

ハンディー蛍光X線分析とデジタルオシロスコープ

京都府中小企業特別技術指導員の河合 潤氏(京都大学大学院教授)に上記テーマで寄稿いただきました。

1. 蛍光X線分析とは

蛍光X線分析は、プラスチック中の有害元素(カドミウムや鉛)、土壌中の有害元素(砒素など)の分析に使われたり、金属やセラミックス製品の成分管理に使われたり、あるいは警察の科学捜査、いわゆる鑑識に使われたりしています。昔から考古学に使われることもしばしばありました。これは蛍光X線分析法が、非破壊元素分析法だからです。最近、片手で持ち運びできるほど小型化したにもかかわらず、感度は従来の大型装置と大差ない分析装置が市販されるようになり、今までは、試料測定室に入らない大きな試料は、分析をあきらめていましたが、今はどんな大きさの試料でも、簡単に測定できるようになりました(図1)。

表1は図1のハンディー型蛍光X線分析装置で10秒測定した結果を示します。ステンレス鋼は、18クロム・8ニッケルと言われるように10秒間でステンレス鋼であることがわかるばかりか、SUS304ではなくSUS316であることまでわかってしまいます。廃棄電子製品に含まれる希少金属の部品を見つけ出したり、最近では大手の質屋さんでも使われたりするようになりました。ポータブル型はGPS付の装置も販売されており、山の中で鉱脈を探すためにも使われています。GPSがついているので、測定した場所が、測定元素とともに自動的に記録され、後でデータを見直すときに役に立ちます。試料の形態を記録するために測定部位を含む試料の写真も同時に記録できる携帯X線分析装置もあります。内臓コンピュータに合金のライブラリーが入っているので、元素記号を知らなくても、合金名を液晶画面に表示させて、合金種別を判定できます。

リースもあるので、測定したいときに借りて測定することも出来ます。



図1. ハンディー蛍光X線分析装置の一例

表1に示すSUS316試料をプラスチック袋に入れたまま測定している様子。京都大学総合博物館「科学技術Xの謎」の夏休み子ども自由研究企画の際に測定と写真撮影を行いました。

表1. SUS316ステンレス鋼標準試料の分析結果
(1の写真のように10秒間測定した結果)

元素	10秒間の測定±σ(%濃度)	認証値(%)
Cu	0.44±0.03	0.40
Mn	1.46±0.07	1.61
Mo	2.17±0.03	2.10
Ni	10.38±0.15	10.29
Cr	17.15±0.14	16.75
Fe	67.37±0.17	(68.85)*

*Feの認証値は示されていないので、100%から他元素を引いた概略値(0やClは無視)

2. デジタルオシロスコープ

X線分析装置が、このように小型化できた理由として、計測用アナログ電子回路のデジタル化が挙げられます。ハンディー型蛍光X線分析装置は、例外なくデジタル・シグナル・プロセッサを搭載しています。中心となるチップは携帯電話に使われているものと同一です。ところで、やや性能は落ちますが、ノートブックパソコンには例外なくマイクロフォン端子がついているのをご存知でしょうか？インターネット電話などのためですが、このマイク端子から入ったアナログ信号は、デジタル化されてコンピュータに取り込まれます。

私の研究室では、ノートブックコンピュータのマイク端子をデジタルオシロスコープの入力端子として使うソフトウェアを開発しました(図2のCDレーベル)。X線検出器から入ってくる信号をマイク端子に入れると、液晶画面にX線スペクトルを表示させることができます。マイクをつなげば音声波形をコンピュータ画面に表示できます。電気炉のサーモ・カップルをつなげば温度が記録できます。電気炉のスイッチを制御する回路を自分で作ってつなげることができれば、温度コントローラにもなります。小中学校の理科の実験に使えないかと思っています。学生実験に使おうという大学もあります。X線を測定する以外に、いろいろな使い方ができるはず。コンピュータのソースコードは公開していますので、自分で改良することも可能です。

