報 文

REGULAR PAPERS

SIMS による製鉄所焼結炉ダストの分析

Analysis of Sintering Furnace Dusts in Iron Industry
by Secondary Ion Mass Spectrometry

大石 昭 司*・今 上 一 成*
Shoji Oishi and Kazunari Imagami

(昭和59年2月15日受理)

This paper discusses the analysis of particles of sintering furnace dusts using SIMS (Secondary ion mass spectrometry) techniques.

In-depth profile of elements of the single particle was corrected by total secondary ion monitoring method. As a result of this method high amounts of Ca, Al, Na, Si, K and Co were detected on the surface of a particle.

The results obtained by depth profile analysis revealed that elements in the particles are grouped into three classes; 1) enriched at the surface 2) poor at the surface and enriched inside, 3) homogeneous from the surface to inside.

Quantitative analysis of particles was carried out by relative secondary ionization efficiency which was obtained using same matrix sample. Obtained values for such elements as Ca, Mg, Mn and V in the particles were most same as those of bulk concentrations.

1. 緒 言

二次イオン質量分析法 (SIMS) は固体表面の元素が高感度に分析でき、さらにイオンビーム照射によるスパッタリングを利用した深さ方向分析ができる等の特徴を有しており、金属分析¹⁾ 半導体分析²⁾ 等に広く用いられて来ている。

環境分析において、ダストの分析は試料を湿式分解

したのち原子吸光法等により平均濃度を求めるのが一般的な方法である。しかし、環境への粒子の影響を評価するためには、発生源より排出された粒子が環境において気体、水、生体等と接触した際には表面濃度が影響をうけるものと考えられるので、ダストの平均濃度を知ることと同様に、粒子表面濃度を知ることが非常に重要であると考えられる。

そこで、ダスト粒子の深さ濃度分布測定に SIMS を

*公害資源研究所 (茨城県筑波郡谷田部町小野川16-3)
National Research Institute for Pollution and Resources (16-3 Onogawa, Yatabe-cho, Tsukuba, Ibaraki 305)

用いることにし、対象ダストには製鉄所内粉じん公害として問題とされている焼結炉ダストを用いた。粒子の大きさは測定上の取扱いやすさから $74 \sim 105 \mu\text{m}$ の粒子を選んだ。

SIMS 測定に際し、ダスト試料は通常、絶縁性を呈することが多くイオンビーム照射による帯電を防止する事が必要となる。したがって、分析試料作製の場合正イオンビーム照射による帯電防止、粒子固定方法について検討した。さらに、粒子の定量分析を相対二次イオン化効率によって補正計算する方法を用いた。

2. 実験方法

2.1. 装 置

実験には、日立製イオンマイクロアナライザー(IMA) 2型を使用した。一次イオン源はホローカソードタイプのデュオプラズマトロンで、一次イオンとして Ar^+ 、 O_2^+ 等が供給できる。スペクトル測定には日立製記録計 056 型 2 ペンをを使用した。実験条件は下記の通りである。

一次イオン

イオン種	O_2^+
エネルギー	10 keV
電流	180 nA
ビーム径	$50 \sim 80 \mu\text{m}$

試料室真空度 4.0×10^{-7} Torr (5.33×10^{-5} Pa)

β -スリット 0.5 mm

マルチ電圧 2 kV

2.2. 試 料

実験試料として製鉄所焼結炉電気集じん機より採取した集じんダストを用いた。集じんダストは乾燥後、標準ふるいでふるい分けし $74 \sim 105 \mu\text{m}$ の粒子を分取した。その平均組成は ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析、原子吸光分析等により求めた。(Table I)

$74 \sim 105 \mu\text{m}$ の粒子はスライドガラス上にアルコールで分散し光学顕微鏡で観察しながら針で 1 個づつ銀メμβランフィルター上に移し加圧固定し分析試料とした。

2.3. 試料固定方法

粒子を固定する方法としては種々の方法が考えられるが、この実験では真空中で粒子飛散がなく、簡単な

操作で固定でき、イオンビーム照射によりチャージアップせずに測定できることが必要である。そこで導電性の柔らかい金属で測定対象元素以外の材料としてインジウム箔、銀メμβランフィルターの二種類について検討した。二種類とも走査電子顕微鏡(SEM)では蒸着なしに観察できる。そのSEM像をPhoto. 1, 2に示す。

Photo. 1. Scanning electron micrograph of sintering furnace dust particle on silver membrane filter.

Photo. 2. Scanning electron micrograph of sintering furnace dust particle on In foil.

インジウム箔は柔らかく加圧による試料固定が簡単であるが、このダスト試料ではチャージアップが生じやすく測定が困難となりやすかった。

一方、銀メμβランフィルターは加圧の加減がすこし難かしいが、イオンビーム照射によるチャージアッ

ブは全二次イオンモニターの観察では見られず測定出来た。

そこで、この実験は銀メンブランフィルター上に粒子を加圧固定する方法を用いることにした。

2.4. スペクトル測定法

焼結炉集じんダスト試料を定性分析した結果、 m/z 60 までに Fig. 1 に示すように、H, B, O, Cl, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni 等が検出された。化学分析値より考えられる Fe, Ca, Al, Mg, Mn, 等の成分は検出されており、100 ppm 前後

Fig. 1. Positive secondary ion spectrum of sintering furnace dusts.

Fig. 2. An example of depth profile measurement. Sample; sintering furnace dust particle. The mass spectra were taken about 5 minutes after the beginning of the primary ion bombardment.

の V, Ni, Cr も検出される。

SIMS による深さ方向分布の測定には二次イオン強度の変化を連続して測定するためにそれぞれの元素のピークの m/z に固定する方法や、数元素をくり返しスキャンすることにより一定間隔毎に測定する方法等が考えられる。

この実験では、同一試料で数元素を測定するため、 m/z 20~60 の間をくり返しスキャンする方法を用いた。そのくり返しスキャンの1回に要する時間は最初の10分間は30秒間、それ以降は3分間とした。測定例の一部を Fig. 2 に示す。この実験ではスパッタ速度は1~3 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

3. 結果と考察

3.1. 深さ方向分布

深さ方向分布の元素スペクトルの測定の際、全二次イオンの低下が観察された。この低下はイオンビーム照射によるスパッタリングに伴う深さの変化や試料室真空度の低下によるものと考えられる。したがって、二次イオン強度測定と同時に全二次イオンも測定し、全二次イオンで二次イオン強度を補正することにした。

焼結炉集じんダスト粒子の深さ方向分布の結果を Fig. 3 ~ 6 に示す。

Fig. 3 において、Na, Al, Si, K, Ca, Co 等が粒子表面上に濃縮していることが示された。イオンビーム照射開始時と照射40分後とは二次イオン強度比が、Al, Ca, Co 等で約 2:1, Na では約 3:1, K で約 4:1, Si で約 5:1 となっている。スパッタ速度、二次イオ

Fig. 3. Relative intensity vs erosion time depth profile for Ca, Al, Na, Si, K and Co.

Fig. 4. Relative intensity vs erosion time depth profile for Ti and Mg.

Fig. 5. Relative intensity vs erosion time depth profile for Fe, Ni, Mn and V.

Fig. 6. Relative intensity vs erosion time depth profile for Cr.

ン化効率が同じと仮定すれば、二次イオン強度比が濃度比と考えられ、これらの元素が粒子表面上に濃縮して存在することが認められる。

Fig. 4 より Mg, Ti が粒子表面上では内部に比べ、二次イオン強度は Mg で約 1:6, Ti で約 1:4 となり、粒子表面上でこれらの元素が低濃度で存在することが示される。

Fig. 5 において、Fe, Ni, Mn, V 等の元素は表面・内部ともその二次イオン強度はほぼ一定である。

Fig. 6 に示す Cr の深さ方向分布は粒子によって挙動が異なり、粒子表面と内部に高濃度で存在したり、表面・内部ともほぼ一定の濃度を示したりする。

Fig. 3～5 よりダスト粒子は 1) 表面に高濃度で存在する元素、2) 表面に低濃度で存在する元素、3) 表面・内部ともほぼ一定の濃度で存在する元素の 3 つに大別することが出来る。Cr については粒子によって異なり 3 つのグループの中を選別出来なかった。

表面濃度の高い元素の一部は炉内（約 1200～1300 °C）で一たん揮散した元素が集じん機に移動する過程で温度降下に伴って粒子表面上に付着したり析出したものと思われる。中には拡散、反応等により表面に濃縮する元素も考えられる。Linton⁹⁾ は石炭フライアッシュ粒子の例で、Pb, K, Tl 等が表面に高濃度で存在し、これらの揮散しやすい元素は、燃焼中に一たん揮散したのち、温度降下とともに粒子表面上に凝縮あるいは吸着しやすく、特に硫化物、酸化物をつくりやすい元素は高温で単体あるいは揮発性の化学種（硫化物、金属カルボニル等）として気化し、温度降下に伴って粒子表面上に高濃度で存在しやすいと説明している。

3.2. 定量分析

3.1 で単一粒子の深さ・方向分布が示された。大部分の元素はイオンビーム照射後 10 分間位（表面から 10～30 μm の深さに相当）で二次イオン強度がほぼ一定となるので、その時点の定量分析を試みた。定量分析法には、1) 標準試料との比較法、2) 二次イオン生成過程モデルに基づいた補正計算法等がある。ここでは 1) の相対二次イオン化効率を用いた定量計算を行った。その計算式を次式に示す。

$$\frac{C_M}{C_{Fe}} = \frac{I_M \times (100/a_M)}{I_{Fe} \times (100/a_{Fe})} \times \frac{1}{K_{rel}} \quad (1)$$

ここで

C_{Fe} : 基準元素の濃度

C_M : 元素 M の濃度

I_{Fe} : 基準元素の特定同位体の二次イオン強度

I_M : 元素 M の特定同位体の二次イオン強度

a_{Fe} : 基準元素の特定同位体の存在比

a_M : 元素 M の特定同位体の存在比

K_{rel} : 基準元素に対する元素 M の相対二次イオン化効率

相対二次イオン化効率 K_{rel} はマトリックスの類似した焼結炉ダスト（ふり分けしなかった試料）をグラファイトカーボンと混合し加圧成型した試料で測定した。その際、基準元素として主成分で深さ方向分布のほぼ一定な Fe を用いた。イオンビーム照射開始後（表面）と10分後（内部）の粒子の分析値を化学分析値と比較した結果を Table I に示す。表面において Ca, Al, V, Mn 等は化学分析値に近い値を示すが、Mg, Ni 等は化学分析値の約 20% の値を示す。一方、イオンビーム照射後10分では Ca, Mg, Mn, V 等が化学分析値に近く、Al では 40%, Ni で約 20% の値を示す。多くの元素は表面またはビーム照射10分後で化学分析値に近い値を示すが、Ni はいずれも 20% 程度と低い値を示す。

Table I. Surface Analysis of Elements in Sintering Furnace Dust Particles

element	bulk concentration * ($\mu\text{g/g}$)	surface concentration ** ($\mu\text{g/g}$)	concentration of the inner part *** ($\mu\text{g/g}$)
Fe	410000		
Ca	38000	34000	30000
Al	35000	30000	14000
Mg	9800	2000	7100
Mn	5800	4200	4200
V	280	280	240
Ni	90	20	16
Pb	440		
Cu	260		
Zn	160		
Cr	53		

*Determined by chemical analysis

**The concentration at the depth of several μm

***The concentration at the depth of 10 ~ 30 μm

焼結炉ダスト試料は不均一な試料と考えられ、その試料より K_{rel} を求める際の精度、特に粒子間の偏析

等によって化学分析値に合わない元素が出たものと思われる。又、粒径による濃度分布の違いが定量値に影響を与えたとも考えられる。

4. 結 言

SIMS によるダスト試料分析への適用について、深さ方向分析、定量分析を試みた。そのダスト粒子分析の結果を要約すると次の通りである。

- 1) 焼結炉集じんダスト試料は、銀メンブランフィルター上に加圧固定する方法で帯電なしに分析が可能であった。
- 2) 深さ方向分析は、全二次イオンで二次イオン強度を補正することが必要である。
- 3) 焼結炉ダスト粒子は、a) 表面濃度の高い元素、b) 表面濃度の低い元素、c) 表面・内部ともほぼ一定な元素の 3 つのタイプに大別できる。
- 4) 表面濃度の高い元素は高温で揮発したり、析出しやすい元素が多く、温度降下とともに粒子表面上に吸着したり析出したものと思われる。
- 5) 粒子の定量分析は、マトリックスの似た試料で相対二次イオン化効率を求めることにより定量が可能となる。

今後は、目的元素を数多く短時間で測定する方法（例えばステップスキャン等の利用）を用いることにより、本手法を有害な重金属類の分析にまで拡大すれば、環境試料分析に広く活用されるものと考えられる。

謝 辞

本実験において、御協力いただいた昭和52年度卒論生の東海大学理学部（当時）渡辺健君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば、角山浩三・鈴木敏子・大橋善治・岸高寿、質量分析, 28, 1 (1980).
- 2) 例えば、尾形仁士、質量分析, 28, 9 (1980).
- 3) R. W. Linton, A. Loh, and D. F. S. Natusch, *Science*, 191, 852 (1976).

Keywords

SIMS
Environmental analysis
Dust
In-depth profile
Quantitative analysis