

除電用小型 X 線管を用いた蛍光 X 線測定

河合 潤, 松田亘司, 林 豊秀

X-Ray Fluorescence Measurement with an X-Ray Tube for Ionizer

Jun KAWAI, Kohji MATSUDA and Toyohide HAYASHI

X線分析の進歩 第37集(2006) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

除電用小型 X 線管を用いた蛍光 X 線測定

河合 潤, 松田 亘司, 林 豊秀

X-Ray Fluorescence Measurement with an X-Ray Tube for Ionizer

Jun KAWAI, Kohji MATSUDA and Toyohide HAYASHI

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 6 January 2006, Accepted 13 January 2006)

X-ray fluorescence spectrometer was assembled using a Si-PIN detector and an X-ray generator for photo ionizer which was used in semiconductor industry. Whole system was constructed within one day which had interlock mechanism to protect X-rays. The spectral background was too strong because of strong X-rays from the X-ray tube. The X-ray tube voltage was limited up to 10 kV, but if this limit was made to be a little bit higher, the present X-ray generator will be a useful optical element for next generation X-ray fluorescence analyzer.

[Key words] Portable instrument, Easy-to-use instrument, X-ray fluorescence analysis

半導体製造ラインで使用するのが目的で開発された小型除電用X線発生装置を用いてバラックの蛍光X線装置を組み立てた。十分なインターロック機構を備えた装置の組み立てに要した日数は1日で、すぐにX線スペクトルが測定できた。現在のバラック装置ではバックグラウンドが強すぎて微量元素の測定はできないが、X線管電圧をもう少し高くできるように工夫したり、装置の幾何学的な配置や光学フィルターを最適化すれば安価・簡易な蛍光X線装置が簡単に自作できることが示された。

[キーワード] ポータブル装置, 簡易装置, 蛍光 X 線分析

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

1. はじめに

筆者らは帯電型小型X線発生装置COOL-Xを用いた蛍光X線分析について過去2年間多くの論文を発表してきた¹⁻¹⁴⁾。その成果を解説として「X線分析の進歩」36巻で報告した¹⁵⁾。数年前に予言した携帯電話の手軽さの元素分析¹⁶⁾がもう目前という状態であろう。前処理法⁶⁾、2次ターゲット⁷⁾、幾何学的な配置¹⁰⁾などを最適化すれば、006Pの9V乾電池を電源とするX線出力でも5分程度の測定で0.1 ppmまでの検出が達成できることを示してきた。この0.1 ppmはチャンピオンデータで、妨害となる共存元素が存在せず、軽元素のマトリックス中の重金属元素が、最適の励起効率の元素を選べば、0.1 ppmの検出下限も達成できたことを意味しており⁶⁾、現実の分析試料では、検出感度は2桁くらい悪くなる。一方では実際の分析にすでに多く使われているハンディー型蛍光X線装置も数社から市販されエレメントテスターとして環境、土壌、スクラップ、有害元素などの分析に使われている¹⁷⁾。これらの市販の装置では、プラスチックやポリ袋に入れた土壌に直接接触させるだけで10 ppm程度まで、濃縮などの前処理なしで、液晶画面に濃度が直接表示される。測定時間は30秒程度である。合金中の元素分析では数十 ppmは無理で、数百 ppmが限度であるが、それでも、従来の蛍光X線分析の常識からは考えられないほど、蛍光X線分析が手軽にできるようになってきた。

ところで除電用のX線装置(商品名PhotoIonizer)は、浜松ホトニクス社から販売されており、空冷型のX線管(Fig.1)と小型コントローラからなり(Fig.2)、スイッチを押せばすぐにX線が発生する。コントローラ部の大きさは幅12 cm、高さはゴム足も入れて3.8 cm、奥行き14 cmである。X線管部分は、縦5.8 cm、横3 cm、奥行き9.6 cmで、ねじによって固定できるようになっている。X線発生部のメーカーの保証は1000時間の使用または1年間の短いほうであり、X線管ヘッド部とコントローラ部とは、数Vの低い電圧ケーブルで結ばれているだけなので取り扱いはいきわめて容易である。焦電型X線源COOL-Xのメーカー保証期間が6ヶ月であることと比べれば、どちらも似たような「賞味期限」をもっており、小型X線管の寿命は、この程度と考えることができる。ただしナイトンのX線管は発売開始からすでに数年間交換なしで使用されているものも多いようにも聞いている。

