

X線吸収スペクトルを用いたナノ粒子に付着する金属元素の結合状態の観察
Determination of Adhended Element in nano-sized Particles by using XAFS

松井 康人^a, 坂井 伸光^a, 高岡 昌輝^a, 占部 朋久^b, 奥田 浩史^b, 内山 巖雄^{*a}
Yasuto Matsui^a, Nobumitsu Sakai^a, Masaki Takaoka^a,
Tomohisa Urabe^b, Hiroshi Okuda^b, Iwao Uchiyama^a

^a 京都大学大学院工学研究科, ^b 株式会社島津製作所, *実験責任者
^a Graduate School of Engineering Kyoto University, ^b Shimadzu corporation

(株)島津製作所が製作した微分型電気移動度測定装置(differential mobility analyzer, DMA)を用い,軟鋼溶接フューム中の100 nm以下のナノ粒子の捕集を行い,その酸化状態を,X線吸収分光法を用いることで観察することを目的とした。溶接フューム中ナノ粒子の計測に関する報告は少なく,さらにこれらの金属元素の酸化状態を計測している報告は稀である。近い将来,労働現場における,ナノ粒子による沈在的な健康影響が取り上げられる事は十分に考えられる。そこで,本研究では,溶接フュームに含まれるナノ粒子の粒径をDMAにて計測し,これらの粒子をフィルターに捕集した。同時に,これまでフュームの主成分と考えられてきた粒径(100 nm~1 μm)の粒子を,アンダーセン型ロープレッシャーインパクター(LPI)にて捕集した。捕集粒子は,走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した後,高輝度大型放射光施設(SPring-8)にて,Fe,MnのX線吸収端スペクトルを取得し,標準物質と比較をすることで酸化状態を推測した。

方 法

溶接には,多岐に渡る溶接法が存在し,変化させるパラメーターは多数存在する。本研究では,広く使用されている軟鋼を用いた。シールドガスには,CO₂ガスを用いた。また,溶接中のワイヤ突出し長さは,15 mmとなるよう設定した。電圧は27 V,電流は120 Aであった。フューム発生場所のすぐ側で,高速流量(100 L/min)の希釈トンネルを用いてフュームを吸引,希釈することで,一次粒子のフュームを捕集した。LPIでのナノ粒子は,100 nm以下をナノ粒子と仮定すると,粒

径が60~130 nmのL4ステージ,60 nm以下のback upステージのフィルターに捕集されたものである。同時に,DMAによる捕集を行った。LPIの他のステージは,130 nm~12 μmまでの粒子が捕集可能となっている。着目する金属種は,Fe,Mnとした。これに放射光を照射し,金属粒子の吸収端付近のスペクトルを得た。XAFS解析ソフト(REX2000,RIGAKU)を用いることで,標準試料のスペクトルと比較し,フューム金属粒子の酸化状態を同定した。

結果

はじめに、捕集したすべてのフィルターを ICP にて定量した。捕集空気あたりの Fe, Mn 濃度 ($\mu\text{g/L}$) を求め、それらの比率を百分率で図 1 に示した。ステージ 0 を除いては、粒径が小さくなると Mn 比が上がるのが分かる。また、DMA で捕集したフィルターを電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、数珠状にナノ粒子が連結している像が得られ、 Fe_3O_4 の磁性由来であると推測できた (図 2)。

DMA で捕集した 100 nm 以下のナノ粒子、アンダーセンで捕集したバックアップフィルター (60 nm 以下)、標準物質のスペクトルを記載した Fe の結果を図 3 に示す。スペクトルの波形から、DMA、アンダーセンで捕集した金属フュームでは、結合状態に大きな差は無いことが確認できる。また、アンダーセンサンプラーで捕集した各粒度においても、スペクトルの波形に差は無かった。さらにこれらを標準物質と比較すると、ほとんどの金属フュームナノ粒子は、Fe に関し、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 で構成されていることが確認できた。次に、Mn の結果を図 4 に示す。図 3 と同様に、上から DMA、アンダーセンで捕集した金属フューム、標準物質の順で、スペクトルを記載した。サンプリングした試料は、DMA、アンダーセン共に大きな差は無い。また、標準物質との比較から、これらの試料には MnO 、 Mn_2O_3 が含まれることが確認できた。測定した標準試料と、スペクトルの解析結果から、捕集した各フィルターに含まれる酸化状態を推測した。Fe の結果を図 5 に、Mn の結果を図 6 に示す。

