

化学反応中の元素の動きを X 線の動画で連続取得



桜井 健次

Sakurai Kenji



趙 文洋

Zhao Wenyang

((国研)物質・材料研究機構, 筑波大学)

1 元素動画の夢

種々の化学システムにおける元素の動きを直接観測することは、研究者にとっての夢の1つであった。化学反応は元素の輸送と再配置を伴っているため、その動きの可視化を実現する技術は、未解明の現象の理解を助け、あるいは産業、医療等における個別の問題を解決するのに役立つと期待される。

蛍光 X 線分析法は、化学組成を非破壊的に定量分析する優れた技術であることはよく知られている。しかし、この方法が、多元素同時の元素別動画イメージングに利用可能であるとは、通常は考えられていない。しかし、実は、現に X 線が分析に使われているような場所であれば、製造業の現場や病院、学校等、ほぼどこでも、また誰でも元素別の蛍光 X 線動画イメージングを撮像し、化学反応を元素動画で見ることができる。

2 蛍光 X 線とは

動画の紹介の前に、X 線による元素分析の原理を説明する。X 線を物質に照射すると、光電効果により、内殻電子が原子の外にたたき出され、その際に生じる空孔に他の軌道の電子が遷移し、その軌道間のエネルギー差に相当するエネルギーが外部に放射される。この放射もまた X 線の波長領域にあり、蛍光 X 線と呼ばれている。内殻電子のエネルギー準位は原子番号に固有であることから、この蛍光 X 線の波長

(エネルギー) を分析すると元素を特定することができる。図1は、生体試料の蛍光 X 線スペクトルであり、横軸が X 線のエネルギー、縦軸が強度である。観測された多数のピークの1つ1つが元素の情報に対応している。この例では、生体機能に関わる必須金属元素の多くがタンパク質と結合している一方、桁違いに低濃度ではあるものの、タンパク質に束縛されず自由に動くことのできる金属イオンが血清中に存在することが示唆される。

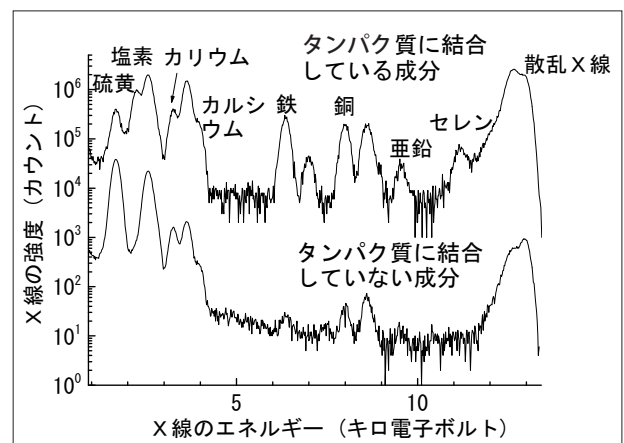


図1 ウマ血清の蛍光 X 線スペクトル

X 線を照射したときに試料から放出される X 線のエネルギー (波長) を分析すると、そのピーク位置から元素の種類、強度から量が分かる。この例では、血清を遠心分離器にかけて得られる異なるタイプの試料の微量元素の違いが分かった。必須金属の多くがタンパク質と結合しているが、低濃度のたんぱく非結合のフリー金属イオンも血清内に含まれる。

3 なぜこれまで動画が得られなかったのか

元素分析を行う技術である蛍光X線分析法を用いて、元素の分布を調べ、画像を得るにはどうすればよいだろうか。現在最も広く用いられている方法は、試料に当てるX線のビームサイズを小さくし、X線が当たっている地点の蛍光X線スペクトルを取得しながら、試料の位置をXYスキャンするというものである。多数の測定点の蛍光X線スペクトルを集めることにより、元素ごとの画像を得ることができる。空間分解能は、ビームサイズで決まり、ポリキャピラリ等を使って20~100ミクロン程度、放射光では高性能の集光ミラーやゾンプレートを用いて0.1ミクロン以下の微小領域分析ができる。ただし、この方法は、XYスキャンによる測定点の数に比例して長大な測定時間がかかり、また、スキャンの開始点と終了点では測定の時刻が異なるため、動画計測への応用は難しい。

そのため、筆者らは、動画を得るには、従来技術である走査型を放棄し、別の方法、すなわち投影型を検討するべきであると考え、技術開発を行ってきた^{1,2)}。XY走査を行うことなく画像を得るには、第1に、分析視野全体にX線を広く照明すること、第2に、コリメータ板やピンホール、あるいは他の結像光学系を用いて、試料の元素分布に対応するX線像を作り出すこと、第3に、そのX線像をデータとして取得するために、2次元のX線検出器を使用することが必要である。

