

JAERI-Tech

98-012



低レベル廃液の処理実験のための  
 $^{103}\text{Ru}$ トレーサの調製

1998年3月

本木良藏

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 (株)高野高速印刷

低レベル廃液の処理実験のための<sup>103</sup>Ruトレーサの調製

日本原子力研究所東海研究所アイソトープ部

本木 良藏

(1998年2月6日受理)

動力炉核燃料開発事業団(動燃)では、火災、爆発事故を引き起こした低レベル廃液のアスファルト固化に代わる施設として、低放射性廃棄物処理技術開発施設(LWTF)において、新しい方式による処理を計画している。この方式では、多種多様な化学形で溶存する放射性ルテニウム(<sup>106</sup>Ru)の除去が問題となる。一方、日本原子力研究所アイソトープ部では、核分裂法による<sup>99</sup>Moの製造廃液の処理で、電池材料の粉末を混合充填したカラムにより、再処理廃液と同種の<sup>106</sup>Ru化学種を除去する方法を開発した。現在動燃では、LWTFにこの方法の採用を検討している。しかしその実用化には、基礎実験や工学的な実験を行い、除去性能を十分に確認する必要がある。

本研究では、<sup>106</sup>Ruのトレーサとして<sup>103</sup>Ru(半減期：39.3日)の調製法を開発した。また<sup>32</sup>Pが放出するβ線により実際の廃液と同様な除去困難な<sup>103</sup>Ru化学種の調製法を開発した。

今回、調製したルテニウムターゲットは、原子炉内で安定した照射ができるとともに、市販の三塩化ルテニウムと異なり硝酸による溶解が可能であって、揮発性の四酸化ルテニウムの発生が少ないという特長がある。また、調製した<sup>103</sup>Ruトレーサを用いた除去実験では、電池材料を充填したカラムの<sup>103</sup>Ruの除染係数が10<sup>3</sup>以上であることを確認した。更にタンニックスカラムの除去性能についても検討した。

Preparation of  $^{103}\text{Ru}$  Tracer Used for Low Level Liquid Waste Treatment Experiments

Ryouzou MOTOKI

Department of Radioisotopes  
(Oarai Site)  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received February 6, 1998)

A new method is planned to adopt by Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC) to treat low level liquid waste at a new Lowlevel Waste Treatment Facility (LWTF), instead of reprocessing by bituminization at an old facility which caused a fire and an explosive accident in 1997. In this new method, removal of radioactive ruthenium ( $^{106}\text{Ru}$ ) becomes a key factor in the treatment process.

On the other hand, an effective method for the removal of  $^{106}\text{Ru}$  by an electric cell material column has been developed at the Department of Radioisotopes, JAERI, in the course of a study of (n, f)  $^{99}\text{Mo}$  production and its waste liquid treatment technique. PNC is scheduled to apply this method for the removal of  $^{106}\text{Ru}$  in the liquid waste at the new LWTF. It is necessary, however, to carry out basic and technological experiments to confirm the performance of this column for the application in the liquid waste reprocessing.

In this study,  $^{103}\text{Ru}$  which has a handy half life (39.3 d) was prepared as a tracer for  $^{106}\text{Ru}$ . Moreover, some inidentified chemical species of  $^{103}\text{Ru}$ , which are known as the species difficult to remove from a liquid waste, were produced by the radiolysis of original  $^{103}\text{Ru}$  species by the addition of  $^{32}\text{P}$  to simulate a practical condition of  $^{106}\text{Ru}$  in the liquid waste.

The Ru targets prepared in this study can be irradiated safely in a nuclear reactor, and can be dissolved with little occurrence of volatile  $\text{RuO}_4$  on nitric acid unlike commercially available ruthenium tri-chloride.

Finally, the  $^{103}\text{Ru}$  tracer was used in the removal experiments with an electric cell material column and a decontamination factor of more than  $1 \times 10^3$  was achieved. Performance of a tannix column was also examined.

Keywords :  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{32}\text{P}$ , Tracer, Reprocessing, Liquid Waste.

## 目 次

1.はじめに .....	1
2.ターゲットの開発 .....	2
2.1 ターゲットの脱水 .....	2
2.2 脱水済ターゲットの溶解試験 .....	3
2.3 脱水済ターゲットの加熱後の溶解試験 .....	3
3.原子炉照射と分析試料の調製 .....	4
3.1 原子炉照射 .....	4
3.2 $^{32}\text{P}$ 混合溶液の調製 .....	5
4.高速液体クロマトグラフによる分析 .....	6
4.1 分析装置 .....	6
4.2 分析実験 .....	7
4.3 分析結果の考察 .....	8
5.共沈実験 .....	9
6. $^{103}\text{Ru}$ と $^{32}\text{P}$ の除去実験 .....	9
6.1 電池材料カラム .....	9
6.2 タンニックスカラム .....	9
6.3 $^{32}\text{P}$ の除去 .....	10
7.まとめ .....	10
謝 辞 .....	11
参考文献 .....	11

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Development of the Target .....	2
2.1 Dehydration of the Target .....	2
2.2 Dissolution Experiment of the Dehydrated Target .....	3
2.3 Heating of the Dehydrated Target and Dissolution Experiment.....	3
3. Reactor Irradiation and Sample Preparation.....	4
3.1 Reactor Irradiation .....	4
3.2 Preparation of the $^{32}\text{P}$ Mixed Solution.....	5
4. Analysis by High Performance Liquid Chromatography .....	6
4.1 Apparatus .....	6
4.2 Analytical Experiments .....	7
4.3 Results and Discussion .....	8
5. Coprecipitation Experiment .....	9
6. Removal Experiment of $^{103}\text{Ru}$ and $^{32}\text{P}$ .....	9
6.1 Electric Cell Material Column .....	9
6.2 Tannix Column .....	9
6.3 Removal of $^{32}\text{P}$ .....	10
7. Summary .....	10
Acknowledgement .....	11
References .....	11

## 1. はじめに

動力炉核燃料開発事業団(以下、動燃)の低レベル再処理廃液アスファルト固化処理施設では1997年に火災、爆発事故を引き起し、大きな社会問題となった。この低レベル再処理廃液は発生量が多く、長期間の貯蔵保管は困難であり、上流施設の稼働に応じて処理する必要がある。そこで動燃では、低放射性廃棄物処理技術開発施設(以下、LWTF)を建設し、低レベル廃液の処理を計画している。この施設の廃液処理工程は含まれている核分裂生成物等に対応したフローテーション法や限外ろ過法等、種々の湿式処理方法<sup>1)</sup>からなる。

低レベル再処理廃液には、多種多様な化学形を持つ放射性ルテニウム-106(以下、 $^{106}\text{Ru}$ )<sup>2)</sup>が含まれている。この $^{106}\text{Ru}$ は半減期が368日であり、再処理工程でニトロニトシル錯体等として陰イオン種や陽イオン種、電荷の無い化学種等、多種多様な化学形で存在する。これらは化学的に不安定で多様な挙動<sup>3)</sup>をとり、かつては海洋に放流される廃液に含まれる放射性物質の大半を占め、除去の困難な核種として知られていた。LWTFでは、この $^{106}\text{Ru}$ を処理工程の後段で除去する計画である。この場合、各種の前段の処理工程で除去されやすい陽イオン種や、蒸発する化学種等は分離されるので、陰イオンの化学種や電荷を持たない化学種が主たる除去の対象となる。

日本原子力研究所アイソトープ部では、核分裂法による $^{99}\text{Mo}$ の製造で生じた廃液処理の際に、電池の材料を粉末としてカラムに充填した装置(以下、電池材料カラム)により、再処理廃液と同様な化学種の $^{106}\text{Ru}$ を除去<sup>4)</sup><sup>5)</sup><sup>6)</sup>する方法を開発した。この廃液処理では、陽イオン種の $^{106}\text{Ru}$ を共沈ろ過工程で除去し、陰イオン種や電荷の無い化学種は電池材料カラムで除去した。 $^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の共沈処理の工程における $^{106}\text{Ru}$ の除染係数は、貯蔵期間が長い廃液の方が低く、化学処理工程のみならず、貯蔵期間の影響も受けた。これは廃液を長期間貯蔵すると吸収線量が増大するので、共沈除去されない陰イオン種等が増えるものと考えられる。

電池材料カラムについては三井金属KKと共同で特許をすでに出願している。現在、三井金属中央研究所は、動燃からの委託によりLWTFへの実用化に向けて開発を行っている。ここで、低レベル再処理廃液の処理規模は $^{99}\text{Mo}$ 製造廃液と比べて量が多く、 $^{106}\text{Ru}$ の濃度も高い。このような条件下でカラムを適用するには、これまで以上に基礎実験と工学的な実験を行い、適用性を確認する必要がある。また、 $^{106}\text{Ru}$ の除去法には他の方法<sup>7)</sup><sup>8)</sup>もあり、これと電池材料カラム法との比較実験も必要である。その実用化を目指した実験には、実際の廃液を用いて行うのが理想的であるが、実廃液には超ウラン元素や核分裂生成物が含まれているので、放射性同位元素(以下、RI)使用施設による取扱いは困難である。また、核燃料の再処理廃液中では、核分裂生成物からの放射線が溶液中に吸収されるが、この状況を実験室レベルでは再現できない。そのシミュレーションには、半減期が14.26日の $^{32}\text{P}$ が放出する強いβ線を用いる方法が考えられる。したがって $^{102}\text{Ru}(n, \gamma)^{103}\text{Ru}$ 反応を用い半減期39.3日の $^{103}\text{Ru}$ を製造し、更に $^{32}\text{P}$ の溶液を混ぜることで化学形を変え、目的の化学種のトレーサーが調製できれば、廃液処理のシミュレーション実験が可能となる。また、高比放射能の $^{103}\text{Ru}$ を用いるなら、微量存在する $^{103}\text{Ru}$ 化学種の分析もでき

る。

以上の理由から、 $^{103}\text{Ru}$  を再処理廃液の処理法開発実験のトレーサとして利用するため、同時に $^{32}\text{P}$  の利用法の開発を目的として、原子炉で安全に照射できるルテニウムターゲットの開発、 $^{32}\text{P}$  の添加量と $^{103}\text{Ru}$  化学種の変化の確認、並びに電池材料カラム法等によるルテニウムおよび $^{32}\text{P}$  の除去実験を行った。

## 2. ターゲットの開発

実用化に向けた $^{106}\text{Ru}$  の除去実験では、最終的には実際の低レベル再処理廃液に相当する比放射能の $^{103}\text{Ru}$  の使用が望ましい。ここで使用済み燃料の冷却期間を3年として計算した場合の $^{106}\text{Ru}$  の放射能濃度は約0.1MBq/ml、ルテニウムの濃度は約0.05 μg/ml、したがって $^{106}\text{Ru}$  の比放射能は約10<sup>3</sup>GBq/g.Ru(27Ci/g.Ru)<sup>1)</sup>である。ここでJRR-3Mの1サイクル照射による $^{103}\text{Ru}$  の比放射能は30GBq/g.Ru(0.8Ci/g.Ru)、JMTRの1サイクル照射では、92GBq/g.Ru(2.5Ci/g.Ru)であり、JMTRでの照射では再処理廃液より一桁低い値となる。このように原子炉照射では、実廃液と同レベルの比放射能を持つ $^{103}\text{Ru}$ の製造は困難であるが、この程度の差は実用時の再現性に影響ないものと考えられる。

