

氏名(本籍)	とみ やす たか し 富 安 卓 滋 (福岡県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第1,391号
学位授与年月日	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Spectrophotometric Determination of Trace Elements by Their Catalytic Effects on the Chlorpromazine-Hydrogen Peroxide Reaction and Its Kinetic-Mechanistic Study (クロルプロマジン-過酸化水素反応系における微量元素の接触作用を利用した吸光度定量法およびその反応速度論的研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 河 蔦 拓 治
副査	筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一
副査	筑波大学教授 Ph. D. 下 山 晃
副査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一

論 文 の 内 容 の 要 旨

接触分析法は、目的成分が循環再生して主反応に関与するため、高感度な定量が可能であり、近年注目されている分析法の一つである。また、速度論的研究によって導かれる触媒及び試薬濃度に対する定量的な依存性を示す反応速度式は、広範囲な条件下での反応の挙動の予測をも可能にする。本論文は、クロルプロマジン-過酸化水素反応系を主反応とする接触分析法を開発するとともに、それらの反応速度論的検討を行ったものである。クロルプロマジンは過酸化水素によって二つの経路を通じて酸化される。一つは赤色のフリーラジカルを生成した後、引きつづいて酸化され無色のスルホキシドを生成する経路で、もう一つは直接スルホキシドを生成する経路である。その発色反応に対しては、ヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオンおよび鉄(Ⅱ、Ⅲ)が、一方、そのスルホキシド直接生成反応に対してはタングステン(VI)が接触作用を示して反応を促進することを見出し、それらの作用を利用した接触分析法を開発している。さらに、それらの速度論的検討を行って速度式を導出し、反応機構を推定している。また、直接スルホキシド生成反応に対しては、モリブデン(VI)も促進作用を示すことを見出し、反応速度論的検討によって導出した速度式を基に、系統的にモリブデン(VI)とタングステン(VI)の分別定量法を開発している。本論文は6章からなる。第1章の序論では、接触分析法の有用性とともその反応速度論的検討を行うことの意義について述べ、本研究の内容を概説している。第2章では、赤色フリーラジカル生成反応に対する接触作用を利用した微量ヨウ化物イオンの定量法を開発している。この反応は波長525 nmで追跡されるが、吸光度は時間とともに増大し、反応開始一定時間後に最大値に到達する。この最大吸光度の値は、ヨウ化物イオン濃度に応じて増大するので、この値をヨウ化物イオン定量のためのパラメーターとしている。開発した方法は $0.2-10 \mu\text{g l}^{-1}$ のヨウ化物イオンが定量できる極めて高感度なもので、河川水、降水中に存在するごく低濃度のヨウ化物イオンが定量されている。また、反応速度論的検討により、クロルプロマジンの過酸化水素による酸化反応は、発色する反応と並行して、全く呈色せずに直接無色のスルホキシドを生成する反応が進行していることを明らかにした。さらに、それぞれの反応の速度式を導き、反応機構を推定している。第3章では、微量鉄イオンの吸光度定量法を開発している。本反応系には、鉄(Ⅱ)及び鉄(Ⅲ)が同様の接触作用を示すため、これらの含量を定量することができる。定量範囲は、 $5-200 \mu\text{g l}^{-1}$ であり、この方法は河川水及び水道

水中の鉄イオンの定量に適用されている。また、初速度法を用いて速度論的検討を行っているが、その結果から反応機構を推定し、機構に適合する速度式を導いている。その速度式は広範囲な反応条件下での反応挙動の予測を可能とするものであり、反応速度の試薬濃度依存性が複雑な反応系においても、速度論的-機構的研究による系統的な研究に基づく定量条件の設定が可能であることを明らかにした。第4章では無色のスルホキッド直接生成反応に対し微量のタングステン(VI)が接触作用を示して反応を促進することを見出し、その作用を利用した微量タングステン(VI)の定量法を開発している。定量のパラメーターとして初速度 R_0 を用い、 $2 \mu\text{g l}^{-1}$ - 10mg l^{-1} と非常に広い濃度範囲のタングステン(VI)の定量を実現している。この方法は、温泉水中のタングステン(VI)の定量に適用され良好な結果が得られている。また、速度論的検討を初速度法で行い、推定した反応機構からタングステン(VI)の接触反応の速度式を導出している。実験的に得られた R_0 の値と、速度式から計算された値はよく一致しており、提案した機構が合理的なものであることが示された。第5章では、スルホキッド直接生成反応に対してタングステン(VI)だけでなく微量のモリブデン(VI)もまた、接触作用を示すことを見出し、その作用を利用したこれらの化学種の分別定量法を開発している。それぞれの接触反応は初速度法によって速度論的に検討され、速度式が導出された。この速度式をもとにこれらの接触挙動を予測し、分別定量のための反応条件を設定している。複雑な接触挙動を示す複数の化学種の分別定量には、通常かなりの困難が予想されるが、速度論的なアプローチによって反応条件を系統的に予測設定することが可能となった。この方法は 10^{-7}M オーダーでの分別定量が可能であり、温泉水に対しても適用されている。第6章では、全体を総括し、結論を述べている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

接触分析法は、極めて高感度な定量が可能であるが、反応が複雑であるため反応機構が不明であったり、分析に熟練を要するなどの問題があった。著者は、クロルプロマジンを過酸化水素で酸化する反応を利用し、微量元素の新しい接触分析法を開発した。反応は、赤色のフリーラジカルを経由し無色のスルホキッドを生成する反応と直接スルホキッドに変化する二つの経路からなることを明らかにし、それぞれの経路における各元素の接触反応の速度論的検討を行い反応機構を提出している。また、速度論的検討からモリブデン(VI)とタングステン(VI)の定量法の条件を予測し、両者の分別定量法を開発した。これらの成果は分析化学の分野の進展に大きく寄与するものと高く評価される。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。