

2011B1796

BL14B2

BL14B2 における Cs 吸着土壌の化学状態分析技術の開発 Development of XANES Technique for Sorbed Cs in Soil at BL14B2

高垣 昌史^a, 本間 徹生^a, 吉田 博久^{a,b}
Masafumi Takagaki^a, Tetuo Honma^a, Hirohisa Yoshida^{a,b}

^a(公財)高輝度光科学研究センター, ^b首都大学東京
^aJASRI, ^bTokyo Metropolitan University

福島第一原発事故により Cs 汚染された土壌などの浄化法研究の手段として活用すべく、BL14B2 の XAFS 測定システムを用いた XANES 指紋法解析技術の開発を行った。汚染された土壌および生活木材のモデル物質を中心に Cs-K 吸収端および L_{III} 吸収端で XANES 測定を行い、サンプリングおよび測定条件の洗い出しを行った。しかし、今回の試料では Cs が微量なため指紋法の解析に足るスペクトルは得られなかった。

キーワード： XAFS、XANES、微量元素、Cs、汚染、土壌、生活木材

背景と研究目的：

2011 年 3 月 11 日の東日本大震災によって、福島第一原発から多くの放射性物質が周囲に飛散した。飛散した放射性物質は広範囲の土壌、植物などを汚染し、住民の安全をおびやかしている。現在、国民の安全な生活を確保すべく、早急な環境浄化のための研究が多数立ち上がり始めており、そのための分析技術として XAFS 測定にも実施要請が高まりつつある。特に、汚染物質である Cs の化学状態を解明することは、環境浄化方法の研究において強力な情報となる。このような状況から、浄化方法研究の迅速な成果創出に向けて、BL14B2 の XAFS 測定システム^[1]を用いた土壌および生活木材中 Cs の XANES 指紋法解析技術^[2]の開発を行った。

実験：

(Cs 系標準試料の測定)

BL14B2 では、これまで Cs 系の標準データを持ち合わせていなかったため、Cs 汚染試料の測定に先立ち、標準試料として Cs 化合物の測定を行った。試料は Cs_2CO_3 、CsBr、 $CsNO_3$ 、 Cs_2SO_4 、CsCl、CsI の 6 種(ペレット整形)で、Cs-K(35.985 keV)吸収端および L_{III} (5.012 keV)吸収端での XAFS 測定を行った。測定は透過配置で、モノクロメーターの結晶面は、Cs-K 吸収端が Si(311)、Cs- L_{III} 吸収端が Si(111)である。図 1 および図 2 に各々 Cs-K 吸収端および L_{III} 吸収端における標準試料の XANES スペクトルを示す。吸収元素の化学状態に対しては L_{III} 吸収端の方が敏感に影響を受けるため、こちらを用いるのが適切である。一方、 L_{III} 吸収端のエネルギー帯域では入射 X 線強度が低く、加えて大気散乱等の影響を受けやすいため、十分な S/N 比を得るのには不利である。特に、

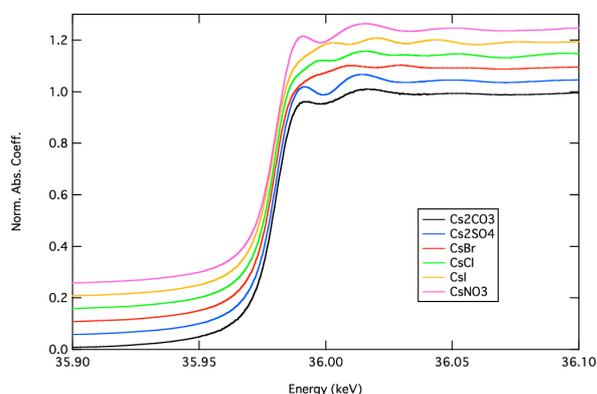


図 1. 標準試料の Cs-K 吸収端 XANES スペクトル

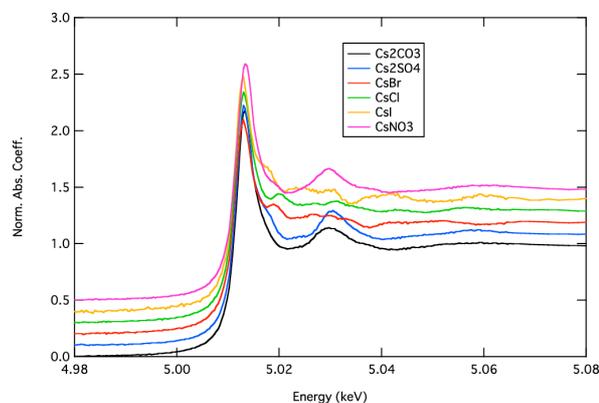


図 2. 標準試料の Cs- L_{III} 吸収端 XANES スペクトル

Cs 汚染試料は Cs 重量比で ppm 以下であるため、ベンディング光源においては高エネルギー帯域の K 吸収端を用いた指紋法技術開発が重要となる。

(Cs-K 吸収端での結果)

