

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04739

研究課題名(和文)空間分解能を備えたイメージングXAFSによる異種元素間の化学的相関分析

研究課題名(英文)Chemical correlation analysis between different elements by extension of 2D imaging XAFS technique

研究代表者

岡本 芳浩 (Okamoto, Yoshihiro)

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 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：70370369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：これまでのイメージングXAFS分析技術を拡張して、異種元素間の相関解析を試みた。分析では、土壌、吸着材およびホウケイ酸ガラス中の2つの異なる元素のイメージングXAFSスペクトルを取得し、両元素間の相関を調べた。解析の結果、2価よりも3価の鉄を含む土壌に、より多くのセシウムが吸着されていることを明らかにした。ホウケイ酸ガラス中のロジウム(III)の化学状態は、ルテニウムの分布によって支配されていると結論づけた。これらの検証により、本研究で試験されたイメージングXAFS技術の拡張は、化学的な相関解析において有効であることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Chemical correlation between two kinds of elements in materials were tried to evaluate by update of the imaging XAFS technique. In the analysis, imaging XAFS spectra of two different elements in soil, adsorbent and borosilicate glass were obtained and correlation between them was investigated. It can be seen that more cesium adheres to the soil containing trivalent iron rather than divalent iron. It is concluded that chemical state of ruthenium in the borosilicate glass is controlled by distribution of rhodium element. We confirmed extension of the imaging XAFS technique tried in the present work was effective for the chemical correlation analysis.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：イメージング 放射光 XAFS 化学状態 ガラス固化 粘土鉱物

1. 研究開始当初の背景

我々のグループは、通常の XAFS に空間分解能を備えたイメージング XAFS 測定系を以前の科研費基盤(C) 21560877において整備し、実用化させた。その後、イメージング XAFS 分析法は、土壤中のセシウム、吸着材中のストロンチウム、ガラス固化試料中の白金族元素の観察に応用され、成果をあげてきた。それらの中で、単一の元素に対してのみ利用するのではなく、複数の元素に対して適用する機会があった。たとえば、土壤中の鉄とセシウム、吸着材中のチタンとストロンチウムを分析したが、これらの元素間の関係について、何か明らかに出来ないかと考えた。いくつかの予備的な検討をした上で、それら複数の元素間にある化学的な相関を解明する「異種元素間の相関解析」のアイデアを出し、申請するに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、物質中の複数の元素間に存在する相関関係を、イメージング XAFS によって明らかにすることにある。申請にあたっての予備検討で、土壤中のチタン、鉄とセシウムの3元素、吸着材中のチタンとストロンチウムの2元素、ガラス固化試料中のルテニウム、ロジウムおよびパラジウムの3元素の關係に着目し、これらを分析対象の候補とした。これらは、元素間に何かしらの深い關係がある、あるいはあると見込まれていたが、その詳細は明らかになっていないものばかりである。これらの課題に対して適用して明らかにすることを最終目標とする。同時に、それによって、イメージング XAFS の高度化による異種元素間相関解析が実用レベルまで到達したと判断する。

3. 研究の方法

図1(a)と(b)に、通常の XAFS 測定およびイメージング XAFS 測定のレイアウトをそれぞれ示す。イメージング XAFS では、透過画像を使っており、測定レイアウトは通常の XAFS の下流側の検出器を2次元検出器(蛍光体とカメラ)に置き換えただけである。一方で、本研究の目的である「異種元素間の相関解析」を実現させるためには、様々な元素のイメージング XAFS を測定できなければならない。そこで、最初に使用するイメージング XAFS 検出器の蛍光体の整備から開始した。具体的には、既存のガドリニア蛍光体のものに代替できる蛍光体として CsI タイプを整備して、より多くの元素に対してイメージング XAFS 測定が可能なようにした。

次いで、相関解析を実施するソフトウェアの整備を実施した。イメージング XAFS 分析は、従来の XAFS では1つの強度データが得られるのに対して、画像中のピクセルの数だけの強度データが導出される。そのため、大量のデジタルデータ処理が求められる。本研究では、これらのデータ処理を高速で遂行す

るためのプログラムを開発し実用化した。

イメージング XAFS 測定そのものは、従来実施していた方法と同じである。エネルギーをスキャンさせながら、図1(b)に示す高感度デジタルカメラからの画像を連続的に取得・保存した。

