

蛍光XAFS法の原理と応用

広島大学 大学院理学研究科
地球惑星システム学専攻
高橋 嘉夫
(e-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp)

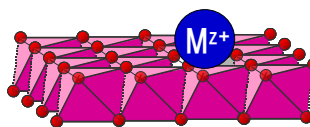
地球化学・環境化学

地球



地球、環境

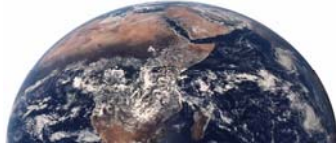
化学



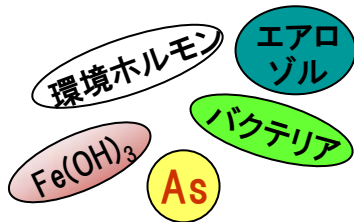
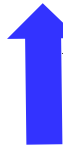
ミクロからマクロを知る

原子・分子の
相互作用

地球化学の面白さ



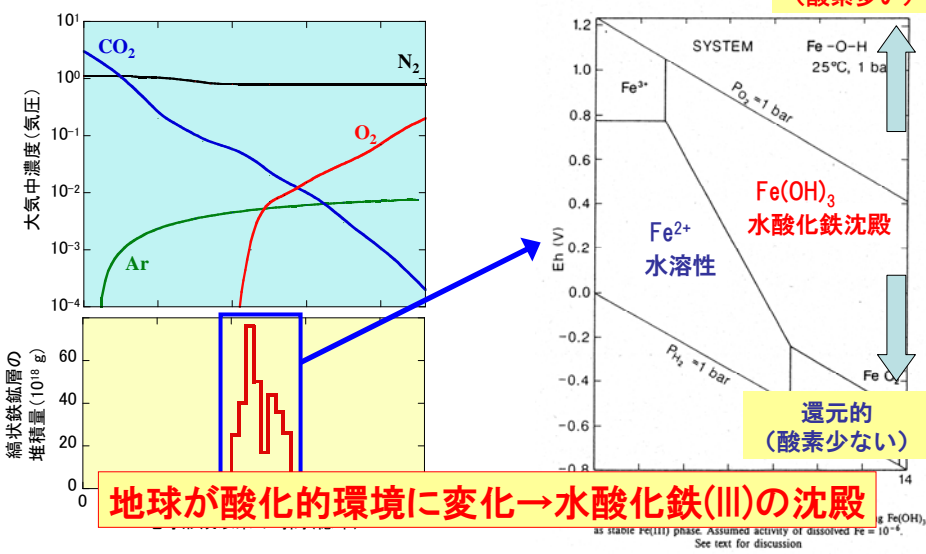
地球、環境



環境中での物質の相互作用には、ブラックボックスな部分が多い。
でも、この中には、色々な現象が
沢山つまっている。

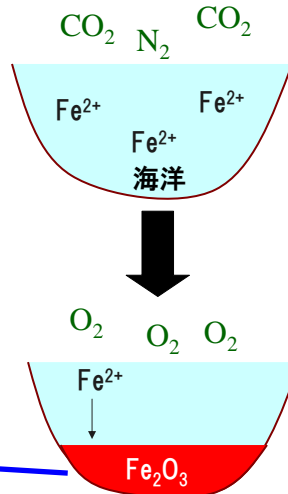
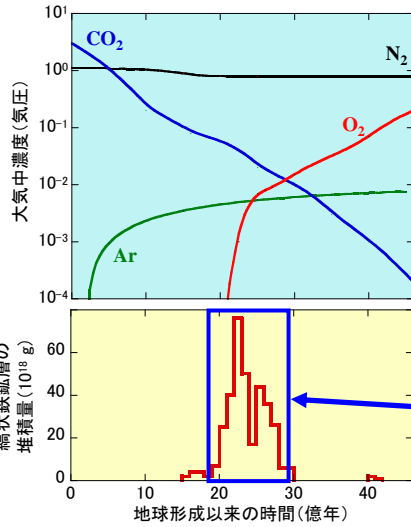
大気の進化とFeの酸化還元状態

過去の大気組成の変化を何から知るか？



大気の進化とFeの酸化還元状態

Feの価数から大気進化を知る



古い地球
O₂少ない

海洋中で
Fe²⁺主

25億年前
O₂増加

Fe²⁺→Fe³⁺
酸化鉄沈殿

地球が酸化的に → 酸化鉄(III)の沈殿



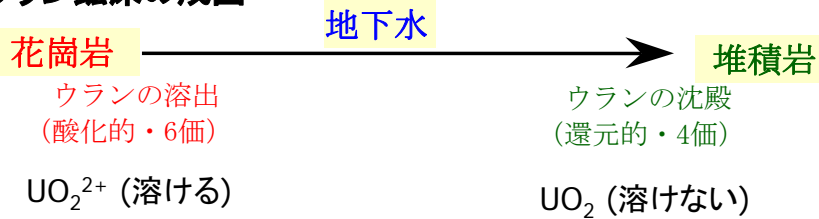
25億年前の
Hamersley(豪州)の
縞状鉄鉱床

全球凍結(Snow ball earth)時
の縞状鉄鉱床

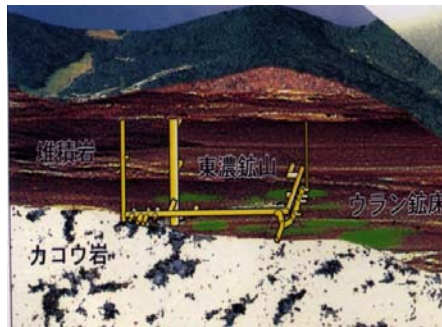


なぜ化学状態を知る必要があるのか？（価数編1）

ウラン鉱床の成因



東濃ウラン鉱床の概略図

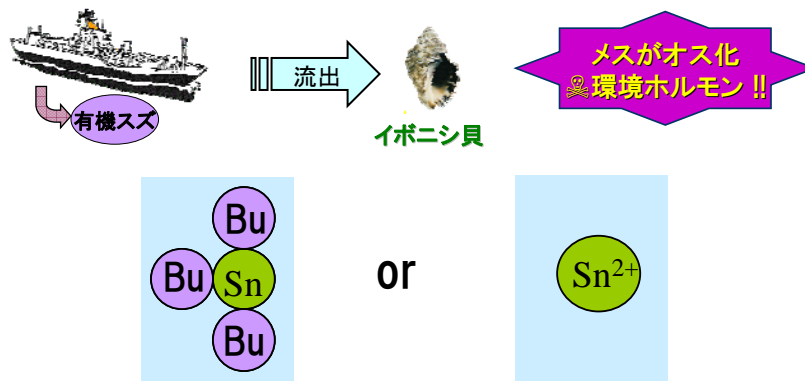


Takahashi et al., Chem. Geol. (2002)

なぜ化学状態を知る必要があるか？（結合状態編）

元素の結合状態

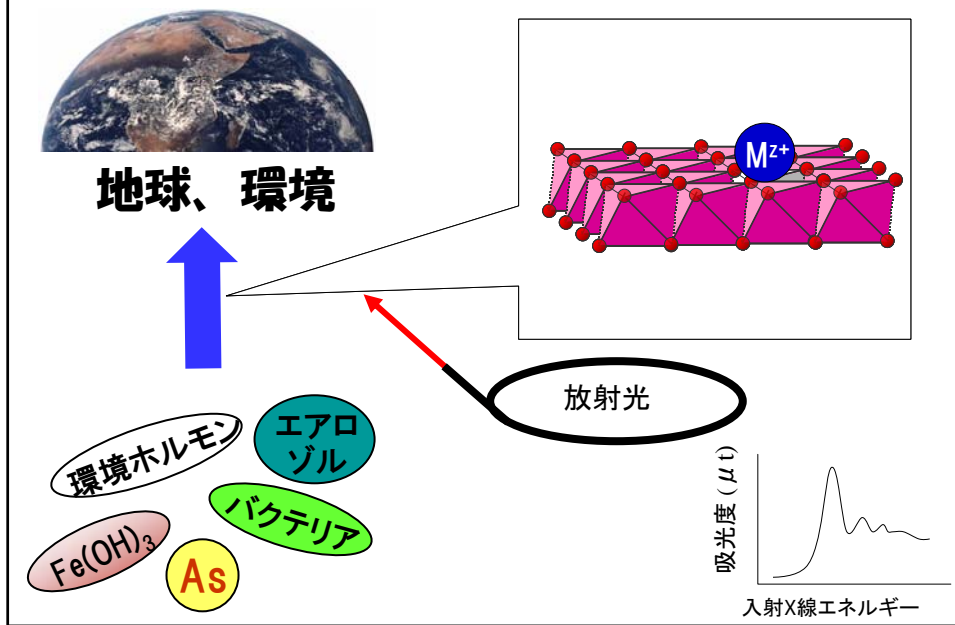
対象元素が、どんな元素と結合しているか？



そのスズは、有害なスズなのか？ 有機態 or 無機態？

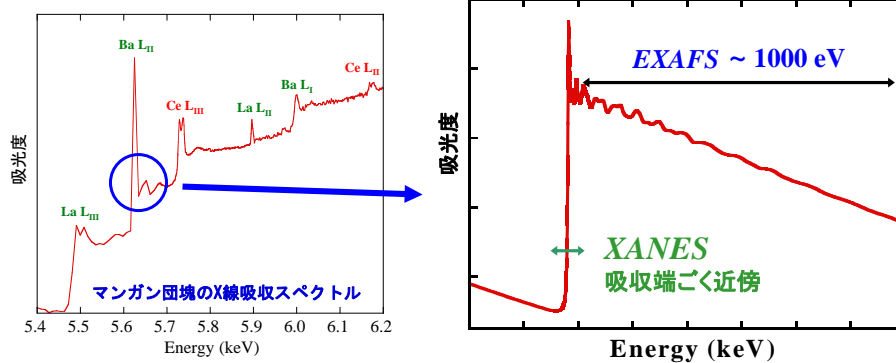
Takahashi et al., Anal. Chem. (2004)

地球化学の面白さ: atomicなスケールからマクロを見る



XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収微細構造)

- XANES (X-ray Absorption Near-Edge St.; 吸収端近傍)
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine St.; 広域)



XAFS法の長所と短所

	長所	短所
対象元素	(原理的には)全元素	
対象相	(原理的には)相問わず 気液固相、相界面	現実的に天然物では 気相×、液相△
天然物(固体)への適用	元素選択性・感度高い 大気圧下での測定可 前処理不要(<i>in-situ</i>)	感度: 数10 ppm程度 (蛍光測定での他元素の干渉に依存)
その他	原理単純 → 応用性高い	放射光が必要

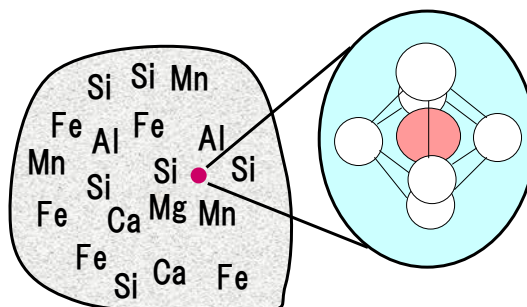
岩石・土壌中の微量元素のXAFS分析

何が検出限界を決めるのか？

↓ 天然試料 = 多元素混合系

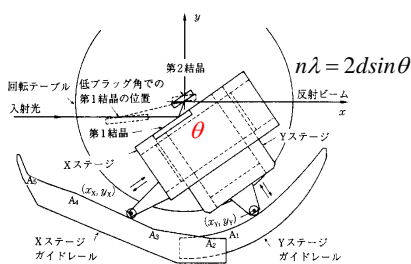
絶対濃度でなく妨害元素の有無が検出限界決定

* S/B比 (Signal vs. Background)

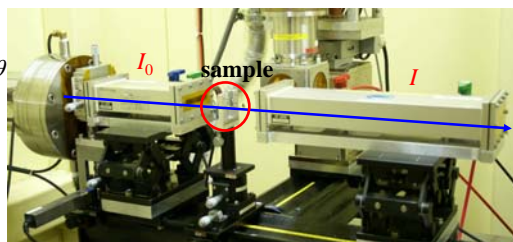


透過法の測定

透過法によるX線吸収の測定



透過法



X線の吸光度 $\mu t(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$

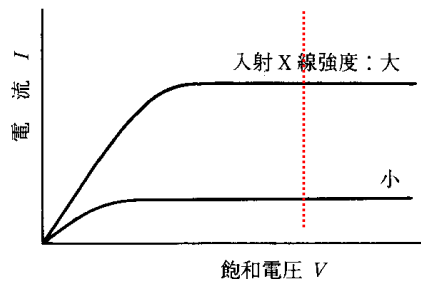
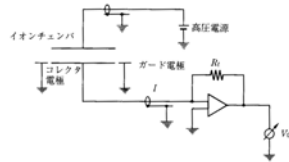
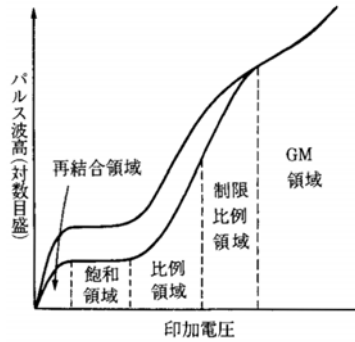
$I_0(\lambda)$: 波長 λ における入射X線強度
 $I(\lambda)$: 波長 λ における透過X線強度

