

高感度 3 次元蛍光 X 線分析装置の開発

辻 幸一

大阪市立大学大学院工学研究科

1. 研究のねらい

材料開発研究において詳細な情報を得るためには高感度な 3 次元元素分布測定が要求される。この際、蛍光 X 線強度は 1 次照射 X 線強度に比例するため、効率の良い照射方法が重要となる。そこで、本研究では X 線を一方向からではなく、多方向（例えば、リング状）から照射する工夫を行い、蛍光 X 線の励起効率の向上を目指した。さらに、蛍光 X 線の発生部に焦点を合致させた検出用のキャピラリー X 線レンズにより、3 次元的微小空間からの蛍光 X 線を高効率に検出できる装置の開発を目的とした。この装置の適用例として、溶液中の固体表面の観察、生きている植物試料中の元素移動モニター、材料内部の 3 次元元素分布の取得などを検討する。

2. 研究成果

1) リング状 X 線発生-蛍光 X 線分析装置の開発

当初、リング状グロー放電 X 線管の開発を進めたが、10kV 以上の高電圧印加時の安定性を得ることが困難であった。そこで、発想を変えて、リング状の 2 次ターゲットを有するリング状 X 線管の試作に取り組むことにした。すなわち、1 次 X 線管からの X 線の照射を受けて 2 次ターゲットから発生する蛍光 X 線を励起源とするものである。本研究ではこの 2 次ターゲットをリング状とするところに独創性があり、世界で初めての試みであった。2 次ターゲットをリング状にすることにより、リング状の X 線が発生し、中央に置かれた試料には全方向から X 線照射を受け非常に効率の良い励起方法となる。2 次ターゲットを利用するもう 1 つの利点は連続 X 線バックグラウンドが非常に低いことにもある。試料から発生した蛍光 X 線はリング状 2 次ターゲットの開口部を通してエネルギー分散型半導体検出器で検出される。よって、照射と検出が同軸配置となり、励起検出の効率化に加え、装置全体の小型化にも有効となる。そこで、固液界面での化学反応のモニターに応用すべく、この同軸プローブ先端を X 線透過性ポリマーで覆い、水溶液試料にも挿入できるよう改良した。標準試料溶液を用いて水溶液試料に対する検出下限を評価したところ、数 ppm であった。この値は必ずしも低くは無いが、本手法が期待されるめっき液の管理や廃液中の有害元素のチェックには十分適用できるものである。液中の固体表面へ 0.5mm 程度に近づければ液体と固体の両者からの情報が得られ、数 mm 離すと液体からの情報のみが見出された。そこで、前者から後者のスペクトルを差し引きすることにより、液体中の固体表面からのみの情報が得られることが分かった。液体中の固体試料を直接、その場で元素分析する方法は限られることを考えると、本手法はユニークな方法であると言える。その他、無電解めっき反応や金属腐食のその場観察などに応用した。

2) 2 波長励起の高感度 3 次元蛍光 X 線分析装置の開発

励起側の X 線集光素子の焦点と検出器側の集光素子の焦点を合致させる共焦点型の 3 次元蛍光 X 線装置は既に提案があり、試作品も報告されているが、実験室で測定するには 1 次励起 X 線の強度に不足があった。そこで、前述の発想に基づき、多方向から X 線を照射できる共焦点 3 次元蛍光 X 線装置の開発を目指した。実験室での共焦点型 3 次元蛍光 X 線分析法を開発するにあたり、ポリキャピラリー X 線レンズは重要な X 線集光素子であり、その特性を詳細に把握することは重要である。これまでもその特性について報告はあるが、

