

異なる2試料に対する真空・大気 PIXE 同時分析システムの開発

世良耕一郎、佐々木敏秋、寺崎一典

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、ニッ川章二

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 の PIXE 全国共同利用は年々発展を続け、多くの分野の研究者により利用されている。真空 PIXE と比べ大気 PIXE の需要は少なかったが、物理的定量法・無標準法の相次ぐ開発^{1,2)}により、今後需要が伸びる見通しとなった。特に大気でのみ測定が可能なオイル試料の分析は、近年注目が集まるナノ粒子発生源として重要性和需要が増すものと予想される。現在真空・大気 PIXE を合わせた全分析試料数は年間 8000 を超える勢いであり、特に有害元素による広域的環境汚染と人民の曝露評価の研究においては、世界中から集められた年間数千試料の分析が行われている。そのような状況下、マシンタイムはほぼ限界に達し、これ以上 PIXE を用いた研究を進展させるためには、マシンタイム不足の問題を解決することが必須条件となっている。

上述のように我々は、大気 PIXE における定量法の開発を相次いで行い、大気においても真空 PIXE と同等な精度での分析が可能となりつつある^{1,2)}。大気においては、空気による X 線の吸収のために低 Z 元素の感度が悪くなる欠点があるが、オイルや生きたままの動植物の分析、大きな試料の分析など、大気でのみ可能な分析も多い。また分析試料数の半分近くを占める有害元素の人体曝露評価のための分析においては、対象とする元素が多くの場合 Hg、Pb、As、Cd、Cr などの重元素であり、大気 PIXE においても十分にその目的を達成することが可能である。しかし大気 PIXE コースには多量のビームを通すことが難しく、測定効率が悪い、という欠点もある。

我々は、通常の共同利用に関わる分析を真空 PIXE において行うと同時に、大気 PIXE において別

の試料を分析する方法の開発を考えた。真空 PIXE で分析される試料の大半は thin target であり、ビームの大半は失われず素通りする。それを再利用し大気 PIXE システムに輸送、全く異なる試料の測定を行おうという発想であり、大きな光熱費を必要とする加速器の有効利用の観点からも試行の価値が充分にあると思われる。現在我々が保有する検出器は4台(真空 PIXE 用 Si(Li) 検出器2台、Ge 検出器1台、大気 PIXE 用 Si(Li)1台)であり³⁾、それを全て同時に使用することも可能である。必要な高圧電源・アンプ・波高分析器等のエレクトロニクス機器は、平成19・20年度科学研究費補助金等により整備されている。

しかしいくつかの問題点が存在する。最大の問題はビーム輸送条件であり、2組目の三連 Quadrupole Magnet (以下 Q magnet) からの距離が大きく異なる、真空 PIXE・大気 PIXE Target の双方へ十分な量のビーム輸送が可能かどうか、またビームの収束が悪いと Background X-ray (以下 BG) が発生してしまい、分析の精度に影響する。測定の効率と精度をどちらも満たす条件を、真空・大気 PIXE システム両者に対し確保しなければならない。その妥協点が見出せるかどうかが本研究の成否の分かれ目となる。

本研究においては、先ず両 PIXE システムに十分な量のビームを輸送するビーム輸送条件を確立、次に両システムにおける BG の確認を行いそれを輸送条件に feedback し、実用可能な実験条件を確定する。さらに標準試料・実試料の分析を両システムにおいて行い、その精度・感度の確認を行う。以下に詳細が報告される。

2. 実験

2-1. 通常のビーム輸送条件

加速条件に関しては、文献4を参照されたい。図1にサイクロトロン本体を含むビーム輸送システムの layout を示す。サイクロトロンから引き出された 2.9 MeV の陽子ビームは、ビームの X-Y 方向微調整のための水平・垂直方向 steering magnet を通過した後、本体室内の1組目の三連 Q magnet を通り、PIXE 室との間のコンクリート壁の入口に設置されている X-Y slit の位置に focus される。医療用小型サイクロトロンは一般に beam emittance が大きく、さらに2枚の 25 μm Ti foil とその間の He によりエネルギーを減弱・散乱するため⁴⁾、さらに大きく広がる。測定に必要なないビーム成分を PIXE 室に導入すると BG の原因となるため、本体室出口の X-Y slit は通常 16 mm 程度に絞り込まれ、多くのビームはここでカットされる。通常の真空 PIXE の場合、PIXE 室に入射したビームは2組目の三連 Q により、target 直前の graphite collimator の位置で focus され target を照射する。コリメータ径は、通常 3、6、7 mm ϕ のものが目的に応じ使用されている。一方、真空散乱槽直前の X-Y slit は、BG の発生源になることを避けるため、大きく広げられている。通常の測定においては、20~130 nA のビームが測定に用いられている。

