

© 1990 ISIJ

解 説

全反射蛍光 X 線分析法

谷口一雄*・二宮利男*²

Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry

Kazuo TANIGUCHI and Toshio NINOMIYA

1. はじめに

蛍光 X 線は、物質の状態によらず非破壊で容易に定性・定量等の分析結果が得られるために、広く普及した分析法の一つである。しかし微量分析が困難で、軽元素においては検出感度が小さいなどの欠点も多い。通常の蛍光 X 線分析装置の多くは分光器を用いた波長分散型であるが、近年、高感度分析法の一つとしてエネルギー分散型が多く用いられるようになってきた。しかし、エネルギー分散型を用いて感度を増大させても入射した励起 X 線の試料による散乱のため検出限界の大幅な改善は達成できない。これに対して、最近光学的に平滑なオプティカルフラット面上に試料を置き、入射励起 X 線を全反射させ、蛍光 X 線中に含まれる散乱 X 線の量を非常に少なくすることによって信号対雑音比 (S/N) を改善し、極微量な含有量の定性・定量分析が可能であることが報告された。この手法は特に全反射蛍光 X 線分析法 (Total Reflection X-Ray Fluorescence = TRXRF) と呼ばれている。

他方、表面物理の分野では、表面近傍層の数 Å~50 Å 領域や薄膜の含有成分の微量分析が要求され、通常は XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) や Auger 分光法を用いる。しかし、これらの方法では超高真空内での測定であり、分析結果を得るまで時間がかかるなどの難点がある。これに対して X 線の全反射は一般に表面層数 10 Å 以内で起こる現象であるために、これを利用して表面近傍層や薄膜の含有成分の微量分析が可能であり、表面物理分析の分野でもこの TRXRF 法が注目されるようになってきた。

ここでは TRXRF の原理および装置について概説するとともに最近の分析例を文献を中心に述べる。

2. 全反射蛍光 X 線分析の歴史

RÖNTGEN が X 線を発見したのは 1895 年であるが¹⁾,

すでに 1923 年に COMPTON は、X 線をクラウンガラス面に対して 3 分 (3/60 度) で入射させた場合、入射 X 線の 90% が全反射することを実験的に確かめた²⁾。

COMPTON による研究以後、全反射現象を表面計測に応用した論文は 1954 年に PARRAT によって発表された³⁾。この論文の中で彼は、入射 X 線角度を臨界角度付近で 0.001 ラジアンから 0.008 ラジアンまで徐々に変化させ、ガラス板上に蒸着した銅膜 (膜厚: 2000 Å) の深さ方向の組成について検討し、銅は表面から 150 Å ぐらいまで酸化され、表面から内部に向かって Cu₂O から Cu になっていると推定した。1963 年、YONEDA は表面に種々の金属を蒸着した光学ガラスやカルサイト、LiF、KCl、NaCl などの単結晶表面の X 線表面反射を検討し、全反射領域の近傍で異常表面反射 (ASR) を観測してこの ASR が表面材質に固有であると報告した⁴⁾。WARREN らは、この ASR 現象について Vycor ガラスおよび煤を表面にコートしたガラスを用いて追試し、ASR 現象が全反射領域での微小角散乱であると解釈し ASR 現象が材質特有の現象であることから、この現象が材料表面の研究に利用できることを再確認した⁵⁾。

TRXRF による微量分析の可能性を示唆した歴史的な研究は 1971 年に YONEDA と HORIUCHI によって発表された⁶⁾。この論文の中で、オプティカルフラットガラス上に重金属水溶液をスポットし乾燥させこれを測定試料とし、W 対陰極からの X 線を 0.01 度で入射させ、Ge (Li) 半導体検出器を使用し Ni, Cr, Fe, Zn の最小検出限界量としてそれぞれ 1.5 ng, 1.9 ng, 1.7 ng, 5.1 ng を報告した。1974 年以降、WOBRAUSCHEK と AIGINGER^{7)~10)} や KNOTH と SCHWENKE ら^{11)~15)} が検出限界の改良を検討した一連の研究を発表している。

わが国では YONEDA らの研究以降、GOHSHI らが 1984 年に Cu 回転対陰極を使用し Si (111) を分光結晶として使用した全反射蛍光 X 線による高感度分析法¹⁶⁾ や、シンクロトロン放射光を光源とする超高感度分析法につ

平成元年 12 月 4 日受付 (Received Dec. 4, 1989) (依頼解説)

* 大阪電気通信大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University, 18-8 Hatsu-cho Neyagawa 572)

*² 兵庫県警科学捜査研究所主任研究員 理博 (Forensic Science Laboratory, Hyogo Pref. Police H. Q.)

Key words: X-ray spectroscopy; fluorescence X-ray; total reflection; surface analysis; trace element analysis; polarized X-ray; synchrotron radiation; multi-element analysis.

いて報告した^{17)~19)}。1985年に著者らは、通常の X 線管球を使用し測定が容易なラボ用装置を開発し、種々の試料の分析例を報告してきた^{20)~51)}。最近では半導体材料表面の汚染度をチェックする非破壊高感度分析法として TRXRF が注目され始めており、この分野の報告例も増加傾向にある^{34)45)49)52)~57)}。

分析の多様化および感度向上にともない市販装置も開発され、最近では W 回転対陰極とモノクロメーターを組み合わせる S/N 比の改善を行いシリコンウエハーなどの半導体材料表面の不純物元素を 10^9 atoms/cm² オーダーで検出できるまでになり新しい工業材料分析法としても定着しつつある。

3. 測定原理

光学的に平滑なオプティカルフラット面に一定角度で X 線を入射すると X 線は物質中に侵入するが、非常に低い角度で入射すると X 線はほとんど物質中に侵入することなくすべて入射角と等角に反射する。これを X 線の全反射と呼んでいる。

通常の蛍光 X 線分析では試料からの観測 X 線とともに試料を励起する X 線が散乱線として加わる (Fig. 1 (a))。散乱 X 線に対して観測 X 線が強い場合には試料からの特性 X 線として認識できる。この認識できる試料量が定性・定量的場合の検出限界となる。すなわち、特性 X 線を発生させる原子が少なくなるとそれによって生じる蛍光 X 線が散乱 X 線よりも少なくなり、この結果 S/N 比が悪くなる。このため通常の蛍光 X 線法では一般に成分元素の検出感度が 10 ng 程度であるといわれている。

これに対して TRXRF 法では試料をオプティカルフラット面上に保持し、入射励起 X 線を非常に低角度で入射させ試料の励起に寄与しない X 線を全反射させるために検出側ではバックグラウンドとして寄与しない (Fig. 1 (b))。X 線が全反射する臨界角 Q_{crit} は入射 X 線のエネルギーやオプティカルフラットの材質などにより異なり (1) 式で与えられ、臨界角における X 線の侵入深さ X_p (入射 X 線強度が $1/e$ に減衰する深さ) は、

