

ローランド円半径 100 ミリの
超小型ヨハンソン型蛍光 X 線分光器の開発

桜井健次

A Compact Johansson Spectrometer (R=100 mm) for
X-Ray Fluorescence

Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第35集(2004) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

ローランド円半径 100 ミリの 超小型ヨハンソン型蛍光 X 線分光器の開発

桜井健次

A Compact Johansson Spectrometer (R=100 mm) for X-Ray Fluorescence

Kenji SAKURAI

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

(Received 11 January 2004, Accepted 22 January 2004)

So far, synchrotron X-ray fluorescence has been coupled with an energy-dispersive system with a Si(Li) detector for many years, especially when analyzing trace elements. It has been believed that the energy-dispersive method is apparently superior to the wavelength-dispersive method. This is now not true, because of the advent of highly brilliant synchrotron sources and efficient spectrometers. The present paper describes the experimental results obtained by an extremely compact Johansson-type spectrometer with R=100 mm.

[Key words] Downsizing, Trace analysis, Efficiency, Energy resolution, Undulator radiation

放射光を用いる蛍光 X 線分析法においては、長い間、Si(Li) 検出器によるエネルギー分散型のシステムが主流の位置をしめ、特に微量成分の分析に関しては、結晶分光を行う波長分散型よりも性能が優れていると信じられてきた。最近の高輝度放射光源の出現と高効率の分光器の開発により、この常識は現在では必ずしもあてはまらない。本論文では、著者が、ヨハンソン型分光器のダウンサイジングを推し進め、最近完成させたローランド円半径 100 mm の分光器について実データの紹介を行う。

[キーワード] ダウンサイジング, 微量分析, 効率, エネルギー分解能, アンジュレータ放射

独立行政法人 物質・材料研究機構 材料研究所 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒305-0047

1. はじめに

蛍光X線分析法は、もともと結晶分光を行う波長分散型を出発点とし、高信頼性のルーチ的な元素定量分析技術として成熟している。他方、1980年代に始まった放射光の本格利用は、そこに、ある種の地殻変動をもたらした。エネルギー可変の単色X線、それも単位面積あたりの強度が強く平行性にもすぐれた高品位のX線を励起源として用いることにより、元素に深く関わる技術である蛍光X線分析法の個性を引き出し、高い問題解決能力を持つ方法として成長を遂げた¹⁾。よく知られているように、その研究のほとんどはSi(Li)検出器によるエネルギー分散型のシステムによって行われてきている。実験配置が容易であり、また多元素同時分析ができて好都合である等の一般的な理由だけではない。初期の偏向電磁石による放射光源の輝度では、白色の放射光と波長分散型よりも、単色の放射光とエネルギー分散型の組み合わせのほうが、圧倒的に広範でかつ付加価値の高い応用分析に適していた。放射光を利用する蛍光X線分析では、ある程度のレベル以下の微量成分の分析を念頭に置くことがほとんどであるため、単色の放射光で分析を行うには検出効率があまりに低い波長分散型は出番が少なく、事実上、対等の選択肢になっていなかったのである。

1997年にはSPring-8の運転が始まり、従来の放射光よりも桁違いに高輝度なアンジュレータ光源を用いることができるようになった。従来と同じ条件の分析を行おうとすれば、Si(Li)検出器は容易に飽和するであろうし、微量物質の検出能力は光源よりもむしろ検出器により制約されると考えられた。著者は、当初より、この光源を生かした分析を行うためには、エネルギー分散型のシステムに依存する分析から脱却し、新しい分光器を開発することが必要であると主張していた²⁾。実際に行ってきたことは、ヨハンソン型分光器のダウンサイジングによる高効率化である³⁻⁵⁾。研究は、ローランド円半径350 mmでスタートしたが、その1/3の120 mmに達した頃、SPring-8最強のビームラインBL40XUが完成し、この場所で、波長分散型の全反射蛍光X線分析法の実験を行い、検出限界の記録を更新することに成功した^{6,7)}。およそ20年間、漠然と信じられていた「エネルギー分散型のほうが波長分散型よりも微量分析に適している」という常識が崩れたのである。著者は、その後、更に蛍光X線分光器のダウンサイジングの努力を続け、ローランド円半径100 mmの分光器を開発した。本論文では、このきわめて小型の蛍光X線分光器についての報告を行う。

