

HSe⁻/Se₄²⁻系の標準電極電位および Se の XAFS スペクトル

Standard Potential of the (HSe⁻/Se₄²⁻) couple and XAFS-spectra of Se

*土井 玲祐¹

¹原子力機構

溶液バルクの電気分解に続くサイクリックボルタンメトリー(CV)により、(Se₄²⁻ + 4H⁺ + 6e⁻ ⇌ 4HSe⁻)反応に起因するボルタモグラムを取得した。ボルタモグラム上の半波電位の Na⁺濃度依存性から、Se₄²⁻/HSe⁻系の標準電極電位を取得した。また、Se が取りうる種々の酸化数に対応する XAFS スペクトルを取得した。

Keywords: selenium, half-wave potential, standard potential, cyclic voltammetry, XAFS

1. 緒言

処分場環境下におけるセレン(Se)の溶存種が Se₄²⁻、HSe⁻のいずれなのかを熱力学計算により評価する場合、評価結果の信頼性を直接左右する標準熱力学データは Se₄²⁻/HSe⁻系の標準電極電位である。そこで、当該電位値を取得することを目的とした CV を実施した。また、黄鉄鉱による Se の取込挙動の解明に資する基礎データとして、Se 化合物の XAFS スペクトルを取得した。

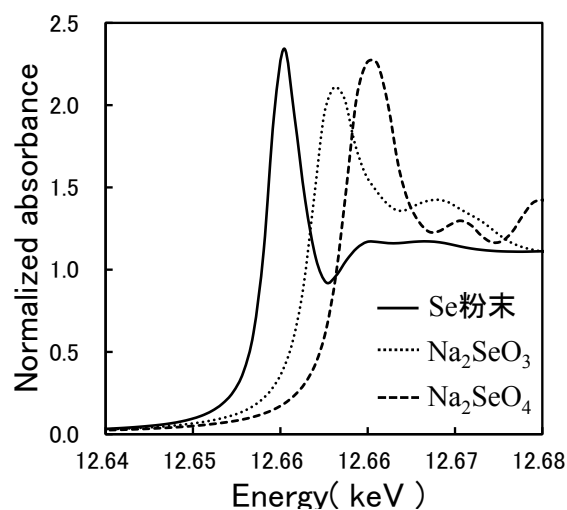


図1 Se 化合物の XANES スペクトル

2. 実験

2-1. CV

純水に Na₂SeO₃、NaOH 溶液、NaNO₃ を添加して試験溶液を作製した。Se 濃度(mol/dm³) = 1.0×10⁻³ に調整し、パラメータとなる Na⁺濃度(mol/kg)は、0.500、1.30、2.10、2.90 に調整した。バルク電気分解用セルを用いて Se 溶存種を HSe⁻にした後に、-0.750↔0.449 V vs. Ag/AgCl(飽和 KCl)にわたる CV を実施した。半波電位の掃引速度依存性を評価する場合を除いて、掃引速度(V/s)は 0.7 とした。

2-2. XAFS 測定

SPring-8 のビームライン BL11XU において Se の K 吸収端測定を行った。Na₂SeO₄、Na₂SeO₃、Se 粉末の内、いずれかを窒化ホウ素と混合しペレットにしたものの XAFS スペクトルを室温・大気開放下における透過法により取得した。2 結晶 Si(311)により分光し、窒素ガスで満たした電離箱により X 線強度を測定した。金属 Se 箔の K 吸収端立上りの変曲点を 12.6540keV にセットすることでエネルギー校正を行った。

3. 結果・考察

半波電位は掃引速度に依らず一定であったことから半波電位において Se₄²⁻と HSe⁻の濃度は一致すると考え、半波電位の Na⁺濃度依存性を特異イオン相互作用モデルにより解釈した結果、E°(Se₄²⁻/HSe⁻) = -0.1362±0.0010 (V vs. SHE)を得た。この値によれば Se₄²⁻は処分場で安定に溶存すると考えられる。取得した XANES スペクトル(図 1)を利用して、Se₄²⁻が黄鉄鉱に取り込まれる際の酸化数変化を評価する予定である。

*Reisuke Doi¹

¹Japan Atomic Energy Agency