



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

全反射蛍光X線分析法の鉄鋼および その関連分野への応用をめざして

Toward Applications of Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis to
the Iron and Steel Field and Related Fields

国村伸祐

Shinsuke Kunimura

東京理科大学
工学部工業化学科
講師

筆者は2012年4月に東京理科大学に着任し研究室を主宰している。本研究室では、主に微弱X線を用いた高感度X線分析技術の開発と応用に関する研究を行っている。これまでX線分析では、試料により強いX線を照射することで、より強い信号が得られることから、シンクロトロン放射光のような強力X線源が高感度分析を行うために利用されてきた。一方、X線分析装置の光源として数ワットの自然空冷式X線管を用いることにより、装置の使用に必要な電力を低減でき、冷却水を循環させてX線管ターゲットを冷却する必要もなくなる。すなわち、微弱X線管を利用することでオンサイト分析に使用可能なX線分析装置が実現し、このような装置が高感度な大型分析装置と同等の感度を達成すれば試料を持ち帰らずにオンサイトで様々な情報が取得できるようになる。本稿では、筆者が京都大学大学院工学研究科の博士後期課程学生時代（指導教員：河合潤教授）から継続して取り組んでいる小型全反射蛍光X線分析装置^{1,3)}の開発と高感度化に関する研究および全反射蛍光X線分析法の要素技術および前処理に関する研究の一部を紹介する。

全反射蛍光X線分析法は、X線が試料台表面で全反射する条件で試料台上の微量試料にX線を照射し、蛍光X線を測定することで試料中の元素を分析する方法である。入射X線を全反射させることにより、入射X線を全反射させない場合よりも検出器に入る散乱X線が少なくなるためスペクトルのバックグラウンドを低減させることができる。ICP-MS、ICP-AES、原子吸光分析法と同様に、全反射蛍光X線分析法は溶液試料中の微量元素の検出、定量に有効な分析法である。また、一回の測定で多元素が定量できるため迅速に元素組成の情報を得ることができる、 μL 量の溶液が測定できるため前処理が必要な場合でも使用する酸や有機溶媒の量を減らすこ

とができる、測定に際してアルゴンガス等を使用する必要がなくランニングコストが低い、という特徴があり、鉄鋼およびその関連分野に貢献しうると考えられる。

1 微弱白色X線を用いた 全反射蛍光X線分析法の高感度化

筆者らは、2006年から数ワットの自然空冷式X線管を用いた小型全反射蛍光X線分析装置の開発を進めており、クロムで大型全反射蛍光X線分析装置と同等の $12\text{ pg}^4)$ の検出限界を達成した。また、10数pgの元素が検出可能ということは、 $10\text{ }\mu\text{L}$ の試料溶液中に約 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 含まれる元素が検出可能であることに相当し、ICP-MSには及ばないがICP-AESや原子吸光分析装置に匹敵する水準である。最近では、図1に示すよ

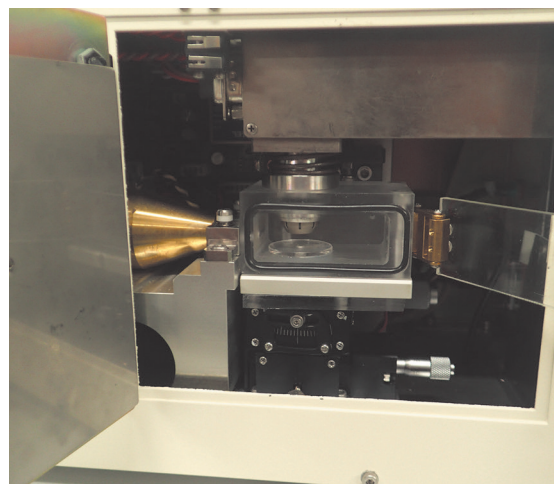


図1 小型全反射蛍光X線分析装置内部の様子

うに検出器のベリリウム窓を保護するためのコリメータを検出器に装着する場合もある。その場合には、試料と検出器間距離が長くなりコリメータを用いなかった従来の場合よりも検出限界は悪くなる（クロムで 38 pg^3 ）が、誰にでも使用できる装置をめざす上でこの検出限界の悪化は妥協すべき点であると考えている。

