

論文

イオン加速器を用いた複合イオンビーム分析法の開発

中村 優^{*1)} 伊瀬洋昭^{*2)}

Development of simultaneous ion beam analysis with an ion accelerator

Masaru NAKAMURA and Hiroaki ISE

Abstract Elemental composition was determined by simultaneous ion beam analysis, particle induced X-ray emission (PIXE), particle induced gamma ray emission (PIGE) and Rutherford backscattering (RBS). PIXE provided data for elements from Al to U while the other techniques supplied information on elements lighter than Al like C, N, O, F and Na. The simultaneous analysis is fast, non-destructive and requires no sample preparation. It is very suitable for determination of elements in suspended particulate matter. The size distribution of carbon and trace elements in suspended particulate matter collected by a low pressure impactor has been investigated. Sampling was carried out in Setagaya, a typical residential area located southwest of Tokyo, Japan. The low pressure impactor has a cascade design with 12-stage collection plates, allowing the collection of size-fractionated suspended particulate matter. Also in this paper the size distribution and element concentrations in the suspended particulate matter are discussed.

Keywords PIXE, PIGE, RBS, Ion beam analysis, Accelerator, Elemental analysis

1. はじめに

1970年代にスウェーデンの Johansson らによって始められたとされる粒子励起 X 線分析 (PIXE)¹⁾は、加速器によって得られる荷電粒子を試料に直接照射して発生する X 線を分析する方法である。PIXE は高感度な非破壊分析法であるため、開発当初から浮遊粒子状物質をはじめとする環境試料分析に応用されてきた。PIXE では多くの場合検出器にリチウムドリフト型シリコン半導体検出器 (Si(Li)検出器)を用いる。この検出器はナトリウムより重い元素については非常に高感度であるが、ナトリウムより軽い元素についてはほとんど感度が低い。これは軽元素を主成分とし、その中に分布する微量の重元素の挙動を追跡するという目的には非常に有力な手段^{2,3)}となる。そのため主成分が炭素である浮遊粒子状物質などの環境試料や、有機物を主成分とする生体試料などが PIXE の主たる分析対象となってきた。

近年、大気中の浮遊粒子状物質の中でも特に粒径の小さい微小粒子状物質の環境・健康影響が懸念されるようになってきた^{4,5)}。大都市圏での浮遊粒子状物質の発生源の大部分は、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質であり、その重量濃度測定と元素分析を同時に行うことは、人への健康影響を解明するために重要なことである。このように浮遊粒子状物質などの挙動解析のためには、重量濃度測定が重要であるが PIXE だけでは重量濃度測定はできなかった。浮遊粒子状物質の主成分が炭

素であり、その重量の大部分がこの炭素に由来するからである。

軽元素が分析できない PIXE の欠点を補う方法として、他のイオンビーム法と組み合わせた利用が行われている。加速器により得られるイオンビームは標的の試料と様々な反応を起こすことが知られており、これらの反応を利用した分析法が紹介されている⁶⁾。ラザフォード後方散乱分析 (RBS) は散乱する照射粒子のエネルギーを測定する方法で、表面分析、構造解析など材料技術の分野で用いられている。粒子励起ガンマ線分析 (PIGE) は発生するガンマ線を測定する方法である。これら2つの方法は PIXE と同じエネルギーレベルの照射イオンを用いることがある。最近では PIXE 分析と組み合わせ相補的に利用されることが多くなってきた⁷⁾。

そこで本研究では、浮遊粒子状物質の PIXE 分析の欠点を補うため、Cohen ら^{8,9)}の報告を基に PIGE, RBS を組み合わせることによって軽元素分析が可能なイオンビーム分析装置を開発した。このイオンビーム分析について感度等について検討した。さらに、ロープレッシャーインパクトを用いて微小粒子領域まで分級捕集した浮遊粒子状物質試料を本法で分析した結果を報告する。

2. 装置と方法

2.1 分析装置

加速器は、ハイボルテージ・エンジニアリング・ヨーロッパ (HVEE)社製 1.7MV タンデントロン加速器 HV4117HC 型を利用した。イオン源は、同社製デュオプ

*1)精密分析技術グループ *2)企画普及課

ラズマ型イオン源 358 型およびセシウムスパッタ型イオン源 860 型である。加速イオンがプロトンの場合には、加速イオンエネルギー範囲は 0.2 ~ 3.4MeV、ビーム電流は最大 25 μ A である¹⁰⁾。

