

## 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏 名 大 野 慎 芥  
学位の種類 博士(工学)  
学位記番号 博甲第17号  
学位授与年月日 平成18年2月23日  
学位授与の要件 学位規程第3条第3項該当  
論文題目 Studies on spectrophotometric analyses for ultratrace amounts of metal ions coupled with catalytic reactions and flow-based techniques  
(接触反応とフロー分析法を組み込んだ超微量金属イオンの吸光光度法の研究)  
論文審査担当 (主査) 教授 酒井 忠雄<sup>1</sup>  
(委員) 教授 稲垣 慎二<sup>1</sup> 客員教授 柘植 新<sup>1</sup>  
助教授 手嶋 紀雄<sup>1</sup>

### 論文の内容の要旨

Studies on spectrophotometric analyses for ultratrace amounts of metal ions coupled with catalytic reactions and flow-based techniques  
(接触反応とフロー分析法を組み込んだ超微量金属イオンの吸光光度法の研究)

本研究は、新規に見出した接触反応及び発色反応を、連続した溶液の流れ場で発現させ、その生成物を検出する分析法を確立したものである。流れ場を用いる分析法にはフローインジェクション分析法(FIA)とシーケンシャルインジェクション法(SIA)があるが、いずれの分析法も研究が盛んで、様々な学術研究が報告され、環境・生体・材料試料などへの応用が試みられている。本研究はFIA及びSIA法を利用する迅速・高感度かつ選択性の高い新しい分析法を提案するものである。

最近、環境水中に溶存する微量の重金属イオンは、生物に対して有害であり、中には「環境ホルモン類」に挙げられるものもある。しかし、その毒性については数ppbレベルでの議論が要求されており、超微量金属イオン(数十ppt~数ppb)の検出法の開発が望まれている。高感度な分析法として、誘導結合プラズマ発光分析

(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)、中性子放射化分析(NAA)が用いられるが、これらの大型装置は非常に高価であり、使用に当たり高度な技術が要求され、特定の機関での利用に限られている。

FIA法及びSIA法は、分析の迅速化・少試料化・少試薬化・再現性などの点で従来の検出法と比べ利便性の高い特長を有しているが、さらなる高感度化を図る必要がある。本研究では酸化還元作用を示す金属イオンを触媒として用いる新たな発色反応を見出し、その反応系をFIA及びSIA法に導入することにより、超微量金属イオン(数十ppt~数ppb)の検出に成功した。特にSIA法では、一回の計測に対し、数十 $\mu$ Lの試料や試薬溶液量で有色錯体を形成させることができ、コンピュータで混合・検出を制御し、全自動金属分析法を確立した。これらの研究成果を以下に述べる。

第1章では、接触反応及びピリジルアゾ試薬による錯形成の原理及び溶液の連続流れ場を利用するFIA・SIA法の歴史的背景について述べる。接触反応の特長的利点は、酸化還元反応を循環的に誘発するため、感度の増幅を図ることができ高感度検出が可能となる点である。

第2章では、バッチマニュアル法により銅および鉄イオンの接触分析法について検討した。 $H_2O_2$ 共存下でP-アニシジンはN,N-ジメチルアニリンと酸化カップリングを生じるが、Cu(II)及びFe(III)を添加すると接触反応

1 愛知工業大学工学部応用化学科応用化学専攻(豊田市)

が起り、またCu(II)に対してネオクプロイン、Feに対し1,10-フェナントロリンを用いると接触反応が更に増幅することを見出した。接触分析法では単成分分析が殆どであるが、ここではニリン酸塩を隠蔽剤として用いると選択性を高めることができ、二成分が分別定量できることを見出し、吸光度法により河川水中の微量銅と鉄の分析を行うことができた。

第3章では、新しく見出した銅及び鉄の接触分析法の確立と共にFIA法への導入を図った結果について述べる。共同研究者が開発したシリアルフローセルを用いる接触FIA法は、二成分の連続分析が可能であり、化学量論的な反応では容易に達成できないppb以下の銅と鉄の同時分析が可能となった。また、これらの金属とフミン酸との錯形成による活性種とpHの影響の解明に本法を適用したところ、環境水中の金属イオンのスペシエーション(化学形態別分析)へ応用できることが判った。

第4章では、Fe(II)-ニトロ-PAPS錯体がコバルト量に依じて生成することを利用した定量原理とFIA法を組み合わせたコバルトの迅速分析法について述べる。通常、Co(II)によるFe(III)の還元反応は進行しないが、Co(III)と安定な錯体を生成する配位子が存在すると、この反応が進行する。錯形成剤のニトロ-PAPSは鉄、銅、亜鉛やコバルトなどの金属イオンと錯形成することが知られているが、これら金属イオンの酸化還元反応への作用が定量的に議論された報告例はない。ここで確立したFIA法は、コバルト合金やリョウブ中のコバルトの分析に適用でき、さらに医薬品中のビタミンB<sub>12</sub>の間接定量が可能となった。

第5章ではSIA法による銅と鉄の自動同時分析法の開発について述べる。有害な重金属イオンの環境水への排水規制が行われており、これらは絶えず監視する必要がある。最近通常のSIA分析装置に検出系と反応場を少容量のバルブ上に設け、分析装置の小型化及び少試料化を可能にしたラボ・オン・バルブ(LOV)が提案されている。ここではSI-LOV法による工場排水中の銅と鉄の同時定量を行うため、5-Br-PSAAとの呈色反応を組み込んだSI-LOV法について検討した。通常、この発色試薬は試薬ブランクを有するため、高いブランク値を与え、定量感度に大きな影響をもたらす。本法ではキャリア溶液中に相当量の5-Br-PSAAをスパーサーとして加えることにより、ブランク値を低く抑えることができた。さらに本システムは自作のプログラムにより、1回の操作で銅と鉄の自動同時分析が可能であり、工場排水の管理に応用できる。SI-LOV法による同時分析の例はなく、

新規性のある方法として注目されている。

第6章は本研究で得た結論である。有機試薬による酸化カップリング反応は極めて遅いが、酸化還元機能をもつ金属イオン、例えばCu(II)、Fe(III)などが共存すると反応が促進されるとともに、感度の増幅が可能となる。これらの反応をFIA及びSIA法に導入することにより、分析の迅速化、高感度化、自動化を達成することができた。本研究は、主に有害性のある重金属の銅、鉄及びコバルトを対象にした。特にFIAと融合することにより、pptレベルの金属イオンの検出が可能となった。少試薬・少廃液・迅速分析の観点からゼロエミッション化を指向する新しい分析法として提案した。

#### 論文審査の結果の要旨

大野慎介君の研究は、新規に見出した接触反応及び発色反応を連続した溶液の流れ場で誘発する分析方法を検討したものである。流れ場を用いるフローインジェクション分析法(FIA)とシーケンシャルインジェクション法(SIA)は分析の自動化を試みるものであり、様々実用分析への適応が望まれており、ゼロエミッション型先端分析技術として注目されるものである。最近環境水中に溶存する微量の重金属イオンは、生物に対して有害性があることが判明し、環境ホルモン類にも挙げられている。しかし、その毒性についてはシングルppbレベルでの議論が要求されており、低レベル金属の検出法の開発への期待は大きい。高感度な分析法とされている誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)は大型装置で非常に高価であり、高度な技術を必要とし、特定の機関での利用に限られる。

FIA法及びSIA法は分析の迅速化・少試料化・少試薬化・再現性などの点で従来の検出法には見られない特徴を有する技術であるが、さらなる高感度化を図るために金属イオンを触媒として用いる新たな発色反応を見出し、またFIA及びSIAへの導入とシステムの構築を行い、ナノグラムレベルの金属イオンの検出に成功している。一方SIAでは全ての溶液が数十 $\mu$ L量で反応させることができ、コンピュータで混合・検出を制御し分析の全自動化を可能とした。これらの研究成果は以下の通りである。

第1章は接触反応の原理及び溶液の連続流れ場を利用するFIA・SIAの歴史的背景について述べている。第2章では、バッチマニュアル法での銅および鉄イオンの接触分析法について検討した。接触分析は触媒である金

属イオンが反応速度を増大させ、その著しい変化量から触媒量を求める分析法である。この方法の最も大きな利点は触媒反応が循環的に起こり、化学量論的な分析法より高感度な分析が可能なことである。したがって、上述した FIA 法とこの接触分析を組み合わせることにより、数十倍程度の高感度化および自動分析化だけでなく、微量金属の化学形態別分析(スペシエーション)への応用も可能となる。従来の接触分析法では一つの主反応に対して単成分分析に用いられることが殆どである。しかし、この方法では活性化剤を使い分けることにより、二成分が分別定量できることを見出し、汎用性のある吸光光度法により、容易な操作で河川水中の微量銅と鉄の分析を行った。

第3章では、第2章で述べた銅と鉄の接触分析法を取り入れた FIA 法について述べている。シリアルフローセルを備えた接触 FIA 法は、従来の FIA システムで行うことが困難であった二成分連続分析を可能とし、化学量論的な反応では容易に達成できないサブ-ppb レベルの銅と鉄の同時分析を可能とした。また、これらの金属とフミン酸との錯形成による活性種の pH 依存性に関する報告はあまり見られないことから、本法の適用を試み、環境水中の金属イオンのスペシエーションへ応用できることが判明した。

通常、コバルト(II)による鉄(III)の還元反応は進行しないが、コバルト(III)と安定な錯体を生成する配位子が存在するとこの反応は進行する。錯形成作用を有するニトロ-PAPS は鉄、銅、亜鉛やコバルトなどの金属イオンと錯形成することが知られているが、これら金属イオンの酸化還元反応への作用が定量的に議論された報告例はない。第4章では鉄(II)-ニトロ-PAPS 錯体がコバルト量に応じて生成することを利用した定量原理と FIA 法を組み合わせたコバルトの迅速簡便な FIA 法について述べている。ここで確立した FIA 法はコバルト合金やリ

ヨウブ中のコバルトの分析に適用でき、さらに医薬品中のビタミンの間接定量を可能とした。

有害な重金属イオンの環境水への排水規制が行われており、これらは絶えず監視する必要がある。そこで、SIA による分析の自動化の検討を行った。SIA 法による報告例は約 200 報あまりであり、その殆どが国外において行われている。最近の研究では SIA 分析装置に検出系と反応場をポートバルブ上に設けることにより、分析装置の縮小化および少試料化を可能にしたラボ・オン・バルブ(LOV)が提案されている。第5章は SIA 法による銅あるいは鉄の単成分分析をさらに発展させ、自動同時分析法の開発を図った。ここで述べている SI-LOV 法による銅と鉄の同時定量を行った報告は極めて珍しい。工場排水中の銅と鉄の同時定量を行うために 5-Br-PSAA との呈色反応を組み込んだ SI-LOV 法について検討した。通常、この発色試薬は試薬ブランクを有するため、高いブランク値が問題となる。キャリアー溶液中に微量の 5-Br-PSAA を加えることにより、低く抑えられた。さらに本システムは自作のプログラムにより、銅と鉄の自動同時分析が可能であり、工場排水の管理に応用できる。

第6章では、研究の結論を述べている。本研究は銅及び鉄を触媒とし、酸化カップリング反応による発色反応を新しく見出し、FIA と融合することにより ppt レベルの金属イオンの検出を可能にし、分析の高感度化・迅速化を図ったもので、また1回の測定で使用する試薬量は数 mL 以下で、廃液量の削減を極端に改善するものである。また SIA により多元素分析と測定の全自動化を可能にし、新しい分析法として提案し、学術・実用分析法として高く評価されるものである。したがって本論文は博士(工学)の学位のレベルを十分に満たしていると判定する。

(受理 平成 18 年 3 月 18 日)