

環境分析への放射光利用

環境分析に求められる分析技術

大量生産、大量消費の結果、大気汚染、水質汚濁、土壌汚染などさまざまな環境問題が発生しました。安全で住みよい環境の実現は、わたくしたちが取り組むべき最重要課題の一つです。

多くの場合、汚染物質の濃度は極めて低いものです。このため、物質そのものや汚染源の特定には高感度分析技術が必要です。また、同じ元素であっても化学状態によって毒性が異なります。例えば、メッキの処理に用いられる6価クロムは、2~4価クロムに比べ、けた違いに高い皮膚毒性を持っています。従って、環境分析では、あるがままの状態での分析（非破壊分析）することが求められます。

近年、放射光やレーザーを用いることで、微量の物質を非破壊分析する技術が大きく進歩しました。SPring-8では高輝度X線やX線マイクロビ

ームを用いた蛍光X線分析法により、これまで不可能とされていた低濃度物質や微小物質を非破壊分析できる技術を開発し、環境問題の解決や半導体の不純物分析、触媒活性の解析などに役立てようとしています。

放射光蛍光X線分析法

物質にX線を当てると原子の内殻軌道電子が励起され、このとき蛍光X線が出てきます（図1左）この蛍光X線のエネルギースペクトルから、元素や化学状態を特定することができます。放射光蛍光X線分析法では、励起X線に放射光を用います。

高輝度・高エネルギーの放射光を分光して余分なX線を取り除き、問題の元素、ねらいの化学結合を励起することで、蛍光X線計測時のバックグラウンドを大幅に減らすことができます。また、励起X線の全反射現象を利用する全反射蛍光X線

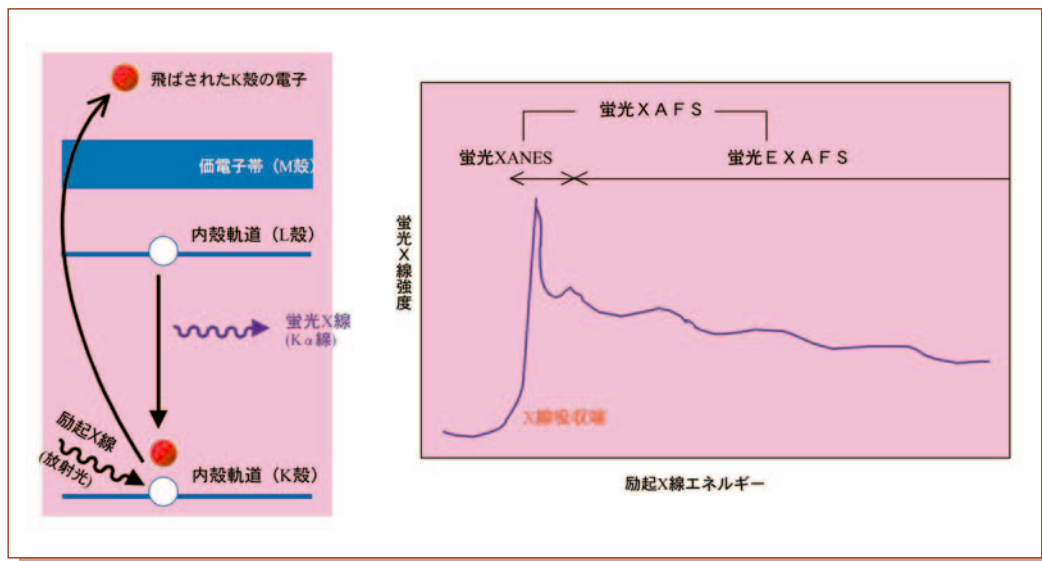


図1. 蛍光X線の発生(左)と蛍光XAFS(X線吸収微細構造)スペクトル(右)。蛍光XANES*と蛍光EXAFS*によって、それぞれ、X線吸収原子の化学状態、X線吸収原子まわりの構造についての情報が得られる。

