

1粒子単位で黄砂やPM2.5の発生源・浮遊過程を特定するイメージング分析技術



坂本 哲夫

Sakamoto Tetsuo

1 はじめに

物質分析には様々な手法があるが、同位体を識別できる方法は少ない。その1つが質量分析法である。同位体分析は、地学、地球惑星科学、考古学、原子力、生体におけるトレーサ等に利用されている。また、質量分析はイオン化した原子や分子の質量対電荷比 (m/z) に応じて空間又は時間的に分散させて検出する分離検出法の総称であり、質量分析は単独ではなく、イオン発生方法と組み合わせて使用する。一般に多く用いられるのは、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) 等であろう。これらは試料を何らかの方法で液化したものを対象とする。そのため、試料が元々は粒子等の固体であったにしても、得られる情報は平均組成である。これをバルク分析と呼んでいる。バルク分析は試料の濃縮や夾雑物の除去により、極めて確度の高い組成情報が得られる。

一方、バルク分析と対照的なのが個別粒子分析である。個々の粒子を観察するうえで最も身近な手法は走査電子顕微鏡 (SEM) であろう。図1にエアロゾルのSEM画像の例を示す。エアロゾルは大気に浮遊する液滴又は固形粒子の総称であり、自然起源、人為起源含めて様々な発生源を有し、ある場所において採取したエアロゾルは全体としては複雑な混合物である。後述の成分イメージングにより判明したのだが、図1中の黄色矢印で示されたサブミクロンの粒子が硫酸アンモニウム粒子であり、典型的

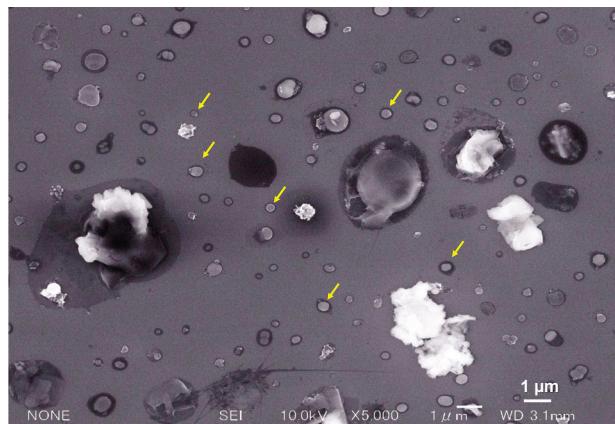


図1 長崎県福江島において Si ウエハ上に採取したエアロゾルの電子顕微鏡写真の例 (scale bar=1 μm)

な人為由来のPM2.5である。SEMでは粒子そのものは鮮明に観察できるものの、成分分布情報は得られない。

質量分析に話をもどすと、試料に何の前処理もせずに質量分析及び m/z ごとのイメージングを行う手法がある。それが本稿で述べる二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) である。図2に簡単な原理を示す。固体表面に数100 eV～数10 keVのイオンビームを照射する。入射イオンビームは試料表面近傍の原子と衝突を繰り返し、ある確率で試料原子が真空中に放出される。これをスパッタリングと呼ぶ。放出された原子・分子の大半は中性であるが、一部にイオン化した粒子が含まれ、これを二次イオンと呼ぶ。静電界でこれら二次イオンを引き込み、質量分析するのが SIMS である。

