JAEA-Research 2012-030



レーザー微粒子化を利用した 白金族元素分離に関する研究

Study on Separation of Platinum-group Metals by Using Laser-induced Particle Formation

佐伯 盛久 江坂 文孝 田口 富嗣 大場 弘則

Morihisa SAEKI, Fumitaka ESAKA, Tomitsugu TAGUCHI and Hironori OHBA

量子ビーム応用研究部門 レーザー応用技術研究ユニット

Laser Application Technology Division Quantum Beam Science Directorate

R PS

November 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2012

レーザー微粒子化を利用した白金族元素分離に関する研究

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 レーザー応用技術研究ユニット 佐伯 盛久、江坂 文孝+1、田口 富嗣+2、大場 弘則

(2012年9月3日 受理)

レーザー微粒子化を利用した高レベル放射性廃液からの白金族元素分離法を考案し、パラジウ ム、ロジウム、ルテニウムおよびネオジムが溶解した模擬溶液を用いて原理実証実験を行った。 1.5mL模擬溶液に等量のエタノールを加え、266nm紫外レーザー(レーザー強度20mJ)を40分 照射することにより、模擬溶液中のパラジウム、ロジウム、ルテニウムを選択的に微粒子化し、 ネオジムと分離した。サブミクロンサイズまで成長させた白金族元素微粒子をろ過または遠心分 離により回収し、誘導結合プラズマ発光分光法により試料溶液中に残存する金属イオン濃度を分 析した。その結果、ネオジムイオン濃度はレーザー照射前と変化しなかったのに対し、パラジウ ム、ロジウムおよびルテニウムイオン濃度はそれぞれ100%、94-99%、65-69%減少しており、 レーザー微粒子化とろ過または遠心分離との組み合わせにより、白金族元素を溶液中から合金微 粒子として回収できることを実証した。また、様々な実験パラメーターに対する白金族元素の回 収率依存性を調べたところ、照射レーザー強度を調整することによりパラジウムとロジウムを相 互分離できることがわかった。

原子力科学研究所(駐在):〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

+1 原子力基礎工学研究部門 原子力化学ユニット

+2 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム材料評価・構造制御技術研究ユニット

Study on Separation of Platinum-group Metals by Using Laser-induced Particle Formation

Morihisa SAEKI, Fumitaka ESAKA⁺¹, Tomitsugu TAGUCHI⁺² and Hironori OHBA

Laser Application Technology Division, Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 3, 2012)

We proposed separation technique of platinum-group metals (PGMs) from a solution of high-level radioactive waste by using laser-induced particle formation, and performed its proof-of-principle experiment. The simulated solution of high-level radioactive liquid wastes (HLLW) was prepared by dissolving palladium (Pd), rhodium (Rh), ruthenium (Ru) and neodymium (Nd) into distilled water. The Nd metal was added as representative of lanthanide and minor actinide. After 40-min irradiation of a mixture of the simulated solution of HLLW and ethanol (v/v=1/1) with a UV laser (266nm, 20mJ), the Pd, Rh and Ru metals were separated from the Nd ion as particle with sub-micron size. The PGM particles were recovered by filtration and centrifugation. Analysis of ion concentration in the sample solution by ICP-AES suggested that the Pd, Rh and Ru metals were recovered with efficiency of 100%, 94–99%, 65–69%, while the Nd ion was completely kept in the sample solution. This result elucidates validity of our proposal. Moreover, we investigated dependence of recovery efficiency on various experimental parameters. The results suggest mutual separation of Pd and Rh by arrangement of the intensity of the irradiation laser.

Keywords: Metal Separation, Platinum-group Metals, Laser-induced Particle Formation

⁺² Materials Science Research Division, Quantum Beam Science Directorate

⁺¹ Division of Chemistry for Nuclear Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate

目 次

1.	はじ	めに	-	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1
2.	分離	回収	この材	既念		•	• •	• •	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	2
3.	実験	方法	1	•••	•	•	• •	• •	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
3	. 1	뢂	科	容液	えの	調	整	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
3	. 2	L	/	ザー	一微	粒-	子亻	とに	こよ	る	元	素	分離	雒	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
3	. 3		科科	容液	反 お	よで	V <u>–</u>	 占成	えし	た	白	金	族う	亡素	長役	敗粒	之子	-の	分	·析		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
4.	実験	結果	お。	よび	バ考	察		••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
4	. 1	模	凝	容液	友を	用١	いた	こ厉	〔理]実	証	実	験		• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
4	. 2	榱	長々7	な実	彩	パ	ラン	x	-タ	·	に	対	する	る役	 数料	立子	化	効	J率	の	依	存	性		•	•	•	•	•	•	•	6
	4.	2.	1	J	シタ	ノ・	-)	レ比	」率	ふに	対	す	る	衣衣	字性	ŧ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	6
	4.	2.	2	L	/	ザ・	一月	限	睛	間	に	対	する	3佰	女存	子性	ŧ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7
	4.	2.	3	照	射	レ	-+	デー	-波	長	に	対	する	る住	女存	孨性	ŧ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	7
	4.	2.	4	照	射	レ	-+	デー	-強	渡	に	対	する	ろ住	女存	孨性	ŧ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	8
	4.	2.	5	1	オ	ン	農月	复え	らよ	び	塩	酸	濃厚	度に	こ文	すす	-2	依	存	性		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	9
4	. 3	水	、相、	/有	「機	相	から	うな	ころ	2	相	系	でい	りし	/-	ーサ	۴	-微	(粒	:子·	化		•	•	•	•	•	•	•	•	•	10
4	. 4	袳	Į数利	重の)金	属	正~	イオ	ーン	·共	存	下	での	りし	/-	-サ	۴	·微	(粒	:子	化	の	メ	力	<u> </u>	ズ	Ъ		•	•		12
5.	まと	め	•	••	•	•	•	••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		13
謝辞	•	••	•	••	•	•	•	••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	14
参考	文献	÷.	•		•	•	•		•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		15

