

## X線光電子分光分析法、逐次抽出法による溶融飛灰中Pbの化合物形態分析

Speciation of Pb in melting furnace fly ash by X-ray photoelectron spectroscopy analysis and sequential chemical extraction

北海道大学大学院工学研究科 ○正員 岡田敬志 (Takashi Okada)、正員 東條安匡 (Yasumasa Tojo)  
北海道立工業試験場 稲野浩行 (Hiroyuki Inano)、板橋孝至 (Koji Itabashi)

## 1. はじめに

都市ごみ焼却残渣の溶融施設から発生する溶融飛灰は鉛(Pb)、亜鉛(Zn)含有量が高いため、山元還元することが望ましい。山元還元には、Pb、Zn濃縮などの前処理が必要だが、この方法として溶媒により飛灰中Pb、Znを抽出回収する技術がある。この抽出プロセスを用いる上で、飛灰中Pb、Znの化合物形態は重要である。

化合物形態の定量方法としては逐次抽出法がある。しかし、異なる化合物を厳密に定量できるわけではないので、化合物の分析結果が正しいかどうかを検証する必要がある。この検証方法として、X線光電子分光分析法(XPS)による定性分析が考えられる。そこで本研究は、溶融飛灰中Pbの化合物形態について、逐次抽出とXPSを組み合わせた分析手法の確立を目的とした。溶融施設から採取した溶融飛灰を逐次抽出、XPSにより分析し、分析手順(定量分析、妥当性の検証)の検討を行った。

## 2 逐次抽出法

逐次抽出法とは、複数の溶媒を順々に用いて、固体試料中の元素を段階的に抽出していく方法である。これによって、各溶媒にそれぞれ目的とするPb化合物のみを選択的に抽出することを意図している。しかし、過去の研究において、逐次抽出によるPb化合物の選択的抽出というものは達成されていない。

そこで、まずPb化合物を選択的に抽出するための逐

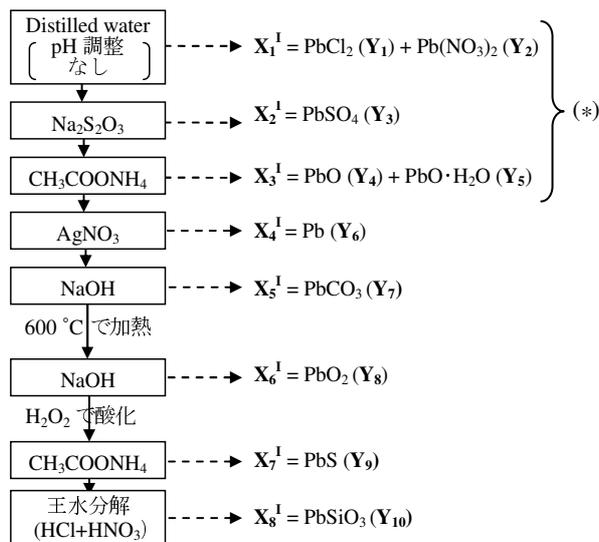
次抽出プロセスの検討を行った。表1に示す模擬溶融飛灰を用いて、逐次抽出実験を行い、上記について検討した。表1の模擬灰は文献を元に、溶融飛灰に含まれる成分の標準試薬を混合したものである。Pb化合物については表1のとおり、十種類の試薬を使用した。試料作成の際、各Pb試薬の混合比が異なるSample A、Sample Bの二種類を用意した。

表1 模擬溶融飛灰の組成

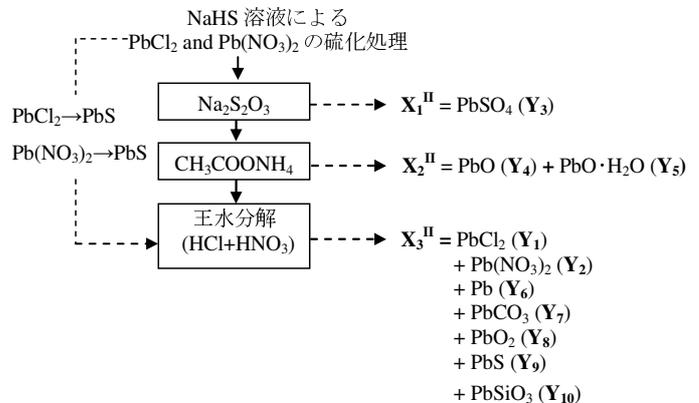
	Sample	
	A	B
PbCl <sub>2</sub>	0.1g	0.3g
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1g	0.1g
PbSO <sub>4</sub>	0.1g	0.1g
PbO	0.1g	0.3g
PbO·H <sub>2</sub> O	0.1g	0.3g
Pb	0.1g	0.1g
PbCO <sub>3</sub>	0.1g	0.3g
PbO <sub>2</sub>	0.1g	0.3g
PbS	0.1g	0.1g
PbSiO <sub>3</sub>	0.1g	0.1g
NaCl	2.2g	4.4g
KCl	3.6g	7.2g
CaCl <sub>2</sub>	0.28g	0.56g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.68g	1.4g
ZnO	6.7g	13.3g

