

【 2 】

氏 名	伊 豆 津 公 佑 い ず つ こう すけ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 3 6 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 6 月 20 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	電 流 規 正 ポー ラ ロ グ ラ フ イ ー
論 文 調 査 委 員	(主 査) 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

主論文の電流規正ポーラログラフ法は1956年石橋、藤永により創案されたもので、通常ポーラログラフ法が電極電位を規正し電解電流値を測定するのに対して本法は電解電流を規正し、電極電位の測定を行なう点において通常のポーラログラフ法と逆の新しいボルタメトリーである。すなわち、滴下水銀電極を指示電極として、加電流を一定速度で徐々に走査し、その際滴下極が示す電位を測定して加電流電位曲線を自記させる方法である。水銀滴の一滴の間加電流は一定とみなしうるために記録計の振動は電位軸と平行に生じ、滴下直前の電位を結んで得られる電流電位曲線には極大を生じないなどの特徴を有している。

著者らはさきに最も簡単な系、すなわち、支持電解質 O_s 中に単一の被還元イオン O_1 が存在する系について電流規正ポーラログラフ法の基礎的理論とその実験的な検討を行なっている。その際滴下水銀電極の表面近傍における物質移動に関しては Ilkovic の微分方程式が成立し、また電極電位と電流との間には絶対反応速度式が成立すると仮定し、主として Laplace 変換法を用いて計算を行なった。その結果、滴下極の一滴の間の電位時間曲線、滴落下直前の電位を結んで得られる電流電位曲線および限界電流の値が理論的に得られた。その結果、電流規正ポーラログラフ法においては被還元物質 O_1 の限界電流 (i_l) が後放電物質 O_s の電極反応の可逆度に著しく影響されることを明らかにし、その大きさは、

(I) O_s の反応が可逆な場合 $i_l = 635nD^{1/2} C m^{2/3} T^{1/6} \max(\mu A)$ (ここで n は O_1 の還元反応に与える電子数, D : 拡散係数 (cm^2/sec), C : 母液濃度 ($mmol/l$), m : 水銀流出速度 (mg/sec), T_{max} : 滴下時間 (sec) である。)

(II) O_s の反応が全く不可逆でその還元型の再酸化が O_1 の還元が起きる電位では全く起きない場合

$$i_l = 708nD^{1/2} C m^{2/3} T^{1/6} \max$$

(III) O_s の反応が不可逆でしかもその還元型が O_1 および O_s の還元電位の間で再酸化を受ける場合にはその再酸化の電位に (I) と (II) の電流値の差に相当する微小な波を生ずることを明らかにした。

この結論に関しては実例につき通常ポーラログラフ法の拡散電流と本法の限界電流との厳密な比較を行ない、満足な一致を示すことを確かめ、なお、本法が電極反応の研究に有力な手段となりうることを示した。

主論文においては、2成分以上の被還元性物質が共存する場合について微量後放電物質の電極反応が注目被還元イオンの限界電流に及ぼす影響を理論的に計算するとともにその結果を実例につき検討して電流規正ポーラログラフ法を多成分分析に応用できるようにしたものである。すなわち、本論文の前半は注目被還元物質 O_1 と多量後放電物質 O_s のほか、両者の還元電位の間に還元電位を有する物質 O_2 を含む電解液について、

$K = n_2 D_2^{1/2} C_2 / n_1 D_1^{1/2} C_1$ ($1, 2$ の添字は O_1, O_2 に相当する) の値と O_1 の限界電流 $i_l = kn_1 D_1^{1/2} C_1 m^{2/3} T^{1/6} \max$ の係数 k との関係求めた。その結果、 i_l は O_2 および O_s の電極反応の影響をともに受けるが、(I) O_2, O_s がともに可逆な場合 O_2 の濃度に無関係に $k=635$, (II) O_2, O_s がともに完全に不可逆な場合 O_2 の濃度に無関係に $k=708$, (III) O_s の反応が完全に不可逆で O_2 の反応が可逆な場合には O_2 の濃度、したがって K の値により変化し、 $K=0$ では $k=708$, K の増加とともに k は減少し、 $K>0.5$ においては $k=635$ となる。(IV) O_s の還元が可逆で O_2 が不可逆な場合には $K=0$ において $k=635$, K が増加するにしたがって k の値は急速に増し、 $K>0.5$ においては $k=708$ とみなしうることを明らかにした。

