

ポータブルなPIXEスペクトル解析プログラムの開発

春山 洋一・斉藤 学

Development of a portable PIXE spectrum analysis program

YOICHI HARUYAMA and MANABU SAITO

Abstract: We start to develop a X-ray spectrum analysis program for PIXE. Our strategy is to translate the reliable but no more supported old program written in FORTRAN to C. In addition, the following improvements have been done; (i) the software components have been reconstructed so as to allow us easy maintenance and future upgrading. (ii) a drawing routine with GNUPLOT has been adopted instead of the third-party FORTRAN drawing routine which has a machine-dependency and a poor representational power.. This change allows us to reutilize the graphical images of analyzed data and to run the program on the commonly used operating system such as Windows and Linux. (iii) The graphical user interface (GUI) for input parameters have been developed using Perl/Tk.

要 旨: PIXEスペクトル解析プログラムの開発を始めた。サポートがきれた古いFORTRANプログラムをひな形にしてCへの移植を行った。移植に際しては、今後の改良が容易になるようにルーチンの再構成を行った。同時に、機種依存性の強く表現力に乏しかった商用ソフトを用いた描画ルーチンをGNUPLOTで実装した。この結果、画像イメージの再利用が容易になり、また、現時点での主要なOSであるWindows, Linuxで使えるようになった。また、コマンドラインによる入力部分をPerl/Tkを用いて視覚的に扱えるように改良した。

(Accepted October 3, 2005)

はじめに

加速器を用いる粒子励起X線法（以下PIXE法）は高感度な多元素分析法として評価が定着しており、環境科学、考古学、鉱工業、医学・生物学などの様々な分野で使われている¹⁾。本研究室でも環境科学の立場から大気浮遊粉塵^{2,3)}や水中⁴⁾の微量元素分析を行ってきた。また、考古学への応用として古銭の産地推定^{5,6)}や土器の産地推定の可能性を検討してきた。PIXE法で得られるX線スペクトルは一般的なX線分析法で得られるスペクトルと本質的には変わりはなく、主要には内殻空孔生成後の様々な遷移に対応した特性X線と電離電子や入射イオンなどによる制動X線で構成される。X線の測定は結晶格子を用いる波長分散型の検出器かシリコンやゲルマニウムをベースとした半導体を用いるエネルギー分散型の検出器で行う。元素分析用途での測定は多元素を同時に効率よく測定でき、扱いが簡便なエネルギー分散型検出器

を用いることが多い。エネルギー分散型検出器のエネルギー分解能は年々改良が加えられてきているが、今日でもおおよそ120~130eV程度である。このエネルギー分解能では軽元素における副殻からの遷移を分離できず、隣り合う元素の特性X線との間での重なり合いを生じる。その結果、得られるX線スペクトルは各元素の特性X線（K-X線やL-X線）及び制動X線との複雑な重ね合わせとなる。従って得られたX線の解析にはコンピュータを用いたピーク分離が必須となる。

解析プログラムはコンピュータの目覚ましい発達と共に進歩してきた。京都府立大学でPIXEを始めた1980年頃は大型計算機のガンマ線解析プログラムを改良して使ったり、当時やっと実用に耐えるようになりつつあったPCで簡易な解析プログラムを開発して使ったりしていた。近年ではPC性能が飛躍的に向上し、かつての大型計算機を凌駕するようになったため、PCベースの解析ソフトが使われるようになってきている。それらはフリーウ

エアからから大学の研究室が商品化しているものまで幅広く存在する。PIXEの元素分析法としての精度は今や解析ソフトの能力に強く依存するようになってきていることから、国際原子力機関 (IAEA) はPIXEスペクトル解析ソフトの比較を行っている⁷⁾。この比較は各ソフトウェアの優劣を判定するものではないが、既知試料のX線スペクトルに対するフィッティングを行い、元素同定能力、定量性の処理能力の傾向を明確にしようという意図をもっている。最新の比較は2002年に行われている。

