

## 地球・環境科学研究のための PIXE の技術開発

世良耕一郎<sup>1</sup>、後藤祥子<sup>2</sup>、細川貴子<sup>2</sup>、齋藤義弘<sup>2</sup>、村尾 智<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 岩手医科大学医歯薬総合研究所高エネルギー医学研究部門（サイクロトロンセンター）  
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

<sup>2</sup> 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  
020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

<sup>3</sup> 国立研究開発法人産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門  
305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1

### 1 はじめに

本稿は、仁科記念サイクロトロンセンター（以下 NMCC）において、主に PIXE の地球・環境科学分野への応用のために行われた技術開発の内容を総括し、紹介するものである。当初、NMCC の PIXE は医学研究に主眼をおいていたが、共同利用が進むにつれ他の分野の利用も広がってきた。生命科学の中では、歯学・獣医学・食品学・薬学・金属毒性学などに次々と利用が広がり、他の分野としては地質・鉱物学などの地球科学の利用を皮切りに、大気・水系・地圏環境学、海洋生物学、動物学、考古学、水産学、農学、森林学、木質化学、分析化学、水産学、宇宙物理学など、多くの研究分野に利用されるようになった。これらの分野における試料は医学試料とは全く組成・性状が異なるため、試料調製法においても測定・解析法においても様々な技術開発が要求された。

またこれらの多様な分野の中で、多くの利用者がそれぞれの専門の立場から環境科学研究にも携わっている。現在、地球温暖化・酸性雨・海洋生態系の破壊・有害元素や化学物質による広域的汚染等々の問題等が世界的に発生し、さらに、特に東・東南アジアにおいては、海水による浸食・森林減少・塩害などの土壌劣化・淡水の汚染・インフラ整備がなされないままの都市への人口集中など、社会的な環境問題が深刻なものとなっている。それらいずれの問題に対しても、その底辺にあるのは「貧困」である。環境問題を抱える発展途上国では、実態調査のための分析手法も自由に使えないことが多い。我々はアジアにおける有害元素に関する環境問題解決の一助となるべく、CCOP（東・東南アジア地球科学計画調整委員会）と協力し、地球科学に関する環境問題解決のための分析を行ってきた。現在 CCOP は、NMCC を唯一の公的な分析機関と認定している。種々の地球規模の環境問題の中でも、有害元素による広域的汚染の問題はアジアだけで 2 億人の中毒症患者を生む最も深刻な問題となっている。そしてそれらの問題の多くは、大規模・小規模鉱山、鉱山廃坑などが汚染源となり、そのため地球科学的な環境問題へのアプローチがなされることが多い。また汚染の拡散調査・水系汚染調査においても、さらに大気環境の汚

染調査においても、地球科学的知識が要求される。

環境問題、例えば有害元素による広域的汚染問題を扱う場合、土壌・河川水・植物・農作物・粉塵・飲料水・農業用水、また人体曝露の調査のために住民から採取される毛髪・尿・爪・血液など、組成や性状の全く異なる種々の試料の分析を行う必要がある。しかし一方では、多くの分析機関が試料を選ぶという現実がある。先進国であれば異なる試料分析を複数の機関に委ねることも可能であるが、途上国の場合それは実質的に不可能である。「この機関に頼めば全ての試料の分析結果が得られる」という、いわゆる“one-stop center”の存在が求められ、我々はまさにアジアにおける one-stop center を目指して技術開発を積み重ねてきた。我々のキャッチフレーズの1つは「朝試料をお持ちになれば、夕刻には結果をお渡しします」だが、もう一つは「全ての試料の定量分析が可能です」である。

本稿においては、特に地球・環境科学における多種の試料を精度・感度良く測定するために NMCC において開発が行われた種々の手法について、まとめて紹介したい。

## 2 PIXE の原理と特徴

### 2.1 PIXE の原理

ここで改めて PIXE の原理について簡単に触れたい。PIXE は X 線 spectrometry により元素分析を行う方法の一つであり、これらの技術の発展は半導体検出器、特に Si(Li)の開発に負うところが大きい。PIXE は電子線励起の EPMA や X 線励起の蛍光 X 線分析とは異なり、内殻電離を生じさせる励起源として陽子線などのイオンビームを用いるところに特徴がある。そのためバックグラウンドとなる連続 X 線の収量が他の手法と比べて 2 桁低く、感度が非常に良いという長所がある。PIXE を初めに提唱したのは 1970 年 Lund 大学 (Sweden) の Sven Johansson<sup>1</sup> であるが、我国でも東北大学の森田、東京工業大学の千葉等が同様な試行を行っていた。Fig. 1 に、イオンビームによる試料中元素の内殻電離とそれに続く特性 X 線の放出、その検出までの概念図を示す。

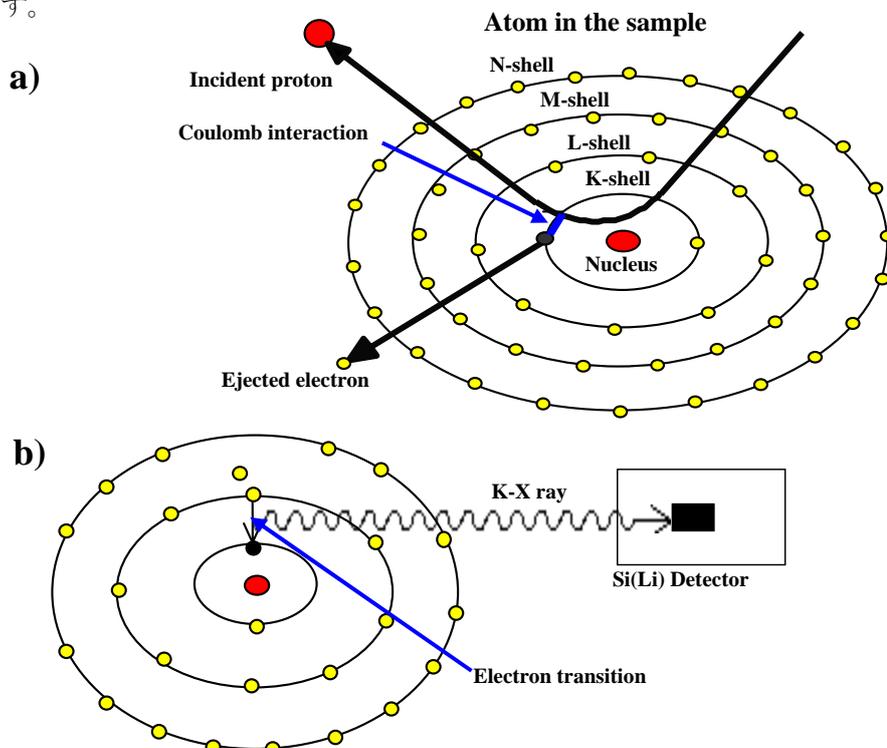


Fig.1 The basic principle of PIXE. a) Inner-shell ionization b) X-ray emission and detection.

## 2.2 PIXE の特徴

以下に一般的な PIXE の長所を列挙する。

- ① Na 以上の全元素を同時に短時間 (2~10 分) で分析可能。放射化分析のような元素による大きな感度の違いがなく、全元素に均一な高感度を持つ。
- ② 100 重量%近い主元素中の、ppm 以下の微量元素も測れるなど、感度領域が広い。
- ③ 貴重な試料を非破壊的に分析可能である。
- ④ 1  $\mu\text{m}$  以下の分解能での元素マッピングが可能。

この中で、①により試料中に一定以上の濃度で存在する全ての元素分析が同時に短時間で可能となり、②により半導体や鉱石試料中の微量元素が測定可能、③により考古学試料、美術品などの貴重な試料を、価値を損なわずに分析でき、④により単細胞中の元素マッピング等が可能となる。

それに対し我々の開発による、NMCC の PIXE 独自の特徴を以下に挙げる。

- ① PET (陽電子核医学) 専用小型サイクロトロンを世界で初めて PIXE に応用<sup>2</sup>。
- ② 多種多様な組成・性状の試料の定量分析が可能<sup>3-18</sup>。
- ③ 全く手を加えない試料 (毛髪など) の定量分析が可能<sup>19, 20, 21</sup>。
- ④ 極端な微量 (1  $\mu\text{g}$  以下) で定量分析可能<sup>21</sup>。
- ⑤ 生きたままの生物の定量分析可能<sup>15, 16</sup>。

PIXE には加速器が必要であるが、①により PIXE へ応用可能な加速器の数が飛躍的に増え、②により特に、環境研究に必要な多種多様な試料の定量分析法を用いた多角的なアプローチが可能となり、③により試料調製の手間が大幅に減じられただけではなく、試料調製に伴う元素の漏出・コンタミなどの不確定要素を排除することができた。また④により生検で採取された微少臨床検体<sup>12</sup>、小動物の小臓器<sup>12</sup>、微小生物<sup>21</sup>などの定量分析が可能となり、研究の自由度が大幅に増大し、⑤により生物を生かしたまま代謝の経時変化などを追跡することもできるようになった<sup>15, 16</sup>。以下に個々の技術開発の一部を紹介する。

## 3 NMCC におけるソフト開発

### 3.1 PIXE 定量解析のためのコンピュータープログラムの開発

定量分析のためには、先ずスペクトル解析により各元素に対するピーク面積を求めることが出発点となる。後述の内部標準法に基づけば、任意の元素の濃度  $C_a$  は以下の式で求められる。

$$C_a = C_s \times \frac{Y_a \times \sigma_{X_s} \times \text{Eff}_s \times A_s}{Y_s \times \sigma_{X_a} \times \text{Eff}_a \times A_a}$$

ここで a は濃度を求める元素を、s は内部標準元素を指定する添字である。C<sub>s</sub> は内部標準元素の濃度で既知量であり、Y<sub>a</sub> と Y<sub>s</sub> はそれぞれ求める元素と内部標準元素のピーク収量、 $\sigma_{X_a}$  と  $\sigma_{X_s}$  はそれぞれの X 線発生断面積、Eff<sub>a</sub> と Eff<sub>s</sub> はそれぞれのエネルギーに対する検出効率、A<sub>a</sub> と A<sub>s</sub> は用いた吸収体中のそれぞれの透過率である。このような「物理的定量法」を用いず、各元素の検量曲線から定量を行う方法もあるが、それは限定された試料に対してのみ有効であり、NMCC のように多種多様な試料を扱う施設においては、(それぞれに同一組成・形状の標準ターゲットを用意することが困難なため) 物理的定量法を行うことが不可欠であった。

