

SR 蛍光 X 線法による吸収端化学シフトの測定

桜井健次, 飯田厚夫*, 合志陽一

(1987年6月29日受理)

Chemical State Analysis of Trace Elements by X-Ray Fluorescence Using Absorption Edge Shifts

(Received 29 June, 1987)

Kenji SAKURAI, Atsuo IIDA* and Yohichi GOHSHI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN

*Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics,
1-1 Oho, Tsukuba-city, Ibaraki 305, JAPAN

Chemical state analysis of trace element is made using the chemical shift of absorption edge measured by X-ray fluorescence detection. Tunable monochromatic X-rays obtained from synchrotron radiation (SR) enables the selective excitation of specific chemical species. The present technique not only yields the same information as the conventional transmission method, but also is particularly suitable for the measurement of trace systems because of its high sensitivity. The chemical nature of trace elements of less than 10^{-10} g can be analyzed nondestructively in a low vacuum or in air by the present technique.

In this report, near edge absorption spectra of some transition metals taken by X-ray fluorescence detection are shown, and practical problems arising from both the instruments and the sample conditions are discussed in detail.

[key words] chemical state analysis, X-ray fluorescence analysis, synchrotron radiation, X-ray absorption edge, chemical shift, ppm order trace analysis.

(Advances in X-ray Chemical Analysis Japan 19, p. ~)

東京大学 工学部工業科学科 東京都文京区本郷7-3-1 〒113

*高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 茨城県つくば市大穂1-1 〒305

微量元素を対象とした化学状態分析はきわめて困難であり、特に非破壊的な分析手段はほとんど確立されていないと言ってよい。本研究では、波長可変な強力 X 線源であるシンクロトン放射を利用し、蛍光 X 線法により吸収端の化学シフトを測定する方法について初めて検討を行った。特定の化学種の選択励起による蛍光 X 線を検出していることから、きわめて高感度の測定が実現でき、ppm オーダーまでの微量成分元素の非破壊的な状態分析が可能になることがわかった。本法は非常に多くの元素の測定に適用可能であり、微量成分元素の状態分析を非破壊に行う方法が他にないだけに、新しい応用分野が拓かれる可能性がある。

ここでは、本法を実際の試料の測定に応用する際に問題となる種々の測定条件について解析した結果を中心に報告する。

[キーワード] 化学状態分析, 蛍光 X 線分析, シンクロトン放射, X 線吸収端, 化学シフト, ppm オーダー微量成分分析

1. はじめに

物質中の微量元素の化学状態に関する知見を得ることは、材料科学や環境科学・地球科学・生物学・医学などの広い分野にわたってきわめて重要な意味を持っている。しかしながら、現実の問題としては微量元素の化学状態分析はきわめて困難であり、特に非破壊的な分析手段はほとんど確立されていないと言ってよい。我々は、新しい X 線源であるシンクロトン放射の特徴を利用することにより、高感度で非破壊的な化学状態分析法を実現することを目的として研究を進めてきた^{1,2)}。

シンクロトン放射 (SR) は、連続スペクトルを持つ強力な X 線源であることが知られている。これに分光的手段を組み合わせることにより、容易に強力でかつエネルギー幅の狭い単色 X 線が得られる。しかも、そのエネルギーを連続的に変えることができる。本法では、この SR 単色光を試料に対する入射光として用いる。そして蛍光 X 線強度の入射エネルギー依存性を測定することにより X 線吸収端の化学シフトを求め、そのシフト値から化学状態を分析する。この方法はきわめて感度が高く微量成分の測定に適している。

ここでは、前半でこれまでに行った各種遷移金属元素の測定結果の概略を述べ、後半で本法を実際の試料の測定に応用する際に問題となる種々の計測条件について解析した結果について報告する。

2. 遷移金属元素の高感度化学状態分析

2.1 原理

X 線の吸収端エネルギーは、各元素に固有のものであるが、化学結合状態によりわずかに変化することは、古く 1920 年代から知られている。この化学シフトは、化学結合状態の

変化に伴う外部遮蔽効果の変化の結果としておきる内殻電子のエネルギー準位の変化に対応するものと考えられており、X線分光学の長い明期から研究されてきた^{3,4)}。その測定法は、X線管の制動放射(連続X線)部分を利用して、吸収端近傍で入射X線のエネルギーを変化させ、透過法によって吸収スペクトルを測定するというものであった。もともと透過法による吸収実験では、統計変動に関する考察からもっとも感度の良い試料厚さ(最適厚さ)が定まっている^{4,5)}。従って、それよりもはるかに厚さの薄い試料や分析元素が微量成分であるような試料を透過法によって測定することは本質的に困難である。それは分析元素以外の成分の吸収による透過X線強度の減衰が支配的になるために、信号対バックグラウンド比が著しく悪くなるからである。

一方、1977年に、蛍光X線強度のエネルギー依存性の測定結果から吸収係数の変化を求める方法が、アメリカの Jaklevic らによって提案された⁶⁾。これは EXAFS 測定に利用したものである。この方法は、現実問題としてシンクロトロン放射のような強力X線源を必要とするものの、微量成分の検出という点で、透過法によって吸収係数を求める方法よりもはるかに有利になる。本法では、吸収端の化学シフトを測定するのに、この方式を採用した。入射X線のエネルギーを適切に選ぶことにより特定の化学種の選択励起を行えることから、選択励起蛍光X線法(SIXES, Selectively Induced X-Ray Emission Spectroscopy)と呼んでいる¹⁾。

