

XAFSによる微粒子の化学状態分析

松本 諭*・石井 秀司*²・田辺 晃生*・河合 潤*

Chemical State Analysis of Fine Particles using XAFS

Satoshi MATSUMOTO, Hideshi ISHII, Teruo TANABE and Jun KAWAI

Synopsis : The measurement of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of fine particle samples using the total electron yield and X-ray fluorescence yield methods reveals the chemical state of surface and bulk, separately, of powder samples. For various particulate environmental samples (both standard samples and sampled in the fields) are measured and the chemical state analysis of sulphur has been performed in the present study. The difference among the samples collected at a same place/date and the similarity among the samples collected at the different places/date are discussed from the view point of the error introduced in the present experiment.

Key words: XAFS; X-ray spectroscopy; X-ray absorption.

1. 緒言

大気中には火山・土壌・海洋・植物などの自然起源や工業・自動車などの人為発生源からの様々な微粒子・粒子状物質・大気エアロゾルが存在している。これらの微細な粒子は太陽光によって大気成分と反応し、輸送され、最終的に大気中から除去される。従って地表の生体や地球環境への影響を評価するため様々な研究・取組みが進められている。これらの微粒子の挙動や性状を把握する一つの手段として、含まれる元素の化学状態分析が考えられる。特に硫黄の化学状態は環境保全を目的としたモニタリングの対象として重要である。

このようなモニタリング法の一手法としてX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)法の応用の有効性を、黄砂^{1,2)}・土壌・ディーゼル車排気に対して検討したので報告する。これらの試料を例として選んだ理由は、比較的採取が容易である上に我々の生活に密接に関わっているからであるが、製造業一般における環境モニタリングの応用へ一般化が容易と考えられるからでもある。

本研究では上述のさまざまな環境試料に対して、表面・バルクという深さに依存した化学状態分析を同時に行うことによって環境中に硫黄がどのような化学状態で存在するかを明らかにし、新たな知見を得ることができた。

典型的なX線吸収スペクトルの吸収端は電子殻の電子を励起するために必要な最小のエネルギーに対応している。吸収端付近のピークと、高エネルギー側のなだらかな振動構造の2つに分類することができ、前者をX線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)、後者

を拡張X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)、両者をまとめた総称がXAFSである。今回の測定ではXANES部分を用いた。

吸収X線スペクトルの測定には通常、透過法、全電子収量法、蛍光X線収量法という3つの測定法が使われている。測定対象となる物質の種類や形状、X線波長などによってそれらを使い分けている。

透過法は、入射X線強度に対する透過X線強度の比の変化から吸収X線スペクトルを得る方法であり、原理に最も忠実な測定法である。ただし、硫黄のK吸収端は軟X線領域であり物質との相互作用が大きく、微粒子状の試料の透過X線を測定するためにはきわめて薄い膜厚の試料を準備する必要があるが、そのような薄膜化によって化学状態が変化するので今回の測定には向いていない。

入射X線のエネルギーを連続的に変化させながら発生する蛍光X線の強度を計測し、その強度変化からX線の吸収スペクトルを測定する方法が蛍光X線収量法である。蛍光X線の脱出深さは μm 程度のため、この程度の深さのバルクの化学状態を反映したXAFSスペクトルを得ることができる。一方、試料表面から飛び出した光電子・Auger電子・二次電子(中でも主に二次電子の寄与が最も大きい)を収集することでX線の吸収を調べる方法が全電子収量法である。運動エネルギーがおおよそ50eV以下(阻止電場が50Vで追い返される程度の運動エネルギー、 $1\text{eV}=1.60\times 10^{-19}\text{J}$)の二次電子は脱出深さがせいぜい数nm程度と浅いため、試料表面の化学状態を知ることができる。バルクの情報を与える蛍光X線収量測定をXFY(X-ray fluorescence yield)法と呼び、表面の情報を与える全電子収量測定をTEY

平成18年6月2日受付 平成18年8月7日受理 (Received on June 2, 2006; Accepted on Aug. 7, 2006)

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

* 2 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (現: (株)イオン工学研究所) (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Ion Engineering Research Institute Corporation)