Contents

1. Preface ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	1
2. Concept of metal separation by using laser-induced particle formation (LIPF)	2
3. Experimental methods	3
3. 1 Sample preparation ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	3
3. 2 Separation by using LIPF ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	3
3. 3 Analysis of sample solution and formed PGM particles ••••••	4
4. Results and discussion	4
4. 1 Proof-of-principle experiment of separation by using LIPF •••••	4
4. 2 Dependence of recovery efficiency on various experimental parameters	6
4. 2. 1 Dependence on ratio between water and ethanol	6
4. 2. 2 Dependence on laser irradiation time ••••••••••••	$\overline{7}$
4. 2. 3 Dependence on wavelength of irradiation laser	7
4. 2. 4 Dependence on intensity of irradiation laser •••••••	8
4. 2. 5 Dependence on concentration of PGM ions and HCl •••••	9
4. 3 LIPF experiment in a liquid–liquid extraction system •••••••	10
4. 4 Mechanism of LIPF in the soluition of various ions	12
5. Summary ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	13
Acknowledgements ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	14
References ••••••••••••••••••••••••••••••••••••	15

1. はじめに

原子力発電施設から取り出された使用済核燃料の再処理工程では、多くの長寿命の放射性核種 がイオンとして溶解している高レベル放射性廃液が発生する。高レベル放射性廃液にはマイナー アクチノイド(MA)、ランタノイド(Ln)元素以外に、白金族元素(パラジウムPd、ロジウム Rh、ルテニウムRu)が溶解しており、それら元素の全量は商用軽水炉から出される1トンの高 レベル廃液では約4kg、高速増殖炉のそれからは約19kgと推定されている[1]。廃液に含まれる 白金族元素(核種)の有効利用を図るための技術を開発することは、環境負荷軽減のみならず、 廃棄物の資源化を図る上で重要である[2]。また、高レベル放射性廃液はガラス固化処理が考えら れているが、Ru等核分裂生成物が施設運転に影響を与えることが知られており[3]、施設の円滑 運転のためにも白金族元素等の分離・回収技術の開発は必要である。

MA、Ln元素を含む高レベル放射性廃液から白金族元素を分離する方法としては、白金族元素 イオンが陰イオン交換樹脂に強く吸着する性質を利用したイオン交換分離法[4,5]や白金族元素 イオンの電解還元・酸化を利用した電気化学法[4,6]などが提案されている。しかしながら、これ らの手法では、イオン交換法ではイオン交換樹脂を、電気化学法では電極を高レベル放射性廃液 に長時間浸漬させて分離を行うため、イオン交換樹脂や電極は高い放射線耐性を有する材料が必 要である。また、高レベル放射性廃液にイオン交換樹脂や電極などを長時間浸漬させておくこと によって、2次的な放射性廃棄物が発生するという問題がある。

このような放射線耐性材料や2次放射性廃棄物に関する問題の1つの解決策として、光還元反応を利用した白金族元素分離法が考えられる。光還元反応とは金属正イオンが溶解した水溶液に 紫外・可視光を照射し、

- (i) 酸化チタンなどの光触媒材料を試料溶液に添加しておき、光照射により光触媒材料から放出される電子を利用して金属正イオンを還元したり[7]、
- (ii) 共存する分子負イオン(例えば硝酸イオン)や溶媒分子を分解し、発生するラジカル負イ オンや溶媒和電子と金属正イオンを反応させて還元したり[8]
- (iii) 溶液中の金属正イオンが紫外領域にもつ電荷移動(Charge Transfer: CT) 吸収帯を励起し、共存する負イオンまたは水分子から電子を移動して金属正イオンを還元する[9-17,21]

ことにより、金属正イオンの価数を減少させる反応である。光還元反応により価数が低下した白 金族元素イオンは、共存する光触媒材料に吸着させたり、共存する分子負イオンとの反応により 沈殿させたり、微粒子化させたり、溶媒抽出することにより分離・回収することができる。

元素分離に利用できる光還元反応として上に3つのタイプを挙げたが、このうち type (i)および(ii)の光還元反応ではランプ励起でも白金族元素イオンを効率的に還元できるので、数多くの白 金族元素分離研究がなされている[7, 18, 19]。しかし、type (i), (ii)では金属正イオンが還元する かどうかは酸化還元電位の大きさにより決定されるため、複数の金属正イオンが共存する系で元 素選択性を高めるのは困難である。

一方、type (iii)の光還元反応では光吸収断面積の大きくない CT 吸収帯励起を利用しているの で反応効率は type (i), (ii)ほど高くなく、レーザーのような高出力の光源を使用しないと効率的に 反応は進行しない。だが、CT 吸収帯の波長は金属正イオンによって異なるので、複数種の金属 正イオンが共存する環境下でも、酸化還元電位だけでなく励起光の波長により還元される元素の 種類が決まり、type (i), (ii)よりも元素選択性を高められる可能性がある。そこで我々は、type (iii) の光還元反応に着目し、複数の元素が共存する高レベル放射性廃液の模擬溶液に、単色性の高い ナノ秒パルスレーザーを照射して模擬溶液中の白金族イオンだけの CT 吸収帯を励起することに より、それらだけを選択的に光還元し、微粒子化させて回収する手法を検討した。本報告ではこ の手法の詳細および模擬溶液を用いた原理実証実験を紹介すると共に、実験パラメーターに対す る微粒子化効率の依存性や溶媒抽出法との組み合わせ、さらには複数種の金属正イオンが共存す る環境下での白金族元素イオンのレーザー微粒子化メカニズムについても考察する。

2. 分離回収の概念

レーザー微粒子化を利用した白金族元素分離回収法の概念をFigure 1に示す。レーザー照射前 の高レベル放射性廃液には白金族元素イオンと共に、MAやLnイオンなど複数種類の元素正イオ ンとその対イオンとからなる塩化物負イオンCl-あるいは硝酸負イオンNO3-が酸溶液中に共存し ている。溶液中での正イオンはCT吸収帯を持ち、この吸収帯を励起することにより正イオンを光 酸化、還元できることが知られている。特に、Pd、Rh、Ru イオンは紫外線波長領域(200~350 nm)にCT帯を持っており、紫外線レーザー光を照射すると還元が進行して電荷的に中性になり (式(1))、溶液中では凝集して効率的に微粒子を形成する(式(2))。



Fig. 1 Schematic drawing of separation process by laser induced particle formation.

