

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710097

研究課題名(和文)大気中でのエアロゾル表面解析を実現するイオン顕微分光法の開発

研究課題名(英文)Development of Ion Luminescence Microscopic Spectroscopy and Imaging system for the surface characterization of individual aerosol in the atmosphere

研究代表者

加田 渉(Kada, Wataru)

群馬大学・理工学研究院・助教

研究者番号：60589117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微細試料から生じる荷電粒子励起発光(IL)の高分解能な分光分析法の実現を目的として、イオン誘起発光顕微分光(ILUMIS)分析システムを開発した。本分析システムをマイクロPIXE分析装置と併用することで、大気中に置かれたエアロゾル試料の化学組成と元素組成の同時分析を可能とした。次いで、大気中から捕集されたエアロゾル実試料の分析に本分析システムを応用した。粒子表面に存在する微量な有機・無機化合物に対応するILの分光スペクトルとイメージが得られた。本研究開発により、目的とするエアロゾル個別粒子の化学組成の詳細分析が、大気取出しプロトンマイクロビームをプローブとして可能となった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed Ion Luminescence Microscopic Imaging and spectroscopy (ILUMIS) analysis system to establish high-resolution Ion Luminescence (IL) spectroscopy of microscopic targets. Chemical and elemental compositions of micrometer-sized particulate targets were simultaneously obtained by combining ILUMIS analysis system with conventional in-air micro-PIXE analysis system. ILUMIS system was then applied to the chemical composition analysis of individual aerosol targets obtained from the atmosphere. Organic and inorganic surface contaminants of aerosol particles were successfully obtained by IL spectroscopy and imaging. Chemical composition analysis of individual aerosol targets was satisfactorily accomplished with newly developed ILUMIS system using external proton microbeam probe.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：量子ビーム科学・量子ビーム科学

キーワード：イオンビーム誘起発光 エアロゾル イオンマイクロビーム 化学形態分析 イメージング PIXE IL 共益焦点系

### 1. 研究開始当初の背景

大気環境中に存在する微粒子（エアロゾル）は、有害元素や化合物、更にはウイルス・微生物といった様々な物質を固着させ、数百から数千 km の中長距離に拡散することが知られている。環境中でのエアロゾル表面に起こる固着・脱離に伴う化学反応を決定する上で重要となるのは、試料全体の化学状態ではなく、個別の粒子表面における化学状態とその分布であるが、これをイメージングする事は容易ではない。

他方で、量子ビームを用いた分析技術のうち、イオンマイクロビームを利用した分析法である荷電粒子誘起蛍光 X 線分析 (Particle-Induced X-ray Emission, PIXE) 法は、数マイクロメートルオーダーの試料について元素組成分布の取得が可能である。しかしながら、PIXE 分析法では、元素間の化学結合のような数 eV 程度の情報の取得は一般的に困難である。数マイクロメートルオーダーのエアロゾル中に含まれる化合物といった化学状態の情報を専用に取得する新しい分析・顕微イメージング体系が構築できれば、エアロゾル個別粒子の詳細分析に求められている、化合物の分布といった、化学状態の分布について、非破壊的な解析が可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、ミクロンオーダーの試料についてその化学状態の分析・イメージングを可能にする新技术を、イオンマイクロビームプローブを利用して開発することを目標とする。既存技術である PIXE 分析法の測定対象である特性 X 線は、一般に数 keV 程度のエネルギーを有し、元素組成情報が取得可能な反面、化学結合のような数 eV 程度の情報の取得は困難である。そこで、荷電粒子と相互作用した試料から特性 X 線とともに発生するイオン誘起発光(IL: Ion Luminescence)に新に着目した。IL は、化学結合に寄与する最外殻電子の励起過程から生じる光子のため、試料を構成する元素間の化学状態に固有な情報を有する。紫外、可視及び赤外光範囲の波長を持つ IL を顕微分光すれば、原理的に試料表面における化学状態分布を取得できる。しかしながら、数  $\mu\text{m}$  までビーム径を絞るマイクロビーム照射条件下では IL の発生量が微弱となるため、その分析法がこれまで確立されていなかった。

そこで、本研究では、IL を高感度に顕微分光分析する装置開発を行った。フォトンカウンティングレベルの IL を、背景雑音となる環境光から分離して分光するため、専用の顕微光学系を開発し、IL 検出における光子検出器の幾何学効率と S/N 比を最適化した。試料を大気に設置する大気マイクロ PIXE 法と同時にイオン誘起発光を顕微分光するように、IL 分析システムを高度化することで、大気環境に試料を置きながら、粒子を構成する化合物の分布を取得可能とした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 IL 顕微分光分析装置の開発

