イメージング XAFS 法による模擬ガラス試料中のルテニウムの状態分析

岡本 芳浩^{1,2,*}, 中田 正美¹, 赤堀 光雄¹, 塩飽 秀啓², 駒嶺 哲³,
福井 寿樹³, 越智 英治³, 仁谷 浩明⁴, 野村 昌治⁴

Synchrotron Radiation-Based X-ray Imaging Study of Ruthenium in Simulated High-Level Waste Glass

Yoshihiro OKAMOTO^{1,2,*}, Masami NAKADA¹, Mitsuo AKABORI¹, Hideaki SHIWAKU², Satoshi KOMAMINE³,
Toshiki FUKUI³, Eiji OCHI³, Hiroaki NITANI⁴ and Masaharu NOMURA⁴

¹Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency (JAEA),
2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

²Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

³Japan Nuclear Fuel Limited (JNFL), 4-108 Aza Okitsuke, Oaza Obuchi, Rokkasho-mura, Kamikita-gun, Aomori 039-3212, Japan

⁴Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801, Japan

(Received September 14, 2011; and accepted in revised form December 15, 2011; published online April 13, 2012)

The distribution and chemical state of the Ru element in the simulated high-level waste glass were examined by using the synchrotron radiation-based X-ray imaging technique. An X-ray CCD camera instead of an ion chamber was used to determine the transmitted X-ray intensity in the imaging measurement. Spectra of the X-ray absorption fine structure with position sensitivity were obtained by analyzing the gray-scale value of each pixel in the X-ray CCD image. We confirmed the position sensitivity in the imaging XAFS technique by analyzing a test sample, in which RuO₂ and Ru metal powders were scattered at random. We successfully obtained information on the Ru distribution and the chemical state (oxide or metal) of each small Ru-rich spot in the sample. The imaging XAFS technique was applied to the simulated high-level waste glass samples. It was concluded from the analyzed imaging XAFS spectra that the Ru element scattered in the glass sample exists as oxide RuO₂.

KEYWORDS: X-ray imaging, XAFS, high-level waste glass, chemical state, noble metal, synchrotron radiation, CCD camera

I. 緒 言

使用済み核燃料の再処理工程で発生する放射能レベルの高い廃液(高レベル放射性廃液, HLLW)は, ホウケイ酸ガラスと高温熔融状態で混ぜ合わせた「ガラス固化体」として処分される¹⁾. これは, 高い放射能レベルの原因である核分裂生成物を, ガラス内に物理的にも化学的にも安定な状態で閉じ込めることを目的としている。したがって, 核分裂生成物である種々の元素の化合物は, ガラス固化体マトリックス中に分散して存在する。固化体マトリックス

中における各元素の分布とその化学状態の把握は, ガラス固化施設の安定運転, 将来のガラス熔融炉の高度化などに貢献する重要な情報である²⁾。

我々は, X線 CCDカメラから得られた吸収画像の濃淡情報を数値化することによって, 画像中の任意の領域のX線強度を導出する, 位置分解能を兼ね備えたイメージング XAFS 法を開発した³⁾。この方法により, まず元素分布の情報が得られ, 次いでその分布中の任意の領域に関するX線吸収微細構造(XAFS)情報が得られる。得られたXAFSスペクトルを利用し, 吸収元素の原子価や配位構造の対称性の情報を含むXANES領域の特徴や標準物質との比較, XANES領域以降の高エネルギー側に広がるEXAFS領域を利用した構造解析から, 詳細な化学状態を把握することが可能である。本報では, ガラス固化体中に分散する代表的な核分裂生成物元素であるルテニウムを対

¹ 鈾日本原子力開発機構 原子力基礎工学研究部門

² 鈾日本原子力開発機構 量子ビーム応用研究部門

³ 日本原燃鈾

⁴ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

* Corresponding author, E-mail: okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp

象に、同分析法の利用を試みた。ルテニウムは、複雑な化学的性質を示すことが知られているが、小型溶融炉および確証改良溶融炉(KMOC)において、どのように分布しているか、またどのような化学形で存在しているかを調べた。

II. 実験

イメージング測定実験は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設・フォトンファクトリーアドバンストリング(PF-AR)のNW10A ビームライン⁴⁾で、ミラーを使用しない単色非集光 X 線を用いて実施した。

