

赤外分光法による大気浮遊粒子状物質中の 無機成分の簡易定性分析

大村(藤井)さや香, 蟻川 芳子

日本女子大学理学部物質生物科学科

(2004年12月20日受理)

要 旨 大気を通して起こる広域の環境問題として地球温暖化, オゾン層の破壊, 酸性雨などの問題が, その影響が大きいため最も関心が持たれている。一方エアロゾルの中で粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子状物質は大気中に長時間滞留し, 長距離をも移動するために広域汚染を招き気候変動をもたらす他, 吸入による健康影響が憂慮され, 近年関心が持たれている環境問題である。本研究では, 赤外分光法により試料を非破壊の状態で無機成分の定性を簡便に行う方法について検討を行った。無機成分として硫酸塩, 硝酸塩, 炭酸塩, リン酸塩, アンモニウム塩, 酸化鉛, 酸化アルミニウムをそれぞれグラファイトと混合して基本試料とし, これを各測定目的成分について $100\ \text{ppm}$ となるように臭化カリウムと擦り混ぜてペレットを調製, 測定試料とした。その結果, 硫酸塩: $1200\sim 1050\ \text{cm}^{-1}$, 炭酸塩: $900\sim 800\ \text{cm}^{-1}$, リン酸塩: $2450\sim 2350\ \text{cm}^{-1}$, アンモニウム塩: $3400\sim 3050\ \text{cm}^{-1}$, 酸化鉛: $470\sim 440\ \text{cm}^{-1}$, 酸化アルミニウム: $630\sim 550\ \text{cm}^{-1}$ の波数は互いに重なり合わず, これらの成分の定性分析が可能であることが確認された。本法により, NIST Standard Reference Material 1648 Urban Particulate Matterの無機成分について定性を行ったところ, 保証値ともよい一致を示した。

キーワード: エアロゾル, 浮遊粒子状物質, 無機成分, 定性分析, 赤外分光法

1. はじめに

近年都市地域における大気汚染物質として, 大気浮遊粒子状物質が注目されている。浮遊粒子状物質は, 発生の機構から見ると, 一次粒子(あるいは分散型エアロゾル)と, 二次粒子(または凝結型エアロゾル)と呼ばれるものに分けられる^{1, 2)}。

浮遊粒子状物質を構成している物質は多様である。固体の粉碎・液体の噴霧または固体の散布によって生成され, 発生源から粒子状で大気へ放出される一次粒子には海面から風によって送り出された飛沫が乾いてできる海塩粒子・地表面から飛散した土壌粒子・火山噴火による火山灰・様々な燃焼活動によってできる微粒子・植物の花粉・さらには宇宙から飛来する流星塵などがある。過飽和または飽和状態の蒸気の凝結・もしくは気体が化学的な変化をして固体になる過程によって発生する二次粒子には硫黄化合物や窒素化合物・またはテルペンなどの

植物性の炭化水素が光化学反応を受けて気体から粒子状の物質に変質したものなどがあり, 元素構成も地域・季節などによって様々である³⁾。浮遊粒子状物質中の元素はほぼ知られており, そのうちのいくつかは定量されてもいる。しかし, 実際到大気中ではそれらの元素は分子として存在し, その形態によって環境や人体への影響も大きく変化すると思われる^{4, 5)}。大気中での浮遊粒子状物質の影響を知る上で, それぞれの元素がどのような分子として存在しているのかを解析する必要がある。そのために, 試料を元素分析するのではなく, 非破壊のまま測定する方法が望まれる。

物質中での原子の結合状態を知る方法として, 赤外分光法がある。有機物質試料はほとんど共有結合性の物質であるため, 赤外分光法は有機物質系の状態分析法, 同定法として発達してきた^{6, 7)}。浮遊粒子状物質中の成分についてもメタン・アセチレンや, 一部のアルカンなどについて, 赤外分光法での分析がされており, また, 気体については, 一酸化炭素・二酸化炭素などについて赤外分光法での分析がなされている⁸⁻¹¹⁾。しかし, 無機物

Contribution No.: CB 04-3

質系の試料においても、水酸基、炭酸基などのように共有結合を含むものがあり、また、一般にイオン結合性化合物と言われているものも、アルカリ金属のハロゲン化合物のように極端にイオン結合性の強いものを除けば、イオン結合-共有結合の混在状態にあるため、赤外分光法の適用が可能な場合が多い¹²⁾。本法では、浮遊粒子状物質を非破壊のまま無機成分の定性を赤外分光法により測定する方法について検討した。

有機物質系においては、膨大な赤外スペクトルデータベースが存在するため、未知試料のスペクトルをデータベースからとりだしたスペクトルと比較して、同定することが可能である。しかし、無機物質系の試料¹³⁾には、有機物質系ほど充実したデータはないので、測定対象物に関係しそうな純物質を集めてデータベースを構築していくことが重要である。そこで本実験では、グラファイトをベースとし、無機純物質を添加した試料を調製し、KBr 錠剤法を用いて赤外吸収の測定を行った。その結果、数種の成分について特性吸収を見出すことができたので、NIST の浮遊粒子状物質標準試料を測定し、無機成分の同定を行った。

2. 実験

2.1 試薬

KBr (臭化カリウム) は IR 吸収測定用 (粉末) をめのう乳鉢でさらに細かくすりつぶし、110°C で一昼夜加熱乾燥させたものを使用した。各純物質は、試薬特級を用いた。試薬・グラファイト・KBr は、和光純薬工業株式会社のものを用いた。

標準物質は、NIST の Standard Reference Material 1648 Urban Particulate Matter を使用した。

2.2 装置

錠剤の成形には、理研機器株式会社製手動油圧ポンプ P-16B・日立製作所製 PD-2 形錠剤成形器 (径13mm) 3VP-C₃ 形 VACUUM PUMP を使用し、赤外吸収の測定には、パーキンエルマー社製 PARAGON 1000 形 FT-IR を使用した。

2.3 測定試料の調製

純物質による赤外吸収特性を調べるために、次のような試料を調製した。浮遊粒子状物質のマトリックスをすすと考えて、グラファイトの粉末に純物質を、測定目的成分が重量パーセントで約10パーセントになるようにして加え、めのう乳鉢でよく混合し、これを保存試料とした。

この試料を0.100gとり、KBrで希釈して全体が1.000gになるようにする。これを繰り返し行って、KBrに對

して保存試料が0.1%になるように調製した。これを0.150g正確にはかりとり、径13mmの錠剤成形器にいれ、約1分間真空ポンプで引いた後、油圧ポンプで300kgf/cm²に加圧して、8分間その状態を保ち錠剤を成形した。これを測定試料とした。

2.4 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収の測定は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて、4400cm⁻¹から400cm⁻¹までを、積算回数16回、分解能4cm⁻¹で、TGS検出器により行った。バックグラウンドには、KBrに対してグラファイトを0.1%加えたものを用いた。

2.5 実験条件の検討

2.5.1 KBrに対する試料の濃度

あらかじめ Urban particulate matter の標準試料の測定を試みた。KBrに対して1%~0.05%混合したものを試料として測定を試みたところ、濃度が最大0.1%程度でないと、マトリックスであるすすの吸収が大きいため、十分な透過度が得られず、測定が困難であったため、純物質の測定においても同様の条件で行うこととした。

2.5.2 錠剤成形の条件

KBrに対してグラファイトを0.1%加えたものを、圧力を変えて測定したところ、250kgf/cm²以下では圧力が低いため錠剤が崩れてしまった。また、350kgf/cm²以上の圧力では、圧力が高すぎて、錠剤を成形器から取り出す際にひびが入ったり割れてしまったりしたため、再現性よく調製できた300kgf/cm²とした。

加圧時間は、7分30秒以下では、加圧が不十分で錠剤が成形されにくかった。また、8分以上では、時間を増すごとに水の吸光度が大きくなり、KBrが吸湿していることがわかったため、加圧時間は8分間とした。

2.5.3 測定の条件

無機物質の吸収は、一般に長波長側に多いとされている¹³⁾。一方、臭化カリウムの透過限界が25μmまでであるため⁶⁾、400cm⁻¹を測定限界とした。

3. 結果と考察

3.1 無機純物質の測定

本実験では、酸性雨・酸性雪などの原因物質として注目されているNO₃⁻・SO₄²⁻・CO₃²⁻や、人体への影響が懸念されているPO₄³⁻・NH₄⁺・Pb^{1, 4)}、土壌から大気中に放出され人為起源からの影響がほとんどないと考えられているAlなど³⁾について、それぞれの浮遊粒子状物質中での存在形態を推測して、その純物質の赤外吸収を、先に述べた方法により測定した。

