

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19350042

研究課題名（和文） 固液界面反応の微小部蛍光エックス線直接分析

研究課題名（英文） Small region XRF in-situ analysis of solid-liquid interface analysis

研究代表者

辻 幸一 (TSUJI KOUICHI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30241566

研究成果の概要（和文）：

固液界面は材料の腐食や触媒反応など様々な化学反応が生じる場所であり、その理解と制御は大変重要である。本研究では、新たに注射針様の X 線コリメーターを作成し、その中を X 線を通させ、水溶液内部へ励起用の X 線を導く手法を考案した。水溶液内部の固体試料から発生した蛍光 X 線は同じく注射針様のコリメータを通じて、水溶液外部の検出器で検出した。このような新たな発想に基づく微小部蛍光 X 線分析法を提案し実験を行った結果、水溶液中の固体表面の蛍光 X 線分析や液液界面近傍の蛍光 X 線分析が可能であることを実証できた。

研究成果の概要（英文）：

It is very important to investigate and control solid-liquid interfaces, where various chemical reactions such as corrosions occur. In this research, the primary x-rays were introduced in the solutions through the newly developed injection-needle type collimator. The XRF produced in the solution was also measured through the needle collimator by the x-ray detector. Finally, it was confirmed that a direct XRF analysis of the surface of solid materials in the solution could be performed as well as the direct XRF analysis of the liquid-liquid interfaces.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2008 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析

1. 研究開始当初の背景

固液界面は材料の腐食や触媒反応など様々な化学反応が生じる場所であり、その理解と制御は大変重要である。しかしながら、水溶液中の固体表面を測定する元素分析法は大変限られている。例えば、レーザーを光源とする可視光の吸収分光法は水溶液中の化学種の分析に有効であるが、水溶液中の固

体表面の元素定量情報は困難である。

一方、蛍光 X 線分析は非破壊的かつ非接触に大気圧下で元素分析できる利点がある。測定対象は固体試料のみならず、液体試料にも適用できる。しかしながら、蛍光 X 線は容易に水溶液中で吸収されてしまうため、固液界面への適用例はあったものの、水溶液層の厚さはほぼ 1 mm 以下に限られていた。

2. 研究の目的

蛍光 X 線分析法を応用して、水溶液中の任意の深さにある固体表面を直接的に元素定量分析する方法を提案し、その有効性を実証することを目的とする。

3. 研究の方法

蛍光 X 線の水溶液による吸収を軽減するために注射針様の X 線コリメータを新たに作成することを提案した。励起用の X 線は注射針の中を通過させるように配置し、水溶液中の任意の深さの局所に 1 次 X 線を導く。水溶液内部の固体試料から発生した蛍光 X 線も、同様の注射針様のコリメータを通じて、水溶液外部の検出器まで導く。注射針の内径を数ミリとすることにより、測定体積を小さくし、水溶液中での局所分析を可能にするように設計した。また、注射針様のコリメータの先端は水溶液の侵入を防ぐために高分子膜で覆うなどの工夫を行った。このような新たな発想に基づく微小部蛍光 X 線分析法を試みた。

4. 研究成果

図 1 に試作した装置の概念図を示す。助成金で購入した X 線封入管 (Mo ターゲット) を 45 度に傾けて配置し、45 度傾斜で水溶液試料に X 線を導けるように工夫した。X 線管に Ti 製の注射針様のコリメータを取り付けた。当初はステンレス製の注射針を用いたが、ステンレス鋼の構成主成分である Fe から発生する蛍光 X 線が分析対象である Fe 試料からの蛍光 X 線と重なることが問題となったからである。Ti 製の高純度微細管をコリメータとして用いることにより、分光干渉の影響を克服することができた。

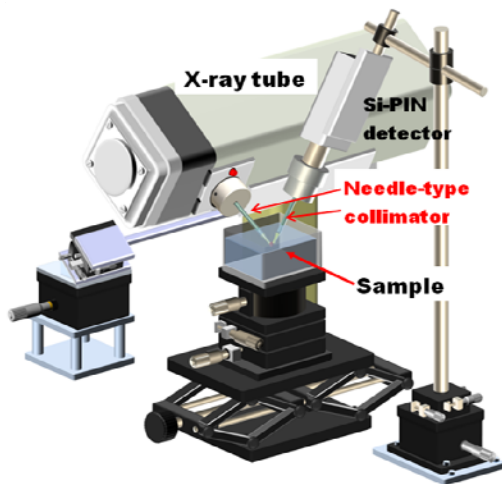


図 1 開発した装置構成図

作成した Ti 製コリメータの内径は 1.38 mm であった。そこで、このコリメータで作られる X 線ビーム径を金属ワイヤ走査法で評価したところ、出射口ではほぼコリメータ内径であることを確認した。また、この実験配置で水溶液中の金属イオン濃度を測定しようとする場合には励起用の注射型コリメータと検出用コリメータの間隔も重要であることが分かった。つまり、近すぎると金属イオン数が少なく十分な強度が得られず、遠すぎると発生した蛍光 X 線が水溶液中で吸収されて検出が困難となってしまう。固液界面分析にも同様な現象が生じるため、実験条件の最適化が重要であることが分かった。

