

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	菅野 直樹	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	塚原 剛彦	教授	吉田 克己	准教授
	審査員	中瀬 正彦	准教授		
		原田 琢也	准教授		
		鷹尾 康一朗	准教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 章より構成されている。

第 1 章「緒論」では、原子力産業を含む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ている。その上で、溶媒抽出による Fe イオン( $Fe^{2+/3+}$ )及び Sn イオン( $Sn^{2+/4+}$ )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 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すると述べている。

第 2 章「化学実験による  $Sn^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の酸化還元反応と  $Sn^{2+/4+}$ 、 $Fe^{2+/3+}$  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、 $Sn^{2+/4+}$ 及び  $Fe^{2+/3+}$ の抽出挙動を解析している。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、 $Sn^{2+/4+}$ 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ている。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ている。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ている。

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 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ている。また、XAFS 測定により得られた水相中の  $Sn^{2+/4+}$  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を示している。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ている。

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  $Sn^{2+/4+}$  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ている。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、 $Fe^{2+/3+}$  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ている。

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」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ている。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ている。

第 6 章「結言」では、各章を総括して本論文の結論を述べている。

これを要するに、本論文は溶媒抽出と分光分析を組み合わせることにより、これまで困難であった Sn 含有ガラスにおける Fe の価数を精緻に分析できる新しい手法を開発しており、これはガラスの品質管理の高度化に資するものであることから、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。