

# XAFSによる希薄な溶液中セレンの酸化挙動の直接解析



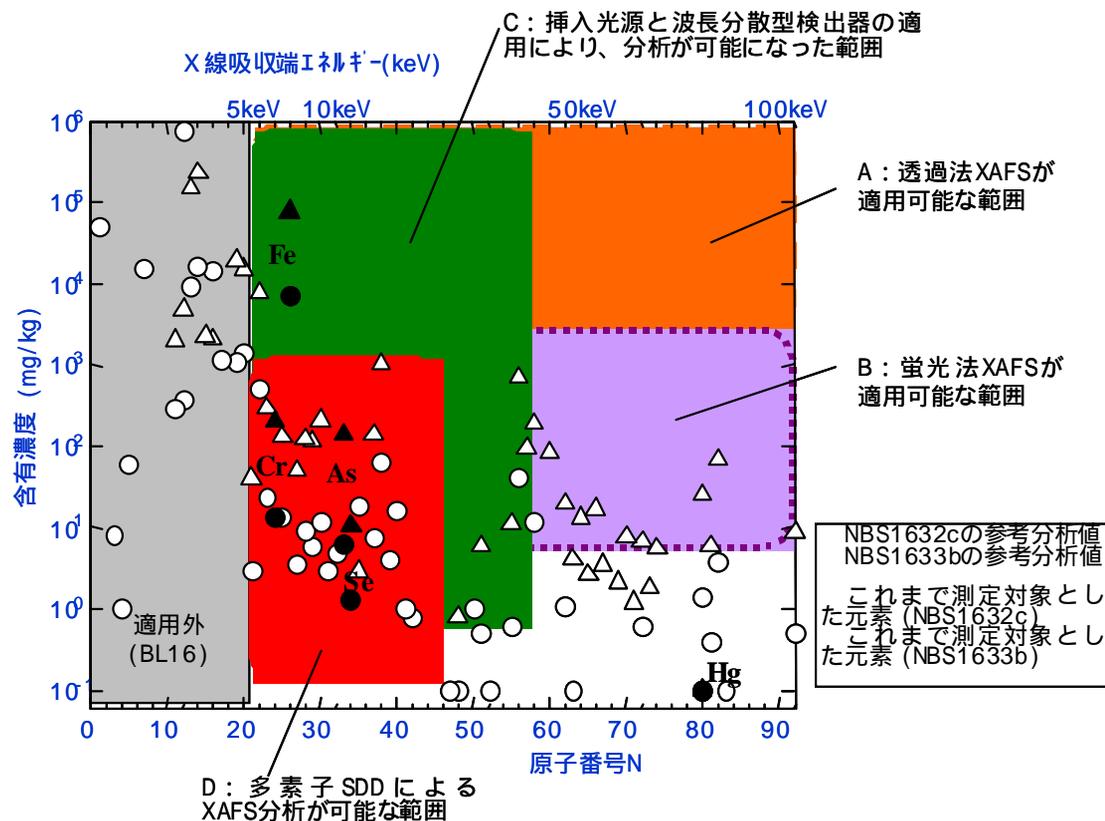
財団法人電力中央研究所

エネルギー技術研究所

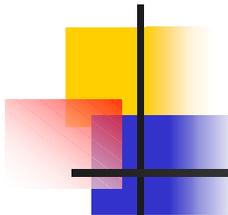
秋保 広幸

# 背景

電力中央研究所では、産業界専用ビームライン（BL16B2, BL16XU）において、これまでに燃焼灰などの固体試料を対象とした微量元素のXAFS分析を実施している。波長分散型検出器、多素子SDD検出器を利用することにより、幅広い元素について数mg/kg、一部の元素については1mg/kg以下の低濃度レベルの元素のXAFS分析が可能であることを明らかにした。



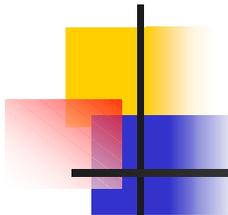
検出器ごとのXAFS測定法と適用可能な範囲



# 目的

---

溶液中の希薄な微量元素の分析にXAFS法が適用できることを明らかにし、酸化反応過程における溶液中セレンのXAFSスペクトルからセレンの価数変化挙動を解析する。



# 実験 1

---

価数 (  $\text{Se}^0$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$  ) ならびに濃度 ( 10, 100, 1000mg/kg ) の異なるセレン溶液の蛍光XAFS分析を実施し、溶液中の微量元素分析への適用性について検討した。

