

論文

# イオン加速器を用いた汎用非透過型 PIXE 分析法の開発

中村 優\* 伊瀬洋昭\*\*

Development of multipurpose thick-target PIXE system with an ion accelerator

Masaru NAKAMURA and Hiroaki ISE

**Abstract** An HVEE 1.7MV Tandetron accelerator (Model HV4117HC) equipped with a negative sputter ion source (Model 860A) was employed for a multipurpose thick-target PIXE system. Two Si(Li)semiconductor detectors were used to collect the characteristic X-rays. A beam extraction nozzle with an exit-foil was made of pure copper to reduce backgrounds. A carbon collimator, hole diameter 3 mm, length 5 mm, was set in the nozzle, resulting in a beam-spot diameter of 3 mm. An exit-foil consisting of 6-mm Al foil was used. The atmosphere of the PIXE chamber was replaced with He gas held at atmospheric pressure. Typical incident beam energy and beam current were 2MeV and 5 nA, respectively. Aluminum alloy sample and glass sample gave detection limits around Z=30 of this system in the 100ppm(0.01%) region.

**Keywords** Multipurpose Thick-Target PIXE, External-Beam PIXE, Ion Accelerator, Aluminum Alloy, Glass, Elemental analysis

## 1. はじめに

荷電粒子励起 X 線分析 (Particle Induced X-ray Emission, 一般的に PIXE 分析と記述する) は、加速器によって得られたイオンビームを試料に照射し、発生する特性 X 線を分析する方法で、非破壊・高感度・多元素同時分析が可能な分析法である<sup>1,2)</sup>。

東京都立産業技術研究所では分析への加速器利用技術の普及を一つの目的として、タンデトロン加速器を導入した。これまでに透過したビームの減衰が無視できる程度に薄い試料に対する PIXE 分析法を開発した<sup>3,6)</sup>。

薄い試料の PIXE 分析法は環境試料<sup>7)</sup>や生体試料などの分析に適しているが、工業材料などビームを透過しない試料に関しては適用が困難であった。当所の装置では、ビーム透過しない試料の照射ビーム量を見積もることができなかつたためである。そこで、ビームが透過しない非透過型 PIXE 分析装置を開発することとした。

非透過型 PIXE 分析法 (Thick-Target PIXE もしくは厚い試料 PIXE と称されることもある) では、真空中で試料照射を行うと、特に絶縁体の場合には電荷が蓄積することによる絶縁破壊や温度上昇による損傷がみられることがある。そのため、ビームを任意の雰囲気ガス中に取り出す External-Beam PIXE 分析法 (大気中 PIXE もしくは外部ビーム PIXE) が開発された<sup>8,9)</sup>。外部ビーム

PIXE とすることで、1)電荷が雰囲気ガス中に拡散するため試料の絶縁破壊が避けられる、2)雰囲気ガスにより試料の冷却が可能となり温度上昇による損傷が防げる、3)試料交換が容易になるなどより有用な分析法となっている<sup>10,11)</sup>。

そこで、本研究ではタンデトロン加速器によって発生するプロトンビームを用いて、様々な試料に対応できる外部ビーム PIXE 分析装置を開発したので報告する。

## 2. 装置と方法

### 2.1 加速器およびビームライン

加速器は、ハイボルテージ・エンジニアリング・ヨーロッパ(HVEE)社製1.7MV タンデトロン加速器 HV4117

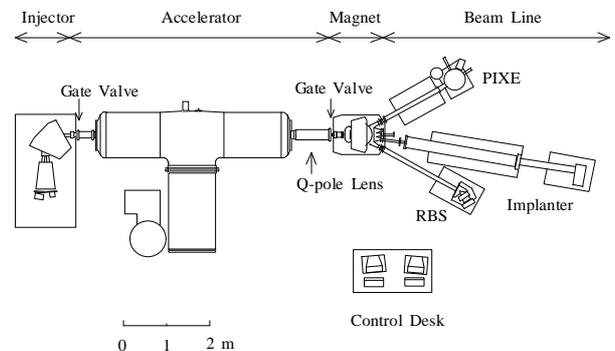


Fig.1 Layout of the accelerator facility at Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

\*精密分析技術グループ

\*\*精密分析技術グループ (現企画普及課)

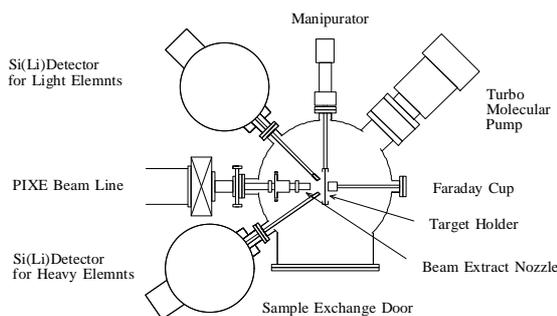


Fig.2 Schematic diagram of the external-beam PIXE chamber

HC 型である (Fig.1)。イオン源は、同社製デュオプラズマ型イオン源358型およびセシウムスパッタ型イオン源860A 型である。加速イオンがプロトンの場合には、加速イオンエネルギー範囲は0.2~3.4MeV、ビーム電流は最大25 $\mu$ A である。ビームラインはイオン注入用・PIXE 分析用・RBS 分析用の3本を備えている。照射ビームは PIXE 分析用ビームライン端のビーム取り出しノズルから分析装置内に取り出すようにした。ビーム取り出しノズル内には黒鉛製のコレクターでビーム径を  $\phi$ 3 mm とし、ビーム取り出し膜として厚さ6 $\mu$ m のアルミニウムを使用した。

## 2.2 PIXE分析装置

PIXE 分析装置 (Fig.2) は  $\phi$ 450  $\times$  500mm のステンレス鋼製本体と架台、排気コントローラ、試料交換装置などで組み立てた。分析装置内をヘリウム (大気圧) で置換することによって、試料に電荷が蓄積されることによる絶縁破壊と熱による損傷をともに防ぐことができる。試料交換口は450  $\times$  320mm の大きさである。CCD カメラで本体内部の様子を観察しながら、試料を照射することができる。本体内の試料台 (100mm  $\times$  100mm 有効照射面) は、ステップモータで0.1mm の精度で XY 方向に制御することができる。この試料台は散乱するプロトンビームによるバックグラウンドの X 線を低減するためアクリル樹脂で製作した。試料ホルダもアクリル樹脂で3種類作成した。これらのホルダには、 $\phi$ 13mm、 $\phi$ 25mm、 $\phi$ 47mm のフィルタを、それぞれ36枚、9枚、4枚装着することができる。

## 2.3 検出系および制御系

検出器には、軽元素検出用と重元素検出用の2台を用いた。軽元素検出用の検出器には、PRINCETON GAMMA-TECH、INC 社製 Si(Li)型 X 線検出器 Model XPSS02-3048型 (ベリリウム窓の厚さ7.5 $\mu$ m、検出面積30mm<sup>2</sup>、エネルギー分解能142eV) を使用した。検出角度を入射ビームに対し135度に設置した。検出器に取り付ける吸収体には250 $\mu$ m 厚の PET 膜に  $\phi$ 1mm のピンホールをあけたものを使用した。一方、重元素検出用の検出

器には、ORTEC 社製 Si(Li)型 X 線検出器 Model SLP-16 220-S 型 (ベリリウム窓の厚さ50 $\mu$ m、検出面積200mm<sup>2</sup>、エネルギー分解能220eV) を使用した。検出角度を入射ビームに対し145度に設置した。これらの検出器は、発生する X 線の強度に応じて、試料との距離を1cm から25 cm まで変えることができるが、通常は試料と検出器の先端との距離はともに5cm とした。本研究では非透過型 PIXE 分析を行うにあたって、軽元素を主成分とする試料を選択した。そこで、軽元素による特性 X 線を部分的にカットし、重元素の特性 X 線を十分に透過するように考えられた前述の吸収体を使用した。メインアンプは EG&G ORTEC 社製 Model672型、マルチチャンネルアナライザ (MCA) は同社製 Model7700型を使用した。PIXE 測定システムは、試料台、MCA、ファラデーカップを1台のパーソナルコンピュータ (NEC PC9801) で制御し、自動的にデータの収集を行う。データ収集は、積算ビーム電荷量、照射時間、測定時間のいずれの設定値も可能である。

