

氏 名	吉 田 滋 よし だ しげる
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 147 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 9 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	Complementary tristimulus colorimetry の錯滴定への応用 に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 宇 野 豊 三 教 授 田 中 久 教 授 中 垣 正 幸

論 文 内 容 の 要 旨

錯形成反応を利用して金属イオンを滴定する方法はすぐれた定量法として古くから使用され、また近年そのための多くのすぐれた有機試薬が開発された。これらの有機試薬を用い、吸光度の変化を測定しながら終点を決定するいわゆる光度滴定法を用いると希薄な金属イオンの滴定に有利なことが指摘されているが、希薄で微量な金属イオンの錯滴定に光度滴定法を利用しようとする、反応に関与する化学種間の化学量論的な関係についてさらに詳細な考察を加える必要がある。

すなわち、希薄な溶液中では、大きな安定度定数を持つ有機試薬を使用しても化学種は未反応のまま共存する割合が多いため、当量点の決定に複雑な計算が必要となる。また、滴定による吸光度の変化が小さくなり、当量点付近では滴定曲線が大きくわん曲して終点が決定しにくい。

金属指示薬を用いると錯形成剤の場合と同様に、指示薬の関与する錯形成反応についても量的関係を明確にしないと正確な定量は不可能である。にもかかわらず、従来から指示薬の変色の測定についての実験的な検討がじゅう分に行なわれていないのが現状である。

通常の光度滴定においては滴定試薬の滴加による液量の増加を考慮して吸光度の補正を行なう必要があり、また吸光度測定波長に他の化学種による吸収が存在すると、吸光度による化学種の化学量論的關係の解明が困難となる等光度滴定には種々の問題が残っている。したがって、希薄な金属イオンを光度滴定により定量するためには上述の主要な問題点についての考察を行ない、対策を実施することが必要である。

これらの問題点を解決する方法として、錯化合物の解離が最も大きい当量点付近で測定することを避け、金属イオンに対し一定過剰量の試薬を添加して平衡を錯化合物形成の方向に移動させ、解離を極力防止しながら目的とする化学種を測定する方法を考案し、解離による影響を最小限にとどめた。

錯滴定中に生成する錯体や解離している有機試薬の測定には Complementary tristimulus colorimetry (CTS 法と略記)を用いた。この方法は錯形成反応中の目的とする化学種の挙動を直線上の点の移動として表現し得ること、また共存する他の化学種の影響を同時に考慮し得ること、さらに試薬添加による液量

の補正を必要としないことなどの特長を持っているため、これらの利点を利用して共存する化学種のモル分率を測定した。この CTS 法を利用した錯形成反応の基礎的考察を詳細に行なって定量法を確立し、その方法にもとづいて微量で希薄な試料についての各種滴定法を考察し、次の知見を得た。

- 1) CTS 法は 1 つの化学種を吸収スペクトル上の 3 つの波長領域の相対強度 (Q_r) として表わすため、共存する化学種の特異性を強調でき、滴定による液量の変化や濁りなどの影響も受けにくい長所を持っているので光度滴定に適用すると有効である。
- 2) 希薄な溶液中での錯形成反応は錯化合物の解離が大きく、滴定曲線は複雑な形となるが CTS 法で処理した Q_r プロットを用いると滴定過程は直線として表わされ定量上極めて有利となる。
- 3) 希薄試料中の解離を抑制するため、試薬を一定過剰量滴加し、共存する化学種の化学量論的な一般関係を CTS 法により検討して光度滴定法の根拠を確立した。
- 4) 3) の方法は条件安定度定数があらかじめ判明している必要があるため、滴定回数を増すことにより条件安定度定数が判明しなくとも滴定可能な関係式を誘導し、より実用的な定量法を考案した。
- 5) 逐次錯形成反応は反応系が複雑となるため、従来から滴定には用いられなかったが、その中には有用な反応が多い。このため、逐次錯形成反応を滴定に利用した。

まず CTS 法により共存する化学種の数およびその組成を決定して、滴定に適した条件の範囲を設定した。次いで、逐次に生成する中間の化学種を取り出すことなく CTS 法のパラメーターを求める方法を考案し、それらの条件や値を利用して逐次に錯形成反応が進行する場合の光度滴定を行なった。

