



Title	強リン酸中における各種金属の電気化学的分析法に関する研究
Author(s)	後藤, 正志
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30304
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	後藤正志
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 2125 号
学位授与の日付	昭和 45 年 9 月 25 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	強リン酸中における各種金属の電気化学的分析法に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 品川 睦明 (副査) 教授 井本 正介 教授 新良宏一郎 教授 田村 英雄

論文内容の要旨

本研究は、強リン酸、すなわち100%オルトリン酸よりも P_2O_5 含有量が多いリン酸のすぐれた特性を活用して、電気化学的に各種金属を簡易迅速に分析する方法を得るために行われたもので6編からなっている。

第1編は緒論で、強リン酸の特性と現在までの分析化学的利用の経緯を述べ、本研究の意義と目的を説明している。

第2編は、強リン酸中におけるポーラログラフ法で、 $Cd(II)$ 、 $Pb(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Tl(I)$ 、 $Sn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ti(III)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Mo(V)$ 、 $As(III)$ 、 $Sb(III)$ および $Bi(III)$ に関する電極反応の検討を直流法と交流法を合せつつ行っている。すなわち、強リン酸 (P_2O_5 761~78.0 wt %) を溶解剤と同時に支持電解質として用い、金属の酸化物、ケイ酸塩、あるいは金属状の試料を溶解せしめたのち130°Cで滴下水銀電極を指示極としてポーラログラフ測定を行う方法を主としてとっている。このため独自の電解セルを考案し、また参照電極及び定電位クーロメトリー用セルも作製している。このようにしてイルコビッチ式の各因子、とくに還元電子数と拡散定数を各金属について求めているほか、拡散過程の活性化エネルギーも求めている。これにより強リン酸系の電極反応は、水溶液よりも、むしろ溶融塩に近いことを見出している。これらの基礎に立って各種金属のポーラログラフ的分析法を確立している。

第3編は、強リン酸中におけるクロノポテンシオメトリーである。水銀溶出電位より正電位で酸化還元反応の起る $Ag(I)$ 、 $U(VI)$ 、 $Hg(II)$ の各金属イオンにつき、白金電極を作用電極として用い、60~120°Cにおける正逆両様のクロノポテンシオグラムをとり、サンド式の適否の検討を行い、いずれのイオンについてもよくその式が成立することを認めている。そして非可逆反応を示すウラニルについては、とくに速度定数と移動係数を求めている。

第4編は、リン酸中における鉄(Ⅱ)による還元電位差滴定なる新しい方法を述べている。すなわち、 $\text{Fe(Ⅲ)}/\text{Fe(Ⅱ)}$ 系の酸化還元電位がリン酸濃度の増加とともに極端に負電位側に移ることに着目し、 Fe(Ⅱ) を還元試薬として用い、白金コイルを指示電極として $\text{Cu(Ⅱ)} \rightarrow \text{Cu(Ⅰ)}$ 、 $\text{Ag(Ⅰ)} \rightarrow \text{Ag(0)}$ の両系の分析を行った。 Cu(Ⅱ) は、共存陰イオンのうちシュウ素イオンが最も良好な滴定曲線を示し、0.02~0.20ミリモルCuにつき相対誤差±2%以下の成績を14モルリン酸中で得ている。またAg 0.1~2.0ミリモルは、5~10モルリン酸中良好な滴定曲線を示し相対誤差±1%以下であった旨報告している。

第5編は、多くの金属酸化物や鉱物などを強力に融解溶解する次亜リン酸アンモニウム熱分解について調査した結果を報告している。その分解生成物は陰イオン交換樹脂によるクロマトグラフ法によって、オルト、ピロ、トリポリ、トリメタ、テトラポリなどの各種リン酸の混合系であり、強リン酸と同系の溶媒であることを明かにしている。ついで、pH滴定による強リン酸の組成分析法を構想し、試みた結果、品質を簡易に知る上に有効であるとしている。

第6編は、本研究によって見出された結果を総括し、新しい簡易迅速分析法に対する基礎データを得た旨の結論をしている。

論文の審査結果の要旨

強リン酸ないしは、縮合リン酸は、マスキング作用、脱水作用、酸化または還元促進作用およびこれらの総合としての溶解作用が分析試薬として従来役立てられている。また溶解剤として用いたのち水で稀釈してリン酸を支持電解質の役割をさせてポーラログラフ法に供する方法もあった。ところが本論文では、強リン酸を溶解剤とすると共に、そのままやや高温にして粘度を下げ電気化学的分析法の支持電解質として用いる方法を開いている。これは前処理と測定を一段の化学処理で行うことの出来るように分析法を簡便迅速化したものと云える。しかも強リン酸中では、酸化還元の可逆性を示す金属種が多く、水溶液系よりもむしろ熔融塩系に似た点のあることを、拡散係数の測定や活性化エネルギーの測定から指摘した。このようにして、上記各特性のほか電気分析に好適な系を見出した。

これらの効果を裏付けるものとして、硫化水素定性分析法第二、三属の諸金属のポーラログラフ的諸定数を求め、同第一属諸金属についてはクロノポテンシオメトリーの検討を行い、それぞれについて新分析法を確立している。なおまた酸化還元電位のリン酸濃度によるずれを利用して新しい滴定法を提唱するなど、一連の体系的な研究を行ったことは注目に価する。

以上のように本研究は、従来諸特性を利用してきた縮合リン酸系の長所を強リン酸系に反映させ、各種金属の酸化物、ケイ酸塩あるいは金属状の試料を巧みに前処理できると共に、容易に電気化学的測定に供することのできる分析法を完成している。ここに得られた成果は、分析化学上、工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。