2. 分光器

Fig.1に本分光器の概念図を示す。以前に開発した分光器³⁻⁵⁾がメカニカルリンクを

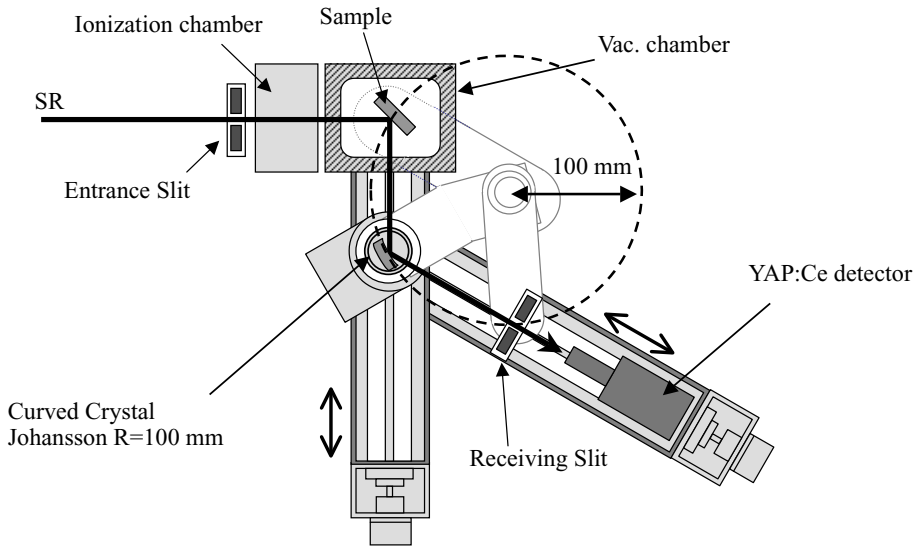


Fig.1 Schematic drawings of Johansson spectrometer.

使用せず、いろいろなローランド円半径の湾曲結晶を使用できるようにしてあったのとは異なり、この分光器では長さ 100 mm のバーにより、試料位置、結晶回転中心、受光スリット位置の3点が常に同一円周上に乗るように固定されている。スペクトル測定の際は、試料 結晶間、結晶 受光スリット間の距離が等しくなるようにそれぞれの並進ステージを移動させることにより、結晶に対する蛍光 X 線の角度走査を行う。以前のものが4軸走査であったのに対し、このような単純な2軸走査に変更されたため、測定時のロスタイムはかなり短縮された。カバーできる角度範囲は 19.5 度から 33 度までである。分光結晶は、Ge(220)、Ge(331)および Si(111)を使用している。この3枚を使い分けることにより、3.7 ~ 13.4 keV の範囲の分光実験を行うことができる。これらの結晶の入手は、必ずしも容易ではない。著者は、Saint-Gobain 社に製作を依頼するにあたり、フランスの Nemours まで足を運び、直接技術担当者に面会し、詳しい打ち合わせを行い、また製作後も、評価データ等を返送してフィードバックを心がけた。国内でも製作を何度か試みたことがあるが、なかなかよい結晶は得られなかった。曲率が大きいので、容易に歪が入り、また割れやすいのである。

分光器のダウンサイジングの際、問題になるのは、角度走査の際にいろいろな部分が互いに干渉することである。このため、真空試料チャンバーをできるだけ小さく製作することも重要になる。このチャンバーそのものを動かすための4軸(X-Y-Zと回転)の調整機構が付属させてある。分光結晶にも、反射調整のための回転と並進の2軸、また受光スリットの光軸直交方向の並進の1軸の調整機構がある。このうち、結晶の並進調整にはピエゾ素子を採用している。

検出器は、著者の研究室で開発されたYAP: Ce シンチレーション検出器⁸⁾である。分光器のダウンサイジングにあわせ、検出器筐体の小型化を行った。そのために、光電子増倍管を従来よりも格段に小さい浜松ホトニクス社製R5160とし、低ノイズ品の選別をかけたものを採用した。高速計数のためのエレクトロニクスは、以前に開発した検出器と共通のものとし、検出器筐体に内蔵させている。

