

ナノ・フォレンジック・サイエンス・ニュース

Nano Forensic Science News

NFSN, vol.10



大型放射光施設

The world's largest
synchrotron radiation facility

真実を照らすナノの光“放射光”で 安全・安心な社会を守る 巨大な顕微鏡：SPring-8

1 ヘンリー・モーズリーと蛍光X線分析

- (1) 固有X線の発見
- (2) モーズリーの法則
- (3) ヘンリー・モーズリーのその後

2 蛍光X線分析

- (1) 原理
- (2) Spring-8の放射光蛍光X線分析の特徴
- (3) 分析応用例：繊維の高度な識別

フォレンジック・サイエンス (Forensic Science):

“法科学”と訳され、一般的に警察の科学捜査よりも広い意味を持ち、裁判(法)に関係するあらゆるサイエンス(科学)を扱う学問として欧米では定着しています。

1 ヘンリー・モーズリーと蛍光X線分析

前回は、本年が現代結晶学の誕生から100年となる記念すべき年でユネスコから世界結晶年に指定されていることから、X線の発見及びそれに続くラウエ、ブラッグ父子によるX線回折を取り扱いました。X線を用いた分析には、X線回折のほかに蛍光X線分析があり、法科学のみならず非常に有効な分析手法となっています。

「モーズリーの法則」の発見もほぼ100年前です。そこで、今回は、ヘンリー・モーズリーにスポットを当て、蛍光X線分析について触れてみます。

(1) 固有X線の発見

1895年にレントゲンが発見したX線は、陰極線という電子の流れがガラス管に当たって生じたものでした。ガラスよりもっと硬い金属片に陰極線をあててみればどうなるのだろう、と実験したところ、予想通り強いX線が発生しました。それだけではなく、それぞれの金属によって発生するX線の波長は決まっているようです。

それぞれの金属が固有のX線が発生するのなら、複数の金属が混ざっていても、発生するX線の波長を調べることによりそれぞれの金属の存在がわかるはずですよ。

(2) モーズリーの法則

ヘンリー・モーズリーは、金属から発生する特性X線の波長を測定しようと試みたのですが、彼には、特性X線の波長が元素の固有の性質を反映したものではないか、という直感がありました。

ある元素から次の元素に移るにつれて、規則正しい刻みで大きくなる基本的な量、つまり原子番号が存在して、特性X線の波長の逆数の平方根は原子番号に比例する、という実に美しい仕組みを発見しました。これをモーズリーの法則と呼びます。

(3) ヘンリー・モーズリーのその後

モーズリーの法則が提唱された後に陽子や電子が発見され、原子番号とは電子の数を表していることがわかりました。以前にメンデレーエフが原子量を中心に分類した元素周期表を、モーズリーは原子番号順に並べた科学的なものに置き換え、未発見である7種の元素の存在を予言したのです。

その後、予言どおりに新しい元素が発見され、元素周期表の空欄はすべて埋まりました。その時、この世界を構成している物質はいったい何種類あるのか、という永年の大命題に、モーズリーは水素からウランまでの92個であるという、異論をはさむ余地がまったくない決定的な答えを出したのです。

この1913年に発表されたモーズリーの業績は大反響となり、ノーベル賞の受賞は確実なことと言われたそうです。ところが、現実にはそうはなりません。1914年に第一次世界大戦が勃発し、彼は周囲の反対を押し切って祖国英国のために志願入隊するのです。そして、トルコのガリポリの戦いで、銃弾を頭に受け即死したのです。



図1 ヘンリー・モーズリー
(1887-1915)

2 蛍光X線分析

(1) 原理

蛍光X線(特性X線)発生の模式図を図2に示します。物質にX線を照射したとき、原子のもっとも内側の電子が外にはじき出され、空孔という空席が生じます。エネルギー順位の高い外側の電子が安定化のために空孔を埋めようと移動するのですが、この時に余ったエネルギーが電磁波として放射されます。このエネルギー差は、物質により決まっています。これが蛍光X線(特性X線)と呼ばれるものです。

