

分子地球化学：放射光 X 線吸収微細構造法を用いた宇宙地球化学・環境化学研究の新展開—高エネルギー分解能蛍光 X 線検出の利用—

高橋 嘉夫

1 はじめに

本特集のキーワードである「量子ビーム」は、一般に X 線、中性子、イオンなどの強度の強いビームを指すが、本稿ではこの中でおそらく最も頻繁に利用される放射光 X 線を用いた分析法について紹介する。放射光 X 線は、日本国内では、高エネルギー加速器研究機構物質科学研究所 Photon Factory, 自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設 (UVSOR), あいちシンクロトロン光センター (Aichi SR), 立命館大学総合科学技術研究機構 SR センター, 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所ニュースバル放射光施設, 大型放射光施設 SPring-8, 広島大学放射光科学研究所 (HiSOR), 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) など利用可能で、さらに 2024 年には東北放射光施設 (SLiT-J) が完成予定である。これら施設で最も利用されている手法の一つが X 線吸収

分光であり、本稿ではそのスペクトルの微細構造に着目した分光法である X 線吸収微細構造法 (X-ray absorption fine structure: XAFS) について述べる^{1)~3)}。XAFS に関しては、本誌において過去に硬 X 線領域の XAFS についての基礎的内容や顕微分析^{4)~6)}から触媒科学⁷⁾, 界面科学⁸⁾, 宇宙地球化学・環境化学⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾, 植物中の有害元素⁶⁾などへの応用例について述べられている。同様に軟 X 線領域の XAFS の解説¹¹⁾や走査型透過 X 線顕微鏡¹²⁾¹³⁾についても、既に紹介されている。そのため、本稿では XAFS の基本的な事項は簡単に述べるに留めて、宇宙地球化学・環境化学の微量元素分析において重要な硬 X 線領域での蛍光 XAFS 分析の最近の進展について述べたい。

XAFS は、吸収端からのエネルギー範囲に応じて、X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near-edge structure: XANES) と広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure: EXAFS) からなり、それ

