# 法政大学学術機関リポジトリ

## HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-11-09

# 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	Kβ´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	t 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<sup>β</sup>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FeKβ´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 FeKβ´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 CuKα線、平板結晶(LiF:(200),面間隔 d=2.014Å)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 Kβ<sup>´</sup>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 1.2 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=0.900Å)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 いた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 $_a$ 線と呼んでいます。またM殻から電子が 落ちる場 合 を K g 線 と 呼 んでいます。このため K g 線 は K g 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 Δ n ≠ 0、方 位 量 子 数 Δ l = ± 1、内 量 子 数 Δj=0, ±1・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ト 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) 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,・・・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 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,...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,・・・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→1s、K $\beta$  は3p→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

K β ´線とは、占有された 3 d 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(3 d 電子が結合に使用されている場合は除く)。K β 線が発生する直前に、K β 線のエネルギーの一部が 3 d 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 K β 線のエネルギーより低いエネルギーの K β ´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。

③ K β 線 が発生する前に、②で発生したエネルギーのー 部を使用し、3 d 電 子を伝導体へ昇位する。残ったエネルギーが K β <sup>´</sup>線として放出



図 2.3.1 K β ´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も出来る。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 µ m,約 4k Q / cm)の長 さを 約 6 cm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

- 8 -

## 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群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き,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、

 $2 \operatorname{dsin} \theta = n \lambda$ 

d:光路差(Å) θ:結晶面と光線の間の角度 λ:X線の波長(Å) 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間の関係を説明している。



図 2.5.1 ブラッグの回折則

- 9 -

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、

$$(hkl) = (420)$$
  
d = 0.901Å

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  $\beta$  線 の 波 長  $\lambda$  は、

$$\lambda = 12.4 \not 7.057$$
$$\doteq 1.757 \text{\AA}$$

これをブラグの回 折 式 に代 入 すると

 $2d\sin\theta = n\lambda$  (n = 1, 2, 3···) 今回は一次回折なのでn = 1  $2 \times 0.901 \times \sin\theta = 1 \times 1.757$  $\sin\theta = 0.975$  $\theta = 77.3$  [度]

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 置よりも多量な試料を必要





- 12 -

## 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.Hammos 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.Hammos 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 Å)から湾曲結晶(LiF:(420),d=0.900 Å)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 FeKβ・Kβ´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 $\beta$ ´線の位置スペクトルのピークはK $\beta$ 線のピーク付近に現れるので、それぞれのK $\beta$ 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=0.900Å 湾 曲 半 径 150mm, ローランド半 径 75mm ソーラースリット(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

- 14 -



図 3.1.1 v.Hamos 配置



図 3.1.2 Fe・Fe2O3のKβ線及びKβ<sup>´</sup>線

#### 考察

Fe 及び Fe2O3 の FeK β線、K β ´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は、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 Fe2O3 における FeK β 線 のピークと FeK β <sup>´</sup>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

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

0.117mm/ch × 26ch ≒ 3.04 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。



- *θ* :FeKβ線の回折角 77.3°
- —— : FeK β 線 路
- 🗕 : FeKβ´線路 150mm
- —— :湾 曲 結 晶 上 における FeK β ・K β ´ 線 間 距 離
- —— : PSPC 内 芯 線 上 における FeK β・K β ´ 線 間 距 離 3.04 mm

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 ÷ sin(180-77.3) = 150.3 ÷ sinθ´ (正弦定理より)

ブラグの回 折 則 (p9)を用いて FeK β ´線のエネルギーは、

$$2 \times 0.900 \times \sin 77.7^{\circ} = 1 \times \lambda$$
$$\lambda \rightleftharpoons 1.76 \text{ Å}$$
$$E = 12.4 \div \lambda$$
$$= 12.4 \div 1.76$$
$$= 7.045 \text{ keV}$$

よって、本研究で測定された FeK  $\beta$   $\hat{}$ 線のエネルギー7.045keV 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  $\beta$   $\hat{}$ 線の 7.0446keV 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  $\beta$  線 のエネルギー – FeK  $\beta$  ´線 のエネルギー) ÷ FeK  $\beta$  · K  $\beta$  ´線 の式 を用 いることで求 めることが出 来る。

