

自動車関連粒子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^{a,b}, 松尾 基之^c, 田邊 潔^b, 小林 伸治^b, 寺田 靖子^d, 早川 慎二郎^e

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

背景: 大都市における大気中粒子状物質濃度に対する自動車の寄与率は大きく、削減計画作成のための正確な発生源データが必要とされている。大気エアロゾルは、数 nm から数百 μm という広範囲の粒径で存在し、そこに含まれる元素、濃度もさまざまである。粒径別化学組成についての報告は昔から多数あるが、微小粒子に関しては化学組成や大気中での挙動など解明しなければならない課題が多い。著者らの研究グループはこれまで放射光を用いた 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¹⁾。大気中粒子状物質に含まれる元素の化学形態は発生源によってさまざまで、同じ元素であっても土壌粒子、自動車排出粒子などで異なる。そのため、粒子状物質に含まれる元素の化学形態を知ることは、その起源を推定し大気中での挙動を解明する上でも有用である。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。

そこで本研究では、主にサブミクロンの大気中粒子状物質に着目し、微小領域 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に関する検討を行った。

実験: 試料採取 試料採取は 2003 年 1 月下旬から 2 月上旬にかけて東京都道環状八号線井荻トンネルにおいて、全粒径範囲の粒子の捕集、および特定の粒径の粒子をカットした微小粒子の捕集を行った。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 μm) 上に行った。微小粒子の捕集はロープレッシャーインパクターおよび微分型静電分級器 (DMA) を用いた。2 段階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 μm 、2 段目が 0.086 μm である。インパクターの部分に捕集板としてフィルターを貼付

し粒子の捕集を行った。DMA に関しては 100nm の粒子に分級したのち、Millipore Isopore メンブレンフィルター (孔径 0.1 μm) に捕集した。

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、微小領域 X 線分光顕微鏡を用いて行った。X 線は K-B ミラーを用いて集光を行い、垂直方向 3 μm × 水平方向 5 μm のマイクロビームを作成した。検出器には Si (Li) 半導体検出器 (SSD) を用い、試料室を真空中に排気して測定を行った。測定はまず 2 次元 XRF による元素マッピングを行った。Fe、S、Ca、Cu、Zn について 3 μm ごとに 1 辺 450 μm 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、6 μm 以上の粒径の粒子を個別に XRF 測定した結果の典型例、Fig. 2(a) に同じ粒子を個別に XAFS

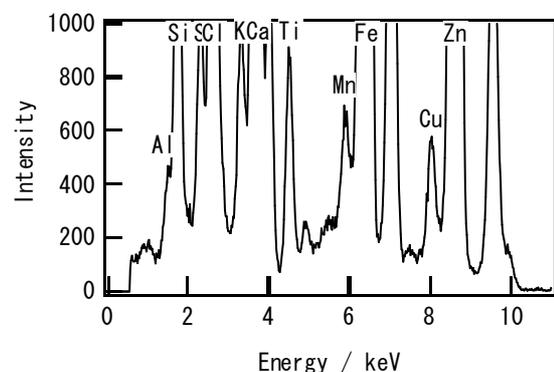


Fig. 1 An example of XRF spectrum of a coarse particle. The particle was collected by a low volume air sampler.

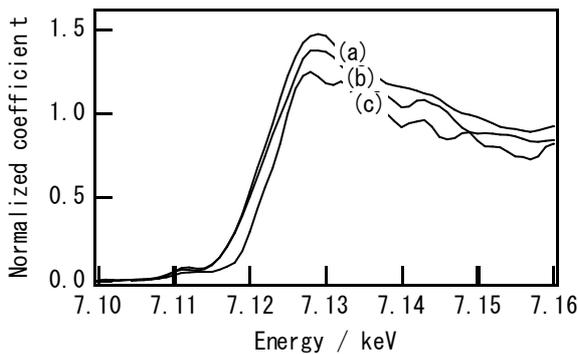


Fig. 2 Example of XANES spectra of an aerosol particle. (a)The particle was collected by a low volume air sampler. (b)The particle was collected by a low pressure impactor. (c)The particle was collected by a differential mobility analyzer.

測定した結果を示す。粗大粒子に関しては Al、Si、K、Ca、Fe、Zn 等の元素が検出されており、粒径が大きく元素の存在量が多いことから、高強度で検出された。また Fe-K XAFS 測定の結果から、これらの粒子には微小粒子と比較して 2 価の Fe が多く含まれており、これらの粒子は主に道路舗装材由来であると考えられた。

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 測定した結果の典型例、Fig. 2(b)に同じ粒子を個別に XAFS 測定した結果を示す。微小粒子においては S、Fe、Zn 等の元素が多く検出された。主要構成元素は類似していたが、粒子によっては Fe などの単一の元素が高濃度で検出された。微小粒子と参照試料の Fe-K XAFS スペクトルの比較から、微小粒子に含まれる Fe の化学形態は Fe_2O_3 に近いことが分かった。Fe の化学形態から、これら微小粒子は燃焼由来あるいは摩耗由来の粒子であると推測された。

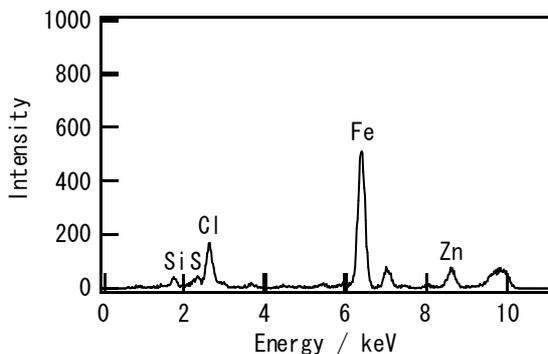


Fig. 3 An example of XRF spectrum of a fine particle. The particle was collected by a low pressure impactor.

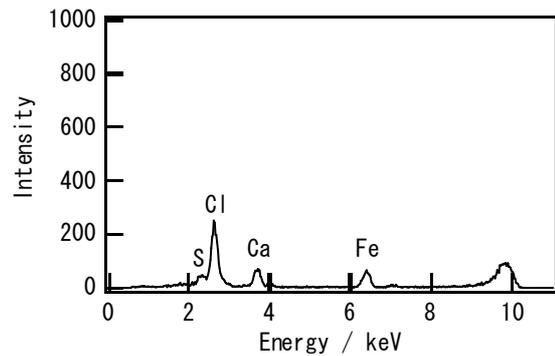


Fig. 4 An example of XRF spectrum of a fine particle. The particle was collected by a differential mobility analyzer.

Fig. 4 に、DMA を用いて採取を行った 100nm の微小粒子試料について、粒子を個別に XRF 測定した結果の典型例、Fig. 2(C)に同じ粒子を個別に XAFS 測定した結果を示す。DMA を用いて採取した 100nm の粒子は個々には組成が異なるが、主要構成元素は類似していた。S、Cl、Fe のような複数の元素が異なった比率で混在していたことから、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可能性が示された。また、これらの粒子に含まれる Fe の化学形態は 3 価の Fe の塩に近いことが分かった。これら微小粒子は燃焼由来の粒子であると推測された。

本研究では、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。自動車トンネルで採取した粒子の化学形態に関して、粒径ごとに Fe の化学形態が異なり、発生源が異なることが推測された。本法により、さまざまな大気中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、発生源から採取した試料の分析とデータ解析から大気浮遊粒子の動態や発生源に関する負荷因子等を明らかにしていくことも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ために、試料の採取法を含め計測法を確立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).