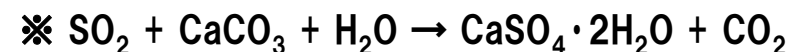
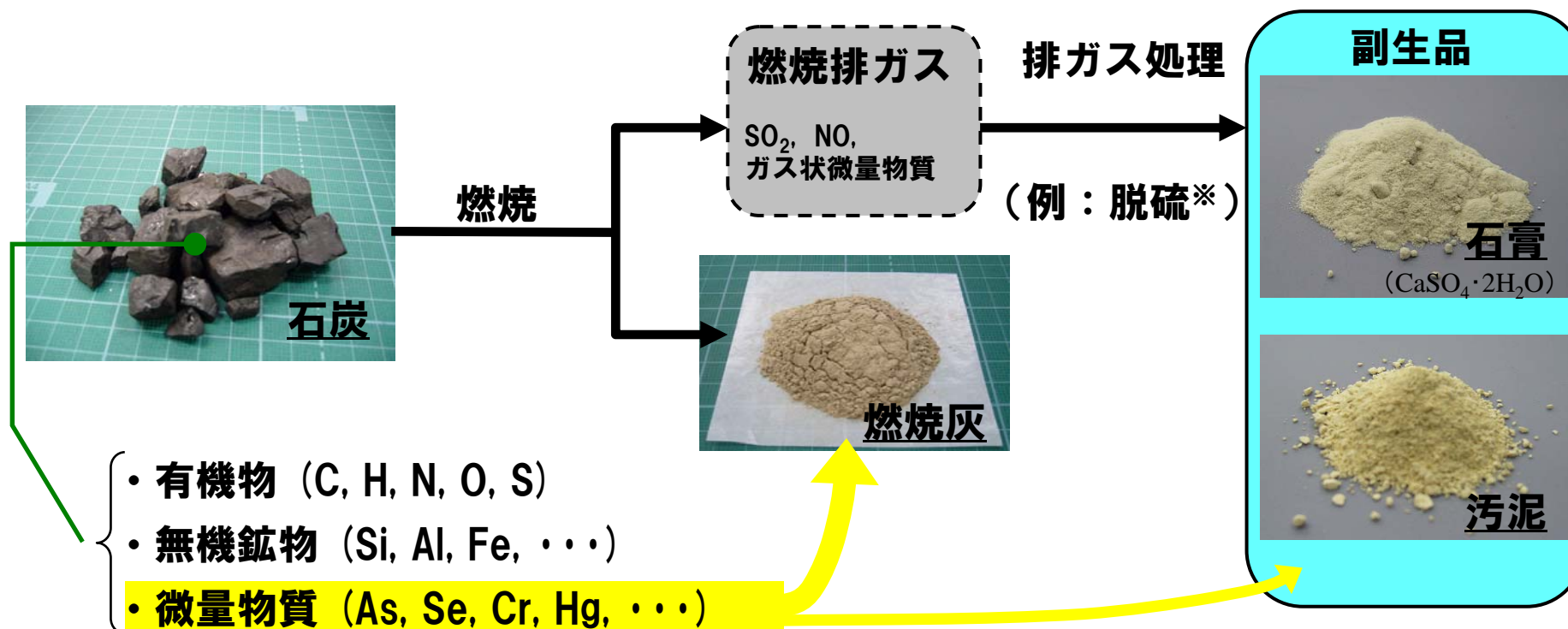




# 背景

## —石炭の燃焼過程における微量物質の挙動—



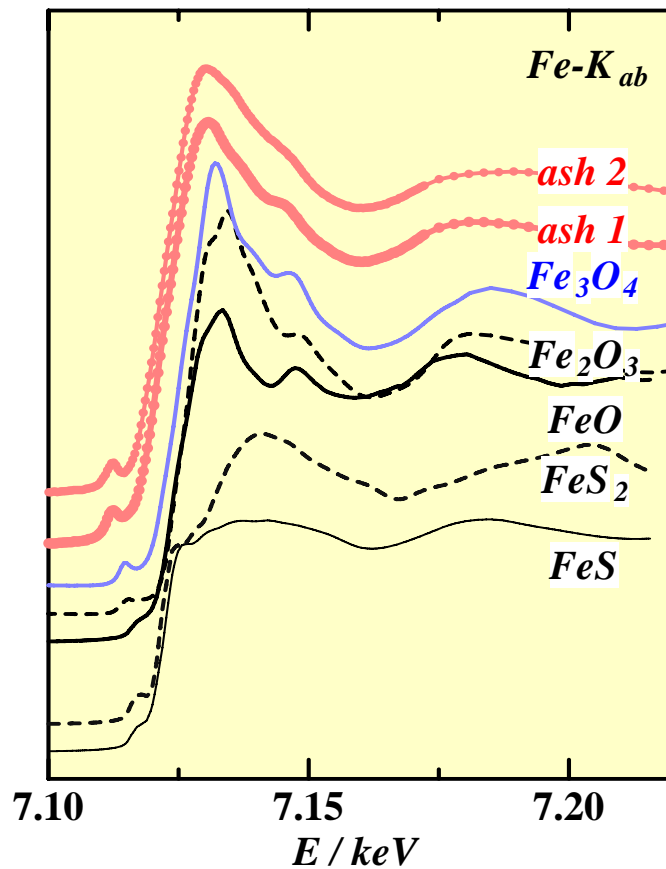
**燃焼灰や副生品の有効利用、ならびに廃棄物処理の観点から、  
微量物質の存在形態や挙動把握が重要**