(Total electron yield) 法と呼ぶ。

TEYとXFYの収量の違いによって硫黄のK X線吸収スペクトルが異なり、硫黄の深さ方向の化学情報の違いを反映していることを最初に適用したのはおそらくKawai³⁾らの報告が最初である。この方法はその後フライアッシュ粒子の硫黄の深さ方向化学状態分析⁴⁾へ応用され広く知られるようになった。次いでエアロゾル^{5,6)}や土壌⁷⁾への応用が報告された。また都市ごみ焼却炉の焼却灰の鉛の分析⁸⁾へ応用された。その後最近では深さ方向分析とは離れて焼却炉の重金属分析やダイオキシン発生メカニズム解明の応用などへ広がった⁹⁻¹⁴⁾。表面とバルクの違いは考慮しないで、単にバルクとしての硫黄の化学状態を分析した例として、本報告と類似の試料を測定した例としては、石炭中の硫黄の化学状態¹⁵⁾、NISTのディーゼル浮遊粒子標準試料の硫黄の化学状態¹⁶⁾、微小な化石に含まれる硫黄の化学状態分析¹⁷⁾などの報告がなされている。

酸化数を代表とする化学状態はその変化によってXAFSスペクトルの形状が変化したり吸収ピークがシフトする。本研究では後者のシフトを用いることによって硫黄の酸化数を分析した。標準的な硫黄化合物のケミカルシフトはSekiyamaらによって報告されている¹⁸⁾。

2. 実験

2.1 XAFS測定

測定はつくば市の高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光実験施設(Photon Factory)ビームラインBL-11Bにおいて、2004年11月18日から20日までの48時間と、2005年2月22日から24日までの48時間で行った。

BL-11B^{19,20)}は偏向電磁石を光源とし、集光鏡と高真空二結晶モノクロメータを用いて軟X線領域の単色光を供給し、また窓材によるX線の吸収を抑えるため、光源リングとの間にBe窓を使わないという特徴がある。BL-11Bでは、軟X線領域における測定が主になるので、二結晶モノクロメータに用いる分光結晶には比較的間隔の大きな結晶を用いることが多い。今回の測定ではInSb(111)を使用した。

実験装置の概略図は文献²¹⁾に示したので省略する。試料は全て粉末状で、それぞれ耳掻き1杯程度の量をカーボン両面テープ(5×15mm²程度)で縦に並べてサンプルホルダーに付着させた後、縦方向に長いサンプルホルダーごと10⁻⁶Torr台の真空チャンバー内に導入した。試料の交換は、サンプルホルダーを真空中で1cmずつ上下させることにより簡単に行なうことができる。入射X線はスリットを用いて2×2mm²に絞り試料に照射した。また試料から放出された揮発成分がビームラインの真空を悪化させるのを避けるため、ビームラインの超高真空と試料室の低真空を仕切る窓材として厚さ1μmのポリイミド膜を挿入した。入射X線強度の測定は入射光路にNiメッシュを置き、X線

照射によって放出される電子の収量を計測した。

蛍光X線収量測定にはガス比例計数管を用いた。また、全電子収量は、飛び出した電子の電荷を補うためにアースから流れ込む試料電流を電流計で測定した。

入射X線のエネルギーは2450eVから2550eVまで0.2eV刻みで変化させつつ測定した。1ステップ当り試料によって1秒から10秒の間で変化させて測定し、1つの試料の測定にかかった時間は短いもので15分、長いものでは5時間であった。

2回のビームタイムともにCuS(S²⁻), Na₂S₂O₃(S²⁻, S⁶⁺), Na₂SO₃(S⁴⁺), Na₂SO₄(S⁶⁺)を標準試薬として測定しそれらとの比較によって各種微粒子試料の価数を決定した。生データでは、11月の実験においては、S²⁻は2471eV, S⁴⁺は2478eV, S⁶⁺は2482eVに対応した。2月の実験ではS²⁻: 2492eV, S⁴⁺: 2499eV, S⁶⁺: 2503eVであった。11月と2月とで21eVずれた原因は、モノクロメータに設定された角度をそのまま用いたためである。細切れのビームタイムで各実験者がそれぞれ独自の標準試料を用いてエネルギー校正を行うのが原因である。相対的なエネルギーシフト値のみが意味を持つ。実験結果のスペクトル横軸は生データで示す。

2.2 標準試薬及び試料

試料は、標準試薬4種類を含む合計29種を測定した。

2.2.1 国立環境研究所 黄砂標準試料²²⁻²⁵⁾

CJ-1とCJ-2の2つの試料は国立環境研究所の黄砂エアロゾルおよび黄土に関する標準物質である。

- 黄土標準試料(CJ-1, China Loess)…中国内陸部甘粛省会寧の深さ約2mにある黄土を原料としたもの。外気との接触は少なく汚染の程度はかなり小さいと思われる。
- 黄砂エアロゾル標準試料(CJ-2, Simulated Asian Mineral Dust)…中国内陸部トングリ砂漠南東端において採取された0~6cm深さまでの表層砂を原料としたもの。

