

XAFSを用いた溶液中微量金属の形態解明と反応機構解析

(財)電力中央研究所 秋保広幸

電中研では、化石燃料に由来する石炭や燃焼灰などの固体試料にXAFS分析を適用し、試料に含まれる微量金属元素の存在形態の特定を行ってきた。また、多素子SDDを用いることにより、溶液試料中の微量なセレン(10ppm程度)の形態を、4価(亜セレン酸: Se(IV)O_3^{2-})と6価(セレン酸: Se(VI)O_4^{2-})に判別できることを明らかにした。さらに、in situでの測定機構を設けることによりSe(IV)からSe(VI)への酸化過程の直接解析を可能とし、XAFSスペクトルの線形フィッティング解析から得られたSe(IV)とSe(VI)の存在割合が高い定量性を有していることを示した。この手法は、溶液中の金属成分の形態や酸化・還元などの反応機構の解明に応用できるものと考えられる。セレンは我が国の排水規制項目の一つであり、特にSe(VI)の処理が困難である。電中研では、排水中でのSe(IV)からSe(VI)への酸化抑制にMnが有効であることを見出しており、in situ XAFS分析を適用することにより、Seの酸化抑制に関わるMnの反応機構が明らかとなった。

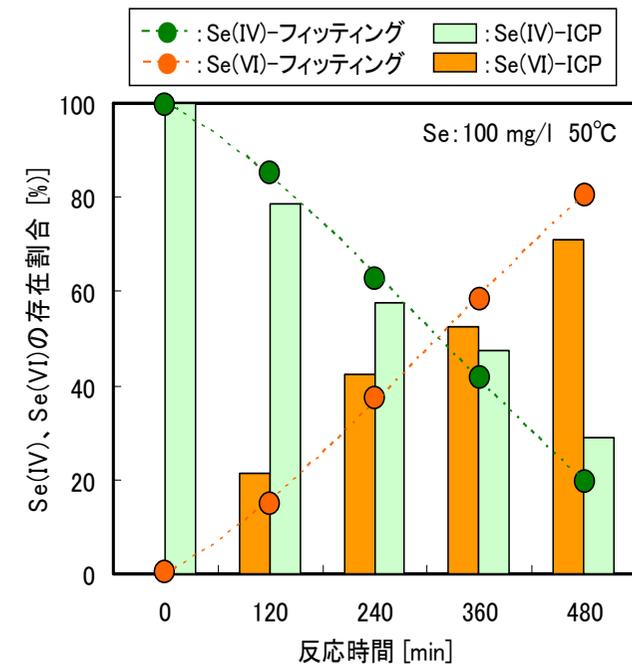


図 Seの存在形態の時間変化
(in situ XAFS分析とICP発光分析との比較)

