

## 大気 PIXE における無標準法の開発

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

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 2-28-4

### 1. 研究の背景

NMCC の大気 PIXE システムは 1997 年に設置されたが、大気 PIXE における定量分析法が確立されていなかったため共同利用に使用されることは希であった。しかし本報文集前稿<sup>1)</sup>において報告を行った物理的定量法の確立により、大気 PIXE における定量分析が供給可能となった。しかし NMCC の PIXE 共同利用において、真空 PIXE による分析の約半分は「無標準法」による定量分析であり、特に最も試料数の多い毛髪試料においてはほぼ全て、尿と血清試料の約 20% 程度が無標準定量法を用いている。これらの試料は、主に有害元素による人民の体内曝露評価の国際的研究<sup>2,4)</sup>を遂行するため世界各地から採取され、現在まで既に数万試料の測定が行われている。

このたび我々は国際機関である CCOP (東・東南アジア地球科学問題調整委員会) との協力関係を結び、組織的にアジアにおける有害元素曝露問題に取り組むこととなった。CCOP にはアジア十数カ国が加盟しており、Small-scale mining において水銀を扱う鉱夫の毛髪試料などの測定が開始されている。さらに国連機関である FAO (世界食料農業機構) との協力関係もほぼ確立されている。このように毛髪試料分析の需要は益々高まることが予想される。

しかし現在の NMCC の共同利用にはマシンタイムの余裕が無く、現状のままでは十分な国際環境協力を遂行することが困難である。そのため本報文集次稿<sup>5)</sup>において報告を行う「真空・大気同時分析システム」が開発され、真空 PIXE を用いて行う一般の共同利用分析と平行して、大気 PIXE において国際環境協力をを行う基礎が整った。前述のように国際環境協力のための試料の 80%は毛髪

であり、他の尿<sup>6)</sup>、血清<sup>7)</sup>、爪<sup>8)</sup>試料などに対しても真空 PIXE においては「無標準法」が確立されている。このような状況の下、大気 PIXE における無標準法の確立が望まれる。

上記 FAO は、現在バングラデッシュにおける農業用水のヒ素汚染が農作物に与える影響の問題に取り組んでおり、ヒ素の取り込みの少ない農耕法・品種改良などの検討を行っている。その研究において、実際のイネ等の農作物中にヒ素がどのような機序で取り込まれるのかを調べる目的でポット実験が計画されており、その際に大気 PIXE は強力なツールとなることが期待される。生きたまま同一個体で経時観察を行うことにより、水や土壌中の有害元素がどのような機序で農作物に取り込まれるのかを、直接測定することが可能となるからであり、大気 PIXE がそれを可能とする唯一の手段と言える。しかし生きたままの植物に内部標準法を用いることは出来ず、定量評価のためには無標準法の開発が前提となる。

本研究においては、真空 PIXE において無標準法が最も広く適用されている毛髪試料に的を絞り、大気 PIXE における無標準法を開発することを目的とする。上記のように毛髪試料分析の需要は年々高まり、我々はその多くを、真空 PIXE と平行して行なわれる大気 PIXE 分析に移行させる計画を立てているが、そのためには無標準法の確立が前提となる。真空 PIXE による毛髪分析の場合、無標準法の基礎となる連続 X 線は試料のみから発生するが、大気 PIXE においては空気からも発生し、その寄与を差し引く必要がある。さらにビームのエネルギーロス、air path による X 線の吸収により連続 X 線の形状が変化するため、大気 PIXE とは異なる条件を模索しなければならない。それらの問題を解決し毛髪試料に対する無標準法を開発することができれば、それが近い将来開発予定の「生きたままの植物に対する無標準法」の開発、という画期的な試みへの大きなステップとなる。

## 2. 実験

### 2-1. 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<sup>9)</sup>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  $\mu\text{m}$  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 $\phi$ 、大気導出部のグラフィイトコリメータは 6 mm $\phi$ 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 程度であった。

