

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

高感度3次元蛍光 X 線分析装置の開発

### 2. 氏名

辻 幸一

### 3. 研究のねらい

材料開発研究や生物試料の機能発現の解析などにおいては、試料表面の元素分布のみならず、試料内部の分析を可能とする3次元元素分布測定が求められる。そこで、本研究では実験室で使用可能な高感度な3次元蛍光 X 線分析装置の開発を目的とした。蛍光 X 線強度は励起 X 線強度に比例するため、分析したい微小空間に励起 X 線を効率よく集光することが重要である。そこで、複数の X 線管から発生する1次 X 線を微小空間に共焦点配置で集光させ、微小空間に存在する試料から高強度の蛍光 X 線を計測することを目指した。検出用の X 線集光レンズの焦点を励起 X 線ビームの焦点に合致させることにより、微小空間での蛍光 X 線のみを測定し、さらには、試料を3次的に走査することにより、3次元蛍光 X 線分析が可能となる装置を開発する。この際、異なるターゲットの X 線管を使用することができ、2波長励起の3次元蛍光 X 線分析が可能となり、軽元素(K, Ca など)から重元素(Pb, As など)の3次元分布が得られる。

一方で小型・携帯型の微小部蛍光 X 線分析装置も求められている。従来の蛍光 X 線分析装置の配置では X 線管と検出器が物理的に干渉することが小型化への1つの障害である。そこで、リング状の X 線によって効率的に多方向から試料に X 線を照射するとともに、X 線検出器および検出用 X 線レンズはリング状 X 線発生部の中空部に同軸に配置させることにより、小型化を実現する装置構成を考案した。このような対称性の良い設計は世界で始めてであり、装置の小型化に加え、検出効率も向上することが期待される。以上、2つの分析法においても、非破壊的に常圧下での「生体物質の構造・機能」や「溶液試料を含めた材料内部の界面の計測・制御」の研究に広く利用されることを期待する。

### 4. 研究成果

本研究では「共焦点3次元蛍光 X 線分析装置の開発」、および、「リング状 X 線励起・小型蛍光 X 線分析装置の開発」を主課題として取り組んだ。さらに、これらの研究の応用や研究過程で新たに発想し行った研究テーマも加えて、以下には研究課題毎に研究成果をまとめる。また、課題ごとに主要論文を参考文献として記載する。

#### 1) ポリキャピラリー X 線集光レンズの基礎特性評価

実験室でマイクロ X 線ビームの形成に有効なポリキャピラリー X 線レンズの特性を詳しく評価した。金属ワイヤーの素材(Mo, W, Cu, Ni-Cr など)を変えて異なるエネルギーの蛍光 X 線をモニター

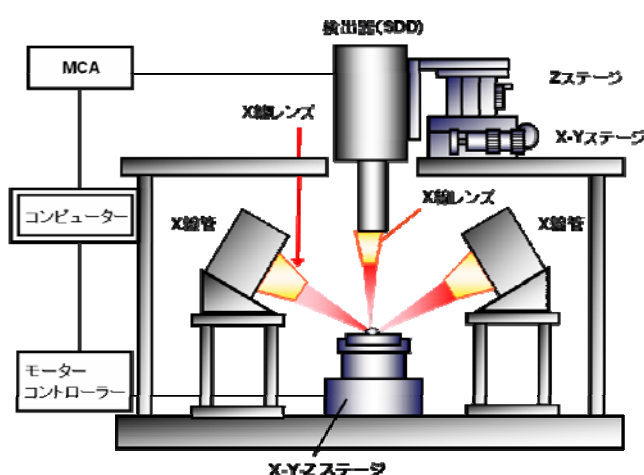
することにより、同一の X 線ビームに対してビーム径を評価した。その結果、高エネルギーの蛍光 X 線を計測する程、ビーム径は小さく評価された。この結果はポリキャピラリー X 線ビームにより形成された X 線ビーム内にエネルギー分布があることを示唆している。つまり、X 線ビームの中心部には高エネルギー X 線が、周辺部には低エネルギー X 線が分布していると考えられる[1,2]。このことは、実験室での X 線管とポリキャピラリー X 線レンズを組み合わせて使用する際に注意すべき点として重要である。

[1] 辻 幸一、「X 線発光分光」、*分光研究*, **57** (2008) 29-41.