2005年秋のX線分析討論会のコーヒープレークの時間に宇高忠氏から、以前このX線管を用いて蛍光X線の可能性を試したところかなり強いX線が発生して分析に十分使えるという感触を得た、ということを聞いたので、すぐにどの程度の強度で蛍光X線分析できるか装置を組んでみた。COOL-Xとの比較をしながら報告する。なお今回



Fig.1 N6601 type transmission type X-ray tube. The diameter of glass is 15 mm. The 1 JPY coin diameter is 20 mm. The direct touch to the X-ray tube is a cause of electric discharge.

用いた浜松ホトニクス製の X 線管は数種販売されており、15 kV まで電圧がかけられる N7599、10 kV までの N7599-01、N6601(10 kV) などがある。N6601 は 2 極管で、フィラメントとターゲットからなる。Fig.1 に示したもので、W ターゲットのものが Fig.2 のイオナイザーに内蔵されている。N7599 シリーズは、高電圧に耐えられるように、ターゲットが窓から少し中側に位置しており、回路構成は 4 極真空管と同じで、フィラメントとカソードが分離している。またグリッドにあたる部分は、カソードとターゲットとの間に入れた中空パイプ状の電極で、それぞれ -150 V と +100 ~ 250 V をかけて電子ビームを収束させるのに用いる。両者の特徴をまとめると Table 1 のようになる。

浜松ホトニクスの X 線管のうち、Ti ターゲットのものは、堀場製作所の細川らによって試作され、硫黄の蛍光 X 線簡易分析装置に使われたものである(現在も市販されている)。堀場で試作した X 線管は、トールシールで封じたものであった。浜松ホトニクスはビジコンの真空シールの技術があり、トールシールでは長持ちしない試作 X 線管に改良を加えて市販したものである。Table 1 の X 線管は、さらに改良を加え小型化と安定性を追及し、浜松ホトニクスが独自に開発したものである。有害元素用の

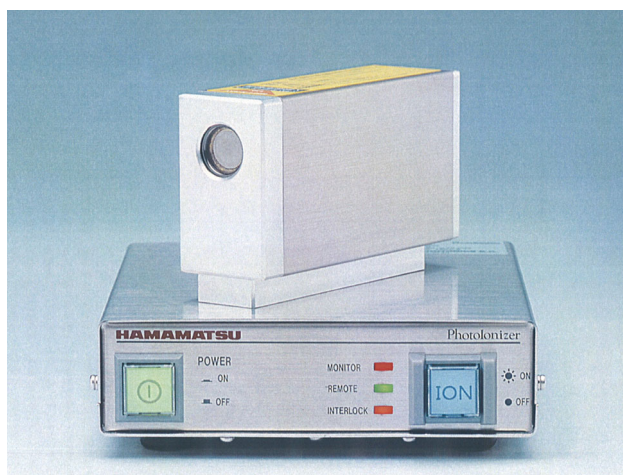


Fig.2
PhotoIonizer from Hamamatsu
Photonics (Taken from <http://www.hamamatsu.com>)

Table 1 Maximum power and characteristics of X-ray tubes from catalogue.

