in Activation Analysis, p. 929 (1969), (Nat'l. Bur. of Stds. Special Publication 312, Washington, D.C.).

11) V. P. Guinn: "The Role of Half-Life in Acti-

vation Analysis", *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **13**, 544 (1970).

(日本原子力研究所 天野 恕)

—— ポストコンGRESシンポジウム (広島) ——

S. Bruckenstein*: 白金電極を用いるアノディック・ストリッピング 分析における電極表面相互作用の影響**

アノディック・ストリッピング分析に対して固体電極を使用することは、本質的に興味をひく問題である。固体電極表面に析出した金属は、水銀電極で起こるように、電極内部へ向かって、かなりの速度で拡散するという事はない。そして、それは、アノディック・ストリッピングの周期においてその一部が溶解して失われる。また、固体電極物質は、ストリッピングの過程の特殊な電気化学的および環境的必要に応じて選択できる。さらに、それらの金属が単原子層の厚さ以下で析出されるなら、二つ以上の金属の同時分析が可能である。この条件下で、析出した金属原子はすべて直接溶液に接触しており、選択的に酸化することが可能である。

固体電極を用いるストリッピング分析の究極的感度は、他の金属上に析出した単原子層以下の析出金属の量をいかに定量的に検出するかの化学者の能力にかかっている。かくして、単原子層以下の金属フィルムと固体電極表面の電気化学が明らかにされねばならない。単原子層以下（および数原子層）の金属フィルムの電着とストリッピングの間には、特異な諸問題が生ずる。これについて、それをいかに解決するかに即して、この問題を論議しようと思う。リング・ディスク電極は主要な実験装置であり、われわれの研究の多くは白金電極を用いた。しかし、いくつかの結果は金電極について報告することにしたい。

ある電極金属表面に、単原子層以下（および数原子層）の厚さに析出した金属の析出電位およびストリッピング

の電位を予見する理論的根拠はまだない。還元に際しての金属イオンの吸着の自由エネルギーがここに考慮される因子で、析出はネルンスト電位から予想される値よりかなり卑な（陽な）電位で起こりうる。この現象、すなわち“underpotential deposition”は白金および金電極ではまれなことではない。さらにつけ加えると、電着金属のストリッピングは、この卑電位析出によって影響され、薄い金属フィルムを酸化するには、その金属自体の熱力学的性質から予想されるよりも、かなり陽な電位が必要となる。そのような条件のもとでは、電極それ自体の表面の酸化が妨害して、析出金属の検出を妨げることがありうる。リング・ディスク電極をうまく使用するとこの問題が解決できる。酸性溶液中での白金電極を用いる銅、銀および水銀の定量はこの例である。

ビスマス(III)は白金表面に、適用される全加電圧領域にわたって、ある程度吸着されている。また、析出ビスマスの最初の単原子層のかかなりの部分が白金電極表面とともに酸化を受ける。したがって、この場合リング・ディスクを用いてもうまくいかない。しかし、金電極におけるビスマスの挙動は、それほど複雑でなく、金電極におけるビスマスのストリッピング分析は可能である。

二成分混合物の同時分析の適用可能性は、白金電極における銅と銀の挙動によって例示される。

また、表面での合金の生成より結果する諸問題について論議したい。そのような現象を研究するためストリッピングの技術を適用する方法は、白金電極におけるビスマスと、白金電極における水銀に対して、そのあらましを述べたい。

4.0M 塩酸中のスズ(II)イオンの挙動は、金電極に

* State University of New York

** Effect of Surface Interactions on Anodic Stripping Analysis Using Platinum Electrodes

おける吸着のよい例である。

文 献

- 1) G. W. Tindall, S. Bruckenstein : *Anal. Chem.*, **40**, 1638 (1968).
- 2) G. W. Tindall, S. Bruckenstein : *J. Electroanal. Chem.*, **22**, 367 (1969).
- 3) G. W. Tindall, S. Bruckenstein : *Electrochimica Acta*, **116**, 245 (1971).

