

環境科学分野における近未来の SPring-8 利用研究の展望

Perspectives of Environmental Science Research at SPring-8

環境科学研究会

Environmental Science Research Group

沼子千弥, 徳島大学

Chiya Numako, *University of Tokushima*

はじめに

放射光を利用する環境に関連した研究は、環境中の物質動態の解明などを目的とする狭い意味での環境科学をはじめとして、資源・エネルギー問題に関わる材料・物性科学や、環境負荷の低減を目指した触媒開発など多岐に渡る。このうち、環境科学研究においては、物質循環プロセスを原子・分子というマイクロなレベルの物質の相互作用から調べることができる点が、放射光の魅力である。価数などを反映する X 線吸収端構造 (XANES) と局所構造の情報を与える広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) からなる X 線吸収微細構造法 (XAFS 法) は、すでに環境化学の研究に必須の手段となっている。得られる情報の多さや微量元素まで適用できる点は、他に比類のない長所であり、今後も XAFS 法を用いた環境化学の研究が広く行われるであろう。本稿では、X 線吸収微細構造法 (XAFS 法) とその関連手法に焦点を絞って、最近の環境科学分野での研究例を紹介しながら、その中で今後注目すべき点や改善されるべき点を示し、環境化学への応用に焦点を当てた XAFS の将来展望を述べてみたい。

研究例 1 : 天然試料中の Sb、Sn、Te、I などの XAFS 分析

Sb、Sn、Te、I などの元素は、環境化学的・地球化学的に研究されている元素であるが、これらの元素について、L 吸収端の XAFS を蛍光法により測定しようとした場合、天然試料に普遍的に多量に存在する K 及び Ca も励起され、強い蛍光 X 線を発する。これらの妨害のために、これまでは天然試料中の微量な Sb、Sn、Te、I 等の L 吸収端の XAFS 分析は困難であり、その研究は他の元素よりも立ち遅れていた。これに対し、SPring-8 のような臨界エネルギーの高い放射光を利用すれば、これらの元素の K-吸収端の XAFS 測定を行うことが可能で、共存元素の妨害なく蛍光 XAFS の測定を行うことができる。これに基づき、SPring-8 において、土壌中の Sb と As の挙動の比較、PET ボトル中の Sb の局所分析、船底塗料などに使われ環境ホルモン作用がある有機スズ化合物の同定、水酸化鉄に対する表面錯体構造の違いに基づく Se と Te の挙動の比較、環境試料中の有機態ヨウ素の同定と局所分布、など、多くの環境科学的研究が実施されてきた。これと併せて BL37XU では、高エネルギー領域でのマイクロビーム X 線を用いた XAFS 分析という、世界的にあまり例のない分析が可能である。これにより、一般的に構造的性の高い環境科学試料に対して、高い空間分解能を持って、そこに存在する微量元素の化学状態と空間分布とを 1 : 1 対応させながら分析することが可能になり、さらに環境科学分野での応用が期待される。

研究例 2：転換電子収量法による表面分析

ある元素が X 線を吸収すると内殻電子の励起が起こり、その緩和過程でオージェ電子を放出する。オージェ電子の運動エネルギーは数 keV 以上あるので、試料を He で充填したセルに設置すると、試料から飛び出したオージェ電子が多く He 原子をイオン化し、このセルには容易に検出可能な電流が流れる。この電流を励起 X 線エネルギーに対してプロットしたものが転換電子収量 (Conversion electron yield, CEY) XAS となる。オージェ電子の脱出深さは数 10~数 100nm であるので表面敏感な XAFS スペクトルを得ることができる。自己吸収が起これないためバルク上の試料でも良好なスペクトルを得ることができる。また比較的感度が高いため、微量・微小な試料の XAFS 測定を可能にするなど、様々な利点を有する。

