

大気 PIXE における物理的定量法の開発

世良耕一郎、寺崎一典、佐々木敏秋

岩手医科大学サイクロترونセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

後藤祥子、齋藤義弘

日本アイソトープ協会仁科記念サイクロترونセンター
〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

伊藤じゅん、二ツ川章二

*日本アイソトープ協会アイソトープ部
〒113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

1. 研究の背景

NMCC においては、真空 PIXE に加え大気 PIXE も共同利用に供されている。NMCC の大気 PIXE システムは 1997 年に設置され¹⁾、真空中での測定が不可能な試料；液体、生きたままの動植物、オイル試料等の分析に使用されてきた。しかし、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の定量以外には、実際の定量分析には応用されていない。そのエアロゾル試料に関しては、標準試料との比較で定量分析が行われ、真空中で行われている内部・外部標準法、無標準法などは大気 PIXE には適用されていない。その理由は、定量分析に必要な物理量；ビームのエネルギーロスを考慮した X 線発生断面積の計算値、大気 PIXE 用 Si(Li) 検出器の検出効率、用いる X 線吸収体中の X 線透過率、が全て得られていなかったためである。この中で吸収体中の透過率は、真空中でそれを実測する我々の方法²⁾により、どのような複雑な形状の吸収体に対しても正確に求めることができる。しかし他の 2 つの物理量、特に検出効率曲線の測定に関しては困難が予想される。だがこれに関しても、化合物の結晶などを実測することにより正確かつ簡便に求める方法が我々により開発されている³⁾。しかし大気 PIXE においては空気による X 線の吸収などの要因が加わるため実測が困難である。一方、大気 PIXE 用の Si(Li) は、液体試料の分析を可能とするためにヘッドが下方 45 度に傾斜しており、その特殊な形状のため真空中における検出効率の計測が不可能だった。

大気 PIXE における定量分析法の確立が遅れていたもう一つの理由として、今まで NMCC のユーザーによる大気 PIXE の需要が極めて少なかったことが挙げられる。しかし近年、その需要は確実に高まりつつある。特に、現在大気環境学においてナノ粒子が注目を集めているが、その発生源と

してのディーゼルエンジンオイルの定量分析は重要な意味を持ち、今後需要が急増する可能性が非常に高い。大気 PIXE は厚い絶縁物試料の分析時などには、通常真空 PIXE よりもさらに有効であることが示されており⁴⁾、大気 PIXE における定量分析法の確立は全ての分野における全国共同利用を提供する NMCC の急務であると考えられる。

多くの PIXE 施設において用いられている大気 PIXE における定量法は、標準試料との比較による方法であり、この場合上記物理量の知識は必ずしも要求されない。しかしこの方法は、NMCC における変化に富んだ共同利用に適用することが難しい。標準試料との比較においては、測定対象試料とほぼ同じ主構成元素を持つ同一形状の standard targets を用意しなければならないが、限定された種類の試料の分析のみを行う他施設とは異なり、NMCC においては多種多様な試料の分析が要求され、それら全てに標準ターゲットを作製することは事実上不可能である。そのため真空 PIXE と同様な「物理的定量法」の確立が必須となる。

本研究においてはまず、2.9 MeV 陽子ビームの大気導出部の Kapton 膜、air path における energy loss を計算し、そのエネルギーに対する X 線発生断面積を理論計算により求める。一方問題の検出効率に関しては、上述の理由（検出器 head 部の特殊な形状）から大気中の測定を余儀なくされるため、air path による X 線の吸収を検出効率を決定するパラメータの中に組み込み、それを含めた形で検出効率曲線の取得を行うこととする。最後に、決定された物理量を用い標準試料の定量分析を行いその保証値と比較し、さらに実試料の定量分析を真空・大気両者で行い結果を比較することにより、本法の精度・有効性を確認する。以下に詳細が報告される。