濃度の異なるセレン溶液のXAFS解析

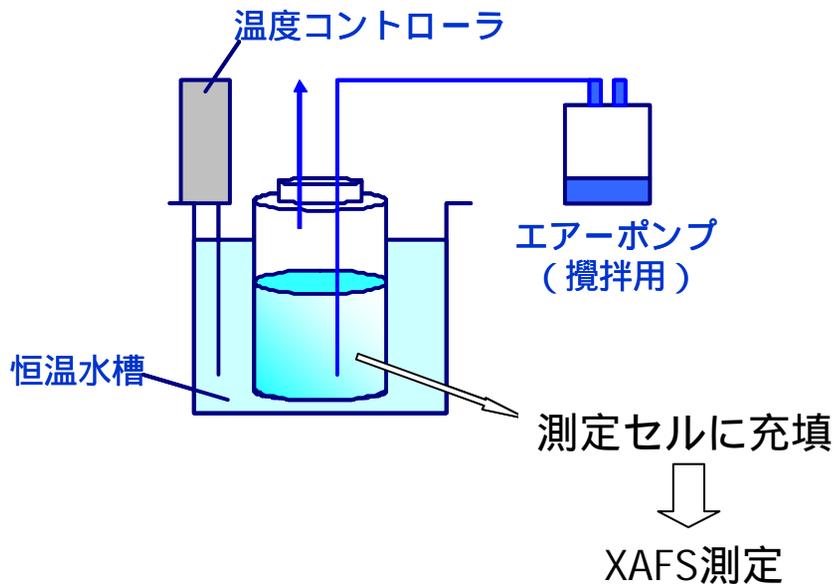
化学形態の異なるセレン溶液、セレン箔のXAFS解析

セレンの局所構造と結晶構造

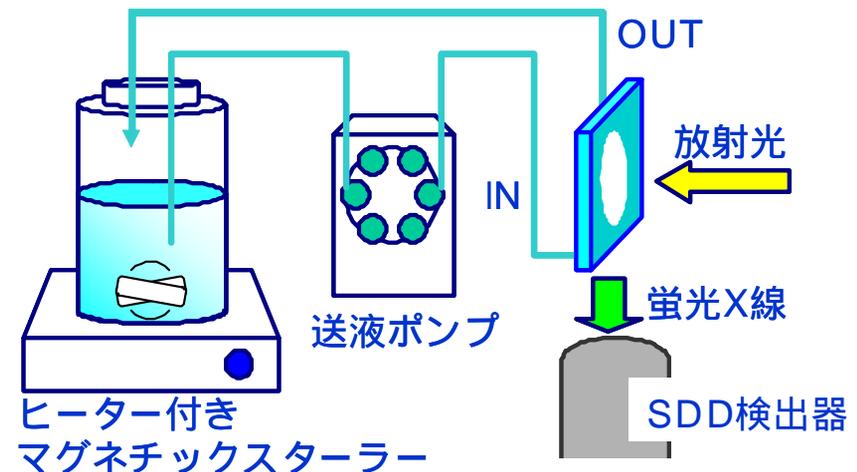
# 実験 2

亜セレン酸 ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ) とペルオキシ二硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) で調製した液体試料の蛍光XAFS測定を実施し、セレンの酸化挙動について検討した。

