

NMCC の PIXE で定量分析可能な試料

-えっ? こんな試料でも分析できるの?-

世良耕一郎¹、後藤祥子²、高橋千衣子²、齋藤義弘²
寺崎一典¹、佐々木敏秋¹、伊藤じゅん³、ニッ川章二⁴

¹ 岩手医科大学サイクロトロンセンター

〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

² 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター

〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

³ 日本アイソトープ協会学術部、⁴ 同管理本部

〒113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

1 はじめに

NMCC の PIXE におけるキャッチフレーズの一つは、「全ての試料の定量分析を行います」であり、実際に多分野にわたる多種多様な試料の定量分析が行われてきた。利用の中心をなす医学・生物学試料の特徴は、① 硬組織以外は軽元素が主体であり、軽元素マトリクス中の微量重元素分析を得意とする PIXE の適用が有利であること、② 一般的に十分な量が確保できず、数 mg 以下の試料しか採取できない場合が多いこと、などが上げられ、その他に③ 試料の採取法・保存法なども分析に影響を与えやすい点などがあげられる。それと対照的なのが地球科学における試料であり、その特徴は、① 重元素主体の試料が多く、特に鉱石のように特定の元素濃度が突出する場合にはその存在のため他元素の分析感度に悪い影響を与えること、② 試料の量としては数 10 mg 以上の確保が容易なこと、③ 無機成分が主体であり、軽元素が少ないため無標準法（後述）が適用できないこと、④ 粉末状の試料が多いこと、⑤ 一般に保存法は大きな問題とならないこと、などである。

それに対し環境科学における試料は多種多様であり、大気環境学においてはナノ粒子を含むエアロゾル、雨水、雪、霧、樹氷、氷河から地衣類などの植物まで、水圏においても海水、河川水、湖沼水、藻類、プランクトン、河川・湖沼の底質、魚類・貝類など、また有害元素による環境汚染問題に関しては、飲料水、農作物・水産物などの食物、生態系への影響調査などの目的での動植物、作業環境の粉塵から、曝露評価のために人体から採取される頭髮やヒゲなどの体毛・爪・血液・尿・汗に至るまで、数十種の多種多様な試料の分析が要求される。図 1. に、平成 21 年度までの分野別分析試料の経緯を示す。図にみられるように現在まで 10 万試料近くの分析が

行われている。図2には、生命科学系（含環境科学）に限定し、細分化した分野に対する分析試料数経緯を示す。近年特に、環境科学や公衆衛生学における需要が急激に伸びていることが分かる。表1にはNMCCで今まで分析が行われた主な試料の分析数を、試料の種別に分けて示す。表1に見られるように最も分析数の多いのが毛髪であり¹⁻³⁾、アジアにおける有害元素による広域的汚染問題を中心に1万試料ほどの分析が行われている。近年は、「食のリスク評価」のための分析需要も高まっている⁴⁾。

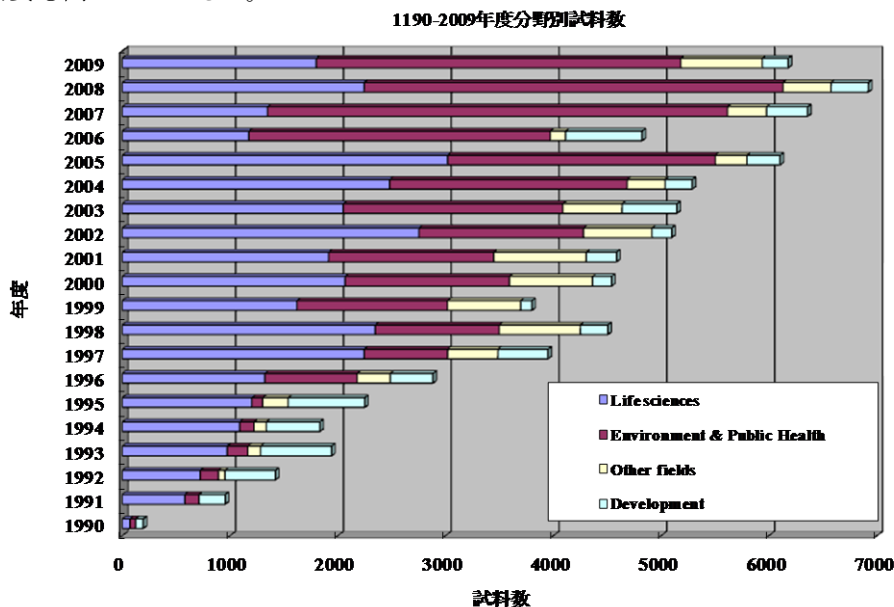


図1. 2009年度までの分野別分析試料数経緯

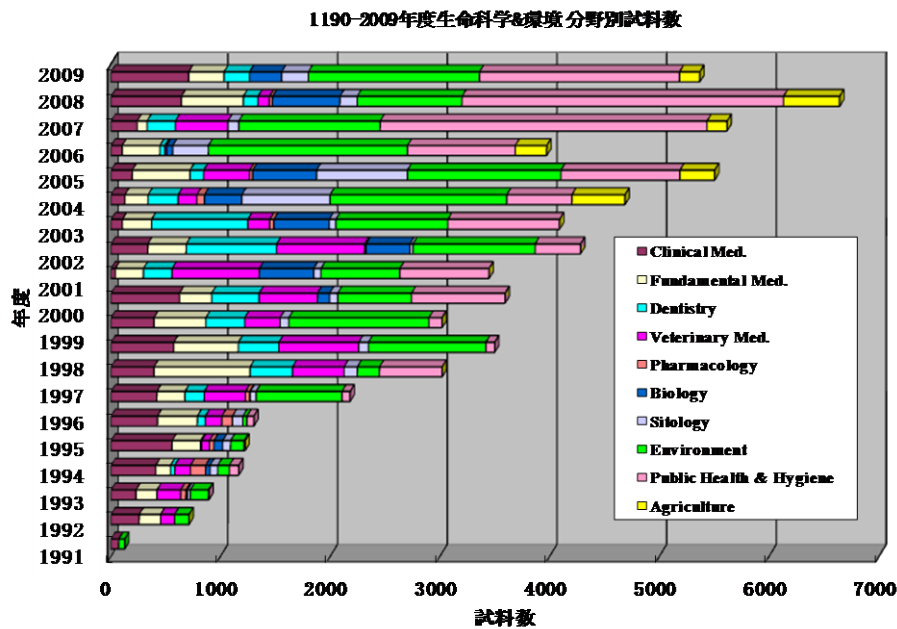


図2. 2009年度までの生命科学・環境科学における分野別分析試料数経緯

このような千差万別の試料に対応するため、我々はユーザーの要望に応じる形で方法論の開発を行ってきた。例をあげれば、毛髪試料は通常の内標準法で正確な分析を行うのは困難で、試料調製に多大な労力と時間を要し、しかも多量の毛髪が必要となる。そのため我々は体毛試料

に対する「無調製・無標準法」の開発を行った^{5,6)}。本法により、5 mm の毛髪 1 本で高精度の定量分析が可能となり、しかも試料調製の労力・時間は 1/100 に軽減された。本無標準法は元来微小生物試料の定量分析を目的としたものであり⁷⁾、最初は血清試料などの臨床検体に対して開発された⁸⁾。2008 年には、生検で採取された臨床検体、及び小実験動物の小臓器など、1 mg 以下の生体試料の定量分析法が確立されている⁹⁾。

表 1. NMCC における分析数の多い試料一覧

試料の種類別	詳細 (分析試料数)・<コメント>
頭髪・体毛	毛髪(約 10000) <5mm の毛髪 1 本から分析可能>
体液	全血、血清、血球、髄液、唾液、尿、汗、涙... (約 9000)
エアロゾル	均一状・点状・粉末状 (総計約 7500)
生体組織	肝臓(1200)、口腔粘膜・歯肉(1500)、骨(1400)、腎臓(800)、皮膚 (200)、脳・食道・胃・腸... (総計: 5600)
水	温泉水・湧水、井水、河川水、飲料水、農業用水、海水、湖沼水、雨水、雪、霧、樹氷... (総計: 約 4000)
地質・鉱物学試料	鉱石、土壌、岩石、温泉水、流体い包有物、湯の花... (総計 3500)
植物試料	葉、茎、根、花、導管液、海藻... (総計: 約 3000)
獣医学試料	血液、被毛、羽毛、内蔵、ヒヅメ... (総計: 約 2000)
食品学試料	魚貝類、農作物、加工食品、果実、果汁、山菜、きのこ... (総計: 約 1500)
考古学試料	土器、タール、人骨、土壌... (総計: 約 500)
その他多い試料	油、爪、灰、金属、栄養剤、点滴剤、胃ろう・腸ろう剤...

