

氏名	岡 正 太 郎 おか しょう た ろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 1 7 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 3 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	ポテンシャル・ステップ電解法による微量分析法の研究
	(主 査)
論文調査委員	教 授 藤永太一郎 教 授 城野和三郎 教 授 小寺熊三郎

論 文 内 容 の 要 旨

ポテンシャル・ステップ電解法とは、多量の支持電解質を加えた復極剤溶液を、分極性指示電極と非分極性対極とを用いて定電位電解を行なうに際し、はじめ平衡状態にある指示電極電位を一定の電位に急激に変化させ、電解電流を時間の関数として追跡し、得られた電流-時間曲線から指示電極表面における電極反応の機構を究明する方法であって、電位急変の直後に、界面二重層容量の荷電電流が消滅し、ファラディック電流のみを観測することができるので速い電極反応の研究のすぐれた一つの方法として認められている。

著者の研究は、このポテンシャル・ステップ電解法を用いて電解電流-指示電極電位関係曲線をもとめ、その関係曲線を解析して定性ならびに定量分析を行なう新しい方法に関するものである。第1部においては、本分析法による定量の基礎理論と装置について研究し、通常のポーラログラフによる所見と比較検討している。第2部においては、数種金属イオンの微量定量分析に本法を適用し、実験結果が理論的考察とよく一致することを明らかにするとともに、通常のポーラログラフ分析法に比し、いわゆる残余電流を消去することができるから顕著な増感効果があること、ならびに交流ポーラログラフ法に比し不可逆な電極過程の復極剤に対しても増感効果があることを示している。第3部においては、ポーラログラフ分析法においてしばしば遭遇し、多くの場合に分析の妨害となる極大現象を実験的に考察し、本法によれば、電極界面に生じる渦流にもとづくと考えられる極大現象を消去しうること、および復極剤の特異吸着にもとづく極大現象があらわれることを明らかにしている。すなわち、第1部においては、本法において観測される全電流をファラディック電流 i_F と電極界面二重層容量の荷電電流 i_c とに分けて考え、それぞれ次式で示されるとしている。

$$i_F = nFAC^{\circ}k_r \exp\left\{\left(\frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}}\right)^2 t\right\} \operatorname{erfc}\left\{\left(\frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}}\right)^2 \sqrt{t}\right\} \dots\dots(1)$$

$$i_c = \frac{E}{R_s} \exp\left\{-\frac{t}{R_s C_1}\right\} \dots \dots \dots (2)$$

式中 F はファラディ定数, A は電極表面積, t は電解開始後の時間, R_s は溶液抵抗, C₁ は界面二重層容量, E は電解電位, k_f および k_b を正方向および逆方向の反応速度定数, D_o および D_R は, 酸化体および還元体の拡散定数をあらわす。両式において i_c は非常にすみやかに減少するので i_c が i_f に比べて無視しうるほど小さくなるまでの時間を t₁ とすれば, t₁ 以後における電流は, 二重層容量の荷電電流に影響されない。そこで E の大きさを段階的に変化し, それぞれの E についてポテンシャル・ステップ電解を行ない, t₁ における電流をプロットすれば, ファラディック電流-指示電極電位曲線がえられる。この曲線の形は通常のポーラログラムと類似し, これから定量ならびに定性分析ができるのであるが, 本法における限界拡散電流値 i_d は

$$i_d = \frac{nFA_1 \sqrt{D_o C^o}}{\sqrt{\pi t_1}} \dots \dots \dots (3)$$

であらわされ, 通常ポーラログラフィにおける限界電流 \bar{i}_d に比べ次の関係が成立する。

$$\frac{i_d}{\bar{i}_d} = 0.7637 \times \left(\frac{\tau_1}{\tau}\right)^{2/3} \times \sqrt{\frac{\tau}{t_1}} \dots \dots \dots (4)$$

式中 τ₁, τ はそれぞれ加電圧 0 および限界電流測定電圧, に対応する滴下水銀電極の滴下間隔である。この式においてたとえば τ₁ = 3 秒, τ = 4 秒, t₁ = 5 × 10⁻⁴ 秒とすると i_d/ \bar{i}_d = 70 となるがさらに本法では残余電流が含まれないから実質的には数百倍の増幅が可能となる。なお t₁ が小さいほど増感効果が期待され, そのためには電位急変に関する応答特性のすぐれた加電圧装置が必要であるが, 著者はそのために, 電子管回路による定電圧装置ならびに広帯域増幅器を付した負帰還回路を新しく設計し, 5 × 10⁻⁶ 秒以下の速さで加電圧を変えうるポテンショスタットを製作している。なおこの装置により塩化カリウム中のカドミウム・イオンについて電流電圧曲線を求め, 装置の性能を検討するとともに, 理論的所見を実験的に確かめている。

第 2 部においては亜鉛, ニッケル, マンガン, 鉛, カドミウムおよびタリウムについて, 本法を適用した結果, これらイオンの限界拡散電流値と濃度との間には良好な比例関係があることを確かめ, またそれぞれの電流-電圧曲線を通常ポーラログラフィにおけるそれらと比較検討している。いずれのイオンについても第 1 部で考察した理論的所見とよく一致し, また本法による限界拡散電流値から算出した拡散定数は他法によって求めたそれらの定数とほぼ一致することを明らかにしている。

