

in situ XAFS を用いた微量金属の液相反応過程解析

(財)電力中央研究所 秋保広幸

akiho@criepi.denken.or.jp

電中研では、これまでに石炭や燃焼灰などの化石燃料に由来する固体試料、あるいは液体試料を対象として、数百～数 ppm 程度で含まれている微量な金属元素の XAFS 分析技術を開発してきた。また、多素子 SDD (BL16B2) を適用した XAFS 分析においては、溶液中に含まれる亜セレン酸イオン (Se(IV)O_3^{2-}) からセレン酸イオン (Se(VI)O_4^{2-}) への酸化過程を in-situ で捉えることにも成功した。この手法は、反応過程におけるイオン種の状態や酸化・還元挙動、反応機構の解明などに応用できると考えられる。液相中の Se の挙動に関して、当所は Mn(II) を添加することによって Se(IV) から Se(VI) への酸化反応が抑制されることを見出していた。そこで、本検討では Se(IV) 水溶液に添加した Mn(II) に対して in situ XAFS 分析を適用し、反応機構の解明を試みた。その結果、Mn(II) の添加により Se(IV) の酸化が抑制されるのは、水溶液中の酸化剤が Se(IV) ではなく Mn(II) を酸化するためであり、酸化された Mn(II) は Mn(IV)O₂ として沈殿することが明らかとなった。

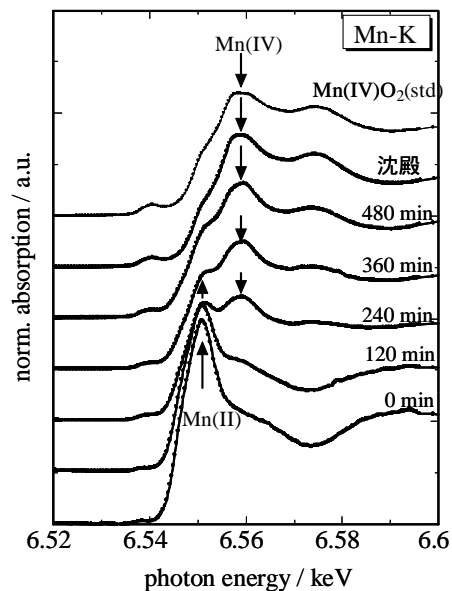


図 Mn を添加した Se 溶液の in situ XAFS 分析で得られた Mn-K 吸収端の XAFS ス

第5回産業利用報告会 2008.9.19

in-situ XAFSを用いた微量金属の液相反応過程解析



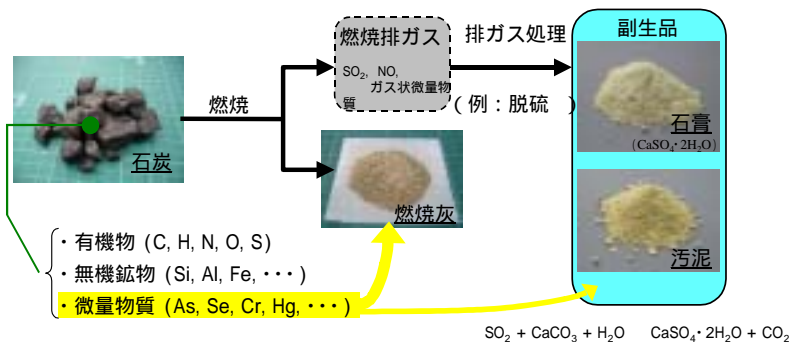
財団法人電力中央研究所
エネルギー技術研究所
秋保 広幸



2

背景

- 石炭の燃焼過程における微量物質の挙動 -

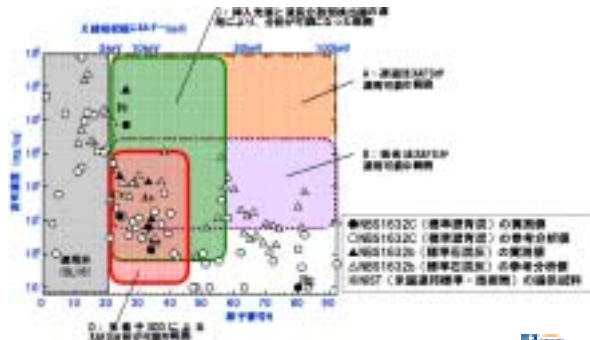


燃焼灰や副産品の有効利用、ならびに廃棄物処理の観点から、微量物質の存在形態や挙動把握が重要

3

これまでの検討内容

電力中央研究所では、これまでXAFS分析により、石炭、燃焼灰などの固体試料に含まれる微量金属の化学形態の解明を実施してきた。また、7素子SDDの導入によってXAFS分析の適用範囲を液体試料まで拡大したことにより、その場(*in situ*)分析による微量金属の反応機構の解明などに応用できる可能性が見出された。



