

シンクロトロン光による化学形態分析

川崎伸夫*

1. はじめに

シンクロトロン光とは、遠赤外領域から可視、紫外、さらに X 線、 γ 線に至る波長領域の広い白色光である。この光は、化学、物理学、生物学などの基礎科学から産業応用をめざした企業の研究まで、実に多様な分野で使用されている。

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) は、佐賀県鳥栖市に開所された九州初のシンクロトロン光利用施設で、様々な用途に対応したビームラインが整備されている。中でも、一般に公開されている県有ビームラインの BL11, BL12, BL15 では、X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS) 分光法が導入されており、シンクロトロン光の高輝度、高エネルギーの特徴を活かして微量元素の化学形態の分析が可能である。

本研究では、SAGA-LS の BL15 を利用して、都市ゴミ系焼却飛灰中の Pb の化学形態分析を行った (課題番号 081272G)。都市ゴミ系焼却飛灰の大半は、Pb 等の重金属が溶出しないように薬剤 (キレート剤) 処理を行って埋め立て処分されている。しかし、時間が経過すると Pb 等の重金属は再溶出すると言われている。

今回、キレート剤添加による飛灰中 Pb の化学形態の変化について XAFS 分光法を用いて検討したので報告する。

2. 原理

X 線と物質の相互作用の一つに X 線の吸収がある。図 1 に示すように物質に X 線を照射し、入射 X 線強

度 I_0 と試料透過後の強度 I を測定すると、(1) 式により、測定対象原子の吸収係数 μ を求めることができる。

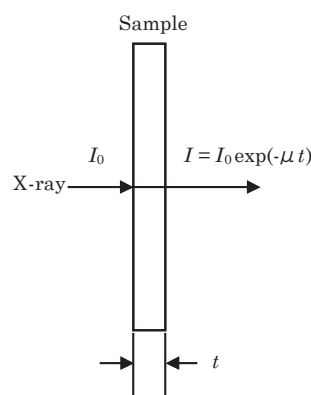


図 1 試料入射前と透過後の X 線強度

$$\mu t = \ln (I_0/I) \dots \dots \dots (1)$$

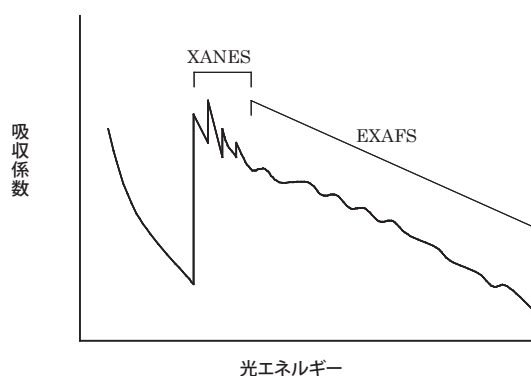


図 2 X 線吸収スペクトルの模式図

物質に入射する X 線のエネルギーを測定対象原子の吸収端の前後でスキャンすると、図 2 に示すような吸収スペクトルが得られる。

* (財)九州環境管理協会 調査分析部 研究員

入射 X 線のエネルギーが測定対象原子の内殻電子の結合エネルギーを超えると、入射 X 線の励起エネルギーと内殻電子の結合エネルギーの差に相当する運動エネルギーを持った光電子が放出される。今これを波として考えると、図 3 のように測定対象原子の周りに隣接原子がある場合には、出ていく波と散乱により戻ってくる波との間で干渉が生じる。入射 X 線のエネルギーをスキャンするので、光電子の波長も変化し、干渉にも変化が生じる。これにより光電子放出の確率、即ち、吸収係数 μ に変動が生じる。吸収端近傍数 10eV 程度に現れる波を打った領域を X 線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure) と呼び、吸収端から約 1000eV 高エネルギー側まで続く領域を広域 X 線吸収微細構造、(EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure) と呼ぶ。また、全体を総称して XAFS と呼ぶ。

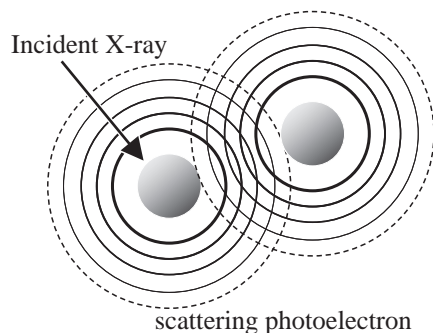


図 3 入射 X 線による光電子散乱

上述の原理に基づいて、XAFS 分光法は特定の原子に注目した局所構造解析および電子状態分析が可能である。また、結晶、非結晶を問わないので、構造の乱れた系や液体にも適用できる特徴を持つ。通常、X 線の進行方向に沿って検出器と試料を並べる透過法により X 線吸収スペクトルを測定する。しかし、破壊してはならない貴重な試料や、希薄な系に相当する生体試料、またマトリックスによるバックグラウンドが大きい土壌のような試料には、透過法よりも蛍光法が適している。

