—報告— *Report*

ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ発光分析法(He-MIP-AES) による昭和基地大気中エアロゾルの特性化

浅野 比¹*・青山朋樹²・菊地 正¹・和田 誠^{3,4}

Characterization of aerosol in the atmosphere at Syowa Station by Helium Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry (He-MIP-AES)

Hitoshi Asano1*, Tomoki Aoyama2, Tadashi Kikuchi1 and Makoto Wada3,4

(2010年2月17日受付; 2010年3月29日受理)

Abstract: Atmospheric aerosols at Syowa Station, Antarctica were characterized by helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry (He-MIP-AES). The He-MIP-AES can be considered as a suitable method for the characterization of the atmospheric particulate matter since measurements of grain size distribution, elemental analysis for each particle, and chemical state analysis can be available simultaneously. Previous characterization methods such as XRF, PIXE and ICP-MS cannot provide *in situ* analysis and they need a long time to measure of the distribution of the particle diameter and elemental analysis of each particle. The particle samples in the atmosphere were collected on the membrane filter at Syowa Station in Antarctica. The obtained particles were analyzed by the He-MIP-AES (HORIBA, particle analyzer DP-1000). Elemental analysis, chemical state analysis, and grain diameter distribution analysis were performed. The collected particles mainly contain sea salt (Na, Mg and Ca) and soil origin constituents (Si and Fe). The counts of each element increase under blizzard and strong wind condition.

要旨: 本研究では南極昭和基地大気中のエアロゾルに関し, 個々の粒子に

南極資料, Vol. 54, 特集号, 819-834, 2010 Nankyoku Shiryô (Antarctic Record), Vol. 54, (Special Issue), 819-834, 2010 © 2010 National Institute of Polar Research

山口東京理科大学工学部応用化学科. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1, Daigakudori, Sanyo Onoda-shi, Yamaguchi, 756-0884.

² 株式会社堀場製作所, HORIBA, Ltd., 2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 601-8531.

³ 情報・システム研究機構国立極地研究所. National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

⁴ 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻. Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

^{*} Corresponding author. E-mail: asano@ed.yama.tus.ac.jp

関する粒径分布,成分組成,化学状態の情報が同時に得られるヘリウムマイ クロ波誘導プラズマ発光分析装置(He-MIP-AES)を現地に持ち込み分析を 行った.その結果, Na, Mg, Caの元素を含む粒子数が多く,海塩起源の粒 子を多く含んでいることが明らかとなった.また,Si, Fe などが検出されて いることから土壌起源粒子が含まれていることが明らかとなった.風速が強 く,降雪があるときは,土壌成分の巻き上げや,雪氷からの海塩成分の飛散 等により粒子数が増加する傾向にあった.

1. はじめに

大気中の粒子状物質は太陽放射の吸収・散乱に関与し、さらに雲核の形成など地球環境 に影響を与える。また、極域での粒子状物質の観測は地球規模の大気循環を把握する上で 非常に重要な情報を有している。従来、粒子状物質の分析評価法としては、蛍光 X 線分析 (X-ray Fluorescence Analysis: XRF) (Martuzevicius *et al.*, 2008)、荷電粒子励起 X 線分 析 (Particle Induced X-ray Emission Analysis: PIXE) (Ghermandi *et al.*, 2005; Salma *et al.*, 1998) または誘導プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES)、ICP 質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: ICP-MS) (Fukai *et al.*, 2007) などによるバルク分析が広く行われている。しかしながら、 これらの評価法は試料の一括分析による質量濃度評価のため、粒子個々の詳細な化学組成 や形状などの情報を得ることが困難である。個々の粒子の形態、化学組成、化学状態といっ た情報は粒子の発生源や輸送変質過程を特定するのに非常に重要である。しかしながら、 これらの試料は国内に持ち帰ってから分析評価を行ってきたため、試料の変質が懸念され る。本来ならば、その場分析を行う事が重要である。

これらの情報を得るために主にイオンクロマトグラフィー法にて,形態分析では走査型 電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光法 (Rusu *et al.*, 2006),透過型電子顕微鏡 (TEM) (岡田, 2004) で評価を行ってきた.また,これらの手法は,個々の粒子の形態,化学組成, 化学状態といった情報を得ることが可能である反面,粒径分布や粒子の個数といった情報 を得るのに長時間を要するほか,単一の手法ですべての情報を高精度で得られるものはな く,必要に応じて複数の手法を組み合わせて評価する必要がある.