大気 PIXE を行う場合、本体室内の X-Y slit と三連 Q の条件は真空 PIXE の条件と殆ど同じである。PIXE 室内の2組目の三連 Q (Q2) は、focusing point が 2 m ほど遠方に移行することに応じ、通常の真空 PIXE と比べて under focus ぎみに調整される。真空散乱槽内の graphite collimator は外され、ビームは 10 mm ϕ の aluminum holder のみを通過する。真空散乱槽を通過したビームは bending magnet により 45 度下方に曲げられ、graphite collimator、7.5 μm の Kapton (Polyimide) foil を通して大気中に導出され、1 mm の air path を通過した後試料を照射する。Collimator 径は、通常 6 mm ϕ のものが使用されている。45度下方に偏向する理由は、オイル・水などの液体試料を測定する目的のためである。大気 PIXE に輸送条件を optimize した場合、最大ビーム電流は 3.5 nA 程度であるが、このたび科学研究費補助金により大気導出部の改造 (Bending magnet 出口のフランジから Kapton 膜が貼られているビーム導出部までのダクトを太いものに換え、段階的に細くする改造) を行ったため、

30-50%の電流増加が期待される。真空 PIXE で通常用いられるビーム電流と比べて電流値はかなり低い、Si (Li)のヘッド径が小さく、試料から検出器 window までの距離を 1.2 mm まで近づけられるため、試料の量を増やすなどにより、特定の試料を除いては充分効率の良い分析が可能となる。

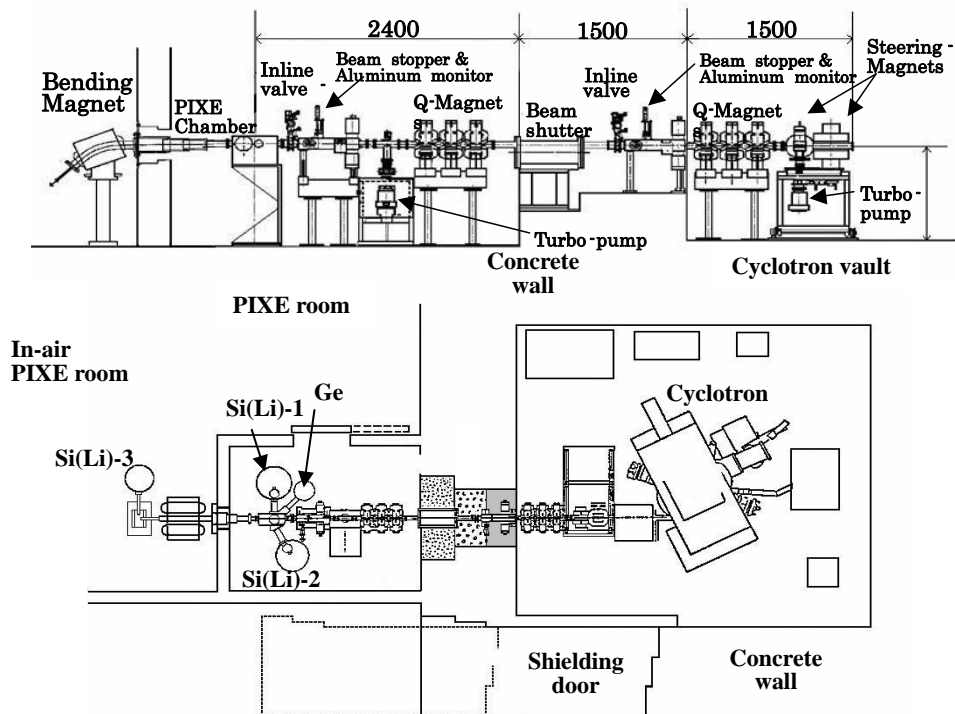


Fig. 1 Layout of the beam transport system.

2-2. 真空・大気 PIXE 同時測定のためのビーム輸送条件の確立

大気 PIXE の分析条件に対する上流・真空散乱槽内の target の存在の影響は、ほぼビーム量と収束条件のみであり、物理パラメータには影響は無いと考えられるが、その理由は以下の通りである。真空 PIXE の target は thin target に限定し、またビーム径が広いと多くのビームは薄い backing film のみを通り過ぎる。さらに bending magnet の電流は大気 PIXE の値に固定されるため、大きく energy loss した成分は出口の slit で除外される。そのため、大気 PIXE のために確立された物理的定量条件¹⁾は、そのまま有効であると予想される。

そのため問題は、両 PIXE system に十分なビーム電流が確保され、(ある程度 defocus ぎみになることが避けられないため) BG X 線が測定精度・感度に影響を与えない程度に抑えられる条件が見出せるか否か、に集約される。

真空 PIXE 時の 2 組目三連 Q (Q2) の電流値は、Q2-2、Q2-1&3 に対しそれぞれ 11.1 A と 6.5A 前後であり、大気 PIXE 時にはそれぞれ 9.1 と 5.6 A に調整する。前者の条件では、大気 PIXE システムに輸送される電流値は 1 nA 以下となり、不十分なものとなる。一方、後者のパラメータの場合、真空 PIXE においてはビームが大きく広がってしまい、その散乱線などの影響により、blank holder 照射時に BG 連続 X 線が増大し、また Fe などの BG ピークも生じるようになり分析精度・感度に問題が生じる。そのため真空・大気 PIXE とともに十分なビーム量を確保した上で、BG が生じない輸送条件を確立しなければならない。

先ず、真空散乱槽の graphite collimator 径は 7 mm と固定する。これは真空 PIXE において無調製毛髪分析時に常用しているものである。上記条件を満足する輸送パラメータとして、Q2-2、Q2-1&3