モーズリーの業績により、特性X線の波長と原子番号の関係がわかっているのです。波長を調べればどの元素が含まれるのかがわかります。

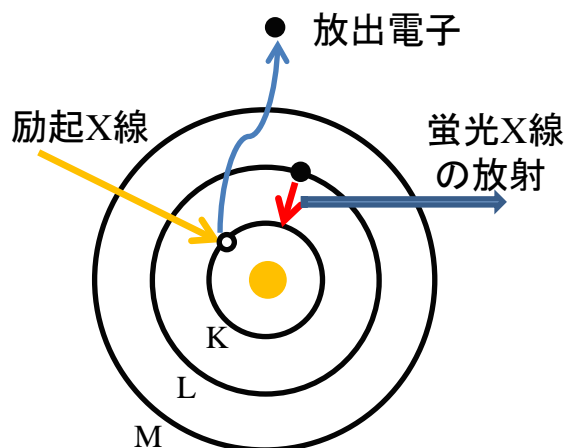


図2 蛍光X線発生の模式図

この原理を応用して分析を行う方法が蛍光X線分析です。蛍光X線分析は次のような特長があります。

- 非破壊分析(分析により試料が破壊されることはない)
- 取り扱い操作が容易
- ダイナミックレンジが広い(主元素から微量元素まで)
- 多元素同時分析が可能(原理的にはBeより原子番号の大きい元素)
- 大気下の測定が可能

蛍光X線分析装置は、プロトタイプが登場した1948年以来、進歩してきました。

検出に分光器を用いる波長分散型と、半導体検出器を用いるエネルギー分散型に大別されますが、特に後者は小型化が進み、バッテリーで駆動する可搬型のものがエジプトのピラミッド内部の壁画の分析に使用されました。最近では携帯型成分分析計として、廃材を扱うリサイクル産業、鉱床探査、環境および土壌スクリーニング、美術品および考古学等の数々の分野で活躍しています。

(2) SPring-8の放射光蛍光X線分析の特徴

SPring-8の放射光は、光速に近い電子が磁場で曲げられる際に発生するきわめて指向性の高い光であり、その利用価値は実に広範囲に広がっています。SPring-8の放射光を用いた蛍光X線分析は、通常のX線源を用いた場合に比較して、次のような特徴があります。

- 高輝度(10億倍明るい) → 微量成分検出 迅速測定
- 高指向性(平行性が高い) → 微小領域測定(～100nm)
- エネルギー選択性 → 多様な元素選択性(B[ホウ素]～Lr[ローレンシウム])

図2に、加速器診断用ビームラインであるBL05SSに設置された蛍光X線分析装置を示します。

この装置のスペック、特長は次のとおりです。

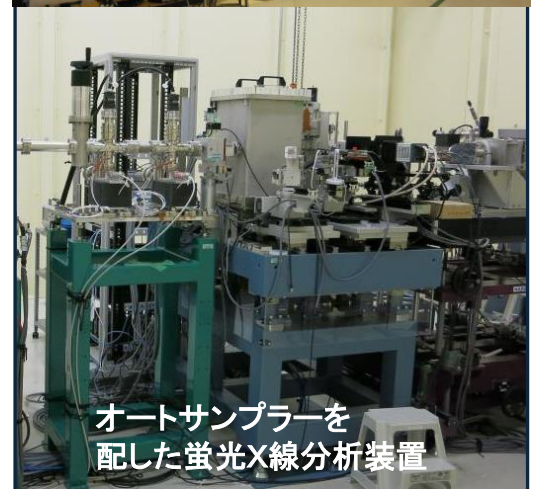
- ・ エネルギー範囲 4～38keV
- ・ 観察しながら試料上の目的部位の分析が可能
- ・ 20以上の試料をホルダーに装填し自動計測が可能
- ・ ビームサイズを0.02mm×0.02mm～4mm(H)×1mm(V)まで変化させることが可能

ナノ・フォレンジック・サイエンス・グループでは、法科学領域における微量分析を実施するために本装置を開発してきました。また、将来の鑑定に活用するために、さまざまな微細物質について蛍光X線分析を実施し、データを蓄積してきました。

なお、2014B期より、この装置の機能の一部として、非集光のビームを用いたオートサンプラーによる多試料の蛍光X線分析の供用を開始しており、科学捜査や文化財評価の関係の研究課題を実施することができます。



