

## 堀場製作所の基礎技術 1

### pH計, イオン計の検出部としてのガラス電極, 各種イオン電極

青海 隆

Takashi AOMI

#### はじめに

pH計およびその検出部としてのガラス電極, ならびにそれから派生したイオン計および各種のイオン電極は, 当社の創立以来連綿として続く製品であり, 今なお水質分析全般の技術のバックボーンとなっている。その歴史的な経緯, 著者自身の関与, 技術の伝承・拡大の重要性および今後の製品展開について, 特にこの分野の技術者の方々の参考となることを願って, 本稿を記した。

#### 歴史的な経緯

この分野に詳しい技術者の方々には常識となっていると思われるが, 先ずその歴史的な経緯を著者の認識に基づいて述べる。

20世紀初頭にCremer<sup>[1]</sup>, Haberら<sup>[2]</sup>によりガラス膜の水素イオン応答に関する先駆的な研究がなされた。当時は増幅機能・インピーダンス変換機能を有しないブリッジ方式の装置との組合せであり, その取扱いは極めてデリケートであったと思われる。1930年代半ば, 当時米国カリフォルニア工科大の助教授であったBeckmanにより, 真空管増幅方式の本体<sup>[3]</sup>, ナトリウム系ガラス( $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \dots$ )を用いたガラス電極<sup>[4, 5]</sup>, 比較電極を組合せたpH計(当時は酸度計と呼ばれていた様である。)が作られた。この計器は現在のpH計の直接の元祖と言われることがある。

第二次大戦後(以下, 大戦, 終戦後と記す。)当時圧倒的な技術力を誇った米国による各分野での技術開示と大戦中閉ざされていた欧米の学会誌, 特許公報の流入があり, その中にはナトリウム系ガラスよりも格段にアルカリ誤差<sup>\*1</sup>の少ないリチウム系ガラス( $\text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O} + \dots$ )に関する資料<sup>[6, 7]</sup>もあった。我国でも終戦後早々に, 京都大学工学部電気化学研究室(岡田 辰三(オカダ シンゾウ)教授, 主担当 西 朋太(ニシ トモタ)講師)によるリチウム系ガラスに関する詳細な研究が始められた。終戦直後に当社の現最高顧問・堀場雅夫により設立された堀場無線研究所において, 用途の多い電気部品である電解コンデンサに充填される電解液のpH調整用として, 真空管増幅式の本体と前記京都大学の研究による応答ガラスを用いたガラス電極, 比較電極の組合せによるpH計が内作された。朝鮮戦争勃発前後の事と聞いており, 当社内の統

一見解としてこれが国産第1号(図1)のpH計と判断されている。終戦後、当初は輸入品優位の中で、当社を始め国内各メーカーの努力により、季節変動(気温、湿度等)の激しい我国の条件に合った国産pH計に置換えられていった。伝え聞くとところによれば、当時輸入品の中には高温多湿の梅雨期に絶縁不良を起こすケースがしばしばあったとの事である。

1950年代半ばには(社)日本計測学会に「pH研究部会」が設置され、大学、国公立研究所、各メーカーから活発な研究発表がされた<sup>[8-10]</sup>。同部会ではJIS原案すなわち現行の“pH測定方法(現JIS Z8802)”および“pH測定用ガラス電極(現JIS Z8805)”の起案もなされた<sup>[11]</sup>。

\*1: 高アルカリ性領域においてpHガラス電極がアルカリ金属イオン( $\text{Na}^+$ 等)に反応し、pH測定  
の誤差となる現象

## 著者の入社前後から現在まで

以下、主に当社での事項を中心に記す。なお著者は1971年の入社であり、入社後の社内資料の閲覧および先輩方からの伝聞による知見を含んでいる。

### pH計およびガラス電極

1960年代中頃、電気回路のオールトランジスタ化が図られ、当時のモデル(H-5: 図2および電池駆動のD-5)は現在でも稼動状態で当社の分析センターに展示されている。展示されているモデルは製造後40年以上を経過しているが、pH計は保存環境ならびに日々のメンテナンスが良ければこのように長期間の寿命が保てるものである。もちろんガラス電極(このモデルではガラス電極と比較電極を一体化した複合電極)は適宜交換すべき物であり、また各種部品の供給は原則としてそのモデルの最終生産・販売から原則として7年としているメーカーが多い。

