

令和元年6月23日現在

機関番号：87202

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05834

研究課題名(和文) サブppmレベル微量元素の化学結合状態を明らかにするXAFS解析手法の開発

研究課題名(英文) Development of XAFS analysis method to clarify chemical bonding state of trace elements with sub-ppm level

研究代表者

岡島 敏浩 (Okajima, Toshihiro)

公益財団法人佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン光研究センター・ビームライングループ・主任研究員

研究者番号：20450950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：XAFS スペクトルは、近接原子の原子間距離や配位数などの局所構造の他に、立体配置や電子状態などを明らかにすることができ、多くの研究分野で利用されている。本手法の検出下限を決定する要因に、試料以外の散乱X線や弾性散乱・非弾性散乱の寄与があげられる。これら阻害要因を実験的・理論的に評価し、適切に除去する手法を確立することを目的に研究を行った。その結果、理論的に弾性散乱・非弾性散乱を除去する手法の提案を行った。また、キャピラリプレートを用いることで、汎用的な蛍光X線検出器においてもこれら散乱線を大幅に低減できることの可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境中から生体内に取り込まれる元素は、たとえ微量であってもその化学結合状態により人体に悪影響を及ぼす可能性がある。微量元素の量についてはこれまでも多くの検出手法が開発され、実用化されてきているが、微量元素の化学結合状態を実験的に直接解明する手法はほとんどなかった。今回の研究において、このような微量元素の化学結合状態を解明することのできる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The XAFS spectrum can reveal local structures such as atomic distance and coordination numbers of neighboring atoms, as well as three-dimensional arrangement and electronic structures. So, the spectrum is used in many research fields. Factors determining the lower detection limit are contributed the elastic and inelastic scatterings in addition to the scattered X-rays other than samples. We evaluated these obstructive scatterings experimentally and theoretically. We proposed a method to theoretically remove the elastic and the inelastic scatterings. In addition, it was shown the possibility that these scattering rays were greatly reduced even in a general-purpose fluorescence X-ray detector using the capillary plate.

研究分野：化学

キーワード：X線・電子分光 XAFS 弾性散乱 非弾性散乱 微量元素 化学結合状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルは、入射 X 線のエネルギーを変化させながら吸収の大きさを測定することで得られるスペクトルであり、その解析から近接原子の配位数や結合距離、立体配置や化学結合状態などの情報を得ることができる。ほとんどの元素の測定が可能で、放射光施設の整備とその利用が進んできたことなどから、物性研究などの基礎研究だけでなく、材料解析の手法として企業のプロセス開発などにも広く利用されている。吸収端近傍に現れる XANES¹⁾ スペクトルの形状は化学結合状態や立体配置に敏感で、標準物質から得られるスペクトルとの指紋照合的な解析に加え、近年の第一原理計算の方法論やユーザーインターフェイスの進展により、標準物質が得られない構造に対しても比較的容易に理論スペクトルが得られるようになり、XANES スペクトルから化学結合状態に限らず構造に関する定量的な解析が行えるようになってきた。XANES スペクトルでは、吸収端近傍の数 10eV の領域の測定で十分であり、この領域での吸収強度の変化が大きいことなどから、微弱な強度変化を数 100eV 領域にわたって測定しなくてはならない EXAFS²⁾ スペクトルの測定に比べて比較的容易にスペクトルを得ることが可能である。加えて、複数の元素で構成される EXAFS スペクトルの測定を行うことが困難な物質についても適用が可能である。

環境化学分野を始めとし多くの研究分野で微量元素を対象とした研究がおこなわれている。これらの研究では、物質中に含まれる微量な元素の量や化学結合状態を正確に調べることで、毒性などの生体に与える影響を調べることが研究の主目的となっている。量の検知では ICP 質量分析装置などを用いることで ppb レベルの検知が可能であるが、生体への影響を考える上で重要な、これら元素の化学結合状態に関する知見を得ることはできない。微量元素の化学結合状態を検知する手法としては放射光を用いた XAFS スペクトルの測定が唯一であるといっても過言ではない、しかし、この手法の検出下限は高々 ppm レベルであり、実際に知りたい濃度度とは大きくかけ離れている。

