

報告番号

之
第1566号

主論文の要旨

題名 反応速度を利用する高感度分析法の研究

氏名 山根 兵

主論文の要旨

報告番号 ※第 1569 氏名 山根 兵

極微量成分分析においては分離濃縮法とともに高感度分析法の開発が重要である。吸光光度法は用いる装置(光度計)が安価で、しかも簡便なためあらゆる分野で広く利用されているが、極微量成分分析ではしばしば μg レベル以下の定量が要求されるので、感度が十分でない場合も多い。そこでこの光度計を利用して簡便に、しかも飛躍的に ng レベルの高感度を得る方法として著者は目的成分の触媒作用に基づく反応速度法に着目した。触媒は反応全体としてその濃度は変化せず、循環再生して極微量でも主反応を大きく進行させることができ、この反応速度は触媒濃度に依存する。このような場合、主反応の速度、すなわち、高濃度の反応物質の濃度変化を測定することにより極微量の触媒(=目的成分)の量を間接的に測定でき、着色物質が関与する反応系を選べば光度計のような簡単な装置を用いても飛躍的な感度上昇が期待できるはずである。しかしながら、従来の多くの方法と異なって反応の進行状態を測定するという動的要素があるうえ、定量的取り扱いをするには影響因子が多いため古くから試みがあったにもかかわらず、今日まで実際分析にはあまり利用されていなかった。とくに多量のマトリックスが共存するような場合での応用は少なく、極微量成分分析の分野で広く一般に評価されるまでに至っていない。

本論文はこのような情況のもとに、各種材料中の不純物として、あるいは地球化学、生化学、環境化学などの分野で関心が持たれるこ

主論文の要旨

乙
 報告番号 ※第 **1566**号 氏名 山根 兵

とが多く、しかも簡便な高感度定量法がなかなか得られなかった元素としてモリブデン、マンガン、セレン、バナジウムなどを対象に吸光度測定-反応速度法による定量法の基礎・応用にわたる開発研究を行い、その成果をまとめたもので次の9章から成る。

第1章序論では本研究の意義・目的を明らかにするとともに、従来の研究を概観し、反応速度法の特長や問題点について考察した。

第2章では本研究で用いられた装置や試薬のうち、共通して使用されることの多いもの、標準溶液の調製法などをまとめて述べた。

第3章ではメチレンブルー・硫酸ヒドラジン系反応を利用するモリブデンの定量法に関する研究について述べた。メチレンブルーの還元による吸光度変化を668 nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数を求めた。この長とモリブデン濃度は比例関係にあり、これを検量線とした。感度は0.04 $\mu\text{g Mo/ml}$ で吸光度法よりやや良い程度であったが、操作が簡単で、ブランクが極めて小さく、選択性も良好であった。10 μg の場合の相対標準偏差は2.4%であった。本研究によって測定法及び各種因子の影響などの反応速度法の問題点について概略をつかむことができ、後の研究を進めるうえで有用な指針を得た。

第4章ではマラカイトグリーン・過よ素酸カリウム系反応を利用するマンガンの定量法に関する研究について述べた。感度や精度に影響する種々の因子について詳細な検討を行い、いくつかの新しい知見を得ることができ、

主論文の要旨

報告番号

※第 1566号

氏名

山根 兵

極微量マンガンを定量するための基礎を確立するとともに、応用する場合の指針を得た。たとえば、イオン強度によって触媒反応の速度が大きく影響され、従って感度や精度、ひいては分析所要時間にも関係してくるので、イオン強度を小さくする必要があることを明らかにした。また本反応系では29°C付近以上になると反応速度の温度依存性が極めて小さく、±2°Cの変動でわずか±1%程度の定量誤差しか生じないような温度領域を見出し、精度の向上に役立てた。マラカイトグリーンの酸化による吸光度変化を615 nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数を求めこれをマンガン濃度決定のパラメーターとした。本法の操作は簡単で、選択性も従来の反応速度法よりもかなりすぐれており、感度は0.1 ng Mn/ml、50 ngの場合の相対標準偏差は3.0%であった。これらの成果をもとに、高純度のけい素、硫黄、セレン、タンタル及びニオブなどの中のマンガンの定量に応用した。この場合、多量のマトリックスからマンガンを分離する必要があり、汚染や損失の少ない分離濃縮法を工夫した。けい素の分析では硝酸とふっ化水素酸で分解後、加熱して四ふっ化けい素としてマトリックスを揮散分離した。硫黄及びセレンは横型電気炉中で乾燥空気流通下に酸化燃焼させマトリックスを分離した。タンタル及びニオブは硝酸とふっ化水素酸で分解後、これらの酸を含むままマンガンを陽イオン交換分離した。これらの分離法と前述の反応速度法の組み合わせにより1g程度の試料でppbレベルのマンガンを簡便に定量できた。タンタルの場合、本法による