### 2-2. 測定条件

Target から Si (Li) 検出器 Be window までの距離は 12 mm と固定され、中・高 Z 元素測定時には様々な厚さの Mylar film が X 線吸収体として試行された。真空 PIXE においては毛髪試料に対して 300  $\mu\text{m}$  Mylar が吸収体として用いられているが、上述のように大気 PIXE においては実験条件が大きく異なるため、無標準法の精度、各元素の検出感度などを判断基準とし検討が加えられた結果、大気 PIXE においては air path による吸収が加わるため、毛髪試料に対しては 200  $\mu\text{m}$  Mylar が吸収体として最適であることが分かった。大気 PIXE 専用 Si (Li) 検出器の検出効率、本報文集前稿<sup>1)</sup>において実測され決定されている。

図 1 に大気 PIXE における毛髪試料に対する典型的スペクトルを示す。この毛髪試料は中国貴州省のフッ素中毒患者から採取されたものである。200  $\mu\text{m}$  Mylar が吸収体として用いられ、ビーム電流は 3.5 nA、積算電荷値は 4.6  $\mu\text{C}$  であった。図中には、blank target holder を同条件で測定したスペクトルも同時に示されている、両者は空気から発生する Ar-K $\alpha$  X 線収量で規格化されている。この図から、20 分の測定時間で多くの元素が分析可能であることが確認できる。同時に、空気から発生する連続 X 線がかなりの寄与を持つことも分かる。しかしこのバックグラウンドスペクトル中には

Ar 以外のピークは見当たらず、Ar-K $\alpha$  X 線収量で規格化した後その寄与を差し引くことにより、純粹に試料から発生する X 線の成分を正確に求めることができるものと期待される。

### 3. 毛髪試料に対する大気 PIXE における無標準法

PIXE スペクトル中大きな寄与を持つ連続 X 線を寄与の大きな順に挙げると、1) 二次電子制動放射 (SEB ; Secondary Electron Bremsstrahlung) <sup>10)</sup>、2) 原子制動放射 (AB ; Atomic Bremsstrahlung) <sup>11)</sup>、3) 擬自由電子制動放射 (QFEB ; Quasi-free Electron Bremsstrahlung) <sup>12)</sup> の三種となる。大気 PIXE においては、これらの連続 X 線は試料からだけではなく、ビームが通過する空気からも発生し、また試料によっては backing film や試料をその上に維持するためのコロジオンなどの接着剤からも発生するため、第一段階としては試料以外から発生する連続 X 線の差し引きを行う必要がある。試料から発生する連続 X 線の全収量は、第一近似で試料中の電子数、従って概ね試料の質量に比例するため、それに対する特定元素の X 線ピーク収量の比を取れば、濃度に対応した情報が得られる。この事実が「無標準法」の基礎となる。

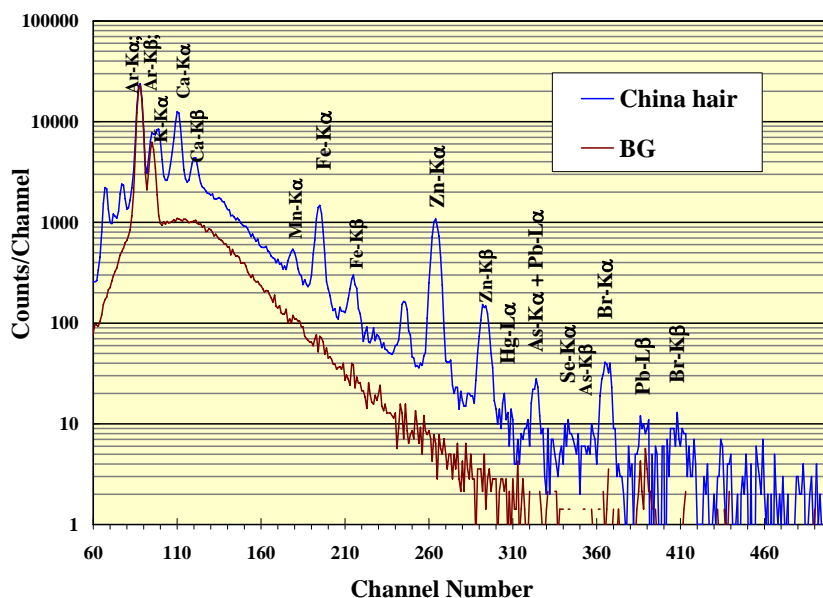


Fig. 1 Typical X-ray spectrum of a hair sample taken from a Chinese person suffering from fluorine poisoning (A) and the background spectrum (B) obtained by irradiating the target holder. They are normalized with each other by the peak yield of Ar.

