

分析走査電子顕微鏡を用いた粒子状物質の特性評価

中島 寛則

Characterization of Particulate Matter by Analytical Scanning Electron Microscope

Hironori Nakashima

名古屋市環境科学調査センターではこれまでに、分析走査電子顕微鏡を用いて、苦情対応時に採取した粉じんや、常時監視測定局のテープろ紙など、さまざまな粒子状物質の表面構造の観察および含有成分の分析を行ってきた。

その結果、さまざまな粒子状物質について、形状や含有成分の特徴づけを行い、分類することができた。粒径の大きな粒子には、形状が一定でなくケイ素及び酸素を多く含む土壌由来の粒子が多かった。また、粒径の小さな粒子には、鉄及び酸素を多く含む球形の燃焼性酸化鉄や、ナトリウム及び塩素を多く含む立方体状の海塩粒子が多かった。

はじめに

電子顕微鏡は光学顕微鏡に比べてより高倍率で試料を観察することができ、医学分野、工業分野など多くの分野で利用されている。また X 線分析装置と組み合わせることにより、表面形状の観察に加えて、元素組成の分析も可能であることから、大気環境の調査においても、アスベストモニタリングマニュアルに記載されるなど、広く活用されており、名古屋市でも元素分析が可能な走査電子顕微鏡（分析走査電子顕微鏡：以下「SEM-EDS」という）を導入してアスベスト分析調査などに用いている。

一方、名古屋市では粉じんに関する苦情が寄せられた場合、その状況をヒアリングなどで調査し、粉じんの採取および分析が必要かを判断し、分析する項目を決定し、機器分析を行うという煩雑な作業が必要であり、苦情の相談から原因の究明までに数ヶ月を必要とすることが多かった。

しかし SEM-EDS を用いた表面観察および元素分析を実施することにより、苦情のあった地点での粉じん採取および SEM-EDS を用いた発生源の推定結果の判明まで、早ければ数日以内に可能であり、苦情対応の大幅な迅速化が可能であると考えられるため、SEM-EDS を用いた分析は、粉じん苦情の対応において、非常に重要な手法となると考えられることから、名古屋市環境科学調査センターでは苦情粉じん粒子などの

大気中に存在する粒子状物質の表面構造の観察および含有成分の分析を行い、発生源の推定を行ってきた。

大気中の粒子状物質の形状と元素組成については愛知県など他の自治体でも報告例があり^{1,2)}、当センターでの解析事例についても、これまでに蓄積した結果について報告を行ってきた^{3,4)}。

そこで今回は、これまでに SEM-EDS を用いて解析を行ってきた、さまざまな大気中の粒子状物質についてまとめた結果、全般的な粒子形状と元素組成の関係について一定の特性評価を行うことが出来たので、その結果について報告し、今後の粉じん苦情等における発生源推定の迅速化に役立てるための基礎資料とする。

調査方法

1. 試料採取および前処理

粉じんの採取方法にはさまざまな方法があるが、今回の調査では主に、2 種類の方法で採取した。

- ・方法①・・・カーボン両面テープを直接堆積粉じんに付着させた。この方法は主に苦情粉じん採取時に行った。採取後両面テープをカーボン製試料台に乗せ、導電性付与のため、カーボンコーティングまたは白金コーティングを行った。
- ・方法②・・・ハイボリュームエアサンプラーや SPM 計などの粉じん採取装置にろ紙を設置し、ろ紙上に粉じんを採取した。採取したろ紙のうち約 1 cm² を

カーボン製試料台に載せ、導電性付与のため、カーボンコーティングまたは白金コーティングを行った。

2. 走査電子顕微鏡による分析

分析には以下の機器を使用した。コーティングした試料について、SEM-EDS の高真空モードで表面観察および含有成分の分析を行った。表面観察時の加速電圧、スポットサイズおよび観察倍率は、試料ごとに最適条件を検討し、観察を行った。含有成分の分析については、解析ソフトを用いてスペクトル分析を行い、同時に簡易定量も行うことで、おおよその元素含有率を求めた。

走査型電子顕微鏡：JSM-6510LV（日本電子製）

エネルギー分散型 X 線分析装置：

JED-2300（日本電子製）

カーボンコーティング：JEC-560（日本電子製）

白金コーティング：JEC-3000FC（日本電子製）

調査結果及び考察

1. SEM-EDS による粒子形状の観察結果

図 1 及び図 2 に、方法①及び方法②のそれぞれで採取した、SEM-EDS による粒子形状の電子顕微鏡像の代表例をそれぞれ 4 例示す。番号の付いた粒子は元素分析を行った粒子である。

この結果、図 1 に示した方法①ではカーボンテープに直接採取したため、数百 μm 以上の大きな粒径を持ち、形状も一定しない粒子が多かったが、一部に粒径が数～数十 μm 程度と小さい、きれいな球形の粒子（粒子 28, 29）や棒状の粒子（粒子 19, 20）が観察される例があり、これらの粉じんが観察されたことによって、元素分析の結果とあわせて、発生源の推定につながった事例もあった。

また、図 2 に示した、ろ紙上の粒子状物質は、粒径の小さい粒子が多く、立方体状の粒子や球形の粒子、集合状の粒子などが多く観察された。

2. SEM-EDS による元素分析及び簡易定量結果

方法①及び方法②のそれぞれで採取した、SEM-EDS による元素分析及び簡易定量結果を図 3 及び図 4 に示す。この結果、図 3 より、粒径の大きな不定

形の粒子（粒子 44, 45 など）は、 SiO_2 を主成分とし、 Mg や Al も含む土壌粒子であった。また、小さな球形の粒子（粒子 28, 29）は、 Fe と O が多い、燃焼性酸化鉄を主成分とする粒子であった。棒状の粒子（粒子 19, 20）は S , O , Ca が多く、硫酸カルシウムの結晶であった。

ろ紙上の粒子状物質の成分分析結果を示した図 4 では、やはり図 3 同様に土壌粒子が最も多く観察されたが、 Na , Cl を主成分とする海塩粒子が主に立方体の形状をした粒子（粒子 8, 9, 26）で認められた。また小さな不定形の粒子の中には、酸化鉄（粒子 22, 25）や酸化チタン（粒子 31）のような金属成分を多く含む粒子も認められた。

SEM-EDS による分析では、主に C , H , O からなる有機化合物の特定は困難であり、塗料や溶剤等が苦情粉じんの発生源であると示すことは難しいが、通常の土壌粉じんと比べ C や O が多く含まれていれば、塗料等と判断する一助になると考えられるので、今後塗料や溶剤からなる粒子の観察事例を蓄積し、より精確な発生源推定が行えるよう努めていきたい。

まとめ

SEM-EDS を用いて、さまざまな大気中の粒子状物質を分析した結果、さまざまな形状や元素組成の粒子が観察された。

類似の形状をした粒子でも元素組成が一樣ではないが、球形粒子には燃焼によって生じた酸化鉄が多い、立方体の粒子は海塩粒子が多いなど、一定の傾向も認められた。また、苦情粉じんには硫酸カルシウムなど一般的にあまり見られない粒子が観察される場合もあった。

カーボンテープに直接採取する方法と SPM 計等でろ紙上に採取する方法との比較では、直接採取した場合は粒径の大きな土壌粒子が多く、燃焼性酸化鉄や硫酸カルシウムの結晶といった発生源の推定に寄与する粒子が観察された。ろ紙上に採取する方法では、やはり土壌粒子が多かったものの、海塩粒子や酸化鉄、酸化チタンなどの粒子も観察された。

今後もさまざまな粒子の分析を行い、更なる事例の蓄積につとめるとともに、これまで発生源の推定が困難であった、塗料や溶剤等有機物質の観察事例も蓄積していきたい。

参 考 文 献

- 1) 坂東潤一，加藤三奈，梶田奈穂子，島岡 豊，尾崎 聡，柴田明司：大気中粒子状物質の形状と元素組成について，愛知県環境調査センター所報，43，17-24（2015）
- 2) 岩崎みすず，八木悠介，田結庄良昭：2003 年 4 月と 9 月に神戸市で採取した浮遊粒子状物質の個別

粒子分析，大気環境学会誌，42，200-207（2007）

- 3) 中島寛則：電子顕微鏡による粒子状物質の性状解析，第 60 回大気環境学会年会講演要旨集，p.260（1F1045）（2019）
- 4) 中島寛則：分析走査電子顕微鏡による多様な粉じんの解析事例，名古屋市環境科学調査センター年報，7，18-22（2017）

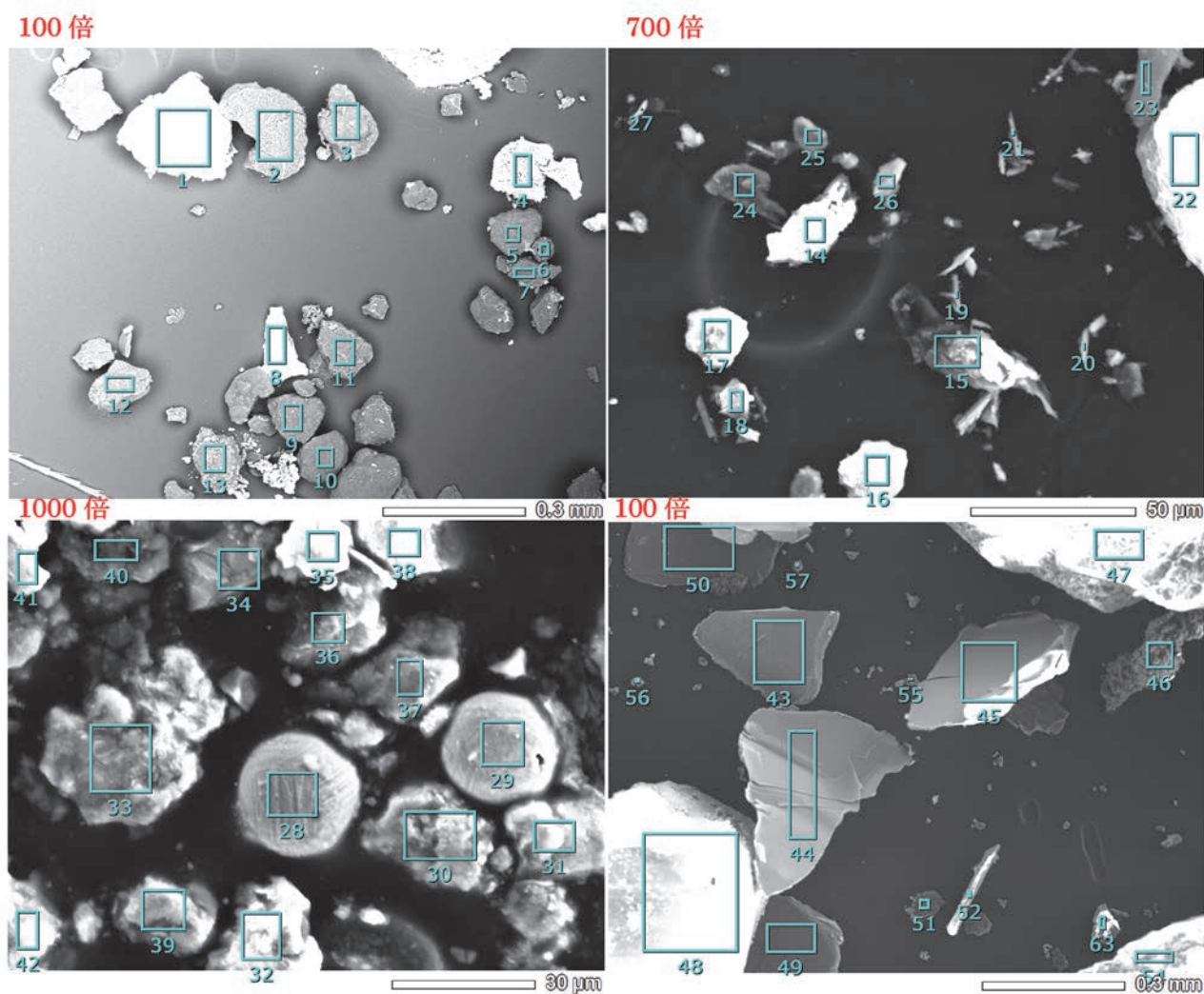


図 1 粒子状物質の電子顕微鏡像（方法①）

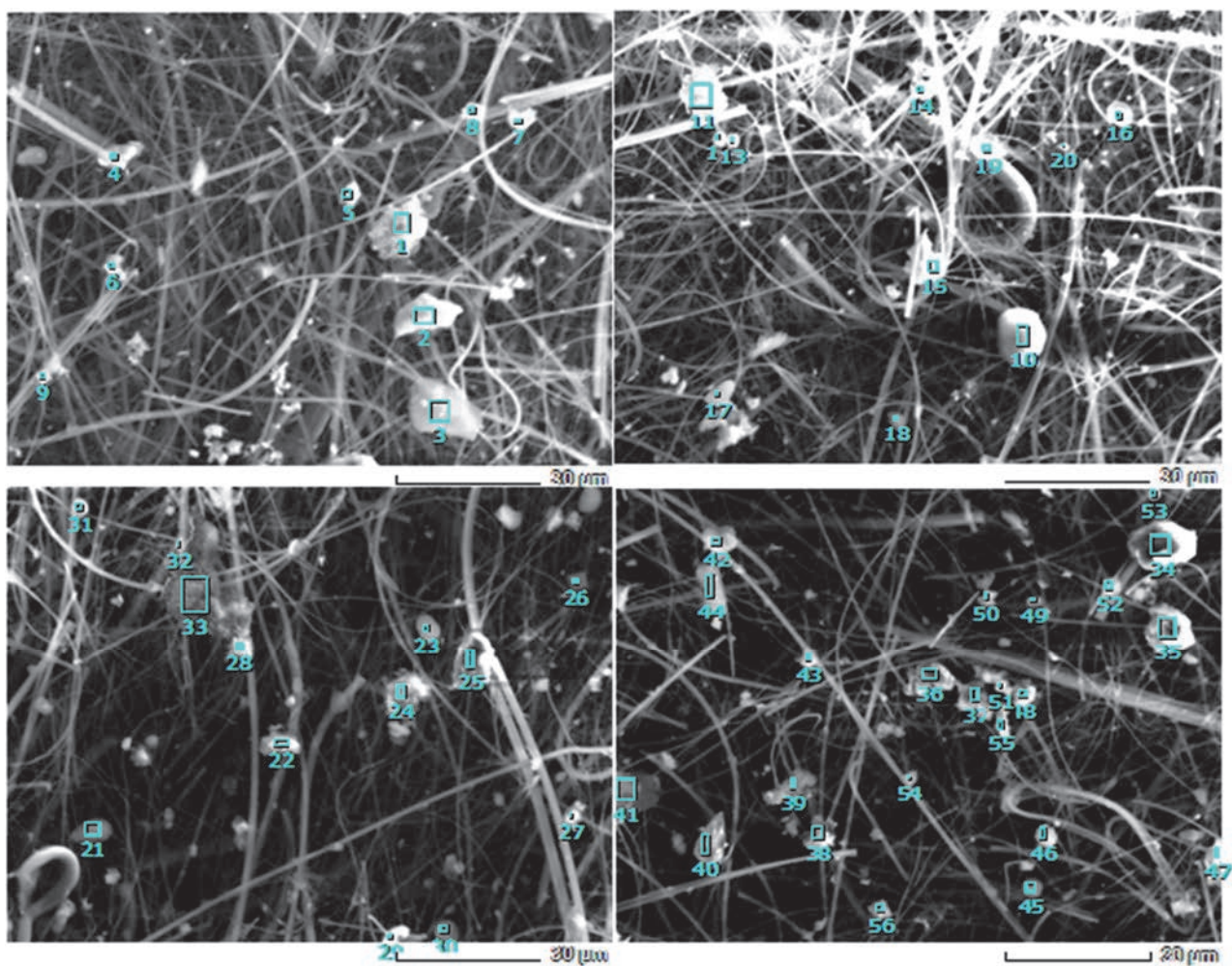


図 2 粒子状物質の電子顕微鏡像（方法②：1000 倍）

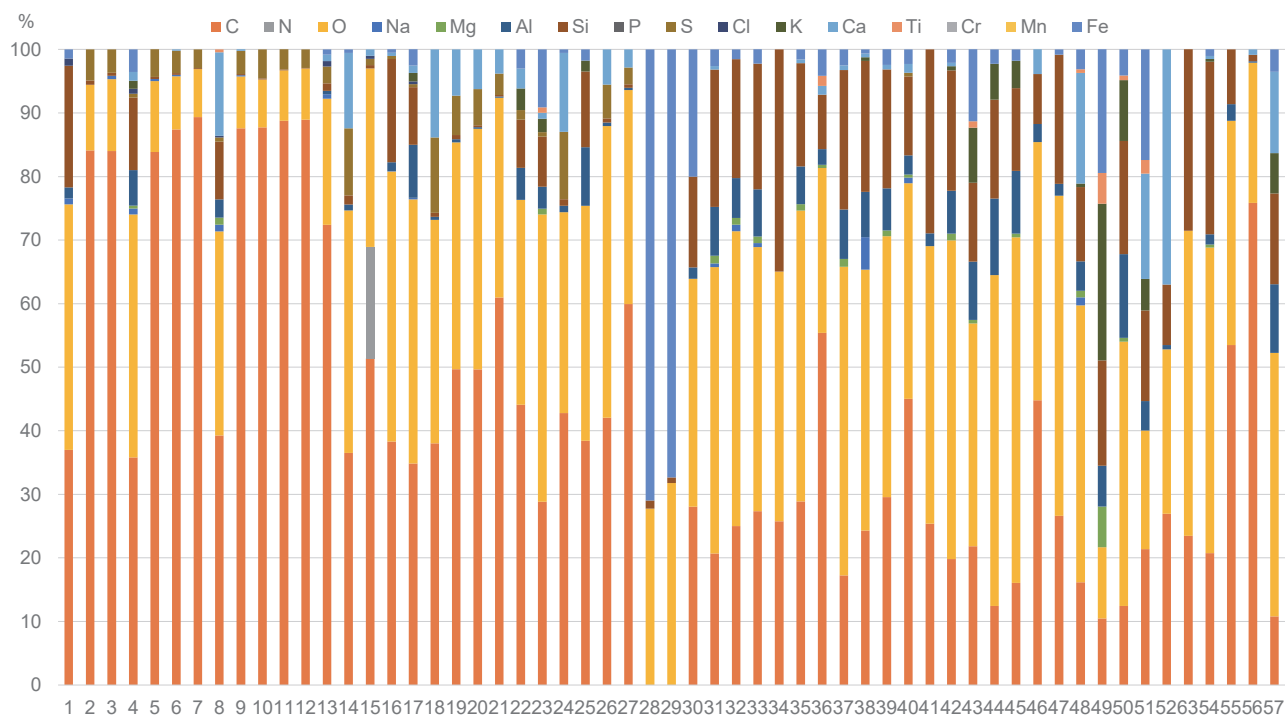


図 3 元素分析及び簡易定量結果（方法①）

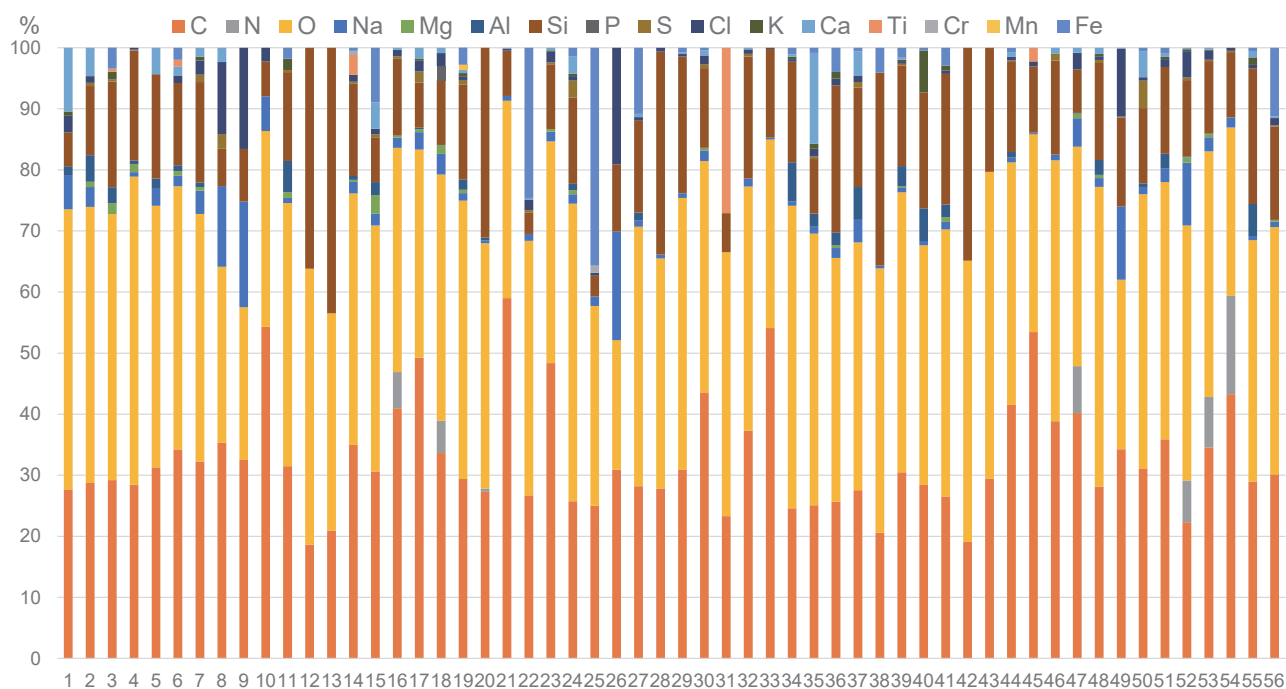


図4 元素分析及び簡易定量結果（方法②）