分光結晶の角度(数百点)を掃引しつつ、
各角度毎に数秒間ずつ強度測定を行う
ステップ スキャン

cf) 紫外-可視-近赤外領域の吸収スペクトル
Lambert-Beerの法則 $\epsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$

X線の検出

電離箱検出器 (イオンチャンバ)



電離箱検出器 (イオンチャンバ)

• イオンチャンバーの設定

- 電離箱はガスで満たされており、入射したX線により電離した電子とイオンを高電圧を印加した2枚の電極を用いて検出する
- 電圧は通常1500~2000V程度でハッチ内にある電池ボックスからとる
- 電離箱に使用するガスは使用するX線のエネルギーによって異なる
- 資料を参照し、 I_0 用電離箱で10~20%、I用電離箱で90%程度の吸収となるようにする
- 通常、 I_0 用は17cmのS型(電極長14cm)
I用は31cmのL型(電極長28cm)が設置されている
- ガスには不活性ガス(He, N_2 , Ar, Kr)を用い、酸素が混入してはいけない



透過法の復習

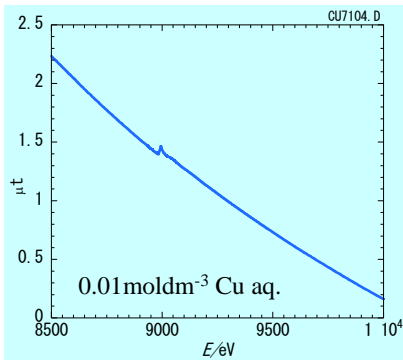
- 実験法
- スペクトルのS/Nと試料の最適厚さ
- 高次光の影響
- 試料調整技術の影響

試料の最適厚さ－透過法

- 最適な試料の厚さ(量)はいくらか？
※詳細は「XAFS実験ステーションの手引き(KEK Internal2001-5)」
<http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/references/handbook.html>
 - X線の吸収: $I / I_0 = \exp(-\mu t) = \exp(-\mu_M \rho t)$
 μ_M : 質量吸収係数(cm^2/g) ρ : 試料の密度(g/cm^3)
 - 質量吸収係数: 表になっている文献値を探す
or Victoreenの式から求める $\mu_M = C\lambda^3 - D\lambda^4$
 λ : X線の波長
- 計算方法
 - 吸収端の前後で試料全体の質量吸収係数を算出する
 - 吸収端後の μt が4を超えていないかを確認する
→ 超えていれば吸収端後の μt が4になるように計算し直す

試料厚さの制約—透過法

高次光の影響を抑制
測定域中の真の μt の最大値を4
程度以下
光学スペクトルで $\varepsilon c l < 4$ と同様

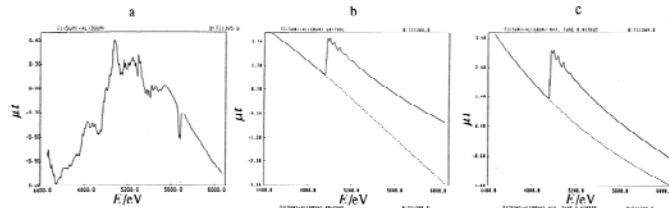


吸収端でのジャンプ ($\Delta\mu t$)を余
り大きくしない (< 2)

$\Delta\mu t \sim 3$
吸収端前 2V
↓
吸収端上 0.1V

試料によってはスペクトルの両
端での強度差

高次光—透過法測定への影響



$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

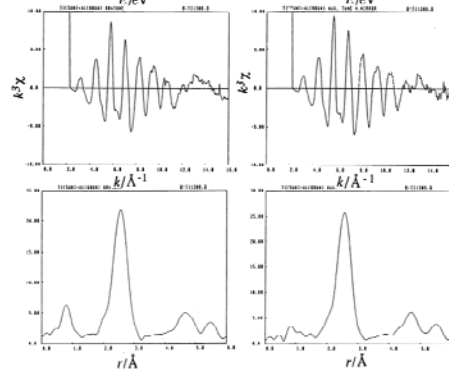
消滅則の利用

高次光の割合 $< 10^{-4}$ を目安に

a: Ti(5 μm) + Al(30 μm) 1×10^{-1}

b: Ti(5 μm) + Al(60 μm) 2×10^{-3}
detune

c: Ti(5 μm) + Al(60 μm) 6×10^{-5} ミラー

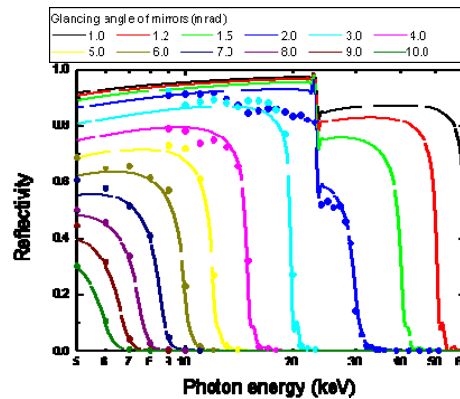


高次光の除去

• 高調波除去ミラーの挿入

- エネルギーによっては高調波除去ミラーを挿入して高調波をカットする必要がある
- Si(111), Si(311)では
3倍波に注意する
- 初めてのミラー操作は
スタッフに確認してから

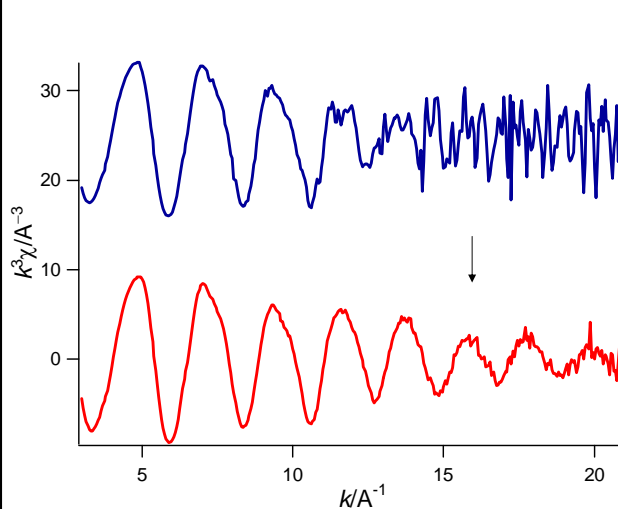
(例) 10 keV付近のXAFSを測定する場合、10 keVで十分な反射率があり、3倍波である30 keVが十分にきれるようなミラーの角度を用いる。例えば4.0 mradなど。



Rhコートミラーの反射率曲線
(SPring8 BL01B1 HPより)

- ミラーを用いない場合は
Detuneで対処する

透過法実験でのサンプル調整の重要性



BL-12Cで1点1秒の蓄積
Ge K吸収端

GeサンプルとBNを混ぜ、
メノウ乳鉢ですり潰し、
混合した後、油圧式プレス
で成型した試料

上記の試料をメノウ乳鉢
で20分すり潰し、手動加
圧のペレット成型器でディ
スク成型

試料調整への配慮でスペクトルの質が向上

XAFSスペクトルの質は光子束ではなく、試料の均一性で決まる

試料の調製－透過法測定で最も重要な部分

均一で、適切な厚さの試料を

粉末試料

- 400mesh以下の粉末を塗布したテープを数枚重ねる
- ペレットを作る(BN、PE、セルロース等で希釈)
- メンブレンフィルターで濾過
- 濃度の低い場合はセルに詰める

十分に研究されている訳ではない

溶液試料

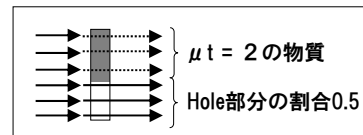
- セルに詰める(窓材としてはカプトン、ポリスチ、ポリプロ、アクリル、石英)
- ポリ袋に詰め、厚さ調整
- 厚さ可変セルも

- テープ(糊)中の不純物
Br, S, Cl in Scotch tape
- ガラス中の垂鉛、Be中のFe
- C中のFe、ZrO₂中のHf
- Pt、Auと水銀汚染

Hole effect

$$T \text{ (transmission)} = 1 \quad \text{(吸収端前)}$$

$$\text{or } \{1 + \exp(-2)\} / 2 = 0.568 \quad \text{(吸収端後)}$$



(Holeがなければ $\{\exp(-2)\} = 0.135$ (吸収端後))

EXAFS振動は吸光度の **10%** とする

$$T \text{ (transmission)} = \{1 + \exp(-2.2)\} / 2 = 0.554 \quad \text{(吸収端後)}$$

(Holeがなければ $\{\exp(-2.2)\} = 0.111$ (吸収端後))

$$\text{(実測の振動の割合)} = \{\ln(1/0.568) - \ln(1/0.554)\} / \ln(1/0.568)$$

$$= \mathbf{4.4\%}$$

* holeがあいていると、振動が弱くなってしまふ。

Hole effect

$$\tilde{\chi} = \frac{\ln[T(\mu_b)/T(\mu_b + \mu_r(1+\chi))]}{\ln[T(\mu_b)/T(\mu_b + \mu_r)]} - 1$$

振動構造のある
スペクトル
振動構造の無い
スペクトル

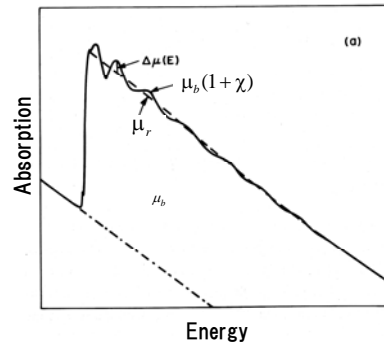
測定される
EXAFSの振動部分

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}(\chi=0) + \chi \frac{d\tilde{\chi}}{d\chi} \text{ (マクローリン展開)}$$

$$= \chi \frac{\mu_r \frac{d \ln T}{d\mu} \Big|_{\mu=\mu_b+\mu_r}}{\ln[T(\mu_b + \mu_r)] - \ln[T(\mu_b)]}$$

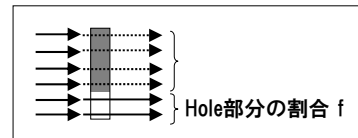
$$= (S_t) \chi$$

実際の振動部分に対する割合



Hole effect

$$T(\mu) = f + (1-f) \exp(-\mu t)$$



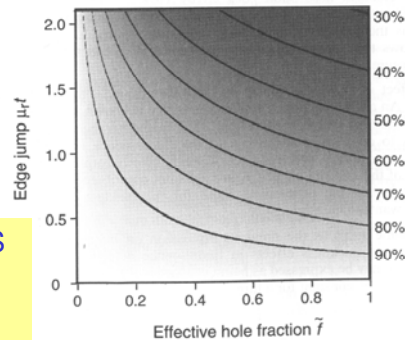
$$S_t = - \frac{\mu_r t (1 - \tilde{f}) \exp(-\mu_r t)}{[\tilde{f} + (1 - \tilde{f}) \exp(-\mu_r t)] \ln[\tilde{f} + (1 - \tilde{f}) \exp(-\mu_r t)]}$$

$$S_t = 1$$

when $\tilde{f} = 0$ or $\mu_r t = 0$

utが大きいと、わずかなholeでも、EXAFS振動を弱めてしまう。

- * マイクロビーム分析でビームより小さな鉱物を狙う場合も同様の効果をもたらす。
- * 高調波も同様の影響をもたらす。



様々な \tilde{f} および $\mu_r t$ における S_t

透過法の限界

I_0 の検出効率 $(\mu\chi)_0 = 0.245$

試料の吸収 $\mu\chi = 2.55$

でS/Nが最大

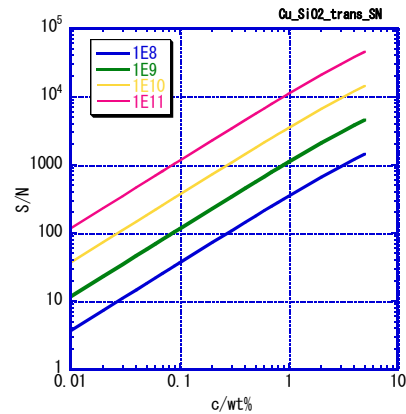
$$S/N = 0.556 \Delta\mu_A/\mu (I_{IN})^{1/2}$$

