

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-27

湾曲結晶を用いた蛍光X線装置の開発と状態 分析への応用

村田, 直哉 / MURATA, Naoya

(発行年 / Year)

2008-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2008-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2007年度 修士論文

湾曲結晶を用いた
蛍光 X 線分析装置の開発
状態分析への応用

Development of X-ray Fluorescence Spectrometer
for Chemical State Analysis
with PSPC and Curved Analyzing Crystal

指導教員 浜中 廣見 教授

06R2122 村田 直哉

目次

論文概要	2
本論	3
1. ! 序論	3
2. 理論・原理	4
2. 1 結晶分光法	4
2. 2 特性X線	4
2. 3 $K\beta'$ 線	6
2. 4 位置敏感型比例計数管(PSPC)	...	7
2. 5 ブラッグの回折則	9
2. 6 ローランド円	11
3. 実験	14
3. 1 湾曲結晶を用いた蛍光X線状態分析装置の開発 及び性能評価	14
3. 2 様々な物質に対する応用測定	18
3. 3 状態分析への応用	20
4. 結論	26
5. 参考文献	27
6. 謝辞	28
7. 資料	29

論文概要

結晶分光 PIXE 法ではプロトンビームを真空中の試料に照射し発生する特性 X 線を結晶で分光し、位置敏感型比例計数管 (PSPC) で検出する。この方法では、重元素分析における試料が微量である状態分析、水分を含む試料の測定には不向きである。この問題点はプロトンビームの代わりに X 線を利用することで改善できると考えられる。そこで、平板結晶、X 線、PSPC を用いた蛍光 X 線分析装置を開発し、結合状態の違いによって変化する特性 X 線の $K\beta'$ 線の観測を行ってきた。しかし、開発した分析装置の分解能では 1eV 以下のエネルギー差による化学シフトを観測するには不向きであった。さらに、測定効率も良いと言える結果を得ることが出来なかった。そこで本研究では分解能の向上・測定効率の向上を図るために、平板結晶の代わりに湾曲結晶を用いた蛍光 X 線分析装置の開発をおこない、様々な物質を測定し分析装置の評価を行った。そして本分析装置を用いて、状態分析への応用も行った。

試料のそれぞれ結合状態が異なる Fe、Fe の化合物を湾曲結晶を採用した分析装置で $FeK\beta'$ 線を観測した。結果は平板結晶時に 5.6eV/ch であった分解能が 0.48eV/ch と向上した。この値は、目標としていた 1eV 以下のエネルギーを区別して観測することが可能になったことを示している。また効率も、平板結晶時と同程度の強度を得るための測定時間が湾曲結晶を用いたことで半分程度に短縮することが出来た。また、それぞれの $FeK\beta'$ 線のエネルギーも算出することに成功した。

次に、本分析装置を用いて非破壊的な測定、Fe の状態変化の観測が可能か実験を行い評価した。結果、塗料の塗られた Fe の測定に成功し、Fe、Fe の化合物を含有する信楽粘土の焼成による変色の原因が Fe の状態変化である可能性を示唆する結果を得ることが出来た。

1eV 以下のエネルギーの差による化学シフトの観測が可能な蛍光 X 線分析装置を開発した。これによって、結合の違う物質の区別、物質の状態変化の観測が可能となった。今後、この分析装置の分解能の向上・試料に液体を採用できるように改良を試みることで、より精度の高い分析・環境問題への応用等に利用されることが期待される。

1. 序論

我々はX線の検出器に位置敏感型比例計数管(PSPC)、試料の励起源にCuK α 線、平板結晶(LiF:(200),面間隔 $d=2.014 \text{ \AA}$)を用いた蛍光X線分析装置の開発を行ってきた。この装置は大気圧中において価数の違いから生ずる特性X線のK β '線を測定することが可能である。しかし、分解能・効率共にまだ改良の余地があると考えられる。

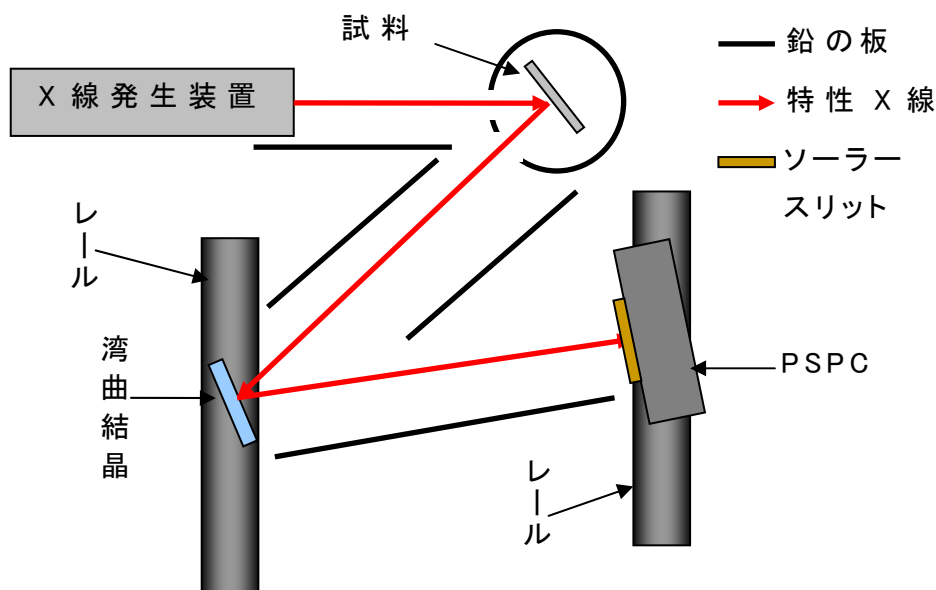


図 1.1 蛍光X線分析装置

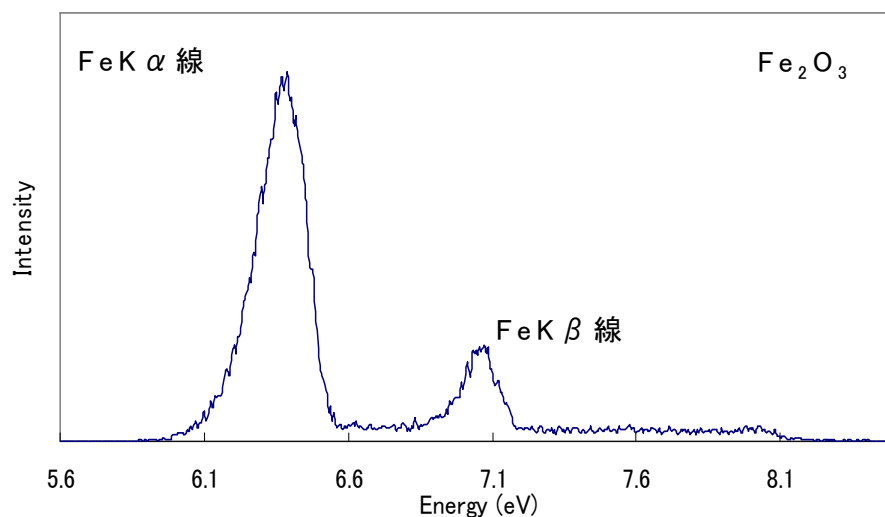


図 1.2 Fe₂O₃を蛍光X線分析装置を用いて測定した結果

そこで本研究では分析装置の測定効率・分解能を上げるため、分光結晶に湾曲結晶(LiF:(420), $d=0.900 \text{ \AA}$)を採用し、Fe及びFeの化合物の状態分析を行い、その結果を基に分析装置の評価を行った。

2. 理論

2.1 蛍光 X 線分析法の原理

原子の周りを取り囲んでいる電子軌道はそのエネルギー準位がとびとびでかつ元素によって特有の値を持つ。X線を照射するターゲットに目的の元素が存在する場合、照射されたX線がK殻の電子を飛ばし、この穴のあったK殻に外殻のL殻から電子が落ちてきてそのエネルギー差の分がX線として放出されます。このX線を K_{α} 線と呼んでいます。またM殻から電子が落ちる場合を K_{β} 線と呼んでいます。このため K_{β} 線は K_{α} 線より短波長側（高エネルギー側）に出てきます。またL殻の電子が叩き出されて、M殻等の軌道から電子が落ちてくる際に出る特性X線はL線と呼ばれています。この遷移は主量子数 n の変化 $\Delta n \neq 0$ 、方位量子数 $\Delta l = \pm 1$ 、内量子数 $\Delta j = 0, \pm 1 \dots$ の時のみおこります。固有 X 線の波長より定性が、その強度より定量分析が可能となる。蛍光 X 線分析計には蛍光 X 線を分光結晶により分光し、X線の波長と強度を測定する波長分散方式、と分光せず半導体検出器で測定し、波高分析器（マルチチャンネルパルスハイアナライザー）で波長とエネルギー強度を得るエネルギー分散方式がある。蛍光 X 線分析法は ppm レベルの成分の分析に有効であり、主成分の分析に良く用いられる。最近では放射光の利用による蛍光 X 線分析により微量分析も可能となってきた。

2.2 特性 X 線

固体や気体の標的に高エネルギーの電子線やイオンビームを照射すると、構成原子の内殻電子が電離放出されて生じる空孔に外殻電子が遷移し、このエネルギー差に等しいエネルギーの X 線が放出される。この X 線を特性 X 線あるいは固有 X 線という。通常は離散スペクトル（線スペクトル）を示す。遷移が生じる順位によっていくつかの波長系列がある。波長の短い方から K 系列、L 系列、M 系列、 \dots とよび、1 系列中の線（サテライト線という）を波長の短い方から $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ と呼ぶ。これらは一般に多重線で、各線はさらに強度の高い方から順に 1, 2, 3, \dots と数字をつけて区別し、 $K\alpha_1, K\beta_2, L\alpha_2$, などという。 $K\alpha$ は $2p \rightarrow 1s$ 、 $K\beta$ は $3p \rightarrow 1s$ の遷移に対応する。

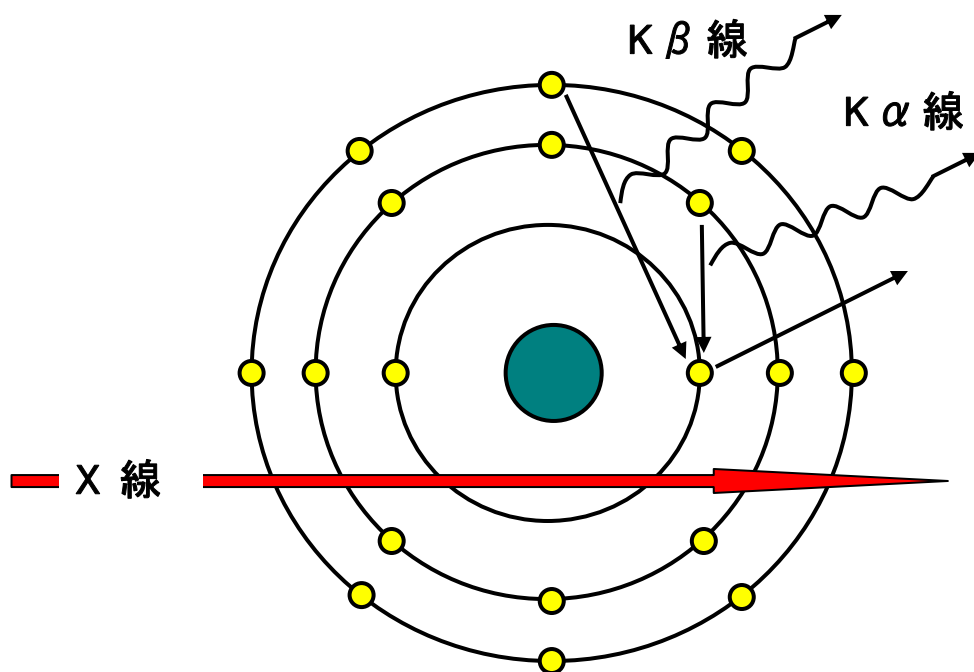


図 2.2.1 特性 X 線の発生機構

2.3 Kβ'線

Kβ'線とは、占有された3d軌道を有する元素を含んだ化合物にのみ現れる特性X線である(3d電子が結合に使用されている場合は除く)。Kβ線が発生する直前に、Kβ線のエネルギーの一部が3d軌道に存在する孤立電子を価電子帯から伝導帯へ昇位させるために奪われるので、本来のKβ線のエネルギーより低いエネルギーのKβ'線が発生する。

発生原理

- ①電子線の照射により1sの電子が電離放出される。
- ②1sの空孔に3p電子が遷移する。この際、順位差によるエネルギーが発生する。
- ③Kβ線が発生する前に、②で発生したエネルギーの一部を使用し、3d電子を伝導体へ昇位する。残ったエネルギーがKβ'線として放出

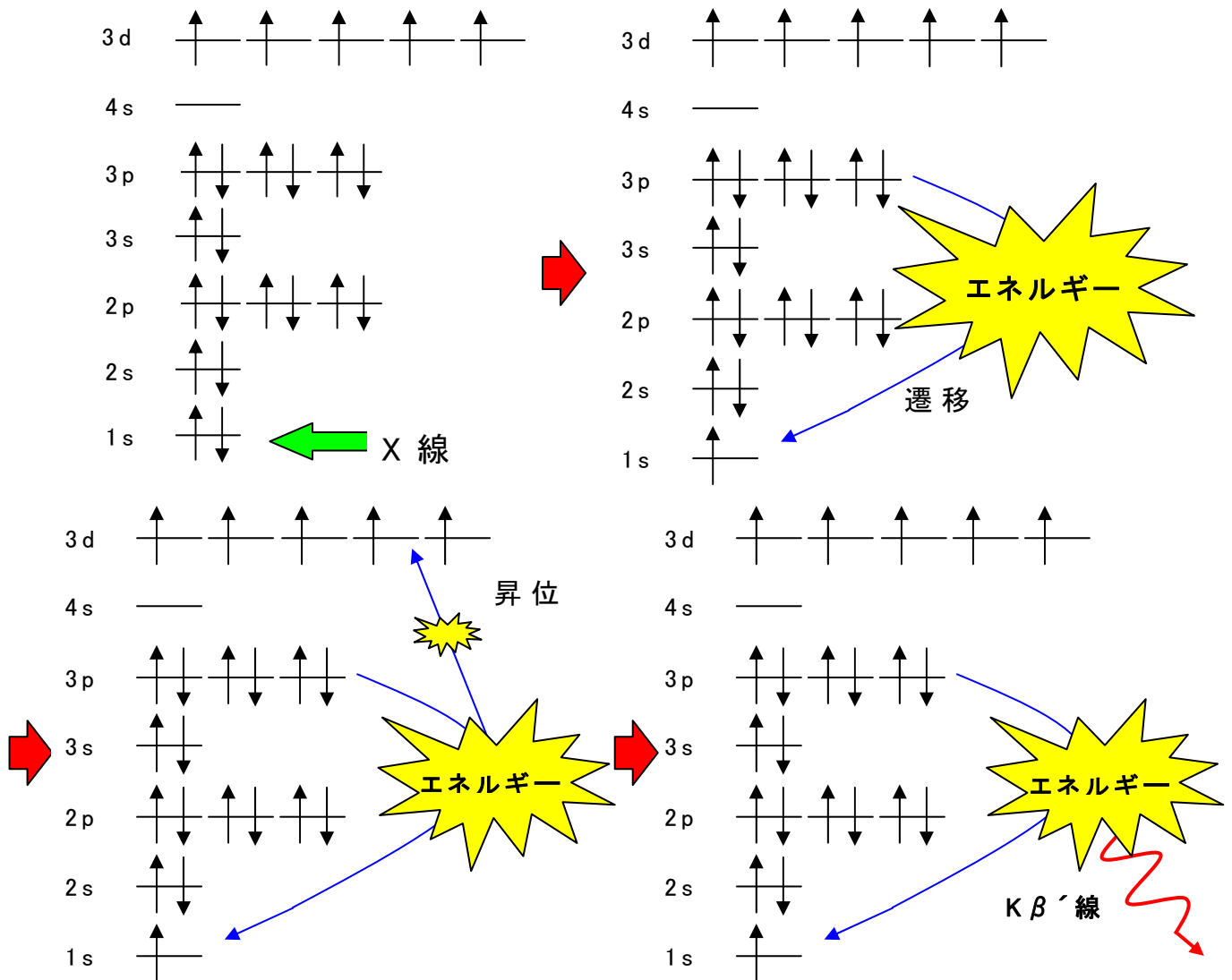


図 2.3.1 Kβ'線発生原理

2.4 位置敏感型比例計数管

PSPC: Position Sensitive Proportional Counter

計数管に放射線が入射すると、計数管内のガスは電離されて陽イオンと電子(イオン対)が出来る。管内の電場によって陽イオンは陰極に、電子は陽極に向かって移動する。電子は運動に伴ってガス分子と衝突する。その際電子の運動エネルギーは失われる。エネルギーを失った電子は電場から再びエネルギーを得る。このようにして電子は陽極に向かって移動する。