原子炉で $^{103}\text{Ru}$  を製造する場合、ターゲットには結晶水を持つ三塩化ルテニウム[以下、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n:1~3)]か、無水の三塩化ルテニウム(以下、 $\text{RuCl}_3$ )が使用される。この $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は塩酸(以下、HCl)や硝酸(以下、 $\text{HNO}_3$ )に可溶であるが、原子炉内でγ線による発熱によって結晶水が分離し、キャップセルの内圧を増す恐れがあり、中長期間の照射に不適である。

一方、 $\text{RuCl}_3$ は熱的に安定で、長期間の照射に適しているが、溶解は水酸化ナトリウム/過酸化ナトリウムか硝酸カリウム/水酸化カリウムを用いたアルカリ溶融によるので、融点(25.5°C)および沸点(100.8 °C)が低く有毒の四酸化ルテニウム(以下、 $\text{RuO}_4$ )を揮発させる問題がある。実際の原子炉照射では、気密耐圧型キャップセルを用いるが、この場合でも化学的かつ熱的に安定なターゲットが望ましく、500 °Cまで安定な $\text{RuCl}_3$ が使用された。しかし、溶解時の問題や装置の気密性、揮発する $^{103}\text{RuO}_4$ の捕集、換気のろ過施設等、安全に取り扱うための装置や施設が重要となる。

両ターゲットにはそれぞれ長所と問題があり、最適なターゲットとは言えない。そこで $\text{RuCl}_3$ と $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の中間体を調製すれば、安全に照射でき、溶解も容易と考えられるので、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の脱水により新たなタイプのターゲットを開発した。

### 2.1 ターゲットの脱水

#### 2.1.1 脱水装置

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を高温に加熱すると完全に結晶水が除かれ、 $\text{RuCl}_3$ となって結晶構造が酸に不溶な物に変わる。そこで結晶構造が変わる温度以下で結晶水を除くならば、熱的に安定で酸に可溶なターゲットを調製できることになり、加熱脱水装置を製作し、ターゲットの調製実験を行った。実験に用いた加熱脱水装置はFig. 1に示すように42Ωのシーズヒータと温度制御装置および真空

ポンプ、温度計等を用いた。

### 2.1.2 RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oの脱水

#### 1) 脱水実験と結果

脱水装置にRuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(n:1~3)0.4234gを入れ、初期の真空ゲージ圧を76cmHgとして加熱した。この時の温度は検出端子をRuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oに接触させ制御した。26°Cから260°Cに加熱した時と再加熱した時の真空ゲージ圧の変化をFig. 2に示す。最初に加熱した時のゲージ圧は76cmHgから71cmHg(加熱時間46分間)に低下する。この時温度が90°Cとなるとガラス製の装置上部に水滴が生成し、190°Cでは水滴に赤いRuO<sub>4</sub>の薄い着色が見られた。その後約50°Cに冷却し、水滴を除いた後、前記と同様に再加熱した。再加熱時のゲージ圧の変化は76cmHgから74cmHgであり、水滴の発生は目視されなかったので、このRuCl<sub>3</sub>は熱的に安定していると判定した。

#### 2) 結晶水の量

RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oの加熱前と再加熱後の重量比は1.24であり、RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>OとRuCl<sub>3</sub>の分子量の比1.26に近い値であった。この実験では、RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oの酸化による揮発量は微量であり、分子量の比に影響ないものとすると、使用したRuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oはn:3、すなわち3H<sub>2</sub>Oの結晶水を有していることになる。

### 2.2 脱水済ターゲットの溶解試験

RuCl<sub>3</sub>として購入した物は酸に不溶である。この事から脱水済ターゲットについても溶解できない可能性があり、6M HCl 100mlと30% HNO<sub>3</sub> 70mlによる溶解の確認と蒸発濃縮による塩素除去を目的とした実験を行った。溶解では、RuO<sub>4</sub>の揮発を防ぐため、約85°Cとした湯浴を用いた。実験の結果、脱水済ターゲットは両溶液に徐々に溶解可能であったが、少量の不溶物が確認された。またこの温度では、揮発性RuO<sub>4</sub>の生成は乾固の終了時点で減圧配管に僅かに着色する程度であった。一方、同様に空気中で直にヒータで溶解容器を加熱した実験では、乾固の終了近くに多量のRuO<sub>4</sub>ガスが発生した。したがって蒸発濃縮では、残液量を10ml程度迄とし、注意深く減圧加熱しなければならないことが分かった。

以上の結果から、脱水済ターゲットの結晶構造は完全なRuCl<sub>3</sub>の化学形の物と異なり、僅かに結晶水が残っていると考えられる。

### 2.3 脱水済ターゲットの加熱後の溶解試験

脱水済ターゲットは照射中の熱で分解物を生成させたり、結晶構造が変化し不溶性となる可能性があるので、照射時の熱的安全性を前もって確認した。

#### 1) 脱水済ターゲットの熱的安定性

脱水済ターゲットを三角フラスコに入れ、ゴム栓に温度計と減圧配管および空気流入口を取り付けて加熱した時の揮発生成物の発生と温度依存性をTable 1に示す。空気中でRuCl<sub>3</sub>は約200°Cまで安定であるが、約250°Cでは、急激に分解する。この実験で、揮発したRuO<sub>4</sub>は減圧配管に

用いたシリコンゴム管を黒紫に着色したことから、多量に発生することが分かった。次に、脱水済ターゲットを脱水装置にいれ、真空ゲージ圧約76cmHgで20°Cから400 °Cに約2 時間かけて昇温した。この時、揮発物の発生は観察できなかった。更に、400 °C～435 °Cで約1 時間加熱したが異常は観察されなかった。この結果から、ターゲットは76cmHgでキャップセルに気密封入し、約200 °C以下で照射すれば使用可能なことが分かった。

## 2) 照射後の溶解

脱水済ターゲットを石英アンプルに真空封入し、電気炉で400 °Cに2 時間加熱後、30% HNO<sub>3</sub>による溶解試験を行った。加熱後の石英アンプル中の試料は形状の変化がなく、揮発物も確認されなかった。しかし、30% HNO<sub>3</sub>に溶解することは困難で、濃HCl を追加しても不溶であった。脱水済ターゲットは400 °Cでは、完全に結晶構造が変化するので、実際の原子炉照射では、前記実験の結果から200 °C以下が条件となる。これには水冷の照射孔を選び、冷却効率の高いキャップセルを用いる必要がある。

当部では、融点112.8 °CのイオウをJRR-3MやJMTRで冷却効率の高いキャップセルにより1 サイクル照射し、<sup>32</sup>P を製造している。この実績から、各照射孔中の発熱温度はイオウの融点程度と推定され、脱水したRuCl<sub>3</sub> でも専用の照射キャップセルを開発するなら、安全性を確保できると考える。

## 3. 原子炉照射と分析試料の調製

### 3.1 原子炉照射

実験室レベルの<sup>103</sup>Ru の製造には、水冷のJRR-3M、水力照射孔( 以下、HR) が適している。ここでの熱中性子束は $5 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$  であり、照射時間を4 時間とした場合、<sup>103</sup>Ru の使用許可量66MGq(1.78mCi)に相当するターゲット量は約0.13g となる。また、同じく照射時間を24時間とした場合のターゲット量は約0.03g となる。Table 2 に脱水済ターゲットをこの照射孔で24時間照射した場合の<sup>103</sup>Ru や同時に生成する他の核種について示す。

分析試料である<sup>32</sup>P との混合液は<sup>32</sup>P を減衰させ、実験できるレベルまで5 ～6 ヶ月保管する必要がある。この場合、<sup>103</sup>Ru の放射能量は約20分の1 に低下する。そこで実際の照射は、照射時期を変えて2 回行った。

#### 3.1.1 ターゲット製作と照射

脱水済ターゲットはRuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 1.0557gを用いてFig. 3 に示す処理工程の様に調製した。次にこのターゲット0.1384g と無水のRuCl<sub>3</sub> 0.0146g を各々外径10mmの石英アンプル中に約76cmHgで溶封し、更にインナーキャップセルに減圧下で圧接封入した。ここでインナーキャップセルは下端と蓋上端を切断し、全長を10cmに加工し、水カラビットのキャップセル寸法に合わせた。次にこれをHR-2照射孔で、1997年1/21に9:20から13:20 まで4 時間照射( 以下、No. 182試料) し、2 日間放置後、<sup>38</sup>Clと<sup>105</sup>Ru をクーリングさせてから実験に用いた。

同様に作製した重量0.0300g のターゲットは、HR-2照射孔で1997年2/25の 9:20 から24時間照

射(以下、No. 212試料)した。

### 3.1.2 $^{103}\text{Ru}$ の生成量と結晶水の量

各照射試料はALOKA 製キュリーメータIGC-3 型で測定(補正係数1.0)後、時間において再測定し、同時に生成する核種の生成量分を補正した。No. 182試料の 1/27 14:35 時点の放射能値は脱水済ターゲット0.1384g が4640 kBq(125.5  $\mu\text{Ci}$ )、無水の $\text{RuCl}_3$  0.0146g が514 kBq(13.9  $\mu\text{Ci}$ )であり、両試料の放射能比は9.03である。そこで脱水済ターゲット中の $\text{RuCl}_3$  の量は $9.029 \times 0.0146 = 0.1318\text{g}$ となり、結晶水の量は0.0065g となる。したがってターゲット中の結晶水の割合は $0.0065 \text{ g} / 0.1318\text{g} \times 100 = 4.75\%$ と計算される。

$\text{RuCl}_3$  を原子炉で照射すると、 $^{103}\text{Ru}$ とともに半減期2.9 日の $^{97}\text{Ru}$ が生成する。そこで $^{103}\text{Ru}$ のみの生成量を求めるために $^{97}\text{Ru}$ が減衰した後、再測定が必要となる。これには補正係数8.3 を持つ測定器CAPINTEC製ラジオアイソトープキャリブレータ CRC(R)-10R を用い、No. 182の無水 $\text{RuCl}_3$  試料の測定値から算出した。この試料の1997年 3/7 14:45時点の値は1.764MBq/ ターゲット(0.0477mCi/ ターゲット)であり、照射終了時点では、3.904 MBq/ターゲットとなる。これを脱水ターゲットの $^{103}\text{Ru}$  生成量に換算すると35.2 MBq(0.95mCi) となり、計算値の50% 程度であった。

No. 212試料では、真のターゲット量は $\text{RuCl}_3$  量が0.0285g 、Ru量は0.0139g となる。このターゲットの $^{97}\text{Ru}$ が減衰した3/7 14:45 時点のCRC(R)-10Rによる測定値は、照射終了時換算で46.3 MBq/ターゲット(1.25mCi/ ターゲット)、比放射能が3.33GBq/g. Ruであり、計算値の71% であった。

### 3.2 $^{32}\text{P}$ 混合溶液の調製

#### 3.2.1 照射済ターゲットの溶解

No. 182試料では、実際に照射した脱水済ターゲットを初めて溶解するので、7M水酸化ナトリウム(以下、NaOH)を用い、約80°Cの湯浴上で加熱し、減圧下で揮発物質の発生がないことを確認した。次に溶液をかく拌した状態で $\text{HNO}_3$ を徐々に滴下して溶解した。この時発生した $\text{RuO}_4$ は微量であり、アルカリスクラバーに捕集した。また、濃縮により生じた硝酸ナトリウム結晶はG3ガラスフィルタでろ過分離して除き、蒸発残液を1M $\text{HNO}_3$ で回収して  $^{32}\text{P}$ 混合用のサンプル(以下、 $^{103}\text{Ru}-0$  試料)35.4ml とした。この時 $^{103}\text{Ru}$ の収率は、不溶成分が生成するため62% であった。放射能濃度は照射終了時で0.618MBq/ml(16.7  $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )、ルテニウムの濃度は 1.12 mg/ml である。また、硝酸ナトリウムの濃度は25°Cの溶解度から0.206g/ml とした。

