

時々刻々移動する元素の動きを可視化するX線技術の開発

桜井健次^{1,2}, 趙文洋^{2,1}

¹物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現1丁目2-1

Novel X-ray Technique to Visualize Moving Elements

Kenji SAKURAI^{1,2} and Wenyang ZHAO^{2,1}

¹National Institute for Materials Science 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

1 はじめに

化学組成を分析する方法の1つとして蛍光X線分析法¹⁾が知られている。定量性に優れ、非破壊的であり、また大気中でも分析できることから、環境分析やかなり広い範囲の工業分析の分野で活躍している²⁾。試料にあてるX線のビームサイズを小さくし、その地点の蛍光X線スペクトルを取得しながら試料の位置をXYスキャンすると、不均一試料の元素別のイメージングを行うことも可能になる。空間分解能は、ビームサイズで決まり、多数のガラス細束管を束ねた光学素子であるポリキャピラリなどを使って20~100ミクロン程度、加速器を用いるX線源であるシンクロトロン放射光を用いる場合は、高性能の集光ミラー等を用いて0.1ミクロン以下になる^{3,4)}。他方、時々刻々移動する元素を動画像として取得することは、あまり簡単であるとは考えられていなかった。

本稿では、従来から知られている蛍光X線分析の装置をわずかに変更するだけで、多元素同時、元素別に動画イメージングを行う方法を紹介する。現にX線が分析に使われているような場所であれば、製造業の現場や病院、学校など、ほぼどこでも、また誰でも元素別の蛍光X線動画イメージングを撮像し、化学反応を元素動画で見ることが出来る。

2 蛍光X線によるセラミックスの分析

動画の紹介の前に、蛍光X線による元素分析の原理と実例を説明する。X線を物質に照射すると、光電効果により、内殻電子が原子の外にたたき出され、その際に生じる空孔に他の軌道の電子が遷移し、その軌道間のエネルギー差に相当するエネルギーが外部に放射される。この放射もまたX線の波長領域にあり、蛍光X線と呼ばれている。内殻電子のエネルギー単位は原子番号に固有であることから、この蛍光X線の波長(エネルギー)を分析すると元素を特定することができる。図1は、古代中国の考古学研究試料であるセラミック粉末をベレット成形した試料の蛍光X線スペクトルを示している⁵⁾。横軸がX線のエネルギー、縦軸が強度である。観測された多数のピークの1つ1つが元素

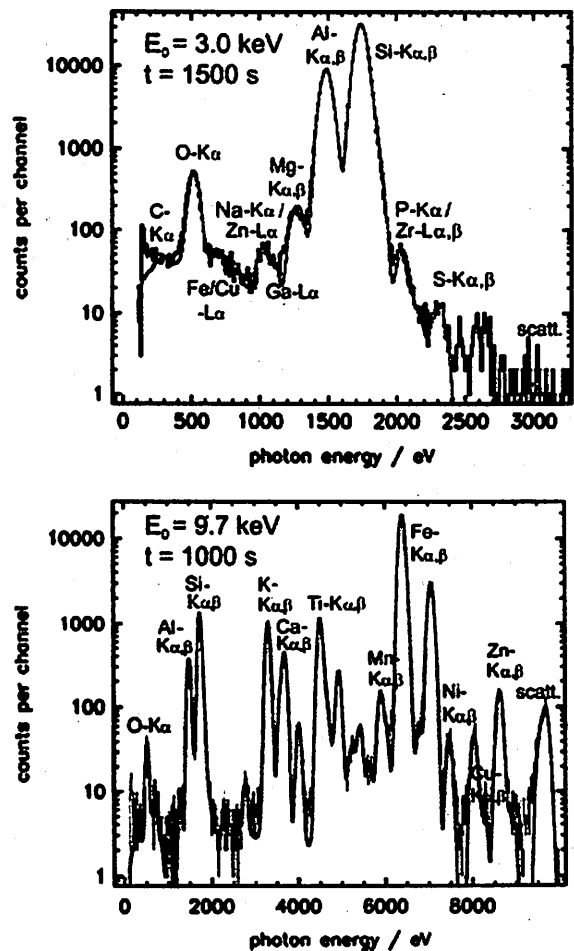


図1 古代中国セラミック粉末の蛍光X線スペクトル⁵⁾
X線を照射したときに試料から放出されるX線のエネルギー(波長)を分析すると、そのピーク位置から元素の種類、強度から量がわかる。この例では、炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、プロメチウム、ネオジウム、サマリウムが検出された。