陽極近傍の強い電場(電場の強度は計数管の中心からの距離に反比例する)によって電子は電場から得るエネルギーが大きくなり、ガス分子と衝突する際にガス分子を電離するようになる。電離によって生じた電子も又次のガス分子を電離する。このようにしてイオン対の数が鼠算的に増加する。これを電子雪崩と云う。

従って、比例計数管では電離箱に比較して、大きい電気信号を得ることが出来る。最終的に得られる信号(電気パルス)の大きさは放射線によって作られたイオン対の数に比例するので、比例計数管は単に放射線を数えるのみならず、エネルギーも測ることが出来る。更に、比例計数管では電子雪崩の発生する場所は、陽極の近くの限られた領域内であるので、計数管のどの場所に放射線が入射したかを知ることが出来る。この現象を利用した計数管に位置敏感型比例計数管がある。

本実験で使用する PSPC は研究室で自作したものでありその構造を図 2.4 で示す。真線のカーボンファイバー(直径 $6\mu\text{m}$, 約 $4\text{k}\Omega/\text{cm}$)の長さを約 6cm で、この真線に入射する X 線からの信号を受け取り特性 X 線を測定する。



図 2.3 PSPC 本体

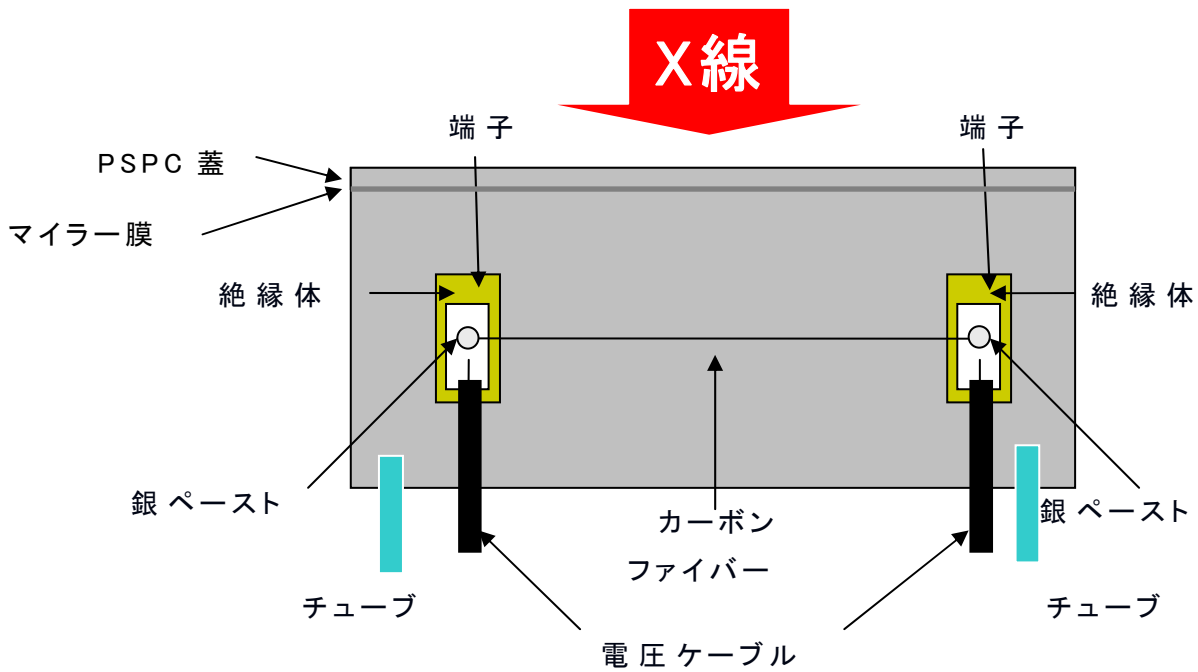


図 2.4 PSPC 内部構造

2.5 ブラッグの回折則

結晶による X 線, 粒子線の回折が現れる方向を決める条件の表現の1つで, W.L.ブラッグが X 線について運動学的回折理論に基づき与えた。結晶の空間格子の中の一郡の平行な格子面の間隔を d とし、この格子面郡による反射波を考えると、視射角(入射角の余角)を θ 、入射 X 線または入射粒子の波長を λ , n を正の整数とすれば、ブラッグの回折則、

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

d : 光路差 (\AA)

θ : 結晶面と光線との角度

λ : X 線の波長 (\AA)

n : 正の整数

が成立するとき、各格子面からの反射波が同位相になって強めあうので、その方向に回折が現れる。これをブラッグ反射と呼び、この場合の θ をブラッグ角という。ブラッグの回折則が満たされない場合には格子面による反射は起こらない。ブラッグの回折則は、光の波長と結晶構造の幅、及び反射面と光線が成す角度の関係の説明している。

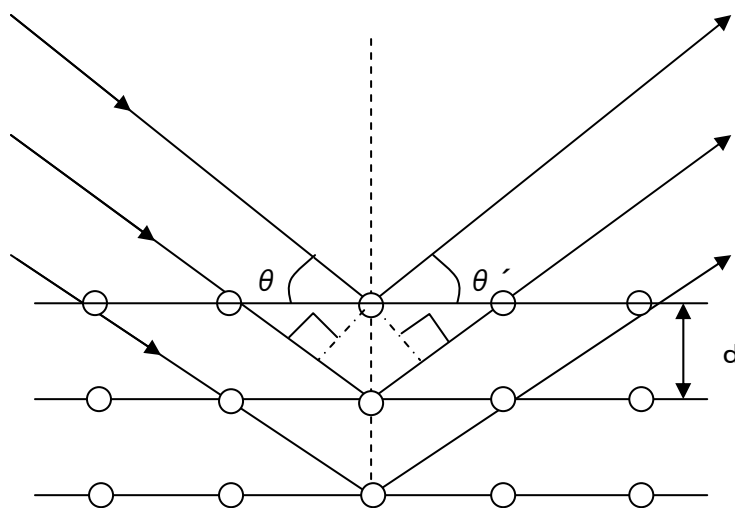


図 2.5.1 ブラッグの回折則

本実験で測定する特性 X 線である Fe の K β 線のエネルギーは

$$E(K\beta) = 7.057 \text{ keV}$$

であり、また湾曲結晶の LiF の面指数、面間隔は、

$$\begin{aligned}(hkl) &= (420) \\ d &= 0.901 \text{ \AA}\end{aligned}$$

上記データより、本実験における回折角を算出する。

$\lambda = 12.4 / E$ より Fe の K β 線の波長 λ は、

$$\begin{aligned}\lambda &= 12.4 / 7.057 \\ &\doteq 1.757 \text{ \AA}\end{aligned}$$

これをブラグの回折式に代入すると

$$\begin{aligned}2d\sin\theta &= n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \\ \text{今回は一回折なので } n &= 1 \\ 2 \times 0.901 \times \sin\theta &= 1 \times 1.757 \\ \sin\theta &\doteq 0.975 \\ \theta &\doteq 77.3 \text{ [度]}\end{aligned}$$

よって Fe の K β 線の湾曲結晶での回折角は 77.3 度であることが算出された。

2.6 ローランド円 : Rowland Circle

湾曲結晶を回折結晶として用いる場合、ローランド円によって試料、湾曲結晶、PSPC の配置は決定される。このローランド円は、スリット、回折格子と凹面回折格子の一次の非点焦点を持った円。凹面格子とは、光を分散するだけでなく、スペクトルに焦点合わせをさせるよう凹球面上に格子が刻まれた反射格子。この格子の大きな利点は、分離した視準光学系を必要としないことにある。

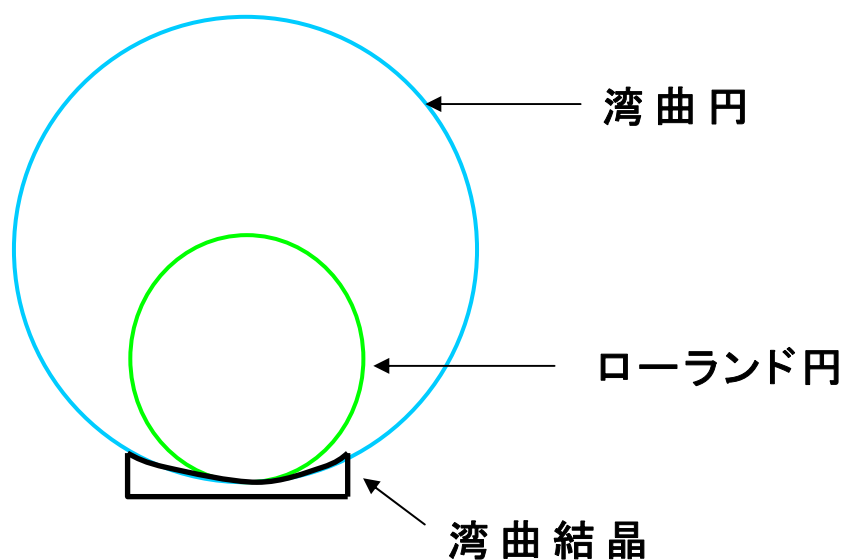


図 2.6 ローランド円

湾曲結晶を用いた場合の配置方法には、主に v.Hamos 配置と Johansson 配置の 2 種類ある。

v.Hamos 配置

結晶は湾曲結晶の湾曲面を縦にして設置する。ターゲット、結晶、PSPC のそれぞれの距離は、ターゲット・結晶間の距離は任意の距離に、結晶・PSPC 間の距離はローランド円の直径の長さに合わせて配置する。また、ターゲット、結晶、PSPC は、測定したい元素の特性 X 線のエネルギーから算出した回折角に合わせて配置される。

・メリット

Johanson 配置よりも高効率な測定が可能

・デメリット

Johanson 配置よりも多量の試料を必要

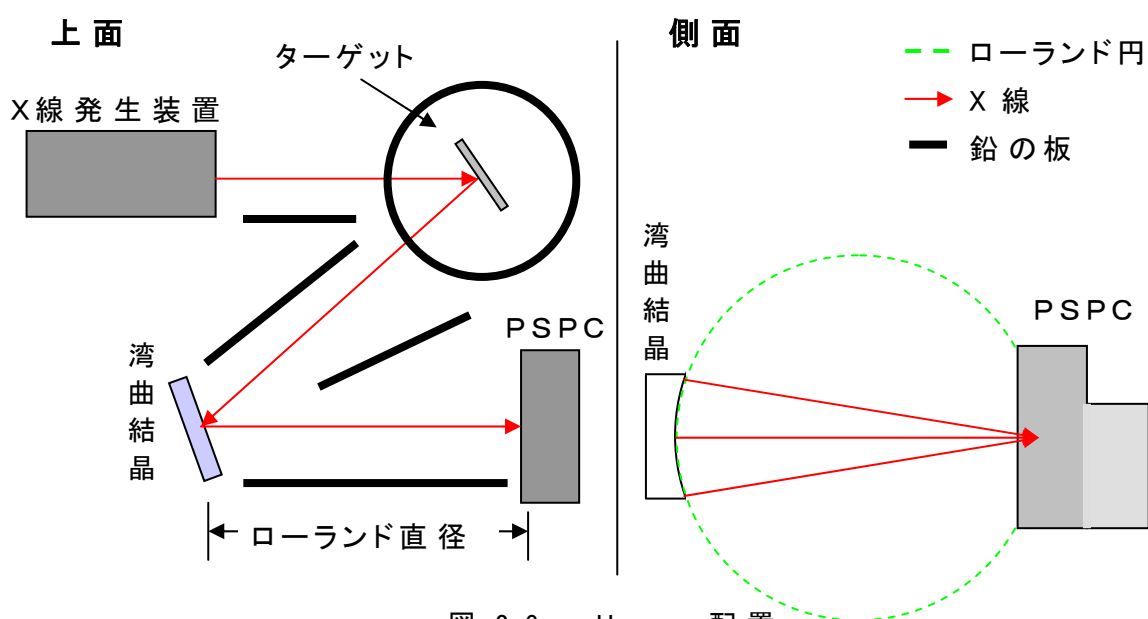
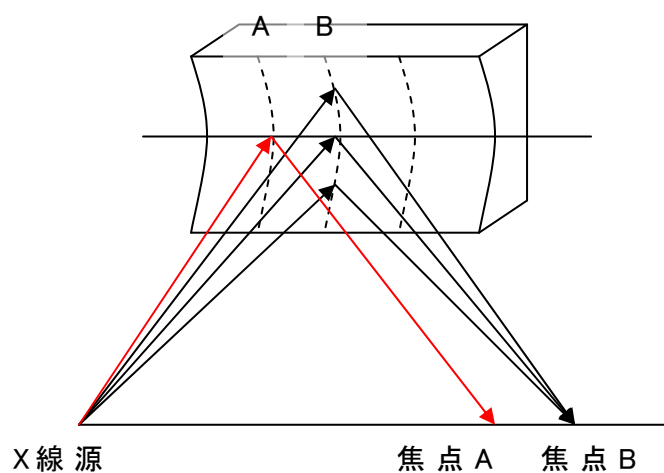