2. 理論

2-1. X 線発生断面積の再計算

大気導出部には、7.5 μm の Kapton (Polyimide) フォイルが張られている。さらに 2.9 MeV 陽子ビームのエネルギーロスを最小限に抑えるために、可能な限り air path を小さくする必要がある。導出部とターゲット支持台の配置から、その path を最小限に近い 1.0 cm に固定してエネルギーロスを見積もることとした。Bethe の式により 2.9 MeV 陽子ビームはターゲットの位置において 2.545 MeV にそのエネルギーを減衰させることが分かる。

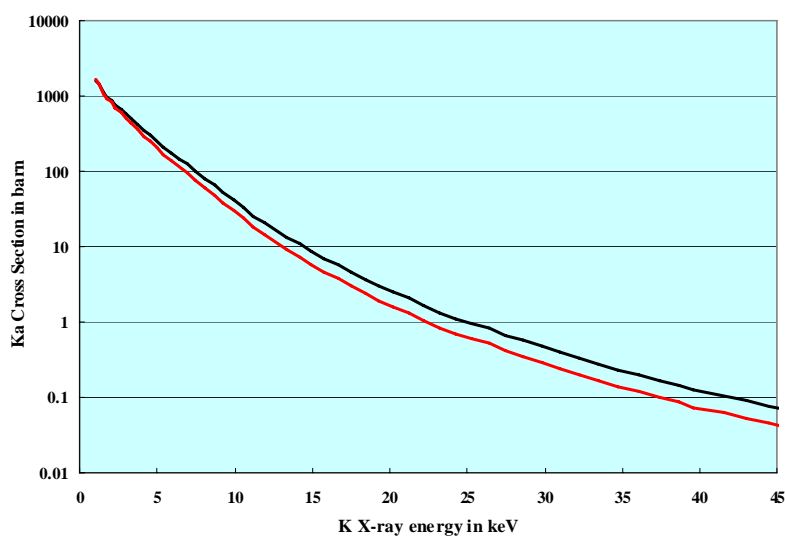


Fig. 1 K X-ray production cross sections (in barn) for 2.55 MeV and 2.9 MeV proton bombardment.

次に、ECPSSR⁵⁾理論に基づき、世良が開発したコードICPER⁶⁾を用い、2.45 MeV陽子ビームに対する電離断面積をK殻、L₁、L₂、L₃殻軌道電子に対し算出する。この理論においては、入射粒子を平面波として扱い原子軌道状態の入射粒子による影響を考慮せず軌道電子波動関数を非相対論的に扱うPWBA⁷⁾理論に対し、重荷電粒子衝撃による内殻電離における種々の二次的効果；標的核のクーロン場による入射粒子のエネルギーロス (E) 及び軌道の偏向 (C)、入射粒子のクーロン場による軌道電子軌道の偏向及び束縛エネルギー増大効果 (PSS: Perturbed Stationary State)、軌道電子波動関数の相対論効果 (R) が考慮されており、陽子衝撃においては全元素及び広い入射エネルギーに対し実験値を正しく再現することが確認されている^{8, 9)}。また、電離断面積からX線発生断面積を導出するための種々の物理量；蛍光収率、Coster-Kronig係数、Radiative width等は、W. Bambynek等¹⁰⁾、J. H. Scofield¹¹⁾により与えられる値を使用した。

図1に2.55 MeV陽子ビームに対するX線発生断面積の計算結果を示す。エネルギーロスに伴うX線発生断面積の減少は、K-K α (3.313 keV) において13%、Ge-K α (9.885 keV) において28%、内部標準として多用されるIn-K α (24.21 keV) において38%と、高Zほど大きいことが分かる。

2-2. 検出効率

理論的に予想される検出効率曲線は、C. A. Baker等¹²⁾の理論に基づき世良により開発されたコード"Eff.exe"^{3, 6)}により、実測値に対するパラメータフィッティングにより求めることができる。この理論は、検出効率を決定する5つのパラメータ (Be window・dead layer・Au電極・表面の氷皮膜・depression layerの厚さ) をフィッティングにより決定し、全エネルギー領域における検出効率を計算で求めるものである。大気PIXE装置に設置したSi(Li)検出器 (PGT LS10131HT) のspecificationによれば、Be windowの厚さは7.5 μm 、depression layerの厚さは3.5 mmである。氷の皮膜を0とし、Au電極やdead layerの厚さ (近年の検出器においてはほぼ0) を標準的なものと仮定すると、スペック上の検出効率曲線が予測できる。計算式に必要な光子吸収断面積の値は、E. Storm and H. I. Israel¹³⁾により与えられるものを使用した。

