

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360419

研究課題名(和文) 粒子状環境試料分析のための3次元全元素分析システムの開発

研究課題名(英文) Development of 3D elemental analysis system for environmental samples

研究代表者

松山 成男 (Matsuyama, Shigeo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70219525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：ナノビーム形成システムの開発とマルチモーダル分析システムの高度化を行った。加速器システムとレンズ系の最適化により、 $0.6 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ の分解能で150pAを達成し、サブミクロンの分解能での分析が可能となった。

開発したシステムをPM_{2.5}大気浮遊塵微粒子の個別粒子分析に応用した。カスケードインパクターを用いて福岡においてサンプリングを行い分析を行った。個別粒子分析により、今回捕集した粒子の多くは、粘土、セメント製造、石炭燃焼、鉄鋼業が発生源のものと考えられ、発生原因をたどる上で非常に有効であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the nanobeam formation system and multi-modal analysis system were developed. A beam current of 150 pA was achieved with an spatial resolution of $0.6 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ by optimizing an accelerator system and the lens system.

We applied the system to the analysis of PM_{2.5} atmospheric fine particles. Fine PM_{2.5} particles were analysed by PIXE, using the energy loss distribution of the samples measured by Off-Axis STIM. PM_{2.5} particles are collected at Fukuoka city using cascade impactor. Clay, cement manufacture, coal combustion, the steel industry were regarded as the source of these particles. This system will be useful for evaluating the source of origin of these particles.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：サブミクロンビーム マルチモーダル分析システム

1. 研究開始当初の背景

環境中の元素濃度は、人類の健康に非常に大きな影響を及ぼしている。環境中からの生体への元素の移行は食物連鎖を含め種々の形態があるが、大気浮遊粒子状物質(SPM)へは人類が常に暴露されているため、生体へ大きなインパクトを与えている。そのため、SPM中の元素と化学組成を調べることは、生体へのインパクトを調べる上だけでなく、成因や発生源の特定や、変性のメカニズムの解明のうえで非常に重要である。

SPMは、自然起因のものと人為起因のものがあり、自然起因のSPMは $\sim 10\mu\text{m}$ 近辺に分布(粗大粒子)し、人為起源のものは $0.5\mu\text{m}$ 近辺に分布している(微小粒子)。この微小粒子は人為起源であるため、有害元素を含むだけでなく、人間の器官を通過しやすいため、人体への影響が多岐である。そのため、生体に対するインパクトを調べる上では、微小粒子の元素分布、化学状態を調べる事が重要となり、個別の分析を行う必要がある。これまでSPMの分析としては、フィルター上にSPMを収集し、PIXE(Particle Induced X-ray Emission)法等により元素分析を行う環境のモニタリングに関する研究がなされてきたが、これらの研究では、種々の起源を持つSPMが混じった平均的、バルクな状態での元素分析が主であり、人体への影響を調べる上では重要な、粒子内での元素の分布、化学状態、可溶性、不溶性に関する情報についての情報はなく、バルク分析には限界があった。そこで、本研究では、SPMをバルクな状態ではなく粒子毎に、水素から重元素の全元素を、ナノの分解能で3次元的に分析できれば、粒子毎の元素濃度と化学状態を同時に知ることが可能となり、SPMの生体への影響の推定のみならず、SPMの成因や発生源の特定、変性のメカニズムの解明が可能であることに着目し、ナノの分解能で3次元全元素分析システムの開発に取り組むことにした。

2. 研究の目的

本研究では、SPMに代表される環境微粒子を、バルクな状態ではなく個別粒子毎に測定し、水素から重元素の全元素の分析を、ナノの分解能で3次元的に行うことにより、粒子毎の元素濃度と化学状態を同時に測定し、環境微粒子の生体への影響の推定のみならず、それらの成因や発生源の特定、変性のメカニズムの解明を可能にすることをめざし、ナノビームシステムの開発とマルチモーダル3次元分析システムの開発を行い、実際の環境微粒子の代表であるPM_{2.5}粒子の分析に応用し、有効性の検証を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、粒子状環境試料についてナノの分解能で3次元的な元素分布を測定し、粒子毎の元素分布だけでなく化学組成をも明らかにすることのできるシステムの構築を図り、現在問題となっている東アジアから飛来する粒子の分析に応用することを目的とする。本研究では、ナノの分解能での全元素分析だけでなく、粒子中の元素分析を行うことにより粒子に含まれる元素についての化学状態を調べる事を最終目標としている。そのためには、ナノの空間分布を持つ3次元元素マッピングシステムの構築を図る。そこで、現有のマイクロビーム分析システムの縮小率の向上と、加速器の高性能化を図ることにより、数10nmまでビームを集束させるナノビームシステムの構築を図る。そしてナノ領域での全元素を高感度に分析し、ナノの空間分解能での全元素分析が可能なナノプローブを開発する。最終的にナノの空間分解能で、3次元領域での全元素分析が可能なナノプローブを開発する。そして、開発したシステムを用いてSPM試料分析に応用する。