比較に使われたプログラムはオーストラリアの科学産業研究機構 (CSIRO) が開発したGEOPIXE⁸⁾ (2005年現在GEOPIXEIIになっている)、カナダのゲルフ大学のPIXEグループによるGUPIX⁹⁾、オーストラリア原子力委員会によるPIXAN¹⁰⁾、ハンガリーの原子核研究所によるPIXEKL¹¹⁾、仁科記念サイクロトロンセンターの世良氏によるSAPIX¹²⁾、ベルギーのアントワープ大学が開発しCANBERRA社が販売しているWINAXIL¹³⁾と南アフリカのウィットウォーターズランド大学によるWITSHEX¹⁴⁾である。比較は予め測定された4種類のサンプル (大気粉塵、合金、生物試料、ガラス) と26種類の単一元素のX線スペクトルを解析することで行われた。各サンプルスペクトルに対するフィッティングの合い具合は χ^2 で評価される。これは全体としての一貫性を評価するが、個々の元素やピークへの合い具合は評価できない。そこで、あるべき元素の発見ミスや存在しない元素の偽ピークの割合を別途評価している。

結論としては、全てのプログラムは妥当なフィッティングを行っているが、誤差を少なく見積もる傾向があること、偽ピークや発見ミスがあることなどが指摘され、まだ、プログラムの改善の余地があることが報告されている。実際、多くのプログラムは複雑なスペクトルの扱いを現象論的なレベルで実用化しており、厳密さという点では不満が残る。原子物理学の進歩と共にPIXEスペクトルの本質的な認識も深まりつつある。それらの成果を素早く取り入れることが出来るようになってきていることが好ましい。また、多くのプログラムは特定のOS上で動くように作られている。計算機の日覚ましい発展を考慮するとプラットフォームに依存せず、長期間にわたって使えるようにポータブルな解析プログラムを作成することが好ましい。

プログラム開発

我々の研究室で従来解析に用いてきたが、サポートが切れ今後の発展の見込みがなくなったPIXANをひな形にして、新たな解析プログラムを開発することを目標にした。因みに上述したプログラム比較の中でPIXANは他のプログラムに比べやや χ^2 が大きく、偽ピークを作りやすいが、反面、発見ミスは少ない傾向にあることが判明している。アルゴリズムの全面的な見直しを想定しながら、

当座の開発にあたっては、以下の点に留意した。

第一にPCでは使いにくいFORTRANプログラムをCに移植し、プラットフォームを問わず使えるソフトにする。FORTRANは豊富な科学技術計算用のパッケージが完備しており、言語自身もまだ発展をしているが、プログラム言語としては時代遅れの感が否めない。構造化を視野に入れると、Cへの移植が最も妥当だと判断される。また、必ずしもフリーソフトにこだわるわけではないが、フリーで使えるCコンパイラはプラットフォームを問わず存在する。これはネットワーク上で多くの研究者、開発者に協力を仰ぐ点では大切な点であろう。

次に、図の描画能力の向上がある。現プログラムでは描画にはマイクロソフト社のFORTRAN用の描画ライブラリを用いている。そのためプラットフォームが固定している。また、かなり古いPCの規格に合わせているため画面解像度は低く、発色も16色に限定されている。表現力が低い上に、画像は一時的なフィッティングの確認だけで、再利用はできないというものである。図の描画はフリーの描画ソフトを用いることで解決した。

最後に、ユーザインタフェースの向上がある。元々が大型計算機用のプログラムを流用しているので入力パラメータは逐次入力するように設定されており、使い勝手はかなり悪い。途中で入力ミスがあると、再度始めからやり直さなくてはならない。これをGUIインターフェースに変更した。設定ファイルの読み込み、保存も通常のウィンドウズやマックのインターフェース類似のものとし、以前に作成した設定ファイルの再利用を容易にできるようにした。

プログラム開発環境は以下の通りである。開発に使用したPCは2000年3月に発売されたシャープ社製のMebius PC-FJ120M (CPU: Celeron-450 MHz メモリ: 196 MB) で開発時の2004年時点ではかなり処理能力の低いPCである。OSはMicrosoft Windows 2000を用いた。プログラミング言語はCで開発環境はフリーのBorland C++ Compiler 5.5¹⁵⁾とエディタであった。描画ルーチンにはGnuPlot¹⁶⁾を用い、本体のCプログラムでパラメータファイルを作成し、描画時に呼び出すようにしてある。GUI構築にはPerl/Tkを用いたが、これはウィンドウズ上で動くフリーのパール環境、Active State社¹⁷⁾のActivePerl 5.6.1 built 638に含まれている。

スペクトル解析ルーチンはPIXANのものを移植しているだけなので、本質的に新しいアルゴリズムはない。PIXANのプログラムについては詳細な解説とFORTRANソースが本体に付属しているのでそちらを参照されたい。今回は将来的な構造化のために処理ルーチンなるべく短い単機能な複数のサブルーチンから構成しなおした。プログラム全体の構成を以下に示す。