4

本研究の目的

- ・溶液中の微量金属の反応過程解析に適用可能な*in situ* XAFS分析技術を開発する。
- ・*in situ* XAFS分析を利用し、MnによるSeの酸化抑制機構を解明する。

5

in situ XAFS測定条件

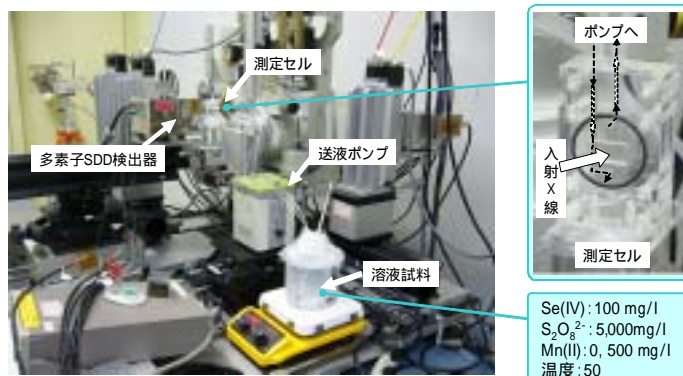


吸収端	Se-K(12.655 keV)	Mn-K(6.538 keV)
モノクロメーター結晶面	Si(111)	Si(111)
入射エネルギー	12.325 ~ 13.889 keV	6.208 ~ 7.772 keV
ミラー	3.5 mrad	5.0 mrad
4象限リット	(H)1.0mm × (W)3.0mm	(H)1.0mm × (W)3.0mm
イオンチャンセル (I ₀)	17 cm 15%-Ar/85%-N ₂	5 cm 100%-N ₂ 30 cm 100%-H ₂
検出器(I)	7素子 SDD	7素子 SDD
測定時間	約 60 min/回	約 60 min/回

6



in situ XAFS測定の様子-BL16B2



Se(IV) : 100 mg/l
S₂O₈²⁻ : 5.000mg/l
Mn(II) : 0, 500 mg/l
温度 : 50

7

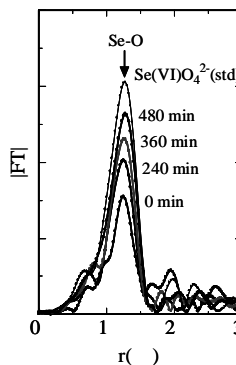
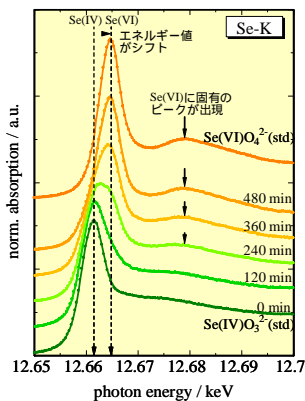