²筑波大学 〒305-0006 つくば市天王台1丁目1-1
University of Tsukuba, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-0006 Japan

の情報に対応している。ドイツのベルリン放射光施設 (BESSY-II) にて、入射X線のエネルギーを3通り変え、Si (Li) 検出器によって炭素、酸素等の軽元素から銅、亜鉛までの金属元素までを測定したものである。この例では、蛍光X線の理論式^{6,7)}と物理定数⁸⁾を用いて定量分析が行われ、主成分がSiO₂ (67.6%), Al₂O₃ (24.6%)で、これにFe₂O₃ (2.45%), K₂O (2.3%), TiO₂ (0.9%), CaO (0.72%), MgO (0.64%), Na₂O (0.5%)が続くことが明らかにされた。

3 なぜこれまで動画が得られなかったのか

元素分析を行う技術である蛍光X線分析法を用いて、元素の分布を調べ、画像を得るにはどうすればよいだろうか。走査型電子顕微鏡のなかで元素像を得るために、電子ビームを試料上でXY走査させながらX線スペクトルを収集することがしばしば行われている。これとほぼ同じことを、小さなビームサイズのX線を用いて行えばよい。電子ビーム励起の場合に比べ、バックグラウンドが低く相対的に低濃度の元素が分析できるほか、大気、反応ガス、液中など種々の測定環境での測定も可能になる。ただし、この方法は、XYスキャンによる測定点の数に比例して長大な測定時間がかかり、また、スキャンの開始点と終了点では測定の時刻が違うため、動画計測への応用は難しい。

そのため、筆者らは、動画を得るには、従来技術である走査型を放棄し、別の方法、すなわち投影型を検討すべきであると考え、技術開発を行ってきた^{9,10)}。XY走査を行うことなく画像を得るには、第1に、分析視野全体にX線を広く照明すること、第2に、コリメータ板やピンホール、あるいは他の結像光学系を用いて、試料の元素分布に対応するX線像を作りだすこと、第3に、そのX線像をデータ

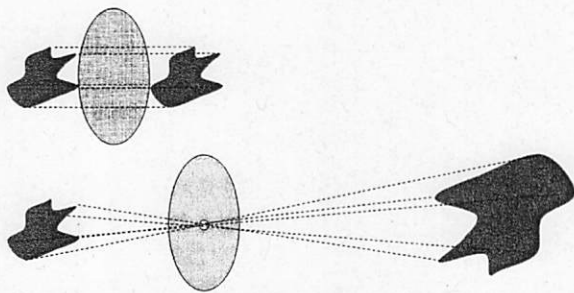


図2 動画を得るための投影イメージング法
分析しようとする視野全体にX線を照明し、発生する蛍光X線を投影像として取得する。そのような像を得るには、上図のような2次元コリメータを通すもの、下図のようなピンホールカメラの原理を用いるもの等が考えられるが、どちらの場合も、2次元検出器が必要である。蛍光X線分析は、元素の情報を得るためにX線のエネルギーを識別するので、ここでは、エネルギー分解能のある2次元X線検出器が必要になる。

として取得するために、2次元のX線検出器を使用することが必要である。

図2は、試料上で蛍光X線を発生している部位を投影像として検出器に記録する投影型イメージングの方法を模式的に示している。2次元コリメータを試料の非常に近いところに置くと、1:1の正立像が高い効率と良好な空間分解能で得られる^{11,12)}。また、ピンホールカメラの原理を利用すると、拡大または縮小した倒立像を得ることができ、空間分解能はほぼピンホールの径で決まる。さらに、非球面ミラー等を用いた結像光学系も、将来有望な方法である。

4 可視光用冷却CCD/CMOSカメラの利用

既に述べたとおり、元素の動画イメージングには、通常の蛍光X線分析に用いられる検出器を、エネルギー分解能のある2次元X線検出器に置き換える必要がある。そのような最先端の機器の開発は、世界中でいろいろな研究機関によって取り組まれていて、それらを利用することも、もちろん将来は有望である。だが、その代わりに、はるかに安価で、誰もが手軽に購入することができ、すぐにでも利用できる製品が既にあり、実際に蛍光X線の動画イメージングができることを示そう。最近、筆者らは、光学顕微鏡等に取り付けて使用される可視光用の冷却CCDカメラ、冷却CMOSカメラ (いずれもモノクロ) で蛍光X線スペクトル分析やイメージングができることを見出した^{13,14)}。

