

令和 元年 5 月 23 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17927

研究課題名(和文) 選択的な光還元・微粒子化反応に基づく新規パラジウム分離法の開発

研究課題名(英文) Development of a palladium separation method based on selective photoreduction reaction and aggregation reaction

研究代表者

蓬田 匠 (Yomogida, Takumi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究職

研究者番号：40743349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高レベル放射性廃棄物に含まれるパラジウム107(Pd-107)は、数百万年以上の長期間にわたり放射線を出すため、放射性廃棄物の地層処分時に存在量の把握が求められる。Pd-107の正確な測定には、多種多様な元素を含む試料からPdを分離する必要がある。しかし、既存のPd分離法は近接かつ長時間の分離操作が不可避であり、高い放射能を持つ試料の分析は困難である。本研究では遠隔かつ単純な操作でPdを分離するため、レーザー誘起光還元法をPd沈殿の生成に用いた。25元素含有混合溶液に20分のレーザー照射を行い、生成したPd沈殿を分析した結果、他元素の除去率99%以上で選択的にPdを回収できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶液中にレーザーを照射して高純度のPd沈殿を生成できる分離法を開発した。この方法は、放射性廃棄物の地層処分時の安全評価対象核種であり、分析報告例が非常に希少な放射性核種、Pd-107の存在量を把握するための測定前処理に有用である。原子力分野において重要な、放射性廃棄物処理・処分のための分析法開発に直接貢献できる。また、一般産業分野では、Pdの選択的回収技術として材料分野への展開も期待でき、社会的意義が非常に大きい。加えて、他の白金族金属の共存下において、Pdを選択的に回収できた。このPd選択的な沈殿生成は、白金族金属の溶液化学的な挙動を知る上で非常に重要であり、学術的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Palladium-107 can be found in high-level radioactive wastes (HLW). Owing to its long half-life, a procedure for Pd-107 determination in HLW is demanded for safety assessment of geological disposal. However, there were few reports of Pd-107 content because of difficulties in Pd separation for the measurement. In the handling highly radioactive samples for Pd-107 determination may cause radioactive contamination and radiation exposure to workers. In this study, we developed a simple separation technique based on laser-induced particle formation. The solution including 25 elements was irradiated with 355 nm pulsed laser for 20 min. Pd precipitate were formed by the photoreduction of Pd ions induced by the irradiation. The Pd precipitate were selectively recovered from a simulated radioactive solution, while about 99% of the other 24 elements were removed. This indicates that non-contact and high-selective separation of Pd is achievable with the proposed separation technique.

研究分野：放射性核種の分析法開発

キーワード：パラジウム 光還元 沈殿分離 非接触分離 光化学反応 質量分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力発電で使用された使用済原子力発電用燃料の中には、ウランの核分裂により生成した多種多様な放射性核種が存在する。その中には、数百万年以上もの長い期間、放射線を出す核種もある。使用済燃料の安全で合理的な処分を実施するためには、長期的にわたり環境に影響を及ぼす長寿命核種が、放射性廃棄物中にどれだけ含まれているかを正確に知るための分析手法が必要とされている。

