

# Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

## 高エネルギーX線領域における マイクロビームの開発と蛍光X線分析への応用

寺田 靖子

SPring-8で得られる100 keV以上の高エネルギーX線を用いて、重金属のK線を直接検出する蛍光X線分析を行った。ppmレベルの希土類元素、タングステンなどの重金属元素が検出可能であることがわかり、各種分野へ本法を適用したところ、ガラス片、陶磁器片などに含まれる重金属を指標とした異同識別として、本法が非常に有用であることが明らかとなった。また、未踏領域であった高エネルギーX線領域でのマイクロビームを目指して集光光学素子を設計・開発し、全反射ミラーにより、30-100 keVの領域で1 μm程度のマイクロビームが得られることを実証した。

### はじめに

さまざまな分析手法が発展している現在、我々の身の回りに存在する、鉛(Pb)、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)などの重金属元素の検出や再評価に注目が集まっている。蛍光X線(XRF)分析は、測定環境の簡便性や非破壊性などの特徴を有し、これらのニーズに充分応えられる分析手法である。ところが従来法によるXRF分析では、50 keV程度以下のX線をプローブとして用いることがほとんどであり、分析対象とする元素も周期表上の第4周期あたりを中心としているため、原子番号の大きな重金属元素の分析にはL線を使わざるを得ない。しかし、これらL線のエネルギー領域には遷移金属元素などのK線が重なるため、大量に存在する共存元素による妨害や、共存元素がない場合であってもL線のピークの帰属そのものが複雑で困難な場合が多い。ここで、120 keVのX線を用いると、L線でしか見ることのできなかつた重金属元素(この場合はウラン(U)K吸収端まで)のK線による分析が可能となる。このような高エネルギーX線領域でのXRF分析は原理的には可能だとわかっていても、X線源や検出器などに制約され、文献として報告されるのが1987年あたりからとなっていた<sup>[1,2]</sup>。

そこで本研究では、高エネルギーかつ高輝度なX線が得られる第3世代放射光施設であるSPring-8を利用して、

XRF分析への応用を目指した。更に、放射光の特性を最も有効に用いることのできるマイクロビームを高エネルギーX線領域で実現するために、集光光学素子の開発を行った。

### 高エネルギー蛍光X線分析

本法の最大の特徴は、重金属元素のK線を直接分析する点である。SPring-8 BL08Wで得られる116 keVのX線を用いて基礎実験を行ったところ、**図1**に示すようなスペクトルが得られた。**図1**は40ppmずつ希土類元素が添加されたガラス標準試料NIST612の蛍光X線スペクトルである。300 μm程度のガラス片から、希土類元素、タングステンなどの重金属元素が計測可能であることが実証された。次に、本法の感度を評価するため、岩石標準試料JG-1について測定を行い、最小検出限界(MDL)を算出したところ、バリウム(Ba)：3.8ppm、ネオジム(Nd)：1.1ppm、ガドリニウム(Gd)：1.1ppm、イッテルビウム(Yb)：1.0ppm、タングステン(W)：0.1ppmなどと、ppmレベルの微量純金属元素が分析できることがわかった<sup>[3]</sup>。

