

2018A1801

BL14B2

## 蛍光 X 線吸収分光のラウンドロビン測定による 低濃度試料の検出限界の検討(その 2)

### Round-Robin Experiment of Fluorescent X-ray Absorption Spectroscopy. Study on Detection Limit of Low Concentration Sample (2)

君島 堅一<sup>a</sup>, 瀬戸山 寛之<sup>b</sup>, 竹田 晋吾<sup>c</sup>, 西尾 光司<sup>e</sup>, 廣友 稔樹<sup>c</sup>, 渡辺 剛<sup>d</sup>, 上原 康<sup>c</sup>  
Kenichi Kimijima<sup>a</sup>, Hiroyuki Setoyama<sup>b</sup>, Shingo Takeda<sup>c</sup>, Kouji Nishio<sup>e</sup>,  
Toshiki Hiroto<sup>c</sup>, Takeshi Watanabe<sup>d</sup>, Yasushi Uehara<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所,

<sup>b</sup> 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

<sup>c</sup> 科学技術交流財団, <sup>d</sup> 高輝度光科学研究センター, <sup>e</sup> スプリングエイトサービス株式会社

<sup>a</sup> High Energy Accelerator Research Organization-Institute of Materials Structure Science-Photon Factory,

<sup>b</sup> SAGA-Light Source, <sup>c</sup> Aichi Science & Technology Foundation,

<sup>d</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>e</sup> SPring-8 Service Co., Ltd.

10 ppm 以下の標準希薄試料の蛍光 XAFS 測定方法について検討した。半導体検出器のようなエネルギー選択性がある検出器を用いた場合においても、X 線蛍光測定用フィルターのようエネルギー選択性があるアッテネータで弾性散乱を除去することの有用性を検証した。

キーワード：X 線吸収分光, XAFS, 標準化, 蛍光収量法, X 線蛍光測定用フィルター

#### 背景と研究目的：

X 線吸収分光測定は試料の化学状態や局所構造について元素選択的にかつ試料の状態を問わず調べることができるため、学術分野だけでなく産業分野における材料・開発にも広く用いられている手法である。現在では KEK-IMSS-PF や SPring-8 をはじめとする各放射光施設で複数の XAFS 測定専用ビームライン(BL)が整備されている。このためユーザーは必要に応じて放射光施設や BL を選択あるいは横断的に利用しながら研究開発を進めている。XAFS 測定を適切に行うためには、各放射光施設で測定できる元素 (エネルギー範囲)、エネルギー分解能、測りたい試料のスペクトル測定に要する時間 (各施設や BL の Photon flux に関連する知見) といった各施設の特徴を把握する必要がある。しかし、現状ではこのような各施設の特徴に関して実験データに基づいた比較・検討例がないために、放射光スタッフ側はユーザーの要望に応じて最適な実験施設や測定条件を提案することが困難である。特に、産業界ユーザーは施設横断的な利用が一般的であり、放射光利用の利便性を向上させるためには、実験データに基づく施設横断的な知見を共有することが重要となる。このような背景のもと、光ビームプラットフォーム事業の一環として Photon Factory (PF), AichiSR, SPring-8 (SP8), SAGA-LS (SAGA)の 4 施設で硬 X 線-XAFS 測定のラウンドロビン (RR)実験を実施している[1]。