既設の PIXE 分析装置^{11,12)}に PIGE 用の高純度ゲルマニウム半導体検出器と RBS 用の表面障壁型半導体検出器(SSD)を取り付けた(Fig.1)。PIGE 用には ORTEC 社製 Model 25195-P-LP 型検出器を使用し、入射ビームに対して 120 度に設置した。RBS 用には ORTEC 社製 Model Tu-012-50-100 型検出器を使用し、入射ビームに対して 160 度に設置した。PIXE 用の検出器は、軽元素検出用と重元素検出用との 2 台を用いた。軽元素用の検出器には、Princeton Gamma-Tech, Inc 社製 Si(Li) 型 X 線検出器 Model XPSS02-3048 型(ベリリウム窓の厚さ 7.5 μ m, 検出面積 12mm², エネルギー分解能 142eV)を使用した。検出角度を入射ビームに対し 135 度に設置した。検出器に取り付ける吸収体には 250 μ m の PET 膜に ϕ 1mm のピンホールをあけたものを使用した。一方、重元素用の検出器には、ORTEC 社製 Si(Li)型 X 線検出器 Model SLP-16220-S 型(ベリリウム窓の厚さ 50 μ m, 検出面積 200mm², エネルギー分解能 220eV)を使用した。検出角度を入射ビームに対し 145 度に設置した。いずれの検出器もコンピュータ制御のマルチチャンネルアナライザーに接続してあり、自動的にデータの収集を行う。データ収集は、積算ビーム電荷量、照射時間、測定時間のいずれの設定値も可能とした。

イオンビーム分析法の標準試料には、蛍光 X 線分析用薄膜標準物質(Micro Matter 社製)を使用し、感度の測定および検出限界の検討を行った。また、本装置の標準的なイオンビーム分析条件は、照射ビームはプロトン、ビームエネルギー 2 MeV、ビーム電流は 5 nA、照射時間は 600 秒とした。

2.2 浮遊粒子状物質採取装置

浮遊粒子状物質のイオンビーム分析を行うための試料

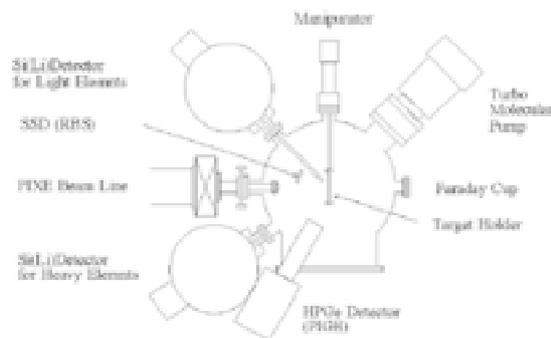


Fig.1 Schematic diagram of ion beam analysis chamber.

捕集装置として、東京ダイレック社製のロープレッシャーインパクト LP-20 型を用いた。ロープレッシャーインパクトは、多段多孔式カスケードインパクト(アンダーセン型捕集装置)の原理機構をそのまま応用し、低圧条件下で浮遊粒子状物質を慣性衝突させることにより、従来下限とされていた捕集粒径 0.43 μ m(空気動学的粒径 50%のカットオフ値)より、小さい粒子の分級捕集を可能とした装置である¹³⁾。12 段の捕集ステージを持ち、各段の空気動学的粒径とノズル数およびノズルの口径は Table 1 に示すとおりである。各段のノズルの直径は 0.25mm から 1.18mm である。また、イオンビーム分析の照射ビーム径は直径 1.5mm なので、いずれの捕集点でも分析可能である。

Table 1 Specification of low pressure impactor, model LP-20.

| Stage no. | cut off diameter (μ m) | numbers of nozzles | nozzle diameter (mm) |
|-----------|-----------------------------|--------------------|----------------------|
| 0 | 12.1 | 800 | 1.18 |
| 1 | 8.5 | 400 | 1.18 |
| 2 | 5.7 | 400 | 0.90 |
| 3 | 3.9 | 400 | 0.70 |
| 4 | 2.5 | 400 | 0.50 |
| 5 | 1.25 | 400 | 0.35 |
| 6 | 0.76 | 400 | 0.25 |
| 7 | 0.52 | 216 | 0.25 |
| L1 | 0.33 | 110 | 0.25 |
| L2 | 0.22 | 80 | 0.25 |
| L3 | 0.13 | 80 | 0.25 |
| L4 | 0.06 | 110 | 0.25 |

また、捕集濾紙には、耐放射線性が強く微量金属元素の空試験値の小さいポリカーボネート製のメンブランフィルターと浮遊粒子状物質の炭素分析に用いられる石英繊維性フィルターを同時に使用した。

2.3 試料採取

浮遊粒子状物質の採取は、東京都立産業技術研究所放射線利用施設で行った。同施設は典型的な住宅地内にあり、交通量の多い道路からは比較的離れている。ロープレッシャーインパクトによる捕集と同時に、電気化学計器社製浮遊粒子状物質測定装置 DUB-33 型を用いて、浮遊粒子状物質濃度を計測した。

3. 結果

3.1 イオンビーム分析によるスペクトル

本分析装置を用いて、フッ化カルシウムの蛍光 X 線用標準物質を照射し、各検出器で同時にデータを採取した結果を Fig.2 に示した。Fig.2a)は軽元素用検出器による PIXE スペクトルで、CaK 線(113channel)と CaK 線

(123channel)が観測された。80channel 付近のピークは CaK 線のエスケープピークであり、20channel 付近にフッ素と思われるピークが計測できた。この PIXE 検出器の場合、40channel 以下のスペクトルの再現性が悪いため、フッ素の分析には使用できなかった。

Fig.2b)には RBS 分析スペクトルを示した。PIXE では得ることのできない炭素(C)、酸素(O)、フッ素(F)の各原子エッジとカルシウム(Ca)のピークが観測できた。また、Fig.2c)には PIGE 分析スペクトルを示した。スペクトル中の多くのピークは自然放射線によるバックグラウンド信号であるが、197channel に F(p,p')F 反応¹⁴⁾によるガンマ線が観測できた。

3.2 検出限界

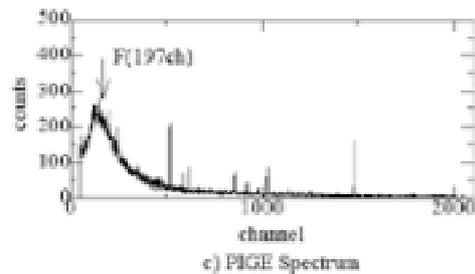
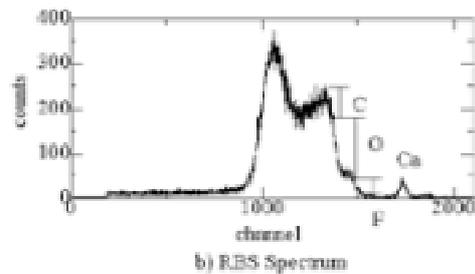
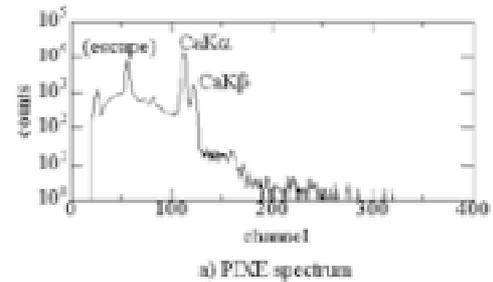
RBS 及び PIGE の検出限界について、浮遊粒子状物質捕集用フィルター(ポリカーボネート製メンブランフィルター、石英繊維性濾紙)を用いて検討した。RBS ではピークエッジの上端に現れるプラトー部分のノイズ幅の3倍に相当する高さを検出限界値として計算した。その結果、炭素と酸素に関して、1.5mm のビームスポット内の絶対量でそれぞれ 2 μ g となった。PIGE ではバックグラウンドノイズの平方根の3倍に相当する元素量を検出限界値としたときに、フッ素で約 1 μ g となった。既設の PIXE ではナトリウムからウランまでの元素で 0.1ng ~ 20ng 程度の検出限界値を持つことから¹⁵⁾、今回の検討で得られた RBS と PIGE の検出限界値は PIXE に比べて2~4桁程度大きいことが分かった。

3.3 浮遊粒子状物質への適用

試料の採取は、平成13年4月24日から平成13年5月24日までの1ヶ月間おこなった。ロープレッシャーインパクターの総大気採取量は 860m³であった。この間の浮遊粒子状物質の平均濃度は 24 μ g/m³であり、採取地点は発生源に直接面していない地域であることを示唆している。

ロープレッシャーインパクターは各採取段に 80 ~ 800 個の採取点があり、イオンビーム分析する場合にはこの1個を分析する。各段任意の30点を選んで繰り返し照射分析したところ、カウントの相対標準偏差は硫黄で約2%、鉄で約8%程度であった。このことから各採取点はほぼ均一の濃度で試料採取されていることがわかった。

ロープレッシャーインパクターで捕集した試料のイオンビーム分析(PIXE, RBS)結果を Table2 に示した。RBS 分析による炭素の分析では、0段から4段(カットオフ粒径 12.5 μ m ~ 2.5 μ m)まですべて検出限界値以下となった。炭素はそれ以下の微小粒子領域に存在し、6段(カットオフ粒径 0.76 μ m)に極大値が観測された。



PIXE 分析の結果、アルミニウムや鉄など土壌粒子を発生 Fig.2 Typical spectrum for a)PIXE, b)RBS and c)PIGE for 2.0MeV protons on a MicroMatter thin-film-standard material(CaF₂).

生源とする元素は、粗大粒子領域のみに存在し、微小粒子領域では検出できなかった。粒子状物質中の硫黄は、燃焼過程で発生する硫黄酸化物が大気中での光化学反応により粒子化する2次生成粒子として存在するため微小粒子側に分布する。今回の測定結果も5段から L1 段(カットオフ粒径で 1.25 μ m ~ 0.33 μ m)に高濃度で存在することがわかった。

一方、塩素に関しては、海塩粒子による自然発生源と廃棄物焼却による人為的な発生源を持つので、通常粗大粒子(自然発生源由来)と微小粒子(人為的発生源由来)に極大を持つ粒度分布をとることが知られている。今回の測定結果では粗大粒子側にしか観測されず、発生源との距離や気象条件などに詳しい調査が必要である。

Table 2 Analytical results of size distribution of carbon and trace elements in suspended particulate matter with a low pressure impactor by ion beam analysis.

| Stage No. | Concentration of elements | | | | |
|-----------|---------------------------|------------------------|-----|------|------|
| | C* | Al** | S** | Cl** | Fe** |
| | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | ng/m^3 | | | |
| 0 | - | 4 | 6 | 7 | 12 |
| 1 | - | 31 | 32 | 29 | 111 |
| 2 | - | 28 | 21 | 46 | 80 |
| 3 | - | 33 | 20 | 41 | 113 |
| 4 | - | 18 | 18 | 13 | 77 |
| 5 | 1.76 | 10 | 48 | - | 39 |
| 6 | 2.05 | 1 | 57 | - | 11 |
| 7 | 0.95 | - | 39 | - | 7 |
| L1 | 0.81 | - | 86 | - | 3 |
| L2 | 0.41 | - | 26 | - | 1 |
| L3 | 0.53 | - | 12 | - | - |
| L4 | 0.49 | - | 17 | - | 1 |

*:RBS **:PIXE -:Not detect

4. まとめ

本分析装置を用いて、フッ化カルシウムの蛍光X線用標準物質を照射し、各検出器で同時にデータを採取した。得られた RBS スペクトルには、PIXE では得ることのできない炭素、酸素、フッ素の各原子エッジが観測された。また、PIGE スペクトルでは、フッ素のピークが観測された。RBS, PIGE の検出限界は PIXE と比較すると2から4桁以上悪かったが、RBS, PIGE では主成分元素の分析に用いることができる。

実際の浮遊粒子状物質に対する応用では、ロープレッシャーインパクトを用いて捕集した試料を分析した。その結果、従来の PIXE では分析できなかった炭素を粒径別に分析できるようになった。PIXE 分析の結果とあわせると環境解析の強力な分析手法となると思われる。

また、本イオンビーム分析法は、軽元素を主成分とし重金属元素などの微量成分の元素分析を行う必要がある試料を主成分元素も含めて定量分析することができる。すなわち、炭素からウランまでの元素に感度があり非破壊分析が可能であることから、材料分析の予備分析のような応用が期待できる。

参考文献

- 1) S.A.E.Jonansson, J.L.Campbell, K.G.Malmqvist: Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry(PIXE), John Wiley & Sons Inc. (1995).
- 2) W.Maenhaut, R.Hillamo, T.Makela, J.-L.Jaffrezo, M.H.Bergin, C.I.Davidson: Nucl.Instr. andMeth.B109/110, 482 (1996).

- 3) W.Maenhaut, J.-L.Jaffrezo, R.Hillamo, T.Makela, V.-M.Kerminen: Nucl.Instr. and Meth. B150, 345-349 (1999).
- 4) 環境庁：環境白書 平成12年度版(2000)。
- 5) 横山栄二, 内山巖雄：大気中微小粒子の環境・健康影響, (財)日本環境衛生センター, (2000).
- 6) J.R.Tesmer and M.Nastasi: Handbook of modern ion beam materials analysis, Materials Research Society (1995).
- 7) 中村優：RADIOISOTOPES, 46, 787 (1997).
- 8) David.D.Cohen: Nucl.Instr.and Meth.B135-138, 14-22 (1998).
- 9) David.D.Cohen: Nucl.Instr.and Meth.B79, 385-388 (1993) .
- 10) M.Nakamura, H.Ise: Intern.J.PIXE 7, 87 (1997).
- 11) M.Nakamura, H.Ise: Intern.J.PIXE 7, 253-256 (1997).
- 12) M. Nakamura, H. Ise: Intern.J.PIXE 9, 381-386 (1999).
- 13) 東京ダイレック株式会社：ロープレッシャーインパクト形式 LP-20 取扱説明書。
- 14) A.Z.Kiss, E.Koltay, B.Nyako, E.Somorjai, A.Anttila, J.Raisanen: J.Radioanal.Nucl.Chem, 89/1, 123-141 (1985).
- 15) 中村優, 伊瀬洋昭, 白井忠：東京都立産業技術研究所研究報告, 3, 129-130 (2000).

(原稿受付 平成13年8月1日)