本法では、蛍光X線の強度 I と吸収係数 $\mu(E)$ の間に、ある条件の下で比例関係が成立することを利用する。励起効果のない場合である1次の蛍光X線の強度は、試料厚さ d と目的元素の濃度 C_j を用いて(1)式のように表される⁷⁾。

$$I(E) = I_0 \cdot \mu(E) \cdot S(C_j, d, \mu(E))$$

$$S = \frac{1 - \exp(-\alpha \cdot d)}{\alpha} \quad (1)$$

ここで、 α は入射X線の侵入距離 χ 、蛍光X線の脱出距離 ξ 、及び入射・出射の角度 ψ_1 、 ψ_2 を用いて、

$$\alpha = \frac{1}{\chi(C_j, \mu(E)) \cdot \sin \psi_1} + \frac{1}{\xi(C_j) \cdot \sin \psi_2}$$

と表されるものである。

式(1)におけるパラメーター S は、一般的には入射X線のエネルギーに依存するが、試料条件によってはほとんど一定値になる。すなわち、 S のなかの $\mu(E)$ を含むパラメータである α がエネルギー依存性をもたず一定値になるか、または試料厚さ d がきわめて小さいとき、 S は一定になる。これは、それぞれ①試料中の目的元素の濃度が希薄、②試料厚さが薄いという試料条件に対応する。このとき、蛍光X線の強度は吸収係数に正比例するの

で、蛍光 X 線強度のエネルギー依存性を測定することにより、吸収係数の変化を求めることができる。本法では、この関係を利用して吸収端近傍での蛍光 X 線強度のエネルギー依存性から吸収スペクトルを測定し、その結果から吸収端の化学シフトを求める。

2.2 実験

本研究では、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設、ビームライン (BL) 4 A からのシンクロトロン放射 (SR) を用いた。この実験ステーションは、光源 (発光点) から 13m のところにあり、また、白色の SR が利用できるようになっている。Fig. 1 が実験配置図で、基本的には通常の SR 蛍光 X 線元素分析の測定を行うのに使用しているものと同じである⁸⁾。

SR は連続スペクトルを持つ白色光なので、結晶モノクロメータによって単色化する。結晶を回転させ、入射角を変えることにより、入射エネルギーを連続的に変化させることができる。このようにして入射 X 線のエネルギーを目的元素の吸収端近傍でステッピングモータ駆動により走査する。入射 X 線の強度はイオンチェンバで測定した。

それぞれの入射 X 線のエネルギーにおける試料からの蛍光 X 線強度は、Si (Li) 半導体検出器で測定した。検出器は入射 X 線に対して 90 度の方向に置き、SR の偏光性による散乱 X 線の低減の効果を利用した⁸⁾。

データは入射 X 線強度で規格化し、透過法のデータについてはさらに吸収係数への変換を行う。吸収端エネルギーとしては、こうして得られた曲線の 1/2 強度点または変曲点をと

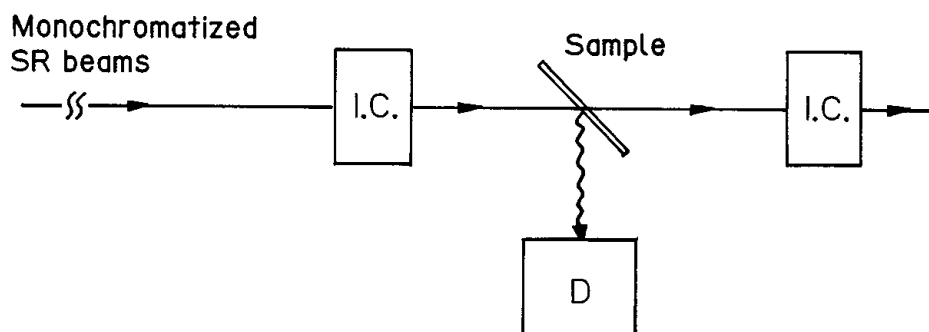


Fig. 1 Schematics of the experimental arrangement of energy dispersive X-ray fluorescence measurement in monochromatic excitation mode. White X-rays are monochromatized by either a horizontal axis spectrometer equipped with a channel cut crystal monochromator or a vertical axis spectrometer equipped with a flat single crystal monochromator. : (I.C.) Ionization Chamber ; (D) Si (Li) detector.

