

# 放射光を利用した微量元素の分析技術

(財)電力中央研究所 エネルギー技術研究所 山本 融

tohru-y@criepi.denken.or.jp

輝度の高い放射光を利用することにより、従来法では困難であった様々な物質中に含まれる微量な元素の同定が可能となった。当所では、これまでに化石燃料由来物質(石炭や燃焼灰等)や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。

本検討では、産業界専用 BL(BL16XU)の高感度な波長分散型の蛍光 X 線検出器を使用することにより、1mg/kg(=1ppm)程度以下の分析下限濃度を達成でき、また標準物質との対比により、この濃度レベルにおいて多様な形態で混在する微量な物質の化学形態の特定が可能であることを明らかにしている。さらに、多素子 SDD(BL16B2)を適用した XAFS 分析では、溶液中に含まれる 10mg/kg(=10ppm)レベルの希薄な亜セレン酸イオンの酸化過程を in-situ で捉えることに初めて成功している(図1)。この手法は、反応過程におけるイオン種の状態や挙動変化を調べる上で有効であり、酸化・還元剤の開発や反応気孔の解明への適用が期待できる。

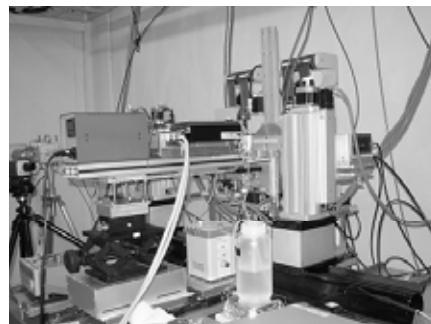


図1. 産業用専用 BL(BL16B2)での多素子 SDD を用いた蛍光 XAFS の測定状況。測定では数十 ppm 程度の 4 価セレン( $\text{Se}^{4+}$ )を含む水溶液に酸化剤を加えて、6 価セレン( $\text{Se}^{6+}$ )への酸化過程における XAFS スペクトルを in-situ で測定した。

第4回産業利用報告会  
2007/ 9/11-12

## 放射光を利用した 微量元素の分析技術





財団法人電力中央研究所  
エネルギー技術研究所：  
山本 融、梶原義久、野田直希、秋保広幸、山口哲正  
(株)電力テクノシステムズ：野口真一



1

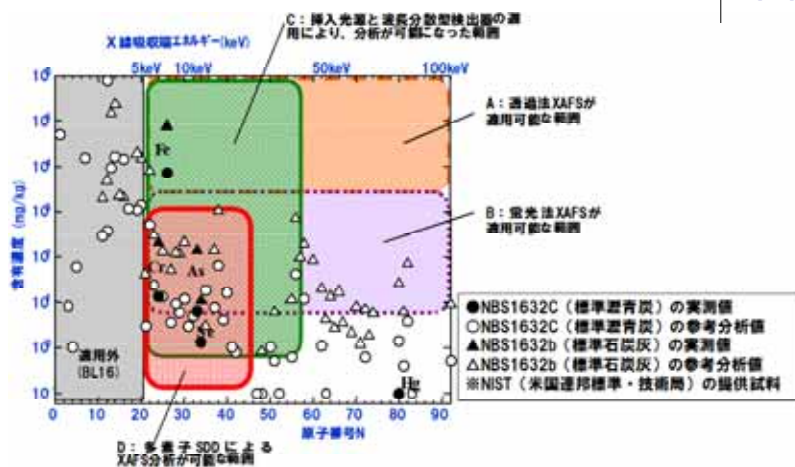
## 研究概要(1/3)

Spring-8の輝度の高い放射光を利用することにより、従来法では困難であった様々な物質中に含まれる微量な元素の同定が可能となった。当所では、これまでに化石燃料由来物質（石炭や燃焼灰等）や液体試料を対象として、数百～数千ppm程度で含まれている微量な金属元素のXAFS分析技術の開発を進めてきた。

1

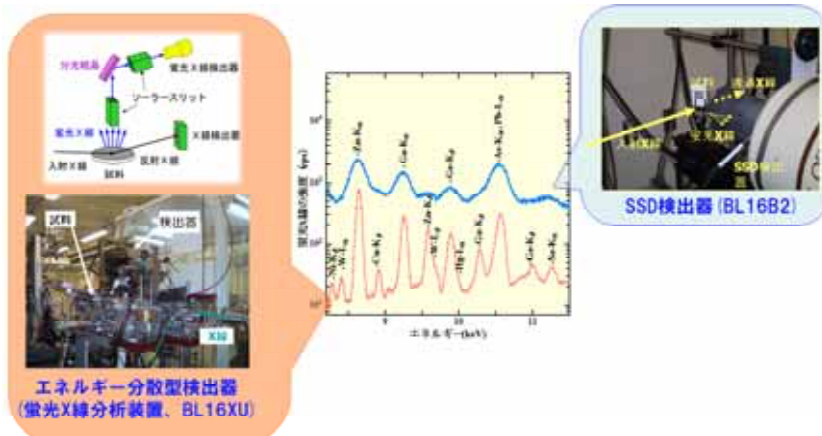
## 研究概要(2/3)