[2] A. Matsuda, Y. Nodera, K. Nakano, K. Tsuji, X-ray energy dependence of the focused beam properties produced by polycapillary x-ray lens, *Anal. Sci.*, accepted.

## 2) 共焦点 3 次元蛍光 X 線分析装置の開発

Fig. 1 に示すように、微小空間における蛍光 X 線の発生効率を高めるため、Mo 管と Cr 管の独立した 2 つの X 線管からの X 線をポリキャピラリー X 線レンズを用いて 1 点に集光させた。Mo 管は遷移金属から重金属の効率的な励起が可能であり、Cr 管は Ti などの軽元素の蛍光 X 線励起に有利である。2 つの X 線管を同時に動作させ、軽元素から重金属の微量元素の分析時の感度向上に有効となった



[1]. エネルギー分散型 X 線検出器にもポリキャピラリー X 線レンズを取り付けた。このレンズの

焦点を 2 つの励起用 X 線ビームの焦点と合致させ、微小空間内で発生した蛍光 X 線のみを検出できる装置を試作した。3 次元自動試料ステージ、スペクトル取得と蛍光 X 線強度解析はパソコンにより自動制御・測定できる。

薄膜多層膜試料を作成し、空間分解能を評価したところ、Mo  $K\alpha$  エネルギーにおいて約  $80\ \mu\text{m}$  であった。Fig.2 に示すように、直径 1 mm 程度のアマランサス種子に対して得られた Ca の 3 次元元素分布像が得られた[2]。Ca ( $K$  についても同様) については種子の表皮部分に偏在していることがわかる。その他、固液界面分析への適用[3]、プラスチック内部の金属片の非破壊分析、マイクロ化学チップのマイクロ流路内の 3 次元元素像の取得などに応用した。

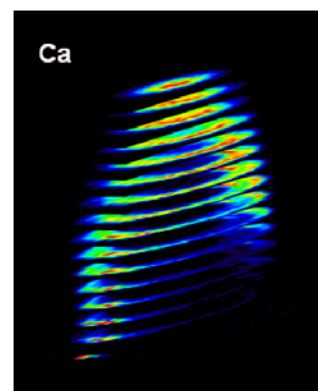


Fig.2 3D image of Ca in amaranth seed.

[1] K. Tsuji, K. Nakano, X. Ding, Development of Confocal Micro-XRF Instrument using Two X-ray Beams, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 549-553 (2007).

[2] K. Tsuji, K. Nakano, Development of Confocal 3D micro XRF Spectrometer with Cr-Mo Dual

Excitation, *X-Ray Spectrom.*, **36** (2007) 145–149.

- [3] K. Tsuji, T. Yonehara, K. Nakano, Application of confocal 3D micro XRF for solid/liquid interface analysis, *Ana. Sci.*, **24**, 99–103 (2008).

### 3) リング状X線励起・小型蛍光線分析装置の開発

本装置では、Fig. 3 に示すように、X 線管からの一次 X 線をリング状二次ターゲット外周部に照射し、二次 X 線を発生させる。発生した二次 X 線を試料に照射し、試料からの蛍光 X 線はリング状二次ターゲットの開口部を通過し検出器へと導かれる。このように配置は世界で初めての試みであり、リング状二次ターゲット外周部は励起源、中央開口部は検出用コリメーターの役割を担っている[1]。発生した二次 X 線を試料の蛍光 X 線励起に用いることで、バックグラウンドの低下を目指すし、装置の小型化にも有利な配置である。

さらに、溶液試料に直接プローブを挿入することを想定し、プローブ先端をポリイミド薄膜（厚さ 7.5  $\mu\text{m}$ ）で保護することにより、プローブ内への溶液の侵入を防いだ。これにより、液体試料や液体中に存在する固体試料の直接分析も可能となった。微小部分分析を行う際には、ポリキャピラリー X 線ハーフレンズをそれぞれリング状ターゲット中央の開口部に取り付けた(Fig. 3) [2]。一般的な微小部 XRF 分析法では、照射 X 線をポリキャピラリーレンズにより集光する手法が用いられているが、X 線管の焦点とポリキャピラリーレンズの焦点を合わせるといった煩雑な操作が必要である。一方、ハーフレンズを検出器側に装着する本装置では、煩雑な光学的調整が不要である特徴を有する。

