蒸留法によるモリブデン鉱物からの微量ルテニウムの化学分離 と表面電離法によるルテニウムの同位体分析。I 予備実験

Preliminary Results on Chemical Separation of Ruthenium from Molybdenum Mineral by Distillation and Isotope Analysis of Ruthenium by Surface Ionization

高 岡 宣 雄*

NOBUO TAKAOKA

(1970年2月19日受理)

Preliminary results are reported on the separation of small amount of ruthenium from large amount of molybdenum sulfide and on the neutron-activation analysis of ruthenium in a molybdenite.

The chemical yield for ruthenium in the distillation was checked by using a radioactive tracer ^{106}Ru ($T_{1/2}=1$ yr.) and by counting 512 KeV and 622 KeV γ -rays from ^{106}Rh ($T_{1/2}=30$ sec) which is in radiation equilibrium with ^{106}Ru .

The procedures for fusion and distillation are as follows. Molybdenum sulfide of about 0.1 g was fused with sodium peroxide flux (ca. 1.5 g) in a nickel crucible, and then the black slurry extracted with 20 ml of water was dissolved by 40 ml of sulphuric acid (1:2) in a distillation flask. The known amount of tracer ^{106}Ru was added to the solution. Osmium was removed by the distillation with hydrogen peroxide (30 %). The ruthenium was distilled using 20 ml of sodium bromate (20 %) and 5 ml of concentrated sulphuric acid added in the flask and with the air current through the distillation apparatus. The distillate was absorbed in two receivers, each containing 5 ml of 9N sodium hydroxide or 10 ml of 5 % ethanol-0.2N hydrogen chloric acid mixture.

Comparing the counts of recovered ^{106}Ru with the counts of added one, the distillation yield of 96.5 % ruthenium was obtained in a single distillation, and in the doubly repeated 99.5 %.

In order to determine an amount of ruthenium in the molybdenite quantitatively, 85 mg of the molybdenite was bombarded by pile-neutrons, together with a standard sample including 7.9 μg of ruthenium.

The ruthenium was separated from each neutron-irradiated sample by the same distillation procedures as described above. As a carrier, 216 μg of ruthenium was added at the stage of fusion of the neutron-irradiated molybdenite. The distillate for the molybdenite was compared with the one for the standard sample by counting 498 KeV γ -rays from radioactive ^{103}Ru ($T_{1/2}=40$ d.) resulted from the neutroncapture on ^{102}Ru . The countings were undertaken using a NaI(Tl) scintillation counter with an anticoincidence guard, along with a 512-channel pulse-height analyser. The concentration of ruthenium in the molybdenite was estimated to be $37 \times 10^{-9}\text{g/g}$.

An isotopic abundance of reagent ruthenium was tentatively measured by a single focusing mass spectrometer with a surface ionization source of a tungsten single filament. About 5 μg of ruthenium as chloride was heated to dryness on a tungsten filament in air, and then was pre-heated to dull red in vacuum for two days. The isotopic abundance obtained is reported.

1. 緒 言

1961年以来、筆者らは高感度の極微量質量分析計を用いて、 ^{130}Te 、 ^{128}Te および ^{82}Se の二重ベータ崩壊半減期決定の実験を行ないそれについては既に報告した。^{1~5)} 二重ベータ崩壊は、質量数Aおよび原子番号Zが共に

偶数の原子核が同時に2個の電子を放出して、原子番号Z±2の同重体に崩壊する現象である。原子質量表からわかるように、二重ベータ崩壊可能な同重体の組は多数あるが、いずれの場合も予想される半減期が非常に長く、これまでに数々の半減期決定の試みが多くの人々によってなされたにもかかわらず、その半減期

* 大阪大学理学部物理学教室 (豊中市待兼山町1番1号)

Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University (Machikaneyama-cho 1-1, Toyonaka-shi, Osaka-fu, Japan.)

