

【 3 】

氏名	佐藤昌憲
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第11号
学位授与の日付	昭和34年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	ポーラログラフ法による分析化学的研究 水酸化アルミニウム・炭酸バリウムを共同沈殿剤とする基礎的研究
	(主査)
論文調査委員	教授 石橋 雅義 教授 城野和三郎 教授 佐々木申二

論 文 内 容 の 要 旨

ポーラログラフ法は極微量成分の分析に適しているから、今日、分析化学の各分野において、広く用いられてきているが、最近、純物質の純度の向上に伴ない、非常に高感度の分析を要求されることが多く、試料によってはそのままでは分析が困難になる場合がある。特にポーラログラフ的に易還元性の物質、たとえば鉄、銅などが主成分である場合には、その中に含まれる微量成分定量の感度は低下する。したがって、ポーラログラフ分析法を、このような場合にも適用するために、装置化の面においても、化学的前処理の面においても、種々の研究が行なわれてきた。

著者は特にポーラログラフ分析における化学的前処理法としての共同沈殿分離に関して、従来の欠点を除去するとともに、その適用範囲を著しく拡大させるような共同沈殿剤を考察し、それについて種々基礎的な研究を行なったものである。さらにその結果を実試料に応用することにより、本論文で試みた着想がすぐれたものであることが実験的に確認された。

すなわち、従来共同沈殿剤としては水酸化第2鉄がよく用いられており、その共沈能力がすぐれたものであることはよく知られている。しかし第2鉄自身がポーラログラフ的に易還元性物質であるため、捕集した微量成分を定量する際に妨害しがちである。これに対し、著者は難還元性物質であるアルミニウムやバリウムを共同沈殿剤として用い、それらの水酸化物、炭酸塩の沈殿をもって捕集すれば酸溶解後捕集した微量成分のポーラログラフ分析にあたり、共同沈殿剤の妨害をうけることなく迅速正確に定量しうることに着目したわけである。

著者は以上のような着想に基き、実例として多量銅中に含まれる微量鉛をポーラログラフ法で定量する方法について種々基礎的検討を行なった。まづ基礎的実験として、試料の銅水溶液に塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、水酸化アンモニウムを加え、多量の銅をじゅうぶん可溶性アンミン錯塩に保ちつつ、これに共同沈殿剤であるアルミニウムおよび（または）バリウムの水溶液を徐々に添加し、生じた水酸化アルミニウムおよび（または）炭酸バリウムの沈殿に微量の鉛を捕集し、それを酸に溶解してポーラログ

ラフ分析を行なうという方法をとっている。

まず、アンモニア性銅濃厚溶液を用いて、水酸化アルミニウムによる銅の共同沈殿にもとづく妨害の状況を検討しているが、この結果によれば1gの銅に対し重量比で1/20までのアルミニウムが共存しても銅の共沈量は約5%以内である。したがって、たとえ試料中に多量の銅が存在してもじゅうぶんアンミン錯塩としておけば、水酸化アルミニウムに共沈する銅の量はきわめて微量であり、鉛の共沈率がじゅうぶん高い方法を確立すれば、定量に際して銅による妨害はほとんどないことが明らかにされた。

次に、微量鉛を定量的に捕集する方法について種々比較検討をしているが、その結果によれば水酸化アルミニウム単独では捕集能力が小であり、炭酸バリウムの方がすぐれている。さらに水酸化アルミニウムと炭酸バリウムを共同沈殿剤として併用すれば実際操作上の利点として炭酸バリウム単独の場合より沈殿の沈降、熟成が早く、迅速定量により適していることを見出した。

著者はこれらの結論にもとづいて、実際に多量銅共存時の微量の鉛の定量法を確立したが、その結果によれば銅中0.002%までの鉛が約30分以内に定量でき、妨害元素も錫、鉄、ビスマス等の二、三にすぎないということを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

主論文は、ポーラログラフ分析法における試料の化学的前処理の一手段としての共同沈殿分離法による被検成分の捕集に関して、従来から用いられている方法を再検討し、新しい観点からポーラログラフ法に最も適した共同沈殿剤を見出すことを企画し、基礎的研究を行なったものである。

