

## 報 文

電子プローブマイクロアナリシス法及び二次イオン質量  
分析法による大気浮遊粒子状物質の同一粒子分析坂本哲夫<sup>®\*</sup>, 富安文武乃進<sup>\*</sup>, 神宮信康<sup>\*\*</sup>, 尾張真則<sup>\*\*\*</sup>, 二瓶好正<sup>\*</sup>Same particle analysis of suspended particulate matter by electron probe microanalysis  
and secondary ion mass spectrometryTetsuo SAKAMOTO, Bunbunoshin TOMIYASU<sup>\*</sup>, Nobuyasu JINGU<sup>\*\*</sup>,  
Masanori OWARI<sup>\*\*\*</sup> and Yoshimasa NIHEI<sup>\*</sup><sup>\*</sup>Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106<sup>\*\*</sup>Department of Environmental Engineering, the Saitama Institute of Technology, 1690, Fusaiji, Okabe-machi, Saitama 369-02<sup>\*\*\*</sup>Environmental Science Center, the University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received 12 January 1996, Accepted 6 March 1996)

In the source apportionment of suspended particulate matter (SPM), not only the average composition, but also the compositional distribution within an SPM particle is important. However, it is difficult to obtain both kinds of data with one analytical technique. Electron probe microanalysis (EPMA) is suitable for average compositional analysis, while gallium focused ion beam secondary ion mass spectrometry (Ga FIB SIMS) gives us the compositional distribution of a particle. Therefore, the combination of EPMA and Ga FIB SIMS is desirable for obtaining detailed information on a particle. However, two problems must be overcome to make this combination practicable: avoidance of charge-up and identification of the same particle in separate microscopic fields. We proposed a procedure to overcome these problems by using a Ag membrane filter and Au index grid. This procedure was applied to the analysis of SPM particles collected near a traffic road. As a result, mineral origin particles in addition to a lot of soot were found in EPMA analysis, and Ga FIB SIMS clearly showed the existence of minor elements and their compositional distribution on the single particle level.

**Keywords** : suspended particulate matter; SIMS; EPMA; individual particle analysis.<sup>\*\*</sup>東京大学生産技術研究所: 106 東京都港区六本木 7-22-1<sup>\*\*</sup>埼玉工業大学環境工学科: 369-02 埼玉県岡部町普濟寺 1690<sup>\*\*\*</sup>東京大学環境安全研究センター: 113 東京都文京区本郷 7-3-1

## 1 緒 言

大気汚染の原因の一つである大気浮遊粒子状物質 (SPM) は様々な発生源を持ち、浮遊している間にも粒子の表面における化学反応や凝集・吸着といった変化

を経てリセプターに到達する。リセプター側、つまり捕集された SPM 粒子から情報を得て発生起源を推定するための分析方法として従来の湿式化学分析法のほかに、微量試料を高感度で分析可能な表面局所分析法が用いられている。表面局所分析法は必要とする試料が極めて微量でありながら、粒子の大きさ、形状、組成に関する情報からクラスター分析などの統計的手法を利用することにより起源解析が可能である。なかでも電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA) やプロトンマイクロビーム粒子励起 X 線分光法 (PIXE) といったマイクロビームを用いた粒別分析によって起源解析が行われている<sup>1)2)</sup>。一方、二次イオン質量分析法 (SIMS) は各種表面分析法の中で最も高感度であり、深さ方向分析が可能というほかの手法にない特長を持つ。SIMS は近年の電子素子材料の微細化・複合化とともに分析技術が発展し、とりわけ一次ビームとして直径 0.1  $\mu\text{m}$  程度のガリウム収束イオンビーム (Ga FIB) を用いた Ga FIB SIMS が開発されて粒別分析に十分な面方向分解能を得ている。SIMS を用いた起源解析は Goschnick らによって行われている<sup>3)</sup>。彼らはカスケードインパクトを用いて捕集した SPM 粒子を飛行時間型 SIMS で複数個同時に分析し、幾つかの起源を推定した。著者らの研究室では Ga FIB SIMS を用いた shave-off 法を開発し、大きさ数  $\mu\text{m}$  の微小粒子の一次元元素分布分析に極めて有力であることを示した<sup>4)5)</sup>。