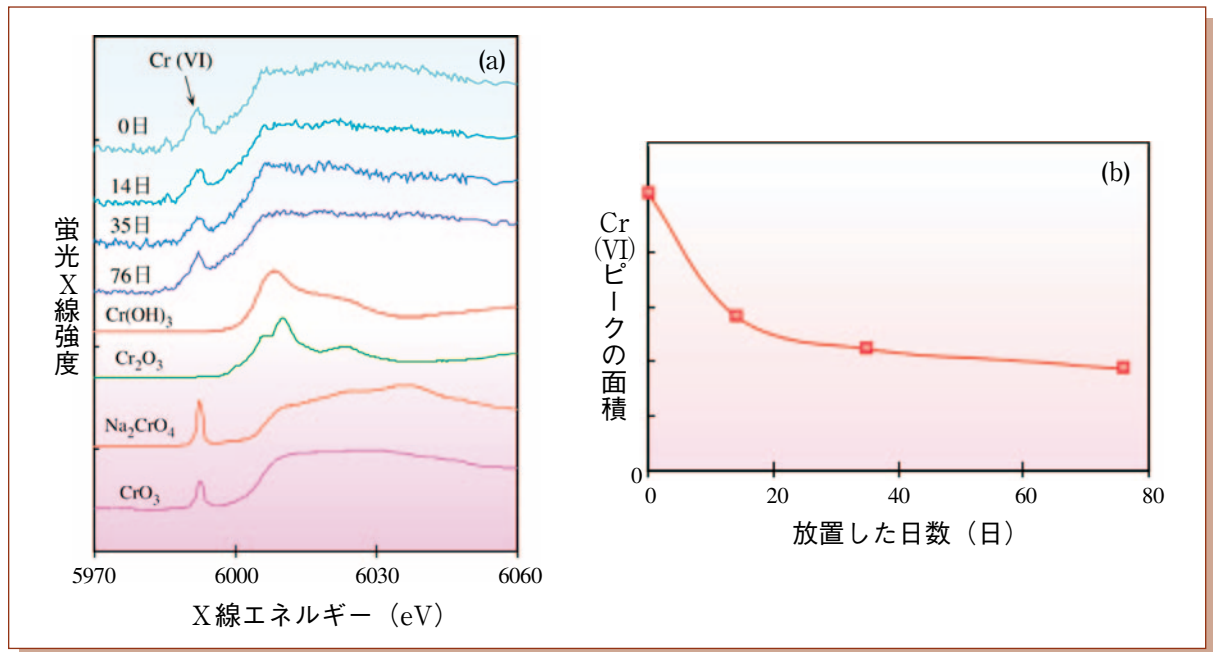


図2. クロムK吸収端の蛍光XANESスペクトル(a)と、6価クロム濃度の時間変化(b)。試料はセメントと水の混合比が2：1。未処理試料の6価クロム濃度は6.4mg/kg。Cr(OH)₃、Cr₂O₃などは参照試料。6価クロム濃度は放置日数とともに減少し約30日で一定になる。

分析法（プラスワン講座）では、試料表面層の原子のみを励起することで超高感度分析が可能になります。さらに、X線ビームを微細な高輝度スポットに絞り込むマイクロXAFS（プラスワン講座）によって、エアロゾル*や細胞などのようなμmサイズ（1 μmは千分の1 mm）の試料についても、化学状態を明らかにすることができます。これらの結果、SPring-8では鉛などの重金属を含む全ての元素や物質について、これまでよりもはるかに高感度で高精度の蛍光XANES*が可能になりました。

セメント中の6価クロムの無害化

都市ゴミ焼却灰や下水汚泥などの廃棄物は埋め立て用に処分されるほか、一部はセメントの原料として再利用されます。焼却灰や汚泥には微量ながら有害な重金属が含まれています。これらの重金属が雨水などによって環境へそのまま溶け出すようなことがあってはなりません。