- 4) S. Bruckenstein, M. Z. Hassan : *Anal. Chem.*, **43**, 928 (1971).
- 5) S. H. Cadle, S. Bruckenstein : *ibid.*, **43**, 932 (1971).
- 6) V. A. Vicente, S. Bruckenstein : *ibid.*, **44**, 297 (1972).
- 7) D. F. Untereker, S. Bruckenstein : *ibid.*, in press.

(広島大学教養部 今井日出夫)

B. Sansoni* : 酸化還元交換体とその分析化学および放射化学への応用**

“酸化還元交換体”ということばは多くの人々にとって耳なれないことばかと思う。それはちょうど固体のイオン交換体が溶液中のイオンと交換反応を行なうのとまったく同じように、固体の酸化還元交換体は水溶液中で酸化還元を行なうものである。酸化とは電子を失うことであり、還元とは電子を受け取ることである。その意味から酸化還元交換体を電子交換体、電子移動樹脂(重合体)または酸化還元樹脂(重合体)とも呼ばれている。

酸化還元交換体は固体であり、水には溶けないが多孔質であり、水の中で膨潤する。それはまた水溶液中の酸化剤または還元剤と化学量論的に反応する。そしてたいの酸化還元交換体は可逆的な酸化還元剤である。固体であるために、カラムに詰めてクロマトグラフ的に利用することもできる。またこのカラムを利用して連続的な自動操作によって反応を完全に進めることができる。水に不溶性であるから、水の中に入れてもその系を汚染することはない。また再生して何回でもくりかえして使用することができるといったたいへんすぐれた特性をもっている。

酸化還元交換体は大別して次の二つの型に分類できる。第1の型は H. G. Cassidy およびその共同研究者¹⁾によって開発された、いわゆる電子交換樹脂で、有機高分子化合物に酸化還元を行なう基を保持させたものである。それはちょうどイオン交換樹脂がポリスチレンの母核にアンモニウム基またはスルホン基をもっていて、その官能基のところでちょうどイオン交換を行なうのとまったく同じである。たとえば、キノン/ヒドロキノ

ンの酸化還元系があるとする、ヒドロキノンにビニル基を導入し、重合を行なわせれば、ヒドロキノンの高分子化合物とすることができる。これは高分子化合物であるから水には不溶である。これは水溶液中のイオンまたは分子を還元することができる。それと同時に、それ自身はキノンの高分子化合物に酸化される。このキノン高分子化合物はまた水溶液中の還元剤によってヒドロキノン高分子化合物となる。その反応は可逆的である。このキノン/ヒドロキノン酸化還元樹脂は電子の授受とともに、プロトンの授受が同時に起こる。したがって水溶液の pH によってその酸化還元電位は大きく影響を受ける。このようにほとんどの酸化還元樹脂は電子の授受と同時にプロトンの授受も行なう。また、水に不溶性の無機高分子化合物のなかにも、このような酸化還元反応を行なうものが知られている。

第2の型のものは著者²⁾³⁾の開発したものである。その例として強酸性陽イオン交換樹脂、たとえば Amberlite IR-120 とか Dowex 50 とかに酸化還元反応を行なう陽イオンを保持させたものである。すなわち、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ などの系が利用できる。たとえば、Dowex 50- Fe^{2+} は還元剤として働き、水溶液中の酸化剤を還元し、みずからは Dowex 50- Fe^{3+} となる。またこのものは酸化剤として働くことができる。一方、陰イオン交換樹脂を利用する例として、たとえば Amberlite IRA-400 に酸化還元を行なう系として、ジヒドロキシインジゴジスルホン酸/インジゴジスルホン酸を吸着させたものである。これに還元剤たとえばヒドロサルファイトを作用させることによって、それは還元型樹脂となり、一方酸化剤、時としては水に溶けている酸素によって酸化型樹脂となる。この型の交換体は電子の授受とともに、多くの場合プロトン、分子状の酸

* Radioanalytical Division, Institut für Strahlenschutz, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH.

** Redox Exchangers and Their Application in Analytical and Radiochemistry