長寿命核種の一つであるパラジウム  $^{107}\text{Pd}$  は、半減期 650 万年の長寿命核種であり、高レベル放射性廃棄物(HLW)処分時における安全評価の対象核種である。しかし、 $^{107}\text{Pd}$  の分析報告例は非常に希少であった。その理由の一つとして、 $^{107}\text{Pd}$  の測定前処理において、多種多様な放射性核種が含まれる試料から Pd を分離する操作が、多段階かつ複雑であることが挙げられる。既存の Pd 分離法である共沈法や溶媒抽出法、イオン交換法といった分離法は、試料を取り扱う過程で近接かつ長時間の分離操作が不可避である。そのため、高濃度の放射性物質を含んだ試料を扱う作業者の放射線被ばくを招くとともに、試料取り扱い時に作業環境を放射性物質で汚染させる可能性もある。これらの課題を解決するため、遠隔かつ単純な操作で Pd を分離する方法が必要であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、Pd イオンの光還元反応を用いたレーザー誘起光還元法を利用し、遠隔かつ短ステップで選択的な Pd の分離が可能な分離法の開発を目的とした。この方法は、溶液中の白金族金属イオンに紫外レーザー光を照射し、イオンの電荷移動吸収帯を選択的に励起して還元することで、白金族金属の沈殿を生成する方法である。密閉容器にレーザー光を照射するだけで沈殿が生成されるため、試料の取り扱い工程を最小限に抑えることが可能になる。したがって、この方法を放射性廃棄物のように多種多様な元素を含む溶液に適用し、選択的に Pd を回収できれば、放射性廃棄物から Pd を分離するための前処理法として適用できると期待される。そこで、HLW を模擬した 14 元素混合溶液から選択的に Pd を分離する条件を明らかにするとともに、使用済原子力発電用燃料の主成分であるウラン(U)を多量に含む試料から Pd を選択的に回収することが可能かどうかを試験した。

### 3. 研究の方法

試料として、Pd 標準液、14 元素(Rb, Sr, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm)混合 HLW 模擬溶液、および HLW 模擬溶液と多元素標準溶液を混合して調製した 25 元素(Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U)含有ウラン混合溶液を用いた。Pd 分離と回収率の測定手順を Fig. 1 に示す。紫外光を透過する石英セルに試料溶液を入れ、硝酸、超純水、エタノールを添加し、0.5 M  $\text{HNO}_3$  のレーザー照射用試料 2 mL を調製した。また、大型放射光施設 BL14B1 において、エタノール含有率を変化させた際の Pd イオンの X 線吸収微細構造スペクトルを測定した。その後、レーザー照射装置(INDI-40-10)を用いて、10 ~ 150 mJ のパルスエネルギーを持つ、直径 10 mm の 355 nm の紫外レーザー光を、10 Hz で試料に 0 ~ 60 分照射した。レーザー光の照射を終えた後、試料溶液をフィルタ孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の遠心ろ過フィルタに移し、遠心分離器(Minispin+)を用いて 12000 rpm で 15 秒間遠心分離を行った。さらに、遠心フィルタ上に 1%  $\text{HNO}_3$  を加え洗浄し、遠心ろ過によって洗浄液を除去した。生成した Pd 沈殿は、走査型電子顕微鏡(JSM-7800M)を用いて形態観測を行った。その後、0.05 mL の王水を加えて Pd 沈殿を溶解し、1.0 M HCl を用いて希釈して、Pd 沈殿溶解液を作製した。レーザー照射用試料と Pd 沈殿溶解液に含まれる各元素濃度を、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて測定し、レーザー照射用試料中の量と Pd 沈殿溶解液中の量から各元素の回収率を導出した。

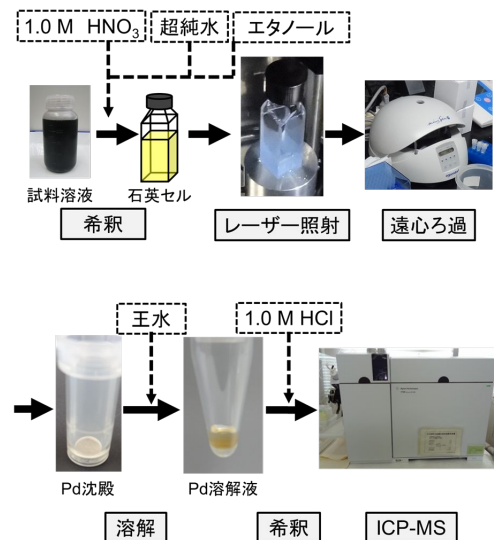


Fig.1 Pd分離と回収率測定の手順

さらに、遠心フィルタ上に 1%  $\text{HNO}_3$  を加え洗浄し、遠心ろ過によって洗浄液を除去した。生成した Pd 沈殿は、走査型電子顕微鏡(JSM-7800M)を用いて形態観測を行った。その後、0.05 mL の王水を加えて Pd 沈殿を溶解し、1.0 M HCl を用いて希釈して、Pd 沈殿溶解液を作製した。レーザー照射用試料と Pd 沈殿溶解液に含まれる各元素濃度を、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて測定し、レーザー照射用試料中の量と Pd 沈殿溶解液中の量から各元素の回収率を導出した。

