

(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 Chemistry**

## 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 (PM2.5 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。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。これによって、有害元素の鉱物相とその化学組成、状態が調べられるので、有害金属の毒性に関する熱力学的考察に対して適したパラメータを与えること期待される。

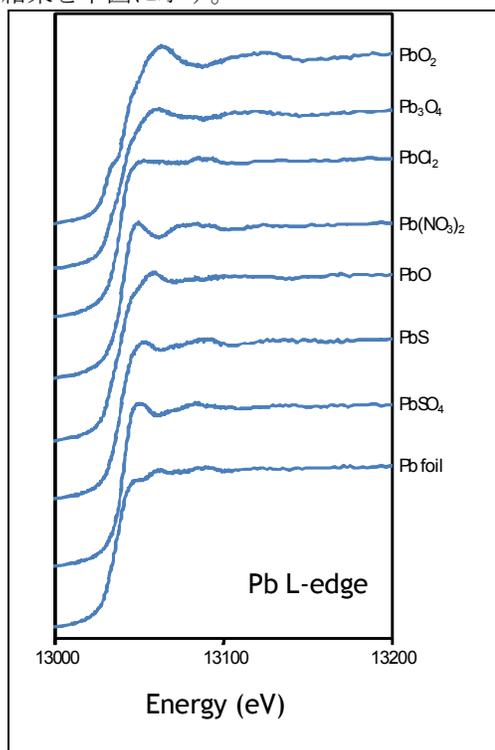
## 3. 実験内容：

本研究では、BL-15におけるXAFS測定装置を用いて大気試料標準物質中に含まれる微量金属元素Cr、Mn、Pbの化学種、酸化状態を測定する。

そのため、これら元素の端付近のXANES測定を行う。サンプルはNISTの標準試料、SRM1633b (coal fly ash) とSRM2584 (indoor dust)、SRM1649a (urban aerosol) を選択した。それとともに、Pb, Cr, Mnに対する純物質、 $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbO$ ,  $PbS$ ,  $PbSO_4$ ,  $Pb$  foil,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCO_3$ ,  $MnCl_2$ の吸収端を測定し、NIST試料との比較検討を行う。測定は蛍光法で行った。

#### 4. 結果、および、考察：

異なる標準純物質に対する鉛のXANESを測定した結果を下図に示す。

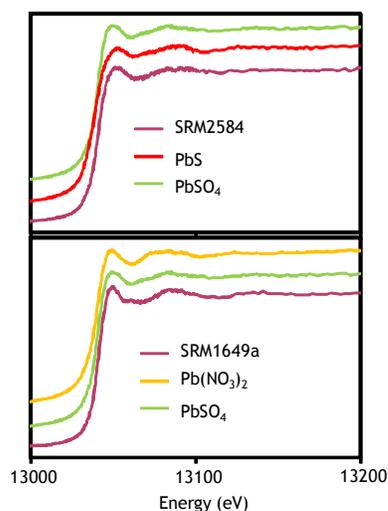


通常の XANES と同様に、鉛の酸化数が増加するにつれて L 端の位置が高エネルギー側へとシフトするのが確認された。また、ピークの形状が化合物の種類によって明らかに異なることがわかり、XANES による平均的な化学種の決定が可能であることがわかった。

これを用いて実際の NIST の標準試料を分析したところ、次のような結果が得られた。SRM1633b に関しては Pb の濃度が低いため、今回の測定条件では明確なスペクトルを検出することができなかった。

一方、SRM2584 は明瞭なスペクトルを得ることができ、もっともよく一致する化合物は PbS であり、バルク中の平均的な組成は PbS であると考えられる。また、SRM1649a から Pb の XANES を得ることができ、 $PbSO_4$  に近い化学種

をとっていることが分かった。



Mn に関しては3つの試料中で二価であることが示唆され、化学種としては塩化物に近いものであると推定された。

Cr の測定は時間が限られていたために SRM1649a と SRM2584 の2サンプルしか測定できず、また十分な強度がとれなかったが、ピークのオンセットは両サンプルにおいて明らかに六価ではなく三価であることを示した。

#### 5. 今後の課題：

今回の XANES 測定では強度が十分でなかったため、Cr と Mn の一部の再測定を行いたい。また、これら二元素の標準純物質を追加して、より詳細な化学種決定を行う。

さらに、最近では Ni の有害性が鉄鋼所の近辺で重要視されてきており、Ni の XANES 測定を産業界から強く要望されたので、それも行う予定である。

#### 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」

#### 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