

氏名・（本籍）	わか 若	まつ 松	よし 義	のぶ 信
学位の種類	博 士（理 学）			
学位記番号	理 第 1 0 0 6 号			
学位授与年月日	平 成 5 年 1 月 27 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
最終学歴	昭和42年3月 弘前大学文理学部卒業			
学位論文題目	ジヒドロキシアゾ系有機試薬を用いる金属イオンの高感度吸光光度定量法に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男                      教 授 菅 原 賢 二 教 授 庄 野 安 彦			

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 ジヒドロキシアゾ系有機試薬の吸収曲線と酸解離定数
- 第3章 BDASと金属イオンとの反応性
- 第4章 界面活性剤の影響
- 第5章 BDASを用いる金属イオンの吸光光度定量
- 第6章 DAS, MDAS, DHABを用いる金属イオンの吸光光度定量
- 第7章 結論

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

金属イオンと有機試薬との反応により着色した錯体を利用する金属イオンの吸光光度定量法は精度が高く操作が簡単であることから微量元素の分析法としてなお現在有用である。しかしながら定量感度および選択性の面で他の分析法に劣る欠点がある。この欠点を補うため錯体生成時にミセル形成能を有する第4級アンモニウム塩を添加する方法がある。これによると金属-有機試薬-第4級アンモニウム塩の系からなるモル吸光係数の増大した水溶性イオン会合体が生成する。有機試薬としてはスルホフタレン系の試薬が多用されており、この会合体を利用すると高感度な金属イオンの吸光光度法が可能となる。

すぐれた金属イオンの発色試薬として古くから多数知られておりながら上記の系のような水溶性イオン会合体としてはほとんど研究されていないアゾ基を含む有機試薬、特にそのなかでも研究例の少ない隣接する2個の酸素を配位原子とするジヒドロキシアゾ系有機試薬に着目した。本研究はこの試薬の酸解離定数、およびこの試薬と金属イオンとの反応により生成する錯体に対する第4級アンモニウム塩の効果を明らかにして、新しい高感度な金属イオンの吸光光度定量法の開発を目的とする。

## 第2章 ジヒドロキシアゾ系有機試薬の吸収曲線と酸解離定数

ジヒドロキシアゾ系有機試薬としては3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン (DHAB), DHABのフェニル基の4位にスルホン酸基を導入した3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (DAS), およびアゾ基に対して2の位置にメチル基, 塩素, 臭素をそれぞれ導入した2-メチル-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (MDAS), 2-クロロ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (CDAS), 2-ブロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (BDAS)を合成して用いた。MDAS, CDASは本研究で初めて合成された。

本研究では第4級アンモニウム塩として純度のよいことで知られている塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTMAC)を主に用いた。CTMAC存在下および非存在下でこれら有機試薬の酸解離定数 (pK)を求めた。CTMAC存在下ではpKの値が小さくなり、有機試薬の酸解離を促進することが明らかとなった。また、酸解離の促進は臨海ミセル濃度の低い第4級アンモニウム塩ほど低濃度からみられた。酸解離に対する有機試薬の置換基の効果は第4級アンモニウム塩の有無に関係なくハメット則に従うことが認められた。

## 第3章 BDASと金属イオンとの反応性

第4級アンモニウム塩存在下および非存在下で2価から6価までの二十数種の金属イオンとBDASとの反応性について検討した。本論文では第4級アンモニウム塩が存在しない場合の有機

試薬と金属イオンとが反応して生成する錯体を二元錯体，第4級アンモニウム塩存在下で生成するイオン会合体を三元錯体と称する。第4級アンモニウム塩としてはCTMACを用いた。BDASはアルカリ金属，アルカリ土類金属を除く多数の金属イオンと反応して金属-BDASからなる水溶性の陰イオン性二元錯体を速やかに生成する。この錯体生成時に低濃度のCTMACを共存させると水に難溶性の金属-BDAS-CTMAC系からなる三元錯体を生成する。CTMAC濃度を増すことによりその沈殿は可溶化される。この可溶化された三元錯体の化学的性質を二元錯体と比較すると次のようなことが明らかになった。

1 三元錯体の吸収の増大となるpH領域は二元錯体のそれに比べていずれの金属イオンもpHで1から2程度酸性側に移動する。2価の遷移金属ではCTMACの有無にかかわらず錯体の生成するpH領域がIrving-Williamsの序列に従う傾向がみられた。

2 三元錯体の見掛けのモル吸光係数は二元錯体のそれに比べて2から3倍程度増大する。同時に三元錯体の吸収極大波長は二元錯体のそれより20から40 nm程度長波長側に移行する。ランタノイド系の三元錯体は金属イオンのイオン半径が大きくなるに従い，錯体の見掛けのモル吸光係数が大きくなる。

3 三元錯体中の金属と有機試薬の組成比は同じpHで生成する二元錯体のそれに比べて有機試薬の金属に対する組成比が増大する。

更に，CDAS，DAS，MDASなどの有機試薬を用いてCTMAC存在下および比存在下で数種の金属イオンとの反応性を明らかにした。

#### 第4章 界面活性剤の影響

界面活性剤は陽イオン，陰イオン性，両性あるいは非イオン性に分類されているが，今まで本研究で用いた第4級アンモニウム塩は陽イオン性界面活性剤であり，その臨界ミセル濃度(cmc)は水溶液中では報告されているものの水溶性三元錯体を生成する実験条件下では明らかでない。第4級アンモニウム塩の一つであるCTMACについて表面張力法でcmcを求めた。水溶性三元錯体の生成する条件下ではcmc以上のCTMACを用いていることを確認した。また，BDASに対するCTMACの作用を組成比の面から検討した。BDASとCTMACは電気的に中性なイオン会合体の沈殿を生成して，その組成比を変えることなくCTMACの形成するミセルに可溶化されることを明らかにした。更に，BDASと数種の金属-BDAS二元錯体に体する陰イオン性，非イオン性，およびCTMACと類似の第4級アンモニウム塩の効果について，これら存在下での吸収極大波長とモル吸光係数から調べたところ第4級アンモニウム塩の効果が著しいことを認めた。

