

| | |
|-----------|--|
| 氏名 | えん どう まさ とし 遠藤昌敏 |
| 授与学位 | 博士(工学) |
| 学位授与年月日 | 平成10年 6月10日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第2項 |
| 最終学歴 | 昭和63年3月 山形大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程 修了 |
| 学位論文題目 | 金属錯体の速度論的特性を用いる微量金属化学種の高機能計測法に関する研究 |
| 論文審査委員 | 主査 東北大学教授 四ツ柳 隆夫 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学教授 秋葉 健一 |

論文内容要旨

多種多様な分野において科学技術が発展するに伴い分析対象も多様化しており、簡易な前処理で超微量な物質を定量できる高感度かつ高選択的な分析法の開発が望まれている。併せて簡便性、迅速性、低コスト、低環境負荷など要求される条件も年々増加している。このように平衡論のみでは解決できない分析的課題に対する速度論的手法の導入の重要性が指摘されており、新しい発想に基づく速度分析法の開発および簡易化が望まれている。反応速度分析法は、化学反応に伴う物質変化の速度を測定することによって目的成分の定量を行うものであり、類似した性質の化学種の逐次あるいは同時定量に有用な触媒を用いない反応速度分析および簡易な装置で高感度の定量が可能な触媒を用いる反応速度分析とに分類される。反応速度分析法は感度、選択性に優れているが、定量に速度定数を必要とするなど煩雑な面が多く、汎用化されてはいない。

本論文では、物質分離およびシグナル分離が困難な化学種の状態分析に速度論的分離の概念を適用し、速度定数を用いない鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの単一配位子による同時定量法を提案した。また、鉄(II)イオンの酸化に対する呈色試薬の促進効果および反応系の制御因子を検討し、高感度の計測系を開発した。上記の測定法はフローインジェクション分析に適用できることを明らかにし、簡易計測系への展開を行った。さらに、環境試料中の鉄(II)および鉄(III)の状態分析に適用し、試料の分解および保存条件を明らかにした。一方、超微量成分の化学反応に対するシグナル変化を化学増幅することにより、高感度検出を行う高機能速度分析法を確立した。金属錯体の酸化分解反応に対して、分解過程で遊離した金属イオンが触媒作用を示す自己触媒分解反応を明らかにし、 10^{-9} Mレベルのコバルトイオンの定量を可能とする定感度計測システムを構築した。また、この自己触媒反応は多様な影響因子の指示システムとなることを明らかにした。さらに、自己触媒分解反応における急激な退色反応を利用する簡易目視計測法を開発した。本論文は以上の成果をまとめたもので全編7章からなる。

第1章 緒論

本章では、反応速度を用いる分析法に関する研究の背景および目的を述べた。

第2章 o-ジヒドロキシ芳香族化合物を速度論的分別試薬とする鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの分別定量

本章では、カテコール系キレート試薬のタイロンが鉄(III)イオンと瞬時に呈色錯体を形成すると同時に鉄(II)イオンの酸化を促進する性質を利用して、鉄(II)および鉄(III)イオンの分別定量を行う反応速度差分析法について検討した。鉄(II)イオンの酸化反応は一定の条件下で一次反応に従うことに基づいてデータのプログラム解析を行い、添加直後の吸光度(A_0)と平衡時の吸光度(A_e)を算出し、対応する鉄(III)イオンと全鉄を定量できることを明らかにした。

一方、低pH域では鉄(II)イオンの酸化反応が遅く、試薬の添加直後における吸光度(A_0)はプログラム解析を行うことなく直読できた。また鉄(III)錯体では等吸収点が存在するため広いpH範囲で計測が可能であった。酸化速度の制御により鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの分別定量の簡易化を達成できた。

