

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2018～2022
課題番号：18H00753
研究課題名（和文）百年、千年後の影響を見据えた文化財にやさしい陽子線励起単色X線による蛍光X線分析

研究課題名（英文）X-ray fluorescence analysis harmless to cultural heritages for the next 100-1,000 years

研究代表者
小栗 慶之（Oguri, Yoshiyuki）

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：90160829
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,370,000円

研究成果の概要（和文）：貴重な文化財試料に含まれる微量元素を、試料の損傷を抑えつつ高感度で測定する方法として、金属標的への陽子線照射で発生した準単色X線を励起源とする蛍光X線分析（PIXRF）系を作製し、その特性を調べた。日本画を模擬したCuを含む標準試料を測定してその検出下限を評価し、また一次X線スペクトルの測定から試料の受ける線量を計算した。その結果、測定対象元素の吸収端に一次X線エネルギーを合わせることで、在来型XRFに比べ同じ検出下限性能を得るための線量を大幅に低減できることが分った。Cu系及びCo系顔料を混合した模擬試料も測定し、Cu標的を用いるとCoだけを選択的に高感度・低線量で測定できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
人文科学と理工学の境界領域に位置する横断的分野の研究課題であり、従来医療や機器分析等で用いられてきた一般的なX線装置では利用されなかったMeV級イオンビーム技術を積極的に採用したことに技術的特徴がある。従来とは異なるメカニズムを用いて比較的lowコストで単色の高品質なX線を発生させ、これにより文化財に含まれる微量元素の高感度・低線量分析を可能とした点に学術的意義がある。貴重な人類の文化遺産を傷つけることなく、より精密に測定評価して後世に伝えてゆくための有効な手法を提案したもので、文化財科学だけでなく、将来は体内微量物質の直接測定等、様々な技術分野への展開も期待される点で社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：As a low-dose high-sensitivity trace element analytical method for precious cultural heritage samples, we constructed and tested an X-ray fluorescence spectrometry system which uses quasi-monochromatic X-rays generated by irradiating a metal target with a proton beam as an excitation source. Cu-containing standard samples simulating Japanese paintings were measured and the detection limit for Cu was evaluated. As a result, it was found that by matching the energy of the primary X-ray to the absorption edge of the element to be measured, the dose to obtain the same detection limit performance as compared to conventional XRF can be significantly reduced. A simulated sample containing a mixture of Cu- and Co-based pigments was also measured, and we found that Co could be selectively measured with high accuracy and low dose using a Cu target.

研究分野：イオンビーム応用工学

キーワード：蛍光X線分析 陽子線励起X線放出 吸収端 検出下限 放射線損傷 吸収線量 文化財 無機系顔料

1. 研究開始当初の背景

文化財に含まれる微量元素の分析には、高い感度だけでなく非破壊なことが強く求められる。例えば荷電粒子励起 X 線放出 (PIXE) 分析法は、重荷電粒子を直接照射するため試料が放射線損傷を受ける可能性がある [1]。一方、文化財分析に広く用いられている蛍光 X 線分析 (XRF) は、検出下限性能は一般に PIXE よりやや低い [2] もの、試料の損傷は比較的少ない。しかし、線量が非常に大きい場合は変色等の損傷 [3] も報告されている。

この問題に対処するには、二次 X 線 (蛍光 X 線) の収量を低下させずに一次 X 線の線量を減らす必要がある。その手段として、図 1(a) のように一次 X 線を単色化して測定対象元素の吸収端ピークよりわずかに上とそのエネルギーを合わせ、蛍光 X 線の発生にあまり寄与しない成分を排除する方法がある。しかし、従来の XRF 分析で使われる X 線管からの X 線のスペクトルは図 1(b) のように連続であり、この目的には不向きである。一方、金属標的に MeV 級の陽子線を照射すると、図 1(a) のようなほぼ特性 X 線だけからなる単色性の高い X 線を発生できる。この準単色 X 線を試料に照射すれば、低い線量で損傷の少ない XRF 分析が可能となる。また、散乱された一次 X 線が X 線スペクトル上で測定すべき蛍光 X 線に干渉しないため、バックグラウンドが減少し検出下限が大幅に下がることも期待される。研究代表者らはこの陽子線励起 X 線を励起源とした XRF 分析 [4]、すなわち PIXRF (Proton-Induced XRF) を用いて、生物中の微量元素を生きたまま測定できる超低線量 XRF を開発した [5]。しかし、PIXRF 法の研究例は未だ世界的にも少なく、特に検出下限性能と試料に与える放射線損傷の関係の詳細は良く分かっていない。

