

(様式第4号)

放射光 X 線吸収分析と高分解能電子顕微鏡 Z コントラスト法を用いた大気中に微量に含まれる有害金属微粒子のキャラクタリゼーション

X-ray absorption spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies on trace toxic metals on atmospheric nano-particles.

宇都宮 聡

Satoshi Utsunomiya

九州大学大学院理学研究院化学部門

Kyushu University, Department of Chemistr

1. 概要

近年、大気中に浮遊するナノ粒子とその中の微量有害金属元素が環境・人体へ与える負の影響が重要視されてきている。本研究では、ナノスケールで存在する有害金属の平均的な化学種を放射光 X 線吸収端分析で明らかにする。さらに、電界放射型高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) の Z コントラスト法 (高角環状暗視野像;HAADF-STEM) を用いて、それら個々の有害金属ナノ粒子の状態 (分布、化学組成、相、構造) をナノ～原子レベルで分析を行い、XAS の結果を比較することによって、マルチスケールにおいて信頼性の高いデータを得ることが可能である。大気中における有害元素ナノ粒子の安定性、そして生体に吸引された後の粒子の反応性と毒性に関して重要な情報を与え、それら有害金属の影響を軽減する技術の基礎になると期待される。

(English)

Adverse effects of fine and ultrafine atmospheric particulates on the environments and human health have been important. As well as the particle size, the speciation of toxic metals on the particulates is of great importance to govern their toxicity. In this study, we conduct XANES analysis of toxic metals in the standard reference samples produced by National Institute of Standard and Technology (NIST) in United States. In the previous study, we have determined speciation of several toxic metals on individual ultrafine particles in the NIST standards utilizing high-angle annular dark-field scanning electron microscopy (HAADF-STEM). Comparing the XANES data with the TEM results provide more reliable multiscale information on the speciation of toxic metals. Such information will be a fundamental knowledge to develop new techniques to suppress the adverse effects of those toxic nanoparticles.

2. 背景と研究目的：

近年、大気中に浮遊するナノ粒子 (微粒～超微粒子) と、それに結合している微量有害金属元素が環境・人体へ与える負の影響に注目が集まってきている。有害金属の化学種はその毒性を直接決定する重要なパラメータである。これまで我々は、電界放射型高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) の Z コントラスト法 (高角環状暗視野像;HAADF-STEM) を用いて、それら有害金属ナノ粒子の個々の形態 (分布、化学組成、相、構造) をナノ～原子レベルで分析を行ってきた。本研究は、NIST (アメリカ標準物質研究所) 標準大気サンプルと通常大気サンプル中の微粒子 (PM_{2.5} レベル) ～超微粒子 (ultrafine particle: <100nm) のバルクにおける有害元素の平均的な

スペシエーションを、X 線吸収分析 (XAS) を用いて決定することを第一段階の目的としている。また、同じサンプルに対して得られた結果を、HRTEM を用いた個々の微粒子分析結果と比較し、議論するのが特色の一つである。本研究は、米国標準物質研究所の標準大気試料、SRM1633b (coal fly ash) と SRM2584 (indoor dust)、SRM1649a (urban aerosol) に対して、X 線吸収端分析を行い、特に Pb の L 端、Mn と Cr の K 端の XANES を測定し、平均的な化学種を決定することを目的としている。これまでに、Pb の L 端、Mn と Cr の K 端の XANES を測定し、Pb の化学種を特定した。Mn と Cr の価数までは推定できたが、ノイズを減らして化学種を特定する必要があったため、今回再度の実験を

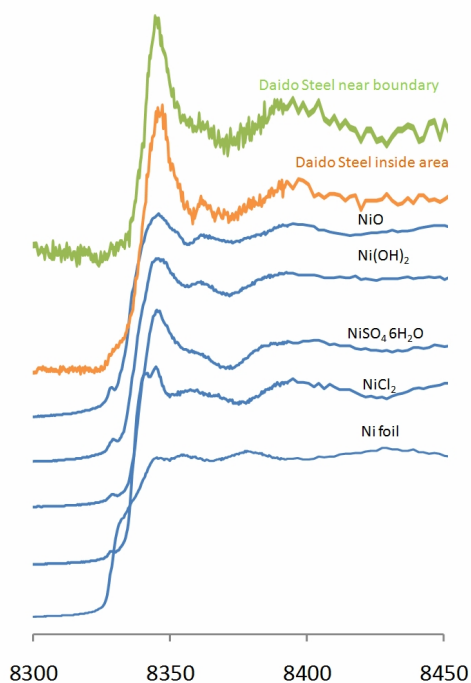
行った。
また、近年鉄鋼業界で重大な環境問題とされてきている、大気中に微量に含まれる Ni の化学種を特定する。
大気サンプル中微量有害元素に対するナノ〜バルク、マルチスケール化学種分析は、これら化学種を分析する最も正確な手法といえる。我々はこの手法を世界で初めて試みている。
これによって得られた有害元素の化学状態、形態、サイズの情報から、有害金属の毒性に関する熱力学的考察、呼吸器系への侵入深度などの議論が可能になる。