	N6601	N7599	N7599-01
Target voltage	+10 kV	+15 kV	+10 kV
Target current	0.18 mA	0.2 mA	0.2 mA
Load		2 W	2 W
Filament		12 V, 75 mA	12 V, 75 mA
Window	0.3 mm Be	0.1 mm Be	0.1 mm Be
Target element	Ti, Ca, W, Cu, Ni, Fe, Cr, etc.	W	W
Cooling	Natural air cooling	Convection cooling	Convection cooling

小型 X 線管の需要と呼応した製品開発は今後発展するのではないかと考えられる。

2. 実験

X 線発生装置は、浜松ホトニクス製除電装置 “PhotoIonizer” で Fig.2 に示す装置である。発生部 (Fig.2 の上の部分) 中に Fig.1 の X 線管が入っている。X 線管のターゲットは W, 管電圧は 9.5 kV である。もうすこし高い電圧まで無理をすればかけることは可能であるが、陽極と陰極の間隔が短いので、あまり高い電圧をかけると放電する。X 線管を手で触れてガラスの汚れがあるときには、放電しやすくなる。放電防止スプレーもあるようなので利用しても良いかもしれない。また、Fig.3 に示すような陽極 - 陰極間距離を長くして絶縁を良くした X 線管も浜松ホトニクスから市販されており、15 kV 程度までかけることが可能なので、この X 線管の方が Pb や As などの有害元素分析には有利である。

今回用いた除電用 X 線管でも弱いとはいえ十分な X 線防護対策が必要であるとマニュアルには書かれている。そこで Fig.4 に示す角型アクリル製デシケータを改造し

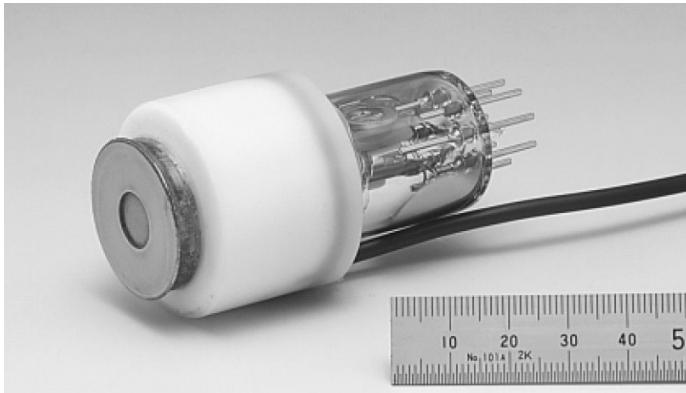


Fig.3
N7599 type X-ray tube
(taken from Hamatsu
Photonics catalogue).



Fig.4
Total view of X-ray fluorescence
spectrometer used in the
present experiment. Amptek
Si-PIN detector (right), X-ray
generator (left), survey meter
(bottom), and detector controller,
X-ray power supply, pulse
height analyzer, and computer
(top) are shown.

て、測定用チャンバーを製作した。扉の開閉部には、マイクロスイッチをつけて、除電装置のインターロック端子と結線した。デシケータの外側には、鉛板を適宜貼り付けて X 線の漏洩を防いだ。デシケータの底部に鉄板を張り、磁石式の光学部品用取り付け器を固定できるようにした。装置の全体像は Fig.4 に写ったものですべてである。

焦電 X 線発生装置 COOL-X ではサーベイメーターを X 線発生部に対向させても飽和することはないが、今回の除電用 X 線管は、対向させるとガイガーカウンターは飽和して、一見 X 線が全く出ていないかのような印象を受けるので注意が必要である。サーベイメーターが全くカウントしていなくても、強い X 線が出ている。それほど強いという点にまず注意すべきである。4 mm 厚のアクリル板では X 線は十分に防ぐことはできない。ただしアルミ板なら 0.5 mm で遮蔽可能である。X 線管の窓の後ろ側に当たる裏側のアクリル板からも、サーベイメーターで十分検知できる X 線が漏れる。

液体セル (6 μm 厚マイラー膜) に入れた土壌標準試料をアクリル板の側壁に貼り付けて測定した。X 線管は試料にできるだけ近い方がバックグラウンドが低くなるので Fig.4 のように X 線管の窓と試料表面の距離は 15 mm とした。また検出器はアンブレック社の Si-PIN 検出器を用いたが、パイルアップがひどく、試料から 22 cm 離れた。それでも散乱による X 線が強く、スティック糊のキャップに 1.5 mm の穴をあけたものをかぶせて散乱 X 線を防いだ。そのようにして測定したスペクトルの一例が Fig.5 である。