3. 性能・測定例

本分光器を使用する研究は、SPring-8のBL40XU（ハイフラックス）において行っている。このビームラインの特徴は、モノクロメータが付属しておらず、アンジュレータ光の準単色スペクトルをそのまま使用できるため、ロスが少なく、非常に強い放射光が得られることである。K-B ミラーにより集光しており、実験ハッチ内での自然のビームサイズは、0.25 mm (H) × 0.03 mm (V) であるが、入射スリットにより、横幅のみを制限し、0.05 mm (H) × 0.03 mm (V) (通常のスペクトル測定時) または 0.03 mm (H) × 0.03 mm (V) (全反射蛍光X線スペクトル測定時) として使用している。入射X線のピークエネルギーの選択は、アンジュレータのギャップを変更することにより行う。ほとんどの実験は 10 keV または 15 keV で行っており、それぞれギャップ値は 10.8 mm, 20 mm である。分光器の小型化にあわせ、受光スリットの幅も狭くしており、今回の R = 100 mm では 0.05 mm 幅である。典型的なエネルギー分解能を Table 1 に示す。ローランド円半径の大きい分光器による過去のデータに比べ、エネルギー分解能の劣化は心配されるところであるが、結果としてはほぼ同じエネルギー分解能の数値が得られた。今回のダウンサイジングにより、R=120 mm の時よりも、若干ではあるが、更に改良が進み、入射スリットを以前の半分にして入射強度を半減させているにもかかわらず、同じ試料からの信号強度は、検出器上で漸増した。蛍光X線のケミカルシフトの検出等、非常に高い分解能を必要とする一部の実験を別として、ほとんどの分析実験は 5 ~ 20 eV 程度の分解能があれば、ピークの識別や信号対バックグラウンド比の改善を十分に行うことができ、むしろ、効率を向上させて信号強度を稼ぐことのほうが重要である。

Fig.2 は、NIST 標準試料（ガラス中の微量金属）の蛍光X線スペクトルである。ほ

Table 1 Typical energy resolution of the present XRF spectrometer

Crystal	Excitation (ID Gap)	Energy Resolution(FWHM)
Ge(220)	10 keV (10.8 mm)	6.2 eV at 6930.32 eV (Co K α_1)
Ge(331)	15 keV (20 mm)	14 eV at 9713.3 eV (Au L α_1)

とんどの3d遷移金属とランタニド金属を人工的に混入させたかなり極端な試料であるが、このように多数の元素の多数の分析線が混じっていても、きわめて明瞭に分離できており、信号対バックグラウンド比に優れていることがわかる。この測定は1点あたり5秒の積算であるが、実際のところは、1秒でもまったく十分である。CoとNiの検出限界は、それぞれ、50.6 ppb, 45.4 ppbである。通常配置の固体パルクの分析で、数10 ppbレベルの微量金属を従来のエネルギー分散型のシステムよりも約30倍高いエネルギー分解能で測定できるようになったことの意義はきわめて大きい。

Fig.3は、NIST標準試料(植物の葉)の蛍光X線スペクトルである。このようなタ

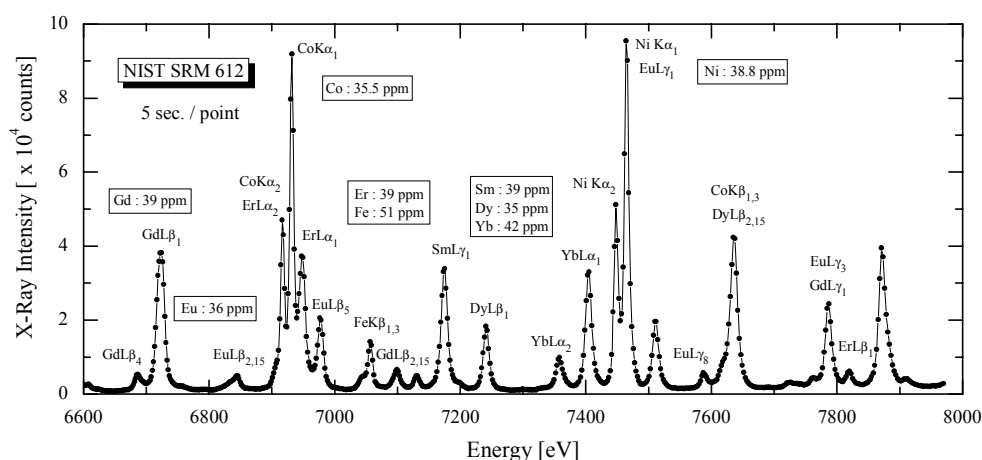


Fig.2 A standard sample for trace metals in glass matrix. NIST SRM 612. Measuring time 5 sec/point. Total data points 640.

