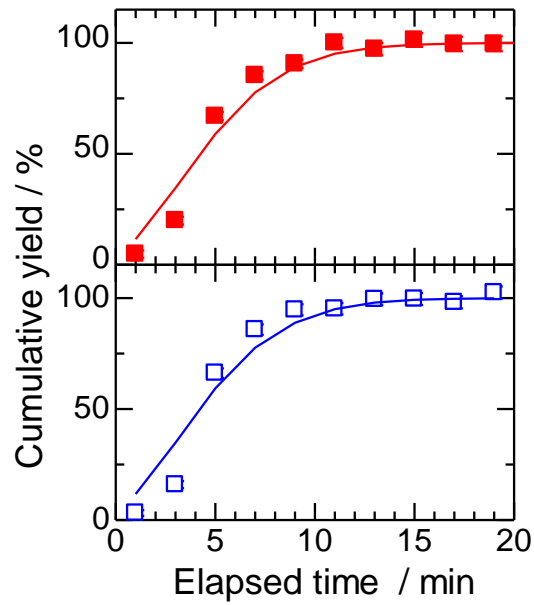


図 3.7b 塩素化処理した枝付カラムでの等温部温度 115 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (■), HfCl₄ (□)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

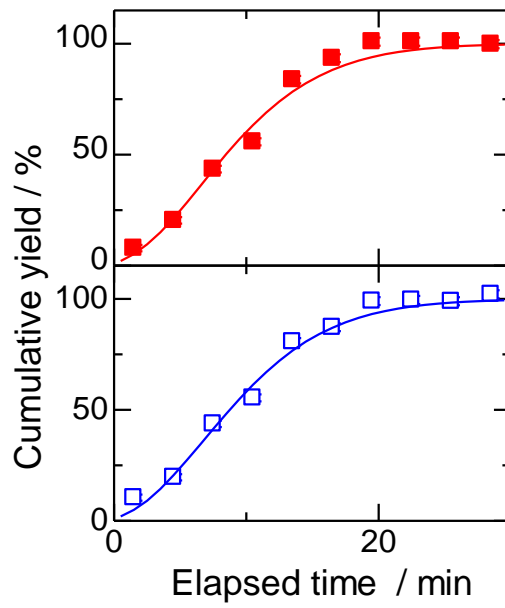


図 3.8 塩素化処理した枝付カラムでの等温部温度 105 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (■), HfCl₄ (□)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

表 3.1 塩素化カラム表面における種々の等温部温度での $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ の平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ 。

等温部温度 / °C	$\langle t_r \rangle$ / min	
	$ZrCl_4$	$HfCl_4$
125	2.59 ± 0.20	2.55 ± 0.15
	2.42 ± 0.07	2.51 ± 0.09
120	3.92 ± 0.12	3.95 ± 0.14
115	4.70 ± 0.40	5.20 ± 0.44
	5.28 ± 0.21	5.14 ± 0.10
105	9.46 ± 0.50	9.28 ± 0.55

図 3.5-3.8 をみると、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティングは実験値をよく再現しており、系内に微量酸素が存在する条件下で塩素化カラムを用いた場合でも、想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。また、等温部温度が高くなると $ZrCl_4$ および $HfCl_4$ がカラムを速く通過し、 Zr, Hf のカラム通過挙動はほぼ同じであった。この結果に対して装置パラメータ等に依存しない吸着エンタルピーの導出法を適用した結果を図 3.9, 3.10 に示す。

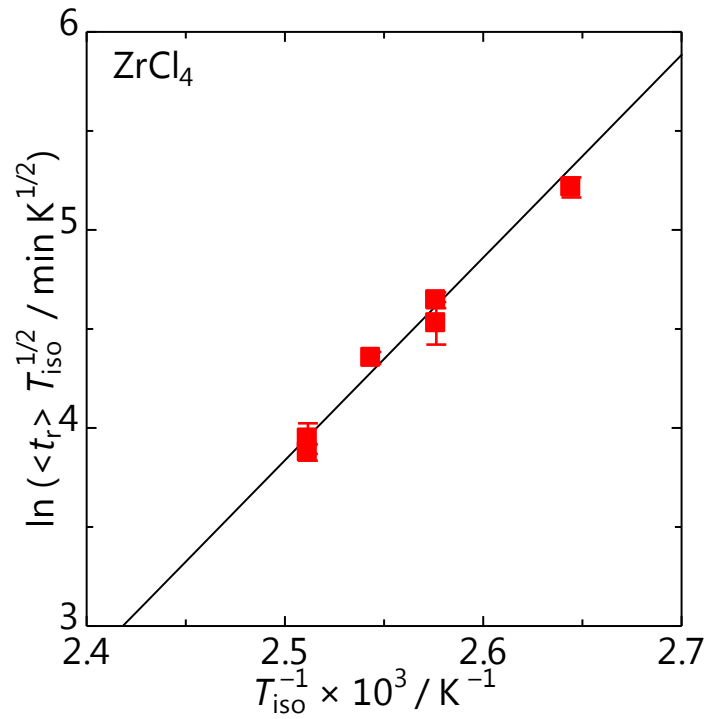


図 3.9 酸素 10 ppm における塩素化カラム表面での $ZrCl_4$ の吸着エンタルピー解析結果。 $ZrCl_4$ (■), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)。

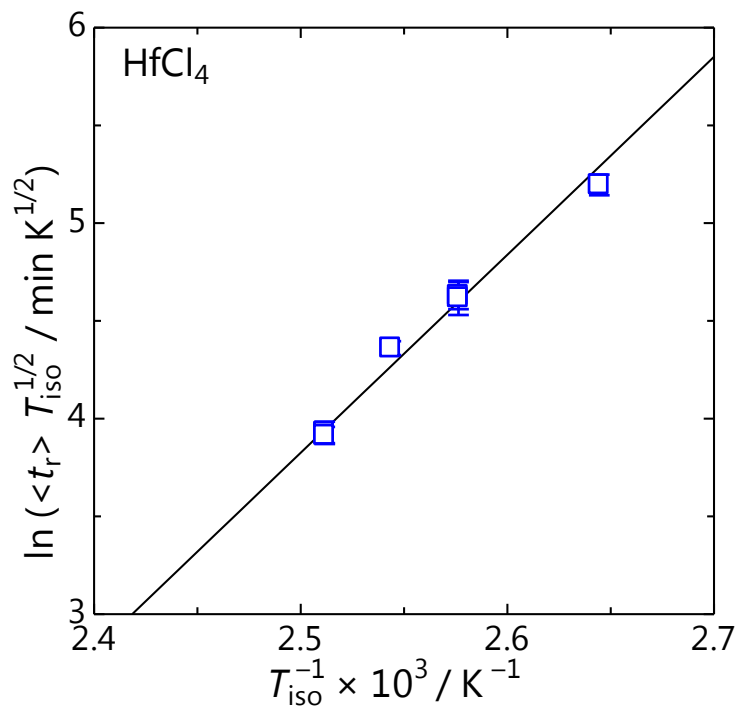


図 3.10 酸素 10 ppm における塩素化カラム表面での $HfCl_4$ の吸着エンタルピー解析結果。 $HfCl_4$ (□), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)。

図 3.9, 3.10 を見ると、実験点はよい直線関係となった。得られた吸着エンタルピーは表 3.3 に示す。塩素化カラムを用いた場合、系内に微量酸素が存在している条件下でも、得られた吸着エンタルピーは誤差の範囲で一致した。

表 3.3 塩素化カラムにおける酸素なしと酸素 10 ppm の場合の ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピー。

条件	$\Delta_{\text{ads}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	
	ZrCl_4	HfCl_4
酸素なし	-85.1 ± 4.5	-84.2 ± 3.3
酸素 10 ppm	-84.9 ± 3.5	-83.8 ± 4.8

塩素化カラムを使用すれば、酸素を導入していないときと同じ吸着エンタルピーが得られることから、塩素化されたカラム表面はクロマトグラフィにおける酸素の影響を無視できることがわかった。

3.4 結論

4 族元素は酸素と強い親和性をもつことが知られており、等温ガスクロマトグラフィにおいて、系内に酸素が存在した場合、不揮発性の酸化物や揮発・吸着挙動が不明な塩化酸化物 (MOCl_2) が生成すると考えられ、実験的に重大な問題を引き起こす。本章では、表面状態の異なるカラムを用いて、 ZrCl_4 および HfCl_4 のカラム通過挙動に微量の酸素が及ぼす影響を明らかにするとともに、四塩化炭素による酸素除去効果についても検証した。

前章で使用したオフライン実験装置の等温部上流から酸素を含んだ He ガスを導入し、上流からの He ガスとの混合比を変化させることで任意の酸素濃度を実現した。表面処理をしていないカラムを用いて、等温部 140 °C で酸素濃度 0, 3, 5, 10, 100 ppm についてクロマトグラムを測定した。また、四塩化炭素の酸素除去能力を確認するため、同様の酸素濃度で、四塩化炭素を流通させながらクロマトグラムを測定した。さらに、表面を塩素化したカラムを用いた場合の酸素の影響を確認するため、酸素濃度 10 ppm においてクロマトグラムを測定した。

これらの実験の結果、表面処理していないカラムを用いた場合、酸素濃度が 3 ppm では酸素無しと同様のクロマトグラムであったが、5, 10 ppm では酸素濃度とともに Zr, Hf の通過開始温度が高温側にシフトし、カラム通過時間が早くなり、カラム通過効率が減少した。通過開始温度は揮発性化学種を特徴づけるものであり、これが変化したということは酸素の影響により揮発性化学種が変化した可能性を示唆している。四塩化炭素を流通させた場合、100 ppm までカラムを通過したトレーサが確認され、いずれの酸素濃度でも通過開始温度に変化はなかった。しかし 10 ppm 以上の酸素濃度では、酸素濃度とともにカラム通過時間が早くなった。四塩化炭素の生成が確認できたことから、四塩化炭素に酸素除去効果があることが実証された。さらに、表面を塩素化したカラムを用いた場合、酸素濃度 10 ppm であっても、収率は低下するものの、酸素のなしの場合と同様のクロマトグラムが得られた。また、装置定数等に依存しない $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出法を用いて取得した吸着エンタルピーは、 ZrCl_4 および HfCl_4 でそれぞれ $-84.9 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-83.8 \pm 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、酸素を導入していない実験で得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ と誤差の範囲で一致した。このことから、塩素化されたカラム表面は、機構は不明であるものの、クロマトグラフィにおける酸素の影響を無視できることがわかった。

参考文献

- [1] V.P. Domanov, Kim U. Zin, *Radiokhimiya* **31**, 19–23 (1989).
- [2] A. Türlér, G.V. Buklanov, B. Eichler, H.W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D.T. Jost, V.Ya. Lebedev, D. Piguët, S.N. Timokhin, A.B. Yakushev, I. Zvara, *J. Alloys Compd.* **271–273**, 287–291 (1998).
- [3] I. Zvára. The inorganic radiochemistry of heavy elements: Gas-Solid Isothermal and Thermochromatography., Springer, Berlin, p 108 (2008).
- [4] T. Tomitsuka, Master's thesis, Graduate School of Science and Technology, Niigata University (2015).
- [5] I. Zvára. The inorganic radiochemistry of heavy elements: Removing Water and Oxygen., Springer, Berlin, p. 73 (2008).
- [6] K. Funaki, *Denki. Kagaku.* **33**, 167–171 (1965).

第4章

塩化チオニルを用いた ZrCl_4 および HfCl_4
の生成と石英ガラスカラムの塩素化

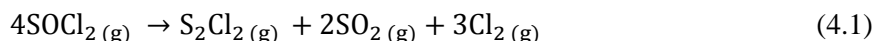
4.1 序論

オフライン実験では比較的半減期の長いトレーサを使用するため、反応速度に関する条件はあまり厳しくなく、Zr および Hf の塩化物合成では化学的にも熱的にも穏やかな条件で時間をかけた反応が許されていた。しかし、Rf を対象としたオンライン実験では、最も化学実験に適した同位体である ^{261}Rf でも半減期が 68 s しかないため、迅速な塩素化が求められる。四塩化炭素 (CCl_4) による Zr および Hf の塩化物合成では、温度とともに反応速度が増大することが分かっているが、不活性ガス中で CCl_4 を熱分解させると 700 °C 程度から熱分解生成物が互いに結合して CCl_4 よりも大きな分子量の有機塩素化合物の生成が顕著となる。特に、800 °C を超えるとヘキサクロロベンゼン ($T_{\text{sub}} = 322$ °C) が主な生成物となり、4 族塩化物の気相化学実験の温度範囲では装置内に針状結晶として沈着し、ガスの流通経路を塞いでしまうため、連続した長時間実験が困難となる。 CCl_4 に代わる塩素化剤として、塩化チオニル (SOCl_2) は反応性が高く、脱酸素効果と脱水効果が報告されている[1]。また、ガス経路を塞ぐような熱分解生成物を生じないことも分かっている[2,3]。塩化チオニルによる塩化物生成は、5 族元素の塩化酸化物の気相化学実験で採用された実績があることから[2]、4 族塩化物のオンライン実験に利用可能か検討することとした。本章では Zr および Hf の塩化物合成における反応速度と塩化物生成効率を確認し、また、石英ガラス製カラム表面の塩素化して、四塩化炭素の場合と同様な吸着エンタルピーを得ることが出来るか検証した。

4.2 実験

4.2.1 塩化チオニルによる Zr および Hf の塩化物の生成

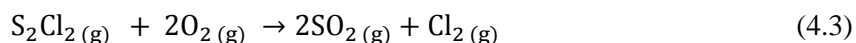
塩化チオニル (SOCl_2) を 76°C 以上で加熱すると Cl_2 が熱分解生成物として生じる[4]。



一般に酸化物の塩素化は酸化物中の酸素と Cl_2 が置換して塩化物を生成する。

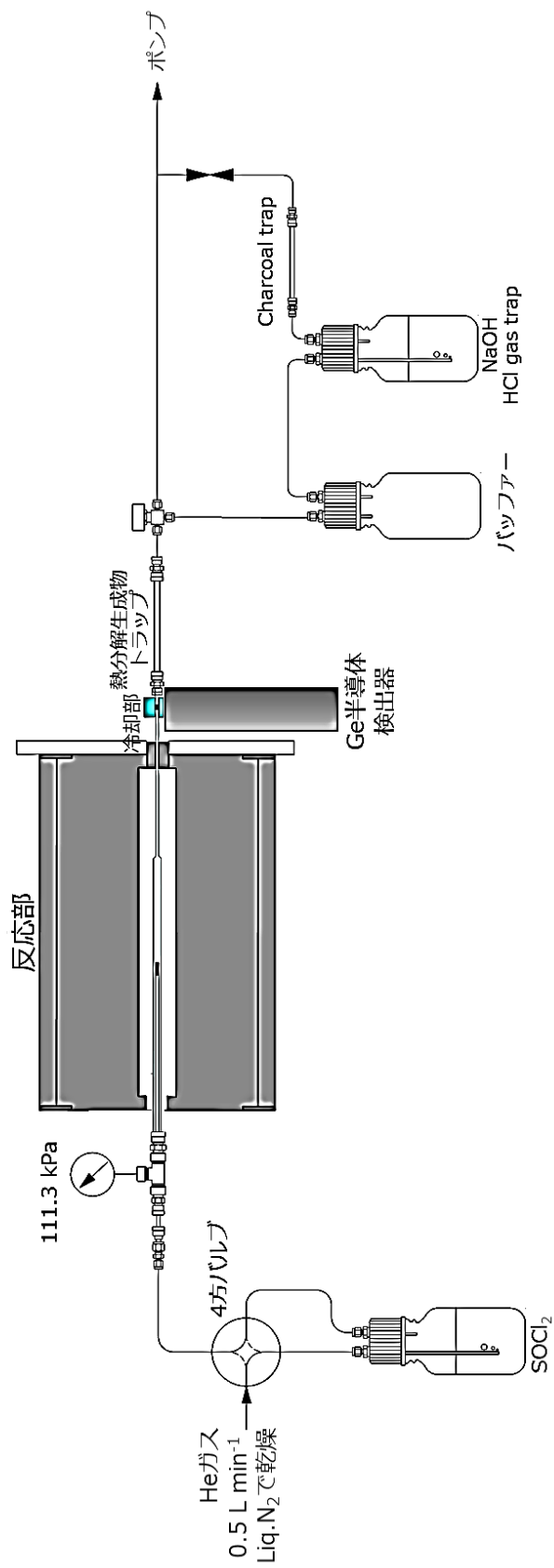


また、 SOCl_2 の熱分解で生成した S_2Cl_2 は系内の酸素と反応して SO_2 と Cl_2 を生成する。



上記の反応を利用して SOCl_2 と Zr, Hf の酸化物を反応させ、反応時間に対する SOCl_2 と Zr, Hf の酸化物との塩化物生成効率を調べた。

実験装置の概略図を図 4.1 に示す。塩化チオニルは空気中の水と反応して HCl ガスを発生させ、そのガスが真空ポンプに入るとポンプを腐食する。そのため、従来のオフライン装置に SOCl_2 トラップである水酸化ナトリウム水溶液のバブリング部分を追加した。Zr, Hf トレーサ溶液をそれぞれ $20\ \mu\text{L}$ と $1\ \text{M HCl}$ $40\ \mu\text{L}$ 、合計 $80\ \mu\text{L}$ 付着させたカーボンフィルターを反応部に設置し He ガスと空気を流しながら 650°C で空気とともに 40 分間加熱して酸化物を生成した。その後、反応部の温度を 600°C に設定したのち、 SOCl_2 (和光一級, 99.99 %) を室温でバブリングした。 SOCl_2 を飽和させた He ガスを $0.5\ \text{L min}^{-1}$ で圧力が $111.3\ \text{kPa}$ となるように一定時間流した。 SOCl_2 を導入した時点から 1 分ごとに冷却部の放射能を測定し ^{88}Zr と ^{175}Hf の γ 線の計数率がほぼ一定になるまで測定した。



塩化物生成効率用の実験装置の概略図。

4.2.2 塩化チオニルを用いた等温ガスクロマトグラフィ

^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサを含む 1M HCl 溶液を 80 μL 付着したカーボンフィルターを反応部に設置し、650 $^{\circ}\text{C}$ で空気とともに 40 分間加熱して酸化物を生成した。 SOCl_2 を導入する前に、等温部後方の三方バルブを切り替え、キャリアガスをバッファー側に切り替えた。カラムを SOCl_2 で塩素化する際、反応部・塩化物捕集部を室温程度に、等温部の温度を所定の温度に設定したのち、 SOCl_2 を飽和させた He ガスを 0.5 L min^{-1} で圧力が 111.3 kPa となるように 2 時間流した[5]。カラム表面の塩素化後、等温部温度はクロマトグラフィを行う温度に設定した。その後、反応部を 600 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、 SOCl_2 で飽和した He ガスを 0.5 L min^{-1} 流し Zr, Hf 塩化物を生成した。生成した塩化物は 75 $^{\circ}\text{C}$ に加熱してある塩化物捕集部のカーボンフィルターに捕集した。四塩化物の生成後、塩素化剤の四方バルブを切り替えて SOCl_2 の供給を断ち、塩化物捕集部を加熱する電气管状炉を 400 $^{\circ}\text{C}$ に設定して加熱した。これは、Zr, Hf 塩化物の昇華温度である 320 $^{\circ}\text{C}$ 前後に迅速に昇温させるためである。He ガス流量を 1.0 L min^{-1} で圧力 111.3 kPa に調整して、等温部温度をあらかじめ所定の温度に設定しておき、塩化物捕集部が 350 $^{\circ}\text{C}$ になった時点から 1 分ごとに冷却捕集部の放射能を測定した。実験装置の概略図を図 4.2 に示す。