$\Delta\mu_A$: XAFS振動成分

μ : 試料の全吸収

I_{IN} : 入射光子数

I の検出効率 $0.9 \sim < 1$



$k^3\chi = 1A^{-3}$ at $k = 16A^{-1}$ の条件では、上の数値を1/4096する必要がある。

→ かなり頑張ってもCu/SiO₂の系では0.8wt%程度が透過法の限界

Mo/SiO₂なら0.1wt%程度、Ce/SiO₂なら0.03wt%程度が透過法の限界

透過法実験で重要なこと

- 均一で、適切な厚さの試料を調製する。
- 高次光を 10^{-4} 以下に抑制する。
- 入射スリット後はX線ビームを切らない。
- 取説に従い、検出系を正しく使う。

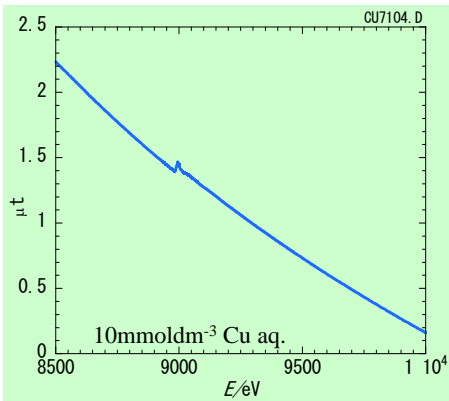
原理に忠実だが、試料調整・光学系調整に注意を要し、感度限界のある方法。

蛍光法の測定

透過法の限界

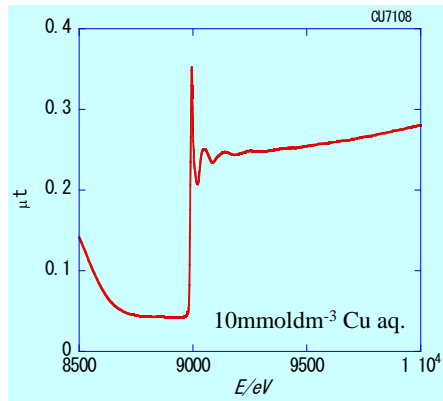
透過法

- 原理に忠実
- 感度に限界 wt%

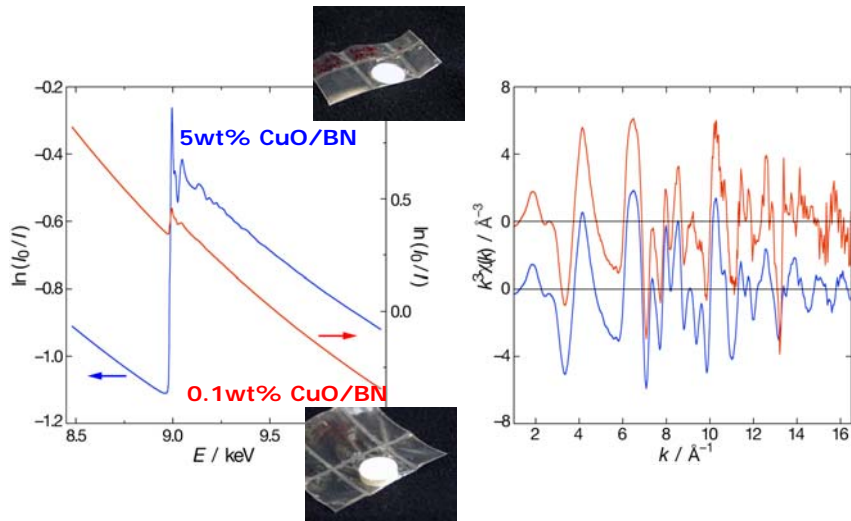


蛍光法(FY)

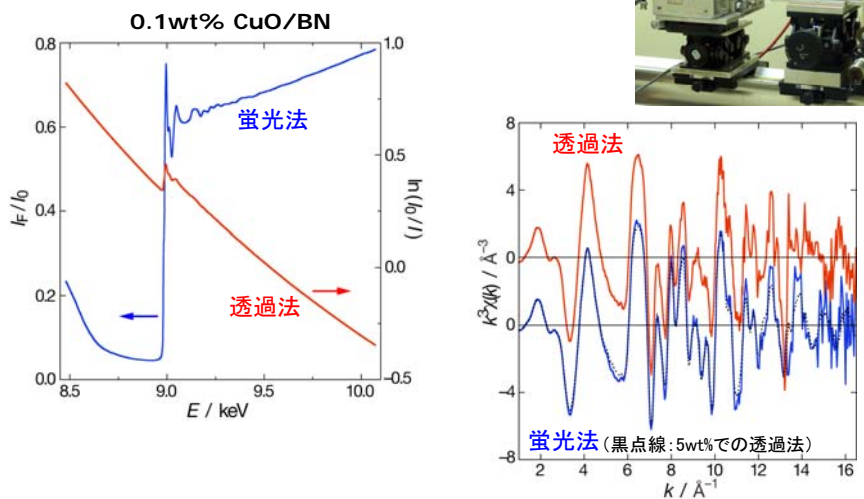
- 高感度 ~10ppm
- スペクトルが歪み易い



透過法の限界

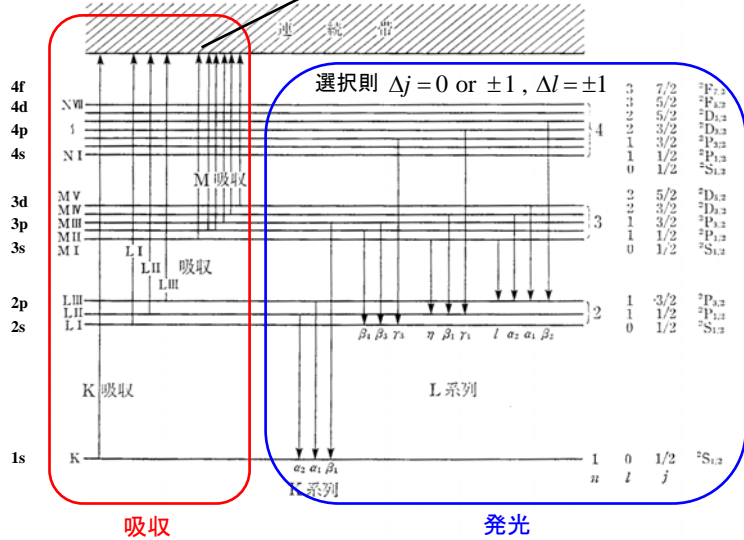


透過法の限界と蛍光法



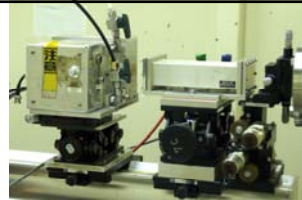
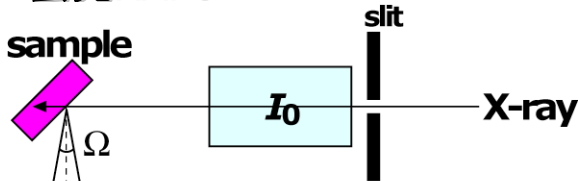
X線による電子遷移

X線を吸収して内殻に空孔を生じるが、その寿命は非常に短く、原子中の高いエネルギー準位の電子が内殻に落ち、その差分のエネルギーを放出する



特性X線のエネルギーは原子番号の順に高くなる(モーゼレー)

蛍光XAFS



蛍光量子収率 (Fe: 0.30 ~ Mo: 0.75、原子番号順に単調増加、Sn以上はほぼ1.0)

検出器が見込む立体角

目的原子の線吸収係数

試料の厚さ

$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)} \left[1 - \exp\{-(\mu_t(E) + \mu_t(E_f))d\} \right]$$

試料の全吸収係数

蛍光X線のエネルギー

入射X線のエネルギー

infinitely thin limit
 $\mu_t(E) + \mu_t(E_f) \ll 1$

$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \mu_x(E) d$$

infinitely thick limit
 $\{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)\}d \gg 4.6$
 (exp項が0.01未満)

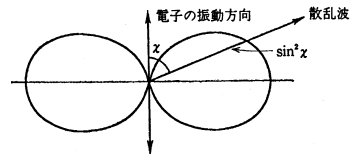
$$I_f = I_0 \varepsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f)}$$

$$\left. \begin{matrix} I_f \\ I_0 \end{matrix} \right\} \propto \mu_x(E)$$

散乱の角度分布

- Thomson散乱 (弾性散乱)

$$I_e = I_0 \frac{Pr_e^2}{r^2} = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} \sin^2 \chi$$

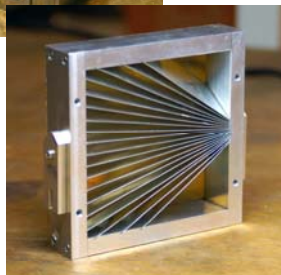
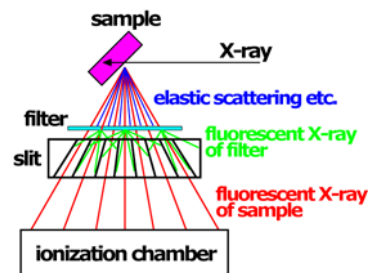


- Compton散乱

$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = \frac{r_e^2 (1 + \cos^2 \theta)}{2[1 + k(1 - \cos \theta)]^2}$$

散乱の影響を小さくするため、入射90度方向の水平面内で蛍光X線を検出

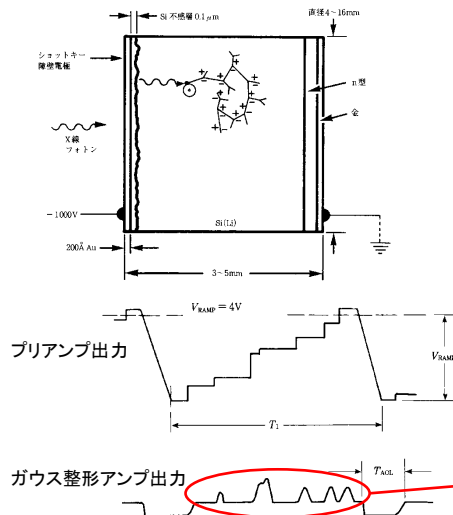
ライトル検出器



X線の検出

固体半導体検出器(SSD)

- 高感度(微弱信号の検出が可能)
- × 大強度信号には使用不可
- エネルギー分解能がある



パルス数が強度に比例
パルスの波高がエネルギーに比例

蛍光XAFS法を利用する上での注意点

1. 透過法で測定できるものは、透過法で測る。
2. 質の良い蛍光XAFSスペクトルを得る上で重要なのは、十分な蛍光X線強度の確保(高いS/N比)とバックグラウンドの低減(高いS/B比)である。

“自己吸収”効果

分析に利用できる光子が100個あったとする

XRF発光に関与する吸収 (R) : 発光を伴わない吸収 (N) = 85 : 15

↓
* EXAFS振動でRの吸収が10%増加

R : N = 85 x 1.1 : 15 = 93.5 : 15 = 86.1 : 13.9

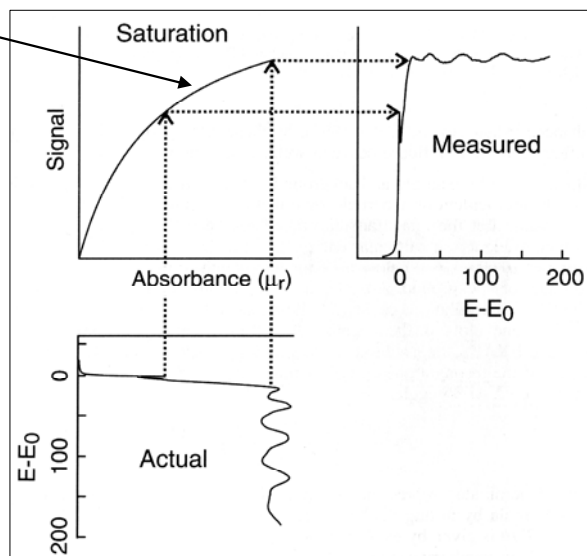
蛍光量は、85から86.1に増加
→ $(86.1 - 85) / 85 = 1.3\%$ の増加

蛍光に関与する吸収の割合が大きいと、吸収量の増加が蛍光X線の強度変化に反映されなくなる。

自己吸収 (self-absorption) と呼ばれるが、濃度が高いと蛍光X線が試料自身に吸収される割合が増えることをイメージしがちで、適切なネーミングではない。
* 蛍光X線のエネルギーは吸収端の前であり、このようなことは起きない。
→ thickness effect (厚み効果) などと呼ぶべき。

