

## PIXE 法で定量分析可能な試料 - PIXE 全国共同利用 10 年の歩み -

世良耕一郎

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

### 1. 現在までの概要

NMCC は平成 5 年 4 月より全国初の PET・PIXE の共同利用施設として全国の研究者に開放されてきた。特に PIXE においては、既に 6 万以上の試料分析が行われ、利用分野も医学全般、歯学、獣医学、生物学、食品学、薬理学、公衆衛生学、環境科学等のライフサイエンスから、地質・鉱物学、材料工学、宇宙物理学、木質科学、文化財保護学、考古学にいたる自然科学全般にわたっており、これらの広範な分野から 400 編以上の学術論文が既に発表されている。さらに工業技術への応用、製品の品質管理など、産業界の利用も試みられている。現在は分析の効率化も進み、年に 5000 試料以上の分析が行われている。図 1 に、2001 年度までの分野別分析試料数の推移を示す。NMCC における PIXE の発展の間、全国的にも PIXE 施設は 30 以上に増設され、共同利用形式をとる施設も増えてきた。また民間で PIXE 分析の提供を行う、あるいは目指す企業も複数現れるなど、多分野の研究者にとって PIXE をいつでも利用できる環境が整いつつある。

これらの広い分野にわたる多種多様な試料へ PIXE を応用するため、多くの技術・方法論開発が行われてきた。主に二ツ川等による試料調製法の開発と確立、世良等による測定法、解析法、定量法の開発により、当初不可能であった多くの試料に対し定量分析が可能となるに至った。それらの開発は全て利用者の要求に沿う形で、利用者と協力しながら行われてきた。我々の究極の目標は「全ての試料の定量分析を行う」ことであったが、我々は現在まさにそれをキャッチフレーズとしている。

特に「無標準定量法<sup>1)</sup>」は、それまで不可能だった 1 mg、1  $\mu$ l 以下の超微量試料<sup>2)</sup>、粉末状生物試料<sup>3)</sup>、無調製生物試料<sup>4,5)</sup>などの定量分析を可能なものとした。マウスからの連続採血時など、血清分離後数  $\mu$ l しか得られない試料もこの方法で定量分析が行われている<sup>6)</sup>。特に「無調製毛髪試料の定量分析法<sup>4,5)</sup>」は、全く手を加えない 0.5cm 長の毛髪・被毛 1 本のみの試料で、全元素の正確な定量分析結果を与えるものである。これらの方法は試料調製に熟練度を要せず、手間も比較にならないほど軽減されるため、有害元素の広域的環境汚染に伴う人体暴露調査研究など、一度に数百の試料分析が必要な場合には極めて有用である。さらに複雑な試料調製に起因する不確定要因（コンタミ、特定元素の損失等；これらがしばしば元素分析の最大の誤差要因となる）が排除されるため、精度、再現性の観点からも満足すべき結果が得られることが確認されている。

近年、地球科学の分野に加えて環境汚染の観点からも分析の需要が高まりつつある。灰、土、エアロゾル、ダスト等の高 Z 元素マトリクス粉末状試料に対しては、今まで簡便で有効な定量分析法が無かったが、我々の開発した「粉末内部標準法<sup>7)</sup>」により精度・再現性のよい定量分析

が可能となった。本法においても試料調製に熟練度が要求されず、未経験者にも容易な方法である。また、PIXEがもっとも不得意としていた鉱物学試料、材料工学試料等（重マトリクスからのX線が計数率の大半を占めるため、他元素の感度が悪化する）に対しても、マトリクス元素からのX線を選択的に吸収し、スペクトル全体を均一化する「特殊吸収体」<sup>8,9)</sup>、及びその透過曲線を正確に測定する方法<sup>10)</sup>が開発され、これらの試料中の他元素に対する感度を二桁程度改善することに成功した。このように、PIXEの弱点は着実に克服され、分析可能な試料、応用可能な研究目的の範囲は飛躍的に拡大している。

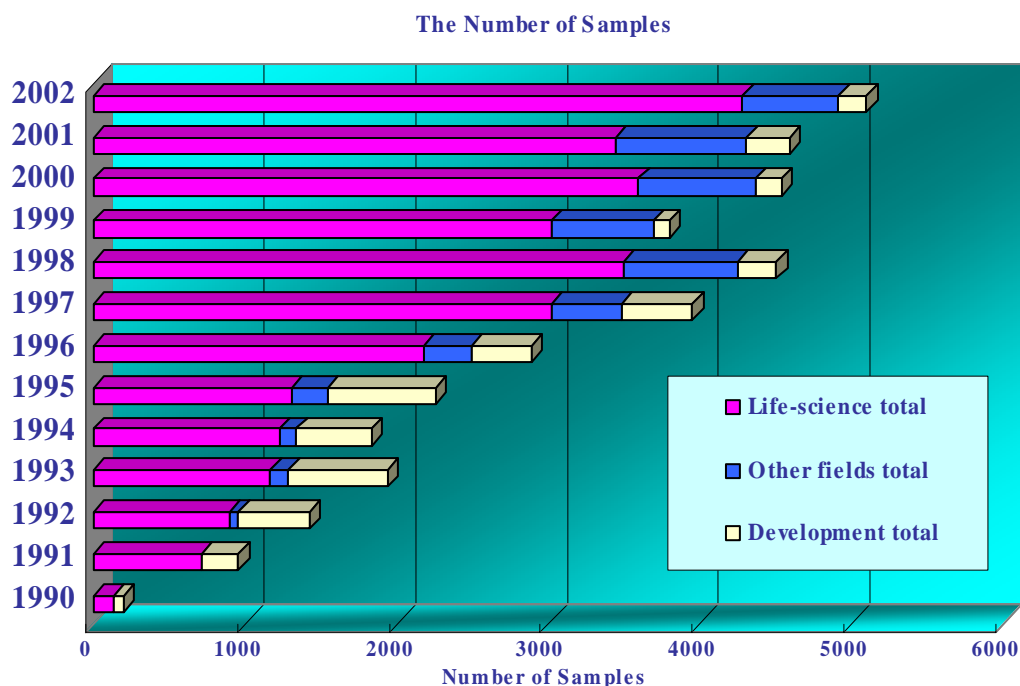


図1. 1990年から2002年度までの分野別分析試料数の推移。

しかしPIXEが万能なわけではなく、検出可能な元素、感度にも限界がある。特に環境問題でしばしば問題となるフッ素は、従来のPIXEでは分析不可能であった。NMCCでは昨年、純Ge検出器を用いた三検出器同時計測システムが開発された<sup>11)</sup>。この純Geの分解能は5.9keV X線において実測142eVと、最新のSi(Li)検出器と比べて全く遜色なく、K-K $\alpha$  X線(3.313keV)における検出効率も65%以上あり、また高エネルギー領域における検出効率はSi(Li)の数倍に達する。近年我々は「有害元素広域的環境汚染に伴う人体暴露評価」の研究に力を入れているが、有害元素には砒素、水銀、鉛、カドミウム等の重元素が多いため、この特性が有用なものとなる。当Ge検出器の検出効率曲線は、既存のSi(Li)と同時に・同一条件で・同一試料を分析可能な当システムの利点を生かし、Si(Li)に対する「相対検出効率」の形で容易に求めることができた<sup>11)</sup>。その精度は、複数の標準試料等の分析により確認され、純Geを用いて精度の良い定量分析が可能であることが確認された。一方中国では現在4千万人のフッ素中毒患者が存在すると言われ、我々はこの問題に取り組むため<sup>19</sup>Fからの110keV prompt- $\gamma$ 線を特性X線と同一スペクトル内で測定し、フッ素の定量分析を行う方法を開発した。水試料に対する感度は0.1ppm程度であり、有害元素環境汚染調査研究には充分有効であることが確認された<sup>11)</sup>。

本稿は、利用者の視点に立ちNMCCのPIXEで現在何が可能で何が不可能かを明確にし、可能

なもの、可能性があるものに関してはどのような条件が整えば良いかの基準を示すことを目的とする。そのことにより、利用者諸氏にさらに多角的なデータを供給することが可能となり、ひいては利用者諸氏の研究のさらなる発展に貢献できるものと期待するからである。

## 2. 試料調製法

PIXE 実験はサンプリングから始まり、その条件も分析結果の精度・感度を左右する。しかし本稿では、通常利用者の手に委ねられるサンプリングには触れず、試料調製以降に限定し述べたいと思う。試料調製法の選択は、採択する定量法に依存する。まず、生物・環境試料は内部標準法を基本とする。血液、尿、髄液、汗、唾液等の体液試料、河川水、飲料水、温泉水などの粘性の少ない液体試料に関しては、ピペティング操作のみで内部標準の均一化が可能である。文末の表 1 に主な生物試料、環境試料に対する適量内部標準濃度の基準値を示す。ただし、内部標準の最適濃度は実験の目的やそれに伴う測定条件に左右されるため、これ等の値はあくまで参考としていただきたい。

液体試料に対し精度の良い内部標準の秤量・添加を行うためには、50 $\mu$ l程度の試料量が必要であるが、10 $\mu$ l以下でも定量分析は可能である。その場合には、5 $\mu$ lほどの試料に濃度の高い内部標準を添加し、試料中の 1 主元素の濃度を求め、次に残りの試料で無標準のターゲットを作成し、その主元素を内部標準とみなして定量分析を行う二段階の方法が採られる。その訳は、相対的に高濃度の内部標準のK,L-X線により、試料中微量元素の分析が困難なものとなる場合が多いからである。また、血清、全血試料に対しては後述の「無標準法」が確立されている。その場合、定量分析に必要な試料量は 1  $\mu$ l程度で良い。マウスなどの小動物からの連続採血時には多量の試料が採れず、血清分離の結果数 $\mu$ l程度になってしまうことが多いが、そのような場合に無標準法は威力を発揮する<sup>6)</sup>。無標準法は、後述のように尿試料に対しても確立され、現在髄液、唾液、汗等の体液試料に対しても開発が行われている。その場合、試料調製は一回のピペティング操作のみで完了するため、全く熟練度を要求しない簡単なものとなる。

