

## 埼玉県所沢市で採取したエアロゾル中の希土類元素パターンの特徴 REE pattern of aerosol collected in Tokorozawa city, Japan.

本多 将俊<sup>1\*</sup>

HONDA, Masatoshi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 環境省環境調査研修所

<sup>1</sup> NETI

### [はじめに]

周期表 3A 族に属する Sc, Y およびランタノイド (La から Lu までの 15 元素) は希土類元素と総称される。ランタノイドは一般に 3 価の状態が安定であり化学的性質が互いに似ているが、原子番号の増加と共にイオン半径が減少するランタノイド収縮と呼ばれる性質を持つ。横軸にランタノイドを原子番号順に配置し、縦軸に試料とコンドライト隕石のランタノイド濃度比をプロットした図は希土類元素パターン (REE パターン) と呼ばれ、天然の岩石や堆積物試料の REE パターンは概ね滑らかな曲線を描く。例外的に Ce および Eu は 4 価または 2 価でも安定な状態となり得るため、REE パターンでは隣接する元素の値から予想される値から大きく逸脱した位置にプロットされる場合がある (Ce 異常または Eu 異常)。REE パターンの傾斜や Ce または Eu の異常の大きさは岩石の形成過程や堆積物の輸送過程に応じて特徴的な値を示し、地球化学の分野ではしばしば岩石の分化過程や堆積物の起源判別等に利用される。

エアロゾル中の粗大粒子 (粒径約 2.5 micro meter 以上) に含まれるランタノイドの起源は主に土壌と考えられている。大気粉じん中微小粒子 (粒径約 2.5 micro meter 以下) に含まれる La および Ce は石油精製や石油燃焼に由来すると考えられ、La/Sm 比は化石燃料起源エアロゾルの発生源推定に用いられている (日置他, 2009)。近年ではランタノイドを使用する工業製品が著しく普及していることから、エアロゾルのランタノイド組成が天然土壌とは大きく異なる特徴を示す可能性がある。そこで本研究では都市域で採取したエアロゾル試料の REE パターンから新たな人為起源の指標となるランタノイドを探る事を目的とした。

### [実験]

試料は埼玉県所沢市の環境省環境調査研修所 (北緯 35 度 48 分, 東経 139 度 28 分) 敷地内の建屋屋上 (高さ約 10 m) にハイボリュームエアサンプラー (HV-1000A, 柴田科学 (株)) を設置して採取した。試料採取時期は 2011 年 3 月と 2011 年 12 月・2012 年 2 月である。1 回の試料採取期間は 24 時間とした。試料を捕集するフィルターには石英繊維フィルター (PALL 2500QAT-UP) と PTFE フィルター (住友電工 WP-500-50) を使用した。

試料フィルターの一部を分解容器に入れて HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (いずれも TAMAPURE AA-100; 多摩化学工業 (株)) を添加し、マイクロウェーブ分解装置 ETOS1600 (マイルストーンゼネラル (株)) を用いて加熱分解して溶液化した。溶液化した試料は溶媒を変換して 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 溶液とし、内標準元素として In と Bi を添加して ICP 質量分析装置 (ICP-MS; Agilent 7700x) に導入した。測定は He コリジョンモードで行い、Eu および Gd については更にスペクトル干渉の補正計算を行って定量した。検量線作成用の標準液は SPEX 社の混合標準液 XSTC-1 (10 mg mL<sup>-1</sup>) を適宜希釈して調製した。

### [結果]

試料濃度に対してトラベルブランクが占める割合を石英繊維フィルターと PTFE フィルターで比較した。石英繊維フィルターの 경우에는、装置に導入する試料フィルターの試験液中の濃度もトラベルブランクの試験液中濃度も検量線の濃度範囲に収まったが、トラベルブランク / 試料フィルター測定値の比は全ての元素で 0.7 以上となった。PTFE フィルターの場合は装置に導入する試料フィルターの試験液中の濃度が全般的に低く La, Ce, Nd 濃度だけが検量線の濃度範囲に収まった。Yb の試験液中濃度は装置定量下限値未満であり、その他の元素の濃度は検量線の最小濃度 (0.1 ng mL<sup>-1</sup>) 以下、装置定量下限値以上であった。トラベルブランク / 試料フィルター測定値の比は Eu と Tb から Lu までの 8 元素で 0.1 を上回っていたが、トラベルブランクの試験液中濃度は全ての元素で装置定量下限値付近であったため、分析条件を改良し試験液中ランタノイドの濃縮率を上げる事によりトラベルブランク / 試料測定値を低減できると思われる。

PTFE フィルターを用いて採取したエアロゾル試料の REE パターンは右肩下がり (La/Yb = 29) 負の Eu 異常 (Eu/Eu\* = 0.79) を示す。これらの特徴は平均上部大陸地殻 (McLennan, 2001) の REE パターンの特徴 (La/Yb = 14, Eu/Eu\* = 0.66) に近いが、傾きが著しく大きい。人為起源の La の寄与が大きい事が示唆されるほか、REE パターンにおいて La に続き滑らかな曲線を描くようにプロットされる Ce, Pr, Nd も多くが人為起源である可能性が考えられる。

発表ではローボリュームアンダーセンエアサンプラーや PM2.5 サンプラーで採取したエアロゾル試料の分析結果も比較し、エアロゾル中のランタノイド元素の分布と由来について検討する。

キーワード: エアロゾル, 希土類元素, ランタノイド

Keywords: aerosol, rare earth elements, lanthanoid