### 4. 研究成果

#### (1) エタノールが Pd 回収率に与える影響の評価

Pd の光還元反応を起こすために還元剤として添加するエタノールの量は、Pd 回収率に影響を及ぼすと考えられた。そこで、試料中のエタノール含有率を 0 ~ 50% で変化させて Pd の回収率を比較した。エタノール含有率を変化させた HLW 模擬溶液 200 倍希釈液(0.5 M  $\text{HNO}_3$ )に、50 mJ, 10 Hz のレーザー光を 20 分間照射した際の Pd 回収率を比較した。エタノールを添加しない場合、Pd の光還元反応は進行せず、Pd 沈殿は回収されなかった。エタノール含有率を増加させると、Pd 回収率も増加し、40% で極大となった。

過剰なエタノール含有率で Pd 回収率が低下する要因を明らかにするため、Pd 標準液を希釈し、硝酸-エタノール混合溶液中の Pd-K 端 X 線吸収微細構造スペクトルを測定した。Fig.2 には、X 線吸収微細構造スペクトルを解析して得られた、エタノール含有率 0%、50%、90%における Pd 24 ppm、0.5 M HNO<sub>3</sub> 溶液中 Pd の動径構造関数を示した。1.6 Å 付近に存在するピークが Pd と酸素の結合、2.6 Å 付近に存在するピークが Pd と Pd の結合に由来すると考えられる。エタノール含有率 0%では、Pd-Pd 結合に由来するピークは存在しない。エタノールを添加すると、Pd-Pd 結合に由来するピークが現れるため、エタノールの添加によって非常に小さな Pd 粒子が生成することを示唆する。さらに、エタノール含有率 50%と 90%を比較すると、50%の方が Pd と Pd の結合に由来するピーク強度が強い。このことは、エタノールの含有率により Pd 粒子の存在量が変化していることを示唆する。したがって、エタノールの添加によるミクロな Pd 沈殿の生成が、Pd 回収率に影響を及ぼしていると考えられた。

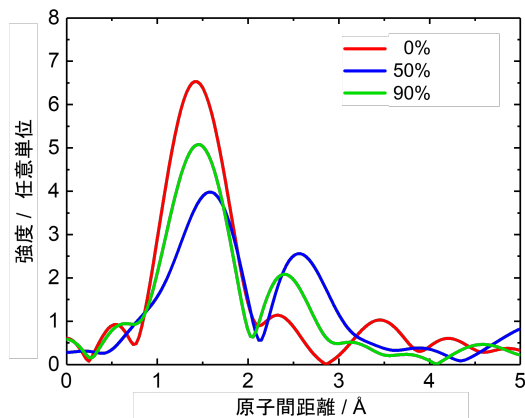


Fig.2 硝酸-エタノール混合溶液中 Pdイオンの動径構造関数

## (2) Pd 濃度が回収率に与える影響の評価

放射線による被ばくや設備の汚染を防ぐためには、高い放射能を持つ試料の取り扱い量を減らす必要がある。Pd 沈殿を生成可能な Pd 濃度について検討するため、HLW 模擬液の希釈倍率を変化させて Pd の回収率を測定した。HLW 模擬試料の希釈倍率 20 倍(Pd: 24 ppm)、200 倍(Pd: 2.4 ppm)、2000 倍(Pd: 0.24 ppm)のエタノール含有率 40%の試料に、50 mJ、10 Hz のレーザー光を 20 分間照射して Pd 沈殿を生成・回収した。Pd の回収率は、0.24 ppm で約 5%、2.4 ppm で約 60%、24 ppm で約 90%と、Pd 濃度が増加するにつれて回収率も向上した。一方、共存元素の Rh、Ru の回収率も同様に増加し、希釈倍率 20 倍では数%の Ru が混入した。試料量の低減と高選択性の双方を実現しつつ Pd を回収する条件として、HLW 模擬試料の希釈倍率を 200 倍とすることにより、約 60%の Pd を回収しつつ、他元素を 99%以上除去できた。