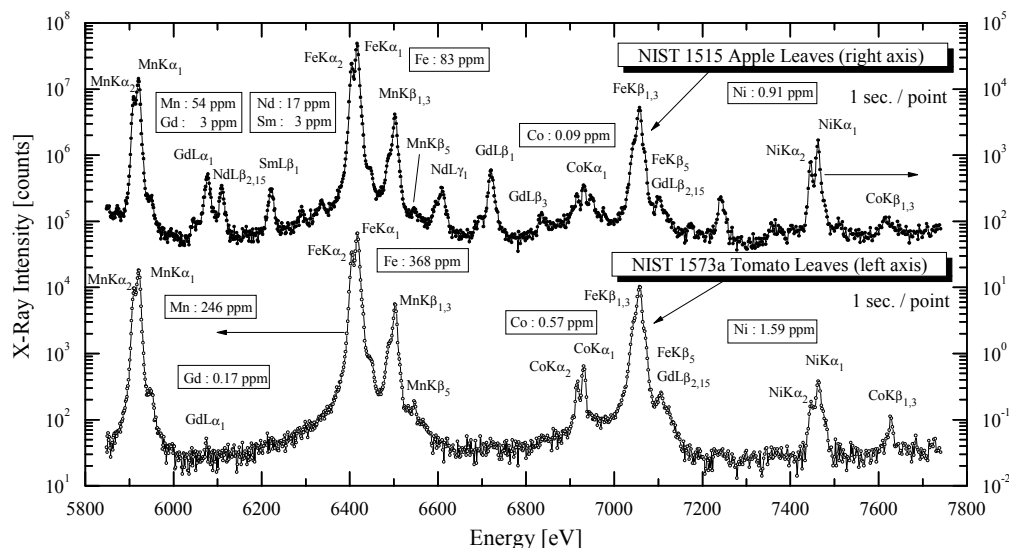


Fig.3 A standard sample for trace metals in plants. NIST SRM 1515 and 1573a. Measuring time 1 sec/point. Total data points 1050 for both samples.

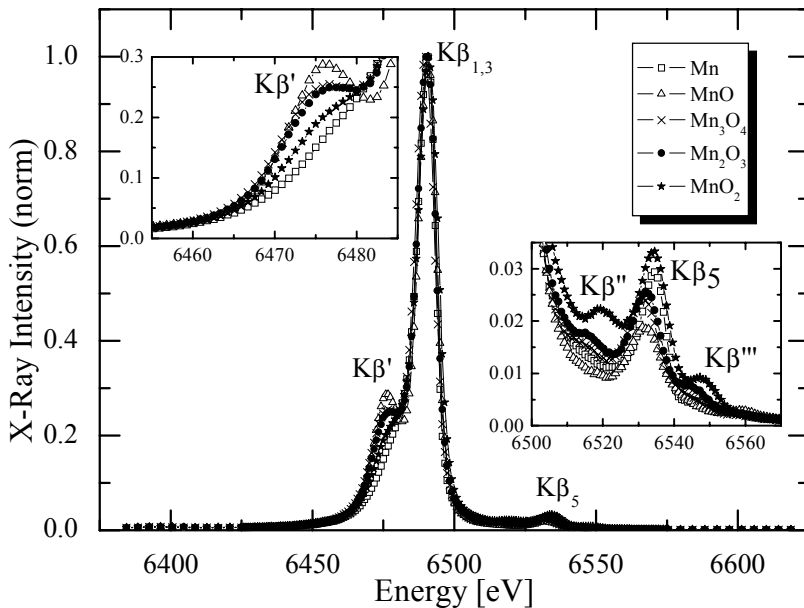


Fig.4 Manganese $K\beta$ spectra for oxides. Measuring time 5 ~ 10 sec/point. Total data points 200 for all samples.