# これまでの検討内容①

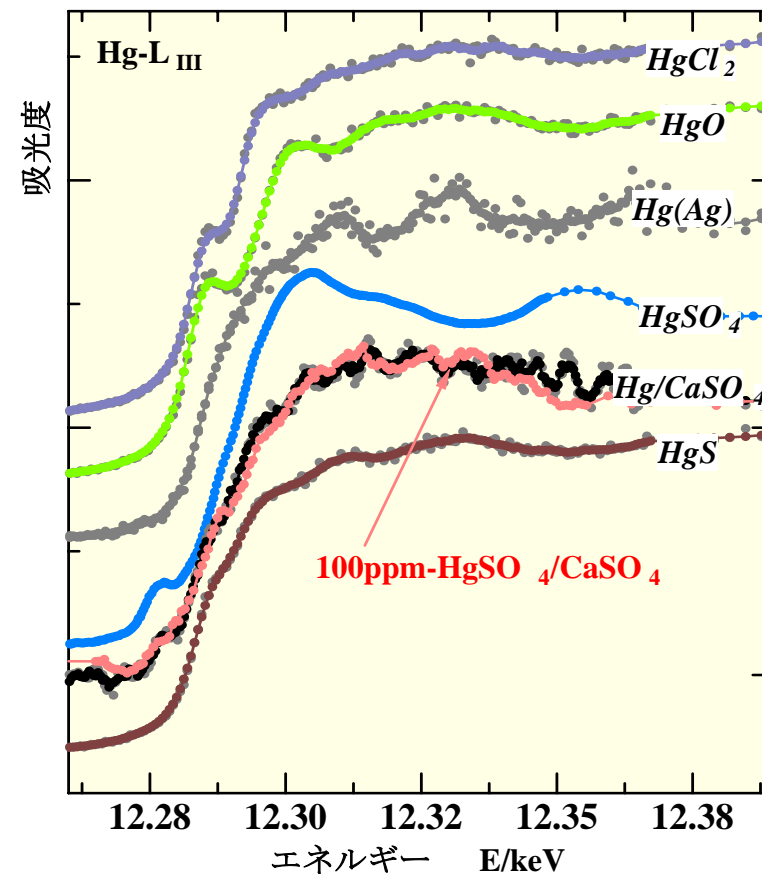
## — 固体試料中の微量物質の形態把握 —



— Fe (石炭灰) —

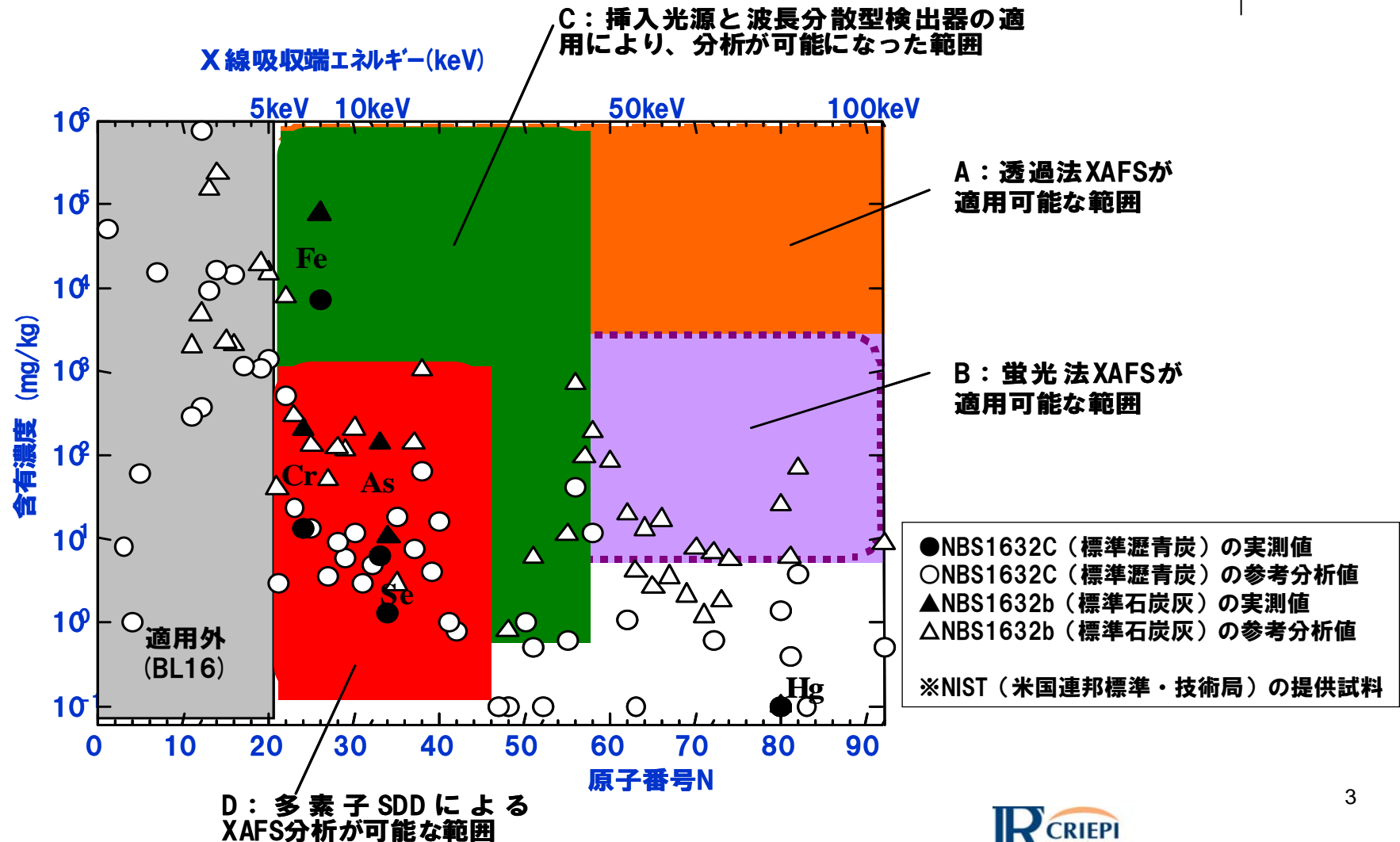


— Hg (石膏/Hg混合物) —



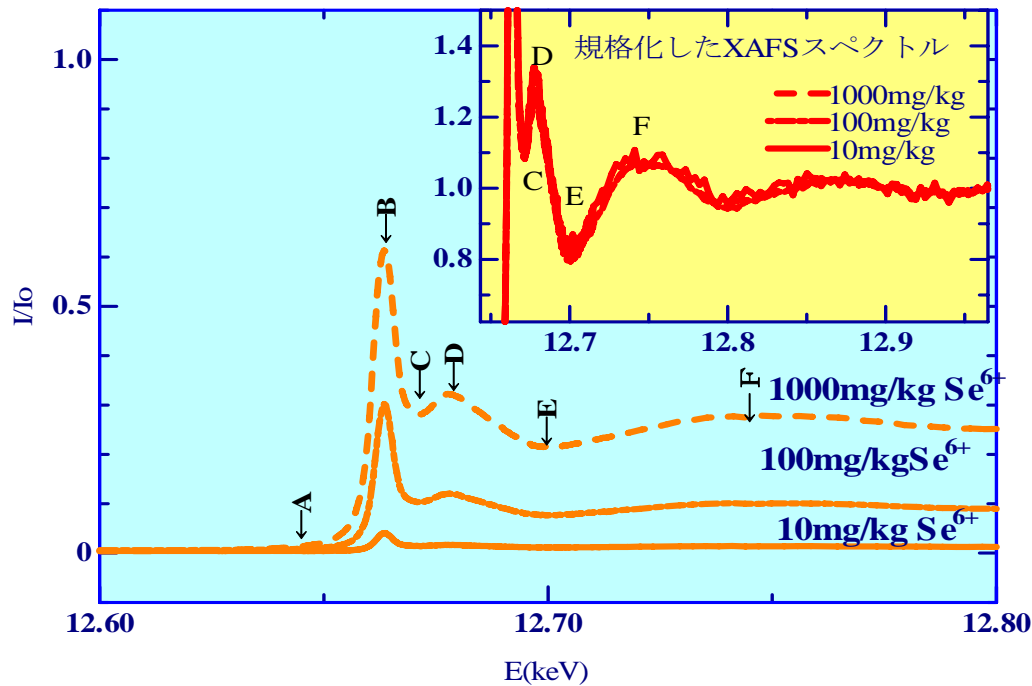
# これまでの検討内容②

## －検出器ごとのXAFS測定可能範囲－