本研究開発では、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所 イオン照射研究施設 (TIARA) が保有する 3MV シングルエンド加速器軽イオンマイクロビーム照射装置を利用した。本装置上に、図 1 に示すような IL 用の顕微イメージング分光 (ILUMIS: Ion Luminescence Microscopic Imaging and Spectroscopy) 分析システムを新規に開発した。3 MeV  $\text{H}^+$  のイオンマイクロビームプローブの走査範囲に焦点を有する顕微光学系を導入し、微弱なイオン誘起発光(IL)を集光した。集光光学系から得られた IL を、高感度グレーティング及び光電子増倍管や高感度冷却 CCD からなる分光器に導入することで、IL のイメージングとスペクトル分析の両方を可能とした。

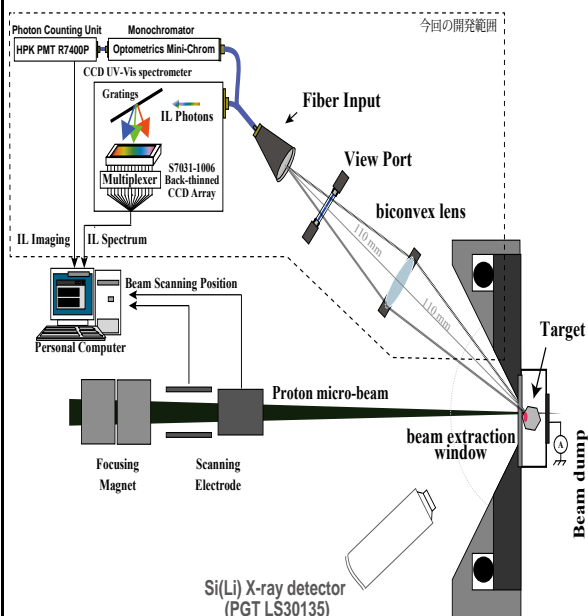


図 1. 大気取出しイオンマイクロビームと共焦点を有する IL 顕微光学系の概念図。

大気マイクロ PIXE 分析体系に IL 顕微分光装置を新規に開発。軽イオンマイクロビームをプローブとし、特性 X 線と IL を同時分析。

IL の顕微光学系に用いたレンズの視野は、主要なビームプローブである 3 MeV  $\text{H}^+$  のビーム最大走査範囲 ( $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ ) と合致し、また、レンズを挟み光検出器入力端とビーム走査野が共焦点を有するように設計された。市販の顕微光学用レンズによる IL 分析と、今回開発した顕微光学系による IL 分析の結果について比較例を図 2 に示す。10 マイクロメートル程度のエアロゾル試料からの IL が、市販レンズではピークを有するスペクトル形状として確認できないのに対し、新規開発した顕微光学系では正確に複数のピークを有するスペクトルとして取得された。各ピーク位置での IL の取得強度を比較したところ、最大約 2 桁程度の感度向上が認められた。

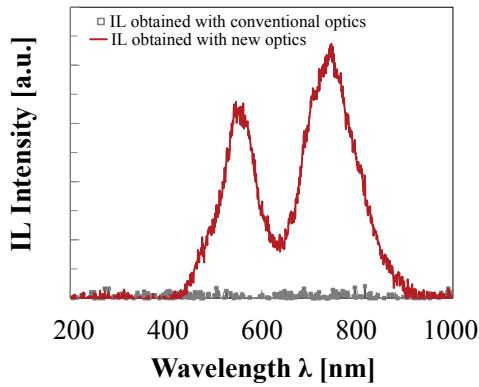


図2. IL 顕微光学系の IL スペクトル取得例と市販顕微光学レンズによる IL スペクトル取得例の比較. イオンマイクロビームと共焦点を有するように IL 顕微光学系を最適化し、IL 顕微分光分析の感度向上を達成.

### 3.2 IL 顕微分光分析装置の信号処理

PIXE 用半導体 X 線検出器に対しビーム軸に軸対象の位置に設置された IL 用の顕微光学系により、PIXE と IL は同時に計測が可能となった。顕微光学系により集光され、光検出器により検出された IL のパルス信号は、PIXE 法と同一の信号処理システムを利用して解析された。IL は、マイクロビームスキャンの位置情報を参照することで、1  $\mu\text{m}$  の空間分解能を有する 2 次元分布として取得された。