について ^{130}Te 以外にはほとんど知られていない。

$^{100}\text{Mo}-^{100}\text{Ru}$ 二重ベータ崩壊の半減期については Fremlin-Walters および Winters による報告があるが、いずれも測定限界に対応する半減期の下限 ($T_{1/2} > 1.5 \times 10^{16}$ 年および $T_{1/2} > 3 \times 10^{17}$ 年) を与えているにすぎない。Primakoff-Rosen によって与えられた理論式から予想される ^{100}Mo の半減期は、(i) 中性微子放射を伴わない場合には $3 \times 10^{16 \pm 2}$ 年、(ii) 2個中性微子を放射する場合には $6 \times 10^{21 \pm 2}$ 年である。

二重ベータ崩壊を2次の弱い相互作用として理論的に半減期を求めると、(i) 中性微子放射を伴わない場合には崩壊エネルギーの6乗に逆比例し、(ii) (反) 中性微子放射を伴う場合には10乗に逆比例する。半減期の計算に必要な核の行列要素を正確に知ることは不可能であるが、異なる二重ベータ崩壊の間で大きく変わらないと考えると、崩壊エネルギーの異なる過程の半減期決定は、それがエネルギーの何乗に逆比例するかを決めるのに役立ち、理論の正当性の評価に寄与する。二重ベータ崩壊半減期の研究は、又、弱い相互作用の性質、軽粒子数保存則および原子核の状態に関する情報を与える。

二重ベータ崩壊半減期決定法には、同時計数法、写真乾板、霧箱又は放電箱を用いて2個の放射電子を検出する方法、及び親核を含む古い地質年代の鉱物に蓄積された娘核を質量分析計で定量する方法（以下では質量分析計法と呼ぶ）がある。崩壊確率が小さいために、上述の方法のうち質量分析計法以外は、未だ二重ベータ崩壊を検出できる段階にたちいていない。

質量分析法により半減期を決定する場合には、使用する実験装置の感度が十分高く、測定精度が良いこと以外に、試料鉱物が検出しようとしている娘核と同じ同位体によって出来るだけ汚染されていないことが必要である。何故なら、強い汚染は微量の娘核により生ずる同位体存在比異常をかくすから。従って、モリブデン鉱物中の ^{100}Ru の同位体存在比異常を調べることによって、 $^{100}\text{Mo}-^{100}\text{Ru}$ 二重ベータ崩壊半減期を決定しようとする場合、モリブデン鉱物中のルテニウム濃度が出来るだけ低いことが望ましい。例えば、年令10億年の輝水鉛鉱(Molybdenite MoS_2) を使用する場合、 ^{100}Ru の同位体存在比異常の検出限界をそのピーク値の1%と考えると、輝水鉛鉱中のルテニウム濃度は0.5ppb以下であることが必要になる。このような極低ルテニウム濃度のモリブデン鉱物が自然に

存在するかどうかは問題であるが、質量分析法による ^{100}Mo の二重ベータ崩壊半減期決定のためには、多量のモリブデン及び他の鉱物構成元素から極微量ルテニウムを化学分離し、その質量分析が必要である。このような背景のもとで、微量ルテニウムの化学分離とその質量分析に関して行なった予備実験の結果を報告する。

2. 蒸留法による微量ルテニウムの化学分離

8価のルテニウム酸化物(融点 25°C)はオスミウム同様揮発性を有する。鉱物を溶解して強酸化剤でルテニウムを四酸化ルテニウム(RuO_4)にすることによって、ルテニウムを容易に蒸留分離できる。ここでは、Chung-Beamish⁶⁾に従って鉱物の溶融およびルテニウムの蒸留を行なった。以下にその方法を簡単に記す。

2.1 モリブデン鉱物の溶融

10-20倍(重量)の過酸化ソーダ(Na_2O_2)を試料鉱物とよく混合しニッケルをつぼに入れる。ふたをして除々に加熱して溶融し、つぼの底がうす赤くなる程度に約2分間加熱する。放冷後、約20mlの水で黒色溶融物を抽出する。水で抽出できなかった少量の不溶残渣は出来るだけ少量の硫酸にとかす。水による抽出液および硫酸溶液は蒸留フラスコに移す。