本論文の後半においては上の理論的計算結果を実例につき検討し、特に O_2 の濃度が限界電流に影響する(III)(IV)の場合につき詳細な実験を行なった。その結果、理論値は実験結果と良好な一致を示し、本論文の考え方が正しいことが実証された。

以上の研究の結果、電流規正ポーラログラフ法を用いる多成分系の定量が可能になったといえることができる。なお、クロノポテンシオメトリーに対しても本研究がその理論的基礎を与えるものである。

論文審査の結果の要旨

主論文は電流規正ポーラログラフ法において2種以上の被還元物質が共存する場合の各成分の限界電流値をそれぞれの成分の電極反応の可逆度を考慮しながら理論的に計算し、その結果を実例につき検討して電流規正法を多成分系の定量分析に応用できるようにしたものである。

電流規正ポーラログラフ法は数年前に創始されたボルタメトリーの一方法であるが、そのポーラログラムには極大現象を生じないこと、電解液抵抗の補正が不要なこと、滴下水銀電極の一滴の間の電位時間曲線を測定することによって前放電物質の妨害を受けにくい新しいクロノポテンシオメトリーが行なえることなど通常ポーラログラフ法とはかなり異なった特長を有している。一方本法においては注目被還元物質の電流電位曲線および限界電流値がその後放電物質の電極反応により影響されるために、この影響の機構についてあらかじめ知らなくては定量分析の目的に利用できない。

本法に関してはすでに二、三の研究報告があるが、この問題の定量的な解決はほとんど与えられていなかった。著者はさきに最も簡単な系からなる電解液、すなわち、多量後放電物質(支持電解質) O_s 中に単一の被還元物質 O_1 が存在する場合について電流規正ポーラログラフ法の基礎的理論とその実験的検討

を行なっている。その中で滴下極の一滴の間の電位時間曲線式を導いて本法の電流電位曲線式および限界電流式を理論的に求めたが、その際滴下極表面における物質移動に関してはすでに一般に正しいと認められている Ilkovic の微分方程式を仮定し、電極電位と電流との間には絶対反応速度式が成立するとした。本法の理論的研究で後放電物質の電極反応の影響を定量的に取り扱ったのはこれが始めてであり、その結果は多くの実験事実と一致して正しいことが実証された。

主論文においては上の基礎的な考え方をさらに発展させて、2成分以上の被還元物質が共存する場合について、微量後放電物質の電極反応が注目被還元物質の限界電流に及ぼす影響を理論的に計算するとともに、その結果を実例につき検討したものである。論文前半においては被還元物質 O_1 と多量後放電物質 O_s のほかに両者の還元電位の間で還元される物質 O_2 を含む電解液について、 O_s および O_2 の電極反応の可逆度を考慮しながら O_2 の濃度と滴下極の電位時間曲線式および O_1 の限界電流式との関係を求めている。

論文後半においてはその結果を検討するために典型的な実例をえらんで、常法ポーログラフ法の拡散電流と詳細な比較を行ない、理論値と実験値とが充分一致することを示している。

本論文により電流規正ポーログラフ法の基礎原理が明確になり、本法が分析目的に利用可能になったことは重要な意義があるが、さらに本論文中で得た電位時間曲線に関する計算値は滴下水銀電極を用いるクロノポテンシオメトリーの基礎として役立つものである。

参考論文は8編あり、3編は電流規正ポーログラフ法およびこれに関連した滴下水銀電極を用いるクロノポテンシオメトリーに関する論文である。3編は有機試薬の無機ポーログラフ分析法への応用、1編は電気化学的マスキング法のポーログラフ分析への利用、他の1編は水銀池対極ポーログラムに現われる異常波の原因に関する論文であり、いずれもポーログラフ分析法において重要な、すぐれた成果を上げている。

以上、伊豆津公佑の論文は理学博士の学位論文として、充分価値があるものと認められる。