SPM 粒子の起源解析では粒別の組成情報と構造情報は極めて重要であるが、これらを一つの分析法で同時に得ることは難しい。そこで著者らは粒別の組成情報が迅速に得られる EPMA と、微小粒子に対して高感度かつ元素分布分析が可能な Ga FIB SIMS による shave-off 法を用いて、同一の粒子を分析する方法を提案した<sup>6)</sup>。大きさ数  $\mu\text{m}$  の微小粒子を二つの荷電ビーム分析装置で分析するためには、両者において測定時のチャージアップを防ぐ試料前処理方法や同一粒子の特定方法が問題となる。本研究では捕集フィルターに銀製メンブランフィルターを用いて導電性を保つとともに、粒子位置を特定するための金製インデックスグリッドをフィルターに被せることにより、これらの問題を解決したので、分析手順と SPM 粒子への適用例を報告する。

## 2 方 法

### 2・1 試料捕集

SPM 粒子の捕集にはパーソナルエアサンプラー (柴田科学製・労研 PS-47 型) を用いた。捕集フィルターは分析時のチャージアップやフィルターからのピー

クを考慮して選択する必要がある。従来法では PTFE メンブランフィルター (アドバンテック東洋製 T100A, 孔径 1.0  $\mu\text{m}$ ) を用い、SPM 粒子を両面テープではぎ取り、導電性を保つために炭素蒸着を施して EPMA 測定に供した<sup>1)</sup>。しかし、スパッタリングによる試料の損耗を伴う SIMS では蒸着処理の効果は期待できず、又両面テープ粘着材の二次イオンも問題となる。そこで、EPMA と SIMS 両測定用として純銀製メンブランフィルター (ミリポア製 AG80 03700 型, 孔径 0.8  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

試料捕集は都内沿道にて 15 分間行った。銀フィルターを用いた場合、分析時に銀やフィルター中の不純物が検出されることが考えられるため、比較用として従来の PTFE フィルターを用いた捕集も行った。

### 2・2 測定準備

PTFE フィルターに捕集した SPM 粒子は、従来法と同じく両面粘着テープではぎ取り、アルミニウム製の試料台に固定した後、炭素蒸着を施した (試料 A)。一方、EPMA・SIMS 両測定用の銀フィルター上に捕集した試料では、導電性の確保とともに二つの分析装置の顕微視野内で同一の SPM 粒子を特定する必要がある。そこで、Fig. 1 に示した方法により前処理を行った。SPM 粒子捕集後の銀フィルターの任意部分を 5 mm 角に切り出し、導電性の両面粘着テープでアルミニウム製試料台に固定した。これに金インデックスグリッド (BAL-TEC 製, 直径 3 mm) を被せ、銀ペーストで銀フィルターに固定した (試料 B)。このインデックスグリッドの格子には文字が刻まれており、これにより粒子