3. 実験

3-1. ビーム条件

医療用小型サイクロトロン (島津製作所 MCY1750) により加速された2.9 MeVの陽子ビームは通常の真空散乱槽を通過した後、偏向マグネットにより45度下方に曲げられ、7.5 μm のKapton (Polyimide) foil、1 cmのair pathを通過した後、試料を照射する。上流の真空散乱槽内のビームコリメータは10 mm ϕ 、大気導出部のグラフィイトコリメータは6 mm ϕ である。上流の真空PIXE通過時のビーム電流は推定250 nA、大気PIXEにおけるビーム電流の最大値は3.5 nA程度である。

3-2. 相対的検出効率実験値の取得

我々の方法は、PIXE分析に必要な検出効率曲線をPIXEそのものにより測定する方法であり、PIXE分析に応用する場合多くの誤差要因が相殺され正確な定量分析を可能とするものである³⁾。表1に、相対的検出効率の実験値を得るために使用されたターゲットを示す。化合物の結晶を細かく砕き粉末状にし、バックリング膜 (4 μm プローレンフィルム) 上に極めて薄く直接塗布したターゲットが7種、さらに原子吸光分析校正用の標準液とそれを組み合わせたターゲットが10種、計17のターゲットが測定された。組み合わせ試料は、いずれも同一規定の硝酸あるいは塩酸溶液中の同一濃度のものを、同一量加え合わせVortexミキサーで均一化したものである。XSTC-8及び-13に関しては、保証値の信頼性及び均一性が、真空PIXEにおいて確認された。

Table 1. Measured targets for determining detection efficiencies.

Chemical compounds	KMn, NiSO ₄ , AgCl, CdCl ₂ , KI, BaS, BaCl ₂
Standard solutions	XSTC-8, XSTC-13 Al+Cu, Mg+Sr, Na+As, Na+Fe, Mg+Fe, Si+Cu, Fe+In, Cu+Zr

本法においては、固定された照射・測定条件においてこれらのターゲットを測定し、2種の元素のK-X線ピークの収量の比を測定する。特性X線エネルギーの高いものに関しては、測定の効率・精度を高めるためにX線吸収体を用いられる。得られたピーク収量の比は、X線発生断面積・吸収体の透過率・検出効率により補正されるが、これらの物理量が既知であるため各エネルギー点に対する相対的検出効率を1点1点求めて行くことができる。特に低エネルギー領域においては4つのパラメータがからみあうため、測定点を細かく取る必要があるが、高エネルギー領域における決定パラメータはdepression layer (有感層)の厚さのみとなるため、多くの測定点は要しない。

測定条件は次の通りである；ビーム電流：2.5～3 nA、spot size：6 mmφ、測定時間 10-15 分、air path：1.0 cm、ターゲット-検出器 window 間：1.2 cm。中～高エネルギー領域 X 線測定時には 100 μm Mylar 吸収体を使用し、低エネルギー X 線測定時には吸収体を用いずに測定を行った。

図2に、標準液 Si+Cu 測定時の典型的スペクトルを示す。100 μm Mylar を用いた測定と、吸収体を用いない測定が比較されている。ピーク収量は SAPIX コードにより求められる^{6, 14)}。これらの実測値に対し、上記5つのパラメータによる関数でフィッティングを行い、実験的検出効率曲線を求めることができる。通常の使用状態では表面の氷皮膜は0と考えてよいので、H₂Oによる吸収に代えて空気的光子吸収断面積を求め、初期値 1.2 cm として air path を free parameter としてフィッティングを行った。

