

平成 2 7 年 6 月 2 日現在

機関番号：3 2 6 6 0

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013 ~ 2014

課題番号：2 5 8 1 0 0 8 8

研究課題名 (和文) 白色X線を用いた全反射蛍光X線分析法の高感度化に関する研究

研究課題名 (英文) Study of methods for improving detection sensitivity of total reflection X-ray fluorescence spectrometry using white X-rays

研究代表者

国村 伸祐 (Kunimura, Shinsuke)

東京理科大学・工学部・講師

研究者番号：3 0 5 8 5 2 1 1

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 3,300,000 円

研究成果の概要 (和文) : 白色X線を用いた全反射蛍光X線分析法の検出感度を向上させるために、スペクトルのバックグラウンドを低減させる方法を検討した。入射X線の空気および試料台による散乱を弱めることにより、バックグラウンドや、X線管に由来するピーク強度が顕著に低下することを明らかにした。その他、固体試料の迅速簡便な前処理としてマイクロ波分解を行うことや溶液試料中の目的成分を分離濃縮するために固相抽出、溶媒抽出、および液相マイクロ抽出を行うことの有効性についての検討も行った。

研究成果の概要 (英文) : To improve the detection sensitivity of total reflection X-ray fluorescence spectrometry using white X-rays, a method for background reduction was studied. The intensities of the spectral background and the peaks originating from the characteristic X-rays from the X-ray tube was significantly reduced when the scattering of the incident X-ray beam from both air and the sample holder was reduced. Effectiveness of microwave digestion as rapid and simple pretreatment for determining elements in solid samples was examined. Furthermore, effectiveness of solid-phase extraction, solvent extraction, and liquid-phase microextraction for separation and enrichment was also examined.

研究分野：分析化学

キーワード：蛍光X線 全反射 白色X線 微量元素

1. 研究開始当初の背景

全反射蛍光 X 線分析法は溶液試料中の微量元素を分析するために有効な分析法の一つである。ただし、溶液試料の分析を行う場合、そのままの試料を測定するのではなく、石英ガラス基板のように平坦かつ平滑な面をもつ基板を試料台とし、その上に試料溶液を滴下乾燥する必要がある。全反射蛍光 X 線分析では、X 線源からの X 線をコリメータなどで平行化し、試料台に対して全反射臨界角よりも小さい視射角で入射して全反射させながら、試料台上の試料からの蛍光 X 線が測定される。X 線の全反射臨界角は非常に小さい(たとえば、 0.05°)ため入射ビームの角度発散を小さくする必要があり、通常はコリメータを用いて入射ビームが平行化される。単色化 X 線を試料に照射することにより、空気、試料台、および試料自体による入射 X 線の散乱を弱めスペクトルのバックグラウンドを低減することができ、強力な X 線源の利用により試料からの蛍光 X 線強度を増大できることから、これまで強力な単色化 X 線を試料に照射することにより高感度化が達成されてきた。単色シンクロトロン放射光を使用して測定を行うことにより、フェムトグラムレベルの絶対検出限界が得られてきた(C. Streli, G. Pepponi, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Falkenberg, G. Záray, J. Broekaert, U. Fittschen, B. Peschel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 61 (2006) 1129)。また、数キロワットの X 線管を用いる据置型の全反射蛍光 X 線分析装置によりサブ pg の絶対検出限界が達成されてきた(C. Streli, P. Wobrauschek, G. Pepponi, and N. Zoeger, *Spectrochim. Acta, Part B*, 59 (2004) 1199)。通常、モノクロメータを用いて単色化 X 線が得られる。モノクロメータの利用により、バックグラウンドが低下するが、さらに強力な X 線源を使用する場合でも検出器に入る散乱 X 線を低減できるため検出器の飽和を防ぐことが可能となる。しかし、単色化を行うことにより単色化しない場合と比較して入射 X 線強度は弱まってしまう。Kunimura らは、数ワットの微弱 X 線管を用いたポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を開発し、微弱 X 線管を使用する場合には、X 線管からの X 線を単色化せずに用いる方が単色化する場合よりも検出限界が良くなることを明らかにして数十 pg の絶対検出限界を達成した(S. Kunimura and J. Kawai, *Analyst* 135, 1909 (2010))。すなわち、微弱 X 線管からの白色 X 線(特性 X 線および連続 X 線)を試料に照射することにより、単色化して試料にあてる場合よりもバックグラウンドは高くなるものの、蛍光 X 線強度も増大し結果的に検出感度が向上することを示した。最近では、試料室として小型真空チャンバーを装置に配置し、真空条件下で測定を行うことにより、クロムにおいて大型装

