

京都大学	博士 (工学)	氏名	西條 佳孝
論文題目	Studies on chemical valence speciation analyses of trace sulfur and tin in glass (ガラス中の微量の硫黄とスズの価数の化学分析に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、無機酸化物ガラスの特性に大きな影響を及ぼす微量添加元素である硫黄とスズに関して、高精度かつ高感度での価数分析が日常的に可能な新規手法の提供を目的として行った研究の成果をまとめたものであり、序章および四章で構成されている。</p> <p>序章では、ガラスの特性を調整、最適化する目的で添加される微量元素、あるいは原料や製造工程由来の微量不純物がガラスの特性に及ぼす影響について触れ、目的とするガラス製造において、微量多価元素の価数ごとの濃度を高感度、高精度で分析することの必要性と重要性について概説している。さらに、工業的に生産されるガラスにおいては、ガラスの特性を最適化するために、ガラスの生産拠点において、日常的にガラス中の微量多価元素の価数ごとの濃度を知ることの必要性について触れ、ガラス中の微量多価元素の価数ごとの濃度を決定する手法に関して物理分析と化学分析に分けて既存の価数分析について纏めている。ここで硫黄およびスズについては、特殊な分析機器を利用することなく高い価数分離能を有した高精度かつ高感度な分析手法が確立されていないことを示すと共に、量産プロセスにおいて硫黄とスズの価数分析手法確立の重要性について述べ、本研究の意義を明らかにしている。</p> <p>第一章ではガラス中の硫黄を分離し定量する新規な分析方法に関して検討しており、硫酸イオンがその液性によってアルミナに対し吸着および脱離挙動を持つことに注目し、ガラスの分解液をアルミナカラムを通すことで硫黄成分が分離可能であることを明らかにしている。ガラスをフッ化水素酸、過塩素酸および酸化剤を用いて湿式酸分解した後に、過塩素酸液性とした分解液をアルミナカラムに通すことで硫酸イオンをアルミナカラムに吸着させ、アンモニア液により吸着した硫酸イオンを脱離させることで硫黄をその他のガラス成分から分離し、ICP 発光分光法にて分離液中の硫黄を測定することで、ガラス中の硫黄濃度が定量できることを示している。本法を三種類のソーダライムシリケートガラス認証物質に適用し、得られた硫黄濃度が標準物質の認証値の範囲内にあることを示すことで、本分析方法に高精度な定量性があることを確認している。同時に、ガラス中の硫黄の酸化還元状態によっては、ガラスを湿式分解する際に添加する酸化剤を変える必要があることについても明らかにしている。</p> <p>第二章では、第一章で開発した方法を応用した、ガラス中の硫化物イオン (S^{2-}) と硫酸塩 (S^{6+}) を分別しその濃度を定量する方法について述べている。ガラスを N_2 フローした分解容器内でフッ化水素酸および塩酸を用いて湿式酸分解し、S^{2-} を H_2S の形で揮散分離させ、過酸化水素および水酸化ナトリウム水溶液にトラップし、S^{6+} を硫酸イオンの形で分解容器内に残存させることで硫黄を価数ごとに分離する方法を考案している。さらに、分解液中の S^{6+} を第一章にて開発した手法を用いることで共存するガラス成分から分離し、それぞれの溶液中の硫黄濃度を ICP 発光分光法にて測定することでガラス中の S^{2-} と S^{6+} を分別して定量することに成功している。本法を二種類のソーダライムシリケートガラス認証物質に適用し、それぞれのガラス中の S^{2-} と S^{6+} の濃度を得ている。また、波長分散型蛍光 X 線分析で得られる S-Kα ピーク位置が、試料中の硫黄の平均価数に応じてピークシフトすることを、硫黄を含む無機標準物質を用いることで明らかにした上で、上記の二種類のガラス認証物質に適用しこれらの硫黄の平均価数を求めている。二種類のガラス認証物質中の硫黄の平均価数に関して、開発さ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	西條 佳孝
<p>れた湿式酸分解法で得られた値と波長分散型蛍光 X 線分析で得られた値を比較することで、本手法の妥当性を明らかにしている。</p> <p>第三章は、酸化鉄を含むガラス中の Sn^{2+} と Sn^{4+} を分離し各濃度を定量する価数分析の手法に関する提案であり、フッ化水素酸、塩酸および Fe^{3+} の還元剤としてアスコルビン酸を用いて湿式酸分解し、Fe^{3+} をガラスを分解しながら Fe^{2+} に還元することで、分解溶液中の Sn^{2+} と Fe^{3+} との酸化還元反応が抑えられることを明らかにしている。さらに、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムを溶解したキシレンを分解溶液の一部に加え振盪することで、Sn^{2+} を有機相に溶媒抽出分離できることも示している。分解溶液中の全 Sn 濃度と溶媒抽出後の水相に残存した Sn^{4+} とをそれぞれ ICP 発光分光法にて測定することで、ガラス中の全 Sn および Sn^{4+} の濃度を定量し、Sn^{2+} 濃度は、測定された全 Sn 濃度および Sn^{4+} 濃度から算出可能であることを示している。本方法を、酸化還元度合いを変えて作製した酸化スズおよび酸化鉄を含むソーダライムシリケートガラスに適用し、価数ごとのスズ濃度が定量できることを確認している。同試料について、メスバウアー分光法により無反跳分率を考慮した全 Sn 濃度に対する Sn^{2+} 濃度の割合 (Sn redox と定義されている) を求め、開発された湿式酸分解法で得られた結果と比較し、本手法が酸化鉄を含むガラス中の Sn^{2+} と Sn^{4+} の分別定量法として有用であることを実証している。</p> <p>第四章では、第三章で開発した方法を応用し、ガラス表面から深さ方向のスズの価数ごとの濃度プロファイルを測定する方法の開発について述べている。ガラス融液を溶融したスズ上に浮かべることで板状にガラスを成型するフロート法にて作製したソーダライムシリケートガラスのスズとの接触面 (Tin 面) を、N_2 をフローした容器内でフッ化水素酸、塩酸およびアスコルビン酸を用いて深さ方向にエッチングし、エッチング液中のスズを、第三章の価数分離方法を用いて分離し、全 Sn 濃度および Sn^{4+} 濃度の定量を行うことで深さ方向の濃度プロファイルが測定できることを明らかにしている。本方法では、全 Sn 濃度が SnO_2 換算で 0.2 mass% を超える領域において、深さ方向の分解能が 0.1 μm であり、既存の分析方法と比較して優れた手法であることも実証している。</p>			

氏名	西條 佳孝
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、無機酸化物ガラスの特性に大きな影響を及ぼす微量添加元素である硫黄とスズに関して、高精度かつ高感度での価数分析が日常的に可能な新規手法の提供を目的として行った研究の成果をまとめたものであり、本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

(1) ソーダライムシリケートガラスをフッ化水素酸、過塩素酸および酸化剤を用いて湿式酸分解した後に、過塩素酸液性とした分解液をアルミナカラムを通し硫酸イオンをアルミナカラムに吸着させ、アンモニア液により吸着した硫酸イオンを脱離させることで硫黄をその他のガラス成分から分離し、ICP 発光分光法にて分離液中の硫黄を測定することで、ガラス中の硫黄濃度を正確に定量する手法を考案・実証した。

(2) ソーダライムシリケートガラスをフッ化水素酸および塩酸を用いて湿式酸分解し、 S^{2-} を H_2S の形で揮散分離およびトラップし、 S^{6+} を分解容器内に残存させ硫黄を価数ごとに分離した後、分解液をアルミナカラムに通すことで S^{6+} を分離し、 S^{2-} と S^{6+} の濃度を分別定量することに成功した。

(3) ソーダライムシリケートガラスをフッ化水素酸、塩酸および Fe^{3+} の還元剤としてアスコルビン酸を用いて湿式酸分解し、ガラス中に含まれる Fe^{3+} を、ガラスを分解しながら Fe^{2+} に還元することで、分解溶液中の Sn^{2+} と Fe^{3+} との酸化還元反応を抑えた。その上で分解溶液中の Sn^{2+} を、ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムを溶解したキシレンを用いて溶媒抽出し Sn^{2+} を分離することで、ガラス中の全 Sn および Sn^{4+} の濃度を定量し、それらの差分より Sn^{2+} 濃度を求める手法を考案・実証した。

(4) フロート法にて作製された板状のソーダライムシリケートガラスの Tin 面をフッ化水素酸、塩酸およびアスコルビン酸を用いてエッチングし、エッチング液中のスズについて価数ごとに分離し定量する工程を繰り返すことで、深さ方向のスズの価数ごとの濃度プロファイルを得ることに成功した。

以上、本論文は、ガラスの特性を左右する微量多価元素である硫黄およびスズの価数ごとの含有量が、高感度、高精度で日常的に分析可能な新規方法をそれぞれ提案し、ガラス標準物質の認証値や既存の手法との比較により、開発した価数分析方法が高精度かつ高感度で実用可能であることを実証したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年8月9日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。