図 2.6 v.Hamos 配置

Johansson 配置

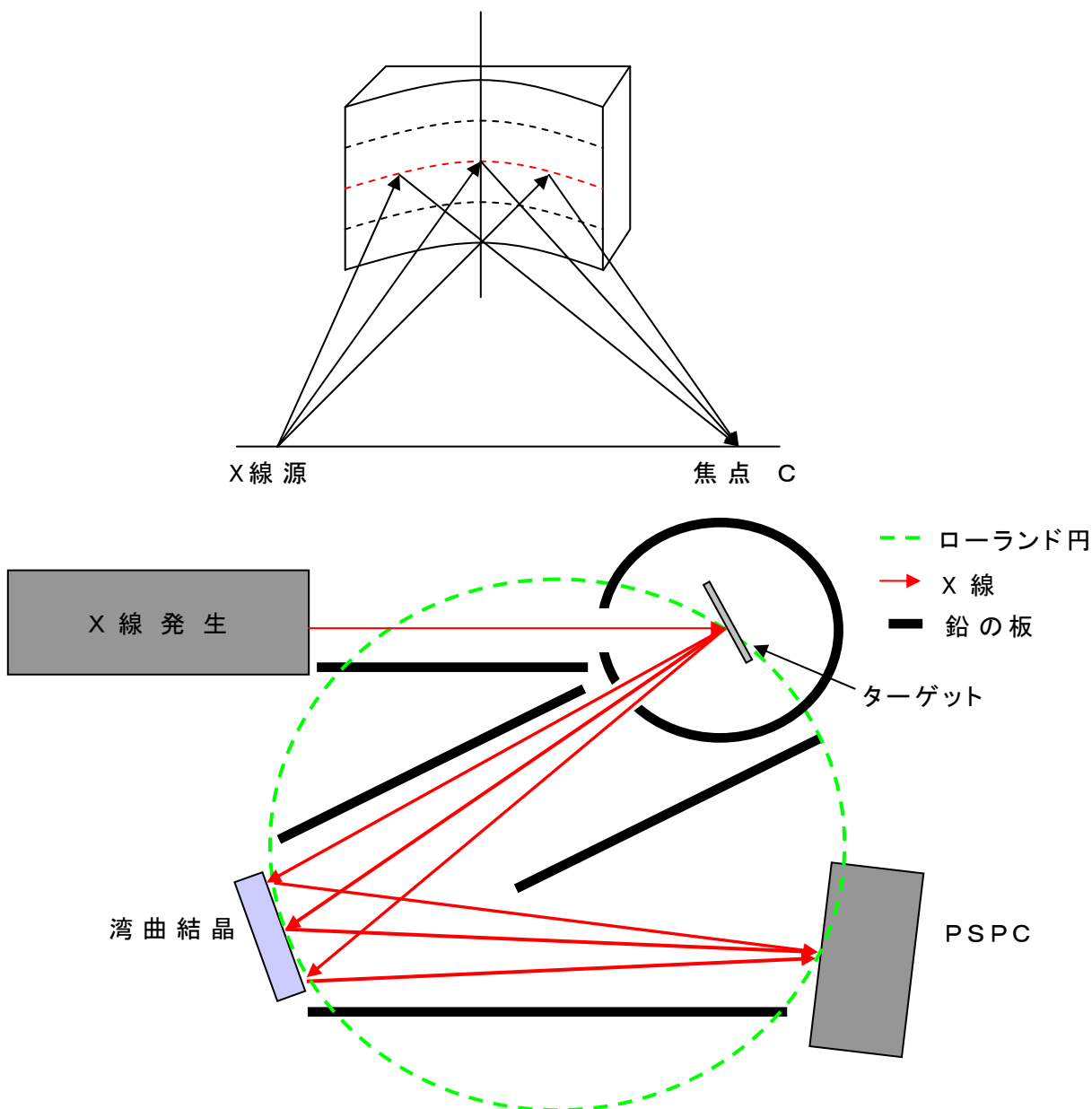
結晶は湾曲結晶の湾曲面を横にして設置する。ターゲット、結晶、PSPC のそれぞれの距離は、ターゲット・結晶間の距離は下図のようにローランド円上にそれぞれが乗るように配置する。また、ターゲット、結晶、PSPC は、測定したい元素の特性 X 線のエネルギーから算出した回折角に合わせて配置される。

・メリット

v.Hamos 配置よりも微量な試料に対する測定が可能

・デメリット

v.Hamos 配置よりも効率が悪い



3. 実験

3.1 湾曲結晶を用いた蛍光 X 線状態分析装置の開発及び性能評価

開発してきた分析装置の分光結晶を平板結晶(LiF:(200), 面間隔 $d=2.014 \text{ \AA}$)から湾曲結晶(LiF:(420), $d=0.900 \text{ \AA}$)に換えることで分解能、測定効率の向上が可能である。そこで、分光結晶に湾曲結晶を採用した分析装置を用いて、Fe・Fe₂O₃ の FeK β ・K β' 線の測定を行う。そして結果を文献値と比較し、装置の性能評価を行う。

実験方法

X線発生装置を用いX線を発生させ、試料であるFeとFe₂O₃にそれぞれ照射し、試料から発生する特性X線を湾曲結晶で分光する。K β' 線の位置スペクトルのピークはK β 線のピーク付近に現れるので、それぞれのK β 線の位置スペクトルをPSPCを用いて1時間測定した。なお、PSPC内で電離を起こすために、PSPC内に張ってあるカーボンファイバーに電圧1185Vかけ、PRガス(ArとCH₄を9:1で混合したガス)を15ml/minで流している。本実験において重要な試料、湾曲結晶、PSPCの配置はブラグの回折則より算出したFeの回折角である77.3°、v.Hamos配置を基にそれぞれ配置している。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu, 電圧 50kV, 電流 30mA

アノード電圧：1185V

PRガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF(420), 面間隔 $d=0.900 \text{ \AA}$

湾曲半径 150mm, ローランド半径 75mm

ソーラスリット(縦幅)：20mm

回折角：77.3°

試料：Fe(板) purity 99.9%

Fe₂O₃(粉末) Assay 99.5% 300メッシュ

測定時間：60min

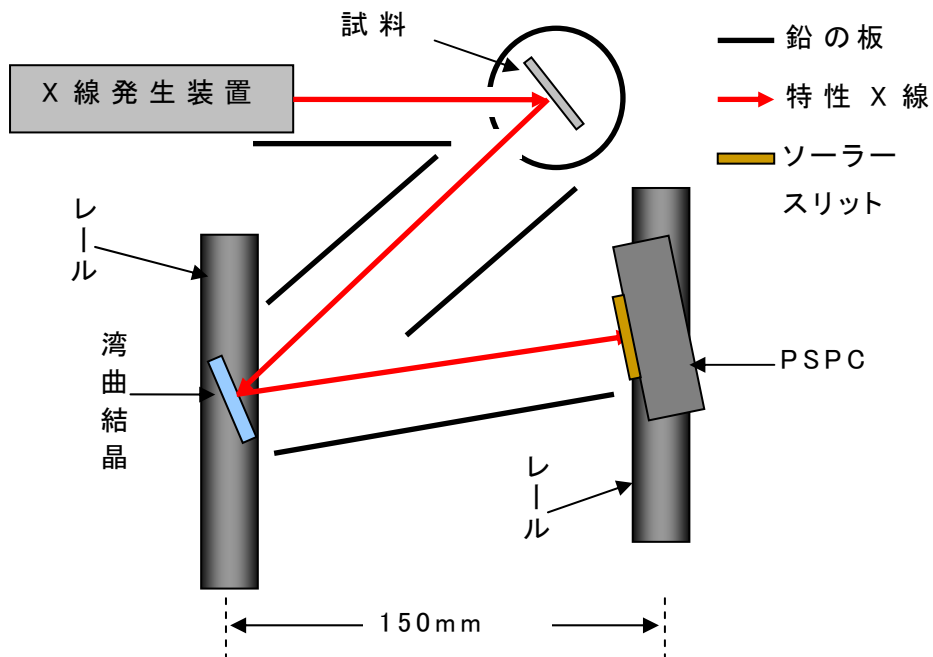


図 3.1.1 v.Hamos 配置

結果

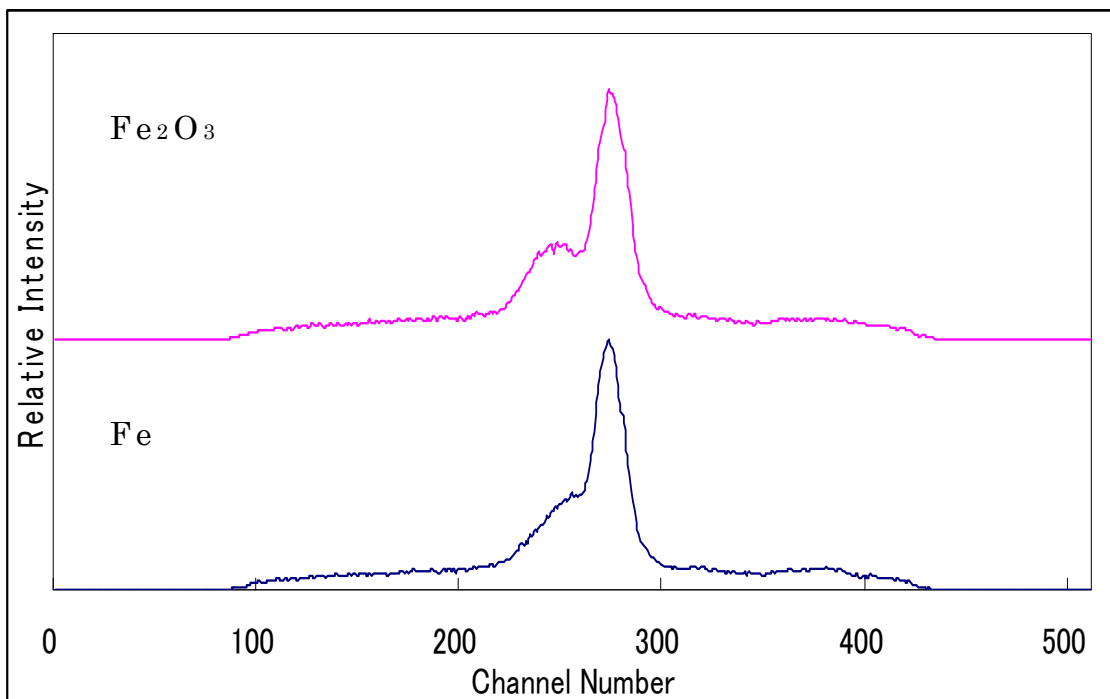


図 3.1.2 Fe・Fe₂O₃ の Kβ 線及び Kβ' 線

考察

Fe 及び Fe_2O_3 の $\text{FeK}\beta$ 線、 $\text{K}\beta'$ 線を観測することに成功した。今回の実験における測定効率、平板結晶使用時に同程度の強度を得る為に 2 時間かけて測定していたことから考えると格段に向上していると言える。

分解能の評価は図 3.1.2 と分析装置の配置縮小図を用いて分解能を算出し、平板結晶時の分解能との比較を行う。

図 3.1.2 から Fe_2O_3 における $\text{FeK}\beta$ 線のピークと $\text{FeK}\beta'$ 線のピークの差は 26ch (channel number: 芯線の長さを 512 等分した範囲を表した単位) ある。これは、PSPC 内の芯線上の長さを求めると、芯線の長さが 60mm、channel number は 512ch より

$$60\text{mm} \div 512\text{ch} \doteq 0.117\text{mm}/\text{ch}$$

$$0.117\text{mm}/\text{ch} \times 26\text{ch} \doteq 3.04\text{mm}$$

であることが分かる。よって図 3.1.3 のように縮小図を描くことができる。

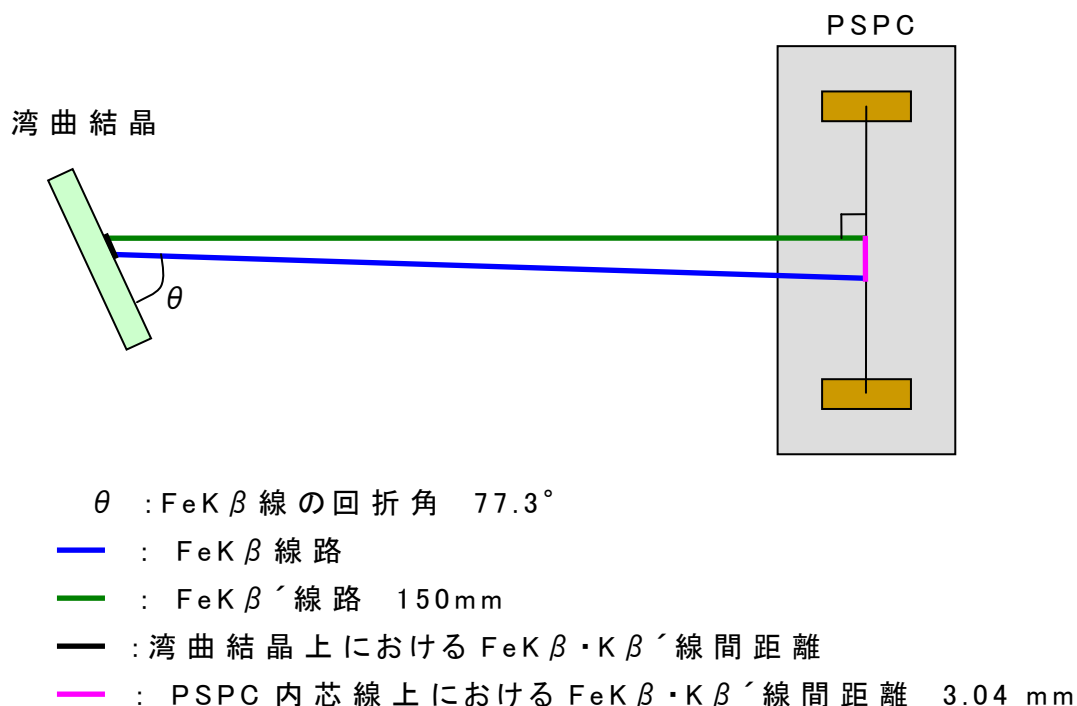


図 3.1.3 湾曲結晶・PSPC 間配置 縮小図

— — — — で描かれた四角形のみ下図に示す。

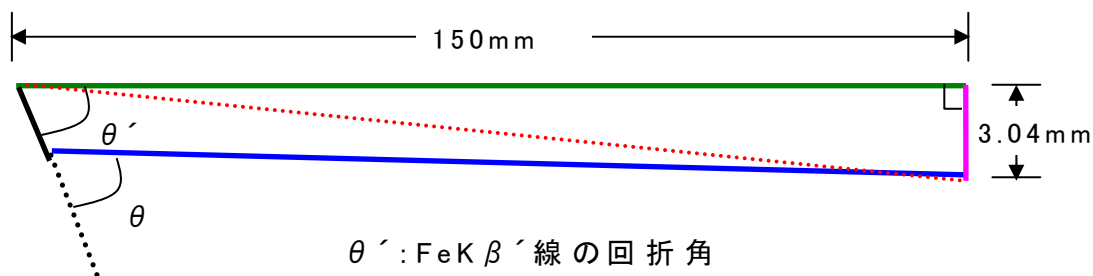


図 3.1.4 湾曲結晶・PSPC 間配置図 拡大図

図を用いることで — の長さが約 150.3 mm であることが算出された。

また、この図から対角線 --- の長さを算出すると、

$$(150^2 + 3.04^2) = 150.03 \text{ mm}$$

したがって — — --- で描かれた三角形から θ' を算出すると、

$$150.03 \div \sin(180 - 77.3) = 150.3 \div \sin \theta' \quad (\text{正弦定理より})$$

$$\theta' \doteq 77.7^\circ$$

ブラグの回折則 (p9) を用いて FeK β' 線のエネルギーは、

$$2 \times 0.900 \times \sin 77.7^\circ = 1 \times \lambda$$

$$\lambda \doteq 1.76 \text{ \AA}$$

$$E = 12.4 \div \lambda$$

$$= 12.4 \div 1.76$$

$$= 7.045 \text{ keV}$$

よって、本研究で測定された FeK β' 線のエネルギー 7.045 keV であることが算出された。文献値 (p27 参考文献) に記載されている FeK β' 線の 7.0446 keV であった。このことから、今回開発した分析装置を用いることで、文献値とほぼ同程度の測定をする精度があると言える。また分解能は、

(FeK β 線のエネルギー - FeK β' 線のエネルギー) \div FeK β ・K β' 線の式を用いることで求めることができる。

$$(7057 \text{ eV} - 7.045 \text{ eV}) \div 25 \text{ ch} \doteq 0.48 \text{ eV/ch}$$