(7057 eV-7.045 eV)÷ 25ch ≒ 0.48 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、 0.48eV/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 1 eV 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=0.9001Å 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 Fe2O3(粉末) Assay 99.5% 300メッシュ FeO(粉末) Assay 99.5% 300メッシュ, Fe3O4(粉末) Assay 99.5% 300メッシュ

測 定 時 間 : 60min



図 3.2.1 純鉄及び酸化鉄の FeKβ・Kβ´線



図 3.2.2 鉄化合物のFeK β · FeK β ´ 線

## 考察

FeO 及び Fe3O4 の FeK $\beta$ ・K $\beta$ <sup>´</sup>線の測定結果、比較対象として Fe、 Fe2O3 の FeK $\beta$ ・K $\beta$ <sup>´</sup>線の測定結果を図 3.2.1(前頁)に示す。FeK $\beta$ 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、FeK $\beta$ <sup>´</sup>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 FeK $\beta$ <sup>´</sup>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 FeK β ´線のエネルギー

実 測 値 FeK β ´ エネルギー	′ 線	文 献 値 FeK β <sup>´</sup> 線 エネルギー				
7.049 eV	1	7.049 eV ①				
7.0455 eV	2	7.045 eV ②				
7.0450 eV	4	7.0446 eV ④				
7.0451 eV	3	7.0448 eV ③				
	実測値FeKβ エネルギー 7.049 eV 7.0455 eV 7.0450 eV 7.0451 eV	実測値 FeKβ´線 エネルギー 7.049 eV ① 7.0455 eV ② 7.0450 eV ④ 7.0451 eV ③				

実測値の FeO と Fe3O4 の FeK β ´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 FeK β ´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 FeK β ´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(FeKβ´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いても塗料に隠され 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=0.9001Å

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%+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スプレー(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



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<sup>´</sup>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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup>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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup>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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup>線のピークの鋭さが なくなってしまっている。これは、Fe、Fe2O3 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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup>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 Fe2O3 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、焼成すると色が変化する粘土がある。 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、Fe2O3 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℃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砕し粉末にした。また、焼成前の粘土は空 気中に放置、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 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 : 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)





図 3.3.4 焼成前・焼成後信楽粘土に含まれる FeK β線・FeK β´線

## 考察

焼成前・焼成後信楽粘土からそれぞれ FeK β・K β ´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 β ´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 β ´線のエ ネルギーは 7.046keV、7.045keV と算出された。純粋な Fe の FeK β ´線の エネルギーは 7.049keV、Fe2O3の FeK β ´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 Fe2O3の FeK β ´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 Fe2O3 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 Fe2O3 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 SOx、NOx 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 10thInternational 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%8 2%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 6µm 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 Va、 Vb は次のように表せる。

よって

$$Vb/(Va+Vb) = U/L$$

となり、Va、Vb 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。VaとVb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。Va/(Va+Vb)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ー