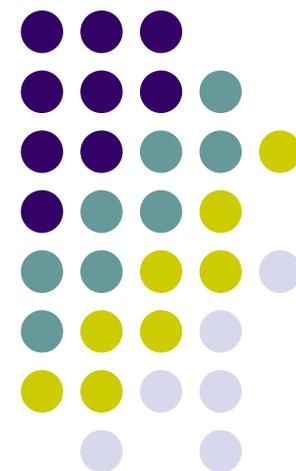
XAFSを用いた溶液中微量金属 の形態解明と反応機構解析



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



要旨



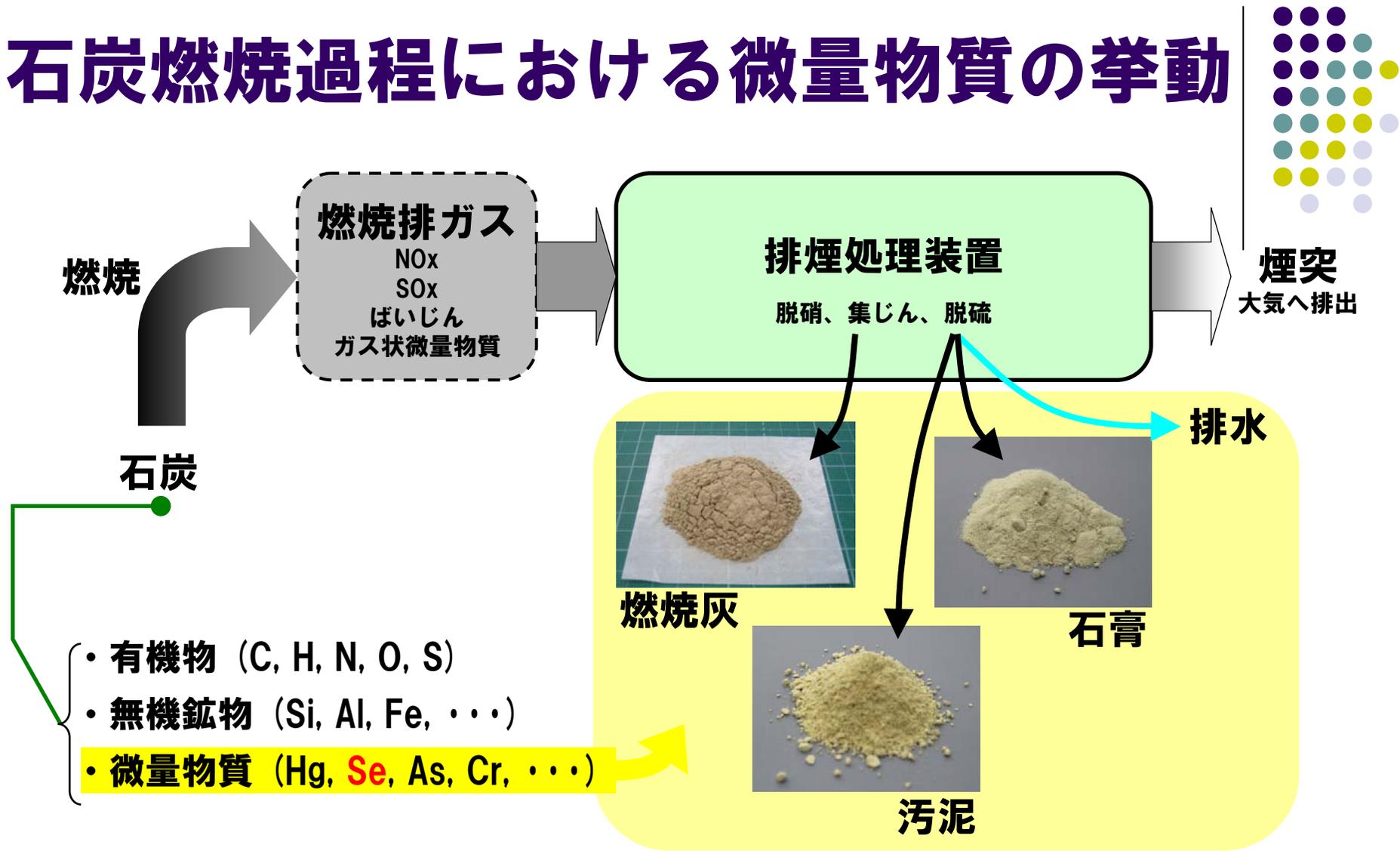
- 電中研では、化石燃料に由来する石炭や燃焼灰などの固体試料に XAFS分析を適用し、試料に含まれる微量金属元素の存在形態の特定を行ってきた。また、多素子SDDを用いることにより、溶液試料中の微量なセレン(10ppm程度)の形態を、4価(亜セレン酸: Se(IV)O_3^{2-})と6価(セレン酸: Se(VI)O_4^{2-})に判別できることを明らかにした。さらに、in situでの測定機構を設けることによりSe(IV)からSe(VI)への酸化過程の直接解析を可能とし、XAFSスペクトルの線形フィッティング解析から得られたSe(IV)とSe(VI)の存在割合が高い定量性を有していることを示した。
- この手法は、溶液中の金属成分の形態や酸化・還元などの反応機構の解明に応用できるものと考えられる。セレンは我が国の排水規制項目の一つであり、特にSe(VI)の処理が困難である。電中研では、排水中でのSe(IV)からSe(VI)への酸化抑制にMnが有効であることを見出しており、in situ XAFS分析を適用することにより、Seの酸化抑制に関わるMnの反応機構が明らかとなった。

背景



- SPring-8の輝度の高い放射光を利用することにより、従来は困難であった様々な物質に含まれる微量な元素の同定が可能となった。
- 電力中央研究所では、これまで化石燃料に由来する固体試料(石炭、燃焼灰、石膏など)に数百～数ppm程度に含まれる微量な金属元素の蛍光XAFS分析を行い、対象元素の価数や化合形態などを明らかにしてきた。

石炭燃焼過程における微量物質の挙動



燃焼灰や副生品の有効利用、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

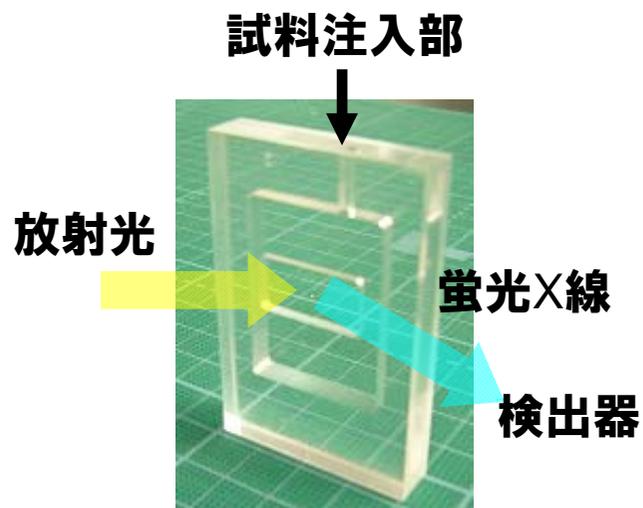


目的

- 微量のセレン(Se)を含む液体試料を対象とした蛍光XAFS分析を実施し、
 - ① 液体試料に含まれる金属元素の形態解明
 - ② 液相中での反応機構解析に対するin situ 蛍光XAFS分析の適用性を明らかにする。

