

BL37XU 分光分析

1. 概要

BL37XUでは蛍光X線分析を主体としてナノプローブや深さ分解法を組み合わせ、X線分光により物質の機能解明に関して精力的に研究が行われている。2013年度は走査型X線顕微鏡や等倍投影のCT撮影など“X線顕微鏡”をキーワードとする手法を中心としてユーザー利用実験を実施した。走査型X線顕微鏡計測では、測定に必要なX線エネルギーおよび空間分解能に依存して、3組の全反射KB (Kirkpatrick-Baez) ミラーを使い分けた。本報告では、走査型X線顕微鏡を利用した複合計測システム構築の一環として、同一観察領域に対するXAFS測定とX線回折 (XRD) 測定を可能とする計測システムの構築とその応用例について報告する。

2. 走査型X線顕微鏡 XAFS&XRD 複合計測システムの構築

走査型X線顕微鏡を用いたXRF分析では、試料中の元素分布を最高100 nmオーダーの空間分解能で明らかにすることができる。このような元素マップが一度得られれば、試料中の特定の点における様々な分析が容易になる。分光分析的な観点からはXRFスペクトルやXAFSスペクトルが測定でき、構成される元素の種類や量、着目元素の化学状態・局所構造についての情報が得られる。BL37XUではこれらに加え、XRD測定により結晶構造に関する情報を付加することを目的として、走査型X線顕微鏡にXRDパターンを記録する2次元検出器を組み合わせたシステムを構築した。概略図を図1に示す。ラスタースキャンによるXRFイメージング計測により元素種の2次元分布図を得た後、試料上の特定点に集光ビームを照射し、試料の下

流側に配置した2次元検出器を用いてXRDパターンを記録する。X線エネルギーとカメラ長は、測定目標とする回折線が2次元検出器の受光面内に納まるように設定する。マイクロ・ナノビームを用いた計測では、一般に試料厚さをビームサイズ以下にするため、試料によるX線吸収量が十分に小さく、透過型XRD測定に支障はない。XRDパターンの計測にはイメージングプレートあるいはフラットパネルを用いた。露光時間は通常数秒から数分である。

3. 走査型X線顕微鏡 XAFS&XRD 複合計測システムを用いたヒ素含有堆積岩試料に対する応用研究事例

ヒ素含有堆積岩は、河床に位置し、鉱脈などから河川水に溶け込んだヒ素を無毒化していることが知られているが、そのメカニズムについては不明であった。本研究は、走査型X線顕微鏡を用いて堆積岩中のヒ素の分布や化学状態情報、構造情報を得ることにより、そのメカニズムを解明することを目的とした^[1]。

実験にはSi (111) 二結晶分光器により単色化したX線を用いた。測定に用いたヒ素含有堆積岩薄片の写真を図2 (左上) に示す。図2 (左上) 内の四角枠部分のヒ素と鉄の2次元XRFマップを図2 (左中)、(左下) にそれぞれ示す。鉄が堆積岩全体にほぼ均一に分布するのに対し、ヒ素は非常に特徴的な楕円形状に濃集することがわかった。ヒ素の濃集特異点 (図2 (左中) 矢印箇所) におけるAs K端XANESスペクトル (図2 (右上)、Iron ore sample) とXRDパターン (図2 (右下)) を示す。XANESスペクトルの解析の結果、ヒ素はAsO₄の形態で存在することがわかった。一方、XRD測定からは、ヒ素を含む結晶相はストレングス石

