

粒子線励起エックス線を用いた 高感度元素分析の幅広い応用

佐藤 学*・佐々木 大真**・笹山 敦史**・高橋 和希**・
野上 光博***・人見 啓太郎****・長谷川 晃*****・石井 慶造*****

論文要約

粒子線励起エックス線分析法は複雑な試料調整なしに高感度で非破壊でも元素分析ができる方法である。青森県量子科学センターでも分析可能となった。化学分析分野や青森県における特徴的な産業分野での活用、SDGs ターゲットにも有用な手法としても幅広い応用が期待される。

キーワード：粒子線励起エックス線分析，青森県，持続可能な開発目標，化学分析

A broader application of high-sensitivity elemental analysis utilizing Particle Induced X-ray Emission

Manabu SATOU* Taima SASAKI** Atsushi SASAYAMA** Kazuki TAKAHASHI**
Mitsuhiro NOGAMI*** Keitaro HITOMI**** Akira HASEGAWA*****
and Keizo ISHII*****

ABSTRACT

Particle Induced X-ray Emission analysis is a method that enables highly sensitive and non-destructive elemental analysis without complicated sample pretreatment. The PIXE analysis is now possible at the Aomori Quantum Science Center(QSC). It is expected to be widely applied as a useful method for utilization in characteristic industrial fields in Aomori Prefecture, chemical analysis, and reaching SDGs targets.

Keywords: Particle Induced X-ray Emission analysis, Aomori prefecture, SDGs, Chemical analysis

令和3年3月2日

- * 八戸工業大学工学部・教授
- ** 八戸工業大学工学部・学生
- *** 東北大学大学院工学研究科・助手
- **** 東北大学大学院工学研究科・准教授
- ***** 東北大学大学院工学研究科・教授
- 八戸工業大学・客員教授
- ***** 東北大学・名誉教授

1. 緒言

青森県には原子力エネルギー関連事業所が多数立地するとともに、量子サイエンスに関する研究開発も進められており、さらなる発展が期待される。青森県量子科学センター（略称QSC）は、量子サイエンス分野の人材育成、研究開発への貢献を目的として平成29年に開設された。八戸工業大学でも人材育成、研究開発の一環として、QSCのサイクロトロン加速器等を利用した研究を開始している。本稿では多元素を同時に高感度で非破壊でも定量できる分析法のひとつである粒子線励起エクソ線（PIXE, Particle Induced X-ray Emission）分析法による測定事例を一部紹介する。これまでに試みたいいくつかの事例が、読者の皆さんからの幅広い活用へのアイデアにつながることを期待している。

2. QSCでのPIXE分析の概要

2.1 PIXE分析装置と定性・定量分析の原理

QSCに設置されたサイクロトロンシステムは、放射線診断などの医療用の放射性同位元素作製用のAサイドとビームトランスポート（BT）用のBサイドをもつ加速器仕様となっている。PIXE分析、中性子ラジオグラフィ撮影（NRT, Neutron Radiography Testing）やホウ素中性子捕捉療法（BNCT, Boron Neutron Capture Therapy）の分析・研究にはBサイドのBTを用いる。陽子ビームをエネルギー20 MeVで最大150 μ Aのビーム電流で得られる性能を有する。PIXE分析では、陽子などの粒子線を測定試料に照射した際に生じる、元素ごとに異なる特性エクソ線を半導体検出器で計測することによって元素同定および定量を行う。

図1に粒子線による特性エクソ線発生の様式図を示す。粒子線ここでは陽子ビームによって原子が励起され、つま

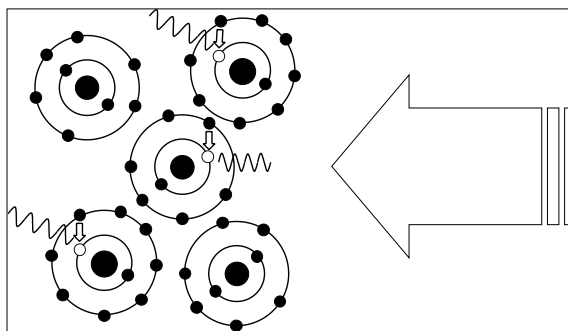


図1 粒子線による特性エクソ線発生の様式図

り原子核の周りの電子がエネルギー準位の高い軌道に励起され、この電子が元のエネルギー準位の低い基底状態に戻る際に、特性エクソ線が放出される。右手から大きな矢印で示した陽子が、黒点で表した原子と相互作用し、白丸で表した空の準位に小黑丸で示した電子が遷移し波線で示した特性エクソ線が発生している。