## 2.1 逐次抽出手順の決定

まず、逐次抽出手順を決定するため、蒸留水、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>溶液、AgNO<sub>3</sub>溶液、NaOH溶液を抽出溶媒として用い、表1のPb化合物試薬それぞれに対し、単一の溶媒による抽出実験を行った。以下では、結果の概略のみを述べる。この実験より得られた各溶媒に対するPb化合物の溶解性から、Pb化合物の選択的な抽出が可能と予想される溶媒の使用順序を決定した。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>溶液、AgNO<sub>3</sub>溶液、



(a) Procedure I



(b) Procedure II

図1 逐次抽出プロセスフロー (\*Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub>は分離することができなかった(2.1参照))

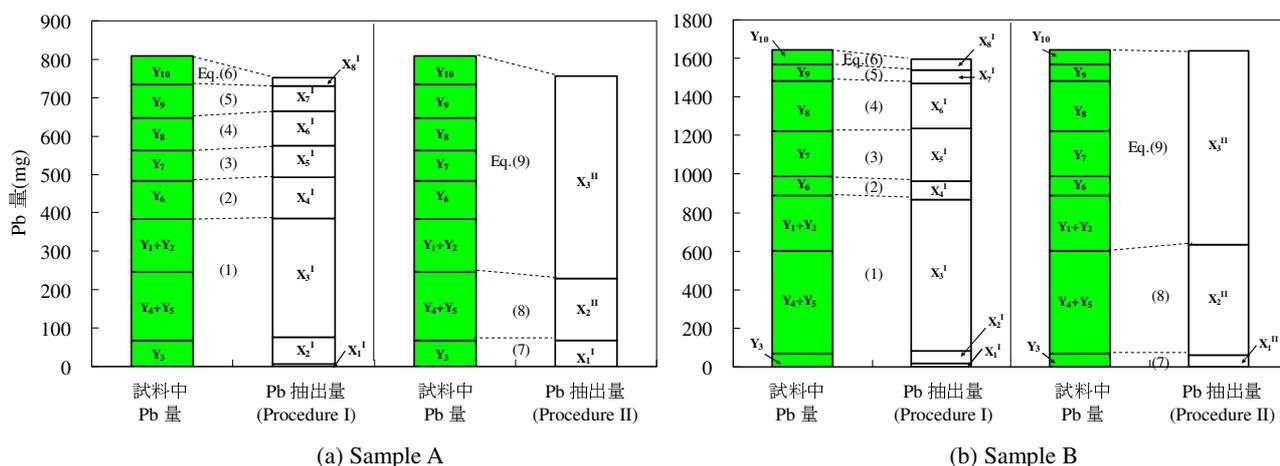


図2 逐次抽出による模擬溶融飛灰中 Pb 化合物の画分結果

NaOH 溶液の濃度もこの時にそれぞれ 0.5mol/l, 1mol/l, 1w/v%, 0.5mol/l に設定した。

この実験により図1に示す抽出プロセス (Procedure I, II) を考案した。図中の  $Y_i$  は Pb 化合物  $i$  の Pb 量 (例えば、 $Y_1$  は  $PbCl_2$ )、 $X_j^k$  は Procedure  $k$  における溶媒  $j$  への Pb 抽出量 (例えば、 $X_1^I$  は Procedure I における蒸留水への Pb 抽出量) を示す。Procedure I においては、Pb,  $PbCO_3$ ,  $PbO_2$ ,  $PbS$ ,  $PbSiO_3$  をそれぞれ分離する。一方、 $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $PbO \cdot H_2O$  については、当初、図1(a)に示すように分離を考えたが、模擬灰に対して Procedure I を用いた際、この分離が困難であると分かったため、 $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $PbO \cdot H_2O$  の合計として得ることとしている。分離ができない理由としては、蒸留水抽出において、模擬飛灰中に含まれる  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  が  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  から溶解した Pb と結合して沈殿し、次の  $Na_2S_2O_3$  溶液以降で  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $PbO \cdot H_2O$  と共に抽出されるためである。