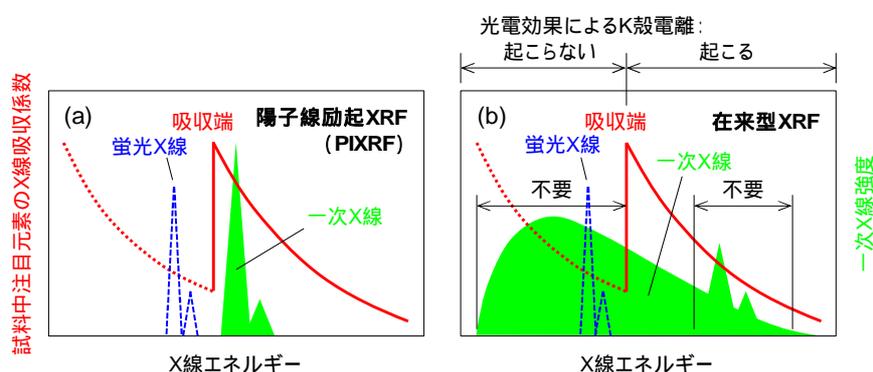


図 1: PIXRF (a) と在来型 XRF (b) における一次 X 線及び二次 X 線 (蛍光 X 線) のエネルギースペクトル、並びに試料中注目元素の X 線吸収端構造

2. 研究の目的

まず、比較的放射線損傷を受けやすい有機材料を主成分とした文化財の PIXE 及び XRF 分析を想定し、それぞれ陽子線、X 線照射に伴う目に見えないミクロな放射線損傷を評価する手法を確立する。次に微量元素を含む標準試料及び模擬文化財試料の PIXRF 分析を行い、微量元素の検出下限と試料に与える損傷の間のトレードオフの関係性を調べる。X 線管を用いた等価な在来型 XRF 測定も行って両者を比較し、PIXRF 法の有効性を実証するとともに、実用化への問題点や開発課題を明らかにする。並行して、実験に必要な強度の一次単色 X 線を発生するため、イオン源の高強度化を中心に一次陽子線の発生に用いる加速器系の開発改良も行う。

3. 研究の方法

(1) 一次陽子線発生用加速器のイオン源の高強度化

陽子線発生用タンデム静電加速器で用いる冷陰極 PIG 型負イオン源は、その構造上、プラズマ閉じ込め用磁場がビーム引き出しギャップに漏洩するため、ビームが偏向を受け、加速器への入射効率が低下する。この問題を解決するためビーム引き出し電極内に逆方向の磁場を発生する小型永久磁石を設置し、ビーム軌道を補正する実験を行った。補正の効果は、ペーパーポット法によるエミッタンス測定及びファラデーカップによるビーム電流測定により評価した。

(2) 陽子線及び X 線照射に伴う試料の放射線損傷の評価

国内の古文書や日本画の分析を想定し、これらの基材として用いられる和紙 (麻紙、厚さ 4.5 mg/cm^2) を試料とした。まずこれに東工大タンデム静電加速器からの 2.5 MeV 陽子を照射した。照射は真空中 ($2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) で行った。ビーム電流は 1.2 nA 、照射時間は 10 分で、照射フルエンスは 4 mC/cm^2 である。試料の組成の変化をモニターするため、照射中にその場で PIXE 分

