

氏 名	山 岸 英 樹 やま ぎし ひで き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 700 号
学位授与の日付	昭 和 56 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	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	FUNDAMENTAL STUDIES FOR APPLICATION OF PATTERN RECOGNITION TECHNIQUES TO VOLTAMMETRY (ボルタンメトリーへのパターン認識の導入に関する基礎的研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 島 次 雄 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 鈎 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

ボルタンメトリーは信頼性のある定量分析法として広く用いられているが、この方法によって定性分析を行う場合には半波電位が用いられるにすぎず、十分な定性分析機能を有しているとはいえない。しかし半波電位に加えて電極過程の種々の特徴を反映する情報をできるだけ多く取得し、これらを定性分析に用いるようにするならば、ボルタンメトリーの定性分析機能を改善することができると考えられる。本論文は、電極過程を溶液内過程と界面過程に大別し、大振幅の不規則信号を用いて前者の特性を I (電流) と C (界面濃度) のクロススペクトルパターンとして、後者の特性を E (電位) - I - C の 3 次元パターンとして表わす方法を考案し、このようなパターンから定性分析情報を有効に取得する方法について研究した結果をまとめたもので、緒論、本篇 6 章、結論からなっている。

第 1 章は緒論と論文全体の概要である。著者が研究を始めた時点での歴史的背景と、電極過程の特性をパターンとしてとらえ、パターン認識の手法によって有効な定性分析情報を取得する方法を研究するに至った動機とが記されている。

第 2 章では、電極過程を復極剤の蓄積効果によって動的応答を示す溶液内過程と蓄積効果が少ないために静的特性を示す界面過程に大別し、前者を線形動的モデル、後者を非線形静的モデルによって近似し、両過程の特性をパターンとして表示する方法が記されている。溶液内過程の特性は I と C の間のクロススペクトルパターンとして表わされる。界面過程の特性は、単純拡散支配の溶液内過程を仮定した場合、 E - I - C の 3 次元曲面パターンによって表わされる、 Fe^{2+} - Fe^{3+} - シュウ酸カリウム / 白金電極系についてパターンの測定を行ったところ、界面過程の特性は静的であり、設定したモデルが成立していることを証明した。

第 3 章では、 E の変化にしたがって容量を変えることのできる容量マルチプライアによって電気二重層を模擬し、充電電流を実時間で補償する方法について記されている。歪みのない E - I - C パターンを取得するためには、溶液抵抗と充電電流の補償が必要である。前者の補償はポテンシオスタットにポジティブ

フィードバック回路を取りつけることによって行えるが、後者の補償は、いままで提案された方法では適切に行うことはできなかった。著者の開発した方法は、充電電流の補償だけでなく、電気二重層の特性、即ちゲイン特性と位相特性を、それぞれ電位-二重層容量パターン、電位-位相差パターンとして取得できる特長をもっている。

第4章では、電極過程のE-I-Cパターンから特徴を抽出する方法について記されている。E-I-Cパターンによって定性分析を行うためには、電極過程の特性を十分に反映したパターンを取得し、このパターンから特徴を抽出してパターン識別を有効に行うことが必要である。本研究では高速アダマール変換(FHT)が演算時間が短くてすむという特長をもっていることに注目し、2次元FHTによってE-I-Cパターンの特徴を抽出する方法を検討した。特徴抽出を行ったのち、2次元逆FHTによって元のE-I-Cパターンが再現できることを確かめ、2次元FHTによってE-I-Cパターンの特徴抽出が効果的に行えることを証明した。

前章までに述べられた方法では、溶液内過程の特性を表すI-Cクロススペクトルパターンの取得に際しては界面過程にネルンストの式を仮定し、界面過程の特性を表すE-I-Cパターンの取得に際しては溶液内過程に単純拡散モデルを仮定した。しかし未知の電極系に対して電極過程のパターン認識を適用するためには、界面濃度Cがなんらの仮定なしに、任意の電流変化の下で求められるようになっていなければならない。第5章、第6章では、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Tl^+ を含む混合試料のステアケースポーラログラフイーにおける重なり合った還元波の波形解析を例にとりてアナログフィードバック線形学習機械(ALLM)の教育条件について検討を行った。界面過程が時間に無関係で静的であるという仮定に基づけば、Cの決定がALLMによって可能であることを示した。