そこで Procedure I において分離できなかった  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbO$ ,  $PbO \cdot H_2O$  を定量するために Procedure II を考案した。まず  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  を NaHS 溶液によって  $PbS$  とし、 $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  との結合を防ぐ。そして以降の抽出工程において、 $Na_2S_2O_3$  溶液により  $PbSO_4$  を、 $CH_3COONH_4$  溶液により  $PbO$ ,  $PbO \cdot H_2O$  を選択的に抽出する。この Procedure II と Procedure I の結果を用いることで  $PbCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  の合計量も推定することができる。

### 2.2 Pb 化合物量の推定方法

図1より、以下のような Pb 化合物量の推定式(1)-(9) が成り立つ。 $Y_1$ ,  $Y_2$  と  $Y_4$ ,  $Y_5$  はそれぞれ分離できないため、式中において括弧でまとめた。また、式の数が変数の数よりも多いため、最小二乗法により式を解く。

$$\begin{aligned}
 X_1^I + X_2^I + X_3^I &= (Y_1+Y_2) + Y_3 + (Y_4+Y_5) & (1) \\
 X_4^I &= Y_6 & (2) \\
 X_5^I &= Y_7 & (3) \\
 X_6^I &= Y_8 & (4) \\
 X_7^I &= Y_9 & (5) \\
 X_8^I &= Y_{10} & (6) \\
 X_1^{II} &= Y_3 & (7)
 \end{aligned}$$

$$X_2^{II} = (Y_4+Y_5) \quad (8)$$

$$X_3^{II} = (Y_1+Y_2) + Y_6 + Y_7 + Y_8 + Y_9 + Y_{10} \quad (9)$$

### 2.3 Pb 化合物形態の推定結果

まず、式(1)-(9)のように各 Pb 化合物が抽出されるかどうかを検討するため、Procedure I, II を用いて模擬溶融飛灰の逐次抽出を行った。図2に結果を示す。試料中の Pb 化合物量と溶媒への Pb 抽出量について、図中に式(1)-(9)の対応関係を示すが、ほぼ意図したとおり、Pb 化合物が抽出される結果となった。Sample A の  $PbSiO_3$  の抽出量が小さかったのは、試料を 600°C で加熱した際、つばに  $PbSiO_3$  が固着して、全量を回収することができなかったためである。

表2に式(1)-(9)より計算した模擬溶融飛灰中 Pb 化合物量の推定精度を示す。 $PbSiO_3$  については上述した理由から誤差は大きいですが、それ以外の Pb 化合物に関する推定誤差は 0.5~20% の範囲であった。

表2 逐次抽出による Pb 化合物量の推定精度

	Sample A			
	試料中 Pb 量 (mg)	推定 Pb 量 (mg)	絶対誤差 (mg)	推定誤差 (%)
$Y_1+Y_2$	137	160	22.7	16.6
$Y_3$	68.3	67.3	-1.0	-1.5
$Y_4+Y_5$	179	160	-19.0	-10.6
$Y_6$	100	107	7.3	7.3
$Y_7$	77.5	82.1	4.6	5.9
$Y_8$	86.6	90.9	4.3	4.9
$Y_9$	86.6	65.9	-20.7	-23.9
$Y_{10}$	73.1	20.8	-52.4	-71.6

	Sample B			
	試料中 Pb 量 (mg)	推定 Pb 量 (mg)	絶対誤差 (mg)	推定誤差 (%)
$Y_1+Y_2$	286	249	-37.2	-13.0
$Y_3$	68.3	58.1	-10.2	-14.9
$Y_4+Y_5$	536	566	29.4	5.5
$Y_6$	100	98.0	-2.0	-2.0
$Y_7$	233	278	45.9	19.7
$Y_8$	260	238	-21.4	-8.2
$Y_9$	86.6	73.9	-12.8	-14.7
$Y_{10}$	73.1	63.1	-10.1	-13.8

絶対誤差 (mg) = 推定 Pb 量 - 試料中 Pb 量  
 推定誤差 (%) = (推定 Pb 量 - 試料中 Pb 量) / (試料中 Pb 量) × 100

