研究論文

室温における各種水溶液中からのルテニウムの揮発

竹下 洋*¹, 今井靖子*¹, 渡利一夫*¹

(1993 年 8 月 20 日受理)
(1994 年 2 月 23 日再受理)

Volatilization of Ruthenium from Various Aqueous Solutions at Room Temperature

Hiroshi TAKESHITA,*¹ Kiyoko IMAI*¹ and Kazuo WATARI*¹

Volatilization of rutherenium from acidic or alkaline sample solutions at room temperature was studied. A sample solution containing rutherenium is placed in a glass tube with ruthenium carrier and oxidizing agent. The mouth of the tube is covered with parafilm and the tube contents are stirred slowly, while the ruthenium is gradually oxidized to gaseous tetroxide. When contact with the tetroxide, parafilm surface was covered with insoluble black deposit of ruthenium.

The effects of elapsed time, concentration of ruthenium carrier, kinds of sample solutions and oxidizing agents on volatilization were studied.

KEY WORDS : ruthenium, volatilization, room temperature, sulfuric acid solution, sodium hydroxide solution, oxidizing agent

I 緒 言

ルテニウムは多くの酸化系を示すことから、複雑な化学的挙動をとることが知られている。なかでも揮発性のルテニウム化合物は核燃料再処理において使用済み燃料の溶解や放射性廃棄物のガラス固化時等で問題とされている。揮発性ルテニウムとは一般に四酸化物 (RuO_4) のことであり、近年、分析化学あるいは保健物理の方面でも注目されるようになってきている¹⁻³⁾。これまでしばしば指摘されていた環境試料中の放射性ルテニウムの分析データの再現性の低さは、試料灰化や保存時あるいは分析操作中における揮発が原因とも考えられる。また、気体状ルテニウムの人身事故例は、鼻咽喉や皮膚が主たる被曝部位であることを示し、これまで肺や消化器を放射性ルテニウムの決定器官としてきた ICRP の線量評価に関しても、揮発性化合物の場合には見直しが必要なが

示唆されている⁴⁾。

ルテニウムの揮発性についてはいくつかのレビュー^{1,5)}にも述べられているが、多くは高温におけるものであり、室温における挙動の詳細についてはほとんど知られていない。

著者らは、さきに室温における硫酸溶液中からのルテニウムの揮発について予備的な検討を行い、条件によっては無視できないことを指摘した⁶⁾。

本実験は硫酸溶液に加えてさらに、硝酸、塩酸および水酸化ナトリウム溶液等からの常温における揮発性の基礎データを集め、放射化学分析における問題点あるいは本実験結果の利用の可能性について検討を行った。

II 実 験

1. 試薬および装置

放射性ルテニウム：Amersham 製 ^{106}Ru (塩化物, 0.1 M 塩酸溶液) を必要に応じ、四酸化物として蒸留、精製した後、化学形を塩化物にして用いた。

ルテニウム：小宗化学薬品製 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用い

*¹ 放射線医学総合研究所；千葉市稲毛区穴川 4-9-1 (〒263)
National Institute of Radiological Sciences; 9-1,
Anagawa 4-chome, Inage-ku, Chiba 263, Japan.

た。

次亜塩素酸ナトリウム：和光純薬工業㈱製 有効塩素 5% のものを用いた。

その他の試薬は、市販の試薬特級をそのまま使用した。

気体状ルテニウムの吸着体：American Can Co. 製 パラフィルムを用いた。

振とう器：池田理化㈱製 INCUBATOR IB-100 を用いた。

放射能測定器：富士電機㈱製 ウェル型 NaI(Tl) シンチレーションカウンターおよび Canberra 製 4096 チャネル波高分析器 (Ge(Li)) を用いた。

分光光度計：日立㈱製 ダブルビーム分光光度計 U-2000 形を用いた。

2. 放射性ルテニウム原液の調整

一定量のルテニウム担体を含む 0.1M 塩酸溶液 1ml に ^{106}Ru の 0.1M 塩酸溶液 1ml を加える。これに 30% 過酸化水素水を 1ml 加えて湯浴上で加温し、この操作を数回繰り返す。さらに、濃塩酸を加えて蒸発乾固を数回繰り返す。これを 0.1M 塩酸に溶解した後、ミリポアフィルターでろ過して放射性ルテニウム原液とした。

