X線計数分光器の研究 (第I報)

On a Geiger-Mueller Counter Spectrometer
for X-Ray Analysis (Part 1)

大阪大学工学部精密工学教室 篠田 軍治 戸村 光一

(昭和25年8月16日受理)

Gunji SHINODA and Teruichi TOMURA

Faculty of Engineering, Osaka University

The characteristics of G-M counter spectrometers are discussed. The most suitable type obtained for X-ray analysis is automatic recording one having a constant fractional standard deviation tank circuit. As shown in Figs. 5 and 6, if we intend to reduce the errors as low as 5%, the speed of rotation of a counter-tube must be reduced to nearly half of the constant RC type, i.e. 3.6 degree/min. and 6 degree/min. respectively. But when only the peak values of reflected X-rays are required, considerably high speed of rotation will be used without serious obstructions. (Received August 16, 1950).

1 緒 言

X線測定法として Geiger-Müller 計数管を用いると、廻折角と同時に散乱線強度をも定量的且迅速に測定することが出来、又或る場合には自動記録も可能である等便利な点が多いので、写真法に代つてこの方法が用いられる様になりつつある。更に計数管そのものも Kr ガスの使用や、長さや圧力を大にする 方法等により量子効率が高められ、感度の点でも優れたものとなつてきている。そのため蛍光X線による X線分光化学分析¹⁾が行われたり、二試料の比較を直接行う等²⁾利用範囲も拡大されてきている。ところがその計数方法に於ては計数速度計法が自動記録の可能の点で直接計数法より優れているにも不抱、精度及び取扱

い上直接計数法に一步をゆする状態である。そこでこれらの点を詳細に検討し、X線分光器用として最も適したものを得ようと努めた。

2 直接計数法と計数速度計法

計数管よりの脈動を計数する方法としてはある時間内の脈動の数を直接計数する直接計数法と脈動の数の平均 time-rate を測る計数速度計法とがある。勿論前者に於ては分解能を上げるため n 進計数装置を附加したり、或は読取りを容易にするため十進法による scaler を用いたりはあるが、そのいづれに於ても測定値に現れる統計的変動は脈動の分布が Poisson の分布をなしているときは平均二乗偏差が測定された脈動数の平方根に等しく、従つて測定値のもつ蓋然誤差はこの値の逆数の 0.6745 倍となる。故に測定脈動数を適当に選べば統計的変動を必要な値以下に保つことが容易である。かゝる理由から直接計数法としては一定時間内の脈動数を測るより、一定計数をなす時間

1) H. Friedman and L. S. Birks: *Rev. Sci. Instruments* 19, 323 (1948).

2) C. H. Christ and E. F. Champayne: *Rev. Sci. Instruments* 19, 872 (1948).

を測る方が合理的であり、かゝる目的に適した自動計数装置が用いられる様になつてきている。このやうに直接計数法では測定精度を自由に選ぶことが出来るが、X線解析の如く連続的変化をなしているものを測るときは十分接近した多くの点を測定しなければならず変化の急激な処程密に測定する必要が生ずる。従つて測定結果の予想の明確な場合以外は全角度に亘つて密に測定しなければならず、いたづらに多くの時間を費すこととなる。ところが計数速度計法では強度変化の模様がすぐ分るため上の欠点が補なわれる。更に自動記録を行かせた場合は測定時間はやゝ延びるが測定に要する労力は全くはぶかれる。

しかしながら測定精度の上では直接測定法に到底及ばない。尚又計数速度計法では統計的特性がタンク回路により決るため、直接計数法の如く自由に選択することは出来ない。更に大きな缺点として作動の不安定な点が挙げられる。即ち直接計数法では計数装置に入る脈動の形は或る範囲内ならば測定値に何等の影響をも與えないが、計数速度計ではタンク回路へ入る脈動の波形そのものが指数を変化させる。