金沢工業大学の露本伊佐男 助教授等は、セメントに不純物としてもともと含まれる重金属の化学状態を分析するとともに、水を加えてからセメントが固まるまでにその化学形がどのように変化するかを長期間にわたって調べました。¹⁾ 図2はクロムについての結果で、不純物の6価クロムは放置日数とともに減少することを示しています。また、6価クロム濃度は30日ほどで一定値

になり、減少のスピードはセメントが固まるスピードとほぼ一致することがわかりました。これらのことから露本 助教授等は、セメント中の6価クロムは水和反応で溶出し、セメント中に同じく不純物として含まれる2価の鉄によって3価のクロムに還元されたと推測しています。この実験から、無害な2価の鉄をセメント中に微量加えておくだけで、有害な6価クロムを大幅に低減できると提案しています。

廃棄物に含まれる微量有害金属の固定化

都市ゴミを焼却すると、炉床上に残って「もえがら」として排出される焼却灰と「ばいじん」として飛散し集じん器で集められる焼却飛灰が発生します。焼却灰にはカルシウム、ケイ素、鉄などの高沸点金属が、また、焼却飛灰には鉛などの低沸点金属が微量含まれています。焼却灰はセメント原料や道路材料に利用されつつありますが、焼却飛灰の多くは埋め立て処分されています。焼却飛灰の埋め立て処分に際しては、鉛などの有害金属による汚染を防ぐため、液体キレート剤と混練し有害金属を不溶性のキレート錯体*として固定化する方法が普及しています。しかし、焼却飛灰中の鉛濃度が数十～数千mg/kg と微量であるため、鉛が不溶性キレート錯体に確実に変換されるかどうかはわかりませんでした。

JFEスチール(株)の名越正泰 主任研究員等は、

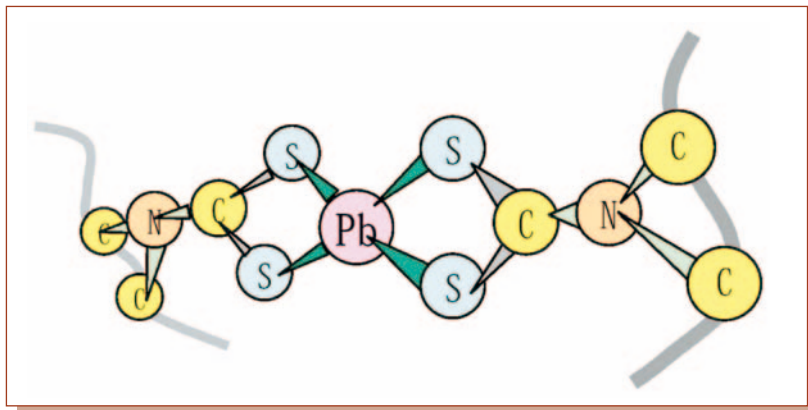


図3. 鉛の安定化モデル。鉛原子(Pb)は4つのイオウ原子(S)と安定な錯体結合をつくり不溶化される。左右の曲線は、錯体結合部分の流出をおさえる高分子の鎖。

イオウを含むジオカルバミン酸系キレート剤で処理した焼却飛灰を蛍光XAFSで解析し、鉛原子が四つのイオウ原子で囲まれたキレート錯体として固定化されることを明らかにしました(図3)。²⁾ このキレート錯体は水に溶けません。廃棄物に含まれる微量有害金属の安全な処理技術を、原子レベルで検証することに成功しました。

黄砂微粒子1個の化学状態を非破壊分析

黄砂は中国の黄土地帯で上空に舞いあげられ、偏西風に乗って日本上空まで運ばれてきます。ときには健康に影響を及ぼすことのある黄砂微粒子は、どんな成分でできているのでしょうか。

