

# 超微量物質科学の意義と重要性

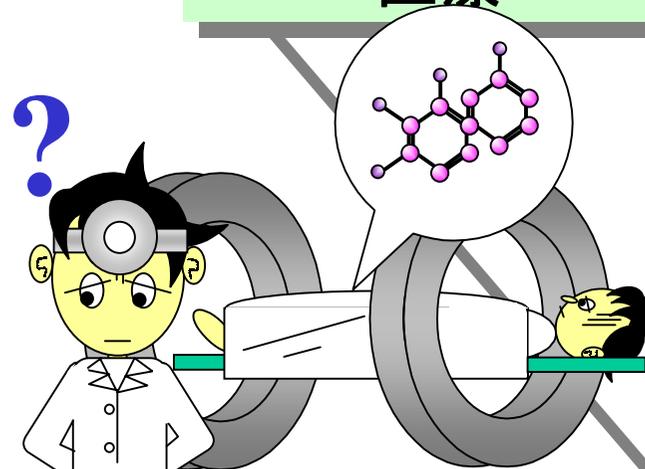
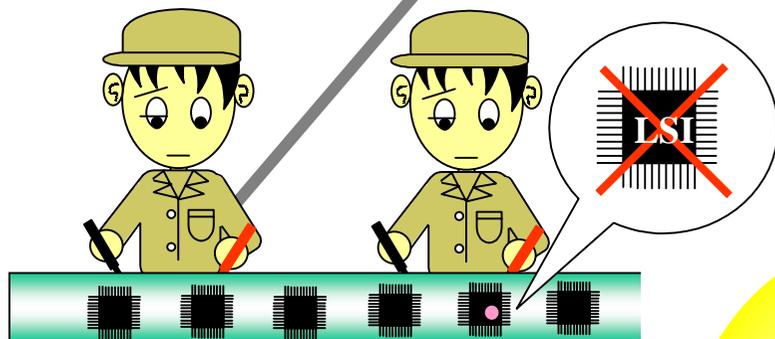
図1

優れた機能を持つ材料の開発  
品質管理、製品の安全性管理

生体機能・現象(代謝・疾病)のメカニズム解明

## 産業

## 医療



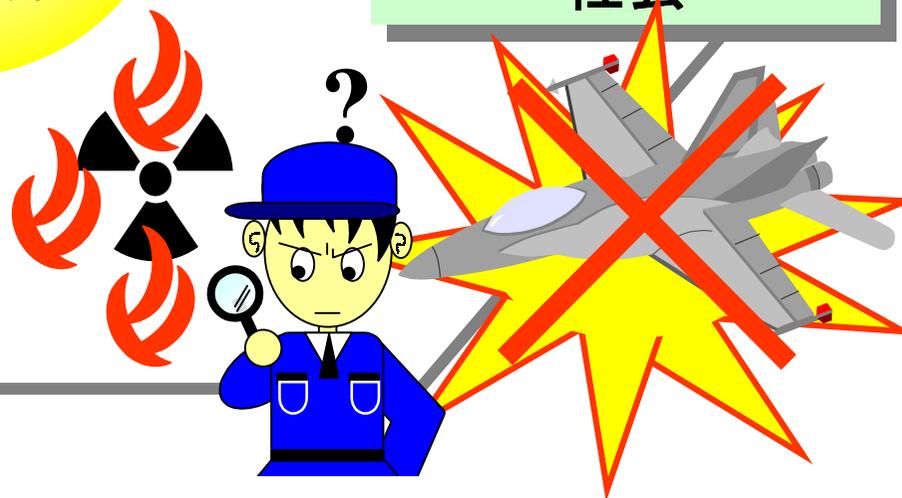
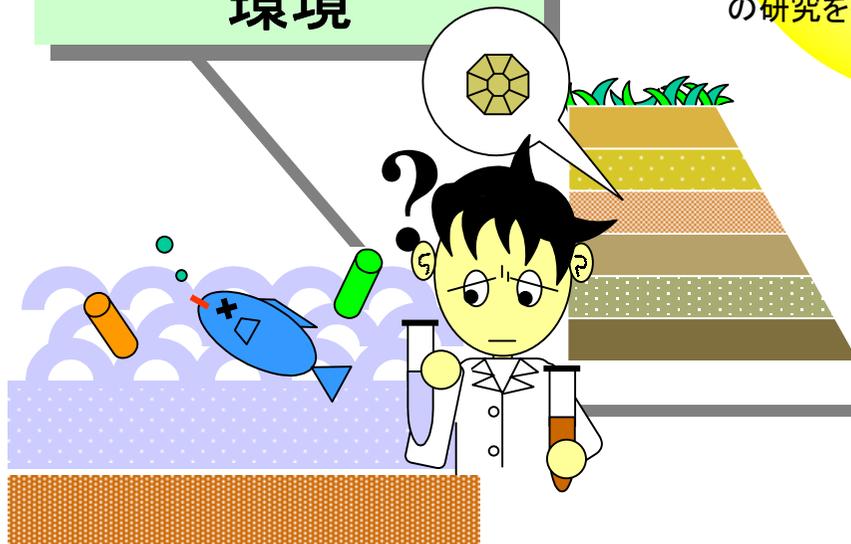
環境計測評価  
珍しい生物・古生物・宇宙塵等の分析