ヘリウムマイクロ波誘導プラズマ発光分光法(He-MIP-AES)は、Heの励起エネルギー が19.8 eV と Ar (11.7 eV)などの励起源に比して高いため、理論的にはすべての元素の励 起が可能であり、非金属元素の高いエネルギー順位からの発光スペクトルが観察できる。 そのため、XRF や ICP-AES では感度不足であった軽元素も分析可能である。また、フィ ルターに採取した試料を前処理を行うことなく直接分析に供することができるため、簡便 かつ迅速な分析が可能である。複数の分析方法を用いないと得られないような個々の粒子 に関する粒径分布、成分組成、化学状態の情報が同時に得られる。そこで本研究では、 He-MIP-AES を昭和基地に持ち込み、現地にてサンプリングした試料を分析し、大気中粒 子状物質評価を行った。

2. 実 験

2.1. 装置

2.1.1. He-MIP-AES による微粒子の測定原理

図1に、装置概観およびシステムブロック図を示す。サンプルを1inchのフィルター上 に捕集し、ヘリウムをキャリアガスとしたアスピレーターによってフィルター上から微粒





- 図1 He-MIP-AES パーティクルアナライザーDP-1000 概観図およびアナライザーシステムブ ロック図
- Fig. 1. Photo of He-MIP-AES Particle Analyzer DP-1000 and schematic diagram of He-MIP-AES.

子を吸い上げ,アスピレーター内の音速領域で凝集を解き,一個ずつダイレクトにプラズ マ内に導入する.プラズマ発光部は共振モード TM010の Beenakker 型キャビティーを用 いて 150 W,周波数 2.45 GHz のマイクロ波を供給し,大気圧ヘリウムプラズマを実現して いる.このときの電子密度は 5.8×10¹⁴ 個/cm³,プラズマの励起温度は 3600 K である.

プラズマに導入された微粒子は原子化・イオン化・励起し、発光する。発光スペクトル は光ファイバーを通して4台の分光器に入り、90 µsecの時間分解能で処理される。発光波 長より元素、発光回数より粒子数、発光強度より粒径、さらに発光の同時性とその波長よ り粒子組成を知ることができる。粒径および化合物の特定原理についてはそれぞれ 2.1.2. 項および 2.1.3. 項で述べる。

2.1.2. 等価粒径

MIP 発光強度は元素の質量に比例する.また元素の密度から,質量は体積に換算できる. ここで、粒子が完全な球体であると仮定した場合,発光強度は粒径の3乗に比例する(図 2).これを便宜上,等価粒径 D とよぶ.したがって,等価粒径 D は, I を発光強度, K を 粒径感度補正係数として,式(1)のように表すことができる.

$$D = KI^{1/3}$$

この粒径感度補正定数は、市販の試薬を用いて He-MIP-AES により測定した発光強度分 布と、顕微鏡写真から得られた粒径分布を比較し決定している。その一例として、高原 (1993)はシリカを用いた検討結果を報告している。その手法は、フィルターに採取したシ リカをプラズマ未点灯の He-MIP-AES に導入し、トーチを素通りしたシリカをスライドガ ラスに採取する。採取したシリカの顕微鏡写真から粒径を実測する。次にプラズマを点灯 させた He-MIP-AES にシリカを導入して発光信号を得る。He-MIP-AES から得られた発 光強度分布と、顕微鏡測定から得られた粒径分布の相関を見たところ、発光強度分布と粒 径分布は良く一致していた。さらにこの結果は、導入された粒子が音速領域で生じる衝撃 波により凝集が解け、粒子1つの発光として検出されていることを示唆している。

2.1.3. 同期発光

ノズルから吸引された微粒子の発光の様子を図3に示した。2.1.2.項で述べたように、基



図2 等価粒径 Fig. 2. Equivalent grain size.



図 3 単体物質の発光および化合物の発光 Fig. 3. Emission for single element and compound.

本的にノズルから吸引された粒子は音速領域で生じる衝撃波によって凝集が解けるため, プラズマ内に導入され発光する粒子は1つである.図3aのように元素A,元素Bの単体が 発光した場合には,発光信号AとBの間に時間的な相関はない.一方,図3bのように元 素AとBの化合物が発光した場合には,それぞれの元素は同じ時間に発光することがわか る.このように,発光の同時性を調べることで,化合物と単体物質の切り分けができる.