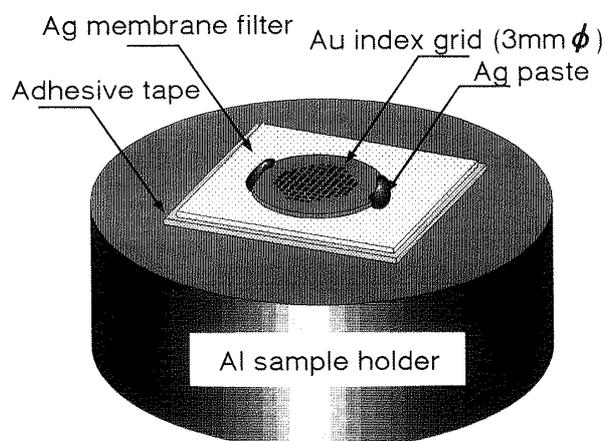


Fig. 1 Illustration of the sample preparation for EPMA and SIMS analyses

の位置が番地付けされる。

### 2・3 EPMA 分析及びクラスター分析

EPMA には走査型電子顕微鏡 (日立 S-700 型) とエネルギー分散型 X 線分析システム (KEVEX-7000 型) からなる EPMA 装置を用いた。電子ビームは加速電圧 20 kV, エミッション電流 1~2  $\mu\text{A}$  の条件であった。まず, 試料 A について 50 個の粒子を任意に選び, エネルギー範囲 0~20 keV で粒別に X 線スペクトルを測定した。このときすべての粒子がすす粒子であったため, 更にすす以外の粒子を 50 個選んで測定した。次に各粒子の X 線スペクトルから組成指標値を求め, クラスター分析<sup>7)</sup>を行った。

試料 B は金インデックスグリッドの一つのメッシュ中から 1 個選んだ比較的大きい粒子計 3 個 (粒子 B-1, B-2, B-3) について同様の条件で X 線スペクトルを測定した。又, 後の SIMS の際に同一粒子を特定するために, 粒子に最も近い格子上の文字を記録し, 二次電子像を撮影した。次に, 下地の銀フィルター及び粒子の上方に位置する金インデックスグリッドからのピークを調べるため, 未使用の銀フィルターに金インデックスグリッドを被せた空試験試料を用意し, それぞれの X 線スペクトルを測定した。

### 2・4 Ga FIB SIMS

EPMA 測定後の試料 B を Ga FIB SIMS 装置に導入した。Ga FIB はビームエネルギー 30 keV, ビーム電流 250 pA, ビーム径 0.2  $\mu\text{m}\phi$  (ビーム電流密度 0.8 A/cm<sup>2</sup>) の条件で用いた。Ga FIB SIMS 装置では粒子 B-1, B-2, B-3 に対して shave-off 分析を行った。Shave-off 分析は数  $\mu\text{m}$  程度の粒子の一次元元素分布が得られる手法である。通常の深さ方向分析は, 一次ビームをラスタ走査しながら二次イオン強度の時間変化を測定することにより行われる。しかし, 不規則な形状を持つ SPM 粒子の場合, いわゆる形状効果に起因する不均一なスパッタリングが起こるため, 深さ方向分布を得ることは困難である。これに対して shave-off 分析では, 一次ビームの水平方向走査を通常速度, 垂直方向走査を極めて遅い速度 (走査速度比約 10<sup>4</sup>:1) で一画面のみ走査する。このとき粒子は垂直走査位置に従って順次スパッタリングされ, 一画面走査後には完全にスパッタリングされる。従って shave-off 走査中の二次イオン強度変化は粒子の各断面に含まれる原子数を反映し, 垂直走査方向の粒内一次元元素分布が得られる。又, 粒子は常に FIB のビームスポットの端によって削られるためビー

Table 1 Result of cluster analysis on sample A

Detected element	Deduced origin	Number
Si (with high background)	Soot	50
	Other than soot:	
Si, Al, S, Fe, Ca	Tire dust	15
Si	Mineral	13
Ca, S, Si, (Al, S, Fe)	Building	7
Fe, (Al, Si, Ca, Ti, Cr)	Fe	7
Si, Al, Ca, Fe	Mineral	5
S	S	1
S, Ba	Paint	1
Cu	Cu	1

ム径よりも優れた位置分解能が得られる。

## 3 結果と考察

### 3・1 EPMA 結果

試料 A の EPMA から得られた組成指標値を用いてクラスター分析を行った結果を Table 1 に示した。沿道で捕集を行ったため, 任意に選んだ 50 粒子すべてが自動車起源のすす粒子であった。すす粒子以外を選んだ 50 粒子はタイヤ粉じんや土壤鉱物などが主な起源であった。この従来法による結果を比較対象として銀フィルターを用いて捕集した試料 B の解析を行った。