市販のカメラは可視光用途を念頭に置かれているので、ガラス窓があり、その外側にレンズをとりつけるマウントがあるが、こうした部品を外し、代わりにアルミニウムを蒸着したマイラー膜やベリリウム箔といったX線用の窓 (X線にとっては容易に透過できるが、可視光は通らない窓) をはりつける。

最近のCMOSセンサーのなかには素子上にポリマーレンズが実装されているものもある。X線の測定上、吸収の損失があるが、筆者らの経験では、数keV以上のほとんどの蛍光X線の測定にはたいした影響はない。

図3は、PCO AG社から販売されている科学用冷却CMOSカメラ (PCO Edge 5.5, 素子はCIS2521 (Fairchild Imaging)) によって取得した絵皿の表側と裏側の蛍光X線スペクトルを示している¹³⁾。カリウム、カルシウム、バリウム、鉄などが観測され、表側のみ、コバルトのピークが得られている。この絵皿の表側は青い塗装がなされていた。その青がコバルトに由来するものであることが、この分析で明らかになった。このように市販の可視光のカメラにわずかな変更を加えるだけで、蛍光X線分析用の半導体検出器の代わりにさせることができる。

5 化学反応中の元素移動のX線動画撮像

図4は、ケイ酸ナトリウム溶液中にカルシウムと鉄の無

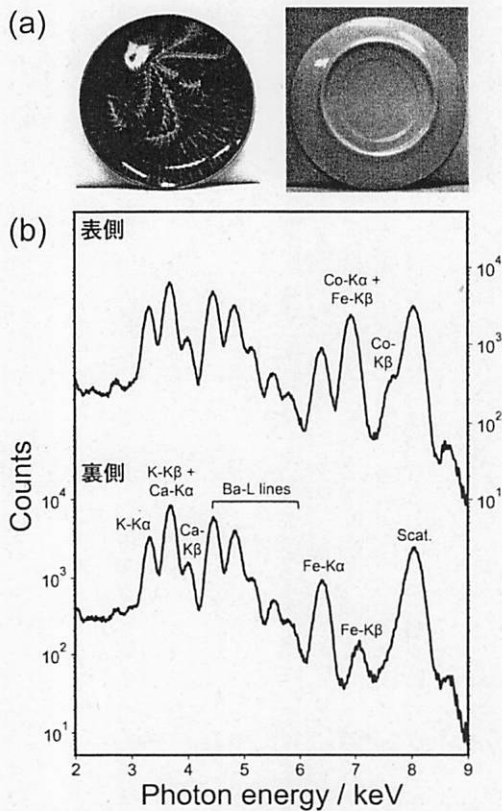


図3 CMOSカメラによる絵皿の蛍光X線分析⁵⁾
 (a) 可視光用CMOSカメラで撮影した絵皿の写真
 (b) 同じCMOSカメラにX線用の窓(アルミニウムを蒸着したマイラー膜)を取り付け、絵皿にX線を照射して測定された蛍光X線スペクトル

機塩の混合物を置いた際に生じるケミカルガーデンと呼ばれる化学反応の光学顕微鏡下での動画である¹⁵⁾。塩は同じ色をしているので光学顕微鏡では区別はつかない。試料の表面にできるケイ酸金属塩の半透膜への水の出入りと、その結果生じる圧力変化による物質移動によって樹状になると言われている。

この例では、反応初期に白色の突起状の成長が顕著であり、後に元の粉末の塊がやや膨張し、体積増加が起き、その周辺部で色調の変化が生じている。

図5は、この反応過程を蛍光X線の動画として記録したものである。この撮像には、冷却CCD(素子はCCD47-10(e2V))を用いている。実験データは、通常のX線管(東芝製、銅ターゲット、1.5 kW)を用いて取得された。比較的均一であった鉄の分布が、徐々に変化し、中央部から周辺部へ移動している様子がよくわかる。これに対し、カルシウムは、このフレームにはない、もっと早い段階で突起状の移動を生じるものの、その後、原料のある場所の周辺では顕著な移動を生じていないことがわかる。