固体の生物試料に関しては、試料の均一化の観点から濃硝酸灰化法が基本となる。NMCCの試料調製は、二ツ川等を中心に開発が行われてきた<sup>12,13,14)</sup>。本法により、硬組織、軟組織のどちらも同一手順での均一化が可能であり、精度の良い定量分析に必要な試料の量は数 10mgである。しかし生検などの手法で採取された臨床検体、培養細胞など、1mg以下の微少試料を定量分析する必要が生ずる場合もある。その場合でも、同種の多量な試料が用意できれば、それに内部標準法を適用することで特定元素に対する無標準法との変換係数が決定できる。この変換係数はほぼ同じマトリクスの試料全てに適用でき、いったん変換係数が確立されれば、1mg、1 $\mu$ l以下の微少試料の定量分析が無標準法により可能となる。

このように生物試料の基本は硝酸灰化法であり、試料が微少な場合に無標準法を適用する形となるが、硝酸灰化法を用いるとCl、Brなどの揮発性元素が失われ、生物学的にしばしば非常に重要な意味を持つSeの一部も失われる可能性がある<sup>15)</sup>。そのような生物試料に対しては、瑪瑙乳鉢内での蒸留水を加えたホモジナイズ法が用いられるが、その場合試料の厚さが不均一なものとなり、自己吸収等の影響により精度が悪化する場合がある。そのため松田は、バックリング膜上に試料を薄く均一な厚さに塗布する方法を開発した<sup>15)</sup>。さらに松田等により、硝酸灰化を施した試料を噴霧し、バックリング膜状に薄く均一に塗布する方法も開発されている<sup>16)</sup>。

## 3. 定量法

我々は全ての試料の定量分析を可能にすべく、種々の方法論の開発を行ってきた。均一化が

可能な試料に対しては「内部標準法」、またフィルター上に採取されたエアロゾル試料のような均一厚とみなせる試料に対しては「外部標準法」、さらにインパクターで粒径別に採取されたエアロゾル試料のように、スポット状の試料に対しては「スポット状試料に対する外部標準法」が確立された。また、内部標準法を用いるには量が少なすぎ、内部標準の秤量が不可能な試料、粉末状の生物試料、また毛髪試料・爪試料のように灰化は可能だが多数の試料を短期間に分析する必要があり、複雑な試料調製法を選択できない試料に対し、「無標準定量法；Standard-free method」が開発され、殆ど全ての試料の定量分析が可能となった。

### 3-1. 解析に必要な物理量測定法

PIXE 法は、標準を用いない絶対定量が可能な数少ない分析法の一つであり、そのためには検出器の有効立体角、ターゲットの平均厚さ、入射粒子数等が知られていれば良い。しかしそれらの見積もりには一般に大きな誤差を伴う。そのため、それらの誤差を相殺し精度の良い分析を行うために標準法が用いられることが多い。しかし内部・外部標準法、無標準法による定量分析を行うためには、3つの物理量が正確に知られていなければならない。それらの知識が無い場合、試料と同一のマトリクスに多種の既知濃度の元素を均一に混入させた標準ターゲットを数枚用意し、それらと直接同一元素同士の比較を行うことにより定量値を得ることが可能である。しかし、多種多様な試料の全てに、また全ての元素にそのような標準ターゲットを用意することは事実上不可能であり、我々のような多分野、多目的利用の施設においては3つの物理量を用いた「物理的定量法」を用いることが不可欠である。それら3つの物理量は1) X線発生断面積、2) 吸収体の透過曲線、3) 検出器の検出効率曲線である。これらの物理量の中で、特に検出効率曲線の測定は煩雑かつ困難であり、それが数あるPIXE施設の中で、「物理的定量法」を行う施設が少ない一因となっている。

従来Si(Li)検出器の検出効率測定法は、標準線源を用いた絶対測定法であった。この方法は絶対検出効率決定を可能にするものであり、X線発生断面積そのものを測定するような物理実験を行うためには不可欠な手法であった。しかしこの方法の最大の欠点は、特に検出効率の正確さが要求される低エネルギー領域において十分な測定点が取れず、そのため低エネルギー領域の検出効率を決定する4つのパラメータ(Beウィンドウ、金の電極、Siの不感層、表面に付着する氷の薄膜のそれぞれの厚さ<sup>17)</sup>)を正確に決定できないという点にあった。また立体角の見積もり、分岐比の計算など煩雑で緻密な測定、解析が必要となり、多大な時間・労力と知識・技術が要求される方法であった。

しかしPIXEにおいて標準法を用いる限り、相対検出効率を得られれば物理的定量法は可能となる。我々は、PIXEの定量解析に必要な相対検出効率を、PIXEそのもので簡便に測定する方法を考案した<sup>18)</sup>。本法においては、検出効率が最大となる10keV領域の検出効率を1とし、化合物の結晶、原子吸光用の標準溶液等をPIXEで測定しピーク収量の相対値を求め、X線発生断面積、吸収体の透過率の補正を行うことにより相対検出効率の実測値を広いエネルギー領域にわたり数十点決定する。次に5つのパラメータ(上記の4つのパラメータに、高エネルギー領域の検出効率を決定する空乏層の実効厚を加えたもの)フィッティングにより検出効率曲線を全エネルギー領域にわたり決定する方法である。本法の利点は2つある。それらは従来の方法で2,3点しか測定点がとれなかった低エネルギー領域において特性X線の数だけの測定点が取れるため、正確なパラメータフィッティングができること、またPIXEに用いられる物理量をPIXEそのもので決定するため、個々のパラメータには多少の誤差要因があったとしてもPIXEの解析時にはそれらがキャンセルされ、正確な定量解析ができるという2点である。我々の使用している2台のSi(Li)検出器に対する検出効率曲線の仕様値と本法