まず、硫酸イオンを含む化合物として、Na₂SO₄、

K_2SO_4 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $BaSO_4$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$ を測定した。炭酸イオンを含む化合物としては, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $KHCO_3$, リン酸イオンを含む化合物として, KH_2PO_4 , $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, K_2HPO_4 , 硝酸イオンを含む化合物として, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 , NH_4NO_3 , $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, アンモニウムイオンを含むものとして, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl を測定した。金属の化合物は, 一般的に考えて酸化物と思われるので, 鉛の化合物は, Pb_3O_4 (酸化鉛 (IV) 二鉛 (II)), アルミニウムの化合物として, Al_2O_3 の測定を行った。

Table 1 Characteristic absorptions of inorganic materials in infrared region

material	wavenumber (cm ⁻¹)	material	wavenumber (cm ⁻¹)
SO_4^{2-}	<u>1200~1050</u>	NO_3^-	1200~1050
	<u>700~550</u>		<u>1500~1250</u>
NH_4^+	<u>3400~3050</u>		<u>860~800</u>
	<u>1500~1400</u>	CO_3^{2-}	1550~1350
Pb_3O_4	<u>550~500</u>		<u>900~800</u>
	<u>470~440</u>		<u>750~700</u>
Al_2O_3	<u>750~500</u>	PO_4^{3-}	<u>2450~2350</u>
	<u>630~550</u>		<u>1450~1250</u>
	<u>460~440</u>		1200~830
			<u>650~530</u>

Underlined wavenumbers are remarkable.

炭酸イオンを含む物質・リン酸イオンを含む物質では, 陽イオンの水素により (その有無・数など) により, 特性吸収の位置に, 多少のずれが生じた。

本実験で測定した物質の特性吸収のうち, Table 1 中に下線で示した顕著な吸収波長どうしは, 互いに重なり合うところがないので, 同定を行いやすいと言える。このようにして, 無機物質についてもその特性吸収が得られ, これをもとに同定を行うことが可能となった。

3.1 NIST 標準試料の測定

NIST による標準試料 (NIST Standard Reference Material 1648 Urban Particulate Matter : Lot. No. 94812) の測定結果を Fig. 1 に示す。

測定は, 2. 3 に準じて KBr に対し, 試料が 0.1% となるように錠剤を調製し, 2. 4 にしたがって行った。この吸収曲線から, Table 1 により, $SO_4^{2-} \cdot NO_3^- \cdot NH_4^+ \cdot Pb_3O_4 \cdot Al_2O_3$ を同定することができた。特に $SO_4^{2-} \cdot NH_4^+$ および NO_3^- の含有量が多いことが顕著に現れている。この結果は, NIST によるこの標準試料の分析結果とよく一致した。

さらに, この同定結果の信頼性を確かめる目的で, NIST による標準試料に硫酸イオン・硝酸イオン・アンモニウムイオンをそれぞれ含む化合物を添加して, 赤外吸収の測定を行った。

この結果, Fig. 1 と比較して, 硫酸イオン・硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの吸収ピークに増加が認められ, 本法の信頼性が確認された。