図2(a)は、いわゆるピンホールカメラの原理を利用したもので、拡大又は縮小した倒立像が得られ、

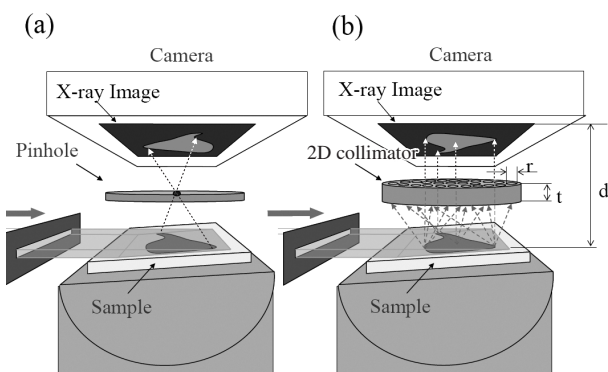


図2 動画を得るための投影イメージング法

分析視野全体にX線を照明して、同時に分析すれば動画になる。X線のエネルギーを識別・分析できる2次元検出器が必要である。(a)ピンホールカメラの原理を用いるもの。(b)2次元コリメータを用いるもの。

空間分解能はほぼピンホールの径で決まる。(b)は、近接した配置を用いると1:1の正立像が高い効率と良好な空間分解能で得られるという特色がある^{3,4)}。更に、非球面ミラー等を用いた結像光学系も、現時点はともかくとして、将来は有望な方法である。

4 市販の可視光用冷却 CCD/CMOS カメラの利用

既に述べたとおり、元素の動画イメージングには、通常の蛍光X線分析に用いられる検出器を、エネルギー分解能のある2次元X線検出器に置き換える必要がある。そのような最先端の機器の開発は、世界中でいろいろな研究機関によって取り組まれていて、それらを利用することも、もちろん将来は有望である。だが、その代わりに、はるかに安価で、誰もが手軽に購入することができ、すぐにでも利用できる製品が既にあり、実際に蛍光X線の動画イ

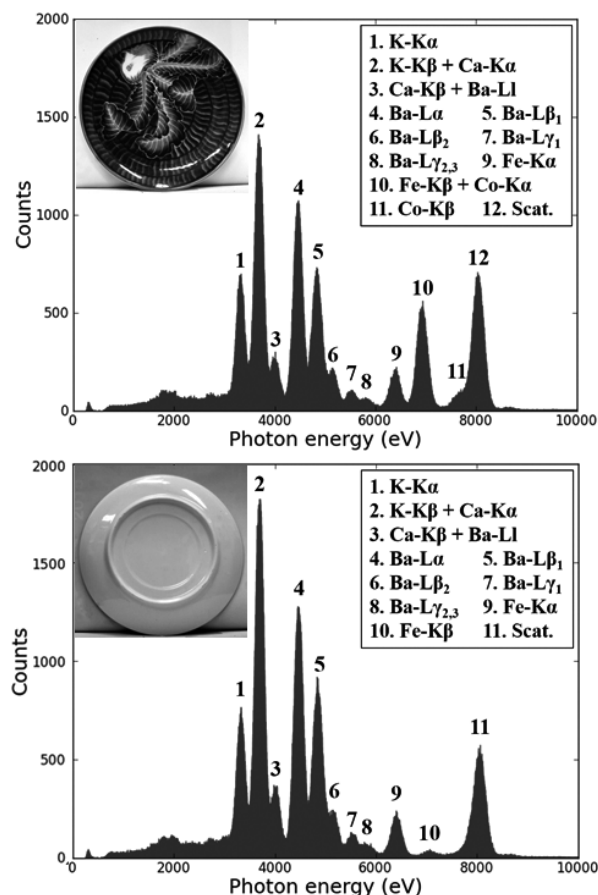


図3 CMOSカメラによる絵皿の蛍光X線分析⁵⁾

絵皿の表側(上)と裏側(下)の蛍光X線スペクトル。光学顕微鏡用のCMOSカメラでも通常の半導体X線検出器に比べてそんな色ないスペクトルが得られる。なお図中の写真もまた同じカメラでX線用の窓(ここではアルミニウムを蒸着したマイラー膜)取り付け前に撮影された。

メーキングができることを示そう。最近、筆者らは、光学顕微鏡等に取り付けて使用される可視光用の冷却 CCD カメラ、冷却 CMOS カメラ（いずれもモノクロ）で蛍光 X 線スペクトル分析やイメージングができることを見出した^{5,6)}。