4. 研究成果

(1) ナノビーム分析システムの構築

2002年に四重極レンズを二連にしたDoublet system (Single-stage system)においてサブミクロンビームを達成していたが、分析感度の

点から分析は $1\mu\text{m}^2$ 程度での分析しか行われていなかった。そこで本研究では、新たに四重極レンズを1台追加し、Triplet-system とすることにより縮小率を向上させることにした。これにより、同じビームラインの長さで縮小率を上げることができる。つまり同じ物点の大きさでビーム径の縮小または同じビーム径で大電流化を図ることが可能となる。そこでビーム輸送シミュレーションソフト WinTRAX により、システム的设计を行い、図1に示すシステムを構築した。四重極レンズは精密可動式の台に配置することにより、縮小率は Doublet 時の X:40.8, Y:9.8 から最低で X:65.7, Y:25.4、最大で X:228, Y:74.6 まで向上させることができる設計とした。これは可動式の架台に乗せているため、Q1 を移動させることにより可能となる。一方で拡大率を上げることにより、色収差と球面収差の影響が大きくなってしまいうため、加速器の電圧安定度を E/E で 1.0×10^{-5} 、発散角を 0.07mrad 以下に抑える必要がある。

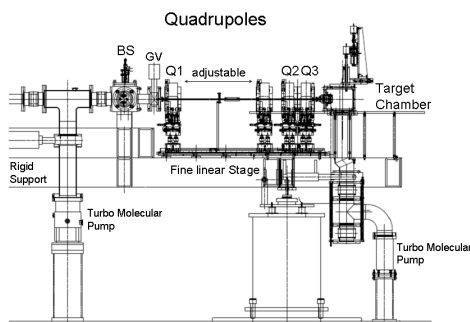


図1 可動式レンズシステム

そこで、加速器の発振バランスの調整とフィードバックシステムの最適化を図り、電圧安定度の向上を図った。

本システムのビーム径を、メッシュをスキャンし、X線収量を測定することにより評価した。結果を図2に示す。(a)と(c)は発散角(DS)を固定して物点サイズ(MS)を変化させながら測定したビーム径、(b)と(d)は物点サイズを固定して発散角を変化させながら測定したビーム径である。最小ビーム径は

$0.6 \times 0.8 \mu\text{m}^2 / 150 \text{ pA}$ 、また $1\mu\text{m}$ 径ビームでの最大ビーム量は約 250pA となったが、設計値よりもビーム径が大きくなり、発散角を 0.07 mrad 以下に設定するとビーム径はある値から横ばいになってしまっていることがわかる。

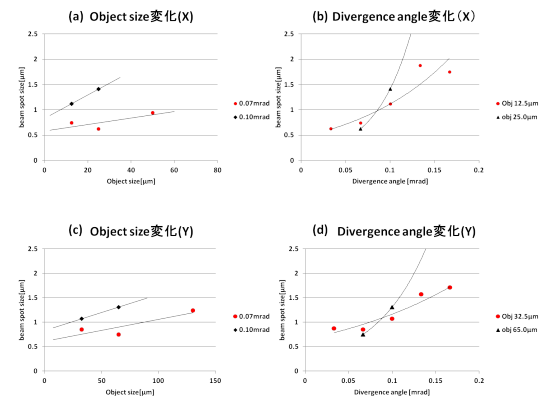


図2. ビーム径測定結果

図3にCuの400メッシュを用いて測定した2次電子像を示す。発散角 0.033 mrad よりも 0.017 mrad の画像の方がメッシュの構造が明瞭にはっきりと見えている。これはすなわちビーム径がより小さくなっていることを意味しており、X線を利用したビーム径測定値よりもビーム径が絞れていることを示している。これはビーム径の測定に用いた Ni メッシュのエッジが垂直になっていない事による影響と考えられ、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の微小粒子の分析を行い、ビーム径を評価した。