(2) 式で与えられることが知られている⁸⁾。

$$\theta_{crit} = \sqrt{5.4 \times 10^{10} \cdot \frac{Z\rho}{A} \cdot \lambda^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$X_p = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\mu}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで Z , A , ρ , λ および μ はそれぞれ反射基材の原子番号、質量数、密度、X 線の波長および線吸収係数である。入射角が小さいほど高エネルギー成分の X 線も反射されるが、入射角が大きくなるにつれて高エネルギー X 線成分は反射されなくなり散乱 X 線として寄与してしまう。入射角が低い全反射領域では入射 X 線のほとんどが全反射され、試料によって発生する蛍光 X 線を検出する位置では散乱 X 線が見かけ上、無視できる。さらに侵入深さが約 100 Å 程度と非常に浅いため、発生した蛍光 X 線が共存元素により吸収される割合が少 (マトリックス効果が少ない)。この結果極めて S/N 比の良いスペクトル計測ができるとともに、直線の検量線が期待される。

4. 実験装置

4.1 装置の構成

Fig. 2 は全反射蛍光 X 線分析装置の構成図である。励起 X 線源は Fine focus の X 線管で、通常 Mo または W のターゲットが使用される。X 線管から出る入射 X 線は幅 10 μm の二つのスリットで細い平行 X 線束にされる。表面を良く研磨したオプティカルフラット面上に微量の試料を置いて入射角度を 0.05°~0.01° の低い角度で X 線を照射する。このときの入射 X 線によって試料表面の極薄い部分が励起され蛍光 X 線が発生する。試料からの蛍光 X 線はエネルギー分解能を持つ半導体 X 線検出器 (SSD) により X 線エネルギーに比例したパルス高の電気信号の出力を得る。出力は AD 変換されパソコンによって処理される。また反射 X 線はシンチレーションカウンターでモニターされるとともに光軸調整に用いられる。

4.2 入射角の設定

X 線の入射角度の設定が TRXRF 法においては重要

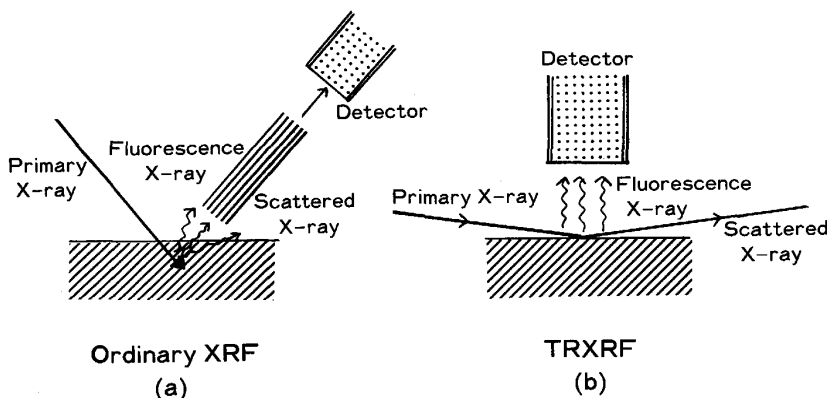


Fig. 1. Comparison of schematic arrangement for the ordinary X-ray fluorescence (XRF) analysis (a), and the TRXRF analysis (b) (Ref. 45).

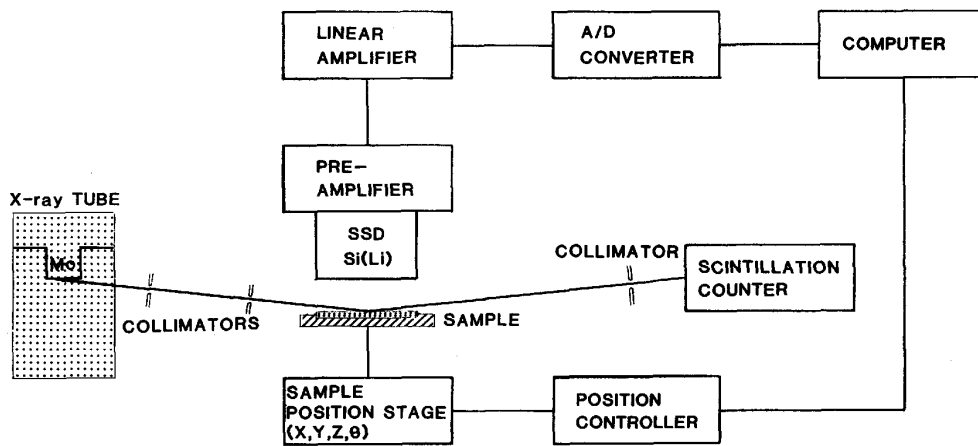


Fig. 2. Experimental arrangement for the TRXRF spectrometry (Ref. 45).

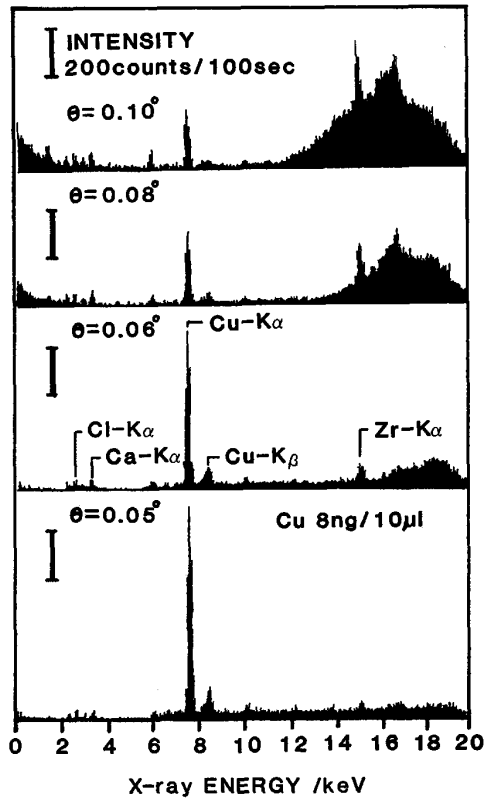


Fig. 3. Variation of the peak profile of the fluorescence X-ray for the different incident angles excited by Mo target with the conditions of 20kV and 30mA (Ref. 45).