特性エクソ線のエネルギーは数 keV から数10 keV 程度までで、このエクソ線が半導体検出器で捉えられると1パルスの信号がカウントされる。半導体検出器からの信号はマルチチャンネルアナライザ（Multi Channel Analyzer, MCA）に取り込まれる。MCAでは、計測したエクソ線をエネルギーごとに4096チャンネルあるいは2048チャンネルに分けてカウントする。チャンネル番号とエクソ線エネルギーはほぼ線形の関係にある。既知の原子からの特性エクソ線を用いれば、チャンネル番号からエクソ線エネルギーへの変換やその逆も容易である。

ひとつの陽子が原子と相互作用して特性エクソ線が生じる確率（特性エクソ線発生断面積、 σ_x ）は元素ごとに異なる。発生したエクソ線は四方八方に進むので、検出器で捉えられるのは、検出器の立体角を $d\Omega$ とすれば $d\Omega/4\pi$ となる。また、測定対象が十分薄ければ、ビームスポットサイズ S に含まれる原子の数は、質量を m とし、アボガドロ数 N_A 、質量数 M を用いて $N_A m/M$ となる。測定対象に照射された陽子の数はファラデーカップ等により測定した電荷 Q から知ることができる。陽子1個の電荷は電子素量 e であるから陽子の数は Q/e となる。したがって、測定対象からの特性エクソ線のカウント数 N は（式1）で表すことができる。ただし、検出器の検出効率や検出窓による吸収効果（ $eff.$ ）も考慮している。測定試料に含まれる元素の定量は、（式1）を使って可能となる。

$$N = \sigma_x \frac{d\Omega}{4\pi} N_A \frac{m}{M} \frac{1}{S} \frac{Q}{e} eff. \quad (式1)$$

2.2 PIXE分析のための試料調整

PIXE分析では多元素を同時に高感度で非破壊でも定量できる。破壊せずに測定できる特徴は、歴史的文化財など切ったり溶かしたり物理的に可能ではあるが破壊できない対象物、大きくて運んで来れない対象物、例えば、「火星」でも分析できる。文献1)には、マーズパスファインダー探査機に搭載された分析装置の例がある。粒子線として放



図 2 青森県量子科学センターPIXE分析コース

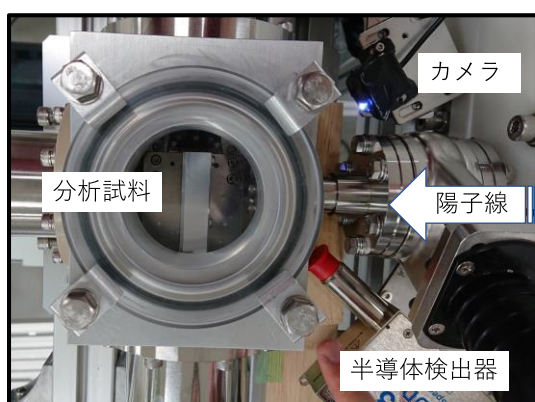


図 3 PIXE分析チャンバー（上面）

放射性物質であるキュリウム（ Cm-244 ）から放出される5.8 MeVのアルファ線を用い、励起し放出される特性エックス線から元素分析している。

ここでは手頃な様々な形態すなわち固体、液体、気体の測定試料について、いくつかの測定例を紹介する。固体形状の場合も薄板状、粉末状、塊状と様々である。QSCのPIXE分析コースで測定した試料の調整方法を説明する。

図2にはQSCのPIXE分析コースの全体図を示す。右手のサイクロトロンから発出された20 MeVの陽子ビームは真空排気されたダクトを通り、スイッチングマグネットを経てPIXE分析コースに偏向する。ポリエーテルエーテルケトン（polyetheretherketone, PEEK）製のスリットでビームスポットサイズを約5 mm角すなわち $S = 0.25 \text{ cm}^2$ としている。

