

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

---

## 堀場の電気化学分析装置

HORIBA Electrochemical Analyzers

大川 浩美  
Hiromi Ohkawa

(Pages 20-27)

---

株式会社 堀場製作所



# 堀場の電気化学分析装置

## HORIBA Electrochemical Analyzers

大川 浩美  
Hiromi Ohkawa

### 【要旨】

分析装置として先駆的に商品化されたものが電気化学分析装置であった。それほど伝統のある分析装置であるが、いまでもこの分野において確固たる地位を保持しており、またいまだに新しい分析技術が生まれ続けている。この古くて新しい「電気化学法ではかる」を特集するに際して、本報では電気化学分析装置の概要を紹介する。

ここでは、まず電気化学分析装置の心臓部である電気化学センサの原理を概説し、次に当社製品の発展の歴史と最新の製品を紹介する。最後に、当社の分析装置のうち、電気化学の特徴を活かした製品あるいは一見電気化学とは無縁に思えるような電気化学分析装置を紹介する。

### Abstract

Electrochemical analyzers have always been fundamental instruments for analysis. They have not only maintained their preeminence in the field of standard analysis but are also being adopted in new analysis methods. This paper reports a series of electrochemical analyzers developed by HORIBA. First, several types of electrochemical sensors are explained, then the development history of the products is described, including the application of the theory of electrochemistry in instrumental analysis.

### 1. はじめに

当社創業後最初の発展のきっかけとなった製品がpH計であった。以来、形はその時代の技術を盛り込んで変遷したものの、当社の看板製品のひとつとして現在も生産・販売し続けておりその重要性は今も変わっていない。そもそも分析装置のルーツは電気化学分析装置であるが、次々と新しい分析装置が開発される今日、開発当初から現在に到るまで、基本原理の変わらない製品がいまだに生産され、また多くのユーザに受け入れられていることは驚きに値する。

電気化学の基本技術はほぼ成熟していると言えるので、電気化学分析装置の近年の進歩は、新素材の開発とエレクトロニクスの進歩に負うところが大きい。し

かし、これは確固たる電気化学の技術があつての話であつて、溶液中のイオンなどの生の情報を得る手法として、電気化学に取って変わる他の分析手法がほとんどないために、いまだにその存在意義は大きい。

さらに、電気化学分析装置は、構造が簡単でしかもリアルタイム測定が可能という特長を有する。そのため、光分析装置やクロマトグラフィーなどの新しい分析手法が開発されているにもかかわらず、今後とも基本的な分析装置としての重要性は変わらないであろう。

また、電気化学の技術は、電気化学分析装置に利用されるだけでなく、各種装置に電気化学センサとして多方面に利用されており、この点からも重要である。身近な例としてお風呂の水張り報知ブザーがあげられるが、これには電気伝導率センサが組み込まれている。電気化学センサは、このように生活と密着した用途がある限り、今後とも生き続けるものと思われる。

## 2. 電気化学センサについて

電気化学分析装置の心臓部は電気化学センサから成り立っている。電気化学センサには実にさまざまなものがあるが、それらの動作原理を構成から分類すると、種類はそれほど多くない。詳細な原理については本誌の別稿に委ねるとして、ここでは簡単に電気化学センサの動作原理を説明する。

かなり荒っぽい分類とも思われるが、電気化学センサを次のように大きく分類した。電気化学分析装置を扱う上では、この分類で十分と思われる。

### ①ポテンシオメトリックセンサ

溶液やガス中にいろいろな物質をおくと、それらの界面で電気化学的な反応(分極)がおこり、起電力(電圧)が発生する。その起電力から対象成分の濃度あるいは化学平衡状態を測定するものである。

### ②電気伝導率センサ

溶液中の電極の間に交流電圧を印加すると、溶液中のイオンによりイオン伝導がおこり、交流電流が流れる。その時の電圧と電流の関係から電気伝導率を測定するものである。

### ③ボルタンメトリックセンサ

溶液中で電極の間に電圧を印加すると、溶液中の対象成分が電解し、電流が流れる。その時の電圧と電流との関係から、溶液中の対象成分の濃度を測定するものである。

さらに他の分析要素を組み合わせることによって新たな電気化学センサが構成されるが、それらを含めた電気化学センサの原理を表1にまとめる。

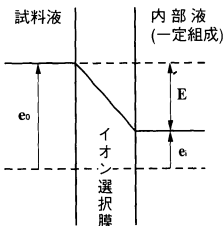
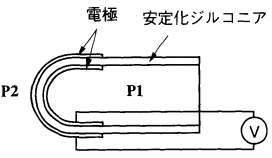
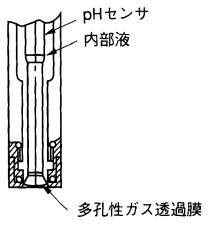
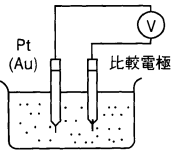
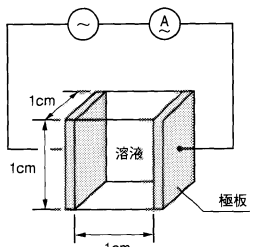
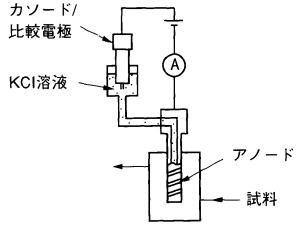
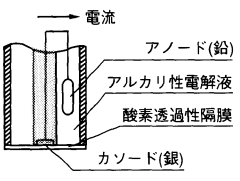
センサ分類		原	理
ポ テ ン シ ョ メ ト リ ッ ク セ ン サ	イオンセンサ		イオン濃度が異なる2種類の溶液がイオン選択膜を隔てて存在すると、膜の両側にはイオン濃度に対応した電位差が生じる。この電位差を電位の基準となる比較電極を用いて測定する。イオン濃度(C)と電位差(E)の間には次のネルンスト式が成り立つ。 $E = E_0 + (2.3RT/nF) \log C$ E <sub>0</sub> :基準電位 R:気体定数 T:絶対温度 n:イオンの価数(含符号) F:ファラディ定数 C:イオン濃度
	固体電解質センサ		ジルコニア固体電解質(安定化ジルコニア)の両側には酸素濃度に対応した電位差が生じる。この電位差を測定することにより、測定ガス中の酸素濃度を求めることができる。酸素分圧(P)と電位差(E)の間には次のネルンストの式が成り立つ。 $E = KT \log (P_1/P_2) + C$ P1:標準ガス中の酸素分圧 P2:測定ガス中の酸素分圧 T:絶対温度 C:セル定数 K:定数
	隔膜式センサ		測定ガス(溶存ガス)が多孔性ガス透過膜を介して透過することにより、内部液のpHがガス濃度に対応して変化するのを内部のpHセンサにより検知する。pHセンサは上記のイオンセンサの原理に基づいている。(アンモニアガスセンサ、炭酸ガスセンサなどがある)
	酸化還元センサ		溶液中に白金などの不活性電極を浸せきすると、電極表面では、溶液中に存在する酸化体と還元体の平衡状態により、電位差が発生する。溶液中に次の一種の平衡状態のみが存在するとき、 $M^{n+} + ne^- = M^{n+}$ 比較電極との間に発生する電位差は次のネルンスト式で表される。 $E = E_0 - (2.3RT/nF_0) \log (aM^{n+} / aM^+)$ E <sub>0</sub> :基準電位 R:気体定数 T:絶対温度 F:ファラディ定数 a:酸化体、還元体の濃度
電気伝導率センサ		電解質溶液には電流が流れる(イオン伝導性)ため、オームの法則が成り立つ。図のように一辺が1cmの立方体を考え、その相対する面に二枚の電極板を置き、立方体に溶液を満たした時の二枚の電極板間の抵抗をr(Ω)とすると、溶液の導電率L(S/cm)は次式で表される。 $L = 1/r$	
ボ ル タ ン メ ト リ ッ ク セ ン サ	アンペロメトリックセンサ (例)ヒドラジンセンサ		アノード(Pt), カソード(Pt)および比較電極の3電極で構成。アノードには比較電極を基準とした一定電圧を印加する。アノードではヒドラジンの酸化反応 $N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 2e^-$ カソードでは $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \text{ または } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ したがって、アノードとカソードの間にはヒドラジン濃度に比例した電流が流れる。
	隔膜式センサ (例)溶存酸素センサ		酸素透過膜を通して拡散してきた酸素により、カソードでは、 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ の還元反応が起こり、外部電流が流れる。一方アノードでは、 $2Pb \rightarrow 2Pb^{2+} + 4e^-$ の酸化反応が起こる。この電流は、拡散してきた酸素量に比例する。

表1 電気化学センサの原理  
Principle of electrochemical sensors

### 3. 電気化学分析装置について

#### 3.1 発展の歴史

当社における電気化学分析装置の製品発表の変遷を、10年毎に時代を区切れば、大ざっぱに次のようになる。

- ① 1940年代の後半より
  - ・ pH計、電気伝導率計や電気滴定装置などの実験室用分析機器の商品化
- ② 1950年代の後半より
  - ・ 実験室用分析機器のプロセス用分析機器への展開
- ③ 1960年代の後半より
  - ・ 新素材の発展に伴うイオン濃度計や隔膜式ガス濃度計などの実験室用分析機器の商品化とプロセス用分析機器への展開
  - ・ 公害用分析機器の商品化
  - ・ 医用分析機器の商品化
- ④ 1970年代の後半より
  - ・ 電気化学分析装置へのマイクロプロセッサの導入

#### 3.2 電気化学分析装置の製品例

電気化学分析装置は、通常その用途分野別に次のように分けられる。

- ① 実験室用分析機器
- ② プロセス用分析機器
- ③ 公害用分析機器
- ④ 医用分析装置

これらの用途分野に適するように形態や構造を変えて製品化されているために、非常に多くの電気化学分析装置が市販されているように思われがちである。しかし、これらを原理面から分類すると、前章で述べたように種類は少ない。

当社の電気化学分析装置を表2に示す。この表では、分析装置に使用している電気化学センサを先に述べた原理別に3つに分類し、それらに使用している電極を併記した。電気化学分析装置を扱う側からみると、その保守のポイントを明確にする上で、この方が便利と思われる。

### 4. 代表的製品紹介

当社の分析装置のうち、電気化学の特徴を活かした製品、および一見電気化学とは無縁に思えるような電気化学分析装置について簡単に紹介する。

なお、下記のものについては、本特集の別稿に詳述されているので、そちらを参照されたい。

- ① 最新のエレクトロニクスを満載したpH計(F-20)
- ② ナトリウムイオン電極を利用した、純水中のナトリウムイオン濃度を $0.1 \mu\text{g}/\ell$ の低濃度まで測定できる微量ナトリウムイオンモニタ(ASCA-1100)
- ③ 高電気伝導率のサンプル測定に適した電磁誘導式導電率計を応用したふっ酸濃度を測定するフッ酸濃度モニタ(CM-100)
- ④ 固体電解質を利用したジルコニア酸素計(WC-3000)



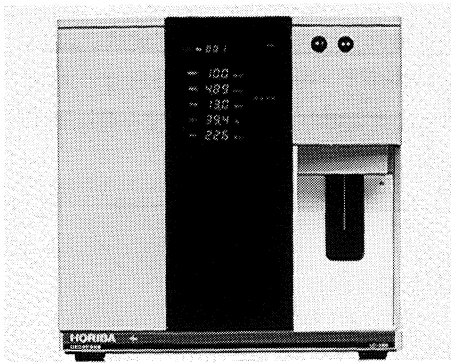


図1 自動血球計数装置 LC-360  
Automatic blood-cell counter LC-360

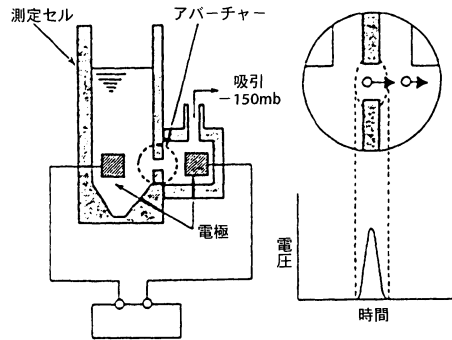


図2 電気抵抗検出法の原理図  
Principle of aperture-impedance method

## (2) 酸糖度分析装置(NH-1000)

みかんの酸度を自動測定するもので、電気伝導率電極が応用されている(図3)。

一般的にみかんの味を決定するのが酸と糖の含有量であり、適度の酸度と高い糖分のものがおいしいとされている。通常、酸度は水酸化ナトリウムを用いた中和滴定により測定されている。中和滴定を手動で行う場合、試薬の処理やサンプリング、滴定操作などに習熟が要求される。もちろん、全自動滴定装置を利用することもできるが、試薬を扱う点では手動式とあまり変わらず、高価になる。

ところで、柑橘類の果汁の主成分はクエン酸などの有機酸(弱酸)と塩化カリウムなどの強電解質からなり、酸度はこの有機酸濃度を意味する。したがって、果汁を水で大量希釈した時の電気伝導率は、強電解質の寄与が無視されることと弱酸の性質により、有機酸の濃度に依存するようになる。つまり、果汁を一定希釈(150倍)した場合、酸度と電気伝導率は一定の関係にあるということになる。

NH-1000はこの性質を利用したもので、酸度を簡便にしかも個人差なく測定することができる。本装置は、果汁を注射器で注入すると、サンプリングおよび水による希釈が行われ、その溶液の電気伝導率から演算して酸度を測定する。

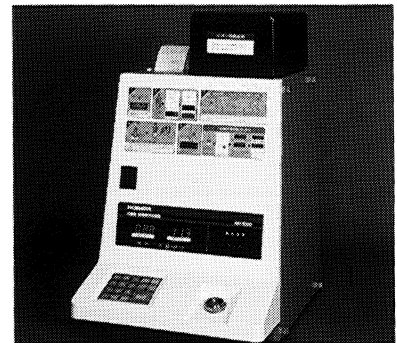


図3 酸糖度分析装置 NH-1000  
Acidity and refractivity meter for oranges

## (3) 大気汚染監視用SO<sub>2</sub>測定装置(APSA-3200)

本装置は、大気中の二酸化硫黄濃度を自動測定するものであり、電気伝導率電極が応用されている。フローシートを図4に示す<sup>2)</sup>。

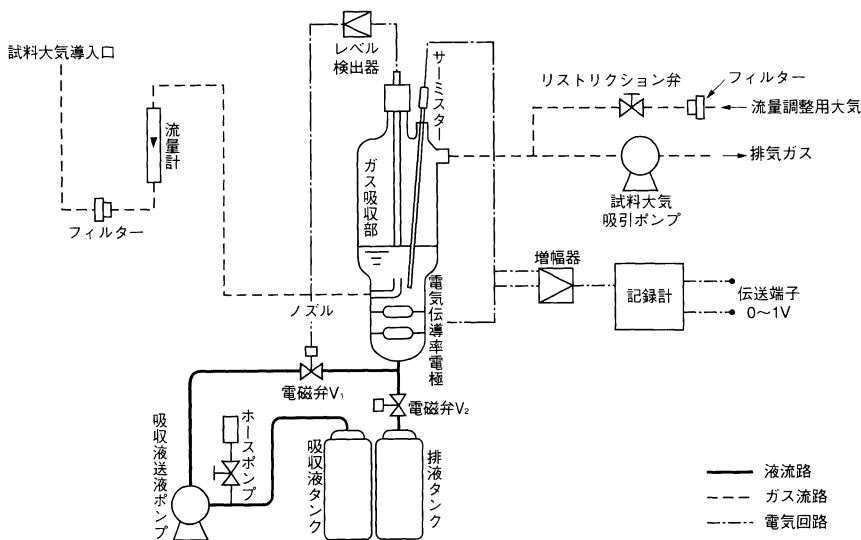


図4 大気汚染監視用SO<sub>2</sub>測定装置(APSA-3200)のフローシート  
Flow diagram of ambient SO<sub>2</sub> monitor APSA-3200





図5 コンパクト塩分計 <カーディ>C-121  
Compact pH meter <Cardy>C-121

大気を硫酸酸性の過酸化水素吸収液中に通気し、大気中の二酸化硫黄を式(1)により硫酸イオンに変化させる。この時、硫酸イオンの生成により吸収液の電気伝導率が増加するので、その増加量から演算して大気中の二酸化硫黄濃度を測定する。



#### 4.2 ナトリウムイオン電極を用いた塩分計(C-121)

ナトリウムイオン電極を用いてナトリウムイオンを測定し、食塩に換算して測定する装置である(図5)。

電極を平面形化することにより、カード電卓なみに小型化することができた。この結果、電気化学分析装置が一般消費者レベルにまで普及できるようになった。

#### 4.3 酸化還元電極を用いた自動COD測定装置(CODA-211/212)

CODは、酸化剤によって水中の被酸化性物質(汚濁物質)を酸化する際に消費される酸素量を表す量で(mgO/L)、水質汚濁の指標である。

本装置は、CODを自動測定するもので、ORP電極を用いた電気滴定法が応用されている。

フローシートを図6に示す。試料に各種試薬とともに過マンガン酸カリウム(酸化剤)を加え、試料中の汚濁物質と過マンガン酸カリウムを100℃で30分間反応させる。過剰量のしゅう酸ナトリウム(還元剤)を加え、未反応の過マンガン酸カリウムと反応させる。未反応のしゅう酸ナトリウムを式(2)により過マンガン酸カリウムで滴定し、汚濁物質と反応した過マンガン酸カリウムの量を求め、演算してCODを測定する。この滴定の際に、ORP電極(白金電極)と比較電極を用いて電圧(酸化還元電位)を測定し、その電圧が急に变化する点を利用して、反応の終点検出を行っている。

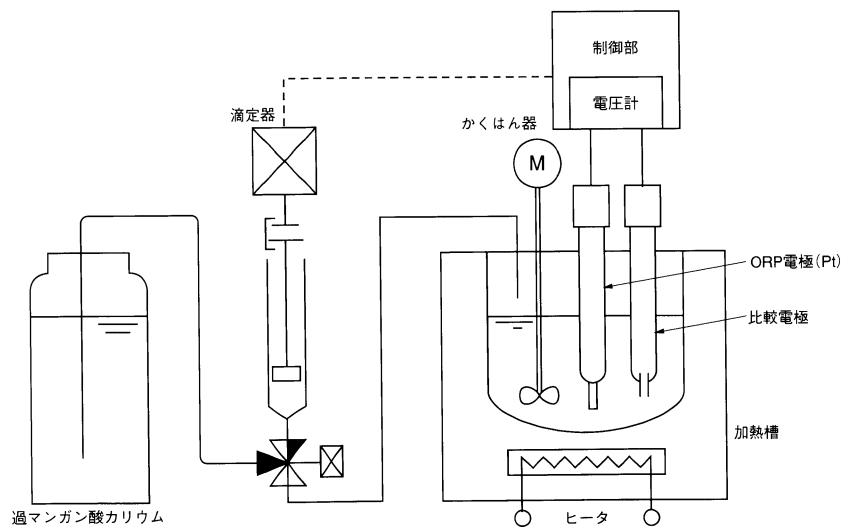


図6 自動COD測定装置 CODA-211/212の滴定部フローシート  
Flow diagram of titrator in automatic COD analyzer CODA-211/212

## 5. おわりに

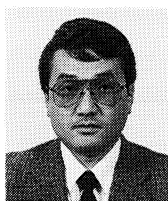
当社の電気化学分析装置とその技術を紹介することにより、各種の分析装置の中における電気化学の位置づけがご理解いただけたと思う。分析装置のルーツとも言える電気化学分析装置が生まれてから、他の新しい分析技術が多く生まれている。例えば、光分析装置とクロマトグラフィーのめざましい発展は、一見電気化学分析装置をすみに追いやったような感を抱かせるが、一方、医用の電解質分析装置の分野では、イオン電極が炎光光度計を完全に駆逐してしまった。

電気化学分析装置は、構造が簡単でしかもリアルタイム測定が可能という特長を生かすことによって、現在のようなバラエティーに富む製品群を生み出してきた。本報では触れなかったが、イオン選択性FET(ISFET)、バイオセンサやキャピラリー電気泳動などの注目すべき電気化学技術が応用段階となっている。これらの電気化学技術の分析装置への応用において、ISFETは廉価で超小型化への道を開き、キャピラリー電気泳動は相互に補完的な関係ではあるがHPLCと比肩し得る分離分析への道を開き、そしてバイオセンサは広範な物質に対する分析への道を開いた。

今後はこれらの新しい電気化学技術を、いろいろな市場ニーズに応えるために、例えばバイオテクノロジーなどと複合し、新たな分析装置を生み出していきたい。

### 参考文献

- 1) 矢島 昇, “血算 8 項目自動血球計数装置(LC-360)”, Readout, No.3, p33-40(1991).
- 2) 公害計測技術委員会編, “公害計測技術調査研究報告書”, (社)計量管理協会, p275(1979).



大川 浩美  
Hiromi Ohkawa

科学計測開発部 課長  
1975年入社  
電気化学分析装置の開発に従事