XAFS スペクトル測定の検出下限を制限する要因として、散乱 X 線の回り込みによる測定試料以外の物質から発生した蛍光 X 線の検出、入射 X 線に対する弾性散乱や非弾性散乱の検出、などがあげられる。については、散乱 X 線を検出器に取り込まないような配置や治具等の工夫で対応が可能であるが、については、検出する蛍光 X 線と同一方向から入ってくるものでありそれらを除くことは容易ではない。結晶分光器を利用することでこれらの散乱 X 線を除くことは可能であるが、測定時間が膨大になることなどから一般的ではない。加えて、非弾性散乱は検出する方向や立体角の変化によってもそのスペクトル形状は変化することから、この影響を除くことが容易ではなく、KB 線のような非弾性散乱が重なる蛍光 X 線スペクトルはこれまで解析に使われることは無かった。

*1) XANES (X-ray absorption near edge structure): 吸収端近傍 (~ 50eV) に現れる微細な吸収スペクトルの構造。スペクトル形状は化学結合状態や局所的な立体配置に敏感である。

*2) EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): XANES スペクトルの高エネルギー側に現れる数 100eV にわたる微弱な振動構造。近接原子の配位数や原子間距離を求めることができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、SDD (silicon drift detector) などの汎用的な蛍光 X 線検出器を用いてサブ ppm レベルの XAFS による化学結合状態の解析を容易に実現し、環境化学分野を始めとしてサブ ppm レベルの微量元素を対象とした研究分野への貢献を行うために、検出下限値を決定する主原因である試料以外の散乱 X 線や弾性散乱・非弾性散乱の寄与を実験的・理論的に評価しそれらを適切に除去する手法を確立することにある。

3. 研究の方法

汎用的に用いられている SDD (silicon drift detector) などのエネルギー分散型の蛍光 X 線検出器を使用して、弾性散乱・非弾性散乱の寄与を除去し、サブ ppm オーダーの元素の化学結合状態の解明を実現するために、以下に示す2つの方法で研究を進める。

(1) 弾性散乱、非弾性散乱シミュレーションソフトウェアの高度化

試料からの目的とする蛍光 X 線以外の弾性散乱・非弾性散乱の寄与を正確に見積もるために、試料から発せられる蛍光 X 線をすべての入射 X 線エネルギーを画像ファイルとして記録 (2 次元 XRF スペクトル) し、測定後に目的の入射 X 線エネルギーの蛍光 X 線を解析することを可能とするシステムを確立する。弾性散乱と非弾性散乱の強度とそのスペクトル形状は、MUSCAT program [1] を使って理論的に計算する。このソフトウェアは、コンプトン散乱に関連する物質内の多重散乱効果をシミュレートすることが可能である。

(2) キャピラリプレートを用いた弾性散乱・非弾性散乱の影響

試料からの目的とする蛍光 X 線以外の妨害 X 線が検出器に混入することを防ぐために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL11 に、ポリキャピラリプレートを用いた散乱スリットシステムを構築する。構築したスリットシステムを用いて、弾性散乱・非弾性散乱などの余分な散乱の除去の効果を実験的に調べる。

4. 研究成果

(1) 弾性散乱，非弾性散乱を効率的に除去する手法の開発

Cu K 吸収端近傍で測定した 2 次元蛍光 X 線スペクトルを図 1 に示す．横軸は入射 X 線のエネルギー，縦軸は試料からの蛍光 X 線のエネルギーを示している．また，蛍光 X 線の強度は色の明暗（明るいほど強度が強い）で示している．この図から明暗の変化には 2 通りのパターンがあることがわかる．一つは縦軸の位置（蛍光 X 線のエネルギー）が，入射 X 線のエネルギーが変化しても変化しないラインと，もう一つは入射 X 線のエネルギーが増加していくと共に単調に蛍光 X 線のエネルギーが増加していくラインである．前者のラインは，突然あるエネルギーで現れていることがわかる．このエネルギーは Cu K 吸収端である．入射 X 線のエネルギーがこの吸収端を超えると，Cu の 2 本の蛍光 X 線（Cu K α 線と Cu K β 線）が観測されるようになる．これらの蛍光 X 線のエネルギーは元素によって決まった値になる．一方，後者のラインは，入射 X 線のエネルギーの変化に伴う弾性散乱とそれに伴う非弾性散乱の強度変化を示している．これらの散乱は吸収端近傍では Cu K β 線と重なっている．

