

X線アブソーバーによる銅銭中の微量元素の増感

春山 洋一・斉藤 学

— Increase of sensitivity for trace elements in copper coin by using X ray absorber —

YOICHI HARUYAMA and MANABU SAITO

要旨：江戸時代の銅銭「寛永通宝」に含まれる不純物の濃度分布から産地同定を試みている。元素分析には蛍光X線法とピクシー法を併用している。銅銭の主成分は銅と鉛で、その比率は産地に依存するが銅の割合は60~90%である。銅銭のような厚い金属板を標的とすると、発生するX線の殆どは銅の特性X線になる。この銅からの多量の特性X線は、1) 半導体検出器の計数率を制限する要因となり、微量元素の検出に長時間を要する、2) 半導体検出器の特性から生じる低エネルギー側の裾が、原子番号の小さい微量元素のピークを隠してしまう、という測定上の困難を生じる。

今回の測定では半導体X線検出器の前に薄い金属フォイルを置き、銅の特性X線を選択的に吸収させこの問題を克服することを試みた。使用したアブゾーバーフォイルはコバルト若しくはコバルトとバナジウムを重ねたものである。測定されたスペクトルはX線吸収の理論計算と良い一致を示し、この方法が銅銭中の微量元素の増感に有効であることが確かめられた。

(2000年9月11日受理)

キーワード：アブゾーバー、吸収端、微量元素分析、蛍光X線、産地同定

1. 緒言

考古遺物の産地同定は古代における文化的、経済的交流を解き明かす手掛かりとなる。例えば、大陸からの金属文化が我が国に伝わり、定着したのは何時頃かという問に応えるためには、出上した鉄器や青銅器などの産地を同定することが鍵の一つとなる。文書記録や出土品とその分布から判断ができない場合には自然科学的手法を用いて産地を推定することが有力な方法として認知されつつある¹⁾。なかでも、青銅器の鉛同位体比や須恵器の微量元素比を用いたものは成果を上げつつある。

前報²⁾で我々は微量元素比を用いた産地同定の予備実験として、産地が明確になっている江戸時代の銅銭「寛永通宝」を蛍光X線法とピクシー法を用いて行った。前報では不十分であったピクシー法の結果や銅銭の表面分析については別報³⁾に記してある。一連の測定の結果、砒素、銀、錫、アンチモンなどの微量元素の濃度分布には産地固有と思われるパターンがあることを見いだした。これらの微量元素パターンを詳細に調べることで非破壊の産地同定ができる可能性があることが分かった。

一方で、測定上の二つの問題が明らかになった。一つ

は、銅銭のX線分析を行うと検出されるX線は銅からの特性X線が大部分を占めるため、数少ない微量元素からのX線測定に時間がかかることである。X線のエネルギー測定時にはアンプの整形時間は通常10 μsec 程度必要である。波形歪や偶発の同時係数を減らすためには計数するX線を毎秒1000 カウント程度に制限する必要がある。そのため濃度でパーセント以下、ppmレベルの微量元素からのX線を有意なカウントまでためるのに数10分から1時間近くかかることになる。

他の一つは、簡便な半導体検出器を用いた測定では、表面の不感層や結晶の端での不完全な電荷収集のため、検出されるX線のエネルギー分布は低エネルギー側に裾をひくことから、主要成分の大きなピークの裾付近にピークをもつ微量元素がある場合、その元素の測定は殆ど期待できないことである。

この主要成分からのX線を何らかの方法で測定から取り除く必要がある。その方法として、エネルギー分散型の検出器を波長分散型の検出器に変える、もしくは、吸収端の特性を用いたX線フィルターを作成する等が考えられる。前者は必要な元素のみ検出でき、波形の歪みはなくエネルギー分解能が極めて高いなどの長所がある反面、装置が大きくなること、回折格子の反射効率が悪く

測定時間がかかること、同時計数が難しいため元素濃度を求めるのに手間がかかることなどの短所がある。そこで、今回は簡便な半導体検出器とX線フィルターの組み合わせで、主要成分からのX線を減少させることを試みることにした。

