

超高感度全反射蛍光X線ポータブル 有害元素分析装置

チームリーダー 河合 潤（京都大学大学院工学研究科・教授）

Keyword

X線分析、超微量分析、元素分析、ポータブル

タイプ 要素技術タイプ

開発課題名 ハンディー型全反射蛍光X線元素センサー

■ 参画機関：なし

■ 開発期間：平成19～21年度

課題概要

片手で持ち運びができる超小型全反射蛍光X線元素センサーを製作し、ICP-MSに匹敵する定量下限濃度を実現する（トレース・アナリシス）。しかもその濃度の分析に必要とされる水溶液の絶対量がわずかでもできるようにすることを目指す（マイクロ・アナリシス）。具体的には遷移金属元素についてサブ・ナノグラム（0.1 ng）の絶対定量下限を達成する。そのために、X線光学系とX線発生法に関する開発も行う。

得られた開発成果の概要

● 重量6kg、X線管の電力5W、最も感度が良い元素（コバルトやニッケル）の感度として最低10pgまで分析できる実用的なポータブル型全反射蛍光X線元素分析装置を開発し、市販した（写真1）。この装置は、クロム、ヒ素、鉛、水銀、カドミウムなどの有害元素を手軽に分析するのに適した装置である。ケイ素より原子番号が大きい全元素を数分で同時検出・定量分析できる。試料は水溶液の場合が最も感度が良い。河川水、土壌滲出水などが分析対象となる。水溶液以外に、ワイン、血液、海水などもマイクロ波分解と組み合わせると検出感度は極めてよい。粉末状試料や髪の毛をそのまま測定すると、全反射条件を満たさないので分析感度はやや悪くなるが、従来の元素分析法に比べて、簡単に感度よく測定できる。

● 手の平にのる電子プローブ蛍光X線分析器を開発した。3mm×3mm×10mmのLiTaO₃単結晶（焦電結晶）を長さ5cm、直径3cmのガラス管の中に2個向かい合わせて設置し、ペルチェ素子で温度を変化させると、合計80kVの高電圧を発生させることができた（写真2）。この焦電結晶の+側の先端に分析したい試料を貼り付けてロータリーポンプで真空中に引くと電子衝撃による特性X線を観測できた。ゴムのOリングで密封してあるので、簡単に試料片が交換でき、mm以下の小さなサイズの試料片の構成元素を分析することができる。これは掌サイズの電子プローブ蛍光X線分析装置で、将来的に電子ビームを絞る電子レンズを付加することによって掌サイズのEPMAを実現できる可能性がある。



写真1

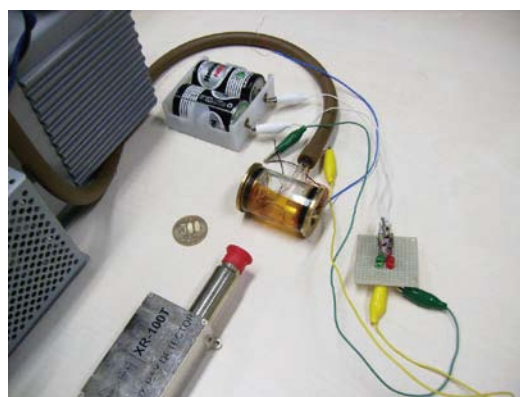


写真2

- ノートパソコンのマイク端子へX線検出器を接続してスペクトルを計測するプログラムを製作し市販した(写真3)。このプログラムは、ノートパソコンをデジタルシグナルプロセッサとして使用することができるソフトである。測定しながらスムージングしたりフーリエ変換したりするソフトを自分で追加することができる。デジタルオシロスコープとしても使うことができる。中学や高校の理科の実験に使うこともできる。



写真3

ナノグラムの検出が可能な小型装置を開発し、有害元素分析がどこでも可能に

- 本開発では、X線導波路を光学部品として新しく開発して用いているので、X線を絞る新しい方法として今後広く用いられる可能性がある。
- 5WのX線管で従来の元素分析装置を超える元素検出感度を達成した。シンクロトロン放射光のようにあまり強力なX線を使ってももうこれ以上は感度の向上は望めないことがわかった。SPring-8のような大型シンクロトロン放射光施設でなければ実現できないと思われていた超高感度分析が、懐中電灯なみの低出力のX線管で実現できることを示すことができた。
- 工場の製造ラインを洗浄した後に水を流して不純物元素を検出できた。このように製造プロセスの洗浄の効果をチェックできる。不純物が溶け出すと好ましくない機械部品の製造プロセスにおいて機械部品から水中へ拡散する微量元素を分析して製品の製造プロセスを最適化した。冷却水中に拡散する高温プロセスに使用される機械部品の元素成分をチェックすることにより、高温プロセスの機械部品の劣化を知ることができる可能性を示した。
- 土壌滲出水、河川水、プラスチック製おもちゃなどから溶け出す鉛など微量有害元素を分析することに成功した。プラスチック製おもちゃとは、例えば笛である。幼児が口に入れて遊ぶおもちゃであり、通常元素分析では検出できないほど微量でも、有害な量の鉛が含まれていることが分析できた。髪の毛などをそのまま測定して感度よく元素組成を決めることができた。髪の毛の元素成分と癌との関係が研究されており、将来、癌など病気の診断に役立つ可能性がある。

上記成果の科学技術的根拠

【出願特許】

1. 河合潤、国村伸祐：全反射蛍光X線分析装置及び全反射蛍光X線分析方法、特願2008-225046 (2008.09.02)。
2. 河合潤、国村伸祐：全反射蛍光X線分析装置及び全反射蛍光X線分析方法、PCT国際出願、出願番号：PCT/JP2009/004328、出願日：2009年(平成21年)9月2日。

【発表論文等】

1. S. Kunimura, J. Kawai: Handy waveguide TXRF spectrometer for nanogram sensitivity, Powder Diffraction, 23, 146-149 (2008).
2. 国村伸祐、河合潤：高感度ハンディー蛍光X線分析装置、化学と工業、61, 1050-1052 (2008)。
3. S. Kunimura, S. Hatakeyama, N. Sasaki, T. Yamamoto, J. Kawai: Portable TXRF Spectrometer with 10^{-11} g Detection Limit and Portable XRF Spectromicroscope with Sub-mm Spatial Resolution, AIP Conference Proceedings 2010;1221(1):24-29.
4. S. Kunimura and J. Kawai: Polychromatic excitation improves detection limits in total reflection X-ray fluorescence analysis compared with monochromatic excitation, Analyst, 135, 1909-1911 (2010).
5. S. Kunimura and J. Kawai: Application of a portable TXRF spectrometer to determine trace amounts of toxic elements, Advances in X-ray Analysis, 53, 180-186 (2010).
6. 国村伸祐、河合潤：高感度ハンディー全反射蛍光X線分析装置、X線分析の進歩、41 (2010), 29-44.

【受賞】

1. 2009 堀場雅夫賞特別賞、国村伸祐：「超高感度小型全反射蛍光X線分析装置の開発」
2. 日本分析化学会近畿支部第2回平成夏季セミナー 若手優秀賞(2009年)、中江保一：「焦電結晶を用いたイオン化法の開発」
3. 日本分析化学会近畿支部第3回平成夏季セミナー 若手優秀賞(2010年)、中江保一：「デジタル録音を用いたX線計測ソフトウェアの開発」
4. 2011 Denver X-ray Conference XRF Poster Award, Y. Nakaye, J. Kawai. "A Noise Reduction Algorithm for Digital Signal Processors"