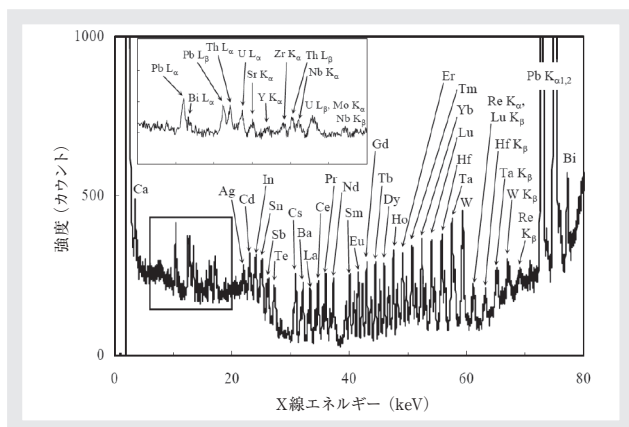


図1 NIST612ガラス標準試料の蛍光X線スペクトル

次に、本法の有用性を示す例として、鑑識科学と文化財科学へ応用した例を示す。

犯罪現場から採取される試料はガラス片や塗膜片、繊維片、石粒など非常に微細なものが多い。鑑識科学ではこのような試料と容疑者周辺などの現場から離れたものとの間での相関関係、すなわち異同識別を主眼として分析が行われる。分析対象となりうるような我々の身の回りの物品には重元素が含まれていることが意外に多く、異同識別の良い指標となることが考えられる。また、捜

査試料は証拠としての保管が必要であり、分析のために消費してしまうわけにはいかないので試料を非破壊で分析することが要求される。このような観点から、鑑識科学における手段の一つとして高エネルギー蛍光X線(HE-XRF)分析を適用することは非常に有効であると言える。

図2はガラス片4種のスペクトルを比較した例である。ガラス試料の場合は、屈折率が異同識別の指標となることが知られているが、図2の試料のように同じ屈折率を持つ場合は識別が不可能である。しかしHE-XRF分析では、同じ屈折率(図2の場合は1.522)を持つガラス片でも、モリブデン(Mo)やルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)を指標とすることで、同一の会社での製品間の違いや製造国の違いを識別することが可能である<sup>[4]</sup>。本法は現在、兵庫県警察本部科学捜査研究所のグループを中心として実際の犯罪捜査へ応用されており、事件解決の糸口となった例も多い<sup>[5]</sup>。今後もさまざまな物質が測定対象となっていくことが予想される。

重金属元素が指標となった次の例として九谷古陶磁の産地推定について述べる<sup>[6]</sup>。“古九谷”とは珪石を原料に含む陶石を原料にしている磁器の一種であり、その産地については種々の説が入り乱れ混迷の状態が続いてい

