

地球科学用 PIXE とその特性

黒澤正紀* 村尾 智** 大井英之***

1. 序 言

1960年代に登場したEPMAは、主成分元素をマイクロオーダーで局所分析できることで地球科学の諸分野に広く利用されてきた。1980年代に入ると、研究の進展に応じて主成分だけでなく微量成分の局所分析も求められるようになった。そうしたなかで、高エネルギーイオンビームによる分析法は、非破壊分析で、測定法が単純、元素組成・同位体・構造等の情報を同時に得られるという利点を持つことから、非破壊の微量元素分析法として注目を集めている。特に、PIXEはその原理が良く理解されており、EPMAの微量元素版としての性格を持つため、地球科学関係者には看過できない手法である。そこで、筑波大学と地質調査所では、地球及び宇宙試料専用のPIXEの開発を行い、それを筑波大学加速器センターに設置する作業を現在進めている。本報告では、平成7年度に行われた流動研究の成果を中心に地球科学用PIXEの備えるべき条件を総括する。

2. PIXEとは

PIXEはParticle Induced X-ray Emissionの略称である。ほとんどの分析ではプローブとして陽子が用いられるため、Particleの代りにProtonをあてることもある。また、電子線プローブ(Electron probe)と対比するため、陽子線プローブ(Proton probe)と呼ばれることも多い。PIXEでは、加速器で0.1-10 MeVに加速された陽子を試料表面に照射し、そこから放出される特性X線を半導体検出器で測定することで主成分から微量成分までの分析を行う。試料内を透過する高エネルギーの陽子が試料の構成原子の内殻電子を電離したときに、外殻から電子が遷移することで特性X線が生じる。した

* 筑波大学地球科学系(平成7年度工業技術院流動研究員)
Institute of Geoscience, University of Tsukuba; 1-1,
Tennodai 1-chome, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

** 鉱物資源部 (Mineral Resources Department, GSJ)

*** 株式会社クレストック (CRESTEC Co., Ltd.; 1-30,
Nishiki-cho 2-chome, Tachikawa, Tokyo, 190 Japan)

がって、原理的にはEPMAと同じであるが、特性X線の励起量は陽子ビームの方がはるかに大きく、また、陽子は電子に比べて質量が大きいので粒子速度が遅くなり、制動放射に起因するバックグラウンドが極めて低い。そのためppmオーダーの微量元素を定量できる。また、照射ビームによる損傷がなく、補正モデルがたてられれば標準物質を必要としないこと、陽子ビームは大気中でもわずかしか減衰しないためにビームを空気中に取り出して測定できる、などの特徴を持つ。特に、空気中での測定はバルクPIXEとか非真空PIXEと呼ばれ、試料室に入らない巨大試料や真空中に置けない含水試料も分析できる点で他に例をみない特徴である。

PIXEは、イオン源、加速器、ビームライン、試料室、検出器、制御系、データ処理系の構成ユニットからなるが、地球科学試料専用の装置を開発するには検出器以外のすべてのユニットに対して物理実験で使用するPIXEとは異なる性能が要求される。

3. 地球科学用 PIXE の特徴

地球科学試料のようにマイクロオーダーの組成不均質性を持つ物質の分析のためには、Cabri (1988) が指摘しているように、以下の性能が必要である。

- (1) 10-20 ミクロンのビーム径で、20 nA の電流が得られる。
- (2) 150 倍の顕微鏡を備え、試料面に対して垂直に観察できる光学系をもつ。
- (3) その光学系で観察しながら、蛍光物質に照射したビームの調整ができる。
- (4) 観察しながら、試料を移動できるステージがある。
- (5) 検出器のためのフィルター(アブソーバー)を簡単に交換できる。
- (6) vacuum lock を通じて試料を迅速に交換できる。
- (7) X線以外の散乱粒子や γ 線も検出できる。

Keywords: PIXE, proton, ion beam, trace element, quantitative analysis

- (8) オンラインでデータが解析できる。
- (9) 操作と維持が簡単である。
- (10) 標準物質なしで定量できる。

また、これらの性能を有するだけでなく、市販されている EPMA のように使用者に対して親切な設計になっていることも大切である。こうした性能を有する PIXE は、オーストラリアの CSIRO (連邦産業科学研究機構) とカナダのゲルフ大学にしかない。特に、CSIRO の PIXE は鉱物分析専用に開発されており、既に、何千点という鉱物試料を分析して豊富な測定上のノウハウも有している。そこで、本稿では、CSIRO の装置を例に地球科学用 PIXE の具体像を議論したい。

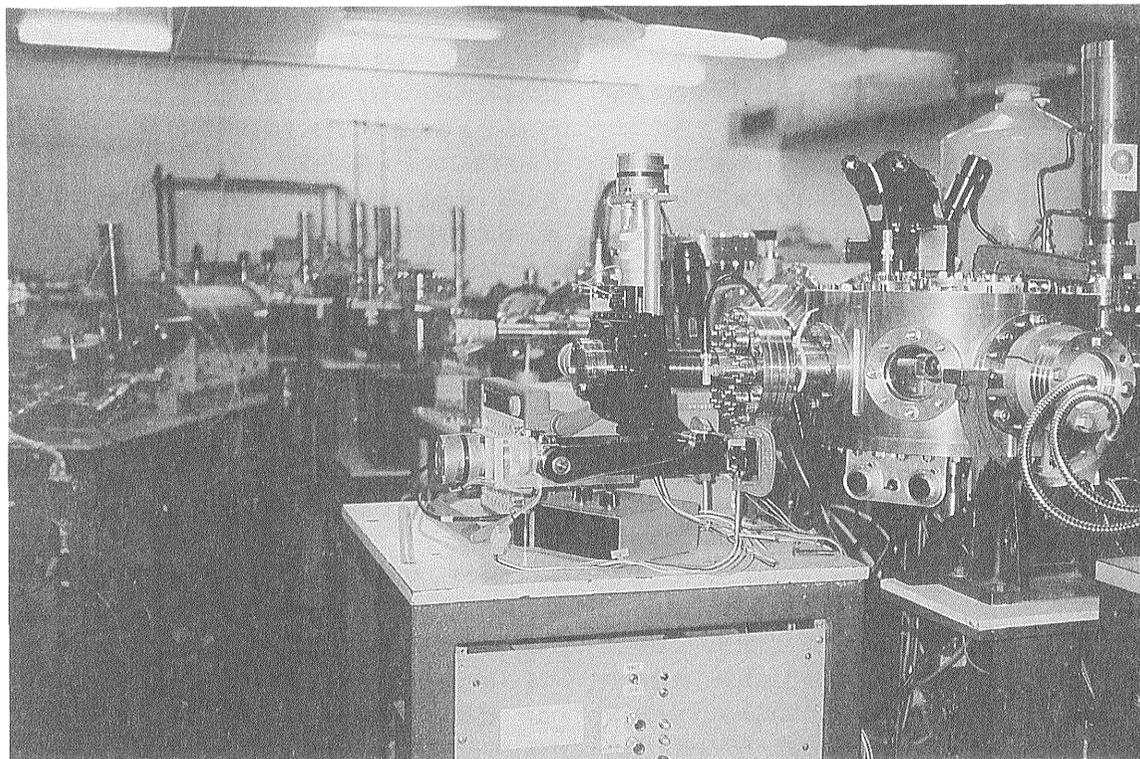
3.1 機器の構成・仕様

a) ビームライン

CSIRO の PIXE はタンデトロン型の加速器を利用したマイクロビーム用の PIXE で、上流側から小型のイオ

ン源、タンデトロン、分析マグネット (Analytical magnet) がある。そのマグネットから4本のビームラインが枝別れしており、そのうちの1本が PIXE に利用されている。この加速器では3 MeV までのビームが利用できる (第1図)。