連続 X 線は低エネルギー領域ほどその収量が増加するため、なるべく低エネルギー領域までの連続 X 線収量を基準とする必要があるが、この領域は特性 X 線ピークが乱立し、連続 X 線の形状を正確に決定することが難しい。一方高エネルギー領域においてはその形状は明確になるが、その形状は試料中の軽元素マトリクス以外の重元素濃度に大きく影響され、正しい濃度値を得ることが難しくなる。そのため中エネルギー領域において最適な領域が決定されなければならないが、それも試料の種類、測定条件に応じて最適なものが選ばれなければならない。試行錯誤の結果、毛髪試料に対しては吸収体 200  $\mu\text{m}$  Mylar を用いた測定条件で、エネルギー領域 4.4-6.0 keV 間の連続 X 線収量を基準とした場合、最も安定した結果が得られることが分かった。

図 2-a,b)に、大気 PIXE における毛髪試料に対する無標準定量法の手順を示す。図 2-a) 中のバックグラウンドスペクトルは、毛髪を貼り付けない blank holder を試料分析時と同条件で照射し、得

られたものである。これを Ar-K $\alpha$  X 線収量で規格化し、もとの spectrum から差し引くことにより、空気から発生する連続 X 線の寄与を差し引き、試料のみから発生した成分を得ることができる。図の赤線 ; Net spectrum がそれに相当する。b)には、そのようにして得られた Net spectrum と、連続 X 線収量を得る領域 (4.4-6.0 keV) が示されている。領域中の全ての特性 X 線ピーク収量が差し引かれ、連続 X 線収量  $Y_{CX}$  が求められる。真空 PIXE の場合と同様、指標元素には毛髪の主成分の一つである Zn が選ばれた。その K $\alpha$  X 線収量  $Y_S$  を用い、比  $R_S = Y_S/Y_{CX}$  が求められる。次に変換係数  $K_S$  が、 $K_S = C_S/R_S$  より求められる。ここで  $C_S$  は指標元素 Zn 濃度であり、同一 Target に対して真空 PIXE における無標準法で求めた値を用いた。その際、全く同一の場所を真空・大気両 PIXE で照射することが困難であるため、日本人・中国人の毛髪 12 試料に対して同一の比較が行われ、その平均値により変換係数  $K_S$  が決定された。

Human Hair (China)