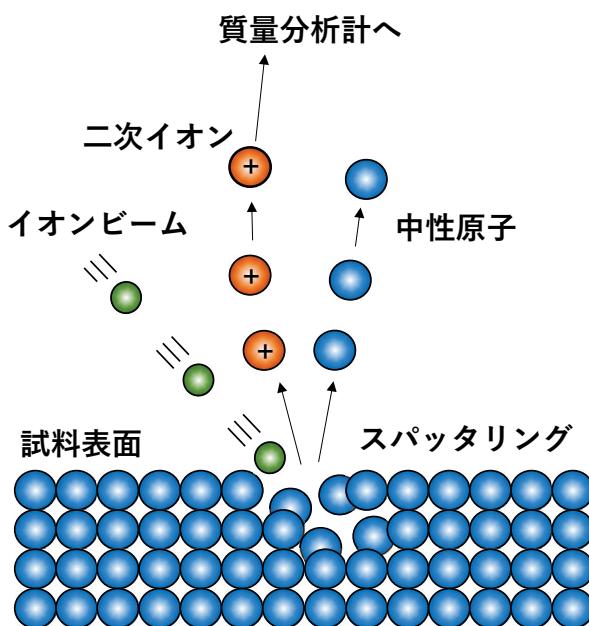


図2 二次イオン質量分析法の原理

SIMS では質量分析するべきイオンを局所的に発生させることができ、イオンビームを SEM と同様に面走査しながら質量スペクトルを順次記録していくことで質量イメージングが可能となる。SIMS で得られるイオンビームにも種々あるが、細く絞るという意味では 1970 年代に登場した液体金属イオン源 (Liquid Metal Ion Source : LMIS)¹⁾ に勝るものはない。液体金属としては Ga が用いられることが多い、Ga 集束イオンビーム (Ga FIB) とよばれる。

以上の背景から、PM2.5 のような微粒子をイメージングできる分解能 (= ビームの集束性) を持ちながら質量スペクトルを得るために、Ga FIB を用いた SIMS が最有力であることが分かる。筆者はそのコンセプトのもと、よりイメージング分解能を高め、質量分析としての性能向上と併せたエアロゾル 1 つずつをイメージングする高分解能イメージング SIMS 装置の開発を 2004 年に開始した。本稿では装置の特長をいくつかの応用例と共に紹介する。

2 高分解能 FIB-TOF-SIMS 装置

本装置の開発は、2004 年度 JST 先端計測分析技術・機器開発事業に採択されたことに始まる。このときの開発目的はエアロゾル粒子を 1 粒ずつ、表面から内部まで成分分析を行い、発生源の特定や浮遊履歴解析を行うことであった。いわゆる PM2.5 は人為

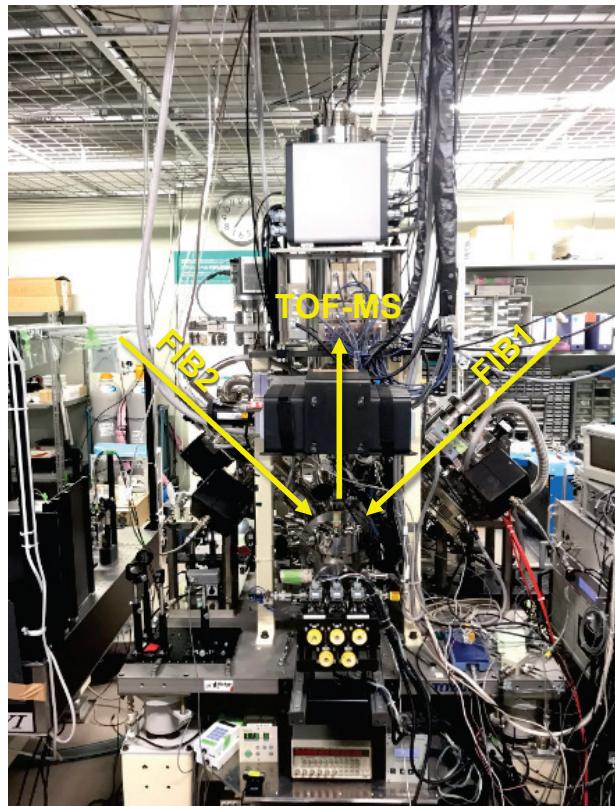


図3 高分解能 FIB-TOF-SIMS 装置の外観

起源のものが多く、かつ、肺胞まで達すると言われ、発生源対策や健康影響評価が急務であったためである。そのために、軽元素から鉛等の重元素、更には化合物、同位体の情報が得られ、かつ、それらの情報が一度に取得できる飛行時間型質量分析装置 (Time-of-Flight Mass Spectrometer) を Ga FIB と組み合わせた。そうした経緯から装置としての正式名称は FIB-TOF-SIMS 装置である。

