

試料-外部置き方式散乱 X 線メスバウアー分光測定システム

Scattered X-ray Mössbauer Spectroscopic Measurement System, a Sample being set outside the Counter

酒井陽一* 中本忠宏** 中路洋一***

Yoichi Sakai Tadahiro Nakamoto Yoichi Nakaji

Summary

Scattered X-ray ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopic measurement system has been developed, a sample being set outside the X-ray counter. This system is constructed for the purpose of applying ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy to non-destructive state analysis of iron in valuable samples, such as important cultural assets and archeological remains, with a large size.

キーワード : ^{57}Fe -メスバウアー分光法、散乱 X 線、非破壊状態分析、試料-外部置き方式、文化財、考古遺物

Keywords : ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy, Scattered X-ray, Non-destructive state analysis, Outside-setting samples, Cultural assets, Archeological remains

1. はじめに

メスバウアー分光法は、無反跳原子核 γ 線共鳴効果（いわゆるメスバウアー効果）を利用したもので、固体試料中のいくつかの元素について化学状態の分析手段を提供する¹⁾。この手法が、もっとも多く利用されている元素は鉄である。メスバウアー分光分析には、試料とメスバウアー γ 線源、検出器の配置の違い、測定する放射線の特性によって、大別して 2 種類の測定法がある。(1) 透過法と (2) 散乱法である。図 1 に両者の測定原理・システムの概略を示した。(2) の散乱法はさらに 2 分される。(2) - I は、試料を検出器の内部にセットして試料から放出される散乱 γ 線、X 線、または内部転換電子の測定を行う方式である。(2) - II は、試料から放出される散乱 γ 線または X 線を測定するが、(2) - I とはちがいで試料と検出器は別物でとなる。ここでは「試料-外部置き方法」と呼ぶことにす

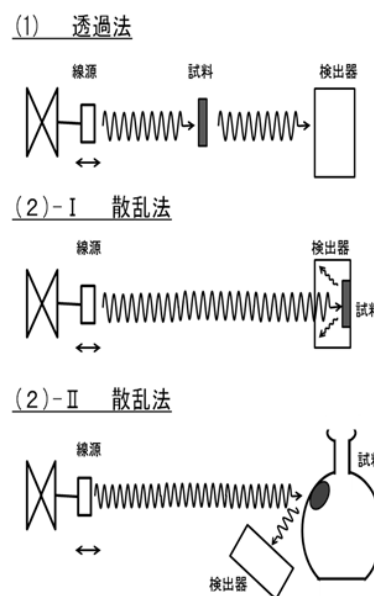


図 1. メスバウアー分光の測定法と配置(概念図)

*教養部化学教室

**株式会社 東レリサーチセンター

***株式会社 サイラス

る。メスbauer分光法でもっともポピュラーなものは(1)透過法であり、次いで(2) - I型で特に散乱内部転換電子を測定するCEMS法が利用される頻度が高いものである。

(2) - IIの散乱スbauer法が、本研究で注目するシステムである。この手法の特長は、図1の略図に示されるよう、試料として大きいものをそのまま、ある部位のメスbauer測定ができることである。本当の意味での非破壊分析である。(1)透過法、(2) - I散乱法も固体試料を溶解等の化学処理を施さずに測定できるので、分析化学的には「非破壊分析」であるが、大きいサイズの試料をそのまま、あるいは貴重なものでありで普通の意味で破壊(粉碎、粉末化など)できない試料を、メスbauer分析することはできない。

(2) - IIの散乱法はそこをクリアできる手法である。(2) - IIの散乱メスbauer法が、大きく有効的に力を発揮し、世界の耳目を集めたのが、2004年の火星の岩石の分析である。火星探査機ローバーに搭載されたリモートコントロール散乱メスbauer分光器MIMOS-IIが、火星表面の岩石のメスbauerスペクトルを火星地表で測定し、データを地球に送信してきたことは、科学者だけではなく世界中の多くの人々を驚かせた²⁾。