に対しそれぞれ 10.1 A と 6.1 A の条件が選択された。これは真空 PIXE の輸送条件に近い値であるが、その理由は、測定条件が最終 collimator 径のみに依存しビーム輸送条件には殆ど左右されない大気 PIXE と比べ、散乱槽内に他の機器が多く存在する真空 PIXE における BG X 線発生の有無は、輸送条件に大きく依存するからである。この条件下で真空 PIXE におけるビーム電流は最大 100 nA ほどであり、大気 PIXE においては 1.5 nA であった。若干物足りない強度ではあるが、上述のように大気導出部の改造に伴い 30~50% の改善が見込まれるため、一部の試料を除き充分実用に耐えるものと期待される。

2-3. BG X 線の測定

通常の大気・真空 PIXE のビーム輸送条件と異なる同時分析の条件下での BG X 線を、真空・大気 PIXE とともに確認することが不可欠である。そのため通常用いている 20 mm の hole の空いた 500 μm Mylar target holder を blank target として照射し、BG X 線の有無を評価した。真空 PIXE システムに対する結果を図 2 に示す。300 μm Mylar が吸収体として用いられ、通常、中~高 Z 元素測定用に用いられている Si(Li) No.1 検出器により測定が行われている。図中において、真空 PIXE に optimize した輸送条件で得られたスペクトル（青線）と、同時測定時の輸送条件において得られたもの（赤線）が比較されており、ビーム電流はどちらも 100 nA、測定時間はそれぞれ 600 と 1200 秒であり、積算電流値（Coulomb 数）で規格化され比較が行われている。図に見られるように、認識できる BG ピークはどちらのスペクトル中にも見受けられず、また同時測定用に輸送パラメータを変更した影響は、連続 X 線の収量などにおいても殆ど認められない。BG X 線の観点からは、真空 PIXE 分析の精度・感度に影響が無いことが確認された。

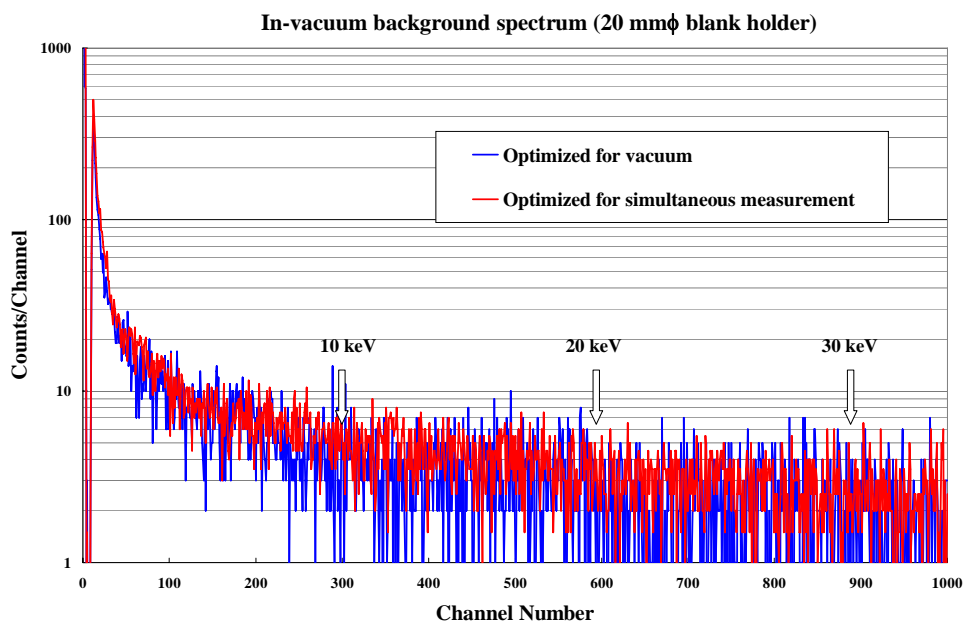


Fig. 2 Background spectra (blank target) for in-vacuum PIXE obtained under the transporting conditions optimized for in-vacuum and for simultaneous measurement. A 300 μm -thick Mylar film was used as an X-ray absorber.

次に、大気 PIXE に対して同じ blank target を用い、BG X 線の測定を行った結果を図 3 に示す。上述のように大気 PIXE における測定条件はほぼ最終 collimator の径のみで決まることが予想されるため、比較は同時測定時の輸送パラメータにおいて、上流の真空散乱槽内に target が存在するか否かの条件を変えて、行われた。大気 PIXE においては最も使用頻度が高いと予想される 200 μm Mylar が吸収体として用いられ、どちらもビーム電流は 1.5 nA、測定時間は 1200 秒である。BG X 線のピ

ークはどちらの条件においても確認されず、また連続 X 線 BG に関して、その形状・収量ともに上流の Target の有無の影響は見られない。上流の target は、真空 PIXE で分析が行われる試料の中では最も厚い部類に属する未調製毛髪であり、この結果から真空 PIXE における多くの試料に対し、同時の大気 PIXE 分析が有効であることが確認された。

