

氏名・(本籍)	しげ まつ とし お 重 松 俊 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 7 1 3 号
学位授与年月日	昭 和 57 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和46年 3 月 信州大学大学院繊維学研究科 (修士課程) 繊維化学工学専攻修了
学位論文題目	種々の不足当量分析法によるリンおよびクロムの定量に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男 教 授 田 中 信 行 教 授 瀬 戸 邦 夫 (工学研究科)

論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 不足当量分析法の分類と原理
- 第 3 章 クロムおよびリンの不足当量分離法の検討
- 第 4 章 クロムの不足当量分析法
- 第 5 章 リンの不足当量分析法
- 第 6 章 結 言

論文内容要旨

本論文では、不足当量法が独立した化学分析法であると考え、不足当量分析法の観点から新しい分類を提案する。さらに、種々の不足当量分析法によるリンおよびクロムの定量を行い、それらの結果を通して不足当量分析法の特徴を明らかにする。

以下にその概要を述べる。

第1章 緒言

1958年、鈴木により不足当量法の原理が発表されて以来、数多くの研究が、報告されているが、放射能利用分析法との対比において系統的に分類した例は少ない。本章では、1975年の鈴木・工藤の分類を詳細に考察した。その結果、

1. 工藤の不足当量放射化学分析法(仮称, 1978年)の追加が必要なこと,
2. 不足当量法は、放射能利用分析法の放射化分析, 同位体希釈分析および放射化学分析法で、化学分離に不足当量分離を用いる方法ととられてきた。したがって、原理の同じ分析法が、
 - 1) 分析の対象が放射性核種(不足当量放射化学分析法)か元素(不足当量同位体希釈法, 不足当量放射化分析法)であるか、
 - 2) 標識方法が RI 添加(不足当量同位体希釈法)か放射化(不足当量放射化分析法)であるかの違いで異なる分析法とされてきたこと,を指摘した。

第2章 不足当量分析法の分類と原理

前章での考察を踏えて不足当量分析法の新たな分類を提案した。すなわち、不足当量法を内容の上から不足当量分離法と不足当量分析法にわけた。不足当量分析法は“既知量(m)の目的元素を不足当量分離し、その放射能を測定して比放射能を直接求める、あるいは、担体(担体量, M)を加えて定量が可能になるように比放射能を変化させ、目的元素の不足一定量を分離し、測定した放射能を比放射能に置き換えて未知量(M_x)の目的元素を定量する分析法”と定義した。さらに、不足当量分析法を

1. 比較標準試料を必要とするか、
 2. 比放射能を変えるさいに加える M と M_x の量的関係、
- に着目して整理した。表1に新しい不足当量分析法の分類を示す。併せて、分析の対象およびそれぞれの分析法における
- M_x
- の算出式を
- M_x
- と
- M
- の関係との対応で示した。なお、
- A
- は目的元素の放射能、
- a
- は不足当量分離後の放射能であり、添字の
- x
- 、
- s
- は分析試料、比較標準試料を表わす。表から次のことがいえる。

1. 直接法は M_x の算出に m が関係するが不足当量分離の条件から既知量であり、化学収率の補正は必要ない。また、比較標準試料を用いる分析法は、いずれも m に関係しない。すなわち、不足当量分析法は化学分離を行いながら放射能測定のみで目的元素を定量できる。

2. 直接法の $M_x \ll M$ の場合、放射性核種の定量が可能になる。また、この方法を放射化分析のフラックスモニタ法と結びつけば、これまで困難であった元素の定量が可能になる。
3. 担体量変化法の鈴木・工藤の方法では、従来法を包含する新しい鈴木・工藤の方法の提案が可能になる。

さらに、表1の不足当量分析法は従来から使用されている名称を用いたが、いずれも内容が異なるため、それぞれを明確に定義し、原理を述べた。

第3章 クロムおよびリンの不足当量分離法の検討

不足当量分離法の確立を目的に、溶媒抽出法によるクロムおよびリンの不足当量分離法について検討した。主な検討項目は1)過剰試薬による抽出、2)不足当量抽出の再現性、最適抽出のpH領域、3)反応生成物の組成等である。

