

5.4 環境試料中ルテニウム分析技術の開発

Development of Measurement Method for Hydrogen Oxidation in Andosol

武田 晃, 高久 雄一, 海野 佑介
環境影響研究部

Akira TAKEDA, Yuichi TAKAKU, Yusuke UNNO
Department of Radioecology

Abstract

Radioactive ruthenium can be accidentally released during operation from spent nuclear fuel reprocessing plants to the surrounding environment. Analyses of stable ruthenium in environmental samples and in experiments using stable ruthenium can provide useful knowledge related to investigating the fate of radioactive ruthenium in the environment. We tried to develop quantitative and qualitative analyses for ruthenium in environmental samples as a feasibility study. Concentration of ruthenium in a reference rock material containing a high ruthenium content was successfully determined by ICP mass spectrometry after decomposition by the alkali fusion technique. In addition, speciation analysis of Ru added to an environmental water sample was performed by X-ray absorption fine structure analysis. The Ru-K edge X-ray absorption near-edge structure spectra were different among the Ru compounds, including RuO₄, RuO₂, Ru(NO)(NO₃)₃ and RuCl₃. The chemical forms of RuO₂, Ru(NO)(NO₃)₃, and RuCl₃ did not change for about 1 day after addition to ultrapure water or rainwater, though further investigation of the experimental conditions for RuO₄ is necessary.

1. 目的

大型再処理施設の異常事象時に環境への放出が懸念されている放射性核種として放射性ルテニウム (Ru-106、半減期374日) がある。大型再処理施設において発生する可能性のある設計基準事故に係る事象のうち、短時間の全交流動力電源の喪失時に外部への放出される可能性がある核種はRu-106が最も多いと試算されている。万が一、環境へ放射性ルテニウムが放出され、地表に沈着する状況が生じた場合、その挙動を予測し、除染等の対策を講じることが求められる。

環境中における放射性ルテニウムの挙動については、十分に研究が行われておらず、科学的知見に乏しい。放射性ルテニウムは多様な化学形態を取りうるため、その形態によって環境中における挙動が大きく異なることが予想される。

このため、環境研では、令和3年度よりルテニウムを対象とした調査を開始する。環境中における放射

性ルテニウムの挙動を調べるために、まずは安定同位体を利用することを計画しているが、これまでに環境研において環境試料中のルテニウムを分析した実績はない。ルテニウムの安定同位体を用いた実験が可能かどうか確認するために、分析手法の基礎的な検討を行う必要がある。

本自主研究課題では、令和3年度以降の交付金調査事業のフイージビリティテストとして、環境試料中ルテニウムの定量および存在形態分析を行うための手法の基礎的な検討を行う。

2. 方法

1) 定量分析法の基礎検討

固体試料中のルテニウム濃度を定量するため、アルカリ融解法による前処理方法の検討を行った。岩石標準試料BHVO-2 (USGS Hawaiian Basalt) 及び六ヶ所村内牧草地から採取した土壌試料を検討に用い

た。後者は風乾試料を微粉碎した後、電気炉を用いて800°Cで8時間加熱した。試料0.1 gと融剤（Merck Spectromelt A12: 66% 四ホウ酸二リチウム、34% メタホウ酸リチウム）1 gを混合し、白金るつぼ内でピード&フューズサンブラ（東京科学、TK-4100型）を用いて加熱した。白金るつぼ内の融成物を3%硝酸で溶解し、ICP質量分析（Agilent 8800）によりルテニウム濃度を定量した。

2) 定量分析法の基礎検討

大型再処理施設からの万が一の放出が懸念されている四酸化ルテニウム（Ruthenium(VIII) tetroxide, RuO_4 ）に加えて、 RuO_4 が窒素酸化物などと反応して生じる二酸化ルテニウム（Ruthenium(IV) dioxide, RuO_2 ）、高レベル濃縮廃液貯槽中における主要形態として想定されているニトロシル硝酸ルテニウム（Ruthenium(III) nitrosyl nitrate, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ）、及び環境中におけるルテニウム動態調査に用いられることの多い塩化ルテニウム（Ruthenium(III) chloride, RuCl_3 ）を添加試料として用いた。超純水及び雨水に試料を1000 ppm添加し、添加直後、添加1時間後、及び添加1日後にX線吸収微細構造を解析した。X線吸収微細構造解析はポリメチルメタアクリレート製キュベットに液体試料を封入しSPring-8のBL14B2を用いて行った。

3. 成果の概要

1) 定量分析法の基礎検討

アルカリ溶解により得られた溶液試料中のルテニウムをICP質量分析により検出することが可能であった。標準岩石試料BHVO-2のルテニウム濃度の測定値は $0.12 \mu\text{g kg}^{-1}$ であり、報告されている参考値と概ね一致していた。六ヶ所村内の牧草地から採取した土壌試料中ルテニウム濃度は $0.06 \mu\text{g kg}^{-1}$ であったが、より正確な測定には更なる検討が必要である。

