

Readout

HORIBA Technical Reports

No.33
AUGUST 2007

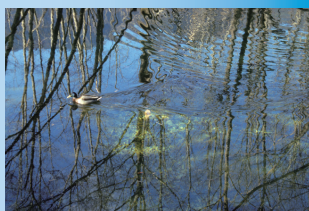
特集 2006 堀場雅夫賞



HORIBA

http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

今号は、X線分析を対象技術とした2006堀場雅夫賞を特集しています。高エネルギー放射光を用いた蛍光X線分析、共鳴X線非弾性散乱、蛍光X線/ラマン複合機、屈折X線による透過画像などの受賞者論文と共に、研究開発の難しさ、X線分析のすばらしさ、X線分析顕微鏡の開発経緯、最近のX線要素技術、3次元元素イメージングなど、興味深い内容の審査委員講演抄録を掲載しています。製油所試験室から分析機器メーカーへの要望についての寄稿も、これら先端の科学技術とは別の意味で、高い意義を持っています。分析技術のさまざまな側面を広く理解していただくために、Readoutが貢献できればと願っています。



■表紙写真

撮影：松井秀雄氏
(二科会写真部関西支部)
風のない静かな朝、志賀高原の池のほとりで水鏡の中を泳ぐ鴨に出会いました。音もなく水面に波紋が広がってゆく中で、この自然環境がいつまでも続くことを祈りながらシャッターを切りました。

■誌名について

誌名 Readout(リードアウト)には、「当社が創造・育成した製品・技術を広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

2006 堀場雅夫賞

巻頭言

- 2 社団法人日本分析機器工業会 (JAIMA) 会長就任にあたって
堀場 厚

特集論文

- 4 高エネルギー X 線領域におけるマイクロビームの開発と蛍光 X 線分析への応用
寺田 靖子
- 8 共鳴 X 線非弾性散乱を利用した新しい X 線分光法の開発
林 久史
- 12 原子及び分子分光法の利点を用いた蛍光 X 線/ラマン複合型マイクロアナライザ
Koen Janssens
- 18 乳ガンの早期診断を目指すシステム開発
安藤 正海

特集寄稿

- 24 企業・大学・公立研究所での経験から見た研究
合志 陽一
- 30 X 線を用いた先端科学計測の現状と将来
谷口 一雄
- 38 物質の過去を X 線で読む物質史
中井 泉
- 46 高感度小型蛍光 X 線分析
河合 潤
- 52 運の他に何が要るか? XGT とその後の研究
中沢 弘基
- 62 材料評価のための共焦点型微小部蛍光 X 線 3 次元元素イメージング
George J. Havrilla

特別寄稿

- 66 製油所における試験室から試験分析機器メーカーへの要望
笹口 鉄雄

一般論文

- 70 X 線ガイドチューブの開発
大澤 澄人
- 74 蛍光 X 線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析
- RoHS 指令を遵守するための分析技術 -
坂東 篤
- 80 最速のサーモパイルを搭載した放射温度計 IT-460
中田 嘉昭, 猪原 優

特集報告

- 84 2006 堀場雅夫賞についてのご報告
- 90 特許メモ
- 92 社外発表リスト
- 98 HORIBA World-Wide Network

Foreword

巻頭言

社団法人日本分析機器工業会(JAIMA)

会長就任にあたって



堀場 厚

Atsushi Horiba

堀場 厚

株式会社堀場製作所
代表取締役会長兼社長

私は、2007年5月17日に開催された社団法人日本分析機器工業会(JAIMA)の年次総会にて選任され、JAIMA会長に就任することとなった。

JAIMAは日本の分析機器メーカー及びその販売会社約200社からなる団体で、1960年に設立され、47年の歴史を誇っている。堀場製作所は、JAIMA創設以来の会員で、堀場雅夫最高顧問が1973年より25年間にわたって副会長として活躍し、その後を引き継いで私も副会長を務めてきた。

HORIBAは売り上げ数兆円を記録するようなメガ企業ではないが、創業以来、常にチャレンジングに事業を展開し自動車排ガス測定分野で世界一となり、以来、半導体、科学分析、環境測定、医用機器などの分野で国際的なM&Aを含む積極的策をとって成長してきたと自負している。製品の50%以上を海外で生産、販売し、日本人以外の社員が60%近くを占める日本発の国際企業として、これからも王道を歩めるよう努力していきたい。

このように、今後一層のグローバル化が進む分析機器業界において、HORIBAの地位が相対的に向上し、その責務が大きくなっている状況下で、JAIMAの会長に推薦されたことは大変な栄誉であると感じ、より大きなスケールでリーダーシップをとれるように努力したいと思う。

就任にあたっては、全力を傾注して積極的に分析機器業界の認知度向上に努めたい。あらゆる産業分野での技術開発において、まず必要とされる先端技術は計測・分析技術であり、プロセス制御や品質管理の面でも、各産業にとって必要不可欠な技術となっている。今後、関係諸官庁や学界とも連携を強めて、分析機器業界の地位向上と競争力強化のために尽くしていく所存である。

会長就任に際しての基本方針として、以下の4項目を実践していきたい。

1. JAIMAの活動が真に会員企業に貢献するように、諸事業を全体的に整理し、各委員会事業を有機的に連携させる。また、活動成果を会員企業に還元する仕組み作りを実行する。
2. ALSSA¹やGAMBICA²、日本分析化学会を含む国内外の関連諸団体、学会、あるいは関係省庁との連携をより一層強化して、JAIMAの国際的なプレゼンス向上と影響力の強化を図る。
3. 活動をより効率よく実行していくために、JAIMAの情報インフラを整備し、JAIMAの情報発信をより一層活発化させる。
4. JAIMA最大の事業である分析展を、永続的に発展させるための将来像を検討し、国内外の展示会や国際会議等との連携を強め、より意義深い展示会にすべく発展させる。

これらの方針を実現し、JAIMAの各会員企業に貢献することを目標に、“オープン&フェア”と“パワー&スピード”のスピリットで責任を全うしていく所存である。

分析機器業界のアクティビティを高めることがHORIBAの成長にも貢献し、ひいては、エネルギー、環境、健康、安全などの社会の利益にも繋がるという点をご理解いただき、ご支援ご協力賜るよう、切にお願いする。

*1: Analytical & Life Science Systems Association (米国分析機器・ライフサイエンス工業会)。

*2: Trade Association for Instrumentation, Control, Automation and Laboratory Technology in the UK (英国科学機器協会)。

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

高エネルギーX線領域における マイクロビームの開発と蛍光X線分析への応用

寺田 靖子

SPring-8で得られる100 keV以上の高エネルギーX線を用いて、重金属のK線を直接検出する蛍光X線分析を行った。ppmレベルの希土類元素、タングステンなどの重金属元素が検出可能であることがわかり、各種分野へ本法を適用したところ、ガラス片、陶磁器片などに含まれる重金属を指標とした異同識別として、本法が非常に有用であることが明らかとなった。また、未踏領域であった高エネルギーX線領域でのマイクロビームを目指して集光光学素子を設計・開発し、全反射ミラーにより、30-100 keVの領域で1 μm 程度のマイクロビームが得られることを実証した。

はじめに

さまざまな分析手法が発展している現在、我々の身の回りに存在する、鉛(Pb)、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)などの重金属元素の検出や再評価に注目が集まっている。蛍光X線(XRF)分析は、測定環境の簡便性や非破壊性などの特徴を有し、これらのニーズに充分応えられる分析手法である。ところが従来法によるXRF分析では、50 keV程度以下のX線をプローブとして用いることがほとんどであり、分析対象とする元素も周期表上の第4周期あたりを中心としているため、原子番号の大きな重金属元素の分析にはL線を使わざるを得ない。しかし、これらL線のエネルギー領域には遷移金属元素などのK線が重なるため、大量に存在する共存元素による妨害や、共存元素がない場合であってもL線のピークの帰属そのものが複雑で困難な場合が多い。ここで、120 keVのX線を用いると、L線でしか見ることのできなかつた重金属元素(この場合はウラン(U)K吸収端まで)のK線による分析が可能となる。このような高エネルギーX線領域でのXRF分析は原理的には可能だとわかっていても、X線源や検出器などに制約され、文献として報告されるのが1987年あたりからとなっていた^[1,2]。

そこで本研究では、高エネルギーかつ高輝度なX線が得られる第3世代放射光施設であるSPring-8を利用して、

XRF分析への応用を目指した。更に、放射光の特性を最も有効に用いることのできるマイクロビームを高エネルギーX線領域で実現するために、集光光学素子の開発を行った。

高エネルギー蛍光X線分析

本法の最大の特徴は、重金属元素のK線を直接分析する点である。SPring-8 BL08Wで得られる116 keVのX線を用いて基礎実験を行ったところ、**図1**に示すようなスペクトルが得られた。**図1**は40ppmずつ希土類元素が添加されたガラス標準試料NIST612の蛍光X線スペクトルである。300 μm 程度のガラス片から、希土類元素、タングステンなどの重金属元素が計測可能であることが実証された。次に、本法の感度を評価するため、岩石標準試料JG-1について測定を行い、最小検出限界(MDL)を算出したところ、バリウム(Ba)：3.8ppm、ネオジム(Nd)：1.1ppm、ガドリニウム(Gd)：1.1ppm、イッテルビウム(Yb)：1.0ppm、タングステン(W)：0.1ppmなどと、ppmレベルの微量純金属元素が分析できることがわかった^[3]。

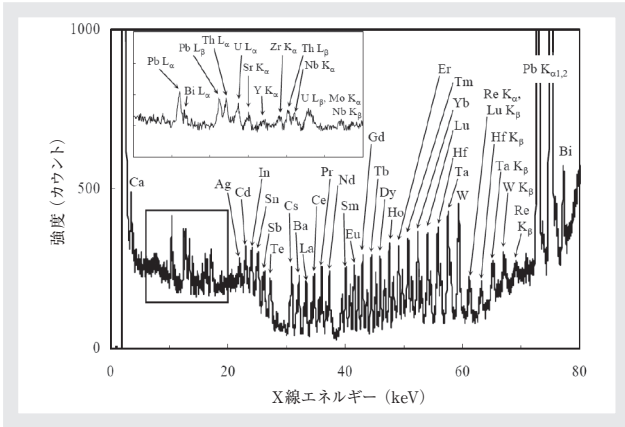


図1 NIST612ガラス標準試料の蛍光X線スペクトル

次に、本法の有用性を示す例として、鑑識科学と文化財科学へ応用した例を示す。

犯罪現場から採取される試料はガラス片や塗膜片、繊維片、石粒など非常に微細なものが多い。鑑識科学ではこのような試料と容疑者周辺などの現場から離れたものとの間での相関関係、すなわち異同識別を主眼として分析が行われる。分析対象となりうるような我々の身の回りの物品には重元素が含まれていることが意外に多く、異同識別の良い指標となることが考えられる。また、捜

査試料は証拠としての保管が必要であり、分析のために消費してしまうわけにはいかないので試料を非破壊で分析することが要求される。このような観点から、鑑識科学における手段の一つとして高エネルギー蛍光X線(HE-XRF)分析を適用することは非常に有効であると言える。図2はガラス片4種のスペクトルを比較した例である。ガラス試料の場合、屈折率が異同識別の指標となることが知られているが、図2の試料のように同じ屈折率を持つ場合は識別が不可能である。しかしHE-XRF分析では、同じ屈折率(図2の場合は1.522)を持つガラス片でも、モリブデン(Mo)やルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)を指標とすることで、同一の会社での製品間の違いや製造国の違いを識別することが可能である^[4]。本法は現在、兵庫県警察本部科学捜査研究所のグループを中心として実際の犯罪捜査へ応用されており、事件解決の糸口となった例も多い^[5]。今後もさまざまな物質が測定対象となっていくことが予想される。

重金属元素が指標となった次の例として九谷古陶磁の産地推定について述べる^[6]。“古九谷”とは珪石を原料に含む陶石を原料にしている磁器の一種であり、その産地については種々の説が入り乱れ混迷の状態が続いてい

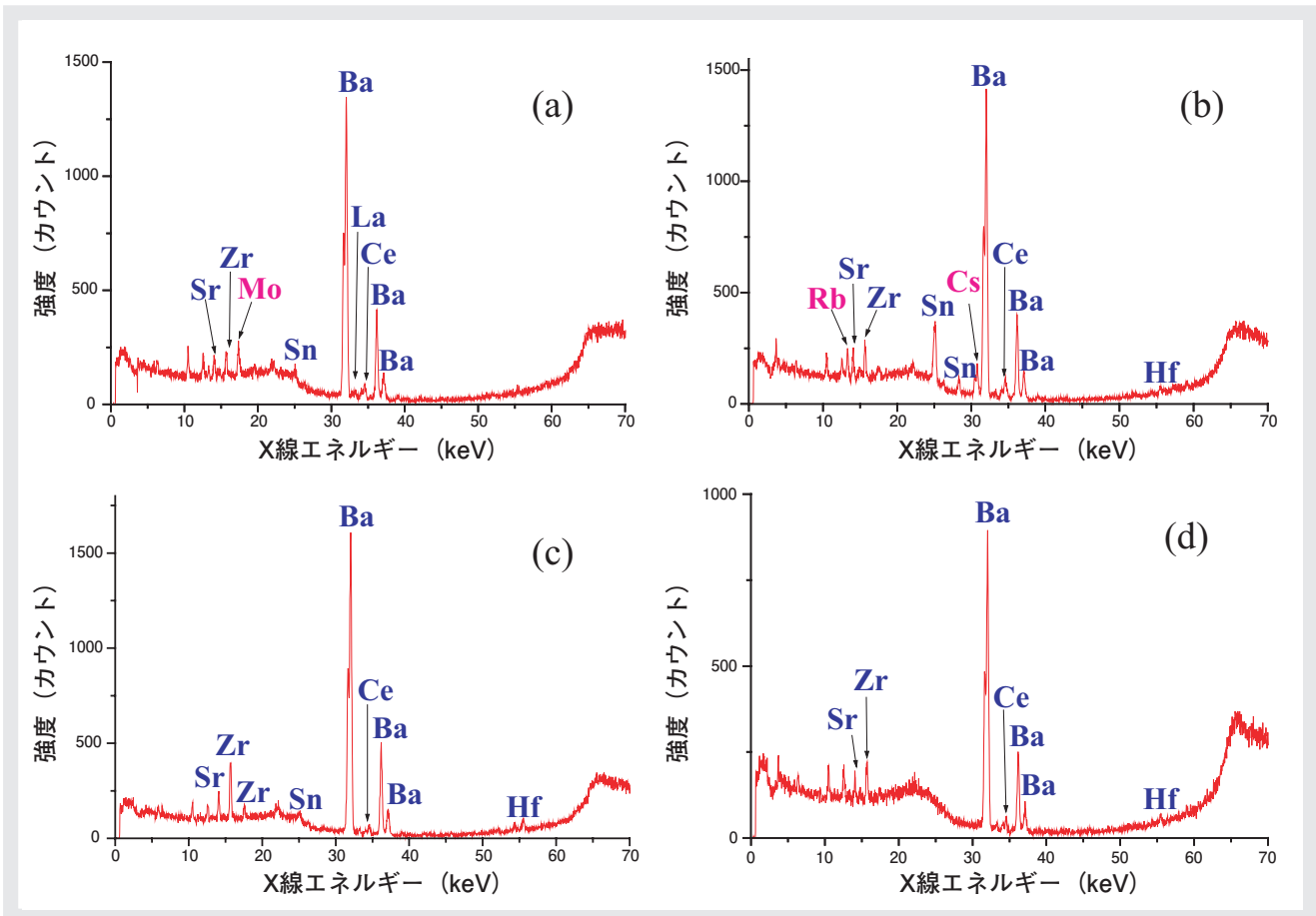


図2 同一屈折率のガラス片4種の蛍光X線スペクトル例

た。このような状況を打破するため物質科学的見地から解決しようとする試みがなされたが、従来用いられた手法は試料を粉碎し粉末としなければならない放射化分析であったため、貴重な伝世品についてはこれまでほとんど分析がなされていなかった。我々は、貴重な試料を非破壊で分析可能にする研究手段としてHE-XRFを適用した。産地推定のための母集団として九谷・有田・伊万里など異なる産地の磁器片の分析を行い、次に古九谷伝世品の器の測定から九谷古陶磁の産地推定を試みた。スペクトルからはランタン(La)～イッテルビウム(Yb)までの希土類元素やセシウム(Cs)、バリウム(Ba)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)などのピークが検出された。200点近くの試料のスペクトルについて統計処理を施し、バリウム(Ba)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)によって測定試料群が分散されていることがわかった。図3はBa/Ce強度比とNd/Ce強度比の関係(Ba/Ce-Nd/Ce)をプロットしたものである。有田(赤色系)、九谷(青色系)、姫谷(紫色系)という産地の違いを良く反映したクラスターが形成されていることがわかる。これらの微量元素の存在量はオッドーハーキンスの法則(Oddo-Harkins' law)に従って原子核の安定性から、原子番号が奇数である ^{55}Cs や ^{57}La 、 ^{59}Pr 等と比べて多い。またCe, Ndのような軽希土はイオン半径が大きく、重希土と比べて鉱物中に存在できるサイトが限定されやすい。従って、Ba, Ce, Ndを指標として用いることで地域特性をよく表わすことができたと考えられる。以上の結果を使って古伊万里、古九谷の伝世品について産地を考察すると、古伊万里については伊万里であると推定され、古九谷に関しては、プロットが加賀の領域の左側に位置するものや肥前の領域に入るものもあり、九谷産の素地を用いている場合と肥前産出原料の素地を用いている場合が示唆される。

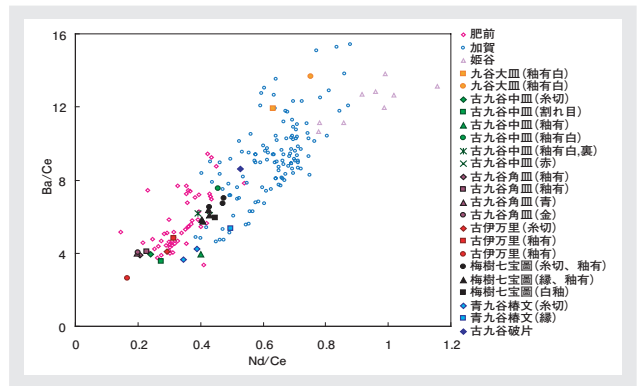


図3 陶磁器片のBa/Ce-Nd/Ceプロット

高エネルギーX線マイクロビームの開発

非破壊で2次元、というXRF分析の特徴を更に活かすために、X線マイクロビームと組み合わせた顕微鏡的応用が精力的に行われており、空間分解能としてナノオーダーレベルの分析も可能となっている^[7]。本研究により開発を行った全反射ミラーの材質は熔融石英で表面にPtコートが施されている。ミラー長は100 mm、斜入射角0.8 mrad、焦点距離はそれぞれ250, 100 mmである。X線エネルギー30-100 keVの領域でのスポットサイズをナイフエッジスキャン法により評価した。一例として、37 keVでの測定結果を図4に示す。透過光強度を青線で、その微分曲線を赤線で示した。微分曲線の半値幅(FWHM)を求めることで焦点位置でのスポットサイズを算出したところ、1.5 μm(縦)×1.3 μm(横)という結果が得られた。

このマイクロビームを用いて、植物中に蓄積されたカドミウム(Cd)の分析を行った。植物試料は、Cd添加培地で水耕栽培したハクサンハタザオであり、測定直前に切片を作成し、アクリル板に固定した後測定に用いた。トライコームと呼ばれる、葉の表面に点在している毛状の器

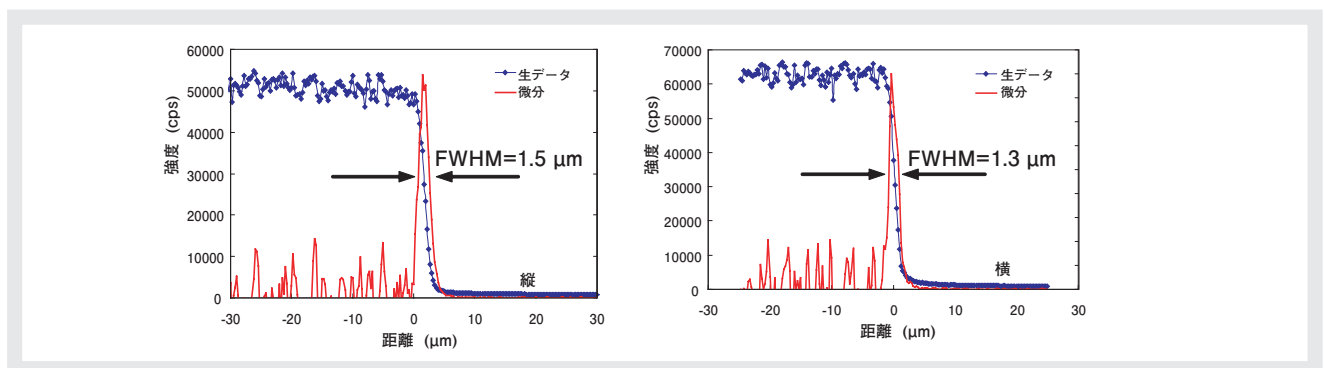


図4 37 keVでのビームプロファイル

官のイメージング結果を図5に示す。測定は、1ピクセルあたり1.5 μm , 0.1 sの条件で行った。光学顕微鏡像から、トライコームは二節からなる器官と思われるが、カリウム(K)、鉄(Fe)といった必須元素がトライコーム全体に分布しているのに対して、根元付近の節でCdの偏在が認められた^[8]。トライコームそのものの役割が植物生理学的には不明な器官であるため、Cdが偏在するメカニズムの解明には至っていないが、葉や茎、根など他の組織の2次元分析の結果やCdの $\mu\text{-XAFS}$ による化学状態などの知見と併せ、植物体内での動態挙動の解明に向けて継続して実験を行っている。CdのK吸収端のエネルギーは26.7 keVであり、1 μm の空間分解能でカルシウム(Ca)、カリウム(K)、遷移金属元素との同時分析が可能なのは現在のところSPring-8のみである。

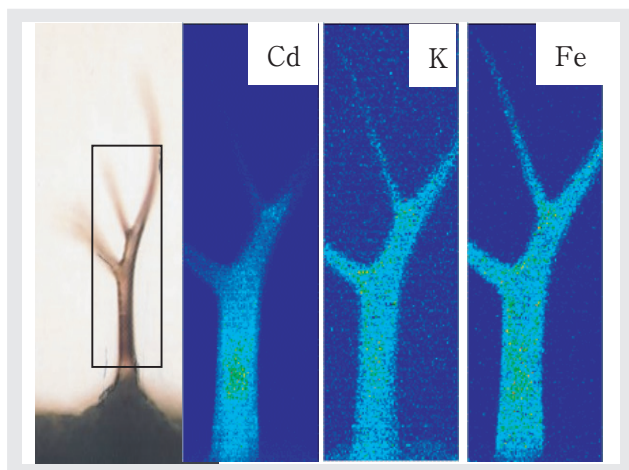


図5 トライコームの光学顕微鏡写真(左端)とXRFイメージング結果

おわりに

以上のように、SPring-8で得られる高輝度光を利用して、高エネルギーX線領域における蛍光X線分析と、マイクロビーム生成に関して実験を行った。環境中での重金属元素が着目されている現在では、非常に強力なツールとなりうる手法である。本稿では、一例を示したにすぎないが、これをきっかけとして新しい分野に適用されれば幸いである。

今後は、ナノビームのX線顕微鏡への適用を発展させ、nmオーダーでの実用化を目指すと共に、psオーダーの時間分解能を利用した微小領域分析や、3次元の蛍光X線分析などへの取り組みにより、放射光ナノビームを用いた“その場観察”が可能になると考えている。

参考文献

- [1] J.R.Chen, E.C.T.Chao, J.M.Back, J.A.Minkin, M.L.Rivers, S.R.Sutton, G.L.Cygan, J.N.Grossman, and M.J.Reed, *Nucl.Instrum. Methods Phys.Res.*, **B75**, 576 (1993).
- [2] K.Janssens, L.Vincze, B.Vekemans, F.Adams, M.Haller, and A.Knochel, *J.Anal.At.Spectrom.*, **13**, 339 (1998).
- [3] I.Nakai, Y.Terada, M.Itou and Y.Sakurai, *J.Synchrotron Rad.* 8 (2001) 1078-1081.
- [4] 中西俊雄, 西脇芳典, 宮本直樹, 下田 修, 渡邊誠也, 村津晴司, 高津正久, 寺田靖子, *法科学技術*, **11**, 177 (2006).
- [5] T.Ninomiya, *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, Edited by K.Tsuji, J.Injuk and R.V.Griken, John Wiley & Sons, Ltd., 355p (2004).
- [6] 三浦 裕, 大和聖子, 中井 泉, 寺田靖子, 山名一男, 寺井直則, *考古学と自然科学*, **46**, 33 (2004).
- [7] 石川哲也, 森 勇蔵, *応用物理*, **72**, 439 (2003).
- [8] A.Hokura, R.Onuma, N.Kitajima, Y.Terada, H.Saito, T.Abe, S.Yoshida and I.Nakai, *Chem. Lett.*, **35**, 1246 (2006).



寺田 靖子

Yasuko Terada

財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門
主幹研究員
博士(理学)

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

共鳴X線非弾性散乱を利用した新しいX線分光法の開発

林 久史

共鳴X線非弾性散乱の高精度測定を通じて、内殻寿命幅による分解能制限なしに、X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを求める方法を開発した。この方法を使えば、“寿命幅制限のない価数選別XAFS”や“寿命幅制限のないスピン選別XAFS”など、さまざまなタイプの新しいXAFSも導出できる。本法は、機能性材料全般について、さまざまな状態変化を追う強力なツールに発展する可能性がある。

はじめに

蛍光X線といえば、元素ごとにエネルギー位置が異なる、ピーク状のスペクトルをイメージする人が多いと思う。しかしこのイメージは必ずしも正しくない。吸収端エネルギーという“内殻電子が励起できるぎりぎりのエネルギー”を持った単色X線を入射した時に観測される蛍光X線は、後述のように、励起エネルギーのわずかな違いに敏感に反応して複雑な変化を示す。本研究は、こうした“奇妙な蛍光X線”と吸収スペクトルとの密接な関係に着目し、これを“通常より高度な吸収”の測定に応用しようとするアクロバティックなものである。

背景と開発の経緯

X線の吸収分光が、放射光の出現によってX線吸収微細構造(XAFS)分光として新生して以来、既に30年余になる。現在XAFS法は、主に非晶質・液体を対象とする局所構造や電子状態の元素選択的な分析法として確立されている。しかしXAFS法にも弱点はあり、分解能が内殻寿命幅(原子番号に依存し、K殻では1 eV(バナジウム)から40 eV(タンゲステン))^[1]によって制限されてしまうことはその一つである。そのため、どれほど測定技術が進歩しても寿命幅以内の化学シフトは分離できず、試料中に価数・スピンなど状態の異なる同一元素が含まれている場合には平均化した情報しか得られない、あるいはし

ばしば重要な構造情報をもたらす、対称性の低下による小さなエネルギー分裂の有無を観測することができない等の制約があった。

吸収端近傍のエネルギーで励起した時観測される“蛍光X線”は、1次光学過程による通常のものではなく、2次過程による共鳴X線非弾性(ラマン)散乱と考えるべきであり、これを2次過程の基本式であるKramers-Heisenberg式を用いて解析すれば、“寿命幅による制限を超えた(寿命幅フリー)XAFSスペクトル”が得られるはずである。この着想を得たのは2000年秋のことだが、当時日本にはこれを検証できる実験環境はなかった。そこで米国ブルックヘブン国立研究所のNational Synchrotron Light Source(NSLS)にプロポーザルを提出し、同時に文科省に短期在外研究員の申請をしたところ、幸い双方とも認められて翌2001年秋に約1ヶ月実験を行うことができ、予測を裏付ける結果を得た。本研究に関する最初の2報^[2,3]がNSLSのビームラインX21での結果であるのは、こうした理由による。

その後、科研費若手(A)、科学技術振興機構“さきがけ”等の研究費を活用して、微弱発光分光システム^[4]を設計段階から独自に作り上げ、それを放射光施設Spring-8に持ち込むことにより、世界最高の感度でしかも高分解能な、X線発光測定を行えるようにした。これと並行して解析法に改良を重ね、“寿命幅フリーXAFSスペクトル”の測定・解析法を確立し、更に“寿命幅フリー・スピン選別XAFS^[5,6]”、“寿命幅フリー・価数選別XAFS^[6,7]”等

を導出する道を拓いた。以下では、分光のエッセンスである共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFSスペクトルの関係、そしてそれに基づくスペクトル解析法について詳しく説明したい。

共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFS

本稿で対象とするのは図1(a)のように1s電子がエネルギー(本稿では角振動数 ω で表記) ω_1 のX線光子を吸収し、その空孔を2p電子が埋め、エネルギー ω_2 の光子が生成する過程であり、励起エネルギーが充分高い場合は通常のK α 発光となる。この過程において、励起エネルギーが吸収端に近い時は吸収・発光という2段階の独立した事象ではなく、1段階の共鳴非弾性散乱として取り扱うべきであり、その場合可視光のラマン散乱同様、2次の過程としてKramers-Heisenbergの式を適用することができる。K β 、あるいはL発光に対応する過程も同様である。この式を図1(a)の過程に適用して主な部分を取り出すと、 ω_1 のX線で励起した時の散乱強度の ω_2 依存性、すなわち非弾性散乱スペクトル $d\sigma(\omega_1)/d\omega_2$ は式(1)のように書ける^[3,8-10]。

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\omega_2} \propto \int \frac{(\Omega_{1s} + \omega)(dg_{1s}/d\omega)}{((\Omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2) \cdot ((\omega_1 - \Omega_{2p} - \omega - \omega_2)^2 + \Gamma_{2p}^2/4\hbar^2)} d\omega \quad (1)$$

式(1)の被積分関数は、本質的には図1(a)における励起電子のエネルギー ω を共通な変数とする3関数の重なりである(図1(b))。第一は、中間状態で生成する1s空孔の寿命幅(Γ_{1s})を半値幅として $\omega_1 - \Omega_{1s}$ にピークを持つローレンツ関数(f_1 , 式(1)分母第1項, 通常の吸収スペクトルの分解能はこの幅で制限される), 第二は、終状態の寿命幅(Γ_{2p})で $\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{2p}$ にピークをもつローレンツ関数(f_2 , 式(1)分母第2項), そして第三は、物質固有の振動子強度分布 $dg_{1s}/d\omega$ であり、これが寿命幅(Γ_{1s})で鈍っていない高分解能XAFSに相当する。

共鳴非弾性散乱スペクトルを観測することは、図1(b)で f_1 (ω_1 は固定, Ω_{1s} は物質固有)と $dg_{1s}/d\omega$ が一定の条件下で f_2 を動かし、3関数の重なりを散乱光エネルギー ω_2 の関数として測定することに等しい。従って、完全非共鳴条件 $\omega_1 - \Omega_{1s} \ll 0$ ではローレンツ関数 f_1 の裾はほぼ一定と見なせ、散乱スペクトルは $dg_{1s}/d\omega$ を幅の狭い f_2 でコンポジットしたものとなり、高分解能での $dg_{1s}/d\omega$ の測定が実現できる。ただし残念ながら、共鳴条件から遠く外

れるため強度が弱く、広い応用には耐えない。

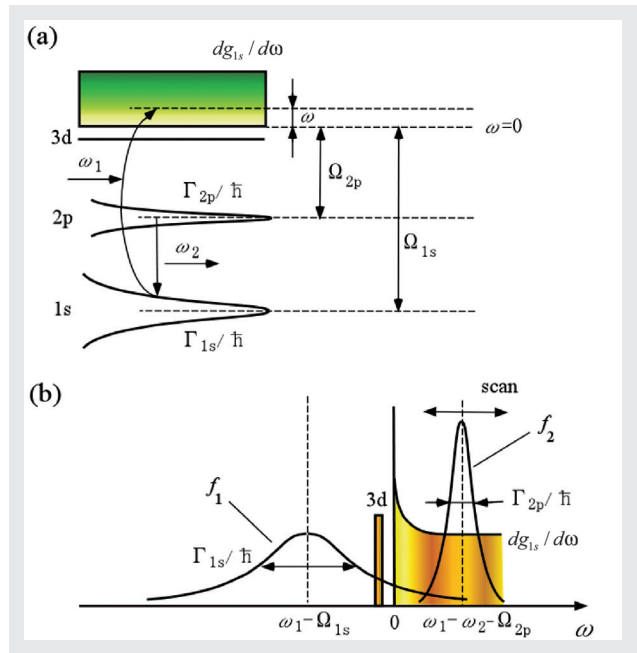


図1 共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFSの模式図
(a)1s2p(K α)共鳴X線非弾性散乱の模式図
(b)寿命幅フリー-XAFS測定が可能なことを示す模式図

そこで着目したのは次の点である。実用的な強度を持つ、共鳴に近い条件下でX線非弾性散乱スペクトルを測定しても、式(1)を使った数値計算を行えば、実測のスペクトルを最もよく再現するものとして、振動子強度分布 $dg_{1s}/d\omega$ を決められるのではないか。すなわち、図2のフローチャートで示す手順を繰り返すことにより、“寿命幅フリー-XAFS”を共鳴非弾性散乱から求められるのではないか。

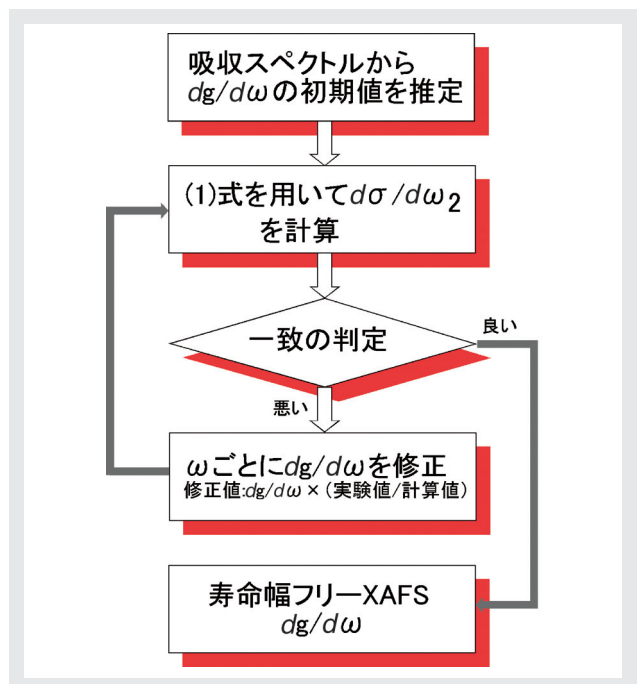


図2 寿命幅フリー-XAFSの導出手順

この考えに従って試みた結果の例^[8]を図3と図4に示す。図3の破線は通常の吸収スペクトルであり、■や▽印は、いくつかの励起エネルギーで測定した発光スペクトル(図4)から、図2の手続きで得られた $dg_{1s}/d\omega$ である。ここで図4を見ると、Cu K α 領域の共鳴X線非弾性散乱(赤色の実線)は、高い励起エネルギー(≥ 8987 eV)では通常のCu K α_1 と同じ形状をしているが、励起エネルギーの低下に伴い劇的に変化している。Cu K α_1 がダブルピーク構造(8983.1 eV)やトリプルピーク構造(8982.1 eV)をとるとか、 ~ 10 eV以上にわたる非対称なバンド構造をとる(8977.1 eV)ことなどは、通常のX線蛍光分析を熟知している人ほど信じがたい事実ではなかろうか。これらの“異常な”スペクトルからは、図2の手続きによって、図3に示したように、ほとんど同じ $dg_{1s}/d\omega$ を導出できる。それら“共鳴非弾性散乱スペクトルから導出された吸収スペクトル”においては、通常の吸収スペクトルでは肩でしかないaが独立したピークとなり、1s \rightarrow 3dの四重極遷移cや立ち上がりの前の裾構造bもはっきりと現れている。吸収スペクトルが高分解能化されているのは明白である。図4の○は、8983.1 eV励起のスペクトルから解析的に得られた $dg_{1s}/d\omega$ (図3▽)を使い、それぞれの励起エネルギーについて式(1)を使って計算したスペクトルである。励起エネルギーによって大きく異なる非弾性散乱スペクトルが、この単一の $dg_{1s}/d\omega$ によってよく再現されることが明らかである。以上の結果は、図4で見られる蛍光X線の“異常な”振る舞いは、Kramers-Heisenberg式を通じて、発光が $dg_{1s}/d\omega$ に支配されているためであること、そして、その $dg_{1s}/d\omega$ が“寿命幅フリー”の高分解能XAFSであることを、疑問の余地なく証明している。

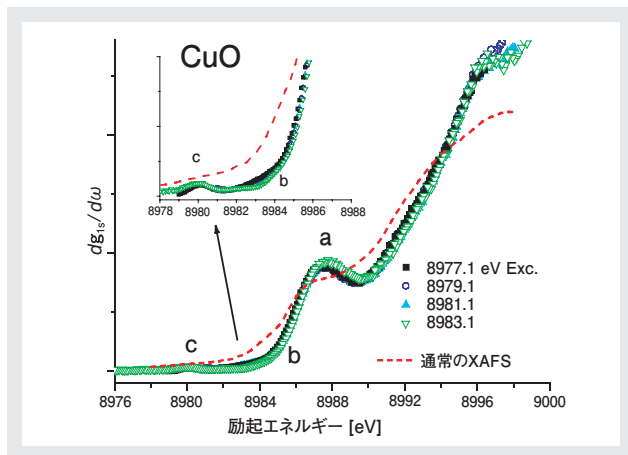


図3 CuOの通常のXAFSスペクトル(破線)と共鳴非弾性散乱から導出した寿命幅フリースペクトル(記号)

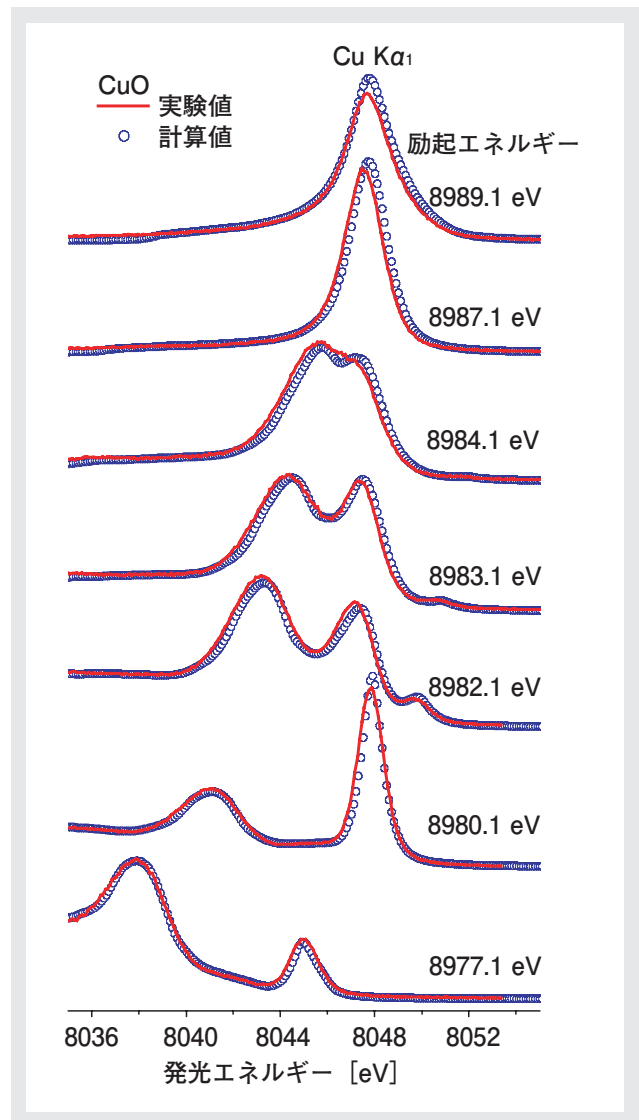


図4 CuOの共鳴X線非弾性散乱スペクトル(赤色の実線)と図3の8983.1 eV励起のスペクトル(▽)から式(1)を使って計算した非弾性散乱スペクトル(○)

本分光法の現状と今後の展開

上述の解析法をCuOについて試験的に適用した2002年の文献²は、最近の小谷章雄先生のレビュー(放射光18,30(2005))において、“CuLsXAS(XAFSと同じ意味)の吸収端近傍の微細構造について驚くべき詳細な情報を与えることができる”と紹介された。開発者としては、現状は、実験精度^[4]も解析法^[8-10]も、当時より格段に進歩したと考えている。

本分光法は、従来のXAFS分光が不得意なさまざまな問題に適用可能である。前述の、主遷移の裾の下に隠れていた銅化合物の空順位の微細構造研究が最初の応用であったが^[2,3,8]、その後、希土類元素の禁制の四重極

遷移を双極子遷移から分離して観測することに成功した^[11]。特にHoについては2p→4f遷移の微細構造まで観測することができた^[12]。また、MnOについてのスピン選別XAFSの観測では過去に報告されていた“スピン選別XAFS”の方法では正しいスピン選択はされていなかったことを明らかにし、その実験結果に関して問題となっていたHundの法則との矛盾点を解決することに成功した^[5]。混合原子価化合物については価数選別XAFSスペクトルの測定が可能であることを示した^[6,7]。単結晶に対しては、偏光実験と組み合わせることで、より詳細な情報が得られる。これを利用してLaMnO₃のスピン選別偏光XAFSから、常磁性相中でも、局所的には反強磁性相的なスピン秩序が残存するという、興味深い結果を得た^[13]。

放射光と結合したX線分光技術の発展と相まって、本分光法の適用範囲は急速に拡大している。高温超電導材料^[14]やバルク磁性材料^[13]については、既に本法を用いた研究が始まっている。担持触媒や錯体溶液も、測定対象になりつつある。生体試料など、より希薄な系もまもなくターゲットにできるであろう。

おわりに

“発光”を利用して“吸収”をはかり、それによって吸収法固有の弱点を乗り越える。曲芸に見えるかもしれない本分光法も、基礎開発段階をひとまず終え、応用段階に突入したように思える。今後、本分光法が、さまざまな機能性材料の微細な、しかし重要な、各種の状態変化を追うツールとして、多くの人に少しでも役立つようになれば、これに勝る喜びはない。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学・多元物質科学研究所の宇田川康夫教授に、研究の全領域にわたって意義深い討論と助言を受けたことに謝意を表します。また東大・生産研の七尾進教授、JASRIの河村直巳博士をはじめとする共同研究者の皆様にご感謝いたします。また私立女子大という環境下で、本研究を継続・発展させていくことについてご理解いただき、激励していただいた、蟻川芳子教授をはじめとする日本女子大学・理学部・物質生物科学科の皆様にご礼申し上げます。

参考文献

- [1] M.O.Krause and J.H.Oliver, *J.Chem.Phys.Ref. Data*, **8** 329 (1979).
- [2] H.Hayashi, Y.Udagawa, W.A.Caliebe, and C.-C. Kao, *Phys. Rev. B*, **66**, 033105 (2002).
- [3] H.Hayashi, Y.Udagawa, W.A.Caliebe, and C.-C. Kao, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 125 (2003).
- [4] H.Hayashi, M.Kawata, R.Takeda, Y.Udagawa, Y.Watanabe, T.Takano, S.Nanao, and N.Kawamura, *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **136**, 191 (2004).
- [5] H.Hayashi, M.Kawata, Y.Udagawa, N.Kawamura, and S.Nanao, *Phys. Rev. B*, **70**, 134427 (2004).
- [6] H. Hayashi, M. Kawata, R.Takeda, A. Sato, Y.Udagawa, N. Kawamura, and S.Nanao, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 2168 (2005).
- [7] 林 久史, 佐藤 敦, 宇田川 康夫, X線分析の進歩, **37**, 311 (2006).
- [8] H.Hayashi, R.Takeda, Y.Udagawa, T.Nakamura, H. Miyagawa, H. Shoji, S.Nanao, and N.Kawamura, *Phys.Rev. B* **68**, 45122 (2003).
- [9] 林 久史, X線分析の進歩, **35**, 1 (2004).
- [10] 林 久史, 分光研究, **53**, 283 (2004).
- [11] H.Hayashi, R.Takeda, M.Kawata, Y.Udagawa, N.Kawamura, Y.Watanabe, and S.Nanao, *Phys. Rev. B* **70**, 155113 (2004).
- [12] H.Hayashi, M.Kawata, A.Sato, Y.Udagawa, T.Inami, K.Ishii, H.Ogasawara, and S.Nanao, *Phys. Rev. B* **72**, 045114 (2005).
- [13] H.Hayashi, A.Sato, T.Azumi, Y.Udagawa, T.Inami, K.Ishii, and K.Garg, *Phys. Rev. B* **73**, 134405 (2006).
- [14] H.Hayashi, R.Takeda, M.Kawata, Y.Udagawa, Y.Watanabe, T.Takano, S.Nanao, N.Kawamura, T.Uefuji, and K.Yamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 199 (2004).



林 久史

Hisashi Hayashi

日本女子大学
理学部 物質生物科学科 助教授
JSTさきがけ“構造機能と計測分析”研究者兼任
博士(理学)

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

原子及び分子分光法の利点を用いた 蛍光X線／ラマン複合型マイクロアナライザ

Koen Janssens

蛍光X線分析 (XRF) は、多種多様な物質の無機分析に広く使用されている一般的な分析法である。顕微鏡分析能力 (μ -XRF) を備えた小型のED-XRF装置は、さまざまな形で利用することが可能である。ラマン分光法 (RS: Raman Spectroscopy) は、極めて特別な分子分析法で、多くの無機・有機化合物類の識別に適した優れた方法であることが実証されてきた。また、ラマン分光装置の小型軽量化も進んでいる。上記の2つの分光法を1台の小型XRF／ラマン複合型装置に組み込むべく、XRFとラマンによる試料表面の同一領域の同時測定を可能にする照射及び検出のジオメトリが設計された。文化遺産部門での顔料関連の調査における本装置の有用性を、実例をもとに説明する。

はじめに

以前は大きな試料の平均的な情報しか得られなかった多くの機器・分析技術が、この20年間で顕微領域に発展した(赤外顕微鏡法など)。この発展の動因は、次の2つの要素からなる。(1)物質の複雑度が増していること(ミクロ不均一な新物質など)、(2)天然物質及び人工物質の局所的な特性変化を調査する必要性が高まっていること(組成、応力、構造、色など)である。最も確立された無機マイクロアナリシスは、おそらくEPMA(電子線マイクロアナリシス)であり、SEM-EDX(エネルギー分散型X線検出器を備えた走査型電子顕微鏡)と言われる場合もある。しかし、この方法では物質の主要な元素構成の情報しか得られない。

FT-IR(フーリエ変換赤外分光装置)は、有機物質の微小部特性評価に広く使用されているが、結晶化合物及び無機化合物の分析では用途が限られている。

一方、多くの専門分野、特に物質鑑定、発生源の同定または試料／発生源の照合が問題となる分野では、次のようなより詳細なデータが必要となる場合が多い¹⁾。

- (a)物質の特定領域における微量／極微量元素の特徴識別
- (b)有機化合物と無機化合物の複雑な混合物の特性評価や、元素は類似するが分子形態が異なる物質を区別

するための、極めて特別な分子情報

こういった点において極めて類似した要件をもつ分野が、文化遺産部門での物質調査と法医学の2つの分野である。これらの専門分野の目的はかなり異なるが、両分野が共通して直面する基本的な問題や作業上の制限には、次のような特筆すべき類似点がある。

- ・多種多様な物質を鑑定する(書類に使用されている物質(インク、紙)の分析など)。
- ・“特徴識別”の比較によって“未知の”試料と一連の“ライブラリ”物質を照合する(ガラス破片、車の塗料や油絵具などの顔料物質、織物用繊維など)。
- ・犯罪の証拠や貴重な工芸品を、損傷や変質させずに繰り返し分析できる非破壊検査が好ましい(必須の場合が多い)。
- ・破壊サンプリングや破壊分析など、試料をごく微量しか入手できない場合が多い。

蛍光X線分析(XRF)は、多種多様な物質の無機分析に広く使用されている一般的な方法である。この分野では、いくつかの技術的進歩により、従来の大型波長分散型XRF分析装置に代わる、より低価格で顕微鏡分析能力を備えた小型のED-XRF装置の発売が促された。現在では、低

価格な低出力X線管、液体窒素不要Si-PIN高分解能ダイオード検出器、効率的なX線集光光学素子がさまざまなメーカーから発売されており、微量／極微量レベルの定量分析を30-100 μm の方位分解能で行うことができる^[2]。

ラマン分光法は極めて特別な分子分析法であり、多くの無機・有機化合物類の分析に適した優れた方法であることが実証されてきた。また、費用効果が高くかつ小型のレーザー光源、分散グレーティング及びCCD検出器の使用により、計器の小型化が進んでいる。励起／検出システムと、顕微鏡の対物レンズを取り付けた小型測定ヘッドとを光ファイバで接続することにより、サンプリングやその他の破壊処理なしで巨視的な対象物の“その場”分析及び局所分析ができる^[3]。

上記のいずれの方法も、適切な状況で用いた場合には非破壊的と考えられ、極めて特別な特徴識別情報をもたらすが、次のような機能固有の制限もある。

- ・ μ -XRF分光測定法は、主要、微量、極微量元素の定量的情報を導き出すことのできる比較的簡素かつ系統的なスペクトルデータを得られるが、化学的／分子特異性(硫化物と硫酸塩の区別など)は明らかにできない。
- ・ μ -Raman分光法は、試料を構成する化合物の化学形態については極めて詳細に特定するが、主要な組成情報しか得られず、またスペクトル情報の解析が重要であり、通常は経験に基づき“未知”スペクトルと“ライブラリ”スペクトルとの比較により行われる。

上記の2つの分光法を、遠隔測定ヘッドを備えた1台の小型複合型XRF／ラマン分光装置に組み込み、高い元素感度と優れた分子特異性で顕微鏡試料の非破壊分析及び局所分析を可能にした。この計器は実験室環境で卓上型装置としても使用できる。また、巨視的な試料表面の同一領域をXRFとラマンの両方で同時に測定できるよう、励起／検出ジオメトリが設計されている。

次に、複合型分光装置の設計について概説し、文化遺産部門での調査における本装置の有用性を事例をもとに説明する。

複合型XRF／ラマンマイクロアナライザの設計と構造

従来の μ -XRF分光計の照射／検出ジオメトリでは、通常約45°の角度で調査物質に照射し、放出される蛍光X線

を同様の角度で検出する。それに対して、(共焦点)ラマン照射と検出は、通常、1次レーザー光の集光とラマン散乱光の捕集の両方を、試料面に垂直なジオメトリで対物レンズを用いた光学系によって行う。このため、**図1(a)**に示すような複合型XRF／ラマン照射／検出のジオメトリ設計が可能となった。この図で、1次X線は左側の微小焦点X線管(T)から照射され、焦点距離10 mmのポリキャピラリーレンズ(P)によって直径約50 μm の点に集束され試料に到達する。元素選択的蛍光X線信号は、慎重に光軸調整されたシリコンドリフトチャンバ検出器(D)によって記録される。検出器コリメータにはチューブが取り付けられており、試料表面と検出器窓の間にヘリウムガスを流して低エネルギーX線の吸収を低減することができる。X線管と検出器の間には、遠隔ラマンプローブが配置され、光ファイバを介して1次レーザー光源及びCzerny-Turner型光学分光器と接続される。1次レーザー光は、20 mm超長作動距離の高集束対物レンズを介して試料表面に到達する。このレンズは、ラマン散乱光を捕集して分光器に導くためにも用いられる。遠隔ラマンヘッドには光学ビデオによる試料観察システムが備わっており、これによって試料表面を対物レンズの焦点位置に配置できる。**図1(b)**はシステム全体の写真を示したものであり、複合型XRF／ラマン測定ヘッドのすべての構成部品が、約30×40×50 cm^3 の比較的小さな容積内に収まっていることがわかる。測定ヘッドの全質量は約10 kgであり、ヘッド全体を、大きな芸術品やその他の工芸品の上または(水平軸を中心に90°回転させて)前に配置するのに十分小さい。レーザー光源から照射された単色光(波長632 nmまたは785 nmの光など)は、光ファイバケーブルを介して測定ヘッドに到達し、発生したラマン散乱光は、2本目の光ファイバケーブルを介して測定ヘッドから分散型分光器に向かう。測定ヘッドにあるラマンノッチフィルタを交換することにより、異なる1次レーザー光源間での切り替えが可能となる。レーザー光源(複数)及びCCDを用いた分散型分光器は、容易に移動可能な19インチラックに搭載されており、このラックにはX線管の高圧電源やそのインターフェイス回路、エネルギー分散検出器の回路も搭載されている。最後に、(a)ラマン分光器パラメータ(グレーティング選択、検出するスペクトルウィンドウの位置とサイズ、スペクトル捕集時間、繰り返し測定回数)及びX線管パラメータ(電圧、電流)の制御、(b)ラマン及びX線スペクトルの同時または逐次データ収集、(c)光学ビデオ画像、ラマン及びX線スペクトル、ラインスキャン及び2次元ラマン及び／またはXRF強度マップの表示、(d)3次元での

試料移動を担うコンピュータが揃って1つの装置となる。

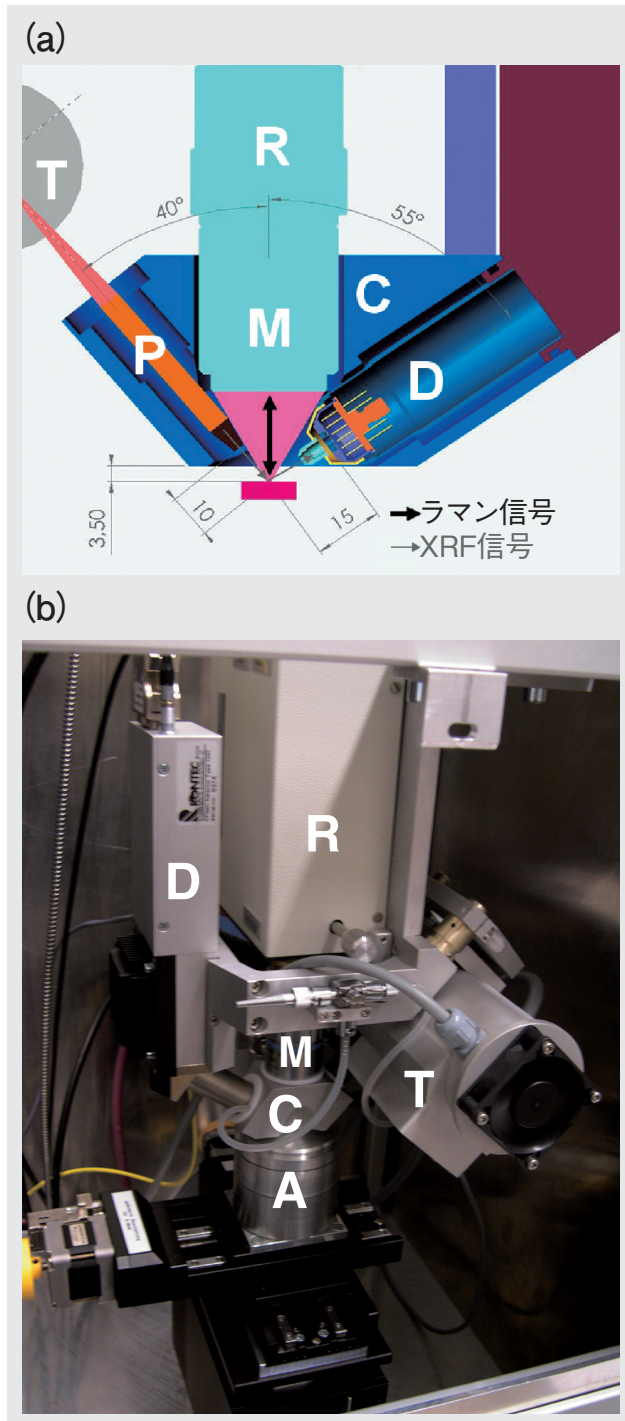


図1 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計のジオメトリと外観写真
 (a) 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計のジオメトリ
 T: X線管, P: ボリキャピラリーX線レンズ, R: 遠隔ラマンヘッド
 M: ULWD顕微鏡対物レンズ(作動距離2 cm), D: エネルギー分散型X線検出器
 C: 中央取り付けブロック
 (b) 複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計の外観写真
 ここでは電動式試料台の上に設置されている。この場合、試料は高さを増すためにAlシリンダAの最上部に置かれている。測定ヘッド全体の幅×奥行き×高さは約30×40×50 cm³、全体質量は約10 kg。中央ブロックCにはチューブが取り付けられており、試料表面とX線検出器窓の間の隙間にヘリウムガスを流して軽元素に対する感度を向上させることができる。

結果と考察

複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計の使用例として、16世紀の戸籍謄本(アントワープ市公文書館(ベルギー)所蔵の歴史文書)に描かれた盾をかたどった紋章の多くに使用された顔料の調査について、説明する。この戸籍謄本は“Pot”一族に関するもので、この一族は数世代にわたって中世以降のアントワープで商業活動に携わっていた。一族のメンバーが結婚するたびに、戸籍謄本に新郎新婦の紋章が小さく描かれ、結婚の記録が残された。

図2に示された4つの紋章の例から、これらの盾を描くために、さまざまな色合いの赤/橙色が使用されたことがわかる。図2(a)の盾の幅広の帯は、明るい橙・赤色の色合いで描かれているのに対し、図2(c)のライオンの盾の赤色の背景は、極めて暗い色調の赤色で描かれている。図2(b)のひし形(菱形)の盾は、中間色で描かれている。



図2 アントワープの“Pot”一族に関する16世紀の戸籍謄本に描かれた、4つの盾をかたどった紋章例
 (a)左 (b)中央 (c)右

上記の複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計を用いて、XRF分光測定とラマン分光法の両方によって非破壊的に分析すれば、これらの盾に使用されている顔料を特定できる。図2の盾の狭い領域に照射して得られたXRFスペクトルを図3に示す。図3(c)のスペクトル中にHg-L α 、Hg-L β 及びS-K α の特性X線が見られること、及び描画の(暗い)赤色から、赤色鉱物の辰砂(HgS)の存在が容易に推測される。しかし、図2(a)の赤色の原料を、関連するXRFスペクトル(図3(a))の情報から判断するのはそれほど容易ではない。このスペクトルは、(Pb-M, Pb-L α 及びPb-L β の特性X線によって示される)Pb(鉛)の存在を示している。しかし、16世紀にはPb(鉛)を含有する顔料が複数使用されていたことが知られており(鉛白PbCO₃・Pb(OH)₂、鉛丹Pb₃O₄、一酸化鉛PbO(赤色)など)、観測された色も、鉛白の下地に赤色の有機染料の透明な層を塗り重ねたものと考えられ、使用された顔料または顔料の組み合わせを明

確に特定することはできない。XRFスペクトルにはHg(水銀)が見られないことから、この特殊な橙赤色の色合いを作り出すのに、辰砂は全く使用されなかったことがわかる。図2(a)の赤／橙色の盾内部の個々の顔料粒子から得られたラマンスペクトル(図4(b))を、鉛丹(図4(a))と辰砂(図4(c))のスペクトルと比較すると、この場合では橙赤色の鉛丹顔料が使用されたことになる。この盾の帯の内側、数箇所のポイントで行ったラマン及びXRFの測定結果に有意な違いはみられなかった。従って、この盾の赤い帯は、鉛丹のみを使用して描かれたと考えられる。

図2(b)のひし形の紋章盾は、状況が異なっている。この盾のXRFスペクトル(図3(b))には、極めて強いPbラインがあるが、それより強度は弱いもののHg-L α 及びHg-L β のラインも見られ、これはPbとHgが約10:3の比率で含まれた混合物の存在を示している。さまざまな位置で測定されたXRFスペクトルから、この質量比の変動はごくわずか(<10%)であり、辰砂と別のPb含有顔料の混合物を使用したか、またはPb含有量が比較的多い下地層(鉛白など)の上にかなり薄い赤色の辰砂層を塗り重ねたことが示唆される。この場合もやはり、XRFスペクトルの情報だけでは明白な顔料特定には至らない。一方、この盾の赤い層の異なる粒子と隣接する箇所から得られたラマンスペクトルを考慮することによって、使用された顔料を

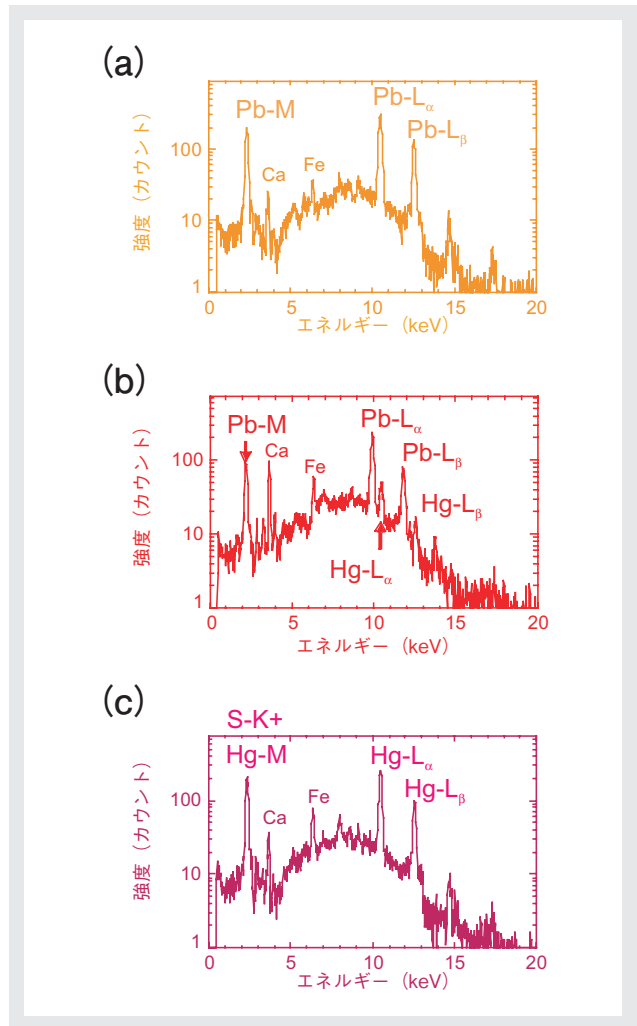


図3 紋章盾の赤色領域のXRFスペクトル
(a)橙赤色の帯(b)橙赤色の背景(c)暗赤色の背景領域

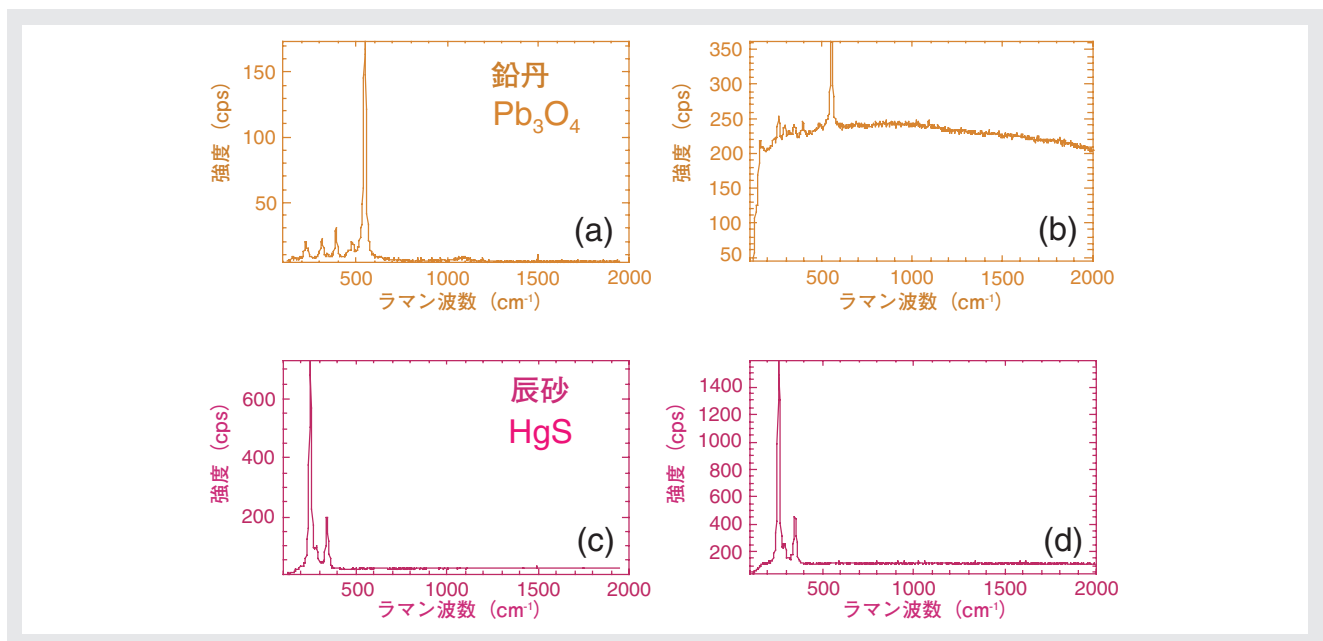


図4 顔料及び紋章盾の赤色領域のラマンスペクトル
(a)鉛丹, (b)図2(a)に示される紋章盾の赤色領域(橙赤色の帯), (c)辰砂, (d)図2(c)に示される紋章盾の赤色領域(暗赤色の背景領域)
ラマンスペクトルのバックグラウンド補正は行われていない。

特定することができる。いくつかの位置では、純粋な鉛丹(図5(a))または純粋に近い辰砂(図5(c))のラマンスペクトルが観測されているが、ラマンスペクトルが得られた多くの位置(約30%)で、両方の顔料の特徴的なラマンラインが見られている。例を図5(b)に示す。また、図2(b)の盾の赤い塗料層を50倍の倍率で注意深く観察すると、直径が10 μm より小さいさまざまな色の粒子が存在することがわかる。レーザー光を隣接する2つ以上の鉛丹または辰砂の粒子に同時に照射すると、ラマンスペクトルに明らかに両方の特徴的信号が見られるであろう。図4及び図5に示すラマンスペクトルは、バックグラウンド補正を

行っていないため、塗料の下に紙、または、結合媒体の残留物(アラビアゴムまたは別の多糖類と思われる)が電子励起されることにより、連続的で高いバックグラウンドがみられる。この種の単一塗料層が、限定量の結合媒体が添加された水性ペーストで描かれている場合であれば、個々の顔料粒子のラマン分析は比較的容易である。もっと結合媒体の多い物質についても、複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光計を使って、XRFとラマンのスペクトルが得られることが、油絵や油絵から取った試料の分析によって実証されている^[4]。

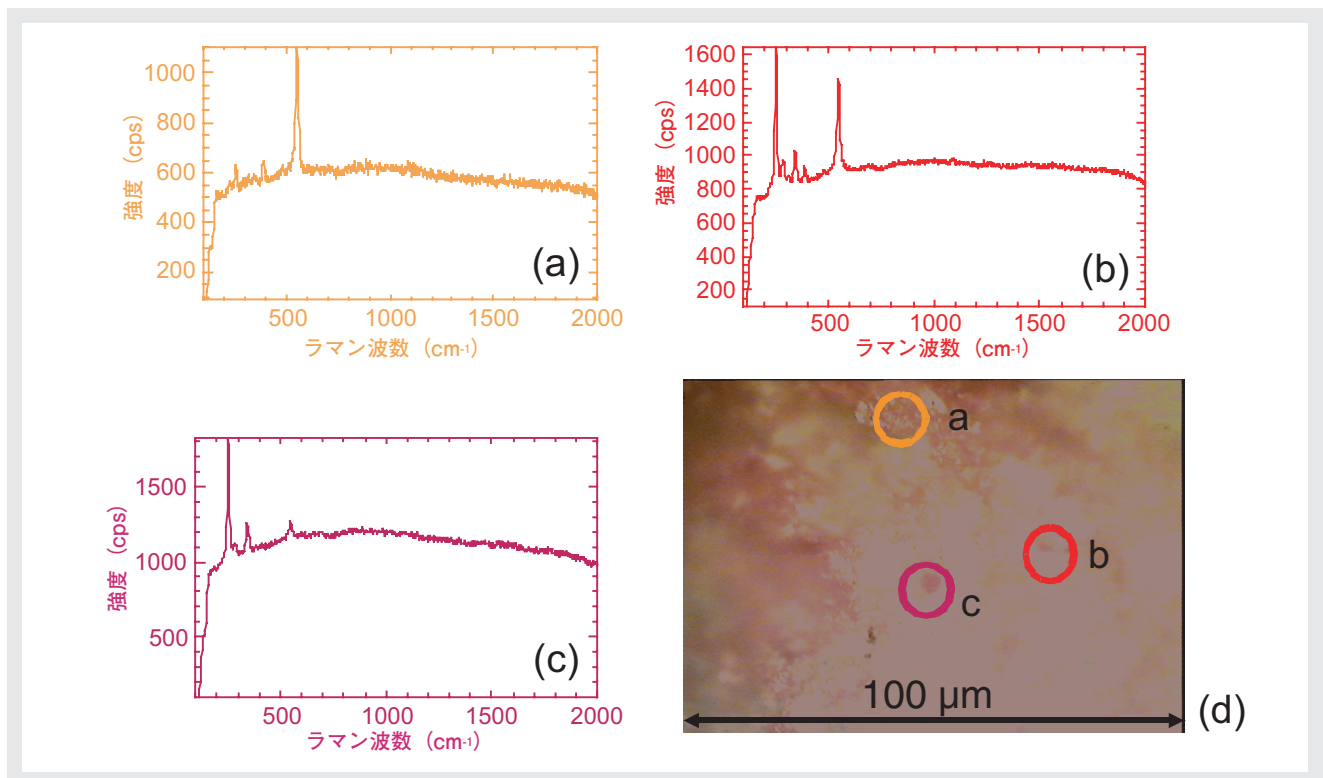


図5 図2(b)に示される盾の橙赤色領域の数箇所から得られたラマンスペクトル (a)主に鉛丹(b)辰砂と鉛丹の混合物(c)主に辰砂の特徴的なラマンラインが見られるが、鉛丹の主なラマンライン548 cm^{-1} も見られる。(d)高倍率の光学写真(橙赤の小さな丸は、それぞれの測定位置を示す) すべてのスペクトルに、紙及び顔料結合媒体による蛍光バックグラウンドが観測されている。

おわりに

本稿では、蛍光X線分析による迅速な元素分析の利点と、ラマン分光法の極めて特別な特徴識別能力を組み合わせた複合型 μ -XRF/ μ -Raman分光装置が、文化遺産の研究においてしばしば行なわれる顔料物質の特定に、非常に有用であることを例証した。測定ヘッド部の小型化により、大きな芸術品や工芸品も非破壊で分析可能である。今後、犯罪捜査の物的証拠や土壌などの環境資料は

もちろん、その他のさまざまな分野にも広く使われていくものと考えている。

参考文献

- [1] Koen H.A Janssens, R.E. Van Grieken (Eds.), Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, ISBN 0-444-50738-8, 800 (2004).
- [2] K. H.A Janssens, F. C.V. Adams, A. Rindby (Eds.), Microscopic X-ray fluorescence analysis, Chichester, Wiley, 419 (2000).
- [3] C. Coupry, D. Brissaud, in: Raman Microscopy, Development and Applications, Turrell G, Corset J (eds), London, Academic Press, 421 (1996).
- [4] K.S. Andrikopoulos, S.X. Daniilia, B. Roussel, K. Janssens, In vitro validation of a mobile Raman-XRF micro-analytical instrument's capabilities on the diagnosis of Byzantine icons, *J. of Raman Spectroscopy*, **37**, 1026-1034 (2006).

**Koen Janssens**

University of Antwerp
Department of Chemistry
Professor
Ph.D.

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 授賞者論文

乳ガンの早期診断を目指すシステム開発

安藤 正海

X線の屈折を利用して、従来のマンモグラフィでは困難であった乳ガンに関係する構造組織が見えるシステムを開発中である。X線の吸収による方法に比べ、少ない被曝線量で約1000倍のコントラストと高い空間分解能が期待できる。非対称反射の回折により、単色化すると同時に平面波化したX線を試料に当て、石灰化と組織構造に対応し、わずかに屈折して透過するX線を角度分析板で直進X線から分離する。透過型の角度分析板を用いるX線暗視野法と名付けた方法では、角度分析板を特定の厚みにすると直進X線が透過しないことを利用し、屈折X線のみによる透過画像が得られる。またCT像を得るために屈折コントラストに対する数学形式を開発し、世界で初めて屈折原理の非浸潤性乳管ガンなどの3次元像を得た。

はじめに

乳ガンの臨床診断への応用を目指して開発中の、屈折原理を利用した新しいX線画像の現況を述べる。女性の乳ガン罹病率の高まりと共に社会問題化して乳ガンの早期診断が極めて重要であるとの認識が大いに高まった。それと呼応するように、医学界と医療機器メーカを中心に乳ガンの早期診断法を高度化する技術の開発が鋭意行われている。X線を用いるマンモグラフィもその一方法である。マンモグラフィによって見える乳房組織は、主に石灰化と組織構造である。正常組織と石灰化ないし組織構造のX線透過能の差を検出して画像化している。技術的にはX線吸収の違いを検出している。そのためにX線エネルギーをできるだけ低くする必要があり、X線装置の加速電圧は30 kV以下、X線エネルギーの実効値は20 keV以下になっている。あわせて乳房厚さをできるだけ薄くする必要があり40~42 mmになっていることはよく知られている事実である。その組織に対して相対的に低いエネルギーのX線を照射する必要があるので吸収線量が多くなる恐れがあり、医療被曝に注意を払う必要がある。ちなみに乳房は最も皮膚被曝線量の高い部位とされている。これらの問題を解決する手法の一つとして、少し高めエネルギーを用いて被曝線量を下げ、かつ屈折原理によって、同じエネルギーのX線による吸収コント

ラストに比較してほぼ1000倍あるとされる屈折コントラストを用いる診断法の開発は意味あると考えられる。それによって石灰化はもちろんのこと、従来法では見えなかった乳ガンに関係する構造組織が見える可能性を期待したい。放射光の高い指向性のおかげで空間分解能が高くなり小さい石灰化が見える可能性もある。屈折原理による進んだ技術としての新しいマンモグラフィを世に提供し、乳ガンの早期診断を可能にしたいと考えている。

乳ガンに関してKEK(高エネルギー加速器研究機構)放射光施設で開発を進め、乳管、乳ガン巣、個々の乳ガン細胞、壊死乳ガン細胞群、線質などが明瞭に見えるようになった。臨床診断にせよ病理診断にせよ、乳ガン早期診断を目指した開発途中の技術ではあるが、挑戦の一端を紹介させて頂くことによって、広く読者に開発の現状を理解して頂き、助言などを頂戴できれば幸いと考えている。

乳ガン早期診断の研究

放射光を用いた世界の乳ガン早期診断の研究は、1995年にファントムを用いて始まり、続いて乳ガン組織に進んだ。軟組織を描画するX線画像技術としては、X線のエ

エネルギーを下げた撮影で、日常的に医療現場で用いられている“吸収コントラスト”法^[1]がある。また、X線干渉計を利用し患部を通過するX線の位相変化を検波する“位相差コントラスト”法^[2]もある。更に、物体中でX線が受ける屈折を結晶角度分析板によって検出する“屈折コントラスト”法^[3]もある。

屈折コントラスト法

ここでは屈折コントラストに注目したい。X線は患部に当たって屈折作用を受け、ほんのわずか直進方向からずれる。清水の舞台から見た3.5 km先の東寺の塔頭にある宝珠に刻まれたわずか0.35 mmの線刻を見込む角度、 10^{-7} の程度である。このような小さい角度でもシリコン単結晶を用いると直進X線と屈折X線の角度を分離できる。(1)透過型角度分析板によっても(2)反射型角度分析板によっても分離できる。これら2つの方法はそれぞれ複数のグループが関わって開発されてきた。(1)の方法は透過型角度分析板の大きさが部位の大きさと同じで済むという利点がある。更には高いコントラスト画像が得られる利点もある。これらの利点を活かすと、将来の臨床応用のX線光学系の主軸になると考えられる。一方(2)の方法は(1)と同じ大きさの視野を得ようとすると数倍の角度分析板の大きさが必要になること、屈折情報を取り出すために2回の撮影を必要とし、被曝皮膚線量が問題になるので実用化に用いることは難しいと考えている。それにもかかわらず、X線光学系がシンプルなので世界中に広く受け入れられていることも確かである。

私たちはそれぞれの目的に合わせて2つのX線光学系を用いて技術開発を行っている。(A)2次元像を用いるマンモグラフィにおいては臨床診断と一部病理診断用を目指して(1)を採用した。X線干渉計利用から参入してきたので透過型が自然であったことも確かである。高いコントラストの写真が直ちに得られることが最大の利点である。(B)生検試料または切除試料を用いる場合の病理診断用を目指す開発には被曝線量を気にしないでよいこと、(1)を導入するためには技術開発が必要であるので、当座は(1)の代わりに(2)を採用することにした。

X線暗視野法

私たちはX線干渉計を用いて新しいX線光学系を探索していた折りに、理論的にあたると角度分析板が特定厚

さで、X線を透過させないことに気がついた。これは、特定厚さの反射防止膜によってまぶしさから目を守る眼鏡と同じ原理と考えられる。屈折X線は、角度分析板に向かって異なる角度で入射するので角度分析板を透過できる。この原理を用いると屈折X線のみによる画像が得られるはずである。すなわち、ガンなどの人体軟組織を高効率で描画できる可能性がある。この方法は照明光を抑え、ほしい画像情報のみを引き出す作用があるので“X線暗視野法(図1)^[4]”と命名した。2002年のことである。

このX線暗視野法は2結晶モノクロメータ技術の応用であり、単色器と透過型角度分析板の両方の回折面が平行になっていることが特色である。第一結晶である単色器の回折面は表面に平行ではなく、少し角度を持たせている。これを非対称反射と呼び、大学院時代の恩師高良和武先生が1962年に考え出されたアイデア^[5]である。これを用いると反射X線は平面波になる。

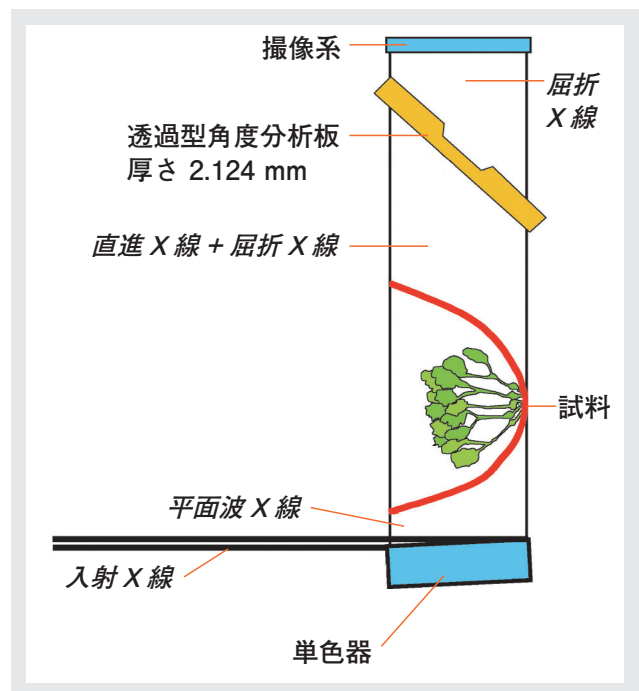


図1 大視野用X線暗視野法光学系

大視野用X線暗視野法に用いたX線光学系は、単色器と透過型角度分析板からなる2結晶平行配置法である。結晶表面から傾いている回折面を用いることによって、試料へ供給されるX線は平面波になる。試料は透過型角度分析板との間に置く。試料からの屈折X線のみが透過型角度分析板の後ろ側に抜けることが特色である。臨床診断用の透過型角度分析板の厚さは2.124 mmであり、視野は90 mm×90 mmである。

Feature Article 特集論文 乳ガンの早期診断を目指すシステム開発

患部に入ったX線の一部は屈折するので角度分析板を通り抜ける。すなわち、患部からの屈折X線がX線暗視野像を形成する。照明光のかぶりのない像と考えられる。“臨床応用”が近い将来可能になることを考えて視野の拡大を図り、90 mm角を達成している。厚さを2.124 mmとし、X線エネルギーは35 keVとしたところ空間分解能は50 μm が得られている。ただし、屈折コントラスト用のファントムが存在しないので、空間分解能は測定値ではなく推定値である。そこでファントムを自作することにした。いずれ精密な値が得られよう。角度分析板を125.6 μm 厚さにすると、空間解像度は上がり10 μm 程度になる。これも推定値である。その時、視野の大きさは10 mm角である。

開発への意欲

“乳がん早期診断の研究”で説明した(1)“透過型角度分析板を用いるX線暗視野法”は、2次元像を得ることに向いている。これを用いて臨床診断システム作りを目指すことにしたい。一方、(2)“反射型角度分析板を用いる方式”は3次元像を得ることに向いている。これを用いて染色による病理診断にどこまで迫ることができるかを検証したい。(1)のX線光学系を用いて3次元像が撮影可能になれば、(1)のX線光学系によって2次元像はもちろん3次元像も同時に得られ診断能が増すと考えられる。本稿では乳ガンの2次元像と3次元像を順次見ていくことにしよう。

乳ガン2次元像

X線暗視野像の応用例として浸潤性微小乳頭ガン組織の描画に挑戦した。正常組織、乳ガン細胞群、脂肪層、筋肉、繊維などが観察できた(図2)^[6]。X線暗視野法を用いたマンモグラフィは、コントラストが高く空間分解能が高いので、診断能が高まり乳ガン早期診断に役立つ可能性がある。

X線暗視野像では、吸収コントラストと白黒が反転する。図2の黒い部分は屈折X線で構成される像であり、吸収コントラストでは白い。灰色はX線が来ていない部分を表し、吸収コントラストでは黒い。屈折コントラストは吸収コントラストのほぼ1000倍の感度がある(白線の枠内については後で述べる)。

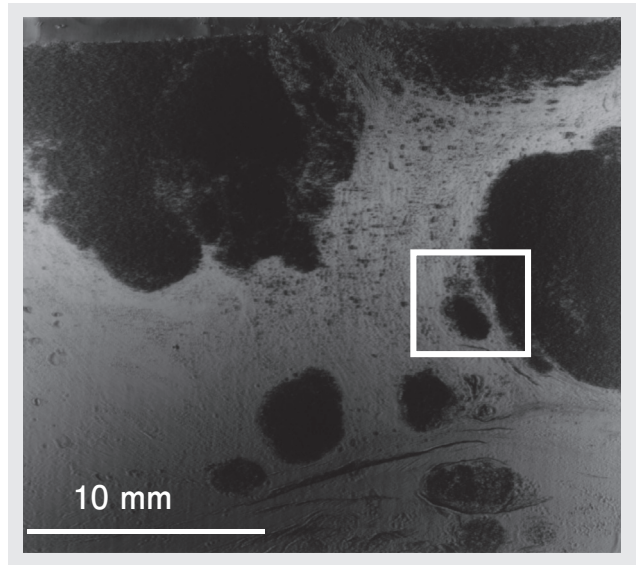


図2 35 keVで撮影された2.8 mm厚浸潤性微小乳管ガン試料のX線暗視野像

なおHematoxyline and Eosin染色した病理標本図との対応は、非常に良いことがわかった^[6]。X線暗視野像に現れるコントラストを形成している試料中の成分を調べるために試料を蛍光分析にかけてみた。RhターゲットをもつHORIBA XGT-5000WRを用いて試料に白色X線を照射した。半導体検出器によって試料からのCa KX線を波高分析した。更に試料を2次元走査したところ、X線暗視野像によく似たCa K蛍光X線像が得られた(図3)^[7]。乳ガンとCaの関係を示す良い例と考えられる。

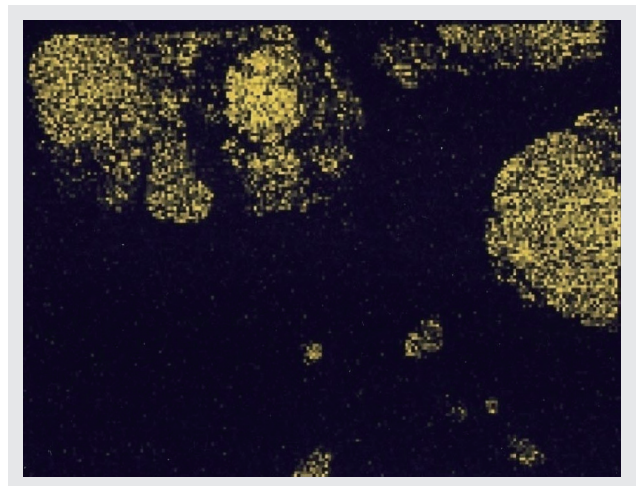


図3 Ca K蛍光X線像

Ca K X線は20 μm 足らずの軟組織にも吸収されるので、このX線像は試料のごく表面に近い石灰化を見ているといえよう。

透過型角度分析板を薄くして図2の白線の枠内と同じ箇所を撮影したX線暗視野像を図4^[8]に示す。画面中央及び右側にガン細胞巣が見える。中央やや左上に数十～百数十の泡状のものが見える。乳ガン細胞と考えられる。細胞1個の大きさは100 μm程度である。更に間質が見える。空間分解能は10 μmと考えられる。

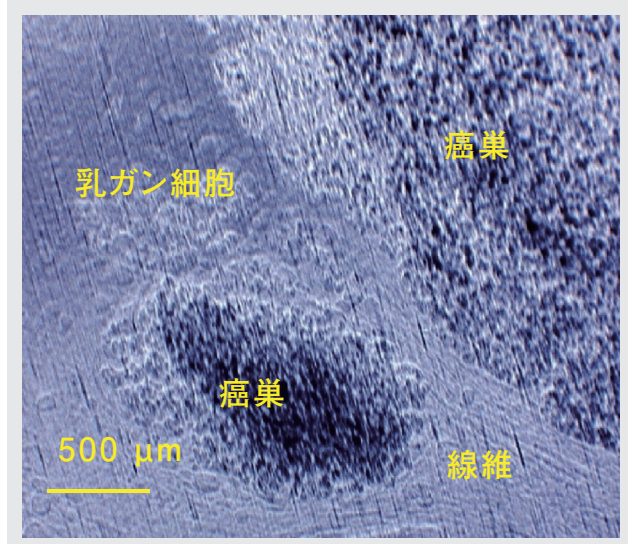


図4 125.6 μm厚透過型角度分析板を用いた高空間分解能X線暗視野像

中央のガン細胞巣の周りに乳ガン細胞が個別に見える。細胞1個の大きさは約100 μmである。細胞巣と細胞巣の間に間質が見える。

乳ガン3次元像

CT像を得るために屈折コントラストに対する数学形式を開発した。これを用いて、50 μmの空間解像度を持つ世界初屈折原理の非浸潤性乳管ガンなどの3次元像が得られた^[9-11]。屈折コントラストのアルゴリズムは式(1)で表わされる^[12-16]。

$$a(\Theta, t) e^{i\Theta} = \int_S |\nabla \tilde{n}| e^{i\phi} ds \dots\dots\dots (1)$$

ここに a は屈折角、 Θ は試料回転角、 t はビーム進行方向から見て直角方向にとった座標、 \tilde{n} は $n=1-\tilde{n}$ を通して屈折率 n と関係ある項、 ϕ は $\nabla \tilde{n}$ と伝播ベクトル S と間の角度である。式(1)は、筆者の研究室のMAKSIMENKO Anton博士が総研大の学位論文研究として山形大、湯浅哲也教授の指導を受けながら導いたものである。

X線光学系を図5に示す。図1に示したX線光学系と基本構造は似ている。図1の角度分析板が透過法で、図5は反射型である。

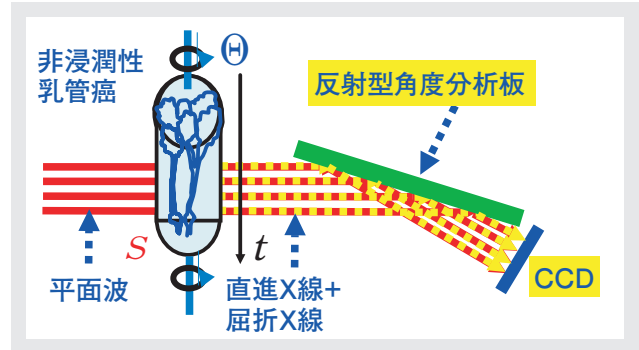


図5 屈折型CTデータ収集用X線光学系

試料の回転軸は紙面に直角である。平面波で照射された試料から屈折X線が生まれる。試料からは角度が変化しなかった直進X線に屈折X線が重畳している。反射型角度分析板によって屈折X線の角度成分が取り出される。試料回転ごとの映像がCCDに取り込まれる。

これを直径3.5 mm、長さ4.5 mmの大きさを持つ非浸潤性乳管ガンに適用したところ3次元像図6^[9]が得られた。乳管、乳管中の石灰及び乳管の周りの線維性結合組織と脂肪が明瞭に見える。下面に近い所では3本の乳管がやがて上面では1本になる様子が立体的に見える。

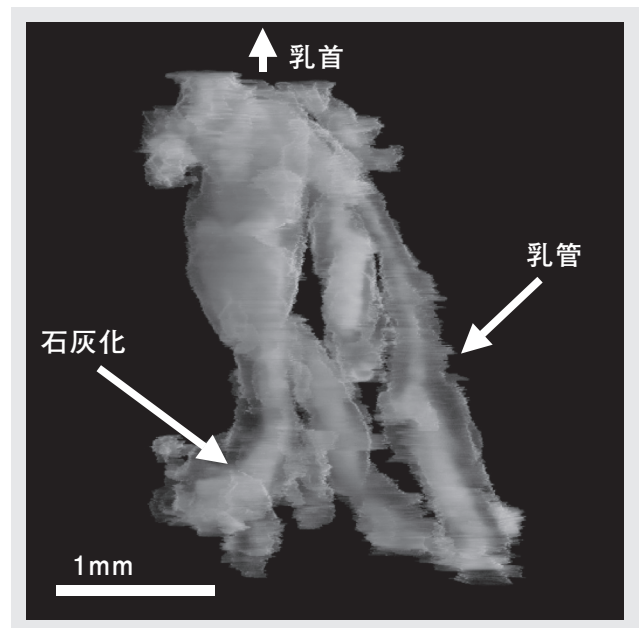


図6 非浸潤性乳管ガンの3次元像

Feature Article 特集論文 乳ガンの早期診断を目指すシステム開発

図6は、式(1)を用いて合成したものである。薄絹のように見える部分が乳管、乳管の中のツララ状に見える白い部分が石灰化である。乳管と乳管中の石灰からなる大きい2本の乳管が上の方で1本に合流している様子が見える。左の1本は3本が合流し、右の1本は2本が合流している様子が見える。合流部分には壊死乳ガン細胞の可能性がある。

染色による病理診断において、生検標本から立体像を得ることは手間がかかるのでほとんど実施されず、その代わりに組織の2次元スライス像を並べることで擬似的に3次元像を作ることはできるようであるが、作成には多大な時間が必要であるために実践としての診断には使われてはいない。従って立体像を捉えることがほとんどできなかった。ここに示した3次元的な乳管像は世界で初めて得られたものである。

おわりに

2次元及び3次元X線像は近い将来、乳ガンの臨床診断に役立つ可能性が見えてきた。放射光を利用したシステムが可能になると期待したい。乳ガンのみならず肺ガン、膵臓ガン、肝臓ガンなどに対する応用も期待したい。順次、早期診断が可能になる時が一刻も早く来ることを願ってやまない。

謝辞

ここに述べた研究は科学研究費補助金‘萌芽’(#15654042:平成15年~17年)‘基盤A’(#18206011:平成18年~20年)を用いて推進され、放射光利用は採択されたKEK放射光利用課題#2002G045, #2005G085を用いて研究が推進されました。また、次の方々(敬称略、あいうえお順)との共同研究であり、赤塚孝雄(山形大)、石黒真木夫(統計数理研究所)、市原周(名古屋医療センター)、植野映(筑波大)、遠藤登喜子(名古屋医療センター)、大林千穂(神戸大)、河合敏昭(浜松ホトニクス)、木邨達郎(神戸大)、斎藤恒雄(東北文化学園大)、島雄大介(茨城医療大)、杉山弘(高エネルギー加速器研究機構)、近浦吉則(九州工大)、張小威(高エネルギー加速器研究機構)、豊福不可依(九州大)、西川智子(堀場製作所)、橋本英子(総研大)、坂東裕子(筑波大)、平野馨一(高エネルギー加速器研究機構)、平野雅嗣(新居浜高専)、兵藤一行(高エネルギー加速器研究機構)、マクシメンコ アントン(MAKSIMENKO Anton, 高エネルギー加速器研究機構)、山崎克人(神戸大)、湯浅哲也(山形大)、ここに記して感謝いたします。

参考文献

- [1] E. Burattini, E. Cossu, C. Di Maggio, M. Gambaccini, P. L. Indovina, M. Marziani, M. Pocek, S. Simeoni and G. Simonetti, *Radiology*, **195**, 239 (1995).
- [2] T. Takeda, J. Wu, Y. Tsuchiya, A. Yoneyama, T. T. Lwin, Y. Aiyoshi, T. Zeniya, K. Hyodo and E. Ueno, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 5652 (2004).
- [3] S. Fiedler, A. Bravin, J. Keyrilainen, M. Fernandez, P. Suortti, W. Thomlinson, M. Tennunen, P. Vriikunen and M.-L. Karhalainen-Lindsberg, *Physics in Medicine and Biology*, **49**, 175-188 (2004).
- [4] Ando, M. Maksimenko, A., Sugiyama, H., Pattanasiriwisawa, W., Hyodo, K. and Uyama, C., Simple X Ray Dark- and Bright- Field Imaging Using Achromatic Laue Optics., *Japanese Journal of Applied Physics*, **41**, L1016-L1018 (2002).
- [5] Kohra, K., *Journal of the Physical Society of Japan*, **17**, 589 (1962).
- [6] Ando, M. et al, Attempt at Visualizing Breast Cancer with X-ray Dark Field Imaging, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L528-L531 (2005).
- [7] Ando, M. et al, Attempt at 2D Mapping of X-ray Fluorescence from Breast Cancer Tissue, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L998-L1001 (2005).
- [8] Ando, M. et al, Sharper Image of Breast Cancer Cells and Stroma in the Dense Breast by Thinner Angular Filter under X-Ray Dark-Field Imaging, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, L740-L743 (2006).
- [9] Ando, M., D and 3D Visualization of Ductal Carcinoma in situ (DCIS) due to X-Ray Refraction Contrast, *Bioimages*, **13**, 1-7 (2005).
- [10] Hashimoto, E., Maksimenko, A., Sugiyama, H., Hyodo, K., Shima, D., Nishino, Y., Ishikawa, T. and Ando, M., First application of x-ray refraction based computed tomography to a biomedical object, *Zoological Science*, **23**, 809-813 (2006).
- [11] Ando, M. et al, under review.
- [12] Maksimenko, A. et al, Computed Tomographic Reconstruction Based on X-Ray Refraction Contrast, *Applied Physics Letters*, **86**, 124105 (2005).
- [13] Maksimenko, A. et al, On the possibility of the computed tomographic reconstruction of cracks from the X-ray refraction contrast, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, L633~L635 (2005).
- [14] Yuasa, T., Sugiyama, H., Zhong, Z., Maksimenko, A., Dilmanian, F. A., Akatsuka, T. and Ando, M., High-Pass Filtered Diffraction Micro-Tomography by Coherent Hard X-rays for Cell Imaging: Theoretical and Numerical Studies of the Imaging and Reconstruction Principles, *Journal of the Optical Society of America A*, **22**, 2622-2634 (2005).
- [15] Yuasa, T., Maksimenko, A., Hashimoto, E., Sugiyama, H., Hyodo, K., Akatsuka, T. and Ando, M., Hard-X-Ray Region Tomographic Reconstruction of the Refractive-index Gradient Vector Field: Imaging Principles and Comparisons with Diffraction-Enhanced-Imaging-Based Computed Tomography, *Optics Letters*, **31**, 1818-1820 (2006).
- [16] Yuasa, T. et al, under review.



安藤 正海

Masami Ando

東京理科大学
総合研究機構 DDS 研究センター
教授
工学博士

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

企業・大学・公立研究所での 経験から見た研究



合志 陽一
Yohichi Gohshi

筑波大学 監事
東京大学 名誉教授
工学博士

企業・大学・公立研究所での研究は、大変異なる面とほとんど共通する面がある。著者が企業と大学、公立の研究所で研究生活を送った経験を紹介し、それぞれにどのような問題があったかを振り返る。その中で、共通する基本的な視点を発明・発見の3要素として紹介し、ICPの発明を例に新しい分析法ができあがるまでの10の段階について議論する。

はじめに

2005年の3月に国立環境研究所の任期を終え、今は筑波大学で働いているが、長年企業と大学と公立の研究所で研究生活を送ってきた体験を紹介しながら、新しい分析法ができるまでの段階について話し合い、今後の参考にさせていただければと考える。

大学での卒業研究・鉍中非金属介在物の状態分析法の研究

大学の卒業論文では、スチール中の炭素状態を調べる分析法を作るのがテーマであった。スチールは、高温で急冷すると“焼き入れ”，徐冷すると“焼鈍”といって硬さを変えるが、組成は全く変わらない。どこが違うのかというと、炭素の状態が違うと説明されている。

カーバイド(炭化カルシウム： CaC_2)を酸で溶かすと、結晶中のCCに水素(H)が付いてアセチレン(C_2H_2)が出てくるが、鉄も溶かすと水素(H)が出るので、恩師の平野教授が鉄の中のCCの繋がりがそのまま出てきて状態分析に役立つのではないかと考え、何年か研究テーマとされた。私は最後の1年担当し、結果としてこの研究はうまくいかなかったが、状態分析の重要さと難しさをよく知ることができた。

大切なのは、研究テーマを選ぶ時に簡単に結果が出てくる易しいテーマを選ぶか、解ければ大したものだけれども、難題を選ぶか、どちらを選ぶかということである。私は、“易しい研究は、いくらでもできる”と難しいテーマに食らいついたが、実際に研究が進行するとやはり、結果が着々と出る研究の方が楽しく見え、結果の出ないテーマは辛い。難題も簡単な問題もどちらも大事だが、選択は思案のしどころである。

大学の4年の時にこのような体験をし、“研究というのはそんなに簡単なものではない”と思い知った。

東芝マツダ研究所・核燃料中の不純物分析

最初の就職先は東芝のマツダ研究所であった。民間会社の研究所としては長い歴史があり、また多くの著名な研究者がおり、最も恵まれたところといってよかった。東芝は、原子力から豆球まで、また核燃料 UO_2 の製造も一部行っており、その燃料中の不純物の分析が必要で、私はその公定法を作る仕事に携わった。

UO_2 中のあらゆる不純物の分析法を検討する仕事で、無機物であるから、いろいろな元素の測定法を片っ端からやることになる。つまり、ほとんどの元素の性質や振る舞いについて、あるレベルの知識を蓄積し、経験も積むこ

とができた。これは個人的に大変役に立った。
 今でも思い出すことであるが、この研究の際に、 UO_2 、二酸化ウランの溶かし方によって測定値が違って来る体験をした。2つが硝酸を使う方法、2つが塩酸を使う方法で、データを4つ取ったが、片方は測定値が明らかに2つとも高く、片方は明瞭に低いという結果であった。測定値は、2つずつ、高いと低い。これは溶かし方に差があるに違いないと思い、“差がある”と研究報告に書いた。
 しかし後から統計的に検定してみると、危険率20~30%をとれば、そうも言えたかもしれないが、危険率1~5%のレベルでは、とても差があるとは言えない結果であった。我々の普通の感覚では、2回続けて片方は高い、2回続けて片方は低いとなると、つい差があると思いがちであるが、そんな簡単なものではないとしみじみと感じさせられたわけである。

速中性子による酸素分析

そのうち、加速器の研究をしていた者が、「何か加速器の使い道はないか?」というので、重水素を200 keVくらいに加速して三重水素と衝突させた時に発生する速中性子で酸素を分析しようということになった。

当時、酸素の非破壊分析、しかもダイレクトに分析できる方法はまだなく、直接に速中性子を酸素に当て、発生する窒素の崩壊に伴う放射線を計測して酸素を測る我々の方法は、独自のものであった。この方法で0.00%という微量レベルまでダイレクトに分析できた。我々の実験結果はすべて初めてというわけで、意気揚々とやっていたが、ある時、分析値がマイナスになってしまった。周りからは「絶対に言うな。」「一生信用されなくなるよ。」とまで言われた。

そこで、随分必死になって考え、あらゆる問題点、可能性をチェックした。使用する不活性ガスの不純物濃度、表面の微量酸素など。しかし、とにかく全部だめで、どう考えてもマイナスの値が出るわけがない。最終的にわかったことは、液体の有機物中の微量酸素を測っていたので、当然容器のブランク値の測定もして差引きしていたが、試料測定時には、容器に速中性子が入射してきた後、試料の中で散乱などにより強度が下がった中性子線、放射線により、後ろ側の容器壁は放射化されることになり、ブランク測定時よりも値が低くなるため、マイナスになってしまうということだった。

この研究には本当に苦勞し、補正方法も見つけたが、この研究での私の最大の収穫は、“微量分析は、ただごとで

はなく注意しないといけない”と痛感したことであった。

メスバウアー効果によるFeの状態分析

ある時、新聞に、“今年のノーベル物理学賞はメスバウアーという人に与えられることになった”と書いてあり、それは原子核の周りの電荷の分布を非常に正確に測り、原子核の大きさ・変化を測れるという内容であった。もしかすると、それを状態分析に使えるのではないかと思ひ、分析してみるとうまくいったのである。

この時の経験から思うのは、新しい研究の手段や思いつきを、どこで手に入れようかという時に、学会に行って一生懸命聞くのでは遅い、新聞が一番早いということである。新聞記事は不正確で役に立たない、全く嘘だ等と言われるが、その中に役に立つこともある。読み方が重要で、ダイレクトに言及していないが、もしかするとこれに使えるのではという目で見ることが大事である。学会発表では相当の話題になってからでないとい一般的にはわからない。そういうところにアクセスできるのは、1~3年たつてからの話となる。新聞なら遅くとも1週間うちに伝わってくる。新聞をあなどってはいけないと思う。

蛍光X線分析法-分析をする側と出す側の立場

その後、蛍光X線分析を業務として日常的に行っていたが、東芝の研究所は種々の材料を開発しており、さまざまなことが持ちこまれる。私の本来の仕事は、持ち込まれてきたサンプルを「はい」と言って分析することであるが、次のような体験をしたことがあった。

ある人が送ってきた何十個かのサンプルを分析したところ、ところどころに全く同じ値のものが見える。これはと確信を持ったので、「同じサンプルをいくつも送るとは何事か。」と依頼者に怒鳴り込むと、相手は大変困った顔をし、「分析の精度をチェックするために、時々同じサンプルを混ぜて出すのは常識である。」と言われた。分析させる側と分析する側の感覚の差、立場で捉え方が違うということをも身をもって感じた。

高分解能2結晶分光器

原子炉材料としてよく使われているジルカロイ(ジルコニウム合金)中のハフニウムの量は、中性子の吸収が大きいため、ある程度以下でないといけない。そのため、ジル

コニウム中のハフニウム分析は一つのテーマであった。しかしハフニウムはとて分けにくい元素で、スペクトル的に分析するのは難しく、ジルコニウムの2次線とハフニウムの分析線が重なり、うまくいかなかった。2次の反射がなくなるダイヤモンド型の分光結晶を使う方法が提案されたが、やってみると、またうまくいかない。

では、1回反射させてダメなら2回反射させたらどうかと考え、X線分光関係の権威の人に尋ねてみたが、「それはやめとけ。」と言う。分光器を1回通すと、1000分の1くらいに落ちるため、「2回やったら信号なんか出てくるわけがない。」と。これはダメだとは思っていたが、なんとか2回やって、ジルコニウムの妨害がなくなる状況を見てみたいと思ひ、結晶を置いて軸を立てただけの、スキヤニングも手で動かすという全くの手作りのバラックセットでやってみた。そうすると、極めて強いシグナルがパアッと出て、レートメータが振り切れた。その興奮は今でも忘れられない。この後よく検討してみると、1回ブラッグ反射すると、あとは平行ビームになるので、もう1回反射させても原理的には100%の反射となる。複数回しても原理的には強度は落ちない。1回目の反射は、1000分の1、10000分の1、更に落ちる場合がある。しかし、次からは落ちない。それがわかって、分光器として使い物になるということがわかり、いろいろな研究に展開をした。

図1に当時開発した2結晶分光器の断面図を示すが、これを作る時に試作工場の設計者から言われた「修正は図面の内にやれ。その代わり何回でも書き直しますよ。」との言葉は、印象に残っている。おかげで、この図に至るまでに5、6回抜本的に変えている。右上の四角い箱のようなものは比例計数管で、ここに重さがかかると、それを支える部分は精度を保つために、すごく頑丈なものにしなければならない。そうすると、その元も頑丈にしなくてはならなくなるので、全体が巨大化する。このような問題がどんどん出てくるわけだが、それに対してこの程度までこうしてくれと言うのは私の仕事である。例えば5 μm たわんだ場合にどういふ影響が起きるかを解析して、5 μm なら呑めるとか呑めないなどの話はどんどん出していかなければならない。また加工・組立・調整・保守まで考えた設計を叩き込まれた。図1では、下の平らなベースを基準面となるように仕上げ、ベース面から測定するだけでよいようになっている。

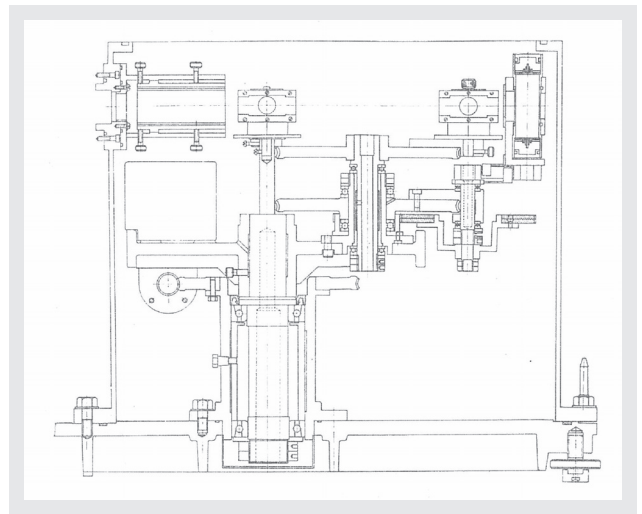


図1 試作分光器断面図^[1]

その後は高速増殖炉の炉化学と安全系、特に水素計、酸素計の開発に携わり、今までの環境と全く異なる場所で抵抗があったが、大プロジェクトの良さと問題点を知ることができた。

そうこうしている時に、大学に戻る話があり、転職をして大学に移ったが、そこでまた新しい2結晶分光器を設計し、X線スペクトルへの高分解能測定を展開した。状態分析への応用と共にX線スペクトルに非常に広く未分離の構造があることがわかり、楽しい展開となった。

全反射X線分析法

全反射X線分析は、非常に平らな基板の上に微量の試料を載せて、X線をすれすれの角度、ほぼ100分の1度2度3度で入射すると全反射するので、いわゆる散乱がなく非常に測定しやすくなり、極微量まで分析できる方法である。当初、微量分析では有望だと言われながら、あるレベルまではいったが、極微量はできなかった。

その時、私どもがビームを単色化してやればと提案した。単色化すると強度が3桁、4桁落ちるため、強力なビームが必要な今までの微量分析では、全く考えられないことであった。しかし全反射をさせる場合、ビームはせいぜい100分の何度という広がり、ほとんど平行なので、一度平行ビームになったものは、反射させても強度はほとんど落ちないはずであり、単色化しても問題ないと考え、実際に行くと、その通り強度は落ちなかった。バックグラウンドは非常に下がったため、極微量の分析が可能となった。単色化ビームを使った全反射蛍光X線分析計

は、シリコンウエハ上の極微量の汚染の分析に有効であるということで、今ではISOにも定められている。大変苦勞があったが、幸いにも日本のメーカ主体で、日本で開発されたことを大いに嬉しく感じている。

国立環境研究所

その後、国立環境研究所に移り、もっぱらマネジメントの仕事で直接の研究から離れたが、多くの同僚と議論をしながら、研究の方向性についていろいろと考えることができた。ある物質や現象が環境的に問題があることを発見する研究は世の中に受け入れられやすい。しかし問題がないことを示していく研究も、環境を守るという立場で見ると、同じような価値がある。現在はまだ見えないけれども将来浮かび上がってくる、水面下の環境問題を考える上での重要な視点として、“見逃さない”、“放置しない”、“慌てない”の3つのポイントを指摘することができる。これらは、過去の環境破壊や公害病の事例から得られた教訓である^[2]。

新しい発展に必要な3つの要素

これまで、研究生活の中で印象に残っていることを紹介してきたが、さまざまな仕事をする上で感じたことをまとめた格好で表現すると、新しい発展には、①科学技術、②考えること、③情報の3つの要素が必要だと思う(図2)。

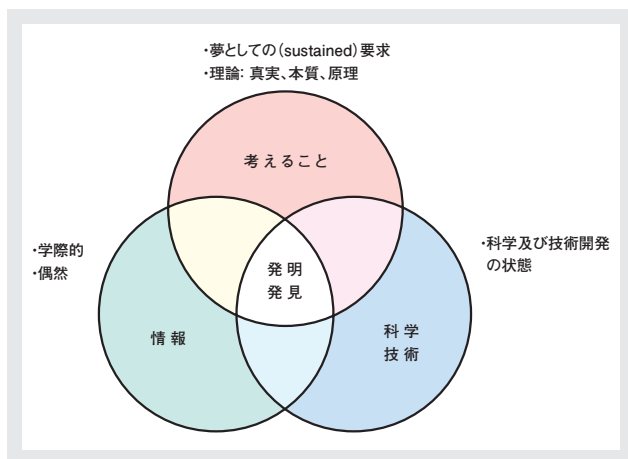


図2 新しい発展に必要な3つの要素

①科学技術

その時の技術なり科学なりが発展していることが一番大切で、それが反映される必要がある。

②考えること

考えることには2つの側面があり、ひとつは夢としての(sustained)要求で、これをやらなくてはならない、これがやりたいということが明白に意識されている必要がある。これが考えるための原動力となる。

もうひとつは理論で、理論的な問題は明確にする必要があるが、それは本質的でなければならないということである。例えば、ここに天秤があり、バランスがとれている。では、左右の皿に載っている質量は同じだと言ってよいか? 普通は、もちろん言ってよいのだが、トランジスタの発明者として有名なショックレーは、左右の皿がある場所の重力加速度が同じという条件が必要であると言う。バランスがとれているのは質量ではなく力だときちんと意識しておく必要がある。

③情報

自分の分野だけでなく、他の違う分野の情報をどの程度入れることができるかが、新しいものを考える上で非常に大事である。頭の中に既に持っていることはコントロールできるが、問題は偶然をどう活かすか。別の面から言うと、偶然をいかに創り出すかである。いろいろな学会に顔を出したり、さまざまな人に会い、議論することによって、偶然の情報は手に入ってくると思う。数々の偶然を創り出せる自由な雰囲気は、実は大いに新しいものを開発したり発展させたりするのに必要ではないかと考える。

前述した通り、私は最初企業からその後大学に移ったが、大学に移って研究の環境が良くなったとは思わなかった。それは、大学には周囲に同じような分野の人しかいないことに大きな原因があった。前の職場は、上の階に行くと通信の人がいる、下の階に行くと電気の人がいる、別の建屋に行くと機械の人がいるなど、あらゆる分野の人と日常的に接触ができた。それは非常に研究の上で役に立っていたが、大学に来てそのチャンスが失われたということである。意図的にそれを補うために、私は学会に20くらい入った。

新しい分析方法が生まれるまでの10の段階

最後に、ICP-OES、ICPの発光分光法とICP-MSの発明者であるファッセルについて話す。

彼は、新しい分析法ができあがるまでに10の段階があり、これはほとんどの場合に当てはまると言った。私自身の経験からみても、アラン・ウォルシュという原子吸光の発明者の経験をとってみても、ほとんどファッセルの意見に一致する。

①達成すべき目標、解明すべき問題を、明確に意識する

まず、“達成すべき目標、解明すべき問題を明確に意識すること”が必要である。何かおもしろいことというのでは、なかなか出てこない。例えばファッセルの場合だと、多元素同時分析をやりたいと言っている。ファッセルにとっては、原子吸光というのは関心の外であったが、エミッションとかICP-MSというのは、大変関心の的であった。要するに、達成すべき目標、課題を明確に意識し、何を見てもそれがチラチラするくらいになってないといけないわけである。

②科学的原理に関する先行する基礎あるいは応用研究

科学は積み重ねであり、先行技術があつてこそ、更なる研究開発ができるのである。

③アイデアのひらめき

次に、いわゆる“ひらめく”という部分である。世間ではこれが発明の端緒だと言うわけだが、ファッセルは先に上記①②がないとひらめかないと言う。

④原理確認のための実験装置の設計と製作

ひらめいたその次は、テストしてみるということである。ファッセルの場合は、高周波の放電で、どうやって安定なイオンソースにするかということであった。私の場合は、2回反射をさせる時にバラックセットを手で調節したが、後で考えてみると、秒の単位を手で調節している。夢中でやっているからできたようなもので、通常であればできるわけがない。

⑤理想的条件の下での有用・有効性確定のための装置の設計製作

原理的に可能かどうかの確認の次に、理想的条件下で充分意味のあるものであるということを確認する必要がある。

⑥さまざまな測定試料について、現場あるいは実験室での十分な機能を持つか否かの研究

普通、大学の人たちは⑤の段階で、素晴らしい結果が出たのもう終わりということになる。ところが、ファッセルに言わせると、いろいろな測定試料について、現場あるいは実験室で十分な性能が出るかどうか試さなければいけない。実用試験を行うということである。

ここまでくると大学の人たちには、絶対の自信が出てくる。「こんなにいいものなのに、使わないでどうする。」ということである。

⑦分析者の世界で受け入れられること

ところが分析者の世界で受け入れられるかどうか、同業者に「なるほど」と言わせる必要がある。これが実は大変であり、ファッセルもウォルシュもこの段階だけでうっかりすると10年はかかるという。世の中それほど認めてくれない。「なるほど」と言ってはくれない。

⑧実用原型モデルの設計・製作

⑨商用モデルの設計・製作

次は、実用原型モデルの設計製作と商用モデルの設計製作である。この段階は、研究者たちはほとんどピンとこないところがあるが、例えば試料のハンドリング問題などを完全にやらないといけない。

⑩市場開拓と販売

そしていざ市場開拓と販売となる。ここでは、競争する方法との激しいバトルが展開されるわけだが、ここで生存競争を戦い、社会の中で淘汰されてやっと立派な方法に成長する。

おわりに

研究には、いろいろな要素があり、場所によっても随分違って来る。大学はおもしろい研究をやろうということが主となり、企業の場合は、もちろん目的が達成されることが第一である。しかし、公立の研究所は、つまらなかりうがおもしろかりうが、ある種のレベルのことをどうしても世の中に出しておく義務がある。どれも重要なことだといえる。

今後の課題は、将来何が重要になるかについての議論を十分に行うということである。無から有は生じないの

で、適切なインフォメーションと、適切な議論と解析がない限り、産官学にいかにか大金をつぎ込もうとろくな結果は出ない。結論が見えていないので漠然とした話だが、これから人間に対して焦点を絞った計測あるいは測定といったものが、今までの計測科学の世界に更に加わってくるように思う。“人間のアクティビティを保つための研究”などはもっと出てきてよい。今後、より活発な議論がなされることを願ってやまない。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年9月26日)より抜粋>

参考文献

- [1] 合志陽一, 堀光平, 深尾良郎, 2結晶X線分光器と蛍光X線分析, X線分析の進歩II, 日本分析化学会・X線工業分析法研究懇談会編, 東京, サイエンスプレス, 57 (1971).
- [2] 合志陽一, 水面下の環境問題をどう考えるか, 学士会会報, 841, 35 (2003).

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

X線を用いた先端科学計測の現状と将来



谷口 一雄
Kazuo Taniguchi

大阪電気通信大学大学院
工学研究科 総合電子工学専攻
教授
工学博士

X線は物を透視することができる電磁波として脚光を浴びてきたが、同時に物理現象の解明にも大いに貢献してきた。また分析分野では早くから非破壊同時分析法として注目された。X線を用いた科学計測は、X線の発生、分光、検出の3つの要素技術に支えられてきたが、近年この要素技術が一段と進んだ。進化する要素技術とこれらの組み合わせによって得られる先端科学計測の現状と将来について言及する。

はじめに

1896年にレントゲンによりX線が発見され、そのニュースが世界中に流れると、その年には3か月の乳児の透過X線像が撮られ、更に1902年には頭部の詳細な血管像が鮮明に撮影された。その後、急速にX線は医学に応用されたが、更に物理、化学にも応用され発展してきた。ここではX線分光学、小型X線装置の考古学への応用、シンクロトロン放射光を用いた科学捜査への応用、X線装置の要素技術の開発と次世代蛍光X線分析装置開発プロジェクトを紹介する。

物質の情報を取り出す

X線と物質の相互作用

X線を物質に入射すると、X線の一部は散乱・反射し、一部は吸収されて、残りは透過する。エネルギーを減じることなく散乱したX線は、互いに干渉し合って回折線として観測される。またX線が当たると内殻電子が飛び出す。この電子の運動エネルギーを測定するのが光電子分光法である。飛び出した電子の後に空孔ができ、空孔に対して上の軌道から電子が落ちてくる。そうするとエネルギー

差に相当するX線(蛍光X線)が発生し、元素の定性・定量分析に利用される。落ちてくる電子の軌道が内殻ではなく価電子帯であれば、発生したX線は価電子帯の情報を直接与える。

X線分光学

化合物では、種類の異なる原子の電子軌道が相互作用していくつかのもう少し細かい軌道に分離する、あるいはエネルギーレベルが移動するということが起こる。軌道間の電子の移動を制約する選択則があるため、X線スペクトルを測定し、いくつかのスペクトルピーク位置を比較することで、これらの電子軌道のエネルギーレベルを実験的に表現することができる。一例として、食塩(NaCl)から過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)まで順番に酸素(O)の組成比が高くなる化合物を測定したスペクトルを示す。塩素(Cl)のM殻の3p軌道からK殻(1s軌道)への電子の移動により発生する蛍光X線のCl Kβ(3000 eV程度)では、酸素が増えると高エネルギー側にピークがシフトし、新たにピークが現れたり消えたりする(図1)。M殻の3s及び3d軌道からL殻の2p軌道への電子の移動により発生する蛍光X線のCl L_{II,III}ピーク(200 eV程度)では、高いエネルギーのピークほど高エネルギー側にシフトし、NaClO₄

では一気に強度の強いピークが高エネルギー側に現れる(図2)。酸素(O)のL殻の2p軌道からK殻(1s軌道)への電子の移動により発生する蛍光X線のO K α は、ピーク位置の変動は比較的少ない(図3)。これらのデータから価電子帯の電子構造を示す一つのダイアグラムが作成できる(図4)。このような解析は、例えば電気伝導度は良いが熱伝導度は悪くしたいなど、ある目的の物質を作りたい場合などに利用できる。

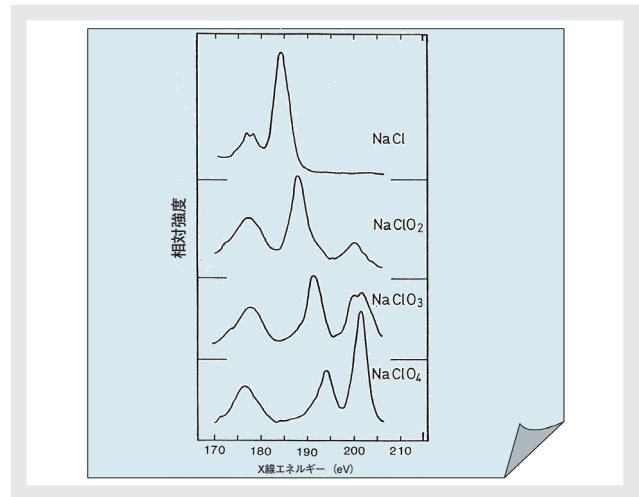


図2 Cl L_{II,III}スペクトル

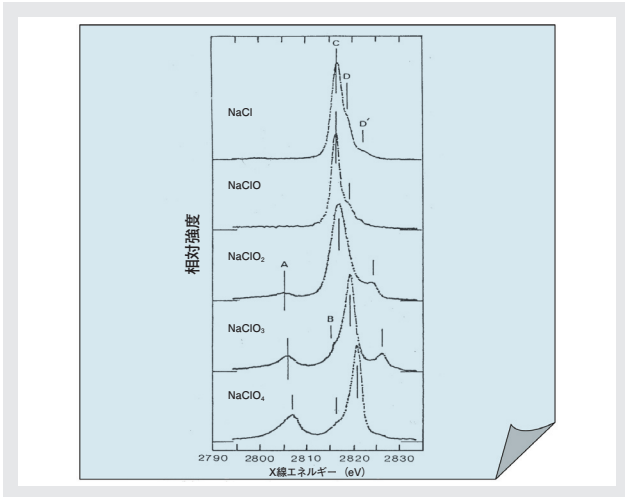


図1 Cl K β スペクトル

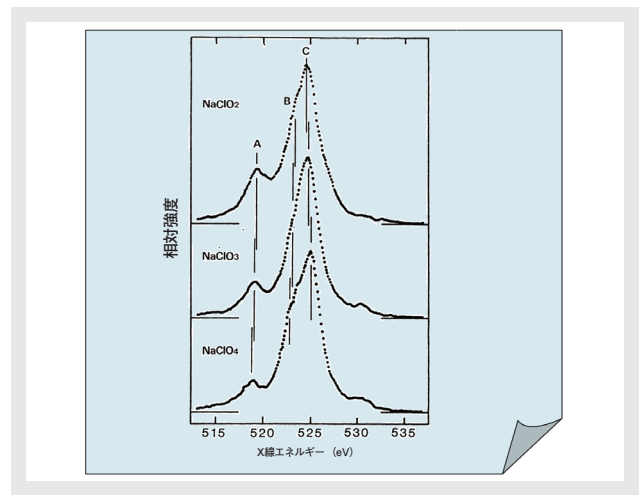


図3 O K α スペクトル

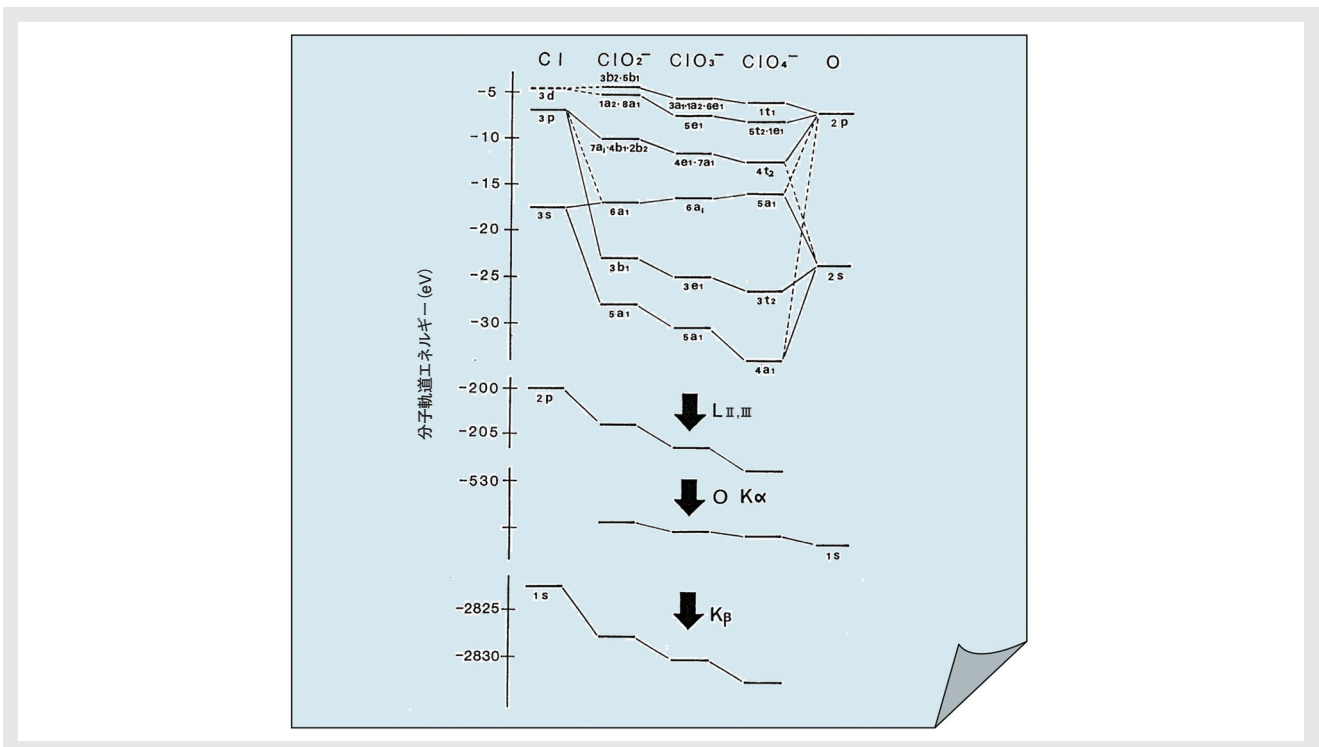


図4 価電子帯電子構造

このようにX線分光学により物質の電子構造を解明しようと研究を行ってきたが、市販の装置をそのまま使って実験することはできなかった。Cl K β のピークシフトを測定するためには、高い分解能を得るために2つの結晶を組み合わせた高エネルギー分解能タイプの分光器を作らなければならなかった。200 eV程度のCl L $_{II,III}$ を分光しながら検出するためには、分光素子や検出器の問題を、自分で解決しなくてはならなかった。このようなことから、X線管や検出器など、いくつかの要素技術を自分で手がけるようになった。

Li K吸収スペクトル

究極の測定というのはリチウム(Li)で、今までX線を用いて分析できるのは、原子番号の低い元素はせいぜい炭素(C)かボロン(B)までであった。原子番号3のLiはX線とはなじまない元素であったが、LiのX線スペクトルを測定するといろいろな情報がわかる。例えばピーク位置から電気陰性度などの情報が得られる。今までLi電池の解析をしようとすると、Li電池の相手側の元素が何であるかということから調べるしかなかったが、放射光を用い全電子収量法で、Li K吸収の測定に成功した。図5に示すように、ほんの少し構造が変わるだけでスペクトルがずいぶん変わる。このスペクトルを分子軌道計算で解読し、充電や放電過程の研究を行ってきた。X線で充電電池内のLiの直接観測は世界で初めての試みであったので、高い評価を受けた。

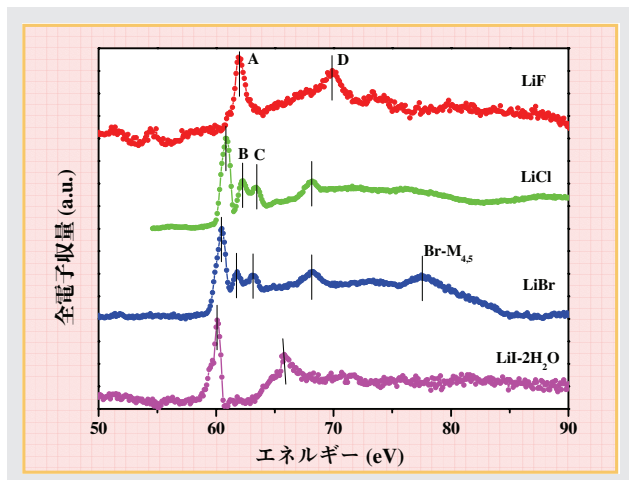


図5 種々のリチウムハロゲン化物のLi K吸収スペクトル

可搬型蛍光X線分析装置

こういう基礎的な研究をしているうちに、現場で分析できる蛍光X線分析装置について相談を受けた。励起X線源、分光集光素子、検出器回路計などを改善できれば、小型にできることから、可搬型蛍光X線分析装置の開発に取り組むことになった。

現場に持ち込んで測定することのできる装置を開発した時、最初に目をつけたのはエジプト考古庁であった。分析しなければならないものが大量にあり、しかも一切破壊せずに分析したいという要望に応えるものであったことで、ネプセンの木棺やアメンエムハトのステラの塗料など貴重な考古学資料の分析に用いることができた。図6に、ネプセンの木棺を現場分析している写真を示す。



図6 ネプセンの木棺の現場分析

科学捜査への応用

和歌山カレー事件での中井先生の鑑定に対し、証拠をきちっと保全するという観点で弁護側からクレームがついた。そこで裁判での証拠として取り上げられるような条件を整備していこうということで、再鑑定することになった。大きな論点は、容疑者の台所にあったプラスチック容器、夏祭り会場で捨てられていた紙コップ、夏祭り会場に提供されたカレー中の亜ヒ酸が同一であるかどうかであったが、試料のサンプリングから測定まで全て3者(弁護側、裁判所、検察側)立会い。問題があればその場で質問を受けるなど、放射光実験施設のなかで法廷を開くような形で進めた。紙コップは最初に持ち込まれた保健所で煮沸消毒した上で洗浄されていたが、底ふたの継ぎ目に残存した微量の亜ヒ酸を見出した。カレーについてはCTスキャンでヒ素を探索し、亜ヒ酸の結晶を見つけ

ることができた。このようにしてサンプリングした亜ヒ酸を、シンクロトン放射光による蛍光X線分析で不純物の分析を行い、プラスチック製容器と紙コップについては同種の亜ヒ酸、カレーについては同類の亜ヒ酸であると結論した。

開発中のX線計測の要素技術

多重励起X線管

放射光を使うのは特殊な測定であるので、放射光を使わない実験室レベルで極限状態の分析を追求するために、いくつかの取り組みをしている。その一つとして、幅広い

元素を効率よく励起できる多重励起X線管を開発中である。陽極にターゲットを複数並べ、ベローを介して外から陽極を動かすことで、測定元素に応じてその元素を効率よく励起するターゲットに切り替えることができるX線管である(図7)。

微小焦点用電子銃

焦点サイズの小さい輝度の高いX線管の開発を目指している(図8)。小さな領域からX線を発生させ、なおかつ50 W程度の大きな強度のX線管を作りたい。従来、50 W程度のX線管では、焦点サイズの小さいもので50 μm 程度が限界であった。しかし簡単な電子レンズの組み合わせ

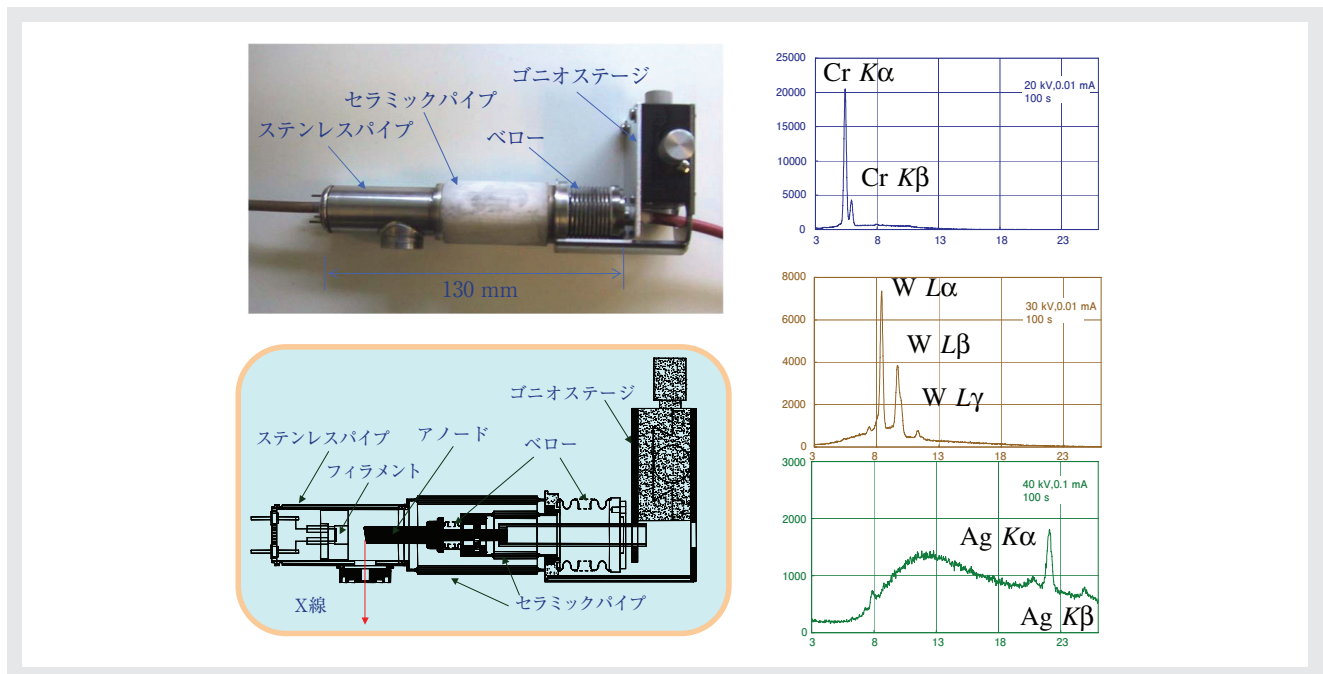


図7 開発中の多重励起X線管
X線管の構造とそれぞれCr, W, Agターゲットに切り替えた時にX線管から出射されるX線スペクトルを示す。

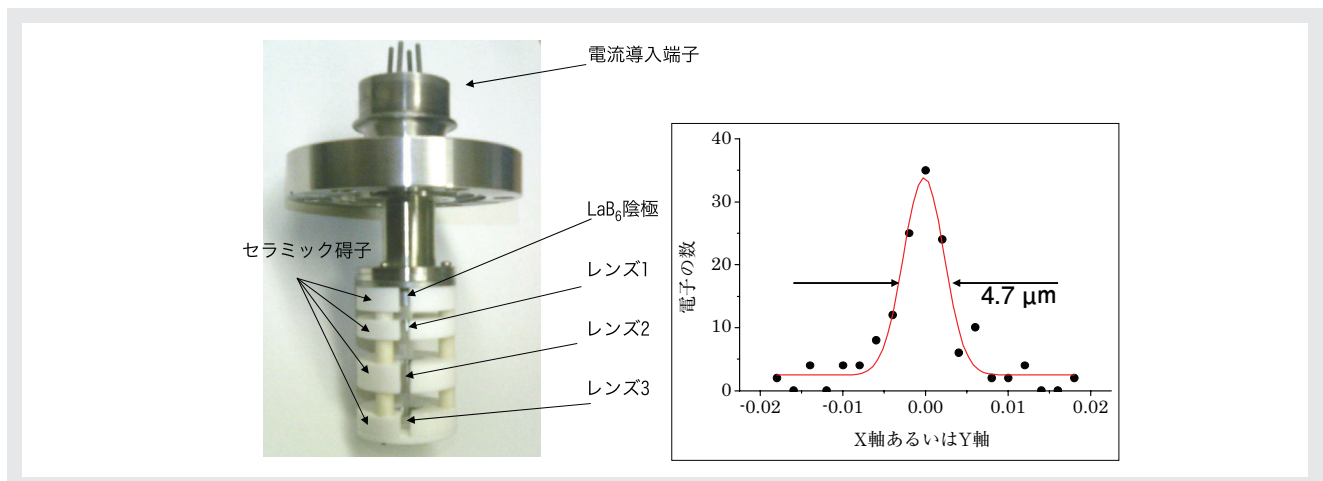


図8 微小焦点用電子銃

せで4.7 μm にフォーカスすることが可能である。50 μm からたった一桁しか小さくなっていないと言われるかもしれないが、輝度という意味では二桁上がり、微小部の測定用に有効である。

二重湾曲型分光素子(DCC)

X線を集光しながら分光するため、円筒状の結晶の円周部分で分光する素子を開発したが、更に強度を高めるために、結晶の面全体で分光する素子を開発した。これはヨハン型の分光結晶を円筒に巻いたような形状の、二重湾曲結晶を用いる分光素子(DCC)である。図9に製作装置と二重湾曲結晶を示す。15 μm 程度の厚みのSi結晶を湾曲した形状に押し付けて接着するものであるが、接着剤では精度に限界があり、30~40 μm 程度にしか集光できない。そこで最近では、 SiO_2 ガラス上にSiを陽極接合する方法を試みている。この結果、管球からの発散X線は

集光単色化され、ピーク強度は2400倍高くなることを確認した(図10)。

X線検出器

ドイツのKETEK社と合同で、大きな面積の検出器を製作する作業に入った。有効面積が100 mm^2 で、直径が22 mmのところに取り、たばこの箱より少し大きいくらいの検出器である(図11)。現状、大型のSi(Li)検出器よりも良いエネルギー分解能131 eV(Mn $K\alpha$ 5.898 keVピークの半値幅)が得られている。更に分解能よりも重要な特性として、ピーク位置から低エネルギー側に広がる裾の高さ(バックグラウンド)があるが、ピーク値/バックグラウンド比(PB比)として>7000を実現した。液体窒素を使わないペルチェ冷却の検出器で、現在、開発はここまで進んできている。

シリコン(Si)を使った検出器ではエネルギー分解能

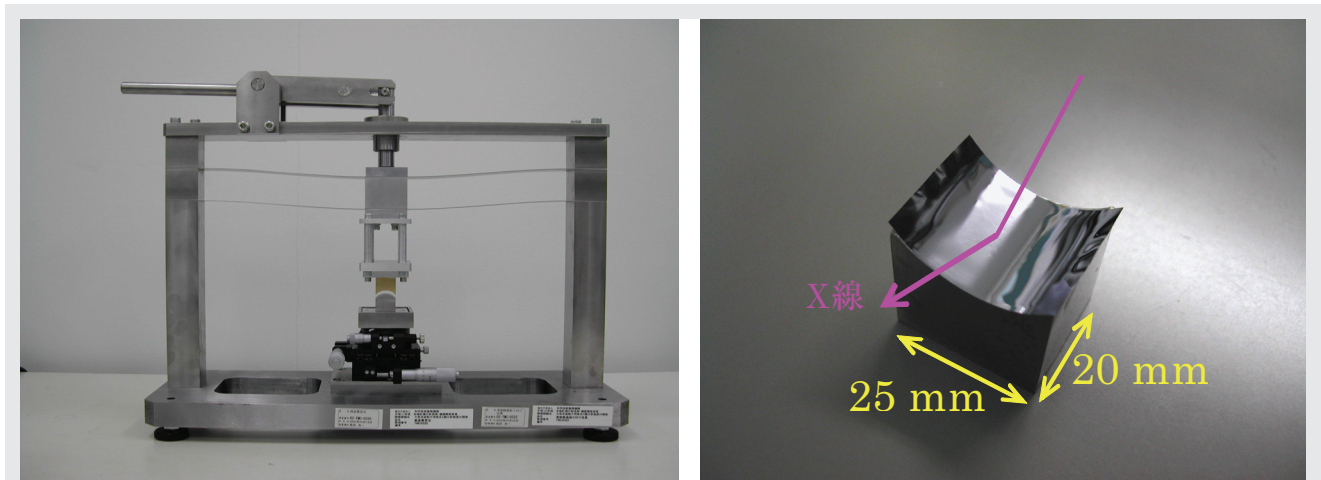


図9 結晶押し付け装置と作製した二重湾曲結晶

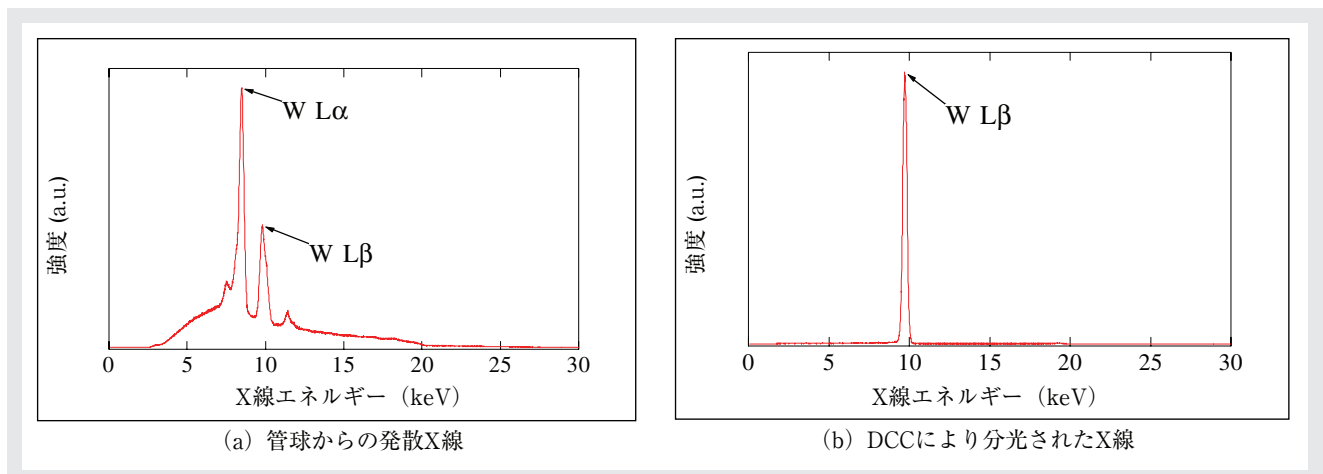


図10 DCCによる分光・集光

130 eVが限界であるため、究極の検出器として、10 eV以下のエネルギー分解能が得られる超伝導転移端マイ

クロカロリメータ(TES)と直列接合型超伝導トンネル接合検出器を開発中である。



図11 シリコンドリフト検出器(SDD)

マイクロカロリメータ(TES)

電気抵抗が急激に変わる超伝導転移端の温度に冷却した物質にX線を照射すると、X線が熱エネルギーに転換して温度が変化し、電気抵抗が大きく変化することを利用したX線検出器である(図12)。SII社が素子開発とシステムの開発を行っている。エネルギー分解能6.6 eVで、Mn Ka1とMn Ka2の分離を確認した(図13)。

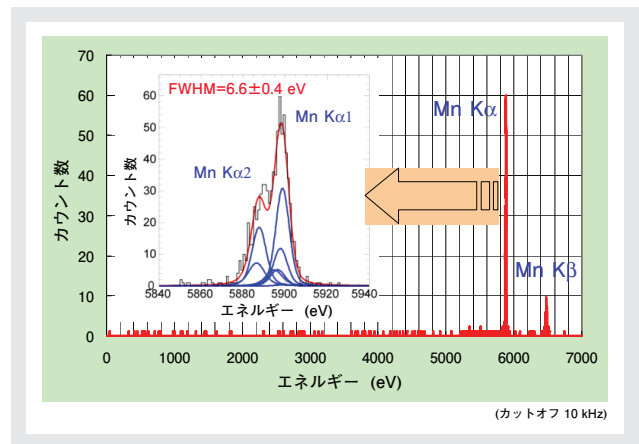


図13 TESの評価

マイクロカロリメータ

X線を熱エネルギーに変換し、電気信号としてエネルギーを測定

➡ Transition Edge Sensor (TES)
超伝導転移端を利用した温度計

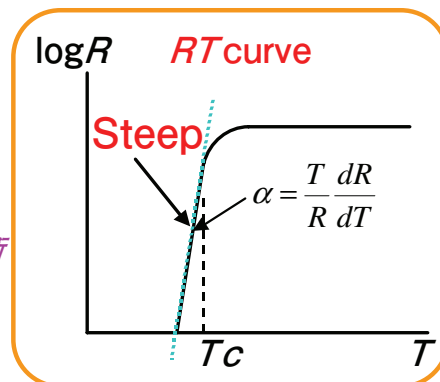
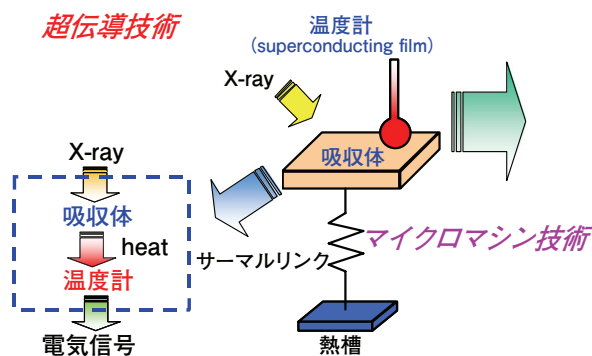


図12 マイクロカロリメータ原理

直列接合型超伝導トンネル接合(STJ)検出器

超伝導トンネル接合検出器は、2つの超伝導体膜の間に1 nm程度の絶縁膜を挟み、X線によって超伝導体中で励起された電子をトンネル効果で信号電流として取り出すものである。

この単接合検出器は薄膜であるためエネルギーの高いX線の検出効率が低く面積も小さいので、基板上に多数の超伝導トンネル接合を直列に接続し、基板がX線を吸収

して発生するフォノンを利用する直列接合型を、倉門先生が中心となって開発中である。

現状は図14に示すように、0.4 mm厚のサファイア基板を用いて、 ^{55}Fe からのMn K α の分解能が258 eVと良いデータではない。しかし分解能改善の余地は大きく、更にサファイア基板の厚みは増やすことができるため、100 keVまでのX線を効率よく検出できるものが作れると期待している。

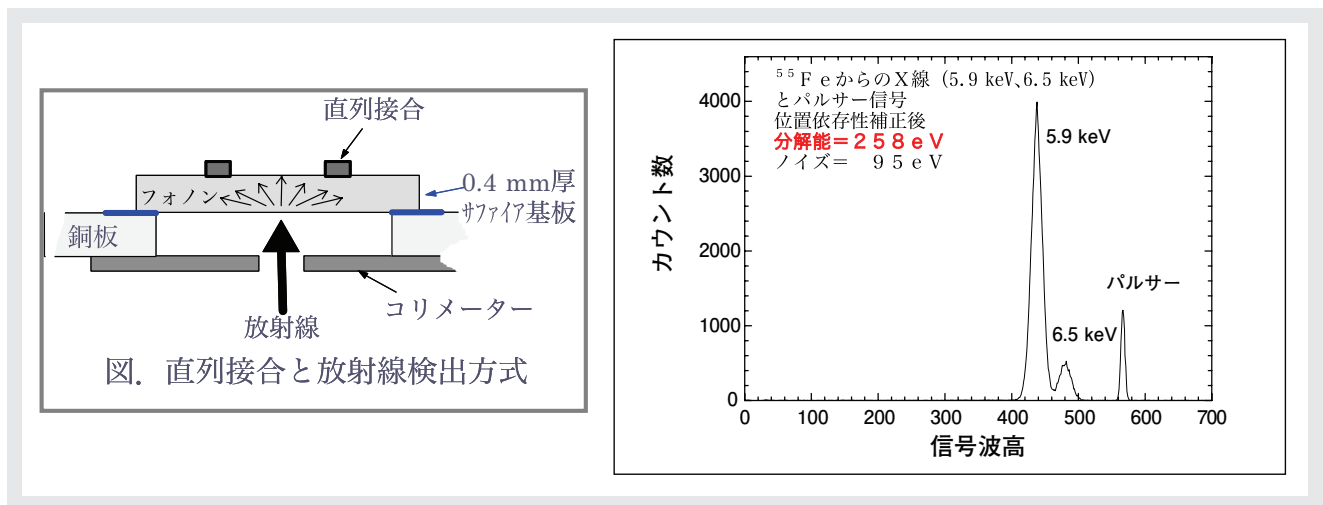


図14 直列接合型STJによるスペクトル

大気浮遊粒子の蛍光X線分析

微小粒子計測—南極大陸観測計画

南極大陸の氷床を掘削し、過去の南極の大気中の微粒子、宇宙塵を計測することにより、過去の気候変動(氷河期、間氷期)の原因を解明するプロジェクトが進行中である。3000 m掘削すると100万年前までの氷が得られる。氷の中には宇宙からきた塵や地球の大気変動によって発生した埃が雪となって閉じ込められているため、氷床コアを分析することで地球の歴史、宇宙の歴史をひも解くことができる。図15に黒い帯が見られる時期の氷床コアの一部を示す。この黒い部分は数十年ほど地上に太陽の光がほとんど来ない時期に相当し、その微粒子の分析から、氷河期出現が火山噴火に起因するか、隕石に起因するのかを解明し、また氷床コアの成分分析から、過去の気候変動が海洋起因、火山起因、隕石起因かを解明する。これらの情報により将来の気候変動予測が可能になる(図15)。

大気浮遊粒子用蛍光X線分析装置の開発

非常に小さなところに目に見えない宇宙の塵がたくさんあり、これを一つ一つ分析することを目的として、直径50 nmの一粒子計測が可能で、微粒子中のfg(10^{-15}g)の定量分析が可能で、大気浮遊粒子用の超高感度蛍光X線分析装置を開発中である(図16)。

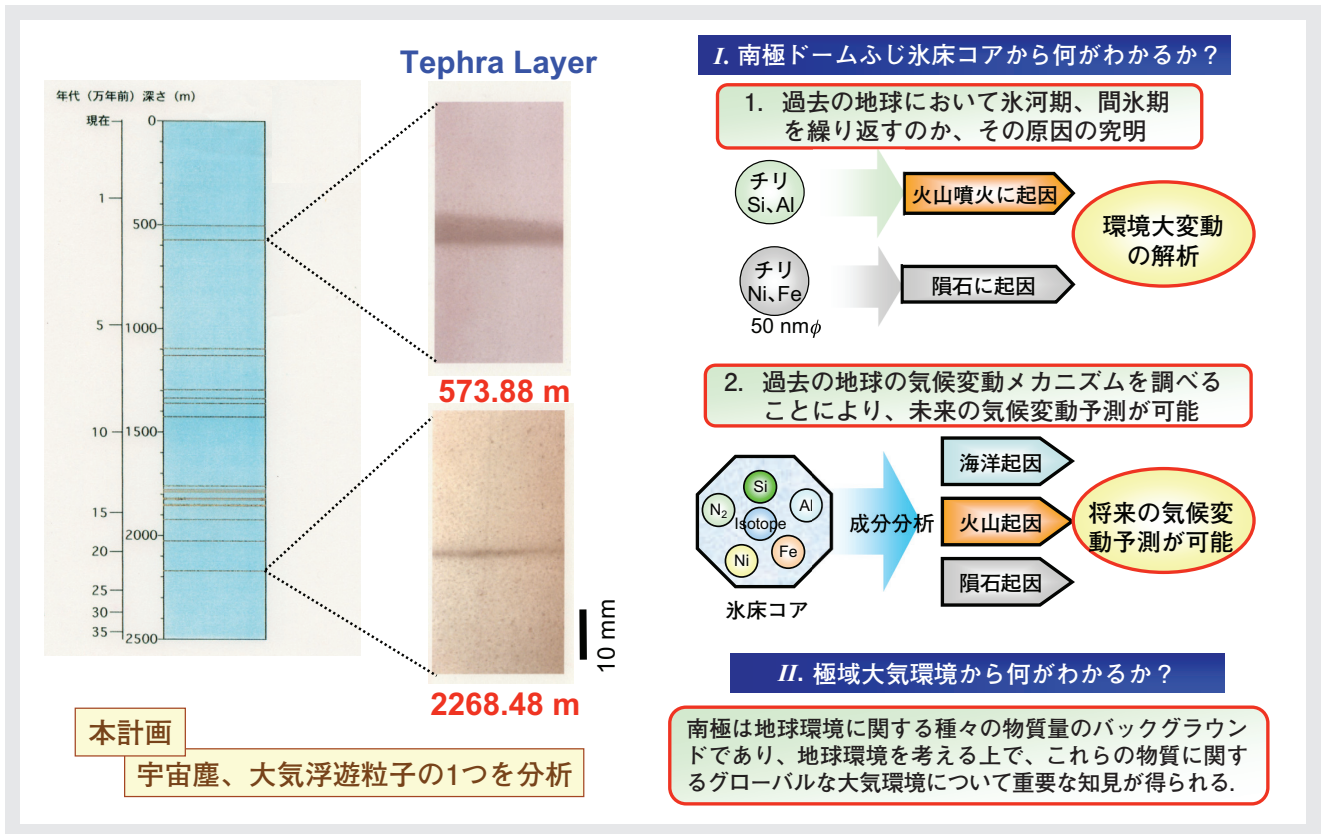


図15 南極大陸における大気浮遊粒子の定性・定量分析

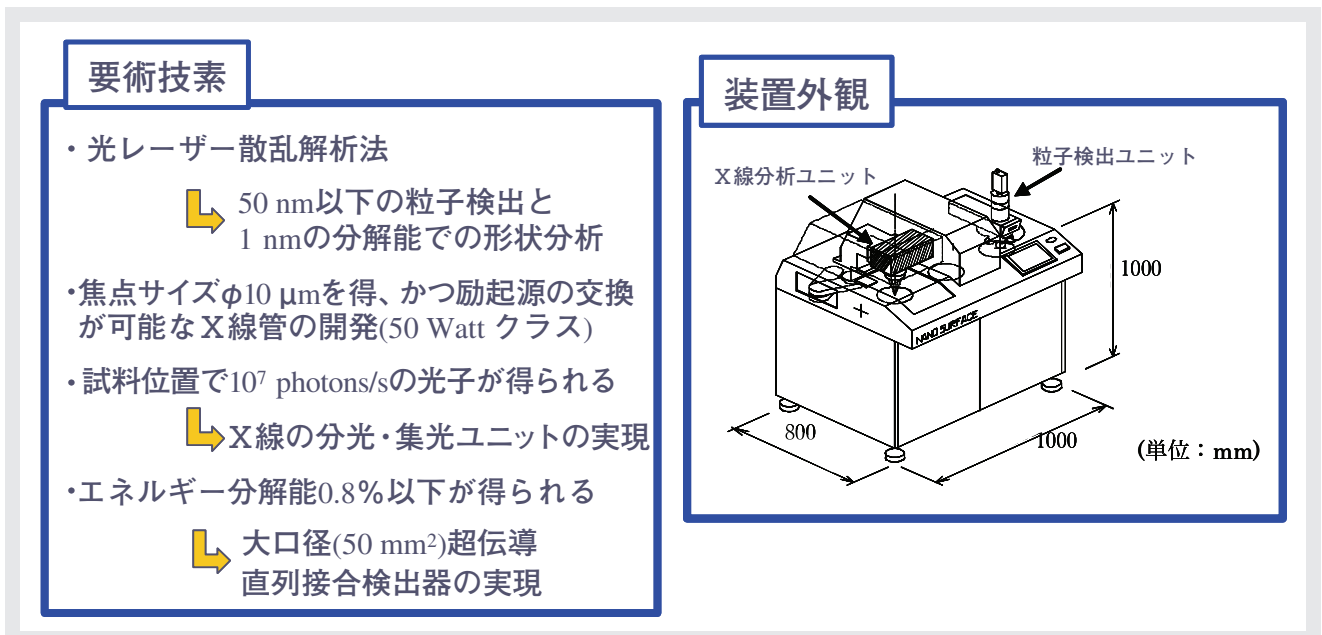


図16 大気浮遊粒子用超高感度蛍光X線分析装置

おわりに

X線計測の要素技術の発展と共に多様なX線分析装置が開発され応用されてきた。蛍光X線分析装置を中心として開発した装置と応用、および開発中の装置と応用を紹介した。これからも、先端科学計測の拡大に微力ながら

寄与していきたい。

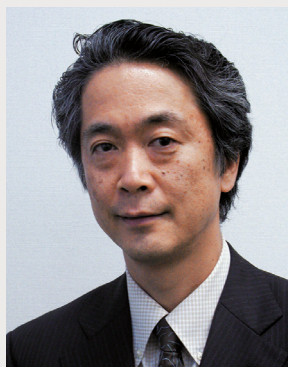
<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年5月30日)より抜粋>

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

物質の過去をX線で読む物質史



中井 泉
Izumi Nakai

東京理科大学
理学部 応用化学科
教授
理学博士

蛍光X線を使うと、物質に潜在する過去の情報を読み出すことができる。今回の講演では、和歌山毒カレー事件の鑑定、焼き物の産地推定、環境から有毒なヒ素を吸収蓄積する植物の研究などを例に、放射光を使った蛍光X線分析をわかりやすく紹介する。

はじめに～X線と蛍光X線分析～

私は放射光を使ったX線分析を専門にしてきたが、最近ではポータブルな蛍光X線分析装置や実験室系のX線装置も使っている。蛍光X線分析が中心で、物質の中に含まれている過去の情報を引き出そうというスタンスで研究を行っている。放射光は非常に強いX線源で、最も代表的なSPring-8(Super Photon ring 8 GeV)は一周1.5 kmの非常に大きな放射光施設である。SPring-8では紫外・可視光も出ているが、レーザー光の無いX線領域と一部赤外光などが主に使用されている。放射光の特徴は、①極めて明るい光、②細く絞られた拡がりにくい光(指向性が良い)、③赤外線からX線までの広い波長領域の光である。放射光がどの程度明るいかというと、SPring-8の場合、単位面積当たりの光子数で太陽光の10の10乗倍位明るい。蛍光X線分析で放射光を使う利点は、明るい光のため微量なものが見えることで、微量成分の分析、微小試料の分析に適している。

X線は、いろいろな電磁波の中でも波長が短くエネルギーが大きいため、原子の中の内殻電子と相互作用して特有の現象を示す。原子にX線を当てると、電子と原子核との結合エネルギーよりも大きなエネルギーのX線の場合、光電効果により電子が飛び出す。エネルギー的に最も深い内側のK殻の電子を飛び出させるにはエネルギー

の大きなX線が必要で、電子が飛び出した不安定な状態が励起状態である。励起状態の原子は、電子の抜けた軌道に上の軌道から電子が落ちてエネルギーが余り、X線の発光が起こる(図1)。このX線のエネルギーは元素に固有で、蛍光X線と呼ばれる。物質にX線をあてると元素に固有のエネルギーの蛍光X線が発生することを利用して、物質の中に含まれている元素の種類や量を調べるのが蛍光X線分析である。次に応用例を紹介する。

X線で過去を読む

科学捜査(鑑識)への蛍光X線分析の応用

犯罪とは、人が過去に起こした出来事・事実である。科学捜査とは、過去の人間行動を人の供述や犯罪現場に残された物的証拠から、犯罪を合理的に立証することで、特に物的証拠が重要となる。

実例として、“和歌山毒カレー事件(和歌山市園部の夏祭りの会場で1998年7月25日に発生：死亡者4名・ヒ素中毒60余名)”について紹介する。

鑑定試料は、異同識別対象試料(関連5箇所から押収された亜ヒ酸、紙コップ、プラスチック容器、カレー)で、更に各種亜ヒ酸(中国、韓国、メキシコ、日本；再結晶、上澄み(再結晶))を比較試料とした。図2に示すように、この事件

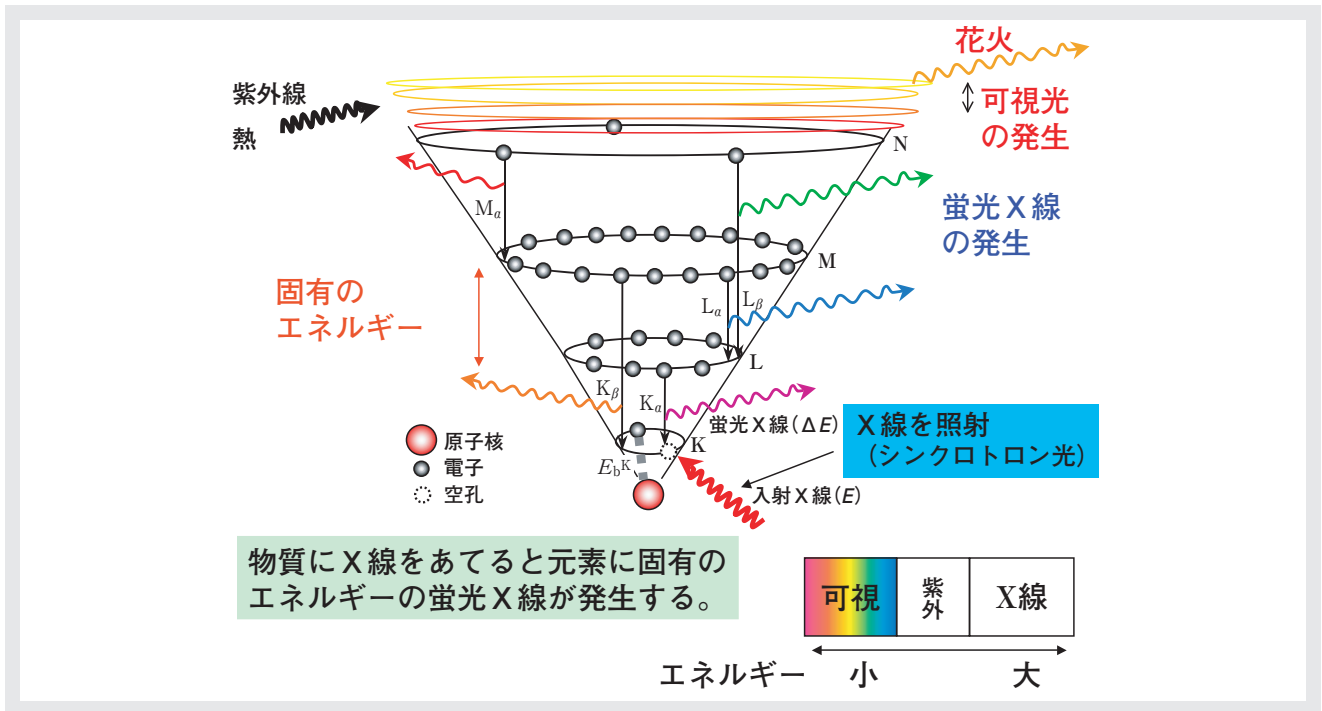


図1 蛍光X線及び可視光の発生(電子のエネルギーレベルと発光の模式図)

において、“亜ヒ酸を、紙コップを使って、プラスチックの容器から取り出して、カレーに入れたから、ヒ素中毒が起きた”ならば、これらの対象試料の亜ヒ酸は同一である。同一であるかどうか調べるのが異同識別で、亜ヒ酸は普通、銅の精錬の際に副生成物としてできるが、採取鉱山や精製過程により最終製品に含まれる微量成分が異なるので、事件に関係する亜ヒ酸の微量成分が一致すれば同一となる。そこで、亜ヒ酸の不純物：アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)(同族)、スズ(Sn)、モリブデン(Mo)(鉱石：原料硫化鉱物由来)に注目して分析を行った。分析には、兵庫県SPring-8及びつくば市フォトンファク

トリー (PF)の放射光を利用した。Biのような重い元素の場合、最も内側のK殻電子を励起するためには大きなエネルギーが必要であり、日本の放射光施設でこのようなエネルギーを使用できるのはSPring-8だけである。外側のL殻を励起しても、多量に共存するヒ素のK線の大きなピークに微量のビスマスのL線のピークが埋もれてしまうのでK殻を励起する必要があった。

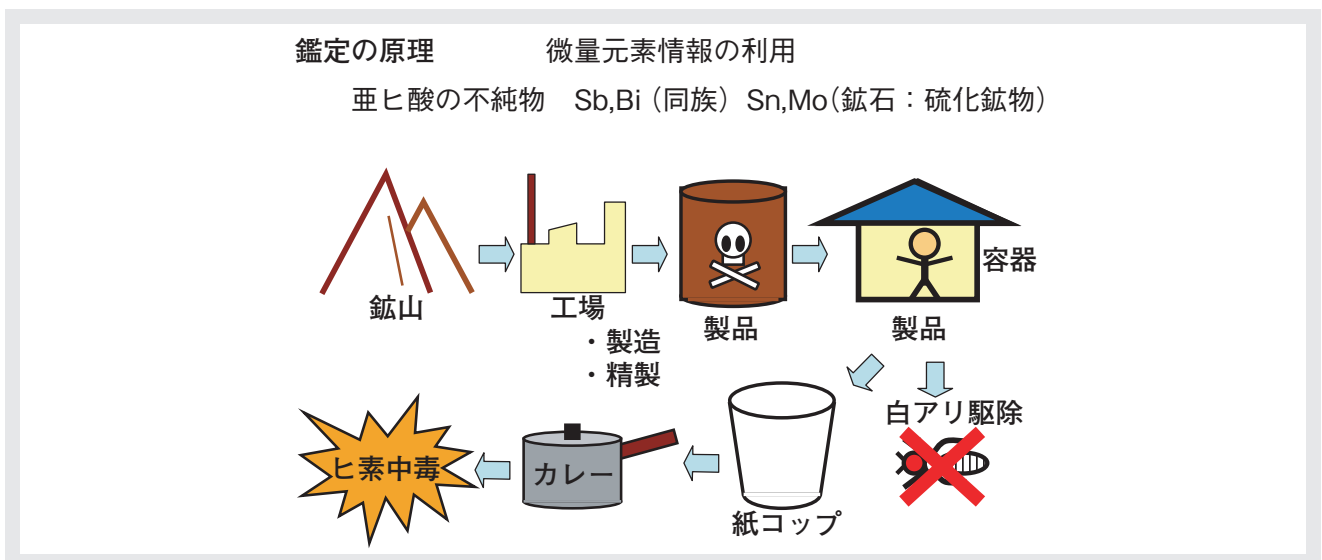


図2 原因物質の履歴の推定

Guest Forum 特集寄稿 物質の過去をX線で読む物質史

高エネルギーX線励起蛍光X線分析システムの構成を図3に示す。原理的にはX線を当て発生する蛍光X線を測るという簡単な仕組みである。SPring-8から発生する白色X線を、モノクロメータにより単色化した115 keVのX線を試料に照射し、ゲルマニウム検出器で測定した。高エネルギー蛍光X線分析を、1998年当時第三世代の放射光を使用して実施しているところは世界中でどこもなく、装置もその場で組み立てた。

図4に、このシステムで亜ヒ酸結晶を測定したスペクトル例を示す。ここでは、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)の3つのピークに注目すればよい。ピークの高さが基本的には濃度に比例する。また、筑波PFの放射光を利用して、鑑定試料に含まれるモリブデン(Mo)の検出実験を行った。今回の鑑定は、警察の鑑識の場合とは異なり、全て非破壊で行われた。そのため試料が残り、谷口一雄先生の再

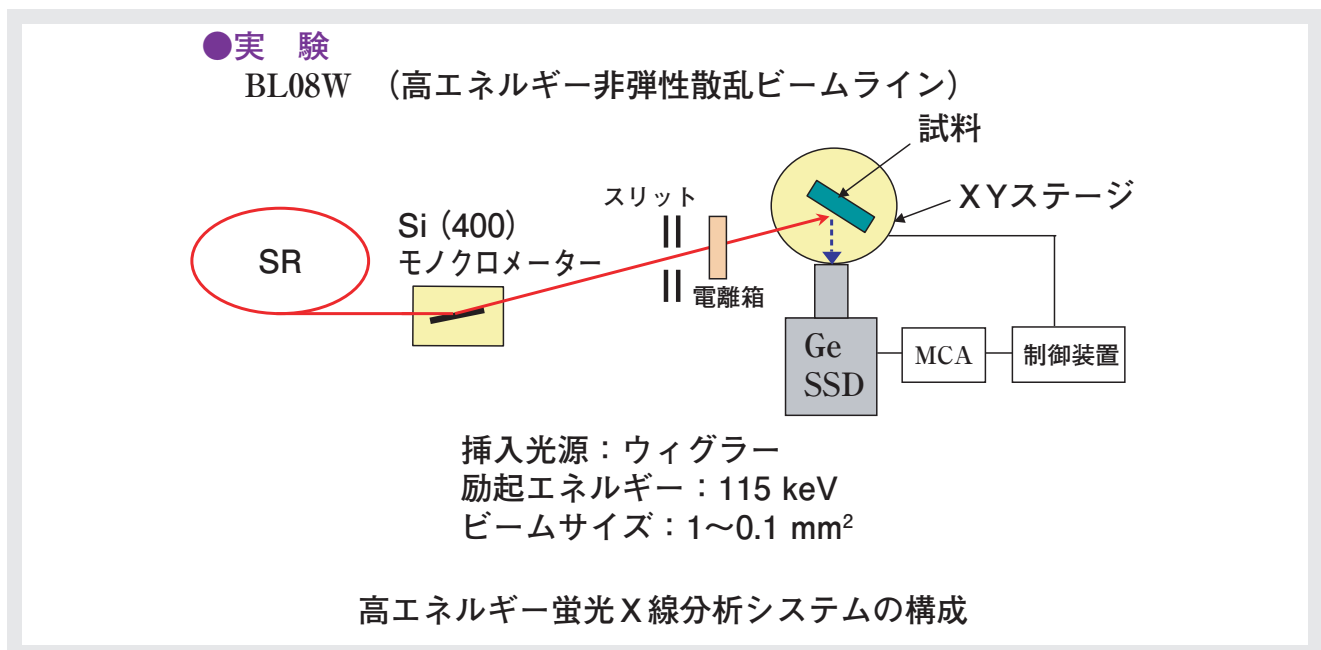


図3 高エネルギー蛍光X線分析システムの構成

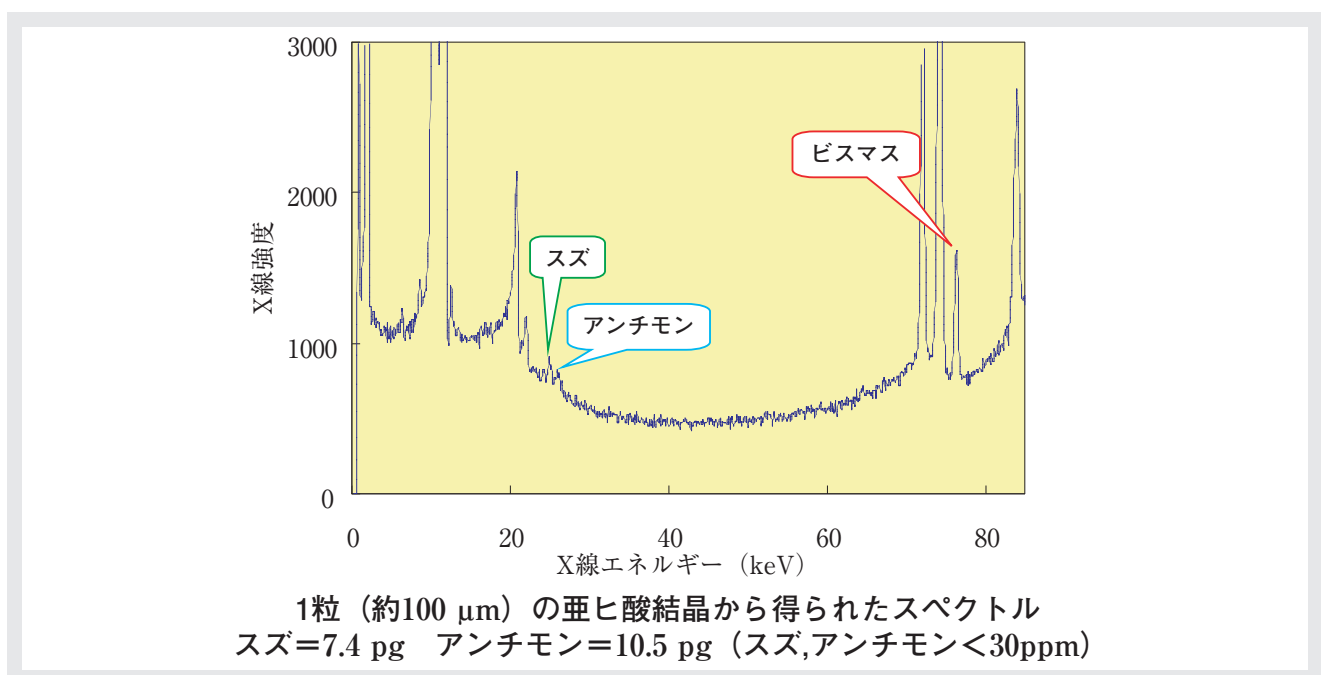


図4 亜ヒ酸結晶から得られたスペクトル例

鑑定が実施できた。鑑定結果として得られた鑑定試料の共通する特徴は、Moがすべての試料に存在し、SnとSbはほぼ等量で、Biはその2~3倍存在したことである。鑑定試料が一致するかしないかは、すなわち鑑定というのは解釈の問題で、私は一致すると解釈した。

“裁判官が、通常人なら誰でも合理的に疑いを差し挟まない程度に真実らしいという心証(確信)を持つと被疑者は有罪”となる。今回の鑑定は、高エネルギー放射光蛍光X線分析の結果と考察で、得られたデータは世界最高の施設での世界初のデータであったが、公判では“化学分析に供した証拠物件が裁判の審理において証明力を保持しているかどうか”すなわち、“依頼方法”、“試料の授受・保管”、“カレーの中から見つかった理由”、“分析した試料の写真”が争点となった。

ここで、これらの判断の正確さについて考えてみると図5のように表せるだろう。科学計測、結果、解釈、判決はすべて誤差を含むのは当然である。ただ一つ言えるのは物質自体は真理だということである。それに対して社会常識による判断は基準があいまいであるし、マスコミによる報道は更に誤差が入りうる。科学技術の進歩に伴い、犯罪が高度化・多様化・複雑化している。分析法は日々進歩改良されており、先端的科学計測の結果を正しく理解、評価できる理系に強い裁判官・検事・弁護士が求められるのではないか。日本の大学では法科学講座が欠如(法医学のみ)している。また、警察の科学捜査部門は日々の鑑定業務で大変忙しいので、我々のような大学の研究者も協力すべきであると考えている。

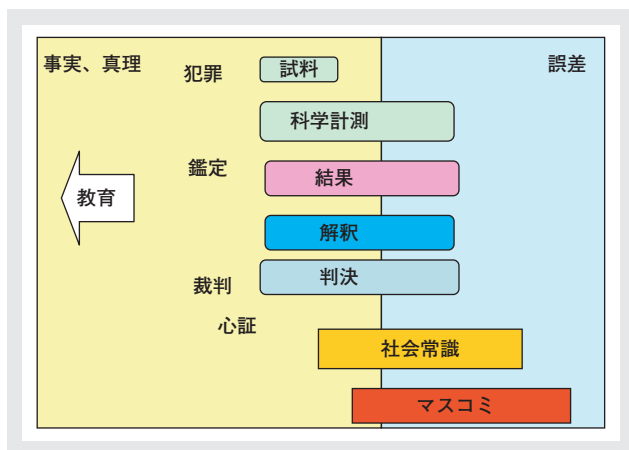


図5 社会常識と裁判

考古学への応用

物質には歴史があり、それを物質史と呼ぶ。すべての物質は過去のある時点で誕生した歴史的存在であり、物質

の中にはその物質の起源と履歴とその環境についての情報が存在する。これが物質史の情報である。高感度な分析により物質史を読むことができる。放射光を当てることにより、物質の過去がわかる。

鑑識科学と考古学は非常に似ている。遺跡から出てきた出土品を調べて、過去の人・事実・交易などを探ること、科学捜査で現場に残された証拠資料から犯罪を辿ることは同じで、この点で、考古学は物質史の研究の対象であり、化学の対象となり得る。すべての物質は歴史的存在であり真理である。遺跡から出土した物質は何を語るか、優れた分析手法を使えば物質の中に潜在している過去の情報をひも解くことができる。

焼き物の産地推定

焼き物は良い土の採れる土地で作られる。陶石はその土地の地質を反映するので、焼き物の土を分析すれば、産地を知ることができる。高価な焼き物を破壊することはできないので、図6のように非破壊で多元素の分析ができる蛍光X線分析法で調べることが必要である。従来の考古学は出土遺物の形・文様・様式から考察を加えた。それに対し、化学は、出土した遺物の物質史の情報(化学組成・構造・組織・物性)の分析により、いろいろな知見を得ることができるので、美術考古学の研究に有用である。講演では、SPring-8の放射光高エネルギー蛍光X線分析を使った、古九谷の伝世品の産地推定について紹介したが、本稿では省略する。

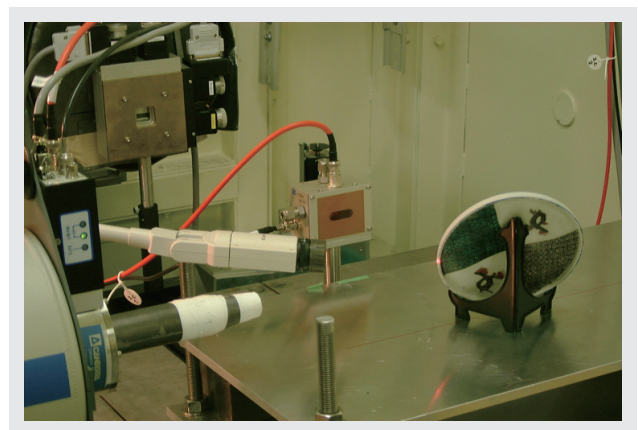


図6 伝世古九谷の名品をSPring-8で非破壊蛍光X線分析をしている様子

古代ガラス製造

ガラスの原料は基本的にアルカリ分に珪砂を混ぜて溶かしたものである。中東地域の古代ガラスは、大部分がソーダ石灰ガラスで、ソーダ源(Na源)の異なるナトロンガラス及び植物灰ガラスがある(図7)。ナトロンという鉱物は、カイロとアレキサンドリアの間にあるワーディー・ナトゥールンという塩湖で採れる。一方、植物灰にはK及びMgが多い。このため、K及びMgの量を調べることで、ナトロンガラスか植物灰ガラスかを判別できる。我々はエジプトのシナイ半島の遺跡でポータブル蛍光X線分析装置を使ってこのようなガラスについて研究を行っており、その実例を講演で紹介したが、本稿では省略する。

環境分析への応用～環境から有害なヒ素を植物がどう除去するのか～

環境への応用として、AsやCdを蓄積する植物の研究を紹介する。図8に示すファイトレメディエーションとは、phyto=植物、remediation=浄化を意味し、植物を利用した環境浄化のことである。モエジマシダ(*Pteris vittata* L.)は、20,000ppmという高濃度でAsを蓄積で

きることが、2003年NatureにMaらによって報告された。他にも、*Athyrium yokoscense*(ヘビノネゴザ)はCdを、*Brassica juncea*(カラシナ)はPbを、蓄積することが知られている。汚染土壤にこのような植物を移植すると、植物が土壤から水や養分を根から吸収する力を利用して土壤から汚染物質を地上部へ移動させ、有害物質を土壤から採取することができる。この方法は、従来の客土法に比べ、低環境負荷、低コスト、表土保護などの利点があり、最近注目されている環境浄化技術である。現在、国内数カ所のヒ素化合物汚染土壤に対してモエジマシダを用いたヒ素汚染浄化対策が実施され、既に企業化されている。しかし、吸収されたAsが植物体内でどのように分布し、どのような状態で存在するかについての化学的知見はほとんど得られていない。蛍光X線を用いると、生きたまま分析可能で、特に放射光を用いると細胞レベルの空間分解能で分析できることから、植物体内での重金属の足取りの分析には適した手法である。

シダは孢子で増えるが、シダのなかでもモエジマシダのみが多量にヒ素を蓄積する特徴を持ち、植物体乾燥重量1 kgあたり20 gを超えるAsを蓄積できる。図9に蛍光X線イメージングで葉の元素分布を見た図を示す。Asは葉脈のところによく分布している。枯れた部分を見ると、Kの

古代ガラス製造

中東地域の古代ガラスは、大部分がソーダ石灰ガラスで、ソーダ源(Na源)により2種類の組成がある。

- ① ナトロン・ガラス ⇒ ナトロン(Na)+石灰岩(Ca)+珪砂(Si)
(K₂O, MgO:1.5%以下*)
- ② 植物灰ガラス ⇒ 植物灰(Na,K,Mg,Ca)+珪砂(Si)
(K₂O, MgO:1.5%以上*)



ワーディー・ナトゥールンのNa炭酸塩鉱物



ナトロン(Na₂CO₃・10H₂O)大英博物館



エジプトで採取した植物の灰

* E. V. Sayre and R. W. Smith, *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, 3, 1973.

図7 古代ガラス製造

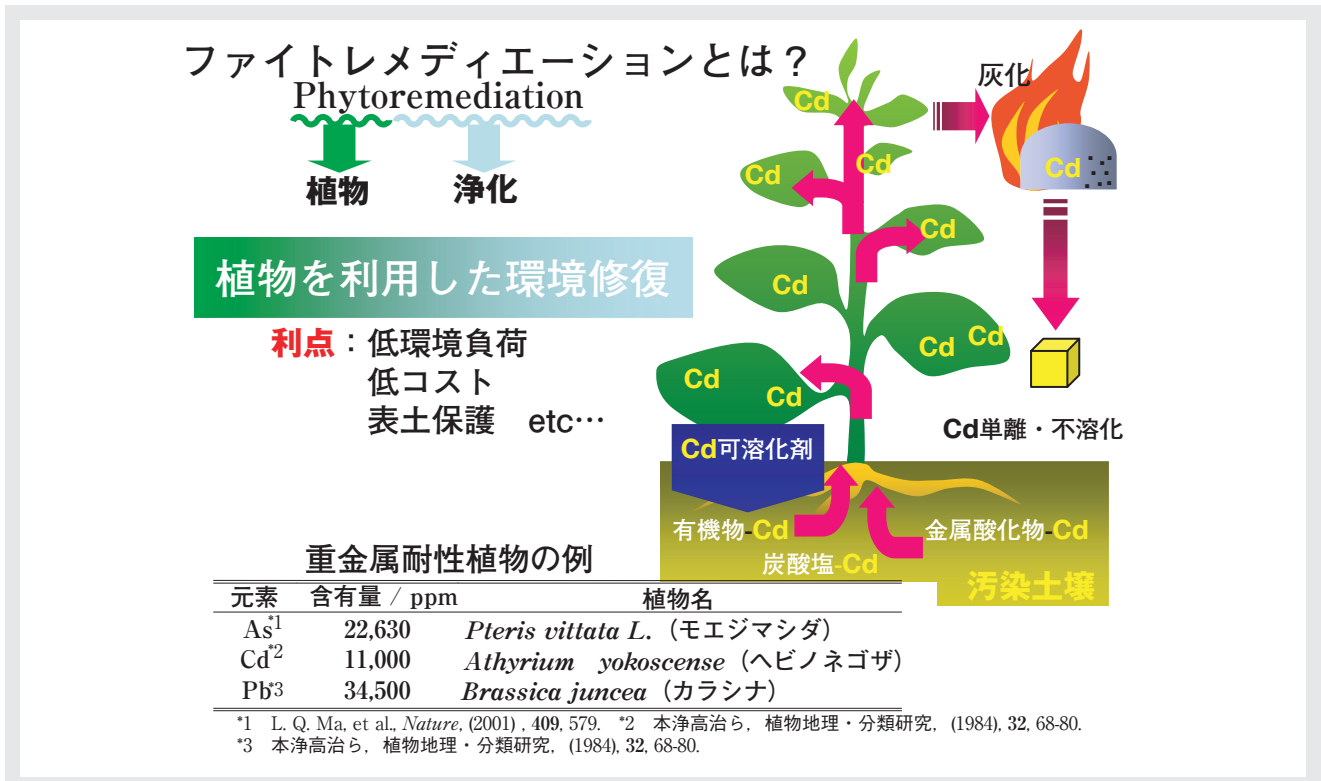


図8 植物を利用した環境修復

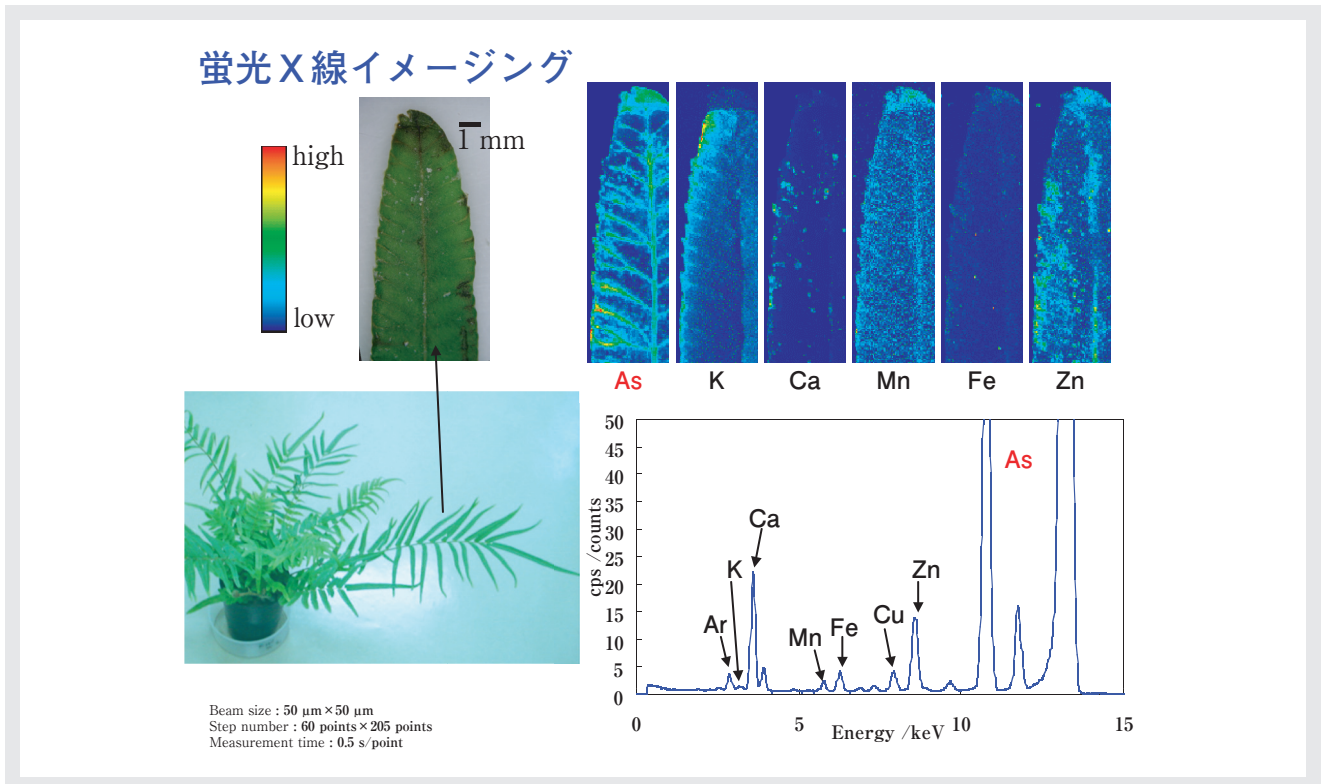


図9 モエジマシダの蛍光X線イメージング

ような必須元素は抜けているが、Asは多く分布していた。若い葉と成熟した葉のAsの分布を比較すると、初期の段階から非常に良くAsを吸い、成熟すると先端部にAsが豊

富になることがわかった。これらはKなどの分布とは全く異なっていた。

モエジマシダの羽片をスライサーを用いて200 μm程度

孢子付け根部のイメージング

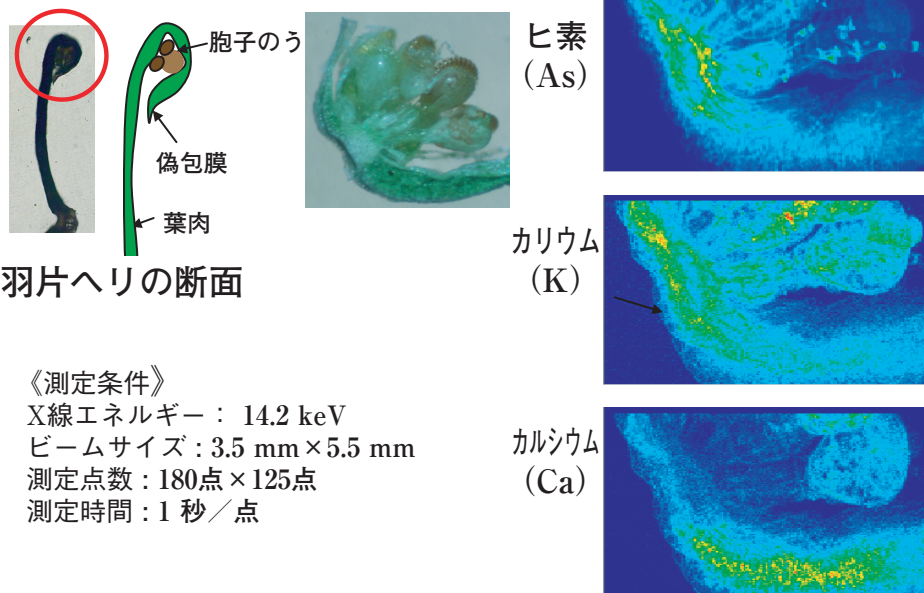


図10 孢子付け根部のイメージング

の薄片にして2次元分析したところ、Asは偽包膜内部の孢子嚢の部分と葉肉の間付近に強い蛍光X線強度が見られた。この部分を更に小さいビームで詳しく測定したところ、孢子にはほとんどAsが移行しないことがわかった(図10)。シダは下等な植物であるが、高濃度のAsを蓄積しても、孢子にはAsは蓄積しない(子孫には伝えない)ようにする防御機構が働いていることがわかった。

状態はXAFS(X線吸収微細構造)やXPS(X線光電子分光法)で、内部組織はX線CTで、構造はXRD(X線回折)で分析できる。電磁波の中でX線だけがこのようにすべての物質情報を得ることができ、更にマイクロビーム分析や非破壊分析、多元素同時分析が可能である。今後の方向性として、試料はそのままの状態でも多次元の物質情報を得ることが分析に要求されることから、そのニーズに合致するX線分析は、ますます普及発展していくと思われる。

おわりに

X線を当てると物質の過去がわかる

X線を使って物質史の情報を引き出すことにより、犯罪現場のごく微量の証拠資料から犯人を探したり、焼き物や考古遺物の産地、原料、製造技術がわかる。また、X線マイクロビームの利用により、植物の細胞レベルの分析も非破壊でできる。

今までの話でこれらのことを紹介したが、X線分析のすばらしさを理解していただけたであろうか。X線分析の特徴は、物質の持つ主要な属性をすべて分析できることである。すなわち、化学組成はXRF(蛍光X線)で、化学

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年6月6日)より抜粋>

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

高感度小型蛍光X線分析



河合 潤
Jun Kawai

京都大学大学院
工学研究科材料工学専攻
教授
工学博士

蛍光X線分析法は超小型X線管によっても幾何学配置、前処理、全反射などの工夫によって高感度分析が達成できる。本稿では、筆者の研究室で開発中の高感度小型蛍光X線分析法を中心に関連X線要素技術について概観する。焦電結晶X線源で0.1ppm Crの分析が可能であり、1.5 Wの空冷ミニチュアX線管を全反射蛍光X線に用いると絶対原子数で 3×10^{13} 原子の定量下限を実現した。

はじめに

蛍光X線分析は、試料にX線(一次X線)を照射し、励起された蛍光X線(二次X線)を測定する分析法である。特性X線のエネルギー(波長)から元素の種類が、その強度から量がわかる元素定性・定量分析法である。このように簡単な原理の分析法でも、分析法として実用化されたのは、先人が多くの問題を解決してくれたおかげである^[1]。共存元素の濃度が高くなると特性X線強度がその元素自身の濃度に比例しなくなるというマトリックス効果があるので、50年前には製造業の工程管理分析には使えないと信じられていたからである。地道な基礎研究と実地での研究の相乗効果が実って鉄鋼の管理分析にも使うことができるほど精度が上がってきた。こういう工程管理用分析装置は目的が限られた全自動式の大型装置である場合が多い。業務用大型冷蔵庫くらいの大きさがある。

一方、卓上型蛍光X線装置も数多く開発され、工業プロセスの工程管理ほどの精度は必要としなくても、土壌、水、プラスチック、電気部品中の有害元素の分析や、生物学試料、考古学試料などあらゆる形状の試料に対応できる汎用装置として使われ始めている。卓上装置は簡単に使うことができ、定量精度は工程管理分析ほど高くな

いが(試料の前処理に実は原因する)、通常分析目的には十分な感度と精度を兼ね備えている。更に数十 μm の空間分解能で分析できる卓上装置も多機種が市販されて、あらゆる要求にこたえられる装置として使われ始めた。空間分解能の高い装置は元素イメージング機能も備わっている。卓上装置の大きさとしては、ビジネスホテルの小型冷蔵庫程度の大きさのイメージがよくあっている。更に、小さなハンディ装置が最近使われ始めた。感度は10ppm程度とあまりよくないが、片手で持って分析できるという利点大きい。ヘアードライヤーかアイロンくらいの大きさである。屋外で使うので手荒に扱っても壊れないような丈夫なつくりになっている。しかも分析のプロでなくても元素定性・定量分析できるように、元素と濃度がリアルタイムで液晶画面に表示されたり、合金名が直接液晶画面に表示される装置もある。

これらの3種類の蛍光X線装置と対極にあるのがシンクロトロン放射光施設での蛍光X線分析であろう。こころ一番、どんなにお金をかけても分析したい場合に使う方法である。限界に挑戦する分析値を出したりするのも向いている。

筆者の研究室では、シンクロトロン放射光を用いた新しいX線分析法の開発ももちろん行っているが、そればかりではなく、乾電池のような電源でどこまで低濃度の元

素分析ができるかというチャンピオンデータを得ることをも目的としている。これは、シンクロトン放射光分析に対する挑戦の意味がある。乾電池でも結構な分析ができるという事実を突きつけて、シンクロトン放射光に限らず通常の大規模装置の定量下限の記録はもっと伸ばせるはずだとその可能性を指摘することは、オリンピックで100 mを人類がどれほどの速さで走ることができるか、限界を示すのに似ていると思う。

そこで本稿では、筆者の研究室で開発された高感度な2種類の超小型低電力蛍光X線分析装置を紹介する。

超小型乾電池式焦電結晶蛍光X線分析

図1のような小さなX線発生源が米国で市販されている。オペアンプのパッケージのような小さな容器の中に焦電結晶が封入されている。図2のように、乾電池(3V)をつなぐとX線が発生する。乾電池はペルチェ素子に電流を流して温度を上げたり下げたりするために使われており、厚さ数mmの焦電結晶を室温から100℃まで上げたり下げたりすると30 kVくらいの電圧が発生する。もともとこの装置を発明したニューヨーク州立大学のブラウンリッジによると、1980年代にセシウムの強誘電体の低温物性を測定しようとしたところ、何度測定を試みても電気ノイズが発生してうまく測定できなかったのが発見のきっかけだそうである。強誘電体(焦電結晶は強誘電体の一種)の温度を変化させて高電圧を発生させ、それによって電子ビームを加速したりX線が発生させる方法は、筆者の知る限り3つ以上のグループが独自に気づいていたようである^[2-4]。このX線源は加熱・冷却の周期に同期した、強度の周期変動する弱いX線が発生する。弱い、しかも強度が変化するという二重の問題があるため元素分析には使えず、せいぜいおもちゃ程度の用途しかないと考えられていた。筆者らは、図1の発生源が発売される前から絶縁体の帯電によってX線が発生するメカニズムの研究^[5,6]を行っており、焦電結晶の重要性にいち早く気づき、蛍光X線分析へ応用してみた。

最初は主成分の分析でステンレスなどを測定してみたが、Fe, Ni, Crなどがちゃんと測定できるというので喜んでいたが、京都府警科学警察研究所の井田らによって日用品の異同識別に応用できることが示され^[7-9]、大きく発展することとなった。

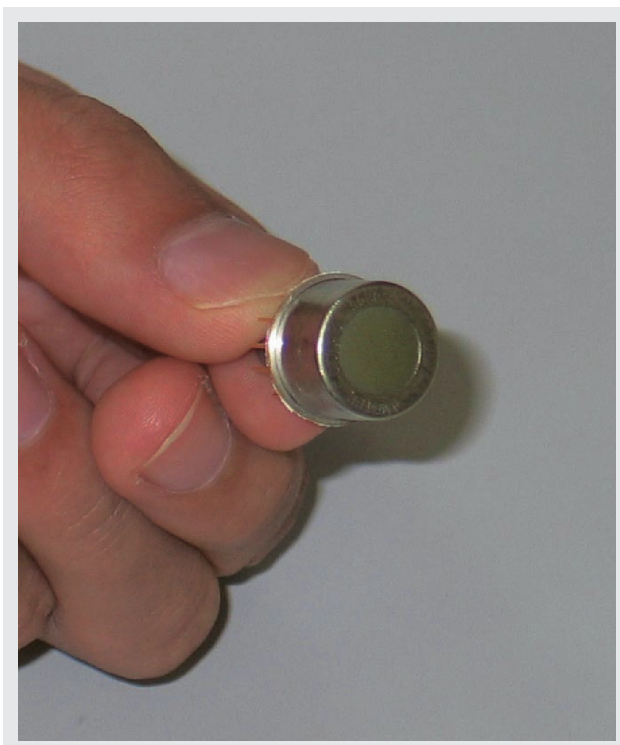


図1 アンブテック社製焦電結晶型X線発生装置

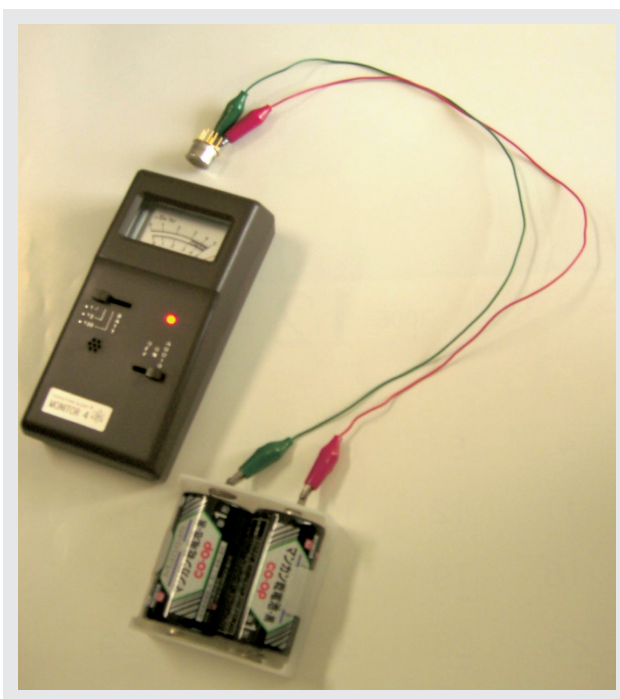


図2 X線発生器(図1)に3Vの電圧をかけてX線を発生させているところ。電池は単1電池。サーベイ・メータのLEDが点灯しているのはX線をカウントしていることを示す。メータの針は振り切れている。ワニ口を接続したり離したりした時の動画は<http://www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp/>に掲載。こんな簡単なX線源でもCr水溶液0.1ppmまで定量可能。

例えば、朱肉を使って印鑑を押した印影から、Hg、Pbなどが朱肉の特徴を反映して異同識別できることが示された(図3^[7])。料理用アルミ箔に含まれる鉄の量はアルミ箔の銘柄によって異なるが、その異同識別が簡単にできることも示された(図4^[7])。アルミ箔中の0.1重量%の鉄が簡単に分析できる。

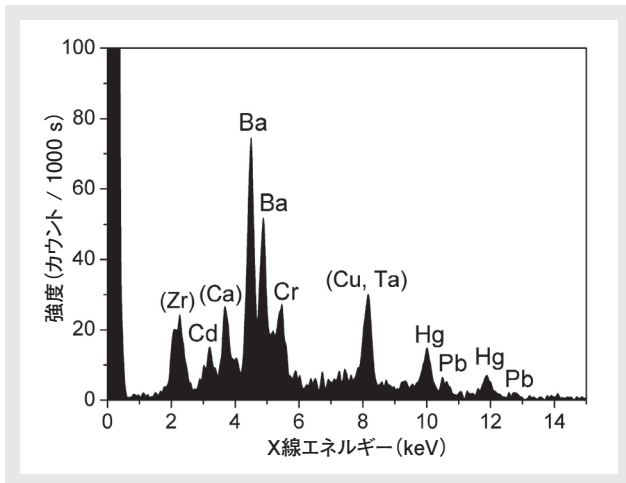


図3 朱肉を紙に押印したものを焦電結晶X線源で分析した結果 (参考文献[7]から許諾を得て転載)

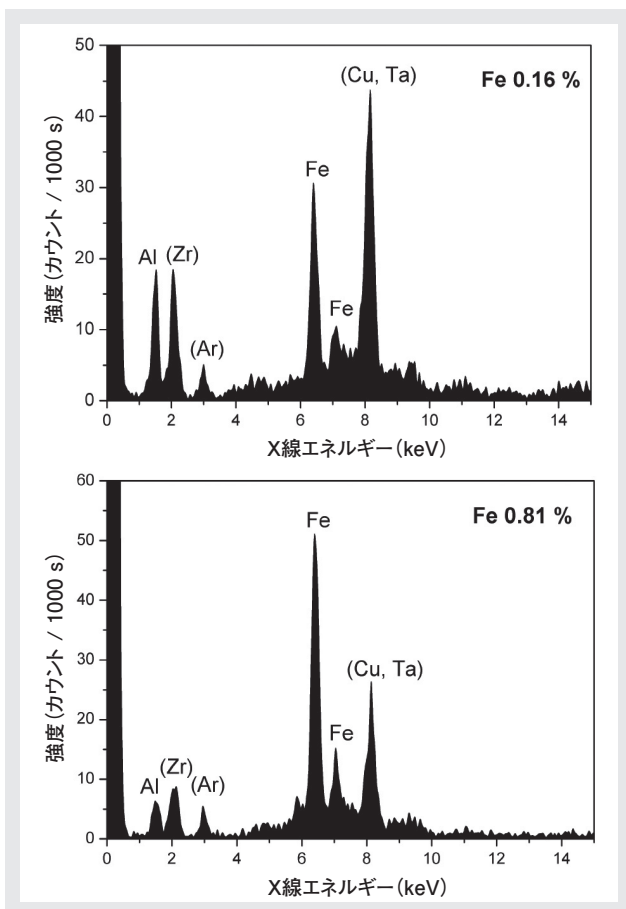


図4 2種類の料理用アルミ箔を焦電結晶X線源を用いて測定した結果 (参考文献[7]から許諾を得て転載)

焦電結晶は上述したように暖めたり冷やしたりを繰り返すことによって高電圧を発生するが、加熱と冷却とでは極性が逆になるのでX線強度は周期的に変動する。このような不安定なX線強度では定量分析は無理であろうという常識に反して、鉄鋼の成分元素の検量線が直線になることも井田らによって示された^[10]。もちろん、X線照射や検出の角度や距離、更には2次ターゲットなどの幾何学的配置をさまざまに変化させて最適化した結果である^[11,12]。土壌や米中の元素分析にも応用できることが石井らによって示された^[13,14]。

予備濃縮などの前処理法を水溶液試料に対して応用すれば、Cr水溶液で0.1ppmの定量下限を実現することができたのが顕著な結果である^[15]。

ノイズはまだ大きく実用的ではないが、X線吸収スペクトルも測定可能となっている^[16,17]。

これら一連の研究は解説として、参考文献[18-20]にも報告した。

焦電結晶は、更に驚くべきことに掌サイズの低温核融合装置に使うことができることが最近報告された。100 kV程度で重水素イオンを加速すれば核融合が起こることはよく知られている。液体窒素温度に冷却した焦電結晶を室温まで暖める時に発生する電場によって加速したD⁺イオンを、D₂を吸わせた希土類のターゲットに衝突させて中性子の発生に成功したというものである^[21,22]。無電源・掌サイズの中性子発生源となる。

ハンディ(全重量3kg) 超高感度全反射蛍光X線分析装置

重油中の硫黄分析装置のような小型蛍光X線分析装置には、ミニチュアX線管が使われている。ミニチュアX線管の開発の歴史については参考文献[23]にまとめた。最近ではさまざまなタイプのミニチュアX線管が提案され始めている^[24]。

国村らは、このX線管を用いて全反射蛍光X線装置を製作した^[25]。小型X線管とそのコントローラ、X線導波路、石英オプティカルフラット、Si-PIN検出器とデジタル・シグナル・プロセッサとをA4サイズ書類が入るアタッシュケースほどの大きさの亚克力箱に入れた(図5)。亚克力は、0.3 mm厚さ相当の鉛入りのものを用いてX線を防いでいる。

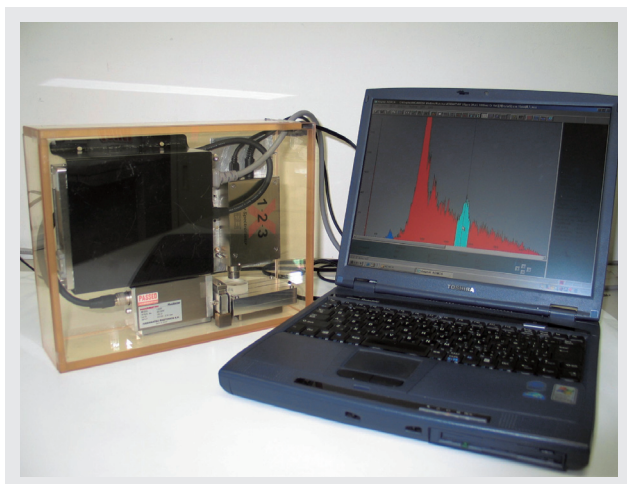


図5 ポータブル全反射蛍光X線分析装置

左の鉛入りアクリル箱と右のノートブックパソコンだけで分析可能。左のアクリル箱内の検出器とパソコンとはUSBケーブルで接続されている。

全反射蛍光X線とは、入射X線を細く絞って平板の試料台へ表面すれすれに入射し、全反射させる蛍光X線分析法の一種である。平板の試料台には水溶液試料を滴下・乾燥しておき、その水溶液中の主に金属元素の定性・定量分析を行う方法である。入射光の散乱が検出器へ入らないのでバックグラウンドが低く、従って検出下限が通常の蛍光X線分析法と比較して画期的に改善される。

図6に、ポータブル全反射蛍光X線分析装置(図5)で測定した全反射蛍光X線スペクトルの例を示す。

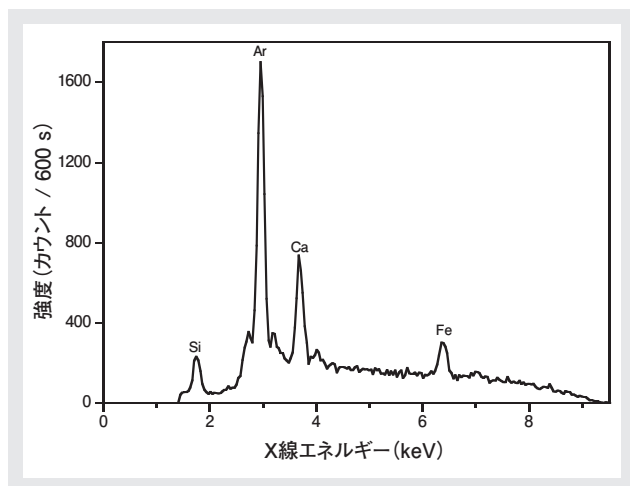


図6 ポータブル全反射蛍光X線分析装置(図5)で測定した全反射蛍光X線スペクトルの例

試料台の石英オプティカル・フラットからのSi蛍光X線ピークは全反射になるとこの図のように弱くなる。Arは空気中に0.933体積%存在するものが見えているもの。

原子吸光分析やICP発光分析に比べて、より少ない試料量しか必要とせず、しかもより高感度で、多元素同時分析が可能である。全反射蛍光X線分析法はSiウエハの公定分析法として発達したため、用途が限られるという先入観があったが、環境水などの分析法として、ICP-

MS法に代替する可能性が大きい。図5のように小型で重量は3.5 kg、X線管は空冷で1.5 Wのものでも絶対量が3 ngのCrの定量が可能である。このCrの量は、0.3ppmの濃度のCrを含む水を10 μ L滴下して乾燥させた残渣に相当し、原子数では 3×10^{13} 原子に相当する。

おわりに

このように、乾電池や1 W程度で作動するポータブル蛍光X線装置は、粒子線加速器を用いたPIXE(荷電粒子励起X線発光)分析法を超える感度を達成し、シンクロトロン放射光蛍光X線分析に迫る勢いである。大消費電力を必要とするグラファイト炉原子吸光分析や、アルゴンガス・高周波電源・排気設備を必要とするICP(誘導結合プラズマ)発光分析装置などの大消費電力・大重量装置と比較して、その分析の容易さは隔世の感がある。実用装置の商品化はまだ先であろうが、実験室レベルでの自作装置での分析では分析コストの点でも桁違いに優れており、今後大きく発展する可能性を秘めている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年6月8日)より著者起稿>

参考文献

- [1] 河合潤, PIXE分析におけるフッ化物X線強度の異常, 化学と工業, **47**, 1191-1192(1994).
- [2] P. F. Braunlich (The Bendix Corporation), Electron and X-ray generator, US Patent #3840748, 1974.10.8.
- [3] H. Gundel, H. Riege, E. J. N. Wilson, J. Handerek, K. Zioutas, Fast polarization changes in ferroelectrics and their application in accelerators, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A*, **280**, 1-6(1989).
- [4] J. D. Brownridge, Pyroelectric X-ray generator, *Nature*, **358(6384)**, 287-288(1992).
- [5] 河合潤, X線分析, 化学と工業, **53**, 791-793(2000).
- [6] 河合潤, 稲田伸哉, 前田邦子, 帯電によるX線の発生, X線分析の進歩, **29**, 203-222(1998).
- [7] 井田博之, 河合潤, 焦電結晶を用いた蛍光X線分析による日用品の異同識別, X線分析の進歩, **35**, 81-92(2004).
- [8] 井田博之, 河合潤, 焦電結晶を用いる蛍光X線分析による塗料・皮革製品の異同識別, 分析化学, **53**, 753-755(2004).
- [9] H.Ida, J.Kawai, Identification of glass and ceramics by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator, *Anal. Sci.*, **20**, 1211-1215(2004).
- [10] H.Ida, J.Kawai, Identification of steel by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 735-738(2004).
- [11] H.Ida, J.Kawai, Portable X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator, *X-Ray Spectrom.*, **34**, 225-229(2005).
- [12] H.Ida, J.Kawai, An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel, *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 89-93(2005).
- [13] 石井秀司, 宮内宏哉, 日置 正, 河合潤, 乾電池小型蛍光X線装置による環境標準試料の蛍光X線分析, X線分析の進歩, **36**, 225-234(2005).
- [14] 石井秀司, 佐藤直樹, 河野元信, 目崎孝昌, 河合潤, 乾電池X線発生装置を用いる米及び米ぬかの蛍光X線分析, 分析化学, **54**, 321-324(2005).
- [15] H.Ida, J.Kawai, X-ray fluorescence analysis at mg L⁻¹ level with an X-ray source powered by a dry battery, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1524-1528(2004).
- [16] H.Ishii, J.Kawai, X-ray Absorption Spectral Analysis with a 9V Battery X-ray Generator, *Anal. Sci.*, **21**, 783-784(2005).
- [17] S.Mitsuya, H.Ishii, J.Kawai, X-ray absorption fine structure measurement with a 9V electric battery X-ray emitter, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 134104-1-3(2006).
- [18] 井田博之, 河合潤, 乾電池式X線源と蛍光X線分析, X線分析の進歩, **36**, 155-169(2005).
- [19] 河合潤, 焦電結晶を用いたX線発生デバイスによる蛍光X線元素センサー, 検査技術2006年4月号 pp.1-7.
- [20] 河合潤, X線を用いる分析化学, 海洋化学研究, **20**, 18-22(2007).
- [21] B.Naranjo, J.K.Gimzewski, S.Putterman, Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal, *Nature*, **434**, 1115-1117(2005).
- [22] 「これがホントの低温核融合」, 日経サイエンス, 9月号, 15(2005).
- [23] 河合潤, 松田亘司, 林豊秀, 除電用小型X線管を用いた蛍光X線測定, X線分析の進歩, **37**, 167-175(2006).
- [24] J.Kawai, H.Ishii, and Y.Hosokawa, Terasawa-type small X-ray gas tubes and its application to neutralizer for static electricity, XXIIInd Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum-Matsue-2006, 1-4244-0192-5/06/IEEE, pp.628-629.
- [25] S.Kunimura, J.Kawai, Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for nanogram Cr detection limit, *Anal. Chem.*, **79**, 2593-2595(2007).

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

運の他に何が要るか？ XGTとその後の研究



中沢 弘基
Hiromoto Nakazawa

独立行政法人
物質・材料研究機構
フェロー
理学博士

XGT (X-ray Guide Tube, X線導管) は、最初の発表から既に25年を経過して小さな歴史となった。長いXGTを第二世代放射光施設(PF)に敷設する案は不採用になったが、いろいろな運に恵まれてHORIBAのX線分析顕微鏡XGTシリーズとして一定の成功を見た。ノーベル賞や甲子園の優勝にも運は不可欠であるが、成功には他に何が要るか？当時の周辺事情や着想と開発の経緯、及びXGT後に生命起源論の研究に転戦した経緯を述べて、諸兄姉の考察の材料に供したい。

はじめに

XGTシリーズ(X線分析顕微鏡のHORIBAの製品名)が既に1000台販売されているというのを、司会者から今初めて聞いた。非常に運のいい装置で、発明者の私も運が良かったと思う。しかし研究の当初は、XGT(X線導管)は役に立たないと言われ、むしろ悲哀を感じさせられていた。今では世の中に多数利用されて発明者冥利を感じることができるので、HORIBAの皆さんに感謝したい。これから主としてX線導管(XGT)の辿った経緯を紹介するが、運の他に何が要るかは皆さんそれぞれに考えていただきたい。

XGT発想の元

X線分析顕微鏡の特許は、1982年の顕微X線解析装置(特許第1699838号)、1984年のX線発散角度制限器(XGT)(特許第1806535号)、1985年の走査型X線顕微鏡(特許第1828290号)の3つである。XGTの効果に関する研究成果は1981年に口頭発表しているが、それらの特許出願以前に、この考えに至るいろいろな発想の元があった。それは1970年代のX線が非常に盛んな時代の雰囲気

である。その頃、結晶物理学としての動力的X線回折理論の研究が盛んであった。X線トポグラフィを研究する人たちも多数いて、半導体とかセラミックスとかの物質を調べるという研究が全国各大学で行われていた。結晶の構造解析も盛んで中心が蛋白質など有機結晶に移り、無機の普通の結晶は済んでしまっていた。結晶構造解析は、解析用のプログラムを共有化したり、交換する活動が日本結晶学会を中心に行われていた。このような活況の中で国際結晶学会が京都で行われたのが1972年であった。その頃、“もっと強いX線が欲しい。もっと光を”という要請が高まってきた。それが放射光に結びついていく。

放射光に至る背景

“もっと光を”の最初のきっかけは1971年の日本物理学会である。超強力X線をどうやって作り、どのように使っていくべきかというシンポジウムが開かれた。議論の中心は2つあった。1つは回転対陰極X線発生装置の大型化で、これはこれでその後、大きく発展した。一方、放射光がいいと主張する人たちがいて、ここで放射光に関する計算予測が出された。2 GeV, 500 mA, ベンディングマグネットの1Tくらいで曲げた放射光でも、回転対陰極の50 kV,

1Aより2桁も強いX線が出ることを、菊田・高良先生らが計算して発表された。この辺から放射光の建設に向かうムードに傾斜していく。

他方科学技術政策では、既に素粒子研究所建設構想が日本学術会議の勧告として、1962年に出されていた。巨大加速器部門と宇宙線観測部門を合わせたもので、その予算は300億円であった。当時の科研費総額が40億円であることを考えると、この数字がどのくらい大きかったかがわかる。この構想は規模が徐々に縮小されていって、結局加速器部門のみが高エネルギー研究所として設立されたのが1971年であった。このような背景のもとに、強いX線が欲しいと言う要求がフォトンファクトリ(PF)計画として1973年にまとまった。これを学術会議が採り上げてくれて、すぐ勧告が出たのが1974年。ただしPFを独立施設ではなく、完成間近い高エネルギー研究所の附属施設にするとの方針転換がなされた。そして1970年代終わりには、2.5 GeVの放射光施設の建設が開始された。1970年代は実験室のX線から放射光に転換していく時代であった。

当時の私の研究

私は当時、長周期超構造(変調構造)を研究していた。単位胞の並びに波が掛かって大きな格子構造となっているものだが、その中で非整数型の超構造を発見した。サテライトの反射位置と主反射の位置の関係が非整数倍で、“単位胞の無限の繰り返し”と言う結晶の概念に反するものである。この超構造から生じる反射は弱いので、私は

回転対陰極のX線を使っていた。これが“もっと光を”のグループへ入った理由である。この非整数倍の超構造は、HRTEM像(高分解能電顕像、当時は格子像と呼んでいた)によって明らかにでき、後に多次元空間構造ということとで回答が得られた。一方で、無機材質研究所のオフィシャルな仕事としては、 Fe_3S_4 と言う新素材の開発を行っていた。硫化物を真空蒸着(今のイオンビームエピタクシーに近い)で合成し、いくつか新しい化合物を発見した。

放射光前夜

そういうことをやっていたところで、放射光の前夜になり、エネルギー分散型X線回折あるいは角度非分散型X線回折と言われる半導体検出器(SSD)を使ったX線の回折、連続X線回折の研究を手掛けた(図1)。これは私だけでなく、東大の物性研や九大でも行われ、東大物性研の細谷先生、深町先生の方が一歩早かった。私は規則・不規則転移の研究に、この方法を使っていた。放射光は連続X線だから、こういう研究が放射光利用の日本の前夜の準備段階であった。物性研の中に高圧をやっていた井上さんがおられ、高圧装置の中にX線を通して、それをSSDで見るという手法を最初に1972年に発表された。このように1972年の当初には連続X線回折の準備がなされていた。

放射光からXGTへ

いよいよPFの立ち上げとなり、日本のX線関係者はほと

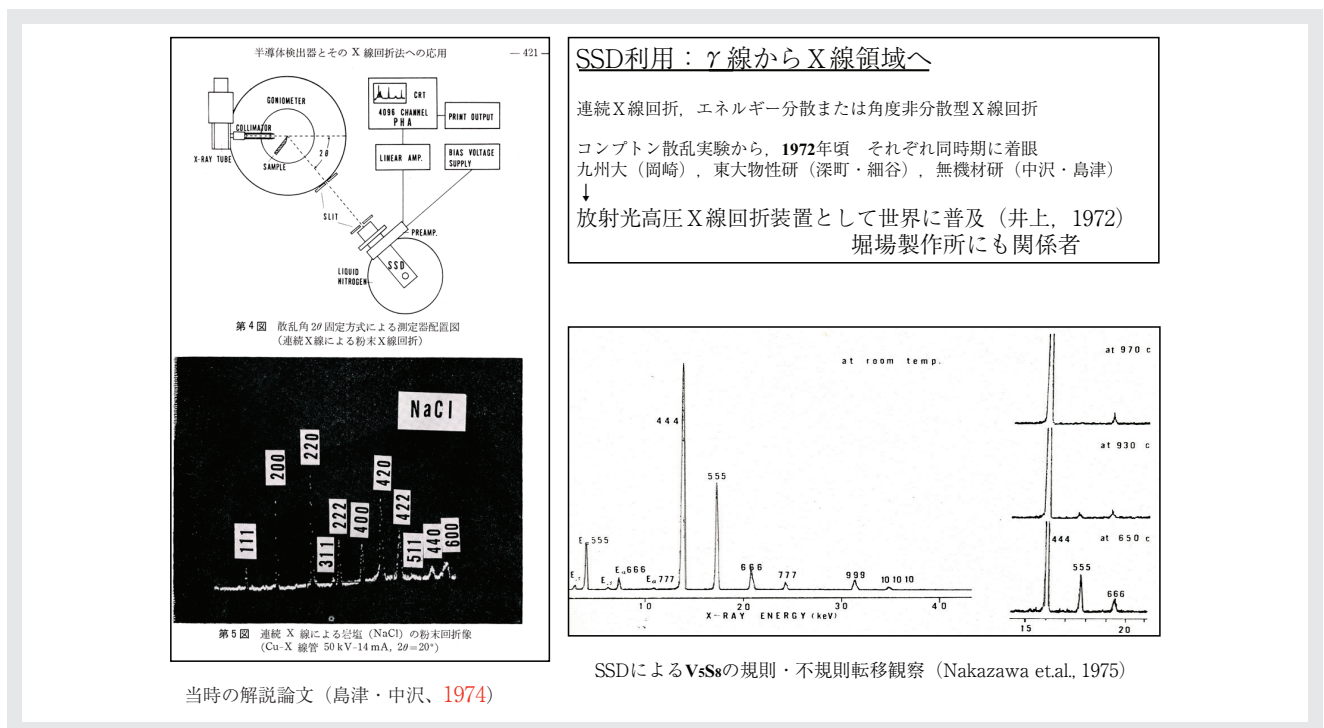


図1 放射光前夜、半導体検出器(SSD)のX線回折法への応用

んどボランティアで協力した。私もPFの建設現場に行ってトランシット(測角儀)を見て機械の位置を決めるなどの作業をやっていた。私が担当していたのは放射光用の4軸回折計で、それを作って立ち上げるグループに入っていた。

皆で新しいものを作って行こうという雰囲気があり、その中でX線導管のアイデアが出た。当初の放射光はそれほど強く不安定で、30分も出れば落ちてしまうものであった。放射光施設ではベンディングマグネットから実験ステーションまでは最低で10 m, 長いものは20 mもあり、指向性の強い放射光でも広がってしまう。それを収束光学系で小さいところへ集める努力がされた。そのひとつが湾曲した単結晶分光器で回折させて集光させようという方法, もうひとつが人工の積層膜で回折させて集光する方法, 更にもうひとつが全反射を使った全反射ミラーである。回折現象を利用するものはX線の波長が限定されることと, 効率に難があった。全反射ミラーが一番使われていたが, ひとつには大型になるということ, もうひとつはミラーだから光を全部集められないで, 反射する面しか集められない, 全部集光しようとする多段にする必要があった。しかし先行する欧米でかなり発達していたので, 日本はそれを真似ることになった。

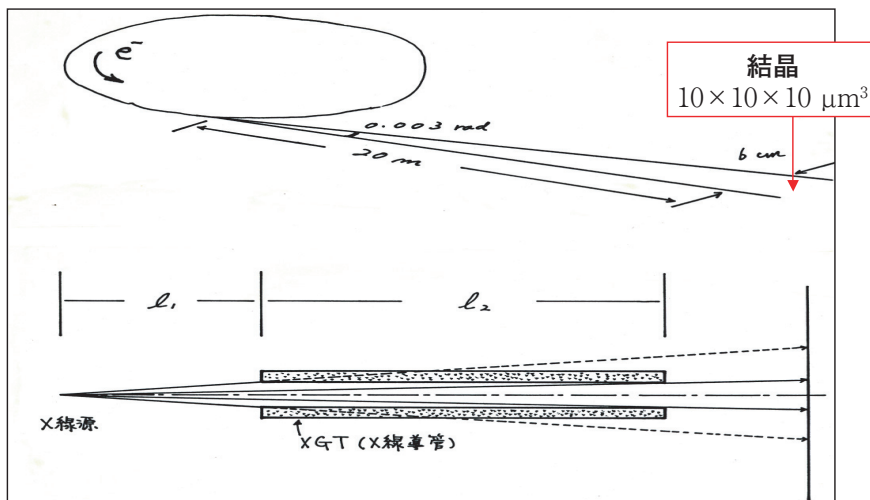
そこで私が考えたのが, 熔融ガラスを使ったX線導管(XGT)であった。ガラスをX線が全反射する程度に磨く

というのは非常に大変である。それに対して熔融ガラスの表面は, 気液界面であるため相当にフラットである。表面にはうねりがあるが, うねりというのはなだらかだから, ロスにはなるけれども, 当然, 磨くよりは有利である。第一には, 日本のオリジナルの光学系になるのではないかと考えた。

このアイデアを提案したのが1980年である。ちょうどシンクロトロンができて, 皆でうまい使い方を議論している頃だった。X線導管を入れようと提案したが, 残念ながら同意を得られなかった。着想した原理は, 次の通りである。シンクロトロンのベンディングマグネットから飛んでくる放射光は, 当時の放射光の開き角として水平面内で 10^{-3} rad (3 mrad)位あった。縦方向はもう1桁小さい。縦方向にはほとんど広がらないで 10^{-4} rad, そうすると20 mも飛ばすと, 試料の位置で水平面内では6 cmにも広がる(図2)。ここへ $30 \mu\text{m}$ とか $40 \mu\text{m}$ の結晶を持ってきても, ほとんどX線を利用していないことになる。これを円筒状XGTの全反射で結晶位置まで持ってくれば, 強度は距離の比の2乗で高くなるので非常に大きくなる。ちょうど, 放射光の発散角とガラスの全反射臨界角, そして結晶の逆格子点を逆算すると, すべて3 mradくらいになる。逆格子の広がりがあるものを持ってくるので, それ以上の平行性はいらないのであるから, X線導管を作ろうと提案した。

X線導管 (XGT) 光学系の着想 (1980)

ガラスの全反射臨界角～放射光の発散角～逆格子～3 mrad!



XGTの利得 = $(l_1 + l_2)^2 / l_1^2$ → PFに20 m XGT構想

図2 X線導管(XGT)光学系の着想(1980)

実績のない方法で未だやったことがなく、頭の中だけの話なので、有効性を実験で示そうとして急遽行ったのが図3である。長さは200 mm, 径は0.5 mmと0.2 mmのガラス管を傾斜させていくと、全反射するなら図3(a)のような模様が見られるのではないかと考えた。実験すると、見事に予想した模様(図3(b))が得られ、普通のガラス管で簡単に全反射することが示された。

X線強度の利得がどのくらいあるかを実験したのが図4である。長いガラス管の先端位置にガラス管の孔径と同じ径の鉛のピンホールを置いてガラス管を除去した場合のX線強度と、ガラス管を使った時のX線強度を測定して比を取った。図4(b)は銅ターゲットのX線管に対してSSDで測定した結果で、銅のKaで35倍くらいの強度比が得られた。

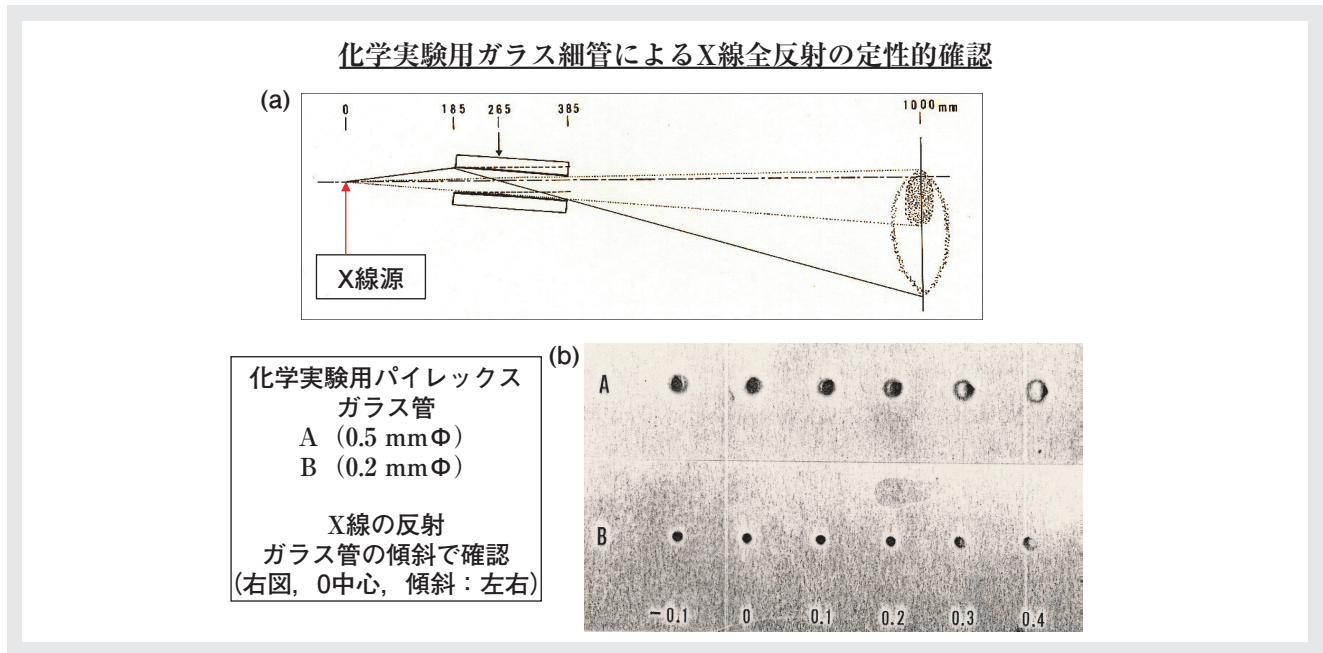


図3 化学実験用ガラス細管によるX線全反射の定性的確認
(a)実験の模式図 (b)直接及び全反射X線像
図(b)中の数値は、ガラス管の入射端を固定して他端を押した移動量(mm)で傾きを示している。

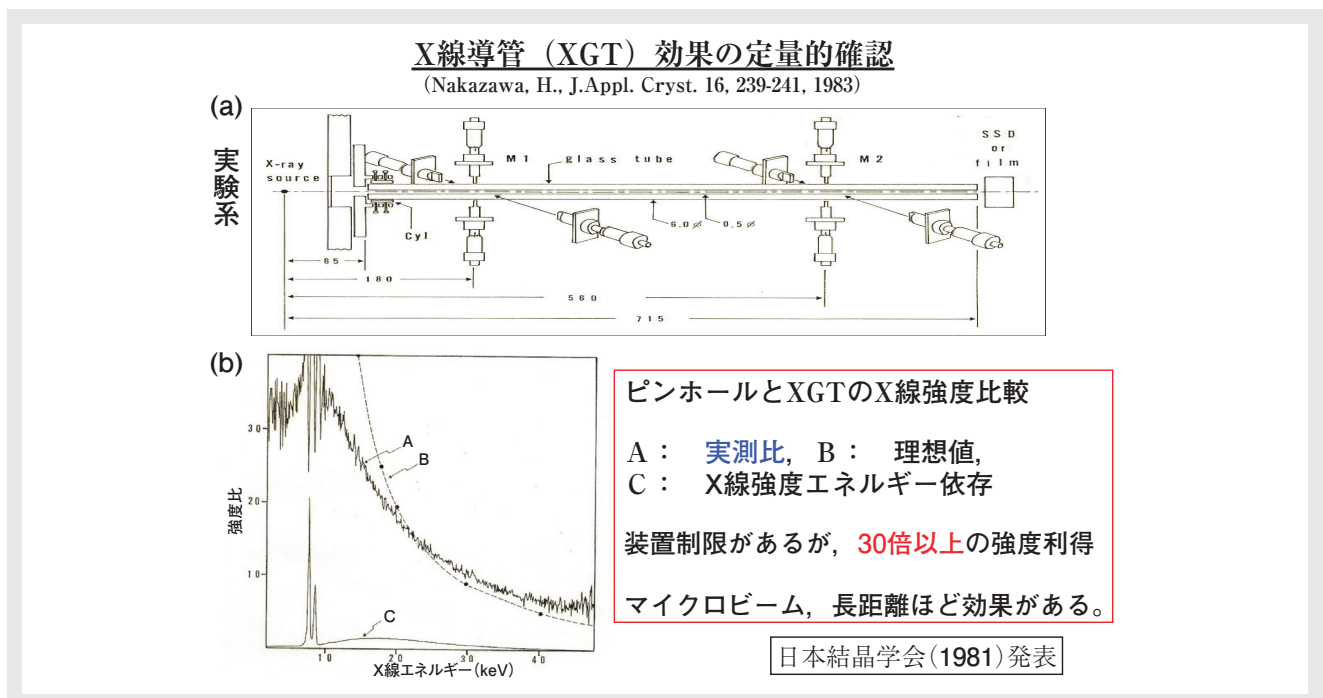


図4 X線導管(XGT)効果の定量的確認
(a)実験系 (b)ピンホールとXGTのX線強度比較

Guest Forum 特集寄稿 運の他に何が要るか? XGTとその後の研究

このような利点があったが、長いガラスを超高真空中に入れることになるため、当時PFを建設していた人たちには大いに嫌われた。結局、20 mのX線導管構想は受け入れてもらえなかった。

20 m XGTから0.2 m XGTへ

X線導管の効果をアピールした1981年の日本結晶学会のポスター発表(図5)は人気があり、捨てるのがもったいなかったもので、これを実験室の薄暗い廊下に張っておいた。

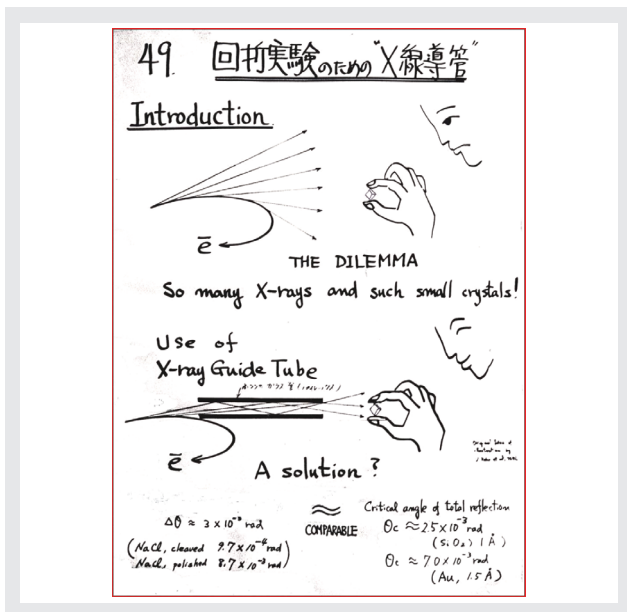


図5 日本結晶学会ポスター発表(1981年)の前半部(模造紙1枚, 写真から複製)

1985年に、HORIBAで半導体プロジェクトの企画を担当し、その関係でたまたま私の同僚を尋ねてきた秋山重之さんがこれを見て、同僚の細川好則さんに伝えた。その後、細川さんと仕事をするようになり、今につながっている。おそらくHORIBAの人間関係がよく、同僚が何に悩んでいるかをよく知っていて、ぜひ伝えてやろうということになったのだろうと思う。

ある意味で放射光に採用してもらえなかったのも運が良かったのかも知れない。私としては、X線導管は良いアイデアだと思っていたので、放射光に採用されず残念な思いであったが、考え直してみると、何も20 mも引つ張る必要はない。長さを200 mmにして、径を200 μm にすれば、もっといろいろなことができるのではと考えた。同時に形を変えて、長い円筒状から長い回転楕円体になれば点光源からのX線を別の点に集光できるし、回転放物面型にすれば平行X線を集光できる。もちろん無次元の点光源はないし、完全な平行X線も手元にはないので、現実はどうしていくかは難しい問題がいくつもある。しかし技術的には、光源を小さくしていくことはできるし、平行性も高めていくことは可能だと思われた。もっとも、当時はそこまで厳密には考えないで集光することを考えていた。どうしたかという、回転楕円体は私たちには作れないので逆円錐形を楕円体の半分だと見なして、どれくらい細いところにX線が集まってくるかという実験を行った(図6)。図6のビーム断面写真に示すように、逆円錐型

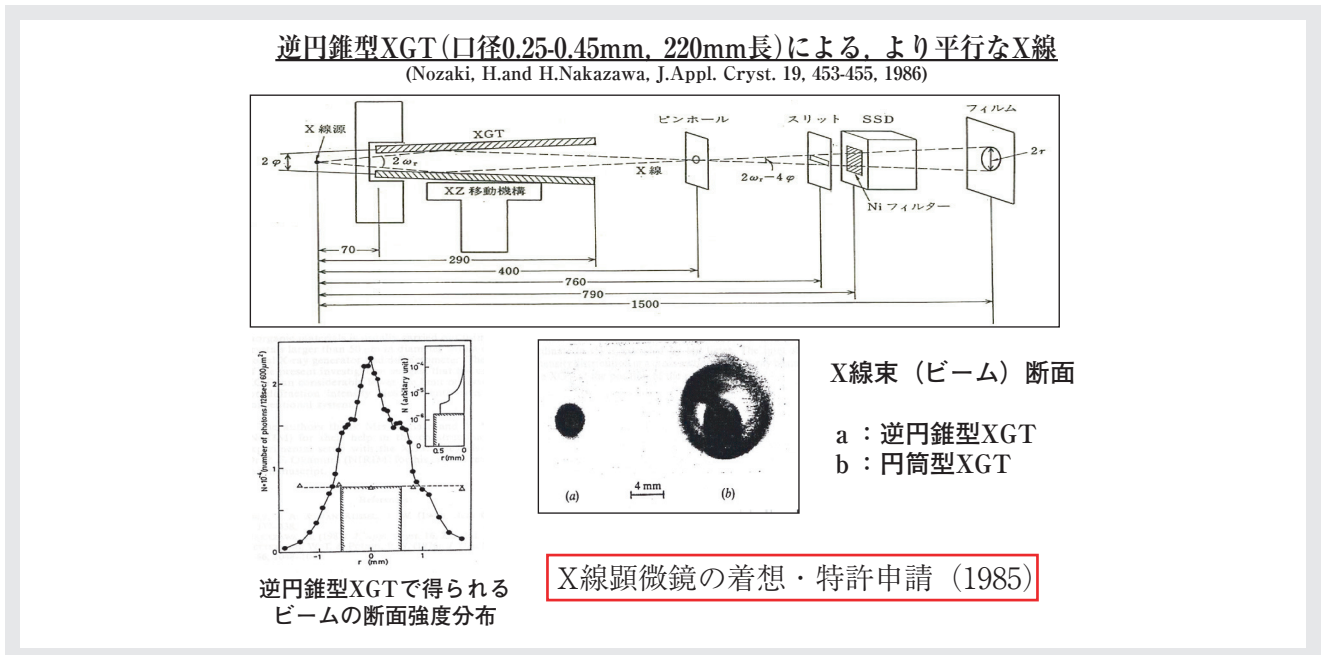


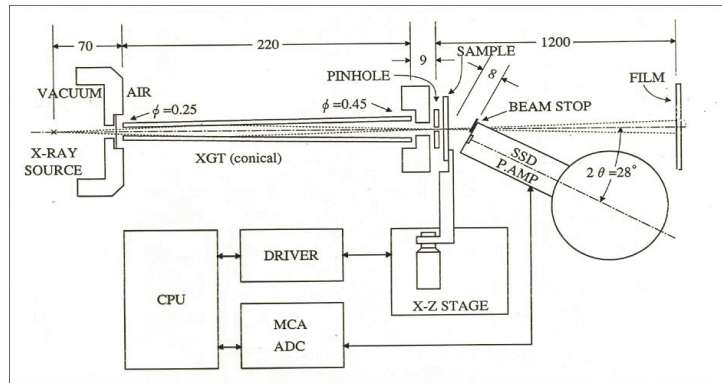
図6 逆円錐型XGTによる実験

XGTは、円筒型XGTよりも更に集光することが証明できた。これがうまくいけば、微小部の測定が可能になるということのを頭に置いていたので、この結果を得て、X線顕微鏡の着想がほぼ完成した。

1985年にX線顕微鏡として特許を申請し、同時に国内のX線専門メーカー数社に提案したが、評価してくれなかった。秋山さんを経由して細川さんと接触することになった

HORIBAだけは理解してくれて、それ以降共同研究を進めることとなった。走査型X線分析顕微鏡のモデル機の製作(図7)を1987年から始め、鉄を含む閃亜鉛鉱の蛍光X線像と回折画像(図8)を、第1回の国際X線顕微鏡の栃木ミーティング(1988年)で発表した。これがX線導管を使った最初の走査型X線分析顕微鏡の像となった。データ収集のソフトを担当したのが、現在、科学システム製品開発部の駒谷慎太郎部長である。

走査型X線分析顕微鏡モデル機

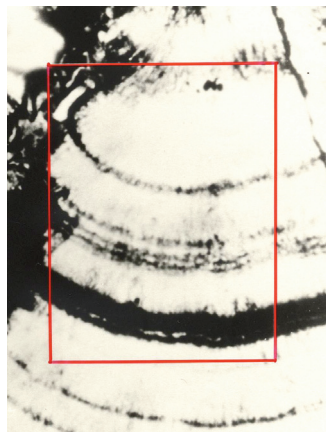


- + 逆円錐型XGT
- + 実験室に在り合せの機器 (SSD X線検出器と小型計算機)
- + 薄板試料 (透過型) をパルスモータで平行移動

図7 走査型X線分析顕微鏡のモデル機製作

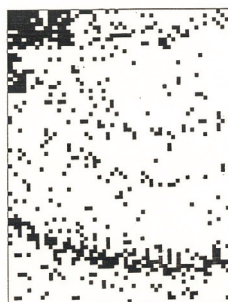
閃亜鉛鉱(ZnS)薄片の走査型X線分析顕微鏡テスト画像

ビーム(ピンホール)径:10 μm



光学顕微鏡像 (透過)

測定領域:赤線区画
0.5×0.74 mm



蛍光X線像

Fe-ka
Znを置換した
Fe分布画像



回折画像

ZnS d(111)
Cu-kaの回折条件
に合った部分の画像
(多結晶体トモグラフ)

第一報 (国際X線顕微鏡栃木会議,1988)

(Nakazawa et al., X-ray Microscopy in Biology and Medicine (ed. Shinohara), Springer Verlag, 1990)

図8 閃亜鉛鉱(ZnS)薄片の走査型X線分析顕微鏡テスト画像

Guest Forum 特集寄稿 運の他に何が要るか? XGTとその後の研究

X線分析顕微鏡(HORIBA製品名XGT-2000)は、非破壊、非汚染、非真空で使えるため、電子製品や生体の測定が可能であり、透過性によって内部が観察できるなどいろいろ利点がある。SEMとかTEMに比べて明らかに有効性を持っているにもかかわらず、HORIBAの市販機が、市場で受け入れられるまでには相当な障壁があった。それは先行する類似品のない“新規の顕微鏡”という点にあったと思われる。技術者だけでなくセールス部門やサポート部門のいろいろな力があって、ユーザに存在を知らせることによってこの壁を超えるわけで、多くの時間と労力がある。会社の組織でないとできないことである。その後、新技術開発事業団の委託開発を受けて、HORIBAで新たに付け加えられた機能は、卓上型にしたことと、蛍光X線と透過X線の同時測定で、透過X線も測定できるようにした点が大きかった。その他にも、XGTを縦にして使ったとか、ビームサイズの違うXGTを2つ切り替えて使えるようにした点も、壁を超えるに役に立ったと思う。1993年にXGT-2000ができて、更に、新しい世代の改良が加わってXGT-5000になった。

X線分析顕微鏡の利用

その後X線分析顕微鏡はHORIBA XGTシリーズとして科学の先端や産業の現場に大きく普及したが、私の方は

どこまで分解能を上げられるかを追求した。結局は、私たちの今持っている実験室の技能で、ぎりぎり1 μmが実現できた。その後無機材質研究所を退官して東北大に移ったところ、同僚の吉田教授が岩石薄片をXGT-2000で測定して研究に役立てていた(図9)。そんな場面に遭遇するのは発明者冥利である。

開かれた大学の教授の役目のひとつとして、付属博物館の説明員の当番をやった時使ったのが図10である。左側は中国のジュラ紀の魚の化石をXGT-5000で測定した例で、緑がカルシウム、赤は硫黄、青は鉄である。硫黄は硫酸バリウムの硫黄で、バリウムを濃縮する特殊な細菌が軟骨を食って、それが硫酸バリウムを残していった。内部の鉄は別の細菌の産物。骨はカルシウムだから、骨と肉と鱗などの部分が別れて見えている。骨の他は魚の各部を食べた細菌の違いである。図の右側は三葉虫である。XGT-5000で見ると、赤いところはカルシウム、緑は鉄を表している。鉄は FeS_2 のFeで、細菌が内部を食って FeS_2 に置換した結果である。化石を触っている内に薄い炭酸カルシウムの殻が剥げたことを示し、緑のところは中身だということがわかる。これらは正に化石解剖学をやっていることになる。

花崗斑岩薄片全体写真とX線分析顕微鏡画像

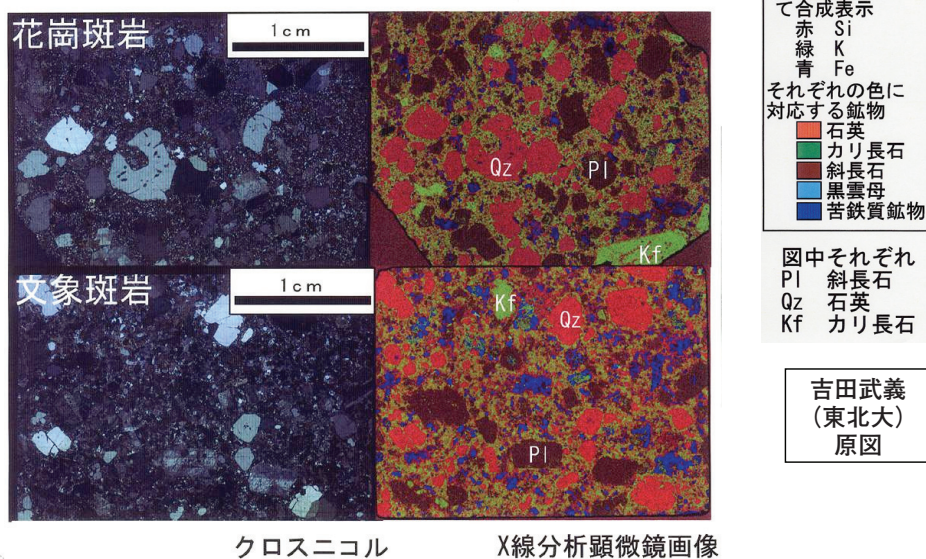
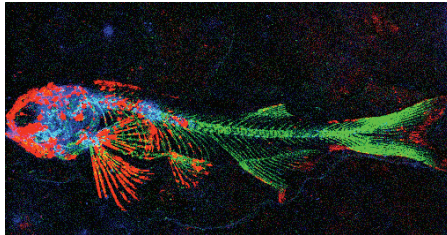
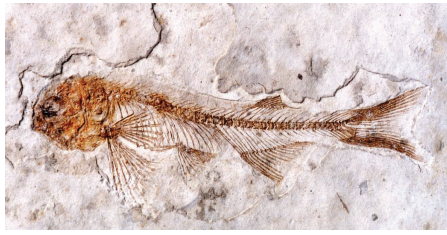


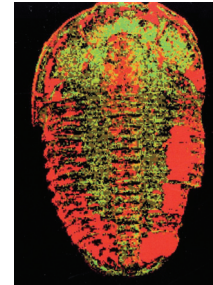
図9 花崗斑岩薄片全体写真とX線分析顕微鏡画像

X線分析顕微鏡なら見えないものも見える
 化石解剖学の提案 (化石化過程における**バクテリア**の違い?)



R:S(BaSO₄) G:Ca B:Fe
 軟骨,骨,内部,異なったバクテリア
Lycoptera (中国,ジュラ紀の魚)

博物館(地球物質科学系)の案内
 市民開放当番で着想



R:Ca G:Fe(FeS₂)
 殻:炭酸カルシウム,中味:黄鉄鉱

三葉虫(米国)

(計測:田中悟(HORIBA)2003.10.14)

図10 化石のX線分析顕微鏡像

運の他に何が要るか? XGTの場合

運の他に何が要るか,これまでの話を聞いていろいろ考えられたことと思う。日頃から,人と違ったことを考えるとか,“常識”を疑うとか,あるいは,思いつきを大事にするとか,それぞれご自分が置かれている立場で考えられた解釈は多分いずれも正しいと思う。2003年の科学技術白書によると,日本の研究者総数は約73万人,会社:大学:研究機関の比率は40:15:4で,会社の研究者が圧倒的に多い。日本を支えている研究者である皆さんは,ぜひ運の他に何が要るかを考えて,それに取り組んでいただきたいと思う。

XGT後の転職

XGTの研究が終わった頃には,放射光は皆が使える段階になった。1985年以降にオープンユースになり,個人的には適当な年齢になっていたので研究対象の転換を考えた。皆さんも同じで,ベテランになると常識が身につく正當な判断ができるようになるから,管理者としては優れている。しかし残念ながら大発見はできない。大発見は非常識な判断とか間違いを契機として出てくるのがよくあるからである。従って,常識家のベテランに大発見は不向きである。

若手の駆け出しの頃は,こうなるかもしれないとおかしなことを思いつくわけであるが,大概間違っている。あるいは誤解もある。先生が言うことを十分に理解せずにわかったと思ってしまう。しかし,それをやったおかげで得たものが結構たくさんあった。知らぬが仏だと思ふ。だとすると,ベテランがこういうのを狙うとすると,違う分野に転職するのがひとつの方法だと思われる。今まで知らない分野にいくと,いろいろなことが新鮮でおもしろい。誤解もするし幻想も抱く。そこで,私は少し未知の分野へ転職することにした。

自分が若い頃何が一番おもしろかったかなと考えた時に, J.D.Bernal著“生命の起源-その物理学的基礎-(岩波新書)”が思い浮かんだ。著名なX線結晶学者で若い頃のあこがれの人物であった。この本は,非常に合理的に物理学的に生命系が考えられていて,粘土鉱物が生命の起源に大きく関わっていると提案されていた。生命の起源については,バナルの他にも,オパーリン,ミラー,シュレディンガーなどたくさんの大家がいるが,歴史の経過があるので,現在では,この人達が知らなかったことがたくさんわかっている。それなら挑戦してみようということで,生命の起源の研究に転職することとした。

まず研究所の研究テーマ提案制度に依拠して,生命の起源に関与したと言われている粘土鉱物のスメクタイトの研究グループを立ち上げた。1985年,環境や新素材が注

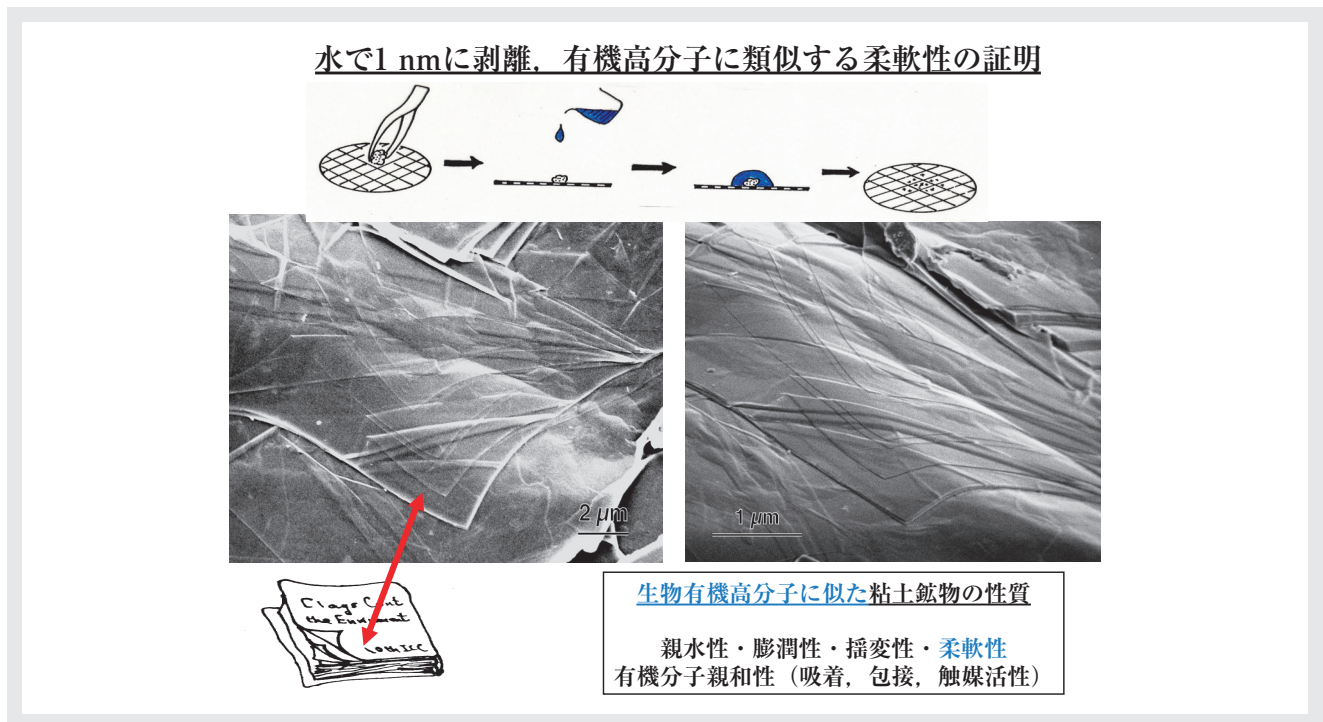


図11 水によるスメクタイトの剥離SEM像

目される時代の先駆けであった。当時の成果の一例は、スメクタイトの単結晶をダイヤモンド合成条件の超高压・高温で作成したことであるが、その単結晶が無機結晶にもかかわらず有機高分子と良く似ていることを示すSEM像が図11である。

その後研究を進めて、生命は地下で発生した、とする新説を提案するに至ったが、その経緯の詳細は本題からそれるので割愛する。興味のある方は拙著[2]を参照されたい。

生命の起源の“常識”

さて本題にもどって、皆さんに3つほど質問したい。

- 問1：“太古の海は生命の母(生命は海で発生した)”か？
- 問2：“生命の素、有機分子は太古の空気分子からできた”か？
- 問3：“有機分子や生物はなぜ進化するのか(個々の生物がなぜそのように進化するのかという問いではない。そもそも進化がなぜ起こるのかを問う)?”

常識として一般に信じられているこれらのことに、根拠があるのかと聞いた時に自信を持って答えられる人は少ないであろう。アприオリな常識は意外に疑われない。な

ぜそうなのかと誰も考えない、これを常識のドグマという。疑ってかかるとおかしいのだが、疑わないから常識となる。この辺が研究する場合の着眼点となる。

原始のスープ(太古の海)が煮詰まれば、簡単な有機分子(アミノ酸・核酸塩基)が(脱水)重合して、巨大分子(たんぱく質・核酸)になると考えられているが、熱力学的に矛盾する。大量の水がある海は加水分解の条件である。熱水噴気孔も同じで温度が高いため、より容易に分解する。従って、太古の海で巨大分子である生命が発生するのは難しい。詳しい説明は省略するが、地球の歴史を考えると、地下の堆積物中で重合したと考える方が素直であると最近発表して、評判が良い^[1,2]。

有名なミラーの実験では、当時想定された還元型の原始大気(H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O)で火花放電を起こして、見事にアミノ酸ができた。しかし新しい地球観では、マグマオーシャン(1200℃)または全地球溶融があった。そこではメタン(CH_4)もアンモニア(NH_3)も分解して存在しえない。 H_2 は大気圏外へ離脱し、原始大気は酸化型大気(N_2 , H_2O , CO , CO_2)になってしまうので、アミノ酸はできない。従って、古代大気から有機分子ができたという常識も考えなおさなくてはならない。

生きているというのは、見かけ上、熱力学第2法則(自然現象はエントロピーの極大(無秩序)に向かって進む)に反

すると、シュレディンガーが指摘した。同時に解も示し、小さなエントロピーの食物を摂取し、大きなエントロピーの排泄物を出すという、エントロピーの代謝で説明した。しかし、この論理でも生物が何故進化するか、は説明できない。生物は進化するものとア・プリオリに考えられて、なぜとは一般には疑われない。しかし、バクテリアのように小型で単純なものから動植物のような大型で組織立ったものへの進化は、熱力学第2法則に反するように見える。熱の移動が頭の中に入っていないから説明できないのである。現在、地球全体としては何億年というスケールで熱を放出して温度が下がっている。熱を放出するため、地球全体のエントロピーは下がり、秩序化が進むと考えることができる。生物進化は地球秩序化の一部、軽元素(H, C, N, O)の秩序化であると考えれば、進化せざるを得ない理由が理解できる。常識というのは、必ず疑わなければならない例として、以上の3つを上げた。

おわりに

“運の他に何が要るか”を考えると、多分共通解はなく、人それぞれの個性・事情などにより、異なった理解、異なった力点があるだろう。しかしひとつだけ必要だと言えるのは、ある種の志だろうか。何かをやりたい、やるべきだ、といろいろな言い方はあるが、それだけは必要だろう。繰り返すが、運だけが成功の共通点である。高い志と運である。ぜひ自分にとって運の他に何が要るかを考えて、今後の研究や仕事に役立てていただきたい。最後に、研究者冥利につきる思いをさせていただいたのは、堀場製作所の皆さんのおかげですので、心より感謝申し上げます。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年11月7日)より抜粋>

参考文献

- [1] Nakazawa et al., Impact synthesis of NH₃, Earth and Planetary Science Letters, 235, 356-360 (2005).
- [2] 中沢弘基, 生命の起源・地球が書いたシナリオ, 東京, 新日本出版社 (2006).

Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

材料評価のための共焦点型 微小部蛍光X線3次元元素 イメージング



George J. Havrilla

Los Alamos National
Laboratory
Chemical Sciences &
Engineering
Technical Staff Member
Ph.D. in Chemistry

共焦点型微小部蛍光X線は、材料評価のための新しい機器測定法である。共焦点のジオメトリでは、励起領域と検出領域が同じ焦点位置で重なり、従って同じ焦点スポットを共有している。この共焦点配置は、2つのポリキャピラリ、すなわちX線を焦点スポットに集光するポリキャピラリと、焦点スポットから発生するX線を集光する検出器側のポリキャピラリによって実現している。共焦点ジオメトリの利点は、測定体積をx, y, z軸方向に走査できることと、その結果3次元元素分布を描けることである。本稿では、共焦点型微小部蛍光X線顕微鏡の性能とその応用の可能性を示す。

はじめに

共焦点型微小部蛍光X線(Confocal micro x-ray fluorescence: CMXRF)は、材料評価のための比較的新しい分析概念である^[1-7]。CMXRFのパワーは、ポリキャピラリ光学素子を使用することによって生じる。このX線光学素子により、強力なX線フラックスを焦点スポットに照射し、高感度な空間分解元素分析を行うことができる。基本的に、この機器は極めて簡素であるが、2つのポリキャピラリ光学素子を組み込んでいる点が、ポリキャピラリ光学素子を1つしか組み込んでいない一般的なMXRFと異なっている。光学素子の1つで、X線管から出射するX線を空間的に制限し、焦点を合わせる。もう1つの光学素子でX線を集光し、検出器に導く。2つの光学素子の焦点スポットの重複領域が、共焦点領域である。図1の赤い丸が、共焦点領域を示している。共焦点による手法で材料評価を行う利点は、3次元の元素情報を非破壊的に得られることである。これは、材料表面下の元素組成をマッピングできることを意味している。表面下の元素マッピングは、共焦点体積を平面内で移動させ、元素分布のx, yマップを取得することによって行われる。次に、共焦点スポットの試料中の深さを、通常は

50 μm増加させ、別のx, yマップを取得する。このプロセスを、被分析物の臨界深さに達するまで繰り返す。臨界深さとは、検出されるX線信号がゼロになる前の共焦点体積が探査できる試料の最大深さである。臨界深さは試料に完全に依存しており、焼結ウラン試料の非常に浅い透過深さから、低密度エーロゲル^{*1}の顕微鏡最大作動距離の10 mmにまで及んでいる。次にさまざまなz深さにおけるx, yマップを積み上げて、元素分布の3次元イメージを作成する。被分析物の信号強度は、励起と検出の両方で、被覆層による影響を受けることを認識する必要がある。被覆層の組成は既知であるため、吸収効果はモデル化できる。本報告書では、生の元素信号のみを視覚化している。

*1: 煙などのエロゾル粒子が沈降して互いに触れ合い、そのすきまに気体を含んだような構造のもの、または多孔質の固体で実質の部分がコロイド次元の大きさの構造を持つものをいう。アルミナやシリカを水の臨界温度以上で脱水したもの、結晶水を多く含む鉱物を加熱脱水したものなどがあげられる(共立出版化学大辞典より)。

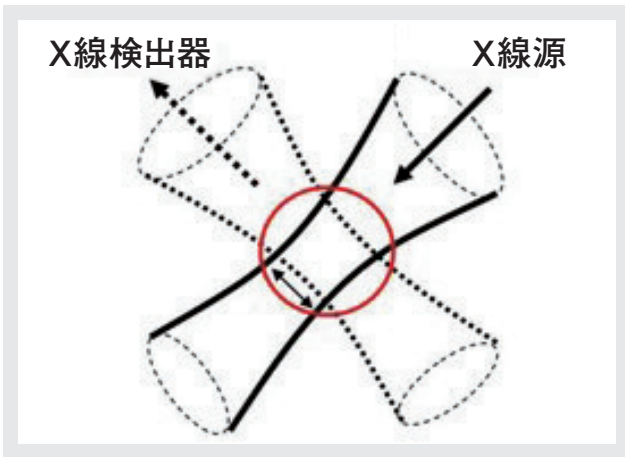


図1 励起焦点スポットと検出焦点スポットの重複部分を示す共焦点概念図

実験

X-ray Optical Systems, Inc.(XOS : 米国ニューヨーク州イーストグリーンブッシュ)が, CMXRF 試作機を設計・製作した。試作機を図2に示す。X線管は50 W銀ターゲットX-Beam(XOS)で, ポリキャピラリ光学素子がX線管と直結している。XLG高電圧電源(Spellman High Voltage Co.)から, X線管に50 kV, 0.5 mAを供給している。これによって数多くの配置問題が最小限に抑えられている。検出器は, ピンダイオード検出器のAmptek(マサチューセッツ州ベッドフォード)モデルXR-100CRである。光学素子是一对のポリキャピラリで, 焦点スポットサイズは約30 μm , 作動距離は10 mmである。X線源と検出器の間の角度は約60°で, 通常の90°をはるかに下回っている。この角度の違いは, 試料中への透過深さを向上させるためである。結果として, タンタル箔(厚さ10 μm)断面を用いて測定した共焦点体積の形状は, 30×30×60 μm の, 球状ではなく楕円形状となる。試

料は, x, y, z走査能力を備えたステージ(モデル850G Newport Corp.)上に置かれ, XOSソフトウェアにより制御される。種々のz深さで取得されたx, yマップは, MATLAB(The Mathworks Inc.)を用いて表現される。データの3次元視覚化は, 最も有用かつ視覚的に強力な情報を提供する。データがMATLABに取り込まれると, 各種の有用なデータ処理を行うことが可能となり, 3次元イメージの他にもさまざまな元素イメージを作成することができる。

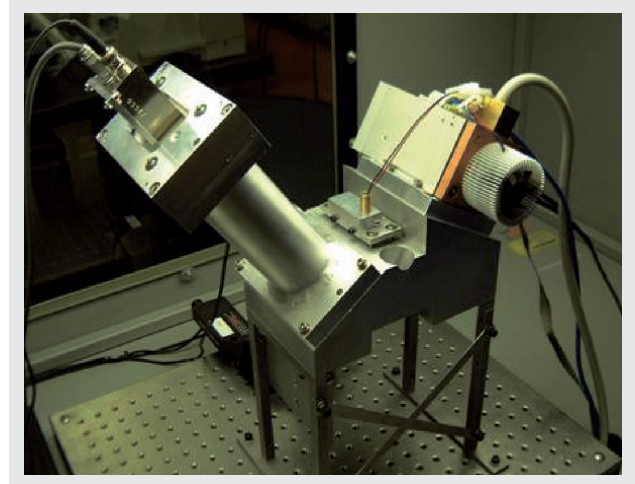


図2 CMXRF試作機の写真

結果

表面下の元素情報の最も簡単な実証例は, 深さプロファイルである。共焦点体積が, 表面の上から指定した深さまでライン走査で移動する。図3は, 塗料片の断面を示したものであり, 表面を通る深さプロファイルが記されている。塗料用顔料の元素プロファイルから, 異なるいくつかの塗料が層を成していることがわかる。

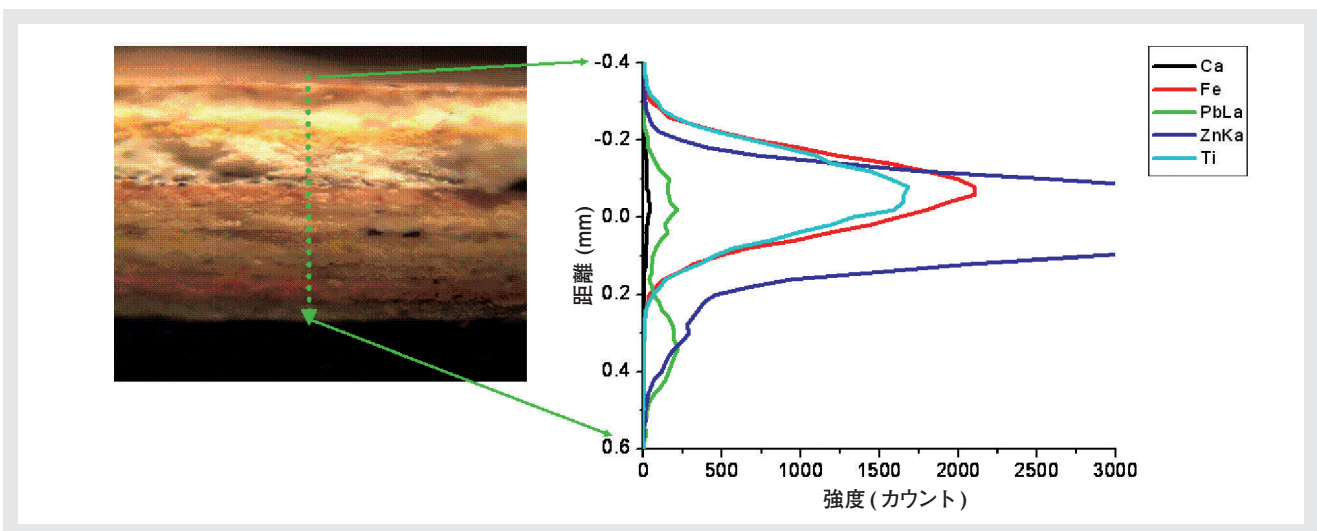


図3 塗料片の断面写真
緑色の破線は, 塗料片上面からの深さプロファイルを示している。塗料用顔料の元素分布を右側に示す。

共焦点体積のz方向寸法が大きいため、厚さ約15-20 μm の個々の塗料層を解像することはできない。塗料の上面層は、鉄とチタンである。明らかに錆が発生しており、鉄が塗料層を移動している。亜鉛はもう1つの上塗り成分であり、鉛は2つの層に現れている。しかし、深さプロファイルの重要な特徴は、600 μm をはるかに超える深さから生の元素信号を検出できることである。特に鉛の信号は、深さ400-500 μm ではっきりと見ることができる。これは、以前の鉛ベースの塗料用顔料が使われていることと、合わせて被覆顔料層を通るPb L α 線の透過力を示している。この元素深さプロファイルは、非破壊的かつ試料調整なしに得られた。生の元素強度データは、塗料用顔料層についての豊富な情報を提供している。個々の層は解像されていないが、塗料の層化並びに一部の深さ情報については十分な情報がある。信号吸収の適切なモデルを用いれば、より実際的な元素強度を得ることができ、それを用いて元素組成を相対的、定性的、かつ定量的により正確に測定することができる。

CMXRFの応用可能性の1つに、環境中の元素分布についての研究がある。モデルシステムの1つは、水に溶解した金属の鉱物表面などの担体上への析出である。水に溶解したコバルトは、大理石の表面に沈殿して酸化し、2+から3+の酸化状態に変化する。この変換は、図4に示すように視覚的に見ることができる。大理石は多孔性であるため、コバルト表層の厚さに加えて大理石への浸透深さも興味深い。図5に示すように、CMXRFは、表面上及び表面下のコバルト分布を示す非破壊元素マップを提供することができる。コバルトは、大理石の表面から大理石素材中に数百 μm 浸透している。コバルトが明らかに析出していない領域が存在している。それらを図6に明示する。この図には、カルシウム、チタン、鉄の元素が含まれている。明らかに、コバルトはこれらの元素の含有物が存在する領域には析出または浸透していない。CMXRF3次元イメージングは、コバルト析出について、他のいかなる技術を用いても得ることのできない独自の情報を提供してくれる。

高性能電池や電気二重層キャパシタ、電極触媒を始めとするさまざまな用途向けに、表面積の大きい多孔質電極を開発する目的は、電極表面積の増加によって性能を高め、用途を増やすことである。Campbell他^[8]の最近の研究では、ニッケルフォーム電極の表面に電着ニッケルナノワイヤを形作るためシリカテンプレートを使っている。当

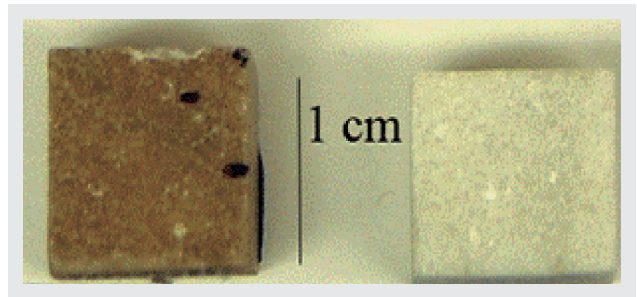


図4 大理石の立方体(右側)とコバルト水溶液に暴露後、空気乾燥したものの(左側)

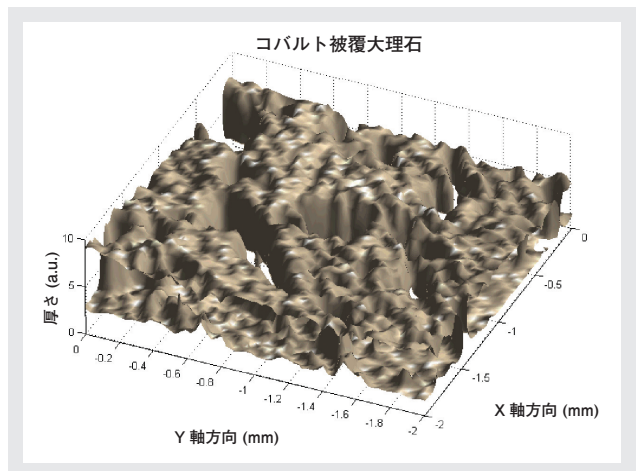


図5 大理石素材に浸透・析出したコバルトの3D元素イメージ

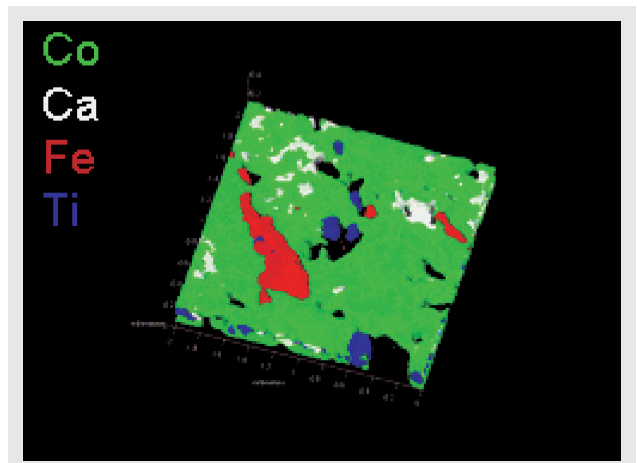


図6 大理石素材上のコバルト(緑色)のCMXRF元素イメージ。カルシウム(白色)、鉄(赤色)、チタン(青色)の領域は、コバルトが析出しなかった別の鉱物相を示している。

初、コバルトナノワイヤの分布をイメージングするために、2次元MXRFが行われていた(元素を対比するためニッケルではなくコバルトが使用された)。MXRF元素マップは、ニッケルフォーム担体の表面上に明らかにナノワイヤが均等に分布していることを示していたが、それでもニッケルフォーム結合部ネットワーク内の被覆に問題があっ

た^[8]。CMXRF元素イメージングは、体積1 mm³のコバルトナノワイヤ被覆ニッケルフォーム担体で行われた。データの3次元イメージを図7に示す。この3次元元素イメージでは、ニッケルフォームが構造体の緑がかった青色のコアとして示されている。ピンク色は、表面上のナノワイヤのコバルト元素分布である。このイメージは生の元素強度のみで示されているが、ニッケル担体フォームの表面を覆うコバルトの分布は均一であるように見える。3次元元素イメージは、ニッケルフォーム結合部の下面を調べるために回転させることもできる。上部を覆う構造による前述した減衰のため、元素信号は深さと共に弱まる。この減衰は、イメージ下部の一部の結合部で見られる。このイメージは、ステップサイズ30×30×50 μmで34×34×34ステップであった。これによってポイントあたり1秒の移動時間を用いて30,000ボクセルのデータが生成された。各x, yスライスを取得するのに30分かかり、すべてのデータを取得するのに13時間かかった。これらの3次元元素イメージは、大量のデータを生成する。しかしこれらの測定から得られた情報を別の技術で再現することはできない。

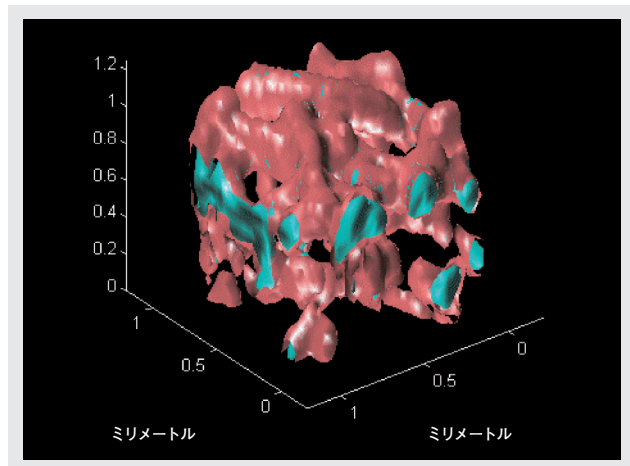


図7 表面にコバルトナノワイヤ(ピンク色)を伴うニッケルフォーム(緑がかった青色)コアの3D元素イメージ

おわりに

共焦点MXRFは、従来の分析機器では得られない材料評価の新しい能力を提供する。単純な元素深さプロファイル、大理石素材上のコバルト析出、ニッケルフォーム担体上のコバルトナノワイヤ分布などのいくつかの例はすべて、他のいかなる元素分析技術でも非破壊では得ることのできない元素及び構造に関する独自の情報を示している。この3次元元素イメージング手法から得られる情報のデータ収集、データ処理及び視覚化を向上させるチャ

ンスは多数ある。データ収集時間が長くても、得られる情報はかかる時間を圧倒している。今後CMXRFの開発が進展し、材料評価への使用が増えることが期待され、その可能性は十分にある。

謝辞

この研究は、チームとしての努力の賜物です。この研究を行うにあたって、ロスアラモス国立研究所のElizabeth Hastings, Brian M. Patterson, Edel Minogue, Velma Montoyaの各氏、及びX-ray Optical Systems, Inc. のNing Gao氏にご助力いただいたことに感謝申し上げます。彼らの支援と尽力なしでは、この研究はなし得なかったでしょう。また米国エネルギー省の環境管理サイエンスプログラムの財政支援にも感謝申し上げます。LA-UR-07-2269

参考文献

- [1] XOS US patents 5,192,869; 5,497, 008; 5,745,547.
- [2] X. Ding, N. Gao and G. Havrilla, *Proc. SPIE*, **4144**, 174-182 (2000).
- [3] M. A. Kumakhov, *X-ray Spectrometry*, **29**, 343-348 (2000).
- [4] Proost et al., *HASYLAB Annual Report 2002*
- [5] Janssens et al., *HASYLAB Annual Report 2002*
- [6] B. Kanngiesser, W. Malzer, I. Reiche, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **211**, 259-264 (2003).
- [7] Z. Smit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **219- 220**, 35- 40 (2004).
- [8] Roger Campbell, Martin Bakker, George Havrilla, Velma Montoya, Edward A. Kenik and Mohammed Shamsuzzoha, *Microporous and Mesoporous Materials*, **97**, 114-121 (2006).

Guest Forum

特別寄稿

製油所における試験室から 試験分析機器メーカーへの要望



笹口 鉄雄
Tetsuo Sasaguchi

コスモテクノ四日市株式会社
業務部試験課
主任

製油所では、社会的責務として“安全”を厳格に、“環境・健康・品質”と“安定供給”を適正に管理し、経済的責任として“生産性”を追求・管理することが常に求められている。これらの管理に貢献するのが試験室の使命であり、この使命を担うためにどのような試験・分析機器を選択・管理していくかが重要である。本稿では、試験室における試験・分析機器をどのような視点から選択しているかについて、自らの経験を交えて述べる。なお、試験室が所有する試験・分析機器は幾多に及ぶことから“硫黄分析計（全硫黄濃度用）”を一例として取り上げた。

はじめに

製油所^{*1}では、**図1**に示すように原油^{*2}を精製装置に通すことによって各種石油製品を製造・調合し、出荷している。このうち、燃料油石油製品の低硫黄濃度への取り組みは環境負荷低減^{*3}の要の一つである。一般的に低硫黄濃度の燃料油石油製品を得るため、次のような手順で製造工程及び調合工程での試験・分析を行っている。

・製造工程

製造工程では、環境管理のための硫黄規制値、品質管理のための硫黄規格値、精製装置を運転管理するための運転方法などを定めている。原油及び各製造工程(オンサイト)から試料を採取し、その試料を試験室で試験・分析を行い、硫黄濃度の試験結果を明確にする。その試験結果を各製造工程^{*4}へ一定時間内にフィードバックし、必要に応じて精製装置の運転方法などを変更している。これによって、製造過程のガス及び油については低硫黄濃度の品質レベルを確保し続けると共に、環境管理及び適正な精製装置の運転管理^{*5}を行っている。

・調合工程

製造工程を経た燃料油は、各種燃料油石油製品として出荷するため、各種燃料油石油製品毎に硫黄規格値を定めている。タンク(オフサイト)などから試料を採取

し、その試料を試験室で試験・分析を行い、硫黄濃度の試験結果を明確にする。その試験結果を調合工程へ一定時間内にフィードバックし、硫黄規格値に適合した各種燃料油石油製品を出荷する。これによって、各種燃料油石油製品毎に品質保証を行っている。

*1: 製油所は、“生産を計画・管理する管理部門”、“生産を実行する運転部門”、“保全部門”、“財務部門”、“環境安全部門”などから構成されている。

*2: 原油は、幅広い沸点範囲の炭化水素の混合物で、他に硫黄分、窒素、酸素、金属類を含み、中東原油は硫黄分を多く含んでいる。

*3: 大気汚染、水質汚濁、廃棄物等の環境負荷の低減などをいう。

*4: 試験室からの試験結果以外に、精製装置の適切な箇所にプロセス分析計を設置している。

*5: コストの低減、生産性の推進、省エネルギーの推進などをいう。

製油所の試験室とその他の試験分析機関との違いについて

製油所の試験室

製油所の稼働状況について

石油製品は連産品であるため、精製装置は定期点検整

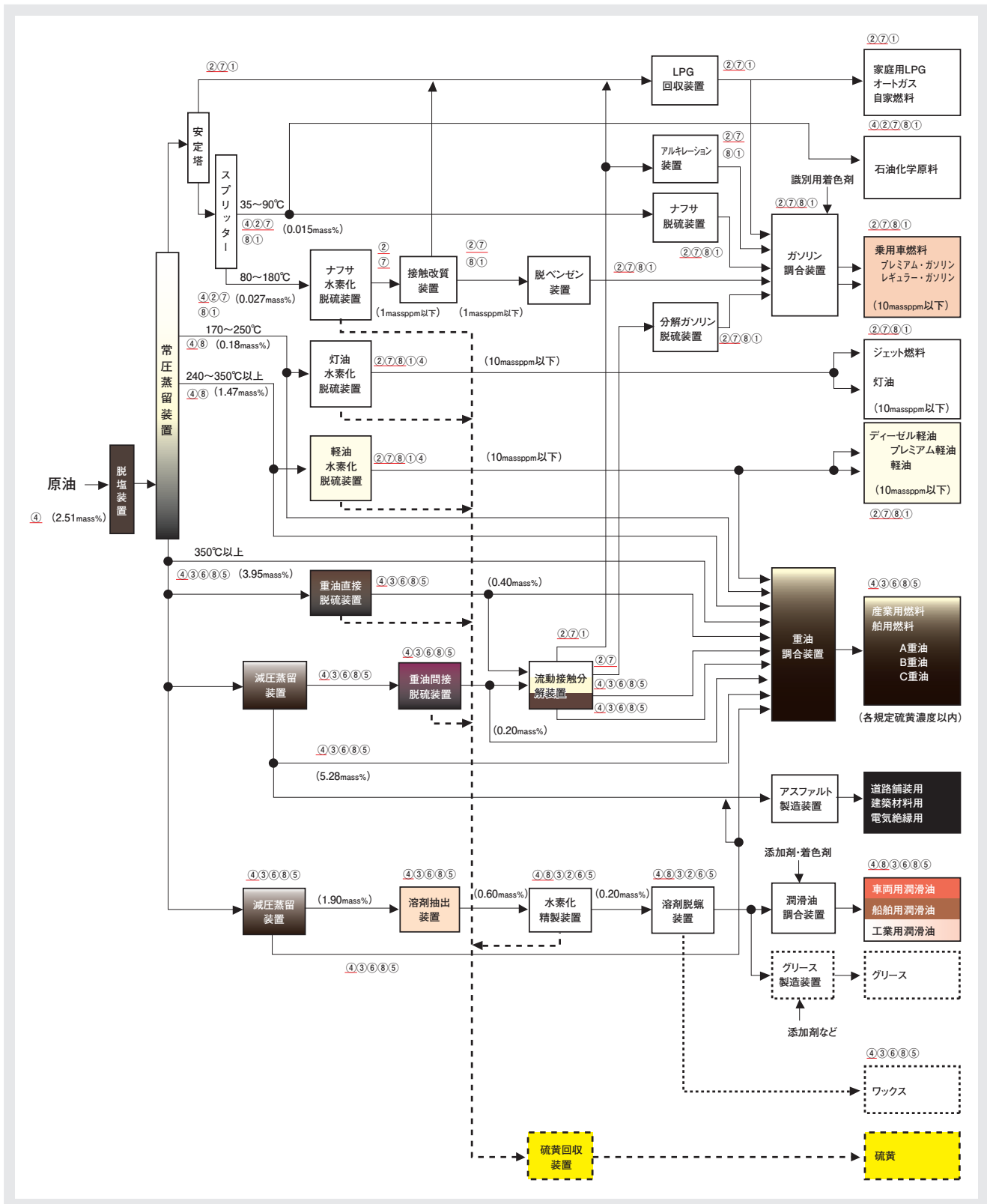


図1 石油精製工程の一例
 ()内は、一般的な硫黄濃度の推移を表す。
 ①~⑧は表1の番号に対応し、試料に適合した全硫黄分試験方法を示す。なお、一般的には、下線番号を採用。

備以外は24時間連続運転が一般的である。また、精製装置を始動・運転条件の変更⁶・停止などを行う場合には、安全及び品質に対して措置及び対策を講じ、不具合防止に努めている。もし不具合が発生した場合、その状況によっては、次のダメージを受ける。

- ・品質の不具合は、製油所の生産・出荷計画に影響を及ぼす。
- ・安全の不具合は、精製装置の停止或いは製油所全体を停止させるまでに影響を及ぼす。

⁶: 変更の一般的な要因として、次のようなものがある。

- ・原油種の変更(アラビアン・ライト → マーバン)
- ・通油量の変更(常圧蒸留装置: 150,000 → 120,000バレル/日)
- ・油種の切替え(水素化脱硫装置: 灯油 → 軽油)
- ・オクタン価の変更(94 → 104)

製油所と試験室との関わりについて

“はじめに”の項で述べたように、硫黄濃度の試験結果を製造工程、調合工程、出荷工程へフィードバックさせる責務があり、そこには必ず時間的制約がある。試験結果のフィードバックの遅れ、及び試験室の硫黄分析計に不調が生じていたりすると、製油所の機能低下を引き起こしたり、最悪の場合には停止に至る場合も有り得る。一般的に試験室は、365日休むことなく営業している。

その他の試験分析機関

研究所の試験分析機関及び公的な品質・環境監視機関、民間の分析受託機関などは、製油所の試験室のように製造のための24時間連続運転のサポート、及び出荷時の品質検査を行うような“短時間内での試験結果報告”の状況下に置かれていないのが一般的である。

- ・**研究所の試験分析機関**
生産技術の開発、製品改良・開発などで依頼される試料について、硫黄濃度の試験結果を期日内に報告している。また、試験分析技術の開発なども手掛けている。
- ・**公的な品質・環境監視機関、民間の分析受託機関など**
一般的に、依頼された試料について硫黄濃度の試験結果を期日内に報告している。

試験室が必要とする硫黄分析計(全硫黄濃度)とは

要求項目と優先順位

全硫黄濃度分析方法には、表1に示すように種々の試験方法があり、測定対象試料とその全硫黄濃度に適合した試験方法を選択し試験分析を行っている。また、試験室に所属する各人は、硫黄分析計の他に多種の試験・分析機器をも取り扱って試験分析を行っている。このような状況が、硫黄分析計に対する試験室の要求の背景にある。主な要求項目を優先順に列記すると次のようになる。

- ・国家規格など公的に定められた試験方法に適合する性能などを有し、かつトレーサビリティを有していること。
- ・製造メーカーのアフターサービスが機敏なこと。
- ・立ち上げ、検量線の作成、測定、停止など操作が簡単で短時間であること。
- ・安全性、耐久性、安定性に優れ、ランニングコストなどが安価なこと。

要求項目の一例

- ・**性能**
測定範囲、精度(定量下限・上限、精確さ、繰返し性、再現性)、検量線(作成精度・範囲・自動・手動、次数、本数、合成、長期安定性、標準試料)、耐久性、測定適応試料(液体、半固体、温度)、24時間連続運転
- ・**機能**
オートサンプルチェンジャー(連続測定、割り込み、追加、削除、試料の間引き運転の可否)、条件の入力と記憶数、自動補正、データの出力・記憶、画面表示(明るさ、見やすさ)、LAS通信
- ・**操作**
人差(熟練、適性)、作業性(姿勢・動作・目線・高さ、細密さ、疲労度、利き手)、起動及び停止操作の容易さ、時間(組立、分解)、測定面の確認の容易さ、作業スペース、測定部の交換作業の容易さ
- ・**安全**
遮断、起動表示灯、漏電ブレーカ、保護回路、警報、誤設定防止、エラーメッセージ、危険箇所・注意箇所の表示、緊急時(自動停止、手動停止)
- ・**その他**
構成(一体型、複合型: 測定部、制御部・パソコン、

表1 全硫黄分試験方法の種類
①～⑧は図1の番号に対応する。

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	
試験方法の種類	酸水素炎燃焼式ジメチルスルホナゾⅢ 滴定法	微量電量滴定式酸化法	燃焼管式空気法	放射線式励起法(エネルギー分散型蛍光X線法:検量線法)	ボンベ式質量法	誘導結合プラズマ発光法:ICP	紫外蛍光法	波長分散型蛍光X線法(検量線法)	
分析法	燃焼式(硫酸イオン)ジメチルスルホナゾⅢ 滴定法	酸化分解(SO ₂)電量滴定法	燃焼式(SO _x →硫酸)中和滴定法	非破壊	燃焼酸化(SO _x →硫酸塩)BaSO ₄ 重量法	S ラジカル基発光分析法	酸化分解(SO ₂)紫外蛍光法	非破壊	
日本工業規格番号	JIS K 2541-1	JIS K 2541-2	JIS K 2541-3	JIS K 2541-4	JIS K 2541-5	JIS K 2541-5	JIS K 2541-6	JIS K 2541-7	
国際規格番号	ISO 4260	DIS 16591		ISO 8754			DIS 20846	DIS 20884	
外国規格		ASTM D 3120		ASTM D 4294	ASTM D 129		ASTM D 5453	ASTM D 2622	
適用油種(例)	原油		○	○	○			○	
	GAS(LPGなど)	○	○				○		
	ガソリン	○	○		○		○	○	
	灯油	○	○		○		○	○	
	軽油	○	○	○	○		○	○	
	重油			○	○	○	○	○	
	潤滑油(無添加)	△	○	○	○	○	○	△	
	潤滑油(添加)			△		○	○		
	ワックス			△	○				
	燃料用アスファルト			△	△				
	アスファルト			△	△				
グリース									
スラッジ類			○						
測定範囲	JIS K 2541 記載値	1~10,000 質量ppm	1~1,000 質量ppm	0.01 質量%以上	0.01~5 質量%	0.1 質量%以上	0.05 質量%以上	3~500 質量ppm	5~500 質量ppm
	メーカー記載値(一例)		0.1~1,000 質量ppm		0~6 質量%			0.05~10,000 質量ppm	0.1~40,000 質量ppm

プリンタ, インターフェイス), サイズ(外形寸法, 重量, 形状), 材質, 標準付属品と数量, 価格(本体, オプション, 消耗品), 使用環境(温度, 湿度, 風), ユーティリティ(電気), アフターサービス, 硫黄分析計の格付け(JIS規格適合品, トレーサビリティ, 販売実績), 供給体制(本体部品, オプション部品, 消耗品), 点検方法(日常, 定期, メーカー), 取扱説明書(わかりやすさ, 使用者による操作手順書の作りやすさ, DVDまたはフロッピーディスク), 搬入時の据付作業・労力・説明内容, 廃棄方法(本体, オプション, 消耗品), 試料容器(量, 耐熱温度), 地震対策(滑り止め, 固定方法)など

購買側とメーカー側との折衝状況について

近年の購買側は, 試験室に所属する者がメーカー側と直接折衝することはほとんどなくなっている。そのため試験室に所属する者は, 要求事項(仕様書)を詳細にわたって整理し, 購買担当者にその意図を伝えることが重要になっている。しかしながら現実には, 要求事項の精査が不十分な状態が多々あるように思える。また, メーカー側担当者の

ユーザーに関する情報・知識不足も多々あり, 両者共に精査が不十分なまま売買契約を完了するケースが多く見られる。その後に明らかになった相違点については, 購買側とメーカー側との信頼関係に頼るのみである。このようなことをできる限り回避するため, 要求事項及び情報提供内容の精査は極めて重要であると考えられる。

おわりに

購買側とメーカー側との折衝結果の良否は, 購買側の試験室に所属する者にとって影響が大きい。また, メーカー側においても信用度に関わると共に, 販売のセールスポイントまたはウィークポイントを知ることになり, 更には商品開発への手がかりとなる貴重な時間と考えるが, いかがであろうか。今後も, 機会があれば試験室に所属する者にとってより良い試験・分析機器の選択方法の構築を図っていきたく考えている。本稿をお読みいただいた方々にとって少しでも参考になることがあれば幸いである。

X線ガイドチューブの開発

大澤 澄人

ガラスなどの滑らかな表面に極低角度で入射したX線は、強度を保ったまま反射する（全反射）。このX線の全反射現象を利用して、高輝度微細X線ビームを作るX線集光デバイスがX線ガイドチューブである。本稿では、他のX線集光デバイスとの比較及びX線ガイドチューブの開発とその効果について説明する。

はじめに

材料の高機能化、電子・電気部品の微細化、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーなどの発達により、微細な領域の分析が求められている。各種分析手法の中でもX線分析手法は、透過X線による試料内部構造分析や、試料を構成する元素の種類及び量の特特定及び、試料の結晶構造などが非破壊で分析ができ、有効な分析手法である。しかしながら、X線の屈折率が1に極めて近く、直入射の反射率が0に極めて近いため、可視光で用いられる光学レンズや光学ミラーのような手法でX線を絞ることはできず、X線を遮ってX線を絞るという方法（コリメータ法）では、X線の照射面積を小さくした場合に、その面積に比例してX線強度が小さくなることから、微小部分分析といっても、実用的には数100 μmが限界であった。

近年、大型放射光施設のような強力なX線源と、全反射や多層膜を使ったX線ミラー、X線ガイドチューブ、ゾーンプレート、屈折レンズなどのX線集光素子の出現により、強いX線を細く集光することが可能となった。現在では、サブミクロンレベルの空間分解能が得られるようになり、この技術を用いて、X線顕微鏡、X線望遠鏡、X線リソグラフィ、微小領域分析装置などの研究や開発が進んでいる^{[1][3]}。

X線の集光

X線集光の基本原理は、X線の回折、屈折及び全反射を

利用してX線を曲げて一点に集めることである。各原理について下記に説明する。

回折

X線回折とは、平行等間隔に並んだ結晶又は多層膜にX線を照射した際に、格子面の各面からの反射X線が干渉を起こし、互いに強め合う現象のことをいう（図1）。干渉を起こす条件をブラッグの回折条件といい、式(1)で表される。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (1)$$

λ : 波長

d : 格子面間隔

θ : 視射角

n : 正の整数

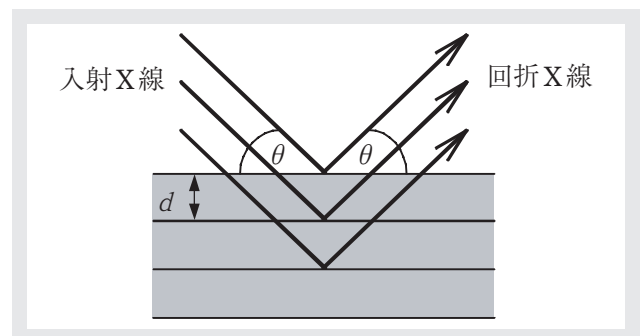


図1 回折

X線回折を利用したX線集光デバイスとしては、湾曲結晶ミラーや多層膜ミラー及びゾーンプレート^[4]などがある

が、回折条件がX線の波長によって決まるため単色のX線しか集光できず、集光効率は高くない。そのため、単色で強力なX線を照射することのできる放射光施設で用いられることが主である。

屈折

X線の屈折率 n は、1よりわずかに小さな値のため、凹レンズによる屈折を利用してX線を集光できる^[6]。

屈折率は式(2)で表される。図2にX線屈折を示す。

$$\text{屈折率 } n=1-\delta \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\delta = e^2 \lambda^2 \rho N_A Z / 2\pi m c^2 A$$

- e : 電子の電荷
- λ : 波長
- ρ : 密度
- N_A : アボガドロ数
- Z : 原子番号
- m : 電子の質量
- c : 光速
- A : 原子量
- (δ は、X線領域では $10^{-5} \sim 10^{-6}$)

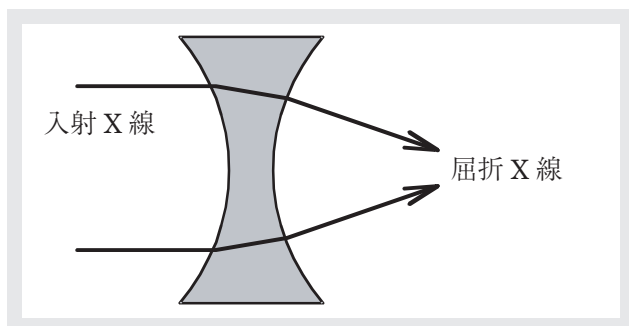


図2 屈折

X線が屈折を起こすといっても、その角度は非常に小さいので、数十～数百個の凹型レンズを組み合わせることが必要となる。X線が複数枚のレンズの中を通過ことでX線が吸収されるためX線強度は低下する。また、X線の波長によって屈折率が決まるため、単色のX線源を用いる必要がある。そのため、回折と同様に、単色で強力なX線を照射することのできる放射光施設で用いられる。

全反射

上記のようにX線の屈折率は、1よりわずかに小さいため、X線を極めて滑らかな平面に極低角度で入射させれば、強度を落とすことなく反射させることができる。これを全反射と呼ぶ(図3)。全反射を利用した手法は一定角度

(臨界角 θ_c)以下のX線は全て反射するため集光効率が高く、放射光施設だけでなく、従来のX線管との組み合わせであっても使用することが可能である^[6]。なお、臨界角 θ_c は近似的に、式(3)で算出される。

$$\theta_c = 2.04 \times 10^{-2} \sqrt{\rho} / E \text{ (rad)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

- ρ : 密度 (g/cm³)
- E : エネルギー (keV, $E=12.4/\lambda$)
- λ : 波長 (Å)

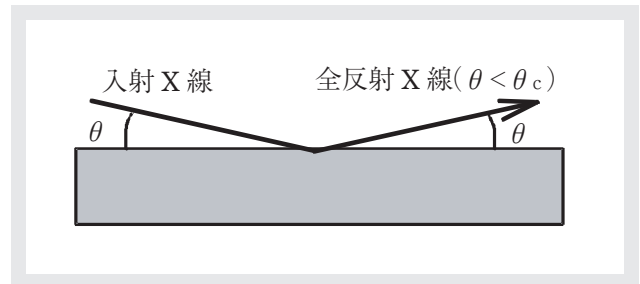


図3 全反射

X線ガイドチューブの開発

背景

X線ガイドチューブは、極めて滑らかな内表面を持つチューブにX線を入射し、内部で全反射を起こさせて射出端まで導くというものである^{[7][8]}。全反射を用いることで、従来のコリメータ法に比べて、X線の有効立体角が拡大され、X線強度を増加させることができる。なお、全反射の効率は、表面粗さによって大きく影響を受けるので、一般的に内表面を滑らかに加工できるガラス材料を使用する。

HORIBAではこれまでに新技術事業団の委託研究を受けて空間分解能10 μmの走査型X線顕微鏡を開発^{[9]-[11]}し、主に研究開発用途に用いられてきたが、市場からは測定時間の短縮が強く求められていたため、より高輝度・微細X線ビームを実現するためのX線ガイドチューブの開発を進めた。

ポリキャピラリとモノキャピラリ

平行管タイプのモノキャピラリをバンドルし、集光形状に形成したものがポリキャピラリである(図4)^[12]。

バンドルする本数、開口率及び形状に左右されるが、ポリキャピラリは平行管タイプのモノキャピラリに比べて、2桁輝度を向上させることも可能である。ただし、1本1本のキャピラリから出射されたX線は広がりを持っているため、空間分解能10 μm を実現することは困難であり、また、ビームの広がりも大きいため、焦点位置からずれると急激に空間分解能が低下するという欠点もある(図5)。そこで、モノキャピラリの効率を向上させることで、高輝度と広がりの少ないビームの実現を目指した。

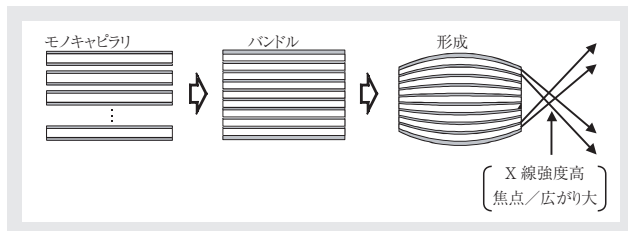


図4 ポリキャピラリ

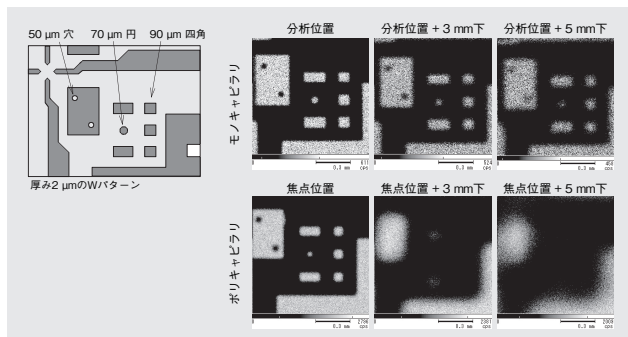


図5 ポリキャピラリとモノキャピラリのビームの広がり比較
サファイア基板上的の厚さ2 μm のタングステン(W)パターン(左図)の蛍光X線マップ
ピンギング像(標準測定位置からの距離を変えて測定)で比較。

モノキャピラリの改良

従来の装置で採用していたモノキャピラリは回転放物面形状である。平行成分のX線が集光できるよう設計されていたが、X線源であるX線管は発散光源なので、集光効率は限定的なものであり、大部分は平行管タイプと同様、多重反射X線によるものであった。全反射とはいえ、現実には反射によって強度が低下するため、反射回数が少なければ少ないほど効率が向上する。また、発散光源を集光する形状にすれば集光効率も向上する。そこで、モノキャピラリ形状を1回反射で発散光源を集光できる回転

楕円体とし、X線源も微小焦点とした(図6)。なお、光線追跡法によるシミュレーションを用いて、搭載する装置に合わせた最適形状(長径/短径/焦点間距離)を求めた。

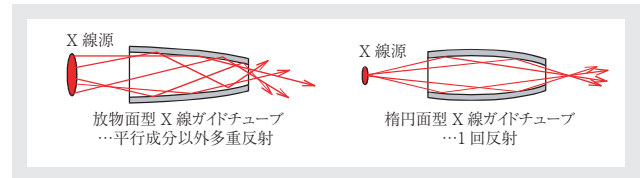


図6 モノキャピラリの改良

回転楕円体モノキャピラリの製作

従来のような多重反射型のモノキャピラリやポリキャピラリの場合、多少の曲がりがあっても、入射したX線は何度も反射を繰り返すことで最終的には出射端から出射されるが、1回反射型の回転楕円体キャピラリの場合はキャピラリ内面で反射したX線が直接出射端から出る必要がある。そのため、回転楕円体モノキャピラリの製作にあたっては、従来の形成装置よりも大幅に高精度な加工が求められる。一例として、キャピラリの長さ方向に対して垂直な断面をとり、その断面内で直交する二方向での目標形状からのずれを計測し、その二乗和の平方根をキャピラリ全長にわたって1 mmおきに積算した値(差分総和と呼ぶ)と出射X線強度の関係を図7に示す。

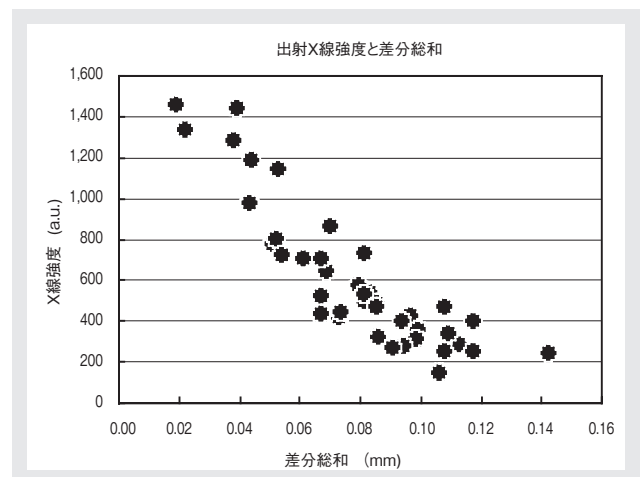


図7 出射X線強度と差分総和

モノキャピラリ改良の効果

改良したモノキャピラリに加え、キャピラリに合わせてX線光学系を最適化したX線分析顕微鏡XGT-5000を開発した。空間分解能10 μm において、従来の装置に比べて20倍から50倍のX線強度向上が達成できた(図8)。これにより、大幅に測定時間の短縮を図ることができ、大学や研究機関だけでなく、企業の品質管理部門へも市場を広げることができるようになった。

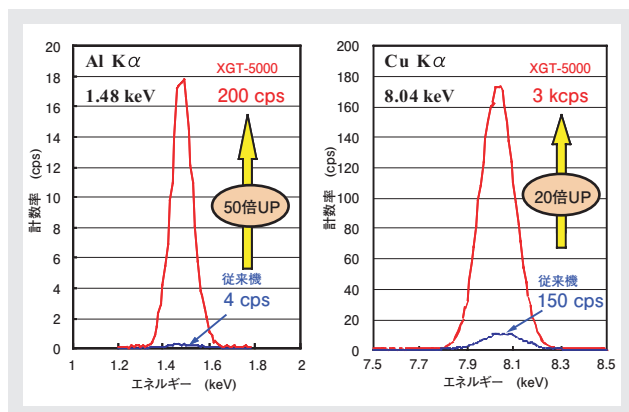


図8 出射X線強度比較

おわりに

X線ガイドチューブの開発を行うことで、X線分析顕微鏡のX線強度の大幅な向上を実現した。このことにより、試料の微小部分が容易に元素分析できるようになり、分析対象を大きく広げることができた。それでも、材料の高機能化、電子・電気部品の微細化、ナノテクノロジーやバイオテクノロジーなどの発達によって、高分解能化・高速分析の要求はますます高まっている。今後、更なるX線ガイドチューブの高輝度・微細化を図るために、X線集光デバイスだけでなく、X線源、ステージ、検出器など、総合的な開発を進めていきたい。

参考文献

- [1] 波岡武, 山下広順編, X線結像光学, 培風館 (1999).
- [2] Koen H.A.Janssens, Freddy C.V.Adams, Anders Rindby (Eds.), Microscopic X-ray Fluorescence Analysis, JOHN WILEY & SONS,Ltd. (2000).
- [3] 中井泉編, 蛍光X線分析の実際, 朝倉書店 (2005).
- [4] Nagao Kamijo et al, Fabrication and testing of hard x-ray sputtered-sliced zone plate, *Rev. Sci. Instrum.*, **66(2)**, 2132(1995).
- [5] B. Lengeler et al, A microscope for hard x rays based on parabolic compound refractive lenses, *Applied phy. Letters*, **74(26)** (1999).
- [6] Yoshio Suzuki Fumiko Uchida, Hard x-ray microprobe with total-reflection mirrors, *Rev. Sci. Instrum.*, **63(1)**, 578(1992).
- [7] Naoki Yamamoto, A micro-fluorescent/diffracted x-ray spectrometry with a micro-x-ray beam formed by a fine glass capillary, *Rev. Sci. Instrum.*, **67(9)**, 3051(1996).
- [8] Daniel J. Thiel et al, Production of intense micrometer-sized x-ray beams with tapered glass monocabillaries, *Rev. Sci. Instrum.*, **64(10)**, 2872(1993).
- [9] 細川好則, X線分析顕微鏡, 電子材料, 2月号, (1995).
- [10] Motohiro Uo, Fumio Watarai, Atsuro Yokoyama, Hironobu Matsuno, Takako Kawasaki, Visualization and delectability of elements rarely contained in soft tissue by X-ray scanning analytical microscopy and electron-probe micro analysis, *Biomaterials*, **22**, 1787-1794(2001).
- [11] 小林英生, 細川好則, 竹ノ内敏一, X線分析顕微鏡による耐銅マイグレーション用基材の評価・解析, 表面実装技術, **7(5)**, (1997).
- [12] Muradin A. Kumakhov, Capillary optics and their use in x-ray analysis, *X-ray Spectrometry*, **29**, 343-348(2000).



大澤 澄人

Sumito Ohzawa

科学システム 製品開発部
製品化チーム
ジョブリーダー

Selected Article

一般論文

蛍光X線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析 —RoHS指令を遵守するための分析技術—

坂東 篤

近年、あらゆる分野において環境への配慮が要求される中、欧州連合(EU)が施行したRoHS指令を発端に、電気・電子機器や自動車などの製品に含有される有害物質の分析ニーズが高まってきた。このような動きの中で蛍光X線分析装置(XRF)は、部品や材料などに有害物質が含有されていないことを確認するためのスクリーニング装置として大きな役割を担っている。本稿では、RoHS指令の概要とHORIBAが有害物質分析用に開発したXGT-WRシリーズを用いたスクリーニング分析の実際を紹介する。

はじめに

2006年7月1日に欧州連合(EU)が電気・電子機器中の有害物質を規制する指令^[1](RoHS指令: Restriction of the use of certain Hazardous Substances)を施行した。この指令は、2001年末にオランダにおいて発生した日本製家庭用ゲーム機の一時出荷差し止め事件(ケーブルから基準値以上のカドミウムが検出され、約130万台が一時出荷を差し止められた)をきっかけに各方面で注目されるようになり、さまざまな対応方法が模索されてきた。また、EUはRoHS指令に先駆けて自動車を対象とする使用済み自動車(End-of-Life Vehicles)に関する指令^[2](ELV指令)を施行しており、中国も2007年3月1日に電子情報製品を対象とする電子情報製品汚染防止管理弁法(中国版RoHS)を施行するなど、製品に含有される有害物質を規制する動きが各方面に広がっている。

HORIBAに対しても2002年夏頃、大手家電メーカーから“電気・電子製品や部品中の微量有害元素のスクリーニングを蛍光X線分析装置で迅速に行いたい”との要望が寄せられ、電子部品など微小部の有害元素分析に対応したXGT-1000WR、5000WRシリーズを開発することとなった。RoHS指令は、既に施行されているにも関わらず、未確定な部分や不明確な部分が多く残されている。従って、指令に対応するためには分析装置の機能だけではなく、規制内容やコンプライアンス手法を理解することが重要と

なる。これらの問題を解決するために、HORIBA分析センターでは、ユーザ向けセミナーや装置トレーニングを通じて、分析技術だけではなく規制内容の解釈、コンプライアンス手法の考え方などを紹介してきた。

本稿では、ユーザ向けセミナーなどで紹介しているRoHS指令の概要や製品含有有害物質の分析手法と課題について述べた後、XGTを用いたスクリーニング分析の実例を紹介する。

RoHS指令の概要

RoHS指令は、電気・電子製品に有害物質を使用することを制限する指令で、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)を原則使用禁止としている。表1にRoHS指令において規制されている有害物質と各物質の最大許容値を示す。なお、最大許容値は質量濃度比で示されている。含有量を質量濃度比で定義する場合、“どの部分に対する比率なのか?”すなわち含有量の分母が重要になる。RoHS指令は、それを“均質材料(Homogeneous Materials)あたりの含有量”と定義している。RoHS指令の中では、均質材料の定義を詳しく述べていないが、欧州委員会が発行したRoHS指令のFAQ文書^[3]には均質材料の定義が以下のように示されている。

- ①均質材料とは、異なる材料に機械的に分離できない材料
- ②均質とはすべて均一の構成物のこと
- ③機械的分離とは機械的に分解すること、例えば、ビスはずし、切断、粉碎、研削、研磨工程などの機械的行為により分離されること

表1 RoHS指令規制物質の最大許容値

物質	最大許容値(質量%)
鉛(Pb)	0.1
水銀(Hg)	0.1
カドミウム(Cd)	0.01
六価クロム(Cr ⁶⁺)	0.1
ポリ臭化ビフェニール(PBB)	0.1
ポリ臭化ジフェニールエーテル(PBDE)	0.1

また、FAQ文書には更に詳しい以下のような均質材料の例が示されている。

- ①プラスチックカバーは、多種材料でコーティングされていない、または多種材料が接着(または内側接着)されていない種類だけの材料からなる場合に“均質材料”となる。この場合、指令の最大許容値がこのプラスチックに適用される。
- ②非金属絶縁材料で巻かれている金属ワイヤからなる電気ケーブルは、“均質材料”ではないものの一例である。なぜなら、機械的プロセスによって異なる材料に分離され得るからである。この場合、指令の最大許容値は分離した材料それぞれに個別に適用される。
- ③半導体パッケージには、プラスチック形成材料、リードフレームに施される、スズの電気コーティング、リードフレーム合金及び金ボンディングワイヤなど多くの均質材料が含まれている。

図1に均質材料の例を示す。

これらの例を参考にすると、RoHS指令はかなり詳細なレベルの含有量確認を要求していることがわかる。

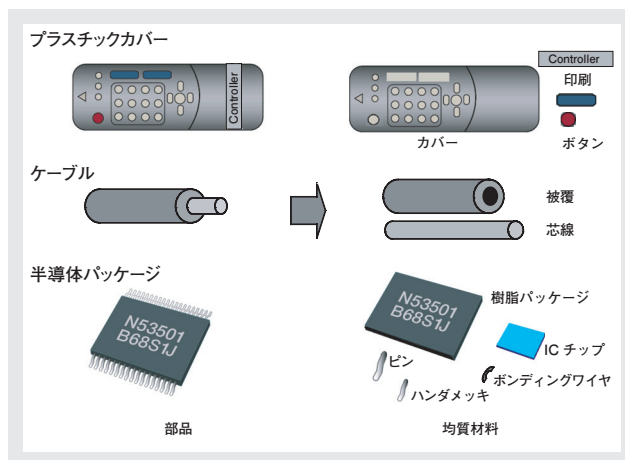


図1 均質材料の例示

製品含有有害物質の分析手法と課題

RoHS指令に対応するために生産者は、製品に規制物質が含有されていないことを自ら調査して、EUに上市する製品が指令に適合していることを確認し、自己適合宣言(Self Declaration)を行う必要がある。

一般的な製品含有有害物質の管理は、

- ①設計段階：部品採用時の非含有調査、分析による確認
- ②調達段階：サプライヤからの非含有証明書、分析結果の入手、納入品の分析確認
- ③生産段階：混入防止のための工程管理

などを組み合わせて行うことが多い。

多くのメーカーが書類上の調査だけではなくサプライヤに対して分析結果提出の義務づけや、受け入れ時の分析確認を実施しているのは、書類上は非含有とされている部品や材料に規制物質が含有されるケースが多く発生しているためである。

分析手法に関しては、現在IEC(国際電気標準会議)TC111(環境配慮)WG3(製品含有化学物質測定法WG)が“IEC62321:電気・電子機器中の有害物質測定法^[4]”の策定を進めている。この規格の特長は、蛍光X線分析法(XRF)をスクリーニング分析に導入することにより、分析の効率化を図っている点にある。

表2 IEC62321で検討中の主な分析法

物質	スクリーニング分析	詳細分析		
		樹脂	金属	電子部品
カドミウム(Cd)	蛍光X線分析法(XRF)	誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)		
鉛(Pb)		誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)		
水銀(Hg)		原子吸光分析法(AAS)		
六価クロム(Cr ⁶⁺)	蛍光X線分析法(XRF) ^{★1}	アルカリ分解/比色法	熱水抽出法 スポットテスト法	アルカリ分解/比色法
ポリ臭化ビフェニール(PBB)	蛍光X線分析法(XRF) ^{★2}	ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)		ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)
ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)		適用外		

★1：蛍光X線分析法(XRF)では全クロム(Cr)分析のみが可能 ★2：蛍光X線分析法(XRF)では全臭素(Br)分析のみが可能

表2にIEC62321が検討している主な分析手法を示す。また、コンプライアンス手法に関しては、2006年5月に英国貿易産業省(UK Department of Trade and Industry : DTI)が⁵，“RoHS Enforcement Guidance Document Version 1 - issued May 2006^[5]”を発行した。この文書においてDTIは、RoHS指令のコンプライアンスは“Presumption of Conformity(適合しているという仮定)”を基に取り組みられると述べているが、生産者は執行当局から要求された場合に備えて、有害物質非含有を示す証明書や分析結果などをエビデンスとして準備しておく必要がある。更に、サンプリングの方法として、以下の手法を提案している。

- ① “危険度の高い”とわかっている材料と用途の試料に絞る。
 - ② 通常の工具を用いて機器から分離できる試料に絞る。
 - ③ 多数の均質材料で構成されており、機械的に分離ができないコンポーネントや部品及び、個々の均質材料の分析が不可能なものに関しては均質化の技術を用いる。
- ③に関しては、“どの程度の大きさの部品から均質化の技術を使用してよいのか？”と言う点が問題となる。ガイドンス文書では、“チップコンデンサなどの小さな部品に対して③の方法を検討してもよい”としており、“テレビ、携帯電話、洗濯機などの完成品や、高密度プリント基板、完成品としてのケーブル(ワイヤハーネス)などは均質材料と見なされない”としている。なお、中国版RoHSの業界標準“電子情報製品中の有害物質制限技術の要求(SJ/T 11363-2006)”においては、4 mm³以下の部品に関して③の技術を用いてもよいと定めている。いずれにしても執行当局が要求する場合や、上市した

製品に何らかの疑義が生じた場合は、執行当局に対して当該製品が指令を遵守していることを示す技術文書を迅速に提出する必要がある。このような要求を満たすためには、サプライチェーンを管理するシステムを構築し、設計段階での環境負荷物質の調査情報、調達段階での確認情報などをエビデンスとして残すことが重要である。電気・電子機器分野では、グリーン調達共通化協議会(JGPSSI:Japan Green Procurement Survey Standardization Initiative)が策定した調査回答ツール、自動車分野では、社団法人日本自動車工業会(JAMA)が定めた統一データシート、IMDS(International Material Data System:有害物質情報収集システム)などが有害物質管理のデータベースとして利用されている。

スクリーニング分析の実際

製品含有有害元素のスクリーニング分析には、ハンディ型、卓上汎用型、卓上顕微鏡型などのXRFが使用されており、HORIBAでは卓上汎用型のXGT-1000WRシリーズ、卓上顕微鏡型のXGT-5000WRシリーズをラインナップしている。

XGT-1000WR

XGT-1000WRは、主に短時間で数多くの部品の分析が必要となる受け入れ現場などにおいて使用されている。図2にXGT-1000WRの外観、図3に測定部の構造を示す。XGT-1000WRは、直径1.2 mmのXGT(X-ray Guide Tube:X線集光プローブ)を装備しており、微小な電子部品に関しても分析位置を決めた後、数百秒程度の測定時間で有害物質の有無を判定することができる。



図2 XGT-1000WRの外観

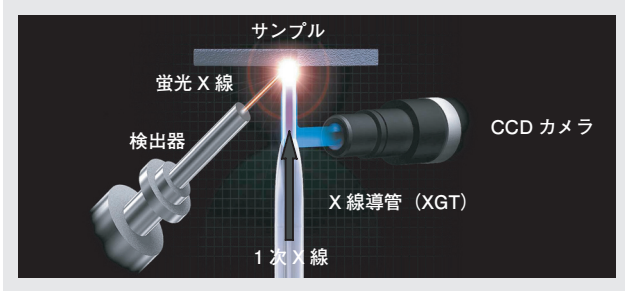


図3 測定部の内部構造

図4にビニールタイ(針金入り結束バンド)の測定例を示す。測定の結果3種類のビニールタイは、それぞれ“最大許容値以上の鉛を含有するもの”、“微量の鉛を含有するもの”、“有害物質を含有しないもの”、に分かれた。これらのビニールタイの外見はまったく同じであるため、測定を行う以外に有害物質の含有有無を確認することはできない。ビニールタイのような樹脂は、顔料や安定剤としてカドミウムや鉛を含有する可能性が高い材料で管理が難しいハイリスク材料である。

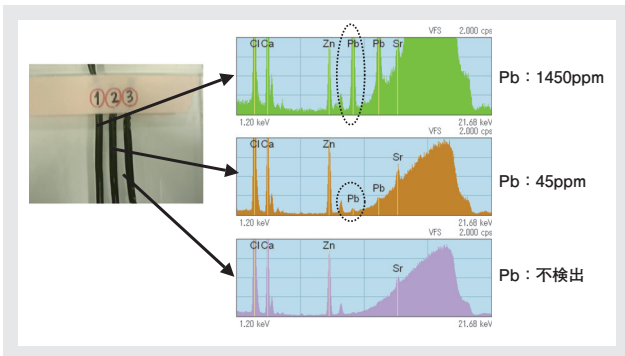


図4 ビニールタイの分析例

図5に各種の樹脂試料を蛍光X線とICPで分析した結果の相関を示す^[6]。

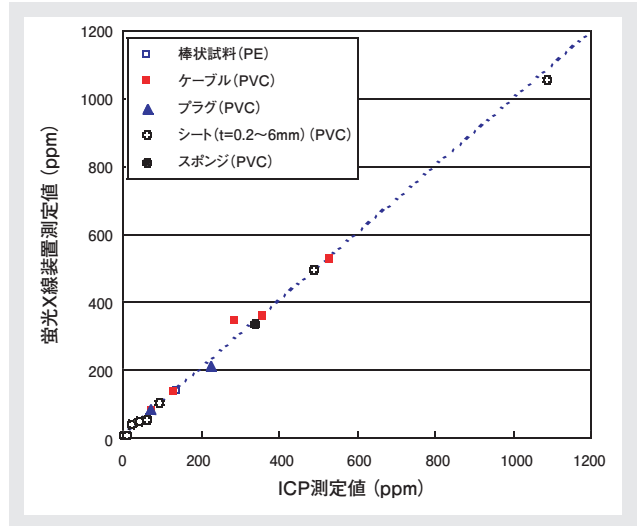


図5 樹脂試料のICPとの相関

XGT-5000WR

次に、顕微鏡タイプのXGT-5000WRを紹介する。図6にXGT-5000WRの外観、図7にマッピングの概念図を示す。



図6 XGT-5000WRの外観

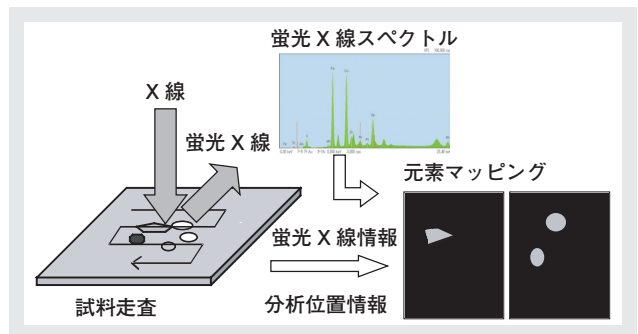


図7 マッピング分析の概念図

Selected Article 一般論文 蛍光X線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析

XGT-5000WRは、1000WRで紹介したポイント分析の機能に加えて、元素マッピングと呼ばれる面での分析が可能である。マッピングとは、元素の分布を画像として知ることのできる機能である。図8にACコードの分析例を示す。ACコードのマッピングを行うと、3種類のACコードがそれぞれ別の部分に有害物質(Pb)を含有していることがわかる。このような部品は、測定部位を誤ると(例えば、左端のACコードのケーブル部分だけをポイント分析して判定すると有害物質は検出されない)有害物質の含有を見落とす可能性が高い。このように、マッピング機能を用いると分析時の見落としのリスクを減らすことができる。

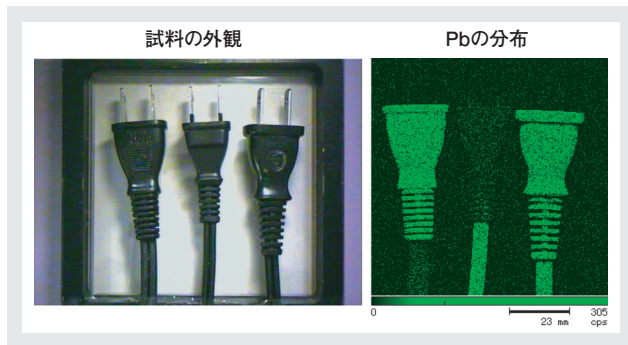


図8 ACコードの分析例(Pb分布)

また、プリント基板のように集積度の高い部品は、有害物質を含有した部品が混入する割合が高くなる。図9はテレビ用プリント基板(縦32 cm×横20 cm)の分析例である。分析した基板はサプライヤからはRoHS指令に対応済みとして納入されたものであり、この基板に対策の不備がないかを確認するためマッピングを行った。測定の結果、試料5-4のリード線の両端(手ハンダ部)及び、試料5-6のICピン部からPbが検出された。この結果より、この基板を生産しているサプライヤのPbフリー化への対応は完全ではなく、手ハンダを行う工程や、部品の管理において従来品が混入する可能性が残されていることが判明した。マッピング機能を用いるとポイント分析ではわかりにくい生産工程上の問題点やサプライヤの意識レベルまで知ることができる。なお、今回の基板はサイズが大きいため、縦横10 cm角に基板を分割してマッピングを行ったが、大型試料室タイプを用いると縦20 cm×横20 cmまでを一度に分析することが可能である。

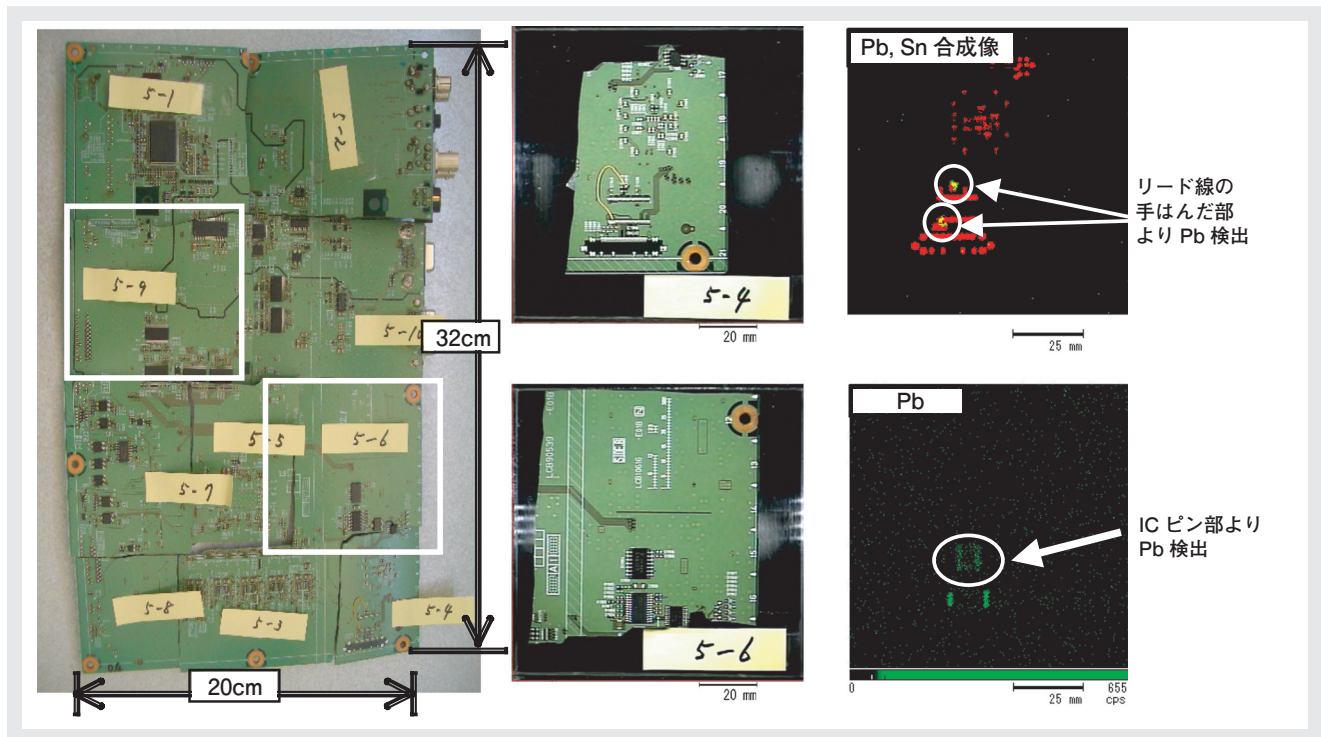


図9 テレビ用プリント基板の分析

おわりに

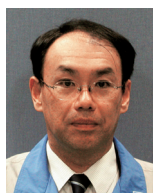
EUが施行したRoHS指令は、技術的な要求事項に不明確な点が多く残されていた。このような状況の中で、指令に対応するための分析機器(XRF)を提供するにあたり、HORIBA分析センターでは単に分析技術の提供だけでなく、規制の解釈、コンプライアンス手法などのソリューションを提供することを心がけてきた。

有害物質の使用制限はEU以外の国々にも波及する動きを見せており、製品に含有される有害物質の削減は今後更に重要性を増すと考えられる。今後とも、ユーザが必要とする分析技術や情報を的確に提供できるように努力して行きたい。

また、現在多くの日本メーカーが非常に苦労しながらこの問題に取り組んでいるが、この努力は今後環境技術のアドバンテージとして実を結ぶことになると確信している。

参考文献

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, EUROPEAN COMMISSION.
- [2] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, EUROPEAN COMMISSION.
- [3] Frequently Asked Questions on Directive 2002/95/EC on the Restriction of the Use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) and Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE); Last updated August 2006, p16-p17, EUROPEAN COMMISSION.
- [4] IEC 62321 Ed1/CDV; Procedures for the Determination of Levels of Six Regulated Substances (Lead, Mercury, cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in Electrotechnical Products, May 2006, TEC TC111 WG3.
- [5] RoHS Enforcement Guidance Document Version 1 ? issued May 2006, EU RoHS Enforcement Authorities Informal Network.
- [6] 大澤澄人, WEEE/RoHS指令に対応した有害元素蛍光X線検査装置, プラスチックス, 54(11), 45-50 (2003).



坂東 篤

Atsushi Bando

分析センター
マネジャー

Selected Article

一般論文

最速のサーモパイルを搭載した放射温度計 IT-460

中田 嘉昭, 猪原 優

物体の表面温度を非接触で測定する手法として、測定対象物の表面から放出される赤外線量を計測する放射温度計がある。HORIBAの放射温度計は各種ラインナップしてさまざまな用途に対応しているが、動体の計測用途や、急激な温度変化を観測する用途においては応答速度の高速化が望まれていた。放射温度計の応答速度は内部に搭載している赤外線センサの応答速度に依存している。我々は、赤外線センサとして主にシリコン半導体プロセス技術を使って微小構造を作るMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を使った、特徴的な感熱部を有するサーモパイルを構成し、更にセンサ構造・光学系・信号処理系を最適化することで、室温以下の温度を測定できる放射温度計としては最速の応答速度を実現した。

はじめに

絶対零度以上の温度を持つすべての物体からは、その温度に見合った赤外線が放出されている。この赤外線量を測定することでその物体の表面温度を知ることができ、衛生上、接触測定を嫌う食品業界や接触式温度計では測定できない機械類の稼働部などの温度測定に放射温度計が用いられている^[1]。

しかし従来の放射温度計は応答速度が数百msであり、飲料メーカーなどの高速にサンプルが移動する生産ラインに要求される数十msという応答速度には対応できないという課題があった。放射温度計の応答速度は内部に搭載されている赤外線センサであるサーモパイルの応答速度に依存している。そこで我々は赤外線センサの開発から着手し、最速の応答速度を誇るサーモパイルを開発した。本稿ではセンサ技術及び、そのセンサを搭載した高速応答放射温度計IT-460(図1)の性能・特徴について報告する。



図1 高速応答放射温度計IT-460

製品の概要

IT-460の最大の特徴はその応答速度であるが、その他にも警報出力機能や、ゲート入力によるピークホールド・ボトムホールド、移動平均機能等を備えており、広範な用途に対応できるように配慮した仕様となっている。図2にIT-460の基本構成を示す。

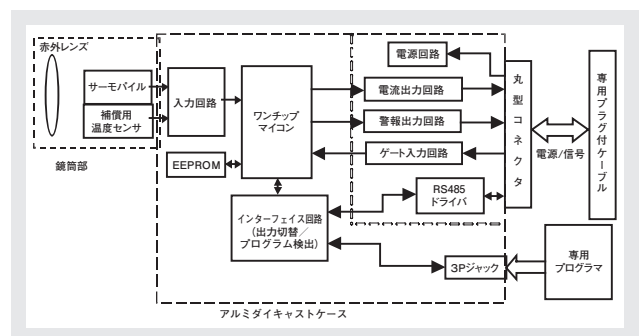


図2 IT-460の基本構成

外部とのインターフェイスとしてシリアル通信ポートを装備しており、出力スケール、移動平均時間、警報レベルの設定変更や放射率^{*1}の設定、出力の読み出し等ができる。また専用のプログラムを使用することでこれらの操作を更に簡単にすることができる。

*1: ある温度の物体表面から放射されるエネルギーと、同温度の黒体(放射されたエネルギーを100%吸収する仮想物体)から放射されるエネルギーの比率。黒体では1、完全反射体では0になる。

高速応答サーモパイル

サーモパイルの原理

放射温度計には、サーモパイルと呼ばれる熱型の赤外線センサが主に用いられている。サーモパイルは図3に示すように熱電対をその温接点を内側に向けて数個から数十個直列に繋いだ構造をしている。温接点のある薄膜部は熱容量が小さく、また冷接点のあるシリコン基板（ヒートシンク）の熱コンダクタンスは大きいので、赤外線が入射すると温接点と冷接点の間で温度差が発生する。サーモパイルは赤外線の入射による温度差を熱起電力²として捉えるセンサである。

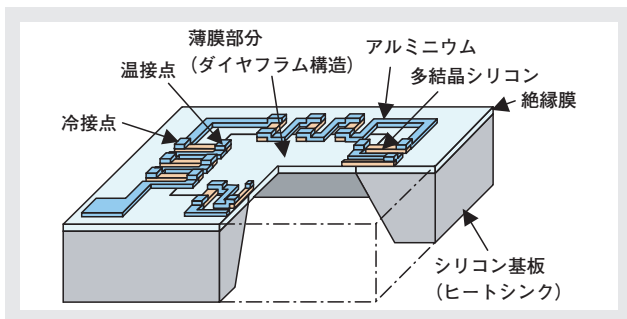


図3 サーマパイルの構造

サーモパイルの中でも図3に示すタイプのサーモパイルは、シリコン半導体プロセスにおいて配線材料として用いられるアルミニウムと多結晶シリコンとで熱電対を構成しており、量産性に優れ、高性能・多機能化しやすい等の特徴を有する。これらの特徴を活かして、我々はアドレス選択や信号処理の一部をチップ内蔵のICで行うことができる64画素サーモパイルアレイを世界で初めて実用化し、二次元放射温度計アイスクエアとして製品化を行った^[2]。

一方で従来の有機フィルムタイプの厚膜感熱部を持つサーモパイルを搭載しているスポットタイプの放射温度計は、その応答速度に課題があった。そこで我々はサーモパイル開発の次なるターゲットとして、放射温度計の応答速度の高速化を目指し、高速応答サーモパイルの開発に着手した。

*2: 異種金属の接点間の温度差によって発生する電位差。

感度と応答速度の関係

熱型の赤外線センサの感度と応答速度は、感熱部の熱

容量Cとヒートシンクである基板との熱コンダクタンスGによって決定される。熱時定数 τ は式(1)で表され、応答速度を速くしようとする、熱容量は小さく熱コンダクタンスは大きくする必要があり、一方で熱コンダクタンスを大きくすると感度が低下するというトレードオフの関係がある。

$$\tau = C/G \dots \dots \dots (1)$$

ダイヤフラム構造のサーモパイルで説明すると、感熱部である薄膜部のサイズを小さくすれば基板との熱コンダクタンスが大きくなって応答速度は速くなるが、感熱部の到達温度が低くなるために感度は小さくなってしまふ(図4)。

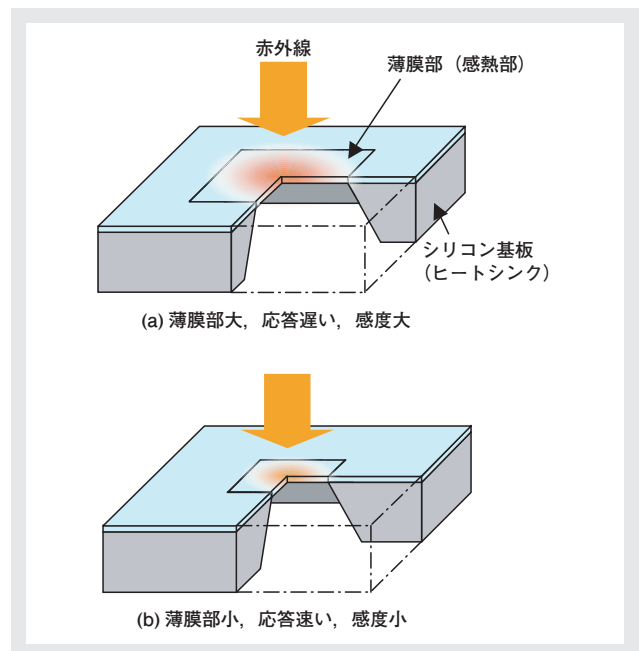


図4 サーマパイルの感度と応答速度の関係

高速応答サーモパイルの特徴

飲料メーカーなどのサンプルが高速に移動する生産ラインでは1サンプルに対する測定可能時間が30~40 msしかなく、放射温度計に対しては10 ms以下(95%応答)の応答速度が要求されていた。この目標を達成するためには、サーモパイル単体での応答速度を2 ms(63%応答)以下にする必要がある。しかし前述した通り、応答速度と感度にはトレードオフの関係があり、応答速度を2 msまで速くしようとする感度が実用レベルに達しないという問題があった。

Selected Article 一般論文 最速のサーモパイルを搭載した放射温度計 IT-460

そこで我々は感度と応答速度の性能を両立させるべく図5のような構造を考案した。この構造の特徴は、感熱部である薄膜部を短冊状に細長くすることである。薄膜部とヒートシンクであるシリコン基板との熱コンダクタンスは短辺方向のサイズによって規定されるので応答速度を速くすることができる。一方で長辺方向に熱電対の段数を増やして配置することで、感熱部の到達温度が低くなることによる感度低下を補うことができる^[3]。この薄膜部のサイズについては熱解析シミュレーションを用いて初期設計を行い、試作センサで確認して最適化を行った。更に我々が開発したセンサは、受光部の形状を汎用性の高い擬似的な円形にするために、短冊状の薄膜部を3列配置した構造とし、合計144段の熱電対を構成した。また冷接点に赤外線が入射することによる感度低下を防ぐために、感熱部以外の表面部には反射膜を形成した。これらの構造によって、応答速度2 ms(63%応答)と実用レベル感度を両立させた高速応答サーモパイルを完成させることができた。

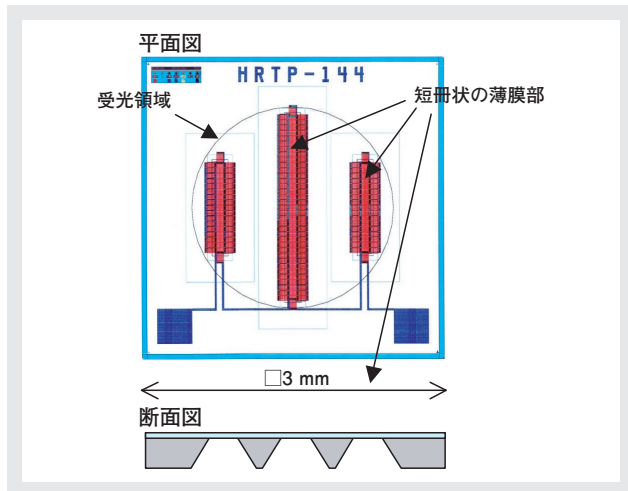


図5 高速応答サーモパイル概念図

光学系の特徴

高速応答サーモパイルは、その構造上受光領域が比較的大きくならざるを得ない。指示値のふらつきと視野特性が満足できる効率的な集光を行うため、光学シミュレーションと実験による検証を行い、図6のようなレンズとミラーを組み合わせた光学系を構築した^[4]。集光ミラー^[5]はセンサ受光面にできるだけ近づける必要があるため、センサパッケージにおいても窓とサーモパイルチップの距離が小さくなるような専用設計を行った^[6]。これら

の高速応答サーモパイルに最適化した光学系によって、測定精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0~200 $^{\circ}\text{C}$)、測定再現性1 $^{\circ}\text{C}$ 以内という高精度測定が可能となった。

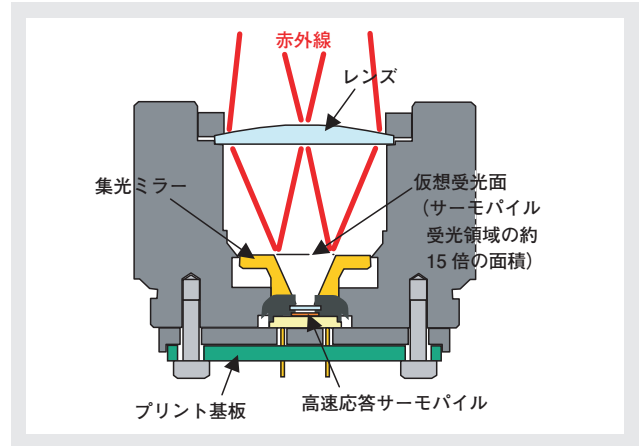


図6 IT-460の光学系

製品の仕様と性能

高速応答サーモパイルと、それに最適化した光学系・信号処理系を組合わせた、高速応答放射温度計IT-460の応答特性を図7に、その測定系を図8に示す。製品の目標仕様10 ms以下(95%応答)に対して約8 msの応答を示しており、目標を達成することができた。なお、出力信号が階段状に変化しているのは、IT-460のサンプリングレートを1 msとしているためである。

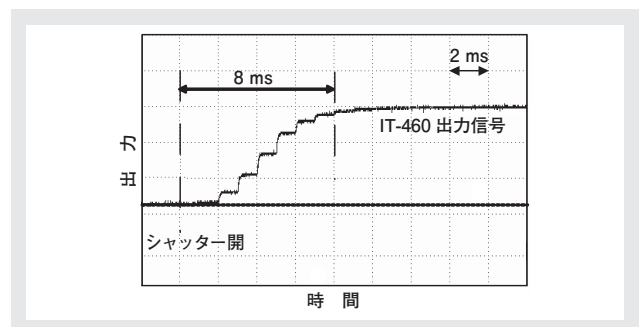


図7 IT-460の応答特性

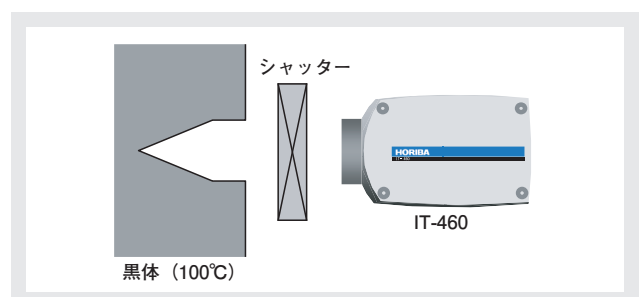


図8 応答特性の測定系

最後に、IT-460の主な仕様を表1に示す。設置型の放射温度計の今後のシリーズ展開を考慮して、アルミダイキャスト製の堅牢な構造とし、また防滴構造にすることで、極めて広範な設置環境に対応できるようにした。

表1 IT-460の主な仕様

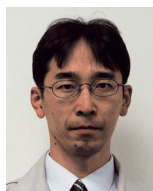
応答速度	10 ms以下(95%応答)
測定温度範囲	-30~300 °C
放射率設定	0.12~1.20
測定波長	8~16 μm
測定精度	±2 °C以内(0~200 °C)
再現性	1 °C以内
測定視野	φ15/50 mm
信号処理機能	各種ホールド、警報出力
アナログ出力	4~20 mA 電流出力(12ビット)
シリアル通信	RS485による各種設定・読出し
警報出力	オープンドレイン出力
電源	DC12~24 V
消費電流	200 mA以下
動作温湿度範囲	0~55 °C(35~85%RH)
外形寸法	135×75×54 mm
質量	約700 g

おわりに

以上、新しい概念の高速応答サーモパイルと、それを搭載した放射温度計IT-460について紹介した。IT-460はその高速応答性能を活かして、飲料メーカーの生産ラインなど、高速に移動するサンプルの温度管理を初めとし、急激な温度変化を観察する必要があるさまざまな分野での活躍が期待されている。

参考文献

- [1] 野村俊行ほか, ハンディ放射温度計IT-540シリーズ, Readout, **17**, 65-68 (1998).
- [2] 中田嘉昭ほか, 2次元放射温度計アイスクエア(ii-1064), Readout, **25**, 39-43 (2002).
- [3] 中田嘉昭, サーモパイル型赤外線センサ, 特開2005-308551 (2004).
- [4] 大須賀直博, 特願 2007-162613.
- [5] 古川泰生, 特願 2007-162610.
- [6] 岡本一隆, サーモパイル型赤外線検出器, 特開2005-201734 (2004).



中田 嘉昭

Yoshiaki Nakata

開発センター
応用技術開発部
ジョブリーダー

猪原 優

Masaru Inohara

製品化設計部
電気設計チーム

Report

特集報告

2006 堀場雅夫賞についてのご報告

はじめに

堀場製作所は創立50周年を期に創業者の名前を冠した“堀場雅夫賞”を創設した。第3回となる2006年の堀場雅夫賞は“X線分析”をテーマとして募集し、多数の優秀な応募者の中から3名の本賞受賞者と1名の特別賞受賞者を決定した。2006堀場雅夫賞の趣旨、募集から審査の経緯並びに授賞式の概要について報告する。

賞の趣旨及び募集対象者・募集分野

堀場製作所が創立50周年を迎えた2003年に、HORIBAグループは計測・分析技術の研究に従事する社外若手研究者を対象とした賞を創設した。本賞は、“画期的な分析・計測技術の創生が期待される研究開発に従事する国内外の研究者・技術者を支援し、科学技術における計測技術の価値をより一層高める”ことを趣旨としている。

現最高顧問の堀場雅夫が学生ベンチャーの草分けとして興した堀場製作所であるが、国産初のガラス電極式pHメータの開発から今日の総合分析機器メーカーとしてのグローバルな事業展開に至るまで、その歴史には常に大学や研究機関との連携があり、それが今日のHORIBAを支えていると言っても過言ではない。

堀場雅夫は賞の創設にあたって、「内容、性質、挙動が不明の物質を解明することは、科学者や技術者にとって大変必要なことであります。問題を解くには高度の科学、技術を駆使した分析機器が必要となります。ただ、その重要性和高度の技術を必要とする割には一般社会はもちろんのこと、学界においてもその存在は大きなものではありませんでした。当賞が地味ではあるが分析の基本をより確立する学究の徒に少しでも勇気を与えてくれることを願って創設した次第です。」と述べ、あまり華やかとは言えない分析計測技術の重要性を広くアピールし、地道に基礎的な研究に打ち込む研究者や技術者にエールを送っている。

賞の対象分野は、第1回は堀場雅夫が自ら取り組んだ“pH計測”，第2回ではHORIBA発展の牽引力となったガス分析の基盤技術である“赤外線計測関連技術”，そして今回は“X線分析”とした。X線分析技術は、HORIBAの元素分析における基盤技術のひとつであり、エネルギー分散型半導体検出器の開発を基にした国産初のX線マイクロアナライザ、X線導管の開発による卓上型X線分析顕微鏡の製品化など、先進的な製品を30年間提供し続けている。また、X線は今から100年以上前の1895年レントゲンによる

発見後、翌年には医療分野での利用が始まり、今では元素分析、結晶構造解析、非破壊検査など各種工業分野への利用から、宇宙や生命の探求など自然科学技術の多くの分野で利用されており、今後もその応用分野は更に広がっていくものと期待されている。これらの観点より、賞の応募対象分野として適切なものと考え、趣意書に下記の通り記載した。

X線分析技術は、弊社の元素分析における主幹技術であり、エネルギー分散型X線検出器やX線導管などの開発を基にして、X線マイクロアナライザや蛍光X線分析装置を約30年間販売してまいりました。X線は数10 eVから数100 keVのエネルギーを持った光子で、透過・吸収・散乱・回折・放射などの現象を通じて、医療分野はもとより、元素分析・結晶構造・工業利用から、宇宙や生命の探求など、自然科学技術のあらゆる分野で利用されています。このように応用範囲は極めて広く、かつ現在も拡大の一途をたどっています。

(中略)

このように、学術的・工業的に存在価値の高い本テーマについて、基礎から応用までユニークな研究開発に従事され、分析・計測技術発展の将来の担い手となられる方の積極的な応募を期待しています。

応募要領における具体的な対象技術分野の表記は、1.X線分析関連シーズに関する科学技術(原理・装置開発等)、2.X線分析の応用に関する科学技術とし、“X線発生源・X線検出器・X線光学システム・X線回折やX線分光分析の理論と応用までの、広い分野”並びに“将来の分析への利用可能性がある”技術を含むとした。

褒賞内容

褒賞については、受賞者の研究活動を支援することに重点を置き、本賞の賞状の他に、副賞として受賞時に副賞50万円を、受賞翌年、翌々年にそれぞれ研究助成金として50万円ずつ贈ることとし、用途を制限せずに継続的な支援により研究成果を世に広めることなどに活用いただけることを期待した。

審査委員会

審査委員会は、審査委員長に堀場厚、そしてX線分析技術の基礎及び応用について造詣が深い社外研究者4名、及びHORIBA社内X線関連機器開発技術者2名、更に特別審査委員2名からなる9名で構成した。

応募及び審査

募集は4月1日から5月31日までの2ヶ月間行い、国内から30件、海外から10件の応募があった。応募研究は、対象要素としてはX線管などのX線源からX線光学素子・X線検出器・標準物質などの基礎的な研究、分析手法としては蛍光X線・X線回折・X線光電子分光・非弾性散乱・構造解析など、

また応用分野としては医療、鑑識、考古学から、材料、環境分析など多岐にわたるものであった。

審査は、応募者の研究業績に加えて、優秀な若手研究者の研究を支援し今後の発展性に期待するという賞の趣旨を念頭に、審査委員による応募書類の査読による1次選考結果をもとに審査委員会における協議によって行った。今回は過去最多の40件という多数の応募の中から、独創的な研究開発に意欲的に取り組まれている3名の候補者に絞り、堀場製作所取締役会にて初の海外研究者1名を含む堀場雅夫賞3名の授賞が正式に決定された。更に、応募者の豊富な業績並びにその知名度の高さから本賞の趣旨からは離れるものの、応募テーマが応募者にとっては新規分野への挑戦であり、かつ医療分野への非常に大きな貢献が期待される応募者1名に特別賞の授賞を決定した。

受賞記念セミナー並びに授賞式

受賞記念セミナー並びに授賞式は、本年も堀場雅夫が堀場無線研究所を創業した記念日の10月17日に開催された。当日は、堀場製作所内での社員向け記念式典に続き、午後からは京都大学芝蘭会館において特にX線分析やその関連研究についての造詣が深い研究者多数を招待し、受賞記念セミナー及びポスターセッションを行った。これは、その研究内容を披露いただく場として講演に加えてポスターセッションを行うことで、受賞者がより多くの聴講者と言葉を交わし、より深く掘り下げてディスカッションできるように配慮したものである。続いて、行政関係者などを招いての授賞式並びに受賞記念パーティーが催された。図1は、受賞者を囲んでの記念写真である。

また、X線及び蛍光X線分析の原理を示すアニメーションや受賞者の研究内容を平易に紹介するダイジェスト版プレゼンテーションを作成し、授賞式



図1 受賞者を囲む記念写真

での研究内容の紹介に使用された。更に、X線分析顕微鏡の原理模型、その心臓部であるX線集光導管の実物とハーフカットモデルを製作し、授賞式当日に来場者に披露した(図2)。

HORIBAのX線計測の将来を担う社内の若手技術者からなる堀場雅夫賞X線ワーキンググループにより、今日までの堀場製作所のX線・放射線計測技術とその応用製品の歴史を示す資料も作成され、当日パンフレットとして配布、パネル展示でも紹介した(図3)。

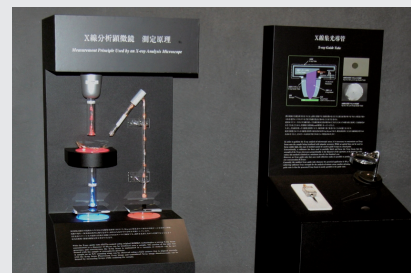


図2 X線分析顕微鏡の原理模型とX線集光導管

おわりに

2006堀場雅夫賞の趣旨と具体的な運営について述べた。応募研究の内容、審査経緯等、賞の趣旨を充分反映した運営と結果を得ることができたと考えている。この経験を引き継ぎ、次回の堀場雅夫賞は、“医療分析における細胞あるいは生体粒子計測技術”を対象分野に設定し、応募を開始した。今回の募集分野“X線分析”では、X線分析が物質の基礎研究にはなくてはならない技術分野であり、幅広い応用分野、新たな計測法への展開にまで広く裾野が広がっており、先端の科学技術を支えていることが認識できた。今後HORIBAグループが、コア技術を重視しつつ、計測アプリケーションをニーズに結び付けていく上で大きな力になると確信することができた。

<審査委員会(敬称略, 順不同)>

- 名誉審査委員長 : 堀場 雅夫(堀場製作所 最高顧問)
 審査委員長 : 堀場 厚(堀場製作所 代表取締役会長兼社長)
 副審査委員長 : 合志 陽一(東京大学 名誉教授, 筑波大学 監事)
 審査委員 : 河合 潤(京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授)
 : 谷口 一雄(大阪電気通信大学大学院 工学研究科 総合電子工学専攻 教授)
 : 中井 泉(東京理科大学 理学部応用化学科 教授)
 : 大堀 謙一(堀場製作所 科学システム統括部 統括部長)
 : 駒谷 慎太郎(堀場製作所 科学システム統括部XGTプロジェクト プロジェクトマネジャー)
 特別審査委員 : 中澤 弘基(独立行政法人 物質・材料研究機構 フェロー)
 : George J. Havrilla (Los Alamos National Laboratory Technical Staff Member)

<受賞者と受賞研究内容>

- 財団法人 高輝度光科学研究センター 主幹研究員 寺田 靖子氏
受賞テーマ: 高エネルギー放射光を用いたマイクロビーム蛍光X線分析法の革新とその応用
- 日本女子大学 理学部物質生物科学科 助教授 林 久史氏
受賞テーマ: 共鳴X線非弾性散乱を利用した新しいX線分光法の開発
- University of Antwerp Prof. JANSSENS, Koen
受賞テーマ: 種々の環境試料や文化遺産試料における主成分並びに微量成分のX線による化学種の同定

<特別賞受賞者と受賞研究内容>

- 東京理科大学 総合研究機構 DDS研究センター 教授 安藤 正海氏
受賞テーマ: 乳ガンの早期診断をめざすシステム開発

Report 特集報告 2006 堀場雅夫賞についてのご報告

【X線・放射線計測技術と

2000s

- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX Energy EX-200, 300, 400 (2000)
スマートマップ
(マッピングデータからスペクトル再構成)
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX Energy EX-250, 350, 450 (2004)
- X線分析顕微鏡
XGT-5000 (2002)
10 μm 強度大幅向上
- X線分析顕微鏡
XGT-5000WR, 5100WR (2004)
有害元素マッピング
(WEEE, RoHS, ELV)
液体窒素レス検出器搭載

1990s

- エネルギー分散型X線分析装置
(EMAX-500) (1998)
日立製作所との共同開発製品
SEMEDX (SEM/EDXの一体型)
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-7000 (1997)
マッピング強化
軽元素定量機能搭載
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-5770W (1995)
相分析機能搭載, Windows対応
- X線分析顕微鏡
XGT-2700 (1999)
- X線分析顕微鏡
XGT-2000, 2000V (1994)
世界最小空間分解能 10 μm
- 微小部蛍光X線分析装置
MESA-2000S (1989)
X線分析顕微鏡の前身
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-2700 (1989)
パナソニックPC-9801採用
- ULSI用微小部応力・不純物分析装置
MESA-7000 (1988)
X線導管搭載

1980s

- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1700, 1770 (1984)
コンパクト、普及機
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-2200 (1982)
ミニコン・定量機能搭載
- X線EDアナライザ
EMAX-8000 (1977)
SEM/EDXの一体型複合装置の先駆け
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-3000 (1986)
多機能、超高級機種
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1000 (1976)
国産初の本格的なエネルギー分散形
X線分析装置 定性機能搭載
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1000 (1976)
国産初の本格的なエネルギー分散形
X線分析装置 定性機能搭載
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1000 (1976)
国産初の本格的なエネルギー分散形
X線分析装置 定性機能搭載
- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1000 (1976)
国産初の本格的なエネルギー分散形
X線分析装置 定性機能搭載

1970s

- エネルギー分散型X線分析装置
EMAX-1800E (1978)
マイコン搭載
- シリコンリチウムドリフト形
検出ユニット SLシリーズ
(1967)
β線検出器

1960s

- シリコンサーフェスバリア形
検出ユニット SBシリーズ
(1965)
α線検出器

1950s

- サーベイメータ
RM-2, RM-3 (1957)
- NaI (TI) シンチレータ
(1956)
国産初のNaI (TI) シンチレータ

図3 X線・放射線計測技術と応用製品の歴史

応用製品の歴史

●有害元素蛍光X線検査装置
XGT-1000WR, 1100WR (2004)

有害元素定量
(WEEE, RoHS, ELV)
液体窒素レス検出器搭載



●蛍光X線硫黄分析計
SLFA-2100/2800 (2001)



●ガンマプレート
(2002)

Nal (TI) シンチレータ
最大31インチ



●蛍光X線元素分析装置
MESA-500W (1998)

Windows対応



●蛍光X線硫黄分析計
SLFA-20 (1996)

超小型・軽量



●環境放射線モニター“Radi”
PA-300 (2002)



●蛍光X線分析装置
MESA-500 (1993)

スタンダード定量機能
(基礎パラメータ法)



●蛍光X線硫黄分析計
SLFA-1100H/1800H
(1994)

X線管出力強度の大幅向上



●放射線サーベイメータ
PA-100 (1993)



●原油・重油中V/Ni, Fe分析装置
MESA-710 (1986)

目的別定量専用機



●蛍光X線硫黄分析計
SLFA-1100/1800 (1991)

温度・気圧補正機能



●はかるくん
DX-100 (1989)
DX-200 (1991)

放射線計測協会に納入



(DX-200)

●メッキ組成オンライン分析装置
MESA-5200 (1984)

HORIBA初のパソコン搭載機



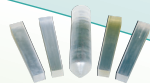
●高感度硫黄分析装置
SLFA-920 (1982)

ターンテーブル



●CsI (TI) シンチレータ
(1986)

米国コーネル大学に納入



●自動銅種判別装置
MESA-5500 (1984)

オンラインシステム



●絶縁油中全塩素全硫黄分析装置
MESA-200 (1981)

マルチチャンネルアナライザ搭載



●放射線自動線量率計
DR-400 (GADM-400)
(1985)



●多元素同時分析装置
MESA-1130 (1981)

Si (Li) X線検出器搭載



●石油中硫黄分析計
SLFA-800 (1980)

マイコン搭載



●高純度ゲルマニウムγ線検出器
GHPシリーズ (1985)



●イオウ分析計
SLFA-200 (1974)

世界初の卓上型重油中硫黄分析計
電卓用1チップLSI搭載



●石油中イオウ分析装置
SLFA-10 (1973)

X線管搭載



●NaI (TI) シンチレータ (1969)

12インチ (アンガー形)



●液体シンチレーション
スペクトロメータ LS-500 (1966)

低エネルギーβ線測定
全自動試料交換装置搭載



●液体シンチレーション・
スペクトロシステム
LS-700 (1972)

NIM規格モジュール化



●放射性廃液汚染除去監視装置
WD-1, WD-2 (1959)



●シンチレーションスペクトロメータ
SS-1A (1958)



●液体シンチレーション
スペクトロメータ LS-300 (1961)

国産初の液体シンチレーション
スペクトロメータ



●リチウムドリフト形ゲルマニウム検出器
Ge(Li)シリーズ (1970)



多成分水溶液の分析方法

【登録番号】 特許第 3706437 号

【発明者】 小島 淳二

分野・従来技術

本発明は多成分水溶液の分析方法であって、詳しくは近赤外スペクトルから多成分の濃度値を求めるための分析方法の技術分野に属する。

分光光度計を用いて多成分水溶液の濃度を求めるシステムでは、各成分固有の吸光波長における吸光度を測定し、その値をあらかじめ標準試料で得た既知の検量線と対応させて、その濃度を求めている。このような分析システムでは、吸光度が温度に依存するため、測定対象となる未知濃度の多成分水溶液を標準試料の校正時の液温と一致させる必要があり、例えば、**図1**に示すように、薬液槽16内の多成分水溶液(x °C)を恒温バス(25 °C)13を介してフローセル10中に導入するようにしていた。しかし、上述のような従来分析方法では他成分の妨害要素が混在していると、その干渉影響により測定精度が著しく低下するという難点があった。とりわけ、近赤外域では水溶液の吸収帯が互いに重なる場合が多いため、他成分の妨害要素を取り除くことは難しかった。

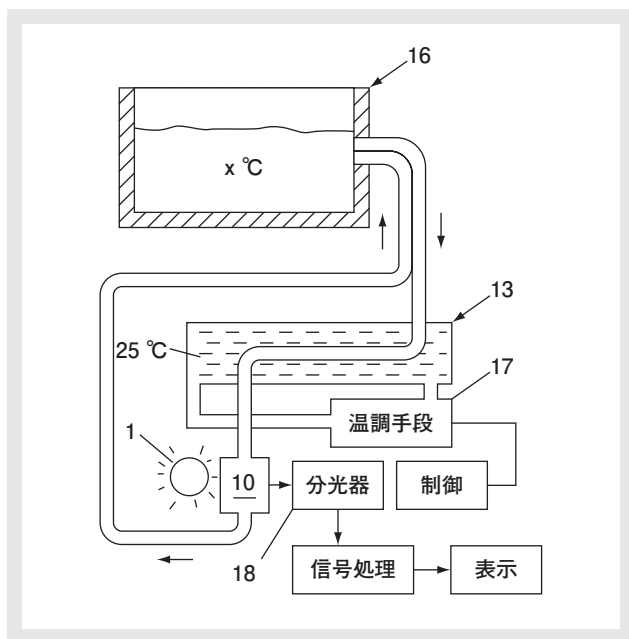


図1 分光光度計を用いて多成分水溶液の濃度を求めるシステムの例

更に、高温の薬液を用いるプロセスでは、恒温バス13によって冷却した薬液をそのまま薬液槽16に戻すとプロセス条件を逸脱してしまうことがあった。また、恒温バス13とその温調手段17がかさ高くて装置が大型化し、広い設置面積を必要とする上に、装置が複雑化してコスト高になっていた。

この点を解決するために、特開平8-29332号に示される手法が考案された。しかし、特開平8-29332号においては校正時におけるデータの分析手法が主成分分析法であるため、説明変数(スペクトルデータ)間の相関のみに注目し主成分を抽出するので、目的成分との相関は考慮していないということと、固有値の大きな主成分が目的特性と高い相関を持つとは限らないので、回帰分析時に最適な回帰モデルを構成するためには主成分の選択などの複雑な計算が必要であった。また、計算精度も悪く、結局、温調装置が必要であった。

目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされ、試料(多成分水溶液)の温度を調整することなく、また、主成分の選択等のための複雑な計算なしで、目的成分の濃度値を高精度に求めることのできる分析方法を提供することを目的としている。

実施形態

図2は校正段階における温度補償型の偏最小自乗(PLS)回帰法についての説明図で、まず、それぞれ温度、濃度(いずれも既知)の異なるC個の成分よりなる標準液を成分組成比を変えてフローセルに順次導入し、N個の吸光度を測定、各スペクトルのP個の吸光度値からなるN行P列の吸光度スペクトルデータ行列 $X(N \times P)$ を得る。次いで、その吸光度スペクトルデータ行列 $X(N \times P)$ から偏最小自乗法により、重み行列 $W(P \times F)$ 、ローディング行列 $P(N \times F)$ 及び潜在変数行列 $T(N \times F)$ の中間出力行列を求める。

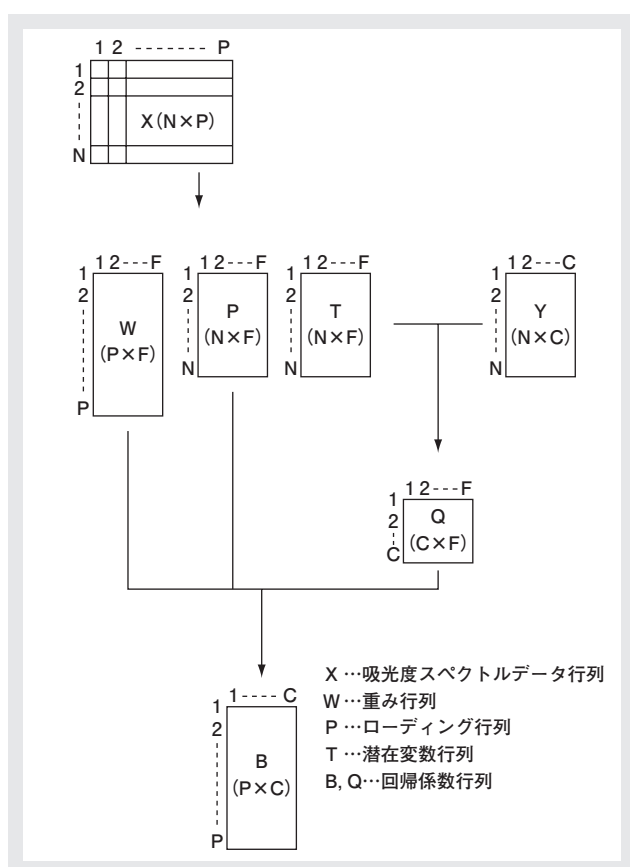


図2 温度補償型の偏最小自乗(PLS)回帰法についての説明図

一方、吸光度スペクトルデータ行列 $X(N \times P)$ と対応するN行C列の濃度行列 Y と潜在変数行列 $T(N \times F)$ とを回帰計算することにより、C行F列の中間的な回帰係数行列 Q を求め、その回帰行列 Q と重み行列 $W(P \times F)$ 及びローディング行列 $P(N \times F)$ とを偏最小自乗回帰法により重回帰分析型に変換すると、P行C列の回帰行列 B が得られる。

効果

本発明考案によれば、説明変数(スペクトルデータ)と目的変数(濃度値)との相関を考慮して総合特性値が抽出され検量線に利用できる情報量が増えるので、主成分分析より高い相関係数が得られる。第1成分から順に濃度値との相関の高い成分が抽出されるので、回帰分析時に最適な回帰モデルを構成するための成分の選択など複雑な計算が不要となる。情報とノイズの分離が可能であるために近赤外分光法への適用は非常に有効で、目的成分の濃度値を高精度に求めることができる。また、校正時に試料温度を変化させたスペクトルを測定するので、温度情報を含んだ回帰行列が得られ、未知試料の測定時に温調をする必要なく、未知濃度の多成分水溶液の濃度値及び温度を高精度に求めることができる。

文書発表

2006年1月～12月

<p>標題</p> <p>発表者名</p> <p>社外発表者所属</p> <p>発表手段</p>	<p>赤外線領域の干渉フィルタ製作時の留意点</p> <p>山岸 豊</p> <p>「光学実務資料集」第23章, 第9節</p>
<p>次世代型マスフローモジュール D200シリーズ (堀場エステックの残留ガス分析計)</p> <p>西川正己¹</p> <p>¹ 株式会社堀場エステック</p> <p>「2006真空機器・装置技術大全」第3章, 第9節</p>	<p>ドライブレコーダ「どら猫」とGPS</p> <p>石倉理有¹/上坂博二¹</p> <p>¹ 株式会社ホリバアイテック</p> <p>「光電技報」第22号, P.49-P.52</p>
<p>Characterization of Hydrophilic Polymer Fine Particles by Steady-state Fluorescence Spectroscopy</p> <p>南條大輔¹/原 健児/藤野竜也¹/伊永隆史¹</p> <p>¹ 首都大学東京大学院</p> <p>「ENVIRONMENTAL SCIENCES」Vol.13, No.5, P.271-P.276</p>	<p>分析機器産業の現状と動向</p> <p>松田耕一郎</p> <p>「産業と環境」8月号, P.1-P.6</p>
<p>Scavenging of pollutant acid substances by Asian mineral dust particles</p> <p>松本 淳¹/高橋けんし¹/松見 豊¹/藪下彰啓/清水 厚²/杉本伸夫²/松井一郎²</p> <p>¹ 名古屋大学 ² 国立環境研究所</p> <p>「GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS」Vol.33, L07816, doi:10.1029</p>	<p>計測・制御および試験室で使用する電気装置の電磁両立性要求 / Part 2-3 : 個別要求 IEC65A/433/CDV概略解説</p> <p>青山剛士</p> <p>「電磁環境工学情報EMC」4月号, No.216, P.89-P.97</p>
<p>The performance of thin NaI(Tl) scintillator plate for dark matter search</p> <p>伏見賢一¹/河堀秀之¹/能町正治²/今川恭四郎/伊藤浩史</p> <p>¹ 徳島大学 ² 大阪大学</p> <p>「Journal of the Physical Society of Japan」Vol.75, No.6, P.064201-P.064205</p>	<p>Nanometer-Scale Stress Detection of Patterned ILD Using Cathodoluminescence Piezo-Spectropic Assesment in a Nano-Stress Microscope</p> <p>小寺雅子¹/柿沼 繁/西條 豊/辻村 学²/ベツオッティ ジュセツベ³</p> <p>¹ 株式会社東芝セミコンダクター社 ² 株式会社荏原製作所 ³ 京都工芸繊維大学</p> <p>「Advanced Matallization Conference 2005 (AMC 2005)」 P.655-P.660</p>
<p>堀場製作所のパーティクルセンサ 超純水など液体をセンシング 薬液も徹底管理</p> <p>佐竹 司</p> <p>「Semiconductor FPD World」January 第2部 品質と歩留りを決定づける環境・パーティクル測定機器P.58-P.59</p>	<p>Design and Performance of a Solid Particle Counting System for Real Time Measurement of Engine Exhaust</p> <p>Rahman Montajir/Takeshi Kusaka/Ichiro Asano/Kaori Inoue/Masayuki Adachi / Qiang Wei¹</p> <p>¹ Horiba Instruments Inc.</p> <p>FISITA World Automotive Congress FISITA 2006 Book of Abstracts No.F2006P175 P.76</p>
<p>NEWデジタルスタンダードMFC SEC Z500Xシリーズ</p> <p>山口正男¹</p> <p>¹ 株式会社堀場エステック</p> <p>「クリーンテクノロジー」6月号, No.6, P.28-P.30</p>	<p>Real-Time Measuring System for Engine Exhaust Solid Particle Number Emission - Design and Performance</p> <p>Qiang Wei¹/Karl Oestergaard¹/Scott Porter¹/Ichiro Asano/Masayuki Adachi / Rahman M. Montajir</p> <p>¹ Horiba Instruments Inc.</p> <p>SAE 2006 World Congress SAE Paper: 2006-01-0864</p>
<p>高性能薬液濃度モニタ -薬液濃度モニタ CS-100/CS-100F1シリーズと測定対象薬液の紹介-</p> <p>矢田隆章</p> <p>「クリーンテクノロジー」12月号, No.12, P.56-P.58</p>	<p>Time Measuring System for Engine Exhaust Solid Particle Number Emission - Performance and Vehicle Tests</p> <p>Qiang Wei¹/Ichiro Asano/Masayuki Adachi/Rahman M. Montajir / Takeshi Kusaka/Yuichi Goto²</p> <p>¹ Horiba Instruments Inc. ² 交通安全環境研究所</p> <p>SAE 2006 Worls Congress SAE Paper: 2006-01-0865</p>
<p>エンジン排出ガスの計測技術</p> <p>浅野一朗</p> <p>「マリンエンジニアリング」Vol.41, No.3, P.90-P.95</p>	<p>FPD膜厚検査装置分光エリプソメータとその応用</p> <p>藤井史高</p> <p>SEAJ FPD勉強会配布資料</p>
<p>回転セル長変調方式の有機性汚濁物質測定装置(OPSA-150)の開発</p> <p>江原克信/樽井克泰/小林剛士</p> <p>「環境システム計測制御学会誌」Vol.11, No.2/3, P.109-P.110</p>	<p>Real-time ultra-sensitive ambient ammonia monitor for advanced lithography</p> <p>Eric R.Crosson¹/Edward H.Wahl¹/Chris W.Rella¹/西村克美/坂口有平</p> <p>¹ Picarro, Inc.</p> <p>SPIE Photomask Technology Poster, SPIE Photomask Technology予稿集</p>

文書発表

2006年1月～12月

殺虫剤チアメトキサムのイムノアッセイキットの開発
近藤美香 / 内ヶ島美枝子 / 三宅司郎 / 山下 弘 / 門脇 篤 / 伊東茂壽
日本農業学会 第29回農薬残留分析研究会講演要旨集, P.93-P.97

口頭発表

2006年1月～12月

標題	
発表者名	
社外発表者所属	
発表機関 (開催場所)	発表日

レーザーイオン化個別粒子質量分析装置によりつくばで観測された大気エアロゾル組成の特徴	
松本 淳 ¹ / 高橋けんし ¹ / 松見 豊 ¹ / 藪下彰啓 / 杉本伸夫 ² / 松井一郎 ² / 清水 厚 ²	
¹ 名古屋大学 ² 国立環境研究所	
第16回大気化学シンポジウム (豊川市民プラザ)	1/11

Electristically-tunable infrared filter that uses etched thin Si plates	
山田逸成 ¹ / 木村和也 ¹ / 山岸 豊 / 齊藤光徳 ¹	
¹ 龍谷大学	
Photonics West (International Society for Optical Engineering) (San Jose Convention Center, California, U.S.A.)	1/21

EDSを用いた鉄鋼分析	
坂東 篤 / 石川純代	
製鋼計測化学研究会第36回会議(合同・関西分析研究会) (京都大学百周年時計台記念館)	1/24

ナノからミリまで微粒子の大きさを“最速・高精度解析”新形状解析ツールも合わせてご紹介	
石川貴大	
日本粉体工業技術協会 (虎ノ門パストラル)	1/26

Cu配線構造における応力解析技術	
小寺雅子 ¹ / 柿沼 繁 / ベツオツティ ジュセッペ ²	
¹ 株式会社東芝セミコンダクター社 ² 京都工芸繊維大学	
応用物理学会シリコンテクノロジー分科会第79回研究会 (機械振興会館)	2/6

CAEのCS向上に対する取組みと対費用効果	
下岡 実	
第8回SBD(Simulation Based Design)利用技術研究会 (株式会社構造計画研究所本所新館)	2/10

EMAXの原理とノウハウ	
宮坂真太郎	
松下電器産業プロセス系新入社員研修 (株式会社松下電器産業長岡工場)	2/15

企業における知的財産活動	
青海 隆	
社団法人発明協会滋賀県支部平成17年度知的財産講座 (草津市まちづくりセンター)	2/21

モノキャピラリーを用いた微小部膜厚測定法	
宮坂真太郎 / 横田佳洋 / 亀谷亜矢 / 石川純代 / 坂東 篤	
分析技術研究会 (パナヒルズ大阪)	3/10

サーモパイルとPt触媒を組合わせた水素センサ	
中田嘉昭 / 大家 勉 / 山岸 豊 / 上坂博二	
電気学会全国大会 (横浜国立大学)	3/16

フラッシングスプレーCVD法によるキャパシタ用Nb ₂ O ₅ 薄膜の電気的特性	
富永浩二 / 大嶋元啓 ¹ / 米田有紀子 ¹ / 清水哲夫 ² / 中尾 基 ³ / 千田二郎 ¹ / 石田耕三	
¹ 同志社大学 ² 株式会社堀場エステック ³ 大阪府立大学	
第53回応用物理学関係連合講演会 (武蔵野工業大学世田谷キャンパス)	3/24

意識改革活動と組織活性化へのコーポレートコーチングの取り組み	
青山剛士	
第3回2006技術戦略シンポジウム (三田NNホール)	3/24

地球温暖化について	
小島健之助	
大津薬剤師会2006年度定例会 (大津市役所)	4/20

環境保全と計測技術の進化	
秋山重之	
大津薬剤師会2006年度定例会 (大津市役所)	4/20

最先端のpH電極技術がもたらす効果	
小松佑一朗	
最新科学機器展 (名古屋吹上ホール)	4/21

口頭発表

2006年1月～12月

<p>イソブレンとオゾンの反応で生成する有機エアロゾル:レーザーイオン化個別粒子質量分析計による解析 成川正広¹/松見 豊¹/松本 淳¹/高橋けんし¹/藪下彰啓/佐藤 圭²/今村隆史² <small>*1 名古屋大学 *2 国立環境研究所</small></p> <p>第22回化学反応討論会 (自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター) 6/8</p>	<p>レーザーイオン化個別粒子質量分析計による二次有機エアロゾルのリアルタイム分析 成川正広¹/松見 豊¹/高橋けんし¹/松本 淳²/藪下彰啓/佐藤 圭³/今村隆史³ <small>*1 名古屋大学 *2 東京工業大学 *3 国立環境研究所</small></p> <p>第23回エアロゾル科学・技術研究討論会 (福岡大学) 8/9</p>
<p>シクロヘキセンとオゾンの反応で生成する二次有機エアロゾルのリアルタイム分析 成川正広¹/松見 豊¹/高橋けんし¹/松本 淳²/藪下彰啓/佐藤 圭³/今村隆史³ <small>*1 名古屋大学 *2 東京工業大学 *3 国立環境研究所</small></p> <p>第12回大気化学討論会 (山形蔵王温泉こまくさ荘) 6/14</p>	<p>液相イオン付加法を用いたエアロゾル質量分析 原 健児/反町篤行¹/伊永隆史¹ <small>*1 首都大学東京</small></p> <p>第23回エアロゾル科学・技術研究討論会 (福岡大学) 8/9</p>
<p>pHを正確に測定するために 西尾友志</p> <p>第3回基礎分析化学講習会 (大阪市立大学学術総合センター) 6/23</p>	<p>Performance of HORIBA-SPCS in the PMP LDD Inter-Laboratory Correlation Exercise ラーマン モンタジュール/浅野一朗/日下竹史/Qiang WeiZu¹ <small>*1 HORIBA Instrument Inc.</small></p> <p>2006 10th ETH Conference on Combustion Generated Nano-Particles (Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, Swiss) 8/21</p>
<p>計測・制御機器のEMC要求: IEC61326シリーズ規格の概要 個別規格への対応, IEC61326-2-1, -2-3の概要 青山剛士</p> <p>第12回2006EMCフォーラム (池袋サンシャインシティ) 7/6</p>	<p>ナノテク材料の光学的分光評価に貢献するホリバ・ジョバン・イボン製品とその最新アプリケーション 中田 靖</p> <p>分析展新技術説明会 (幕張メッセ) 8/30</p>
<p>安全と環境 石倉理有</p> <p>甲南大学ビジネスイノベーション研究所第3回シンポジウム (甲南大学) 7/8</p>	<p>知っ得 最近の微小異物分析の実際と最適ソリューションの選択 沼田朋子</p> <p>分析展新技術説明会 (幕張メッセ) 8/31</p>
<p>X線分析顕微鏡 駒谷慎太郎</p> <p>第15回X線分析講習会 (東京理科大学) 7/11</p>	<p>半導体デバイス評価用ラマン分光システムの測定性能 中 庸行/柏木伸介/大槻久仁夫</p> <p>2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス) 8/31</p>
<p>New preparation method of carbon nanotube film for Photoluminescence Spectroscopy 中田 靖</p> <p>31st フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム (三重県総合文化センター) 7/12</p>	<p>走査型マルチプローブ顕微鏡制御システムの開発 樋口誠司/小松原隆司/Olivier Laurent/吉岡誠一郎/中山知信¹ <small>*1 独立行政法人物質・材料研究機構</small></p> <p>2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス) 8/31</p>
<p>環境とロジティクス 石倉理有</p> <p>大阪産業大学大学院講義2006年ロジティクス実践特論 (大阪産業大学) 7/14</p>	<p>半導体デバイス評価用ラマン分光システムの測定性能 中 庸行/柏木伸介/大槻久仁夫</p> <p>応用物理学会 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス) 8/31</p>
<p>Recent Development of Integrated Control System for Multiple-scanning-probe Microscopes 樋口誠司/Olivier Laurent/吉岡誠一郎/中山知信¹ <small>*1 独立行政法人物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所</small></p> <p>International Conference on Nanoscience and Technology 2006 (The Convention Center Basel, Basel, Switzerland) 7/29</p>	<p>液相イオン付加法によるエアロゾルの質量分析 原 健児/伊永隆史¹ <small>*1 首都大学東京大学院</small></p> <p>東京コンファレンス2006 (幕張メッセ) 8/31</p>
<p>Local Stress Assessment in Patterned Interlayer Dielectric Films using cathodoluminescence Spectroscopy 柿沼 繁/小寺雅子¹/西方健太郎/青山淳一/西條 豊/ベツツオッティ ジュセッペ² <small>*1 株式会社東芝セミコンダクター社 *2 京都工芸繊維大学</small></p> <p>Microscopy & Microanalysis 2006 (Navy pier Chicago, Illinois, U.S.A.) 7/31</p>	<p>減圧沸騰噴霧気化方式によるフラッシングスプレー-CVD法の提案 富永浩二/大嶋元啓¹/米田有紀子¹/松田耕一郎/千田二郎¹/石田耕三 <small>*1 同志社大学</small></p> <p>東京コンファレンス2006 (幕張メッセ) 8/31</p>

口頭発表

2006年1月～12月

Cathodoluminescence Study of GaN films and GaN based heterostructures
 横山政昭 / 関口隆史¹ / Xiaoli Yuan¹ / Yongzhao Yao¹
¹ 物質材料研究機構
 The 16th International Microscopy Congress (札幌コンベンションセンター) 9/4

Development of an alignment free CL collection mirror for the Stress Microscope
 柿沼 繁 / 西方健太郎 / 青山淳一 / 西條 豊 / 大堀謙一 / ポロポラッティ アラン¹ / ベッツォッティ ジュセッペ¹
¹ 京都工芸繊維大学
 The 16th International Microscopy Congress (札幌コンベンションセンター) 9/5

INTERNAL MIXING OF POLLUTANTS WITH ASIAN MINERAL DUST PARTICLES OBSERVED IN JAPAN
 松見 豊¹ / 松本 淳² / 成川正広¹ / 高橋けんし¹ / 藪下彰啓 / 清水 厚³ / 松井一郎³ / 杉本伸夫³
¹ 名古屋大学 ² 東京工業大学 ³ 国立環境研究所
 7th International Aerosol Conference (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) 9/11

SIMSを用いたpH応答ガラスの分析
 西尾友志 / 芝田 学 / 野村 聡 / 岩本恵和
 電気化学会 (同志社大学) 9/14

HETEROGENEOUS COMPOSITION OF SECONDARY ORGANIC AEROSOLS FORMED IN ENVIRONMENTAL CHAMBER: ANALYSIS BY LASER IONIZATION TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY
 成川正広¹ / 松見 豊¹ / 松本 淳¹ / 高橋けんし¹ / 藪下彰啓 / 佐藤 圭² / 今村隆史²
¹ 名古屋大学 ² 国立環境研究所
 7th International Aerosol Conference (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) 9/15

イオン液体塩橋を用いた電位測定用比較電極についての基礎検討
 芝田 学 / 西尾友志 / 岩本恵和 / 野村 聡 / 吉松孝宗¹ / 西直哉¹ / 垣内 隆¹
¹ 京都大学大学院
 日本分析化学会第55年会 (大阪大学豊中キャンパス) 9/20

単一微粒子質量分析計を用いたディーゼルエンジン排出粒子の化学成分計測
 藪下彰啓 / 成川正広¹ / 高橋けんし¹ / 松見 豊¹
¹ 名古屋大学
 第47回大気環境学会年会 (東京大学) 9/20

ICP-AESIによるSnスペクトル線の強度・感度の挙動
 ～ VUV-VIS域における基礎的アプローチ ～
 田中 悟 / 石原聡子 / 橋本文寿 / 高木郁恵 / 大道寺英弘
 日本分析化学会06秋年会 (大阪大学) 9/22

AFM/Ramanの現状と今後の動向
 中田 靖
 表面化学会 (大阪大学) 10/6

パームトップ血球カウンタPalm-LCの測定精度に関する検討
 田窪 孝¹ / 土屋直道² / 宮村和宏 / 杉山庸子 / 津田 泉³
¹ 大阪医科大学 ² 天理よろづ相談所病院 ³ 大阪市立大学附属病院
 第38回日本臨床検査自動化学会(JSCLA) (神戸国際会議場) 10/11

産業技術実用化開発事業 ナノ応力顕微鏡による材用評価技術の実用化
 柿沼 繁
 NEDOかんさい産業技術フォーラム2006 (ホテルモントレ大阪) 10/13

橈骨pQCTと超音波二波検出型骨計測システム(LD-100)の互換性
 真野 功¹ / 堀井 薫¹ / 伊東昌子² / 山本真人³ / 萩野 浩³ / 豊島良太³ / 辻本敏行 / 大谷隆彦⁴
¹ 応用電機株式会社 ² 長崎大学病院 ³ 鳥取大学 ⁴ 同志社大学
 第8回日本骨粗鬆症学会 (京王プラザホテル) 10/14

半導体クリーンルームにおける微量ガス計測
 西村克美
 CRDS実用化フォーラム (科学技術振興機構研究成果活用プラザ京都) 10/17

環境配慮型pH電極の開発
 岩本恵和
 環境システム計測制御学会EICA (京都大学) 10/31

近赤外光を利用した新規骨密度計測装置
 A novel bone densitometer using near-infrared light
 田中茂雄¹ / 辻本敏行 / 野川雅道¹ / 山越憲一¹
¹ 金沢大学
 第33回日本臨床バイオメカニクス学会 (新潟コンベンションセンター) 11/4

分級用SEC付きPCS装置の開発評価報告
 山口哲司 / 奥山喜久夫¹
¹ 広島大学
 粉体工学会 (幕張メッセ) 11/7

A Novel Ultrasonic Bone Densitometer Using Acoustic Parameters of Cancellous Bone for Fast and Slow Waves
 真野 功¹ / 豊島良太² / 萩野 浩² / 山本真人² / 辻本敏行 / 大谷隆彦³
¹ 応用電機株式会社 ² 鳥取大学 ³ 同志社大学
 International Bone Densitometry Workshop 2006 (ウエスティン都ホテル京都) 11/9

粒子の形状・個数・分布を測る！カムサイザーのご紹介
 伊串達夫
 国際粉体工業展2006製品技術説明会 (幕張メッセ) 11/9

レーザ回折/散乱法による±0.6%高精度、±0.1%高再現性を達成した粒子径計測技術
 中山かほる
 国際粉体工業展2006製品技術説明会 (幕張メッセ) 11/10

レーザ回折/散乱法による±0.6%高精度±0.1%高再現性を達成した粒子径計測技術、動的光散乱法によるナノ粒径評価の測定ノウハウ
 伊串達夫
 ライオン株式会社インハウスセミナー (ライオン株式会社) 11/10

社外発表リスト

口頭発表

2006年1月～12月

Ultrasonic transmission characteristics of in vitro human cancellous bone

真野 功¹ / 山本真人² / 萩野 浩² / 豊島良太² / 高田マサヒコ³ / 辻本敏行 / 大谷隆彦⁴

¹ 応用電機株式会社 ² 鳥取大学 ³ 滋賀医科大学 ⁴ 同志社大学

第27回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(USE2006)
(名古屋国際会議場) 11/16

二次元放射温度計の性能改善

中田嘉昭

RITE平成18年度成果報告会 (ホテルグランヴィア京都)

11/29

めっき浴の分析と管理技術—ICP発光分光分析法—

橋本文寿

めっき中核人材育成事業 (福岡工業技術センター)

11/30

Ultrasonic characteristics of in vitro human cancellous bone

真野 功¹ / 山本真人² / 萩野 浩² / 豊島良太² / 辻本敏行 / 大谷隆彦³

¹ 応用電機株式会社 ² 鳥取大学 ³ 同志社大学

第4回日米音響学会ジョイントミーティング (セラトン・ワイキキホテル) 12/1

JEMIMAセミナー「新・IEC61326シリーズ規格の概要」IEC61326-2-1
およびIEC61326-2-3 の概要

青山剛士

JEMIMAセミナー (機械振興会館)

12/7

露光工程エリアにおける、微量アンモニアガスモニタの紹介

西村克美

SEMICON JAPAN出展社セミナー (幕張メッセ)

12/7

パームトップ血球カウンタPalm-LCの測定精度に関する検討

横山祐子 / 渋谷未来

健康学科研究交流会 (京都大学)

12/27

HORIBA World-Wide Network

JAPAN

HORIBA, Ltd.

Head Office

2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan
Phone: (81)75-313-8121 Fax: (81)75-321-8312

HORIBA STEC, Co.,Ltd.

11-5 Hokodate, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601-8116, Japan
Phone: (81)75-693-2300 Fax: (81)75-693-2331

HORIBA Advanced Techno Co.,Ltd.

31 Miyanonishi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8306, Japan
Phone: (81)75-321-7184 Fax: (81)75-321-7291

HORIBA TECHNOL Service Co.,Ltd.

2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8305, Japan
Phone: (81)75-313-8125 Fax: (81)75-321-5647

HORIBA ITECH Co.,Ltd.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031, Japan
Phone: (81)3-3866-0984 Fax: (81)3-3866-0908

ASEC Inc.

4F Higashikanda Arute Bldg., 1-7-8 Higashikanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031, Japan
Phone: (81)3-3861-8343 Fax: (81)3-3861-8344

U.S.A.

HORIBA International Corporation

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614, U.S.A.
Phone: (1)949-250-4811 Fax: (1)949-250-0924

HORIBA Instruments Incorporated

Irvine Facility

17671 Armstrong Avenue, Irvine, California 92614, U.S.A.
Phone: (1)949-250-4811 Fax: (1)949-250-0924

Ann Arbor Facility

5900 Hines Drive, Ann Arbor, Michigan 48108, U.S.A.
Phone: (1)734-213-6555 Fax: (1)734-213-6525

Tempe Facility

2520 South Industrial Park Drive, Tempe, Arizona 85282-1847, U.S.A.
Phone: (1)480-967-2283 Fax: (1)480-967-0281

HORIBA Automotive Test Systems Corp.

2890 John R Road, Troy, Michigan 48033-2300, U.S.A.
Phone: (1)248-689-9000 Fax: (1)248-689-8578

HORIBA/STEC Incorporated

Sunnyvale Office

1080 E. Duane Ave. Suite A, Sunnyvale California 94086, U.S.A.
Phone: (1)408-730-4772 Fax: (1)408-730-8975

Austin Office

9701 Dessau Road, Suite 605, Austin, Texas 78754, U.S.A.
Phone: (1)512-836-9560 Fax: (1)512-836-8054

New Hampshire Office

315 Derry Road, Suite 13, Hudson, New Hampshire 03051, U.S.A.
Phone: (1)603-886-4167 Fax: (1)603-886-4267

Portland Office

10240 SW Nimbus Avenue, Suite L-5, Portland, Oregon 97223, U.S.A.
Phone: (1)503-624-9767 Fax: (1)503-968-3236

Reno Office

605 Spice Island Drive, #5, Sparks, Nevada 89431, U.S.A.
Phone: (1)775-358-2332 Fax: (1)775-358-0434

Dallas Office

670 International Pkwy, Suite 170 Richardson, Texas 75081, U.S.A.
Phone: (1)972-470-9200 Fax: (1)972-470-0645

HORIBA ABX Inc.

34 Bunsen Drive, Spectrum Irvine, California 92618, U.S.A.
Phone: (1)949-453-0500 Fax: (1)949-453-0600

HORIBA Jobin Yvon Inc.

3880 Park Avenue, Edison, New Jersey 08820-3012, U.S.A.
Phone: (1)732-494-8660 Fax: (1)732-549-5125

CANADA

HORIBA Automotive Test Systems Inc.

1115 North Service Road West, Oakville, Ontario L6M 1N1, Canada
Phone: (1)905-827-7755 Fax: (1)905-827-8162

BRAZIL

HORIBA ABX Brazil

Avenida das Nações Unidas, 21.735-Jurubatuba São Paulo-SP-Brazil-CEP, 04795-100, Brazil
Phone: (55)11-55-45-1500 Fax: (55)11-55-45-1570

TCA/HORIBA Sistemas de Testes Automotivos Ltda.

Rua Osvaldo Cruz, 1.056 - Sta.Paula - CEP: 09540-280 S. Caetano do Sul - SP -Brazil
Phone: (55)11-4224-02-05 Fax: (55)11-4227-3133

RUSSIA

HORIBA, Ltd. Moscow Representative Office

Unit# 2105 Molodyozhny Moscow International Hotel Complex 27, Building 1, Dmitrovskoye Road, Moscow, 127550, Russia
Phone: (7)495-782-9038 Fax: (7)495-782-9039

GERMANY

HORIBA Europe GmbH

Hans-Mess-Strasse 6, D-61440 Oberursel, Germany
Phone: (49)6172-1396-0 Fax: (49)6172-137385

Leichlingen Facility

Julius-Kronenberg-Strasse 9, D-42799 Leichlingen, Germany
Phone: (49)2175-8978-0 Fax: (49)2175-8978-50

Hanover Office

Bayernstr. 29, D-30855 Langenhagen, Germany
Phone: (49)511-7410-95 Fax: (49)511-7410-53

Potsdam Office

Neuendorfer Str. 39a, D-14480 Potsdam, Germany
Phone: (49)3316-4900-70 Fax: (49)3316-4900-74

Munich Office

Putzbrunner Str. 89, D-81739 Munich, Germany
Phone: (49)89-634970-10 Fax: (49)89-67070-29

Stuttgart Office (Neuhausen)

Zabergaeustr. 2, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone: (49)7158-933-800 Fax: (49)7158-933-899

Stuttgart Office (Boblingen)

Hans-Klemm-Str. 56, D-71034 Boblingen, Germany
Phone: (49)7031-677-9440 Fax: (49)7031-677-9450

Berlin Office

Fichtestr.32, D-10967, Berlin, Germany
Phone: (49)30-616-25581 Fax: (49)30-616-25584

HORIBA Europe Automation Division GmbH

Zabergaeustr. 2, D-73765 Neuhausen, Germany
Phone: (49)7158-933-300 Fax: (49)7158-933-399

HORIBA Automotive Test Systems GmbH

Landwehrstrasse 55, D-64293, Darmstadt, Germany
Phone: (49)6151-32-2896 Fax: (49)6151-32-1235

HORIBA Jobin Yvon GmbH

Munich Office

Chiemgaustrasse 148, 81549 Munich, Germany
Phone: (49)8946-23170 Fax: (49)8946-231799

Bensheim Office

Neuhofstrasse 9, D-64625 Bensheim, Germany
Phone: (49)89-62-51-84-750 Fax: (49)89-62-51-84-7520

FRANCE

HORIBA France Sarl

12Av. des Tropiques Hightech Sud, F-91955 Les Ulis, France
Phone: (33)1-69-29-96-23 Fax: (33)1-69-29-95-77

Grenoble Office

Buroclub 2 Av. de Vignate, Gieres 38610, France
Phone: (33)4-76-63-49-15 Fax: (33)4-76-54-03-99

HORIBA ABX SAS

Parc Euromédecine, rue du Caducée, 34184 Montpellier Cedex 4, France
Phone: (33)4-67-14-15-16 Fax: (33)4-67-14-15-17

HORIBA Jobin Yvon SAS

16-18 rue du Canal, 91165, Longjumeau Cedex, France
Phone: (33)1-64-54-13-00 Fax: (33)1-69-09-07-21

Thin Films Division

5 Avenue Arago, Zi de la Vigne aux Loups, 91380 Chilly Mazarin, France
Phone: (33)1-69-74-88-60 Fax: (33)1-69-74-88-61

Raman Division

231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France
Phone: (33)3-20-59-18-00 Fax: (33)3-20-59-18-08

BIOPEP SAS

Le Mas des Cavaliers II, 471 Rue Nungesser, 34130 Mauguio, France
Phone: (33)4-67-13-21-00 Fax: (33)4-67-13-21-01

BELGIUM

HORIBA ABX SAS Belgium Office

Luchthavenlei 7A, 2100, Deurne, Belgium
Phone: (32)3-281-49-08 Fax: (32)3-281-65-04

ITALY

HORIBA Europe GmbH Italy Office

Europalace, Corso, Torino 43/45, 10043 Orbassano, Torino, Italy
Phone: (39)011-904-0601 Fax: (39)011-900-0448

HORIBA ABX SAS Italy Office

Via Le Luca Gaurico 209/211, 000143 Roma, Italy
Phone: (39)6-51-59-22-1 Fax: (39)6-51-96-43-34

HORIBA Jobin Yvon Srl

Via Cesare Pavese 351AB, 20090 Opera, Milano, Italy
Phone: (39)2-57-60-30-50 Fax: (39)2-57-60-08-76

SPAIN

HORIBA ABX SAS Spain Office

Avenida Caidos de la Division Azul, 16 28016 Madrid, Spain
Phone: (34)91-353-30-10 Fax: (34)91-353-30-11

HORIBA Jobin Yvon SAS Spain Office

C.Francisco Silvela 56 Duplicado 2DIZQ, 28028 Madrid, Spain
Phone: (34)91-724-16-57 Fax: (34)91-724-13-73

PORTUGAL

HORIBA ABX SAS Portugal Office

Rua Alfredo da Silva, 8-A, 3C, Quinta Grande, Alfragide, 2610-016 Amadora, Portugal
Phone: (35)12-14-72-17-70 Fax: (35)12-14-72-17-89

AUSTRIA

HORIBA (Austria) GmbH

Kaplanstrasse 5, A-3430 Tulln, Austria
Phone: (43)2272-65225 Fax: (43)2272-65230

CZECHO

HORIBA Europe GmbH Czech Office

Organizacni Slovka Praha Petrohradská 13 CZ-10100 Praha 10, Czech Republic
Phone: (420)2717-46480 Fax: (420)2717-47064

SWEDEN

HORIBA Europe GmbH Sweden Office

Sodertalje Office

Sydhamnsvägen 55-57, SE-15138 Sodertalje, Sweden
Phone: (46)8550-80701 Fax: (46)8550-80567

Gothenburg Office

Kaerlyckeatan 21, S-418 78 Gothenburg, Sweden
Phone: (46)31-644268 Fax: (46)31-644269

NETHERLANDS

HORIBA Europe GmbH Nether land Office

Science Park 5080(Ekkersrijt) 5692 EA SON, Netherlands
Phone: (31) 651-504195

HORIBA Instruments Ltd.

Nijmegen Office

Bijsterhuizen 11-58, 6546 AS Nijmegen, Netherlands
Phone: (31)24-366-0985 Fax: (31)24-366-0986

U.K.

HORIBA Instruments Ltd.

Kyoto Close, Summerhouse Road, Moulton Park, Northampton, NN3 6FL, U.K.
Phone: (44)1604-542500 Fax: (44)1604-542699

HORIBA ABX SAS U.K. Office

3 Warren Court, Chik sands, Shefford, Bedfordshire SG17 5QB, U.K.
Phone: (44)146-281-44-00 Fax: (44)146-285-10-04

HORIBA Jobin Yvon Ltd.

2 Dalston Gardens, Stanmore, Middlesex HA7 1BG, U.K.
Phone: (44)208-204-81-42 Fax: (44)208-204-61-42

HORIBA Jobin Yvon IBH Ltd.

Skypark 5, The Clydey Centre 45 Finnieston Street, Glasgow G3 8JU, U.K.
Phone: (44)141-229-67-89 Fax: (44)141-229-67-90

Kore Technology Limited

5 Bartholemew's Walk, Cambridgeshire Business Park, Ely Cambs. CB7 4EA, U.K.
Phone: (44)0-1357-653035 Fax: (44)0-1353-653031

POLAND

HORIBA ABX Sp. Zo. o.

Wal U1, Miedzyszynski 598-03 994 Warszawa, Poland
Phone: (48)22-67-32-022 Fax: (48)22- 67-32-026

KOREA

HORIBA Korea Ltd.

Pucheon Facility

202-501 Pucheon Techno Park, 192 Yakdae-Dong, Wonmi-Ku, Pucheon, Kyunggido, Korea
Phone: (82)32-621-0100 Fax: (82)32-621-0105

Seoul Office

112-6 Songong-Dong, Choog-Ku, Seoul, Korea
Phone: (82)2-753-7911, 7912 Fax: (82)2-756-4972

Ulsan Office

601, Kaya Bldg, 193-5, Seongeong 3Dong, Nam-Ku, Ulsan, Korea
Phone: (82)52-275-0122 Fax: (82)52-276-0113

HORIBA Automotive Test Systems Ltd.

604-1, Yoksam-Dong, Kangnam-Ku, Seoul, Korea
Phone: (82)2-562-7706 Fax: (82)2-562-7630

HORIBA STEC Korea Ltd.

110 Suntech-City, 513-15, Sangdaewon, Jungwon-Ku, Sungnam-City, Kyungki-Do, Korea
Phone: (82)31-777-2277 Fax: (82)31-777-2288

SINGAPORE

HORIBA Instruments (Singapore) Pte. Ltd.

10 Ubi Crescent Lobby B #05-11/12 UBI Techpark 408564, Singapore
Phone: (65)6745-8300 Fax: (65)6745-8155

CHINA

HORIBA Instruments (Shanghai) Co, Ltd.

No.2, Lane 1883, Huicheng South Rd. Jiading Industrial District, Shanghai 201821, China
Phone: (86)21-6952-2835 Fax: (86)21-6952-2823

HORIBA Trading (Shanghai) Co.,Ltd.

United Plaza, Room 1701, 1468 Nanjing Road West, Shanghai, 200040, China
Phone: (86)21-6289-6060 Fax: (86)21-6289-5553

Beijing Office

Room 1801, Capital Tower Beijing, Tower 1 No.6Jia, Jianguomenwai Ave., Chaoyang District, Beijing 100022, China
Phone: (86)10-8567-9966 Fax: (86)10-8567-9066

Guangzhou Office

Room 1810, Goldlion Digital Network Center, 138 Tiyu Road East, Guangzhou 510620, China
Phone: (86)20-3878-1883 Fax: (86)20-3878-1810

INDIA

HORIBA India Private Limited

Room 1521, 15th Floor, Eros Corporate Tower, Nehru Place, New Delhi 110019, India
Phone: (91)11-4223-5070 Fax: (91)11-4223-5370

THAILAND

HORIBA ABX Diagnostics (Thailand) Limited

395, Latya Road, Somdetchaopraya Sub-district, Klongsan District, Bangkok 10600, Thailand
Phone: (66) 2-861-59-95 Fax: (66) 2-861-52-00

Readout HORIBA Technical Reports August 2007 No.33

発行日 2007年8月29日
発行人 石田 耕三
発行元 株式会社 堀場製作所
〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地
http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/

DTP・製版・印刷・製本 株式会社 写真化学

<Readout編集委員会>

委員長 石田 耕三
副委員長 青海 隆
編集局 吉良 昭道 三上 慶子

お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 知的財産部
Tel:075-313-8121 Fax:075-321-5648
e-mail:readout@horiba.co.jp

HORIBA

Explore the future



この印刷物は、EPAのゴールド基準に適合した地球環境にやさしい印刷方法で作られています
EPAと環境保護印刷推進協議会
<http://www.e3pa.com>