

平成 21 年 6 月 13 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19510023

研究課題名 (和文) 大気粉塵中微量元素の選択的分析のための温度制御型レーザー加熱・イオン化源の開発

研究課題名 (英文) Development of laser vaporization and ionization source for selective analysis of trace elements in atmospheric particles by controlling vaporization temperature.

研究代表者

江坂 文孝 (ESAKA FUMITAKA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹

研究者番号：40354865

研究成果の概要：大気粉塵中に含まれる元素の選択的な分析法の確立を目指して、新たなイオン化源の開発を行った。赤外レーザーにより試料を載せた金属基板を加熱し、レーザーの強度を変化させることにより蒸発する原子の種類をコントロールした。蒸発させた原子は、紫外レーザーによりイオン化し、質量分析計によりイオンを検出した。その結果、赤外レーザーの強度に依存した質量スペクトルの変化が観測され、温度制御による元素選択的な分析が可能であることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測、大気粉塵

1. 研究開始当初の背景

現在、地球環境学術分野では有害大気汚染物質や廃棄物などによる環境汚染への社会的関心の高まりから周辺環境および生体への影響調査のために、大気粉塵や土壌などの環境試料に含まれる元素組成を詳細に明らかにしようとする研究が数多くなされている。特に、近年汚染物質の発生源特定の上で重要な情報が得られるため元素組成だけでなく同位体組

成の分析が年々重要度を増している。しかしながら、未解決の問題として、質量分析においては同重体イオンや多原子イオンによる干渉があるため、正確な元素組成および同位体組成分析は依然として困難である。このため、この問題を解決する効果的な多元素測定時の元素の選択的分析手法の研究開発が学術分野より早急に求められている。

一般に、大気粉塵や土壌などの環境試料に

含まれる元素の組成や同位体組成を調べる方法として、感度が優れていることおよび多元素同時測定が可能な理由で誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法が広く用いられている。この方法では、採取した試料を酸により分解・溶液化し、溶液をArなどのプラズマ中に噴霧することにより導入してイオン化させ、質量分離後にイオンの検出を行う。しかし、この方法の主な欠点として以下の3項目が挙げられる。(1) 試料の溶液化などの前処理操作が煩雑である。(2) 前処理の際に外部環境からの汚染の恐れがある。(3) プラズマ中で様々な単原子イオンや多原子イオンが生成し、スペクトル干渉を引き起こす。

特に、(3)の問題は様々な元素が混在する環境試料の場合には顕著であり、イオン化の際に生成する多原子イオンの予測及びデータ解析時の補正は非常に困難である。(1)および(2)の問題を解決する方法として、近年、レーザーを固体試料に照射することにより試料を蒸発させ、プラズマ中に導入するレーザーアブレーション (LA) - ICPMS法が注目されている。しかし、この方法でも(3)の問題は解決できない。化学分離により目的元素のみをあらかじめ分離して測定を行うことで(3)の問題は解決されるが、この場合、(1)および(2)の問題が残ること、および多元素同時定量の利点が失われるという問題が生じる。このため、環境試料中の元素の選択的かつ多元素測定が可能であるとともに分析処理時間を大幅に短縮する分析法の開発が主要な課題の一つである。

2. 研究の目的

本研究では、大気粉塵などの環境試料の元素組成やその同位体組成を固体のまま元素選択的かつ多元素測定を行う新規の方法として、「温度制御型レーザー加熱・イオン化源」を開発する。ここで、温度制御型レーザー加熱・イオン化法の原理について述べる。試料中に含まれる元素の蒸発温度はそれぞれ異なる。このため、ある金属板上に試料を置いてその金属板表面の温度をレーザー加熱により任意に制御すれば、それぞれの温度において目的の元素だけを選択的に蒸発させることが可能となる。例えば、低温から徐々に金属板表面の温度を上げていき、約1000 Kになると鉛のみが選択的に試料から蒸発する。ここで、金属板表面の温度の制御は縦軸方向からの赤外レーザー光照射により行う。ここで、レーザー光の強度を変化させることにより金属板表面の温度をモニターしつつ温度を変化させる。