#### 第5章 BDASを用いる金属イオンの吸光光度定量

有機試薬としてBDAS，第4級アンモニウム塩としてCTMACをもちいてCu(II)，Pb(II)，Fe(III)，Ti(IV)，Mo(VI)，W(VI)およびCr(VI)について三元錯体を利用するそれぞれ

の金属イオンの吸光光度定量法を確立した。ただし Cr (VI) の場合は CTMAC を存在させないで Cr (VI) と BDAS との反応を利用した。Cu (II), Pb (II) の場合にはホウ酸イオンを共存させることにより感度の増大を試みた。これらの金属イオンの定量法は錯体のモル吸光係数がすべて  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$  以上で感度が高い。また、それぞれの金属イオンの定量の場合、妨害する金属イオンに対して隠蔽剤を用いることができる。

## 第6章 DAS, MDAS, DHAB を用いる金属イオンの吸光光度定量

Al (III) -DAS-CTMAC および Zr (IV) -MDAS-CTMAC 三元錯体を利用する Al (III) および Zr (IV) の定量法, Mo (VI) -DHAB 錯体の抽出を利用する Mo (VI) の定量法をそれぞれ確立した。Al (III) の定量法では選択性に欠ける欠点があるが三元錯体のモル吸光係数は  $8.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$  と高感度である。Zr (IV) の定量法では最高の感度といわれているアルセゾナⅢ法に匹敵する結果が得られた。Mo (VI) -DHAB 錯体はニトロベンゼンに速やかに抽出される。抽出された錯体を Mo (VI) の吸光光度定量法に利用したところ、定量を妨害する金属イオンが少なく、錯体の見掛けのモル吸光係数が  $10^5$  のオーダーとなり今まで報告されたことのない高感度な定量法となった。

## 第7章 結論

本研究で初めて第4級アンモニウム塩存在下ジヒドロキシアゾ系有機試薬が用いられ、2価から6価までの一連の金属イオンについて三元錯体の生成する pH 領域や錯体の組成などの化学的性質が系統的に調べられ、第4級アンモニウム塩の形成するミセルの効果の著しいことがわかった。これらのことから他の有機試薬あるいは既存の陰イオン性二元錯体に対してもミセル効果を拡張できると考えられ、更に新しい高感度な金属の吸光光度定量法が可能と思われる。

## 論文審査の結果の要旨

微量金属イオンの定量法として、金属イオンと有機試薬との反応により生成する有色の錯体を利用する吸光光度法は、多くの研究が行われており、信頼性の高い有用な定量法として今日でも広く用いられている。しかしなお定量感度や選択性については不十分なため、本研究では、新しい有機試薬を合成し、さらに錯体生成時にミセル形成能を有する第4級アンモニウム塩の効果に着目し、金属と有機試薬および第4級アンモニウム塩からなるモル吸光係数の大きい水溶性イオン会合体を利用する新しい吸光光度定量法について研究を行った。

有機試薬としては各種の置換基などを導入した数種のシヒドロキシ系有機試薬を合成精製し、塩化エチルトリメチルアンモニウムの存在下および非存在下で、これらの有機試薬の吸収曲線および酸解離定数を求め、この様な第4級アンモニウム塩が存在すると酸解離定数が大きくなること、およびこの現象が第4級アンモニウム塩の臨界ミセル濃度に関係することを明らかにした。次いで2価から6価までの多数の金属イオンと有機試薬の反応条件や錯体組成について検討した。このとき第4級アンモニウム塩が存在すると、はじめに水に難溶性の3元錯体を生成するが、これは第4級アンモニウム塩の濃度を増すことにより可溶化される。このような3元錯体の吸収が最大になるpH領域は、アンモニウム塩が存在しないときに比べ酸性側に移動する。またみかけのモル吸光係数も増大する。中心金属に着目すると、ランタノイド3元錯体のモル吸光係数は、そのイオン半径が大きくなるほど増大する傾向が見られた。第4級アンモニウム塩の効果については、はじめに生成する金属錯体と第4級アンモニウム塩とのイオン会合体がその組成比を変えることなく、ミセルに可溶化する機構を明らかにした。

これらの検討をもとに、主に第4級アンモニウム塩の存在下において、各有機試薬による数種の金属イオンの吸光光度法における共存元素の影響を調べ、これらの金属イオンの定量法を確立した。その結果従来用いられてきた他の系の有機試薬による定量法に比べ、高い感度を有する有用な吸光光度定量法であることを、実試料についての分析例と共に示した。

以上のように本論文は新しい有機試薬と非常に多くの金属イオンの反応性や、界面活性剤の役割や効果について詳細に研究し、ここで研究した系がいくつかの特徴を有することを示したものであり、今後の吸光光度定量法の発展に貢献するところ大である。これらの成果は著者が自立して研究活動を行うに十分な能力と高度の学識を有することを示している。よって若松義信提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。