



# 論文内容要旨

## 第1章 緒論

科学技術の発達に伴い分析の対象は多岐にわたり、試料の組成も単純なものばかりでなく無機物や有機物を多く含むものまで、濃度的にも $\mu\text{g}$ から ppm, ppb レベルさらにはそれ以下の微量成分の分析が必要となっている。さらに分析値の正確さや高い精度が要求され、簡便・迅速かつ高感度な分析法の開発が様々な分野で待たれており、試料の組成と目的成分の濃度に合った前処理法と測定法が必要となる。しかし測定法の感度や選択性が良ければ前処理操作も簡略化でき、これには原子固有のスペクトル線の吸収または発光を利用した原子スペクトル法が最適である。本研究は原子スペクトル法の中の黒鉛炉原子吸光法と高周波プラズマ発光分光法の高感度化を図り、微量元素の高感度分析について検討したものであり、主に海水と尿中の微量元素を黒鉛炉原子吸光法により高感度に分析することを目的としたが、その他の試料についてもまた高周波プラズマ発光分光法によっても高感度分析法の検討を行った。

## 第2章 黒鉛炉原子吸光法の高感度化と微量元素の高感度分析

黒鉛炉原子吸光法は原子スペクトル法の中でも多くの金属元素に対して比較的感度が高いが、黒鉛の多孔性による目的元素の黒鉛管内壁への浸透や逃散、炭化物の生成などによって目的元素の原子吸収が減少するのを防ぎさらに感度を増大させるには、内壁を稠密なパイログラファイトや炭化タンタルのような安定な炭化物で被覆することが有効であった。バナジウムやタングステンなど炭化物を生成しやすい元素に対しては炭化物処理よりもパイログラファイト処理が効果的であり、2-20倍の増感があった。カドミウムなどその他の元素に対しては一般に金属炭化物処理が効果的であった。少なくとも2倍以上の増感効果がいずれかの処理により期待でき、また黒鉛管の寿命も延びることが分かった。

黒鉛炉原子吸光法の高感度化によって前処理操作を簡略化できても、実際試料の分析で省略できることはほとんどない。海水や尿の分析では共存する無機成分や有機成分の分離や分解が必要であり、目的元素の濃度によっては濃縮することも必要である。精度良く分析するには少なくとも定量下限すなわち検出限界の5倍の濃度を必要とし、海水中の微量元素ではビスマスとコバルトのように1000倍近くの濃縮を必要とする元素もあるが、簡便な操作でかつ少ない試料量で1000倍濃縮した例はない。そこで試料21を最終的に2 ml とする簡便・迅速な1000倍濃縮法を検討した。ビスマスとコバルトのジエチルジチオカルバミン酸錯体を四塩化炭素に抽出し、有機相をロータリーエバポレーターで蒸発乾固し、残さを6 M硝酸1 ml とテトラヒドロフラン1 ml に溶解して2 ml とした。本法の定量下限はビスマス、コバルト共に約 $0.004 \mu\text{g}/1$ であり、遠洋の深層水に適用したところそれぞれ $0.013 \mu\text{g}/1$ ,  $0.050 \mu\text{g}/1$ であった。

通常の黒鉛炉原子吸光法ではバナジウムの検出限界は $25 \mu\text{g}/1$ 程度であり海水などでは50倍以上の濃縮を必要とするが、黒鉛管をパイログラファイト処理すると20倍高感度となったためそれ

