

水溶液中の固体表面近傍の蛍光 X 線元素イメージング

辻 幸一*

1. はじめに

固液界面では金属材料の腐食や電気化学反応など、工業的にも重要な化学反応が生じている。このような固液界面で生じる反応の機構を理解するためには、反応が実際に起こっている溶液中（その場）で解析する手法の開発が重要である。

一般的な表面分析法として、オージェ電子分光法、X 線光電子分光法、二次イオン質量分析法などが用いられているが、いずれも超高真空中で動作するため、固液界面のその場観察に適用することは困難である。走査型トンネル顕微鏡を用いた表面形態観察、赤外反射吸収分光法や X 線吸収微細構造解析などの手法を用いて固液界面のその場解析が行われている。走査型トンネル顕微鏡は、試料表面の原子レベルでの構造を観察することができるが、一般に走査型トンネル顕微鏡では元素の識別が困難である。赤外反射吸収分光法による構造解析では非接触での測定を行うことができるが、液相の厚さが数十 μm より薄いものに限定される。X 線吸収微細構造を用いた局所構造解析は試料溶液の化学状態の識別に適用できる手法であり、電極電解質界面でのその場観察に関して報告がある。しかしながら、溶液中での金属イオンの 3 次元的な分布を得ることは困難である。

蛍光 X 線分析は非破壊、非接触で元素分析が可能な手法である。蛍光 X 線分析法を用いることによって、液体試料に関しても固体試料のように非破壊的に元素分析を行うことができる。ポリキャピラリーのような X 線集光素子が発達し、微小部の蛍光 X 線分析が可能となった。ポリキャピラリーとは、数ミクロンのガラス細管を数

万本以上束ねて成型した構造をとっており、これに入射した X 線はガラス細管の内壁を全反射しながら光路を変え、最終的に 1 点に集光される。

近年は X 線照射側と検出器側の双方にポリキャピラリー X 線レンズを配置し、両者のポリキャピラリー X 線レンズを同一の焦点に合致させる共焦点型微小部蛍光 X 線分析法が開発されてきた¹⁾。この手法では、共焦点以外の領域から発生した蛍光 X 線は検出されないため、特定の空間内でのみ発生した蛍光 X 線を検出することが可能となる。著者の研究室においても、共焦点型微小部蛍光 X 線分析装置を試作し、生体試料、植物試料、文化財、法科学試料などの分析に応用してきた^{2,3)}。そこで、本記事では共焦点型の微小部蛍光 X 線分析法の紹介と溶液中の金属腐食のその場観察例を紹介する。

2. 共焦点型微小部蛍光 X 線分析装置

共焦点型微小部蛍光 X 線分析法の概要図を図 1 に示す。X 線は高い透過力を有するために、試料に照射する際、表面から数 μm ～数百 μm 程度の深さまで X 線が侵入し、表面から発生した蛍光 X 線のみならず、内部から発生した蛍光 X 線の

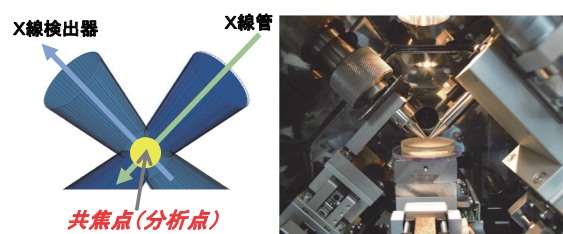


図 1. 共焦点 3 次元蛍光 X 線分析の原理 (左) と真空仕様装置の写真 (右)

*大阪市立大学大学院工学研究科

情報も検出され、試料のどの部分から混入してしまった情報なのかという判別が困難であった。上記のような欠点が生じていた微小部蛍光 X 線分析法とは対照的に、共焦点型微小部蛍光 X 線分析法では X 線管側と検出器側にポリキャピラリー X 線レンズなどの X 線集光素子を設置し共焦点型配置をとることで三次元的に特定した微小空間のみを観測することが可能である。共焦点型微小部蛍光 X 線分析法では X 線管側、検出器側の二つのポリキャピラリー X 線レンズの焦点を一致させることによって、その共焦点の領域のみの情報を得ることができる。すなわち、共焦点型微小部蛍光 X 線分析法は深さ方向に対する分解能を有しているといえる。したがって、共焦点型微小部蛍光 X 線分析では試料を走査させることにより、深さ方向へのイメージングを取得することが可能である³⁾。