全反射蛍光X線分析法では、空気、試料台、試料による入射X線の散乱がより多く検出器に入るとスペクトルのバックグラウンドが上昇することから、従来は散乱X線を弱めるために入射X線を単色化する方法が利用されてきた。一方、筆者らは、微弱X線管を用いる場合、X線管からのX線を単色化せずに利用の方が単色化して用いる場合よりもバックグラウンドは高くなるが、単色化により起こる入射X線強度の低下を防ぐことができるため蛍光X線強度が増大し、その結果として検出限界が改善することを報告した²⁾。入射X線の単色化を行わない条件はそのままにバックグラウンドが低減すれば、本装置の感度をさらに改善することができると考えられた。試料台にのせる試料の量を減少させることにより、試料自体による散乱を弱めることができ⁵⁾、平坦かつ平滑な試料台を利用すれば試料台からの散乱を減らすことができる。さらに筆者らは、小型真空チャンバーを本装置に導入し、到達真空度が $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ のダイヤフラムポンプを用いて試料雰囲気真空とすることにより、入射X線強度を弱めることなしにバックグラウンドを顕著に低減させ、その結果、クロムで 8 pg の検出限界を得ることに成功した³⁾。また、この方法を用いることで、より微量なカドミウムが検出可能になることを報告した⁶⁾。これらは、検出器にコリメータを装着した条件で得られた結果であり、コリメータを使用しない条件で測定を行うことでさらに検出限界が改善すると考えられる。

2 全反射蛍光X線分析法の要素技術および前処理に関する研究

全反射蛍光X線分析の試料台としては、入射X線の高い反射率が得られるほどに平坦かつ平滑な面をもち、不純物を含まないものが求められる。通常、試料台としては石英ガラス基板が使用され、本研究室では石英ガラス基板やダイヤモンドライクカーボン（DLC）コーティングした石英ガラス基板⁷⁾が用いられてきた。しかし、これらは高価であるため使い捨てというわけにはいかず、測定終了後は洗浄し再利用するというのが一般的であろう。しかし、洗浄が不十分で前の試料由来成分が試料台に残った場合には、次の試料の分析結果に影響が及ぶ。最近、筆者らはTEMの試料支持膜として使用されるコロジオン膜を小型全反射蛍光X線分析装置の試料台とすることで、DLCコーティングした石英ガラス基板を使用す

る場合と同等の検出限界が得られることを明らかにした⁸⁾。コロジオン膜上で高いX線反射率が得られるのかどうかは確認していないが、スペクトルのバックグラウンドはDLC試料台を用いる場合と同等に低くなる。コロジオン膜試料台を図2に示す。コロジオン膜は安価で作製することができるため、使い捨て試料台として利用することで、試料台の洗浄が不十分な場合に生じる分析結果の間違いや誤差をなくすることができると思われる。

蛍光X線分析でヒ素、鉛の両元素を含む試料を測定すると、ヒ素の蛍光X線（As K α 線：10.54 keV）と鉛の蛍光X線（Pb L α 線：10.55 keV）とが重なり合うという問題がある。試料中の鉛濃度がある程度高く、Pb L α 線よりも通常弱いPb L β 線（12.61 keV）が検出できる場合は、Pb L β 線強度から鉛濃度を決定することができる。また、試料の測定で得られたPb L β 線強度に鉛標準液などの測定で予め求めておいたPb L α /L β 線強度比を乗じることにより試料からのPb L α 線強度を算出し、試料からの10.5 keV付近の分析線（すなわち、As K α 線強度＋Pb L α 線強度）の強度から算出したPb L α 線強度を差し引くことにより、試料からのAs K α 線強度を見積もることができる。しかし、上述のように複数の測定値と算出値からAs K α 線強度を見積もる場合、最終的に求められるヒ素の定量値の誤差は大きくなると考えられる。したがって、ヒ素を精確に定量するためには、試料中のヒ素と鉛を分離する必要がある。最近、筆者らはヒ素と鉛を含む溶液を電気分解すると、ほぼ全てのヒ素は溶液に残るが鉛は検出限界未満に減少することを明らかにし、この前処理法により精確なヒ素の定量が可能になることを示した⁹⁾。また、この方法は酸や有機溶媒の使用を必要としないため、前処理で生じる廃液をゼロにすることが可能になる。

