

氏名・(本籍)	なる かわ とも ひろ 成 川 知 弘
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 第 1 1 6 3 号
学位授与年月日	平成 12 年 9 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
研究科, 専攻	平成 6 年 3 月 25 日 日本大学大学院理学研究科 (前期 2 年の課程) 工業化学専攻修了
学位論文題目	タングステン炉原子吸光法におけるコバルト酸化物の化学修飾機構と微量 14～16 族元素の定量に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 工 藤 博 司 教授 寺 前 紀 夫, 長 瀬 賢 三

## 論 文 目 次

- 第1章 緒言
- 第2章 鉛およびビスマスの定量におけるコバルト化合物の干渉抑制効果
- 第3章 化学修飾剤として作用するコバルト化合物の同定および干渉抑制機構
- 第4章 酸化コバルト(III)を化学修飾剤および捕集剤とする環境試料中の 14～16 族元素の定量
- 第5章 結語

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒言

周期表の 14～16 族には、ヒ素、セレン、スズおよび鉛などが含まれる。これらの元素は、人体の必須元素であると同時に毒性も持つため、体内への蓄積量が許容範囲を超えた場合には健康を害する。また、アンチモンおよびテルルなどの毒性も問題となっている。これらの元素は、食品、水および土壌などの生活環境が人体への曝露起源であり、その元素の存在量を正確に把握しなければならないため、環境試料に対する正確かつ精度の高い定量法の確立が重要である。

電気加熱式原子吸光法は、種々の微量金属元素を高感度で定量することが可能であり、我が国における JIS 法にも一部採用されている。しかし、14～16 族元素に対する検出感度は十分でない。また、定量時に多数の共存物から干渉を受け、環境試料などの高マトリックス中に含まれる元素を、そのまま定量することは困難である。そのため、目的元素をマトリックス成分から分離および濃縮するための前処理法や、定量時に共存物からの干渉を抑制するための化学修飾剤の添加が不可欠となる。電気加熱式原子吸光法において、原子化部に黒鉛管を用いる黒鉛炉原子吸光法については、前処理や化学修飾剤の作用に関する多くの報告がある。しかし、原子化部にタングステン、タンタルまたはモリブデンの金属製ポートを用いる金属炉原子吸光法では、有用な定量法と化学修飾剤についての研究は限られている。

タングステン製ボートを試料の原子化部に用いるタングステン炉原子吸光法は、原子化部が開放形のため、原子蒸気の炉内滞留時間が短く、黒鉛炉に比べて一般に検出感度が悪く定量が困難である。しかし、多量の試料溶液を導入できることや、炉を反応場として使用できるという利点を持つ。黒鉛炉では高融点炭化物の生成が干渉を引き起こすこともあり、それを避けるためにはタングステン炉の使用が有効である。

本研究は、環境試料中に含まれる微量14～16族元素の定量法を確立するため、タングステン炉原子吸光法における14～16族元素の原子化過程について検討し、これらを定量する際に有用な化学修飾剤の開発に必要な知見を得ることを目的とする。第2章では、揮発性元素である鉛およびビスマスの定量における、吸光度の灰化温度依存性と共存物による干渉を明らかにする。また、目的元素の熱的安定性の維持と干渉抑制のため、コバルトを化学修飾剤として添加した場合の吸光シグナルおよび吸光度への影響について明らかにする。第3章では、タングステン炉表面分析により、灰化段階におけるコバルトの加熱温度依存性による生成物と化学修飾剤として作用するコバルト化合物の同定、揮発性元素の熱的安定性維持機構、および共存物の干渉抑制機構を明らかにする。第4章では、環境試料中に含まれる微量14～16族元素の捕集剤として、酸化コバルト(Ⅲ)粉末を用いる前処理法を検討し、高感度かつ精度の高い定量法の確立をめざす。