No. 182試料の溶解で照射中のターゲットの安定性が確認されたことから、照射試料No. 212の溶解には、7M $\text{HNO}_3$ を用いた。ここでの溶解初期は粉末が分散した状態の黒色であったが、赤紫色に変化したので溶解終了とし、次に減圧濃縮を繰り返し、残量2 ml程度で冷却後、1M $\text{HNO}_3$ 20mlを加え回収し、 $^{32}\text{P}$  混合用のサンプル(以下、 $^{103}\text{Ru-S-0}$  試料)とした。この溶液の $^{103}\text{Ru}$ の放射能濃度は照射終了時で2.31MBq /ml(62.3  $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ )、ルテニウムの濃度は0.69mg/ml 、溶解工程の収率は98% である。また、溶解液には不溶成分を目視確認できなかったが、保管中に沈降物が生

じた。そこで一部をG-4 ガラスフィルターでろ過した結果、87% の収率であった。

### 3.2.2 $^{32}\text{P}$ の混合

$^{103}\text{Ru}-0$  試料の各5ml に29.5GBq/mlの放射能濃度の $^{32}\text{P}$ (0.1MHCl 溶液) を混合し分析試料とした。混合量は1.44GBq (39mCi), 2.88GBq (78mCi), 14.3GBq (386mCi), 28.9GBq (781mCi) であって、分析試料名を $^{103}\text{Ru}-1$  から  $^{103}\text{Ru}-4$ とした。次に、 $^{103}\text{Ru}-\text{S}-0$  試料では、この各5ml に36.3 GBq/mlの放射能濃度の $^{32}\text{P}$  を185 GBq (5 Ci)と370GBq (10Ci) 採取して混合し、分析試料名を $^{103}\text{Ru}-\text{S}-1$  と $^{103}\text{Ru}-\text{S}-2$  試料とした。この時の各試料の $^{32}\text{P}$  の濃度等についてTable 3とTable 4 に示す。

## 4. 高速液体クロマトグラフによる分析

### 4.1 分析装置

#### 4.1.1 長尺カラムの調製

以前アイソトープ部において実施された $^{99}\text{Mo}$ 製造廃液等に含まれる $^{106}\text{Ru}$ の化学種の分析が化学部で行われ、これには長尺のカラムを用いる高速液体クロマトグラフ<sup>7)</sup>が適用された。この長尺カラムには昭和電工製の陽イオン交換樹脂HC-125を充填し、50kgf/cm<sup>2</sup> の圧力で1MHNO<sub>3</sub>の溶離液を通液している。この陽イオン交換樹脂は粒径12.5 μm であり、多孔質スチレンジビニルベンゼン共重合体にスルホン酸基を導入した強酸性のイオン交換体である。

高速液体クロマトグラフによる多種な化学形の $^{106}\text{Ru}$  の詳細な分離分析には、一般的な高速液体クロマトグラフと異なり、10m 以上の長尺カラムと7 日程度の時間が必要である。この長尺カラムは通液抵抗が高いため、高圧で通液し溶離液量を増している。このため、カラム材質並びに構成部品の耐圧性や気密性の確保が重要となる。そこでこれら条件を満たす物として、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂を用いた。この材質はキャリアフリーの $^{32}\text{P}$  の吸着がなく、化学的に安定であり、溶離液に侵されにくい特長を持っている。

カラム内径を1/16in (1.587mm)とし、長さを10m とした場合、容積は19.78cm<sup>3</sup>となる。これに相当する樹脂を充填するため、陽イオン交換樹脂HC-125S の10g を水中で沈降させ、樹脂の容積を測定した。約20時間、50mlメスシリンダー中で静置した時の容積は約11mlであった。この結果から樹脂量は約17g とし、静置時体積を約20mlとした。カラムに充填する陽イオン交換樹脂は分液ロート内で1MHNO<sub>3</sub>と混合し、約17時間沈降静置させた後、チューブポンプを用いて、スラリー状で充填した。カラム出口に樹脂が流出した時点で充填を止め、5 μm の孔径を持つステンレス製のフィルターを取り付けた。ここで、分液ロートやチューブポンプ中に約2ml の樹脂が残留したので、実質の充填量は約18ml(16g) であった。また、カラムは実験セルの高さ1.2m内に設置するので、一周約1.7mの楕円状の6 周とした。このカラムの構成をFig. 4 に示す。

#### 4.1.2 クロマトグラフ装置と放射能測定装置

溶離液の供給系には、東ソーKKの液移送ポンプ（マルチポンプCCPM-II）と脱気装置（オンラ

インデガッサSD-8022)および圧力や流速の制御装置(コントローラPX-8020)を用いた。また、耐圧性が要求されないカラムの下流配管には1/16in-0.4mmのテフロン管を用い、NaIシンチレーション検出器に巻付けた。溶離液の放射能測定では、シングルチャンネルアナライザ3台とレコーダーを用いて各核種の溶離状態を連続記録するとともに、波高分別器により $\gamma$ 線エネルギーを選定し、一定の時間間隔で連続して記録した。この装置を50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力とした場合、検出部の蛇管状としたテフロン管部の溶液通過時間は約4分であった。

## 4.2 分析実験

### 4.2.1 化学種の電荷決定方法

高速液体クロマトグラフによる分析では、標準物質のクロマトグラムと比較して化学形や濃度が決定される。しかし、この実験では標準物質が無いので、明確に化学種の化学形を確定できない。通常、陽イオン交換樹脂によるイオンクロマトグラフでは、陰イオン、0価の化学種、+1価、+2価と溶離する。そこで電荷の異なるRIを同時に溶離し、そのクロマトグラムと分配係数が近い<sup>103</sup>Ru 化学種のクロマトグラムから電荷を確認することとした。ここで用いるRIは放出する $\gamma$ 線が<sup>103</sup>Ru(0.497MeV)と重複しない核種でなければならない。そこで陰イオンには<sup>32</sup>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>( $\beta$ 線)と<sup>51</sup>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(0.320MeV)を、陽イオンには<sup>134</sup>Cs<sup>2+</sup>(0.569MeV, 0.605MeV, 0.800MeV)と<sup>60</sup>Co<sup>3+</sup>(1.17MeV, 1.33 MeV)を選んだ。ここで<sup>103</sup>Ru の0.497MeVと<sup>134</sup>Cs の0.569MeVはNaIシンチレーションカウンターによる $\gamma$ 線スペクトルが重複するが、この場合は<sup>134</sup>Cs の0.8MeVの存在で何れかを判定した。また、<sup>32</sup>P は $\beta$ 線のみの核種であるから、測定スペクトルの全体で判定した。

### 4.2.2 試料の分析

#### 1) 通液条件設定

<sup>51</sup>Crと<sup>134</sup>Cs の混合溶液0.1mlを高速液体クロマトグラフ装置の試料注入部に充填し、1MHNO<sub>3</sub>で溶離した。当初、50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で49時間通液し、次に通液量を増すため圧力を100kgf/cm<sup>2</sup>とした。63時間後に<sup>134</sup>Cs が溶離し、117時間後からは2MHNO<sub>3</sub>を24時間(全時間約140時間)通液し、カラムに残っている化学種を早期に溶離させたが、<sup>51</sup>Crの溶離は確認できなかった。ここで50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で溶離した場合の流速は約0.825 ml/h、100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で溶離した場合の流速は約1.64 ml/hであった。この実験で50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力では、試料の分析に予想以上の長期間を要することが分かり、以後の実験は100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で行うこととした。また、全試料の分析には長期間を要することから、<sup>103</sup>Ru-0、<sup>103</sup>Ru-1、<sup>103</sup>Ru-3、<sup>103</sup>Ru-4、<sup>103</sup>Ru-S-0、<sup>103</sup>Ru-S-1、<sup>103</sup>Ru-S-2を分析対象とした。この予備実験では、陰イオンの<sup>51</sup>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は溶離されなかったので、<sup>51</sup>Crは使用しないこととした。

#### 2) 各試料の分析

高速液体クロマトグラフ装置の試料注入部には各試料の0.5mlまたは0.4mlと<sup>134</sup>Cs 並びに<sup>60</sup>Co溶液の各0.1mlの混合液を充填した。

##### (1) <sup>103</sup>Ru-0試料の溶離

この試料の溶離では、約19ml通液後に<sup>103</sup>Ru の単一のピークが得られ、次に約160ml付近に

$^{134}\text{Cs}$  が、約260ml 付近に $^{60}\text{Co}$ が溶離し、他の化学種は検出されなかった。

#### (2) $^{103}\text{Ru-1}$ 試料の溶離

この試料の溶離では、 $^{32}\text{P}$  と $^{103}\text{Ru}$ (約25ml付近) に続き125ml 付近に微量の $^{103}\text{Ru}$  が検出され、その後、 $^{134}\text{Cs}$  と $^{60}\text{Co}$ が溶離した。

#### (3) $^{103}\text{Ru-3}$ 試料の溶離

この試料の溶離では、 $^{32}\text{P}$  や  $^{134}\text{Cs}$ 並びに $^{60}\text{Co}$ の溶離は $^{103}\text{Ru-1}$  試料と同様であるが、 $^{32}\text{P}$  に続く $^{103}\text{Ru}$  のクロマトグラムには、2 つの陰イオン化学種によるピークが観察された。

#### (4) $^{103}\text{Ru-4}$ 試料の溶離

この試料を溶離した結果をFig-5 に示す。ここでも $^{32}\text{P}$  や  $^{134}\text{Cs}$ 並びに $^{60}\text{Co}$ の溶離はこれまでの試料と同様であるが、 $^{32}\text{P}$  に続く $^{103}\text{Ru}$  のクロマトグラフは明確に2 つのピークに分かれた。また、 $^{134}\text{Cs}$  の前に溶離される微量の $^{103}\text{Ru}$  の化学種は検出されなかった。

#### (5) $^{103}\text{Ru-S-0}$ 試料の溶離

この試料を溶離した結果をFig. 6 に示す。ここでは、フリーカラムボリュウムの後の $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  に相当する位置とこれに続く2 種類の陰イオン化学種が検出されるとともに、 $^{134}\text{Cs}$  の前に溶離する2 種類の陽イオンの化学種が検出され、 $^{103}\text{Ru-0}$  試料では、含まれていない3 種類の化学種が確認された。これは溶解法と試料調製法の違いによるもので、 $^{103}\text{Ru-S-0}$  試料の調製では、ろ過分離工程が無いため、溶解で生じた全ての化学種が含まれていると考える。

#### (6) $^{103}\text{Ru-S-1}$ 試料の溶離

この試料の溶離では、最初に溶離する陰イオンの化学種は $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  と重複して検出され、次の陰イオン化学種は2 つの化学種に変化する傾向を示している。また、Fig. 6 に示した2 つの陽イオン化学種は検出限界以下であり、その外は $^{103}\text{Ru-S-0}$  試料と同様であった。