光学顕微鏡写真(図4)と比較すると、原料がもとあった場所の周辺部、色が濃くなっている部分に鉄が多く濃集し、カルシウムは突起状の場所やもとの原料のあった場所に分布していて、結果的に、光学的な色の違いが、元素の分布、濃集と対応していることがよく理解できる。このようにX線画像を元素で色分けすることにより、ケミカルガ

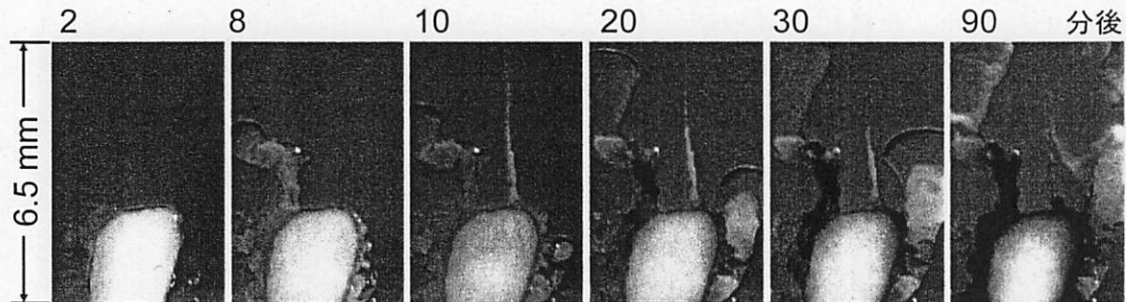


図4 光学顕微鏡で見るケミカルガーデン
 ケイ酸ナトリウム溶液中にカルシウムと鉄の無機塩を置いた際に成長するケミカルガーデンの連続光学顕微鏡写真。

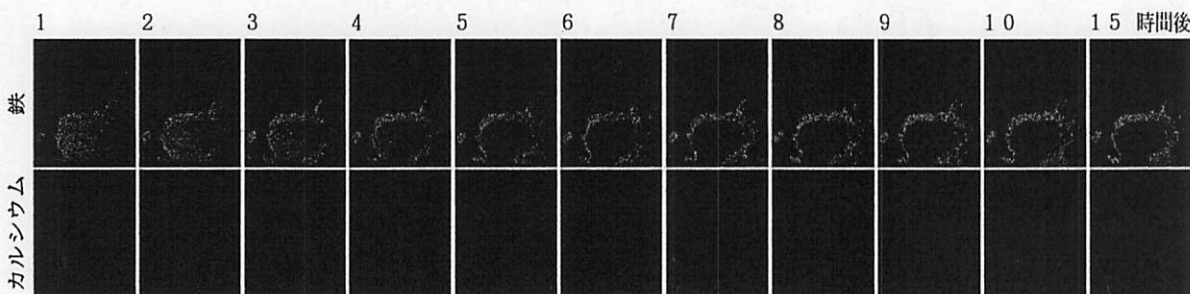


図5 2元素同時蛍光X線動画イメージングで見るケミカルガーデン¹⁵⁾
 集めたデータを1時間/フレームとして編集した元素の動画イメージング。上段が鉄、下段がカルシウム。