図 2 に溶液中の固体表面を蛍光 X 線分析を行った結果を示す。コリメータと固体表面間の距離を変えることにより、異なる分析深さからの蛍光 X 線を測定できることが分かった。その結果、スペクトルの差し引きを行うことにより、溶液中の固体表面からの蛍光 X 線スペクトルを得ることができた。

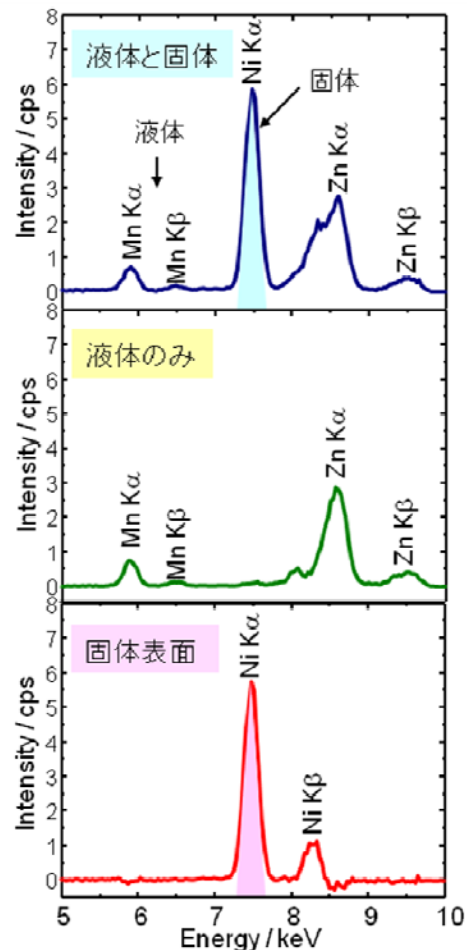


図 2 Mn 溶液中の固体表面 (Ni) の蛍光 X 線スペクトル

この方法は固液界面のみならず、液液界面の分析にも利用できることを示した。図3にはMIBK溶液に抽出されたFeイオンと抽出されなかったHCl溶液中のCuイオンの濃度分布を液液界面近傍で測定した結果である。

以上の結果を国内外の学会などで発表したところ、以下のような受賞を受けたので、合わせて報告する。

日本鉄鋼協会 第155回春季講演大会
 学生ポスターセッション努力賞(2008)
 西田吉彦(指導教員: 辻幸一)
 「液体中の固体材料分析装置の試作」

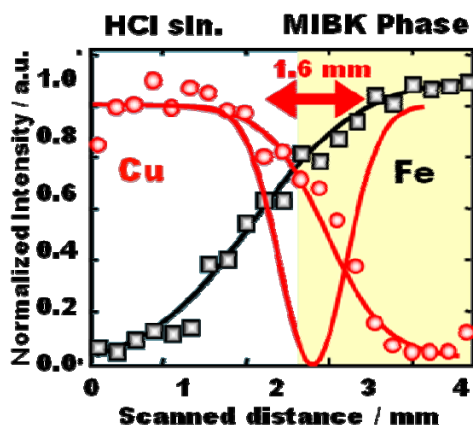


図3 液液界面近傍の金属元素の分布状態の測定結果

本研究の今後の発展についてであるが、水溶液中の微小分析法としては、さらに小さい分析領域を目指していきたい。すなわち、外径で1mm以下の微細注射針コリメータを開発し、生体やバイオ科学への応用を目指していきたい。これは今回の水溶液中への応用を講演した際に、医療診断や治療、バイオ科学への応用への需要を感じたからである。直径1mm以下の注射針は痛みを感じることなく医学分野へ応用できる。この場合に克服すべき課題はX線ビームの高輝度化と高感度計測と考慮しており、今後、チャレンジしていきたい。

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 21 件)

- ① K. Nakano, K. Tsuji, Nondestructive elemental depth profiling of Japanese lacquerware Tamamushi-nuri by confocal 3D-XRF analysis in

comparison with micro GE-XRF, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **38** (2009) 446-450.