3. 結果と考察

Fig.5 の測定スペクトルでは、土壌中の鉄のピークが強く測定できた。測定時間は 10 秒である。Ar のピークは実験配置によって出たり出なかったりする。焦電結晶型 X 線管を 2 年ほど使用してきて、今回除電用の X 線管を使った印象は、Fig.5 のスペクトルの 10 keV 以上の部分からもわかるように、パイルアップするほど強く、素人が実験するには危ないほど X 線が強いという点である。COOL-X は初心者でも或る程度の知識があって注意すれば問題ない強度であった。一方、PhotoIonizer からの X 線は十分に強いので、スリットと光学配置を十分に工夫すれば、0.1 ppm 以下の感度を持つ卓上型蛍光 X 線分析装置が設計可能であると考えられる。また X 線スリットを工夫して、X 線管 - 試料 - 検出器の距離を 3cm 以内にすれば、より高感度の元素分析が可能と考えられる。この種の簡易 X 線分析装置を組み立てる場合に検出器の価格の占める割合が大きすぎるのが問題であるが、Si-PIN 検出器の代わりに金属

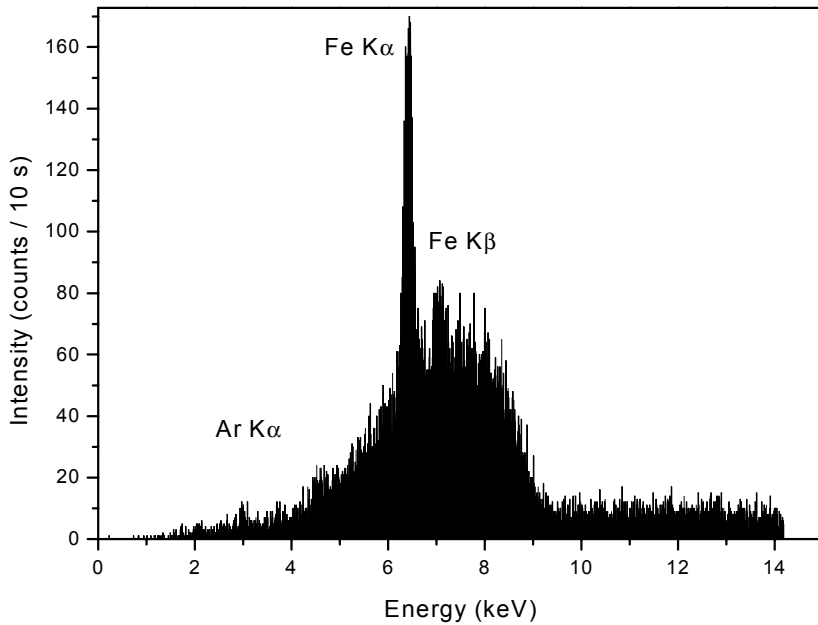


Fig.5 Representative X-ray spectrum of a soil sample, same spectrum shown in the computer display in Fig.4.

箔フィルターと比例計数管やガイガーカウンターを用いれば、目的を限れば安上がりな蛍光X線装置も開発できるであろう。ガイガーカウンターもハンディー廉価装置（6万円程度）が入手可能で、その一例がFig.4のデシケータの床に置かれた装置である。小さな発光ダイオードが光っているのは、X線をカウントしていることを示している。

4. おわりに

除電用のX線管は、もともとは硫黄の蛍光X線分析用に開発されたもので、蛍光X線分析には十分な性能を持っている。硫黄専用分析装置や、除電装置など、応用が限られてきたが、ターゲット元素を工夫したり、ほんのわずかターゲット電圧を高くかけることができるようになれば、社会的に分析が求められている有害元素へ拡張できる可能性がある。散乱を防ぐスリットや薄膜型の1次・2次フィルターなどの光学素子を組み合わせれば、強力で簡便なX線発生装置となる可能性が大きい。小型X線管は多くの種類が開発中、または市販されており、エックスレイ・プレジジョン社の細い透過タイプ、ロシアまたはウクライナで販売されているという3万円のガスクロ用電子捕獲検出器のRI代替品（一説ではChromdet社、もう一説ではSvetlana社が作っている）、最近ナイトンで使われているダイオードレーザー電子発生タイプのX線管、

