



# 論文内要旨

## 第1章 序論

環境試料中の微量金属元素の多元素同時定量を行なう場合に、環境試料、特に生物体試料は一般に複雑なマトリックスを有し、アルカリ、アルカリ土類元素などを非常に高濃度で含んでいるため、多くの分析方法は環境試料分析の際に妨害を受け、多元素同時定量を行なうには困難を伴う。しかし、光量子放射化分析法は、アルカリ、アルカリ土類元素に起因するマトリックス放射能の生成が低く、多くの元素に対して高感度な分析法であるため、環境試料中の微量金属元素の多元素同時定量には最適な分析法だといえる。光量子放射化分析法であれば、非破壊法であっても、多くの微量金属元素を精度よく定量することができるが、定量目的元素の分離濃縮を行なうことにより、数百  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ～数  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  という極めて低濃度で存在する元素まで、精度よく、しかも迅速に定量することができる。そこで本研究においては、光量子放射化、および放射能測定に適した固相への定量目的元素の捕集濃縮法を開発することにした。

試料溶液から固相への分離濃縮法としては、負に荷電した水溶性錯体の陰イオン交換樹脂上へのイオン交換吸着による分離濃縮法と、電荷的に中性の吸着剤上への吸着による分離濃縮法の2法について検討した。定量目的元素としては、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, および Pb の10元素を選んだ。一般的な生物試料中における Cr, Co, Ni, Y および Pb の存在量は数百  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ～数  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  であるため、非破壊法での定量はほとんど不可能であり、本研究における実試料中のこれら元素の定量値は貴重なものであるといえる。キレート試薬としては、2法に関して分子サイズが小さい方が、交換吸着による分離法の場合は、樹脂に対する交換容量が大きく、かつ、吸着による分離法の場合は、水に対する溶解性が適度にあるため、分析用試薬としては用いられた例がほとんどないトロポロン誘導体の中から、トロポロン-5-スルホン酸( $\text{H}_2\text{TrS}$ )、および2-メルカプトトロポン( $\text{HSTr}$ )をトロピリデンから合成して用いることにした。2-メルカプトトロポンに関しては、S, O-配位をするキレート試薬として、重金属元素に対する錯生成能が高いと思われるが、錯生成に関する知見が全く得られていないため、金属-S $\text{Tr}$  錯体の溶媒抽出挙動も同時に検討することとした。また、金属-TrS 錯体の交換吸着による分離法と、金属-S $\text{Tr}$  錯体の吸着による分離法の2法において、定量目的元素の捕集のための最適条件を求めたのち、それら分離法の有用性を明らかにするために、実試料の光量子放射化分析に適用した。実験方法に関しては、キレート試薬の挙動を調べるために吸光光度法を用い、 $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温室で行なった。金属錯体に関しては、RI トレーサーを用いて溶媒抽出挙動、および吸着挙動を調べた。以下2法の各々について得られた実験結果を述べる。

## 第2章 金属-トロポロン-5-スルホン酸錯体のイオン交換吸着挙動

陰イオン交換樹脂は、微細な網目構造をもつゲル型樹脂である Dowex 1-X8, 100-200

mesh, Cl 型と, 多孔性の MR 型樹脂である Amberlite IRA-900, および IRA-938, およそ 20-30mesh, Cl 型の 3 種類を OH 型にして用いた。Dowex1-X8 に対する  $H_2TrS$  についての有効交換容量として  $2.35 \pm 0.14 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH4.5) という値が得られ, 他のキレート試薬を用いた研究例と比較して, 十分に満足しうる値であった。

次に, 定量目的元素の  $TrS$  錯体について交換吸着挙動を調べた。各金属元素に対して用いた RI トレーサーは,  $^{59}Fe$  を除いてすべて東北大学電子ライナック, あるいはサイクロトロンで作成し, それらのうちのいくつかは無担体分離を行なって用いた。各元素の  $TrS$  錯体のうち,  $Cr(III)$ ,  $Mn(II)$  以外の元素については,  $H_2TrS$  濃度が金属イオン濃度のわずか50倍でも完全に錯体が捕集されることが明らかになった。本法は, 従来おこなわれているような, キレート試薬担持樹脂をあらかじめ準備して樹脂上で錯生成反応を行なわせる系と異なり, 水相における錯生成の段階を独立させて行なっている。それゆえ, 錯生成の遅い  $Cr(III)$  については,  $H_2TrS$  濃度が  $Cr(III)$  濃度のわずか30倍であっても,  $70^\circ C$  で45分間加熱しただけで錯生成を完了させることができた。また, 加熱を行なわなくても  $Cr(III)$ ,  $Mu(II)$  については, それぞれ300倍, および200倍程度用いただけでも, 錯体を完全に捕集することができた。以上の結果より, 水相の pH については5.5~8 に調整することにより, 定量目的10金属元素を同時に, しかも完全に捕集できる条件が定まった。

