

課題番号 : 2022A-E04
 利用課題名 (日本語) 時分割 XAFS によるガラス中のスズイオンの高速な酸化還元と錯形成カインेटィクスに及ぼす酸濃度や錯化剤の影響の解明
 Program Title (English) : Effect of acid concentration and complexant on rapid oxidation-reduction and complexation kinetics of tin ions in glass by dispersive XAFS
 利用者名 (日本語) : 中瀬正彦¹⁾, 菅野直樹¹⁾²⁾, 西條佳孝²⁾, 針貝美樹¹⁾, 松村大樹³⁾, 辻卓也³⁾
 Username (English) : M. Nakase¹⁾, N. Kanno¹⁾²⁾, Y. Saijo²⁾, M. Harigai¹⁾, D. Matsumura³⁾, T. Tsuji³⁾
 所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学, 2) 原子力機構, 3) AGC

キーワード : 時分割 XAFS, 酸化還元, カインेटィクス, スズ, 鉄, 分析化学

1. 概要 (Summary)

産業界の多方面、多用途で用いられているガラス材料には原料やその不純物として Fe が含まれ、Fe²⁺および Fe³⁺として存在する。例えばソーダ石灰ガラスでは、Fe³⁺は 400 nm 付近に鋭い吸収があり、ガラスに黄色味を与える。Fe²⁺は 100 nm 付近を中心としたブロードな吸収を持ち、Fe³⁺より 2 桁大きい吸収係数を持つ。可視光領域にまで裾野が広がった吸収により、薄青色を呈する。通常はこれらが混在するためソーダ石灰ガラスは緑色をしていることが多い。また Fe に関する着色としてビール瓶に用いられる琥珀色～茶褐色のアンバー発色は、カーボンを添加した還元状態での溶解により得られ、Fe³⁺と S²⁻の相互作用で生じると考えられている。この様にガラス中の Fe の酸化還元状態は着色に強く影響を与える。一方、ガラスの特性の調整や清澄のためにガラスに微量成分として酸化スズ (SnO、もしくは SnO₂) が添加されることがある。ガラス中の Sn は可視光範囲内で吸光度係数が小さく直接ガラスの色味に与える影響は小さいが、物性に大きな影響を与える。一方、高温で溶解したガラス中で Sn は Fe の酸化還元状態にし、ガラス色調を変化させるため、ガラス中の Sn と Fe の酸化還元状態の把握が重要である。ガラス中の微量多価元素分析手法で、一般的な化学実験室で評価できる多価元素は限定される。そこで我々は一般的な化学実験室にて Sn 共存下の Fe の価数分析を可能とするため、溶媒抽出法を援用することとした。多価イオンの価数を保存したままガラスを溶解させ、価数選択性を有する抽出剤で特定価数の元素を水相から有機相に分離することで容易に価数分析が

可能な手法確立を目指している(図 1)。鍵となる酸化還元速度について、時分割 XAFS で調査した。

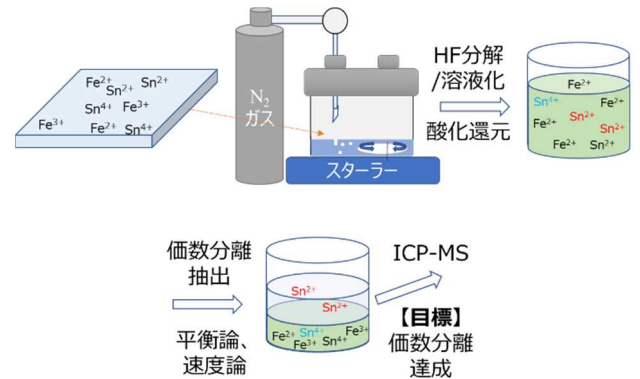
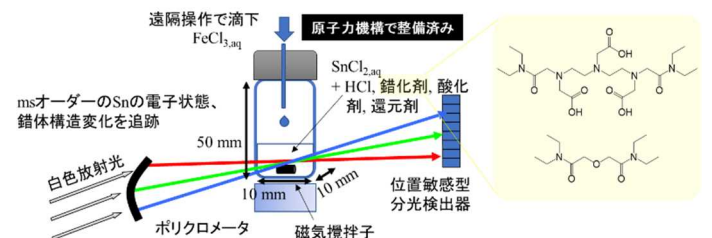