この装置の基本的な原理は 1992 年に Gibson と Kumakhov によって提案され、その後 2000 年に Ding らが初めて共焦点型配置の蛍光 X 線分析装置を報告し、装置の開発や応用研究が行われるようになった⁴⁾。著者らのグループは 2002 年頃からポリキャピラリー X 線レンズを利用した微小部の蛍光 X 線分析の研究を始め、共焦点型微小部蛍光 X 線分析に関しては 2006 年から論文として報告を始めている。この手法では図 1 の左に示した「共焦点」が分析点であり、この大きさ（体積）がイメージングにおける空間分解能を決定す

る。図 2 は論文に報告された各研究グループの本手法の空間分解能の遍歴を示している⁴⁾。本手法は日本では著者らのグループのみが装置を試作し研究を進めている。図 1 の右に示す著者らの装置の空間分解能は 14 μm 程度であり、世界的にも最高水準にある。

本研究で用いた共焦点型微小部蛍光 X 線分析装置の写真を図 3 に示す。X 線照射側及び検出側のポリキャピラリー X 線レンズ (XOS 社製) は、試料ステージに対してそれぞれ 45° の角度、すなわち両者の為す角度が 90° になるように配置した。X 線照射側に取り付けたポリキャピラリーフルレンズでは、X 線源からレンズ入り口までの距離が 24 mm、レンズ出口から焦点位置までの距離が 2.4 mm であり、焦点位置での X 線スポットサイズは約 10 μm である。X 線検出側に取り付けたポリキャピラリーハーフレンズでは、焦点位置からレンズ入り口までの距離が 3.0 mm であり、焦点位置での X 線スポットサイズは約 10 μm である。X 線管は微小焦点型小型セラミックス X 線管 (MCBM 65B-50, rtw 社製, Mo ターゲット, 50 kW 定格, 焦点サイズ 50 × 50 μm) を用い、管電圧 50 kV, 管電流 0.6 mA で動作させた。X 線検出器はシリコンドリフト検出器 (Vortex-EX60, 日立ハイテック社製) で、その検出面積は 50 mm² であり、エネルギー分解能 < 130 eV (5.9 keV において) である。試料は 0.5 μm の精度で位置制御できる三次元ステージ (自動 x-y-z ステ