## 第2章 鉛およびビスマスの定量におけるコバルト化合物の干渉抑制効果

タングステン炉原子吸光法において、揮発性元素である鉛およびビスマスを定量する際には灰化温度600℃以上の高温において一部が揮散するため、灰化温度を高くすることができない。しかし、灰化温度が低いと、試料中に含まれる有機物の分解や共存物の除去が不完全となり、原子化時に干渉が起こる。鉛の定量における塩素やビスマスの定量における硝酸および塩酸の共存は、灰化段階における中間生成物の化学種を複雑化し、共存物がない場合とは異なる原子化過程を経るため、吸光シグナルの広がりや分裂を引き起こす。このため、定量時には、灰化段階における揮発性目的元素の熱的安定性の維持と化学種の単一化、および原子化段階における共存物の干渉抑制を目的とした化学修飾剤の添加が不可欠である。

本研究において、タングステン炉により鉛およびビスマスを定量する際に有用な化学修飾剤について検討した結果、コバルト溶液が最も灰化段階における鉛およびビスマスの熱的安定性を維持することを見いだした。一般的な方法である試料と同時にコバルト溶液を添加した場合や、コバルト溶液を乾燥または900℃以下で加熱する場合、コバルト溶液は化学修飾剤として作用せず、灰化温度600℃以上において鉛およびビスマスの一部が揮散損失するため、正確な定量が困難となる。しかし、鉛およびビスマスを含む試料溶液を炉内に導入する前に、コバルト溶液をタングステン炉上で1000℃以上の高温で加熱すると、化学修飾剤として作用することを見いだした。すなわち、高温での加熱により生成したコバルト化合物が鉛およびビスマスの化学修飾剤として有効に作用する。

このコバルト修飾剤は、灰化段階における鉛およびビスマスの揮散損失をそれぞれ1250℃および1450℃まで抑制し、鉛およびビスマスの熱的安定性の維持に効果的であった。すなわち、試料溶液の灰化温度を1000℃程度の高温に設定することにより、融点の低い共存物を灰化段階において除去できる。実際、環境水試料に含まれる程度の共存物を添加した結果、硫酸イオン以外の共存物による干渉は認められなかった。さらに、コバルト修飾剤を添加した際に観測される原子化時の吸光シグナルは、対称性が良い鋭い単ピークとなった。この事実は、共存物からの影響を受けることなく、灰化段階における中間生成物の化学種が単一化され、原子化過程が単純化されたことを示唆する。鉛およびビスマスの定量における原子化時の吸光度は、それぞれの元素における化学修飾剤無添加の最適条件によって得られる

吸光度よりも、1.5～2.0倍の増感効果を示し、感度および精度の高い定量を可能にする。

### 第3章 化学修飾剤として作用するコバルト化合物の同定および干渉抑制機構

タングステン炉原子吸光法において、コバルト溶液が前加熱により化学修飾剤として作用する要因と鉛の熱的安定性が維持される機構、および硫酸イオンの干渉機構を明らかにする目的で、タングステン炉表面における生成物を走査型電子顕微鏡(SEM)およびX線光電子分光法(XPS)で調べ、吸光シグナルとの関連を検討した。

コバルト溶液が鉛の化学修飾剤として作用するためには、加熱が必要であり、また加熱温度によって吸光度の増減が異なる。そこで、タングステン炉内でコバルト溶液を種々の温度で加熱し、生成物の結晶を走査型電子顕微鏡により観測した。化学修飾剤として作用しない加熱温度400～600℃では立体的に伸びる柱状結晶が生成し、加熱温度700～900℃では板状結晶が平面に広がる。化学修飾剤として作用する加熱温度1000～2000℃では、直径0.1～0.2 μmの非常に細かな粒状結晶が生成する。すなわち、粒状結晶のコバルト化合物が鉛の化学修飾剤として作用すると考えられる。