3 計数速度計

計数速度計には以上の様な欠点があるが、これを取除くことができれば前述の如くX線解析用として最も適當であるので以下これに関する色々な問題を検討してみる。先づ第一は統計的特性の問題である。これは計数速度計のタンク回路で總てが決つてしまう。次が作動の安定度の問題であり、主としてタンク回路へ送り込まれる脈動の均一性に左右せられる。その他脈動の安定回路とタンク回路との結合回路及びタンク回路のレスポンスをメーターに指示させる指示回路の安定度等がある。

4 タンク回路とその統計的特性

計数速度計のタンク回路には従来の抵抗と蓄電

器とを並列につないだ定 RC 型³⁾ と新しい方式の定 $F.S.D.$ 型⁴⁾ とがある。定 $F.S.D.$ 型は二極管の熱陰極より放射される電子の速度分布が Maxwell の分布をなしていることを利用した直流の対数測定回路と蓄電器とを並列につないだもので統計的特性は計数速度とは無関係に常に一定の値を示し、更に指示は対数目盛となるので読取り誤差も常に一定となる。この他この中間のものとして統計的特性は前者に、指示は後者になる型もある。⁵⁾

以上の代表的二型式とその特性とを第1図及び第1表に示す。⁶⁾

第1表で分る如く定 RC 型ではレスポンスは計数速度と直線的関係を有し蓄電器の値には関係しない。蓄電器はただ脈動を平均化する働きをする。統計的変動はタンク回路の時定数 RC と計数速度 x との積に依つて決り、計数速度の大となる程変動が少くなる。従つて必要なる精度と使用範囲に應じて時定数の値が決つてくる。実際には

第1図 代表的タンク回路

Fig. 1. Typical tank circuit

定 RC 型は正負いづれの脈動でも働くが、定 $F.S.D.$ 型は正脈動に対してしか働かない。実際の回路では電位管の格子を図の陽極の代りに使用すると次段の格子電流の影響が入らずに、測定範囲が廣くなる。

3) RC の値が一定であるのでこのように呼んでおく。

4) Fractional Standard Deviation が一定になるのでこのように名づけておく。

5) Evans and Meagher: *Rev. Sci. Instruments* 10, 339-343 (1939).

6) 詳細は英文日本物理学会誌に発表予定

Table I

	Const. RC type	Const. F. S. D. type
Response	$V = qxR$	$V = -690A \log xq + \text{Const.}$
F. S. D.	$\sigma = (2xRC)^{-\frac{1}{2}}$	$\sigma = 0.0408(q/AC)^{\frac{1}{2}}$
Equilibrium time	$T_e = RC(\frac{1}{2} \ln 2xRC + 0.393)$	$T_e = \mp 300 \frac{AC}{qx} \left\{ \ln \left(\frac{p}{1 \pm p} \right) - \ln \left(\pm \frac{x}{x_0} \mp 1 \right) \right\}$

where V : Tank circuit response in volts
 q : Electric quantity of an equalized pulse in coulombs
 R : Tank circuit resistance in ohms
 x : Mean counting rate in sec.^{-1}
 A : Constant determined by cathode temperature $= kT/e$
 k : Boltzmann constant
 T : Cathode temperature in $^{\circ}\text{K}$
 e : Elementary charge in e.s.u.
 σ : Fractional standard deviation caused by statistical fluctuation
 T_e : Equilibrium time in sec.
 p : Probable error $= 0.6745\sigma$
 x_0 : Counting rate at the time $t=0$
 C : Capacitance in Farads

$\sigma = (2xRC)^{-\frac{1}{2}} = (2 \frac{V}{q} C)^{-\frac{1}{2}}$ であるから C を一定に保つて R のみを切換えれば各感度に於ける σ の値を同一にすることが出来る。次に平衡時間 T_e とは希計数からある計数値 x を測定する場合、時間的遅れによる誤差が統計的蓋然誤差以内に入る最小時間を与えるものであつて同じ時定数では計数速度の大なる程測定に時間のかゝることを示している。

