

SPring-8 を用いた微量な物質の化学形態の解明手法の開発

背景

SPring-8の強力なX線を利用したX線吸収端微細構造(XAFS)分析*1は、物質にX線を照射し発生する固有のXAFSスペクトルから、元素の周りの構造を解析するものであり、幅広い研究分野において、物質の化学形態を解明する手法として期待されている(図-1)。しかしながら、石炭や燃焼灰のように、多様な化合物が複雑に混在する物質系に対して、XAFS分析を適用した化学形態の特定例はほとんど無く、また、このような系へのXAFS分析の適用は技術的にも極めて困難とされていた。

目的

SPring-8産業界専用ビームラインを用いて、石炭や燃焼灰などのように多様な化合物が複雑に混在する物質系にXAFS分析を適用し、微量物質の化学形態の解明手法としての可能性を明らかにする。

主な成果

米国連邦標準・技術局(NIST)の瀝青炭標準試料(NBS1632c)、ならびにフライアッシュ標準試料(NBS1633b)にXAFS分析を適用し、以下の結果を得た。

1. 透過法XAFS分析による化学形態の同定手法の開発

透過法XAFS分析*2では、試料に照射するX線ビームを安定化することにより、 $10^3 \sim 10^4$ mg/kgの分析下限濃度を達成できた(図-2のA)*3。また、標準物質のXAFSスペクトルと照合することで、この濃度レベルでの鉄などの化学形態の特定と混合比率の定量化が可能であることを明らかにした(図-3)。

2. 蛍光法XAFS分析による化学形態の同定手法の開発

(1) 取り込み角度の最適化による分析下限濃度の向上

蛍光XAFS分析では、半導体検出器へのXAFSスペクトルの取り込み角度などを最適化することで、ノイズとなる散乱X線を低減し、1桁以上S/N比の改善に成功した。これにより、透過法XAFS分析では困難な10mg/kg程度の濃度まで、蛍光XAFS分析が可能になることを明らかにした(図-2のB)。

(2) 高分解能検出器を用いた蛍光XAFS分析

当所と産業界専用ビームラインの参画各社で開発した世界最高レベルの蛍光X線検出器*4を使用することにより(図-4)、産業界専用ビームラインの蛍光XAFS分析において最内殻電子の励起が可能なチタンからセリウムまでの元素に対して、1mg/kg以下の分析下限濃度を達成できた(図-2のC)。また標準物質との対比により、この濃度レベルでの化学形態の特定が可能であることを明らかにした(図-5)。

以上の結果から、SPring-8用いたXAFS分析では、多様な化合物が複雑に混在する物質系に対して、透過法ならびに蛍光法XAFS分析で可能な濃度範囲を明らかにするとともに、混合物中の微量物質の化学形態の解明を可能にした。

今後の展開

高エネルギーX線によるXAFS分析の重元素への適用性、ならびに新規導入した高感度X線検出器を使用した低濃度元素の検出限界を検証するとともに、標準物質を含めたデータベースを構築することで、XAFS分析の適用可能な範囲を拡大する。

主担当者 材料科学研究所 機能・機構発現領域 主任研究員 山本 融

関連報告書 「放射光による材料評価技術に関する基礎検討－SPring-8産業用ビームラインでのX線分析技術の適用性評価」電力中央研究所報告：W01027(2002年4月)
「SPring-8を用いた微量な物質の化学形態の解明－X線吸収端微細構造(XAFS)分析による化学形態の解明手法の開発－」電力中央研究所報告：W03034(2004年4月)

*1：XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)はSPring-8(Super Photon ring-8GeV)の利用により可能になった分析法の一つ。

*2：山本ほか、電中研報告(W01027)。透過法XAFS分析は試料を透過したX線強度を計測するのに対して、蛍光法XAFS分析は試料表面で発生した蛍光X線を計測することから、透過法XAFS分析では困難な非透過試料や希薄試料にも適用可能。

*3：それぞれのXAFS分析による分析下限濃度は、実測値のS/N比の10～30倍相当濃度とした。

*4：高分解能のX線分光結晶を備え、世界最高の検出感度($10^8 \sim 10^{10}$ atoms/cm²)の蛍光X線検出器(淡路、山本他、Jpn. J. Appl. Phys., 39, pp.L1252-1255(2000))。