- ② T. Awane, K. Nakamachi, K. Tsuji, Effects of an X-ray absorber in grazing exit micro x-ray fluorescence analysis of arsenic attached to an aqueous leaf of *Cammelia hiemalis*, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有, **7** (2009) 841-846.
- ③ J. Yang, K. Tsuji, X. Lin, D. Han, X. Ding, A micro x-ray fluorescence analysis method using polycapillary x-ray optics and grazing exit geometry, *Thin Solid Films*, 査読有, **517** (2009) 3357-3361.
- ④ T. Awane, S. Fukuoka, K. Nakamachi, K. Tsuji, Grazing Exit Micro X-ray Fluorescence Analysis of Hazardous Metal Attached to a Plant Leaf Surface Using an X-ray Absorber Method, *Anal. Chem.*, 査読有, **81** (2009) 3356-3364.
- ⑤ A. Matsuda, K. Nakano, S. Komatani, S. Ohzawa, H. Uchihara, K. Tsuji, Fundamental characteristics of polycapillary x-ray optics combined with glass conical pinhole for micro x-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **38** (2009) 258-262.
- ⑥ K. Nakano, K. Okubo, K. Tsuji, Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis, *Powder Diffraction*, 査読有, **24** (2009) 135-139.
- ⑦ 辻幸一、「X線発光分光」、*分光研究*、査読有, **57** (2008) 29-41.
- ⑧ K. Tsuji, T. Yonehara, K. Nakano, Application of confocal 3D micro XRF for solid/liquid interface analysis, *Anal. Sci.*, 査読有, **24** (2008) 99-103.
- ⑨ A. Matsuda, Y. Nodera, K. Nakano, K. Tsuji, X-ray Energy Dependence of the Properties of the Focused Beams Produced by Polycapillary X-ray Lens, *Anal. Sci.*, 査読有, **24** (2008) 843-846.
- ⑩ 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*、査読有, **39** (2008) 95-104.
- ⑪ T. Yonehara, K. Tsuji, Development of a compact XRF probe using a ring-type secondary target, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **37** (2008) 503-507.
- ⑫ K. Tsuji, K. Nakano, H. Hayashi, C. U. Ro, X-Ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, 査読有, **80** (2008) 4421-4454.