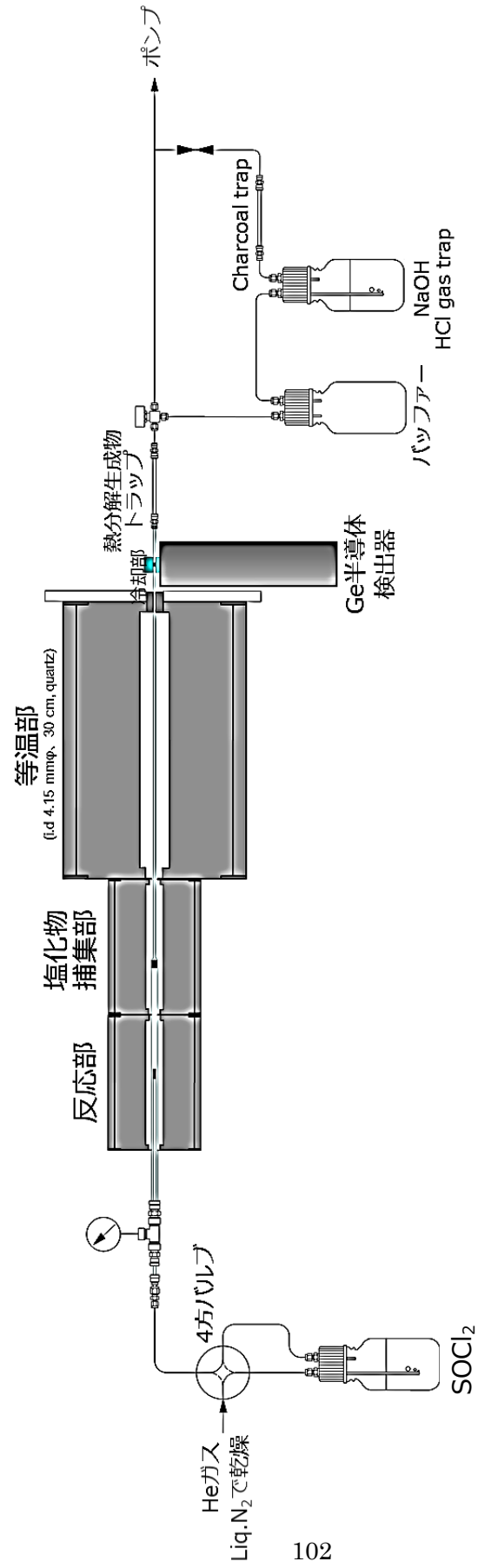


図 4.2 等温ガス chromatograph 装置の概略図。

4.3 結果と考察

4.3.1 塩化チオニルによる Zr および Hf の塩化物の生成

実験開始前の反応部の計数率は、反応部に残存するバックグラウンドの ^{88}Zr , ^{175}Hf の計数率を試料付着後の計数率から差し引いたものである。実験終了後、反応部の計数率を測定し、実験開始前・終了後の反応部の計数率の差から塩化物生成効率を求めた。塩化物生成温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ における ^{88}Zr , ^{175}Hf の塩素化反応効率を調査した。He 流量 0.5 L min^{-1} における反応時間に対する塩化物生成効率を図 4.3 に示す。

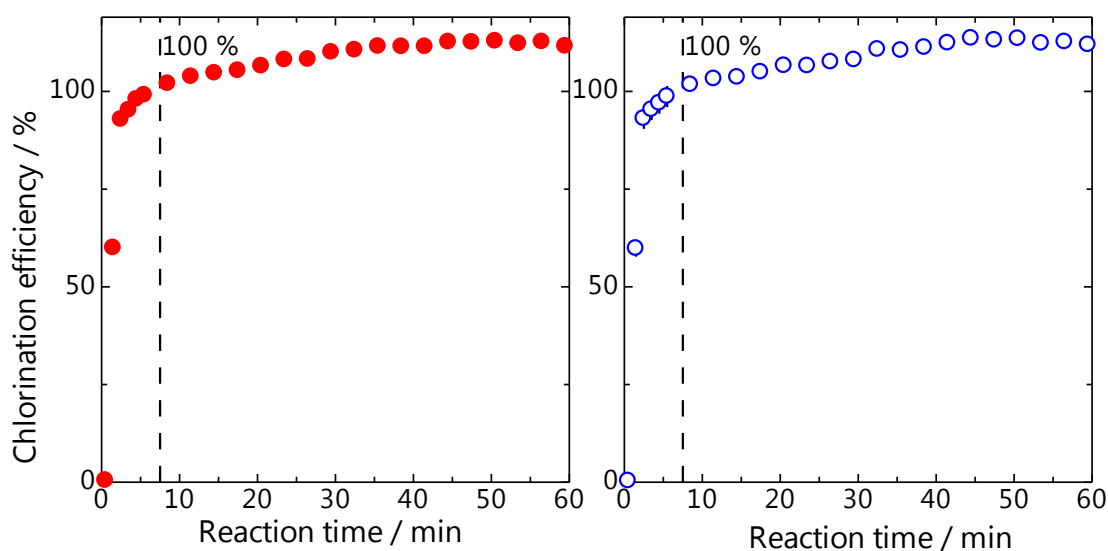


図 4.3 SOCl_2 による塩化物生成温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ の反応時間に対する収率変化。

ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○), 塩化物生成効率 100 % (破線)。

CCl_4 を用いた実験と同様に SOCl_2 をバブリングにより導入し、Zr および Hf トレーサの酸化物を $600\text{ }^\circ\text{C}$ で塩化物合成を実施したところ、1 分程度で大部分の Zr および Hf が揮発性化学種となった。 CCl_4 による Zr, Hf の塩化物合成では、塩化物生成効率が 100 % に到達するまでの反応時間は 90 分以上かかるため、 SOCl_2 の反応速度は非常に速いことが分かった。また、この程度の温度では、顕著な熱分解生成物の生成は確認できなかった。塩化物生成効率が 100 % を超えた原因として、反応部以外のカラム表面に残っていた不揮発性の Zr, Hf の一部が塩化チオニルと反応したものであると考えられ、このような現象は塩素化剤が CCl_4 の時には見られず、 SOCl_2 の高い反応性によるものと推測される。

4.3.2 塩化チオニルを用いた等温ガスクロマトグラフィ

CCl_4 のカラム表面における塩素化最適条件（塩素化温度 600°C ，反応時間 2 時間）で SOCl_2 によるカラム表面の塩素化処理を行い、等温部温度 105, 120, 125, 140°C で等温クロマトグラフィを実施した。塩素化カラムを用いた He ガス流量 1.0 L min^{-1} における ZrCl_4 および HfCl_4 の種々の等温部温度におけるクロマトグラムとカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティングの結果を図 4.4–4.7 に示す。また、表 4.1 にそれぞれのクロマトグラムから求めた平均の保持時間をまとめた。

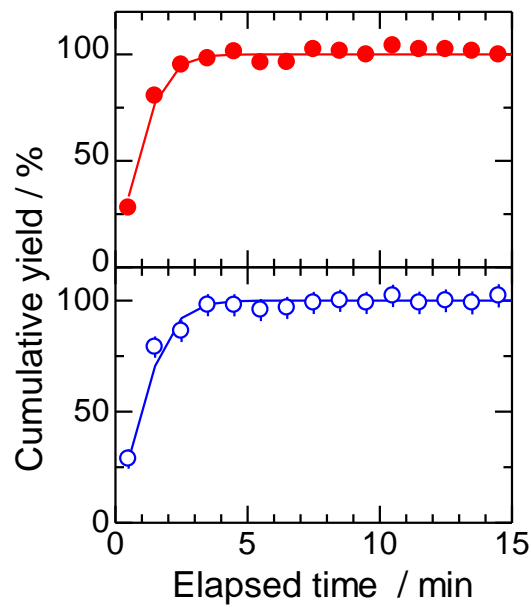


図 4.4a SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 140°C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

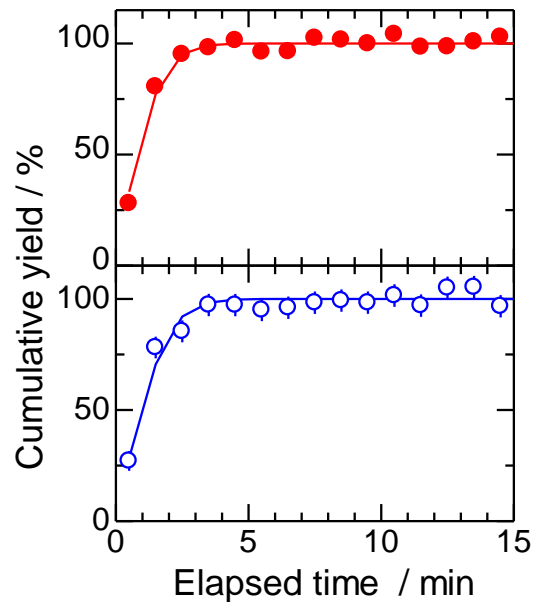


図 4.4b SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 140°C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング(実線)。

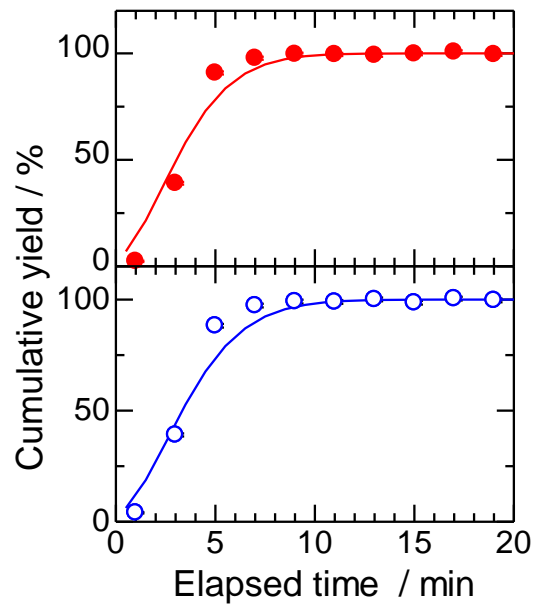


図 4.5a SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 $125\text{ }^\circ\text{C}$ における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

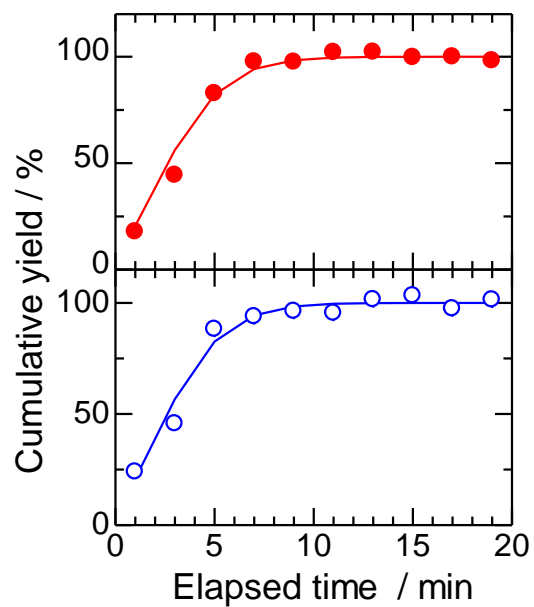


図 4.5b SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 $125\text{ }^\circ\text{C}$ における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

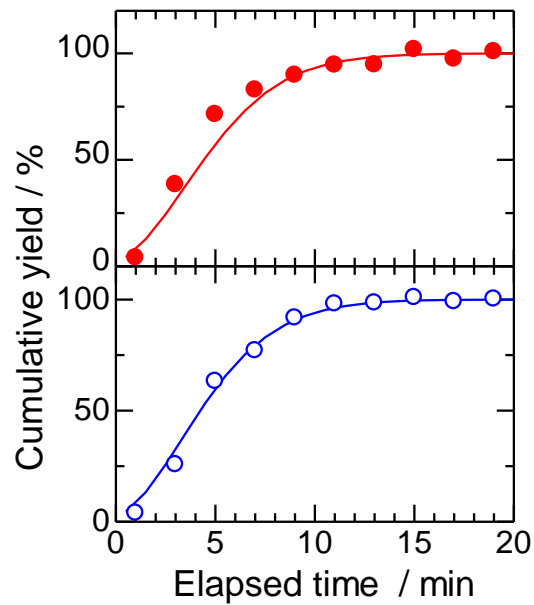


図 4.6a SOCl₂ で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 120 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング(実線)。

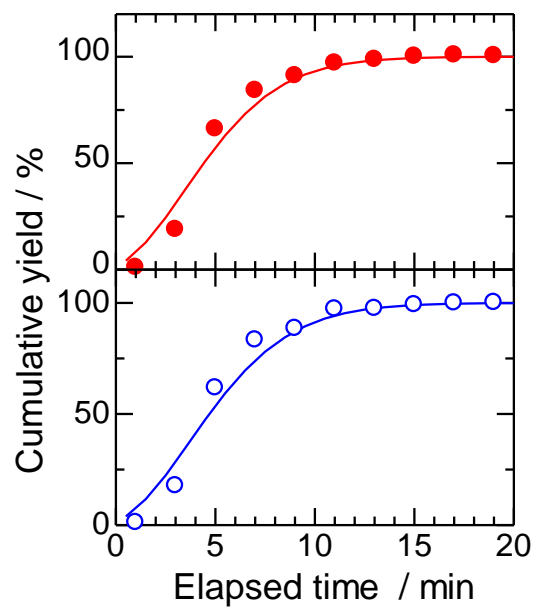


図 4.6b SOCl₂ で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 120 °C における ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

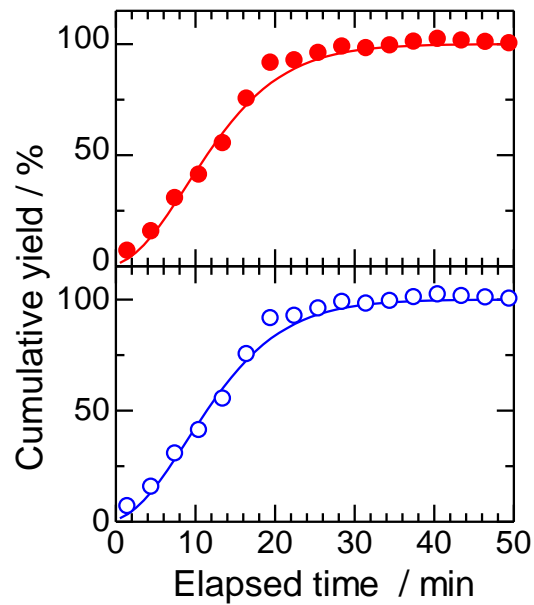


図 4.7a SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 105°C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

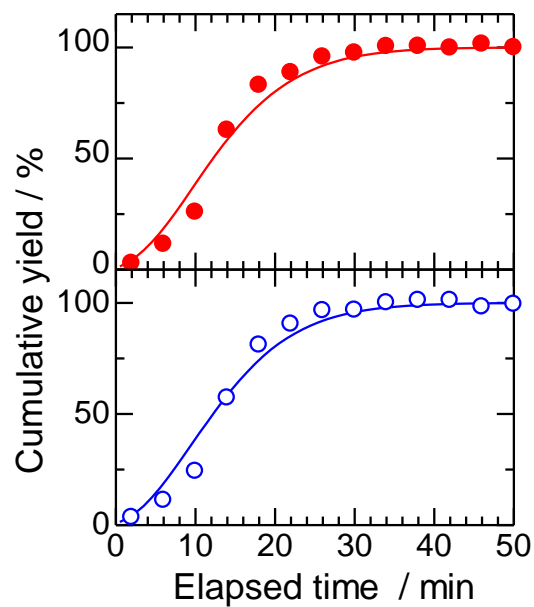


図 4.7b SOCl_2 で塩素化を行ったカラムでの等温部温度 105°C における ZrCl_4 , HfCl_4 のクロマトグラム。 ZrCl_4 (●), HfCl_4 (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング (実線)。

表 4.1 SOCl_2 により塩素化されたカラム表面に対する ZrCl_4 および HfCl_4 の平均の保持時間(t_r)の比較。

等温部温度 / °C	$\langle t_r \rangle$ / min	
	ZrCl_4	HfCl_4
140	1.15 ± 0.20	1.20 ± 0.14
	1.11 ± 0.32	1.09 ± 0.25
125	3.39 ± 0.11	3.40 ± 0.13
	3.20 ± 0.34	3.23 ± 0.30
120	4.49 ± 0.30	4.85 ± 0.33
	4.90 ± 0.20	5.04 ± 0.20
105	12.20 ± 0.80	12.40 ± 0.95
	13.32 ± 0.25	13.27 ± 0.45

図 4.4–4.7 を見ると、得られたクロマトグラムをカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションは再現しており、塩素化剤が CCl_4 の場合と同様に、 SOCl_2 でカラム表面を塩素化した場合でも想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。そこで、装置定数に依存しない $\Delta_{\text{ads}}H$ を求める解析法により ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピーを導出した。解析結果を図 4.8、4.9 に示す。

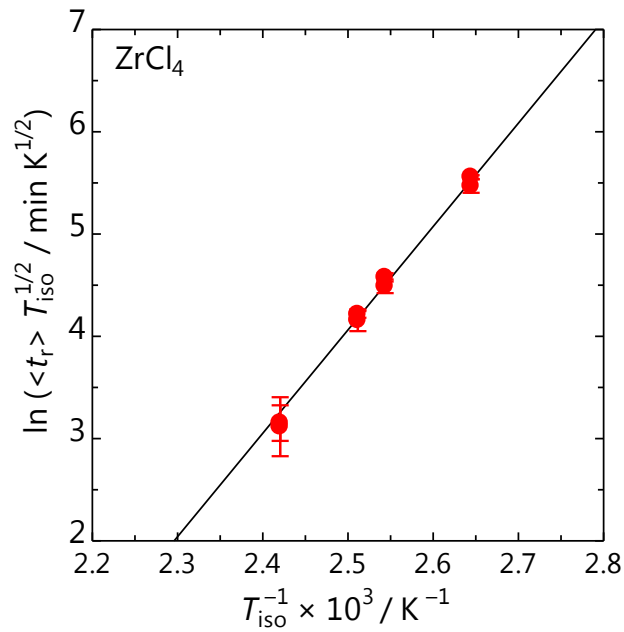


図 4.8 SOCl_2 により塩素化されたカラム表面における ZrCl_4 の吸着エンタルピー。
 ZrCl_4 (●), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)