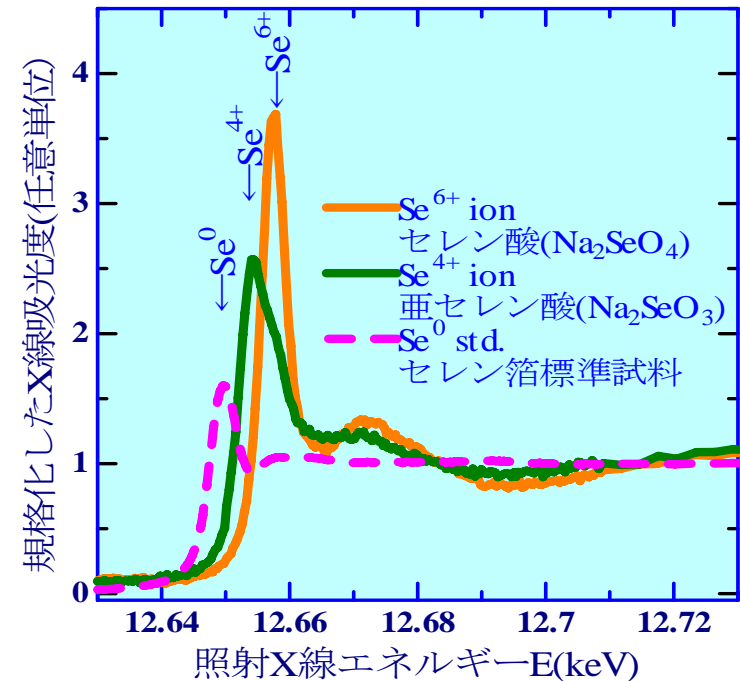


# これまでの検討内容③

## — 溶液中の微量物質の形態把握 —



規格化したセレン酸 (Se<sup>6+</sup>) 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。

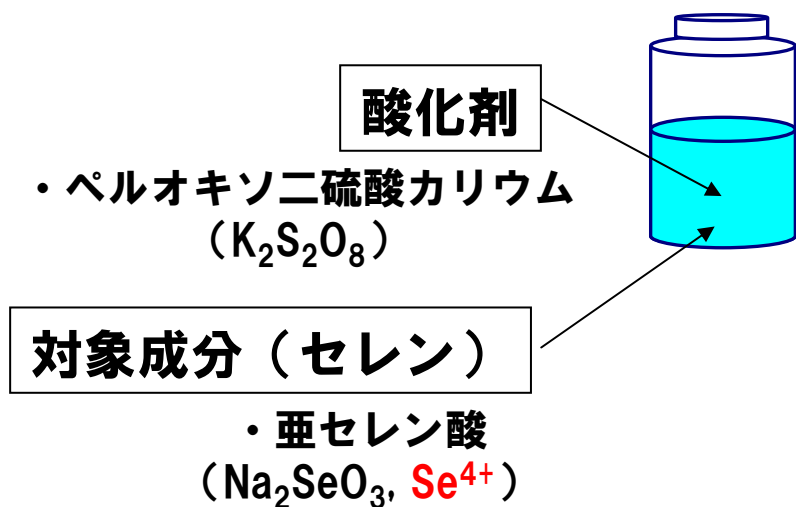


吸収端エネルギーの変化量により、セレンの酸化状態、振動形状からセレン原子の配位構造の特定が可能であることを明らかにした。