#### (7) $^{103}\text{Ru-S-2}$ 試料の溶離

この試料の溶離では、各化学種は $^{103}\text{Ru-S-1}$  と同様に検出されたが、 $^{32}\text{P}$  に続く化学種は明確に2 種類に変化している。また、2 つの陽イオン化学種は検出限界以下であった。

#### (8) $^{103}\text{Ru-S-2}$ 試料の再溶離

$^{103}\text{Ru-S-1}$  試料と $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料の陰イオン化学種のクロマトグラムには、 $^{32}\text{P}$  と重複している部分がある。そこで $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料を用いて、この部分のγ線スペクトルを5 分毎に記録し、 $^{32}\text{P}$  を省いて $^{103}\text{Ru}$  のみとしたピークをFig. 7 に示す。この結果、この重複部分には2 種類の化学種が有り、 $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料には4 種類の化学種が存在することが分かった。

### 4.3 分析結果の考察

$^{103}\text{Ru-0}$  試料から $^{103}\text{Ru-4}$  試料までの分析から、 $^{32}\text{P}$  とこれに続いて溶離する陰イオン化学種のクロマトグラムを比較してFig. 8 に示す。各試料の $^{32}\text{P}$  の混入量は $^{103}\text{Ru-1}$  試料が0.285GBq/ml、 $^{103}\text{Ru-3}$  試料が2.605 GBq/ml、 $^{103}\text{Ru-4}$  試料が4.832 GBq/mlであり、Fig. 8 から、 $^{32}\text{P}$  の混合量に応じて1 種類の化学種が、別の2 種類の化学種に変化していることが分かる。

次に、同様に $^{103}\text{Ru-S-0}$  試料から $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料までの分析結果をFig. 9 に示す。各試料への $^{32}\text{P}$  の混入量は $^{103}\text{Ru-S-1}$  試料が23.3GBq/ml、 $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料が34.1GBq/mlであり、Fig. 7 と

Fig. 9 から、 $^{32}\text{P}$  の混合量に応じて2種類の化学種が別の4種類の化学種に変化していることが分かる。

以上の結果から、 $^{103}\text{Ru}$  の陰イオン化学種の種類は $^{32}\text{P}$  の混入量に対応して増えていることになり、 $^{32}\text{P}$  の $\beta$ 線による効果が明らかである。また、ある化学種を他の種類の化学種に変えるに必要な $^{32}\text{P}$  の濃度は約4.83GBq/ml以上となる。

## 5. 共沈実験

一般に陰イオンの化学種等は共沈反応では分離されにくい。この現象を利用し、鉄共沈反応によりこの化学種の割合を求めた。

$^{103}\text{Ru-0}$  試料から $^{103}\text{Ru-4}$  試料までの各試料1.4ml に第II鉄溶液[ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}^{3+} 11\text{mg}/\text{ml}$ ]0.15ml と14M NaOH 0.25ml を加えて中和し、静置して沈殿生成を確認した後、0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過した。各試料の非共沈率をTable 5 に示す。ここで $^{32}\text{P}$  を含まない $^{103}\text{Ru-0}$  試料の場合は21% であるが、 $^{32}\text{P}$  を増やすと非共沈率は増加し、 $^{103}\text{Ru-4}$  試料では、95% となる。 $^{103}\text{Ru-4}$  試料のルテニウム濃度は0.94mg/ml であるから、0.89mg/ml が共沈しない陰イオンの化学種となる。

$^{103}\text{Ru-S-0}$  試料から $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料までの各試料について同様に実験した結果について同様に Table 5 に示す。ここで各試料の非共沈率は $^{103}\text{Ru-S-0}$  が1%、 $^{103}\text{Ru-S-1}$  試料と $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料が43% と56% である。 $^{103}\text{Ru-S-2}$  試料のルテニウム濃度は0.32mg/ml であるから、0.18mg/ml が共沈しない陰イオンの化学種に変化している。この結果でも $^{32}\text{P}$  の濃度に対応し非共沈率が増加しているので、 $^{32}\text{P}$  の $\beta$ 線が化学形を変化させる効果は明らかである。 $^{32}\text{P}$  の濃度約34.1GBq/ml では、非共沈率は56% であって、更に非共沈率を高めるには $^{32}\text{P}$  の濃度を高める必要がある。

## 6. $^{103}\text{Ru}$ と $^{32}\text{P}$ の除去実験

### 6.1 電池材料カラム

このカラムは内径10mmのガラス管に粒径100 ~200mesh の金属亜鉛4.0gと粒径40~60meshの活性炭4.0g並びに粒径14~24meshの二酸化マンガン0.40g を混合充填し、床高を10cmとした物である。これに $^{103}\text{Ru-S-1}$  試料2.5ml を1M NaOH で中和し、更に1M HNO<sub>3</sub> でpH約2.2 程度とし、全量140ml とした溶液を流速1.3ml/min で通液した。この実験の $\gamma$ 線スペクトルを比較してFig. 10に示す。カラム通過後の $^{103}\text{Ru}$  は検出限界以下であり、除染係数は10<sup>3</sup> 以上である。また、 $^{32}\text{P}$  も検出限界以下に除去された。

### 6.2 タンニックスカラム

タンニックスとは、柿渋等のタンニンの仲間で、おじぎ草等のワットルタンニンを原料として三菱原子燃料KKが開発した吸着剤であり、ゲル状の赤黒い粒が市販されている。タンニックスカ

ラムは海水中のウランの選択的吸着<sup>9)</sup> や核燃料再処理廃液中のプルトニウムやアメリシウムの吸着分離<sup>10) 11) 12)</sup> 並びに産業廃液中のカドミウム、水銀等重金属の吸着や陰イオンとしての6 倍クロムの吸着に優れた性能を有している。また、使用後の焼却処理では、減容比が高いので実用的である。現在、動燃や日本原子力研究所で核燃料再処理廃液の処理にタンニックスの利用が検討されている。そこでこの方法による<sup>106</sup>Ruの除去実験を行った。

この実験には<sup>103</sup>Ru-S-2 試料を希釈しルテニウムの濃度を3.29 μg/ml、NaNO<sub>3</sub> の濃度を約0.05 M として用いた。タンニックス(1180 ~500 μm)は各2.5gを採取し水と混合後、スポットで内径10mmのカラムに充填し床高5cm とした。このカラムにチューブポンプでpH3.54~pH11.32 とした各50mlの前記溶液を通液後水洗し、除去率とpHの関係を求めた結果をTable 6 に示す。また、このTable にはpH10.00 とpH11.32 として実験した両カラム通過液142ml をpH12.15 とし、タンニックス7.5gを充填したカラムに通液した結果も合わせて示す。

このカラムの除去率はpH10以上で50~65% であり、2 回通液した場合には80% 程度の除去率と計算される。この実験では、ルテニウムの濃度が高く、80% 程度の除去率が最大であるが、再処理の低レベル廃液のルテニウムの濃度は0.05 μg/ml程度であり、実廃液の濃度では高い除去効率が望める。タンニックスカラム法では超ウラン元素が除去されるので、同時に<sup>106</sup>Ru も効率的に除去できるならさらに優れた方法となる。粒度や重量並びに流速等との関係も含め、今後詳細に実験する必要がある。現時点の比較実験では、電池材料の混合カラムの除去効率が99.9% 以上であるので、この方法が優れているが、超ウラン元素の除去については実験しておらず減容比やZn<sup>2+</sup>の溶出の問題もあるので、今後最終処分方法も含めた比較検討が必要である。

### 6.3 <sup>32</sup>P の除去

<sup>103</sup>Ruをトレーサとして実験室等で使用する場合、<sup>32</sup>P が多量に含まれていると被曝の原因となる。そこで<sup>32</sup>P を<sup>103</sup>Ru溶液と混合後、3 半減期の約40日程度経過させ、β線による反応を行なわせた時点で分離することが望ましい。この時の<sup>32</sup>P の分離方法は<sup>103</sup>Ru が分離されないと共にこの化学形に影響しない方法を用いなければならない。

この実験で使用している<sup>32</sup>P はキャリアフリーである。この<sup>32</sup>P は金属や塩化ビニルホースに吸着する性質を持っているので、これら材料から最適な物を選択すれば分離法を開発できる。金属は液性によって溶解し還元反応を起こし、また分離が必要となる場合がある。そこでポリ塩化ビニル粉末を用いた分離実験を行った。

粒径22~25meshのポリ塩化ビニル粉末5.0gを内径8mm のカラムに充填し、<sup>103</sup>Ru-S-1 試料1ml を希釈し、pH4.40とpH7.56とした溶液50mlを流速1.3ml/min として通液した。この結果、<sup>32</sup>P の除去率はpH4.40では、26% 、pH7.56では、70% であり、中性溶液で高い除去性能が得られ、実際の<sup>103</sup>Ru の利用供給に応用できる見通しを得た。

### 7.まとめ

<sup>103</sup>Ru の製造における原子炉照射ターゲットに関しては、RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oを250 °C以下で減圧脱水

し、ターゲットとして用いる方法を開発した。このターゲットはJRR-3MのHR照射孔で最大24時間照射しても大きな支障はなく、高比放射能の<sup>103</sup>Ru を大量に製造する場合の長時間照射にも使用可能である。この脱水済ターゲットはまた直接HNO<sub>3</sub>に溶解でき、揮発性のRuO<sub>4</sub>の発生が少ないなどの特長が有る。次に、<sup>32</sup>P が放出する強いエネルギーのβ線を利用して<sup>103</sup>Ru の化学形を変え、除去が困難な陰イオン種を調製する方法を開発した。ここで、<sup>103</sup>Ru の化学種は<sup>32</sup>P の添加量に対応し別の化学種に変化した。高速液体クロマトグラフ装置による分析では陽イオンの化学種が消失し、陰イオンの化学種が別の陰イオン種に変化することを確認した。この結果から、再処理廃液処理の模擬実験等に利用する<sup>103</sup>Ru トレーサの調製は可能と考える。

電池材料カラムによる<sup>103</sup>Ru の除去実験では、除染係数が10<sup>3</sup> 以上であることを確認した。またタンニックスカラム吸着体の性能も確認した。

実際の<sup>103</sup>Ru 化学種の利用に当たっては、<sup>32</sup>P を除去して利用することが望ましい。そのためポリ塩化ビニル粉末を用いたカラムが有効であることを確認した。

今回の実験は<sup>103</sup>Ru利用法開発研究の初步段階であり、今後は陰イオン種の化学形の確定や共沈ろ液の化学種の分析、高比放射能の陰イオン種の大量調製並びに実際的な除去実験が残されている。

### 謝辞

本実験に当たり、御協力いただいた動力炉核燃料開発事業団環境技術開発部小林 師氏と飯島 和毅氏、および株式会社化研蓼沼克喜氏、三菱原子燃料KKの関係者、さらにアイソトープ部大久保昌武氏、加藤岑生氏、櫛田浩平氏に感謝する。