ほど濃縮する必要はなく、種々の前処理法の中から適切なものを選択できた。バナジウムを4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノールとゼフィラミンを用いてクロロホルムに抽出する方法は大気粉じんと石油中のバナジウムの分析には適用できたが、海水では抽出率が低下したためあらかじめ陰イオン交換法で無機塩類などを分離する必要がある。イオン交換法では陰イオン交換樹脂およびキレート樹脂を用いる方法を検討したが、試料100 mlを流すのに30分以上かかりまた樹脂の洗浄や溶離液の蒸発乾固など時間と手間がかかり簡便とはいえなかった。共沈法では測定時の干渉と共沈剤使用量を低減化するために、試料1 lにたいして鉄(Ⅲ)として3 mg、さらにチタンとして0.5 mg添加してpH 6で沈殿を生成させ、戸別後硝酸と過酸化水素水で溶解して25または50 ml 定容とした。これらの方法を遠洋の深層水の分析に適用したところ結果はほぼ一致し、1.3 μg/l前後の値であった。この中で共沈法が最も簡便であり河川水、海水中の0.1-2.3 μg/lのバナジウムが精度良く分析できた。

尿中の微量元素の大部分はそれほど濃縮しなくても黒鉛炉原子吸光法で測定できる濃度範囲であるが、共存成分の影響は大きく前処理を疎かにすることはできない。海水中にVI 価のクロムが存在することは認められているが尿中に存在することはまだ認められていないため、アルカリ性でVI 価のクロムが水酸化鉄(Ⅲ)に共沈しないことを利用してⅢ 価とVI 価のクロムとを分別定量できるか検討した。尿100 mlを硫酸酸性下で加水分解した後鉄(Ⅲ)として3 mgを加えpH 10で沈殿を生成し戸別後硝酸と過酸化水素水で湿式分解し50 ml 定容すると、これにはクロム(Ⅲ)が含まれ、戸液にはクロム(VI)が残る。戸液を再び硫酸酸性にしてアスコルビン酸によりクロム(Ⅲ)に還元し同様に共沈させればクロム(VI)濃度を求められる。しかし加水分解時に尿中の有機物によりクロム(VI)の一部が還元されこの還元率は人尿では個人差があるため18-30%であったが、合成尿では23±1.5%であったため還元率を23%として測定値を補正してそれぞれの分析値とした。本法により尿中のクロム濃度の変動は主としてクロム(VI)濃度に支配されることが推察され、クロム(Ⅲ)は0.3-0.4, クロム(VI)は0.1-0.4 μg/100 ml - urineであった。さらにクロム(VI)濃度は24時間尿よりも午前10時頃の尿の方が高い傾向を示していた。

黒鉛炉原子吸光法におけるカドミウムの検出限界は非常に良く0.1 μg/l前後の値が得られている。そのため尿の分析においては有機物の分解を省略したり硝酸や干渉抑制剤を添加しただけで測定されており、精度は10%前後とあまり良くない。これはカドミウムの場合720 Kぐらいで原子化し始めるため灰化段階での共存成分の除去が困難であると思われる。従って本研究では有機物はあらかじめ硝酸と過酸化水素水で分解することにして、無機塩類の影響を黒鉛炉の操作条件などで除くことを検討した。カドミウムの共鳴線は282.8 nmと240 nm付近に強い吸収を示す塩化ナトリウムやリン酸塩の分子スペクトルの影響を受けやすいため原子化時の加熱速度を調節し、それぞれの吸収ピークを区別しやすくした。さらに炭化タングステン処理管を用いれば1.2倍高感度となるうに、尿中の有機物を十分に分解して最終的に2倍希釈すれば無機塩類の影響も受けにくく、正確な値が求められることが分かった。試薬空試験値と2倍希釈を考慮しても本法の

定量下限は  $0.1\mu\text{g}/1$  と高感度であり、24時間尿を用いての精度は  $0.36\mu\text{g}/1$  で  $1.76\%$  と良好であった。尿中のカドミウム濃度は  $0.4 - 1.2\mu\text{g}/1$  であり、クロムと同様に24時間尿の方が濃度が低い傾向にあった。

### 第3章 高周波プラズマ発光分光法の高感度化と微量元素の高感度分析

高周波プラズマを励起源とする発光分光法の感度はタングステンやリンなど一部の元素を除き、フレイム原子吸光法のそれとはほぼ同等であるが黒鉛炉原子吸光法よりは劣っているため、単電極放電であるCMP（容量結合型プラズマ）を改良しその高感度化と実際試料への適用について検討した。