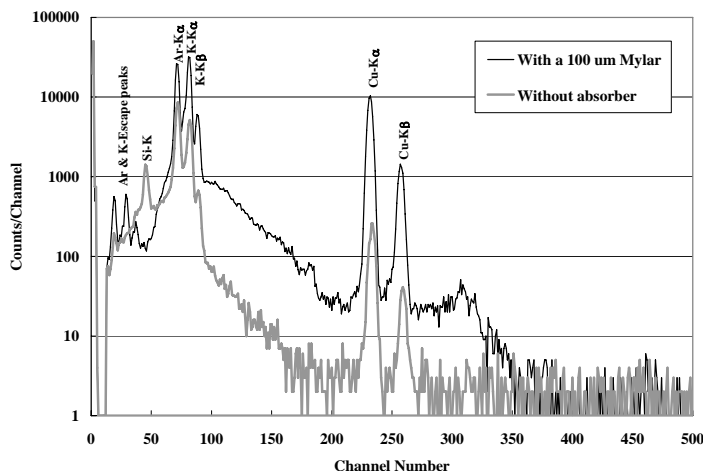


Fig. 2 X-ray spectra of a standard solution (Si + Cu) measured for determining detection efficiencies, where the two spectra were obtained with and without X-ray absorber.

図3に、その結果を示す。図中には各エネルギー点に対する実測値と誤差が示され、仕様から予測される曲線も点線で示されている。実測値に基づいて得られた曲線は、空気による吸収が組み込まれている分低エネルギー領域で小さな値を示しているが、フィッティングの結果、air pathの最終収束値は1.14 cm となり、およそその実測値 1.2 cm と極めて近い値となった。一方、Si dead layerのフィッティング値は0.1 μm となり、「近年の Si(Li)の dead layerは無視できるほど薄い」という予測を裏付ける形となった。また depression layerの深さは3.70 mm となり、仕様の値 3.5 mm とほぼ同じ結果となった。

K-及びL-特性 X 線に対応するエネルギーに対する検出効率の値は、我々のコード”eff.exe”³⁾の中で自動的に計算され定量計算に用いられる物理定数表”kei.dat”⁶⁾の中に自動的に書き込まれる。これにより、検出器番号を指定するのみで真空 PIXE と全く同様な定量計算が可能となった。

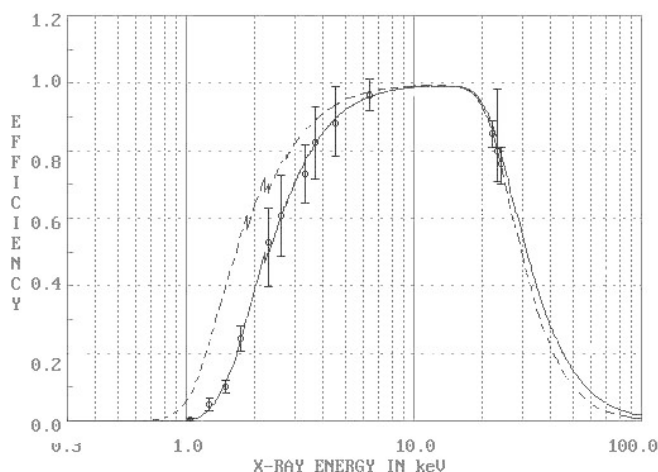


Fig.3 Detection efficiency of the Si(Li) detector which has been used for in-air PIXE. Dotted line shows the efficiency curve calculated from the values in the specifications. Solid line indicates the newly determined efficiency curve as a result of least squares fitting to the experimental values shown in the figure with their errors.

3-3. 標準試料・実試料の分析

得られた物理量による定量分析精度を確認するために、先ず標準試料の測定を行い、その結果を保証値と比較した。使用した標準試料は原子吸光用標準液 SPEX-CALMIX 10 と同 INT-B1 である。これらの標準液は、真空 PIXE の定量精度を確認するために常に測定を行っている。Bovine Liver などの通常の標準試料は、その分析結果が試料調製に大きく依存するため純粋に測定系をチェックするためには適さず、これらの標準液が用いられることが多い。

