

放射光分析による微量物質の挙動解明に向けた取り組み

山本 融、秋保 広幸、野田 直希
一般財団法人 電力中央研究所

[はじめに] 放射光を利用した X 線吸収端微細構造 (XAFS) 分析は、微量金属等の化学形態を同定できる数少ない分析技術として期待できる。当所は SPring-8 産業用専用ビームライン(サンビーム BL16)および九州シンクロトロン研究センターを活用して、XAFS による微量な金属元素の化学形態の挙動解明に取り組んできた。本報告では、電気化学的な酸化還元反応を伴う溶液中でのセレンの挙動解明や、揮発性や溶解性等の特性が変化する水銀の化学形態の解明に放射光による XAFS 分析技術を適用した結果を報告する。

[実験] セレン(Se-K_α)ならびに水銀(Hg-L_{III})等の XAFS スペクトルの測定は、SPring-8 の産業用専用ビームライン実験施設 BL16B2 において、多素子半導体検出器(19 素子 Ge-SSD)を使用した蛍光 XAFS 法により行った。XAFS スペクトルの解析は、解析ソフト Athena-Artemis を用いて、スペクトルの抽出、バックグラウンドの除去ならびに規格化等の一連の解析処理を行った。

[結果と考察] 石炭の燃焼に伴い、セレンや水銀等の微量金属の一部は、石炭灰、脱硫石膏等の副生成物や排水に含まれて排出されることになる。これらの金属は極めて濃度が低く、複雑に化合・混合していることから化学形態の把握が困難であり、化学形態の把握やプラント内部での十分な挙動解明に至っていない。脱硫排水中のセレンは、一般的に 4 価のセレン Se(IV) として凝集沈殿やイオン交換法などにより処理する。このため、4 価から 6 価のセレン Se(VI) への酸化抑制や、 Se(VI) から Se(IV) への効果的な還元が重要である。当所では放射光 XAFS 分析の適用により、 Se-K_α 吸収端近傍の XAFS スペクトル変化から、溶液中でのセレンの化学形態や酸化過程をその場観察できる分析技術を開発した。また、これらの技術を適用し、マンガンなどの共存元素が、排水中のセレンの酸化抑制に効果的に関わることを明らかにした。

石炭灰中の水銀は通常殆ど環境中に溶出することはないが、その適切な管理には揮発性や水溶性などの特性に影響を及ぼす化学形態を把握することが望ましい。石炭灰中の水銀は極めて濃度が低いことから、上述したセレンと同様に、 Hg-L_{III} 吸収端近傍の XAFS スペクトルの違いにより化学形態を推定する必要がある。当所では、 Hg-L_{III} 吸収端近傍の XAFS スペクトルの僅かな傾きの変化から、水銀の化学形態を推定する方法を提案した。また、この手法を石炭灰認証標準物質 (JSAC0521、Hg 濃度 : 0.14mg/kg) に適用することで、微量な水銀の化学形態の推定に適用できる見込みを得た。

[謝辞] 本報告の XAFS 測定は、SPring-8 の産業用専用ビームライン(サンビーム、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、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)、サンビームを運営・管理する産業 BL 建設利用共同体の関係者に心より感謝します。