本分析体系で利用する実験試料として、国立環境研究所 (NIES) が提供するエアロゾル標準試料や実際に大気中から捕集されたエアロゾル試料を用意した。微粒子試料をポリイミド薄膜に分散させて固定し、試料ホルダを作製した。ホルダの試料固定面を大気中に置く本実験体系により、大気中に試料を置きながら、ビームプローブを大気に取り出して試料に照射して IL 顕微分光を行うことができる。これは、真空環境下での分析に適さない生体試料や、エアロゾル粒子等の分析に有効であると考えられる。

実際の分析応用の前に、ミクロンオーダーの粒径を持つ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の高純度酸化物結晶粉末等を利用し ILUMIS システムの波長校正を行った。表 1 に波長校正に利用した物質に含まれる化合物の代表波長例を示す。

表 1. ILUMIS 装置の波長校正に利用した代表的な化合物の発光波長の例

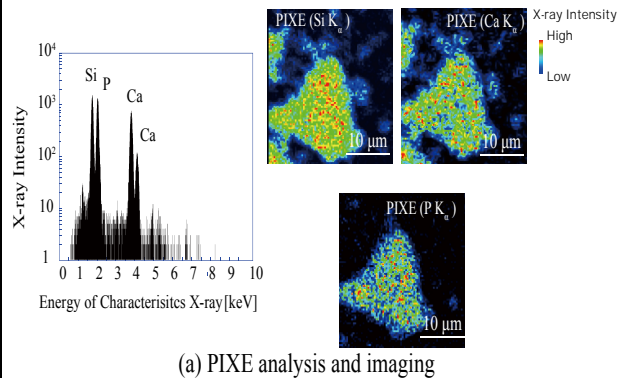
Chemical Composition	Wavelength
$\text{SiO}_2$	425 nm
$\text{SiO}_2:\text{Fe}, \text{Fe}^{3+}$	695 nm
$\text{CaSiO}_3$	589 nm
$\text{CaMgSiO}_4$	525 nm
$\text{CaCO}_3$	560 nm
$\text{Al}_2\text{O}_3$	415 nm

これらの波長は紫外線や電子線を励起源とする発光分析法[フォトルミネッセンス (PL)法及びカソードルミネッセンス(CL)法]と波長ピークが一部合致するため、未知の発光ピークの解析には、CL や PL のデータを参照することが可能である。分析試料から得られた IL スペクトルの元データに対して、1) 基線減算処理, 2) 関数フィッティング, 及び 3) 対応化合物の検索処理を行うことで、IL スペクトル中のピーク検出が可能となり、さらに既知の化合物固有の発光波長に対応付けることで化合物の分析が実現した。

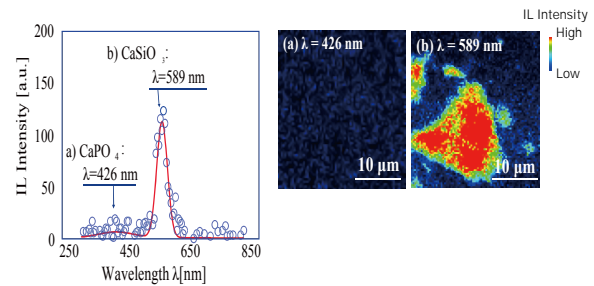
## 4. 研究成果

### 4.1 IL の顕微イメージング

ILUMIS 分析システムを利用して、エアロゾル試料のイメージングを試行した。10  $\mu\text{m}$  程度の粒径を有するエアロゾル試料を、試料ホルダ中に分散的に配置し、IL 及び PIXE 法により分析した。分析例では、マイクロ PIXE 分析の結果により、カルシウム(Ca)とケイ素(Si)及びリン(P)の存在が分析された。これに対し IL では、粒子の中にある化合物、ケイ酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ ;  $\lambda = 556, 589 \text{ nm}$ )に固有波長を有するピークが確認された。リン酸塩カルシウム塩 ( $\text{CaPO}_4$ ;  $\lambda = 426 \text{ nm}$ ) など、主要構成元素(Si, Ca, 及び P)を含む他の化合物が同一波長範囲に固有発光波長を有さず、他の波長範囲にも明確な IL ピークが存在しないことから、この微粒子はケイ酸カルシウム塩 ( $\text{CaSiO}_3$ ) を主要成分として成り立っていると考えられる。海洋起源の  $\text{CaPO}_4$  に対して、 $\text{CaSiO}_3$  は、土に多く含まれるため、この粒子が土壌由来であると推定できた。



(a) PIXE analysis and imaging



(b) IL analysis and imaging

図3. 大気マイクロ PIXE によるエアロゾルの分析とイメージング例(上段)と同時計測された IL 顕微分光分析・イメージング例(下段).