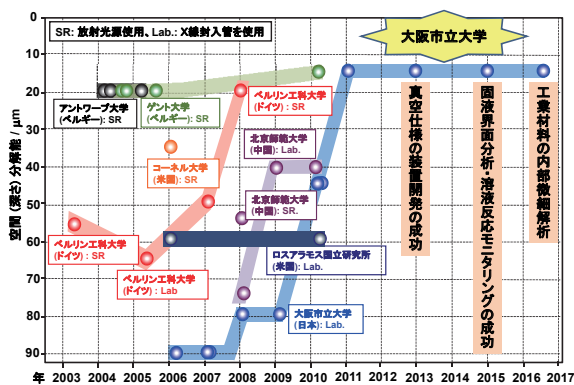


図 2. 共焦点 3 次元蛍光 X 線分析における空間分解能の遍歴

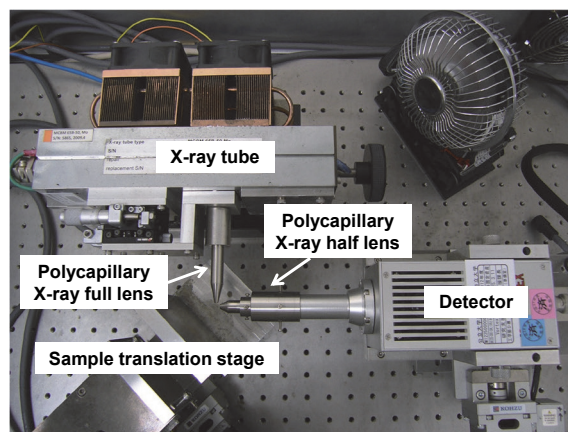


図 3. 実験に用いた共焦点 3 次元蛍光 X 線分析装置

ジ、神津精機社製) 上に固定した。試料ステージの制御はモーターコントローラー (NT2400, ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション製) を介して、パソコンで自動測定できるように装置を組み立てた。

共焦点型微小部蛍光 X 線分析を固液界面近傍の分析に応用するために、独自に試料セルを設計・作製した⁵⁾。図 4 に試料セルの構造 (図 4 (a) (b) (c)) と実験中の写真 (図 4 (d)) を示す。この試料セルはテフロン製で、直径 6 cm の円形の本体と蓋に分かれている。本体と蓋は O-リングを介して溶液が漏れないように接続した。蓋の窓穴にはカプトン膜 (ポリイミド箔) の窓材を貼り付けて実験を行った。直径 43 mm 以下で厚さ 5 mm 以下の鉄鋼試料片を試料セル内に固定することが可能である。

測定した鋼板試料は自動車用塗装を施した亜鉛めっき鋼板である。試料の大きさは 30 mm × 30 mm × 0.9 mm である。合金化溶融亜鉛めっき鋼板にりん酸亜鉛処理を施し、電着塗装により表面を被覆したものであり、層構造を有する。各層の膜厚は、亜鉛めっき層が約 7 μm、化成処理膜層が 2~3 μm、電着塗膜層が約 15 μm であった。その試料に対して、カッターナイフを用いて鋼板の中心部に長さ約 1 cm の傷を付与した。塩水中における鉄鋼材料の腐食挙動の観察を行うために、塩化ナトリウム (一級, 和光純薬工業) とイオン交換水を混合し、塩化ナトリウム 3.5 wt% の水溶

液を調製した。

3. 塩水中での塗膜鋼板の腐食挙動イメージング

図 5 には Fe, Zn, Ti, Mn の 4 元素に対して得られた元素分布を示す。横軸は傷に垂直な方向を表し、縦軸は深さ方向を表す。測定の開始場所が一番右上であり、左下の点で測定終了となる。この 1 枚の元素分布を取得するのに 1 日を要するように測定条件を設定した。なお、多元素同時のイメージングが可能なので、4 元素の分布図は同時に得られる。図 5 の Fe の分布に記載されているように、深さ方向で 0~500 μm あたりが水溶液層で、それより深い層は鉄鋼試料となる。傷を付与した場所が明瞭に可視化されている⁵⁾。

1 日に一枚 (4 元素) の画像を取得していき、図 6 には 5 日目の様子を示す。腐食反応が傷付与部から進行し、特に Zn が溶出する様子が観察された。Ti の分布図に白丸で示すように、塗膜膨れ

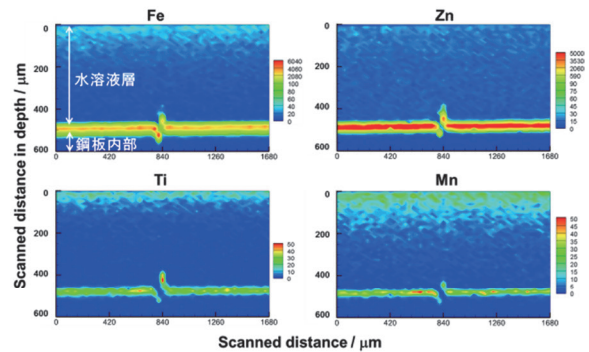


図 5. 塩水中の傷付与鉄鋼試料の「その場」断面イメージング (1 日目)

