

## エアロゾル個別粒子分析法の開発

松山成男、石井慶造、山崎浩道、菊池洋平、Ts. Amartaivan、安部 繁、猪股一正

渡辺慶人、石崎 梓、小山亮平、川村 悠、二ツ川章二<sup>\*1</sup>、世良耕一郎<sup>\*2</sup>

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻  
980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2

<sup>\*1</sup> 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

<sup>\*2</sup> 岩手医大サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

### 1 緒言

大気エアロゾルは、人の健康や動植物への影響をはじめ、自然環境や生活環境などの広い範囲に影響を与えている。これらのエアロゾル粒子は、粒径、形状、化学組成、化学反応特性など多数の因子により特徴づけられており、発生源等の情報を含んでいる。この中でも特に元素分布や化学組成は、発生源の情報等を多大に反映しており、これら进行分析することにより成因や発生源の特定が可能と考えられる。

フィルター上にエアロゾル粒子を収集し、PIXE 法等により元素分析を行い、大気汚染の監視や発生源の特定等の研究はすでに行われている<sup>1,2,3,4,5</sup>。我々も、大気汚染の監視のためにミニステップサンプラーを開発し、時間分解能の高いサンプリングと、風向データと合わせての解析により、汚染源の特定が可能であることを示してきた<sup>6</sup>。しかしながら、これらの研究では、種々の起源を持つエアロゾル粒子が混じった平均的な状態の分析が主であり、汚染源の特定や、寄与率の推定には、PCA 法や CMB 法等の統計的な手法を併用する必要があった<sup>2,3,4,5</sup>。この様なことからすると、これまでのバルク分析に加え、エアロゾルの個別粒子毎の分析を行えば、汚染源の情報や、変性のメカニズムに関する情報をより直接的に引き出すことが可能と考えられる<sup>7</sup>。

バルク分析についてはすでにサンプリングシステムを含めたシステムを構築済みであるため、本研究ではイオンビーム分析法である PIXE、RBS、STIM とマイクロビームを組み合わせて  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  の空間分解能で水素から重金属までを同時分析できるシステムを開発し、個別粒子分析手法の開発を行った。

### 2 マイクロビーム分析システム

分析システムは、東北大学のダイナミトロン実験室のマイクロビームラインに設置した。分析システムを図 1 に示す。本マイクロビームシステムは  $1 \mu\text{m}$  以下の空間分解能で、 $\sim 100 \text{ pA}$  の電流を

得ることができ、 $1 \times 1 \text{mm}^2$  内をスキャンすることが可能である<sup>8,9</sup>。元素の分析は、Na 以上の元素については PIXE 法により行う。1keV から 30keV までの X 線を、効率よく測定するために、低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の X 線検出器を用いた。低エネルギー用の検出器は、分解能が高く、薄い Be 入射窓 (7.5 $\mu\text{m}$ ) を持つ Si(Li) 検出器(分解能: 136eV、有感面積 10 $\text{mm}^2$ )であり、Na 以上の元素を効率よく測定することができる。高エネルギー用の検出器は、大面積の Si(Li) 検出器(分解能: 149eV、有感面積 60 $\text{mm}^2$ )であり、立体角が $\sim 0.13 \text{sr}$  と大きく、強度の低い X 線を効率よく検出することができる。効率が高いため、パイルアップによるスペクトルの歪みが問題となるが、低エネルギーの X 線は前述の検

