

平成 26年度 公益 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構
水質保全研究助成成果報告会

硫黄K吸収端のXANES分析法による底質環境評価法の確立

楠本(竹本) 邦子(関西医科大学)

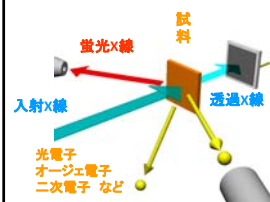
Agenda

1. はじめに
2. X線吸収分光(XAS)法 — XANESスペクトル —
3. 目的 — XANES分析と硫黄元素 —
4. 実験方法
5. 結果
6. まとめ

はじめに

底質環境の酸化還元状態を簡単に手早く知りたい

X線吸収分光法(XAS:X-ray absorption spectroscopy)



試料にX線を照射し、透過したX線や蛍光X線、オージェ電子などを調べる分析方法

測定モード

✓透過法

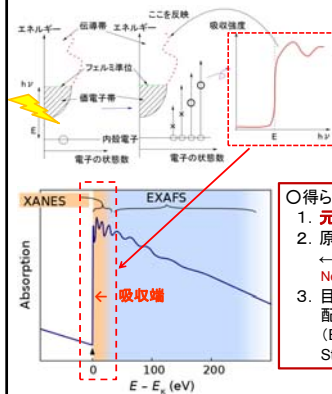
✓蛍光法

✓電子収量法

(オージェ電子や蛍光X線の収量はX線吸収係数に比例)

2

XASスペクトル



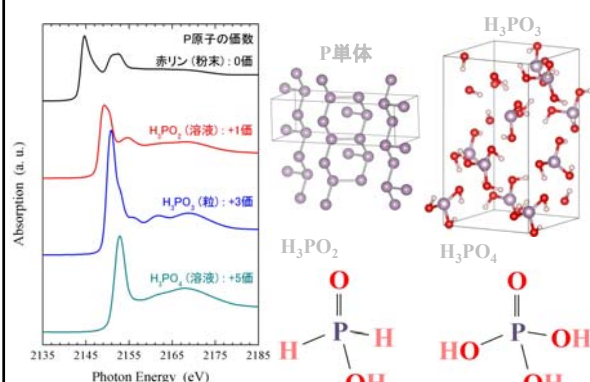
1. X線を掃引していくと、X線のエネルギーが内殻準位と非占有状態のエネルギー差(E)に相当するとき、吸収の鋭い立ち上がりが観測される。
2. 内殻準位は原子核近傍に局在しているため、得られる吸収スペクトルは原子に局在した電子状態、化学結合状態を反映する。

○得られる情報

1. 元素の種類
2. 原子の結合状態や価数
← X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES(ゼーンズ))
3. 目的原子の周りの原子までの距離や配位数
← 広域X線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS(イグザフス))

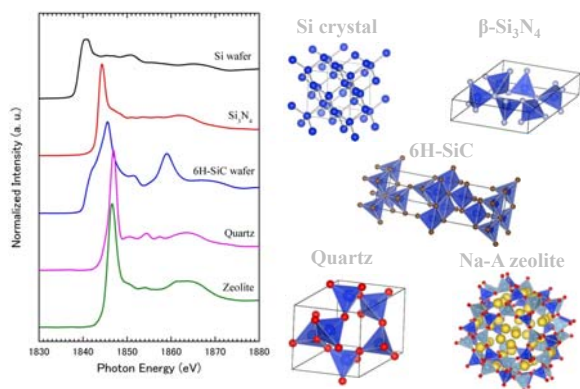
3

XANESスペクトル例1 リン酸



4

XANESスペクトル例2 Si化合物



5

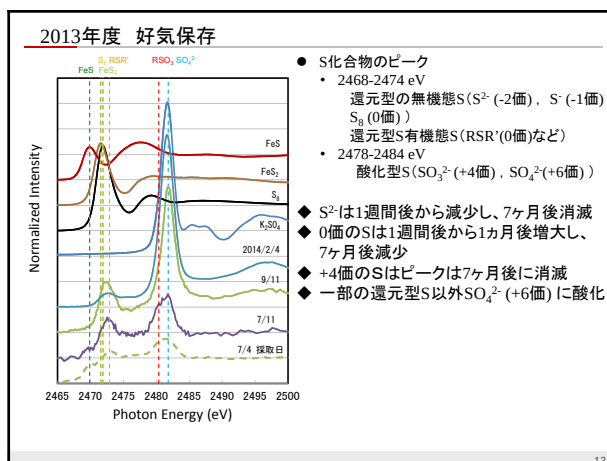
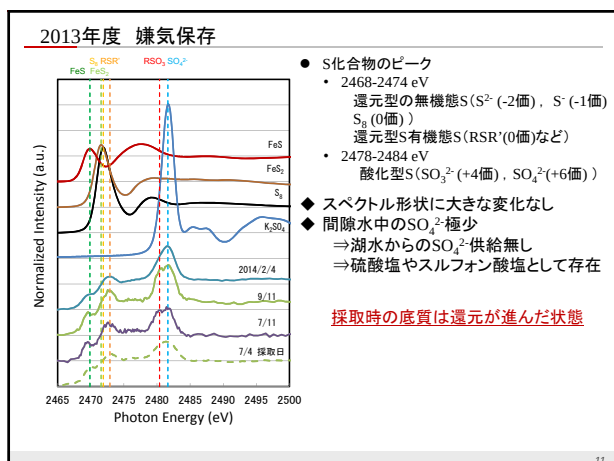
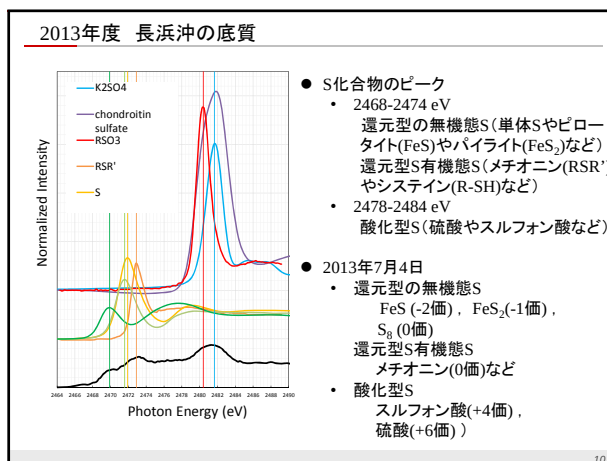
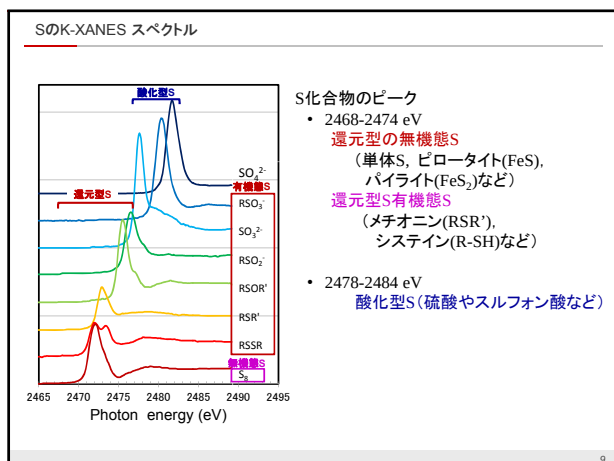
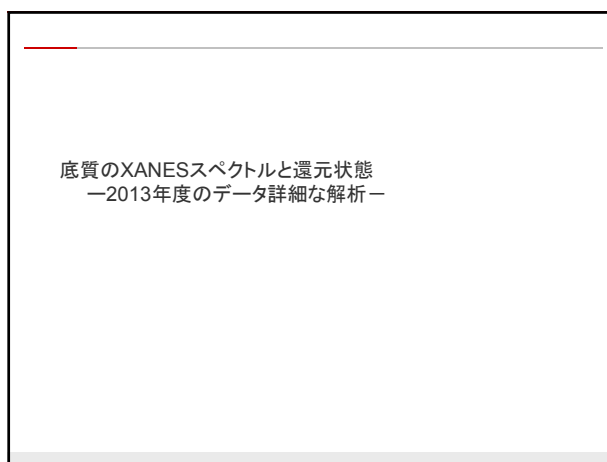
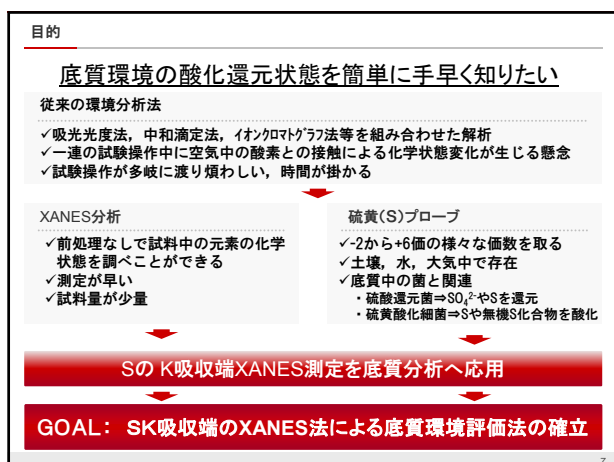
ブローブ元素

硫黄(S)

- 化学種が多様(40種以上)
- 様々な価数
 - 2 : 硫化水素(H_2S), 硫化水素イオン(HS^-), 硫化物イオン(S^{2-})
 - 1 : シス테인($R-SH$)
 - 0 : 単体イオウ(S), メチオニン(RSR')
 - +2 : テオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$)
 - +4 : スルホン酸(RSO_3), 亜硫酸ガス(SO_2)
 - +6 : 硫酸(H_2SO_4), 硫酸水素イオン(HSO_4^-), 硫酸イオン(SO_4^{2-})
- 様々な相で存在 (底質・土壌, 水, 大気中)
- 菌と関連
 - 硫酸還元菌 $\Rightarrow SO_4^{2-}$ やSを還元
 - 硫酸酸化細菌 $\Rightarrow S$ や無機S化合物を酸化
 - 微生物 $\Rightarrow$ 同化的硫酸還元, 分解

底質中のSの存在状態から底質の酸化還元状態を知る

6



底質XANESの解析
—2014年度の測定データの解析—

試料採取

尾上港
採取日: 2015年2月10日
採取地点: 湖北町 尾上港
方法: ダイバーによる押し込み型柱状採泥器を用いた柱状試料採取
物理化学的データ(水分率、灰分率、強熱減量、粒度組成、DO分析, ICP質量分析法による定性判定量)

長浜沖
採取日: 2013年7月4日
採取地点: 長浜沖 170m地点
(北緯35度22分26.10秒 東経136度15分30.45秒)
方法: エクマンバージで底泥表面約10 cmを採取

底質のXANES測定

立命館大学SRセンター(立命館大学 ひわこくさつキャンパス) BL-10軟X線XAFSビームライン
Ref: <http://www.ritsumei.ac.jp/acd/rsr/beamline/index.htm>

測定方法

- ◆ 含水試料
 - 2013年度に開発した専用セルと極薄フィルム3525 Ultralene®で密封
 - Heガス置換, 大気圧
 - 検出モード 蛍光X線収量法
- ◆ 標準試料
 - 高真空中での全電子収量

底質を詰めたセルを取り付けたセルラックとトランスファーベッセル

試料調整

【底質】

- ① 窒素ブース内でロッドを開け、指定の深さの底質を採取
- ④ 採取した底質をセルに入れ、薄膜とOリングで固定
- ⑤ セルをセルラックに装着
- ⑥ ラックをトランスファーベッセルに挿入しバルブを開める

【間隙水】

- ① 窒素ブース内でロッドを開け、指定の深さの底質をフィルター(0.45μm)付シリンジに充填
- ② 採取した間隙水をセルに載せたSを含まない紙に吸収
- ③ フィルムとOリングで固定
- ④ セルをセルラックに装着
- ⑥ ラックをトランスファーベッセルに挿入しバルブを開める

試料	採取位置	試料名
湖水	① 0~2mm	① 泥
	① 間隙水	① 間隙水
底質	② 2~4mm	② 泥
	② 間隙水	② 間隙水
	③ 4~6mm	③ 泥
	③ 間隙水	③ 間隙水
	④ 6~8mm	④ 泥
	④ 間隙水	④ 間隙水
⑤ 8~10mm	⑤ 泥	
⑥ 20~22mm	⑥ 泥	

2014年度尾上と嫌気保管した間隙水との比較

◆ 尾上港の間隙水には、嫌気の間隙水より多いSO₄²⁻が存在

◆ 直上水のSO₄²⁻のシグナルは間隙水と同程度

◆ 底質直上の数mmでDO急激に減少し、底質と同じレベルの還元状態

・ 間隙水中のSO₄²⁻(+6価)は完全酸化されていない

・ 底質中への湖水の供給

・ 底質表面に酸化層が無い

・ 底質の嫌気状態が直接水塊に影響を与え易い

2014年度尾上の底質と2013年度採取した底質との比較

好嫌気保存

嫌気保存

好嫌気保存

嫌気保存