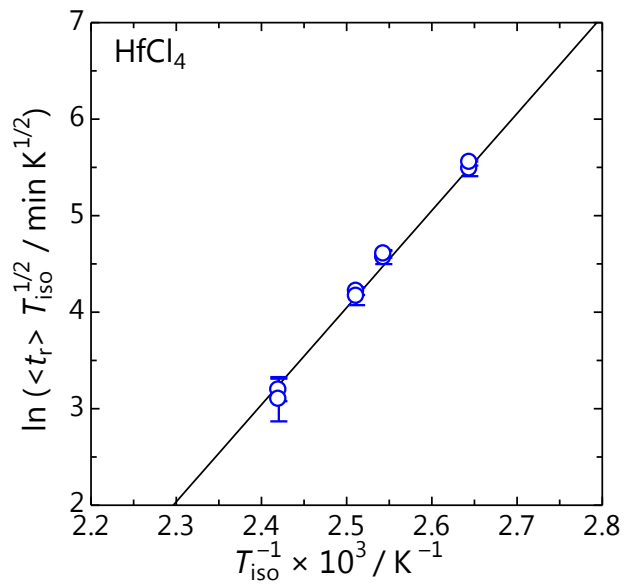


図 4.9 SOCl_2 により塩素化されたカラム表面における HfCl_4 の吸着エンタルピー。
 HfCl_4 (○), 重み付き最小二乗フィッティングの結果 (実線)

表 4.2 傾きの解析から求めた塩化チオニルによる塩素化カラムでの ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピーの比較。

塩素化剤	$\Delta_{\text{ads}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	
	ZrCl_4	HfCl_4
CCl_4	-85.1 ± 4.5	-84.2 ± 3.3
SOCl_2	-84.0 ± 2.2	-83.6 ± 2.5

表 4.2 に CCl_4 で塩素化したカラムで求めた $\Delta_{\text{ads}}H$ と SOCl_2 で塩素化したカラムで求めた $\Delta_{\text{ads}}H$ をまとめた。 SOCl_2 で塩素化したカラムを用いて種々の等温部温度において等温クロマトグラフィを行い、等温部温度と保持時間の関係を用いた解析により求めたところ、 ZrCl_4 に対して $-84.0 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 HfCl_4 に対して $-83.6 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。これは、 CCl_4 を用いた場合と両者とも誤差の範囲で一致しており、 SOCl_2 を塩素化剤として使用することが可能であると言える。

オンライン実験で使用する GC オーブンの最高使用可能温度は $350 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、 SOCl_2 は $300 \text{ }^\circ\text{C}$ で Si-OH が Cl に置換される報告を受け[5]、 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ でカラム表面を塩素化することができるか調査した。塩化チオニルを用いて塩素化温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、塩素化反応時間 2 時間でカラム表面を塩素化し、等温部温度 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ で ZrCl_4 および HfCl_4 の等温ガスクロマトグラフィを実施した。He ガス流量 1.0 L min^{-1} における ZrCl_4 および HfCl_4 のクロマトグラムとカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティングの結果を図 4.10 に示す。また、表 4.3 にそれぞれのクロマトグラムから求めた平均の保持時間をまとめた。

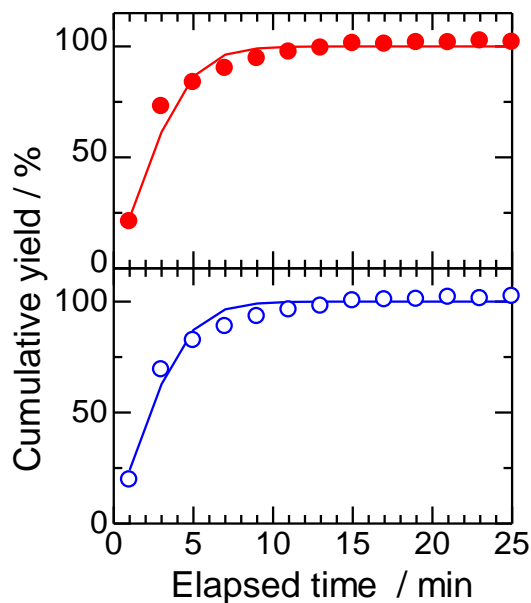


図 4.10a 塩素化温度 350 °C における等温部温度 140 °C での ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

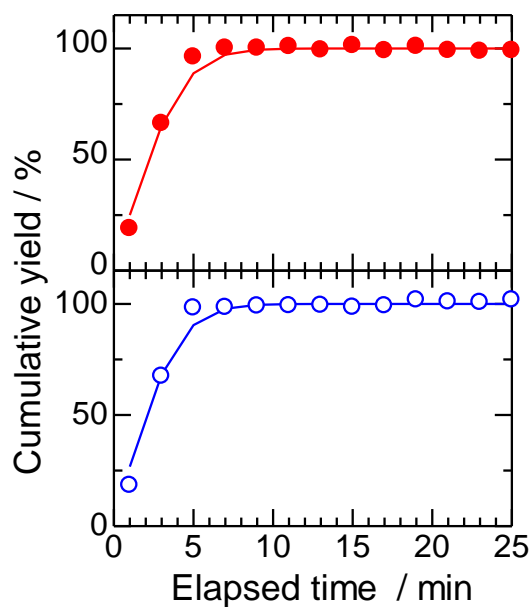


図 4.10b 塩素化温度 350 °C における等温部温度 140 °C での ZrCl₄, HfCl₄ のクロマトグラム。ZrCl₄ (●), HfCl₄ (○)、カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによるフィッティング結果 (実線)。

表 4.3 塩素化温度 600 °C と 350 °C における等温部温度 140 °C での ZrCl₄ および HfCl₄ の平均の保持時間 $\langle t_r \rangle$ の比較。

塩素化温度 / °C	$\langle t_r \rangle$ /min	
	ZrCl ₄	HfCl ₄
600	1.15 ± 0.20	1.20 ± 0.14
	1.11 ± 0.32	1.09 ± 0.25
350	3.01 ± 0.16	3.18 ± 0.11
	2.33 ± 0.15	2.44 ± 0.14

塩素化温度 600 °C における等温部温度 140 °C の平均の保持時間と比較すると、塩素化温度が 350 °C の保持時間は 600 °C よりも平均の保持時間に至らず、ZrCl₄ および HfCl₄ がカラム内を通過するのに時間がかかることから、塩素化温度 350 °C では十分にカラム表面を塩素化できないことが示された。そのため、オンライン実験で使用するカラムはあらかじめ管状炉などを使用して塩素化温度 600 °C、塩素化反応時間 2 時間で塩素化したものを用意する必要がある。

4.4 結論

Rf を対象としたオンライン実験では、最も化学実験に適した同位体である ^{261}Rf でも半減期が 68 s しかないため、迅速な塩素化が求められる。これまでオフライン実験では、四塩化炭素 (CCl_4) による Zr および Hf の塩化物合成を行ってきたが、不活性ガス中で CCl_4 を熱分解させると 700°C 程度から熱分解生成物が互いに結合して CCl_4 よりも大きな分子量の有機塩素化合物の生成が顕著となる。特に、 800°C を超えるとヘキサクロロベンゼン ($T_{\text{sub}} = 322^\circ\text{C}$) が主な生成物となり、4 族塩化物の気相化学実験の温度範囲では装置内に針状結晶として沈着し、ガスの流通経路を塞いでしまうため、連続した長時間実験が困難となる。そこで、5 族元素の塩化酸化物の気相化学実験で採用された実績があり、ガス経路を塞ぐような熱分解生成物を生じない塩化チオニルによる塩素化法を Zr および Hf の塩素化における反応速度と塩化物生成効率、また、石英ガラス製カラム表面の塩素化の観点から検討した。

CCl_4 を用いた実験と同様に SOCl_2 をバブリングにより導入し、Zr および Hf トレーサの酸化物を 600°C で塩化物生成したところ、1 分程度で大部分の Zr および Hf が揮発性化学種となり、 CCl_4 に比べ、反応速度が非常に速いことが分かった。また、顕著な熱分解生成物の生成は確認できなかった。種々の等温部温度における ZrCl_4 と HfCl_4 のクロマトグラフィの結果、 ZrCl_4 および HfCl_4 のクロマトグラムはカラム通過モデルに従うことが確認できた。また、Zr と Hf の平均の保持時間はほぼ同じであった。塩素化カラムにおける ZrCl_4 および HfCl_4 の吸着エンタルピーはそれぞれ $-84.0 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-83.6 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これは、 CCl_4 を用いた場合と両者とも誤差の範囲で一致しており、 SOCl_2 を塩素化剤として使用することが可能であると言える。

カラム表面の塩素化温度は塩素化温度 350°C では十分にカラム表面を塩素化できないため、オンライン実験で使用するカラムはあらかじめ管状炉などを使用して塩素化温度 600°C 、塩素化反応時間 2 時間で塩素化したものを用意する必要がある。

参考文献

- [1] N. M. Chiera, T. K. Sato, T. Tomitsuka, M. Asai, H. Suzuki, K. Tokoi, A. Toyoshima, K. Tsukada, Y. Nagame, *Inorg. Chim. Acta.* **486**, 361–366 (2019).
- [2] N. M. Chiera, T. K. Sato, T. Tomitsuka, M. Asai, Y. Ito, K. Shirai, H. Suzuki, K. Tokoi, A. Toyoshima, K. Tsukada, Y. Nagame, *J. Rad. Nucl. Chem.* **320**, 633–642 (2019).
- [3] I. Zvára, *The inorganic radiochemistry of heavy elements: Removing Water and Oxygen.* Springer, Berlin, p.73 (2008).
- [4] M. Gärtner, M. Boettger, B. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D. T. Jost, D. Piguet, R. Dressler, A. Türlér and A. B. Yakushev, *Radiochimica Acta* **78**, 59–68 (1997).
- [5] M. P. McDaniel, *J. Phys. Chem.* **85**, 532–537 (1981).
- [6] K. Funaki and K. Uchimura, *Electrochemistry* **33**, 171–175 (1965).
- [7] Y. Oshimi, Master's thesis, Graduate School of Science and Technology, Niigata University (2015).

第5章

4 族元素塩化物を対象とした オンライン気相化学実験装置の構築

5.1 序論

2,3章において、石英ガラス製カラム表面の塩素化は、カラムの表面状態を一定にし、実験系内の微量の酸素による4族塩化物の等温クロマトグラフィに対する影響を軽減させることを明らかにした。また、4章では、オンライン実験において4族元素やカラム表面を塩素化する試薬として、オフライン実験で用いた四塩化炭素に代わり、塩化チオニルが有効であることを確かめた。これらの結果より、オンライン等温クロマトグラフィ実験の基本的な方針を決めることができたが、オンライン実験では、さらに、核反応生成物の搬送、長時間にわたる連続的な実験、放射線測定のための揮発性化学種の再搬送など新たに付け加わる要素も多い。そこで本章では、Rfを対象とした実験に向けて新たにオンライン実験装置を開発し、核反応で生成した短寿命ZrおよびHf同位体を用いたオンライン実験を行い、種々の効率を測定するとともに最適な実験条件の確立を目指した。

^{261}Rf の塩化物を対象とした等温ガスクロマトグラフィ実験を行う場合、典型的な生成率である1分間に2原子程度でも実験が成立するように種々の条件を最適化しなくてはならない。特に、生成した核反応生成物を実験装置へと搬送する「搬送効率」、揮発性塩化物を生成する「塩素化反応効率」、等温カラムを通過した揮発性塩化物を検出部へと搬送する「再搬送効率」、放射線の検出のための「検出効率」を可能な限り上げる必要がある。これまでに当研究室が行ってきたオンライン気相化学実験ではカーボンクラスター(Carbon Cluster, 以下、CC)を用いたガスジェット法による搬送効率は約30%、塩化水素(HCl)による塩素化反応効率は約30%、He/KClガスジェットによる再搬送効率が40%、回転式連続 α /SF測定装置における検出効率が75%で、全効率は約2.7%であった[1]。この効率で実験を行った場合、 ^{261}Rf の壊変事象は1時間に約2イベント(5.3.2(iv)の照射・測定条件の場合)しか観測できない。そこで、これまでの装置を大幅に改良した新たな実験装置を開発し、 ^{261}Rf を対象とした実験が行えるものであるかを検証するため、 $^{nat}\text{Ga}/^{nat}\text{Eu}(^{19}\text{F}, xn)$ および $^{nat}\text{Ge}/^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)$ 反応により得られる ^{85}Zr および $^{165,166,167,169}\text{Hf}$ を利用して、種々の効率などを測定するとともに、等温ガスクロマトグラフィ実験を試みた。

5.2 実験

日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency, JAEA) のタンデム加速器を利用して、4 族元素の短寿命同位体を合成し、等温ガスクロマトグラフィによるオンライン気相化学実験を行った。以下の節において実験装置および実験内容について詳細に説明する。

5.2.1 JAEA 20 MV タンデム加速器施設

JAEA タンデム加速器施設の 20 MV タンデム加速器は、静電加速器の一種であり、加速途中でイオンの電荷の正負を変えることで、1 つの高電圧端子で 2 段階の加速を行うことができる。イオンビームは以下のような流れで生成する。

- (1) 加速させる原子はイオン源で負イオンとされる。
- (2) 負イオンは初段加速され、質量分析電磁石によって特定の質量を持つ同位体のみが負イオン加速管へ導入される。
- (3) 負イオンは、負イオン加速管内で正に帯電した高電圧端子に向けて加速される。
- (4) 高電圧端子に到達した負イオンは、カーボン箔電子ストリッパによって電子を剥ぎ取られ、正イオンに変換される。
- (5) 電荷分析電磁石によって特定の電荷を持つ正イオンのみが正イオン加速管に導入される。
- (6) 正イオンは正イオン加速管で加速され、エネルギー分析電磁石によって特定のエネルギーを持つ正イオンのみがビームライン変更電磁石に導入される。
- (7) ビームライン変更電磁石によって目的のビームラインへ導入される。

本実験は、R2 ビームラインの末端のターゲットチェンバー内で Rf 同族元素 ^{85}Zr , $^{165-169}\text{Hf}$ の合成を行った。

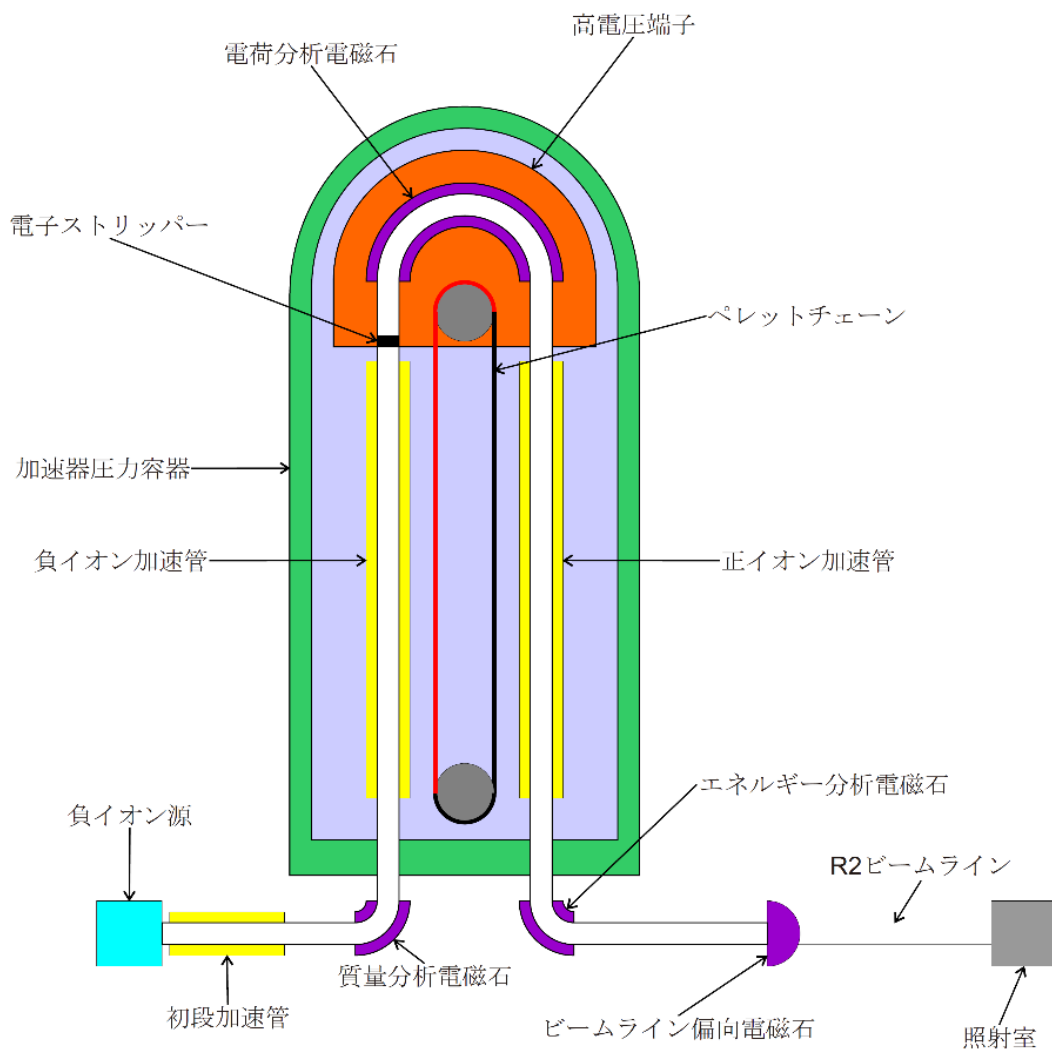


図 5.1 日本原子力研究開発機構の 20 MV タンデム加速器の概略図。
 加速器圧力容器内には絶縁ガス (SF₆) が充填されており、
 容器内は外部と絶縁されている。

5.2.2 オンライン等温ガスクロマトグラフィ実験装置

ターゲットチェンバーから等温クロマトグラフィ実験装置までの核反応生成物の搬送は、カーボンクラスタ (CC) を用いたヘリウムガスジェット法を採用した。ガスジェット搬送ではエアロゾルに塩化カリウム (KCl) がよく用いられるが、今回の実験では高温に加熱した石英ガラス製カラムを失透劣化させる可能性があるため使用できない。そこで炭素電極を用いた He ガス雰囲気中での直流パルス放電により生じるカーボンクラスタを搬送用エアロゾルとして使用した。CC の生成方法の詳細は後述する。

