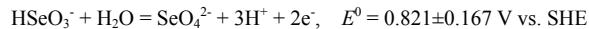


Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位に関するサイクリックボルタメトリーによる実験的研究

土井玲祐^{*1,2} 油井三和^{*1}

本研究では、Se以外の化学種による影響がない溶液系で実験が可能なサイクリックボルタメトリーを用いてSe(IV)/Se(VI)の酸化還元反応の標準電極電位を求めた。室温条件下でNaClO₄を用いてイオン強度を調整した系($I(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})=0.500, 1.00, 1.50, 2.00$)で式量電位を測定し、式量電位から特異イオン相互作用モデル(SIT)により標準電極電位を導出した。さらに、サイクリックボルタメトリーにより得られるピーク電位のSe濃度依存性から、次の反応の標準電極電位が得られた。

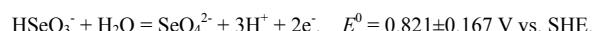


本研究により決定したこの標準電極電位は、OECD/NEAの選定値より卑な値であり、OECD/NEAの選定値では矛盾していたSe(VI)の存在を確認した既往の実験研究を裏付けるものである。

Keywords : セレン, 酸化還元反応, 標準電極電位, サイクリックボルタメトリー, 式量電位, 特異イオン相互作用モデル(SIT)

The standard potential of Se(IV)/Se(VI) couple has been obtained by cyclic voltammetry in the relatively pure system.

The formal potentials of the selenium redox reaction have been determined in NaClO₄ medium of various ionic strength ($I(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})=0.500, 1.00, 1.50, 2.00$) at room temperature. These data have been interpreted by using the Specific Ion Interaction Theory to give the following standard potential. In addition, the reactive chemical species have been identified by the dependence of peak potential of oxidation wave on Se concentration. As a result, the following standard potential was determined:



This standard potential is consistent with the other experimental study which confirmed the existence of Se(VI) in the potential region which is inconsistent with the selected value by OECD/NEA.

Keywords: Se, standard potential, formal potential, cyclic voltammetry, specific ion interaction theory, peak potential

1 はじめに

セレン(Se)は高レベル放射性廃棄物の処分システムの性能評価における重要な元素の一つである。核分裂生成物のひとつであるSe-79は半減期が長く(半減期は 4.8×10^5 年[1]とも 1.1×10^6 年[2]とも言われている。), 高レベル放射性廃棄物の地層処分後約 10^5 年までは、Se-79が全線量に大きく寄与すると報告されている[3]。地層処分システムの性能評価においては、地下深部の地下水におけるSeの溶解度評価が必要であり、Seの熱力学データを用いた評価が行われている[3]。

経済協力開発機構原子力機関(OECD/NEA)では、すでにSeの熱力学データに関するレビューを行っており[4], OECD/NEAが選定したSe(IV)/Se(VI)の標準電極電位については, Sherrill and Izard(1928)[5]による実験研究のみに基づいている。

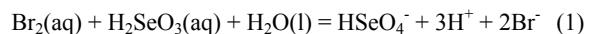
この実験は、臭素および臭化物を含む系で実施され、(1)式の平衡定数を導出している。

Experimental study by cyclic voltammetry of standard potential of Se(IV)/Se(VI) redox system by Reisuke Doi (doi.reisuke@jaea.go.jp), Mikazu Yui

*1 日本国原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村松 4-33

*2 日本国原子力研究開発機構 東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所 環境技術管理部
Waste Management Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Research Institute, Tokai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency
〒319-1194 茨城県那珂郡東海村松 4-33

(Received 25 May 2009; accepted 15 October 2009)

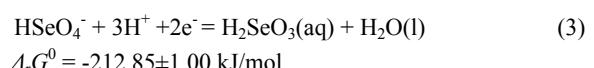


また、H₂SeO₃(aq)と臭化物との錯生成に関する(2)式の平衡定数を決定したMilne and Lahaie(1985)[6]の報告がある。



OECD/NEAはこの2報について、(2)式に従うとSherrill and Izard(1928)[5]の実験条件ではHSeO₂Br(aq)が存在するにもかかわらず、HSeO₂Br(aq)の存在を考慮せず、(1)式の平衡定数を導出しているので、実際より大きいH₂SeO₃(aq)の濃度を用いている点を指摘している。

しかしながら、OECD/NEAは、(2)式に基づいてHSeO₃Br(aq)の存在を考慮し、(1)式の平衡定数を補正するにしても、その補正是かなり小さいとして、Sherrill and Izard(1928)[5]が決定した平衡定数を補正せずに用い、(3)式の $\Delta_f G^0$ 値を選定している。



ただし、OECD/NEAは、Seの酸化還元平衡については過去にほとんど研究されておらず、自身が選定したSe(IV)/Se(VI)の標準電極電位はSherrill and Izard(1928)[5]のみに基づいているので更なる詳細な議論が必要であると指摘している。

一方、OECD/NEAが選定したSe(IV)/Se(VI)の標準電極電位に基づけばSe(IV)が安定に存在すると考えられる電

位, pH 域において, Se(VI)の存在を確認した報告[7, 8]がある。このことは, Se(IV)/Se(VI)の真の標準電極電位は, OECD/NEA の選定値より卑であることを示唆し, Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位には再考の余地があると考えられる。

