BUNSEKI KAGAKU Vol. 55, No. 6, pp. 427–432 (2006) © 2006 The Japan Society for Analytical Chemistry

# 共焦点型蛍光 X 線分析装置の開発と米試料の 三次元元素マッピング

中野 和彦<sup>1,2</sup>, 辻 幸 - <sup>1,2</sup>

ポリキャピラリー X 線レンズを用いた共焦点型蛍光 X 線分析装置の開発を行い,米試料中の非破壊三次 元分析を行った.10 μm 厚の Au 薄膜により評価した,共焦点型蛍光 X 線分析装置の深さ方向の分解能は約 90 μm であった.ポリキャピラリーハーフレンズを取り付けることで,バックグラウンドの軽減が確認され た.開発した装置を用いることにより,米試料中の主元素の三次元元素マッピング像が,非破壊的に常圧下 で得られた.米試料中の主元素である K, Ca, Fe の二次元マッピング像を試料表面から 200,400,500 μm の深さで取得したところ,異なる分析深さにおいてそれぞれ異なった元素分布を示した.

# 1緒言

生体・植物試料や大気粉塵などの環境試料の分析におい て、マイクロメートルオーダー、もしくはそれ以下の領域 での分析が一層重要となってきている.これまで蛍光 X 線分析における微小部領域の分析は、電子ビームや放射光 を励起源とする方法が一般的であるが、最近のキャピラリ ー X線レンズ<sup>11</sup>や二重湾曲分光結晶<sup>21</sup>などの新しい X線光 学素子の開発・進歩により、放射光や電子ビームを使用し なくても微小部領域の X線分析が行えるようになり、こ れら光学素子を用いた微小部蛍光 X線分析 (μ-XRF) 装置 の開発も行われるようになってきている.

微小部領域における蛍光 X 線分析が重要性を増してい る中,分析試料内部の微小空間における分析,すなわち "三次元"の分析が盛んになりつつある.これまで三次元 の蛍光 X 線分析法として,マイクロ X 線ビームを用いて 試料ステージを制御しながら三次元情報を解析するマイク ロトモグラフィー<sup>3)</sup>や,マイクロビームと斜出射蛍光 X 線 分析を組みあわせたマイクロ斜出射三次元分析<sup>4)</sup>などがい くつか報告されているが,近年,特に注目されているのが Fig. 1 の概要図に示すような共焦点型蛍光 X 線分析<sup>5)~16)</sup> である.この方法では,まず一次 X 線をポリキャピラリ ーレンズなどでマイクロビームに集光して試料に照射す る.このとき検出側のポリキャピラリーレンズの焦点を, 照射したマイクロビームの光路中の一点に合わせれば,特 定の空間内でのみ発生する蛍光 X 線を検出することがで きる.この状態で試料ステージを x-y-z 軸方向に走査すれ ば、試料を損傷させることなく、非破壊で三次元の元素分 析を行うことができる. 共焦点型蛍光 X 線分析は、1993 年に Gibson と Kumakhov<sup>5)6)</sup>によってその原理が提案され ていたが、実際に装置の開発や分析が報告されるように なったのは、2000 年の Ding  $6^{7)}$ の報告からである. Kanngießer  $6^{8)9}$ は、共焦点型蛍光 X 線分析により、絵画 の顔料成分である Hg 及び Pb の三次元分析を行っている. また Vincze や Janssens らの研究グループでは、一次 X 線 に放射光を用いて、ダイアモンドや石英に混入する Ti, Sr、Zr、Th などの不純物の内部分析を行っている<sup>10)~13)</sup>. しかしながら、これまでの共焦点型蛍光 X 線分析では一 次 X 線に放射光を用いる例がほとんどであり、実験室系 における共焦点型蛍光 X 線分析の報告例は少ない.

本研究では、ポリキャピラリーX線レンズを組み合わ せた実験室系での共焦点型蛍光X線分析装置の開発を行 い、三次元微小部分析における評価を行った.また実試料



Fig. 1 Schematic diagram of the confocal set-up for 3D XRF analysis

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻:558-8585 大 阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> PRESTO-JST: 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

