

	みずぐち ひとし
氏 名	水 口 仁 志
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 論 文 題 目	配位不飽和型金属錯体の特性を利用する 微量金属イオンの高性能目視分析法の開発と応用
指 導 教 官	東北大学教授 奥脇 昭嗣
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 宮野壮太郎 東北大学教授 秋葉 健一

論文内容要旨

生体や環境中の微量金属イオンの動態と機能が人間や植物の健康との関連で大きな問題となっている。これらを詳細に理解するためには、現場でのスクリーニングやモニタリングを可能とする迅速、かつ簡便な分析手段が必要不可欠である。これまで普及してきた黒鉛炉原子吸光分光法 (GF-AAS) や誘導プラズマ発光分光法 (ICP-AES) は、マトリックス共存下で被る計測上の制約が多く、環境への負荷やコストの問題等、必ずしも上記のニーズに十分に応えるものではない。本論文は、環境分野や医療分野などの実際の分析現場で要求される迅速性、簡便性、および低コストという現実ニーズに対し、人間の目の持つ明るさや色調の違いに関する優れた識別能力を駆使し、環境負荷の低い『その場分析型』の方法を開発して、装置依存型の分析法では越えられない技術的な障壁を突破することを目的として行った研究をまとめたものである。

本研究では、(1) アルミニウムイオン特異的目視蛍光検出法、および (2) 微量金属イオンの限界値濃度目視検出法の開発にそれぞれ成功した。いずれも簡便性、コストパフォーマンス、および低環境負荷の点で、現在の分析現場で求められているニーズを十分満足できる機能を有している。これらの計測法構築のキーとなる着想は、配位不飽和型金属錯体の持つ特性の発見にあり、本研究の大きな特色である。前者においては、多数の配位水分子に由来する強い親水性と、配位子であるジヒドロキシアゾベンゼン (DHAB) に由来する親油性のバランスのとれた構造を持つアルミニウム (III) -DHAB 1:1 配位不飽和錯体が、オクタデシルシラン化 (ODS) シリカを固定相、および無水の有機溶媒を移動相とする薄層クロマトグラフィー (TLC) において、特異的にスポット原点に固定されることを見出し、特異的なアルミニウムイオン検出システムの構築に成功した。後者では、二官能性呈色試薬と金属イオンとの反応で、金属イオン濃度の 2 乗に依存して生成する 2 核配位不飽和錯体 ($M_2L : [M_2L] = K [M]^2 [L]$ (K は平衡定数)) が、金属イオンが過剰となる濃度領域である $1 < [M]_T / [L]_T < 2$ の狭い範囲において、急激に溶液内の主要化学種、かつ最終化学種となる性質に着目し、これによって金属イオン濃度の目視閾値判定機能が発現する化学システムの設計に成功した。このように、本研究では、上記の非対称配位子場が生み出す錯体化学種の新しい物性と、それを利用する計測法開発という学術・技術両面において極めて重要な知見を与えた。

第一章 序論

本研究の背景, 目的, および社会的意義, さらに目視分析を目的とするシステムの設計指針について, 先行研究の概説を交えて述べた。

第二章 薄層クロマトグラフィーを用いるアルミニウムイオンの特異的蛍光目視検出

アルミニウムイオン特異的高感度目視蛍光検出法の開発について述べた。アルミニウムイオンは, アルツハイマー痴呆症や腎透析症のアルミニウム骨症・脳症, さらには酸性雨に伴う土壌化学問題と関連があるが, マトリックス共存下では原子分光学的手法が不得意とする元素の一つである。本研究では, 速度論的識別(分離場における錯体の選択的分解反応特性による分別)の観点から, 逆相分配薄層クロマトグラフィー(RP-TLC)を用いる特異的な目視検出法への展開を行った。その結果, 移動相に無水の有機溶媒(例: アセトン)を用いたとき, アルミニウムイオンと 2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン(DHAB)の 1:1 錯体(親水性部分と疎水性部分を持つ非対称性構造の配位不飽和錯体)が**特異的に ODS シリカ薄層プレート上のスポット原点に残って分離検出される**ことを発見した(図 1)。

このアルミニウム-DHAB 1:1 錯体($[Al(dhab)]^+$)に対する特異性は, 次に示す特性が同時に発現した協同効果によるものである。

① 錯体の分解反応速度特性

- 蒸発乾燥の際の組成変化 ($[Al(dhab)_2]^+ \rightarrow [Al(dhab)]^+$)
- TLC 分離において過剰の DHAB と離れた後も, 1:1 錯体は分解することなくスポット原点に安定に存在できる

② 電荷選択性

本検出システムでの金属錯体のうち, アルミニウム錯体だけがカチオン種となり, ODS シリカにおける残存シラノール基由来の負電荷点との間の静電引力によって固定相との強い親和性が発現する。

③ 有機溶媒への非溶解性

アルミニウム-DHAB 1:1 錯体($[Al(dhab)]^+$)は, 多数の水分子が配位することによって由来する親水性部分と, 配位子である DHAB に由来する疎水性部分をあわせ持つ非対称性構造の配位不飽和錯体である。そのため, この錯体の作るイオン対は, 移動相である無水の有機溶媒に不溶となるため, 特異的にスポット原点に固定される。

さらに, 試料溶液を予めエタノールを少量含む水系の溶液として調製して, 表面が撥水性である ODS シリカ薄層プレートへのスポットの際に液滴の状態として, これを蒸発乾燥させてスポットの広がりを防ぎつつ濃縮することで, 再現性良く, かつ一様な円盤状に分析対象をスポットできた。従って, 上記の分離, および濃縮の両者の手法を組み合わせることで, アルミニウムイオンを特異

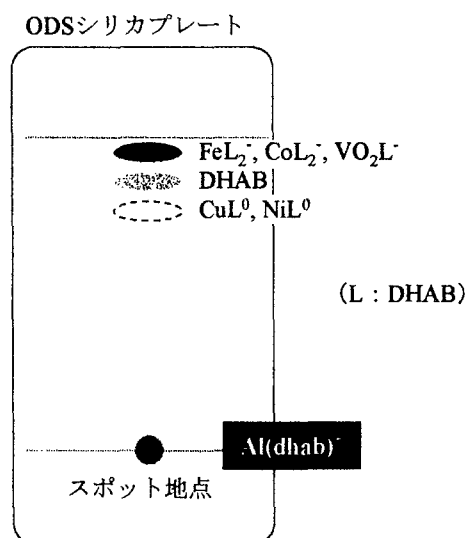


図 1 金属-DHAB錯体のTLC挙動

試料溶液 コバルト(II), アルミニウム(III), バナジウム(V), ニッケル(II), 亜鉛(II), 銅(II), マンガン(III), 鉄(III)イオン 各 $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[DHAB]_T = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 6.8 (HEPES-NaOH), エタノール 20 vol%。
移動相: アセトン, 固定相: ODSシリカ, 展開距離 1.5 cm。

的、かつ高感度(目視法, 反射蛍光法ともに検出限界: $1 \mu\text{g L}^{-1}$)に検出できる手法の開発に成功した。

第三章 アルミニウムイオン特異的目視蛍光検出法の応用

第二章で開発したアルミニウムイオン特異的目視蛍光検出法を実試料への適用について述べた。本研究では、河川水、水道水、茶試料中のアルミニウムイオン、および岩石表面の置換性アルミニウムの定量を試みた。環境水中、および生体試料中のアルミニウムイオンの定量は、透析痴呆などの種々の神経疾患や酸性雨に伴う土壌化学問題との関連で重要であり、また、茶樹は、高濃度のアルミニウムを生体内に蓄積する生態的特徴を有し、その集積機構の解明は植物生理学上興味深いテーマである上、喫茶習慣とアルミニウムの挙動の関係を解明することも重要な課題である。このようなテーマに取り組む実際の分析現場では、迅速、簡便、かつ低コストである手法が必要である。これらの試料中のアルミニウムイオン濃度を本法により測定した結果は、河川水標準物質においては保証値と一致し、また、その他の試料についても、GF-AASの結果と良好に一致した。これにより、本法の実試料へ適用性が確認され、環境分野や、生化学分野等における上記テーマに取り組む上での有用なアルミニウムスクリーニング法であることを実証した。