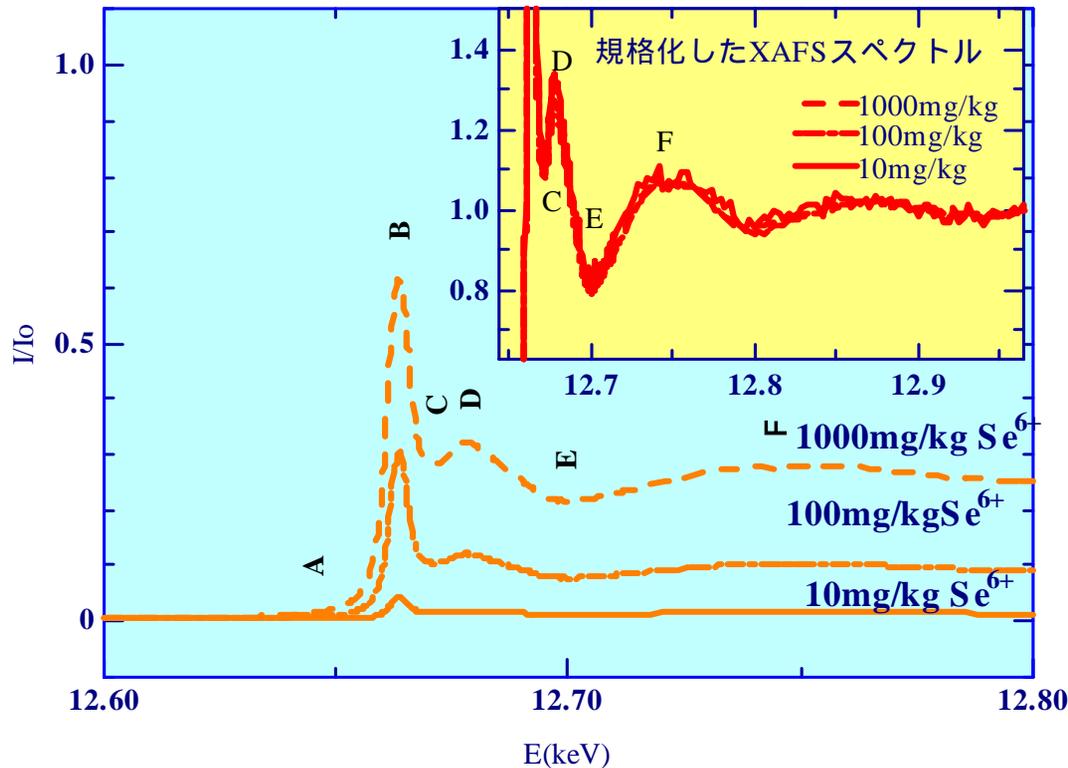
バッチ方式



insitu方式

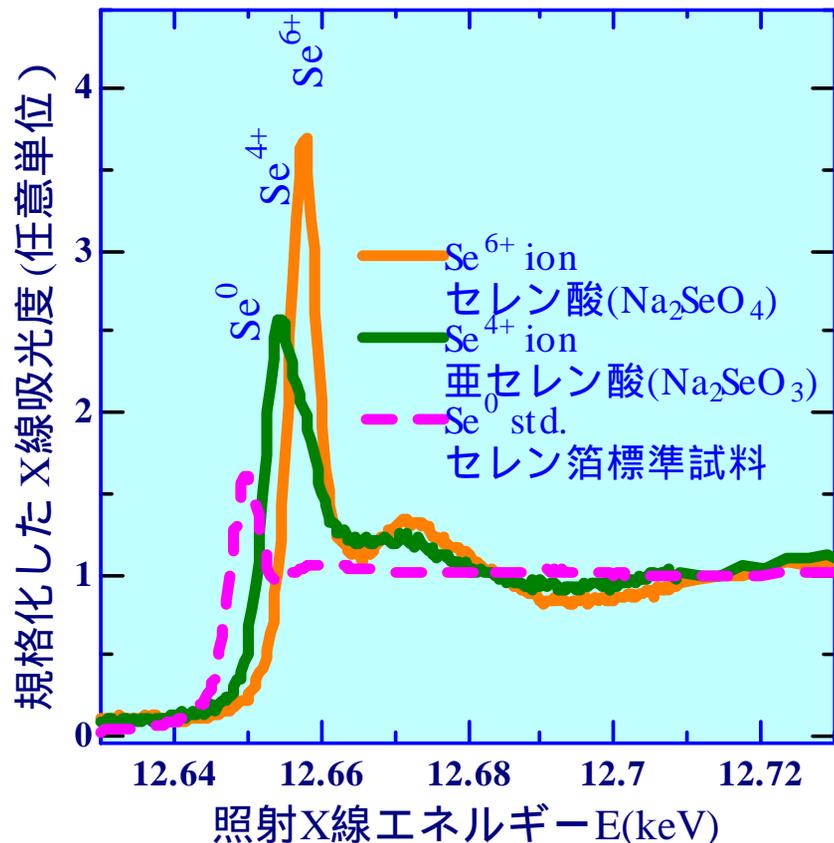


# 濃度の異なるセレン溶液の XAFS解析結果



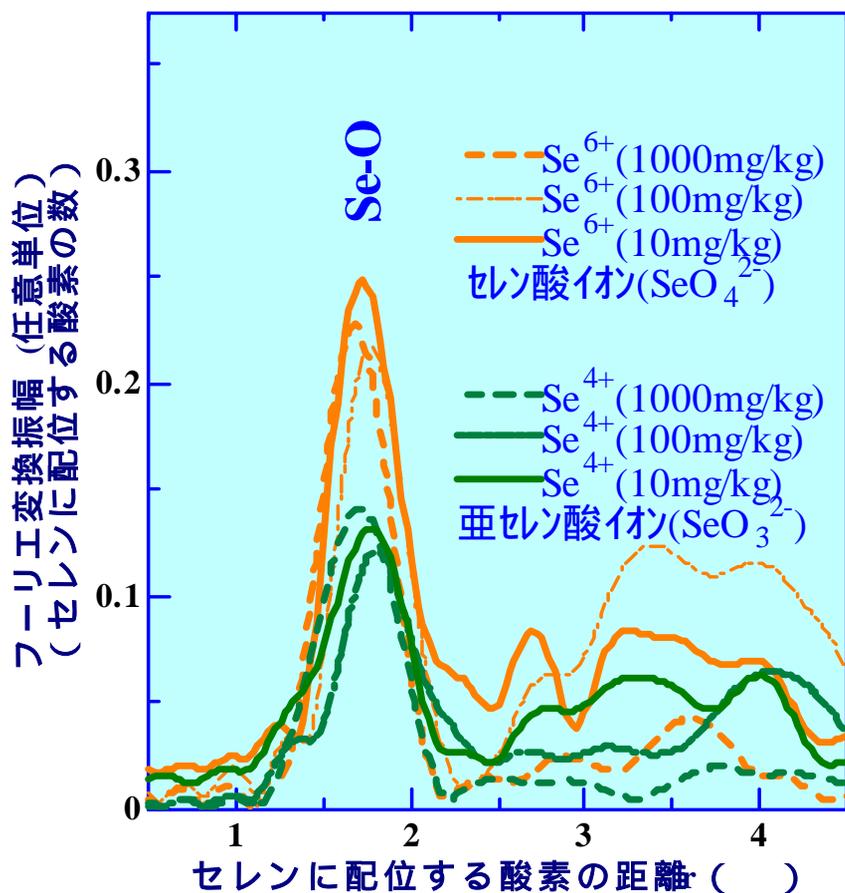