2.2. 操作手順

エアロゾルのサンプリングは、清浄大気観測室にてエアロゾル観測用のインレットに導 電性 PTFE チューブ (内径 6 mm ϕ ,長さ 700 mm)を接続し、ULVAC 製真空ポンプ (DA-15D)およびアルミニウム製ホルダーに固定したメンブレンフィルター (1 inch ϕ ,孔 径 0.2 μ m)を用いて行った。また流量の測定には、堀場エステック製フローメーター (SEF-51)を用いた。採取したサンプルは He-MIP-AES (堀場製作所製パーティクルアナラ イザー、DP-1000)にて分析を行った。測定対象元素は土壌起源、海塩起源および人為起源 を考慮し、C、Na、Mg、Al、Si、S、Cl、Ca、Fe、Zn および V について検討を行った。 その際の装置条件,元素の測定波長および測定可能範囲を表 1,2 および 3 にそれぞれ示す。

表1 He-MIP-AESの分析条件 Table 1. Analytical condition for He-MIP-AES.

マイクロ波 電源周波数	マイクロ波 電源出力	キャビティー	プラズマガス	キャリアガス流量
2.54 GHz	150 W	Beenakker	He/0.1 wt% O ₂ 混合ガス	300 mL min^{-1}

元素名	測定波長/nm
С	I 247.860
V	I 253.652
Fe	II 259.940
Mg	I 285.210
Si	I 288.160
Zn	I 334.500
Са	I II 393.370
Al	I 396.156
S	I 469.410
Cl	II 479.450
Na	I 588.990
I: 原子線,	II: イオン線

表2 測定波長 Table 2. Analytical wavelength.

表3 各元素の測定可能範囲 Table 3. Measurable range for each element.

元素	測定可能半径/µm	検出限界/g	元素	測定可能半径/μm	検出限界/g
С	0.79-8.3	5.9×10^{-13}	Ca	0.13- 1.1	1.8×10^{-15}
V	0.46-4.6	3.1×10^{-13}	Al	0.49- 3.5	1.6×10^{-13}
Fe	0.12-1.3	7.2×10^{-15}	S	2.60-20.0	1.9×10^{-11}
Mg	0.21-1.9	8.3×10^{-15}	Cl	4.10-20.0	7.9×10^{-11}
Si	0.76-7.5	5.4×10^{-13}	Na	0.43- 2.8	$4.0 imes 10^{-14}$
Zn	0.28-2.9	8.2×10^{-14}			

3. 実験結果

3.1. ブランク測定

本研究で用いたポンプは流速が3Lmin-1程度であるため,24時間捕集した場合,大気の サンプリング体積は約4.3 m³となる.図4に,He-MIP-AESによるブランク測定結果を示



図4 He-MIP-AES によるブランク測定結果 Fig. 4. Results of measurement of blank by He-MIP-AES.

す. なお,これは全量中のものを He-MIP-AES により分析したものである. これより C, Ca, Cl, V および Zn はまったく検出されていないことが分かる. また,検出されたカウ ント数は Al, Fe, Mg, Na, S および Si それぞれ 1, 1, 2, 3, 1 および 2 と,いずれの元 素も数カウントほどであり,ノイズレベルであると考えられる. これ以後の実験では,ブ ランク補正は行わず解析を行うこととした.

3.2. サンプリング時間および分析値の単位体積あたりのカウント数の算出方法に関して

今回サンプリングに使用したフィルターは,開孔率が約10%のメンブレンフィルターで 吸引抵抗が大きく,持ち込んだポンプでの最大流量は3Lmin⁻¹程度であった。2種類の元 素の同期発光の結果から化合物を同定する場合,できるだけ検出する粒子数が多い方が望 ましい。少なくとも昭和基地におけるエアロゾルの経日変動を観測する必要があると考え, サンプリング時間は24時間(サンプリング体積:4.3m³)とした。

He-MIP-AES でフィルター上の試料を分析する場合,図5に示すように内径0.5 mm のノズルをフィルターの中心から外部へスキャンさせ、スキャン後ノズルは22.5°移動し、 計16回スキャンを行う.従って、フィルター全面に採取された粒子を分析に供する訳では なく、1スキャン当たりの吸引面積は3.25 mm²でフィルター全体の捕集面積133 mm²の約 40分の1となる.そこで本研究では、フィルター前面に均一に粒子が採取されたと仮定し、 図5のようなスキャン面積を考慮し、He-MIP-AESにより得られた各元素のカウント数 を、サンプリング体積で除したものをカウント数とした.