主論文の要旨

報告番号	※ 第 ^乙 1566号	氏名	山根 兵
------	------------------------	----	------

分析値と他所の他法による値はほぼ一致し、反応速度法が簡便で高感度という特長を生かして極微量成分分析に十分利用できることが示された。

第5章はヒドロキシナフトブルー・過酸化水素系反応を利用するマンガン定量法に関する研究である。第4章で述べた方法よりも更に感度と分析時間を改善するために種々検討した結果、この反応系がすぐれていることを見いだした。ヒドロキシナフトブルーの酸化による吸光度変化を645nmで測定し、時間対吸光度の対数のプロットから擬一次反応速度定数を求め、これをマンガン濃度決定のパラメーターとした。長とマンガン濃度は5ng付近までは直線関係にあり、さらに増すとわずかに曲線となるが、10ngまでは再現性が良いのでこれを検量線とした。マラカイトグリーンを用いる方法に比べて本法の選択性は鉄やマグネシウムに関してやや劣るが、感度は10倍の0.01ngMn/m²で、従来の反応速度法と比べても最高である。分析時間は3~5分と迅速であり、5.0ngの場合の相対標準偏差は4.5%であった。イオン強度(KCl)0.05~0.2の間では定量値は一定であった。

第6章はメチレンブルー・硫化ナトリウム系反応を利用するセレンの定量法に関する研究である。この反応系を用いる従来の方法ではメチレンブルーの退色に要する時間を測定している。しかし、セレン濃度が小さくなったり、金同が微量でも共存すると終点が不明りょうで、誤差が大きくて定量が不可能であった。メチレンブルーの退色過程について詳細に検討した結果、ホルマリンの共存により誘導期が現われることを認め、この誘導期をセレン濃度決定のパラメーター

主論文の要旨

報告番号 ※ ~~第~~ ^乙 第 1566号 氏名 山根 兵

として利用する方が感度，精度，選択性及び簡便さなどの点で有利なことを見いだした。還元によるメチレンブルーの吸光度変化を668nmで測定し，得られた誘導期の逆数とセレン濃度は直線関係にあり，0.05 μ g程度まで定量できた。0.5 μ gの場合の相対標準偏差は4.0%であった。本研究により選択性も改善されより応用しやすくなったものと考えられる。

オク章は没食子酸-臭素酸カリウム系反応を利用するバナジウムの定量に関する研究である。没食子酸の酸化生成物を420nmで測定して得られた吸光度-時間曲線は15~40分の範囲ではほぼ直線となり，この傾きから得られる反応速度はバナジウム濃度に直接比例することが示された。このひに及び種々の因子の影響について検討し，バナジウムを定量するための最適条件を設定した。感度は0.1ngV/mlで，20ngの場合の相対標準偏差は4.0%であった。本法は他の反応速度法より操作が簡単で精度も良い。鉄(III)の影響は大きい，大部分の他種イオンは1000倍量程度の共存でほとんど影響せず，また0~0.2Mの硫酸アンモニウムによる影響も認められなかった。これらの結果をもとに，天然水及び大気粉じん中のバナジウムの定量に応用した。これら試料中のバナジウム含有率は一般に極めて低く，高感度で簡便な定量法が望まれているが，反応速度法の応用にあたっては高濃度のマトリックスの問題よりも多種の共存元素の影響が重要である。そこで，できるだけ多種多様なこれら試料に対応できるように，塩酸(又は硫酸)-過酸化水素溶液における小型の陽イオン及び陰イオン

主論文の要旨

報告番号	※ 第 ^乙 第1566号	氏名	山根 兵
------	------------------------------------	----	------

交換カラムを組み合わせたバナジウムのイオン交換分離法を開発した。前述の反応速度法と併用することにより、選択性のすぐれた高感度分析法が得られた。本法によれば天然水中のバナジウムを従来法のわずか $1/10 \sim 1/100$ の試水量(50 ml前後)で0.03 ppbまで簡便に定量することができ、これは河川水や湖水などの分析にはほぼ十分な感度と考えられる。実試料に適用し、0.8 ppb(湖水)及び1.9 ppb(河川水)のバナジウムをそれぞれ3.9%及び3.2%の相対標準偏差で定量できた。大気粉じんの分析においても、定量法の感度が高いため短時間のサンプリングで定量可能で、バナジウム濃度の時間変化の測定まで簡便にできるようになり、種々興味ある結果が得られた。本法により大気粉じん標準試料(AS-1)を分析した結果は放射化分析法によるものとはほぼ一致し、本法の信頼性が確かめられた。このように簡単な光度計を利用した反応速度法が極微量成分分析に十分有用であり、種々の特長を持つことが示された。

第8章ではクロモトP-ア酸・臭素酸カリウム系反応を利用するバナジウムの定量法に関する研究について述べた。臭素酸カリウムによるクロモトP-ア酸の酸化反応にバナジウムが触媒として作用し、この反応系がバナジウムの定量に適當であることを見いだした。クロモトP-ア酸の酸化生成物の吸光度を415 nmで測定し、吸光度-時間曲線から求めた初速度をバナジウム濃度決定のためのパラメータとした。初速度とバナジウム濃度は比例関係にあり、感度は0.1 mg/mlで、20 mgの場合の相対標準偏差は2.5%

主論文の要旨

報告番号 ~~※~~ 第 **1566**号 氏名 山根 兵

であった。本法の感度や選択性などはオ7章で述べた方法と同程度であったが、ブランクが極めて小さく、精度もすぐれており、また分析所要時間も約1/3の15分に改善することができた。

オ9章は結論である。