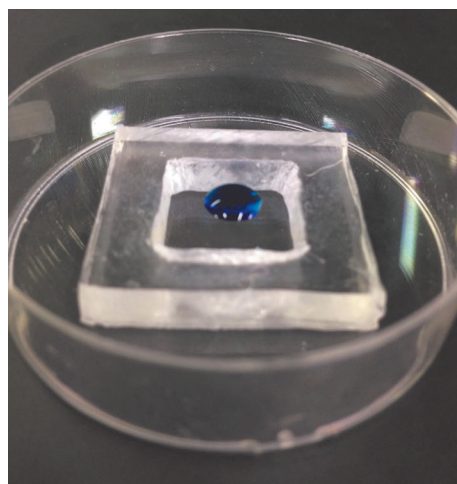


図2 コロジオン膜試料台

筆者が本学に着任して5年目になるが、その間に評価・分析・解析部会 自主フォーラム「小型分析装置と分離濃縮技術を組み合わせた鉄鋼製造プロセスのための迅速・高感度分析法の開発」(平成25～27年度)の座長を務めさせていただき、第22回鉄鋼研究振興助成を受けて自身の研究を進めることができた。また、平成28年度より評価・分析・解析部会 フォーラム「オンサイトおよびオンライン分析に役立つ分析技術」の座長も務めさせていただいている。実は筆者が日本鉄鋼協会の会員となったのは2010年であり、鉄鋼およびその関連分野に関心をもってからそれ程の年月が経っていない。しかし、自主フォーラムやフォーラム活動を通じて多くの先生方や企業の方々に自身の研究について大変参考になるご意見をいただき、鉄鋼に関する知識を深めることができたことを非常にありがたく感じております。現在活動中のフォーラムでは、小型分析機器、オンサイト分析に利用可能な前処理、サンプリング技術を組み合わせることにより、迅速、簡単、高感度でオンサイト分析を行うための分析手順を確立することをめざしている。

筆者は、高感度オンサイト分析技術の開発に関する研究を今後も進め、鉄鋼やその関連分野に貢献していきたいと考えておりますので、今後ともご指導の程よろしく願いいたします。

参考文献

- 1) S.Kunimura and J.Kawai : Anal.Chem., 79 (2007), 2593.
- 2) S.Kunimura and J.Kawai : Analyst, 135 (2010), 1909.
- 3) S.Kunimura, S.Kudo, H.Nagai, Y.Nakajima and H.Ohmori : Rev.Sci.Instrum., 84 (2013), 046108.
- 4) 国村伸祐, 河合潤 : X線分析の進歩, 41 (2010), 29.
- 5) 国村伸祐, 井田博之, 河合潤 : X線分析の進歩, 40 (2009), 243.
- 6) S.Kunimura and K.Amagasu : ISIJ Int., 55 (2015), 2697.
- 7) S.Kunimura and H.Ohmori : Analyst, 137 (2012), 312.
- 8) S.Kunimura, K.Nakano and T.Shinkai : ISIJ Int., 55 (2015), 1794.
- 9) S.Kunimura, Y.Nagashima, Y.Mezaki and T.Yokoyama : ISIJ Int., in press.