3. X線光電子分光分析法 (XPS)

XPSは、試料にX線を照射し、光電効果により試料表面から放出された内殻光電子の運動エネルギーを測定し、光電子束縛エネルギー (Binding Energy, 以下 BE) を得る手法である。このBEは元素固有で、さらに元素の化学状態によっても変化する。このため、BEの違いから元素の種類およびその化合物形態を特定するというものである。

3.1 XPSによるPb化合物標準試薬の分析

Pb化合物ごとにBEの値が異なることは知られているが、同じXPSでも使用する分析装置が異なるとBEも異なる可能性がある。そこで今回使用したXPS装置により、Pb化合物間においてBEの値に違いがあるかどうかを確認した。表1に示すPb化合物の標準試薬十種類に対して、XPS分析を行った。

図3に各Pb化合物標準試薬のPbスペクトルを示す。網掛けはピーク位置を表している。図3の上図、下図それぞれにおいて、ピーク位置が同じもの同士は線の形を共通させている。まず、PbO、Pb、PbO<sub>2</sub>はそれぞれ明確に区別することができた。次にPbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbSのグループ、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub>のグループとで区別が可能であった。また、PbSiO<sub>3</sub>ピークのBEは、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub>ピークのBEとかなり近接して区別することができた。

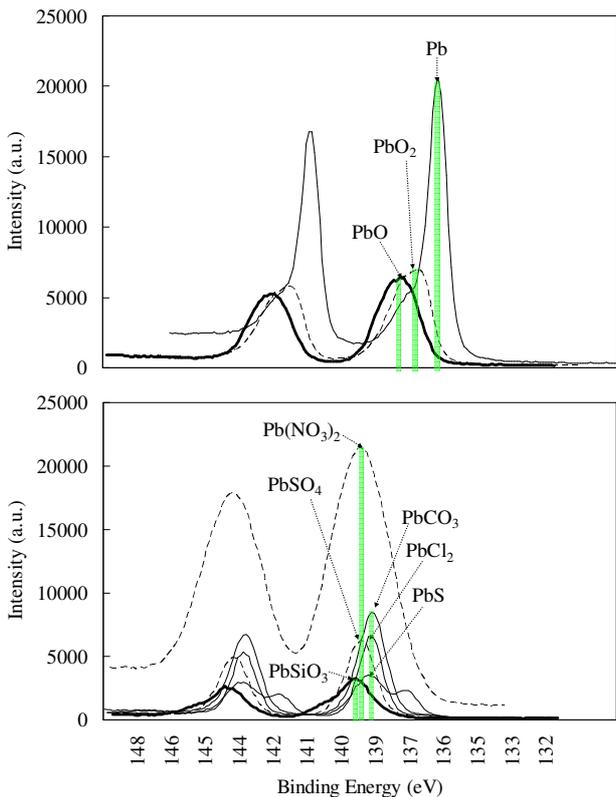


図3 Pb化合物標準試薬のPbスペクトル

3.2 溶融飛灰の表面と内部における化合物形態の違い

3章の冒頭で述べたように、XPSは試料の表面を分析する手法であり、試料内部の分析を行うことはできない。このため、試料の表面と内部でPb化合物の形態が異なる場合、試料表面を削り内部を露出させた後にXPS分析を行う必要がある。そこで溶融飛灰を分析する際、こ

のような操作が必要かどうかを検討した。

試料を削る方法としては、アルゴンイオンによる表面スパッタリングがある。しかし、その際にPb化合物が還元される可能性がある(例:PbOがPbに還元)。そこで今回は溶融飛灰を乳鉢において磨り潰す方法を用いた。表3に実験に用いた溶融飛灰を示す。これは4章の検討において用いた試料である。この章においてはPb含有量が13.7%と高いサンプル3のみを用いた。サンプル1, 2についても今後、粉碎試料の分析を行う予定である。

表3 溶融飛灰の元素組成

溶融飛灰	サンプル1	サンプル2	サンプル3	
溶融施設の炉形式	電気抵抗式	アーク式	電気抵抗式	
含有量 (%)	Pb	0.44	2.5	13.7
	Zn	0.27	18.5	46.0
	Na	13.0	18.0	6.5
	K	13.8	10.5	4.8
	Cl	37.1	23.4	16.5
	Si	N.D	2.4	0.71
	Ca	0.24	0.42	2.2
	C	0.24	0.06	0.20
	S	1.55	1.0	0.79