クロムの不足当量分離法は、重クロム(VI)酸イオンとジエチルジチオカルバミン酸のナトリウム塩(SDDCと略記、溶媒：2-メチル-4-ペンタノン)、ジエルアンモニウム塩(DDDC、テトラクロロメタン)およびピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC、ベンゼン)について検討した。その結果

SDDCでは $5.3 \leq \text{pH} \leq 6.3$ で、

DDDCでは $5.1 \leq \text{pH} \leq 6.4$ で、

APDCでは $3.9 \leq \text{pH} \leq 4.9$ で、

クロムの不足当量分離が可能なることを明らかにした。さらに、共存する金属イオン、塩類の影響、マスク剤の効果等を調べ、クロムの不足当量分離法を確立した。なお、重クロム(VI)酸イオンとジチオカルバミン酸塩の反応生成物の組成、反応機構を、トレーサ法、元素分析、赤外線吸収スペクトル等の測定により検討した。

リンの不足当量分離法については、モリブドリン酸のアンモニウム塩(AMP、溶媒：2-メチル-4-ペンタノン)、8-ピドロキシキノリニウム塩(HQMP、2-メチル-4-ペンタノン)、テトラフェニルアルソニウム塩(TPAMP、1, 2-ジクロロエタン)およびトリオクチルアンモニウム塩(TOAMP、ベンゼン)の4つの系について検討した。その結果、塩酸酸性度(mol/l, 1mol/l=1mol·dm⁻³)が

AMPでは 0.03-0.09 mol/l,

HQMPでは 0.09-0.13 mol/l,

TPAMでは 0.05-0.11 mol/l,

TOAMPでは 0.02-0.06 mol/l,

の間で、1)不足一定量のモリブデンを用いてリンの不足当量分離が可能なること、2)TPAMP、TOAMPでは不足一定量の有機試薬を用いてリンの不足当量分離が可能なることを明らかにした。また、溶媒に抽出されたモリブドリン酸化合物の組成は、リン：モリブデン：有機試薬=1：12：3であった。さらに、AMPによるリンの定量操作の詳細を検討し、リンの不足当量分

離法を確立した。

第4章 クロムの不足当量分析法

前章のクロムの不足当量分離法を用いて、比較法により、NBS標準ガラス(SRM-615, -617), 生体試料のブリュワーズ・イースト(SRM-1569), オーチャード・リーブス(SRM-1571)および電子材料のセレン化亜鉛単結晶のクロムを定量した。クロム濃度は、それぞれSRM-615で0.99ppm(NBS保証値, 0.99ppm), SRM-617で0.035ppm(-), SRM-1569で 2.0 ± 0.1 ppm(2.12 ± 0.05 ppm)およびSRM-1571で 2.6 ± 0.2 ppm(2.6 ± 0.2 ppm)であり、いずれもNBSの保証値とよく一致した。また、セレン化亜鉛単結晶のクロム濃度は、1.8-0.63ppmであった。

第5章 リンの不足当量分析法

第3章のリンの定量操作を用いて種々の不足当量分析法により、NBSのオーチャード・リーブス(SRM-1571), スピナッチ(SMR-1570)および電子材料の半導体ケイ素のリンを定量した。また、得られた結果から不足当量分析法の正確さおよび精度を比較、検討した。主な結果を次に示す。

1. 直接法, Grashchenkoの方法, 担体量変化法の鈴木の方法によるSMR-1571のリン濃度はNBSの保証値($0.21 \pm 0.01\%$)と正確さ、精度がともに一致した。
2. 新しい鈴木・工藤の方法によるSMR-1571のリン濃度は、従来法による結果およびNBSの保証値と一致しており、提案した分析法が優れていることを確認した。
3. SRM-1571のリンの定量結果のうち、最小二乗法の値が最もよい精度を示した。
4. 標識方法の違いは定量値に影響しない。
5. 半導体ケイ素のリン濃度を比較法により定量した結果、3.1, 7.9ppbを得た。