実験①

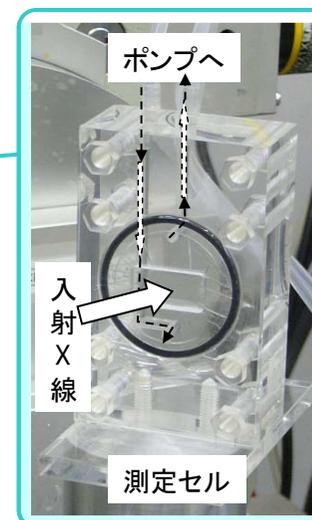
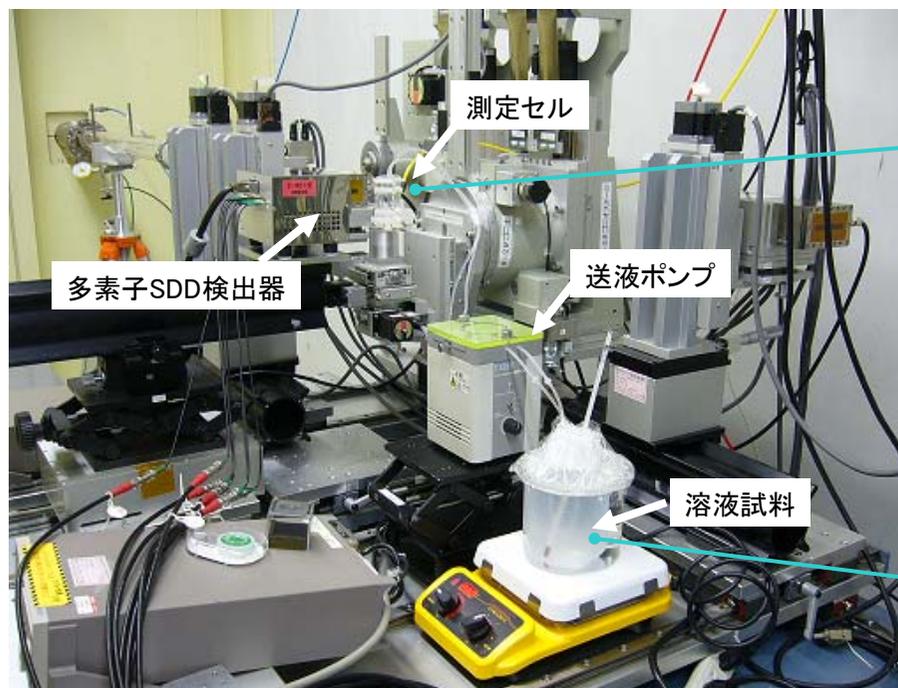
ーバッチXAFS測定 (BL16B2) ー



アクリル製の測定セルに注入した試料溶液に放射光を照射し、発生した蛍光X線を測定した。

実験②

— *in situ* XAFS測定 (BL16B2) —



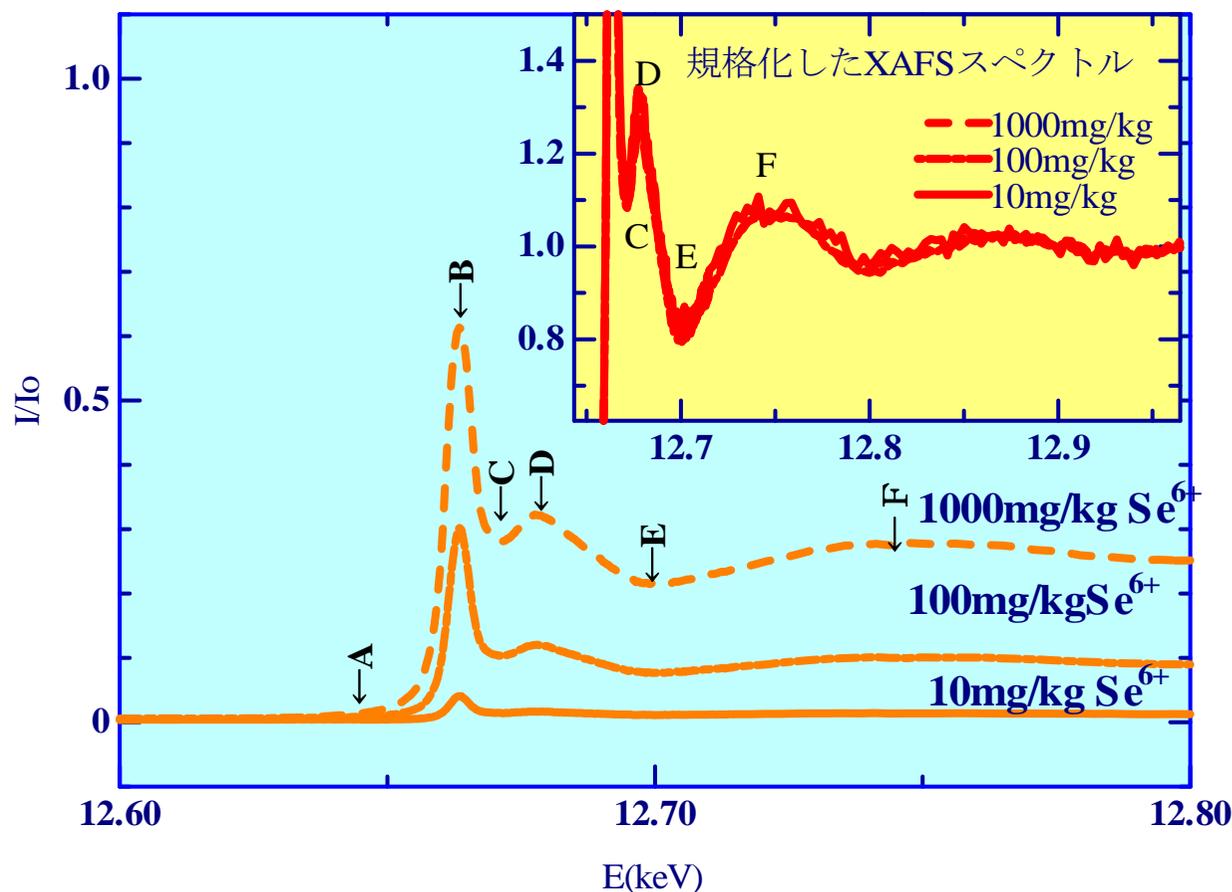
Se(IV): 100 mg/l
S₂O₈²⁻: 5,000mg/l
Mn(II): 0, 500 mg/l
温度: 50°C

[測定条件] 吸収端: Se-K(12.655keV) モノクロータ結晶面: Si(111)
入射エネルギー: 12.325~13.889keV ミラー: 3.5mrad 4象限スリット: 1.0mm × 3.0mm
イオンチャンバ(I₀): 17cm 15%Ar/85%N₂ 検出器(I): 7素子SDD 測定時間: 約60min/回

