

## 大気中粒子状物質に含まれる元素の化学種形態分析に関する マイクロXAFS研究

平林 幹啓<sup>a,b</sup>, 松尾 基之<sup>c</sup>, 田邊 潔<sup>b</sup>, 寺田 靖子<sup>d</sup>, 早川慎二郎<sup>e</sup>

<sup>a</sup> 東京大学大学院・理学系研究科, <sup>b</sup> 国立環境研究所, <sup>c</sup> 東京大学大学院・総合文化研究科,  
<sup>d</sup> 高輝度光化学研究センター, <sup>e</sup> 広島大学大学院・工学研究科

### 背景

大気エアロゾルの粒径、化学組成、濃度、反応特性などは、大気化学反応などの地球環境問題を考える上で重要な因子となる。大気エアロゾルの粒径は、数 nm から数百  $\mu\text{m}$  にもおよび、そこに含まれる元素、濃度もさまざまである。粒径別化学組成に関する報告は昔から多数あるが、微小粒子の化学組成に関しては、これらのデータをもとにケミカルマスバランス (CMB) 法による発生源推定を行ったとき、実測値との差が大きくなるなど、解決しなければならない課題が多く残されている。

また、エアロゾルに含まれる無機成分の組成に関してはさまざまな研究が行われてきているが、元素の化学形態に関する研究は少なく、これまでメスbauer分光法や光電子分光法を用いて行われてきた。しかしながら、これらの分析法の検出下限の問題により、一部の元素について行われているのみである。著者らの研究グループはこれまで、それらの分析法と比べて感度が高い、放射光を用いたX線吸収微細構造 (XAFS) 法を大気中粒子状物質に適用し、粒子に含まれる元素の化学形態を明らかにしてきた<sup>1)</sup>。しかしながら、ビームサイズの問題により、個々の粒子ではなく、粒子全体をバルクとして測定していたため、粒子全体の総合的な情報しか得られなかった。これらの微粒子を個別に組成や化学状態を測定することは、粒子の混合状態、起源の推定や起源ごとの混合比を明らかにする上で重要なことである。

そこで本研究では、特にサブミクロン以上の大気中粒子状物質に着目し、微小部X線分光顕微鏡を用いて個々の粒子の蛍光X線分析 (XRF) を行い、元素の組成を明らかにした。また、それら粒子のXAFS測定を行い、微小粒子に含まれる元素の化学形態を明らかにした。

### 実験

試料採取は全粒径範囲の粒子の捕集、および粗大粒子領域の粒子をカットして微小粒子を捕集する2つの方法で、1月下旬から2月上旬にかけて東京都目黒区で行った。全粒径範囲の粒子の捕集は、ローボリュームサンプラーを用いてMillipore Isoporeメンブレンフィルター(孔径 $0.8\mu\text{m}$ )上に5 L/minでエアロゾルの採取を行った。微小粒子の捕集は、2段式ロープレッシャーインパクターのインパクターの部分に、捕集板としてMillipore Isoporeメンブレンフィルターを用いて採取する方法で行った。2段式ロープレッシャーインパクターの50%分離径は1段目が $1.7\mu\text{m}$ 、2段目が $0.086\mu\text{m}$ である。

### X線顕微測定装置による測定

測定は分光分析ビームライン (BL37XU) のブランチAにおいて、X線顕微測定装置を用いて行った。X線はK-Bミラーを用いて集光を行い、垂直方向 $3\mu\text{m}$ ×水平方向 $5\mu\text{m}$ のマイクロビームを作成した。検出器には半導体検出器 (SSD) を用い、試料室を真空に排気して測定を行った。測定はまず2次元XRF

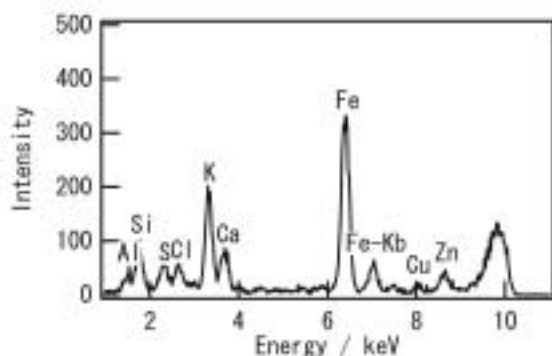


Fig. 1 XRF spectrum of a coarse particle. The particle was collected by a low volume air sampler.