2.2 ルテニウムの蒸留

蒸留フラスコ中の黒色スラリーに12N硫酸40mlを加えてそれを溶解し、オスミウムを蒸留分離するために、30%過酸化水素水20mlを加えて、蒸留フラスコを2個のレシーバーにつなぎ、ゆっくり空気を流す。レシーバーにはそれぞれ9N過性ソーダ5mlを入れた。約 80°C まで除々に温度を上げ、約 105°C で40分間、30%過酸化水素水30mlを少量ずつ加えながら蒸留を行なう。加熱終了後も約10分間空気を流し続ける。

オスミウムおよびルテニウムの蒸留に際して、吸収液として、最初9N過性ソーダを使用した。計数に好都合な容積に濃縮するのが困難なので、5%エタノール・0.2M塩酸溶液10mlをそれぞれ2個のレシーバーに入れて、ルテニウムをトラップさせた。ルテニウムの蒸留は次のようにして行なった。オスミウム蒸留後十分冷却した蒸留フラスコ中の残液に、20%臭素酸ソーダ(Na_2BrO_3)と濃硫酸をそれぞれ5mlずつ加えて、2個のレシーバーを接続し、再び空気を流した。臭素が急激に発生しないように注意しながら、除々に温度を上げて 100°C にし、20%臭素酸ソーダ20mlを少量ずつ数回に分けて加えながら、約1時間蒸留を行

Fig. 1, Distillation apparatus

なった。実験に使用した蒸留器は第1図に示した。実験に使用した蒸留器はその都度苛性ソーダのエタノール溶液に約2時間つけて洗滌した。

2.3 ^{106}Ru ・トレーサーによる蒸留効率チェック

輝水鉛鉱(Molybdenite MoS_2)からルテニウムを蒸留分離するに先だち、 ^{106}Ru トレーサーを使用して、蒸留効率を調べた。輝水鉛鉱からのルテニウム蒸留と出来るだけ同じ条件で行なうために、試薬二硫化モリブデン約0.1gを、2.1に従い熔融溶解し、それにあらかじめ計数した ^{106}Ru を加え、2.2に従ってルテニウムを蒸留した。レシーバーにトラップされた ^{106}Ru 量を計数して、蒸留効率を求めた。 ^{106}Ru 計数は放射平衡にある ^{106}Rh の0.512 MeVおよび0.622 MeV γ 線をNaIシンチレーション・カウンターと512チャンネル波高分析器を用いて行なった。結果は第1表に示す。

Table 1. Chemical yield of ruthenium in distillation.

Series No	^{106}Ru tracer added	1 st receiver	^{106}Ru recovered in 2nd receiver	Chemical yield
#-1 a	1637 cpm*	1580 cpm*	0 cpm*	99.5%
#-1 b	—	49 cpm*	0 cpm*	
#-2	5283 cpm*	5121 cpm*	4 cpm*	96.9 %

* Counts are sum of those for 512 KeV and 622 KeV γ -rays from ^{106}Rh which are in radiation equilibrium with ^{106}Ru .

2.4 中性子照射した輝水鉛鉱からのルテニウム蒸留とルテニウム濃度の決定

2.4.1 中性子照射

試料の中性子照射は、立教大学の原子炉で行なった。照射位置は、最外郭の燃料穴の一つで、回転試料槽のすぐ内側である。熱中性子束は約 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。照射時間は1日約8時間で5日間、合計約40時間である。輝水鉛鉱の大きな結晶をはく離して、内部のよごれていない部分を選び秤量してアルミ箔に包んで、照射試料とした。同時に、ルテニウム量を決定する際の規準試料として、 $216 \mu\text{g Ru/ml}$ の濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5\text{OH}_2$ 溶液を既知量として、アルミ箔上で蒸発乾固した。更に比較のために、アルミ箔を秤量して鉱物試料・規準試料と共にアルミ箔に包んで照射した。

