SR による蛍光 X 線分析の可能性

合志陽一・飯田厚夫*

X-ray Fluorescence Analyses using Synchrotron Radiation.

Yoichi GOHSHI and Atsuo IIDA*

Abstract

X-ray fluorescence trace and micro analyses using a synchrotron radiation source are of value in both research and technology. The outstanding properties of SR which serve to enhance the capability of X-ray spectrochemical analysis are the tunability of the energy spectrum, high brightness, and polarization for reduced scattered background. The state of arts and the future capability of this synchrotron radiation excited X-ray fluorescence analysis are presented. Applications of this method to earth science and materials science are also discussed.

1. は じ め に

蛍光 X 線分析法は、実用的分析法として確立したものである。多くの工業の工程管理、学術調査における採取試料の分析などで、広く使用されている。この方法の特色は、非破壊分析で、再現性がよく迅速という点にある。一方、共存元素の影響が大きいこと、バルク分析であること、感度が必ずしも十分ではないことなどが問題となるケースもある。共存元素の影響については、標準試料を完備するか、補正法を導入することで、解決している。しかし、微小部の分析、表面分析、超微量分析へは不適當で、この面への応用は困難である。このような問題点はよく知られていることで、それを克服しようとする研究は数多く行われてきた。その努力は、現在の蛍光 X 線分析装置の技術的条件のもとでは成功しているわけではない。唯一の、そして極めて有効な例は、試料の前処理と組み合わせる方法であり、この応用範囲は非常に広い。しかし、前処理（分離・濃縮など）は、必然的に破壊分析となり、迅速性の点でも好ましくはない。以上のような状況は、現在使用されている X 線管球の能力と構造により決定されている。蛍光 X 線分析装置の典型である波長分散型の場合の X 線強度の分布などを Table 1 に示す。さて、X 線管球を使うことを前提に開発され、洗練されてきたこの分野に、新しい X 線源が導入されるとどのような変化が考えられるであろうか。現時点で検討されている主な可能性をあげるが、それらは、シンクロトロン軌道放射光 (SR) の特徴のいずれかを利用している。SR の特徴を Table 2 に示す。

* 東京大学工学部工業化学科

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113.

Table 1 Estimation of loss of photons in the various processes¹⁾.

段階	過 程	係数	積算係数	光子数(s ⁻¹)
1	X線管ターゲットから放出される光子数(1A)	1	1	10 ¹⁶
2	試料にあたる一次X線光子(立体角)	0.005	5×10 ⁻³	5×10 ¹³
3	X線管窓を透過する一次X線光子(吸収)	0.90	4.5×10 ⁻³	4.5×10 ¹³
4	試料—X線管窓間の空気通路を透過する一次X線光子	0.994	4.47×10 ⁻³	4.47×10 ¹³
5	試料に吸収される一次X線光子	3×10 ⁻⁵	1.34×10 ⁻⁷	1.34×10 ⁹
6	CuK 殻空孔の生成	0.875	1.17×10 ⁻⁷	1.17×10 ⁹
7	CuK 光子発生数(けい光収率)	0.4	4.68×10 ⁻⁸	4.68×10 ⁸
8	CuK α 光子発生数	0.88	4.12×10 ⁻⁸	4.12×10 ⁸
9	コリメータを通過する CuK α 光子数(立体角)	9×10 ⁻⁶	3.71×10 ⁻¹³	3.71×10 ³
10	試料—検出器間の空気通路を透過する CuK α 光子数	0.692	2.57×10 ⁻¹³	2.57×10 ³
11	分光結晶で反射される CuK α 光子数	0.1	2.57×10 ⁻¹⁴	2.57×10 ²
12	検出器で検出される CuK α 光子数	0.95	2.44×10 ⁻¹⁴	244
13	(DDTC 沈殿法での同量の Cu の実測値)			($\approx$ 110)

ただし, X線管 W 対陰極 50 kV, 50 mA, 試料: 銅単原子層 1 cm²(0.23 μ g) にて計算。

Table 2 The outstanding properties of synchrotron radiation.

1. 高 強 度	(管球の 10 ³ 倍)
2. 連 続 光	
3. 平 行 性	
4. 偏 光 性	

2. SR 蛍光 X 線分析

2-1. 微量成分分析

SR 光の強度の高いことによる信号強度の増大, 単色化および偏光性の利用によるバックグラウンド低下により実現. 通常の管球によるものと比べると, ppm 以上の領域から pbb へと測定範囲が拡大する. 試算例を Fig. 1 に示す.

2-2. 局所分析

局所分析は EPMA が最も一般的な方法であるが, 検出下限の高いこと(連続 X 線のバックグラウンドによる), 高真空を要すること, 試料の損傷が無視できないことなどの問題点がある. 管球を用いる方式では, 微小部のみを励起できる細いビームを得ることは難しい. さらに強度を考慮すると, ほとんど不可能に近い(100 μ m 程度以上であれば事情はかわる). SR 光は高い平行性をもっているため, 適当なミラー, あるいはピンホールにより, 1 μ m 程度のビームとすることは可能

Fig. 1 Calculated detection limit of energy dispersive X-ray fluorescence analysis²⁾.

Fig. 2 An example of a scanning X-ray electron microscope³⁾

Fig. 3 An optical system of monochromatic X-ray micro beam for SR (a plan)⁴⁾.

である。さらに単色化も行えば、微量分析も可能となろう。初期に行われた実験例と、日本での計画の配置を Fig. 2, 3 に示す。他の方式との比較をした例を Fig. 4 に示す。 μm 領域の ppm レベルの非破壊分析が可能になると予想される。

Fig. 4 Comparison of lower detection limits for various micro beam analyses ($1\mu\text{m}^2$)⁵⁾.

2-3. 表面分析

蛍光X線は波長により物質中の脱出深さが大幅に変化する。元素・波長により 10^4 倍位のひらきがあるため一般的な表現は難しいが、深さ方向にはバルク分析と考えてよい。しかし、試料が平滑な面であれば、表面に低角度で入射させることにより、表面分析が可能になる。従来の管球では、平行ビームが得にくいため実際上不可能であったが、SR光は平行性が極めて良いので、試料表面に低角度で入射させることが可能であり十分な強度も期待できる。このような低入射角で励起をすると、表面層のみの選択的励起が可能になる。さらに重要な方法は全反射条件下での蛍光X線分析である。第一は、鏡面上（試料支持板）においた微量試料の分析である。その配置を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Measurement with a total reflection sample holder.

もう一つの興味ある試みは、鏡面試料の表面分析である。いずれもSR光の特色を生かした方式であり、ユニークな結果が期待できる。

2-4. 状態分析

高分解能分光器による化学シフトの精密測定は強度が不足しがちであるから、励起光の強度が増

すことは好ましい。しかし、更に単色性と波長可変性を生かすと、新しい展開が期待できる。第一は、蛍光X線による EXAFS の測定である。この方式は、すでに多くの紹介がなされており、報告類も多い。これは、吸収効果の蛍光X線強度への影響を通して、間接的に吸収スペクトルを測定するものであり、一般の吸収法の欠点をさけ、蛍光法の測定上のメリットを生かすことができる。本質的には吸収法である。第二は、高分解能蛍光X線スペクトルで、励起光による変化の測定である。とくに吸収端近傍の選択的励起は、多重空孔発生によるスペクトルの複雑化をさけることができ、化学結合の解明に有効であろう。第三は、低分解能分光器（エネルギー分散）による状態分析を可能にすると考えられる方法で、励起光の波長を元素の状態別の吸収端にあわせておき、発生する蛍光X線を測定するものである。

2-5. 蛍光X線分析の基礎データ

蛍光X線法は信頼性が極めて高いが、正確な分析を行うためには、良い標準試料が必要である。一方、標準試料が得られないときは、理論計算により強度から濃度を求めなければならない。そのとき、X線の質量吸収係数、蛍光収率など多くのデータが必要になるが、それらは精度が十分ではない。また、半理論式による方法も広く用いられているが、いずれにしても精度不足である。SR光の平行性と波長の広域走査可能な点は、これらのデータの決定に、基礎的立場から有効な貢献が期待できる。

以上、蛍光X線分析における可能性を述べたが、この他にも数多くの応用が考えられよう。参考のため、米国の National Synchrotron Light Source 計画で、蛍光X線による微小部分分析のプロジェクトが進められているが、そのうちで、地球科学・材料への応用の可能性を論じた部分を中心に応用例を付けておく。

NSLS における蛍光X線マイクロアナライザ計画の地質・材料関係項目

地質学分野への応用

鉱物中の主成分及び微量成分について「その場」(in situ)観察でしかも、高空間分解能、かつ非破壊で分析を行いたいという要望は地球化学者の間に強い。現在使える技術の内でのこの厳しい要求に見合うものは無い。電子線マイクロプローブは高空間分解能であり主成分及び少量成分の分析に適しているが、多くの微量成分分析には適さない。レーザープローブは破壊的であり空間分解能および精度も悪い。イオンプローブはやはり破壊的であり、主成分は簡単に分析できない。又、質量間の干渉は微量元素の分析を困難にしているし、更には定量のためのマトリックス理論は完全には分かっていない。従って、この蛍光X線マイクロプローブ法を開発することは、これまで解決できなかった岩石学上の諸問題に新しい知見を与えることになる。

近年、微量元素の火成岩の成因と変成への応用に革命が生じている。それは鉱物と融体間の元素の分配に関する、微量元素の定量的なモデル化の結果である。これらの結果は、各相内での温度、圧力、組成による拡散速度の制御についての、又鉱物と融体間での微量元素の分配についての広範囲の実験的研究を刺激することとなった。このような研究に対して、X線マイクロプローブを使用することにより、地球化学的に主要な元素の拡散及び分配係数の決定に必要な実験が可能となるであろう。

これらの実験データを岩石学上の研究に応用するには、多くの微量元素に対する高精度な分析が必要である。月の岩石と鉱物の地球化学的研究の例は、このような研究方法の有用性を示している。初期の微量元素分析は、岩石の一般的な特徴を示すための粗い分析であったが、現在では微量分析はより詳細な研究に応用されている。例えば月の岩石の進化を詳細に説明するには、それらがどの程度のそしてどのような種類の融解や、混合、部分的結晶化、あるいは鉱物と融体の集合体から生じたのか、又はそれらが水又は炭酸流体層から生じたものを決定する必要がある。元素はこれらの過程により様々の影響を受けるため多量の微量元素についての分布図を得る必要がある。これらの過程はすべての微量元素にある程度の影響を与えるし、又詳細な検討により試料間の微妙な差が明らかになるから、個々のプロセスの重要性を定量的に分類するのには最高精度の分析が必要になる。

研究課題

A) 地球科学

(1) 鉱物—鉱物系及び鉱物—溶融物系における微量元素の分配係数の測定。

火成岩、変成岩の成因の究明。

(2) 鉱物粒子における主及び微量成分の分布測定。

マントル中での岩石生成過程の研究。

(3) 火成岩、変成岩及び堆積岩中の微量元素分析。

各岩石の起源の解明。

(4) 岩石液体包有物の分析。

B) 隕石の研究

(1) コンドライト隕石中の包有物の研究。

隕石の生成過程の解明。

(2) 隕鉄石の微量元素分布の分析。

隕石の履歴の解明。

(3) 炭素質コンドライト中の Bi と Tl の分析。

隕石生成時の熱履歴の解明。

(4) K-Ar 法による隕石の年代測定、Ar 安定領域の同定。

(5) 隕石中の硫化物、酸化物中の In の分析。

In 温度履歴モデルの検証。

(6) コンドリュール（コンドライト中の微粒子）の微量元素の分析。

コンドライトの生成の解明.

C) 月の岩石への応用

(1)月の海から採取された玄武岩の履歴の解明.

月内部の物質の研究.

(2)月高地から採取された岩石の親鉄元素微量分析.

親鉄元素の起源の解明.

物質科学への応用

物質科学における, 電子線励起に対するX線励起の利点は他の分野の場合と同様である. 即ち低検出限界, 照射損傷の低減, 試料中でのビームの広がり小さい, 試料サイズ, 準備, 雰囲気に対する要求が少ないなどの点である.

X線マイクロプローブでは, いくつかの手法が可能である. 元素分析法では, X線回折が相同定に, 光電子及びオージェ分光が表面分析に使われる. X線の信号対雑音比は, 電子線のそれに対し 10^3 倍良いため, 10^{-8} g/g レベルでの元素分布の決定と 10^{-14} g レベルでの元素の検出ができる.

オージェ及び特に光電子分光は元素の状態分析を可能にする. ミクロンの分解能で, 単原子層の1/100まで検出可能となる. 又イオンミリングと結びつけると, 深さの関数としての元素分析が可能となる.

マイクロプローブ分析は物質科学の諸分野で広く使われている手法である. 電子線プローブ法が有効なものにはすべて, より検出感度の高い手法として放射光マイクロプローブが有効となるであろう.

研究課題

A) 半導体材料

(1)超微細素子(サブミクロン)中の不純物分布の測定.

デバイス特性との相関.

(2)半導体薄膜中の微量不純物分析.

(3)混晶エレクトロニクス材料の評価.

B) ファイン・セラミックス

(1)セラミックス材料における粒界中の微量元素分析.

機能性セラミックスの特性解析.

(2)セラミックス材料の焼結機構の in situ (その場) 観察.

C) その他

(1)超伝導体における不純物元素の分析.

(2)触媒表面近傍の成分分析.

(3)有機薄膜中の微量元素分析.

- (4) 複合材料の界面分析.
- (5) 微粒子, 超微粒子中の微量成分の定量分析.
- (6) 微小結晶 (例えば合成ゼオライト) の分析.
- (7) 金属凝集相及び析出層の不純物分析.
金属材料の評価.
- (8) 複合的手法 (蛍光X線, 光電子分光, オージェ分光) による材料表面の評価.

文 献

- 1) Bertin E. P.: *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*, p. 355, Plenum Press, New York(1970).
- 2) Gordon B. M.: *Nucl. Instr. and Methods* **204**, 223(1982).
- 3) Horowitz P. and Howell J. A.: *Science* **178**, 608(1972).
- 4) Iida A., Matsushita T. and Gohhshi Y.: *Advances in X-ray Anal.* **28**(1985), in press.
- 5) Sparks C. D. Jr.: *Synchrotron Radiation Research*, Chapter 14, edited by H. Winich and S. Doniach, Plenum Press, New York(1980).