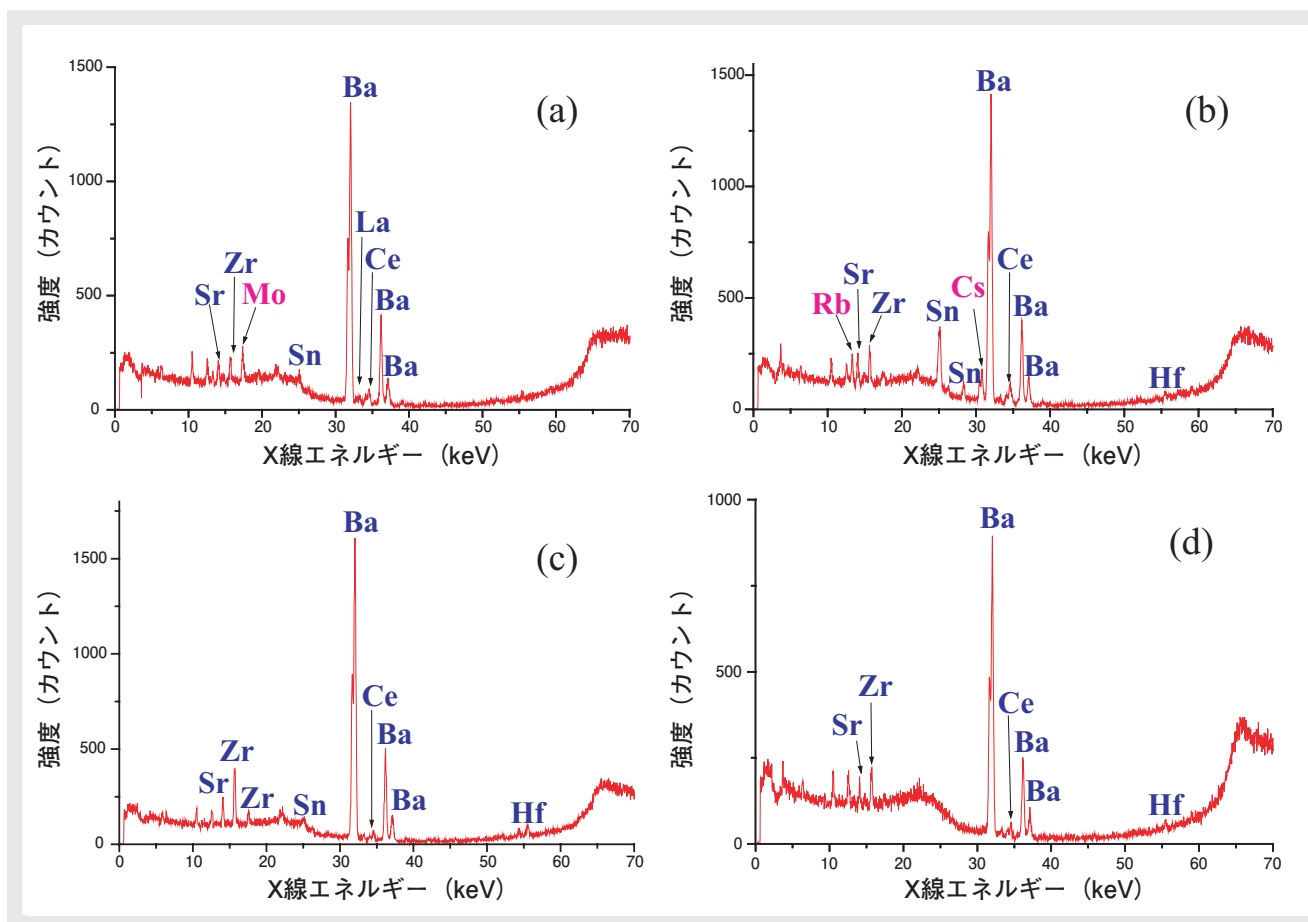


図2 同一屈折率のガラス片4種の蛍光X線スペクトル例

た。このような状況を打破するため物質科学的見地から解決しようとする試みがなされたが、従来用いられた手法は試料を粉碎し粉末としなければならない放射化分析であったため、貴重な伝世品についてはこれまでほとんど分析がなされていなかった。我々は、貴重な試料を非破壊で分析可能にする研究手段としてHE-XRFを適用した。産地推定のための母集団として九谷・有田・伊万里など異なる産地の磁器片の分析を行い、次に古九谷伝世品の器の測定から九谷古陶磁の産地推定を試みた。スペクトルからはランタン(La)～イッテルビウム(Yb)までの希土類元素やセシウム(Cs)、バリウム(Ba)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)などのピークが検出された。200点近くの試料のスペクトルについて統計処理を施し、バリウム(Ba)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)によって測定試料群が分散されていることがわかった。図3はBa/Ce強度比とNd/Ce強度比の関係(Ba/Ce-Nd/Ce)をプロットしたものである。有田(赤色系)、九谷(青色系)、姫谷(紫色系)という産地の違いを良く反映したクラスターが形成されていることがわかる。これらの微量元素の存在量はオッドーハーキンスの法則(Oddo-Harkins' law)に従って原子核の安定性から、原子番号が奇数である $^{55}\text{Cs}$ や $^{57}\text{La}$ 、 $^{59}\text{Pr}$ 等と比べて多い。またCe, Ndのような軽希土はイオン半径が大きく、重希土と比べて鉱物中に存在できるサイトが限定されやすい。従って、Ba, Ce, Ndを指標として用いることで地域特性をよく表わすことができたと考えられる。以上の結果を使って古伊万里、古九谷の伝世品について産地を考察すると、古伊万里については伊万里であると推定され、古九谷に関しては、プロットが加賀の領域の左側に位置するものや肥前の領域に入るものもあり、九谷産の素地を用いている場合と肥前産出原料の素地を用いている場合が示唆される。