1960年代後半には当社のガラス電極等の技術が、中国上海の中国技術進口公社に輸出された。当時は日-中国交回復前、かつ中国はいわゆる文化大革命の最中であり、技術指導を担当された先輩方の苦労は並大抵ではなかったと思われる。中国への入出国にしても、香港(当時は英国領)経由であったと聞いている。著者は入社直後にこの技術輸出に関する多量の資料(日本語)に目を通し、ガラス電極等に関する幅広い知識を得た事を覚えている。

1970年代には環境面への配慮から、それまでガラス電極の内部極および比較電極として主に用いられていた甘こう電極( $\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )を塩化銀電極( $\text{Ag} \cdot \text{AgCl}$ )に置換え、水銀および水銀化合物をpH計から排除することが進められた。著者は同一ロット内での電位のばらつきが少なく量産性に優れた溶融塩化銀を用いる製作方法の実験を担当した。

当社が用いている3.33 mol/l塩化カリウム(KCl)溶液中でのこの塩化銀電極の標準水素電極(SHE: Standard Hydrogen ElectrodeまたはNHE:



図1 P型pH計(復元モデル)



図2 H型pH計



図3 F-20型pH計(コードレスモデル)

Normal Hydrogen Electrode)に対する電位は次式で示される。

$$E = 206 - 0.7(t - 25) \text{ mV vs. SHE} \quad t = 0 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$$

本式は3.33 mol/l KCl中での甘こう電極の電位<sup>[12]</sup>と本方法により製作された同一溶液中の110本の塩化銀電極の電位の平均値<sup>[13]</sup>から算出された。

1970年代後半から1980年代には分析計全般のデジタル化およびマイクロコンピュータ技術の取込みが進み、pH計もその例外ではなかった。pH計に温度測定機能を付加することにより、各種標準液のpH値についての温度に関する多項式<sup>[14]</sup>を用い、又pH標準液の種別の自動判別機能<sup>[15]</sup>を組合せて、ワンタッチ自動校正化が進められた<sup>[16]</sup>。

$$pH_s = (A/T) + (B) + (CT) + (DT^2) \quad pH_s: \text{各pH標準液のpH値}$$

T: 絶対温度

A~D: 各pH標準液についての特定の係数

その後pH計は各メーカーで後述のイオン電極によるイオン測定機能を組込んだ複合機が開発され、又当社では電極応答部からの信号を電極上部でインピーダンス変換して無線送信し、離れた場所に設置した本体で測定値を表示するコードレス機能付の機種(図3)も実用化された<sup>[17]</sup>(現在は製造完了済み)。

一方ガラス電極は見かけ上変化の少ないものの代表の様に言われることもあるが、近年応答ガラスの改良により応答性能の向上とともに、少々的小事では割れないガラス電極(例えばピーカの中で掻き混ぜ用ガラス棒の代用として扱っても割れない。但しこの操作を推奨するものではない。)が実用化され<sup>[18]</sup>使い勝手が格段に向上している。その後もガラス電極のボディ(ステム管)に重金属の鉛を含まない完全鉛フリーのガラス電極も実用化され、既述の水銀および水銀化合物の排除と合わせて有害重金属を一切含まないこととなった。又特定の用途向けではあるが、比較電極のいわゆる液絡部にイオン液体を用いた電極も開発され<sup>[19, 20]</sup>当社から発売されている。この比較電極は液絡部からKClの流出が一切無い事が大きな特徴となっている。

## イオン計および各種のイオン電極

ここからイオン電極(Ion Selective Electrode)について述べる。古くは1937年Kolthoffによって第二種の基準電極\*2の一種である塩化銀電極(Ag・AgCl)を用いて溶液中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)濃度測定の可能性が検討された<sup>[21]</sup>が、pH以外のイオン濃度測定用の電極が実用化されたのは1950~1960年代に開発されたナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)応答ガラス電極<sup>[22, 23]</sup>ならびに1960年代以後に開発された各種のイオン電極である。