## 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変化するので、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  $\theta$ を算出したところ、0°  $\leq \theta \leq 5.7$ °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  $\theta$  (は 2.9 。  $\leq \theta$  )  $\leq$  8.5 。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  $\theta \cdot \theta \cdot d$  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 Fe2O3 磁鉄鉱 Fe3O4 黄鉄鋼 FeS2 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 Fe(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℃ 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℃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 7.87g/cm<sup>3</sup>(20 度)。モース硬 さ 4.5。ヤング 率 193 から 200×10<sup>9</sup>N/m<sup>2</sup>。延性展性に富む。抵抗率 9.71×10<sup>-6</sup>Ωcm、 質量磁化熱容量 218G·cm<sup>3</sup>/g、融解熱 15.1kJ/mol、蒸発熱 354k J/mol、熱容量 25.1J/K·mol、熱伝導率 80.3W/m·K、膨張率 0.138×10 <sup>-₄</sup>/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)Fe2O3となる。高温水蒸気と作用して四酸化三鉄 Fe3O4 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 (Fe1-xO、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℃以 上 で、鉄 と Fe3O4 に分 解 する傾 向 にある。空 気 中 で徐 々に Fe3O4 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。 $\alpha$ 型(赤鉄鉱、ヘマタイト)と $\gamma$ 型(マ グヘマタイト)の 2 種類がある。(1)  $\alpha$ 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 Fe3O4 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<sup>3+</sup>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)  $\gamma$ 型。淡褐 色の立方晶系結晶。スピネル型構造。水酸化鉄(町)を低温焼成して得 る。600度以上加熱すると $\alpha$ 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 ( $Fe^{3-}xO4$ 、  $0.006\langle x\langle 0.104$ )がみられる。磁 鉄 鉱 (マグネタイト)として産 出。融 点 は 16  $OO^{\circ}$ 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℃。常 温 付 近 では半 導 体 的 で 4 × 10-3 乗 Ω cm 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 FeCl₂・4H₂O 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℃。密 度 は 3.16g/cm<sup>3</sup> 有 効 磁 気 モーメントは 5.87 µ B (300K)。昇 華 性 がある。気 体 分 子 CI-Fe-CI は直 線 状 で Fe-CI は 2.159 Å。水、エタ ノールに溶 けやすく、溶 解 度 は 64.5g/100g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 FeCI2・nH2O が析 出 するが、 12.3 ℃ 以 下 で は n=6 (trans-[FeCI2(H2O)4]/2H2O),12.3 ℃ 以 上 で n=4(trans-[FeCI2(H2O)4],72.6℃以上では n=2 の水 和 物 が得られる。二 水 和 物 は、trans-[FecI4(H2O)2]単 位 が赤 道 面 の CI 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 - 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 4.8g/cm<sup>3</sup>。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℃、Fe<sub>0.92</sub>S は 1190℃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℃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℃。 Fe 欠損が 8~12%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 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 100Kg/cm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 Kα1, 2線、Kβ1, 2線のエネルギー

	Κα1	Κα2	Кβ1	Кβ2		κα1	Κα2	Кβ1	Kß2
Н	_		-		К	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	-
В	0.185		-		٧	4.952	4.944	5.427	-
С	0.282		-		Cr	5.414	5.405	5.946	-
N	0.392		-		Mn	5.898	5.887	6.490	-
0	0.5:	23	-	-	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	1.04	41	1.067	-	Cu	8.047	8.027	8.904	8.976
Mg	1.25	54	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
Р	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
CI	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

## 表 7.5.1 特性 X線エネルギー表

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

## 7.6 X線回折装置操作マニュアル

<測定開始前準備>

- 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。
- 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 \*

- 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・電流のツマミ⑤も忘れずに操作すること。

\* <u>一気に設定したい値までツマミをひねるのではなく、少しずつひねるこ</u> と。

- \* <u>電 圧・電 流 のどちらかー 方 ずつ設 定したい値 までー 気 に上 げるので</u> 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 \* \* \*

く測 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 定ツマミ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

く測定準備>

- 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

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)

- 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

く測 定開始 >

- 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

く立ち下 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
- X 線発生装置の電圧・電流がO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OV 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



## 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。 湾曲結晶のローランド半径を本来は 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=0.9001Å

湾 曲 半 径 150mm, ローランド半 径 75mm

ソーラースリット:40mm

試料:Fe2O3(粉末)Assay 99.5%

測 定 時 間:30min

## 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  $\beta$ 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 ジオメトリーの場合、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  $\beta$ 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  $\beta$ 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 LiF(420)、平板結晶 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 FeKβ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 Fe2O3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 : LiF(420), 面間隔 d=0.900Å 湾曲半径 150mm, ローランド半径 75mm 平板結晶 : LiF(200), 面間隔 d=2.014Å ソーラースリット(縦幅) : 20mm 回折角 : 湾曲結晶 77.3° 平板結晶(二次回折) 67.3°. 試料 : Fe2O3(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



## 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  $\beta$  <sup>´</sup>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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup> 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  $\beta$ ・K  $\beta$  <sup>´</sup>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、FeKβ´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ヵ月後、 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=0.9001Å
  - 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%
- 測 定 時 間:60min





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  $\beta$   $\hat{}$  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  $\beta$   $\hat{}$  線が1ヵ月後、3ヵ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ヵ月後、3ヵ月後の 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  $\beta$   $\hat{}$  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。