OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Chemical Analysis of Heavy Metal Ions by Ternary Heteropoly Anions
Author(s)	福本, 敬夫
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2209
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【8】

氏名・(本籍)	福本敬夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 7492 号
学位授与の日付	昭和61年12月15日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	三元ヘテロポリ陰イオンによる重金属イオンの化学分析に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 (副査) 教授 新村 陽一　教授 馬場 宏

論文内容の要旨

本論文は主として，三つの部分より構成されている。即ち，

(1) 核磁気共鳴法（NMR），並びにイオン対逆相クロマト法（IPRPLC）による重金属イオンの同時定量・分離に関する試み。

(2) 剛球体モデルによる各三元ヘテロポリ酸のケミカルシフトの相違に対する考察。

(3) ドナー・アクセプター相互作用に基づく，重金属イオンの電子アクセプター性に関する新しい考察。

以上である。著者は第5A族元素が12－モリブドリン酸と水溶液中において化学量論的に反応し，新しく三元ヘテロポリ酸を生成するのを見出し，この反応を利用した新しい重金属イオンの分析法を考案した。三元ヘテロポリ酸の中心を占めるリン原子に着目し，^{31}PNMR測定を行った所，次の二点を見出した。

(1) 各三元ヘテロポリ酸がそれぞれ異なったケミカルシフトを示し，共存下においても充分にそのピークを同定できる。

(2) ピーク強度と各金属イオン濃度との間に良好な相関がみられ，これより各金属イオンについて数＋ppm程度まで定量することができる。

更に，このことを利用して金属イオンの同時定量を行った。これら三元ヘテロポリ酸をさらに低濃度で，しかも分離を行うためにIPRPLCによる実験を行い，ZrとHfの分離は困難であったが，それぞれ1ppm程度まで，分離・定量することができた。

^{31}P－NMR測定においてみられた各三元ヘテロポリ酸のケミカルシフトの相違を説明するためにシンプルな剛球体モデルを考案した。即ち各金属イオンのイオン半径，電子数よりリンの廻りの電子密度

パラメータを求め，ケミカルシフトとの相関を調べた所，一定の関係が得られた。この関係式をCe(Ⅳ)について更に実験を行い，あてはめた所，良好な相関を示した。

更に，微視的に三元ヘテロポリ酸の生成を考察するために，ドナー・アクセプター相互作用からの考察を試みた。ＮＭＲの結果に加えラマン・ＩＲ・固体のＮＭＲ実験を試みた所，置換金属によって著しい相違が見出された。即ち，ケミカルシフトの相違は，置換金属の電子アクセプター性によって説明できた。ケミカルシフトの順序は，金属イオンの電子アクセプター性の順序と一致することを新しく提案している。

ＥＸＡＦＳによる三元ヘテロポリ酸の構造解明も試みた。

論文の審査結果の要旨

Ti，Zi，Hf等の第４Ａ族元素およびV，Nb，Ta等の第５Ａ族元素のイオンは水溶液中でそれぞれ４および５の酸化数をとる陽イオンとして存在する場合が最も安定であるが，加水分解し易い。そのため，これらのイオンを個々に同定あるいは定量する化学分析法は極めて少なく，イオンを選択的に識別できる試薬も存在しない。これらの同時分析法としては，紫外光あるいはＸ線発光分析法があるのみである。したがって，これらのイオンの同時定量用反応試薬をつくり出すことは，分析化学の分野の一つの課題であった。

福本敬夫君はリン酸を中心に配置し，これを12ケのMo(Ⅵ)が酸素を共有して囲んだ形のKeggin構造といわれている12－モリブドリン酸の中の一ケのMo(Ⅵ)を重金属元素で置換する反応を研究し，この反応が第４Ａ族元素および第５Ａ族元素のイオンについて定量的に進行し，新しい三元ヘテロポリ酸が生成することを見出した。そして金属元素の置換によって中心のリンの周囲の電子分布が変化することを予測してＮＭＲスペクトルの測定を行った結果，それらの化合物の^{31}Ｐ核種の共鳴周波数がそれぞれ異なることを発見した。同君はこの実験結果から多核錯体中の^{31}ＰのＮＭＲスペクトルピークのシフト値を予測することの出来る電子密度パラメータを提案した。

また固体ＮＭＲおよび赤外線吸収スペクトル等による微視的な解析によって、三元ヘテロポリ酸の中心のリンの周囲の電子の分布の異方性を見出した。これらの結果から水溶液中のTi，Zr，Hf，Th，V，Nb，TaおよびCeの８元素イオンを同時に分析できる方法を確立することに成功している。また，これら三元ヘテロポリ酸の溶液中での溶媒との相互作用を種々の混合溶媒について研究し，実験的に分類し，これによって上記重金属元素をイオン対逆相クロマトグラフィーによって分離する方法を確立した。

以上述べたように福本敬夫君は第４Ａ族ならびに第５Ａ族元素を含む水溶液中で安定な新しいヘテロポリ酸の生成反応を見出し，これらの元素の同時分析が１ppmという微量濃度においても可能な方法を確立した。本研究はその反応を見出す過程からはじめてＮＭＲによる解析等においても極めて独創性に富んだものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。