

## K-B ミラーを用いたマイクロビーム蛍光 X 線分析システムの開発

### Development of micro-X-ray fluorescence analysis using K-B mirror

寺田靖子<sup>a</sup>, 竹内晃久<sup>a</sup>, 鈴木芳生<sup>a</sup>, 小沼亮子<sup>b</sup>, 白井恭子<sup>b</sup>, 北島信行<sup>b</sup>, 保倉明子<sup>b</sup>, 中井泉<sup>b</sup>  
Yasuko Terada<sup>a</sup>, Akihisa Takeuchi<sup>a</sup>, Yoshio Suzuki<sup>a</sup>, Ryoko Onuma<sup>b</sup>, Kyoko Shirai<sup>b</sup>,  
Nobuyuki Kitajima<sup>b</sup>, Akiko Hokura<sup>b</sup>, and Izumi Nakai<sup>b</sup>

<sup>a</sup>高輝度光科学研究所センター, <sup>b</sup>東京理科大学

<sup>a</sup>JASRI, <sup>b</sup>Tokyo University of Science

20 keV 以上の高エネルギーX 線領域において、マイクロビームを実現するような全反射型集光ミラーの開発を行った。また、これをプローブとした重金属元素のマイクロビーム蛍光 X 線分析への応用も試みた。この結果、BL37XU での 37 keV という X 線エネルギーにおいて、1.5 μm (縦) × 1.3 μm (横) のスポットサイズが得られた。これを利用した走査型顕微鏡により、植物組織中に蓄積したカドミウムの分析を行うことができた。

A Kirkpatrick-Baez (K-B) mirror was developed for X-ray fluorescence (XRF) analysis in high-energy region. The monochromatic X-ray was focused by a K-B mirror and the beam size was 1.5 (V) × 1.3 (H) μm<sup>2</sup>. High-energy microbeam-XRF analysis for Cd hyper-accumulator plant was performed at BL37XU of SPring-8. It was found that Cd was accumulated in the sieve tissues of the plants.

#### 背景と研究目的

高エネルギーX 線（ここでは 20keV 以上と定義する）のマイクロビーム応用は、これをプローブとした様々な実験が期待されてはいたが、光源の問題から実用化が困難であった。第 3 世代放射光源の登場により、高輝度かつ安定に高エネルギーX 線を得ることができるようになったため、ごく最近、SPring-8 においてフレネルゾーンプレート(FZP)を用いて 82 keV : 1μm<sup>1)</sup>, 100 keV : 0.5 μm<sup>2)</sup> という高エネルギーマイクロビームが実現された。

本研究では、高エネルギー領域の集光光学

素子として、明るく、かつ、色収差のない、全反射ミラーを選択し、100 keV 程度までの X 線を利用して、マイクロビームを形成することを目指した。また、蛍光 X 線分析への適用例として、Cd を高濃度に蓄積する植物における Cd 蓄積部位の解明を試みた。

#### 実験

全ての測定は、SPring-8, BL37XU にて行った。Fig.1 に K-B ミラーを用いた光学系を示す。ミラーの全長は 100 mm, Pt コートにより斜入射角は 0.8 mrad, 焦点距離はそれぞれ

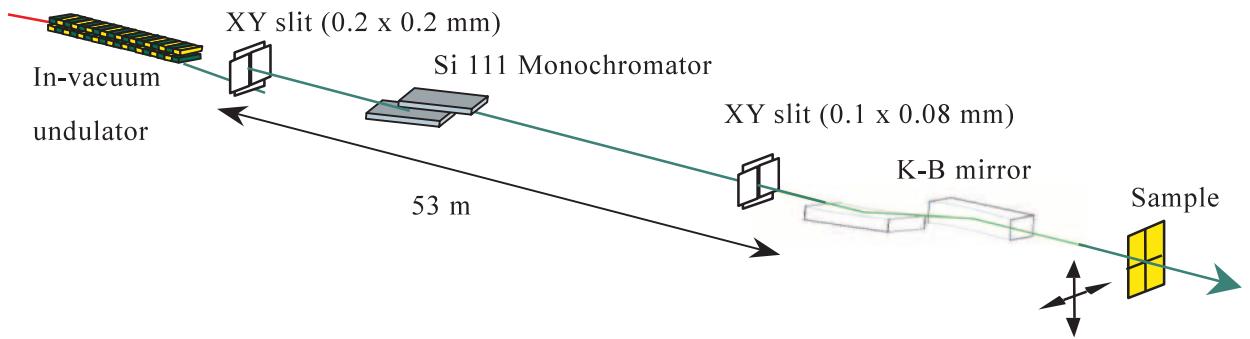


Fig. 1. Schematic diagram of X-ray microbeam system with total-reflection mirror optics.

250, 100 mm である。ミラーの材質は溶融石英、表面形状はベント研磨<sup>3)</sup>によって制御されている。

植物試料は、カドミウム添加培地で水耕栽培したハクサンハタザオ(*Arabudopsis halleri*)であり、生きたままの試料を測定する必要があるため測定直前に切片を作成し、アクリル板に固定した後測定に用いた。

XRFイメージングは37keVのX線を用いた。試料までのX線パスは大気であり、試料から発生した蛍光X線をSi-SSDにより検出した。イメージングによりCdの蓄積部位を特定した後、Cd K-XANES測定を行い、Cdの化学状態についても知見を得た。

## 結果と考察

始めに、高エネルギー領域でのマイクロビーム評価を行った。X線エネルギーを37keVとして、Fig.1の配置におけるビームサイズをナイフエッジスキャン法により評価した。Fig.2はTa製ナイフエッジを用いて測定した結果である。透過光強度を青線で、その微分曲線を赤線で示した。微分曲線のFWHMで焦点位置でのスポットサイズを算出したところ、1.5 μm(縦) × 1.3 μm(横)という結果が得られた。この条件での空間分解能を検証するため、Ta製テストパターンのXRFイメージ

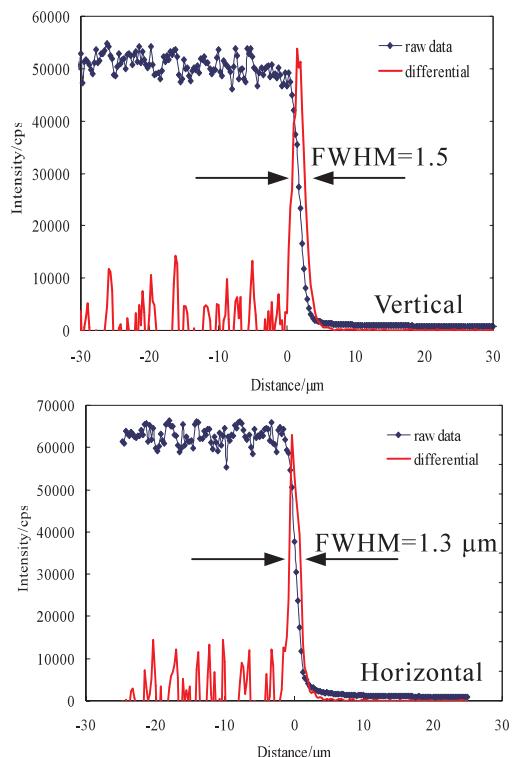


Fig. 2. Focused beam profiles measured by knife-edge scan. The X-ray energy was 37 keV.

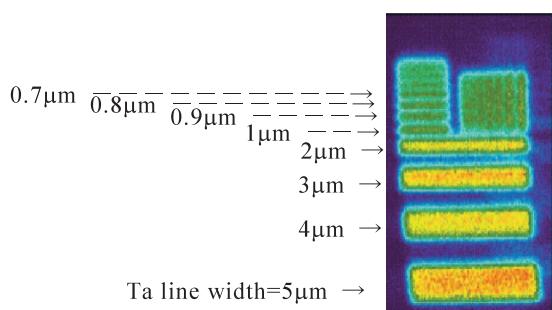


Fig. 3. Ta L $\alpha$  scanning microscopy image of test patterns.

ージングを行った。Fig.3 は Ta L $\alpha$ 線のイメージング結果である。寒色から暖色になるに従って、Ta の蛍光 X 線強度が増大していることを示している。Fig.3 より、Ta 線幅 0.7  $\mu\text{m}$  程度まで識別可能であり、高エネルギー領域において、全反射ミラーで 1  $\mu\text{m}$  オーダーのマイクロビームが得られることが確認できた。

植物組織のマイクロイメージングの一例として、葉の表面に点在しているトライコーム

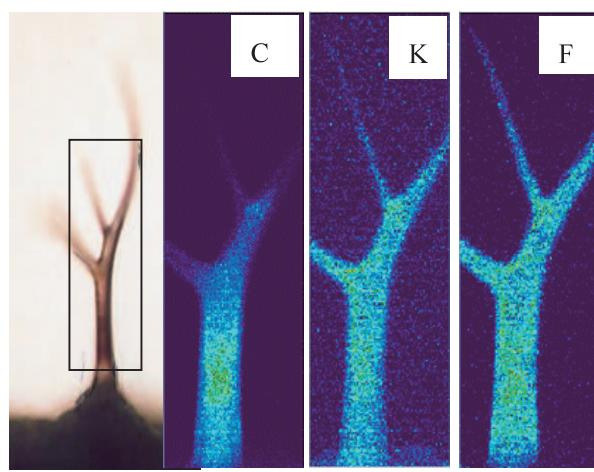


Fig. 4. Photograph and XRF imaging of the trichome. Field of view is 320  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ .

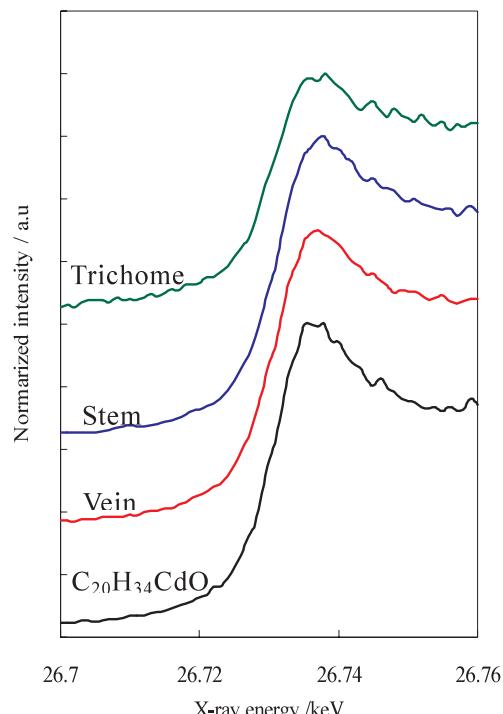


Fig. 5. Cd K-edge micro-XANES spectra of the alpine plant tissues.

と呼ばれる毛状の器官の結果を Fig. 4 に示す。測定は、X 線エネルギー:37keV, 1.5  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ , 0.1 sec/pixel の条件で行った。トライコームは顕微鏡下で葉からメスで切り取り、分析に供した。光学顕微鏡像から、トライコームは二節からなる器官と思われるが、K, Fe といった必須元素がトライコーム全体に分布しているのに対して、根元付近の節で Cd の偏在が認められた。

トライコーム、茎、葉脈などの XRF イメージングを行った後、Cd 蓄積部位において K 端の XANES 測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。吸収端のケミカルシフトからは、2 倍であることが示唆された。また、各組織においてスペクトルに変化がほとんど見られないことから、Cd の化学形や酸化数は一定であることが推察されるが、詳しい化学形態や Cd 周りの環境については今後詳細に検討を行っていく予定である。

以上のように、高エネルギー領域において、1  $\mu\text{m}$  という明るいマイクロビームを達成することができた。また、XRF 分析の適用例として、環境浄化技術として近年注目されている重金属蓄積植物について測定を行い、従来法では不可能であった組織あるいは細胞レベルでの対象元素の分布・化学形態についての知見を得ることができた。

## 今後の課題

高エネルギーマイクロビームを得ることができ、XRF 分析に関して実用レベルであることが実証できたので、新しい重元素分析法として普及させていきたい。また、極短波長のマイクロビームとして、X 線回折などへも応用を広げていきたいと考えている。

## 参考文献

- 1) M. Awaji, Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano,  
N. Kamijo, M. Yasumoto, Y. Terada and S.  
Tamura, Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 4948.
- 2) N. Kamijo, Y. Suzuki, H. Takano, S. Tamura,  
M. Yasumoto, A. Takeuchi and M. Awaji,  
Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 5101.
- 3) A. Takeuchi, Y. Suzuki and H. Takano, AIP  
Conference Proc. **705** (2004) 760.