現在、低濃度試料の検出下限や測定に必要な時間の定量的検討を各施設で行っている。これらの実験から、ICR (Input count rate)やスペクトルの蓄積時間を等しくした測定条件において、SPring-8 (BL14B2)と PF (BL-9A)の XAFS スペクトルを定性的に比較すると、得られるスペクトルの S/N が大きく異なっていた。EXAFS 振動を抽出したところ、PF で得られたスペクトルでは  $k = 10.5 \text{ \AA}^{-1}$  付近まで EXAFS 振動が抽出できているのに対し SP8 では  $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$  以上では EXAFS 振動が適切に抽出できなかった。今回の実験では、これらの S/N の違いが発生する原因を明らかにすることを試みた。KEK PF BL-9A の photon flux は、 $10 \times 10^{11}$  photons/s 程度であり、この値は通常の偏光電磁光源よりも 1 桁近く高い値である。しかしながら、当該実験では、flux の違いの影響を受けないようにするため、測定時に ICR を 100k cps 程度に揃えて実験を行っているため、強度の違いは S/N に影響しないはずである。このとき PF と SP8 では同じ検出器 (19 素子 Ge 検出器, Canberra) を用いているが、蛍光 XAS 測定時の設定方法は各施設で異なる。例えば、PF では X 線蛍光測定用フィルター (以下、フィルター) とソーラスリットを用いて測定するのが一般的

な設定であり S/B の点からは PF のほうが有利となる。したがって、低濃度の試料を BL14B2 で測定した際に確認された XAFS スペクトルの S/N 劣化の要因が、単に Photon flux や蛍光 X 線の取り込み角だけではないことが考えられる。

#### 実験：

先行実験(2017B1920)における BL14B2 のスペクトルの S/N の悪化(当該課題の報告書参照)の原因が、弾性散乱を除去していないこと(S/B が悪いこと)に起因するのか、それ以外の原因によるものであるのかの検討を行った。

蛍光 XAFS 測定には、BL14B2 に設置されている 19 素子 Ge-半導体検出器を使用した。蛍光 XAFS 測定は室温・大気圧で実施した。試料は、1、10、100、1000 ppm を目標に BN で希釈した CuO を用意した。本課題ではフィルターによる弾性散乱除去の効果を検討することに重点を置いたため、10 ppm の試料についてのみ網羅的に測定を実施した。この試料は、「蛍光 X 線吸収分光のラウンドロビン測定による低濃度試料の検出限界の検討」(2017B1920)で使用した標準希薄試料と同じものである。フィルターには Ni フィルターを使用した。フィルターの有無・光学的厚み( $\mu t = 3$  および  $6$ )の条件を変更して測定した。フィルターを使用した場合は、ソーラスリットを使用してフィルターの見込み角を小さくすることで、フィルターから発せられる Ni の蛍光を低減させた。今回の実験では、KEK-PF から焦点距離の短い( $f = 40$  mm)ソーラスリットを持ち込み、フィルターと併用した。前回の実験と同様に、ICR は、100 kcps 程度になるように調整して測定条件を揃えた。

#### 結果および考察：

図 1 に、測定で得られた X 線吸収スペクトルから抽出した EXAFS 振動スペクトルを示す。図の黒線は、透過法で得られた XAFS 振動である(透過法に適した濃度で調製した標準試料で得られたスペクトル)。赤線は、10 ppm の試料をフィルター無し・ソーラスリット無しの条件で測定したものである(2017B1920 の結果)。青線・緑線は、Ni フィルター・ソーラスリットを使用して測定したものであり、それぞれフィルターの光学的厚みが異なる。赤線および青・緑線を比較することより、フィルターの使用によって XAFS 振動の S/N が改善されている。一方、 $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$  以上の領域では、議論に耐えうる S/N のデータが得られなかったため、 $k < 8$  の領域で比較した。