しかしながら、これら標準液の中には低 Z 元素測定に適したものが少ない。高 Z 元素の L-X 線が低 Z 元素の K-X 線に重なり解析が困難になる場合が多いためである。そのため、低エネルギー領域における分析精度の確認のために実試料の測定を行い、得られた結果を真空 PIXE による結果と比較した。それらは土と焼却灰であり、この 2 試料は低 Z から高 Z まで多くの元素を含み、全エネルギー領域に渡る分析精度の確認を行うことができる。これらの粉末試料を粉末内部標準法で分析する場合の精度・再現性は確認済みである¹⁵⁾。

4. 結果と議論

図 4 に、標準液 CALMIX 10 の大気 PIXE による分析の結果を示す。図においては、各元素の濃度が保証値に対する比で表されており、Mn に対する分析値がその保証値に規格化されている。この中で Ba に対する結果は、 $L\alpha$ -X 線を用いて導出されたものである。各結果とも $\pm 6\%$ の範囲で保証値と一致しており、中-高エネルギー領域にかけては X 線発生断面積及び検出効率の値がほぼ正確で、精度の良い定量分析が可能となったことを示している。

図 5 には INT-B1 に対し、100 μm Mylar 吸収体、吸収体無しで測定した Spectra を比較して示す。それらの分析結果は図 6 に示される。図 6 において Pb に対する分析値は図 4 の Ba 同様 $L\alpha$ -X 線を解析して得られたものであり、Ni の保証値と実験値とが規格化されている。十分なビーム電流がとれず、特に Ag と Cd に対する統計精度が悪いため実験誤差が大きいが、ほぼ中-高エネルギー領域に渡り保証値との一致は満足すべきものであり、本法の精度が確認されたと言える。

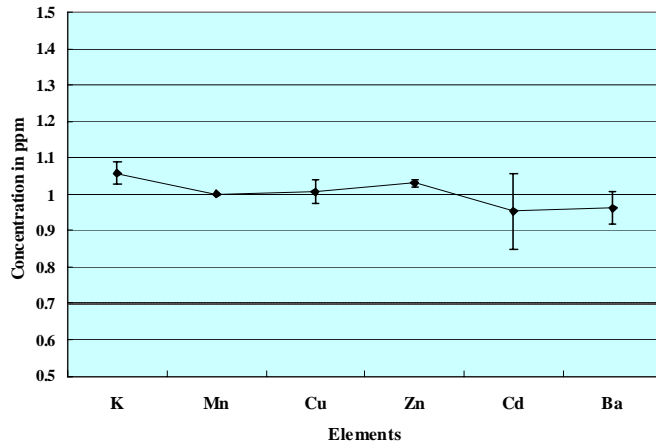


Fig.4 Results of analysis of standard solution CALMIX10 (SPEX) obtained by in-air PIXE, where the vertical axis corresponds to the ratio of elemental concentrations to their certified values and the experimental value for Mn is normalized to its certified value.

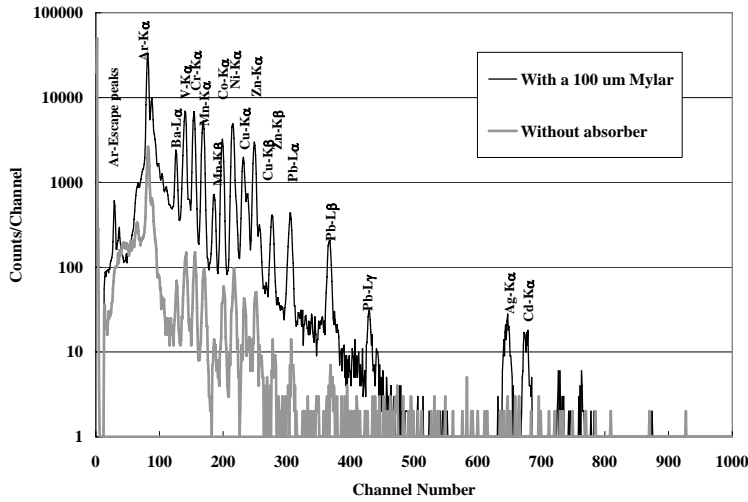


Fig.5 X-ray spectra of standard solution INT-B1 (SPEX) obtained by in-air PIXE, where the two spectra were obtained with a 100 μm thick Mylar absorber and without absorber.