➡ 規格化したセレン酸 ( $\text{Se}^{6+}$ ) のXAFSスペクトルの解析により、10-1000mg/kgにおいては、濃度に依存せず良好な再現性が得られた。

# 化学形態の異なるセレン溶液、 セレン箔のXAFS解析結果



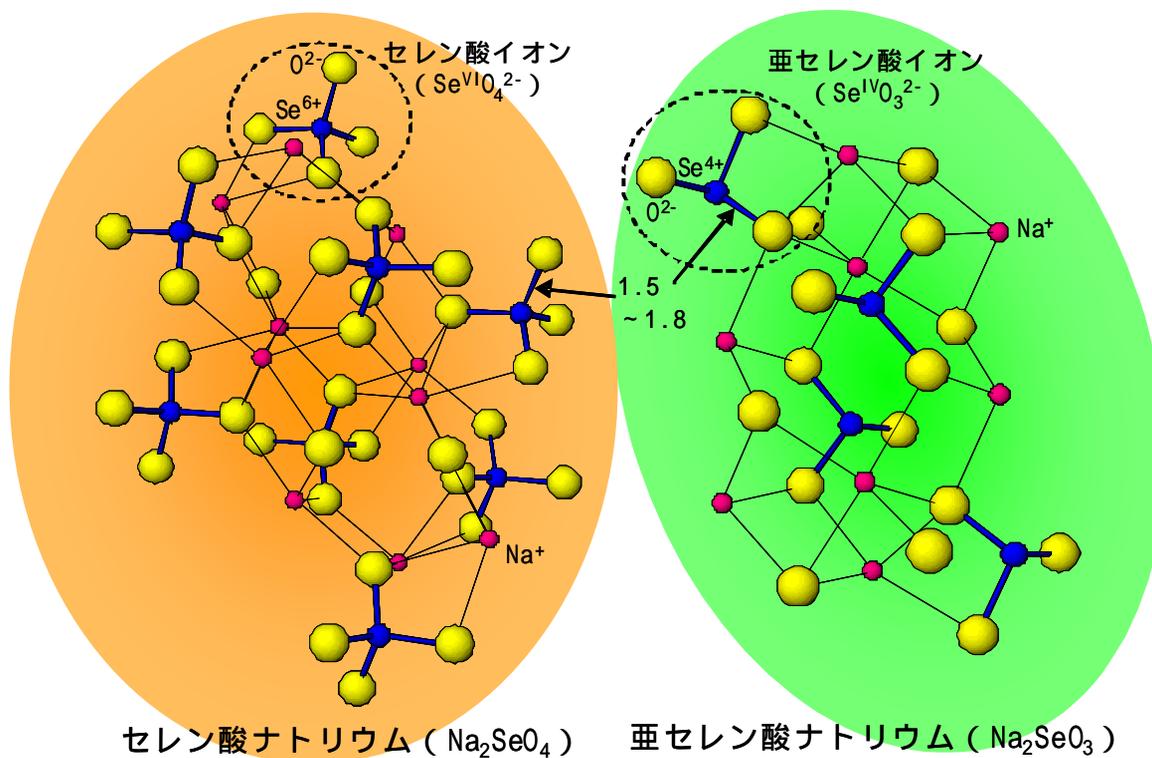
➡ 吸収端エネルギーの変化量により、セレンの酸化状態、振動形状からセレン原子の配位構造の特定が可能であることを明らかにした。

