

氏名	村上敏治 むら かも とし はる
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第131号
学位授与の日付	昭和41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	海水化学における分析および分離の研究

論文調査委員 (主査) 教授 重松恒信 教授 後藤良造 教授 藤永太一郎

### 論文内容の要旨

主論文は、海水、かん水、にがり、および海水を濃縮して析出する海洋塩の主成分の分析ならびに分離について研究したもので、2部からなる。

主論文第1部は、海水の分析に関する研究である。その1～3では、カリウムの分析法を検討している。すなわち、従来カリウムの定量に用いられた重量法は、分析操作が煩雑で、また、長時間を要する欠点があった。著者は、塩類を多量に含む海水、かん水、にがりおよび海洋塩中のカリウムの定量に際して、試薬として、ナトリウムテトラフェニルホウ素を用い、カリウムを沈殿させたのち、その過剰を塩化ベンザルコニウム溶液で逆滴定する方法を確立した。その際、指示薬としては、チタンエローの他に新しくカルマガイト、サンクロミン・グリーン LG、ポンタクロム・アズール・ブルー B、クロム・アズロール S、サンクロミン・ブルー FBG などの色素が用いられることを明らかにし、それぞれの指示薬の使用条件を求めたものである。

その4では、海水、にがり、海洋塩中のホウ素の定量法について検討している。すなわち、分析試料溶液にマンニット、ついで過剰の沃化カリウムとヨウ素酸カリウムとを加え、遊離したヨウ素を滴定する方法を試み、従来の中和滴定法に比し、良好な結果を得ている。また、微量ホウ素の定量には、モーリンによる吸光光度法を改良して、同様好結果が得られることを示している。

その5では、天日塩田で、海水を濃縮して得たにがりおよび析出塩類の分析をおこない、海水の蒸発濃縮の条件と、にがりの化学組成の関係を調べたもので、25°C 定温蒸発の場合と、天日塩田で蒸発濃縮する場合との差を明らかにしている。

主論文第2部は、海水の塩類の分離に関するものである。その1～3は、にがりまたは海洋塩中のカリウムの分離法についての研究である。その1で、にがりまたはカーナリットの水溶液を電解して、塩素酸カリウムとして析出分離する場合の電解条件、電流効率、カリウムの回収率、塩素酸カリウムの純度などを検討している。その2で、苦汁カリ、濃厚にがり、かん水を用いてカーナライト、硫酸マグネシウムお

よび塩化ナトリウムを分離する条件を求めた。すなわち、苦汁カリ塩に濃厚にがり、ついでかん水を添加する方法により、にがり中のカリウムの約80%をカーナライトとして分離回収している。その3は、カリ鉱石である絹雲母を石灰と濃厚にがりまたはこれに苦汁カリを加えて焙焼、絹雲母中のカリウムを同時に水溶性とする研究であり、カリ資源としての絹雲母と海水中のカリウムの分離法として利用できることを示している。

その4、その5は、マグネシウムの分離に関するものである。その4では、かん水、にがりまたはマグネシウム塩溶液を隔膜電解して、高純度の粗粒水酸化マグネシウムを得るには、陰極電流密度  $4.35 \text{ Amp/dm}^2$ 、陰極電流濃度  $10 \text{ Amp/l}$ 、液温  $25 \sim 40^\circ \text{C}$  がよく、そのようにすれば、電流効率75%でマグネシウムを分離できることを示している。その5は、マグネシウムをアルカリによって沈殿分離した水酸化マグネシウムから塩基性炭酸マグネシウムを生成させる反応について検討したもので、(1)塩化マグネシウムと炭酸ナトリウムおよび水酸化マグネシウムの三成分の反応による塩基性炭酸マグネシウムの生成条件、組成、性状、および(2)水酸化マグネシウムと炭酸ガスの反応により生成する塩基性炭酸マグネシウムの組成と性状とを検討し、塩基性炭酸マグネシウム製造の基礎資料を提供している。

その6は、にがり中のホウ酸 ( $1.0 \sim 1.2 \text{ g/l}$ ) の水酸化マグネシウムへの共沈挙動と、にがりからのホウ酸の分離とについて研究したもので、にがりから水酸化マグネシウムを沈殿させるとき、ホウ酸は、主としてホウ酸マグネシウム水和物 (例えばインデライト) として共沈することを見出している。すなわち、試水の pH を 11 としてマグネシウムの80~90%を沈殿させるとき、ホウ酸の共沈率が最大となり、その91~94%が沈殿するが、pH 11 以上になると、ホウ酸は溶出することをみており、この結果にもとづき、にがり成分を純粋に分離する方法を提出している。