PIXE は本来、「軽元素マトリクス中の重元素分析」に適しており、鉱物学試料、材料工学試料、また土壌や灰などの高 Z 元素マトリクスの試料分析は困難であった。これらは環境科学においても分析需要の高い試料である。我々は、特殊吸収体の開発を行い、重元素主体の試料に対する他元素の分析感度を 2 桁ほど改善することに成功した^{10, 11)}。この「特殊吸収体」は、鉄が突出する血液試料など、生命科学系の試料にも応用されている。

上記のように多分野における多種試料の分析を行う場合、分析手段の多様性も求められる。NMCC では、真空に入れることが不可能な試料 (大きな考古学試料・培養細胞など) 分析の目的で大気 PIXE システムを構築し¹²⁾、その物理的定量法を完成させた¹³⁾ 結果、真空 PIXE と同様の精度での定量分析が可能となった。現在オイル試料に対する無標準法を完成させ^{14, 15)}、さらに生きた植物試料に対する無標準定量法もほぼ完成し、近日中に報告を行う予定である。また、環境科学においてしばしば注目元素となるフッ素の分析は通常の PIXE では困難であるが、我々は Pure-Ge 検出器を購入、検出効率を正確に測定したことにより、通常の PIXE で分析可能な元素に加えフッ素分析も可能となった^{16, 17)}。これは 110 keV の prompt γ -rays のスペクトル解析を基礎にしており、複数の研究に応用されている^{18, 19, 20)}。

世界で最も多数試料の分析を行う NMCC においては、「測定効率」も大きな要素となる。上記「特殊吸収体」の開発により、重元素マトリクス試料の分析時間が大幅に短縮されるなど、分析・解析法による効率化を図ったことも大きな要因だが、測定法において複数の検出器を同時に用いる「同時分析システム」の開発も進められてきた。一般に PIXE で分析を行う試料は軽元素の濃度が高く、さらに軽元素に対する X 線発生断面積も大きいため、吸収体を用いずに測定を行うと重元素の分析は不可能となり、全元素分析のためには吸収体 on/off の 2 回の測定が必要となる。我々は「2 検出器同時測定システム」を 20 年前に完成させ、全元素の短時間分析を可能とした。現在 1 試料あたりの分析時間は、3~10 分程度である。また上記 Ge 検出器によるフッ素

分析と通常の2検出器によるPIXEを同時に行う「3検出器同時分析システム¹⁶⁾」も開発された。さらに大気PIXEと真空PIXEを同時に行い、異なる2種の試料分析を同時に行う「真空・大気同時分析システム²¹⁾」の開発を行い、現在は大気PIXEにおける「2検出器同時分析システム」の構築を行っている。分析システムに関しては、以下に詳細を記す。

本稿は、NMCCユーザーの方々にあらためてNMCCにおけるPIXEの概要、設備、調製・測定・解析・定量法の紹介を行い、利用者の方々がレポートを書くときなどの参考資料にして頂くとともに、現在何ができるのかを明示することにより、皆様のより多角的な利用の推進を図る目的のために寄稿するものである。

2 NMCCにおける分析システムと測定法

2.1 加速器とビーム輸送系

我々の加速器は医療用小型サイクロトロン、島津 MINITRON-MCY1750 である。この種の小型サイクロトロンは PET 専用に開発され、他の目的に使用されることは稀であった。一般のサイクロトロンと異なる点は、軽元素の RI 製造に目的が限定されているためエネルギーが低いことと、陽子・重陽子に粒子が限定され、かつその加速エネルギーが固定されていることである。一方 PIXE においては、最適な加速エネルギーは陽子 3 MeV 前後とされ²²⁾、医療用小型サイクロトロンを用いた場合（通常陽子 12-16 MeV）はその4倍ほどエネルギーが高いため、感度の良い測定が困難である。我々は、 H_2^{1+} イオンを重陽子の加速パラメータを用いて加速することにより、4 MeV の陽子を引き出すことに成功した²³⁾。当時、PET の利用は ^{15}O による局所脳血流量などの gas study が主体であったが、近年は ^{18}F や ^{11}C 化合物標識の薬剤に主流が移りつつあり、その場合 30 分ほどの照射でサイクロトロンの使用は完了する。他の時間を PIXE に利用することにより、加速器の最大限の有効利用が可能となった。心配された陽子ビーム中への重陽子ビームの混入は、磁場調整によってほぼ解決できた。詳細は参考文献 23 を参照されたい。

2.2 真空 PIXE における測定システム

我々は初年度から2台の Si (Li) 検出器を設置し、それらの検出効率を PIXE 自体で正確に測定する方法を開発²⁴⁾、「2検出器同時分析システム」を構築した²⁵⁾。No. 1 検出器は試料の組成に応じ、100~1000 μm の Mylar film やピンホールを空けた Mylar に種々の金属フィルムを組み合わせた「特殊吸収体」などの吸収体を装着し、K 以上の重元素の測定を行う。一方、No. 2 検出器は吸収体なしで Na~Ca の軽元素分析を行うが、計数率を調整するため、1~2 mm ϕ のグラフアイトコリメータを装着し使用される。この計測システムにより、通常のアロゾル試料などは 3~5 分、毛髪や生体試料なども 5~10 分の短時間での測定が可能となった。

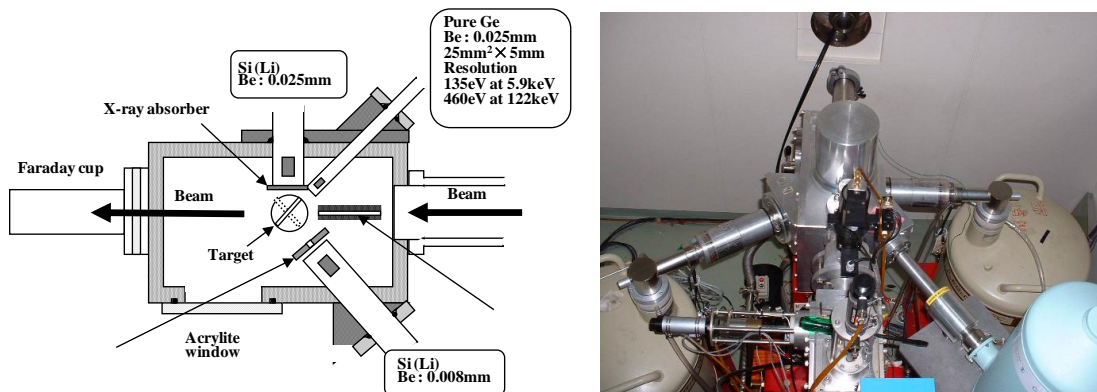


図3. 真空 PIXE システムにおける照射・測定系配置図 (左) と外観写真 (右)

主にフッ素分析の目的で購入された Ge 検出器を用いた測定システムにおいては、先ず Ge 検出器の検出効率の正確な測定が行われ、Si (Li) No.1 検出器とほぼ同様な PIXE による重元素分析と、数 MeV までの prompt γ -rays の測定が可能となった。特に 110 keV のフッ素の γ -ray peak は、内部標準元素や Fe、Ca などの X-ray peaks と同一のスペクトル内で測定が可能であり、X 線発生断面積を γ 線発生断面積に置き換えるのみで、他の元素の場合と同様の手順でのフッ素分析が可能となった。図 3 に真空 PIXE 分析システムにおける 3 検出器の配置図及び写真を示す。詳細は本報文集第 10 巻（参考文献 26）を参照されたい。

2.3 大気 PIXE における測定システム

大気 PIXE においては、Si(Li) (PGT LS10138HT: 分解能 137 eV at 5.98 keV) が専用に設置され、その検出効率は X 線の空気中での吸収を含む形で実測され、決定された。その結果、真空 PIXE と同様の精度での定量分析が可能となった¹³⁾。さらに大気 PIXE における毛髪試料に対する無調製無標準法の開発も行われた²⁷⁾。また、慢性的なマシンタイム不足を解消する目的で「真空・大気同時分析システム」の開発も行われ²¹⁾、測定効率の向上が図られている。さらに大気 PIXE ポートにおいて真空あるいは He 雰囲気中で測定を行う専用散乱槽も完成し、真空・真空、もしくは真空・He 雰囲気同時測定システムの構築も計画されている。図 4 に、大気 PIXE システムの配置図と外観を示す。

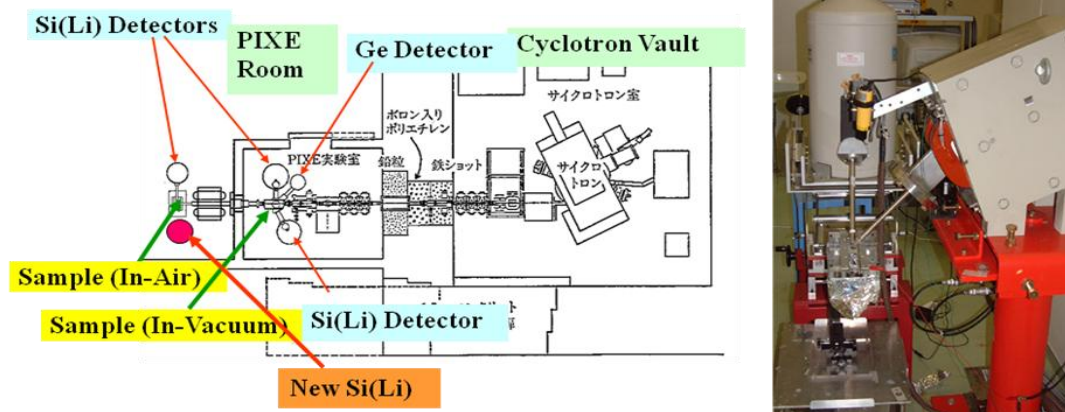


図 4. 大気 PIXE システム配置図 (左) と外観 (右)、新検出器はまだ組み込まれていない。

現在のところ、大気 PIXE 専用の検出器は上記の 1 台のみであり、従って全元素分析のためには吸収体 on/off の 2 回の測定を余儀なくされており、その都度ビーム電流の大幅な調製が必要である。このたび、科研費基盤研究 B において「アジア有害元素汚染地域における食のリスク評価と専用大気 PIXE 分析装置の開発」（代表者：世良）が採択された（平成 22-24 年度）。主テーマは「アジアにおける食のリスク評価」であるが、農作物を生きのまま分析することにより有害元素の植物中動態を調べるための「生きた植物試料に対する定量分析法の開発」を副テーマとしている。そのための大気分析システムの整備のため、新 Si (Li) (PGT-LS10129) を購入し性能テストを終えた（平成 22 年 11 月）。現在（平成 23 年 1 月）専用の据付架台が作製され、大気 PIXE システムへの組み込みが行われている。今後、標準試料を用いた検出効率の測定を行い²⁴⁾、大気 PIXE における 2 検出器同時測定システムの構築へ進む予定である。生きた植物試料に対する無標準法はほぼ完成し（後述）、それに 2 検出器同時測定システムを応用する予定である。

2.4 二試料・多検出器同時測定システムの開発

前述のように真空 PIXE における 3 検出器同時分析システムは完成され、Na~U までの分析に加え、フッ素 (F) の同時定量分析が可能となった^{16,17)}。さらに、真空・大気二試料同時分析法の開発も行われ²¹⁾、通常の真空 2 検出器と大気 1 検出器を同時に使用する測定システムが完備されている。現在のところアンプと高圧電源が 3 組しか揃えられておらず、大気 2 検出器と真空 2 検出器同時測定には対応できないが、今後徐々に整備を行う予定である。

3 NMCC における解析システム

3.1 Data acquisition system

それぞれの検出器で測定された信号は、検出器 No. 1 に対してはハードの多重波高分析器 (MCA) で、その他の検出器に対しては 4 台のソフト MCA でスペクトルデータとして取り込まれ、世良が開発した TRANPC コード²⁸⁾によりバイナリ形式を統一した上で複数の PC に保存される。Excel などでの処理を行う場合には、数種のテキスト形式での保存も可能である。

3.2 Spectrum 解析プログラム SAPIX

SAPIX (Spectrum Analysis for PIXE) は 1988 年に Version 1 が世良により開発され²⁸⁾、全国や一部海外の研究機関にも配布されている PIXE 専用の X 線スペクトル解析コードである^{29, 30)}。SAPIX にはスペクトル解析に必要な数十の機能が備えられており、NMCC のデータ解析は全てこの解析コードで行われている。4 種のバイナリ形式と、全てのテキスト形式のスペクトルデータの読み込みが可能である。DOS 上で働くが、Windows 上で直接動く形式への変換も試みられている。内容の詳細に関しては何回か報告済みであり、参考文献 28-30 を参照されたい。

3.3 定量計算プログラム KEI

SAPIX により解析されたデータを用い、定量計算プログラム KEI により各元素濃度が求められる。KEI は 1992 年世良により開発され²⁸⁾、同年栄研化学(株)可児氏により改良が行われた。これは、SAPIX により得られたピーク面積と、予め計算や実測により求められている 3 つの物理量 (X 線発生断面積・検出器の検出効率・吸収体の X 線透過率) を表から読み込み、各元素の定量値を導くプログラムであり、濃度値を求めるため日常的に使われている。

3.4 その他のプログラム

上記 3 種の物理量を求めるためのプログラムがそれぞれ開発されている。X 線発生断面積の基礎となる電離断面積を求めるプログラムとしては、ECPSSR 理論³¹⁾に基づく ICPER が開発され²⁸⁾、陽子・重陽子・ α 粒子・ ^3He 粒子衝撃における、全ての元素・入射エネルギーに対する電離断面積が数秒で計算可能となっている。ECPSSR 理論は、PIXE で用いる入射エネルギー領域においては 2~3% の精度で実験値を再現する正しい値を与えることが確認されている^{32, 33)}。

検出効率曲線を決定するプログラムとしては EFF が開発された²⁴⁾。これは検出効率の実測値に対し、5 つの量 (Si (Li) 不感層の厚さ・Au 電極の厚さ・Be window の厚さ・表面の氷の膜の厚さ・Si (Li) 空乏層の厚さ) の parameter fitting により検出効率曲線を全エネルギー領域に対して決定し、KEI で用いる物理量 table に書き込むものである。図 5 に、実際に測定値に対して fitting により求められた検出効率曲線を、検出器 2 の場合を例に示す。実測値の求め方に関しては、参考文献 24 を参照されたい。

吸収体の透過曲線に関しては、我々は特殊な吸収体を日常的に用いているためその決定に関しては従来の方法では困難であり、独自の方法が開発された³⁴⁾。これは、吸収体 on/off のスペ

クトル同士を直接除算し、透過曲線を決定する独創的な方法である。その工程をプログラム化したものがABSであり²⁸⁾、この方法とコードを用いれば、いかなる複雑な形状の吸収体（ファニーホール・ピンホール・プラスチック・メタル等とそれらの組み合わせ）でもその透過曲線を同一の手順で簡単・正確に決定することができる。この方法の開発により、上述のように重元素が突出する試料の高感度分析が可能となった。図6には、ABSを用い、Cr フォイル吸収体に対する等価曲線が決定されるまでの手順を示す。その他、無標準法により指標元素濃度を決定するための種々のプログラムが開発されている。

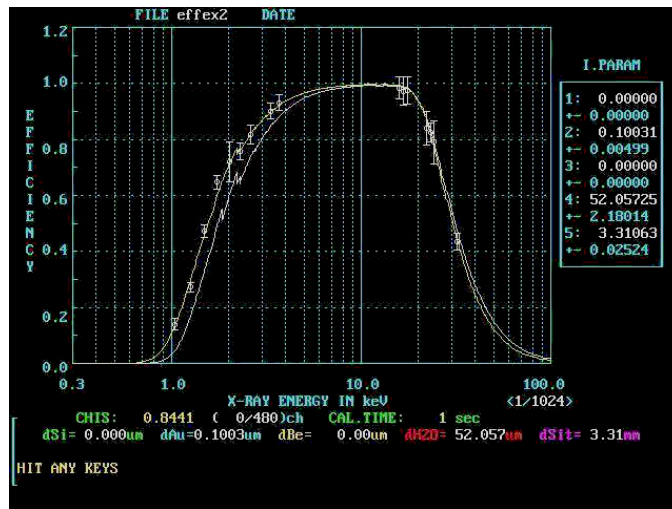


図5.“EFF”を用い、測定値に対してのfittingにより求められた検出器2に対する検出効率曲線（低エネルギー領域で高い値を示す曲線）、図中には仕様値に基づき得られた曲線（同、低い値を示す曲線）も示されている。

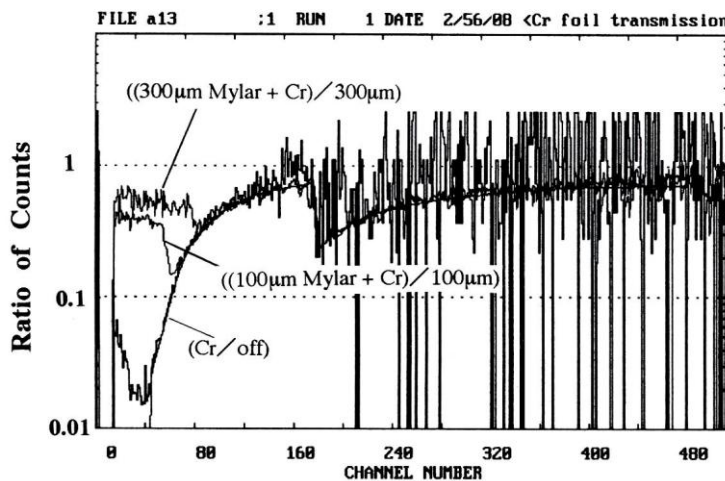


図6.“ABS”を用い、Crの吸収端を利用した吸収体の透過曲線が決定されるまでの手順。エネルギー領域に応じ、“Cr/off”、“100 μm Mylar+Cr/100 μm Mylar”、“300 μm Mylar+Cr/300 μm Mylar”に分けて測定されたデータをつないでいる。