第 3 部においては通常のポーラログラフ法にあらわれる極大現象が本法においてはあらわれなくなることを見いだしている。すなわら極大現象が滴下水銀電極界面での流動効果によるものであるとすれば, 本法においてはその特性より考えて極大現象があらわれないはずであり事実, IN-塩化カリウム中のマンガン, 亜鉛, IN-硝酸中のタリウム, 鉛, IN-アンモニア+塩化アンモニウム中のニッケルなどの極大現象は本法においては完全に抑制されることを示している。

他方, IN-塩化カリウム中のタリウムおよび鉛イオンについては本法によっても顕著な現象があらわれることを見いだしている。ところでこの場合の極大電流が流れる加電圧での電流-時間曲線は通常の曲線と

異なり加電圧に対応して規則性のある異常が認められ、復極剤を母液中より指示電極界面でより高い濃度の状態にあることを示している。また計算の結果この過剰濃度の復極剤を還元するのに消費された電気量は、指示電極表面に還元物質の単一分子層を析出するに要する電気量に近似的に等しいことを見いだしている。詳細な実験の結果、指示電極が正荷電している領域においては塩酸イオンのような吸着されやすいアニオンによって、金属イオンの誘導吸着効果が生じ、このような別種の極大現象があらわれるものであることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

主論文はポテンシャル・ステップ電解法による微量分析法に関するものである。ポテンシャル・ステップ電解法は復極剤を含む電解質溶液を電解するに際して指示電極の電位を平衡電位から一定電位に急速に変化させ、その際流れる電解電流を時間の関数として追跡する方法であり、従来速い電極反応を研究する一つの手段とされていたものである。著者はこのポテンシャル・ステップ電解法によれば全電解電流中に含まれる荷電電流成分が加電の初期において急速に減衰し、その後は事実上すべてファラディックな電流のみ残る点に着目し、これを微量分析法に応用してすぐれた成果を得たものである。すなわち、第1部においては、まず本法において観測される全電流をファラディック電流 i_f と電極界面二重層容量の荷電電流 i_c とに分けて理論的に考察し、その結果 i_c は時間とともに非常に速かに減少するから、 i_c が i_f に比べて無視しうる時間以後における電流は、二重層容量の荷電電流に影響されないことを示している。ついで加電圧 E の大きさを段階的に変化し、それぞれの E についてポテンシャル・ステップ電解を行ない、一定時間後における電流をプロットすれば、ファラディック電流-指示電極電位曲線がえられ、この曲線の形は通常のポーラログラムと類似し、これから定量ならびに定性分析ができることを示している。なお、その際本法による限界電流は通常のポーラログラム法の限界電流より数十倍大きく、かつ残余電流が含まれないから実質的には数百倍の増幅が可能となるとしている。次に実際にポテンシャル・ステップ電解分析を行なうためには、電位急変に関する応答特性のすぐれた加電圧装置が必要であるが、著者はそのために、電子管回路による定電圧装置ならびに広帯域増幅器を付した負帰還回路を新しく設計し、 5×10^{-6} 秒以下の速さで加電圧を変えうるポテンシオスタットを製作し、この装置によって塩化カリウム中のカドミウム・イオンについて電流-電圧曲線を求め、装置の性能を検討するとともに、理論的所見を実験的に確かめている。

第2部においては亜鉛、ニッケル、マンガン、鉛、カドミウムおよびタリウムについて、本法を適用した結果、これらイオンの限界拡散電流値と濃度との間には良好な比例関係があることを確かめ、またそれぞれの電流-電圧曲線を通常ポーラログラフにおけるそれらと比較検討している。いずれのイオンについても、第1部で考察した理論的所見とよく一致し、本法による限界拡散電流値から算出した拡散定数は他法によって求めたそれらの定数とほぼ一致することを明らかにしている。

第3部においては通常ポーラログラム法にあらわれる極大現象を取り扱い、従来なかば定説とされているように極大現象が滴下水銀電極界面での流動効果によるものであるとすれば、本法においてはその特性より考えて極大現象があらわれないはずであるとし、事実、IN-塩化カリウム中のマンガン、亜鉛、IN-硝酸中のタリウム、鉛、IN-アンモニア+塩化アンモニウム中のニッケルなどについて極大現象が完全に抑制されることを示している。

他方、IN-塩化カリウム中のタリウムおよび鉛イオンのときのみは、本法によっても顕著な極大現象があらわれることを見いだしている。ところでこの場合の極大電流が流れる加電圧での電流-時間曲線は通常の曲線と異なり加電圧に対応して規則性のある異常が認められ、復極剤が母液中より指示電極界面で、より高い濃度の状態にあることを示している。また計算の結果この過剰濃度の復極剤を還元するのに消費された電気量は、指示電極表面に還元物質の単一分子層を析出するに要する電気量に近似的に等しいことを見いだしている。詳細なその実験結果から指示電極が正荷電している領域においては塩酸イオンのような吸着されやすいアニオンによって、金属イオンの誘導吸着効果が生じ、このような別種の極大現象があらわれるものであることを明らかにしている。本研究はポーラログラフィーにおける極大の成因という重要な課題の一つを解明したものであるといえる。

参考論文の12編はいずれも電気分析法に関するものであって、うち3編は電位規正および電流規正電解による速い電極反応の研究を行なったものであり、主論文の先駆をなすものである。その他はポーラログラフィーおよび電示容量分析法における基礎的な研究とその応用、とくにその機器化に関するものからなっており、いずれもすぐれた成果を得ている。

以上のべたように、著者岡正太郎は電気分析化学の分野において豊富な知識とすぐれた研究能力とを有し、この分野に多くの新しい興味ある知見を加え、寄与するところが少なくない。

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。