2.2.2 中国各地および京都で採取した黄砂関連試料

以下の試料は、著者らの研究協力者によって採取された試料である。

- タクラマカン砂漠の表土試料…中国内陸部のタクラマカン砂漠近辺の表層砂。
- 瀋陽(Shenyang)において採取された乾性降下エアロゾル試料…試料は瀋陽市内のビルの3階と4階で乾性降下したエアロゾルを採取したものである。瀋陽は中国東北部遼東省の省都で市内の人口は約500万人、重工業を中心とした工業都市である。今回と同一の試料は別の実験で使用したものと同じであるが²⁶⁾、今回新たに測定しなおした。
- 京都市において採取した乾性降下エアロゾル試料…京都大学吉田キャンパスの8階建てのビルの屋上(8F)と建物の屋外駐車場に駐車した自動車のボディーに降積もった黄砂(1F)を、黄砂が頻繁に観測された2004年2月から3

月にかけて採取した。

2・2・3 産業技術総合研究所 標準試料(GSJ)²⁷⁾

産業技術総合研究所(旧地質調査所)が作製した標準試料のうち、次のものを選んだ。

- コールフライアッシュ(JCF-1)…1995年に神奈川県横浜市磯子火力発電所で採取されたものをもとにした標準試料。
- 土壌(JSO-1)…1997年に東京都町田市南大谷で採取されたものをもとにした標準試料。
- 汚染土壌(JSO-2)…1998年につくば市で採取されたものをもとにした標準試料。

2・2・4 国立環境研究所調製の環境標準試料²⁸⁾

- リョウブ標準試料(NIES No. 1)…リョウブ葉から調製された標準試料。
- 地底質標準試料(NIES No. 2)…東京大学三四郎池の底質から調製された標準試料。
- 自動車排出粒子標準試料(NIES No. 8)…高速道路トンネル内の静電集塵機に捕集された物質から調製された標準試料。

2・2・5 京都市内で採取した土壌試料

京都市内の3地点において、表面と10cmの深さからそれぞれ採取した試料である。

- 国道一号線(五条通)沿いの土壌試料(Gojo)…京都で最も交通量の多い通りの一つである五条通沿いで採取した土壌試料。
- 二条付近鴨川河川敷の東側の土壌試料(Kawabata-Nijo)…鴨川の河川敷のうち、交通量の多い川端通に面した場所で採取した土壌試料。
- 二条付近鴨川河川敷の西側の土壌試料…鴨川の河川敷のうち、周りに道路の無い西側で採取した土壌試料。

2・2・6 ディーゼル車排気ガス粒子

同一メーカーが製造した年式の違う3種類のディーゼル車の排気口から直接採取した粒子を篩いにかけて数十から数百 μm の間の粒子。

- 1996年式…2800ccディーゼルエンジン。主に小型トラック、商業用バンに使用されているエンジンである。商業用小型トラックから採取した。
- 1990年式…2800ccディーゼルエンジン。1996年式と同形式のエンジンである。自家用貨物バンから採取した。
- 1991年式…2200ccディーゼルトーボエンジン。主にミニバンなどの乗用車に使用されているエンジンである。乗用ミニバンから採取した。

3. 結果及び考察

3・1 黄砂

2種類の国立環境研究所の黄砂標準試料(CJ-1, CJ-2), 3種類の中国各地で採取された黄砂関連試料(瀋陽市内2ヶ

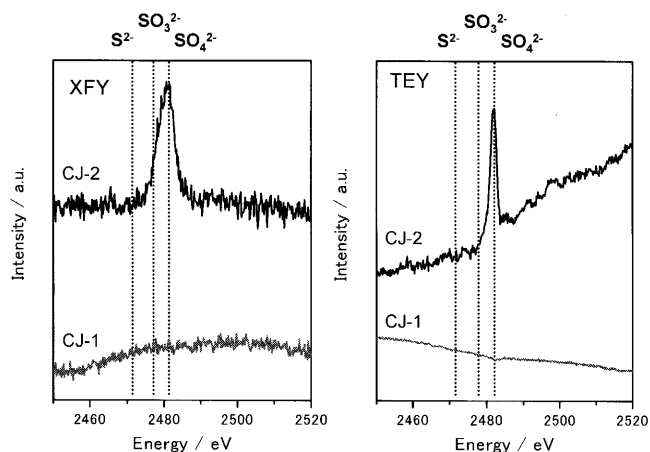


Fig. 1. Measured XAFS spectra of Kosa (yellow sand) standard samples prepared by National Institute of Environmental Research.