市販のカメラは可視光用途を念頭に置かれているので、ガラス窓があり、その外側にレンズをとりつけるマウントがあるが、こうした部品を外し、代わりにアルミニウムを蒸着したマイラー膜やベリリウム箔といった X 線用の窓（X 線にとっては容易に透過できるが、可視光は通らない窓）をはりつける。最近の CMOS センサーの中には素子上にポリマーレンズが実装されているものもある。X 線の測定上、吸収の損失があるが、筆者らの経験では、数 keV 以上のほとんどの蛍光 X 線の測定には大した影響はない。

図 3 は、PCO AG 社から販売されている科学用冷却 CMOS カメラ（PCO Edge 5.5）によって取得した絵皿の表側と裏側の蛍光 X 線スペクトルである⁵⁾。K, Ca, Ba, Fe 等が観測されているが、表側のみ、Co が測定された。この絵皿の表側は青い塗装がなされていた。その青が Co に由来するものであることが、この分析で明らかになった。このように市販の可視光のカメラを、必ずしもイメージングではない、ごく一般的な蛍光 X 線スペクトル分析にも用いることができ、蛍光 X 線分析用の半導体検出器の代わりにさせることが可能である。

5 化学反応中の元素移動の X 線動画撮像

図 4 は、ケイ酸ナトリウム溶液中に Ca と Fe の無機塩の混合物を置いた際に生じるケミカルガーデンと呼ばれる化学反応の光学顕微鏡下での動画である⁷⁾。塩は同じ色をしているので光学顕微鏡では区別はつかない。試料の表面にできるケイ酸金属塩の半透膜への水の出入りと、その結果生じる圧力変化による物質移動によって樹状になると言われている。この例では、反応初期に白色の突起状の成長が顕著であり、後に元の粉末の塊がやや膨張し、体積増加が起き、その周辺部で色調の変化が生じている。

図 5 は、同一試料ではないが、ほぼ同じ条件で得られた試料を長時間放置した反応最終状態を示している。左図は光学顕微鏡写真であるが、右の 2 つの



図 4 光学顕微鏡で見るケミカルガーデン

ケイ酸ナトリウム溶液中に置いた Ca と Fe の無機塩を置いた際に成長するケミカルガーデンの連続光学顕微鏡写真。

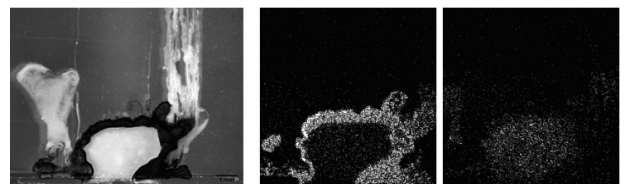


図 5 光学顕微鏡像と X 線元素像の比較⁷⁾

ケミカルガーデン最終状態の光学顕微鏡写真（左）、Fe の蛍光 X 線像（中央）、Ca の蛍光 X 線像（右）。

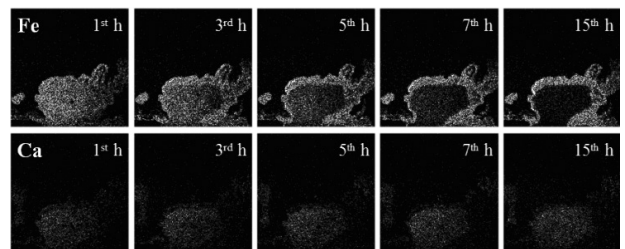


図 6 2 元素同時動画イメージングで見るケミカルガーデン⁷⁾

集めたデータを 1 時間 / フレームとして編集した元素の動画イメージング。上段が Fe、下段が Ca。

画像は、Fe と Ca の元素のそれぞれの蛍光 X 線の画像である。Fe は、原料がもとあった場所の周辺部に濃集、対して Ca は突起状の場所やもとの原料のあった場所に分布している。このように光学顕微鏡の写真が X 線によって元素で色分けでき、ケミカルガーデンの成長が元素の個性を強く反映したものであることが明らかになった。

図 6 は、この反応過程を蛍光 X 線の動画として記録したものである。比較的均一であった鉄の分布が、徐々に変化し、中央部から周辺部へ移動している様子がよく分かる。これに対し、Ca は、このフレームにはない、もっと早い段階で突起状の移動を生じるものの、その後、原料のある場所の周辺では顕著な移動を生じていないことが分かる。この図は 1 時間を単位とするゆっくりとした反応の動画であるが、原論文⁷⁾では 3 分程度の短い時間でも変化を追