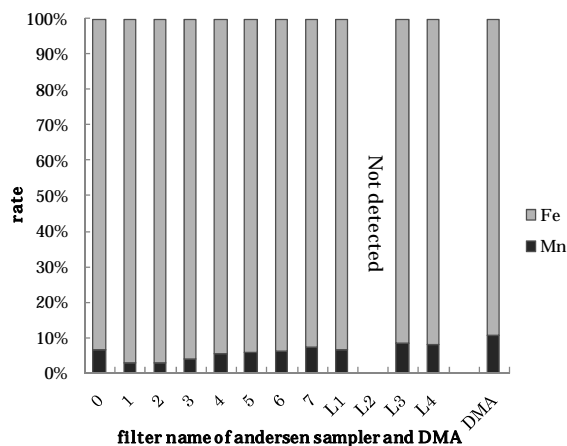


図 1 ICP-MS による捕集空気に対するフィルターごとの Fe, Mn の含有量比

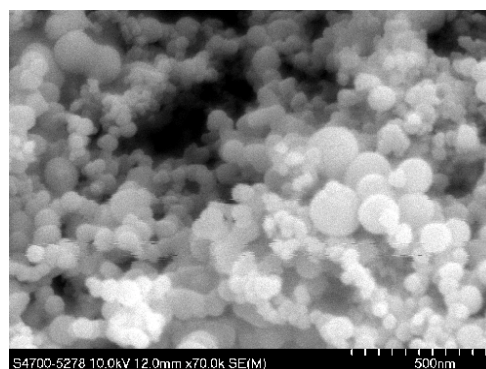


図 2 DMA にて捕集した粒子の SEM 像

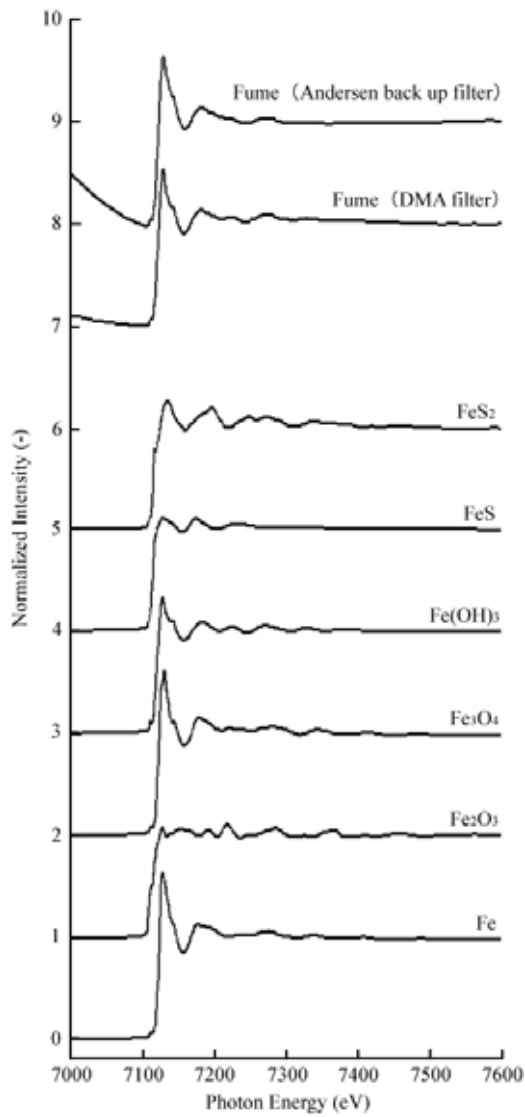


図 3 K-edge XAFS spectra of Fe standard and fume measured by an BL01XU

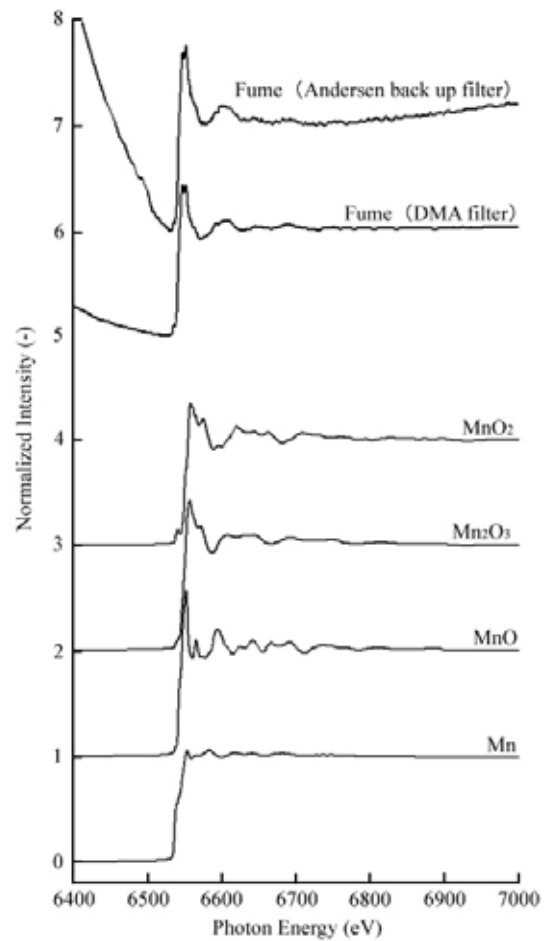


図 4 K-edge XAFS spectra of Mn standard and fume measured by an BL01XU beamline.

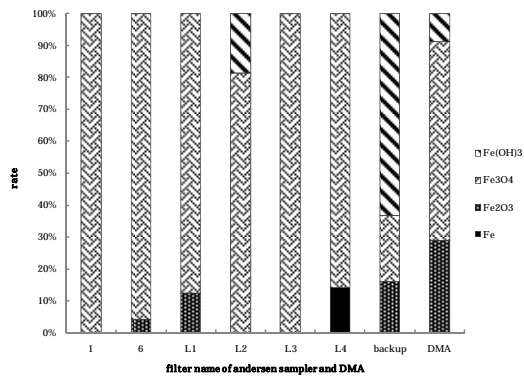


図 5 スペクトルから推測した各フィルターにおける Fe 化合物の組成比

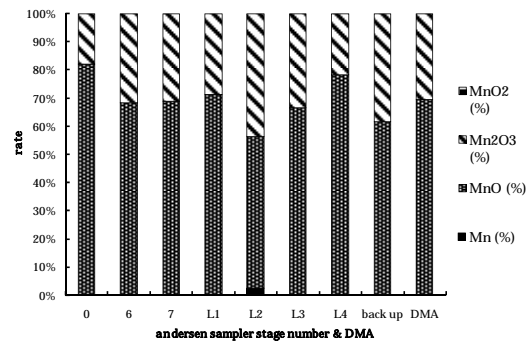


図 6 スペクトルから推測した各フィルターにおける Mn 化合物の組成比