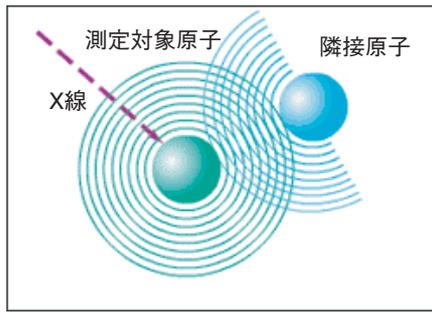


図-1 XAFS分析の原理

X線を吸収した原子から放出される波と、隣接する原子からの反射波の干渉により、XAFSスペクトルに振動構造が観察される。XAFSスペクトルを解析することにより、中心原子の電子状態、隣接する原子の種類、距離、配位数などの情報が得られる。

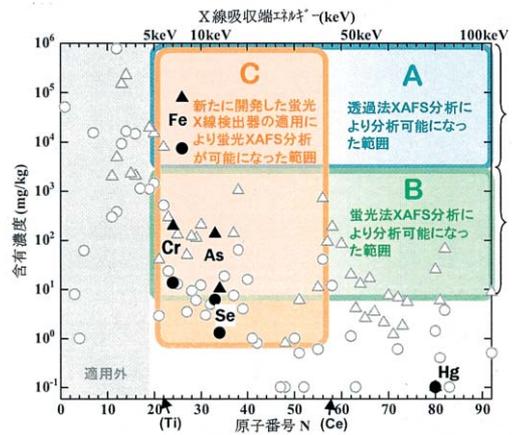


図-2 本研究で達成したXAFS分析による化学形態の特定が可能な範囲

透過法XAFS分析 (A)、蛍光法XAFS分析 (B)、ならびに新たに開発した高分解能検出器の適用により、蛍光XAFS分析が可能になった濃度範囲 (C) を示す。NBS1632c (○) とNBS1633b (△) のNISTによる定量分析値、ならびに本研究でXAFS分析を実施した元素 (●、▲) を併せて示す。

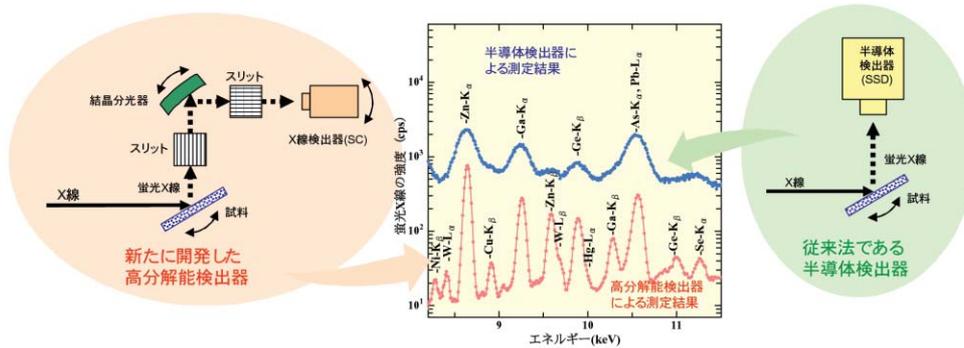


図-4 新たに開発した高分解能検出器と、従来法である半導体検出器の比較

結晶分光器、スリットを備えた高分解能検出器の開発により、混合物中の微量物質のXAFS分析に必要なエネルギー分解能とS/N比を飛躍的に改善することができた。

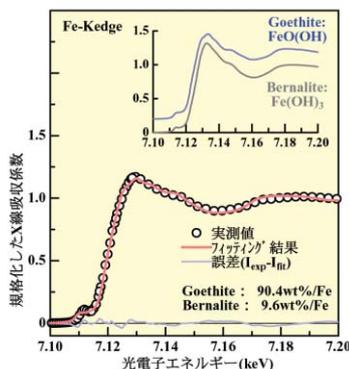


図-3 NBS1633b中の鉄 (Fe) のXAFS解析結果

NBS1633b中の鉄は、挿入図のFeO(OH)ならびにFe(OH)₃を主成分とする混合物として同定できる。

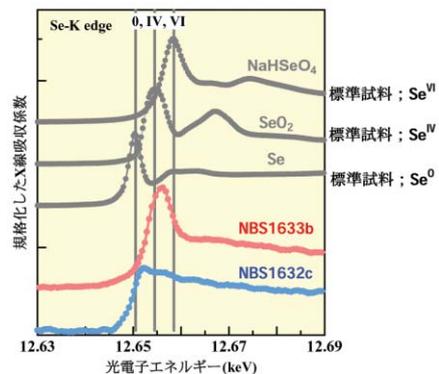


図-5 高分解能検出器によるセレン (Se) のXAFS分析結果

XAFSスペクトルからセレンの酸化状態は、NBS1632cでは、FeSe₂のような低酸化化合物、NBS1633bではSe^{IV}とSe^{VI}の混合物であることがわかる。