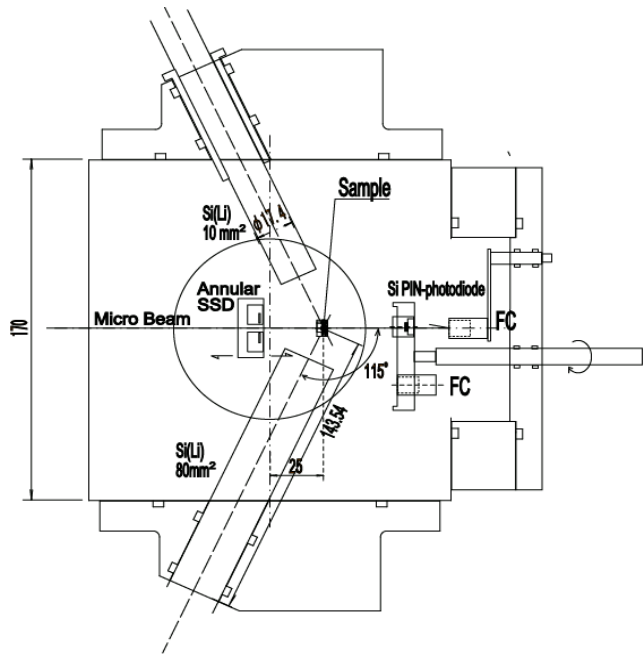


図 1 分析システム

出器で測定出来るため、200 $\mu\text{m}$  のマイラーフィルターによって低エネルギー X 線をカットしており、パイルアップによりスペクトルを歪められることなく効率よく重元素を測定することが可能である。

PIXE 法で測定できない C、N、O 等の軽元素の分析は、RBS 法により行う。アニュラー型の表面障壁型 Si 検出器を用いることにより、角度分解能を悪化させることなく立体角の増大( $\sim 0.15 \text{sr}$ )が可能となった。散乱角は約 170 度である。水素の分析は、off-axis STIM 法により行った。これは、ビームにより前方に散乱された陽子を Si-PIN ダイオードにより検出するものである。試料中の水素で散乱された陽子は、他の元素で散乱された陽子よりもエネルギーの低下がはるかに大きい。そのため、試料中の水素元素により散乱された陽子を、その他の元素からの散乱陽子と分離して測定することができる。散乱角は約 28 度とした。PIXE 用 Si(Li) 検出器、RBS 用表面障壁型 Si 検出器、Off-Axis STIM 用 Si-PIN ダイオードの立体角を最適化することにより、同時に高感度で PIXE / RBS / Off-Axis STIM 測定が可能となった。

エアロゾルの密度と照射位置の決定は Direct-STIM により行った。Direct STIM では、試料を透過した陽子を直接測定するため、PIXE / RBS / Off-Axis STIM と同時に行うことができない。そこで、Off-Axis STIM で用いる Si-PIN ダイオードをビーム軸からずらして円盤上に取り付けることにより、円板を回転させることにより一台の Si-PIN 検出器で Direct-STIM と Off-Axis STIM 測定が可能となった。

### 3 サンプリング

分析においては、同じエアロゾル試料についてバルク分析と個別粒子分析ができることが望ましい。そこで、これまでに開発したミニステップサンプラーにより収集した試料について個別粒子分析をすることを模擬して、ポア径 1 ミクロンのヌクレポアフィルター上にエアロゾルを収集し、個別粒子分析が可能かどうかについての検討を行った。その結果、Na 以上の重金属については個別粒子分析が可能なもの、軽元素については、フィルターの厚みとポアが問題となり、定量不可能であることが判明した。そこで、新たにインパクトを開発し、極薄のポリカーボネートフィルム<sup>10</sup>上

に収集することにした。このポリカーボネート膜は河川水の高感度 PIXE 分析用に開発されたもので、従来は  $1\mu\text{m}$  程度の厚みであったが、今回マイクロビーム分析に合わせてパラメータの最適化を図ることにより、さらに薄くした。RBS 法と STIM 法により、今回使用したバックリング膜の厚みを測定した結果、 $0.3\mu\text{m}$  であった。この様な極薄膜ではあったが、インパクター用の膜としても、マイクロビーム分析用の膜としても十分な強度を有している。

エアロゾル粒子は、東北大学の青葉山キャンパスで 3 日間収集した。サンプリング時間は、収集した粒子が重なり合わないよう調整し、昼間は～6 時間で、夜間は～12 時間となった。エアロゾル粒子は、インパクターにより収集し、全部で 6 試料収集した。

分析は以下のような手順で行った。まず、Direct STIM を  $500 \times 500\mu\text{m}$  の範囲で行い、分析位置を決定した。次に PIXE/RBS/off-Axis STIM により元素分析を行った。陽子のエネルギーは  $3\text{MeV}$  で、ビーム径  $1 \times 1\mu\text{m}^2$ 、ビーム量  $50 \sim 100\text{pA}$ 、スキャン範囲は  $40 \times 40 \sim 100 \times 100\mu\text{m}^2$  とした。照射電荷量は  $0.1 \sim 0.5\mu\text{C}$  であった。照射後試料のダメージを見るために、再度 STIM 測定を行った。一つの試料につき二カ所分析した。