ここで、Aは白金族元素を表す。一方、MAやLnイオンの一部の元素正イオンは紫外波長領域に CT帯を持つが、吸収帯が紫外領域から外れていることや、また光還元による中性化が起こりにく いことから、これらの元素イオンを紫外レーザー照射により効率的に微粒子化するのは困難であ る。よって、白金族元素、MAやLnイオンの混合溶液に紫外レーザー光を照射すると、白金族元 素だけを選択的に微粒子化することができる。レーザー照射後の溶液を適当な孔径を有するフィ ルターでろ過するかあるいは遠心分離機を用いることにより、微粒子化した白金族元素だけを分 離・回収できる。

3. 実験方法

3.1 試料溶液の調整

今回の実験では、レーザー微粒子化を利用した高レベル放射性廃液からの白金族元素分離回収 法の原理実証を目的としている。そこで、分離系を単純化するために、高レベル放射性廃液中に 比較的多く含まれているネオジムNdイオンをLnイオンやMAイオンの代表と見なし、これとRu, Rh, Pdイオンを混合したものを高レベル放射性廃液の模擬溶液とした。模擬溶液はRuCl₃・nH₂O (和光純薬、99.9%)、RhCl₃・nH₂O(和光純薬、99.5%)、PdCl₂・nH₂O(和光純薬、99.0%)お よびNdCl₃・nH₂O(和光純薬、97.0%)を蒸留水に溶かし、それぞれの水溶液を混ぜ合わせて各イ オン濃度が0.5mMになるように調整した。なお、調整後の溶解液のpHは~2であった。さらに光 還元反応を促進させるために、模擬溶液に等体積量(v/v=1/1)のエタノール(和光純薬、>99.5%) を添加し、試料溶液を作成した。

3.2 レーザー微粒子化による元素分離

紫外用石英セルに3mLの試料溶液を入れ、Fig.2 に示すように試料を撹拌子で撹拌しながら、ナノ 秒パルス紫外レーザー(光径6mm、繰り返し10Hz) を10-60分間照射した。そして、レーザー照射後 の溶液をメンブレンフィルター(Millipore,ポリ カーボネイトタイプ)を用いてろ過したり、遠心 分離(重力加速度;14.1 kG)することにより生成 した白金族元素微粒子を回収した。なお、今回使 用した紫外レーザーをTable 1にまとめた。



Fig. 2 A schematic of experimental set-up.

Wavelength	Energy	Light source	Company
266nm	$4.66 \mathrm{~eV}$	Forth harmonic of Nd:YAG	Spectra-Physics, INDI-10
355nm	$3.49~\mathrm{eV}$	Third harmonic of Nd:YAG	Continuum, Surelite-I
193nm	$6.4 \mathrm{~eV}$	ArF eximer	LambdaPhysik, LPF205

Table 1 UV lasers used in this experiment

3.3 試料溶液および生成した白金族元素微粒子の分析

試料溶液中の金属イオンや微粒子の状態を調べるために、紫外可視分光光度計(日本分光、 V-660)により吸収スペクトルを測定した。また、レーザー微粒子化により回収した金属量を見 積もるために、ろ過または遠心分離後の試料溶液中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分 光分析装置(ICP-AES; SII Nanotechnology SPS3000)で測定し、レーザー照射前の金属イオン 濃度と比較することにより元素の回収率(%)を算出した。さらに、回収した微粒子の大きさ、 形状、構造を走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL, JSM-6700)およびX線回折装置(XRD; RIGAKU, MiniFlex II)により調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 模擬溶液を用いた原理実証実験

まず、レーザー微粒子化を利用した元素分離 法の有効性を確かめるために、0.5mM (Pd, Rh, Ru, Nd)水/エタノール混合溶液(1/1=v/v)に 266nm (20mJ) の紫外レーザーを照射した。 その結果、Figure 3に示すように、レーザー照 射前は薄茶色だった試料溶液が、レーザー照射 7分後から生成した微粒子のために黒色に変化 し、その後微粒子どうしが凝集してセルの底に 沈殿するため徐々に透明になっていく様子が観 察できた。この時の吸収スペクトル変化を調べ てみるとFigure 4のようになっており、レーザ ー還元前のスペクトル(a)では紫外領域(<350 nm) にPd、Rh、Ru イオンのCT吸収帯に帰属 できる強い吸収バンドが観測される。このCT吸 収帯は(b)に示すように40分間紫外レーザーを 照射することにより消失し、一方で全波長領域 においてベースラインが上昇する。さらに、レ ーザー照射後の溶液を孔径100 nm のフィルタ ーによりろ過すると、(c)に示すようにベースラ インの吸光度はほぼ0まで減少することより、







Fig. 4 UV-vis spectra of mixd solution:(a) before irradiation, (b) after 40-minirradiation, (c) after filtration of (b).

このベースラインの上昇は光還元により生成した白金族元素微粒子の散乱に帰属できる。以上の 結果より、紫外レーザー(266nm)を0.5mM-(Pd, Rh, Ru, Nd)水溶液/エタノール混合溶液に照 射することにより全ての白金族元素イオンが還元され、粒径100 nm 以上の微粒子が形成される ことがわかった。

Nd イオンは200-800nmの領域にはほとんど吸収をもたないため、Figure 4の吸収スペクトルからはNdイオンの濃度変化の様子はわからず、Ndと白金族元素との分離ができているのかは確

認できない。そこで、40分間紫外レーザー照射後、ろ過または遠心分離により白金族元素微粒子 を回収した後の試料溶液中のイオン濃度をICP-AESで測定し、レーザー照射前のイオン濃度と比 較することにより、各元素における回収効率を求めた。その結果、Table 2に示すようにろ過およ び遠心分離によりPdは100%、Rhは94–99%、Ruは65–69%回収できているのに対し、Ndはほと んど試料溶液中に残ったままだった。この結果より、レーザー微粒子化を利用した元素分離法に より、白金族元素イオンをランタノイドイオンと分離できることが実証できた。

		Recovery e	ffiency (%)	
Experimental condition	Pd	Rh	Ru	Nd
Laser irradiation (40 min.) + filtration	100.0	99.0	68.5	0.5
Laser irradiation (40 min.) + centrifugation	100.0	93.9	65.4	1.6
Only stirring (40 min.)	2.0	5.9	1.3	3.4