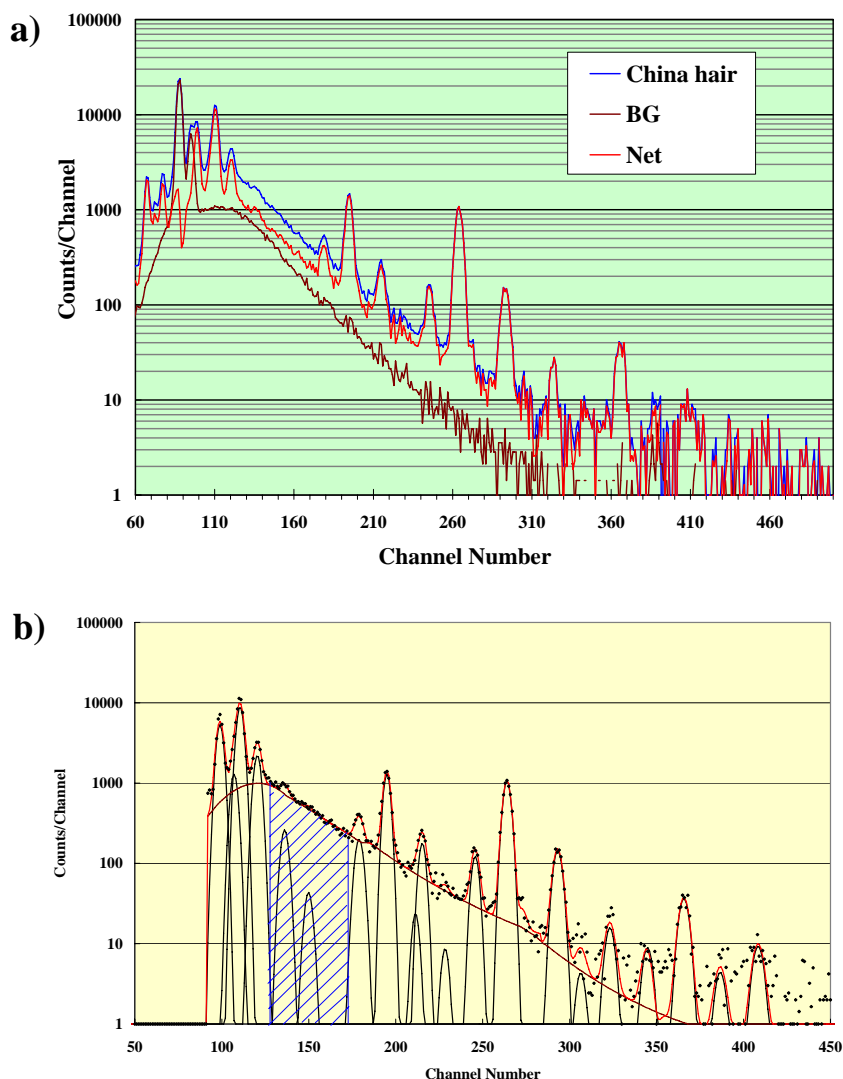


Fig. 2 Procedure for the standard-free method for hair sample. a) Net spectrum is obtained by subtracting the X-ray spectrum from a blank target with a backing film after normalizing the peak yield of Ar-K $\alpha$  to the raw spectrum. b) Then, all peak functions are subtracted from the spectrum and the total yield of continuous X-rays  $Y_{cx}$  in the region between 4.4-6.0 keV indicated by the shaded portion is obtained.

#### 4. 結果と議論

図3に、毛髪12試料に対する大気PIXEにおける無標準法で得られたZn濃度を、真空PIXEで得られた値と比較して示す。KS1、KS2は日本人、その他は中国人の毛髪試料であり、変換係数 $K_s$ はこれら12試料の結果の比較から、得られた。図は、真空PIXEとの結果の違いのばらつきを示すものである。図に見られるように全試料とも結果は良く一致しており、全く同一の場所が照射されているわけではないという事実を考えれば、満足のいく精度と言える。

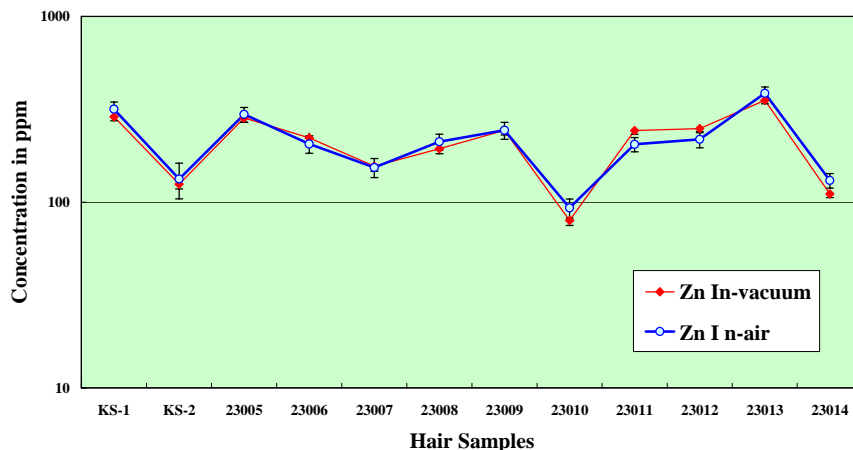


Fig. 3 Results of zinc concentration obtained by the standard-free method in hair samples taken from Chinese women (23005-23014) and Japanese men (KS-1, 2). In this figure, results obtained by in-air PIXE are compared with those obtained by in-vacuum PIXE.

