

氏名(本籍)	てしまのりお 手嶋紀雄(長野県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,501号		
学位授与年月日	平成8年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Development of Novel Redox Systems in Potentiometry and Its Application to Analytical Chemistry (ポテンシオメトリーにおける新しい反応系の設計と分析化学への応用)		
主査	筑波大学教授	理学博士	河 嶋 拓 治
副査	筑波大学教授	理学博士	池 田 龍 一
副査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修
副査	筑波大学教授	理学博士	下 山 晃

論 文 の 要 旨

金属イオンの酸化還元反応が、計算上では定量的に進行しない場合であっても、その酸化還元系に適切な配位子を添加すると系の電位が変化して進行するようになる。本論文では、この現象を利用することにより新たな酸化還元反応の系を設計し、バナジウム(V)またはクロム(VI)によるコバルト(II)、鉄(III)によるバナジウム(IV)の電位差滴定を可能にした。さらに、新規反応系をフローインジェクション分析(FIA)法に適用し、新しい原理に基づく鉄(II)の定量法、二成分(バナジウム(V)/バナジウム(IV)、キノン/ヒドロキノン、鉄(III)/バナジウム(V)、鉄(III)/クロム(VI))の同時定量法、システインの定量法、各種配位子の定量法及び金属錯化容量の測定法を開発し、それらの成果をまとめている。

本論文は6章から成る。第1章の序論では、配位子の作用に基づいた酸化還元反応の分析への応用例及びFIA法の有用性について述べ、本研究の内容を概説している。第2章では、一般的な金属イオンを含む酸化還元反応に及ぼす配位子の作用について平衡論的に考察している。標準酸化還元電位の値からは定量的に反応が進行しない系であっても、生成系の化学種と安定な錯体を形成する配位子を添加することにより条件平衡定数が大きくなることを示した。第3章では、1)バナジウム(V)によるコバルト(II)の電位差滴定、2)クロム(VI)によるコバルト(II)の電位差滴定、3)鉄(III)によるバナジウム(IV)の電位差滴定を可能にした。それにはコバルト(III)及び鉄(II)と安定な錯体を形成する1,10-フェナントロリン(phen)及び2,2'-ビピリジン(bpy)を選びその効果を検討した。すなわちphenまたはbpyが共存すると1)と2)ではCo(III)/Co(II)系の電位が低下し、3)ではFe(III)/Fe(II)系の電位が上昇することが期待され、いずれの滴定においても当量点付近で大きな電位の飛躍を得ることに成功している。第4章では、鉄(II)と銅(II)との反応がバソクプロインスルホン酸(BCS)及び二リン酸の共存により定量的に進行することを電位差滴定により立証し、この反応を用いる鉄(II)のリバースFIA法を提案した。すなわち、鉄(II)の添加量に比例して生成する銅(I)-BCS錯体の吸光度(483nm)を測定することにより、80試料/時の処理速度で 10^{-7} – 10^{-6} Mの鉄(II)の定量を可能としている。FIA法を用いた酸化還元対バナジウム(V)/バナジウム(IV)の同時定量は、phen共存下で鉄(III)によるバナジウム(IV)の酸化反応を行わせ、生成する鉄(II)-phen錯体の吸光度(510nm)の増加からバナジウム(IV)の定量(正のFIAピーク)を、一方FIAシステムの系内に予め鉄(II)-phen錯体

を生成させておき、鉄(II)によるバナジウム(V)の還元反応を二リン酸共存で進ませることにより鉄(II)-phen 錯体の吸光度の減少からバナジウム(V)の定量(負のFIAピーク)を行うものである。本法は、一回の試料注入によりバナジウム(IV)に相当する正ピークとバナジウム(V)による負のピークを出現させることができ、 10^{-6} M オーダーの同時定量が可能である。同様の原理が、キノン/ヒドロキノン、鉄(III)/バナジウム(V)及び鉄(III)/クロム(VI)の同時定量にも適用可能であることが示されている。また、phen 共存下鉄(III)によるシステインの酸化反応を利用すると、生成する鉄(II)-phen 錯体の吸光度からシステインの定量を行うことができるが、この反応が銅(II)の共存により著しく加速されることが見出されている。第5章では、ネオクプロイン(NC)共存下の鉄(II)による銅(II)の還元反応がEDTAや二リン酸などの各種配位子の添加により加速されることを利用し、各種配位子のリバースFIA(r-FIA)法を開発している。 10^{-6} M オーダーのEDTA、NTA、クエン酸、二リン酸を120試料/時の処理速度で定量することができる。また、共存イオンの影響を調べ、アルミニウム(III)や亜鉛(II)など多くの金属イオンがEDTAの定量に対し負の影響を及ぼすことに着目し、この現象を金属錯化容量(CC)の新しい測定法に応用している。第6章は、全体を総括し、結論を述べている。

審 査 の 要 旨

ポテンシオメトリーにおける配位子の錯形成の作用は、金属イオンの酸化還元系の電位を変化させることができる点で利用価値が高いが、この原理に基づいて新しい酸化還元反応の系を設計する研究は世界的にも報告例が極めて少ない。著者が、酸化還元平衡における配位子の効果を理論的に考察し、その考察に基づいてこれまで利用されなかった反応系による新しい電位差滴定法を開発したこと、さらに新規酸化還元反応の系をFIA法に適用し数種の金属イオン及び有機化合物の定量法を確立したことは、この分野における大きな貢献として、内外から高い評価を受けている。特に、著者が提案した金属錯化容量(CC)の測定法は、全く新しい反応原理を用いたものであり、天然水の分析に有効なr-FIA法をCCの測定に用いたのも本測定が最初である。また、FIA法による二成分同時定量法は、極めて斬新な方法であり、一つの新しい分析分野を開拓するものといえよう。

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。