出発物質として、Cs を高濃度に設定したモデル物質を測定試料とした。現地土壌はクレイ(粒径 20 μm 以下の土粒子)を主成分とするスメクタイトである。Cs⁺は Na⁺とのイオン交換により土壌中に取り込まれ、すなわち Cs の化学状態は単純な吸着状態とは異なると予測されている。この Cs の化学状態の違いを XANES で捉えるため、平均粒径 20 μm の人工スメクタイトである「SumectonSA」、およびクレイがほとんど含まれない「鹿沼土」の各々に CsCl 水溶液を吸収させたものをモデル試料とした。また、家屋等の生活木材の Cs 汚染モデルとして、木片に CsCl 水溶液を吸収させたものを準備した。表 1 に試料の一覧を示す。質量比 ppm のバリエーションは、検出下限界の評価に用いた。Cs 質量比は設計値であり、作製後の定量評価はなされていない。

測定は 19 素子 Ge 半導体検出器(19SSD)を用いた蛍光配置で行った。SumectonSA はガラス基板上に薄く伸ばしたものを斜入射配置(入射角 1.6°)で、鹿沼土は粒径が大きく不均一で、ガラス基板上に薄く伸ばすのが困難であったため、袋詰めにし、45°入射配置で測定した。木片試料はそのまま 45°入射配置で測定した。モノクロメーターの結晶面は Si(311)を用いた。

表 1. 測定試料一覧

試料名	Cs 重量比
SumectonSA	0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30 ppm, 1, 54%
鹿沼土	0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30 ppm
木片	0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30 ppm

図 3 に木片 30 ppm の蛍光 X 線スペクトルを示す。Cs-K 吸収端ではコンプトン散乱が大きく、Cs-K α 線はその裾に位置するため、ppm オーダーの低濃度試料ではシグナルの S/B 比を著しく低下させる。これは土壌試料でも同様である。

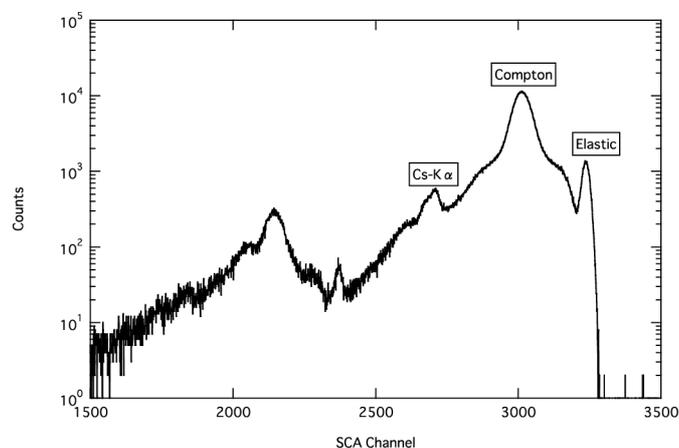


図 3. 木片 30 ppm Cs-K 吸収端における蛍光 X 線スペクトル(励起エネルギー: 37.1 keV)

図 4 に Cs-K 吸収端における XANES スペクトルを示す。比較のため標準試料の透過 XANES スペクトルを合わせて表示している。酸素を含まない組成の標準試料は、明らかに Cs 汚染試料とスペクトル形状が異なるため省略した。SumectonSA 54%はサンプリング上の問題で CsCl が析出した状態であり、XANES スペクトルは CsCl そのもののプロファイルを示したため、図 4 からは除外している。測定時間は、SumectonSA 1%が 2 時間、鹿沼土 30 ppm が 13.4 時間、木片 30 ppm が 5.4 時間を要した。SumectonSA 1%は Quick XAFS を用いて測定を行った。低濃度の鹿沼土および木片は、長時間のため込みのためステップスキャン法を用いた。鹿沼土および木片は 30 ppm より低濃度設定の試料では Cs 蛍光 X 線を検出することができなかったため、30 ppm のみの XAFS 測定となっている。SumectonSA と鹿沼土は吸着状態が異なるとされているが、XANES スペクトル

は同様の形状を示し、化学状態の違いを見出すことができなかった。一方で、木片を含め、標準試料に近いスペクトル形状を示していることが見出された。これは Cs 原子の周囲に O 原子が近接して存在している可能性を示唆している。各標準試料個別との詳細な比較を行うためには EXAFS 情報が必要であるが、これに耐える十分な S/N 比を得るには、測定時間の増加や試料濃度・形状の調整などがさらに必要である。

