

X線吸収微細構造を用いた金属含有ナノ粒子の酸化状態評価 The Identification of Oxidation State of Metal Included in Anthropogenic Nanoparticles Using X-ray Absorption Fine Structure.

木本 成^a, 高岡 昌輝^b, 松井 康人^b, 塩田 憲司^b, 坂井 伸光^b, 山口 修史^b, 劉 露^b
Shigeru Kimoto^a, Masaki Takaoka^b, Yasuto Matsui^b, Kenji Shiota^b, Nobumitsu Sakai^b,
Shuji Yamaguchi^b, Lu Liu^b

^a(株)島津製作所, ^b京都大学
^aShimadzu Corp., ^bKyoto University

本研究では、下水汚泥焼却プラントの下水汚泥焼却ダストおよびステンレス溶接の金属ヒュームを対象とし、発生するダストやヒューム中の金属の酸化状態を評価した。対象元素については、下水汚泥焼却は Se、ステンレス溶接は Cr、と有害性のある元素に着目した。金属ヒュームについては、感度が不十分であったが、下水汚泥焼却ダストは十分な感度が得られ、XANES 分析から Se は粒子サイズが小さくなるとメタルの状態で存在する割合が高くなる傾向にあることがわかった。

キーワード： Nanoparticle, Sewage Sludge Incineration, Welding fume, XAFS, Selenium, Chromium

背景と研究目的：

近年、ナノテクノロジー産業が発展しているが、材料としての機能面以外に、固定・移動発生源からの粒子放出、ナノ材料の取扱現場、大気環境中での二次エアロゾル粒子生成など、微粒子やナノ粒子に関する環境中での挙動や環境・健康影響の懸念について注目されている。そのため、ナノサイズ粒子の挙動を解析するために濃度測定と共に成分分析の重要性が増している。

株式会社島津製作所は、気相中のナノサイズ粒子の個数濃度や粒度分布が測定できる機器の開発にも取り組んでおり、化学分析用の粒子捕集器への応用も検討している。

本研究では、金属含有ナノ粒子の酸化状態評価のために、1) 下水汚泥焼却プラントの下水汚泥焼却ダスト、2) ステンレス溶接作業現場での金属ヒューム、を捕集し測定試料とした。対象元素は、有害性を有する Se (下水汚泥焼却ダスト) および Cr (金属ヒューム) に着目し、酸化状態が粒子サイズに依存性するのか検討した。

実験：

下水汚泥焼却ダストについては、施設 A および施設 B の煙道で、試作した空気力学的粒子分級捕集装置(Impactor)を用いて下水汚泥焼却ダストをガラス繊維フィルタ上に捕集した。このとき、XANES 分析で十分な検出感度が得られるように捕集粒子濃度を濃くする目的で、捕集下水汚泥焼却ダストの分級範囲は、表 1 に示すように粗大粒子側と小粒子側の 2 段となる捕集方法で実施した。

金属ヒュームについては、実際に作業者がステンレス溶接作業を行っているときに全量(分級なし) および島津製作所試作の単分散粒子を得られるタイプと広範囲の粒径分布の粒子を分級できるタイプの 2 種類の微分型電気移動度測定装置(differential mobility analyzer(DMA))によって分級した粒子をガラス繊維フィルタ上に捕集した。本研究では、前者のタイプを DMA、後者のタイプを Broadband-DMA[1, 2]と呼ぶ。金属ヒュームの捕集条件は、表 2 のように 4 種類の捕集を実施した。

XANES 分析については、捕集試料に直接放射光を照射し、19 素子 SSD 検出器(SSD)を用いた蛍光法でスペクトルを得ることで、下水汚泥焼却ダストおよび金属ヒュームに含まれるナノ粒子の酸化状態を観察した。

表 1. 捕集した下水汚泥焼却ダスト

Plant	Sample	Diameter	Collector
A	A1	< 1 μm	Impactor type A
	A2	> 1 μm	
B	B1	< 0.3 μm	Impactor type B
	B2	> 0.3 μm	
	B3	< 1 μm	Impactor type A
	B4	> 1 μm	
	B5	All	Filter

表 2. 捕集した金属ヒューム

Sample	Diameter	Collector
C1	10 nm	DMA
C2	5-100 nm	Broadband-DMA
C3	> 100 nm	
C4	All	Filter