置に迫る 8 pg の絶対検出限界を達成した(S. Kunimura, S. Kudo, H. Nagai, Y. Nakajima, and H. Ohmori: *Rev. Sci. Instrum.*, 84 (2013) 046108)。従来はバックグラウンドを低減させるために単色化 X 線が使用されてきたが、白色 X 線を用いる場合でも空気による入射 X 線の散乱を弱めることにより、バックグラウンドが大幅に低減することを明らかにした。また、試料雰囲気を実験室とし試料に白色 X 線を照射する方法では、モノクロメータを用いて入射 X 線を単色化する方法とは異なり、入射 X 線強度の低下を伴わずにバックグラウンドを低減することができる。したがって、この方法を用いることにより、強力な X 線源を使用する場合に得られる検出限界も良くなる可能性があると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、白色 X 線を用いた全反射蛍光 X 線分析法の検出感度を向上させることである。検出感度を改善するためには、スペクトルのバックグラウンドをさらに低減することが必要となる。本研究では、空気や試料台による入射 X 線の散乱を低減させるための検討を行った。

食品のような固体試料を分析する場合、酸などを利用して溶液化する必要がある。本研究では、比較的迅速で簡単に行うことができる固体試料の分解法を検討した。試料溶液が塩分などを高濃度含む場合には、希薄溶液を測定する場合よりも試料乾燥残渣の厚みが増し試料自体による入射 X 線の散乱が強くなるため、バックグラウンドが高くなる。目的成分を分離濃縮することによりバックグラウンドを下げることも目的成分からの蛍光 X 線強度を増大させることが可能となる。本研究では、目的成分を分離濃縮するための前処理について検討した。また、溶液試料中により低濃度含まれる元素を分析できるようにするための前処理についての検討も行った。

3. 研究の方法

本研究では、上述した微弱白色 X 線を用いるポータブル全反射蛍光 X 線分析装置(S. Kunimura and J. Kawai, *Analyst* 135, 1909 (2010)、S. Kunimura, S. Kudo, H. Nagai, Y. Nakajima, and H. Ohmori: *Rev. Sci. Instrum.*, 84 (2013) 046108)を使用した。上述したように、白色 X 線を用いる場合でも低真空下で測定を行い空気散乱を弱めることにより、スペクトルのバックグラウンドは大幅に低減する。試料台による入射 X 線の散乱を減少させることにより、バックグラウンドがさらに低減できると考えられる。本装置ではコリメータで入射 X 線ビームの高さ方向のサイズを小さくするとともに平行化しているが、水平方向のサイズも小さくすること

により試料台表面における入射ビームの照射面積を小さくし試料台による散乱を弱めることができる。さらに、入射ビームの光路体積も小さくなるため、空気からの散乱も減少すると考えられる。また、入射ビームは角度発散をもつため試料の垂直方向における位置を調整することにより、試料台表面における入射ビームの照射面積を小さくするとともに入射ビームの平均視射角を小さくし、X線の反射率を高めることができると考えられる。本研究では、バックグラウンドを低減させるために、スリットを配置して入射ビームの水平方向のサイズを狭め、さらに試料の垂直方向の位置を調整することで、試料台や空気による散乱を弱めた。全反射蛍光X線分析では溶液試料を測定する場合、通常石英ガラス基板が試料台として使用される。一方、われわれは、試料台として石英ガラス基板にダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティングしたもの(DLC試料台)(S. Kunimura and H. Ohmori, Analyst 137, 312 (2012))を使用してきた。この試料台は石英ガラス基板よりも撥水性が高いため溶液試料の乾燥残渣を小さくし検出器に入る蛍光X線を増大させることができる。本研究では、入射ビームの照射面積を小さくしても試料乾燥残渣の大部分が照射されるようにDLC試料台を用いて試料残渣の面積を小さくした。