金属- $TrS$  錯体のイオン交換の際に妨害になる共存陰イオンの, 錯体の交換吸着率に対する影響を調べた。 $NaClO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4OAc$ , および  $NaCl$  を  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  まで共存させて,  $Zn(II)$ - $TrS$  錯体の Dowex 1-X8, Amberlite IRA-900, 938 の 3 種類に対する交換吸着挙動を調べたところ,  $NaClO_4$  は著しい妨害を示した。 $NaNO_3$  については  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  程度までは妨害はおこらず,  $NH_4OAc$ ,  $NaCl$  はほとんど妨害にならなかった。Dowex 1-X8 の場合は,  $NaClO_4$  が  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以上で錯体の交換吸着率 %R が 0 % になるのに対して, 分子ふるい効果が低い MR 型樹脂 (Amberlite IRA-900, 938) を用いると, 塩に対する選択性が低いため, %R がおよそ10%程度になることより, 共存塩の妨害を受けにくいことが明らかになった。

また, 樹脂上に捕集した金属錯体は, 硝酸, あるいは過塩素酸で完全に溶離されるため, 比色法, 原子吸光法など液体試料を分析する方法の前濃縮法にも用いることが可能であることが明らかになった。

### 第3章 金属-トロポロン-5-スルホン酸錯体のイオン交換吸着分離法を併用する生物体中の微量金属元素の光量子放射化分析

金属- $TrS$  錯体をイオン交換樹脂上に捕集する濃縮分離法を実試料の光量子放射化分析に応用した。実試料としては, 米国 NBS 配布の生物体標準試料である Spinach, Orchard Leaves, Tomato Leaves, および未知試料として, 市販の抹茶, および紅茶を用いた。定量の際に用いる比較標準試料としては, 定量目的元素の酸化物をセルロース粉末に均一に混和したものか,

あるいはポリアクリルアミドゲルをマトリックスにするものを合成して用いた。試料の乾式灰化条件、および試料中の目的元素の捕集のための最適条件を調べた。比較標準試料、および実試料を光量子放射化後、分離濃縮法を適用し、Cr, Mu, Co, Ni, Zn, Y, Zr, および Pb の 8 元素について、精度の高い定量値が得られ、NBS の公定値ともよく一致した。また、それら元素のうちの多くは、存在濃度が数  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  以下の低濃度であり、照射後 4 日以内に定量値が得られたことより、本法は有用な分析法だといえる。特に NBS 標準試料中の Zr, Y については、他に定量を行なった例が非常に少なく、本研究結果は、貴重なデータであるといえる。

#### 第 4 章 金属—2—メルカプトトロポン錯体の溶媒抽出挙動

HSTr, および金属—STr 錯体のベンゼンへの溶媒抽出挙動を調べた。比色法で調べた結果、HSTr の酸解離定数は  $\text{pK}_a=5.75$  であり、ベンゼンへの分配係数として  $\log K_{D,\text{HSTr}}=2.46\pm 0.01$  ( $\text{NaClO}_4=0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) という値が得られた。また金属錯体の抽出における  $\text{pH}_{1/2}$  から、各錯体の抽出順序は  $\text{Cu(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Zr(IV)} > \text{Mn(III)}$  であり、Co, および Mn は 3 価に酸化された状態で錯生成して抽出されていることが示唆された。Y(III) は pH 1~12 の範囲で抽出は認められず、Cr(III) については pH 6~12 の範囲で抽出率がおよそ 15% であったが、その他の金属錯体は pH 5 以上で抽出率が 100% になった。

#### 第 5 章 金属—2—メルカプトトロポン錯体の種々の吸着剤に対する吸着挙動

親水性吸着剤として Amberlite CG—400, IRA—900, IRA—938 の 3 種類、疎水性吸着剤として Amberlite XAD—2, 4, 7, およびポリエチレン粉末(メルク社製)の 4 種類を選び、水溶液中における HSTr の吸着速度、吸着容量を調べた。さらに金属錯体の吸着挙動を調べた結果、速度、および吸着容量の点から、XAD—7 樹脂が本実験の目的に適していることが明らかになった。XAD—7 に対する HSTr の吸着容量は  $66.85\pm 0.10\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  であった。XAD—7 樹脂に対する HSTr の吸着は、Langmuir 型の単層吸着をしていることが明らかになった。粒子径の異なる XAD—7 樹脂を用いた場合、粒子径が小さいほど、HSTr の吸着速度は大きくなり、それは金属錯体についても同様であった。さらに HSTr の吸着率に対する共存塩の影響を XAD—7 樹脂について調べたが、 $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , および  $\text{NaNO}_3$  を  $2\sim 5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  共存させてもほとんど妨害にならなかった。

各金属錯体の XAD—7 に対する吸着挙動は、第 4 章で明らかになった溶媒抽出挙動とよく対応した。また、抽出が認められなかった Y(III) 錯体がほぼ完全に吸着し、Zr(IV) 錯体が弱酸性側で吸着する点が溶媒抽出挙動と異なるといえる。

