

XAFS 測定用サンプル作製の自動化方法の検討

高濱謙太郎

教育・研究技術支援室 計測・制御技術系

概要

X線吸収分光法におけるX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)解析は、物質に含まれる対象元素の化学状態(酸化数、分子の対称性等)やその付近の局所構造(原子間距離、配位数等)を調べる実験手法である。本手法は秩序だった構造を持たないアモルファスのような試料や、薄膜、微粉末、溶液等といった多様な形態の試料にも適用可能であることから、材料工学や環境科学等における非常に強力なツールとして注目されている。

硬X線領域におけるXAFSの基本的な測定手法の一つに透過法がある。そのXAFS測定用サンプルには、メノウ乳鉢を用いて測定対象元素を含む試料と窒化ホウ素を人の手で混合し、錠剤成型器で押し固めて作製したペレットを測定に用いることが多い。透過法でノイズが少なく解析しやすい良好なスペクトルを得るためには、ペレットに含まれる試料の粒径や分布が均一であることが求められるが、それらの品質を人の手で継続的に再現することは難しい。また、試料と窒化ホウ素を長時間混合する必要があることから、実験者の疲労や有害性のある試薬の曝露等の問題もある。これらの問題点を解決するために、関係者の指導の下でペレット作製の自動化方法の検討を行った。

1 透過法によるXAFS測定と問題点

1.1 透過法の基本について¹⁾

透過法は硬X線領域のXAFS測定手法としては最も単純であり、X線吸収分光の原理に忠実な手法である。サンプルを2台のX線計測機器(イオンチャンバ)の間に設置し、サンプル前のイオンチャンバで入射光の強度を、サンプル後のイオンチャンバでは透過光の強度を計測する。図1に模式図、図2に実際の計測機器の写真を示す。

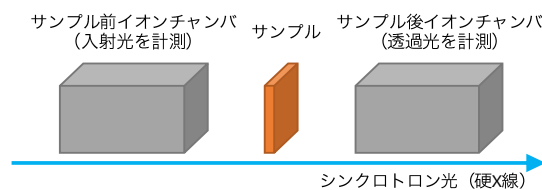


図1. 透過法によるXAFS測定の模式図

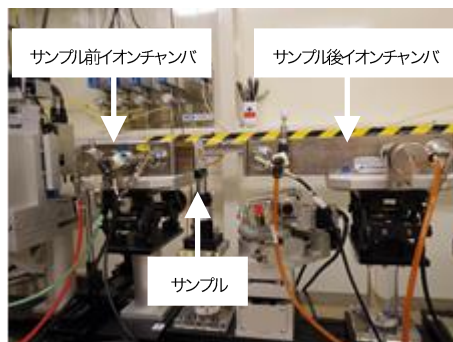


図2. イオンチャンバ及びサンプルの写真

実際の実験では X 線のエネルギーをスキャンしながら測定を行い、各エネルギーにおける入射光と透過光の強度を記録する。X 線の物質に対する吸収量は Lambert-Beer の法則(式 1)に従うことが明らかになっているため、吸収量は (式 1) の両辺に自然対数をとった (式 2) を用いて算出することが出来る。ここでは、 I_0 : 入射光強度、 I_1 : 透過光強度、 μ : 線吸収係数、 x : 試料厚さとする。

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu x) \quad (\text{式 1})$$

$$\mu x = \ln(I_0/I_1) \quad (\text{式 2})$$

典型的な測定例として、厚さ 6 ミクロンの銅箔を透過法で測定した際に得られた吸収スペクトルを図 3 に示す。なお、このスペクトルは約 8~9 keV の吸収端前後のベースラインの差を 1 とするように規格化されたものである。

