

小型全反射蛍光 X 線分析装置を用いた 微量カドミウム分析

国村 伸祐*・Deh Ping Tee*²・河合 潤*²

Analysis of Nanograms of Cadmium Using a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer

Shinsuke KUNIMURA, Deh Ping TEE and Jun KAWAI

Synopsis : Nanograms of Cd are measured with a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer. A relationship between a detection limit for Cd and counting time is investigated. A Cd detection limit is improved with the increase in counting time, and a detection limit of 1 ng is achieved when a measurement is performed for 1800 s. Cadmium quantitative performance is shown. Yttrium is used as an internal standard element, and the Cd $K\alpha/Y K\alpha$ intensity ratio is linear with mass of Cd in the range from 10 to 1010 ng. Detection limits for Cd obtained with or without a 30 μm thick Mo absorber are compared. The spectral background is reduced using the Mo absorber, leading to an increase in the signal to background ratio of the Cd $K\alpha$ line. However, the use of the Mo absorber results in a decrease in the net intensity of the Cd $K\alpha$ line. Therefore, a detection limit obtained with the Mo absorber is as low as that obtained without an absorber.

Key words: total reflection X-ray fluorescence; portable spectrometer; cadmium.

1. 緒言

全反射蛍光 X 線分析法¹⁻³⁾は、微量試料に極微量含まれる元素の分析を可能にする。原子吸光分析法(AAS)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)や誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)と同様の試料調製により測定を行うことができるが、溶液分析に際して必要な試料量は μL 量である。また、固体試料の酸分解など試料調製に要する試薬も少なくすることが可能なので、環境にやさしい分析法であるといえる。全反射蛍光 X 線分析では、高強度 X 線源の使用が高感度分析を行うために必要不可欠とされ、大型シンクロトロン放射光施設を利用することで、3d 遷移金属元素においてフェムトグラム(10^{-15} g)量^{4,5)}の検出下限が達成された。一方、2000 年以降、40 から 50 W の X 線管を用いた卓上型全反射蛍光 X 線分析装置⁶⁻⁸⁾により数~数十 pg (10^{-12} ~ 10^{-11} g)の検出下限が得られ、強力 X 線源を使用しなくても極微量元素を分析できることが明らかにされた。全反射蛍光 X 線分析法による溶液分析では試料台に滴下乾燥したものが分析対象となるため、検出下限として重量に換算した数値が通常示される。

著者らは、数 W の自然空冷式 X 線管を使用するハンディー全反射蛍光 X 線分析装置^{9,10)}を開発し、3d 遷移金属において 10 pg (10^{-11} g)、有害元素であるヒ素、鉛においてもそれぞれ 70、150 pg の検出下限を達成した。本装置

を用いることにより、尿¹⁰⁾、金属材料浸出水¹¹⁾、土壤浸出水¹¹⁾、ワイン¹²⁾、河川水¹³⁾、プラスチック玩具からの浸出水¹³⁾に mg/L または $\mu\text{g/L}$ 濃度含まれる元素を分析することができた。本装置により得られる検出感度は、ICP や AAS と同等またはこれらに匹敵するものであることから、今後、微量トランプ元素の分析をはじめとした鉄鋼分析にも本装置が利用可能と考えられる。

本研究では、本装置による有害元素の一つであるカドミウムの検出下限、定量性について報告する。一次 X 線フィルターを使用し、スペクトルのバックグラウンドの原因となる試料や試料台からの入射 X 線の散乱を低減させることで、検出下限を改善できるか検討した。全反射蛍光 X 線分析における希薄溶液の分析では、乾燥残渣が少量になるため、試料自体による蛍光 X 線の吸収(マトリクス効果)が無視できるほどに小さくなる。しかし、試料量が多くなるとマトリクス効果は無視できなくなることから、元素重量の範囲が広がると検量線の直線性は悪くなる。内標準法を用いることでマトリクス効果の影響を補正し、定量精度を改善できるか検討した。

2. 実験

2.1 ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置

ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置の詳細⁹⁾はすでに報

平成 22 年 6 月 3 日受付 平成 22 年 9 月 6 日受理 (Received on June 3, 2010; Accepted on Sep. 6, 2010)

* 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 (Materials Fabrication Laboratory, RIKEN, The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1 Hiro-sawa Wako Saitama 351-0198)

* 2 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

告しているが、ここで概略を述べる。本装置は、主に X 線管、X 線検出器、コリメータ、試料台から構成されている。最大管電圧、管電流がそれぞれ 50 kV、200 μ A のタングステンターゲット X 線管“50 kV Magnum” (Moxtek) を用いた。X 線検出器として Si-PIN 検出器“X-123” (Amptek) を使用した。入射 X 線を全反射させるための試料台として、シグマ光機の平行平面石英ガラス基板（反射波面精度： $\lambda/10$, $\lambda=632.8$ nm）を用いた。コリメータとして長さ 1 cm の X 線導波路を使用し、入射 X 線ビームを高さ 10 μ m、幅 1 cm に絞った。ゴニオステージを用い試料台を傾けることにより、入射 X 線の視射角（90°-入射角）を調整した。

2・2 試料調製および測定

一次 X 線フィルターとして厚さ 30 μ m のモリブデン箔を用い 10 ng のカドミウムを測定し、フィルターを用いない場合との検出感度の比較を行った。また、一次 X 線フィルターを使用せず、異なる積算時間（300, 600, 1800 秒間）でこの試料を測定し、検出下限と積算時間との関係調べた。10 ppm カドミウム標準溶液を 1 μ L 滴下乾燥することにより、10 ng のカドミウムを含む試料を調製した。モリブデンフィルターは X 線管と X 線導波路間に挿入した。モリブデンの K 吸収端エネルギーは 20.0 keV であり、Cd K α 線のバックグラウンドとなる 23.2 keV 付近の散乱 X 線を低減させることができる。カドミウムの定量性を調べるために、それぞれ 10, 60, 110, 210, 410, 1010 ng のカドミウムを含む試料を一次 X 線フィルターなしで 300 秒間測定した。内標準として 10 ng のイットリウムをこれらカドミウム試料に添加した。希土類元素であるイットリウムは試料に含まれている可能性が低いいため、内標準元素として最適な元素の一つである。各試料は以下のようにして調製した。

- ・ 10 ng Cd (10 ng の Y 含む)：それぞれ 10 ppm の Cd, Y を含む標準溶液 1 μ L を滴下乾燥
- ・ 60 ng Cd: 10 ng の Cd を含む乾燥残渣上に 50 ppm Cd 標準溶液 1 μ L を添加
- ・ 110 ng Cd: 60 ng の Cd 上に 50 ppm Cd 標準溶液 1 μ L を添加
- ・ 210 ng Cd: 110 ng の Cd 上に 100 ppm Cd 標準溶液 1 μ L を添加
- ・ 410 ng Cd: 210 ng の Cd 上に 100 ppm Cd 標準溶液 1 μ L の滴下乾燥を 2 回繰り返した
- ・ 1010 ng Cd: 410 ng の Cd 上に 100 ppm Cd 標準溶液 1 μ L の滴下乾燥を 6 回繰り返した

X 線管の管電圧、管電流をそれぞれ 40 kV、200 μ A、入射 X 線の視射角を 0.00°（本研究において、視射角は、X 線の角度発散の影響を考慮していない相対的な角度である）とし、測定を行った。また、ブランク試料として超純水を滴下乾燥したものをカドミウム試料と同条件で測定した。

