

## BL05SS の法科学利用とマルチモード蛍光 X 線分析装置

広島大学大学院 工学研究院

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
早川 慎二郎

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
本多 定男、橋本 敬

高知大学 教育学部

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
西脇 芳典

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
高田 昌樹

*Abstract*

加速器診断ビームラインである BL05SS の実験ハッチに蛍光 X 線分析装置を設置し、その立ち上げと法科学利用に向けた基礎的な検討を進めてきた。アンジュレータからの 6 keV から 36 keV 程度までの放射光を Si(111)2 結晶モノクロメーターで分光した励起光を用い、Mg から I までの K 殻励起による蛍光 X 線分析を行うことができる。オートサンプラーを用いた自動測定や蛍光 X 線によるイメージング測定などに対応しており、非集光のビームを用いる測定については 2014B から共用を始めた。蛍光 X 線分析の非破壊性を生かして、微物の異同識別への利用を想定しており、ガラス微物、単繊維への応用に向けた基礎検討が進められている。

## 1. はじめに

2011年12月にナノ・フォレンジック・サイエンスグループが創設された。本グループはナノビームを含む SPring-8 の様々なリソースを活用し、鑑識・鑑定に最先端科学で貢献することを目的としている。ビームライン横断的な活動とあわせて、蛍光 X 線法による基礎検討および新規分析手法開発のために加速器診断ビームラインである BL05SS の実験ハッチに専用の装置を設置し、開発を進めてきた<sup>[1]</sup>。2014B からその機能の一部を共用開始しており、緊急の鑑定にも対応できる体制を整備しつつある。本稿では BL05SS に設置した、マルチモード蛍光 X 線分析装置を取り上げ、蛍光 X 線分析により科学捜査へどのような貢献ができるかを紹介したい。

## 2. BL05SS とマルチモード蛍光 X 線分析装置

BL05SS は加速器診断のためのビームラインの 1 つであり、放射光ビーム観測を通じた電子ビーム軌道の安定度監視や電子ビームのエミッタンスの測

定などに利用されている<sup>[2]</sup>。光源は、Out-vacuum 型のアンジュレータであり、磁場周期長  $\lambda_u$  は 76 mm、周期数 N は 51 である。10 keV から 30 keV 程度の X 線は 3 次から 7 次のアンジュレータ放射を利用する。30 keV 以上の高エネルギー X 線を発生させる場合は、K 値が 2 以上の Wiggler モードになる。光源サイズは水平方向について 280~300  $\mu\text{m}$  (rms)、垂直方向について 5~10  $\mu\text{m}$  (rms) であり、半値幅でのビームサイズとして水平方向 658~705  $\mu\text{m}$ 、垂直方向 12~24  $\mu\text{m}$  に相当する。主要要素とそれらの光源からの距離は FE スリット X (24.2 m)、FE スリット Y (26.5 m)、2 結晶モノクロメーター (69.5 m)、実験ハッチ内最下流 Be 窓 (91 m)、実験ハッチ内自動 XY スリット (92.5 m) である<sup>[2]</sup>。FE スリットを 0.4 mm(V)  $\times$  0.5 mm(H)、実験ハッチ内自動 XY スリットで 200  $\mu\text{m}$  角に制限した 10 keV ビームについて、 $3 \times 10^{11}$  photons/s (浜松ホトニクス社製、S3590-09 SiPIN で 80  $\mu\text{A}$ ) のフォトンフラックスが得られた。

ビームライン最下流の実験ハッチ内の一角にマルチモード蛍光 X 線分析装置を設置し、立ち上げを進めている。図1に実験ハッチ内の風景と、装置の試料周辺の写真を示す。装置はマイクロビーム生成用の Kirkpatrick-Baez (KB) ミラー (立ち上げ中)、試料ステージ、ビームモニタなどから構成される。KB ミラーによる  $1\ \mu\text{m}$  径程度の集光ビームまたはスリットで成形された  $100\ \mu\text{m}$  から数 mm (水平方向) のビーム (非集光) を利用して蛍光 X 線分析および XAFS 測定を実施することができる。様々なモードでの測定が可能であるが、2014B から非集光のビームを用いた  $36\ \text{keV}$  程度までの蛍光 X 線分析について共用を始めた。Mg から I についての K 線による蛍光 X 線分析を行うことができる。

試料は多軸の自動ステージで走査することが可能であり、 $300\ \text{mm}$  長の自動並進ステージをオートサンプラーとして利用する場合は、 $15\ \text{mm}$  幅で  $40\ \text{mm}$  長の試料板 ( $1\ \text{mm}$  または  $2\ \text{mm}$  厚)  $20$  個に

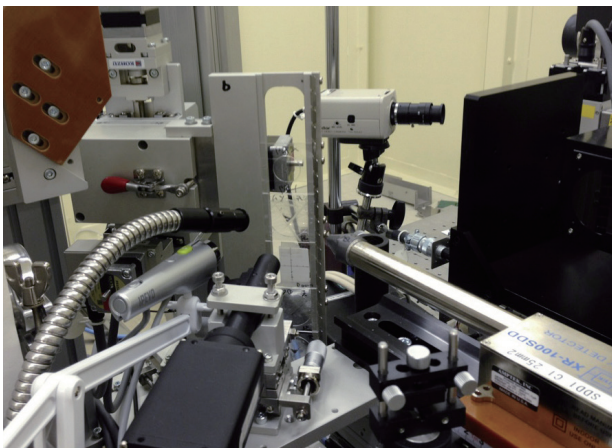
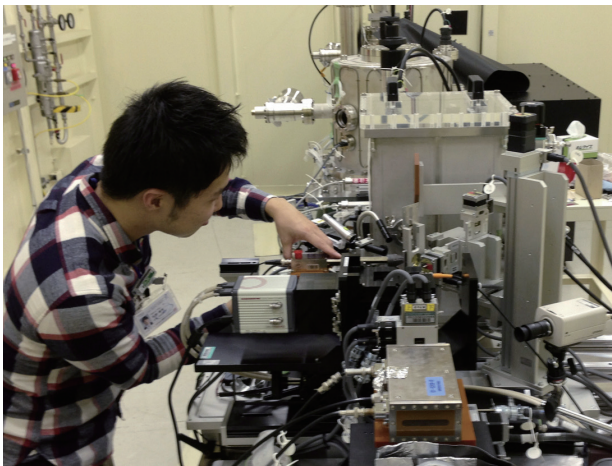


図1 BL05SS 実験ハッチ内の風景 (上)、およびマルチモード蛍光 X 線分析装置に複数試料用ホルダーを取り付けた場合の試料周辺部 (下)

ついて、 $15\ \text{mm}$  径程度の領域に固定された試料を測定することができる。試料ホルダーとしては脱着再現性に優れたキネマチックマウントまたは、オートサンプラー用の複数試料用ホルダーのいずれかを用いる。高倍率および低倍率の試料観察用顕微鏡により目的とした試料部位を観察しながら測定を行うことができる。蛍光 X 線の検出にはシリコンドリフト検出器 (SDD) (有効径  $25\ \text{mm}^2$ 、 $0.5\ \text{mm}$  厚) を用い、検出器先端に外部を Pb 箔で覆った Al 製のコレクターを採用することで、極めてバックグラウンドの低い測定を実現している。

### 3. BL05SS での蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析による異同識別を考えた場合、蛍光 X 線測定に不向きな軽元素を除き、すべての元素を測定対象とすることが望ましい。L 線まで利用すれば  $20\ \text{keV}$  励起でもほぼすべての元素が測定対象となるが、Sb や Ba を L 線で分析する場合には K、Ca などの K 線との重なりが問題となる場合が多い。Ba よりも重元素に対しては L 線での分析が十分可能であり、 $42\ \text{keV}$  までの X 線を利用して、Ba 程度までを K 殻、それよりも重元素については L 殻励起で蛍光 X 線分析を行うこととした。

ビームラインの Si(111)モノクロメーターの1次反射で分光できる範囲は  $36\ \text{keV}$  程度までであり、 $36\ \text{keV}$  超の X 線については3次反射を利用した。

1次反射光 ( $14\ \text{keV}$ ) と3次反射光 ( $42\ \text{keV}$ ) の寄与を同時に評価するために、試料位置に  $20\ \mu\text{m}$  厚の Ag 箔を設置し、ID ギャップを変化させながら、1次反射光および3次反射光をそれぞれイオンチェンバーおよび Ag K $\alpha$  線の信号強度でモニタした結果を図2に示す。

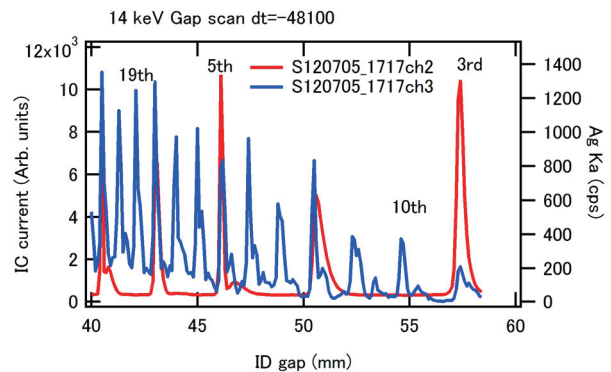


図2  $14\ \text{keV}$  および  $42\ \text{keV}$  放射光の ID ギャップ依存性

42 keV のフラックスは ID ギャップを狭めた Wiggler モードで高い値を示すが、15 次のアンジュレータ放射で 42 keV を発生させる場合には 5 次光による 14 keV 放射を同時に利用することができる。また、1 次反射光 (14 keV) が不要な場合は、3 の倍数ではない 19 次などのアンジュレータ放射を利用し、入射ビームに 2 から 3 mm 厚のアルミフィルターを挿入することで 42 keV の X 線を選択的に利用することができる。

42 keV の X 線を利用して NIST ガラス標準試料片について得られたスペクトルを図 3 に示す。6  $\mu\text{m}$  厚のポリプロピレン (PP) 膜で封じたものを試料とした。ガラス試料の移動識別では 116 keV などの高エネルギー X 線を励起に用いる蛍光 X 線分析が広く利用されている<sup>[3]</sup>。116 keV 励起では多重コンプトン散乱由来するバックグラウンドが大きな影響を与えるが、42 keV の励起条件では目的元素の吸収端から数 keV 程度エネルギーの高い励起光を用いれば、十分にバックグラウンドの低い測定を行うことができる。

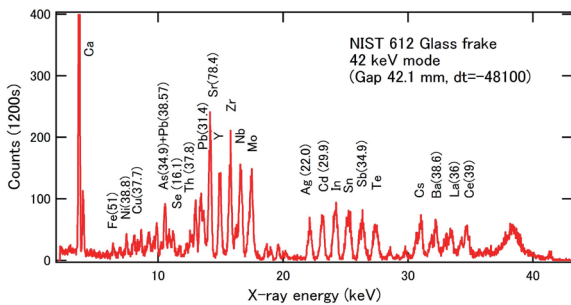


図 3 42 keV 励起で得られた NIST612 ガラス片の蛍光 X 線スペクトル：ビームサイズ 500  $\mu\text{m}$  角、括弧内は認証値 (ppm)

さらに軽元素についての感度を改善するために、SDD 用のコリメータ内部を排気可能なもの (真空コリメータ) を開発した<sup>[4]</sup>。

8 keV 励起で MgO 粉末および Al 箔について得られた蛍光 X 線スペクトルを図 4 に示す。SDD は試料から 39 mm の位置に設置した。コリメータ内部の排気により Al K $\alpha$  線は 76 倍の強度増となった。Al K $\alpha$  線の結果から Mg K $\alpha$  線についての強度増は 1000 倍程度と考えられ、大気中に設置した MgO について、明瞭なピークを観測することができた。

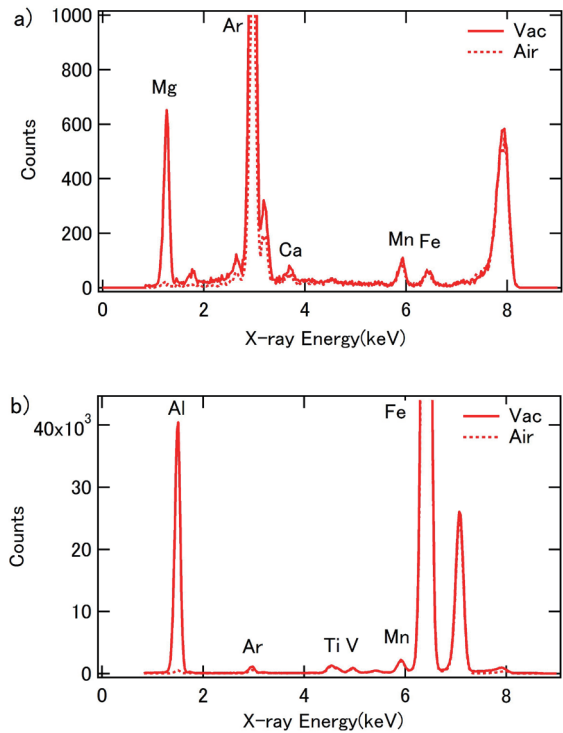


図 4 a) MgO 粉末および、b) Al 箔について真空コリメータを用いて得られた蛍光 X 線スペクトル<sup>[4]</sup>

#### 4. マルチモード蛍光 X 線分析装置の応用分野

放射光を用いる蛍光 X 線分析はその非破壊性から微物の異同識別に利用される。異同識別とは測定試料と比較対象物について 2 つの試料が同じであるかどうかを判断することであり、ガラス微物や単繊維について、放射光蛍光 X 線分析法により微量元素まで含めた元素組成の比較を行うことは、極めて有効である。

微物の分析には電子顕微鏡を用いることが多いが、放射光を用いる場合には軽元素を除く広範囲の元素について ppm から 100 ppb 程度までの元素を対象とすることができる点で優れている。テープなどに採取された微物の高速位置決めを行うために Sweep scan 法を開発した (図 5)。まず横長ビーム (4 mm(H)  $\times$  100  $\mu\text{m}$ (V)) を用いて垂直方向に試料をスキャンし、蛍光 X 線信号が検出された場所についてポイントビーム (100  $\mu\text{m}$  角) で水平方向にスキャンを行う。この Sweep scan により微物の座標を決定し、その後の精密分析に利用する。ポイントビームによる 2 次元スキャンと比べて、微物の頻度が低い場合に特に有効である。

微物の位置決めには散乱 X 線およびラベルとなる元素の蛍光 X 線信号を用いる。複数の元素を含む微物については微物を 2 重に計数することを防ぐため、ソフトウェアで重なりを除く処理を行っており、様々な条件を組み合わせることで微物の位置情報を決定することができる。さらに、各測定点で全スペクトルデータを転送しており、測定後のデータ処理で適切な元素でラベルした微物の探索を行うことができる。

検出された微物についての定量分析では、散乱 X 線強度を用いた微物の質量評価と蛍光 X 線強度による微量元素の存在量評価を組み合わせることで、微物中の微量元素濃度の評価に取り組んでいる。ガラス微物、単繊維、自動車塗膜などについて、これまで議論することのできなかつた微量元素まで利用する異同識別が実現しつつある。

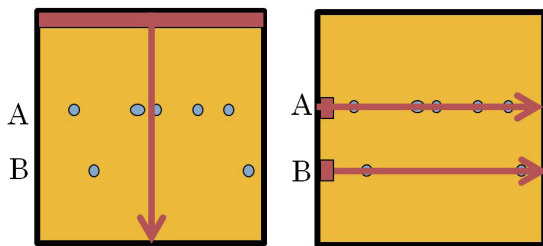


図5 Sweep scan による微物の高速検出

謝辞

BL05SS のフォレンジックサイエンスへの利用とマルチモード蛍光 X 線分析装置の設置は、二宮利男前グループリーダーの熱意、大熊春夫前加速器部門長のご配慮、理化学研究所放射光科学総合研究センター・石川哲也センター長および、後藤俊治光源光学系部門長・加速器部門長からのご指導、ご支援により実現したものである。また、BL05SS の利用実験および装置立ち上げでは、加速器部門の高野史郎様、正木満博様、田村和宏様、持箸晃様から、測定装置およびソフトの整備では利用研究促進部門の鈴木基寛様、河村直己様から、ご指導、ご支援をいただいた。現在立ち上げ中の集光ミラーについては大橋治彦様、湯本博勝様、小山貴久様から多大なご協力をいただいた。また、グループ全体としての研究計画から実験計画まで利用研究促進部門の八木直人前副部門長および藤原明比古副部門長から適切な助言と指導をいただいている。これらすべての方々へ感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 二宮利男、早川慎二郎、森脇太郎: CSJ Current Review **14** 放射光が拓く化学の現在と未来 (化学同人、2014) 130.
- [2] S. Takano, M. Masaki, A. Mochihashi, H. Ohkuma, M. Shoji and K. Tamura: *Proc. of IBIC2012* MOPB52 186.
- [3] Y. Nishiwaki, T. Nakanishi, Y. Terada, T. Ninomiya and I. Nakai: *X-ray Spectrometry* **35** (2006) 195.
- [4] 牧野泰希、吉岡剛志、百崎賢二郎、辻笑子、野口直樹、西脇芳典、橋本敬、本多定男、二宮利男、藤原明比古、高田昌樹、早川慎二郎: X 線分析の進歩 **45** (2014) 317.

早川 慎二郎 HAYAKAWA Shinjiro

広島大学大学院 工学研究院 応用化学専攻  
〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1  
TEL : 082-424-7609  
e-mail : hayakawa@hiroshima-u.ac.jp

本多 定男 HONDA Sadao

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0877  
e-mail : honda.sadao@spring8.or.jp

橋本 敬 HASHIMOTO Takashi

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0877  
e-mail : thashimoto@spring8.or.jp

西脇 芳典 NISHIWAKI Yoshinori

高知大学 教育学部  
〒780-8520 高知県高知市曙町2-5-1  
TEL : 088-844-8462  
e-mail : nishiwaki@kochi-u.ac.jp

高田 昌樹 TAKATA Masaki

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-2750  
e-mail : takatama@spring8.or.jp