NMCC 発足当時、 $\gamma$  線スペクトル解析専用のプログラムは多数存在したが、はるかに解析の困難な X 線スペクトル解析プログラムの中で、PIXE の複雑なスペクトル解析に対応可能な既成プログラムはなかった。筆者の一人世良は、1992 年、非線形最小二乗法の一つである修正

Marquardt 法を用いたスペクトル解析プログラム SAPIX<sup>22</sup>を開発し、その後 version up を重ね<sup>23</sup>、国内外の多数の施設に配布し利用された。当初は Basic N88 を言語とし、NEC-PC98 機を対象に開発が行われたが、その後 Quick Basic に変換され DOS-V 機、Windows 機で解析可能となり、現在に至っている。Fig. 2 にスペクトル解析の例を示す。試料はヒトの肺であり、真空 PIXE システムの検出器 1 で、100  $\mu\text{m}$  Mylar 吸収体を装着し得られたスペクトルである。SAPIX はスペクトル解析専用プログラムであり、得られたピーク面積はピークのコードと共に run number をファイル名とするデータファイルに書き込まれ、定量計算プログラム KEI<sup>22</sup> で読み込まれ、後述の 3 つの物理パラメータ (X 線発生断面積、検出器の検出効率、吸収体中の X 線透過率) のデータを読み込むことで各元素濃度の定量値が算出される。Fig. 2 はピーク関数として Gaussian を用いているが、大きいピークに対しては tail 関数・step 状関数・escape peak を考慮した response function で fitting を行う version も開発された<sup>23</sup>。

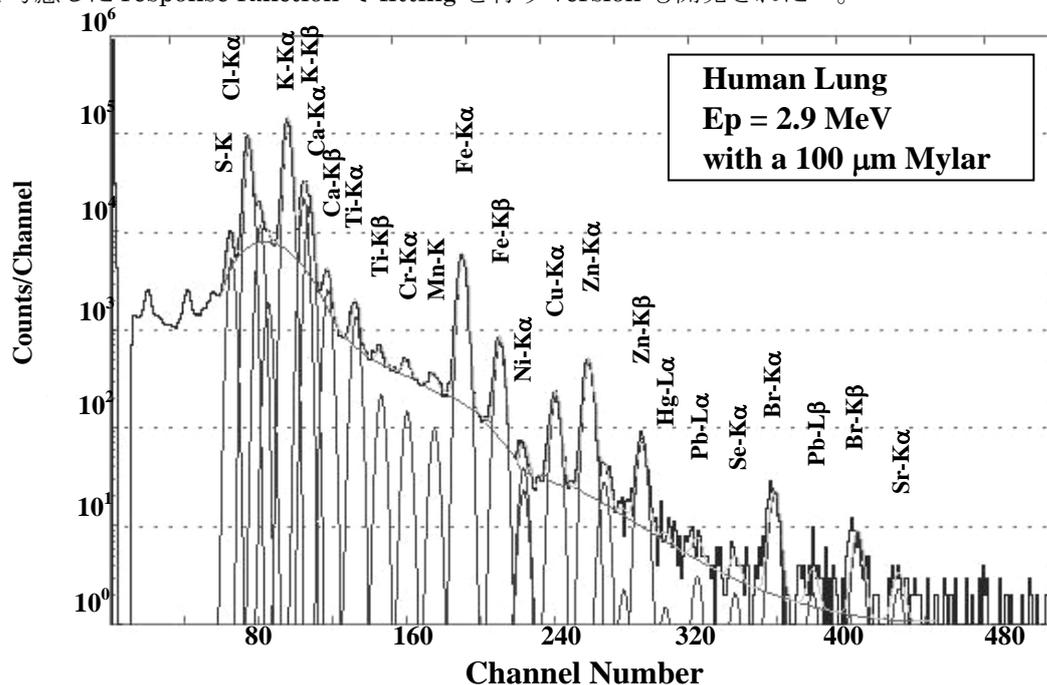
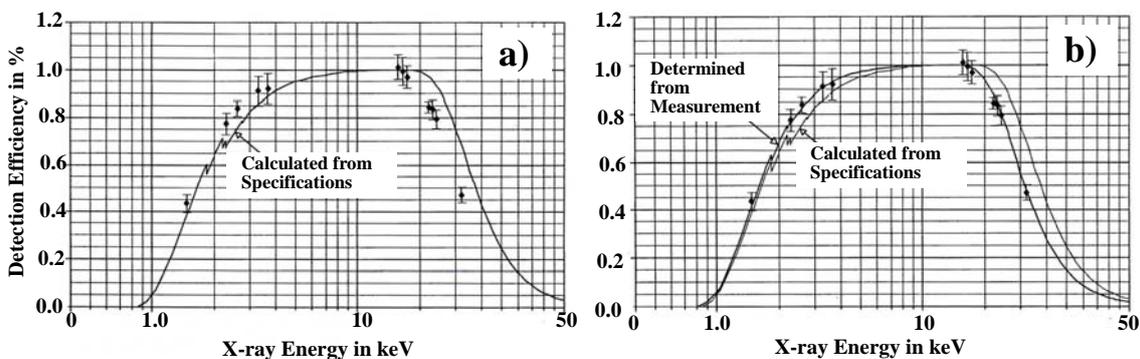


Fig. 2 Typical result of peak fitting and background subtraction with SAPIX program.

定量計算に必要な物理量の一つ目は「X 線発生断面積」である。これは入射エネルギーに依存する電離断面積から蛍光収率、Coster-Kronig 係数、radiative width などの物理パラメータ<sup>24, 25, 26</sup> (これらは入射エネルギーに依存しない) を用い計算可能であるため、電離断面積の計算が鍵となる。我々の陽子エネルギーは固定であるが、大気 PIXE においては energy loss のため実験条件に応じ陽子エネルギーが減少する。エネルギー可変な加速器の場合、エネルギーに応じた計算がその都度必要になる。世良は ECPSSR 理論<sup>27</sup>に基づき K、L、M の副殻のそれぞれに対し、また任意の入射粒子・エネルギーに対し電離断面積を計算するパソコン用のプログラム ICPER<sup>22</sup>の開発を行った。言語は Quick-Basic であり、Windows 機で 1 点の計算を 2~3 秒で行い、原子番号やエネルギー励起関数に対する連続計算を行う機能も備えている。

上述の式のうち、さらに  $\text{Eff}_i$  と  $A_i$  を求めなければならない。前者は X 線エネルギーの関数で、個々の検出器固有のもの、後者も X 線エネルギーの関数で個々の吸収体に固有なものである。前者の検出効率に関しては、従来 X 線領域の光子を放出する RI 線源を用いて測定が行われていたが、特に重要な低エネルギー領域における適当な線源が少なく、正確な効率曲線を決定することが難しかった。我々は化合物結晶粉末と原子吸光校正用の標準液を用い、PIXE を用いて相対的検出効率をいくつかのエネルギー点において求め、検出効率を決定する 5 つのパラメータ (Be

窓の厚さ、Au 電極の厚さ、不感層の厚さ、空乏層の厚さ、表面に付着する可能性がある氷膜の厚さ<sup>28)</sup>の実験値に対する **parameter fitting** により、全領域の検出効率曲線を決定する方法<sup>29)</sup>、及びコンピュータープログラム“EFF”<sup>22)</sup>を開発した。我々の保有する 5 台の半導体検出器の検出効率曲線は、いずれもこの方法とプログラムを用いて求められた。Figs. 3 に、真空 PIXE システムの重元素用半導体検出器・Si(Li) No.1 の検出効率を求めた際の手順を示す。



Figs. 3 a) Experimentally determined relative efficiencies for detector No.1. Solid line indicates the estimated efficiency curve calculated from the values given in the specifications.

b) Estimated efficiency curve obtained by fitting of five parameters (thicknesses of a Si dead layer, an ice layer on the surface of the gold electrode, a depression layer, a Be window and a gold electrode) to the experimental values.

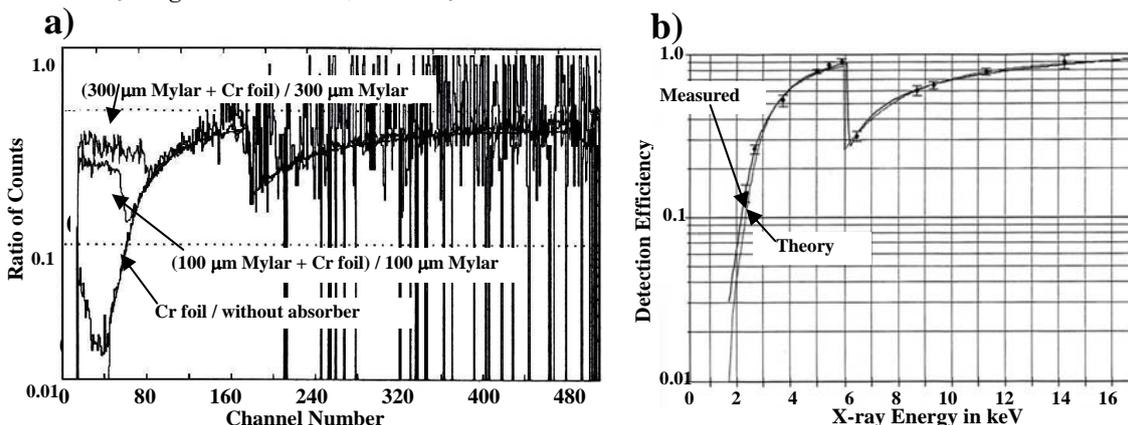
このうち a) の曲線はメーカー (ORTEC) の仕様から計算された検出効率曲線であり、実測値 (点と誤差棒で表示) は仕様と比べ低エネルギー側で高く、高エネルギー側で低く出ている。このことは、実際の不感層の厚さが予想よりも薄く、空乏層の厚さも薄いことを示している。それらの実験値に対しパラメータフィッティングを行った結果が b) に示されている。このように求められた検出効率曲線の、各特性 X 線エネルギーに相当する点に対する値が自動的に計算され、定量計算プログラム“KEI”が引用するデータファイル中に書き込まれる。KEI を働かせ検出器番号を指定すれば、これらの値を読み出すことができる。我々は 4 台の Si(Li)、と Ge、また本報文集に報告を行ったように SDD 利用の試行<sup>30)</sup>も行ったが、その 6 台の検出器の検出効率曲線はいずれも本法<sup>29)</sup>、及びプログラム EFF<sup>22)</sup>を用いて得られた。