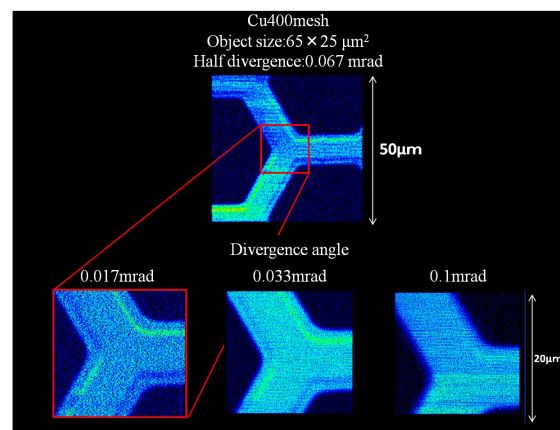


図3 発散角の変化による Cu400mesh の二次電子画像

微小粒子(アルミナ: Al_2O_3)は平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ であり、本システムの検証に最適であ

る。微小粒子を Cu400 メッシュに付着させ分析を行った。図 4 に試料の観察結果を示す。粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の粒の構造が明瞭に確認されており、ビーム径測定結果よりもビーム径が絞れていることが分かる。

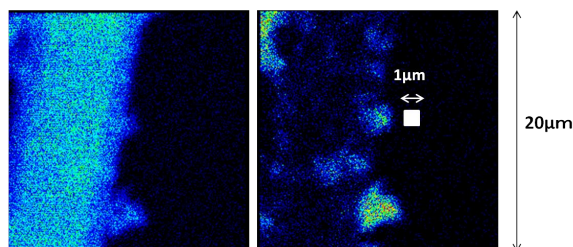


図 4 X線収量画像(左)と Al マッピング(右)
(2)環境試料分析への応用

開発したナノビーム形成システムと、PIXE, RBS, Off-Axis STIM による全元素分析システムと組み合わせ、PM_{2.5} 環境試料分析に応用した。PM_{2.5} 粒子のサンプリングは、2013 年 11 月 1 日 9:44~10:46 のおよそ 1 時間行った。PM_{2.5} の捕集は、福岡女子大学キャンパス内の B 棟 4F で、東京ダイレック株式会社の MCI サンプラーを用いて行った。フィルターには厚さ $4\mu\text{m}$ 程度のプロレン膜を用いた。PIXE 分析法は多元素を同時に高感度で分析することが可能であることが特徴であるため、Na 以上の元素を同時に分析することが可能であるシステムを構築する必要がある。本研究では、低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の X 線検出器を使用した。低エネルギー用の検出器は、分解能が高く、薄い Be 窓 ($7.5\mu\text{m}$) を持つ Si(Li) 検出器 (分解能: 129eV 、有感領域 10mm^2) であり、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 、有感領域 60mm^2) である。PIXE の解析は GeoPIXE を用いて行った。PIXE 法で測定できない C, N, O 等の軽元素の分析は、RBS 法により行った。散乱角は、軽元素に対する散乱断面積データが最も豊富な 170° とした。試料の形状の分析は、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荷電粒子検出器で検出す

るものである。散乱角は 28° とした。

PIXE 分析から、得られた元素ごとのマップを作成した。また、STIM 分析からエネルギー損失分布を求めた。これらの元素マップとエネルギー損失マップの例を図 5 に示す。これらの元素分布からは、S, Si, Fe, Zn 等が粒状に観察できる。

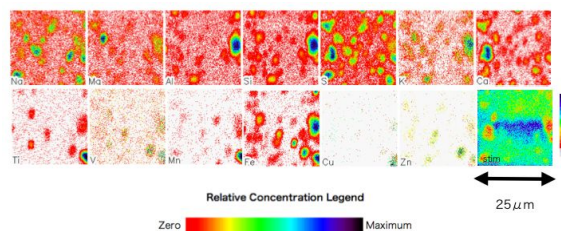


図 5 PM_{2.5} 試料の照射位置 1 における元素マップ(2013 年 11 月 1 日捕集試料)

Off-Axis STIM 分析から得られた試料によるエネルギー損失分布から個別に粒子を選び出し粒子ごとのスペクトルを導出した。図 6 に選び出した粒子の PIXE, RBS スペクトルの例を示す。