図2にはこのようにデジタルオシロスコープのソフトウェアで測定したX線スペクトルの一例(ステンレス鋼)を示します。

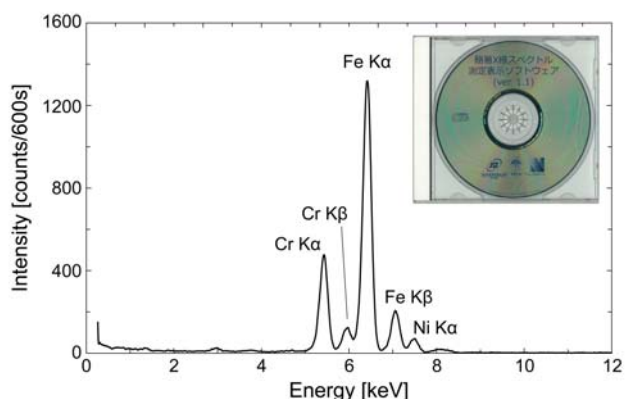


図2. デジタルオシロスコープのソフトウェア(CD-ROM)とステンレスの蛍光X線スペクトル測定例

3. X線管は微弱な方が感度が高い

兵庫県西播磨には一周の長さが1.5kmの強力なシンクロトロン放射光施設があります。高感度の分析をするためにはこのように強力なX線源が必要であると専門家なら誰でも信じていました。ところが、懐中電灯くらいの電力(数ワット)のX線管のほうが実は分析感度が高いことが最近わかってきました。シンクロトロン放射光をステンレスに直接照射すると、ステンレスといえども鉛のように融けてしまいます(実はステンレス鋼は熱伝導度が余りよくないからです)。こんな強力なX線よりも、乾電池で動くX線管を使うほうが分析感度が高いというのは不思議なことです。しかし、私たちの研究室で自作した蛍光X線分析装置(5WのX線管を使っている)では10pgの元素を検出できます。これは10マイクロリットルの水溶液に1ppb溶けている元素が検出できることを意味します。10マイクロリットルというのは、ちょうど涙1滴くらいです。濃度1ppmは1%の1万分の1の濃さ(薄さと言ったほうが適切かもしれません)ですが、1ppbは1ppmのさらに千分の1の濃度です。1ppbは10億人の中から1人を探し出すことにも匹敵します。

4. 掌EPMA

微弱なX線を発生させる目的で自作したのが図3のガラス管です。乾電池2本でX線が発生します。ガラス管の大きさは、直径3cm、長さ5cmの円筒です。電池をつなぐと、内部でペルチェ素子によってLiNbO₃単結晶の温度が変化して高電圧を発生します。この高電圧に加速された電子ビームが試料を励起してX線が発生します。十分な強度のX線が1分程度で得られ、しかもmm以下の微小領域のX線分析が出来るというもので、掌(手の平)に乗る電子プローブX線マイクロアナライザです。現在の市販EPMAは大型で数千万円する装置ですが、図3のような使い捨て型EPMAも将来は使われるようになるでしょう。

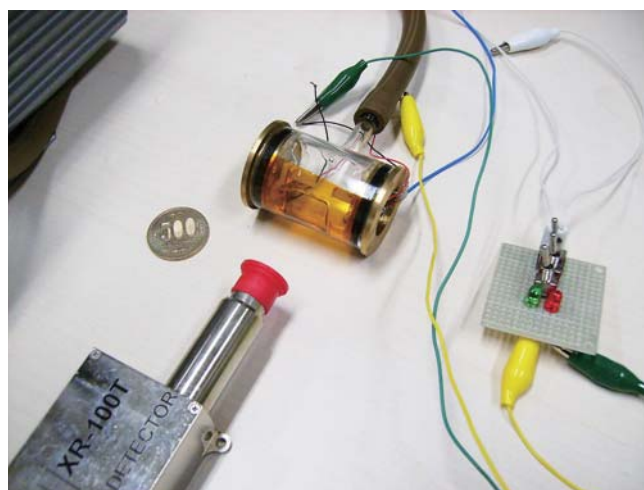


図3. 手の平サイズのEPMA(左は500円硬貨)

謝辞

図1・表1の測定に際して(株)堀場製作所 大野ひとみさんと坂東篤さんにお世話になりました。図2のCD-ROMはJST先端機器開発事業、京都府中小企業技術センター・エックスレイプレジジョン・京大のJST地域ニーズ即応型プロジェクトとして、京大河合研中江保一君がプログラムを製作し、(株)エックスレイプレジジョンから市販したものです。微弱なX線に関する研究は博士課程院生国村伸祐君(現在理化学研究所基礎科学特別研究員)、掌EPMAは修士2回生弘栄介君の研究によります。

河合 潤 氏 プロフィール



所属 京都大学大学院工学研究科 教授、材料工学専攻
略歴 1982年 東京大学工学部工業化学科卒
1986年 東京大学博士課程中退、同生産技術研究所技官
1989年 理化学研究所基礎科学特別研究員
1993年 京都大学工学部冶金学科助手
1994年 同助教授
2001年より現職
専門 工業分析化学(X線分析)
著書 「熱物質移動の基礎」丸善(2005), 「Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science」Springer(2006), 「量子分光化学」アグネ技術センター(2008)

【お問い合わせ先】

京都府中小企業技術センター
基盤技術課 機械設計・加工担当

TEL:075-315-8634 FAX:075-315-9497
E-mail:kiban@mtc.pref.kyoto.lg.jp