Thickness effect

濃度が高くて厚みが厚いと、直線性が失われる。



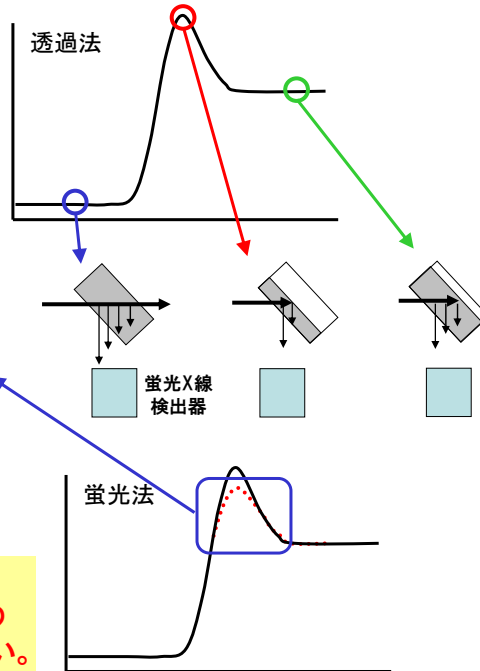
Thickness effect

測定対象の元素の吸収量の変化が全体の吸収量の変化に影響する場合

↓
吸光度の変化が、測定に関わる厚み（物質質量）に影響を与えてしまう。

↓
吸収量の変化が、吸収係数の変化と物質質量の2つに依存してしまう。

* 蛍光法では、測定するエネルギー範囲において、全体のX線の吸収量に変化があってはいけない。



Thickness effect

$$\tilde{\chi} = S_f \chi$$

$$S_f = 1 - \frac{\mu_r}{\mu_t} + \frac{\mu_r}{\mu_t} \frac{\mu_t t \csc \theta}{\exp(\mu_t t \csc \theta) - 1}$$

$$\mu_t = \underbrace{\mu_b}_{\text{バックグラウンド}} + \underbrace{\mu_r}_{\text{蛍光X線の発生に関わる吸収}}$$

θ : 試料を傾ける角度（ビーム方向が0°）

t : 試料の厚さ

$$\mu_t t \csc \theta \gg 1 \text{ のとき } S_f = \frac{\mu_b}{\mu_t} \quad (\mu_r \ll \mu_b \text{ の場合 } \tilde{\chi} = S_f \chi)$$

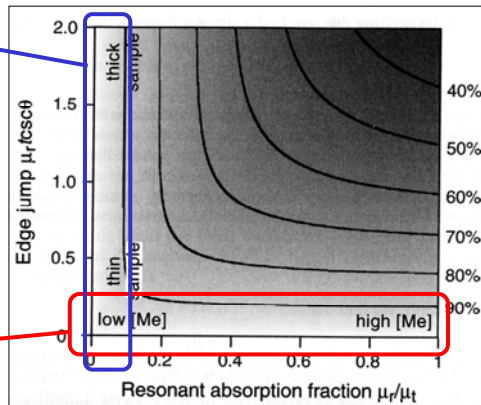
$$\mu_t t \csc \theta \ll 1 \text{ のとき } S_f = 1$$

Thickness effect

蛍光法が測定可能な条件：厚みが薄い or 濃度が薄い
(エネルギースキャン範囲でX線を吸収する厚みが変化しない)

厚みが薄ければ、濃度は関係ない。吸収端の前後でX線の透過率は変わらない。

濃度が薄ければ、厚みは薄くても厚くてもよい。その場合、対象元素以外の吸収が大きく、エネルギーをスキャンしても、X線の侵入深さはあまり変わらない。



$\tilde{\chi} = S_f \chi$ の S_f の等高線

イオウ K吸収端 の場合

透過法のペレット試料を作成するには？

S (native sulfur) 100%

d (厚さ) = 5 μm

$\mu t = 0.25$ (吸収端前) 、 $\mu t = 2.6$ (吸収端後)

S (native sulfur) 1wt.% / BN希釈

d (厚さ) = 50 μm

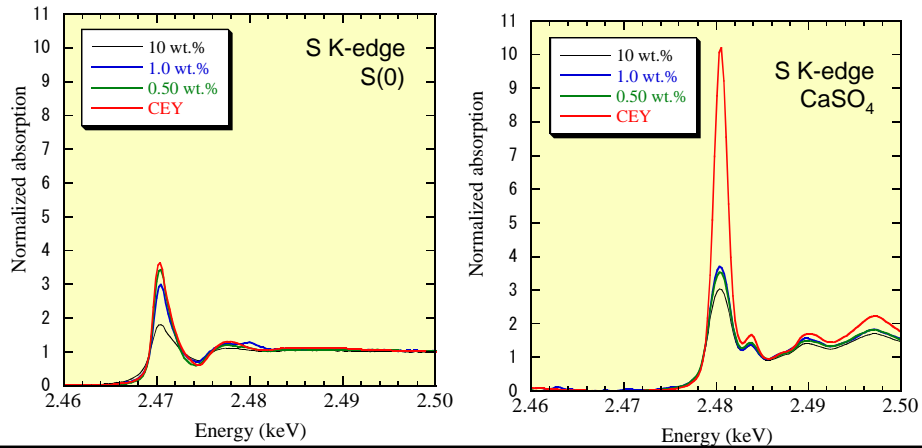
$\mu t = 2.3$ (吸収端前) 、 $\mu t = 2.6$ (吸収端後)

d (厚さ) = 200 μm

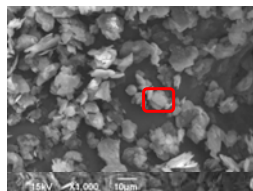
$\mu t = 9.3$ (吸収端前) 、 $\mu t = 10.3$ (吸収端後)

イオウ K吸収端の蛍光XAFSスペクトル

- 希釈しても厚み効果を防げない
- 電子収量法では厚み効果は殆どない
 - * 分析深度が元々浅く、検出深度はエネルギースキャン中に変化しない

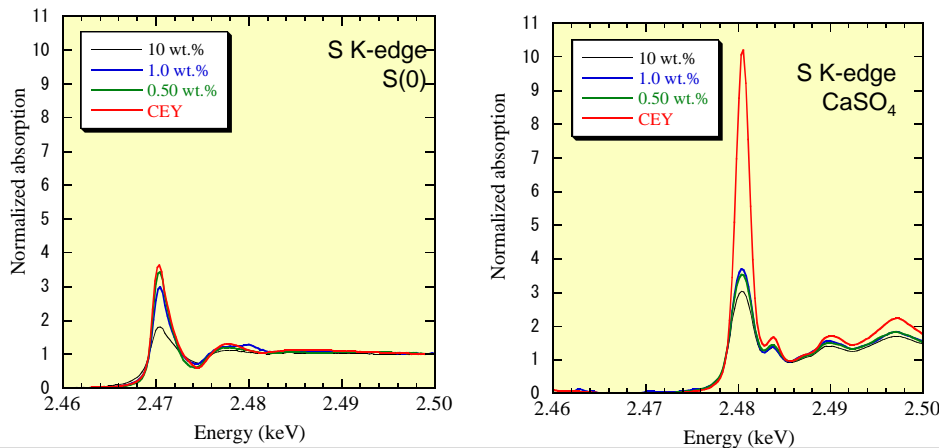
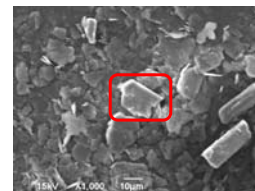


イオウ K吸収端の蛍光XAFSスペクトル



Gypsumの方がやや粒径大

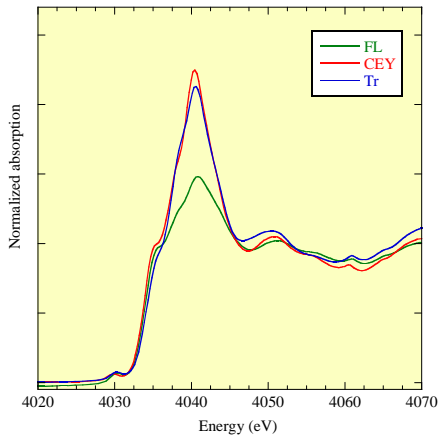
- ・同じ濃度でも粒径が大きいと、軟X線領域では厚み効果が出易い



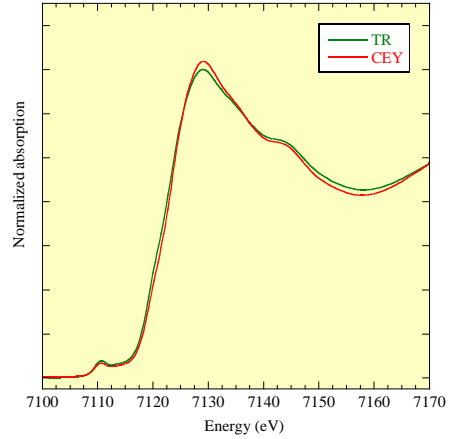
透過法と電子収量法のスペクトルの比較

透過法と転換電子収量法ではほぼ同じスペクトルを与える

Ca K吸収端
試料: CaSO_4

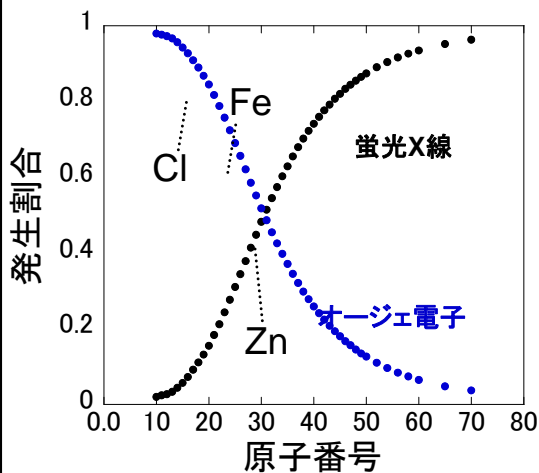


Fe K吸収端
試料: Fe(OH)_3



電子収量法

蛍光収率・オージェ電子収率の原子番号依存性

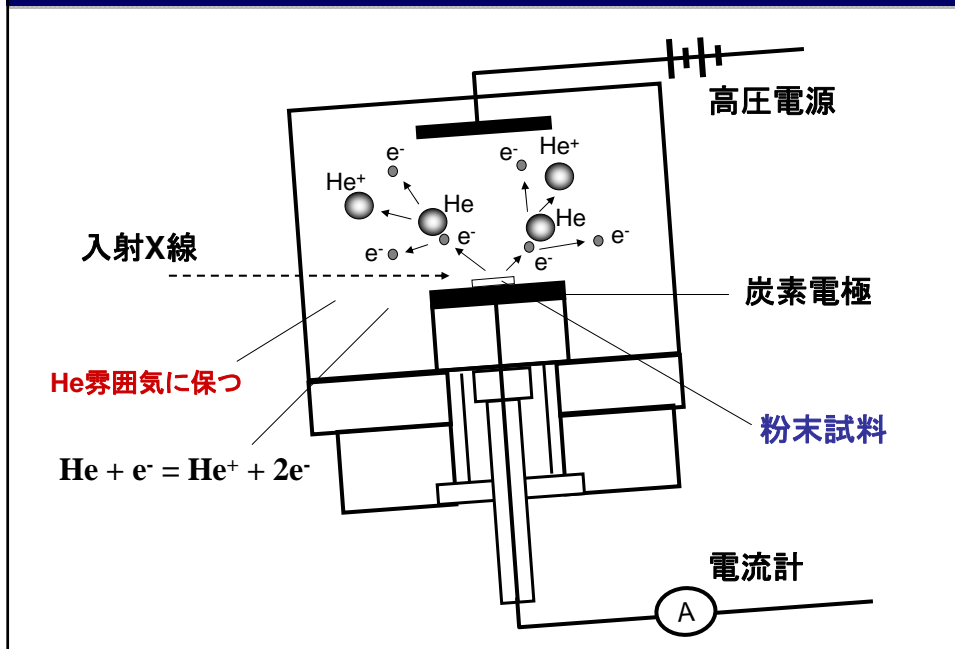


電子収量XAFS法：
表面敏感（数10 nm）

電子収量法：
真空中でオージェ電子・オージェ電子が誘起する二次電子を検出

転換電子収量法：
オージェ電子がヘリウムを電離し、その電流を測定する

転換電子収量法の測定原理



オージェ電子の脱出深度

Schroederの経験式 (Schroeder et al., 1996)

$$P(x) = 0.76 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot x}{R_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2.7 \cdot x}{R_B}\right)$$

$P(x)$: 電子が脱出できる確率

R_B : Bethe range X : 電子の発生深度

$$R_B = \frac{M}{785 \cdot \rho \cdot Z} \cdot \int_{E_A}^{40\text{eV}} \frac{E}{\ln(J/[1.166 \cdot (E + 0.85 \cdot J)])} dE$$

ρ : 化合物の密度

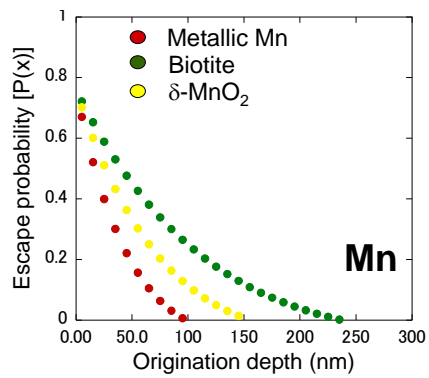
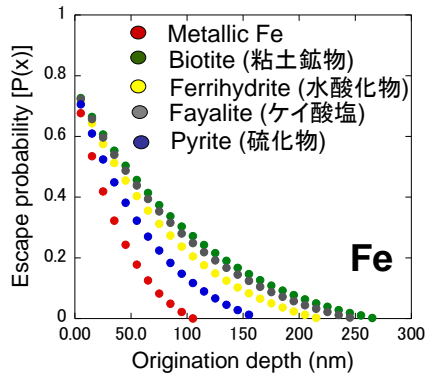
M : モル質量

J : 第一イオン化ポテンシャル

E : オージェ電子のkinetic energy

Z : 原子番号

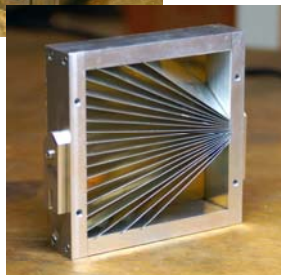
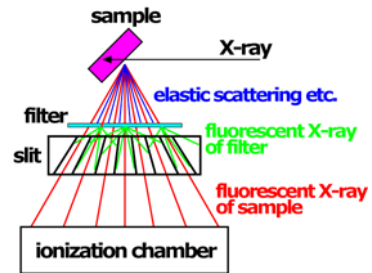
オージェ電子の脱出深度



計算された最大の検出深度 (nm)

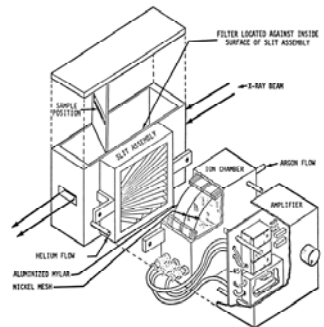
	メタル	硫化物	酸化物	ケイ酸塩
鉄	~100	~160	~210	~250
マンガン	~100	—	~150	~230

ライトル検出器



EXAFS Co.製 Lytle detector使用上の注意

- 試料の向き
- 試料は背面に取り付け(光源点の位置を一定に)
- スリットの取り付け方向

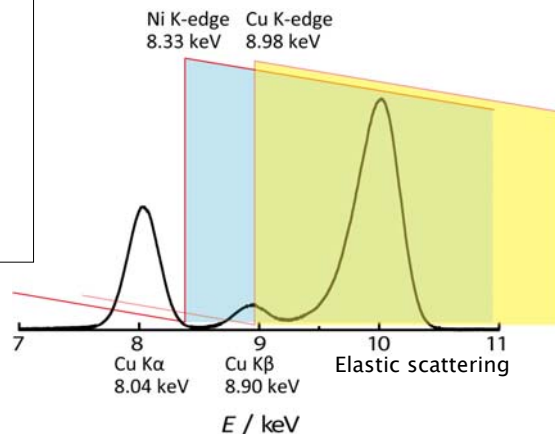


filterの機能 (1)

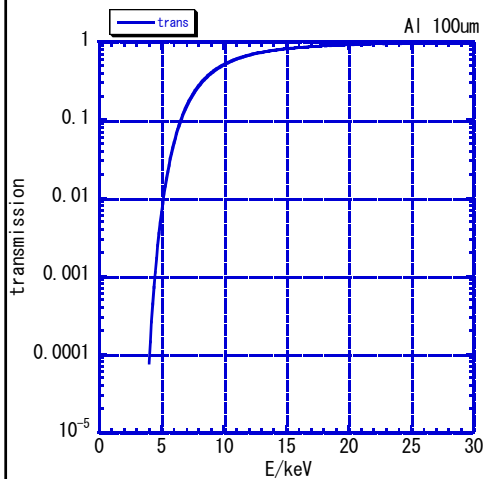
- 蛍光X線を透過し、弾性散乱を吸収 (X線回折で使うβフィルターと同様)

多くの場合、Z-1が適当

* Z=22(Ti)以下では
適当な材質がない



filterの機能 (2)



- 低エネルギーの蛍光成分を吸収・減衰

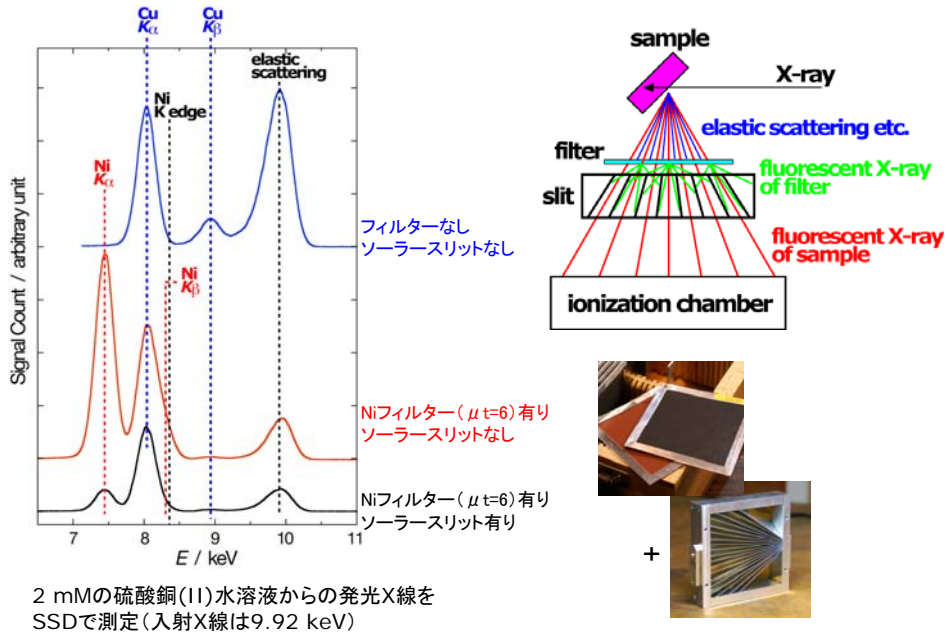
Filterの害悪

- 散乱X線を吸収すると、filterから蛍光が出る。
- Zの $K\alpha$ とZ-1の $K\beta$ はほぼ同じエネルギー
 $E(V K\alpha) = 4947\text{eV}$ 、 $E(\text{Ti } K\beta) = 4932\text{eV}$
 $E(\text{Cu } K\alpha) = 8034\text{eV}$ 、 $E(\text{Ni } K\beta) = 8264\text{eV}$

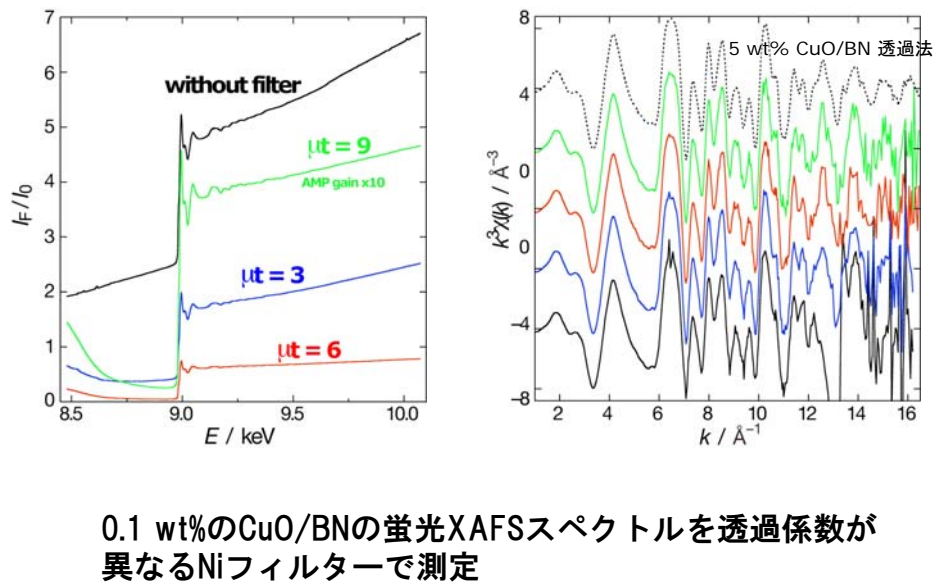


スリットを使い、検出する立体角を可能な限り制限する。

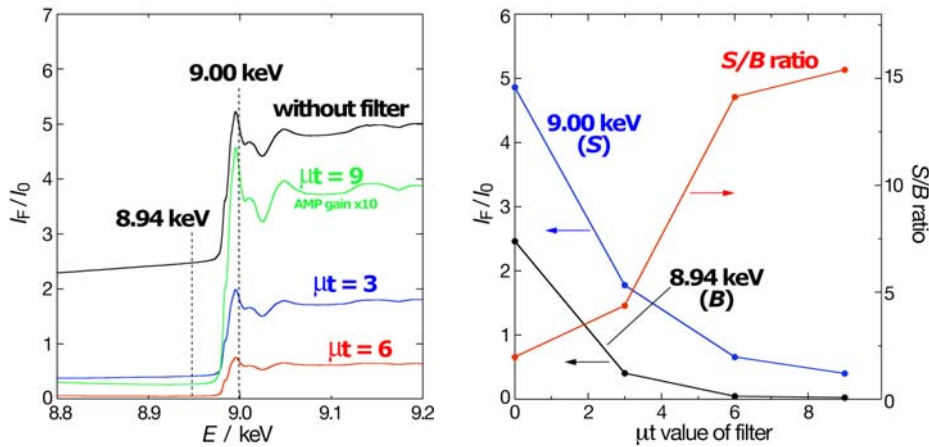
ライトル検出器：フィルターとソーラースリットの意味



フィルターの効果



フィルターの効果



0.1 wt%のCuO/BNの蛍光XAFSスペクトルを吸光度が異なるNiフィルターを用いて測定

$$\text{蛍光XAFSでのS/N比: } S/N = \text{Signal}/(\text{Signal} + \text{Background})^{1/2}$$

蛍光XAFS用電離箱使用上の注意

- **thin windows**: 窓に圧力を掛けない。
ガス交換時に流量を上げると、窓に圧がかかるので、流量を余り上げない。
- **使用後はバルブを閉じる**: ガス交換には時間がかかる。
- **再結合が無視できる程度の電場を印加**。
- **衝撃を与えない**: 電極とコネクタの間は接触で導通を採っている。

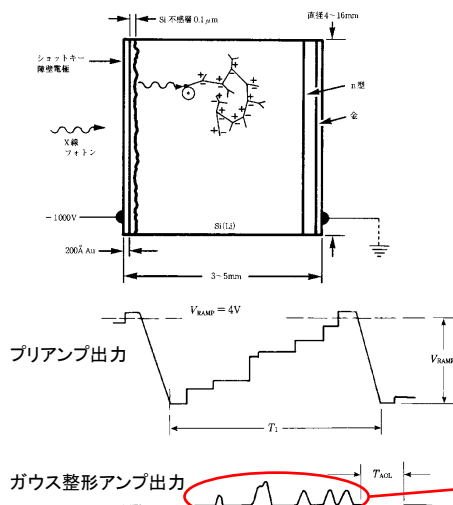
半導体検出器（固体検出器）

- エネルギー分解能のある検出器 -

X線の検出

固体半導体検出器(SSD)

- 高感度(微弱信号の検出が可能)
- × 大強度信号には使用不可
- エネルギー分解能がある



パルス数が強度に比例
パルスの波高がエネルギーに比例

半導体検出器(SSD)

フィルターやスリットではなく
電的に波高分析

- $S/N = S/(S+B)^{1/2}$, $S/B \sim 1/200$
- 蛍光X線と散乱X線の分離がキー

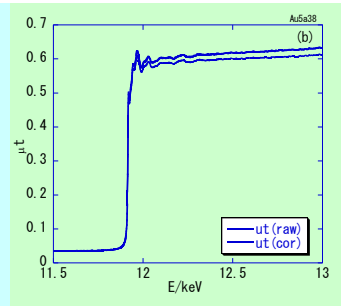
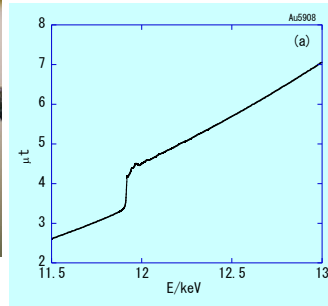
エネルギー分析、調整・保守に手間、高価、数え落とし補正が必要



