

ESEM-EDX による個別エアロゾル粒子中の窒素定量分析法の検討

林政彦、*東ひとみ（福岡大理）

1. はじめに

大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物は海塩粒子の Cl^- と置換することでエアロゾル粒子成分になることが知られ、 Cl-loss と呼ばれている。個々のエアロゾル粒子レベルでの NO_3^- による Cl-loss は、ニトロン薄膜法等により確認されている。定量的な研究には SEM-EDX が使用され、 Na^+ と SO_4^{2-} 間の評価は成されているが、 NO_3^- を含めた 3 成分の定量評価は十分にできていない。原因として、SEM-EDX では窒素の検出効率が低いこと、電子線照射による NO_3^- の損失が挙げられる。ここでは、実験的に生成した NaNO_3 粒子を用いて、通常の高真空 SEM-EDX と粒子の熱分解対策法としての ESEM-EDX による窒素定量分析を試み、個別粒子中の窒素定量分析法を確立することを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、振動オリフィス型エアロゾル発生装置 (VOAG, TSI Model3450) にて粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、 $5.0\ \mu\text{m}$ の NaNO_3 粒子を発生させ、慣性インパクト (Cascade Impactor, PIXE Model I-1) で Al シートに捕集した。その試料を、環境制御型走査電子顕微鏡 (ESEM, FEI The Quanta FEG 200) とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX, EDAX Genesis400) により個別に観察及び分析した。高真空 SEM (チャンバー圧 $10^{-4}\sim 10^{-2}\text{Pa}$) 及び ESEM (チャンバー圧 400Pa、 H_2O ガス) の条件下で 2 次電子線観察、特性 X 線分析を行なった。

また、高真空 SEM mode で加速電圧を 5.0V ~ 20.0V で直径 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の NaNO_3 結晶を観察及び分析した。

3. 結果

NaNO_3 結晶の高真空 SEM 分析では、加速電圧が高いほど N/Na 原子数比も O/Na 原子数比も理論比に近くなった。

表 1 に、テスト NaNO_3 粒子の損傷の有無、ZAF 法による原子数比、特性 X 線強度を示す。高真空下分析では電子線照射による試料損傷が大きく、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の粒子においては電子線照射部分がほとんど揮発してしまった (図 1)。ESEM 分析では粒子の損傷が大きく抑えられた。

Na に対する N、O の原子数比は、いずれの条件でも小さくなった。粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の粒子は、高真空 SEM 分析で N が全く検出されない場合もあった。ESEM 分析では、全ての粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の粒子

から N が検出され、高真空 SEM 分析と比べて N/Na 原子数比、O/Na 原子数比のいずれも理論比に近づいた。

特性 X 線強度は、チャンバー圧 400Pa の条件下では小さく、ESEM 分析は高真空 SEM 分析と比べて非常に検出効率が下がることが示された。

今後は、試料冷却ステージを用いるなどして、更に電子線照射による試料損傷の低減、N 元素の検出効率の向上を検討していく。

表 1 NaNO_3 粒子の EDX 分析結果

粒径 (μm)	SEM type	加速電 圧(kV)	試料 損傷	原子数比 (Na:N:O=1:1:3)		特性 X 線強度 (相対強度)		
				N/Na	O/Na	Na	N	O
5.0	高真空 SEM	10.0	有	0.67	1.76	46.33	4.92	36.66
5.0	ESEM	10.0	無	0.73	2.06	10.67	1.26	9.45
5.0	ESEM	20.0	無	0.76	2.14	14.31	1.29	9.90
1.0	高真空 SEM	10.0	有	0.30	1.29	24.84	1.34	15.70
1.0	ESEM	20.0	無	0.59	2.01	2.92	0.19	1.36

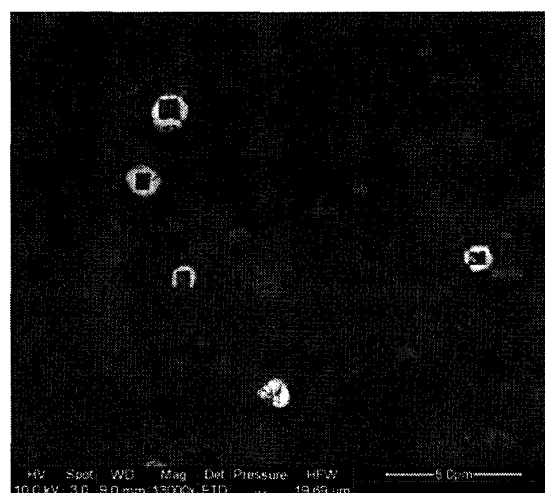


図 1 EDX 分析で電子線照射を受けた後の
粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の NaNO_3 粒子の SEM 画像