- [1] T. Yonehara, K. Tsuji, Development of a compact XRF probe using a ring-type secondary target, *X-Ray Spectrom.*, in press.
- [2] 米原 翼、辻 幸一、照射・検出同軸型の微小部 XRF プローブの開発、*X 線分析の進歩*, **39** (2008) 95–104.

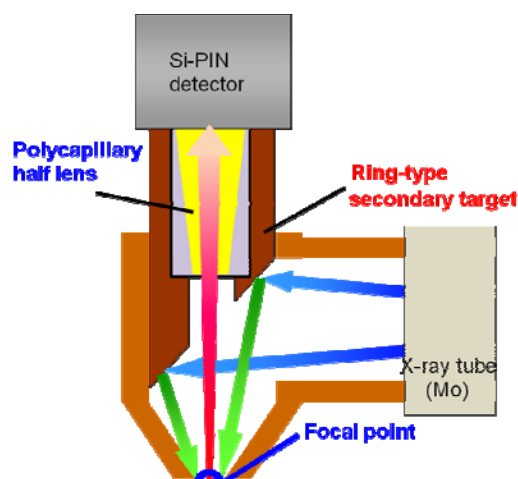


Fig.3 Experimental setup of coaxial micro-XRF.

### 4) マイクロ化学チップへの蛍光X線分析の適用

マイクロ化学チップにおける最終検出方法として全反射蛍光 X 線分析法(TXRF)、および、3 次元蛍光線分析法を適用した。TXRF 法ではマイクロ化学チップの平坦ガラス基板上に測定対象溶液を展開させ、分析するアイデアである[1]。卓上型の TXRF 装置も市販されていることを考えると、TXRF 法は元来サイズが小さいマイクロ化学チップとの組み合わせに適しており、溶液の混合から検出までをマイクロ化学チップ上で行える小型分析システムの構築が可能となった。

- [1] K. Tsuji, Y. Hanaoka, A. Hibara, M. Tokeshi, T. Kitamori, Total reflection X-ray fluorescence analysis with chemical microchip, *Spectrochim. Acta B*, **61**, 389–392 (2006).

### 5) 注射針を用いる微小空間の蛍光X線その場分析

通常、蛍光 X 線分析法で分析できる深さは、多くの場合、試料表面から数 mm 以下である。そこで、X 線を注射針中を通して試料内部に導く微小空間蛍光 X 線分析を提案した。軟試料の内部で発生した蛍光 X 線は同様の注射針コリメーターを通して検出した。一定濃度の元素を含む寒天標準試料を準備し、試作した装置の分析性能の評価を行った。寒天中 K, Ca, Zn の検出下限は、それぞれ 154 mg / kg, 85.4 mg / kg, 5.95 mg / kg であった。また、生物試料への応用として牡蠣に対して任意の場所と深さにおいて蛍光 X 線分析が可能であることが確認された[1]。

- [1] K. Tsuji, A. Matsuda, K. Nakano, A. Okhrimovskyy, X-ray fluorescence analysis of soft materials using needle-type collimators enabling greater tolerance in analysis depth, *Spectrochim. Acta B*, **61**, 460–464 (2006).

### 6) 生きている植物試料に対する蛍光X線微小部分分析

大気圧下で測定できるという蛍光 X 線分析法の特徴を活かして、生きている植物や生物試料への応用が重要と考える。実験室で試料を成長させながら成長過程に伴う元素移動・分布の情報が得られるように時間分解型の蛍光 X 線分析装置を試作し[1]、ステビアというハーブの一種である植物が栄養分を吸い上げる様子を観察することに成功した[2]。

- [1] K. Tsuji, K. Tsutsumimoto, K. Nakano, K. Tanaka, A. Okhrimovskyy, Y. Konishi, and X. Ding, Time-Resolved  $\mu$ -XRF and Elemental Mapping of Biological Materials, *Advances in X-ray Analysis*, **49**, 296–301 (2006).
- [2] K. Tsutsumimoto, K. Tsuji, Time-resolved X-ray fluorescence for monitoring the intake of mineral nutrients in living plants, *X-Ray Spectrom.*, **36** (2007) 324–327.