一方、鉛が共存する系における反応を観測するため、コバルトの粒状結晶を1 ng (Co:Pb=1:10<sup>-4</sup>)の鉛と共存させ、揮散が抑制される灰化温度1000℃で加熱したところ、コバルトの粒状結晶が立体的に凝集することがわかった。さらに、0.1 μg (Co:Pb=1:10<sup>-3</sup>)の鉛とコバルトの粒状結晶の共存時には、粒状結晶が無定形へと変化した。この事実から、鉛はコバルトの粒状結晶と反応し、より融点が高い化合物を形成すると解釈することができる。

X線光電子分光法により各加熱温度におけるコバルトの生成物を測定した。コバルトのみの場合には、加熱温度変化に対するCo2p<sub>3/2</sub>の電子結合エネルギーの変化は殆ど認められず、約780 eVであった。コバルト酸化物の酸化コバルト(Ⅱ)(CoO)、酸化コバルト(Ⅲ)(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化コバルト(Ⅱ,Ⅲ)(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)のCo2p<sub>3/2</sub>における電子結合エネルギーは、いずれも約780 eVであり、X線光電子分光法のみからコバルトの生成物を同定することは困難であった。そこで、タングステン炉表面のコバルトの生成物について、X線回折法により同定した。酸化コバルト(Ⅱ)、酸化コバルト(Ⅲ)および酸化コバルト(Ⅱ,Ⅲ)粉末結晶と回折パターンを比較した結果、コバルト溶液を1000℃で加熱した際に生成するコバルト酸化物の回折パターンは、酸化コバルト(Ⅲ)粉末結晶の回折パターンに近いことがわかった。すなわち、化学修飾剤として作用するコバルトの粒状結晶は、酸化コバルト(Ⅲ)であると考えられる。X線光電子分光法では、鉛共存時においても、コバルトのCo2p<sub>3/2</sub>の電子結合エネルギーに変化は認められなかった。

鉛についてはPb4f<sub>7/2</sub>に着目し、X線光電子分光法により電子結合エネルギーの加熱温度依存性を調べた。その結果、鉛のみにおける加熱温度400℃の生成物の電子結合エネルギーは137 eVであり、酸化鉛(Ⅱ)の電子結合エネルギーと一致した。コバルト共存時の電子結合エネルギーは140 eVであり、無定形の形成により電子結合エネルギーが高くなることが明らかになった。コバルトと鉛の無定形についてX線回折法により分析した結果、回折ピークは認められず、非晶質の合金となることから、非晶質であるコバルトと鉛の合金形成が、鉛の熱的安定性維持に寄与すると考えられる。

定量時に干渉を起こさない硝酸マグネシウムあるいは負の干渉を引き起こす硫酸塩の共存下で同様な表面分析を行った。その結果、硝酸マグネシウム共存時には、コバルトと鉛の合金が生成することが明らかになった。しかし、硫酸塩の共存下においては、灰化段階で生成する巨大な硫酸塩の結晶に、粒状結晶の酸化コバルト(Ⅲ)およびコバルトと鉛の合金の結晶が取り込まれていることが明らかとなった。すなわち、硫酸塩の共存は、硫酸塩の結晶内に化学修飾剤として作用する粒状結晶の酸化コバルト(Ⅲ)が取り込まれ、鉛と合金を形成しない、またはコバルトと鉛の合金の結晶が硫酸塩の結晶内に取り込まれ、より低温で硫酸塩の結晶が揮散する際に一部の合金も同時に揮散するため、鉛の定量において負の干渉が引き起こされると解釈できる。

化学修飾剤として有効に作用するコバルト酸化物は、コバルト溶液の加熱で生成する酸化コバルト(Ⅲ)であると考えられる。そこで、酸化コバルト(Ⅲ)結晶微粉末を水に分散した懸濁液を鉛の化学修飾剤に適用した。その結果、酸化コバルト(Ⅲ)粉末の懸濁液は、加熱しなくても鉛の化学修飾剤として揮散抑制効果を示すことがわかった。つまり、コバルト溶液が1000℃以上の加熱により鉛の化学修飾剤として作用するのは、加熱によって酸化コバルト(Ⅲ)を生成するためである。すなわち、化学修飾剤の添加により得られる干渉抑制効果は、酸化コバルト(Ⅲ)と鉛の合金形成によると結論づけられる。