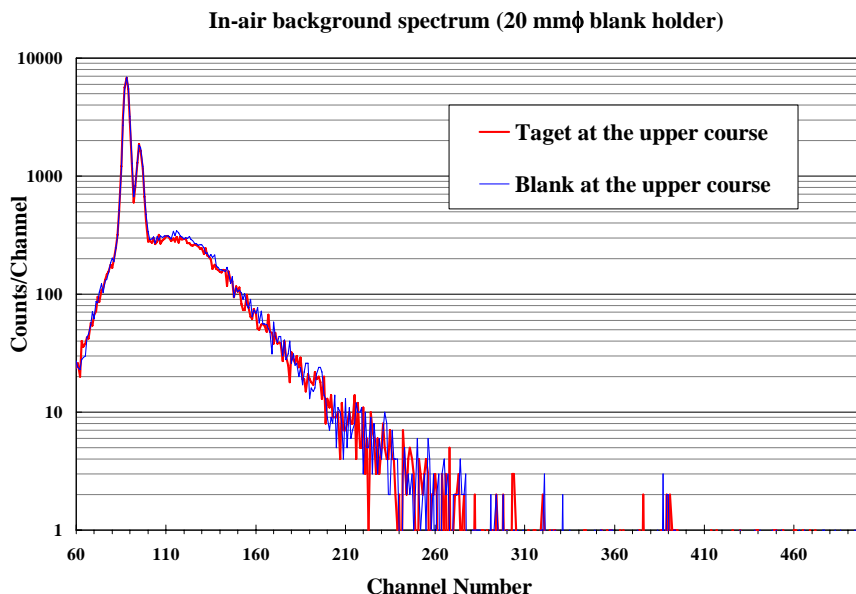


Fig. 3 Background spectra for in-air PIXE obtained with and without a target at the in-vacuum chamber. The target at the upper stream is untreated hairs. A 200 μm -thick Mylar film was used as an X-ray absorber.

2-4. 実試料の測定

図 4 に、大気 PIXE における実試料（野生のセリ）のスペクトルを示す。500 μm Mylar が吸収体として用いられ、上流の target（無調製毛髪）の有無の条件下でそれぞれ得られた二つのスペクトルが比較されている。図に見られるように、上流の target の有無による違いは全く見受けられない。

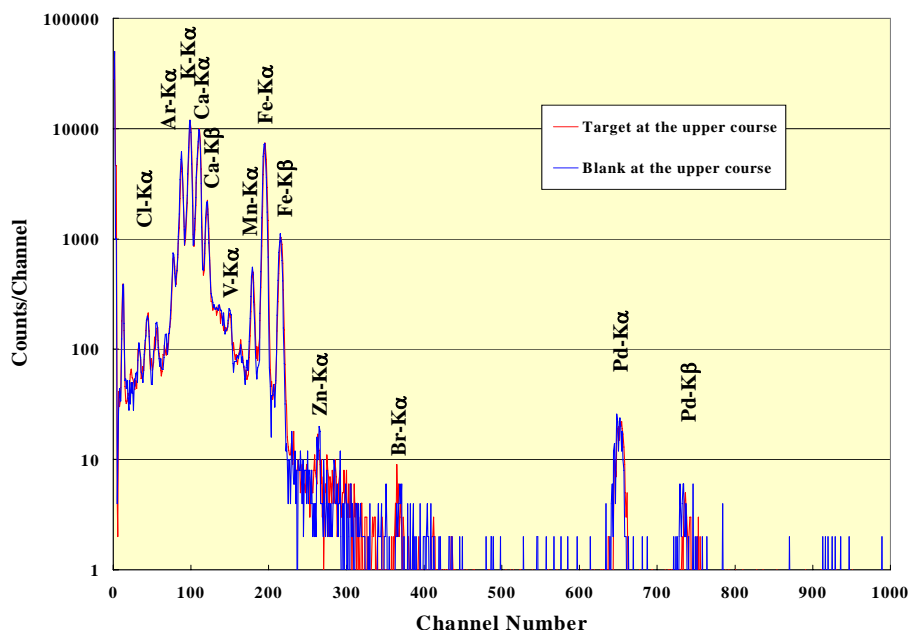


Fig.4 In-air PIXE spectra for a wild dropwort sample obtained with and without a target at the in-vacuum chamber, where a 500 μm -thick Mylar film is used as an X-ray absorber.

図5には、真空 PIXE におけるラットヒラメ筋試料のスペクトルを示す。500 μm Mylar が吸収体として用いられ、二つのスペクトルは真空 PIXE のための輸送パラメータ (灰色太線)、及び同時測定のためのパラメータ (黒線) の条件下でそれぞれ得られたものである。連続 X 線の収量には若干の違いは見られるが、X 線ピークなどほぼ同一のスペクトルが得られている。

図6には、大気 PIXE で得られた土試料のスペクトルを示す。500 μm Mylar が吸収体として用いられ、二つのスペクトルは、大気 PIXE に理想化した輸送条件 (青線)、及び同時測定のための輸送条件 (赤線) の下に得られ、両者は Fe-K α X 線収量で規格化されている。予想された結果ではあったが、大気 PIXE においてビーム輸送条件による差異は全く見られない。