## 5. 自己評価

本研究では、蛍光 X 線微小部分分析や3次元分析を念頭に置きながら、励起効率を上げる工夫を提案し、実際にいくつかの装置を試作することができた。2 波長励起型の共焦点 3 次元装置では K, Ca といった軽元素から重元素に至るまで多くの元素に対して高感度に 3 次元分布を非破壊的に得ることに成功したことは大きな成果と考える。また、蛍光 X 線の励起効率の向上と装置の小型化を図るためにリング状 2 次ターゲットを世界で初めて考案し、小型蛍光 X 線プローブを試作できた。リング状 2 次ターゲットの開口部にポリキャピラリー X 線レンズを挿入することも可能であり、微小部の携帯型蛍光 X 線分析装置の開発の目処がたった。さらには、さきがけ研究の機会を活かして、様々な研究を試みることができた。すなわち、蛍光 X 線分析法を、マイクロ化学チップにおける元素分析法や、注射針を用いた試料内部の微小空間その場分析、植物に対する時間分解測定などに応用することができた。これら付加的な研究成果はまさしく「芽」の段階ではあるが、今後、多くの「花」を咲かせていける可能性を持っていることが明らかとなった。以上の成果は国内外で38編の論文発表、7 件の特許出願、8 件の著書としてまとめることができ、「さきがけ」研究の機会を最大限に活かした。

## 6. 研究総括の見解

3次元元素分布測定が可能な小型蛍光X線分析装置の開発である。微小空間への1次X線照射効率の向上、2線源の同時照射、蛍光X線の効率的集光を行っている。主たる成果は次の2点である。

- ①2つのX線管からのX線をポリキャピラリーレンズで1点に集光した共焦点蛍光X線装置を開発し、3次元蛍光X線分析の高感度化を図り、軽元素から重元素までの微量分析に成功した。
- ②蛍光X線検出部の周囲に設けたリング状ターゲットで発生する円錐状のX線を試料に照射し、発生する蛍光X線をターゲット中心を通してポリキャピラリーレンズで集光する装置を試作し、装置の小型化が可能なことを確認した。

また、これらの成果とともに固液界面分析、マイクロチップ試料分析、固体内部の分析など実用的な計測分析に応用展開したことも高く評価できる。

研究成果は38篇の原著論文、14件の学会招待講演にまとめられている。この研究成果に基づく特許7件を出願している。また平成17年度に「第54回 デンバーX線会議、ベストポスター賞」、「第34回 CSI 国際分光学会議ポスター賞」、平成19年度に「第19回アジア国際分析会議ポスター賞」を受賞している。

当初計画のリング状X線光源の開発には至らなかったが、着実に研究成果を挙げており有用な分析技術の開発が達成されている。蛍光X線分析は生体、材料、環境などの研究ツールとしてだけではなく、製造から流通に至る品質管理にも必要不可欠な計測分析手段であるので、高感度化と小型化の研究の更なる進展が強く期待される。3次元元素分布測定の有用性をより多くの例で示すことを望む。

## 7. 主な論文等

### (A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1)論文(原著論文)発表

##### 論文(国際)

- ・ K. Tsuji, A. Matsuda, K. Nakano, A. Okhrimovskyy, “X-ray fluorescence analysis of soft materials using needle-type collimators enabling greater tolerance in analysis depth”, Spectrochim. Acta B, 61, 460–464 (2006)
- ・ K. Tsuji, Y. Hanaoka, A. Hibara, M. Tokeshi, T. Kitamori, “Total reflection X-ray fluorescence analysis with chemical microchip”, Spectrochim. Acta B, 61, 389–392 (2006)
- ・ 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, T. Yonehara, K. Nakano, “Application of confocal 3D micro XRF for solid/liquid interface analysis”, Ana. Sci., 24, 99–103 (2008)