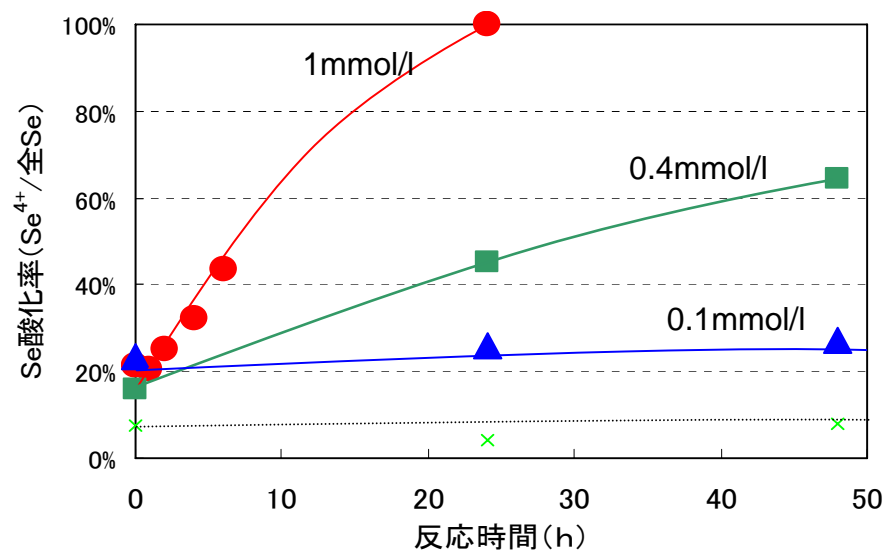


# 本検討の目的

In-situ XAFS測定により、酸化反応過程にある希薄な溶液中セレンの酸化挙動を解析する。



$Se^{4+} \rightarrow Se^{6+}$  の酸化反応が進行

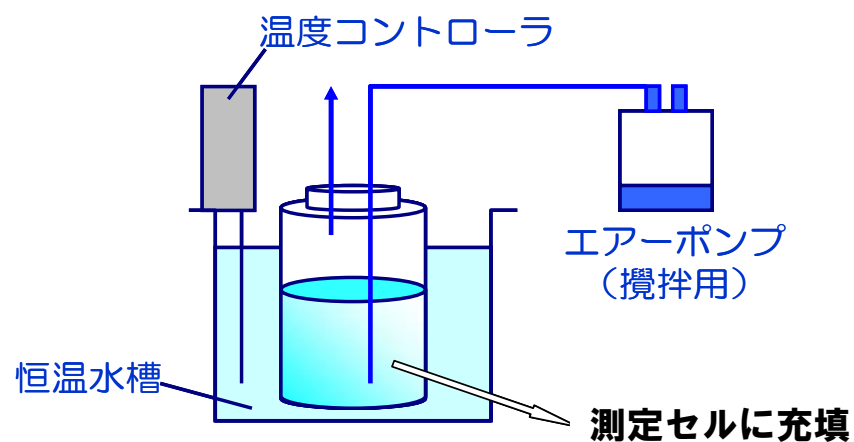


(出典：電力中央研究所研究報告M04015)

