

(様式第5号)

## サイクロンで採取した大気粒子物質の XANES 解析 XANES analysis for ambient particulate matter collected by cyclone

奥田 知明<sup>1</sup>・篠田 弘造<sup>2</sup>  
Tomoaki OKUDA<sup>1</sup>, Kozo SHINODA<sup>2</sup>

1 慶應義塾大学理工学部 2 東北大学多元物質科学研究所  
1 Keio University 2 Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

大気粒子物質（エアロゾル粒子）中クロムの XANES スペクトルを取得した。一般的なエアロゾル採取方法であるフィルターを分析した場合は、測定時間 50 分の条件では良好なスペクトルは得られなかった。一方、サイクロンを用いてエアロゾル粉体を採取し、ペレット成型した試料からは、同条件下において良好なスペクトルが得られた。エアロゾル採取地点と粒径が異なる複数の試料を分析した結果、地点や粒径の違いにより特徴的なスペクトルが得られた。今後エアロゾル粒子の物理化学特性の解明において本法が役立つことが期待される。

#### (English)

Cr-XANES spectra in atmospheric particulate matter (aerosol particles) were obtained. When analyzing a filter which is a conventional aerosol sampling method, the quality of spectra was poor under the condition of measurement time of 50 minutes. On the other hand, much better spectra were obtained under the same conditions by using pellet-molded aerosol powder collected using cyclone. As a result of analyzing several samples, characteristic spectra were obtained according to the difference in sampling site and particle size. It is expected that this method would be useful in elucidating physical and chemical properties of aerosol particles.

### 2. 背景と目的

大気中の粒子状物質（エアロゾル）は人体に有害であり、健康影響が懸念されている。エアロゾル粒子中に含まれるクロムはその化学形態により有害性が異なることが知られている。これまで大気中有害金属の化学形態別分析は逐次分解抽出法が広く用いられてきたが、この方法は湿式分解であり、試料を溶液化するため対象成分濃度の希釈による検出感度の低下が避けられず、また煩雑であるため分析可能な試料数も限られてしまっているのが現状である。そこで本研究では、XAFS (XANES) を用いたエアロゾル粒子中クロムの化学形態の判別を試みた。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

クロムの標準物質として、CrO<sub>2</sub>粉末、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>粉末、およびCr箔を用いた。またエアロゾル粒子の標準物質として、国立環境研究所より頒布されている都市大気粉塵（CRM#28、Cr含有量 56.5 ppm）を用いた。Cr K吸収端近傍 5,659～6,538 eV のエネルギー領域において、Cr箔は透過法（I<sub>0</sub>, He 70% : N<sub>2</sub> 30%; I<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> 100%）により、またその他の試料は19素子SSDを用いた蛍光収量法により、

それぞれXAFS測定を行った。タイムプログラムは、クロム標準物質の測定においては、5,959～6,050 eV のXANES領域のみ 0.37 step/eV とし、残りの領域は 1.91～6.00 step/eV とした（合計12分）。エアロゾル標準物質CRM#28の測定においては前述の12分のプログラムと、さらに5,959～6,050 eV の領域を 0.037 step/eV、6,050～6,126 eV の領域を 0.955 step/eV とし、残りの領域は 2.67～6.00 step/eV とした合計50分のプログラムを用いた。試料形態は、クロムの標準物質は粉末もしくは箔をポリエチレン袋に入れたまま検体とし、エアロゾル標準物質および実環境エアロゾル粒子は、セルロース粉末 300 mg の上に粉末を 約20 mg 載せて50 kN でプレスし 13 mmφ に成型したペレット試料とした。

なお実環境エアロゾル粒子の詳細は以下の通りである。なお全ての試料は2017年2月～3月の期間に採取されたものである。また、蛍光X線分析により測定された各試料中のクロム含有量は64～136 ppmであった。

KO-PF, PC	神奈川県横浜市にてサイクロンにより採取された微小(Fine)および粗大粒子(Coarse)
HVFF	神奈川県横浜市にてフィルター（従来法）により採取された微小(Fine)粒子
ST-PF, PC	埼玉県加須市にてサイクロンにより採取された微小(Fine)および粗大粒子(Coarse)
FU-PF, PC	福岡県福岡市にてサイクロンにより採取された微小(Fine)および粗大粒子(Coarse)

#### 4. 実験結果と考察

まず、試料形態による XAFS スペクトルの違いについて検討した。図1に、従来法（フィルター）により採取されたエアロゾル粉体と、サイクロンにより採取後ペレット成型されたエアロゾル粉体より得られた Cr-XANES スペクトルを示す。この2つは同期間に採取されたものであるが、従来のフィルター法では、今回の測定条件では明瞭なスペクトルが得られないことがわかった。一方、サイクロン採取後にペレット成型した試料では、ほぼ標準物質のスペクトル（図2）と同等の品質のスペクトルが得られることがわかった。

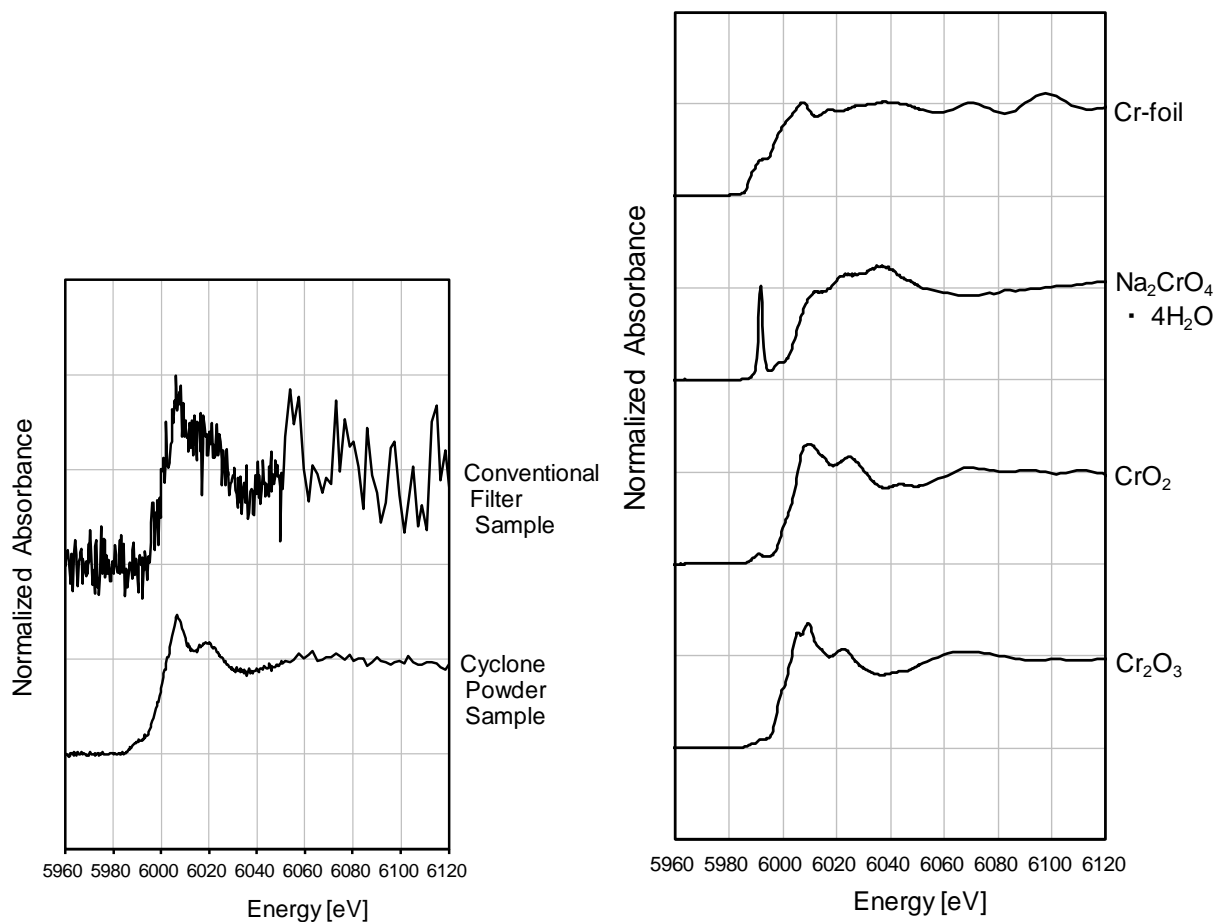


図1. サンプル形態（フィルター・ペレット）による Cr-XANES スペクトルの違い

図2. 標準物質の Cr-XANES スペクトル

次に、神奈川県・埼玉県・福岡県において採取されたエアロゾル粉体（微小粒子・粗大粒子）の XANES スペクトルを図 3 に示す（福岡は微小粒子のみ）。微小粒子については 3 地点で同様のスペクトルを示し、標準物質との比較からこれらの試料では Cr(III) が主な化学形態であると推測された。粗大粒子のスペクトルは微小粒子のものとはやや異なっており、埼玉の粗大粒子では Cr(III) と金属クロムが共存しているように思われた。また神奈川の粗大粒子では Cr(VI) に起因するプリエッジピークが認められた。今回の検討により、クロム含有量が 100 ppm 程度といった低濃度のサンプルであっても、50 分程度という比較的短時間で良好な XANES スペクトルが得られること、さらにエアロゾル粒子の採取地点や粒径によってその特徴が異なること、を見出すことができた。

### 5. 今後の課題

今回は全ての試料を同一条件で測定したが、クロム含有量の違いや試料形状によって、今後測定条件を最適化する必要がある。また、実環境試料の詳細な化学組成と XANES スペクトルの比較や、Cr 以外の元素の XAFS スペクトルの解析などを行う予定である。

### 6. 参考文献

なし

### 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

なし

### 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

エアロゾル、XANES、六価クロム

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2020 年 3 月）

