

Product Introduction

新製品紹介

工業用無補充型 pH電極 6155

Industrial Gel-Filled pH Electrode 6155

木下 隆将

KINOSHITA Takamasa

伊東 裕一

ITO Yuichi

西尾 友志

NISHIO Yuji

室賀 樹興

MUROGA Tatsuoki

我々は工業用無補充型 pH電極 6155を開発した。本製品は特に日本国内で一般的な内部液補充型pH電極と異なり、比較電極内部に塩化カリウム (KCl) 水溶液ではなくKCl水溶液を含有したポリマーゲルを充填している。これにより、既存の当社製pH電極と比較してメンテナンス時のユーザビリティ、および耐圧性能が改善された。また、液絡部を二重構造とすることにより、流量のある低電気伝導率サンプル中の測定誤差を当社製既存電極の十分の一以下に軽減した。本製品の開発により、これまでよりさらに幅広いお客様に満足していただけるpH測定を提供できるようになったと自負している。本稿では、6155電極の特徴を詳細に解説するとともに、フィールドにおける測定事例について紹介する。

We have developed "Industrial Gel-filled pH Electrode 6155". One of the features of this product is that polymer gel including potassium chloride (KCl) solution, instead of KCl solution itself, is filled inside of its reference electrode. This improves usability during maintenance because there is no need to replenish the internal solution. Besides, water pressure resistance is also improved comparing with general liquid-filled electrodes. Another feature is double structure of liquid junction, which reduced measurement errors in fast-flowing low conductive samples to less than one tenth of our existing electrodes. We are proud to provide satisfying pH measurement to further a wider range of customers by the development of this product. In this article, we explain the feature of the 6155 electrode in detail, and introduce examples of measurements in some fields.

はじめに

1950年に創業者である堀場雅夫が国産初のガラス式pH電極を開発して以降、HORIBAグループは60年以上にわたってpH電極を開発し、世に送り出してきた。現在、HORIBAグループのpH電極はラボ分析だけでなく、各種工場排水や浄水場、下水処理場の各プロセスの水質管理において広く利用されている。このような現場において、pH電極はしばしば過酷な環境にさらされ、その中で連続的かつ長期間に渡る高精度な測定を求められる。そのため、我々は金属めっき液などの強アルカリ性サンプルの測定に適した耐アルカリpH電極、ガラス腐食性を持つフッ酸水溶液中で長期使用できる耐フッ酸pH電極など、様々なpH電極をラインナップしている^[1]。

一方、お客様の要求は多岐に渡っており、pH電極をより簡易的に、かつ多種多様な現場で使用するためにはまだ改善の余地が多い。例えば、従来の内部液補充型pH電極は洗浄

や校正などのメンテナンス時に煩雑な操作を必要とする。また、一般的にpH電極は高圧の掛かる現場や流速のある現場において、寿命の短期化や測定誤差などの問題を生じる。そこで、我々は次に示す三点において優れた性能を持つ工



Figure 1 工業用無補充型pH電極6155の外観図

業用無補充型 pH電極 6155を開発した(Figure 1)。

- ・ユーザビリティ(メンテナンスの簡易性)
- ・耐圧性
- ・低電気伝導率サンプル測定の高精度

本稿では、従来型のpH電極と比較した同電極のアドバンテージについて解説し、フィールドにおける測定事例について紹介する。

pH電極の構造と測定原理

6155電極によるpH測定は一般的なガラス電極法を採用している。初めに、その原理について解説する^[2]。

ガラスpH電極はガラス電極と比較電極によって構成されている(Figure 2)。ガラス電極をサンプルに浸漬すると、応答膜内外の接液部分に水和層が形成され、内部液とサンプルのpH差に比例した電位が生じる。一方、比較電極は内部の塩化カリウム(KCl)水溶液が液絡を通じてサンプルと繋がっており、サンプルのpHが変化しても一定の電位を示す。比較電極を基準としたガラス電極の電位差と液温により、Equation 1に従ってpHが求められる。

$$pH(X) = (E_x - E_s) / (2.3026RT/F) + pH(S) \dots\dots (1)$$

- pH(X)：サンプルのpH値
- pH(S)：校正用標準液のpH値
- E_x ：サンプル中で計測した電位差
- E_s ：校正用標準液中で計測した電位差
- R：気体定数
- T：絶対温度
- F：ファラデー定数