装置開発においては、FIB、TOF 質量分析計、試料台、制御系に至るまで専用に設計製作した。これは市販の TOF-SIMS 装置の改良では所期の目標を達成できないためである。具体的には、FIB は TOF-SIMS 動作時にはパルスビーム化が必要とされるが、それによるビーム径の劣化を抑えることで、パルスビーム時に面分解能 40 nm を達成した²⁾。これは現在においても世界最高記録である。また、その分解能を実現するため、各種振動対策を施した。TOF-MS も高感度化のため、二次イオン引き込み光学系をシミュレーションを繰り返し最適化し、製作した。もう 1 つ特徴的なのは、FIB を 2 本設置したことである。図3 に装置の外観写真を示すが、試料に対し

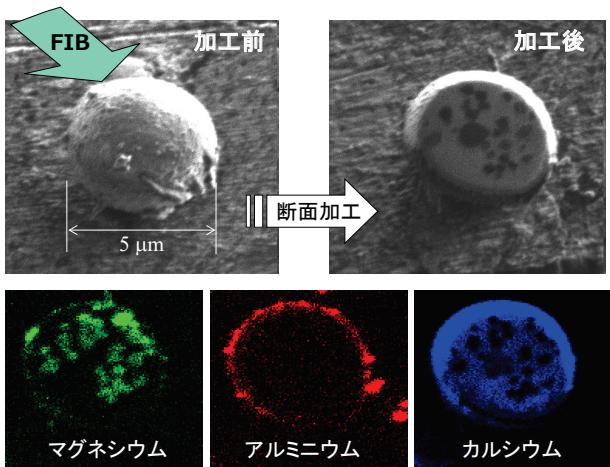


図4 石炭フライアッシュの断面加工と断面の成分イメージング結果の例

て左右方向から試料上の同一箇所に向けて2本のFIBを配置した。試料粒子の表面のみをイメージング分析する際はFIB1をパルス化し、TOF-SIMSとして動作させる。一方、粒子内部を分析する場合は、FIB2で粒子の断面を切り出し、その断面をFIB1によるTOF-SIMSイメージングを行う。これを繰り返せば、slice-and-view方式で粒子の三次元イメージングも可能である。

3 実試料分析のいくつかの例

3.1 石炭フライアッシュ粒子の内部構造分析

まず、この装置のコンセプトを象徴する分析結果²⁾を図4に示す。試料は一般大気から捕集したもので、大きさは約5 μmであった。FIBを用い、約10分ほど掛けて粒子中央部まで断面加工してみると、断面内には斑模様が見えた。次いでTOF-SIMSイメージングをした結果を見ると、Alは断面内には存在せず、表面を覆っていることが判る。一方、内部はMgとCaが相補的な分布となっていた。なお、この粒子は球形であることや含有元素から、石炭フライアッシュと考えられ、石炭火力発電所等が発生源と推定された。石炭に含まれる不純物であるミネラル成分が高温環境で一度気化し、排ガス中で温度が下がるに連れて液滴となり、固化する際にMgとCaが相分離したと思われる。また、MgやCaによる球形粒子が形成されたあとにAlが表面に付着したことも判る。このように、粒子表面から内部まで分析することができれば、粒子の生成プロセスに関

