

## 20nm サイズ粒子, その無機組成

齊藤勝美 駒崎雄一\*<sup>1</sup> 世良耕一郎\*<sup>2</sup> 平野耕一郎\*<sup>3</sup> 白井 忠\*<sup>4</sup>

秋田県健康環境センター環境部  
010-0975 秋田県秋田市八橋字下八橋 191-42

\*<sup>1</sup> 地球環境フロンティア研究センター  
236-0001 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173-25

\*<sup>2</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

\*<sup>3</sup> 横浜市環境科学研究所  
235-0012 神奈川県横浜市磯子区滝頭 1-2-15

\*<sup>4</sup> 東京ダイレック(株)  
160-0014 東京都新宿区内藤町 1 内藤町ビルディング

### 1 はじめに

大気環境中ではナノ粒子の個体数が高濃度で存在することが知られており, 特に 20nm と 60~80nm サイズの粒子は日本の道路沿道で高い粒子数ピークを示すことが観測されている<sup>1)</sup>。60~80nm サイズの粒子の主体は炭素粒子であることは知られているが, 20nm サイズの粒子に関しては, その化学的組成は明らかにされていない。我々は, 20nm サイズ粒子の核となる化学成分の把握を最終目的に, 道路沿道で 20nm サイズ粒子を捕集し, その無機組成を PIXE, イオンクロマトグラフィーで分析するとともに, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で形態観察を行った。

### 2 方法

20nm サイズ粒子の捕集は, 2005 年 12 月 19 日~24 日に東京の新宿で行った。20nm サイズ粒子試料は, DMA (Model 3085, TSI Incorporated) で粒子を 20nm サイズに分級し, これを Nanometer Aerosol Sampler (Model 3089,



Fig. 1 Photograph for sampling of 20 nm size particles.

TSI Incorporated) により, ポリカーボネイト製メンブレンフィルター (Nuclepore<sup>®</sup>, 47 mmΦ, no holes) に捕集した。試料の捕集間隔は 12 時間 (20:00~8:00 と 8:00~20:00) 又は 24 時間, 捕集流量は 1.5L/min とした。Fig. 1 に, 20nm サイズ粒子の捕集の様子を示した。

フィルターに捕集した 20nm サイズ粒子の元素分析は, (社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC) で行った。スモールサイズのサイクロトロンからの 2.9MeV のプロトンビーム (6 mmφ) を真空チャンバー内で, 照射試料 (20nm サイズ粒子を捕集したフィルターを Mylar<sup>®</sup> film に貼り付けたもの) に照射し, これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の Si (Li) 検出器で同時に測定してスペクトルを得た。これらのスペクトルを取得した際のビーム電流値は 66-82 nA, 電荷量は 50-75 μC, また照射は 13-18 分であった。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム "SAPIX"<sup>2)</sup>, ピーク面積から定量値を求めるには Nuclepore-Br 法<sup>3)</sup>によった。

イオン種に関しては, 超音波装置を用いてフィルターの 1/2 を超純水 8mL で処理し, これをニトロセルロース製メンブレンフィルターでろ過してイオンクロマトグラフ法により分析した。イオンクロマトグラフィー分析では, 分析対象のイオン種を陰イオンは, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 陽イオンは Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>および Ca<sup>2+</sup>とした。分析に用いたイオンクロマトグラフィーは Metrohm 製の Compact IC 761 で, 分析試料の注入量は 200 μL である。イオン種の定量に用いた標準液は和光純薬製の 1000 mg/L で, 陰イオンと陽イオンそれぞれについて超純水で希釈・混合して 100 mg/L の濃度に調整し, この混合調整標準液を 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 および 1 mg/L の濃度に超純水で希釈して検量線を作成した。検量線の作成は, それぞれの濃度を 5 回測定して行った。

フィルターに捕集した 20nm サイズ粒子の形態観察では, SEM (Hitachi S-4800) を用い, 加速電圧 15kV で 10×10mm の範囲を走査した。SEM による形態観察用の試料は, カーボンテープを貼り付けた試料台に載せ, スパッターにより白金を蒸着させて作成した。

### 3 結果

PIXE 分析の結果, Si, Ca, Cr, Fe, Ni および Zn の 6 元素が定量され, Si と Ca が主要元素であった。イオン種に関しては, 陰イオンとして F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 陽イオンとして Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> および Ca<sup>2+</sup> を分析したが, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> しか検出されなかった。SEM による形態観察では, 20nm サイズのすす粒子が数個集合した状態で観察された (Fig.2)。