析とラザフォード後方散乱 (RBS) 分析を行った。照射後の試料の色の変化は、目視及びデジタルカメラで撮影した写真の解析により評価した。写真は 256 階調のグレースケールに変換後、ビーム照射部と非照射部の画像強度を比較することで変色の度合いを定量化した。また、照射前後に試料をフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析装置 (Spectrum Two, PerkinElmer) で測定し、ミクロな化学結合の状態変化を調べた。次に、比較のため小型 X 線管 (Mini-X, Amptek) からの連続 X 線を同じ試料に照射 (管電圧 50 kV で 10 Gy 程度) し、同様に損傷を評価した。

(3) PIXRF 分析

日本画用青色顔料に含まれる銅 (Cu, K 吸収端エネルギー = 8.98 keV) の分析を想定し、絵具の基材である膠を模擬したゼラチンに硫酸銅(II)五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を Cu 濃度で 1,000 ppm 及び 10,000 ppm 混入させた標準試料を作製した。

実験装置系を図 2 に示す。Cu の吸収端エネルギーよりわずかにエネルギーの高い K_α X 線 (9.87 keV) を発生するゲルマニウム (Ge, $\phi 6$, 高千穂金属) を陽子線の標的とした。これに 2.5 MeV の陽子線を照射し、発生した準単色 X 線をポリキャピラリー X 線レンズ (Unisantis Europe) で試料上の直径 250 μm の領域に照射した。発生した蛍光 X 線は Si-PIN 半導体 X 線検出器 (XR-100CR, Amptek) で測定した。得られたスペクトルより Cu- K_α X 線の収量とバックグラウンドを評価し、Cu の検出下限 [6] を計算した。次に X 線検出器を試料位置に置いて一次 X 線を直接入射させ、一次 X 線のエネルギースペクトルと光子フルエンスの絶対量を測定した。この結果とエネルギー吸収係数のデータ [7] から試料の受ける線量を計算した。

一方、比較のために小型 X 線管を用いて等価な来型 XRF 分析も行い、検出下限と試料の吸収線量を求めた。管電圧を 20 kV とし、厚さ 15 μm のアルミニウム製フィルターを通すことで X 線スペクトルのピークが Cu の K 吸収端付近に来るように調整した。

PIXRF 分析の元素選択性を確認するため、日本画用無機顔料である Cu を含む岩群青 (アズライト, ナカガワ胡粉絵具 #731) とコバルト (Co, K 吸収端エネルギー = 7.71 keV) を含む花紺青 (スマルト, ナカガワ胡粉絵具 #860) を重量比 1:1 で混合し、ゼラチン水溶液で溶いて麻紙に塗布、乾燥させた模擬絵画試料を作製した。Ge 及び Cu (K_α X 線エネルギー 8.04 keV) を一次 X 線発生用標的としてこれを PIXRF 分析し、Co のみを分離して測定できるか調べた。

