

学位論文題名

ポーラログラフィーによる微量オスミウムの
定量法の開発及びその電極反応機構の研究

学位論文内容の要旨

オスミウムは地殻中の存在度が非常に少なく、他の白金族元素に比べ生産量、需要ともに少ない。また、その用途は化学反応における酸化剤、生物組織の顕微鏡観察の際の固定剤、オスミウムの硬さを利用した電気接点やペン先などであり、あまり多くはなく、そのためオスミウムに関する研究も多くはない。従って、これまで分析法に関する研究も比較的少なく正確に定量できる手法を確立することは重要である。オスミウムの定量法に関する研究としては質量分析法、原子発光法および吸光光度法によるものがあるが、電気化学的手法を用いたものはほとんどない。その理由は、オスミウムが0価から+8価まで、多くの酸化状態を取るために解析が非常に複雑になってしまうことに起因していると考えられる。特に酸性溶液中での定量に関する研究は非常に少ないのが現状である。また、近年の電気分析化学分野においてオスミウム錯体は種々の生体関連物質の電極反応を触媒するメディエーターとして利用されており、色々な電極反応にオスミウム化合物を応用するうえで基礎的な知見は非常に重要となると考えられるが、十分得られていないのが現状である。

このような観点から本論文では、ポーラログラフィーによるオスミウムの定量法の開発とオスミウムの電気化学における新たな知見を得ることを目的として実験を行った。塩酸酸性溶液中、システインの存在下で定量を試みた結果、非常に高感度にオスミウムが検出できることがわかった。また、この電極反応機構についても検討し、オスミウムの酸化状態、電極の形状、チオール基の水素の解離の容易さ及びオスミウムとシステインとの相互作用が極大波の出現に密接にかかわっていることを明らかにした。本論文はそれらの経緯をまとめたもので、全6章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、オスミウムを含む白金族元素の現状と今後考えられる問題点について述べている。また、オスミウムの化学的な性質、近年における主要な定量

法およびオスミウムの電気分析化学における過去から現在までの研究をまとめている。さらに、オスミウムと有機硫黄化合物に関する研究について概観し、本論文の背景と目的とを明らかにしている。

第2章では、ポーラログラフィによる微量オスミウムの定量法の開発についての検討を行った。塩酸溶液中、システインの存在下オスミウムは非常に明瞭な極大波を示すことを見出した。この極大波の波高はオスミウムの濃度、システインの濃度および支持電解質溶液の水素イオン濃度にも依存しており、最適条件下、システインを添加しない場合と比較してその感度をおよそ2000倍向上することを見出した。この極大波を使った微量オスミウムの定量法を確立し、電子顕微鏡の固定剤として用いているオスミウムの廃液に応用した。さらに電極反応についても検討し、このような極大波の出現はチオール基を持たないシステインの類似化合物では見られず、極大波の出現にはチオール基が関与していることを明らかにした。また、この極大波の電気化学的な性質について、電気毛管曲線や、電位ステップ法、温度依存性などにより検討し、この電極反応に吸着が関与していることを確認した。

第3章では、電極反応に関与するオスミウムの酸化数を調べた。オスミウムは酸化剤であり、またシステインは還元剤であるため電極反応を起こす前に化学的な酸化還元反応を起こしていることが示唆される。 $+3$ 価、 $+4$ 価、 $+6$ 価および $+8$ 価のオスミウム化合物を用いて実験を行ったところ、電極活性は $+6 > +8 \gg +4 \approx +3$ の順で減少することを見出した。極大波の生成には $+6$ 価および $+8$ 価のオスミウムが関与していることがわかった。

第4章では、オスミウム、システインともに水銀に対し親和性を持つことから、静止型水銀電極を用いて実験を行った。増感作用に対してはオスミウムが、極大波の生成にはシステインが寄与していることが観察された。また、極大波の生成に電極の形状、球面状の電極表面が重要であることがわかった。

第5章では、システイン以外のチオール化合物についても同じ条件下で検討した。それらの結果は極大波の出現には、チオール基からの水素の解離、チオール化合物とオスミウムとの間の相互作用または錯形成が起因していることを示唆していた。

第6章では、以上の結果を総括している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	長谷部	清
副査	教授	市川	和彦
副査	教授	中村	博
副査	教授	大澤	雅俊

学位論文題名

ポーラログラフィーによる微量オスミウムの 定量法の開発及びその電極反応機構の研究

オスミウムは地殻中の存在度が非常に少なく、他の白金族元素に比べ生産量、需要ともに少ない。また、その用途は化学反応における酸化剤、生物組織の顕微鏡観察の際の固定剤などであり少ない。そのためオスミウムに関する研究も少ない。従って、これまで分析法に関する研究も比較的少なく正確に定量できる手法を確立することは重要である。

オスミウムの定量法に関する研究としては質量分析法、原子発光法および吸光度法によるものがあるが、電気化学的手法を用いたものはほとんどない。その理由は、オスミウムが 0 価から+8 価まで、多くの酸化状態を取るために解析が非常に複雑になってしまうことに起因していると考えられる。特に酸性溶液中での定量に関する研究は非常に少ないのが現状である。また、近年の電気分析化学分野においてオスミウム錯体は種々の生体関連物質の電極反応を触媒するメディエーターとして利用されており、色々な電極反応にオスミウム化合物を応用するうえで基礎的な知見は非常に重要となると考えられる。

このような観点から申請者は、ポーラログラフィーによるオスミウムの定量法の開発とオスミウムの電気化学における新たな知見を得ることを目的として研究を行っている。塩酸酸性溶液中、システインの存在下での非常に高感度なオスミウムの定量法を確立した。また、この電極反応機構についても検討し、オスミウムの酸化状態、電極の形状、チオール基の水素の解離の容易さ及びオスミウムとシステインとの相互作用が極大波の出現に密接にかかわっていることを示している。

申請者はまず、ポーラログラフィーによる微量オスミウムの定量法の開発についての検討を行った。塩酸溶液中、システインの存在下オスミウムは非

常に明瞭な極大波を示すことを見出した。この極大波の波高はオスミウムの濃度、システインの濃度および支持電解質溶液の水素イオン濃度にも依存しており、最適条件下、システインを添加しない場合と比較してその感度をおよそ 2000 倍向上することを見出した。この極大波を使った微量オスミウムの定量法を確立し、電子顕微鏡の固定剤として用いているオスミウムの廃液に応用した。さらに電極反応についても検討し、このような極大波の出現はチオール基を持たないシステインの類似化合物では見られず、極大波の出現にはチオール基が関与していることを明らかにした。また、この極大波の電気化学的な性質について、電気毛管曲線や、電位ステップ法、温度依存性などにより検討し、この電極反応に吸着が関与していることを確認した。

次に申請者は、この電極反応に着目し、電極反応に関与するオスミウムの酸化数を解明した。オスミウムは酸化剤であり、またシステインは還元剤であるため電極反応を起こす前に化学的な酸化還元反応を起こしていることが示唆される。 $+3$ 価、 $+4$ 価、 $+6$ 価および $+8$ 価のオスミウム化合物を用いて実験を行ったところ、電極活性は $+6 > +8 > +4 > +3$ の順で減少すること、極大波の生成には $+6$ 価および $+8$ 価のオスミウムが関与していることを明らかにした。

さらに、オスミウム、システインともに水銀に対し親和性を持つことから、静止型水銀電極を用いて実験を行った。増感作用に対してはオスミウムが、極大波の生成にはシステインが寄与していることを解明し、また、極大波の生成に電極の形状、球面状の電極表面が重要であることが示唆された。

また、システイン以外のチオール化合物についても同一条件下で検討し、極大波の出現には、チオール基からの水素の解離、チオール化合物とオスミウムとの間の相互作用または錯形成が起因していることを明らかにした。

この様に本研究は微量オスミウムの電気化学的定量法の開発に大きく貢献し、更に、オスミウムの電極反応挙動に関しても重要な知見を得たものであり、申請者が研究者として研究活動を行うために必要な高度な研究能力と学力を有していることを示している。よって審査員一同は申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有する物と判定した。