結果および考察：

捕集粒子の例として、施設 A で捕集した下水汚泥焼却ダストの SEM 写真を図 1 に示す。図 1(a) は $1\mu\text{m}$ 以下の小粒子（表 1 の A1）、図 1(b) は $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子（表 1 の A2）である。図 1 のように、粗大粒子（表 1 の A2）と小粒子（表 1 の A1）とを分離することに成功した。小粒子は、DMA による粒度分布測定結果から $40\sim 90\text{nm}$ の間にピークがあることがわかり、SEM 観察でも 100nm 以下の粒子の数が非常に多かった。以上のことから、 100nm 以下の粒子個数が非常に多いことが粒度分布計測と SEM 観察の両面から確認できた。また、個数濃度も 10^7 個/ cm^3 以上と非常に高濃度であった。金属ヒュームは、DMA による粒度分布測定によって、 $9\sim 13\text{nm}$ にピークを有することがわかった。しかし、粒径が非常に小さいことに加え、個数濃度が下水汚泥焼却ダストよりも少なかったこともあり、見た目では分級捕集したフィルタには、ほとんど色がついていなかった。

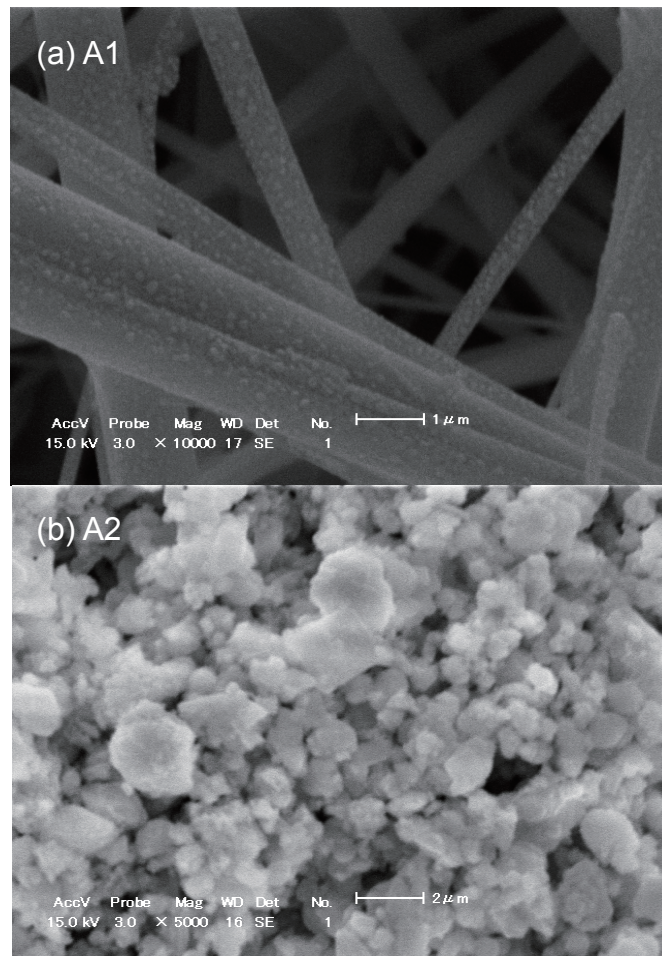


図 1. 施設 A での捕集粒子の SEM 写真(A1, A2)

下水汚泥焼却ダストの XANES スペクトルを図 2 に示す。下水汚泥焼却ダストの XANES スペクトルは、施設 A および施設 B のどちらも十分な感度で得ることができた。特に、施設 A については、分級サイズによって明確に Se の酸化状態に違いがあることがわかった。小粒子である A1 のスペクトルは、Se(0 価)の Se のスペクトルと一致した。一方、粗大粒子の A2 は、 SeO_2 (4 価) の標準試料のスペクトルと重なった。施設 B は、どのサンプルも 4 価の標準試料と非常に近いスペクトルであった。これら施設 A および施設 B の XANES スペクトルから、XAFS 解析ソフト REX2000 ver.2.5.5 (株式会社リガク) を用い、さらに詳細な解析を実施した結果を図 3 に示す。A1 は、100% が 0 価の状態が存在していることが明らかとなった。A2 は、0 価が約 25% 存在し、残りの約 75% が 4 価の状態であった。施設 B で最も小さい粒径で分級捕集した B1 については、約 10% が 0 価、約 90% が 4 価となった。それ以外の捕集条件では 100% が 4 価という解析結果となった。これは、施設によって運転条件・サンプリングポイントが異なるものの、粒径が小さくなるほど Se がメタルの状態で存在する傾向にあることを示唆している。この要因は、As と Se に着目した塩田らの研究報告にあるように、捕集時の排ガス温度や Se 化合物の物性による特徴と考えられる[3]。