## 2.4 標準操作およびデータ解析

本装置の標準的な PIXE 分析条件は、照射ビームはプロトンで、ビームエネルギー2MeV とした。得られた PIXE 分析スペクトルの各ピークについて、コベル法を用いてピーク面積の計算を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 ビーム形成とイオン源の選択

ビームが透過しないいわゆる Thick-Target PIXE (厚い試料 PIXE) では、照射ビーム量を見積もるため、散乱イオンを測定する方法や発生する光で見積もる方法など数多く検討されている。本研究では照射ビーム量を見積もるためには最も簡便な照射時間を利用することを検討した。照射時間でビーム量を見積もるためには、ビームが安定していることが最大の条件となる。当所の加速器には2台のイオン源が備えられている。このうちデュオプラズマトロンイオン源は、操作が簡単で長時間使用してもビームの出力がほとんど変化しないが、イオン源内に三日月型のアパーチャを装備しているため、ビームの断面が円とならない。一方、セシウムスパッタ型イオン源はイオンビーム電流の出力範囲が非常に広く (nA- $\mu$ A)、ビーム断面も円に近い。イオン源を出たビームは分析電磁石を通り加速器本体で加速され、振り分け電磁石を通りビームラインに導かれる。2台の電磁石のわずかな変動を吸収するため、四重極レンズでビームを広げて、その中心部分を照射ビームとして利用した。本研究では、ビームはその断面がより円形に近い方ほど安定すること、かつ、PIXE 分析に必要な電流量を容易に取り出すことができることからセシウムスパッタ型イ

オン源を用いることとした。

### 3.3 ビーム取り出しノズル

ビーム取り出しノズルは、加速器で加速されたビームを外部に取り出す部分である。内部にコリメータを備えビームを必要な大きさにしているが、散乱ビームなどがノズルの内壁に衝突し、X線やガンマ線などを放出する<sup>12)</sup>。これらの放射線はPIXE分析するときのバックグラウンドとして観測されるので、PIXE分析の感度を向上させるためには、できるだけ低く押さえる必要がある。そこで、本研究では比較的X線やガンマ線の発生が少ない銅製のノズルを用いることにした。

取り出し膜に関しては、カプトン膜などの高分子膜がバックグラウンドが少ないとして用いられることが多い。しかし、高分子膜は照射による損傷を受けやすく、最悪の場合、ビームラインの真空が保持できなくなり加速器本体に重大な影響を与える恐れがある。そのため、本研究では金属製のアルミニウム箔を用いることにした。本研究遂行の間、ノズルに使用したアルミニウム箔が照射による損傷で破壊されることはなかった。

### 3.3 外部ビーム測定用ファラデーカップ

取り出し膜より取り出されたプロトンビーム(2MeV)は、空気中では7cm程度、ヘリウムガス中では27cm程度の飛程しかなく、真空用に設計されたファラデーカップ(取り出し膜から約60cmの位置にある)では電流を測定することができない。そのため、ファラデーカップを膜から5cmの位置に設置した。また、電離した雰囲気ガスにより、ファラデーカップのサブレッサと集電面との間に電流が流れたため、ファラデーカップの2次電子サブレッサは使用しなかった。

### 3.4 雰囲気ガスによる感度の比較

本装置で、真空( $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa)、ヘリウム(大気圧)、窒素(大気圧)の3つの雰囲気中で軽元素検出器の分析感度を比較した(Fig.3)。ヘリウム雰囲気の場合は真空雰囲気の場合と比べると、軽元素領域で50%程度の感度であるが、原子番号17以上の元素ではほぼ同等の感度であった。また、窒素雰囲気の場合は、上記の2つの雰囲気に比べて軽元素領域での感度の低下が著しかった。