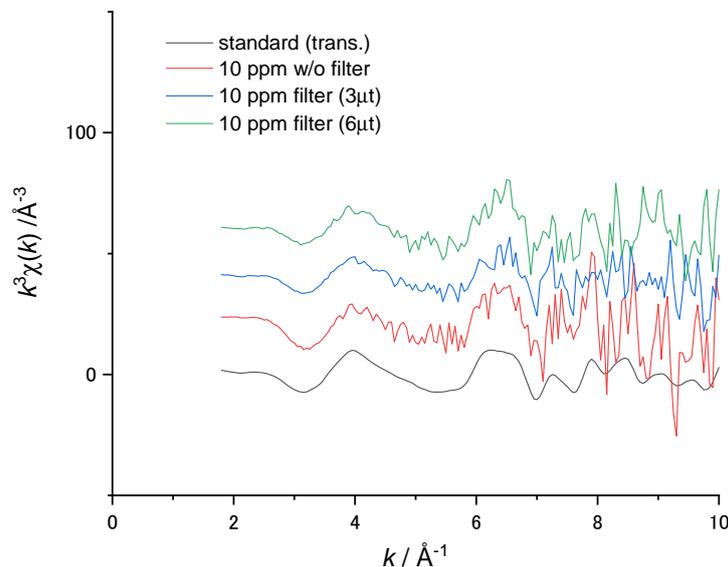


図 1. 異なる測定条件で測定した X 線吸収スペクトルから抽出した XAFS 振動。黒線：透過法による標準スペクトル、赤線：フィルター無し、青線：Ni-3  $\mu t$ 、緑線：Ni-6  $\mu t$ 。フィルター使用時は、ソーラスリット(焦点距離  $f = 40$  mm)を使用。

フィルターを使用することで、得られた XAFS 振動の S/N の改善が見られた。今回の結果は、弾性散乱の除去により測定されるスペクトルの S/B が改善され、全体の S/N が改善されたことに

よるものに他ならない。SSD 等のフォトンカウント型の検出器では、原理的に必ず数え落しが発生するため適切な dead time 補正が必要である[2][3]。仮に、検出器の入力強度に上限が無く、入力(ICR)に対して、出力の dead time 補正が可能であれば、S/B の問題は無視できるはずである。現実には、放射光の flux と検出器の数え落とし特性を考慮すると、検出器を試料から離したり、アッテネータを挿入したりするなど、なんらかの方法で入力強度を減衰させることが必要であり、減衰させないで測定することは実質的に不可能である。したがって、フィルターのよう弾性散乱をエネルギー選択的に減衰させるアッテネータの利用は、半導体検出器のようにエネルギー選択性がある検出器を利用する場合においても有効である。一方、試料濃度がより希薄で試料からの蛍光強度が非常に低い場合、フィルターの使用による弾性散乱の強度減衰の効果よりも、フィルターから発せられる蛍光が試料の蛍光を妨害する影響の方が強くなり得るので、適用できる濃度等、手法としてのさらなる検討が必要である。

今回の実験は、問題を切り分けることを目的として、フィルターの使用の有無に着目して検討した。少なくともフィルターの使用による S/B の改善は、BL14B2 で取得する XAFS スペクトルの S/N の改善に効果的である。一方、本報告書では結果を示していないが、7 素子 SDD を使用した他施設での実験では、ICR を揃えた条件 (ICR  $\approx$  100 kcps) でも、比較的 S/N の高いスペクトルが得られている。今後、検出器・アンプ・その他の信号伝達・検出系全体の評価・検討が必要になると考えられる。

#### 今後の課題：

今回の実験では、低濃度試料の測定において、フィルターの使用が S/N および S/B に与える影響の検討に重点を置いたため、CuO の希薄試料(10 ppm)のみ測定を行い、当初計画していた CuO 及び Cu<sub>2</sub>O の網羅的測定(1~1000 ppm, フィルターの使用の有無)は実施しなかった。考察で触れたように、フィルターの利用が有効な濃度範囲を検討するには、より広い範囲の濃度の試料の測定が必要である。

施設横断的な実験を行なうことが目的であるため、対外発表には他施設での実験が必要になる。本文中で述べたように、検出器・アンプ・その他の信号伝達・検出系全体の評価・検討は、ユーザーレベルでは実施することが困難であるので、施設間連携制度の利用が求められると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] 内山智貴 他, SPring-8 利用研究成果集, **5**, 280 (2017).
- [2] M. Nomura, *KEK Report*, **98-4** (1998).
- [3] M. Nomura, *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 851 (1998).