図4に未粉碎の試料と粉碎試料のXPS分析結果を示す。図4におけるピークのBEがどのPb化合物に該当するのかわ、図3より得られた各Pb化合物のBEを基に判断した。その結果、未粉碎の試料についてはPbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbSの化合物群が同定される結果となった。一方、粉碎試料については、これに加えてさらにPb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub>の化合物群、PbSiO<sub>3</sub>の可能性も示唆された(ただし、サンプル3にはNが含まれていないため、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は存在しない)。このように溶融飛灰の表面と内部ではPb化合物の形態が異なるため、飛灰を粉碎して内部を露出させた後、XPSを行うべきである。

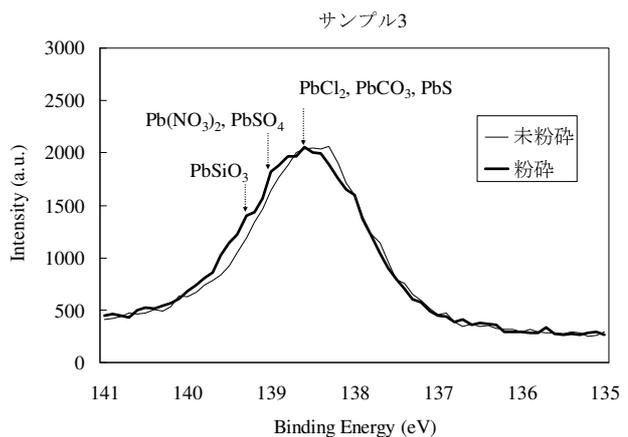


図4 未粉碎と粉碎試料とのXPS分析結果の比較

3.3 Pb化合物の絞込み

前節より、PbスペクトルにおけるピークのBEより明らかとなったPb化合物群の中から、さらにどのPb化合物が存在するのか絞り込むことを試みた。

絞り込みの方法としては、Pbと結合する成分 (PbCl<sub>2</sub>

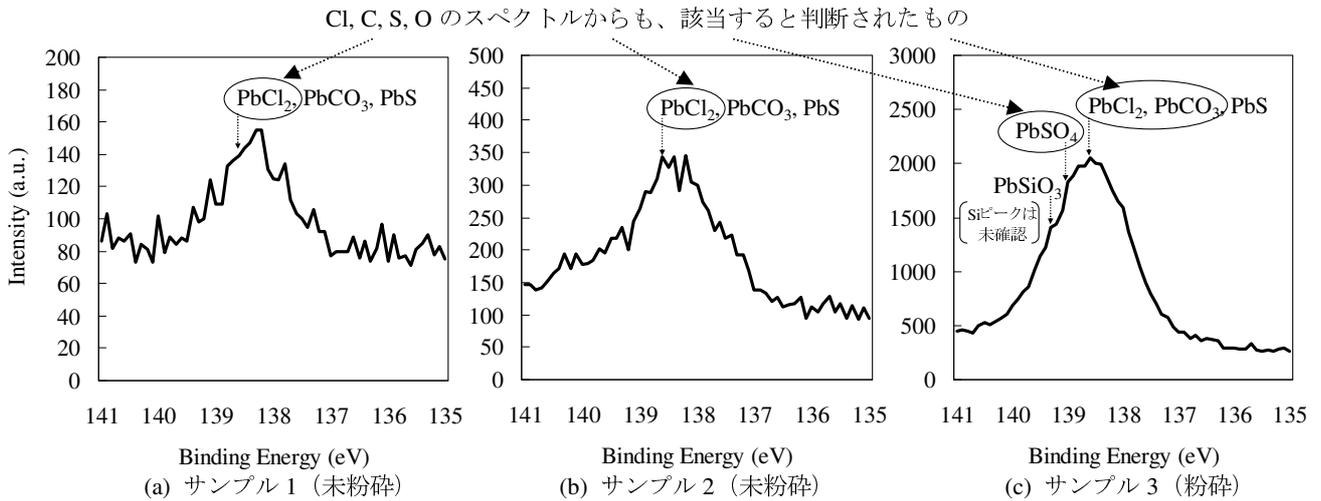


図5 溶融飛灰のXPS分析結果 (Pbのスペクトルデータ)