### 3.5 標準膜のPIXE分析スペクトル

本システムを用いて、鉛の蛍光X線用標準物質を照射し、軽元素検出器と重元素検出器とで同時にデータを採取した時のそれぞれのPIXE分析スペクトルを示す(Fig.4)。軽元素から発生する比較的低エネルギーの低い特性X線を分解能良く分析するようにSi(Li)検出器を選択すると、重元素から放出されるエネルギーの高い特性X線の検出効率が低下する。そこで、軽元素分析の高分解能と重元素分析の高効率をとともに満たすように2

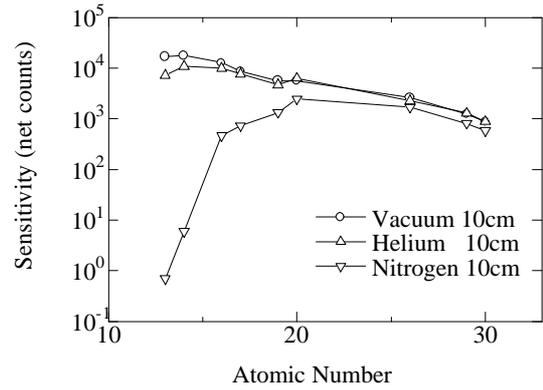


Fig.3 Comparison of sensitivity curves in a variety of atmospheres  
2MeV proton, 15nA, 4 μC

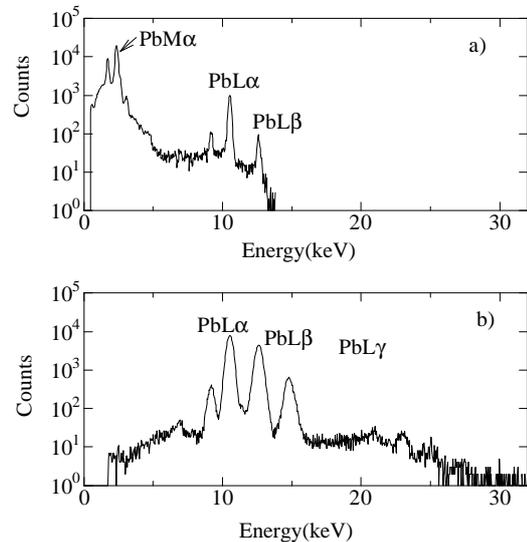


Fig.4 PIXE spectra of X-ray fluorescence calibration standard (Pb a) for light elements detector b) for heavy elements detector

台の検出器を用いた。

Fig.4a)では、硫黄のKαX線(2.307keV)と重なる鉛のMαX線(2.342keV)が分解能よく測定されており、ヒ素のKαX線(10.530keV)と重なる鉛のLαX線(10.550keV)も測定可能であった。一方、Fig.4b)では鉛のLαX線、LβX線(12.612keV)、LγX線(14.762keV)の3本が十分な感度で検出された。これら二つの検出器を使うことによって、硫黄やヒ素などとスペクトルの重なりがある場合でも、補正することができた。

### 3.6 実際の試料の分析

PIXE分析試料として、アルミニウム合金標準試料(NIST SRM 1258)、ガラス標準物質(NIST SRM 610)を使用した。PIXE分析には、使用ビーム2MeVプロトン、照射電流5nA、測定時間は600秒を標準的な条件とした。アルミニウム標準試料を分析した場合のPIXEスペクトルを示す(Fig.5)。この標準試料に含ま

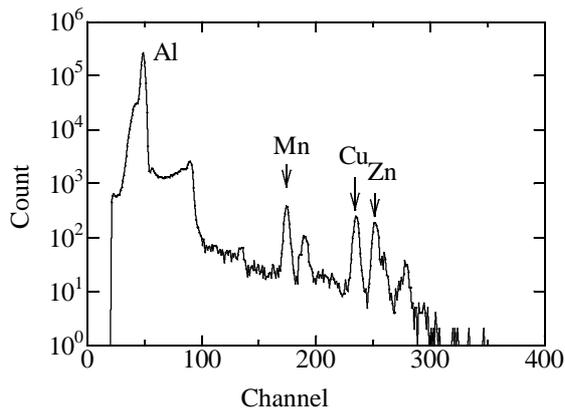


Fig.5 PIXE spectrum of a conductor sample  
NIST SRM 1258,Aluminum base alloy

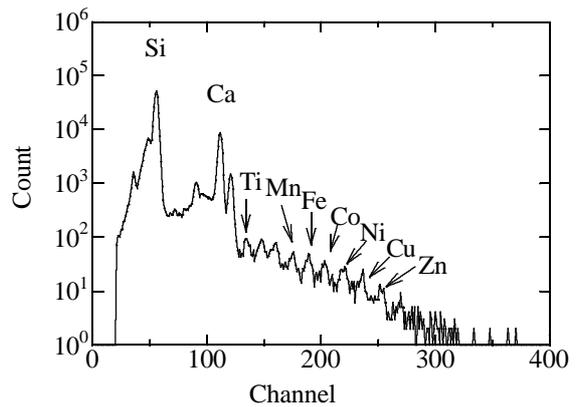


Fig.6 PIXE spectrum of an insulator sample  
NIST SRM 610 ,Glass

れる元素のうち、Mn(0.48%)、Cu(0.84%)、Zn(1.03%)のピークが検出された。さらに、ガラス標準物質を分析した場合の PIXE 分析スペクトルを示す (Fig.6)。この標準試料に含まれる元素のうち Ca (CaO として14%)、Ti(437ppm)、Mn(485ppm)、Fe(458ppm)、Co(390ppm)、Cu(444ppm)、Zn(433ppm)のピークが検出された。いずれの試料とも照射ビームによる絶縁破壊や変色などは認められなかった。これらの照射時のバックグラウンドカウントと得られたスペクトルのカウントから検出限界値を計算すると、アルミニウム合金およびガラス中の遷移金属の検出限界値はおよそ100ppm(0.01%)であることがわかった。

### まとめ

タンデトロン加速器を用いた PIXE 分析装置を作成した。この PIXE 分析装置は外部ビーム法を用いているため、薄い試料ばかりでなく厚い試料にも適用できる。厚い試料では、導体・絶縁体に関わらず分析することができ、照射損傷や絶縁破壊などを防ぐことができるようになった。このことから本装置は非常に汎用性の高い非破壊分析装置であるといえる。本装置を用いて、アルミニウム合金標準物質とガラス標準物質を分析したところ、それぞれに微量に含まれる遷移金属が検出可能であり、検出限界値はおよそ100ppmであることがわかった。

### 謝辞

本研究を遂行するに当たり、早稲田大学理工学部宇田 応之教授には貴重なご助言をいただきました。また宇田研究室の山本知之助手をはじめとする研究室学生の皆様方のご協力もなくてはならないものでした。あわせて感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) S.A.E.Johansson,J.L.Campbell:PIXE A Novel Technique for Elemental Analysis,John Wiley,1988
- 2) S.A.E.Johansson, J.L.Campbell K.G.Malmqvist, Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE) (John Wiley & Sons 1995)
- 3) 中村優、伊瀬洋昭：平成8年度東京都立アイソトープ総合研究所研究報告 第14号 99(1996)。
- 4) 中村優、伊瀬洋昭：東京都立アイソトープ総合研究所年報、平成8年度、16-19(1997)。
- 5) 中村優、伊瀬洋昭：東京都立産業技術研究所年報、平成9年度、41(1998)。
- 6) M.Nakamura,H.Ise：Intern.J.PIXE 7(1&2)87-92 (1997)。
- 7) M.Nakamura,H.Ise：Intern.J.PIXE 7(3&4)253-256 (1997)。
- 8) E.T.Williams:Nucl.Instrum.Meth. **B3**,211-219(1984)。
- 9) P.A.Mando：Nucl. Instr. and Meth. **B85** (1994) 8 15
- 10) B.G.Martinsson：Nucl. Instr. and Meth. **B22** (1987) 356
- 11) B.Hhietel, F.Schulz, N.Menzel, J.Tschiersch, B.Busch and K.Wittmaack：Nucl. Instr. and Meth. B109/110 (1996) 498
- 12) H.Matsui, M.Uda et.al. Presented at the 14<sup>th</sup> Application of Accelerators in Research and Industry, University of North Texas, USA, Nov. 1996  
(原稿受付 平成11年8月9日)