### 参考文献

- 1)動力炉核燃料開発事業団環境技術開発部 小林 師および飯島和毅からの私信
- 2)蓼沼克喜：“ルテニウムの性質・挙動・形態”，化研技術資料Vol. 41, 1985年11月
- 3)吾勝永子：“ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学”，JAERI-M 9159, 1980年11月
- 4)本木良蔵：“電池材料の混合体カラムによる放射性ルテニウムの除去方法の開発”，JAERI-M 84-153, 1984年 9月
- 5)R. Motoki, T. Sato, et al: “Removal of Ru-106 with Zinc-Charcoal column”, Waste Management Research Abstract No. 13, IAEA, VIENNA, (1982)
- 6)佐藤 忠, 本木良蔵他：“<sup>99</sup>Mo製造に伴う高レベル廃液, 中レベル廃液中のルテニウムの溶存状態, および廃液処理による溶存状態の変化”, JAERI-M 86-077, 1986 年 5月
- 7)杉本仙市, 楠 隆雄：“放射性廃液中の放射性ルテニウムの鉄ウールによる除染について”, Radioisotopes Vo. 128, No. 6, p15, 1979
- 8)石山稔雄, 松村 隆：“セルローズ誘導体-ベントナイト凝集による放射性ルテニウムの除染(1)”, Radioisotopes Vo. 115, No. 4, p181, 1966

- 9) 亀井義信, 白土 渡, 森川公私他: “不溶性タンニンによるウラン含有廃液処理”, 日本原子力学会[ 1992春の年会] 予稿集 C28
- 10) 亀井義信, 白土 渡, 森川公私他: “不溶性タンニンによるTRU 含有廃液処理”, 日本原子力学会[ 1992春の年会] 予稿集 C29
- 11) 沼田浩二, 高橋芳晴, 都所昭雄他: “ノンスラッジ廃液処理プロセス開発(1)-不溶性タンニンによるPu吸着挙動”, 日本原子力学会[ 1993春の年会] 予稿集 H37
- 12) 松村達郎, 峯尾英章, 玉田重和, 藤原 昇他: “NUCEF におけるTRU 廃液処理技術の開発-不溶性タンニンのAm吸着挙動”, 日本原子力学会[ 1996秋の大会] 予稿集 L54

Table 1 三塩化ルテニウムの加熱温度と揮発生成

加熱温度 ( °C)	四酸化ルテニウムの揮発 生成状態
25~100	無し
100 ~150	無し
150 ~196	無し
214	もや状
234	もや状
248	煙状
248 ~376	多量に発生

Table 2 生成核種と生成量

核種	半減期	比放射能 (MBq/g. Ru) (MBq/g. Cl)	生成量 (MBq)
<sup>97</sup> Ru	2.9d	$1.9 \times 10^2$	$1.1 \times 10^1$
<sup>103</sup> Ru	39.3d	$1.1 \times 10^3$	$6.6 \times 10^1$
<sup>105</sup> Ru	4.4h	$8.4 \times 10^4$	$5.0 \times 10^3$
<sup>38</sup> Cl	0.6h	$7.8 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$

照射孔: JRR-3M、水力照射孔

照射時間: 24 時間

熱中性子束:  $5 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot s$ 

ターゲット: 三塩化ルテニウム

ターゲット量: 約0.03g

Table 3  $^{103}\text{Ru}-0$  試料の配分量と  $^{32}\text{P}$  の混合量

サンプル No.	$^{103}\text{Ru}-0$ 配分量 (ml)	$^{32}\text{P}$ の混合量 (GBq)	$^{32}\text{P}$ の液量 (ml)	全液量 (ml)	$^{32}\text{P}$ の濃度 (GBq/ml)
$^{103}\text{Ru} - 1$	5	1.44	0.05	5.05	0.285
$^{103}\text{Ru} - 2$	5	2.88	0.1	5.1	0.565
$^{103}\text{Ru} - 3$	5	14.3	0.49	5.49	2.605
$^{103}\text{Ru} - 4$	5	28.9	0.98	5.98	4.832

混合時刻 : 1997 2/4 16:45

混合時の  $^{103}\text{Ru}-0$  の濃度 : 0.482 MBq/ml混合時の  $^{32}\text{P}$  の濃度 : 29.5 GBq/mlTable 4  $^{103}\text{Ru-S}-0$  試料の配分量と  $^{32}\text{P}$  の混合量

サンプル No.	$^{103}\text{Ru-S}-0$ の 配分量( ml )	$^{32}\text{P}$ との混合量 ( GBq )	$^{32}\text{P}$ の液量 ( ml )	全液量 ( ml )	$^{32}\text{P}$ の濃度 ( GBq/ml )
$^{103}\text{Ru-S-1}$	5	185	2.92	7.92	23.3
$^{103}\text{Ru-S-2}$	5	370	5.84	10.84	34.1

混合時刻 : 1997 3/21 15:00

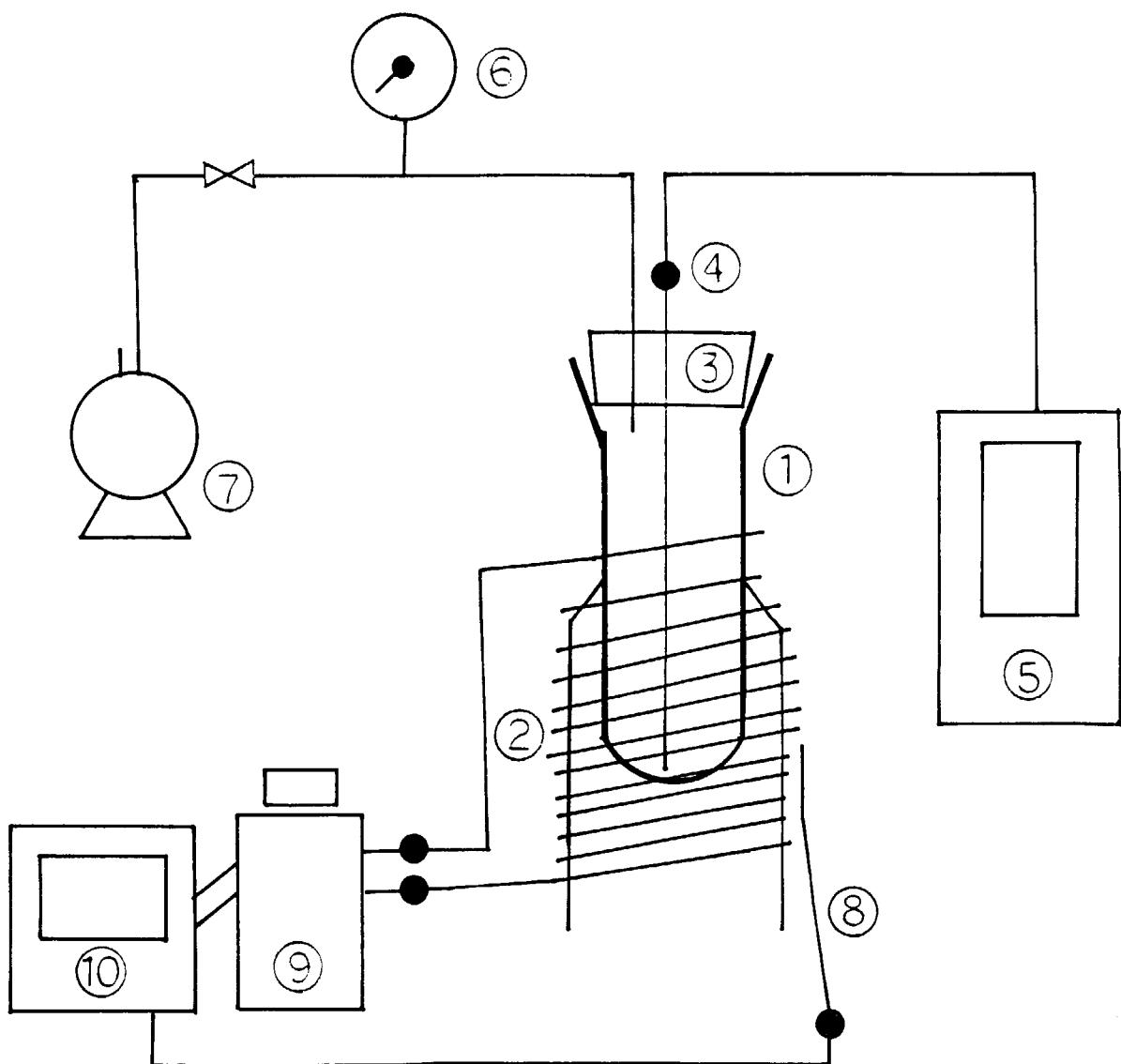
混合時の  $^{103}\text{Ru-S}-0$  の濃度 : 1.53 MBq/ml混合時の  $^{32}\text{P}$  の濃度 : 63.3 GBq/ml

Table 5  $^{32}\text{P}$  の濃度と非共沈率との関係

サンプル No.	$^{32}\text{P}$ の濃度 (GBq/ml)	非共沈率 (%)	Ru の濃度 (mg/ml)
$^{103}\text{Ru}$ -0	0	21	1.12
$^{103}\text{Ru}$ -1	0.28	34	1.11
$^{103}\text{Ru}$ -2	0.56	43	1.09
$^{103}\text{Ru}$ -3	2.60	84	1.02
$^{103}\text{Ru}$ -4	4.83	95	0.94
$^{103}\text{Ru-S}$ -0	0	1	0.69
$^{103}\text{Ru-S}$ -1	23.30	43	0.43
$^{103}\text{Ru-S}$ -2	34.10	53	0.32

