

# シンクロトロン光による化学形態分析

川崎伸夫

財団法人九州環境管理協会

## 【はじめに】

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されている。今回、キレート添加による飛灰中 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（課題番号 081272G）。

## 【結果】

図 1 に飛灰の Pb L<sub>3</sub> XANES スペクトルを示す。

- 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。

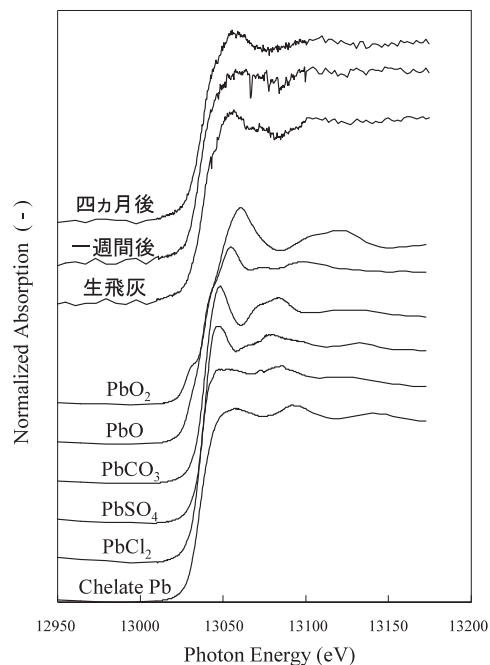


図 1 飛灰の Pb L<sub>3</sub> XANES スペクトル

# シンクロtron光による化学形態分析

(財)九州環境管理協会 調査分析部

○川崎 伸夫、天日 美薫



## Index

- 研究背景
- 化学形態分析(XAFS分析)について  
原理と実験・解析方法
- 結果  
生飛灰中Pbの化学形態  
キレート処理による生飛灰中Pbの化学形態とその変化



### <背景>

都市ゴミ系焼却飛灰は埋立処分される前に、環境庁告示13号の溶出試験に合格することが法に定められている。

キレート薬剤で重金属溶出を抑制

基準を満足したにも関わらず、処分後に重金属が溶出することが懸念されており重金属キレート化合物の長期安定性について十分に確認する必要がある

殆どのキレート剤は30日後には基準値を超過した

- ・キレート剤と鉛の結合が不安定
- ・時間が経過すると化学構造が変化している可能性がある

溶解性のPbが増加

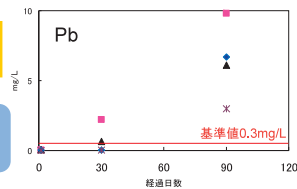


Fig.1 Pb溶出量と経過日数

### <目的>

- ・生飛灰中Pbの化学形態の解析
- ・キレート処理飛灰と調製キレートPbの化学形態の比較
- ・キレート処理した飛灰中Pbの化学形態の経時変化

### <問題点>

成分濃度が0.1~0.2%と低いため、従来の分析機器では膨大な時間が必要

佐賀シンクロtron光研究センターにて測定

シンクロtron光の高輝度・高エネルギーの特徴を活かした微量元素の化学形態分析が可能

ビームライン: BL-15 課題番号: 081272G

### <原理>

X線吸収スペクトル (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)

- XAFS {
- XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)
  - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

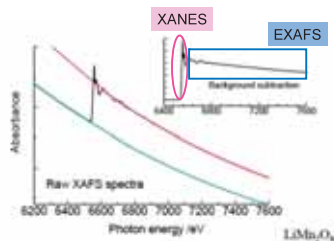
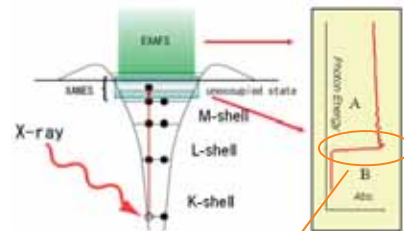


Fig.3 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> XAFS スペクトル (Raw).