3. 揮発性の検討

ルテニウムの揮発性を調べる実験は甲田の方法^{7,8)}を参考にして行った。すなわち、円筒状のガラス製サンプル管 (内径 2.0 cm, 深さ 4.8 cm) に放射性ルテニウム原液を含む硫酸または水酸化ナトリウム溶液等を入れ、これに酸化剤を加え上部をパラフィルムで密閉する。サンプル管は発泡スチロール製のサンプル管ホルダーに入れて静かに振とうする。一定時間経過後、パラフィルムを取り換え、サンプル管のままウェル型シンチレーションカウンターで放射能を測定する。取り替えたパラフィルムの放射能も必要に応じて測定した。

甲田は揮発性ルテニウムがポリエチレンフィルムに強く吸着する現象を見出し、ルテニウムの分離定量法を開発したが^{7,8)}、本実験では、室温であること、使い易いこと、そして揮発性ルテニウムに対し、後で述べるようにポリエチレンフィルムと同程度の吸着性を示すことから、揮散するルテニウムの捕集にはパラフィルムを使用した。酸化剤には、試料溶液が酸性溶液の場合には過ヨウ素酸カリウム (KIO_4)、水酸化ナトリウム溶液の場合には次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 溶液を用いた。

ルテニウムの揮発率は酸化剤を添加前後の溶液の放射能強度を比較して求めた。

なお、本実験は、各条件ごとに 3~5 個の試料を用いて行った。データのバラツキの大きい場合には必要に応じて繰り返し実験を行った。なお、室内温度は 5°C か

Table 1 Adsorption of ^{106}Ru on various materials.

Material	Adsorption (%)
Parafilm	95
Polyethylene film	92
Polyvinylidene chloride film	40
Polyvinyl chloride film	30

Fig. 1 Effect of agitation time on volatilization of ^{106}Ru . Ru, 20 μg . ○ 0.5M H_2SO_4 3.0 ml, KIO_4 50 mg, ● 0.5M NaOH 1.5 ml-5% NaClO solution 1.5 ml.

ら 30°C の範囲内であった。

III 結果および考察

はじめに、 ^{106}Ru でラベルした安定ルテニウム 20 μg を含む 0.5M 硫酸溶液を用いて、揮発性ルテニウムの捕集に用いる各種吸着体への吸着性を調べた。1週間振とうした結果を **Table 1** に示す。パラフィルムでもポリエチレンフィルムと同程度の高い吸着率が得られた。

次に、ルテニウムの揮発におよぼす経過時間の影響を調べた。**Fig. 1** は安定ルテニウム 20 μg を含む 0.5M 硫酸溶液 3.0 ml に過ヨウ素酸カリウム 50 mg,あるいは 0.5M 水酸化ナトリウム溶液 1.5 ml に 5% 次亜塩素酸ナトリウム溶液 1.5 ml を加えて振とうした場合の結果である。硫酸溶液の場合、無担体の条件での揮発率は小さいと報告したが⁸⁾、図に示すように、担体存在下では、得られたデータのバラツキは大きい、比較的短時間で相当量が揮発する。一方、水酸化ナトリウム溶液を用いた場合も同様の傾向が得られたが、硫酸溶液の場合に比べると揮発率は低い。また、硫酸および水酸化ナトリウム溶液いずれの場合も、1週間後には、揮発率はほぼ一定の値となる。

以上の結果から、以後の実験データは、1週間後における揮発率で整理した。

硫酸および水酸化ナトリウム溶液のそれぞれについ

て、揮発率とルテニウム担体量との関係を Fig. 2 に示す。硫酸溶液に比べると水酸化ナトリウム溶液の場合、データのバラツキはより大きい。しかし、いずれの溶液でも担体量の増加と共に揮発率は増大し、20 μg 以上の添加条件で、ほぼ一定の値が得られた。

揮発したルテニウムはパラフィルムに吸着し、黒色を呈する。これは高い酸化状態の揮発性化合物 (RuO_4) が有機物と接触して還元され、二酸化ルテニウム (RuO_2) を生成したものと考えられる。