であることが算出された。平板結晶時は 5.6 eV/ch であったことを考えると、0.48 eV/ch は分解能の向上に成功したと言える。

3.2 さまざまな物質に対する応用測定

開発した分析装置は 1eV 以下のわずかな化学シフトをも観測することが可能であると、3.1 の実験の結果より示唆される。Fe・Fe₂O₃以外の酸化鉄(FeO・Fe₃O₄)の FeKβ'線のエネルギーも Fe・Fe₂O₃のエネルギーと非常に近い値をしている。そこで、本分析装置を用いて測定を行い、それぞれの物質の違いを観測することが可能か実験を行った。また、その他の鉄化合物(FeS・FeCl₂・4H₂O)の測定も行い、それぞれの FeKβ'線のエネルギーの算出も行った。

実験

試料を Fe(板)、Fe₂O₃(粉末)以外に、FeO(粉末)、Fe₃O₄(粉末)、FeS(粉末)、FeCl₂・4H₂O(粉末)の 4 種類に増やして実験を行う。その他の測定条件は以下に記す。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu 電圧 50kV 電流 30mA

アノード電圧：1185V

PR ガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF (420) d=0.9001 Å

湾曲半径 150mm ローランド半径 75mm

ソーラースリット：20mm

試料： Fe(板)	purity 99.9%	厚さ 0.2mm
Fe ₂ O ₃ (粉末)	Assay 99.5%	300 メッシュ
FeO(粉末)	Assay 99.5%	300 メッシュ,
Fe ₃ O ₄ (粉末)	Assay 99.5%	300 メッシュ

測定時間：60min

結果

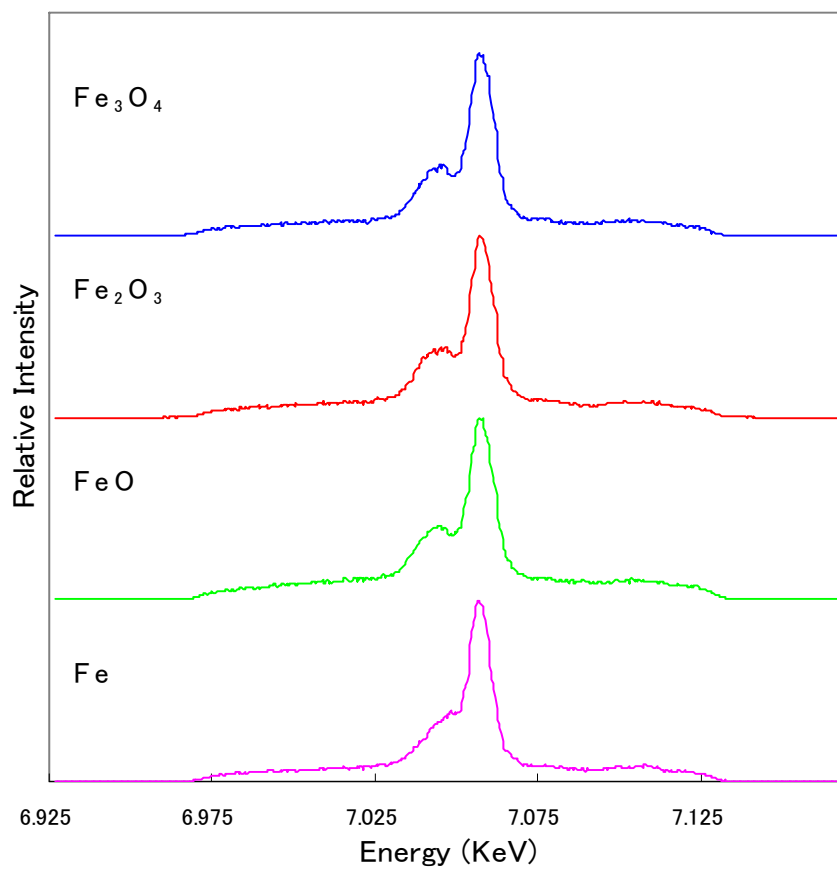


図 3.2.1 純鉄及び酸化鉄の FeKβ・Kβ'線

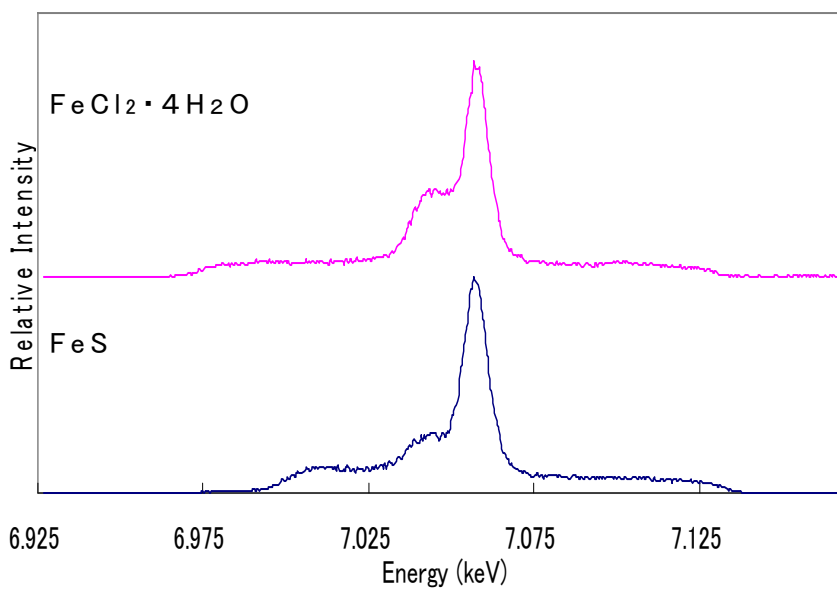


図 3.2.2 鉄化合物の FeKβ・FeKβ'線

考察

FeO 及び Fe₃O₄ の FeKβ・Kβ'線の測定結果、比較対象として Fe、Fe₂O₃ の FeKβ・Kβ'線の測定結果を図 3.2.1(前頁)に示す。FeKβ線はそれぞれ同程度のエネルギーが観測することが出来た。また、FeKβ'線のピークはそれぞれの試料でわずかにシフトしていることが目測できる。そこで、それぞれのピークの重心を算出しそれぞれの FeKβ'線のエネルギーを算出した結果を下表に示す。

表 3.2.1 実測値・文献値における Fe、酸化鉄の FeKβ'線のエネルギー

	実測値 FeKβ'線 エネルギー		文献値 FeKβ'線 エネルギー	
Fe	7.049 eV	①	7.049 eV	①
FeO	7.0455 eV	②	7.045 eV	②
Fe ₂ O ₃	7.0450 eV	④	7.0446 eV	④
Fe ₃ O ₄	7.0451 eV	③	7.0448 eV	③

実測値の FeO と Fe₃O₄ の FeKβ'線のエネルギーは文献値に比べ 0.1eV 単位でずれてしまっているが、非常に近い値を得ることが出来ている。そして、実測値の鉄及び酸化鉄の FeKβ'線のエネルギーと文献値は、それぞれの大きさの順番が一致していることが分かった。このことから、本分析装置を用いることでわずかなエネルギーの差による化学シフトの観測が可能である事を示唆する結果を得られた。

FeCl₂・4H₂O、FeS における FeKβ'線のエネルギーも同様にして算出したところ 7.039keV、7.040keV であった。この 2 種類の化合物の文献値はない為、比較をすることはできないが今までの結果から言えば妥当な結果を得ることが出来ているのではないかと推察される。

3.3 湾曲結晶を用いた蛍光 X 線状態分析装置の利用

これまでの実験で開発してきた分析装置を用いることで、化合物の違いによるわずかなエネルギー差 (FeK β' 線) の観測を可能にしてきた。そこで (i) 塗料を塗った試料の測定、(ii) Fe を含む粘土を焼成した時に起こる Fe の酸化状態の観測の2つの実験を行うことでこの装置の有用性を評価した。

(i) 塗料を塗った試料の測定

塗料が塗られている金属は、金属が錆びてしまっても塗料に隠されてしまい、塗料を剥がさずに気付くことは難しい。そういった試料においても、本分析装置は試料の励起源に X 線を利用しているため、非破壊的な測定が可能だと考えられる。そこで、本分析装置を用いて塗料を塗った試料を測定し塗料下の金属の測定が可能か実験を行った。

実験方法

今回の実験では、Fe、Fe₂O₃ にそれぞれ塗料を塗った OHP シートを張り付けた物を試料とした。また、塗料に含まれている顔料に鉄の化合物が含まれている可能性があるため、塗料を塗った OHP シートも試料として測定を行った。なお、その他の測定条件は以下の通りである。

測定条件

雰囲気：大気

X 線発生源：管球 Cu、電圧 50kV、電流 30mA

アノード電圧：1185V

PR ガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF(420), $d=0.9001 \text{ \AA}$

湾曲半径 150mm ローランド半径 75mm

ソーラスリット：20mm

試料：Fe(板) purity 99.9% + 塗料を塗った OHP シート

Fe₂O₃(粉末) Assay 99.5%, 300メッシュ + 塗料を塗った OHP シート

塗料を塗った OHP シート

塗料：アクリルクラッカーズプレー(黒)

成分…ニトロセルロース、合成樹脂(アクリル)、顔料(透明・つや消

し透明は顔料を含まず)、有機溶剤

測定時間：60min

結果

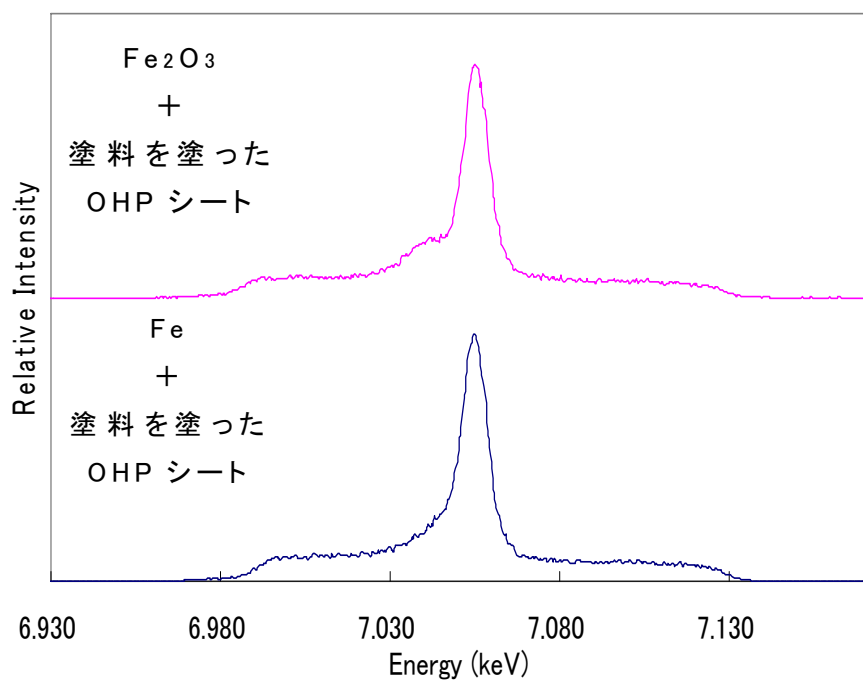


図 3.3.1 Fe 及び Fe₂O₃ に塗料が塗られた OHP シートをかぶせた試料の FeKβ・FeKβ'線

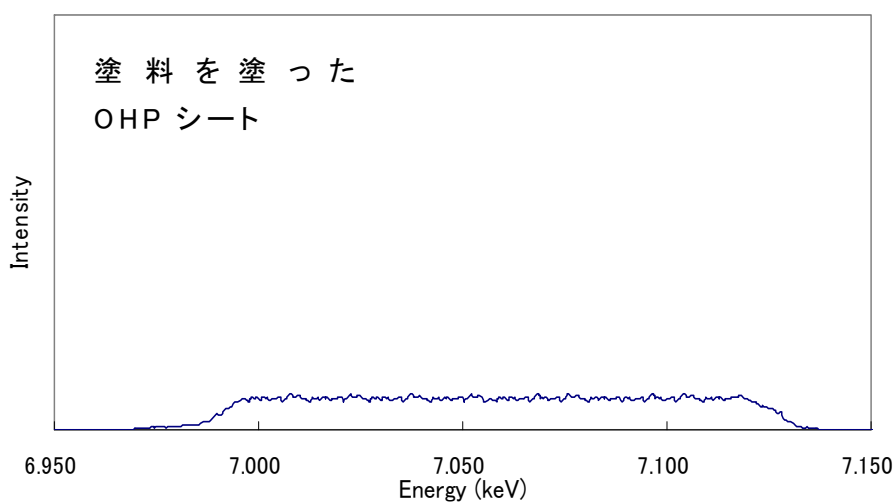


図 3.3.2 塗料を塗った OHP シートの測定結果

考察

図 3.3.2 より、塗料を塗った OHP シートからは $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線は観測されなかった。また図 3.3.1 より、それぞれの試料に塗料を塗った OHP シートをかぶせても、試料の $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線を観測することが出来ていたが、OHP シートをかぶせていない状態に比べると、 $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線のピークの鋭さがなくなってしまっている。これは、 Fe 、 Fe_2O_3 から発生する特性 X 線が OHP シート、ペンキの成分を励起してしまい、その励起された元素の特性 X 線がノイズとなり、増えてしまったため、 $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線の観測がしづらく、鋭さがなくなって見えているのではないかと考えられる。

しかし、 Fe と Fe_2O_3 の違いは見て取ることが可能である。このことを考えると、塗料の下の金属の化学状態を調査する分には十分に活用できると言える。

(ii) Fe を含む粘土を焼成した時に起こる Fe の酸化状態の観測

陶芸に用いられる粘土の中には、焼成すると色が変わる粘土がある。今回は、信楽粘土に着目した。信楽粘土は焼成する前は黄土色であったが、焼成後には赤茶色に変化している。これは、粘土に Fe 及び Fe の化合物が粘土に含まれていて、焼成されることで酸化し、 Fe_2O_3 に変化したために起きた現象ではないかと考えた。そこで、焼成前、焼成後の信楽粘土を試料として測定を行い、試料に含まれる Fe の状態変化を観測した。

実験方法

試料に焼成前、焼成後の信楽粘土を使用して測定を行う。焼成条件は、電気炉に信楽粘土を入れ、 600°C の温度で3時間焼成した。そして、焼成した粘土を瑪瑙乳鉢で粉碎し粉末にした。また、焼成前の粘土は空气中に放置、固まらせた後に、同じように粉末にした。なお、その他の測定条件は以下の通りである。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu 電圧 50kV 電流 30mA

アノード電圧：1185V

PR ガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF(420), $d=0.9001 \text{ \AA}$

湾曲半径 150mm ローランド半径 75mm

ソーラスリット：20mm

試料：焼成前・信楽粘土(粉末) 黄土色

焼成後・信楽粘土(粉末) 赤茶色

測定時間：60min



図 3.3.3 焼成前・信楽粘土(左)、焼成後・信楽粘土(右)

