

学 位 論 文 題 名

Analytical studies of accumulation voltammetry
based on metal complex formation (錯形成反応を
用いる濃縮ボルタンメトリーの分析化学的研究)

学位論文内容の要旨

近年、理学、工学、医学、薬学などの多くの分野において微量成分の挙動に対する興味が高まっており、環境、生産の場においてもその存在は大きな問題をもたらす場合がある。従って、微量成分に対する分析法の確立は急務である。現在、微量金属イオンを定量する方法として原子吸光分析、ICP 発光分析、質量分析などが上げられ、有機物に対してはクロマトグラフィーや比色法などがある。

電気化学の分野における高感度な分析法としては、ポーラログラフィーやボルタンメトリーがあり、その中でも溶出ボルタンメトリーは簡便、かつ迅速な方法である。重金属イオンに関しては陽極溶出ボルタンメトリーが行われており、電解による電極への濃縮過程を含むため ppb レベルの検出ができる。また、いくつかの陰イオンや有機物には陰極溶出ボルタンメトリーが有効な分析法となっている。しかしながら、これらの方法を実試料へ適用する場合、試料マトリックスから生じる干渉によって制限される。例えば、重金属イオンにおいては電解中に電極表面上で金属間化合物が生成したり、近接したピーク電位の溶出ピークのオーバーラップにより妨害が生じる。このような問題点を解決するために多くの試みがなされているが、一層の感度および選択性の向上が望まれている。

そこで、本研究では有機配位子または有機酸金属塩との錯形成反応に基づいて目的物を選択的に電極上に濃縮するボルタンメトリーの研究を行った。すなわち、目的重金属イオンと選択的に錯形成する有機配位子を添加し、それを錯体として水銀電極上に濃縮する方法と、化学修飾カーボンペースト電極上に修飾剤との錯形成反応により目的物を濃縮する方法によって感度や選択性の改善を試みた。

吊り下げ水銀滴電極を用いた重金属イオンの定量

目的とする重金属イオンと選択的に錯形成する有機配位子を溶液中に添加することは、広い意味での化学修飾電極の利用の一つである。この方法により、重金属イオンを有機配位子あるいは錯体の吸着性に基づいて選択的に水銀電極上に濃縮できる。銅(II)は2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(ジエチルアミノ)フェノール(5-Br-PADAP)を添加することにより、銅(II)-5-Br-PADAP錯体を形成し電極上に濃縮され、その還元応答は $10^{-8} \sim 10^{-7}$ Mの範囲で銅(II)の濃度に比例した。選択的に銅(II)と錯形成する2-(サリチリデンアミノ)チオフェノール(SATP)を共存させた場合には、銅(II)は電極上に選択的に濃縮され還元電流の測定により 10^{-8} Mレベルの定量が可能となった。この原理は、他の重金属イオンにも応用できる。セレン(IV)は2,3-ジアミノナフタレンと選択的に反応するので、この反応を利用してセレン(IV)を錯体として電極上に濃縮した後、ボルタンメトリーにより還元応答を測定することで 10^{-8} Mレベルのセレン(IV)を定量する分析法を確立した。

有機配位子で修飾したカーボンペースト電極による重金属イオンの定量

重金属イオンの電極上への濃縮効率を向上させたり、電位をかけることなしにそれを濃縮するために、電極中に修飾剤を含むカーボンペースト電極を用い重金属イオンの濃縮ボルタンメトリーを検討した。8,8'-ジキノリルジスルフィド(DQDS)で修飾したカーボンペースト電極では、ある電位をかけることによりDQDSがチオオキシニンに還元される。銅(II)はチオオキシニンと錯体を形成し電極上に濃縮され、この錯体の還元波を測定することで銅(II)を定量することができた。この方法を標準岩石試料中の銅の定量に適用したところ、参考値とよく一致した。先に、溶液中に添加したSATPを修飾剤としたカーボンペースト電極では、銅(II)は化学反応により濃縮電位なしに電極表面上に銅(II)-SATP錯体として選択的に濃縮された。開発した方法により国立環境研究所発行の植物標準試料であるりょうぶや頭髮中の銅の定量を行ったところ、保証値とよい一致を示した。チオール基の定量に用いられている2,2'-ジチオジピリジン修飾剤とした電極を用いて、銀(I)の濃縮ボルタンメトリーの検討も行った。銀(I)はジスルフィド基との相互作用により過塩素酸イオンを対イオンとして電極上に濃縮された。銀(I)をいったん還元し、その酸化波を測定することで定量できた。

有機酸金属塩で修飾したカーボンペースト電極を用いた含硫黄有機物の定量

一方で、金属イオンを修飾剤とすることによって有機物の電極表面上への濃縮が可能になると考えられる。すなわち、有機酸金属塩を修飾剤としたカーボンペースト電極において目的有機物が有機配位子を置換するならば、目的有機物は錯体として電極上に濃縮されると予想される。その一例として、含硫黄有機物であるシステインは銅と錯体を形成するので、銅(II)-シクロヘキシル酪酸塩で修飾したカーボンペースト電極を用いてシステインのボルタンメトリ的挙動を検討した。その結果、システインは銅(I)-システイン錯体として電極上に濃縮され、電位を正方向に掃引することでその濃度に依存する銅(I)から銅(II)への酸化波が観察された。また、アンモニア緩衝液中で水銀電極を用いコバルトとシステインを共存させ、還元応答を測定すると接触水素波が観察される。このことは、コバルト(0)-システイン錯体の寄与によると考えられている。このようにコバルトはシステインと相互作用を持つので、コバルト(II)-シクロヘキシル酪酸塩で修飾したカーボンペースト電極により、システインのボルタンメトリ的挙動を検討した。システインを添加してコバルト(II)を還元したとき、生成するコバルト(0)はシステインの濃度に比例した。従って、コバルト(0)の酸化波を測定することで 10^{-8} Mレベルのシステインの定量が可能となる。ニッケルもチオールやジスルフィド基を含む有機物と錯体を形成するので、ニッケル(II)-シクロヘキシル酪酸塩で修飾した電極を用いリボ酸の電気化学的挙動についての考察を行った。リボ酸はニッケル(0)-リボ酸錯体として濃縮され、その酸化波を測定することにより 10^{-8} M程度の定量ができる。これらの結果から、チオールやジスルフィド基を含む有機物を有機酸金属塩との相互作用を用いて電極上に濃縮することができ、修飾する金属イオンによって濃縮される金属錯体の価数が異なることも示された。

以上のように、本研究では有機配位子を溶液に添加して重金属イオンを錯体として水銀電極上に濃縮し還元応答を測定するボルタンメトリーと、有機配位子や有機酸金属塩で修飾したカーボンペースト電極を用いて重金属イオンまたは含硫黄有機物を電極上に濃縮し、それらのredoxを測定するボルタンメトリーを検討した。これらの方法によって目的物を高感度ならびに選択的に定量でき、化学修飾電極の適用範囲も広めることができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 多 賀 光 彦

副 査 教 授 梅 澤 喜 夫

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 佐々木 陽 一

学 位 論 文 題 目

Analytical studies of accumulation voltammetry
based on metal complex formation (錯形成反応を
用いる濃縮ボルタンメトリーの分析化学的研究)

申請者は、ボルタンメトリー的分析法の感度および選択性の向上をはかるために有機配位子あるいは有機酸金属塩との錯形成反応に基づいて目的物を電極上に濃縮する試みを行なっている。すなわち、目的重金属イオンと選択的に錯形成する有機配位子を溶液に添加し、それを錯体として吊り下げ水銀滴電極(HMDE)上に濃縮する方法と、化学修飾カーボンペースト電極を用い修飾剤との錯形成反応により目的物を電極上に濃縮した後、ボルタンメトリーにより錯体の酸化還元応答を測定することで定量する方法を検討した。これらの方法により、重金属イオンやシステイン、リボ酸の選択的高感度分析法を開発し良好な結果を得ている。

本論文は6章からなる。申請者は、まず第1章において溶出ボルタンメトリーにおける利点と問題点を指摘しつつ、本研究の目的を示している。

第2章では、濃縮ボルタンメトリーについての概要とその原理、装置について概説するとともに、電極、試薬等について述べている。

第3章は、2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(ジエチルアミノ)フェノール(5-Br-PADAP)を溶液に添加し、銅(II)を銅(II)-5-Br-PADAP錯体としてHMDE上に濃縮した後、その錯体の還元応答を測定することにより 10^{-8} Mレベルの銅(II)の定量を行った。銅(II)と選択的に錯形成をする2-(サリチリデンアミノ)チオフェノール(SATP)を共存さ

せた場合には、感度、選択性が改善され 10^{-8} M程度の銅(II)の定量を可能とした。この原理をセレン(IV)の定量にも適用している。セレン(IV)と2,3-ジアミノナフタレンとの錯形成反応を利用してセレン(IV)をその錯体としてHMDE上に濃縮し、還元応答を測定する高感度分析法を開発している。

第4章においては、8,8'-ジキノリルジスルフィド(DQDS)またはSATPで修飾したカーボンペースト電極を用いて銅(II)の濃縮ボルタンメトリーを検討している。DQDSは適当な電位をかけることによりチオオキシシンに還元され、銅(II)は銅(II)-チオオキシシン錯体として電極上に濃縮された。その錯体の還元波を測定することにより銅(II)を定量でき、標準岩石試料中の銅(II)の定量を行っている。SATPで修飾した電極では、電位をかけることなしに化学反応によって銅(II)が濃縮されることを示している。確立した方法を標準試料中の銅(II)の定量に応用したところ、保証値とよく一致した。また、2,2'-ジチオジピリジンで修飾した電極での銀(I)の高感度定量法の開発も行っている。これらの分析法は、有機配位子中の硫黄が銀(I)、銅(II)などと強い相互作用を持つことを利用して選択性の向上をはかっている。

第5章では、チオール基やジスルフィド基を含む有機物のボルタンメトリーの挙動を銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)-シクロヘキシル酪酸塩でそれぞれ修飾したカーボンペースト電極を用いて検討している。含硫黄有機物の一例としてシステインとリボ酸を選び、ある電位をかけることにより、それらを銅(I)-、コバルト(0)-システイン錯体、ニッケル(0)-リボ酸錯体として濃縮できることを見い出した。加えて、修飾する金属イオンの種類によって生成する金属錯体の価数が異なることも明らかにした。金属イオンを金属錯体の形で修飾した電極は電極触媒としては使用されているが、申請者の行った有機酸金属塩を修飾剤とした電極を濃縮ボルタンメトリーに適用した例はあまり見られない。このように、含硫黄有機物を有機酸金属塩中の金属イオンとの選択的錯形成反応に基づいて電極上に濃縮する方法はユニークなものである。

第6章は、本論文の総括である。

以上のように申請者は、HMDEまたは化学修飾カーボンペースト電極を用いた濃縮ボルタンメトリーにより重金属イオン、含硫黄有機物の選択的高感度かつ迅速、簡便な分析法を種々開発した。これらの研究は、電気分析化学に関する研究の発展に寄与するところが大である。参考論文は、9編ありいずれも国内外の権威ある学術雑誌に掲載されたものである。ここに審査員一同は最終試験の結果と合わせ、申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有すると認定した。