タイプのスペクトルは、多くの実試料で遭遇するであろうと考えられる。1点あたり1秒の積算で、十分なクオリティのデータが取得できている。マトリックスの違いもあり、元素によってはFig.2のケースよりもさらにより検出限界が得られている。従来のSi(Li)検出器ベースのエネルギー分散型と比較して、測定時間等も含め、分析応用上、かなり競争力が高いと考えられる。むしろ、このようなカーボンマトリックスの環境、生体試料の測定に際して問題になりうるのは、放射光照射による損傷であろう。アンジュレータ放射光を使う実験では、試料が非常に簡単に分解したり、破壊されたりする可能性もあることに注意しなくてはならない。試料をペレット成形しようとするときは、バインダーにセルロース等は使用できない。著者は窒化ホウ素の粉末を用いている。細い石英キャピラリの先端に小さい粉末を接着固定するのも1つの方法である。こうした試料準備において、特に放射光施設のような必ずしも化学分析を専門とするわけではない実験環境では、微量物質を対象にするときは、コンタミネーションを警戒する必要がある。

Fig.4は、Mn酸化物の $K\beta$ スペクトルの測定例である。以前の報告^{3,4,9,10})に示したものとほぼ同等の結果であり、 $K\beta'$ および $K\beta_5$ の強度に化学結合効果が明瞭に表れていることがわかる。分光器のダウンサイジングを開始した当初、分光器は少しでも大きく作ることによりむしろ分解能を向上させることが重要だというコメントに出会うことが多かった。著者の立場は、その反対に、少々エネルギー分解能の

犠牲よりも、むしろ信号強度を稼ぐことのほうを重視するものであった。しかし、結果的には、ほぼ極限的な小型化を行った後にも、まだなお化学結合効果を議論できるスペクトルが取得できている。何を目的とするかにもよるのであろうが、新しい光源の時代にあった分光・検出システムの少なくとも1つのケースがここによく完成したと考えている。

4. 今後の展望と課題

著者は、1997年頃から今日まで、分光器の開発改良を繰り返し行ってきた。ローランド円半径も350 mm から 200 mm, 150 mm, 120 mm と順に小型化し、今回、本論文で述べた 100 mm に到達した。新規に 100 mm 専用分光器を製作しなおすにあたり、特に意識した点は、多様なタイプの試料に対応した実用的な分析を行えること、必ずしも経験の豊富でない人にも使いこなせるようにすることであった。ビームラインの実験ハッチに搬入してからの装置調整手順を極力簡素化し、制御測定ソフトウェアも使いやすく改良した。おそらく、このような努力は今後も続けなければならないであろう。分析装置としての分光器の能力の重要な指標の1つはこうした点である。

著者としては、微量金属については、定性・定量分析はもちろんのこととして、化学状態分析に特に深い関心をもっている。これまでは、静的な化学状態分析がほとんどであったように思われ、将来は、ぜひこの分光器を用いて、反応による時間的な化学状態の変化を研究するのに活用したいと考えている。そのためには角度走査を行わずに非常に高速にデータを取得するシステムに移行させる必要がある。また、これまでの実験は、準単色 X 線を用いているが、モノクロメータを積極的に使い、波長分散型蛍光 XAFS 等に活用するのも重要な方向である。これらは今後の課題である。

謝 辞

本分光器の調整の実作業では、桑島修一郎 博士の協力を得た。SPring-8 BL40XU における実験 (2002A0424-NM-np, 2002B0147-NM-np, 2003A0143-NS2-np) では、井上勝晶 博士、八木直人 博士のお世話になった。ここに深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) 飯田厚夫: X線分析の進歩, 33, 1 (2002).
- 2) 桜井健次: 平成8年度国立機関原子力試験研究成果報告書(第37集)119 (1998). 著者とは独立に SPring-8 で波長分散型蛍光 X線分光器を開発した研究グループの報告もある。例

- えば, N. Awaji, et al.,: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1252 (2000).
- 3) K.Sakurai, H.Eba: *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.***38-1**, 650 (1999).
 - 4) H.Eba, C.Numako, J.Iihara, K.Sakurai: *Anal. Chem.*, **72**, 2613 (2000).
 - 5) K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A467-468**, 1549 (2001).
 - 6) K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue, N.Yagi: *Anal. Chem.*, **74**, 4532 (2002).
 - 7) K.Sakurai: *SPring-8 Research Frontiers 2000/2001*, 99 (2002).
 - 8) M.Harada, K.Sakurai, K.Saitoh, S.Kishimoto: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4308 (2001).
 - 9) 江場宏美, 桜井健次: *X線分析の進歩*, **33**, 253 (2002).
 - 10) K.Sakurai, H.Eba: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B199**, 391 (2003).