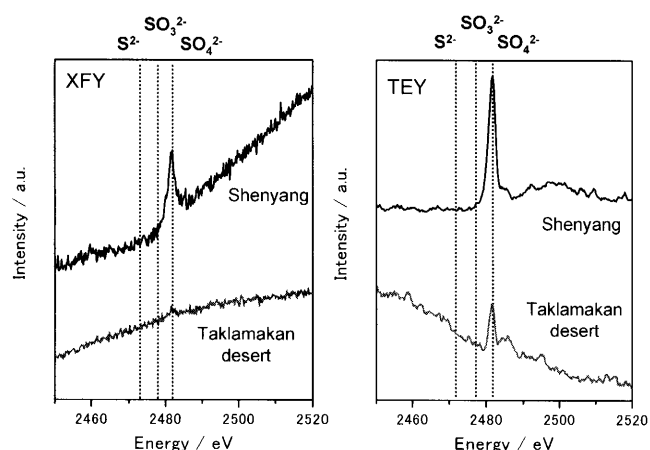


Fig. 2. Measured XAFS spectra of Kosa aerosol sampled at Shenyang and Taklamakan Desert.

所, タクラマカン砂漠), 4種類の京都で採取された黄砂試料(2004年2月13日1F, 2月25日1F, 3月14日1F, 3月17日8Fで採取したもの)の測定を行った。測定は2004年11月に行ったので, 2471 eVのピークは S^{2-} , 2478 eVのピークは S^{4+} , 2482 eVのピークは S^{6+} に対応する。CJ-1とCJ-2をFig. 1に, 瀋陽の代表的なスペクトルとタクラマカン砂漠をFig. 2に, 京都市内の1Fの代表的なもの8FをFig. 3に示す。

Fig. 1のCJ-1においてはいずれの価数の硫黄も検出されていないが, CJ-2においては+6価の硫黄を検出した。CJ-1は地中深い位置の黄土であるので硫黄の汚染がないが, CJ-2は表層砂であるため空気中の硫黄が付着したものと考えられ, それぞれの標準試料について予想されたことである。

Fig. 2のタクラマカン砂漠の試料では, バルクの情報を示すXFYにはピークが見られないが, 表面の情報を示すTEYには+6価のピークが見られる。それに対して瀋陽の試料では, XFY・TEYともに+6価のピークが検出された。黄砂がタクラマカン砂漠から瀋陽に飛来する過程で表面に

付着した硫黄との化学反応がバルクにまで進行していると考えることができる。黄砂に含まれるカルシウムと吸着硫黄が水分の存在下で反応し、 CaSO_4 を生成したと考えられる²³⁾。

京都市内で採取された黄砂試料については、1Fの全てにおいて-2価と+6価の硫黄が検出され、3つの試料に共通に見られることではあるが(後述するFig. 4参照)、-2価のピークとは別のピークが高エネルギー側に隣接して見られ、+4価と-2価の間の価数(すなわち0価または+2価)という可能性と、-2価のピークの高エネルギー側の微細構造の可能性とを考えることができる。後者の場合には、-2価の主吸収ピークと微細構造の相対強度は一定であるが、後述するその他の環境試料でも見られるように-2価のピークより強い場合もあるので、前者による可能性が高いが、今回使用したビームラインでは0価の硫黄(例えば S_8)の測定は昇華性があるため測定が許可されず、化学状態の標準試料としての測定ができないのでどちらかを確定することはできない。-2価の金属硫化物

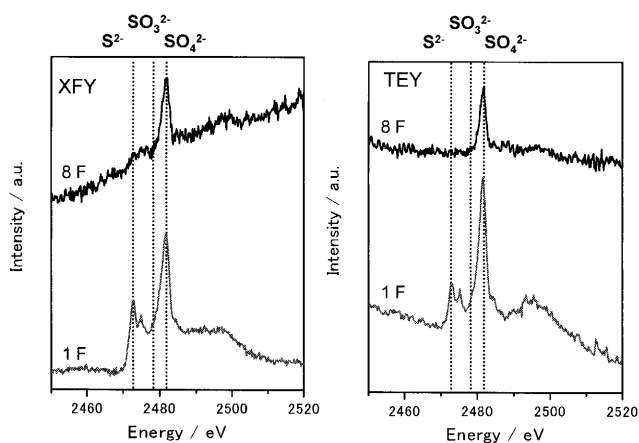


Fig. 3. Measured XAFS spectra of dry free fall Kosa, sampled at Kyoto city: (8F) At roof of an 8 story building. (1F) On the body of a vehicle in front of the 8 story building.