結果

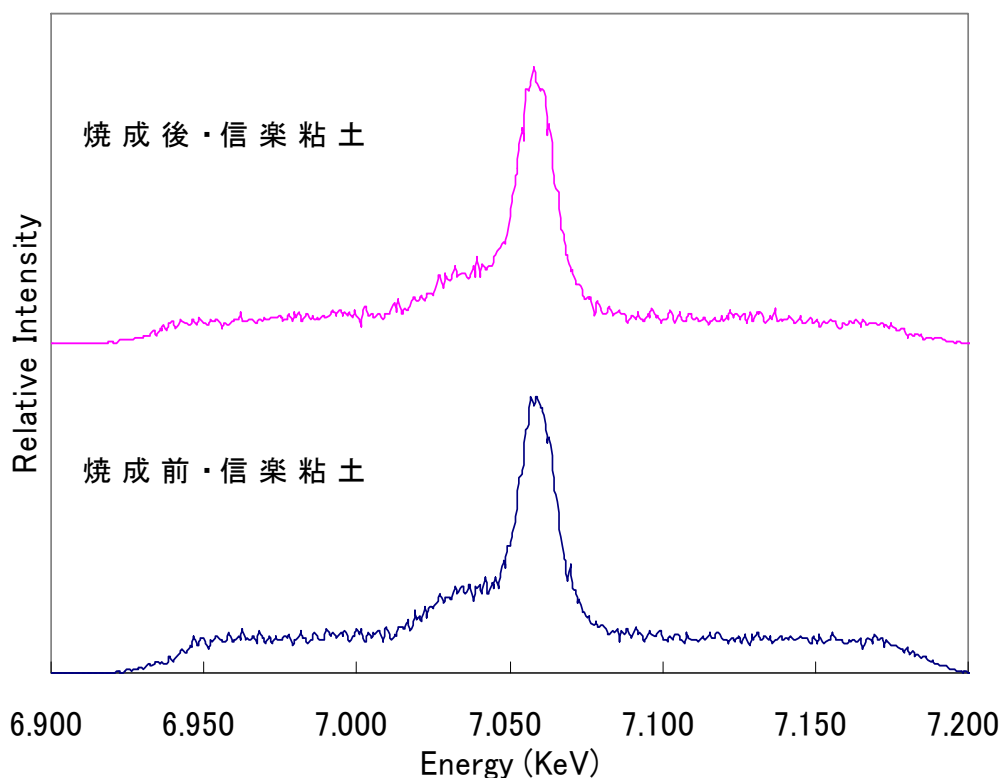


図 3.3.4 焼成前・焼成後信楽粘土に含まれる $FeK\beta$ 線・ $FeK\beta'$ 線

考察

焼成前・焼成後信楽粘土からそれぞれ $FeK\beta$ ・ $K\beta'$ 線のピークが観測された。焼成前信楽粘土に比べ焼成後・信楽粘土の方が $FeK\beta'$ 線のピークの方がやや鋭いピークが見受けられた。また、それぞれの $FeK\beta'$ 線のエネルギーは 7.046keV、7.045keV と算出された。純粋な Fe の $FeK\beta'$ 線のエネルギーは 7.049keV、 Fe_2O_3 の $FeK\beta'$ 線のエネルギーは 7.045keV であったことから考えると、焼成前・信楽粘土に比べ焼成後・信楽粘土は Fe_2O_3 の $FeK\beta'$ 線のエネルギーと同じ値が算出されたので、信楽粘土に含まれる多くの Fe 及び Fe の化合物が焼成されることで Fe_2O_3 に変化しているのではないかと考えられる。このことから、赤茶色をしている Fe_2O_3 によって信楽粘土の色の変化が起きている原因である可能性を示唆する結果を得られたと推察される。

4. 結論

分光結晶に湾曲結晶に変更したことで、単体及び混合物に対する測定の高効率化、化学結合の異なる物質の区別を可能とした蛍光 X 線分析装置に改良することに成功した。また、この分析装置を用いれば非破壊的な分析も可能なので、建築物等で使用され、ペンキ等で被覆されている金属の化学状態の検査へ応用が期待される。

今後の課題は大きく 2 点ある。1 点目は、分解能は 0.48eV/ch であったが、 0.1eV/ch 程度にすることでさらに微量で精度の高い分析を可能にすることである。そのためには結晶を 2 枚使用する二結晶法、試料・湾曲結晶間の距離を伸ばす等の配置の改良などが必要となってくる。

2 点目は、試料に液体を採用できるようにすることである。そのために、液体を入れるための試料ホルダーの改良等が必要となってくる。この事が可能となれば、例えば酸性雨を試料に採用し、成分である SO_x 、 NO_x 等の状態分析が出来るので、環境分野への応用も期待される。

5. 謝辞

本実験を行うにあたってご指導いただいた浜中廣見教授、前田邦子氏、長谷川賢一氏にここで感謝の意を表します。本当にありがとうございました。

6. 参考文献

岩波 理化学辞典 第4版 岩波書店

K.Tsutsumi:J.Phys.Soc.Jpn.N14,1696(1959)

K.Tsutsumi, H.Nakamori, K.Ichikawa:Phys.Rev.,B13,929(1976)

K.Maeda, K.Hasegawa, M.Maeda, K.Ogiwara and H.Hamanaka:
Proceedings of the 10th International Conference on Particle
Induced X-ray Emission and its Analytical Applications,
Portoroz,Slovenia,June4-8,2004

文献値

A.S.Koster, G.D.Rieck:J.Phys.Chem.Solids, 31,2505(1970)

A.S.Koster, G.D.Rieck:J.Phys.Chem.Solids, 31,2511(1970)

特性 X 線

<http://www.dent.niigata-u.ac.jp/epma/xray.html>

http://akebia.jim.tottori-u.ac.jp/~www_tec/epma/epma.html

http://planetb.sci.isas.ac.jp/xrs/research_xrs.html

ブラッグの条件

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%96%E3%83%A9%E3%83%83%E3%82%B0%E3%81%AE%E6%B3%95%E5%89%87>

PIXE 法

http://www.shiei.co.jp/japanese/hou_pixe.shtml

蛍光 X 線状態分析

http://www.asahi-kasei.co.jp/akasc/equipment/muki_xrf.htm

7. 資料

7.1 シグナルプロセッサー Signal Processor

PSPC(P7)は図 7.1.2 のような構造である。カソードの断面の中央に、アノードとしてカーボンファイバーが張ってある。ファイバーの径は $6\mu\text{m}$ で長さは 6cm 程で銀ペーストで端子に固定してある。アノードからの信号はプリアンプで受ける。X線がアノードに入るとPSPC中のPRガスが電離し、カーボンファイバー上に電荷 q が誘起される。X線の入射位置を P 、アノードの長さを L 、 P からアノードの左端までの距離を U とすれば、プリアンプの出力 V_a 、 V_b は次のように表せる。

$$\begin{aligned} V_a &= Kq(L-U)/L \\ V_b &= KqU/L \end{aligned} \quad (K \text{ は定数})$$

よって

$$V_b/(V_a+V_b) = U/L$$

となり、 V_a 、 V_b から U を求めることができる。

シグナルプロセッサーの配置図は図 7.1.1 に示す。 V_a と V_b を合計するのは *shaping and summing amplifier* で行われ、不要なエネルギーを持つX線は *discriminator* で選別される。 $V_a/(V_a+V_b)$ の信号処理は *DIGITAL DIVIDER* を用いて行う。*DIGITAL DIVIDER* で起きたデジタル化のエラーはデータビットから拡張ビットに加えることで減らされている。

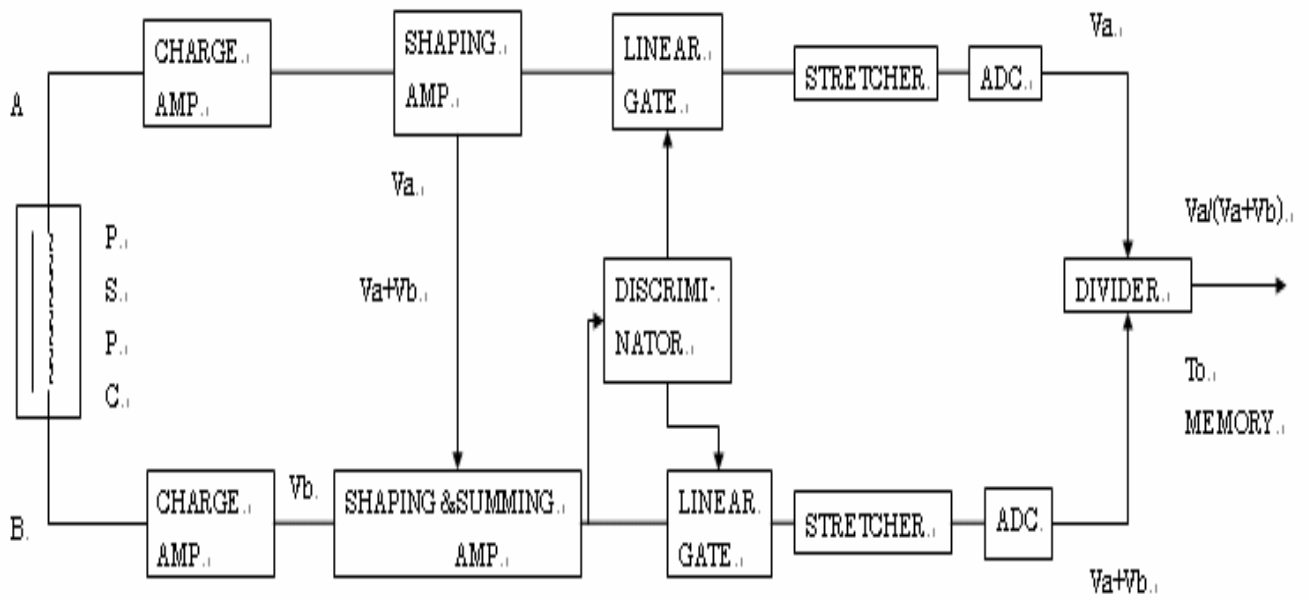


図 7.1.1 シグナルプロセッサ

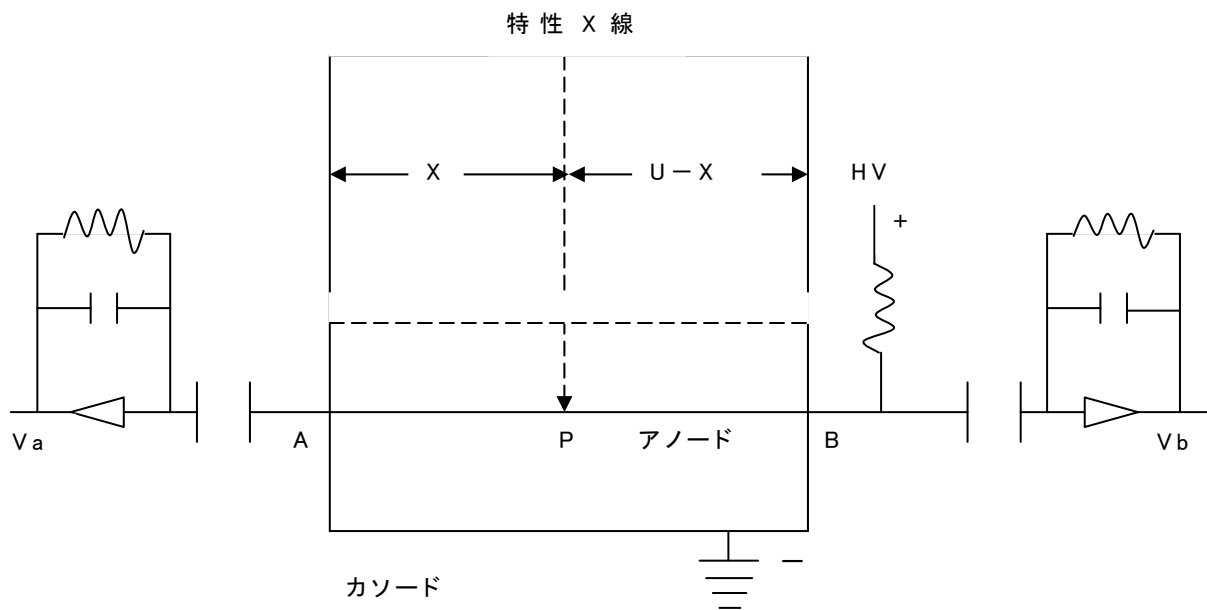


図 7.1.2 検出器内回路

7.2 ソーラースリットの作製

本研究におけるソーラースリットとは、リン青銅の板を何段かに積み重ね、スペーサーとしてエポキシ樹脂を使用して作成した図 7.2.1 のようなスリットのことをいう。このソーラースリットを PSPC の窓に取り付けることで正面以外から入射してくるノイズ(散乱 X 線など)をカットすることが出来る。

ソーラースリットの縦の長さは配置によって最適な長さが増えるので、本研究で採用している v.Hamos 配置に合う縦の長さを縮小図を用いて算出した。

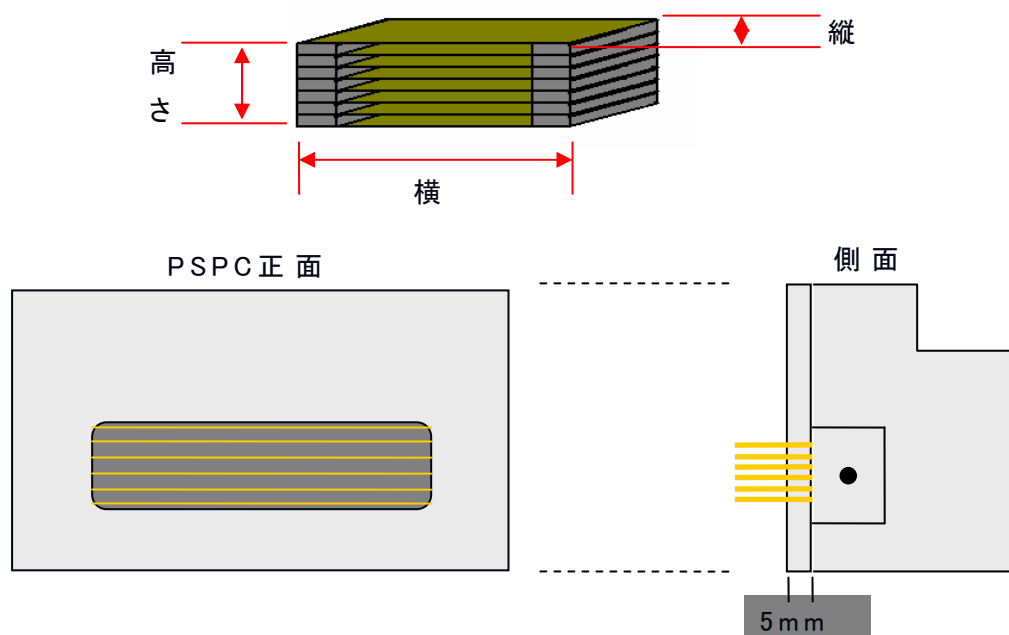


図 7.2.1 ソーラースリット

特性 X 線は図 7.2.2 のように PSPC に入射してくる。そこで、特性 X 線の PSPC 内芯線に対しての入射角 θ を算出したところ、 $0^\circ \leq \theta \leq 5.7^\circ$ であった。

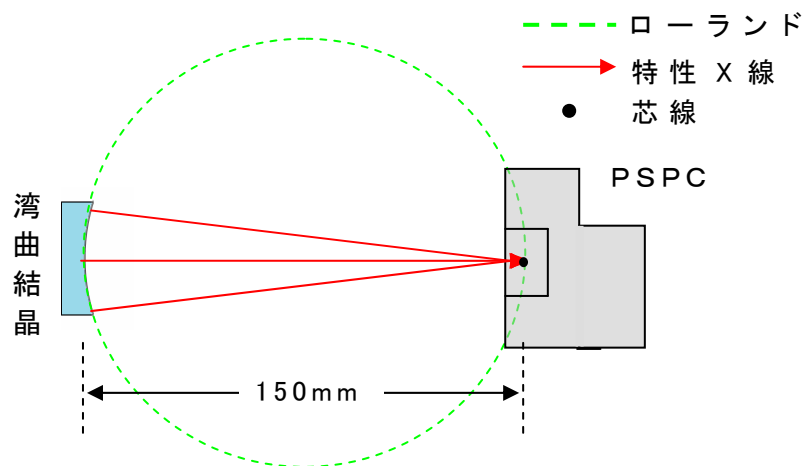


図 7.2.2 湾曲結晶・PSPC 間における特性 X 線の入射状況

ノイズは PSPC の窓の正面から入射してくるものをソーラースリットを用いてカットすることは不可能である。図 7.2.3 よりカットすることの可能なノイズは三角形の範囲であると考えられる。なお、湾曲結晶の中心と PSPC 内芯線は同じ高さに配置してある。つまり、ノイズは上端、下端共に同じように PSPC に入射してくると考えられるので今回は下端のノイズの入射角を算出したところ、ノイズの入射角 θ' は $2.9^\circ \leq \theta' \leq 8.5^\circ$ であった。