 Table 2
 Recovery efficiency of elements by separation using laser-induced particle formation

一方、共存イオンがない環境下でPdイオン水溶液にエタノールを加えると、光照射しなくても、 Pdが還元されて微粒子を形成することが知られている[15]。このようなことが、(Pd, Rh, Ru, Nd) 共存系でも起こっていないかを確認するために、エタノールを加えた試料溶液を40分間暗室で撹 拌し、その時のイオン濃度の変化を調べた。その結果、Table 2に示すようにどのイオンの回収率 も誤差範囲内(<6%)に収まっており、今回の実験条件ではレーザー照射しなければPdは微粒子 化しないことが確認できた。

次に、回収した白金族元素混合微粒子の情報を得るため に、ろ過により回収した微粒子をSEMにより観察した。 Figure 5は0.5mM (Pd, Rh, Ru, Nd)水/エタノール混合溶 液に40分間紫外レーザーを照射し、ろ過により回収した微 粒子のSEM像である。なお観察の際は、メンブレンフィル ターをカーボン基板上に載せ、その上から金蒸着すること により試料を作成した。このSEM像では直径100~500 nm の球状微粒子が形成されており、今回の実験条件ではサブ ミクロンサイズまで微粒子が成長していることがわかる。



Fig. 5 SEM image of recovered PGM particle

さらに白金族元素混合微粒子の構造を調べるため、そのXRDパターンを測定した。Figure 6の (a)に(Pd, Rh, Ru, Nd)水/エタノール混合溶液から生成した白金族元素微粒子の、(b)-(d)にレー ザー微粒子化により個別に作成したPd、Rh、Ru微粒子のXRDパターンを示す。なお、微粒子の 回収時に使用したメンブレンフィルター上に胆持させた状態で測定し、メンブレンフィルターに 起因するバックグラウンドを差し引くことにより、微粒子だけのデータを得た。PdおよびRhは面 心立方格子構造 (fcc) 、Ruは六方最密充填構造 (hcp) をとるが、回収した白金族元素混合微粒 子の回折パターンはRuよりはPdやRhに似ている。また、白金族元素混合微粒子の回折ピークは PdとRhの中間にあり、例えば格子定数(111)に対応するピークはPdは39.7°、Rhは40.7°に位置し ているのに対し、白金族元素混合微粒子ではその中間 (40.4°) に観測される。これらの結果より、 白金族元素混合微粒子は面心立方格子構造をとり、PdとRhの合金になっていると結論した。なお、 Ruがどのように混合微粒子中に含まれているかは、現在のところ不明である。



Fig. 6 XRD patterns of particle of (a) the recovered particles, (b) Pd, (c) Rh and (d) Ru. The number neighboring to the peaks indicates Miller index.

4.2 様々な実験パラメーターに対する微粒子化効率の依存性

4. 1ではレーザー微粒子化を利用した元素分離実験をPd, Rh, Ru, Nd混合系に適応し、白金 族元素とランタノイドを分離できることを実証した。本章では最適な実験条件を決めるため、様々 な実験パラメーターに対する白金族元素の回収効率依存性を調べた。

4.2.1 エタノール比率に対する依存性

pH2程度に調整した0.5 mM (Rh, Ru, Nd)塩酸溶液に様々な比率のエタノールを加え、266nm 紫外レーザーを40分間照射し、孔径100 nmのメンブレンフィルターによりろ過して微粒子を回収 した後のイオン濃度をICP-AESで測定することにより、回収率のエタノール比率依存性を調べた 結果をTable 3に示す。Ndの回収率は測定誤差範囲内(<3%)であり、白金族元素のみの選択的 な分別・回収ができていることがわかる。純水のみの模擬廃液では回収率はRhでは20%、Ruでは 14%とそれほど高くないが、エタノール比率が10%になるだけで回収率がRhおよびRu共に50%程 度まで上昇する。さらにエタノール比率が33%を超えるとRhの回収率は95%以上になり、エタノ ール比率が50%まで回収率はほとんど変化しない。一方、Ruに関してはエタノール比率が高くな ると、Rhほど高くはならないものの、回収率は60%まで上昇する。しかし、エタノール比率が50% を超えると、急激に回収率は減少し、エタノール比率67%においてRhおよびRu共に28%程度まで

下がる。以上の結果より、エタノール比率は50%程度が最適であることがわかった。

	Reco	very effienc	y (%)
Ethanol	Rh	Ru	Nd
0%	20	14	< 3
10%	52	50	< 3
33%	95	56	< 3
50%	98	60	< 3
67%	27	28	< 3

Table 3 Dependence of recovery effiency on ethanol concentration.

4.2.2 レーザー照射時間に対する依存性

Table 4はレーザー照射時間を変えながら、0.5mM (Pd, Rh, Ru, Nd)水/エタノール混合溶液 (v/v=1/1) に266nm紫外レーザーを照射した時の回収率の変化を示している。この表よりPdに 関してはレーザー照射10分間での回収率が100%になっており、10分以内に全てのPdイオンが微 粒子化していることがわかる。また、Rhは10分間で88%程度微粒子化するが、それ以降はレーザ ーを照射しても回収率はなかなか上がらず、40分照射することによりやっとRhイオンのほとんど を微粒子化することができる。一方、Ruでは20分間照射でRuイオンの70%近くが微粒子化する が、その後さらにレーザー照射しても回収率が向上する様子はみられなかった。

Irradiation	Recovery effiency (%)								
time	Pd	Rh	Ru	Nd					
10 min	100.0	87.5	63.8	2.8					
20 min	100.0	93.9	67.3	2.9					
30 min	100.0	92.8	67.0	0.3					
40 min	100.0	99.0	68.5	0.5					

Table 4Dependence of recovery effiency on irraditation time of UV laser

4.2.3 照射レーザー波長に対する依存性

Table 1 に示す 3 つの波長(193nm, 266nm, 355nm)の紫外レーザー光を等体積量のエタノー ルを加えた 0.5mM Rh 水/エタノール混合溶液(v/v=1/1)に照射し、照射レーザー波長に対す る微粒子化効率依存性を調べた。なお、レーザーの繰返しは 10 Hz、ビーム径は 6 mm に統一し、 レーザー出力は光子エネルギーを考慮してそれぞれ 13.8 mJ@193nm、28.9 mJ@266nm、38.6 mJ@355nm に設定した。