である。全反射をおこす最適な X 線入射角度を決めるために、オプティカルフラット面上に銅 8ng/10 μ l の溶液試料を滴下させて約 8mm ϕ の大きさに乾燥させた試料を用いて、全反射状態を観測した。Fig. 3 は Mo ターゲット X 線管を用いて管電圧 20kV、管電流 30mA の条件のもとで X 線を発生させ、その X 線の入射角度を 0.10 $^\circ$ 、0.08 $^\circ$ 、0.06 $^\circ$ 、0.05 $^\circ$ と変化させた場合の試料からの X 線スペクトルを比較したものである。

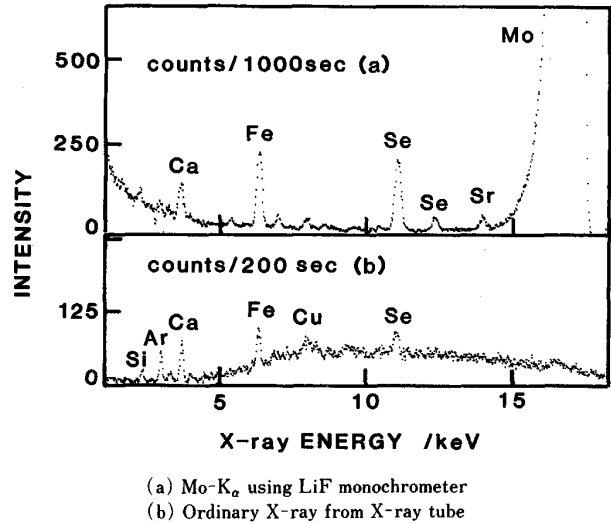


Fig. 4. Comparison of spectrum by the different exciting source.

各スペクトルは 100 s の測定である。入射角 0.10 $^\circ$ では試料からの蛍光 X 線である銅の Cu-K α 線の強度が小さく散乱 X 線強度が強くと現れる。入射角度を小さくするほど高エネルギー側の散乱 X 線強度が小さくなり、同時に全反射領域も広がる。また試料からの蛍光 X 線が増大し X 線管からの不純物線（この場合、Zr-K α 線）も消える。この結果、低入射角度では銅の Cu-K α 線の強度は大きく、かつ連続 X 線部分の強度は小さく極めて S/N 比の良いスペクトルが得られる。これらの測定結果から、全反射領域を得る最適な X 線入射角は 0.05 $^\circ$ 以下となる。

4.3 励起 X 線源

初期の研究の多くは励起源として封入型 X 線管が用いられていたが、検出下限の向上を期待してより強力な X 線を発生させる目的で回転対陰極を用いる場合もある^{16)49)58)~61)}。また最近では、シンクロトロン放射光を光源として利用する研究も数多く発表されてい

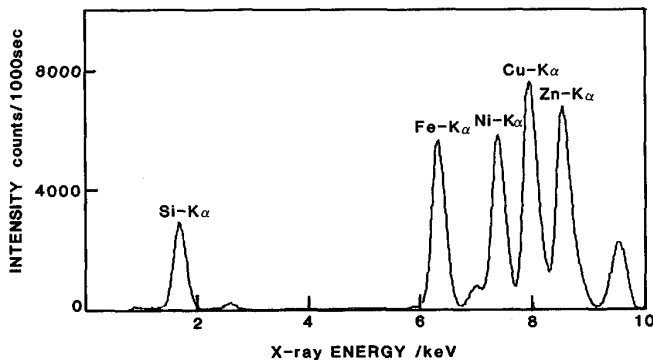


Fig. 5. Typical fluorescence spectrum of the contamination about 5×10^{11} atoms/cm² on Si wafer.

る 17)~19)52)62)~67).

一方、S/N 比の向上を目的として単一エネルギーによる励起も試みられその有用性が示されている。Fig. 4 は Mo ターゲットを用いてコピー用トナーを測定した場合の励起源による相違を比較したものである。(a)は LiF で分光し Mo-K_α 線のみを励起源とした場合であり、これに対して(b)は X 線管からの連続 X 線成分を励起源として用いた場合の例である。このように励起源として分光された単一エネルギーの X 線を用いることにより明らかに S/N 比が向上し検出下限の向上が期待できる。ごく最近では回転対陰極と LiF の分光による W-L_β を励起源として Si ウエハー上の汚染度を 10⁹ atoms/cm² オーダーまで検出できることが報告されている⁴⁹⁾。上記装置を用いて Si ウエハー上に約 5×10^{11} atoms/cm² の汚染がある場合に得られたスペクトルを Fig. 5 に示す。

4.4 サンプルホルダー

TRXRF 法は全反射面の表面物理分析のみならず全反射面に滴下した超微量物質の定性・定量にも有用である。この場合、その定量の質的向上は表面物理分析においては表面特性に依存し、超微量分析においてはサンプルホルダーとして用いるオプティカルフラット材の質ならびに表面処理手法に依存する。

YONEDA らが TRXRF 法による微量分析法をはじめて報告⁶⁾した時、サンプルホルダーとして用いたのは SiO₂ 系ガラスであり、その後の TRXRF 法による研究にはパイレックスガラスを主とした SiO₂ 系が使用されている⁷⁾⁸⁾。また特殊な場合として S/N 比を向上させるために、3 枚の石英製ミラーを使用しその内の 1 枚をサンプルホルダーとして使用した系が報告されている^{13)~15)68)~70)}。最近では入手が容易な Si ウエハーをサンプルホルダーとして用いる例が多くなってきた¹⁷⁾¹⁸⁾。また Si (111) 結晶がサンプルホルダーとして使用される場合もある⁶⁵⁾。Si ウエハーは、その基材としての高純度性および表面処理の点でも優れており、今後サンプルホルダーとして容易に利用されるようになる

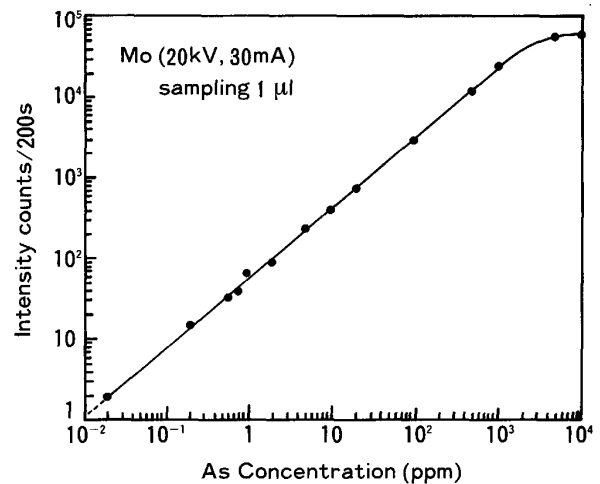


Fig. 6. Plot of the X-ray intensity vs. the concentration of As.

