高分解能飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた
微粒子粒別起源解析法の開発*間山 憲仁^{*1,*2}・後藤 栄太^{*2}・三浦 祐哉^{*2}・大石 乾詞^{*2}
坂本 哲夫^{*2}・高見 昭憲^{*3}・畠山 史郎^{*4}・坂東 博^{*5}
村野健太郎^{*6}・藤井 正明^{*1}Development of Source Apportionment of Individual Particle
by High Resolution Time of Flight-Secondary Ion Mass SpectrometryNorihito MAYAMA^{*1,*2}, Eita GOTO^{*2}, Yusuke MIURA^{*2}, Kenji OHISHI^{*2},
Tetsuo SAKAMOTO^{*2}, Akinori TAKAMI^{*3}, Shiro HATAKEYAMA^{*4}, Hiroshi BANDOW^{*5},
Kentaro MURANO^{*6} and Masaaki FUJII^{*1}^{*1}Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsutacho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan^{*2}Department of Electrical Engineering, Kougakuin University, 2665-1 Nakanochi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan^{*3}National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan^{*4}Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-8-1 Harumicho, Fuchu, Tokyo 183-8538, Japan^{*5}Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan^{*6}Graduate School of Engineering, Hosei University, 3-7-2, Kajinocho, Koganei, Tokyo 184-8584, Japan

(Received November 10, 2011, Accepted January 10, 2012)

A method for the source apportionment of individual particles was developed by using high lateral resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The procedure of this method was optimized through the analysis of some kind of pure metal particles. This method was applied to the aerosol particles collected for a week at Fukue-Island in Japan. As the results, the aerosol particles on characteristic days were classified into 10 clusters with different sources. The variation of pollution aerosols was consistent with that deduced by the bulk chemical analysis. We concluded that the developed method was effective to the source apportionment of suspended particulate matters.

1. はじめに

中国など東アジアの経済発展により大気汚染物質の放出量が急増し、大陸から日本への越境大気汚染が懸念されている。浮遊粒子状物質 (SPM) のなかでも特に長距離浮遊する粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、人体への影響が大きいと考えられており、越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化が急務である。これまでに、越境微粒子のバルク分析やエアロゾル質量分析 (AMS) による捕集粒子の平均組成と後方流跡線解析から硫酸塩など汚染物質の起源・履歴解明が行われている¹⁾。汚染物質の起源を更に明確化するためには、個別粒子単位での表面及び内部構造の分析が必要である。

我々は、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を基礎として、一次イオンに集束イオンビーム (FIB) を備

え、走査電子顕微鏡 (SEM) とレーザー共鳴多光子イオン化法を組み合わせた単一微粒子履歴解析装置を開発し²⁾、SPM の粒別分析から粒子ごとの発生起源や履歴解明を行っている。この装置は、数10 nm の高い面分解能で無機物の元素分布を明らかにでき、レーザーを用いることにより有機物の検出も可能である。また、FIB を断面加工に用いることができ、微粒子の内部構造についても元素分布を明らかにできる。しかしながら、捕集した全ての粒子を個々に分析することは時間的に難しく、どのタイプの粒子に着目して分析すればよいかなどの指標も必要である。そこで、多数粒子分析と多変量解析が考えられるが、TOF-SIMS を用いた解析法は確立していない。一般に、このような解析は電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて行われている³⁾。EPMA を用いた分析では、元素情報しか得られないことや分析時間が長時間にわたるなどの制限がある。一方、SIMS は EPMA に比べ定量性は乏しいが、全元素および化合物の情報得られ、マッピング分析を行えば各粒子部分だけ質量スペクトルデータを抽出することができることから、短時間の測定時間で多数の個別粒子分析とクラスター分析が可能である。

本研究では、モデル試料を用いて TOF-SIMS による個別粒子分析とクラスター解析法の開発を行った。そして、この方法を越境汚染微粒子の高精度な起源・履歴解明のため、実試料に適用した。

* 平成23年11月16日 第52回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東京工業大学資源化学研究所 (〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259)^{*2} 工学院大学工学部電気システム工学科 (〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1)^{*3} 国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)^{*4} 東京農工大学大学院農学研究院 (〒183-8538 東京都府中市晴見町3-8-1)^{*5} 大阪府立大学大学院工学研究科 (〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1)^{*6} 法政大学大学院工学研究科 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2)

2. 実 験

2.1 試料

クラスター分析法の最適化に用いたモデル試料は、粒径の異なる純金属粉末、マンガン（粒径：1–5 μm ）、ニッケル（10 μm ）、モリブデン（3–5 μm ）、インジウム（3–30 μm ）を粒径の小さい順にシリコンウェハ上に散布したものである。