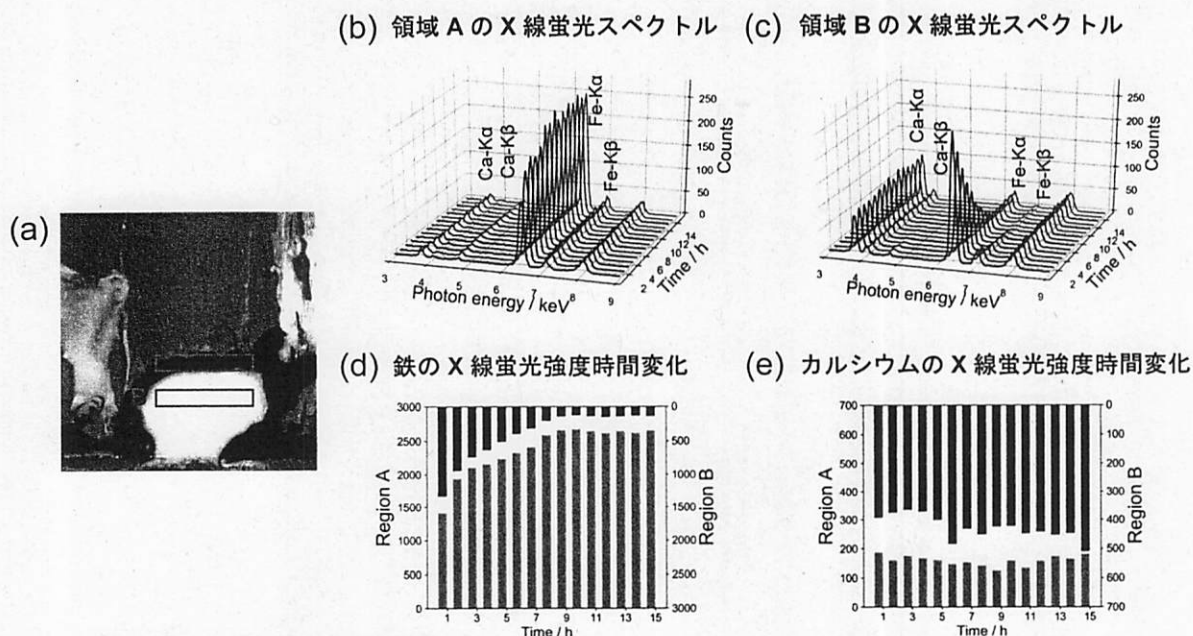


図6 X線元素動画を用いた反応解析¹⁵⁾
 光学顕微鏡写真 (a) に矩形で示した注目領域A, Bについての蛍光X線スペクトルの時間変化 (b), (c)。
 鉄とカルシウムのそれぞれのK α 線とK β 線をあわせた面積強度について、領域A, Bの時間変化 (d), (e)。

ーデンの成長が元素の個性を強く反映したものであることが明らかになった。

なお、図5は1時間を単位とするゆっくりとした反応の動画になっているが、原論文¹⁵⁾では3分程度の短い時間でも変化を追えていることを示した。

図6は、得られたX線の元素別の動画像を用い鉄とカルシウムの移動挙動の違いを半定量解析したものである。光学顕微鏡写真中のA (原料無機塩の周辺部、色が濃い)、B (原料無機塩の中心部、色が薄い (黄色)) の蛍光X線スペクトルの時間変化を比較した。鉄の蛍光X線強度 (図6 (d) はカウント数を稼ぐためにK α 線とK β 線の総和をとっている) は、時間とともに、周辺部であるAでは増加し、9時間程度ではほぼ一定値に飽和するのに対し、中心部に近いBでは減少し、やはり9時間後には安定した値になっている。これに対し、カルシウムの蛍光X線強度 (図6 (e)、同じくK α 線とK β 線の総和) は、A, Bいずれの領域でも鉄のような顕著な時間変化が見られていない。以上のように動画像を検討することで、移動挙動をさらに明瞭に理解することができた。

6 おわりに

すでに説明した通り、今日では、蛍光X線の多元素同時の動画イメージングは、決して難しくない^{16,17)}。この動画イメージングの時間スケールは見ようとする化学反応の速度に合わせて設定することができる。入射X線の強度や注目している元素の濃度にもよるが、実験室系では、おおむね秒~数分を単位として変化するものが適用の目安になる

のではないと思う。

この技術を高温での反応による元素移動の観察に応用するにはどうすればよいだろうか。同じ原理であっても、適応対象が異なれば、それなりの技術課題があり、どのようにX線を通し、どのように蛍光X線を検出するか、カメラはどこにどのように設置するか、といったこともケースバイケースで考えてゆく必要がある。図7は、高温での蛍光X線撮像を行う装置の概念図を示している。先に示したケミカルガーデンの場合とは異なり、試料は真空容器のなかに入れる必要がある。2次元X線検出器は試料表面を直視

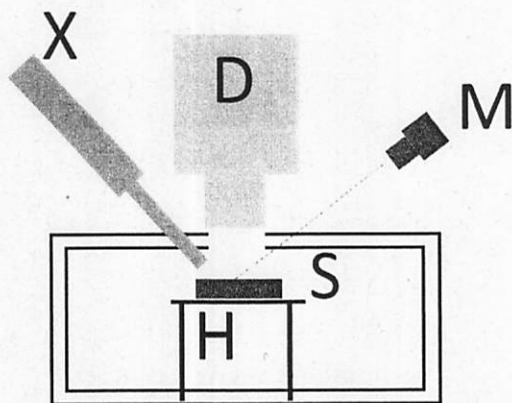


図7 高温での蛍光X線動画撮像を行う装置例の概念図
 ヒーター (H) を備えた真空容器のなかに試料 (S) を配置し、直上にX線2次元検出器 (D) を配置、X線用の窓を設ける。脇の空間を利用し、小型のX線源 (X) を配置、また望遠鏡カメラによるモニター (M) による観察ができるようにする。