- 6) 希薄溶液では当量点の指示薬の色に滴定の終点を一致させることは要因が多くて極めて困難となる。このため、指示薬の変色率と共存する化学種の化学量論的関係式を求め金属イオン濃度を正確に算出する式を誘導した。この方法によれば滴定終点が当量点に一致しなくても、指示薬の変色率とその時の滴定試薬の濃度より定量でき、また希薄溶液に指示薬を使用しても指示薬誤差をほとんど無くすることができ広範囲の錯滴定が可能となった。
- 7) マスキング剤を使用する定量の際には、その最適添加量を定めることが極めて重要な要因となる。このため、金属イオンに対し当量以下のマスキング剤を添加し、定量しようとする金属イオンとのモル比を分光学的に測定可能な値としたのち、CTS 法により滴定を行なう方法を考案した。一般に、この方法では共存する呈色物質が 3 種となるため、3 成分の CTS 法を用いた。本法によればマスキング剤による目的金属イオンへの影響が少なく、また少種類のマスキング剤で多くの錯形成反応に応用できる。
- 8) 半透明試料の吸光分析において乱反射による光路長の変化と平行透過光による吸収スペクトル基線の増加が大きな障害となる。

光路長の変化は吸収スペクトルの相対強度を測定する CTS 法によって補正することができた。

また、平行透過光はオパールグラス法と吸収スペクトルの基線を補正することにより除去した。

したがって、オパールグラス法を用い、吸収スペクトルの基線補正用に新たに第 4 の波長領域を設定した CTS 法を考案して半透明溶液の光度滴定を行なった。

その結果、同一濃度の試料を半透明な溶媒に溶かした場合、両者の定量値にほとんど差異が認められなかった。

- 9) CTS 法のパラメーターの算出操作の自動化を試みた。Qr 値の算出は積分計を用いる積分法と3つの波長領域を3つの波長における吸光度で代表させる3波長法を考案した。いずれで方法を用いても自動化によらない場合と良好な相関関係を示すことが判明した。さらに分光光度計に積分計またはデジタルボルトメーターを直結し、入力するデータから CTS 法の各種のパラメーターを算出し、それらの値を取り出すことなく定量結果を求める方法を考案し、分析の迅速化を計った。
- 以上、錯滴定に CTS 法を応用することにより希薄で類似した色調を持った反応系でも滴定過程がじゅう分に考察でき、さらに希薄溶液中で滴定可能な各種の滴定法を考案した。
- これらの方法は微量金属イオンの分析において興味ある方法であることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

極めて希薄な溶液の錯滴定に於ては安定度定数の大きな錯塩を形成する有機試薬を使用しても未反応のまゝ共存する試薬の割合が大きく、また滴定による吸光度の変化が小さく当量点の決定が困難な場合が多い。一方希薄溶液中の指示薬の挙動について従来から十分な検討が行われていないので多くの問題点を残している。

これらの問題を解決するため著者は complementary tristimulus colorimetry (CTS 法) を用いた。この方法は滴定過程の錯形成反応中の目的とする化学種の挙動を直線上の点の移動として表現しうること、他の化学種の影響を同時に考慮しうること等の特長を有し、共存する化学種のモル分率の測定に極めて有効である。著者はこの方法を利用して微量で希薄な試料について種々の滴定を検討している。

逐次錯形成反応は反応系が複雑なため従来から滴定には用いられない傾向があるが著者は CTS 法により共存する化学種の数及び組成を決定し、滴定に適した条件を設定して逐次錯形成反応の進行する場合の光度滴定を行った。

次いで指示薬の変色率と共存する化学種の化学量論的關係式を求め、金属イオン濃度を正確に算出する式を誘導し、希薄溶液中の指示薬誤差を殆んどなくすることにより広範囲の錯滴定を可能にした。

またマスキング剤の使用に当たっても金属イオンに対し当量以下のマスキング剤を添加し、CTS 法による滴定方法を考案した。

著者は更に CTS 法による半透明試料の光度滴定を行い良好な結果を得ている。

CTS 法はパラメーターの算出がやゝ面倒なきらいがあるが、3波長に於ける吸光度を用い、算出を自動化することを試み、これにより CTS 法の利用を便利にした。

以上著者の論文は分析化学の発展に寄与するところ大である。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。