Figure 7 は Rh イオンの CT 帯に起因する吸収ピーク(~245 nm)と波長 550 nm での吸収ピークの比を照射時間に対して示した。微粒子化が進行すると、245 nm での吸収が減少し、550 nm での吸収が増加するのでピーク比は大きくなる。さらに微粒子化の完了に近づくとスペクトル形

状が変化しなくなるためにピーク比が飽和し、微粒子化完了時にはピーク比がほぼ1となる。CT バンドには245 nm 付近にピークを持つので355 nm 励起では還元進行が緩慢であるが、266 nm 励起ではCT バンドに波長が近くなるので還元が速く進行する。さらに、193 nm 励起ではレー ザー照射2分以内で微粒子化が完了している。

193 nm 励起で非常に早く微粒子化反応が進行する理由を調べるために、(i)異なる強度の紫外 レーザーを Rh イオン水溶液に照射した場合、(ii)レーザー照射強度は同じで Rh イオン水溶液を 水/エタノール(=1/1) 混合溶液に替えた場合の微粒子化進行度を調べた。その結果を Figure 8 に示す。まず、エタノールを添加していない Rh イオン水溶液に 13.8mJ および 15.3mJ の 193nm レーザーを照射した場合、ピーク比が 0.5 になるのに 13.8mJ では 32 分かかるのに対し、15.3mJ では 16 分しかかかっておらず、照射レーザー中に含まれる光子数を 1.1 倍にするだけで、微粒子 化速度は 2 倍になることがわかる。一方、エタノールの有無による微粒子化進行度の違いを比較 すると、エタノールを加えることにより、微粒子化速度が 10 倍以上、加速されることがわかる。 レーザー光強度が増加すると光子数が増えるので光還元反応が促進される。一方、エタノールは 210nm よりも短波長側に吸収をもち、193nm 紫外レーザーを照射すると光分解してより高い還 元作用をもつ分子に変化するので、266nm 照射の時よりもエタノールの添加効果は大きいと予想 される。Figure 8 より、193nm 励起では光子数の増加のみならず、エタノールの分解反応も微 粒子化反応促進に寄与しているのではないかと考えている。



Fig. 7 Dependence of particle formation speed on wavelength of irradiation laser



Fig. 8 Dependence of particle formation speed on power of irradiation laser and ethanol.

4.2.4 照射レーザー強度に対する依存性

0.5mM Pd水/エタノール混合溶液、0.5mM Rh水/エタノール混合溶液、0.5mM Ru水/エタ ノール混合溶液(いずれもv/v=1/1)に266nm紫外レーザーを0-20mJの範囲で強度を変えながら 10分間照射し、その時の微粒子化効率を測定した。その結果、Figure 9に示すようにRhとPdでは 類似したレーザー強度依存性を示し、またRhでは7.5mJ、Pdでは5mJ以上のレーザーを照射しな いと微粒子化が起こらないことがわかった。一方Ru試料溶液に20mJの紫外レーザーを照射して も微粒子は生成しなかった。さらに、光還元および微粒子化反応に何個の光子が関与しているか を調べるために、Figure 9を両対数グラフにプロットし、その傾きを求めた結果、Rh, Pdと共に 2.8前後になった。この値は実験条件により変化するものの2以下になることはなく、光還元・微 粒子化反応は多光子過程により進むことがわかった。

次に0.5mM (Pd, Rh, Ru)水/エタノール混合溶液 (v/v=1/1) に266nm紫外レーザーを0-20mJ の範囲で強度を変えながら10分間照射し、その時の微粒子化効率を測定した。その結果、Figure 10 に示すように、混合溶液ではRuも微粒子を形成し (Rh, Pd微粒子に吸着している可能性も有り)、 Ru, Rh, Pdでそれぞれ異なるレーザー強度依存性を示すことがわかった。混合溶液の場合にも微 粒子化の閾値は存在し、PdとRuでは5mJ、Rhでは10mJ以上のレーザー光を照射しないと微粒子 化しなかった。さらに、Figure 10の結果を両対数グラフにプロットし、その傾きを求めた。その 結果、Ruでは1.5、Rhでは2.2、Pdでは2.3となり、いずれの元素でも傾きが2前後の値になった。 Rh, Pd単体溶液の時の傾きが2.8であり、かつ混合溶液ではRuも微粒子化するようになったこと から、3つの元素イオンが共存することにより微粒子化が促進されるのではないかと考えられる。 またFigure 10より、PdとRhの微粒子化効率の閾値が異なるため、10mJの紫外レーザーで微粒子 化した場合、Pdは87%程度回収できるのに対し、Rhは9%しか回収されない。よって、レーザー 強度を調整するだけでPdとRhを相互分離できることもわかった。



Fig. 9 Laser-power dependence of recovery efficiency of Rh and Pd



Fig. 10 Laser-power dependence of recovery efficiency of Pd, Rh and Ru

4.2.5 イオン濃度および塩酸濃度に対する依存性

Figure 11に0.5, 1, 2mM (Pd, Rh, Ru)水/エタノール混合溶液 (v/v=1/1、塩酸濃度10mM, 50mM, 100mM) に266nm紫外レーザーを照射した時の、イオン濃度に対する微粒子化効率の変化をプロットしたものを示す。元素イオンの種類および塩酸濃度に依らず、イオン濃度が高くなるにつれて微粒子化効率が下がることがわかる。イオン濃度依存性を比較してみると、いずれの元素もイオン濃度が0.5mMの時には90-100%微粒子化しており、2mMの時にはRuの微粒子化効率は70-80%、Pdでは70-95%までしか減少しないのに対し、Rhでは55%まで減少している。よって、Ru, PdよりもRhの方がイオン濃度依存性が大きいことがわかる。イオン濃度の増加につれ微

粒子化効率が減少する原因が、試料の吸光度が増えたせいであるならば、イオンの種類に依らず、 濃度依存性は同じになるはずである。よって、この微粒子化効率のイオン濃度依存性は試料の吸 光度の変化だけでは説明できない。おそらくRu, PdとRhでは微粒子化メカニズムに違いがあり、 それがこのイオン濃度依存性に表れているのではないかと考えている。