(Cs- L_{III} 吸収端での結果)

図 5 に木片試料 30 ppm の Cs- L_{III} 吸収端における XANES プロファイルを示す。モノクロメーターの結晶面は Si(111)、測定は 19SSD による 45° 入射蛍光配置で、ステップスキャンを用いた。測定時間は 2 時間である。X 線入射強度が弱く、大気散乱の影響を強く受けるため、指紋法に耐えられる十分な S/N 比を得ることができなかった。一方、土壌試料は、主成分である Ti の K 吸収端 (4,966 keV) が Cs-K 吸収端の低エネルギー側に近接しているため、測定は不可能であった。

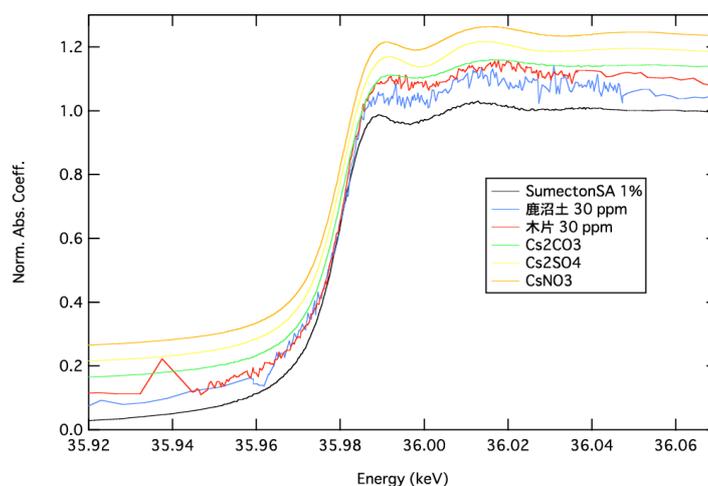


図 4. Cs-K 吸収端における Cs 汚染試料の XANES スペクトル

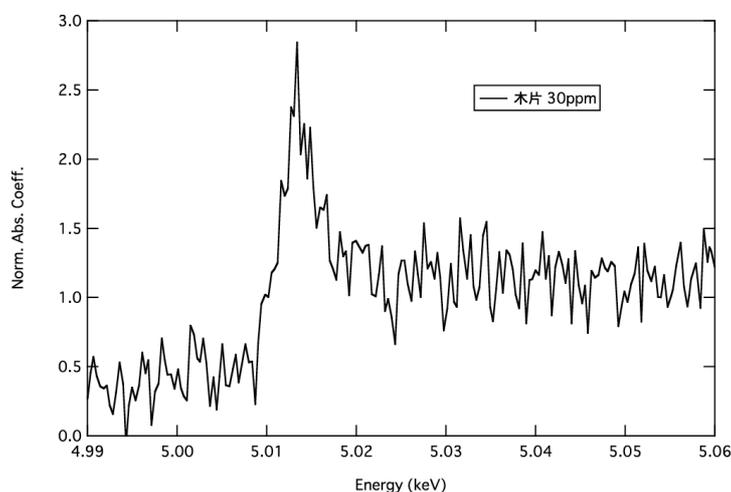


図 5. Cs- L_{III} 吸収端における木片 30 ppm の XANES スペクトル

まとめと今後の課題：

指紋法においては K 吸収端より L_{III} 吸収端が適しているが、Cs- L_{III} 吸収端はエネルギーが低く、ベンディング光源では X 線強度が得られないため、Cs-K 吸収端を用いる必要がある。Cs- L_{III} 吸収端の利用に関しては、挿入光源ビームラインの利用等を考慮すべきである。また、土壌試料では、主成分である Ti の K 吸収端が Cs- L_{III} 吸収端と大きく重なるため、注意が必要である。

Cs-K 吸収端における測定では、標準試料との比較から「酸素を含む Cs 化合物」に近いスペクトルであることが判ったが、各標準試料との詳細な比較のためには、EXAFS 測定の実施が必要で

あると思われる。その為には、Cs 濃度設定、斜入射傾向配置用に適したサンプリング法などを検討しなければならない。

今回の試料では Cs 濃度のコントロールにばらつきが確認された。今後は試料作成後の定量評価を的確に行う必要がある。

参考文献：

- [1] T. Honma, H. Ohji, S. Hirayama, Y. Taniguchi, H. Ofuchi and M. Takagaki, *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 13 (2010).
- [2] N. Yamaguchi, M. Nakano, H. Tanida, H. Fujiwara and N. Kihou, *J. Environ. Radioact.*, **86**, 212 (2006).

©JASRI

(Received: April 5, 2012; Early edition: March 25, 2014; Accepted: July 3, 2014;
Published: July 10, 2014)