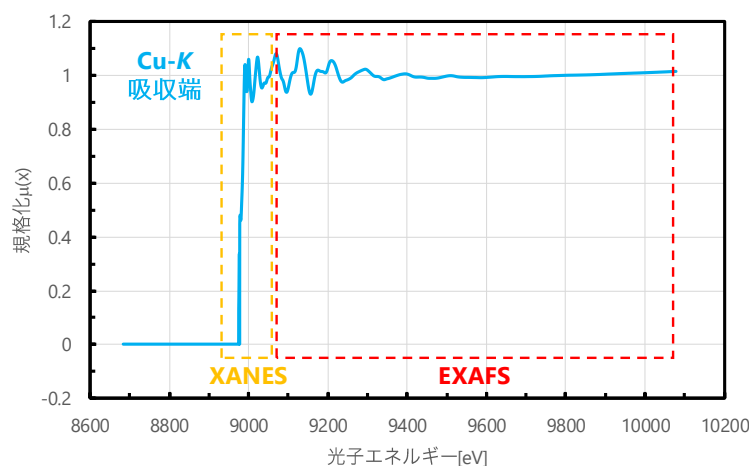


図 3. 銅箔を透過法で測定した際の規格化 X 線吸収スペクトル

スペクトルを見ると吸収端近傍から X 線の吸収が生じ、そして高エネルギー側にかけて上下に波打つような特徴的な微細構造が見られるが、これが XAFS である。特に、吸収端から 50 eV 程度までの低エネルギー側領域に現れる構造を X 線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、50 eV 程度から 1000 eV 程度までの高エネルギー側領域に現れる構造を広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼ぶ。XANES は X 線によって内殻電子の励起や多重散乱に依存する現象であるため酸化数や分子の対称性等に敏感であり、元素の化学状態解析に用いられる。一方、EXAFS は励起されて放出された光電子が付近の原子に散乱されることに依存する現象であるため原子間距離や配位数等に敏感であり、対象元素周囲の局所構造解析に用いられる。

透過法の特徴は、サンプル内部を通過した透過光を測定することからバルク成分の情報が得られることである。また、一般的に XAFS スペクトルを得るための測定時間は 20 分程度であるが、透過法では計測するシグナル強度が強いため、エネルギーを高速で連続的にスキャンしながら測定する Quick XAFS 測定法を行うことで数分程度の測定時間でスペクトルを得ることが出来る場合がある。一方、サンプルの形状、厚さ、濃度分布の不均一さに敏感であるため試料調製には均一な混合が必要であることや、X 線が透過できない形態のサンプルは測定不能である等の注意点もある。

1.2 透過法のサンプル作製における問題点について

1.1 で述べた通り、透過法のサンプルには均一性が必要不可欠である。そこで透過法でのサンプル作製では、

メノウ乳鉢を用いて試料と窒化ホウ素を混合した後、ペレットを成型する手法が一般的に行われている。一連の流れを以下に示す。

- (1) SPring-8 提供の XAFS 試料調製ガイドプログラム²を用いて、ペレット作製に適切な試料と窒化ホウ素の量を計算する。(図 4)

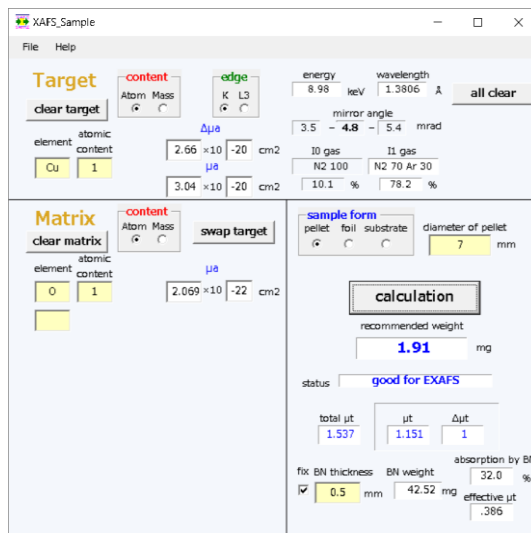


図 4. XAFS 試料調製ガイドプログラムの計算画面

- (2) メノウ乳鉢に秤量した試料と窒化ホウ素を入れ、20 分間すり潰しながら混合する。(図 5)



図 5. メノウ乳鉢による試料混合の様子

- (3) 混合物を錠剤成型器に入れ、加圧してペレットを成型する。(図 6)



図 6. 錠剤成型器内で押し固められたペレット

この手法の問題点は、以下の3つである。

① 試料を均一にすり潰して窒化ホウ素と混合するためには、最低 20 分の時間を要すること。

作業中の 20 分間は拘束されるため、他の作業を行うことができない。また、すり潰しと混合のために作業中は常に乳棒を動かし続けなければならないため、作業者に対する身体的な負担や疲労が大きい。更に、多数のペレット作製が必要な時には多大な時間と労力が必要である。

② 手作業で行うため、作業者によって結果にばらつきが生じやすいこと。

例として、粒子が硬く元々の粒径が大きいため均一な破碎と混合が難しく、作業者の技量によってばらつきを生じやすい酸化鉄 (FeO) についてのペレット作製を示す。図 7 と図 8 は、メノウ乳鉢を用いて熟練者が作製したペレットと未熟者が作製したペレットの測定結果の比較である。横軸に光子エネルギーをとった規格化 X 線吸収スペクトル(図 7)では差が分かりづらいが、横軸に光電子の波数をとって EXAFS 振動を抽出したプロット (図 8) では未熟者が作製したペレットの高波数側の波形が乱れており、S/N も悪いことが分かる。これは、試料のすり潰しと混合が熟練者に比べて不均一であることを示している。これらの差異は作業の習熟度だけではなく、試料の性状や用いる器具の違い、作業者の体調等によっても生じうる。

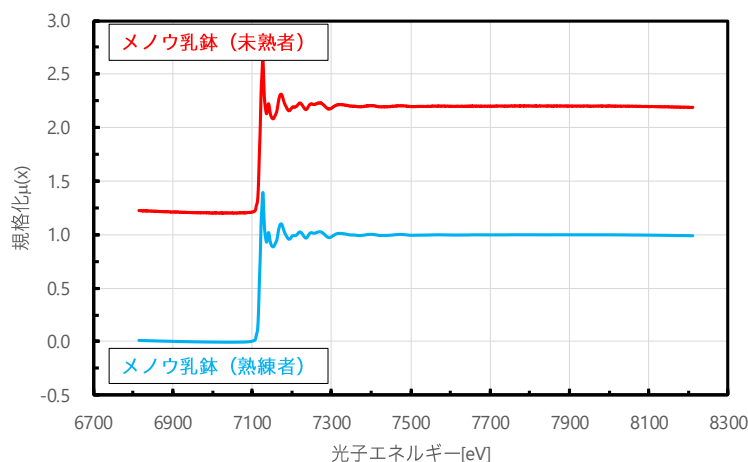


図 7. 熟練者及び未熟者が作製した FeO ペレットの規格化 X 線吸収スペクトル

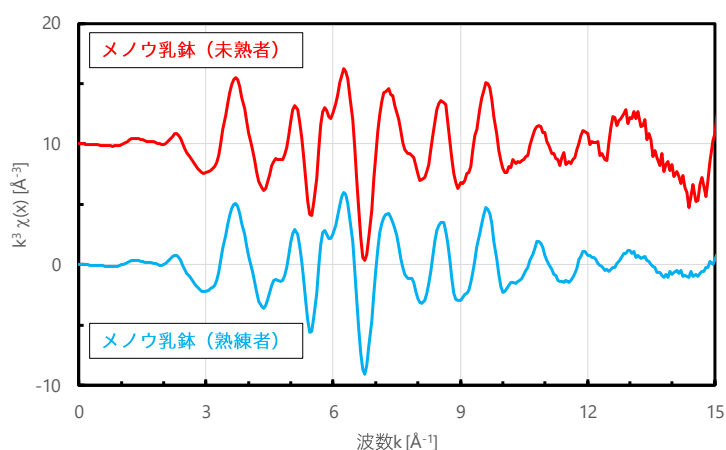


図 8. 熟練者及び未熟者が作製した FeO ペレットの EXAFS 振動

③ 有害性のある物質を使用する場合、作業者に対する曝露の恐れが大きいこと。

図 5 の写真の通り作業者は保護具を着用している状態ではあるが、作業中は作業者の顔面とメノウ乳鉢の距離は約 40 cm 程度と非常に近い状態である。作業者と有害物を隔てる工学的対策が実施出来れ

ば望ましいが、非常に微量の粉末を正確に秤量するため、局所排気装置等の風速下では作業性が著しく損なわれることに加えて不必要に有害物を飛散させる要因にもなりかねない。

これらの問題点を解決するための方策として、本報告では XAFS 測定用ペレット作製における試料の自動破碎と混合について検討した。自動で 20 分間の破碎・混合を行うことで作業員への身体的且つ時間的な負担を軽減し、作業員の技量や癖に依存する結果のばらつきを無くし、作業員が有害物質に触れている時間を短縮化することで被ばくの可能性を低減することが目的である。

2 XAFS 測定用ペレット作製における試料の自動破碎・混合

本項では、試料の自動破碎・混合についての実験の結果について述べる。なお、本実験では試料として、図 7 及び図 8 の実験と同様に FeO 粉末を使用した。

2.1 ペッスル型ホモジナイザーを用いた自動破碎・混合方法の検討

使用機器 (図 9)

株式会社ニッピ製 バイオマッシャー専用電動攪拌機 パワーマッシャーII
アズワン社製 ビオラモホモジナイザーペッスル R-5.0
アズワン社製 ビオラモチューブ 5 mL

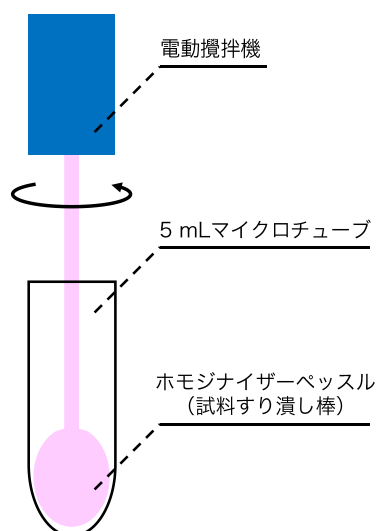


図 9. 一般的なペッスル型ホモジナイザー一式の模式図

機器選定理由

生物実験ではオーソドックスな手法³であることと、回転してすり潰しと混合を行う原理がメノウ乳鉢に類似していること。また、ディスパーザブルマイクロチューブを用いて破碎することからクロスコンタミネーションを防止する副次的な効果も見込んだため。

実験手順

- (1) XAFS 試料調製ガイドプログラムの計算結果に従い、FeO 粉末 5.4 mg、窒化ホウ素粉末 170 mg を秤量する。(ペレット 4 枚分に相当)
- (2) 秤量した粉末をビオラモチューブに入れ、ホモジナイザーペッスルを差し込む。
- (3) パワーマッシャーII を用いて 20 分間ホモジナイザーペッスルを回転させて破碎・混合する。
- (4) 混合後、ペレット 1 枚分に相当する約 40 mg を採取し、錠剤成型器を用いてペレットを作製する。
- (5) 6813.26 eV から 8213.26 eV にかけて 0.3 eV 間隔で 60 秒かけて XAFS 測定を行う。

結果及び考察

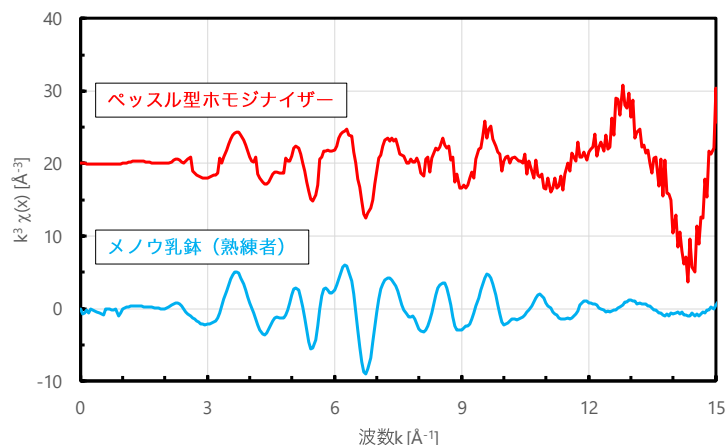


図 10. ペッスル型ホモジナイザーを用いて作製したペレットと熟練者が作製したペレットの EXAFS 振動

図 10 に、ホモジナイザーを用いて作製したペレットと熟練者が手動で作製したペレットを測定して得られた EXAFS 振動を示す。ホモジナイザーを用いて混合した場合には、手動で混合した場合と比較して波数 7 以上から S/N が悪化しており、波数 10 以上ではベースラインに対して振動が大きく発散している。この結果から、図 8 に示した未熟者が手動で混合した場合と比較しても、著しく混合状態が不均一であると言える。このような結果が得られた理由として、マイクロチューブ及びペッスルが金属酸化物より硬度の低いポリプロピレン製であったためすり潰しによる破碎が不十分であったことと、すり潰し及び攪拌が効率的に行われるのがマイクロチューブとペッスルの接触面付近のみであることが考えられる。この結果から、ペッスル型ホモジナイザーを用いた自動破碎・混合は不適切であることが明らかになった。

2.2 ボールミル型ホモジナイザーを用いた自動破碎・混合方法の検討

使用機器 (図 11)

IKA 社製 ULTRA-TURRAX チューブホモジナイザー

IKA 社製 BMT-20-S ボールミルタイプ粉碎チューブ

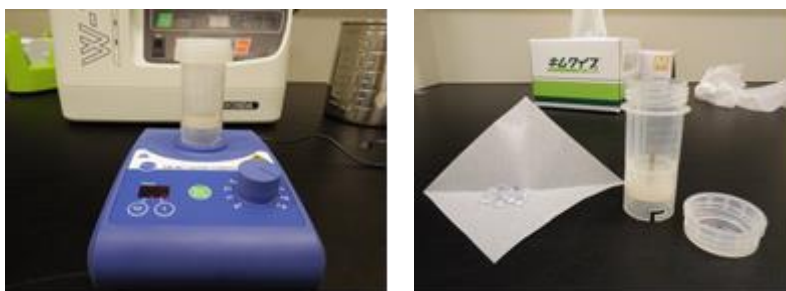


図 11. ULTRA-TURRAX チューブホモジナイザー一式

機器選定理由

2.1 項で検討したペッスル型ホモジナイザーとは原理が異なるボールミル型のホモジナイザーであり、異なる結果が期待されること。また、チューブなどがディスプレイであること。

実験手順

FeO 及び窒化ホウ素の量及び XAFS 測定条件は 2.1 項に準じた。

破碎・混合は ULTRA-TURRAX を使用して 20 分間行った。

結果及び考察

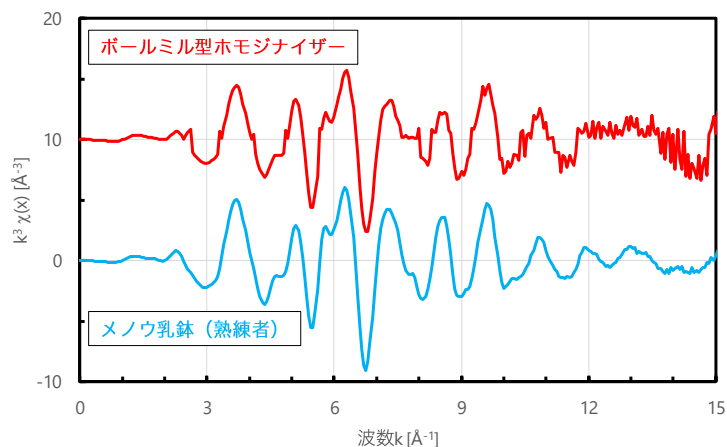


図 12. ボールミル型ホモジナイザーを用いて作製したペレットと熟練者が作製したペレットの EXAFS 振動

図 12 に、ボールミル型ホモジナイザーを用いて作製したペレットと熟練者が手動で作製したペレットを測定して得られた EXAFS 振動を示す。2.1 項で検討したペッスル型ホモジナイザーの時と同様に、波数 8 付近から少しずつ S/N の悪化が見られ、波数 10 以上になるとより大きな振幅でノイズが入り込んでいる。ボールミル型の方がペッスル型と比較してベースラインに対して発散が小さいことから、ボールミル型の方が均一に破碎・混合されていると考えられるが、熟練者が手動で破碎・混合したものと比較すると均一性は劣っている。この理由として、サンプルチューブの素材がペッスル型の時と同様にポリプロピレンであり、チューブ容量 20 mL に対し粉末量が極少量であることから、ボールや壁面に粉末が付着するなどして均一に破碎・混合することが困難であったと考えられる。また、本実験に使用する消耗品であるディスパーザブル粉碎チューブとボールの価格が実験 1 回につき 1,000 円前後と非常に高額であることから、実験結果の良し悪しに関わらず検討を続けることは困難であると判断した。

2.3 マグネット乳鉢を用いた自動破碎・混合方法の検討

使用機器 (図 13)