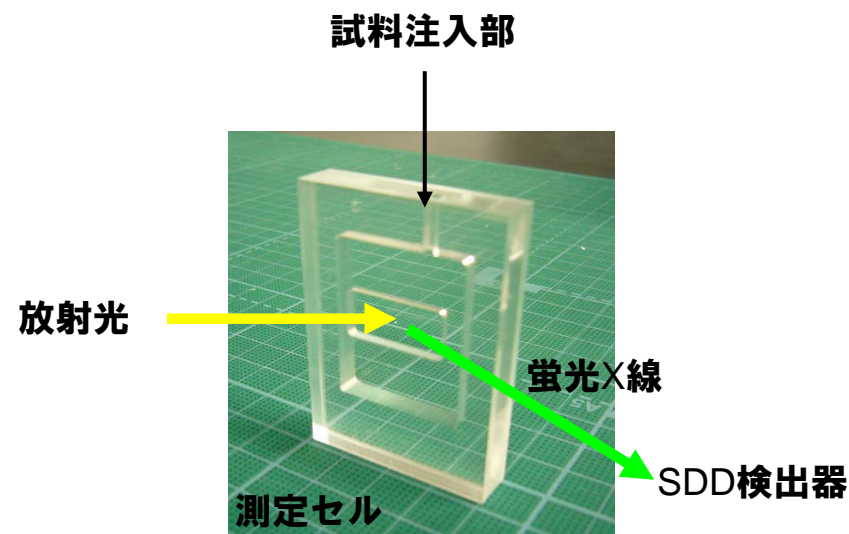


# 実験 1

## ① バッチ式での蛍光XAFS測定



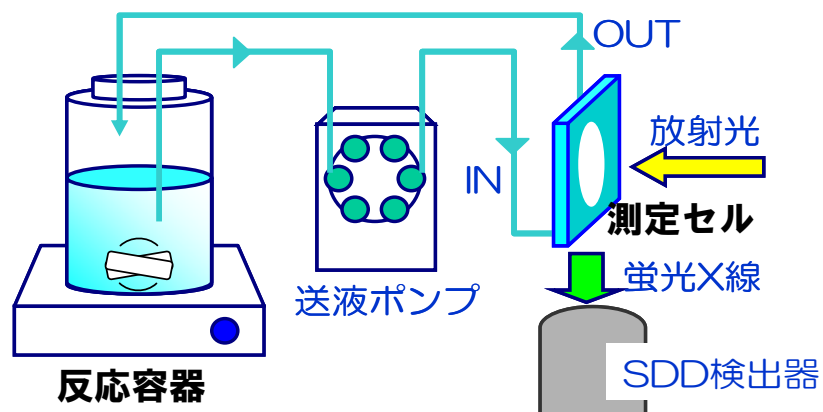
バッチ式XAFS測定時の装置構成



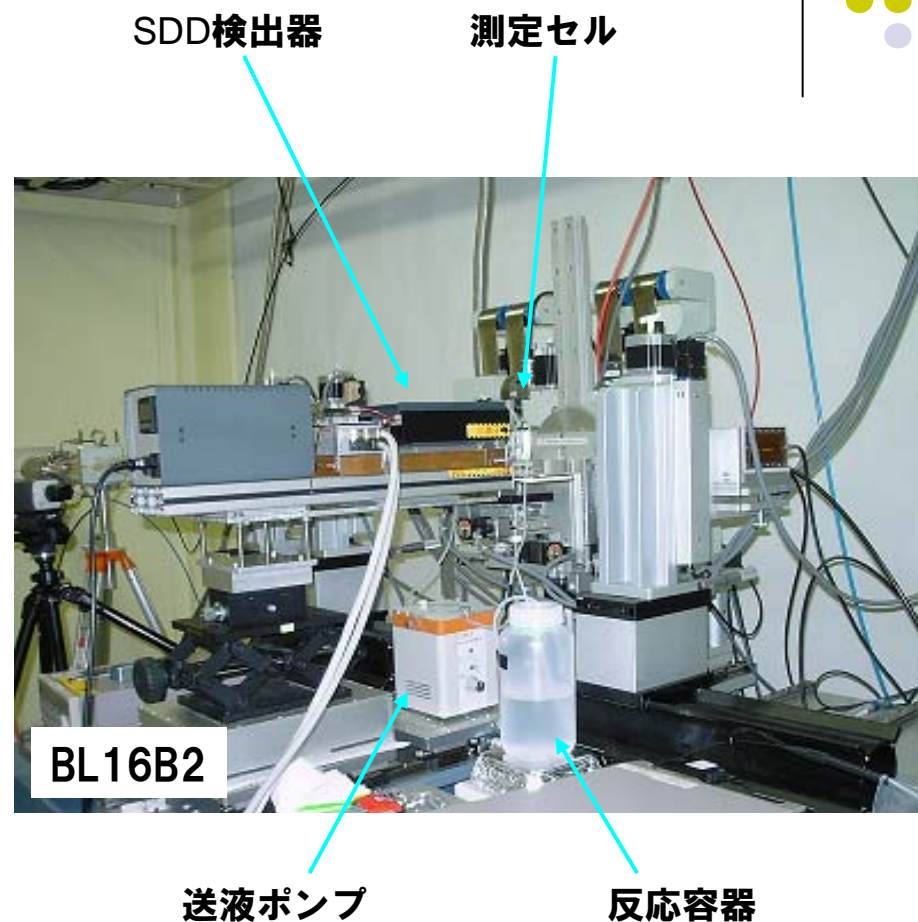
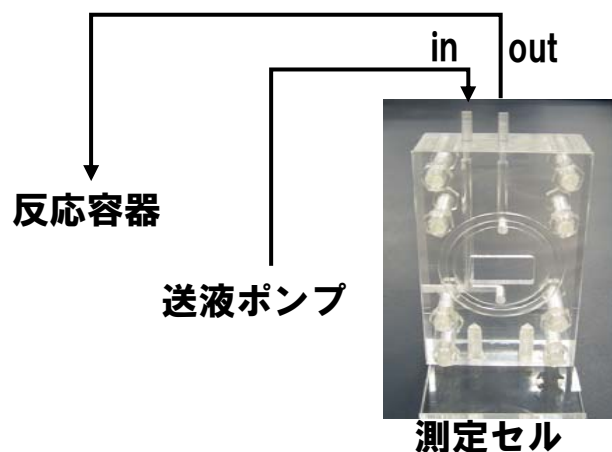