食品のように固体試料を測定する場合、通常は酸などを用いて試料を溶液化する必要がある。本研究では、食品分析のための比較的迅速で簡便な前処理としてマイクロ波を利用した酸分解を行った。また、目的成分を試料から分離濃縮するための前処理として固相抽出や溶媒抽出を行った。その他、濃度換算した検出限界を改善するための前処理として液相マイクロ抽出法の有効性を検討した。

4. 研究成果

幅 1 mm のスリットを装置に配置して入射ビームの水平方向のサイズを小さくし、さらに試料台の垂直方向の位置を調整して真空中で測定を行った。到達真空度が 2 Torr のダイヤフラムポンプを用いて試料雰囲気真空とした。DLC 試料台上の 0.5 ng のマンガンを含む試料の全反射蛍光X線スペクトルを図 1 に示す。測定時間は 1800 秒間とした。図 1 に示すように、入射ビームの水平方向のサイズを小さくし、試料の垂直方向における位置を調整するとスペクトルのバックグラウンドが非常に低くなることが明らかになった。さらに石英ガラス基板からの Si K α 線、タングステンターゲットX線管からの特性X線由来の W L 線も大幅に低減した。しかし、スリットを使用せず真空中で測定を行った場合と比較して、単位マンガン重量あたりの Mn K α 線強度が減少した。試料台表面における入射ビームの照射面積が小さくなり、試料

乾燥残渣全体が照射されなかったことが原因と考えられる。この方法により、X線管からの特性X線に由来するピークを顕著に低減できることから、このようなピークと重なり合う元素の微量分析も可能になると考えられた。本研究では、タングステンターゲットX線管由来の W L 線(L α 線: 8.40 keV, L β 線: 9.67 keV)と重なる蛍光X線を放出する亜鉛(Zn K α 線: 8.64 keV, Zn K β 線: 9.57 keV)の検出感度が向上することを明らかにした。

Cd L 線(L α 線: 3.13 keV, L β 線: 3.32 keV)は空気中のアルゴン由来の Ar K 線(K α 線: 2.96 keV, K β 線: 3.19 keV)と重なり合うため、空气中で測定を行う場合、微量カドミウムからの Cd L 線を検出することはできなかった。真空条件下で測定を行うことにより、Ar K 線強度を大幅に低減することができる。本研究では、ダイヤフラムポンプを用いて試料雰囲気を真空として測定を行うことにより、ナノグラムレベルのカドミウムを含む試料からの Cd L 線を検出することができた。この測定では、幅 1 mm のスリットを使用しなかった。真空中で 1.25 ng のカドミウムを含む試料を測定した結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、Cd L α 線が明瞭に検出された。測定時間は 1800 秒間であった。Ar K 線と同様に K K α 線(3.31 keV)も Cd L 線と重なり合う。食品中のカリウム濃度はカドミウムよりも高い場合が多いと考えられることから、食品中のカドミウムを分析するためには前処理で試料からカリウムを除去する必要があると考えられる。そこで、前処理として固相抽出を行った。この方法により、高濃度のカリウムが試料溶液に含まれる場合でも試料から大部分のカリウムを除去するとともにカドミウムを濃縮することができた。前処理として固相抽出を行い、真空中で測定を行う方法により、Cd L 線と重なり合う Ar K 線および K K 線強度を大幅に低減させ、微量カドミウムからの Cd L 線が測定できるようになることを明らかにした。また、マイクロ波を利用して米を酸分解した後、固相抽出を行い、真空中で測定を行うことにより、米の微量カドミウム分析が可能になることを示した。