定 RC タンク回路の以上の特性に対し、定 $F. S. D.$ 型では全く異つてくる。レスポンスは計数速度の対数と直線関係を持ち、そのため指示の読取りに起る誤差は常に一定となる。この点定 RC 型では指示に反比例した誤差が入るため single range の使用範囲は $1:10$ 位となる。従つて時定数の問題だけでなく、読取り誤差の点から何段もの切替を必要とする。特にこの点は同じ range で行はねばならない自働記録の場合大きな缺点となり、不注意に使用すれば小さな反射は記録されない結果となる。定 $F. S. D.$ 型ではかような缺點は現れず適当な真空管を使用すれば $1:10^4$ の対数指示が可能である。更に時定数は計数速度に應じて自働的に変化するため蓋然誤差が計数速度に無

関係に一定となることも大きな利点である。平衡時間は対数性のため定 RC 型の如き形にはならず、計数速度が x_0 から x に変化したときの遅れの誤差が蓋然誤差以内に入る時間で表される。そしてこれは第1表に示される如くであるが複号は上は計数増加のとき下は減少のときを示す。平衡時間には計数速度の大なる程短くなると云う特徴をそなえている。一例としては $p=3\%$ のとき計数速度 0.5 sec^{-1} から 1 sec^{-1} 及び 1000 sec^{-1} を測定するに要する時間は約12分半及び2.4秒である。

5 脈動の一定化

計数速度計の指示が安定であるためには全回路作動が安定であらねばならない。即ちX線電源を始め、計数管電源及び計数速度計電源の一定であることが必要であるが、これらについては既に多くの回路が発表されている。更にかようにして電源を一定にしても計数管そのものの性質として回復時間に於ける脈動の変化はさけ得らねないので次にこの脈動の一定化について述べる。

現在のところこの目的のために利用されているのは蓄電器の特性である。即ち定抵抗を通しての

放電特性を利用した単撃型発振器と一定電圧の下に於て蓄電器に貯えられる電氣量を利用するものとの二種類がある。前者は周知の如く trigger circuit の変形であり第2図に示される如きものである。使用真空管は三極管、五極管いづれでもよく、又両真空管の結合は陽極-格子結合でもカソード-ソロロウ結合でも同じであるが、筆者等の経験では回路と trigger 入力との間の干渉による作動の変化を除くために第2図の様なものを使う方が良く思う。V₂ と外部との結合は僅かであるからこれによる干渉は認められなかつた。この回路では脈動を一定化する働きは図の RC によりなされる。即ち脈動により作動した状態

第2図 単撃型発振器

Fig. 2. One-shot multi-vibrator

6C6を二本使った単撃型発振器。入力回路との間の干渉がないので脈動等化回路として最も適当である。出力矩形波脈動の巾はRCにより決まる。

が旧に復するのは V₁ の第三格子が或る値にもどつたときである。従つて作動から停止までの時間は前記の電圧と時定数 RC により決つてくる。その結果一定の形の矩形波脈動が得られることとなる。但しこのときの trigger pulse の巾は矩形波脈動の巾より短いことが必要で、若し長い場合には出力脈動の巾は入力脈動の巾と等しくなつてしまう。この点は全回路を直接正弦波で校正するとき問題となる。⁷⁾

次に蓄電器に貯えられる電氣量を利用する方法

7) 第3図の回路と結合すれば直接正弦波で校正可能である。

で筆者等の実験したもののは第3図の回路である。この回路では負脈動は十分大で脈動時には真空管は cut-off の状態になることが必要である。脈動が入ると蓄電器 C は Rec 1 とタンク回路及び r を通して充電され、B 電圧とタンク回路のレスポンスとの差に C を掛けただけの電氣量が貯えられる。即ちタンク回路をこれだけの電氣量が通過したこととなる。

脈動が終ると蓄電器の電荷は Rec 2 により放電される。勿論上記の電氣量が一定であるため

第3図 脈動等化回路の一例

Fig. 3. A circuit for equalizing pulses.