ここでは、CEY 法による表面分析の例として、中国西部タクラマカン砂漠そばの Aksu で採取されたエアロゾル試料の Ca や S の化学種を XANES から追った例を紹介する。試料は粒径の違いにより 9 画分に分類して得られ、それぞれについてカルシウム K 吸収端及びイオウ K 吸収端の XANES によりカルシウム化学種 (石膏、方解石など) 及びイオウ化学種を決定した。ここで特に固体表面 10nm 程度の範囲に敏感な CEY 法の結果を、バルク分析である蛍光法 (FL 法) と比較することで、エアロゾル中の化学プロセスがより明らかにされた。砂塵現象が頻繁に起きる 4 月に得られた試料では、Ca 化学種のうち 90%以上が方解石であり、CEY 法と FL 法のいずれでも同様の結果を与えた。これは Ca 化学種としては砂漠由来の方解石成分がこの時期に卓越していることを示す。一方、人為的な SO₂ の放出が多いとされる冬期 (1 月) の試料では、石膏の割合が増加した。またスペクトルから推定された石膏の割合は、FL 法に比べて CEY 法でより多くなった。これは粒子表面に選択的に石膏が存在することを示し、炭酸カルシウムによる硫酸の中和により石膏が二次的に粒子表面にできたことを意味する。

より軽元素へ

研究例 1 で示した通り、第三世代放射光源の登場により、空気中で実験が行える硬 X 線領域に吸収端がある元素 (主に Ti 以降) は、現在殆ど全て XAFS の測定対象となった。一方で、研究例 2 から分かることは、より軽い元素、つまりより普遍的な元素ほど、XAFS から得られる情報がより大きな意味を持つ可能性があることである。特に炭素や窒素などの軽元素の XAFS 分析が容易になった場合、その利用可能性は爆発的に広がると予想される。これまで炭素や窒素の XAFS 分析は主に真空中で行われてきたが、環境試料は真空中に入れると変質が起きる可能性もあり、是非、大気圧下 (He 雰囲気) で実験を実施したい。欧米ではすでに、マイクロビーム X 線を用い、透過型のセッティングで炭素や窒素の K 吸収端 XAFS の分析を行っており (Scanning Transmission X-ray Microscopy; STXM)、エアロゾルの分析などに威力を発揮している。SPring-8 においても、He 雰囲気では炭素や窒素の XAFS が測定可能になれば、固体試料中の有機物の官能基組成などを容易に決定できるようになり、ダイオキシンや農薬・殺虫剤のような社会的に大きな要請のある有機物に対しても、放射光の応用範囲を広げることが期待できる。

より高い空間分解能で、EXAFS まで

もう一つ、上記の研究例から分かることは、空間分解能のある実験の有効性である。ここでは CEY 法の研究も紹介したが、より一般的には研究例 1 で述べたマイクロビームを用いた局所分析法が広く利用されている。空間分解能は、実際の測定例でも 1 μm を切る例が出てきており、今後さらに空間分解能が向上することが見込まれている。このように、マイクロビーム XAFS 法は、ごく一般的な方法になってきているが、一方で吸収端から離れたより高エネルギー側まで測定する EXAFS 領域まで質の良いスペクトルが測定できるマイクロビーム用のビームラインは多くはない。しかし、EXAFS を測定できれば、得られる情報は格段に増加し、より詳細な地球化学的・環境化学的議論が可能になることは確実である。元来、構造的に高く不均質な地球化学・環境化学試料の場合、空間的に異なる分布を示す元素それぞれについて、様々な部位で EXAFS を測定できれば、さらに新たな知見が得られるであろう。たとえば、Advanced Light Source BL10.3.2 では、マイクロビームを用い、定常的に EXAFS 領域までの XAFS 測定を行うと共に、透過配置での X 線回折の測定も可能になっている。一方で、局所領域で十分な質のスペクトルを得るには、大強度の X 線の利用が不可欠であり、その場合に入射 X 線による試料の変質が解決困難な問題となる場合も多い。

いかに試料の存在状態を保存したまま、化学状態や空間分布に関する情報を得るか、その実験方法の開発もまた、環境科学分野における放射光利用の大きな課題であると考えられる。

おわりに

Web of Science での検索によると、近年たとえば地球化学・環境化学の代表的な雑誌である *Geochim. Cosmochim. Acta* 誌に掲載されている論文のうち 10%以上が XAFS を用いた研究になっている。しかし、その XAFS を用いた論文のうち日本で行われた研究はわずか 2.5%であった。この例を示すまでもなく、今後、日本の環境科学の研究における様々な分野で、XAFS やその他の放射光利用分析が多角的に利用されていくことが期待される。