##### 論文(国内)

- ・ 辻 幸一、「X線発光分光」、分光研究、57, No.1 (2008)



(2)特許出願

発 明 者:辻 幸一、田中啓太、中野和彦

発明の名称:全反射蛍光 X 線分析方法及び装置

出 願 人:科学技術振興機構

出 願 日:2005.9.01

出 願 番 号:特願 2005-254037

発 明 者:辻 幸一、北森武彦、渡慶次学

発明の名称:マイクロチップ並びにそれを用いた分析方法及び装置

出 願 人:科学技術振興機構

出 願 日:2005.9.02

出 願 番 号:特願 2005-254240

発 明 者:辻 幸一、田中啓太、中野和彦

発明の名称:マイクロチップ並びにそれを用いた分析方法及び装置

出 願 人:科学技術振興機構

出 願 日:2006.08.30

出 願 番 号:PCT/JP2006/317078

(3)受賞

・平成 17 年 9 月、第 34 回 CSI 国際分光学会議 ポスター賞

(4)著書

- ・辻 幸一、“ポリキャピラリー X 線レンズの基礎と応用”、ぶんせき「解説記事」, 8 月号、378-382 (2006)
- ・K. Tsuji, “X-ray Technology”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed., ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 26, pp. 411-444 (2007)
- ・辻 幸一、“蛍光 X 線法”、表面物性工学ハンドブック 第 2 版、3-5-1 節、184-188 (2007)
- ・辻 幸一、「実験室における微小部高感度蛍光 X 線分析」、「ナノイメージング」、エヌ・ティー・エス、印刷中 (2007)
- ・中野 和彦、辻 幸一、「共焦点三次元蛍光 X 線分析」、「ナノイメージング」、エヌ・ティー・エス、印刷中 (2007)

(5)学会発表

**口頭発表(国際)**

- ・Kouichi Tsuji, “ TXRF analysis with chemical microchip and 3D XRF analysis of solid/liquid interfaces”, ドイツ、ドルトムントの ISAS (分析科学研究所)での講演, 2006

- ・ K. Nakano, K. Tsuji, “ Development and Application of confocal 3D-micro-XRF spectrometer ”, 19th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM2007), 2007

#### 口頭発表(国内)

- ・ 辻幸一、中野和彦、“ポリキャピラリーX線レンズを用いた2次元・3次元蛍光X線分析”、日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会、2006
- ・ 辻 幸一、中野 和彦、堤本 薫、松田 晃典、米原 翼、野寺 雄太、“共焦点型の3次元蛍光X線分析装置の開発と試料内部の非破壊分析”、日本表面科学会第26回表面科学講演大会、2006
- ・ 辻 幸一、「鉄鋼試料の微小部X線分析」、日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会セミナー、大阪市立大学、2006

#### (6)招待講演

##### 招待講演(国際)

- ・ K. Tsuji, K. Tanaka, K. Nakano, A. Okhrimovskyy, Y. Konishi, X. Ding, “Micro-XRF Analysis of Biological Materials”, Denver X-ray Conference 2005, 2005
- ・ K. Tsuji, K. Tsutsumimoto, K. Tanaka, K. Nakano, X. Ding, T. Nagamura, “Micro-XRF Studies using Polycapillary X-ray Lens and AFM Instrument”, 第18回ICXOM国際会議、2005
- ・ K. Tsuji, “ Grazing-Exit and Micro Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometry (GE-WDXRS and  $\mu$ -WDXRS)”, EXRS (European X-Ray Spectrometry), 2006
- ・ K. Tsuji, A. Von Bohlen, “ Improving the detection limits by TXRF and GEXRF”, 55th Denver X-ray Conference, 2006
- ・ K. Tsuji, “Special Configurations in X-ray Fluorescence for Environmental Analysis”, The 9th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis), 2007

#### (B) その他の主な成果

- (1)論文(原著論文)発表      なし
- (2)特許出願                      なし
- (3)受賞

- ・ 平成17年8月、第54回デンバーX線会議、ベストポスター賞
- ・ 平成19年11月、第19回アジア国際分析会議 ポスター賞