

重点産業利用課題報告書

X線吸収スペクトルを用いた溶接フューム中ナノ粒子の
金属元素の結合状態の観察

The X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Nano-sized Metal Fume Particles Trapped by Differential Mobility Analyzer

松井康人¹, 坂井伸光¹, 占部朋久², 奥田浩史², 芹田富美雄³, 高岡昌輝¹, 内山巖雄¹

¹京都大学工学研究科, ²(株) 島津製作所, ³労働安全衛生総合研究所

The metal fumes were trapped into the membrane filter by differential mobility analyzer (DMA). The fumes size was 0.02-0.10 μm . The metal fumes were generated in chamber by welding a solid wire (YM45MT, Panasonic) for 30 seconds and sucked out at the rate of 700 L/minute for diluting. We got the XAFS spectrum of Mn (K-edge, 6200-7080 eV) and Fe (K-edge, 7000-7600 eV) by using a synchrotron radiation. These results suggest that fume nano-sized particles mainly included Mn_2O_3 and Fe_3O_4 .

目的と概要

本研究では、(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) の性能試験を目的とした。本装置は、自動車排ガス中に含まれる、人間に悪影響を及ぼすとされる100nm以下の超微粒子の計測を主な目的とし、開発されてきた。欧米では、ナノ粒子が人体に悪影響を及ぼすと考えられ、2007～2010年頃に、自動車排ガスに含まれる100nm以下のナノ粒子を規制する動きがある。ところが、この領域の粒子の測定技術は、DMAを用いる方法しかないとされている。自動車排ガス中のナノ粒子測定法の目的には、現在のDMAをそのまま用いることはできず、自動車の加速、減速などの過渡現象に追従できる、応答速度の速いDMAを開発する必要がある。

本研究では、ナノ粒子の発生量が自動車よりも顕著に多いとの報告がある、溶接フュームに着目し、これらに含まれるナノ粒子(20-100nm)をフィルターに捕集した。これを走査型電子顕微鏡(TEM)の観察により、粒子径を確認し、さらにXAFSスペクトルを取得することでナノ粒子中の結合状態を観察した。同時に、ロープレッシャーインパクター付アンダーセンサンプラーでも粒子を捕集し、これと結果を比較した。

方法

本研究では、測定対象試料として、1) ディーゼル排出ナノ粒子(DEP)、2) 大気中ナノ粒子、3) 金属フュームを選定した。DEPは、自動車から排出される粒子状物質の内、中心径が40nmとなるようなナノ粒子を捕集するために、ダイリュージョントンネル

を介した後に、捕集をした。大気中ナノ粒子は、4月17日から6月11日の間に捕集を行い、総捕集時間は約200時間とした。金属フュームは、実際にフュームを発生させ、これを清浄空気にて希釈したものを捕集した。サンプリングには、どの試料も(株)島津製作所製の微分型電気移動度測定装置(differential mobility analyzer, DMA)を用いることで、100nm以下のナノ粒子をフィルターに捕集した。金属フュームは他にも、アンダーセンサンプラーにて、各粒径の浮遊粒子状物質を捕集した。どの試料も、含有金属量が数ppt以上となるよう、デザインした。これらの試料に直接放射光を照射し、XAFSスペクトルを得ることでナノ粒子の結合状態を観察することとした。対象とした金属種は、フュームワイヤーの組成から、Mn、Znとした。得られたXAFSスペクトルは、REX2000(RIGAKU)にて解析した。

実験結果

試料1)のDEP、2)の大気中ナノ粒子は濃度が低く、明確なスペクトルを得ることができなかった。3)の金属フュームに関しては、DMA、アンダーセン捕集を行ったすべての試料において、良好なスペクトルを得ることができた。DMAで捕集した100nm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(430nm以下)、標準物質のスペクトルを記載したFeの結果をFig.1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