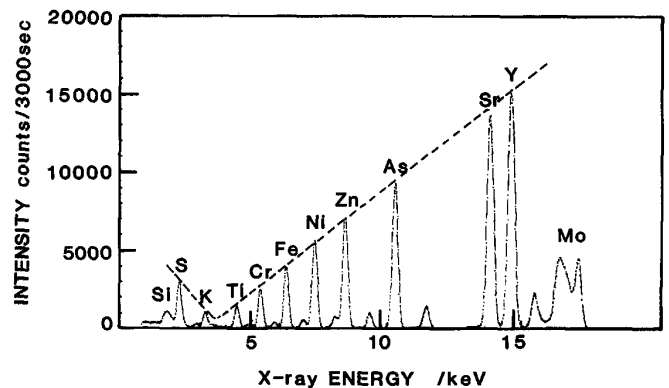


Fig. 7. Relative fluorescence intensities with excitation by Mo-K_α.

であろう。

その他にはゲルマニウム⁹⁾¹⁰⁾、Kapton、Mylar 等の高分子フィルム⁷¹⁾⁷²⁾ やグラッシーカーボン⁷³⁾ 等をサンプルホルダーとして用いる場合もある。

サンプルホルダーは全反射を満足する表面研磨が必要であるが、同時に分析性能向上のために表面処理を行う場合もある。石英ガラスを使用しポリアルコール系成膜助剤で表面処理した場合¹¹⁾ や、ガラス表面をシリコン処理し¹²⁾⁴³⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾ 良好な結果を得ている。著者らはパイレックスガラス表面をふっ素樹脂で表面処理し試料量を 0.5 μl~1 μl とすることで定量性のばらつき原因となる“クレーター”現象を防止し、10⁵ のダイナミックレンジで As の定量性が認められた⁴⁴⁾。また撥水剤を薄く均一に塗布し、真空乾燥を併用することにより良好な結果が得られた⁴³⁾。

4.5 定量

TRXRF 法が工業分析手法として定着するためには定量性が確保されなければならない。著者らは、As イオンについて、サンプル量を少なくすることにより通常の封入型 MoX 線管を使用し 10⁵ のダイナミックレンジで

定量性が認められたことを報告した³⁵⁾⁴⁴⁾。0.02 ppm から 10^4 ppm までの As 標準溶液 $1 \mu\text{l}$ をスポットして測定した結果を Fig. 6 に示す。定量には通常検量線法が有用であるが、X 線の励起効率、発生確率等をインプットした上で検量線なしでの定量性が期待でき、これらの手法の開発も要求されている。Fig. 7 は同一濃度 (10 ppm) の各種標準金属試料の測定結果を示したものであり、得られた X 線強度はイオン化断面積等より求めた理論的強度 (破線) とよい一致を示している。なお、高エネルギー側に現れる Mo の特性 X 線は試料表面による入射 X 線の散乱線である。

5. 分析試料について

全反射蛍光 X 線分析法の分析対象としては非常に多くの種類が報告されている。以下に個々の試料について述べる。

(1) 金属イオン含有溶液

金属イオン含有水溶液を分析試料とした報告は、YONEDA らの研究⁶⁾をはじめとして数多く見られる。AIGINGER らは、Cr 溶液 $5 \mu\text{l}$ を真空下で 2 min 測定し 5 ng から 100 ng の範囲で定量的関係を得ている⁷⁾。また Cr, Mn 溶液について約 1 ppm から 200 ppm の濃度範囲で濃度と蛍光 X 線強度に直線関係が見られた⁸⁾。さらに、サンプルホルダー上に均一に試料が分散するように 0.01~0.05% の PVA (ポリビニルアルコール) を試料水溶液に添加し、Al, S, Mn の最小検出限界値としてそれぞれ 5 ng, 0.5 ng, 0.075 ng を得た¹⁰⁾。

KNOTH らは定量性に及ぼすマトリックスの影響を検討し、0.5% 以上の無機系マトリックスを含む場合、マトリックス除去が必要であり、その除去方法を提案している。またマトリックスが多い場合適当な内部標準を使用し、定量時のくりかえし再現性の向上を行った¹¹⁾。彼らは Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Hg, Pb の各金属をそれぞれ含む水溶液をシリコン表面処理した石英製サンプルホルダー上に滴下しさらに重金属をピロリジンジチオカルバメート錯体として固定し、錯体を形成しない水溶性成分を吸引除去することでマトリックス成分を除き最小検出限界の向上を行い 20 pg を達成している。さらに、X 線ビームをファイン化し Co を内部標準として 20 元素 (サンプル量 $100 \mu\text{l}$) について検討し、最小検出限界値として 10^{-11} g, 最低検出濃度として 0.1 ppb を得た。この他に金属成分をジエチルジチオカルバメート錯体化して測定した例もある⁷⁶⁾。

IDA らは、Cu 回転対陰極を用い Si (111) を分光結晶として X 線を単色化し、Zn, Mn, Ca の 1 ppm 濃度水溶液各 $10 \mu\text{l}$ について検討し、同じ励起電流値では電圧が高いほど S/N 比が低下し、S/N 比は口径アップとサンプル室の真空化で向上すること、強い X 線源の特性 X 線、たとえばシンクロトロン放射光を利用すれば

超微量分析が可能であると指摘し¹⁶⁾、最小検出限界として濃度で 0.5 ppb, 絶対量で 0.1 pg を得た¹⁷⁾。さらに蛍光 X 線強度は臨界角で最大となること、サンプルホルダーである Si ウエハー上での X 線強度は入射波と反射波の干渉によって変化するとともに、定量を行うには内標準法が適当であることを指摘した¹⁸⁾。

著者らは、水道水、海水、ミネラルウォーター、事業所の排水等を分析し、含有元素成分から水質の異同識別ができ、個々のミネラルウォーターの個別識別やめっき事業所などの工程内容の推定や重金属排水処理状態を容易に把握できることを示し、TRXRF 法が法科学鑑定手段としても有用であることを報告した²⁷⁾⁴⁶⁾。

その他に海水の分析例²⁷⁾⁴⁶⁾⁶⁸⁾⁷⁰⁾⁷⁷⁾、河川水⁷⁵⁾⁷⁷⁾、河川沈殿物⁶⁸⁾⁷⁷⁾ 及び雨水⁷⁵⁾⁷⁷⁾ 等の分析例が報告されている。

(2) 半導体材料, 薄膜材料

Si ウエハー表面を HF 処理し、表面酸化物成分が検討されている²⁸⁾³¹⁾。Si ウエハー上に K, Cr, Ni, Cu, As, U の各水溶液 (濃度 100 ppb, 1 ppm, 10 ppm) を添加不純物として滴下し真空乾燥後、各元素の X 線強度より得られた検出限界は 10^{11} atoms/cm² オーダーである³⁴⁾。一次フィルターとして Ti, Zr, Mo を使用し Si ウエハーの微量成分として Fe, Cu, Zn がそれぞれ 10^{11} atoms/cm² 含まれていたことが報告されている⁵³⁾⁵⁴⁾。