PIXE のビームラインはマグネットより下流に2枚のアパーチャー (ビーム絞り)、静電型の四重極レンズ及びディフレクター (電場によりビームを平行移動させるための2組の金属板) があり、試料室に至っている。2枚のアパーチャーはタングステンからなり、放熱のために銅板に固定されている。一つは、分析マグネットからわずかに下流のところに置かれ、四重極レンズまで4.2m の距離がある。分析マグネットを通過したビームはある角度をもって拡がるが、このアパーチャーによって拡がるビームの中心部分だけを通過させて、平行性の良いビームを選択する。しかし、このアパーチャーを通過した



第1図 CSIRO の地球科学専用 PIXE 右側の筒状の部分が試料室。試料室の上にある双眼ユニットがカセグレンレンズを備えた同軸観察顕微鏡。のぞき窓の直径62cm。左側に突き出ているのはステージを動かすためのモーター。

Fig. 1 Sample chamber of the CSIRO proton microprobe (PIXE for the microanalysis of geological materials). The CSIRO system uses a normal viewing reflecting objective lens with a coaxial hole for the proton beam, giving a magnification of $\times 150$. Beam adjustment and sample positioning are performed using a binocular tube on the sample chamber. The sample stage is driven by a stepping motor (left side).

ビームもまだ完全に平行ではないので、下流側にいくにしたがって拡がることになる。そこで、4 m 程度下流にあるもう一つのアパーチャーで更に中心部の平行性の良いビームを選択する。2 枚目のアパーチャーのすぐ下流のところにある四重極レンズでビームの径を絞るが、ビームが平行でないと収差が生じてマイクロビームを作るのが困難になる。したがって、マイクロ PIXE のビームラインは 5 m 以上の長さが必要となる。最初のアパーチャーは分析に必要なビーム径に応じて、3 種類のサイズ (25, 100, 200 μm) を選択することができる。2 枚目は、直径 2 mm の固定したサイズを持つ。

アパーチャーを通過したビームは、Russian quadruplet (Sie and Ryan, 1986) とよばれる静電型の四重極レンズで収束され、試料上で焦点を結ぶ。その収束はスティグマティックな特性を持つ。静電レンズは、電圧をかけた 4 本のロッド一組からなり、コイルがないので通常の四重極と比べてスリムになり、直径も 10 cm 以下である。そのため、試料室の近傍に様々な付属物 (顕微鏡のための照明等) を取り付ける空間的余裕がある。CSIRO では、ビームの光軸沿いに 4 組のロッドを並べており、また、静電レンズの出口側 (試料側) にビームを移動・スキャン (± 200 mm) させるためのディフレクターが取り付けられている。静電レンズの出口から試料までの距離は 152 mm で、焦点までの立体角は half angle で 0.25 mr である。CSIRO では条件の良いときは、10~20 μm (10 nA) までビームを絞れるが、通常は、50 μm のビーム径を使用している。また、測定中、イオン源や加速器の状態の変動によってビームサイズは変化

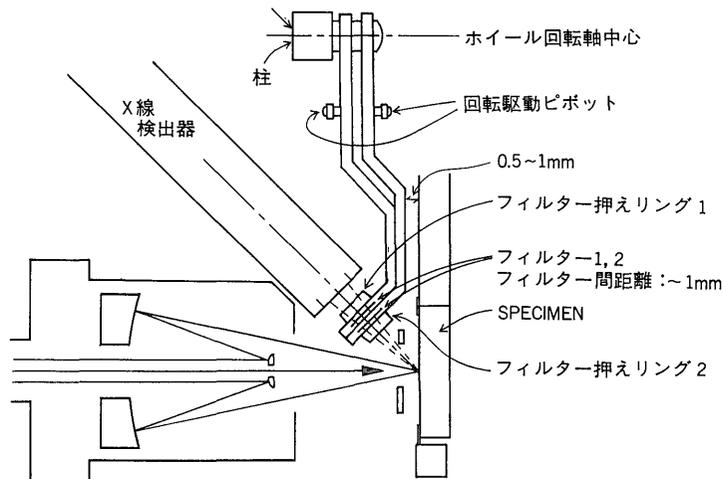
するので、時々、調整を行う。

b) 顕微鏡と試料観察

局所分析では、測定位置とビームの照射位置を正確に把握することが重要であるが、誤差 2 μm 以下でそれらを決定するためには、ビームの光軸と観察用光学系の光軸が同一で、なおかつ、それらの光軸が試料に対して垂直 (normal-viewing) になっている必要がある (Ryan and Griffin, 1993)。この方式は、ビームの調整や焦点位置合わせのために蛍光物質に照射したビームの形状を正確に確認できるという点で重要で、更に、試料と検出器の間に空間的な余裕を与える利点もある。この余裕は、微量元素以外の主成分元素・同位体・構造の情報も同時に得るために、後方散乱粒子や γ 線用の検出器を配置するのに重要である。

CSIRO では試料観察用に双眼顕微鏡が取り付けられており、その光学系は normal-viewing になっている (第 2 図)。接眼レンズは 10 倍、対物レンズは 15 倍の有孔カセグレンレンズ (反射鏡直径 10 mm, 孔径 3 mm, カスタムメイド) である。透過照明がないので、正反射像のみ観察できる。像は暗くて見にくい。これは、反射用の照明が暗いためか、あるいは反射鏡の表面に試料から蒸発した物質が附着しているためだと考えられる。焦点距離は 24 mm, 焦点深度は 10 μm である。照明について特別な工夫はなく、また、CCD カメラは装備されていない。

PIXE の置かれている部屋は放射線管理区域ではないので、試料状態は測定中も顕微鏡や試料室の上面及び側面の 0° , 45° , 135° に開けられた直径 62 mm のガラス窓



第 2 図 試料室内のカセグレンレンズ, X 線検出器, フィルターユニットの位置関係を示した垂直断面

Fig. 2 Schematic diagram of the optical system and detector geometry, showing the Cassegrain reflecting objective lens, the Si (Li) detector and the absorber (filter).

から直接観察できる。ガラス窓から観察する際は、試料室外から光ファイバースコープで室内を照らす。

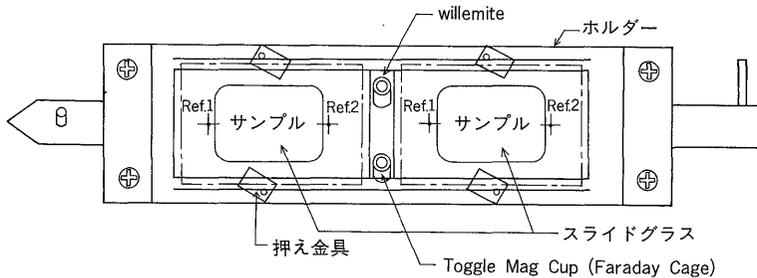
c) 試料ホルダーと試料の挿入法

試料ホルダーはアルミ製で、薄片が2枚載せられるように縦25mm、横100mmの長方形になっており、中心には蛍光物質である willemite (天然試料) を埋め込んだ筒が立てられている(第3図)。薄片試料はホルダーの端についている留め金で固定され、更に、導通のためのカーボンペーストによってホルダーに固定(接着)されることになる。試料ホルダーには、この他、様々なサイズがあり、鉍石鉍物用円柱状の樹脂(高さ1cm以下)を固定することもできる。willemiteを埋め込んだ筒は高さの調整が可能で、通常は試料面と willemite の表面をほぼ同じ高さにしておく。試料ホルダーの両端には、突起の付いた接続用の金具がネジ止めされている。片側の