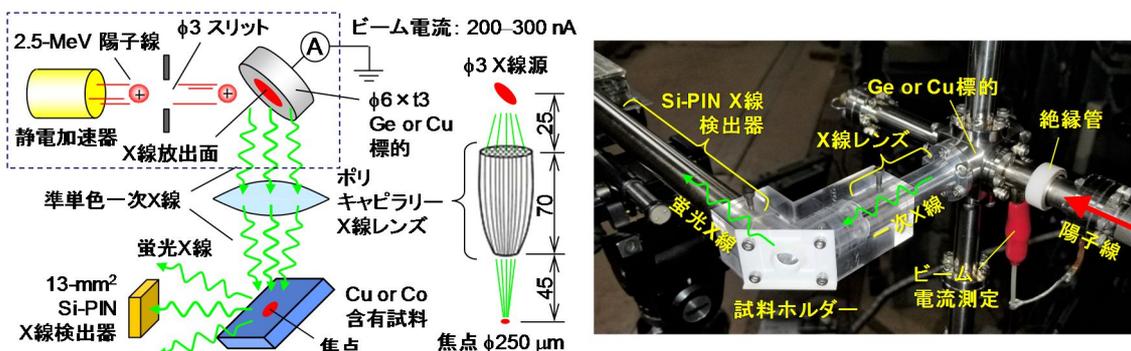


図 2: PIXRF 実験のセットアップ。等価な来型 XRF 実験では、左図の破線で囲まれた部分を小型 X 線管に置き換えて測定。

4. 研究成果

(1) 一次陽子線発生用加速器のイオン源の高強度化

ビームエミッタンス測定の結果、永久磁石の磁場強度を調整することによって引き出し後のビーム軌道の偏向を修正できることを確認した。ビーム電流にも数十%程度の改善が見られた。

(2) 陽子線及び X 線照射に伴う試料の放射線損傷の評価

PIXE 分析を模擬した陽子線照射では、PIXE スペクトル、RBS スペクトルのいずれにも有意な変化は確認できなかった。目視観察でも変色、変型等は全く認められなかった。デジタルカメラで撮影した画像の数値解析でも有意な変色は検出不可能であった。

図 3 の左に FT-IR 測定の結果を示す。陽子線照射によりスペクトルの形状がわずかに変化することが確認でき、陽子線照射に伴う目に見えない試料の変化を検出することができた。図 3 の右に試料表面の吸収線量と各化学結合に対応するピークの高さの変化との関係を示す。線量の増加にほぼ比例して、C-O, CH_2 , OH が失われていくことを確認した。一方、XRF 分析を模擬した X 線照射の場合は、色の変化、FT-IR 測定による化学結合状態の変化のいずれについても検出できなかった。これは陽子線照射の場合に比べ、線量のはるかに低いためと考えられる。

以上の結果を受け、以降では損傷を直接評価することは断念し、代わりに試料が受けた吸収線量を計算することによって影響を評価することにした。

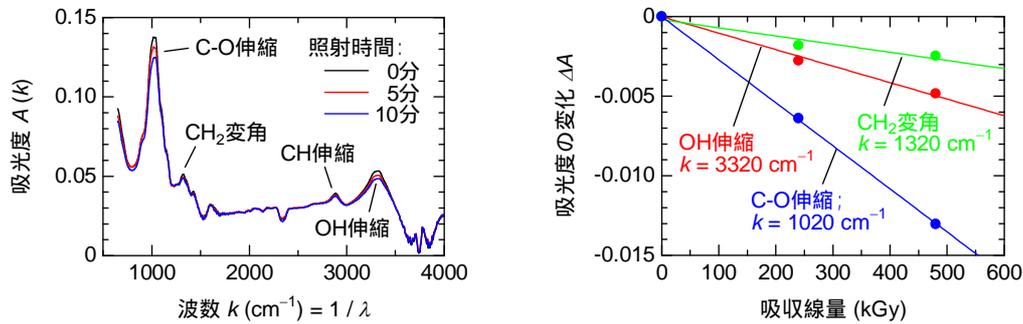


図 3：（左）陽子線照射による FT-IR スペクトルの変化．（右）吸収線量と各ピークにおける吸光度の変化の関係．

(3) PIXRF 分析

図 4(a)に Ge 標的を用いた PIXRF と在来型 XRF の場合の一次 X 線スペクトルの測定結果，及び測定対象原子 (Cu) の吸収端構造 [7] を示す．PIXRF の場合，連続スペクトル成分は見られず，ほぼ単色の X 線が得られた．またそのエネルギーは Cu の K 吸収端よりわずかに高く，効率良く K 殻電離が可能である．このスペクトルから Cu を 1,000 ppm 含む試料に対する吸収線量を求めると，14 mGy となった．一方，在来型 XRF で使われる X 線管からの一次 X 線スペクトルは Cu の K 吸収端にピークを持つものの連続であり，効率の良い K 殻電離に不要な成分を多く含んでいる．このため吸収線量は 430 mGy となった．一方，図 4(b)は Cu 標的を用いて発生させた一次 X 線のスペクトルと Co の吸収端構造を示す．これにより Co を非常に効率良く電離できることが分る．