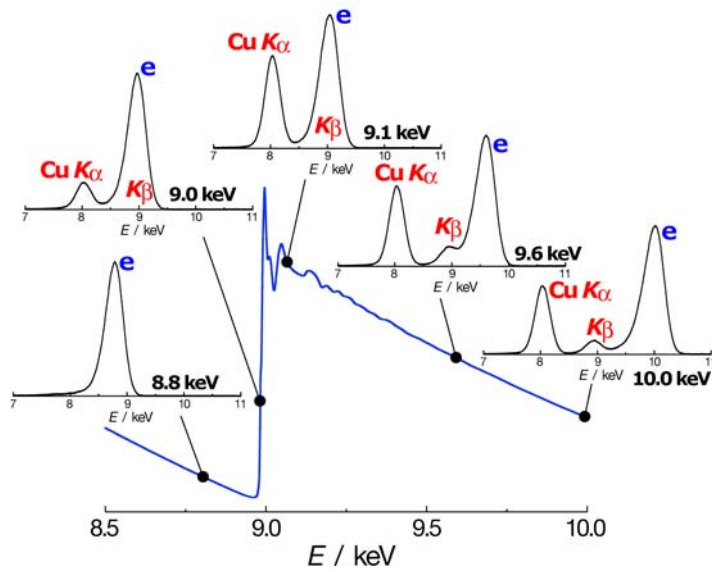
蛍光XAFS用電離箱

4×10^{-4} Au in AgX

多素子半導体検出器

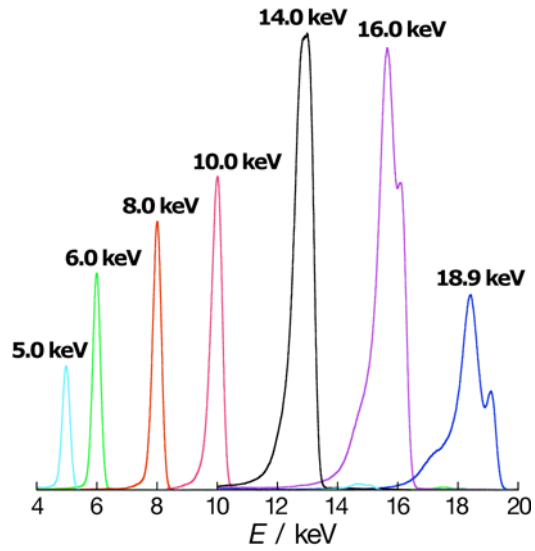


蛍光XAFS



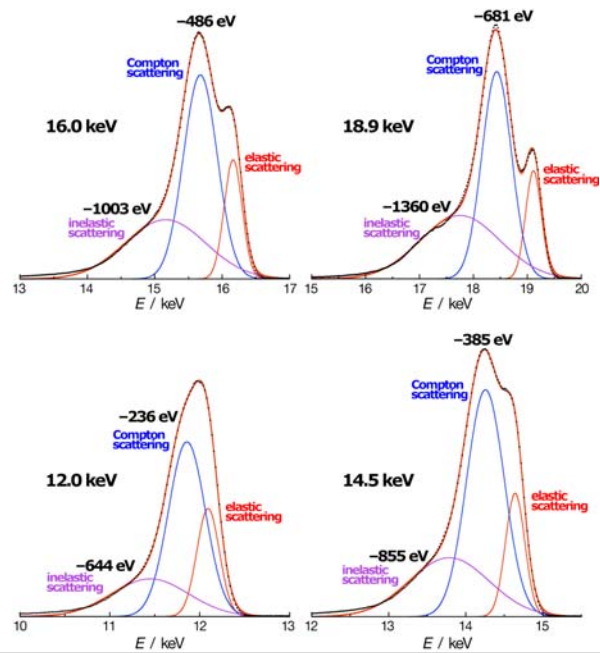
試料からの発光X線をSSDで測定 (フィルターとスリットなし)

散乱 X 線



ポリエチレン袋に詰めた水での散乱X線をSSDで測定 (BL-12C)

散乱 X 線



SSDのセッティング



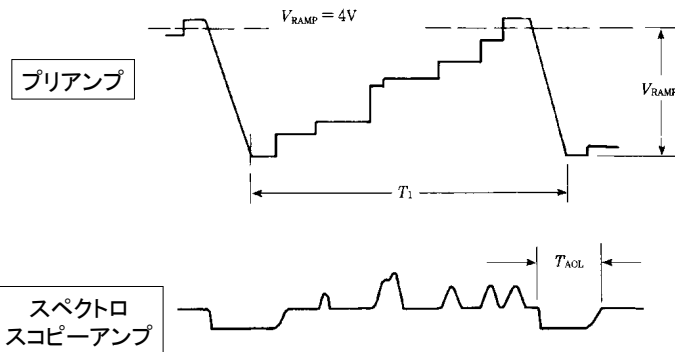
- 所定のHVを印加。
- HV on → reset → HV印加
- 電圧はゆっくり上げる。
(例えば200 V/minぐらい)

- * SSDの検出系は非常に高価なので、取扱いに注意。
- * 検出器は振動に弱いので、移動する場合などは細心の注意を払う。
- * 液体窒素を涸らさないこと。
- * 強度の強いX線を入れないこと。

SSDのセッティング



プリアンプからの出力信号 → スペクトロスコピーアンプ (AMP)



ユニポーラ
パルス

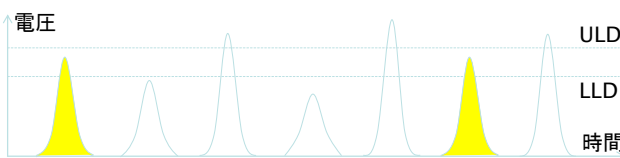


SSDのセッティング

SSD → プリアンプ (前置増幅器) → スペクトロスコピー アンプ → 波高分析器 SCA, MCA

アンプからの出力信号をSCAに入れる。

AMP OUT (uni: 0-10 V) → SCA IN ULD (Upper Level Discriminator)
LLC (Lower Level Discriminator)

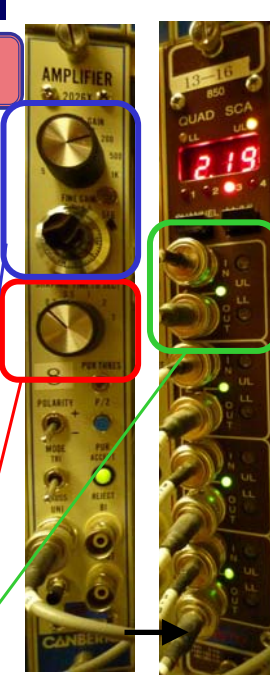


電圧 ULD
LLD
時間

アンプでは・・・
設定されたGainで波高を増幅 (MCAでのエネルギー軸に関連; 素子ごとにエネルギーをあわせると、SCAの調整がラクになる。)

Shaping time内でエネルギーに比例したパルス波高に処理
→ 短い: 高計数率で使用できる。分解能が下がる。
→ 長い: 分解能が上がる。計数率が下がる。

SCAで目的とするX線を抽出しカウンターに送る

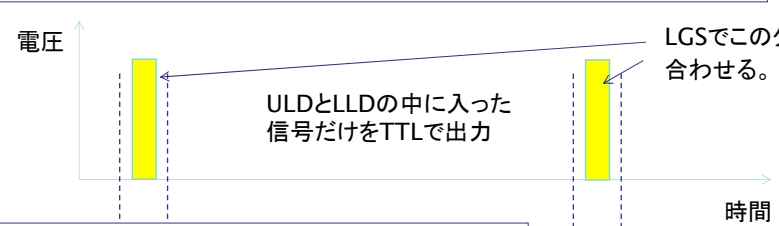


SSDのセッティング (MCA上でXRFスペクトル確認)

SSD → プリアンプ (前置増幅器) → スペクトロスコピー アンプ → 波高分析器 SCA, MCA

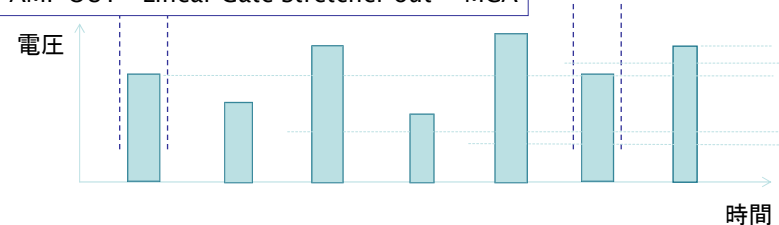
SCA OUT → Linear Gate Stretcher out → MCA (coincidence or gate)

AMP OUT → Linear Gate Stretcher out → MCA



電圧 ULDとLLDの中に入った信号だけをTTLで出力

時間 LGSでこのタイミングを合わせる。



電圧 強度

時間 エネルギー

SSDのセッティング

AMP OUT (uni: 0-10 V) → SCA IN ULD (Upper Level Discriminator)
 LLC (Lower Level Discriminator)

電圧 ULD
 LLD
 時間

エネルギー範囲はGainで決まる。全ての素子で同じにしておくとい

MCA

Intensity
 Energy (keV)

目的のXRFのエネルギー範囲を指定

SSDのセッティング

SSD プリアンプ (前置増幅器) スペクトロスコープ アンプ 波高分析器 SCA, MCA

アンプからの出力信号をSCAに入れる。

AMP OUT (uni: 0-10 V) → SCA IN ULD (Upper Level Discriminator)
 LLC (Lower Level Discriminator)

電圧 ULD
 LLD
 時間

SCAで目的とするX線を抽出しカウンターに送る

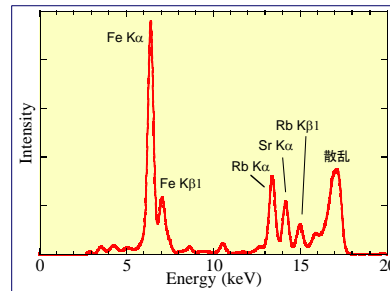
Intensity
 Energy (keV)

SSDのセッティング



MCA上でXRFスペクトルを観察する場合のポイント

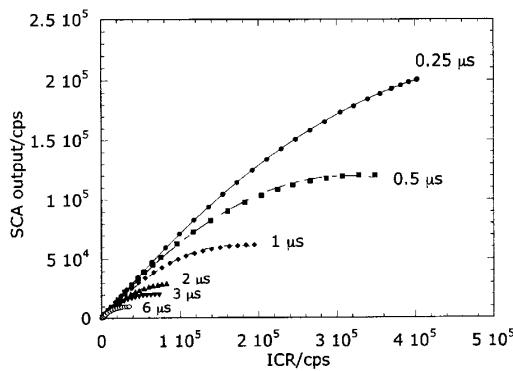
- ・ 強い光をSSDに入れないこと。各素子当たり300k cpsぐらいまで。
- ・ 0.5wt%ぐらいに希釈した標準試料で調整をすると、目的のピークが見つかりやすい。
(複雑な組成の物質を入れると、ピークの同定が困難。またMCA上でのゲートの信号とアンプの出力のタイミングを合わせる際にも、調整が困難になる。)
- ・ SSDに入る信号の大きさが強すぎる場合には、試料とSSDの距離を変えるなどして信号の大きさを調整する。
- ・ 目的の元素のXRFかどうかは、入射X線のエネルギーを吸収端の前後で振った時にそのピークが消失するかどうかで分かる。