本研究においては、大同大学化学教室・実験室に試料-外置き散乱X線メスbauer分光システムを立ち上げることを目標とした。そこで文化財、古美術品、考古遺物など破壊できない試料をそのままメスbauer分析できるようにすることを目的とする。

この手法は、火星探索でも適用されたように、大きい岩石、鉱石などへの応用も見込める。ただし、日本では放射線・放射性物質の使用の規制が厳しいので、放射性物質を使用する試料-外置き散乱X線メスbauer分光測定器を、戸外に持ち出し測定することはできない。岩石、鉱石についても放射線・放射性物質の使用が許可された施設内で行うことになる。

本研究では、既に述べたように、試料-外置き散乱X線メスbauer分光測定システムの構築を目標とするものであるが、比較のために内部転換電子メスbauer、試料-内部置き散乱X線メスbauerによる試験測定も行った。

2. 実験

2.1 測定システム

本研究では3種類の散乱メスbauer分光測定系を用いて試験測定をおこなった。

- ・トポロジック・システムズ社製-内部転換電子メスbauer測定検出装置 (TP-CEMS と略記する)。

- ・オースチン社製-内部転換電子/散乱 X 線一体型メスbauer測定検出装置 (ASA-CE/XMS)

- ・サイラス社製-試料-外置き型散乱 X 線メスbauer測定検出装置 (SL-XMS)

TP-CEMS、SL-XMS は本研究のために製作したものである。ASA-CE/XMS は市販品である。

図2~7に本研究で使用した測定システムの検出器の写真と図面を示す。

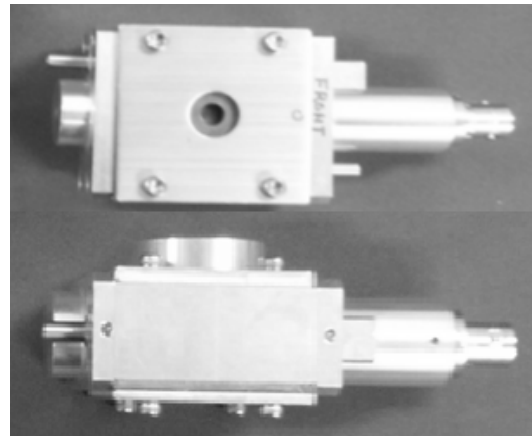


図2. TP-CEMS の写真(上;上より撮影、下;横から撮影)

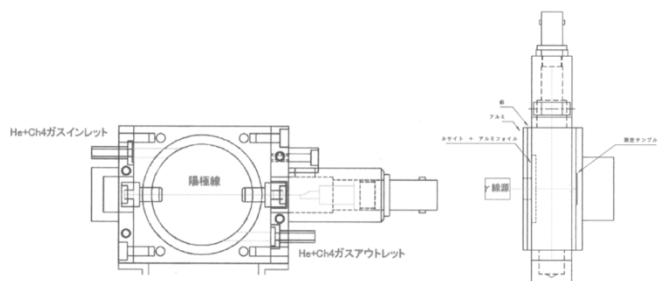


図3. TP-CEMS の図面



図4. ASA-CE/XMS の写真(上;上より撮影、下;横から撮影)