必要に応じてPEEK製エネルギーディグレダーターを通して3 MeVのエネルギーとすることも可能である。

図3はPIXE分析のチャンバーを上から見た様子である。陽子ビームはポリイミドフィルム（カプトン膜）を通して、ヘリウム置換した大気圧のチャンバーに入射する。チャンバー内には可動式のステージがあり、分析試料はこのステージに取り付ける。今回の測定では、AMPTEK製のシリコンドリフト（Silicon Drift Detector, SDD）検出器を用いている。型式は「SDD X-123SDD」、Be窓（12.7 μm 厚）の検出器である。測定データやステージの移動は、サイクロトロン加速器室外の分析機器測定室から遠隔操作で制御する。

図4はステージのターゲット取り付け部である。最大10個のターゲットが取り付け可能である。ターゲットは、およそ30 x 30 x 3 mmの寸法で最左には硫化亜鉛（ZnS）をビームモニタとして設置している。ZnSは陽子ビームが照射されると蛍光を発するのでビーム位置や形状を確認することができる。次に、固体、液体の試料調整について紹介する。

固体試料の例：

図5には固体試料ターゲットの例を示す。ABS樹脂製の板の中央に径20 mmの穴があり、両面テープを貼っている。左は金属試料である。測定対象とした金属片形状は、幅4 mm長さ16 mm厚さ0.25 mmの微小引張試験片である。この形状はSSJ-typeとして1990年代以降、材料の照射効果に関する研究に広く用いられているものである^{2,3)}。測定試料



図 4 PIXE分析ターゲット取り付け部

の準備は、貼るだけである。右は土壌試料である。両面テープ上に散布し貼り付ける。

液体試料の例：

図6にはステージに固定された液体試料ターゲットの例を示す。ABS樹脂製の板の中央に径20mmの穴があり、黄色に見えるカプトン膜を貼り付けている。液体の測定試料は、200 μ Lをマイクロピペットでカプトン膜上に滴下したのち、約60 $^{\circ}$ Cのオーブンで数時間乾燥させている。

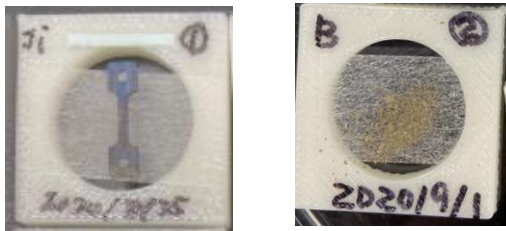


図5 ターゲット例 (金属 (左)、土壌 (右))

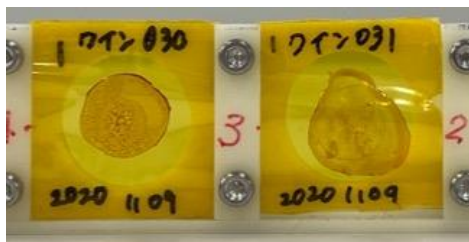


図6 ターゲット例 (ワイン)

2.3 PIXE スペクトル計測

PIXE 測定チャンバー内のステージにセットしたターゲットに20 MeVの陽子ビームを照射して特性エックス線を計測する。チャンバー内は大気圧である。大気中にはアルゴン (Ar) が約1%含まれ、窒素、酸素に次いで多い。分析

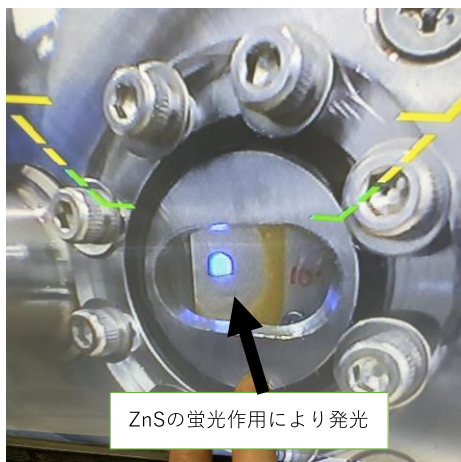


図7 モニタによるビーム位置確認

対象の測定に影響がないよう、ヘリウムガスで置換する。ビーム位置は図3にも示したカメラで確認する。図7に分析機器測定室モニタ上のターゲットの様子を示す。あらかじめ ZnS の発光でビーム位置をマークした後、測定ターゲットを遠隔操作で移動させる。ビーム電流 0.1 ~ 0.2 nA 程度で約10分間の測定を行う。電荷 Q はファラデーカップで積算し、0.05~0.1 μ C 程度で計測している。

