

【 49 】

氏 名 木 原 壮 林  
 き はら そう りん  
 学位の種類 理 学 博 士  
 学位記番号 論 理 博 第 468 号  
 学位授与の日付 昭 和 49 年 5 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 **Analytical Chemical Studies on Electrode Processes  
 by the Column Coulometry**  
 (カラム電極電解による電極反応の分析化学的研究)

(主 査)  
 論文調査委員 教 授 藤永太一郎 教 授 重松恒信 教 授 大杉治郎

論 文 内 容 の 要 旨

定量的な電気分解を短時間内に行なわせようという研究が最近特に数多く試みられているが、それらのうち粒状あるいは繊維状の電極物質を復極剤の流れる電極室に充てんした、いわゆるカラム電極を用いる電解法は、それ以外の方法に比べて次のような特長を有している。すなわち、(1)溶液の量に対する電極表面積の割合いを圧倒的に大きくする事ができる。(2)復極剤溶液が流れているから拡散層の厚さが小さい、といったような事である。

従って、この方法によると、希薄溶液からの濃縮分離、微量元素の定量、不安定物質の定量調製など数多くの新しい知見と応用が期待できる。然しながら、このようなカラム電解についての基礎理論についてはほとんど検討されていなかったといっても差支えない。

申請者木原壮林は、カラム電極における電解を多数の管状電極の束における電解に近似して、その拡散を基礎的に取扱ったものである。そのため先づ、印加電圧、支持電解質溶液の流速、カラム電極の長さ、復極剤の電極反応速度定数といった諸数値の間の関係を定量的に明らかにすると共に、さらに新しくカラム電極を用いる二段階フロークロメトリーと呼ばれる方法を開発し、それによって溶液中において不安定なイオンの電極反応機構の解明および電極反応速度定数の測定を試みている。

すなわち、主論文第1部ではカラム電極の電位 ( $E$ ) を変化させて対応する電解電気量 ( $Q$ ) を測定する事によって、いわゆるクーロボテシオグラム ( $E \sim Q$ ) 曲線を得ており、この  $E \sim Q$  曲線が還元反応の場合、次式で示される事を明らかにしている。

$$E = E_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left\{ \ln \frac{\mu f}{k_s A S l} + \ln \left( \ln \frac{Q_t}{Q_0 - Q_t} \right) \right\}$$

茲に、 $E$ は標準電位、 $\alpha$ は遷移係数、 $k_s$ は標準電極反応速度定数、 $Q_0$ は全復極剤が電解されるに要する電気量である。また  $A, S, l, u, f$  は夫々、有効電極表面積、流路断面積、カラム長、復極剤体積、キャリアー溶液の流速である。従って上式は電極電位  $E$  と対応する電気量  $Q_t$  を測定する事によって電極反応に

関する速度論的知見が得られる事を示している。

事実、申請者は1 M硫酸溶液中における  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  系を用いて上記式および酸化反応式(省略)が成立する事を確かめているが、さらにこの単独カラム電極における基礎理論の確立にもとづいて、いわゆる二段階フロークロメトリーにおける電極反応機構解明法を開発している。その結果、従来行なわれてきたリング・ディスク電極法で解明できなかった電極反応の詳細についても本法が明らかにし得ることを  $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)$  系の解析において示している。

主論文第2部においては、二段階フロークロメトリーによって、水溶液中における、ウランとプルトニウムの電極反応について検討し、その機構と可逆性について明確な解答を与えている。

なお、参考論文その1はクロムの共同沈殿挙動と海水中溶存量に関する研究、その2, 3, 4はウランとプルトニウムの光学的電気化学的分析法に関する研究、その5, 6, 7, 8, はフロークロメトリーの基礎と応用に関する研究であって、主論文と密接に関連し、いずれも分析化学の立場において優れた知見を得ている。

### 論文審査の結果の要旨

電気分解は異相間反応である為に従来、定量的に反応が完結するには長時間を要するものとされていた。最近この過程を迅速に行なわせようとする試みが幾つか行なわれたが、それらのうち粒状又は繊維状の電極物質を復極剤の流れる電極室中に充てんした、いわゆるカラム電極による電気分解法は最も優れた成果が得られており、それによる希薄溶液からの濃縮分離、微量成分の定量、不安定物質の定量的調製、電極反応機構の解明などに多くの成果が期待されるものであった。

申請者木原士林はかねてよりカラム電極による電解法の実験条件の確立と、その基礎理論の展開に努めてきたものであり、主論文においてほぼその全貌を明らかにしていると考えられる。

すなわち主論文第1部においては、申請者が開発したグラッシーカーボンカラム電極に関する特性を明らかにすると共に、このようなカラム電極における電解を細管状電極における電解に近似してその理論的基礎を確立している。とくに印加電位、支持電解質溶液の流速、カラム電極の長さ、復極剤の電極反応速度定数などの間の関係を定量的に表現し、その結果を用いて幾つかの電極反応について電極反応速度に関する諸定数を明らかにすると共に、さらにこれにもとづいて二段階カラムによるフロークロメトリーと称する新しい電極反応解析法を開発し、それを  $Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)$  系の電極反応機構の解析に応用している。その結果は多くの点において従来のリング・ディスク法による成果と一致したが、またリング・ディスク法において残されていた問題点についても明らかにする等の優れた成果を挙げている。

主論文第2部では、第1部の基礎的研究をもとにして二段階フロークロメトリーによって水溶液中のウラン、プルトニウムの電極反応について検討したものであって、その結果ウランについては強酸性 ( $pH \leq 2$ ) 塩化物中、弱酸性 ( $pH = 3.5$ ) 塩化物中における電解還元機構をほぼ完全に解析し、プルトニウムについては過塩素酸水溶液中の酸化と還元機構をこれまた極めて明確に解析している。

また参考論文8編はいずれも分析化学的研究であって夫々貴重な知見を得ているが特にその5, 6, 7, 8はフロークロメトリーに関する研究であって主論文の研究と密接に関連している。

以上要するに、申請者 木原壮林はカラム電極電解法という新しい方法を駆使して、その基礎理論を展開すると共に、これを応用してウラン、プルトニウムなどの電極反応機構を定量的に明らかにしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

主論文・参考論文を通じて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あるものと認める。