それぞれの温度において試料から放出される蒸気に横軸方向から紫外レーザー光を

照射することによりイオン化を行う。この生成したイオンを引き込み電極により質量分析計内に導くことにより、選択的に元素分析及び同位体組成分析が可能となる。なお、金属板表面の温度を昇温して随時質量スペクトルを取得すれば、同重体及び多原子イオンの影響を取り除いた状態で多元素に対して正確な分析が可能となる。

3. 研究の方法

(1) イオン化源の設計・製作

まず、イオン化源の設計を行って物品の発注を行った。物品の納入後に真空系、計測系などのセットアップを行って、イオン化源の動作試験を行った。

(2) 金属基板の選定

タンタル、タングステンを始めとする種々の金属基板を用いて、赤外レーザーの強度と基板温度の関係や表面状態の変化を調べ、イオン化源に用いる最適な基板を選定した。

(3) 溶液試料を用いたイオン化実験

金属基板上に単一元素溶液または混合元素溶液を塗布・乾燥させたものを試料として用い、紫外レーザーをイオン化源に組み込むことにより、イオン信号の取得実験を行った。

(4) 粒子試料を用いたイオン化実験

金属基板上に金属粒子試料を載せたものを試料として用い、溶液の場合と同様にイオン信号の取得実験を行った。その後、金属酸化物粒子、最終的に大気粉塵粒子を用いて実験を行った。

4. 研究成果

(1) イオン化源の設計・製作

イオン化源の真空チャンバーは、ターボ分子ポンプ及びロータリーポンプを用いて真空引きし、 2×10^{-3} Pa以下の真空度で実験を行えるようにした。その中に金属基板及びそれを保持するためのセラミック製ホルダーを設置した。赤外レーザーは、LIMO社製Laser Diode (808 nm)を購入し、金属基板に垂直に照射できるように設置した。紫外レーザーとしては、既存のContinuum社製Powerlite Nd YAG Laser (355 nm)を用い、金属基板に対して水平に照射し、試料上すれすれをビームが通過するように設置した。

(2) 金属基板の選定

イオン化源に用いる金属基板の候補として、タンタル、タングステン、銅、ジルコニウム、チタン、コバルト、アルミニウム、グラファイト等を用い、赤外レーザーの強度と基板温度との関係を調べた。その結果、ジルコニウムやチタンなどいくつかの金属は、レーザーの電流値を20 A以上にすると表面での融解が観測され、イオン化源に用いるには不適當であることがわかった。一方、タンタ

ルやタングステンでは、用いたレーザーの最高出力でも表面での融解は観測されず、イオン化源の基板として使用可能であることが分かった。

次に、最高到達温度をタンタル及びタングステンについて比較したところ、タングステンの 1700 K に比べ、タンタルの場合は 1850 K であり、より高温での利用が可能であることが示された。図 1 には、レーザーの電流値と出力との関係、及びタンタルを基板として用いた場合のレーザーの電流値と基板温度との関係を示した。この関係より、レーザーの電流値を制御することにより、基板温度を制御できることが分かる。

以上の結果より、イオン化源に用いる基板の材質としてはタンタルを選定し、以降の実験に用いることとした。

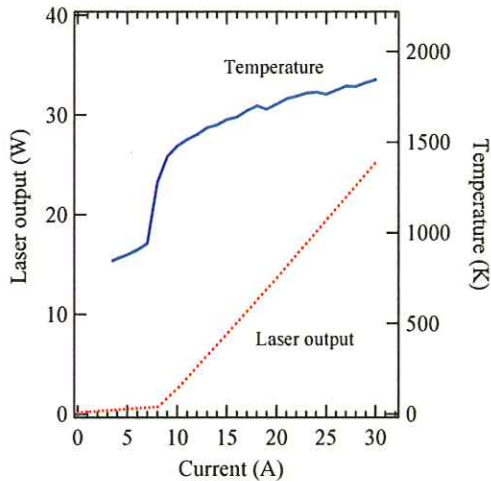


図 1 赤外レーザーの電流値 (A) とレーザー出力 (W) の関係、及び電流値 (A) とタンタル基板温度 (K) との関係

(3) 溶液試料を用いたイオン化実験

溶液試料としては、原子吸光分析用標準溶液 (各元素 1000 ppm) を用いた。はじめに、質量スペクトルが正しく観測できるかを確認するために、試料溶液を塗布した基板へ紫外レーザーを直接照射し、放出されるイオンを検出した。図 2(a) には、タンタル基板上に鉄及び亜鉛を 50 μ L ずつ塗布して作成した試料の質量スペクトルを示した。この結果、鉄及び亜鉛のピークが明瞭に観測され、イオン信号が取得できていることがわかった。また、基板の材質であるタンタルも観測されている。なお、この方法はレーザーアブレーションと呼ばれる方法であり、一般的に ICP-MS などと組み合わせ、固体試料の分析に用いられているものである。しかし、この方法では、すべての元素を同時にイオン化するため、