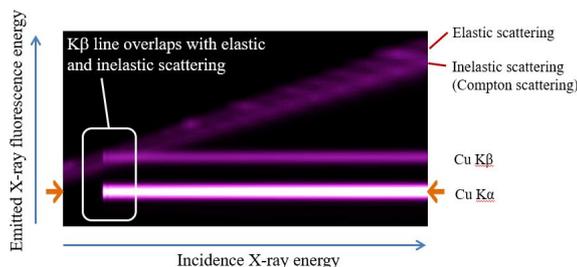


図 1 Two-dimensional (2D) XRF spectrum of a Cu powder sample

図 2 は入射 X 線のエネルギーを 8.651 keV としたときに得られた弾性散乱・非弾性散乱のプロファイル，および MUSCAT を用いて求めたシミュレーションの結果である．入射 X 線のエネルギーは Cu K 吸収端（8.979 keV）よりも十分に低エネルギーであるため，Cu の蛍光 X 線は検出されていない．赤点線で示したスペクトルは，SDD のカタログに記載されている分解能 125eV（FWHM）で弾性散乱等をシミュレートしたものであるが，実験結果との一致はあまりよくない．一方，分解能を 240eV（FWHM）に設定した場合には，シミュレーション結果は実験値とよく一致している．これは，高計数効率を実現するために peaking time を短くしたために，エネルギー分解能が悪くなったことに一致している．

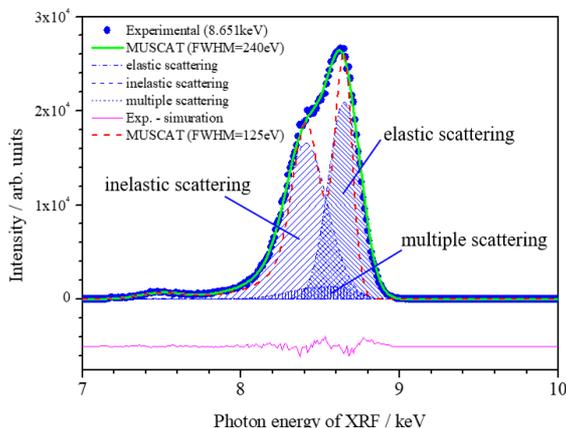


図 2 XRF spectrum of a Cu powder sample at an incident photon energy of 8.651 keV and results of peak fitting using the MUSCAT program.

図 3 は，図 1 で示した 2 次元蛍光 X 線スペクトルのうち，幾つかの入射 X 線エネルギーの蛍光 X 線スペクトルを抜き出し，Cu の蛍光 X 線と一緒に弾性散乱等の寄与についてピーク分離を行った結果である．入射 X 線のエネルギーが吸収端近傍にある場合，Cu K β 線と弾性散乱・非弾性散乱等のピークが重なっている．図 4 は，以上のようにして求めた Cu および CuO の Cu K α 線，Cu K β 線の XANES 領域の強度変化を示したものである．比較のために透過法で得られたそれぞれの化合物の XANES スペクトルも一緒に示した．Cu K α 線，Cu K β 線の強度変化は，それぞれの化合物において透過法で得た XANES スペクトルと同様な強度変化を示しており，Cu K α 線のみならず，弾性散乱や非弾性散乱などの余分な散乱が重なる Cu K β 線においても，Cu K α 線と同様な XANES スペクトルが得ることができた．図 5 は K₂CrO₄ において，上述した方法と同じ手順で Cr K 吸収端近傍において Cr K α 線と Cr K β 線の強度変化を求め，透過法で得られた結果と比較したものである．プリエッジ領域の鋭いピークを含め Cr K β 線においても，透過法や Cr K α 線を用いた場合と同じように Cr K 吸収端での XANES スペクトルが得られることが分かった．

以上の結果より，MUSCAT program を用いることで，弾性散乱・非弾性散乱等の余分な散乱の寄与を正確に見積もることができるようになった．その結果，SDD のような汎用的な蛍光 X 線検出器を用いた場合には使われないことになかった K β 線を用いても XAFS スペクトルが得られることを示した．