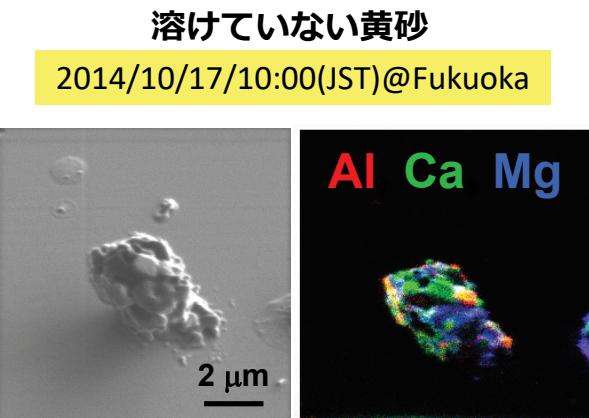


図5 通常の黄砂と「溶けた」黄砂

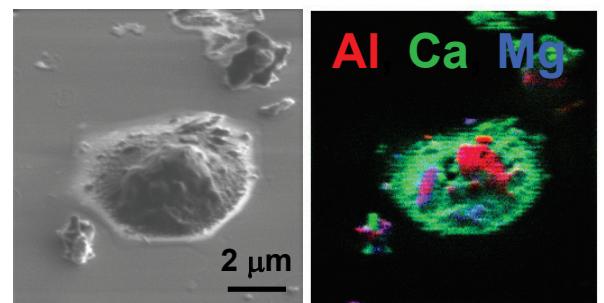


図5 通常の黄砂と「溶けた」黄砂

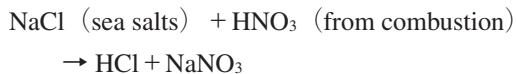
する議論も可能である。

3.2 黄砂の性状変化の可視化

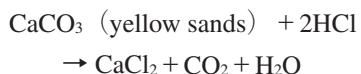
次に、黄砂粒子の越境移動中の化学反応について述べる。黄砂粒子は中国奥地のタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠、黄土高原から飛来すると言われ、日本でも九州地方を中心に春先に飛来し、視界不良や急性健康影響があるとされている。黄砂はアルミナ、シリカ、マグネシアを含む粘土であり、炭酸カルシウムが多く含まれるという特徴がある。中国からの気流が最初に移流する場所として、福岡県において継続的にサンプリングとTOF-SIMSによる個別粒子分析を行っていたところ、かなりの頻度でCaとClを主成分とする泥々に溶けたような粒子が多くみられる日があることが分かった。図5に通常の黄砂と「溶けた」黄砂の分析結果を示す。

溶けていない黄砂はよく言われるよう、数μmの大きさで、様々な鉱物からなる粘土質であった。一方、「溶けた」黄砂はCaだけが溶け広がり、Al

等は溶けずに微小粒子として残っていた。この2つの差異は何だろうか。1つ考えられるのは黄砂の大気中の性状変化である。黄砂は中国大陸上空のかなり高い高度を飛ぶと言われるが、工業地帯の上空を通過し、かつ、上昇気流が発生した場合、排ガスに含まれる NO_x が供給される。 NO_x は大気中で HNO_3 となり、これが海塩と反応することが知られ、クロリンロス反応とよばれる。反応式で表すと、次のようになる。



ここで、黄砂には炭酸カルシウムが豊富であることを考慮すると、以下のような反応が起こると考えられる。



反応の結果生ずる CaCl_2 は吸湿性が高いため、「溶けた」黄砂に変質したと考えられる。なお、アルミナは酸に不溶であるため、図5下に示したように原型を留めていることも理解できる。なお、図5には示していないが、ClはCaと同様の分布を示しており、 CaCl_2 が生成したことは間違いない。

従来、黄砂粒子の大気中の性状変化が実画像として捉えられた例はほとんど無く、本装置ならではの知見といえる。一般に、黄砂の飛来は目視やLIDAR (Laser Imaging Detection and Ranging) とよばれる光学的手法により、大きさ数 μm のごつごつした粒子と判定されることで確認される。しかしながら、本分析結果によれば、黄砂が中国の工業地帯上空を通過した場合、黄砂はClを含む液滴に近いものであり、目視でもLIDARでも観測されていない。しかも、塩化物であることから、刺激物である可能性があり、健康影響という観点からは「溶けた」黄砂の監視体制も今後整備する必要があろう。

3.3 福島第一原発の廃炉工程への貢献

東日本大震災に伴う福島第一原発(1F)事故により、環境中に放射性同位元素が放出された。現在は廃炉工程に基づき、様々な分野の英知を結集した廃炉作業に必要な技術開発が行われている。筆者も建屋内ダストや燃料デブリの性状を把握するための装置である共鳴イオン化SNMS分析装置(=同位体イメージング装置)を開発している³⁾。放射性物

質を含む試料の分析において最も大きな課題となるのが同重体干渉である。その名のとおり、 m/z が余りに近接しており、質量分離できることである。複雑な混合物と予想され、かつ、様々な元素の同位体比を正確に求めることが要求される。そのため、高分解能TOF-SIMS装置をベースとして、スパッタ中性原子を波長可変レーザーを用いて選択イオン化するSNMSとよばれる手法及び装置を開発した。