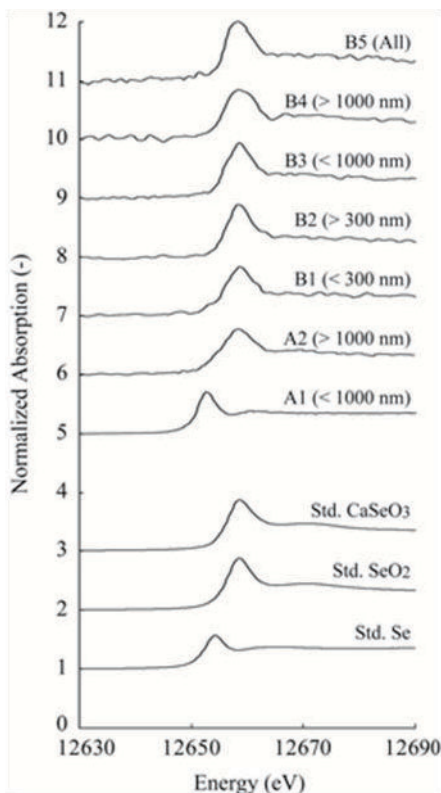


図 2. 捕集下水汚泥焼却ダスト中 Se の K 吸収端における XANES スペクトル

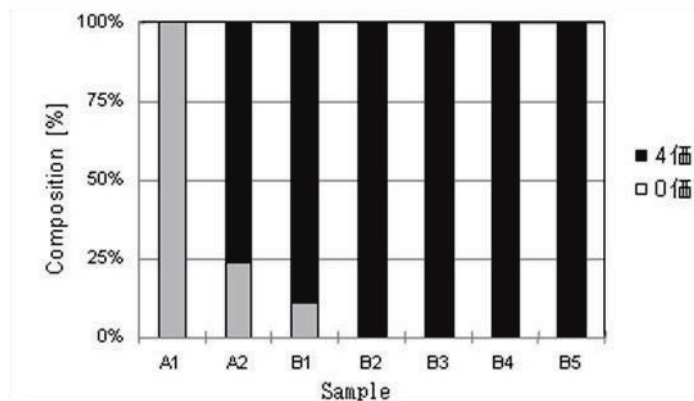


図 3. 捕集下水汚泥焼却ダスト中 Se の XAFS 解析結果

金属ヒュームについては、捕集量が不十分だったためか、明確なスペクトルを得ることができなかった。得られたわずかなスペクトルの XAFS 解析ソフトによる解析では、基板のステンレス中の Cr 化合物が気相中に飛散し、そのうちの半数以上が酸化され CrO_3 と Cr_2O_3 となっていると推測された。しかし、前述のように捕集した金属ヒューム量が少なかったため、屋外大気中の粒子との明確な差は見られなかった。

下水汚泥焼却ダストについて、SSD を用いた分析結果から、Se は粒子サイズによって酸化状態が異なるという興味深い結果を得ることができた。本研究において、試作機器の実現場における性能試験も行うことができ、非常に有意義だった。

今後の課題：

金属ヒュームについては、捕集量が不十分だったことから明確なスペクトルを得ることができなかった。今後は、十分なスペクトル強度が得られるよう、捕集時間や捕集方法を再検討して再実験を実施したい。

参考文献：

- [1] S. Kimoto, H. Okuda, T. Kawai, D. Kawano, H. Yamada, M. Adachi, D. Okuda. *The 5th Asian Aerosol Conference*, Kaohsiung, 151-153 (2007).
- [2] 奥田浩史, 木本成, 奥田大二, 山田裕之, 川野大輔, 河合英直, 井上藤男. 2007年度自動車技術会春季 学術講演会, **No.25-07**, 20075156 (2007).
- [3] 塩田憲司, 山口修史, 木本成, 松井康人, 水野忠雄, 大下和撤, 高岡昌輝. 第28回 PF シンポジウム, P-UG01-21 (2011). <http://pfwww.kek.jp/pf-sympo/28/abst/P-UG01-21.pdf>