

氏 名	山 田 武 やま たけし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 527 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	クローポテンシオグラフィーの基礎およびそのシステム化に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 藤永太一郎 教 授 重松恒信 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

クローポテンシオグラフィーはその名前が示すように、電気量を電極電位に対応して記録する一つの電気分析法である。

電解は電極界面で行なわれる不均質反応であるため、従来、時間のかかる感度の低い分析法であるとされていたが、申請者は液体クロマトグラフィーにおける同様のカラムを電極とすることによって迅速電解を実現し、これによって上記クローポテンシオグラフィーという新しい電気化学分析法を開発し、さらに極微量金属イオン定量のための自動クローポテンシオグラフ装置を製作し、そのミニコンピューターによるシステム化を研究したものである。

主論文の前半ではクローポテンシオグラフィーの方法論的原理とその基礎理論を述べている。クローポテンシオグラムは、試料溶液を一定速度でカラム中を流しつつ、ポテンシオスタットに印加する電圧を適当なプログラムのもとに走査し、この際流れる電流 i と電極電位 E を両軸として記録して得られる。このようなカラム電解においては、復極剤はカラム中に流入すると直ちに定量的に電解されるから、瞬間電流 i は次式で与えられるように濃度 C に比例する。

$$i = \frac{dQ}{dt} = nFC \cdot \frac{dV}{dt} = nFCf \quad (1)$$

ここで、 Q は電解電気量、 n は電極反応関与電子数、 F は Faraday 定数、 C は濃度、 V はカラムを通過した液量、従って f は流速である。

式(1)からわかるように一定組成の試料溶液を定速度で流しつつ得られるクローポテンシオグラムでは、瞬間電流は濃度を与え、またその半波電位は復極剤に特有の値となるので、これによって定性、定量分析を行なうことができることを明らかにしている。特に、この方法では流速を知れば検量線を作ることなく濃度が算定できる、いわゆる絶対定量法であるうえその定量感度が高く、検出限界は $10^{-7}M$ に達すると述べている。申請者は、この方法を極希薄溶液の分析に応用するため、さらに予備電解濃縮後溶離を行な

うストリッピング・クロポテンシオグラフィーを開発している。しかしこのような場合、支持電解質中の不純物、試料中の妨害成分の除去、電位走査にもとづく残余電流の消去などが必要であり、申請者は、支持電解質の精製、前放電物質の除去、復極剤の濃縮と溶離および復極剤の電解定量といった4段の異なる目的のカラムを直列に使用することを考え、策3カラムの電位と第4カラムの電流を同期記録することによってたとえば 10^{-8}M すなわち 2 ppb の鉛の定量を可能にしている。

主論文の後半は、この新しいストリッピング法の装置化と自動処理に関するものである。この方法では4段のカラムの電位および記録計の有機的な連動が必要であり、また電気量を直ちに復極剤の絶対量に換算する事が可能であるので、申請者はミニコンピューターによるシステム化を行なっている。その結果試料に対応した分析モードが選択でき、前処理時間の短縮、操作の簡易化はもちろん、電流値の積分がオンライン処理され、ピーク検出や残余電流補正などが自動的になされるほか分析値が数値表示されるとともに、クロポテンシオグラムが正規化されてアナログレコーダーに記録されるようになっている。

参考論文 6 篇のうち4篇はクロポテンシオグラフィーによる極微量定量に関するものであり、他の2篇はガスクロマトグラフ過程のシュミレーションに関する研究および琵琶湖湖水成分の分析化学的研究である。

論文審査の結果の要旨

ポーラログラフィーは分析化学と電極反応論に大きな役割を演じてきたが、その方法は拡散電流が復極剤濃度に比例するという事実を利用する。申請者、山田武が開発したクロポテンシオグラフィーでは供試液中の復極剤の全量を電解し、Faraday の法則にもとづいて定量を行なうもので、ポーラログラフィーと異なり、電極の形状や電極への復極剤の移動過程の如何に拘らず絶対量が高精度で測定される点において優れている。申請者はクロポテンシオグラフィーにおいてカラム電極を用い、それによって迅速電解を実現したものであって、試料溶液がカラム中に流入すると復極剤は事実上瞬間的に電解される。この条件が満足されると瞬間電流の大きさは濃度に比例することになるから、定速度で流入する試料溶液に対し、ポテンシオスタットを用いて電極電位を走査しつつ電解電流を記録するとクロポテンシオグラムが記録される。申請者はこのクロポテンシオグラムの半波電位が復極剤に特有の値をとることから定性分析を行ない、また波形解析を行なう事によって電極反応機構を検討するとともに、限界電流を用いて微量定量を行なっている。

申請者はついで、このクロポテンシオグラフィーに予備電解濃縮と溶離を前処理として行なう、いわゆるストリッピング法を併用することによって、さらに高感度の分析法を可能にしているがその際、支持電解質精製カラム、前放電物質の電解除去カラム、目的復極剤の電解濃縮および溶解カラム、および定電位クロメトリー検出定量用カラムといった4段のカラム電極を備えた極微量全自動分析装置を製作している。この装置では第3段カラムの電解溶離電位に対応して第4段カラムの電解電流を記録するようになっており、これによって例えば 10^{-8}M すなわち 2 ppb の鉛イオンの自動分析に成功している。

申請者はさらに本装置の自動制御とデータ処理に、ミニコンピューターを用いたシステム化を行なっており、その結果、試料に対応した分析モードが選択され、濃縮時間が短縮されるほかピークの検出、残余

電流補正が自動的に行なわれ、また電流値の積分がオンラインで行なわれ分析値に換算、表示されるとともにクロポテンシオグラムが正規化されてアナログレコーダーに記録される装置を完成している。

以上要するに申請者山田武はクロポテンシオグラフィという新しい電気分析法を開発し、超希薄溶液の自動分析を可能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。

また主論文、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があるものと認める。