BUNSEKI KAGAKU



Fig. 2 Experimental setup for confocal 3D-XRF



#### 2.1 実験装置

Fig. 2に共焦点型蛍光 X 線装置の概要図を示す. X 線 管には rtw 製小型 X 線管 (MCBM 50-0.6B) (50 W-Mo ア ノード)を用い,管電圧 50 kV,管電流 0.5 mA で動作さ せた.ポリキャピラリー X線レンズは, Ding 教授(X-Ray Optical Laboratory, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing) 提供のものを 用いた.実験に使用したポリキャピラリーX線レンズの 幾何学的パラメーターを以下に示す.X線入射側のポリキ ャピラリーフルレンズでは、X線源からレンズ入り口まで の距離が34mmで、レンズ出口から焦点位置までの距離 が16.2 mm である. X線検出側のポリキャピラリーハー フレンズでは、焦点位置からレンズ入り口までの距離が 15.5 mm である.入射側のポリキャピラリーフルレンズ は、サンプルステージに対して 45°の入射角度で固定した. また、直径 10 µm の W ワイヤーにより評価した焦点位置 における X 線マイクロビームのビーム径は約 40 μm であ る 16).

検出器にはシリコンドリフト検出器 (silicon drift detector, SDD) (X-Flash Detector Type 1201, RÖNTEC, Germany; Sensitive area: 10 mm<sup>2</sup>, エネルギー分解能 <150 eV, FWHM at 5.9 keV) を用いた. ポリキャピラリ ーハーフレンズを取り付けた SDD は, サンプルステージ に対して垂直に配置し, マイクロメーターにより x-y-z ス テージ方向に精密に調整を行い共焦点型の配置とした.

### 2·2 測定試料

測定試料は, Nout 博士 (Laboratory of Food Microbiology, Wageningen University, Netherlands) 提供の中国産胚芽



Fig. 3 Relationship between Au L $\alpha$  X-ray intensity and the position of the Au foil (thickness:  $10 \,\mu$ m)

米 (Gnagwanxian 30)を用いた. 試料をサンプルステー ジに固定し,三次元元素マッピングを行った. 元素マッピ ング条件として, *x-y* ステージのステップ幅を 40 μm, 測 定時間 20 s とし,測定は大気雰囲気下で行った. また, サンプルステージ及び X 線スペクトルの解析は,パソコ ンにより自動制御で行った.

#### 3 結果と考察

#### 3·1 共焦点型三次元蛍光 X 線装置の評価

開発した共焦点型蛍光 X 線装置の深さ方向の分解能の 評価には, 10 µm 厚の Au 箔を用いた. サンプルステージ に設置した Au 箔を z 軸方向に走査させて Au Lα X 線強度 を測定した結果を Fig. 3 に示す. この図中の横軸 "Scanned distance"は、深さを表している.得られた X 線強度分布を Gauss 関数でフィッティングして解析した 結果,半値幅から評価した共焦点型蛍光 X 線装置の深さ 方向の分解能は約 90 μm となった. この値は、キャピラ リーレンズのスポットサイズと入射角及び取り出し角から 算出した深さ方向の分解能の理論値(87 μm)とほぼ一致 した.次にポリキャピラリーハーフレンズの焦点位置の依 存性を確認するため、ハーフレンズと Au 箔との距離をハ ーフレンズの焦点位置から上下方向に遠ざけながら,X 線 強度分布及び強度分布の半値幅の推移を測定した (Fig. 4 (a), (b)}. Au La X 線強度は, 焦点位置から遠ざかるに つれて減衰し,かつ半値幅も拡がっていき,焦点から 1000 μm 離した位置では Au Lα 強度は半分程度まで減衰 し、半値幅も 30 µm 程度拡がった値を示した.

またハーフレンズを取り付けることで,ハーフレンズの 視野外からの散乱 X 線を取り除くことができる.ハーフ レンズを付けた状態と取り外した状態とで 10 μmφ の W ワイヤーのスペクトルを比較した.測定時間は 100 s であ



**Fig. 4 (a)** Variation of FWHM (full width at half maximum) values with the distance between the polycapillary half lens and the focal point



Fig. 4 (b) 3D images of the Au L $\alpha$  XRF intensity profiles

る.WLαの強度で両スペクトルを規格化したところ, Fig. 5に示すようにハーフレンズを付けることで,若干で はあるがバックグラウンドの低いスペクトルが得られた.

#### 3・2 米試料の三次元元素分析

これまでの筆者らの研究では、二次元の微小部蛍光 X 線分析により、キノア種子等の穀類種子の表皮及び胚芽部 分にミネラル成分が特異的に存在していることが分かって いる<sup>17)</sup>.また共焦点型蛍光 X 線装置による分析によって、



**Fig. 5** XRF spectra of W wire  $(10 \,\mu\text{m})$  with half lens (a) and without half lens (b)

Fe, Mn, K, Ca の元素分布が種子の内部で異なっている ことも確認している<sup>16)</sup>.

ここでは米試料の胚芽部に含まれる K, Ca, Feの3元 素について三次元元素分析を行った、米試料は半分に切り 出されており、その平坦面を分析することとした. 米試料 中のKに対して,ハーフレンズを外した従来の二次元 µ-XRFで、米試料のほぼ全体を元素マッピングした結果を Fig. 6に示す. この図中の丸で囲んだ領域, すなわち胚芽 の部分に注目して共焦点型三次元蛍光 X 線分析を行うこ ととした. 試料の分析深さを変化させながら, 胚芽部に含 まれる K, Ca, Fe の元素マッピングを行った結果を Fig. 7 に示す. 図中の (A, B, C), (D, E, F) 及び (G, H, I) は, 試料表面からそれぞれ 200, 400, 500 µm の分析 深さで元素マッピングを行っていることを示している.い ずれの元素でも分析深さが深くなるにつれて、元素分布が 胚芽部の内側から外側に移行していくのが確認されたが、 K, CaとFeとでは元素分布は大きく異なっているのが分 かる. また K と Ca では, 胚芽表面付近 {Fig. 7 (A), (B)} で蛍光X線強度が最も高くなるのに対して,Feでは胚芽 表面よりも深い部分 {Fig. 7 (F)} で蛍光 X 線強度が最も 高くなり、元素によって内部の元素分布が異なっているこ とが確認された.次に Fig. 7 で得られた 3 つのマッピン グ像を重ね合わせたマッピング図と、ハーフレンズを取り 外してから取得した従来の二次元マッピング図を比較した 結果を Fig. 8 に示す. 従来の二次元マッピング図 |Fig. 8 (B) では、一次 X 線が試料に侵入する際、様々な深さか らの情報が同時に得られているはずである.よって, Fig. 7 で得られたマッピング図を重ね合わせれば、従来型 の 2D マッピング図に近い像が得られると予想される.実

430



Fig. 6 K K $\alpha$  image of the rice sample, (long-type grain)

This map was taken under normal  $\mu$ -XRF configuration without the half lens.

際,両者のマッピング図はほぼ同様の元素分布を示した が,共焦点型の蛍光 X 線装置で測定したもの {Fig. 8 (A)} に比べて,ハーフレンズを外したマッピング図 {Fig. 8 (B)} はやや幅広の像を示した.これは,共焦点型蛍光 X 装置では焦点の合った空間で発生した X 線のみを検出し ているのに対し,ハーフレンズを外した場合では,試料内 部まで X 線が侵入するため,結果としてマッピング像が 幅広になったものと考えられる.

Fig. 9に胚芽中の K, Fe について,測定箇所を変えて 深さ方向分析を行った結果を示す.図中の(i)の箇所で は,Kは試料表面から300 µm 付近の深さで極大を示し, Fe はほとんど検出されなかった.一方(ii)の箇所の場合, Kは(i)の箇所よりも更に深い部分で極大を示しており, Fe も 300 µm 付近と 500 µm 付近に元素が分布しているこ とが確認された.このように任意の試料位置(x, y 座標) において,深さプロファイルを得ることができる.

# 4 結 言

本研究では、ポリキャピラリー X 線レンズを組みあわ せた共焦点型蛍光 X 線分析の開発を行い、米の胚芽に含 まれる K, Ca, Fe の三次元の元素分布及び深さ方向の分



**Fig.** 7 Elemental mapping images of K K $\alpha$ , Ca K $\alpha$  and Fe K $\alpha$  in the rice embryo which is shown with circle in Fig. 6 at the measurement depth of 200  $\mu$ m (A), (B), (C), 400  $\mu$ m (D), (E), (F) and 500  $\mu$ m (G), (H), (I) These maps were taken under confocal  $\mu$ -XRF configuration.





#### (B) : Without polycapillary half lens.



Fig. 8 Elemental mapping images of K Ka, Ca Ka, Fe Ka in the rice embryo

(A): Sum of three mapping images measured at different layers {K for (A) + (B) + (C), Ca for (D) + (E) + (F), Fe for (G) + (H) + (I)}, in Fig. 7 (confocal  $\mu$ -XRF configuration); (B): Without polycapillary half lens (normal  $\mu$ -XRF)



**Fig. 9** Depth profiles of K and Fe at different positions [(i) and (ii)] in the rice embryo

析を行った.これまでの微小部分析では,二次元の元素情報を得ることはできても,試料内部の情報を得ることは困難であった.共焦点型蛍光 X 線装置による分析では,試料を損傷させることなく大気雰囲気下で試料の内部情報を

測定することが可能であるため,絵画や考古試料などの文 化財や,生体や植物試料などの測定に非常に有効な方法と なり得る.今後,これらの利点を兼ね備えた共焦点型蛍光 X線分析による三次元の元素分析の研究が活発になってい くものと予想される.

