

氏 名 李 興 洛
リ フン ラク
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 理 博 第 589 号
 学位授与の日付 昭 和 54 年 7 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 アセチルアセトン中におけるアセチルアセトン錯体のポーラログラフ的研究

論文調査委員 (主 査)
 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

双極性非プロトン性溶媒中におけるポーラログラフ的研究は、水溶液ポーラログラフを補って電極反応論や溶液物性論の分野で大きな進歩をもたらしたが分析化学への応用は未だ限られたものであった。

申請者 李興洛は主論文において、新しい溶媒アセチルアセトン（以下 A A と略記）を導入し、分離濃縮の為のキレート生成試薬、同じく抽出溶媒として用いる上に、さらにポーラログラフ分析用の溶媒としてもその後使用する、いわば A A に一石三鳥の役割を演じさせる巧みな分析法を開発したものである。

先づ主論文第 3 章においては A A の精製法および再精製法の開発結果を述べているが、従来精製法の不備から十分の電位領域を示さなかった A A が本精製法によって白金指示電極において +0.9 ~ -2.35 V 対 Ag, 0.1 M AgClO₄ (A A) といった広範囲に使用可能となっており、また比導電率も 2.6×10^{-8} mho/cm (25℃) と従来のどのような報告によるものよりも低い値を示すものが得られている。ついで主論文第 4 章においては A A を溶媒とし 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム（以下 TBAP と略記）を支持電解質とする各種金属の A A 塩について基礎的なポーラログラフ測定値を求めている。（表 参照）

表：各種金属 A A 塩のポーラログラフ・パラメーター

金 属	半 波 電 位 $E_{1/2}$ [volt]	拡散電流定数 I [μ A · mM ⁻¹]	拡 散 定 数 D [cm · sec ⁻¹]	$\Delta E_{3/4-1/4}$ [mV]
Mn (Ⅲ)	-0.867	1.71	0.794	59
Pb (Ⅱ)	-1.628	3.92	1.04	110
Co (Ⅲ)	-1.266	2.01	1.10	98
Fe (Ⅲ)	-1.433	2.07	1.16	74
Cu (Ⅱ)	-1.486	4.08	1.13	60
U (Ⅳ)	-1.552 (1 st)	2.10	1.20	111
	-1.891 (2 nd)	0.797	0.172	67
Ni (Ⅱ)	-2.134	1.47	0.147	49

申請者は、この直流ポーログラフ法以外に微分パルスポーログラフ法、交流ポーログラフ法など各種の新しい方法について同様の基礎検討を行ない、それらにもとづいてさらに第5章においては微量ウランのポーログラフ分析法を確立している。その方法は試料溶液を pH 7.9 に調整したのち AA を用いて抽出し、その有機相に TBAP を支持電解質として加えたのちポーログラフ分析を行なうもので、有機相中最低 $2 \times 10^{-7} \text{M}$ まで微分パルスポーログラフ法によって定量することができると述べている。

参考論文 1 は AA の精製と、AA 中における鉄 (Ⅲ) とウラン (Ⅳ) のポーログラフ的研究であって主論文の先駆的研究であり、参考論文 2 ないし 6 はいずれも各種非水溶媒を用いる抽出比色法あるいはポーログラフ法の研究であって同様主論文に深い関連をもった分析化学の研究である。

論文審査の結果の要旨

電気分析化学や電極反応機構の研究のため、最近多くの非水溶媒が検討されるようになった。いわゆる双極性非プロトン性溶媒は電解合成、イオン重合、高エネルギー電池などの領域においても有用であるが、分析化学の立場においても、水に難溶性の金属錯体や有機化合物を扱う時に極めて有利である。他方、溶媒抽出法は分離法として優れているのでポーログラフ分析法の前処理としても種々の試みがなされているが、不活性溶媒を用いる通常の抽出分離は電気化学的分析法には適当であるとはいえなかった。

申請者 李興洛は、主論文において双極性非プロトン性溶媒であるアセチルアセトン(以下 AA と略記)を新しくポーログラフ分析法の電解溶媒として選ぶとともに、これを同時にキレート試薬でありかつ抽出溶媒としても働かせる、いわば 3 つの役目を AA に同時に果させる分析法を確立したものである。

その研究内容は、大別して 3 つの主要な部分から成立っている。先づ、その 1 (論文中第 3 章) は溶媒の精製と、物性の研究であって、炭酸水素ナトリウムを主な精製用添加剤とする 2 つの新しい精製法を開発し、それによって得られた精製 AA について、比導電率、水との相互溶解度、各種電解質の溶解度、ポーログラフ電位領域などを決定している。ついで、その 2 (論文中第 4 章) では、0.1M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム (以下 TBAP と略記) 支持塩の AA 溶液中におけるマンガン (Ⅲ) コバルト (Ⅲ)、鉄 (Ⅲ)、銅 (Ⅱ)、ウラン (Ⅵ)、ニッケル (Ⅱ) などの AA 錯体のポーログラフ的挙動を基礎的に検討している。すなわちそれ等の錯体の半波電位、拡散電流定数を始め、タスト、パルス、微分パルス、交流、といった各種ポーログラフ法による基礎的データの測定を行うと共に電極反応機構を論じている。ついでその 3 (論文中第 5 章) では、その 2 における検討結果にもとづいてウラン (Ⅵ) の抽出分離による微量ポーログラフ分析法を開発している。その方法はウランを含む試料溶液について pH を調節したのち AA を加えてポーログラフ分析を行なうという簡単なものであるが、これによって $2 \times 10^{-7} \text{M}$ の希薄溶液についてウランの定量が行なえる事を明らかにしたものであって、実用分析上の成果も注目に値するものである。

また参考論文 6 篇はいずれも非水溶媒抽出分析法の研究であって、主論文の研究に密接に関連し同様貴重な知見を得ている。

要するに申請者 李興洛はアセチルアセトンを試薬であると同時に溶媒として用い、巧みにトレース成分のポーログラフ分析を行なう新しい方法を開発、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、主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。