

X線を用いる分析化学

河合 潤*

1. 蛍光X線分析

蛍光X線分析は鉱工業の発展とともに発展した工業分析法の一つである。鉱物の分析が大きな役割を果たしたことは、毎年開催されるデンバーX線会議（蛍光X線分析とX線回折が主要テーマ）が鉱山の多いロッキー山脈で開催されることからわかる。出席者は日本からも多いが、アフリカ諸国のように他の学術会議とは少し変わった参加国が目立つことから納得できる。こうした蛍光X線分析法は、それぞれの工業材料に特化したルーチン分析専用装置が巨大工場の目立たないところでひっそりと自動的に使われている。X線強度と濃度が比例しないというマトリックス効果が大きいので、1960年代初めには定量分析には向かないとまで言われたが、白岩俊男らの基礎研究と工業分析との両方を理解した研究者の努力によって[1,2]、たとえばステンレスのそれぞれの品番（たとえばSUS304やSUS316のような）を規格範囲内に各元素成分を制御するために使われるほど高精度の分析法として完成された方法となった。

最近2つの事件によってこの蛍光X線分析法が社会の注目を集めた。第一の事件は、和歌山ヒ素事件である。西播磨の大型放射光施設SPring-8で発生するX線を用いて蛍光X線分析を行い、シロアリ駆除剤の中の微量不純物パターンによって異動識別した結果、犯人逮捕に結びついたといわれている。第二の事件は、ヨーロッパの有害元素規制に伴う日本製テレビゲー

ム機の禁輸事件である。ちょうどクリスマス直前にゲーム機に使われていた部品からカドミウムが検出されたといわれている。このとき使われた分析装置は、図1のハンディー型蛍光X線分析装置である。このためゲーム機会社は大きな経済的ダメージをこうむったといわれている。EUは2006年7月から一連の有害元素の規制に本格的に乗り出したため、電気部品のハンダ付けには鉛を含まないハンダを使う必要が生じ、電気ケーブルの被覆に使われていたプラスチックにも鉛は検出されなくなった。それでも、電気配線の不具合を手で修理する際に鉛ハンダに使っていたハンダごてをそのまま使ったために基板に鉛が残留しているのが見つかったりしている。電気製品の廃棄やその違法なリサイクル現場では地域的な有害元素汚染が生じている。本来はこうした汚染を防がなければならないための法律だと思われるが、間違った修理のために混入した微量の有害元素を大きな労力を払って見つけ出すというような本末転倒の事態が生じているようでもある。

いずれにしても、図1のような、ヘアードライヤーと見掛けが変わらない装置でppmまでの有害元素が検出されるようになってきたのが現状である。

このようなハンディー装置（ナイトンと呼ばれる装置）がどの程度の精度があるかを示したのが表1である[3]。BCR680プラスチック標準試料（非PVC型）のチップ試料を液体セル

*京都大学大学院工学研究科教授

に入れて図1の装置で30秒間計測し、リアルタイムで液晶画面に表示される分析値を表にしたものである。認証値とよくあっている。この分析値は測定を開始した瞬間から液晶画面に表示され、時間が経過するにつれてX線カウントが積算されるので次第に誤差(2σ)が小さくなってゆく。自分が必要な精度になったと思ったときに人差し指で押していたスイッチを離せばよい。

こういう装置の価格は数社から市販されておりメーカーにもよるが400万円~800万円である。おいそれと購入することはできないが、レンタ



図1. ハンディー蛍光X線装置
(理学電機(株)遠山恵夫氏提供)

表1. BCR680プラスチック標準試料の分析結果[3]

	30秒間の分析値±2σ (ppm)	認証値 (ppm)
Cd	123±17	140.8
Pb	102±17	107.6
Br	834±10	808
Hg	23±10	25.3
Cr	197±92	115.8

ル制度が発達し、必要なときだけ借りることができる。また電気メーカーの部品仕入れ担当者が中国へ出張し契約のその場で有害元素が含まれていないか分析するという使われ方もあると聞いている。

工場跡地にマンションが建設されることも多くなり、マンションの管理組合にとっては、子供が遊んでいる地面に有害元素があるのではないかと心配する場合も多くなった。公定分析法では雨水などで溶け出す有害元素を測定することになっているので、溶け出さない化学状態で含まれている有害元素は規制の対象にならない。こういう漏出分析は操作が煩雑で専門の分析業者にしかできない分析である。「そういう分析業者はどれも信用できないので、ハンディー型蛍光X線分析装置を使って自分たちで測定してみたい」というマンション管理組合も出てきたということである。これは仮定の話であるが、わざわざハンディー装置を買わなくても1日だけリースして30秒の測定をしてみたところ有害元素が液晶画面に出てしまったとしたらどうということになるだろうか？素人の分析だからといって無視することはできない。誰でも同じ分析値を出すことができるように装置ができてからである。検出された有害元素は水に可溶性な化学状態とは限らない。蛍光X線分析では全量が測定できてしまうので、公定法よりも高めの分析値が得られる可能性はある。しかし、いったん出た分析値を簡単に棄却してはならない、ということは分析化学の教育で受ける基礎事項である。今後このような事例が日本のあちこちで起こるであろう。