による元素マッピングを行った。Fe、S、Ca、Cu、Znについて3 $\mu\text{m}$ ごとに1辺450 $\mu\text{m}$ の範囲を走査して元素マッピングを行ったのち、任意に選択した数個の粒子についてXRF測定とXAFS測定を行った。XRF測定については10.0keVのビームを用い、2次元XRFマッピングは1点あたり0.2秒、個々の粒子のXRF測定は600秒の積算を行った。XAFS測定についてはピエゾによるビーム条件の最適化を行いながら7.061keVから7.779keVのエネルギー範囲を掃引し、1点あたり10秒の積算を行った。

### 結果及び考察

Fig.1に、特定の粒径カットを行わずに全粒径範囲の捕集を行った試料について、粒子

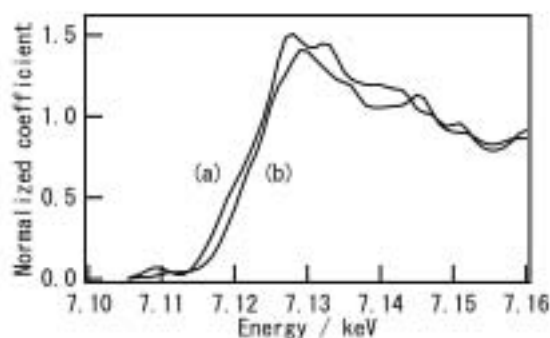


Fig. 2 XANES spectra of an aerosol particle. (a) The particle was collected by a low volume air sampler. (b) The particle was collected by a low pressure impactor.

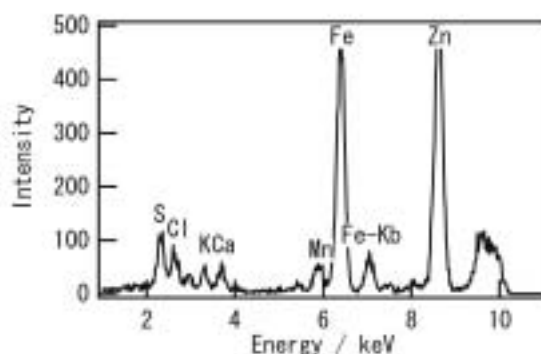


Fig. 3 XRF spectrum of a fine particle. The particle was collected by a low pressure impactor.

を個別にXRF測定した結果の一例を示す。これによるとSi、K、Ca、Fe等の元素が検出された。これらの粒子は主に土壌粒子であると考えられる。Fig.2 (a)に同じ粒子を個別にXAFS測定した結果の一例を示す。これまでに行ってきた参照試料のXAFS測定の結果との比較から、この粒子には2価のFeがかなりの割合で含まれると考えられる。

Fig.3に、2段式ロープレッシャーインパクトを用いて採取を行った微小粒子試料について、粒子を個別にXRF測定した結果の一例を示す。微小粒子においてはS、Mn、Fe、Znの元素が支配的になった。それらの粒子は組成の違いはあるが、構成元素は類似していると思われる。また、2段式ロープレッシャーインパクトを用いて採取した微小粒子についても複数の元素が混在していたことは、この粒径範囲の粒子においても、さらに微小な粒子が凝集して生成していることを示すと推定された。Fig.2 (b)に同じ粒子を個別にXAFS測定した結果の一例を示す。微小粒子に関しては粒子中のFeの化学形態は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に類似していた。そのため、それらの粒子は燃焼由来あるいは摩耗由来の粒子であると考えられる。

個々の大気中粒子の化学形態に関する知見を得るために、微小部X線分光顕微鏡を用いてXAFS測定を行った。従来法では試料をバ

ルクとして測定する以外に方法がなかったが、本方法を用いることにより、個々の粒子について元素の化学形態を明らかにすることができた。本方法を適用することにより微小粒子の混合状態についての情報が得られると考えられ、発生源から直接採取した試料の分析、検討から個々の粒子の由来や発生源に関する負荷因子を明らかにしていくことが可能であると考えられる。

#### 今後の課題

今後の課題としては、さらに微小な粒子であるナノ粒子の化学組成、化学形態を明らかにする必要がある。また、自動車関連の粒子については、あまり大気中での挙動が明らかになっていないPtのような元素にも着目し、化学組成、化学形態を明らかにしていく必要があると思われる。

#### 参考文献

- 1) Motohiro Hirabayashi and Motoyuki Matsuo, *Anal. Sci.*, **17**, i1581-i1584 (2001).