ターゲットへのイオンビーム照射によって 4 族元素同位体を合成するためのターゲットチェンバーをタンデム加速器施設の照射室 R2 ビームライン末端に設置した。本研究で使用したターゲットチェンバーの概略図を図 5.2 に示す。ターゲットチェンバーと超高真空のビームラインは、厚さ 2.17 mg cm^{-2} の Be 箔により仕切った。Be 箔とターゲットはビーム照射で高温となるため、Be 箔とターゲットの間に冷却用 He ガスを流した。この冷却用 He ガスは循環して使用するシステムとなっている。反跳室とビームストッパーの間も 2.0 mg cm^{-2} の Havar®箔で仕切り、ビームストッパーで生成した核反応生成物が反跳室に入るのを防いだ。Havar®箔とビームストッパーの間にも冷却用 He ガスを流した。また、ビームストッパーは非常に高熱となるため、冷却水によっても冷却した。生成した核反応生成物を反跳室で CC に付着させるが、反跳した核反応生成物の飛程により CC への付着効率が変化することを避けるため、CC はターゲットから距離の異なる 2 か所から導入した。CC に付着した核反応生成物は、内径 2 mm、長さ約 25 m のキャピラリーを通して化学実験室へ搬送した。

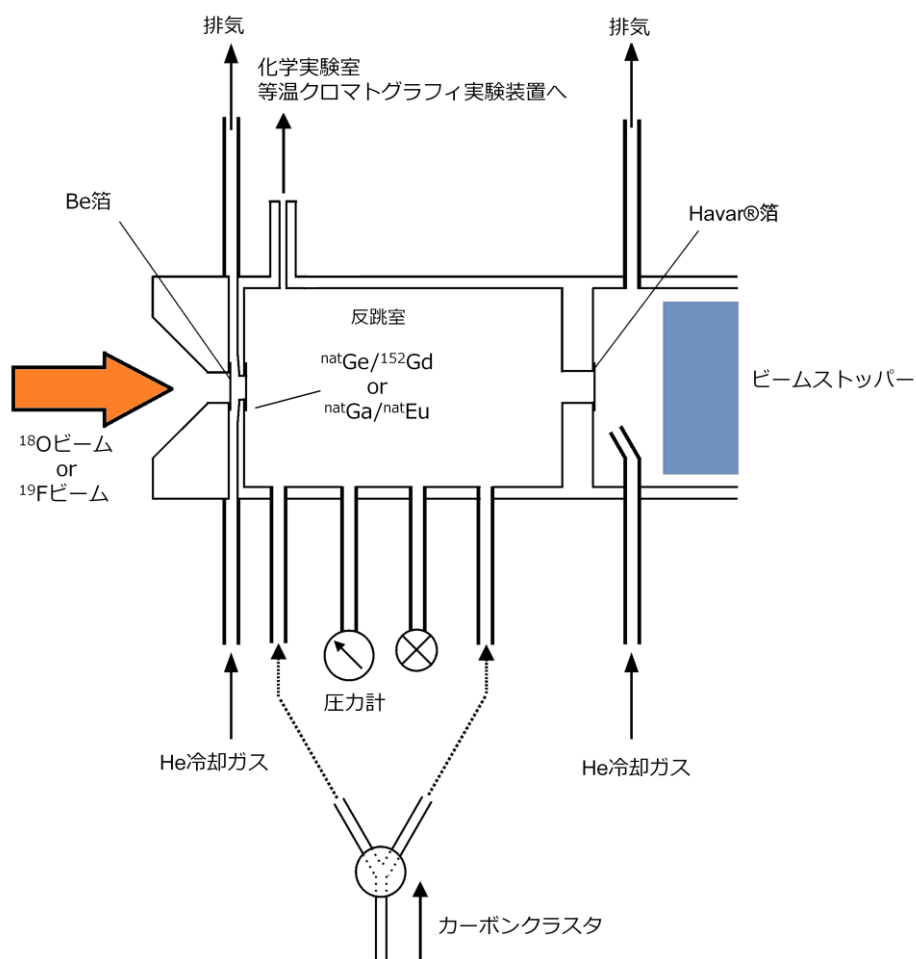


図 5.2 ^{85}Zr および $^{165-169}\text{Hf}$ 製造のターゲットチェンバー。

化学実験室に搬送された核反応生成物は等温ガスクロマトグラフィ実験装置へと導入した。等温クロマトグラフィ実験装置は前段加熱部、反応部、等温部からなる。前段加熱部と反応部の加熱には開閉式電气管状炉（アサヒ理化製作所 ARF-16KC）を使用した。K 型熱電対で管状炉温度を測定し、デジタル制御装置、温度制御ソフト（CX-Thermo®）によって電气管状炉を個別に遠隔制御した。等温部は迅速な温度変更とより精密な温度制御を実現するためにガスクロマトグラフオープン（Agilent 6890 用オープン）を用いた。これにより、50–350 °C の範囲においておよそ ± 1 °C の精度で制御が可能となった。今回使用したガスクロマトグラフオープンは、等温部からオープン側面にかけて加熱されない部分が 150 mm 程度存在するため、その部分に円筒炉（坂口電熱 VC400N06 A）を取り付け温度低下を防いだ。円筒炉は自作の温度コントローラーにより 400 °C に設定した。

等温カラムは内径 3.0 mm、長さ 2 m の石英管を直径 30 mm、長さ 160 mm のコイル状にしたものを使用した。前段加熱部、反応部、等温カラムは 1 本の石英管となっている。本実験で使用した等温ガスクロマトグラフ実験装置の概略図を図 5.3 に示す。

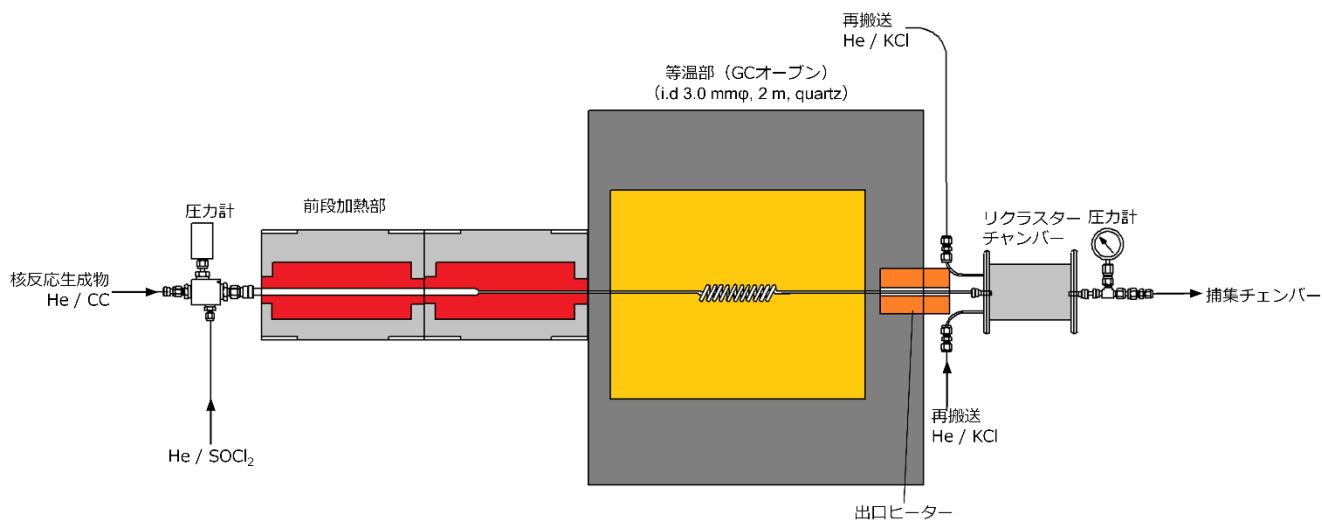


図 5.3 ガスクロマトグラフィ装置の概略図。

超重元素のほとんどは α 壊変もしくは自発核分裂するため、揮発性化合物を石英管内に捕集して測定することはできず、ガスジェット搬送法によって検出部まで再搬送する必要がある。揮発性化合物を付着させる（リクラスタリング）エアロゾルには塩化カリウム（KCl）を用い、キャリアガス気流にのせて搬送した。キャリアガスには He（99.999%）を使用した。KCl エアロゾルは、KCl エアロゾルジェネレーターにおいて KCl を加熱し、蒸発した KCl を空冷部で冷却することで凝集によって生成する。KCl の加熱温度を測るために、熱電対を KCl に触れるように設置した。KCl の加熱に用いる電気管状炉（ISUZU, KR D-23K）は温度コントローラー（AS ONE, TS-K）によって 625 °C に制御した。キャリアガスはマスフローコントローラー（HOIRBA STEC, SEC-B40）によって制御した。図 5.4 に KCl エアロゾルジェネレーターの概略図を示す。

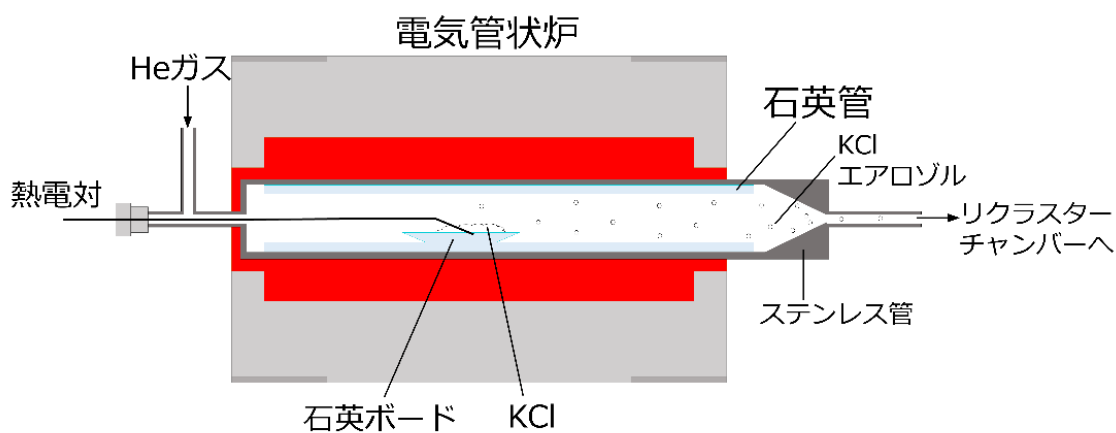


図 5.4 KCl エアロゾルジェネレーターの概略図。
石英ボード上に KCl を適量のせる。

リクラスタリングチェンバーは SOCl_2 によって腐食する可能性があるため、耐腐食性が高いステンレス (SUS316) 製とし、長さ 50 mm の NW40 ニップルを使用した。ニップルの長さを変えることでリクラスタリングを行う体積を変更することができるようにした。上流側のフランジには等温カラムの挿入口と 4 経路の再搬送用エアロゾル導入口を設けた。石英カラムはフランジ面からリクラスタリングチェンバーの内側に向かって 15 mm 挿入した。下流側のフランジにはリクラスタリングしたエアロゾルの排出口を設け、捕集部へと続く外径 1/8 inch、内径 2 mm の PTFE チューブをリクラスタリングチェンバー内側へ 15 mm 挿入した。また、チェンバー内圧を観測できるように、圧力計取り付けポートも設けた。リクラスタリングチェンバーの概略図を図 5.5 に示す。

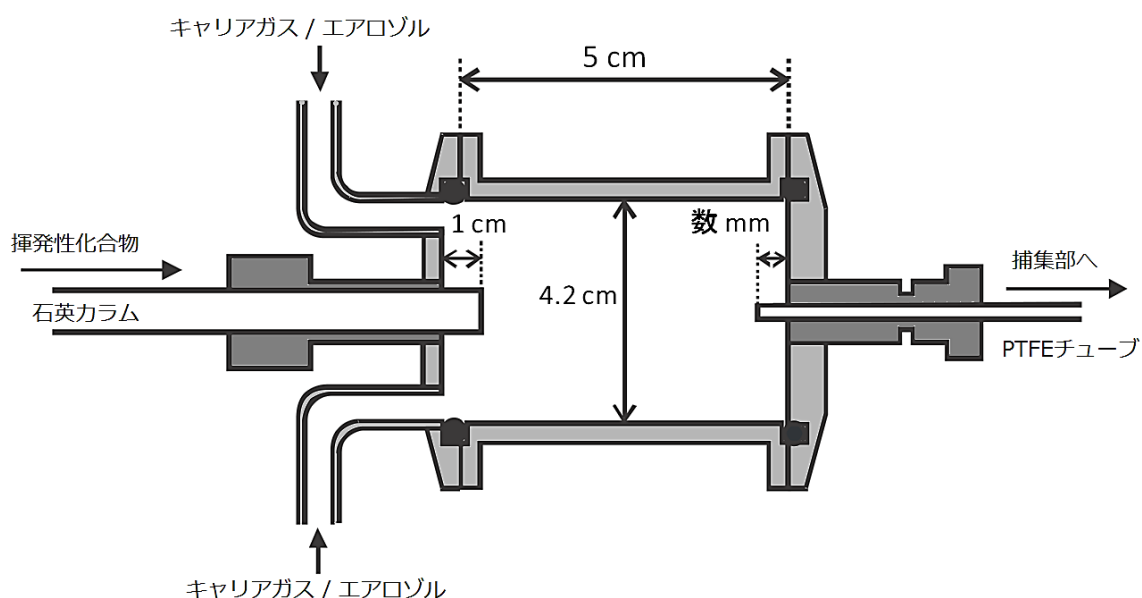


図 5.5 リクラスタリングチェンバーの概略図。

5.2.3 Zr および Hf 短寿命放射性同位体の生成

本実験では以下の核反応により ^{85}Zr ($t_{1/2} = 471$ s) および ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76$ s) , ^{166}Hf ($t_{1/2} = 406$ s) , ^{167}Hf ($t_{1/2} = 123$ s) , ^{169}Hf ($t_{1/2} = 194$ s) を合成し、半減期が数十秒から数分の核種を生成した。



使用したターゲットは以下のように作製した。

- ${}^{\text{nat}}\text{Ge}/{}^{152}\text{Gd}$ ターゲット

2.189 mg cm⁻² の Be 箔上に ${}^{\text{nat}}\text{Ge}$ を 1047 μg cm⁻² の厚さに蒸着し、その上に、 ^{152}Gd の同位体比を 30 % にした Gd_2O_3 を 510 μg cm⁻² の厚さに電着した。

- ${}^{\text{nat}}\text{Ga}/{}^{\text{nat}}\text{Eu}$ ターゲット

${}^{\text{nat}}\text{Ga}$ を Ar ビームを使った Ga_2O_3 の高周波プラズマスパッタリングにより、2.189 mg cm⁻² の Be 箔上に Ga として約 500 μg cm⁻² を付着させたものに、310 μg cm⁻² の厚さに ${}^{\text{nat}}\text{Eu}_2\text{O}_3$ を電着した。

ターゲットがビームにより損傷することを防ぐために、He ガスで常時冷却し、ビームを電磁石を用いてターゲット上の一定範囲にふることでターゲットへの負荷を軽減させた。

前述した核反応により生成する ^{85}Zr , $^{165-167}\text{Hf}$ の生成断面積を LISE++コードにより算出した[2]。 ${}^{\text{nat}}\text{Ge}({}^{18}\text{O}, xn){}^{85}\text{Zr}$ 反応と ${}^{152}\text{Gd}({}^{18}\text{O}, xn){}^{165-167}\text{Hf}$ 反応の励起関数を図 5.6 に、 ${}^{\text{nat}}\text{Ga}({}^{19}\text{F}, xn){}^{85}\text{Zr}$ 反応, と ${}^{\text{nat}}\text{Eu}({}^{19}\text{F}, xn){}^{165-167}\text{Hf}$ 反応の励起関数を図 5.7 に示す。

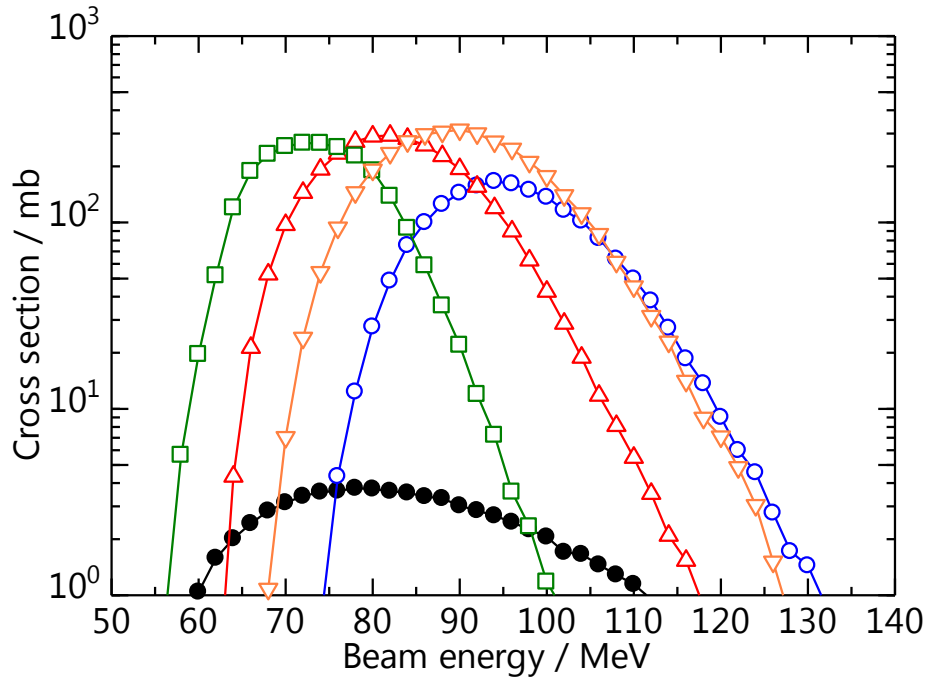


図 5.6 ${}^{\text{nat}}\text{Ge}({}^{18}\text{O}, xn){}^{85}\text{Zr}$ 反応と ${}^{152}\text{Gd}({}^{18}\text{O}, xn){}^{165-169}\text{Hf}$ 反応の励起関数。

${}^{85}\text{Zr}$ (●), ${}^{165}\text{Hf}$ (○), ${}^{166}\text{Hf}$ (△), ${}^{167}\text{Hf}$ (□), ${}^{169}\text{Hf}$ (▽)。