2. 焦電結晶を用いた我々の研究

米国のアンプレックという小さな会社から焦電結晶を用いたX線発生装置が市販されている

(図 2 [4]). 焦電結晶は温度が変化すると結晶中のプラス電荷の重心とマイナス電荷の重心のずれが変化するため結晶全体で高い電圧を発生する結晶である. 具体的には LiNbO_3 などがある. 電子ライターが圧電現象で高電圧を発生するのと似ているが, 小さなペルチェ素子を使って温度を変化させることができるので制御しやすい. 温度変化の幅にもよるが, 1 mm 厚さの単結晶で 20~30kV の電圧が発生するといわれている. 悪い真空中でこの電圧が発生すると, 空気分子からわずかに電離していた低真空中の電子が加速されてプラスの結晶面に当たり, 多くの電子を発生し, 再び結晶面を衝撃する. 定常状態になると数十 kV の加速電圧で加速された電子が定常的に結晶面を衝撃し電荷が中和されるまで X 線が発生し続ける. 単結晶, 温度センサー, ペルチェ素子がモレキュラーシーブとともに直径 1 cm 程度のオペアンプのケースに入っており, ベリリウム窓から X 線を取り出すことができる. 2,000 から 2,500 U S ドル程度で市販されているが原理さえわかればもっと小さなものを自作することも可能である.

この焦電結晶 X 線発生素子のもともとの発明者はニューヨーク州立大学のブラウンリッジ (図 3 右) で 1980 年代に強誘電体の低温での物

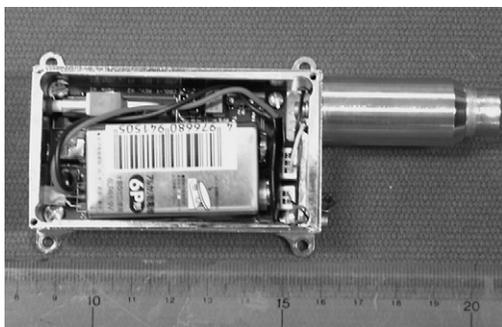


図 2. アンブテック社の焦電結晶 X 線発生器 (ふたを開けた中に 006P という 9 V の乾電池が見える). 井田博之の博士論文[4]から引用.

性測定をしようとしたときに, 電気ノイズが大きくて失敗したということが直接のきっかけだということである. ほかに独立にこの現象を発見して米国特許を申請した人たちもいる. この X 線発生素子を用いて我々の研究室では 0.1 ppm の水溶液中の Cr の定量に成功している [5]. 多くの高感度分析法が高価な装置を用いて実現されているが, 手作りの簡単な装置でノートブックコンピュータも入れて 100 万円程度の部品代で高感度な分析装置が自作可能であるということを強調したい.

焦電結晶の厚みを 1 cm 程度にすると 100kV 程度の加速電圧が得られる. 2 つの焦電結晶をペアにするとその倍の電圧が発生する (170kV). 重水素 D_2 は 30kV 程度で加速して衝突させるとクーロン障壁を越えて原子核同士が近づき核融合が起こるといわれている. 焦電結晶を用いて核融合に成功したという報告もある [6]. 液体窒素で焦電結晶を冷やしておいて常温に戻すと核融合が生じる. 低温核融合である [7]. 電気化学的に核融合を起こすことができる (常温

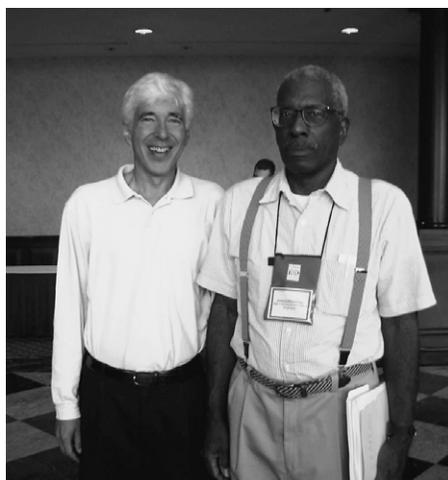


図 3. UCLA の Putterman と SUNY の Brownridge (2006 年 8 月末の加速器応用国際会議 - 米国 Fort Worth 市 - で撮影).

核融合) ということを感じている人たちもいるが、そういう人たちから見れば、焦電結晶を用いる低温核融合は当たり前すぎて面白くないということである。この低温核融合を成功させたグループは、過去十年間研究費は得ていないということで、立ち見も出た加速器応用国際会議の焦電結晶のセッションで、研究費をふんだんにもらっている研究者を皮肉っていた。彼らは D_2 核融合から発生する中性子は地雷の発見にも使える可能性があり、Putterman らは手のひらサイズの中性子源になるという控えめな応用を述べているが、100kV を超えると核融合は活発になるので危険でさえあり、新エネルギー源から地雷センサーにいたるまで今後大きく発展する可能性がある。

3. ポータブル全反射蛍光X線分析

最近筆者の研究室では、小指大のX線管を用いて図4のアタッシュケース型全反射蛍光X線分析装置を開発した。水溶液では 10^{13} 個/cm² 程度の遷移金属元素が検出可能であり、ICP 原子蛍光分光法に匹敵する分析感度が得られてい

る。今後このような小型化と高感度化と分析を知らなくても分析できる自動化が進んでゆくものと思われる。

4. おわりに

ここで紹介した種々のX線分析装置は、法的な扱いについてはっきりしない点が多い。例えば図2の装置は、井田の博士論文に関わるあるヒアリングで、こんな装置では原理的にX線が出るはずがないというコメントをもらった。筆者もある学会で物理学の大家だと自称する国立大学教授から、そんなはずがない、といわれたことがある。X線くらいならまだそれほどたいしたことはないが、大量の中性子が発生するようになれば法的にも整備する必要が出てくる。その場合、焦電結晶を下手に制限すると電子ライターでさえも使えなくなる可能性があり、非常に難しい問題を含んでいる。

謝 辞

本稿は多くの人とのディスカッションを基に執筆した。本来は出典を明記すべきものである

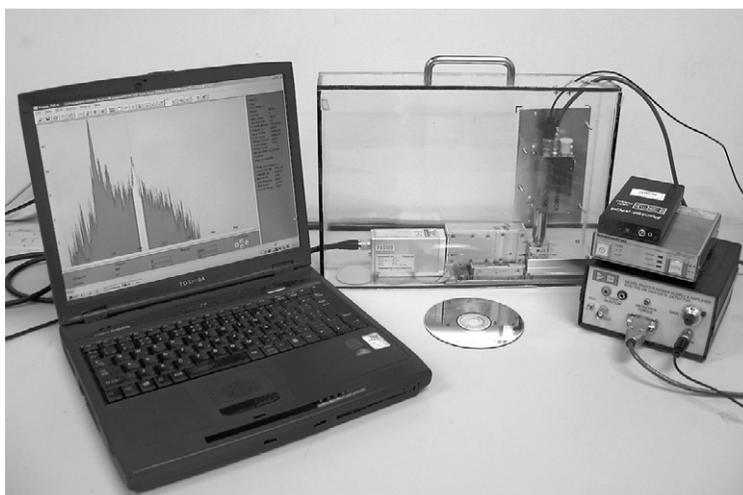


図4. アタッシュケース型全反射蛍光X線分析装置の全体写真[8].

うが、差しさわりのある場合もあるのでいちいち明記しないが、これらのディスカッションから得ることは多かった。ここに感謝したい。なお文献[4,5]は著作権所有者の許諾の下に研究室の Web ホームページ (<http://www.process.mtl.kyoto-u.ac.jp/>) に掲載されており、ダウンロード可能である。

引用文献

- [1] 白岩俊男：X線分光研究の思い出 (EXAFS と FP 法の初期) と企業での研究, ふんせき, 567-570 (1994).
- [2] 河合潤：X線分析, 化学と工業, 53, 791-793 (2000).
- [3] 河合潤：焦電結晶を用いた X線発生デバイスによる蛍光 X線元素センサー, 検査技術, 日本工業出版, 11(4), 1-7 (2006).
- [4] 井田博之：「ポータブル装置を用いた蛍光 X線分析」, 京都大学博士論文 (2005).
- [5] 井田博之, 河合潤：乾電池式 X線源と蛍光 X線分析, X線分析の進歩, 36, 155-169 (2005).
- [6] B. Naranjo, J. K. Gimzewski, S. Putterman: Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal, Nature, 434, 1115-1117 (2005).
- [7] 「これがホントの低温核融合」, 日経サイエンス, 9月号 (2005) 15.
- [8] S. Kunimura, J. Kawai: Portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for nanogram Cr detection limit, Anal. Chem. 79, 2593-2595 (2007).