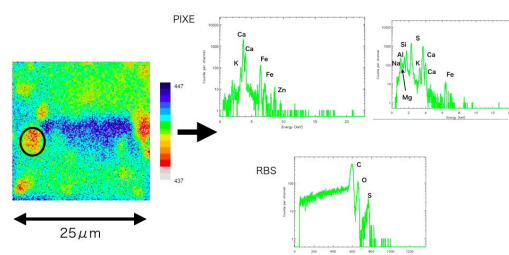


図 6 個別粒子分析

図 5 と図 6 を比べると、図 6 のエネルギー損失マップでは粒子とは確認できないが、図 5 には明らかに粒子と認識できる物があることが分かる。そこで、図 5 から粒子と思われる領域を切り出し、元素分布を調べた。こうして粒子毎に分析した結果を見てみると、大きく分けて 5 グループに分類できることが分かった。図 8 にグループを分けて、グループ内での元素の割合を示す。

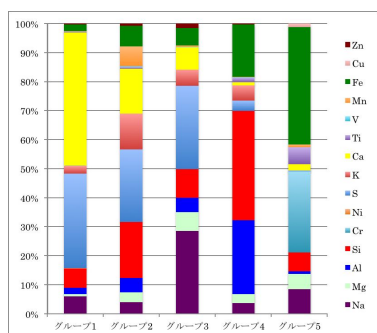


図7 選出した粒子の元素の割合

図7を見てみるとグループごとに元素の割合が大きく異なっていた。個別粒子分析を行うことで、発生源や変性のメカニズムの情報を直接的に引き出すことが可能であると考えられる。選出した粒子を5つのグループに分けたが、それぞれ多く含む元素は、グループ1:Ca,S(セメント製造、石炭燃焼)、グループ2:K,S,Ca,Si(廃棄物焼却、石炭燃焼、セメント製造、土壌粒子)、グループ3:S,Na(石炭燃焼、海塩粒子)、グループ4:Si,Al,Fe(粘土)、グループ5:Fe,Cr(鉄鋼業)であった。粘土と考えられるグループ4の粒子はほとんどの粒子がSTIM分析から選出可能であった。以上のことから、PM2.5の個別粒子の分析を行う場合、Off-Axis STIM分析から得られたエネルギー損失の分布は粒子の厚い薄いを検証するのに適しており、粒子の厚みが薄いものはPIXE分析から得られた元素マップを併用することで、より多くの粒子の分析を行うことが可能と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計25件)

¹ S. Matsuyama, K. Ishii, K. Watanabe, A. Terakawa, Y. Kikuchi, M. Fujiwara, H. Sugai, M. Karahashi, Y. Nozawa, S. Yamauchi, M. Fujisawa, M. Ishiya, T. Nagaya, R. Ortega, A. Carmona, S. Roudeau, Improvement and recent applications of the Tohoku microbeam system, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 318, 32-36, 2014, 査読有
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01>

675087

² Hiroyuki Sugai, Keizo Ishii, Shigeo Matsuyama, Atsuki Terakawa, Yohei Kikuchi, Hiroaki Takahashi, Azusa Ishizaki, Fumito Fujishiro, Hirotsugu Arai, Naoyuki Osada, Masahiro Karahashi, Yuichiro Nozawa, Shosei Yamauchi, Kosuke Kikuchi, Shigeeki Koshio, Koji Watanabe, PIXE analyses of cesium in rice grains, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 318, 191-193, 2014, 査読有
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01>
 675087

F. Fujishiro, K. Ishii, S. Matsuyama, H. Arai, A. Ishizaki, N. Osada, H. Sugai, K. Kusano, Y. Nozawa, S. Yamauchi, M. Karahashi, S. Oshikawa, K. Kikuchi, S. Koshio, K. Watanabe, Y. Suzuki, Micro-PIXE evaluation of radioactive cesium transfer in contaminated soil samples, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 318, 99-101, 2014, 査読有
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01>
 675087

S. Matsuyama, M. Fujisawa, T. Nagaya, K. Ishii, A. Terakawa, Y. Kikuchi, M. Fujiwara, K. Watanabe, M. Karahashi, Y. Nozawa, S. Yamauchi and M. Ishiya, Improvement of the energy stability of the Tohoku Dynamitron accelerator for microbeam and nanobeam applications, International Journal of PIXE, Vol. 23, Nos. 1 & 2, 69-75, 2013, 査読有
<http://www.worldscientific.com/loi/ijpaxe>

⁵ Ma C.-J., Yamamoto M., Cao, R., Matsuyama S., Sera, K, Chemical property of the size-resolved Asian dust particles measured at Kosan super-site during ACE-Asia, Earth & Environmental Research, 7(2), 17-23, 2013, 査読有

