

氏 名	永 長 幸 雄 なが おさ ゆき お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 720 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 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 Polarographic Method of Analysis of Metals after Salting-out Extraction with Acetonitrile as Solvent (アセトニトリルを溶媒とする金属の塩析抽出ポーラログラフ 分析法に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 大 杉 治 郎 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

アセトニトリルのような非プロトン性極性溶媒中でのポーラグラフィーの研究が発展しているが、無機成分の分析法として応用された例は極めて少ない。

申請者の研究は、水と混合しやすいこのような非水溶媒を試料溶液に加えておき、塩析剤を加えて非水溶媒を水から相分離すると共に、溶質である錯体をその中に定量的に分離濃縮し、そのあとその非水溶液について直流、矩形波、示差パルスなどのポーラログラフ法を適用して、トレース分析を行おうとするものである。

主論文Ⅰは、その基礎となる非水溶媒の塩析効果と、溶質の分配に関する基礎研究である。先ずアセトニトリル、プロピレンカルボナトなどの溶媒について Setschenow 式が成立することを明らかにすると共に、それを用いて塩析係数を求めており、さらにその塩析効果が McDevit-Long の式によりよく理解できることから、極性溶媒の塩析係数は溶媒のモル容に比例することを明らかにしている。ついでトリスービピリジナトコバルト(Ⅱ)錯陽イオンのアセトニトリル中への各種金属塩化物による塩析抽出を検討して、その抽出率が Hofmeister 系列に従って減少することを認めている。

主論文Ⅱは、これらの基礎検討、およびアセトニトリル中におけるニッケルとコバルトのビピリジル錯体のポーラログラフ的挙動に関する基礎検討にもとづいて、両者の塩析ポーラログラフ分析法を確立したものである。いずれの金属についても $0.1 \sim 10 \mu\text{g ml}^{-1}$ の範囲で定量が可能であることを示すと共に、鉄塩中のコバルトの分析、コバルト塩中のトレースのニッケルの分析に応用している。

主論文Ⅲは、同じくアセトニトリルを用いて、水溶液中のインジウム(Ⅲ)の高感度分析を行ったものであって、臭化ナトリウムを巧みにインジウムの錯化剤であると共に溶媒の塩析剤としても働かせたものであって、タリウム、鉛、カドミウム、鉄などの存在下においてインジウムの分析を行うことができるとしている。

参考論文10篇のうち5篇は分光光度分析法の研究であるが他の5篇は溶媒抽出ポーラログラフ分析法で

あり、いずれも主論文の研究に密接した関係にある。

論文審査の結果の要旨

最近、ポーログラフィーは機器分析法として著しい発展がみられ、特に示差パルス法の出現によって分離能と感度が飛躍的に上昇した。しかしトレース物質の役割が明らかになるに伴ってさらに高度のトレース分析が必要になり、溶媒抽出法などの前処理を併用して分析を行う試みが数多くみられる。他方、非プロトン性極性溶媒化学の進歩に伴って、そのような有機溶媒中での無機ポーログラフィーの研究が発展し基礎的かつ有益な知見が蓄積されてきている。しかし、このような溶媒を実際の試料中の無機成分の分析に応用した例は少なく、殊に極性非水溶媒の水からの分離に塩析効果を利用したものは見当たらない。

申請者は幾つかの非プロトン性極性有機溶媒（以下単に非水溶媒という）の塩析効果を基礎的に検討したのち、アセトニトリルという水とよく混和する非水混合溶液から、塩析によってアセトニトリルを分離させると共にその中に目的溶質も分離濃縮させ、そのアセトニトリル溶液についてポーログラフ分析を行う方法を創案したものである。

まず主論文Ⅰでは、水溶液からの非水溶媒の塩析相分離現象を基礎的に検討し、非水溶媒についても Setschenow の式

$$\log f = \log S_0 / S = K_s C_s$$

が成立することから塩析係数 K_s を求めている。茲に f , S_0 , S , C_s は非水溶媒の活量係数、その純水および塩水液中への溶解度および塩濃度である。ついで各種の非水溶媒についての実験結果から、極性溶媒の塩析効果は McDevit-Long の式に従うことを認め、従って非水溶媒の溶解度の減少は、塩のイオンによって溶媒和水を奪われる事にもとづいておこり、その割合はモル容の大きな溶媒ほど顕著であるとしている。ついでトリスービピリジナトコバルト（Ⅱ）錯陽イオンの塩析抽出をアセトニトリルを溶媒として検討し、塩化物を抽出剤とした時、 $\text{Al} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4$ の順に抽出率が減少し、この順が Hofmeister の系列とほぼ一致することを見出している。

主論文Ⅱでは、上記結果にもとづき、アセトニトリルを抽出溶媒とし、ビピリジンを錯化剤として用いるコバルトとニッケルの分離定量法を検討している。詳細なポーログラフ的検討も併せ行って、それぞれ $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ まで定量可能であること、鉄中の微量コバルト、コバルト塩中の微量ニッケルの定量に応用できることを示している。

主論文Ⅲでは、同様アセトニトリルを抽出溶媒とし、臭化ナトリウムを錯化剤 塩析剤として用いるインジウム（Ⅲ）の微量分析法を検討し、タリウム、鉛、カドミウム及び鉄に妨害されない高感度の分析法を確立している。

以上要するに、申請者、永長幸雄は、塩析効果を利用する溶媒抽出法を創案し、その基礎的検討にもとづいて高感度の非水溶媒ポーログラフ分析法の開発に成功したものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。