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure):

物質の電子状態に関する情報(価数など)



入射X線が、非占有軌道以上に内殻電子を励起させるエネルギーを有するときに吸収が観測される。

吸収挙動は、化学種によるので、標準物質を参照して化学種を推定することが可能

### <試料調製>

試料分取      キレート剤添加      練り混ぜ

風乾 → 環告13号溶出試験: ICP測定  
→ シンクロトン光分析 (SAGA-LS)

仕上がり

### <実験手法>

Ion Chamber ( $I_0$ )    sample    Ion Chamber ( $I_1$ )    X-rays

$I_1 = I_0 \exp(-\mu t)$

$I_0$ : 入射X線強度  
 $I_1$ : 透過X線強度  
 $t$ : 物質の厚さ  
 $\mu$ : 線吸収係数

X線エネルギーによって目的元素のX線吸収係数  $\mu$  は変化する  
エネルギーと線吸収係数の関数に変換し、解析することで  
物質の電子状態や物質の原子配列、構造を推定することが出来る

### <実験風景>

透過法      蛍光法

- 原理に則している
- 標準試料は透過法で測定

- 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た測定方法
- 希薄な系やマトリクスの多い試料に対して有効
- 飛灰試料は蛍光法で測定

### XANES解析 (標準試料)

標準試料と測定試料のスペクトルを比較

Peak位置  
Peak形状  
シヨルダ-の有無

化学種の同定

### 結果

- SAGA-LS\_BL15を用いてPb L吸収端の測定が出来た
- シグナルノイズが目立つEXAFS領域の測定は不可 ⇒ 濃度が低い

- 生飛灰中の鉛はPbOのXANESに類似している
- キレート処理によってはっきりと生飛灰中のPbの化学形態は変化している。
- キレート処理した飛灰中Pbの化学形態は、時間が経過すると更に変化した

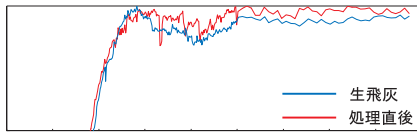
### 生飛灰中Pbの化学形態

PbOと生飛灰のXANESスペクトルは類似しているが若干の差異がある

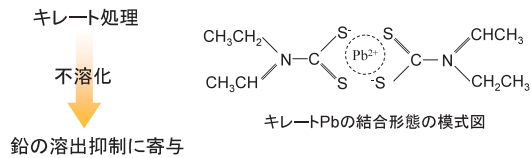
単純な酸化物形態ではない可能性がある

ゴミ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を形成している  
ex) Pb-Si-O, Pb-Al-O, Pb-Fe-O等

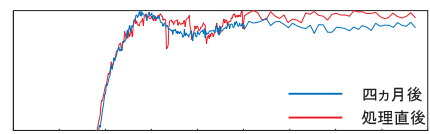
### キレート処理による化学形態の変化



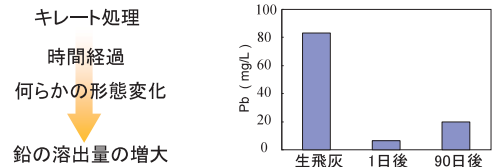
鉛の化学形態は、生飛灰とキレート処理直後で変化した



### 時間経過によるキレート鉛の化学形態の変化



キレート処理した飛灰中Pbの化学形態は、時間が経過すると変化した



### まとめ

#### 飛灰中のPb化学形態を評価することが出来た

生飛灰中の鉛の化学形態は、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あることから単純なPbOではなく、複合酸化物であることが示唆された。

#### キレート処理した飛灰中Pbの時間経過による変化を確認できた

キレート処理することによって生飛灰中の化学形態は確実に変化しており、キレート鉛と同様の化学形態であった。しかし、時間が経過すると更に化学形態は変化した。鉛の溶出量の増大に影響していると考えられる。