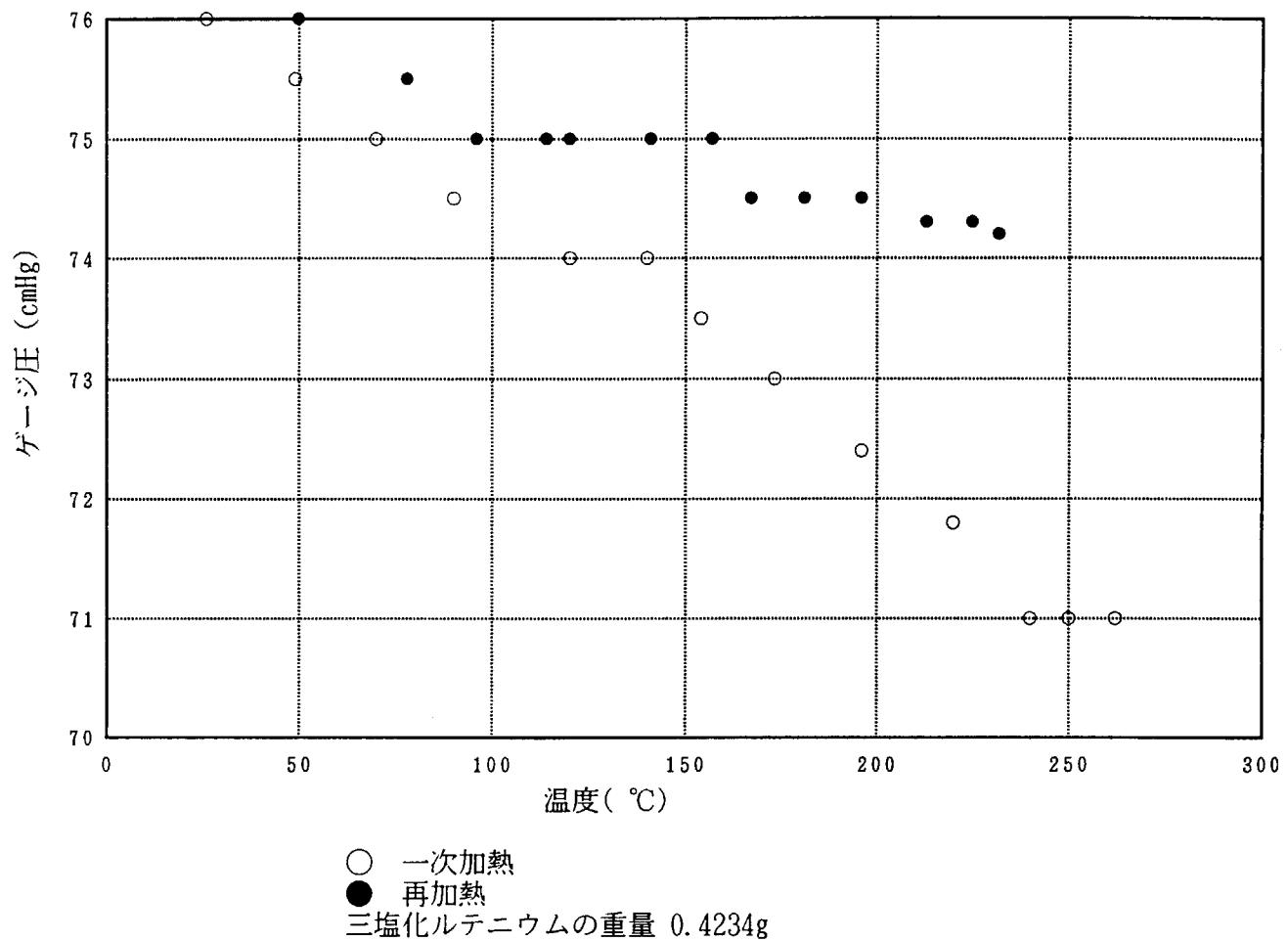
Table 6 タンニックスカラムによる除去率とpHの関係

pH	除去率 (%)
pH 3.54	17
pH 5.40	38
pH10.00	53
pH11.32	46
pH12.15	65



- |                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| ① ガラス製容器 ( $\phi 20\text{mm}$ ) | ⑥ 真空ゲージ    |
| ② シースヒータ                        | ⑦ 真空ポンプ    |
| ③ バイトンゴム栓                       | ⑧ 温度制御用熱電対 |
| ④ 温度測定用熱電対                      | ⑨ スライダック   |
| ⑤ 温度計                           | ⑩ 温度制御器    |

Fig. 1 三塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の加熱試験装置

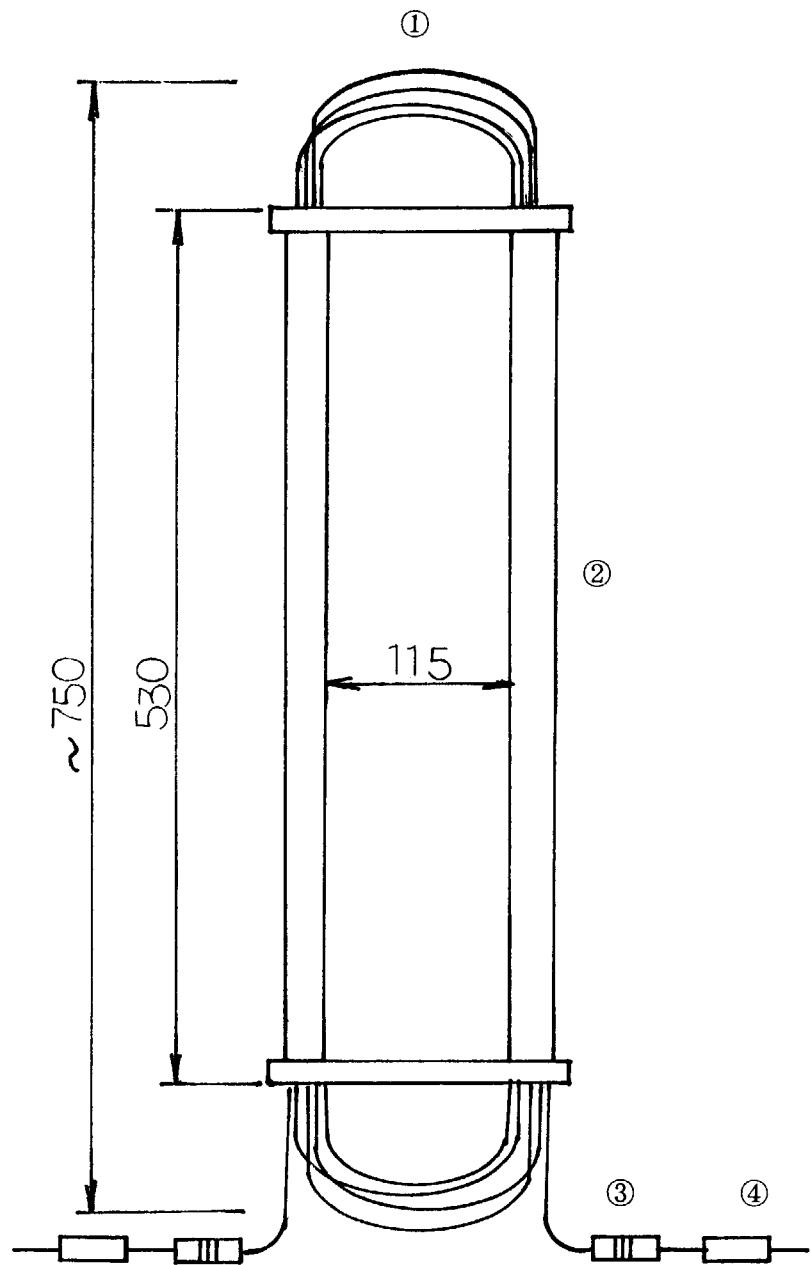
Fig. 2 三塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の加熱温度とゲージ圧の関係

RuCl<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O 1.0557g

脱水	22°C～260 °Cで加熱する。 真空度76cmHgから68 cmHg に低下する。 装置上部に水滴発生し、薄い赤紫色となる。
冷却	装置上部の水滴を拭き取る
再脱水	31°C～260 °Cで加熱する。 真空度76cmHgから74 cmHg に低下する。 装置上部の水滴微量発生し、薄い赤紫色となる。
冷却	装置上部の水滴を拭き取る。
秤量	脱水後重量 0.8422g