フィルターとして使える金属は銅のK X線付近に吸収端をもつものでなくてはならない。また、その厚さは銅からの特性X線を適度に減衰させるように選択する必要がある。この2点の要請から我々は厚さ20 μm のコバルト薄膜を用いることにした。また、このコバルトフィルターが新たなX線発生源となることから、コバルトの特性X線を吸収させるために厚さ15 μm のバナジウム薄膜を補助的に用いた。

以下、フィルターの選択、実験、結果の順に述べる。

2. X線の透過とアブゾーバーの選択

X線が物質中を通過する際には弾性散乱や光電効果、コンプトン散乱、電子対生成、光核反応等の様々な相互作用が生じる。これらの相互作用の結果、X線強度は物質中を通過した距離に応じて減少する。初期強度 I_0 の単色X線が密度 ρ 、厚さの物質を通過したときのX線強度を $I(x)$ とすると

$$I(x) = I_0 \exp[-(\mu/\rho)x] \quad (1)$$

となることが知られている。ここで μ は質量吸収係数と呼ばれ、物質やX線のエネルギーに依存する量である。コンプトン散乱や電子対生成などの散乱が生じると、相

互作用の計算は複雑になるが、蛍光X線分析に用いる数10 keVまでのエネルギー領域では電子対生成や光核反応は生じず、コンプトン散乱が生じる確率は小さく無視できる。数10 keVまでの低エネルギー領域では、弾性散乱と光電効果が主になる。

光電効果はX線のエネルギーが電子の束縛エネルギー未満では生じないが、束縛エネルギーを僅かに越えたところで最大の断面積をもち、エネルギーの増加と共に小さくなる。この内殻電子の束縛エネルギーに対応するエネルギーは電子殻名を添えてK殻吸収端とかL殻吸収端と呼ぶ。吸収端エネルギーは電子の束縛エネルギーに対応するから、化学結合の影響で束縛エネルギーが僅かに変化するとそれに対応して吸収端付近には微細な構造が生じる。半導体検出器のエネルギー分解能ではその影響は見いだせないの以下で議論では無視をする。

質量吸収係数は上記の過程に対応する反応断面積を用いて以下のように書ける。

$$\mu/\rho = \sigma_{tot}/uA \quad (2)$$

ここで、 u は原子質量単位 ($=1.6605402 \times 10^{-24}$ g), A は標的原子の質量数, σ_{tot} は全断面積である。光電効果と弾性散乱, コンプトン散乱の断面積, σ_{PE} , $\sigma_{Rayleigh}$, $\sigma_{compton}$ を用いて,

$$\sigma_{tot} = \sigma_{PE} + \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{compton} \quad (3)$$

と書くことができる。図1にコバルト原子標的について1~50 keVのエネルギー範囲で、上の断面積を対応する質量吸収係数に変換して示す。この計算にはM. J.