in situ XAFS測定の結果



-XANESスペクトル-

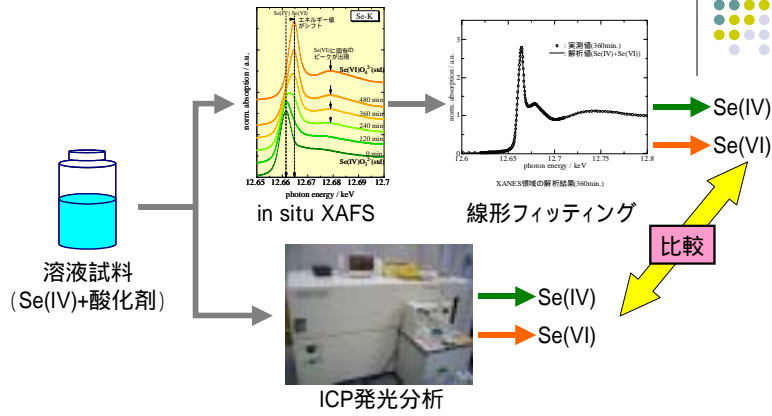
-EXAFSスペクトルの
フーリエ変換-



反応時間の経過ともなうSe(IV)O₃²⁻からSe(VI)O₄²⁻への酸化反応をin situで捉えることに成功した。



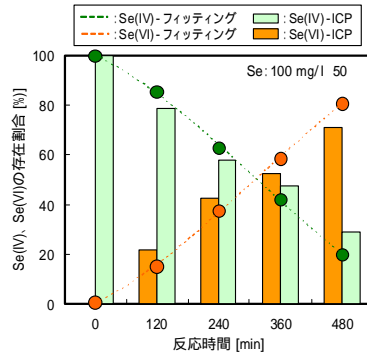
in situ XAFS分析の定量性評価



標準試料のXAFSスペクトルを基に、in situ XAFS分析で得られたXAFSスペクトルへのSe(IV)とSe(VI)の寄与を定量化する線形フィッティングにより形態ごとの濃度変化を算出し、ICP発光分析による定量分析結果と比較した。

Seの化学形態の時間変化

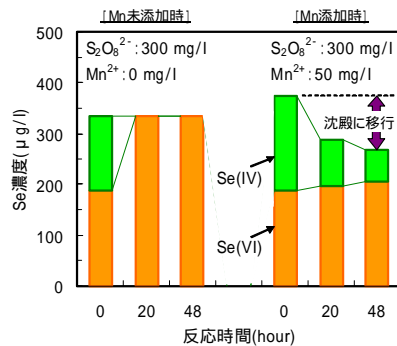
-in situ XAFSとICP発光分析との比較-



XAFSスペクトルの線形フィッティング解析により求めたSe(IV)とSe(VI)の濃度変化と、ICP発光分析による形態別の定量分析結果がほぼ一致した。このことから、in situ XAFS分析が高い定量性を有することが示された。

in situ XAFSの応用例

-Seの酸化を抑制するMnの反応機構解析-

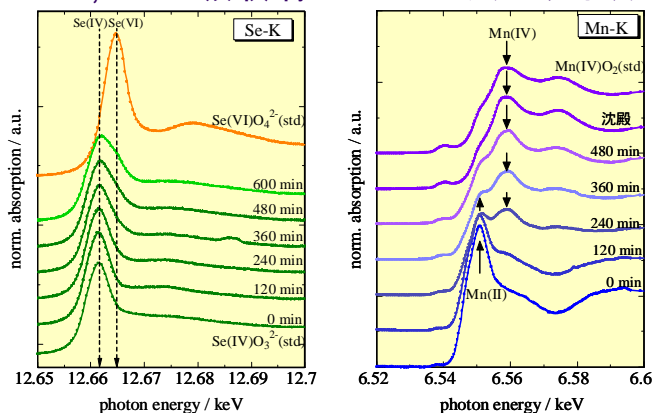


凝集沈殿などの従来の排水処理で除去できるSe(IV)に対し、Se(VI)を除去するには還元工程が別途必要になる。当所は、Mnの添加により、Se(IV)からSe(VI)への酸化が抑制されることを見出した。(特許出願中)

Se, Mnに対してin situ XAFSを適用

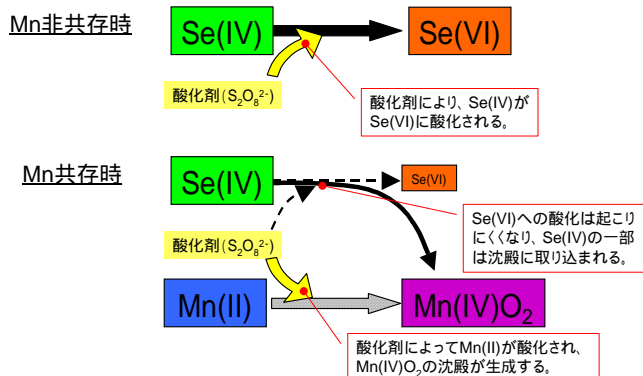
酸化抑制機構を解析

in situ XAFS分析の結果 -Se-K, Mn-K吸収端のXANESスペクトル-



Se(IV) のスペクトル変化はないが、Mn(II)のスペクトルは次第にMn(IV)O₂へとシフト

推定されるMnによるSe酸化抑制機構



in situ XAFS分析の結果、MnによるSeの酸化抑制は、溶液中の酸化剤 (S₂O₈²⁻) がSe(IV)の代わりにMn(II)を酸化することによるものであり、Se(IV)の一部は、生成するMn(IV)O₂の沈殿に取り込まれることが明らかとなった。