を測定した場合には、金属が遷移元素か典型元素かによって-2価の高エネルギー側に隣接したピークの形状が変化するが、強度が逆転するほどまでは変化しない。複数回の試料測定の際につき、採取した日による差異を示すために、1Fの採取した日にちの違うスペクトルをFig. 4に示した。同じ枠に示されたスペクトルは同一日に採取した試料の別の部位を複数回測定した結果を示す。ばらつきは大きいけどほとんど類似のスペクトルが得られている。互いに見分けは難しいほど類似している。一方これらとほぼ同時期に採取されたサンプルでも、8階屋上で採取された試料(Fig. 3(8F))では、+6価の硫黄しか検出されていないという違いが見られた。従って採取日による違いよりも採取階による違いのほうが大きいことがわかった。1ヶ月程度の間の黄砂の化学状態の変化は測定の統計変動と比較して無視できる大きさであることがわかった。採取階による違いが大きいのは、地上で自動車の車体に接触することによる効果が大きいものと考えられる。1Fの試料では自動車のボディに硫黄が高濃度で付着しているからである。

3.2 土壌

産業技術総合研究所の2種類の標準試料(JSO-1, JSO-2)、6種類の京都市内で採取された土壌試料(五条通沿い、二条付近鴨川東側・西側(川端二条)でそれぞれ地表面と深さ10cmの試料)の測定を行った。測定は岩石標準試料については2004年11月に行った。京都市内の土壌試料については2005年2月に行ったので、2492 eVのピークは S^{2-} 、2499 eVのピークは S^{4+} 、2503 eVのピークは S^{6+} にそれぞれ対応する。JSO-1とJSO-2のスペクトルをFig. 5に、京都市内の土壌で違いの最も顕著なものをFig. 6に示した。

Fig. 5の産業技術総合研究所の土壌試料については、ともに+6価の硫黄を検出することができた。

五条通沿いで採取された試料については、表面、深さ10cmともにスペクトルに大きな違いは見られず、両方から+6価の硫黄が検出された。2495 eV付近にピークが見られるが、これはFig. 3のピークと同一の原因によるものと

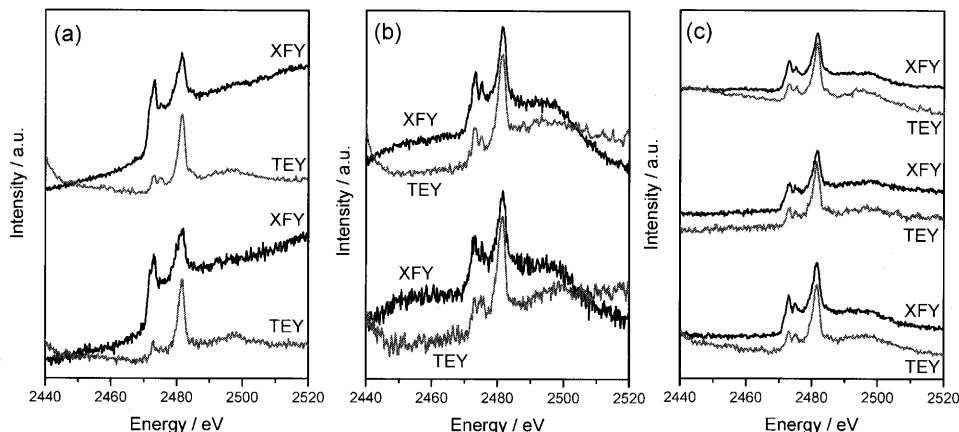


Fig. 4. Repeatedly measured XAFS spectra of (a) same as 1F but sampled on February 13th, 2004, (b) February 25th, 2004, and (c) March 14th, 2004.