OECD/NEA の選定した Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位は, 前述したように Se に加えて臭素および臭化物を含む複雑な反応の平衡定数がもとになっている。そこで, Se 以外の化学種による影響がない系における実験研究により Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位を取得する必要があると考えた。標準電極電位（実際は式量電位）を測る代表的な方法として, Se 以外の化学種による影響がない溶液系で実験が可能なサイクリックボルタントリー[9]が用いられている。例えば, ネプツニウム(Np)およびプルトニウム(Pu)の標準電極電位がこのサイクリックボルタントリーにより求められている[10]。

また, Se の標準電極電位を求めるのに同法を適用する際には, サイクリックボルタントリーにより得られる電位電流曲線に酸化波および還元波をもたらす酸化還元反応を特定する必要がある。Alanyalioglu M. et al. (2004)[11]は, 金電極表面に吸着した Se 化学種の酸化還元反応を調査するために, Se 以外の化学種による影響がない溶液系で金電極を動作電極としたサイクリックボルタントリーを行なっている。この研究において, ピーク電位の Se 濃度依存性から, 電位電流曲線にピーク電流をもたらす酸化還元反応の電子数を決定し反応化学種を特定している。

本研究では Se 以外の化学種による影響がない溶液系における実験により Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位を取得することを目的とした。サイクリックボルタントリーによりイオン強度をパラメーターとして式量電位を測定し, 特異イオン相互作用モデル（以下 SIT という）を用いて標準電極電位を決定した。さらに, Alanyalioglu M. et al. (2004)[11]が報告しているピーク電位の Se 濃度依存性から酸化還元反応を支配する Se 化学種を特定し, Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位であることを確認した。また, 本研究により決定した Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位と OECD/NEA の選定値を比較検討した。

2 方法

2.1 標準電極電位の算出方法

サイクリックボルタントリーにより, Se の酸化還元反応の標準電極電位（以下, E^0 とする。）を求めた。支持電解質として用いた NaClO_4 の濃度が $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ までは, その活量係数を SIT[4]によって評価できる[10]。このモデルによれば電荷 z_i のイオン i の活量係数 γ_i は(4)式により与えられる。

$$\log \gamma_i = -z_i^2 D + \sum_j \varepsilon(i, j) m_j \quad (4)$$

ここで, D は Debye-Hückel 項, $\varepsilon(i, j)$ は i と対イオン j との間の相互作用係数, m_j は j の重量モル濃度である。本実験条件においては, 反応化学種である Se 化学種は溶液中で陰イオンとして存在するので, j として考慮すべき陽イオンは Na^+ および H^+ である。また, 本実験では pH を 3.0 ± 0.2 に調整したので m_{H^+} は定数として扱える。したがって, Se の陰イオン種 i について(4)式は(5)式のように変形できる。

$$\log \gamma_i = -z_i^2 D + \varepsilon(i, \text{Na}^+) m_{\text{Na}^+} + \varepsilon(i, \text{H}^+) m_{\text{H}^+} \quad (5)$$

一方, 酸化体 Ox と還元体 Red との間の酸化還元反応 $Ox + ne^- = Red$ について, (6)式のようにネルンストの式が成り立つ。

$$E = E^0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6)$$

ここで,

$$E^0' = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (7)$$

R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー一定数である。 E^0 は, 仮に測るとすれば, 溶質粒子間に一切相互作用がない仮想的な溶液を用いて測らなければならない。しかし, 現実には溶質粒子間にも引力や反発力が働いており, サイクリックボルタントリーにより得られる可逆な酸化還元反応による電位電流曲線において酸化電流および還元電流がピーク値をとる電位をそれぞれ $E_p(\text{Ox})$, $E_p(\text{Red})$ とすると, これらの中点として求められるのは E^0 ではなく式量電位と呼ばれる E^0' である[9]。

(7)式に(5)式を代入し, (8)式が得られる。

$$E^0' = E^0 + A[-\Delta z^2 D + \Delta \varepsilon m_{\text{Na}^+} + \Delta \varepsilon' m_{\text{H}^+}] \quad (8)$$

ここで,

$$A = \frac{RT}{nF \log e},$$

$$\Delta z^2 = z_{\text{Ox}}^2 - z_{\text{Red}}^2,$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{Ox}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Red}, \text{Na}^+)$$

$$\Delta\epsilon' = \epsilon(Ox, H^+) - \epsilon(Red, H^+)$$

(8)式より、 m_{Na^+} に対して $Y = \frac{E^0}{A} + \Delta\epsilon'^2 D$ をプロットすると、その傾きは $\Delta\epsilon'$ で、 Y 切片は $\frac{E^0}{A} + \Delta\epsilon' m_{H^+}$ となる。ここで、 $0.5 < E^0$ (V vs. SHE) < 1.5, $n=2$, 25°Cという仮定のもとで考えると、 $17 < \frac{E^0}{A} < 51$ となり、 $\frac{E^0}{A}$ は $\Delta\epsilon' m_{H^+}$ より十分大きいことがわかる。したがって、本研究においては Y 切片 $\frac{E^0}{A} + \Delta\epsilon' m_{H^+} \approx \frac{E^0}{A}$ と考えた。本実験条件では支持電解質として用いた $NaClO_4$ の濃度が他の溶存化学種の濃度と比べてはるかに大きくイオン強度は m_{Na^+} および $m_{ClO_4^-}$ に支配されるので、イオン強度は m_{Na^+} に等しくなる。イオン強度をパラメーターとしてサイクリックボルタントリー実験により E^0' を求め、イオン強度に対して $(\frac{E^0}{A} + \Delta\epsilon'^2 D)$ をプロットしたグラフの Y 切片から E^0 を求めた。