加速器診断用ビームラインBL05SS



オートサンプラーを配した蛍光X線分析装置

図3 BL056SSに設置された蛍光X線分析装置

(3) 分析応用例: 繊維の高度な識別

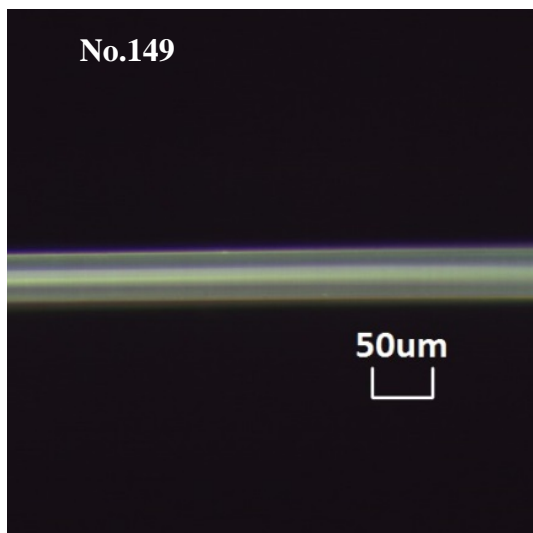
SPring-8の蛍光X線分析の応用例として、繊維の高度な識別について触れます。

図3、4に顕微鏡写真を示した繊維は、それぞれ無色透明で太さもよく似ています。FTIRで測定すれば、材質はいずれもポリエステルであることがわかります。しかしながら、実験室のレベルでは、これらをこれ以上識別する方法がありません。

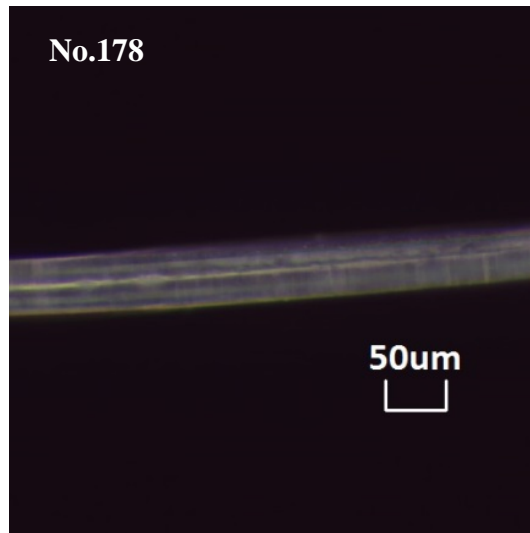
これらについて放射光蛍光X線分析の結果を図5に示します。

図3の繊維はGe(ゲルマニウム)、図4の繊維はSb(アンチモン)をはじめ多くの成分が検出されています。このゲルマニウムとアンチモンは、それぞれポリエステル繊維の合成の際に用いられる触媒由来すると考えられます。

このように、1本の繊維に含まれる元素を明らかにして高度な識別が可能になったのは、SPring-8の放射光を利用した蛍光X線分析の威力なのです。



No.149



No.178

図3 ポリエステル繊維
Grilene® W; Grilon SA

図4 ポリエステル繊維
Wistel® S; Snia (Italy)

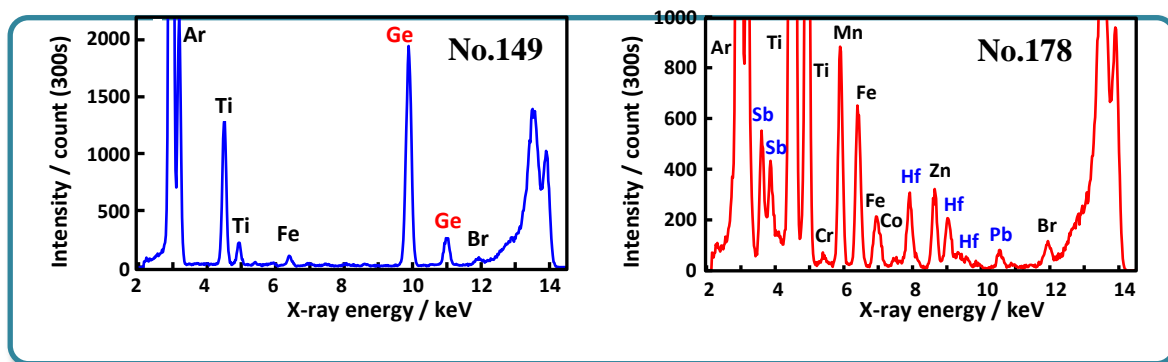


図5 2種のポリエステル繊維の放射光蛍光X線分析結果の比較(BL05SS)

犯罪捜査における証拠物の分析についての相談先:
公益財団法人 高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門 ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

Tel: 0791-58-0877

Fax: 0791-58-0830

honda.sadao@spring8.or.jp

http://www.spring8.or.jp/ja/facilities/research_utilization/research_utilization/nfsg/