(2) キャピラリプレートを用いた弾性散乱・非弾性散乱の影響

図 6 は余分な散乱を検出器に入れないことを目的に素子の直前に取り付けられたポリキャピラリ

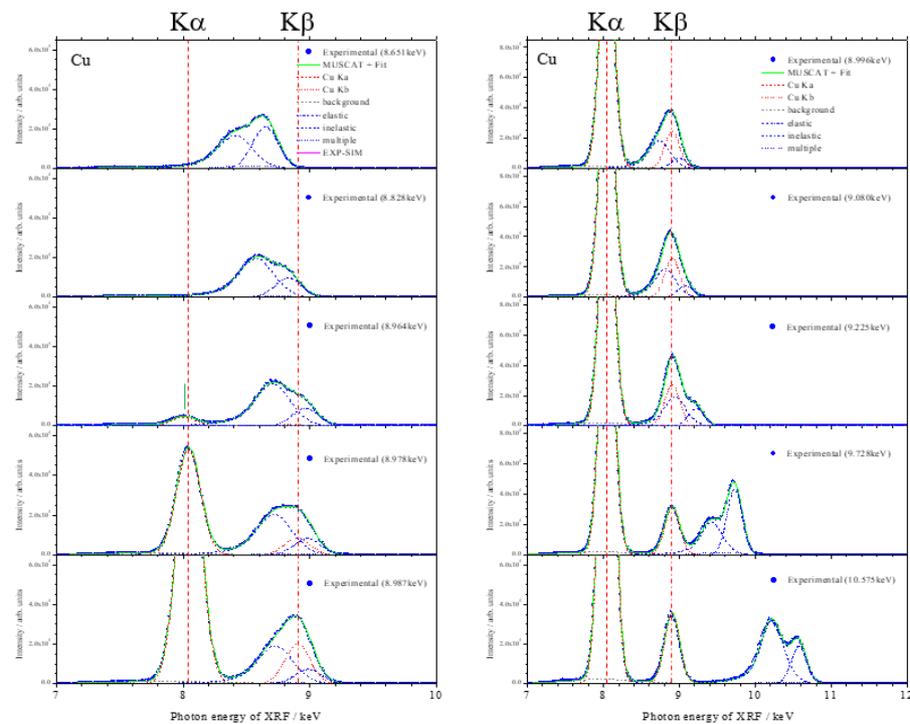


図3 XRF spectra obtained from Cu powder samples and the results of peak fitting at several incident photon energies.

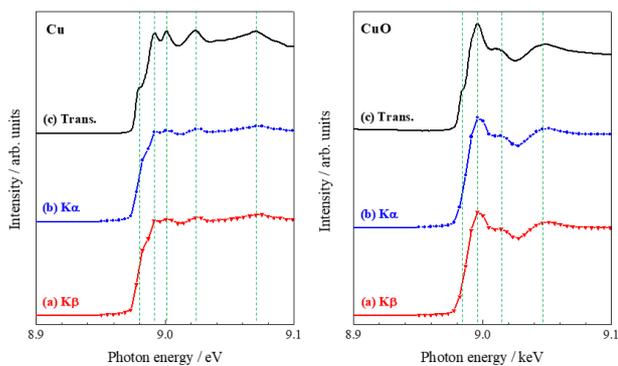


図4 Cu K-edge XANES spectra of Cu and CuO obtained from the intensities of double fluorescence lines of (a) Cu Kβ, (b) Cu Kα, and (c) the XANES spectra obtained in transmission mode.

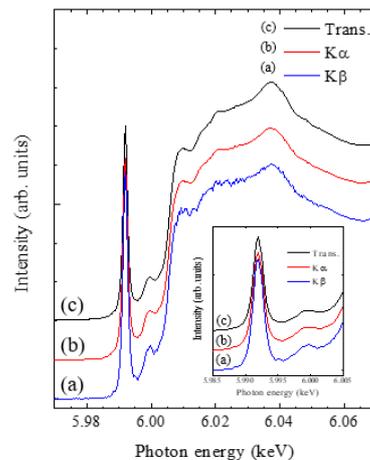


図5 Cr K-edge XANES spectra of K_2CrO_4 obtained from the intensities of (a) Cr Kβ, (b) Cr Kα, and (c) the XANES spectra obtained in transmission mode.

