化学形態の異なるセレン化合物の XAFS スペクトル による酸化状態推定法

XAFS Speciation Study of Selenium Compounds with Different Oxidation State in Soil and Combustion Ash

山本 融*, 栃原 義久, 野田 直希, 秋保 広幸, 布川 信

Tohru Yamamoto, Yoshihisa Tochihara, Naoki Noda, Hiroyuki Akiho, Makoto Nunokawa

Received 31 July 2015; Accepted 18 December 2015

X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy is one of the effective analytical methods to determine the chemical form of trace elements in the complex powder mixtures such as soil, coal ash, sludge, and so on. XAFS spectra with different oxidation state of selenium (Se) compounds were collected in order to estimate the chemical form such as an oxidation state and a mixing ratio from the near edge XAFS spectra of Se. X-ray absorption energy and shape of the near edge spectra were sensitively varied in the range from 12,656 to 12,667 eV with increasing the oxidation number of Se. It was found that the chemical form of Se contained in coal ash was able to estimate by using a linear fitting analysis with the collected XAFS spectra of this study.

Keywords: Selenium compounds, Trace element, Oxidation state, X-ray absorption, XAFS

1. 緒 言

近年、環境中に排出される化学物質については環境や健康への影響を未然に防止するため、排出規制や管理の強化が図られている。なかでもセレンや砒素などの化学物質は、酸化状態の違いにより水溶性や有毒性などの性質が異なることから、排出形態を把握し適切に管理するためには、酸化数や化合状態等の化学形態を推定できる分析法の確立が望まれる。SPring-8 に代表される放射光施設では強力な X 線が利用できることから、X 線光電子分光や蛍光 X 線等の従来分析に加えて、これまで困難とされていた微量な物質の化学形態分析が可能になる。なかでも X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) 分析は、元素固有の内殻電子の励起現象に起因する XAFS スペクトルから、酸化数や構造情

報を得ることができる数少ない分析方法の一つとして期待できる^{1,2)}。

XAFS 分析は機器構成が比較的単純で大気中での測定が可能なることから、著者らは、これまで燃料電池・二次電池材料の機能解明や、燃焼排ガスの分析、脱硫排水を模擬した雰囲気下での化学形態分析に活用してきた^{3,4)}。XAFS 分析では、吸収端近傍領域の X 線吸収端近傍構造 (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) と、これより高エネルギー側で観察される広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれるスペクトルをそれぞれ解析する。電池材料の分析では、対象元素の XANES から酸化数、EXAFS から配位数や結合距離などの詳細な構造情報が解析できることから、充放電過程や高温の酸化ガスなどの電池使用環境下での反応メカニズムや劣化現象等の機能解明に活用でしている³⁾。脱硫排水を模擬した希薄なセレン (Se) 溶液の分析では、内外の規制基準に対応すべく数 mg-Se/L 以下の希薄な Se 水溶液について、XANES から Se の酸化数を判定し亜セレン酸 [Se(IV)] がセレン酸 [Se(VI)] に酸化する過程をその場観察できる技術を開

一般財団法人 電力中央研究所 エネルギー技術研究所
(〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1)
Energy Engineering Research Laboratory, Central Research
Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
(2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan)
* 責任著者連絡先 tohru-y@criepi.denken.or.jp

Table 1 Reference samples with different chemical form and valence state of selenium

No.	Sample	Chemical formula	Valence of Se	grade	remarks
1	Iron(II) Selenide	Fe_xSe_y	-II	3N	powder, Wako pure chem.
2	Selenium Sulphoxide	SeSO_3^{2-}	-II	—	aqueous solution, prepared by labo.
3	Selenium	Se	0	—	powder, Kanto Chem.
4	Potassium Selenocyanate	KSeCN SeCN^-	0	97%	powder, Mitsuwa chem. aqueous solution
5	Sodium Selenite	Na_2SeO_3 SeSO_3^{2-}	IV	95%	powder, Mitsuwa chem. aqueous solution
6	Potassium Selenite	K_2SeO_3	IV	98%	powder, Mitsuwa chem.
7	Barium Selenite	BaSeO_3	IV	95%	powder, Mitsuwa chem.
8	Copper Selenite	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IV	2N	powder, Wako pure chem.
9	Selenium Dioxide	SeO_2	IV	97%	powder, Mitsuwa chem.
10	Sodium Selenate	Na_2SeO_4 SeO_4^{2-}	VI	97%	powder, Wako pure chem. aqueous solution
11	Calcium Selenate	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VI	98%	powder, Mitsuwa chem.
12	Aluminum Selenate	$\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	VI	95%	powder, Mitsuwa chem.