元素, イオン種の分析と形態観察の結果から, 大気環境中に存在する 20nm サイズの無機粒子は, 元素として Si と Ca, イオン種として NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> をわずかに含んだ無機炭素であると推定される。

### 謝辞

本研究は, (独) 科学技術振興機構の「熱抽出によるブラックカーボン及びダストのリアルタイムモニターの開発研究」の研究事業, (独) 日本学術振興会の研究助成および (社) 日本アイソトープ協会滝沢研究所研究助成を受けて行われた。ここに記して, 感謝の意を表す。

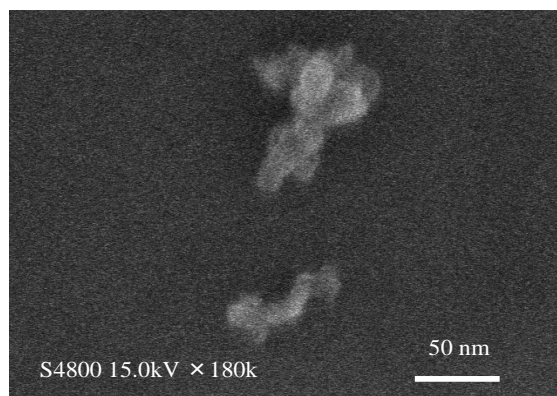


Fig. 2 SEM image of combined 20 nm size carbon particles.

## 参考文献

- 1) S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Kobayashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe and S. Wakamatsu, “Size distribution and characterization of ultrafine particles in roadside atmosphere”, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **A39**, 2671-2690 (2004).
- 2) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara, “Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)”, *Int. J. PIXE*, **2**, 325-330 (1992).
- 3) K. Sera, S. Futatsugawa and K. Saitoh, “Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter”, *Int. J. PIXE*, **7**, 71-85 (1997).

## 20 nm size particles, - inorganic compositions -

Katsumi Saitoh\*<sup>1</sup>, Yuichi Komazaki\*<sup>2</sup>, Koichiro Sera\*<sup>3</sup>  
Koichiro Hirano\*<sup>4</sup> and Tadashi Shirai\*<sup>5</sup>

\*<sup>1</sup>Department of Environmental Science,  
Akita Prefectural Research Center for Public Health and Environment  
191-42 Yabase-Shimoyabase, Akita 010-8975, Japan

\*<sup>2</sup>Frontier Research Center for Global Change  
3173-25 Showamachi Kanazawa-ku, Yokohama 236-0001, Japan

\*<sup>3</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

\*<sup>4</sup>Yokohama City Research Institute of Environmental Science  
1-2-15 Takigashira Isogo-ku, Yokohama 235-0012, Japan

\*<sup>5</sup>Tokyo Dylec Corporation  
Naitocho Bldg. 1, Naito-machi Shinjuku, Tokyo 160-0014, Japan

### Abstract

It is well known that nanoparticles of high number concentration exist in the atmosphere. In roadside atmosphere of Japan, bimodal size distribution with modal size diameters around 20 nm and 60–80 nm was observed. However, chemical compositions of the 20 nm size particles are not well known. Consequently, we have begun to study multi-probe chemical compositions of the 20 nm size particles, and the final purpose of this study is to clarify the chemical speciation of nanoparticles. Sampling of 20 nm size particles was conducted at Shinjuku in Tokyo during the period from 19–24 December 2005. The samples of 20 nm size particles were collected on a polycarbonate membrane filter (Nuclepore<sup>®</sup>, 47 mm $\phi$ , no holes) using a Nanometer Aerosol Sampler (Model 3089, TSI Incorporated) with a Differential Mobility Analyzer (DMA Model 3085, TSI Incorporated). The elemental compositions, ionic species and particle shapes of these filter samples were determined and/or observed by PIXE, ion chromatography and SEM analysis. In PIXE analysis of each 20 nm size particles filter sample, six elements (Si, Ca, Cr, Fe, Ni and Zn) were determined in total, in which Si and Ca were found to be the major components. As for ionic species, the anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and the cations (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) were analyzed. The detected ionic species were only NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. With the aid of SEM analysis, soot particles were observed in the form of aggregated tiny particles with sizes less than 20 nm. Based on elemental and ionic species analyses and SEM images, the chemical compositions of inorganic 20 nm particles are elemental carbons with slight amount of elements such as Si and Ca and ionic species of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.