本実験の試験溶液温度は20°C以上25°C以下であったので、 D については、20°Cあるいは25°CにおけるDebye-Hückel項を用いた[4]。20°Cあるいは25°CにおけるDebye-Hückel項を用いて求めた Y を、それぞれ $Y(20^\circ\text{C})$ 、 $Y(25^\circ\text{C})$ とした。

2.2 反応化学種の特定方法

Alanyalioglu M. et al. (2004)は、電極表面に吸着したSe化学種の表面濃度は著しくは変化しないと見なし、サイクリックボルタントリーにより測定した電位電流曲線上のピーク電位 E_p と溶液のSe濃度との間に、ネルンストの式に基づく(9)式が成立するとしている。(9)式を用いて、ピーク電流は電極表面に吸着した H_2SeO_3/H_2SeO_4 の酸化還元反応によるものであるとしている[11]。

$$E_p = (\text{constant}) + \frac{RT}{nF \log e} \log[\text{Se}] \quad (9)$$

本研究においても、電極表面に吸着したSe化学種の表面濃度は著しくは変化しないと見なし、吸着したSe化学種による酸化還元反応に基づく電位電流曲線が測定されたと考え、(9)式を用いた。Se濃度をパラメーターとして、サイクリックボルタントリーにより $E_p(\text{Ox})$ を求めた。Se濃度の常用対数値に対して $E_p(\text{Ox})$ をプロットし、グラフの傾きと(9)式から n を求め、酸化還元反応を支配しているSe化学種を特定した。

2.3 サイクリックボルタントリーの実験方法

本試験は、白金動作電極(ALS製カタログNo.JA018 Pt電極)、飽和キャロメル型参照電極(ALS製カタログNo.002056 RE-2Bキャロメル型参照電極)、白金カウンター電極(ALS製カタログNo.002233 VC-3用Ptカウンター電極5cmPt)の3電極系の電気化学セルを用い、電気化学アナライザー(BAS株式会社製モデル1100)により室温、大気開放下で電位電流曲線の測定を行った。動作電極の表面は0.05μmアルミナ研磨仕上げとした。セル内の溶液に測定開始20分前から測定終了まで窒素バーピングを行い、溶存酸素を脱気した。pHはガラス電極式水素イオン濃度計(東亜電波工業株式会社、HM-60V)で窒素バーピング開始前に測定した。電位電流曲線上に現れる酸化波および還元波を十分測定できるように0.000~1.200V vs. SCE (= 0.241~1.441V vs. SHE)の電位域を掃引した。0.10V·s⁻¹の掃引速度で、電位電流曲線が安定するまで繰り返し往復した。

電流値がピーク値をとる電位に幅がある場合、その電位幅を誤差としてピーク電位に付与した。例えば、1.110, 1.111, 1.112 V vs. SHEで電流値がピーク値をとった場合、ピーク電位は 1.111 ± 0.001 V vs. SHEとした。

2.3.1 イオン強度をパラメーターとして式量電位を測定する実験の溶液条件

Se標準液(Se-1000)(関東化学株式会社、Se濃度が994mg·dm⁻³の硝酸溶液)を蒸留水で希釈し、イオン強度の調整に過塩素酸ナトリウム・1水和物(キシダ化学株式会社、特級)を加えたものを試験溶液(室温、約20cm³)とした。Se濃度は 1.00×10^{-4} mol·dm⁻³に、イオン強度(mol·kg⁻¹)はそれぞれ0.500, 1.00, 1.50, 2.00に調整した。いずれのイオン強度においても、pHは 3.0 ± 0.2 におさまった。

2.3.2 Se濃度をパラメーターとして $E_p(\text{Ox})$ を測定する実験の溶液条件

Se標準液(Se-1000)を蒸留水で希釈し、Se濃度(mol·dm⁻³)をそれぞれ 1.00×10^{-5} , $1.00 \times 10^{-4.5}$, $1.00 \times 10^{-4.25}$, 1.00×10^{-4} , $1.00 \times 10^{-3.75}$, $1.00 \times 10^{-3.5}$ とし、塩酸(関東化学株式会社、特級)によりpHを 3.1 ± 0.2 に調整したものを試験溶液(室温、約20cm³)とした。Se濃度(mol·dm⁻³)が 1.00×10^{-5} , $1.00 \times 10^{-4.5}$, $1.00 \times 10^{-4.25}$ および 1.00×10^{-4} の試験溶液のイオン強度は0.001、Se濃度(mol·dm⁻³)が $1.00 \times 10^{-3.75}$ および $1.00 \times 10^{-3.5}$ の試験溶液のイオン強度は0.002であった。

3 結果と考察

3.1 多重サイクルによる電位電流曲線測定結果

一般的にサイクリックボルタントリー実験において電位の掃引のサイクルを数十回と繰り返すと、ほとんど定常的な電位電流曲線が得られる[12]。Fig. 1はSe濃度を 1.00×10^{-4} mol·dm⁻³、pHを3.0、イオン強度を $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ に調整した試験溶液(約20cm³)を用いて得られた電位電

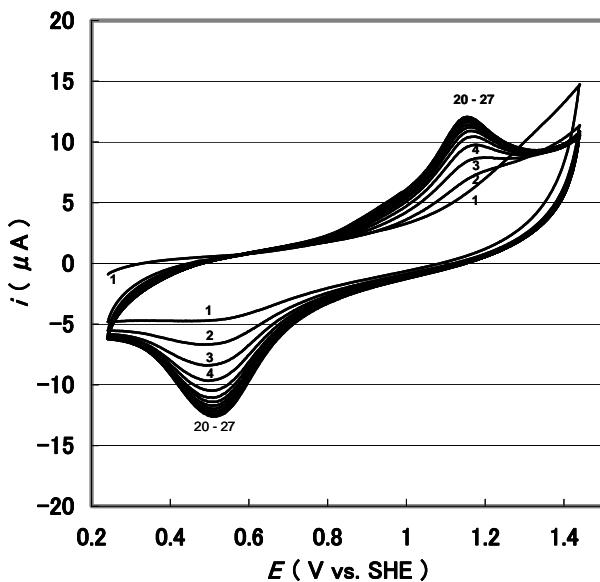


Fig. 1 Cyclic voltammetry curves obtained by the multiple cycles in the selenium solution. The number of the each curve shows the order of cycle. $[Se](\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) = 1.00 \times 10^{-4}$, $\text{pH} = 3$, $I(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 1$

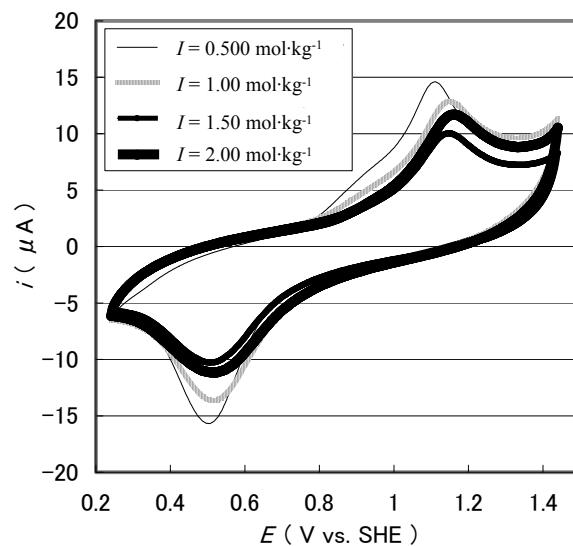


Fig. 3 27th cyclic voltammetry curves obtained in the selenium solution as a function of ionic strength to measure the formal potential. $[Se](\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) = 1.00 \times 10^{-4}$, $\text{pH} = 3$, $I(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.500, 1.00, 1.50, 2.00$

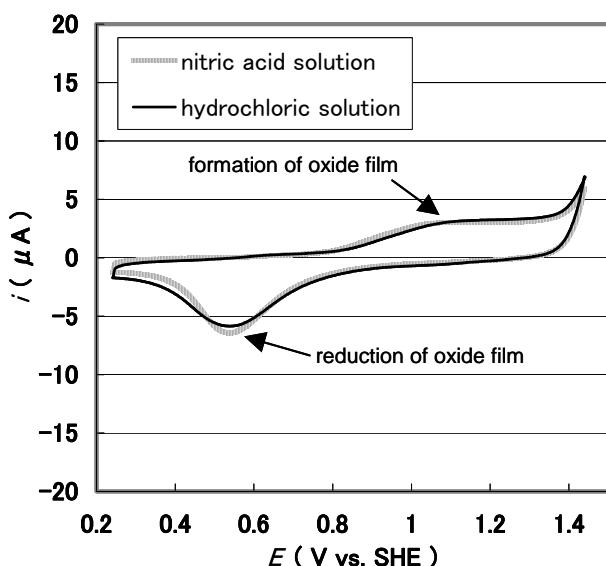


Fig. 2 27th cyclic voltammetry curves obtained in nitric acid ($[\text{HNO}_3] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) and hydrochloric solution ($\text{pH} = 3$).

流曲線である。本装置の設定上、27 サイクルまでの電位電流曲線図を Fig. 1 に示したが、20 サイクル目以降は定常的な電位電流曲線が得られた。よって、本研究においてはピーケ電位および式量電位は、定常的になっている 27 サイクル目の電位電流曲線から求めた。

3.2 硝酸溶液および塩酸溶液の電位電流曲線測定結果

2.3.1 で示した試験溶液と同じ硝酸濃度($8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)になるように硝酸(関東化学株式会社、特級)の

みを蒸留水で希釈した溶液および 2.3.2 で示した試験溶液と同じく pH が 3.0 になるよう塩酸(関東化学株式会社、特級)のみを蒸留水に希釈した溶液を用いてサイクリックボルタノメトリーを行ったところ、Fig. 2 のように動作電極表面における酸化皮膜の生成および酸化皮膜の還元による電流が測定され、硝酸や塩酸の化学反応による電流は測定されなかった。Fig. 2 の電位電流曲線は、Se を含んだ試験溶液から得られる電位電流曲線のバックグラウンドと見なせる。試験溶液から得られる電流値の大半は Se 化学種の酸化還元反応によるものであり、硝酸および塩酸の化学反応による電位電流曲線への影響はないと考えられる。

3.3 イオン強度をパラメーターとした式量電位測定結果

Se 濃度を $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、pH を 3.0 ± 0.2 、イオン強度($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)をそれぞれ 0.500, 1.00, 1.50, 2.00 に調整した試験溶液で得られた電位電流曲線を Fig. 3 に示す。1.1 V vs. SHE 付近のピーケ電流は酸化反応によるもので、0.5 V vs. SHE 付近のピーケ電流はその逆の還元反応によるものである。電子移動速度の速い可逆な反応であればピーケ電位の差は、およそ $A = \frac{RT}{nFlog e}$ (V)になるが、電子移動速度が遅い可逆な反応だとピーケ電位の差が $A = \frac{RT}{nFlog e}$ (V)より大きくなる[9]。Fig. 3 では、酸化反応のピーケ電位と還元反応のピーケ電位の差が比較的大

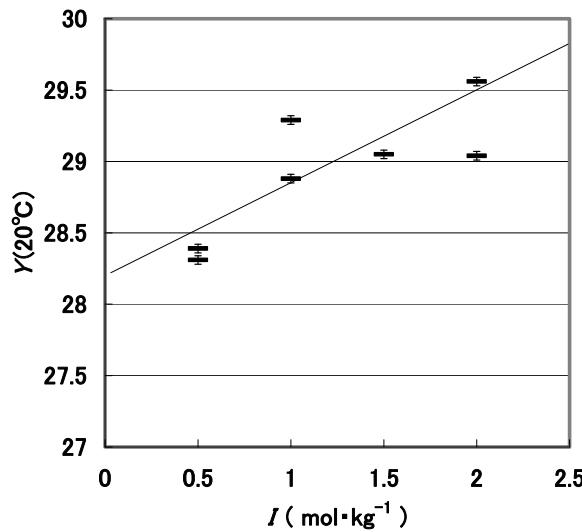


Fig. 4 Extrapolation of the formal potential to zero ionic strength by using $D(20^\circ\text{C})$. $Y(20^\circ\text{C}) = \frac{E^0}{A} + \Delta z^2 D(20^\circ\text{C})$

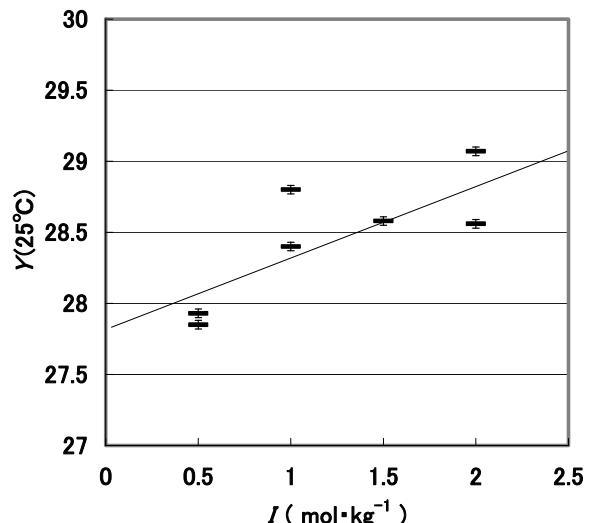


Fig. 5 Extrapolation of the formal potential to zero ionic strength by using $D(25^\circ\text{C})$. $Y(25^\circ\text{C}) = \frac{E^0}{A} + \Delta z^2 D(25^\circ\text{C})$

きいことから、Fig. 3 の電位電流曲線を支配している酸化還元反応の電子移動速度は遅いと考えられる。

一方、酸化反応のピーク電流値と還元反応のピーク電流値の絶対値がほとんど等しいので、Fig. 3 の電位電流曲線に酸化還元波をもたらす Se 化学種の酸化還元反応は可逆反応と考えられる。非可逆系であれば、酸化電流あるいは還元電流が現れないか、現れても酸化電流と還元電流の大きさが異なる[12]。

以上のことから、本研究の Se 化学種による酸化還元反応は電子移動速度の遅い可逆な反応だと判断し、酸化反応のピーク電位と還元反応のピーク電位の中点を式量電位とした。Riglet et al.(1989)[10]は、掃引速度を変化させると酸化波および還元波のピーク電位の位置が動くことか

ら非可逆反応と判断しつつも、ピーク電位の中点の位置は掃引速度によらず一定であることからピーク電位の中点を式量電位としている。掃引速度を変化させた場合の酸化波および還元波のピーク電位の変化を追うことは、今後の課題である。

実験結果の一覧を Table 1 に示す。Table 1 のイオン強度に対して $Y(20^\circ\text{C})$ 値をプロットしたものが Fig. 4、Table 1 のイオン強度に対して $Y(25^\circ\text{C})$ 値をプロットしたものが Fig. 5 である。 E^0 を Fig. 4 の Y 切片から求めると 0.820 ± 0.167 V vs. SHE、Fig. 5 の Y 切片から求めると 0.822 ± 0.165 V vs. SHE となった。Fig. 3 の電位電流曲線に酸化還元波をもたらす Se 化学種の酸化還元反応の E^0 は、Fig. 4 および

Table 1 Formal potentials of the selenium redox systems as a function of ionic strength. $Y = \frac{E^0}{A} + \Delta z^2 D$ where $A = \frac{RT}{nF \log e}$ and D is Debye-Hückel term occurring in the SIT. $Y(20^\circ\text{C})$ and $Y(25^\circ\text{C})$ is plotted versus I in Fig. 4 and Fig. 5, respectively.

I (mol·kg ⁻¹)	pH	Temp. (°C)	$D(20^\circ\text{C})$	$D(25^\circ\text{C})$	E^0 (V vs. SHE)	$Y(20^\circ\text{C})$	$Y(25^\circ\text{C})$
2.00	3.0	22.3	0.229	0.230	0.8395 ± 0.0005	29.56 ± 0.02	29.07 ± 0.02
2.00	2.9	21.8	0.229	0.230	0.8245 ± 0.001	29.04 ± 0.03	28.56 ± 0.03
1.50	3.1	20.7	0.218	0.219	0.8260 ± 0.001	29.05 ± 0.03	28.58 ± 0.03
1.00	3.0	25.0	0.202	0.204	0.8340 ± 0.0005	29.29 ± 0.02	28.80 ± 0.02
1.00	3.0	25.0	0.202	0.204	0.8220 ± 0.001	28.88 ± 0.03	28.40 ± 0.03
0.500	3.0	25.0	0.173	0.175	0.8080 ± 0.007	28.31 ± 0.02	27.85 ± 0.02
0.500	2.8	25.0	0.173	0.175	0.8105 ± 0.001	28.39 ± 0.03	27.93 ± 0.03

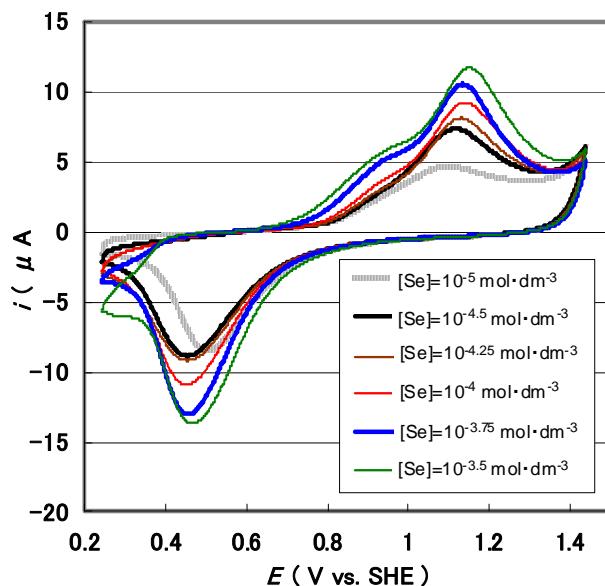


Fig. 6 27th cyclic voltammetry curves obtained in the selenium solution as a function of selenium concentration. pH=3, $[Se](\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})=1.00\times10^{-5}, 1.00\times10^{-4.5}, 1.00\times10^{-4.25}, 1.00\times10^{-4}, 1.00\times10^{-3.75}, 1.00\times10^{-3.5}$.

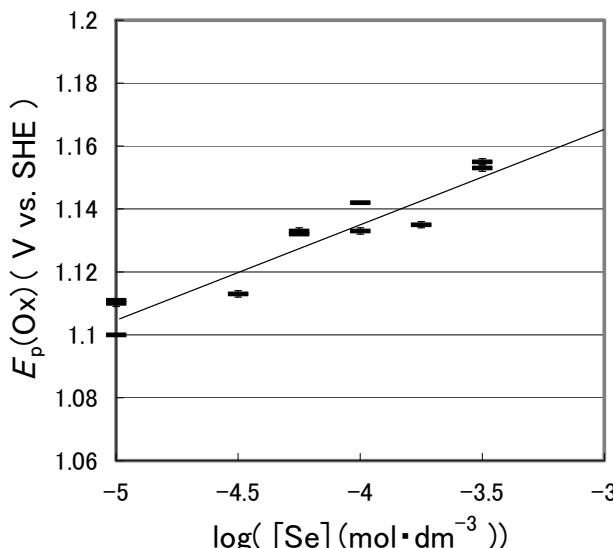


Fig. 7 Dependency of peak potential of oxidation wave on Se concentration to determine the number of electron for the oxidation process.

Fig. 5 から求められた E^0 を包含すると 0.821 ± 0.167 V vs. SHE となった。

3.4 Se 濃度をパラメーターとした酸化ピーク電位測定結果

Se 濃度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)をそれぞれ $1.00\times10^{-5}, 1.00\times10^{-4.5}, 1.00\times10^{-4.25}, 1.00\times10^{-4}, 1.00\times10^{-3.75}, 1.00\times10^{-3.5}$ に、pH を 3.1 ± 0.2 に調整した試験溶液で得られた電位電流曲線を Fig. 6 に示す。また、各 Se 濃度において得られた電位

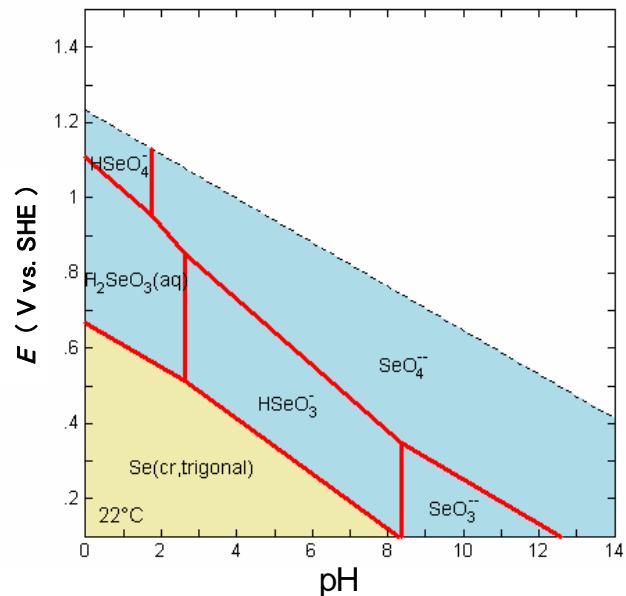
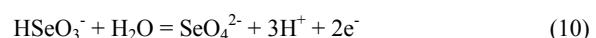


Fig. 8 Eh-pH diagram based on the Se database by OECD/NEA. $[Se](\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})=1.00\times10^{-4}$, 22°C.

電流曲線の 1.1~1.2 V vs. SHE の電位域に現れる酸化電流のピーク電位 $E_p(\text{Ox})$ を Table 2 にまとめた。Se 濃度の常用対数値に対して $E_p(\text{Ox})$ をプロットしたものが Fig. 7 である。Fig. 7 の直線の傾きは、最小二乗法によって 0.0300 ± 0.00196 になる。 (9)式より、20°Cにおいては $n = 1.94 \pm 0.127$ 、25°Cにおいては $n = 1.97 \pm 0.129$ が得られる。したがって、2 電子反応が電位電流曲線上の酸化還元波を支配していると考えられる。

Fig. 8 は OECD/NEA に選定された最新の Se の熱力学データ[4]を用いて作成した Se 濃度 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、22°Cでの Eh-pH 線図である。本研究のサイクリックボルタントリーアでは、pH を 3.1 ± 0.2 、電位操作域を $0.241 \sim 1.441$ V vs. SHE に固定している。Fig. 8 の $\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_4^{2-}$ の境界線の位置は Se(IV)/Se(VI) の標準電極電位によって上下に平行移動する可能性があるものの、Fig. 8 から判断すると本研究における pH および電位域において支配的に存在しうる Se 化学種は $\text{Se}(\text{cr, trigonal}), \text{HSeO}_3^-$ 、 SeO_4^{2-} に限られるので、 $\text{Se}(\text{cr, trigonal})/\text{HSeO}_3^-$ の 4 電子反応あるいは $\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_4^{2-}$ の 2 電子反応が電位電流曲線上の酸化還元波を支配していると考えられる。2 電子反応が本研究の電位電流曲線上の酸化還元波を支配していると考えられるので、本研究のサイクリックボルタントリーアにより得られた酸化還元波は $\text{HSeO}_3^-/\text{SeO}_4^{2-}$ の(10)式で表される酸化還元反応によるものと考えられ、3.3 よりその E^0 は 0.821 ± 0.167 V vs. SHE であった。

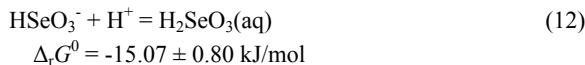
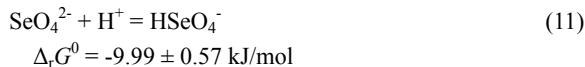


また、Fig. 6 の 0.8~1 V vs SHE の電位域においても酸化電流が観察されている。Andres and Johnson (1975)[13]も、

同じ電位域において電極表面に沈着した Se フィルムが剥れることによるピーク電流を測定している。 Alanyalioglu M. et al. (2004)[11] も 0.8~1V 付近にピーク電流を観察しているが、金電極表面の異なるミクロ環境に Se が存在したことによるものとし、 H_2SeO_3/H_2SeO_4 の評価の際には 0.8~1V 付近のピーク電流は考慮していない。本研究においても、酸化反応が 2 段階で起きているのではなく、0.8~1V 付近の酸化電流は $HSeO_3^-/SeO_4^{2-}$ の酸化還元波とは独立していると判断し、0.8~1V 付近の酸化電流は考慮に入れなかつた。

3.5 本研究により得られた標準電極電位の OECD/NEA の選定値および既往の実験との比較

OECD/NEA は、Se(IV)/Se(VI)の標準電極電位を(10)式ではなく(3)式で表される酸化還元反応から選定している。(10)式の E^0 について、本研究により導出された値と OECD/NEA の選定値[4]から算出される値と比較するために、OECD/NEA が選定した(3)式、(11)式および(12)式の Δ_rG^0 から(10)式の E^0 を算出した。



これらの選定値から(10)式の Δ_rG^0 は $207.77 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$ と算出され、

$$\Delta_rG^0 = nFE^0 \quad (13)$$

より、OECD/NEA の選定値から算出される(10)式の E^0 は $1.0765 \pm 0.0073 \text{ V vs. SHE}$ となる。本研究により求めた E^0 は OECD/NEA の選定値より卑な値である。

一方、Zhang and Frankenberger (2003)[7] は、Se(VI)の還元を追った実験において水素化物発生原子吸光分析法により試験溶液中の Se 化学種の定量分析を行なっており、 $7.5 < \text{pH} < 8.0$, $0.100 \sim 0.400 \text{ V vs. SHE}$ の条件下で試験溶液中の Se の大半が Se(VI)として存在することを確認している。しかしながら、OECD/NEA が選定した Se(IV)/Se(VI) の標準電極電位に基づけば、 $7.5 < \text{pH} < 8.0$, $0.100 \sim 0.400 \text{ V vs. SHE}$ の条件下では Se(IV), Se(0) が支配的に存在すると考えられる。また、Masscheleyn et al.(1991)[8] は、pH5.0, 0.500 V vs. SHE の条件下では Se は Se(VI) として支配的に溶存していたと報告しているが、OECD/NEA が選定した Se(IV)/Se(VI) の標準電極電位に基づけば、この条件下では Se(IV) が支配的に存在することになる。

本研究で導出した(10)式の E^0 を用いれば、 $7.5 < \text{pH} < 8.0$ においては 0.16 V vs. SHE 以上の電位域で SeO_4^{2-} (Se(VI))

が安定に存在することになる。したがって、本研究で導出した(10)式の E^0 は、 $7.5 < \text{pH} < 8.0$, $0.100 \sim 0.400 \text{ V vs. SHE}$ の条件下で試験溶液中の Se の大半が Se(VI) として存在することを確認した Zhang and Frankenberger (2003)[7] の実験結果を裏付けるものである。また、pH5.0 においても、本研究で導出した(10)式の E^0 を用いれば、 0.37 V vs. SHE 以上の電位域で SeO_4^{2-} が安定に存在することになるので、Masscheleyn et al.(1991)[8] の実験研究についても本研究で導出した(10)式の E^0 であれば裏付けることができる。

Se 以外の化学種による影響がない溶液系において、本研究により実験的に求めた Se(IV)/Se(VI) の E^0 は、OECD/NEA の選定値より卑な値であり、OECD/NEA の選定値とは矛盾する低い電位域で Se(VI) が主に存在することを確認した既往の実験研究[7, 8]を裏付けることができる E^0 であった。

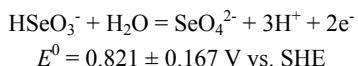
4 まとめ

Se 以外の化学種による影響がない溶液系において、サイクリックボルタントリーを用いて、Se(IV)/Se(VI) の標準電極電位を取得した。イオン強度をパラメーターとして Se 化学種の酸化還元反応の式量電位を測定し、式量電位

Table 2 Peak potentials of the oxidation wave as a function of selenium concentration. These peak potentials were determined on 27th cyclic voltammetry curves obtained in the selenium solution as a function of selenium concentration.

[Se] (mol·dm ⁻³)	$E_p(\text{Ox})(\text{V vs. SHE})$
1.00×10^{-5}	1.100
1.00×10^{-5}	1.110 ± 0.001
1.00×10^{-5}	1.111
$1.00 \times 10^{-4.5}$	1.113
$1.00 \times 10^{-4.5}$	1.113 ± 0.001
$1.00 \times 10^{-4.5}$	1.113
$1.00 \times 10^{-4.25}$	1.133 ± 0.001
$1.00 \times 10^{-4.25}$	1.132
1.00×10^{-4}	1.142
1.00×10^{-4}	1.133 ± 0.001
1.00×10^{-4}	1.133
$1.00 \times 10^{-3.75}$	1.135 ± 0.001
$1.00 \times 10^{-3.75}$	1.135
$1.00 \times 10^{-3.5}$	1.155 ± 0.001
$1.00 \times 10^{-3.5}$	1.153

からSITにより標準電極電位を導出した。さらに、サイクリックボルタンメトリーにより得られるピーク電位のSe濃度依存性から、次の反応の標準電極電位であることがわかった。



本研究により決定したこの標準電極電位は、OECD/NEAの選定値より卑な値であり、OECD/NEAの選定値では矛盾していたSe(VI)の存在を確認した既往の実験研究を裏付けるものである。

謝辞

本調査をすすめるにあたり、早稲田大学理工学術院 酒井潤一教授および(独)日本原子力研究開発機構 藤原健壯氏には、数多くのご協力、ご助言を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Yu R. et al.: Measurement of the half-life of ^{79}Se using a radiochemical method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **196**, No. 1, 165-170 (1995).
- [2] Jiang S. et al.: Determination of the Half-life of ^{79}Se with the Accelerator Mass Spectrometry Technique. *Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **123**, 405-409 (1997).
- [3] 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性－地層処分研究開発第2次取りまとめ一分冊3. JNC TN1400 99-023 (1999).
- [4] Olin Å. et al.: *Chemical Thermodynamics of Selenium*, OECD Nuclear Energy Agency, ELSEVIER, The Netherlands (2005).
- [5] Sherrill M. S. and Izard E. F.: The reduction potential of selenous acid and the free energy of aqueous selenic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1665-1675 (1928).
- [6] Milne J. and Lahaie P.: Bromoselenate(IV) equilibria in aqueous hydrobromic acid. *Inorg. Chem.*, **24**, 840-844 (1985)
- [7] Zhang Y. and Frankenberger W. T., Jr.: Characterization of selenite removal from drainage water using rice straw, *J. Environ. Qual.*, **32**, 441-446 (2003).
- [8] Masschelein P. et al.: Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J. Environ. Qual.*, **20**, 522-527 (1991)
- [9] 渡辺 正, 中林誠一郎: 電子移動の化学－電気化学入門, 社団法人 日本国化学会, 株式会社 朝倉書店, 東京 (1996).
- [10] Riglet C. et al.: Standard potentials of the $(\text{MO}_2^{2+}/\text{MO}_2^+)$ and $(\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+})$ redox systems for Neptunium and Plutonium. *Radiochim. Acta*, **46**, 85-94 (1989).
- [11] Alanyalioglu M. et al.: Electrochemical formation of Se atomic layers on Au(111) surfaces: the role of adsorbed selenate and selenite. *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 21-27 (2004).
- [12] 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹: 電気化学測定法(上), 技報堂出版株式会社 (1984)
- [13] Andrews R. W. and Johnson D. C.: Voltammeric Deposition and Stripping of Selenium(IV) at a Rotating Gold-Disk Electrode in 0.1M Perchloric Acid. *Anal. Chem.*, **47**, 294-299 (1975).