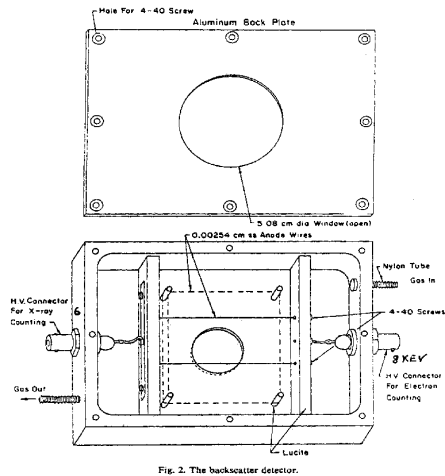


図 5. ASA-CE/XMS の図面

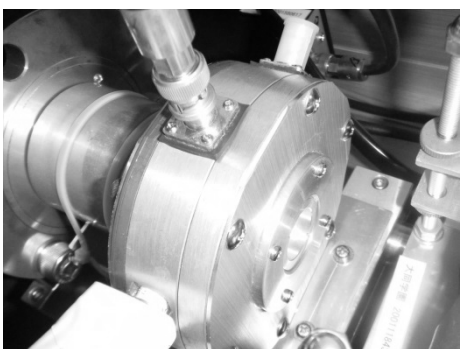


図 6. SL-XMS の写真

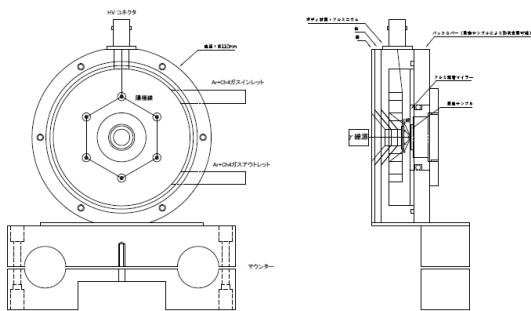


図 7. SL-XMS の図面

2.2 測定試料

測定試料としては、測定検出器の試験が目的であったため、鉄箔、市販の亜鉛メッキ釘、検出器の外部置き方式試料および古美術品のモデル試料として天目茶碗を用いた。天目茶碗は鉄釉という鉄化合物を多く含む釉薬を表面に塗って焼成される。このため、試験試料としては適当であると考えた。

3. 結果と考察

本稿で示されるすべてのメスバウアースペクトルは、試料は室温に保たれた状態で測定された。

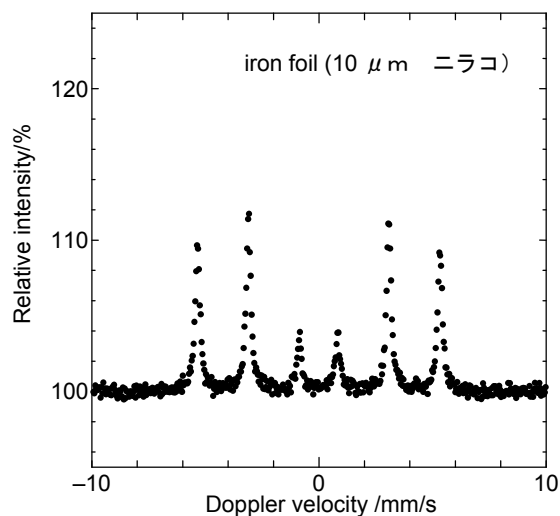


図 8. TP-CEMSにより測定した鉄箔(10 μm厚、ニラコ社製)のメスバウアースペクトル

鉄箔のCEMSスペクトルを図8に示す。強磁性 α -Feに特徴的な内部磁場によるセクステット(6本ピーク)のメスバウアースペクトルが明瞭に測定されている。

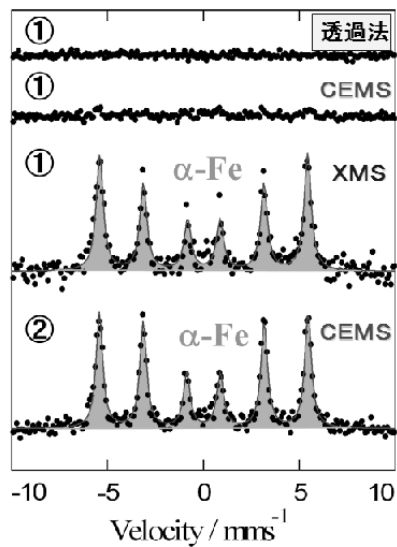


図 9. ASA-CE/XMSにより測定した亜鉛メッキ釘のメスバウアースペクトル。

ただし最上段の透過法メスバウアースペクトルは別の測定系による。

① は、市販の亜鉛メッキしたままの釘(外径、2mm)

② は、亜鉛メッキを削り取った釘

XMS測定は、ここでは試料は検出器内部設置である。

図 9 は、2mm の太さの亜鉛メッキ付きの釘と剥がした釘の 2 つの試料に対し、透過法、CEMS 法、XMS 法（内部試料置）の 3 法を適用した測定結果である。この結果は 3 法の特長と特長を表している。

