【96】

氏名	下石靖昭（しもいしやすあき）
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第584号
学位授与の日付	昭和52年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**Gas Chromatographic Determination of Selenium** (ガスクロマトグラフによる微量セレンの定量法)
論文調査委員	(主査) 教授 重松恒信　教授 藤永太一郎　教授 波多野博行

論文内容の要旨

セレンは強い毒性を有する一方動植物にとって微量必須元素として認められている。また水銀と生体中で拮抗作用を示すなど環境汚染とも関連して注目されている。微量セレンの定量法の確立と，環境試料中の微量セレンの分布を知ることは現在重要な課題と考えられる。申請者は，セレンに対する特異試薬として知られる1.2—ジアミノベンゼン誘導体は4価のセレンとのみ反応してピアズセレノール誘導体を生成，有機溶媒に抽出され，昇華性があるので，ガスクロマトグラフ法が適用できることを見出し，1.2—ジアミノ—4—ニトロベンゼンを用い，電子捕獲形検出器を用いたガスクロトグラフ法による数ngの高感度でセレンを定量できる分析法を確立した。またこの試薬は4価以外のセレンと反応しないので，適当な酸化還元反応を利用して4価以外のセレンを順次4価にすることにより酸化状態の異ったセレンを分別定量している。

すなわち，主論文第1～3部で，市販の1,2—ジアミノベンゼン誘導体のうち4位にニトロ基を持つ1.2—ジアミノ—4—ニトロベンゼンが試薬として最も優れたものであることを明らかにし，生体及び環境試料（植物，乳及び乳製品，海水など）について全セレン及び6価セレンの定量法を確立し，広範囲の試料中のセレン量を求め，その分布を明らかにした。主論文第4部では同族元素イオウとの関連から硫酸中のセレンの酸化状態の検討を行っている。硫酸と共存できると考えられるセレン（0），セレン（IV），セレン（VI）を分別する巧妙な方法，すなわち，先づ4価を，ついで Br_2-Br^- でセレン（0）を4価に酸化してセレン（0+IV）を，またチタン（III）溶液で全セレンをセレン（0）に還元したのち Br_2-Br^- で4価に酸化してセレン（0+IV+VI）を定量した結果から酸化状態の異なるセレンを計算して求める方法を提出し，硫酸中のセレンはセレン（0）であると結論している。

主論文第5，6部では高純度金属，銅，テルルなどの微量セレンの定量に応用し，試薬とセレン（IV）との反応が特異的であり，反応生成物を溶媒抽出して分離濃縮後，さらにガスクロトグラフによって分離されるので共存元素の影響を受けない点で優れた分析方法であるとした。また，純銅中ではセレンの

分布が均一でないが，テルル中では均一であることを示した。主論文第7部では電子捕獲形検出器を用いる微量セレンのガスクロマトグラフ法でより高感度の試薬を求めようとした。すなわち，抽出率及び検出感度を指標として，1.2—ジアミノベンゼン誘導体の構造について考察し，13種のピアズセレノール誘導体を合成して調べた結果，1，2—ジアミノー4，6—ジブロムベンゼンが最も高感度で1 ngのセレンが定量できることを明らかにした。分析操作について詳細に検討して生体中の全セレン及び6価セレンの分析を行っているが，操作は1，2—ジアミノ—4—ニトロベンゼンの場合と大差ないとしている。

参考論文10編中，その1～3は主論文と関連した内容をもつもので，精製硫酸，鉄鋼，ヒ素化合物などの微量セレンのガスクロマトグラフ法の研究で，その4は亜硝酸のガスクロマトグラフ法を確立したもので，その5～10はクロモトロープ酸系の有機試薬とトリウム，ウラン，スカンジウム，イツトリウム，アルカリ土金属との錯体に関する分析化学的研究であって，それぞれ興味ある知見が得られている。

論文審査の結果の要旨

セレンは古くから家畜の疾病の原因物質として知られ，その毒性が注目されてきたが，最近はビタミンEと類似の生理作用を示すなど動植物にとって微量必須元素とされている。またセレンは水銀と生体中で拮抗作用を示すなど環境汚染とも関連して注目されている。微量セレンの分析方法の確立と，環境試料中のセレンの分布を明らかにすることは重要な課題と考えられる。

申請者は，セレンの特異試薬である1，2—ジアミノベンゼン誘導体はセレンIVとのみ反応し，生成したピアズセレノールが有機溶媒に抽出され，昇華性のあることからガスクロマトグラフ法の適用できることを見出し，1，2—ジアミノ—4—ニトロベンゼン，1，2—ジアミノ—4，6—ジブロムベンゼンを試薬として電子捕獲形検出器を用い，極めて高感度のクロマトグラフ法を提出し，またこれらの試薬は4価以外のセレンと反応しないので，適当な酸化還元反応を利用して4価以外のセレンを4価とすることにより，酸化状態の異ったセレンを分別定量する優れた分析方法を確立している。

すなわち，先づ市販の1，2—ジアミノベンゼン誘導体のうち，4位にニトロ基のある1，2—ジアミノ—4—ニトロベンゼンが試薬として最も優れていることを明らかにし，生体及び環境試料，例えば植物，牛乳，海水などの全セレン及び6価セレンの定量法を確立し，広範囲の試料中のセレン量を求め，その分布を明らかにしている。ついで同族元素イオウと関連して硫酸中のセレンの酸化状態を検討しているが，セレン(0)，セレン(IV)，セレン(VI)を分別定量する巧妙な分析法を提出している。また，硫酸中のセレンは元素状のものであることを見出した。さらに銅，テルルなど純金属中の微量セレンの定量に応用し，溶媒抽出とガスクロマトグラフによる分離が行なわれるため共存元素の影響を受けない優れた分析法であるとしている。

最後に電子捕獲形検出器を用いる微量セレンのガスクロまトグラフ分析法でより高感度の試薬を開発する目的で，13種のピアズセレノール誘導体を合成し，詳細な検討の結果1，2—ジアミノ—4，6—ジブロムベンゼンが最も感度が高く1 ngのセレンが定量できることを示した。

以上申請者は，微量セレンの分析法として高感度の電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法を

確立して，環境試料などのセレンの分布と酸化状態の分析に応用して貴重な基礎データを与えたものであって，分析化学及び環境化学の発展に寄与するところが少なくない。また参考論文も含めて申請者は，豊富な知識と研究能力をもつことが認められる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。