

【 4 】

氏名	桑 本 融 くわ もと おおる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 2 5 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 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	海洋に関する化学的研究 バナジウム(V)の水酸化第二鉄沈殿による共同沈殿 (主 査)
論文調査委員	教 授 藤永太一郎 教 授 城野和三郎 教 授 可知 祐次

論 文 内 容 の 要 旨

海水中に溶存する微量成分の溶存量を決定し、その移動を考察するとともに賦存則を見出すことは地球化学における主要な課題の一つである。さて海洋底質の研究より、沈積物は化学成分のあるものを海水中より著しく濃縮していることが知られている。その一原因としては海水中において鉄、マンガン、アルミニウムなどが水酸化物等として沈降するさい、ある種の微量元素を選択的に吸着し共同沈殿することによるものと考えられる。

著者は、共同沈殿を左右する重要な因子の一つは pH であることに着目し、各種金属元素について pH と共沈量の関係を基礎的に検討するとともにその所見を海洋化学的観点にたって考察し、バナジウムのような遷移元素の海水溶存量は海水の pH によって主として規制されるものであると推論したものである。

以上の着想に基づき、本論文中において著者は特にバナジウムに注目し、まず純分析化学の立場において、その水酸化第二鉄への共同沈殿現象を詳細かつ基礎的に検討している。すなわち共沈剤として使用する水酸化第二鉄は従来しばしば行なわれているように酸性試料溶液にあらかじめ第二鉄イオンとして加えておきアルカリを加えて溶液中において生成させるという方法によらず、あらかじめ別に調製した水酸化第二鉄沈殿を、pH を調整した試料溶液に添加攪拌して吸着させるようにして pH に関係なく可及的に同一状態の沈殿に対する挙動を検討しようような方法をとっている。

沈殿は濾過後、沈殿を塩酸に溶解し鉄を分離するために水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性とし再び水酸化鉄として鉄を沈殿させ、バナジウムのみ定量的に水溶液中に残す。この上澄液の一部を用いほぼ Stackelberg の方法にしたがってポーラログラフ分析を行なっている。すなわち鉄を除去したアルカリ性バナジウム溶液は、塩酸で中和したのち支持電解質として水酸化アンモニウムと塩化アンモニウムの一定量を加え、極大抑制剤としてポリアクリルアミドを 0.04% になるように添加しポーラログラフに供試する。このアンモニア性緩衝溶液中でバナジウムは半波電位 $E_{1/2} = -0.97V, -1.26V$ (S. C. E.) の二段波を示すが、定量には両波の和である全拡散電流を用いて行なっている。

このように(1)水酸化第二鉄沈殿の試料溶液への添加熟成, (2)沈殿中より鉄の分離, (3)分離したバナジウムのポーラログラフ分析といった濃縮分離定量法の各条件を確立したのち, 試料溶液への水酸化第二鉄沈殿を添加する溶液条件を種々検討している。すなわちまず水酸化第二鉄を試料溶液中に添加したのち熟成を行なうさいの放置時間, 熟成温度と共沈率の関係を検討し, 共沈剤として鉄の1.5mgを使用した場合, 15°Cから35°Cの間で10時間以上放置すれば200 μ gまでのバナジウムの吸着は完全に平衡に達し, この間の温度, 時間の変動の影響は認められないことが明らかにされている。

次にpH=5.8に調製した試料溶液について同一の担体量, 温度, 時間においてバナジウム量を変化させて検討しているが, その結果, 150 μ gまでのバナジウムはほぼ100%共同沈殿することを確かめ, さらにその結果がFreundlichの等温吸着式を満足することから, 本共同沈殿はほぼ吸着に基づくものと考えている。

最後に上記条件において緩衝溶液を使用して試料溶液のpHのみを種々変化させて共沈率を検討し, pHが8以下ではほぼ100%の共沈を示すがその値が8.2を過ぎると急激に減少し, 13付近では7%近傍まで低下することを明らかにした。またこの共沈率は海水塩分中の主要成分の添加によってほとんど影響されないが重炭酸イオンのみは共沈率をやや低下させることを明らかにしている。同様の実験を人工海水ならびに自然海水を用いて行ない, その場合もまた前記実験結果とほとんど同一の結果が得られることを見出している。

以上の基礎的検討の結果を海洋化学の立場から考察し通常の海洋水はpHが8.0から8.2の間によく緩衝されていることから, 海水中においてはバナジウムは大部分水酸化第二鉄沈殿に吸着されることは明らかであり, したがって海水中で生成する水酸化第二鉄は沈降の途次においてバナジウムを吸着して海底沈積物となるであろうと推定している。

さらに著者の参考論文その1, その2で得られたタングステン, モリブデンの水酸化第二鉄に対する共沈率とpHの関係に関する研究の結果, モリブデンにおいてはpHが5をすぎると共沈量は急激に減少し, タングステンではバナジウムに似てpH 8.0以上で共沈率が徐々に減少するという事実が明らかにされており, したがって海水のpHでは海水中で生成した水酸化第二鉄の沈殿によってモリブデンはほとんど沈積物中に移行しないが, バナジウムとタングステンは海水にはほとんど溶存しないで大部分は海底沈積物に移行するものと推定した。