1 日および 1 週間経過後の揮発率と硫酸および水酸化ナトリウム溶液濃度との関係を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。水酸化ナトリウム溶液については、横軸を加えた溶液濃度で表した。硫酸溶液の場合、全体的に揮発率は濃度に依存しないのに対し、水酸化ナトリウム溶液の場合、濃度の増加とともに揮発率の値は減少し、2 M 以上の条件ではほとんど揮発しないことが示された。1 日経過後の揮発率は、硫酸溶液の場合、濃度に関係なく 30~40% の揮発であるのに対し、水酸化ナトリウム溶液の場合には、0.5 M の濃度で 10% 以下、1 M で 5%、さらに 2 M 以上の濃度では全く揮発しなかった。なお、いずれの溶液においても低濃度領域でのデータのバラツキが大きい。

また、酸化剤の添加量について、0.5 M 硫酸溶液の場合、過ヨウ素酸カリウムが 10 mg 以上ではほぼ一定の値が得られた⁹⁾。一方、0.5 M 水酸化ナトリウム溶液と 5% 次亜塩素酸ナトリウム溶液との混合比を変えた場合の結果を Fig. 5 に示すが、次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加割合が増すとともに、ルテニウムの揮発率は増大し、5% 次亜塩素酸ナトリウム溶液中からの揮発率は 70% 以上の値となった。

以上の条件下でのルテニウムの溶存状態を 500 μg の担体を用いて分光化学的に調べた結果、硫酸溶液の場合

Fig. 2 Effect of Ru carrier on volatilization of ^{106}Ru . ○ 0.5 M H_2SO_4 3.0 ml, KIO_4 50 mg, ● 0.5 M NaOH 1.5 ml-5% NaClO solution 1.5 ml.

Fig. 3 Effect of sulphuric acid on volatilization of ^{106}Ru . H_2SO_4 3.0 ml, KIO_4 50 mg. Ru 20 μg . ○ 1 week, ● 1 day.

Fig. 4 Effect of sodium hydroxide on volatilization of ^{106}Ru . NaOH 1.5 ml-5% NaClO solution 1.5 ml, Ru 20 μg . ○ 1 week, ● 1 day.

Fig. 5 Effect of sodium hypochlorite solution on volatilization of ^{106}Ru . ○ Ru 20 μg , ● carrier free.

には 385 nm, また、水酸化ナトリウム溶液では 385 nm および 465 nm 付近にピークを有するスペクトルが得られた。前者は 7 価の過ルテニウム酸イオン (RuO_4^-), 後者は 6 価のルテニウム酸イオン (RuO_4^{2-}) に特異的な吸収スペクトルである。特に、水酸化ナトリウム溶液の場合、時間の経過と共に、6 価のルテニウム酸イオンが増大することが明らかにされているが⁹⁾、本実験でも同様

Table 2 Volatilization of ^{108}Ru from various solutions.

Sample solution				Volatilized (%)			
Sea water	1.5 ml,	NaClO	1.5 ml	95	95	100	
Sea water	3.0 ml,	KIO ₄	50 mg	50	62	65	
0.5 M HCl	3.0 ml,	KIO ₄	50 mg	90	93	95	
4 M HCl	3.0 ml,	KIO ₄	50 mg	3	5	7	
0.5 M HNO ₃	3.0 ml,	KIO ₄	50 mg	65	74	76	83
4 M HNO ₃	3.0 ml,	KIO ₄	50 mg	72	74	83	86

Ru carrier : 20 μg

の結果が得られた。

このほか、0.5 M と 4 M 塩酸溶液、0.5 M と 4 M 硫酸溶液および海水を用いて ^{108}Ru の揮発率を調べた。結果は Table 2 に示すとおりである。4 M 塩酸溶液を除いていずれの場合もかなりの揮発が認められた。なお、塩酸溶液の場合、濃度が大きくなるとともに、揮発率が減少し、6 M 以上の濃度ではほとんど揮発がみられなかった。

次に、環境汚染を考える上で重要な放射性核種、たとえば ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{59}Fe , ^{60}Co の揮発性を塩化物試料溶液について同様に検討した結果、本実験の条件下ではいずれの核種も揮発しないことが明らかにされた。なお、同じ条件下で湯浴を用いて約 90°C 、1 時間の加温を行い、加温の効果について検討したところ、 ^{108}Ru は加温することにより、ルテニウム担体を加えない場合でも速やかに揮発し、ほぼ定量的にパラフィルムに吸着したが、上記の ^{108}Ru 以外の核種の揮発は認められなかった。

