

氏名・（本籍）	てら 寺	しま 島	しげる 滋
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理第	578	号
学位授与年月日	昭和54年	2月28日	
学位授与の要件	学位規制第5条第2項該当		
最終学歴	昭和44年3月 東京理科大学理学部第二部卒業		
学位論文題目	原子吸光分析法によるケイ酸塩岩石鉱物の分析化学的研究		
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木信男 教授 塩川孝信 教授 武居文彦		

論 文 目 次

1. 序 論
 2. 試薬, 装置, 測定条件
 3. 原子吸光分析における干渉
 4. 原子吸光分析法によるケイ酸塩岩鉱物の分析方法
 5. 従来の各種分析方法との比較
 6. 結 言
- 文 献

論文内容要旨

1. 序論

ケイ酸塩岩石鉱物に関する分析試料は、天然産の岩石、土じょう、堆積物をはじめ、ガラス、セメント、耐火物などの製品及びその原料、資源としての鉱石や鉱物など多種多様であり、地球化学、地質学、鉱物学などの基礎的分野はもとより窯業、鉱業、公害などの諸分野においては各種ケイ酸塩試料の分析が必要不可欠である。

本研究では、ケイ酸塩分析の迅速化、高感度化を目的として原子吸光分析法の導入を行ない、これまでほとんど関心が持たれていなかったケイ酸塩分析における共存成分による干渉現象を詳細かつ系統的に検討し、さらに干渉の抑制方法を開発すると共に干渉の分類と干渉機構の解明を試みた。

また、試料の分解及び目的元素の分離・濃縮の方法についても検討を加え、原子吸光分析法によるケイ酸塩中主成分8元素(ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、アルミニウム、チタン)、微量成分15元素(リチウム、ルビジウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、銅、ニッケル、鉛、亜鉛、バナジウム、銀、ヒ素、アンチモン)の定量方法を確立した。そして各種の地球化学的標準試料その他実試料中の各元素を定量し、本法の有用性を実証した。

2. 試薬、装置、測定条件

各元素の標準原液は、純金属、酸化物、炭酸塩などを塩酸、王水などに溶解して調製した。分析装置は、炭素管アトマイザー、微量ヒ素定量装置などの特別付属装置と亜酸化窒素-アセチレンフレイムの使用が容易であるかどうかを考慮して選定した。

測定条件は、すぐれた感度、精度を得ることを目的として原子化方法、分析波長、スリット幅、フレイム中の光束の位置、燃料及び助燃ガスの種類と流量などについて検討し、それぞれ最適条件を選定した。これら条件のうち、分析感度に関しては原子化方法の選定が特に重要であり、銀は炭素管アトマイザー、ヒ素、アンチモンは水素化合物として分離・濃縮した後定量する方法を用いる必要があった。また、スズはアルゴン-水素、アルミニウム、チタン、ベリリウム、バナジウム、バリウムは亜酸化窒素-アセチレン、その他の元素は空気-アセチレンフレイムで原子化する方法が最適であった。

3. 原子吸光分析における干渉

本研究では、前記の主成分8元素、微量成分15元素の定量における塩酸、硝酸、硫酸など各種無機酸及びケイ酸塩試料に含まれる各種成分の影響を詳細かつ系統的に検討した。そして、各元素

の定量における共存成分の干渉を明らかにすると共に、干渉の抑制方法を示した。本研究で新しく見出した干渉抑制法のうち主要なものは次の通りである。

- 1) マンガン、鉄、ベリリウムなどの定量における他成分の負の干渉は、主として難解離性化合物の生成によるものと考えられた。このため、フレイムの温度が高く、かつ生成した化合物が解離しやすいフレイムの上部に光源からの光束を移動させることによって避けることができた。
- 2) バリウムの定量におけるカルシウムのバックグラウンド吸収に基づく干渉は、バックグラウンド吸収がバンド吸収である点に着目し、スリット幅を狭くして測定することにより除去できた。
- 3) 短波長領域に分析線を持つコバルト、ニッケル、鉛などの定量における各種主成分によるバックグラウンド吸収は、スリット幅を狭くしても完全には除去できなかった。このため、特に影響の大きいアルミニウム、鉄、カルシウム、カリウムの一定量を標準溶液系列に添加する方法を検討し、良好な結果を得た。
- 4) スズの定量における他成分の干渉も難解離性化合物の生成によるものと考えられた。しかし、高い感度を得るために温度の低いアルゴン-水素フレイムを使用しているため、光束をフレイムの上部に移動する1)の方法では完全に除去できなかった。そこで、干渉抑制剤を添加する方法を検討した結果、マグネシウムの添加で抑制できることがわかった。

次に、各種干渉の分類と干渉機構の解明について検討した。その結果、共存成分による正の干渉はイオン化干渉、難解離性酸化物の解離に基づく干渉及びバックグラウンド吸収に基づく干渉として説明でき、負の干渉は、難解離性化合物の生成による干渉と分析元素の原子化が抑制されるための干渉として説明可能であった。

上記干渉のうち、ケイ酸塩分析で特に影響が大きいのは難解離性化合物の生成による干渉であった。本研究では、新しい試みとして生成すると思われる化合物の分解温度を単純化した熱力学的計算によって推定し、干渉の測定結果と比較した。その結果、共存による負の干渉が大きい場合は生成すると思われる化合物の分解温度が高く、干渉の小さい場合は低い傾向が明らかになった。このことから、生成すると思われる化合物の分解温度を考察することによって負の干渉の有無が推定可能であることを指摘した。

4. 原子吸光分析法によるケイ酸塩岩石鉱物の分析方法

各種ケイ酸塩試料の分析における感度、精度の向上と分析の迅速化を目的として試料の分解及び溶解、干渉の除去、分析元素の分離・濃縮、標準溶液系列の調製方法などについて検討し、前述の主成分8元素、微量成分15元素について正確かつ迅速な原子吸光分析法を確立した。主成分について確立した方法では、含有量が0.01～2.0%程度のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、アルミニウム、チタンが精度良く定量できた。微量成分について確立した方法の定量下限と10試料の分析に要する時間は表1に示した。

表1 微量元素の分析における定量下限と10試料についての分析所要時間

元 素	定 量 下 限 (ppm)	所 要 時 間
Co, Ni, Pb	5	6 ^{a)}
Zn, Sr		
Cu, Li	1	3 ^{b)}
Rb	20	
Ba	50	
Be	0.5	4 ^{b)}
V	5	
Be	0.04	8
Sn	0.4	4
Ag	0.01	5
As	0.04	2.5
Sb	0.04	8

a) : 10試料中7元素 ; b) : 10試料中2元素

本研究で確立した分析方法の精度は、変動係数で表示した場合主成分では0.5~2%、微量成分では1~5%程度であった。また、正確度については分析元素の含有量が既知の標準試料を分析する方法と、分析操作の最初に一定量の分析元素を添加してその回収率を測定する方法によって検討したが、回収率は96~103%程度でいずれも良好な結果を得た。

確立した分析方法を用いて各国の地球化学的標準試料中の主成分及び微量成分を定量し、標準値が与えられていない多くの元素の分析値を公表した。一例として日本で発行された地球化学的標準試料J B-1(玄武岩)中の微量成分の定量結果を文献値と比較して表2に示した。文献値の最低値と最高値の差は大きく、また、分析値の公表が少ない元素もあって詳細は比較はできないが、リチウム、ルビジウム、バリウム、銅、鉛、バナジウムなどについての本法の値と文献による平均値とは良好な一致を示している。

表2 地球化学的標準試料 J B-1 中微量元素の
定量結果 (ppm)

元 素 名	本 法	文 献 値 ¹⁾
		平均値 (最低値-最高値)
L i	1 1	1 1.4 (7.7-1 6)
R b	4 0	4 1.7 (3 4-5 5)
B e	1.6	—
S r	4 2 4	4 4 7 (3 9 0-6 1 8)
B a	4 8 5	4 7 6 (3 2 0-5 9 5)
C o	4 9	3 9.1 (2 3-5 5)
C u	5 7	5 4.7 (4 0-6 5)
N i	1 4 8	1 3 2 (8 8-1 6 6)
P b	1 1	1 1.5 (5-2 3)
Z n	8 3	9 0 (7 1.5-1 7 0)
V	2 1 5	2 2 6 (1 7 0-3 9 0)
S n	2.1	— (1.4-4)
A g	0.0 5 1	— (< 0.0 5-2)
A s	2.2 5	— (1.8 8-< 3 0 0)
S b	0.2 4	— (0.2 2-2)