広島大学の早川慎二郎 助教授等は、黄砂現象の起こった日に1 μmから10 μm程度のエアロゾルを多数捕集して、それら1個1個を成分分析しました。図4は、そのときの捕集フィルターを

10 keV X線のマイクロビームで走査したときの蛍光X線(鉄のKα線)の強度分布です。³⁾ (1)、(2)のように大きさの異なる粒子が認められますが、蛍光XANESスペクトルから、鉄はそれぞれ、2価、3価(Fe₂O₃)の状態であることが明らかにされました(図5)。黄砂微粒子は石英を主成分に、チタン、マンガン、亜鉛など様々な金属を含んでおり、元素組成は粒子によってかなり異なるものであることもわかりました。

以上は、高輝度・高エネルギーのX線や平行性のきわめて高いX線ビームを用いることで初めて可能になった環境分析への応用例です。SPring-8では、以上のほかに高感度非破壊分析が必要とされる下水汚泥処理技術の開発、自動車排ガス触媒の高性能化、環境浄化触媒の設計などの研究も進められています。

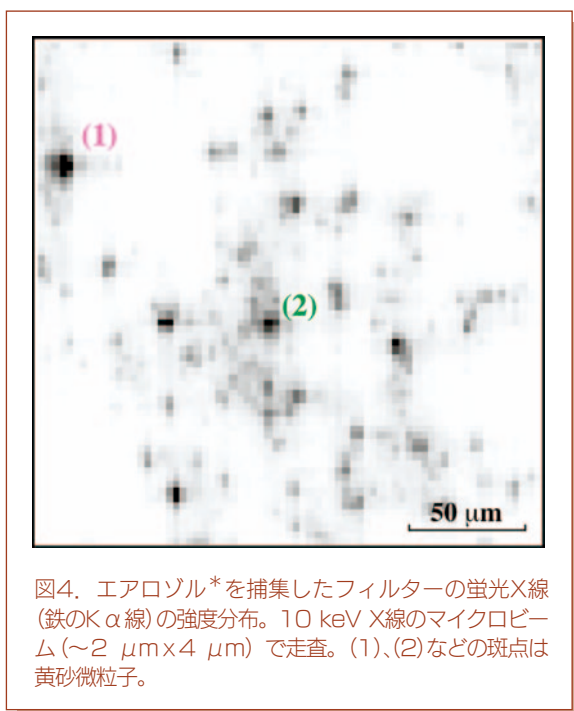


図4. エアロゾル*を捕集したフィルターの蛍光X線(鉄のKα線)の強度分布。10 keV X線のマイクロビーム(~2 μm×4 μm)で走査。(1)、(2)などの斑点は黄砂微粒子。

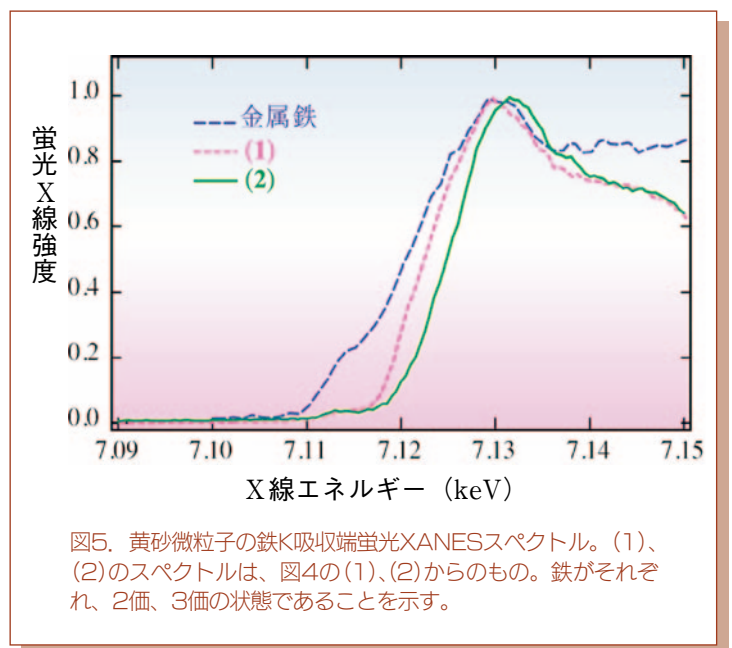
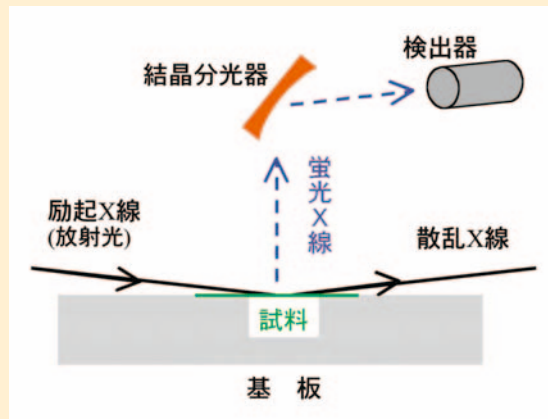