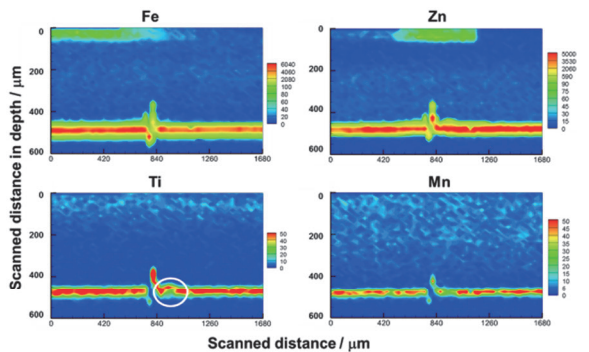


図 6. 塩水中の傷付与鉄鋼試料の「その場」断面イメージング (5 日目)

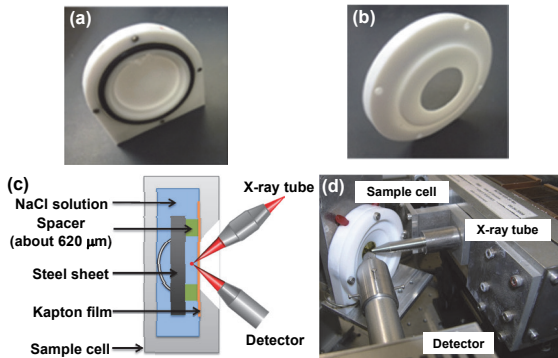


図 4. 溶液試料セルの構造 (a, b, c) と実験様子を示す写真 (d)

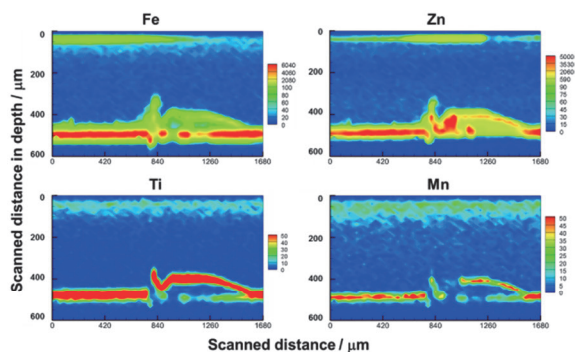


図7. 塩水中の傷付与鉄鋼試料の「その場」断面イメージング (6日目)

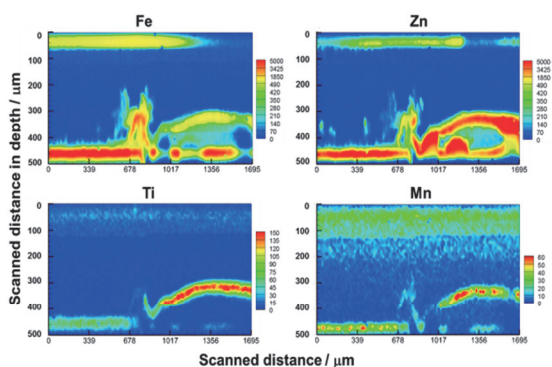


図8. 塩水中の傷付与鉄鋼試料の「その場」断面イメージング (10日目)

の前兆が確認された。その小さな塗膜膨れの中、塩水中の塩化物イオンが入り込み、塗膜の腐食反応が促進されたと推定される。

図7には6日目の各元素の分布図を示す。傷付与部の右側に大きな塗膜膨れが発生した。塗膜膨れの内部にZnやFeが溶解し、濃化している様子が見られる。次いで、図8には10日目の元素イメージングの結果を示す。塗膜膨れ内に濃化したFe、Znの元素は傷付与部から水溶液中に溶け出し、拡散する様子が見られた。溶け出した金属元素の一部はX窓材であるカプトン膜に付着した。

4. まとめ

本稿では共焦点型微小部蛍光X線分析法について紹介し、塩水中に置かれた塗膜鋼板の腐食挙動その場分析に応用した例を紹介した。各種の分

光分析法は水溶液試料にも適用できるが、水溶液中の金属分布の情報を得ることは困難である。現在の分析装置では測定できる金属元素の濃度は数10 ppmであるものの、本分析手法を用いることにより、固液界面近傍の元素分布を非接触にモニタリングできることから、今後、固液界面の観察手法として用途が広がることを期待する^{6,7)}。