多くのpH電極はガラス電極と比較電極、温度センサを一体化した複合型の構造を有しており(Figure 3)、6155電極も複合型pH電極である。

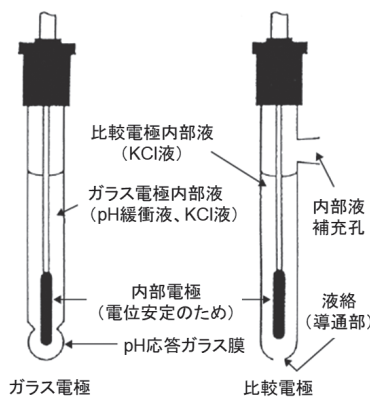


Figure 2 pH電極の原理的な構成図

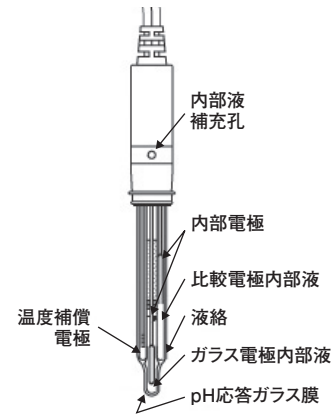


Figure 3 複合型pH電極の構造

6155電極の特徴と既存製品と比較したアドバンテージ

本章では、6155電極の構造的な特徴と、それに基づく既存の当社製品と比較したアドバンテージについて詳細に解説する。

ユーザビリティ

6155電極の一番の特徴は、比較電極内部に飽和KCl水溶液を含有したポリマーゲルが充填されていることである(Figure 4)。このポリマーゲルは結合性が強く非水溶性であることから、以下の利点を有する。

- ① 薬品に分解されにくい
- ② 微生物の栄養源を含まない
(微生物由来の汚れが発生しにくい)
- ③ サンプル中に流出しない(長寿命)

また、ポリマーゲルにはさらにKCl顆粒を添加しているため、長期にわたってKCl飽和状態が保たれる。これらの特長から、6155電極は幅広い現場において内部液補充を行うことなく長期間使用することが可能である。