IDA らは、As を打ち込んだ Si ウエハーをアニールし、Si 表面および Si ウエハー内部の As 含有量の変化をシンクロトロン放射光を利用しその入射 X 線の角度を変えることで明らかにした⁵²⁾。また HASHIMOTO らは、Si ウエハー上のレジスト薄膜中の不純物について同様の方法により、レジスト膜表面および内部の Fe 成分の汚染について検討を行った⁶⁶⁾。その他に表面の凹凸の評価⁷⁸⁾、スパッター膜の成長過程²¹⁾²³⁾⁷⁹⁾、蒸着膜の表面分析⁵⁹⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾ 等に応用されている。

(3) エアダスト類

セルローズアセテートフィルターで捕集した大気中の粒子を分析し、20 元素について 10^{-11} g, 濃度として 0.1 ppb まで測定可能であり、TRXRF 法による結果は、中性子放射化分析 (NAA), 原子吸光分析 (AAS), 通常の蛍光 X 線分析と比較的よい一致を示し¹⁴⁾、さらに、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) 分析やイオン励起 X 線分光 (PIXE) 分析との比較例¹⁵⁾⁸²⁾ や、フィルター上に捕集したエアゾルの再現性のばらつきについての報告⁸²⁾、電気炉ダスト⁷³⁾ やその他⁷⁵⁾⁷⁷⁾⁸³⁾ の報告例がある。最近、ウインドレス検出器を使用することで原子番号 5 番の B (ほう素) まで測定可能であることが報告されている⁸⁴⁾。

(4) ポリマー類

BLOCH らは、シンクロトロン放射光を利用し、励起 X

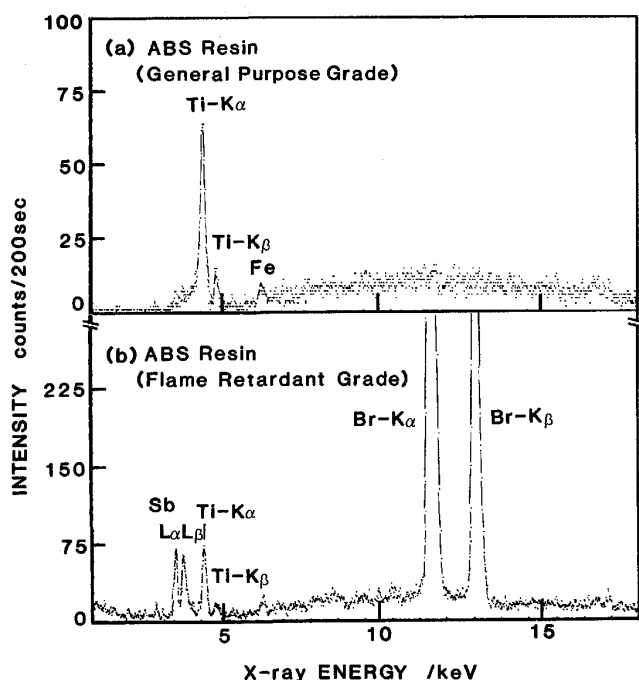


Fig. 8. Comparison of spectrum for the plastic of the different item.

線の入射角度を変化させることによって、スルホン化ポリスチレンのマンガン塩 (10 mol% ジメチルスルホオキシド溶液) の空気と接している表面層は、溶液内部よりも Mn 濃度が高いことを明らかにしている^{62)~64)}。

著者らは、ABS 樹脂の微細片を分析し、無着色樹脂中から Fe を検出し、樹脂合成時に使用された触媒成分によるものと推定した。また、着色系において、検出された顔料パターンから個々の微細プラスチック片の個別識別が可能であった。難燃性プラスチックは特徴的なスペクトルを示し、通常の汎用プラスチックと容易に区別でき、難燃成分元素として、Br, Sb, Zn, Cl を検出した。また電磁波シールド用樹脂片から Fe, Cr, Ni を検出し金属フィラーの材質が SUS であることを明らかにした²⁴⁾³⁰⁾⁴¹⁾。Fig. 8 に汎用 ABS 樹脂 (a) と難燃 ABS 樹脂 (b) のスペクトルを示す。さらに微細な自動車塗膜片について分析し TRXRF 法が自動車事故等における車種推定手段として有用であることを報告した³⁷⁾。その他にトナーの成分分析および複写された印字 1 字の分析からトナーの品種推定が可能なが示され³⁶⁾、203 種の口紅の成分分析例⁴⁷⁾が報告されている。

(5) 生体試料

WOBRAUSCHEK らは、全血 1 μ l を分析し、Fe 以外に Cu, K, Ca, Cl, S, P, Al を検出している⁹⁾。他に血清成分の定量例がある⁸⁵⁾。シンクロトロン放射光を利用し Si (111) 結晶をモノクロメーターとして X 線を単色化し人や牛の血清中の Se の定量を行い (サンプル量 30 μ l)、血清中の Se の最小検出濃度が 8 ppb で、Se は

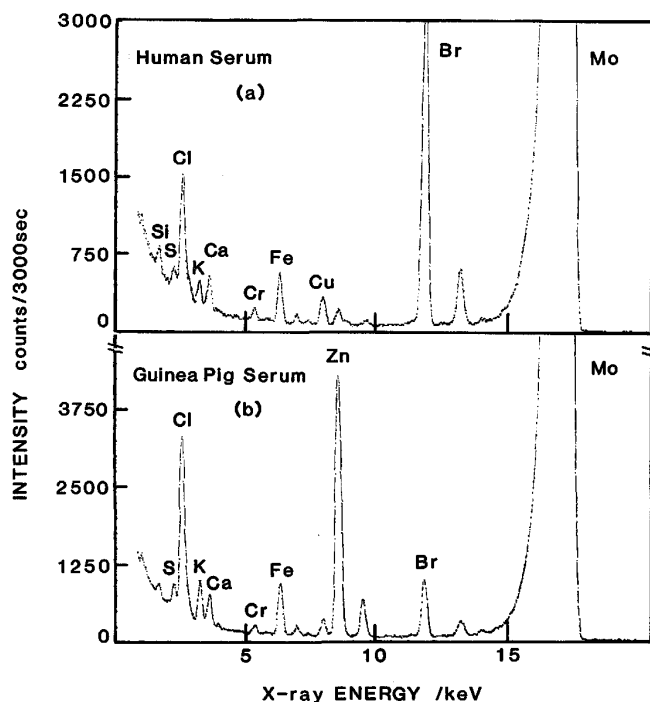


Fig. 9. Comparison of spectrum for the human serum (a) and the guinea pig serum (b).