- 1. TkPIXAN.pl : バッチ処理ファイル作成用GUI
- 2. TkBATTY.exe : ピークフィッティングプログラム
 - battypc.h
 - calc.h
 - TkBATTY.c
 - read_runfile.c : データ読み込み
 - set_reference.c : ピーク位置と強度, 減衰係数設定
 - calc.c
 - fitting.c : 非線形フィッティング計算
 - plot.c : 描画パラメータ設定とgnuplotの呼び出し
- 3. THKMAKER.exe : 定量解析用バッチ処理プログラム
 - THKMAKER.c
- 4. THIKPC.exe : 定量解析プログラム
 - THIKPC.c

1. TkPIXANは、ピークフィッティング用のバッチファイルを作成するプログラムでPerl/Tkを用いて作成したGUIである。元プログラムが大型計算機用なので、バッチファイルを使って、一挙にスペクトル処理をして、結果を出力する仕様になっていた。このバッチファイル方式は解析パラメータが確定した後は有効だが、解析の初期では偽ピークの作成やピークの発見ミスを避けるために、フィッティングの χ^2 を見ながら解析パラメータを変更する作業をしなければならない。よってこの作業に柔軟に対応するためGUIを作成することにした。フィッティングパラメータはGUIのウィンドウから必要と

ころだけ書き換えて入力できるようにし、また、そのパラメータファイルは保存・読み出しが出来るようにした。C言語でGUIを作ると移植性に問題を生じることから、この部分は多くのプラットフォームで利用できるPerl言語を用いることにした。Perl/Tkは元々はPerl言語を用いてX Window System上で動作するアプリケーションソフトを作成するためのライブラリでPerl Tool Kitをつづめたものである。現在ではMicrosoft Windowsにも移植されており、ActiveState社から公開されているActivePerlをインストールすれば使用できる。Perl/Tkで実装できるGUIの表現力は高くはないが、X線スペクトル解析用途には十分である。作成したGUIを図1に示す。

2. TkBATTYは、スペクトルフィッティングを行うファイルである。既に述べたようにソースをCに移植した。上に示したように、可読性をあげるために複数のファイルに分割されている。コンパイルのためのMakefileも作成した。TkBATTY.exeは単独で使用せず、TkPIXANから自動的に呼び出される。このプログラムの中のgnuplotを用いた描画ルーチンは新たに作成されたものである。その描画を図2に示す。図では白黒であるが、実際の表示では赤が測定値、緑がフィットした元素からのX線を示す。ピークの近傍には対応する元素名が表示される。青でバックグラウンドを表す。従来のPIXANでは図の保存、再利用ができなかったが、描画パラメータを設定してgnuplotを呼び出すという形式に変更したので、必要があれば、描画パラメータ部分を保存しておくだけで、いつでも、再利用できるようになった。

3. THKMAKERと4.THIKPCは、フィッティングから得られたピーク面積及び試料の材質と構造から絶対値を定量するプログラムであり、これらもCに移植した。プログラムの内容は、試料中でのビームの到達深さを計算し、それぞれのビームの通過点から発生したX線が、材質と厚みから受ける減衰率を計算するものである。ルーチン