金具には試料挿入棒(長さ約60cm)をとりつけ、反対側の金具は試料室内の移動ステージ(X, Y, Z方向移動可)に装着するためのものである。ホルダーのステージへの装着には、多少、あそびがあるので試料位置の決定精度はそれ程高くないと思われる。接続用の金具は取り外して、別のホルダーにも付けられるようになっている。

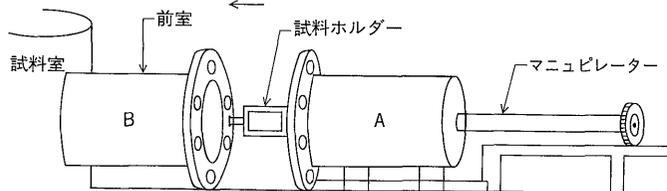
試料室の横には内径約5cm、長さ約20cmの円筒状の前室が設けられており、試料はまずそこに挿入される(第4図)。前室への挿入は、ボルトをはずして行われるので、パッキングはOリングを使用している。前室の排気はターボポンプで、排気に要する時間は5分ほどで、試料交換の時間を短縮している。

前室を排気した後、仕切板(エアロック)を開けて試料室へホルダーを挿入し、移動ステージにホルダーを



第3図 スライドガラスやポリッシュをマウントするサンプルホルダーのスケッチ 図中の willemite の位置に蛍光物質がはめこまれている。一点破線で描いた四角の枠はスライドガラスをマウントした時の状況を示す。Ref. 1, 2は測定者が事前に書き込むレファレンスポイント。

Fig. 3 Schematic representation of the sample holder for thin sections. A single crystal of willemite (fluorescence material) which is used for beam adjustment is mounted on the center of the holder. A broken line represents the position of the slide glasses. Ref. 1 and 2 show reference points that are decided arbitrarily for the sample positioning. An analytical point is determined as a relative coordinate between the reference and the point of interest.



第4図 試料交換を行う試料前室のスケッチ 試料ホルダーをマニピュレータの先に取り付けたあとAを矢印の方向に動かし、ネジでBと固定する。

Fig. 4 Schematic drawing of the pre-vacuum chamber. The sample holder is attached to the manipulator and then introduced into half of the pre-vacuum chamber (A). Pre-vacuum chamber (A) is fixed to pre-vacuum chamber (B) by bolts. After the evacuation of air from the whole pre-vacuum chamber by a vacuum pump, the holder is inserted through an air-lock into the sample chamber.

差し込む。このときに挿入棒をひねることで、ホルダーを挿入棒からはずし、移動ステージに装着することができる。挿入棒が長く、また、観察用のガラス窓が前室側にないため、挿入している人からはこの過程が観察できない。そのため、別の人がステージに装着できたかを確認することとなる。

試料ステージの可動範囲は X (横) 方向 ± 10 cm, Y (縦) 方向 ± 1 cm, Z 方向 (高さ) ± 1 cm で、信号をデジタルでステッピングモーターに送っているのので、 $2\mu\text{m}$ のステップで移動可能である。また、手動で動かすことも可能である。このステージは真空によって常に試料室の側へ引き寄せられており、反対方向へ引っぱるために板バネを利用している (第 5 図)。このバランスによって、バックラッシュは $3\text{--}5\mu\text{m}$ に収まっているという (S. H. Sie 博士, 談話)。また、ステージと試料室の間は、大きな移動を考慮してペローズでつながれている。

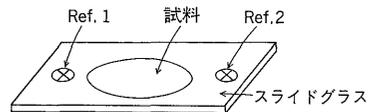
d) ビームの位置と焦点

試料ホルダー挿入後、最初に、ビームの位置、形状・サイズ、焦点を決める。まず、試料室のガラス窓から肉眼で観察しながら、willemite を埋め込んだ筒を顕微鏡の視野に移動させる (大体の座標は分かるので自動でも手動でも可能)。反射用の照明により明るくなっている部分が顕微鏡の視野なので、この作業は容易である。また、willemite は強烈な緑色の蛍光を発するので、ビームが照射されていれば、その様子は肉眼でガラス窓から観察できる。次に、顕微鏡は固定した状態で、試料ホルダーの Z 軸 (高さ) を微調整して willemite の表面にビ

ントを合わせる。この状態で、試料室の下部についている focus のつまみと横にある steerer のつまみで、ビームの形状・焦点 (サイズ) 及びビームの位置を調整する。ビーム位置は顕微鏡視野のクロスヘアの中心に合わせる。以後、試料の測定位置はクロスヘアの中心に合わせることになる。willemite の表面はイオンビームにより徐々に変質するので、観察の途中で X, Y 方向に willemite を移動させるとよい。ビームの焦点は顕微鏡のピントのあった場所 (高さ) に合わせているので、測定るときは、Z 軸を調整して顕微鏡のピントを試料表面に合わせれば良いことになる。このときの Z 軸のバラツキは顕微鏡のピントにのみ依存するので、 $\pm 10\mu\text{m}$ である。

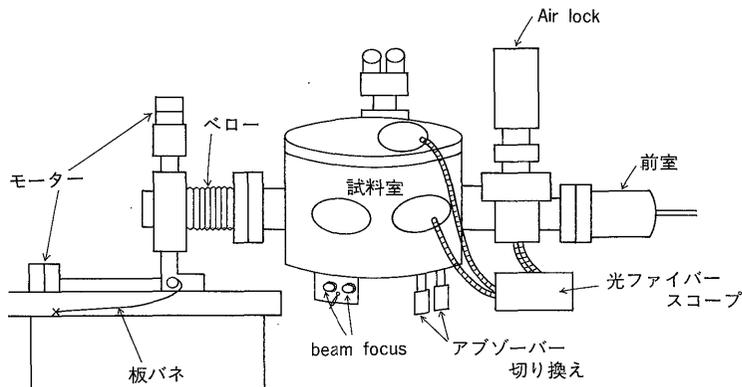
e) 測定位置の決定

測定試料の位置決めは、最初に、分析室とは別の部屋に設置されている顕微鏡とそれに連動する座標読み取り器で行っておく。これは、薄片上の両端にペンで印をつけ、その中心に十字のキズをつけて、その十字の位置を



第 6 図 スライドガラスに刻み込む座標原点の概念図

Fig. 6 Schematic representation of the reference points on the slide glasses used for sample positioning.



第 5 図 試料ステージを動かすモーターと試料室の関係を示すスケッチ モーターのユニットにはバックラッシュを小さく押さえるための板バネと大きな移動に対応するためのペローズが備えられている。

Fig. 5 Schematic diagram of the stage driving system. All of the stepping motors are set on the outside of the sample chamber and are connected through bellows to the chamber. To prevent a backlash in the movement of the stage, the stage is pulled to the chamber by a flat spring.

参考位置と定め、その2点の位置と測定したい位置との相対座標を読み取る(第6図)。参考位置と測定位置の座標はステージ制御用のコンピューターに記憶させる。ホルダーを試料ステージに固定した後、試料室のガラス窓から肉眼で観察しながらステージを動かして、ペンで印をつけた参考位置を顕微鏡の視野の近傍に移動させる。これは、反射用の照明により明るくなっている部分が顕微鏡の視野なので、容易にできる。次に、顕微鏡で十字の位置を探して焦点を合わせ、ステージ制御用のコンピューターに試料ステージでのX、Y、Z座標を登録する。2つの参考位置の座標を登録すると、後は自動的に測定位置の相対座標を計算してくれるので、コンピューターで測定位置までステージを移動させ、位置のズレを補正してその場所の座標を登録する。これで後は、自動分析のモードに入る。あらかじめ相対座標を読み取っておくという作業は、顕微鏡の視野が暗く観察しにくいという欠点を補って、測定位置を迅速に探すのに有用である。また、これは、自動制御の部分と手動制御の部分をうまくかみ合わせているとも言える。

f) アブソーバーの設置と交換法

アブソーバー(吸収体)は、エネルギー分散型半導体検出器と試料の間に置かれる金属の薄膜で、検出器に試料からの散乱陽子が入らないようにするためのものである。もちろん、特性X線は透過できる厚さにする必要があるが、薄膜を構成する物質の吸収端を利用して、目的としない元素からの特性X線を吸収し、目的とする元素からのX線だけを透過させることにも利用される。CSIROでは、微量元素の測定の場合は主成分元素からのX線をほとんど吸収し、微量元素の特性X線の計数率を上げる目的で、複数のアブソーバーの積極的な利用が行われている。使用するアブソーバーの種類は、測定の対象となる元素の種類、試料のマトリックスの組成及び検出器の計数率によって決められる。検出器の信号はマルチチャンネルアナライザー(LeCroy 3500 MCA)に送られる前に増幅され、200 nsの分解時間でパイルアップを除去しているが(Canberra 2020 amplifier + 1468 pileup rejector)、あまりに計数率が高いとその効果がない。パイルアップとは、検出器の分解時間内に2つ以上のパルスを生じる特性X線が検出器内に入射したとき、その特性X線のエネルギーの倍数の位置にピークとして生じるものである。パイルアップは、高エネルギー側の特性X線のピークを妨害し、その周囲のバックグラウンドを高めるので抑制することが重要である。パイルアップは計数率が高いときに生じるので、アブソーバーを利用してパイルアップの原因となる主成分元

素によるピークを減衰させることが有効である。一般に、2,000 cps以下が適切な計数率だとしている。検出器は、オックスフォード社製のPentabet Link, model 6811(面積30 mm², window 0.008, resolution 150 eV)である。

用意されているアブソーバーの種類は、Be(厚さ125 μmと250 μm)、Al(100 μm, 200 μm, 400 μm)、Cr(10 μmと25 μm)、Fe(25 μm)、Co(25 μm)、Zn(25 μm)、stainless steel(300 μm)、Ga₂O₃(40 mg/cm²)、RbCl(50 mg/cm²)、0.3 mmのピンホールのある厚さ800 μmのAl、0.8 mmのピンホールのある厚さ200 μmのAlの15種類であるが、実際の試料室内には10種類のアブソーバーが取り付けられている。

アブソーバーは2枚のアルミ製の扇形の金属板に留め金で5枚づつ取り付けられており、着脱が可能になっている(第7図)。2枚の扇形の金属板には6箇所のアブソーバー取り付け口があるが、そのうち一つは、それぞれ、アブソーバー無しとなっている。各アブソーバーの配置は第1表の通りである。

良く使用されるアブソーバーの組み合わせは、無し+Al(200 μm)の組み合わせで、鉄を含む試料の微量元素の測定用である。その他のアブソーバーは、Niの減衰のためにFe(25 μm)、As減衰のためにGa₂O₃(40 mg/cm²)、Zr Ka減衰のためにRbCl(50 mg/cm²)、Au Lx減衰のためにZn(25 μm)、カンラン石や斜方輝石のCa、Ti、V分析のためにCr(25 μm)が使われる。ピンホールのあるアブソーバーは、軽元素も同時に測定するときに用いる。アブソーバー無し+無しの組み合わせでは、検出器に散乱陽子が入るので注意が必要である。扇形の金属板の中心は固定されており、扇形の端の部分を持って上下させることで、アブソーバーの種類を変えることができる(第7図)。それぞれの扇形金属板は独立に動かせるので、様々なアブソーバーの組み合わせが可能となる。このアブソーバーの設定は手動でのみ行われる。2枚の扇形金属板のすき間はほとんど無い。試料とアブソーバーの距離は1 cm程度あるが、試料と扇形金属板の間は、狭いところで、0.5-1 mmしかなく(第2図)、金属板の表面にキズがかなりついている。検出器はビームに対して135°の位置にあり、試料との距離は25 mm, 48 msrの立体角をもつ。試料と金属板の間が狭いのは、この立体角を犠牲にしないためにアブソーバーを近づけたためと思われる。また、2枚のアブソーバーの間の距離も近いほうがよい(CSIROでは1 mm程度)。扇形の端の部分を持って上下させる棒は試料室の下側に突き出ており、bayonet action機構(turn to release/lock)でアブ

第1表 CSIRO の PIXE によるステンレス鋼と標準岩石試料の定量結果

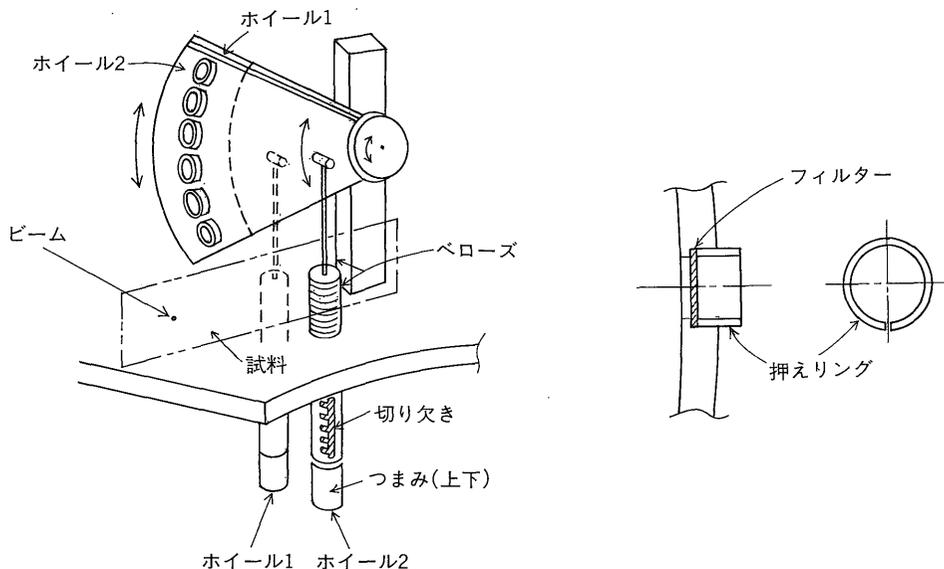
Table 1 Quantitative analyses of a stainless steel and reference rock sample by CSIRO's PIXE.

sample	Gk-19			JA-1			JF-1		
	conc. ($\pm 1 \sigma$)	MDL	AAS	conc. ($\pm 1 \sigma$)	MDL	Rec.	conc. ($\pm 1 \sigma$)	MDL	Rec.
Ti	n. a.			4570 \pm 323	112	5100	n. a.		0.003
Cr	19.00 \pm 0.08	483	19.19	-	255	7.83	-	144	5.48
Mn	2.22 \pm 0.03	174	1.736	1040 \pm 49.0	37.0	1220	-	37.8	10
Fe	69.20 \pm 0.05	102	68.25	4.81 \pm 0.94	13.7	4.95	600 \pm 0.00	14.4	600
Ni	9.22 \pm 0.03	74.0	10.36	-	6.41	3.49	-	5.55	1.36
Co	2040 \pm 136	45.0	2240	-	10.3	12.3	17.8 \pm 8.41	6.71	0.12
Cu	494 \pm 19.3	37.4	750	31.1 \pm 2.76	4.42	43.0	6.48 \pm 0.08	3.93	0.82
Zn	n. a.			88.7 \pm 14.2	3.35	90.9	4.54 \pm 1.05	2.96	4.41
Ga	-	14.2		18.7 \pm 1.48	2.84	16.7	21.7 \pm 4.45	2.48	17.4
As	114 \pm 4.78	9.12		3.61 \pm 2.55	2.60	2.78	- \pm 1.42	1.85	0.92
Br	-	7.49		-	2.09		-		1.75
Rb	n. a.			9.43 \pm 1.37	2.73	12.3	302 \pm 78.5	2.05	266
Sr	n. a.			270 \pm 20.5	2.97	263	174 \pm 40.3	2.50	172
Y	n. a.			24.1 \pm 4.24	3.19	30.6	-	2.64	2.84
Zr	n. a.			87.5 \pm 3.46	3.43	88.3	-	2.75	38.6
Nb	76.9 \pm 4.38	7.92		-	3.72	1.85	-	2.89	0.74
Mo	1690 \pm 14.1	8.02	1470	n. a.		1.59	n. a.		0.3
Sn	83.3 \pm 9.32	17.4	90	25.1 \pm 17.7	18.6	1.16	18.1 \pm 25.5	16	0.3
Ba	n. a.			442 \pm 12.7	83.8	311	1950 \pm 598	80.4	1750
Pb	n. a.			-	5.73	6.55	35.9 \pm 8.34	4.09	33.4
Ta	n. a.			n. a.		0.13	n. a.		0.079

sample	JB-1			JGB-1		
	conc. ($\pm 1 \sigma$)	MDL	Rec.	conc. ($\pm 1 \sigma$)	MDL	Rec.
Ti	n. a.		0.77	n. a.		0.96
Cr	n. a.		392	n. a.		57.8
Mn	1210 \pm 0.00	73.4	1150	1310 \pm 70.7	82.3	1460
Fe	6.60 \pm 0.24	25.6	6.33	11.30 \pm 0.00	28.4	10.53
Ni	133 \pm 2.12	10.8	139	30.8 \pm 1.20	12.4	25.4
Co	n. a.		38.6	-	13.0	60.1
Cu	24.4 \pm 2.12	6.92	56.7	46.4 \pm 3.46	7.81	85.7
Zn	88.6 \pm 2.55	4.94	82.1	110 \pm 4.24	5.49	109
Ga	18.3 \pm 1.06	3.99	17.9	19.4 \pm 1.70	4.39	17.9
As	n. a.		2.30	-	3.17	1.09
Br	-	2.52	-	-	2.84	-
Rb	39.6 \pm 0.14	3.18	39.2	7.06 \pm 1.24	3.34	6.87
Sr	499 \pm 15.6	3.43	442	363 \pm 7.07	3.48	327
Y	22.4 \pm 2.40	3.74	24	8.71 \pm 0.87	3.65	10.4
Zr	157 \pm 16.3	4.08	144	38.9 \pm 5.59	3.90	32.8
Nb	28.8 \pm 6.58	4.42	26.9	-	4.19	3.34
Mo	n. a.		1.57	n. a.		0.59
Sn	n. a.		2.24	-	15.2	0.48
Ba	567 \pm 62.2	92.2	504	135.5 \pm 12.0	70.8	64.3
Pb	6.91 \pm 0.47	6.24	6.76	-	6.94	1.92
Ta	-	16.6	1.93	n. a.		0.18

ステンレス鋼 (Gk-19) は同一測定点の 7 回の繰り返し分析の結果で、地質調査所の標準岩石資料を溶融したガラス化 (JA-1, JF-1, JB-1a, JGB-1) はコアとリムの測定である。表中の conc. は平均濃度、 1σ は繰り返し分析での標準偏差。濃度の単位は wt. ppm (太字は wt. %)。MDL は検出限界 (単位は wt. ppm で 99% 信頼限界の値)。AAS は原子吸光法による値 (日本鉄鋼協会, 1964)。rec. は地質調査所による推奨値 (Imai *et al.*, 1995)。n.a. は分析していない元素。- は検出限界以下。

Results of 7 analyses for the same point of a stainless (GK-19) and 2 spot analyses for fused glass beads (JA-1, JF-1, JB-1a, JGB-1) of reference rock powders issued by the Geological Survey of Japan. conc.: arithmetic mean concentrations in wt. ppm (wt. % in bold face); 1σ standard deviation of the repeat analyses; MDL: minimum detection limits for the sum spectrum, representing 99% confidence limits; AAS: accepted values determined by atomic absorption spectroscopy (Nihon Tekko Kyokai, 1964); rec.: recommended values issued by Geological Survey of Japan (Imai *et al.*, 1995); n.a.: not analyzed; - : undetected.



第7図 各種吸収体 (フィルター) を組み込んだ扇形ホイールのスケッチ 下部のつまみを回す事で、重なっている2枚のホイールを動かし、様々な吸収体の組み合わせを実現できるしくみになっている。

Fig. 7 Schematic drawing of the exchanger of absorber. The exchanger consists of two sectorial wheels on which six absorbers are mounted. The sectorial wheels act independently by a bayonet action mechanism, so that a suitable combination of the absorber for each measurement is selected.

ソーバーの種類を選択する。

g) γ 線の遮蔽と真空度

γ 線のバックグラウンドはそれほど大きくないので、考慮する必要はないとしている。試料室の真空度は 2×10^{-6} torr程度である。

3.2 積算電荷の測定法

発生する特性 X 線の強度は照射したビームの電流量に比例するので、測定時間中に試料に実際に照射されたビームの全電流量 (有効積算電荷量) を知る必要がある。CSIRO では、以前はチョッパーによるサンプリングをしていたが、試料室内にモーターを置くと排熱その他の問題があるので、現在は試料に打ち込まれたターゲット電流をデジタル化してスケーラーに積算している。この場合、その電荷が二次電子として失われる可能性があるが、試料と対物レンズの間に -500 V の電圧をかけたサプレッサーでそれを防いでいる (第8図)。このサプレッサーは真鍮製で、太さ 1 mm、直径約 20 mm のリング状になっており、検出器側の一部は試料からの X 線を遮らないようにカットされている。ターゲット電流を測定する場合、ホルダーと周囲の試料室とは電氣的に絶縁されていることが必要である。積算電荷の測定のもうひとつのポイントは、不感時間の補正である。半導体検出器

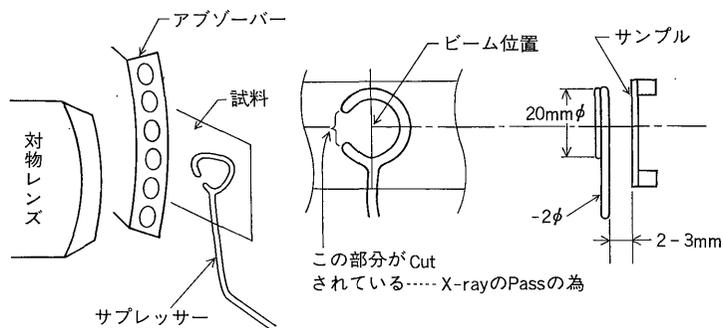
の不感時間は数 ns なので問題ではないが、アンプや AD コンバーターによる不感時間は 10 ms 以上になることがあるので無視できない。補正を行わないと、ターゲット電流の合計値は有効積算電荷よりも過大になる。補正法としては、アンプや AD コンバーターの不感時間の間にそれらから送られてくる busy signal とスケーラーのゲートを同期して、その間のターゲット電流を測定しないようにする。そのようにすれば、live time のターゲット電流だけを測定できる。

3.3 ソフトウェア

従来 PIXE 法では thin target と呼ばれる厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜試料を分析することがほとんどであった。そのため通常の地球科学の薄片試料など厚みのある thick target の分析値を得るには thick target 用の定量プログラムが必要となる。ここでは、CSIRO の thick target 用定量プログラムを説明する。なお、このプログラムは CSIRO から購入できる。

a) 構成

データ処理のソフトは Fortran 77 で書かれており、Digital Equipment Corporation の μVAX 上で動作する。このソフトは第9図のようなパッケージになっており、測定したスペクトルを、各元素の濃度の関数として



第8図 A カセグレンレンズ (対物レンズ), 吸収体ホイール, サブレッサー, 及び測定試料の位置関係を示すスケッチ. B サブレッサーを正面からみたところ, 完全な円ではなく一部がカットされた形になっているが, これはX線を通すための設計である. C サンプルとサブレッサーの距離を示すための側面図.

Fig. 8 Schematic diagram of a negatively biased ring electrode (suppressor) for accurate measurement of the integrated charge. a) The optical system and geometry of the suppresser. b) A part of the ring electrode is cut for passing the characteristic X-rays from the sample. c) The geometry of the suppresser and the sample surface.

計算したモデルスペクトルとフィットさせることで, 各元素の濃度を計算する (Ryan *et al.*, 1990 a, b).

まず最初にスペクトルの骨格部分を作る主要元素の情報 (マトリックスの組成) をデータとして入力する. 組成の情報は, EPMA によって得ることが望ましいが, 理想的な化学式や一般式の情報でもよい. また, 微量元素については, 濃度はわからなくても存在すると考えられる全ての元素をリストアップしておく. このデータを基に, LAYER プログラムの TAT アルゴリズムで, 各元素からの特性 X 線の収量が計算される. また, この情報を受けて, 各元素の全てのスペクトル線の相対強度が REL アルゴリズムで計算される. これらの計算では, イオン化断面積, 阻止能, 質量吸収係数, 及び二次蛍光励起と自己吸収の効果が考慮され, 検出器やアブソーバーのパラメータとは独立に, 収量や相対強度が計算される. 各元素について 16 本の L 線, 9 本の K 線 (オージェ放出を含む) が考慮され, 原子番号 27 以上では $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, 原子番号 52 以上では $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ が独立に処理される. この相対強度のデータは PIXE-FIT プログラムに送られる.

測定したスペクトルは PIXE-FIT プログラムに送られ, そこで, LAYER プログラムからのデータにより造られたスペクトルとのフィッティングが最小二乗法 (χ^2 検定) で調べられる. 最初に SNIP アルゴリズムによって, 測定したスペクトルのバックグラウンドを決定し, 次に, そのスペクトルからエスケープピークや各ピーク

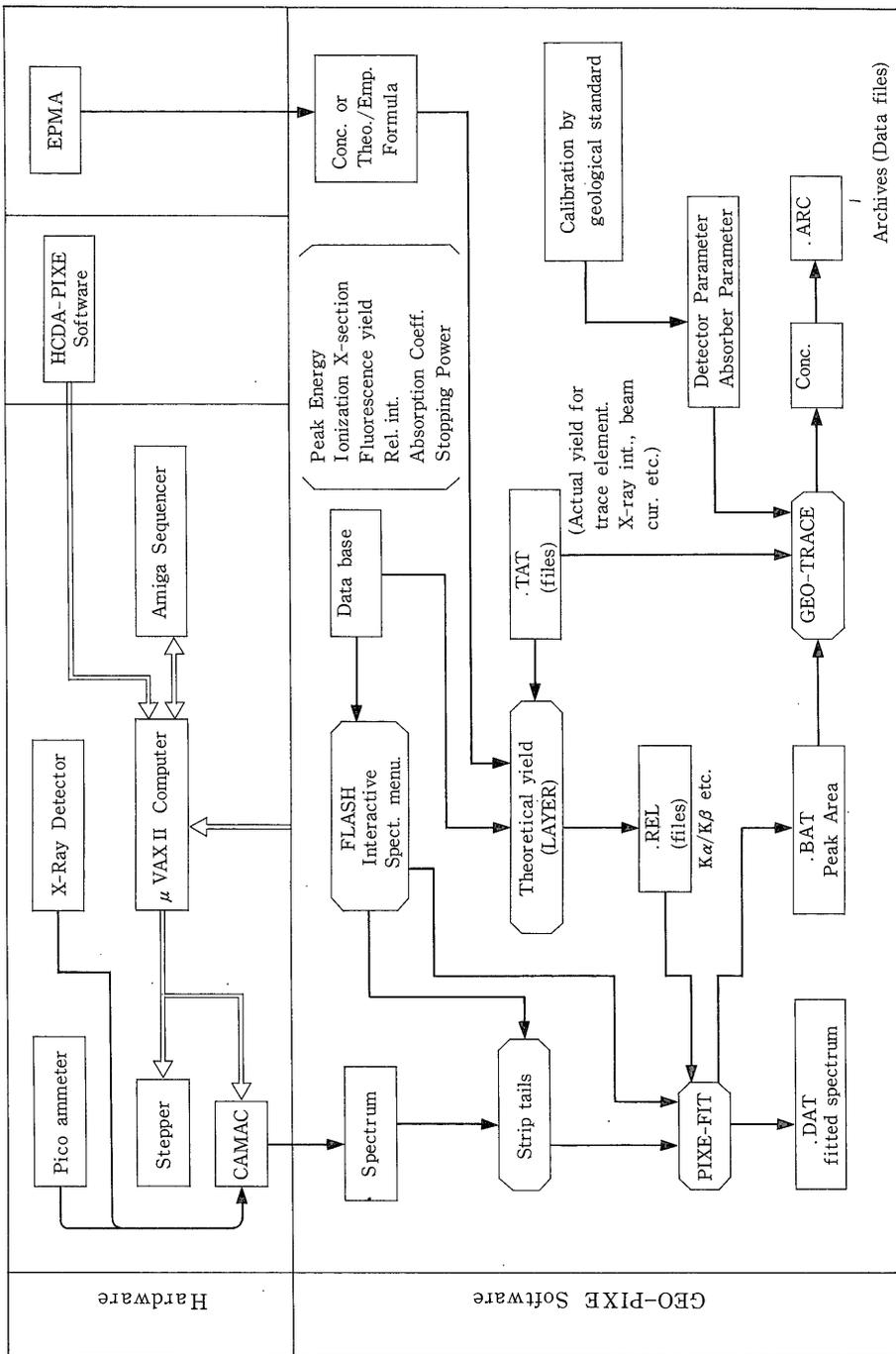
の低エネルギー側の裾を除去する. エスケープピークとは, 入射する特性 X 線が Si (Li) 半導体検出器内で Si の K 吸収端の分だけエネルギーを失うことによって生じる随伴ピークのことで, それぞれの元素のピークの低エネルギー側の約 1.75 keV 離れたところに生じる. 主成分元素などによる極めて強いピークがあると, このエスケープピークの強度も無視できなくなり, それが目的とする元素に重なって測定の精度及び検出限界を悪くする. 例えば, Fe $K\alpha$ のエスケープピークはちょうど Ti $K\alpha$ の近くにあるため, 鉄の多い試料では Ti の測定精度は低く, 検出限界も高い.