Dead Timeによる数え落とし

プリアンプおよびアンプでの信号処理時間より短い時間で複数の入力信号があると数え落としが生ずる。

⇒ Dead Timeがある。



高計数率、Shaping timeが長いほど数え落としの比率が大きくなる。

数え落としたパルスは pileup してMCA上にピークとして現れる。

Dead Timeによる数え落とし

XAFSスペクトルへの影響は？

吸収端ジャンプ量が実際よりも小
EXAFS振動が実際よりも小

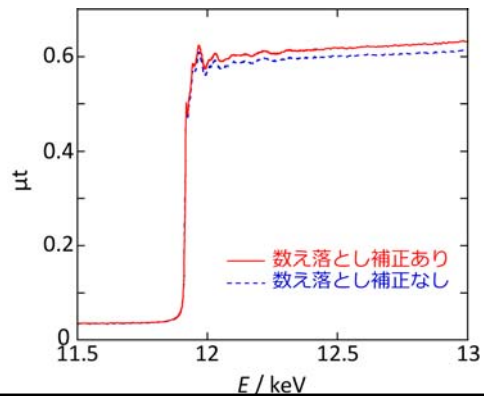


数え落とし補正
が必要

数え落とし補正が必要な計数率の目安は？

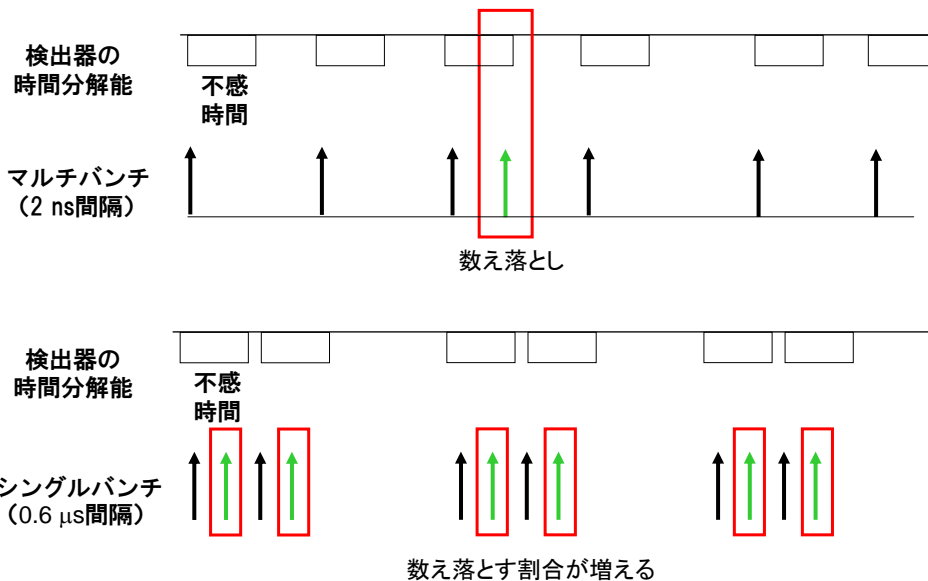
1素子あたり 10^4 cps以上

- 全フォトン数
 - *SCA window内で計測される
フォトン数ではない
- アンプのShaping time、Gain
に依存



Dead Timeによる数え落とし

数え落とし補正用の多項式の係数は、運転モードで変わる



電子収量法を利用した表面分析

- 黄砂中のカルサイトによる
硫酸の中和過程の解明 -

岩石・土壌中の微量元素のXAFS分析

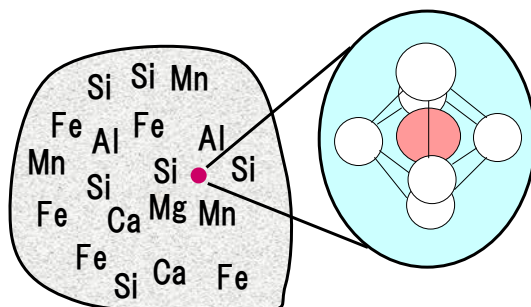
何が検出限界を決めるのか？



天然試料 = 多元素混合系

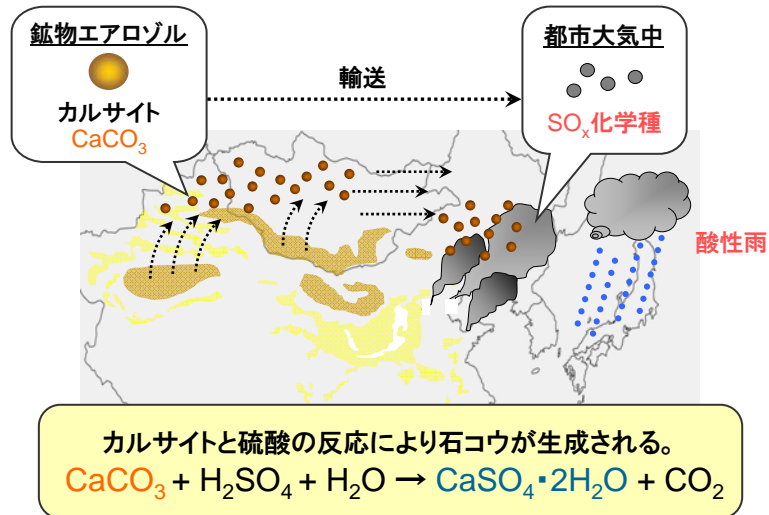
絶対濃度でなく妨害元素の有無が検出限界決定

* S/B比 (Signal vs. Background)



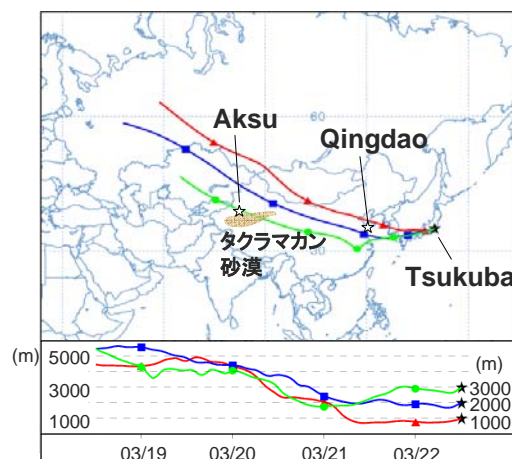
アジア地域における鉱物エアロゾルと酸性雨の関係

鉱物エアロゾル中のCa鉱物が硫酸を中和し、酸性雨を抑制する。



試料の起源の推定

● 後方流跡線解析 HYSPLIT4 Model (Draxler and Rolph, 2003)



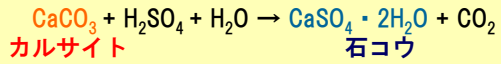
● Tsukubaの採取日(02/03/22)から過去4日間遡った流跡線

Tsukubaに到達する気塊は、タクラマカン砂漠上空を通過して来た。

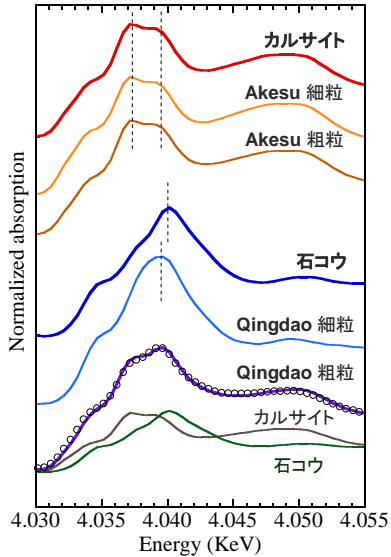
採取期間 → dust storm 観測
Kanai et al., 2005

● 化学分析 AI基準の化学成分相対濃度比 > 各地域の起源が同じであることも確認

Ca XANES (蛍光法)



〈黄砂期〉 細粒成分 0.65-1.1 μm
粗粒成分 4.7-7.0 μm



▶ 石コウの割合

	Akesu	Qingdao	Tsukuba
細粒成分	19%	92%	92%
粗粒成分	12%	47%	79%

小 大

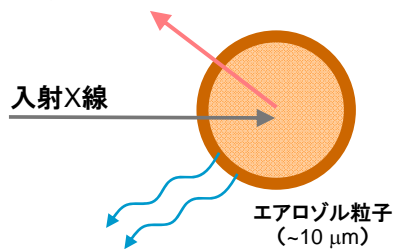
長距離輸送途中で、カルサイトが硫酸と反応して石コウ化した。

石コウ .. 輸送途中で二次的に生成?
現地由来の石コウの混入?

XANES測定法 – 蛍光法 (FL) と電子収量法 (CEY) –

エアロゾル粒子表面は他の物質との反応場であり、粒子表面の情報
はエアロゾル粒子表面で起こる化学反応を知る手掛かりとなる。

① 蛍光X線... 蛍光法



② オージェ電子... 電子収量法

● 分析深度

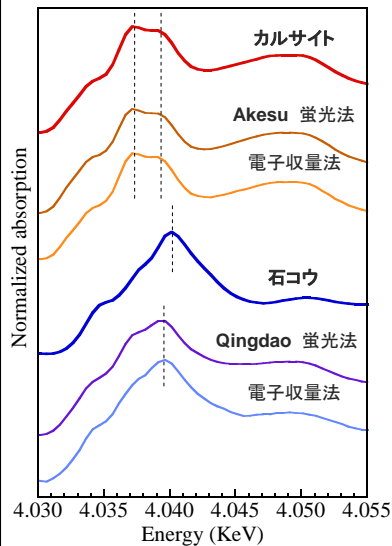
① 蛍光法 (FL): 数10 μm
→ バルクの情報

② 電子収量法 (CEY): ~0.1 μm
→ 粒子表面の情報

蛍光法と電子収量法を用いることでエアロゾル粒子のバルクと表面でのCa化学種の違いを明らかにできる。

電子収量法：粒子表面に選択的な化学種

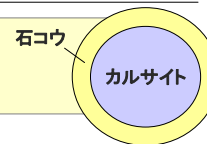
〈黄砂期〉粗粒成分 4.7-7.0 mm



▶ 石コウの割合

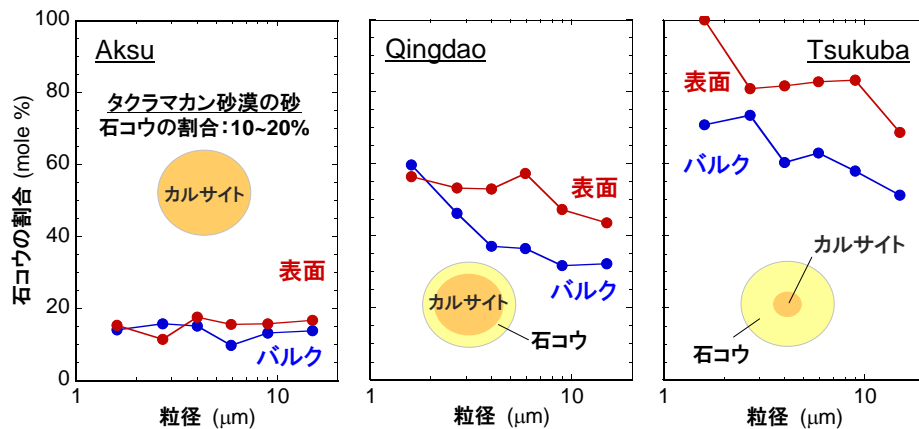
	Akesu	Qingdao	Tsukuba
蛍光法(バルク)	12%	47%	79%
電子収量法(表面)	17%	67%	100%

カルサイト粒子の表面に石コウが存在している。



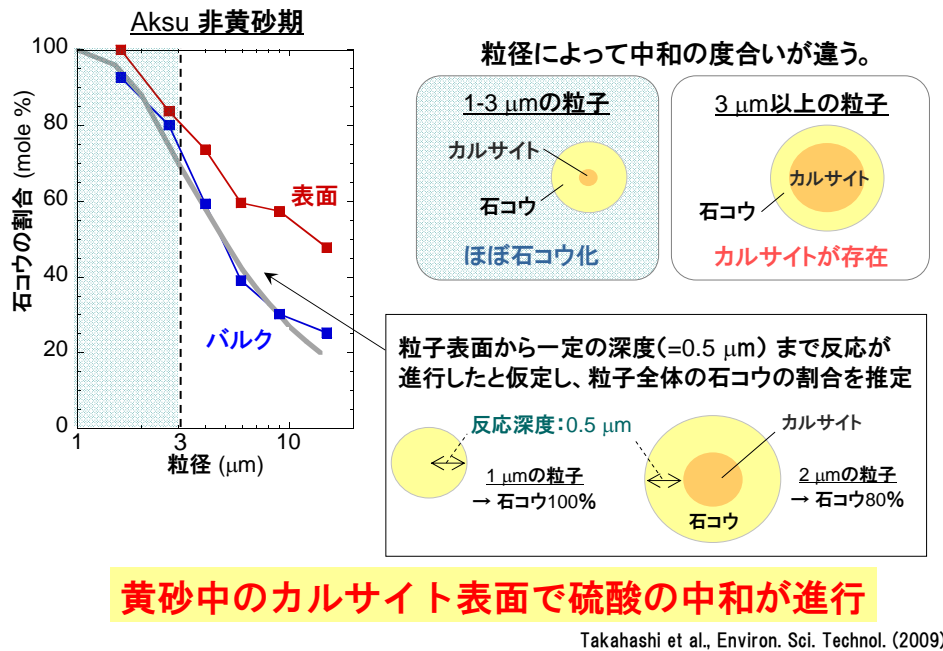
石コウ .. 黄砂の長距離輸送途上で二次的に生成した

石コウの割合の比較 (黄砂期)



- Aksu、Qingdao、Tsukubaの順に石コウの割合は増加している。
- QingdaoとTsukubaでは表面での石コウの割合が10-30%高くなる。
- 石コウはカルサイト粒子の表面で硫酸と反応して生成された。

カルサイト粒子表面での石コウの生成



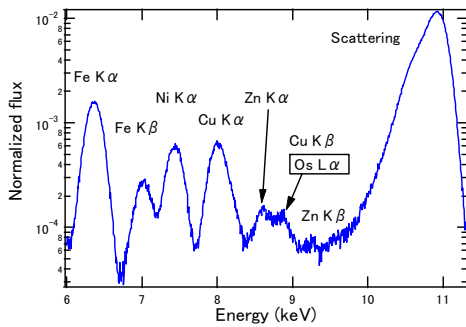
蛍光分光XAFS法

*さらなるS/B比の向上

蛍光分光法の適用

- 多素子SSDが適用できない系

- 測定目的元素の蛍光以外のX線が支配的な試料
(混在元素からの蛍光X線、散乱X線が支配的な希薄・薄膜試料)
- SSDの計数限界のため、バックグラウンドX線で飽和