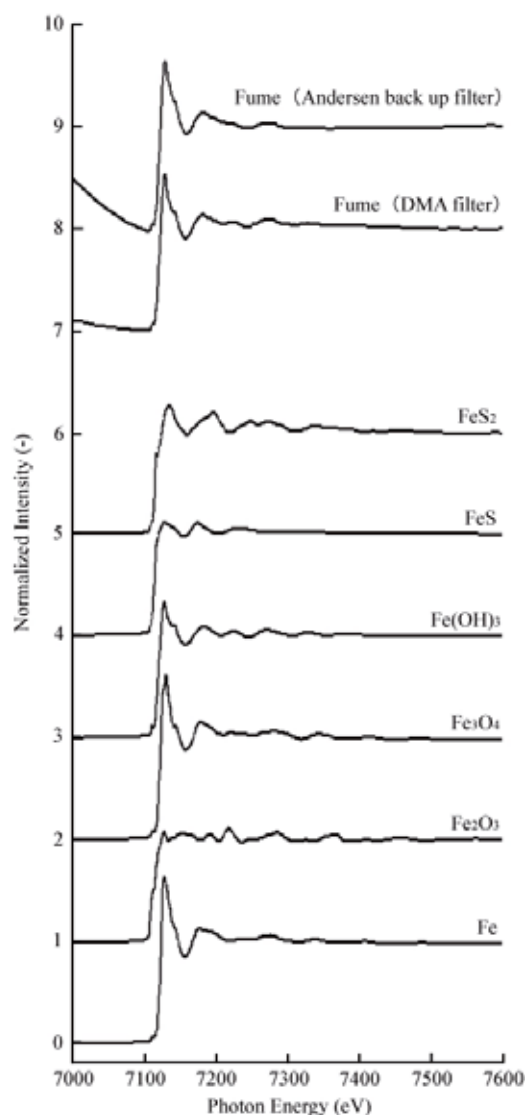


Fig.1 K-edge XAFS spectra of Fe standard and fume measured by an BL01B1

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。特に粒子径が小さいものほど、 Fe_2O_3 が多くなる傾向も観察できた。これは、粒子径が小さいものほど、Feの酸化が進んでいることを示している。次に、Mnの結果をFig.2に示す。Fig.1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。これから分かるように、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。

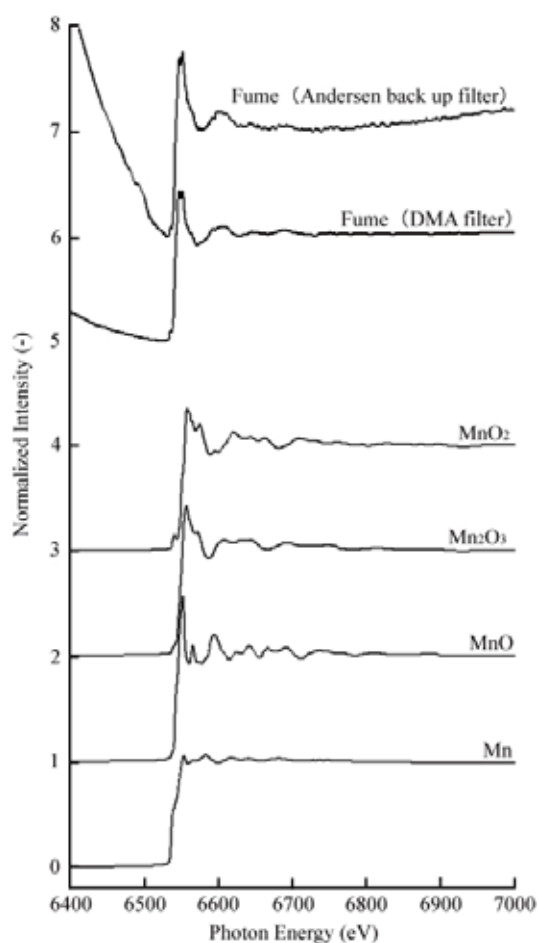


Fig.2 K-edge XAFS spectra of Mn standard and fume measured by an BL01B1 beamline.

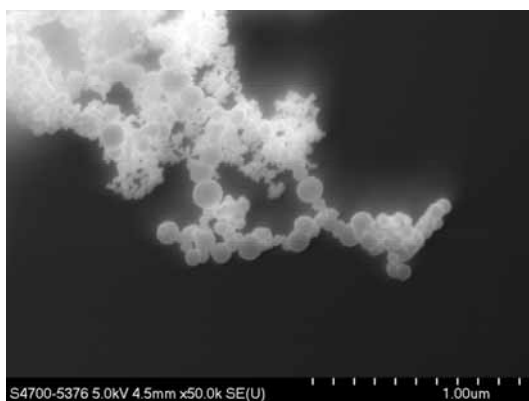


Fig.3 TEM image of nano-sized metal fume particles trapped by filter.

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。波形解析ソフトによると、量的には MnO が半分以上を示した。

これらの試料を電子顕微鏡 (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 (Fig.3)。

考察

Mn は、 MnO_2 の毒性が知られており、第2類特定化学物質に指定されている。今回の測定で、金属フューム中には MnO_2 は微量にしか含まれていないことが分かった。労働基準法には、 Mn の化合物に対する詳細な記載は無い。フュームの発生条件に応じて、 MnO_2 発生量が増える可能性は高く、今後これらを踏まえた、 Mn の化合物ごとの規制が必要であると考えられる。 Fe に関しては、砂鉄やフェライト磁石などの主成分である Fe_2O_3 が多く含まれた。これらは、自然界に広く存在しており、 Fe そのものが生体に影響があることは考えにくい。しかし、ナノ粒子の個数濃度は高く、塵肺などの被害が考えられる。DMA は、100nm 以下の粒子をモニタリングしながら、捕集できる長所がある。本実験では、機器の性能試験も行うことができ、労働現場での利用も期待される。

キーワード

金属フューム, XAFS, DMA

論文発表状況・特許状況

19th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM 2007)

X-ray spectrometry 誌に投稿予定