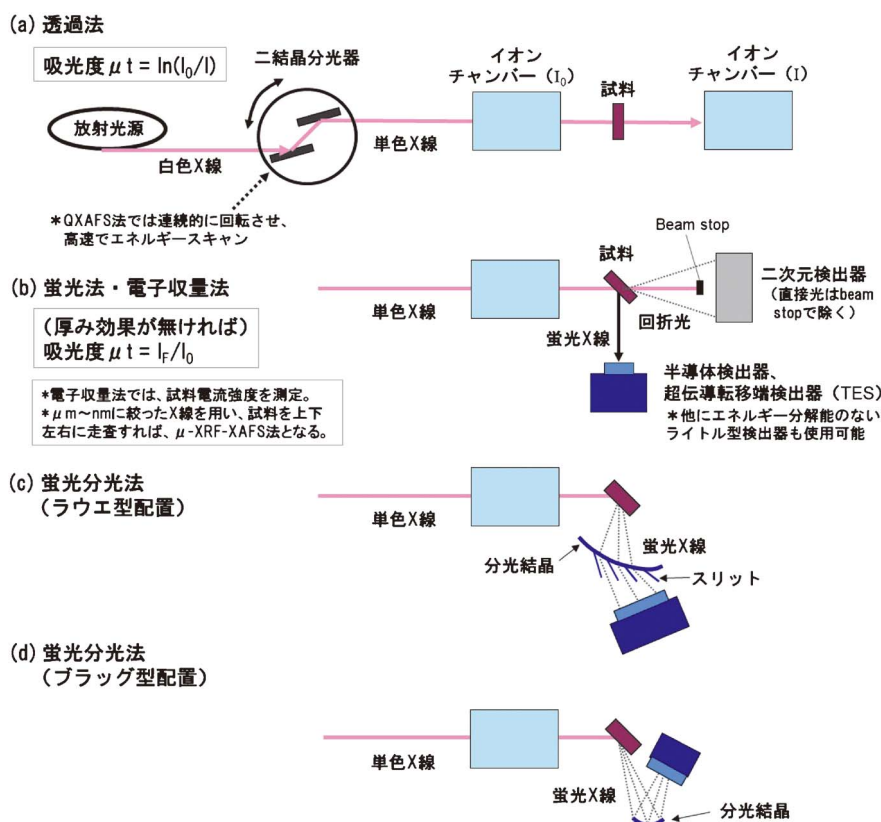


図 1 XAFS 法の測定法の概略³⁾⁵⁾

ぞれ吸収元素の価数・対称性および吸収元素の隣接原子との原子間距離・配位数などを与える。

また測定法としては、試料による十分な吸収がある場合に用いる透過法(図1a)に対して、試料中の微量元素のXAFSを得る際には、吸収元素の蛍光X線(XRF)の強度のエネルギー依存性からXAFSが得られる高感度な分析法である蛍光法が有用である(図1b)。本稿では特に、XRFを高いエネルギー分解能で検出することで実現される高感度な分析や、通常のXANESに比べてより多くの微細構造を持つ高エネルギー分解能蛍光X線検出(High Energy Resolution Fluorescence Detection; HERFD)-XANES¹⁴⁾について述べる(図1b~d)。このうち後者は、詳細な電子状態を明らかにでき、吸収元素と隣接元素間の化学結合の性質を知る上で有効である。特に地球・環境試料中の微量元素では、高精度での測定が必須なEXAFSを得ることは困難な場合があり、HERFD-XANESからより多くの情報が得られる点は重要である。したがって、高エネルギー分解能のXRF検出による蛍光XAFS法は、高感度で、かつより豊富な情報を持つXANESが得られる点で、宇宙地球化学・環境化学の発展に大きく貢献する手法である。

2 蛍光XAFS法

蛍光XAFS法が天然試料の分析に向いている理由が多くある。まず天然試料は多元素混合系であるため、その中の特定の元素の情報を得るには、高い元素選択性が必要である。XAFSは元素固有の吸収端を対象とするため元素選択性が高いが、エネルギー分解能のある検出器(半導体検出器など)でXRFを検出すると、さらに元素選択性が高まり、その結果低い濃度の試料でも対象元素のスペクトルを得ることができる。この分析にnm- μ mオーダーに集光したX線を用い、試料を走査しながらXRFを検出することで、多数の元素のマッピングを得ることができ、興味あるポイントで特定の元素のXAFSを得ることができる(μ -XRF-XAFS法)。このようなXRF検出によるX線顕微分析は、様々な元素の分布と化学種が分かるユニークな手法である。

この μ -XRF-XAFS法の例としてアンチモン(Sb)の例を挙げよう¹⁵⁾¹⁶⁾。Sbはレアメタルの一つである一方で、ヒ素(As)と同族の有害な元素でもあり、その地球表層での挙動を解明することは重要である。このような微量元素の挙動を解明する上で、 μ -XRF-XAFS法は非常に有効な手法であるが、SbはL吸収端(L_{III}吸収端: 4.132 keV)を用いた場合、XRFのエネルギー(L α : 3.60 keV)がカルシウム(Ca)などの主要元素のXRF(例えばCaのK α_1 は3.69 keV)と近接しており、通常の半導体検出器を用いた場合にはこの分離は困難で、天然試料の分析には利用できない。そのため、このSbの分析にはK吸収端(30.5 keV)・K α_1 線(26.4

keV)を用いた。この場合、励起に必要なX線のエネルギーが高く、この分析にはSPring-8などの高エネルギー領域をカバーする放射光施設の利用が不可欠である。ここで紹介する研究¹⁵⁾¹⁶⁾では、Sb鉱山としてかつて稼働していた愛媛県市之川鉱山の廃坑付近の土壌を採取し、その土壌中でのSbの分布、化学状態、鉱物組成を調べている。

ここでは、水に飽和した還元的な土壌を用い、還元雰囲気で作成した厚さ30~50 μ mの薄片試料を用いた。その際、透過配置でのX線回折(XRD)分析も可能とするため、支持体のない両面研磨の薄片試料を作成した(図1b)。この試料に対して、まずSPring-8のBL37XUにおいて、1 μ mのビームを用いて μ -XRF-XAFS分析を行った(図2a, b)。ここでは、 μ -XRF分析で得られたSbと鉄(Fe)の分布に相関がみられ、Sbの挙動が鉄化合物に支配されていることを示している(図2a)。また同族のAsもSbと類似の分布を示している(図2a)。また、図2b1に示した各Spotで得られた μ -XANESスペクトルを図2b2に示した。このスペクトルをSb(III)およびSb(V)の適切な標準物質の線形結合スペクトルで最小二乗フィットさせることで、Sb(III)とSb(V)の比を推定できる。その結果、粒子内部の石英(quartz)と接している部位にはSb(III)がほとんどないが、粒子表層にはSb(III)が20~30%含まれていることが分かった。これはSbの固相への濃集には、水溶解性の高いSb(V)がSb(III)に還元される過程が重要であることを示している。

また、透過配置で2次元検出器を用いることで、各spotに存在する鉱物を μ -XRD分析から推定できる。そこでSb濃集部の μ -XRD(図2c)を測定したところ、Sb(V)とFe(III)が作る鉱物であるTripuhyte(FeSbO₄)が生成していることが分かった。実際に、Tripuhyteのこの部位での生成は、FeのK吸収端 μ -XANES、さらにはSbのK吸収端 μ -EXAFSからも支持された。これらの結果は、Sbの固相への分配にはSb(III)への還元が関与しているが、最終的にはTripuhyteとして安定化することを示唆している。

3 高感度なXAFS法: 蛍光分光XAFS法

これまでの例から微量元素の化学種解析法としてXAFS法が強力な方法であることが理解できるが、より多くの天然試料に応用していくには、より高感度な分析法を開発することが重要である。そのためには、蛍光法において通常用いるエネルギー分散型の検出器(半導体検出器)の代わりに、波長分散型の検出系を用いることが有効である^{17)~19)}。図1cには、分光結晶をラウエ型の配置にした場合の蛍光分光XAFS法のレイアウトを示した。この他に、ブラッグ型の配置(図1d)で測定した例もある¹⁴⁾¹⁷⁾。ブラッグ型の配置のうち、ヨハ

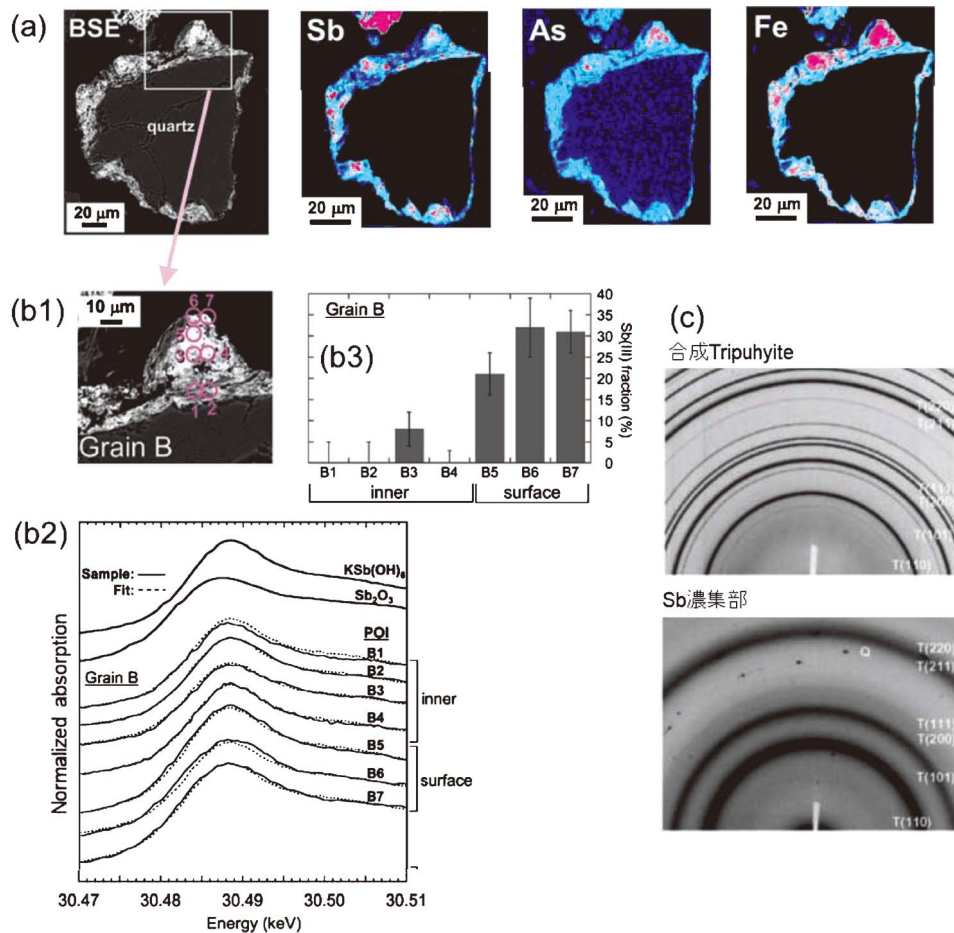


図 2 (a) μ -XRF 法による Sb, As, Fe のマッピングと電子顕微鏡による後方散乱電子 (BSE) 像; (b) Sb 濃集部の各部位 (b1) の μ -XRF スペクトル (b2) とそのフィッティングから得られる各部位の Sb(III) の割合; (c) Sb 濃集部の μ -XRD パターン (下) と合成 Tripuhyte の XRD パターン¹⁵⁾¹⁶⁾

ン型の球面湾曲結晶を多数配置することで、高エネルギー分解能で XRF を検出する手法は、高感度な XAFS 分析以外に、HERFD-XANES 法というこれまでの XANES より多くの情報を持つ XANES の開発にもつながっている (5 節参照)。

具体的な研究例として、花崗岩中のウラン (U) の XANES 測定の結果を示す¹⁹⁾。この場合、U の $L\alpha_1$ 線の近傍にはルビジウム (Rb) の $K\alpha$ 線が存在するため、U の蛍光 XAFS スペクトルはバックグラウンドが高く、微量な U に対して吸収端における十分な吸収ジャンプを検出することができない。そのため、試料と検出器の間に Si(111) 面の分光結晶を配置し、試料に対する結晶の相対位置や角度をウランの $L\alpha_1$ 線に最適化することで、その強度を相対的に高めて、XAFS 測定を行う (図 1c)。図 3 の XRF スペクトルから明らかのように、この方法を用いることで U の $L\alpha_1$ 線のピークを明瞭に検出することができる。この場合、検出器に導入される U の XRF の絶対強度は低下するが、干渉を除くことで十分な吸収ジャンプをもった U の XANES を得ることができ、天然試料中の U の価数分析が可能になった。

これによって、花崗岩中の U の検出下限を 1/10 程度まで下げることができ、1 ppm 程度の U の XANES を得ることができる。但し、ここで述べたラウエ型の配置での蛍光分光 XAFS 実験は、分光結晶による吸収の影響が無視できない低エネルギー領域では利用が困難であり、その場合には 4 節や 5 節に述べる手法が有効である。

4 高感度な XAFS 法：超伝導転移端検出器の利用

近年、超伝導から常伝導に変わる転移端を用いた熱量計である超伝導転移端 (Transition-edge sensor; TES; エネルギー分解能 5~10 eV) 検出器が硬 X 線にも利用されつつあり、蛍光 XAFS 法の検出器として有望である²⁰⁾。従来の半導体検出器には、ゲルマニウム (Ge) を素子とするゲルマニウム半導体検出器 (Ge-SSD: solid state detector)、ケイ素を素子とするシリコン半導体検出器 (Si(Li)-SSD)、シリコンドリフト型検出器 (Silicon Drift Detector: SDD) などがあり、これらのエネルギー分解能は 180~130 eV 程度である。これに対

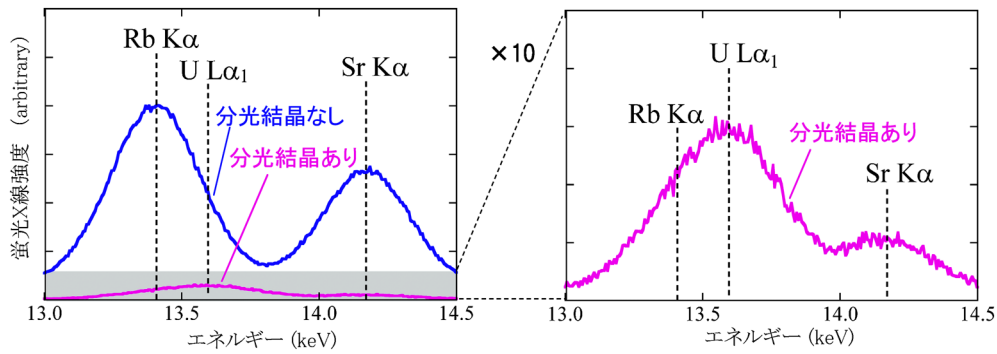


図3 花崗岩（ウラン濃度：22.1 ppm；ルビジウム濃度：153 ppm）の蛍光 X 線スペクトル（励起エネルギー：17.8 keV）¹⁹⁾

して、TES のエネルギー分解能は 5 eV 程度と著しく高く、その利用は、干渉の影響を避けて高感度な XAFS 分析を実現するための有望な方法の一つである。特に、上記のような分光結晶を用いた分析は、一般に結晶の位置の最適化に時間を要するため、多種の元素を調べる宇宙地球化学や環境化学の分析では多くの時間を要する。そのため、限られた時間内で実験をする必要がある放射光実験では、必ずしも効率が良いとはいえない。この点も解決できるのが TES の大きな魅力である。

このような分析を行った Yamada *et al.* (2021)²⁰⁾では、As と鉛 (Pb) が同程度の濃度で含まれている National Institute of Standard and Technology (NIST) 製の標準ガラス SRM 610（主成分 SiO₂；As：330 mg/kg；Pb：409 mg/kg²¹⁾）の分析を行っている。これらの XRF 分析において、2 大有害元素である As と Pb の主要な発光線である K α_1 線と L α_1 線が 10.54~10.55 keV とほぼ完全に重なり、その区別は困難であることが知られている。これは SDD を用いた XRF スペクトル（図 4a）から明確であるが、この二つの発光線は TES でも分離することはできない。しかし TES を用いると、SDD では分離困難な As の K α_2 線（10.51 keV）と Pb の L α_2 線（10.45 keV）を分離して測定できる（図 4a）。したがって、例えば As と Pb の分布を 2 節に示した μ -XRF で調べる場合、TES を用いれば、これら二つの元素を区別したマッピングが得られることが分かる。

このことは XAFS 分析でも同様である。As の K 吸収端（11.87 keV）は Pb の L_{III} 吸収端（13.03 keV）よりも低エネルギー側にあるため、As の K 吸収端 XAFS の測定は Pb の干渉を受けない。しかし、Pb の L_{III} 吸収端 XAFS の測定の場合、高濃度の As が共存すると、通常の半導体検出器を用いた蛍光 XAFS の測定は困難である。しかし TES を用いた場合、Pb の L α_2 線を検出することで L_{III} 吸収端 XANES を得ることが出来る（図 4b）。この XANES の形状から、Pb は Pb(II) として SRM610 中に存在していることが分かる。

但し、この XANES スペクトルの質は必ずしも良い

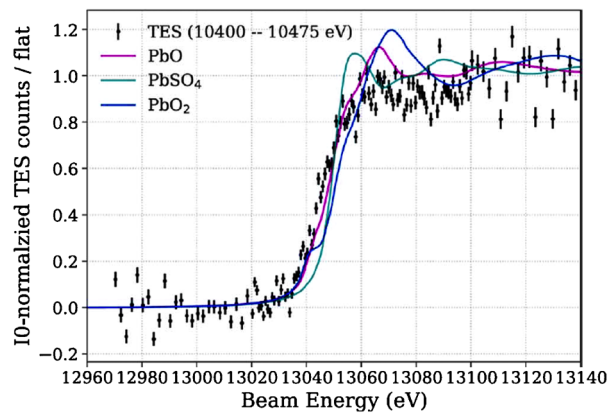
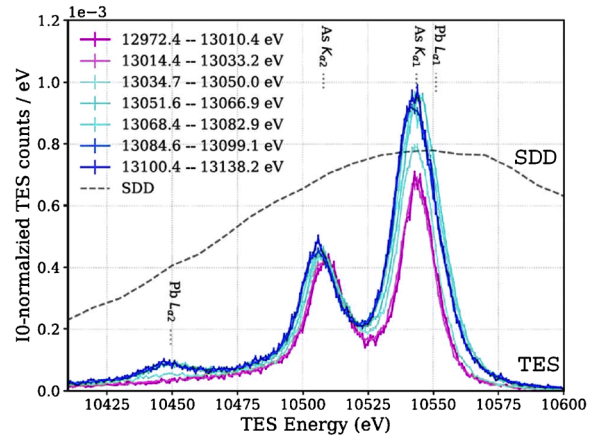


図4 花崗岩（ウラン濃度：22.1 ppm；ルビジウム濃度：153 ppm）の蛍光 X 線スペクトル（励起エネルギー：17.8 keV）²⁰⁾

とはいえない。これには、TES の計数率の低さが影響している可能性がある。現状の TES は、多素子化（図 4 に用いた TES は 240 素子）してもその総計数率の上限は数 1000 cps 程度であり、10 万 cps 程度まで計測できる半導体検出器の 1/100 程度である。現在、素子の改良と信号処理系の工夫によるさらなる多素子化を進め TES の計数率を飛躍的に向上させる取組みが進められており、これが実現すれば、将来的に TES が XRF-XAFS 分析に必須な検出器になることが期待される。特に多素子化を飛躍的に進められた場合には、TES を

エネルギー分解能のある二次元検出器として用いられる可能性があり、その発展性は非常に大きい。

5 HERFD-XANES

現状では蛍光 XAFS の更なる高感度化には、ブラッグ型の分光結晶を用いた蛍光分光法が最も有望である。この方法では、エネルギー分解能を 1 eV 程度まで向上させることが可能で、その結果、目的元素の XRF の信号 (S) とバックグラウンドの信号 (B) の比 (S/B 比) を飛躍的に高めることができる。ここでは天然鉱物である長石中のユウロピウム (Eu) の価数分析を行った例を示す²²⁾。希土類元素 (REE) の一つである Eu は地球の物理化学的条件下で Eu(III) 以外に Eu(II) として存在可能であるため、地球化学において REE の中でも重要な元素の一つである。Eu(II) はマグマや熱水中の長石 (特に Ca 長石) などの Ca を主成分とする鉱物に選択的に取り込まれ、その REE パターンには正の Eu 異常が見られることが多い (図 5a)。その結果、他の鉱物や Ca 長石を含まない岩石全体の REE パターンに、しばしば負の Eu 異常が見られるなどする。しかし、実際に長石などに含まれる微量な Eu について、その価数を決定した例はほとんどない。

長石試料として産総研発行の標準試料 JF-1 (カリ長石) と、その原岩である大平長石を粉末化した試料 (JF-1-raw) を用いた。このカリ長石中の Eu 濃度は 0.87 ppm と低い一方、蛍光 XAFS 分析の際に Eu の

XRF ($L\alpha_1$ 線) は高濃度の Mn の $K\alpha$ 線の 50 eV 以内に近接し、深刻な干渉を受ける (図 5b)。そこで SPring-8 の BL39XU に配備されたブラッグ型分光器を用いたところ、Eu $L\alpha_1$ 線と Mn $K\alpha$ 線を分離でき、この XRF 検出により Eu の L_{III} 吸収端の蛍光 XANES の測定が可能になった (図 5c)。その結果、6.974 keV 付近の Eu (II) のピークを XANES 中に検出でき、Eu(II) の割合は全 Eu の 2% 程度であることが分かった。この値は REE パターンからの予想よりかなり小さく、これは一度生成した Eu(II) を濃縮した固相 (斜長石など) が溶解 (あるいは熔融) し、より酸化的環境下で Eu(III) となり、その Eu(III) を取り込んだメルトあるいは流体からカリ長石が生成したためと考えられる。

実は上記の XANES で Eu(II) のピークが検出可能になったのは、単に Eu $L\alpha$ 線を選択的に検出できたためだけではない。図 5c で Eu_2O_3 を例に示した通り、通常透過法で得た Eu の XANES (破線) は寿命幅の影響でピークがブロードであるため、微小な Eu(II) ピークの検出は困難である。一方、蛍光 XAFS 分析において、高いエネルギー分解能を持つブラッグ型分光器を用いることで、XRF スペクトルが持つ内殻電子の寿命幅を超えた分光分析が可能になる。このような場合に、XRF の限られたエネルギー範囲のみを信号として測定した蛍光 XANES スペクトルでは、通常透過法で得た XANES よりもピークがシャープになり、その結果微量 Eu(II) の検出が可能となった。

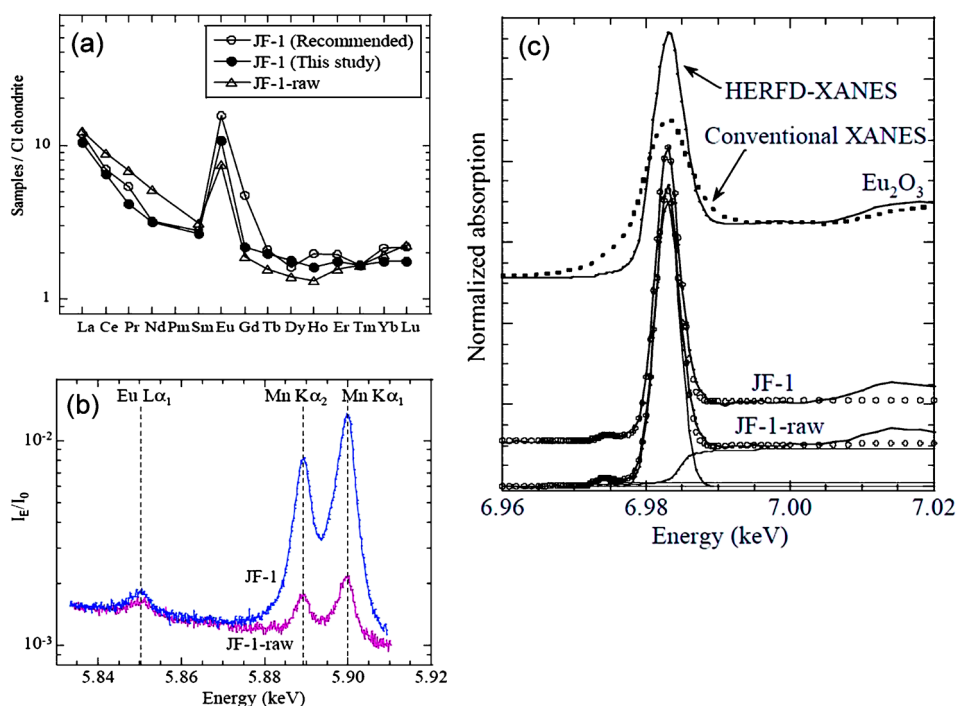


図 5 カリ長石 (JF-1, JF-1-raw) の (a) REE パターン, (b) TES で測定した XRF スペクトル (励起光: 7.05 keV) および (c) Eu L_{III} 吸収端 HERFD-XANES 比較として Eu_2O_3 の透過型 XANES (Conventional XANES) と HERFD-XANES を示した²²⁾

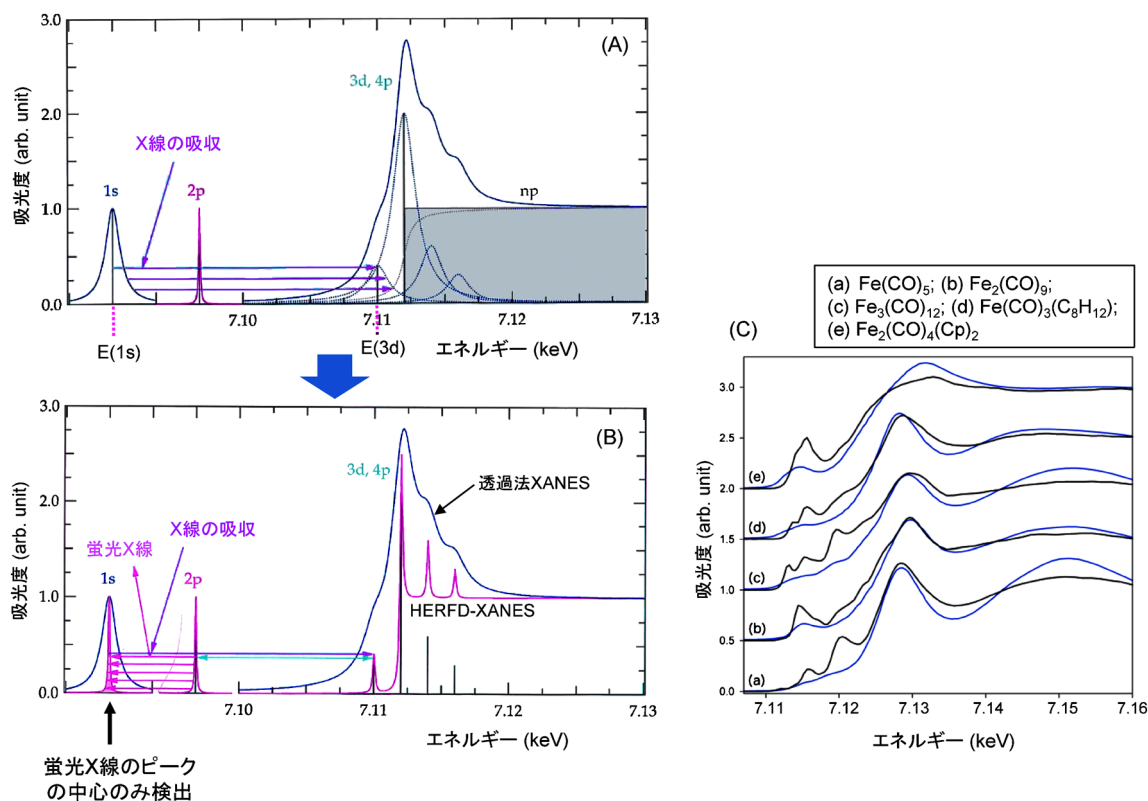


図 6 (A)透過法を用いた XANES と (B)HERFD-XANES の比較 (河村直己, 私信) および (C)鉄カルボニル錯体の高分解能 XANES の例 (青:通常の XANES; 黒:高分解能 XANES)³⁾²³⁾

このような XANES は、HERFD-XANES と呼ばれ、吸収元素のより詳細な電子状態を反映している。Eu の例では XANES ピークがよりシャープになるだけであったが、図 6 の Fe の K 吸収端 XANES では、透過スペクトルでは見られなかった新たなピークが現れる。この現象を理解する上で重要なのは、基底状態である 1s 軌道、それが励起される先である 3d 軌道や 4p 軌道、そして XRF を放出する緩和過程において電子遷移する 2p 軌道などの軌道のエネルギー準位が許容するエネルギーの広がり (寿命幅) である。この寿命幅は、不確定性原理により電子の各軌道における寿命が短ければ大きくなる。この例では、この寿命幅が $1s > 2p$ となっている点が、HERFD-XANES が得られる必要条件になる。

透過法では、1s 電子の寿命幅が影響して、1s から 3d への電子遷移に必要な X 線のエネルギーは、 $E(3d) - E(1s)$ のエネルギーの線スペクトルからかなり広がりを持ってしまう。一方、2p 電子 (寿命幅小) から 1s 電子 (寿命幅大) に遷移する際に放出される XRF のピークも 1s 電子の寿命幅分の広がりを持つが、エネルギー分解能が悪い検出器を用いた場合、この寿命幅を検出することはできない。しかし、蛍光 XAFS 法において寿命幅よりも小さなエネルギー分解能を持つ検出器を用いた場合、この寿命幅を検出できる。その場合、得られた XRF のピークの一部のみを用いて得た蛍光 XANES

は、ピーク全体を用いて得た蛍光 XANES よりも 3d や 4p のエネルギー準位を明瞭に反映した高エネルギー分解能な XANES となる。これは、検出する XRF のエネルギーを限定した場合、励起される方の電子も 1s 電子のエネルギー準位の限られたエネルギーを持つ電子のみを観測することになるため、寿命幅に影響されないエネルギー分解能のよい XANES が観測されることになる。Fe カルボニル錯体について得られた Fe-K 吸収端の HERFD-XANES の例 (図 6)²³⁾ では、HERFD-XANES 測定により異なる電子遷移に対応するピークが明瞭に分離できている。

このような特徴を持つ HERFD-XANES は、該当する元素の化学種をより敏感に反映するため、宇宙地球化学・環境化学の試料中の元素の化学種を知る上で新たなツールになり得る。その検出には、1 eV 程度のエネルギー分解能を持つ検出系が必要で、今のところヨハン型の球面湾曲結晶を用いる研究が殆どであるが、5 節で示した TES のようなエネルギー分散型の検出器のエネルギー分解能が向上し、HERFD-XANES に利用できるようになれば、その応用範囲はさらに広がるだろう。

HERFD-XANES が示す詳細な電子状態の情報は、EXAFS とは独立な情報を与える上、EXAFS ほど微細な信号の違いをみる訳ではない。そのため、HERFD-XANES の検出下限は低く、天然試料への応用範囲は EXAFS よりむしろ広いと期待され、今後、HERFD-

XANES 法の宇宙地球化学・環境化学への幅広い応用が期待される。

7 ま と め

XAFS は宇宙地球化学・環境化学における元素の化学種解明において感度・情報量の点で理想的な手法である。本稿で述べたよりエネルギー分解能の高い検出器系を用いた蛍光 XAFS 分析は、こうした XAFS の特徴を一層高度化するばかりでなく、HERFD-XANES のようなユニークな分光法を生み出しつつある。このようにして、微量元素の化学種や化学結合の情報を感度よく原子分子レベルから得ることで、様々な元素の物質循環の化学素過程を解明し、地球・惑星や環境中で起きるマクロな物質循環をより物理化学的に理解することが可能になる(分子地球化学)³⁾。このことは、有害物質の挙動把握による安全安心の確立や、レアアース・レアメタルなどの有用元素の濃集による資源形成過程の解明など、持続可能な開発目標 (SDGs) の達成に資する多くの研究に有効なばかりでなく、はやぶさ 2 がもたらしたリュウグウ試料への適用など人類の夢を体現した試料の分析などにも不可欠であり、今後の一層の発展が期待される。

文 献

- 1) 日本 XAFS 研究会：“XAFS の基礎と応用”，p. 351 (2017)，(講談社サイエンティック)。
- 2) 辻 幸一，村松康司：“X 線分光法”，p. 368 (2018)，(日本分光学会)。
- 3) 高橋嘉夫：“分子地球化学”，p. 431 (2021)，(名古屋大学出版会)。
- 4) 早川慎二郎：ぶんせき，**2015**，180。
- 5) 高橋嘉夫：ぶんせき，**2009**，189。
- 6) 保倉明子：ぶんせき，**2018**，371。
- 7) 奥村 和：ぶんせき，**2008**，163。
- 8) 谷田 肇：ぶんせき，**2009**，621。
- 9) 山口紀子：ぶんせき，**2018**，532。
- 10) 岡本芳浩，矢板毅：ぶんせき，**2015**，478。
- 11) 村松康司：ぶんせき，**2015**，136。
- 12) 菊間 淳：ぶんせき，**2017**，56。

- 13) 高橋嘉夫：ぶんせき，**2018**，10。
- 14) O. Proux, E. Lahera, W. Del Net, I. Kieffer, M. Rovezzi, D. Testemale, M. Irar, S. Thomas, A. Aguilar-Tapia, E. F. Bazarkina, A. Prat, M. Tella, M. Auffan, J. Rose, J.-L. Hazemann : *J. Environ. Qual.*, **46**, 114 (2017)。
- 15) S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Terada : *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1281 (2010)。
- 16) S. Mitsunobu, Y. Takahashi, S. Utsunomiya, M. A. Marcus, Y. Terada, T. Iwamura, M. Sakata : *Am. Mineral.*, **96**, 1171 (2011)。
- 17) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai, H. Shimizu : *Anal. Chim. Acta*, **558**, 332 (2006)。
- 18) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 5180 (2007)。
- 19) Y. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Kanai, Y. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, H. Shimizu : *Appl. Geochem.*, **238**, 2452 (2008)。
- 20) S. Yamada, Y. Ichinohe, H. Tatsuno, R. Hayakawa, H. Suda, T. Ohashi, Y. Ishisaki, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nitta, Y. Takahashi, T. Itai, H. Suga, M. Nagasawa, M. Tanaka, M. Kurisu, T. Hashimoto, D. Bennett, E. Denison, W. B. Doriese, M. Durkin, J. Fowler, G. O’Neil, K. Morgan, D. Schmidt, D. Swetz, J. Ullom, L. Vale, S. Okada, T. Okumura, T. Azuma, T. Tamagawa, T. Isobe, S. Kohjiro, H. Noda, K. Tanaka, A. Taguchi, Y. Imai, K. Sato, T. Hayashi, T. Kashiwabara, K. Sakata : *Rev. Sci. Instrum.*, **92**, 013103 (2021)。
- 21) N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, J. A. Westgate, M. P. Gorton, S. E. Jackson, C. R. Neal, S. P. Chenery : *Geostand. Newslett.*, **21**, 115 (1997)。
- 22) R. Konagaya, N. Kawamura, A. Yamaguchi, Y. Takahashi : *Chem. Lett.*, **50**, 1570 (2021)。
- 23) A. J. Atkins, M. Bauer, C. R. Jacob : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13937 (2015)。



高橋嘉夫 (Yoshio TAKAHASHI)

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻(〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》分子地球化学：原子分子レベルの化学種解明に基づく物質循環研究。《主な著書》“分子地球化学”(2021年)。(名大出版会)。《趣味》軟式テニス、Wikipedia 散策。

E-mail : ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp