

ラマンおよびXAFS分光法による高濃度硝酸溶液中のポリモリブデン酸のスペシエーション分析

¹量研機構, ²原子力機構, ³東大院工

○佐伯盛久¹, 蓬田匠², 松村大樹², 斉藤拓巳³, 中西隆造¹, 辻卓也², 岡本芳裕², 大場弘則¹

Speciation of isopolymolybdate(VI) in a highly concentrated HNO₃ solution by Raman and EXAFS spectroscopies

○Morihi Saeki¹, Takumi Yomogida², Daiju Matsumura², Takumi Saito³, Ryuzo Nakanishi¹, Takuya Tsuji², Yoshihiro Okamoto², Hironori Ohba¹

¹ National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan

² Japan Atomic Energy Agency, Japan

³ School of Engineering, the University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Speciation of isopolymolybdates in a highly concentrated HNO₃ solution was investigated by Raman spectroscopy and Mo K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). A series of Raman spectra and EXAFS oscillations were analyzed using Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS). The MCR-ALS analysis gives us the fraction profile in change of [Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻ → [Mo₂O₅]²⁺ → [MoO₂]²⁺ with the increase of the HNO₃ concentration.

【序】 モリブデンイオン[MoO₄]²⁻水溶液に酸を加えると、脱水縮重反応により最初に7量体ポリモリブデン酸[Mo₇O₂₄]⁶⁻を形成し、酸濃度の上昇にともない[Mo₈O₂₆]⁴⁻ → [Mo₁₂O₄₀(OH)₂]¹⁰⁻ → [Mo₁₈O₅₆(H₂O)₈]⁴⁻などを経由して、pH 1付近で36量体ポリモリブデン酸[Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻を形成する。さらにpH < 1の強酸性領域になると負イオンだったポリモリブデン酸は正イオンに変化し、[Mo₂O₅]²⁺および[MoO₂]²⁺錯体を形成すると考えられている[1]。このように酸濃度に依存してポリモリブデン酸の化学状態は大きく変化するため、特に強酸性領域ではその化学種を定量的に分析する手法が確立されていない。本研究では、水溶液中イオンの化学種分析に適したラマンおよびX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure)分光法により、高濃度硝酸溶液中のポリモリブデン酸のスペクトルを測定し、ケモメトリクスを用いてスペクトル分解を行うことによりスペシエーション分析することを試みた。

【実験・解析方法】 ポリモリブデン酸硝酸溶液は0.03 M (NH₄)₆Mo₇O₂₄水溶液にHNO₃を加え、0.15–4.0 Mの領域で酸濃度を調整することにより準備した。ラマンスペクトルは、レイリー散乱の影響を極力抑えるため、ホールグラスに滴下した液体試料を顕微鏡ラマン分光器で測定することにより得た。Mo K-吸収端(20 keV)のXAFSスペクトルは、SPring-8 BL14B1において測定した。

ラマンスペクトルおよびEXAFS振動は、強度情報を使わずにスペクトル分解するMultivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS)法により解析した。プログラムはMATLAB用MCR-ALS GUIを用いた[2]。MCR解析では、様々な濃度におけるラマンスペクトルおよびEXAFS振動 $k^3 \cdot \chi(k)$ を並べて行列 $\mathbf{D}_{\text{Raman}}$ および $\mathbf{D}_{\text{EXAFS}}$ を作成し、それらを列方向に組み合わせた行列 $[\mathbf{D}_{\text{Raman}} \mathbf{D}_{\text{EXAFS}}]$ を基にMCR-ALS式

$$[\mathbf{D}_{\text{Raman}} \mathbf{D}_{\text{EXAFS}}] = \mathbf{C} [\mathbf{S}_{\text{Raman}}^T \mathbf{S}_{\text{EXAFS}}^T] + [\mathbf{E}_{\text{Raman}} \mathbf{E}_{\text{EXAFS}}]$$

を反復的に解くことにより濃度行列 \mathbf{C} およびスペクトル行列 \mathbf{S} を得た。拘束条件として \mathbf{C} にはnon-negativity, unimodality, closureを、 \mathbf{S} では $\mathbf{S}_{\text{Raman}}^T$ 部分にのみnon-negativity

を適用した。なお、 \mathbf{E} は \mathbf{CS}^T で説明されない残差成分の行列であり、ここから求まる標準偏差値を最小にすることにより、 \mathbf{C} および \mathbf{S} は最適化される。

【結果・考察】 図 1 に 0.2–4.0 M HNO_3 中ポリモリブデン酸のラマンスペクトルおよびフーリエ変換した EXAFS を示す。ラマンスペクトルでは 900–1030 cm^{-1} に Mo–O 伸縮振動に由来するバンドが現れ、どの HNO_3 濃度でも 950 cm^{-1} 付近にメインバンドが観測された。メインバンドの振動数は HNO_3 濃度に依存して 952 (0.2 M) \rightarrow 950 (0.9 M) \rightarrow 952 (4.0 M) と微妙に変化しており、3 種類以上のポリモリブデン酸がこの HNO_3 濃度領域では存在することがわかった。pH < 1 の強酸性領域ではポリモリブデン酸は $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-} \rightarrow [\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ 錯体 $\rightarrow [\text{MoO}_2]^{2+}$ 錯体の順に変化すると考えられており [1]、ラマンバンドの変化はこの考えを支持している。一方、EXAFS では 1–2 Å に Mo–O、2.5–3.5 Å に Mo–Mo 距離に由来するバンドが現れ、特に Mo–Mo バンドは HNO_3 濃度の増加につれ、強度が減少していた。

図 2 に 3 成分を仮定して MCR-ALS 解析により求めた fraction profile および各成分のラマンスペクトル、EXAFS を示す。成分 1 ではラマンスペクトルの形状が $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_3\text{O}_{11}$ 水和物 [3] と一致しており、 $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ に帰属できる。EXAFS に注目すると、成分 1 では 3 Å 付近に観測される Mo–Mo バンドが成分 2 では弱いながらも現れており、成分 2 は $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ 錯体に帰属できる。一方、成分 3 では Mo–Mo バンドは観測されず、成分 3 は $[\text{MoO}_2]^{2+}$ 錯イオンに帰属した。以上、ラマンと XAFS スペクトルを MCR-ALS で同時解析することにより、強酸性領域でのポリモリブデン酸の fraction profile を得ることに成功した。

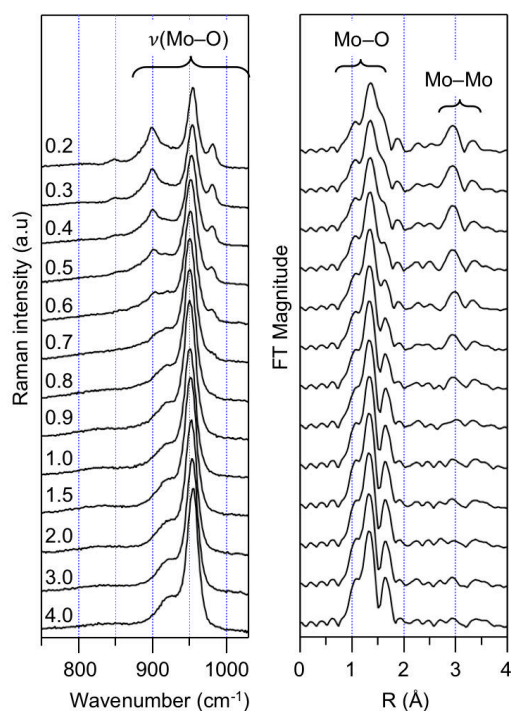


Fig. 1. Raman spectra and Fourier transforms of EXAFS oscillations of isopolymolybdates in 0.2–4.0 M HNO_3

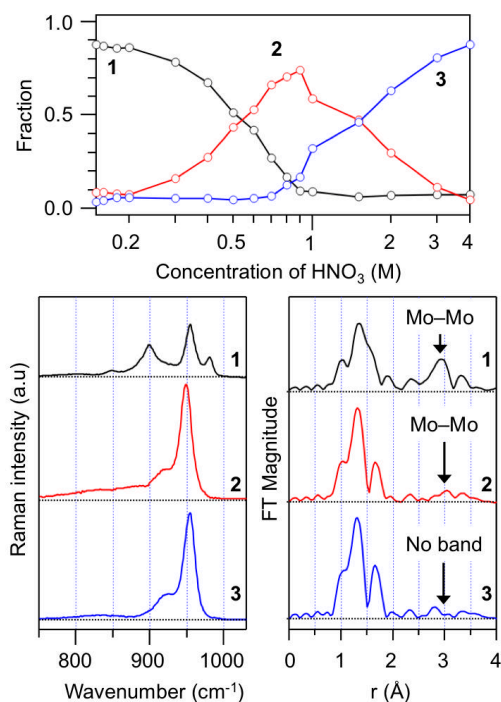


Fig. 2. Fraction profile (upper), Raman spectra (lower left) and FTs of EXAFS (lower right) of 3 components obtained by MCR-ALS analysis

【参考文献】

- [1] M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", (Springer, Berlin, 1983), pp 15-48.
 [2] J. Jaumot et al. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **76**, 101 (2005).
 [3] S. Himeno et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 631 (1997).