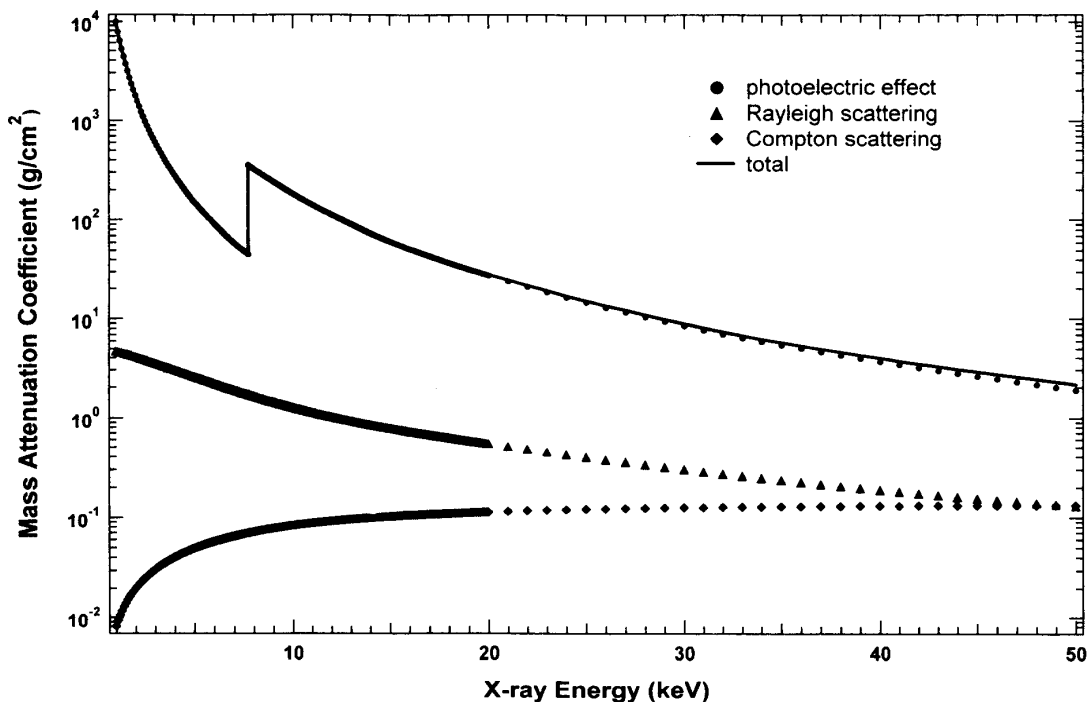


図1 コバルトの全質量吸収係数(実線)および質量吸収係数に占める光電効果(丸), 弾性散乱(三角), コンプトン散乱(菱形)の割合とそのエネルギー依存。

Berger and J. H. Hubbellのプログラム⁴⁾を用いた。

図1から明らかなように、光電効果の寄与が圧倒的に大きいことが分かる。この図で8 keV付近に見られる段差はコバルトのK殻吸収端によるものである。質量吸収係数からある厚さの金属薄膜を通過したときのX線の透過率を求めることができる。上記のコバルトをフィルターとして用いたとき、5~25 μm の厚さの薄膜を用いたときの透過率を図2に示す。(1)式から明らかなように、X線の透過率はフィルターの厚さに関して指数関数的に減衰するので、厚さの選択は慎重に行う必要がある。前回報告したように特徴的な元素はヒ素、銀、スズ、アンチモンなどX線エネルギーで20 keV以上のものであることから、この吸収端を用いたフィルターは銅銭中の重い金属元素の検出に対して有効であることが容易に見てとれる。しかし、一方で数keV以下の低エネルギー側では吸収が著しく、ほぼ完全に排除されてしまうことから、L線を用いた解析はほぼ不可能になることも分かる。また、極めて急峻なK殻吸収端エネルギー付近のX線透過率の変化はスペクトルに歪みをもたらす可能性がある。

表1に銅付近の元素の特性X線エネルギーと吸収端エネルギーを示す。銅の特性X線を選択的に吸収させるためには銅のK X線より僅かに低いエネルギーで吸収端をもつ必要がある。K β 線はK α 線より高いエネルギーを持つが、強度比ではK α :K β ~1.5:0.2程度であり、K α 線の吸収を主に考える必要がある。表1から明らかなように銅のK X線にはコバルトが最適であることが分かる。

表1 原子の吸収端エネルギーと特性X線エネルギー

原子	吸収端 (keV)	K α (keV)	K β (keV)
Ti	4.964	4.510	4.931
V	5.483	4.952	5.427
Cr	5.988	5.414	5.948
Mn	6.537	5.898	6.490
Fe	7.111	6.403	7.057
Co	7.709	6.930	7.649
Ni	8.331	7.477	8.264
Cu	8.980	8.047	8.904