反応中の試料溶液はポンプにより測定セルに導入され、再びポンプを介して反応容器へと戻る仕組みとなっている。

①液体中の微量金属の形態解明

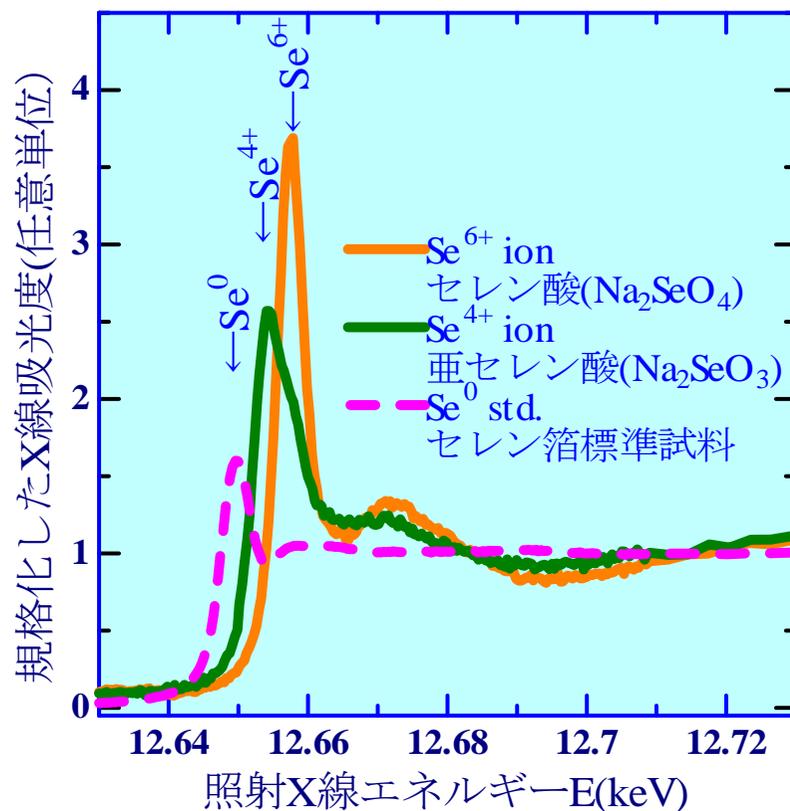
—濃度の異なるSe⁶⁺溶液の蛍光XAFS測定結果—



10-1000mg/kgの範囲では、濃度に依存せず良好な再現性が得られた。

①液体中の微量金属の形態解明

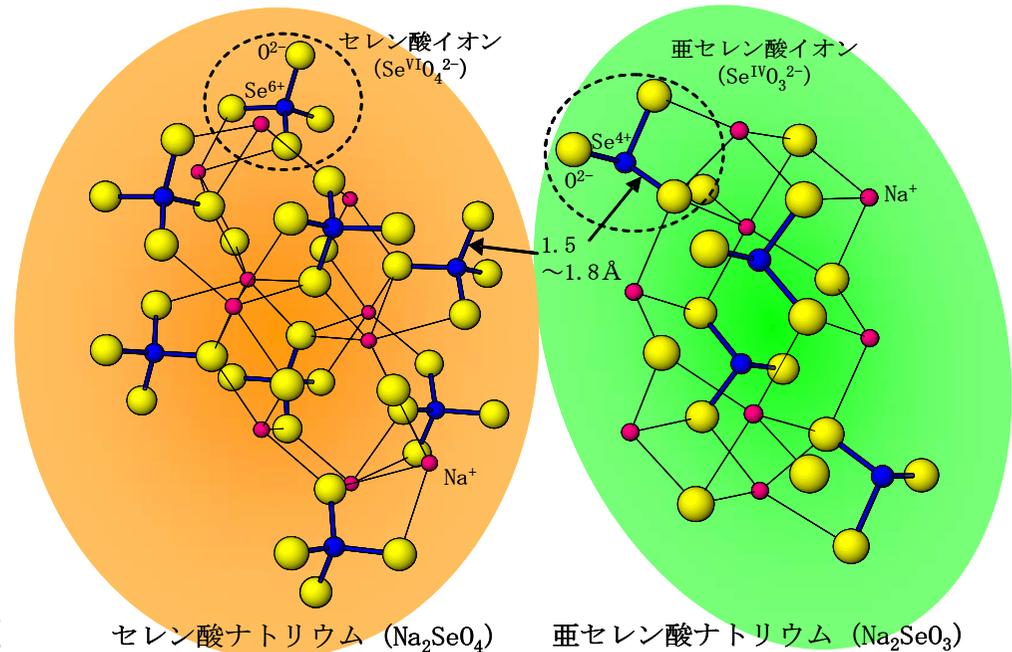
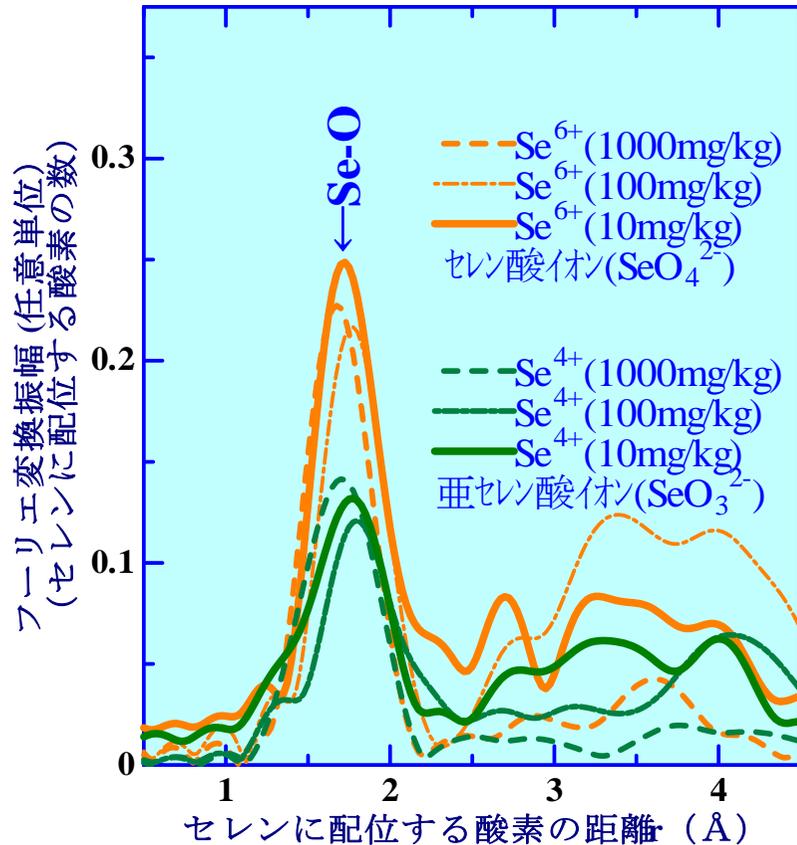
—価数の異なる Se^{6+} 溶液の蛍光XAFS測定結果—