- ⑬ J. Liang, Z. Li, K. Tsuji, K. Nakano, M. J. R. Nout, R. J. Hamer, Milling characteristics and distribution of phytic acid and zinc in rice kernels, *Journal of Cereal Science*, 査読有, **48** (2008) 83-91.
- ⑭ K. Tsuji, K. Nakano, M. Yamaguchi, T. Yonehara, Micro and imaging x-ray analysis by using polycapillary x-ray optics, *Proc. SPIE*, 査読有, **7077** (2008) 70770W-1~8.
- ⑮ K. Nakano, A. Matsuda, Y. Nodera, and K. Tsuji, Improvement of spatial resolution of μ -XRF by using a thin metal filter, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **37** (2008) 642-645.
- ⑯ J. Yang, K. Tsuji, D. Han, and X. Ding, GE-MXRF analysis of multilayer films, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **37** (2008) 625-628.
- ⑰ K. Tsuji, K. Nakano, X. Ding, Development of Confocal Micro-XRF Instrument using Two X-ray Beams, *Spectrochim. Acta B*, 査読有, **62** (2007) 549-553.
- ⑱ K. Tsuji, K. Nakano, Development of Confocal 3D micro XRF Spectrometer with Cr-Mo Dual Excitation, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **36** (2007) 145-149.
- ⑲ 堤本 薫、辻 幸一、固液界面用蛍光X線分析法の提案と化学めつき過程の観察、*分析化学*, 査読有, **56** (2007) 499-504.
- ⑳ 辻 幸一、野寺 雄太、中野 和彦、共焦点型 3 次元蛍光X線分析装置の開発と微小部深さ方向分析への応用、*表面科学*, 査読有, **28** (2007) 447-452.
- 21 K. Tsutsumimoto, K. Tsuji, Time-resolved X-ray fluorescence for monitoring the intake of mineral nutrients in living plants, *X-Ray Spectrom.*, 査読有, **36** (2007) 324-327.
- [学会発表] (計 16 件)
- ① 西田 吉彦、辻 幸一「注射針型コリメーターを用いた蛍光X線分析装置の試作及び腐食プロセスのモニタリング」2009 年 5 月 16-17 日 第 70 回分析化学会討論会 (和歌山大学栄谷キャンパス、和歌山) (ポスター)
- ② 西田吉彦、宮垣裕志、辻幸一「全反射蛍光 X 線分析のための微量溶液サンプリング方法の検討」2009 年 9 月 24-26 日 日本分析化学会第 58 年会in札幌(北海道大学高等教育機能開発総合センター、北海道) (口頭)
- ③ 今西 由紀子、西田 吉彦、栗根 徹、中野 和彦、辻 幸一「玩具表面層の微小部蛍光X線分析とその溶出液の時間依存型全反射蛍光X線分析」2009 年 9 月 24-26 日 日本分析化学会第 58 年会in札幌 (北海道大学高等教育機能開発総合センター、北海道) (ポスター)
- ④ 西田吉彦、宮垣祐志、辻 幸一「微量溶液サンプリングと全反射蛍光X線分析」2009 年 11 月 5-6 日 第 45 回X線分析討論会 (大阪市立大学学術情報総合センター) (口頭)
- ⑤ K. Tsuji, K. Nakano, Micro and Trace X-ray Fluorescence Analysis in Laboratory, FACSS2009, 18-22 October, 2009, Louisville, KY, USA (oral)
- ⑥ 中野 和彦、西田 吉彦、辻 幸一「溶液および液-液界面近傍の微小部蛍光X線分析」2008 年 9 月 10-12 日 日本分析化学会第 57 年会 (福岡大学七隈キャンパス、福岡)
- ⑦ 西田 吉彦、中野 和彦、辻 幸一「蛍光X線分析法による液液界面・固液界面近傍の元素分布測定」2008 年 9 月 10-12 日 日本分析化学会第 57 年会 (福岡大学七隈キャンパス、福岡)
- ⑧ 西田 吉彦、辻 幸一「ニードル型コリメーターを用いた液液界面近傍の蛍光X線分析」2008 年 10 月 18-19 日 第 44 回X線分析討論会 (日本女子大学、東京) (ポスター)
- ⑨ 辻 幸一、西田吉彦、中野和彦「水溶液中の微小部蛍光X線分析」2009 年 2 月 12 日 平成 20 年度大阪市立大学重点研究「ヒューマンアダプティブ・マテリアルの開拓」第 4 回シンポジウム (大阪市立大学学術情報総合センター10 階、大阪) (口頭)
- ⑩ K. Tsuji and Y. Nishida, X-ray Fluorecenece Analysis of Liquid/Solid Samples, EXRS2008 (European Conference on X-ray Spectrometry), 16-20, June, 2008, Cavtat, Dubrovnik, CROATIA (oral).
- ⑪ K. Tsuji, K. Nakano, 3D-XRF Analysis of Solutions in Micro Chemical Chip, XRM2008 (PSI 9th International Conference on X-Ray Microscopy), 21-25, July, 2008, Zurich, Swizerland (poster).
- ⑫ Y. Nishida, K. Nakano, and K. Tsuji, Micro XRF analysis in the solutions by using needle-type X-ray collimators, JST International Symposium on "Micro and Trace X-ray Analysis", 12-14, February, 2009, Osaka City University, Osaka, JAPAN (poster).
- ⑬ 西田 吉彦、辻 幸一「液体中の固体材

料分析装置の試作」2008年3月27日、
日本鉄鋼協会第155回春季講演大会 学
生ポスターセッション (武蔵工業大学)

- ⑭ K. Tsuji, T. Yonehara, K. Nakano, SOLID-LIQUID INTERFACE ANALYSIS BY LABORATORY-MADE 3D-MICRO-XRF INSTRUMENT, EMAS2007 (European Microbeam Analysis Society, 10th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis), 6-10, May, 2007, Antwerp, Belgium (poster).
- ⑮ Y. Nishida, T. Yonehara, K. Tsuji, “Solid-Liquid Interface Analysis by Compact XRF Probe”, 19th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM2007), 16-21 Sep. 2007, Kyoto, Japan. (poster).
- ⑯ T. Yonehara, K. Tsuji, “Development of compact XRF probe and solid-liquid interface XRF analysis”, The 9th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis), 4-8 Nov. 2007, Jeju, Korea. (poster).

[図書] (計5件)

- ① K. Tsuji, “Micro-X-ray Fluorescence” in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, eds. R. A. Meyers, John Wiley: Chichester. DOI: 10.1002/9780470027318.a9067. Published 15 June 2010 (WEB版のみ)
- ② 辻 幸一、中野 和彦、「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・ディー・エス*、(2008) 305-320.
- ③ 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・ディー・エス*、(2008) 450-457.
- ④ 辻 幸一、「蛍光 X 線法」(分担執筆)、「表面物性工学ハンドブック 第2版」、丸善、2007年、184-188.
- ⑤ K. Tsuji, “X-ray Technology”, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 26 (2007) pp. 411-444.

[その他]

ホームページ等

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/tsujilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 幸一 (TSUJI KOUICHI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30241566

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし