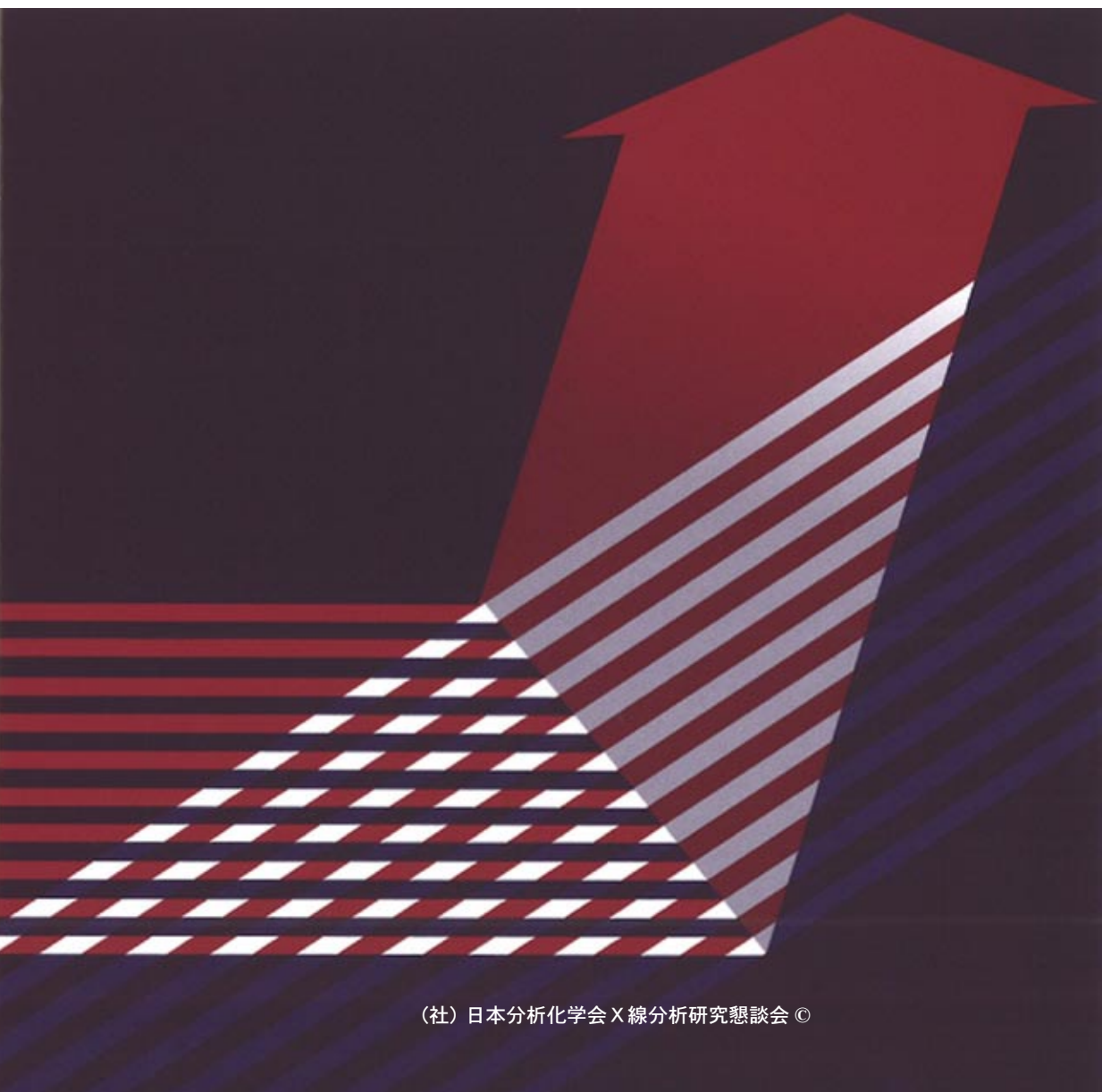


SDD を搭載したポータブル全反射蛍光 X 線装置による 感度及び定量性の改善

永井宏樹, 中嶋佳秀, 国村伸祐, 河合 潤

Improvement in Sensitivity and Quantification by Using a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer Equipped with a Silicon Drift Detector

Hiroki NAGAI, Yoshihide NAKAJIMA, Shinsuke KUNIMURA and Jun KAWAI



SDD を搭載したポータブル全反射蛍光 X 線装置による 感度及び定量性の改善

永井宏樹, 中嶋佳秀, 国村伸祐*, 河合 潤**

Improvement in Sensitivity and Quantification by Using a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer Equipped with a Silicon Drift Detector

Hiroki NAGAI, Yoshihide NAKAJIMA, Shinsuke KUNIMURA* and Jun KAWAI**

Ourstex Co., LTD

13-20, Hommachi, Neyagawa, Osaka 572-0832, Japan

* Materials Fabrication Laboratory, RIKEN

2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

** Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received 12 November 2010, Revised 9 December 2010, Accepted 13 December 2010)

We have adapted a silicon drift detector (SDD) to a portable total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometer using polychromatic X-rays from an X-ray source of single-digit watt. Analytical performance was greatly improved in PB ratio and the sensitivity for lighter elements when compared with the former spectrometer equipped with a Si-PIN detector.

In this article improved sensitivity of the new spectrometer is described, and additionally the evaluation of the current wave-guide, a newly developed sample preparation device for precise quantitative evaluation and an application to the analysis of suspended particles are reported.

[Key words] Portable, Total reflection X-ray fluorescence spectrometer, SDD, X-ray waveguide, Low power X-ray tube, Polychromatic X-rays, Sample preparation support device

数ワットの小型 X 線管から発生する非単色 X 線を利用したポータブル全反射蛍光 X 線装置に SDD を採用し、高感度化を行った。従来、ポータブル全反射蛍光 X 線装置の検出器には Si-PIN 検出器を使用していたが、SDD を搭載する事で、PB 比の向上、軽元素の分析感度の向上を図ることが出来た。本報告では、SDD による感度比較、X 線導波路の評価、点滴サポート治具を用いた定量性の改善、応用事例について報告する。

[キーワード] ポータブル, 全反射蛍光 X 線装置, SDD, X 線導波路, 小型 X 線管, 非単色 X 線, 点滴サポート治具

アワーズテック株式会社 大阪府寝屋川市本町 13-20 〒572-0832

* 独立行政法人理化学研究所基幹研究所 大森素形材工学研究室 埼玉県和光市広沢2-1 〒351-0198

** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 京都市左京区吉田本町 〒606-8501

1. はじめに

全反射蛍光X線分析法¹⁾は、試料表面における微量分析が可能な事から一般的に良く知られた分析法である。従来、全反射蛍光X線分析法は、高出力のX線源を用い、試料への入射X線をモノクロメータによって単色化し、スペクトルのバックグラウンドを減少させる事によって検出感度を向上させる事が通説とされてきた²⁾。一方、国村らは、従来の定説に反して低出力のX線管(数ワット)を用いて入射X線に非単色X線を用いる事で、単色化させた場合よりも検出下限を改善できる事を明らかにした³⁻⁵⁾。筆者らは、これらの研究成果を用いてポータブル全反射蛍光X線装置の製品開発を行ってきた。開発当初、検出器にはSi-PIN検出器(X-123, Amptek Inc.)を用いて測定を行っていたが、エネルギー分解能の問題から微小ピークの分析や、軽元素領域の分析感度が不十分であった。本報告では、ポータブル全反射蛍光X線分析装置に、SDD(Silicon Drift Detector)を採用し搭載した。SDDを搭載する事によってPB比を大幅に向上させる事ができ、Si-PIN検出器では検出できなかった微小ピークの分析や、軽元素領域のPについても高感度分析が可能となった。本報告では、SDDを搭載したポータブル全反射蛍光X線装置の概要を述べ、Si-PIN検出器とSDDとの比較評価、溶液サンプル専用点滴サポート補助器具を用いた試料調整及び定量評価について述べ、最後にポータブル全反射蛍光X線装置を用いた応用事例について紹介する。

2. ポータブル全反射蛍光X線装置

Fig.1に開発したポータブル全反射蛍光X線装置[OURSTEX200TX]の写真を示す。装置はコ

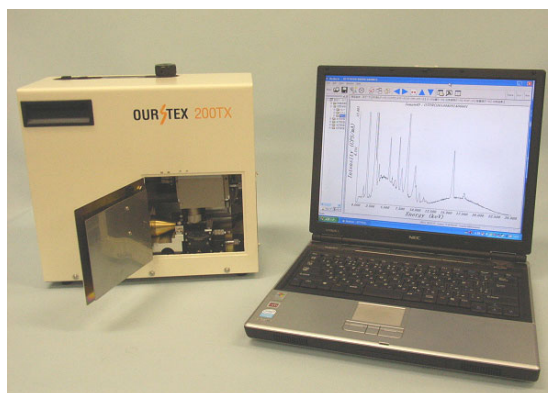


Fig.1 Photograph of portable TXRF spectrometer. [OURSTEX200TX]

ンパクトで総重量は8 kgとなっている。電源はAC100 Vで使用でき可搬性に優れた装置となっている。Fig.2にポータブル全反射蛍光X線装置の構造写真を示す。X線管には最大電圧、管電流がそれぞれ50 kV、200 μ Aの透過式小型X線管を用いた。X線管ターゲットにはタングステンを用いている。検出器には電子冷却式のSDD(受光面積7 mm², Be厚さ8 μ m)を用いた。SDDの構造はSi-PINにFETが一体化され、表面上にリング状の電極勾配が作られた構造になっており、効率よく電子を中心部のアノードにドリフトさせる事ができる。このため、サーマルノイズの減少、電荷集荷効果の向上、モレ電流の減少などが計れるため、エネルギー分解能が向上し、PB比が大きくなり、高計数率での測定にも分解能を落とさず測定できる。また、一般的にSi-PIN検出器の場合、受光面積を大きくすると分解能が低下するが、SDDではエネルギー分解能の低下が殆ど無い事も利点の一つである。一方、SDD検出器では、結晶厚みが450 μ mと薄いため、高エネルギーのX線は素子を透過しやすく高エネルギー領域での検出効率はまだ高いとはいったデメリットもある。また、X線管から照射

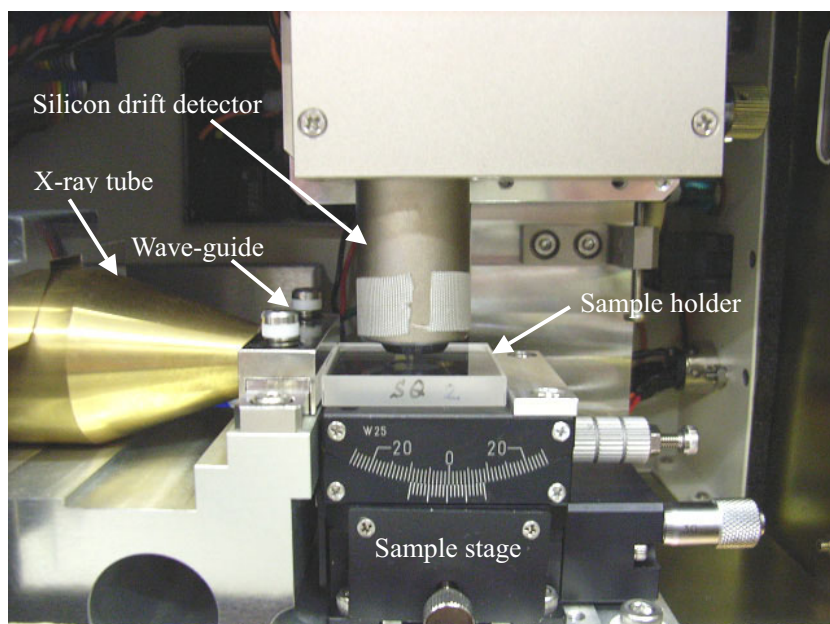


Fig.2 Photograph of portable TXRF system.

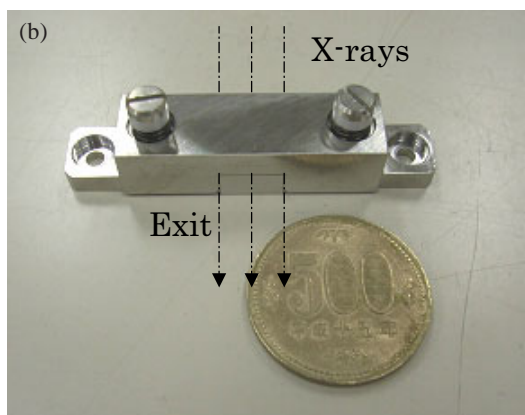
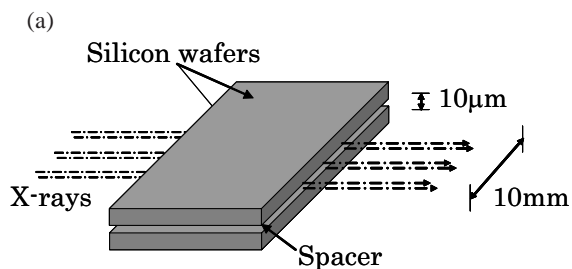


Fig.3 (a) Schematic drawing of the wave-guide device.
(b) Photograph of the wave-guide device.

された入射X線を平行化するためにX線導波路を用いた。X線導波路は、X線管から発生したX線を、Fig.3(a)で示すように2枚のシリコンウエハを用いて入射X線の平行化を行なう光学素子である。鏡面のシリコンウエハを用いる事で入射X線の一部が全反射されるため、通常のスリットを用いるよりも強いX線が得られる。シリコンウエハの間隔は、横幅を10mmに、縦幅を10 μ mに設計し製作した³⁾。X線導波路の概観写真をFig.3(b)に示す。製作したX線導波路は、機械加工の精度やシリコンウエハをカットした際のエッジによる影響などによってスリット幅が変動する恐れがあるため、X線導波路の出口にステンレス製のカッターの刃を設置し、ナイフエッジスキャン法にてX線導波路のスリット幅の評価を行った。得られたデータを微分し、ガウスフィッティングによって半値幅を求めてスリット幅を評価した。その結果をFig.4に示す。その結果、スリット幅は16.5 μ mとなり、設計時

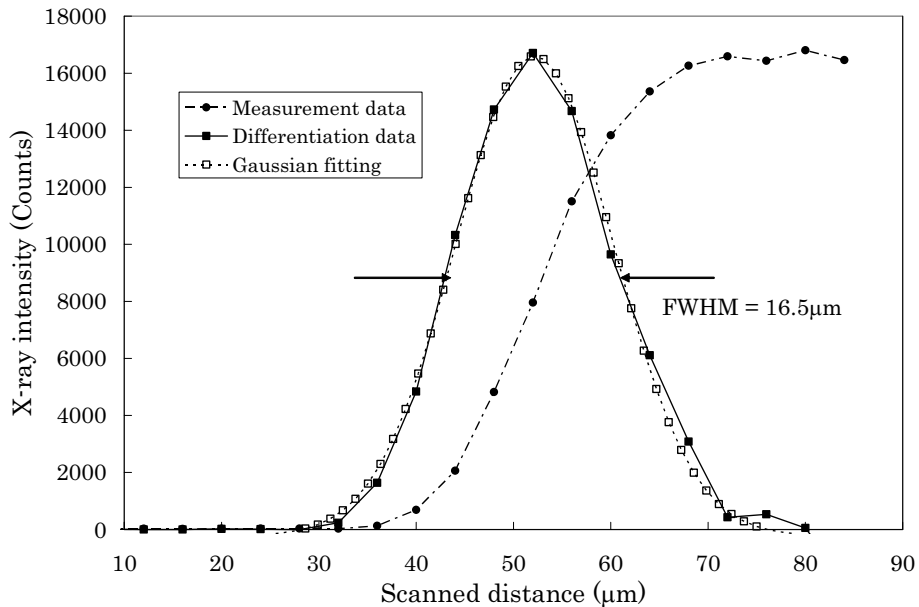


Fig.4 A profile of the measured edge-scan, and the evaluated beam profile of the wave-guide device.

に想定した $10\ \mu\text{m}$ と近い値となった。試料台には石英オプティカルフラットを用いた（反射波面精度： $\lambda/20$ ・シグマ光機製）また、試料台下に設置されているゴニオメーターによって遷移金属に対して最適な入射角度 0.05° 辺りに調整している⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 SDD 採用による PB 比の改善

本装置では、検出器にSDDを用いた。本装置に用いたSDDのエネルギー分解能は、Mn-K α 線の半値幅(FWHM)において132 eVである（従来使用していたSi-PIN検出器の分解能は、Mn-K α 線のFWHMにおいて180 eVである）Fig.5にSi-PIN検出器とSDDのスペクトルの比較を示す。スペクトルは励起源であるW-L α 線のピーク強度で規格化した。測定試料はSc, Cr, Co, As, Srがそれぞれ0.5ppmの水溶液をオプティカルフラット上に2 ml 滴下し乾燥させた物を用いた

(1 ng)。測定の結果、Si-PIN検出器に比べてSDDでは、エネルギー分解能が向上しPB比についても向上した。それぞれのPB比についてFig.6に示した。Coでは、Si-PIN検出器のPB比が0.921でSDDのPB比が1.796となり約2倍向上した。また、SDDにより分解能が向上した事で、Si-PIN検出器では分離できなかったAr-K α 線とAr-K β 線のピークを分離でき、その他の微少ピークについても検出する事ができた。また、得られたスペクトルから見積もったSc, Cr, Co, As, Srの検出下限値は、1800秒測定においてそれぞれ29 pg, 20 pg, 14 pg, 51 pg, 192 pgとなった。なお、検出下限値LLDの算出には以下の理論計算式を用いた⁷⁾。

$$\text{LLD} = 3 \times \frac{W}{I_{\text{NET}}} \times \sqrt{\frac{I_{\text{BG}}}{t}} \quad (1)$$

ここで、 W ：含有量 (ng), t ：測定時間 (sec), I_{NET} ：ピークのNet強度 (cps), I_{BG} ：バックグラウンド強度 (cps) である。

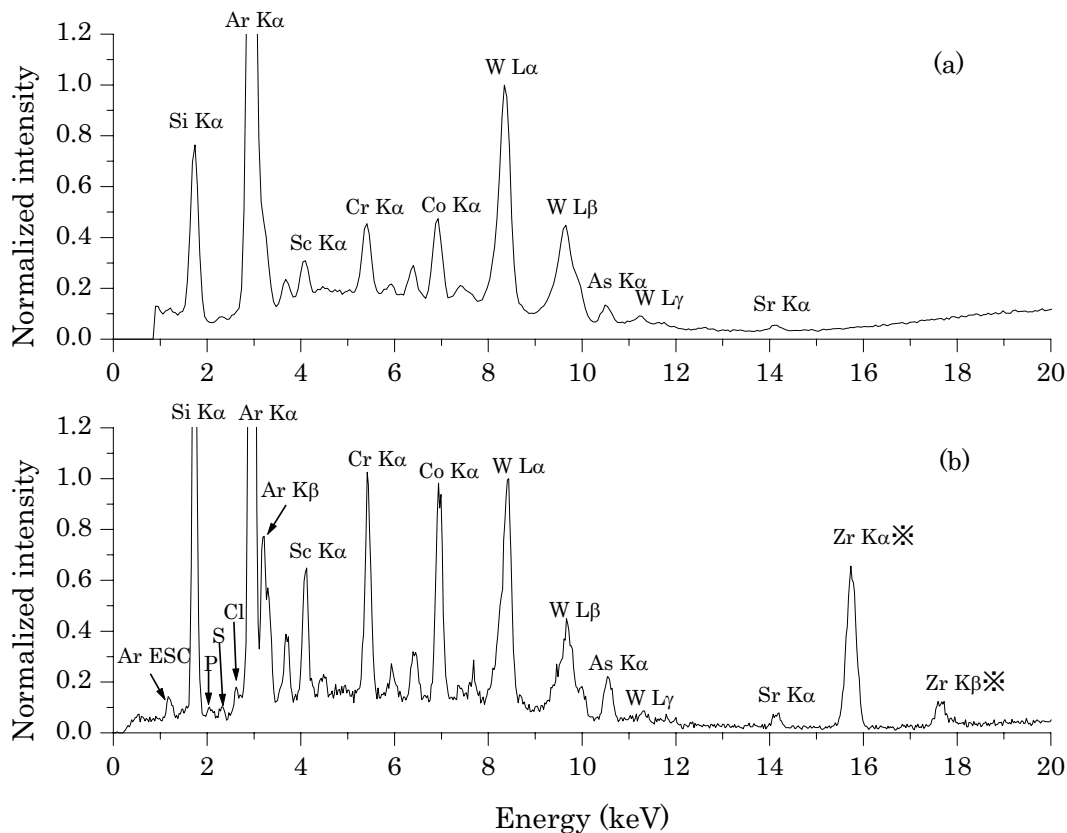


Fig.5 Total reflection X-ray fluorescence spectra of a dried droplet containing 1ng of Sc, Cr, Co, As, and Sr. The data acquisition time was 1800 s, and the detector used were a) Si-PIN and b) SDD. ; Peak from collimator material of SDD.

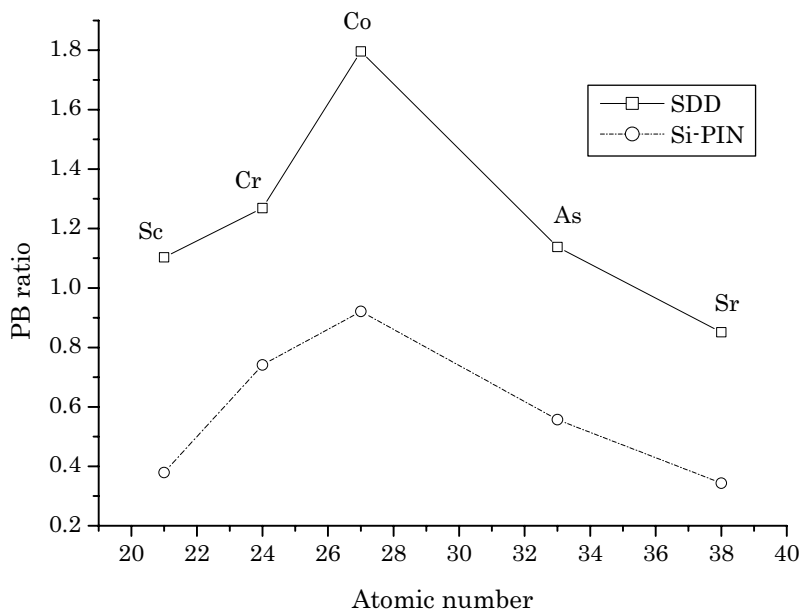


Fig.6 A comparison of PB ratios for various element obtained with the Si-PIN detector and with the SDD detector.

今回得られたCoの検出下限値は、国村らによって以前報告された値⁶⁾と同じ値となったが、理由として、今回使用したSDDの受光面積は7 mm²であるため、Si-PIN検出器の13 mm²に比べてX線強度が低くなったためだと考えられる。今後、試料の点滴痕サイズにもよるが、大口径のSDDを使用する事で大幅な検出感度の向上が見込めると考えている。

3.2 点滴サポート治具を用いた定量性の改善

全反射蛍光X線分析において、定量評価を行う上で試料調整は大変重要な要素を占める。本装置の場合、オプティカルフラット上に試料溶液を滴下させ、乾燥残差を測定する。この場合、試料溶液をオプティカルフラットの中心部に滴下しないと、検出器の取り込み角度の関係から、

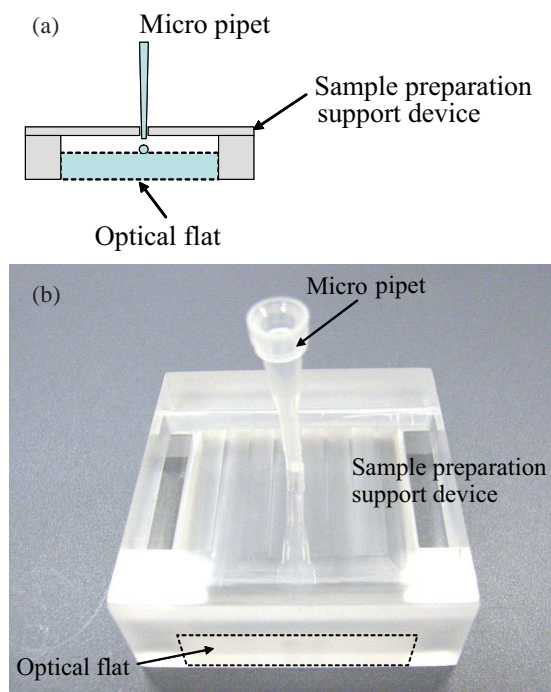


Fig.7 (a) Schematic drawing of the sample preparation support device. (b) Photograph of the sample preparation support device.

X線強度の変化が顕著に現れ、これが定量精度を低下させる要因となってしまう。そこで、Fig.7のような点滴サポート治具を作成した。この治具は、上部にマイクロピペットチップの先端が挿入できるように細い穴を開けており、常に一定の深さまで差し込める形状になっている。これを用いる事で常にオプティカルフラットの中心部に溶液を滴下させる事ができるようになり、定量精度が向上させることができる。また、この治具の材質には、コンタミネーションの影響も考え、アクリルで作成し、使用後は洗浄する事で再利用できる。点滴サポート治具の効果調べるために、Crの標準溶液を10ppmに調整し、点滴サポート治具を用いて5 ml滴下させた場合と点滴サポート治具を使用せずに滴下させた場合でCr-K α 線のX線強度の変化を調べた。測定結果をTable 1に示す。その結果、点滴サポート治具を用い無い場合と比べ、X線強度の変化を小さく抑える事ができた。

本装置の定量性を評価するために、CoおよびCrについて検量線作成を行った。Fig.8に実験より得られた検量線を示す。試料は、CrおよびCo

Table 1 Improvement in reproducibility with and without the sample preparation support device.

N	With sample support device		Without sample support device	
	Cr (counts)	Cr/Sc	Cr (counts)	Cr/Sc
1	2669	1.69	3524	1.73
2	3220	1.66	2664	1.65
3	2771	1.64	2563	1.71
4	3200	1.67	3762	1.66
5	3336	1.69	1460	1.68
Average	3039.2	1.67	2794.6	1.69
Standard deviation	266.7	0.02	814.8	0.03
CV(%)	8.8	1.1	29.2	1.7

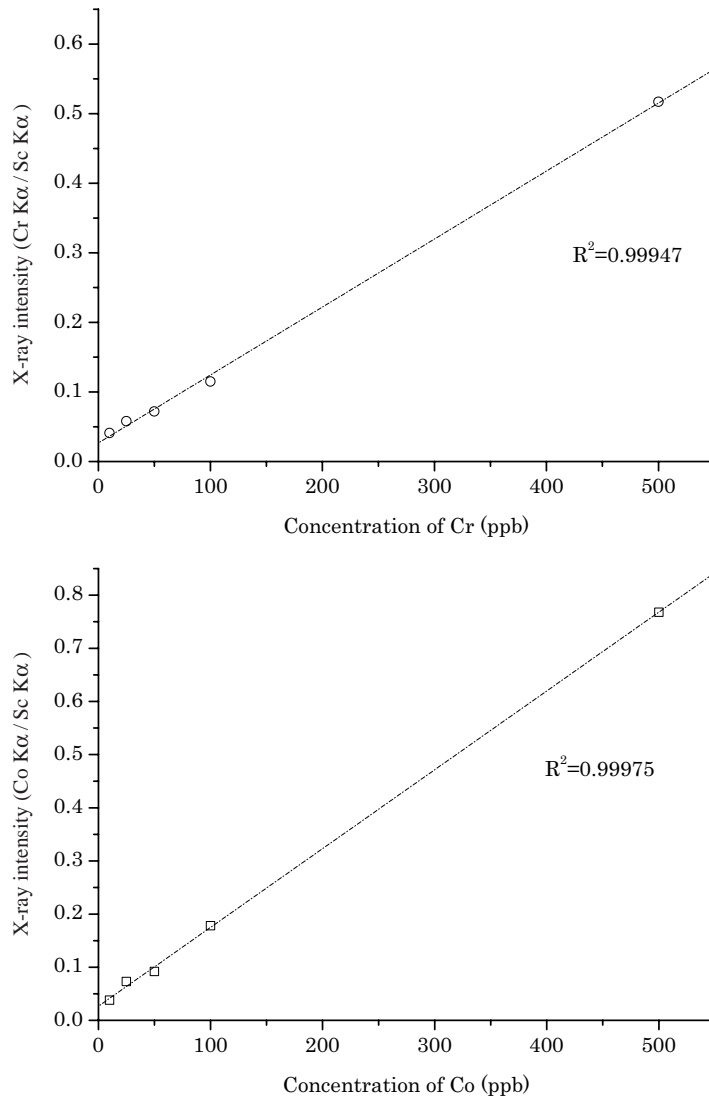


Fig.8 Calibration curve of chromium and cobalt.

の原子吸光用標準溶液を希釈して、それぞれ、500ppb, 100ppb, 50ppb, 25ppb, 10ppbの濃度になるように調整した。また、内標準としてSc溶液を一定量添加し、溶液をオプティカルフラット上に10 μ l滴下乾燥させて測定試料とした。測定の結果、CrおよびCo共に良い直線性が得られ、低濃度領域においても十分な定量性がある事が確認できた。

3.3 軽元素に対する感度の改善

本装置の軽元素領域での分析感度を確認するため、溶液中のP分析を行った。従来用いていたSi-PIN検出器ではエネルギー分解能の問題から、P-K α 線のピークが、オプティカルフラットに起因するSi-K α 線のピークの裾部分に埋もれてしまい、微量のP分析は困難であった。そこでSDDを搭載した本装置にて微量のP分析が行えるか

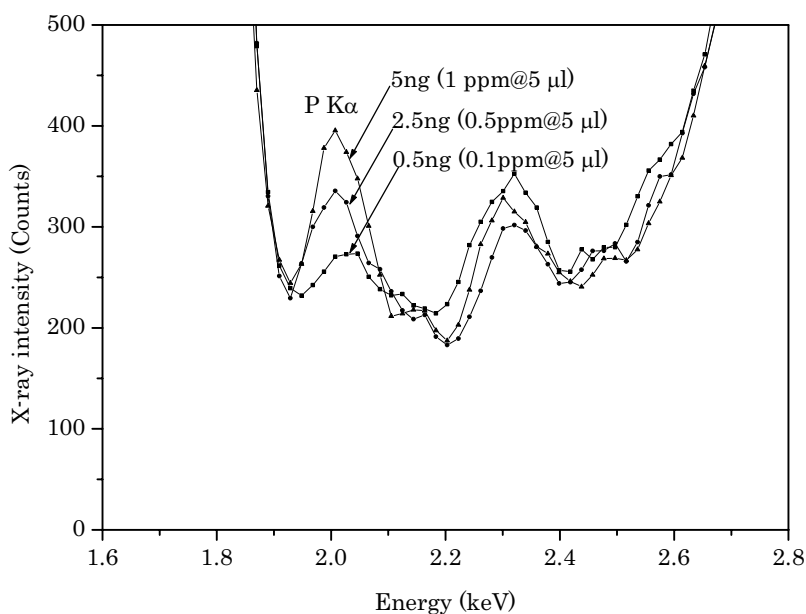


Fig.9 Total reflection X-ray fluorescence spectra of phosphorus.

実験を行った。試料は、Pの標準溶液をそれぞれ、1ppm、0.5ppm、0.1ppmになるように希釈し、オプティカルフラット上に5 ml 滴下乾燥させ、測定試料とした。試料の絶対量としては、それぞれ5 ng、2.5 ng、0.5 ngである。Pの測定スペクトルをFig.9に示す。測定の結果より0.5 ngにおいても充分検出できている事が確認できた。また、0.5 ngのピーク強度とバックグラウンド強度から式(1)を用いて見積もった検出下限値は、1800秒測定において286 pgとなり、大気雰囲気測定において、軽元素領域でも高感度で分析ができることが確認できた。これは、SDD検出器によってエネルギー分解能が向上した事と、全反射蛍光X線の構造上、試料と検出器の距離が極端に短く、検出器が試料の上部にあり、通常の蛍光X線装置で用いる試料保持用の高分子フィルム等による吸収を受けないためだと考えられる。