吸収端エネルギーの変化量から、セレンの酸化状態の特定が可能であった。

①液体中の微量金属の形態解明

—価数と濃度の異なるSe溶液のXAFS解析結果—

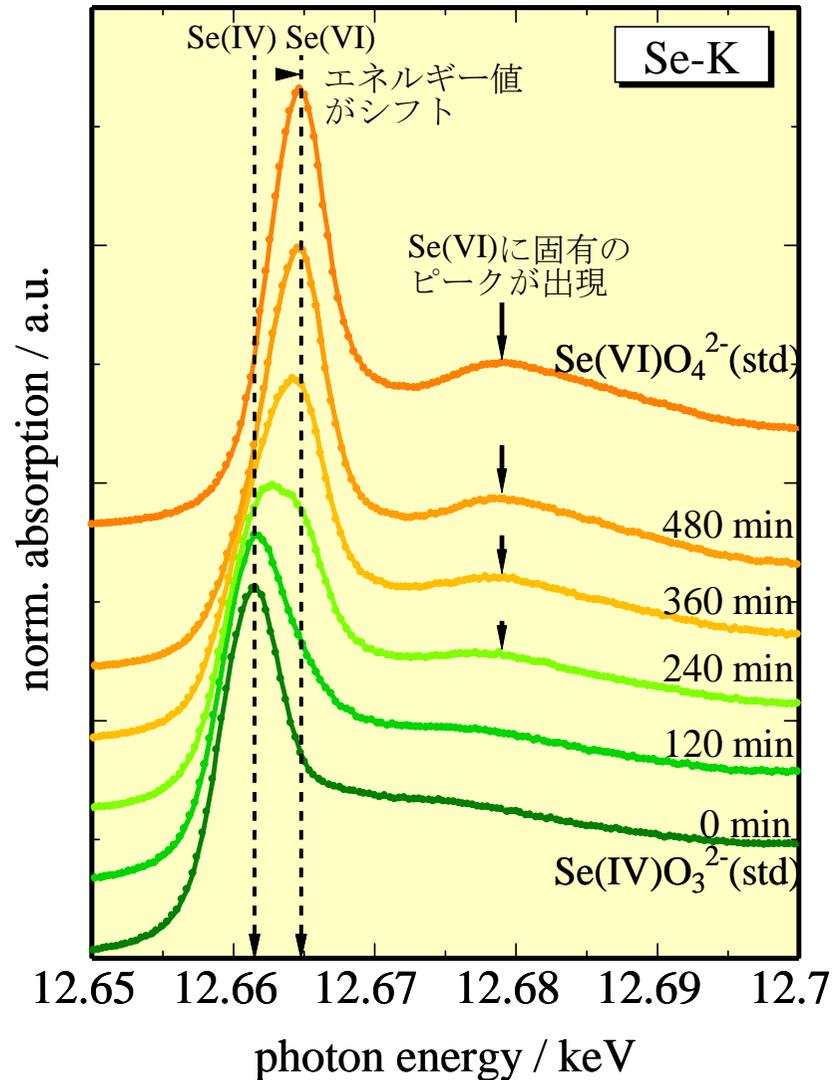


↑ Na₂Se(VI)O₄とNa₂Se(IV)O₃の結晶構造 ↑

濃度に依存せず、価数の違いを反映した解析結果が得られた。
(Se(VI)O₄²⁻はSeの周りにOが4配位、Se(IV)O₃²⁻では3配位し、Se-Oの結合距離は1.5-1.8 Å)

