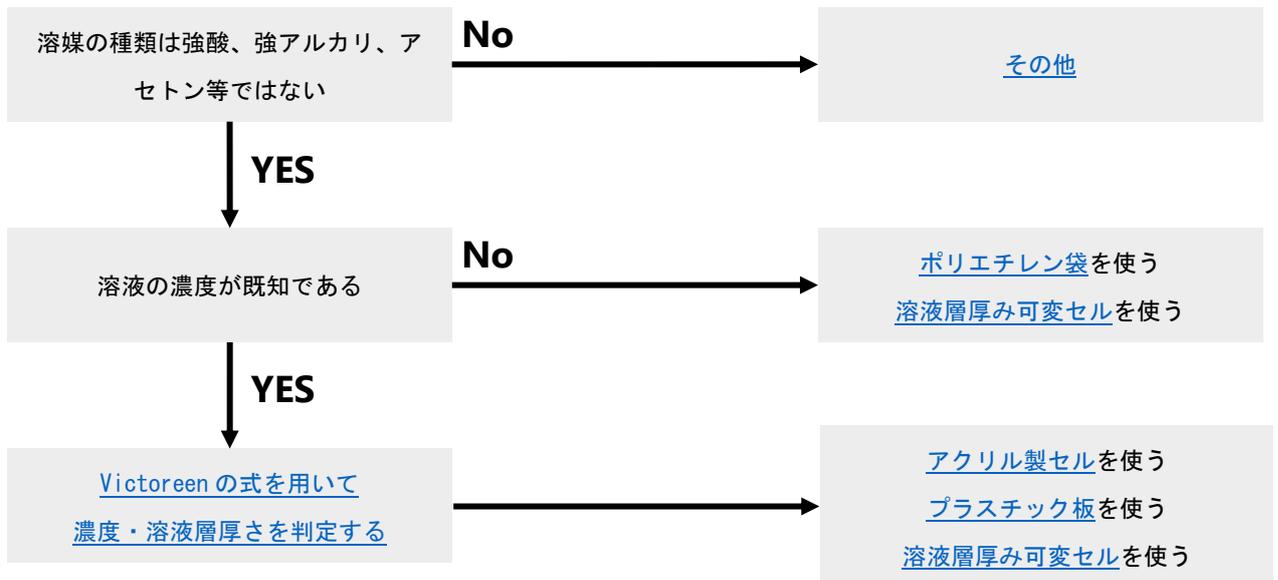


透過法 XAFS 測定用溶液試料の準備法

溶液の透過法 XAFS 測定を行う際、セルの材質及び、溶媒による X 線の吸収、溶液層の厚みの調整等について検討が必要であり、ペレットのような固体試料を作製する時よりも試料の準備が難しい場合が多い。本資料では、透過法 XAFS 測定用溶液試料を準備する際に参考となる方法を説明する。

溶液試料の準備フローチャート



項目のリンクをクリックすると該当のページにジャンプします。

Victoreen の式を用いた濃度・溶液層厚さ判定（水溶液を想定）

例として、CuSO₄水溶液の試料濃度計算について述べる。

- (1) Excel マクロ有効ワークシート「[透過法用溶液サンプル計算.xlsm](#)」を開く。ワークシートを開くと、下図のようなユーザーフォームが現れる。

- (2) 「周期表」または「測定可能元素リスト」から下図のように Cu を選択し、「試料濃度[mol/L]」と「試料厚さ[cm]」に適切な数値を入力して、「判定ボタン」を押す。ここでは測定対象元素以外の元素については無視する。

- (3) 下図のように「適切」と判定された場合、入力した濃度 0.1 mol/L、溶液層の厚さ 0.4 cm の試料に対して透過法による測定が適切であることを示す。

透過法XAFSのための水溶液試料濃度判定

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

測定可能元素リスト (周期表から選択可能)

試料濃度[mol/L]

試料厚さ[cm]

結果

判定	Total μ t
適切	3.601
試料厚さの上限[cm]	$\Delta \mu$ t
0.444	0.634

判定

(4) 下図のように「不適切」と判定された場合、溶液の濃度が高すぎる、溶液層が厚すぎる等の理由で透過法による測定は不適切であることを示す。

(※水を含めた全吸収量 Total μ t > 4 または吸収端前後の $\Delta \mu$ t > 2 の時、不適切と判定する。)