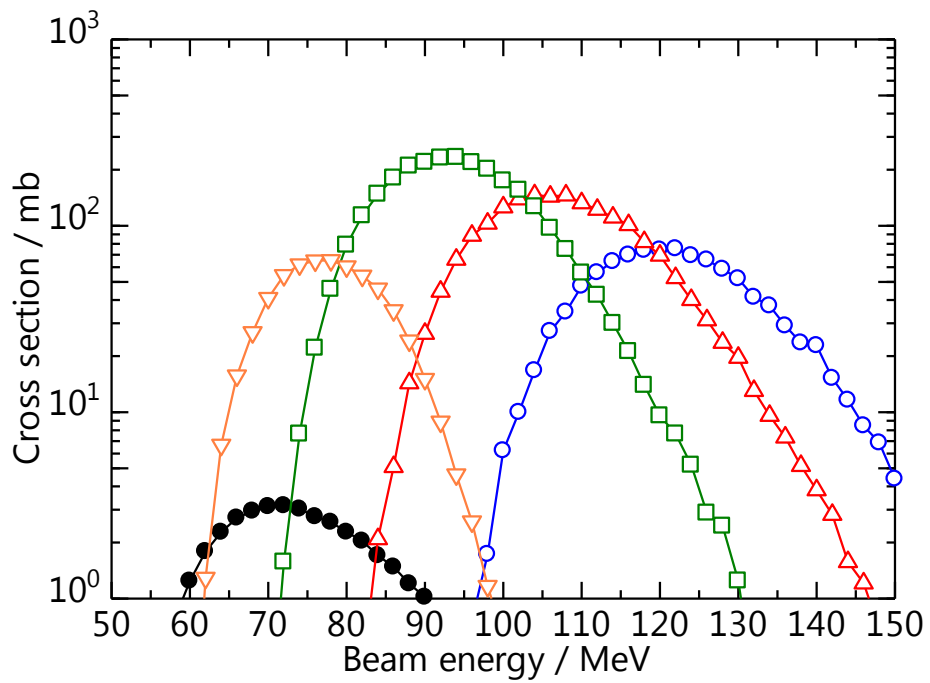


図 5.7 ${}^{\text{nat}}\text{Ga}({}^{19}\text{F}, xn){}^{85}\text{Zr}$ 反応, と ${}^{\text{nat}}\text{Eu}({}^{19}\text{F}, xn){}^{165-169}\text{Hf}$ 反応の励起関数。

${}^{85}\text{Zr}$ (●), ${}^{165}\text{Hf}$ (○), ${}^{166}\text{Hf}$ (△), ${}^{167}\text{Hf}$ (□), ${}^{169}\text{Hf}$ (▽)。

荷電粒子が物質中を通過すると、主に物質内電子とのクーロン相互作用によって荷電粒子はエネルギーを損失する。タンデム加速器からターゲットチェンバーに入射される $^{18}\text{O}^{6+}$, $^{19}\text{F}^{7+}$ イオンは Be 真空窓, ターゲット冷却用の 0.1 mg cm^{-2} の He ガス, およびターゲットの Be バッキングを通りターゲットへ到達するので、LISE++を用いてビームエネルギーのエネルギー損失を計算した[2]。計算で得られた励起関数とエネルギー損失を考慮して、 $^{18}\text{O}^{6+}$ イオン, $^{19}\text{F}^{7+}$ イオンのビームエネルギーはそれぞれ 110 MeV と 120 MeV とした。このとき、ターゲットでのエネルギーはそれぞれ 81–93 MeV, 97–100 MeV であった。ビーム電流の測定にはビームストッパーを兼ねたファラデーカップを用い、カレントインテグレーター (ORTEC 439) により 10^{-8} C を 1 パルスに変換した後、マルチチャンネルスケーラーで 1 分ごとに記録した。

5.2.4 カーボンクラスター (CC) による核反応生成物の迅速搬送

ターゲットへイオンビームを照射する照射室は、ビーム照射時に高放射線量となって立ち入りができないため、実験中に種々の調整が必要な気相化学実験装置は照射室から離れた化学実験室に設置しなくてはならない。したがって、ターゲットチェンバーで合成した核反応生成物を照射室から化学実験室まで、数 m から数十 m の距離を迅速かつ高効率で搬送する必要がある。一般的にはハロゲン化アルカリのエアロゾルをガス気流とともに照射室のターゲットチェンバーに導入し、核反応生成物をエアロゾルに吸着して搬出する。しかしながら、本研究では高温の反応部に石英ガラスを使用しており、アルカリ金属元素の存在下では失透するため、エアロゾルとしてハロゲン化アルカリは使用できない。そこで、本研究は CC をエアロゾルに使用することとした。CC ジェネレーターの構造を図 5.8 に示す。CC は、He ガスで満たされたジェネレーター内で高純度炭素電極間に直流パルス放電を起こすことで生成した。本装置の高圧電源は高圧電源モジュール (ULTRAVOLT®製 6C24-P125-I10) を用いた自作のものである。高圧電源モジュールの出力段には 8.0 nF のコンデンサが内蔵されており、外部に 2.5 nF の出力コンデンサを並列に取り付けることで、合計 10.5 nF の静電容量とした。周波数を f 、電流を I 、コンデンサの静電容量を C 、電圧を V とおくと、放電の繰り返しの周波数は (5.1) 式で求められる。

$$f = \frac{I}{CV} \quad (5.1)$$

放電により電極間では He がイオン化し、生じた陽イオンが電場により陰極に向かって加速・衝突することで、スパッタリングによって CC が生成する。圧力が一定なら放電電圧は電極間距離に依存するため、放電電圧を読み取って設定電圧になるよう電極距離を自動で一定に調節できるようにした。

生成した CC は粒径が様々であり、粒径が小さければ装置壁面に付着し、大きければ沈降するため長距離搬送には適さない。そこで、コイル状にした内径 4 mm、長さ約 20 m のシンフレックスチューブに通すことで長距離の搬送に適した粒径の CC を選別した。

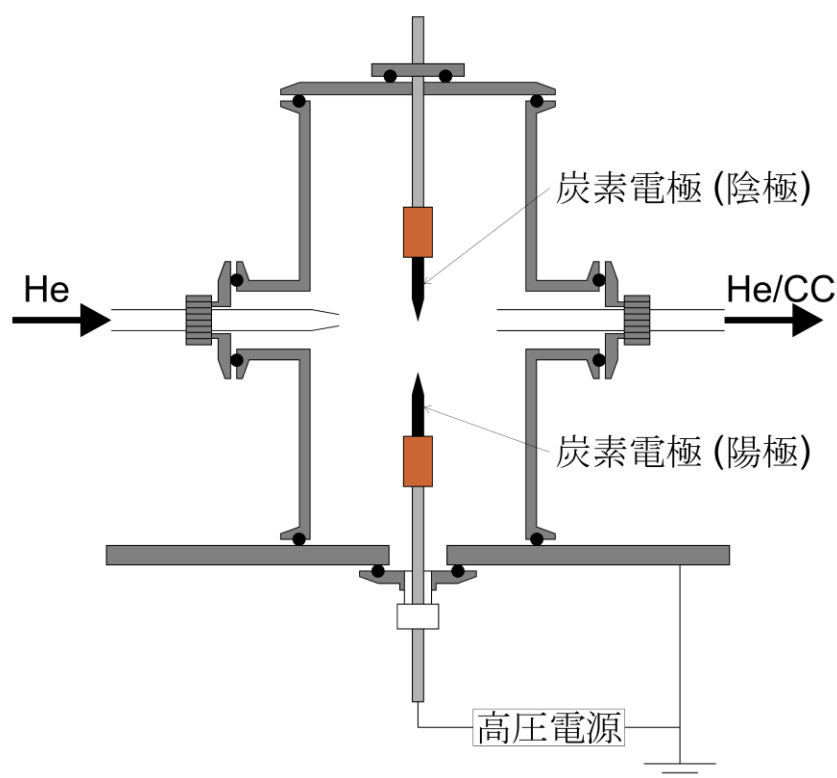


図 5.8 カーボンクラスタージェネレーターの概要図。
陽極のみが高圧電源に接続されており
陰極側はアースに接続されている。

CC 搬送の最適条件を求めるため、CC 生成電圧一定の条件でキャリアガス流量、ターゲットチャンバー圧力、CC 放電電流について種々の条件で調査した。また、KCl エアロゾルを用いた場合、ビーム強度が増えるとガスジェット搬送効率が減少することが報告されている[3]。CC についても同様の効果が見られるか調べるため、ビーム量による搬送効率への影響を調べた。

ターゲットのすぐ下流に厚さ 5.5 μm のアルミニウム箔を取り付け、ビームを照射して反跳核を直接捕集し、Ge 半導体検出器で γ 線を測定することで、核反応により生成する核種を調べるとともに、搬送効率を求める際の分母として生成量を求めた。この捕

集では、捕集時間 1 分、捕集から測定までの冷却時間 2 分、 γ 線測定時間 5 分とした。

捕集チェンバーは、核反応による目的核種の合成および搬送の安定性を確認する目的で、CC で搬送した核反応生成物を直接捕集する。捕集チェンバーの構造を図 5.9 に示す。装置内部にグラスファイバーフィルター (ADVANTEC, GB-100R) を 2 枚重ねで取り付け、核反応生成物が付着している CC を捕集した。流路変更装置であるスライダーからのキャピラリーチューブは、フィルターの直上約 5 mm の位置まで挿入した。フィルターを取り出す際に捕集チェンバー内部の圧力を大気圧にするためのリークバルブ、捕集チェンバー下部には排気装置との接続を切るための二方バルブを取り付けた。なお、捕集チェンバーは測定用と廃棄用の 2 つを設置し、スライダーによって 2 つの経路を切り換えられるようにした。目的核種の合成と搬送の安定性を確認する際は測定用捕集チェンバーに捕集し、測定時以外は廃棄用捕集チェンバーに捕集する。CC に付着した核反応生成物を捕集チェンバーに 120 秒間捕集し、60 秒冷却後、120 秒間 γ 線を測定した。測定位置は Ge 半導体検出器のヘッドから 5 cm 離れた。

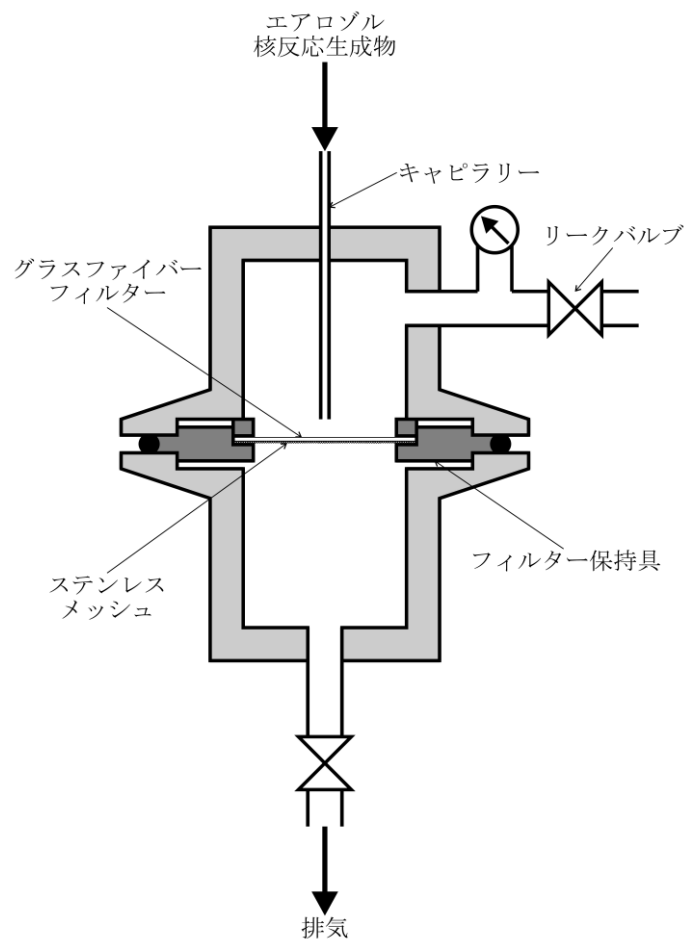


図 5.9 捕集チェンバーの概略図。

5.2.5 塩化チオニルによる塩化物生成条件の検討

塩素化剤として塩化チオニル (SOCl_2) (純度：99.8 %) をクロマトグラフィ装置へ導入するための SOCl_2 バブリングシステムの概略図を図 5.10 へ示す。

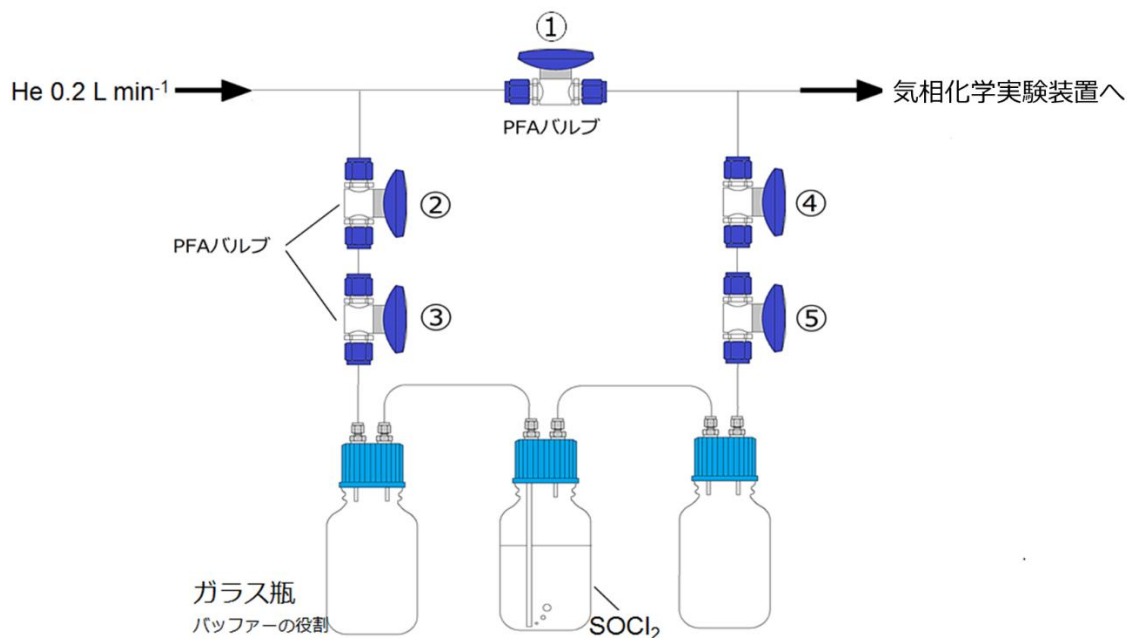


図 5.10 SOCl_2 バブリングシステムの概略図。
経路は PTFE チューブを使用し PFA バルブ (Swagelok) により手動で切り替えた。

SOCl_2 に導入する He ガス (純度：99.9999 %) の流量は、マスフローコントローラー (HORIBA STEC, SEC-B40) で制御した。He ガスはバッファーを介して塩化チオニルの試薬瓶に導入された。塩化チオニルの瓶の前後に配置したバッファーは、反応性ガスの流量を一定に保ち、塩化チオニルが逆流するのを防ぐために使用した。バブリングして塩化チオニルが飽和した He ガスは等温クロマトグラフィ装置に導入された。PFA バルブが 5 個接続されており、このバルブの開閉操作で塩化チオニルを等温クロマトグラフィ装置へ導入する。導入手順は次の (1)–(3) である。

- (1) 気相化学実験装置へキャリアガスのみを導入する場合、バルブ①を開放し、バルブ②、④は閉じた状態にする。
- (2) バッファー側はバルブ③、⑤とバルブ②、④との間を取り外し、バルブ⑤側からベローズポンプを用いて事前に真空引きをした。
- (3) 気相化学実験装置に SOCl_2 を導入する場合、気相化学実験側の圧力は加圧 150 kPa で、 SOCl_2 側の圧力は真空引きしたため減圧になっている。そのため、 SOCl_2 側の圧

力を気相化学実験装置と同程度になるようにバルブを開閉した。バルブ①は開放したまま、バルブ④、⑤は閉じた状態で、徐々にバルブ②（または③）を開放し、 SOCl_2 のバブリングが収まるまで放置した。その後塩化チオニルのバブリングが行われていないのを確認した後、バルブ④（または⑤）を徐々に開放しバルブ①を閉め、経路を切り替えた。

SOCl_2 反応効率の調査で用いた実験装置の概略図を図 5.11 に示す。CC に付着した核反応生成物を反応部の石英ウールに捕集した。 SOCl_2 ガスを導入し所定の温度に設定した前段加熱部、反応部で ZrCl_4 および HfCl_4 を生成した。等温部を通過した四塩化物は等温カラム出口に設置した石英ウールに捕集された。本実験では SOCl_2 の流量、前段加熱部温度、反応部温度の最適条件を調べた。等温部の温度は ZrCl_4 , HfCl_4 の揮発温度以上でカラム内を 100 % 通過すると考えられる $400\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した。等温カラム出口の石英ウール前に Ge 半導体検出器を設置した。ビームを 120 秒間照射し、ビーム照射後 60 秒間冷却した。その後、等温カラム出口のウールに捕集された ZrCl_4 および HfCl_4 の γ 線を 120 秒間測定した。測定位置は Ge 半導体検出器のヘッドから 2.5 cm 離れた。

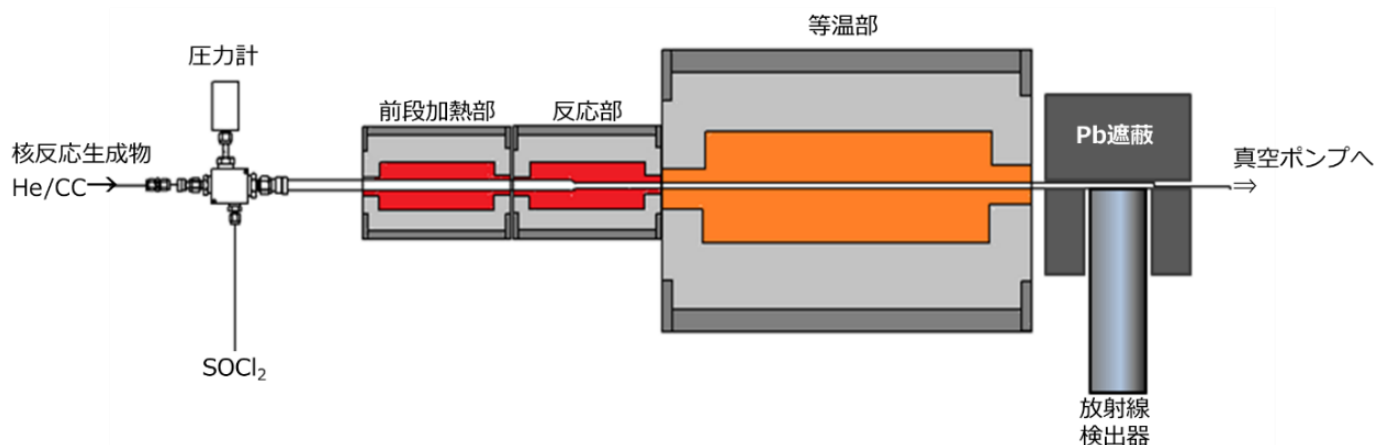


図 5.11 塩化チオニル反応効率調査用の実験装置の概略図。

5.2.6 オンライン等温ガスクロマトグラフィ

最適化した条件下で、等温カラム温度を 50–350 °C の範囲で変化させ Zr および Hf 塩化物の等温クロマトグラフィ測定を行った。Zr および Hf の破過曲線を同時に取得するため、 ^{85}Zr ($t_{1/2} = 7.86 \text{ min}$) および $^{165-167}, ^{169}\text{Hf}$ の 5 核種について実験を行った。 ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76 \text{ s}$) は超重元素 ^{261}Rf ($t_{1/2} = 68 \text{ s}$) に半減期が近いいため、構築した気相化学反応装置が超重元素に適用可能か確認できる。さらに半減期の違いによる等温クロマトグラフ挙動の変化を調べるため ^{166}Hf ($t_{1/2} = 6.8 \text{ min}$)、 ^{167}Hf ($t_{1/2} = 2.05 \text{ min}$)、 ^{169}Hf ($t_{1/2} = 3.12 \text{ min}$) の半減期が異なる 4 核種についても実験を行った。等温カラムを通過した Zr, Hf 塩化物は管状炉温度 625 °C で KCl エアロゾルを生成し、He ガス 1.8 L min^{-1} で再搬送した。再搬送条件は 5 族元素の実験で最適化された条件を使用した[4]。