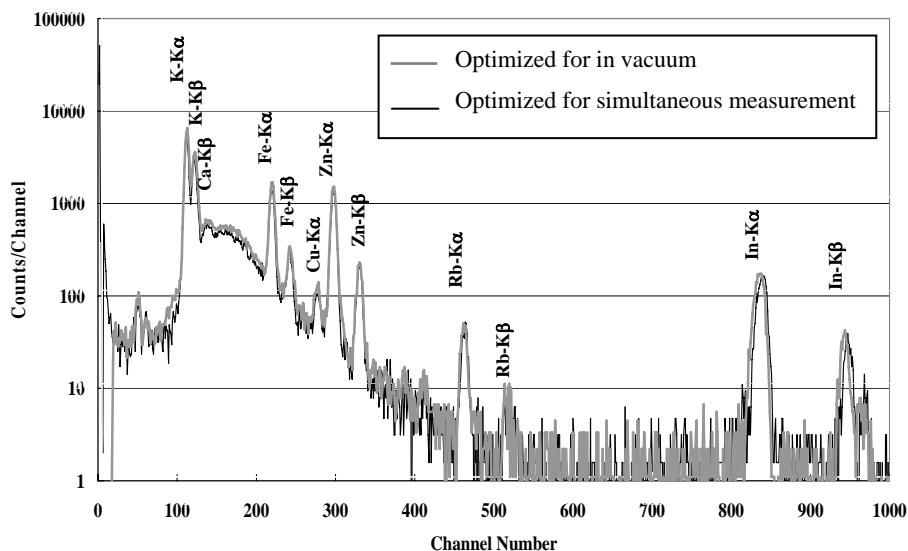


Fig.5 In-vacuum PIXE spectra for a soleus muscle of rat obtained under the different beam transporting conditions; one is optimized for in-vacuum PIXE and the other is for simultaneous measurement. A 300 μm -thick Mylar film was used as an X-ray absorber.

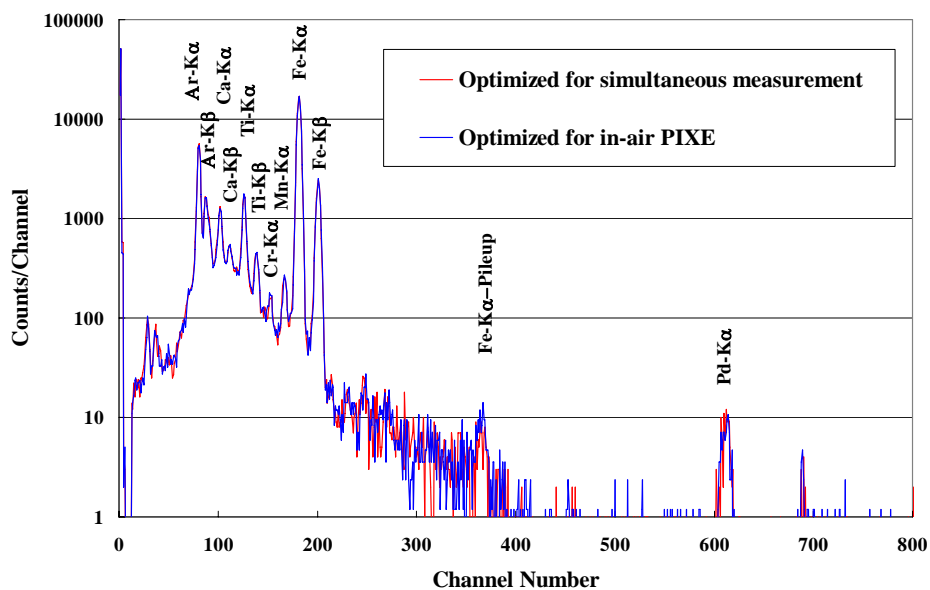


Fig.6 In-air PIXE spectra for a soil sample measured under the different beam transporting conditions; one is optimized for in-air PIXE and the other is for simultaneous measurement. A 500 μm -thick Mylar film was used as an X-ray absorber.

3. 結果と議論

真空・大気同時分析システムによる分析精度の確認のため、多くの試料が真空、大気 PIXE、真空・大気同時分析 PIXE により測定され、結果の検討が行われた。図 7 a-d) に、野生のセリ・クレソン・ふきのとう試料、さらに市販されている昆布試料の分析結果をそれぞれ示す。これらの試料は、植物・食品試料に対する粉末内部標準法に基づいて調製されたものである⁵⁾。図中、同一の Target を、通常の大気 PIXE、大気 PIXE 専用のビーム輸送条件下での大気 PIXE、同時分析 PIXE の輸送条件下での大気 PIXE において分析した結果が比較されている。図には、それぞれの試料に対して統計精度の十分なピークを持つ 5~7 元素の結果とその実験誤差が示されているが、いずれの試料に関しても殆どの元素の結果が実験誤差の範囲でよく一致し、大気 PIXE においても、真空・大気同時分析時の大気 PIXE においても、真空 PIXE と同等な良い精度で結果が得られることを示している。