による実測値は、文献 19 の図 13 を参照していただきたい。

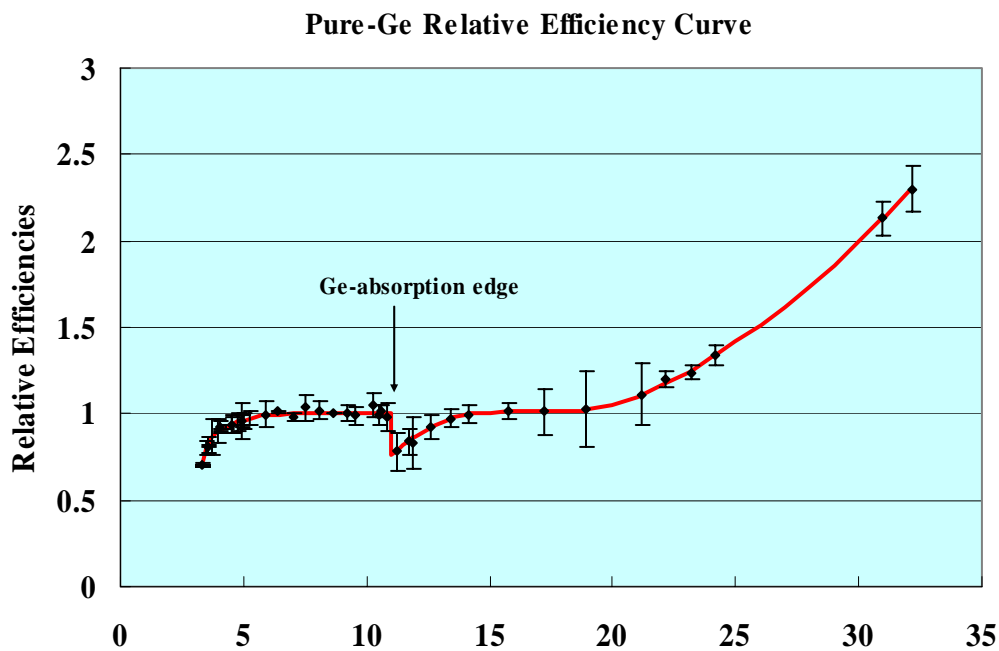


図 2-a) Pure-Ge 検出器の、No.1 Si(Li)検出器に対する相対検出効率曲線。

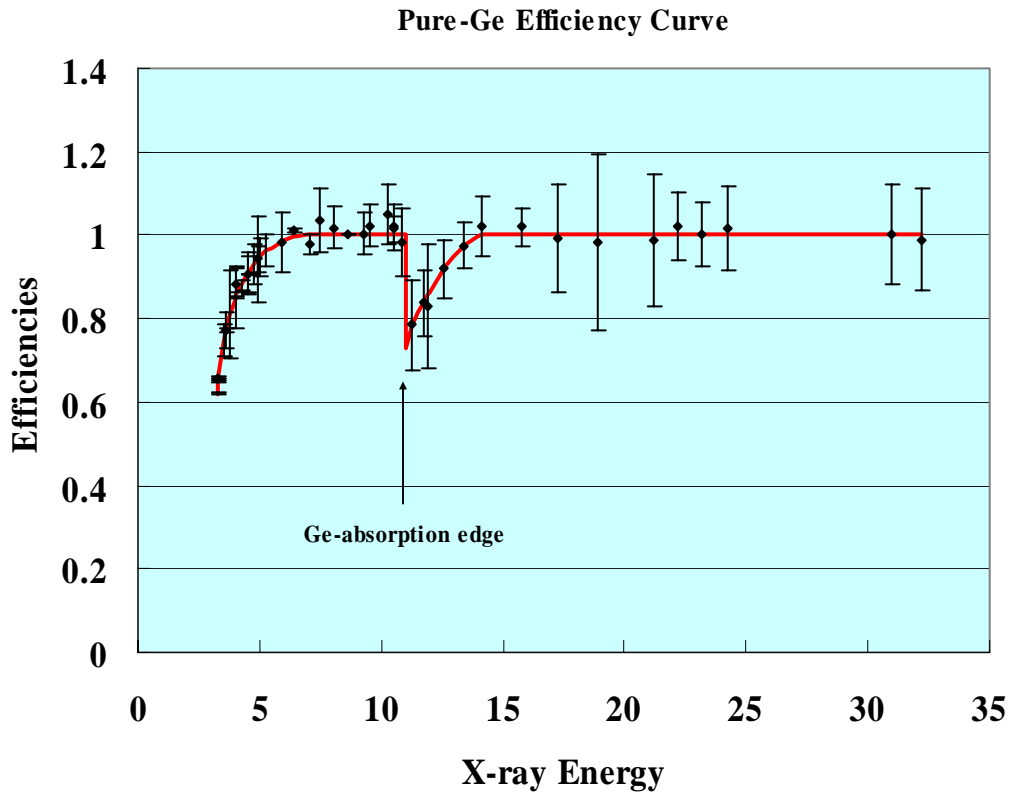


図 2-b) Pure-Ge 検出器の検出効率曲線。

昨年我々は純Ge検出器を新たに購入し、後述の「三検出器測定システム<sup>11)</sup>」を構築した。その検出効率曲線は、既存のSi(Li)に対する相対値の形で測定が行われ、決定された。本システムにおいては、同一のターゲットを同一のビーム条件下で同時に複数の検出器で測定す

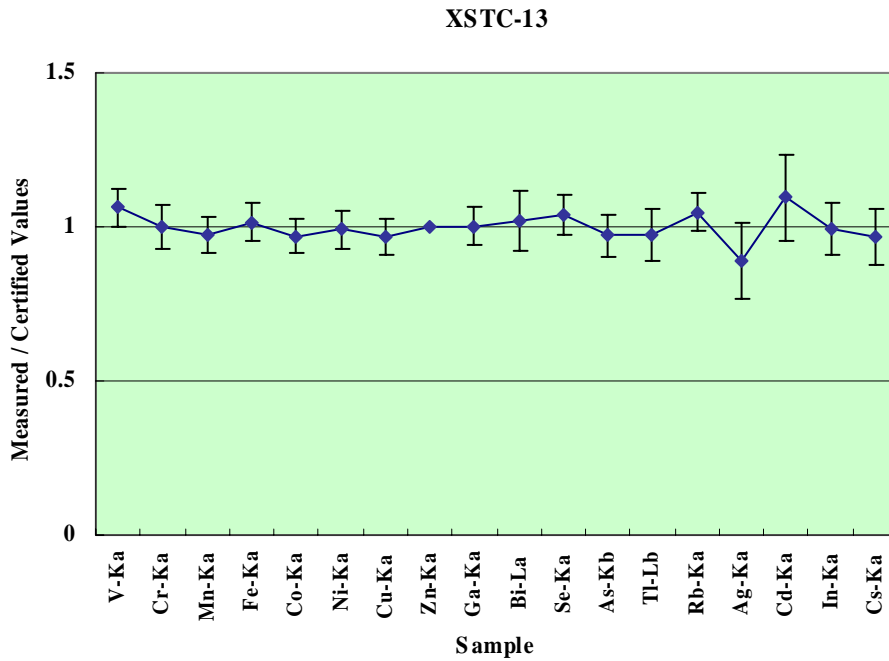


図 3-a) Pure-Ge 検出器による標準試料 XSTC-13 の分析結果。(保証値に対する比)

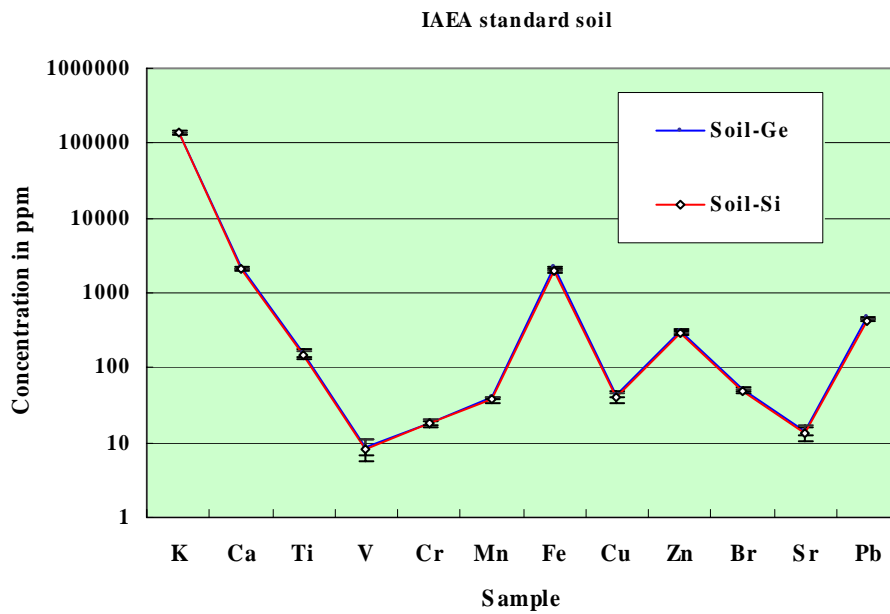


図 3-b) 従来用いている Si(Li)と Pure-Ge 検出器での定量分析結果比較。試料は IAEA の標準土試料。

ることができる。そのため、検出効率の Si(Li)に対する相対値は、2,3 の標準試料を用いて容易に得ることができる。図 2-a に Si(Li)No.1 検出器に対する相対検出効率を、2-b に Si(Li)の検出効率曲線から求めた Ge 検出器の検出効率曲線を示す。11.1keV 付近に、Ge 不感層内での吸収端による検出効率低下が観測されている。この検出効率曲線の精度は、複数の標準試料の分析により確認された。図 3-a には、原子吸光用標準液 SPEX-XSTC13 を定量分析した結果が、分析に使用したピーク毎に各元素の保証値に対する相対値の形で示されている。統計精度の悪い 1,2 元素を除き、全エネルギー領域にわたる保証値との一致は満足すべきものであり、本法による検出効率曲線の精度が確認できた。特に Se など Ge 吸収端に丁度かかる元素の定量精度も全く問題が無いことが確認された。図 3-b には IAEA の土標準試料を、既存の Si(Li)と純 Ge との両方で測定し、それぞれで得られた元素濃度値が比較し示されている。全元素にわたり、両者の一致は極めて満足すべきものである。このことから、Pure-Ge 検出器を用いて Si(Li)と同様な精度で PIXE 分析を行うことができることが確認された。

全元素に対する高感度・高精度・高効率測定のためには X 線吸収体の使用が不可欠であるが、その透過曲線決定も時には難しい問題となる。通常使用している Mylar 等のプラスチックフィルムなどは理論計算である程度の精度での見積もりが可能であるが、吸収端を利用し、特定元素のピークを選択的に減弱させる目的で使用する金属箔吸収体、穴の開いたファニールフィルター、我々が考案した 100 $\mu$ m 程度のピンホール吸収体、さらにそれらを組み合わせた「特殊吸収体<sup>8,9)</sup>」などの場合は、透過曲線が著しく複雑なものとなり、実測による決定が必要となる。

我々は吸収体 on/off のそれぞれにおける二つのスペクトルを取得し、線による BG を差し引いた後それらを直接スペクトル上で互いに除算し、吸収曲線を全エネルギー領域にわたり一度に決定する簡便な方法を考案した<sup>10)</sup>。本法の利点は、いかなる複雑な構造を持つ特殊吸収体に対しても、全く同一の簡単な手順で正確な透過曲線が決定できる点にある。本法による透過曲線決定に要する時間は、測定、解析を含めて 2 時間程度である。本法により決定された透過曲線の精度は、種々の標準試料の分析により確認されている<sup>10)</sup>。特殊吸収体の構造、それらの透過曲線に関しては文献 8,9 を参照していただきたい。

X 線発生断面積は、イオン衝撃に伴う電離メカニズムに依存する「電離断面積」と、蛍光収率、Radiative width、Coster-Kronig 係数等の物理量により決定されるが、後者は電離メカニズムに関せず静的な原子状態のみに依存する物理量であり、文献により求めることができる。従って各施設のビーム条件により異なる「電離断面積」の計算が必要となる。

我々は、ECPSSR 理論<sup>20)</sup>に基づき電離断面積の計算を行うパソコン専用のプログラム ICPER を開発した<sup>21)</sup>。本プログラムにより陽子、 $\alpha$  粒子等の軽イオン衝撃に対する電離断面積を、数百 keV から数 10 MeV の入射エネルギー領域にわたり簡単に求めることができ、その精度は K、L、M の各殻に対して PIXE に用いられる可能性のあるエネルギー領域に対して確認されている<sup>22,23)</sup>。本プログラムは国内外数 10 の施設に配布され、物理的定量法の基礎データを供給している。

### 3-2. 内部標準法

上述のように、精度の高い分析を行うためには標準法が基準となる。これは、既知濃度の元素を 1 元素だけ試料に加え均一にし、その標準元素と試料中元素とのピーク収量値の比に上述の 3 つの物理量を考慮し、各元素の濃度を求める方法であるが、絶対定量分析を行う場合の多くの誤差要因が相殺されるため、精度の高い分析結果を供給するものである。均一化が容易な液体試料に関しては、その量が 10 $\mu$ l 以上であれば内部標準法の適用が可能であり、