第7章は、第5章と第6章に述べられた方法による溶液内過程の特性を表すI-Cクロススペクトルパターンと界面過程の特性を表すE-I-Cパターンの同時取得法およびE-I-Cパターンによって得られる定性分析情報が従来の直流ポーラログラフイーに比べてどの程度増加するかを検討した結果が記されている。硝酸カリウム支持電解質を用いた場合の Tl^+ /滴水水銀電極(DME)系と Pb^{2+} /DME系の半波電位は互いに近接している。そこでこれら二つの系を対象とし、本論文で述べたE-I-Cパターンの取得および2次元FHTによる特徴抽出法と通常の直流ポーラログラフイーによって上記の2種の金属イオンを定性的に識別する場合の両方法の識別能力を比較した。その結果、著者の提案した方法は直流ポーラログラフイーに比べて約50倍も高い識別能力を有し、ボルタンメトリーの定性分析機能を著しく改善し得ることが明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

ボルタンメトリーは信頼性のある定量分析法として広く用いられているが、定性分析にはほとんど用いられていない。定性分析には平衡電位が用いられるにすぎず、ボルタンメトリーは十分な定性分析情報を与えることができないからである。本論文は、ボルタンメトリーにおける電極過程を溶液内過程と界面過程に大別し、それぞれの過程の特性を平衡論的ならびに速度論的特徴を反映するパターンによって、表現し、このようなパターンから定性分析情報を有効に取得する方法について研究した結果をまとめたもので、

得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 電極過程は本来非線形かつ動的な系であるため、大振幅の入力信号を用いてその動特性を表現することは、いままです非常に困難であった。本論文では、電極過程を線形動的な溶液内過程と非線形静的な界面過程からなるモデルで表現する方法を提案し、これによって大振幅の入力信号を用いて電極過程の動特性を表現することを可能にした。

(2) 大振幅の不規則電位入力信号を用いて、動特性を含めた界面過程の特性を表す出力信号を高速で取りこみ、最近のデジタル信号処理技術によって界面過程の特性を電極電位(E)-電流(I)-界面濃度(C)の間の3次元パターンとして取得した。このパターンには、これまで知られている平衡電位、速度定数、移動係数はもちろん、いまだ説明されていない種々の諸特性がまとまった形で反映されていると考えられ、従来のボルタンメトリーにおいて得られる電位-電流曲線に比べて、はるかに多くの定性分析情報が得られることを明らかにした。

(3) 界面過程の特性を表す $E-I-C$ パターンによって定性分析を行う場合には、パターンの特徴抽出を行わなければならない。著者は2次元高速アダマール変換が $E-I-C$ パターンの特徴抽出に適していることを明らかにし、硝酸カリウムを支持電解質とする金属イオン/滴下水銀系を対象にしてパターン識別を行った。半波電位が近接している Tl^+ と Pb^{2+} を対象にした場合、直流ポーラログラフイーに比べて著者の提案した方法は約50倍も高い識別能力を有していることを明らかにした。

(4) 希薄溶液を測定対象にするボルタンメトリーにおいては充電電流の補償が問題となるが、電気二重層容量は電極電位の関数であるため、これまで提案された方法では適切な補償を行うことは困難であった。著者は電位の変化にしたがって容量を変えることのできる容量マルチプライアによって電気二重層を模擬し、充電電流を実時間で補償する方法を提案した。この方法は入力波形、入力周波数、電極電位、水銀滴の成長に伴う表面積変化などに無関係な補償法であり、直流ポーラログラフイーにも応用できる実用性の高い方法である。

以上要するに、本論文はボルタンメトリーにおける電極過程の平衡論的ならびに速度論的諸特性をパターンによって表示し、パターン識別の方法を用いることによって定性分析を高い識別率で行うことを可能にしたものであり、實際上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。