これらの試料の場合、ビーム強度が得られない大気PIXEにおいて良い統計精度を得るために、20本以上の毛髪試料がTargetとして使用された。そのため図2に見られるようにBG差し引き後のNet spectrumの統計精度も充分なものとなっている。しかし充分な本数の毛髪試料が採取できないケースも多く、真空PIXEにおいては通常5~8本程度の毛髪をTargetとしている。その場合、連続X線の大半が空気から発生し、その差し引きに大きな誤差を伴うことが予想される。図4に日本人女性から採取された毛髪試料のスペクトルと解析手順を示す。毛髪の本数は7本、測定時間は10分と、ほぼ真空PIXEでの測定と対等な条件下で得られたものである。

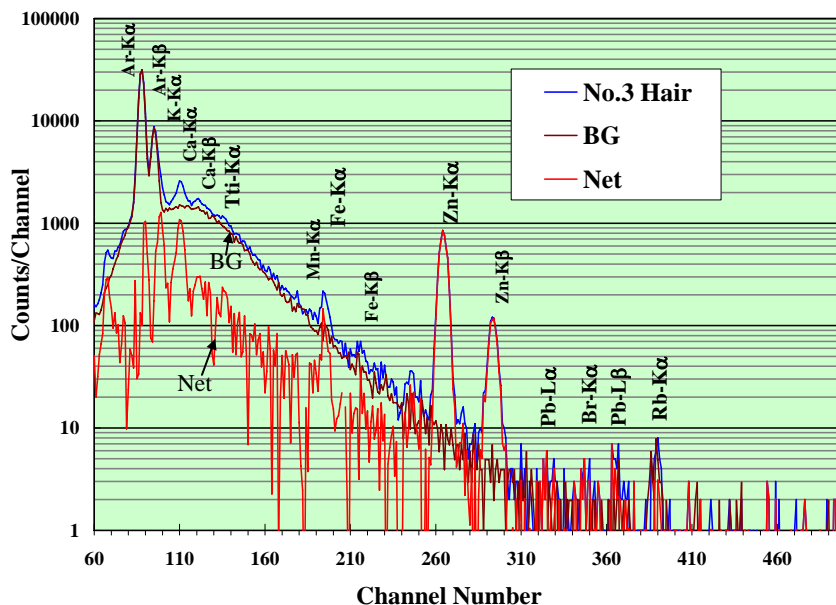


Fig. 4 Procedure for the standard-free method for a hair target consisting of seven hairs. In this case, most of continuous X-rays are produced in air.

図に見られるように、連続 X 線の大半は空気から発生し、差し引き後の Net spectrum の統計精度は良くない。しかし 4.4-6.0 keV の連続 X 線の総収量は 2800 カウントであり、それ自体の統計精度はほぼ充分とも言える。図 5 に日本人女性の毛髪 16 試料中の Zn 濃度を、同一試料に対して真空 PIXE で得られた値と比較して示す。これらの 16 試料は 2007 年度の施設公開で健常人から集められた 100 数十の毛髪試料のうち、大電流 (>100 nA) での真空 PIXE 測定後のダメージが比較的少ないもの、という基準で選ばれた。いずれも毛髪の本数は 8 本以下、測定時間も 10 分に固定して測定が行われた。図に見られるように、このように少ない本数の毛髪試料に対しても、本法の精度は充分満足すべきものであることが確認された。

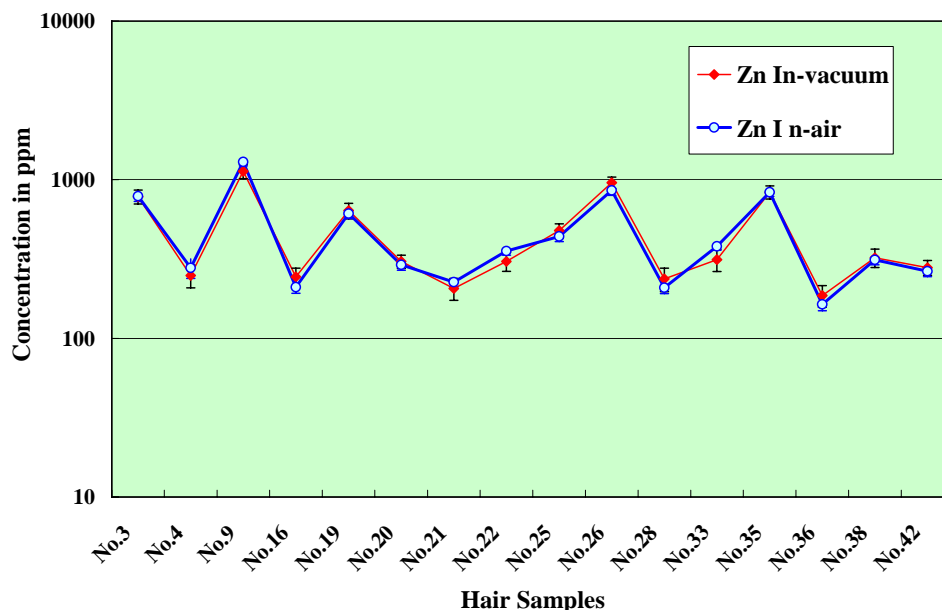


Fig. 5 Results of zinc concentration obtained by the standard-free method in hair samples taken from Japanese women. These targets consist of less than eight hairs.