## (3) レーザー光のパルスエネルギーが回収率に与える影響の評価

レーザー光のパルスエネルギーを 10 ~ 150 mJ と変化させ、エタノール含有率 40%の HLW 模擬溶液 200 倍希釈液に 10Hz の繰り返しで 20 分間レーザー光を照射し、Pd の回収率を比較した。パルスエネルギー 10 mJ では回収率が 1%以下となり、ほとんど回収できなかった。20 mJ では約 20%の Pd を回収できたため、Pd 沈殿生成反応を進行させるためのパルスエネルギーのしきい値が 10 ~ 20 mJ のエネルギー領域に存在すると考えられた。その後、パルスエネルギーを増加させると、50 mJ 以上で Pd 回収率が約 60%となり、ほとんど変化がなくなった。そのため、Pd 沈殿を効率的に生成するためには、50 mJ 以上のパルスエネルギーのレーザー光の照射が必要であることが明らかになった。

## (4) レーザー光の照射時間が回収率に与える影響の評価

レーザー光の照射時間を 0 分から 60 分まで変化させ、エタノール含有率 40%の HLW 模擬溶液 200 倍希釈液に 50 mJ、10 Hz のレーザー光を照射し、Pd の回収率を比較した。レーザー照射時間が 20 分を過ぎると回収率は約 60%でほぼ一定となり、それ以上増加しなかった。したがって、20 分の短時間で Pd 沈殿を生成し、回収できることが明らかになった。

## (5) 回収した Pd 沈殿の形態観察による回収率低下要因の検討

SEM により、HLW 模擬試料から生成した Pd 沈殿の形態観察を行った。Fig. 3 には、HLW 模擬試料から回収した Pd 沈殿の SEM 像を示した。遠心ろ過フィルタ上に数 10 nm から 100 nm 程度の Pd 沈殿が凝集している様子を確認できた。遠心分離に用いているフィルタの孔径は 0.2 μm であるため、遠心分離により Pd 沈殿を回収する際に、一部の小さな粒子がフィルタを通過している可能性がある。この結果より、Pd 回収率の向上のためには、より孔径の小さいフィルタを使用するなど、沈殿回収方法の改善が必要であると示唆された。

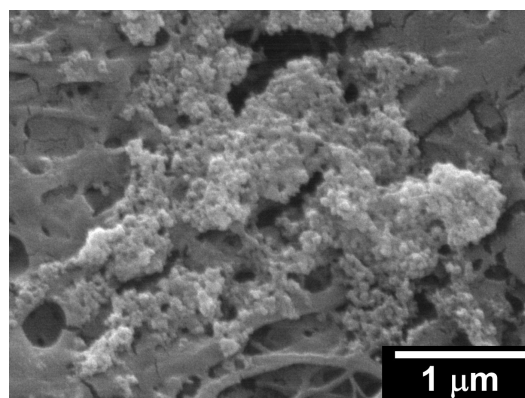


Fig. 3 HLW模擬試料から回収した Pd沈殿のSEM像

(6) ウランを多量に含む放射性廃棄物模擬試料への適用結果

U濃度をPd濃度の等量から20倍まで変化した、エタノール含有率40%の25元素含有ウラン混合溶液希釈液に、50 mJ, 10 Hz のレーザー光を20分間照射してPd沈殿を生成し、各元素の回収率を導出した。一例として、ウラン濃度がPd濃度の約20倍(Pd: 2.5 ppm, U: 51 ppm)の際の試料溶液の各元素濃度と、そこから回収したPd沈殿に含まれる、各元素の回収率をTable. 1に示した。Pd以外の他元素の混入率1%以下で、選択的にPdを分離できることが明らかとなった。Pdの20倍量存在していたUは、本分離法により回収したPd沈殿中にほとんど含まれず、99.99%以上除去することができた。また、Cs, Sr, Baなど、高レベル放射性廃棄物中において、主要な放射線源となる元素の除去率も、99.95%以上を達成した。この結果より、本研究で開発したPd分離法は、高濃度のUを含む試料からも選択的にPd沈殿を生成し、他元素と分離可能であることを実証した。