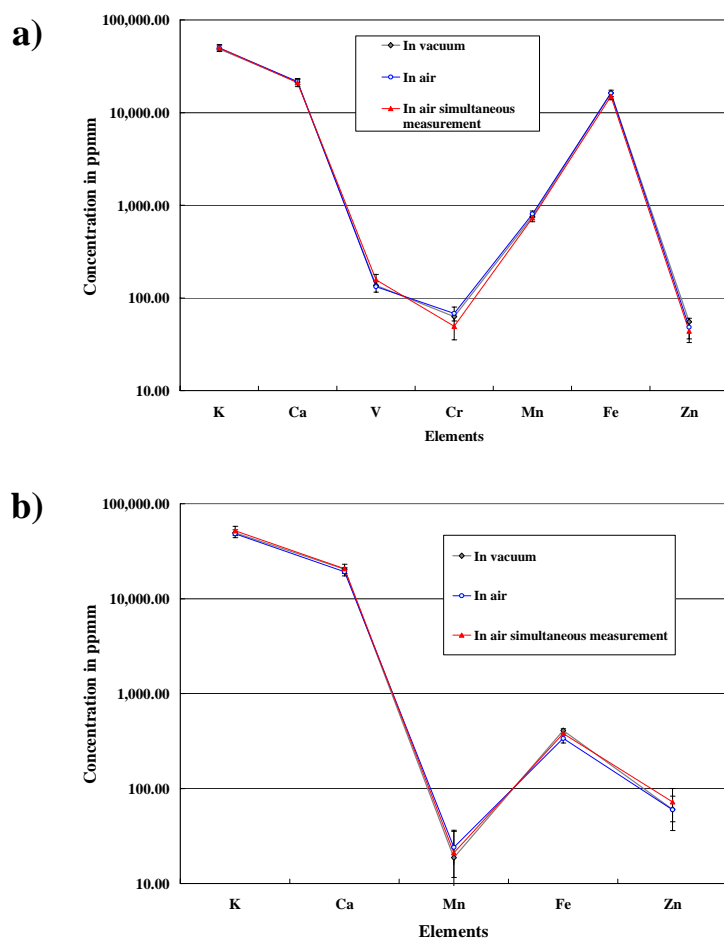


Fig.7 a), b) Results of analyses of principal elements in wild dropwort (a) and watercress (b) obtained by in vacuum, in air and simultaneous in-air PIXE, where a 500 μm -thick Mylar film absorber is used for each measurement.

図 8 a-d) には、二種の野生のふきのとう (a, b)、二種の土試料 (c, d) に対する真空・大気同時分析の結果を示す。同じく主要 5~7 元素の結果であるが、これらは真空と大気 PIXE で同時に測定され (a と b, c と d それぞれ同時)、その後真空と大気試料を入れ換えて (a と b, c と d を入れ換え) 再び同時に測定された結果の比較である。両 PIXE による結果は非常に良く一致しており、同時分析時に、大気・真空両 PIXE とほぼ同等の精度を有することを示している。

図 9 には無調製毛髪 23 試料に対し、大気 PIXE、真空・大気同時分析時の大気 PIXE で得られた

Ca 濃度を、同一試料に対し真空 PIXE で得られた値との比の形で示す。この測定が行われた時点では、未だ大気 PIXE に対する無標準法が確立されていなかったため、大気 PIXE における Ca 濃度は、真空 PIXE において求められた Zn 濃度を内部標準の濃度とみなし、得られたものである。真空 PIXE 測定時と全く同一の部分が照射されていたわけではない事実を考えると、大気 PIXE、真空・大気同時分析時の大気 PIXE で得られた濃度値は、真空 PIXE で得られた値とよく一致していると言える。

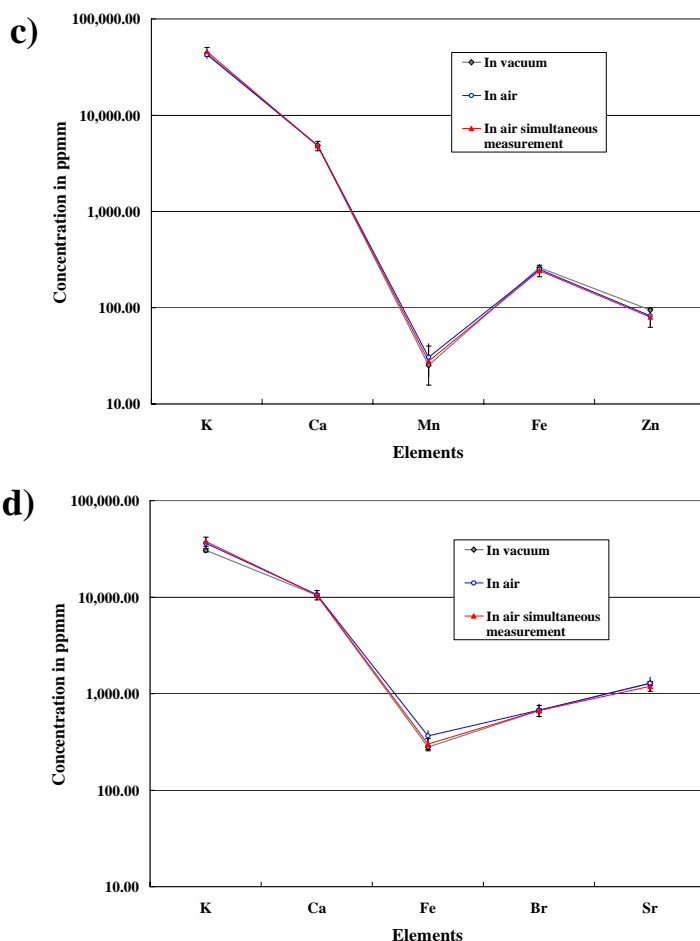


Fig.7 c), d) Same as Figs. 7 a), b) but for c) wild fukinotou (*petasites japonicus*) and d) tangle on the market.