PIXE の定量分析は GeoPIXEII<sup>11</sup> を用いて行った。元素の空間マップを生成後、個別粒子毎の X 線スペクトルを導出し、元素分布を求めた。全部で 270 個のエアロゾル粒子を分析した。Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ca、Ti、Mo、Fe、Ni、Cu、Zn、Br が検出された。図 2 に off-Axis STIM スペクトルを示す。図の青い線がエアロゾル粒子から散乱されたスペクトルで、赤い線がバックリングから散乱された陽子である。700ch 近傍に存在するピークが、試料中の水素により散乱された陽子である。水素により散乱された陽子は、他の元素から散乱された陽子と明瞭に分離出来ていることが分かる。バックリングからの散乱陽子は、エアロゾル粒子からの散乱陽子に比べて十分に少なく、良好な S/N を得ることができた。試料中の水素量は、水素のピーク収量から求めたが、絶対値を求めるためには、規格化が必要である。規格化は厚みの分かっているポリカーボネート膜 ( $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ) からの水素ピークの収量を求めることにより行った。図 3 に水素の元素量と水素のピーク収量の関係を示す。水素ピーク収量は、ポリカーボネート膜の厚みが増すにつれて線形に増加しており、定量性に問題はないと考えられる。

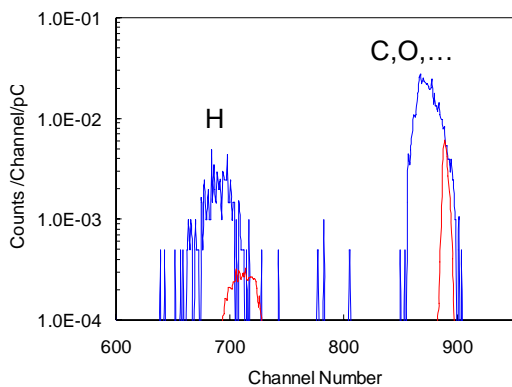


図 2 off-Axis STIM スペクトル  
 ---エアロゾル粒子、---バックリング

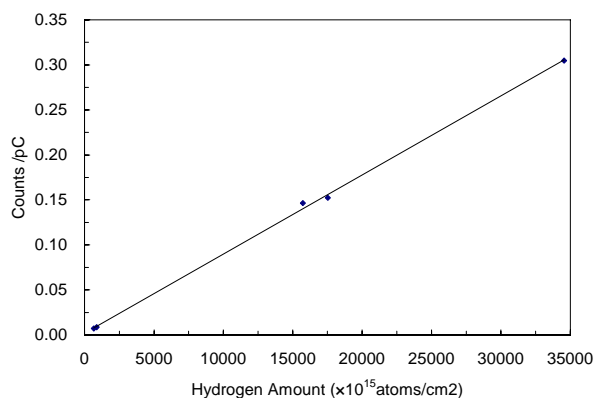


図 3 水素濃度とピーク収量

図 4 に RBS スペクトルを示す。試料中の酸素からの散乱陽子と炭素からの散乱陽子が明瞭に分離

されていることが分かる。これらの RBS スペクトルの解析には、SIMNRA<sup>12</sup>ソフトウェアなどを用いるのが一般的である。しかしながら、個別粒子であっても元素濃度が様でないことと、金属元素の断面積の精度が十分でないことから、炭素と酸素のピーク収量から求めた。規格化は off-Axis STIM から水素濃度を求める際と同様に、厚みの分かっているポリカーボネート膜からの炭素と酸素ピークの収量を求めることにより行った。この手法は、C(p,p)C と O(p,p)O 散乱断面積は共に入射エネルギーが 2.8~3MeV の範囲で一定 (5%以内)<sup>13</sup>であることから、炭素のピークと酸素のピークが分離されており、なおかつ N が含まれていない場合 (窒素のピークは炭素と酸素のピークの間に出るために、問題となる可能性がある) に有効である。炭素のピークと酸素のピークは、試料中でのエネルギーロスが 100keV 以上の場合に重なるので、STIM でのエネルギーロスが 100keV 以上の粒子については分析対象から除外した。また、エネルギーロスが 100keV 以下の場合でも、ピークのオーバーラップがある場合には、窒素が含まれているものとして分析から除外した。今回の分析では 70 粒子を分析対象から除外した。