人血清中 30~100 ppb 存在することが報告されている⁶⁵⁾。

著者らは、人全血、人血清、エビやイカの体液、鯛や鯉の血液成分を分析し、エビやイカではヘモシアニンに由来する Cu のピークを明瞭に検出し、また魚の種類によってスペクトルに差が見られることを報告し³²⁾、人血を脱イオン水で 1 万倍に希釈した場合でも血中の Fe 成分を検出した²⁵⁾。Fig. 9 に人血清 (a) と動物血清 (b) の測定結果を比較して示した。また、マイクロトームでナッツ、きのこ、カニ、人肺臓組織を 20 μ m の薄片にカットしそのまま分析した例が報告され、塗装作業者の肺組織では Ti と Pb が、また溶鋸炉作業者の肺組織では Ti, Cr, Mn, Fe, Ni がそれぞれ正常人 (12 名) のスペクトルよりも多いことが示されている⁸⁶⁾。その他に貝組織⁷⁵⁾、牛肝臓⁷³⁾、汗、尿²¹⁾、毛髪⁴⁸⁾⁵⁴⁾ やカツラの毛 1 本⁴⁸⁾ の分析例も報告されている。

(6) 植物試料

もみの木の根を分析し、病気のもみの木では Mn が増加し、Ca が減少し Zn や Mo が欠乏していることが明らかにされた⁶⁸⁾。タマネギ粉末中の金属フラボノイド錯体をクロロホルム抽出し、錯体中の Fe, Cu, Zn, Ca を ng/g オーダーで定量し、タマネギ中の Cu の 56% はフラボノイドに配位していることが示されている⁸⁷⁾。その他にトマトの葉⁷³⁾、もみの幹や毛根部分⁸⁸⁾ や、それに関連した土壌⁸⁹⁾、ひじき中の As の分析例³⁵⁾⁴⁴⁾ 等の報告がある。

(7) 鉱物類、金属類

石炭フライアッシュ中の Si 成分を分析するために、サンプルホルダーとしてグラッシカーボンを使用し、放射化分析値や保証値とよく一致したことが示されている⁷³⁾。その他に赤色や青色顔料、電気炉ダスト、真ちゅう粉末の例⁷³⁾、マンガンノジュール⁷⁵⁾、イルメナイト鉱石⁴²⁾、酸化チタン⁴²⁾、ゲルマニウム⁷⁸⁾⁹⁰⁾、白金イリジウムワイヤー⁷³⁾の例が報告されている。

(8) その他

染色した羊毛布地片をそのまま分析した例²²⁾、重油中の Ni, V や界面活性剤中の P や S を分析した例⁴⁰⁾がある。また軽水炉型原子炉の安全性の一環として、モデル装置を使用し水中および窒素ガス中のヨード残存量を Co を内部標準として分析し、窒素ガス中の最小検出限界値として 0.8 $\mu\text{g/l}$ 、水中のヨードの最小検出限界値として 20 $\mu\text{g/l}$ を得ている⁹¹⁾等の報告がある。

(9) 全反射 X 線回折分析法について

いままで列挙した文献類は主として TRXRF 法に関するものであるが、MARRA らが全反射 X 線回折現象を利用し、臨界角近傍での回折情報から表面を分析する研究報告を公表し⁵⁸⁾、その後研究報告例が増えている⁶⁰⁾⁶¹⁾⁶⁷⁾。MARRA らは全反射 X 線回折の研究にシンクロトロン放射光が非常に有効であろうと述べていたが、AKIMOTO らは実際にシンクロトロン放射光を利用し結晶界面の超構造を解明している⁶⁷⁾。

6. 今後の展望

TRXRF 法は非破壊表面分析法として実際に半導体材料表面の汚染度のチェックに利用され始めている。Si ウエハー表面の酸化状態はフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法で定量されており、今後半導体材料をはじめ種々の材料表面の酸化状態を赤外光でモニターし、有機物による汚染状態を紫外光による蛍光でチェックし、元素的汚染状態を X 線による TRXRF 法でチェックする表面非破壊分析システムが発展することが考えられる。また TRXRF 法と全反射 X 線回折法を組み合わせた分析装置ができれば鋼板やポリマー、その他の複合材料表面の同じ部位の深さ方向の元素分析情報と結晶情報を同時に得ることができ、このような複合装置は新しい表面分析方法として期待される。たとえば鉄板の表面に樹脂層を塗装した塗装鋼板で界面の錆が発生した部位にミクロ的にブルトップといわれる鉄が酸化された部分が観測されることがある。塩素等のハロゲンイオンはステンレス表面でも孔食を発生させやすいことが知られており、この錆発生点における元素組成情報と結晶情報を同時に得ることができれば効果的な防錆対策をとることが可能となる。

TRXRF 法はまた、ルーチン分析分野への応用も考えられる。水溶液中の重金属類の定量分析法として AAS や ICP-AES が現在よく利用されている。ルーチン分

析のオートメーション化は時代の流れであるが、これらの手法は前処理を基本的に必要とし火源とアセチレンガスやアルゴンガスを常時使用するためオンラインオートメーション化には困難な要因が多い。しかし TRXRF 法は、通常の蛍光 X 線分析法におけるマトリックス効果や高バックグラウンドによる検出限界の低下の問題を克服し、濃度的には ppb、必要試料量的には pg に対応でき μl のサンプル量で短時間計測が可能であり、オンラインオートメーション化へ組み込める分析法である。今後、各種めっきや表面処理、塗装、染色などの工程管理や油類、医薬品の品質チェックや種々の事業所の排水処理状態の判定管理等に応用が期待される。

有機化学や薬学の分野において物質同定手段としてガスクロマトグラフィー (GC)、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、FT-IR、核磁気共鳴 (NMR) などが利用されているが、これらの装置の利用要因はひとえに微量試料で高感度分析ができる点である。しかしこれらの装置は C, H, O, N 等の元素からなる化合物に対して有効であり、金属成分分析は不得手である。一方、現在制ガン剤をはじめ金属を含有する医薬品や酵素、有機金属化合物等が種々の分野で多量に開発利用されており、それらの金属含有純度や含有不純物の微量判定法が必要とされている。TRXRF 法はサンプル必要量が少なく、検出感度に優れており GC-MS に使用する時のサンプル量程度で含有金属成分分析ができさらに貴重なサンプルを回収できるという GC-MS にない特徴を有しており、サンプルホルダーとして Si や Ge を使用すれば TRXRF 法を測定した試料をそのまま FT-IR 分析にかけることも可能であり、今後この分野への応用も期待される。また TRXRF 法は非破壊微量分析法として科学捜査や考古学分野でも利用度が増加すると考えられ、さらに医学分野における血液や体液の成分分析による迅速な診断法としての応用も期待される。