X線フィルターを用いる場合、留意する必要があるのはフィルターからの2次X線の発生である。蛍光X線の発生原理と全く同様に標的に発生し、検出器に向かってくるX線のうち、コバルトのK X線以上のエネルギーを持つものはコバルトのK殻電子を電離し、新たなX線を発生させる。これは厚い標的の場合のマトリックス効果といわれるものと同質の現象である。このフィルターからのX線を除外するためには、更なるフィルターを用いた複合フィルターを構成する必要がある。コバルトのK X線を選択的に吸収させるには表1からマンガンより原子番号の小さい元素のフィルターを用いればよいことが分かる。今回の測定では、我々は、Swann等のピクシー測定⁵⁾の結果に習ってバナジウムフィルターを用いることにした。

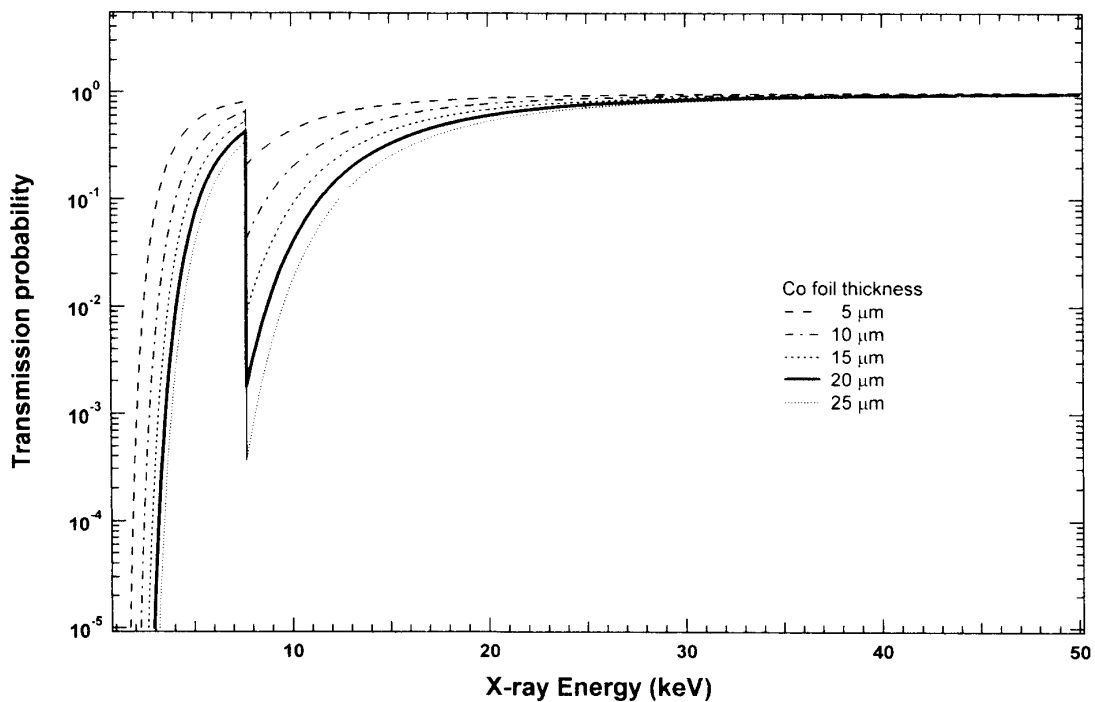


図2 コバルトフィルターを用いた場合のX線透過率の厚さ依存性。

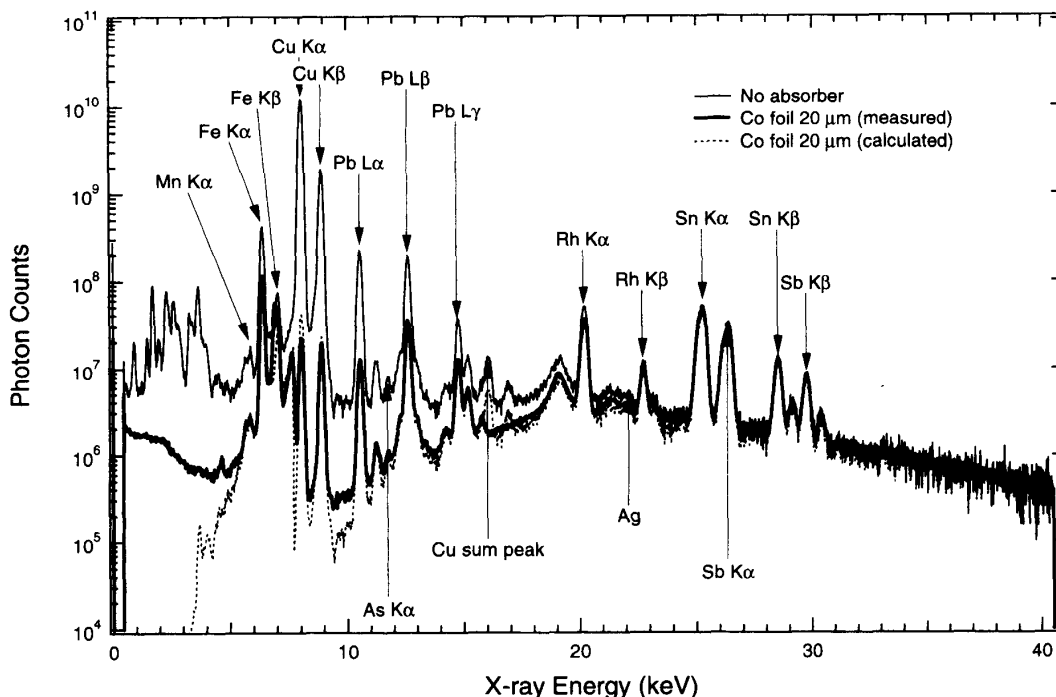


図3 コバルトフィルターの有無によるX線スペクトルの相違。(細線：フィルターなし，太線：コバルト20 μm フィルター，点線：コバルトの質量吸収係数を用いた計算値)

3. 装置と測定結果

測定は蛍光X線法とPIXE法を用いて行った。蛍光X線の測定には前回の測定と同様，本学のエネルギー分散型蛍光X線分析装置(セイコー社，SEA2010)を用いた。

本装置は簡易な測定装置で付加的なフィルターを用いられるようには作られていない。そこで，X線検出器の入口にあるX線コリメーター用の筒に丁度合うように円筒形の短い筒を自作し，そこにフィルターを貼りつけて使うことにした。自作したホルダーは外径13 mm，内径10 mm，長さ6 mmの円筒とした。本装置のX線コリメーターの直ぐ上に可動のシャッターがあり，これとぶつからないようにするために筒の上面を斜めに削り落としである。