Fig. 1 の方法で準備した試料 B の二次電子像を Fig. 2 に示した。円形の金インデックスグリッドには 100  $\mu\text{m}$  間隔の格子があり, その上に文字が刻まれている。格子の開口部は 80 $\times$ 80  $\mu\text{m}^2$  の正方形であり, その内側に銀フィルターの表面が見える。銀フィルターの表面は凹凸が激しいが, 捕集された粒子は二次電子像観察において形状や明るさが周囲と異なるため, フィルターの凹凸と区別することができた。銀フィルター及び金インデックスグリッドを用いた方法では, これら粒子以外からのピークを特定しておかなければならない。Fig. 3a, 3b に示したように銀フィルターからは Ag (L 線), 金インデックスグリッドからは Au (L, M 線) のみが観測された。EPMA による微小粒子分析では, 下地のフィルター由来の Ag ピークが強く観測されることが多いと考えられる。一般に SPM 粒子分析で検出される元素のなかで K $\alpha$  ピークが Ag ピークと接近しているのは Ca と K であるが, Ag L 線の主ピークである Ag L $\alpha_1$  とはそれぞれ 0.706, 0.828 eV の差があるため互いに干渉することはない。

粒子 B-1 (大きさ 8.7 $\times$ 4.7  $\mu\text{m}^2$ ) の X 線スペクトルを Fig. 3c に示した。Ag 及び Au ピークが見られたが,

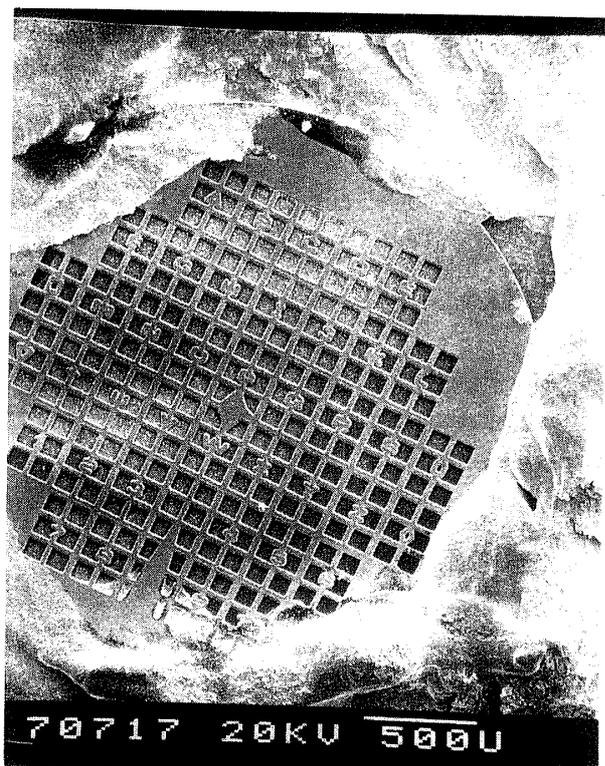


Fig. 2 Scanning electron micrograph of prepared sample B (scale bar: 500  $\mu\text{m}$ )

粒子からのピークとして Al, Si, Ca, Fe が認められた。これらのピーク強度比と試料 A のクラスター分析結果 (Table 1) を比較して粒子 B-1 は土壤鉱物粒子であることが分かった。同様に測定した粒子 B-2, B-3 も土壤鉱物粒子であった。このように銀フィルターや金グリッドからのピークが見られることはあるが、起源解析上は大きな問題にはならないものと考えられる。又、SPM 粒子は銀フィルター上に載っているだけであったが、いずれの測定中もチャージアップは起こらなかった。

### 3・2 Ga FIB SIMS による粒内元素分布分析

SIMS では二次イオンを質量/電荷比により分離検出するため、銀フィルターからの  $\text{Ag}^+$  二次イオンは問題とはならない。しかし SIMS は EPMA よりも大幅に感度が高いため、銀フィルター中の不純物を調べておく必要がある。そこで未使用の銀フィルターからの二次イオン質量スペクトルを測定した結果、 $\text{Ag}^+$  のほかに EPMA 測定 (Fig. 3a) では見られなかった  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  が検出された。更にスパッタリング中の二次イオン強度の時間変化を測定したところ、 $\text{Na}^+$  と

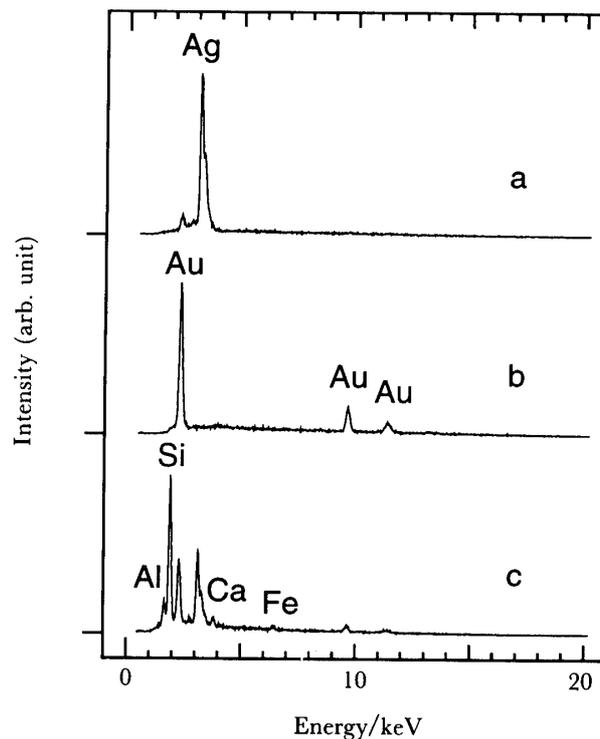


Fig. 3 X-ray energy spectra  
a: blank Ag membrane filter; b: Au index grid; c: mineral particle in sample B

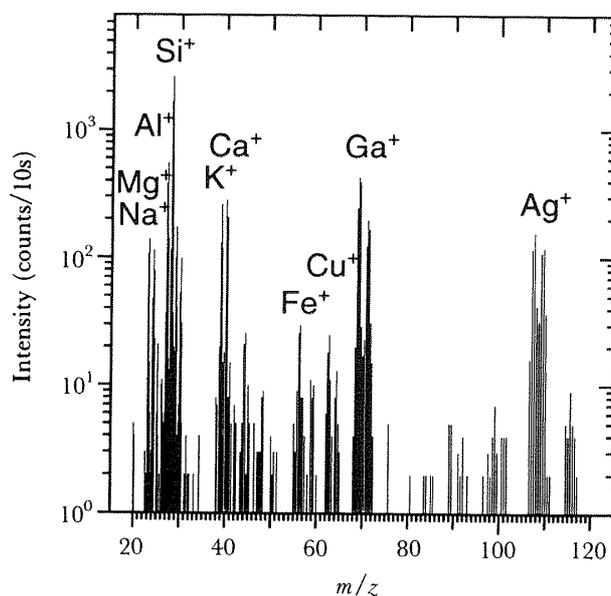
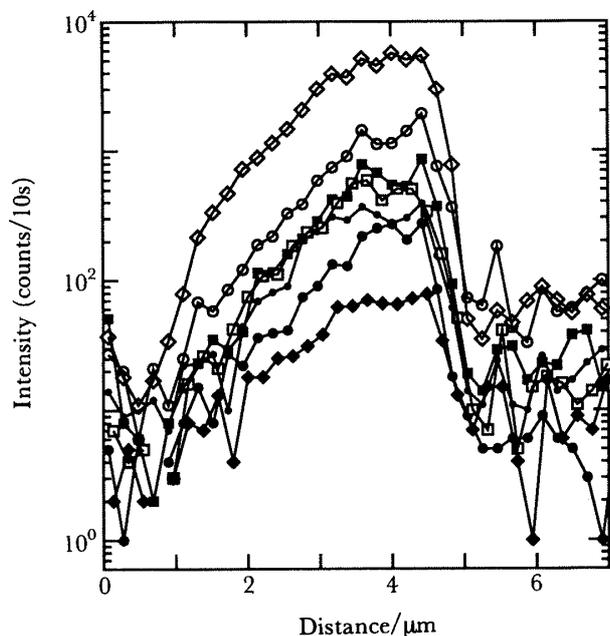