一般にポーラログラフ法で易還元性多量成分中の難還元性微量成分をそのまま定量することは困難であり、このような場合、化学的前処理として共同沈殿分離によって微量成分を捕集するという事は、特別な機器を必要としない点、または被検体の濃縮を同時に行ないうる点からも非常に有利なことは明らかである。しかし、従来共同沈殿剤として用いられている水酸化第2鉄は、第2鉄イオン自身が易還元性であるため、微量成分の定量を妨害しがちである。したがって、さらに第2鉄を適当な還元剤で第1鉄に還元し、あるいは、水銀陰極電解で第2鉄を除去するなど操作が複雑になった。これに対し、本論文では難還元性であるアルミニウムやバリウムを共同沈殿剤として用いることを企画したものである。

すなわち、易還元性多量成分中の難還元性微量成分を分析する際に、さらに難還元性イオンを共同沈殿剤として微量成分を捕集すれば、沈殿をそのまま酸に溶解することによって難還元性多量成分中の易還元性微量被検成分という組成に交換し得たことになり、ポーラログラフ的に定量が容易になる。現在まで、このような明確な意図にもとづいて共同沈殿剤が基礎的に検討されたことはない。

さらに、実例として多量銅中の微量鉛を定量する方法を確立したものである。従来、銅などのアンモニア可溶性金属から鉛を分離する方法としては、水酸化鉛として沈殿させる方法があるが、溶解度がかなりあって定量誤差が大きい。これに対し本論文では、試料溶液を塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、アンモニア性にして多量の銅を可溶性アンミン錯塩に保ち、水酸化アルミニウムおよび(または)炭酸バリウムを共同沈殿剤として用いることにより、微量の鉛のみを定量的に捕集できることが明らかにされたのである。

論文の前半では、まず予備的検討として多量銅単独のアンモニア性溶液を用い、溶液のpHと銅の水酸

化アルミニウムに対する共沈量の関係の詳細が明らかにされ、予想どおり沈殿生成に際しても、銅はほとんど完全に溶液中に残存することが見出されたものである。

後半では、次に微量鉛単独の試料を用い、アンモニア性溶液中で水酸化アルミニウム、炭酸バリウムまたは両者を共同沈殿剤として併用する分離法について種々比較検討し、水酸化アルミニウムよりも炭酸バリウムの方が、共同沈殿剤としてすぐれていることを明らかにした。さらに、実際分析上の利点として両者を共同沈殿剤として併用すれば、沈殿の沈降、熟成が炭酸バリウム単独の場合に比してずっと早いという新しい現象を見出している。

これらの結果より、多量銅中の微量鉛の定量という場合には試料を塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、アンモニア性にし、水酸化アルミニウムと炭酸バリウムを共同沈殿剤として鉛を捕集した後、沈殿を酸に溶解し、ポーラログラフ法で定量するという方法を確立したものである。

参考論文は6編（いずれも石橋雅義、藤永太郎と共著）あり、うち4編は主論文と同様、ポーラログラフ分析法における試料の前処理法としての定電位電解法、複合錯形成剤の使用などについて検討し、それぞれすぐれた結果を得たものであり、他の2編は現在ポーラログラフ分析法で最も問題とされている表面活性剤の水銀滴表面への吸着の機構を独自の方法により解明したものである。

以上、佐藤昌憲の論文は理学博士の学位論文としてじゅうぶん価値があるものとみとめられる。

〔主論文公表誌〕

日本化学雑誌 第80巻（昭.34）第12号

〔参考論文〕

1. 定電位電解法の研究（第10報）銀中の微量ビスマスの定量（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 分析化学 第5巻（昭.31）第2号
2. ポーラログラフ法による分析化学的研究（第23報）複合錯形成支持電解質の効用について（II）EDTA-KCN 基礎液（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 日本化学雑誌 第77巻（昭.31）第5号
3. Studies on the Polarographic Analysis (XXIV) Use of Double Complexing Agents as Supporting Electrolyte (2) The EDTA-KCN Base Solution
（ポーラログラフ法による分析化学的研究（第24報）複合錯形成支持電解質の効用について（2）EDTA-KCN 基礎液）（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 Bulletin Institute Chemical Research, Kyoto University, Vol. 34 (1956), No. 1
4. ポーラログラフ法による分析化学的研究（第28報）テトラフェニール・アルソニウムクロライドの合成とその錫分析への応用（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 分析化学 第8巻（昭.34）第2号
5. ポーラログラフ法による分析化学的研究（第31報）極大抑制剤の検討における銅異常波と迅速滴下水銀電極の効用について（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 日本化学雑誌 第83巻（昭.34）第4号
6. 銅イオンの還元波におよぼす表面活性剤の影響について（石橋雅義ほか1名と共著）
公表誌 電気化学 第27巻（昭.34）第2号