7. おわりに

近年超微量分析の要望は新素材開発、原子レベルの制御等を時代的背景にますます強くなっており AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, PIXE 分析法等が使用されている。しかしこれらは破壊分析であるとか、分析元素数の制限、励起源の制約などがある。これに対して TRXRF 法は非破壊であり、多元素同時の定性、定量分析が可能であり、定量法が確立することにより今後超微量分析の分野で広く用いられることとなるであろう。

最後に竜谷大学池田重良教授は TRXRF 法の今後の重要性を早くから指摘され、これを受けて日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部・関西分析研究会の共同研究として文献調査ならびに分析法の改善研究が成されてきた。本報告はこれらの成果を整理したものであり、関西分析

研究会・全反射蛍光 X 線共同研究班のメンバーに感謝したい。また多くの討論に加わり資料の整理をしていただいた大阪電通大、野村恵章講師にお礼を述べたい。本報ではすべての研究成果を述べることができなかつた。また本法に関する総説もいくつかすでに発表されている^{57)92)~100)}。併せてこれらをも参照され、TRXRF法の理解の一助とされたることを願いたい。

文 献

- 1) W. C. RÖNTGEN: Sitzgsber. Würzburg. Med. Phys. Ges. (1895), p. 137, Ann. Phys., **64** (1898), p. 1
- 2) A. H. COMPTON: Phil. Mag., **45** (1923), p. 1121
- 3) L. G. PARRATT: Phys. Rev., **95** (1954), p. 359
- 4) Y. YONEDA: Phys. Rev., **131** (1963), p. 2010
- 5) B. E. WARREN and J. S. CLARKE: J. Appl. Phys., **36** (1965), p. 324
- 6) Y. YONEDA and T. HORIUCHI: Rev. Sci. Instrum., **42** (1971), p. 1069
- 7) H. AIGINGER and P. WOBRAUSCHEK: Nucl. Instr. Meth., **114** (1974), p. 157
- 8) P. WOBRAUSCHEK and H. AIGINGER: Anal. Chem., **47** (1975), p. 852
- 9) P. WOBRAUSCHEK and H. AIGINGER: X-ray Spectrometry, **8** (1979), p. 57
- 10) P. WOBRAUSCHEK and H. AIGINGER: Spectrochim. Acta, **35B** (1980), p. 607
- 11) J. KNOTH and H. SCHWENKE: Fresenius Z. Anal. Chem., **291** (1978), p. 200
- 12) J. KNOTH and H. SCHWENKE: Fresenius Z. Anal. Chem., **294** (1979), p. 273
- 13) J. KNOTH and H. SCHWENKE: Fresenius Z. Anal. Chem., **301** (1980), p. 7
- 14) H. SCHWENKE and J. KNOTH: Nucl. Instr. Meth., **193** (1982), p. 239
- 15) W. MICHAELIS, H. BÖDDEKER, J. KNOTH and H. SCHWENKE: The 6th World Congress on Air Quality, Paris, France (1983) 5, p. 16
- 16) A. IIDA and Y. GOHSHI: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), p. 1543
- 17) A. IIDA, Y. GOHSHI and T. MATSUSHITA: Adv. X-ray Anal., **28** (1985), p. 61
- 18) 飯田厚夫, 桜井健次, 合志陽一: 第 22 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1985), p. 65
- 19) A. IIDA, A. YOSHINAGA, K. SAKURAI and Y. GOHSHI: Anal. Chem., **58** (1986), p. 394
- 20) 野村恵章, 谷口一雄: 第 21 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1985), p. 95
- 21) 野村恵章, 山下陸雄, 谷口一雄: 大阪電気通信大学研究論集「自然科学編」, **22** (1986), p. 87
- 22) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: 大阪電気通信大学研究論集「自然科学編」, **22** (1986), p. 51
- 23) 野村恵章, 山下陸雄, 谷口一雄: 第 33 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1986), p. 368
- 24) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: 大阪電気通信大学研究論集「自然科学編」, **23** (1987), p. 61
- 25) 二宮利男, 野村恵章, 村田充弘, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 11
- 26) 西萩一夫, 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 9
- 27) 二宮利男, 野村恵章, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 1
- 28) 野村恵章, 藤野允克, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 3
- 29) 野本誠一, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 7
- 30) 野村恵章, 二宮利男, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 24 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1987), p. 5
- 31) 谷口一雄, 野村恵章: 第 22 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1987), p. 93
- 32) 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: 第 22 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1987), p. 91
- 33) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: 第 22 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1987), p. 89
- 34) 西口里美, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 49 回分析化学討論会講演要旨集 (1988), p. 29
- 35) 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: 日本分析化学会第 37 年会講演要旨集 (1988), p. 762
- 36) 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1988), p. 59
- 37) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1988), p. 61
- 38) 吉富純子, 木村 淳, 猪熊康夫, 谷口一雄: 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1988), p. 63
- 39) 佐々木絢子, 今北 毅, 猪熊康夫, 谷口一雄: 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1988), p. 65
- 40) 西口里美, 西萩一夫, 谷口一雄: 第 23 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1988), p. 67
- 41) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄: X 線分析の進歩, **19** (1988), p. 227
- 42) 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: X 線分析の進歩, **19** (1988), p. 217
- 43) 今北 毅, 木村 淳, 西萩一夫, 猪熊康夫, 谷口一雄: X 線分析の進歩, **19** (1988), p. 237
- 44) T. NINOMIYA, S. NOMURA, K. TANIGUCHI and S. IKEDA: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 197
- 45) S. NOMURA, K. NISHIHAGI and K. TANIGUCHI: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 205
- 46) 野村恵章, 二宮利男, 谷口一雄: 大阪電気通信大学研究論集, **24** (1989), p. 127
- 47) 野村恵章, 松本典子, 谷口一雄, 二宮利男: 第 24 回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集 (1989), p. 147
- 48) 二宮利男, 野村恵章, 谷口一雄, 池田重良: 第 26 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1989), p. 25
- 49) 西萩一夫, 川端淳史, 谷口一雄, 池田重良: 第 26 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1989), p. 23
- 50) 野村恵章, 二宮利男, 西萩一夫, 谷口一雄, 池田重良: 第 26 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1989), p. 27
- 51) S. IKEDA, N. ICHINOSE, K. TANIGUCHI, H. MONJUSIRO, S. NOMURA and T. NINOMIYA: 11th International Symposium on Microchemical Techniques, EM18, Wiesbaden, West Germany (1989) Aug., p. 28
- 52) A. IIDA, K. SAKURAI, A. YOSHINAGA and Y. GOHSHI: Nucl. Instr. Meth., **A246** (1986), p. 736
- 53) 迫 幸雄, 岩本財政, 言水修治, 多田芳史: 第 25 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1988), p. 77
- 54) Y. TADA, Y. SAKO, K. IWAMOTO, S. GONSUI and T. ARAI: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 131
- 55) W. BERNEIKE, J. KNOTH, H. SCHWENKE and U. WEISBROD: Fresenius Z. Anal. Chem., **333** (1989), p. 524
- 56) V. PENKA and W. HUB: Fresenius Z. Anal. Chem., **333** (1989), p. 586
- 57) R. KLOCKENKÄMPER: Spectrochim. Acta, **42B** (1987), p. 423
- 58) W. C. MARRA, P. EISENBERGER and A. Y. CHO: J. Appl. Phys., **50** (1979), p. 6927
- 59) 高山 透, 松本義朗: 日本分析化学会第 36 年会講演要旨