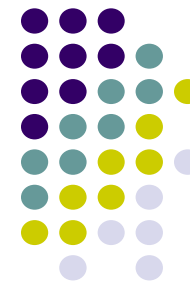
# 実験 2

## ② In-situ 蛍光XAFS測定

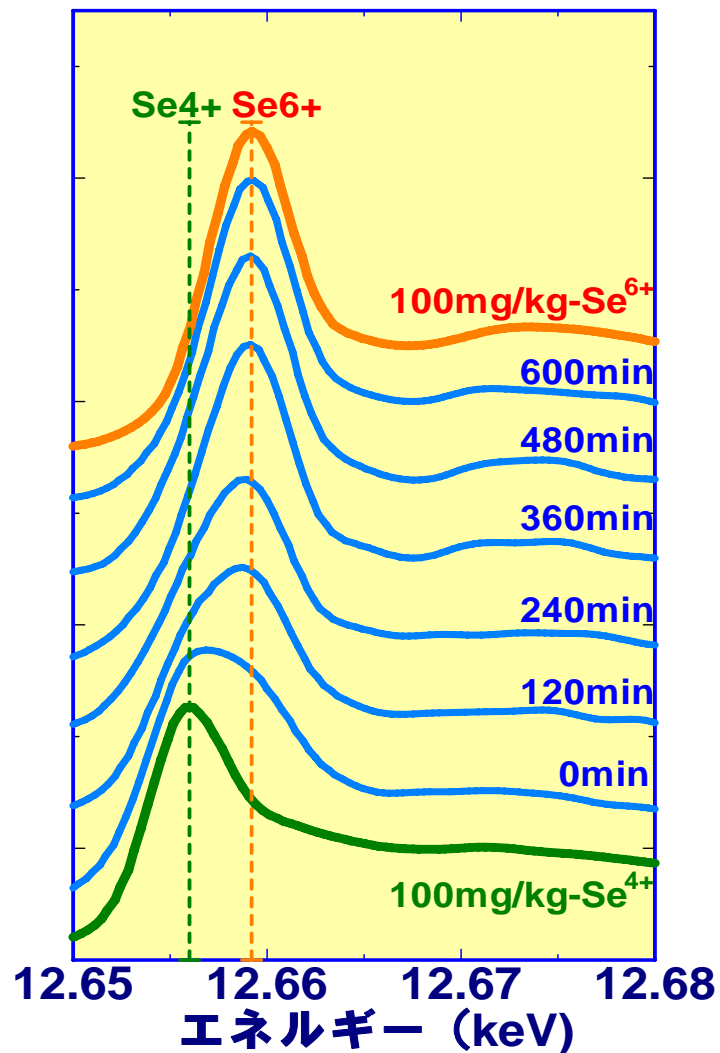


### In-situ XAFS測定時の装置構成





# バッチ式での蛍光XAFS測定結果

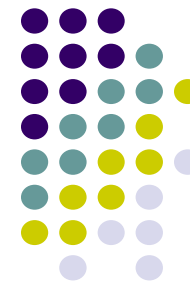


□Se濃度≒10ppm

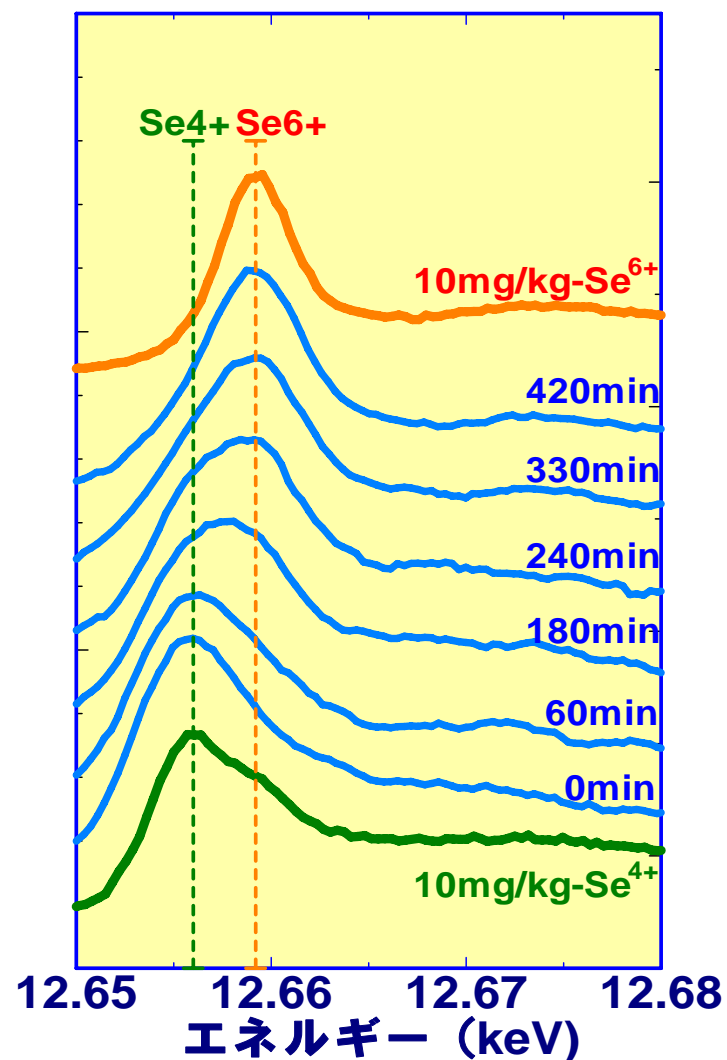
