

|         |                             |
|---------|-----------------------------|
| 氏 名     | 三 井 利 之<br>みつ い とし ゆき       |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                     |
| 学位記番号   | 論 工 博 第 1110 号              |
| 学位授与の日付 | 昭 和 53 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  | 原子吸光分析法による有機化合物の間接定量法に関する研究 |

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 島 次 雄 教 授 安 藤 貞 一 教 授 武 上 善 信

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学工業において爆発、薬品中毒などの災害が発生した場合、鑑識分析によって事故原因を究明し、その結果に基づいて適切な安全対策を立案し、災害の再発防止に努めることは極めて大切なことである。鑑識のために行われる化学分析では、試料を多量に入手しにくいとか、多種多様の妨害物によって試料が汚染されているといった困難な条件の下で、迅速に正しい分析結果を出すことが要求されることが多い。したがって鑑識分析の分野では、感度および選択性の高い分析法の確立が強く望まれている。この論文はこのような要望にこたえるために、原子吸光分析法のもっているすぐれた感度ならびに選択性に着目し、この方法を測定手段として用いて有機化合物を間接的に定量する方法について研究した結果をまとめたもので、本文10章、付録2章からなっている。

第1章では、第一アミンと5-ニトロサリチルアルヒドからシッフ塩基を生成させ、硫酸銅を加えて難溶性の銅錯体の沈殿をつくり、沈殿を硝酸に溶解したのち原子吸光分析法で銅イオンの濃度を測定し、間接的に第一アミンを定量する方法を提案している。吸光光度法に比べると、本法は3倍以上高い感度を有している。

第2章では、脂肪族第二アミンに二硫化炭素と硫酸銅を反応させてジチオカルバミン酸銅を生成させ、これをメチルイソブチルケトンで抽出し、抽出液中の銅の濃度を原子吸光分析法で測定して間接的に第二アミンを定量する方法を提案している。定量限界は塩酸エフェドリンについて15  $\mu\text{g}$  であり、微量の脂肪族第二アミン定量法としてすぐれた感度を有することを明らかにした。

第3章および第4章は、アルコールの間接定量法について記されている。第一、第二アルコールに無水クロム酸-ピリジン錯体の酢酸溶液を加えて酸化し、アンモニアを添加してpHを9.0以上としてベンゼンで抽出し、ベンゼン層に移ったクロム錯体中のクロムを原子吸光分析法で測定することによって第一、第二アルコールを間接的に定量する方法、多価アルコールを過ヨウ素酸で酸化し、生成するヨウ素酸を銀塩として沈殿分離し、この沈殿をアンモニア水に溶かし、溶液中の銀の濃度を原子吸光分析法で測定することによって多価アルコールを間接的に定量する方法が提案されている。*n*-プロピルアルコール、グリセ

リンを分析対象にした場合、吸光光度法に比較して10~500倍の高い感度を有することが示された。

第5章、第6章では、アルデヒドをアンモニア性硝酸銀溶液で酸化し、還元生成する銀を硝酸に溶解し、溶液中の銀を原子吸光分析法で測定することによってアルデヒドを間接的に定量する方法、およびニトロ基を亜鉛末でヒドロキシルアミノ基に還元したのちアンモニア性硝酸銀溶液で酸化し、還元生成した銀を原子吸光分析法で測定することによってニトロ化合物を間接的に定量する方法が述べられている。後者の場合、定量限界はニトロベンゼンについて0.2 mgであり、吸光光度法と比較して約20倍も高い感度が得られることが示された。

第7章、第8章では、ナフトール、フェノールに亜硝酸コバルトナトリウム溶液を加えてコバルト錯体を生成させ、錯体をメチルイソブチルケトンで抽出分離したのち、コバルトを原子吸光分析法で測定してナフトール、フェノールを間接的に定量する方法、および二硫化炭素に脂肪族第二アミンと硫酸銅を反応させてジチオカルバミン酸銅に導き、これを抽出分離したのち銅を原子吸光分析法で測定して二硫化炭素を間接的に定量する方法が述べられている。後者の方法における検出限界は10 ngであり、公定分析法に比べると1000倍の感度向上がもたらされた。

第9章、第10章には、工場災害に直接関係はないが、第9章までに述べられた分析原理を、重要な鑑識分析の対象物である睡眠薬、麻薬、覚せい剤の分析に適用した結果が述べられている。バルビツール酸系睡眠薬およびモルヒネ、コデイン、コカイン等の麻薬、メタンフェタミン、アンフェタミン、エフェドリン等の覚せい剤、同原料をそれぞれ銅錯体、ビスマス錯体として沈殿させ、銅、ビスマスを原子吸光分析法で測定して睡眠薬、麻薬、覚せい剤を高い感度で定量する方法が提案されている。

付録は、主に一酸化炭素中毒患者の血液中的一酸化炭素飽和度の定量について述べたものである。血液試料を採取する場合に、血液に生体液が混入して希釈されると、正確な一酸化炭素飽和度を求めることはできない。そこで著者は原子吸光分析法で鉄を定量し、その結果からヘミン量を求めることを考え、希釈の度合には無関係に、ヘミンに対して一酸化炭素飽和度を計算する方法を提案した。

著者の提案した方法は感度が高いという特長を有するだけでなく、通常の吸光光度法のように個々の分析対象化合物ごとに検量線をつくる必要はなく、標準の金属塩溶液によって作成した検量線と同じタイプの化合物に共通に適用できるという特長もあるので、迅速に多くの試料を分析する場合に特に適した方法である。

## 論文審査の結果の要旨

化学工業において災害事故の発生原因の調査を目的として行われる鑑識化学分析では、試料が種々の妨害物を含むうえに、入手できる試料量に制限があることが多いため、感度、選択性の高い分析法の開発が望まれている。本論文は原子吸光分析法(AAS)を測定手段に用いて種々の有機化合物および鑑識分析上重要な対象と考えられる化合物を間接的に定量する新しい高感度分析について研究した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) 第一アミンに5-ニトロサリチルアルデヒドを反応させてシッフ塩基をつくり、これより難溶性の銅錯体を生成させ、硝酸に溶解後銅をAASで測定する、あるいは脂肪族第二アミンに二硫化炭素を反応

させ、これよりジチオカルバミン銅を生成させ、抽出分離した後抽出物中の銅を AAS で測定することによってアミンの間接的な高感度定量法を開発した。

(2) 多価アルコールを過ヨウ素酸で酸化し、生成するヨウ素酸を銀塩として析出させる。アルデヒドをアンモニア性硝酸銀で酸化して銀を析出させる。ニトロ化合物を亜鉛末で処理してニトロ基をヒドロキシルアミノ基に還元したのち、アンモニア性硝酸銀で酸化して銀を析出させる。析出した銀塩あるいは銀を溶解したのち AAS で銀を測定すれば、多価アルコール、アルデヒド、ニトロ化合物を間接的に感度よく定量できることを明らかにした。

(3) ナフトール、フェノールと亜硝酸コバルトナトリウムよりコバルト錯体を生成させ、これをメチルイソブチルケトンで抽出分離したのちコバルトを AAS で測定することによってナフトール、フェノールの間接定量が可能であることを示した。

(4) 一酸化炭素中毒事故発生の際の血液中の一酸化炭素飽和度の測定において、鉄を AAS で測定してヘミン量を求めることによって、血液採取の際の生体液の混入による希釈誤差を防ぎ、一酸化炭素飽和度を正確に求める方法を提案した。

(5) 分析対象物を金属錯体として分離し、AAS で測定して間接的に対象物を定量する方法は、睡眠薬、麻薬、覚せい剤についても検討されている。著者の考案した分析法は、すでに数件の化学工場の災害事故の原因調査において実施された数百件の化学分析に実際に応用され、分析感度、分析時間等の点において従来法に優る特長を有することが実証されている。

以上要するに、本論文は化学工業において発生する災害を防止するために重要な役割を果たしている鑑識分析に、従来法に比し簡便、正確かつ高感度の新分析法の導入を試みたものであり、工業上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。