実環境試料は人為起源排出が少ないと思われる長崎県福江島にて2011年4月16日から1週間、雨天以外の毎日朝、昼、夕の3回、5分間と10分間シリコンウェハ上に、サンプラー（柴田科学製 NWPS-254を改造したもの⁴⁾）を用いて慣性衝突によって捕集したものである。捕集期間中、後方流跡線解析によって飛来経路が異なり、かつ、AMSの連続分析において汚染量が少ない18日夕と汚染量が多い20日夕を選んでTOF-SIMSによる個別粒子分析とクラスター分析を行った。Fig. 1に18日夕と20日夕に捕集された試料のMETEX⁵⁾を用いた後方流跡線解析結果、Fig. 2に18日から20日までのAMSの連続分析結果を示す。

Fig. 1 Back trajectory of air mass on 18 and 20 April 2011, calculated by METEX.

2.2 TOF-SIMS マッピングとクラスター分析

TOF-SIMS マッピングは、一次イオンにガリウム FIB を用いた TOF-SIMS 装置²⁾を用いて行った。この装置の面分解能は約40 nm、質量分解能は最大で約1,000 (FWHM) である。マッピングにおける FIB のパルス幅は300 ns、一次イオンの加速電圧は30 keV である。分析領域に対して256 × 256のピクセル、ピクセルあたり300回の積算でマッピングを行った。

TOF-SIMS による個別粒子分析とクラスター分析の手順は、EPMA によるクラスター分析^{6,7)}の手順を参考に、モデル試料を用いることにより最適化した。まず、シリコンウェハ上で数10から100個程度の粒子が存在する任意の広域領域に対して、正二次イオン、負二次イオンの順でTOF-SIMSによる元素マッピングを行った。次に、この領域における全イオン像に対して、基板のシリコンウェハより明るい部分と暗い部分を二値化処理により抽出し、各粒子の形状を特定した。そして、各粒子ごとに検出されたイオンから質量スペクトルを作成し、構成元素の検出カウント数の比を計算した。モデル試料の場合、各金属粒子の正イオンのみが検出されたため、正イオンのマッピング結果のみを用いて、クラスター分析の最適化を行った。

各粒子の元素の検出比をデータとしてクラスター分析ソフト R⁸⁾を用いて、ウォード法によるクラスター分析を行った。まず、ウォード法を用いて階層的クラスター分析を行い、樹形図を作成した。次に、樹形図と試料のSEM観察から見積もられるクラスター数で散布図を作成した。散布図及び各クラスターの元素比から各クラスターの組成を見積もった。そして、各クラスターの起源について検討した。ここで、樹形図を作成する際に、比較的低濃度の元素を指標として見落とすことのないように、各元素において、全粒子のカウント数データを平均値0、標準偏差1に正規化するかどうか、各粒子の1ピクセルあたりの検出イオン数が少ない粒子を取り除くかどうかをモデル試料で検討した。クラスター分析の最適化は、散布図によって特異値分解つまりクラスターの分類ができているかどうかで判断した。

Fig. 2 The results of pollution materials by Aerosol Mass Spectrometer from 18 to 20 April 2011.

3. 結果と議論

3.1 クラスタ分析最適化

モデル試料は、一辺200 μm 四方の視野4箇所についてTOF-SIMSによる元素マッピングを行い、総数約300粒子に対して、個別粒子の質量スペクトルを抽出し、各粒子について4種金属元素の検出カウント比を計算した。分析領域のイオン励起2次電子像 (SIM 像), 全検出イオン像, 二値化像を **Fig. 3** に示す。図のように二値化処理を行うことにより、ほぼ全ての粒子に対して、元素の検出比データが抽出可能になった。 **Fig. 4** に、樹形図作成時に平均値0, 標準偏差1の正規化を行わない場合, 行った場合, 及び1ピクセルあたりの検出イオン数が少ない粒子を除いた場合の散布図を示す。 **Fig. 4a** の場合, インジウム粒子のクラスターが明確ではないが, **Fig. 4b** の場合は, 4金属元素とそれらに属さないクラスターに分類された。TOF-SIMSでは, 元素によって検出感度が大幅に異なるため正規化は有効であると考えられる。さらに, **Fig. 4c** ではカウント数の少ない粒子を除外することにより, 4元素のみのクラスターに分類されることがわかった。以上のことから, TOF-SIMSによる個別粒子分析からクラスター分析を行う場合, 正規化と粒子の選別を行う必要があることがわかった。

3.2 越境微粒子クラスター分析

実試料については, 18日夕と20日夕について, それぞれ

Fig. 3 (a) FIB-induced secondary electron image of pure metal particles on a silicon wafer, (b) total secondary ion image and (c) binary image obtained from image (b).

Fig. 4 Biplot for pure metal particles by the cluster analysis of (a) non-normalized data, (b) normalized data and (c) normalized data after the data arrangement.

Fig. 5 Biplot for aerosol particles by the cluster analysis of (a) positive ions, (b) negative ions and (c) both ions.

Fig. 6 Relative frequency histogram of clusters for aerosol particles collected on 18 and 20 April 2011. C1: NaCl, C2: inclusion of Na_2SO_4 , C3: KNO_3 , C4: inclusion of Carbon or NH_4 , C5: Soil, C6: Na_2SO_4 , C7: CaCl_2 , C8: K_2SO_4 , C9: Sulfate or Nitrate, C10: MgO .

Fig. 7 Relative frequency histogram of clusters for aerosol particles less than $1\ \mu\text{m}$ of diameter corrected on 18 and 20 April 2011. C1: NaCl, C2: Na_2SO_4 , C3: inclusion of Carbon or NH_4 , C4: Soil, C5: KNO_3 or K_2SO_4 , C6: MgO .

一辺 $30\ \mu\text{m}$ 四方4箇所について正イオン、負イオンの順で分析を行い、各日それぞれ総数約300と400粒子に対して、正イオンは NH_4 , Na, Mg, Al, Si, K, Ca, 負イオンは, C, O, F, C_2 , CN, S, Cl, NO_3 , SO_2 の検出カウント比を計算した。各日を合わせた約700個の粒子の正イオンのみ、負イオンのみ、正イオンと負イオン両方合わせたデータに対し、モデル試料で最適化したクラスター分析を適用した。Fig. 5に正イオンのみ、負イオンのみ、正イオンと負イオン両方のデータを合わせて行った場合の散布図を示す。正イオンまたは負イオンのみの散布図からは、各クラスターの組成の特定が難しい。一方、Fig. 5cからは、NaClや硫酸塩など化合物としてクラスターの組成を特定可能である。散布図と各クラスターの組成比から、各クラスターが、海水(C1)、土壌(C5, 10)、土壌と塩酸の反応物(C7)及び人工排出(C2, 3, 4, 6, 8, 9)などの起源であることがわかった。

次に、18日夕と20日夕の各クラスターの相対頻度分布をFig. 6に示す。両日で異なるクラスターは、NaCl(C1)及び硫酸・硝酸塩粒子(C6, 8, 9)であり、硫酸塩および硝酸塩が含まれる粒子の頻度分布とAMS結果(Fig. 2)と比較した結果、採取日時別による汚染物質の増減の傾向がよく一致した。AMSの結果は、直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に対しての分析結果であることから、TOF-SIMSデータのうち直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に対して再度クラスター分析を行った。Fig. 7に18日夕と20日夕の直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下粒子の各クラスターの相対頻度分布を示す。全粒子の場合と同様に、硫酸・硝酸塩粒子とAMSの結果との一致が見られ、本研究で開発したTOF-SIMSによる個別粒子分析とクラスター分析法の有効性を確認した。

4. ま と め

モデル試料を用いて、TOF-SIMSによるクラスター分析の最適化を行い、その有効性を確認した。越境微粒子に対して、TOF-SIMSによる個別粒子分析とクラスター分析を行い、化合物として粒子を分類した。AMSとの整合性から、実試料の分析結果からも本研究で開発した解析法の有効性を確認した。

謝辞

本研究は、環境研究総合推進費(課題番号:B-1006)の一環として実施された。

〔文 献〕

- 1) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii and S. Hatakeyama: J. Geophys. Res., **112** (2007) D22S31, doi:10.1029/2006JD008120.
- 2) T. Sakamoto, M. Koizumi, J. Kawasaki and J. Yamaguchi: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 1617.
- 3) B. Tomiyasu, N. Arai, H. Koyama, G. L. Liu, M. Owari and Y. Nihei: Nippon Kagaku Kaishi, **5** (1996) 500 [in Japanese].
- 4) J. Yamaguchi and T. Sakamoto: Appl. Surf. Sci., **255** (2008) 1505.
- 5) J. Zeng, Y. Tohjima, Y. Fujinuma, H. Mukai and M. Katsumoto: Atmos. Environ., **37** (2003) 1911.
- 6) B. A. Kim, B. Tomiyasu, M. Owari and Y. Nihei: Surf. Interface Anal., **31** (2001) 106.
- 7) M. Murakami, F. Nakajima, H. Furumai, B. Tomiyasu and M. Owari: Chemosphere, **67** (2007) 2000.
- 8) R Development Core Team (2005) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN, 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.