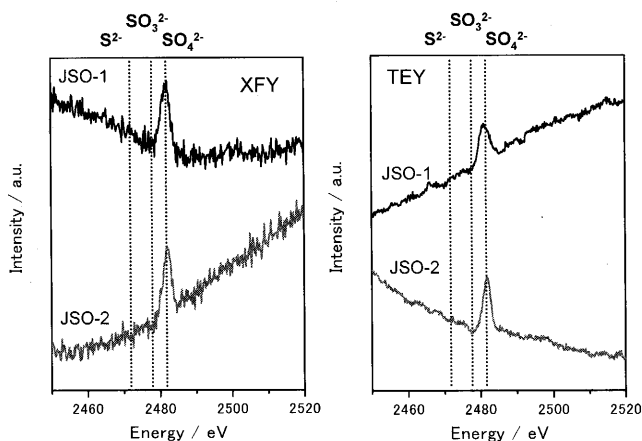


Fig. 5. Measured XAFS spectra of soil standard samples.

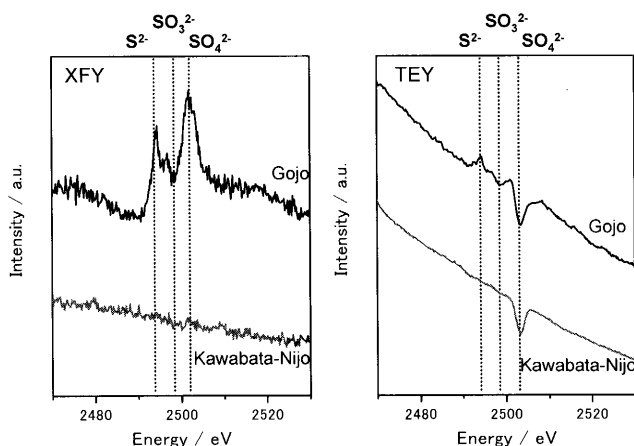


Fig. 6. Measured XAFS spectra of soil, sampled at Kyoto city.

考えられる。TEYが負の側に下がっているのは、入射光の強度を測定するためのNiメッシュの表面に硫黄が吸着していたためであると考えられる。Niメッシュの硫黄の付着は超高真空チャンバー内で極わずかが吸着したものであるが、この硫黄濃度より低い硫黄濃度の試料では、スペクトルの凹凸が逆転する。

二条付近鴨川東側では地表面で採取されたスペクトルのうち、一つのスペクトルからは-2価と+6価の硫黄が検出されたが(Fig. 6, Gojo, XFY)、他試料の二つのスペクトルからはいずれも検出することはできなかった(Fig. 6, Kawabata-Nijo, XFYとTEY)。一方、10cmの深さで採取された試料からは硫黄は検出されていない(測定スペクトルは示していない)。

二条付近鴨川西側で採取された試料については、表面、深さ10cmともに+6価の硫黄が検出された。しかし地表面で採取された試料については、TEYスペクトルには明らかないピークが見られなかった(測定スペクトルは示していない)。

3.3 その他の環境試料

産業技術総合研究所コールフライアッシュ標準試料

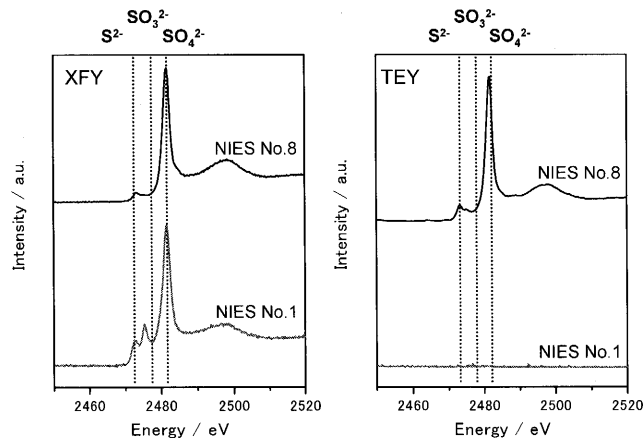


Fig. 7. Measured XAFS spectra of standard samples, NIES No. 1 and 2, prepared by National Institute of Environmental Research.