本研究ではまずプラズマを包むシースガスを整流して渦流とすることによりプラズマの締め付けを効果的にしたところ、すべてのスペクトル線の発光強度の増大、バックグラウンド強度の減少を認めた。さらに超音波ネブライザー（USN）を試作して用いたところ通常のニューマティックネブライザーを用いた場合よりも、励起温度は減少したもののイオン化ポテンシャルの高いヒ素とリンを除く大部分の元素で発光強度が増大した。これは霧化したエアロゾルの粒子が細かく、原子への解離や原子の励起効率が良くなったためと思われる。次にプラズマの中心部に試料エアロゾルを導入するためにガス流路を改良し、電極の中心に穴を開けた改良電極を作製した。USNを用いると安定したプラズマが得られ、励起温度は減少したがほとんどのスペクトル線の発光強度が増大した。特に通常の電極でも中心部で発光するヒ素とリンに対する増感も大きく、改良電極によりプラズマ中心の高温部へエアロゾルが導入され、励起効率が良くなったと思われる。高周波電力の増大によってもほとんどの元素で発光強度は増大したが、励起温度は減少した。原子線だけでなくイオン線の強度も増大していることから、ガス温度が上昇し目的元素の原子密度並びにイオン密度が増加したためと考えられる。これらの改良により2-16倍高感度となり、現在最も普及しCMPよりも高感度といわれるICP（誘導結合型プラズマ）と遜色ない感度が得られる元素もあった。

ヒ素やセレンなど水素化物を生成する元素はそれを利用して高感度化が図られている。しかし高周波プラズマ発光分光法では還元剤を大量に使用すると過剰に発生する水素が無視できなくなる。本研究では目的元素の量により還元剤も適切な量があることを見出し、試料25mlに対して濃塩酸10mlを添加した後、0.5-2%のテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を50または100 $\mu\text{l}$ ずつ添加し、その測定値の合計から濃度を求める方法をとった。低濃度の試料に対してはそれほど手間はかからず、本法は高周波プラズマ発光分光法を用いた水素化物発生法の中で最も高感度で、ヒ素、アンチモン、セレンの検出限界はそれぞれ0.18, 0.08,  $0.36\mu\text{g}/\text{ml}$  となり、排水や海水などの中の $\mu\text{g}/1$ レベルの分析が可能となった。

リンの場合には高周波電力0.4kWで発光強度が極大となり改良電極ではさらに強度は増大し、検出限界はそれぞれ200,  $85\mu\text{g}/\text{ml}$ とICPと大差なくなった。鉄鋼や合成洗剤など比較的高濃度の試料では、ICPのような鉄や銅の近接線によるスペクトル干渉もなく、溶液化するだけで

精度良く分析できた。しかし水試料の分析では感度不足の場合もあり、リンとアンチモンおよびモリブデンとの三元錯体をジイソブチルケトンに抽出して100倍濃縮することにした。プラズマへ大量の有機溶媒を連続的に導入することはバックグラウンド強度を増大しプラズマを不安定にするため、感度は低下するが50 $\mu$ lずつ導入することにした。しかしアンチモンまたはモリブデンの原子線の発光強度を測定して間接的にリン濃度を求めると(P:Sb:Mo = 1:2:10)高感度となった。リンの検出限界はこれにより100倍濃縮の場合、1.1, 0.9 $\mu$ g/mlとなり、水道水中の低濃度のリンの分析も可能となった。