脱水前後の重量比 : 1.0557g/ 0.8422g = 1.253

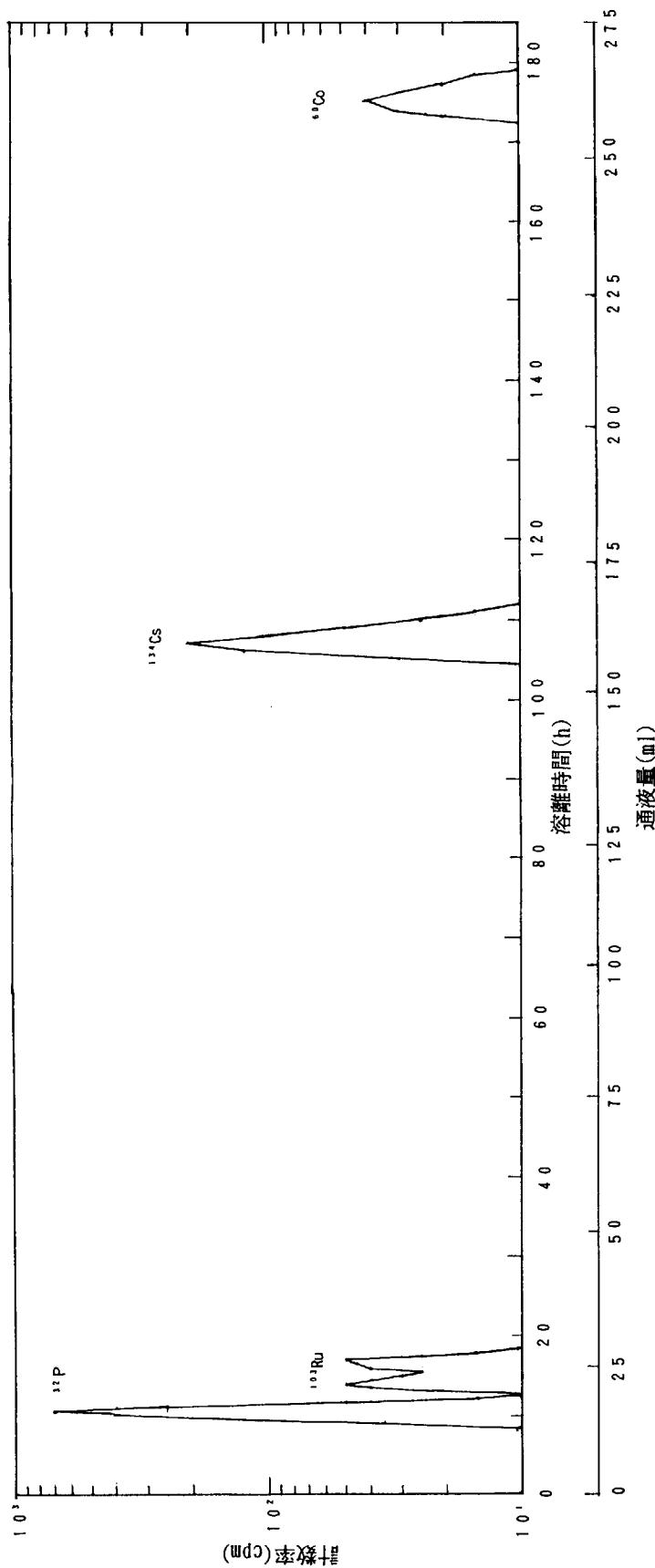
Fig. 3 原子炉照射用ルテニウムターゲットの調製工程



単位:mm

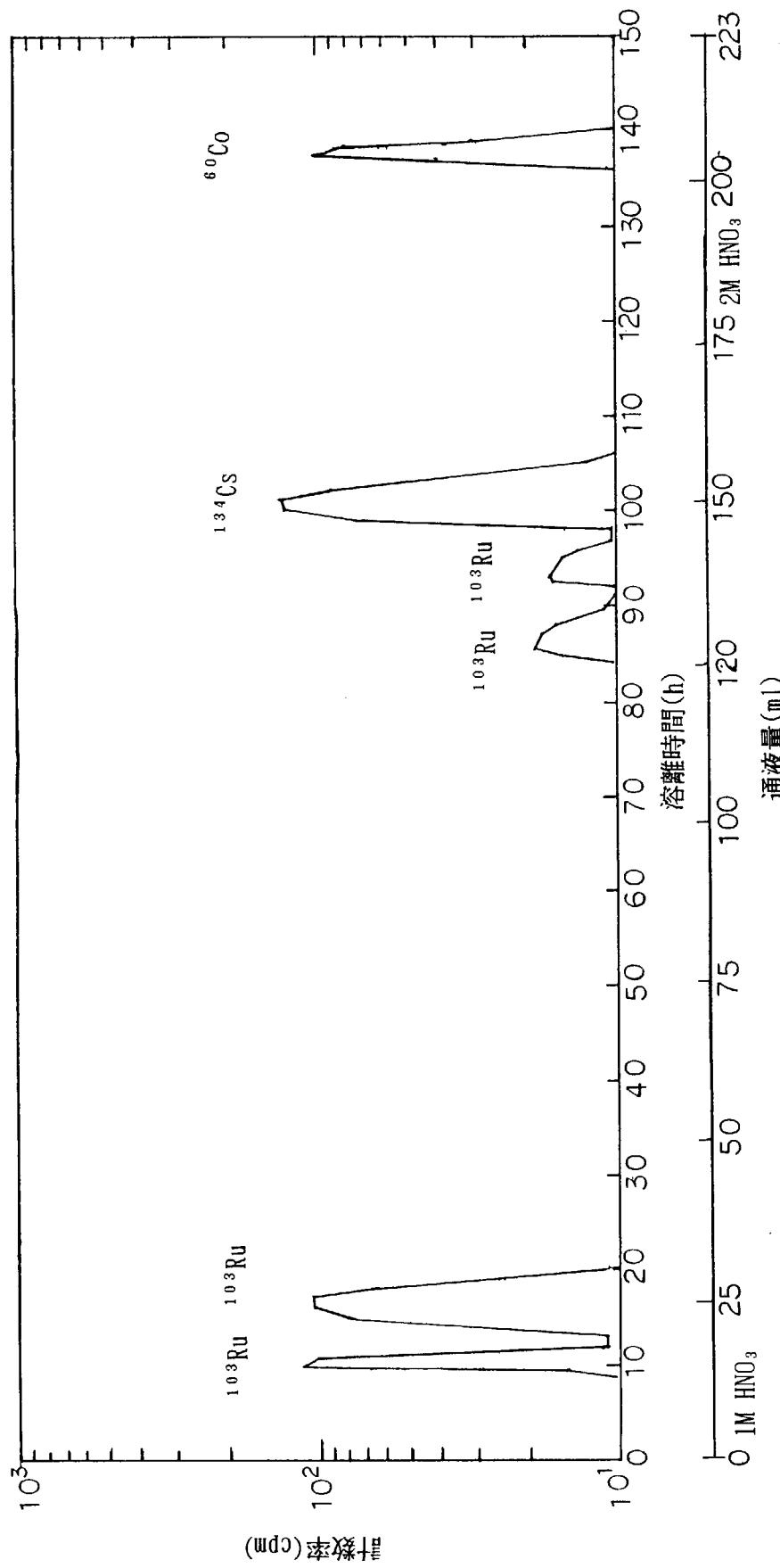
- ① PEEK樹脂カラム(10m、1/8-1/16inΦ)
- ② アクリル樹脂パイプ( 30mmΦ)
- ③ 5  $\mu$ m フィルター
- ④ レジューサー

Fig. 4 長尺カラムの構成図



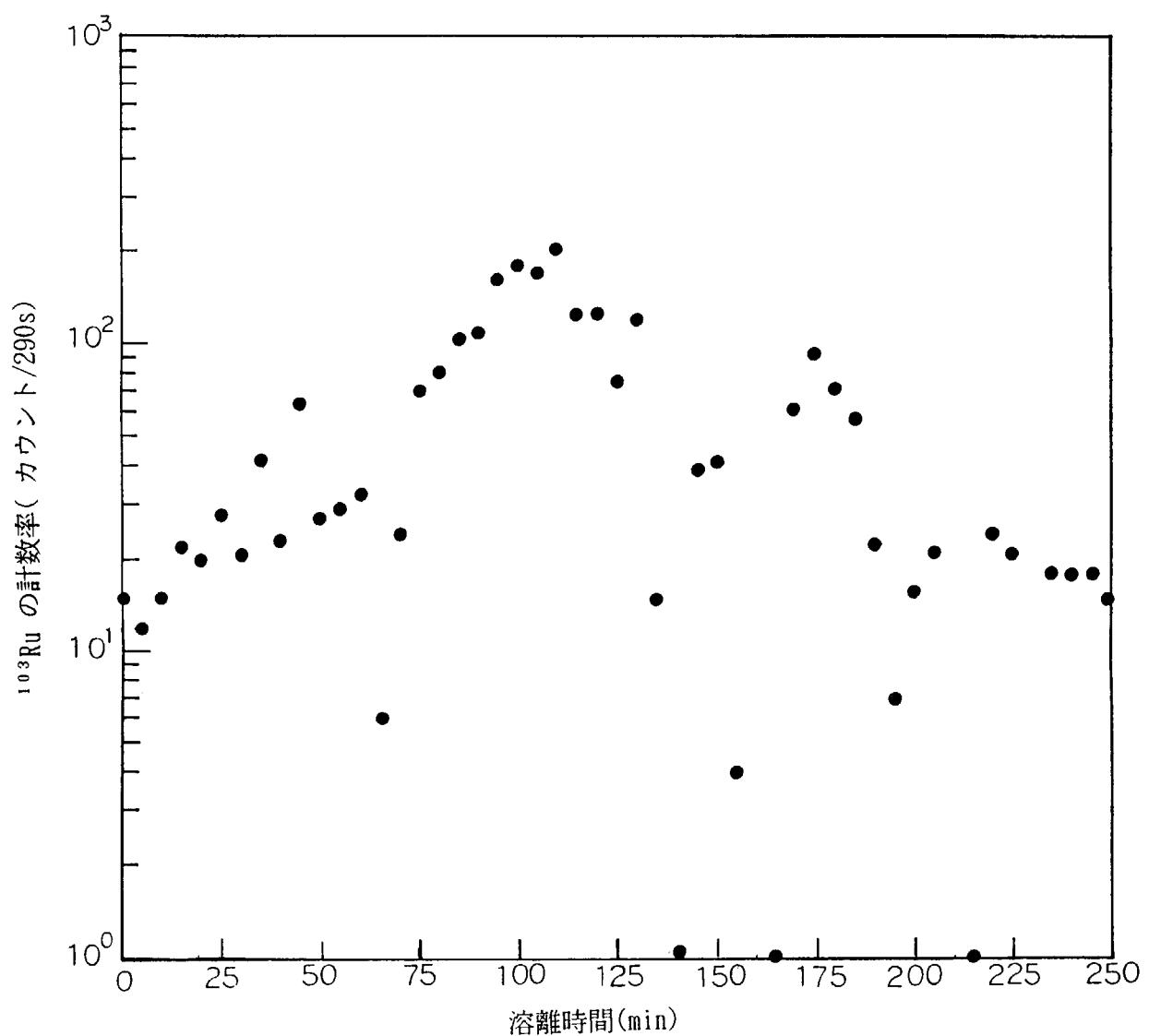
1. カラムサイズ: 1/8-1/16 in. 10m
2. 樹脂: 阳イオン交換樹脂HIC-125S, ~18ml
3. 溶離液: 1M  $\text{HNO}_3$
4. 通液圧力: 100kgf/cm<sup>2</sup>
5.  $^{32}\text{P}$  の濃度: 4.8GBq/ml

Fig. 5  $^{103}\text{Ru}-4$  試料のクロマトグラム



1. カラムサイズ: 1/8-1/16in, 10m
2. 樹脂: 陽イオン交換樹脂HC-125S, ~18ml
3. 溶離液: 1M HNO<sub>3</sub>, 2M HNO<sub>3</sub>
4. 通液圧力: 100kgf/cm<sup>2</sup>