発し、脱硫排水中での Se の酸化メカニズムの解明、形態別分析法ならびに酸化抑制技術等の開発に活用してきた¹⁾。

上述した脱硫排水や燃焼排ガスなどの分析では、対象元素濃度が極めて低く妨害元素と複雑に混在していることが多いことから、詳細な構造情報が得られる EXAFS の解析は難しく、限られた XANES 情報から酸化数や混合状態などの化学形態を推定しなければならない。しかしながら、一般的な XAFS 実験では EXAFS から結合距離や配位数を議論することが多く、解析では正確なエネルギーの絶対値を必要としないため、吸収端エネルギー (E_0) についてもその定義自体が不明確で目安程度以上のものではなかった²⁾。本研究では、酸化数の異なる種々の Se 化合物の XAFS 測定を行い、XANES スペクトルのわずかな変化、特に吸収端エネルギー (E_0) を化合物間で詳細に比較することで、石炭灰等の副生成物に含まれる微量な Se の化学形態を推定する方法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料の調製

測定では、Table 1 に示す化学形態の異なる12種類の Se 化合物試料を準備した。固体試料は、X線吸収端前後のエネルギーでの Se の吸光度変化がおおよそ0.5となるように、粉体試料を約4~10 mg 秤量し適量の窒化ホウ素粉末 (約70 mg) に加えて良く混合したのちに、直径20 mm に錠剤成型した。また、セレンシアン酸カリウム (KSeCN)、亜セレン酸ナトリウム (Na_2SeO_3)、ならびにセレン酸ナトリウム (Na_2SeO_4) については、錠剤成型した固体試料とは別に、濃度が100 mg-Se/L になるように水溶液試料を調製した。

セレンウム・スルフォキシド (SeSO_3^{2-}) 水溶液については市販されていないため、文献⁵⁾を参考に以下の手順で調製した。まずイオン交換水に亜硫酸ナトリウム (0.25 mol) と Se 粉末 (0.1 mol) を加え、全量を1 L とした。この混合溶液を70℃で9時間攪拌することで、0.1 mol/L の SeSO_3^{2-} 水溶液を調製し、これを希釈することで濃度100 mg-Se/L の水溶液試料を得た。反応は下 Eq. (1) において亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) と硫黄 (S) からチオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) を調製するのと同様に、下 Eq. (2) では亜硫酸イオン中の硫黄 (S) が4価から6価に酸化されるとともに、セレン (Se) が0価から-2価に還元される⁶⁾。

上述の水溶液試料については、Se の酸化状態が運搬途中に変化しないように、SPRing-8 での測定まで10℃以下で保管した。

2. 2 XAFS 測定と解析

XAFS スペクトルの測定は、SPRing-8 産業用専用ビームライン (サンビーム BL16B2) において実施した。Fig. 1 に微量な元素に敏感な蛍光法による XAFS 測定の概要を示す。試料は、図中に示す試料位置に配置した。水溶液試料については、X線に透明な厚さ10 μm マイラー膜製の観察窓を前面にもつ、アクリル樹脂製の溶液試料ホルダーを試作し使用した。測定では、Se の X線吸収端エネルギー (Se-K: 12,658 eV)^{7,8)} を含む12,321~13,877 eV の範囲で、試料に照射する X線エネルギーを走査しながら、試料表面から発生する Se 特有の蛍光 X線 (Se- K_α : 11,222 eV)^{7,8)} の強度 (I) を19素子ゲルマニウム半導体検出器 (CANBERRA 社製 19Ge-SSD) で計

Fig. 1 Schematic arrangement for XAFS measurement

Fig. 2 XAFS spectra of Se with an oxidation state of Se(0). Solid and dotted lines indicate XAFS spectrum and the first derivative, respectively. In addition, a straight broken line indicates the absorption edge energy value (the maximum position of the peak of the first derivative).