2) 存在形態分析法の基礎検討

超純水に添加直後のRu K端X線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルは試料間で異なった。 RuO_4 のXANESスペクトルには22110 eV付近のショルダーピークを伴った22150 eV付近のピークが現れた。 RuO_2 のXANESスペクトルには22130 eV付近と22137 eV付近に同じ程度のピークを持つこぶ状のピークが現れた。 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ のXANESスペクトルには

22135 eV付近にピークが現れた。 RuCl_3 のXANESスペクトルには22130 eV付近と22139 eV付近にピークが現れた。これらのことからRu K端XANESスペクトルを測定することで添加試料を区別可能であることが示された。超純水または雨水に添加直後及び添加1時間後の試料のXANESスペクトルには差異が見られなかった。これらのことから本試験において用いた濃度及び試料形態においては、雨水中において1時間程度はいずれの試料の化学形態も変化しないことが示された。また添加1日後の RuO_2 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、及び RuCl_3 試料のXANESスペクトルは添加直後のXANESスペクトルと差異が見られなかった。一方で、 RuO_4 添加試料では添加1日後の時点でキュベット壁に黒い沈着が見られた。これは RuO_4 がポリメチルメタアクリレート製キュベットと反応した結果 RuO_2 が生じたものと考えられる。これらのことから RuO_2 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、及び RuCl_3 については本試験に用いた条件では雨水中において1日程度は化学形態の変化が生じないことが示されたが、 RuO_4 についてはさらなる実験条件の検討が必要であることが示された。

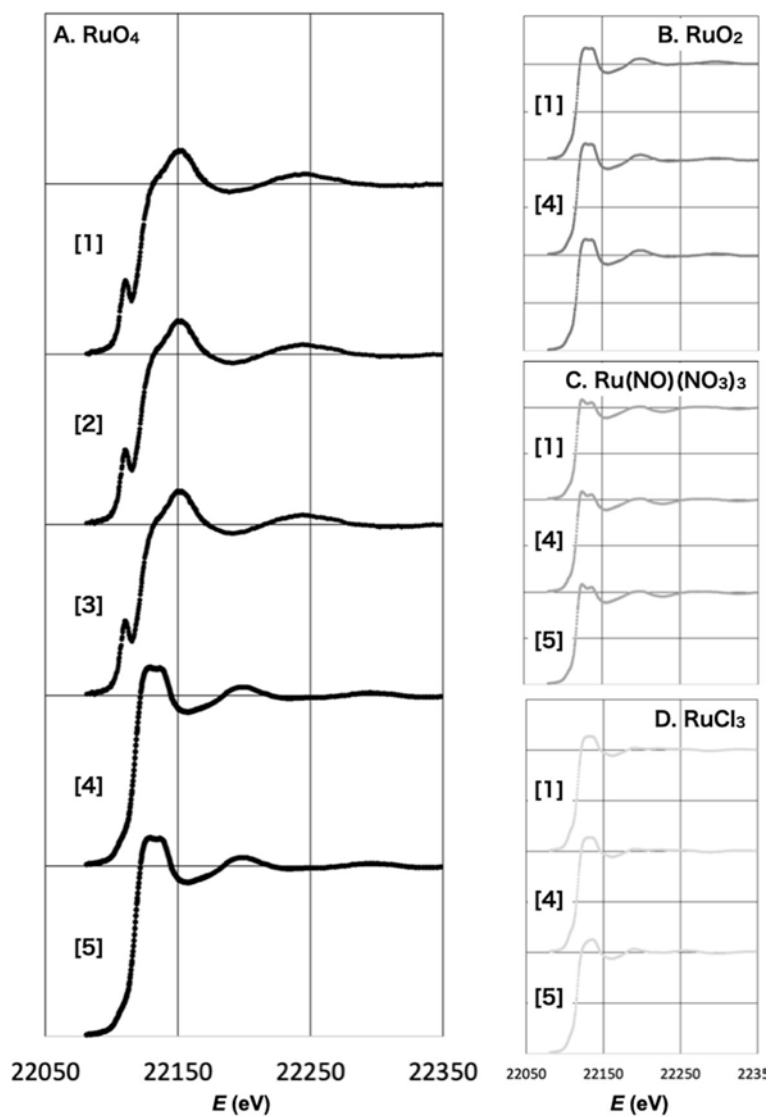


図1 ルテニウムを添加した超純水及び雨水試料のRu-K端XANESスペクトル

A. RuO_4 , B. RuO_2 , C. $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, D. RuCl_3 .

[1] 超純水に添加直後 [2] 超純水に添加1時間後 [3] 雨水に添加1時間後 [4] 超純水に添加1日後 [5] 雨水に添加1日後