(2016年7月4日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東京理科大学理学部化学科 教授

宮村 一夫

国村先生は、京都大学の河合 潤教授のご指導のもと、博士号を授与されておられます。その河合教授が東京大学の大学院に在籍していた時、同じ研究室で私が助手だったこと、また、国村先生が現在は私が所属している大学で研究室を構えていることから、私に、「先輩研究者からのエール」の執筆依頼が来たものと思われます。かように複雑な立場の先輩ですが、エールを送らせていただきます。

国村先生が京都大学の博士課程に在籍していたころから行っている、可搬型のX線分析計の研究は、堀場雅夫賞(2009年)や日本分析化学会先端分析技術賞 JAIMA 機器開発賞(2014年)を受賞するなど、実用性の高い技術として学会のみならず産業界でも高く評価されています。今回の「躍動」の記事で、その具体的な内容や研究の進め方の一端をかいま見ることができました。

現在、X線分析においては、高エネルギー・高輝度光源としてシンクロトロン放射光、実験室レベルで用いる光源としてX線管が利用されています。より微量の成分や少ない量の試料での分析ができるよう、より高輝度でより短波長のX線源の開発が進んでおり、実験室レベルで

も数kWのX線管が実用化されています。一方で、試料を実験室に持ち込むことなく“その場”で分析できる装置の開発も進められています。国村先生が使用されているX線光源は、数Wという低輝度の光源ですが、全反射法の活用やX線源と試料との位置関係を接近させるなどの工夫によって、実験室で用いられる装置レベルの検出限界を達成できることを示していることが特筆すべきことです。今回の記事では前処理技術の開発も行っていることが分かりました。私学は学生数も多く、研究もさることながら、教育の負荷も大きいのが現状です。今後は研究の幅を広げながら、教育にも力を注いで行くことと思います。

国村先生は、鉄鋼協会の分析・評価・解析部門において、2013年度から自主フォーラムを立ち上げ、現在はそれを発展させたフォーラム「オンサイトおよびオンライン分析に役立つ分析技術」の座長を務めていますし、分析化学分野の学会である日本分析化学会においても主導的な役割を果たしています。今後、その存在が鉄鋼協会の中でますます大きくなっていくことでしょうし、理科大を代表する研究者として、今後の活躍に期待しております。

Yoshikawa Sci. Lab. (元JFEテクノロジーサーチ)

吉川 裕泰

『試作装置を用いてデータを取らせてください』と京都大学大学院工学研究科の河合潤教授にお願いし、ご好意により装置を借用させていただき、測定に関しての具体的な手解きを受けたのが国村先生(当時は博士後期課程)との出会いです。当時私はその場分析(オンサイト分析)手法に関する新しい技術について検討しており、特に溶液系試料に含まれる微量元素の迅速測定法に関するシーズを調査していました。

釈迦に説法といわれるかも知れませんが、分析は分離・検出を通じて得られた化学情報を基にした解析・評価を意味します。よって、分析目的(例えば、精密定量や迅速測定・評価など)によって適切な分析手法を選択する必要があります。先生が開発された装置は、光電効果による特性X線放出現象を主導原理としていることから多元素を同時に短時間に測定できる可能性を秘めていることとなります。また、X線光源として数ワットの自然冷却方式のX線管を用いているためコンパクトな装置としてのデザインが可能であり、これはオンサイト分析に利用できることを意味します。検討結果についての詳細は省略しますが、極微量元素の検出に関して極めて高い能力を有し、かつオンサ

イト分析装置として利用できることを確認しました。

その後、東京理科大学に移られ研究室を主宰されていますが、一貫して同分析方法の要素技術開発、高感度化さらには応用範囲を広げるための前処理法などに関する研究に精力的に取り組まれ、その成果を論文発表すると同時に当協会の学術部門(評価・分析・解析部門)のフォーラムを運営され、同分析手法の鉄鋼分野への適用拡大に尽力されています。今後も、産官学の研究者を巻き込んでの活発な活動をお願いいたします。

さらに特筆すべきは、一連の研究成果をベースとした分析装置が既に商品化され、市場に提供¹⁾されていることです。しかも多岐にわたる産業分野での利用または検討が進んでいると聞き及んでおります。

一方、大学の使命は研究と教育にあると考えております。分析・計測は『もの作り』における必須な基盤技術です。研究を通じて、基礎能力の備わった優秀な学生の輩出もお願いいたしております。

さらに『あっ!!』と言わせるユニークかつ斬新な分析・計測手法の開発も大いに期待しております。

1) <http://www.ourstex.co.jp/>