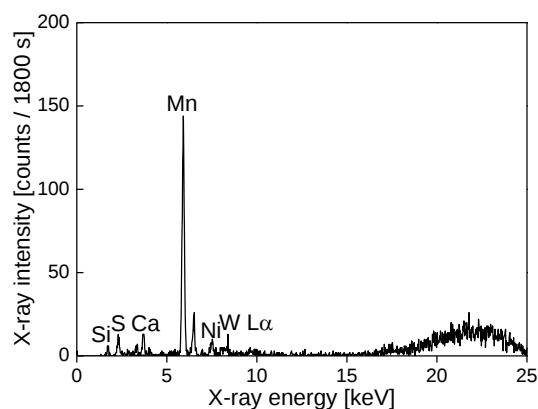


図 1 0.5 ng のマンガンを含む試料のスペクトル

マイクロ波を用いてばれいしょ、トマト、きゅうりの酸分解を行った。マイクロ波の利用によりこれら野菜を簡単に溶液化でき、サブ mg/kg のヒ素や鉛が検出可能になることを示した。マイクロ波を用いた酸分解は比較的迅速簡便に行えることから、食品試料の前処理として有効であると考えられる。また、液相マイクロ抽出を行うことにより、溶液試料に極低濃度しか含まれていない金属イオンを分離濃縮し、濃度に換算した検出限界を改善できることを明らかにした。その他、キレート剤として DDTC (ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム) を使用し MIBK (メチルイソブチルケトン) 抽出を行う方法を利用することにより、全反射蛍光 X 線分析法を用いて六価クロムの分析が行えるようになる可能性を見い出すことができた。

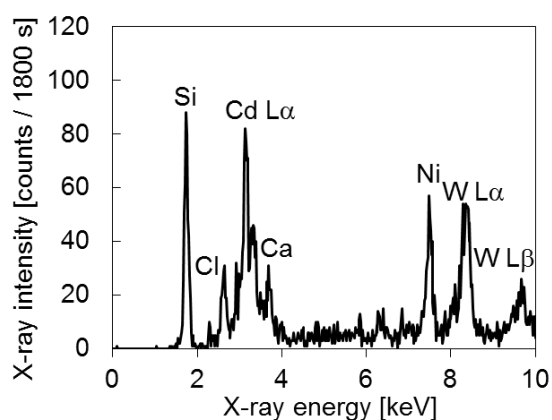


図 2 1.25 ng のカドミウムを含む試料のスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① 国村伸祐 横山達哉、ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を用いた野菜中微量ヒ素および鉛分析法の検討、X 線分析の進歩、査読有、46 巻、2015、261-267

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 天春克之 国村伸祐、ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置を用いた米中微量カドミウム分析法の開発、第 50 回 X 線分析討論会、東北大学片平さくらホール (宮城県仙台市)、2014 年 10 月 30-31 日 (ポスター発表)
- ② 工藤俊平 国村伸祐、タンゲステンターゲット X 線管を用いたポータブル全反射蛍光 X 線分析装置による微量亜鉛分析法の検討、第 50 回 X 線分析討論会、東北大学片平さくらホール (宮城県仙台市)、2014 年 10 月 30-31 日 (ポスター発表)

- ③ 国村伸祐 河合潤、ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置の研究と開発、日本分析化学会第 63 年会、広島大学東広島キャンパス総合科学部講義棟 (広島県東広島市)、2014 年 9 月 17-19 日 (JAIMA 機器開発賞講演)
- ④ S. Kunimura, S. Kudo, K. Suzuki, and Y. Hojo, Methods for Improving Detection Limits of Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Weak White X-Rays, The 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF2013), and the 49th Annual Conference on X-Ray Chemical Analysis, Osaka City University (Osaka, Japan), September 23-27, 2013 (Oral presentation)
- ⑤ 天春克之 北條祐真 国村伸祐、ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置によるカドミウム分析の高感度化、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)、2014 年 3 月 27-30 日 (ポスター発表)
- ⑥ 富山正義 北條祐真 国村伸祐、ポータブル全反射蛍光 X 線分析装置による微量六価クロム分析法の検討、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)、2014 年 3 月 27-30 日 (ポスター発表)
- ⑦ 鈴木強平 国村伸祐、小型全反射蛍光 X 線分析装置による超微量重金属分析のための液相マイクロ抽出法の有効性の検討、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)、2013 年 10 月 21-23 日 (ポスター発表)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

国村 伸祐 (KUNIMURA, Shinsuke)
東京理科大学工学部・講師
研究者番号：30585211

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：