元素選択的な分析は不可能である。

次に、同じ試料を用いて、赤外レーザーによる加熱及び紫外レーザーによるイオン化を行い、イオン信号の取得実験を行った。図 2(b) には、レーザー電流値 10 A で測定した場合の質量スペクトルを示した。この結果、亜鉛のピークのみが観測され、鉄のピークは見られなかった。このことは、このレーザーの電流値では、試料中の亜鉛のみが、選択的に蒸発し、イオン化されていることを示している。レーザーの電流値をさらに上げていくと、徐々に亜鉛のピークは消滅し、レーザー電流値 32 A で測定した場合には、図 2(c) の質量スペクトルに示すように、亜鉛のピークはなくなり、鉄のピークのみが現れてきている。このようなスペクトルの変化は、亜鉛の蒸気圧が鉄よりも低く、より低温で蒸発するために低い温度で選択的に蒸発・イオン化されたことによるものと考えられる。以上の結果より、本法により元素選択的な分析が可能であることが実証された。

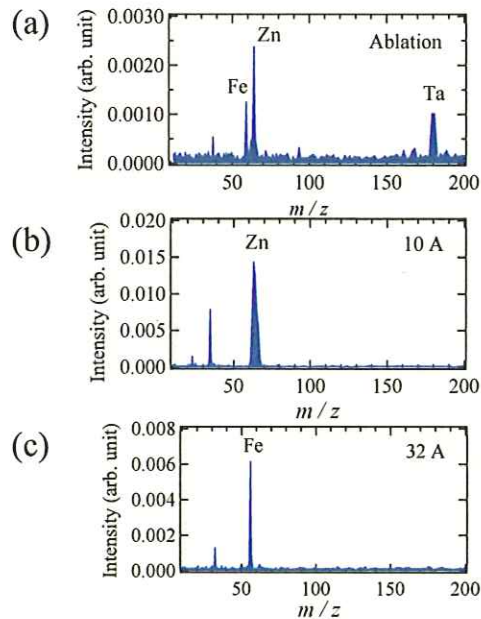


図 2 鉄及び亜鉛混合溶液試料の (a) レーザーアブレーションによる質量スペクトルと (b, c) レーザー加熱・イオン化による質量スペクトルの比較

その他、亜鉛-マンガン、ニッケル-サマリウム、クロム-銅などの混合溶液についてもイオン化実験を行い、レーザーの電流値を制御することにより元素選択的な分析が可能であることが示された。ただし、クロム-銅混合溶液の場合にはそれぞれの元素の蒸発温度に近いこともあり、完全に分離して検

出すことはできなかった。これは、より緻密な温度制御により解決できるものと考えられるが今後の課題である。

(4) 粒子試料を用いたイオン化実験

大気粉塵試料の分析を行うためには、固体粒子をそのままイオン化させる必要がある。この前段階の実験として、金属粒子及びより大気粉塵組成に近い金属酸化物粒子の蒸発・イオン化実験を行った。金属粒子のイオン化実験では、亜鉛、銅、クロムなどの単体粒子を用いて実験を行い、溶液の場合とほぼ同じレーザー電流でイオン信号を観測することができた。図3には金属酸化物を分析した例として、三酸化二マンガンを及び酸化鉄粒子の質量スペクトルを示した。三酸化二マンガンの粒子の場合には、レーザー電流 10.9 A で明瞭なマンガンのピークが観測された。加えて、質量数 32 にも小さなピークが観測された。このピークは O_2^+ に起因するものであり、酸化物のイオン化の際に生成したものと考えられる。鉄酸化物粒子の場合には、より高いレーザー電流値 (33.5 A) で鉄の明瞭なピークが観測された。この結果は、図1に示した溶液試料の場合の鉄とほぼ同じレーザー電流値でイオン化することを示しており、酸化物の状態でも問題なくイオン化ができることが示された。

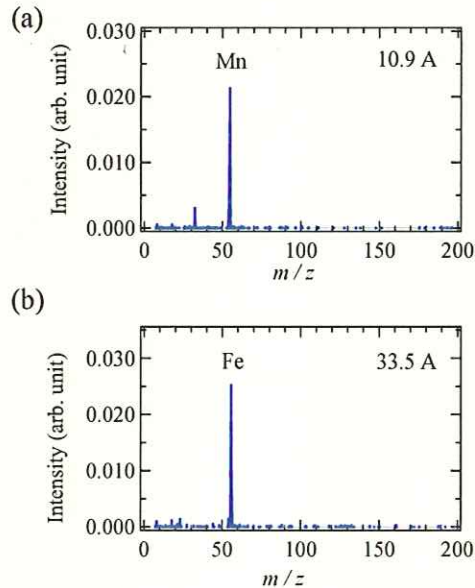


図3 (a) マンガン酸化物 (Mn_2O_3) 粒子及び (b) 鉄酸化物 (FeO) 粒子の質量スペクトル

以上、固体である金属粒子、酸化物粒子のイオン化も問題なく可能であることが示された。次に、この方法を、本研究の最終的な目的である粉塵試料に適用した。用いた試料は、土壌試料及び大気粉塵試料である。図4に大気粉塵試料 (NIST SRM 2583) の分析を行い、質量スペクトルのレーザー電流値依存性を測定した結果を示した。この結果、低電流ではナトリウム ($m/z=23$) のピークが観測され、高電流ではアルミニウム ($m/z=27$) のピークが出現するなどレーザー電流値に依存した質量スペクトルの変化が明瞭に観測された。また、土壌試料についても同様に、質量スペクトルのレーザー電流値依存性が確認された。この結果から、本法が大気粉塵中に含まれる元素の選択的分析に有効であることが示された。なお、この試料中にどの程度の鉄やクロムを始めとする遷移金属が含まれているかは認証値がないため不明であるが、今回の測定では、 $m/z > 50$ の遷移金属に起因するピークは観測されなかった。その原因の一つとしては、これらの金属を検出するための感度が不足していることが考えられ、今後、イオン化効率の向上などに関して検討する必要があるものと考えられる。

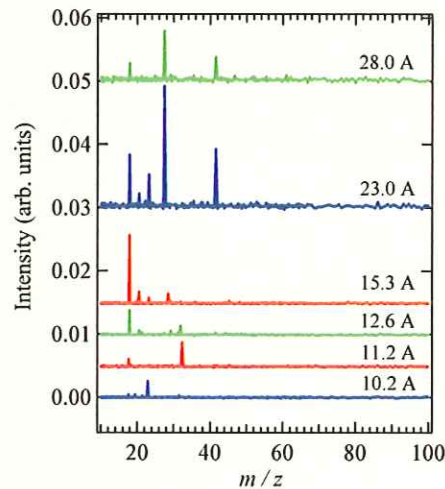


図4 レーザー強度を変化させて測定した室内粉塵試料 (NIST SRM 2583) の質量スペクトル

以上の結果、本研究課題では、温度制御型レーザー加熱・イオン化源を開発し、溶液試料、大気粉塵試料を含む固体試料などに含まれる元素の選択的分析が可能であることを実証した。これは同重体などによるスペクトル干渉が問題となる場合の解決手段として非常に有効な手段に成り得ることを示している。今後、より緻密な温度制御、イオン化効率の向上及び定量性に関する検討を重ね

ることにより、大気粉塵を始めとする試料中の微量元素分析のための新たな分析方法として確立できるものと考えられる。

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)

[学会発表] (計1件)

F. Esaka and A. Ohzu, Laser vaporization and ionization for subsequent inorganic mass spectrometry, 60th Pittsburg Conference, Chicago, USA (2009. 3. 10-3. 15).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江坂 文孝 (ESAKA FUMITAKA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号: 40354865

(2) 研究分担者

大図 章 (OHZU AKIRA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号: 70354876
(分担期間 2007 年度)

(3) 連携研究者

大図 章 (OHZU AKIRA)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究副主幹
研究者番号: 70354876
(連携期間 2008 年度)