3. 実験内容：

本研究では、BL-15、XAFS測定装置を用いて大気試料中に含まれる微量金属元素Cr、Mn、Pb、Niの化学種、酸化状態をXANESから決定する。また、大同特殊鋼工場敷地内で採集したサンプル（助成研究交流会で議論した際に重要性を指摘された）の中のNiの相同定もXANESでおこなった。リファレンスとしてNi化合物の純物質NiSO₄·6H₂O、Ni powder、NiCl₂、NiO、Ni(OH)₂も測定した。
測定は蛍光法で行った。
さらに、次期への予備実験のため、数時間を使って、鉄ナノ粒子（ヘマタイト）-ヒ素吸着体のXAFS測定を試みた。

4. 結果、および、考察：

Ni-K 端の XANES を下記にまとめた。



純物質の XANES は成分によって顕著に異なる

ことがわかった。また、鉄鋼所敷地内における Ni 化学種は中心部と境界部で少し異なることが分かった。中心部では最大吸収ピークの右側に明らかなピークが見られるが、境界部ではなだらかなショルダーになっている。境界部スペクトルの特徴は Ni の硫酸塩のものに類似していた。一方中心部における XANES は今回分析した純物質のものとは一致せず、先行研究で報告されている Ni フェライトのものに類似していた。Ni の価数はどちらも二価と決定された。
前回できなかったサンプル 1 つ (1633b) の Pb の化学種に関して、追加測定を行った。低濃度が原因となり、完全な XANES は取れなかったが、価数をきめることができ、二価の存在が示された。また、前回のサンプルで一致しなかった Mn のスペクトルに対して、Mn の硫化物のスタンダードの XANES を追加し、それとの一致を確認した。
最後に予備実験でおこなった、鉄酸化物ナノ粒子-As 吸着体の XAFS 測定から、吸着された As の吸着構造をみることは困難だった。これは吸着された As の濃度が低いため、今回の予備実験結果をもとに、より X 線の強度が強い Spring-8 の方に利用申請書を提出した。XANES は解析が可能なものと難しいものがあった。
一方、今回の結果から、SAGA で As をとることは難しいが、Fe の EXAFS を分析することでサイズ微小化（量子化）、外部イオン取り込みによる構造変化をあきらかにすることができると予測した。

5. 今後の課題：

今回の測定までで NIST 標準試料中の Pb、Mn、Cr の化学種決定は終了し、大同特殊鋼サンプル中の Ni 化学種の同定も完了した。大気中有害元素化学種に関しては、現在サンプリングを行っている福岡市街地の大気試料に対して次次期をめやすに測定を行いたい。
次期は、XAFS 測定を用いた鉄ナノ結晶構造変化のサイズ依存性を目指す。

6. 論文発表状況・特許状況

5月29日、球惑星科学関連学会合同大会、口頭発表、宇都宮聡「大気環境中の有害ナノ粒子」
12月9日、日本原子力研究開発機構、口頭発表、姜明玉「Multi-scale analysis on speciation of toxic metals in indoor and urban aerosols」

7. 参考文献

S. Utsunomiya, K. A. Jensen, G. J. Keeler, & R. C. Ewing, *Environmental Science & Technology* Vol. 38 (2004) 2289-2297
S. Utsunomiya & R. C. Ewing, *Environmental Science & Technology* Vol. 37 (2003) 786-791

S. Utsunomiya, K. A. Jensen, G. J. Keeler, & R. C. Ewing, *Environmental Science & Technology* Vol. 36 (2002) 4943-4947

8. キーワード

X線吸収スペクトル