フィルターには標的で発生した特性X線や制動X線が当たり，その結果フィルターからの2次的なX線が発生する。従って，フィルターに用いる金属箔の純度が低いと，フィルターに含まれる不純物からの特性X線が標的からのX線に重なり測定精度が悪くなる怖れがある。2次X線の収量はエネルギーにも依るが本装置では1次X線の1/1000程度である。試料のppmレベルの微量元素を問題にする場合フィルターの純度は99.9%程度であれば良いことになる。今回用いた金属箔の純度はコバルトで99.9%，バナジウムで99.8% (good fellow社製)であった。コバルトやバナジウム箔は導電性両面テープでホルダーに貼り付けて用いた。

本装置の測定回路系は完全にブラックボックス化されており，外部に信号を取り出すことができない。フィル

ターの有無による違いを比較するために測定条件を一定にする必要があるが，そのために計測時に表示されるdead timeをほぼ5%になるようにX線管の電子電流を調整して測定した。その他の測定条件は一定にした。電子の加速電圧は50 kV，X線の照射径は3 mm ϕ ，試料室は真空とし，測定時間は3600秒とした。測定に用いた銅線は「寛永通宝」の「宝」の部分で，フィルター調整時にコインの位置が変わらないよう，マークを付けて場所を固定した。測定後に保存されるデータファイルから読み出した数値と共に，表2にフィルター条件と電子電流量やdead timeを一覧表にして示す。