② *in situ* 蛍光XAFSの適用性

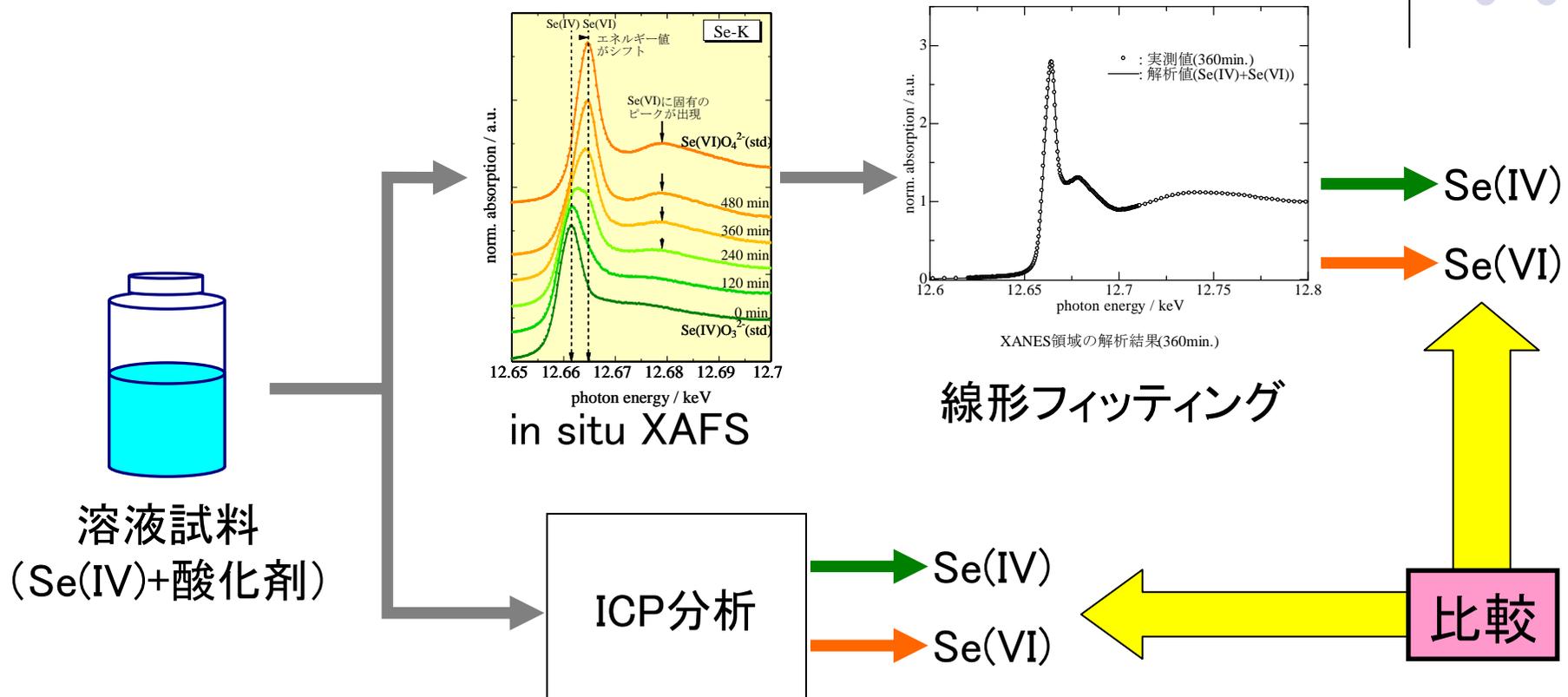
— Se-K吸収端の*in situ* 蛍光 XAFS分析結果 —



反応時間の経過に伴う
Se(IV)からSe(VI)への
形態変化を*in situ*で
捉えることに成功した。

② *in situ* 蛍光XAFSの適用性

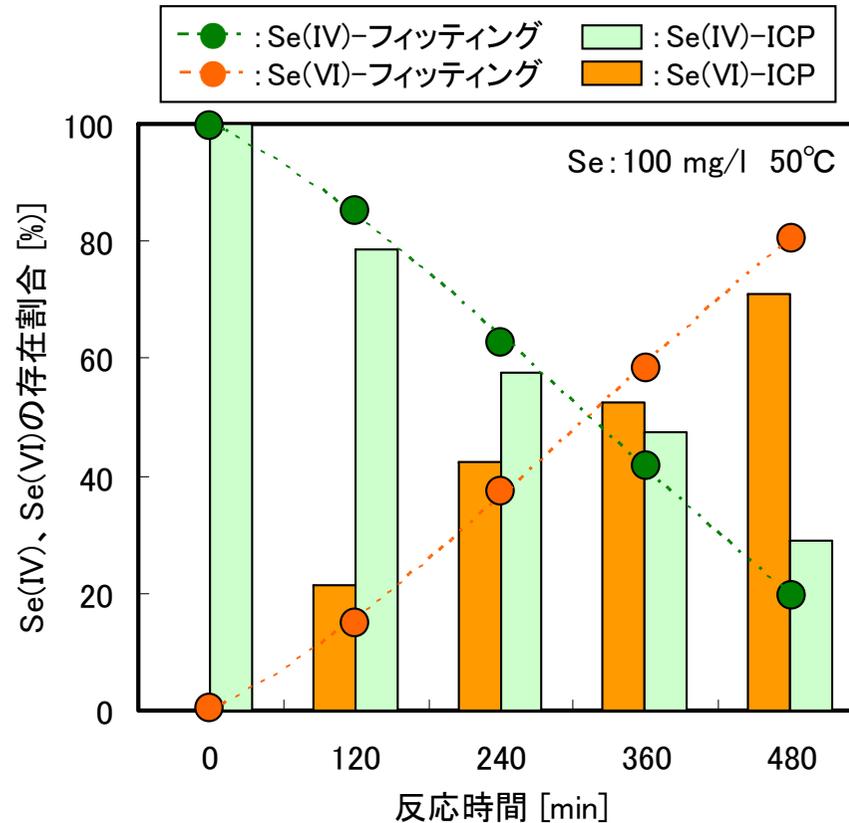
— *in situ* XAFSとICPとの比較 —



in situ XAFS分析で得られたスペクトルへのSe(IV)とSe(VI)の寄与を線形フィッティングにより定量化し、ICPでの定量分析結果と比較した。

② *in situ* 蛍光XAFSの適用性

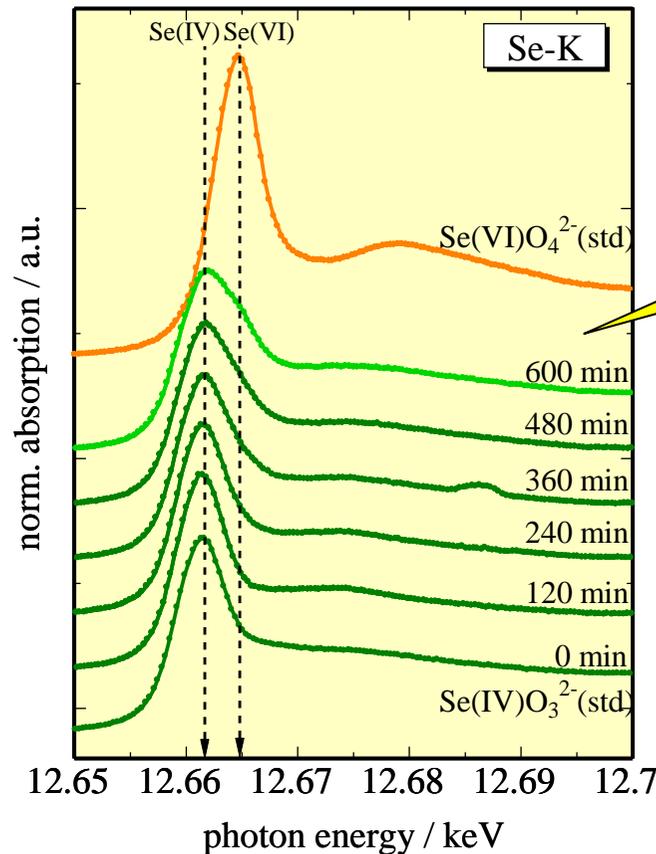
