

氏 名 (本籍) 大 沢 敬 子

学 位 の 種 類 薬 学 博 士

学 位 記 番 号 薬 第 207 号

学位授与年月日 昭和56年12月 9 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 多孔質金属の反応活性を利用した
分析法に関する研究

(主 査)

論文審査委員 教授 南 原 利 夫 教授 加 藤 鐵 三

教授 長 哲 郎

論文内容要旨

多孔体は種々の無機及び有機材料から作ることが可能であり、それらの特性はそれぞれ適した用途面で有効に利用されている。廃ガス、廃水、海水浄化などの公害防止の処理にも活用されていることは周知のことである。このほか海水から有用物質の濃縮や、固体電池、燃料電池、生化学燃料電池などの電極の反応媒体にも用いられている。

金、銀、銅などを化学反応物質として利用する場合、反応を促進するため線状、網状、毛状、箔状にして反応有効面積を大きくすることが行なわれている。さらに反応活性を上昇させるために、単位量当りの面積が大きい石綿、シリカゲル、シリカウール、アルミゲル、モレキュラーシーブ、活性白土、活性炭などの多孔質担体上に金属を分散させる方法が一般にとられている。これは有効な手段ではあるが担体を含めた反応剤全体としては、容積が大きくなり単位量当りの反応量は減少する。

金属を微細な粉体とすれば反応活性は上昇するが、管内に充てんする場合通気抵抗が大きくなり触媒分野で用いられる流動法を利用し得たとしても分析化学反応には適さない。また金属イオンから金属水酸化物、炭酸塩を経て製した微細な金属粒子からなる多孔体は反応が表層部に止まり内部まで進行しないことが多く通気抵抗も大きい。反応活性は表層部のみでなく、化学量論的な活性が保持できなければ分析化学反応に適しているとは言えない。多孔質状の金属を分析化学反応に利用した研究はまだ少ない。

そこで著者は、通気抵抗の小さい連続気孔形の多孔質金属、多孔質金属酸化物の反応活性が大きいことに着眼し、またアルミはくの化学的表面处理による多孔質アルミナ水和物の薄層を創案製造し、分離に利用するなど新しい分析法の開発を研究課題とし、以下それらの基礎的検討を行った。

1. 水銀の蒸発と多孔質金属による吸収

各種気体流中での水銀蒸発量は、水素中が最も大きく、ついでヘリウム、窒素、空気、酸素、アルゴン、二酸化炭素の順に小さく、気体の分子量が小さいほど、また熱伝導率の大きいほど大なることが判明した。水銀は80℃から急激に蒸発し、水素は空気の場合約5倍、ヘリウムは約3.7倍で、分子量及び熱伝導率により顕著に異なることを認めた。分子量が接近する気体では、分子量の大小より熱伝導率の大きい気体中が大であった。原子吸光分析で水銀を定量する場合、水銀の気体による追い出し、運搬には水素やヘリウムが有効ことが示唆された。水銀蒸気の吸収剤として多孔質銀、多孔質スズ、多孔質銅、多孔質銅に銀めっきしたものをを用い各種気体ふんい気流中における吸収量を検討した。多孔質銀は99～100%、多孔質スズは97～99%と極めて優れ、多孔質銅に銀めっきのものは銀の量が多いほど良好であった。水銀含量10～40%の銀アマルガムとスズアマルガムを調製し、水素と空気流中での水銀蒸発量を比較した。水素のほうが銀アマルガムは約2

倍，スズアマルガムでは約4倍の値を示し，銀アマルガムのほうが水銀合金として強く結合していることが示唆された。

2. 多孔質銀のアマルガム化を利用する分析

大気や排ガス中の水銀を原子吸光分析で定量するとき，各種多孔質金属酸化物を有機化合物，硫黄化合物の酸化分解剤として使用できるか否かを検討した。750℃に加熱した多孔質酸化銅及び酸化コバルトは酸化能が大きく，多孔質酸化コバルトはハロゲン化合物による揮発性化合物を析出せず，管を閉そくしない利点を認めた。水銀を多孔質銀にアマルガム化する前部で，600℃の炭素層を通過させると水銀分析値は99～100%となった。本法は湿式吸収法に比べ試薬などに由来する水銀の混入がなく，表面積が大で化学活性の大きい多孔質反応材を使用するため装置の小型化が可能となった。

3. 多孔質金のアマルガム化を利用する分析

金分散型無機多孔体である多孔質金を考案し水銀吸収剤としてのアマルガム化，吸収管内径，水銀の加熱気化時の条件を加熱気化冷原子吸光分析法によって検討した。金含有量15%のものが実用的で99.99%の多孔質金と比べ遜色のないことが判った。水銀吸収管両端を密封後室温で48時間保存したところ，水銀の脱離は全くみられなかった。耐熱性で加熱気化反復使用1,200回後も性能に変化のないことを定量結果と電子顕微鏡像から確認した。環境大気及び生体試料中の水銀の分析条件を決定し，加熱気化冷原子吸光法を新に確立した。本法により，マウス臓器中の水銀として $32 \sim 39 \mu\text{g/g}$ （湿重量当り），変動係数1.7～3.0%の成績を得た。燃焼分解と多孔質金へのアマルガム化の組合わせによる本法は，還元気化法に比べ簡便，迅速で優れた方法と言えよう。

4. 多孔質銅，多孔質銀及び多孔質金を利用する分析

窒素ガスを多孔質銅で精製したキャリアーガスを用い，水銀と酸素の同時定量を検討した。白金炭素触媒により熱分解生成した水銀は多孔質銀に吸収させ，酸素は一酸化炭素を経て二酸化炭素に変換後水酸化ナトリウムに吸収させ重量法で定量した。試料量約3mg，水銀は±0.4%，酸素は±0.3%の精度で分析できた。

次に多孔質銅と酸素の化学反応活性が極めて大であることから，多孔質銅130gを加熱し乾燥空気15ml/minを通して酸素を除去したキャリアーガスで酸素分析が可能となる加熱条件，酸素吸収量について検討した。銅線では400℃から酸素との反応が始まるが，多孔質銅は180℃から反応を始め，330℃で酸素分析のキャリアーガスとして使用可能となった。これは高純度窒素を多孔質銅で精製したものと比較し，何ら差異がみられなかった。550℃のときの酸素吸収量は30.12g，吸収率は92%となり理論値に近い値を得た。銅線や銅網が酸素と反応する場合，放物線法則や酸素が酸化銅被膜を拡散しなければならないとするFickの法則は，多孔体を形成する粒子の径が小さく気孔が大きい多孔質銅では適用されないことを明らかにした。1日8時間の定量操作を行なうと約15

日間の使用に耐え、都市ガスまたは水素ガスで還元再生すれば反復使用できる。9種類の有機化合物について酸素分析を行い、誤差 $\pm 0.30\%$ と精度の良い結果が得られ、微量分析法が確立された。酸素の定量限界は $15\mu g$ であり、重量分析で35分、電量分析で7～10分であった。

さらに多孔質銅に空気を通して得られる窒素キャリアガスを用い、前述の反応により生成する水銀蒸気を著者考案の多孔質金で吸収後、加熱気化させ、これを硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液に吸収後水銀は冷原子吸光法で、一方二酸化炭素は精密電量滴定で定量する水銀と酸素の同時分析法を検討した。その結果試料 $300\sim 400\mu g$ を用い、水銀は $\pm 0.40\%$ 、酸素は $\pm 0.30\%$ の精度で同時定量する分析法を確立した。

5. アルミはく薄層の創案と医薬品分析

アルミはく上に多孔質のアルミナ層を形成させ、薄層クロマトグラフィーに利用することを検討し、従来無かった薄層を次の方法で創案製造した。厚さ $40\mu m$ のアルミはくを $2N$ 水酸化ナトリウム溶液で2～3分間処理すると均一な多孔質アルミナ水和物の層が約 $20\mu m$ 形成される。さらに、 20% ケイ酸ナトリウム溶液、酢酸で処理し活性度の高いアルミナ・シリカゲル薄層を調製した。従来の薄層に比べ層の厚さは $1/10\sim 1/20$ で、吸着層は両面均一ではがれにくく、両面同時展開、耐熱性で分離能に優れ、任意の大きさに切って使用でき溶媒洗浄により再使用可能などの特徴を有する。解熱剤、サルファ剤、水溶性及び脂溶性ビタミン、農薬の分離が良好で広い分野への応用面のあることが認められた。

6. アルミはく薄層を利用する水銀分析

アルミはく薄層を利用し、微量水銀をジチゾン抽出後、水銀—ジチゾン錯体として展開させスポット部分を切り抜き、直接加熱し水銀蒸気を冷原子吸光分析法によって定量する新しい分析法について検討した。四塩化炭素、ベンゼン、ジクロロエタン混合溶媒を用いると無機、有機水銀のジチゾン錯体はいずれも R_f 約 0.73 で一定となった。また四塩化炭素単独溶媒では、塩化水銀(II)—ジチゾン錯体 $R_f 0.15$ (とう赤色)、酢酸フェニル水銀—ジチゾン錯体 $R_f 0.30$ (黄色)、塩化アルキル水銀—ジチゾン錯体 $R_f 0.37$ (黄色)に分離することを見出した。この錯体の薄層上での安定性は、混合溶媒は1時間30分、四塩化炭素では6時間、またチオ尿素噴霧により安定性は2倍に延長した。共存金属として銀(I)、銅(II)は影響せず、パラジウム(II)は展開を妨害した。スポット部分の水銀加熱気化条件を決定し、 $4\sim 80ng$ の水銀回収率は 99.52% 、変動係数 1.6% で精度の高い新分析法であることを確認した。混合溶媒で展開したスポットを加熱気化させることにより河川水中の総水銀分析を行った。また単独溶媒で無機、有機水銀を分離展開させることにより、ジチゾン抽出—アルミはく薄層分離—冷原子吸光法を組み合わせた無機、有機水銀の形態分析法を確立した。本法による河川水中の水銀分析値は従来の還元気化法による無機、有機水銀の分別定量値と一致し、良好な成績を得た。

6. 塩化メチル水銀の毒性

生体試料を燃焼法で熱分解させ、酸素をキャリアーガスとして、分解ガスを多孔質酸化コバルトまたは多孔質酸化銅層で酸化分解後ハロゲン及び硫黄酸化合物を多孔質銀層で除去、多孔質金に水銀を吸収する装置を開発した。さらに金アマルガムとして吸収した水銀を加熱再気化、冷原子吸光分析に付し総水銀量を測定した。本研究では、マウスに塩化メチル水銀を連続投与し、急性並びに慢性発症時の血液及び諸臓器中の水銀を本法で測定することによってその分布を検討し、両発症時のCritical organ concentration について比較考察した。水銀量は腎臓で雌雄ほぼ等しいほか、脳及び諸臓器では雌のほうが著しく高く顕著な性差のあることが判明した。急性発症では著明な性差がみられ、脳内水銀含量が約 $20 \mu g/g$ が発症する濃度であるのに比べ、慢性発症は $10 \mu g/g$ に達すると発症する傾向があり、急性時の約半量の脳内濃度で神経症状が発現することが明らかとなった。また塩化メチル水銀中毒の発症は摂取期間と血球内含量からの脳内含量の予測により予知することが可能と考えられる。

以上、多孔質金属、多孔質金属酸化物、多孔性アルミナ水和物・シリカゲルを分析に利用する一連の研究を進め、これらの反応活性を分析精度向上、迅速簡便な新分析法の確立に役立てることに成功した。今後、環境試料、生物試料、医薬品などを対象とする広い分野への応用が期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は多孔質金属並びに多孔質金属酸化物の反応活性に着目し、水銀、酸素、医薬品を対象にそれらの分析法への応用を検討したものである。

最初に多孔質金属による水銀の吸収の問題をとりあげ、まず各種気体中における水銀の蒸発量は気体の分子量が小さいほど、また熱伝導率の大きいほど大となることを明らかにしたのち、各種多孔質金属の水銀蒸気の吸収能を比較した。つぎに食品、生体試料中水銀の定量において、各種多孔質金属酸化物が試料の酸化分解剤として使用できるか否かを吟味した。その結果多孔質酸化コバルトが酸化銅より酸化能は若干劣もののハロゲン化合物による揮発性物質を析出しないため、管を閉塞しないなどの利点があり、酸化分解剤として優れることを明らかにした。ついで金分散型無機多孔体である多孔質金を考案し、電子顕微鏡像の観察から表面構造を明らかにすると共に、多孔質金中の金含有量と反応活性の関係を詳細に考案した。多孔質金を水銀の濃縮吸収に用い、加熱気化法により冷原子吸光法で測定する方法を工夫し、環境大気中の水銀分析に適用して良好な結果を得た。また生体試料用の分解装置を製作して総水銀の分析法を確立した。さらに多孔質銅で空気中の酸素を除去したキャリアーガス中での新しい酸素分析法を確立し、水銀と酸素の同時定量法に発展させた。このほかアルミはくの化学処理によるアルミはく薄層を創案し、医薬品、農薬の分析に応用した。最後に塩化メチル水銀の毒性の問題をとりあげ、急性並びに慢性発症時における血漿、血球、臓器中の水銀分布を明らかにした。

以上、本研究は多孔質金属並びに多孔質金属酸化物が反応活性に富む特性に着目し、水銀、酸素などを主たる対象に新しい分析法を開拓するとともに、アルミはくの化学処理により形成させた多孔質アルミナ水和物薄層の吸着活性を利用する分離分析法を確立するなど、分析化学の分野に数々の新知見を加えたものであり、学位論文として十分価値ある内容と認める。