### 検出器ごとのXAFS測定法と適用可能な範囲



## 研究概要(3/3)

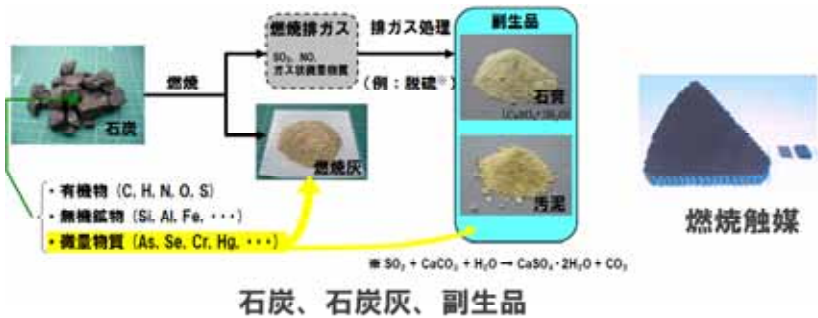
### 検出器をかえて測定した石炭灰の蛍光X線スペクトル



## これまでの成果(1/2)

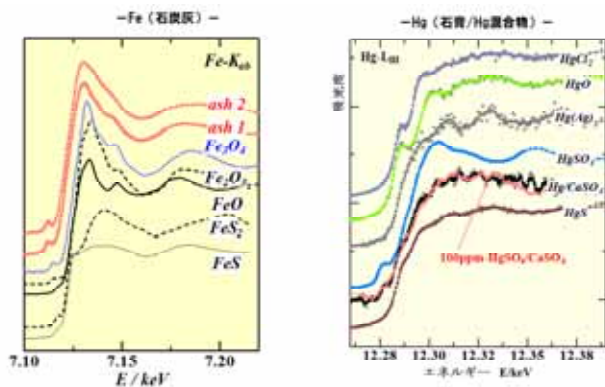
### 石炭の燃焼過程における微量物質の挙動

- 燃焼灰や副産物の有効利用、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となる。



## これまでの成果(2/2)

### 石炭の燃焼過程における微量物質の挙動



石炭灰標準試料中の鉄(Fe)の XAFSスペクトルの測定例

石膏模擬試料中の水銀(Hg)の XAFSスペクトルの測定例

## 研究結果

### 溶液中の微量物質の形態把握 (1/3)

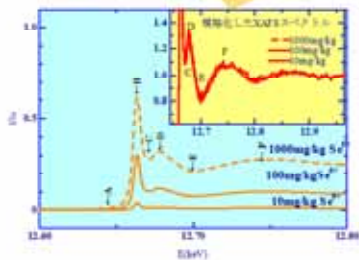
溶液中の希薄な微量元素の分析にXAFS法が適用できることを検証した。酸化状態 (Se<sup>0</sup>, Se<sup>4+</sup>, Se<sup>6+</sup>) ならびに濃度 (10, 100, 1000mg/kg) の異なるセレン溶液の蛍光XAFS分析を実施し、溶液中の微量元素分析への適用性について検討した。

# 研究結果

## 溶液中の微量物質の形態把握 (2/3)

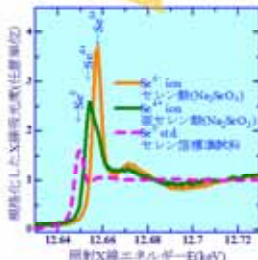


10-1000mg/kgにおいては、濃度に依存せず良好な再現性が得られた。



濃度の異なるセレン溶液の蛍光XAFS測定結果

吸収端エネルギーの変化量により、セレンの酸化状態、遊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。



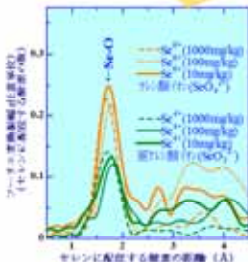
酸化状態の異なるセレン溶液の蛍光XAFS測定結果

# 研究結果

## 溶液中の微量物質の形態把握 (3/3)

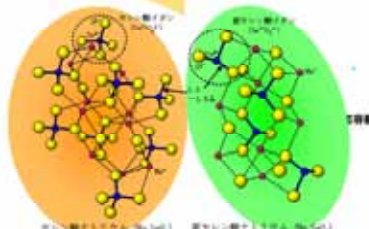


濃度に依存せず、酸化状態の違いを反映した解析結果が得られることが明らかになった。



酸化状態と濃度の異なるセレン溶液のXAFS解析結果

セレン酸イオン (SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) はセレンの周りに酸素イオンが4配位、亜セレン酸 (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) イオンは3配位する。Se-Oの結合長はいずれも1.5-1.8Åの範囲である。



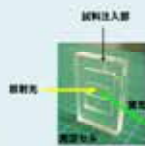
セレン酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) と亜セレン酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) の結晶構造

# 研究結果

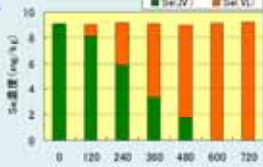
## 溶液中のセレン化合物の形態解明 (1/3)



### ① バッチ式での蛍光XAFS測定

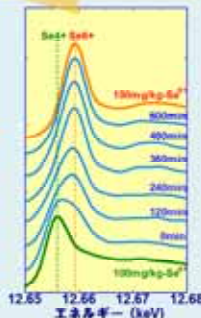


バッチ式XAFS測定時の装置構成



ICP-AESによるセレンの形態別分析結果

反応時間の経過に伴い、XAFSスペクトルが高エネルギー側にシフトし、480分以降では、XAFSスペクトルの形状が、Se<sup>IV</sup>のものとはほとんど一致



バッチ式XAFS測定結果(時間経過)

## 研究結果

### 溶液中のセレン化合物の形態解明(2/3)



## 研究結果

### 溶液中のセレン化合物の形態解明(3/3)



酸化反応過程にある溶液中セレンのXAFS測定を実施し、スペクトルからセレンの酸化状態の変化する挙動を解析した。

- 数十ppmオーダーの元素について、蛍光XAFS測定の可能性を検証した。
- セレン化合物の酸化反応過程をin-situ測定することに成功した。