

3D プリンタによる XRF 分光器の製作

田中亮平*

1. 小型分光器製作における 3D プリンタの利用

その場計測が必要とされる分析には携帯可能な分析装置が必要であり、ハンドヘルド型をはじめとした分析装置の小型化が進んでいる。蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence, XRF) でいえば、2000 年代に液体窒素冷却の不要な半導体検出器を用いたハンドヘルド型 XRF が登場し、2010 年以降は数ワットの低出力 X 線管を用いて XRF 分光器を自作する動きも盛んになってきた。誰でも短時間に測定可能な小型分析装置が安価に入手・利用できるようになった一方で、分析精度・感度の悪化は一考すべき課題である。その中で近年、3D プリンタを分析装置の製作に援用することで、従来装置と遜色ない精度を有し短時間で測定可能な小型分析装置開発が行われている。ワシントン大学の Seidler らのグループは、最大出力 50 ワットの空冷式低出力 X 線源を用いた X 線吸収分光装置や波長分散型高分解能蛍光 X 線分析装置を開発し、2 次元検出器として CMOS カメラを用いたケミカルシフト測定のできる蛍光 X 線分光器や、EXAFS を短時間で測定できる分光器を市販している¹²⁾。これらの装置のデバイスホルダには 3D プリンタにより製作された樹脂製の部品が用いられている。3D プリンタで用いる入力データは数値制御による機械加工で用いられるデータと同形式の 3D CAD (Computer-Aided-Data) データであり、今まで機械加工で行っていた装置製作を 3D プリンタによる簡便な方式にそのまま置換することができる。従来の金属加工に加え 3D プリンタを用いて装置製作過程における幾何学的配置の検討や試作を行うことで、トライアルアンド

エラーの回数を増やすことができ、分析装置の迅速な開発につながると考えられる。このように分析装置開発に 3D プリンタを援用することは、laboratory-made の装置であっても十分な精度・感度を有する小型分析装置開発の一助になり得る。本稿では、当グループにおいて 3D プリンタを用いて試作を行ってきた分光器³⁵⁾のうち 3 次元偏光光学系蛍光 X 線分析装置や散乱 X 線の偏光度測定装置の製作条件や測定結果をもとに、3D プリンタによる分光器製作について得られた知見を報告する。

2. 3D プリンタでの装置製作

3D プリンタを用いて、3 次元偏光光学系 XRF 装置、X 線偏光度測定装置の試作を行った。3D プリンタは 3DP-20 (HICTOP) を用いた。図 1 に使用した 3D プリンタを示す。この 3D プリンタは熱溶解積層方式であり、熱可塑性樹脂のフィ