では Cl、PbCO<sub>3</sub> では C と O) スペクトルにおけるピークの BE から判断するというものである。例えば、Cl スペクトルを解析し、そのピークの BE が PbCl<sub>2</sub> に該当しなければ、PbCl<sub>2</sub> は除外される。3.3 と同様、サンプル 3 を用いて絞り込みの検討を行った。この試料については、PbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbS、PbSO<sub>4</sub>、PbSiO<sub>3</sub> が同定されているため、Pb との結合成分は Cl、C、O、S、Si である。この中で Si 以外の成分について結果を示す (Si は今後検討の予定)

以下が各元素スペクトル結果の概略である。

①Cl : PbCl<sub>2</sub> あり。②C : PbCO<sub>3</sub> あり。③S : PbSO<sub>4</sub> あり、PbS なし。④O : PbSO<sub>4</sub>、PbCO<sub>3</sub> あり。

以上より、PbS は存在しないことが分かり、絞り込みが可能であることが分かった。PbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbSO<sub>4</sub> については Cl、S、O スペクトルからも存在が示された。

#### 4 逐次抽出と XPS による溶融飛灰分析結果の比較

最後に溶融飛灰中 Pb の逐次抽出を行い、得られた各 Pb 化合物の定量結果について、XPS 分析の結果と一致するかどうかの検証を行った。溶融飛灰サンプル 1~3 に対して、2、3 章において決定した手順に従い、逐次抽出および XPS 分析を行った。

図 5 に XPS の結果を、図 6 に逐次抽出の結果を示す。なお、サンプル 1~3 にはいずれも N が含まれていなかったため、Pb 化合物形態推定の際、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は除外した。サンプル 1 においては逐次抽出による PbCl<sub>2</sub> としての画分が 85.2% を占めている。これは XPS の同定結果 (図 5(a)) と一致する。サンプル 3 についても逐次抽出により PbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbSiO<sub>3</sub> としての画分が見られた。これについても XPS の同定結果 (図 5(c)) とよく一致している。ただし、PbSO<sub>4</sub> の有無で違いが見られた。一方、サンプル 2 については、逐次抽出では PbCl<sub>2</sub>、PbCO<sub>3</sub>、PbS、PbSiO<sub>3</sub> としての画分が見られたが、XPS においては PbCl<sub>2</sub> 以外の Pb 化合物は確認されなかった。これは PbCO<sub>3</sub>、PbS、PbSiO<sub>3</sub> が試料の内部に存在するため、未粉碎のサンプル 2 では XPS による検出ができなかったためと考えられる。したがって、サンプル 2 についても粉碎試料の XPS 分析を行い、逐次抽出との結果の整合性を確認する必要がある。

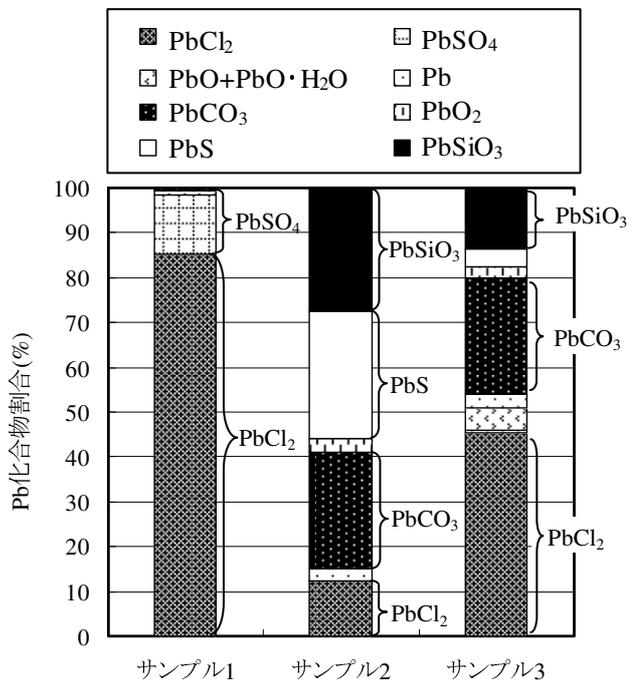


図6 溶融飛灰の逐次抽出結果

#### 5 まとめ

逐次抽出と XPS を用いて、溶融飛灰中 Pb の化合物形態分析を試みた。三種類の溶融飛灰を検討した結果、二つの溶融飛灰については逐次抽出と XPS の結果が一致した。特徴として、粉碎試料の XPS 分析結果の方がより一致度が高かった。