った。その他の測定システムの詳細は別論文⁷⁾で述べているので割愛する。

2.3 遷移金属元素のスペクトル

本研究では、代表的な金属元素を選び、主な化合物の吸収端化学シフトを蛍光 X 線法により測定した。試料は、粉末試薬をセルロースパウダーと均一に混合し加圧成形したものをを用いた（試料量150mg/cm²，濃度1～2.5%）。Fig. 2 は、Mn, Fe, Co の酸化物についての測定結果である。ここで横軸は、入射 X 線のエネルギー、縦軸は蛍光 X 線の K α 線の強度を示している。横軸の原点は、それぞれの金属の K 吸収端に対応している。それぞれ

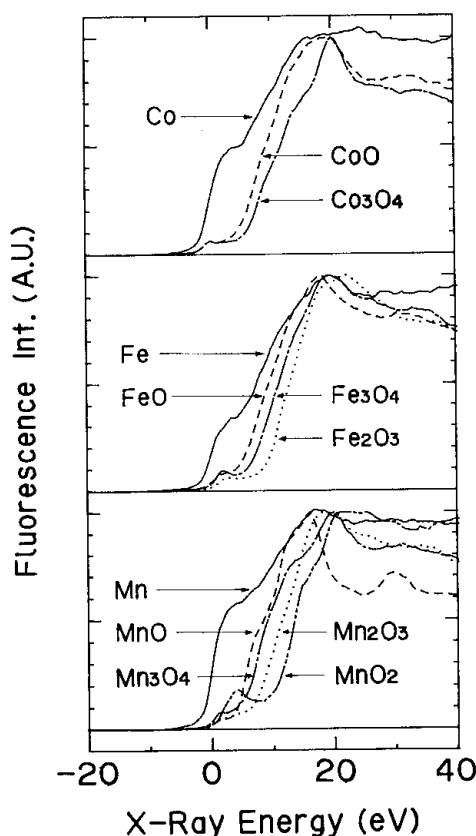


Fig. 2 Near edge absorption spectra of transition metals taken by X-ray fluorescence detection. Oxides of manganese, iron and cobalt were measured. The first discontinuity of each metal spectrum is set as the zero-point of the energy, which corresponds to 6.537 keV, 7.111 keV, and 7.709 keV for Mn, Fe, and Co respectively.

れのスペクトルの測定エネルギー間隔はおよそ0.4eVで、測定時間は1つのスペクトルあたりで約10～25分である。

これらのスペクトルは複雑な微細構造を含んでいるが、顕著に認められるのは、吸収係数のジャンプが2つあることである。低エネルギー側のジャンプは、金属のスペクトルではっきり現れているが（Mn, Fe, Co の金属のスペクトルの原点付近）、これは1sから若干のp成分を含んだ3d-4sバンドへの遷移に対応している。その次に現れるジャンプは、1sから4pへの（さらに連続準位への）遷移に対応している。酸化物では、金属に較べて原子間距離が大きいいため、相対的に原子1個の軌道のモデルに近く、1s→4pの遷移が支配的になり、低エネルギー側のジャンプはきわめて弱くなる⁹⁾。

同じ元素であっても、スペクトル間にきわめて顕著な差異があらわれている。もっともはっきりしているのは、吸収曲線のシフトである。すなわち、酸化数の増加に対応して、吸収端が系統的に高エネルギー側にシフトしている。このような化学状態と吸収端化学シフトの関係を利用することにより、元素の化学状態に

ついでの情報を得ることが期待できる。もっとも、吸収端の化学シフトが単純に取り扱えない場合もありうる。Fig. 2 ではあらわれていないが、化合物によっては吸収端より低エネルギー側に強い吸収ピークがあらわれるものや、吸収端に複雑な構造があらわれるものもある^{3,4)}。このような場合には別途に検討する必要がある。

Fig. 2 に示したスペクトルは、従来法である透過法の測定結果との間に基本的な対応がとれており、本質的に同様の情報を得ることができる^{1,2)}。しかも、微量成分元素の測定に