透過法XAFSのための水溶液試料濃度判定

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

測定可能元素リスト (周期表から選択可能)

試料濃度[mol/L]

試料厚さ[cm]

結果

判定	Total μ t
不適切	5.025
試料厚さの上限[cm]	$\Delta \mu$ t
0.318	1.9

判定

(5) 「不適切」と判定された場合、試料濃度を下げるか、「試料厚さの上限[cm]」を参考に試料厚さを薄くして再度判定する。

透過法XAFSのための水溶液試料濃度判定

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

測定可能元素リスト (周期表から選択可能)

試料濃度[mol/L]

試料厚さ[cm]

結果

判定	Total μ t
適切	1.256
試料厚さの上限[cm]	$\Delta \mu$ t
0.318	0.475

判定

- (6) 下図のように「**蛍光法 推奨**」と判定された場合、溶液の濃度が希薄であるため、透過法ではなく蛍光法での測定が推奨されることを示す。

(※ $\Delta\mu t < 0.1$ の時、蛍光法 推奨と判定する。あくまで目安であり、0.1 未満の時においても透過法が必ずしも不可能というわけではない。この場合、透過法と蛍光法の同時測定を行って、より有効なデータで解析することを推奨する。)

透過法XAFSのための水溶液試料濃度判定																	
[Periodic Table]																	
測定可能元素リスト (周期表から選択可能)										試料濃度[mol/L]		結果					
24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu										0.01		判定					
										試料厚さ[cm]		Total μt					
										0.3		蛍光法 推奨					
												2.22					
												試料厚さの上限[cm]					
												$\Delta \mu t$					
												0.541					
												0.048					
判定																	

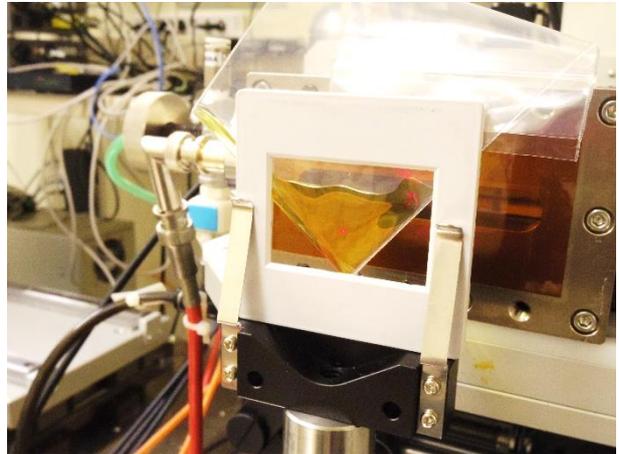
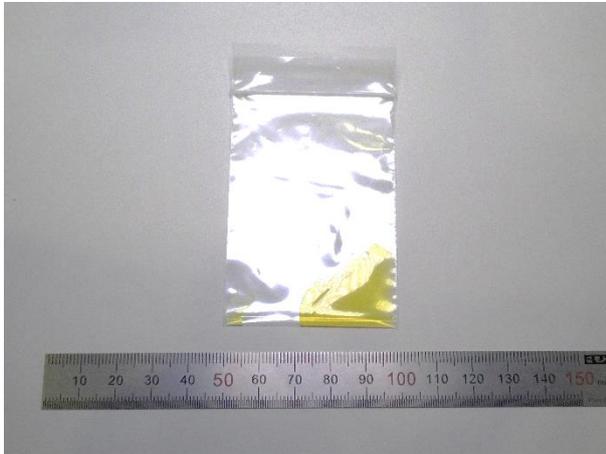
計算には XAFS の基礎と応用

(講談社サイエンティフィック <https://www.kspub.co.jp/book/detail/1532953.html>) p145-146 の Victoreen の式及び付録 C の Victoreen 係数表を用いた。

水以外の溶媒についても、水と X 線吸収度がほぼ同じ場合は上記の方法で判定可能である。

ポリエチレン袋を使う場合

下の写真のようにチャック付きポリエチレン袋（ユニパック等）に少量の溶液を入れ、スライドマウントで挟んで試料台にセットする。



ポリエチレン袋を使うメリット

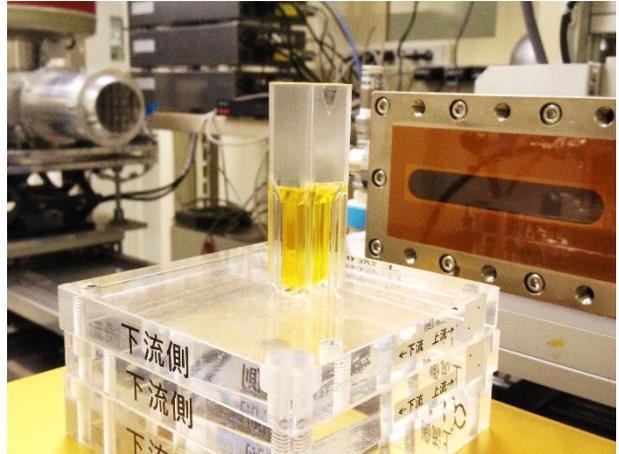
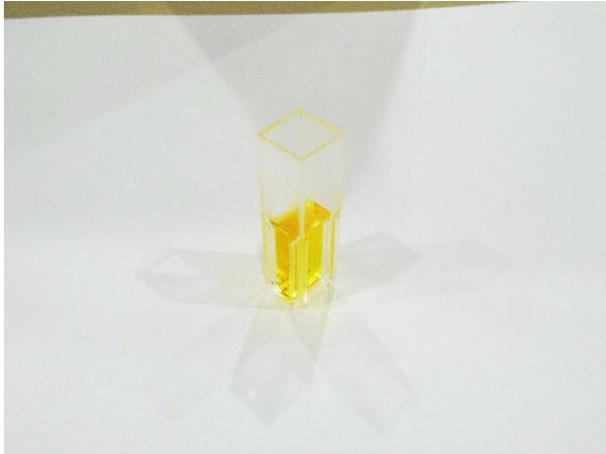
- ① ポリエチレンの厚さは40ミクロン(袋としては2枚で80ミクロン)であるため、ポリエチレンによるX線の吸収についてほぼ考慮する必要がない。(4 keVで60%程度、7 keV以上なら90%以上透過) 但し、X線のエネルギーが低い時は溶媒による吸収が無視できないため、透過法での測定は難しいことがある。
- ② 入れる溶液の量によって溶液層の厚みがある程度(1～数 mm)変えられる。そのため、濃度未知の溶液に対しても測定条件の検討が容易である。
- ③ 安価で簡単であるため、多数の試料を準備する際に使いやすい方法である。

ポリエチレン袋を使う際の注意点

- ① 溶液層の厚さを厳密にコントロールすることは難しい。
- ② 測定時に溶液層の厚さを出来るだけ均一にしないと正確な測定が出来ない。
- ③ ポリエチレンを溶かすような溶媒を使用することはできない。

アクリル製セルを使う場合

下の写真のようにアクリル製使い捨てセルに溶液を入れ、台に乗せて測定する。



アクリル製セルを使うメリット

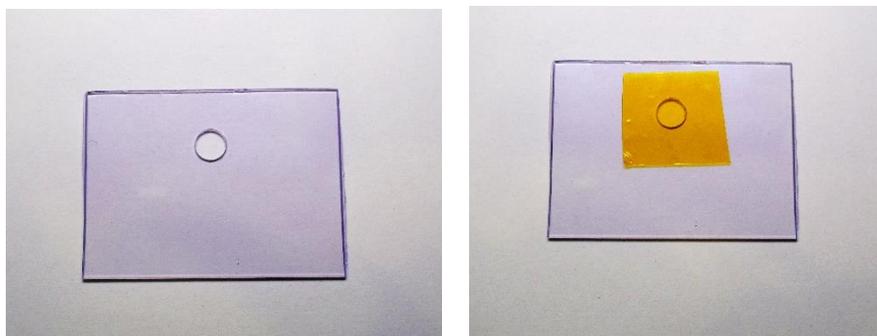
- ① セルは固くて丈夫なので、溶液層の厚さを厳密且つ均一に設定できる。
- ② スポイト等で溶液をセルに入れるだけの簡単な方法である。

アクリル製セルを使う際の注意点

- ① アクリルの厚さが 1mm (両側で合計 2 mm)あるため、アクリルによる X 線の吸収が無視できない。
(透過率は 5 keV で 1 %程度、7 keV で 25 %程度、10 keV で 60 %程度、13 keV で 80%程度)
- ② 溶液層がポリエチレン袋の時より厚くなるため、溶媒による X 線の吸収が無視できない場合がある。
そのため、溶液濃度や溶媒による X 線吸収の影響が明確な試料でないと測定が難しい。
- ③ セルを購入する必要があるため、ポリエチレン袋ほど安価で手軽ではない。
(使い捨てセルはビームラインに常備しているため、数個程度ならユーザー利用時に提供可能)
- ④ アクリルを溶かすような溶媒を使用することはできない。

プラスチック板を使う場合

下の写真のように 1 辺が 4~5 cm 程度で適当な厚さのプラスチック板に $\phi 7\sim 10$ mm 程度の穴をあけ、片面をカプトンテープでふさいで穴に溶液を入れ、液が漏れないようにもう片面もカプトンテープでふさぐ。



カプトンテープの粘着剤が溶液と接触するのが好ましくない場合は、下の写真のように両側をパラフィルムでふさぐ方法もある。



プラスチック板を使うメリット

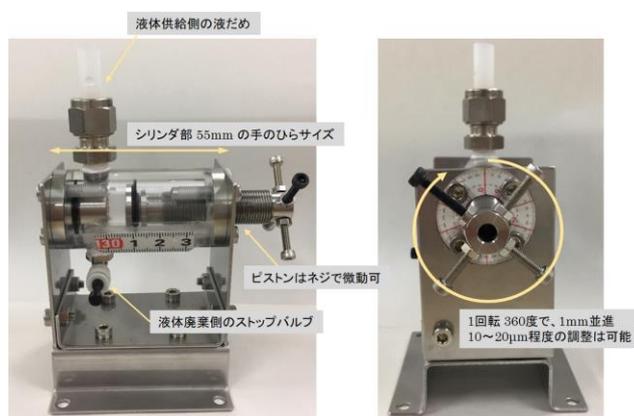
- ① ホームセンターなどで安価に購入することができ、カッターや穴あけパンチ、ドリル等で簡単に加工できる。
- ② プラスチック板の厚さを変えれば、溶液層の厚さを変更できる。
- ③ ポリエチレン袋より溶液層の厚さを均一にすることができる。

プラスチック板を使う際の注意点

- ① 他の方法に比べて、溶液が漏れないように慎重に準備する必要がある。
- ② アクリルセルと同様に溶媒による X 線の吸収が無視できない場合がある。
そのため、溶液濃度や溶媒による X 線吸収の影響が明確な試料でないと測定が難しい。
- ③ プラスチックやフィルムを溶かすような溶媒を使用することはできない。

溶液層厚み可変セルを使う場合

下の写真のように溶液層をの厚さを変更できる溶液セルを常備している。実際にこのセルを使用して溶液サンプルを測定した例については[こちら](#)をご覧ください。



溶液層厚み可変セルを使うメリット

- ① 0.1 ~ 5 mm の溶液層の厚みを容易に再現できる。
- ② 濃度未知サンプルにおいて、様々な溶液厚さにおいて比較的短時間で測定できる。
- ③ 濃度既知サンプルにおいて、溶液層の厚みを一定にして測定できる。

溶液層厚み可変セルを使う際の注意点

- ① セル内の洗浄を厳密に行う場合、分解洗浄が必要となる。
- ② 強酸、強アルカリ等の溶媒サンプルの場合使用できない可能性がある。(要相談)
- ③ 本溶液セルを使用された際は必ずアンケートにご協力ください。

その他

プラスチックを溶かす溶媒が使われている溶液では、既製のポリエチレン袋やアクリルセル、溶液層厚み可変溶液セルを使用した実験が困難である。そのため、耐性のある材料でセルを製作するといった別の手段を考える必要がある。

例

X線透過を妨げない板厚の薄型ガラスセル

金属製のセル 等

材質の検討には下記のサイトの X-ray transmission of a solid.が参考になる。

CXRO - The Center for X-ray Optics (http://henke.lbl.gov/optical_constants/)

更新履歴

2018.7.11 資料作成

2020.5.20 溶液計算ソフトウェア改良に伴う画像の変更

2020.6.9 誤記修正

2020.8.28 溶液層厚み可変溶液セルについて追記

2023.6.26 リンク先の修正