測した。また、試料に照射したX線強度 (I_0) は、イオンチャンバーと呼ばれるX線検出器により同時に計測し、 I/I_0 をXAFSスペクトル強度とした。照射するX線のエネルギー校正は、銅箔標準試料のCu-K吸収端のXAFSスペクトルを観測して行い、Cu-K吸収端エネルギーが文献値の8,979 eV^{7,8)}に一致するようにモノクロメータの表示値を再設定した。

XAFSスペクトルの解析は、汎用解析ソフトAthena^{9,10)}を使用して行い、①Se-K吸収端スペクトルの抽出、②バックグラウンド除去、ならびに③規格化等の一連の解析処理を実施した。Se単体のXAFSスペクトルの解析結果をFig. 2に示す。吸収端エネルギー (E_0) は、実線で示す吸収端近傍のXAFSスペクトル変化において、破線で示す1次微分係数が最大となるエネルギー値を採用した。また、実際の測定では、試験毎に同一のSe単体試料のXAFSスペクトルを観察し、Se単体の E_0 値が文献値の12,658 eV^{7,8)}と一致するように、すべてのSe化合物のXAFSスペクトルをエネルギー補正し E_0 を決定することで、計測日や機器調整の違いによるわずかな誤差を補完することにした。SPring-8の入射エネルギーの

分解能は、一般的な2結晶分光器の使用条件でおおよそ $\Delta E/E = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ 程度であるといわれている。また、測定ではこの2結晶分光器を制御し吸収端近傍で0.2~0.3 eV間隔でスペクトルを測定した後に、すべての測定点を使用した解析を実施していることから、おおよそ0.5~1 eV程度のエネルギー分解能が確保できているものと判断している。さらに本研究では一般的な銅箔の吸収端エネルギー測定による2結晶分光器のエネルギー較正に加えて、試験毎に同一のSe単体のXAFS測定を行いエネルギー補正することで、少なくとも1 eV以下の再現性を確認している。

3. 結果と考察

3. 1 酸化数の異なるSe化合物のXAFSスペクトル

3. 1. 1 酸化数0のSe化合物 [Se(0)]

Se単体およびセレンシアン酸カリウム (KSeCN) の吸収端近傍のXAFSスペクトルをFig. 3に示す。KSeCN中のセレンシアン酸イオン (SeCN^-) は、チオシアン酸イオン (SCN^-) の硫黄 (S) がSeに置換した擬ハロゲン化物イオンであり、 SeCN^- 中のSeの酸化数は SCN^- と同様に0といわれている¹¹⁾。図よりSe単体は $E_0 = 12,658$ eV、KSeCN固体ならびに水溶液中のSeについてはそれぞれ $E_0 = 12,659$ eVと $E_0 = 12,660$ eVとなる。Seの吸収端スペクトルの立ち上がりは、おもに1sから4p軌道への電子遷移に由来していると言われおり、これら酸化数0のSe化合物について、 E_0 は化合物の違いによりわずかに分布が認められるものの、おおむね $E_0 = 12,658 \sim 12,660$ eVの範囲に分布することわかった。

吸収端近傍のスペクトルを比べると、固体のSe単体およびKSeCNは単純なピーク形状であるのに対し、KSeCN水溶液中のSeでは高エネルギー側で複数のピークが重なり分布をもつような形状に変化することがわかった。吸収端近傍のスペクトルは、配位子の種類や配位環境の影響により敏感に変化することから、固体のSe単体では隣接するSe同士、KSeCNでは K^+ と SeCN^- イオンが結晶構造中で一定の配位環境を保ちながら並んでいるのに対して、水溶液中ではそれぞれ K^+ と SeCN^-

Fig. 3 XAFS spectra of Se and KSeCN with an oxidation state of Se(0)
Solid and dotted lines indicate XAFS spectrum and the first derivative, respectively. In addition, straight broken lines indicate the absorption edge energy value (the maximum position of the peak of the first derivative).

イオンにわかれて溶解し水和構造を形成するなど、Seの周囲の配位環境が固体と水溶液中で異なっている。また、 SCN^- のSがspやspd等の混成軌道を介して「 $\text{S}=\text{C}=\text{N}^- \rightleftharpoons -\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 」で表される直鎖状の共鳴構造をとるように、KSeCN水溶液のSeでは、単純な $1s \rightarrow 4p$ 遷移ではなく、共鳴構造によりわずかなエネルギー単位の差異が生じ、スペクトルの形状に反映されていることも一因として考えられる。

3. 1. 2 酸化数 -2 の Se 化合物 [Se(-II)]

酸化数がSe(-II)のSe化合物として、セレン化鉄(Fe_xSe_y)およびセレンウム・スルフォキシド(SeSO_3^{2-})水溶液について、吸収端近傍のXAFSスペクトルをFig. 4に示す。セレン化鉄(Fe_xSe_y)はPbOやNiAs型構造の FeSe_{1-x} ^[12,13]の他に、 FeSe_2 と同構造の FeSe_2 ^[14]が報告されており、いずれもSeの形式的な酸化数はSe(-II)であるといわれている^[15]。また、 SeSO_3^{2-} については、実験方法で説明したようにチオ硫酸イオン($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)と同様に、反応の過程でSeはSe(-II)まで還元され $\text{Se}=\text{SO}_3^{2-}$ のような電子構造式で表される^[6]。 Fe_xSe_y 中のSeは $E_0=12,656$ eVであり、 E_0 はSe(0)の化合物に比べて2 eV程度低いことがわかった。この値は文献の CuSe ($E_0=12,656$ eV)や FeSe_2 ($E_0=12,657$ eV)とほぼ一致している^[15]。 SeSO_3^{2-} 水溶液中のSeは $E_0=12,658$ eVであり、 Fe_xSe_y の E_0 に比べて数 eV程度高い。吸収端スペクトル形状を比較すると、高エネルギー側にもう一つピークの存在が確認でき、先述した水溶液中での

Fig. 4 XAFS spectra of Fe_xSe_y and SeSO_3^{2-} aqueous solution with an oxidation state of Se(-II)
Solid and dotted lines indicate XAFS spectrum and the first derivative, respectively. In addition, straight broken lines indicate the absorption edge energy value (the maximum position of the peak of the first derivative).

SeCN^- イオンと同じようなスペクトルの形状変化を示すことがわかった。

3. 1. 3 酸化数 4 の Se 化合物 [Se(IV)]

Fig. 5に、酸化数がSe(IV)となる亜セレン酸ナトリウム(Na_2SeO_3)や亜セレン酸バリウム(BaSeO_3)など、一連の亜セレン酸化合物に加えて酸化セレン(SeO_2)のXAFSスペクトルをまとめて示す。 Na_2SeO_3 と SeO_2 は $E_0=12,662$ eV、 BaSeO_3 は $E_0=12,663$ eVであり、その他のSe(IV)の化合物についてもおおむね $E_0=12,661 \sim 12,663$ eVの範囲に分布することがわかった。

図中に示すように Na_2SeO_3 水溶液中の亜セレン酸イオン(SeO_3^{2-})は $E_0=12,663$ eVであり、この場合も固体の Na_2SeO_3 に比べて E_0 がわずかに高エネルギー側にシフトする傾向にある。また、 Na_2SeO_3 水溶液では、吸収端での吸光度変化が固体試料に比べて大きく、ホワイトライン(White-line)と呼ばれる急峻なピーク形状に変化することがわかった。ホワイトライン大きさは、対象元素の酸化数の増減、電子配置やエネルギー単位の縮退等の電子構造の影響により変化することが知られている^[2]。先述のKSeCNと同じように、 Na_2SeO_3 は水溶液中で Na^+ と SeO_3^{2-} イオンにわかれ溶解する。しかしながら直鎖状の SeCN^- イオンと異なり、 SeO_3^{2-} イオンでは4sと3つの4p軌道が縮退し形成される sp^3 混成軌道を介して、3つの酸素との結合していることから、水溶液中では SeO_3^{2-} 四面体の対称性の向上、歪みの緩和、水和による配位数の増加など、Se周囲の配位環境

Fig. 5 XAFS spectra of selenium compounds with an oxidation state of Se(IV)
Solid and dotted lines indicate XAFS spectrum and the first derivative, respectively. In addition, straight broken lines indicate the absorption edge energy value (the maximum position of the peak of the first derivative)

が大きく変化する。このため、束縛されて配列する固体の Na_2SeO_3 と比べて、水溶液中の SeO_3^{2-} イオンではホワイトラインのピーク強度が増大することが考えられる。また、先述したように Se の $1s \rightarrow 4p$ 遷移に關与する $4p$ 軌道の電子数は、酸化数の増加にともない形式的に Se(0) の $(4s^2, 4p^4)$ から Se(IV) の $(4s^2, 4p^0)$ の状態まで減少する。これにより Na_2SeO_3 では sp^3 混成軌道の空孔量が Se(0) の化合物に比べて増加していることから、水溶液中では配位環境の変化と相まってホワイトラインのピークが大きくする一因として考慮する必要がある。

3. 1. 4 酸化数 6 の Se 化合物 [Se(VI)]

セレン酸ナトリウム (Na_2SeO_4) をはじめ、酸化数が Se(VI) のセレン酸化合物 $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の XAFS スペクトルを Fig. 6 にまとめて示す。 Na_2SeO_4 中の Se は $E_0 = 12,665 \text{ eV}$ 、 $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ではいずれも $E_0 = 12,664 \text{ eV}$

Fig. 6 XAFS spectra of selenium compounds with an oxidation state of Se(VI)
Solid and dotted lines indicate XAFS spectrum and the first derivative, respectively. In addition, straight broken lines indicate the absorption edge energy value (the maximum position of the peak of the first derivative).

であった。また、 Na_2SeO_4 水溶液中の Se は $E_0 = 12,667 \text{ eV}$ であり、この場合も固体に比べてわずかに高エネルギー側にシフトする傾向にあるが、Se(VI) の Se 化合物については、おおむね $E_0 = 12,664 \sim 12,667 \text{ eV}$ の範囲に分布することがわかった。

Na_2SeO_4 水溶液中の SeO_4^{2-} については、他の場合と同様に固体試料に比べて E_0 がわずかに高エネルギー側にシフトするとともに、 SeO_3^{2-} イオンより大きなホワイトラインのピークが観察されることがわかった。これについては、Se(VI) の SeO_4^{2-} の方が Se(IV) の SeO_3^{2-} イオン比べて、酸化数の増加にともない、形式的に Se(IV) の $(4s^2, 4p^0)$ から Se(VI) の $(4s^0, 4p^0)$ の状態まで電子数が減少し、 sp^3 混成軌道の空孔量がさらに増加することに加え、混成軌道を介した酸素との結合において歪みの緩和や対称性の向上など、いずれもホワイトラインピーク強度を増大させる要因になり得ることが考えられる。

上述した Figs. 2~6 に示した Se 化合物の XAFS スペクトルについて、 E_0 をとりまとめた結果を Table 2 に示す。 E_0 は酸化数の増加に伴い高エネルギー側にシフトし、Se(-II) : $E_0 = 12,656 \sim 12,658 \text{ eV}$ 、Se(0) : $E_0 = 12,658 \sim 12,659 \text{ eV}$ 、Se(IV) : $E_0 = 12,661 \sim 12,663 \text{ eV}$ 、

Table 2 Se-K edge absorption energy, E_0 , of reference samples

No.	Sample	Chemical formula	State of matter	Valence of Se	E_0 (1st dev.) [eV]
1	Iron(II) selenide	Fe_xSe_y	solid	-II	12,656
2	Selenium Sulphoxide	SeSO_3^{2-}	liquid ^{b)}	-II	12,658
3	Selenium	Se	solid	0	12,658
4	Potassium Selenocyanate	KSeCN	solid	0	12,659
		SeCN^-	liquid ^{a)}		12,660
5	Sodium Selenite	Na_2SeO_3	solid	IV	12,662
		SeO_3^{2-}	liquid ^{a)}		12,663
6	Potassium Selenite	K_2SeO_3	solid	IV	12,662
7	Barium Selenite	BaSeO_3	solid	IV	12,663
8	Copper Selenite	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	solid	IV	12,661
9	Selenium Dioxide	SeO_2	solid	IV	12,662
10	Sodium Selenate	Na_2SeO_4	solid	VI	12,665
		SeO_4^{2-}	liquid ^{a)}		12,667
11	Calcium Selenate	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	solid	VI	12,664
12	Aluminum Selenate	$\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	solid	VI	12,664

