

氏 名	平 木 敬 三 ひら き けい ぞう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 514 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 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 on the Fluorometric Determination of Metal Ions with O, O'-Dihydroxyazo Compounds (O, O'-ジヒドロキシアゾ化合物による金属イオンのけい光定量に関する研究)

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 之

論 文 内 容 の 要 旨

けい光分析は感度、選択性、特異性にすぐれた点に特徴があり、測定装置が一応完成されたので、微量分析法としての特徴を発揮するためには、感度、選択性の大きい特異的けい光試薬の開発に期待されるところが大きい。金属けい光分析試薬には、含 N(O, S) 異節環状化合物あるいは芳香族炭化水素に $>C=O$, $-COOH$, $-CH=N-$, $-N=N-$ などを配した化合物が用いられている。これらのうち構造的に期待できる o, o'-ジヒドロキシアゾ化合物による金属イオンのけい光定量に関する研究は少なく、系統的な研究は見当らない。

申請者は o, o'-ジヒドロキシアゾ化合物の構造とその金属錯体のけい光特性との関係を検討し、金属イオンのけい光定量試薬に適したものを求め、これら試薬による金属、とくにアルミニウム、ガリウム、スカンジウム、マグネシウムなどのけい光定量法を確立している。

主論文Ⅰでは、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼンに各種官能基を導入した化合物 11 種を合成し、金属 (Al, Ga, In, Sc その他) の錯体のけい光特性と化学構造の間の経験的一般則を求めた。一般にアゾ化合物がけい光試薬として有用であるためには、o, o'-位に $-OH$ 基を必要とする。o, p, o'-トリヒドロキシアゾベンゼン形がより高感度であり、また p-位に CH_3O- 基を置換したものも有効である。 $-SO_3H$ 基は水溶性とけい光性を強め、一方クロル置換したものはけい光性を弱める。 CH_3- 置換したものは水溶性の減少と立体障害によりけい光性金属錯体を生成しない。以上の結果から、アルミニウム、ガリウムに対してはスーパークロムが一ネット Y とルモガリオンがすぐれたけい光試薬と考えられ、また 2-(2,4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-1-ヒドロキシベンゼンおよび 3-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニルアゾ)-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸も有効な試薬であるとしている。

主論文Ⅱでは、スーパークロムが一ネット Y を用いて金属イオンのけい光定量条件を詳細に検討し、分析法を確立している。すなわち、アルミニウム、ガリウム、スカンジウム、イジウムとけい光性錯体を生成し、それぞれの最適 pH は Al:5, Ga:3, Sc:5.5, In:5 で、アルミニウム、インジウムは錯体の生成に

多少時間を要する。けい光性錯体の組成はいずれも試薬：金属＝1：1である。妨害元素についても検討、アルミニウム、ガリウムの定量に極めてすぐれた試薬であることを明らかにしている。

主論文Ⅲは、フェノールアゾナフトール形の 0,0'-ジヒドロキシ化合物であるモルダントブルー31について検討したものである。この試薬は多数の金属イオンと反応し、アルミニウム、ガリウム、スカンジウムのけい光試薬としてすぐれ、またマグネシウム、イットリウム、ランタン、ルテチウム、インジウムもけい光性錯体を生成する。これら金属錯体のモル当りのけい光強度は Mg を基準として Al:114, Ga:25.2, Sc:12.1, Y:3.12, La:2.7, Lu:3.35, In:1.15 で、アルミニウム、ガリウム、特にスカンジウムのすぐれたけい光試薬であることを示し、他の金属に対しても十分応用できるけい光試薬であることを明らかにしている。

参考論文29編はオキシソおよびその誘導体による Ga, In, Y, 希土類元素, フラボン類による Be, Al, Zr, Hf など, ルモガリオンによる Al, Ga, エリオクロムレッドBによる Al, 金属ハロゲノイオンとカチオン染料のイオン会合体抽出による Tl, Sn, オルトジアミン類による Se, およびその他の試薬による Ce, Zn, B, 糖などのけい光定量あるいは吸光光度定量法の研究とその応用についての研究である。

論文審査の結果の要旨

けい光分析法が金属の微量分析法としての特徴を発揮するためには、高感度で選択性がよく、特異的なけい光試薬の開発に依存するところが極めて大きい。現在適当なけい光試薬を求めて多くの研究が進められているが、金属のけい光試薬としてすぐれた構築をもつと考えられる 0,0'-ジヒドロキシアゾ化合物についての研究は少なく、系統的な研究は見当らない。

申請者は、0,0'-ジヒドロキシアゾ化合物の構造と、その金属錯体のけい光性について検討し、試薬として好ましいアゾ化合物の化学構造について考察して、金属イオン、特にアルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、マグネシウムのけい光定量法を確立している。まず、0,0'-ジヒドロキシアゾベンゼンに各種官能基を配した化合物11種を合成し、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、マグネシウムなどに対するけい光試薬としての特性について検討、試薬の化学構造とその金属錯体のけい光特性についての経験則を求めた。すなわち、一般にアゾ化合物がけい光試薬として有効であるためには 0,0'-位に -OH 基が必要であり、構造的に o,p,0'-トリヒドロキシアゾ化合物がよりけい光性が強くなる。水溶液系では -SO₃H を導入したものがよく、さらに試薬自身がけい光性の増大するような構造のものにはクロル基の導入も効果的であるとした。この結果から、スーパークロムが一ネット Y とルモガリオンがこの系列では最もすぐれた試薬であるとしている。ついで、スーパークロムが一ネット Y によるアルミニウム、ガリウム、スカンジウム、イットリウムのけい光定量条件を詳細に検討し、アルミニウム、ガリウムに対し極めて高感度の試薬であることを確かめ、25ml 中 0.02~4μgAl, 0.5~30μgGa, 5~30μgSc, In が定量できるけい光分析法を与えた。さらに、フェノールアゾナフトール形のモルダントブルー31についても同様に検討して、アルミニウム、ガリウム、特にスカンジウムのけい光定量試薬としてすぐれており、さらに、マグネシウム、イットリウム、ランタン、ルテチウム、インジウムのけい光定量にも十分応用できることを明らかにしている。

以上申請者は、金属のけい光定量用試薬として O,O'-ジヒドロキシアゾ化合物につき研究して、最も適当と考えられる試薬を求め、高感度のけい光定量法を確立したものであって、微量分析および無機けい光分析の分野の進歩に貢献するところが大きい。また参考論文29編はいずれもけい光分析を主とした分析化学の研究とその環境試料への応用に関するものであり、興味ある成果をおさめている。

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。