配位子のカテコール誘導体が鉄(II)イオンの酸化促進に関与する機構を検討し、以下のことを明らかにした。①溶液のpH、溶存酸素、呈色試薬濃度は鉄(II)イオンの酸化速度に支配的に影響を及ぼした。タイロン溶液は高いpH領域では空気酸化を受け、セミキノンを経てキノンを生成した。鉄(II)イオンの酸化反応は銅(II)イオンの共存下で促進され、酸化型タイロンに起因する吸収ピークが出現した。以上のことより、タイロンとその酸化型化学種間に存在する可逆的な酸化還元平衡が、鉄(II)イオンの空気酸化を促進すると推論した。②ニトロ基、アルデヒド基等の電子吸引性の置換基を導入したカテコール誘導体は還元体型の存在する割合が多く、鉄(II)イオンの酸化に大きな促進効果を示した。電子供与性の置換基を有する試薬は促進効果が小さかった。③酸化促進作用を示すキレート試薬の共通点は、鉄(III)イオンに対する選択的な呈色錯体の形成能、芳香環に直接結合しキノイド構造の形成が可能な配位酸素原子の存在であった。

得られた反応速度差分析の設計指針に基づき、測定系の最適化を行った。その結果、ppbレベルでの鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの分別定量が可能となった。

第3章 反応速度差を利用するフローインジェクション分析法による鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの分別定量

フローインジェクション分析法(FIA)は、化学反応の制御および計測をすべて細管内で行うことが可能であり、多数の試料を迅速かつ精度よく分析できる点で反応速度差分析の測定手段として有効である。本章では、第2章で開発した鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの反応速度差吸光分析法をFIA測定へ適用するための条件について検討した。発色溶液をキャリアーとし、試料が検出器に到達した際にバルブを切り替えて閉回路とする循環流路系を作製し、分別定量の可能性を明らかにした。また、流路内の2カ所にサンプルチューブを組み込み、中間に反応コイルを配置した同時サンプリング直列流路により計測を行い、フロー系での酸化速度制御因子を調べた。溶液内では配位子濃度、pH、共存銅イオンにより、速度の制御が可能であり、外部からの紫外線照射は酸化促進に有効であることを明らかにした。以上の検討によってフローインジェクション分析系による反応速度差分析の自動化を達成した。

第4章 環境試料中の鉄(II)および鉄(III)の状態分析

前章までは鉄(II)イオンの酸化速度を制御する方法について検討し、鉄(II)イオンおよび鉄(III)イオンの速度差分析法の設計およびシステムの性能向上を行った。酸化状態の異なる化学種の分別定量法は、環境化学、地球化学、生物化学的に重要であり、その応用研究の果たす役割は大きい。本章では、開発した反応速度差-吸光度分析法を地下水、地質試料などの環境試料中の鉄(II)および鉄(III)の計測に適用した。地下水試料水は、pH1.4以下に保つことにより酸の影響を受けず、2週間後においても鉄(II,III)の濃度変化は認められないことを明らかにした。また、pH4.0の保存条件において、配位能の低い硝酸系では鉄(II)イオンの酸化は緩慢であるが、硫酸および塩酸溶液中では鉄の溶存状態が急激に変化し、鉄(II)イオンの酸化が加速度的に進行することを実証した。深層地下水に含まれる鉄は、ほぼ全量が二価の鉄イオンとして存在し、水酸化物の状態で存在する鉄(III)は微量であった。

岩石試料の分解に用いる鉱酸は、フッ化水素酸と硫酸の混酸が最適であり、非加熱の条件下では試料分解時に鉄(II)イオンの酸化が進行しないことを確認した。また、試料の分解処理に、電子レンジによる短時間の分解法が効果的であることを明らかにした。

以上のことより、本測定法が溶存状態あるいは酸化状態の異なる実試料の分析に実用的であることが実証できた。

第5章 自己触媒反応を利用する超微量金属元素の定感度計測および影響物質の定量

前章までは、反応速度差を利用する二成分の同時定量法について述べた。本章では、反応速度分析における簡易な超微量計測に増幅反応を利用する新規な指示システムを開発した。コバルト(III)-ピリジルアゾフェノール錯体(Co(III)-5-Br-PAPS)の自己触媒分解反応特性に基づく、コバルト(II)イオンの高感度定量法を構築し、さらにこの反応を指示系とする影響因子の定量法について検討した。置換不活性なCo(III)-5-Br-PAPSがペルオキソー硫酸塩によって酸化分解される際の吸光度-時間プロファイルは、自己触媒反応に特有のS字曲線を示し、変曲点までの経過時間は添加するコバルト(II)イオン濃度に依存することを明らかにした。この際、検出感度はコバルト(II)イオンの初濃度に左右されず、一定となる性質を示した。最適化した測定条件では、 10^{-9} Mレベルのコバルト(II)イオンの定量が実現できた。また、過剰の配位子濃度を变化させることで変曲点までの経過時間を制御できることを見出し、コバルト(II)イオンの定量範囲を変更できた。次に、反応速度式を求め、シミュレーションにより実測値の解析を行い速度定数を求めた。さらに、有機酸、臭化物イオンなど分解反応速度に対する影響物質も定量可能であることを明らかにした。

第6章 自己触媒反応を用いるコバルト(II)イオンの簡易目視定量

前章では、自己触媒分解反応を指示反応とするコバルト(II)イオンの定感度計測システムについて述べた。自己触媒反応は誘導期間ののちに急激に反応が進行するため、有色の反応系では、反応の進行を目視で追跡

可能である。本章では、コバルト錯体の自己触媒反応を利用する超微量分析法の簡易目視化について述べた。酸化分解速度を増大することによって退色に要する時間が数秒間となり、目視での終点判定が行えた。この測定法は、滴定試薬を添加する代わりに時間によって滴定を行う速度論的滴定法と見なすことができる。反応スケールの検討を行い、通常のフラスコ試料量(20 mL)からスポットサイズ(10 μ L)まで幅広い容量で定量が可能であることを明らかにした。コバルト(II)イオンを測定対象とした場合、 10^{-9} M レベルつまり数十pptレベルの定量が肉眼とストップウォッチで可能であることが示された。

第7章 総括

本章は、本論文の総括であり、計測システムの構築に反応速度を用いることによって新しい測定系が実現可能であることを明らかにした。

審査結果の要旨

金属分析における分光学的方法にはその感度と選択性に関して固有の限界が存在し、かつ、化学種の溶存状態別分析が困難である。本研究は、金属錯体を用いる速度論的な手法によってこれらの問題の解決に挑戦し、速度定数を測定せずに速度論的な化学計測を可能とするユニークな方法を着想して、環境分析等で最も計測ニーズの高い鉄イオンの酸化数別溶存状態分析法と、触媒自己増殖反応を利用する超微量触媒化学種の定感度計測法を開発した成果をまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、カテコール系キレート試薬のタイロンが鉄(III)イオンと瞬時に呈色錯体を形成すると同時に酸化型化学種(キノン)を形成して鉄(II)イオンの酸化を促進する性質を明らかにして、添加直後の吸光度と平衡時の吸光度とを測定し、ppbレベルの鉄(II)及び鉄(III)イオンの分別定量を行う反応速度差分析法の開発に成功している。

第3章では、前章で開発した反応速度差吸光分析法をフローインジェクション分析法へ適用し、発色溶液をキャリアーとして試料が検出器に到達した際にバルブを切り替えて閉回路とする循環流路系を作製し、配位子濃度、紫外線照射等による反応速度制御によって、反応速度差を利用する鉄イオン種の分別定量自動化システムの構築に成功している。

第4章では、環境試料中の鉄イオンの状態分析に応用し、深層地下水中の鉄はほぼ全量が鉄(II)として存在し、鉄(III)水酸化物のは微量であること、岩石試料の分解には鉄の酸化状態を変化しないフッ化水素酸と硫酸の混酸が最適であり、電子レンジによる分解処理が有効であることを明らかにした。

第5章では、自己触媒反応を利用する新規な速度論的指示システムを開発した。置換不活性なコバルト(III)-ピリジルアゾフェノール錯体のペルオキソー硫酸塩による酸化分解反応曲線を解析し、触媒初濃度に関し理論上の無限感度を与えることを明らかにして、 10^{-9} Mレベルのコバルトの定量法及び有機酸などの影響因子の定量法の開発に成功している。

第6章では、前章の指示反応利用して数十pptレベルのコバルト(II)イオンの定量を肉眼とストップウォッチで可能とするシステムの開発に成功した。この測定法は時間によって滴定を行う速度論的滴定法と見なすことができ、スポットサイズまでの幅広い容量の試料に適用できることを示した。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、速度論的な手法を用いる超微量金属イオン計測法の領域に新しい可能性を拓いたものであって、工業分析化学及び応用化学の発展に資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。