第四章 二官能性呈色試薬を用いる微量金属イオンの限界値濃度目視検出法の開発

二官能性呈色試薬を用いる微量金属イオンの限界値濃度目視検出法の開発について、金属錯体の生成平衡、および溶液のスペクトル特性の両面から検討して、この閾値判定機能を発現させるためのシステムの設計指針を述べた。実際の分析現場では、法律や環境基準等で定められている許容濃度(限界値)について、その前後を正確に判断することが重要である。本研究では、この金属イオンの限界値前後を溶液の明らかな色の違いで表現できる方法を開発して、上記ニーズに応えることを目的とし、一つの分子内に独立した複数の配位部位(金属イオンに対する結合サイト)を持つ二官能性呈色試薬(図2)の物性に着目した。この種の分子と金属イオンとの反応では、金属イオンが過剰となる濃度領域で2核配位不飽和錯体(M_2L)が金属イオン濃度の2乗に依存して生成する。金属錯体の安定度定数が十分に大きく、かつ $K_{21} < K_{11}$ であるとき、2:1 錯体(M_2L)は $1 < [M]_{\text{T}}/[L]_{\text{T}} < 2$ となる金属イオンの狭い濃度領域において、急激に溶液内の主要化学種、かつ最終化学種となるという平衡論的な性質を持つ。すなわち、2:1 錯体(M_2L)が主要化学種として登場する前後で、明らかに異なるシグナルが得られる可能性があること意味する(図3)。さらに、可視光領域で、2:1 錯体(M_2L)の持つスペクトル特性(吸収極大波長、およびモル吸光係数)が、他の金属錯体(1:1 錯体等)や、遊離の発色試薬のそれらと大きく離れているとき、この平衡特性が直接溶液の色に反映される。その結果、金属イオン濃度の僅かな違いが、溶液の色の明らかな違いとして表現される。また、

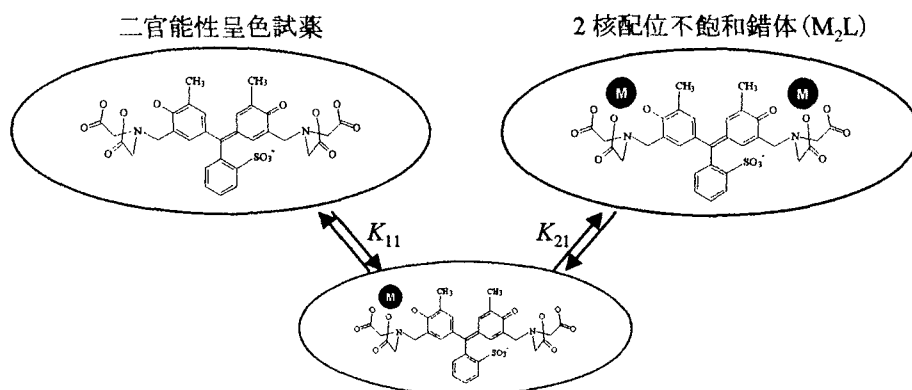


図2 二官能性呈色試薬と金属イオンの反応

このような金属イオン濃度についての急激な変色領域は、発色試薬の濃度だけ設定することができるので、分光器や検量線、カラーサンプル等を必要としない、極めてシンプルな目視判定のためのシステムとなる。

これまでに、2:1 錯体を生成し得る試薬は、スルホフタレイン系金属指示薬を中心に多く知られているが、上記の平衡特性を、微量金属イオンの限界値前後での目視閾値判定法として用いる着想に到達した例は皆無である。簡易、かつ信頼性の高い閾値判定法は、実際の分析現場における切実なニーズであり、本研究で提案する手法は、これに応えるための新しい化学的なアプローチである。

本研究が契機となって、これら既存の有機試薬群から新たな分析化学的機能が引き出されるものと期待される。

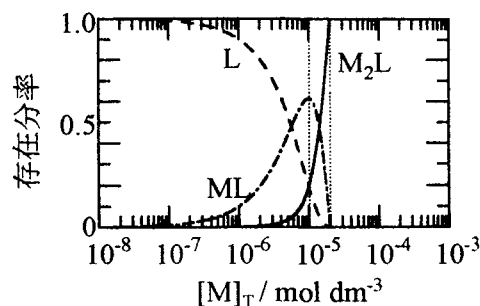


図3 金属イオン濃度と錯体化学種の存在分率の関係; $[L]_T = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{Log } K_{11} = 11$, $\text{Log } K_{21} = 10$;
----- : L, - · - · - : ML, — : M_2L .