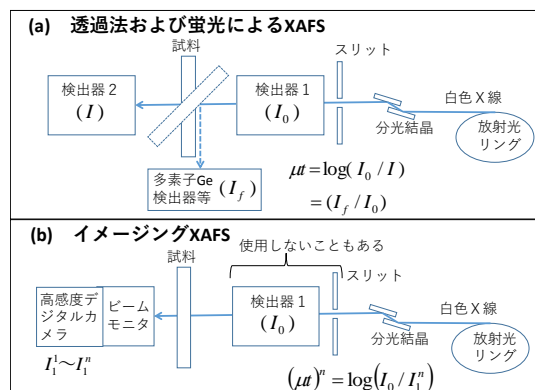


図1 イメージング XAFS のレイアウト

4. 研究成果

ここでは、異種元素相関解析でとった解析プロセス手について説明するとともに、同解析を使用して選ばれた主な成果として、土壤中のセシウム、ガラス固化体試料中のルテニウムとロジウムの関係を解明した結果を示す。

(1) 異種元素相関解析について

イメージング XAFS 測定では、画像中のピクセル数だけの XAFS 信号が取得できる。使用したデジタルカメラの画素数は 2048x2048 なので、ピクセル数は 400 万以上にも達する。もちろん、画像サイズと分析試料の大きさが一致するわけでは無いので、ピクセル数よりも少なくなるが、それでも膨大な数である。それらの XAFS スペクトルの吸収端ジャンプ量は、その元素の存在量に比例する。ここで、同一試料の同一視野に対して、元素 A と B のイメージング XAFS 測定を行い、各ピクセルにおける元素 A と B の吸収端ジャンプ量を X-Y プロットする。このプロットは、元素 A と B の間の、位置的な相関関係を示している。図2に想定される相関図を示した。もし両元素間に相関がある、つまり元素 A がより多く存在しているところに元素 B もより多く存在しているのであれば、相関図は右肩上がりの分布を示すはずである。一方、相関が無い場合は、L字型や散逸型を示すはずである。ここで活用するのは、このプロット上の各点は、画像上の各ピクセルに1対1で対応していることである。つまり、X-Y プロットのある部分だけを抜き出し、それに対応する画像上のピクセルを特定することで、元素 A と B の分布の特徴を踏まえた XAFS スペクトルを選択的に抜き出すことが可能になる。この解析プロセスを利用して、元素間に存在する相関の特徴を見つけ出すことが、この研究の最大の目的である。

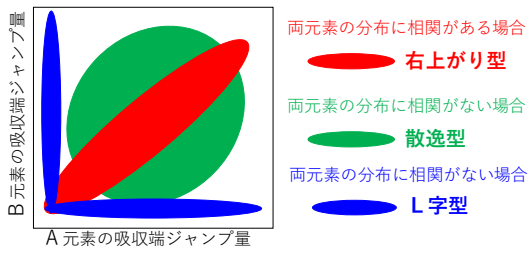


図2 2元素のイメージング XAFS で得られる吸収端ジャンプ量のイメージ

(2) 土壌中の鉄とセシウムの関係

原発事故の影響により土壌中に強く固着したセシウムは、大きな社会問題になり、今なおその処理方法の研究開発が続けられている。ここでは、土壌中に吸着したセシウムと土壌に含まれるチタンおよび鉄との間の相関関係に着目した分析を実施した。図3に、土壌中のセシウムとチタンの分布図、およびそれらを分離して抜き出した XAFS スペクトルを示す。もともとは、セシウムの L<sub>3</sub> 吸収端とチタンの K 吸収端のエネルギーが近いためにセシウムの分析がうまく出来ないのを避けるためにイメージング XAFS 分析を実施したが、これに鉄を加えて相関を見出す分析に拡張した。

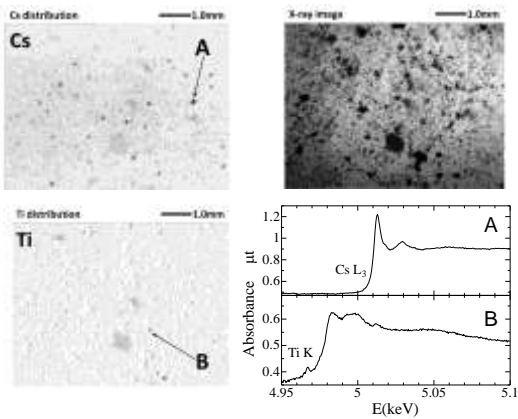


図3 土壌中のセシウムおよびチタンのイメージング XAFS 分析結果

イメージング XAFS では、同一視野に対して、チタン K 吸収端、セシウム L<sub>3</sub> 吸収端、鉄 K 吸収端のイメージング XAFS を実施した。その解析の結果得られた吸収端ジャンプ量の X-Y プロットを図4に示す。これらのプロットの中で、Cs-Ti および Ti-Fe では L 字型の特徴が認められることから、これらの元素間に相関は無いことを示している。一方、Cs-Fe のプロットは散逸型のようにも見えるが、右上がりの比例型が入っているように見える。Cs-Fe 間の相関を調べるために、図5に示す2つの領域を選んだ。赤と青それぞれ、

- (赤) セシウムが多く分布し、鉄も多く分布している領域
  - (青) セシウムが少ないが、鉄が多く分布している領域
- というように特徴付けられる。これは、セシ

ウムが多くあるところと少ないところの鉄の XAFS を分離して導出するという操作に他ならない。図5の画像中に対応する赤と青の領域が示されているが、その領域から取得した XAFS スペクトルを図6に示す。吸収端エネルギーの明確なシフトが認められるほか、形状の違いもある。図中に、参照物質として FeO および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XAFS スペクトルを表示したが、それらとの比較から違いが2価と3価の違いに帰属できることは明かである。つまり、セシウムが多く吸着した領域の鉄は3価であり、セシウムの吸着量が小さい領域の鉄は2価であることを示している。このように、セシウムと鉄のイメージング XAFS を組み合わせ、その相関解析を行うことで、鉄が3価の場合にセシウムが多く吸着されることを見出した。

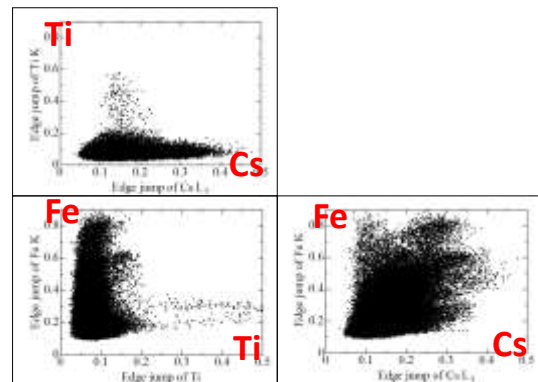
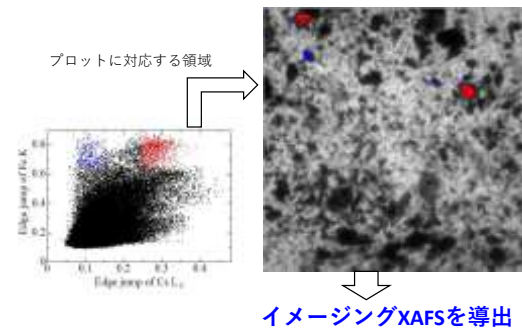


図4 イメージング XAFS から求めた吸収端ジャンプ量の X-Y プロット



イメージング XAFS を導出

図5 セシウム吸着量の違いに基づく2つの領域

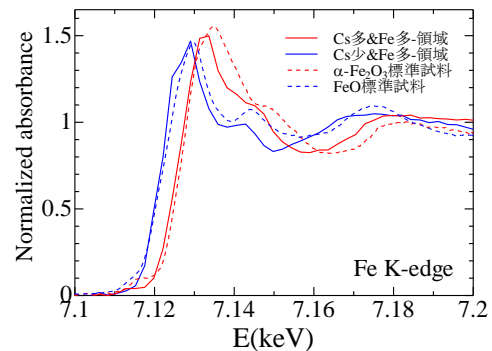


図6 2つの領域から求めた XAFS スペクトル

(3) ガラス固化試料中のルテニウムとロジウムの相関関係

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセスでは、ホウケイ酸ガラスに溶けにくい成分の凝集や堆積が大きな問題になっている。モリブデン酸化合物によるイエローフェーズと溶解度の低い白金族元素の沈降・堆積はその最たるもので、対策が急がれる課題である。本研究では、その中の白金族元素の相関解析を試みた。ホウケイ酸ガラス中のルテニウムとロジウムのイメージング画像、両元素の分布および吸収端ジャンプ量の X-Y プロットをを図 7 に示す。ルテニウムとロジウムの分布は、一致しているところと違ってるところがあった。

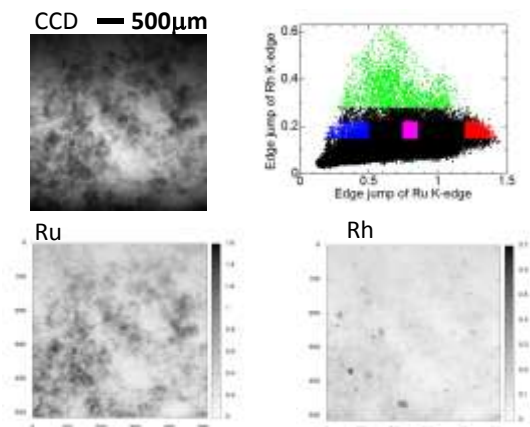


図 7 ホウケイ酸ガラス中の Ru と Rh のイメージング XAFS 解析結果

次に、X-Y プロットから次の 4 つの領域を抜き出した。

(赤色) Ru が多く存在し、Rh も一定量存在する領域

(青色) Ru が少ないが、Rh が一定量存在する領域

(黄緑色) Rh が多く存在する領域

(桃色) Ru も Rh も平均的に存在する領域

これらに対応する画像上の領域およびそれぞれのイメージング XAFS スペクトルを図 8 に示す。スペクトルの特徴から、緑色は金属の特徴を示し、青色もほぼ金属と考えて間違いない。一方、桃色と赤色は酸化物の特徴を示している。これらの結果は、

・ Ru と分布が一致している Rh は、その化学形は酸化物である。

・ Ru と分布が一致していない Rh は、その化学形は金属である。

・ Rh の存在量が特異的に多い領域では、その化学形は金属である。

というようにまとめることができる。つまり、Ru が同伴するために Rh の化学形は酸化物、しかも単体では不安定な  $RhO_2$  (厳密には固溶体  $(Ru, Rh) O_2$ ) になり得るというように解釈できる。換言すれば、本来は、ホウケイ酸ガラス中におけるロジウムの化学形は金属とみられるが、化学的に良く似たルテニウムと

同じように振る舞い、一部が酸化物になっているというように解釈できる。このように、ホウケイ酸ガラス中におけるルテニウムとロジウムとの化学的な相関関係を、イメージング XAFS によって導き出すことが出来た。

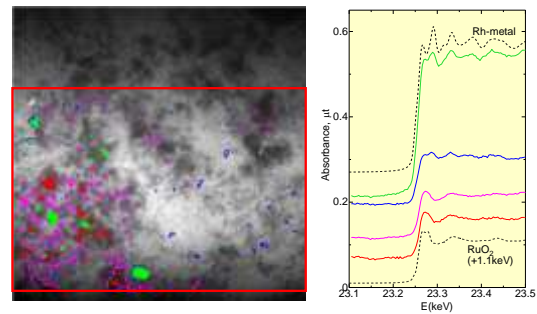


図 8 選択された領域とそれらに対応するイメージング XAFS スペクトル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 岡本芳浩、永井崇之、塩飽秀啓、猪瀬毅彦、佐藤誠一、放射光 XAFS およびイメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のロジウム元素の化学状態分析、日本原子力学会和文論文誌、査読有、16 巻、4 号、2017、180-190.
- ② 岡本芳浩、矢板毅、ぶんせき入門講座「分析化学における放射光の利用—環境分析—」、査読有、11 巻、2015、478-485.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 岡本芳浩、永井崇之、小林秀和、塩飽秀啓、関克巳、小林博美、本間将啓、畠山清司、ガラス作製条件による模擬廃棄物ガラス状態の比較 (2) 放射光 XAFS 測定による評価、日本原子力学会 2018 年春の年会、H30 年、吹田市
- ② 岡本芳浩、永井崇之、小林秀和、塩飽秀啓、菖蒲康夫、ガラス固化技術高度化のための放射光 XAFS 研究、2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ/第 35 回 PF シンポジウム、H30 年、水戸市
- ③ 岡本芳浩、永井崇之、塩飽秀啓、関克巳、小林博美、本間将啓、畠山清司、流下試験ガラス固化試料のイメージング XAFS 分析、第 49 回溶融塩化学討論会、H29 年、吹田市
- ④ 岡本芳浩、永井崇之、小林博美、畠山清司、塩飽秀啓、イメージング XAFS による異種元素間の化学的相関解析、2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ/第 34 回 PF シンポジウム、H29 年、つくば市
- ⑤ 岡本芳浩、永井崇之、猪瀬毅彦、佐藤誠一、塩飽秀啓、放射光イメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のロジウム元素の化学状態分析、日本原子力学会 2016 年春の年会、H28 年、仙台市

⑥岡本芳浩、塩飽秀啓、イメージング XAFS  
による異種元素間の化学的相関分析、第 29  
回日本放射光学会年会・放射光科学合同シン  
ポジウム、H28 年、柏市

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡本 芳浩 (OKAMOTO YOSHIHIRO)

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・物質科学研究セン  
ター・研究主幹

研究者番号：70370369

### (2) 研究分担者

塩飽 秀啓 (SHIWAKU HIDEAKI)

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・物質科学研究セン  
ター・研究副主幹

研究者番号：10222043