

BL14B2 産業利用Ⅱ

1. 概要

BL14B2は産業分野のXAFS測定を対象とした偏向電磁石光源のビームラインで、簡便で高能率なXAFS測定を目指して研究支援と機器開発を行っている。2010年度は、2009年度に開発した透過法QXAFS測定の自動測定システム（2009年度SPring-8年報参照）を蛍光法へ対応させ、更なる省力化と効率化を進めた。また、蛍光法の主要な検出器である19素子ゲルマニウム半導体検出器（19素子SSD）調整（計測する蛍光X線の抽出）の自動化プログラムと測定データをXAFSデータ解析ソフトで扱う形式に自動で変換するツールを開発してユーザの負担軽減を図った。更に、ユーザの多様な要望に応えるために、反応性ガス雰囲気その場測定用高温セルを改良した。これらの詳細を以下に示す。

2. 自動XAFS測定システム（45度配置蛍光法への対応）

2009年度に開発したAuto-XAFSは透過法のみに対応していたが、2010年度はAuto-XAFSをグレードアップし、試料把持チャックの45度回転、蛍光法用試料位置調整方法の確立、19素子SSDの計数率自動調整プログラムを開発し、Auto-XAFSプログラムに組み込むことにより19素子SSDによる45度配置での蛍光法XAFSの自動測定も可能とした。蛍光法用試料位置調整方法を確立するために試料回転軸が試料表面を含む平面内に含まれるような試料ホルダを製作した（図1 (a)）。この試料ホルダ作成は試料重心と試料把持チャックの回転中心とが d だけ離れている場合、透過法で行っている試料位置調整後に試料把持チャックの45度回転すると、 $x = d(1 - \cos 45^\circ)$ だけ入射光と試料重心がずれることへの対応の一環である（図1 (b)）。試料回転軸が試料表面を含む平面上にあり、試料回転前の試料重心位置から試料回転軸までの距離 d が分かれば、 x を計算できる。そこで、試料表面を含む平面内に試料回転軸が含まれるように保持できる図1 (a) のホルダを導入し、ホルダ中心に対する試料重心のずれ d をCCDカメラで読み取り、計算される x を補正した位置に試料を移動することで、適正な試料位置調整を実現した。

更に、指定したX線エネルギーにおいて、入射スリットの水平幅と試料から19素子SSDまでの距離を調整して目標の計数率になるような19素子SSDの計数率自動調整機能をAuto-XAFSに追加導入した。この際、計数率をチェックするX線エネルギー（プラグ角）や調整モード、調整範囲、目標計数率は、Auto-XAFSのフロントパネル上に配置したペーン上で設定できるようにした。2011年度は透過法、45°配置蛍光法に加え斜入射配置蛍光法の自動化を予

定している。

3. 19素子SSD ROI設定の自動化

19素子SSDの効率的運用を目指し、ROI（Region Of Interest）設定の自動化プログラムの開発を行った。19素子SSDは高能率な蛍光XAFS測定に欠かせない検出器であるが、計測する蛍光X線を切り出すROI設定を各素子について全て手作業で行っていたため熟達したユーザであってもこの調整作業に一吸収端につき約50分を要していた。

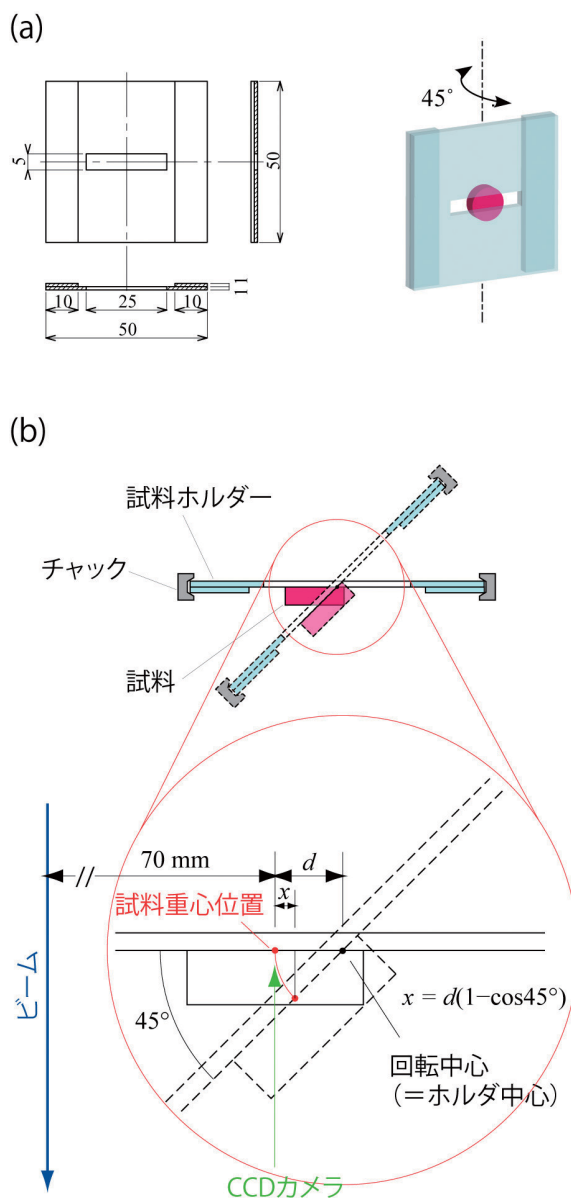


図1 45度配置蛍光法用試料ホルダ

BL14B2では、これまで手作業で行ってきたROI設定の記録をデータベースに蓄積しており、本プログラムはこのデータベースを活用する。図2にROI設定自動化プログラムのフロントパネルを示す。このROI設定自動化プログラムを使用した場合、ユーザーが行う主な作業は、データベースから計測する蛍光X線のデータを選択し、メインアンプのコースゲインを設定することとROI設定が正しく行われているか確認し、必要に応じて微調整することである。ここでROI設定の確認とは、設定パラメータであるCentroid (ROIの中心) とWidth (ROIの幅) が妥当かどうか実際に検出されたX線スペクトルを確認することである。ROI設定自動化機構の開発によって、非熟達者であっても15分以下で作業が完了するようになり、実験効率及び利便性が大きく向上した。

4. XAFS測定データ変換の自動化

光学調整の完全自動化「Auto-Optics」、自動XAFS測定

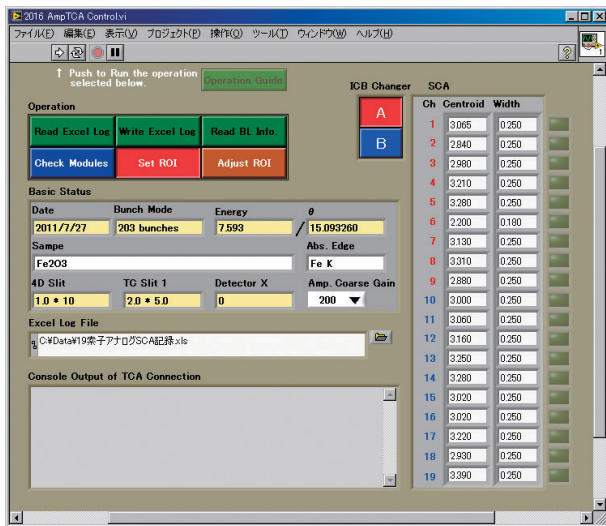


図2 ROI設定プログラム

システム「Auto-XAFS」の開発によって、実験効率の大幅な向上で従来以上に多くのXAFS測定が行える反面、ユーザーが確認すべき測定データ数も膨大になり、この確認作業がユーザーの負担を増加させるばかりでなく、測定効率改善の律速にもなりつつあった。

2010年度は、XAFS測定結果を容易に確認できるXAFS測定データ自動変換プログラム「Auto-Data Converter」の開発を行い、既存のQXAFS測定プログラムに組み込むことにより測定からデータ変換までの自動化を実現した。これまでは一測定データ毎に手動で解析ソフトウェア用に測定データを変換して測定結果の妥当性を検討していたため、in-situ測定のような連続測定の際には60秒に1回程度の高い頻度でデータ変換作業が発生しユーザーの負担が大きかった。

XAFS測定データ自動変換プログラムのフロントパネルを図3に示す。データ変換パラメータとして測定吸収端を予め設定しておけば、測定終了後直ちに測定データを変換し解析可能な形式にてファイル出力する。データ変換プログラムには、QXAFS測定による多量（数千点）のデータ点を解析に必要な数に平滑化処理する機能を備えており、出力ファイル形式はフリーウェアの解析ソフトAthenaとリガク社製REX2000に対応している。データ変換プログラムは負荷分散の目的から測定用PCには配置せず別PC上で動作させて出力ファイルのみを返す形態をとっている。このプログラムの導入により測定が終了してから数秒後には測定結果を確認することが可能となったことにより、測定結果の確認が迅速に行えるようになった。2011年度は測定データの自動変換を蛍光法にも拡大し、さらなる利便性の向上・効率化を目指す予定である。

5. in-situ XAFS用新規高温セルの導入

これまでに反応ガス雰囲気下及び流通下において触媒等の材料のin-situ XAFS測定を行うために汎用的な石英製高

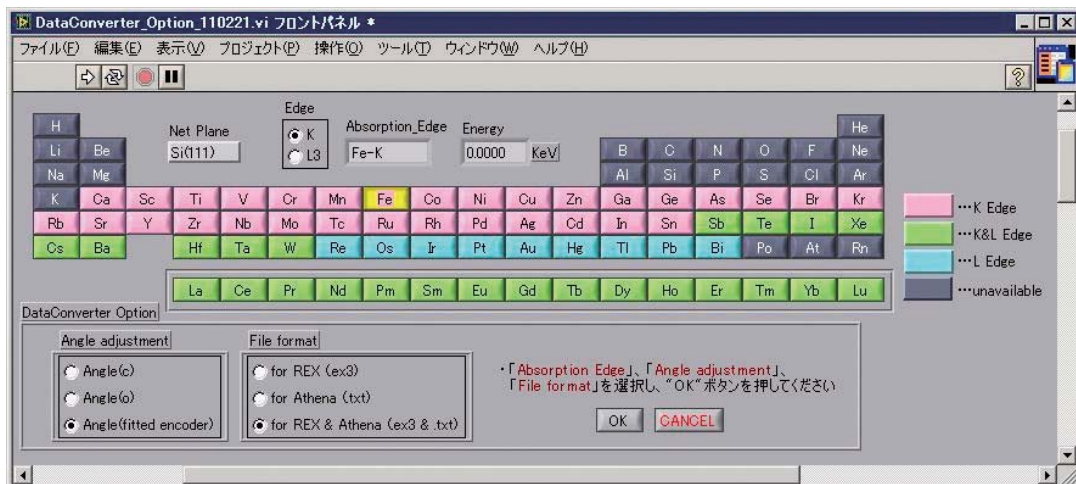


図3 XAFS測定データ自動変換プログラム

温セルを導入しているが、最高温度が800℃までであり、かつ透過法の測定しかできなかった。

2010年度は、より高い温度まで昇温可能な透過法用セル及び蛍光法に対応できる石英製セルを導入した。透過法用石英製高温セル（図4）は、着脱式のマイクロヒーターが取り付けられ、室温から1000℃まで昇温可能である。ガス導入部の形状はφ15 mm × 120 mmの筒状で、現状の反応セルよりガス流通部の体積が約5分の1小さくなっている。放射光入射部と出射部の窓の有効径はφ15 mmであり、SUS製の窓板にカプトン膜が接着してある。シール材は、バイトンO-リングを用いて真空シールしており、加熱中は冷却水を循環させて冷却する。測定可能な試料の形状は、φ10 mm及びφ7 mmの円筒状で、1 mm及び2.5 mm、12 mm程度またはそれ以下の厚みの試料を挿入できるようにサンプルホルダーをそれぞれ準備した。蛍光法用石英製高温セル（図5）は、透過及び蛍光測定が可能で、大口

径の蛍光取出し窓を有している。加熱ヒーターが直巻きされており、通常使用では600℃まで昇温可能である。窓の設計は、透過法用高温セルと同様で、入射窓及び透過窓の有効径はφ15 mmである。蛍光窓の有効径はφ65 mmで19素子半導体検出器の検出素子全てに蛍光が入るように設計した。また、全長は約260 mmで試料から蛍光窓までの距離は70 mm、検出器までの距離は80 mm以上である。ガスの経路はそれぞれの窓に1/8インチのSUS管が接続されていて、蛍光窓側より反応ガスを流入し、入射窓側及び透過窓側よりガスを流出させる。試料については、φ10 mm×厚さ1 mm程度以下の円筒状試料を挿入できるサンプルホルダーを用意している。

産業利用推進室 産業利用支援グループ
陰地 宏、高垣 昌史、谷口 陽介
平山 明香、本間 徹生



図4 石英製透過法用高温セル

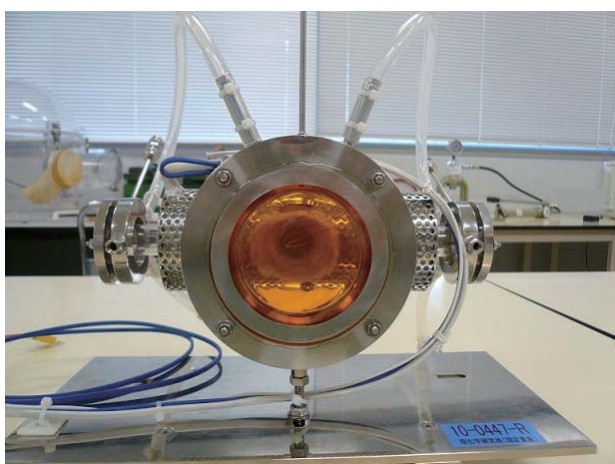


図5 石英製蛍光法用高温セル