タンク回路へ送り込まれる脈動は蓄電器 C の働きにより等化される。Rec 1 及び Rec 2 は二極管でも鉱石整流器でも内部抵抗が小さなものであれば良い。タンク回路が定 F. S. D. 型である場合だけは Rec 1 の逆方向の抵抗が十分大であることが必要となる。

にはタンク回路のレスポンスが B 電圧に比して十分小さく、更に脈動の巾の影響が入らないために rC の時定数が脈動の巾より十分短いことが必要である。⁸⁾ rC の値が十分小さければ Rec の方向は逆にしてもよいし、又正脈動でも作動するが、正脈動の場合は蓄電器 C の絶縁抵抗は十分大きいことが必要である。

6 結合回路

タンク回路にレスポンスが生じた場合、この回路の前段のインピーダンスが小さければその影響を受けて直線性が失われる。これを防ぐためには両者の間に結合回路を入れるのが良い。結合回路

8) Rec 1 の内部抵抗は r に比し小であり、又タンク回路はキャパシティブであり、しかもその値は C に比し大であるから省略しても良い。

には五極管を使う法, カソード・フォロワーによる方法及び二極管を用いる方法等がある。前二者では共に内部抵抗が大であるのでタンク回路に流入する電流はレスポンスに依り変化を受けない。たゞこの回路では正の脈動でしか働かない缺點がある。

二極管を用いる回路としては前述の第3図の回路そのまゝを用いることが出来る。この回路では二極管が2個必要であるが、タンク回路が定RC型のときならばRec 1を抵抗で置きかえてもよい⁹⁾が定F. S. D型には使用出来ない。それは定RC型では抵抗Rの値は一定であるので結合回路の抵抗値が低くても指数に補正係数がかかるだけであるが、定F. S. D. 型ではタンク回路の内部抵抗が変化するため、補正係数が一定とならずそのため指示が直線性を失う結果となる。定F. S. D. 型にも使え、二極管を1個省く方法としてRec 1をネオン管で置換する方法が考えられる。これに依れば二極管Rec 1の陰極と接地との絶縁の困難さが減少するのであるが、ネオン管の放電開始の遅れ及び放電停止後の残留イオンの影響のため高計数速度の部分では用いることが出来ない。筆者等が用いた小型棒状ネオン管では放電開始の遅れは十数 $\mu\text{sec.}$ 、残留イオンの消滅には約2000 $\mu\text{sec.}$ となつた。このため500 sec.^{-1} 以上では結合回路のインピーダンスが下るため指示が低下してくる。更に第3図の τC 時定数が小さいときは500 sec.^{-1} 以下では放電が起らないことがありこの点電氣量等化のときの條件と相反してくる。

7 不感時間の補正

計数管及び回路には不感時間が存在する。このため高計数速度では測定値は補正されねばならない。不感時間の影響には二つの型があり、計数管

及び電子管回路では飽和型となり、機械的録数器では窒息型となる。前者に対する補正式は $x = x_0 / (1 - x_0 \tau)$ であり、後者に対する式は $x_0 / x = \exp(-\tau x)$ である。こゝに x_0 は計数速度の観測値、 x は眞の値であり、 τ は不感時間を示す。ところが後者の式では x が x_0 の陽函數として表すことが出来ないため計算が面倒となる。従つて機械的録数器には窒息を起させない様にする方がよい。次に計数管と回路との不感時間の關係としては後者を前者より僅に大としておく方がよい。例故ならば計数管の不感時間は加えられた電圧に依つて相当な変化を受けるため、補正が一義的に決らなくなる不便を除くためである。この目的のためには前述の單環型発振器を利用するのが良い。