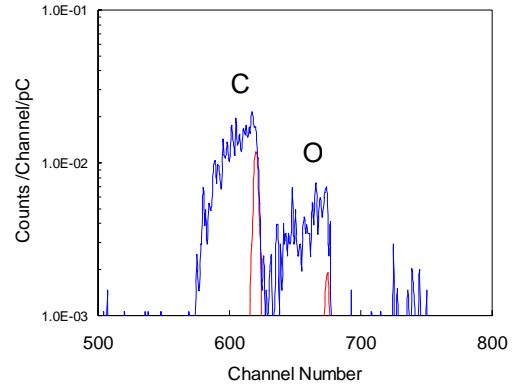


図 4 RBS スペクトル  
 ---エアロゾル粒子、---バックギング

#### 4 分析

図 5 に元素分布画像を光学顕微鏡写真と共に示す。STIM によって、光学顕微鏡と同様にエアロ

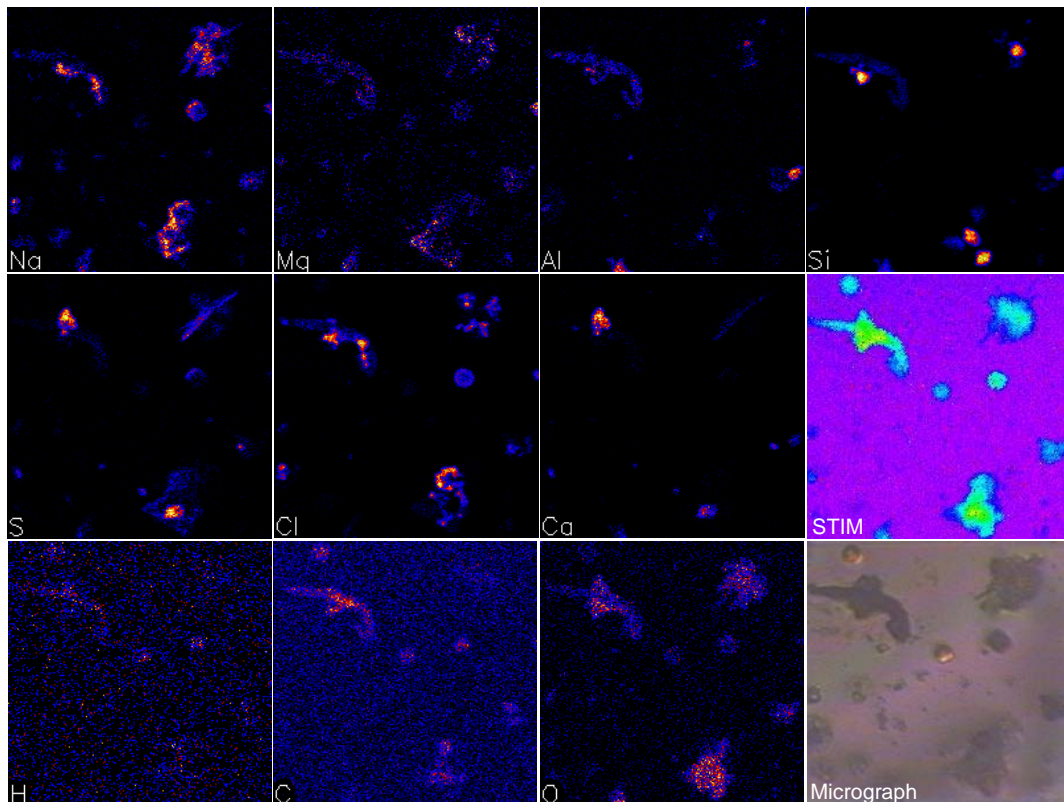


図 5 顕微鏡写真と元素分布画像

ゾル粒子の分布を知ることができており、照準に非常に有効であった。Al の元素分布は Si の分布と一致しており、土壌起源のアルミノケイ酸塩に由来する粒子と考えられる。Ca と S の分布も同じような分布をしていることが分かる。Na、Mg、Cl も同じよう分布を示しており、海塩粒子に起因しているものと考えられる。軽元素の水素と炭素も似たような分布をしており、炭化水素系のエアロゾルであると思われる。この様に、個別粒子をとらえることにより、エアロゾル粒子の成因をとらえることが可能ではないかと考えられる。これらの粒子は、大きく分けて、土壌起源と考えられる主要元素がそれぞれ Si、Ca、Fe であるグループと、海塩であるグループに分類することができた。土壌起源粒子は全体の約 60%であり、海塩起源の粒子は約 20%であった。