3.4 応用例

ポータブル型全反射蛍光X線装置を用いた応用事例として、土壌浸出水⁸⁾やお茶、玩具からの浸出水⁹⁾など数多く報告されているが、本報告では、大気浮遊粒子の元素分析の可能性について検討した。測定は、オプティカルフラットをシャーレに載せ、サンプリング場所に1時間放置し、オプティカルフラット上に堆積した粒子を直接測定した。試料の採取場所は、大阪府寝屋川市の国道沿いで比較的交通量の多い場所である。測定結果スペクトルをFig.10に示す。ブランクと比べて、Al、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Znなどが検出された。今回、試料採取を交通量の多い場所で行ったため、排気ガスやブレーキパッドの磨耗金属などが検出されたのでは無いかと推測される。今後、試料の採取方法の問題など課題はあるが、大気浮遊粒子の環境モニタリングなどに応用できるのでは無いかと考えている。

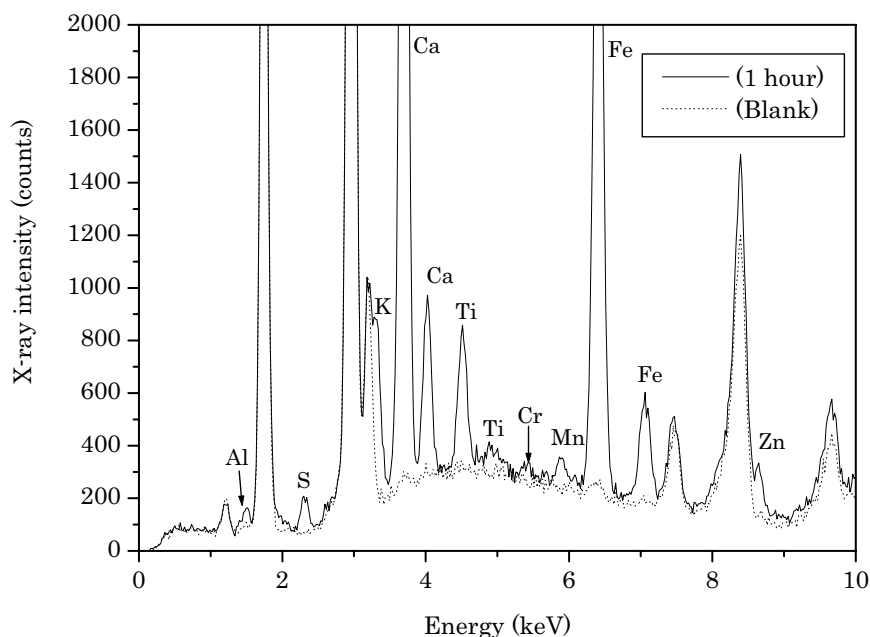


Fig.10 Total reflection X-ray fluorescence spectra of suspended particulate matter. (Collection place of sample; Neyagawa Osaka, Japan)

4. おわりに

本研究では、数ワットの小型X線管から発生する非単色X線を利用したポータブル全反射蛍光X線装置の検出器にSDDを搭載する事で、エネルギー分解能を向上させ、従来のSi-PIN検出器と比べて約2倍程度PB比を向上させる事ができた。さらに、軽元素領域であるPの分析感度が向上し、Pの検出下限値としては、286 pgが得られた。また、今回作製した試料調整用の点滴サポート治具により安定した試料調整が行え、定量精度を改善させる事ができた。本装置は、小型軽量であるため、大気浮遊粒子や南極など、サンプルの保管や持ち出しが困難な場合の分析や、装置を直接酪農家に持ち込んで家畜の毛髪を測

定し、家畜の健康状態などを把握するなどの応用ができるのでは無いかと考えている。

参考文献

- 1) Y.Yoneda, T.Horiuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971).
- 2) A.Iida, Y.Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1543 (1984).
- 3) S.Kunimura, J.Kawai: *Anal. Chem.*, **79**, 2593 (2007).
- 4) 国村伸祐, 河合 潤: *化学と工業*, **61**, 1050 (2008).
- 5) 国村伸祐, 河合 潤: *分析化学*, **58**, 1041 (2009).
- 6) 国村伸祐, 河合 潤: *X線分析の進歩*, **A1**, 29 (2010).
- 7) 中井 泉 編: 「*蛍光X線分析の実際*」(2005), (朝倉書店).
- 8) 国村伸祐, 河合 潤, 丸茂克美: *X線分析の進歩*, **38**, 367 (2007).
- 9) 国村伸祐, 渡辺大輔, 河合 潤: *分析化学*, **57**, 135 (2008).