3.3. 各元素の経日変化

図6に海塩起源,土壌起源およびその他の元素の経日変化および平均風速を示す.なお, 値は全てサンプリングした大気の体積で除し,1m³あたりのカウント数にしたものであ り,日付は2008年1月1日を1として通し番号を付けた.



図 5 He-MIP-AES アスピレーターによる粒子吸引方法 Fig. 5. Aspiration of particles with the aspiration nozzle on the He-MIP-AES.



図6 風速および Na, Ca, Mg, Cl カウント数の経時変化. Fig. 6. Seasonal variation of wind speed and count for Na, Ca, Mg and Cl.

3.3.1. 海塩起源元素 (Na, Ca, Mg, Cl)

図 6a, b, c に平均風速, Na および Mg のカウント数, Ca および Cl のカウント数の経 時変化をそれぞれ示す.これにより海塩起源である Na, Ca, Mg はカウント数が多く, 粒 子の大部分を占めることが分かる.また Na, Mg, Ca は 8-10月 (214-305) に増加してお り,ともに同様の傾向を示した.海塩起源の粒子が冬~春にかけて増加するのは,おおむね 平均風速が強い時や降雪時と一致することから,ブリザードによる大気擾乱,強風による 海氷および雪氷上の海塩成分の飛散の影響によるものと考えられる.一方,詳細について は不明であるが,同じ海塩起源と考えられる Cl は,8月 (214-244) に増加する傾向は Na や Ca と同様であるが,5,6月 (122-182) に減少する結果となった.なお,本手法におけ る Cl の感度は Na に比して約 2000 分の 1 と非常に小さいため,Cl のカウント数は Na の カウント数と同程度に検出されていない.また,Na,Mg,Ca で見られた 10 月上旬 (275 -289) の増加のピークが,Cl のみ 10 月下旬 (290-305) にシフトする結果となった.

2009年1月10日(376)以降に採取した試料は、国内に持ち帰り2009年8月2日に分析 した。図6から、2009年1月10日(376)以降のCa,Mg,NaおよびClの海塩由来の元 素に関しては、前年のほぼ同じ夏季の2008年2月(32-60)の値と比較して著しくカウン ト数が減少した事が分かる。一方、同日に採取した試料を蛍光X線分析法(XRF)により 測定した結果と比較したところ、Na、MgおよびCaもHe-MIP-AESによる分析結果と同 様に、前年の夏季の時期と比較して減少する傾向を示し、2つの分析法による分析結果は良 く一致した。もし仮に、これらNa、MgおよびCaの塩化物が、初めは粒子として捕獲さ れていたものがその高い潮解性のために吸湿し、フィルターに張り付いたためHe-MIP-AESのプラズマ内に導入されず、カウント数の減少をもたらしたと考えた場合、XRFはバ ルク分析であるため吸湿してもその量は変化せず、XRFでの測定値は前年の夏の時期と同 程度の値となるはずであるが、XRFによる分析結果も前年の夏の値と比較して低くなって いた。しかしながら、現時点で試料の変質の有無について結論づけるのは早計であるため、 今後、更なるデータの精査が必要であると考えられる。

図7上部に月平均風速および月平均降雪量,下部に He-MIP-AES により測定して得られ た海塩起源の元素(Na, Mg, Ca, Cl)の月平均カウント数を示す.なお各元素のカウン ト数は,傾向を見るため任意の単位に変換してある.これより,海塩成分である Na, Ca お よび Cl は主に冬(8,9月)に増加し,春~夏にかけて減少する傾向を示した.しかしなが ら,Cl のカウント数は 8,9月よりも4月の方が大きくなっており,おおむね平均降雪量の 挙動と似た傾向を示した.一方,Mg のカウント数は 8,9月に増加しているものの,6月が 最大となっている.これは後述の土壌成分(Fe および Si)が6月に高いカウント数を示し ていることから,土壌成分由来の Mg が含まれていることが考えられる.一般的に Na, Ca および Cl のカウント数の増加は,大気擾乱や強風による海氷上の海塩成分の飛散等によ



図7 平均風速,平均降雪および Na, Mg, Ca および Cl のカウント数の月間変動. Fig. 7. Seasonal variation of mean wind speed, mean snow fall and count for Na, Mg, Ca and Cl.

る影響が考えられるが、月平均風速と降雪量との明瞭な相関は見られなかった。

3.3.2. 土壤成分元素 (Fe, Si, Al)

図 8a に平均風速,図 8b に主に土壌起源と考えられる元素,Fe,Si,Alのカウント数の 経時変化を示す.これより,Fe および Si は 5 月下旬~6 月下旬 (137-167) にかけて高いカ ウント数を示し,7月(183-213),9月下旬(260-274),11月下旬(321-335),1月下旬(382 -396) と高くなり,同様の傾向を示した.これは露岩地域のFe および Si を含む粒子が, 風により巻き上げられたためと考えられる.一方,Al も Fe や Si の挙動と似たような傾向 を示したが,5月下旬 (137-152)の著しい増加パターンや,8月中旬 (223-233) に増加し ているなどの差異が見られた.この原因については現在調査中である.

図9上部に月平均風速および月平均降雪量,下部に He-MIP-AES により測定して得られ



図8 風速および Al, Fe, Si カウント数の経時変化. Fig. 8. Seasonal variation of wind speed and count for Al, Fe and Si.

た土壌起源の元素 (Fe, Al, Si)の月平均カウント数を示す.なお各元素のカウント数は, 傾向を見るため任意の単位に変換してある.これより,土壌成分である Fe および Si は 5-7 月に高いカウント数を示し,春から夏にかけてカウント数が低くなる傾向を示した.一方, Al も土壌起源と考えられるが,そのカウント数は8月に極大を示し,年間を通じて大きな 変化が見られず,Fe および Si とは異なる傾向を示した.全体的にはブリザードの多い冬に カウント数が増加し,夏や秋の期間は減少する結果となった.

3.3.3. S, C, V, Zn

図 10a-c に平均風速, S および C のカウント数, V および Zn のカウント数の経時変化を それぞれ示す.これより S は 7 月下旬~9 月下旬(198-274)まで高い値を示しており, そ れが海塩粒子の増加とおおむね一致することから,海塩由来の硫酸塩の可能性が示唆され る.また, C に関しては季節的な変動がほとんどないと考えられるが, 3 月中旬~下旬(71 -90)にかけ著しく増加している.天候を考慮し,他の元素と比較しても,この著しい増加 現象に関しては原因不明である.海塩粒子や土壌粒子とは異なり,おおむね夏季に増加す



図9 平均風速,平均降雪および Fe, Al および Si のカウント数の月間変動. Fig. 9. Seasonal variation of mean wind speed, mean snow fall and count for Fe, Al and Si.

る傾向を示している.Vは主に石油に含まれているため,化石燃料の燃焼由来のトレーサー として選択した元素であるが,必ずしも風が弱い時や,風向が西から南西の場合に基地活 動の影響を受けて増加するという傾向を示さなかった.

図 11 上部に月平均風速および月平均降雪量,下部に He-MIP-AES により測定して得ら れた C, S, V, Zn の月平均カウント数を示す.なお,各元素のカウント数は傾向を見るた め任意の単位に変換してある.これより,S は平均風速および積雪量がともに増加する9月 に最もカウント数が多くなっており,春~夏にかけて減少する傾向を示した.これはブリ ザードに伴い,海塩由来の硫酸塩が飛散してきたものと推測される.一方,XRF による S の分析では,生物活動が活発になる夏の時期に S の増加が見られたが,He-MIP-AES で分 析した結果では夏季に S が減少した.これは生物活動由来の S を含む成分 (DMS)の粒径 が小さく,He-MIP-AES による分析が困難であったためと考えられる.また,S を含む成分 が液滴の場合にも,XRF では分析可能でも He-MIP-AES では吸い上げができず分析が困 難なため,S を含む成分は粒径が小さく,液滴のものも存在していると考えられる.



図 10 風速および C, S, V, Zn カウント数の経時変化. Fig. 10. Seasonal variation of wind speed and count for C, S, V and Zn.



図11 平均風速, 平均降雪および S, V, Zn および C のカウント数の月間変動. Fig. 11. Seasonal variation of mean wind speed, mean snow fall and count for S, V, Zn and C.



図 12 Si, Fe および Mg の化合物の分布. Fig. 12. Distribution of compounds containing Si, Fe and Mg.