樹脂上に吸着した金属錯体は、エタノール、ベンゼン、メタノールなどを溶離液とした場合、バッチ法でおよそ 80% 脱離した。

本法は、高濃度の共存塩の妨害をほとんど受けることなく、pH 7~9 に調整した水相から、

多元素を同時に捕集できるすぐれた分離法であることが明らかになった。また、カラム法で行なえば、金属錯体を定量的に回収できると思われるため、放射化分析法以外の分析法への応用も可能である。

## 第6章 金属—2—メルカプトトロポロン錯体の吸着分離法を併用する生物体中の微量金属元素の光量子放射化分析

第5章で検討、開発した金属—S<sup>Tr</sup>錯体の吸着分離法を実試料の光量子放射化分析に適用した。実試料としてはNBS標準試料のOrchard Leaves、およびPine Needlesを選んだ。試料を光量子放射化後、目的元素の分離、濃縮を行なった。分離後の樹脂相の $\gamma$ 線スペクトルから、妨害元素からの目的元素の分離は充分の満足できるものであることがわかり、Cr, Mn, Ni, Zn, Y, Zr, Co、およびPbについて得られた定量値はいずれも高い精度を有し、NBSの公定値ともよく一致した。特に、Zr, Y、ならびにPine Needles中のZnについては、NBSの参考値も与えられておらず、本実験結果は信頼性の高い貴重なデータであるといえる。また、本法は、照射後試料の分離時間がわずか6時間という迅速な分離法であり、カラム法の併用により、共存塩濃度が高く、大容量の試料を処理する海水分析などにも容易に適用できるであろう。

## 第7章 総括

本研究では、2種類のトロポロン誘導体をキレート試薬に用いて、金属—TrS錯体の交換吸着分離法、および金属—S<sup>Tr</sup>錯体の吸着分離法の2法を開発し、実試料の光量子放射化分析への応用を行ない、信頼性の高い定量値を得ることができた。本研究で得られた結果より、イオン交換、および吸着における、固相と吸着種の親和性の重要性を示唆する知見が得られ、新しい分離濃縮法を行なう際に、固相と、キレート試薬の選択に有用な知見を与えることができるものと思われる。また、イオン交換、および吸着における共存塩の影響は本研究ではじめて明らかにされたものである。また、HSTrをキレート試薬としてはじめて用いて、金属錯体の溶媒抽出挙動を調べたが、従来用いられているキレート試薬と同様に、HSTrが分析試薬として使用でき、しかもすぐれたものであることを明らかにした。さらに、生物体のような、高濃度の塩が共存する複雑なマトリックスの試料に対して、これら吸着分離法を適用した例はまだまだみられず、本研究の独自性は高いものと信じられる。

## 論文審査の結果の要旨

山下美智子提出の論文は、微量金属元素の分離濃縮法の開発ならびに応用に関する研究であり、これまで分析化学的関心の持たれなかったトロポロン誘導体を錯形成試薬として、金属イオンをトロポロン誘導体錯体の形で種々の吸着剤に捕集濃縮する点に特徴がある。

論文は7章からなり、第1章序論においては、微量金属元素の多元素同時定量における濃縮法の併用について、その意義を論ずるとともに、これまで知られている方法の問題点を指摘し、新たな方法を開発する必要性を論じている。第2章では、水溶性金属錯体を生成する試薬としてトロポロン-5-スルホン酸( $H_2TrS$ )をとり上げ、種々の金属イオンの $TrS$ 錯体について陰イオン交換樹脂への吸着挙動を詳細に調べたうえで、適当な水相条件のもとでは、10種に及ぶ金属元素を同時に、しかも定量的に樹脂上に濃縮し得ることを明らかにした。これらの知見は、第3章で生物体試料の光量子放射化分析に併用する定量目的元素濃縮法として応用されており、本法の濃縮法としての有効性を実証した。

続いて、著者は、疎水性錯体を生成する試薬として、2-メルカプトトロポロン( $HSTr$ )に注目した。

まず第4章で金属- $STr$ 錯体の溶媒抽出挙動を論じたのち、第5章で多種類の樹脂への金属- $STr$ 錯体の吸着挙動を論じている。疎水性樹脂上に $HSTr$ がLangmuir型単分子層吸着することを示すとともに、疎水性樹脂上への金属- $STr$ 錯体の吸着挙動が、多くの例において、その溶媒抽出挙動と類似していることを明らかにした。

ここで得られた知見は、続く第6章で生物体試料の多元素光量子放射化分析に併用される濃縮法として応用され、濃縮法としてきわめて有効であることを実証した。

本研究は、これまで分析化学的応用例のほとんどないトロポロン誘導体が、金属イオンを固相上に濃縮する目的に有用であることをはじめて明らかにしたのにとどまらず、微量金属元素の分離濃縮法として、さらに発展し得る可能性を示すものとしてその意義は大きい。これらのことは、著者が自立して研究活動を行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。よって山下美智子提出の論文は理学博士の論文として合格と認める。