蛍光 X 線分析線の両端を直線で結び、直線の下側をバックグラウンドとし、この成分を差し引くことにより、蛍光 X 線強度を算出した。

3. 結果と考察

3・1 一次 X 線フィルターの使用

超純水の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示すように、石英ガラス由来の Si K α 線、空気中に 0.9% 含まれるアルゴン由来の Ar K α 線、X 線管からの特性 X 線である W L 特性 X 線が検出された。銀、すずが検出されたが、これは装置構成要素に使用されている“はんだ”由来と考えられる。本装置では入射 X 線として白色 X 線（X 線管からの特性 X 線および連続 X 線）を用いている。したがって、入射 X 線を全反射させるためには、視射角を X 線管から発生する X 線の最大 X 線エネルギーにおける全反射臨界角度以下にする必要がある。X 線管の管電圧が 40 kV の条件では、最大入射 X 線エネルギーは 40 keV であり、この X 線エネルギーでの全反射臨界角は 0.05° であった。X 線エネルギーが高くなるにつれて全反射臨界角は小さくなるので、高エネルギー領域の入射 X 線を全反射させるためには、入射 X 線ビームの角度発散を小さくすることが必要になる。ビーム平行化に用いる光学素子を長くすることにより、角度発散を小さくできるが、入射 X 線の空気による吸収が強くなるため励起効率は低下する。本装置では長さ 1 cm の X 線導波路を使用し励起効率を高めることで、高感度化を達成してきた。しかし、ビームの角度発散が大きくなるため¹⁰⁾、たとえ視射角を 0.00° にしても、20 から 40 keV のエネルギーをもつ入射 X 線は全反射せず、Fig. 1 に示すように、このエネルギー領域においてバックグラウンドの山が現れた。

モリブデンフィルターを使用する場合および用いない場合の 10 ng のカドミウムの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に示すように、モリブデンフィルターを用いることにより、Cd K α 線のバックグラウンド強度 (counts/600 s) が 7196 から 3374 へと低減し、信号対

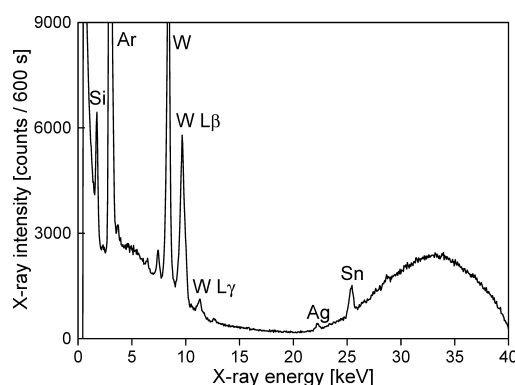


Fig. 1. Total reflection X-ray fluorescence spectrum of ultra pure water.

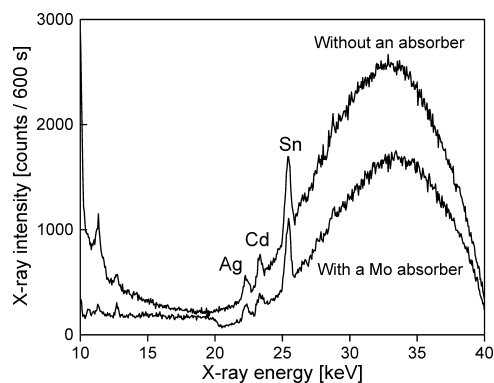


Fig. 2. Total reflection X-ray fluorescence spectra of 10 ng of Cd measured both with and without a 30 μ m thick Mo absorber.

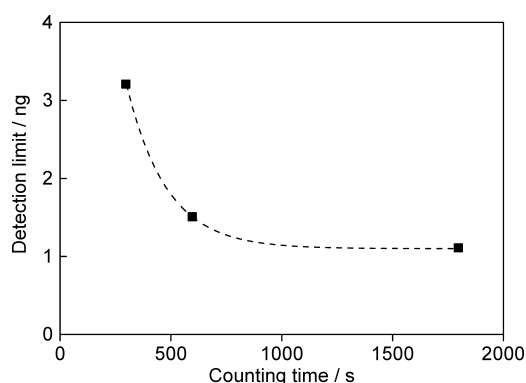


Fig. 3. Relationship between a detection limit for Cd and counting time. The dashed curve guides readers' eye.