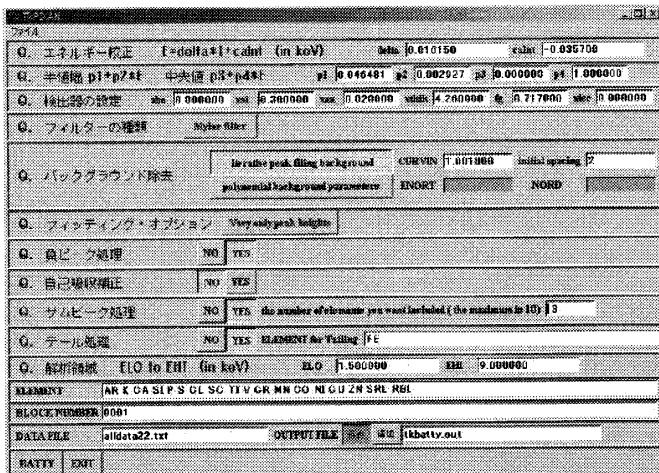


図1 Perl/Tkで作成したGUI。解析するエネルギー範囲や元素名を容易に設定できる。

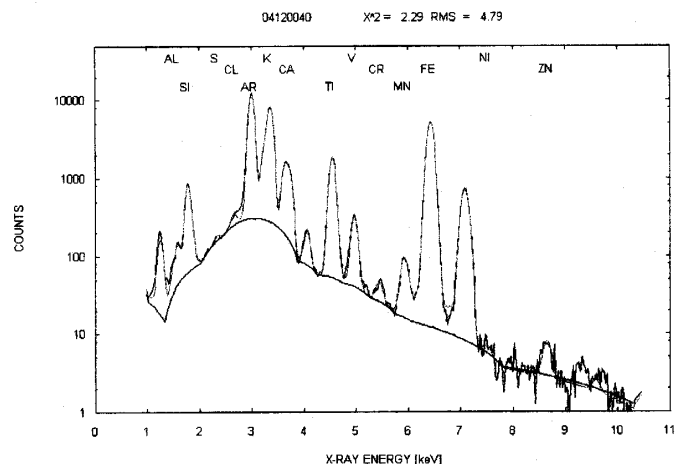


図2 gnuplotを用いたX線スペクトル表示及びフィッティング結果。

の多くがスペクトルフィッティングを行うTkBATTYと重なることから将来的には統合することを検討している。

これらのプログラムを用いて、2004年度の卒業研究のXRFのスペクトル解析およびPIXEスペクトル分析を行った。計算結果はオリジナルのPIXANと比較して相違のないことを確かめた。今後、解析プログラムのアルゴリズムの見直しなどを通して、より精度の高い解析プログラムを作成していく予定である。

謝 辞

このプログラムのコーディングは2004年度の卒業生、岡田芳文君が行った。開発に関わる記録及びプログラムは岡田君の卒業論文にまとめられている。また、このプログラムの実証的な確認は同期の卒業生でPIXE法による土の産地分析を行った中山千歳さん、XRF法でブラックバスに含まれる鉛の分析を行った長田太一君による。ここに記して謝辞とする。

参考文献

- 1) S.A.E. Johansson and J.L. Campbell, "PIXE: a Novel Technique for Elemental Analysis", John Wiley & Sons, Chichester (1988).
- 2) 青木敦, 春山洋一, 片山幸士, 吉田紘二, 京都府立大学学術報告 (理学・生活科学), 第36 B巻 (1985) 55-59.
- 3) Aoki, A., Haruyama, Y., Mimura, T., Sci. Rep. Kyoto Pref. Univ., Nat. Sci. & Liv. Sci., 37, (1986) 73-77
- 4) Tomita, M., Yoshida, K., Norizawa, K., Nagai, R., Mukai, T., Fukuzawa, F., Haruyama, Y., Tozaki, M., , International Journal of PIXE, 2, (1992) 57-63
- 5) 春山洋一, 齊藤学, 京都府立大学学術報告・人間環境学・農学, 第51巻, (1999) 23-28
- 6) Haruyama, Y., Saito, M., Mitani, M., Muneta, T., Yamamoto, R., Yoshida, K., Comparison between XRF and PIXE in Old Coin Analysis, International Journal of PIXE, 9 (2000), 181-188.
- 7) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Intercomparison of PIXE spectrometry software packages, IAEA-TECDOC-1342, Vienna (2003)
- 8) Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H., Griffin, W.L., Nucl. Instr. and Meth. B49 (1990) 271-276.
- 9) Maxwell, J.A., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., Nucl. Instr. and Meth. B43 (1989) 218.
- 10) Clayton, E., PIXAN, The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package, AAEC/M113, 1986.
- 11) Szabo, G., Borbely-Kiss, I., Nucl. Instr. and Meth. B75 (1993) 123.
- 12) Sera, K., Futatsugawa, S., Nucl. Instr. and Meth. B109/110 (1996) 99-104.
- 13) Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F., Van Espen, P., X-Ray Spectrom. 23 (1994) 278-285.
- 14) Lipworth, A.D., Annegarn, H.J., Kneen, M.A., Nucl. Instr. and Meth. B75 (1993) 127.
- 15) ボーランド社,
<<http://www.borland.co.jp/cppbuilder/freecompile/>>
- 16) gnuplot homepage, <<http://www.gnuplot.info/>>
- 17) ActiveState社, <<http://www.activestate.com/>>