

氏 名	竹 盛 欣 男 たけ もり よし お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 98 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 40 年 6 月 22 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	Application of Controlled Current Techniques to the Polarographic Studies of Inorganic and Organic Substances (電流規定電解法の無機および有機物質のポーラログラフ的研究への応用) (主 査) 教 授 千 田 貢 教 授 三 井 哲 夫 教 授 秦 忠 夫
論 文 調 査 委 員	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は電流規定電解分析法の基礎および応用に関する研究を行ない、その機器分析法としての実用化と生体作用物質の理化学的研究への適用の研究を行なったものである。

電流規定法によってえられる電位・時間曲線から定性および定量分析を行なうことができるが、多数被分析成分の存在下ではその曲線の分離評価が簡単でない。本論文の著者は多数成分存在下での電位・時間曲線の理論式を導き、これを解析してこの曲線の性質を明らかにし、さらに簡単な作図法により各成分の同時分離定量を容易に行なえるようにした。また規定電流として従来の直流電流に加えるに微小交流電流を重畳する方法を新たに考案した。この方法によると電位・時間曲線の微分形に相應する曲線がえられ、分析のための測定が一層容易になる。

著者はさらに滴下水銀電極のもつすぐれた性質を電流規定電解法と組み合わせず方法について研究した。その結果通常の滴下電極を用いて全電流を規制する方式でえられる電流・電位曲線は、可逆系についてはポーラログラフ電流・電圧曲線と同じ意味を持つことを明らかにした。著者はまた滴下電極における滴成長の後期の一定時に規定電流を流して、きわめて短時間内に電位・時間曲線の測定を行なう方法を開発した。この方法に基づいて、新しい緩速滴下水銀電極を考案し、電子管回路を用いる同期電流規定電解装置を実用化した。この方法によると従来の他種電極による場合とくらべて結果の再現性が著しくすぐれ、かつ測定所要時間も短縮され、電流規定法の特徴が最もよく発揮されることがわかった。

ポーラログラフ法による酸化還元反応の研究において問題となる反応体の吸着の役割について、電流規定法は実証的な研究を可能にする。著者はこの方法をリボフラビン系の酸化還元反応の研究に適用して、数十ミリ秒程度の時間内におこる過程を追求し、その酸化体および還元体の吸着式を求めた。その結果、従来のポーラログラフ法による結果を合理的に説明することができるようになった。またこの酸化還元反応と同時に起こる吸着現象を利用すると従来の方法より約百倍の高感度 (0.01 $\mu\text{g/ml}$) でリボフラビンの定量ができた。さらに同様の方法をリボフラビン—鉄イオン系に適用し、両者の結合の化学量論的關係を

求めた。

さらに著者は瞬間的な電流パルスを用いる電荷ステップ法を応用して吸着過程の速度論的研究を行なう目的をもって、マイクロ秒程度の時間内におこる変化の測定が可能な装置を作成した。これを用いてペンタノールの吸着過程を検討した結果、その吸着自体の速度はこの時間尺度でもなお測定できないほど迅速な過程であるという結論をえた。

論文審査の結果の要旨

電流規定法は広義のポーラログラフ法の一環をなすものであるが、またヘイロフスキー・志方による狭義の古典ポーラログラフ法が電位規定法であるのに対して、これと相補的關係をなす方法である。

電流規定法を微量成分の分析に応用するには、基礎理論および機器化の面でお多くの問題が残されていた。著者は多数成分の同時分析のための理論を確立し、同時分析を簡易に行なう方法を明らかにしている。また新しい方法である交流電流規定法を考案して測定を容易に行なう方法を開発した。この新しい方法はポーラログラフ方法論の体系化のうえでも重要な寄与である。また著者の発案になる滴下水銀電極を用いる同期電流規定法は、この電極のもつすぐれた性質を電子工学技術を駆使して活用したもので、この方式によって電流規定法は実用にたえるものとなり、かつ非常に再現性のある結果がえられるようになった。このことはその後のこの方面の研究に著者の方式が標準的な方法として用いられていることから明らかである。

ポーラログラフ法による酸化還元反応の研究は興味深い問題であるが、この反応過程においてこれと相伴っておこる吸着過程の重要性が近年注目されるようになった。

著者はこの点について解明するため、電流規定法においてマイクロ秒乃至ミリ秒程度の短時間内におこる過程を測定する装置を開発して、吸着過程を分離測定することに成功している。この方法を生体酸化還元系であるリボフラビン系に適用し、その吸着式を明らかにし、従来のポーラログラフ法では推測の域を脱しえなかった反応機構について実証的な説明をあたえていることは注目に値する。さらに興味深いリボフラビン—鉄イオン系の研究および吸着の速度論的研究については、今後に残された問題も多いが、著者の開発した方法による実証的な研究は今後の発展を期待させるものである。またこの方法により非常に微量のリボフラビンの定量ができることが明らかになった。

以上本研究は新しい機器分析法を実用化の域に達せしめ、また新しい物理化学的測定法を開発してその適用性を生体活性物質について明らかにしたものであり、分析化学ならびに生化学のうえに寄与するところが大きい。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。