参考論文その1~15は、主論文と同様、海水、かん水、にがりなどの分析と分離に関する研究であり、その16~21は、海水に関連のある貝類の微量無機成分についての研究である。その1、2では、ストロンチウム、フッ素の定量法について検討したのち、海水、かん水の分析に応用している。その3では、海水を定温蒸発する際の主成分の行動を、その4、5では、ホウ素、シウ素の挙動を研究している。その6~9では、マグネシウムを分離、採取する場合の基礎的条件を検討したものである。その10~12で、水酸化鉄に対するホウ酸の共沈の挙動と分離とについて研究しており、また、その13~15では、ストロンチウムの海水濃縮過程での挙動と分離とについて研究している。

## 論文審査の結果の要旨

海水の分析およびその成分の分離についての研究は、従来多数おこなわれてきたが、なお、分析化学的見地からばかりでなく、海水資源利用の面からも興味のある問題が残されている。申請者は、海水、かん水、にがり、および海水を濃縮して析出する海洋塩の主成分の分析ならびに分離、採取法について基礎的な研究をおこなっている。主論文は、2部11編からなり、第1部は、海水の分析に関する研究であり、第2部は、海水中の塩類の分離に関する研究である。

第1部その1~その3は、カリウムの分析法の研究で、従来用いられた重量法にかわり、新しくテトラフェニルホウ素による滴定法を海水、にがりおよびかん水中のカリウムの定量に応用したものであり、な

お、滴定に使用する指示薬につき検討して、チタンエローの他に、カルマタイト、サンクロミン・グリーンLG、ポインタクロム・アズール・ブルーB、クロム・アズロールS、サンクロミン・ブルーFBGなどの色素が適当であることを見出し、それぞれの使用条件を求めている。その4は、ホウ酸の定量法について研究したもので、マンニットとの反応によって遊離する水素イオンをヨウ素酸滴定する方法を提出して、海水、にがり中のホウ酸を従来のアルカリ滴定法よりも精度よく定量できることを示し、さらに、微量ホウ酸の定量にはモーリンによる吸光光度法を改良して、海水などの分析に適した方法を考案している。その5は、天日塩田で海水を濃縮する過程における主要成分の遷移について検討したものであって、濃縮条件とにがりの組成との関係を明らかにしており、これはまた第2部の分離の研究に対して興味あるデータを与えている。

第2部は、海水、にがり、海洋塩中の成分の分離に関する研究で、主としてカリウム、マグネシウムおよびホウ酸を分離、採取するための基礎的研究をおこなったものである。分離に利用した方法は、電解法、沈殿法および蒸発濃縮法である。その1～3は、にがりまたは海洋塩中のカリウムの分離に関する研究で、その1では、電解して塩素酸カリウムとして析出させる方法、その2では、苦汁カリ、濃厚にがり、かん水を用いてカーナライト、硫酸マグネシウムおよび塩化ナトリウムを分離する方法、その3では、カリ鉱石と濃厚にがりからカリウムを分離する方法について検討している。その4、その5は、隔膜電解法およびアルカリによる沈殿法を利用して、マグネシウムを分離する研究である。また、その6は、にがり中のホウ酸の水酸化マグネシウムへの共沈挙動を調べ、にがりからホウ酸を分離する研究をおこなったものであるが、なお、参考論文その4、その5、その10およびその11においても、海水濃縮過程におけるホウ酸の挙動を明らかにし、興味のある新分離法を確立した。

なお、参考論文21編は、主論文と同様、海水、かん水、にがりなどの分析と分離に関する研究および海水と関係ある貝類の微量無機成分に関する研究であって、いずれにおいても重要な知見を得ている。

要するに、申請者村上敏治は、海水、かん水、にがりおよび海洋塩中のカリウム、ホウ酸の分析法ならびにカリウム、マグネシウム、ホウ酸の分離法について基礎的研究をおこない、この分野において重要な知見を加えるとともに、分析化学ならびに海洋化学の研究に大きな寄与貢献をしたものである。また、申請者は、主論文参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優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。