



光ビームプラットフォーム XAFS ラウンドロビン実験(2020b)

神岡 武文¹, 柴田 佳孝¹, 陰地 宏², 瀬戸山 寛之³, 上原 康¹

¹あいちシンクロトロン光センター, ²名古屋大学, ³九州シンクロトロン光研究センター

キーワード: XAFS, 電子収量法, 蛍光法, 光ビームプラットフォーム, オーストラリア赤鉄鉱, 軽元素

1. 背景と研究目的

光ビームプラットフォーム事業の XAFS ラウンドロビン実験では, 昨年度から現場で実際に評価される材料(実材料)を対象にした測定を進めている⁽¹⁾。いわゆる標準試料が単一元素或いは単純酸化物であるのに対し, 実材料中における測定対象元素は絶対量や含有形態のバラエティに富み, XAFS 測定においては測定条件の最適化が良好なデータを得るための鍵となる。今回, 軟 X 線 XAFS ラウンドロビン用として各施設に配布された赤鉄鉱について, 微量に含まれる ¹⁴Si ~ ²⁰Ca の K 吸収端の評価を行った。なお並行して, 硬 X 線領域にある ²²Ti ~ ³⁰Zn の K 吸収端評価は BL5S1 にて実施した⁽²⁾。

2. 実験内容

測定した試料は, 日本鉄鋼連盟が頒布している認証標準物質「オーストラリア赤鉄鉱 JSS806-1」である。同試料の 12 分析機関による組成分析値を Table 1 に示す。本実験では, 試料粉末少量を In 箔上に塗布したものを測定試料とし, Si ~ Ca の K 吸収スペクトルを, BL6N1 において He 大気圧雰囲気にて測定した。分光結晶は Si, P, S の 3 元素の測定では InSb(111), K と Ca では Ge(111)を使用, 転換電子収量(CEY)法と SDD を用いた部分蛍光(PFY)法で測定を行った。エネルギー較正は, K₂SO₄ の S K 吸収端の White line を 2481.7 eV として行った。また, ビームラインにて使用している各元素の参照試料も測定を行った。計測時間は, 参照試料: 1 sec/各点, JSS806-1: 4 sec/各点 である。

Table 1 Certificate for analyses on “Australian Hematite, JSS806-1”.

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
Mass fraction (%)	0.0115 (115 ppm)	0.034 (340 ppm)	0.96	1.55	0.083 (830 ppm)	0.019 (190 ppm)	0.0091 (91 ppm)	0.0197 (197 ppm)
Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe (total)	Ni	Cu	Zn
Mass fraction (%)	0.044 (440 ppm)	0.0018 (18 ppm)	0.0033 (33 ppm)	0.125	62.77	0.0013 (13 ppm)	0.0012 (12 ppm)	0.002 (20 ppm)

3. 結果および考察

Fig.1 に, JSS806-1 試料の Si の K 吸収端スペクトルを示す。Si はパーセントオーダーの含有量があるため, PFY 法によるスペクトル(青線)は CEY 法によるスペクトル(黒線)に比べて自己吸収効果のため鈍っており, この濃度でも PFY は微細構造評価に適さないことが解る。SiO₂(石英)のスペクトル(赤線)との比較から, 酸素 4 配位は保たれているが, White line 以後の強度変化が明確でなく, 結晶性が低いことが推察される。

Fig.2 と Fig.3 に, P および S の K 吸収端スペクトルをそれぞれ示す。両図共に黒線が JSS806-1 試料(PFY 法), 赤線が参照試料(CEY 法)のスペクトルである。Si 以外の 4 元素について, CEY 法によるスペクトルは P/B 比が悪く, PFY 法によるスペクトルが優れた。主構成元素の蛍光 X 線が励起されないエネルギー領域では PFY 法が有力である。P, S 共に, 参照試料と同じエネルギー位置に White line が強く見られており, それぞれ PO₄, SO₄ として存在していると考えられる。White line 以後の強度変化は参照試料のそれと比べて明確でなく, 過去の実験データとの比較から P は FePO₄, S は CoSO₄ のスペクトル形状に近い。試料の主構成元素

が Fe であることから、P も S もそれぞれリン酸鉄、硫酸鉄として主に存在していることが推定される。

Fig.4 と Fig.5 に、K および Ca の K 吸収端スペクトルを示す。Fig.2 等と同様に黒線が JSS806-1 試料 (PFY 法)、赤 (、ピンク) 線が参照試料 (CEY 法) のスペクトルである。K、Ca 共に、JSS806-1 試料のスペクトルには特徴的な微細構造が見られず、少なくとも参照試料に比べて結晶性は低いと考えられる。これら 2 元素の結合状態推定は、他化合物のスペクトル収集が必要である。

4. 参考文献

- (1) 須田, 他, AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書 (実験番号:201902040, 201902041, 201906035, 201906036).
- (2) 神岡, 他, AichiSR 2020 年度公共等利用成果報告書 (実験番号:202004062).