参考文献

- 1) 辻幸一, 「ポリキャピラリー X線レンズの基礎と応用」, ぶんせき「解説記事」, 8月号, (2006) 378-382.
- 2) 辻幸一, 「蛍光 X線イメージング」(総説記事), 分光研究, 62 (2013) 119-127.
- 3) K. Tsuji, T. Matsuno, Y. Takimoto, M. Yamanashi, N. Kometani, Y. C. Sasaki, T. Hasegawa, S. Kato, T. Yamada, T. Shoji, N. Kawahara, New developments of X-ray fluorescence imaging techniques in laboratory, Spectrochim. Acta Part B, 113 (2015) 43-53.
- 4) 中澤隆, 中野和彦, 辻幸一, 「微小部蛍光 X線分析と元素イメージング」(進歩総説), ぶんせき, 11 (2011) 654-661.
- 5) 細見凌平, 陳自義, 土井教史, 秋岡幸司, 辻幸一, 共焦点型微小部蛍光 X線分析法による水溶液中での鉄鋼材料腐食過程のその場観察, 分析化学, 66 (2017) 713-718.
- 6) S. Hirano, K. Akioka, T. Doi, M. Arai, and K. Tsuji, Elemental depth imaging of solutions for monitoring corrosion process of steel sheet by confocal micro-XRF, X-Ray Spectrom., 43 (2014) 216-220.
- 7) 辻幸一, 平野新太郎, 八木良太, 中澤隆, 秋岡幸司, 土井教史, 「3次元蛍光 X線分析法による鉄鋼試料表面近傍の元素分布の可視化」, 鉄と鋼, 100 (2014) 897-904.

平成 29 年度伊藤光昌氏記念学術助成研究助成成果報告

研究課題番号	研究 - 1
研究課題名	南極海太平洋セクター南太平洋における生物活性微量金属の動態の解明
研究代表者	南 知晴 (京都大学化学研究所・技術専門職員)
研究協力者	鄭 臨潔 (京都大学化学研究所・博士課程 3 年)

1. 研究目的

海洋中微量元素の中で、生物にとって必須であるか、毒性の高い元素は生物活性微量金属と呼ばれている。その中でも、Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb は極めて重要な元素である。海水中のこれら微量元素を測定することは、海洋内部における物質循環、およびその供給源、除去過程、そして、それを制御する物理的、化学的、生物学的過程を知る上で非常に重要である。

本研究の目的は、白鳳丸 KH-14-6 次航海で採取された南極海、南太平洋で採取した海水を濃縮し、南極海 - 南太平洋における生物活性微量金属の鉛直断面分布を明らかにし、また、これら金属の動態を解明することである。

2. 方法

西経 170 度線上に設定された測点 GR8 から赤道の GR21, 東経 174 度の GR6, 西経 175 度の GR7 から採取した海水を分析した (図 1)。そのうち、GR6 と GR13 は、オーストラリア - ニューギニア GP13 航海のクロスオーバーステーションである。