えているデータを示した。

図7は、得られたX線の元素別の動画像を用い、FeとCaの移動挙動の違い半定量解析したものである。光学顕微鏡写真に示された原料の周辺部の色の濃い領域C、原料中心部に近い黄色い領域Dについての蛍光X線スペクトルの時間変化を示している。鉄の蛍光X線強度（ここではカウント数を稼ぐためにKa線とKβ線の総和をとっている）は、時間と共に、周辺部であるCでは増加し、中心部に近いDでは減少している。これに対し、CaのKa線とKβ線の総和の強度ではいずれの領域でも鉄のような顕著な変化が見られていない。このような蛍光X線の強度変化を時間軸に対してプロットすることで、移動挙動を更に明瞭に理解することができた。

以上の実験データは、通常のX線管（(株)東芝製、銅ターゲット、1.5 kW）と自作のタングステン製ピンホールと先述の可視光用途で市販されている可視光冷却CCD/CMOSカメラを用いて取得された。

6 おわりに

筆者らは、21世紀の初頭に世界で初めての蛍光X線動画イメージングを報告したが^{3,4)}、それは大強度の放射光ビームラインを使用したものであった。また、当時は多元素同時の元素別での動画イメー

ジングにはなっていなかった。後に、光学顕微鏡等に使用されるモノクロの冷却CCD及び冷却CMOSカメラが、非常にわずかな変更を加えるだけでエネルギー分解能を持つ2次元X線検出器として使用可能であることを見出し、更に通常の蛍光X線分析が行われているありふれた環境で、動画のイメージングまで行えることに気づくに至った。

今日では、蛍光X線の多元素同時の動画イメージングは、決して難しくない。この動画イメージングの時間スケールは見ようとする化学反応の速度に合わせて設定することができる。入射X線の強度や注目している元素の濃度にもよるが、実験室系では、おおむね秒～数分を単位として変化するものが適用の目安になるのではないかと思う。

本稿で書ききれなかった技術的な内容として、例えば、次のような問題がある。1個のX線光子がCMOSカメラのような小さなピクセルを持つ2次元検出器に入ったら、X線光子によって生じる電荷は複数のピクセルに分散し、情報が失われるのではないかという点は、現在に至るまで専門家の主要な関心事である。このような問題をいかに解決したかについては、論文^{5,6)}やジャーナルのWebページからダウンロードできるsupplemental informationに公開している。本稿で示した動画もACSのWebサイトから無料でダウンロードできる(<http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsomega.7b00930>)ので、参考にしていただきたい。

参考文献

- 1) 桜井健次, 江場宏美 日本国特許第3049313号(2000), 第3663439号(2005)
- 2) 桜井健次, 趙文洋 特願2017-105380
- 3) K.Sakurai, *et al.*, *Anal. Chem.*, **75**, 355 (2003) <http://dx.doi.org/10.1021/ac025793h>
- 4) K.Sakurai, *et al.*, *AIP Conference Proceedings* **705** (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco), pp. 889(2004) <http://doi.org/10.1063/1.1757938>
- 5) W. Zhao, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 45472 (2017) <http://dx.doi.org/10.1038/srep45472>
- 6) W. Zhao, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 063703 (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4985149>
- 7) W.Zhao, *et al.*, *ACS Omega*, **2**, 4363 (2017) <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930>

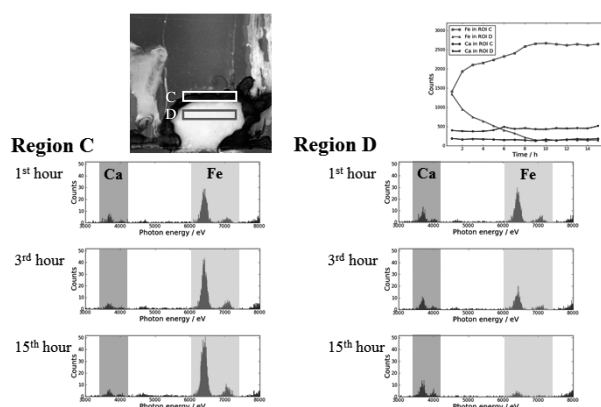


図7 X線元素動画を用いた反応解析⁷⁾

光学顕微鏡写真に矩形で示した注目領域C、Dについての蛍光X線スペクトルの時間変化(左C、右D)。更に、右上のグラフに、FeとCaのそれぞれのKa線とKβ線をあわせた面積強度についての時間変化を示した。