Fig. 6 <sup>103</sup>Ru-S-O 試料のクロマトグラム

Fig. 7  $^{32}\text{P}$  を除いた後の  $^{103}\text{Ru}$  のピーク

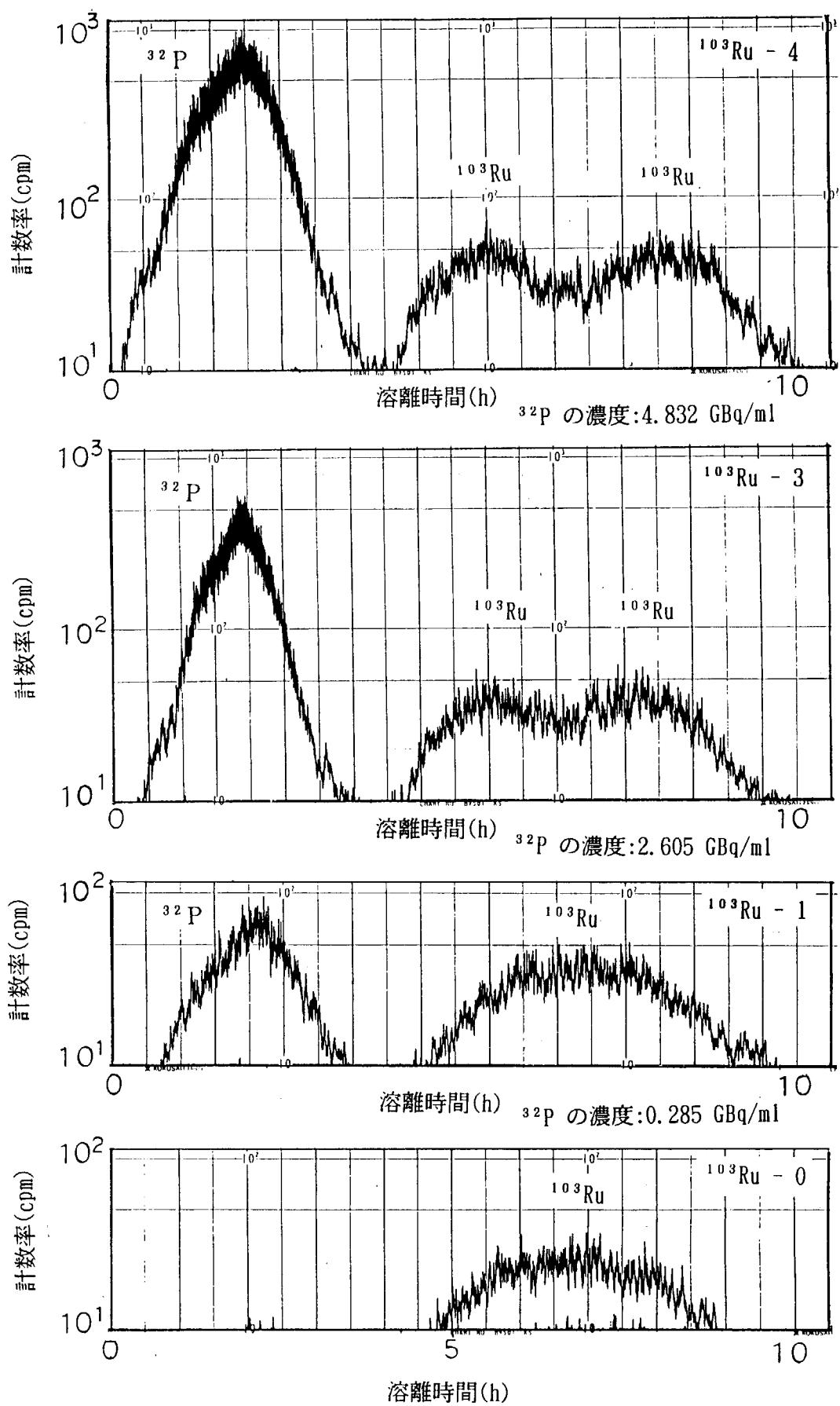


Fig. 8 各試料のクロマトグラムの比較

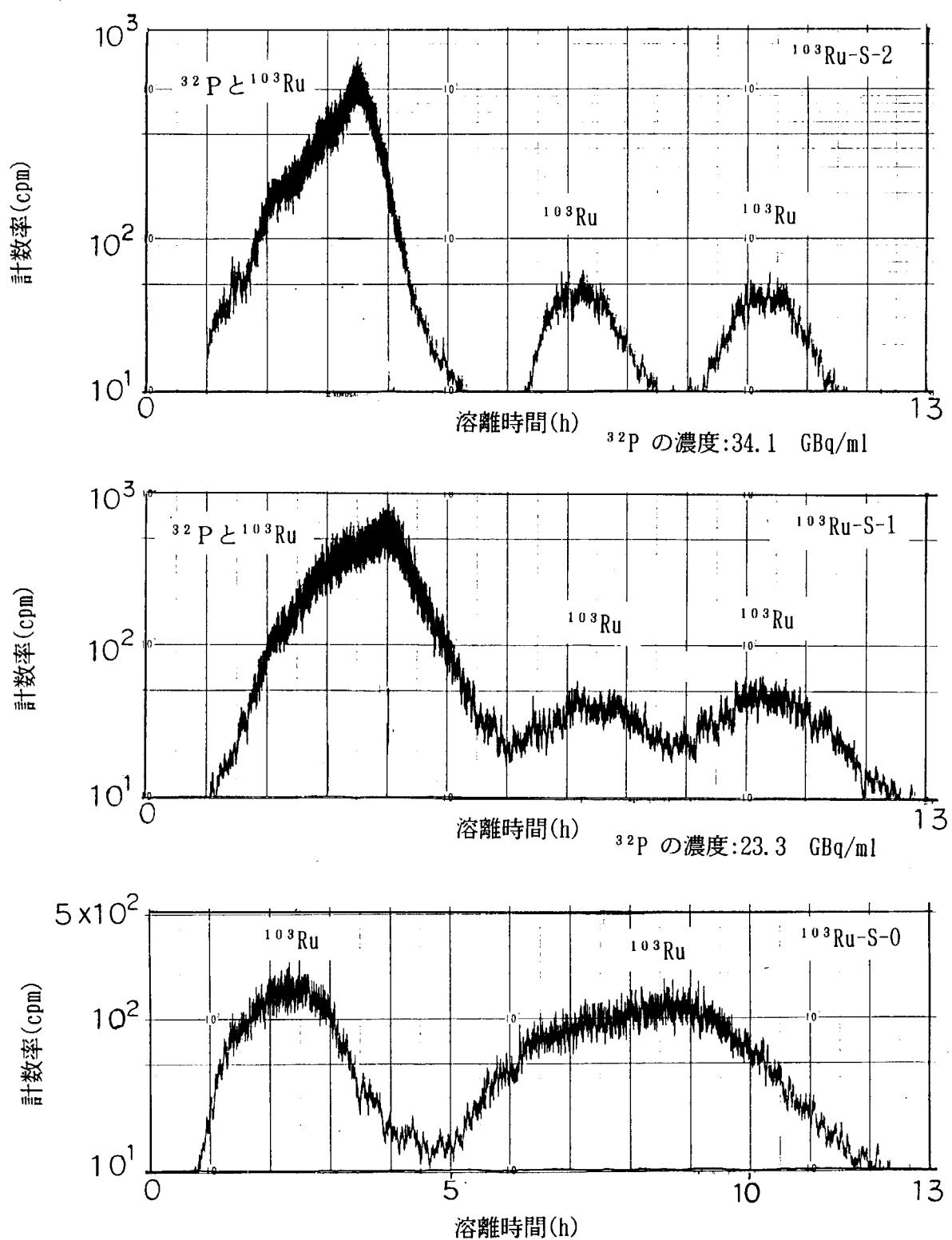
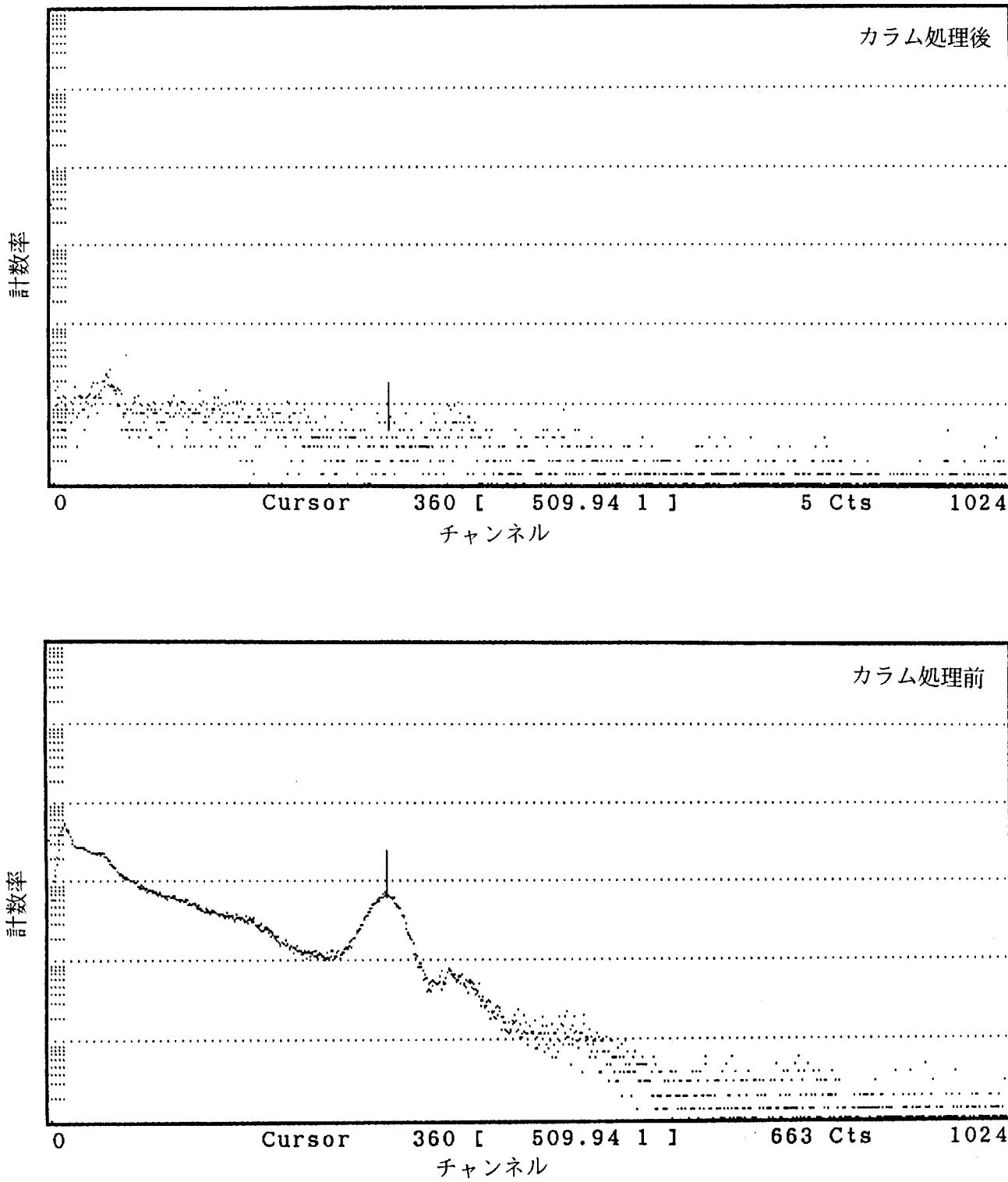


Fig. 9 各試料のクロマトグラムの比較



- |                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| 1. 亜鉛粉末:4.0g 100~200 メッシュ  | 5. 流速:1.3ml/min |
| 2. 二酸化マンガン:0.4g 14 ~24メッシュ | 6. 処理液量:140ml   |
| 3. 活性炭:4.0g 40 ~60メッシュ     | 7. pH:2.2       |
| 4. カラム内径:12mm              |                 |

Fig. 10 電池材料カラムによる除去実験の結果

This is a blank page.

## 国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	$s^{-1}$
压力、応力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
エネルギー、仕事、熱量	パスカル	Pa	$N/m^2$
功率、放熱束	ジュール	J	N·m
電気量、電荷	ワット	W	J/s
電位、電圧、起電力	キーロン	C	A·s
電流、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	$\Omega$	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	$Wb/m^2$
インダクタンス	ヘンリー	H	$Wb/A$
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束照度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
放射能	ルクス	lx	$lm/m^2$
吸収線量	ベクレル	Bq	$s^{-1}$
線量当量	グレイ	Gy	$J/kg$
	シーベルト	Sv	$J/kg$

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
$10^{18}$	エクサ	E
$10^{15}$	ペタ	P
$10^{12}$	テラ	T
$10^9$	ギガ	G
$10^6$	メガ	M
$10^3$	キロ	k
$10^2$	ヘクト	h
$10^1$	デカ	da
$10^{-1}$	デシ	d
$10^{-2}$	センチ	c
$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{-6}$	マイクロ	$\mu$
$10^{-9}$	ナノ	n
$10^{-12}$	ピコ	p
$10^{-15}$	フェムト	f
$10^{-18}$	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC開発理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N( $=10^5$ dyn)	kgf		lbf	
		1	0.101972	0.224809	9.80665
	4.44822	0.453592	1		

粘度  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 1 \text{ P}$ (ポアズ)( $\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s})$ )

動粘度  $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St}$ (ストークス)( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

圧	MPa( $=10$ bar)	kgf/cm <sup>2</sup>		atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
		1	10.1972			
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233	
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959	
	$1.33322 \times 10^{-4}$	$1.35951 \times 10^{-3}$	$1.31579 \times 10^{-3}$	1	$1.93368 \times 10^{-2}$	
	$6.89476 \times 10^{-3}$	$7.03070 \times 10^{-2}$	$6.80460 \times 10^{-2}$	51.7149	1	

エネルギー・仕事・熱量	J( $=10^7$ erg)	kgf·m		kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
		1	0.101972	$2.77778 \times 10^{-7}$	0.238889	$9.47813 \times 10^{-4}$	0.737562	$6.24150 \times 10^{-18}$	$= 4.184 \text{ J}$ (熱化学)	
	9.80665	1	$2.72407 \times 10^{-6}$	2.34270	$9.29487 \times 10^{-3}$	7.23301		$6.12082 \times 10^{-19}$	$= 4.1855 \text{ J}$ (15°C)	
	$3.6 \times 10^6$	$3.67098 \times 10^5$	1	$8.59999 \times 10^5$	3412.13	$2.65522 \times 10^6$		$2.24694 \times 10^{-25}$	$= 4.1868 \text{ J}$ (国際蒸気表)	
	4.18605	0.426858	$1.16279 \times 10^{-6}$	1	$3.96759 \times 10^{-3}$	3.08747		$2.61272 \times 10^{-19}$	仕事率 1 PS(仮馬力)	
	1055.06	107.586	$2.93072 \times 10^{-4}$	252.042	1	778.172		$6.58515 \times 10^{-21}$	$= 75 \text{ kgf}\cdot\text{m/s}$	
	1.35582	0.138255	$3.76616 \times 10^{-7}$	0.323890	$1.28506 \times 10^{-3}$	1		$8.46233 \times 10^{-18}$	$= 735.499 \text{ W}$	
	$1.60218 \times 10^{-19}$	$1.63377 \times 10^{-20}$	$4.45050 \times 10^{-26}$	$3.82743 \times 10^{-20}$	$1.51857 \times 10^{-22}$	$1.18171 \times 10^{-19}$	1			

放射能	Bq	Ci
	1	$2.70270 \times 10^{-11}$
	$3.7 \times 10^{10}$	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	$2.58 \times 10^{-4}$	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

低レベル廃液の処理実験のための<sup>103</sup>Ruトーチーの開発