クロマトグラムを求める場合は、エアロゾルに付着した揮発性化合物を捕集チェンバーに 600 秒間捕集し、60 秒冷却後、600 秒間 γ 線を測定した。等温部温度ごとに 5 回、捕集と測定を繰り返した。測定位置は、Ge 半導体検出器のヘッド部分から 5 mm 離れた。

5.3 結果と考察

5.3.1 カーボンプラスタによる核反応生成物の搬送効率

カーボンプラスタ (CC) による搬送効率の最適条件を調べるために、CC 放電電流、He ガス流量、ターゲットチェンバー圧力の条件を変えたときの CC 搬送効率の変化を調べた。また、ビーム電流量による搬送効率への影響を調べるため、本実験で求めた最適 CC 放電条件で、ターゲットに照射するビーム電流を 60–610 pA の範囲で変化させて、搬送効率の依存性を調べた。

(i) 核反応生成物の同定

ターゲットから反跳した核反応生成物をアルミニウム箔に直接捕集し、一定時間の冷却時間を経て γ 線スペクトルを観測した。結果の一例として ${}^{nat}\text{Ge}/{}^{152}\text{Gd}({}^{18}\text{O}, xn)$ 反応で観測された γ 線スペクトルと合成された核種の同定結果を図 5.12 に示す。

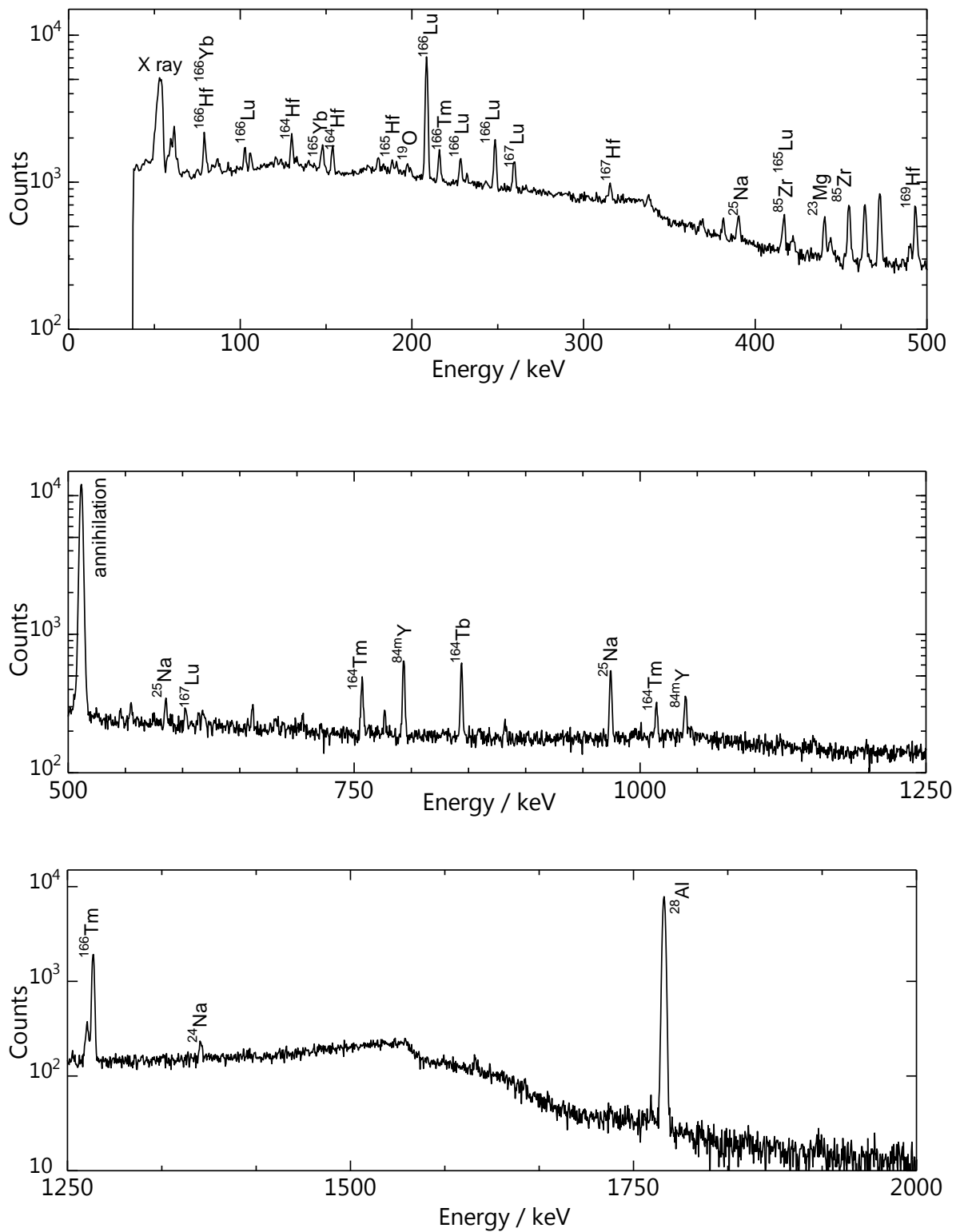


図 5.12 直接捕集における $^{nat}\text{Ge}/^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)$ 反応で生成した核種の γ 線スペクトル。

Hf 同位体は ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76.02$ s, $E_\gamma = 180.0$ keV, $I_\gamma = \text{unknown}$), ^{166}Hf ($t_{1/2} = 406.2$ s, $E_\gamma = 78.76$ keV, $I_\gamma \approx 0.41$ %), ^{167}Hf ($t_{1/2} = 123$ s, $E_\gamma = 315.24$ keV, $I_\gamma = 100$ %), ^{169}Hf ($t_{1/2} = 123$ s, $E_\gamma = 492.86$ keV, $I_\gamma = 84$ %) が観測された[4-7]。Zr については ^{85}Zr ($t_{1/2} = 471.6$ s, $E_\gamma = 454.20$ keV, $I_\gamma = 45$ %) を確認した[8]。目的核種以外にも Hf の娘核種や副反応生成物である $^{165-167}\text{Lu}$ 、 $^{165, 166}\text{Yb}$ 、 $^{164, 166}\text{Tm}$ 、 $^{84\text{m}}\text{Y}$ や捕集用の Al 箔由来のである $^{24, 25}\text{Na}$ 、 ^{28}Al といった副生成物を観測した。

Al 箔による直接捕集と捕集チェンバーでの捕集では、捕集から測定のパターンが異なるため、目的核種の捕集率 R を導き、捕集チェンバー捕集と直接捕集の R の比の値を搬送効率とした。

捕集時間 t_0 としたときの捕集直後の放射能を A_0 は、

$$A_0 = R(1 - e^{-\lambda t_0}) \quad (5.2)$$

である。

また、捕集終了からの時刻 t_c における放射能 A は、

$$A = A_0 e^{-\lambda t_c}$$

である。捕集終了からの時刻 t_c は冷却時間にあたる。そして、時刻 $t_c + \Delta t$ まで測定したとすると、その間に壊変する数 (計数值に比例する) は、

$$\begin{aligned} S &= A_0 \int_{t_c}^{t_c + \Delta t} e^{-\lambda t} dt \\ &= \frac{A_0}{\lambda} e^{-\lambda t_c} (1 - e^{-\lambda \Delta t}) \end{aligned}$$

で表される。よって捕集率 R は、

$$\begin{aligned} R &= \frac{A_0}{(1 - e^{-\lambda t_0})} \\ &= \frac{\lambda}{e^{-\lambda t_c} (1 - e^{-\lambda \Delta t}) (1 - e^{-\lambda t_0})} \cdot S \end{aligned} \quad (5.3)$$

となる。ここで λ は壊変定数、 S は測定時間当たりの計数である。

(ii) CC 搬送効率の He 流量依存性

CC.放電条件は過去に新潟大学で行ったオンライン実験で採用された放電電流 4 mA, 放電電圧 0.5 kV, ターゲットチャンバー圧力 160 kPa で He ガス流量 0.6–1.2 L min⁻¹ の範囲で調べた。図 5.13 に He ガス流量に対する CC 搬送効率を示す。

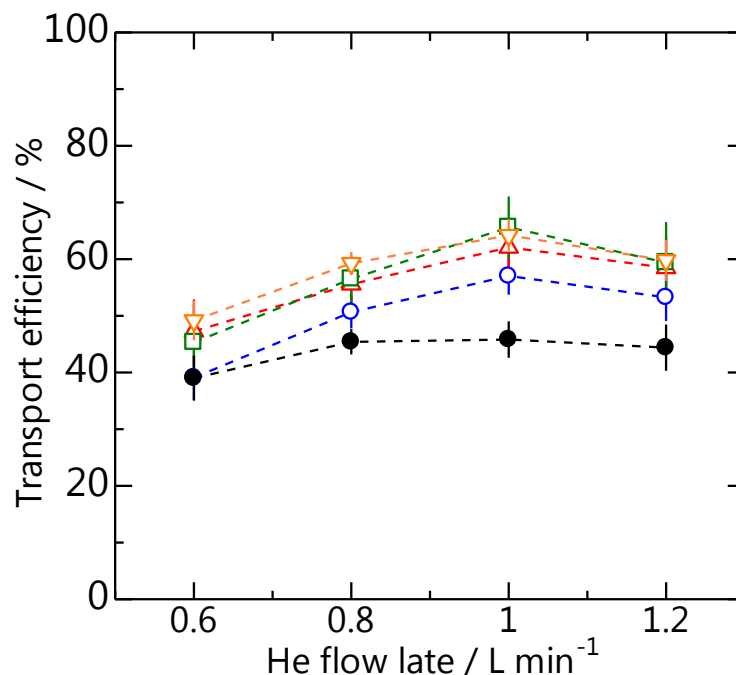


図 5.13 He ガス流量に対する ⁸⁵Zr, ¹⁶⁵⁻¹⁶⁹Hf の CC 搬送効率。

⁸⁵Zr (●), ¹⁶⁵Hf (○), ¹⁶⁶Hf (△), ¹⁶⁷Hf (□), ¹⁶⁹Hf (▽) .

流量は 0.8 L min⁻¹ 以上は誤差の範囲で搬送効率はほぼ一定になっている。これはキャリアガス流量が少ない場合、運ばれる CC の適した粒径に比べ大きな粒径の CC が生成しやすく、沈降する CC が増加するため効率は低くなる。しかし、流量が多い場合は搬送に適した粒径よりも小さい粒径の CC が生成しやすく、拡散するエアロゾルが増加し効率が下がるため、0.8 L min⁻¹ 以上のキャリアガス流量の搬送効率は一定になったと考えられる。¹⁶⁵⁻¹⁶⁹Hf はほぼ同じ搬送効率で、⁸⁵Zr は Hf 同位体に比べて搬送効率が低く、He ガスの流量に依存しない。これは Zr の飛程が Hf の飛程よりも長いため、反跳核を捕らえる確率が Hf よりも小さいと考えられる。等温クロマトグラフィでは CC 搬送用のガス流に加え、塩素化剤の He ガスも追加するため、全体の流量が大きすぎると、ターゲットチャンバー圧が許される範囲を超えてしまう可能性があるため、CC 搬送用の He ガス流量は 0.8 L min⁻¹ を採用した。

(iii) CC 搬送効率のターゲットチェンバー圧力依存性

次に圧力依存性を調べるために、CC放電条件（電流4 mA, 放電電圧0.5 kV）は前項と同じでHeガス流量 0.8 L min^{-1} でターゲットチェンバー圧力120–160 kPaの範囲で調べた。なお、圧力が変化しても一定の放電電圧とするため電極間距離を変化させた。図5.14にターゲットチェンバー圧力に対するCC搬送効率を示す。

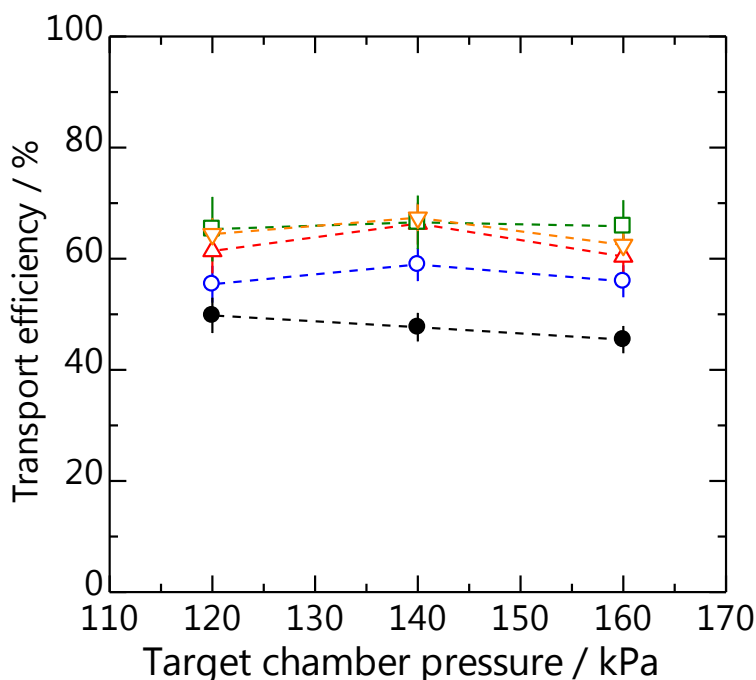


図 5.14 ターゲットチェンバー圧力に対する ^{85}Zr , $^{165-169}\text{Hf}$ の CC 搬送効率。

^{85}Zr (●), ^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□), ^{169}Hf (▽).

図 5.14 より、 ^{85}Zr はターゲットチェンバー圧力が増加すると搬送効率が減少し、Hf ではターゲットチェンバー圧力が 120–160 kPa の間ではほぼ同程度であった。陰極に衝突する陽イオンは、充填された He ガスが電離されて生じる。ターゲットチェンバーの圧力が上がるとカーボンクラスタージェネレーター内の圧力も高くなる。陰極周辺の陽イオン濃度が高くなり陽イオンの陰極への衝突がより多く生じると考えられ、陽イオンの陰極への衝突が増えることで CC の生成量が増加する。一方で、ターゲットチェンバー内の圧力が上がると Zr, Hf の反跳核の飛程は短くなり CC が反跳核を捕らえる確率が減少するため、結果として圧力が上がっても搬送効率に変化が見られなかったと考えられる。等温ガスクロマトグラフィでは等温カラムの圧力との兼ね合いからターゲットチェンバーの圧力は 160 kPa を採用した。

(iv) CC 搬送効率の CC 放電電流依存性

CC の生成量は放電電流が大きいほど多くなると考えられ、新たな放電用電源を導入することで、これまでよりも放電電流を大きくすることができるようになった。また、多量のカーボンクラスターの生成に対応できるような生成チェンバーも新たに製作した。放電電圧は安定して CC を供給できる電圧である 0.5 kV で固定し、He 流量を 0.8 L min^{-1} 、ターゲットチェンバー圧力 160 kPa で CC 搬送効率の放電電流依存性を調べた。図 5.15 に 4–8 mA の範囲の放電電流に対する CC 搬送効率の結果を示す。

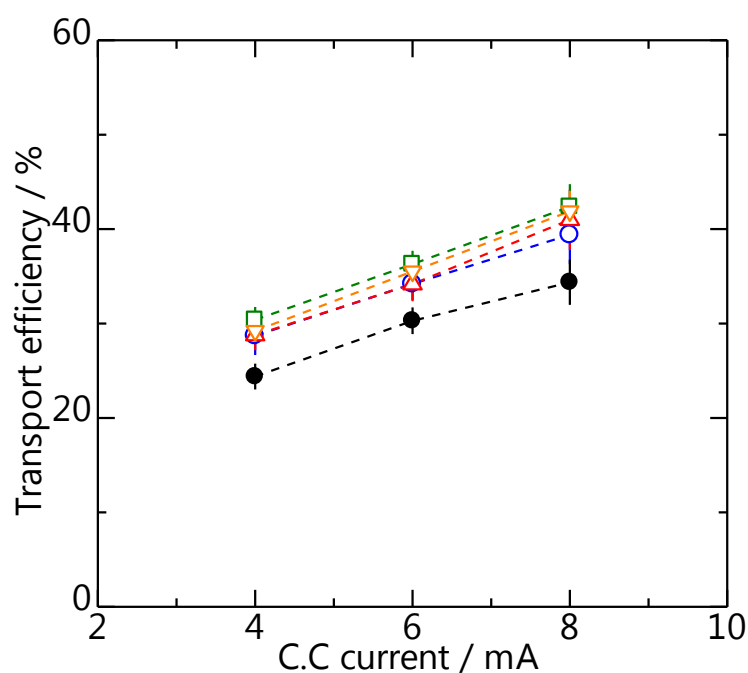


図 5.15 CC 放電電流に対する ^{85}Zr , $^{165-169}\text{Hf}$ の CC 搬送効率。

^{85}Zr (●), ^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□), ^{169}Hf (▽).