蛍光法は、入射 X 線の吸収量と試料から放出される蛍光 X 線の量が比例すると仮定して測定する分析法で、均質性や濃度の制約が透過法ほど厳密でなく

なる。

3. 実験方法

3. 1 試料の調製

測定に用いた試料は、未処理の飛灰 (生飛灰) にキレート試薬 (カリウム=ジエチルアミン-N-ジカルボジチオアート) を添加して 1 週間後と 4 カ月後の飛灰である。

標準試料の最適濃度は、財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 産業利用推進室で開発されたアプリケーションを用いて計算し、濃度調整には窒化ほう素を用いた。測定に用いた標準試料を表 1 に示す。

表 1 測定に用いた標準試料

化学種	価数	会社名
PbO ₂	4 価	ナカライテスク株式会社
PbO	2 価	和光純薬工業株式会社
PbCO ₃	2 価	Alfa Aesar
PbSO ₄	2 価	Sigma-Aldrich
PbCl ₂	2 価	和光純薬工業株式会社
キレート Pb	—	—

キレート Pb の調製法について図 4 に示す。PbCl₂ をイオン交換水で溶解し、メンブランフィルターを用いて残渣を除去した後にキレート試薬を添加した。用いたキレート試薬の構造式を図 5 に示す。キレートは Pb と 2:1 で反応し、不溶性のキレート錯体を形成すると考えられている。添加するキレート試薬の

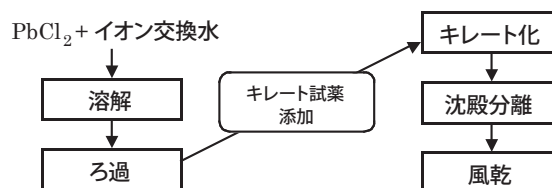


図 4 作業フロー

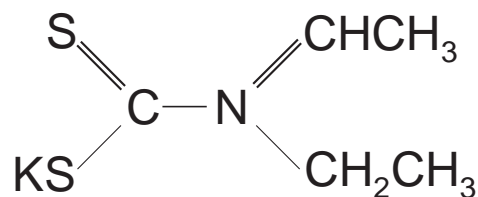


図 5 キレート試薬の構造式
(カリウム=ジエチルアミン-N-ジカルボジチオアート)

量は、完全に反応させるために過剰になるように設定した。生成した沈殿物を、メンブランフィルターを用いて回収し、1日間風乾した後、めのう乳鉢で粉碎した。

3. 2 XAFS 測定

XAFS 測定は、SAGA-LS のビームライン BL15 を利用し、Si (111) 二結晶モノクロメーターで単色化し、大気雰囲気下で実施した。測定モードは、測定対象元素である Pb が 0.12% と希薄な系に相当する飛灰試料は蛍光法、標準試料は透過法でそれぞれ測定した。

標準試料は赤外吸収分光分析用の試料錠剤成型器を用いてペレット化し、飛灰試料はポリエチレンバックに直接入れ、測定器の試料フォルダーにメンディングテープで固定した (図 6)。マルチカソード検出



図 6 XAFS 分析用試料

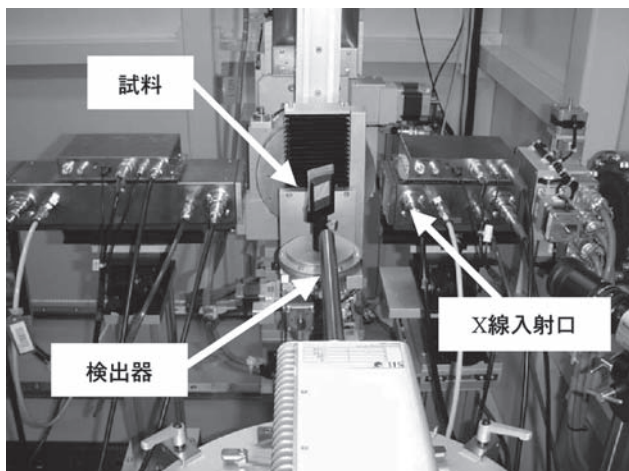


図 7 測定の位置関係

器を試料に対して入射 X 線と約 90° の位置に移動させ、なるべく試料と近接させて測定した。図 7 に測定的位置関係を示す。

3. 3 XAFS スペクトルの解析方法

各種飛灰および標準試料の XAFS スペクトルは、強度を規格化した後、各飛灰中の化学形態推定に用いた。シンクロトロン光 XAFS 分光法にて得られる XANES スペクトルの例として、図 8 に PbO_2 、 PbO 、 PbCO_3 、 PbSO_4 、 PbCl_2 の Pb L_3 XANES スペクトルを示す。