表2 フィルターの有無による測定条件の違い

フィルター	電子電流 計数率*		Time (sec)		Dead time (%)
	(nA)	(cps)	Real	Live	
なし	8	381	3600	3396	5.67
Co(20)	160	7619	3600	3400	5.56
Co(20)+V(15)	240	11429	3600	3401	5.53

ここで，電子電流はX線管に流す電流量で単位はnAである。発生する一次X線量はこの電子電流に比例する。計数率は検出器で計数されたX線の1秒間あたりのX線カウントである。電子電流量と良い比例関係を示していることがわかる。Real Timeはプリセットした時間(秒数)で，Live Timeは検出系が動作していた時間(秒数)を表している。この差をReal Timeで割ったものがdead time(不感時間)で，いずれも同じような値に調整され

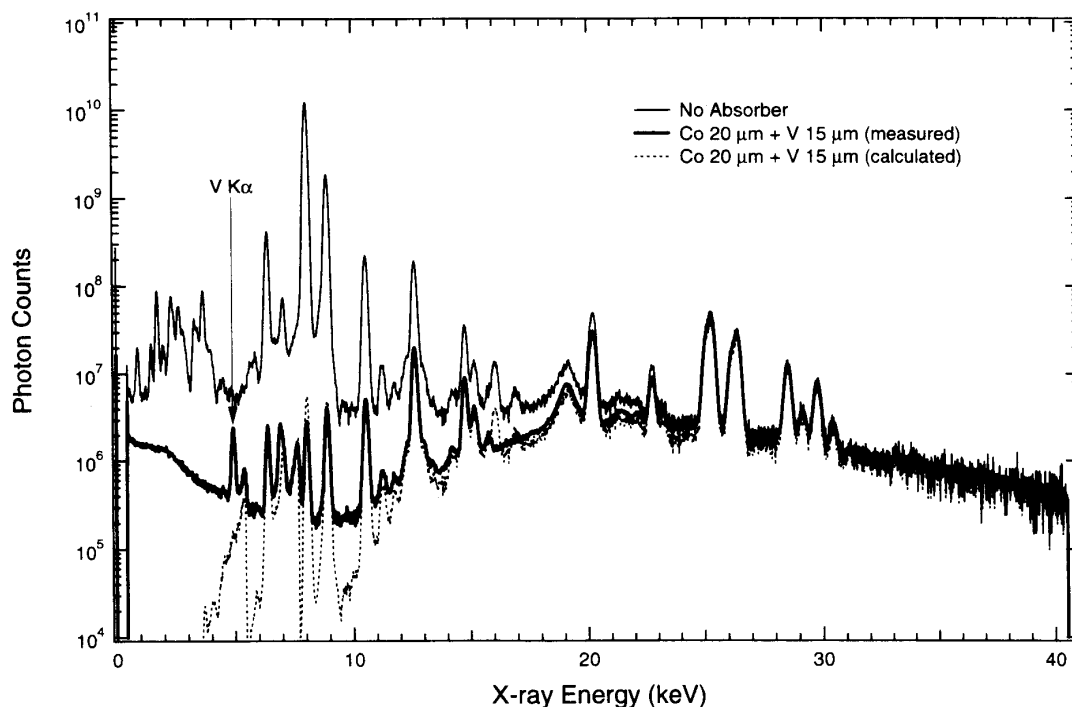


図4 コバルトとバナジウムの複合フィルターの有無によるX線スペクトルの相違。(細線：フィルターなし，太線：コバルト20 μm +バナジウム15 μm フィルター，点線：質量吸収係数を用いた計算値)

ていたことが分かる。20 μm のコバルトフィルターを装着したときにはほぼ20倍の電子電流，計数率になっていることから銅のK X線を吸収されることによって，測定時間は1/20にできることが分かる。同様に15 μm のバナジウムフィルターを加えた場合，測定時間は1/30に短縮できることが分かる。前回の報告の測定は1時間程度要していたが，フィルターの使用によって，ほぼ数分間の測定で前回並の測定ができることになる。