無補充型であることは電極の設置、校正や洗浄などの定期

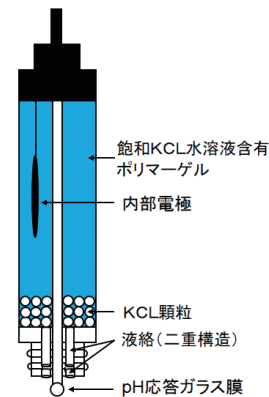


Figure 4 6155電極の構造

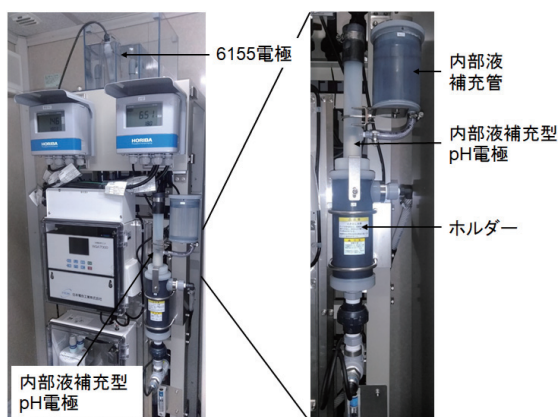


Figure 5 当社製内部液補充型pH電極と6155電極の取り付けの一例

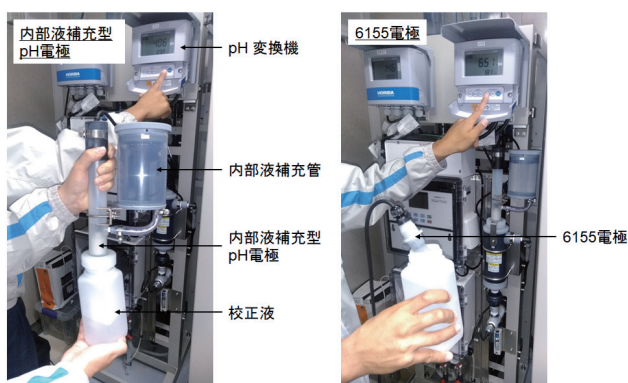


Figure 6 当社製内部液補充型pH電極と6155電極の校正作業の比較

メンテナンスを簡易に行える点において有利である。内部液補充型pH電極はメンテナンス周期を延ばすために内部液容量を確保する必要があるが、一般的に電極ホルダに内部液補充管を取り付けて使用される (Figure 5)。そのため、ホルダは高重量となるが、垂直を保っていなければ補充管から内部液が零れ出てしまう。ゆえに、メンテナンスを一人で行うことは容易ではなく、十分な作業空間が確保されていない現場では危険を伴うことも考えられる (Figure 6 左)。一方、無補充型である6155電極は内部液補充管を取り付ける必要がない。したがって、部品点数が少なくなり、設置時の作業が簡略化されるだけでなく、電極ホルダが軽量であるため一人での容易なメンテナンスが可能となる (Figure 6右)。

耐圧性の向上

前述したように、比較電極の内部は液絡を通じてサンプルと繋がっている。内部液補充型の電極は、サンプル側から圧力がかかると電極内部へのサンプルの逆流が問題となる。サンプルの逆流は内部液の薄まりや組成の乱れを引き起こすため、精確なpH測定を困難にする。これまで当社では、内部液をサンプル側に向けて加圧することでこの問題に対処していたが、サンプル圧が規定の加圧値を上回った際には逆流を防ぎきれなかった。また、サンプル圧が加圧値を下回ると、流出量増大により内部液の枯渇が早くなり、メンテナンス周期が短くなるという問題があった。

一方、6155電極の比較電極には外部への溶け出しがほとんどない非水溶性のポリマーゲルが隙間なく充填されている。そのため、加圧環境下においてもサンプルの逆流が起こりにくい。したがって、流通配管内などの圧力のかかる場所においても、内部液に関するメンテナンスを行うことなく、安定したpH測定を長期間継続することが可能である。実際、6155電極は0.7 MPa (大気圧の約7倍)のサンプル圧まで適応している。

低電気伝導率サンプル測定の高精度性

一般的なpH電極は流れの速い現場において測定値に誤差を生じる (流量影響)。これは毛細管内部を液体が移動する際に発生する流動電位に起因するものと想定される (Figure 7左)。流動電位は流れる液体の電気伝導率が低いほど顕著となるため、上水や水道水、イオン交換水などの溶解イオンの少ないサンプルを測定するには留意が必要である。

そこで、6155電極の液絡部には一般的に用いられる多孔質セラミックに加え、接液部に多孔質ポリエチレン (PE) を組み合わせた二重構造を採用した。こうすることで、PE内部においてサンプルの水流が緩和されるため (Figure 7中央)、低電気伝導率サンプルにおいても流動電位を低減することが可能であった。実際に、水道水に相当する電気伝導率100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のサンプルを用いて、水流が有る場合と無い場合の測定値の変動幅を既存の3種類の電極と比較したところ、6155電極の変動幅は10分の1以下であることが明らかとなった (Figure 7右)。また、液絡汚れに対して適切なメンテナンスを行っていれば、6155電極は常圧条件下に