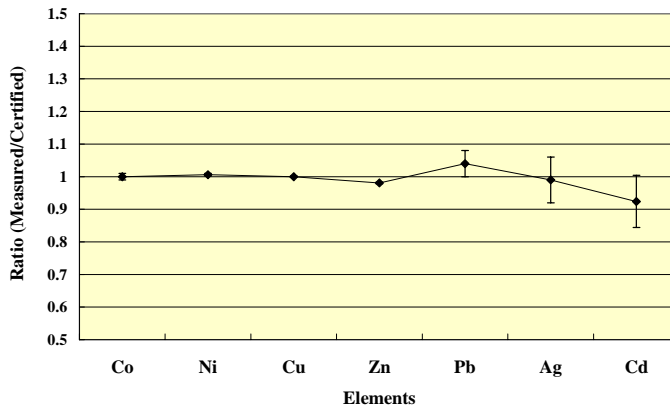


Fig.6 Same as Fig. 4 but for standard solution INT-B1 (SPEX).

次に実試料に対する結果を示す。図 7 には従来の真空 PIXE と大気 PIXE による土壌試料の分析結果を比較して示す。大気 PIXE においては air path における吸収により Na の分析は難しいが、Mg、

Al までの軽元素の測定が可能であり、特に検出効率の小さいこれらの元素の分析精度が注目される。図に見られるように、低-中 Z 元素にわたり、両者の一致は満足すべきものである。図 8 には、同様に焼却灰の結果を示す。全エネルギー領域にわたり、大気 PIXE の分析結果は真空 PIXE によるものと非常によく一致していることが確認される。

従来標準ターゲットとの比較によってのみ可能であった大気 PIXE の定量法が確立され、以上の結果からその精度が確認された。物理的定量法の確立により、多種多様な試料に対しそれぞれ吸収体などの測定条件を選びながら、最適な条件での定量分析が可能となった。NMCC 全国共同利用における分析試料の多様性に、充分答えられるシステムが整備されたと言える。しかし現在、真空 PIXE における定量分析のおよそ半分は「無標準法」により行われている。次報において、大気 PIXE における「無調製・無標準法」の開発とその精度の確認の結果が報告される。

なお、本稿の内容は文献 16 に報告済みである。

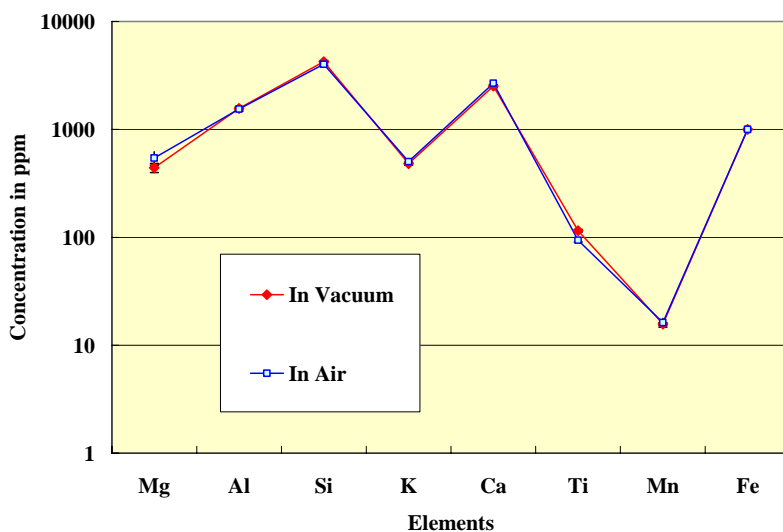


Fig.7 Comparison of the results of analysis of an actual soil sample, obtained by in-air and in-vacuum PIXE.

