

氏 名	松 下 寛 まつ した ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 15 号
学位授与の日付	昭 和 34 年 3 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	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	ガラス電極による pH 制御に関する研究
	(主 査)
論文調査委員	教 授 吉 沢 四 郎 教 授 榎 木 義 一 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「ガラス電極による pH 制御に関する研究」と題し、pH 制御系の各種要素を解析し、それによって設計方針を見出し、またもっとも重要な役割をもつ pH 応答性ガラスに関して詳細に研究した結果をまとめたもので、緒言、7章、総括および結論からなっている。

緒言は本研究の目的をのべたもので、pH 制御の検出端である種々の電極を比較し、平衡時間、再現性等からみて、ガラス電極がすぐれているが、種々の特性に不明の点が多いので、これを明らかにし、良好な応答性を示すガラス組成を検討し、さらに制御プロセスの非線型性を考慮にいたした設計方針を確立することを目的として研究を始めた動機をのべている。

第1章はガラス電極の過渡特性についてのべたものである。まずⅠ液をⅡ液で置換する過渡応答によりガラス電極の応答おくれについて検討した結果、つぎの場合にガラス電極の応答おくれが小さくなることを明らかにしている。すなわち、(1) Ⅰ液の緩衝指数大、(2) Ⅱ液の緩衝指数小、(3) 高温、(4) 流速大。そしてこの原因はガラス膜自体の電気的な RC おくれ、ガラス膜表面の液膜中の水素イオンの拡散のおくれ、およびガラス膜中の水素イオンの拡散のおくれにもとづくことを説明している。さらに過渡特性から周波数特性を計算し、普通の状態ではガラス電極自体の応答おくれは無視しうることを示し、むしろサンプリング系のおくれの方に注目する必要があることを指摘している。

第2章では、pH 応答性ガラスの試作を行ない、アルカリ誤差、酸誤差、電気抵抗等が小さい組成を探索したところを説明している。すなわち、ガラス成分である SiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ThO_2 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 等の添加量を系統的に変化して測定し、その結果 SiO_2 を多価酸化物で置換した場合、カチオンの原子価が大きいほど、またそのイオン半径が小さいほどアルカリ誤差が大きくなることを知り、さらにアルカリ誤差と電気抵抗とは相反する傾向にあることを認めている。そこで実用的にみてアルカリ誤差があまり大とならず、しかも電気抵抗が高くないガラスの発見に努め、 SiO_2 62モル％、 Li_2O 28モル％、 BaO 6モル％、 CaO 2モ

ル%, La_2O_3 2 モル%なる組成のガラスが pH 0~13 の範囲ではアルカリ誤差, 酸誤差ともに小さく, 耐久性もよく, なんら補正をほどこすことなく安定に使用できることを見出している。

第3章では, ガラス電極の電位発生の機構について考察し, 同時にアルカリ誤差について定量的な解析を試みている。すなわち, 電極の表面には一種のゲル相ができ, これによって溶液-ゲル相間に相界電位差が発生し, またアルカリ誤差はこのゲル相中へのアルカリ金属イオンの侵入により生ずるものと考えて電位の理論式を導き, 数十種類のリチウムガラスについて実験してこれを確かめている。

第4章はガラス電極の不斉電位差に及ぼす諸因子の影響について調べたものである。長期にわたる連続測定には不斉電位差の不変性が要求されるので, その変化に及ぼす温度, 溶液の種類, ガラスの種類等の影響について調べ, あわせてその原因について考察している。その結果, 高温の下で強酸性あるいは強アルカリ性溶液中で長期間使用すると不斉電位差の変化が大きく, 特に耐久性の悪いガラスについて顕著であることを認めている。そしてこの原因を第3章でのべた理論式により検討し, ガラス膜表面のゲル層の変化によるものと推定している。

第5章では, ガラス電極と組み合わせて使用する基準電極である甘コウ電極についてその電位の変化を調べ, これが液絡部における流動電位および液間電位差の変化によるものであることを明らかにしている。これより被測定液と電極液をスリーブ, ピンホール等で結合する従来の方法をさけて, 被測定液を直接に飽和塩化カリ溶液に接触させる自由拡散型甘コウ電極を考案し, これを使用することにより, 上記の原因による電位変化をさけうることを認めている。また製作の簡単な甘コウ電極について研究し, 白金線に金をやきつけ, この上に水銀を付着させる型を考案している。

第6章では, pH 制御プロセスの過渡特性についてのべている。pH 制御の場合には, 普通滞留槽 (または反応槽) を設けて中和反応をさせるため, この槽内の pH 変化がプロセス特性となる。まず強酸-強塩基系について階段状 pH 入力を印加したときの滞留槽からの出力 pH 変化を理論的に計算し, 最終平衡値における緩衝指数が大きい場合を除いて実験値とよく合うことを示している。さらに設定点前後の過渡特性が異なる場合があるので, 正負のインパルスを加えてその特性を調べなければならないこと, また滞留時間によってその特性がほとんど変化しない場合があることを指摘している。つぎに進んで上記の理論を実際の制御プロセスの pH 変化に適用する目的で, 正弦波状入力が滞留槽に入る場合の出力変化を計算し, 出力 pH 誤差を希望値以下に保つに必要な槽中の滞留時間と正弦波周期との関係を求めている。同様なことを多段直列滞留槽の出力 pH 変化について考察し, 設定点の緩衝指数が大きい場合は, 一段では精密な pH 制御がずむかしく, 多段制御の有効なことを証明し, あわせて多段滞留槽の設計方針を指示している。

第7章では, pH 制御プロセスの非線型性について論じている。この非線型性は制御上好ましくない因子であるが, 調節弁の流量特性を適当に選択して, その非線型性を補償できるとし, 種々の制御例について考察した結果をのべている。また pH, 流量, 温度等の負荷変動に対応する制御プロセスの非線型性を定量的に考察している。

最後に以上の研究を総括して結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は, pH 制御に関して検出端であるガラス電極の特性および種々の誤差の原因を明らかにし, 安

定なしかも正確な電位を示すガラス電極の製作に成功し、また pH 制御の各要素を解析し、その設計方針を確立している。さらに基準電極に使用する甘コウ電極について電位変化の原因を調べ、安定な電位をうる自由拡散型電極を考案している。これらは pH 制御に際しての電極の選択および制御系の設計に対して有効適切な指針をあたえるものであり、学術上、工業上、貢献するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として適当であると認める。

〔主論文公表誌〕

第 1 章 工業化学雑誌 第61巻（昭.33）第7号

第2, 4章 工業化学雑誌 第61巻（昭.33）第12号

第3,5,6章 工業化学雑誌 第61巻（昭.33）第8号

第 7 章 日本計測学会 pH 研究部会資料 第10号（昭.32）

〔参 考 論 文〕

な し