検出効率曲線は、PIXE で物理的定量法を行う際に不可欠なものであり、全ての分野の研究に対し共通である。一方 X 線吸収体の適切な使用も、いかなる組成の試料に対しても必要である。特性 X 線、連続 X 線のいずれも低エネルギー領域において発生断面積が高く、また軽元素は重元素よりも濃度が高いことが通常である。そのため吸収体を用いずに測定を行うと、計数率の大部分が低エネルギー X 線に占有されてしまい、中・重元素の高感度測定が困難になる。また、吸収体を用いないと、ターゲット上で Rutherford 散乱を行った散乱陽子線が検出器に入り、その巨大なパルスは (エネルギー分解能などの) スペクトルの質を低下させる。そのため、生物試料などに対しても、適切な吸収体の使用が不可欠である。我々は当初から、真空 PIXE システムにおいて No.1 Si(Li) には吸収体を装着し中・重元素を測定、No.2 Si(Li) には吸収体を着けず、計数率を調整するために graphite 製コリメータを装着し Na からの軽元素を測定する 2 検出器同時計数システム<sup>31)</sup>を開発し、それを大気 PIXE システムにも広げて<sup>32)</sup>使用している。

我々は、透過曲線に構造を持たない plastic 吸収体に加え、後述のような複雑な組成と構造を持つ「特殊吸収体」を設計・製作し、日常の分析に用いている。これは金属の吸収端を利用し特

定元素からの X 線を選択的に減弱させる効果を利用したものであり、pinhole を持つものもある<sup>33,34</sup>。だがこのような特殊な形状を持つ吸収体を使用する場合、そのエネルギーの関数としての透過曲線を求めることが難しくなる。特に吸収端近傍の光子吸収断面積の変化は非常に複雑であり、文献にもその構造を反映した詳細な値は与えられていない。そのため我々はいかなる特殊な構造・組成を持つ吸収体に対しても、通常の吸収体と全く同様な方法で透過曲線を実測する方法<sup>35</sup>、及び専用プログラム“ABS”<sup>22</sup>を開発した。

それは吸収体 on/off のスペクトルを、 $\gamma$  線の (Compton 反跳電子による) background を差し引いた後、電流値で規格化し互いに除算するものであり、全領域の透過曲線を一挙に求める方法である。Figs. 4 にその手順を示す。



Figs. 4-a. Procedure of measuring a transmission curve through a Cr foil. The curve can be obtained by dividing a spectrum obtained with a Cr absorber by the spectrum obtained without absorber.

b. Measured absorption curve can be determined by fitting to the spectrum obtained in Fig. 4-a. Transmission values are calculated at the energies corresponding to characteristic X-rays and are automatically written into a data file.

この吸収体は吸収端を持つ Cr 板であり、Fe K-X 線を選択的に減弱させる目的で設計された。先ず a) において background を差し引いたスペクトル同士が除算される。統計的ばらつきのためかなり値は上下しているが中心となる透過曲線は明確に判別できる。それに対して fitting を行い (b)、透過曲線が決定され、検出効率と同様、各特性 X 線のエネルギー点に対して透過率が計算され、データファイルへの書きこみが行われる。KEI<sup>22</sup> を用いた定量計算において、吸収体番号を指定することにより、用いた吸収体を特定できる。この方法を用いれば、いかなる複雑な形状 (pinhole など) ・組成を持つ吸収体でも全く同一の手順で透過曲線が決定できる。

NMCC では、「物理的定量法」を行うからこそ、あらゆる組成や性状の試料の定量分析が可能となっており、そのためにはスペクトル解析のための SAPIX、定量計算のための KEI、電離断面積を求めるための ICPER、検出効率を求める EFF、吸収体の透過曲線を求める ABS、の各プログラムの開発が不可欠であった。それらは参考文献 22 にまとめて紹介されている。

### 3.2 X 線解析上の問題点

EPMA、蛍光 X 線分析など、X 線スペクトル解析を用いる分析法に共通のスペクトル解析上の問題がいくつか存在するが、PIXE も例外ではない。第一には、一つに見えるピークも実際にはいくつかのピークが重なり合っている場合が多いことである。正確なエネルギー校正を行うことにより、100 eV 近く位置が離れたピークは分離可能だが、それ以下の近接したピーク同士を分離することはスペクトル解析上困難である。

一例として、環境研究においてしばしば注目元素となるヒ素と鉛のピークが完全に重なる間

題を取り上げ、問題点を指摘しよう。As-K $\alpha$ とPb-L $\alpha$ の両者のエネルギーの違いは6 eVであり、半導体検出器で得られたスペクトルにおいては全く分離不能である。そのような場合、As-K $\beta$ 、Pb-L $\beta$ のピークが明確に観測されればそれらのX線発生断面積、検出効率などを用いて定量解析が可能である。しかし、一般にAs-K $\beta$ のピークは（ヒ素が微量であることが多い）統計的にpoorであり、大きなBr-K $\alpha$ ピークに呑み込まれている。そのため、(LaとX線断面積が大きくは違わない)Pb-L $\beta$ のピーク面積を用い解析を行うのが通常であるが、そのような解析を行うために必要な物理量がX線発生断面積である。これは入射エネルギーに依存する電離断面積から蛍光収率などの物理パラメータ<sup>24,25,26</sup>を用い計算可能であるため、電離断面積の計算が鍵となる。我々の陽子エネルギーは固定であるが、大気PIXEにおいてはエネルギーロスのため実験条件に応じて陽子エネルギーは減少する。エネルギー可変な加速器の場合は、入射エネルギーに応じた計算が必要になる。そのため前述のように、ECPSSR理論<sup>27</sup>に基づきK、L、Mの副殻のそれぞれに対し任意の入射粒子・エネルギーに対し電離断面積を計算するパソコン用のプログラムICPER<sup>22</sup>の開発が行われた。

さて、As-K $\alpha$  + Pb-L $\alpha$ の複合ピークに対するAs成分の分離は、Pb-L $\beta$ の収量から理論的なPbのLa/L $\beta$  ratioを用いてPb-L $\alpha$ の寄与の分を予測し、それを複合ピークから差し引くことで行うことができる。そのような分離計算は定量計算プログラム“KEI”の中に機能として組み込まれている。それ以外にも、Cr-K $\beta$ とMn-K $\alpha$ の分離、Br-K $\beta$ とRb-K $\alpha$ 、Rb-K $\beta$ とY-K $\alpha$ のそれぞれの複合ピークの分離が理論的なK $\beta$ /K $\alpha$  ratioなどを用いてKEIの中で行われている。

しかしAs-K $\alpha$ とPb-L $\alpha$ の分離に関しては、もう一つの問題がある。Asの正確な定量のためにはPb-L $\beta$ の収量を正確に求めることが前提となるが、Feが突出して存在する試料の場合、Fe-K $\alpha$  + Fe-K $\beta$ のsum peakが丁度Pb-L $\beta$ の位置に重なり、その分離精度が問題となる。アンプのpileup rejection機能により、時間差を持って発生する電気パルスは計数をrejectすることができるが、同時に生じたパルスはrejectできない。このsum peakは、Pb-L $\beta$ と195 eVのエネルギー差があるため統計精度がよければfittingで分離が可能だが、sum peakは正規のGaussianの形状からは外れ、通常統計の精度が悪い場合、状況によってはPbやAsの定量精度に大きな影響を及ぼすことがある。さらにこのsum効果はpeakを形成するばかりではなく、連続スペクトルにもなり高エネルギー側のS/N比を著しく悪化させる場合がある。巨大なピークと低エネルギー領域における3種の制動放射線<sup>36</sup>とのpileupが生じるからである。さらに巨大なピークはSiのK-X線の空乏層からのescapeにより“escape peak”を生じさせるばかりではなく、空乏層内からの連続X線のescapeなどに起因するtail function<sup>23</sup>を低エネルギー側に生じさせ、低エネルギー領域のS/N比・感度を悪化させる。そのような不確定要因を回避するためにも、後述の「特殊吸収体」の使用により巨大なX線ピークを選択的に減じることが最も効果的である。我々は鉄を多量に含む試料に対し、通常吸収体を用いた測定に加え特殊吸収体による測定も行っている。

## 4 NMCCにおける技術開発

### 4.1 内部・外部標準法の開発

#### 4.1.1 液体・有機物試料に対する内部標準法

PIXEは原理的に「絶対定量」が可能な数少ない分析法の一つであり、それは物理的定量法が基礎になる。3.1で示した式は内部標準法により定量値を得るためのものであり「相対定量」の式であるが、上述の3つの物理量；X線発生断面積、検出効率、吸収体の透過曲線に加え、入射粒子の個数、検出器の実効立体角が押さえられればビームが当たる部分の各元素の絶対量が分る。均一な試料で均一な厚さであれば、そのままng/cm<sup>2</sup>の単位での絶対定量が可能である。しかし、実効的立体角や入射粒子の電荷量の測定には大きな誤差を伴うことがある。特に試料が厚く絶縁

物の場合、ターゲットの charge up や二次電子の escape などにより正確な電流値測定が難しい場合が多い。そのため、より正確な分析を行うため種々の標準法が用いられる。

内部標準法は均一化が可能な試料に適用が限定される。液体（種々の水、血液・髄液・尿等の体液）に対しては、試料の組成に応じ、5~100 µg/mLになるようピペッティングにより内部標準を加え、vortex mixer で十分に均一化し、元素濃度の薄い水の場合は10~30 µL、体液などの場合は5~10 µLほどを4 µm厚 prolene backing 膜の上に滴下し室温で乾燥させターゲットとする。定量には3.1で示した式が用いられ、任意の元素の濃度は、内部標準濃度、内部標準に対するピーク収量の比、およびそれぞれの検出効率、吸収体の透過率を考慮し、求めることができる。本法を用いれば、絶対定量における誤差が減じられ、精度の良い分析が可能となる。