本研究の実施にあたり、米試料を提供して下さった M. J. R. Nout 博士 (Laboratory of Food Microbiology, Wageningen University, Netherlands) に深謝致します. なお本研究は、科学技術振興機 構 (JST)「さきがけ」研究による支援を受けて行った.

# 文 献

- M. A. Kumakhov, F. F. Komarov: *Phys. Rep.*, **191**, 289 (1990).
- S. Maeo, T. Kurosawa, T. Toyota, K. Aikoh, I. Hourai, K. Taniguchi: Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan, 35, 151 (2004).
- A. Rindby, K. Janssens: "Microbeam XRF" in Handbook of X-Ray Spectrometry, 2<sup>nd</sup> Edition, Edited by R. Van Grieken, A. Markowicz, (2002), (Marcel Dekker).
- 4) K. Tsuji, F. Delaieux: Spectrochim. Acta PartB, 58, 2233 (2003).
- W. M. Gibson, M. A. Kumakhov: Proceedings of SPIE, 1736, 172 (1993).
- 6) M. A. Kumakhov: X-Ray Spectrom., 29, 343 (2000).
- X. Ding, N. Gao, G. Havrilla: Proceedings of SPIE, 4144, 174 (2000).

報文

- 8) Brigit Kanngieβer, Wolfgang Malzer, Ina Reiche: Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, **211**, 259 (2003).
- B. Kanngieβer, W. Malzer, A. F. Rodriguez, I. Reiche: Spectrochim. Acta PartB, 60, 41 (2005).
- L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A, Somogyi, M. Kerstenm, F. Adams: *Anal. Chem.*, **76**, 6786 (2004).
- B. Vekemans, L. Vincze, W. De Nolf, F. Brenker, K. Janssens: "Book of abstracts of Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV (CSI XXXIV)", p. 394 (2005).
- 12) K. Proost, K. Janssens, L. Vincze, G. Falkenberg, N. Gao, P. Bly: Hasylab Jahresbericht, CD-ROM (2003),

Available online <http://www-hasylab.desy.de/ science/annual\_reports/2002\_report/part1/contric/ 49/7864.pdf.>

- 13) K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg: Spectrochim. Acta PartB, 59, 1637 (2005).
- 14) G. Havrilla, N. Gao: "Book of abstracts of 53<sup>rd</sup> Annual Denver X-Ray Conference", p. 212 (2004).
- 15) W. Malzer, B. Kanngieβer: Spectrochim. Acta PartB,
  60, 1334 (2005).
- 16) K. Tsuji, K. Nakano: Spectrochim. Acta PartB, In press.
- 17) T. Emoto, Y. Sato, Y. Konishi, X. Ding, K. Tsuji: Spectrochim. Acta PartB, 59, 1291 (2004).

# Development of Confocal 3D Micro XRF Spectrometer and Its Application to Rice Grain

Kazuhiko NAKANO<sup>1,2</sup> and Kouichi Tsuji<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka City University, 3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka 558-8585

<sup>2</sup> PRESTO, JST, 4 - 1 - 8, Honcho Kawaguchi-shi, Saitama 332 - 0012

(Received 22 December 2005, Accepted 4 April 2006)

A new 3D-micro XRF instrument based on confocal set-up using two polycapillary X-ray lenses was developed and applied to rice-grain. The depth resolution of the confocal 3D-XRF spectrometer, which was evaluated by 10  $\mu$ m thick Au foil, was approximately 90  $\mu$ m. It was confirmed that the background intensity was reduced by applying polycapillary half lens. In the confocal set-up, 3D-elemental mapping of major elements in the rice grain was performed non-destructively at ambient air pressure. Two-dimensional elemental maps for K, Ca and Fe were obtained at different depths (200, 400 and 500  $\mu$ m from the surface) in the embryo of the rice grain. Major elements, such as K, Ca and Fe, in the rice grain showed different mapping images in the different layers, respectively.

Keywords : confocal 3D-micro XRF; polycapillary X-ray lens; depth resolution; rice grain; 3Danalysis.