4 試料調製法

4.1 ピペッティング法

水・血清・尿などの液体試料に対しては、試料自体は無調製で内部標準の添加が可能である。その場合、試料調製は天秤を用いずピペット操作のみで行うことができる。例を上げれば、通常

の水試料に対しては、1 cc の水をピペッティングによりチューブに入れ、1000 ppm の In・Ag・Y などの標準液を 10 μ L それに加え vortex mixer で均一化すれば、10 ppm の試料に調製できる。それを通常 30 μ L ほどバックリング膜上に滴下し乾燥させターゲットの出来上がりとなる。血液や尿の場合には、通常 100 ppm の内部標準を添加する。図 7 にピペッティングによる水試料調製の手順を示す。

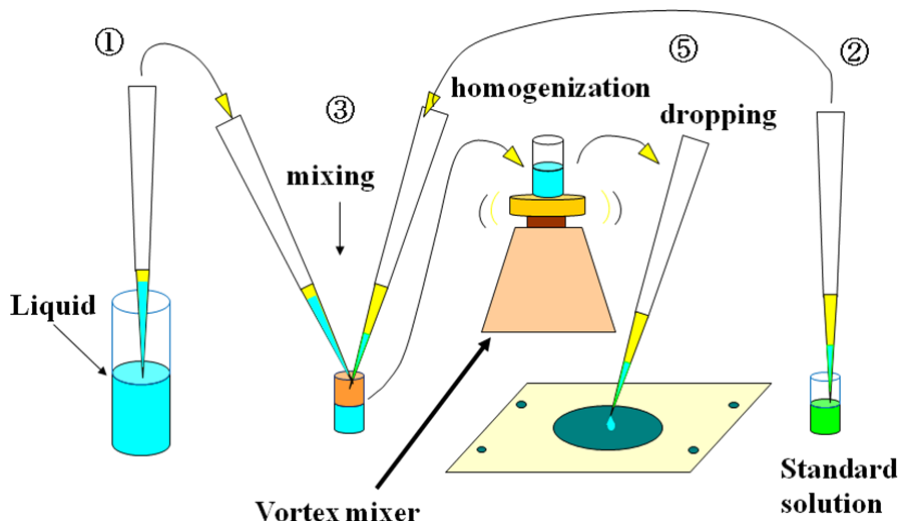


図 7. ピペッティングによる水試料調製の手順。

4.2 硝酸灰化法

NMCC における一般の生物試料に対する定量法の基本は内部標準法である。本法の適用のためには、target 中で試料自体の均一性、及び内部標準元素と試料との均一性が保証されていることが前提条件となる。当初、生体試料などを蒸留水と共にメノウ乳鉢内で手操作により均一化する手段が採られていたが、線維化した生体試料などの場合、均一性に問題が生じる場合も多かった。NMCC においては秋田大学岩田吉弘氏のアドバイスのもと、共著者である二ツ川が硝酸灰化法を確立し³⁵⁾、それが生物試料の試料調製法の基準となっている。図 8 に硝酸灰化法の手順を示す。

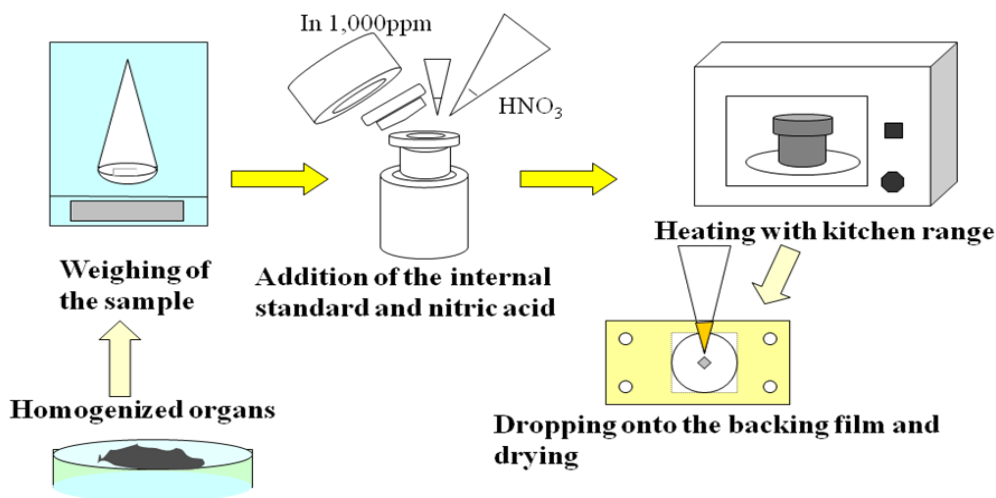


図 8. 硝酸灰化・内部標準法試料調製の手順

同法は、テフロン製専用圧力容器内に試料と濃硝酸を入れ内部標準液（通常希硝酸溶液）を添加、電子レンジを用いて灰化、均一化し（灰化後に標準液を添加する場合もある）、バックキグ膜上に滴下・乾燥させターゲットとするものであり、試料調製に要する時間が短く、多くの場合良い再現性が得られることが確認されている。しかし唯一の欠点は、フッ素・塩素・臭素・ヨウ素などのハロゲンをはじめ揮発性の元素が散逸する点にあり、そのためそれらの元素分析をも目的とする場合には採用できない。硝酸灰化法の手順の詳細は、参考文献 35 を参照されたい。

さらに松田氏（当時岩手医科大学化学教室）は、灰化した後、薄く均一なターゲットを作成する目的で、灰化液を噴霧しバックキグ膜上に固定する方法の開発も行っている³⁶⁾。これらの方法の精度・再現性は、NIST-Bovine Liver をはじめとする数種の標準試料の分析結果を保証値と比較することにより常に確認され、標準試料の分析数は現在まで 1000 回を超えている。

4.3 粉末内部標準法

上記硝酸灰化法は有機物主体の試料に有効であるが、土壌・岩石・焼却灰などの無機物で構成される試料には適用困難である。また、後述の「無標準法」は内部標準の添加を必要としないが、この方法も有機物マトリクス試料にのみ適用可能である。そのため世良等はこれら高 Z 元素マトリクスの粉末状試料に対して、粉末状の内部標準を用いる「粉末内部標準法」を確立した³⁷⁾。本法はパラジウムカーボン (Pd-C) 粉末を内部標準として用いるもので、メノウ乳鉢中でおおよそ 10000 ppm となるように試料に添加し均一化するものであり、均一性・再現性は極めて満足すべきものである。Pd-C 粉末を用いることの利点はいくつかあり、それらは① Pd-C が 5% Palladium に調製されているため、少量の試料に対する内部標準の秤量精度が保てる、② Pd の L-X rays が Ar-K 付近に出るため、他元素の分析精度に殆ど影響を与えない、③ Pd-C は漆黒であるため、試料との均一性が目で確認できる、などである。本法は 5 μm 以下の微粒子に対しては非常に精度が高いが、唯一の欠点は Pd-C 中に Fe、Zn、Ca などの不純物がある点であり、これらの元素の濃度が低い試料に対しては精度に問題が生じる。その場合 Pd-C を加えたターゲットで上記以外の 1 元素の濃度を求め、次に Pd-C 無添加ターゲットを測定しその 1 元素を内部標準とみなして定量分析を行う二回測定法がとられる。5 μm 程度の粒径であっても、Na~Al までの低エネルギー X 線に対しては粒子内の自己吸収が問題となるが、その補正を自己無撞着になるまで繰り返し行う方法も開発された³⁸⁾。粉末内部標準法で調製されるターゲットは、上述の「特殊吸収体」で測定を行う場合が多い^{10,11)}。図 9 に粉末内部標準法による試料調製の手順を示す。

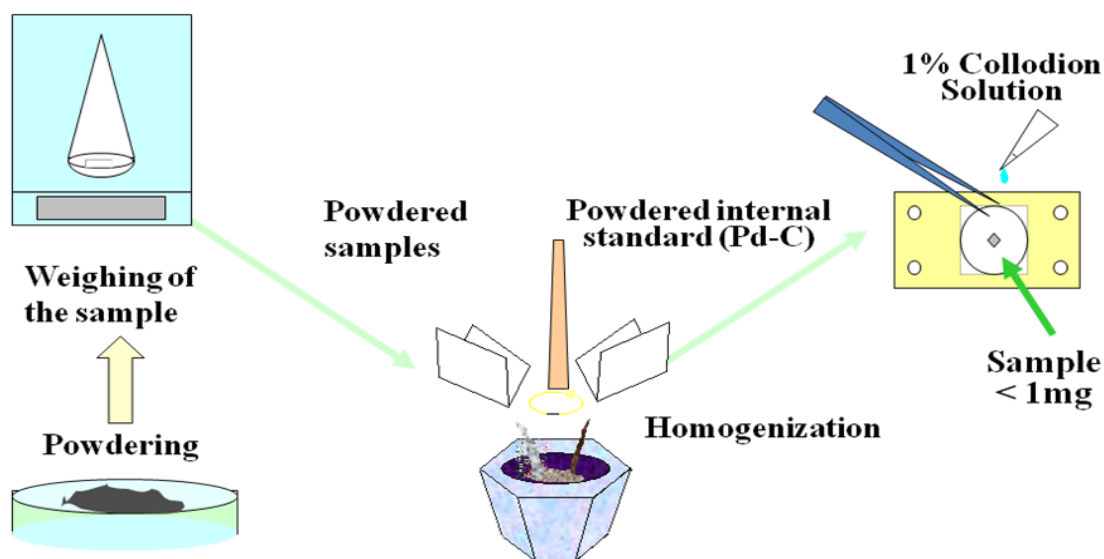


図 9. 粉末内部標準法に基づく試料調製の手順

4.4 生物試料に対する粉末内部標準法

環境科学の分野においては、フッ素などのハロゲンが注目元素となることが多く、また食品栄養学の観点からもヨウ素の濃度が重要な意味を持つ場合がある。4-2で紹介した硝酸灰化法を用いた場合それらはほぼ失われ、また硫黄やセレンなど、灰化条件によっては一部が失われると指摘される元素もある。特に環境研究において重要なフッ素分析を行う目的で、純 Ge 検出器を用いた分析システムを構築したことは前述の通りであるが、その場合試料調製法もハロゲンに対応できるものでなければならない。伊藤等は、生物試料を液体窒素中で凍結粉碎・微粒子状にし、それに対して Pd-C を用いた粉末内部標準法を適用することにより、ハロゲン分析を可能とする調製法を確立させた³⁹⁾。土壌や焼却灰の場合と異なり Pd-C 中の不純物が大いに問題となるが、上述のように Pd-C 中には不純物として存在しない K を本法で定量し、Pd-C を加えないターゲットの他元素濃度を K を内部標準とみなして求める方法により、野菜・山菜などの分析を行うことができた⁴⁰⁾。図 10 に、生物試料に対する粉末内部標準法のための試料調製手順を示す。

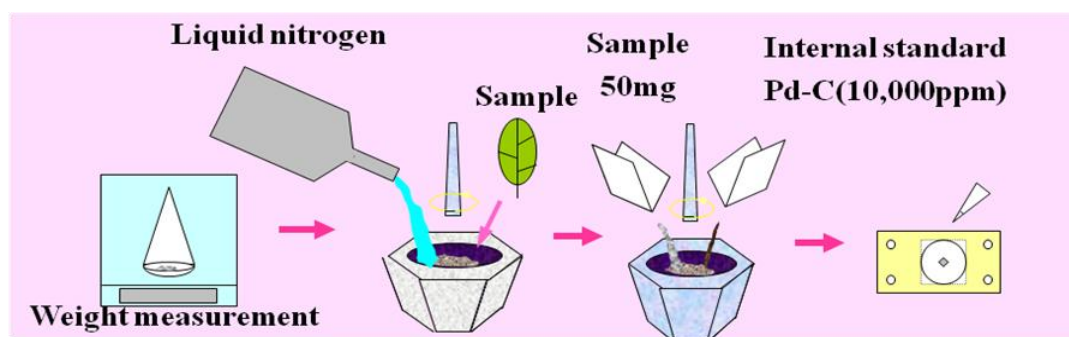


図 10. 生物試料に対する、液体窒素を用いた均一粉末化と粉末内部標準混入の手順。

4.5 無標準法適用試料に対する調製法

無標準法（後述）が適用可能な試料の場合、調製の手順は著しく簡略化される。毛髪やツメ試料はアセトンできれいに拭いて貼るだけ（蒸留水を用いると K、Br など一部の元素が漏出することが確認されている）、尿・血清・全血・髄液・汗などの体液は一滴バックリング膜上に滴下するだけ、生体試料は 1 mg 以下の少量をそのままバックリング膜上に乗せ乾燥させるだけでターゲットが完成する⁹⁾。内部標準法適用の場合、分析結果は試料調製の熟練度に大きく左右されるが、無標準法の場合は誰が行っても同様の結果が得られ、しかも試料調製の手間・時間が何十分の一に軽減される。

4.6 外部標準法適用試料に対する調製法

ニュークレポアフィルター上に採取されたエアロゾル試料などは、ほぼ均一試料とみなすことができる。何故なら、粒子が孔に詰まるとその部分の空気の流れが遮断され、他の空いている孔に次の粒子が流れる、いわゆる negative feedback が働くためである。河川の不溶成分をフィルター上に吸引するような場合も同様である。それらの試料には、「均一試料に対する外部標準法」が適用される⁴¹⁾。インパクトなどで粒径別に採取されるエアロゾル試料の中には、点状に採取される場合も多く、その場合「点状試料に対する外部標準法」が適用できる⁴²⁾。いずれも原理は後述するが、それらに対する試料調製も極めて簡潔でフィルターを切って貼るだけで良い。（点状試料の場合、beam spot 内に複数の点が含まれないように注意する必要がある。）図 11 にフィルター上に採取されたエアロゾル試料の試料調製手順を示す。

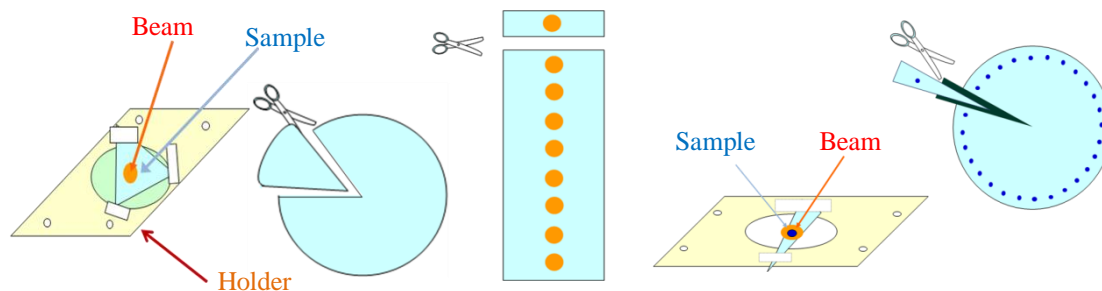


図 11. エアロゾル試料に対する試料調製法、均一試料(左)・点状試料(右)のそれぞれの場合のビームとの関係も示す。

5 定量分析法

5.1 絶対定量法

PIXE は標準を用いず絶対定量を行うことが可能な数少ない方法の一つである。PIXE において検出器で検出されるある元素 i の特性 X 線収量: Y_i は以下の式で与えられる。

$$Y_i = N_p \cdot N_T \cdot \sigma_i^X(E_p) \cdot \text{eff}(e_{Xi}) \cdot A(e_{Xi}) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

ここで e_{Xi} は元素 i の特性 X 線エネルギーを、 E_p は陽子ビームのエネルギーをそれぞれ表わし、 N_p は測定時間中に試料を通過した陽子の個数、 N_T はターゲット 1 cm^2 あたりの当該元素 i の個数、 $\sigma_i^X(E_p)$ は X 線発生断面積でありこれは 1 cm^2 あたり元素 i が 1 個存在しその任意の場所に入射粒子 P が 1 個入射した場合、その特性 X 線が発生する確率を表わす。さらに続く 3 つは、 $\text{eff}(e_{Xi})$ が e_{Xi} のエネルギーの X 線に対する検出効率、 $A(e_{Xi})$ は同じく用いた吸収体中の X 線透過率、 $d\Omega/4\pi$ は検出器の有効立体角を示す。(上式においては十分に薄いターゲットが想定され、X 線の試料中自己吸収は考慮されていない。) この式を用いれば、試料中当該元素の個数 N_T を求めることができる。しかしこの式はターゲットが均一の厚さ、またターゲット中での元素 i が完全に均一濃度に調製された場合に適用可能であり、実際の分析でそのような試料調製を行うことは難しい。また、有効立体角やビーム電流測定には、一般に大きな誤差を伴う。

5.2 内部標準法

そこで一般的に用いられるのが内部標準法である。これは予め既知濃度の内部標準元素を試料に均一に混ぜ、標準元素 s の濃度 C_s と、標準元素 s ・求める元素 i の X 線に対する X 線発生断面積・検出効率・吸収体中の透過率が既知であれば、元素 i の濃度 C_i は以下の式で求められる。

$$C_i = C_s \cdot \frac{Y_i \cdot \sigma_s^X(E_p) \cdot A(e_{Xs}) \cdot \text{eff}(e_{Xs})}{Y_s \cdot \sigma_i^X(E_p) \cdot A(e_{Xi}) \cdot \text{eff}(e_{Xi})}$$

この式から分かるように、立体角・入射粒子数はキャンセルされるため測定は不要であり、他の物理量の誤差も相対誤差となるため絶対定量法と比べ精度の良い分析が可能となる。通常の試料の分析に対しては、この内部標準法が基本となる。

5.3 外部標準法

上述のように、フィルターに吸引されたエアロゾルや水溶液中の懸濁物(不溶成分)などは、外部標準法により定量分析が可能となる。図 12-a に均一試料に対する外部標準法の原理を示す。先ず厚さ (ng/cm^2) が既知である標準試料を測定し入射粒子の個数を測定、それに対する標準元素からの特性 X 線収量を求める。次に試料を同じ照射・測定条件で測定することにより、ター

ゲット上に均一に存在する任意の元素濃度を、上式中のピーク収量 (Y) の比、X 線発生断面積 ($\sigma^X(E_p)$) の比、また上式中の $A(e_x)$ と $\text{eff}(e_x)$ の比、標準試料厚さより求めることができる。この場合、試料にビームが全て収まるように照射を行えば、ビームの分布は結果に影響を与えない。

一方、点状試料に対してはその原理を図 12-b に示す。ビームの径を大きく取り(通常 6 mm ϕ)、その中央部の均一なビーム強度分布に試料が全て包み込まれるような条件で照射を行う。同一条件下で絶対量 (ng) が既知の標準試料の照射行い結果を比較することにより、均一試料と同様な 3 つの物理量を考慮し試料中の当該元素量を ng の絶対量で求めることができる。

特にエアロゾル試料に対して本法が非常に有利であるのは、他の分析法とは異なり試料に全く手を加えないため試料調製に伴う不確定要素を排除でき、全く同一の照射・測定条件下で試料のみを送って分析を続けられるため、試料間の分析精度が極めて高い点にある。その長所は、step sampler などでエアロゾルを連続採取し経時変化を観測する際に顕著に表れ、スムーズな曲線が描かれる。

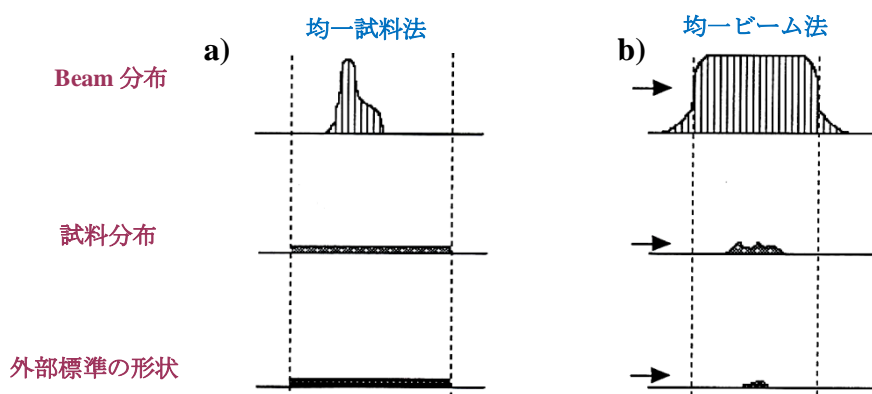


図 12. エアロゾル試料における均一試料(a)、点状試料(b)に対する外部標準法の原理と、ビームとの関係。

5.4 無標準法

NMCC の PIXE のキャッチフレーズの 1 つは「全ての試料の定量分析を行う」ことであり、それが NMCC の最大の特徴となっているが、そのためには無標準法 (Standard-free method) の開発が不可欠であった。無標準法の原理の特徴は、試料から発生する連続 X 線の収量を利用することである。これらの X 線は多くの成分より成るが⁴³⁾、一次近似においてはその全収量はターゲット中の電子数に比例し、それはほぼ(ビームで照射されている部分の)試料重量に相当する。一方、特定元素の濃度に比例して発生するのが特性 X 線ピークであり、前者に対する後者の比は我々にその元素の濃度に対応する情報をもたらす。図 13 に無標準法のためのスペクトル解析の手順を、血清試料の例に対して示す。まず a) においてバックリング膜から発生する連続 X 線 [2] をクーロン数で規格化し raw spectrum [1] から差し引き、net spectrum [3] を得る。b)では c) において斜線で示した領域の連続 X 線収量を求めるため、領域内の peak fitting を行いピーク成分を差し引き、c) において連続 X 線収量 Y_{CX} を求める。最後に指標元素 (血清の場合は K) のピーク収量 Y_1 に対する Y_{CX} の比を求め、予め決定されている変換係数を用い指標元素濃度を求める。

無標準法は世良等により主に生物試料に対して開発され⁷⁾、それぞれの種の試料に共通して多量に存在する元素 (毛髪であれば Zn、一般の生体試料の場合 K など) を指標元素として指定する。同種の試料を複数用意し、特定の領域の連続 X 線収量に対する指標元素のピーク収量の比を求め、それと内部標準法により求めた指標元素濃度とを比較することにより、その比から指標元素濃度を求めるための変換係数が決定される。

しかしここで問題となるのは、「連続 X 線の収量をどの領域において採るか」である。領域内

のピークはフィッティングにより差し引かれるが、巨大なピークが存在する領域は避けなければならない。また、連続 X 線収量が重元素濃度により大きな影響を受ける高エネルギー領域も避けた方が良い。一方低エネルギー領域においてはピークが乱立し、連続 X 線成分のみを取り出すことが困難である。このような状況は試料の種別により異なるため、それぞれに応じて最適な領域を決定しなければならない。通常の生体試料に対しては、4~6 keV 近辺の連続 X 線収量が用いられることが多い。詳細については参考文献 7 を参照されたい。

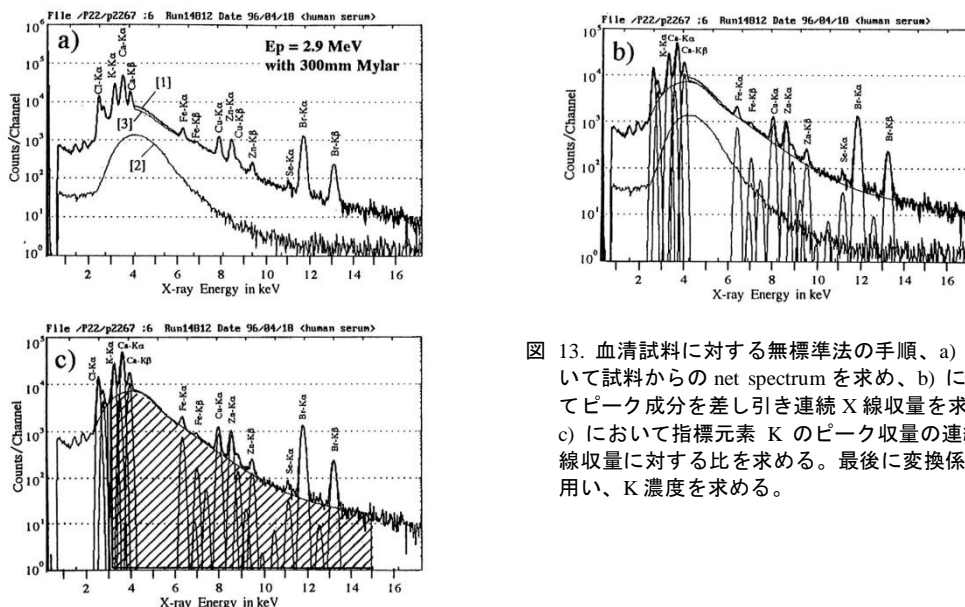


図 13. 血清試料に対する無標準法の手順、a) において試料からの net spectrum を求め、b) においてピーク成分を差し引き連続 X 線収量を求め、c) において指標元素 K のピーク収量の連続 X 線収量に対する比を求める。最後に変換係数を用い、K 濃度を求める。

無標準法は全く手を加えない試料の定量分析を可能とするため、試料調製の熟練度が要求されず、その手間や時間を大幅に節約できる利点があるが、最大の利点は微量試料の定量分析が可能となることである。通常 10 μg 以下の試料に対しては、ピペッティング精度の点から内部標準法の適用が難しいが、無標準法であれば 1 μg 以下の微小試料で十分な精度での定量分析が可能となり、生検で採取された微小検体や小実験動物の小臓器（リンパ節など）の定量に絶対的な威力を発揮する。血液や尿であれば一滴、毛髪であれば 5 mm の毛髪 1 本での分析が可能である。

無標準法は微量臨床検体試料⁸⁾、粉末状試料⁴⁴⁾、毛髪^{5, 6, 27)}、尿⁴⁵⁾、ツメ⁴⁶⁾、髄液⁴⁷⁾、汗・涙などの体液⁴⁸⁾、微小臓器試料⁹⁾、電気カミソリで採取される粉末状のヒゲ試料^{49, 50)}等を対象として次々と開発され、実際に NMCC の PIXE において半数の試料は無標準法において分析されている。さらに家畜のツメ試料⁵¹⁾、野鳥や家禽の羽毛試料⁵²⁾に対しても開発され、昨年本報文集においてもそれぞれ報告を行った^{53, 54)}。しかし本法は万能ではなく、高 Z 元素マトリクス試料に対しては有効ではない。そのため、鉱物学試料、焼却灰、また（軽元素マトリクスが蒸発してしまう）一般の水試料に対しても適用困難である。しかしこれらの試料はいずれも多量に採取できる場合が多く、粉末内部標準法やピペッティング法により定量が容易である。

無標準法は大気 PIXE においても、最も分析需要の高い毛髪試料²⁷⁾、また真空に入れることが不可能なオイル試料¹⁴⁾に対して開発されており、後者は本報文集に詳細を報告している。最近の最大のトピックとして「生きた植物試料に対する無標準法」が大気 PIXE においてほぼ開発された。本来、有害元素の農作物中での動態観察が主目的であったが、陽子線照射に伴う元素動態の時間変化など、apoptosis や bi-stander 効果などにも関与していると思われる興味深い情報が得られることが分かった。今後多くの領域の研究にこの手法が応用され発展するものと期待される。本法は原則的に動物にも適用可能であり、基礎医学への応用も期待される。だが未報告であるため詳細は来年度の本報文集に寄稿する予定である。

6 NMCC で分析可能な試料

内部標準法に加え、無標準法・外部標準法・粉末内部標準法の開発、さらに真空中での測定が困難な試料を分析するための大気 PIXE システムにおける定量分析法の開発などにより、NMCC で分析可能な試料の範囲は大きく広がり、(精度は試料に依存するが)「全ての試料」の定量分析が可能となっていると考えて良い。このような方法論開発は全て利用者の要望に沿う形で行われてきたものである。利用者の皆様も、現在測定を行っている試料以外の種類の試料分析も、ぜひ意欲的に検討して頂きたい。そのことにより、現在遂行中の研究に新展開をもたらすことができれば幸いである。

全ての試料の分析が可能のため、多角的な研究を一つの手段を用いて遂行可能な点が、NMCC の PIXE の最大の特徴である。一例をあげれば、ある地方の住民の毛髪から異常な高濃度で有害元素が検出されたとする。その曝露主経路を調べるため、井水・河川水・農業用水など水系の環境汚染、土壌・大気粉塵など生活圏の汚染、そして農作物・魚類・肉類・乳製品など、住民が主食としている食品のリスク評価、あるいは問題解決のために施行する植物による環境浄化(Phytoremediation)^{55, 56)} の効果判定のための植物・底質・土壌等の分析というように、1つの問題を解決するためには多角的な approach での研究・多種試料の分析が要求される。それらに全て対応可能なのが NMCC の PIXE である。利用者の皆様には、その特徴を最大限に役立てていただきたい。

また本稿において紹介していない全く分析未経験の試料であっても、その定量分析法は開発可能であるため、利用者の皆様も積極的に我々に要望を出して頂きたい。我々の PIXE が利用者の皆様と共に成長し、多くの方々の研究にとって不可欠な手段としての地位を築き、その進展に貢献できること、これが我々の最大の願いである。

だが我々の PIXE にはできないものがあり、それはマイクロビーム PIXE による細部の元素マッピングである。我々はサイクロトロンを用いているため、 μm オーダーにビームを絞り込むことは不可能である。さらに高 Z 元素に対し感度の高い HEPP (High Energy Proton PIXE) も、ビームエネルギーが可変ではないため不可能である。しかしマイクロビーム PIXE を行う施設は全国に 10 ほど存在し、共同利用も行われている。東北大サイクロトロンセンターなど、high energy beam を用いた PIXE が可能な施設も複数存在する。今後そのような他施設との協力関係を深めながら、PIXE の発展・普及のため貢献していきたい。

謝辞

NMCC の全国共同利用を有効に活用し、各分野において優れた成果を上げられている利用者の方々に支えられ、今日の我々があります。利用者の方々に最高の手段を提供するための方法論開発を続けたことにより、我々の PIXE はこの 20 年間常に発展途上にありました。おかげさまで「定量精度」、「試料の多様性」、「利用分野の広さ」という観点では世界の中心的施設にまで発展させることができました。「このような試料をこのように分析してみたい」というご希望を、どんどん出していただきたいと思います。今後も、利用者の皆様のいっそう意欲的・独創的な利用を期待しております。また、共同利用の円滑な運営のために日々献身的な働きをしておられる日本アイソトープ協会の方々、及び岩手医大サイクロトロンセンターのスタッフに謝意を表します。

参考文献

1. M. A. Habib, S. Miono, K. Sera and S. Futatsugawa, "PIXE Analysis of Hair in Arsenic Pollution, Bangladesh.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.12-1,2, 19-34 (2002)
2. S. Murao, E. Daisa, K. Sera, V. Maglambayan and S. Futatsugawa, "PIXE measurement of human hairs from a small-scale mining site of the Philippines", *Nucl. Instr. and Meth.*, B189, 168-173 (2002)
3. E. Clemente, K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao, "PIXE Analysis of Hair Samples from Artisanal Mining Communities in the Acupan Region, Benguet, Philippines.", *Nucl. Instr. and Meth.*, B219-220, 161-165 (2004)
4. K. Sera, MD. Shafiqul Islam, T. Nakamura, S. Goto, C. Takahashi and Y. Saitoh, "Studies on Water Contamination in Bangladesh. – Primary Treatment of Water Samples at the Sampling Site.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.20-3,4, 119-126 (2010)
5. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, "Quantitative analysis of untreated bio-samples", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 150, 226-233 (1999)
6. K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao, "Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 189, 174-179 (2002)
7. K. Sera, S. Futatsugawa, K. Matsuda and Y. Miura, "Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.6-3, 4, 467-481 (1996)
8. K. Sera, S. Futatsugawa S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Matsuda
"Quantitative Analysis of Bio-medical Samples of Very Small Quantities by the Standard-free Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7-3, 4, 157-169 (1997)
9. K. Sera, J. Itoh, S. Goto, Y. Saitoh, A. Fujimura, Y. Nozaka, Y. Noda, S. Nishizuka and G. Wakabayashi,
"Quantitative Analysis of Very Small Quantity of Organs Taken from Patients and Experimental Animals; Standard-free Method for Organ Samples.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18-3, 4, 111-122 (2008)
10. K. Sera and S. Futatsugawa, "Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 5-2,3, 181-193 (1995)
11. K. Sera and S. Futatsugawa, "Design of Absorbers for Metal-rich Samples in PIXE Analysis. (Application of PIXE to Various Research Fields at NMCC)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 6-1,2, 71-88 (1996)
12. S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Sera, "In-Air PIXE System at NMCC.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7-3,4, 171-177 (1997)
13. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Futatsugawa, "Physical Quantitative Analysis in In-Air PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.17-1,2, 1-10 (2007)
14. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi and Y. Saitoh, "Quantitative Analysis of Untreated Oil Samples in In-air PIXE", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.20 -3,4, 77-84 (2010)
15. 世良耕一郎、寺崎一典、佐々木敏秋、後藤祥子、高橋千衣子、齋藤義弘、齊藤勝美、"オイル試料に対する無標準定法の開発 -大気 PIXE システムを用いて-", 本報文集 (掲載予定)
16. K. Sera, K. Terasaki, S. Murao, S. Futatsugawa and Y. Saitoh, "A Three-detector Measuring System Using a Pure-Ge Detector.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.13-1,2, 23-35 (2003)
17. K. Sera, K. Terasaki, Y. Saitoh, J. Itoh, S. Futatsugawa, S. Murao, and S. Sakurai, "Method of Quantitative Analysis of Fluorine in Environmental Samples Using a Pure-Ge Detector.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.14-1,2, 9-18 (2004)
18. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, S. Futatsugawa, Y. Saitoh and A. Fujimura, "Simultaneous Multi-element (Including Fluorine) Analysis of Various Bio-medical Samples.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15-3,4, 169-180 (2005)
19. J. Itoh, S. Futatsugawa, Y. Saitoh and K.Sera, "Fluorine and Multi-element Analysis of Environmental Samples by means of PIXE System.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15-3,4, 285-291 (2005)
20. S. Sakurai, R. Asakawa, F. Hirota, T. Sato, K. Sera and J. Itoh, "Quantitative and Qualitative Analysis of Fluorine and Multi Elements of Shark Teeth by PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18-3, 4, 123-129 (2008)
21. K. Sera, T. Sasaki, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Futatsugawa, "Simultaneous Measurement of Two Different Targets by Means of Vacuum and In-Air PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18-1,2, 1-12 (2008)
22. 石井慶造、「粒子線励起 X線放出 (PIXE) とその応用」、日本物理学会誌、Vol. 66, No. 1, 12-19 (2011)

23. K. Sera, T. Yanagisawa, T. Tsunoda, H. Futatsugawa, S. Hatakeyama, S. Syzuki and H. Orihara, "The Takizawa PIXE Facility Combined with a Baby Cyclotron for Positron Nuclear Medicine.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 2-1, 47-55 (1992)
24. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 2. Efficiency Curve.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 4-2, 3, 181-191 (1994)
25. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara., "Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 2-3, 325-330 (1992)
26. 世良耕一郎、「PIXE法で定量分析可能な試料 -PIXE 全国共同利 10年の歩み-」、NMCC 共同利用研究成果報文集 第十巻, 303-310 (2003)
27. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Sakurai, "Standard-Free Method for Hair Samples in In-Air PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.18-1,2, 21-30 (2008)
28. K. Sera and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE." *Nucl. Instr. and Meth., B* 109/110, 99-104 (1996)
29. K. Sera and S. Futatsugawa, "A Few Approaches to Remove Ambiguous Factors in X-ray Spectrum Analysis.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 3-4, 283-294 (1993)
30. K. Sera and S. Futatsugawa, "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail, Escape Functions and Sub-lines. (SAPIX version 4)", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.10-3,4, 101-114 (2000)
31. W. Brandt and G. Lapicki, "Energy-Loss Inner Shell Coulomb Ionization by heavy charged particles.", *Phys. Rev.*, A23, 1717 - 1729 (1981)
32. K. Sera, K. Ishii, H. Orihara and S. Morita, "K-X ray Production Cross Sections of Heavy Lanthanides Over the Energy Range of 3-40 MeV/amu.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 5-1, 57-67 (1995)
33. K. Sera, K. Ishii and H. Orihara, "L and M X-ray Production Cross Sections of Heavy Rare Earth Elements in the 3-40 MeV/amu Projectile-energy Range.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.8-4, 253-266 (1998)
34. K. Sera, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama and Y. Saitou, "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 1. Absorption Curve.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 4-2, 3, 165-179 (1994)
35. S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitou and K. Sera, "Present Status of NMCC and Sample Preparation Method of Bio-Samples.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 3-4, 319-328 (1993)
36. K. Matsuda, K. Sera, S. Takikawa and H. Tsunoda, "Target Preparation by Atomizing of Hydrolyzed Solution of Biological Materials for PIXE Analysis.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 4-1, 65-73 (1994)
37. K. Sera and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 8-2,3, 185-202 (1998)
38. K. Sera, S. Futatsugawa and D. Ishiyama, "Application of a Powdered-Internal-Standard Method Combined with Correction for Self-Absorption of X-rays to Geological, Environmental and Biological Samples.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.9-1,2, 63-81 (1999)
39. J. Itoh, S. , S. Futatsugawa, Y. Saitoh, F. Ojima and K. Sera, "Application of a Powdered-internal-standard Method to Plant and Seaweed Samples." , *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15-1,2, 27-39 (2005)
40. J. Itoh, S. , Y. Saitoh, S. Futatsugawa and K. Sera, "Elemental Analysis of Vegetables on the Market - Comparison with wild plants.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.16-3,4 209-220 (2006)
41. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh, "Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nucleopore Filter.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7-1,2, 71-85 (1997)
42. K. Saitoh, K. Sera, H. Imaseki, M. Shinohara and M. Fujiwara, "PIXE Analysis of Spot Samples on New Type of PTFE Ultra-Membraine Filter-Type Mounted in an Automated Beta-Ray Absorption Mass Monitor.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.16-1,2, 95-101 (2006)
43. K. Ishii and S. Morita, "Continuous Backgrounds in PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 1-1, 1-30 (1990)
44. K. Sera and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Bio-medical Samples by the Standard-free Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 8-1, 19-32 (1998)
45. K. Sera, Y. Miura and S. Futatsugawa, "Application of a Standard-free Method to Quantitative Analysis of Urine Samples.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.11-3,4, 149-158 (2001)
46. K. Sera, S. Futatsugawa, Y. Miura, S. Murao and E. Clemente, "Quantitative Analysis of Untreated Human Nails for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.12-3,4, 125-136 (2002)

47. K. Sera, Y. Miura and S. Futatsugawa, “Application of a Standard-Free Method to Quantitative Analysis of Cerebrospinal Fluid (CSF) Samples.”, Proceedings on 10th International Conference on Particle-induced X-ray Emission and its Analytical Applications, June 2004, Portoroz, Slovenia, 704.1-704.3 (2004)
48. K. Sera, K. Terasaki, J. Itoh, Y. Saitoh, S. Futatsugawa and Y. Miura, “Standard-free Method for Body Fluid Samples such as Saliva, Sweat, Snivel and Tear.”, *Int'l Journal of PIXE*, Vol.15-1,2, 47-57 (2005)
49. K. Sera, J. Itoh, Y. Saitoh and S. Futatsugawa, “Standard-free Method for Beard Samples of Very Small Quantity.”, *Int'l Journal of PIXE*, Vol.16 –3,4, 157-168 (2006)
50. K. Sera, T. Sasaki, J. Itoh and Y. Saitoh, “Studies on Daily Changes of Elemental Concentration in Beard Samples by Means of the Standard-free Method.”, *Int'l Journal of PIXE*, Vol.16 –3,4, 169-182 (2006)
51. K. Sera, K. Suzuki, K. Taguchi, J. Itoh, S. Goto and Y. Saitoh, “Standard-Free Method for Hoof Samples Taken from Domestic Animals such as Cow, Calf, Pony and Sheep.”, *Int'l Journal of PIXE*, Vol.19 –3, 4, 111-122 (2009)
52. K. Sera, K. Suzuki, K. Taguchi, K. Chiba, J. Itoh, S. Goto and Y. Saitoh, “Quantitative Analysis of Feather Samples Taken from Wild Birds such as Swan, Waxwing, Osprey, Heron and Crow.”, *Int'l Journal of PIXE*, Vol.19 –3, 4, 123-132 (2009)
53. 世良耕一郎、鈴木一由、田口清、伊藤じゅん、後藤祥子、高橋千衣子、齋藤義弘、「有蹄類家畜ヒツメ試料に対する無標準定量法の開発」、NMCC 共同利用研究成果報文集第 15 巻、97-109 (2008)
54. 世良耕一郎、鈴木一由、田口清、千葉啓子、伊藤じゅん、後藤祥子、高橋千衣子、齋藤義弘、「野鳥から採取された羽毛試料に対する無標準定量法の開発」、NMCC 共同利用研究成果報文集第 15 巻、97-109 (2008)
55. N. T. H. Ha, M. Sakakibara, S. Sano, S. Hori and K. Sera, “The Potential of *Eleocharis* for Phytoremediation : Case study at an Abandoned Mine Site.”, *CLEAN Soil, Air, Water*, Vol. 37-3, 203-208, (2009)
56. N. T. H. Ha, M. Sakakibara, S. Sano, S. Hori, D. Takehara and K. Sera, “The Potential of the Aquatic Macrophyte *Eleocharis acicularis* for Phytoremediation of Metal Contaminated Environment.”, Proceedings of the Symposium on Geo-Environments and Geo-Techniques, 87-92, (2009)

What can be performed by means of PIXE at NMCC?

K. Sera¹, S. Goto², C. Takahashi², Y. Saitoh², K. Terasaki¹, T. Sasaki¹,
J. Itoh³ and S. Futatsugawa³

¹Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
Tomegamori, Takizawa, 020-0173, Japan

²Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, 020-0173, Japan

³Japan Radioisotope Association
2-28-45 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

Abstract

The Nationwide-common utilization for PIXE at NMCC has been carrying out since April 1993, and more than 100000 samples have been analyzed up to the present. PIXE has been applied to many studies in various research fields. As a result, the samples analyzed have diversified shapes, characters and compositions. In order to cope with these diversified samples, we have been continuously developing the methods of measurement, data analysis, sample preparation and quantitative analysis. Now, one of our catchphrases is “We’ll perform quantitative analysis of any kind of samples”. Especially, the standard-free method for quantitative analysis made it possible to quantitatively analyses infinitesimal samples, powdered samples and untreated bio samples which could not be well analyzed quantitatively in the past. It also allows us to carry out quantitative analysis of untreated samples, and it saves labor and time for procedure in target preparation. Moreover, “The powdered-internal-standard” is working miracle in analyses of high-Z-matrix-powdered samples such as soil, rock, ash, dust and aerosol.

The recent topics are as follows. In in-air PIXE, a physical method of quantitative analysis was established and the samples which has been difficult to be analyzed in vacuum can be quantitatively analyzed in in-air PIXE. Moreover, standard-free methods for various samples have been developed in in-air PIXE, and it becomes possible to quantitatively analyze the samples such as a drop of oil and living plants which have been difficult to be quantitatively analyzed by traditional methods. In in-vacuum PIXE, the standard-free method for organs taken from patients and experimental animals has been established and it becomes possible to quantitatively analyze very small organ samples of less than 1 μg. These methods have already been applied to many practical studies.

Keywords : PIXE, Quantitative analysis, Standard-free, Internal standard, External standard, Living plant, Organ, Oil, Measuring system, In-air, Spectrum analysis, Small quantity, Clinical samples, Experimental animals, Environmental studies, Human exposure, Toxic elements, Powdered samples, High-Z, Untreated samples, Absorption curve, Efficiency