Fig. 1 に、測定のレイアウトおよび測定の様子を示す。レイアウトは、通常の XAFS 測定から、試料後方のイオンチェンバーを CCD カメラに置き換えただけである。頻繁に使用される XAFS 測定との共存が可能であるのも、この分析法の大きな特徴である。実際に、イメージング XAFS の測定と並行して、通常の XAFS 測定を実施している。使用した X 線 CCD カメラは、浜松ホトニクス製 XCUBE H8481 で、有効視野は縦 6.3 mm × 横 8.4 mm であり、分解能は 20 LP/mm である。CCD カメラから得られた画像は、市販の映像機器を利用し、MPEG 方式の動画として保存した。イメージング XAFS 実験では、ルテニウムの K 吸収端を挟んで 21.8~22.6 keV の範囲を、約 14 分をかけてスキャンし、その間の CCD カメラの画像を動画として記録・保存した。

画像処理では、最初に、得られた動画からフレーム抽出を行い、連番の画像ファイルとする。市販のビデオ形式の場合、毎秒 30 フレームなので、14 分の動画ファイルからは、約 2 万 5 千の画像ファイルが得られる。この画像の順番(フレーム番号)は、最終的には XAFS スペクトルの横軸となる。つまり、フレーム番号はエネルギーに比例し

ている。画像のサイズは 720 × 480 ピクセルなので、画像全体について数値化処理を行った場合、処理対象となるピクセル数は 87 億にも及ぶ。この数値化を連続処理として行い、数値化ファイルとして保存する。数値データはそのまま透過 X 線強度 I とし、入射 X 線強度 I_0 を使い、XAFS スペクトル($\log(I_0/I)$)を取得する。XAFS スペクトルの導出に使用する領域の大きさは、自由に設定可能であり、最小 1 ピクセル単位でも可能である。取得したスペクトルは、標準物質による校正を行い、横軸をフレーム番号からエネルギー(keV)へと換算する。

測定ではまず、X 線テストチャートを使用し、取得した CCD 画像をグレースケール数値化した段階で、どの程度の分解能を保っているかを確認した。次に、CCD 画像の解析からルテニウムの複数の化学状態を分離観察できるかどうかを確認するため、Ru 金属と RuO₂ をエポキシ樹脂中に分散混合したものを予備試料として使用した。本試料は、小型溶融炉および KMOC において、模擬廃液を使用して調製したガラス試料の塊から、厚さにして 0.5~1.2 mm 程度の薄板状に切り出したものを用いた。

III. 結果と考察

1. 分解能の確認

最初に、得られた画像が、CCD カメラ本来の性能を満たしているかを確認するために、X 線テストチャートを使用して、システム全体の分解能をチェックした。使用したのは、X 線テストチャート Type14(三菱化学⁵⁾製)で、エネルギー 22.0 keV において画像を取得した。その結果を、**Fig. 2** に示す。図は、上が実際の CCD 画像を、下が画像中の点線の部分のグレースケールの値をプロットしたものである。テストチャートは、スリットが並んでお

Fig. 1 Layout and photograph of imaging XAFS measurement at the Photon Factory-Advanced Ring

Fig. 2 CCD image of the X-ray test chart Type-14 and gray-scale plot corresponding to a dashed line in the CCD image

り、複数の線が縞状の透過画像として現れるようになっていく。分解能は、スリットの幅によって、1 mm 当たりの LP (Line Pair) の値として表す。例えば Type14 テストチャート中で最も分解能の高い数値の 20 LP/mm は、長さ 1 mm の間に 20 本の Line Pair がある分解能を意味する。これは、分解能としては $25\ \mu\text{m}$ に相当する。使用した CCD カメラの分解能は同じ $25\ \mu\text{m}$ なので、本来であれば 20 LP/mm でも明瞭な縞模様が観察されるはずである。得られた結果 (Fig. 2 下) をみると、5.0 LP/mm (分解能 $100\ \mu\text{m}$ に相当) の結果は、明瞭な縞模様になっており、グレースケールプロットでも、ピークは完全に分離している。10 LP/mm までは明瞭に分離したピークとして観察されているが、それ以上ではピーク分離が徐々に悪くなっている。しかしながら、20 LP/mm でもピークは十分に分離しており、画像取得のプロセスでカメラの性能を著しく劣化させていることはない。したがって、CCD カメラからの画像取り込みとその解析手段には、問題はないと判断できる。