第五章 キシレノールオレンジを用いる鉄(III)イオンの限界値濃度目視検出法の開発

第四章で示した閾値判定システムの設計指針をもとにして、最も汎用性の高い試薬の一つであるキシレノールオレンジ(XO)を用いて、鉄(III)イオンの限界値濃度検出機能について検証した。鉄(III)-XO 2:1 錯体(Fe_2XO)の吸収極大波長が、他の金属錯体、および発色試薬である XO のそれから大きく離れており、第四章で設計したシステムが実現できる可能性がある。pH 2 におけるこの錯体システムの平衡を解析した結果、 $1 < [\text{Fe}]_T / [\text{XO}]_T < 2$ において 2:1 錯体(Fe_2XO)の存在分率は急激に変化していることを実在系として示すことができた。さらに、この領域において 2:1 錯体(Fe_2XO)が主要化学種となる前後で、限界値を超過している場合の溶液の色は青紫色、限界値以下である場合にはその他の色(黄色、または褐色)として区別できることがわかった。鉄(III)イオン濃度についての変色領域は XO 濃度だけで設定することができる。内径 13 mm の試験管を使用する場合、XO 濃度が設定できる範囲は溶液の色(黄色-青紫色)を肉眼で認識のできる下限値である $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の領域であった。さらに本法を用いることで、水道法、および環境基準で定められた鉄イオン許容濃度である 0.3 mg L^{-1} ($5.4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$)前後において、水道水、河川水それぞれについて鉄イオン濃度の目視閾値判定に適用し、本法の実用性を示した。

第六章 総括

総括を行うとともに、本研究の特色、および学術的な意義について述べた。

論文審査結果の要旨

化学システム論的アプローチは、これからの技術に求められる要件，すなわち簡便性とコストパフォーマンスの高さ，さらには環境への負荷が小さいという特性のすべてを満たす高性能簡易計測法の体系を実現する上で極めて重要である．本論文は，実際の分析現場でのニーズの持つキーポイントを明らかにし，高度な識別機能を有する人間の目を計測システムに取り入れることで，分析機器を一切用いない新たな方法を開発したものであって，全文六章からなっている．

第一章は序論であって，本研究の目的と意義，および人間の視覚機能を利用する簡易型の分析法の設計指針について，先行研究の概説を交えて述べている．

第二章では，ランニングコストの低い薄層クロマトグラフィーを用いて，アルミニウムイオンを特異的，かつ高感度（検出限界 1 ppb）に目視で蛍光検出できる方法の開発に成功した成果について述べている．

第三章では，前章で開発した手法を，河川水，水道水，および茶試料に適用し，共存物質の影響を受けることなく，迅速，簡便，かつ低コストなアルミニウムイオンのスクリーニング法として有用であることを示した．

第四章では，2 官能性呈色試薬と金属イオンの錯形成反応における金属イオン過剰の条件で生成する 2 核配位不飽和錯体の非線形的な平衡特性に着目して，金属イオンの狭い濃度領域 ($[M]_T = [L]_T \sim 2 [L]_T$) で鋭敏な変色を伴う，新しい目視閾値判定法を考案している．

第五章では，前章での設計指針に基づいて，キシレノールオレンジと鉄(III)イオンとの反応を解析して，目視閾値判定法としての信頼性とその有用性を検証するとともに，河川水，および水道水中の 0.3 ppm 前後の鉄(III)イオンを，黄⇄青紫色で判定できることを示した．

第六章は総括である．

以上要するに，本論文は，微量金属イオンの計測法に関連し，今までほとんど手つかずであった一群の配位不飽和錯体の持つ化学的特性のいくつかを明らかにし，これを人間の目の持つ高度な判断力を原点に置く計測手法を巧みに支援する化学システムとして完成させたものであり，計測化学と応用化学の発展に寄与するところが少なくない．

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める．