

氏 名 藤 野 治
ふじ の おさむ
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 論 理 博 第 668 号
 学位授与の日付 昭 和 54 年 11 月 24 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 Coprecipitation of Trace Metal Ions with Hydroxyapatite
 (ヒドロキシアパタイトに対する微量金属イオンの共沈殿に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 重 松 恒 信 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

アパタイト中の微量元素の存在量は、例えば水圏中の微量元素の挙動や体内に摂取された元素の骨格への移行などにも関連していて興味深い。アパタイト中の微量元素濃度に関係する因子の一つに、アパタイト生成の際の微量元素の共沈殿が考えられる。申請者の論文はヒドロキシアパタイト (HAP) に対する微量重金属の共沈殿挙動についての基礎的研究である。

主論文第1部では水溶液から HAP 結晶を析出させ、これに対するストロンチウムの固-溶液相間分配について検討した。従来 HAP 結晶は高 pH の水溶液から沈殿させ、数百度に加熱して得ているが、申請者は天然アパタイトの生成条件に近づけるため、及び化学平衡の取扱いの容易な比較的単純な水溶液から HAP 結晶を生成する方法について検討を行い、0.02M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -0.25M エチレンジアミン水溶液に0.1 M リン酸水素二アンモニウム溶液を、80℃、pH6.8 で徐々に沈殿させることにより、定組成の HAP 結晶を作る方法を得た。この方法は操作简单で再現性の良い優れた HAP 生成法と言える。この HAP 生成過程におけるストロンチウムの共沈殿挙動を、沈殿速度、温度、溶液の pH、ストロンチウム濃度などの分配係数に対する影響を検討して、明らかにしている。ストロンチウムの分配は対数分配則に従い、ストロンチウム濃度 $< 5 \times 10^{-4} \text{M}$ では正しく HAP 結晶を沈殿する限り分配係数 $\lambda = 0.26$ であり、ストロンチウム濃度が大きい場合も固溶体を生成すると結論している。さらに天然水、生体系での有機アニオンの効果を知る目的で多数の有機アニオンの影響を調べ、見掛けの分配係数が若干増大することを認めている。

主論文第2部ではカドミウムの HAP に対する分配挙動を検討している。カドミウムは pH 緩衝剤エチレンジアミンと安定な錯体を形成するので、見掛けの分配係数を補正、真の分配係数を求める必要がある。カドミウムは高濃度では見掛けの分配係数が濃度の増加と共に減少するが、これをカドミウム濃度が大きいと固溶体を生成し難いためとした。またカドミウムは HAP に対し対数分配則に従って共沈殿し、その真の分配係数は $\lambda^0 = 10^{3.41}$ であるとしている。

主論文第3部では、希土類元素の HAP に対する共沈殿について研究している。RE は Cd よりさらに

分配係数が大きく、エチレンジアミンと錯形成しないので、ニトリロトリ酢酸を用いて見掛けの分配係数を求めることを工夫している。この系からも典型的な HAP を沈殿させ RE の共沈殿挙動を検討、見掛けの分配係数は HAP 沈殿生成過程を通じて一定の値を示さないが、真の分配係数は一定値を示し対数分配則に従うことを明らかにした。また λ° は Sc=10^{9.8}, Eu=10^{7.4}, Y=10^{7.3}, Ce=10^{6.5}, で、順序が RE の塩基度の大きさと逆になることを述べている。

以上危険な放射性核種 ⁹⁰Sr-Y, ¹⁴⁴Ce-Pr, 有害金属 Cd などの HAP への共沈殿挙動が明らかにされ、また信頼できる分配係数を与えられたことは高く評価できよう。

参考論文1)~7)は主論文と関連した HAP, あるいはしゅう酸塩, 炭酸塩に対する微量元素の共沈殿の研究で固液相間分配について興味ある知見を与えている。8)~14)は微量元素の原子吸光分析, 15)16)は放射化分析, 17)は吸光光度法の研究でいずれも興味ある結果を与えている。

論文審査の結果の要旨

アパタイトは、天然にはフルオルアパタイトが変成岩や堆積物中に、またヒドロキシアパタイトが歯や骨の無機成分として存在する。アパタイト中の微量元素の存在量は、例えば海洋起源のものは特に重金属を濃縮していてこれらの挙動と関係し、また元素によっては人体硬組織に保持され易いものがあり放射性核種の生物学的半減期に関係するなど興味深い。アパタイト中の微量元素濃度に対してアパタイト生成に伴う微量元素の共沈殿が重要な意味を持つ。共沈殿についての研究は少なくないが、信頼できる分配係数は殆んど得られていない。申請者の論文はヒドロキシアパタイト (HAP) に対する微量重金属イオンの共沈殿につき基礎的研究を行ったもので、HAP の生成条件、共沈殿挙動について詳細に検討し、ストロンチウム、カドミウム及び希土類元素の分配係数を求めたものであって、その結果は高く評価できるものであると思われる。

すなわち、まず HAP の合成法につき検討、pH 中性付近、80℃で硝酸カルシウム-エチレンジアミン溶液にリン酸水素二アンモニウム溶液を徐々に加えて沈殿させる新しい HAP 結晶生成法を得た。本法は従来のものと比較して簡便で再現性の良い優れた方法であると言える。ついで HAP に対する共沈殿挙動を、沈殿生成速度、溶液の pH, 温度、濃度などの影響を調べた。その結果、ストロンチウムは対数分配則に従って共沈殿し、十分に結晶化した HAP を生成する場合、分配係数 $\lambda=0.23$ であり、ストロンチウムは相当高濃度まで固溶体を生成することを明らかにした。また天然水、生体中での HAP 生成を考え、各種有機アニオンの効果を見ているが、見かけの分配係数が若干増大することを認めている。

カドミウムは HAP 生成条件において錯体を形成するので、見かけの分配係数が HAP 生成過程によって相当変動するが、カドミウムも対数分配則に従って共沈殿して補正した真の分配係数 $\lambda^{\circ}=10^{3.41}$ であることを示した。またカドミウム濃度が大きくなると分配係数 λ が減少することを認め、高濃度領域では固溶体を生成し難いためとしている。希土類元素は分配係数が極めて大きいため、錯化剤の存在で実験する方法を検討、適当な系を見出して共沈殿挙動を解析、希土類元素も対数分配則に従って共沈殿し、真の分配係数 λ° はスカンジウム10^{9.8}, ユーロピウム10^{7.4}, イットリウム10^{7.3}及びセリウム10^{6.5}で、この順序は希土類元素の塩基度の大きさの逆であることを示した。

以上ボーンシーカーとして知られ危険な放射性核種ストロンチウム-90，有害元素カドミウム，硬組織やリン酸塩鉱物などに多量含まれる希土類元素の HAP に対する共沈殿挙動を明らかにしたもので，地球化学，環境化学など関連する分野の進歩に寄与するところが少なくない。

また参考論文17編は，主論文と同様に HAP，あるいはしゅう酸塩，炭酸塩に対する微量金属の共沈殿の研究，原子吸光分析及び放射化分析による微量元素の分析法の研究などであって，何れも分析化学的，地球化学的に興味ある知見を与えていて，申請者がこの分野において広い学識と勝れた研究能力を有することが認められる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として十分価値があるものと認める。