# XAFSスペクトルから解析した セレンの局所構造



➡ セレンの周りに配位する酸素との距離、配位数などの局所的な構造が特定できることから、溶液中でセレンはセレン酸 (Se<sup>VI</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、亜セレン酸 (Se<sup>IV</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) の様なイオン種であることがわかる。XAFS解析では、位相シフト項を含むため実際の距離より0.4 程度短く表示される。

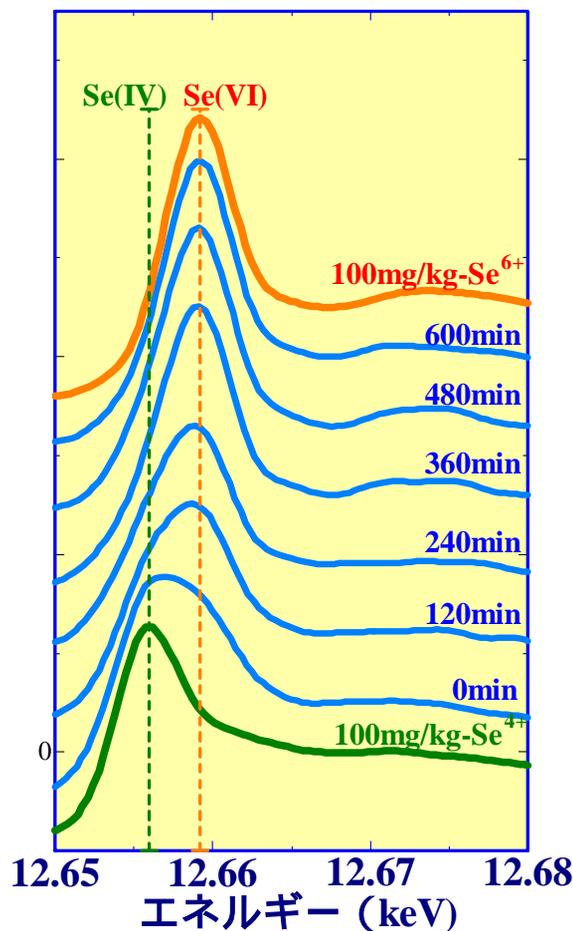
# セレン酸ナトリウム、亜セレン酸ナトリウムの結晶構造



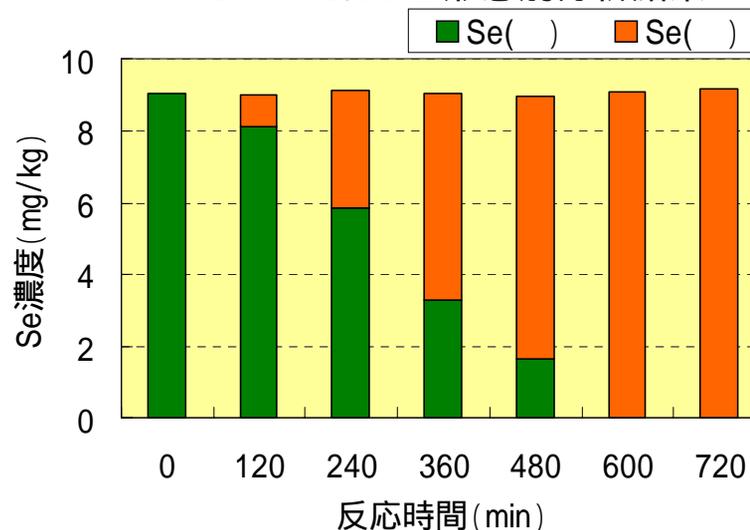
➡ セレン酸イオン ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) はセレンの周りに酸素イオンが 4 配位、亜セレン酸 ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) イオンの場合は酸素イオンが 3 配位する。Se-O の結合距離の結合距離はいずれも 1.5 ~ 1.8 の範囲である。