8 自動記録

以上の如き計数速度計を用いて自動記録を行わせた場合、問題となるのは計数管に與える移動速度である。これについて大凡の計算を行つた結果次の様な値が得られた。

i) 定RC型計数速度計の自動記録

計数速度計を用いて自動記録を行う場合、計数速度の指示に遅れがあるため或程度の誤差が含まれてくる。ところが計数速度が或る時間的变化を起した場合、指示に現れる誤差を求めることは変化曲線が未知であるため解析が困難である。そこで次の方法を用いて最適移動速度を求めてみた。即ちある一定の誤差¹⁰⁾を含む様な計数速度の変化を求め、實際の変化があらゆる点に於てこの変化の割合を越えない様に選べば誤差はこの一定の値を越えることはない。先づ第4図の定RC型タンク回路を考える。タンク回路を送り込まれる電氣量 qx は蓄電器 C に貯えられ、抵抗 R にはレスポンス V に対応した電流 i が流れる。従つて計数速度 x が変化することに依りレスポンスに定常

9) タンク回路の抵抗より大なることが必要であるが余り大きいと浮遊容量の影響がある。

10) 定RC型では計数速度の小なる部分では更に大なる誤差を許してもよい。

第4図 定RCタンク回路の作動図
Fig. 4. Constant RC type circuit.

的誤差 ϵ が含まれているとすると

$$V = iR = qxR(1 \pm \epsilon) \quad (1)$$

故に

$$\frac{dV}{dt} = qR(1 \pm \epsilon) \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

なる変化速度が許されることとなる。更に蓄電器の性質として $Q = CV$ であるから

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

ところが蓄電器 C に起る電荷の変化 dQ は流入する電流 qx と流出する電流 i との差により発生するから、

$$dQ = (qx - i)dt \quad (4)$$

この式に (1) 式を適用すると、

$$\frac{dQ}{dt} = qx - i = \mp \epsilon qx \quad (5)$$

更に (2), (3), (5) 式より

$$\frac{dx}{dt} = \mp \frac{x}{RC} \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \quad (6)$$

即ち (6) 式で與えられるより小なる計数加速度の場合は記録には ϵ より大なる誤差を含むことはない。

今計数管を角速度 ω で結晶のまわりに回轉させた場合を考える。反射線の強度分布を $f(\theta)$ とすれば $\frac{df}{d\theta} \cdot \omega$ なる計数加速度が起ることとなる。従つて回轉速度を次式を満足する様に定めれば良い。

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} \omega \leq \mp \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \cdot \frac{f(\theta)}{RC}$$

即ち

$$\omega \leq \mp \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \cdot \frac{1}{RC} \cdot f(\theta) \cdot \frac{d\theta}{df} \quad (7)$$

一例を第5図に示す。図に於て左半分の如き反射強度を測定したとすると、この曲線を图的微分して右半分の如き $\frac{d\theta}{df}$ が得られ、これに $f(\theta)$ を掛けて $\frac{d\theta}{df}$ の曲線が得られる。この曲線は計数速度

第5図 定RC型の自動記録特性の一例
Fig. 5. Automatic recording characteristics of a const. RC type. $f(\theta)$ showing the intensity distribution of reflected X-rays.

図の如き反射強度を自動記録するには $6^\circ/\text{min}$ が最も適している。但しタンク回路の時定数は 0.1秒、最大許容誤差 5%

400sec^{-1} で谷があり、この点が最も誤差の入り易い点である。今この点で 5% の誤差を許すとなれば (7) 式より與えるべき回轉速度は $6^\circ/\text{min}$ となる。但しタンク回路は時定数 0.1sec を用いたとする。この時の統計的蓋然誤差は計数速度 1000sec^{-1} の所で 5% であるが、自動記録のため誤差が平均せられるので得られた曲線よりの読取りは更に精度の高いものとならう。