単結晶膜を用いたフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)電極<sup>[24]</sup>、ニュートラルキャリア(バリノマイシン)を応答物質とする液膜カリウムイオン(K<sup>+</sup>)電極<sup>[25]</sup>、Ag<sub>2</sub>S+AgX(X=Cl, Br, I)の難溶性銀塩の成形膜を用いたX<sup>-</sup>イオン電極<sup>[26]</sup>等は実用的価値の高いものである。F<sup>-</sup>電極に用いるフッ化ランタンLaF<sub>3</sub>(Euドーブ)単結

晶は、赤外線透過窓材あるいは放射線計測用のシンチレータとしてのアルカリハライド単結晶等の製作技術のある当社ではその製作は容易であり、具体的には不活性ガス雰囲気中で引き下げ法により作る事が出来た<sup>[27]</sup>。また $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 等の各イオン電極の応答膜はホットプレス法で作ることが出来た<sup>[28, 29]</sup>。さらに当初液膜として用いられたバリノマイシン、クラウンエーテル、4級アンモニウム塩等を応答物質とする各イオン電極( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等)は現在ではそのすべてが取扱いのしやすいプラスチック固化膜となっている。応答物質を含有させるプラスチックには塩化ビニル(PVC)が多用されているが、PVCとエポキシ樹脂の混合物を用いた場合耐久性等の向上に繋がる事が報告されている<sup>[30, 31]</sup>。

各種のイオン電極は早くから河川水、プロセス水に含まれる特定イオンの濃度を連続モニターするイオンモニターとして用いられ、 $\text{F}^-$ モニター、 $\text{CN}^-$ モニター、 $\text{NH}_3$ モニター等が良く知られている。これらのモニターが順調に稼動する為には妨害イオン、妨害物質に対する対策(マスクング剤、pH調整剤、イオン強度調整剤等の添加)および、長期ドリフトに対する対策(間欠自動洗浄、自動校正等)が必須である。また火力発電所、原子力発電所等のボイラー復水への、熱交換器に発生したピンホール等からの冷却水(日本ではほぼすべてが海水)の混入を早期に検知する微量 $\text{Na}^+$ モニター<sup>[32]</sup>も重要な装置である。

臨床検査分野では、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等のイオン電極の、血液、尿等の電解質分析装置への応用が検討され、当社でも早くからその開発に着手された<sup>[33]</sup>。その後、装置内部への組込みに適した流通型の前記各イオン電極を用いた電解質分析装置が実用化された<sup>[34-36]</sup>。現在この分野でのイオン電極の活用は一時期に比べて下火となっているが、今後ともイオン電極の重要な応用技術分野であることに変わりない。

いわゆるラボ(実験室)用途でのイオン電極の応用としては、当社ではこれまでに複合型 $\text{Na}^+$ 応答ガラス電極を用いた食塩濃度計<sup>[37, 38]</sup> $\text{Cl}^-$ 電極を用いたコンクリート骨材(海砂)の塩分計<sup>[39]</sup>、 $\text{K}^+$ 電極を用いた食品中の $\text{K}^+$ の測定<sup>[40]</sup>等があった。さらに当社での平面(シート)型のガラス電極およびイオン電極の開発<sup>[41, 42]</sup>はそれらの用途を広げるものであった。このシート型電極の基本構成は従来の電極と同じであるが、半導体分野の加工技術ならびに高絶縁接着技術を用いたものである。性能面でも従来の電極と同様に信頼出来る事がその開発早々に報告された<sup>[43]</sup>。1980年代末に実用化されたシート型のpH計およびイオン計(商品名カーディCardy)はその後ペン型(商品名ツウィンTwin)となり、また極最近リニューアルおよび品種の充実(商品名ラクアツウィンLAQUAtwin: 図4)が図られ<sup>[44]</sup>従来のラボ用イオン計に比べて安価かつ野外への持ち出しに適した防水機能を有する機種として昨秋(2012年)の展示会等で大変注目された。このLAQUAtwinシリーズには、pH、Cond(導電率)、塩分( $\text{Na}^+$ 測定方式)および $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の各イオン計があり、その応用技術の充実<sup>[45-47]</sup>によって用途の更なる拡大が期待される。また測定対象イオン種についても、用途およびアプリケーションさえ明確となれば、その拡大を図ることは容易である。



