

氏 名	上 杉 勝 彌 うえ すぎ かつ や
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 330 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 7 月 23 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	Studies of Spectrophotometric Determination of Beryllium and Scandium with Triphenylmethane dyes (トリフェニルメタン系色素を用いるベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量法の研究)

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

申請者の主論文は5部からなり、微量ベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量法に関する研究である。

微量のベリリウム、スカンジウムの定量には一般に吸光光度法が用いられているが、より微量の定量のためにはさらに感度の高い発色試薬が要求せられる。申請者は多くのアゾ染料、トリフェニルメタン系染料を検討し、ヒドロキシ・ジメチルフクソン・ジカルボン酸の構造をもつ化合物が特に鋭敏に反応することを認めて、多数のこの種化合物によるベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量法について検討した上、発色試薬として優れた、エリオクロム・ブリリアント・バイオレット B (2''-クロロ-4''-ジエチルアミノ-4'-ジメチルフクソン-5,5'-ジカルボン酸)、クロマール・ブルー G (2''-クロロ-4''-ニトロ-4'-ヒドロキシ-3,3'-ジメチルフクソン-5,5'-ジカルボン酸ナトリウム)、エリオクロム・アズロール G (2'', 5'', 6''-トリクロロ-4'-ヒドロキシ-3,3'-ジメチルフクソン-5,5'-ジカルボン酸ナトリウム) について、詳細に研究している。これらのうち、発色感度の最も高いものはエリオクロム・ブリリアント・バイオレット B であって、従来ベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量に用いられている多くの有機試薬に比較して、分析の感度および精度が優れていて、微量のベリリウムおよびスカンジウムの定量に適したものである。すなわちベリリウムはエリオクロム・ブリリアント・バイオレット B により、pH 6~7 で 560m μ に吸収ピークを示す組成 BeL₂ の錯体を生成し、その分子吸光係数は 5.95 $\times 10^4$ (従来用いられた高感度の試薬を用いた 10 方法と比較して最高) で、0.02~0.15ppm のベリリウムが定量できる。銅、アルミニウム、鉄 (III)、クロム、ウラン、イットリウム、スカンジウムおよび希土類元素が妨害するが、アセチルアセトン・クロロホルム抽出によってこれらと分離できる。また、スカンジウムは、pH 6 で 562m μ に吸収ピークを示す組成 ScL₂ の錯体を生成し、その分子吸光係数は 6.4 $\times 10^4$ (他の 13 試薬を用いる方法と比較して最高) で、0.08~0.6ppm のスカンジウムが定量できる。アルミニウム、ベリリウム、銅、鉄 (III)、イットリウムおよび希土類元素が妨害するが、陰イオン交換で妨害を

分離できる。以上ベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量試薬として、トリフェニルメタン系色素、特にエリオクロム・ブリリアント・バイオレット B が最も優れた試薬であることを見出している。

参考論文 1)~4) はポンタクロム・アズール・ブルー B を用いて Be, Cu, Fe, U, Mg および Sc の吸光光度定量を、5)~10) はアゾ化合物による亜硝酸, Mg, Cr, Be, Sc の吸光光度定量法を、11)~14) はコンプレクソン試薬およびアゾ試薬による海水および貝類中の Sr, F, Li の定量法を検討して、いずれも感度の高い分析法を確立したものである。参考論文 15)~18) では Sr, P, 希土類元素, Zn, Co の海水濃縮過程における挙動を放射性トレーサーを用いて追跡し、19)~23) では、海水中の Li, Rb, Sr の挙動とそれらの採取法について検討して興味ある結果を与えている。参考論文 24)~29) は海洋生物、特に貝類中の微量元素 12 元素の分析を行ない、それらの分布および濃縮係数を求めたものである。参考論文 30) は水中の微量クロムをジフェニルカルバチドで吸光光度定量する際の酸化剤についての研究で、有効な操作を考案している。

論文審査の結果の要旨

ベリリウムおよびスカンジウムのクラーク数は、それぞれ 6×10^{-4} , 5×10^{-4} であって、存在量が比較的少なく、これらの分析には微量の定量が要求せられることが多い。ベリリウム、スカンジウムの微量定量の目的には広く吸光光度法が用いられ、鋭敏な有機試薬が多数提出せられているが、さらに感度の高い試薬を見出すことは分析化学上重要な課題の一つと考えられる。

申請者はベリリウムおよびスカンジウムに対し、高感度の発色試薬を見出す目的で、多くのアゾ染料、トリフェニルメタン系染料について検討し、ヒドロキシ・ジメチルフクソン・ジカルボン酸の構造をもつ化合物が特に鋭敏であることを認めて、この種色素を用いるベリリウム、スカンジウムの吸光光度定量法について研究している。すなわち多数の化合物につき検討を加えたのち、エリオクロム・ブリリアント・バイオレット B およびクロマル・ブルー G, エリオクロム・アズロール G が優れていることから、これらによるベリリウムおよびスカンジウムの吸光光度定量の条件を詳細に検討している。これらの化合物は、いずれも中性ないし弱酸性溶液でベリリウムおよびスカンジウムを感度よく定量できるが、分析の感度、精度などからエリオクロム・ブリリアント・バイオレット B が最も優れた試薬であることを示した。さらにこの試薬を従来から用いられている多くの高感度の試薬と比較して、ベリリウムおよびスカンジウムに対する分析感度が最も大きく、精度もよく、微量定量試薬として極めて優れたものであることを明らかにしている。また実試料の分析に適用する際問題となる共存元素の妨害についても詳細に検討して、その除去についても有効な方法を提示している。

以上の主論文は、ベリリウムおよびスカンジウムに対する高感度の試薬を研究し、感度、精度共に優れた吸光光度定量法を確立したものであって、この方面の研究の発展に寄与するところが少なくない。また参考論文 30 編はいずれも微量元素の分析および海水、海産生物中の微量元素の研究に関するものであって、申請者が分析化学、海洋化学の広い分野にわたって豊富な知識とすぐれた研究能力をもっていることを示している。

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。