図 6 に、中国人女性から採取された毛髪試料中の主要 8 元素の分析結果を示す。図中、大気 PIXE 無標準法で得られた濃度値が、従来の真空 PIXE 無標準法で得られた値と比較されており、これらは指標元素 Zn の濃度値を内部標準のそれとみなし、物理的定量法で算出されたものである。いずれの元素に対しても、両法で得られた濃度値は良く一致している。図 7 には、日本人女性 7 名から採取された少量 (7 本) の毛髪試料中の主要 5 元素の結果を比較して示す。このような少量の試料に対しても、本法の精度は満足すべきものであることが確認できる。図 6、7 の中国・日本女性の毛髪中元素濃度は大きな差異を示しているが、この一つの理由として、この中国人女性は石炭燃焼に由来する重金属で汚染された空気の曝露を受け、そのためフッ素中毒症を呈していることが挙げられる。

## 5. まとめ

以上の結果は以下のようにまとめることができる。

- ① 大気 PIXE における毛髪試料に対する無標準定量法の開発が初めて行われた。
- ② 真空 PIXE 同様、Zn が指標元素として選ばれ、連続 X 線収量として 4.4-6.0 keV の領域が選ばれた。

- ③ 10本以下の微量の毛髪試料に対しても、真空 PIXE と同等な精度での定量分析が可能となることが確認された。
  - ④ 真空・大気同時分析法との併用により、年間数千を数える毛髪試料分析が真空 PIXE と同時に可能となり、マシンタイム不足の問題解決の方策として有望であることが示された。
- なお、本稿の内容は文献 13 に報告済みである。

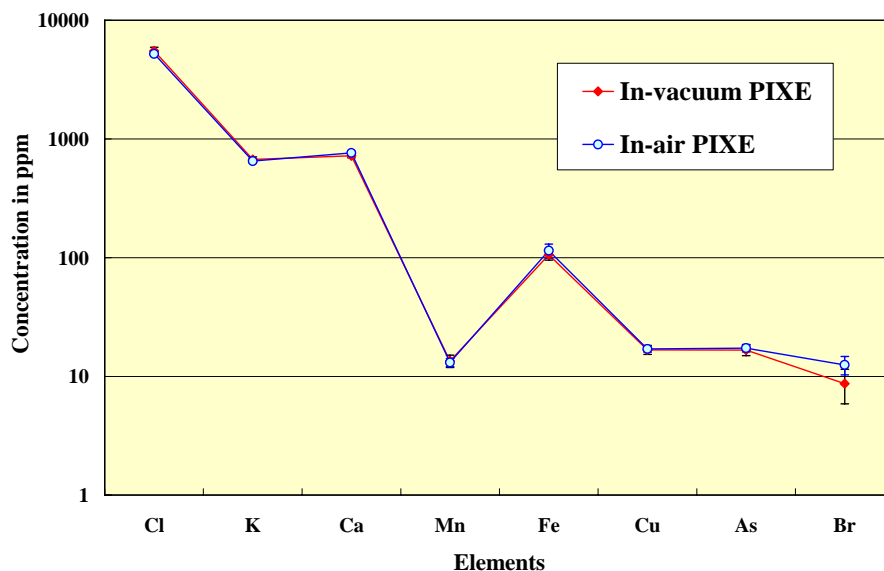


Fig. 6 Results of analysis of principal elements in a hair sample taken from a Chinese woman.

