

## XAFS 法による環境試料中のナトリウム・マグネシウムの化学種解析

## Speciation of sodium and magnesium in environmental samples using X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy (Part 1)

坂田 昂平<sup>a</sup>, 山川 庸芝明<sup>b</sup>, 大野 剛<sup>c</sup>, 高橋 嘉夫<sup>b</sup>  
Yoshiaki Yamakawa<sup>a</sup>, Kohei Sakata<sup>b</sup>, Takeshi Ohno<sup>c</sup>, Yoshio Takahashi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>b</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>c</sup> 学習院大学理学部  
<sup>a</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>b</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo,  
<sup>c</sup>Faculty of Science, Gakushuin University

粒径別に採取したエアロゾル試料中のナトリウム (Na) およびマグネシウム (Mg) の化学種を解明するために、立命館大学 SR センターBL-10 にて、Na および Mg の K 吸収端 XAFS 測定を行った。その結果、Na では初期的な化学種とみられる NaCl 以外に、NaNO<sub>3</sub> や Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などの化学種が見出され、硝酸や硫酸と反応した結果、より揮発性の高い塩酸が気化し、硝酸塩や硫酸塩が生成したと推定された。

Sodium (Na) and magnesium (Mg) K-edge XAFS were measured at SR center of Ritsumeikan Univ. to identify their chemical species in size-fractionated aerosol samples. A part of Na was present as NaNO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in addition to its main species, NaCl, due to the higher volatility of HCl compared with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. This is the first study which shows Na species in aerosols determined directly by X-ray absorption fine structure spectroscopy.

**Keywords:** aerosol, CaCO<sub>3</sub>, Na K-edge XANES, Mg K-edge XANES, clay minerals

**背景と研究目的:**

エアロゾル中の元素は、大気中で主に硫酸イオンや硝酸イオンと反応して、その化学形が変化する。これまで我々は、エアロゾル中のカルシウム (Ca) の化学種としてカルサイトが重要であり、それが大気中の硫酸イオンや硝酸イオンと反応して、中和されることを X 線吸収微細構造 (XAFS) 法から明確に示してきた (Takahashi et al., 2009. Furukawa and Takahashi, 2011)。一方、ナトリウム (Na) やマグネシウム (Mg) がエアロゾル中でどのような化学種で存在し、酸性物質と反応した時にどのようにその化学種が変化するかについて直接的な手法で示した例はない。そこで本研究では、粒径別に採取されたエアロゾル試料中の Na や Mg の化学種を XAFS 法で調べることで、大気中でこれらの元素が受ける化学反応について考察した。

**実験:**

測定試料であるエアロゾル試料のうち、テフロンシート上に採取したものはサンプルホルダーに直接塗布し、セルロースフィルター上に採取したものはフィルターごとサンプル

ホルダーに貼り付けた。

Naの標準試料には大気中の主要な化学種と考えられるNaCl, NaNO<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。

立命館大学SRセンターBL-10にて、MgおよびNaのK吸収端XAFS測定を行った。分光結晶にはBeryl(10-10)を用い、NaClのピークトップを1076.61 eVにエネルギー校正した。

測定モードとしては、蛍光法 (FY) および電子収量法 (TEY) の2つを用いた。

**結果および考察:**

本稿では主にナトリウムの結果について示す。図 1 にナトリウム標準試料、各粒径の XANES スペクトルおよびそのフィッティング結果を示す。粗大粒子 (2.1 μm 以上) 中の化学種は NaCl (FY) および NaNO<sub>3</sub> (FY, TEY) であることが分かった。この結果から、NaCl はエアロゾル中心部により多く存在するのに対し、NaNO<sub>3</sub> は粒子表面から内部にかけて存在していると考えられる。このような Na 化学種の存在状態は古くから指摘されてきたが、直接的な化学種解析法を用いて確認した例は本研究が