一般の生物試料（有機物主体の試料）は「硝酸灰化法」を用いて均一化が可能である<sup>37</sup>。105°Cで数時間乾燥後秤量し、テフロン製圧力容器の中で試料に濃硝酸、内部標準を加え、電子レンジで灰化する。内部標準には通常希硝酸に溶かしたIn標準液を用い、その濃度は一般の生物試料に対して1000 ppm (µg/g)が基準となる。圧力容器は室温に戻した後開封し、通常はその溶液5 µLほどをbacking膜状に滴下し、クリーンベンチの中で室温乾燥させターゲットとする。

しかし同法の欠点は、灰化によりハロゲン族元素が失われることであり、Br、I、Clなどに注目する研究においてはそのまま適用することができない。そのような場合、我々は2通りの測定を行っている。まず硝酸灰化-内部標準法により特定の元素濃度を求め、次に乾燥し粉末化-均一化した試料をそのままbacking膜状に10% collodion溶液で固定した試料に対して測定を行う。その試料の全元素に対する定量値は、先に硝酸灰化法で求めた特定元素濃度を内部標準のそれとみなして行う。この方法を用いれば、ハロゲン族元素の定量が可能である。

#### 4.1.2 無機粉末状試料に対する内部標準法（粉末内部標準法）

岩石・鉱石・工学材料・土壌・焼却灰などの無機物を酸で丸ごと溶解させることは困難であり、抽出法が用いられることが多いが、その場合元の試料に対する濃度の評価が困難になる。これらの試料の多くは、乳鉢内で粉末化が可能であり、世良はそのような無機系粉末試料の定量分析のために「粉末内部標準法」<sup>38</sup>の開発を行った。同法はpalladium-carbon (Pd-C)粉末を粉末内部標準として使用する。Pd-Cはやや不純物が多いという欠点はあるが、これを内部標準として用いることには以下のような利点がある。①粒径が4 µm以下に揃っており、10 µm以下の粒径の試料との親和性が良く容易に均一化が可能、②漆黒であり、試料との均一性が目で容易に確認できる、③一般にPdが含まれる試料は稀であり、またPd-L X線はAr-Kの位置に出るため、スペクトル解析上殆ど邪魔にならない、④Pd-Cは、パラジウムが重量%で5%に調製されており、試料の量が少ない場合でも内部標準の秤量を比較的正確に行なうことができる。

Pd-Cを用いた粉末内部標準法のための試料調製法から測定、解析までの手順を以下に示す。数µm以下に調製された微細粉末でも、重金属を多く含む場合には軽元素からの特性X線の自己吸収が問題になる。その補正法の開発も行われ<sup>39</sup>、それも含め、試料調製から測定、解析までの手順を以下に記述する。またFig. 5に、下記[1]~[3]までの試料調製の過程を概念図で示す。

- [1] 試料をメノウ乳鉢中で十分に粉末化する。鉱石のような硬い試料の場合は、事前にプラスチック袋に入れ外からハンマーなどで砕き、ある程度細かい粒子にした後、乳鉢内でさらに粉末化する。10 µm以上の大きな粒子が多い場合、粉末内部標準との均一化が十分にできない場合があるので、できるだけ均一な粒形の微細粉末に調製する。
- [2] Palladiumが10 mg/gほどになるようPd-Cを試料に加え、メノウ乳鉢の中で混合する。試料の粒径が10 µm以下に揃っている場合、良い均一性がたやすく（1分以内に）得られる。粉末内部標準法の精度・再現性は参考文献<sup>38</sup>の中で確認されている。良い均一性が得られ

- たかどうかは、Pd-C の色が漆黒のため、乳鉢中の試料の色で確認することができる。
- [3] およそ 10  $\mu\text{g}$  の試料を乳鉢から取り出し、backing 膜の上に乗せ、エタノールで 10% に希釈された collodion 溶液を滴下し、チップの先で粒子同士が重なり合わないよう薄く広げて backing 膜上に固定する。
  - [4] 陽子ビームを、ターゲットの表 (45°)、裏 (135°) の 2 方向から照射し、両者に対し内部標準法に基づき元素濃度を算出する。
  - [5] 軽元素に対してはターゲット内の自己吸収の効果が顕著に出て、裏側照射の方が低い濃度値を示す。各元素濃度の裏側照射による値に対する表側照射の比を計算し、それをもとに試料の実効的厚さを見積もる。これは簡易的吸収補正を行うときに用いられる。
  - [6] 自己吸収効果は、言うまでも無く試料の元素組成により左右される。しかし求められる元素濃度は自己吸収の効果により影響を受けており両者は自己撞着の関係にある。そのために self-consistent な両者の関係が得られるまで、補正の計算を繰り返す。先ず得られた結果に対し、初期値として近い組成と思われる標準試料などの元素組成を仮定し、その元素濃度を初期値として光子吸収断面積のデータ<sup>40</sup>を用い、自己吸収の補正を行う。自己吸収の計算は、重量%で 1% 以上の主元素に限定して行われる。(1 重量%以下の元素の、自己吸収に与える寄与はほぼ無視できる。)
  - [7] 次に、新たに得られた元素濃度をもとに光子断面積を用いて自己吸収の補正を再び行い、二次的な元素濃度の結果を得る。
  - [8] この繰り返し計算は元素濃度の結果が収束するまで行われる。通常、3~4 回ほどの iteration で自己無撞着な解が得られ計算が収束するため、計算時間は通常の Windows 機で 2~3 秒ほどである。
  - [9] 収束後の元素濃度を各元素の分析値として採用する。

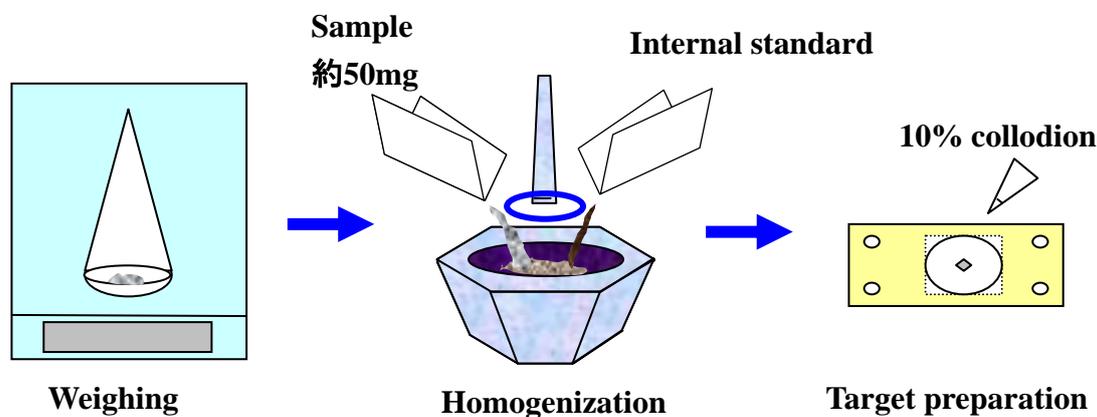


Fig. 5. Procedure of target preparation based on the powdered-internal-standard method.

Fig. 6-a, b に、標準試料である GBW-Tibet Soil を粉末内部標準法に基づいて分析した結果を示す。いずれの元素も、保証値に対する比で濃度が示されている。このターゲットは、粒子同士が重なり合わないよう充分に薄く調製されているが、Fig. 6-a の補正前の結果は、Na から Ti に至るまで 1 粒子内の自己吸収の影響が顕著にみられている。数  $\mu\text{m}$  の粒径であっても、このような高 Z 組成の粒子の場合、自己吸収の影響が定量値に大きく影響することが分る。上記の方法で補正を行った結果を図 6-b に示す。やや Na、Mg に補正過剰の傾向が見られるものの、Al 以上の元素に対してはほぼ保証値を再現し、良い補正が行われたことを示している。

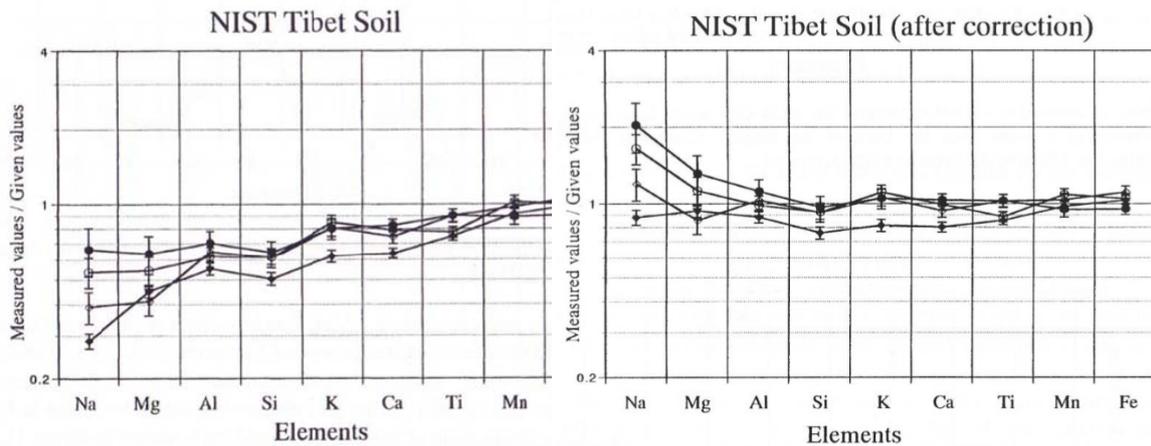


Fig. 6-a. Results of quantitative analysis for GBW-Tibet soil by means of the powdered internal standard method. Concentration of each element is given as a ratio to the certified or noncertified value.  
 b. Same as figure 5-a but correction of self-absorption was carried out by estimating the effective thickness.