放電電流が増加するごとに搬送効率は増加した。電流が増加すると、CC 生成量が増加し、CC が反跳核を捕らえる確率が上がるためだと考えられる。よって、放電電流は 8 mA を採用し、放電条件を電圧 0.5 kV, 電流 8 mA と定めた。

(v) CC 搬送効率のビーム電流依存性

カーボンクラスタ搬送効率に対するビーム電流依存性について調査した。最適搬送効率条件（He 流量：0.8 L min⁻¹, CC 放電条件：8 mA, 0.5 kV, ターゲットチャンバー圧力：160 kPa）でビーム電流量 60–610 p nA の範囲を調べた。図 5.16 にビーム電流に対する搬送効率を示す。

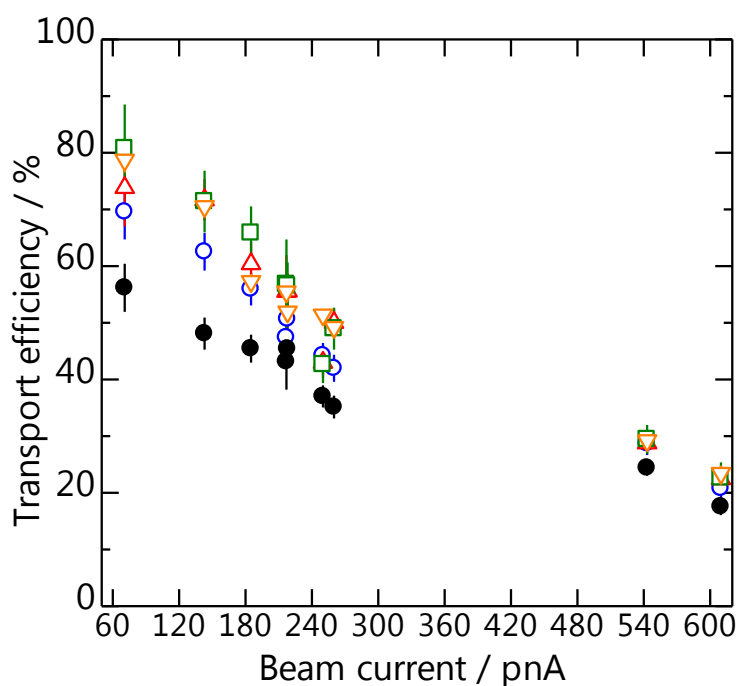


図 5.16 ビーム電流に対する ⁸⁵Zr, ^{165–169}Hf の C.C 搬送効率。
⁸⁵Zr (●), ¹⁶⁵Hf (○), ¹⁶⁶Hf (△), ¹⁶⁷Hf (□), ¹⁶⁹Hf (▽) .

ビーム量が増加すると搬送効率が減少する結果となった。これは、エアロゾルに KCl を用いた場合で見られるような、ビームによりターゲットチャンバー内に発生するプラズマの影響（プラズマ効果）に類似している。しかし、ビーム量を 2 倍にしても搬送効率の減少率は 1/2 よりも小さいため、ビーム量を大きくして生成率を稼いだ方が得である。

これまでに当研究室が行ってきたオンライン気相化学実験では、CC を用いたガスジェット法による搬送効率はビーム量約 250 p nA で約 30 % であった。今回、新たな放電用電源を導入することで、カーボンクラスタの生成量を増加できるようになり、カーボンクラスタの生成条件や、ターゲットチャンバー内のエアロゾルの流れを最適化した結

果、搬送効率は、ビーム量 250 pnA で ^{261}Rf ($t_{1/2} = 68$ s) に半減期の近い ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76$ s) に対して約 45 % となった。

5.3.2 塩化チオニルによる Hf の塩素化反応効率

(i) SOCl_2 の流量に対する $^{165-167}\text{Hf}$ の塩素化反応効率

本実験は $^{\text{nat}}\text{Ga}/^{\text{nat}}\text{Eu}(^{19}\text{F}, xn)$ 反応により得られた $^{165-167}\text{Hf}$ の塩素化反応効率を種々の条件で調査した。 SOCl_2 を導入するための He ガス流量に対して HfCl_4 の塩素化反応効率を調査した結果を図 5.17 に示す。この調査では、反応部のみ 1000°C に加熱し、前段加熱部は加熱しなかった。

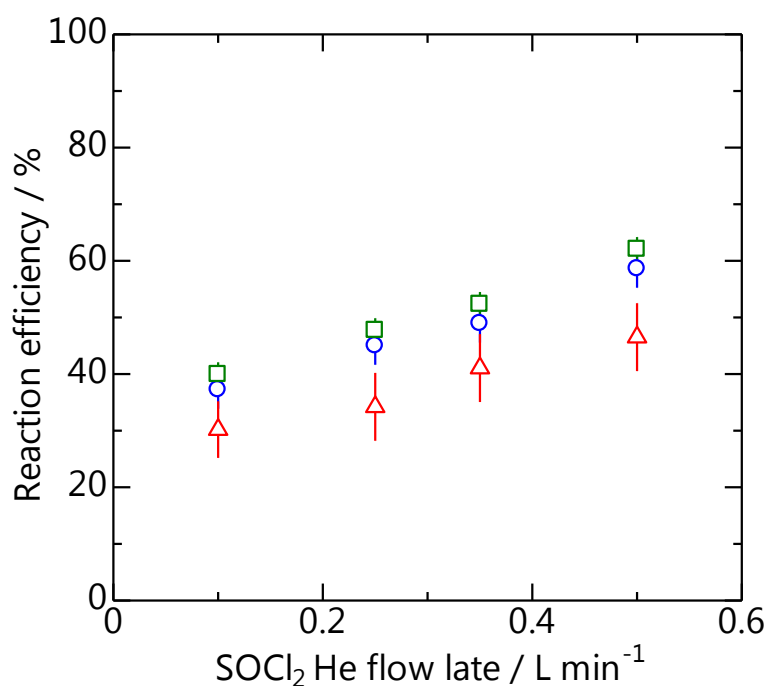


図 5.17 SOCl_2 導入用の He 流量に対する $^{165-167}\text{Hf}$ の塩素化反応効率。

^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□) .

塩化チオニルを導入する He ガスの増加とともに塩素化反応効率も増加している。しかし、 SOCl_2 の導入量が増えると真空ポンプのポンプオイルの劣化が激しくポンプの故障に繋がるため、装置への負荷が少ない $0.1\text{--}0.2$ L min⁻¹ の範囲で実施することとした。

(ii) 前段加熱部の種々の温度による塩素化反応効率の変化

前段加熱部を設置して、加熱範囲を従来の2倍にした。 SOCl_2 導入用 0.1 L min^{-1} または 0.2 L min^{-1} における前段加熱部の温度に対する塩素化反応効率の変化を図 5.18、5.19 に示す。このときの反応部温度は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

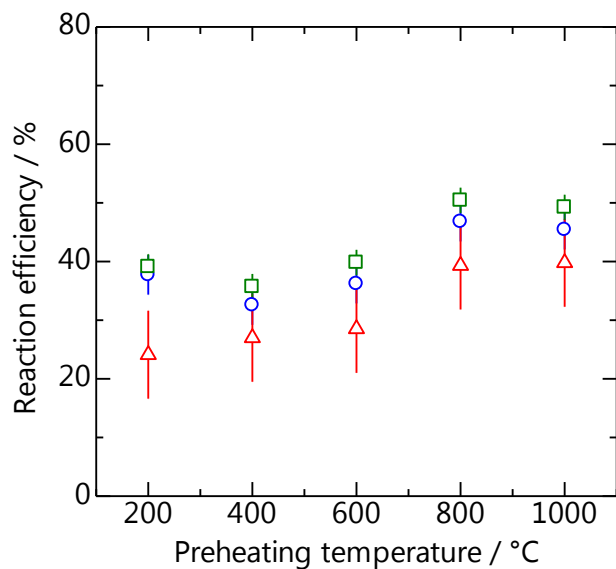


図 5.18 SOCl_2 導入用 He ガス 0.1 L min^{-1} 、反応部温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ における前段加熱部の温度に対する塩素化反応効率。 ^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□)。

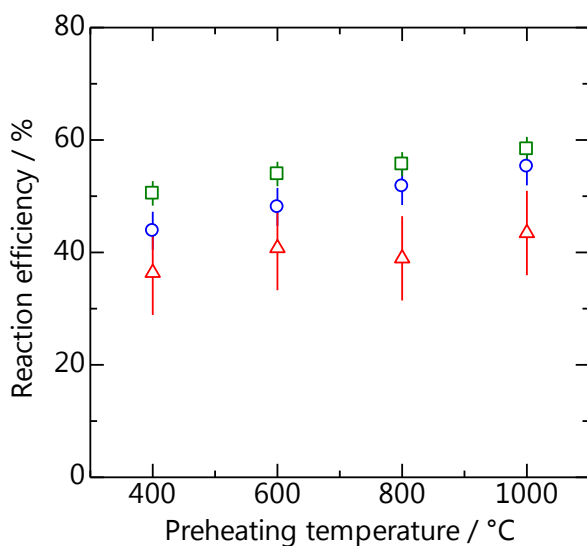


図 5.19 SOCl_2 導入用 He ガス 0.2 L min^{-1} 、反応部温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ における前段加熱部の温度に対する塩素化反応効率。 ^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□)。

前段加熱温度に対して塩素化効率はわずかに増加した。SOCl₂用 He が 0.2 L min⁻¹ の場合、前段加熱温度が 400 °C でも収率は増加したが、安定に反応させるために等温ガスクロマトグラフィを実施する際は、前段加熱部を 1000 °C に加熱することにした。

(iii) 反応部の温度による塩素化反応効率の変化

反応温度に対する ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷Hf の塩素化反応効率は、図 5.20 に示すように反応部温度を下げると大きく効率が減少した。反応部には CC で搬送された核反応生成物を捕集する石英ウールが設置されているため、加熱温度が低いと SOCl₂ の熱分解が進まず、結果として核反応生成物への塩素化が効率よく行われなかった可能性がある。

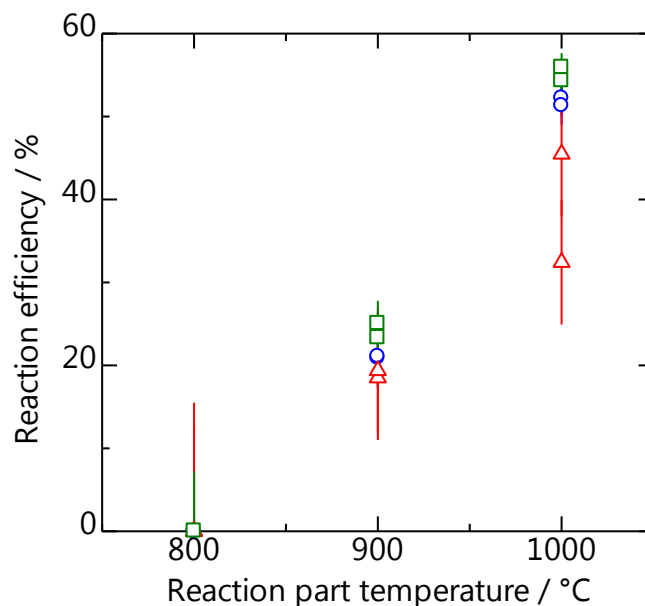


図 5.20 前段加熱部 1000 °C, SOCl₂ 導入用 He ガス 0.2L min⁻¹ における反応部温度に対する塩素化反応効率。 ¹⁶⁵Hf (○), ¹⁶⁶Hf (△), ¹⁶⁷Hf (□)。

ここまでの結果をまとめると、過去の新潟大の実験では塩化水素 (HCl) による塩素化反応効率が約 30 % と低かった。今回、塩素化剤を塩化チオニルに変更し前段加熱部を設置することで、反応部の加熱範囲を 2 倍にしたところ塩素化反応効率が 55 % に向上した。これは、加熱部を従来 of 2 倍にすることで、高温雰囲気中で SOCl₂ を十分に熱分解でき、熱分解で生じた Cl₂ が CC で搬送された Zr, Hf と効率よく反応し、四塩化物が生成されると考えられる。

図 5.7 より、 $^{nat}\text{Ga}/^{nat}\text{Eu}(^{19}\text{F}, xn)$ 反応ではビームエネルギーが ^{85}Zr の生成断面積が小さい範囲であったため合成することができなかったが、オフライン実験による調査で塩化チオニルに対する塩素化効率は Zr と Hf はほぼ同じ効率であったため、 Zr についても Hf と同様に効率よく塩化物が合成できると考えられる。

(iv) オンライン気相化学実験装置の効率

本実験で得られた CC 搬送効率と塩素化効率の最適条件を表 5.1, 5.2 にそれぞれまとめる。効率は、 ^{261}Rf ($t_{1/2} = 68 \text{ s}$) に半減期の近い ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76 \text{ s}$) について示す。

表 5.1 ^{18}O ビーム量 250 pnA における CC 搬送最適条件と ^{165}Hf の搬送効率。

He 流量	0.8 L min ⁻¹
ターゲットチェンバー圧力	160 kPa
CC 電流	8 mA
CC 電圧	0.5 kV
CC 搬送効率 (^{165}Hf)	50 %

表 5.2 SOCl_2 による塩素化の最適条件。

SOCl_2 導入用 He 流量	0.2 L min ⁻¹
前段加熱部温度	1000 °C
反応部温度	1000 °C
塩素化反応効率 (^{165}Hf)	50–60 %

^{261}Rf を対象とした実験を考えた際、表 5.3 のように本実験装置で求められた全効率を約 7.4 % と見積もり、過去の新潟大学で実施した実験と比べて 3 倍強も効率が向上した。

表 5.3 ^{261}Rf の $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)$ 反応を想定した気相化学実験の実験条件。

生成断面積		13 nb
ターゲット厚		$550 \mu\text{g cm}^{-2}$
ビーム量		250 pA
CC 搬送効率	ε_t	50 %
塩素化反応効率	ε_r	55 %
再搬送効率	ε_{rt}	40 %
検出効率	ε_d	75 %
全効率		8.3 %

ターゲット厚 N 、単位時間当たりの照射ビーム量 σ 、生成断面積 ϕ 、捕集・測定時間 τ 、検出器対の数 n 、搬送効率 ε_t 、塩素化反応効率 ε_r 、再搬送効率 ε_{rt} 、検出効率 ε_d 、目的核種の壊変定数 λ とし、搬送、塩素化、再搬送にかかる時間は半減期に比べて十分短いとする。

目的核種の生成率（単位時間あたりに生成する個数）は

$$R = N\sigma\phi$$

である。

MANON の吹き付けポートで時間 τ だけ吹き付けたとすると（吹き付け効率 100 %）、 τ 後に存在する原子数 N_{Rf} は、

$$N_{\text{Rf}} = \frac{R\varepsilon_t\varepsilon_r\varepsilon_{rt}}{\lambda}(1 - e^{-\lambda\tau})$$

であるから、放射能（単位時間当たりの壊変数） A_{Rf} は、

$$A_{\text{Rf}} = \lambda N_{\text{Rf}} = R\varepsilon_t\varepsilon_r\varepsilon_{rt}(1 - e^{-\lambda\tau})$$

である。この壊変率で測定時間 τ 、1 回の吹き付けで行われる一連の測定は、 n 回連続測定されるとすると、測定されるイベント数 d は、

$$d = R\varepsilon_t\varepsilon_r\varepsilon_{rt}(1 - e^{-\lambda\tau})\frac{1}{\lambda}(1 - e^{-\lambda n\tau})\varepsilon_d$$

となる。したがって、時間 T の照射で測定されるイベント数 D は、

$$D = d\frac{T}{\tau} = \frac{R\varepsilon_t\varepsilon_r\varepsilon_{rt}\varepsilon_d T}{\lambda\tau}(1 - e^{-\lambda\tau})(1 - e^{-\lambda n\tau}) \quad (5.4)$$

となる。

式 (5.4) に表 5.3 の具体的な値を入れると、

$$R = \frac{550 \times 10^{-6}}{248} \times 6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-33} \times \frac{250 \times 10^{-9}}{1.60 \times 10^{-19}} = 0.0271$$

$$\varepsilon_t \varepsilon_r \varepsilon_{rt} \varepsilon_d = 0.50 \times 0.55 \times 0.40 \times 0.75 = 0.083$$

$$D = \frac{0.0271 \times 0.083 \times 68}{0.693} \times \frac{3600}{30} \times \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{30}{68}} \right\} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{30 \times 7}{68}} \right\} = 6.3 \text{ events h}^{-1}$$

となる。表 5.3 の条件で ^{261}Rf の壊変事象は 1 時間当たり 6.3 イベント観測できるようになる。本実験装置を Rf 実験に使用すれば、従来よりも効率的に統計精度の良いデータが得られるようになると期待できる。

5.3.3 Zr および Hf 塩化物のオンライン等温ガスクロマトグラフィ

等温カラムの加熱にガスクロマトグラフオープンを用いたことによって、より細かい温度で精度よく温度を制御することができた。今までに報告されている等温クロマトグラフィでは等温カラム温度 200–400 °C の範囲で 5 点程度測定を行っているのに比べ[9–11]、本研究では 50–350 °C の範囲で 10 点以上の測定が可能となった。このとき He/CC ガスジェット搬送の He ガス流量は 0.8 L min⁻¹、SOCl₂ 用 He 流量は 0.2 L min⁻¹で行った。

等温カラム温度を変化させて取得した収量を 200–350 °C の収量に対する相対収率として取得したクロマトグラムを図 5.21 に示す。

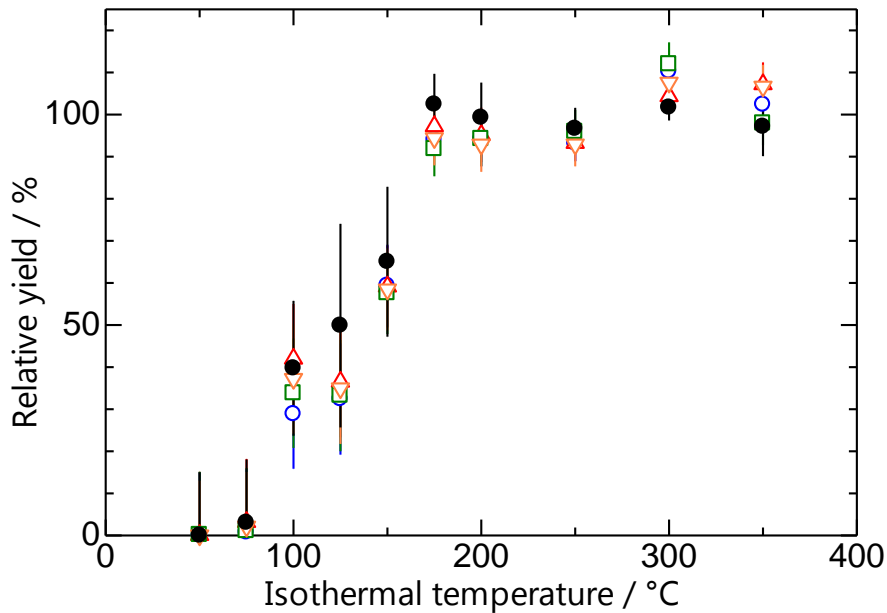


図 5.21 種々の等温部温度における ^{85}Zr , $^{165-167}, ^{169}\text{Hf}$ の相対収率。
 ^{85}Zr (●), ^{165}Hf (○), ^{166}Hf (△), ^{167}Hf (□), ^{169}Hf (▽).