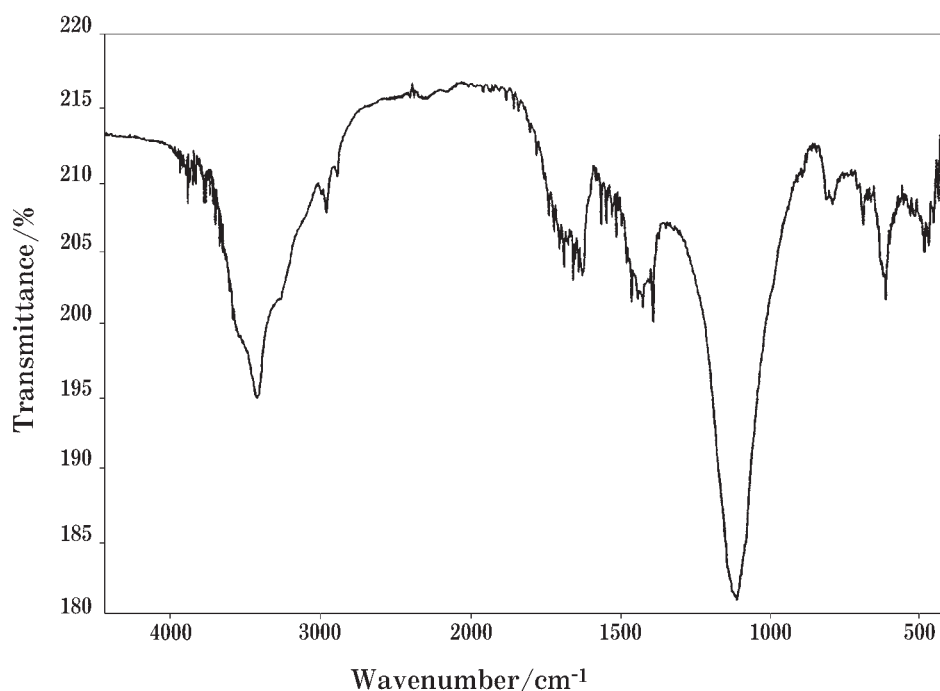


Fig. 1 Infrared spectrum of NIST Standard Reference Material 1648 Urban Particulate Matter

本法では、試料中にどのような原子団が含まれているのかを知るために、試料の前処理を行わずに、そのまま希釈して測定することができ、試料もごくわずかの量ですむ。測定も他の方法と比較して、極めて簡便かつ迅速であり、また、同時に多成分についての分析が可能であるため、環境試料を分析する上で有用な方法であると考えられる。

参考文献

- 1) 原田 朗: 気象学のプロムナード11 大気汚染と気候の変化, 東京堂出版 (1993).
- 2) T.G. Spiro and W.M. Stigliani: 環境の科学, 正田 誠, 小林孝彰訳, 学会出版センター (1990).
- 3) 東京農工大学農学部生物圏環境化学専修編集委員会編: 地球環境と自然保護, 培風館 (1994).
- 4) 日本化学会編: 大気の化学, 学会出版センター (1990).
- 5) 森口 實, 千秋鋭夫, 小川 弘: 現代の気象テクノロジー 環境汚染と気象, 朝倉書店 (1990).
- 6) 田中誠之, 寺前紀夫: 機器分析シリーズ 赤外分光法, 共立出版 (1993).
- 7) 田隅三生: FT-IR の基礎と実際, 東京化学同人 (1986).
- 8) William G. Mankin, M.T. Coffey: *J. Geophys. Res.*, **94**(D 9), 11413 (1989).
- 9) D.M. Martin and P.J. Madvecz: *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1898 (1993).
- 10) G.W. Small, S.E. Carpenter and T.F. Kaltenbach: *Anal. Chim. Acta.*, **246**(1), 85 (1991).
- 11) M. Zinbo, D. Schuetzle, D.P.H. Hsieh, N.Y. Kado, J.M. Daisey and L.A. Gundel: *Anal. Sci.*, **8**, 461 (1992).
- 12) 柘植 明: 粉体化学工業誌, **32**, 419 (1995).
- 13) N.R.A. and R.O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compound*, Academic Press (1971).

A Simple Qualitative IR Analysis of Inorganic Components in Suspended Particulate Matter

Sayaka Ohmura (Fujii) and Yoshiko Arikawa
Department of Chemical and Biological Sciences,
Faculty of Science, Japan Women's University

(Received December 20, 2004)

Abstract: A simple and rapid qualitative analysis of inorganic components in suspended particulate matter was investigated by IR spectrometry. Characteristic absorption was determined for SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , Al_2O_3 and Pb_3O_4 using salts mixed with graphite as matrix. These graphite mixed salts were pressed with KBr to form pellets for IR measurement. Remarkable absorption was observed for SO_4^{2-} in $1200\sim 1050\text{cm}^{-1}$, NO_3^- in $1500\sim 1250\text{cm}^{-1}$, PO_4^{3-} in $2450\sim 2350\text{cm}^{-1}$, CO_3^{2-} in $900\sim 800\text{cm}^{-1}$, NH_4^+ in $3400\sim 3050\text{cm}^{-1}$, Al_2O_3 in $630\sim 550\text{cm}^{-1}$ and Pb_3O_4 in $470\sim 440\text{cm}^{-1}$. Qualitative analysis for NIST Standard Reference Material 1648 Urban Particulate Matter was carried out and the result coincided with the certified data.

Key words: suspended particulate matter, inorganic component, qualitative analysis, IR spectrometry