する配置になる。蛍光X線像を取得する観点では、その距離をできるだけ近接させるほうがよいので、試料の位置は真空容器の窓に近づけることになるだろう。図2に示した方法では、かなりの近接を必要とするので、ある程度の作動距離をとりたい場合はミラーを用いる結像光学系^{18,19)}が好ましい。加熱は、背面から行うのがよさそうである。小型X線管は真空容器内まで導入するか、もしくは窓を設けて容器外のできるだけ近い位置に置くことになる。窓は、いずれもX線の透過できる窓になる。これとは別に光学的に透明な窓も設け、試料観察をできるようにすると便利である。

文献

- 1) Rene Van Grieken and A. Markowicz Eds.: Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd edition, CRC Press (2001).
- 2) 中井 泉編：蛍光X線分析の実際 第2版, 朝倉書店 (2016年).
- 3) M. Kumakhov : Nucl. Instrum. Methods B48 283-286 (1990).
- 4) S. Matsuyama, M. Shimura, M. Fujii, K. Maeshima, H. Yumoto, H. Mimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, Y. Ishizaka, T. Ishikawa and K. Yamauchi : X-ray Spectrom., 39 260 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1256>
- 5) B. Beckhoff, M. Kolbe, O. Hahn, A. G. Karydas, Ch. Zarkadas, D. Sokaras and M. Mantler : X-ray Spectrom., 37 462-465 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1073>
- 6) J. Sherman : Spectrochimica Acta, 7 283 (1955).
- 7) T. Shiraiwa and N. Fujino : Jpn. J. Appl. Phys 38 886 (1966). <https://doi.org/10.1143/JJAP.5.886>
- 8) http://www.exsa.hu/news/?page_id=13:EXSA, "International initiative on x-ray fundamental parameters", FP initiative, (2018).
- 9) 桜井健次, 江場宏美: 日本国特許第3049313号 (2000), 第3663439号 (2005).
- 10) 桜井健次, 趙文洋 : 特願2017-105380.
- 11) K.Sakurai and H. Eba : Anal. Chem., 75 355 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac025793h>
- 12) K.Sakurai and M.Mizusawa : AIP Conference Proceedings 705 (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco), p.889 (2004).
<http://doi.org/10.1063/1.1757938>
- 13) W. Zhao and K. Sakurai : Sci. Rep., 7 45472 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1038/srep45472>
- 14) W. Zhao and K. Sakurai : Rev. Sci. Instrum., 88 063703 (2017) . <http://dx.doi.org/10.1063/1.4985149>
- 15) W.Zhao and K.Sakurai : ACS Omega, 2 4363 (2017)
<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930>
- 16) 桜井健次, 趙文洋: X線分析の進歩, 49 83-94 (2018).
- 17) 桜井健次, 趙文洋: Isotope News, 757 [6] 18-21 (2018).
- 18) A. Takeuchi, S. Aoki, K. Yamamoto, H. Takano, N. Watanabe and M. Ando : ev. Sci. Instrum., 71 1279 (2000).
- 19) Dr. Wenbing Yun : (Sigray Inc., California, USA) 私信 (2017).

略歴



桜井健次

1983年3月東京大学工学部卒業, 1988年3月東京大学大学院工学系研究科修士, 工学博士。1988年4月科学技術庁金属材料技術研究所入所, 2001年組織改正により物質・材料研究機構。2017年4月より同機構先端材料解析研究拠点上席研究員。2003年10月よりチェコ共和国チャールズ大学数学物理学部特任教授, 2004年4月より筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻教授をそれぞれ兼任。主な専門はX線スペクトロメトリおよびイメージングによる新しい計測・分析。主な編著書として「X線反射率法入門」(講談社)。



趙文洋

2014年7月中国清華大学材料科学工学科卒業, 2015年4月より物質・材料研究機構ジュニア研究員, 2017年3月筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻修士, 物質・材料工学専攻後期博士課程在学中 (D2)。