- 集 (1988), p. 913
- 60) 高山 透, 松本義朗: 第 25 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1988), p. 83
- 61) 高山 透, 松本義朗: 第 25 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1988), p. 85
- 62) J. M. BLOCH and P. EISENBERGER: Stanford Synchrotron Radiation Laboratory User Meeting, Abstract (1984), p. 35
- 63) J. M. BLOCH, M. SANSONE, F. RONDELEZ, D. G. PEIFFER, P. PINCUS, M. W. KIM and P. EISENBERGER: The Symposium on Polymer Research at Synchrotron Radiation Sources, Brookhaven National Laboratory (1984) Oct.
- 64) J. M. BLOCH, M. SANSONE, F. RONDELEZ, D. G. PINCUS, M. W. KIM and P. M. EISENBERGER: Phys. Rev. Lett., **154** (1985), p. 1039
- 65) P. A. PELLA and R. C. DOBBYN: Anal. Chem., **60** (1988), p. 684
- 66) 橋本秀樹, 西大路宏, 西勝英雄, 飯田厚夫: X 線分析の進歩, **20** (1989), p. 143
- 67) 秋本晃一, 水木純一郎, 廣沢一郎, 松井純爾: 応用物理, **58** (1989), p. 66
- 68) W. MICHAELIS, J. KNOTH, A. PRANGE and H. SCHWENKE: Adv. X-ray Anal., **28** (1985), p. 75
- 69) H. AIGINGER and P. WOBRAUSCHEK: Adv. X-ray Anal., **28** (1985), p. 1
- 70) A. PRANGE and A. KNÖCHEL: Anal. Chim. Acta, **172** (1985), p. 79
- 71) P. WOBRAUSCHEK and H. AIGINGER: Fresenius Z. Anal. Chem., **324** (1986), p. 865
- 72) M. SCHMITT, P. HOFFMANN and K. H. LIESER: Fresenius Z. Anal. Chem., **328** (1987), p. 594
- 73) A. V. BOHLEN, R. ELLER, R. KLOCKENKÄMPER and G. TÖLG: Anal. Chem., **59** (1987), p. 2551
- 74) R. P. STÖSSEL and A. PRANGE: Anal. Chem., **57** (1985), p. 2880
- 75) A. PRANGE, J. KNOTH, R. P. STÖSSEL, H. BÖDDEKER and K. KRAMER: Anal. Chem. Acta, **195** (1987), p. 275
- 76) A. KNÖCHEL and A. PRANGE: Fresenius Z. Anal. Chem., **306** (1981), p. 252
- 77) W. MICHAELIS: Fresenius Z. Anal. Chem., **324** (1986), p. 662
- 78) L. A. SMIRNOV: Opt. Spectrosc., (USSR), **56** (1984), p. 328
- 79) K.-H. MÜLLER, V. RUPERTUS, H. OECHSNER, V. SCHEUER and T. TSCHUDI: Fresenius Z. Anal. Chem., **333** (1989), p. 498
- 80) 佐々木裕次, 広川吉之助: 第 25 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1988), p. 79
- 81) 野間 敬, 宮田浩克, 井野正三: 第 25 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1988), p. 81
- 82) P. KETELSEN and A. KNÖCHEL: Fresenius Z. Anal. Chem., **317** (1984), p. 333
- 83) D. J. LELAND, D. B. BILBREY and D. E. LEYDEN: Anal. Chem., **59** (1987), p. 1911
- 84) M. HEIN, P. HOFFMAN and K. H. LIESER: Fresenius Z. Anal. Chem., **333** (1989), p. 718
- 85) C. T. YAP: Appl. Spectrosc., **21** (1988), p. 1250
- 86) A. V. BOHLEN, R. KLOCKENKÄMPER, G. TÖLG and B. WIECKEN: Fresenius Z. Anal. Chem., **331** (1988), p. 454
- 87) R. ELLER and G. WEBER: Fresenius Z. Anal. Chem., **328** (1987), p. 492
- 88) W. BERNEIKE, W. EHLERS, J. KNOTH and P. RADEMACHER: Anal. Chem. Acta, **195** (1987), p. 289
- 89) W. GERWINSKI and D. GOETZ: Fresenius Z. Anal. Chem., **327** (1987), p. 690
- 90) R. S. BECKER, J. A. GOLOVCHENKO and J. R. PATEL: Phys. Rev. Lett., **50** (1983), p. 153
- 91) F. HEGEDÜS and P. WINKLER: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 251
- 92) D. E. LEYDEN: Trends in Analytical Chemistry, **4** (1985), p. VIII
- 93) 飯田厚夫, 合志陽一: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 956
- 94) 飯田厚夫: 日本結晶学会誌, **27** (1985), p. 61
- 95) 合志陽一, 飯田厚夫: 応用物理, **55** (1986), p. 389
- 96) B. SONNTAG: Fresenius Z. Anal. Chem., **324** (1986), p. 786
- 97) 土井清三: ぶんせき, **157** (1988), p. 256
- 98) H. SCHWENKE, W. BERNEIKE, J. KNOTH and U. WEISBROD: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 105
- 99) A. PRANGE and H. SCHWENKE: Adv. X-ray Anal., **32** (1989), p. 211
- 100) 合志陽一: 化学と工業, **42** (1989), p. 826