2.4.2 輝水鉛鉱中のルテニウム蒸留と濃度決定

中性子照射した鉱物試料に $216 \mu\text{g}$ の試薬ルテニウムをキャリアーとして加え、2.1および2.2に従って溶融後、ルテニウムの蒸留を行なった。又同時に照射した規準試料も同じ方法に従って溶融し、ルテニウムを蒸留した。これらのルテニウムを吸収したレシーバー溶液を濃縮し、 ^{103}Ru (40日)の0.498 KeV γ -線をNaIシンチレーションカウンターで計数した。輝水鉛鉱中のルテニウム濃度は低かったので、 γ -線計数はanticoincidence guardを使用した。第2図は試料鉱物および規準試料からのルテニウムの γ スペクトルである。得られた結果は第2表に示した。平瀬鉱山輝水鉛鉱中のルテニウム濃度として、36 ppbが得られた。

2.5 ルテニウム(試薬)の表面電離

約 $5 \mu\text{g}$ のルテニウムを上記モリブデン鉱物からのルテニウム蒸留液($216 \mu\text{g Ru}$ キャリアーを含む)よりとり、タングステンフィラメント上で乾燥後、真空

蒸留法によるモリブデン鉱物からの微量ルテニウムの化学分離
と表面電離法によるルテニウムの同位体分析。I 予備実験

Fig. 2. γ -ray spectra for Ru distilled from neutron bombarded standard sample (open circle) and from neutron bombarded molybdenite (closed circle), respectively. The standard sample included $7.9\mu\text{g}$ Ru. A NaI scintillation counter ($1\frac{3}{4}$ ") was used with anticoincidence guard. Data accumulation period was 10 minutes and 800 minutes for standard sample and molybdenite, respectively. Measurement was started at 12:19 on Dec. 20 for standard sample and at 12:39 on Dec. 20 for molybdenite. For molybdenite, backgrounds were subtracted.

Table 2. Results of neutron activation analysis of ruthenium in molybdenite from Hirase mine, Japan.

Molybdenite		Standard sample	
Sample size	85. mg	Ru used	$7.9\mu\text{g}$
Radioactivity counted*	1110. cs/800 min.	Radioactivity counted *	3631. cpm
$(^{103}\text{Ru } 498 \text{ KeV } \gamma\text{-ray}) = 1.4\text{cpm}$		$(^{103}\text{Ru } 498 \text{ KeV } \gamma\text{-ray})$	
Ru found	30.4 ng		
Ru concentration	36. ng/g		

* A NaI scintillation counter ($1\frac{3}{4}$ " dia.) was used with anticoincidence guard.

中でフィラメントに 2.5 A (最高) 電流を流して、約2昼夜前加熱を行なった。これを質量分析計*のイオン源に取付け、除々にフィラメント電流を増した。1 価のルテニウムイオンは約 3.6 A 附近から出はじめ、4.3 A でイオン電流は約 10^{-14} A に達した。更にフィラメント電流を上げるとイオン電流は増すが、その強度は早く減少する。6 回のスキャンで試験的に求めたルテニウムの同位体存在比とその時のスペクトルをそれぞれ第3図および第3表に示す。

2.6 考 察

二硫化モリブデンから蒸留法によるルテニウム分離の予備実験の結果を簡単に記したが、以下それについて考察を加える。蒸留によるルテニウム分離は第1表からもわかる如く、最初の1回の蒸留で約97%の回収がなされたが、我々の入手した ^{106}Ru トレーサは完全にキャリアフリーではなかったため、第1表に示したカウント数に相当する量のルテニウムを蒸留分離したのではなく、それより多量のルテニウムを取扱ったことになる。 $^{100}\text{Mo} \rightarrow ^{100}\text{Ru}$ 二重ベータ崩壊により生成される ^{100}Ru 量としては約 10^{-14} g/g MoS_2 が期待できる。この程度の微量のルテニウムを効率よく蒸留分離できるかどうかを調べるためには、 10^{-14} g 相当量のキャリアフリー ^{106}Ru トレーサ (約 150 cpm) で実験を行なう必要がある。

輝水鉛鉱中のルテニウムの放射化分析の結果、第3表に示されたように、平瀬鉱山輝水鉛鉱について 36 ng/g のルテニウム濃度を得た。しかしこの結果はただ1回の実験結果であり、これを平瀬鉱山輝水鉛鉱中のルテニウム濃度とすることは危険であろう。我々は照射用試料として鉱物結晶内部の出来るだけ新鮮な場所から薄片を注意深くとった。しかし、マグマから輝水鉛鉱が晶出する際に、不純物としてのルテニウムが結晶中に一様に分布したかどうかは調べてみる必要が

あろう。更に実験器具等からの汚染の問題も実験を重ねることにより、注意深く検討する必要がある。特に今度の場合、1つの蒸留器で蒸留を行なったので、蒸留器の洗滌は Chung-Beamish に従って、苛性ソーダのエタノール溶液で充分に行なったが、輝水鉛鉱からのルテニウム蒸留の前に行なった基準試料からのルテニウム蒸留の影響について十分に調べることができなかった。これらの点についてはさらに実験を重ね

Fig. 3. Mass spectrum of ruthenium reagent. 5 μg Ru was put on tungsten ionization filament as chloride and dried in air. Mass spectrum was taken with 4.3 A filament current after preheating with 2.5 A filament current for two days.

Table 3. Tentative result on isotopic abundance of ruthenium (about 5 μg Ru reagent) obtained using surface ionization method with tungsten single filament.

Isotopes	^{96}Ru	^{98}Ru	^{99}Ru	^{100}Ru	^{101}Ru	^{102}Ru	^{104}Ru
Measured	5.66	1.90	12.80	12.67	17.10	31.42	18.46
Corrected with $\sqrt{M}$	5.52	1.87	12.67	12.60	17.09	31.55	18.71
Reference*	5.51	1.87	12.72	12.62	17.07	31.61	18.58

* C. Brunnée and H. Voshage, "Massen Spektrometrie", Verlag Karl Thieme KG München, pp.303: They quoted these values from K. Way, "1959 Nuclear Data Tables", U. S. Government Printing Office, Washington 25, DC.

る必要がある。

ルテニウムの同位体存在比測定に関しては、ルテニウム蒸留液（塩酸エタノール溶液）を蒸発濃縮したものから、約5 μ gの試薬ルテニウムをペビットでとり使用したが、試験的に求めたその同位体存在比（第3表）は大体において文献値に一致した。この結果から、約1 μ g程度のルテニウムの質量分析はそれ程困難なく行なえることがわかる。金属ルテニウムは融点が高いため、フィラメントにのせたルテニウム化合物をうまく金属ルテニウムに還元できれば、かなり微量でも安定したイオンビームを出せると考えられる。又この実験では、タングステンのシングルフィラメントを用いたが、サンプルフィラメントとイオン化フィラメントを別にして比較実験を行なうことも必要である。

この実験は東京大学物性研究所で行なったものであるが、種々の御指導助言をいただいた本田雅健教授、

島正子博士及び御協力下さった本田研究室の方に深く感謝致します。又著者の物性研究所での滞在研究遂行に種々便宜を与えて下さった東京大学物性研究所に感謝致します。

文 献

- 1) K. Ogata, J. Okano and N. Takaoka, *Advances Mass Spect.* **3**, 603 (1966)
- 2) N. Takaoka, J. Okano and K. Ogata, *Shitsuryo Bunseki* **12**, 195 (1965)
- 3) N. Takaoka and K. Ogata, *Z. Naturforschg.* **21a**, 84 (1966)
- 4) N. Takaoka, J. Okano and K. Ogata, *Advances Mass Spect.* **4**, 943 (1968)
- 5) N. Takaoka and K. Ogata, *Shitsuryo Bunseki* **16**, 113 (1968)
- 6) K. S. Chung and F. E. Beamish, *Analytica Chimica Acta* **43**, 357 (1968)