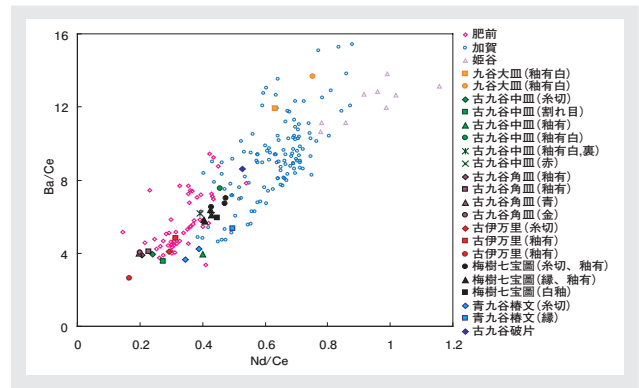


図3 陶磁器片のBa/Ce-Nd/Ceプロット

## 高エネルギーX線マイクロビームの開発

非破壊で二次元、というXRF分析の特徴を更に活かすために、X線マイクロビームと組み合わせた顕微鏡的応用が精力的に行われており、空間分解能としてナノオーダーレベルの分析も可能となっている<sup>[7]</sup>。本研究により開発を行った全反射ミラーの材質は熔融石英で表面にPtコートが施されている。ミラー長は100 mm、斜入射角0.8 mrad、焦点距離はそれぞれ250, 100 mmである。X線エネルギー30-100 keVの領域でのスポットサイズをナイフエッジスキャン法により評価した。一例として、37 keVでの測定結果を図4に示す。透過光強度を青線で、その微分曲線を赤線で示した。微分曲線の半値幅(FWHM)を求めることで焦点位置でのスポットサイズを算出したところ、1.5  $\mu\text{m}$ (縦)×1.3  $\mu\text{m}$ (横)という結果が得られた。

このマイクロビームを用いて、植物中に蓄積されたカドミウム(Cd)の分析を行った。植物試料は、Cd添加培地で水耕栽培したハクサンハタザオであり、測定直前に切片を作成し、アクリル板に固定した後測定に用いた。トライコームと呼ばれる、葉の表面に点在している毛状の器