次に、同じデータを用いて、塩酸濃度に対する微粒子化効率の変化をプロットしたものをFigure 12に示す。いずれの場合にも、塩酸濃度が高くなるにつれて、微粒子化効率が下がっている。こ れは酸性度の増加により微粒子が還元されにくくなるためと考えられる。ただし、イオン濃度が 2mMの時のRhの微粒子化効率だけは特殊で、塩酸濃度が10mMの時でも微粒子化効率は60%程度 であるが、塩酸濃度が高くなっても微粒子化効率はほとんど変化しない。この原因については、 現在考察中である。



Fig. 11 Dependence of recovery efficiency on ion concentration

Fig. 12 Dependence of recovery efficiency on HCl concentration

4.3 水相/有機相からなる2相系でのレーザー微粒子化

4. 1で原理実証を行ったレーザー微粒子化を利用した元素分離法では微粒子を粒径100nm以上に成長させてからろ過や遠心分離により白金族元素を回収するが、この大きさまで微粒子を成長させるのには時間がかかる。もし、微粒子を粒径100nmまで成長させなくても回収できるのならば、分離プロセスを効率化することができる。そこで、我々はレーザー誘起微粒子化と溶媒抽出法を組み合わせた分離法を考案し、その原理実証を行った。その概念をFigure 13に示す。この手法では、白金族イオンおよび界面活性剤が溶けた水溶液と有機相で2相系を形成し、上の方からUVレーザーを照射して、レーザー誘起微粒子化により界面付近で白金族微粒子を生成する。さ

らに生成した白金族微粒子の表面に有機保護剤を配位させ、電気的に中性化することにより、水 相より極性の低い有機相に抽出することができる。



Fig. 13 Schematic drawing of solvent extraction combined with laser induced particle formation.

上に述べた手法が実際に可能なのかを実証するために、Rh塩酸溶液にドデシル硫酸ナトリウム (SDS)を加えた水相と1-オクタノールで2相系を形成し、上方から266nmレーザーを照射し た(Figure 14)。なお、写真撮影の際は、変化がわかりやすくなるように、有機相にドデカ ンチオールを添加した。その結果、透明だった有機相が時間が経つにつれて黄色に変化する様子 が観察できた。さらに、UVレーザーを20分照射した後の水相および有機相の吸収スペクトルを測 定し、照射前のスペクトルと比較するとFigure 15に示すように水相中ではロジウムイオンの電荷 移動吸収帯が減少しているのに対し、有機相では350nmよりも短波長の領域にロジウム微粒子の プラスモン吸収と考えられる吸収帯が現れることがわかった。水相中のRhイオン濃度をICP-AES で分析した結果、Table 5に示すように26%Rhイオン濃度が減少してしており、さらに有機相を 透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると、Figure 16に示すように30nm程度の大きさの微粒子が 存在していることがわかった。以上の結果より、我々はレーザー微粒子化と溶媒抽出法の組み合 わせにより、水相中のロジウムイオンを30nm程度のナノ微粒子として抽出できたと結論した。



Fig. 14 Experimental condition and sample change in UV-laser irradiation.

	Ion concentration	Ion concentration	Decrease ratio
	(before irradiation)	(after irradiation)	
Rh	8.99ppm	6.64ppm	26%

Table 5Rh conencetration in aqueous phase





Fig. 15 UV-vis absorption spectra in aqueous and organic phases.

4. 4 複数種の金属正イオン共存下でのレーザー微粒子化のメカニズム

まず、光還元のために投入する光子数と試料溶 液中のイオン数との関係について考察する。今回 の典型的な実験条件をFigure 17にまとめた。この 条件下において、20mJの266nm紫外レーザーを 試料溶液に照射した場合、照射した光がすべて吸 収されると仮定すると、1pulseあたり投入する光 子数は



Fig. 17 Typical experimental condition

N_{photon} = 20×10⁻³/[6.626×10⁻³⁴×3.0×10⁸/(266×10⁻⁹)] = 2.68×10¹⁶(個) である。一方、照射レーザー径を6mmとすると0.5mM試料溶液の光が当たっている領域でのイオ ン数は

N_{ion} = $= 0.5 \times 10^{-3} \times 3.14 \times (3 \times 10^{-3})^2 \times (10 \times 10^{-3}) \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23} = 8.5 \times 10^{16}$ (個) であり、今回の実験条件では1pulseあたり投入する光子数とイオン数はほぼ同じオーダーになっ ており、式(2)に示した多光子過程による白金族イオンの中性化は十分におこりうる環境になって いることがわかる。



Fig. 16 TEM image of Rh particles in organic phase.

JAEA-Research 2012-030

次に複数種の金属正イオン共存下でのレーザー微粒子化のメカニズムについて考察する。4. 2.4章においてPd, Rh, Ruイオンがそれぞれ別々に水溶液に溶けている場合と共存している場 合とで、レーザー微粒子化の様子が異なることを述べた。特にRuでは単一イオン溶液ではレーザ 一微粒子化が起こらなくても、PdおよびRhと共存することにより微粒子化する。水溶液中でPd は2価、Rh, Ruは3価のイオンになっているので、それらの光還元反応は式(1)より

$$Pd^{2+} \xrightarrow{h\nu} Pd^{+} \xrightarrow{h\nu} Pd \qquad (1')$$

$$Rh^{3+} \xrightarrow{h\nu} Rh^{2+} \xrightarrow{h\nu} Rh^{+} \xrightarrow{h\nu} Rh \qquad (1")$$

$$Ru^{3+} \xrightarrow{h\nu} Ru^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru^{+} \xrightarrow{h\nu} Ru$$
 (1")

のように書くことができる。よって、Pdの光還元は2光子過程、RhおよびRuは3光子過程にな ると予想される。レーザーは光還元反応のみに関与し、微粒子形成反応には関与しないと思われ るので、レーザー強度に対する回収効率依存性は光還元反応を反映したものになるはずである。 一方、Pd, Rh, Ruの混合系でレーザー強度に対する回収効率依存性を調べると、傾きが1.5-2.3程 度の値になり、どれも2光子過程になっていることを示唆している。Pdに関しては予想と傾きが 一致していることより、共存系ではPdの光還元反応により発生した電子がRhおよびRuの光還元 にも使われているのではないかと考えられる。

5. まとめ

本研究ではレーザー微粒子化を利用した白金族元素分離回収法が、複数元素が共存する高レベル放射性廃液にも適応できるかを調べるため、Pd, Rh, RuおよびNdが溶解した模擬溶液を用いて 原理実証実験を行った。3mLの0.5mM (Pd, Rh, Ru, Nd)水/エタノール混合溶液 (v/v=1/1) に紫 外レーザー (266nm, 20mJ)を40分照射することにより模擬溶液中のパラジウム、ロジウム、ル テニウムを選択的に微粒子化し、ろ過または遠心分離により回収することにより、パラジウム、 ロジウムおよびルテニウムはそれぞれ100%、94–99%、65–69%の割合で回収できることがわか った。回収した微粒子をSEMおよびXRDで分析した結果、fcc構造をもつ合金微粒子であること が明らかになった。さらに、白金族微粒子回収効率のエタノール比率、レーザー照射時間、照射 レーザー波長、照射レーザー強度、イオン濃度および塩酸濃度に対する依存性を調べ、レーザー 強度による白金族元素相互分離の可能性を示すことができた。また、単一種イオン系と複数イオ ンが共存する系ではレーザー微粒子化の様子が異なることがわかった。

ろ過や遠心分離による微粒子回収法では、微粒子が0.1μm程度に成長するまで待たなくてはいけないが、もしそれよりも小さい微粒子を容易に回収する方法があれば、分離回収速度を上げることができる。そこで、レーザー微粒子化と溶媒抽出法の組み合わせによる白金族元素微粒子回収方法を検討し、30nm程度のナノ微粒子が抽出可能なことを見出した。

レーザー微粒子化のメカニズムは複数イオンが共存する環境下だけでなく、単一種イオン系で も不明な点が多くある。今後我々は、過渡吸収分光による溶媒和電子の生成過程の研究や時間分 解ラマン分光法および時間分解X線吸収分光測定による反応中間体の観測を行い、レーザー微粒 子化反応機構の解明を進めていく予定である。

謝辞

本研究を始めるきっかけを与えて頂いた横山淳博士に感謝いたします。水溶液中の金属イオン の光還元反応について多くのコメントをして頂いた中島信昭博士(現豊田理化学研究所 フェロ ー)に感謝致します。また、横山啓一主任研究員を始め、特定課題チームのメンバーには様々な 有益なコメントを頂きました。佐々木祐二主任研究員、浅井志保副主任研究員、利光正章氏には ICP発光分析を行う際、技術的な手助けをして頂きました。改めて、これらの方々に感謝いたし ます。

なお、本研究の一部は研究開発調整財源「萌芽研究」(原子力機構内競争的資金、平成19年 度)および科学研究費補助金「若手研究(A)」(No. 21686072、平成21-23年度)の援助を えて行った。

参考文献

1. R.P. Bush, "Recovery of Platinum Group Metals from High Level Radioactive Waste", Platinum Metals Rev., 35 (1991) pp.202-208.

2. G.A. Jensen, A.M. Platt, G.B. Mellinger, W.J. Bjorklund, "RECOVERY OF NOBLE-METALS FROM FISSION-PRODUCTS", Nuclear Technology, 65 (1984) pp.305-324.

3. W. Grünewald, G. Roth, W. Tobie, K. Weiß, S. Weisenburger, "The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters", Glass Technology: European Glass Science Technology, 49 (2008) pp.266-278.

4. 佐々木祐二,小山真一,小澤正基,"第4回先進オリエントサイクル研究開発セミナー 「先進原子力科学が拓く新資源戦略と課題」講演集", JAEA-Review 2010-057 (2010).

5. T. Suzuki, Y. Fujii, S. Koyama, M. Ozawa, "Nuclide separation from spent nuclear fuels by using tertiary pyridine resin", Prog. Nucl. Energy, 50 (2008) pp.456-461.

6. M. Ozawa, S. Suzuki, K. Takeshita, "Advanced Hydrometallurgical Separation of Actinides and Rare Metals in Nuclear Fuel Cycle", Solvent Extraction Research and Development, Japan, 17 (2010) pp.19-34.

7. Takehiko Kitamori, Takashi Nishi, Tetsuo Fukazawa, Hario Fujimori, Akira Sasahira, Yoshihiro Ozawa, Kazumichi Suzuki, H. Yusa, Process and apparatus fot oxidizing or reducing dissolved substance, in: U.S. Patent (Ed.), Hitachi, Ltd., Tokyo. Japan, United States, 1988.

8. D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, "Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution", Chem. Phys. Lett., 465 (2008) pp.238-240.

9. T. Donohue, "Photochemical separation of europium from lanthanide mixtures in aqueous solution", J. Chem. Phys., 67 (1977) pp.5402-5404.

10. K. Song, H. Cha, J. Lee, J. Choi, Y.-I. Lee, "Study on A Laser-induced Photoredox Reaction for the Extraction of Precious Elements from Aqueous Solutions", J. Korean Nucl. Soc., 32 (2000) pp.531-536.

11. K. Song, H. Cha, J. Lee, J.S. Choi, Y.I. Lee, K.S. Choi, "Extraction of palladium metal from aqueous solution of palladium chloride by laser-induced photochemistry", Microchem. J., 68 (2001) pp.121-126.

12. S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasawa, "Advanced liquid–liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction", J. Solid State Chem., 171 (2003) pp.101-108.

13. M. Ohtaki, N. Toshima, "Photoreduction of Rhodium(III) Ions in Water with Ultraviolet Light Aiming to Prepare the Dispersions of Ultrafine Particles", Chem. Lett., 19 (1990) pp.489-492.

14. M. Harada, N. Tamura, M. Takenaka, "Nucleation and Growth of Metal Nanoparticles during Photoreduction Using In Situ Time-Resolved SAXS Analysis", J. Phys. Chem. C, 115 (2011) pp.14081-14092.

15. M. Harada, Y. Inada, "In Situ Time-Resolved XAFS Studies of Metal Particle Formation by Photoreduction in Polymer Solutions", Langmuir, 25 (2009) pp.6049-6061.

16. M. Harada, S. Takahashi, "Synthesis of ruthenium particles by photoreduction in polymer solutions", J. Colloid Interface Sci., 325 (2008) pp.1-6.

17. M. Saeki, Y. Sasaki, A. Yokoyama, "Spectroscopic Study of Photoreduction by the Fourth Harmonic of Nd:YAG Laser in a Liquid-Liquid Extraction System", Chem Lett, 38 (2009) pp.398-399.

18. R.J. Kriek, W.J. Engelbrecht, J.J. Cruywagen, "Separation and Recovery of Some Platium-group Metals (PGMs) by Means of Selective Photocatalytic Reduction", Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 95 (1995) pp.75-81.

19. E. Borgarello, N. Serpone, G. Emo, R. Harris, E. Pelizzetti, C. Minero, "Light-induced reduction of rhodium(III) and palladium(II) on titanium dioxide dispersions and the selective photochemical separation and recovery of gold(III), platinum(IV), and rhodium(III) in chloride media", Inorganic Chemistry, 25 (1986) pp.4499-4503.

20. R. Jira, "Acetaldehyde from Ethylene - A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process", Angewandte Chemie International Edition, 48 (2009) pp.9034-9037.

21. M. Kusaba, Y. Tsunawaki, N. Nakashima, "Formation of Cd particles by UV laser irradiation", Thin Solid Films, 517 (2008) pp.1500-1502.

22. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin, "Primary photochemical processes of the $PtCl_6^{2-}$ complex in alcohols", J. Photochem. Photobioi. A: Chem., 59 (1991) pp.153-161.

23. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin, "Photochemistry of the $PtCl_6^{2-}$ complex in methanol solution", J. Photochem. Photobioi. A: Chem., 51 (1991) pp.167-178.

24. V.P. Grivin, I.V. Khmelinski, V.F. Plyusnin, N.M. Bazhin, "Pulsed laser photolysis of the PtCl₆²⁻-creatinine system in methanol", J. Photochem. Photobioi. A: Chem., 51 (1990) pp.371-377.

 表2.基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

 細カ島
 SI 基本単位

SI基本単位 名称 記号 長 さメートル m
並不量 名称 記号 長 さメートル m
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
<u>光 度カンデラ cd</u>

	- XH	1 5 7 1				
	形	1.11.	里		名称	記号
面				積	平方メートル	m ²
体				積	立法メートル	m ³
速	さ	,	速	度	メートル毎秒	m/s
加		速		度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波				数	毎メートル	m ⁻¹
密	度,	質	量 密	度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面	積		密	度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比		体		積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電	流		密	度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁	界	\mathcal{O}	強	さ	アンペア毎メートル	A/m
量	濃 度	(a)	, 濃	度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質	量		濃	度	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝				度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈	护	ř	率	(b)	(数字の) 1	1
比	透	磁	率	(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのこと を表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 組立単位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 素1 ち	SI基本単位による 素しち
亚 面 律	ラジアン(b)	rad	1 ^(b)	m/m
	ステラジアン(b)	cr ^(c)	1 (b)	m^{2/m^2}
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	1	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ²
圧力,応力	パスカル	Pa	N/m^2	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	$m^2 kg s^{-3}$
電荷,電気量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{2} kg^{1} s^{4} A^{2}$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^{\cdot 2} A^{\cdot 1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^{\cdot 2} A^{\cdot 2}$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^2	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 (f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量,比エネルギー分与,	グレイ	Gv	J/kg	m ² s ^{*2}
カーマ		0,5	or ng	
線量当量,周辺線量当量,方向 性線量当量,個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		s ^{'1} mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (o)剤光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの 単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値にどちらの単位で表しても同じである。
 (f)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205)についてはCIPM勧告2(CI-2002)を参照。

表4.単位の甲に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S. S.	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ^{'2}
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^2 K^1$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	・ジュール毎立方メートル	J/m^3	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ^{·3} A ^{·1}
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表 面 電 荷	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m ² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{3} kg^{1} s^{4} A^{2}$
透 磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー,モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^2 K^1 mol^1$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ^{'1} sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語						
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号	
10^{24}	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d	
10^{21}	ゼタ	Ζ	$10^{.2}$	センチ	с	
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m	
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ	
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n	
10^{9}	ギガ	G	$10^{\cdot 12}$	ピコ	р	
10^{6}	メガ	М	$10^{.15}$	フェムト	f	
10^{3}	キロ	k	$10^{\cdot 18}$	アト	а	
10^{2}	ヘクト	h	$10^{.21}$	ゼプト	z	
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	У	

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60s			
時	h	1h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	۰	1°=(п/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad			
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²			
リットル	L, l	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³			
トン	t	$1t=10^3 \text{ kg}$			

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの							
名称				記号	SI 単位で表される数値		
電	子 オ	き ル	Ч	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J		
ダ	ル	ŀ	\sim	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg		
統-	一原子	質量単	〔位	u	1u=1 Da		
天	文	単	位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m		

表8.SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位					
	名称		記号	SI 単位で表される数値	
バ	_	ル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa	
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa	
オン	グストロ・	- 4	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m	
海		里	М	1 M=1852m	
バ		\sim	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm)2=10 ⁻²⁸ m ²	
1	ツ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s	
ネ		パ	Np	ロ光伝しの粉はめた眼接は	
ベ		ル	В	51単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。	
デ	ジベ	ル	dB -	X19X ± 17 AC44 (* [X1])	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位					
名称	記号	SI 単位で表される数値			
エルク	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポアフ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークフ	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$			
スチルフ	sb	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd} \text{ cm}^{2} = 10^{4} \text{ cd} \text{ m}^{2}$			
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm 2 10 ⁴ lx			
ガル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{-2} = 10^{-2} \text{ ms}^{-2}$			
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウジ	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$			
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≜ (10 ³ /4π)A m ⁻¹			
(。) 2 二叉の0000単位叉し01では古塔比較できわいため 笶具「 △					

3元系のCGS単位系とSI Cは は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例						
名称記一					記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
ν	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ĸ	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
ν				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\nu}$		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	r		ル	i.		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	ートル	系	カラッ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力	Ц		IJ	_	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー) 4.184J(「熱化学」カロリー)
ŝ	ク			\sim	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています