

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したが、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。

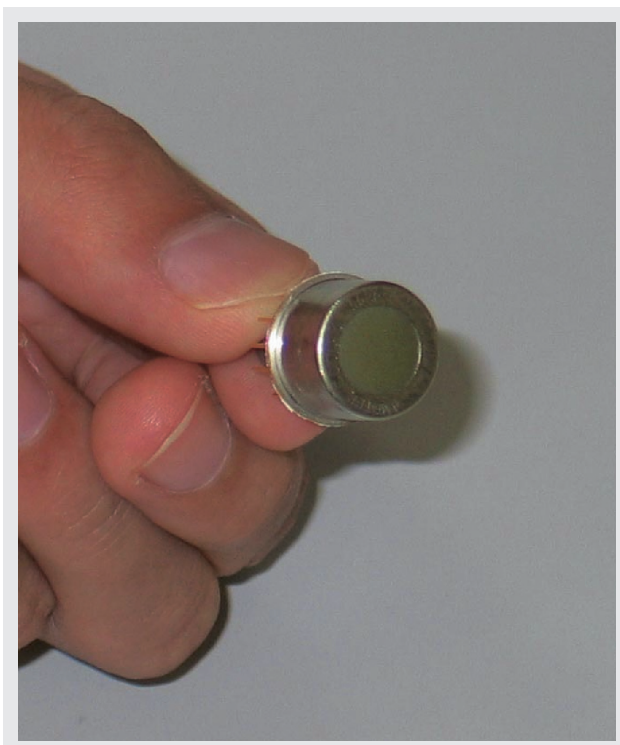


図1 アンブテック社製焦電結晶型X線発生装置

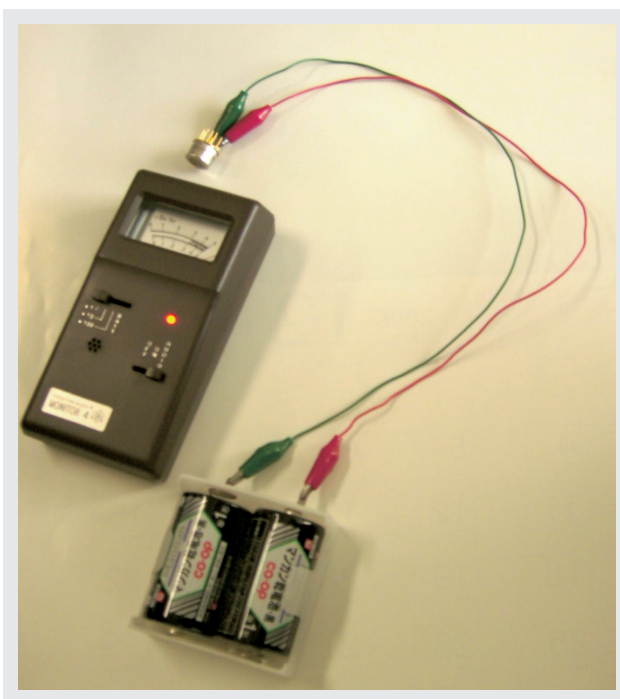


図2 X線発生器(図1)に3Vの電圧をかけてX線を発生させているところ。電池は単1電池。サーベイ・メータのLEDが点灯しているのはX線をカウントしていることを示す。メータの針は振り切れている。ワニ口を接続したり離したりした時の動画は<http://www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp/>に掲載。こんな簡単なX線源でもCr水溶液0.1ppmまで定量可能。

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。

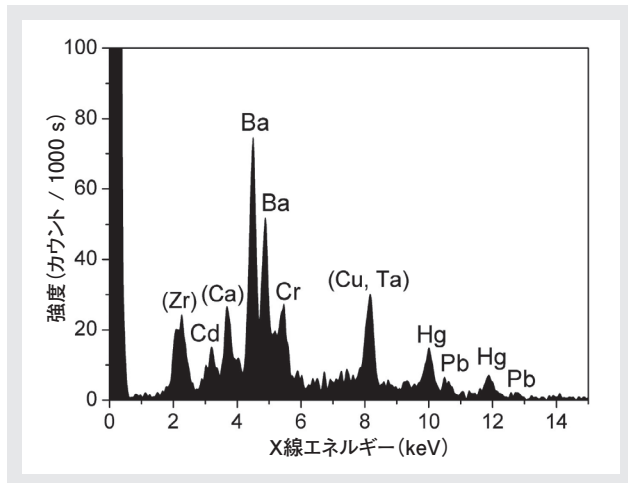


図3 朱肉を紙に押印したものを焦電結晶X線源で分析した結果 (参考文献[7]から許諾を得て転載)