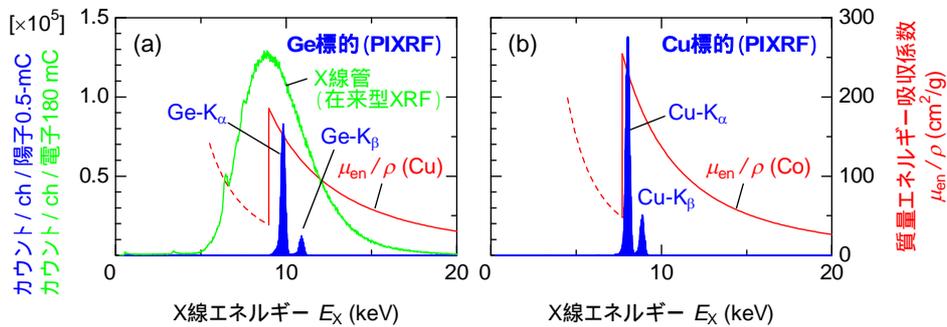


図 4：一次 X 線スペクトルの測定結果，及び測定対象原子の吸収端構造．

図 5 に Ge 標的からの一次 X 線を用いて測定した Cu 濃度 0 ppm (a) 及び 1,000 ppm (b) の標準試料に対する PIXRF スペクトルを示す．0 ppm のとき，入射一次 X 線 (Ge-K_{α,β} X 線) の散乱が見られるが，連続バックグラウンドは非常に少ない．1,000 ppm では Cu のピークが明瞭に見られる．10,000 ppm の試料についても同様の測定を行い，ピーク面積とピークの下バックグラウンドから Cu の検出下限を求めると 80 ppm となった．

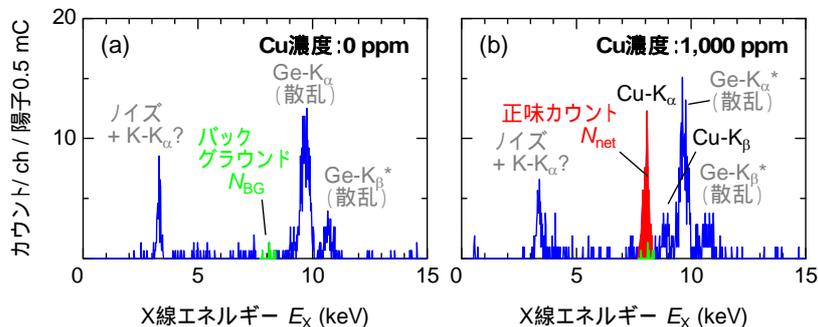


図 5：Cu 濃度 0 ppm (a)，及び 1,000 ppm (b) の標準試料に対する PIXRF スペクトル．

一方，図 6 に Cu 濃度 0 ppm (a) 及び 1,000 ppm (b) の標準試料に対する等価な在来型 XRF 分析の結果を示す．いずれも一次連続 X 線の強い散乱が見られ，よってバックグラウンドは PIXRF に比べて高い．それでも 1,000 ppm では Cu のピークが明瞭に見られる．10,000 ppm 試料でも同様の測定を行い，Cu の検出下限を求めると 30 ppm となった．この値は上記の PIXRF の場合よりも低いが，これは一次 X 線が強く，スペクトル測定の統計精度が高いためである．