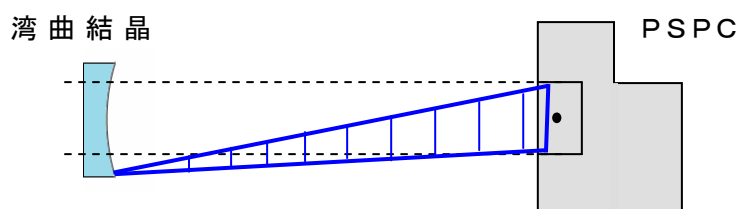


図 7.2.3 湾曲結晶・PSPC 間のノイズの入射状況

それぞれの入射角 $\theta \cdot \theta'$ はその角度の範囲が重なってしまっている。そこで本研究では、特性 X 線は全て PSPC 内芯線に入射でき、ノイズは可能な限りカットすることの出来る長さは図 7.2.4 のようになるように縦の長さである 20mm に合わせソーラースリットを作製した。

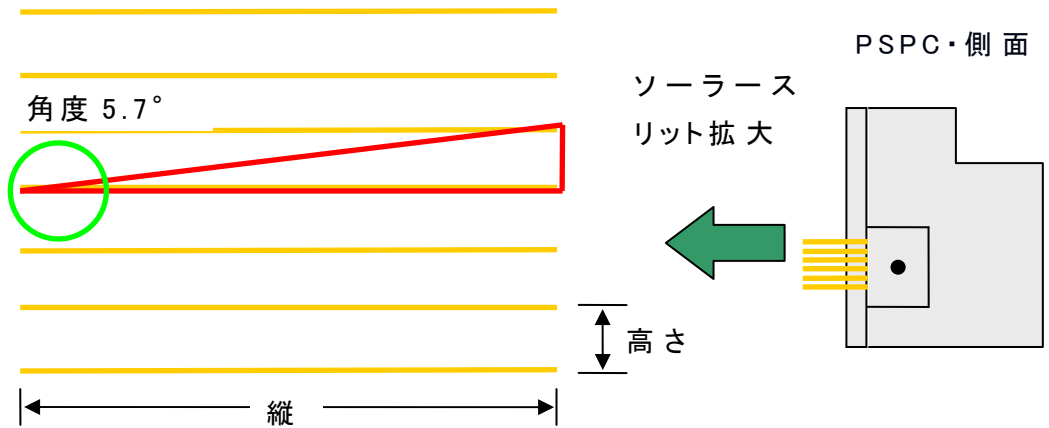


図 7.2.4 ソーラースリットの縦・高さの関係

7.4 試料データ

鉄 Fe Iron purity 99.9%

原子番号 26。原子量 55.85。同位体組成地球上にケイ酸塩、酸化物などとして広く分布。主要鉱物は赤鉄鉱 Fe_2O_3 磁鉄鉱 Fe_3O_4 黄鉄鋼 FeS_2 など。酸化物鉱石をコークスを燃焼させ、生じた一酸化炭素で酸化鉄を還元する。得られる鉄は通常 3.3%以上の炭素を含む銑鉄である。銑鉄から不純物を除いて鋼とする。純度 99.9%以上の鉄は純酸化鉄の水素還元、ペンタカルボニル鉄 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解、鉄塩の電解によって得られる。灰白色の金属で常温では α 鉄(体心立方構造)が安定。910°C以上で γ 鉄(立方最密構造)がそれぞれ安定となる。 α 鉄は強磁性であるが、キュリー温度 770°C以上で常磁性に変わる。この常磁性の鉄を β 鉄とよぶが、構造的には α 鉄と同じである。金属結合半径 12.4 Å。融点 1540 度、沸点 2750 度。密度 7.87 g/cm³(20 度)。モース硬さ 4.5。ヤング率 193 から $200 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ 。延性展性に富む。抵抗率 $9.71 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 、質量磁化熱容量 218 G·cm³/g、融解熱 15.1 kJ/mol、蒸発熱 354 kJ/mol、熱容量 25.1 J/K·mol、熱伝導率 80.3 W/m·K、膨張率 $0.138 \times 10^{-4} / \text{K}$ 。 α 鉄の金属組織名をフェライトといい、この相では炭素は 0.03%以下しか溶けないが、Ni, Cr, Mn, Si, W, Mo, Co などは 5~6%以上溶けて固溶体を作り、強さ、硬さを増す。 γ 鉄は α 鉄よりもいっそう強く、延性展性に富む。やや多量の炭素を溶解し、オーステナイト相を作る。C, Ni, Mn などが溶解すると安定温度範囲が広がる。Cr, Mo を加えると γ 層の範囲は狭くなり、常温でも δ 層が見られるようになる。乾いた空気中では安定であるが、湿気があると酸化されて錆を生じる。微粉の鉄は発火する。酸素中では高温で酸化鉄(Ⅲ) Fe_2O_3 となる。高温水蒸気と作用して四酸化三鉄 Fe_3O_4 を生じる。塩素、硫黄、リンとも激しく反応する。奇酸に可溶で、濃硝酸とは不動態を作る。工業的に最も重要な元素のひとつである。

酸化鉄(Ⅱ) FeO Assay 95.0%

黒色の立方晶系結晶。天然にウスタイト(wustite)として産出するといわれるが不安定。岩塩型構造をとる。鉄欠損型不安比化合物で、最大約4%まで組成変化がある(Fe_{1-x}O 、 $x < 0.043$)。これに伴い格子乗数(定比で4.31 Å)も変化する。融点1370°C以上で、鉄と Fe_3O_4 に分解する傾向にある。空気中で徐々に Fe_3O_4 になる。比誘電率は室温で14.2。198K以下で反強磁性体。導電性。

酸化鉄(Ⅲ) Fe₂O₃ Assay 95.0%

三二酸化鉄、三酸化二鉄ともいう。 α 型(赤鉄鉱、ヘマタイト)と γ 型(マグヘマタイト)の2種類がある。(1) α 型、赤茶色の三方晶系結晶。鋼玉型構造。密度5.24g/cm³。融点は1570°Cとされるが、高温で酸素を失って Fe_3O_4 になるため正確には測定できない。ごく弱い強磁性(寄生強磁性)体と考えられる。室温では絶縁体。塩酸に溶けて Fe^{3+} を与える。各種磁性体の原料、顔料、研磨剤、触媒などに用途がある。(2) γ 型。淡褐色の立方晶系結晶。スピネル型構造。水酸化鉄(Ⅲ)を低温焼成して得る。600度以上加熱すると α 型の非可逆的に変態する。構造は大量の空孔を伴うと考えられ、その空孔を水素イオンが占めるともいわれる。反応性が高く酸に溶けやすい。ZnOやMnOなど多くの酸化物と600度くらいから反応してスピネル型化合物を作る。フェリ磁性体であるがキュリー温度は変態のため不明。磁性材料やその原料として用いる。

四三酸化鉄 Fe₃O₄ Assay 95.0%

四三酸化鉄、四酸化三鉄ともいう。黒色の立方晶系結晶。逆スピネル型構造。不定比性があり、最大約3%の鉄欠損($\text{Fe}^{3-x}\text{O}_4$ 、 $0.006 < x < 0.104$)がみられる。磁鉄鉱(マグネタイト)として産出。融点は1600°Cで、空気中で熱すれば Fe_2O_3 となる。塩酸に溶解して Fe^{2+} と Fe^{3+} を与える。多く物性は O^{2-} を配位子とする錯体として説明できる。フェリ磁性体で、キュリー温度585°C。常温付近では半導体的で 4×10^{-3} 乗 Ωcm 程度の比抵抗を持つが、高温では金属伝導性を示す。磁性粉、触媒、顔料などの用途がある。

塩化鉄(Ⅱ)・四水和物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Assay 99.9%

緑黄色の六方晶系結晶で、塩化カドミウム型構造。融点は 670 から 674°C。密度は $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ 有効磁気モーメントは $5.87\mu\text{B}$ (300K)。昇華性がある。気体分子 $\text{Cl}-\text{Fe}-\text{Cl}$ は直線状で $\text{Fe}-\text{Cl}$ は 2.159Å 。水、エタノールに溶けやすく、溶解度は $64.5\text{g}/100\text{g}$ 水 (25 度)。アセトンに溶けるが、エーテルには不溶。塩酸水溶液から水和物 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が析出するが、 12.3°C 以下では $n=6$ ($\text{trans}-[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]/2\text{H}_2\text{O}$)、 12.3°C 以上で $n=4$ ($\text{trans}-[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$)、 72.6°C 以上では $n=2$ の水和物が得られる。二水和物は、 $\text{trans}-[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 単位が赤道面の Cl を両隣の単位と共有する形の無限鎖構造。過熱すると 120 度の一水和物となる。

硫化鉄(Ⅱ) FeS

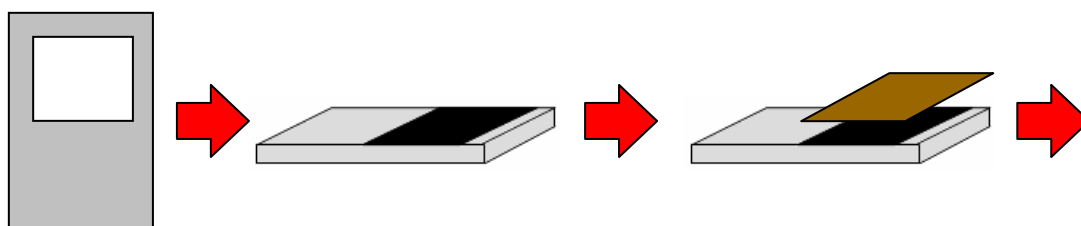
磁硫鉄鉱(ピロータイト)などとして産する黒色の六方晶系結晶。基本的にはヒ化ニッケル方構造である。密度は 4.6 から $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。不定比性があり Fe 欠損は約 12% まで達する。欠損量に伴って、構造や物性は様々に変化する。定比の FeS の融点は 1170°C 、 $\text{Fe}_{0.92}\text{S}$ は 1190°C で融解する。定比の FeS は室温ではヒ化ニッケル型の超格子構造で、反強磁性体。 130°C 付近で完全なヒ化ニッケル型構造となる。ネール温度は 320°C 。 Fe 欠損が $8\sim 12\%$ の化合物はフェリ磁性体。隕石鉱物のトロイライトは FeS に近い組成の立方晶系結晶で常磁性体。これはいずれも半導体的である。加熱に対しては安定、酸に溶け硫化水素を発生する。

7.3 試料作製法

～ 試料が粉体の場合 ～

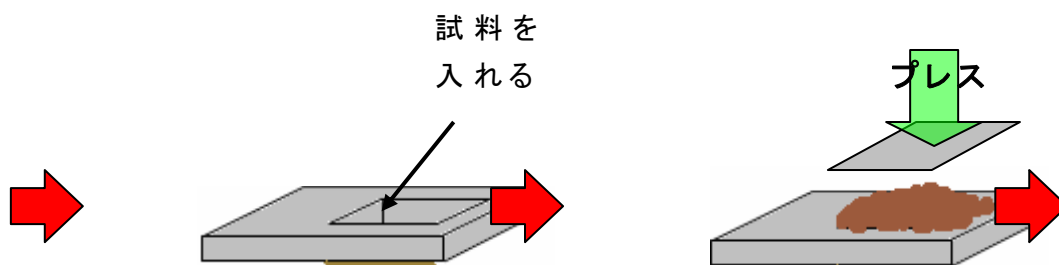
① 試料ホルダーの裏に
カーボンテープを貼る

② カーボンテープの上に銅板を貼る

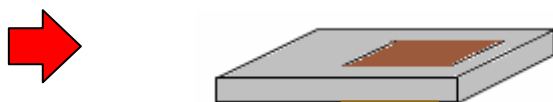


③ 試料を試料ホルダー
に多めに入れる

④ 試料の上に板を敷き、プレス
機で $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレ
スする



⑤ 枠からはみ出た試料
を取り除いて完成



～ 試料が板状の場合 ～

粉体の試料を作る課程の③で、試料を入れる代わりに粘土を詰め、その上に板状の試料を乗せる。後の工程は粉体の時と同じ。

7.5 各元素(1~36)の $K\alpha 1$, 2線、 $K\beta 1$, 2線のエネルギー

表 7.5.1 特性 X 線エネルギー表

	$K\alpha 1$	$K\alpha 2$	$K\beta 1$	$K\beta 2$			$K\alpha 1$	$K\alpha 2$	$K\beta 1$	$K\beta 2$
H	-	-	-	-	K		3.313	3.310	3.589	-
He	-	-	-	-	Ca		3.691	3.688	4.012	-
Li	0.052	-	-	-	Sc		4.090	4.085	4.460	-
Be	0.110	-	-	-	Ti		4.510	4.504	4.931	-
B	0.185	-	-	-	V		4.952	4.944	5.427	-
C	0.282	-	-	-	Cr		5.414	5.405	5.946	-
N	0.392	-	-	-	Mn		5.898	5.887	6.490	-
O	0.523	-	-	-	Fe		6.403	6.390	7.057	-
F	0.677	-	-	-	Co		6.930	6.915	7.649	-
Ne	0.851	-	-	-	Ni		7.477	7.460	8.264	8.328
Na	1.041	-	1.067	-	Cu		8.047	8.027	8.904	8.976
Mg	1.254	-	1.297	-	Zn		8.368	8.615	9.571	9.657
Al	1.487	1.486	1.553	-	Ga		9.251	9.234	10.263	10.365
Si	1.740	1.739	1.832	-	Ge		9.885	9.854	10.981	11.100
P	2.015	2.014	2.136	-	As		10.543	10.507	11.725	11.863
Si	2.308	2.306	2.464	-	Se		11.221	11.181	12.495	12.651
Cl	2.622	2.621	2.815	-	Br		11.923	11.877	13.290	13.465
Ar	2.957	2.955	3.192	-	Kr		12.648	12.597	14.112	14.313

$K\alpha 1$ 、 $K\alpha 2$ 、 $K\beta 1$ 、 $K\beta 2$ のそれぞれ単位は[keV]である。

7.6 X線回折装置操作マニュアル

<測定開始前準備>

1. 水道一番右端の6番蛇口から水を流す(半回転程度でOK)。その際に使用中と分かるように蛇口にかぶせてある紙コップを【X線使用中】と書かれた側にして、【X線使用中】と書かれたタグをX線回折装置本体のフック①にかける。
2. 本体カバー②を開けて中の(左の方にある)【POWER】レバーをONにする。
3. パネル上の【POWER】レバー③をONにする。
4. コンソールボックス(パソコンの下にある)の扉を開けた中(右の方)にある【POWER】レバーをONにする。
5. パソコンの電源をONにする。

* ソフトの操作はオレンジ色のファイル『X-RAY取説』を参照せよ。

*** ここまでの間に試料をセットし、X線防護扉をしっかりと閉める ***

6. X-RayのスイッチをONにする。このときREADYランプ点灯しないときはX線防護扉がしっかりと閉まっていないので確認する。
7. ソフト内の測定条件にあるX線源の電圧・電流の設定をする際に、パネルにある電圧・電流のつまみ⑤も忘れずに操作すること。