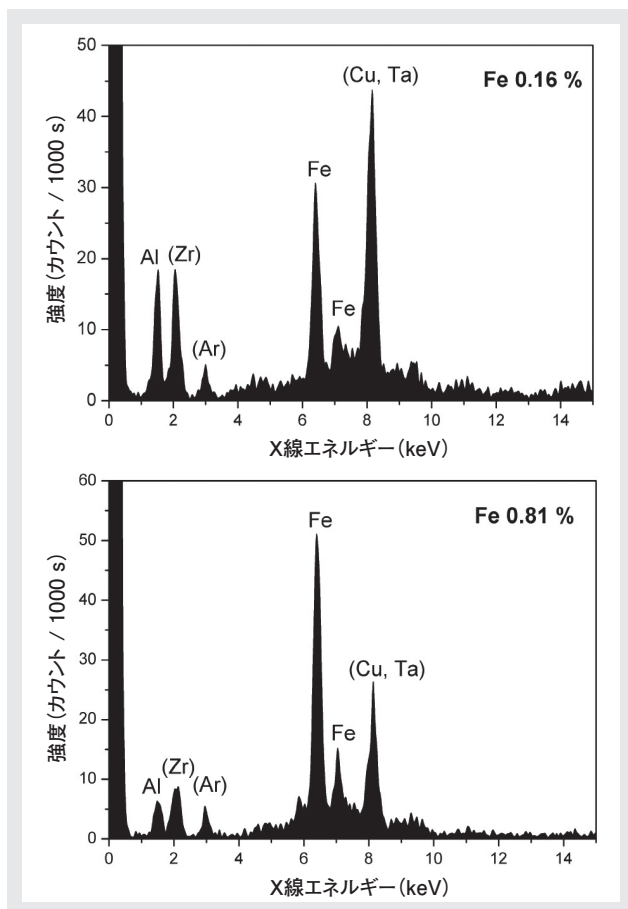


図4 2種類の料理用アルミ箔を焦電結晶X線源を用いて測定した結果 (参考文献[7]から許諾を得て転載)

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。

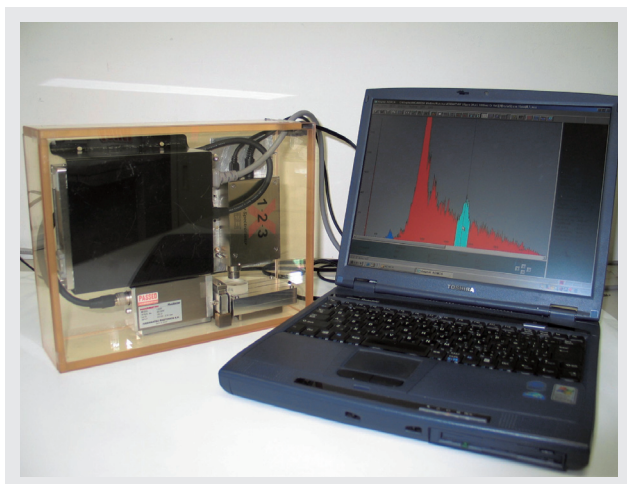


図5 ポータブル全反射蛍光X線分析装置

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。

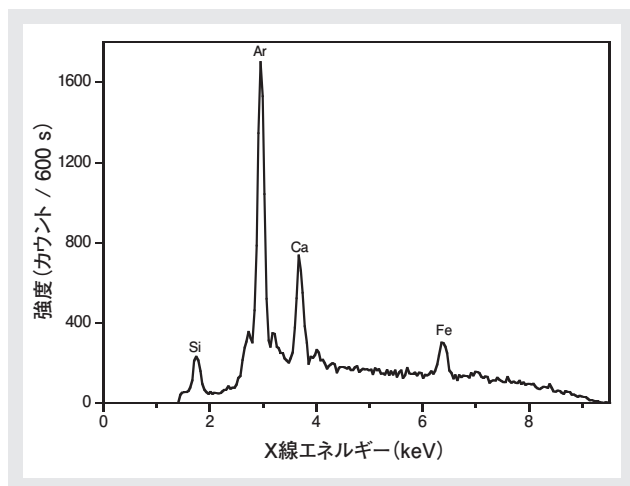


図6 ポータブル全反射蛍光X線分析装置(図5)で測定した全反射蛍光X線スペクトルの例

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ア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).