コバルト20 μm のフィルターによるX線スペクトルの違いを図3に示す。比較のためにフィルターによる吸収の少ないサイズのK X線でスケールしてある。ここで，細線はフィルターなしの場合，太線がコバルトフィルターをつけた場合の測定値である。幾つかの元素を参考のためマークしてある。点線は図2で示したコバルトフィルターを用いた場合の透過率をフィルターなしのスペクトルに掛けた計算値である。全体的には計算値と測定値は極めてよく一致している。不一致点は高エネルギー側から16 keV付近のピーク，6.9 keV付近のピークと，3 keV以下の領域である。計算値にみえる16 keVのピークは銅のK X線のサムピークで，測定値ではフィルターが有効に働いているためにサムを生じていない。6.9 keVのピークはコバルトフィルターからの2次K X線である。低エネルギー領域は本来完全に遮断されるはずであるが構造のないバックグラウンドが観測されている。本来見えていたL X線の構造が見えなくなっているのはフィルターされた結果である。従って，この領域に見えているX線はコバルトフィルム内で発生した制動X線による

バックグラウンド成分であると考えられる。このコバルトによる制動X線は10 keV付近まで影響を及ぼし，全体にバックグラウンドレベルを上げている。

コバルトによる特性X線を除去するために，バナジウムフィルムを付加した複合フィルムでの測定も行った。測定結果と計算値を図4に示す。図3と同様に細線はフィルターなしの場合，太線がコバルトとバナジウムフィルターをつけた場合の測定値で，点線が計算値である。図3と比較して新たに見えたバナジウムからの特性X線のみをマークしてある。バックグラウンドやサムピークを除けば計算値と測定値の一致は極めて良い。この複合フィルターを用いることで銀，スズ，アンチモンなどのピークを損なうことなく銅のピークをドラスティックに減少させることができている。銅の裾の部分にピークが見えているが，これはコバルトの吸収端での急激な吸収効果で銅のピークの裾が変形したものでニッケルのピークではなかった。フィルターをかけることでニッケルの存在が顕著になるという期待があったが，この「寛永通宝」にニッケルの存在は見いだせなかった。

4. まとめ

銅銭中の微量元素の効果的検出のために，コバルトおよびコバルトとバナジウムの複合フィルターを用いた測定を行った。アブソーバーでのX線の吸収は理論値と極めて良い一致を示した。適当な厚さのフィルターを用いることで銅のK X線を3桁から4桁程度落とすことがで

き、その結果、微量元素の感度は著しく増加し、測定時間の短縮が見込まれることが分かった。

しかし、銅のKX線を落としても、この裾部分に隠されている可能性のあるニッケルは見いだせなかった。また、アブゾーバー吸収端での急激な吸収により、疑似ピークが新たに発生することが分かった。その意味で蛍光X線での測定は適当な厚さのコバルトのみで十分である。今後、コバルトフィルターを用いて、系統的な測定を行う予定である。

謝 辞

蛍光X線装置の使用に際しては農学部生物資源学科の山田講師に便宜をはかっていただいた。また、アブゾーバーホルダーの制作には京都大学大学院量子理工学センターの吉田助手にお世話になった。環境計測学研究室の4回生の三谷、宗田、室谷、山本諸氏には測定及び解析に協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 田中琢, 佐原真編, 「新しい研究法は考古学に何をもたらしたか」, クバプロ, 1995
- 2) 春山洋一, 齊藤学, 京府大学報(人間環境学・農学) 第51号, (1999)P.23-25
- 3) Y. Haruyama, M. Saito, T. Muneda, M. Mitani, R. Yamamoto and K. Yoshida, I.J.PIXE 9 (1999) 181-188
- 4) XCOMプログラム, M. J. Berger and J. H. Hubbell, NISTのホームページから
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>
- 5) C. P. Swann, Nucl. Instr. and Meth. 197(1982) 237-242