要注目核種の1つにCsがある。Csには ^{133}Cs (stable), ^{134}Cs (半減期約2年), ^{135}Cs (1.33×10^6 年), ^{137}Cs (約30年)があり、放射線の観点からは134と137が、同位体比の観点からは133, 134, 135, 137すべてが分析対象となる。ここで1つ例を挙げると、 ^{137}Cs の精密質量は136.907uであるが、近接したものに ^{137}Ba の136.905822uがある。両者を質量だけで分離しようとすると、質量分解能100万でも十分とはいせず、現実的ではない。

そこで、FIB-TOF-SIMS装置に波長可変Ti:Sapphireレーザー⁴⁾を新規に設計制作し、2台組み込んだ。レーザー光はFIBパルス照射により表面から放出されたスパッタ原子群に対して試料表面に水平に照射される。このとき、レーザー光の波長が目的元素の励起に必要なエネルギーと合致するとイオン化率が大幅に増大する。これをレーザー共鳴イオン化と呼ぶ。

Csの場合には2台のTi:Sapphireレーザーの波長をそれぞれ、852.35nm, 917.47nmとし、2つの内部エネルギー状態に共鳴励起させたうえで、最後にもう1光子を吸収してイオン化に至る。2つのエネルギー状態に共鳴させているため、極めて高い元素選択イオン化が可能である。

この共鳴イオン化SNMSを用い、世界で初めて1F由来と思われる一般環境から採取された粒子に付着した放射性Csをイメージングした結果³⁾を図6に示す。マトリクス(母体)はシリカであり、共鳴SNMSにより、Baとの同重体干渉を回避し、Csの各同位体を微小視野でイメージングできた。また、Csの同位体比は推定値⁵⁾に近く、同重体干渉がないため、定量性にも富むことが分かった。

4 まとめと今後の展望

TOF-SIMSは検出限界が低く、感度が高い。また、

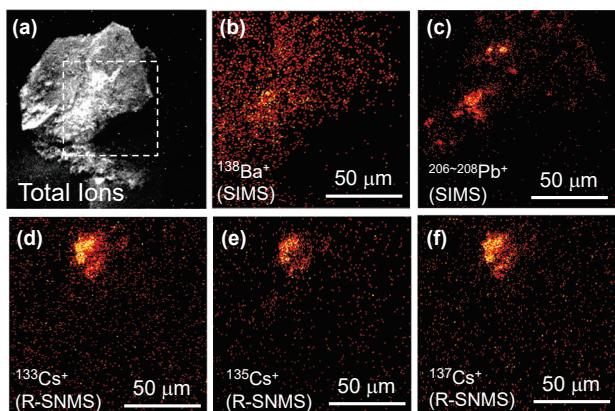


図 6 原発敷地外から採取した放射性 Cs が付着した粒子の分析結果

上段: TOF-SIMS による Ba, Pb 分布画像, 下段: 共鳴イオン化 SNMS による Cs 同位体分布画像

原理的には全元素及び同位体が分析可能である。今回筆者は空間分解能を上げること、そして、レーザー共鳴イオン化法を導入することで、エアロゾル研究、福島第一原発の廃炉工程に貢献する装置を作り上げた。分析装置には多くの種類があり、それぞれに特徴を持っているため、分析目的に応じて単独もしくは複合的に分析手法を用いるべきであるが、本装置

の開発により、その選択肢が 1 つ増え、これまで未解決であった様々な分析がもう一歩進むことに繋がれば幸いである。

謝辞

本研究は下記の補助を受けて行われたものである。

- ・JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム (FY2016~2019, 課題番号 16B0004)
- ・英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業 (FY2021~2023, 課題番号 JPJA21P21465814)

参考文献

- 1) R. Clampitt, *et al.*, *Nucl. Instr. Methods*, **149**, 739-742 (1978)
- 2) T. Sakamoto, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1617-1620 (2008)
- 3) T. Sakamoto, *et al.*, *Analytical Sci.*, **34**, 1265-1270 (2018)
- 4) H. Tomita, *et al.*, *Progress in Nucl. Sci. and Tech.*, **5**, 97-99 (2018)
- 5) K. Nishihara, *et al.*, *JAEA-Data/Code*, **018**, 1-190 (2012)

(工学院大学先進工学部応用物理学科)