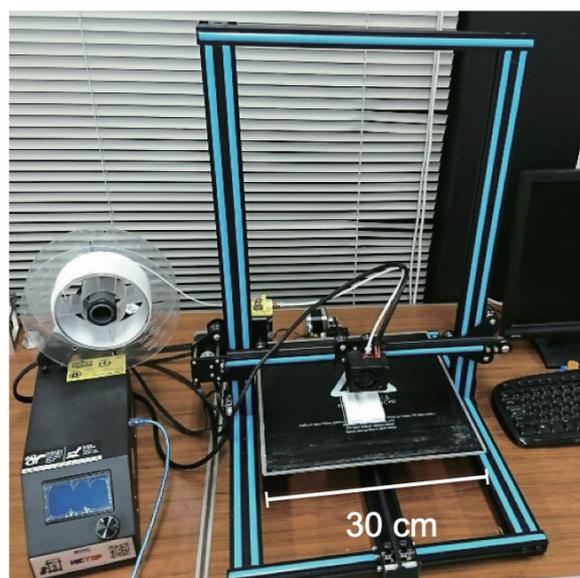


図 1. 3D プリンタ

*京都大学大学院工学研究科材料工学専攻助教

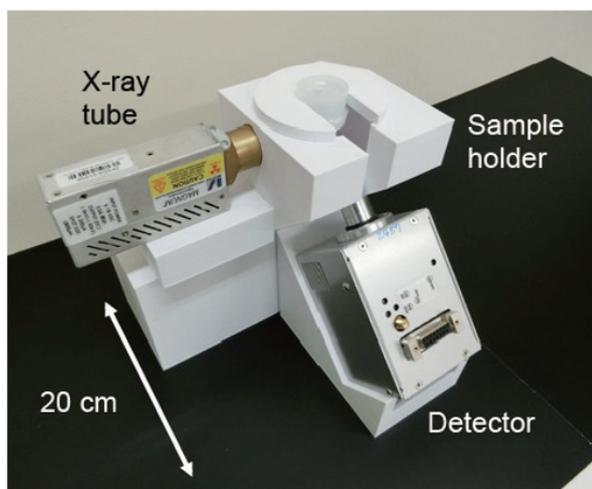


図 2. 3次元偏光光学系 XRF 装置

ラメントを熱して溶解し、1層ずつ塗り重ねていく。企業・法人向けの大型 3D プリンタと比較すると安価であり数万円程度で購入できる。フィラメントには主にポリ乳酸 (PLA) 樹脂やアクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) 樹脂が用いられる。PLA の融点は 180-230℃, ABS の融点は 230-260℃ であり, ABS 樹脂を用いる場合はフィラメント射出ノズルをより高温に保持する必要がある。図 2 に示す 3次元偏光光学系 XRF 装置のサイズは 20 cm × 20 cm × 20 cm であり, 要した時間は 14 時間であった。当グループでは 2017 年前半にマシニングセンタで数値制御加工によりアクリル製分光器 (RES-Lab.) を試作した⁶⁾。そのときと同じ 3D-CAD データを基に, 液体試料でも測定可能なように X 線を試料下面から照射できるよう設計変更を施し, Fig.2 の樹脂製分光器を製作した。フィラメントを下から積み上げていく積層方式の 3D プリンタでは, 凹凸や空洞など印刷する部品の形状に応じて印刷方向などの条件を考慮して製作する必要がある。そういった場合であっても, 形状に合わせ部品を分割製作し, 後から組み合わせることも容易である。次に散乱 X 線の偏光度測定装置を図 3, 4 に示す。図 3 は 30 度ごとに検出角度を変更可能な検出器ホルダであり, 図 4 のように検出器と X 線管を配置し, 各ホルダの凹凸の組み合わせを変えることで散乱 X 線の検出角度の調整を行うこ

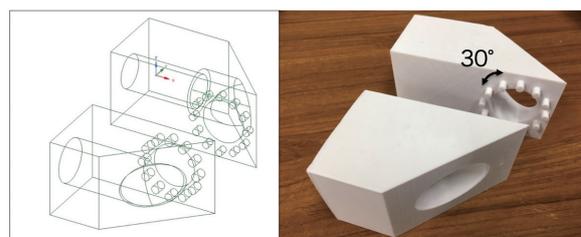


図 3. 3D プリンタで製作したホルダ。(左)3D-CAD データ (右) 製作したホルダ



図 4. 図 3 のホルダに検出器・X 線管を配置した偏光度測定装置

とができる。樹脂製部品からの散乱 X 線を防ぐため, フィラメントの充填密度を変更し空洞になるように設計した。このように従来の金属機械加工では困難と考えられる部品設計を, 3D プリンタを用いて簡便に行うことができる。

3. 偏光光学系蛍光 X 線分析への応用

偏光光学系蛍光 X 線分析は, 直線偏光した線源由来の X 線を励起光として用い, 試料から発生する蛍光 X 線を入射 X 線方向と直交する方向から検出し, 線源由来のバックグラウンド低減させることで高感度な分析が可能となる分析方法である (図 5)。土壌, 河川水などの環境試料や食品中の微量有害元素分析などの場面で用いられ, また, 鋼材リサイクルに伴う添加元素の循環濃縮の程度が微量の段階から事前に評価するなど, 工業分析・金属材料分析などへの応用も考えられる。

X 線は屈折率がほぼ 1 であり, ブリュースター角が 45 度となるため, X 線の入射方向に対し 90 度方向に回折・散乱を生じさせることで偏光 X

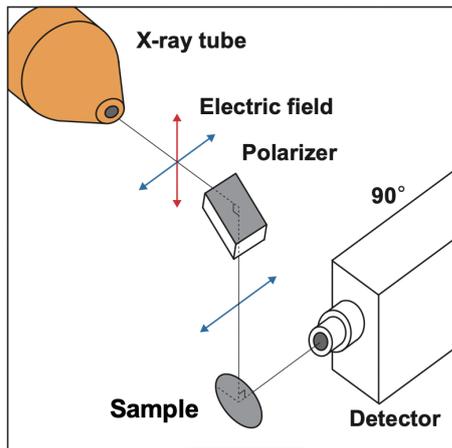


図 5. 偏光光学系

線を生成できる。また発生原理上偏光性を有する放射光を利用することもできる。回折現象を用いた方法^{7,8)}では、入射 X 線波長に合わせた分光結晶を用いて 45 度 Bragg 回折を起こすことで高偏光度の X 線を生成できるため高感度分析が可能である。しかし、回折条件を満たす波長を有する X 線のみが偏光するため特定の元素しか励起できず、未知試料分析には不向きである。他方、X 線の散乱現象を用いる方法^{9,10)}は、偏光子に金属板などを用い、散乱された X 線を励起光として用いる。この場合、偏光 X 線は白色光であり未知試料分析向きだが、偏光度は回折を用いた方法に比して劣る。当グループでは、弾性散乱断面積に対して Compton 散乱断面積の割合が大きい軽元