図 1 本研究で目指す価数選択性を有する抽出剤を用いたラボ環境での元素価数分析スキーム

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

図 2 に BL14B1 で実施した Sn-K 吸収端の時分割 XAFS 実験の概略を示した。石英セル(10×10×50 mm、



光路長 10 mm)に、標準として 50 mmol/L の SnCl₄ 溶液、試料として酸濃度を調整した Sn²⁺を 10 mmol/L とするよう設置した。標準試料を計測後にステージを移動させ、資料の測定を開始した。測定開始 60 秒後に、遠隔操作によって濃厚な FeCl₃ 溶液を石英セル内の Sn 溶液に滴下し、任意の濃度となるようにした。マイクロチップを用いた攪拌により攪拌律速とならないように調整した。得られたデータは動径構造関数から配位数、結合距離、デバイ・ワラー因子、エネルギーシフトを導

出し、その経時データを整理した。

図2 時分割 XAFS の実験概略

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図3にBL22XUで取得したSnCl₂とSnCl₄のXAFSスペクトルを示す。SnのK吸収端はSn²⁺からSn⁴⁺に変化すると高エネルギー側にシフトし、シフト量からSnの価数存在割合を見積もることができる。これをベースとし、図4に時分割XAFS測定で得られたスペクトルの吸収端位置の変化をプロットした。なお、変化が止まった段階の吸収端エネルギーを1と規格化した。HCl濃度の減少に伴い、Fe³⁺とSn²⁺の酸化還元反応が抑制された。これは同じ実験をUV-Vis分光法によるFe³⁺→Fe²⁺の変化を調べる実験の結果と一致した。一方で図4の塩酸濃度0.1mol/LかつFe³⁺を滴下しない条件では、放射光のみによっても、ゆっくりではあるが価数変化することが確認された。また、塩酸濃度が高い場合には、定常時の錯体がクロール錯体となり吸収端位置が若干低エネルギー側となることも確認された。これらを考慮して補正を行い、速度定数を導出し、価数変化に及ぼす酸濃度の影響などを評価した。これらにより、抽出による価数分析の基礎的な知見が得られ、実機適用へと検討が進んだ

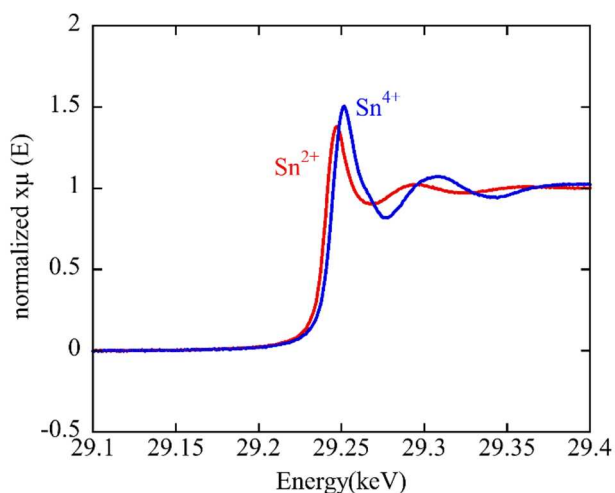


図3 SnCl₂とSnCl₄のXAFSスペクトル

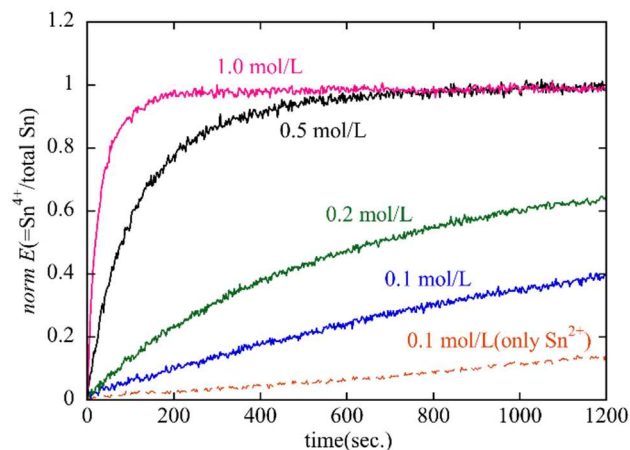


図4 Snの時分割XAFSにより得られた吸収端エネルギー変化に及ぼすFe³⁺と酸濃度の影響

4. その他・特記事項 (Others)

なし。