飲料水、温泉水、河川水等の水試料、血液、尿、髄液等の体液試料などに対しては、内部標準法が採用される。標準元素  $s$  の濃度を  $C_s$  とすれば、求める元素  $i$  の濃度  $C_i$  は次式で求められる。

$$C_i = C_s \times (Y_i \cdot X_s(E) \cdot \text{eff}_s(\lambda) \cdot A_s(\lambda)) / (Y_s \cdot X_i(E) \cdot \text{eff}_i(\lambda) \cdot A_i(\lambda))$$

ここで  $Y$  はピーク収量、 $X$  は X 線発生断面積、 $\text{eff}$  は検出効率、 $A$  は吸収体の透過率を表し、 $E$  は入射エネルギーを、 $\lambda$  は X 線エネルギーを表す。

さらに均一化が可能な生物・環境試料に対しても内部標準法が適用される。高度な均一化が可能な「濃硝酸灰化法<sup>12)</sup>」が基本となるが、Br、Cl、そして Se の一部などの特定元素の損失が問題となる場合には、蒸留水を加えた「ホモジナイズ法<sup>15)</sup>」も用いられる。生物・環境試料に多く用いられる内部標準は In、Ag などであるが、目的に応じて V、Y など他元素を用いる場合もある。これらの内部標準の適量濃度基準値は、表 1 に記載されている。なお、内部標準の精度の良い秤量のために、試料は数十 mg、数十 ml 以上の量が必要となる。

### 3-3. 外部標準法

ニュークレポアフィルター上に収集されたエアロゾル試料は、ある程度以上の厚さになれば、フィルター上でほぼ均一厚になることが知られている。外部標準法はそのことを利用し、既知厚の標準試料（我々の場合は  $100.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の Cu 膜）と測定試料とを同一条件で照射し、単位ビーム積算電流値あたりのピーク収量の比と上述の 3 つの物理量により、全元素の定量分析（元素密度は  $\text{ng}/\text{cm}^2$  の単位で得られる）を行う方法である<sup>24)</sup>。（定量解析に用いる式は、上記内部標準法の場合と変わらない）現在は、検出器位置、ビーム条件はほぼ固定で使用しているため、その都度標準ターゲットの測定を行う必要は無い。この方法を用いると無調製のエアロゾル試料を 3～5 分の測定時間で分析可能なため、多数試料の高効率分析に威力を発揮している。エアロゾル試料はステップサンプラーなどで一度に 50 試料単位でまとめて採取されることが多く、それらの多数試料を短時間で分析することは他の方法においては不可能である。現在までに、高精度の測定結果が 1 万を超える試料に対し供給され、大気汚染研究の分野に貴重な情報提供が行われてきた<sup>25)</sup>。

均一厚試料に対する外部標準法は、エアロゾル以外の試料に対しても適用可能である。河川の不溶成分<sup>26)</sup>、粉碎した岩石、また珪藻などの小生物<sup>27)</sup>などの浮遊する懸濁液をニュークレポアフィルターに吸引すると、水流に負のフィードバックがかかりほぼ均一厚の試料を作成することができる。そのため本法は、これら内部標準法も適用可能な試料の定量分析にも広く用いられてきた。試料の量、測定精度、試料調製の労力の観点からメリットがある場合が多いからである。

さらに、ミクロトームで切られた凍結生物試料切片も均一厚とみなす事ができ、厚さも見積もり可能であるため同法適用による定量分析が可能である。その精度は標準試料測定により確認され<sup>14,24)</sup>、実試料への応用としては、ウサギ舌癌組織中の抗癌剤シスプラチンの集積を調べる測定に応用され、正常組織との差異が定量的に見積もられている<sup>28)</sup>。

ニュークレポアフィルターのポアサイズ（穴の径）を選択することにより、大雑把な粒径に関する情報をこの方法で得ることができる。しかしエアロゾル粒径により生体への影響が大きく左右されることから、近年さらに詳しい粒径解析が要求されることが多い。その場合インパクターと呼ばれる機器を用いて粒径毎の区分が行われるが、その際に均一分布の試料だけではなく、粒径に応じてスポット状に付着するエアロゾル試料も採取されるため、その



形状の試料の定量分析も必要となる。我々は、スポット状の試料に対する外部標準法の開発も行った<sup>29)</sup>。本法においては、広げられたビームの均一な部分でスポット状の試料を包むように照射を行い、同一照射条件の既知量の標準試料との比較から定量値（ $\mu\text{g}$ の絶対値で元素量が求められる）を得る。この方法も、実際のエアロゾル試料分析に既に用いられている。

#### 3-4. 無標準定量法

内部・外部標準法は精度の高い分析を可能とするものであるが、それらが適用不可能な試料、適用は可能だが著しく労力のかかる試料に対して、Standard-free methodが開発された<sup>1-5)</sup>。本法は、生物・環境試料など低Z元素マトリクス中の微量元素を測定する場合に極めて有効な方法である。本法においては、連続X線の広領域収量に対する特定指標元素ピーク収量の比がパラメータにとられ、あらかじめ多量に採取可能な試料に対し内部標準法等の手法を用いて、その指標元素に対する変換係数が決定される。ほぼ同一マトリクスの試料に対しては、試料が微量で内部標準の添加が不可能な場合でも、その変換係数を用いて指標元素の定量値を得ることができる。他の元素濃度は、指標元素を内部標準とみなすことによりピーク収量と3つの物理量を考慮して求めることができる。無標準法の詳細手順に関しては、文献 1-5 を参照していただきたい。

現在までに無標準法が確立されている試料は、血清・全血、尿、毛髪、爪などであるが、他の体液（髄液、唾液、汗など）に関しては現在開発中であり、その他軟組織、培養細胞、一部の硬組織などにも適用は可能である。血清に対しては内部標準法の適用が容易であるが、ごく微量の試料を分析しなければならない場合がある。マウス等の小動物から連続採血を行う場合、分離後の血清試料は数 $\mu\text{l}$ のみとなる場合が多く、そのような微量試料に内部標準法を適用することはできない。しかし無標準法を適用することにより、 $1\mu\text{l}$ 以下のため秤量が不可能な試料に対しても、定量分析を行うことが可能となった<sup>1,2)</sup>。血清、全血試料に対する無標準法の精度・再現性に関しては、文献 1,2 で確認されている。

さらに凍結乾燥法、熱灰化法で得られた生物試料のような粉末状の試料に対しては、その後さらに硝酸灰化等の均一化手段をとらない限り内部標準法の適用が困難であったが、無標準法によれば粉末状の試料を直接ビームで照射することにより、定量分析が可能となる<sup>3)</sup>。同法は、生体試料、植物試料など凍結乾燥法により用意された試料に有効である。

尿試料は多量で均一な試料が容易に採取可能なため、同試料に対しては無標準定量法の適用が不要の場合が多い。内部標準法による試料調製はピペティング操作のみで容易である上、精度・再現性も通常は問題ない。しかし近年我々の主テーマになりつつある「有害元素による広域的環境汚染とそれに伴う人体暴露の評価」研究に関しては、通常の内標準法適用には問題が生ずる場合がある。このような調査研究においては広域的な試料採取が行われることが多く、試料数が数百にのぼることも珍しくはない。それらの多量な試料を空輸し、我々の施設まで輸送する際に、液漏れ等の衛生上の問題、試料の変質等の分析上の問題が生じる場合がある。そのため現地でのターゲット作成が望まれるが、内部標準を秤量・添加し均一化できるようなラボは通常現場には無い。しかし無標準法であれば、手を加えない試料から $10\mu\text{l}$ ほどの尿試料をピペットにより採取しバックリング膜上に滴下するだけの単純な作業でターゲットが作成でき（通常の湿度であれば1時間ほどで十分乾燥する）輸送上の問題は全て解決する。そのため我々は、尿試料に対する無調製・無標準法の開発を行った<sup>30)</sup>。今後この「尿試料に対する無標準法」を、国内外の調査研究に広く応用する予定である。

毛髪試料に関しては試料採取そのものが容易であるが、均一化の手順が煩雑なものとなる。濃硝酸による灰化時にも、正確な秤量、均一化のためには試料を細断する等の処置が必要で

その際の試料のコンタミも問題となり、また数 10mgの毛髪試料はかなりの容積を占めるため全てを溶かすのに必要な濃硝酸の量も多くなる。毛髪試料分析の精度は、主成分のS濃度により評価することができるが(日本人の平均値は 4.3 weight%前後であり、個人差も比較的少ない)濃硝酸灰化-内部標準法により求められたSの定量値は大きなばらつきを見せることが多かった。毛髪試料に対する無調製・無標準定量分析法が開発できれば、毛髪数本をそのままビームで照射し定量値を得ることができるため、試料調製の手間は数百分の1に軽減され必要な試料の量も数百分の1で十分となる。この方法は特に「有害元素広域的環境汚染とそれに伴う人体暴露の評価」の調査研究には有用となることが予想される。尿試料と同様に一度のサンプリングで数百の試料が採取されることが多く、採取量も少ないほど協力者が増えることが期待できるからである。さらに毛髪中の微量元素はたんぱくに結合している場合が多いが、本法においては結合したままの状態でもビーム照射を行うために、試料調製に伴う損失はもちろん、ビーム照射に伴う特定元素の蒸発による損失も無視できるというメリットがある。通常の硝酸灰化法においては、Br、Clの大半、そしてKの一部などが調製時に失われ、さらに照射中のHg等他の元素の損失も無視できない。それに対し我々が行った元素損失確認テストの結果、長時間大量ビーム照射によりわずかにSの一部が失われることが確認できたのみで、Hg、As、Pb、Mn等の関心元素に関しては分析に伴う損失が無視できることが確認された<sup>5)</sup>。現在まで、本法により日本人、外国人の毛髪それぞれ数千試料の分析が行われているが、我々の得た日本人毛髪に対するS濃度の平均値はほぼ文献で知られている濃度に近く、標準偏差も小さいことが確認されている。毛髪試料においては指標元素としてZnが選ばれ、まずその濃度を無標準法で求める手順となるが、通常Zn濃度には1桁近いばらつきがある。しかしそれを内部標準とみなして濃度値を求めたSの値がほぼ文献値に収束する事実から、本法の精度、再現性を確認することができた<sup>4)</sup>。