粉末内部標準法は地球科学試料に広く用いられる。有害元素による広域的汚染の問題では、汚染の源となる岩石・鉱物はもとより、鉱山や精錬所付近の土壌、精錬した後の tailing (尾鉱) などが試料としてよく分析されるが、それらの試料は全て本法で調製が行われている。さらに本法は生物試料にも応用され、液体窒素を用いて粉末化した海藻、植物試料<sup>41</sup>、ヒトの毛髪試料<sup>42</sup>などにも有効であることが確認されている。この場合、上述の2枚のターゲットの測定を行う必要が無くハロゲン族元素の定量が可能となる。同法の欠点は粉末化・均一化に時間と労力がかかることであり、粉末試料をスラリー状にして、乳鉢内で液体内部標準を加え均一化する方法も開発されている<sup>43</sup>。

#### 4.1.3 外部標準法

NMCC で扱う試料の形状は、均一化が可能なものばかりではない。固体、金属片、粉体など種々の性状のものがあり、我々はその全てに対し定量分析法の開発を行ってきた。その中で分析需要の多いのは、フィルターの上に採取されたエアロゾル、ダスト、懸濁物などの試料である。

ニュークレポアフィルターなど多孔質膜の上に空気を吸引、あるいは液体中の懸濁物をアスピレーターなどで吸引すると、negative feedback がかかり、粒子が詰まった穴には空気や水が流れなくなるため、ほぼ平面的に均一な試料となる。完全に均一であれば、ビームをその中のどこにどのような電流分布で照射したとしても、定量値には影響がない。試料が均一であると仮定することにより、「外部標準法」が有効な定量分析法となる<sup>44</sup>。また後述のように粒径別に採取されたエアロゾル試料には、フィルター上に spot 状に採取されたものもある。そのような spot 状試料に対しては、均一な強度の広いビームで丸抱えし、同じく spot 状の内部標準との比較で元素の絶対量を見積もることができる。それらの原理を図7に示す。

均一な試料であれば、同じく均一厚で既知の厚さの標準膜との対比で定量が可能となる。その際、X線発生断面積、検出効率、吸収体の透過率を考慮する必要がある。単位は  $\text{ng}/\text{cm}^2$  で得られ、それが求めれば吸引量で換算し空気中、あるいは溶液中の濃度に換算することができる<sup>44</sup>。我々は1996年に外部標準法を確立し、それ以来2万にも上るフィルター上に採取された試料の分析を、同法に基づき行ってきた。当初は主に大気環境学におけるエアロゾル試料の分析が主体だったが、大気環境学においても研究の対象が時代と共に細分化し、単にエアロゾルをマクロに

採取するだけではなく、impactor により粒径別に採取し、より細分化された検討が行われるようになってきた。その場合、粒径によっては均一に広く膜上に採取される試料に加え、スポット状（点状）に採取される試料の定量分析を行う必要性が生じた。我々はスポット状に採取された試料に対し、同じくスポット状の外部標準の分析結果と比較を行うことにより、元素濃度を絶対量で測定する外部標準法を開発した。Fig. 7 左に示すスポット状試料の場合、ビームは Q-magnet であまり絞らず大きく均一に広げ、slit で成形することにより、一定領域で均一な強度のビーム分布が得られる。そのようなビームの均一な部分に試料を丸ごと取り込む形で照射すれば、試料の形状や分布に寄らず外部標準との対等な比較が可能になる。（ただし、X 線の自己吸収や入射粒子の energy loss が無視できる薄い試料に適用が限定される。）一方均一厚試料の場合、ビームの強度分布には全く依存しないため、どこにどのような強度分布のビームを照射しても同じ結果が得られ、その場合積算電流値の測定値のみが意味を持つ。

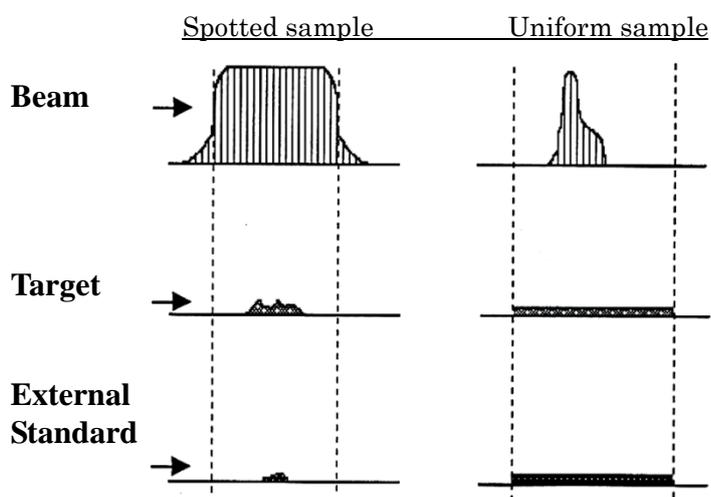


Fig.7 Principle of the external-standard method for uniform and spot-like samples.

#### 4.2 生物試料に対する無標準法

NMCC で独自に開発された定量法の中で、最も多数の試料に応用されているのが「無標準法」である。内部・外部標準法の適用は、試料の性状や量に大きな制約を与える。特に試料が微量の場合、試料自体の秤量も難しく、それに見合う内部標準の秤量はさらに難しいため、内部標準法の適用のためには最低でも 10 mg 以上の試料がなければならない。また内部標準法には試料の均一性、また試料と内部標準の高度な均一性が求められ、試料の性状によってはそれが保証されず大きな誤差を伴う場合もあり得る。さらに、灰化などの試料調製の過程に伴い、試料からの特定元素の漏出・揮散や試料のコンタミなどの不確定要因も発生する。特に、硝酸灰化によりハロゲン族の大部分と、他の元素の一部が揮散してしまうこともあり、研究の目的によっては大きな障害となる。

無標準法は既知量の標準元素濃度を元に元素濃度を算出する方法とは根本的に異なり、試料自体の中に存在する全元素から放出される連続 X 線の収量を基準にとり、特定元素の定量値を得る方法である。その物理的根拠は以下のとおりである。① PIXE のエネルギー領域において試料から発生する制動放射 X 線は 3 種類（二次電子制動複写:SEB、擬自由電子制動複写:QFEB、原子制動放射:AB<sup>36)</sup>）であるが、これらはいずれも試料中の電子から発生し、その収量は第一

近似でビーム照射野中の電子数に比例する、②また、物質中の電子密度はその物質の質量密度にほぼ比例する、③ 一方、各元素からの特性 X 線は照射野内の特定の元素の数と X 線発生断面積に比例し発生する。④ そのため特性 X 線収量の、全連続 X 線収量に対する比を取れば、それは特定元素の「濃度」を反映するパラメータとなる。

しかし実際には、全エネルギー領域にわたる連続 X 線収量を得ることは（特に低エネルギー領域において）不可能であり、特定の領域の収量で代表させなければならない。しかし連続 X 線のエネルギー分布は照射野中の主元素原子番号分布により大きく異なるため<sup>36</sup>、主成分組成の異なる試料に対し同じ無標準法を適用することはできず、試料の種類毎に開発されるべきものである。また、主元素が特性 X 線の検出が不能なほどの軽元素で、その中の微量元素からの特性 X 線を計るという条件が最も有利であるため、対象はほぼ生物試料に限られる。連続 X 線の主な発生源が測定対象の重元素である場合（地質・鉱物学・工学試料など）、無標準法は自己撞着に陥り、適用が困難なものとなる。

無標準法（Standard-free method）確立の手順を箇条書きにすると以下の通りであるが、概念的な理解のために Fig. 8 も参照されたい。

- ① 対象とする生物試料（例えば毛髪、血液・尿等の体液、臓器など）の中で、常に安定して存在する「指標元素」を指定する。（Fig. 8 の血清試料や臓器試料の場合は K、毛髪試料の場合は Zn が指標元素となる。）
- ② Backing 膜の blank spectrum を測定し（Fig. 8-a-[2]）、積算電流値で規格化し raw spectrum（同[1]）から差し引くことにより、試料からのみ発生する X 線による net spectrum（同[3]）を得る。試料固定のために collodion 溶液を滴下した場合は、それも含む形で blank の測定を行う。毛髪、爪<sup>45</sup>、蹄<sup>14</sup>、羽毛<sup>46</sup> などに対しても無標準法は開発されているが、それら self-support で照射を行う試料の場合には、この手順は省ける。
- ③ Net spectrum に対し、収量をとる連続 X 線領域を決定する（血清試料の場合図 8-c の斜線部分）。巨大なピークを含まず、その応答関数や pileup などの影響を受けず、純粋に連続 X 線の形状を反映する領域をできるだけ広く選ぶ。
- ④ 領域内の全てのピークの fitting を行い（Fig. 8-b）、領域内の total yield から各ピーク収量の寄与を差し引くことにより、連続 X 線収量  $Y_{CX}$  を得る（Fig. 8-c）。
- ⑤  $Y_{CX}$  に対する指標元素のピーク収量  $Y_I$  の比、 $R_I$  を求める。これが指標元素の濃度に対応するパラメータとなる。
- ⑥ 同一試料に対し内部標準法を適用し、指標元素 I の濃度  $C_I$  を求め、 $K_I = C_I / R_I$  となるように「変換係数」 $K_I$  を決定する。変換係数、①の指標元素、③の連続 X 線領域はともに、対象とする試料の種類毎に決定される。
- ⑦ 同様な主成分を持つ血清試料であれば、指標元素ピークの収量  $Y_I$ 、連続 X 線の収量  $Y_{CX}$  から、 $R_I = Y_I / Y_{CX}$ 、 $C_I = K_I \times R_I$  の式を用い、指標元素濃度  $C_I$  を得ることができる。
- ⑧ 他の元素濃度は、指標元素を内部標準元素とみなし、3.1 で示した式を用いて通常の内部標準法と同様に得られる。

無標準法の適用により、全く手を加えない試料（毛髪、爪、臓器、各種体液、羽毛など）、後述の 1  $\mu\text{g}$  以下の超微量生物試料、さらに生きたままの生物試料の定量分析が可能になるなど、PIXE 分析の自由度が大幅に広げられた。NMCC における「全ての試料の定量分析可能」の謳い文句は、この無標準法の開発に依るところが大きい。環境科学研究の試料の中には、植物・生物試料などもあり、それらにも無標準法を適用することがあるが、同法は主に体内曝露評価のための毛髪、尿、血液試料分析などに適用されている。

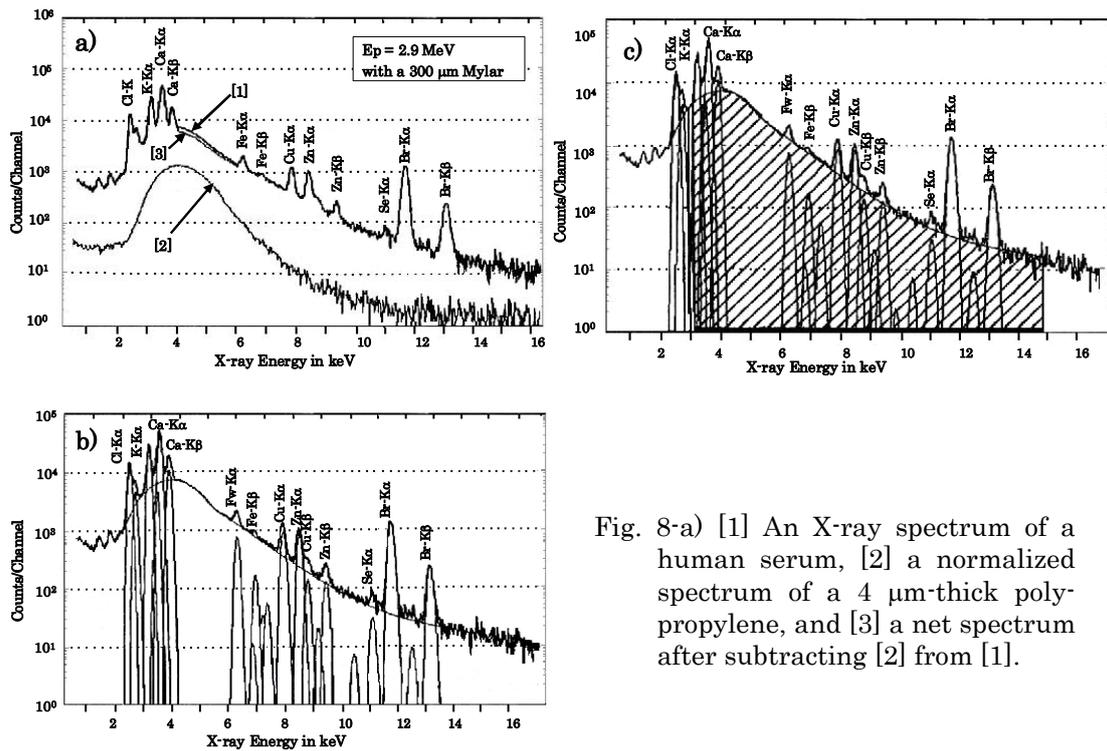


Fig. 8-a) [1] An X-ray spectrum of a human serum, [2] a normalized spectrum of a 4  $\mu$ m-thick polypropylene, and [3] a net spectrum after subtracting [2] from [1].

Fig. 8-b) Peak fitting to all peaks in the X-ray energy region between 3 and 15 keV and a spectrum of continuous X-rays after subtracting all peak functions.  
 c) Shaded portion of this figure corresponds to the total yields of continuous X-rays ( $Y_{CX}$ ). By taking a ratio of the peak yield of potassium  $K\alpha$  ( $Y_K$ ) to  $Y_{CX}$ , potassium concentration  $C_K$  can be obtained from the conversion coefficient.

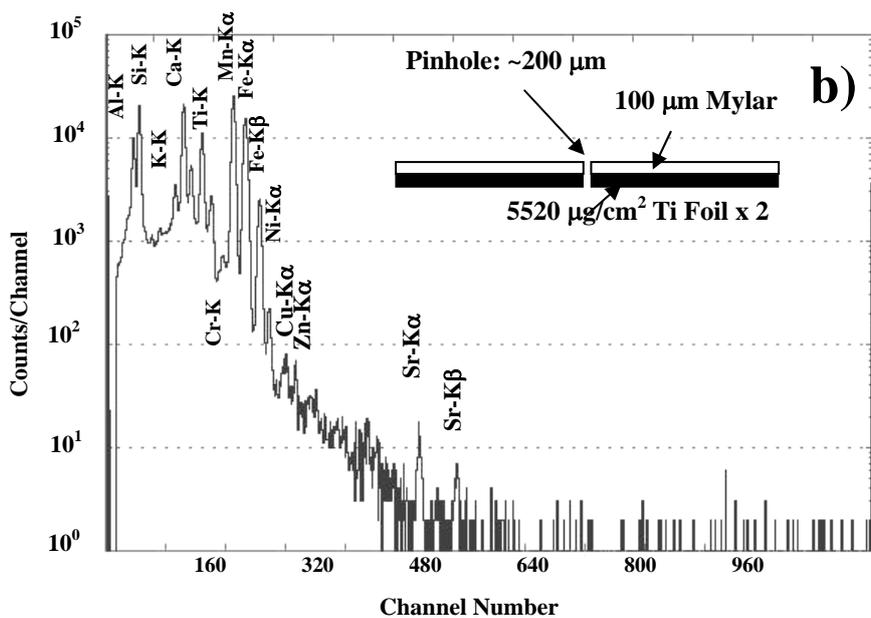
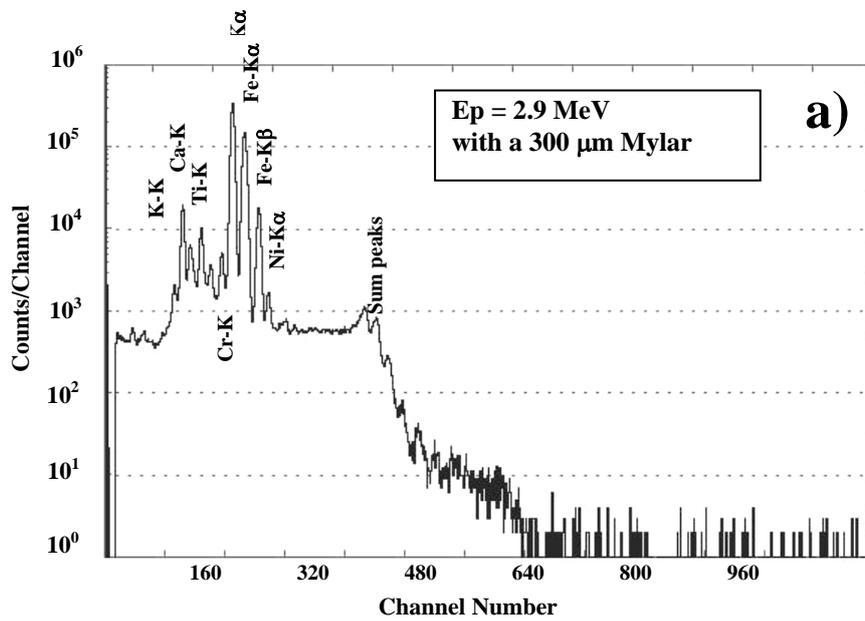
### 4.3 測定・照射条件における開発

#### 4.3.1 特殊吸収体

上述 (3.1) のように、一般に軽元素の方が濃度も X 線発生断面積も高いため、吸収体を用いなければ計数率の大部分を低エネルギー領域の X 線に支配されてしまい、中・重元素の測定が困難になる。生命化学系の試料は matrix (主成分) が C、H、O、N などの軽元素であり、その場合はプラスチック吸収体のような構造を持たない吸収体で十分な効果を発揮し、その X 線透過率曲線も容易に求められる。しかし地球科学系試料や工学系の試料などは、極端に濃度の高い特定の重元素を含むことが多い。その種の試料の分析には、その突出したピークの存在のために計数率の大半を主元素が支配し、さらに巨大ピークの pileup や escape ピークの影響で他の微量元素濃度の感度・精度が著しく悪化するという困難さが伴う。我々は、特定の重元素濃度が支配的な試料に対し、金属元素の吸収端を利用し巨大ピークの収量を 2 桁ほど減じ、また全エネルギー領域にわたる均一な収量を確保するためのプラスチック膜、さらにそれに空けるピンホールなどを組み合わせた複雑な吸収体を設計・製作した<sup>33,34</sup>。その「特殊吸収体」は、常時岩石、土壌、砂、低質、ダストなど地球・環境科学系の試料測定に用いられている。

Fig. 9 に、特殊吸収体開発の手順を示す。試料は Fe に加え Mn も多量に含む土壌試料であり、通常の測定条件 (plastic 吸収体) では Fe 以上の重元素の測定が不可能であった。Fig. 9-a は生物試料に通常用いる 300  $\mu$ m-thick Mylar 膜吸収体を用いこの土壌試料の分析を行ったものであ

り、Mn-K $\alpha$ 、K $\beta$ 、Fe-K $\alpha$ 、K $\beta$ の各ピーク間の sum peaks、またそれらと連続 X 線の pileup による連続スペクトルが Ni-K よりも高エネルギー側を完全に支配し、重元素の特性 X 線が全く隠されてしまう状況であった。その試料に対し、Mn、Fe を Ti の吸収端により選択的に吸収する Ti 膜を用い（2 桁ほどの減弱効果がある）、また pinhole を空けることにより低エネルギー領域の X 線も適度に通し、広いエネルギー領域に渡る X 線強度の平均化を図ったものが Fig. 9-b に示す吸収体である。高エネルギー領域において、新たに Cu、Zn、そして Sr のピークが確認され、かなりの感度の改善が確認できる。さらにそれに加え K~Fe の領域に大きな吸収効果をもたらす 500  $\mu\text{m}$  Mylar plate を加え、さらにそれに比較的大きな孔（2 mm $\phi$ ）を空けるなど、全領域にわたる X 線強度の平均化をさらに進めたものが Fig. 9-c に紹介される特殊吸収体である。Al から Zr に至るまで多くの元素のピークが新たに確認され、特に高エネルギー領域における感度の改善は画期的であった。



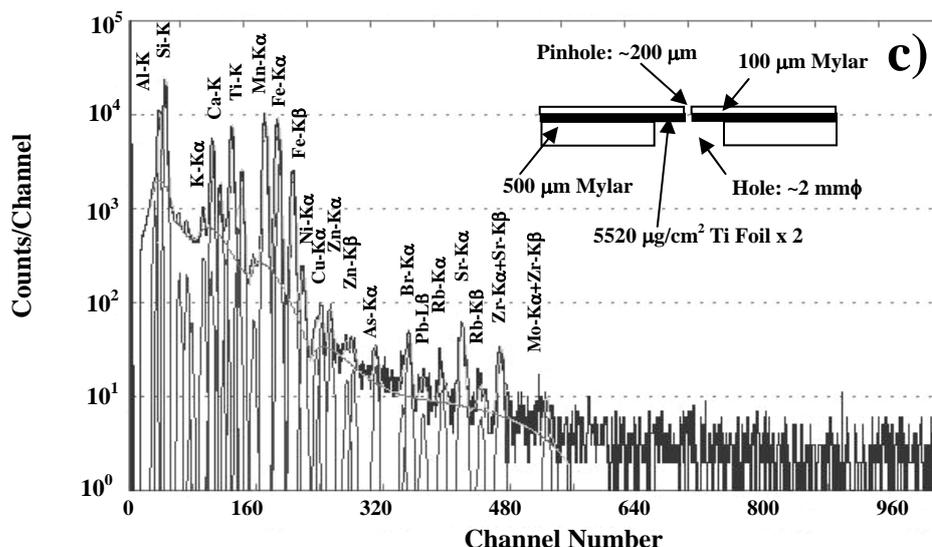


Fig.9-a. X-ray spectrum of a soil sample obtained with a conventional 300 μm-Mylar absorber.  
 b. Same as Fig. 9-a) but with an absorber whose structure is illustrated in the figure.  
 c. Same as Fig. 9-a) but with a specialized absorber whose construction is given in the figure.

このような特殊吸収体は、特定の元素が突出して存在する試料、特に鉱物学、工学試料中の微量元素分析に威力を発揮している。しかし従来、このような複雑な構造を持つ吸収体の透過曲線を測ることは不可能に近く、定量分析に用いることはできなかった。3.1に記載された方法<sup>35</sup>及び専用プログラム ABS<sup>22</sup>により、このような複雑な構造を持つ吸収体に対しても、容易に精度良く透過曲線が得られるようになり、特殊な構造を持つ吸収体が定量分析に応用可能となった。Fig. 9に示す吸収体は、地球科学試料・工学試料ばかりではなく、鉄を多く含む全血試料やエアロゾル・ダスト試料など、他の研究分野における試料測定にも広く用いられている。

#### 4.3.2 大気 PIXE における開発

真空 PIXE を用いれば質の高い分析結果が得られる。しかし真空散乱槽に入れることが不可能な試料があり、それらは古代の壺のような大きい考古学試料、美術品、培養液中の細胞試料、オイル、そして生きた植物などである。NMCCの大気 PIXE システムは 1997年に設置された<sup>47</sup>。現在の大気 2 検出器システムの layout と写真をそれぞれ Fig. 10-a、10-b に示す。

Fig. 10-a) 右側のサイクロトロン室から PIXE 室に導入される 2.9 MeV 陽子ビームは、真空 PIXE システムの散乱槽を通り抜け、さらに測定室の壁を突き抜け、bending magnet により下方 45 度に偏向され、7.5 μm の Kapton foil を通り大気中に導入される。(ビームは試料に対し、上方 45 度の角度から照射される。) ターゲットから発生した X 線は、2 台の Si(Li)検出器により同時に測定される。ビームを背にして右側の検出器 (図では上方) は軽元素測定用であり (In-air Si(Li)-2)、先端に装着する真空キャップ<sup>48</sup>とともに用いられる。左側 (図では下方) の Si(Li) は重元素用であり (In-air Si(Li)-1) 種々の X 線吸収体とともに用いられる。この「大気 2 検出器測定システム」により、Si 以上の全元素分析が同時に可能である。これら 2 台の Si(Li)のヘッドは、ビームと共に上方 45 度の角度から試料を覗く配置であるため、オイルなど液体状の試料も照射・測定が可能である。

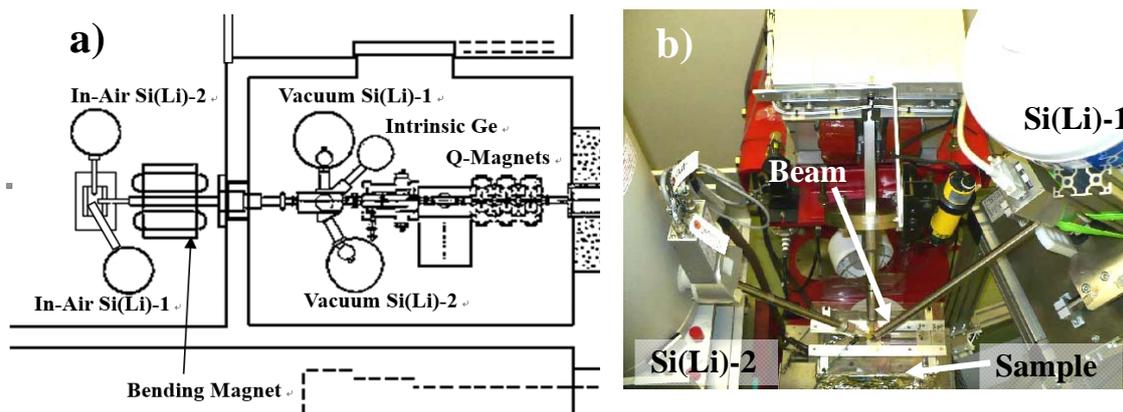


Fig. 10. Layout (a) and photograph (b) of our in-air and in-vacuum PIXE Systems.

Fig. 11 に In-air Si(Li)-2 に装着する先端キャップの写真を示す。参考文献 30 (本報文集) の Fig. 7 に見られるように、先端キャップの製作・装着による感度の改善は顕著であり、それは空気からの連続 X 線の検出器への入射が、キャップにより大幅に防がれているためである。このキャップの装着により、試料によっては Al、Si までの軽元素の分析が可能となった。また今回、新しい半導体検出器 SDD の大気 PIXE への応用も試みられたが、その場合は Mg までの測定が可能であることが確認された (本報文集<sup>30</sup>)。

しかし 2007 年まで、大気 PIXE システムは定性分析にのみ応用され、定量値を得ることはできなかった。考古学試料などは標準試料との対比で定量値を得る方法の適用が困難であり、物理的定量法を行う必要があるが、そのために必要な物理量のうち検出器の検出効率を大気中で求めることが困難だったためである。そのため本大気システムは、当初の 10 年間、真空での測定が困難な試料に対する定性分析にのみ使用されていた。

我々は 2007 年に大気システムにおける定量分析法を確立した<sup>49</sup>。物理的定量法の基礎となる電離断面積は以下のように計算できる。先ずビーム出口から試料までの air path を固定し、空気と Kapton foil 中の energy loss を Bethe's equation から計算する。その結果、2.9 MeV の陽子ビームはターゲット位置で 2.45 MeV となる。上述の ICPER プログラム<sup>22</sup>により 2.45 MeV 陽子ビームに対する電離断面積が K 殻、L 殻の副殻について新たに算出された。蛍光収率 (fluorescence yield)、Coster-Kronig rates、radiative widths などの X 線発生断面積を導くための物理パラメータは W. Bambynek et al.<sup>24</sup> と J. H. Scofield et al.<sup>25, 26</sup> の文献から引用し、X 線発生断面積が求められた。(K 殻の場合は蛍光収率のみ考慮すればよいが、L 殻の場合は多くの物理量を用い X 線発生断面積の計算が行われる。)

吸収体の透過曲線は真空 PIXE において上述の方法<sup>35</sup> で得ることができるため、問題の検出効率曲線の測定のみが残る。特に軽元素用の Si(Li) (In-air-2) はヘッドがデューワーに対して下方 45 度に取り付けられており、真空散乱槽に組み込み、固有の検出効率を測定することは困難である。そのため幾何学的配置を固定し、空気による X 線の吸収も検出効率の中に組みこむ形で測定が行われた。定量精度は、多くの標準試料の保証値との比較、また種々の組成を持つ実試料に対する真空 PIXE での測定値との比較により確認された<sup>48, 49</sup>。本報文集にも、同じ方法で



Fig 11. Photograph of cap attached at the tip of the Detector No. 2

SDD 検出器の検出効率曲線を求め、参考文献 30 中の図 10 に示しているの、それを用いた定量分析精度とともに参照されたい。

さらに大気 PIXE システムにおいては毛髪試料に対する無標準法<sup>11</sup>、真空での測定ができないオイル試料に対する無標準法<sup>50</sup>、また生きた植物試料に対する無標準定量分析法<sup>15,16</sup>が相次いで開発された。宝石などの貴重な試料を非破壊で分析する手法も開発中である。さらに限られたマシンタイムの中で多数の試料分析を行うための、「真空・大気 PIXE 同時測定システム」<sup>51</sup>も開発され、真空と大気で別の試料を同時に測定することも可能となっている。

## 5 終わりに

NMCC においては、過去 25 年にわたり多分野にわたる PIXE の共同利用が行われてきた。当初は医学系の利用が主であったが、共同利用を重ねるに連れ利用分野は広がっていき、現在は地球環境科学における利用が（課題数・試料数において）主流となっている。この分野の試料の特徴はそれらの多様性である。特に有害元素に関わる環境問題を扱う場合、汚染源の同定、汚染拡散経路の調査・同定、広域的汚染拡散実態の調査、体内曝露の主経路（食物・飲料水・粉塵など）の同定、また住民の体内曝露量実態調査、さらに問題解決のための対策の立案、また中毒症との関連などの公衆衛生的調査など、多角的な調査研究が必要になる。そのため試料の種類も、鉱石、尾鉱、土壌、粉塵、エアロゾル、タール、河川水・地下水などの水、植物、農作物、養殖魚、家畜から採取される被毛などの試料、また人体曝露の実態調査のために住民から採取される毛髪、爪、尿、血液など、地球科学的試料から環境科学、生命科学試料に至るまで千差万別である。しかし今まで、それらの試料の全てを分析可能な施設はなく、このような環境問題に関する研究を遂行するには、複数の分析機関に分析を依頼する必要があった。

言うまでもなく、このような環境問題は途上国に多い。その場合、分析手法や利用可能な施設などは著しく限られていることが通常であり、一連の調査研究のために複数の施設に分析を依頼することは不可能に近い。そのためもあり、現在まで行われた調査研究においては、問題解決につながる成果を得るまで至らないことも多かった。その現状を打開するためには、「この施設に依頼すれば、いかなる試料でも分析可能」と言えるような、いわゆる“**One stop center**”の存在が強く求められる。NMCC では世界の中での“**One stop center**”を目指し技術開発を進めた結果、今では「世の中の全ての試料の定量分析」を謳い文句にできるまでになった。そのため上述のように、アジアにおける環境問題を扱う国際機関 CCOP は、NMCC を唯一の公的分析機関に指定している。今後、NMCC が世界の中で果たしてきた役割をどの施設が受け継いで行くのか、アジアの人々にとって大きな問題となろう。

本稿においては、多分野へ対応するための基礎的な技術開発の紹介を行った。次稿において、これらの技術を利用した応用研究について総括し、紹介を行う予定である。それは、NMCC 全国共同利用 25 年の実績を総括することにつながるであろう。

## 謝辞

現在まで NMCC の PIXE を有効にお使いいただき、各分野で優れた研究成果を上げられてきた利用者の皆様に深く感謝いたします。本稿で紹介された技術開発は全て、利用者の皆様の要望に応える形で行われました。それにより我々のレベルが向上し、さらなる応用分野の拡大につながる、という良い循環が 25 年間継続されてきたように思います。思えば我々は、利用者の皆様と一体となり、今日までともに同じ道を歩いてまいりました。

また今日の NMCC の PIXE 共同利用の発展があるのは、過去にともに開発や研究に携わってきたスタッフの方々に負うところが大きかったと思います。共著者以外の方のお名前を挙げさせていただきますが、特に、日本アイソトープ協会の二ッ川章二氏、畠山智氏、伊藤じゅん氏、高

橋千衣子氏、小笠原亘氏のご尽力が大きく、ここに謝意を表します。また岩手医科大学サイクロトロンセンターの寺崎一典氏、佐々木敏秋氏にも有益な協力・助言を頂きました。さらに利用者の方々の中でも、積極的に各分野における技術開発にご協力いただきました、松田和宏氏、三浦吉範氏、齊藤勝美氏、石山大三氏をはじめとする多くの皆様方、また解析プログラムの変換にご協力頂いた石川洋一氏に深謝いたします。

最後に、NMCC の設立・運営に尽力され、今まで我々に自由な研究環境を与え続けて下さいました、日本アイソトープ協会の故鈴木進先生・故高橋恒男先生をはじめとする歴代所長・センター長の先生方、岩手医科大学歴代センター長の小川彰理事長、故柳澤融先生、当初の準備室長角田文男先生、また東北大石井慶造先生、織原彦之丞先生をはじめとする共同利用委員の先生方に感謝致します。

今日までの NMCC の発展、成果は言うまでもなく、ここでお名前を挙げられなかった方々も含め、多くの方々のお力添えによるものです。残された期間、最後の日まで皆様とともに成果を上げ続けて行く所存でございますので、どうぞよろしくお願い致します。

#### 参考文献

1. S. A. E. Johansson, and J. L. Campbell, "A Novel Technique for Elemental Analysis.", John Wiley & Sons, Chichester, U. K., 1-347 (1988)
2. K. Sera, K., 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)
3. 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, No.3, 4, 467-481, (1996)
4. 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, No.3, 4, 157-169, (1997)
5. K., Sera, and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Bio-medical Samples by the Standard-free Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 8, No.1, 19-31, (1998)
6. 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, No.3,4, 149-158, (2001)
7. K., Sera, Y. Miura, and S. Futatsugawa, "Application of a Standard-Free Method to Quantitative Analysis of Cerebrospinal Fluid (CSF) Samples.", Proceedings on 10<sup>th</sup> International Conference on Particle-induced X-ray Emission and its Analytical Applications, June 2004, Portoroz, Slovenia, 704.1-704.3 (2004)
8. 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. 7, No.3, 4, 157-169, (1997)
9. 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. 7, No.3, 4, 157-169, (1997)
10. 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, 169-181, (2006)
11. 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. 7, No.3, 4, 157-169, (1997)
12. K. Sera, J. Itoh, S. Goto, Y. Saitoh, A. Fujimura, Y. Nosaka, 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,-No.3, 4, 111-122, (2008)
13. K. Sera, K. Terasaki, T. Sasaki, S. Goto, Y. Saitoh, and J. Itoh, "Studies on Changes of Elemental Concentration in a Human Body by Means of Analyses of Long Hairs on the Basis of the Standard-Free Method.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.19,-No.1, 2, 17-27, (2009)

14. 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, No.3, 4, 111-122, (2009)
15. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Standard-Free Method for Living Plants in In-Air PIXE." *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 21, No.1, 2, 13-23, (2011)
16. K. Sera, K. Terasaki, T. Sasaki, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Movement of Heavy Elements in Plants by Means of a Standard-free Method for Living Plants in In-Air PIXE.," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 22, No.1, 2, 149-155, (2012)
17. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Movement of light elements in living plants measured by means of a standard-free method in in-air PIXE.," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7, No.3, 4, 157-169, (1997)
18. K. Sera, H. Suzuki, K. Sawabe, O. Komagata, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Standard-free method for quantitative elemental analysis of mosquitoes and small flies.," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7, No.3, 4, 157-169, (1997)
19. K. Sera, S. Futatsugawa, and K. Matsuda, "Quantitative Analysis of Untreated Bio-samples.," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 150, 226-233. (1999)
20. K. Sera, S. Futatsugawa, and S. Murao, "Quantitative Analysis of Untreated Hair Samples for Monitoring Human Exposure to Heavy Metals.," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B189, 174-179, (2002)
21. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, Y. Saitoh, K. Kinoshita, and M. Matsumasa., "Quantitative Analysis of Small Bio-Samples of Nearly 1  $\mu\text{g}$ ." *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 24, No.3, 4, 161-175, (2014)
22. K. Sera, and S. Futatsugawa, "Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE.," *Nucl. Instr. Meth*, B 109/110, 99-104, (1996)
23. 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)
24. 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)
25. J. H. Scofield, "Exchange Correlations of K X-ray Emission Rates", *Phys. Rev*, A9, No.3, 1041-1049, (1974)
26. J. H. Scofield, "Hartree-Fock Values of L X-ray Emission Rates.," *Phys. Rev*, A10, No.5, 1507-1510, (1974)
27. W. Brandt and G. Lapicki, "Renergy-Loss Effect in Inner-Shell Coulomb Ionization by Heavy Charged Particles.," *Phys. Rev*, A23, 1717-1729, (1981)
28. 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)
29. 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, No.2, 3, 181-191, (1994)
30. 世良耕一郎、後藤祥子、細川貴子、齋藤吉弘、"Silicon Drift Detector (SDD) の PIXE への応用－基本的性能評価と定量分析への応用－", 本報文集
31. 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, No.3, 325-330, (1992)
32. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Quantitative analysis with a two-detector measuring system in in-air PIXE. -design to improve detection sensitivity at low energies", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 23-1,2, 55-67, (2013)
33. K. Sera, and S. Futatsugawa, "Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses.," *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 5, No.2, 3, 181-193, (1995)
34. 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, No.1,2, 71-88, (1996)

35. Sera, K., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S. and Saitou, Y., "Determination of Physical Quantities for PIXE by Means of PIXE 1. Absorption Curve", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 4, No.2, 3, 165-179, (1994)
36. K. Ishii, and S. Morita, "Continuous Background in PIXE.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.1, No.1, 1-29, (1990)
37. 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, No.4, 319-328, (1993)
38. K. Sera, and S. Futatsugawa, "Quantitative Analysis of Powdered Samples Composed of High-Z Elements.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.8, No.2, 3, 185-202, (1998)
39. 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, No.1,2, 63-81, (1999)
40. 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)
41. 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)
42. 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, No.3, 4, 183-195, (2006)
43. S. Goto, T. Hosokawa, Y. Saitoh, and K. Sera, "Soil Sample Preparation for PIXE Analysis.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 24, No.3, 4, 77-83, (2014)
44. K. Sera, S. Futatsugawa, and K. Saitoh, "Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nuclepore Filter.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7, No.1,2, 71-85, (1997)
45. 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, No.3,4, 125-136, (2002)
46. K. Sera, K. Suzuki, K. Taguchi, K. Chiba, J. Itoh, S. Goto, C. Takahashi, 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, No.3, 4, 123-132, (2009)
47. S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, and K. Sera, "In-Air PIXE System at NMCC.", *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 7, No.3, 4, 171-177, (1997)
48. K. Sera, S. Goto, C. Takahashi, and Y. Saitoh, "Quantitative Analysis with a Two-Detector Measuring System in In-Air PIXE. -Design to improve detection sensitivity at low energies", *Int'l Journal of PIXE*, Vol.23-1,2, 55-67, (2013)
49. 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, No.1,2, 1-10, (2007)
50. 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)
51. 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)

## Technical development at Nishina Memorial Cyclotron Center for studies in the field of earth and environmental sciences

K. Sera<sup>1</sup>, S. Goto<sup>2</sup>, T. Hosokawa<sup>2</sup>, Y. Saitoh<sup>2</sup> and S. Murao<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

<sup>2</sup>Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association  
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

<sup>3</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

### Abstract

Nishina Memorial Cyclotron Center (NMCC) was established by Japan Radioisotope Association in 1990 and has been opened for any researcher in Japan as a nationwide-common-usage facility of Positron Emission Tomography (PET) and Particle Induced X-ray Emission (PIXE) since 1993. After solving some basic problems coming from the machine size, a three-detector measuring system for the vacuum PIXE and a two-detector-measuring system for the in-air PIXE were established. We also developed computer programs to derive quantitative elemental concentration. These programs are designed to be operational for the data handling and analysis such as programs for X-ray spectrum analysis; for determining efficiency curves of semi-conductor detectors; for evaluating a X-ray transmission curve through X-ray absorbers; and for calculating theoretical ionization cross sections. Moreover, a standard-free method of quantitative analysis was developed and applied to various kinds of biological samples. The method makes it possible to perform quantitative analyses of untreated samples, samples of extremely small quantities (nearly 1  $\mu\text{g}$ ), and living biological specimens. Furthermore, two original methods were developed mainly for geological materials. One is “powdered -internal-standard method”, which allows us to perform quantitative analysis of inorganic powdered samples such as soils, sediments and crushed rocks. The other is “specially designed absorbers” which enable us to carry out highly sensitive analyses for rock/ore samples that contain distinguished quantity of specific elements such as Fe and Zn.