以上の結果から次のことがいえる。

1. 不足当量分析法は不足当量分離を基本とする分析法であり、不足当量分離法を確立すれば%~ppbの濃度範囲の定量が可能になる。
2. 不足当量分析法の適用が可能な濃度範囲は、不足当量分離の条件から、 $M_x \gg M$, $M_x = M$ の分析法で%~ppm, $M_x \ll M$ の分析法でppm~ppb, である。
3. 不足当量分析法は正確さおよび精度に優れた分析法である。

第6章 結言

第1章から第5章までに得られた結果を整理し、それらを考察して導びかれた結論をまとめた。

表1 不足当量分析法の分類

不足当量分析法	分析の対象	M _x とMの関係		
		M _x ≫ M	M _x ≃ M	M _x ≪ M
直接法	元素, 放射性核種	$M_x = \frac{A}{a_x} m$	$M_x = \frac{A}{a_x} m - M$	$A_x \equiv \frac{M}{m} a_x$
比較標準試料を用いる分析法				
Grashchenkoの方法	元素	$M_x = \frac{a_s}{a_x} M_s$		
担体量変化法	元素		$M_x = \left(\frac{a_s}{a_x} - 1\right) M$	
鈴木の方法				
新しい鈴木・工藤の方法			$M_x = \frac{a_x M}{(a_s - a_x)}$	
最小二乗法			$aM = -M_x a + mA$	
比較法	元素, 放射性核種			$M_x = \frac{a_x}{a_s} M_s$

論文審査の結果の要旨

不足当量分析法は、放射能利用分析法として多くの特色を有するきわめてすぐれた分析法であり、新しい型の放射分析法として多くの研究が行なわれまた放射化分析法と結合してその有用性がいっそう明らかになっている。その間、不足当量法について分類も試みられてはいるが、放射分析法や放射化分析法の立場における分類であり、不足当量法の本質から系統的分類を試みた例はない。本論文は不足当量分析法の統一的分類を提案すると共に実際にクロムやリンを例としてとり上げ、不足当量分離法を開発しさらに新しい分類に対応する各種の不足当量分析法により実際試料中のこれらの元素の定量を行ない、正確さや精度をもとに本分類の有用性を明らかにした。

本論文は全6章より成り第1章緒言においては本研究の目的や重要性について述べ、第2章においては新しい分類として不足当量分析法を比較標準を用いる立場および放射能を変えるときの未知量と、添加担体量との関係により整理した。本分類によれば、これまでの一見独立の各型の不足当量分析法が、明確な立場より分類することができるので、不足当量分析法の特色がよく理解できるようになった。第3章においては、不足当量分析法の重要な操作である不足当量分離法の意義を明らかにするため、例としてクロムとリンをとり上げ、異なる溶媒抽出系について比較検討を行ない各元素について不足当量分離の最適条件を明らかにした。ついで第4章では前章で開発した方法を不足当量放射化分析の主として比較法に適用し、生物標準試料や電子部品材料のクロムの定量を行ない、結果について検討した。また第5章ではリンを対象元素として第3章で開発した不足当量分離法により、提案した新しい分類にもとづく種々の不足当量分析法を確立し、前章と同様の実試料中のリンの定量を行ない、得られた結果の正確さや精度について論じた。このように種々の不足当量分析法により得られた結果について比較討論し不足当量分析法がすぐれた分析法であること、および新しい分類が有意義であることを明らかにした。

このように本論文は不足当量分析法について新しい分類を提案すると共に実試料の不足当量分析結果から新しい分類や本研究の有用性を明らかにしたすぐれた論文である。このことは著者が自立して研究活動を行なう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。よって重松俊男摘出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。