Pb の価数や化学形態の違いによって吸収端のピーク位置が異なることが判る。また、同じ価数でも、各試料のスペクトル形状の違いから指紋的に Pb 化合物を判別することが出来る。したがって、未知試料の Pb スペクトル形状をこの標準スペクトル形状と比較することで同定が可能である。

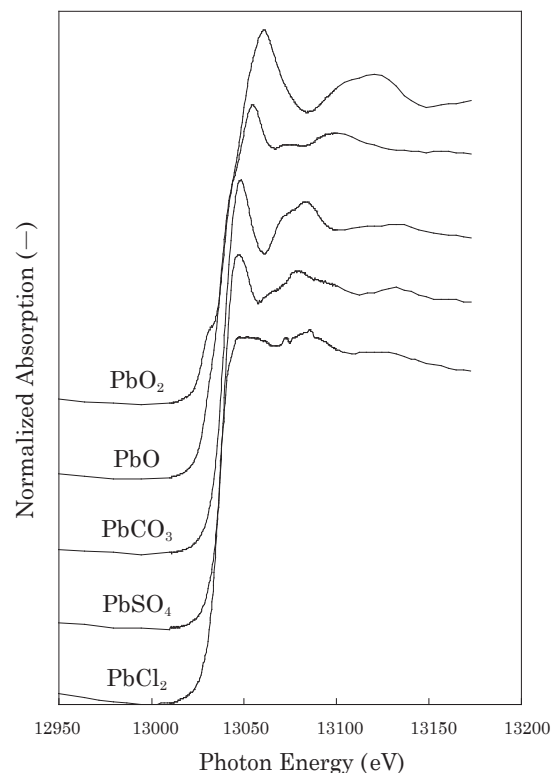


図 8 Pb 化合物の L_3 XANES スペクトル

4. 結果

各種飛灰の Pb L_3 XANES スペクトルと標準試料の XANES スペクトルを図 9 に示す。いずれのスペ

クトルも比較するために、ピークの高さを規格化した後に縦軸方向にシフトさせて表示した。

今回測定した飛灰中の Pb の成分濃度は、0.12% 程度と微量だったが、どの試料についても Pb L₃ 吸収端を測定することが出来た。また、全てのスペクトルにノイズがみられたため、XANES よりも信号の弱い EXAFS 振動の解析を行うことは出来なかった。しかし、ピークの位置と形状は概ね判断できるので、XANES 領域において化学形態の推定を行うことは可能である。

生飛灰の Pb L₃ XANES スペクトルは、標準試料の PbO と比較して、13060eV 近傍に存在する第 1 ピークの位置が合致し、それぞれ形状が鋭く、13040eV 近傍にショルダーを有することから、生飛灰中には Pb²⁺ の酸化物が主に存在していると推察された。しかし、13080eV 近傍で吸収係数が低くなっている点等、幾つか差異が見られたため、飛灰中の鉛は単純な酸化物形態でない可能性が示唆された。ごみや灰中には多種の元素が含まれていることから、高温の焼却炉内で複合酸化物（例えば Pb-Si-O、Pb-Al-O、Pb-Fe-O 等）を形成していると考えられる。

一週間後の飛灰中 Pb L₃ XANES スペクトルは、13060eV 近傍に第 1 ピークを有し、生飛灰のスペクトルと比較してピークの形状は鋭くなかった。また、13040eV 近傍のショルダーが消失していることから、キレート剤を添加することによって Pb の化学形態は変化していると考えられる。

この飛灰に関する Pb の溶出試験（環境庁告示 13 号）の結果を図 10 に示す。生飛灰では 80mg/L 以上の Pb が溶出したが、キレート剤を添加することによって Pb の溶出は抑制されている。図 9 における 1 週間後の飛灰のスペクトルは、ピーク位置と形状がキレート Pb のスペクトルと類似していることから、Pb の電荷が中和されて不溶性錯体を形成し、飛灰に物理吸着していると推測される。