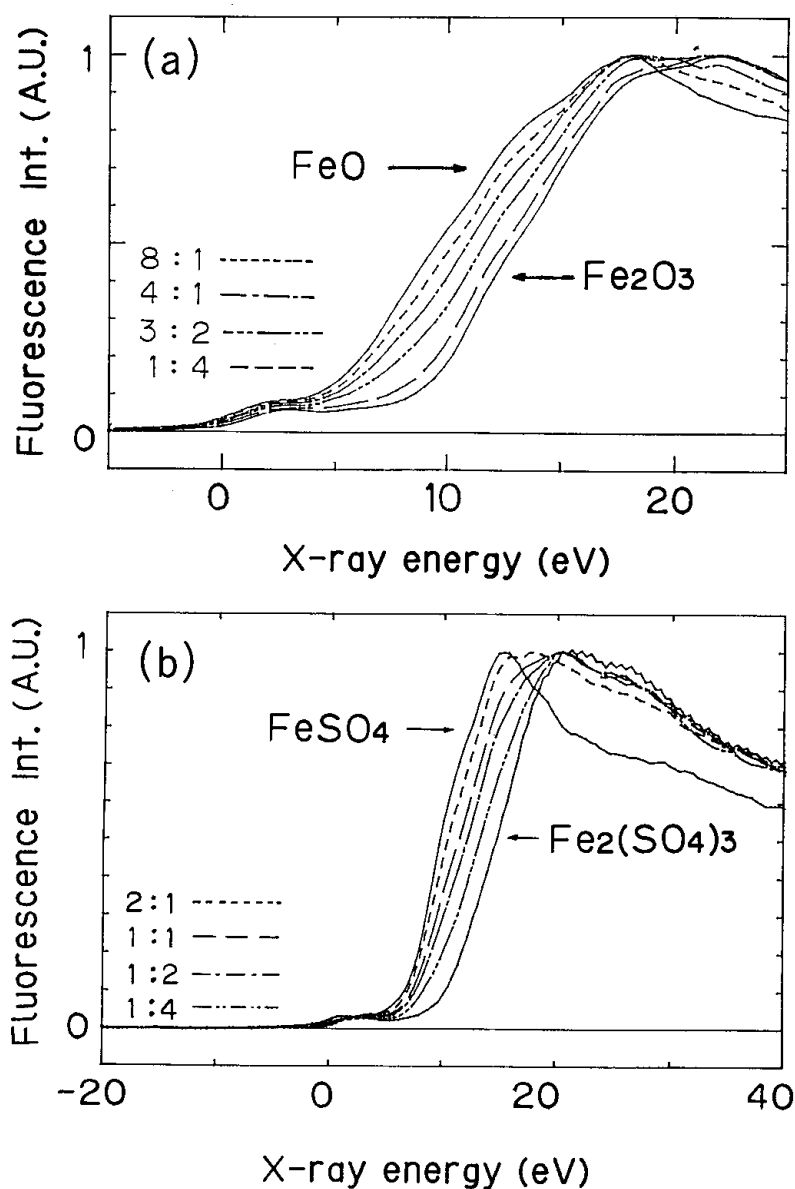


Fig. 3 The absorption spectra of mixed samples which contain several chemical states. (a) Iron oxides. (b) Iron sulfate.

においては本法の方が透過法よりも有利になる。本法では、 ± 1 eV 以内の精度で吸収端を決めるのに必要な限界量は、濃度で数 ppm から10数 ppm、絶対量でサブナノグラムのオーダーである¹⁾。(これは軽元素マトリックスの場合で、メタル薄膜のように散乱 X 線によるバックグラウンドの少ないケースでは、そのさらに 1 桁下の10数ピコグラム、厚さ換算で0.1原子層以下になる。) これは透過法ではもはや測定不可能な領域である。

ところで、現実には化学状態を分析しようとするとき、多くの場合、対象は純粋な特定の化学状態ではなく、複数の化学状態の混合物として存在する。つまり、化学状態別に定量分析を行うことが必要になる。Fig. 3 (a), (b)は、それぞれ Fe の酸化物と硫酸塩の混合試料のスペクトルである。試料は、2 価及び 3 価の試薬を一定量秤りとり、両者を均一に混合したものである。3 価の Fe の比率の増加に対応して、吸収端が系統的に高エネルギー側にシフトしていることが明白に認められる。このような混合比と吸収端のシフト量との関係を逆に利用することによって、存在状態別の定量分析が可能になる。

3. モノクロメータの分解能の影響

結晶モノクロメータのエネルギー分解能は、化学シフトの識別に直接関係する測定システムの重要なパラメータである。ここでは、分解能を決める因子を考察し、それがスペクトルの測定結果に及ぼす影響について検討した結果を述べる。

いま、結晶の格子定数を d 、得たい X 線のエネルギーを E として (波長 λ)、ブラッグの式

$$2 d \sin \theta_B = \lambda [\text{\AA}] = \frac{12.4}{E [\text{keV}]}$$

から、

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \cot \theta_B \Delta \theta \quad (2)$$

が得られる。ここで、角度分散 $\Delta \theta$ は、結晶に入射する X 線の角度分散 $\Delta y'$ 、結晶自身の固有反射幅 $\Delta \omega$ を用いて

$$\Delta \theta = \sqrt{(\Delta y')^2 + (\Delta \omega)^2}$$

と書ける。

このように、エネルギー分解能は、結晶の固有反射幅を別にすれば、基本的に $\Delta y'$ 、すなわち、光源の大きさ、スリット幅、光源—スリット (結晶) 間の距離の幾何学的関係で決まる。(SR の場合には、更に光源及び放射自身の角度分散の寄与を考慮する必要がある¹⁰⁾。) SR 光源は水平方向に広く垂直方向に狭い形状をしているため、 $\Delta y'$ はモノクロメータの回転軸のとりかたに強く依存する。現実的には、モノクロメータの回転軸のとりかた