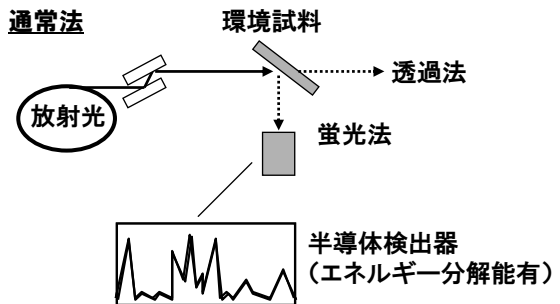
- 対象: 鉄隕石中のOsのXAFS

試料: 鉄隕石 Negrillos
組成: Fe: 90.3 wt.%
Ni: 4.74 wt.%
Os: 66 ppm

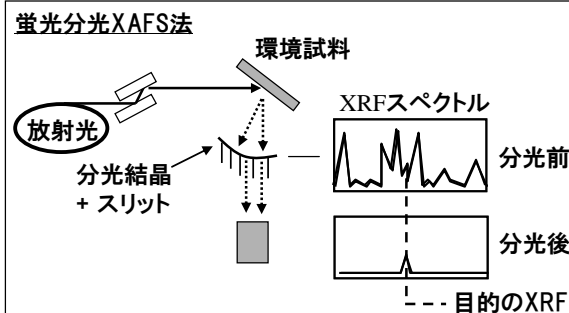
- SSDによるエネルギースペクトル

- S/B比 $\sim 1:10^4$
- Osの蛍光の検出困難

蛍光分光XAFS法

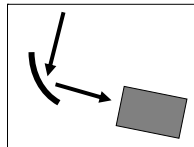
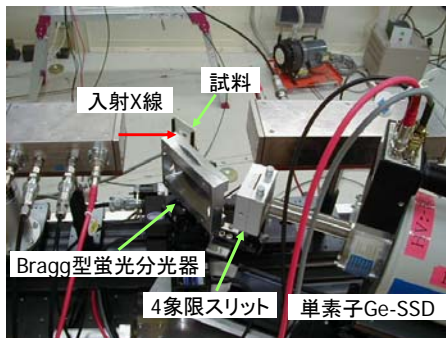


高いエネルギー分解能 不要
高い収率が必要

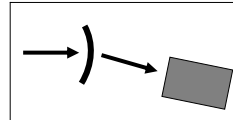


実験の様子 (BL37XU@SPring-8)

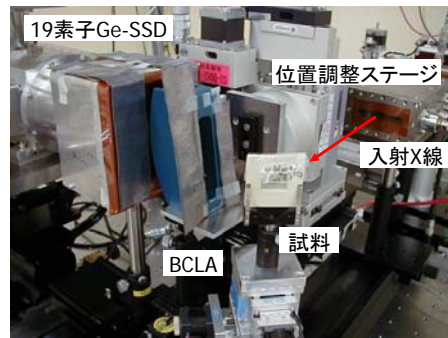
Bragg型蛍光分光器 の配置



入射ビーム:
0.2 mm x 0.2 mm



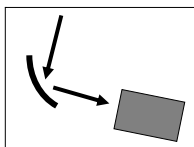
Laue型蛍光分光器 の配置



Bragg型とLaue型の比較

Bragg型蛍光分光器 (宇留賀さん自作)

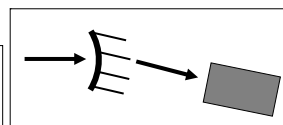
1次元平面ベント型
結晶表面: Si(100)、回折面: Si(400)
平均曲率半径: 200 mm、厚み 0.2 mm
入射光と反射光が結晶の同じ側
集光はしないが、擬似集光点がある
擬似集光点に4象限スリットを設置
→ バックグラウンドの低減
エネルギー分解能 (計算値): 30 eV



*いずれの場合も、回折条件の制約のため、ビームサイズが小さいことが重要

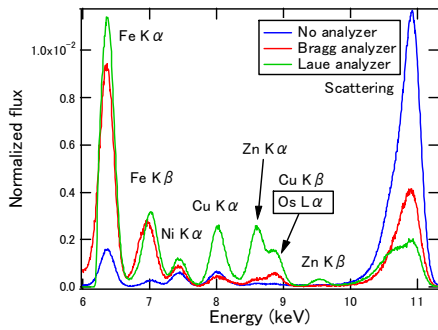
Laue型蛍光分光器 (Bent Crystal Laue Analyzer: BCLA)

結晶表面: Si(111)、回折面: Si(-111)
平均曲率半径: 130 mm、厚み 0.2 mm
受光面積が広い → 回折効率が低い
低エネルギー領域で結晶による吸収大
(Eu vs Mnの系では測定できず)
ソーラスリット (Mo) でBG除去
バックグラウンドの廻り込みの低減
→ 鉛板を追加設置
エネルギー分解能 (計算値): 80 eV



蛍光分光後のエネルギースペクトル

Os L α の蛍光分光



SSDのMCAスペクトル

積分強度を1に規格化

試料：鉄隕石 Negrillos

組成：Fe: 90.3 wt.%

Ni: 4.74 wt.%

Os : 66 ppm(目的元素)

SSD併用の必要性

蛍光分光器からの“こぼれ”が大きい

→ S/B比向上のため、SSD必要

分光後の蛍光強度：10⁴ cps

(SSDが飽和しない低強度)

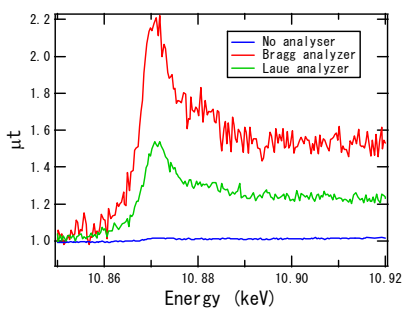
→ 蛍光収量を高めることが重要

ラウエタイプは、受光面が広いと

有効 (= 多素子SSDが有効)

鉄隕石(Negrillos)中のOs

単素子SSDによる計測



Os L₃-edge XANES (Negrillos)

Base lineを1に規格化

S/B比: 蛍光分光法により、向上:

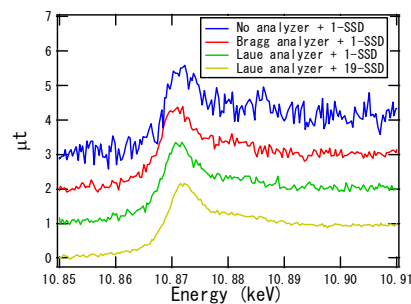
0.0086 → 0.55 (Bragg)、0.35 (Laue)

S/N比: BraggとLaue型は同程度:

蛍光分光法により、4.5倍向上

Takahashi et al., Anal. Chim. Acta (2006)

19素子SSDの併用



$\Delta\mu_t=1$ に規格化したXANES

Laue型+19素子SSD:

→ 受光面積が広く有効

• 鉄隕石中：Osはmetallicな状態

*核-マントル間の元素分配に関連

S/B比はBragg型が良いが、
S/N比はLaue型+多素子SSDが良い。

ウランの環境挙動

ウランの環境挙動

- ・放射性廃棄物の地層処分の安全性評価 (Brookins, 1984)
- ・劣化ウラン弾の健康被害 (Bleise et al., 2003)

天然環境中のウランの挙動を明らかにすることは重要

ウランの挙動は酸化還元状態に強く支配されている

- ・U(IV): 溶けにくい **小**
 - ・U(VI): 溶けやすい **大**
- ↑ ↓ 易動性

ウランの酸化状態を知ることはウランの挙動を予測する上で重要

天然試料中のウラン

低ウラン濃度の天然試料についてXAFSの研究例はほとんどない
(100 mg/kg以下)

↓
これまでの研究

- ・実験室内での合成試料
- ・ウラン鉱床、高濃度汚染地域試料
(U濃度: 数百 mg/kg以上)

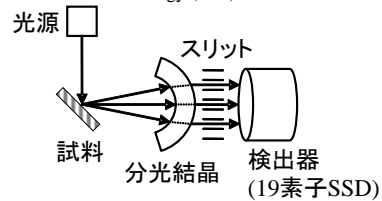
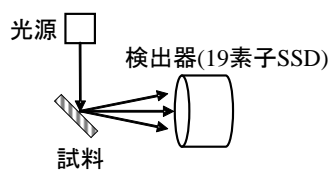
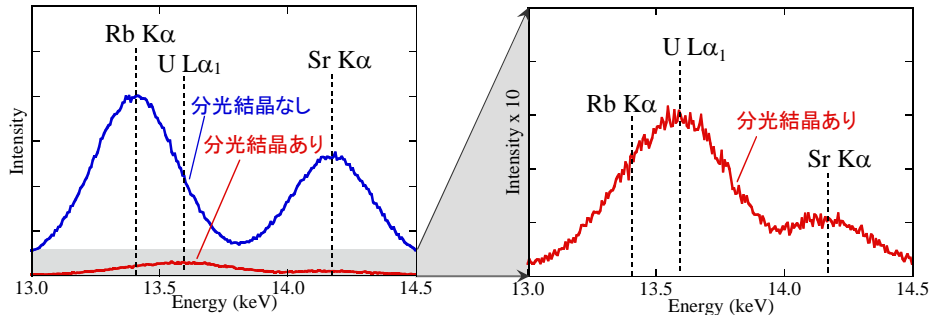
↓
地殻中の典型的なウラン濃度

0.3-11.7 mg/kg (UNSCEAR, 1993)

天然試料中の低濃度ウラン (<100 ppm) の
高感度XANES測定を行う

XRFスペクトル

Br334(花崗岩): U = 22.1 mg/kg, Rb = 153 mg/kg



分光結晶の使用によりU L α_1 線の相対強度は上昇
 → U蛍光X線は選択的に抽出されている

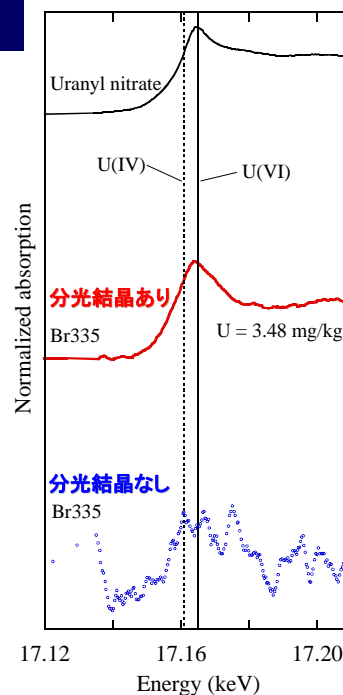
XANESスペクトル

分光結晶使用によるスペクトルの変化

・ノイズの低減より、スペクトルのクオリティは格段に向上

酸化状態の決定

- ・U(IV)とU(VI)でエネルギーが3.75-4.2 eV変化
- ・吸収端位置で酸化状態が決定可能 (Bertsch et al., 1994)



XANESスペクトル

分光結晶使用によるスペクトルの変化

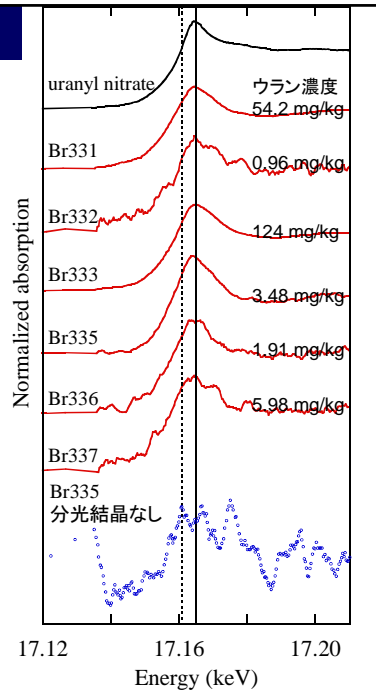
・ノイズの低減より、スペクトルのクオリティは格段に向上

酸化状態の決定

・U(IV)とU(VI)でエネルギーが3.75-4.2 eV変化
吸収端位置で酸化状態が決定可能
(Bertsch et al., 1994)

ウランの酸化状態

・全ての試料でU(VI)が支配的



Yamamoto et al., Applied Geochem. (2008)

まとめ

1. 蛍光法は、感度のよい測定が可能であり、XAFSの適用範囲を大幅に拡大する有効な手法である。
2. 透過法に比べ試料調製なども簡単で一見便利なようであるが、厚み効果などの問題もあり、透過法で測定できるものは、透過法で測ることが重要である。
3. 質の良い蛍光XAFSスペクトルを得る上で重要なものは、十分な蛍光X線強度の確保（高いS/N比）とバックグラウンドの低減（高いS/B比）である。



こんなに薄いものの状態
分析が可能なの！！
XAFSって、すげえ！！