合金形成は、灰化段階における鉛の熱的安定性を維持する。そのため、融点の低い共存物が化学干渉やイオン化干渉を引き起こす原因となる場合には、高温の灰化段階で干渉を引き起こす共存物を除去することができる。さらに、コバルト修飾剤添加時の鉛の原子化機構について調べた結果、Pb-O結合の解離により原子化することが明らかとなった。このPb-O結合の解離による鉛の原子化は、鉛の原子化過程を単純化し、鉛の吸光シグナルの分裂や広がりを抑制する。すなわち、鉛の定量における共存物からの干渉は、化学修飾剤として作用する酸化コバルト(Ⅲ)と鉛の合金形成によって抑制される。

#### 第4章 酸化コバルト(Ⅲ)を化学修飾剤および捕集剤とする環境試料中の14～16族元素の定量

水に溶解せず安定な酸化コバルト(Ⅲ)粉末を微量金属元素の捕集剤として適用することを試みた。環境試料中の微量元素は、タングステン炉原子吸光法の検出限界より低い濃度で存在するものが多い。したがって、マトリックスからの分離・濃縮のための前処理は不可欠である。化学修飾剤として利用できる化合物を捕集剤に用いることは、目的元素の濃縮だけでなく、懸濁液として炉内に導入することで精度の高い定量を可能にする。

試料溶液中に存在する微量鉛およびビスマスの捕集剤として酸化コバルト(Ⅲ)粉末を用いたところ、pH1.0～11.0の広範囲において、鉛およびビスマスを100%回収することができた。すなわち、酸化コバルト(Ⅲ)粉末は、鉛およびビスマスの捕集剤に優れていることがわかった。そこで、この回収機構について、Freundlich式を用いて検討した。酸性領域では、鉛およびビスマスともに、Freundlich式における吸着曲線が良い直線性を示し、鉛およびビスマスの回収は酸化コバルト(Ⅲ)粉末表面への吸着によることを明らかにした。一方、塩基性領域での回収は、共沈によるものであり、溶液中の鉛およびビスマスは二つの異なる回収機構で酸化コバルト(Ⅲ)粉末に回収されることを明らかにした。岩石や底質中に存在する微量鉛およびビスマスの捕集剤として酸化コバルト(Ⅲ)粉末を用いた結果、マトリックス成分に妨害されることなく、鉛およびビスマスを100%回収することが可能であり、環境試料に対して有用な定量法であることを実証した。

酸化コバルト(Ⅲ)粉末の化学修飾剤および捕集剤としての汎用性を高めるため、14～16族に属する元素の定量分析へ適用を試みた結果、酸化コバルト(Ⅲ)粉末は、ヒ素、テルルおよびスズに対して熱的安定性維持効果および増感効果を与えることがわかった。すなわち、酸化コバルト(Ⅲ)粉末は、ヒ素、テルルおよびスズの化学修飾剤としても作用することが示唆された。環境試料中における微量元素の定量では、ヒ素、テルルおよびスズの捕集剤としても利用でき、前処理として溶媒抽出法などを併用することで、これまで定量が困難であった環境試料中の微量ヒ素、テルルおよびスズの定量法を開発した。

#### 第5章 結語

タングステン炉原子吸光法による14～16族元素の定量において、化学修飾剤の効果と役割に留意して検討した結果、コバルトの化学修飾剤としての有用性を見いだした。コバルトの化学修飾剤は、14～16族元素に対して、熱的安定性維持効果、増感効果および共存物の干渉抑制効果を与えた。これらの効果は、灰化段階における酸化コバルト(Ⅲ)と目的元素の合金の生成による。すなわち、目的元素に対する有