□反応時間の経過に伴い、XAFSスペクトルの形状がSe<sup>4+</sup>からSe<sup>6+</sup>に徐々にシフト

□480分以降では、XAFSスペクトルの形状が、Se<sup>6+</sup>のものと同様と一致





# In-situ 蛍光XAFS測定結果



□Se濃度≒50ppm

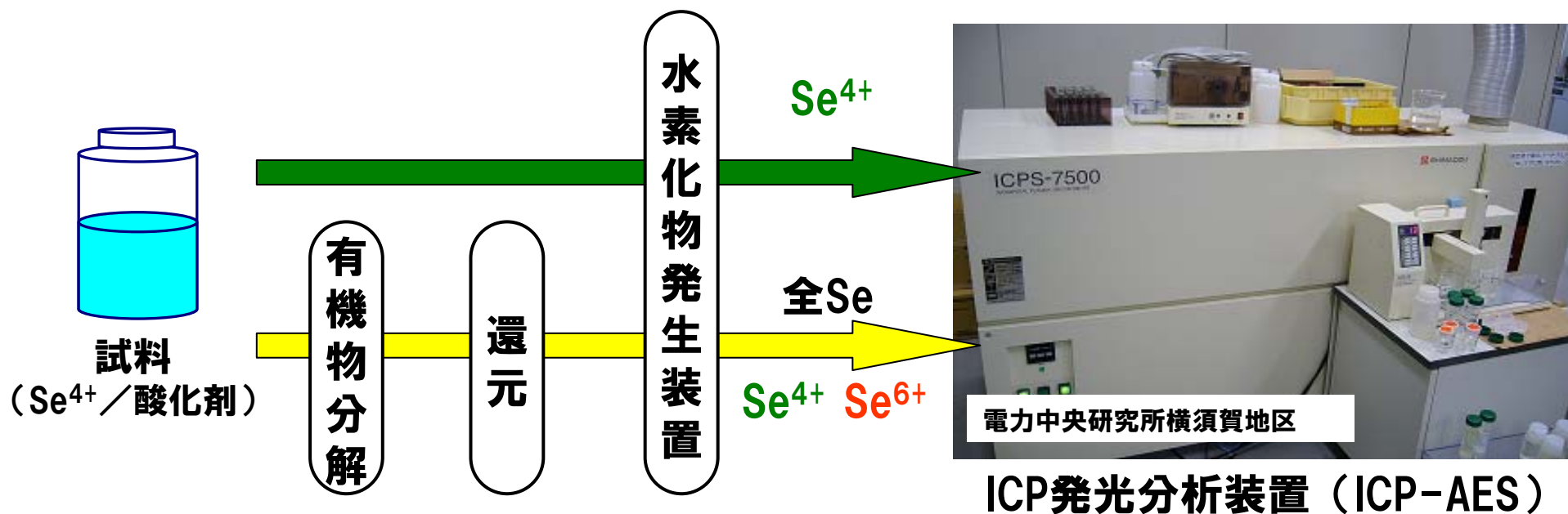
□バッチ方式の結果と同様に、反応時間の経過に伴い、XAFSスペクトルの形状がSe<sup>4+</sup>からSe<sup>6+</sup>に徐々にシフト

