

【 32 】

氏名	岡崎敏 おかざきさとし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第134号
学位授与の日付	昭和43年3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	Fundamental Studies on the Electrolysis with the Glassy Carbon Column Electrode (グラッシーカーボンカラム電極による電解に関する基礎的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 藤永太一郎 教授 大杉治郎 教授 重松恒信

論文内容の要旨

電気分解法は分離と分析の方法として古くから応用されているが、不均一反応であるために比較的長時間を要する欠点があった。

申請者は主論文において、最近開発されたガラス状カーボンの細粒（80ないし100メッシュ）を半透膜管につめたものを陰極として使用し、このカラム中に供試溶液を流すことによって電解を行なう新しい方法について研究を行なっている。このようなカラムを電極として電解を行なえば、99.9%の電解が終了するのに10秒以内の時間しか要しない。また、グラッシーカーボンは0.1N 塩酸支持電解質溶液中において約+1.0V（対銀・塩化銀電極）から-1.0Vまでの広い電位領域で使用でき、酸性、アルカリ性溶液中ではもとより有機溶媒中でも支障なく使用できるうえ気孔率が小さいから吸着などの現象を伴わない優れた性質をもっている。

以上のような基礎検討を行なったのち、本カラム電極を用いるフロークロメトリーについて研究している。すなわち、酸性酒石酸塩溶液（pH=4.35）をキャリアーとして流しておいて、これに鉛の試料溶液（ $10^{-2}M-Pb^{2+}$, $5\mu l$ ）を注入し、-0.8V 対銀・塩化銀電極で定電位電解を行ない、その時の電解電流-時間曲線を記録している。申請者はこの際、電流が拡散に支配されるものと仮定して、電解開始 t 秒後の電流 i_t を次式に従うものと考え、

$$i_t = i_0 e^{-\lambda t}$$

$\log(i_t/i_0)$ を t に対してプロットした結果直線関係が得られることを明らかにしている。ここに i_0 は電解開始時の電解電流、 λ は被検物質と電極の形状で決まる定数であり、本カラム電極を用いる適当な実験条件下では約 1 sec^{-1} という大きな値が得られることを示している。なをこの鉛のクロメトリーにおいて、電極電位、グラッシーカーボンの粒度、キャリアー溶液の流速および支持電解質としてのキャリアー溶液の組成などが電解効率に及ぼす影響についても詳細に検討している。

ついで申請者はグラッシーカーボンカラム電極を電解クロマトグラフィーに応用している。電解クロマ

トグラフィーとは、カラム電極に電位勾配を与え、その電位勾配を適当にプログラム制御することにより、金属の電解析出と溶離の両過程において広範な分配分離を行なう新しい分析法である、グラッシーカーボンカラムは、迅速な電解が進行し、直ちに分配平衡に到達すること、また電位勾配を与えるに十分な電気抵抗を有すること、の為に本目的に最も適した電極であることを明らかにしている。申請者は本カラム電極による電解クロマトグラフィーの基礎的検討を行なった後、鉛、ビスマスの混合試料の分離定量に応用している。すなわち、キャリアー溶液としては0.5N塩酸溶液を用い、カラムの流入口の電位を-0.4V（対銀・塩化銀電極）、流出口の電位を-0.7Vに規制して試料溶液を供試する。この過程においてビスマスはカラム流入口近傍に、鉛は流出口近傍に析出する。ついで流入口電位を0Vに；流出口電位を-0.4Vにあげると、鉛は流出し、ビスマスは流出口近傍に移動する。さらに電位をあげると、ビスマスも溶離する。なお、この際の各溶離金属の定量には、前述のフロークローメトリーセルを用いて満足すべき結果を得ているのである。

参考論文8編もいずれも電気化学的分析法の研究であって、其の1, 2, 3は電解クロマトグラフィーに関する研究、其の4, 5, 6, 7は電極反応に及ぼす表面活性物質の効果に関する研究、其の8は各種金属イオンの有機試薬による滴定のテンサンメトリーによる終点決定法に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

電解分離とクローメトリー（電量測定法）は古くから研究されている分析法であるが、従来は数十分ないし数時間を要する欠点があった。

申請者岡崎敏は、作用電極として新しく開発されたグラッシーカーボンに着目し、これの細粒を半透膜管に充填したものを陰極とし、その外側を陽極室とすることによって極めて迅速に電解を行なう新しい方法を完成したものである。

すなわち、主論文において、まず酸性酒石酸塩溶液中における鉛イオンのクローメトリーについて検討しているが、カラム電極を-0.8V対銀・塩化銀電極なる電位に保ち、鉛イオンの試料溶液を注入すると、適当な条件下においては、その電解は10秒以内に定量的に終了することを明らかにしている。なおこの際、グラッシーカーボン粒の大きさが80ないし100メッシュ、キャリアー溶液の流速が毎分1mlが最適であること、その他カラム長さ、キャリアー溶液の組成、電極電位、などこの電解に関する基礎的条件を詳細に検討している。

ついで、同じグラッシーカーボンカラム電極を電解クロマトグラフィーなる新しい分離分析法に応用して優れた結果を得ている。すなわち、電解クロマトグラフィーは、カラム電極に電位勾配を与えて電解析出過程において分離を行ない、更にその電位を適当に調節することによって溶離させ、その過程においてまた分離を完全にする新しい方法であるが、グラッシーカーボンカラムは本法を適用するのに最も適した電極の一つであることを明らかにしたものである。申請者は本法においても基礎的検討を行なった後、鉛ビスマスの混合試料の分離に応用して優れた結果を得ている。また分離された各溶離金属の定量には同じくグラッシーカーボン粒を用いる前述のクローメトリーセルを用いて満足すべき成果を得ているのである。

また参考論文8編もいずれも電気化学的分析法に関する基礎的な研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者岡崎敏はグラッシーカーボン粒のカラム電極を用いる電解法によって従来みられなかった迅速な電解分離とクーロメトリーを確立したものであって、関連した分野に寄与するところが少ない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および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。