

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶媒抽出を用いたSn含有ガラス中の微量Feの価数分析法の開発
Title(English)	
著者(和文)	菅野直樹
Author(English)	Naoki Kanno
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12778号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,中瀬 正彦,鷹尾 康一郎,原田 琢也,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12778号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

本論文は「溶媒抽出を用いた Sn 含有ガラス中の微量 Fe の価数分析法の開発」と題し、6 章により構成される。Sn 含有ガラス中の微量 Fe 元素の価数分析は重要な課題である。この課題を解決するために、 Sn^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元反応を防ぎながらガラスを酸分解し、溶媒抽出による Fe イオン($\text{Fe}^{2+/3+}$)及び Sn イオン($\text{Sn}^{2+/4+}$)の選択的分離と分光分析によるイオン濃度定量とを組み合わせることで、迅速・簡便な Sn 含有ガラス中の Fe 価数分析を達成し、実際の価数分析に適用できる精度を有することを示した。

第 1 章「緒論」では、様々な分野で利用されるガラスの品質管理において、ガラス中に微量に存在する Fe イオンの精緻な価数分析が要求されていることを述べると共に、既存の Fe 価数分析法に係る現状と課題について概説した。その上で、原子核工学の知見を活かした溶媒抽出による $\text{Fe}^{2+/3+}$ 及び $\text{Sn}^{2+/4+}$ の選択的分離と分光分析によるイオン濃度定量とから成る、迅速・簡便な Sn 含有ガラス中の Fe 価数分析技術を開発することの意義を示し、これを本研究の目的とした。

第 2 章「化学実験による Sn^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元反応と $\text{Sn}^{2+/4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ の抽出挙動の調査」では、紫外可視分光法により、HCl 水溶液中における Sn^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元挙動を Fe^{3+} に注目して解析すると共に、有機相及び抽出剤としてそれぞれ *n*-dodecane [*n*-DD]及び bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate [D2EHPA]を用いた溶媒抽出試験を実施し、 $\text{Sn}^{2+/4+}$ 及び $\text{Fe}^{2+/3+}$ の抽出挙動を解析した。その結果、HCl 濃度の低減は Sn^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元反応を抑制し、 $\text{Sn}^{2+/4+}$ 及び Fe^{3+} の有機相への抽出を促進するため、 Fe^{2+} のみを水相に残留できることを明らかにした。また、実際のガラス溶解液に近い組成を有する HCl+NaF 水溶液及び HCl+NaF+ H_3BO_3 水溶液に対する抽出試験も実施し、 F^- が Sn^{4+} と D2EHPA との錯形成を阻害するため、 Sn^{4+} の抽出率が極めて低くなることを見出した。以上の結果から、*n*-DD と D2EHPA を用いた溶媒抽出は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の価数分別のみならず、妨害イオンである Sn^{2+} の水相からの除去に適用できる能力を有していると結論付けた。

第 3 章「放射光 XAFS による溶液中での Sn^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元反応速度と Sn イオンの価数と配位状態の調査」では、Fe 及び Sn イオンが共存した HCl 水溶液、HCl+NaF 水溶液、HCl+NaF+ H_3BO_3 水溶液における Sn イオンの時分割 XAFS 測定を実施し、低 pH 条件では Sn^{2+} が速やかに Sn^{4+} に酸化されるものの、pH を 2 以上に高めることにより、 Sn^{2+} の価数変化を抑制できることを明らかにした。また、XAFS 測定により得られた水相中の $\text{Sn}^{2+/4+}$ の動径構造関数(RSF)と、 Sn^{2+} 及び Sn^{4+} の塩化物、フッ化物、水和錯体を仮定した FEFF 計算結果との比較から、水相中に F^- が共存する系では、 Sn^{2+} と Sn^{4+} はいずれもフッ化物錯体を形成していることが示された。各錯体の安定度定数に基づくと、 Sn^{2+} 及び Sn^{4+} における最も安定なフッ化物錯体はそれぞれ 3 配位錯体及び 6 配位錯体であると考えられることから、 Sn^{4+} フッ化物錯体の形成が、 F^- 共存下での D2EHPA による Sn^{4+} の抽出率低下の要因であると結論付けた。

第4章「計算科学による Sn イオンの価数と配位状態の解析」では、水相と有機相中における $\text{Sn}^{2+/4+}$ 錯体の電子状態、化学形態及びそれらの安定性について、第一原理計算を用いて評価した。前章で実験的に得られた XAFS スペクトルと、最適化構造に基づき計算した XAFS スペクトルとを比較することにより、HCl 及び NaF を含む水溶液系では Sn イオンのフッ化物錯体が支配種として存在するため、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ の価数分析を妨害する Sn イオンの除去には、 H_3BO_3 による F^- のマスクングが重要であることを明らかにした。

第5章「溶媒抽出法による Sn 含有ガラス中の Fe の価数分析法の実機適用性の検証」では、前章までに開発してきた Fe 価数分析技術の実ガラス試料への適用性を評価した。Fe の価数が認証されているガラスと Sn の価数が既知のガラスを酸分解した後、溶媒抽出及び分光分析により Fe^{2+} 濃度を算出したところ、得られた値は再現性良く認証値の範囲内に収まり、十分な分析精度が得られることを実証した。

第6章「結論」では、各章を総括して本論文の結論を述べた。また、本研究の今後の展望もまとめた。

Outline

The valence analysis of the trace amounts of Fe ions in Sn-containing glasses is an important issue in glass manufacturing. To enable this analysis, a rapid and simple analytical method was developed. This method consists of valence separation of Fe ions by solvent extraction and determination by spectroscopic measurement while preventing redox reactions between Sn^{2+} and Fe^{3+} during glass decomposition.

In Chapter 1, the importance of the valence analysis of Fe in glasses and the issues of current analytical methods and previous studies were summarized. The objectives and goals of the thesis were presented.

In Chapter 2, the redox reactions of Fe^{3+} with existence of Sn^{2+} were investigated by UV-vis spectrometry in HCl system, and extraction behavior of Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} and Sn^{4+} by bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (D2EHPA) in *n*-dodecane (*n*-DD) were investigated in HCl, HCl + NaF, and HCl + NaF + H_3BO_3 systems to simulate in the actual glass decomposed solution. The results showed that the redox reactions between Sn^{2+} and Fe^{3+} were suppressed at lower HCl concentrations. The extractability of Sn^{4+} was varied depending on the solution systems, but Sn^{2+} and Fe^{3+} were extracted into the organic phase, while Fe^{2+} remained in the aqueous phase, indicating the applicability of $\text{Fe}^{2+/3+}$ valence analysis by solvent extraction.

In Chapter 3, the redox reactions between Sn^{2+} and Fe^{3+} ions and the valence and coordination states of Sn ions were investigated by XAFS measurement. The results showed that the redox reactions between Sn^{2+} and Fe^{3+} were suppressed at $\text{pH} \geq 2$ in F^- containing systems as well as the HCl system. The results of the obtained radial structural function (RSF), FEFF calculation and stability constant indicated that $\text{Sn}^{2+/4+}$ and F^- can form thermodynamically stable complexes, which lead to the lower extractability of Sn ions, especially Sn^{4+} , in the HCl + NaF system.

In Chapter 4, the electronic states and chemical forms of $\text{Sn}^{2+/4+}$ complexes in the aqueous and organic phases and their stabilities were investigated by DFT calculations. The calculated and experimental XAFS spectra indicated that Sn fluoride complexes were major components in the HCl + NaF system. The importance of quenching F^- in an actual aqueous solution with dissolved glass by H_3BO_3 was clarified.

In Chapter 5, the valence analysis of Fe ions with interfering Sn^{2+} in an actual glass system was implemented with solvent extraction. The analysis results were in the range of the certified values of the verified standard glasses.

In Chapter 6, all the major insights in the thesis were summarized, as well as the future perspective.