また、チェルノブイリ原発事故由来のダストを試料として同様の検討を行った。この試料は事故当時、旧ソ連キエフ地方を旅行していた日本人観光客の衣服に付着していたものをろ紙上に吸引捕集したもので、 ^{108}Ru のほか、多数の核分裂生成物を含んでいた¹⁰⁾。このろ紙の小片を 0.5 M および 3 M 硫酸溶液 3~5 ml に浸漬した後、ルテニウム 20 μg と過ヨウ素酸カリウム 50 mg を加え、容器上部をパラフィルムで密閉して加温し、パラフィルムに付着した放射性核種を γ 線スペクトロメトリにより確認した。ダスト試料においても加温することにより、 ^{108}Ru , ^{106}Ru のみの揮発が認められたが、揮発率は塩化物試料の場合に比べて低く、60% 以下であった⁶⁾。その一つの理由として、ダスト中の放射性ルテニウムの化学形は酸化物あるいは金属状のものが主であり^{2,11)}、これらは塩化物に比べると揮発し難いためと考えられる。したがって、環境試料分析において、放射性ルテニウムを揮発法によって直接捕集あるいは除去する

場合、塩化物で得られたルテニウムの揮発のデータをそのまま適用することには問題がある。

次に、ルテニウムと化学的性質が類似し、酸化剤存在下で加温すると揮発することが知られているテクネチウムの揮発挙動について、同じ条件下で予備的な検討を行ったが、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の硫酸および水酸化ナトリウム溶液中からの揮発は認められなかった。核医学の分野で現在最も広く利用されている $^{99\text{m}}\text{Tc}$ には ^{108}Ru が混在していることが多いと報告されており¹²⁾、本実験の結果は $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 中の ^{108}Ru の除去に利用できるものと思われる。

ルテニウムの分析データのバラツキは、この元素が水溶液中で多重酸化系を示し、化学種が変化しやすいことに主たる原因がある。したがって、酸化、還元を行って原子価状態や化学種をそろえる必要があるが、本実験で得られたように実験操作中、あるいは試料保存中に室温でもルテニウムが揮散することも考えられる。特に実験中の酸化工程が長時間にわたる場合、その間の揮発逃散に十分な配慮が必要であることを示唆している。また、本実験ではルテニウムの化学種として塩化物を用いたが、その他の化学種、特にニトロシル化合物や不溶性の酸化物等の揮発についての検討も必要である。また、今後、海水等の実際の環境試料水を対象とする場合に、液量や酸化剤の添加量、あるいは経過時間との関係についてさらに詳細な検討を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) 渡利一夫, 今井靖子, 西村義一, 甲田善生; 揮発性ルテニウム, 日本原子力学会誌, **28**, 493 (1986).
- 2) 渡利一夫, 西村義一; 放射性ルテニウムの化学形をめぐる諸問題, 放射線科学, **29**, 136 (1986).
- 3) Z. HOLGYE; Volatilization of ruthenium during dry oxidation of biological materials, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **41**, 279 (1979).
- 4) G.E. WEBBER and J.W. HARREY; Accidental

- human inhalation of ruthenium tetroxide, *Health Phys.*, **30**, 352 (1976).
- 5) G.G. EINHOLZ; Hazards and control of ruthenium in the nuclear fuel cycle, *Prog. in Nucl. Energy*, **2**, 29 (1979).
- 6) 竹下 洋, 渡利一夫, 今井靖子, 小泉勝三; 室温における硫酸溶液中からのルテニウムの揮発, 保健物理, **25**, 19 (1990).
- 7) Y. KODA; Determination of rutheruthenium using a polyethylene film, *J. Radioanal. Chem.*, **6**, 345 (1970).
- 8) 甲田善生; ポリエチレンフィルムを用いる放射性ルテニウムの定量法, 名工試報, **24**, 38 (1975).
- 9) R.P. LARSEN and L.E. ROSS; Spectrophotometric determination of ruthenium, *Anal. Chem.*, **31**, 176 (1959).
- 10) チェルノブイリ周辺旅行帰国者等保健調査報告書, 放射線医学総合研究所, NIRS-M-61 (1986).
- 11) L. DEVELL, H. TOVEDAL, U. BERGSTRÖM, A. APPELGREN, J. CHYSSLER and L. ANDERSSON; Initial observations of fallout from the reactor accident at Chernobyl, *Nature*, **321**, 192 (1986).
- 12) 武藤利男: ^{99m}Tc ジェネレータ 溶離液および ^{99m}Tc 溶液中の不純物核種の定量, *Radioisotopes*, **31**, 591 (1982).