モデルスペクトルの合成では, まず, REL アルゴリズムで計算した相対強度が検出器の効率やアブソーバーの透過率によって補正される. この相対強度に 3 次のもまで考慮したパイルアップを加え, 更に, 実測データのバックグラウンドを合わせることで, モデルスペクトルを合成する. このモデルスペクトルと処理された実測のスペクトルを最小二乗法でフィットさせる. 最終的にフィットさせたモデルスペクトルの各ピークの面積強度を BAT アルゴリズムで計算する. この強度のデータを GEO-TRACE プログラムに送る.

GEO-TRACE プログラムでは, 面積強度, 収量, アブソーバー, 検出器などの情報を基に, 元素濃度を計算する. フィッティングが悪い場合 (χ^2 の係数が大きい時) は, 主成分・微量成分の元素を変化させて, 最初の LAYER プログラムから再び計算を始める. χ^2 の係数が

第9図 CSIRO の定量分析プログラムの流れ。

Fig. 9 The flow of data through the CSIRO PIXE analysis software system.



小さくなる(1に近づく)までこの計算は繰り返され、最終的な結果は ARC ファイルに保存される。最終的な結果の χ^2 の値がまだ大きい場合は、必ず、測定したスペクトルと計算によるモデルスペクトルを実際に目で見て検討し、不一致の原因を探ることが重要である。不一致の主要な原因は、アブソーバーの厚さなどの測定パラメータの入力ミスや、存在候補の微量元素のリストアップの不備などである。特に、微量元素のリストアップを変えると、 χ^2 の値が小さくなりやすい。

b) 装置関数とパラメータの決定

装置のパラメータ(検出器の性質、測定機器の幾何学的条件、アブソーバーの物性等)は GEO-TRACE プログラムでの濃度換算に必要なのでそれらを正確に決定することが重要である。例えば、アブソーバーの厚さ(密度)の1%の誤差は最終的な濃度の計算結果(特に軽元素)に5%の誤差を与える。また、検出器には個性があるので、Be 窓、不感層、金蒸着膜、氷の層の厚さ等の購入時の保証値を薄膜や標準物質、ピンホールアブソーバーの測定等によって調査したほうがよい。

3.4 測定法・精度

a) 試料の状態

測定のための準備は EPMA の時と同じで、試料の鏡面研磨と表面に炭素蒸着を行う必要がある。また、ビームの侵入深さが $\sim 80\mu\text{m}$ 程度なので、厚めの試料が必要で、鉱物粒子の重なりや包有物の存在にも注意する必要がある。クラックや鉱物粒同士に段差がある場合には、導通不良で特性 X 線の放出が不安定で、更に、ターゲット電流が測定できないので、測定不能になることがある。試料の傾斜は $1\text{--}2^\circ$ ならば、影響はない。アブソーバーと試料との間隔が狭いので、ホルダー自体はそれに規制されてほとんど傾斜していないことが予想される。また、ビームの焦点の Z 軸方向の誤差 ($\pm 10\mu\text{m}$) は立体角における誤差としてはわずかでしかない(検出器と試料間の距離: 25mm , 立体角における誤差 = $(0.02/25)^2$)、測定の精度には影響せず、また、ビーム径の違いもほとんど影響しない。ただし、ビーム径の変化により隣の鉱物粒を引っかけて測定すると困るので、ビーム径は粒径よりも小さくしなければならない。

測定精度は主に積算電荷に依存し、通常の微量元素の測定では、統計的に十分な精度を得るためには、 $2\text{--}3\mu\text{C}$ の積算電荷が必要とされる。通常の鉱物では絶縁破壊を避けるために、ビーム電流値は 10nA 以下に抑えるが、ガネットなどは 15nA でも破壊は生じないとのことである(Sie, 1995)。これらのビーム電流値の場合、測定時間は 20 分程度である。測定時間を短縮するために電

流値を上げる場合、計数率の問題はアブソーバーを更に厚くすることで対処したほうがよい。

b) 積算電荷の測定の問題点

積算電荷は、ターゲット電流を測定することで行われるが、二次電子の放出や試料の伝導性の影響があるため、必ずしもターゲット電流の合計値が有効積算電荷と一致するかどうかは分からない。CSIRO では、サプレッサーの使用により、二次電子放出の影響を最小にしていること、表面の炭素蒸着で表面の導通を同じにしていることから試料による違いはなく、ターゲット電流は有効積算電荷とほぼ等しいとしている。ただし、鉱物中の主成分元素の Fe を EPMA と PIXE の両方で分析すると、PIXE の方が EPMA よりも 7.5% 程度小さい値を与える(Ryan *et al.*, 1990 a)。これは、ターゲット電流の測定では、有効積算電荷を少なく見積る傾向があることを示している。この過小評価の割合が試料ごとにあらかじめ分かっていたら、真の積算電荷を得ることも可能である。PIXE の微量元素分析では、最終的に計算された主成分の濃度を EPMA で測定した濃度で規格化し、積算電荷の誤差を相殺するというも行われている(Ryan *et al.*, 1990 a, b)。

3.5 測定精度と正確度

a) スチールの分析

CSIRO における PIXE の分析精度を検討するために、組成が既知のステンレススチール(GK-19)を測定した。ステンレススチールは、Cr と Fe と Ni 等、原子番号が 2 番ずつ異なる元素が多量に入っているため、二次蛍光励起の補正を検討するのにも適した試料である。測定は、Al ($200\mu\text{m}$) のアブソーバーを使用して、ビーム径 $30\mu\text{m}$ 、ビーム電流 6nA 、積算電荷 $2\mu\text{C}$ の条件で、同一ポイントを連続 7 回繰り返し測定した。一回の測定時間は約 10 分である。この分析では、標準物質の測定を必要としないが、試料の測定に先立って、原子吸光法により決定された主成分(Fe, Cr, Ni, Mn)の濃度(日本鉄鋼協会, 1964)をマトリックスの情報として入力した。このマトリックスの情報はそれほど正確でなくても良い。これは、フィッティングの段階で主成分元素の濃度を変化させながら計算を行い、構成元素の最適の組成を決定するためである。

金属は鉱物と異なり良導体なので、二次電子による電荷の損失は少ないと考えられる。CSIRO のソフトウェアの中には、絶縁体測定用の積算電荷の補正係数が組み込まれているので、良導体の測定の場合、測定した X 線強度に較べて積算電荷を過大評価することになり、元素濃度を少なく算出することになる。また、同一のポイン

トを繰り返し測定すると、チャージアップや表面温度上昇などの表面状態の変化に伴って特性 X 線の発生効率が減少する。つまり、それぞれの元素同士の特性 X 線の相対的な強度は変わらないが、絶対強度は徐々に減少することになる。そこで、この試料では、測定不能な C, N, P, Si, S 以外の元素を除くとほぼ合計 100% になるので、主成分元素の合計値を 100% とする規格化を行った。

測定の結果は第 1 表に示した。表中の conc. ($\pm 1\sigma$) が 7 回の定量結果の平均値とその繰り返し測定での標準偏差 (1σ) である。MDL はその元素の検出限界で、これはフィッティングの際のバックグラウンドの形状や、通常の特性 X 線のピークとは異なるエスケープピークやパイルアップの重なりによって決まり、その試料の構成元素の種類と濃度及び測定条件によって決まる値である。AAS は原子吸光法による推奨値 (日本鉄鋼協会, 1964) を示す。主成分元素 (太字) の単位は wt.% で、微量元素は wt.ppm である。