四ヶ月後の飛灰中 Pb L₃ XANES スペクトルは、13060eV 近傍に第 1 ピークを有しており、一週間後の飛灰のスペクトルと比較して鋭い形状を成していた。また、90 日後の飛灰からは、1 日後の飛灰より

も多く Pb が溶出していることから、キレート処理された飛灰中の Pb の化学形態は、時間が経過するとともに変化していると考えられる。参考としてキレート Pb の結合形態の模式図を図 11 に示す。

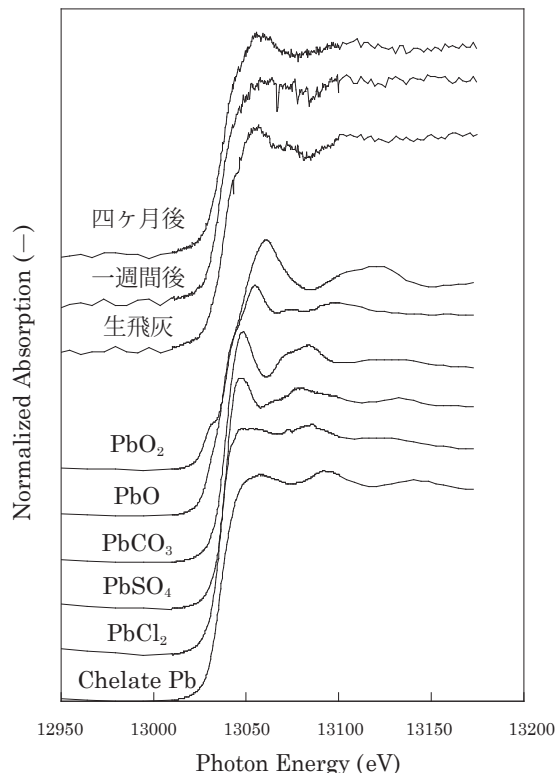


図 9 飛灰の Pb L₃ XANES スペクトル

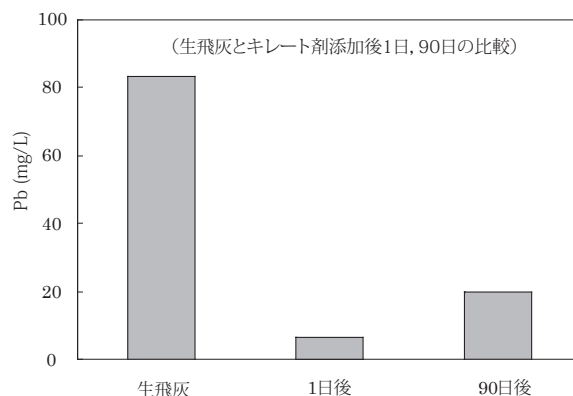


図 10 Pb の溶出量

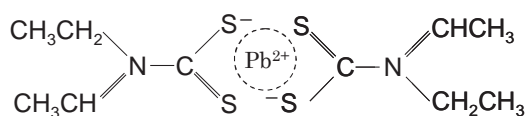


図 11 キレート Pb の結合形態の模式図

5. まとめ

SAGA-LS BL15 を用いて飛灰中の Pb の化学形態を解析した結果、次のことがわかった。

- 生飛灰中の Pb の化学形態は、主に 2 価の PbO であり、標準試料と比較するとスペクトルの形状に若干の差異が有ることから単純な PbO ではなく、複合酸化物であることが示唆された。
- XAFS 分光法によって、キレート剤を添加した飛灰中の Pb の化学形態は、時間の経過で変化することが確認出来た。この化学形態の変化が、溶出量の増加に影響していると推察される。

今回の測定では、飛灰中の Pb 含有量が少なかったため EXAFS の解析（例えば Pb に対する硫黄の配位数等の情報について）は出来なかったが、シンクロトロン光を用いた XAFS 分光法は、対象元素の価数等の化学形態を知る有力な手法であり、環境分野

での利用が今後期待される。

6. 謝辞

九州シンクロトロン光研究センターの岡島敏浩グループ長、隅谷和嗣研究員には、測定に際しご指導をいただきました。また、江頭正邦主査には、利用申請手続き等についてお世話になりました。ここに改めて深甚な謝意を表します。

7. 参考

- 太田俊明 編, *X線吸収分光法 - XAFS とその応用-*, アイシーピー社 (2001).
- M. Takaoka et al., *Physica Scripta*, (T115), pp943-945(2005).
- 山本 浩, 廃棄物学会研究発表会講演論文集 (第 11 回), pp892-894(2000).



アカザ



アリアケギバチ