元素マップで粒子の相関がある程度判明するが、より明確な相関を得るために、粒子毎の元素の相関を調べた。図 6 に Ca と O、S、H、C との相関を示す。図中のマークは個別粒子の主要元素に対応している。Ca の濃度が増すにつれてすべての元素濃度が増加しているのが分かる。特に Ca と S の重量が、粒子の C、O 以外の重量の 50%を越える場合については、Ca と O、S が明確な相関関係 ( $R_2 > 0.9$ ) があることが分かる。H についても O、S に比べて相関係数が低くはなるものの、相関 ( $R_2 = 0.73$ ) があることが分かる。相関がある元素について原子数比で見ると、およそ、Ca:S:O:H = 1:0.7:12:12 であった。この様なことから考えると、CaSO<sub>4</sub> の水和物であると考えられ、硫酸粒子の変質により生成されたのではないかと考えられる。

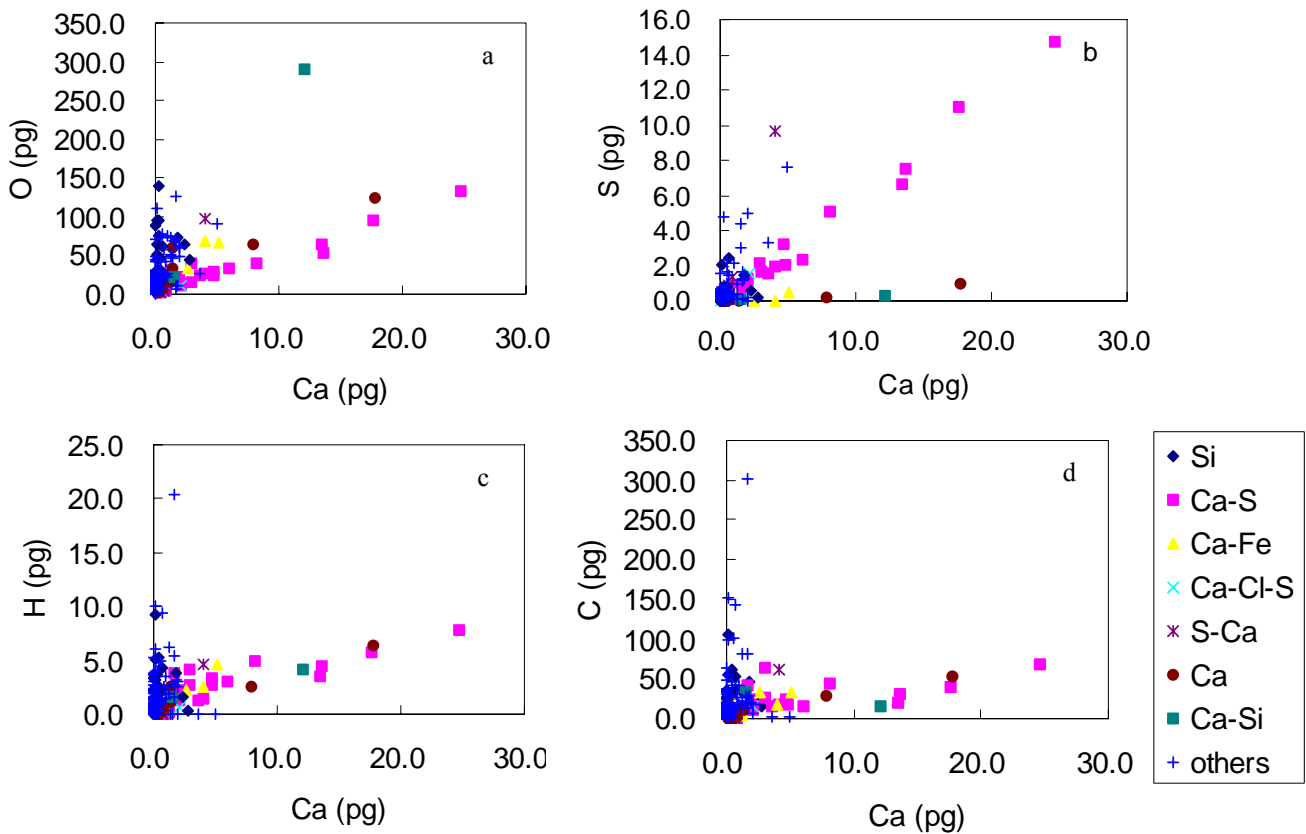


図 6 元素の相関、a:Ca-O、b:Ca-S、c:Ca-H、d:Ca-C

図 7 に、H と C についての相関図を示す。C の重量が増すにつれ、C の量も増加しており、原子数比は約 1 であることが分かる。図 8 に H、C、O の原子数の和を 1 とした時の原子数比を示す。図 7 で示したとおり、H と C の原子数比が 1 の周辺にデータが分布している。また O の比率は 0.1 ~ 0.5 である。これらのことから、芳香族系の炭化水素に-COOH 基が結合したような炭化水素が主であると考えられる。

今回開発したマイクロビーム分析システムによって、個別粒子毎の元素組成を水素から重金属まで定量できる様になった。本システムは、エアロゾルの成因や変質過程を知る上で非常に重要な情報を提供出来ると考えられる。

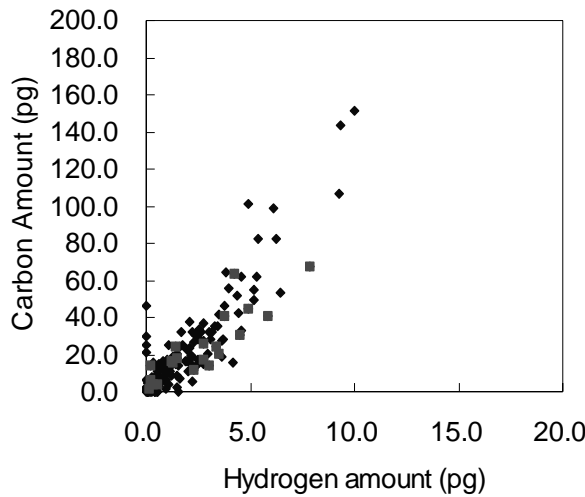


図 7 H と C の元素相関

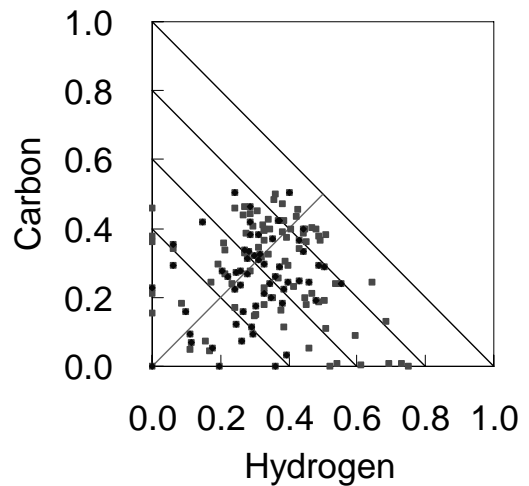


図 8 H と C の元素数比

参考文献

1. V.Ariola et. al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B190, 471-476 (2002).
2. P.Parti et. al., *Atmospheric Environment*, 34, 3149-3157 (2000).
3. S.F.Bongiovanni et. al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B161-163, 786-791 (2000).
4. D.D Cohen, *Nucl. Instr. and Meth.*. B136-138, 14-22 (1998).
5. P.Formenti et.al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B136-138, 948-954 (1998).
6. S.Matsuyama et.al., *I.J.PIXE*, 13(1&2),65-79.
7. I.Orlic et.al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B104, 630-637 (1995).
8. S.Matusyama et.al., *I.J. PIXE*, 14(1&2), 1-8 (2004)
9. S.Matsuyama et al., *Nucl. Instr. and Meth.*B210, 59-64 (2003)
10. H.Yamazaki et.al., *I.J.PIXE*, 7(1&2), 101 – 108 (1997)
11. C.G.Ryan et.al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B188 18-27 (2002)
12. M.Mayer, SIMNRA Users's Guide, Technical Report IPP 9/113, MPI Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997)
13. R.Amirikas et.al., *Nucl. Instr. and Meth.*. B77 110-116 (1993)