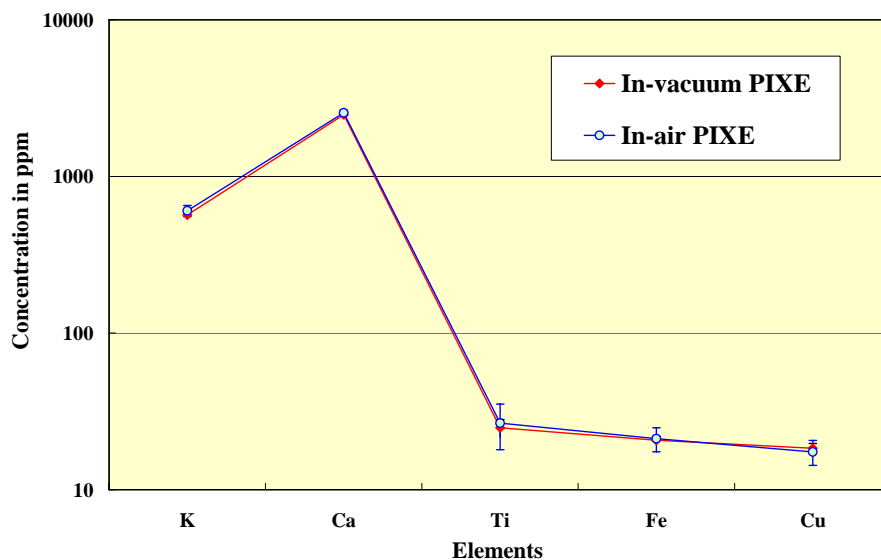


Fig. 7 Results of analysis of principal elements in a hair sample taken from a Japanese woman. The number of hairs on the target is seven.

## 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. 世良耕一郎、寺崎一典、佐々木敏秋、後藤祥子、齋藤義弘、伊藤じゅん、二ツ川章二  
"大気 PIXE における物理的定量法の開発", NMCC 全国共同利用報文集 第 14 卷 (2008) (本報文集)
2. 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, No.1, 2 19-34 (2002)
3. 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)
4. K. Sera, S. Futatsugawa and S. Murao, "Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.", *Nucl. Instr. and Meth.* B189, 174-179 (2002)
5. 世良耕一郎、佐々木敏秋、寺崎一典、後藤祥子、齋藤義弘、伊藤じゅん  
"異なる試料に対する真空・大気 PIXE 同時分析システムの開発", NMCC 全国共同利用報文集 第 14 卷 (2008) (本報文集)
6. K. Sera, S. Futatsugawa and Y. Miura,  
"Application of a Standard-free Method to Quantitative Analysis of Urine Samples", *Int'l Journal of PIXE* Vol. 11 , No.3, 4 149-158 (2001)
7. 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 (1997) 157-169
8. K. Sera, S. Futatsugawa, S. Murao and E. Clemente  
"Quantitative Analysis of Untreated Nail Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.", *Int'l Journal of PIXE* Vol. 12 , No.3, 4 (2002) 125-136
9. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, S. Suzuki and H. Orihara, "The Takizawa PIXE Facility Combined with a Baby Cyclotron for Positron Nuclear Medicine.", *Int'l Journal of PIXE* Vol. 2 , No.1 (1992) 47-55
10. F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus and K. Kemp,  
" Proton Induced X-ray Emission as a Tool for Trace Element Analysis",  
*Nucl. Instr. and Meth.* 116 487-499 (1974)
11. A. Yamadera, K. Ishii, K. Sera, M. Sebata and S. Morita,  
"Quasi-free Electron Bremsstrahlung Induced by Projectile Field. ",  
*Physical Review A* 23 No.1 24-33 (1981)
12. K. Ishii and S. Morita,  
"Continuous Background in PIXE ",  
*Int'l Journal of PIXE* Vol.1 No.1 1-29 (1990)
13. 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)



## **Standard-free method for hair samples 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

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

### **Abstract**

Standard-free method for untreated hair samples in in-air PIXE has been developed. It is confirmed that the method gives us good sensitivity and accuracy within several minutes' measurement if more than twenty hairs are attached onto the target. Even in the case where the number of hairs is less than eight, which is regular for usual in-vacuum PIXE, 10-15 minutes measurement is found to be sufficient to achieve almost satisfactory sensitivity and accuracy for elements from Cl to Pb. As the present method allows us to carry out analyses without labor in target preparation, it is expected to be quite helpful in the studies on human exposure to toxic elements. Its availability will more and more increase when the method is combined with the method of simultaneous measurement of in-vacuum and in-air PIXE we have just developed.

*Keywords* : PIXE, Hair, Standard-free, In-Air, Quantitative analysis, Untreated