等温クロマトグラフィにおいて、揮発性化合物はカラムとの吸脱着を繰り返しながらカラム内を通過する。吸着エンタルピーによってカラムの通過時間が変化するため、吸着エンタルピーが等しい同位体を用いて等温ガスクロマトグラフィを行えば、各等温部温度における通過確率は各同位体の半減期によって異なり、同位体ごとに異なる破過曲線となる[12]。しかし、図 5.21 の ZrCl_4 , HfCl_4 の相対収率は半減期の差を観測できない。これは等温カラムを通過する前の分母のばらつきが影響していると考えられる。等温カラムに導入するまでの搬送がばらついているか、 SOCl_2 の塩素化反応効率がばらついている可能性がある。

ここで、各等温部温度における揮発性化合物のカラム通過確率 $P_i(T)$ は以下の式で表される。

$$P_i(T) = \exp\{-\lambda_i \langle t_r(T) \rangle\}$$

ある温度の保持時間 $\langle t_r(T) \rangle$ は核種によって異なり、同位体どうしでは、同位体の半減期 $t_{1/2}$ と $\langle t_r(T) \rangle$ に依存する。

二つの同位体 i ($i = a, b$; ただし半減期は $b > a$) について、壊変定数を λ_i とすると二つの同位体の収率比は、

$$\frac{P_a(T)}{P_b(T)} = \frac{\exp\{-\lambda_a \langle t_r(T) \rangle\}}{\exp\{-\lambda_b \langle t_r(T) \rangle\}} = \exp\{-(\lambda_a - \lambda_b) \langle t_r(T) \rangle\}$$

となり、収率比は見かけの壊変定数が $\lambda_a - \lambda_b$ 、つまり、見かけの半減期が $t_{1/2,a}t_{1/2,b}/(t_{1/2,b} - t_{1/2,a})$ に従って温度変化するはずである。

そこで、半減期が一番長い ^{166}Hf の捕集率に対する $^{165}, ^{167}, ^{169}\text{Hf}$ の同位体の捕集率を求めた。得られた等温部温度に対する捕集率比 ($R_{16x\text{Hf}} / R_{166\text{Hf}}$) を図 5.22 に示す。

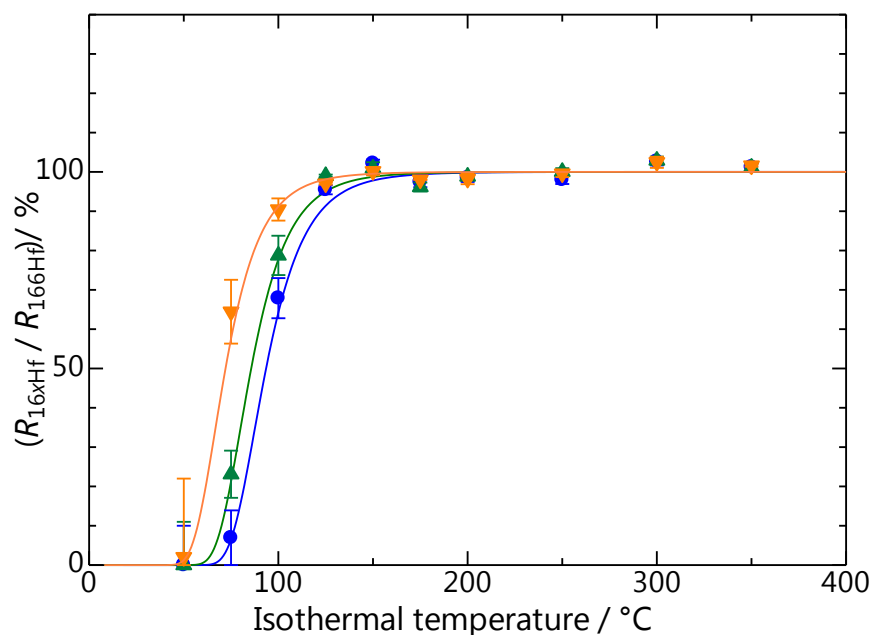


図 5.22 等温部温度に対する ^{166}Hf の捕集率と $^{165}, ^{167}, ^{169}\text{Hf}$ の捕集率の比から求めた破過曲線。 ^{165}Hf (●), ^{167}Hf (▲), ^{169}Hf (▼), カラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションによる $^{165}, ^{167}, ^{169}\text{Hf} / ^{166}\text{Hf}$ のフィッティング結果(実線)

図 5.22 より、 $^{165}, ^{167}, ^{169}\text{Hf}$ について見かけの半減期に応じた破過曲線が得られたカラム通過モデルを用いた Monte Carlo シミュレーションが実験点を良く再現していることから、想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。今後、 $1/T$ のように温度に依存して吸着するような部位を特定し、解消することができれば、今回構築した気相化学反応装置を Rf についての気相化学実験に適用できることが分かった。

5.4 結論

本章では、これまでのオンライン気相化学実験装置を大幅に改良し、新たに構築した装置について、 ^{261}Rf を対象とした実験が行えるものであるかを検証するため、 $^{\text{nat}}\text{Ga}/^{\text{nat}}\text{Eu}(^{19}\text{F}, xn)$ および $^{\text{nat}}\text{Ge}/^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)$ 反応により ^{85}Zr および $^{165,166,167,169}\text{Hf}$ を生成し、種々の効率などを測定するとともに、等温ガスクロマトグラフ実験を試みた。

カーボンクラスタ (CC) による核反応生成物のガスジェット搬送では、CC の生成量を増加させるために新たな放電用電源を導入し、多量の CC の生成に対応できるような生成チェンバーも新たに製作した。それにより、CC 生成条件、キャリアガス流量、ターゲットチェンバーの圧力等を最適化した結果、搬送効率は、 ^{261}Rf ($t_{1/2} = 68$ s) に半減期の近い ^{165}Hf ($t_{1/2} = 76$ s) に対して約 45 % となった。また、ターゲットチェンバーに照射されるビーム量による搬送効率依存性では、ビーム量が増加すると搬送効率が減少する結果となった。しかし、ビーム量の増加割合に対して搬送効率の減少割合の方が小さいため、ビーム量はある程度大きくした方が良いことが分かった。塩素化反応効率の実験では、高温雰囲気中で SOCl_2 を効率的に分解させるため、反応部の手前に前段加熱部を設置し、加熱範囲を 2 倍にした。その結果、前段加熱部・反応部ともに 1000°C に加熱した場合、塩素化反応効率が 55 % に向上した。

本実験装置で等温クロマトグラフィを実施した結果、相対収率では半減期の違いで予測される収率の差は観測できなかった。この原因として、実験経路にコールドスポットのような容易に脱離しない強い吸着部位が存在し、吸着の度合いが温度によって変化していると考えた。そこで、 ^{166}Hf の通過率に対する各 Hf 同位体の通過率の比を求め、等温部温度に対する変化を見たところ、見かけの半減期の違いを確認できた。この破過曲線はカラム通過モデルを良く再現していることから、想定していたカラム通過モデルに従うことが確認できた。

今後、収率がばらつく原因を解消できれば、今回構築した気相化学反応装置を Rf についての気相化学実験に適用でき、従来よりも効率的に統計精度の良いデータが得られるようになる。

参考文献

- [1] T. Tomitsuka, Master's thesis, Graduate School of Science and Technology, Niigata University (2013).
- [2] A. V. Karpov, A. S. Denikin, A. P. Alekseev, V. I. Zagrebaev, V. A. Rachkov, M. A. Naumenko, and V. V. Saiko, *Phys. Atom. Nucl.* **Vol. 79**, 749–761, (2016).
- [3] H. Haba, *RADIOISOTOPES* **67**, 527–535 (2018).
- [4] N. M. Chiera, T. K. Sato, T. Tomitsuka, M. Asai, Y. Ito, K. Shirai, H. Suzuki, K. Tokoi, A. Toyoshima, K. Tsukada, Y. Nagame, *J. Rad. Nucl. Chem.* **Vol. 320**, 633–642 (2019).
- [5] A. K. Jain, A. Ghosh, B. Singh, *Nucl. Data Sheets*, **Vol. 107**, 1307 (2006).
- [6] C. M. Baglin, *Nucl. Data Sheets*, **Vol. 109**, p.1332 (2008).
- [7] C. M. Baglin, *Nucl. Data Sheets*, **Vol. 90**, p.596 (2000).
- [8] C. M. Baglin, *Nucl. Data Sheets*, **Vol. 109**, p.2174 (2008).
- [9] A. Türler, V Pershina. *Chem. Rev.* **Vol. 113**, 1237–1312 (2013).
- [10] I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Tsaletka, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevskii, B. V. Shilov, *Sov. Atom. Ener.* **Vol. 21**, 709–710 (1966).
- [11] B. Kadkhodayan, A. Türler, K. E. Gregorich, P. A. Baisden, K. R. Czerwinski, B. Eichler, H. W. Gäggeler, T. M. Hamilton, D. T. Jost, C. D. Kacher, A. Kovacs, S. A. Kreek, M. R. Lane, M. F. Mohär, M. P. Neu, N. J. Stoyer, E. R. Sylwester, D. M. Lee, M. J. Nurmia, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochimica. Acta* **72**, 169–178 (1996).
- [12] Mao-Sheng Lin, Zhi Qin, Fu-An Lei, Jun-Sheng Guo, Li-Na Zhang, Hua-Jie Ding, Fang-Li Fan, Jing Bai and Xiao-Lei Wu, *Radiochim. Acta* **98**, 321–326 (2010).

第6章

総括

本論文では、比較的長寿命の ^{88}Zr および ^{175}Hf トレーサを用いて、加速器を用いたオンライン実験のような実験時間や核種の生成量に制限されないオフライン実験を行い、精度の良い実験結果から、 ZrCl_4 および HfCl_4 の等温ガスクロマトグラフィ挙動を明らかにし、精確な吸着エンタルピーを求めた。また、 Rf に対するオンライン実験のため、塩素化剤の選定、新たな装置開発なども行った。各章の結論は以下のとおりである。

2章では、等温カラムの表面状態が等温クロマトグラフィ挙動に与える影響について議論した。石英ガラス製カラム表面の塩素化条件の決定、塩素化前後の表面状態の定性分析、等温クロマトグラフィ実験の結果を示し、さらに、不確かな物理量や有効な量を見積もりにくい装置パラメータ等に依存しない新たに考案した $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出法について述べた。この解析法により得られた吸着エンタルピーと報告されている理論計算の結果と比較して、吸着機構を推定した。石英ガラス製カラムに四塩化炭素を飽和した He ガスを流しながら $600\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間加熱処理した場合、 Zr および Hf 塩化物の平均保持時間が小さくなることを見出した。XPSおよびATR-IRによる表面分析により、この処理で表面のヒドロキシ基 ($=\text{Si-OH}$) が塩素に置換されていることを確認した。無処理および塩素化カラムを用いた種々の等温部温度で ZrCl_4 および HfCl_4 の等温クロマトグラフィ実験を行い、新たに考案した解析法を用いて新たな解析手法を適用したところ、無処理カラムにおける ZrCl_4 と HfCl_4 の $\Delta_{\text{ads}}H$ はそれぞれ $-101.3 \pm 4.0\text{ kJ mol}^{-1}$ と $-98.1 \pm 3.1\text{ kJ mol}^{-1}$ 、塩素化カラムにおける ZrCl_4 と HfCl_4 の $\Delta_{\text{ads}}H$ はそれぞれ $-85.1 \pm 4.5\text{ kJ mol}^{-1}$ と $-84.2 \pm 3.3\text{ kJ mol}^{-1}$ となった。Pershinaらの理論計算によると $\Delta_{\text{ads}}H$ の関係を説明するには、いずれのカラムにおいてもvan der Waals力による物理吸着であると考えられる。カラムの表面状態の違いによって $\Delta_{\text{ads}}H$ が異なることを明らかにしたのは超重元素研究において本研究が初めてである。

3章では、4族元素の気相化学実験における系内に存在する微量の酸素の影響について明らかにした。無処理カラムの場合、酸素濃度が3 ppmでは酸素0 ppmと同様のクロマトグラムであったが、5, 10 ppmでは、酸素濃度とともにカラム通過温度が上昇し、カラム通過時間が早くなり、カラム通過効率が減少した。カラム通過温度は、揮発性化学種を特徴づけるものであり、これが変化したということは、酸素の影響により揮発性化学種が変化した可能性を示唆している。酸素濃度100 ppmでは、カラムを通過したトレーサは確認できなかった。無処理カラムで四塩化炭素を流通させた場合、100 ppmまでカラムを通過したトレーサが確認され、いずれの酸素濃度でもカラム通過温度に変化はなかった。しかし、10 ppm以上の酸素濃度では、酸素濃度とともにカラム通過時間が早くな

った。この場合、揮発した化学種はZrおよびHfの四塩化物であると考えられるが、10 ppm以上の酸素濃度では、カラム通過機構あるいはカラム表面状態が変化した可能性がある。いずれにしても、四塩化物の生成が確認できたことから、四塩化炭素に酸素除去効果があることが実証された。さらに、表面を塩素化したカラムを用いた場合、酸素濃度10 ppmであっても、収率は低下するものの、酸素のなしの場合と同様のクロマトグラムが得られ、装置定数等に依存しない $\Delta_{\text{ads}}H$ の導出法を用いて取得した吸着エンタルピーは、ZrCl₄およびHfCl₄でそれぞれ $-84.9 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $-83.8 \pm 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、酸素を導入していない実験で得られた $\Delta_{\text{ads}}H$ と誤差の範囲で一致した。この研究では、超重元素の化学実験で初めて酸素の影響を受けない実験条件を見出し、系内の微量酸素がZrCl₄およびHfCl₄のカラム通過挙動に及ぼす影響を定量的に示した。

4章では、加速器を用いたオンライン実験で使用する塩素化剤として、塩化チオニルが利用可能かどうかを検証し、Zr, Hf酸化物の塩化物生成効率が100%に到達するまでの反応時間は、CCl₄では90分以上かかるのに対し、塩化チオニルでは1分程度と非常に早い反応であった。CCl₄で取得したカラム表面の最適塩素化条件(600°C, 2時間)により、塩化チオニルを用いてカラム表面を塩素化し、種々の等温部温度で等温クロマトグラフィ実験を実施した結果、ZrCl₄に対して $-84.0 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、HfCl₄に対して $-83.9 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。これはCCl₄を用いた場合と両者とも誤差の範囲で一致しておりSOCl₂を塩素化剤として使用することが可能であることが分かった。

5章では、²⁶¹Rfの塩化物を対象としたオンライン実験を行う装置の開発について述べる。過去に当研究室で行っていたオンライン実験の結果を踏まえて、核反応生成物を実験装置へと運ぶためのカーボンクラスタ搬送の高効率化と、4章で使用の可能性が確認できた塩化チオニルによる塩素化反応効率の測定を行い、開発した装置がオンライン実験に適用できるかどうかを検討した。カーボンクラスタ搬送に関しては、新たな放電用電源の導入により、カーボンクラスタの生成量を増加できるようにし、また、多量のカーボンクラスタの生成に対応できるような生成チェンバーも新たに製作した。カーボンクラスタの生成条件やターゲットチェンバー内のエアロゾルの流れを最適化した結果、搬送効率は²⁶¹Rf ($t_{1/2} = 68 \text{ s}$) に半減期の近い¹⁶⁵Hf ($t_{1/2} = 76 \text{ s}$) に対して約50%となった。塩素化反応は4章で述べた塩化チオニル(SOCl₂)を用い、より効率的に熱分解させるため、反応部の加熱範囲を2倍にしたところ、塩素化反応効率が50–60%に向上した。これらの結果から、全効率は従来の約3倍となる約6.3%となった。これにより、²⁶¹Rfを典型的な条件で生成して、等温クロマトグラフィ実験を行うと、カラム通過率100%

となる等温部温度では、 ^{261}Rf 壊変事象を1時間に約11イベント観測できるようになり、従来よりも効率的に統計精度の良いデータが得られるようになる。

超重元素領域の調査は実験的裏付けに乏しく、結果の正確さについての判断が困難な状況にある。超重元素の中でも比較的生成率が高いRfでさえ、気相化学研究では前述したように結果が定まっておらず、理論との比較も進んでいない。本研究では、実験条件を適切にコントロールすることにより、 ZrCl_4 および HfCl_4 について既存の報告にあった曖昧さを解決し、信頼性の高い吸着エンタルピーがオフライン実験で求められることを明らかにした。本知見をRfに適用することができれば、これまでに行われてきた多くの超重元素の気相化学実験と一線を画す結果につながると期待している。

謝辞

はじめに、新型コロナウイルスによる影響で研究活動に厳しい制限がある中、本研究にご尽力してくださった皆様に心から感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり終始熱心なご指導、ご鞭撻を頂きました指導教官である後藤真一准教授に心から感謝の意を表します。この4年間の研究生活全般にわたって、図の作り方や文章の書き方の基本に至るすべてをご指導いただきました。

新潟大学理学部工藤久昭教授には研究を通してご指導いただきました。また、放射化学の深い知識と経験から多くの有益な助言を賜りました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

日本原子力研究開発機構の佐藤哲也研究副主幹、永目諭一郎先生には研究に関する困難克服のための具体的な方策や国際会議での発表等のサポート、研究における多大なご協力を頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

日本原子力研究開発機構 核化学グループの塚田和明氏研究主席、浅井雅人研究主幹、伊藤由太研究員には研究に向かう姿勢を厳しくご指導くださるとともに、多くの有益な情報の提供や、研究における多大なご協力を頂きました。心より感謝申し上げます。

本研究は、日本原子力機構の研究炉加速器技術部が管理するタンデム加速器でおこなわれました。加速器管理課のオペレータの皆様には多大なご協力とともに実験環境を提供していただきました。心より感謝申し上げます。

大阪大学の大江一弘助教には実験のご助言や、多くの有益な情報を提供していただきました。心より感謝申し上げます。

日本原子力研究開発機構 核物理グループの皆様には研究における多大なご協力を頂きました。深く感謝いたします。

新潟大学大学院の高橋佳暉氏、角田弘貴氏、樋口正弘氏、茨城大学大学院の鈴木颯人氏、茨城大学の青木涼太氏、徳島大学大学院の大谷怜氏、大阪大学大学院の床井健重、筑波大学大学院の安達サディア氏には研究における多くのご協力を頂きました。深く感謝いたします。

新潟大学 梅林研究室の梅林泰宏教授、東京理科大学の渡部日香里助教には表面分析機器の提供と実施及び分析にあたりご指導頂きました。心より感謝申し上げます。

新潟大学 歯学部の大川成剛准教授には表面分析機器の提供と分析等のサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

新潟大学の生駒忠昭教授、丸山健二教授には本論文についてご提案とご意見を頂きました。心より感謝いたします。

最後になりましたが、これまで支えてくれた家族の皆様に感謝の意を表したいと思えます。いつも応援していただきありがとうございます。