□420分後のXAFSスペクトルの形状は、Se<sup>6+</sup>のものと同ほとんど一致

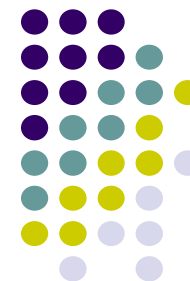


# 実験3（比較実験）

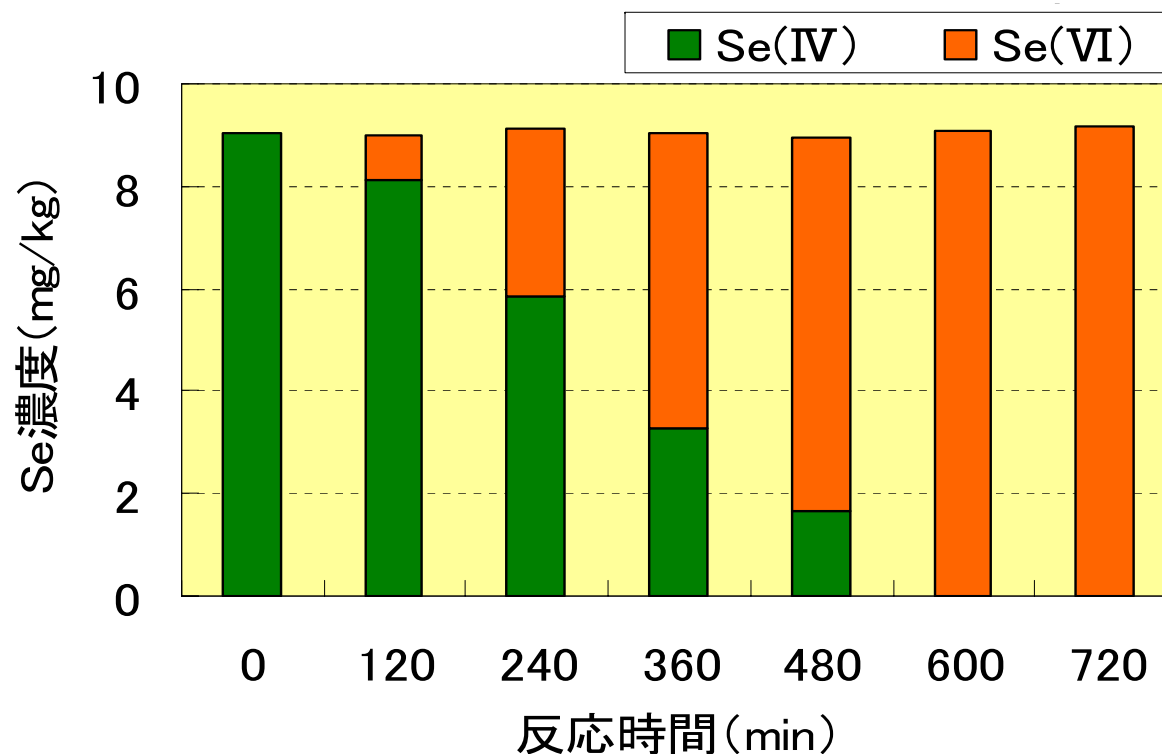
## ③ICP発光分析を用いた形態別定量分析



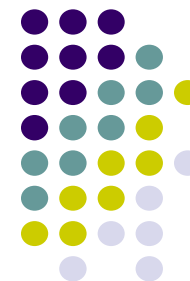
ICP発光分析装置（ICP-AES）



# ICP-AESによる定量分析結果

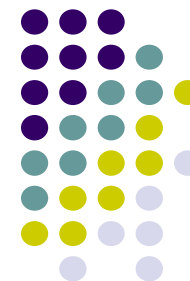


- 反応時間の経過とともに $\text{Se}^{4+}$ の割合が減少して $\text{Se}^{6+}$ の割合が増加しており、 $\text{Se}^{4+}$ から $\text{Se}^{6+}$ への酸化反応が進行していることが明らか。
- 480分後は約8割、600分後はすべてのセレンが $\text{Se}^{6+}$ として存在。



# まとめ

- 数十ppmオーダーで含まれる溶液中の微量金属の蛍光XAFS測定が可能であることを明らかにした。
- 酸化反応過程にある溶液中に微量金属を対象としてin-situ蛍光XAFS測定を実施し、酸化反応の進行度合いを反映したXAFSスペクトルが得られることを明らかにした。



# In-situ XAFSの応用

本検討で実施した溶液中の微量物質を対象とした  
In-situ蛍光XAFS測定技術は、

- 固体試料からの溶出挙動の解明
- 触媒合成反応メカニズムの解明
- 微量元素の酸化／還元反応メカニズムの解明

などの様々な分野への応用が期待される。