1) A. Ando, et al.: Geochem. J. 8, 175 (1974)

5. 従来の各種分析方法との比較

ケイ酸塩中各元素の定量に関して本研究で確立した方法と従来から用いられている各種分析方法の特長を比較した。その結果、本研究で確立した方法は感度、精度、所要時間など多くの点ですぐれており、特にベリリウム、スズ、銀、ヒ素、アンチモンの定量方法は従来のいずれの方法よりも分析所要時間が短かく、放射化分析法を除くいずれの方法よりもすぐれた感度を有している。

6. 結 言

原子吸光分析法によるケイ酸塩試料の分析を目的として共存成分の影響、干渉の抑制、試料処理分析元素の分離・濃縮などを検討し、主成分 8 元素、微量元素 1 5 元素について正確かつ迅速な定量法を確立した。原子吸光分析法による各種元素の定量に関して本研究のように詳細かつ系統的な検討がなされた例は他になく、原子吸光分析法の基礎と応用に関するきわめて貴重なデータを得る

ことができた。更に、確立した分析法を用いて各国の地球化学的標準試料を分析して標準値的な分析値を公表すると共に、地球化学、地質学的研究における実試料の分析に適用してその有用性を実証した。

論文審査の結果の要旨

ケイ酸塩岩石鉱物についての分析法は、分析化学のみならず地球化学、地質学、鉱物学などの分野において興味のあるまた重要な研究であるが、これまで種々の分析法が個別に導入されており、系統的な分析法が研究されている例は乏しい。

本研究においては、ケイ酸塩分析の迅速化、高感度化を目的とし、原子吸光分析法を導入し、これまで研究されていなかったケイ酸塩分析における共存成分による干渉現象を詳細かつ系統的に検討し、さらにこれらの干渉に最適の抑制方法を開発すると共に干渉の分類と干渉機構の解明を試みた。また試料の分解および目的元素の分離濃縮の方法についても検討を加え、原子吸光分析法によるケイ酸塩中主成分 8 元素および微量成分 15 元素の定量法を確立した。そして各種の地球化学的標準試料その他実試料中の各元素を定量し、本法の有用性を実証するなど基礎的検討ならびに実試料への適用について大そう興味のあるまた有用な結果を得ている。

第 1 章の序論につづいて第 2 章においては試薬、装置、および測定条件についてまとめてあり、特にすぐれた感度、精度を得ることを目的として分析波長、燃料および助燃ガスの種類と流量をはじめとする最適条件および原子化方法の選定について明らかにしている。

第 3 章は無機酸および試料中に含まれる各種成分の干渉現象を詳細かつ系統的に検討し、さらに干渉抑制法について研究した。すなわち目的元素に応じてフレーム中の光束位置の選定やスリット巾の調整などの他に、影響の大きい成分の一定量を標準溶液系列に添加する方法や干渉抑制剤を用いる方法の有用性を個々の例についてのべている。さらにこれらの干渉の原因の分類を試みその機構についても討論を加えている。

第 4 章においては試料についての分解および溶解にはじまる一連の操作について検討したのち主成分 8 元素、微量成分 15 元素について正確かつ迅速な原子吸光分析法を確立し、定量下限と分析所要時間についても検討するなど注意深い研究を行なった。さらに確立した分析方法を用いて地球化学的標準試料について分析を行ない、正確さや精度について比較検討を行なった。

第 5 章においては従来用いられている各種分析法と比較を行ない、本法が感度、精度、所要時間などの多くの点ですぐれていることを明らかにした。第 6 章では以上の成果をまとめ本研究の特色を明らかにしている。

以上、寺島滋提出の論文は地球化学的試料として重要なケイ酸塩岩石鉱物を対象に、原子吸光分析法について、その詳細な検討を行ない、系統的分析法を確立したもので、その成果は、分析化学はじめ関連する諸分野に貢献するところ大である。これは寺島滋が自立して研究活動を行なうために必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって寺島滋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。