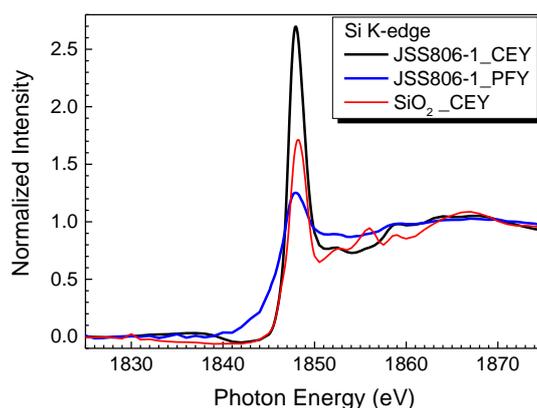


Fig.1 Si K-XANES of JSS806-1 and SiO₂.

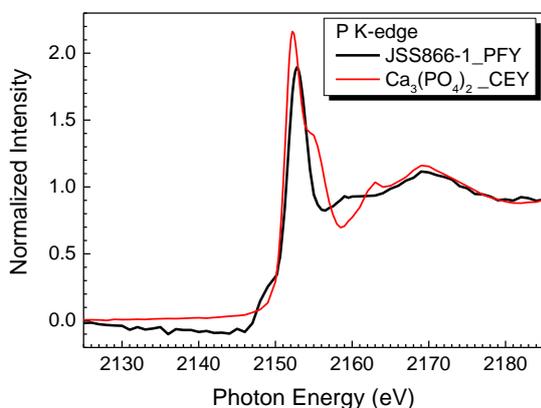


Fig.2 P K-XANES of JSS806-1 and Ca₃(PO₄)₂.

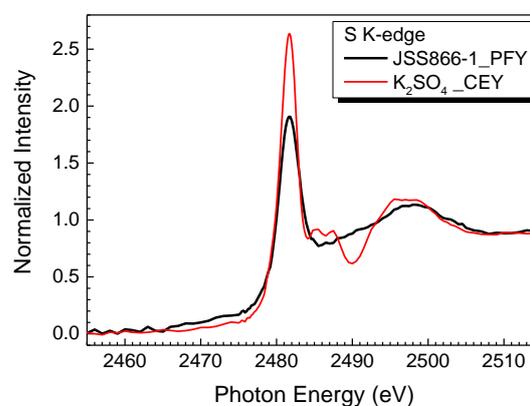


Fig.3 S K-XANES of JSS806-1 and K₂SO₄.

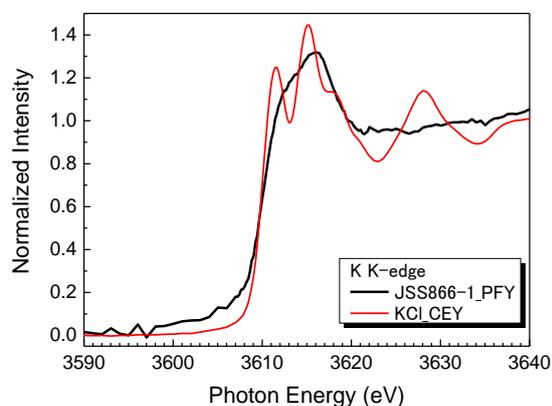


Fig.4 K K-XANES of JSS806-1 and KCl.

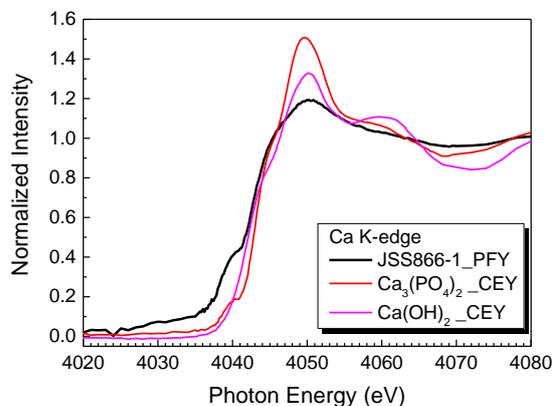


Fig.5 Ca K-XANES of JSS806-1 and references.