など技術革新が進んでおり、寿命が半年や1年程度でも廉価か、多少価格は高くても高品質で長持ちするかの2タイプに分かれるであろうが、携帯電話型の蛍光 X 線装置もそれほど遠い夢ではないように思う。

謝 辞

本研究は研究成果活用プラザ京都の平成17年度「実用化のための可能性試験」(FS) 課題「携帯型元素センサーの開発」として行った研究の一部である。研究上のアイデアやアドバイスいただいた JST プラザ京都の伊藤省二氏に感謝する。

大阪電気通信大学 宇高 忠氏には今回の実験を始めるきっかけとなる貴重なアドバイスをいただいた。スウェーデンのゲーテボルグ大学 / チャールマース工科大学の Johan Boman 博士には N7599 の存在を教えていただいた。京都のエックスレイ・プレシジョン社 細川好則氏には X 線管開発の経緯を教えていただいた。浜松ホトニクス及び同社の川上博己氏には PhotoIonizer を特別に京大へ貸し出していただいた。紀本電子工業の紀本岳志氏にはロシア製のガスクロ電子捕獲検出器の RI に交換可能な X 線管の存在を教えていただいた。Muradin Kumakov 氏には Svetlana 社について教えていただいた。ここに感謝する。

参考文献

- 1) 河合 潤, 山田 隆, 藤村 一: 乾電池式ポータブル蛍光 X 線分析器, 分析化学, **53**, 183-186 (2004).
- 2) 井田博之, 河合 潤: 焦電結晶を用いた蛍光 X 線分析による日用品の異同識別, X 線分析の進歩, **35**, 81-92 (2004) .
- 3) 井田博之, 河合 潤: 焦電結晶を用いる蛍光 X 線分析による塗料・皮革製品の移動識別, 分析化学, **53**, 753-755 (2004) .
- 4) H.Ida, J.Kawai: Identification of steel by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator, *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 735-738 (2004).
- 5) H.Ida, J.Kawai: Identification of glass and ceramics by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator, *Anal. Sci.*, **20**, 1211 - 1215 (2004).
- 6) H.Ida, J.Kawai: X-ray fluorescence analysis at mg L⁻¹ level with an X-ray source powered by a dry battery, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1524-1528 (2004).
- 7) H.Ida, J.Kawai: An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel, *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 89-93 (2005).
- 8) 石井秀司, 宮内宏哉, 日置 正, 河合 潤: 乾電池小型蛍光 X 線装置による環境標準試料の蛍光 X 線分析, X 線分析の進歩, **36**, 225-234 (2005).
- 9) 石井秀司, 佐藤直樹, 河野元信, 目崎孝昌, 河合 潤: 乾電池 X 線発生装置を用いる米及び

米ぬかの蛍光 X 線分析, 分析化学, **54**, 321-324 (2005).

- 10) H.Ida, J.Kawai: Portable X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator, *X-Ray Spectrom.*, **34**, 225-229 (2005).
- 11) H.Ida, J.Kawai: Analysis of wrapped or cased object by a hand-held X-ray fluorescence spectrometer, *Forensic Science International*, **151**, 267-272 (2005).
- 12) J.Kawai, H.Ida, H.Murakami, T.Koyama: X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator, *X-Ray Spectrom.*, **34**, 521-524 (2005).
- 13) T.Koyama, J.Kawai: Analysis of multi-element powders and solutions of metals with a pyroelectric X-ray generator, *Intern. J. PIXE*, **15**, 19-25 (2005).
- 14) H.Ishii, J.Kawai: X-ray absorption spectral analysis with a 9 V battery X-ray generator, *Anal. Sci.*, **21**, 783-784 (2005).
- 15) 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).
- 16) 河合 潤: X 線分析の展望, ぶんせき, 記念誌, 150 (2002) .
- 17) 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, (2006) 印刷中 .