# 酸化反応過程におけるセレン溶液のXAFSスペクトル

## バッチ方式

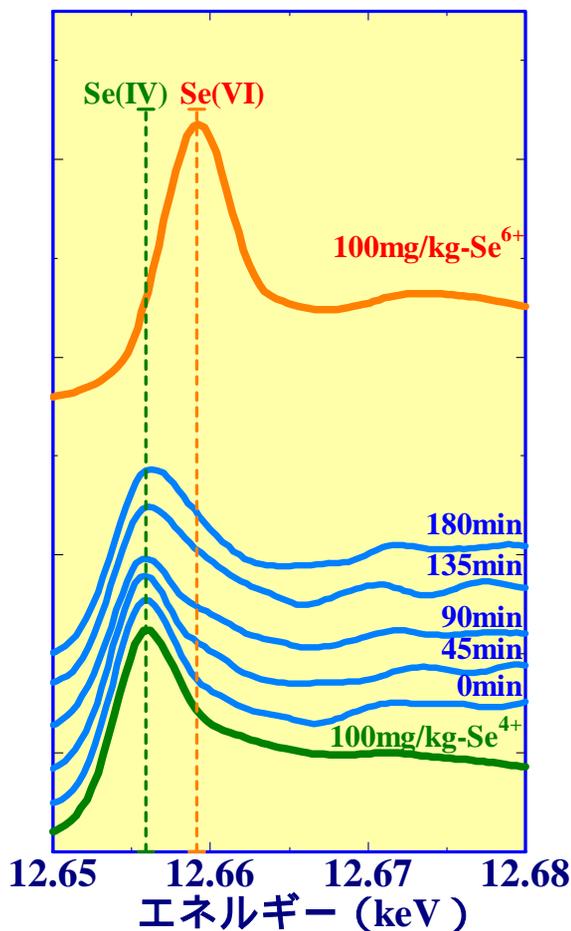


ICP-AESによる形態別分析結果

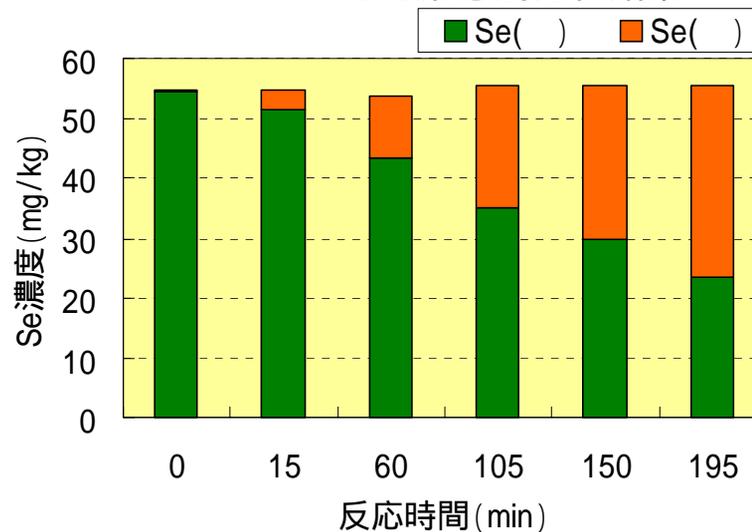


➔ 時間の経過とともにXAFSスペクトルが $\text{Se}^{4+}$ から $\text{Se}^{6+}$ の形状へと徐々にシフトしている。ICP-AESによる形態別分析の結果から、酸化反応の進行度合いを反映したXAFSスペクトルを得ることができたと思われる。

# 酸化反応過程におけるセレン溶液のXAFSスペクトル insitu方式



ICP-AESによる形態別分析結果



➔ 時間の経過とともに12.659keV (Se<sup>6+</sup>) における強度の上昇が確認できた。測定時間を十分にとれば、バッチ方式と同様に、酸化反応の進行度合いを反映したXAFSスペクトルを得ることができると考えられる。