放射光分析による微量物質の挙動解明に向けた取り組み

電力中央研究所 エネルギー技術研究所
山本 融、野田 直希、秋保 広幸

第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会
2016/08/03

IR 電力中央研究所

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 1

電中研における放射光利用

大手町地区

- 本部
- 社会経済研究所

箱崎地区

- システム技術研究所
- 電子技術研究所

後活子地区

- 地球工学研究所
- 環境科学研究所

橋頭地区

- 電力技術研究所
- 大電力試験所
- 塩原試験場
- エネルギー技術研究所
- 材料科学研究所
- POセンター

赤城試験センター

- 燃料被覆管の応力評価 (Zr合金/表面酸化皮膜) マイクロビーム、応力解析、兵庫県BL、SPRING-8共用BL
- 微量物質の化学形態分析、挙動解明 (石炭灰、石膏、汚泥、吸着材等に含まれるSe, As, Hg, Zn, Fe, S, B, ...)
- 蛍光XAFS、その場観察、サンビーム、佐賀LS
- 各種触媒(燃焼、VOC分解、脱硝) 透過蛍光XAFS、その場観察、サンビーム (LaMnO₃カソード、LaCrO₃セラミタ、YSZ系電解質)
- 透過法XAFS、マイクロXAFS、その場観察、サンビーム、佐賀LS
- 二次電池構成材料、劣化評価 XAFS、軟X線XAFS、X線CT、HAXPES、充放電、サンビーム、SPRING-8共用BL、あいちSR
- SiC/ハーフ導体、結晶欠陥 トポグラフィ、反射率、サンビーム、兵庫県BL
- ステンレス鋼材の応力評価(SCC) 応力解析、サンビーム、SPRING-8共用BL

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 2

微量物質の分析

背景：石炭の燃焼に伴い副生成物として排出される微量物質については、環境への影響を未然に防止するため、分析方法の確立ならびに工業的な処理技術の開発が望まれる。

目的：放射光によるX線吸収端微細構造(XAFS)分析技術を適用することで、セレンや水銀などの微量物質の化学形態を分析する。

報告内容：
 ✓ 溶液中でのセレンの化学形態変化
 ✓ 揮発性と溶解性に関わる水銀の化学形態解明

元素種、価数、配位状態など 配位元素、距離、配位数など

分析対象元素と吸収端微細構造(セレン) (電子番号)

NIST標準試料、石炭、石炭灰中に含まれる元素と濃度

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 3

実験方法-微量物質のXAFS測定-

XAFS測定：
 ✓ SPRING-8の産業用専用ビームライン実験施設 BL16B2において実施
 ✓ 7素子シリコンドリフト検出器(7素子SDD)、19素子ゲルマニウム半導体検出器(19素子Ge-SDD)を使用した蛍光法XAFS

XAFS測定の流れ

7素子シリコンドリフト検出器(7素子SDD) 19素子ゲルマニウム半導体検出器(19素子Ge-SDD)

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 4

適用例1. 排ガス中セレンの定量分析

◆ 公定法では定量しない配管洗浄後の配管からセレンが検出

◆ ガス採取時に吸収液上流配管へ強固に付着

Detection ratio of selenium from tubing and absorption solution

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 5

適用例1. 排ガス中セレンの定量分析

◆ 配管付着セレンの化合物形態をXAFSにより測定
 ① XAFS: X-ray absorption fine structure (X線吸収微細構造)

◆ 配管付着セレンは不溶性の0価のセレン

◆ 配管温度などの採取条件の変更では、還元(付着)を抑制できない

◆ 各種溶液の0価セレンの溶解度を調査

◆ 硫酸酸性の過マンガニ酸カリウム溶液は付着した0価のセレンを回収できる溶解度を有する

◆ 水分とSO₂が共存する場合、SO₂濃度の増加に伴い残留セレン割合が増加。
 → Seが配管内で凝縮した水分に取り込まれ付着し、ガス中のSO₂により還元。

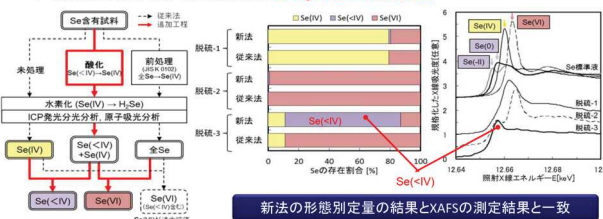
XAFS spectra of selenium in tubing and standard reagents

Determination ratio of selenium at difference SO₂ and steam concentration in a simulated flue gas

© CRIEPI 第10回九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会 6

適用例3-2. セレンの形態別定量法の開発

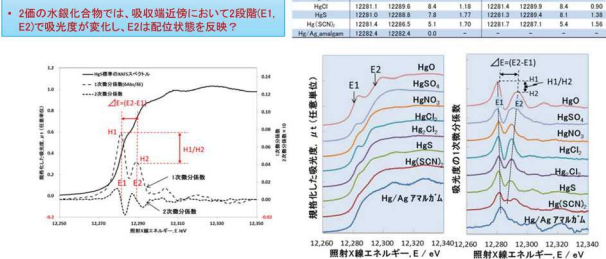
- ◆ 従来のセレン形態別定量法
 - 全SeとSe(IV)を定量し、両者の差をSe(VI)とみなす。
 - Se(<IV)がSe(VI)としてカウント ⇒ 排水処理が非効率となる可能性
- ◆ 開発した形態別定量法 (特許出願中)
 - 従来法に、Se(<IV)をSe(IV)に酸化する工程を追加 ⇒ Se(<IV)を分離定量
 - 酸化条件の決定や妥当性の確認のため、Spring-8でのXAFS測定を活用



適用例4. 微量な水銀の化学形態分析

✓ 燃焼に伴う副生成物において、金属水銀を除くほとんどの水銀化合物の酸化状態は2価であるため、Hg-L₂吸収端の僅かなスペクトル形状の変化から水銀の化学形態を特定する分析技術が必要

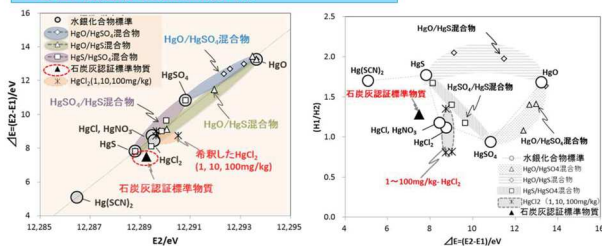
reference Hg compounds	X-ray fluorescence XAFS			X-ray transmission XAFS		
	E1	E2	$\Delta E = E2 - E1$	E1	E2	$\Delta E = E2 - E1$
HgO	12292.4	12293.6	1.2	12292.7	12293.9	1.2
HgSO ₄	12290.0	12290.8	0.8	12289.0	12291.0	1.9
HgCl ₂	12281.1	12289.0	7.9	12281.4	12289.9	8.4
HgS	12287.7	12295.5	7.8	12287.7	12295.8	8.1
HgCl	12281.1	12289.6	8.4	12281.4	12289.9	8.4
HgS	12291.0	12288.8	-2.2	12291.3	12288.4	-2.9
Hg(SCN) ₂	12281.4	12288.5	7.1	12281.7	12287.1	5.4
Hg/Ag complex	12282.4	12282.4	0.0	-	-	-



適用例4. 微量な水銀の化学形態分析

✓ 水銀化合物の化学形態を特定するための分析指標として、Hg-L₂吸収端スペクトル変化に由来するパラメータ(E1, E2, $\Delta E = E2 - E1$, H1/H2)を選定

• E2と ΔE は水銀化合物の化学形態の推定に有効

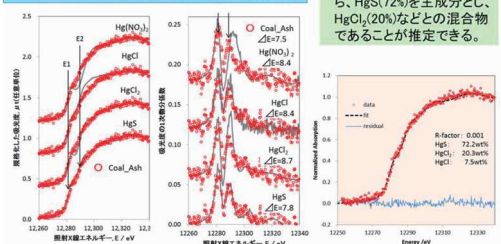


適用例4. 微量な水銀の化学形態分析

✓ 本手法を石炭灰認証標準物質 (JSAC 0521) に適用

• JSAC 0521 (Hg濃度: 0.14mg/kg) に含まれる水銀 ($\Delta E = 7.5$) は、HgS ($\Delta E = 7.8$) を主成分とする混合物と推定

✓ 吸収端スペクトルの解析から、HgS(72%)を主成分とし、HgCl₂(20%)などの混合物であることが推定できる。



まとめ

✓ 放射光によるX線吸収端微細構造 (XAFS) 分析をホウ素、セレンや水銀などの微量物質の化学形態分析技術に適用。

- 適用例1: 排ガス中セレンの定量分析
- 適用例2: 灰中ホウ素の化学形態
- 適用例3: 溶液中セレンの化学形態
 - 3-1: セレンの酸化挙動の解明
 - 3-2: セレンの形態別定量法の開発
- 適用例4: 微量な水銀の化学形態分析

ご静聴ありがとうございます。

謝辞

本報告のXAFS測定は、Spring-8の産業用専用ビームライン(サンビーム、BL16B2)および九州シンクログラフ研究センター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、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)、佐賀県立九州シンクログラフ研究センター、サンビームを運営・管理する産業BL建設利用共同体の関係者に心より感謝を申し上げます。