図5. 黄砂微粒子の鉄K吸収端蛍光XANESスペクトル。(1)、(2)のスペクトルは、図4の(1)、(2)からのもの。鉄がそれぞれ、2価、3価の状態であることを示す。

プラスワン講座

—全反射蛍光X線分析法—

X線は物質の内部深くまで侵入する性質を持っていますが、表面すれすれに入射させることで全反射をおこします。この結果、蛍光X線が発生するのは、表面層に存在する原子のみに限られます。1971年、九州大学の米田教授（故人）により提案された計測法で、散乱X線などのバックグラウンドが大幅に低下するため、高感度分析が可能になります。SPring-8では、高輝度な単色X線を励起に用い、新たに開発した結晶分光器を組み合わせることで（図）、これまではとうてい不可能とされていた、1兆分の1 (10^{-12}) 以下という低濃度微量物質の分析に成功しました。



—マイクロXAFS—

SPring-8からの高輝度X線を利用することで可能になった分光手法で、励起X線にエネルギー可変なマイクロビームを用い、微小領域、微小試料についてXAFS（ザフス）解析を行います。X線マイクロビームを作るためには、KBミラーというX線集光用の鏡を用います。2～4 μm 径のビームサイズに、 1×10^{10} 個/秒 (10 keV) 以上の光子数が得られました。目的位置にピンポイントでマイクロビームを固定したまま、X線エネルギーを走査しなければなりません。高度な技術が要求される計測手法の一つです。マイクロXAFSは大変ユニークで、環境分析のほか、細胞・組織の生体分析、半導体マイクロデバイスの不純物分析などへの応用が期待されています。

用語解説

エアロゾル

霧や光化学スモッグのように、大気中に浮遊する液体あるいは固体の細かな粒子。

蛍光XANES、蛍光EXAFS

図1に示すX線吸収端部分。X線の吸収量が蛍光X線の発生量に比例するという仮定に基づき、吸収スペクトルの吸収量を蛍光X線の強度で置きかえる。XANESはX-ray Absorption Near Edge Structure（X線吸収端近傍構造）、EXAFSはExtended X-ray Absorption Fine Structure（広域X線吸収微細構造）の略。それぞれ、特定元素の化学状態情報、特定原子まわりの構造情報を与える。

キレート錯体

有機分子が金属イオンをはさみこむようにして強く結合した化合物。

参考文献

- 1) I. Tsuyumoto et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 111, 608(2003).
- 2) M. Nagoshi et al., SPring-8 User Experiment Report 2000B, 16(2001).
- 3) S. Hayakawa et al., Anal. Sci. 17s, i115(2001) ; S. Hayakawa et al., J.Phys. IV France, 104, 309(2003).