— *in situ* XAFS測定結果の定量性評価 —



in situ XAFSとICP分析で得られたSe(IV)とSe(VI)の時間変化がほぼ一致したことから、*in situ* XAFS分析の定量性が示された。

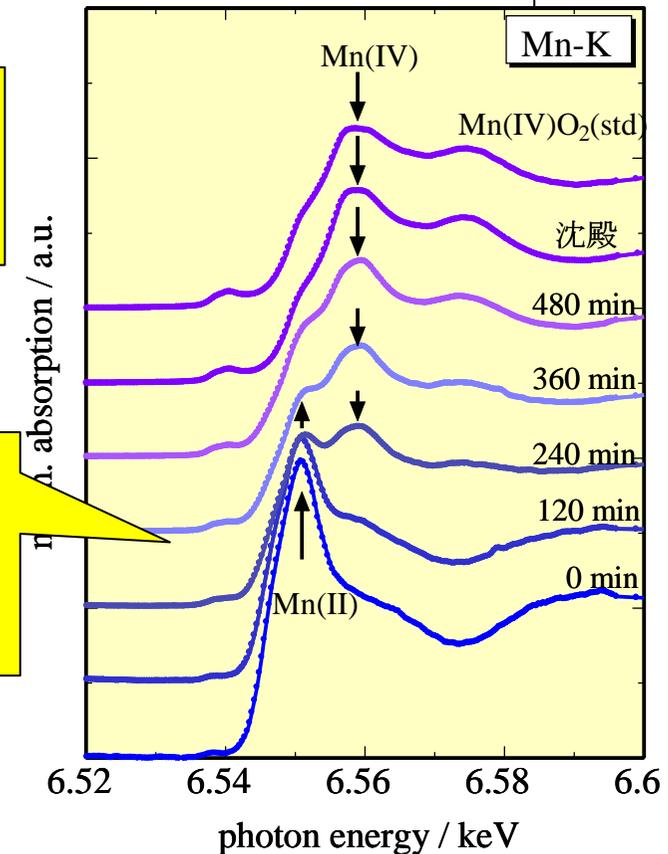
in situ 蛍光XAFSの応用例

— Seの酸化抑制に関わるMnの反応機構解析 —



酸化剤を含むSe(IV)溶液にMn(II)を加えると、Se(VI)への酸化が起こらない。

Mnに対する*in situ* XAFS分析の結果、Se(IV)の代わりにMn(II)がMn(IV)O₂へと酸化されていた。



in situ XAFS分析を用いることによって、溶液中でのSe酸化抑制に関わるMnの反応機構が明らかとなった。