プレート (p-CaP) の写真である。本装置はコンパクトに設計されているため、試料周りの実験配置等の自由度はこれまで通り確保できる。図7はp-CaPの効果調べるため窒化硼素(BN)で10ppmに希釈した酸化クロム(Cr_2O_3)粉末からの蛍光X線スペクトルをp-CaPの有無で比較したものである。図中、5,900eV付近に観測される強いピークが弾性散乱・非弾性散乱のピーク、5,300eV付近に観測される弱いピークが目的とするCr Kα線のピークである。p-CaPを用いることで、Cr Kα線の相対的な強度が強くなっており、p-CaPにより余分な散乱の除去効果があることがわかる。図8はp-CaPを用いて Cr_2O_3 の濃度を100ppm, 10ppm, 1ppmと変化させていったときに得られたCr K吸収端近傍のXANESスペクトルである。XANESスペクトルの取り出しには、簡易的にCr Kα線の強度を用いた。また、各測定点の測定時間は10秒であった。100ppm, 10ppmの場合では明瞭に Cr_2O_3 の化学結合状態を反映するスペク

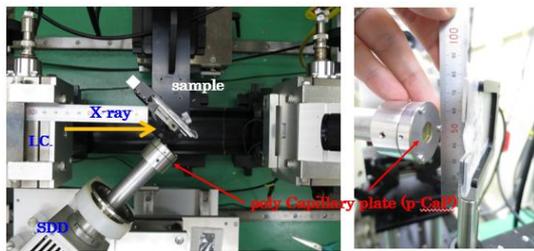


図 6 Experimental setup using a conventional energy-discriminating detector with a poly capillary plate (p-Cap).

トル形状を示している。一方、1ppm の場合には、おおよその形状は判別できるが、化学結合状態を判別するのに十分なS/Nのスペクトルが得られなかった。100ppm や 10ppm の濃度の試料から得られたスペクトルから、1ppm でも十分にS/Nの良いスペクトルが得られると推察できる。得られなかった原因としてX線の取り込み角度（今回は 50mrad のものを使用）を制限する p-CaP の向きの調整が十分にできなかったことが考えられる。この調整が十分にできた場合、1ppm の濃度であっても、S/N の良いスペクトルが得られると期待できる。すなわち、サブ ppm レベルの XAFS 測定が、今回のような簡便な方法で実現できることになる。

今後、p-CaP の向きに関する調整機構を追加し、また、MUSCAT program を使った弾性散乱や非弾性散乱などの余分な散乱線の寄与の除去を併用することで、さらなる低濃度の物質の化学結合状態を解明につなげていく。

引用文献

[1] M. Brancewicz, M. Itou, Y. Sakurai, *J. Synchrotron Rad.* **2016**; 23, 244-252.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. T. Okajima, H. Setoyama, M. Brancewicz, M. Kawamoto, Y. Sakurai, X-ray Spec. 投稿中、査読有
2. K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Yoshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, ISIJ International, accepted for publication、査読有
3. 二宮翔, 神谷和孝, 為則雄祐, 鶴田一樹, 岡島敏浩, 吉村大介, 澤田英明, 木下恵介, 西堀麻衣子, 鉄と鋼, vol. 104, No. 11, pp. 628-633, 2018、査読有

[学会発表] (計 6 件)

1. K. Ninomiya, K. Kamitani, Y. Tamenori, K. Tsuruta, T. Okajima, D. Toshimura, H. Sawada, K. Kinoshita, M. Nishibori, Dynamic Behavior of carbon in steel by using soft X-ray absorption spectroscopy and spectrum simulation, American Physical Society, March Meeting, March 4-8, 2019, Boston (U.S.A.).
2. T. Okajima, H. Setoyama, M. Brancewicz, M. Kawamoto, Y. Sakurai, XAFS spectra from X-ray fluorescence K β line, 17th International conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS17), July 22-27, 2018, Krakow (Poland).