* 一気に設定したい値までつまみをひねるのではなく、少しずつひねること。

* 電圧・電流のどちらか一方ずつ設定したい値まで一気に上げるのではなく、電圧・電流を交互に少しずつ上げていくこと

8. X線を照射させる際には、パネル上シャッターレバー⑤・X線源スイッチ⑥をONにする。

***** ここまで、終わったらPCで【測定実行】をクリック *****

<測定終了後>

1. パネル上X線源スイッチ⑤・シャッターレバー⑥をOFFにする。
2. X線源の電圧・電流を<測定開始前準備>と同じように電圧・電流設定つまみを交互に徐々に落とす。
3. X-RayのスイッチをOFFにする。
4. コンソールボックスの【POWER】レバーをOFFにする。
5. パネル上の【POWER】レバー③をOFFにする。
6. X線使用中の札を元の場所に戻し、水を止め、カップを【X線終了】側にする。
7. データ整理が終わったらPCを止める。

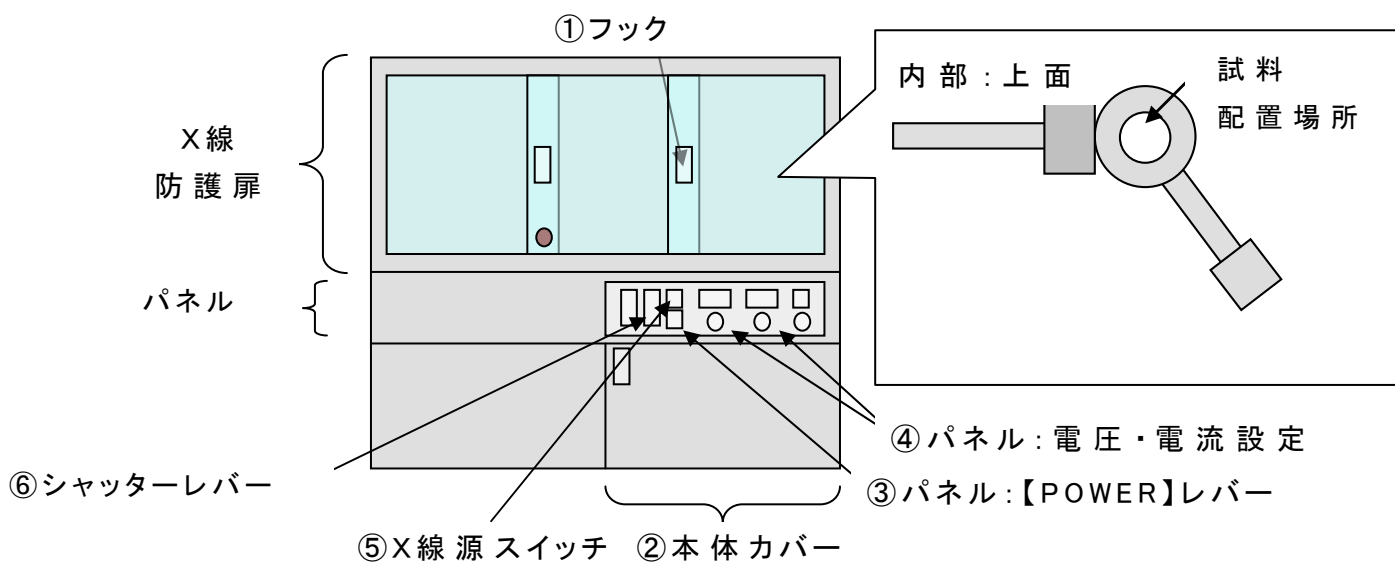


図 7.6.1 X線回折装置

7.7 蛍光 X 線分析装置・操作マニュアル

<測定準備>

1. 管球の冷却水を流すため、PC 等の裏にある水道の蛇口を半回転程度回す
2. PSPC に流量 15ml/min 程度に PR ガスを流す
3. コントロールパネル、X 線発生装置操作用パソコン、測定用パソコン、DIGITAL DIVIDER、
X 線発生装置の順に電源を付ける
4. X 線発生装置横に付いている安全装置解除キーを回す。(赤いランプが点滅)
5. PSPC に電圧をかけるために、DIGITAL DIVIDER の電圧調整つまみを表示が 1185V 程度になるように回す
6. 測定用パソコンのデスクトップにある「PspcHmnk」フォルダを開き、中にある「PspcHM.exe」ファイルを開き測定ソフトを立ち上げる

～ X 線発生装置の立ち上げ～

1. X 線発生装置操作用パソコンを立ち上げると、ディスプレイに【A:¥>】と表示されるので
【cd xray】と入力する
2. 【A:¥XRAY>】と表示されるので【scan】と入力すると、X 線発生装置操作ソフトが立ち上がる
3. 【単独操作】を選択すると、操作メニュー画面に変わる
4. 【データム】を選択し、【θ軸】のデータをリセットする
5. 操作メニュー画面に戻り【ポジショニング】を選択し、【θ軸】を 45.0° に設定する
6. 操作メニュー画面に戻り【XG 制御】を選択し、【X 線立ち上げ】を選択する
7. しばらくすると、操作メニュー画面に戻るので再び【XG 制御】を選択し、【電圧電流設定】を選択 ⇒ 電圧 50kV、電流 30mA に設定する

<測定開始>

1. 測定用パソコンのディスプレイに表示されている【Preset Count MEASUREMENT】を選択すると測定し始める
 2. X線発生装置操作用パソコンの操作メニュー画面の【シャッター制御】⇒【オープン】の順に選択し、その後に測定時間（秒単位）を入力する。その後、【OK】にすると、X線が発生し試料に照射される
 3. 設定時間が過ぎると自動的にシャッターが閉まる
- * 測定用パソコンで先に測定を開始することで、X線発生開始から終了までに発生する特性
X線を全て観測することが出来る

<立ち下げ>

1. X線発生装置用パソコンの操作メニュー画面の【XG制御】⇒【自動立ち下げ】⇒【X線を切る】の順に選択する
2. X線発生装置の電圧・電流が0まで下がったらX線発生装置用パソコン、X線発生装置の電源を切る
3. DIGITAL DIVIDERの電圧を0Vまで下げ、電源を切る
4. 測定用パソコン・コントロールパネルの電源を切る
5. PRガス、冷却水を止める

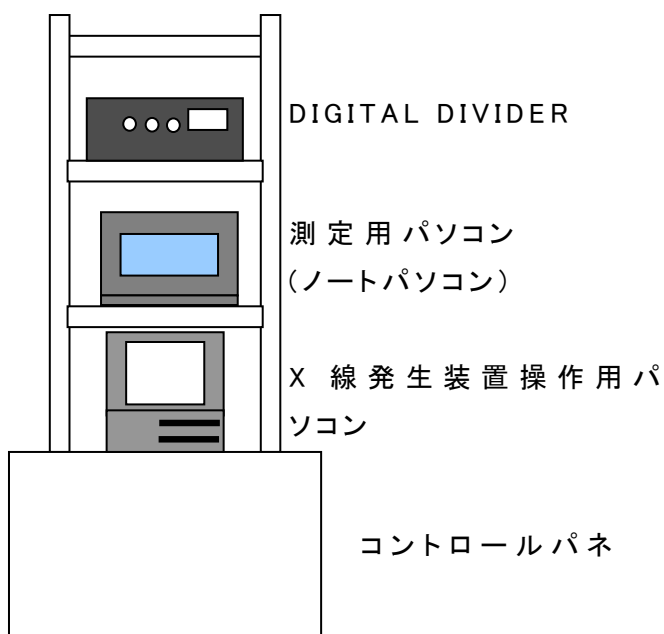


図 7.7.1 蛍光 X 線分析装

7.8 実験 間違えたジオメトリーによる測定

Johansson 配置を間違え下図のようなジオメトリーで測定を行った。

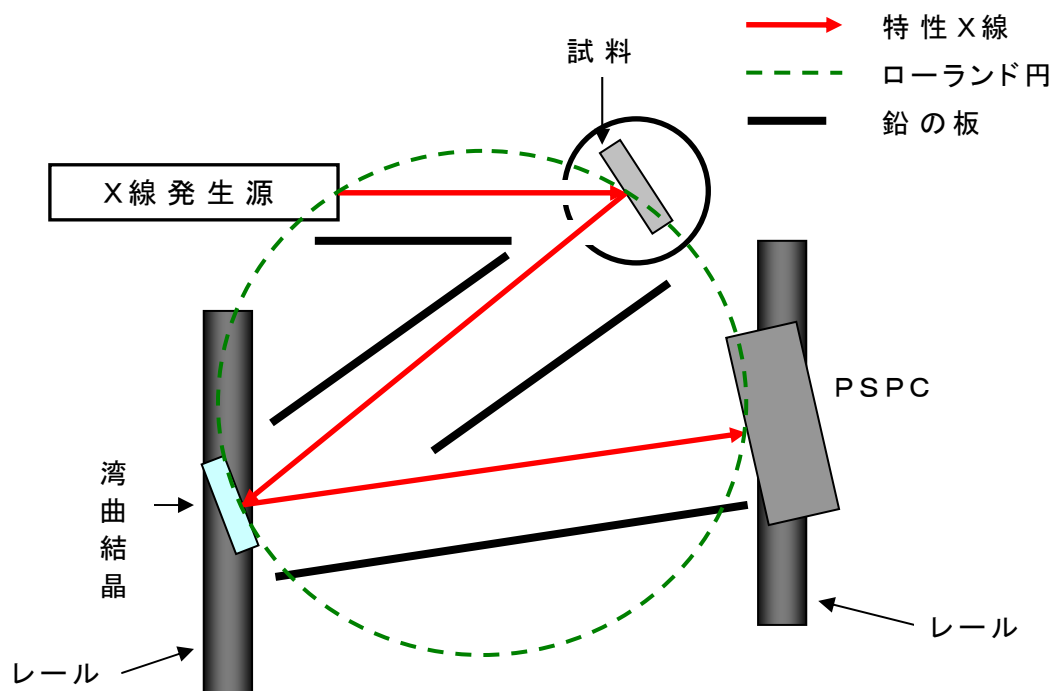


図 7.8.1 配置・縮小図

Johansson 配置と v.Hamos 配置を混同して考えてしまったため上図のようなジオメトリーになっている。湾曲結晶は湾曲した面を縦にして配置している。湾曲結晶の罗兰德半径を本来は 75mm だが 150mm としてしまい、試料・湾曲結晶間及び湾曲結晶・PSPC 間の距離は 292mm としてそれぞれを配置してある。実験条件は次頁のとおりである。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu 電圧 50kV 電流 30mA

アノード電圧：1185V

PR ガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF (420), $d=0.9001 \text{ \AA}$

湾曲半径 150mm, ローランド半径 75mm

ソーラスリット：40mm

試料： Fe_2O_3 (粉末) Assay 99.5%

測定時間：30min

結果

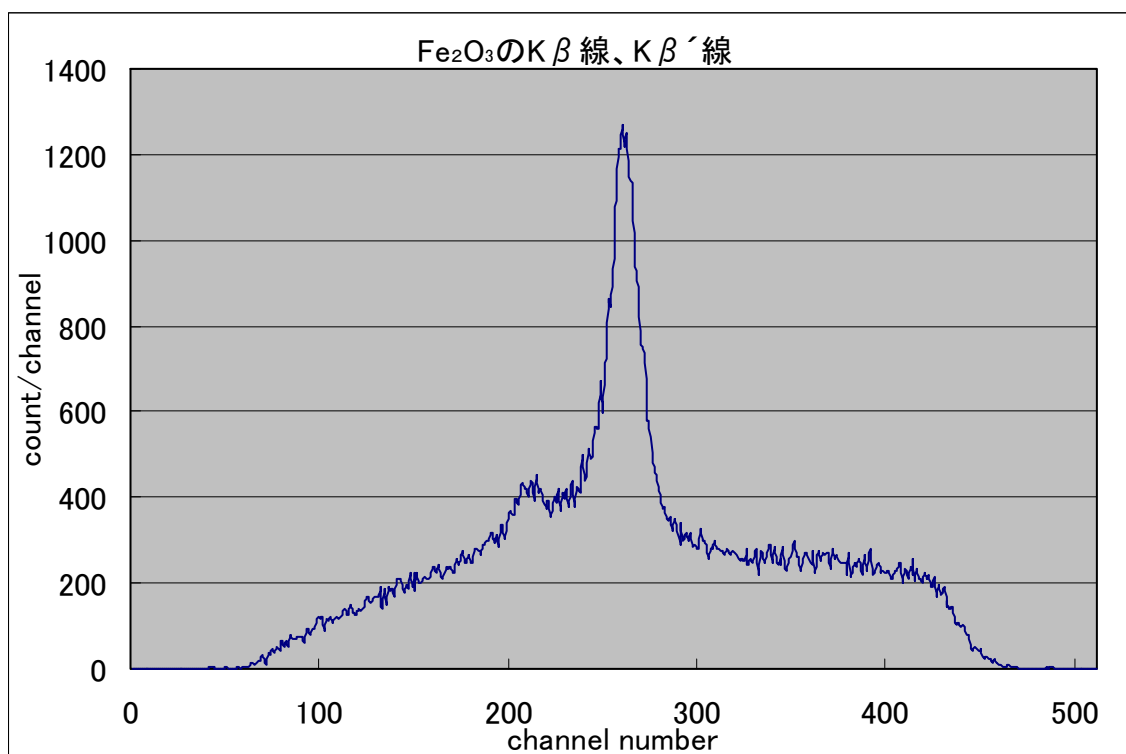


図 7.8.2 測定結果

考察

特性 X 線は湾曲結晶で回折されローランド円上の焦点に収束してくるのだが、本来の焦点の位置には PSPC を配置されていない。しかし、湾曲結晶で回折された特性 X 線の中には焦点に対して角度をもたずに収束してくるものも存在するので図 7.8.3 のような結果が得られた。

この結果から、湾曲結晶・PSPC の距離を v.Hamos 配置よりも離しているために分解能は良くなっているが、その分測定したい FeK β 線の強度が弱まっている。さらに、v.Hamos 配置よりもノイズが多く検出されているように見られる。これは、図 7.8.1 のように v.Hamos 配置では芯線が焦点に合わせて配置してあるので効率の良い測定が出来ている。しかし、間違えたジオメトリの場合、PSPC を湾曲結晶から v.Hamos 配置よりも 142mm 離して設置しているため、FeK β 線の一部は PSPC の窓を外れて検出されなくなるので効率が悪くなるのは当然である。そしてノイズも多く検出しているわけではなく、FeK β 線のピーク強度が弱くなっているために増えているように見えてしまっているだけと推察される。

また、この結果には PSPC の窓の大きさも関係してくる。PSPC の芯線を焦点として湾曲結晶で回折された測定したい特性 X 線が入射してくるのだから、現在使用している湾曲結晶から考えると窓の大きさは縦幅が 5mm 程度で十分であると算出される。しかし、現在使用している窓の縦幅は 20mm であり、15mm も広い。そのため余分なノイズを検出してしまっている。