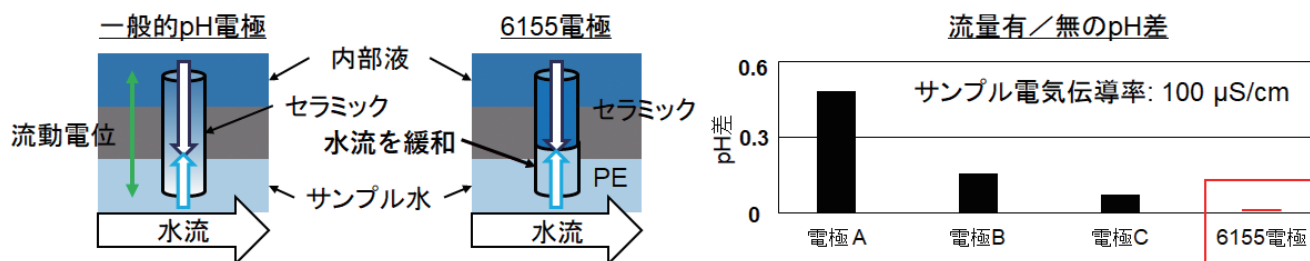


Figure 7 一般的なpH電極と6155電極の比較(左)液絡部の構造(右)流量が有る場合と無い場合のpH差

において電気伝導率10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のサンプルを誤差0.1 pH以内で測定することができた。

フィールド測定事例

前述したアドバンテージから、6155電極は様々な現場、サンプルにおいて安定したpH測定を継続できることがフィールド評価によって明らかになった。また、無機、有機、微生物など種々の汚れが問題となる現場においても、我々がラインナップしている超音波洗浄機や水ジェット洗浄機などの自動洗浄器と組み合わせることで少ないメンテナンス頻度で使用可能であった。フィールド評価を行った現場の例を以下に示す。

- ・ サンプル電気伝導率約100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の浄水場取水口
- ・ サンプル圧0.3 MPaの逆浸透圧膜処理工程
- ・ サンプル圧0.5 MPa、電気伝導率約40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の地下水
- ・ 排水処理設備活性汚泥層 (Figure 8)
- ・ 排水処理設備嫌気処理層(超音波洗浄器と組み合わせ)
- ・ 工場排水放流層(水ジェット洗浄器と組み合わせ)

Figure 8は排水処理設備活性汚泥層において、6155電極と他社製の無補充型pH電極(電極X)の比較電極標準電位を3年間記録したものである。標準電位は内部液の濃度に依存し、個体差もあるが多くの場合は0 mV付近を示す。6155電極の標準電位(ピンク線)は3年間 0 ± 10 mVを示しており、これは比較電極に起因するpH推移が ± 0.15 以内であることを意味している。また、3年間電位のドリフト傾向は確認されなかった。一方、電極Xは約1年間6155電極と同等の電位を示したが、その後正方向へのドリフトが確認され、1年半後には30 mV (0.5 pH)以上標準電位が推移した。これはサンプルが内部に混入したことでポリマーゲルに含有されているKCl水溶液の濃度が薄まったためと考えられる。

6155電極のポリマーゲルは耐薬品性に優れた非水溶性ゲルであるため、サンプル混入による含有KCl水溶液の組成変化や薄まりが起りにくい。さらに、KCl顆粒の添加により多少のサンプルが混入しても飽和状態が保たれる。顆粒はポリマーゲルがサンプルに接触すると徐々に溶解する

が、その量は常温、常圧において2年以上の連続浸漬に耐えられるように設定されている。測定環境やサンプルにも依存すると思われるが、本試験により6155電極は実際に2年以上の寿命を持つことが確認された。