3. PIXE 分析結果

3.1 金属試料の測定結果

PIXE 分析した金属試料の測定例を図8に示す。マルチチャンネルアナライザ (MCA) の出力で横軸は1500チャンネルまでを示している。縦軸は特性エックス線のカウント数で対数目盛になっている。測定対象の金属材料は核融合炉用構造材料候補として研究開発した合金⁴で、バナジウム (V) を基材としてチタン (Ti) とクロム (Cr) を主要な合金元素とする材料である。イットリウム (Y) などの微量添加によって材料特性の向上が図られている⁵。図8の上段の測定データはYを添加していない合金、下段はYを添加した合金で、Yに対応するピークが1016チャンネル付近に確認できる。Yの特性エックス線 K α 線のエネルギーの14.958 keVに相当する。

3.2 粉末状試料の測定結果

PIXE 分析した、いくつかの塩の測定例を図9に示す。上段は市販の海塩、中段は三陸産の海塩、下段はポーランド産の岩塩である。塩素 (Cl) が多いことは共通である。詳しく比べると三陸産の海塩では鉄 (Fe) のピークがあること、ポーランド産の岩塩ではカルシウム (Ca) のピークが低いことがわかる。

粉末状試料としては、本学野球場近くの土砂、河川底土、コンクリートブロック、地球化学岩石標準試料⁶としてJA-1などの火成岩、JLk-1などの湖底堆積物の分析を行なっている。例えば、JA-1やJLk-1では数10ppmほどしか含まれないコバルト (Co) も確認できている。

3.3 塊状試料の測定結果

塊状試料としてマイクロプラスチック (MP) の測定例を紹介する。MPは一般的に5mm以下の微細なプラスチック類とされ、海洋ゴミとして生態系への影響が懸念されている⁷。プラスチックの基本となる元素は水素 (H)、

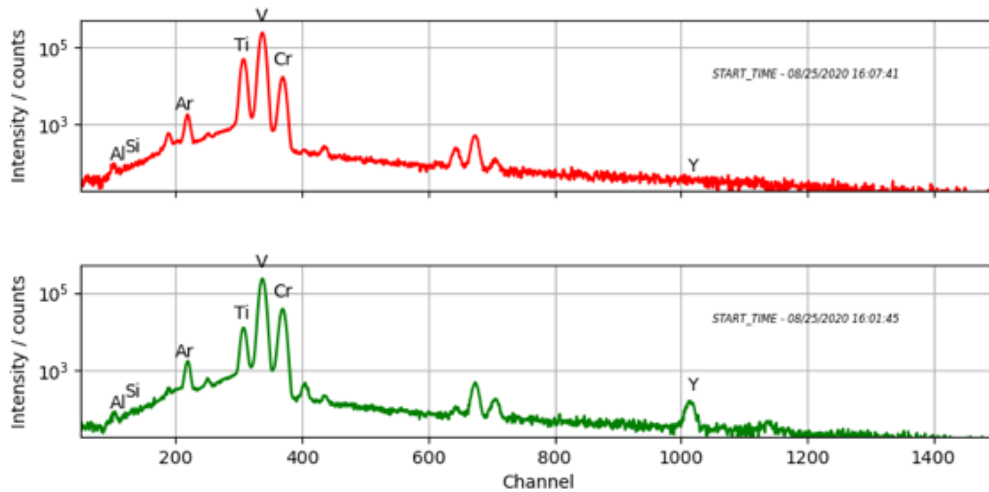


図 8 金属試料のPIXEスペクトル例

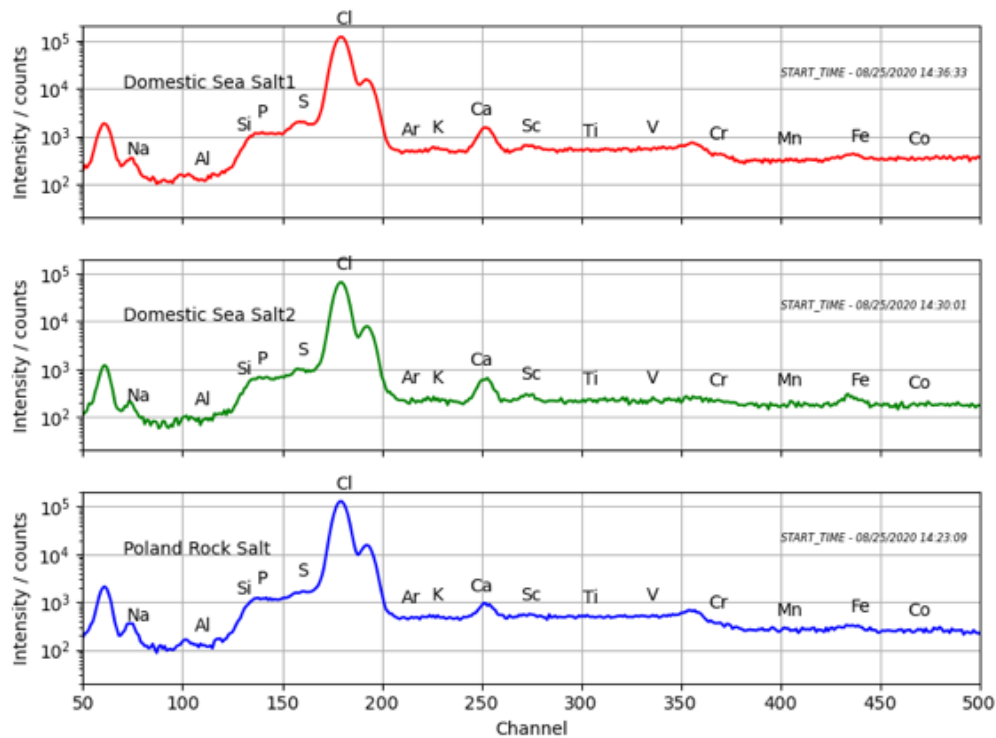


図 9 いくつかの塩のPIXEスペクトル例

炭素 (C)、酸素 (O) であり、それ自体は化学的に有害ではないが小さく表面積が大きくなることによって有害な物資が付着することも懸念される。炭素などの軽元素の分析には特性エックス線ではなく、ガンマ線を用いる粒子線励起ガンマ線 (PIGE, Particle Induced Gamma-ray Emission) 分析法も可能である。ここではむしろプラスチックの主要な構成元素ではなく、付着物の分析を行った。どのような元素が付着しているか不明でも多元素を同時に分析できる PIXE 分析法が有効である。分析試料は青森県八戸市の海

水をフィルターで濾して採取した MP、青森県八戸市や青森県佐井村の砂浜海岸で比重分離法により採取した MP である。図10には PIXE スペクトルを示す。海水のフィルター濾過で採取した上段の試料では鉄 (Fe) などのピークが顕著である。PIXE 分析では (式 1) に基づき、標準を用いない絶対定量が可能な分析法である。本稿の測定ではビームスポットサイズ $S = 2.5 \times 10^5 \text{ m}^2$ 、検出器の立体角 $d\Omega = 0.0128 \text{ sr}$ 、元素あるいはエネルギーに依存する断面積 σ_x と検出器の検出効率、窓による吸収効果 eff を考慮して特性

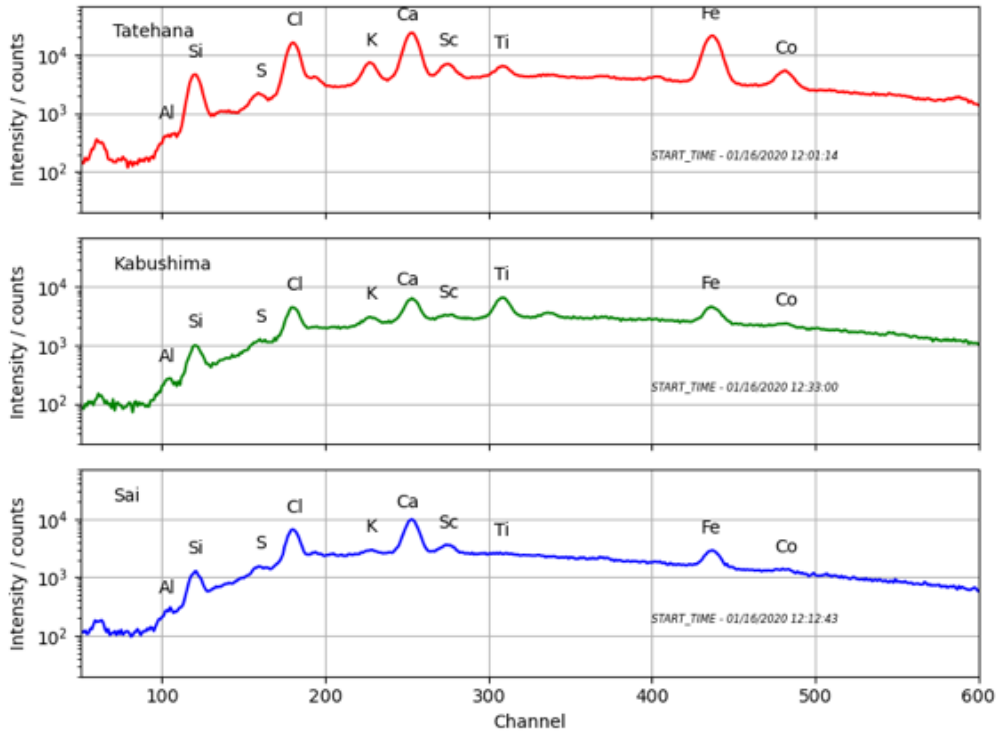


図 10 いくつかのマイクロプラスチックのPIXEスペクトル例

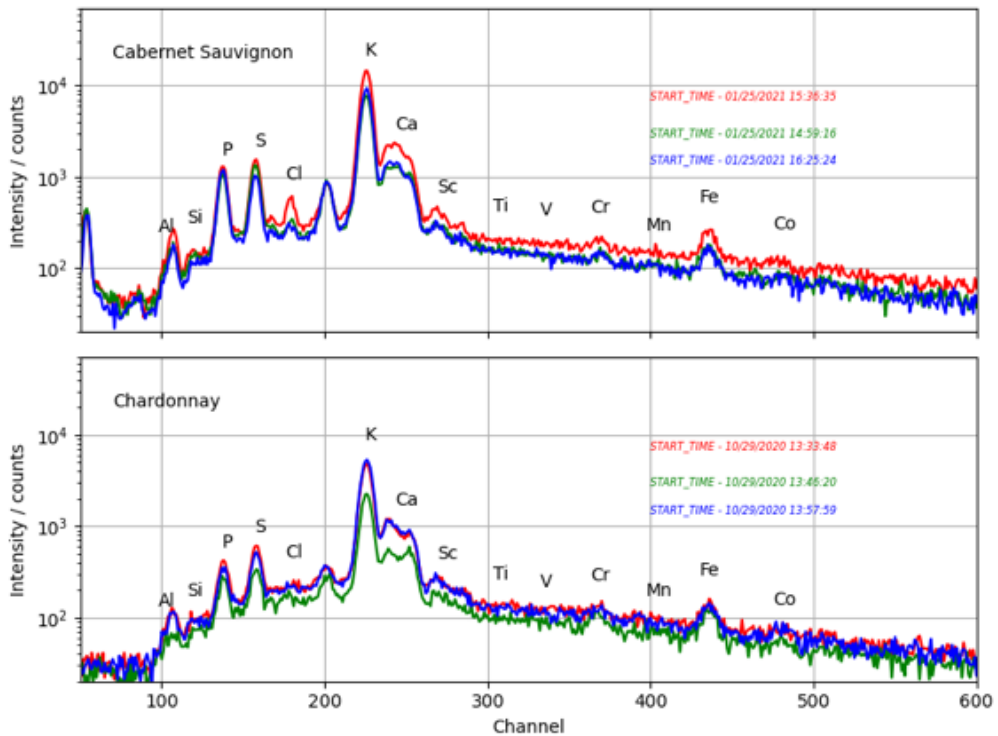


図 11 赤ワイン（上段）と白ワイン（下段）のPIXEスペクトル

エックス線スペクトル解析プログラム GUPIX[®] による定量を行なった。比重分離法で採取した MP の分析結果は表 1 のように定量できる。MP を 1 粒づつそれぞれ No をつけて示している。個々に様々な付着物が確認できる。このように比重分離法により採取後、水洗浄した MP の粒には付着物がある。付着したこれらの元素は、砂浜海岸の砂粒に対

する化学分析で観察される元素⁹⁾と同一であるので、砂粒あるいは海水からこれら元素がMPに付着したものと推測される。

表 1 マイクロプラスチック試料の定量分析 [μ g]

Element	No1	No2	No3	No4
Al	0.27	0.22	0.22	0.26
Si	0.69	0.25	0.81	0.61
S	0.092	0.085	0.1	0.11
Cl	1.15	0.28	1.73	1.88
K	0.32	0.11	1.47	0.36
Ca	1	0.2	2.11	0.5
Ti	1.5	0.15	0.049	3.66
V	0.036	0	0	0.14
Cr	0	0.28	0	0
Fe	1	0.48	0.5	0.2

3.4 液体状試料の測定結果

液体状試料の PIXE 分析では数滴あるいは1滴の分量があれば測定できる。マイクロピペットを用いて滴下して作製した試料の例は図6に示した通りである。青森県内でも日本産ワインの醸造が進められている。テロワール (Terroir) と呼ばれるブドウの生育環境、すなわち土壌や地形、気候、風土などがワインに影響を及ぼしている。しばしば、「ミネラルティ (Minerality)」という言葉でワインを形容することがある。土壌からブドウの木を通して運ばれたミネラルの味とも捉えられることもあった。ブドウ栽培地の土壌ミネラルを含んだワインから味覚として検知するには濃度としても少なく不可能である。知覚される「ミネラルティ」は、ワインの発酵や酸化還元状態に由来する有機化合物の複雑な組み合わせに由来するとされている¹⁰⁾。しかしながら、味覚としては検知されないワイン中のミネラル成分についての情報は土壌改良などへの知見として利用できる可能性があるかも知れない。簡易に高感度分析できる PIXE 分析の特徴を活かすという点から測定例を示す。

図11は3種類の外国産赤ワイン (カベルネ・ソーヴィニヨン) と白ワイン (シャルドネ) の PIXE スペクトルを示す。カリウム (K) や Fe などのミネラル成分が含まれることがわかる。ワインによっては Cl あるいは Ca などに差が生じているようである。定量的な解析から日本ワインやブドウ品種や生産地による成分の違いなどの統計的な分析

は、マイクロピペットの滴下で容易に分析試料の作製ができる特徴を生かし今後進めてゆく。

4. PIXE 測定方法の改良

4.1 ターゲット板の形状等の改良

本稿で述べた QSC の PIXE 分析コースのチャンバーでは図4に示したような可動式のステージに分析試料を取り付ける。最大10個のターゲット板を取り付けることができる。約30x30 mmの板は機械加工または3Dプリンター (Tiertime UP300) で出力して作製した。その後、液体試料ではターゲット板にカプトン膜を貼り付ける。一度にカプトン膜を貼り付けるための治具 (図12) を作製した。ターゲット板を縦横 6列 4段の台に整列して配置することで、個別にカプトン膜を切り取り貼り付け作業する場合と比べ、容易にカプトン膜を貼り付けることができる。カプトン膜の切り離しにはロータリーカッターを用いる。



図 12 ターゲット作製用治具

さらに、一度にステージに設置できる分析試料を増やすために、約 30 x 30 mmの板に2種類の測定試料を取り付けられるターゲット板を作製した。図13のような形状で3Dプリンターで出力した。1試料あたり10分間程度の測定の場合、PIXE 分析コース1日のマシンタイムでステージ取り替え作業せずに測定できる。

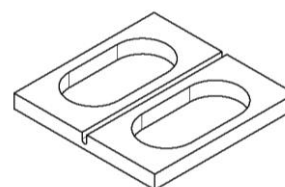


図 13 改良型ターゲット板

4.2 ターゲットの均質性の改善

PIXE 分析で測定対象の定量分析の際には均質性が必要

である。ビーム照射領域が測定対象を代表する組成となっていることが必要である。ワインの場合は乾燥の際に縁取りされて周辺部が密になる傾向がある。この傾向は赤ワインでは明瞭に観察される。乾燥後もワインの成分がビーム照射領域に留まるよう2種類の測定試料を取り付けられる改良したターゲット板では滴下量を $100\mu\text{L}$ にしている。図14に示すように上段のターゲット板に比べて下段のターゲット板では、試料液滴の広がり径が約 10mm と小さくなっている。マイクロピペット容量を適切に選択してビーム照射径に適合した広がりとなるよう今後調整できる。

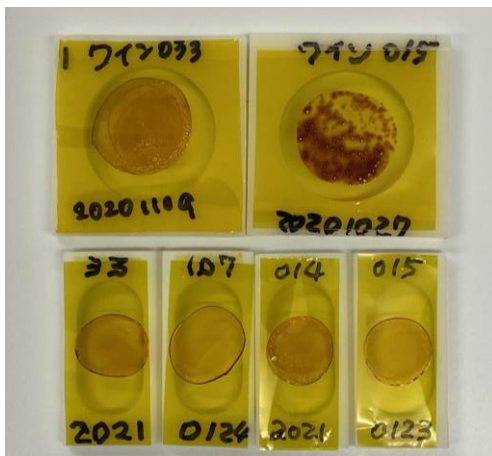


図 14 滴下量による試料の広がりの違い

5. 結言

青森県量子科学センターで利用可能となった粒子線励起エックス線 (PIXE, Particle. Induced X-ray. Emission) 分析法による測定例を紹介した。極めて簡易な測定試料調整により、固体状 (金属、岩石、プラスチック)、液体状 (ワイン) の測定結果から特徴的な元素が同定された。PIXE 用スペクトル解析用プログラム GUPIX を用いた定量分析も行なった。青森県の金属素材産業などの卓越した産業分野、積

雪寒冷地における凍害や塩害などの特徴的な環境課題の解決にとっても新たな元素分析法は有益な活用が期待できる。また3方に豊かな海をもつ青森県でも、持続可能な開発目標のSDGs14 (海の豊かさを守ろう) は重要である。系統的な元素分析から有益な知見が得られる幅広い応用に向けて整えてゆきたい。

謝辞

マイクロプラスチックの分析は、本学工学部機械工学科、清水蘭丸氏、日向宏哉氏、森越智也氏の卒業研究の一環として行った。マイクロプラスチックの分析試料の一部は本学工学部土木建築工学科橋詰豊准教授よりご提供頂いた。測定試料ステージの作製においては本学工作技術センターの三上晃氏、日影学氏にご協力頂いた。本稿は、令和2年度青森県量子科学センター委託研究 (加速器を用いた簡易・高感度元素分析法のブローダーアプリケーション) として実施したものを含む。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) R. Rieder et al., Science, 278 (1997) pp.1771-1774.
- 2) M.Satou et al., J.Nucl. Mater., 179-181 (1991) pp.757-761.
- 3) T.Miyazawa et al., Fusion Eng. Des., 165 (2021) 112191.
- 4) T. Muroga et al., J.Nucl. Mater., 367-370 (2007) pp.780-787.
- 5) M. Satou et al., J.Nucl. Mater., 283-287 (2000) pp.367-371.
- 6) N. Imai et al., Geostandards Newsletter, 19 (1995) pp.135-213.
- 7) 鈴木良典, 調査と情報, 927号 国立国会図書館 2016-11-15 pp.1-12
- 8) J.A. Maxwell et al., Nucl. Instr. and Meth. B43 (1989) pp.218-230.
- 9) 加藤茂ら, 土木学会論文集 B2, Vol.71 (2015) pp. I_703-I_708.
- 10) W. V. Parr et al., Beverages, 4 (2018) 77.