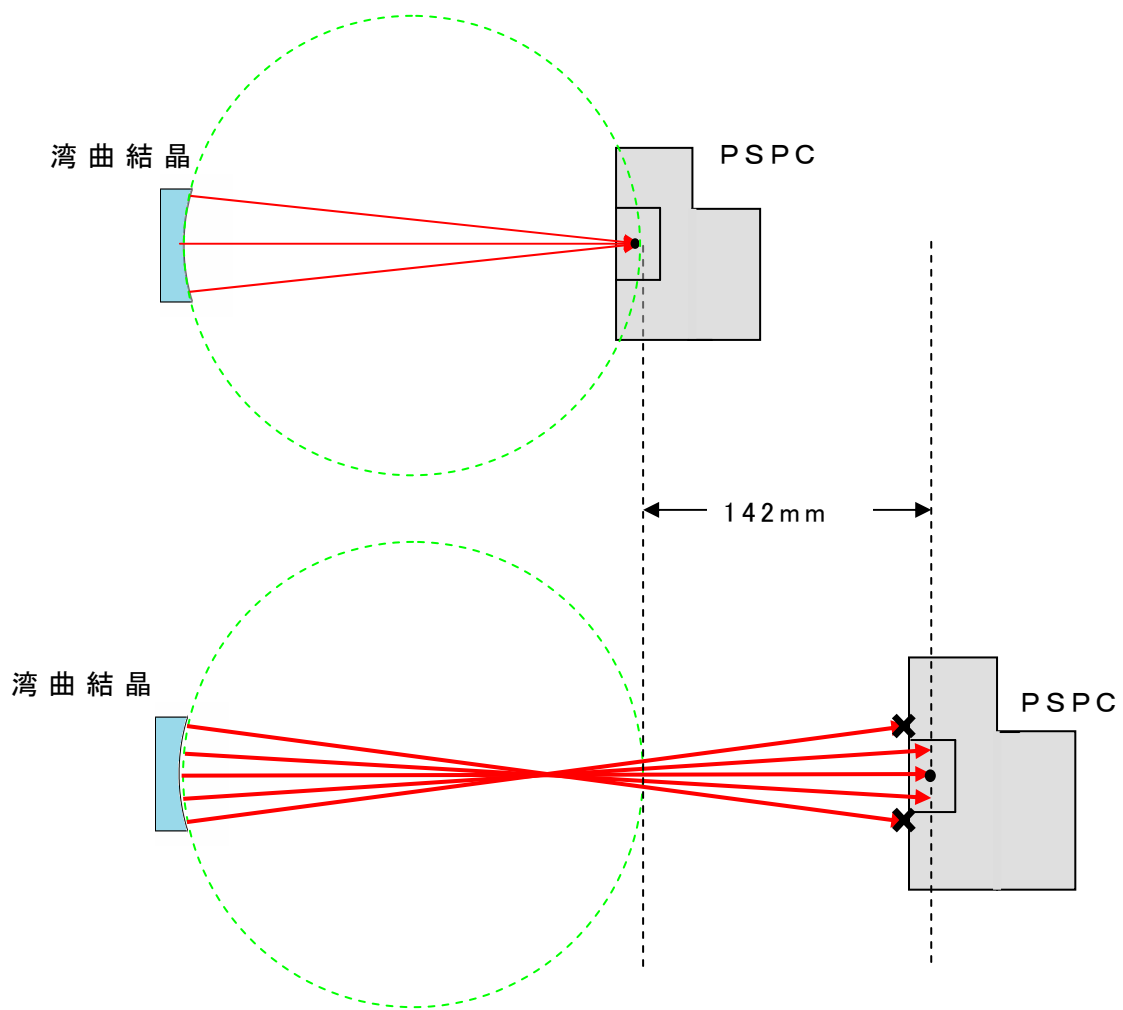


図 7.8.3 v.Hamos 配置・間違えた配置のジオメトリー

このことを踏まえ、v.Hamos 配置で測定する場合において、PSPC の窓の大きさを縮めること、またはジオメトリーの変更がこの装置の性能を上げることにつながると考えられる。

PSPC 内の芯線には電圧をかけているので電界が発生している。つまり、PSPC 内部に入射してきた X 線はその電界によって芯線に引きつけられるため検出される。よって、PSPC の窓の大きさと同程度特性 X 線が芯線付近で広がっていたとしても検出することが出来る。このことからジオメトリーの変更は、PSPC の芯線をローランド円上の焦点に乗るように PSPC を設置するのではなく、PSPC よりも少し前方に焦点が存在するように設置すると良いと考えられる。このように設置すると通常の v.Hamos 配置と同じ強度を得ることができ、湾曲結晶・PSPC 間の距離を 10mm 程離すことができ、0.05eV/ch 程度分解能を向上させることができると考えられる。

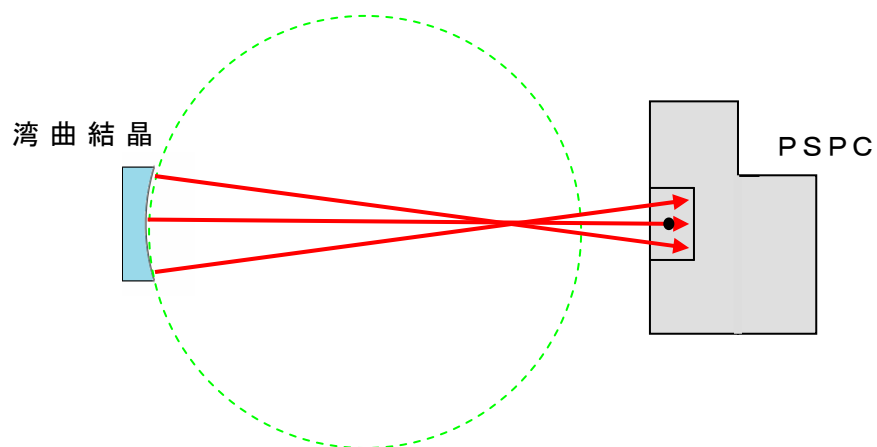


図 7.8.4 v.Hamos 配置・変更後ジオメトリー

7.9 二結晶測定

湾曲結晶を用いることで、分析装置の分解能を 0.48eV/ch に向上した。しかし、分解能が 0.1eV 単位で測定できれば、混合物のようにピークが重なってしまうような物質に対しても、ピークを分けて観測することが可能になると考えられる。そこで、本分析装置の分解能が 0.1eV 程度に向上するように、結晶を2枚用いて分解能の向上を図る。

実験方法

湾曲結晶 $\text{LiF}(420)$ 、平板結晶 $\text{LiF}(200)$ の2枚を図 7.9.1 のように配置する。湾曲結晶・平板結晶間の距離はローランド円直径に合わせ 150mm に、またそれぞれの結晶における $\text{FeK}\beta$ 線の回折角は 77.3° 、 67.3° であるのでこれに合わせて配置している。試料に Fe_2O_3 を用い 60 分間測定を行った。その他の測定条件は以下の通りである。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu, 電圧 50kV , 電流 30mA

アノード電圧： 1185V

PR ガス： 15ml/min

湾曲結晶： $\text{LiF}(420)$, 面間隔 $d=0.900\text{Å}$

湾曲半径 150mm , ローランド半径 75mm

平板結晶： $\text{LiF}(200)$, 面間隔 $d=2.014\text{Å}$

ソーラスリット(縦幅)： 20mm

回折角：湾曲結晶 77.3°

平板結晶(二次回折) 67.3°

試料： Fe_2O_3 (粉末) Assay 99.9% 300 メッシュ

測定時間： 60min

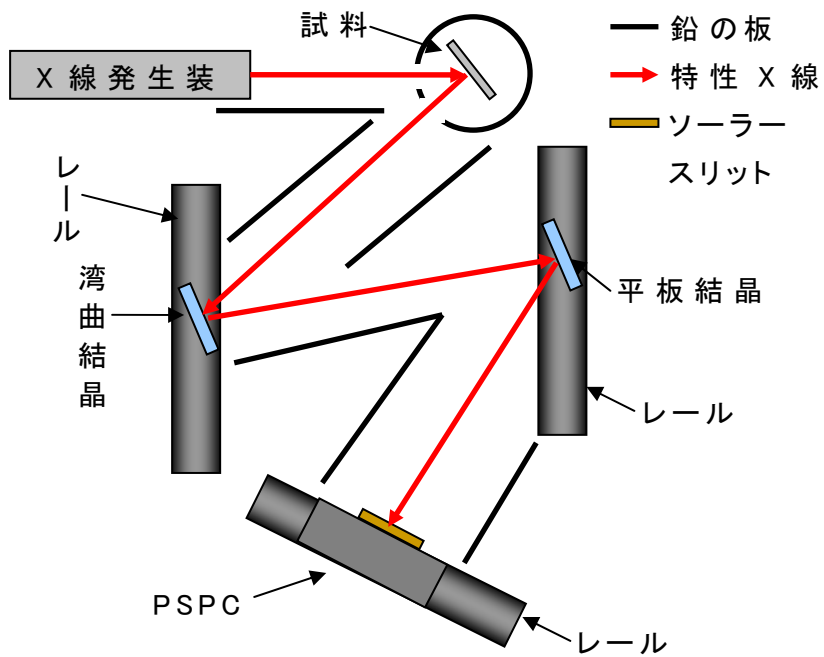


図 7.9.1 二結晶配置図

結果

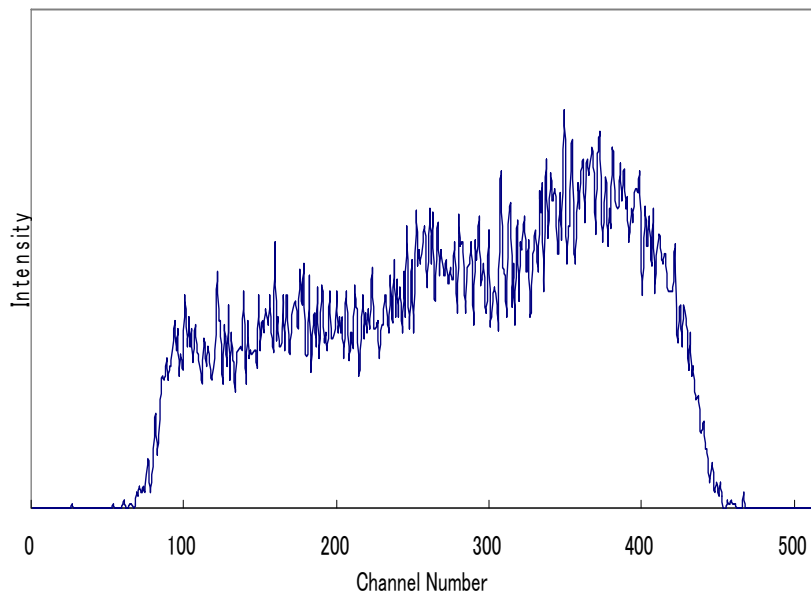


図 7.9.2 二結晶測定

考察

結果を図 7.9.2 に示す。1 枚の時に比べ強度は 10 分の 1 程度になってしまった。また $FeK\beta$ 線らしいピークは見られるが $FeK\beta'$ 線は観測することは出来なかった。これは、結晶を二枚用いることで観測したい $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線の強度がかなり弱くなってしまった。また、逆にノイズが増えてしまったために、 $FeK\beta \cdot K\beta'$ 線のピークが隠れてしまったのだと考えられる。このことから、二結晶で測定を行うためには試料の励起源の X 線のエネルギーを上げること、それに伴って増えるノイズを抑える改良をしなければならない。

7.10 空気中に放置した Fe の酸化状態の観測

Fe を空気中にしばらく放置していると錆びることがある。本研究において使用している鉄の板も、しばらく空気中に放置していると、見た目上の変化はほとんど見られなかったが、FeK β' 線のエネルギーが変化していた。そこで今回、Fe の酸化状態がどのように変化していくのか、本分析装置を用いて観察を行うことにした。

実験準備

試料として Fe の板を用意し空気中に放置する。測定は 1 日、1 ヶ月後、3 ヶ月後に行った。そのほかの測定条件は以下に示す。

測定条件

雰囲気：大気

X線発生源：管球 Cu 電圧 50kV 電流 30mA

シグナルプロセッサー：1185V

PR ガス：15ml/min

湾曲結晶：LiF (420), $d=0.9001 \text{ \AA}$

湾曲半径 150mm ローランド半径 75mm

ソーラスリット：20mm

試料：Fe(板) purity 99.9%

測定時間：60min

結果

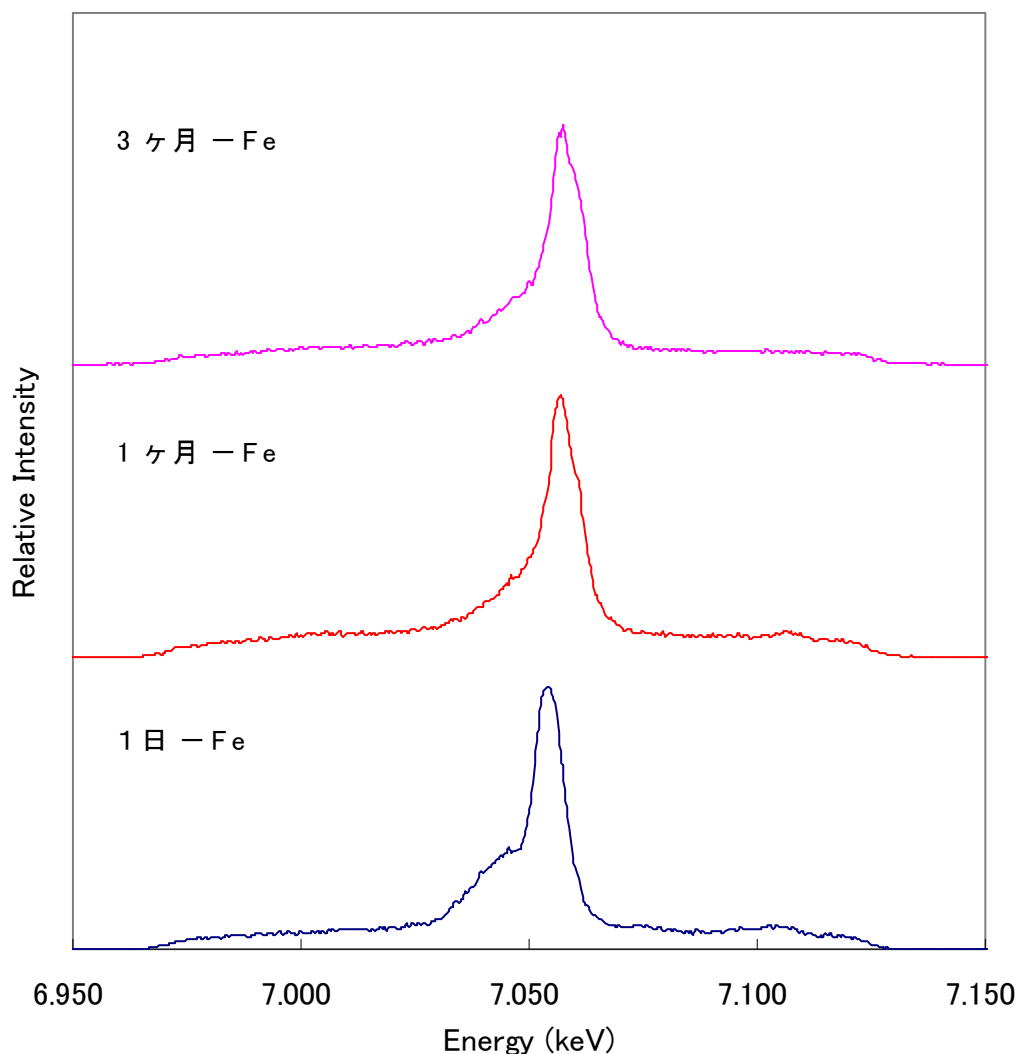


図 7.10.1 空気中に放置した Fe の状態変化

考察

それぞれの試料の FeK β' 線に違いを観測することに成功した。1日目の Fe には観測されていた FeK β' 線が 1 カ月後、3 カ月後にはほとんど観測することが出来なかった。1日目の Fe に比べると 1 カ月後、3 カ月後の Fe は見た目上、わずかに膜が張っているように見受けられた。推察ではあるがこれは酸化膜であると考えられ、これによって FeK β' 線の発生が阻害されてしまっているのではないかと考えた。原因解明のために、本分析装置以外に SEM、TEM を用い表面を観察を行うことが望ましいと言える結果であった。