2. 予備試験サンプル

Figure 3 に、あらかじめ Ru 金属粉末 (レアメタリック社製、純度 99.95%) と RuO_2 粉末 (レアメタリック社製、純度 99.9%) を混合したものを、エポキシ樹脂中に分散させた予備試験サンプルの結果を示す。粉末の粒径は、いずれも $100\ \mu\text{m}$ よりも小さい。図は、CCD 画像とその画像から取り出した XAFS スペクトルを示している。取得した CCD 画像を拡大した図の中には、黒いスポットがいくつか認められるが、それらは Ru 濃度の高い領域である。その中の 4 つのスポット (白丸) 内の、 $3 \times 3 = 9$ ピクセル領域から抽出した XAFS スペクトルが Fig. 3 右に示されて

Fig. 3 CCD image of the Ru- RuO_2 mixture and imaging XAFS spectra corresponding to four selected areas (①~④)

いる。それぞれのスペクトルの比較から、2 種類の化学状態が存在し、①と③、②と④がそれぞれ同じ化合物である可能性が高いことがわかる。XAFS スペクトルには、原子価、原子間距離、配位数など、その物質固有の情報を含んでおり、スペクトルも固有の形状を示す。この領域には、異なる化学状態、つまり酸化物と金属が交互に並んでいる。特に領域③と④は $200\ \mu\text{m}$ 程度の接近した位置関係にあるが、それらの違いを見分けることができた。このように、1 スキャンの動画データの数値解析から、ルテニウム元素の化学状態の違いを領域ごとにはっきりと分離して、その情報を取得可能であることが示された。

次に、得られた XAFS スペクトルの③と④を、横軸をエネルギー (keV) に変換し、通常のイオンチェンバー 2 台を使用した透過法による測定で得られた Ru 金属と RuO_2 試料の XAFS スペクトルと比較した (Fig. 4)。図では、比較のために吸収端の立ち上がりが 1 になるように、XAFS データを規格化してある。それぞれ、標準試料のスペクトルとよく一致しており、③は RuO_2 であること、④は Ru 金属であることがわかる。イメージング XAFS 法によって得られた結果は、微小領域における化学状態が、金属か酸化物かの判別が十分に可能であることを示している。また、イメージング XAFS で得られた結果と通常の XAFS 法で得られた結果がよく一致していることから、イメージング XAFS 法による X 線強度信号のエネルギー依存性、つまり画像のグレースケールと X 線強度の間のリニアリティが良好に保たれていることを示している。これは、イメージング XAFS 法が、定量的な解析にも耐え得る精度を有していることを示唆する。

3. 小型溶融炉サンプル

小型溶融炉において調製された模擬ガラス試料の結果を Fig. 5 に示す。図には、Ru の吸収端前の $22.0\ \text{keV}$ と吸収端後の $22.2\ \text{keV}$ の CCD 画像が示されている。吸収端の後ろでは、図中に黒味を帯びた領域があることがわか

Fig. 4 XAFS spectra and EXAFS function $k^3\chi(k)$ of Ru-RuO₂ mixture measured by the imaging XAFS and the normal XAFS techniques

Fig. 5 CCD images before and after the Ru-K absorption edge for the sample prepared in the small glass melter and Ru distribution calculated from difference in the two CCD images

る。これは、Ru が該当する領域に多く存在することを示している。画像中の各ピクセルに対して Ru の K 吸収端 XAFS スペクトルを導出し、その吸収端の立ち上がりの高さをマッピングしたものが Fig. 5 右の図である。吸収端の立ち上がりの高さは、Ru の存在量が多いほど大きいので、この図の濃淡は Ru の存在分布と等価であると考えてよい。この試料中の Ru は、筋状に分布しているのが特徴である。

Figure 6 に、Ru の存在が認められたいくつかの領域の XAFS スペクトルを示す。ここでは、1 つの画面から①から⑦の 7 つの領域について、それぞれ XAFS スペクトルを取得した。それぞれ、画像中の $5 \times 5 = 25$ ピクセル (約 $70 \mu\text{m}$ 四方) の平均値に基づいている。XAFS スペクトルは規格化操作を施していないので、吸収端の立ち上がりの高さがまちまちであるが、それらの高さは Ru の存在量に比例している。つまり、②と⑦では Ru の濃度が高く、

Fig. 6 Imaging XAFS spectra of seven selected areas in the CCD image

Fig. 7 CCD images before and after the Ru-K absorption edge for the sample prepared in the KMOC glass melter and Ru distribution calculated from difference in the two CCD images

③～⑤では Ru の存在量は少ないことを意味している。立ち上がり直後のホワイトラインと呼ばれる最初のピーク (XANES) とその高エネルギー側に展開する微細な振動

Fig. 8 Imaging XAFS spectra of four selected areas in the CCD image

(EXAFS)は、Ruの周りの配位構造の環境、つまりRuがどんな化合物として存在しているのかを知る手掛かりになる。それぞれのスペクトルの解析から、Ruがどの程度存在し、そのRuがどんな化学状態にあるのかを知ることが可能である。7つのXAFSスペクトルをみると、吸収端立ち上がりの高さに差はあるものの、すべてがFig. 4の③に示すRuO₂のスペクトルとよく似ているのがわかる。この比較から、7つの領域はすべてRuO₂の状態ではRuが存在していると結論付けられる。

4. KMOC 試験サンプル

KMOC試験における流下ガラス試料の22.0 keVと22.2 keVにおけるCCD画像と、その差から導出したRu元素の分布をFig. 7に示す。図の中心に直径1.5 mm程度の大きな籠状の模様が認められる。吸収端を超えた22.2 keVでは、この籠状の模様が黒味を増したことから、ここにRu元素が密集した状態で存在していることを示している。このほか、所々にRuが極めて高い濃度で、スポット状に分布している領域が認められる。スポット的に分布しているRu領域のほとんどは、最大でも500 μmφ未満の大きさである。

ここでは、スポット的に分布している領域内の5×5=25ピクセルを4つ選び、それらのXAFSスペクトルを導出した(Fig. 8)。得られたXAFSスペクトルは、やや形状が乱れている傾向があるものの、すべてにおいてRuO₂のスペクトルとよく似たものであった。つまり、ガラス中

に分散したRu元素は酸化物の状態で存在しているものと結論付けられる。

IV. 結 論

元素分布とその中の任意の領域の化学状態を同時に明らかにできるイメージングXAFS分析法を用いて、模擬ガラス中のRuの分析を試みた。金属と酸化物を混在させた予備試験試料の分析では、200 μm程度に接近した状態でも、化学状態の違いを明瞭に判別できた。本試料として、小型溶融炉およびKMOC試験サンプル試料中のRuの分布とその化学状態を分析した。その結果、調べた領域すべてにおいて、Ruは酸化物RuO₂の状態で存在していることが明らかになった。本研究で用いたイメージングXAFS法は、白金族元素やランタノイド元素などにも適用可能であり、ガラス中のこれらの元素の分布とその化学状態の把握に活用できるものと期待される。

本研究は、経済産業省「使用済燃料再処理事業高度化補助金」の交付を受けた日本原燃㈱が実施している補助事業の成果の一部である。また、放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験課題2010G048によって実施されました。

— 参考文献 —

- 1) K. Nakamura, N. Kanehira, T. Fukui *et al.*, "Characteristics of insoluble residues in high active liquid wastes at RRP," *Proc.*

- Global2009*, Sep. 6–11, 2009, Paris, France, 2009, 286–290 (2009).
- 2) H. Ikeda, M. Yoshioka, I. Toyoshima *et al.*, “Cold test of improvement of the glass melter performance,” *JNC Tech. Rev.*, **14-3**, 25–38 (2002), [in Japanese].
- 3) Y. Okamoto, H. Shiwa, S. Suzuki *et al.*, “Position sensitive XAFS analysis by using gray scale signals of CCD image,” *Adv. X-ray Chem. Anal.*, **42**, 183–195 (2011).
- 4) M. Nomura, Y. Koike, M. Sato, *et al.*, “A new XAFS beamline NW10A at the Photon Factory,” *AIP Conf. Proc. X-ray Absorption Fine Structure–XAFS13*, **882**, 896–898 (2007).
-