

氏 名	井 上 泰 いの うえ やすし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 59 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the Stannic Phosphate Ion Exchanger (リン酸スズイオン交換体に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 可知祐次 教 授 水渡英二

論 文 内 容 の 要 旨

イオン交換体による物質の分離や精製はきわめてすぐれた方法として広く応用されているが、従来主として有機質の合成樹脂が使われている。他方、無機質のイオン交換体は、イオン交換樹脂にみられない特異な選択性を有するばかりでなく、特に耐熱、耐放射線性においてすぐれていることが期待される。

著者は主論文において無機イオン交換体の一つとしてリン酸スズをとりあげ、その合成法、基本的性質、化学構造などについて基礎的かつ系統的に検討するとともにそのイオン交換分離への応用を研究している。

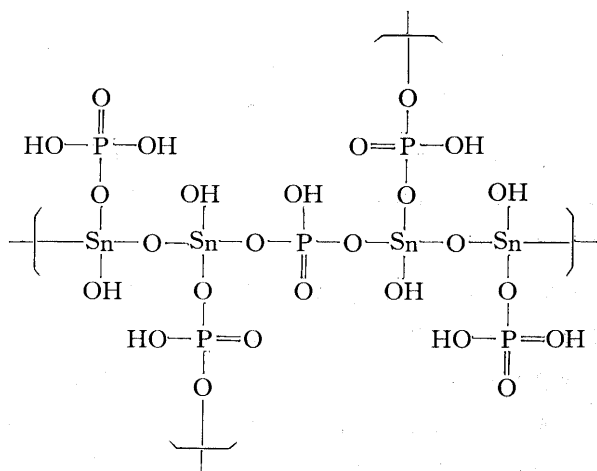
すなわち主論文第1部においては各種の生成条件下において20数種のリン酸スズを合成しているが、その際その中のリン酸の含量はスズに対するリン酸の混合比の増加とともに増し、最大の場合 $\text{PO}_4/\text{Sn} = 5/4$ に達することをみている。また交換容量もリン酸の含量とともに増大し、最大約 1.5meq/g に達する。本交換体はアルカリ性溶液中では不安定であるが、鉍酸中ではかなり安定であって、再生使用にたえる。実際に本交換体をイオン交換クロマトグラフ法に適用してナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの相互分離に成功している。

主論文第2部では第1部で得た交換体のうち代表的のもの6種について、合成収率、密度、塩基による滴定曲線を求め、交換容量をも考慮した結果、最良のリン酸スズ交換体は



の混合によって生成するものであることを示している。なお滴定曲線からこの交換体が、数種の酸解離定数 (pK_a) を有する多官能基の陽イオン交換体であることを明らかにしているが、なおそれらのうち $pK_a \approx 3$ の交換基が最も重要な役割を演じており、中性塩交換容量は主としてこの基に由来するものと推定している。またこの交換体による交換反応の速度は普通の強酸性陽イオン交換樹脂より遅いこと、その交換反応の選択性は多くの陽イオンについてほぼ Hofmeister 系列に従うが鉄やストロンチウムなどが特異な挙動をとることなど明らかにしている。なお本論文中において熱処理の効果、放射線の影響、X線による構造解析を行っており、その結果、この交換体が予期したように熱および放射性に対して強い耐性をもつこ

とを明らかにするとともに本交換体の化学構造を次のように推定している。



主論文第3部では実際に本交換体を用いての分離の例として、核分裂生成物の相互分離を行なっている。その結果ルテニウムは分離が不完全であり、あらかじめ蒸溜法によって分離しておくことが必要であるが、その他のストロンチウム、セシウム、ジルコニウム、ニオブウム、および稀土類の分離が可能であるとしている。

参考論文その1ではフェニルフルオロンを用いてスズを、その2では硫酸中の亜硫酸ガスを、その3では塩化物溶液中のスズを、いずれも分光光度法によって定量を行なったものであり、その4は放射活性化分析法を適用して珪素中の微量砒素、銀の定量、その5は珪酸塩の放射性核種の吸着、その6、その7は $^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$ の反応によるペンゼンアルソン酸からの ^{76}As の濃縮、その8はレニウムターゲット上に生成したイリジウムの無担体分離、その9は γ 線照射下の銅の腐食に関するそれぞれ放射化学的ないし放射線化学的研究である。