図4 LAQUAtwin pH計、Cond(導電率)計、塩分計( $\text{Na}^+$ 測定方式)および $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の各イオン計

\*2：“金属・金属難溶塩・難溶塩を構成する陰イオンを含む溶液”からなる基準電極であり、この陰イオンの濃度(正式には活量)により電位が決定される。

## ISFET

ここで、ISFET(Ion Sensitive or Selective Field Effect Transistor)について付記しておく。ISFETは当社でも製品化され発売されているが、元々オランダ出身の半導体分野の技術者であったBergveldが1970年にショート・コメントとして発表<sup>[48]</sup>したのが最初であった。当初このコメントには比較電極が不要と記載され、入社後に本コメントに接した著者は電気化学を専門とする者として少々奇異に感じた事を記憶している<sup>[49]</sup>。溶液中に浸漬された耐水性を有するトランジスタのソース～ドレイン間の抵抗変化(すなわち一定電圧が加えられたソース～ドレイン間を流れる電流の変化)から試料液のpH等を測定する為には、試料液と閉回路を形成しながら試料液の性質(pH等)に影響されないポイントが必須であり、その目的には比較電極が必要とされる。本件はそののち修正されたが、Bergveldの発想はすばらしく最初の発表の価値が損なわれる事はない。なお一時期大手半導体メーカ等がISFETの商品化に乗り出したが、その市場規模および分析アプリケーションの不足等によりそのほとんどが撤退した。

## おわりに

以上コラムとしては少々長文となったが、株式会社 堀場製作所の創立60周年(2013年)に当たり本分野のホームページの見直しおよび充実<sup>[50]</sup>に関与し、また本稿を残せる事をOBとして大きな喜びとしている。

分析計メーカにおいては各種の測定技術、基礎技術を先輩から後輩に伝承し、拡大し、適宜必要とされる製品に適用することが重要な命題である。その為には特許、学術論文、図面、社内資料等にビジュアル化して残すことを必要条件とすれば、その技術分野の先輩から後輩へいわゆるFace to Faceで継いで行く事が十分条件であると思われる。企業等の組織内において、人から人への技術の伝承・拡大が途切れた時、その回復は極めて困難であると言える。



青海 隆

Takashi AOMI

株式会社 堀場製作所 OB

業務委託者

工学博士

## 参考文献

- [1] M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 652(1906).
- [2] H. Haber and Z. Klemensiewicz, *Z. Physik. Chem.*, **67**, 385(1909).
- [3] 例えばベックマンコールター株式会社 <http://www.beckmancoulter.co.jp>, <https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/wsr/company/about-us/our-history/index.htm>
- [4] W. S. Huges, *J. Chem. Soc.*, **491**(1928).
- [5] D. A. MacIness and M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 29(1930).
- [6] G.A. Perley (Leeds and Northrup Co.)USA Patent 2444845, Application1946, Patented1948.
- [7] G.A. Perley, *Anal. Chem.*, **21**, 394(1949).
- [8] 梶浦正孝, “海外pH計の紹介”, 第1回pH研究部会資料(1954).
- [9] 堀場雅夫, “堀場製作所製pH測定器について”, 第2回pH研究部会資料(1955).
- [10] 筒井清二, “pH検出系の温度特性について(1)ガラス電極の温度特性”, 第3回pH研究部会資料(1955).
- [11] 第5回～第11回pH研究部会資料(1955～1957).
- [12] 岡田辰三, 西 朋太, 高橋(松下)寛, *工業化学雑誌*, **61**(8), 922(1958).
- [13] H. Matsushita, H. Maruyama, T. Aomi and N. Ishikawa, *Memories of Chubu Institute of Technology*, **10-A**, 117(1974).
- [14] R. G. Bates, *J. Re. N. B. S.*, **66A**, 179(1961).
- [15] 堀場製作所(発明者:堤 憲彦), 特許公告公報, 特公昭63-13147(1980年出願).
- [16] 青海 隆, *化学技術誌MOL*, 昭和56年9月号, 26(1981).
- [17] 堀場製作所カタログ(1993).
- [18] 堀場製作所(発明者:岩本恵和, 武市伸二)特許公開公報, 特開平10-81541特許第3409978(1996年出願).
- [19] 京都大学, 堀場製作所(発明者:垣内 隆, 芝田 学, 他3名)再公表公報WO 2008-032790(2007年出願).
- [20] 芝田 学, 京都大学学位論文(2012).
- [21] カーク・オスマー化学大辞典, p116記載(1988), 丸善.
- [22] M. M. Schults and L. G. Ais., *Chem. Abst.*, **50**, 6762e(1956).
- [23] 岸本長彦, 松下 寛, 弘中博二, 丸山 博, *電気化学*, **30**, 355(1962).
- [24] M. S. Frant and J. W. Ross Jr., *Science*, **154**, 1553(1966).
- [25] W. Simon, USA Patent 3562129(Filed1967, Patented1971).
- [26] J. W. Ross Jr. and M. S. Frant., USA Patent 3563874(Filed1967, Patented1971).
- [27] 青海 隆, *電気化学*, **47**, 733(1979).
- [28] 青海 隆, *電気化学*, **46**, 259(1978).
- [29] 青海 隆, *電気化学*, **46**, 343(1978).
- [30] 宮崎 毅, 青海 隆, *電気化学*, **53**, 726(1985).
- [31] 植松宏彰, 河野 猛, 臼井誠次, 青海 隆, *電気化学*, **55**, 532(1987).
- [32] 堀場製作所(考案者:秋山重之, 青海 隆), 実用新案出願公告, 実公平2-10456(1982年出願)
- [33] 堀場製作所(発明者:吉野健二, 青海 隆)特許公告, 特公昭57-32771(1976出願).
- [34] 堀場製作所(発明者:植松宏彰 他3名)特許公開公報, 特開昭60-23351(1984出願).
- [35] [31]に同じ.
- [36] 青海 隆, 堀場製作所技報 *Readout No. 3*, 19(1991).
- [37] 青海 隆, 宮崎 毅, *電気化学*, **49**, 657(1981).
- [38] 青海 隆, 宮崎 毅, 市岡達郎, *電気化学*, **50**, 111(1982).
- [39] (財)国土開発技術センタ, “技術評価コ塩測第860402号”申請者:堀場製作所.
- [40] 宮崎 毅, 青海 隆, *電気化学*, **52**, 521(1984).
- [41] 堀場製作所(発明者:小谷晴夫, 富田勝彦)特許公告, 特公平4-4545(1986出願).
- [42] Horiba Ltd.,(H. Kotani and K. Tomita)USA Patent 5024951(Filed1988, Patented1991).
- [43] 瀬戸口一恵, 津田 泉, 巽 典之, *臨床検査*, **32**, 925(1988).
- [44] 小松祐一郎, 桑本恵子, 堀場製作所技報 *Readout No. 41*(2013)掲載予定.
- [45] 堀場製作所, “LAQUAtwinによる飲料水中のカルシウムの測定”  
<http://www.horiba.com/jp/application/material-property-characterization/water-analysis/water-quaruty-electrochemistry-instrumentation/>
- [46] 堀場製作所, “LAQUAtwinによる牛乳および乳飲料中のカルシウムの測定”[45]に同じ).
- [47] 堀場製作所, “LAQUAtwin塩分計によるトマトジュースの塩分測定”[45]に同じ).
- [48] P. Bergverd, *IEEE. Trans. on Biochem. Eng.*, **5**, 70(1970).
- [49] 青海 隆, 堀場製作所 社内技術報告会 報告資料, 1976年3月29日.
- [50] 堀場製作所, “やさしいpH・水質の話”[45]に同じ).