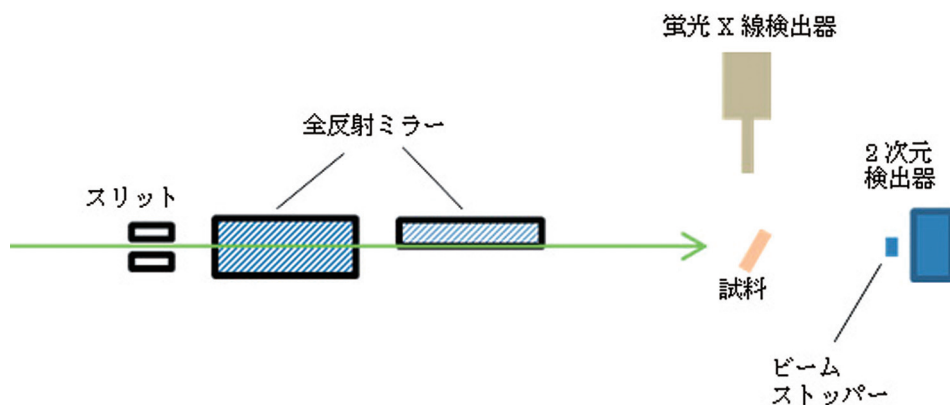


図1 走査型X線顕微鏡 XAFS&XRD 複合計測システムの概略図。

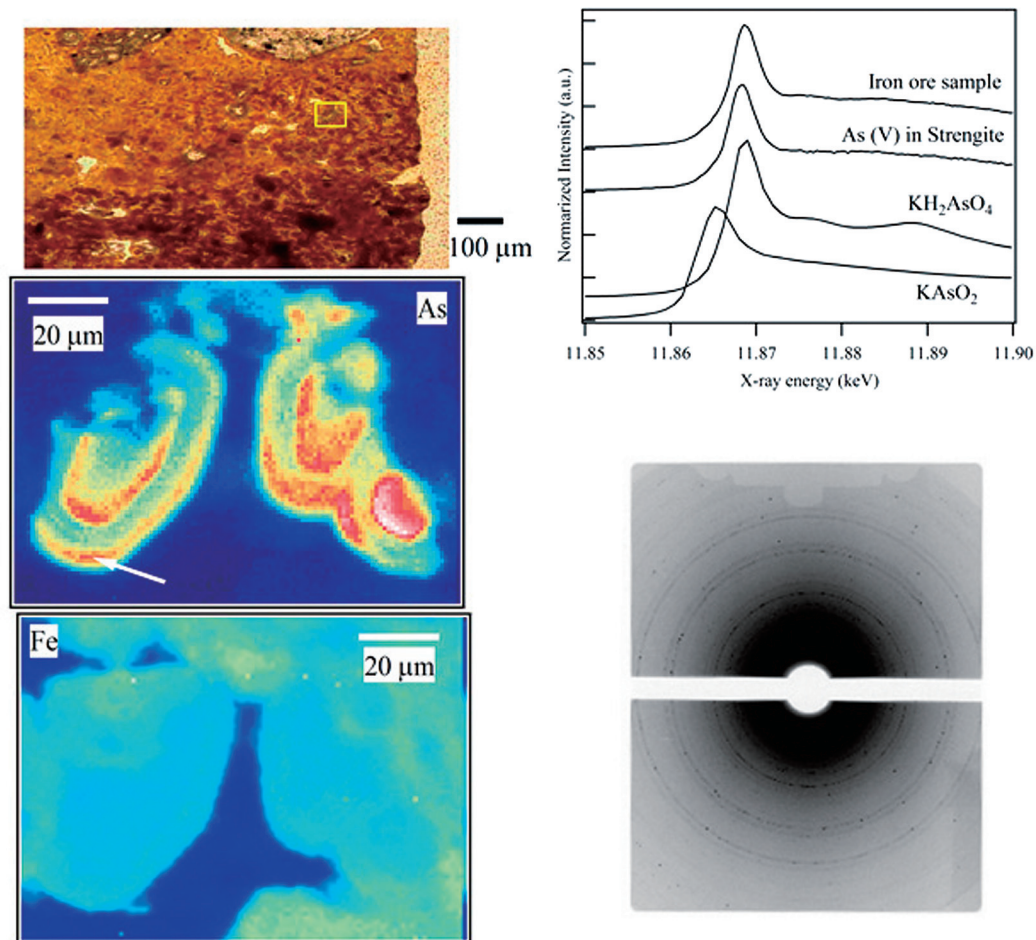


図2 ヒ素含有堆積岩の薄片試料（左上）とその元素分布（左中、左下）。ヒ素分布特定点でのAs K端 XANES スペクトル（右上）とXRD パターン（右下）。

($\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に帰属できた。

以上の結果から、河川水に溶け込んだヒ素は堆積岩と接触すると、ストレングス石相内の PO_4 のPと置き換わり、 AsO_4 の配位構造を形成することが示唆された。このように、元素種の2次元分布をまず明らかにし、特徴的な部位に対するXAFS測定による化学状態・局所構造情報とXRDパターンによる結晶構造情報を得ることにより、堆積岩へのヒ素の取り込み機構を明らかにすることができた。

参考文献

- [1] S. Endo, Y. Terada, Y. Kato and I. Nakai: *Environ. Sci. Technol.*, **42** (2008) 7152.

利用研究促進部門
分光物性 I グループ
寺田 靖子