ii) 定 F. S. D 型計数速度計の場合

この場合も i) と同様な方法で求めることが出来る。即ち (6) 式に対応する式としては

$$\frac{dx}{dt} = \mp \frac{\epsilon q}{300AC} x^2 \quad (8)$$

ところが Table 1 より $\sigma = 0.0408(q/AC)^{1/2}$ であるから

$$\frac{q}{300AC} = 2\sigma^2 = 2\left(\frac{1}{0.6745}\right)^2 p^2 = 4.40p^2$$

故に (8) 式は

$$\frac{dx}{dt} = \mp 4.40p^2 \epsilon x^2 \quad (9)$$

従つて計数管に與えるべき回轉速度 ω は

$$\omega \leq \mp 4.40 p^2 e f^2 \frac{d\theta}{df} \quad (10)$$

一例を第6図に示す。ところが(10)式のまゝでは図的微分が行いにくいから次の様に変形する。図に於て縦軸に $X = \log x$ の目盛をつけるると $X = \log f(\theta)$ となる。従つて

$$2.303X = \ln f(\theta) \quad (11)$$

故に

$$f(\theta) = e^{2.303X} \quad (12)$$

この式を θ で微分して

$$\frac{df}{d\theta} = 2.303 e^{2.303X} \frac{dX}{d\theta} \quad (13)$$

(12), (13)式を用いて(10)式を書き直すと

$$\omega \leq \mp 1.91 p^2 e f \frac{dX}{d\theta} \quad (14)$$

となり図的微分が簡単に行い得るので便利である。第6図に於ては $p=e=5\%$ として求めてあ

第6図 定 $F. S. D.$ 型の自動記録特性の一例
Fig. 6. Automatic recording characteristics of a const. fractional standard deviation type.

図の如き反射強度を自動記録するには $3.6^\circ/\text{min}$ が適當である。但し許容誤差 5% の場合

る。その結果 $3.6^\circ/\text{min}$ なる回轉速度が適當であることが分る。この値が前記の定 RC 型より小となるのは定 $F. S. D.$ 型では低計数速度では自動的に時定数が増すため当然の結果である。

この様に計数速度計の自動記録では上記の式か

ら分る如く高計数速度の部分を使う方が有利である。特に定 $F. S. D.$ 型ではこの影響が大きい。即ち回轉速度の制限は反射の裾の部分で現れるのであり、若しこの部分の不正確を許し、ピーク of 値のみを求める様な場合には数十倍の回轉速度が許されるであらう。尙定 RC 型ではかゝる特性は現れて來ない。この事は第1表の T_e の式より理解される。

9 X線用計数管

以上の如き特性をもつものであるから、その測定には是非とも高計数速度の部分で行うのが望ましい。そのためには計数管そのものの効率を高めることが必要である。普通の計数管ではX線に対する効率は低く $\text{CuK}\alpha$ で数% $\text{MoK}\alpha$ では 0.1% にも達しない。処が Xe , Kr 等の高原子番号の氣體を用いたり、長さを延し或は氣體の圧力を高めてX線に対する効率を殆んど 100% にした計数管が現れてきている。ところが Xe は計数領域が非常に狭く、 20 ボルト位しかないから使用しにくいし、又現在では入手困難である。従つてアルゴンを用い圧力を 1 氣圧程度に高め、長さも $10 \sim 20$ cm にした方が良さうである。かゝる計数管を現在試作中であり特性については第II報で報告したい。

10 結 論

以上の解析から分る如くX線分光器としては定 $F. S. D.$ 型の自動記録が最も適當である様に思われる。この型式を用いれば使用範囲全般に亘つて single range で 3% 程度の精度で測定可能である。たゞ回轉速度を測定に應じて変化させねばならない欠点がある。この点回轉速度の自動制禦の必要を痛感する。

終りに本研究は文部省科学研究費の援助でなされたものであることを記して謝意を表する。