著者は, これらの結果をたがいに照合し, 海水中のこれら元素が地殻から由来したと考えるとクラーク数より明らかであるようにバナジウムの存在量は他の遷移元素, たとえばモリブデン, タングステンよりはるかに多量であるはずである($V > W > Mo$)にもかかわらず, 実際のその海水中の溶存量は $Mo > V > W$ の順位となる事実を次のように推論している。すなわちpH 8.0から8.2近傍における共沈率の臨界的な相違に基づき, これら3元素のうち海底沈積物に移行しないと考えられるものはモリブデンのみであって, バナジウム, タングステンはいずれも海水のpHでは海水中より沈降除去されるものであり, したがって上記のような転移が生じるものとしているのである。

論文審査の結果の要旨

主論文は, 海水に溶存する微量成分の海洋沈積物生成にさいしての挙動を考察する目的をもって, まず

純分析化学の立場においてバナジウムの水酸化第二鉄沈殿への共同沈殿現象を詳細かつ基礎的に検討したものである。

ある種の化学成分は、海洋底質中に海水より著しく濃縮されていることが知られている。しかしその沈降の機構を純化学的な立場から基礎的検討を行なって解明しようとした試みはいまだ数少ない。一方共同沈殿法は従来から分析化学において微量元素の捕集濃縮に多く用いられており、たとえば海洋化学の面においても海水中の微量元素の捕集にしばしば使われているが、いずれも定量的に共同沈殿を行なう条件でのみ実験が行なわれ、分析化学あるいは海洋化学の立場において共同沈殿現象そのものの詳細な検討を行なったものは少ない。

本論文は、海水中の微量元素の溶存量が海水中で生成した水酸化物等のコロイドにその元素が吸着される度合いによって支配されると考え、まずこの共同沈殿現象について詳細に検討し、その結果、共沈率を左右する重要な因子は pH であることに着目、主として、海水中における溶存量と pH の関係について考察したものである。

論文の前半では、多量鉄中のバナジウムの分離分析法を確立している。すなわち鉄とバナジウムは水酸化ナトリウムを用いて分離し、しかるのち溶存するバナジウムは、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウムを支持電解質とするポーログラフ分析法によって定量するものである。ついで海水中で水酸化第二鉄と共存するバナジウムの挙動を考察するため、まず塩化ナトリウム（海水当量）溶液を用いて共同沈殿現象を検討したものである。熟成時間、熟成温度、吸着体としての水酸化第二鉄量、吸着質としてのバナジウム量、pH、共存塩等と共沈率の関係を明らかにし塩類溶液中の共同沈殿現象の詳細を述べている。特に pH の変化による共同沈殿量の変化が著しいことが見出された。これを自然海水に応用して吸着を検討した結果も塩類溶液中における共同沈殿現象とほとんど同様の傾向を持っていることが見出された。

論文の後半では、以上で得られたバナジウムの共同沈殿についての考察を、さきに参考論文の中で考察したモリブデンとタングステンのそれと比較検討し、海水中で生成した水酸化第二鉄は沈降中バナジウム、タングステンを吸着して海底沈積物となる一方モリブデンは海水の pH で海底に沈積することなく海水中に溶存するであろうということを明らかにした。したがってモリブデンのクラーク数が他の二者に比べて小であるにもかかわらず溶存量が他の二者よりも大きい理由を明らかにしたのである。

すなわち、バナジウム、タングステン、モリブデンのような遷移元素に属する金属の海水溶存量はクラーク数とともに pH による吸着挙動によってさらに大きく支配されるという理由を明らかにしたのである。

参考論文は 4 編（2 編は石橋雅義、藤永太郎と共著、1 編は石橋雅義、藤永太郎、小山睦夫、杉林進治と共著、1 編は石橋雅義、藤永太郎、熊丸尚宏と共著）があり、2 編は主論文と同様、タングステン、モリブデンの水酸化第二鉄沈殿に対する共同沈殿の詳細を明らかにし海水溶存量と共沈率について検討した論文であり、他の 2 編は海洋に関する化学的研究の一環として海水中に生育する海草中のストロンチウム、ベリリウムの定量を行なったものである。ストロンチウムは海水中の溶存量やクラーク数などと比較してある程度海草中に濃縮されているという傾向を見出した。なおベリリウムの確認と定量値の決定はいまだ文献に記載のないもので著者らによってはじめて得られたものである。

以上、桑本 融の本論文は理学博士の学位論文として、じゅうぶん価値があるものと認められる。

〔主論文公表誌〕

日本化学雑誌 第81巻 (昭. 35) 第11号

〔参 考 論 文〕

1. 海洋に関する化学的研究 第77報 モリブデンの水酸化第二鉄沈殿に対する共同沈殿について
(石橋雅義ほか1名と共著)
公表誌 日本化学雑誌 第79巻 (昭. 33) 第12号
2. 海洋に関する化学的研究 第81報 タングステンの水酸化第二鉄沈殿に対する共同沈殿について
(石橋雅義ほか3名と共著)
公表誌 日本化学雑誌 第81巻 (昭. 35) 第3号
3. Chemical Studies on the Ocean (Part 82) Chemical Studies on the Sea-weeds
Quantitative Determination of Beryllium in Sea-weeds (海洋に関する化学的研究 (第82報) 海草
の化学的研究 海草中のベリリウム含有量について)
(石橋雅義ほか1名と共著)
公表誌 Records of Oceanographic Works in Japan, Special No.4 (1960)
4. Chemical Studies on the Ocean (Part 83) Chemical Studies on the Sea-weeds
Quantitative Determination of Strontium in Sea-weeds
(海洋に関する化学的研究 (第83報) 海草の化学的研究 海草中のストロンチウム含有量について)
(石橋雅義ほか2名と共著)
公表誌 Records of Oceanographic Works in Japan, Special No.4 (1960)