⁶ K. IGARI, A. TAKAHASHI, N. GOTOH and K. SASAKI, K. ISHII, S. MATSUYAMA, H. SUGAI, K. FUJIKI, Y. HATORI, Y. ITOU,

S. HIRAISHI and Y. MIURA, H. YAMAZAKI, ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN PRE- AND POST-NATAL TOOTH ENAMEL USING MICRO-PIXE, International Journal of PIXE, Vol. 22, Nos. 1 & 2, 101-106, 2012, 査読有 <http://www.worldscientific.com/loi/ijpixe>

7 Ma, C.-J., S. Matuyama, K. Sera, S.-D. Kim, Physicochemical properties of indoor particulate matter collected on subway platforms in Japan, Asian Journal of Atmospheric Environment, 6-2, 73-82, 2012, 査読有 <http://www.asianjae.org/>

8 S. Matsuyama, G. Catella, K. Ishii, A. Terakawa, Y. Kikuchi, Y. Kawamura, S. Ohkura, M. Fujikawa, N. Hamada, K. Fujiki, Y. Hatori, Y. Ito, H. Yamazaki, Y. Hashimoto, M. Zitnik, P. Pelicon and N. Grlj, Microbeam analysis of individual particles in indoor working environment, X-Ray Spectrom., 40, 172-175, 2011, 査読有 [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1097-4539](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-4539)

〔学会発表〕(計 15 件)

1 日本原子力学会「2014年春の年会」、2014年3月26日(水)~28日(金)、東京都市大学世田谷キャンパス、ナノビーム分析システムの開発、松山成男, 石井慶造, 寺川貴樹, 渡部浩司, 小塩成基, 菊池航介, 押川峻, 藤澤政則, 石屋大志, 永谷隆男

2 第29回PIXEシンポジウム プログラム 2013年11月13日(水)~15日(金)、福井県若狭湾エネルギー研究センター、ナノビーム形成のための東北大学ダイナミトロン加速器の高圧発生回路の安定化、松山成男, 石井慶造, 寺川貴樹, 藤原充啓, 渡部浩司, 菊池浩介, 小塩成基, 押川峻, 遠山翔, 藤澤政則, 石屋大志, 永谷隆男

3 第29回PIXEシンポジウム プログラム 2013年11月13日(水)~15日(金)、福井県若狭湾エネルギー研究センター、ナノビ

ーム分析の実現に向けたマイクロビームシステムの改良、渡部浩司, 松山成男, 石井慶造, 寺川貴樹, 藤原充啓, 小塩成基, 押川峻, 藤澤政則, 石屋大志, 永谷隆男

4 第29回PIXEシンポジウム プログラム 2013年11月13日(水)~15日(金)、福井県若狭湾エネルギー研究センター、有害金属元素に曝露されたヒト肺上皮細胞の3D-PIXE- μ -CT分析、鈴木優生, 石井慶造, 松山成男, Richard Ortega, A.Carmona, R.Roudeau, 押川峻, 小塩成基, 菊池航介, 藤田明希穂, 渡部浩司

5 日本原子力学会「2013年秋の大会」、2013年9月3日-5日、八戸工業大学、東北大学ダイナミトロン加速器の電圧安定性向上、松山成男, 石井慶造, 寺川貴樹, 菊池洋平, 渡部浩司, 菊池航介, 小塩成基, 押川峻, 遠山翔, 唐橋昌宏, 能澤雄一郎, 山内祥聖, 藤澤政則, 石屋大志, 永谷隆男

6 日本原子力学会「2013年秋の大会」、2013年9月3日-5日、八戸工業大学、ナノビーム分析の実現に向けたビーム集束系の改良に関する研究、渡部浩司, 石井慶造, 松山成男, 寺川貴樹, 菊池洋平, 菊池航介, 小塩成基, 押川峻, 藤澤政則, 石屋大志, 永谷隆男

6. 研究組織

(1)研究代表者

松山 成男 (Matsuyama, Shigeo)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70219525

(2)研究分担者

石井 慶造 (Ishii, Keizo)
東北大学・大学院工学研究科・リサーチプロフェッサー
研究者番号：00134065

寺川 貴樹 (Terakawa, Atsuki)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10250854

菊池 洋平 (Kikuchi, Yohei)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50359535

馬 昌珍 (Ma, Cyanjan)
福岡女子大学・人間環境学部・准教授
研究者番号：80405555