(JCF-1)、3種類の国立環境研究所環境標準試料(NIES No.1, No. 2, No. 8)の測定を行った。測定は2004年11月に行った。このうち代表的な例としてNIES No. 1とNo. 8の違いをFig. 7に示した。

産業技術総合研究所コールフライアッシュ標準試料(JCF-1)からは、表面、バルク両方から+6価の硫黄が検出された。国立環境研究所リョウブ標準試料(NIES No. 1)では、バルクの情報を示すXFYにおいて3つのピークが見られる。2472 eV付近が-2価、2477 eVのピークはFig. 3と同じもの、2482 eV付近が+6価にそれぞれ対応すると思われる。表面の情報を示すTEYにはピークがなかった。国立環境研究所地底質標準試料(NIES No. 2)では+6価のピークがあった。それに加えて-2価の位置にもかすかなピークを認めることができた。国立環境研究所自動車排出粒子標準試料(NIES No. 8)では+6価と-2価の位置にはっきりとしたピークが観測できた。

3.4 ディーゼル車排気ガス粒子

同一メーカーの製造年の違う3種類のディーゼルエンジンの排気ガス粒子の測定を行った。測定は2004年11月に行った。スペクトルはすでに文献²⁹⁾に報告したので、再掲は省略する。ここでは文献²⁹⁾で触れられなかったディーゼル排気ガスの規制について追加して考察する。

規制の対象である4つの物質(CO, HC, NO_x, PM)の中でも、燃料中の硫黄分が燃焼して生成される硫黄化合物を含むPMの規制が始まったのは平成6年(1994年)の短期規制³⁰⁾からである。

バルクの情報が得られるXFYスペクトルには大きな違いは見られないが、表面の情報が得られるTEYスペクトルには-2価のエネルギーの位置に違いが見られた。採取した粒子はエンジン内部、もしくは排気管からでた粒子であり、その表面に排気ガスが付着したものと考えることができる。つまり、粒子そのものには硫黄の化学状態の違いは無いが、排気ガスに含まれる硫黄の化学状態には違いが

あるということがわかる。+6価単独で存在している時は安定であるが、-2価と共存することによって酸化、還元が生じて、そのプロセスにおいて有害な物質になることも考えられる。

上で述べたようにPMの規制が始まったのは1994年であり、今回-2価の硫黄が検出された2台のディーゼル車はともに1994年以前に生産されたものである。この相関は明らかではないが、触媒の進歩などの影響があるのではないかと考えられる。いずれにしても微粒子の硫黄化学状態のモニタリングには有効であることがわかった。

4. 結言

蛍光X線強度XFYと試料電流強度TEYを同時に測定することによって、試料のバルクに関する情報と表面に関する情報を同時に分析することができた。バルクと表面を同時に比較することで、硫黄による汚染が粒子の内部まで進んでいるのかどうか、粒子そのものが硫黄を含んでいるのか表面に付着しているのか、などの考察を化学状態別におこなうことが可能である。

- タクラマカン砂漠で採取された黄砂試料は、表面にしか硫黄が検出されなかったが、工業都市瀋陽で採取された黄砂試料からは表面・バルク両方から硫黄が検出された。このことから、タクラマカン砂漠から瀋陽に飛来する過程、もしくは瀋陽上空において反応が内部にまで進行していたという可能性を指摘できる。さらに京都市内で採取された試料からは-2価と+6価の硫黄が表面・バルク両方から検出されたが、高層階のものと低層階とでは化学組成が異なることがわかった。
- ディーゼル排気ガス粒子そのものに含まれる硫黄の化学状態はディーゼルエンジンの年式によって大きな違いは無いが、粒子の表面に含まれる硫黄の化学状態は-2価に関して年式によって明らかに異なる。

以上、本研究において環境中の一部についてはあるが、硫黄の化学状態について興味深いデータが得られた。XAFSが環境中の硫黄の反応プロセスの解明に寄与できるものと期待される。

XAFS実験に当って、KEK-PF北島義典氏に感謝する。本研究は高エネルギー研放射光共同利用実験課題番号PF-PAC 2003G231によって行なったものである。また試料採集にあたって中国の協力者に感謝する。