事故原因解明・犯罪捜査

## 環境

## 社会

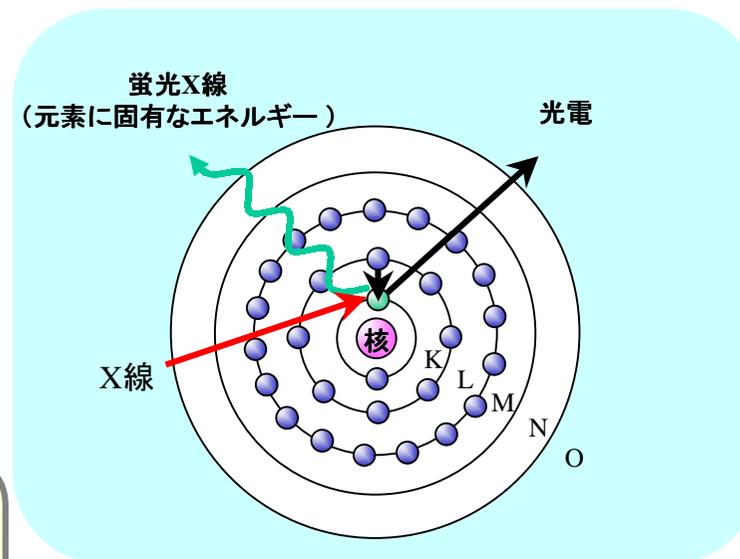
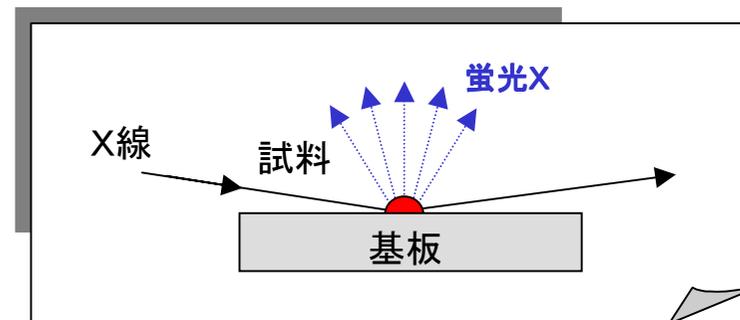
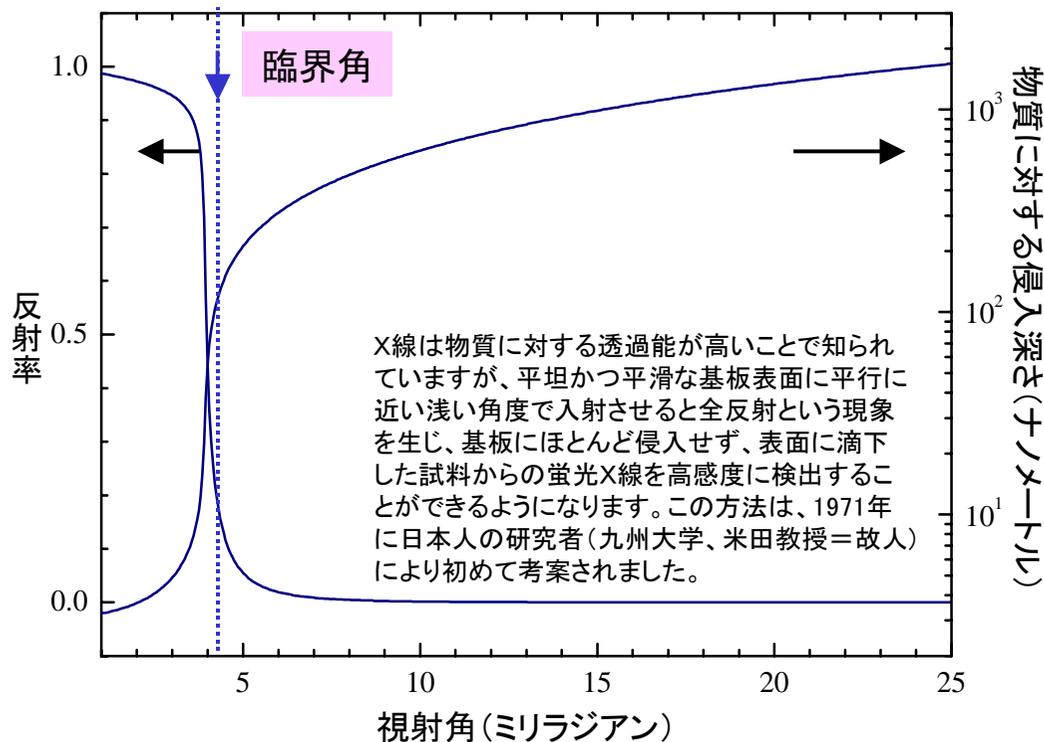
極微量でありながら決定的に重要な役割を果たす物質が私たちの身の回りには数多く存在します。当研究所では、それらの物質を検出する高感度な分析技術の開発に取り組み、超微量物質についての研究を行っています。