用な化学修飾剤の選択は、より融点の高い合金の生成条件に着目して開発すればよいことがわかった。

酸化コバルト(Ⅲ)粉末は、14～16族元素の捕集剤として有効であり、高マトリックス成分中に存在する微量元素の回収を容易にする。さらに、この捕集剤は有機溶媒中で化学変化を起こさず、有機溶媒に抽出した目的元素の回収を可能にする。酸化コバルト(Ⅲ)粉末を捕集剤に用い、その後に懸濁液として炉内に導入することで、捕集剤および化学修飾剤としての両方の効果を与え、タングステン炉原子吸光法における有用な捕集剤となる。環境中に存在する14～16族のヒ素、スズ、テルル、鉛およびビスマスの捕集剤として酸化コバルト(Ⅲ)粉末を用いる正確かつ精度の高い定量法を確立した。この他の14～16族元素には、生体必須元素であるセレン、半導体材料に注目されているゲルマニウム、人体にとって毒性が高いアンチモンなどがある。同族元素であるこれらの元素のタングステン炉原子吸光分析では、酸化コバルト(Ⅲ)が化学修飾剤と捕集剤の両方に作用することが考えられ、これまでに正確な定量が困難であった14～16族元素の同時分析法の確立につながる有用な知見を得た。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は、環境試料中に含まれる微量14～16族元素のタングステン炉原子吸光法による定量法の確立をめざして原子化過程を詳細に検討し、微量元素を定量する際に不可欠な化学修飾剤開発の基礎となる重要な知見を得た著者の研究を記述したものである。本論文の主な成果を以下に列記する。

(1) タングステン炉原子吸光法により鉛およびビスマスを定量する際に有用な種々の化学修飾剤候補物質について検討した結果、コバルト溶液が最も鉛およびビスマスの灰化段階における熱的安定性を維持することを見出した。すなわち、鉛およびビスマスを含む試料溶液を炉内に導入する前にコバルト溶液をタングステン炉上で1000℃以上の高温で加熱すると、生成するコバルト酸化物が効果的な化学修飾剤として作用するとの知見を得た。その要因は、タングステン炉原子吸光法における灰化段階において、中間生成物の化学種が共存物からの影響を受けることなく単一化され、原子化過程が単純化することにある。また、コバルト酸化物が存在すると、吸光度が化学修飾剤無添加の場合の吸光度に比べ1.5～2.0倍の増感効果を示すとの重要な結果を得た。

(2) 化学修飾剤として作用するコバルト酸化物の化学形は、X線回折法とX線光電子分光法により、酸化コバルト(Ⅲ) ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) であると同定した。1000℃以上でコバルトと鉛が共存すると、コバルト酸化物の粒状結晶は無定形の高融点化合物へと変化し、この非晶質合金の形成が鉛の熱的安定性維持に寄与することを明らかにした。また、合金形成が灰化段階における鉛の熱的安定性を維持するため、化学干渉やイオン化干渉を引き起こす融点の低い共存物を灰化段階で除去できるとの有用な知見を得た。さらに、コバルト修飾剤添加時の鉛の原子化過程に熱力学的考察を加え、Pb-O結合の解離が原子化過程で重要な役割を果たすことを明らかにした。非晶質合金が生成すると、鉛の原子化過程がPb-O結合の解離に単純化される。その結果、鉛の吸光シグナルの分裂や広がりが抑制され、検出感度が上昇するという新しい作用機構を導出した。

(3) 水に不溶の安定な酸化コバルト(Ⅲ)粉末は、高マトリックス成分中に存在する微量14～16族元素の捕集剤としても有効であるとの発想から、酸化コバルト(Ⅲ)粉末に化学修飾剤と捕集剤の両方の役割をもたせる新たなタングステン炉原子吸光法を開発した。この方法を、環境中に存在するヒ素、スズ、テルル、鉛およびビスマスなどの14～16族元素の微量分析に適用し、正確かつ高精度の新しい定量法を確立した。従来、正確な定量が困難とされる14～16族元素の微量同時分析の発展につながる重要な結果である。

本論文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。したがって、成川知弘提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。