最上段の透過法ではメスバウアー吸収が観測されていない。釘の太さに原因がある。金属鉄の 2mm の厚みはメスバウアー γ 線を適切に透過させるには厚すぎるのである。

2 段目と 3 段目の比較は興味深い。両者のちがいは、ASA-CE/XMS を使っているので、同じ測定配置で検出する鉄からのシグナルが、亜鉛薄膜（メッキ）を越えて、出てこない／出てくるかのちがいである。2 段目 CEMS は内部転換電子を検出する手法であるが、内部転換電子の飛程が短いので亜鉛メッキを越えられず、スペクトルとしては平坦（情報なし）な残念なものになる。散乱 X 線は内部転換電子に比べれば透過力があり、亜鉛薄膜を越えてスペクトルに鉄の化学状態情報（この場合 α -Fe であること）を与えている。このことは、メッキ等ない鉄試料において両法の結果を比較することは、表面からの深さが異なる状態のちがいを調べるという良法になる。最下段の亜鉛メッキを剥がした試料の CEMS に α -Fe の情報が明瞭に現れていることは、以上の議論の正しさの確認・補強になっている。

ASA-CE/XMS は、散乱 X 線メスバウアー分光検出器としても機能するものであるが、試料は検出器内部置きメーカー仕様である。そうではあるが、試みとして試料を外部にセットした散乱 X 線メスバウアー測定を行った。試料は天目茶碗の表面とした。天目茶碗は鉄釉が表面に塗布されるため表面の鉄濃度は高いはず

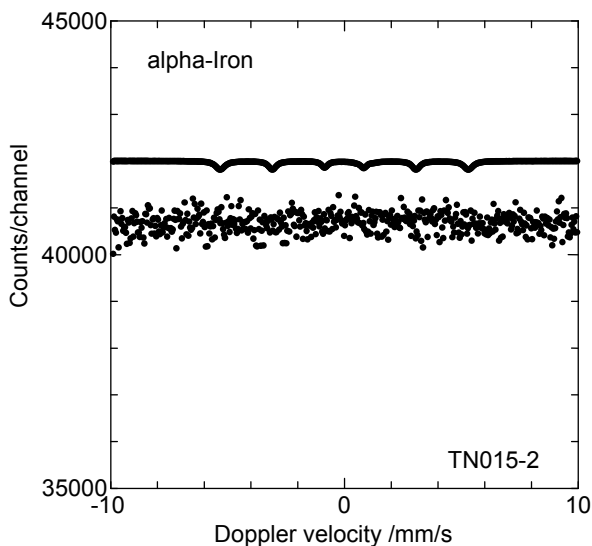


図 10. SL-XMS により測定した金属鉄のメスバウアースペクトル(下段).

上段は透過法による金属鉄のメスバウアースペクトルで、シグナル位置の確認のために表示した。

であるが、メスバウアーシグナルは観測されなかった。

この結果からも、試料外置き X 線散乱メスバウアー測定を行うためには、専用検出器が必要ということで、製作を試みた。ASA-CE/XMS では上手くいかないことを参考に、試料に対する測定立体角をできるだけ大きくとるなど工夫をした設計とした SL-XMS を製作した。

金属鉄を外置き試料とした XMS スペクトルの測定結果を図 10 に示す。メスバウアーシグナルは観られてはいない結果であった。

4. まとめ

試料-外置き方式散乱 X 線メスバウアー測定システムの検出器の設計/製作まではできたが、さらなる調整・改良が必要なことがわかった。今後の課題としたい。

参考文献

- 1) Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. X.,: "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications" Springer; 2011 edition (January 17, 2011)
- 2) Klingelhöfer, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schroder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A. Jr., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankeleit, E., Gütlich, P., Ming, D. W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S. W., Arvidson, R. E., "Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer", *Science*, Vol. 306, pp. 1740-1745 (2004)
- 3) 馬淵久夫、富永健:「考古学のための化学 10 章」(UP 選書、東京大学出版会 1981)