# 全反射蛍光X線分析法の原理

図2

試料(微小液滴)はシリコンウエハ基板の上に滴下し、X線を全反射条件で照射した際に発生する蛍光X線を検出することにより行います。この蛍光X線のエネルギー(波長)から元素の種類、強度より濃度・量を知ることができます。更に詳細なスペクトル解析をすることにより化学状態を分析することもできます。



これが蛍光X線です。このエネルギーは元素に固有であるため、エネルギーを分析すると元素の種類を知ることができます。X線により原子の内殻軌道の電子が外にたたき出されると、外の軌道の電子が内殻に遷移します。この時のエネルギー準位の差に等しいエネルギーの光(X線)が放射されます。

## 全反射現象の利

物質への侵入が非常に浅くなる。(1~10<sup>2</sup>ナノメートル)

- 表面敏感
- 基板からの散乱X線バックグラウンドが激減
- 信号対バックグラウンド比の向上
- 微量な物質がよく見えるようになる

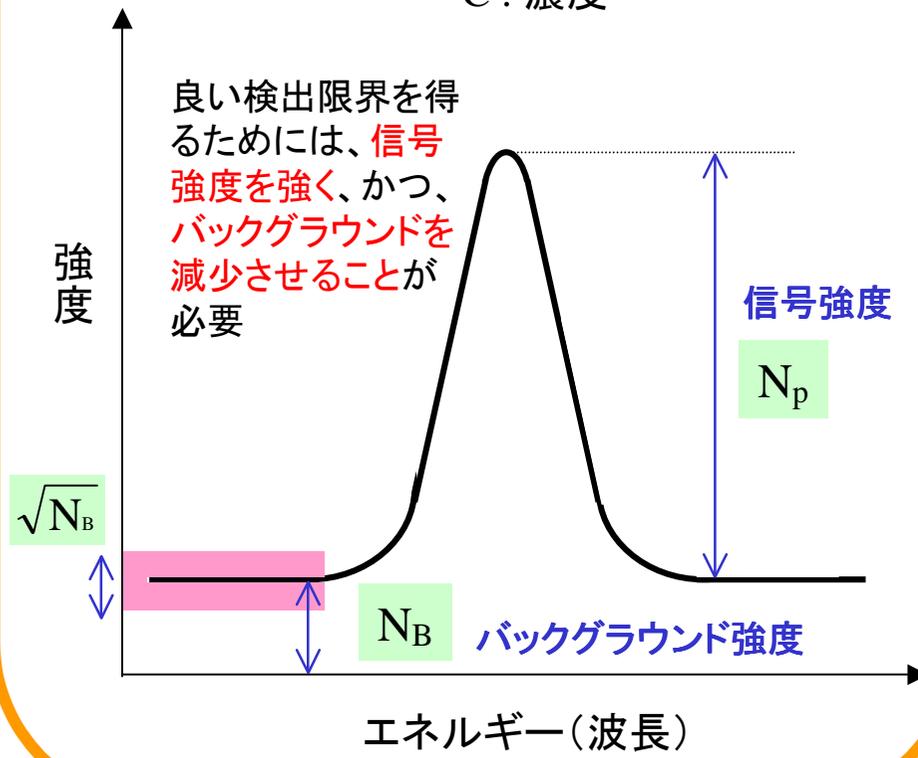
# 検出限界とは？

図3

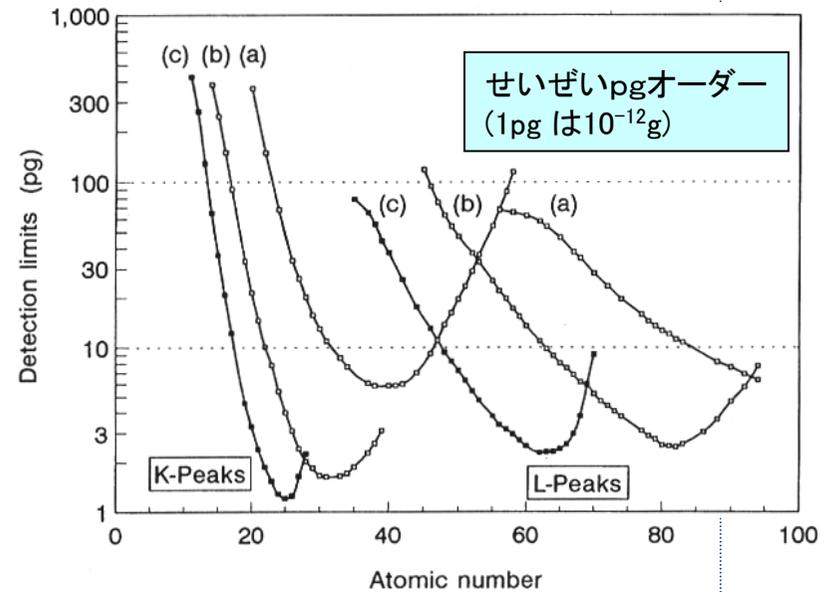
検出限界とは、得られたスペクトルのバックグラウンドに埋もれないギリギリの信号強度を与える換算濃度値のことで、通常、バックグラウンドの統計変動(カウント数の平方根)の3倍で定義します。

$$\text{検出限界} = C \frac{3\sqrt{N_B}}{N_p}$$

C: 濃度



## 従来の全反射蛍光X線分析法の検出限界 (実験室系のX線発生装置を使用した場合)



Detection limits of TXRF for the residues of aqueous solutions, dependent of the atomic number of the analyte element. Three excitation modes were used: (a) W-tube, 50kV; Ni-filter, cutoff 35keV; (b) Mo-tube, 50kV; Mo-filter, cutoff 20keV; (c) W-tube, 25kV; Cu-filter. The three curves to the left were determined by the detection of K-peaks; the three curves to the right, by that of L-peaks.