Gk-19 の測定結果では、7 回の繰り返し測定での精度 (dev.) は極めて高く、平均で 4% となっている。PIXE による定量結果と原子吸光法による推奨値を比較すると、Mn, Cu の値はあまり一致していないが、それらを除けば PIXE による定量値は 5% の誤差で推奨値と一致した。特に、Fe $K\beta$ と完全にその特性 X 線が重なる微量元素の Co の濃度もほぼ 9% の誤差で一致していた。Mn のピークは Cr $K\alpha$ と Fe $K\alpha$ の強いピークに挟まれているため誤差が大きくなったと考えられ、また、Cu も Ni $K\beta$ の強いピークの影響を受けていると考えられる。各元素の面積強度の測定誤差は 1% 以下であるが、アブソーバーの厚さ推定の誤差が 1% 以上あるので、全体の結果に平均 5% 前後の誤差が出るという。これが測定誤差の主要な原因であるとしている (Sie, 1995)。Co $K\alpha$ のように完全に他のピークと重なってしまう場合、前者と後者の面積強度の比が 1% 以上になっていないと検出はできないことになる。二次蛍光励起の補正の問題についても今後、検討が必要である。EPMA と比較すると、全体の傾向として主成分元素の定量については EPMA の方が高い正確度である。これは、PIXE よりも EPMA の方が補正法として細かい部分まで考慮できるのに対し、PIXE では遷移確率などでやや複雑な補正を必要とし、まだ改良の余地があることを示しているのかもしれない。ただし、微量成分の分析の正確度についてはほぼ満足できるものであるといえる。特に、原子吸光法では検出不可能な微量の As や Nb も検出されている。

d) ガラス試料の測定

珪酸塩試料の微量元素の定量性を検討する目的で、地質調査所の JA-1, JF-1, JB-1a, JGb-1 をガラス化したものを CSIRO の PIXE で測定した。これらのガラスは、粉末岩石試料を両端を溶接した白金チューブに封入し、高周波をかけることで 3 分程度で溶融させ、その後、水に投じて急冷して作成された。これらのガラスは、EPMA によって主成分元素の不均質性がないこと、顕微鏡によって微小な包有物がないことが確認されている。更に、筑波大の PIXE (ビーム径 2mm) によって各元素の相対存在度が地質調査所の推奨値とほぼ一致していることを確認した。

CSIRO の PIXE での測定は、Al (200 μ m) のアブソーバーを使用して、ビーム径 30 μ m, ビーム電流 20 nA, 積算電荷 2 μ C, の条件で行い、直径約 1mm のガラス試料のコアとリムを 1 回ずつ測定した。測定結果は両者を平均したものである。1 回の測定時間を約 15 分程に抑えるためにやや高い電流値で測定したので、Fe のパイルアップが認められた。また、この測定でも標準物質を用いないで定量するために、測定に先立って地質調査所の推奨値 (Imai *et al.*, 1995) による主成分の濃度をマトリックスの情報として入力した。

測定結果は第 1 表に示した。標準偏差は、ガラス中の微量元素の不均質性によるものである。Rec. は地質調査所の編纂による推奨値である。検出限界 (MDL) は試料と元素によって異なるが、Fe よりも質量の小さな元素では、数 10~数 100 ppm で、Fe よりも大きな質量の元素では数 ppm である。ただし、3MeV の陽子ビームを使用する場合は、Ba よりも重い元素の検出限界は数 10 ppm 以上となる。PIXE による定量値と推奨値を比較すると、元素別では、やはり Fe の影響を受ける Co と Cu の誤差が大きい。ただし、Fe 含有量の少ない JF-1 でも誤差が大きいことは検討の余地がある。それらを除けば、PIXE による定量値は約 15% の誤差で推奨値と一致しており、標準物質を用いない微量元素の定量法としては、ほぼ満足できる結果となっている。更に正確度の高い定量分析を行うためには、ガラスの不均質性の影響を除いて考えると、1) パイルアップが生じないように低い電流量で長時間かけて測定すること、2) 測定箇所 Fe 濃度を EPMA で定量し、その結果と PIXE で測定した Fe の強度を合わせるように各元素のピーク強度を規格化すること、の 2 点が重要であると考えられる。特に今回の測定では、データ解析のソフトによりパイルアップは計算上、除去できるとして、Fe のパイルアップの発生を無視して高電流で測定を行った。しかし、パイルアップが発生するとバックグラウンドの形状や高エネ

ルギー側の元素の測定精度と検出限界が悪くなるため注意が必要である。また、主成分元素で容易に定量できる Fe を内部標準として利用することで、10% 以下の誤差で定量することも可能になるであろう。

4. 結 語

以上、地球科学に求められる PIXE の性能と現状を CSIRO を例として概観した。本調査では、地球科学試料専用 PIXE は通常の物理学実験用の装置とは異なる性能を必要とすることが明らかになった。地球科学において必要な装置は、単なる PIXE ではなく、まさにプロトンマイクロプローブとよぶべきものである。また、CSIRO において実際に鉄鋼試料及びガラス試料を分析することで、PIXE の分析精度と問題点についても明らかにすることができた。

CSIRO の重イオン分析施設は、鉱床探査のトレーサーとなる微量元素を分析し、資源産業を支援する目的で 15 年ほど前に設置され、特に、加速器を中心とした高感度分析の手法の開発を進めてきた。現在まで、ダイヤモンドの探査法を確立するなど PIXE による研究はめざましい成果を挙げている。主要なスタッフは、物理学者が 3 人、地質学者が 1 人、イオン源及びエレクトロニクスの維持と調整に技官 2 人がいる。いずれのスタッフもその装置の開発と応用に専念しており、他の仕事・研究との掛け持ちは一切していない。また、専門家は物理、地質ともにお互いの研究の先端状況について良く把握しており、何を必要とされているのかを熟知している。これらの事実も、今後、PIXE を開発する上で重要なポイントであると考えられる。

謝辞 本稿の内容の一部は工業技術院流動研究「PIXE の資源探査への応用に関する基礎研究」の成果である。現地における取材、実験は資源環境技術研究所特別研究「超微粒子を経由したレアメタル系高機能性膜の創製」の一環として行った。以上の研究計画を承認、支援された地質調査所企画室、国際協力室各位に御礼申し上げる。また、CSIRO で装置の詳細、測定法などについて議論していただいた Soey H. Sie 博士、Chris G. Ryan 博士、日頃 PIXE についてご討論頂いている筑波大学地球科学系末野重穂教授、株式会社アプコの紀本静雄博士、

標準岩石試料の入手に便宜をはかって頂いた地質調査所地殻化学部の方々、ガラスの調整でお世話になった筑波大学自然学類出口匡氏にも深く御礼申し上げる。また、粗稿を査読していただいた地質調査所鉱物資源部の月村勝宏博士にも御礼申し上げる。

文 献

- Cabri, L.J. (1988) Applications of proton and nuclear microprobes in ore deposit mineralogy and metallurgy. *Nucl. Instr. Meth., Phys. Res* **B30**, 459-465.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series" *Geochem. J.*, **29**, 91-95.
- 日本鉄鋼協会 (1964) 関西分析研究会頒布標準試料分析結果.
- Ryan, C.G. and Griffin, W.L. (1993) The nuclear microprobe as a tool in geology and mineral exploration. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B77**, 381-398.
- Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H. and Griffin, W.L. (1990 a) Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B49**, 271-276.
- Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H., Griffin, W.L., Suter, G.F. and Clayton, E. (1990 b) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B47**, 55-71.
- Sie, S.H. (1995) Private communication.
- Sie, S.H. and Ryan, C.G. (1986) An electrostatic "Russian" quadruplet microprobe lens. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B15**, 664-668.

(受付: 1996 年 7 月 23 日; 受理: 1996 年 9 月 3 日)