4. まとめ

以上の事項は、以下のようにまとめることができる。

- ① 異なる2つの試料を真空 PIXE・大気 PIXE 両者で同時に分析を行う画期的な方法が開発された。
- ② ビーム電流の観点から、実用化に耐えうるビーム輸送条件が「BG X 線を出さない」という制約の下に確立され、精度の良い同時分析が可能となった。
- ③ 種々の実試料測定の結果、真空・大気同時分析時における大気 PIXE、真空 PIXE が与える結果が、通常真空 PIXE、大気 PIXE の結果と同等な精度で得られることが確認された。
- ④ ビーム輸送条件の改良、大気導出部の改良等の工夫により、感度の点でも真空 PIXE に劣らない分析が可能となることが期待され、本法は「マシンタイムの限界」という現状を打開し、NMCC の PIXE をさらに発展させるために強力なツールとなり得るものと期待される。

なお、本稿の内容は文献 6 に報告済みである。

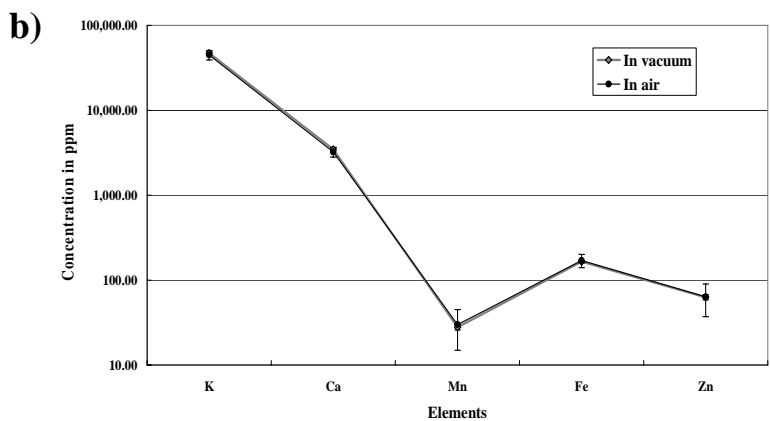
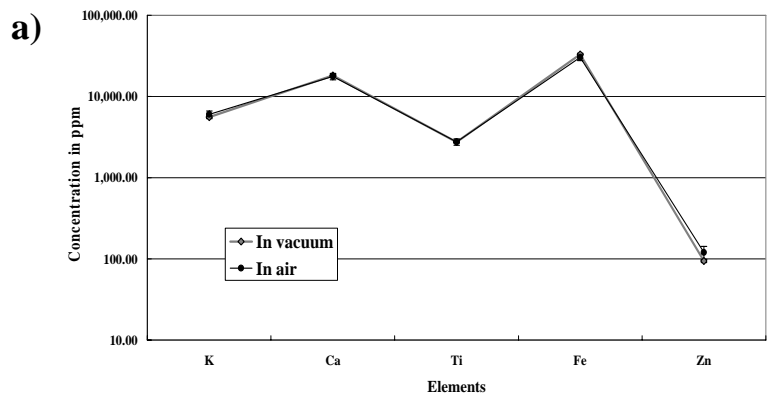


Fig.8 a, b) Comparison of the results of principal elements in two fukinotou (*petasites japonicus*) samples obtained by simultaneous measurement of in-vacuum and in-air PIXE, where sample a) and b) were measured simultaneously by exchanging each other.

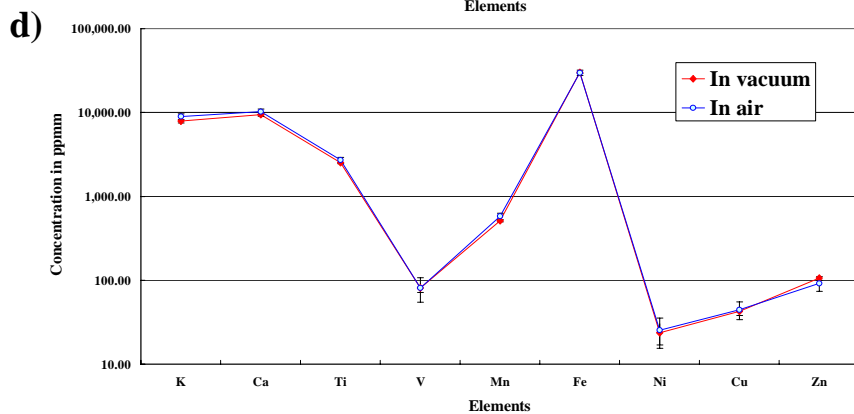
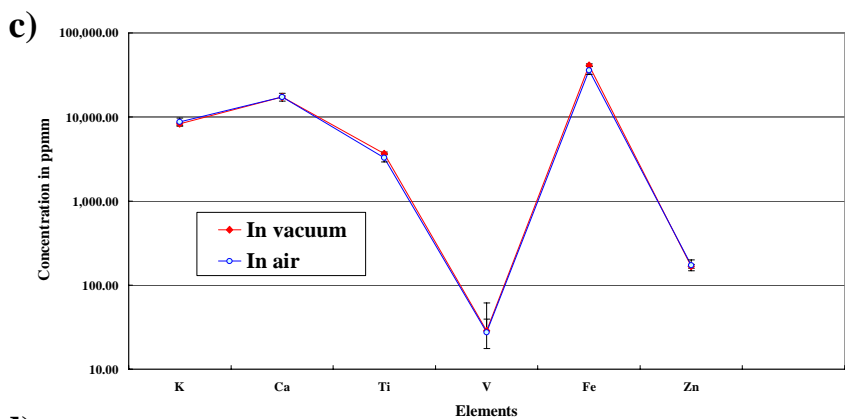