Se(VI) : $E_0=12,664\sim12,667$ eV の範囲でそれぞれ有意なエネルギー差をもって分布することがわかった。また、XAFS スペクトル形状は、酸化数や結合状態などを反映して変化することから、これら取得した Se 化合物の E_0 やスペクトルを使用して解析することで、土壌や燃焼灰中に含まれる微量な Se の化学形態や混合割合の推定に活用が期待できる。

3. 2 燃焼灰中の Se の XAFS スペクトル

石炭燃焼灰中に含まれる Se について、測定した XAFS スペクトルを Fig. 7 に示す。ICP 発光分析により、この石炭灰には数 mg/kg 程度 Se を含んでいる、がその化合形態は不明である。XAFS スペクトル (図中の○) は、12,665 eV 付近に大きな吸収端ピークをもち、吸収端近傍の 12,658 eV と 12,663 eV の 2 か所で吸収係数が大きく変化していることがわかる。これらの特徴から、石炭灰中の Se は、酸化数 Se(0) と Se(IV) を主成分とし、2 種類以上の Se 化合物を含む混合物であることが示唆される。

XAFS スペクトルの解析では、酸化数の異なる 4 種類の Se 化合物 Fe_xSe_y [Se(-II)], Se 単体 [Se(0)], Na_2SeO_3 [Se(IV)] ならびに Na_2SeO_4 [Se(VI)] のスペクトルを使用して、Athena による線形結合フィッティング解析を実施した。解析では、化合物毎の E_0 シフトを考慮することなく 0 に固定し、4 種類の Se 化合物すべての組み合わせを仮定し重量割合を変数として計算した。最も良好な解析結果は、 Fe_xSe_y を除外して Se 単体と Na_2SeO_3 および Na_2SeO_4 の 3 種類の化合物の組み合わせを仮定した場合に得られた。図中に実線で示す線形結合フィッティング解析結果は、Se 単体と Na_2SeO_3 および Na_2SeO_4 の 3 種類の化合物の組み合わせを仮定したもので、吸収端近傍で多少の誤差 (点線) は認められ

Fig. 7 XAFS spectra and a linear fitting result of Se in the coal combustion ash
White point with dotted line shows a measured value of XAFS spectrum.
Solid and dotted lines show fitting values, and the difference between the fitting and the measured values, respectively.

るものの、石炭燃焼灰の XAFS スペクトルの実測値 (図中の○) と良く一致していることがわかる。線形結合フィッティング解析により得られた各化合物の存在割合を Table 3 にまとめて示す。この石炭燃焼灰に含まれる Se の化学形態については、表中に示すように Se(-II) の Se 化合物はほとんど含まれておらず、Se(0) と Se(IV) の化合物が主成分として 8 割以上を占め、一部が Se(VI) の Se 化合物として存在している推定できた。また、存在割合の解析では、表中の括弧内に示すように数%~10%程度の解析精度が確保できていることが

Table 3 Fitting results of Se in the coal combustion ash

Reference spectra	Valence state of Se	Fitting results of Se	
		Mass ratio [-]	E_0 shift [eV]
Fe ₃ Se ₇	-II	—	—
Se	0	0.45(±0.01)	0(fixed)
Na ₂ SeO ₃	IV	0.4(±0.1)	0(fixed)
Na ₂ SeO ₄	VI	0.1(±0.1)	0(fixed)

ら、本手法が土壌や石炭灰に含まれる数 mg/kg 程度の微量なセレンの化学形態の推定に適用できる見込みを得た。

4. 結 言

本研究では、化学形態の異なる12種類の Se 化合物について XAFS スペクトルを取得するとともに、X線吸収端近傍のわずかなスペクトルの変化から Se の酸化状態や混合割合を推定することを試み以下の結果を得た。

Se 化合物の吸収端近傍の XAFS スペクトルは、微分処理をして吸収端での傾きが最大となるエネルギーを E_0 として採用した。また、Se 単体の E_0 を基準にすべての XAFS スペクトルを整理することで、 E_0 は酸化状態

の違いにより Se(-II) : $E_0=12,656\sim12,658$ eV, Se(0) : $E_0=12,658\sim12,659$ eV, Se(IV) : $E_0=12,661\sim12,663$ eV, Se(VI) : $E_0=12,664\sim12,667$ eV の範囲でそれぞれ分布することがわかった。

また、石炭灰に数 mg/kg 程度含まれる Se について、取得した Se 化合物の XAFS スペクトルによる解析を検証したところ、化学形態が不明な微量な Se の酸化数や混合状態など推定が可能になり、内外の規制基準におおむね対応できる見込を得た。

〔謝辞〕 本研究の XAFS 測定は、SPRING-8 の産業用専用ビームライン BL16B2 において実施しました。SPRING-8 を管理・運営する独立行政法人理化学研究所、財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）、産業用専用ビームラインを管理・運営する産業 BL 建設利用共同体ならびに共同体参画13社の関係者各位に心より感謝を申し上げます。また、産業 BL 建設利用共同体に電力グループとして参画する関西電力株式会社総合技術研究所の関係各位に貴重なご助言とご協力を得ました。ここに記して感謝の意を表します。

Nomenclature

I : fluorescent X-rays intensity	[cps]	E : photon energy	[eV]
I_0 : incident X-ray intensity	[cps]	E_0 : X-ray absorption edge energy	[eV]

References

- 1) Udagawa, Y. : “X-ray absorption fine structure - XAFS measurement and analysis - (The spectroscopical society of Japan)”, Gakujyutu Shuppan Center, Japan (1993)
- 2) Ohta, T. : “X-ray absorption spectroscopy-XAFS and application-”, IPC, Japan (2002)
- 3) Yamamoto, T., Y. Tochihara, N. Noda and H. Akiho : “Application of synchrotron radiation X-ray to research of fuel cell materials”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **48**, 403-411 (2011)
- 4) Akiho, H., T. Yamamoto, Y. Tochihara, N. Noda, S. Noguchi and Shigeo Ito : “Speciation and oxidation reaction analysis of selenium in aqueous solution using X-ray absorption spectroscopy for management of trace element in FGD liquor”, *Fuel*, **102**, 156-161 (2012)
- 5) Xu, S., H. Wang, J. J. Zhu and H. Y. Chen : “Sonochemical synthesis of copper selenides nanocrystals with different phases”, *J. Crystal Growth*, **234**, 263-266 (2002)
- 6) Asano, S. and K. Terao : “Seren no Sentakuteki shinsyutukaisyu houhou”, Tokukai 2000-169116, Japan (2000)
- 7) J. A. Bearden : “X-Ray Wavelengths”, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78-124 (1967)
- 8) Krause, M. O. and J. H. Oliver : “Natural Widths of Atomic K and L Levels, Ka X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329-338 (1979)
- 9) Rehr, J. J., J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers : “Theoretical x-ray absorption fine structure standards”, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135-5154 (1991)
- 10) Ravel, B. and M. Newville : “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT”, *J. Synchrotron Radiation*, **12**, 537-541 (2005)
- 11) Petrov, P. K., J. W. Charters and D. Wallschlager : “Identification and determination of selenosulfate and selenocyanate in flue gas desulfurization waters”, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 1716-1723 (2012)
- 12) Okamoto, H. : “The Fe-Se (Iron-Selenium) System”, *J. Phase Equilibria*, **12** (3), 383-389 (1991)
- 13) Huang, Y., Y. Chu, D. Yan and M. Wu : “Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **05**(38), 14262-14264 (2008)
- 14) Coleman, R. G. : “New occurrences of ferroselite (FeSe₂)”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **16** (4), 296-301 (1959)
- 15) Ryser, A. L., D. G. Strawn, M. A. Marcus, J. L. Johnson-Maynard, M. E. Gunter and G. Möller : “Micro-spectroscopic investigation of selenium-bearing minerals from the Western US Phosphate Resource Area”, *Geochem. Trans.*, **6** (1), 1-11 (2005)