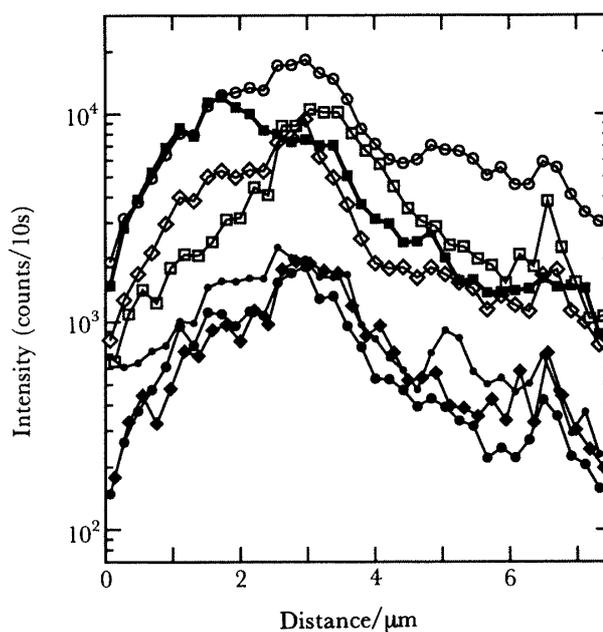
Fig. 4 Secondary ion mass spectrum of particle B-1

$\text{Ca}^+$  は時間とともに減少したのに対して  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Ag}^+$  はほぼ一定であった。従って、Na と Ca は銀フィルター表面の汚染物質であり、Cu は銀フィルター中の不



**Fig. 5** Shave-off profiles of particle B-1 (homogeneous particle)

•: Na<sup>+</sup>; ●: Mg<sup>+</sup>; ○: Al<sup>+</sup>; ◇: Si<sup>+</sup>; ■: K<sup>+</sup>; □: Ca<sup>+</sup>; ◆: Fe<sup>+</sup>



**Fig. 6** Shave-off profiles of particle B-2 (inhomogeneous particle)

•: Na<sup>+</sup>; ●: Mg<sup>+</sup>; ○: Al<sup>+</sup>; ◇: Si<sup>+</sup>; ■: K<sup>+</sup>; □: Ca<sup>+</sup>; ◆: Fe<sup>+</sup>

純物であることが分かった。

次に EPMA で測定した粒子 B-1, B-2, B-3 に対して shave-off 法による粒内元素分布分析を行った。Fig. 4 にこのとき得られた粒子 B-1 の二次イオン質量スペクトルを示した。粒子 B-1 の EPMA 結果 (Fig. 3c) と比べ, Na, Mg, K が新たに検出された。これらの二次イオン強度比とガラスマトリックスでの各二次イオンの相対感度係数<sup>8)</sup>を考慮すると Na, Mg, K はいずれも Si に対して数 % 以下の微量元素と見積もられたため, EPMA では検出されなかったものと考えられる。Fig. 5 に粒子 B-1 の shave-off プロフィールを示した。Shave-off プロフィールは一次ビームの垂直走査方向の粒内元素分布を示すが, 各二次イオンがほぼ同一のプロフィールを示し

たことから, 粒子 B-1 は均一組成であることが分かった。一方, Fig. 6 に示した粒子 B-2 の shave-off プロフィールでは, K<sup>+</sup> がほかの二次イオンと異なり同図の左側に多く, Ca<sup>+</sup> が右側に多く分布している不均一組成の粒子であることが明らかとなった。このように Ga FIB SIMS を用いた shave-off 分析によって, EPMA では得ることのできなかつた粒内元素分布を得ることができた。このような SPM 粒子の内部構造に関する情報は, 発生過程や大気浮遊中の複雑な反応による粒子の性状変化などの解明に役立つものと考えられる。

以上の同一粒子分析結果を Table 2 にまとめた。EPMA での検出元素は K<sub>α</sub> ピーク面積順に示した。又, SIMS による検出元素は, shave-off 分析中の二次イオン