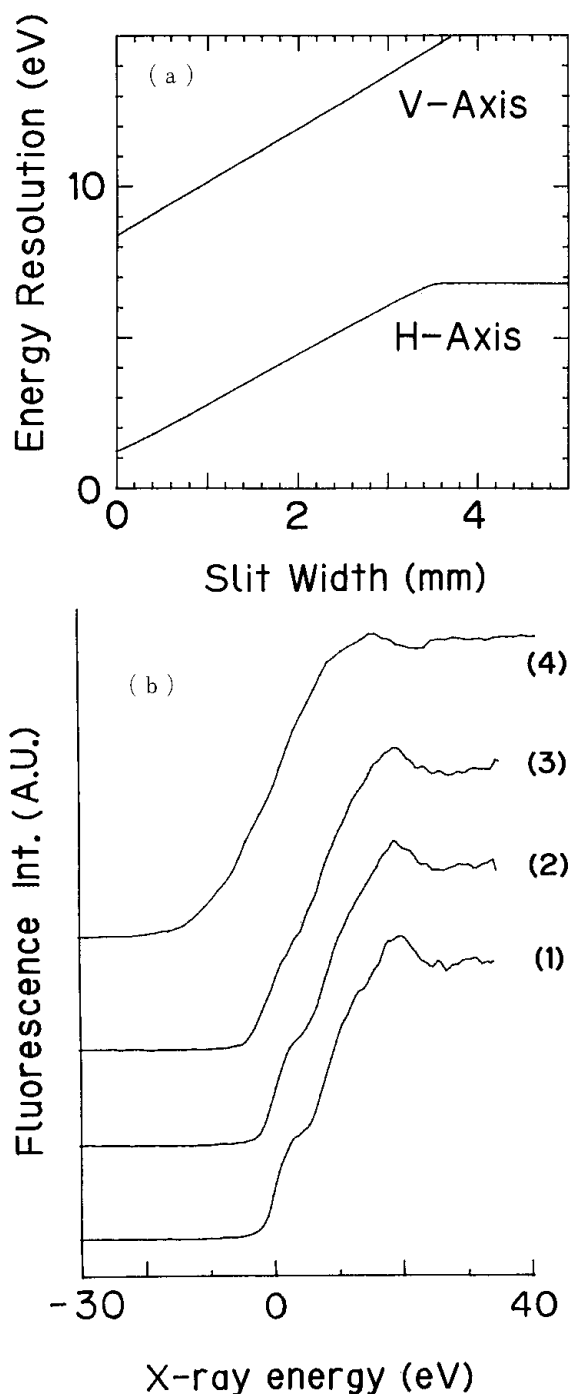


Fig. 4 (a) The energy resolution of both the horizontal and the vertical axis monochromators. The energy resolution (FWHM) at iron K-absorption edge was calculated as a function of the slit width.

(b) Effect of the energy resolution of the monochromator on the absorption spectra. (1), (2), and (3) show the spectra with the horizontal axis spectrometer. Vertical slit width was 0.2mm, 2mm, and 5mm respectively. (4) shows the typical spectrum with the vertical axis spectrometer. Horizontal slit width was 0.25mm.

とモノクロメータ前後にいれるスリットの幅が、エネルギー分解能を決めると言ってもよい。

本研究では、入射 X 線のエネルギー分解能の影響を評価するために、2 種類のモノクロメータを準備した。1 つは、ストレージリングの軌動面に垂直な方向に回転軸を持つ 1 結晶のモノクロメータ(以下、垂直軸モノクロメータ)、もう 1 つは、水平な方向に回転軸を持つ 2 結晶チャンネルカットモノクロメータ(以下、水平軸モノクロメータ)である。前述のように、SR 光源は水平方向に広く垂直方向に狭いので(BL 4 A の場合、それぞれ半値幅 FWHM で 4.68mm, 0.45mm)、同じ幅のスリットを使った場合、垂直軸モノクロメータよりも水平軸モノクロメータの方が高分解能である。例えば、Fe の K 吸収端 (7.111 keV) では、それぞれ 8.8eV, 1.5eV のエネルギー分解能になる(スリット幅がそれぞれ 0.25 mm, 0.2mm のとき)。それぞれのモノクロメータについて、スリット幅を変えたときに分解能がどれくらいになるかを計算した結果を Fig. 4 (a) に示す。

Fig. 4 (b) は、Fe メタルのスペクトルが、入射 X 線のエネルギー幅(モノクロメータのエネルギー分解能)によってどのように変化するかを示している。(1)・(2)・(3)は水平軸モノクロメータでスリット幅を変える事によって分解能を変えたもの、(4)は垂直軸モノクロメータを用いたものである。分解能の劣化に伴い、吸収端近傍の微細構造がぼけてくる様子がよくわかる。Fe 化合物については、Fig. 4 (b) の(4)の分解能の場合にも吸収端の化学シフトは明白に認められた。従って、標準スペクトルさえ準備してあれば、水平軸であっても垂直軸であっても状態分析は可能である。但し、高い原子番号の K 吸収端を扱う場合などのようにエネルギーが高い場合には、(2)式から明らかなように分解能の絶対値がかなり悪くなるため、垂直軸での測定が困難になることもある。

水平軸モノクロメータの方がより強い入射強度という観点からは有利である。同じエネルギー分解能なら、水平軸の方が垂直軸の場合よりも広い照射面積が得られるからである。現在の測定システムで、水平軸モノクロメータを主に用いているのは、この理由による。しかし、同時に垂直軸モノクロメータを積極的に用いるシステムにも関心を持っている。それは、垂直軸モノクロメータの方は、その配置の単純さが、様々な測定法との組合せを考えたときの 1 つの魅力になるからである。

4. 試料条件のスペクトルに及ぼす影響

ここでは、試料の厚さ、濃度などの試料条件のスペクトルに及ぼす影響について検討を行った結果について述べる。既に述べたように、本法は本質的に微量測定に適している。しかし、実際には高濃度であるがゆえに化学状態についての関心が生じる場合も少なくない。また、標準スペクトルを得るために、比較的濃度の高い化合物試料やメタルのフォイルを測定する必要が生じることもある。従って、本法を実際試料へ適用するためには、このような試料条件の影響を考察することが、特に定量分析を行う上で重要な意味をもつ。

Fig. 5 は、Fe の蒸着膜の吸収端スペクトルで、(a)が 1040\AA 、(b)が $1\text{ }\mu\text{m}$ 、また図中の実線は蛍光 X 線法の結果、破線は透過法の結果である。 1040\AA の方は、両者のスペクトルがほとんど完全に一致しているが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ の方は、蛍光 X 線法によって得られたスペクトルが、透過法に較べ、形状に多少の変化があり、吸収端の位置が低エネルギー側にずれている。Fig. 5 (c)は蛍光 X 線法による Fe の蒸着膜のスペクトルの厚さ依存性を示している。厚さの増加に対応して、曲線が低エネルギー側にふくらんでいることがわかる。これに対して、透過法の結果は 1040\AA の曲線にほぼ一致し、厚さ依存性は認められなかった。以上の結果から、試料が厚くなってくるとスペクトルの変形が生じ、吸収端の位置が低エ

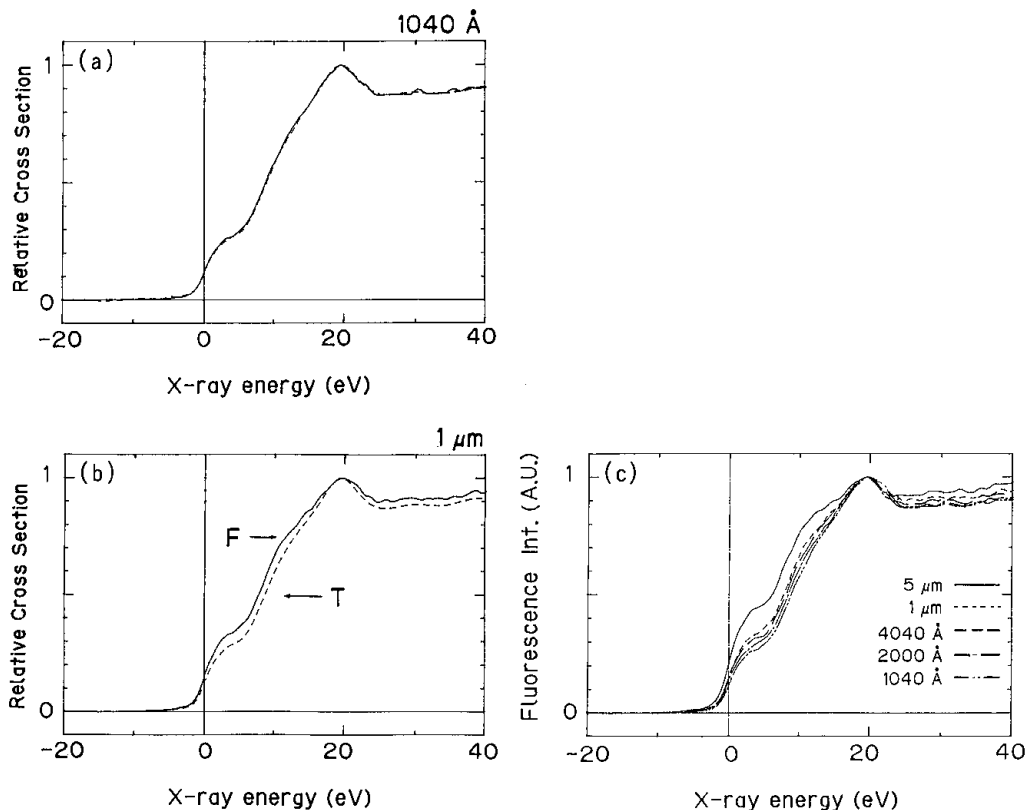


Fig. 5 Effect of the sample thickness on the absorption curve. Spectra of iron metal film of $1040\text{ }\text{\AA}$ and $1\text{ }\mu\text{m}$ were shown in (a) and (b) respectively. Solid line and broken line correspond to the results measured by the fluorescence and the transmission methods respectively. Dependence of the spectra taken by X-ray fluorescence detection on thickness of the film prepared by vacuum evaporation was shown in (c). Result of iron foil of $5\text{ }\mu\text{m}$ thick was also shown for comparison.

エネルギー側にずれることがわかった。

この問題は、次のように解釈できる。試料の厚さが厚くなると、吸収端の高エネルギー側と低エネルギー側での試料に対する入射 X 線の侵入距離の差が無視できなくなり、その結果、蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例関係が成立しなくなる。つまり、吸収端の高エネルギー側では、低エネルギー側に比べ侵入距離が浅くなり蛍光 X 線の発生に寄与する有効体積が少なくなるわけである。そのため、高エネルギー側での蛍光 X 線強度は相対的に弱くなる。この現象を式(1)を使って考えると、パラメータ S (蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例係数)が一定値にならずエネルギー依存性を持つことに対応する。S は吸収端の高エネルギー側で小さくなるため、ピーク（すなわち高エネルギー側）の強度で規格化した蛍光 X 線の強度曲線においては、吸収端の低エネルギー側を相対的に強調することになり、Fig. 5 のような吸収端の低エネルギー側へのずれが生じるのである。

このような試料条件の影響は計算によっても定量的に評価できる。Fig. 6 (a)は、Fe メタルの厚さを変えたときの蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例関係のずれを計算した結果である。横軸は、Fe メタルの厚さ、縦軸は、パラメータ S の吸収端の高エネルギー側での値 S_H と低エネルギー側での値 S_L の比である。この値が 1 の場合（厚さ 1000Å 以下）、蛍光 X 線強度は吸収係数と比例関係にあるが、1 からずれるにしたがって（厚さ μm 以上）既に述べた理由により、本法によって求めた吸収端は見かけ上低エネルギー側にずれる。このような変化は、基本的には試料厚さと入射 X 線の侵入距離（とくに吸収端の高エネルギー側での）との大小関係によって決っている。Fe メタルの場合は、吸収端の高エネルギー側での侵入距離は約 3 μm であるので、45度入射の配置では 2.2 μm が 1 つの目安になる。このような厚さ領域で正確な吸収端エネルギーを得るためには補正が必要になる。

以上の議論は、試料の厚さの影響についての考察であるが、元素の濃度についても同じ議論ができる。やはり、試料中の目的元素の濃度が濃くなるとスペクトルの低エネルギー側へのずれが生じる。Fig. 6 (b)は、そのような例として Fe-カーボンの 2 成分系について試料の厚さと試料中の鉄の濃度を変えたときの蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例関係のずれを計算した結果である。横軸は、試料の厚さ、縦軸は、試料中の Fe の濃度である。図中の曲線は、 S_H と S_L の比がある一定の値になるような試料条件（厚さと濃度の組合せ）を等高線として表現したものである。厚さがきわめて薄いか、または濃度がきわめて希薄であるか、どちらかであればその影響が小さいことは、この図からも確かめられる。

以上、試料条件により、蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例関係のずれが生じることを定量的に解析したが、実際に問題となるのは、現実のスペクトルでのずれの大きさである。ずれの程度は、スペクトルの形状（例えば曲線の傾きや低エネルギー側のテールのひきかたなど）に依存すると考えられるが、現実のスペクトルは、Fig. 2 からわかるように、物質の化学構造と装置関数の影響を反映した複雑な形状をしており、評価が難しい。そこで、

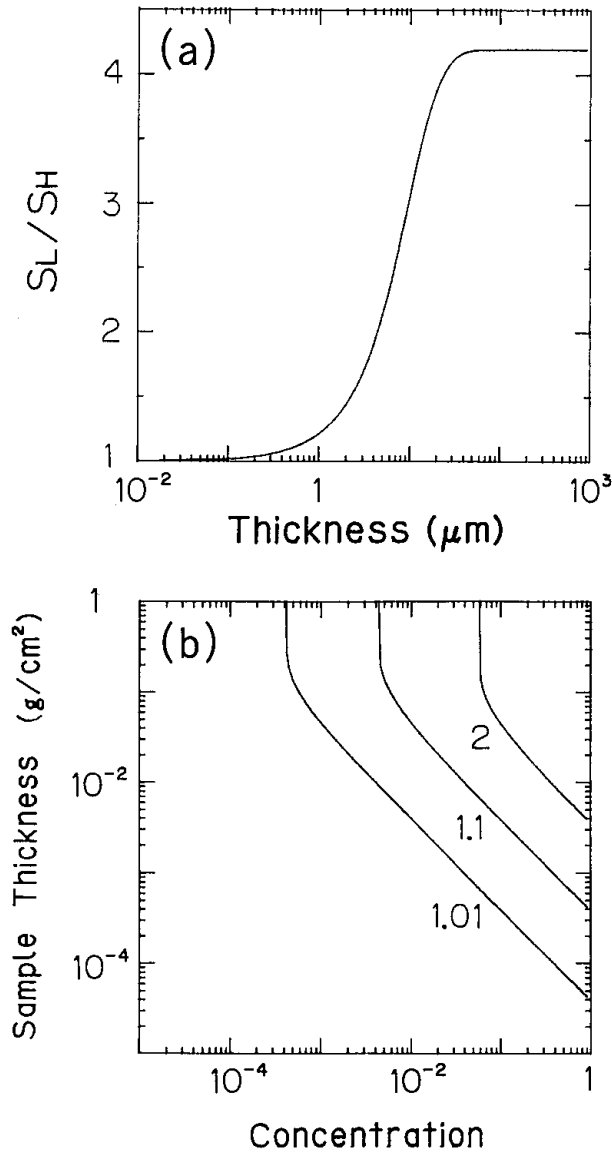


Fig. 6 Effect of the sample thickness on the relationship between fluorescence intensity and the absorption coefficient was calculated. (a) The dependence of S_L/S_H on the sample thickness (iron metal). (b) The dependence of S_L/S_H both on the concentration of analyte element and the sample thickness (iron in carbon matrix).

ここでは第一近似として次のような \tan^{-1} 型の関数 (E_0 は吸収端エネルギー)

$$\mu(E) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right) \quad (3)$$

を曲線の形状として仮定して、蛍光 X 線強度と吸収係数の間の比例関係のずれによって生じるスペクトルの1/2強度点でのずれの大きさを計算した。

Fig. 7 の横軸は S_H と S_L の比、縦軸はスペクトルの1/2強度点でのずれを示している。(3)式の Γ は物理的にはエネルギー準位の自然幅 (Fe の 1 s では1.25eV) に対応しているが、実際に観測される Fe のスペクトルでは、固体のバンド構造や装置関数の影響を含めて、5 eV~7.5eV という値が比較的近い。この値を採用すると、Fig. 7 より S の比がおおよそ2 のとき (これは Fig. 6 (b) から 5 μm のフォイルや 6~7 % の濃度の試料に対応) 2 eV 前後のずれが生じることになる。これは実験事実とよく対応している。実際のスペクトルは微細構造をもち(3)式の曲線とは形状に差があるが、それでも大体値はあっており、以上の考察が裏づけられていることが確かめられる。