3.4. 元素の化合物の組成に関して

図 12 に, He-MIP-AES の測定から化合物または 2 種類以上の元素からなる粒子と考え られる物に関して,得られた結果の一例を示した。ここに示した結果はすべて,2008 年 6 月 4 日 (通し番号 156,天候:雪時々曇,風向,平均風速:南南東,2.4 m/s) に採取した試料 である。図 12a は縦軸,横軸に Si および Fe の三乗根電圧をそれぞれプロットしたもので あり,図 12b は縦軸,横軸に Mg および Fe の三乗根電圧をそれぞれプロットしたもので る。この図の軸上にあるプロットは、もう一方の元素と同時に発光していない、すなわち、 単体もしくは他の元素の化合物を形成しているものを示し、その他の部分は互いに同時に 発光している、つまりその元素の組み合わせからなる化合物を示している。図 12a より, Si と Fe を含む化合物の存在が示唆された。また、Si 一定量に対して Fe が増加しているこ とから、Fe が一定量 Si にコーティングされているような粒子が考えられる。これらの粒子 は土壌起源である輝石((Mg, Fe)₂ SiO₂O₆)や、カンラン石((MgSiO₄)×(FeSiO₄)_y)な どの土壌由来の粒子の存在を示唆している。図 12b は Fe 一定量に対して Mg が増加して いることから、Mg が一定量 Fe にコーティングされているような化合物が考えられる。Fe は軸上にもプロットが確認できることから、Si や Mg 以外との化合物を形成していると考 えられる。Mg に関しても、Fe 以外の元素との化合物を形成していると考えられる。

4. まとめ

以上,He-MIP-AESにより大気中のエアロゾルを分析した結果,Na,Mg,Caの元素を 含む粒子数が多く,海塩起源の粒子を多く含んでいることが明らかとなった。また,Si,Fe などが検出されていることから,土壌起源粒子が含まれていることが示唆された。平均風 速が強く降雪がある時は,土壌成分の巻き上げや雪氷からの海塩成分の飛散等により,粒 子数が増加する傾向にあった。具体的な化合物の同定には至らなかったが,同期分布の結 果から,同元素を含む化合物であっても複数の組成を持つ化合物の存在が示唆された。

5. 今後の検討

- 1) 各元素の粒径別の経時変化について解析し、どのような傾向があるのか考察する.
- 2) 同時発光による元素の関係から、可能な限り化合物の同定を行う。
- 3) 著しく高いカウント数を示す試料についてはトラジェクトリー解析を行い、イベン ト等の関連を調査する。
- 4) OPC のデータと比較し、エアロゾルの挙動に関してさらに詳細な解析を行う.
- 5) 分析後のフィルターに残存しているものを分析する.

謝 辞

本研究の実施にあたり、国内での装置オペレーションのご指導や、装置を提供していた だきました堀場製作所の方々に深く感謝いたします。また、装置の運搬および設置等ご協 力いただきました第 49 次日本南極地域観測隊隊員の皆様にお礼申し上げます。

文 献

- Fukai, T., Kobayashi, T., Sakaguchi, M., Aoki, M., Saito, T., Fujimori, E. and Haraguchi, H. (2007): Chemical characterization of airborne particulate matter in ambient air of Nagoya, Japan, as studied by the multielement determination with ICP-AES and ICP-MS. Anal. Sci., 23, 207–213.
- Ghermandi, G., Cecchi, R., Lusvarghi, L., Laj, P., Zappoli, S. and Ceccato, D. (2005): Internal/ external mixing of aerosol particles elemental composition retrieved from microPIXE and PIXE. Nucl. Instru. Meth. B, 240, 313–320.
- Martuzevicius, D., Grinshpun, S.A., Lee, T., Hu, S., Biswas, P., Reponen, T. and LeMasters, G. (2008): Traffic-related PM_{2.5} aerosol in residential houses located near major highways: indoor versus outdoor concentrations. Atmos. Environ., 42, 6575-6585.
- 岡田菊夫(2004): 電子顕微鏡による大気エアロゾル粒子の組成と混合状態の分析法について. エ アロゾル研究, 19, 21-27.
- Rusu, A.-M., Williamson, B.J. and Purvis, O.W. (2006): SEM-EDX analysis of particulate matter on sticky pads and lichens immediately following closure of a Cu smelter in Romania. Geochim. Cosmochim. Ac., 70, Suppl., A549.
- Salma, I., Maenhaut, W., Bobvos, J. and Zemplén-Papp, É. (1998): Multi-elemental composition and sources of size-fractionated aerosols in Budapest. J. Aerosol Sci., **29**, Suppl., S67-68.
- 高原寿雄 (1993): マイクロ波誘導プラズマを用いた微粒子成分分析法。Ultra Clean Technol., 5, 310-318.