Fig.8 c) - d) Same as Figs. 8-a), b) but for two soil samples.

謝辞

本研究に必要な計測システムの拡充、ビーム輸送コース・大気 PIXE 照射装置の改善は、平成 19、20 年度の科学研究費補助金を用い行われました。共同利用を活発に利用されているユーザーの方々、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。

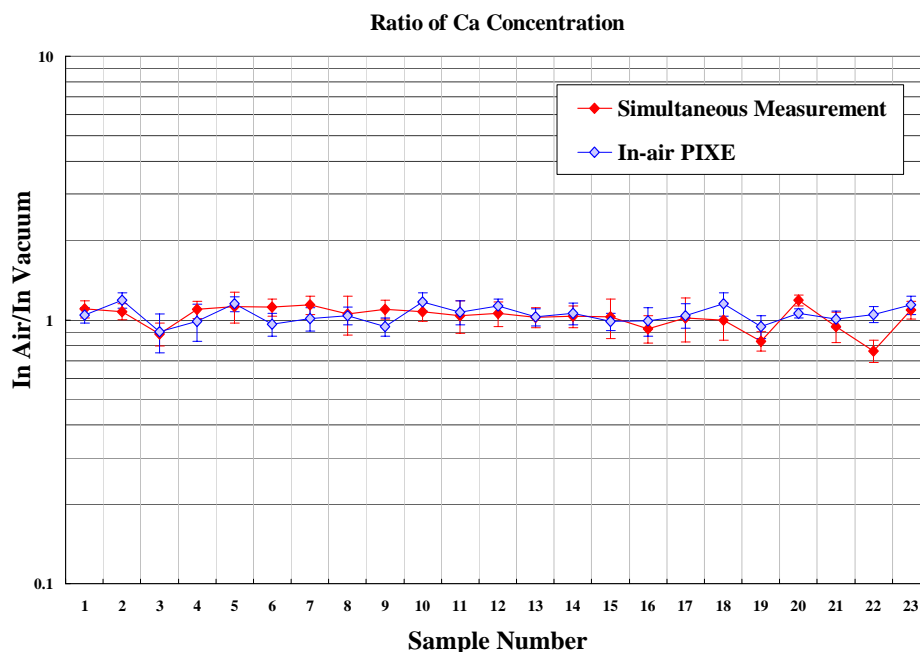


Fig.9 Results of calcium concentration in 23 untreated hair samples analyzed by in-air and simultaneous in-air measurement, where calcium concentrations are presented as ratios to those obtained by in-vacuum PIXE.

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)
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)
2. 世良耕一郎、寺崎一典、佐々木敏秋、後藤祥子、齋藤義弘
"大気 PIXE における無標準法の開発", NMCC 全国共同利用報文集 第 14 卷 (2008) (本報文集)
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)
3. 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)
4. 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 47-55 (1992)
5. J. Itoh, 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, No.1&2 27-39 (2005)
6. 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, No.1&2 1-12 (2008)

Simultaneous measurement of two different targets by means of vacuum and 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, 020-0173, Japan

J. Itoh and S. Futatsugawa
Radioisotope section, Japan Radioisotope Association
348-58 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 020-0173, Japan

Abstract

A simultaneous measuring system of two different targets by in-vacuum and in-air PIXE has been developed in order to improve efficiency of analyses in the limited machine time. The proton beam passes through a thin target in vacuum and it allows us to perform in-vacuum PIXE, and the beam is further transported to the in-air PIXE system for analyzing another target. The beam intensity for in-air PIXE while performing in-vacuum PIXE is 1.5 nA, which is almost sufficient. The effect of slight changes in the beam transport parameters on the background X-rays for both in-vacuum and in-air PIXE has been found to be negligible. As a result, it is confirmed that accuracy and sensitivity of analysis for many kinds of sample, such as various samples in earth, environmental sciences and in bio-medicine, are almost unchanged for the both systems, and a four-detector-simultaneous measuring system has been completed. It is expected that the system will work miracle for solving the problem of deficient machine time in our laboratory.

Keywords : PIXE, In-Air, Vacuum, Simultaneous measurement, Quantitative analysis