文 献

- 1) 岩坂泰信：「黄砂その謎を追う」, 紀伊國屋書店, 東京, (2006).
- 2) 日本エアロゾル学会編：「エアロゾル用語集」京都大学学術出版会, 京都市, (2004).
- 3) J.Kawai, H.Adachi, S.Hayakawa, S.-Y.Zhen, K.Kobayashi, Y.Gohshi, K.Maeda and Y.Kitajima: *Spectrochim. Acta, Part B*, **49** (1994), 739.
- 4) J.Kawai, S.Hayakawa, F.Esaka, S.-Y.Zheng, Y.Kitajima, K.Maeda, H.Adachi, Y.Gohshi and K.Furuya: *Anal. Chem.*, **67** (1995), 1526.
- 5) S.Tohno, J.Kawai, S.Chatani, M.Ohta, Y.Kitajima, K.Yamamoto, Y.Kitamura and M.Kasahara: *J. Aerosol Sci.*, **29** (1998), Suppl. 1, S235.
- 6) S.Tohno, J.Kawai and Y.Kitajima: *J. Synchrotron Rad.*, **8** (2001), 958.
- 7) J.Kawai and S.Tohno: *J.Trace Microprobe Techniques*, **19** (2001), 497.
- 8) J.Kawai and S.Tohno, Y.Kitajima, O.E.Raola and M.Takaoka: *Spectrochim. Acta, Part B*, **58** (2003), 635.
- 9) 中原啓介, 山本 浩, 品川拓也, 名越正泰, 藤澤能成, 宮地常晴: NKK技報, No. 173, (2001), 1.
- 10) M.Nagoshi, T.Kawamoto, S.Fujiwara, T.Miura, S.Udagawa, K.Nakahara, M.Takaoka and T.Uruga: *Phys. Scr.*, **T115** (2005), 945.
- 11) M.Takaoka, T.Yamamoto, T.Tanaka, N.Takeda, K.Oshita and T.Uruga: *Phys. Scr.*, **T115** (2005), 943.
- 12) M.Takaoka, T.Yamamoto, A.Shiono, N.Takeda, K.Oshita, T.Matsumoto and T.Tanaka: *Chemosphere*, **59** (2005), 1497.
- 13) M.Takaoka, S.Fukutani, T.Yamamoto, M.Horiuchi, N.Satta, N.Takeda, K.Oshita, M.Yoneda, S.Morisawa and T.Tanaka: *Anal. Sci.*, **21** (2005), 769.
- 14) M.Takaoka, A.Shiono, K.Nishimura, T.Yamamoto, T.Uruga, N.Takeda, T.Tanaka, K.Oshita, T.Matsumoto and H.Harada: *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005), 5878.
- 15) G.P.Huffman, S.Mitra, F.E.Huggins, N.Shah, S.Vaidya and F.Lu: *Energy Fuels*, **5** (1991), 574.
- 16) F.E.Huggins, G.P.Huffman and J.D.Robertson: *J. Hazard. Mater.*, **74** (2000), 1.
- 17) J.Foriel, P.Philippot, J.Susini, P.Dumas, A.Somogyi, M.Salomé, H.Kohdja, B.Ménez, Y.Fouquet, D.Moreira and P.López-García: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68** (2004), 1561.
- 18) H.Sekiyama, N.Kosugi, H.Kuroda and T.Ohta: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59** (1986), 575.
- 19) T.Ohta, P.M.Stefan, M.Nomura and H.Sekiyama: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A246** (1986), 373.
- 20) Y.Kitajima: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **80** (1996), 405.
- 21) J. Kawai: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **5** (2000), 298.
- 22) 独立行政法人国立環境研究所: 特別研究報告, 大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究 (開発途上国環境技術共同研究) SR-43-2001 (2001).
- 23) M.Nishikawa, Q.Hao and M.Morita: *Global Environ. Res.*, **4** (2000), 103.
- 24) I.Mori, M.Nishikawa, T.Tamura and H.Quan: *Atmos. Environ.*, **37** (2003), 4253.
- 25) M.Nishikawa, S.Kanamori, N.Kanamori and T.Mizoguchi: *Sci. Total Environ.*, **107** (1991), 13.
- 26) T.Tanabe, Y.Tanaka, D.Tanaka, Y.Taniguchi, M.Toyoda, J.Kawai, H.Ishii, C.Riu, Y.Yilixiati, S.Hayakawa, Y.Kitajima and Y.Terada: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 1411.
- 27) AIST: 岩石標準試料 (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/gsj1mainj.html>).
- 28) 独立行政法人国立環境研究所: 環境標準試料, 自動車排出粒子取扱説明書 (<http://www.nies.go.jp/labo/crm/index.html>).
- 29) S.Matsumoto, Y.Tanaka, H.Ishii, T.Tanabe, Y.Kitajima and J.Kawai: *Spectrochim. Acta, Part B*, **61** (2006), 991.
- 30) 東京都環境局: 「ディーゼル車走行規制」の開始にあたって, 2003年9月 (<http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/jidouya/six-result/honpen/pdf/all.pdf>).