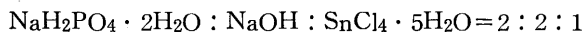
論文審査の結果の要旨

物質の分離や精製のためにイオン交換法は最近広く利用されているものであるが、それらは主として有機の合成高分子物質であって、熱や放射線に対する耐性が弱いものが多い。

著者井上泰は耐熱耐放射性にすぐれているイオン交換体を得る目的をもって各種のリン酸スズをとりあげて研究し、合成法、化学的性質、構造などについて新しい事実を見出したものであり、またその成果は核燃料の精製、再処理、および放射性廃棄物処理などにすぐれた応用が期待されるものである。

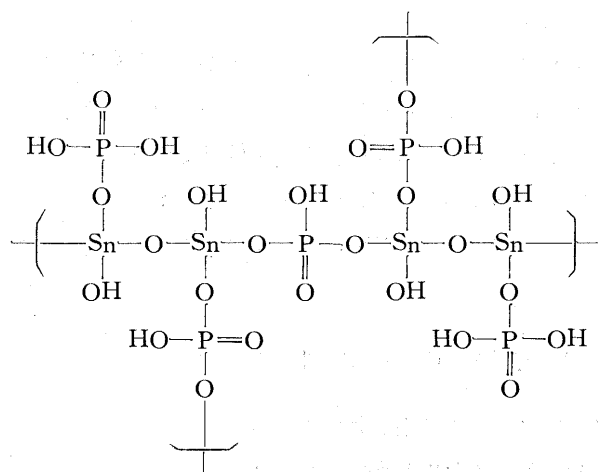
主論文第1部ではリン酸スズの合成法と組成、その他の化学的性質との関係を明らかにしたものであって、リン酸スズ中のリン酸の含量はスズに対するリン酸の混合比が大になるほど増大し、最大値は $\text{PO}_4/\text{Sn} = 5/4$ に達することを見出している。また交換容量がリン酸含量とともに増大することから交換基はリン酸基に由来するものとしている。ついでこのリン酸スズを交換体としてクロマトグラフ分離を試み、ナトリウム、カリウム、およびセシウムを段階的に溶離することに成功し、さらにカリウムとルビジウムの分離に際しては溶離液にアルコールを添加することによって可能となることを示している。

主論文第2部では最も交換容量が大きく、かつ化学的に安定なリン酸スズを収率よく合成するための最適条件を求め、その結果、



の混合によって生成するリン酸スズが最もすぐれていることを明らかにしている。なおこのようにして得た各種のリン酸スズについて塩基による滴定曲線を求め、それによってこの物質が数種の酸解離定数(pK_a)を有する多官能基の陽イオン交換体であることを明らかにするとともに、それらのうち $pK_a \div 3$ の交換基が最も重要であって、中性塩交換容量は主としてこの基に由来するものであるとしている。また本論文においてイオン交換反応の速度を検討し、それが通常の強酸性イオン交換樹脂よりかなり遅い事実および熱処理による交換容量の減少度が水中において空気中におけるより遥かに少ない事実とより、このリン酸スズによるイオン交換反応はこの物質のゲル構造中に捕捉されている水の中をイオンが拡散して進行するものと推定している。なおこのリン酸スズ交換体は 250°C の水中に8日間放置しても交換容量が僅かに低下するにすぎず、放射線の作用に対しても安定で 10^9 レントゲンの γ 線照射によっても性質の変化がないことを示している。

以上の各種の検討およびX線解析の結果から著者はこのリン酸スズ交換体の構造を次のように推定している。



主論文第3部ではイオン交換分離の実例として核分裂生成物の相互分離を行ない、ルテニウムのみは挙動が複雑なためあらかじめ蒸溜法によって分離する必要があったが、その他のストロンチウム、セシウム、ジルコニウム、ニオブウムおよび稀土類元素がほぼ完全に分離できることを示している。

また参考論文はほぼ2種に大別され、その1からその3までは分光光度定量法に関する研究であり、その4からその9までは放射化学に関する研究であるが、そのいずれにおいても最近開発された新しい方法論を駆使して貴重な知見を得ている。

要するに著者井上泰は無機イオン交換体としてリン酸スズをとりあげ、その合成法、化学的諸性質を明らかにするとともに、分離と分析の化学においてすぐれた貢献をしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また主論文，参考論文を通じてこの分野に豊富な知識およびすぐれた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。