- アズワン社製 メノウ製マグネット乳棒
- アズワン社製 浅型メノウ乳鉢・乳棒
- アズワン社製 マグネット乳鉢用スターラー

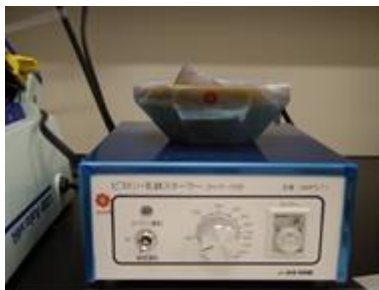


図 13. マグネット乳鉢一式

機器選定理由

従来手動で行ってきた作業と同一の原理であること。

実験手順

- (1) XAFS 試料調製ガイドプログラムの計算結果に従い、FeO 粉末 2.7 mg、窒化ホウ素粉末 85 mg を秤量した。(ペレット 2 枚分に相当)

乳鉢では試薬量が多いと混合が難しくなることを考慮し、2.1 項での実験より試薬を減量した。

(2) 秤量した粉末をマグネット乳鉢に入れ、20 分間破碎・混合した。

(3) 2.1 項に準じてペレットを作製し、XAFS 測定を行った。

結果及び考察

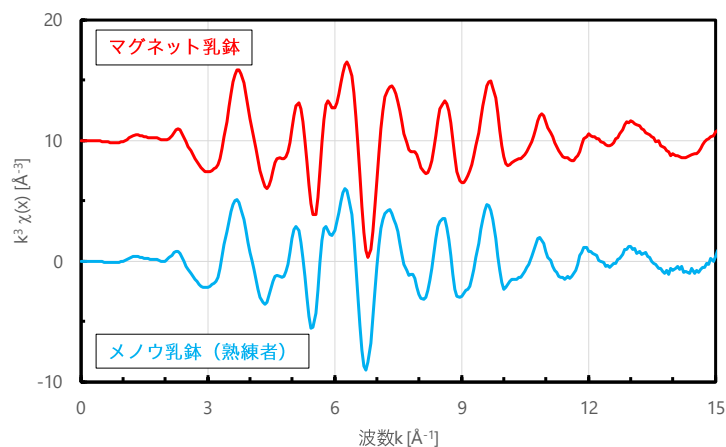


図 14. マグネット乳鉢を用いて作製したペレットと熟練者が作製したペレットの EXAFS 振動

図 14 に、マグネット乳鉢を用いて作製したペレットと熟練者が手動で作製したペレットを測定して得られた EXAFS 振動を示す。両者の EXAFS 振動はよく一致しており、波数 12 以上の S/N についても同等である。この結果から、マグネット乳鉢を用いて試料を破碎・混合した場合、熟練者が手作業で破碎・混合したものと同等の均一性を有するペレットが作製可能であると考えられる。

3 まとめ

今回の検討により、マグネット乳鉢を用いて試料を破碎・混合する手法では熟練者の手作業と同等のペレットが作製可能であることが明らかになった。この結果は XAFS 測定用ペレットの作製を効率的に行い、実験で高い再現性を得る上で有用な成果であると考えられる。また、グローブボックス等の作業性が制限された空間内で取り扱う必要がある物質についても、マグネット乳鉢を使用することでペレット作製の効率化と簡便化が期待できる。今後は FeO 以外の様々な試料についてもマグネット乳鉢を用いたペレット作製を行い、情報収集する必要があると考えられる。

謝辞

本研修報告に関して、本年度から携わったシンクロトロン光利用実験及び XAFS について基礎から丁寧に御指導いただいたスプリングエイトサービス株式会社 廣友稔樹 氏、名古屋大学シンクロトロン光研究センター 塚田千恵 特任助教に感謝申し上げます。また、シンクロトロン光施設内での技術的業務について様々な御助言をいただいた名古屋大学シンクロトロン光研究センター 田淵雅夫 教授、全学技術センター計測・制御技術支援室シンクロトロン光技術グループ 陰地宏 グループ長に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 日本 XAFS 研究会 編, “XAFS の基礎と応用”, 講談社サイエンティフィック, 平成 29 年 7 月
- [2] 廣沢 一郎, 陰地 宏, “XAFS 試料調製ガイドプログラム XAFS sample (ver. 2.8.4)”, (公財) 高輝度光科学研究センター産業利用推進室/SPring-8 Web サイト (<https://support.spring8.or.jp/xafs/index.html>)
- [3] 株式会社ニッピ バイオマトリックス研究所, “バイオマッシャーI~III 技術資料”, 株式会社ニッピ Web サイト(<http://www.nippi-inc.co.jp/product/chemistry/tabid/115/Default.aspx>)