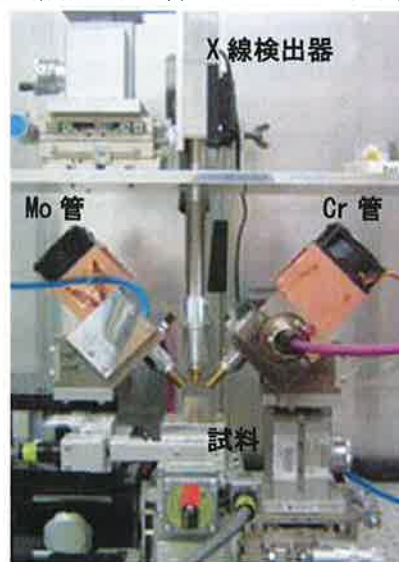


図 1 共焦点 3 次元蛍光 X 線分析装置

X線ビーム内でのX線エネルギー分布など詳しい調査は行われていなかった。これまで報告されてこなかった特性としてマイクロX線ビームサイズの評価はモニターする蛍光X線のエネルギーによって大きく変化することが明らかとなった。この結果を踏まえると、ビームサイズの微細化のためには入射するX線の単色化が有効であると考えた。そこで、X線管とX線レンズの間にフィルターを挿入しX線管から発生する連続X線部分をフィルターでカットする方法を試みた。その結果、ビームサイズは10%程度向上し、より鮮明なX線マッピング像を得ることができた。

最終的には2方向から異なる波長でのX線照射が可能な3次元共焦点型蛍光X線装置を開発した。汎用的に利用されるMo-X線管に加え、Cr-X線管を取り付けた(図1)。Mo管は多くの元素、特に重元素の励起に有効であり、Cr管は軽元素の分析に有効と考えた。2つのマイクロビームにポリキャピラリーX線レンズを取り付け、2つのビームの焦点と検出器のハーフレンズの焦点の3つの焦点を共焦点として、高感度の3次元蛍光X線装置を試作できた。予想通り、Cr管はCaやKなど軽元素の分析に有効であることを確認できた。この方法をアマランサス種子(直径1mm程度)に適用し、種子中の含有元素の3次元分布を非破壊的に取得できた(図2)。この共焦点3次元蛍光X線分析装置の2波長励起という特性を活かして、種子やコメ粒中の金属元素の3次元分布を明らかとしてきたが、漆工芸品における非破壊的深さ方向元素分析やめっきや薄膜試料に対する深さ方向分析にも適用した。

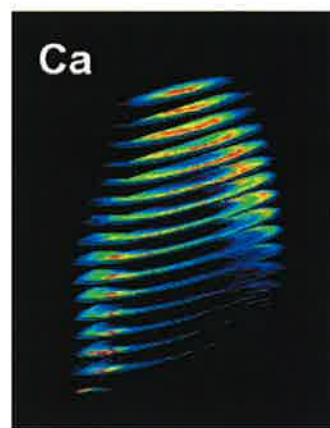


図2 種子中Caの3次元分布

3) その他の関連する研究成果

上記開発した手法の応用や微小部蛍光X線分析法の開発として、1)微小部全反射蛍光X線分析法、2)マイクロ化学チップにおける蛍光X線検出法、3)注射針を利用する試料内部の蛍光X線分析、4)AFM複合型微小部X線分析装置の開発、などに取り組み、有益な成果を得ることができた。

3. 主な発表

論文

- ・ K. Tsuji, K. Nakano, X. Ding, Development of Confocal Micro-XRF Instrument using Two X-ray Beams, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 549-553 (2007).
- ・ K. Tsuji, M. Kawamata, Y. Nishida, K. Nakano, K. Sasaki, Micro Total Reflection X-ray Fluorescence (Micro-TXRF) Analysis, *X-ray Spectrometry*, **35**, 375-378 (2006).

招待講演

- ・ K. Tsuji, "Special Configurations in X-ray Fluorescence for Environmental Analysis" [Key Note Lecture], The 9th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis), 4-8 Nov. 2007, Jeju, Korea.
- ・ K. Tsuji, K. Tsutsumimoto, K. Tanaka, K. Nakano, X. Ding, T. Nagamura, Micro-XRF Studies using Polycapillary X-ray Lens and AFM Instrument, 18th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM 2005), Frascati (Rome), Italy, 25-30 September, 2005.

4. その他

特許

- ・ 辻 幸一、松田晃典、試料内微小部位の分析方法及び装置、特願 2005-216667、出願人：科学技術振興機構
- ・ 辻 幸一、田中啓太、中野和彦、北森 武彦、渡慶次 学、マイクロチップ並びにそれを用いた分析方法及び装置、PCT/JP2006/317078、出願人：科学技術振興機構

受賞

- ・ デンバーX線会議 ポスター賞受賞 (デンバー、米国、2005年8月3日)
- ・ CSI 国際会議国際会議 ポスター賞受賞 (アントワープ、ベルギー、2005年9月8日)