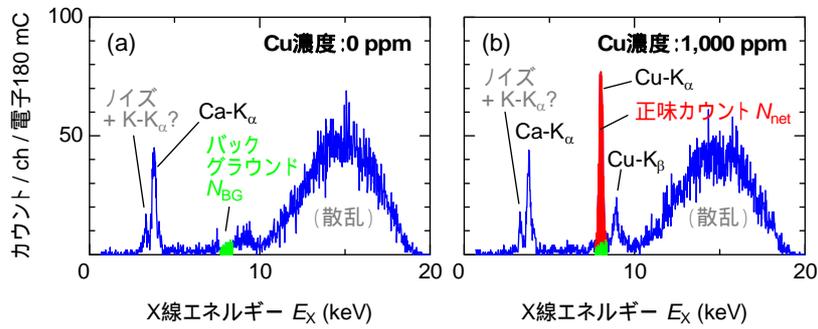


図6：Cu濃度0 ppm (a) , 及び1,000 ppm (b) の標準試料に対する在来型XRFスペクトル。

以上の検出下限 LOD_{Cu} と吸収線量 D に関する実験結果を表1にまとめた。 LOD_{Cu} と D はトレードオフの関係にあり、一次X線を照射して測定を行う試料上の面積を A とすると、 $LOD_{Cu} \propto 1/\sqrt{DA}$ 、よって $D \propto 1/(A \times LOD_{Cu}^2)$ である。そこで、 D を $1/(A \times LOD_{Cu}^2)$ で除した値、すなわち $D \times A \times LOD_{Cu}^2$ を性能指数 FOM_D とし、これを元に低線量性能を評価した。結果を表1に合わせて示す。参考のため、市販の可搬型XRF装置[8]に対する計算結果も示す。結論として、本研究のPIXRF系は、Cuについては他の手法や装置に比べ低線量性能が一桁程度優れていることが確認できた。

表1：PIXRFと他の分析手法・装置の性能のまとめ。

分析方法・装置		測定面積 A (mm ²)	検出下限 LOD_{Cu} (ppm)	吸収線量 D (mGy)	性能指数 FOM_D (mGy mm ² ppm ²)
本研究	PIXRF	0.049	80	14	4×10^3
	在来型XRF		32	430	2×10^4
参考：市販可搬型XRF[8]		25	5 - 7	670	$(4 - 8) \times 10^4$

図7は岩群青と花紺青の混合試料に対する測定結果である。(a)のGe標的の場合、花紺青中のCo濃度が元々低いこともあってCoのピークが小さいが、CoとCuのいずれもピークが確認できる。一方、(b)のCu標的の場合Cuは見られなくなり、Coのみを検出できることが分る。これより、今回のPIXRF分析は、Cu系とCo系顔料が併用[9]され、しかもCuに比べてCo濃度が非常に小さい場合等の分析に有効と考えられる。

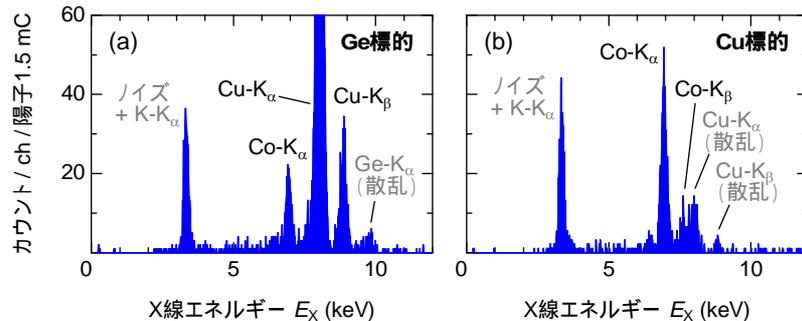


図7：岩群青・花紺青混合試料に対するPIXRFスペクトル。(a)はGe標的、(b)はCu標的からの一次X線を用いた場合の結果。(a)でCu-K α X線のピーク高さは約200カウント/ch/陽子1.5 mC。