以上の検討から、本分離法は、多種多様な放射性核種が含まれ、高い放射能を持つHLWなど、実際の放射性廃棄物に対しても充分適用可能と考えられた。短ステップ・短時間で高選択的にPdを分離できる本分離法を実際のHLWへ適用し、HLW中<sup>107</sup>Pdの存在量データを取得

することができれば、放射性廃棄物地層処分時の安全評価に大きく貢献できると期待される。

Table 1. ウラン含有放射性廃棄物模擬試料の濃度とPd沈殿中の各元素の回収率

元素	濃度[μg/g]	Pd沈殿中の回収率[%]
Rb	0.73	0.03
Sr	1.60	0.05
Y	49.61	<0.01
Zr	6.49	<0.01
Mo	5.82	<0.01
Ru	4.01	0.61
Rh	0.75	0.30
Pd	2.47	37.98
Cs	4.47	0.01
Ba	3.00	<0.01
La	2.11	0.01
Ce	56.16	<0.01
Pr	55.22	<0.01
Nd	55.82	<0.01
Sm	49.55	<0.01
Eu	52.17	<0.01
Gd	49.30	<0.01
Tb	55.23	<0.01
Dy	48.80	0.01
Ho	56.76	<0.01
Er	48.36	<0.01
Tm	54.66	<0.01
Yb	48.28	<0.01
Lu	55.64	<0.01
U	51.27	<0.01

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- (1) Asai Shiho, Ohata Masaki, Yomogida Takumi, Saeki Morihisa, Ohba Hironori, Hanzawa Yukiko, Horita Takuma, Kitatsuji Yoshihiro “Determination of <sup>107</sup>Pd in Pd purified by selective precipitation from spent nuclear fuel by laser ablation ICP-MS” Analytical and Bioanalytical Chemistry, 査読有り、411、2018、973-983 DOI: 10.1007/s00216-018-1527-3
- (2) Saeki Morihisa, Matsumura Daiju, Yomogida Takumi, Taguchi Tomitsugu, Tsuji Takuya, Saitoh Hiroyuki, Ohba Hironori “In Situ Time-Resolved XAFS Studies on Laser-Induced Particle Formation of Palladium Metal in an Aqueous/EtOH Solution” The Journal of Physical Chemistry C, 査読有り、123、2018、817-824 DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09532
- (3) 蓬田 匠, 浅井 志保, 佐伯 盛久, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 江坂 文孝, 大場 弘則, 北辻 章浩 「<sup>107</sup>PdのICP-MS測定のためのレーザー誘起光還元法による非接触・選択的パラジウム分離 分離条件とPd回収率の関係」分析化学、査読有り、66、2017、647-652 DOI: 10.2116/bunsekikagaku.66.647
- (4) 佐伯 盛久, 田口 富嗣, 大場 弘則, 松村 大樹, 辻 卓也, 蓬田 匠 「時間分解X線吸収分光による水溶液中パラジウムイオンのレーザー微粒子化反応研究」電気学会研究会資料、電子材料研究会 (EFM-17-010~021)、査読無し、-、2017、15-18
- (5) Asai Shiho, Yomogida Takumi, Saeki Morihisa, Ohba Hironori, Hanzawa Yukiko, Horita Takuma, Kitatsuji Yoshihiro “Determination of <sup>107</sup>Pd in Pd recovered by laser-induced photoreduction with inductively coupled plasma mass spectrometry” Analytical Chemistry, 査読有り、88、2016、12227-12233 DOI: 10.1021/acs.analchem.6b03286