毛髪・尿に加え、爪試料もまた「有害元素広域的環境汚染とそれに伴う人体暴露の評価」の調査研究には重要な情報を与えるものである。しかし毛髪同様その調製の手順は複雑で、多数の試料を短期間に分析することは難しい。我々はフィリピン及びモンゴルにおけるSmall-scale mining従事者の水銀による人体暴露調査研究<sup>31)</sup>に携わり、主に毛髪分析による人体暴露状況の広域的調査を行ってきたが、そのテーマに関連して鉱夫等から採取された爪試料を130ほど所有している。しかしそれらの試料調製には多大な時間と労力を要するため、未だに分析にかけられないでいる。一方、爪中の主要元素分布は毛髪のそれと酷似しており、毛髪試料に対して確立された無標準法が爪試料にも有効であることが期待される。我々は爪試料を先細りに薄く切り、数百 $\mu\text{m}$ 以下の先端の部分のみにビームを当て、ビームのエネルギーロスとX線自己吸収が無視できる条件下で照射を行うことにより、無調製の爪試料に対する定量分析を可能とする無標準法を確立した<sup>32)</sup>。しかし毛髪試料と異なり爪試料は表面汚染が問題になる場合が多く、その除染も非常に困難である。特に鉱夫の爪の場合には表面に付着した金属粉の影響が非常に大きく、爪内部の元素濃度の数倍に達する場合もある。我々の研究により、アセトン、もしくは蒸留水中での超音波洗浄が効果的であることが確認されたが、表面の無数の傷の中に金属粉が埋め込まれているような場合には、希塩酸中での洗浄が極めて有効であることが分かった<sup>32)</sup>。それらの手段を用いた場合の、試料内からの特定元素漏出の度合も調べられており、有害元素に関しては大きな問題にならないことが確認されている。しかし一方では、爪試料中の微量元素は体内での採取部位、同一爪試料内での照射部位により大きなばらつきを見せ、人体暴露の定量的評価につなげるための方法論確立が必要であることも分かった。しかし有害元素によっては、毛髪よりも爪試料の方が集積しやすい場合もあることが知られており、今後、爪試料分析もこのような調査研究の強力なツールとなることが期待される。

### 3-5. 粉末内部標準法

無標準法の開発により定量分析可能な試料の範囲は大幅に広げられたが、最後まで難問として残されたのは土、灰、ダスト、粉碎した岩石等の「高Z元素マトリクス粉末試料」の定量分析法であった。これ等を酸などにより均質化するには高度の化学的知識・技術が必要であり、またマトリクスそのものが高Z元素であるため無標準法を適用しても自己無撞着な解を見つけることができない。我々は、スターチ等の低Z元素マトリクス粉末を加えることによる無標準法の適用も試みたが、添加粉末の粘性等に起因するため再現性の良い結果を得ることができなかった。

そのため粉末のまま、粉末状の内部標準を加え乳鉢内で均一化する「粉末内部標準法<sup>7)</sup>」の開発が試みられ、粉末内部標準としてはパラジウムカーボンが選ばれた。その理由は4つあり、それらはパラジウムカーボン中のパラジウム濃度は5%と低く調製されているため、適度な濃度の内部標準秤量が正確にできること、パラジウムは特殊な場合を除いて試料中にあまり存在せず、またL-X線がCl K からAr K の領域に出るため、他元素の定量分析に殆ど抵触しないこと、パラジウムカーボンの色が濃黒色であるため、試料との均一性が容易に目で確認可能なこと、粒度が数 $\mu\text{m}$ と小さく粘性も全く無いため、一般の粉末試料との親和性が良く均一になり易いこと、である。さらに不純物としてFeと若干のCu、Znのみが認められるものの、通常本法の対象となる試料(土、灰等)中のそれらの濃度と比較して、無視できる程度のものであることも利点である。

本法は土、灰、粉碎した岩石試料に加え、炭化させた木材試料、熱処理を施した生物試料等にも広く応用され、高Zマトリクス粉末試料の定量分析には最適な方法であると言える。本法の長所は、試料調製に熟練度が要求されず、誰でも簡単に短時間で調製可能であること、精度・再現性が非常に良いこと(粘性のない粒子状試料に対して)である。本法適用に必要な試料の量は通常50mg程度であるが、水試料の場合と同様、数mg程度の試料があれば二段階の定量分析、-内部標準を試料に同等量加えたターゲットによりまず主成分の一つの定量値を得、次に内部標準を加えないターゲット(試料の量は1mgあれば十分)を作成・測定し、その主成分を内部標準とみなして全元素の定量値を得る方法-を適用することにより、定量分析可能である。本法は地球科学、環境科学、木質科学などの広い分野ですでに利用され、不可欠なツールとなりつつある。

### 3-6. 環境試料中のフッ素の定量分析法

PIXEで分析可能な元素は、NaかMgからと言われており、通常フッ素の分析は(X線エネルギーが低すぎるため)できない。Windowless-Si(Li)を用いれば可能ではあるが、これはメンテが大変なためPIXEには殆ど使われていない。一方、環境汚染という観点からはフッ素は重要な元素であり、中国だけでも4千万人のフッ素中毒患者がいると言われており、また医学的にも注目を集める元素である。環境汚染の観点から問題となるフッ素濃度は比較的高く、飲料水などの場合数10ppm以上である。それはわが国における飲料水中のフッ素濃度の環境基準値が8ppmとかなり高めに設定されていることでも分かる。フッ素は低濃度であれば必須元素であり、アメリカなど水道水に人為的に混入させている国もある。

フッ素の分析は通常「イオン電極法」、「中性子放射化分析法」等で行われるが、簡便な方法は無く、PIXE測定システムで同時にフッ素分析が可能となれば、他の元素との相関を知ることができ強力な手段となり得る。我々は、後述のPure-Ge検出器を用いた「三検出器同時測定システム」をこのたび構築したが<sup>11)</sup>、Ge検出器によりフッ素の即発線(110keV、197keV)

を測定することができる。我々の現在までの研究により、中国フッ素汚染地域の住民から採取された毛髪中のフッ素濃度は、砒素などの他の有毒元素濃度と明確な相関を示していることが確認されている。また、砒素、鉛、Mn、Cr等の鉱山由来の毛髪中有毒元素濃度が互いに相関していることも確認されている。そのため全ての有害元素が分析できるPIXEシステムで、同時にフッ素分析を行うことには大きな意味がある。

図4に、異なるフッ素濃度の標準水試料をGe検出器で測定したスペクトルを示す。図に見られるように0.1ppmまで110keVのピークが明確に観察され、環境試料への応用の観点からは感度は十分であることが確認できた。現在、茶の葉、人骨、毛髪等の環境試料中のフッ素分析が行われている。

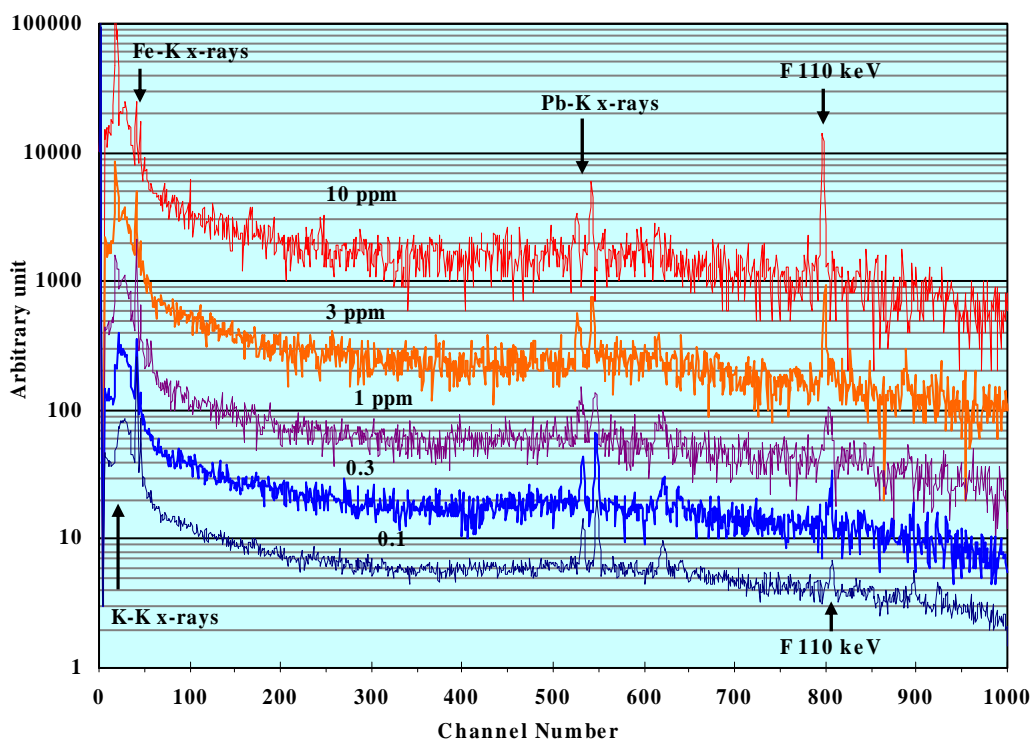


図4. 異なる濃度の水標準試料中のフッ素分析スペクトル。0.1ppmまでフッ素110 keV即発線のピークが観測されている。

フッ素の定量法に関しては、以下の方法が考えられた。Pure-Ge検出器を用いて通常のX線領域からγ線領域まで、同一スペクトル内で測定が可能である。(実際に上図中にも、Ca、Feのピークがフッ素のピークと同時に観察されている。)そのため、Fe、Ca、あるいはPIXE分析の内部標準として加えられたIn、AgなどのK-X線とフッ素110keVピーク収量の比から、フッ素の定量を行うことができる。この場合、試料内でのX線、γ線の自己吸収等の物理的誤差要因は殆ど考えられない。試料中のFe、Caなどの元素濃度は、通常のPIXEの手法で求められる。濃度の校正用に、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{CaF}_2$ など、既知のフッ素濃度の化合物結晶がそのままターゲットとして測定された。またそれらと、異なる量のFeスポンジなどを均一に混ぜ合わ