#### 第4章 結 論

本研究により黒鉛炉原子吸光法ならびに高周波プラズマ発光分光法の感度を2-20倍高感度化することができた。海水中のビスマスとコバルトに対しては簡便・迅速な1000倍濃縮法により高感度分析が可能となった。海水中のバナジウムについてもパイログラファイト処理管を用いることにより20倍高感度となり、共沈法による40倍濃縮でも $\mu$ g/l以下の分析が簡便に行えるようになった。また共沈法によりIII価とVI価のクロムの分別が可能となり、尿中にVI価のクロムが存在することを初めて見出した。尿中のカドミウムについても炭化タングステン処理管を用い黒鉛炉の加熱条件などを工夫することにより精度良く $\mu$ g/lレベルの分析が行えるようになった。高周波プラズマ発光分光法では水素化物発生法によりヒ素、アンチモン、セレンの、また溶媒抽出法とアンチモンまたはモリブデンの間接測定によりリンの、それぞれ $\mu$ g/lレベルの分析が可能となり実際試料の分析にも適用した。

現在の分析化学はTrace AnalysisからTrace Characterizationの方向に進んでおり、ますます精度の良い選択性のある高感度な分析方法が必要とされ、多くの元素を同時に濃縮できることや、高周波プラズマ発光分光法のような多元素を同時または逐次に測定できることも必要となる。本研究で行った原子スペクトル法の高感度化や適切な前処理法による微量元素の高感度分析は分析化学の進歩に貢献するものと思われる。

## 論文審査の結果の要旨

近年科学の基礎および応用の諸分野において超微量分析法の重要性が増大しており、各種の機器的分析法が開発導入されているが、対象試料の組成は多岐にわたり、また定量下限も従来の ppm のレベルからさらに ppb あるいはそれ以下まで正確にかつ迅速に定量することが望まれているが、いかに現在機器分析法が進歩していても、実試料を対象にそのような低濃度の成分分析は容易でなく、そのため機器的な工夫は勿論のこといろいろな原理の濃縮法の併用により高感度化する工夫が不可欠である。清水得夫提出の論文はこれまでの方法の改良および新しい濃縮法の導入により所期の目的を達しようとする研究で全体は 4 章より成る。

第 1 章の緒論においては本研究の背景や問題点についてのべたのち、第 2 章においては現在広く用いられている黒鉛炉原子吸光法によって目的元素の黒鉛管内壁への浸透や逃散さらに炭化物の生成などによる不確かさを防ぎ感度を増大させるため内壁を稠密なパイログラファイトや炭化タンタルのような安定な炭化物で被覆することの有効性を確認した。しかしこのような方法も実際にたとえば海水中の微量元素に対しては感度はなお不十分であり、元素によっては 1000 倍程度濃縮しなければならないが、そのためには単純な溶媒抽出のみでは不十分なのでロータリーエバポレーターにて抽出後の有機相を蒸発乾固し高濃縮を達成することが有効であることを海水の分析例と共に示した。また共沈法は極めて簡単な操作ながら有効であり特にチタンと鉄を一緒に共沈剤として用いる方法がすぐれていることを示した。共沈法では特定の価数の金属イオンが濃縮されることを利用して、Cr (III) と Cr (VI) を分別する方法を尿中のクロムの定量に適用し、尿中に Cr (VI) が存在することを明らかにした。

つづいて第 3 章においては原理に特色がありながら感度の点で不十分であった高周波プラズマ発光分光法について単電極放電である容量結合型プラズマを改良し、また試料導入法として超音波ネブライザーを試作して用いることにより励起効率が改善され感度も上昇することを見出した。試料導入法としては、ヒ素やセレンなどは水素化物として導入することにより、共存元素の影響を受けることなく比較的手軽に極めて低濃度までの定量が可能である。またリンのような通常の方法で効率よく濃縮しがたいものはいわゆるアンチモンとモリブデンとの三元錯体として抽出しアンチモンやモリブデンの原子線を測定してリンを定量する方法が高感度であり有力であることを示した。第 4 章結論においては本研究の成果を要約した。

以上のように著者は自立して研究活動を行なうのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって清水得夫提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。