

氏 名	杉 山 雅 人 すぎ やま まさ ひと
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 939 号
学位授与の日付	昭 和 61 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	水 圏 試 料 水 中 の 微 量 元 素 の 濃 縮 分 離 と 原 子 ス ペ ク ト ル 分 析 に 関 する 研 究

論文調査委員 (主査) 教授 松井正和 教授 波多野博行 教授 坂東尚周

### 論 文 内 容 の 要 旨

海洋や湖沼など水圏に含まれる微量元素の種類、量、スペシエーションなどの変化を観察することにより、周辺の化学的、生物的、あるいは物理的環境を推察できる。このため水圏水の微量元素に関する研究は、分析法の開発、水圏での分布、および地球化学的循環などについて数多くの研究がなされてきている。しかし対象とする微量元素濃度が極めて低いため、分析値のばらつきが大きく精度の劣るのが少なくない。

申請者杉山雅人は水圏試料水中の微量元素の簡便な前処理法として溶媒抽出法を選び、原子スペクトル分析法を用いての高感度、高精度定量法の確立を試みている。

バリウムはラジウムの化学的類縁体であることと懸濁物質との関連から、海洋における挙動が注目されている元素の一つである。主論文1では、海水中のバリウムを溶媒抽出法により干渉元素から分離、濃縮し、黒鉛炉原子吸光分析法により定量している。すなわち、4-アシルピラゾロン類を用いてマグネシウム、カルシウムを抽出除去したのち、バリウムを抽出分離している。これをパイロリティックグラファイト被覆処理を施した黒鉛炉を用いて測定した所、再現性の良い結果を得ている。

主論文2では誘導結合プラズマ (ICP) 発光法による海水中のバリウムの直接定量を試み、日本海、太平洋海域におけるバリウムの挙動を検討している。その結果、バリウム濃度ではいずれの地点においても深度とともに増加する傾向にあり、日本海では 5.5-10.0  $\mu\text{g/l}$ 、太平洋では 4.1-18.4  $\mu\text{g/l}$  の濃度範囲にあることを見いだしている。日本海では、太平洋にくらべ深層水の濃度が低く、また表層水との濃度差も小さい傾向にあるが、これは日本海底層水の平均滞留時間がかなり短かく、垂直混合が激しいことによるものと推定し、また海水中の懸濁物質との関連から、深度とともに増加するものと考えている。

水圏では元素間の相互作用が複雑にからんでおり、また複合汚染などの点からも多元素を同時に測定し、それらの絶対的な値とともに相対的濃度変化を議論することの必要性が高まりつつある。論文3では自然水中微量元素の多元素同時定量のための高濃縮分離法として溶媒抽出を検討し、ICP 発光法による琵琶湖水への適用を試みている。その結果、アンモニウムテトラメチレンジチオカルバメート・ジベンジルア

ンモニウムジベンジルジチオカルバメート系による抽出、濃縮が最も効果的で、微量十数元素の同時高濃縮分離、定量を可能とし、また琵琶湖各地点における試料に適用した所、精度良い定量値を得ている。

なお参考論文(2)~(4)はリン酸塩鉱物中の希土類元素を溶媒抽出-原子スペクトル法により定量したものであり、参考論文(1)は非水溶媒系固液分配を取り扱ったものである。

### 論文審査の結果の要旨

天然水中の溶存微量元素の研究目的の一つは、水圏における物質の循環過程を明らかにし、また人間活動に由来する物質の環境に与える影響を評価、予測を行うことである。このため従来より天然水中の微量元素の分析法の開発と分析値の蓄積が行われてきているが、分析値のばらつきが大きく、精度の劣るのが少なくない。この原因の多くは、水圏中の微量元素濃度が極めて低く、高い濃縮率を持った複雑な前処理を必要とするためであり、これが種々の汚染などを生じ、誤差の生じる原因となっている。

申請者杉山雅人は前処理法が迅速、簡単に汚染の少ない溶媒抽出法を用いて試料を濃縮分離し、天然水中の微量元素の原子スペクトル分析法による高感度、高精度定量を試みている。

主論文1では海水中のバリウムを原子吸光法により定量している。従来バリウムは簡単に高感度な分析法が少なく、再現性も良くない。そこで4-アシル-5-ピラゾロンを用いて干渉元素を抽出除去したのち、バリウムを抽出濃縮し、一方黒鉛炉にパイロリティックグラファイト処理を施して再現性の向上を図り、海水中バリウムの精度のよい定量を可能にしている。

主論文2では太平洋、日本海におけるバリウム量を、高濃度用に改良したプラズマトーチを用いた誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により行っている。本法では海水中のバリウム濃度10 µg/lにおける再現性が0.5%とすぐれており、日本海、太平洋海域中のバリウムはいずれの観測点においても深度とともに増加し、また日本海では太平洋にくらべ深層水の濃度が低く、表層水との濃度差が小さいことを見出している。そしてこれらを懸濁物質や日本海における平均滞留時間と関連して説明している。

主論文3では天然水中の微量元素の多元素同時定量のための高濃縮抽出分離の研究を行っている。抽出分離法は極めて簡便で汚染が少ないが、濃縮率が低いのが欠点である。天然水を本法に適用するには、数百倍の濃縮が必要となり、そのため種々の難問に出合う。ここではジチオカルバメート抽出系の組み合わせなどにより、十数種の元素の高濃縮同時定量的抽出を可能にし、抽出有機相の直接ICP発光分析装置の導入により、琵琶湖水の多元素同時定量に成功している。

以上申請論文は水圏試料水の微量元素の濃縮分離法として操作が極めて簡単に迅速、汚染の少ない溶媒抽出法の適用を可能にし、また原子スペクトル分析法の高精度化を図り、これらの組み合わせにより天然水中の微量元素の定量を容易にしている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。