[学会発表](計 12 件)

- (1) 佐伯 盛久, 松村 大樹, 蓬田 匠, 田口 富嗣, 辻 卓也, 齋藤 寛之, 中西 隆造, 大場 弘則 「In Situ Time-Resolved XAFS Studies on Laser-Induced Particle Formation of

Platinum Groups Metal Ions in a H<sub>2</sub>O / EtOH Solution」日本化学会第 99 春季年会(2019)、2019

- (2) Saeki Morihisa, Asai Shiho, Yomogida Takumi, Hanzawa Yukiko, Taguchi Tomitsugu, Horita Takuma, Kitatsuji Yoshihiro, Ohba Hironori “Separation of platinum-group metals from radioactive waste liquid by laser induced particle formation” 4th International Workshop on Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy (ATAS 2018)、2018
- (3) 浅井 志保, 大畑 昌輝, 蓬田 匠, 佐伯 盛久, 大場 弘則, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 北辻 章浩 「使用済燃料から回収した金属パラジウムの LA-ICP-MS による同位体測定」 日本分析化学会第 67 年会、2018
- (4) 浅井 志保, 蓬田 匠 「原子力発電所で使われた燃料からのパラジウムの回収と定量」 日本分析化学会第 66 年会、2017
- (5) Asai Shiho, Ohata Masaki, Yomogida Takumi, Saeki Morihisa, Ohba Hironori, Hanzawa Yukiko, Horita Takuma, Kitatsuji Yoshihiro “Direct measurement of <sup>107</sup>Pd in Pd metal recovered from spent nuclear fuel with laser ablation ICP-MS” RSC Tokyo International Conference 2017、2017
- (6) 佐伯 盛久, 松村 大樹, 辻 卓也, 蓬田 匠, 田口 富嗣, 大場 弘則 「時間分解 XAFS 分光による水溶液中パラジウムイオンのレーザー微粒子化反応研究」 2017 年光化学討論会、2017
- (7) 蓬田 匠, 浅井 志保, 佐伯 盛久, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 江坂 文孝, 大場 弘則, 北辻 章浩 「光還元・沈殿生成反応によるパラジウム分離法の開発; エタノール添加による Pd の溶存状態変化と回収率の関係」 日本分析化学会第 66 年会、2017
- (8) 佐伯 盛久, 松村 大樹, 辻 卓也, 蓬田 匠, 田口 富嗣, 大場 弘則 「パラジウム水溶液中におけるレーザー微粒子化反応の時間分解 XAFS 研究」 第 20 回 XAFS 討論会、2017
- (9) Saeki Morihisa, Yomogida Takumi, Matsumura Daiju, Saito Takumi, Okamoto Yoshihiro, Ohba Hironori “Laser Raman spectroscopic studies on isopolytungstate(VI) in a highly acidic solution” 2nd Asian Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ASLIBS 2017)、2017
- (10) 浅井 志保, 蓬田 匠, 佐伯 盛久, 大場 弘則, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 北辻 章浩 「レーザー誘起光還元法により使用済燃料から回収した Pd 中 <sup>107</sup>Pd の定量」 日本原子力学会 2017 年春の年会、2017
- (11) 佐伯 盛久, 大場 弘則, 田口富嗣, 横山 淳, 浅井 志保, 蓬田 匠, 半澤 有希子, 中嶋 信昭 「レーザー誘起光還元法を利用した白金族元素分離法の開発 放射性廃棄物処分分野での応用にむけて」 日本原子力学会 2017 年春の年会、2017
- (12) 佐伯 盛久, 松村 大樹, 田口 富嗣, 蓬田 匠, 大場 弘則 「Time-resolved XAFS study on photo-induced particle formation of palladium in presence of molybdenum ion」、第 32 回化学反応討論会、2016

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

なし

取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕  
ホームページ等  
分析化学研究グループ  
[https://nsec.jaea.go.jp/analy\\_chem/top.php](https://nsec.jaea.go.jp/analy_chem/top.php)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。