せたターゲットを測定することにより検量曲線が得られた。実際の環境試料に同法を応用した結果、他の方法で求められたフッ素濃度との矛盾は確認されなかった。現在、本法に基づく解析法の開発、精度・再現性の確認の作業が進行中である。なお、110keVよりも発生断面積の大きい197keVのピークに関しては、他の線( $^{19}\text{O}$ 、 $^{75}\text{As}$ など)の重なりのためか、それを用いての再現性の良い定量分析は困難であった。

しかしPure-Ge検出器購入の一つの目的であった重元素に対する感度改善の観点からは、大きくは期待できないこともわかった。その理由は、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{19}\text{F}$ など低エネルギーに励起状態を持つ核種からの線が、高X線エネルギー領域に検出器内でのコンプトン散乱に起因するバックグラウンドを形成するため、それらの元素を多量に含む試料に対してはS/N比が大幅に減少し、むしろ感度が悪化する場合も多いからである。しかしそれは試料の元素構成に著しく依存し、Pure-Geの高エネルギー領域での検出効率 $\times$ Si(Li)の数倍であるため、感度が改善される試料も多い。(一般にNaを多く含む生体試料に対しては、感度が悪い。)

我々は、ビームを真空外に取り出して分析を行う大気PIXEのシステムも構築し、特定の試料に対する定量法の開発もすでに行い報告している<sup>34)</sup>。しかし現在のところ、大気PIXEで物理的定量法を行う方法論は未開発である。その主な理由は、特殊な形状をした大気PIXE用Si(Li)検出器を真空内に入れることが難しいため、その検出効率曲線が得られていないことによる。(大気中ではX線の吸収、ビームのエネルギーロスに伴うX線発生断面積の変化等の要因が寄与するため、我々の方法を用いての正確な検出効率曲線の測定が困難である。)しかし測定条件を限定し、空気による吸収等も含めた形で総合検出効率を測定することは可能である。大気PIXE装置を用いた定量法に関しては、近日中に着手する予定である。

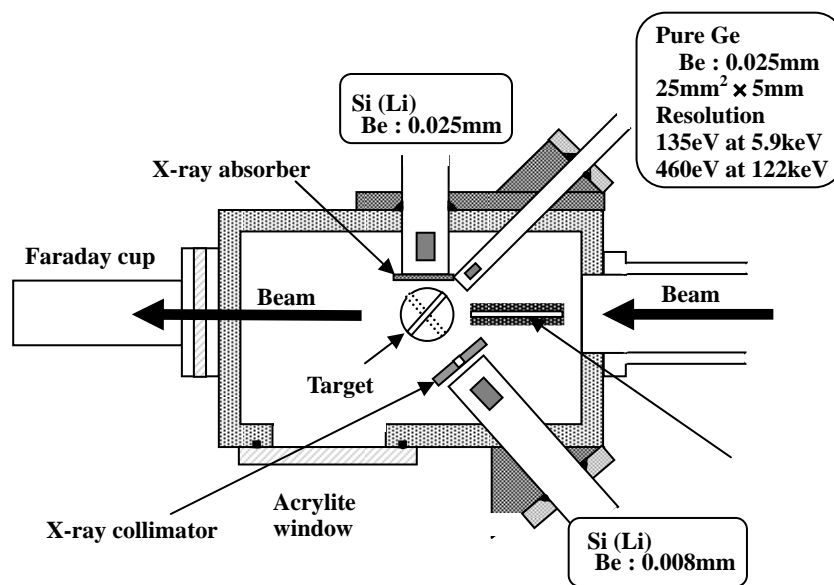


図5. Pure-Ge 検出器を用いた、三検出器同時計測システム用 X 線散乱槽の構造・配置図。

#### 4. 測定法

我々は、1990年に二検出器同時測定法を開発し、NaからUまでの元素分析を短時間に行うシステムを構築した<sup>35)</sup>。本システムにより、一般の生物・環境試料は3~10分という短時間で分析可能である。さらに我々は、上述の「Pure-Ge検出器を用いた三検出器同時分析システム」を

構築し、重元素に対する感度を改善するとともに、フッ素定量分析も可能とした。図5に三検出器同時計測システムの配置・構造図を示す。Pure-Ge検出器はNo.1Si(Li)検出器側、ビームに対して135°の角度から挿入されており、通常は300~500 $\mu\text{m}$ のMylar吸収体とともに使用される。本システムを用いれば、フッ素以外のprompt-線の測定も可能である。

上述の大気PIXEシステム<sup>34)</sup>を用いれば、液体状の試料(特に乾燥不可能な油状の試料)、動植物・培養細胞などの生きた試料に加え、サイズが大きすぎる、あるいはアウトガスが多いなど真空散乱槽の中に挿入不可能な試料等のPIXE分析が可能となる。しかし上述のように、まだ定量分析法は確立されていない。

PIXEの測定条件は、試料中元素の感度を左右する。特に感度を決定付けるのは、「適切な吸収体の選択」である。生物試料測定の際、Z<sub>30</sub>の重元素分析の目的で100 $\mu\text{m}$ 以下のプラスチック吸収体や非常に薄いAl箔吸収体を用いた場合には、K、Caなどの主要元素からのX線が計数率の大半を占めてしまい、重元素に対する感度は著しく悪化する。そのため300-500 $\mu\text{m}$ のプラスチック吸収体が適切であろう。さらにCaが10%以上含まれる硬組織試料の場合には、そのK-X線を大幅に減弱する必要があり、我々は通常1000 $\mu\text{m}$ のMylar filmを吸収体として用いている。表1には、それぞれの試料に対する適切な吸収体も示されているが、これらの条件は試料の個体差、研究の目的(特に注目元素)により左右されるため、あくまで目安として考えていただきたい。

一方、Na-Clまでの軽元素測定のための目的には、吸収体を用いないで測定を行う必要がある。我々の「二検出器同時測定システム<sup>35)</sup>」においては、吸収体付きの検出器と吸収体なしの検出器が同時に用いられるが、両者の計数率を検出器側に付けたコリメータの径を調整することにより、およそ揃える必要がある。その際、Na、Clが突出する体液、Pが突出する硬組織などの分析時には、1mm程度の小さな径のコリメータを、鉄などの重元素が多い試料に対しては2mm以上の大きな径を選択しなければならない。そのことにより、全元素にわたる短時間での高効率測定が可能となる。

通常の吸収体では高感度分析が不可能な試料もある。材料工学の試料(Ge半導体など)、鉱物学試料(閃亜鉛鉱のような鉱石など)においては、重元素のマトリクスが試料の大半を占め、主元素からの特性X線が計数率を独占してしまうが、そのエネルギーが高いため厚い吸収体でそれを減弱することができない。そのためこの種の試料分析は、PIXEの最も不得手とするものであった。以前から、高Z元素マトリクス試料分析用に吸収端を利用して特定元素を選択的に減弱する吸収体を用いる方法は採られていたが、その場合K、Caなどの比較的低エネルギー領域の特性X線も大幅に減弱され、軽元素への橋渡しが可能になる場合が多い。我々は、吸収端を利用して特定元素を減弱させる金属箔吸収体、及び発生断面積の高い低エネルギー領域のX線を減弱する目的のMylar吸収体を組み合わせ、それに対して低Z元素の感度を一定に保つ目的でピンホール(100 $\mu\text{m}$ 程度)を空け、重元素の感度をさらに改善するため用いるファニーフィルター(厚いプラスチック吸収体に2~3mmの穴を空けたもの)を組み合わせたいわゆる「特殊吸収体」を開発した。それらは個々の試料に対しそれぞれ専用が開発されたが<sup>8,9)</sup>、中でもMn、Feリッチな試料に対し設計された特殊吸収体は、岩石、土などの地球科学試料のみではなく、灰、ダスト、エアロゾル、鉄を多量に含む水などの環境学試料、全血、血球などの医学・生物学試料分析にも日常的に応用されている。これ等の使用により全エネルギー領域にわたる感度が均一化され、特に高Zマトリクス試料中の重元素に対する感度は1~2桁改善された。これらの特殊吸収体に対する透過曲線を正確に見積もることは従来困難であったが、前述の方法で正確かつ簡単に決定することができるようになり<sup>8,9,10)</sup>、そのためにこのような複雑な構造を持つ吸収体が定量分析に応用可能となった。

マイクロビームPIXEは近年急速に普及し、医学・生物学、鉱物学等の分野で幅ひろく応用さ

れ各分野で強力なツールとなりつつあるが、残念ながらNMCCではビーム性能の点からそれを行うことは不可能である。NMCCで可能なビームサイズは1.5mmほどであるが、その場合1nA程度のビーム電流となってしまいうため、生物学試料に対して実質的に使用可能なのは3mmまでである。我々は3mmのビームでウサギ舌試料の腫瘍組織、正常組織を狙い撃ちし、外部標準法を用いて元素濃度の正常組織との定量的比較を行ったが<sup>28)</sup>、実質的に使用可能なビーム径はここまでと求めていただきたい。