素からなる材料を偏光素子として用いた場合、その散乱線が全エネルギー帯で高偏光度を持つことを図 3, 4 の 3D プリント製簡易分光装置を用いることで実証した⁶⁾。散乱 X 線の偏光度 p は $\frac{I_{0^\circ} - I_{90^\circ}}{I_{0^\circ} + I_{90^\circ}}$ で評価した。ここで、 I_{0° は I_{90° 検出器と直線偏光 X 線の偏光方向のなす角が 0° , 90° のときの散乱 X 線の強度である。X 線管は ULTRALIGHTMAGNUM (ロジウムターゲット, 最大出力 4 ワット, MOXTEK) を用いた。測定には SDD 検出器 (RES-Lab.) を用いた。図 6 はホウ素板と鉛板を偏光素子として用いた場合の散乱 X 線のスペクトルである。ホウ素板を用いたとき、 I_{90° は I_{0° に比べて大きく減少していることがわかる。また、ホウ素版を用いた場合、Rh K α 線はほとんどコンプトン散乱されることもわかる。図 7 に種々の偏光素子を用いた場合の Rh K α 線と Rh K α Compton 線の強度比と散乱 X 線の偏光度を示す。Compton 線の割合が大きいほど偏光度も高くなり、軽元素で構成される偏光素子を用いた場合の方が高い偏光度の X 線を生成することがわかる。偏光実験では大型放射光施設などの利用が考えられるが、3D プリントを用いて製作した装置であっても X 線偏光度を測定することが実験室系においても十分に可能である。