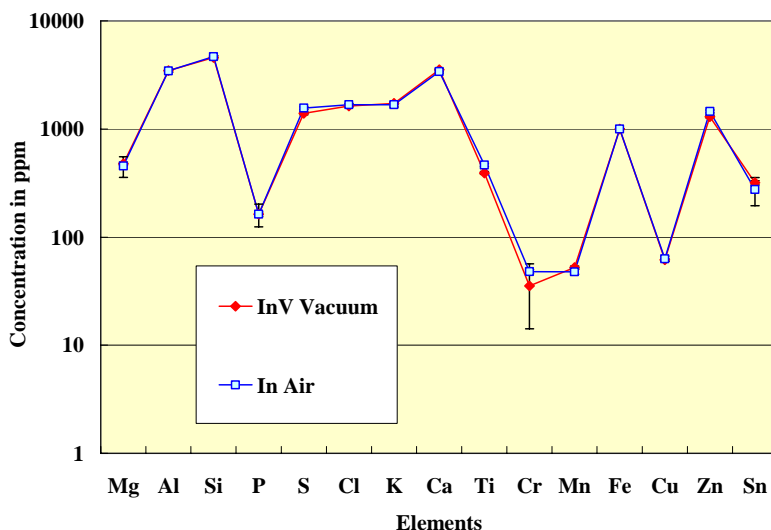


Fig.8 Same as Fig. 7 but for actual ash sample.

謝辞

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 のスタッフの方々に謝意を表します。

参考文献

1. 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)
2. 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)
3. K. Sera, S. Futatsugawa and K. Matsuda, "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 1 -Efficiency Curve-.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 4-2, 3, 181-191 (1994)
4. S. Iwasaki, K. Ishii, K. Yoshizaki, H. Fukuda, K. Murozono, J. Inoue, M. Kitamura, H. Yokota, Y. Iwata and H. Orihara, "Vertical Beam In-Air PIXE System at CYRIC.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.5-2,3, 163-173 (1995)
5. W. Brandt and G. Lapicki, "Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles.", *Phys. Rev.*, A23, 1717 - 1729 (1981)
6. K. Sera and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 109/110 99-104 (1996)
7. E. Merzbacher and H. W. Lewis, *Handbuch der Physik*, Edited by S. F. Flugge (Springer-Verlag, Berlin), 34, 166- (1958)
8. 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)
9. 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)
10. W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Fleund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. Venugopala Rao, "X-ray fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities", *Rev. of Mod. Phys.*, Vol. 44, No. 4, 716-813 (1972)
11. J. H. Scofield, "Exchange Correlations of K X-ray Emission Rates", *Phys. Rev*, A9 No.3, 1041-1049 (1974)
J. H. Scofield, "Hartree-Fock Values of L X-ray Emission Rates", *Phys. Rev*, A10 No.5, 1507-1510 (1974)
12. C. A. Baker, C. J. Batty and S. Sakamoto, "Efficiency of Si(Li) X-ray Detectors at Low Energies", *Nucl. Instr. Meth.*, A259, 501-505 (1987)
13. E. Storm and H. I. Israel, "Photon Cross Sections from 1 keV to 100 MeV for Elements Z=1 to Z=100.", *Nucl. Data Tables*, A7, 565-681 (1970)
14. 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)
15. Y. Saitoh, J. Itoh, S. Sakurai, S. Futatsugawa and K.Sera "Application of a Powdered-Internal-Standard Method to Powdered Hair Samples Prepared by a New Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.16 -3,4 183-196 (2006)
16. 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)

Physical quantitative analysis in In-air PIXE

K. Sera, K. Terasaki and T. Sasaki

Cyclotron Research Center, Iwate Med. University
Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

S. Goto and Y. Saitoh

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

J. Itoh and S. Futatsugawa

Radioisotope section, Japan Radioisotope Association
348-58 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 020-0173, Japan

Abstract

A physical method of quantitative analysis in In-Air PIXE system has been developed. Among the three parameters required for performing a physical quantitative analysis, X-ray production cross sections were calculated by considering the effective energy of the proton beam after losing its energy through a Kapton foil and air. Detection efficiencies have been obtained, according to the method we established for In-Vacuum PIXE system, where effects of absorption of X-rays in air are incorporated into the detection efficiencies. As a result, it is confirmed that the present method give us quite accurate results in the analyses of actual soil, sediment and ash samples.

Keywords : PIXE, In-Air, Quantitative analysis, Detection efficiency, X-ray production cross section