## 5. 解析法

1988年に著者は、PIXE用スペクトル解析プログラムSAPIX (Spectrum Analysis for PIXE)を開発した。本プログラムはBGが多様でピーク同士のオーバーラッピングが複雑なX線スペクトル解析専用で作成され、X線スペクトル解析に必要な40ほどの機能を有している。SAPIXは当初PC98機用に開発され、その後海外からの要望に答えるためQuick-basicへの変換が行われ、Windows機でも使用可能となった。その後、2001年に大きなversion upが行われ、ピーク応答数に対応するfittingが可能となった。現在、MS-DOS上ではなくWindows上で直接走るバージョンへの変換が検討されている。

スペクトル解析プログラムSAPIXに加え、定量計算のためのプログラム”KEI”が栄研化学工業(株)可児氏により作成され、その後筆者により改良が加えられた。現在、3台の検出器の検出効率、20種類のX線吸収体の透過曲線を自動的に選択した定量計算が可能となっている。

物理量決定のためのプログラムとしては、上述のICPER (ECPSSR理論に基づく電離断面積計算)に加え、検出効率曲線を5つのパラメータフィッティングで行い、全特性X線エネルギーに対する検出効率を”KEI”で使用するデータファイルに書き込むプログラム”EFF”と、スペクトル上からのBGの差し引き、除算を行い、X線吸収体の透過曲線をパラメータフィッティングにより決定し、同じくデータファイルに書き込むプログラム”ABS”も作成された<sup>21)</sup>。

粉末内部標準法による定量解析の際、試料内のX線自己吸収がしばしば問題となる。粒子同士が重ならないような試料調製が可能であったとしても、高Zマトリクスであるため数 $\mu\text{m}$ の粒径の粒子内でのX線自己吸収が無視できないからである<sup>8)</sup>。我々は、ターゲットの表・裏側からの照射を行い、その結果を比較することにより試料の平均粒径を求め、それとPIXEそのもので得られた主要元素濃度分布に基づき自己吸収の補正を行う方法を考案した<sup>9)</sup>。その方法のために、平均粒径と試料中の主要元素濃度との関係を自己無撞着的に逐次近似法で求めるプログラムも作成された<sup>9)</sup>。

## 6. まとめ

以上、NMCCのPIXEでは全ての試料の定量分析が可能となったと言えるが、研究の目的、注目元素とその濃度、試料の量等に依存し定量分析可能な試料には制約がある。以下にそれらをまとめよう。

### 研究の目的

- 元素分布を調べる目的のマイクロビームPIXEは、加速器の性能から不可能。サブミリビームも困難。1mm~3mmがビーム径としては使用可能な最小限度である。その場合にも、照射位置の正確な調整及びモニタリングの手段は有しない。
- 大気PIXEにおける定量に関しては、ただ今検討中。現在のところは標準試料との比較による定量が唯一の手段である。

- 上記以外の分析に関しては、研究の目的が NMCC における PIXE の検出限界値以内で達成できる場合には、全て可能である。しかし、検出限界値は試料中の他元素の濃度分布に強く依存し、また研究の目的により左右される測定条件にも依存することから、元素ごとの検出限界基準値を一律に提示することは困難である。従って研究の目的にかなうか否かの判断を下すには、実測定が必要である。(我々は、正式利用申請の前の試験的分析には、常に門戸を開いている。)

#### 注目元素とその濃度

- 試料にもよるが、(主元素を取り除くなどの化学的手段を用いない場合)生物・環境試料などの Ca 以下の軽元素に対する検出限界は 10ppm 以上であり、それ以下の濃度に対する定量分析は難しい。
- As 以上の重元素に関しては、通常検出限界は 1~10ppm (Z の増加と共に増加)であるが、特殊吸収体を用いる等の手段により 1桁程度の改善も期待できる。しかし、低濃度の重元素分析に照準を合わせた分析には一般に多くの測定時間を要し、それに伴いマシンタイム内で分析可能な試料数は大きく制約を受ける。
- Fe など突出した元素が存在する場合、その応答関数や Pile-up、Escape ピークと重なる元素の感度は数桁悪化する。また当然、計数の大部分が主元素に占められるため他元素の感度は落ちる。しかし「特殊吸収体」の使用により、1~2桁の改善が期待されるケースも有る。
- 以上の感度は、自然濃縮される水試料に対しては(無調製であっても)2桁ほど改善され、中間 Z 元素に対しては 10ppb 以下が検出限界値となる。

#### 試料の量

- 通常ホモジナイズ法、硝酸灰化法に基づく内部標準法による定量分析のためには、30mg、30 $\mu$ l ほどの試料が必要となる。それは適量の内部標準の正確な秤量が難しくなるためである。しかし上述のように、適量よりもはるかに多い内部標準を加えた試料を作成し 1 主元素の濃度のみを求め、次に内部標準を加えないターゲットを照射し、その主元素を内部標準とみなして定量を行う 2 段階の測定を行うことにより 10mg、10 $\mu$ l 以下の試料でも定量分析が可能となる。
- 定性分析に関しては、0.1mg、0.1 $\mu$ l でも分析は可能。しかしその場合、バックグランド膜状の中央に試料をマウントする技術は要する。(バックグランド膜上のどこに試料が存在するか判断できなくなる場合も多い。)
- 無調製・無標準法を用いれば、定量分析に必要な試料の量は 1~2桁少なくとも十分。毛髪、被毛などの試料は、最低限度として 5mm の長さの試料 1 本で正確な定量が可能である。血清試料は 1 $\mu$ l 以下、尿試料も 1 $\mu$ l 程度でほぼ正確な定量分析が可能である。

#### 試料の種類

- 現在均一化が可能な全ての試料の定量分析が可能である。均一化ができなくても、10mg 程度の小片にできれば定量分析は可能である。しかし試料の条件(特に主成分構成)にその感度・精度は依存する。
- 非破壊分析に関しても、真空内であれば精度は劣るが定量手段は採れる。大気中での非破壊分析に関しては、現在開発を検討中である。



## 7. 結語

NMCCのPIXEは、この14年間着実に発展してきたと言えよう。利用者の要望にこたえる形で、また利用者と協力しながら重ねてきた種々の方法論開発により、殆どの試料の定量分析が可能となり、PIXEの応用範囲が大きく広げられ、多分野の利用者の方々に有用なデータを供給する環境が築かれた。本稿は、現時点のNMCCのPIXEで可能なこと、不可能なこと、要望があれば開発可能なことを明らかにすることにより、利用者の方々にさらに自由度を広げた研究の機会を提供することを目的とする。今後我々も、利用者の新たな要求にこたえる形で、利用者の方々と協力しながら方法論開発を続けることにより、NMCCのPIXEの自由度をさらに広げていきたいと願っている。今後利用者諸氏がNMCCのPIXEで可能なことを最大限に利用され、そのことによりご自身の研究に新たな局面が切り拓かれることを期待するものである。

## 謝辞

NMCCにおけるPIXEの今日の発展は、各分野の利用者の方々が卓越した発想による優れた研究成果を積み重ねてこられたことに負うところが大きい。ここに敬意と謝意を表したい。

PIXE実験の基礎となる試料調製法の確立、及び共同利用の運営、利用者への指導には、日本アイソトープ協会二ツ川章二氏の功績が大きい。また岩手医科大学松田和弘氏も種々の試料調製法を開発し、NMCCにおけるPIXEの精度向上のために貢献された。さらに秋田大学岩田吉弘氏には、硝酸灰化法の確立のために有益な助言をしていただいた。ここに謝意を表します。

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NMCCのスタッフの方々、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。特に日本アイソトープ協会斉藤義弘主任には、加速器、測定等に関わる種々の面で協力をしていただいた。また後藤祥子氏には本稿に関する有益な助言をいただいた。ここに感謝致します。

解析プログラムの開発に関しては、東北大学サイクロトロンRIセンター石川洋一氏、栄研化学工業可児茂氏に代表される諸氏に、有益な助言、そして開発の協力をしていただいた。謝意を表します。

種々の方法論の開発にあたり試料提供などの積極的な協力をしていただいた方々は、石山大三氏、三浦吉範氏、村尾智氏、櫻井四郎氏、齋藤勝美氏、景守紀子氏を始め多数いらっしゃいます。ここに感謝します。

Pure-Ge検出器によるフッ素分析に関しては、試料を提供していただいた上記の櫻井四郎氏、標準試料を作成していただいた寺崎一典氏、システム構築に協力していただいた村尾智氏に加え、榎本和義氏、福島美智子氏からは線スペクトルに関する貴重なご助言を頂きました。ここに感謝いたします。

最後に、NMCC発足当初からNMCCのPIXE計画、施設設計等に尽力され、今日に至るまでNMCCのPIXEに対する技術面・運営面における有益な助言、援助をして下さった織原彦之丞、石井慶造、鈴木進、角田文男、柳沢融、小川彰の各先生を始めとする歴代の共同利用委員の先生方に謝意を表します。

## 参考文献

1. Standard-free Method of Quantitative Analysis for Bio-samples.  
K. Sera, S. Futatsugawa, K. Matsuda and Y. Miura

- Int'l Journal of PIXE Vol. 6-3,4 (1996) 467-481
2. Quantitative Analysis of Bio-medical Samples of Very Small Quantities by the Standard-free Method.  
K. Sera, S. Futatsugawa S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Matsuda  
Int'l Journal of PIXE Vol. 7-3,4 (1997) 157-169
  3. Quantitative Analysis of Powdered Bio-medical Samples by the Standard-free Method.  
K. Sera and S. Futatsugawa  
Int'l Journal of PIXE Vol. 8-1 (1998) 19-32
  4. Quantitative Analysis of Untreated Bio-samples.  
K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 226-233
  5. Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.  
K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B189 (2002) 174-179
  6. PIXE および中性子放射化分析法による垂鉛欠乏マウス肝臓及び血清中の微量元素の定量  
矢永誠人、岩間基訓、篠塚一典、吉田勉、若狭仁、野口基子、大森巍、世良耕一郎、二ツ川章二  
NMCC 共同利用研究成果報文集, 第五巻 (1997) 68-76
  7. Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements.  
K. Sera and S. Futatsugawa  
Int'l Journal of PIXE Vol.8-2,3 (1998) 185-202
  8. Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses.  
K. Sera and S. Futatsugawa  
Int'l Journal of PIXE Vol. 5-2,3 (1995) 181-193
  9. Design of Absorbers for Metal-rich Samples in PIXE Analysis.  
( Application of PIXE to Various Research Fields at NMCC )  
K. Sera and S. Futatsugawa  
Int'l Journal of PIXE Vol. 6-1,2 (1996) 71-88
  10. Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE. 1. Absorption Curve  
K. Sera, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama and Y. Saitoh  
Int'l Journal of PIXE Vol. 4-2, 3 (1994) 165-179
  11. A Three-detector Measuring System Using a Pure-Ge Detector.  
K. Sera, K. K. Terasaki, S. Murao, S. Futatsugawa and Y. Saitoh  
Int'l Journal of PIXE Vol.13-1,2 (2003) in press
  12. Present Status of NMCC and Sample Preparation Method of Bio-Samples.  
S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Sera  
Int'l Journal of PIXE Vol. 3- 4 (1993) 319-328
  13. Quantitative Analysis of Powder Samples. (Soil and City Ash)  
S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Sera  
Int'l Journal of PIXE Vol. 5-2,3 (1995) 195-201
  14. Sample Preparation Method Using a Microtome for Biological Specimens.  
S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Sera  
Int'l Journal of PIXE Vol. 6-1,2 (1996) 127-133
  15. Target preparation for biological material by paste spreading method for PIXE analysis with a small cyclotron. K. Matsuda  
Int'l Journal of PIXE Vol.5-2,3 (1995) 105-121
  16. Target Preparation by Atomizing of Hydrolyzed Solution of Biological Materials for PIXE Analysis.  
K. Matsuda, K. Sera, S. Takikawa and H. Tsunoda  
Int'l Journal of PIXE Vol. 4-1 (1994) 65-73
  17. Efficiency of Si(Li) X-ray Detectors at Low Energies.  
C.A. Baker, C.J. Batty and S. Sakamoto.  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 259 (1987) 501-505

18. Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE. 2. Efficiency Curve  
K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda  
Int'l Journal of PIXE Vol.8-2,3 (1998) 185-202
19. PIXE の定量解析のための物理量の決定方法 (データハンドリング及び解析のためのコンピュータプログラム) 世良耕一郎、二ツ川章二、松田和弘、畠山智、斎藤義弘  
NMCC 共同利用研究成果報文集, 第二巻 (1994) 97-119
20. W. Brandt and G. Lapicki,  
Phys. Rev. A23, (1981) 1717
21. Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE.  
K. Sera and S. Futatsugawa  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110 (1996) 99-104
22. K-X ray Production Cross Sections of Heavy Lanthanides over the Energy Range of 3-40 MeV/amu.  
K. Sera, K. Ishii, H. Orihara and S. Morita  
Int'l Journal of PIXE Vol. 5-1 (1995) 57-67
23. L and M X-ray Production Cross Sections of Heavy Rare Earth Elements in the 3-40 MeV/amu Projectile-energy Range.  
K. Sera, K. Ishii, and H. Orihara  
Int'l Journal of PIXE Vol.8-4 (1998) 253-266
24. Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nuclepore Filter.  
K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh  
Int'l Journal of PIXE Vol. 7-1,2 (1997) 71-85
25. Characterization of Fine Particle Components in Mexico City.  
K. Saitoh, K. Sera, J. G. Perales and A. Garcia  
Int'l Journal of PIXE Vol.9-3,4 (1999) 387-396  
Characterization of Total Suspended Particulate (TSP) in a Mountainous Region in Northern Japan.  
K. Saitoh, K. Sera and K. Hirano  
Int'l Journal of PIXE Vol.11-1,2 (2001) 11-20  
Characterization of Total Suspended Particulate (TSP) Along Highway in Midsize City in Northern Japan. K. Saitoh, Y. Iwata, K. Sera, K. Hirano and H. Suzuki  
Int'l Journal of PIXE Vol.11-3,4 (2001) 133-148  
Determination of Elemental and Ionic Compositions for Diesel Exhaust Particles by Particle Induced X-ray Emission and Ion Chromatography Analysis.  
K. Saitoh, K. Sera, K. T. Shirai, T. Sato and M. Odaka  
Analytical Sciences Vol.19 April (2002) 525-528
26. PIXE 分析法を用いた河川水の溶存および懸濁物質の元素分析  
蕪木佐衣子、世良耕一郎、織田久男、川崎晃、末次忠司、諏訪義雄、二村貴幸、田村憲司、東照雄  
RADIOISOTOPES 52-2 81-93 (2003)
27. PIXE 法による種々の微小生体試料中の微量元素の定量  
岩田吉弘、三浦綾子、世良耕一郎  
NMCC 共同利用研究成果報文集, 第二巻 (1994) 87-90
28. ウサギ VX2 舌癌におけるシスプラチンの血管透過量に関する検討  
藤澤完爾、大屋高德、工藤啓吾、藤村朗、野坂洋一郎、二ツ川章二、世良耕一郎  
NMCC 共同利用研究成果報文集, 第四巻 (1996) 129-131  
NMCC 共同利用研究成果報文集, 第五巻 (1997) 146-149
29. PIXE Quantitative Analysis at NMCC.  
S. Futatsugawa, Y. Saitoh, S. Hatakeyama and K. Sera  
Int'l Journal of PIXE Vol. 13-1,2 (2003) in press
30. Application of a Standard-free Method to Quantitative Analysis of Urine Samples.  
K. Sera, Y. Miura and S. Futatsugawa  
Int'l Journal of PIXE Vol.11-3,4 (2001) 149-158

31. PIXE Measurement of Human Hairs from a Small-scale Mining Site of the Philippines.  
S. Murao, E. Daisa, K. Sera, V. Maglambayan and S. Futatsugawa  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B189 (2002) 168-173
32. Quantitative Analysis of Untreated Human Nails for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.  
K. Sera, S. Futatsugawa, Y. Miura, S. Murao and E. Clemente  
Int'l Journal of PIXE Vol.12-3,4 (2002) 125-136
33. Application of a Powdered-Internal-Standard Method Combined with Correction for Self-Absorption of X-rays to Geological, Environmental and Biological Samples.  
K. Sera, S. Futatsugawa and D. Ishiyama  
Int'l Journal of PIXE Vol.9-1,2 (1999) 63-81
34. In-Air PIXE System at NMCC.  
S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh and K. Sera  
Int'l Journal of PIXE Vol. 7-34 (1997) 171-177
35. Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron.)  
K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara.  
International Journal of PIXE Vol.2, No.3 (1992) 325-330

表 1. 主な試料に対する測定条件の目安

試料	主な試料調製法	内部標準と濃度	吸収体	ビーム電流	標準的測定時間
血清	均一化法	In 100 ppm	300 $\mu$ m Mylar	30 nA	3 ~ 10 分
全血	均一化法	In 100 ppm	300 $\mu$ m Mylar	5 nA	10 ~ 20 分
			特殊吸収体	30 nA	3 ~ 10 分
髄液	均一化法	In 20 ppm	300 $\mu$ m Mylar	30 nA	3 ~ 10 分
尿	均一化法	In 100 ppm	500 $\mu$ m Mylar	30 nA	5 ~ 10 分
糞	硝酸灰化	In 1000 ppm	500 $\mu$ m Mylar	15 nA	5 ~ 10 分
肝臓	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 ~ 500 $\mu$ m "	15 ~ 30 nA	10 ~ 20 分
他の軟組織	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 $\mu$ m Mylar	30 nA	5 ~ 10 分
爪	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 ~ 500 $\mu$ m "	30 nA	5 ~ 10 分
被毛	無調製法	無標準	300 $\mu$ m Mylar	50 nA	5 ~ 10 分
骨、歯	硝酸灰化	In 1000 ppm	1000 $\mu$ m Mylar	50 nA	10 ~ 20 分
水(硬水)	均一化法	In 10 ppm	500 ~ 1000 $\mu$ m "	50 nA	5 ~ 20 分
水(軟水)	均一化法	In 5 ppm	500 $\mu$ m Mylar	50 nA	5 ~ 10 分
食物(植物)	硝酸灰化	In 1000 ppm	300 $\mu$ m Mylar	30 nA	5 ~ 10 分
エアロゾル	フィルターに吸引他	(試料調製法に依存)	300 ~ 500 $\mu$ m "	20 ~ 50 nA	3 ~ 10 分
灰	粉末内部標準法	Pd 5 mg/g	500 $\mu$ m Mylar	0.3 ~ 3 nA	15 ~ 30 分
			特殊吸収体	20 ~ 50 nA	5 ~ 10 分
土壌、岩石	粉末内部標準法	Pd 5 mg/g	500 $\mu$ m Mylar	0.3 ~ 3 nA	15 ~ 30 分
			特殊吸収体	20 ~ 50 nA	5 ~ 10 分