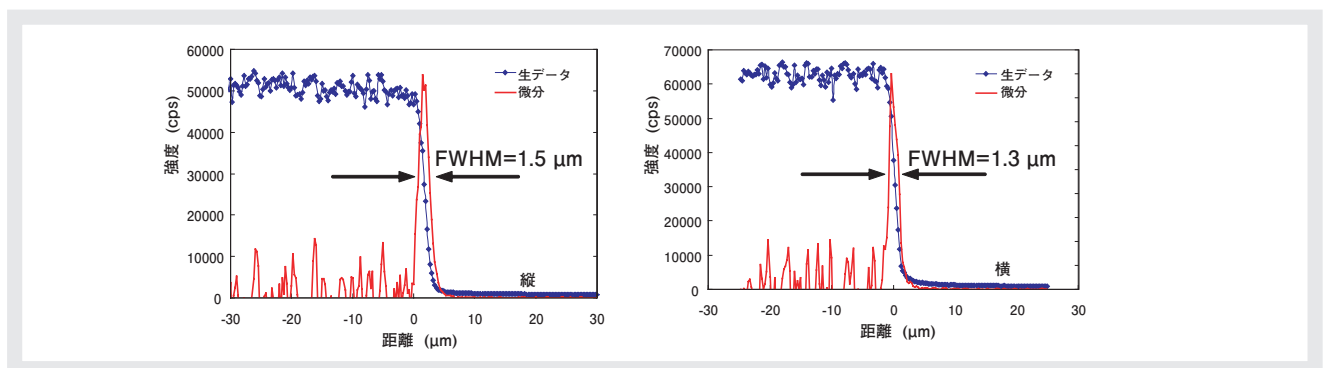


図4 37 keVでのビームプロファイル

官のイメージング結果を図5に示す。測定は、1ピクセルあたり1.5  $\mu\text{m}$ , 0.1 sの条件で行った。光学顕微鏡像から、トライコームは二節からなる器官と思われるが、カリウム(K)、鉄(Fe)といった必須元素がトライコーム全体に分布しているのに対して、根元付近の節でCdの偏在が認められた<sup>[8]</sup>。トライコームそのものの役割が植物生理学的には不明な器官であるため、Cdが偏在するメカニズムの解明には至っていないが、葉や茎、根など他の組織の2次元分析の結果やCdの $\mu\text{-XAFS}$ による化学状態などの知見と併せ、植物体内での動態挙動の解明に向けて継続して実験を行っている。CdのK吸収端のエネルギーは26.7 keVであり、1  $\mu\text{m}$ の空間分解能でカルシウム(Ca)、カリウム(K)、遷移金属元素との同時分析が可能なのは現在のところSPring-8のみである。

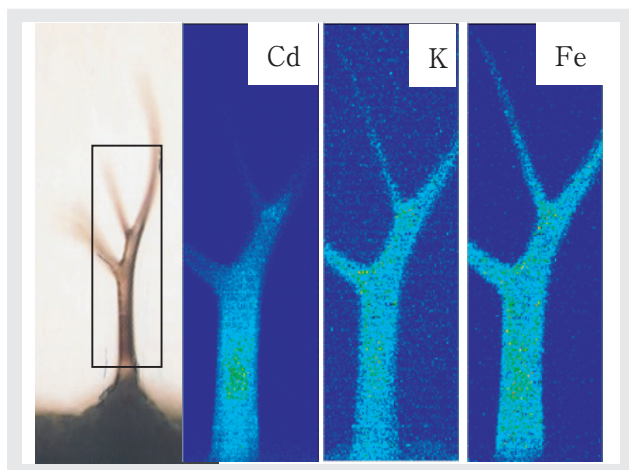


図5 トライコームの光学顕微鏡写真(左端)とXRFイメージング結果

## おわりに

以上のように、SPring-8で得られる高輝度光を利用して、高エネルギーX線領域における蛍光X線分析と、マイクロビーム生成に関して実験を行った。環境中での重金属元素が着目されている現在では、非常に強力なツールとなりうる手法である。本稿では、一例を示したにすぎないが、これをきっかけとして新しい分野に適用されれば幸いである。

今後は、ナノビームのX線顕微鏡への適用を発展させ、nmオーダーでの実用化を目指すと共に、psオーダーの時間分解能を利用した微小領域分析や、3次元の蛍光X線分析などへの取り組みにより、放射光ナノビームを用いた“その場観察”が可能になると考えている。

## 参考文献

- [1] J.R.Chen, E.C.T.Chao, J.M.Back, J.A.Minkin, M.L.Rivers, S.R.Sutton, G.L.Cygan, J.N.Grossman, and M.J.Reed, *Nucl.Instrum. Methods Phys.Res.*, **B75**, 576 (1993).
- [2] K.Janssens, L.Vincze, B.Vekemans, F.Adams, M.Haller, and A.Knochel, *J.Anal.At.Spectrom.*, **13**, 339 (1998).
- [3] I.Nakai, Y.Terada, M.Itou and Y.Sakurai, *J.Synchrotron Rad.* 8 (2001) 1078-1081.
- [4] 中西俊雄, 西脇芳典, 宮本直樹, 下田 修, 渡邊誠也, 村津晴司, 高津正久, 寺田靖子, *法科学技術*, **11**, 177 (2006).
- [5] T.Ninomiya, *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, Edited by K.Tsuji, J.Injuk and R.V.Griken, John Wiley & Sons, Ltd., 355p (2004).
- [6] 三浦 裕, 大和聖子, 中井 泉, 寺田靖子, 山名一男, 寺井直則, *考古学と自然科学*, **46**, 33 (2004).
- [7] 石川哲也, 森 勇蔵, *応用物理*, **72**, 439 (2003).
- [8] A.Hokura, R.Onuma, N.Kitajima, Y.Terada, H.Saito, T.Abe, S.Yoshida and I.Nakai, *Chem. Lett.*, **35**, 1246 (2006).



寺田 靖子

Yasuko Terada

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門  
主幹研究員  
博士(理学)