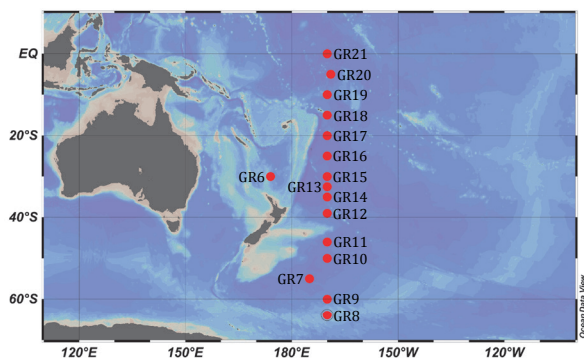


図 1. 白鳳丸 KH-14-6 次航海における南極海 - 南太平洋での測点。

溶存態試料は、海水採取後すぐに孔径 0.2 μm カプセルフィルター (AcroPak, Pall) を用いてろ過し、塩酸を添加して pH を 1.9 に調整した。全可溶態試料は、ろ過せずに塩酸を添加して pH を 1.9 に調整した。全可溶態 (tdM) は、溶存態 (dM) と希塩酸に溶解する粒子態成分を含む。全可溶態と溶存態との差は希塩酸に溶解する粒子態であり、置換活性粒子態 (lpM) と呼ばれる。海水は、以前、論文で発表した方法^{(1), (2)}を用いて濃縮した。溶存態試料は以前に分析を行ったが、より精確さを得るために、再度測定をし直した。また、必要に応じ再度濃縮を行った。

3. 研究成果

西経 170 度線上に設定した測点 GR8 から GR21 と GR6, GR7 で採取した海水を濃縮し、全可溶態生物活性微量金属の濃度を定量した。また、今回定量した全可溶態濃度から以前に分析した溶存態濃度を差し引くことで置換活性粒子態濃度を求めた。この海域での溶存態、全可溶態、置換活性粒子態の鉛直断面分布を明らかにした。

西経 170 度線上での鉛直断面分布は以下のようである。dAl は、研究海域の表層、底層、南緯 40~10 度の中深層で濃度極大を示した。dMn と dPb は除去型の鉛直分布を示し、南極海よりも南太平洋で高濃度であった。また、dMn は南緯 40 度~15 度の中深層に濃度極大を示した。dFe, dCu は表層で低濃度を示し、深度とともに濃度が増加した。dFe の濃度は、南緯 40 度~15 度の中深層で極大を示した。dCo は南極海表層と南太平洋中層で濃度極大を示した。dNi, dZn, dCd

は栄養塩型の鉛直分布を示し、表層濃度は南極海で高く、南太平洋で低かった。また、南太平洋中深層で濃度極大を示した。

tdAl, tdMn, tdFe はほとんどの深度で検出された。その濃度は GR10 から GR12 で非常に高く、それ以外では低いことを示した。tdCo は表層と深層で検出され、tdAl, tdMn, tdFe と強い相関を持つことを見いだした。tdPb は GR10 から GR13 で検出され、4000 m 以深では tdAl, tdMn, tdFe と強い相関を持つことを見いだした。tdNi, tdCu, tdZn, tdCd は全域でほとんど検出されなかった。

GR6, GR7 における生物活性微量元素の鉛直分布の傾向は、西経 170 度線のものに似た傾向を示した。これら測点での溶存態、全可溶態金属の濃度は、西経 170 度線のものと比較すると、Al は全深度、Ni, Cu, Zn, Cd は中層から底層で高くなる傾向を示した。

得られた研究結果の内、GR8 から GR21 の溶存態、GR8 から GR13 の全可溶態、置換活性粒子態の鉛直断面分布について、平成 29 年 9 月に東京理科大学葛飾キャンパスで行われた日本分析化学

会第 66 年会で発表した。

また、GP13 航海のクロスオーバーステーションである GR6, GR13 の dCd の結果については、サウスフロリダ大学 Tim M Conway 博士のグループと相互比較を行った。

4. 今後の課題

本研究は、1 年間の研究期間において当初の目標をほぼ達成できたが、より精度の良い結果を得るために、一部の試料については、再度分析し、必要に応じて再度濃縮する必要がある。今後、再実験を行い、得られたデータについて精査する。その後、この研究海域における生物活性微量元素の動態を解明し、論文の作成を目指す。

参考文献

- 1) T. Minami, W. Konagaya, L. Zheng, S. Takano, M. Sasaki, R. Murata, Y. Nakaguchi, Y. Sohrin; *Anal. Chim. Acta*, **854**, 183–190 (2015).
- 2) L. Zheng, T. Minami, S. Takano, H. Minami, Y. Sohrin; *J. Oceanogr.*, **75**, 669–685 (2017).