#### 4.2 IL の顕微分光分析

エアロゾル試料から生じる IL の顕微分光分析例を次に示す。図 4 は同一の母集団から得られた比較的大型(200  $\mu\text{m}$  前後)のエアロゾル粒子 3 試料の SEM 像と、各試料から得られた IL スペクトル比較例である。PIXE 分析による元素組成分析では、組成比による推定以外には含有化合物が厳密には決定できなかった。これに対して、IL 顕微分光分析では、元素組成が近い複数の化合物 Oligoclase [(Na,Ca)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>:Fe], 及び Feldspar [(Na,Ca)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>:Fe] に対応する IL ピークが検出された。特に、図 4 中の粒子#1 について IL の詳細なスペクトル解析を行った例を図 5 に示す。ピーク分離アルゴリズムを利用することで、それぞれのピークは化合物固有の各波長へ分離が可能であった。各 IL ピークの強度比が粒子ごとに異なるため、各粒子に混合比が異なる形で複数の化合物が混在していることが推定される。今後、各化合物について標準試料を作成し、IL の励起効率が決定できれば、定量的評価を実現することができる。

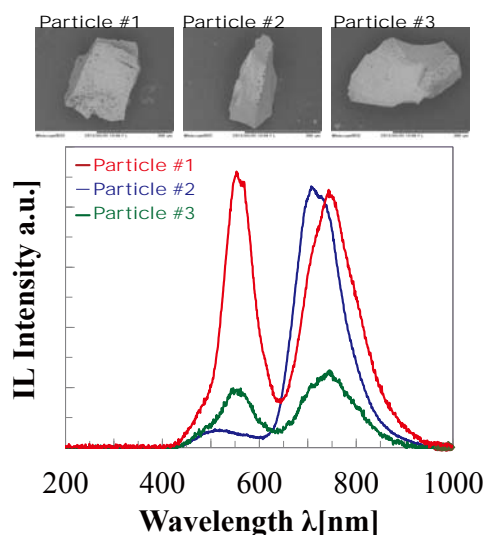


図 4. 同一母集団から抽出された 3 種類のエアロゾルの SEM 観察画像例(上部)と対応する IL 顕微分光分析スペクトルの例(下部).

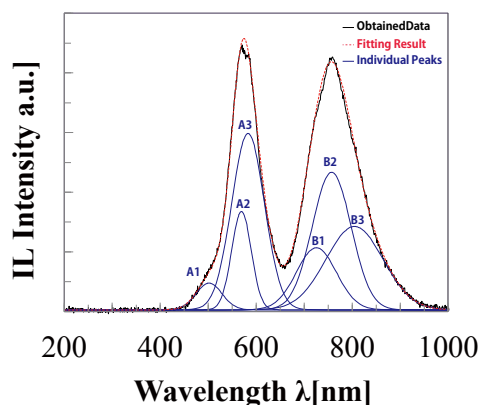


図 5. IL 分光スペクトルの解析例.各化合物に対応する波長ごとにピークを解析.

#### 4.3 エアロゾル表面の固着有機物の分析

大気中から捕集された微粒子試料の一部からは、PIXE 分析による組成分布が均一な領域において、特定波長 ( $\lambda=429 \text{ nm}$ ,  $530 \text{ nm}$ ) の IL が粒子中の特定箇所に集中する様子が観察された。特異な発光を有するエアロゾルとして、バイオエアロゾルと呼ばれる有機物が固着した粒子が知られている。バイオエアロゾル中の有機物固着に関する指標として特定有機物 [NADH (nicotinamide adenine dinucleotide), Riboflavin] からの発光(NADH:  $\lambda=430 \text{ nm}$ , Riboflavin:  $\lambda=525 \text{ nm}$ )が利用されている。この発光は、エアロゾル集団に対して計測されており、集団中への有機物混合はすでに明らかになっているものの、個別粒子への固着は明確ではなかった。

本実験では、特定のエアロゾルから得られた IL スペクトルと、NADH, Riboflavin の標準試料を混合した比較試料から得られた IL スペクトルを比較した。図 6 に示すように、2 つのスペクトルは、強度の強弱等の差異があるものの、類似の構造を有することが確認された。本実験結果は、現状、特定粒子の分析結果に過ぎないため、今後、複数の微粒子を継続的に解析し、実大気中のエアロゾル表面固着物の詳細解析に対する IL 分析の有効性を検証する必要がある。

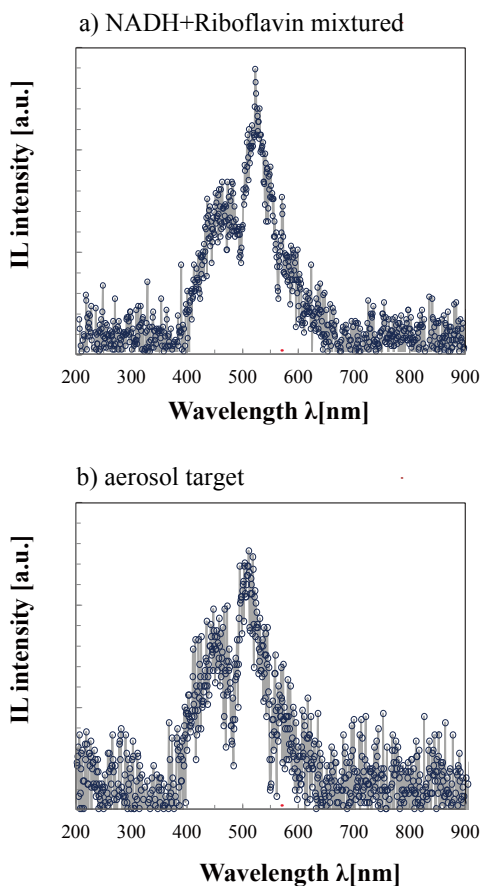


図 6. (a)NADH, Riboflavin といった有機物の標準試料混合物 (上部) と(b)大気中から捕集されたエアロゾル試料(下部)から取得された IL 顕微分光分析スペクトルの比較例.

実験結果から、PIXE 分析と ILUMIS 分析システムを併用する元素組成と化学状態の同時分析技術は、微細試料内部の特定化合物が占める領域を非破壊的に抽出できる新しいイメージング手法となることが確認された。粒子サイズや構造に依存するが、比較的短時間（各個粒子ごとに約 10 分程度）で個別粒子の元素組成や化合物の定性評価や 2 次元分布取得が可能であった。本特性は、膨大な試料数が想定されるエアロゾルの化学組成分析への応用に極めて有効である。

本研究成果で構築された個別粒子分析法に、取得場所・時間に周辺気象情報を加味する後方流跡線解析（バックトラジェクトリー解析）手法を組み合わせることで、エアロゾルの大気環境中の挙動解析や、その環境影響評価についても、効果的な解析が可能となると期待される。

#### 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 5 件）

- ① W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Simultaneous ion luminescence imaging and spectroscopy of individual aerosol particles with external proton or helium microbeams, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, (in press, DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.026>), 査読有.
- ② W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Development of microscopic optics for high-resolution IL spectroscopy with proton microbeam probe, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 318, 42-46 (2013), 査読有.
- ③ W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Development of a New Scanning Ion Microbeam Analysis and Imaging Technique: Ion-Luminescence Microscopic Spectroscopy (ILUMIS), Transaction of Material Research Society of Japan, 38, 443-446 (2013), 査読有.
- ④ W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Determining Aerosol Particles by In-air Micro-IL Analysis Combined with Micro-PIXE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 306,299-301 (2013), 査読有.

- ⑤ W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, T. Satoh, and T. Kamiya, Development of Wavelength-dispersive Micro-IBIL for the Chemical Structure Analysis of Micrometer-Sized Particles, International Journal of PIXE, 22, 21-27(2012), 査読有.

〔学会発表〕（計 5 件）

1. W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Ion luminescence imaging and spectroscopy of individual aerosol targets with proton and helium external microbeams, *21st International Conference on Ion Beam Analysis (IBA2013)*, Seattle, WA, USA, 25<sup>th</sup> June, (2013).
2. W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Development of microscopic optics for high-resolution IL spectroscopy with proton microbeam probe, *13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission*, Gramado, Brazil, 5<sup>th</sup> March, (2013).
3. W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Development of a New Scanning Ion Microbeam Analysis and Imaging Technique: Ion-Luminescence Microscopic Spectroscopy (ILUMIS), *International Union of Materials Research Society-International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012)*, Yokohama, Japan, 25<sup>th</sup> September, (2012).
4. W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka, and T. Kamiya, Microscopic Imaging Approach to Aerosol Particles by Using In-air Micro-IL Analysis Combined with Micro-PIXE, *13th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications (ICNMTA 2012)*, Lisbon, Portugal, 26<sup>th</sup> July (2012).
5. W. Kada, A. Yokoyama, M. Koka, T. Satoh, and T. Kamiya, Development of an Ion Beam-Induced Luminescence (IBIL) Analysis System for Observation of Chemical-structures in Micro-meter-sized targets, *1st International Symposium on Technology for Sustainability*, Bangkok, Thailand, 28<sup>th</sup> January,(2012) [Invited].

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

加田 渉 (KADA, Wataru)  
群馬大学・理工学研究院・助教  
研究者番号：60589117

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし