

エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を使った教材の開発

大 場 孝 信*・渡 辺 隆**・小 川 茂*・五百川 裕*

(平成11年4月30日受理)

要 旨

理科の教育では自然にたいする理解を深めるため多くの観察実験が用いられてきた。その場観察実験を考える上、走査電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) は大変便利な装置である。これらの装置を使い酸性雪の原因の一つがイオウ化合物であることを明らかにし、教材化することを試みた。

また自然界の化学反応は岩石中の鉱物にその証拠を残している。隕石中のコンドリュールをカラーマッピングすることにより元素の分布を調べ元素間の反応が起こっていることを確かめることができる。また隕石中の金属鉄の存在から46億年前の地球大気酸素分圧が現在より低かったことを示し、地球環境が変わってきたことを示す。

KEY WORDS

Color mapping カラーマッピング Dust in Snow 雪の中の塵

Energy Dispersive Spectrometer (EDS) エネルギー分散型 X 線分析装置

Environmental Education 環境教育

1. は じ め に

地球環境問題として酸性雨、地球温暖化、砂漠化、環境ホルモンなど頻繁に言われはじめ、地球の環境悪化は日ごとに進んでいるように思われる (Ohta and Okita, 1990; 田崎ほか 1995)。近年において製品を大量生産し、大量消費することにより多くの資源を枯渇化させ、また使い捨て文化を助長させた。多くのゴミを排出し、そこから化学物質が流れだし、だんだんと貯蓄され、ある濃度を越えたためその影響が顕著にあらわれはじめた。教育現場でもこれらの環境問題を取り上げることが多くなってきた。今回はこれらの中で地球温暖化や大気汚染などに影響がある化学物質や微細粒子が走査型電子顕微鏡 (SEM) でどのように見えるか、またどのような化学物質であるかをエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) で分析した。SEM と EDS を使い、化学組成を同時に示すその場観察をおこす事により子供達の理解をより一層深めることができる教材として使えるか考察を試みた。また地球を大きな実験室と考え、地球生命システム分野における SEM と EDS を使った教材化について考察をおこなう。

* 自然系教育講座

** 副学長

2. 観察および結果

試料はカーボンテープにはりつけ後、SEM 像がはっきり見えるためと分析するときの感度をあげるためにカーボンおよび金で蒸着する。定量分析する時は樹脂に埋めた後、表面を研磨し、蒸着する。ppm の量しかはっていない微量元素の定量分析は難しい。また電子線があたって蒸発していく試料は画像も分析結果もよくない。

1) 雪の中の不溶性物質

1999年2月3日に上越教育大学構内に降った雪を融かし、pHを測ったところ酸性雪を示すpH5.6であった。この溶液をろ過した後、残留物を取り、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。その残留物の画像を図1 aに示す。細粒の不定形なものや1~5 μm の球状のものが見える。丸い球は一部割れているものもみえる(図1 a)。これを定性的に分析してみるとSi, Al, K元素からなる物質で塵灰(ash fly)と思われる(図1 b)。石炭などを燃やした時、粘土鉱物などが高温で融け、丸い球になったものと思われる。同じような報告は田崎 他(1995)に見られる。Sato et al. (1995)は球状のものを透過電子顕微鏡と電子分析装置を使いムライトやSi-Al球粒と同定し、図1 aに見られるようなSi-Al球粒は人工生成物と報告している。今回の観察では不定形のものにも同じ組成を示すものもある。また不定形のイオウ粒子も見られた。その他には土壌に由来した単斜輝石、斜長石、石英などが見られた。

2) 雪の溶解物質を蒸発乾固させたもの

上にの述べて雪を溶かし、ろ過した溶液を濃縮した後、ガラス板の上で乾燥させたものをSEMでみたものである。同じ方向に成長している樹脂状の結晶が見られる(図2 a)。これは化学組成で示すようにNaClの結晶である(図2 b)。NaClの結晶は海水の飛沫が雪の核になったり、雪に付着して降ってきたように思われる。この画像を3~4倍に拡大してみると、柱状や六角形の結晶が見える(図3 a)。柱状の結晶は図3 bで示すようにCa, S, Oからなり石膏(CaSO_4)と思われる。六角形の結晶は分析の結果、Oのピークが図3 cにはほとんど見られないことにより硫化カルシウムらしい。Mackinnon et al. (1984)はEl Chichon火山の成層圏まで上昇した火山灰の表面に付着した硫化カルシウムを報告している。火山起源の硫化物は噴火後の一時的なものであるが、イオウは海水溶存元素の3番目に多い元素であることから自然界から供給された事も十分考えられる。しかし表層海水のpHが8.2前後(功刀1998)と高いことから雪のpHが5.6と低い事や硫酸化合物や硫化鉱物の沈殿結晶が存在する事はイオウ(S)が酸性雪に関係していることを示す。しかもろ過したことにより、水に溶解硫酸基として存在していたことを示す。チッ素(N)も定性的に分析可能であるので、酸性雨や酸性雪の原因の一つと考えられている硝酸化合物は分析したが見つからなかった。固体の化合物として存在しないと分析できないことが原因かもしれない。その点は他の分析機器の方がすぐれている。今回の実験からはまだチッ素化合物は見つかっていない。

このように溶液を乾燥させ結晶化させることにより雪や雨などに溶け込んでいる元素を同定することができる。分析に要した時間は1分である。その場観察をすることにより環境教育の教材装置として適していることを示す。またコンピュータに画像を取り込むこともでき、教師

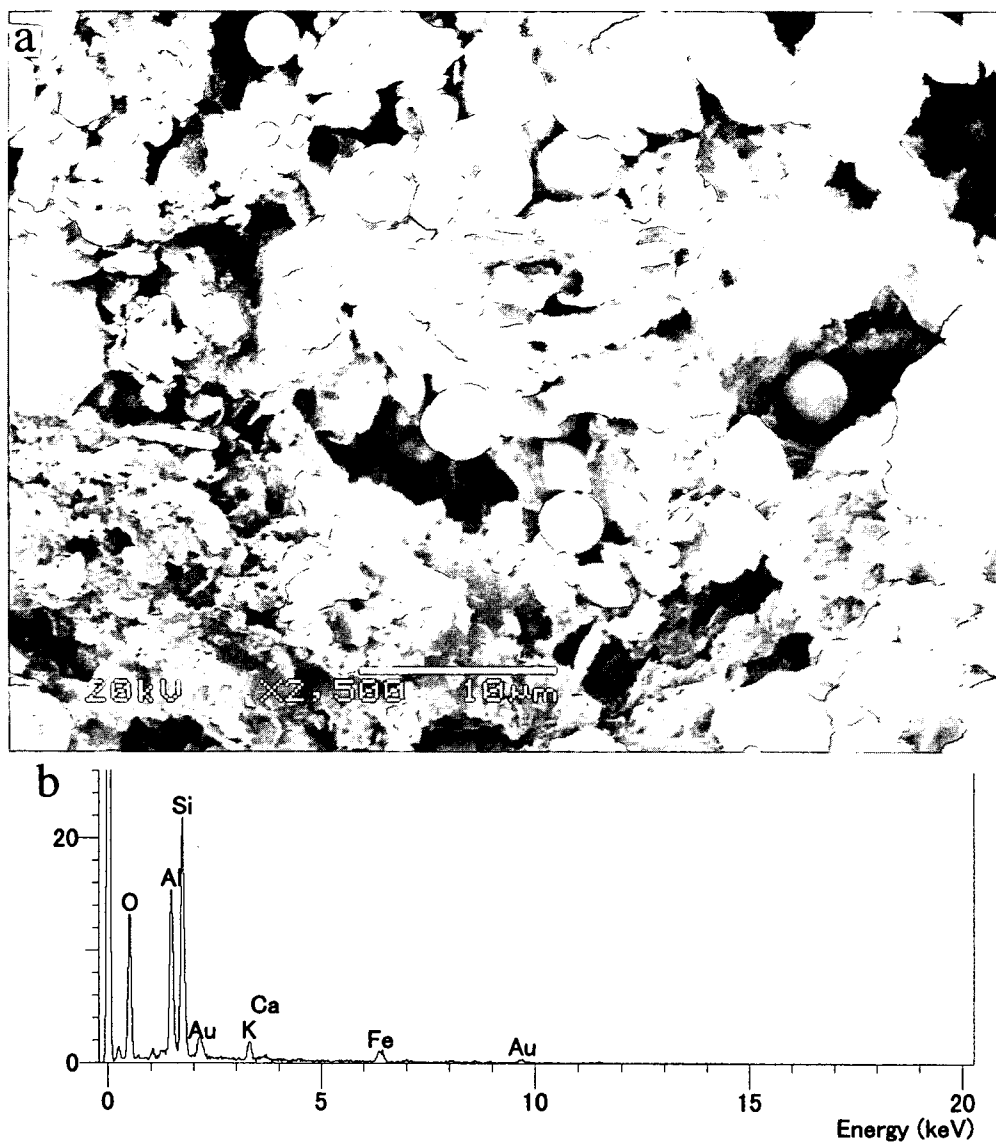


図1 雪の中の媒塵の SEM 写真と元素スペクトルパターン

a : 媒塵の中に数 μm 球状の物質が見える。

b : エネルギー分散型分析装置により分析した丸い球のスペクトルパターン
丸い球は Si, Al, K からなる人工物と思われる。

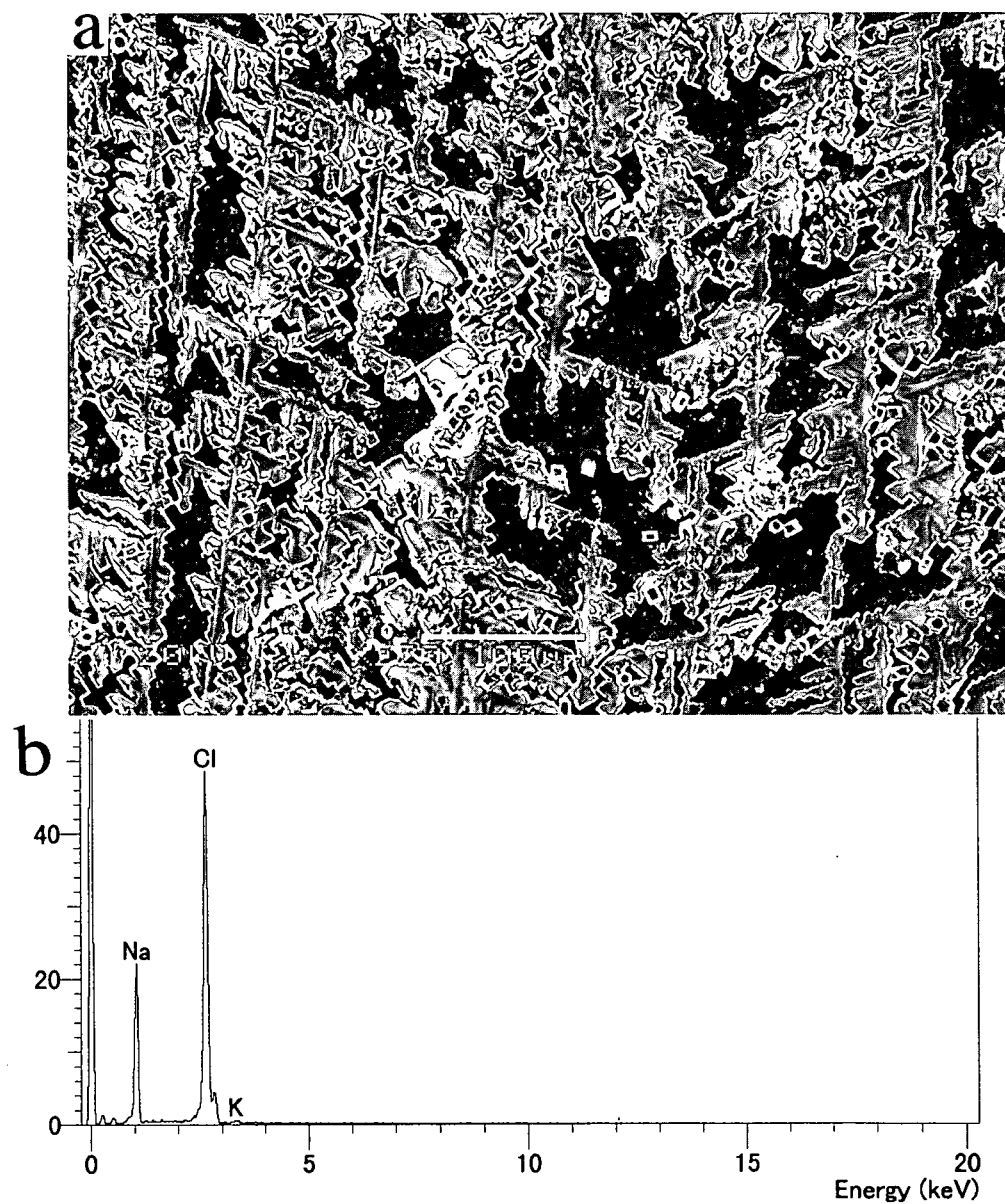
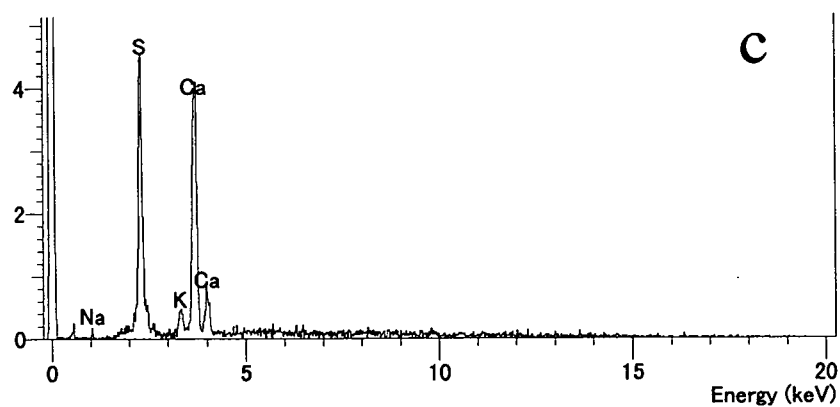
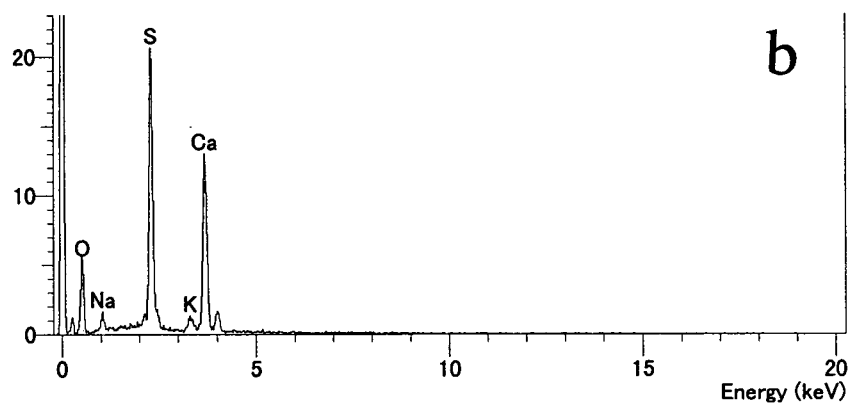


図2 雪を溶かした溶液から析出した NaCl の樹脂状結晶の SEM 写真と元素スペクトルパターン

a : 樹脂状の結晶の間に六角形や単柱状の結晶が見える。

b : NaCl のスペクトルパターン, Na と Cl が顕著で K がわずかに含まれる。



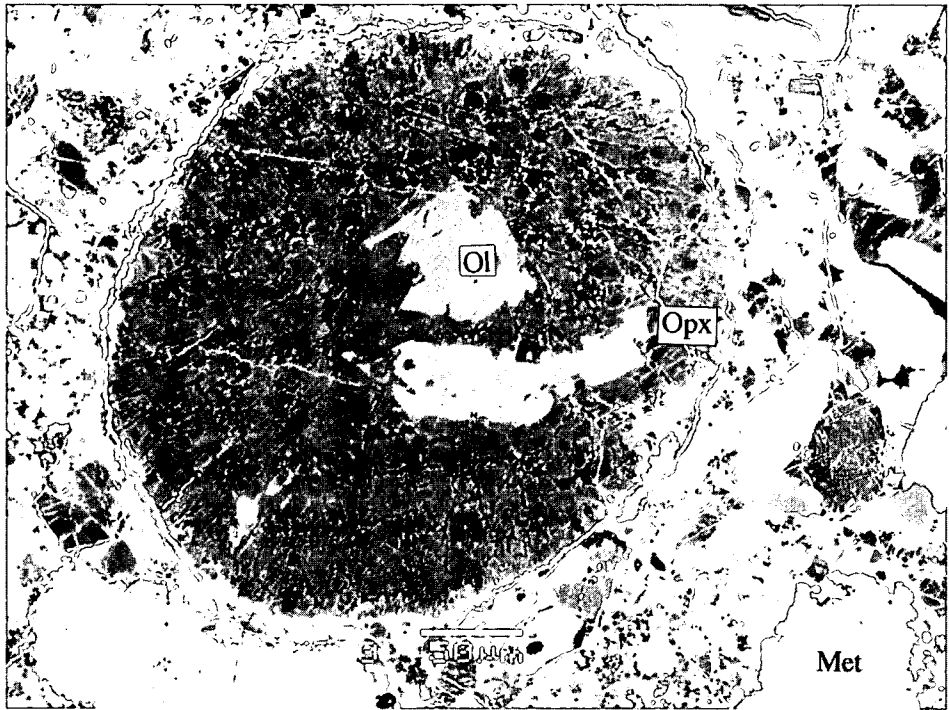


図4 Ouellan (Tanezrouft) 隕石中の輝石コンドールの反射電子像

Fe など重い元素を含む鉱物は白く見え, Si や Al などの軽い元素を多く含む鉱物は黒く見える。

Met : 金属鉄, Ol : カンラン石 ($\text{Mg}_{1.47}\text{Fe}_{0.51}\text{SiO}_4$),

Opx : 斜方輝石 ($\text{Ca}_{0.01}\text{Mg}_{1.56}\text{Fe}_{0.36}\text{Si}_{1.99}\text{O}_6$)

の工夫により画像教材としても使える。

3) 球粒隕石 (コンドライト) の反射電子像とカラーマッピング

球粒隕石を岩石薄片としたものをさらに $3\mu\text{m}$ の研磨材で研磨したものを準備する。これをカーボン蒸着, 反射電子で見たものが図4の球粒隕石のコンドリュール (球粒) の反射電子像である。Fe などの重い元素が白く, Si や Al などの軽い元素が黒く見える。コンドリュールの中はほとんど輝石であるが, 灰白色に見えるのはカンラン石である。これは輝石と較べてカン

←

図3 NaClの樹脂状結晶の間の六角形や単柱状結晶のSEM写真と元素スペクトルパターン

a : 図2の拡大SEM写真

b : 単柱状結晶の元素スペクトルパターン。Ca, S, Oのピークが大きく, NaとKのピークもわずかながら見られる。

c : 六角形結晶の元素スペクトルパターン。Ca, Sのピークが大きく, NaとKのピークもわずかながら見られる。Oのピークは小さくなっている。

Gp : 石膏, CaS : 硫化カルシウム

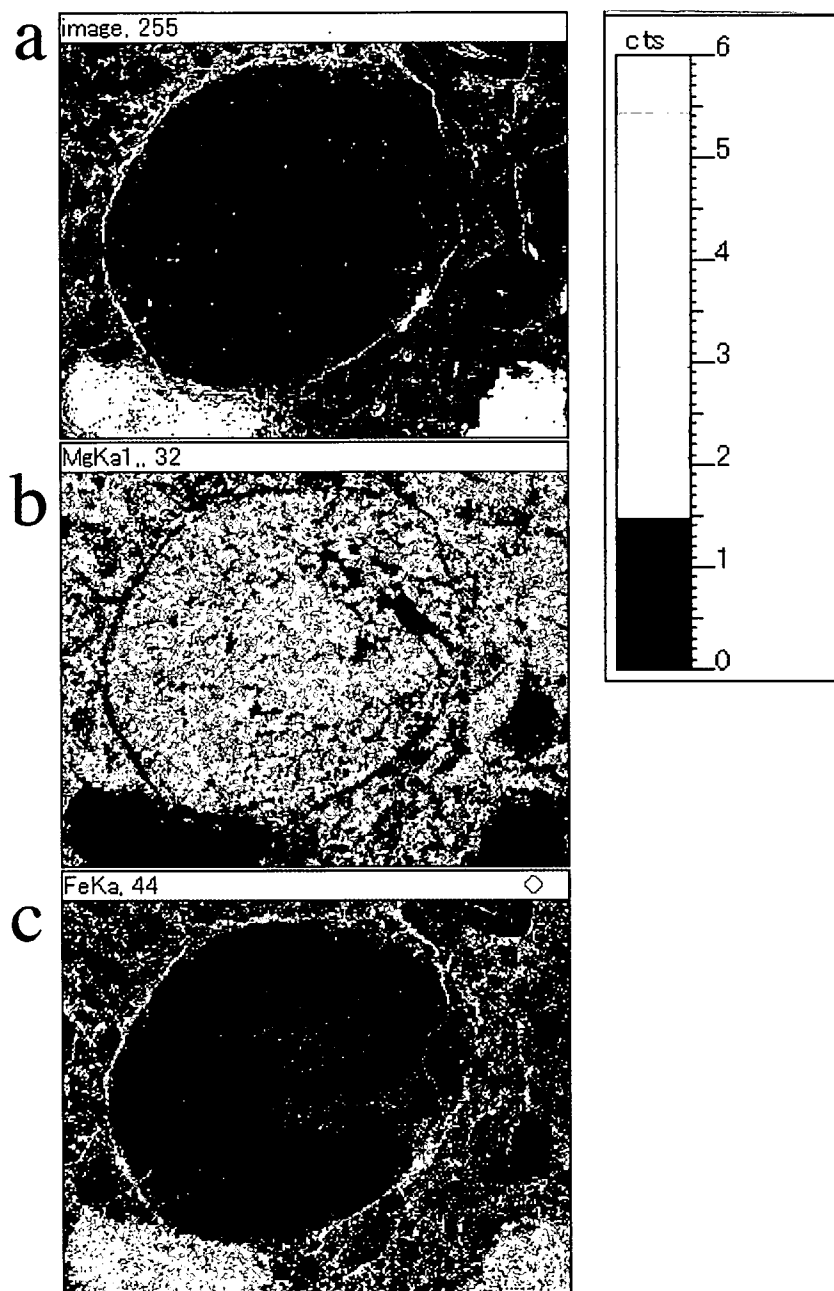


図5 Ouellet (Tanezroult) 隕石中の輝石コンドルールのカラーマッピング

- a : 2次電子像
- b : Mg ($K\alpha_1$) 電子像
- c : Fe ($K\alpha_1$) 電子像

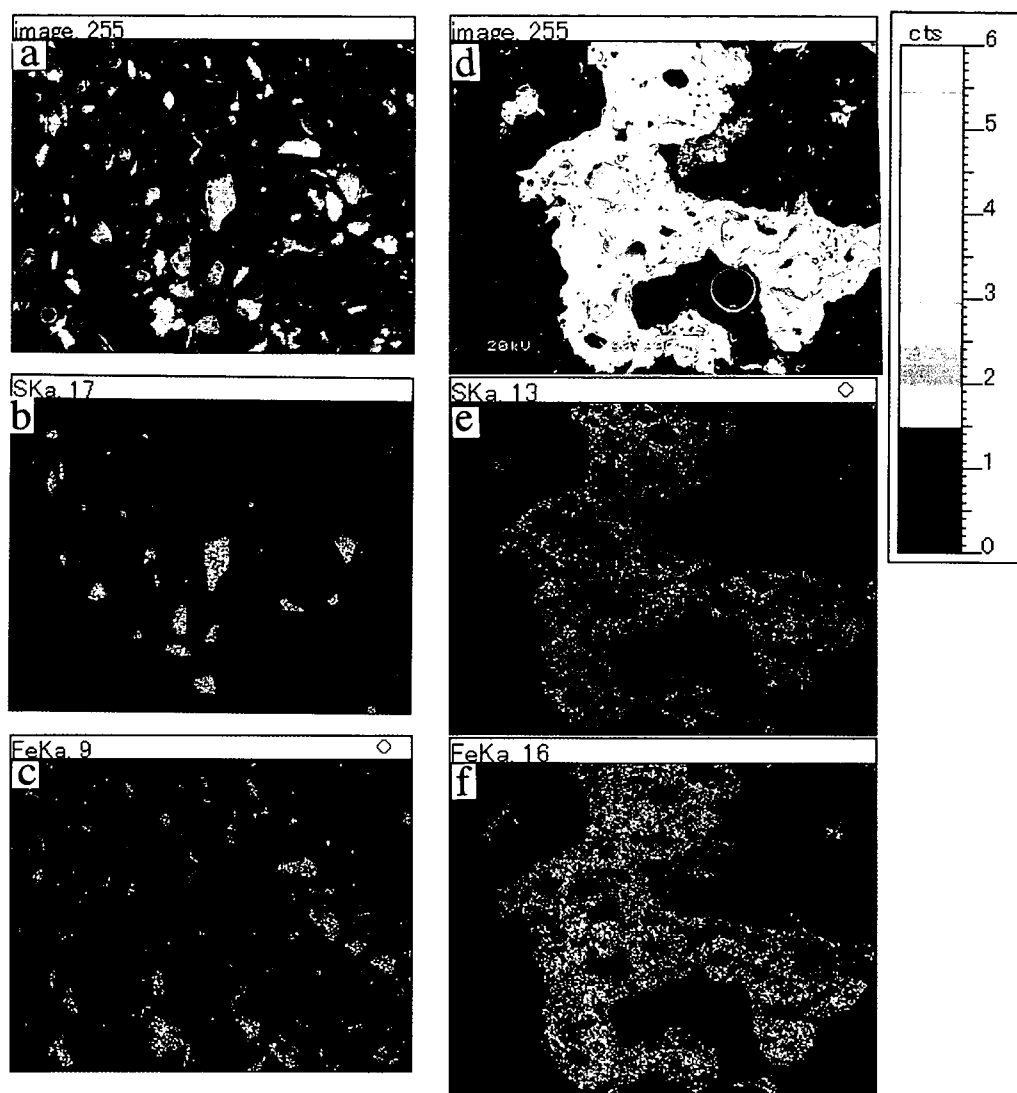


図6 鉄 (Fe) とイオウ (S) およびその化学反応物のカラーマッピング
 左列は Fe と S を混ぜ合わせたものでまだ化学反応を起こさせていない実験前のもの
 a : 2次電子像, b : S ($K\alpha_1$) の電子像, c : Fe ($K\alpha_1$) の電子像
 右列は化学反応を起こさせた後の物質。
 d : 2次電子像, e : S ($K\alpha_1$) の電子像, f : Fe ($K\alpha_1$) の電子像

ラン石の方が Si の割合が Mg+Fe より少ないためである。これを確認するためカラーマッピングをおこなった。その結果を図5に示す。図5 a は2次電子線像, 図5 b は Mg ($K\alpha_1$) 電子像, 図5 c は Fe ($K\alpha_1$) 像電子を示す。量の多い元素はカラーキーの黄色や赤を示し, 少ない元素は黒や青を示す。Mg の多いものは斜方輝石とカンラン石で, Fe の分布でいくぶん空色を帯びている部分がカンラン石である。また Fe ($K\alpha_1$) 電子像で黄色や赤を示すコンドリュール

の周りと下の方の不定形の部分は金属 Fe である。このように反射電子像とカラーマッピングをうまく使うと元素の分布と鉱物の分布がよくわかる。さらに中心にカンラン石があり、まわりに輝石があり、その外側に金属鉄ができています。この関係は次の式で表わす事ができる。



このことは太陽系においても地球と同じ化学反応がおこっており、しかも酸素が逸散している、金属鉄が安定な還元状態となった事を示す。このことは地球ができた46億年前と現在では地球の大気の遊離酸素量の違いを示しており、地球の大気は46億年の間に大きく変わった事を示すことができる。この環境変化は徐々に起こったものであり、最近の変化は急激なもので生物の対応が追いつかない可能性がある。これらの事も地球環境変化の教材として使うことができる。

4) 鉄 (Fe) とイオウ (S) の化学反応

鉄 (Fe) とイオウ (S) の化学反応は化学反応実験の例としてよく取り扱われる。反応が進んでいることはよくわかるが、できたものは真っ黒で何ができているかよくわからない。このため EDS を使い元素の分布から化学反応が起こっていることを確かめ、教材として使えるか検討を加えた。

Fe と S を混ぜ合わせたものをアルミ箔の上におき、ガスバーナで火をつけ反応させた。反応物質をエポキシ系の樹脂でガラス板の上に埋め込み、表面を平らにし、表面を3 μm の研磨材で研磨した後、カーボン蒸着した。反応前の Fe と S を混ぜ合わせただけでもものも同じように準備した。

図6の左側 a は Fe と S を混ぜ合わせたものでまだ化学反応を起こさせていない実験前の2次電子像である (図6 a)。S ($\text{K}\alpha_1$) と Fe ($\text{K}\alpha_1$) の電子像は Fe と S が粒子ごとに別れており、Fe と S がが別々の粒子であることを示している (図6 b・図6 c)。化学反応を起こさせた物質は多孔質になっている (図6 d)。その S ($\text{K}\alpha_1$) と Fe ($\text{K}\alpha_1$) の電子像を右に示す (図6 e・図6 f)。いくぶん Fe は残るが、明らかに S と Fe の分布は重なっている。出発物質の粒子の大きさが100 μm と大きかったことや FeS_2 として化学量論的に秤量しなかったことなどにより Fe がいくぶん残った。X 線粉末回折法により磁硫鉄鉱ができていることがわかったが100 μm の粒子が元素の分布から見ると均一化していることや S が蒸発してなくなっていないことなどが画像をとおして反応がおこったが理解できる。またこの画像をコンピュータに取り込むことにより固体の化学反応を視覚的にとらえることができる。

3. お わ り に

当大学の走査型電子顕微鏡を利用し、小川 他 (1999) はプランクトンを材料として微細形態の比較観察が可能であることを報告したが、微細粒子においては、その形状のみから判断して宇宙塵などと決めることは大変危険である。球状物質はここで取り上げた灰の他、ムライト、溶接などでできた鉄や銅などの火花がある。今年度購入したエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) で元素を分析すると化学組成の見当がつき容易に物質を同定する事ができる。また定性分析であれば前処理はいらないのでその場観察が容易である。

この報告は現職教員再教育の場としての大学院における自然環境教育を考えて行く上に役に立つ、教材を考え、検討を加えた。このような微小なものに興味をもつ子供たちが増え、理科離れが防げることを心より願っている。また本研究は平成10年度文部省高度化推進特別経費・大学院重点特別経費の援助をうけておこなった。

引 用 文 献

- 功刀正行 (1998) 海水の化学, 化学と教育, 46巻 5 号, 280-284.
- Mackinnon, I.D.R., Gooding, J.L., McKay, D.S. and Clanton, U.S. (1984). The El Chichon stratospheric cloud: Solid particulates and settling rates. *Jour.Volcano.Geotherm. Res.*, 23, 125-146.
- 小川茂・五百川裕・大場孝信・渡辺隆 (1999) プラントン観察授業における低真空走査型電子顕微鏡 (LVSEM) の活用, 第19巻 1 号 (印刷中)。
- Ohta, S. and Okita, T. (1990) A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmospheric Environment*, 24A, 815-822.
- Sato, K. Akai, J. and Konishi, H. (1995) Environmental mineralogy on fine grained minerals and particles in acid rains at the Niigata district. *Sci.Rept. Niigata Univ., Ser. E (Geol. Mineral.)*, No.10, 1-20.
- 田崎和江・周 国平・馬飼野光治・宮田 統・吉津 研・木暮 崇・北世晃一・牧野 裕・松田大輔・中川静佳・根塚みのり・氏家由利香・保谷 勲 (1995) 酸性降下物の特性——金沢市の大気汚染を例にとって——, 地質学雑誌, 第101巻, 367-386.

Development of the teaching material by using energy dispersive X ray spectrometer (EDS).

Takanobu OBA*, Takashi WATANABE**, Shigeru OGAWA* and Yu IOKAWA*

ABSTRACT

The observation experiment is used for a deeper understanding of nature in the field of science education. When the specimen was observed by scanning electron microscope (SEM), we analyzed it by energy dispersive spectrometer (EDS) at that moment. SEM and EDS have been used as indispensable instruments for the educational material. We indicated by these instruments that one of causes for acid snow is sulfate compound. Then we try to prepare the teaching materials.

In the nature, chemical reaction was found in mineral from rock. Therefore we confirmed the reaction of minerals by the element concentration color map as Mg, Fe and Si etc. Also, the presence of metal iron in meteorite suggests that oxygen fugacity of the earth atmosphere 46 billion year ago is lower than that of the present earth. It is important to know the gradual change of the earth atmosphere with the lapse of time from the point of view of environmental problem.

* Division of Science

** Vice President