また、ある工場の排水処理設備嫌気処理層において6155電極と当社製の超音波洗浄器の組み合わせ評価を行った。同現場では電極の応答膜や液絡に汚れが付着するため、お客様によると既設の他社製電極は正確に測定するために毎日手洗浄を行う必要があるとのことであった。そこで、同現場に設置した6155電極と既設電極の連続測定値を比較したところ、既設電極ではシフトが見られなかった時間帯で6155電極の測定値は顕著にシフトしていた。お客様によると、6155電極は同現場サンプルのpH変化を正確に追従しているとのことであった。さらに、超音波洗浄器を組み合わせることで使用することにより、6155電極は同現場において正確な測定を2週間以上継続できることが分かった。これによりお客様の手洗浄の頻度が大幅に削減された。同電極は現在半年以上実装しているが、お客様からは「見事に良好に測定できている」との評価をいただいている。

おわりに

世界では1935年にベックマンにより、日本では1950年に当社創業者である堀場雅夫により初めて製品化され、長きに渡って様々な用途に用いられてきたpH電極であるが、各種現場における多様なニーズに応えるためにはまだまだ改善の余地を有する。我々はメンテナンス時のユーザビリティ、耐圧性、低電気伝導率サンプル測定の正確性にアドバンテージを持つ工業用無補充型pH電極6155を開発した。これまでも多彩な種類のpH電極をラインナップしてきた我々であるが、同電極の開発によりさらに多くのお客様に満足いただけるpH測定を提供できるものと自負している。今後もお客様のニーズに寄り添った水質測定機器を提供し続けられるよう、より一層の努力を行う所存である。

*編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

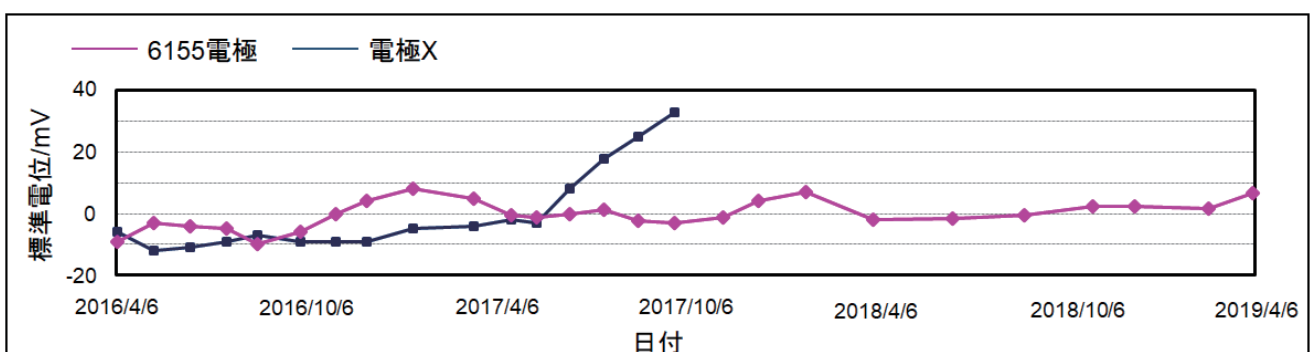


Figure 8 排水処理設備活性汚泥層に連続浸漬した際の6155電極と他社製無補充型pH電極の比較電極標準電位の比較

参考文献

- [1] 山内 進, “工業用水質計H-1シリーズの特長”, *Readout*, 37, 88 (2010)
- [2] 大川浩美, 西尾友志, “堀場製作所の基礎技術2 pH電極”, *Readout*, 41, 60 (2013)



木下 隆将

KINOSHITA Takamasa

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発 1 部
New Product Development Department 1
Research & Development Division
HORIBA Advanced Techno, Co, Ltd.



伊東 裕一

ITO Yuichi

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 グローバル開発部
Global Development Department
Research & Development Division
HORIBA Advanced Techno, Co, Ltd.,



西尾 友志

NISHIO Yuji

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発 1 部
New Product Development Department 1
Research & Development Division
HORIBA Advanced Techno, Co, Ltd.



室賀 樹興

MUROGA Tatsuoki

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発 1 部
New Product Development Department 1
Research & Development Division
HORIBA Advanced Techno, Co, Ltd.