

氏 名 ( 本 籍 )	桐	山	哲	也	(愛媛県)
学 位 の 種 類	理	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	乙	第	26	号
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	55	年	1 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 2 項該当				
審 査 研 究 科	化学研究科				
学 位 論 文 題 目	イオン交換クロマトグラフィーとその無機微量分析への応用				
主 査	筑波大学教授	理学博士	長	島	弘 三
副 査	筑波大学教授	理学博士	池	田	長 生
副 査	筑波大学教授	理学博士	日	高	人 才
副 査	筑波大学助教授	理学博士	小	沼	直 樹

## 論 文 の 要 旨

イオン交換クロマトグラフィーは、金属イオンの分離法、濃縮法として極めて重要であるが、なお反応の実際については多くの未知の分野が残されている。イオン交換の応用を広げるためには、新しい交換体の開発とならんで、類似した陽イオン或いは陰イオンの交換体に対する吸着性に大きな差を生じさせるための液性の選択即ち錯形成剤の検討が極めて重要である。本論文は数種のイオン交換体を用い、錯形成剤として主としてチオシアン酸を含む水溶液からの金属イオンの吸着性を調べ、有用な分離系を確立し(第1編)、さらにその成果を合金および地球化学的試料の分析に適用し、多くの簡便、正確な分析法を確立(第2編)したものである。

第1編において検討した系は、

- (1) 弱塩基性陰イオン交換樹脂Amberlite CG—4Bに対する塩酸系
- (2) 弱塩基性イオン交換セルロースDEAEに対するチオシアン酸——塩酸系
- (3) 強塩基性陰イオン交換樹脂Amberlite CG400に対するチオシアン酸系

である。

第1章ではフェノール縮合形弱塩基性陰イオン交換樹脂Amberlite CG—4Bを用い、塩酸酸性での39種の金属イオンの吸着性が調べられ、現在最も広く用いられているDowex 1——塩酸系とかなり異なり、Dowex 1では吸着されないSc, Th, 希土類元素が吸着性を示し、希土類元素——Thの分離が達成された。Te(IV)—Bi(III), Sn(IV)—Sb(III)などの有用な分離系も見出された。

第2章、第3章においては、弱塩基性セルロースイオン交換体ジエチルアミノエチルセルロースDEAEに対する、チオシアン酸塩——塩酸系からの多くの金属イオンの吸着性が明らかにされている。興味ある点は、この系では、Hg(II)、Pt(IV)、Pd(II)などの少数の金属イオンのみが吸着し、大部分のイオンは吸着しないことであり、それを利用して、Hg(II)について極めて選択的な分離系が確立された。またPt、PdをFe、Co、Ni、Cu、Znなどの多量のベースメタルから分離するために本系が極めて有用であることを示し、さらにPt(IV)のチオシアナト錯体の生成が、4℃以下の低温では遅いことを利用し、Pt(IV)とPd(II)の分離法を示した。

第4章は強塩基性陰イオン交換樹脂に対するチオシアン酸系陰イオン交換の総括的な研究で、38種の金属イオンについて挙動および分配係数の値が示されている。この系の分離法を組立てる上での基礎的データである。

第2編は、以上の研究結果を利用した実用分析法の提案である。第1章には、チオシアン酸形とした強塩基性Dowex 1に対し硫酸系からNi、Mn(II)、Alは殆んど吸着しないが、Cu(II)、Zn、Sn(IV)は強く吸着することを利用した銅合金中のZn、Snの迅速分析法が述べられている。

第2章、第3章ではチオシアン酸溶液系でのV、Coの強塩基性陰イオン交換樹脂に対する吸着性を利用した、天然水中の微量のV、Coの定量法が確立され海水等の分析結果と共に述べられている。

第4章、第5章ではケイ酸塩岩石中の微量のZr、Th、Uの分離定量法が述べられている。即ち硫酸形強塩基性陰イオン交換樹脂Dowex 1に対する硫酸——硫酸アンモニウム系からのTh、Zr、Uの吸着性の差を利用し、アルセナゾIIIを発色試薬として、1gの岩石試料からそれらの元素を同時定量する方法(第4章)および硝酸形強塩基性陰イオン交換樹脂に対する硝酸系からのThの選択的な吸着を利用した岩石中のThの単独定量法が確立されている(第5章)。

## 審 査 の 要 旨

イオン交換法は重要な分離法であるが、分析化学において実用化されている系は意外に少ない。著者は、(1)選択的な分離法の開発、(2)種々の溶液系での多数の金属イオンのイオン交換挙動の解明を目的として研究を行い、各々について十分な成果をあげている。(1)については、著者の基礎研究を応用し、合金中の微量成分の迅速分離定量、海水中、岩石中のCo、V、Zr、Th、U等の分離定量法を確立した。著者の提案した分離法の一部はその有用性を認められ、他の研究者により積極的に他種の試料の分析に利用されている。また著者の与えた海水中のV ( $2.10 \mu\text{g}/\ell$  東支那海)、Co ( $0.149 \pm 0.014 \mu\text{g}/\ell$  東支那海)の値、各種標準岩石中の微量成分(例えば、USGSのG2、Th: 22.4, 22.9 ppm, Zr: 302, 298 ppm, U: 2.39, 2.22 ppm)の定量値は、今後の同種の研究に対し、信頼しうる指標を与えるものである。強塩基性陰イオン交換樹脂に対するチオシアン酸系での多数の金属イオンのイオン交換挙動の総括的研究は、Krausらの塩酸系における貢献を引くまでもなくイオン交換分離化学に大きな貢献をしたものといえる。また従来、生化学的試料などの分離

に多く使われてきたイオン交換セルロースを，無機分析の分野に導入した着想についても高く評価することができよう。

よって，著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。