透過法における試料厚さによるスペクトルの変形 (thickness effect と呼ばれている¹¹⁾) は、現象としての類似性があるが、入射光の高次成分などの spectral window に起因するものであり、全く別な効果である。またこの効果とは影響を受ける厚さ領域が違っている。

現実に補正を考慮する必要のある試料厚さ、濃度を正しく評価するためには、共存元素の種類の違いやスペクトルの曲線の性質の違いに注意しなければならない。従って対象に応じて個別に検討する必要がある。ただ、カーボンマトリックスで、ここで計算したような曲線を仮定すれば、厚さ 1 μm 、濃度 1 % ぐらいなら、ずれが認められたとしても他の状態との識別は可能であり、その 1 桁下であれば、ほとんど影響を受けないと考えられる。

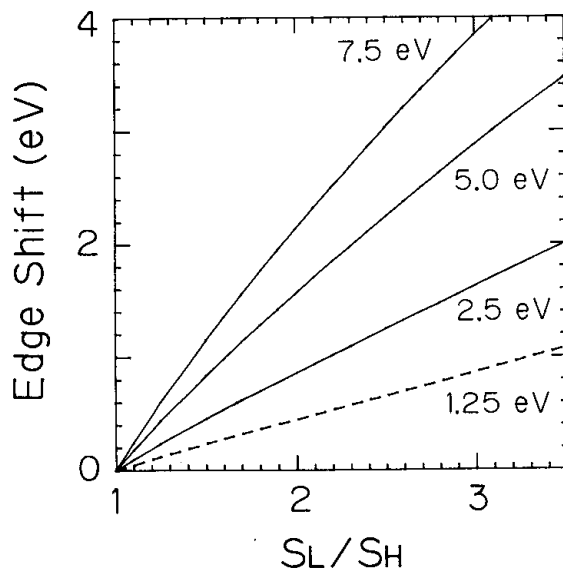


Fig. 7 The change of the energy at the mid-point was calculated as a function of S_L/S_H assuming the several arctangential absorption curves. Width of the arctangent curve, Γ , was taken as the parameter. (see, eq(3)) Broken line shows the results with the natural line width (1.25 eV).

5. まとめ

本法の特徴は、きわめて感度の高い非破壊測定法である SR 蛍光 X 線分析法を吸収端の化学シフトの測定に適用する点にある。本法による測定結果は、従来の透過法による結果と基本的に対応しているうえ、高感度であるため、ppm およびサブナノグラムオーダーの微量成分元素の化学状態分析が可能になる。また、注目しているのは吸収端の化学シフトのみであるので、測定するエネルギー範囲も狭く総カウント数も多くなくてよいため、短時間での測定が可能である。さらに、存在状態別の定量分析を行うこともできる。

また、本法の測定条件について検討を行った結果、

- (1) SR を利用する実験では、エネルギー分解能はモノクロメータの回転軸のとりかたに強く依存するが、水平軸モノクロメータを用いることにより、FeK 吸収端で 1.5eV 程度のエネルギー分解能が得られ、測定には十分であることがわかった。
- (2) 試料条件の影響により、蛍光 X 線法の測定結果が低エネルギー側にずれることがあることがわかった。定量的に解析を行った結果、比較的厚い試料や必ずしも濃度の薄い試料(例えば、 μm 以上、%以上)を測定するときは、結果の解析に注意が必要であることがわかった。

謝辞

本研究は、文部省科学研究費補助金(一般(B)60470064)により行われたものである。また、本研究をすすめるにあたり、ご協力をいただいた高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設の安藤正海教授、松下正助教授、三国晃氏はじめ同施設関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Sakurai, A. Iida, Y. Gohshi : *Anal. Sci.*, **4**, 37, (1988)
- 2) K. Sakurai, A. Iida, Y. Gohshi : Photon Factory Activity Report 1986, p. 137.
- 3) L.V. Azaroff, D.M. Pease : "X-Ray Spectrometry", L.V. Azaroff, Eds. ; Ch. 6 (1974) , (McGraw-Hill, New York) .
- 4) B.K. Agarwal : "X-Ray Spectroscopy" ; Ch. 6 (1979) , (Springer-Verlag, New York)
- 5) M.E. Rose, M.M. Shapiro : *Phys. Rev.*, **74**, 1853, (1948) .
- 6) J.M. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robrtson, G.S. Brown, P. Eisenberger : *Sol. stat. Commu.*, **23**, 679 (1977) .
- 7) R.M. Jenkins, J.L. DeVries : "Practical X-Ray Spectrometry" ; (1967) , (Macmillan, London) .
- 8) A. Iida, K. Sakurai, T. Matsushita, Y. Gohshi : *Nucl. Instrum. and Methods*, **228**, 556 (1985) .
- 9) D. Coster, S. Kiestra : *Physica*, **14**, 175 (1948) .
- 10) J.B. Hastings : *J. Appl. Phys.*, **48**, 1576 (1977) .
- 11) L.G. Parratt, C.F. Hemstead, E.L. Jossem : *Phys. Rev.*, **105**, 1228 (1957) .