バックグラウンド強度比が 0.23 から 0.34 へと向上した。一方、フィルターの使用により、入射 X 線強度が弱くなったため、Cd $K\alpha$ 線強度 (counts/600 s) は 1664 から 1131 へと弱くなった。モリブデンフィルターを使用する場合および用いない場合に得られたカドミウムの検出下限はともに 1.5 ng であった。以上のように、入射 X 線の角度発散が大きかったため、Cd $K\alpha$ 線のバックグラウンド強度が強くなった。一次 X 線フィルターを用いることにより、バックグラウンドを低減できたが、信号強度の減少を伴ったため検出下限を改善することはできなかった。

3・2 検出下限と測定時間の関係

測定時間とカドミウムの検出下限の関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示すように、測定時間を長くしていくことにより検出下限を改善でき、1800 秒間の測定で 1.1 ng の検出下限を得ることができた。また、300 秒間の測定でもナノグラム量のカドミウムを分析できることが明らかになった。

3・3 定量性

それぞれ 60, 210, 1010 ng のカドミウムの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示すように、カドミウムの重量が増加するにつれて Cd $K\alpha$ 線強度が強くな

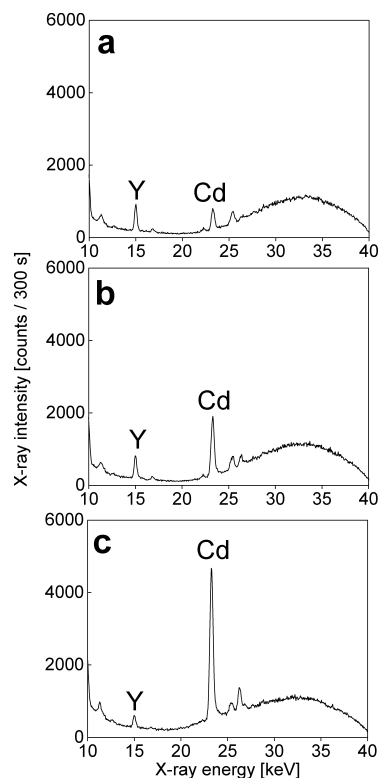


Fig. 4. Total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) 60, (b) 210, and (c) 1010 ng of Cd. These samples contained 10 ng of Y as an internal standard.

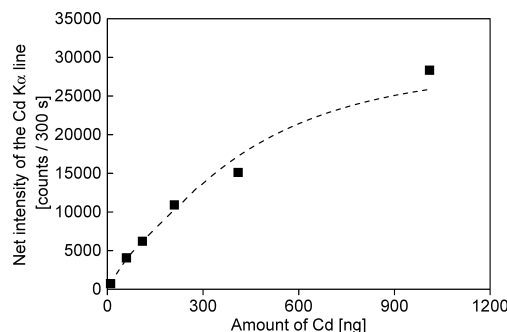


Fig. 5. Plots of the net intensity of the Cd $K\alpha$ line vs. an amount of Cd. The dashed curve is to guide the reader's eye.

なった。一方、試料重量が増大するに伴って、カドミウム重量あたりの Cd $K\alpha$ 線強度 (counts/300 s/ng) は 68→52→28 へと弱くなった。また、試料重量の増大に伴い、内標準として添加した 10 ng のイットリウムの $K\alpha$ 線強度 (counts/300 s) も 4228→3576→2071 へと弱くなった。これらの結果は、試料量が多くなるにつれて、試料による蛍光 X 線の吸収が強くなったことが原因である。カドミウム重量と Cd $K\alpha$ 線強度の関係を Fig. 5 に示す。また、カドミウム重量と Cd $K\alpha$ 線の Y $K\alpha$ 線に対する強度比の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 5 に示すように内標準を用いない場合には、カドミウム重量と Cd $K\alpha$ 線強度に直線関係がみられなかった。一方、Fig. 6 に示すように、内標準を利用しマトリクス効果の影響を補正することにより、カドミウム重量が

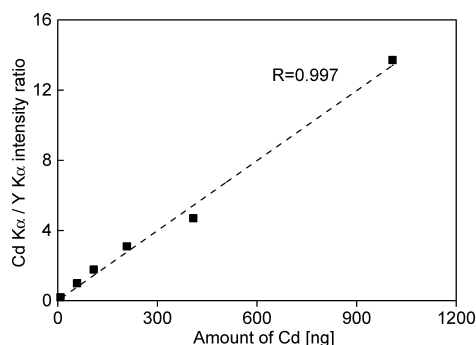


Fig. 6. Plots of the Cd K α /Y K α intensity ratio vs. an amount of Cd.