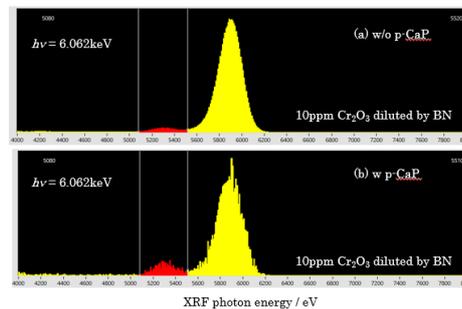


図 7 XRF spectrum obtained from 10ppm Cr₂O₃ (a) without and (b) with a p-Cap.

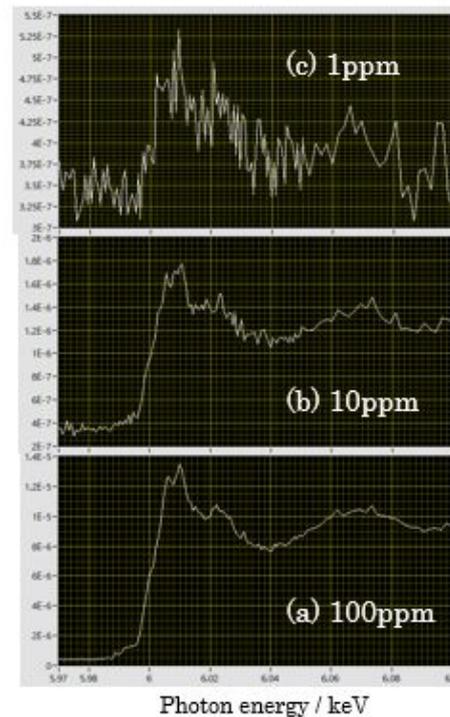


図 8 Cr K-edge XANES spectrum obtained from (a) 100ppm, (b) 10ppm and (c) 1ppm Cr₂O₃ with a p-CaP.

3. T. Okajima, H. Setoyama, M. Brancewicz, M. Kawamoto, Y. Sakurai, XAFS spectrum from X-ray fluorescence K β line, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018 年 1 月 8 日~10 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).
4. 二宮翔, 為則雄祐, 岡島敏浩, 澤田英明, 木下恵介, 西堀麻衣子, C-K NEXAFS 測定による時効に伴う鋼中炭素依存状態変化の解析, 日本鉄鋼協会第 174 回秋季講演大会, 2017 年 9 月 6 日~8 日, 北海道大学札幌キャンパス(札幌市).
5. 二宮翔, 為則雄祐, 岡島敏浩, 澤田英明, 木下恵介, 西堀麻衣子, C-K NEXAFS 測定による時効に伴う鋼中炭素依存状態変化の解析, 第 20 回 XAFS 討論会, 2017 年 8 月 4 日~6 日, じばさんびる(兵庫県姫路市).
6. 二宮翔, 為則雄祐, 岡島敏浩, 澤田英明, 木下恵介, 西堀麻衣子, 軟 X 線吸収分光法によるフェライト鋼の時効硬化過程の観察, 日本鉄鋼協会九州支部平成 29 年度合同学術講演会, 2017 年 6 月 10 日, 熊本大学工学部(熊本県熊本市).

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

研究代表者氏名: 岡島 敏浩

ローマ字氏名: (OKAJIMA, Toshihiro)

所属研究機関名: (公財)佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン光研究センター

部局名: ビームライングループ

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 20450950

(2)研究分担者

研究分担者氏名: 瀬戸山 寛之

ローマ字氏名: (SETOYAMA, Hiroyuki)

所属研究機関名: (公財)佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン光研究センター

部局名: ビームライングループ

職名: 副主任研究員

研究者番号(8桁): 30450951

研究分担者氏名: 河本 正秀

ローマ字氏名: (KAWAMOTO, Masahide)

所属研究機関名: (公財)佐賀県地域産業支援センター九州シンクロトロン光研究センター

部局名: ビームライングループ

職名: 副主任研究員

研究者番号(8桁): 00300864

(3)連携協力者

研究協力者氏名: 櫻井 吉晴

ローマ字氏名: (SAKURAI, Yoshiharu)

(4) 研究協力者

研究協力者氏名: Marek Brancewicz

ローマ字氏名: (BRANCEWICZ, Marek)