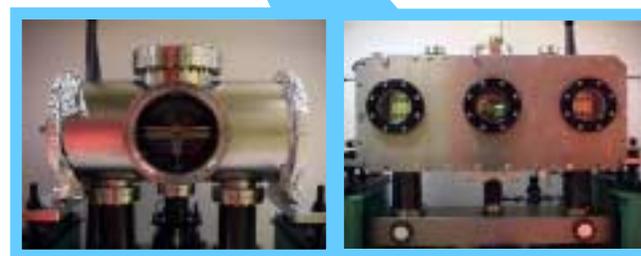
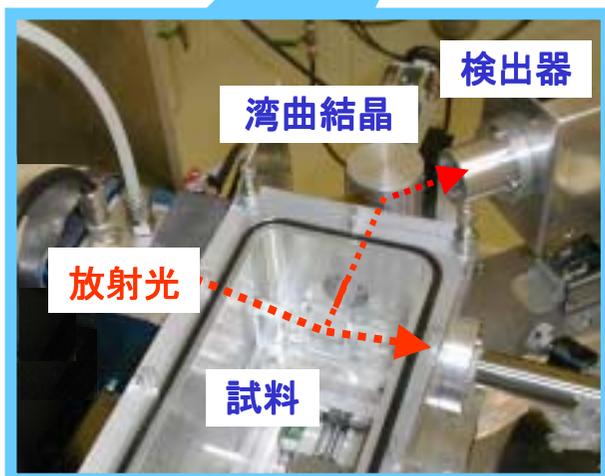
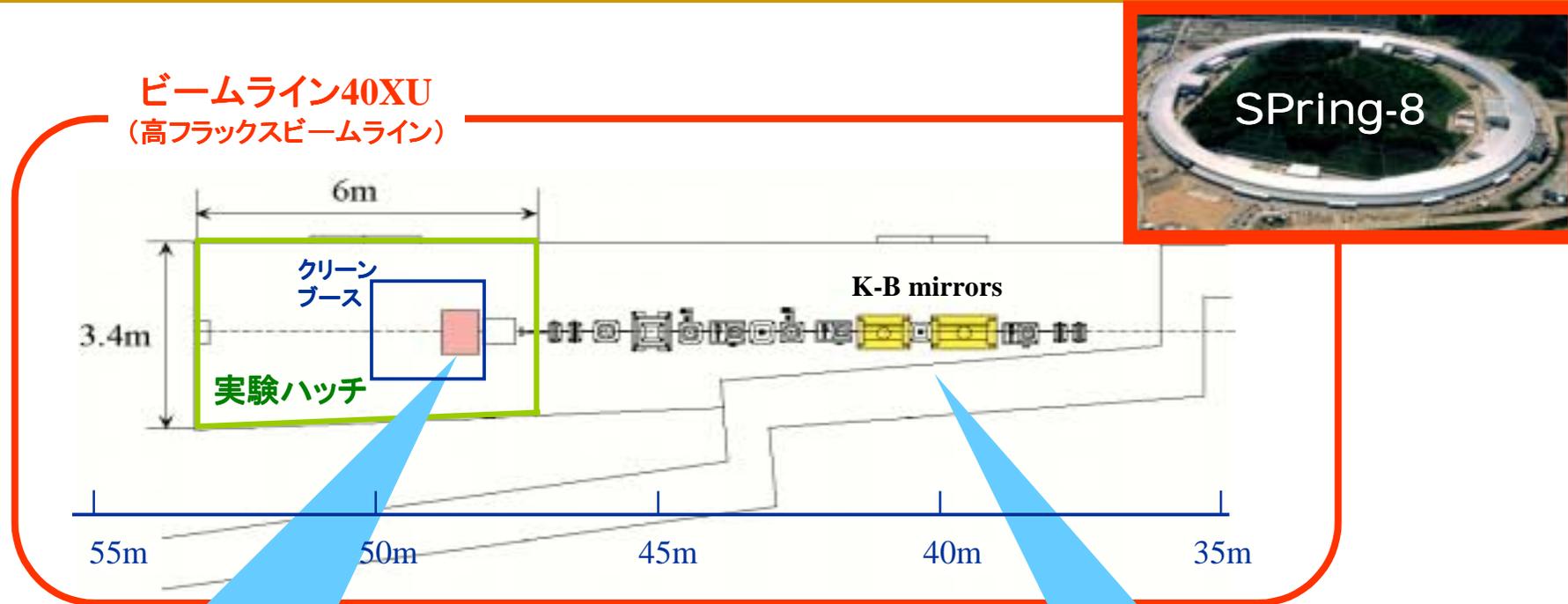
参考資料  
Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (P176より)  
REINHOLD KLOCKENKAMPER 著  
Copyright © 1997 by John Wiley & Sons, Inc.

## 放射光を使った場合の最良の検出限界

$3 \times 10^8$  atoms = 0.01 pg オーダー  
(スタンフォード、ハンブルグの施設の1995, 1997年報告。当研究所も1999年に同水準に到達。)

# SPring-8高輝度放射光を用いた実験

図4



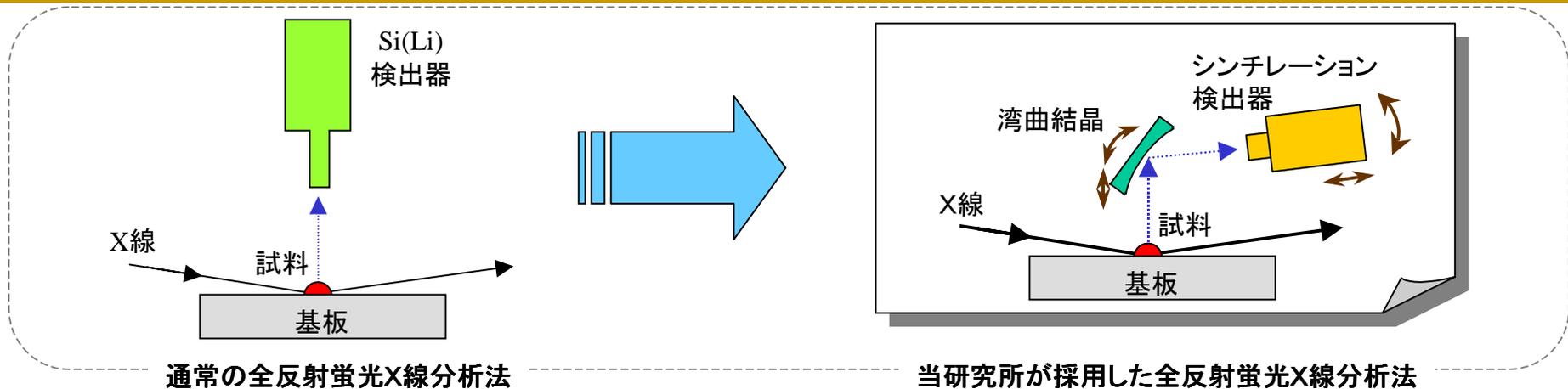
実験は、(財)高輝度光科学研究センター(SPring-8)の共用ビームライン40XUにおいて行いました。

当研究所の開発した全反射蛍光X線分析装置

# 本研究の技術上の重要ポイント

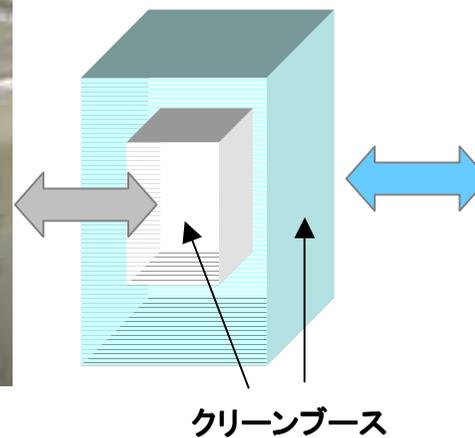
## 結晶分光器の導入とクリーン環境

図5



全反射蛍光X線分析法において通常採用される Si(Li) 検出器の代わりに、ヨハンソン型湾曲結晶分光器を用いることで、エネルギー分解能と信号対バックグラウンド比を著しく改善しました

実験ハッチ内にも2重構造のクリーンブースを設置し、分光器はその中に置かれる



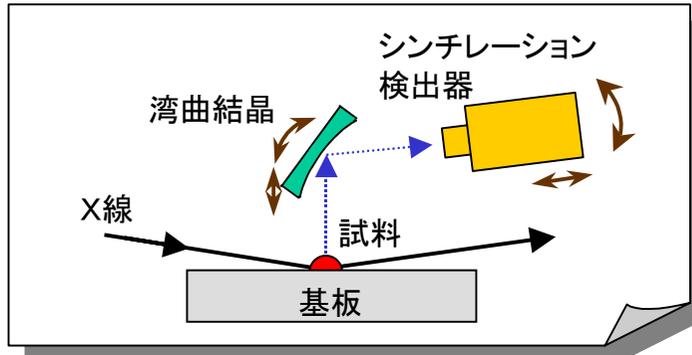
試料準備は実験ハッチのすぐ外に設置された2重構造のクリーンブースの中で行う



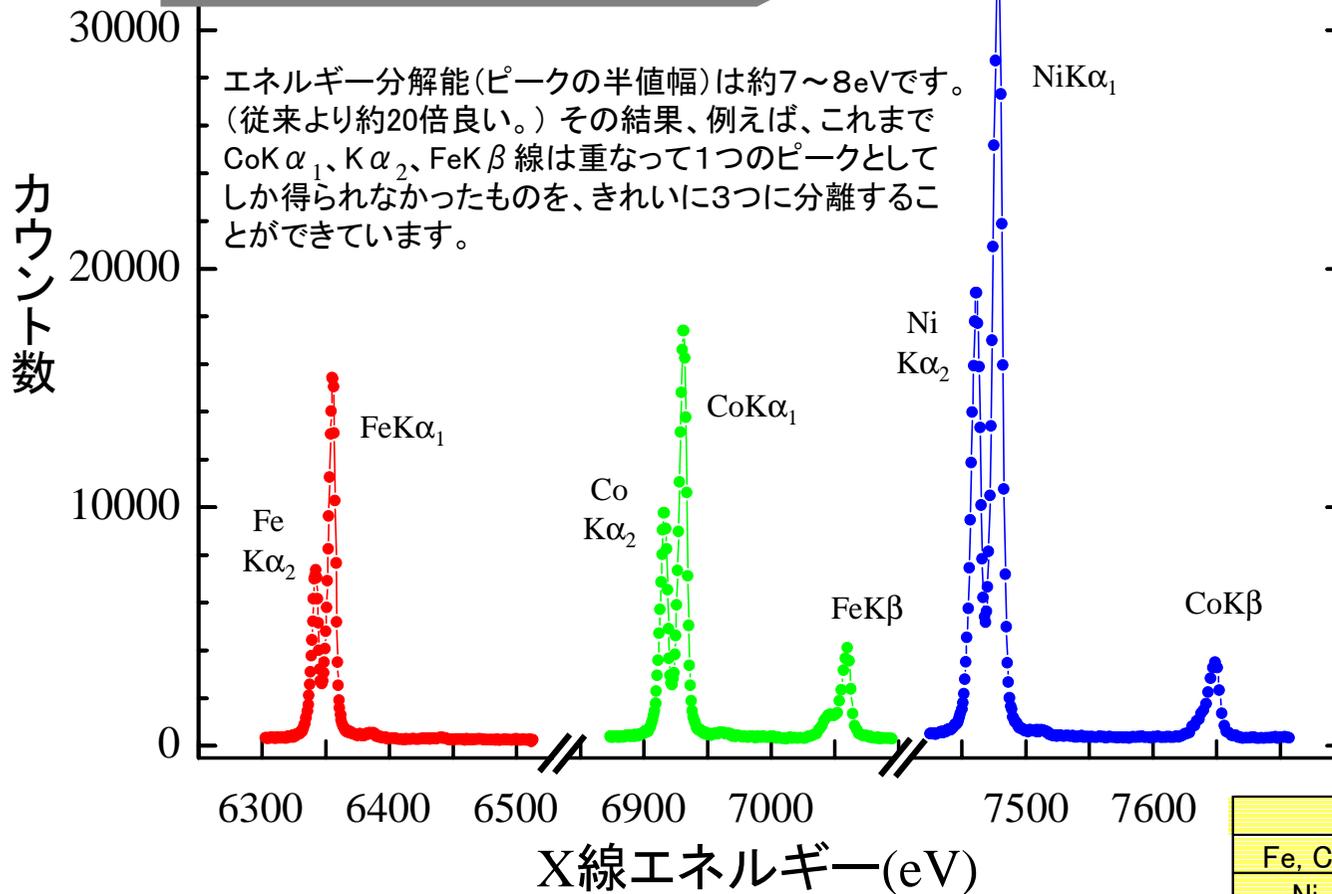
関心のある超微量物質と、本来測定に無関係な超微量物質を区別するために、実験ハッチの中と外の両方に二重構造のクリーンブースを設置した他、試料準備・搬送・取付の全過程に大気浮遊物等からの汚染の影響を取り除くための技術を導入しました

# 蛍光X線スペクトルの測定例

図6



きわめてクリーンに洗浄されたシリコンウエハ上に鉄、コバルト、ニッケル各20ppb\*7を含む水溶液1滴(1万分の1ミリリットル)を滴下した試料のスペクトル



得られた検出限界は、液滴の濃度でpptレベルです。この水準の能力を持つ超微量分析法は他にあることはありませんが、1万分の1ミリリットルの試料量で測定できるものは存在しません

分析している金属の絶対量の検出限界は  $10^7$  atoms レベル(表面)で、いずれも重量では fg オーダーになります。この数値は、これまで報告されている世界最良の検出限界よりも約1桁良く、通常の実験室系の全反射蛍光X線法とでは、約3.5桁良い値です。

得られた検出限界

	溶液濃度(ppt)	絶対量(原子数)
Fe, Co	7	7000万個
Ni	4	4000万個

(\* 1pptは1兆分の1)