10 から 1010 ng の範囲において、相関係数（R 値）が 0.997 の良好な直線関係が得られた。以上のように、内標準法の利用により、定量精度を改善することができた。

4. 結言

本研究では、ハンディー全反射蛍光 X 線分析装置を用いたナノグラム量のカドミウムを測定した。得られた結論は以下のとおりである。

（1）一次 X 線フィルターとしてモリブデン箔を用いることで、フィルターを使用しない場合と比較して Cd K α 線の信号対バックグラウンド強度比が 1.5 倍に増大したが、信号強度が減少したため、フィルターを使用する場合および使用しない場合で得られた検出下限に変化はなかった。

（2）測定時間を長くすることによりカドミウムの検出下限を改善でき、1800 秒間の測定で 1 ng の検出下限を達成した。

（3）内標準元素としてイットリウムを添加し、試料による蛍光 X 線の吸収の影響を補正することで、カドミウム重量が 10~1010 ng の範囲で直線性の良い検量線（相関

係数：0.997）を得ることができた。

環境分析においては、溶液中に $\mu\text{g/L}$ 濃度含まれるカドミウムを分析することが必要とされている。例えば、土壤汚染対策法（平成 15 年施行）では、土壤浸出水のカドミウムの基準値上限は $10 \mu\text{g/L}$ である。全反射蛍光 X 線分析における溶液分析では溶液残渣が分析対象となるため、本研究では重量に換算したカドミウムの検出下限を示した。濃度に換算した検出下限は、溶液の滴下量を増やすことにより改善できる。本装置によるカドミウムの検出下限は 1 ng であったので、滴下量を $100 \mu\text{L}$ とすることにより $10 \mu\text{g/L}$ のカドミウムが検出可能になると考えられる。

本研究は、（独）科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業により得られた成果である。また、国村は日本学術振興会特別研究員制度および理化学研究所の基礎科学特別研究員制度の支援を受けて研究を行った。

文 献

- 1) R.Klockenkämper: Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, Wiley, New York, (1997).
- 2) P.Wobrauschek: *X-Ray Spectrom.*, **36** (2007), 289.
- 3) A.von Bohlen: *Spectrochim. Acta*, **B64** (2009), 821.
- 4) P.Wobrauschek, R.Görgl, P.Kregsammer, C.Streli, S.Pahlke, L.Fabry, M.Haller, A.Knochel, and M.Radtke: *Spectrochim. Acta*, **B52** (1997), 901.
- 5) K.Sakurai, H.Eba, K.Inoue and N.Yagi: *Anal. Chem.*, **74** (2002), 4532.
- 6) U.Waldschlaeger: *Spectrochim. Acta*, **B61** (2006), 1115.
- 7) T.Yamada, M.Matsuo, N.Kawahara, Y.Shimizu and M.Mantler: The 12th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, Trento, June, (2007).
- 8) R.E.Ayala Jiménez: European Conf. on X-Ray Spectrometry, Alghero, June, (2004).
- 9) S.Kunimura and J.Kawai: *Analyst*, **135** (2010), 1909.
- 10) S.Kunimura and J.Kawai: *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Jpn.*, **41** (2010), 29.
- 11) S.Kunimura, S.Hatakeyama, N.Sasaki, T.Yamamoto and J.Kawai: *AIP Conf. Proc.*, **1221** (2010), 24.
- 12) S.Kunimura and J.Kawai: *Bunseki Kagaku*, **58** (2009), 1041.
- 13) S.Kunimura and J.Kawai: *Adv. X-Ray Anal.*, **53** (2010), 180.