Table 2 Analytical results of sample B by EPMA and Ga FIB SIMS

Particle	Deduced origin	Size/μm <sup>2</sup>	Detected element		Structure
			EPMA <sup>a)</sup>	SIMS <sup>b)</sup>	
B-1	Mineral	8.7×4.7	Si, Al, Ca, Fe	Si, Al, Mg, Ca, Na, Fe, K	homogeneous
B-2	Mineral	6.7×7.0	Si, Ca, Al, Fe	Si, Al, Fe, Ca, Mg, K	inhomogeneous
B-3	Mineral	4.0×4.0	Si, Ca	Si, Na, Ca, Mg, Al, Fe, K	homogeneous

a) Order of K<sub>α</sub> peak area, b) Order of intensity considering relative sensitivity factors

の総カウント数と相対感度係数から得た Si に対する相対濃度順に挙げた。EPMA で検出された元素は SIMS においても主要元素として検出され、新たに Na, Mg, K といった微量元素も検出された。更に shave-off 分析によって粒内元素分布が得られ、その構造によっても粒子を明確に分類することができた。又、これらの SIMS 測定中にもチャージアップは見られず EPMA, SIMS 両者におけるチャージアップの問題は、銀フィルターを用いることによって解決することができた。更に、金インデックスグリッドを被せたことによって、EPMA で測定した同一の粒子を SIMS においても迅速に探すことができた。その結果、単一の分析手法による従来法よりも個々の SPM 粒子に関して多くの情報を得ることができた。

個々の SPM 粒子の平均組成情報と粒内一次元元素分布を得るために EPMA と SIMS という二つの分析手法で同一の SPM 粒子を分析する手順を考案し、その際に問題となるチャージアップ回避と粒子位置特定の方法を述べた。本方法を実際の SPM 粒子に適用した結果、従来の EPMA と同様の情報に加えて、Ga FIB SIMS によって微量元素が検出され、粒内元素分布が得られた。

EPMA, SIMS 各々の特長を組み合わせた本法は従来法の EPMA・クラスター分析の結果、不明りょうな起源の解析や粒子の内部構造から発生過程や浮遊期間中の経時変化などの解析に適用できるものと考えられる。

## 文 献

- 1) 劉 国林, 尾張真則, 迫 雄二, 江川 一, 鈴木周一, 二瓶好正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 515 (1989).
- 2) P. Artaxo, M. L. C. Rabello, F. Watt, G. Grime, E. Swietlicki: *Nucl. Instr. Meth.*, **B75**, 521 (1993).
- 3) J. Goschnick, J. Hacker, J. Schuricht, H. J. Ache: "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X", in press.
- 4) H. Satoh, M. Owari, Y. Nihei: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**, 915 (1988).
- 5) 富安文武乃進, 佐藤仁美, 尾張真則, 二瓶好正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 629 (1991).
- 6) T. Sakamoto, B. Tomiyasu, K. Katsumata, N. Jingu, M. Owari, Y. Nihei: "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X", in press.
- 7) 劉 国林, 尾張真則, 二瓶好正, 山田治彦, 山本秀行, 鈴木周一: 環境科学会誌, **4**, 273 (1991).
- 8) H. Satoh, M. Owari, Y. Nihei: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3616 (1993).

## 要 旨

大気浮遊粒子状物質 (SPM) の起源推定には個々の SPM 粒子の平均組成だけではなく粒内元素分布も重要な情報となるが、一つの分析手法でこれらを得ることは難しい。そこで、大きさ数  $\mu\text{m}$  の粒子の平均組成情報が迅速かつ定量的に得られる電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA) と、高感度元素分布分析が可能なガリウム収束イオンビーム二次イオン質量分析法 (Ga FIB SIMS) で、同一の SPM 粒子を分析する手順を考案した。二つの手法で微小粒子を分析する際に問題となるチャージアップと顕微視野内での粒子位置の特定には、それぞれ純銀製メンブランフィルター、純金製インデックスグリッドを用いることにより解決し、EPMA と SIMS による同一粒子分析が可能となった。この方法を実際の SPM 粒子に適用した結果、従来の EPMA 分析による平均組成情報に加えて、Ga FIB SIMS により新たに微量元素も検出され、更に粒内一次元元素分布を得ることができた。