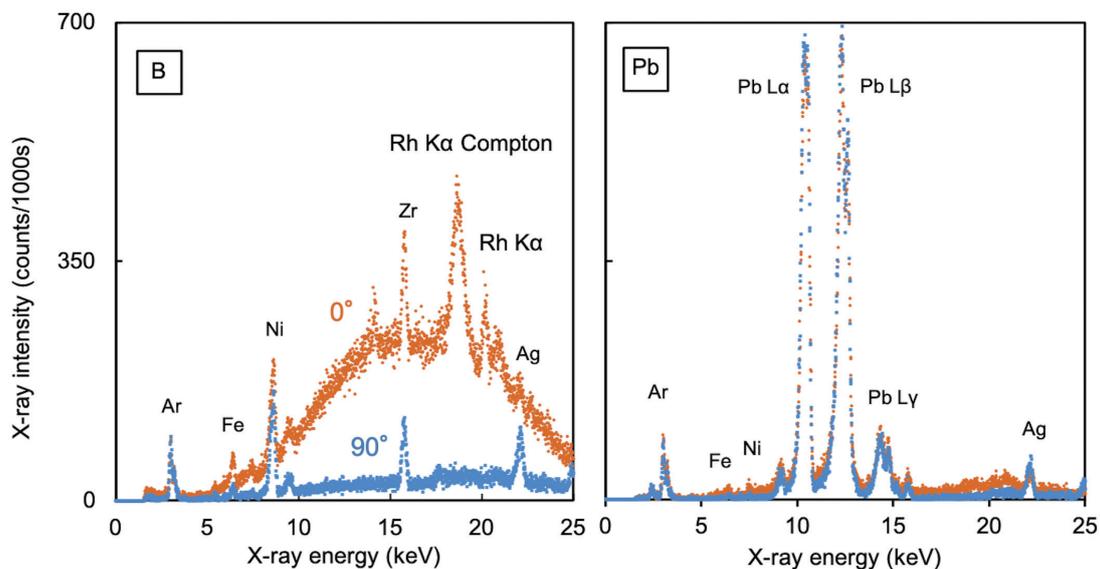


図 6. 散乱 X 線のスペクトル (左) ホウ素板 (右) 鉛板

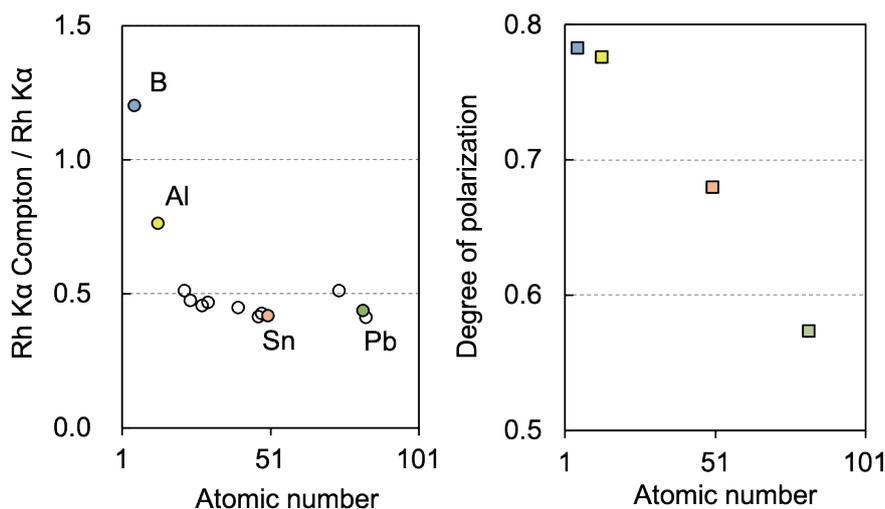


図7. 種々の偏光素子を用いた場合の Rh Kα-Compton 線 / RhKα 線強度比と散乱 X 線偏光度

4. まとめ

偏光光学系 XRF など種々の分光装置の試作に 3D プリントを応用し、分析機器開発における 3D プリントの応用可能性について実際の X 線偏光度測定を通して見てきた。高精度が要求される部分に対しては金属加工した部品を用いる必要があるが、X 線管や検出器を固定するためのホルダ、本格的な設計の検討を行うためのプロトタイプの製作に 3D プリントを活用することは有用であると考えられる。また金属部品から生じる妨害ピークを低減するための樹脂製部品を、3D プリントを用いて制作することも可能である。従来の数値制御による機械加工と 3D プリントの入力データが共通であることから、測定目的や対象に応じて機械加工による金属部品と 3D プリントによる高分子樹脂部品を組み合わせることで、従来装置の精度・感度を保ちつつ、携帯型分析装置のより簡便な開発が可能になると考えられる。

謝辞

空洞を有する部品作製時の分割印刷方法など 3D プリントを用いた設計方法・方針に関して指導をいただきました（地独）京都市産業技術研究所の竹浪祐介氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) W. M. Holden, O. R. Hoidn, A. S. Ditter, G. T. Seidler, J. Kas, J. L. Stein, B. M. Cossairt, S. A. Kozimor, J. Guo, Y. Ye, M. A. Marcus, and S. Fakra: A compact dispersive refocusing Rowland circle X-ray emission spectrometer for laboratory, synchrotron, and XFEL applications, *Reviews of Scientific Instruments* 88, 073904 (2017).
- 2) D. R. Mortensen and G. T. Seidler: Robust optic alignment in a tilt-free implementation of the Rowland circle spectrometer, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 215, 8 (2017).
- 3) T. Sugino, R. Tanaka, and J. Kawai: 3D printed compact XRF spectrometer, (submitted to *International Journal of PIXE*)
- 4) 杉野智裕, 田中亮平, 河合潤: 小型偏光 X 線励起による鋼材の XRF 測定, X 線分析の進歩 49.
- 5) 田中亮平, 森崎聡志, 山下大輔, 山本大地, 堤麻央, 杉野智裕, 河合潤, “3D プリントによる分光器の試作”, X 線分析の進歩 49, 53-61 (2018).
- 6) R. Tanaka, T. Sugino, N. Shimura, and J. Kawai: 3D-Polarized XRF Spectrometer with

- a 50 kV and 4 W X-Ray Tube, *Analitika i Kontrol*, 22 (2018) 128.
- 7) K. P. Champion, R. N. Whitem: Utilization of Increased Sensitivity of X-ray Fluorescence Spectrometry due to Polarization of the Background Radiation, *Nature*, 199 (1963), 1082.
- 8) H. Aiginger, P. Wobrauschek, C. Brauner: Energy-Dispersive Fluorescence Analysis using Bragg-Reflected Polarized X-Rays, *Nuclear Instruments and Methods*, 120 (1974), 541.
- 9) J. C. Young, R. A. Vane, J. P. Lenehan: Background reduction by polarization in energy dispersive X-ray spectrometry, Western Regional Meeting of the American Chemical Society (1973).
- 10) T. G. Dzubey, B. V. Jarrett, J. M. Jaklevic: Background reduction in X-ray fluorescence spectra using polarization, *Nuclear Instruments and Methods*, 115 (1973), 297.