参考文献

- [1] Á. Csepregi et al., *Herit. Sci.* **10** (2022) 140.
- [2] S.A.E. Johansson and T.B. Johansson, *Nucl. Instrum. Methods* **137** (1976) 473.
- [3] M. Mantler and J. Klikovits, *Powder Diffr.* **19** (2004) 16.
- [4] D. Sokaras et al., *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 123102.
- [5] K. Ploykrachang et al., *Nucl. Instrum. Meth. B* **331** (2014) 261.
- [6] M. Haschke et al., *X-ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications*, ISBN 978-3527344635, Wiley-VCH (2021).
- [7] S.M. Seltzer, *Rad. Res.* **136** (1993) 147.
- [8] Olympus NDT, *DELTA Family Handheld XRF Analyzer User's Manual* (2012).
- [9] 杉岡奈穂子, 宮内庁京都事務所年報 **3**, 令和3年度 (2022) 92.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Y. Oguri, J. Hasegawa, H. Fukuda and N. Hagura	4. 巻 29
2. 論文標題 FT-IR Measurement on the Damage of Japanese Paper Induced by PIXE Analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of PIXE	6. 最初と最後の頁 33 ~ 42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S012908351950013X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Oguri	4. 巻 6
2. 論文標題 Proton-Induced Ge KX-Ray Source for Low-Dose XRF of Cu in Cultural Heritage Samples	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Laboratory for Advanced Nuclear Energy	6. 最初と最後の頁 47 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Oguri, H. Fukuda, J. Hasegawa and N. Hagura	4. 巻 11:112
2. 論文標題 Low-Radiation Dose XRF Excited by MeV Protons for Cultural Heritage Samples	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Heritage Science	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s40494-023-00946-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小栗慶之, 小林泰智, 長谷川 純, 福田一志, 羽倉尚人
2. 発表標題 陽子線励起単色X線を励起源とした文化財分析用低線量XRF
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会, 1M08, 2019年9月11日-13日, 富山大学五福キャンパス (2019).
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小栗慶之, 長谷川 純, 福田一志, 羽倉尚人
2. 発表標題 PIXE分析に伴う和紙試料の損傷のFT-IR測定
3. 学会等名 第35回PIXEシンポジウム, 2-1, 2019年11月13日-15日, 東京都市大学二子玉川夢キャンパス (2019).
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小栗慶之, 長谷川 純, 福田一志, 羽倉尚人
2. 発表標題 イオンビーム及びX線照射に伴う模擬文化財試料の損傷のFT-IR測定
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会, 3005, 2020年3月16日-18日, 福島大学 (2020).
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽倉尚人, 小栗慶之, 渡部 創
2. 発表標題 都大タンデムの現状 (2019-2020) ~ 冷陰極PIG負イオン源の改良とWDS-PIXEの開発 ~
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z34-2, 2021年3月16日-19日, オンライン (2021).
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Liu, N. Hagura, J. Kawarabayashi and Y. Oguri
2. 発表標題 Particle Orbit Optimization in the Beam Extraction Region of a Cold Cathode PIG Negative Ion Source for Electrostatic Tandem Accelerators
3. 学会等名 17th International Conference on Particle Induced X-ray Emission, P5, 11-15 Oct. 2021, Online (2021). (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉 洪甫, 羽倉尚人, 河原林 順, 小栗慶之
2. 発表標題 タンデム静電加速器用小型冷陰極PIG負イオン源のエミッタンス測定
3. 学会等名 日本原子力学会2022年春の年会, 3C07, 2022年3月16日-18日, オンライン (2022).
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小栗慶之, 長谷川 純, 福田一志, 羽倉尚人
2. 発表標題 Ge標的へのMeV陽子線照射で発生した準単色X線を用いた文化財試料中のCuの低線量XRF分析
3. 学会等名 日本原子力学会2022年秋の大会, 1N01, 2022年9月7日-9日, 茨城大学日立キャンパス (2022).
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小栗慶之, 長谷川 純, 福田一志, 羽倉尚人
2. 発表標題 陽子線励起XRFによる日本画用絵具の低線量分析 - 在来型XRFとの比較 -
3. 学会等名 第36回PIXEシンポジウム, 4-3, 2022年11月26日-27日, 奈良女子大学 (2022).
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	長谷川 純 (Hasegawa Jun) (90302984)	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授 (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	羽倉 尚人 (Hagura Naoto) (00710419)	東京都市大学・理工学部・准教授 (32678)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協 力 者	福田 一志 (Fukuda Hitoshi)	東京工業大学・オープンファシリティセンター・技術専門員 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関