初めてである。

この結果から以下のようなことが分かる。ナトリウム化学種として発生源から供給されるのは、殆どが海塩粒子中の NaCl であるとみなせる。これらは大気中の硝酸や硫酸と反応し、異なる塩を形成する可能性がある。この反応は、塩酸も含めた 3 種の強酸の共役塩基が Na と塩を生成する反応であるが、大気中ではいずれの酸の蒸気圧も低いため、揮発性が高いものほど気化しやすい。この揮発性の違いにより、他の陰イオンと交換する可能性がある。その結果、NaCl として供給された一部の Cl は、HCl として揮発し、Na<sup>+</sup>は代わりに硝酸イオンや硫酸イオンと塩を形成し、NaNO<sub>3</sub> や Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成すると考えられる。

また、微細粒子 (2.1 μm 以下) の XANES スペクトルは、標準試料や粗大粒子とは異なり、ピークが 1 つしかない滑らかなスペクトルであった。このことから粗大粒子と微細粒子では Na 化学種が大きく異なることが分かった。このように、これまで提唱されている化学種とは異なる結果は、大気中で生じる化学反応を明らかにするうえで重要となる。

先行研究 (Aziz et al., 2006) で示されている他の Na 標準試料と比較した結果、NaCl 水溶液のスペクトルと微細粒子のそれが似ていることが分かっており、今後、水溶液や水和物を含めた標準試料のスペクトルを得ることで、微細粒子内での Na 化学種の存在状態をより正確に把握できると考えられる。

## 文献

- [1] Y. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higashi, H. Kamioka, and Y. Kanai, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 6535-6540.  
 [2] T. Furukawa and Y. Takahashi, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (2011) 4289-4301.  
 [3] E. F. Aziz, A. Zimina, M. Freiwald, S. Eisebitt and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 114502.

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1]坂田昂平, 坂口綾, 為則雄祐, 小川雅裕, 高橋嘉夫, 日本地球惑星連合大会 2015. 口頭発表予定.  
 [2]K. Sakata, A. Sakaguchi, Y. Tamenori, and Y. Takahashi. *Goldschmidt2015* 発表予定.

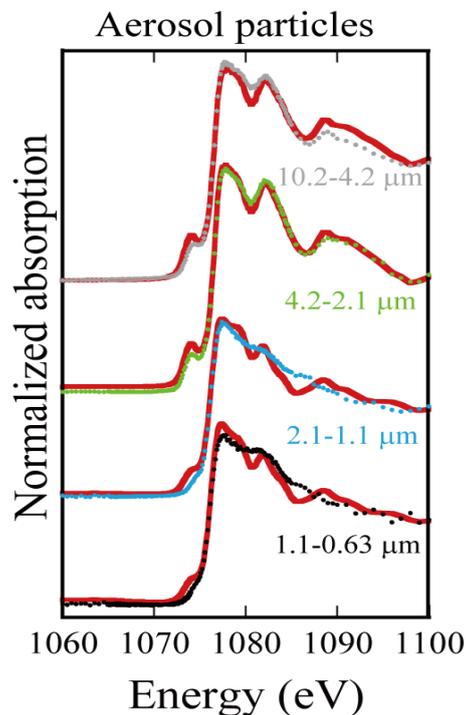
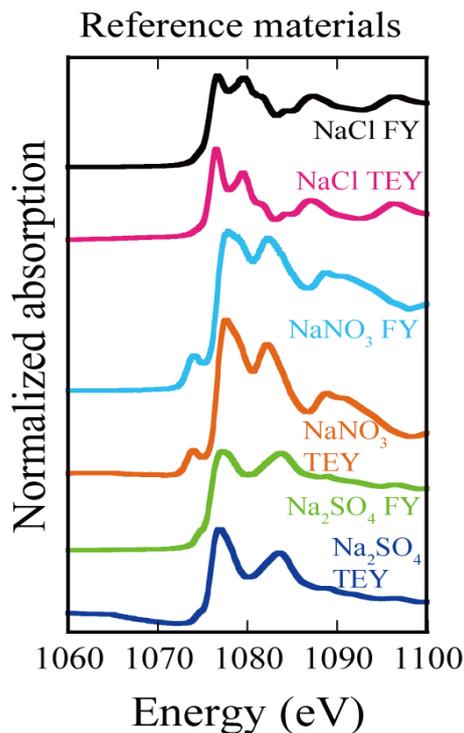


図 1. Sodium K-edge XANES spectra for the reference materials of Na species (upper figure) and Na in size-fractionated aerosol samples (lower figure).