

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 電気化学法ではかる

March 1994 ■ No.8

---

工業計器へのイオン電極の応用  
ーイオンではかるー

Ion-selective Electrode Instruments for  
Monitoring and Automatic Control of  
Industrial Processes

足利一彦

Kazuhiko ASHIKAGA

(Pages 40-46)

---

株式会社 堀場製作所



# 工業計器へのイオン電極の応用

—イオンではかる—

## Ion-selective Electrode Instruments for Monitoring and Automatic Control of Industrial Processes

—Measure with Ion—

足利 一彦

Kazuhiko Ashikaga

### 【要旨】

イオン電極を使った水質分析計は、取扱いが容易で保守にも手間がかからないなど多くの利点があり、各種工場の製造工程管理や排水監視など幅広く使われている。本稿では、イオン電極法の測定原理と特徴、とくに信頼性の高い測定を行なためのいくつかの留意点を述べる。また、フィールドでの応用例として食品工業でのpH、ナトリウムイオンの測定・制御、工場排水中のふっ素イオンモニタなどについて紹介する。

### Abstract

Ion-selective electrode (ISE) instruments are used to monitor/control the quality of water or aqueous samples in various industrial processes because they are easy to operate and maintain. This paper discusses the principle of operation, features and implications for industrial applications, along with examples of pH and Na<sup>+</sup> measurement in the food industry and the use of a fluorine ion monitor to control industrial drainage.

### 1. はじめに

イオン電極の歴史は、今世紀はじめに、ガラス電極が水素イオンの測定に利用できることが見出されたことに始まる。その後、1950年代から1970年代にかけて、ガラス電極以外の応答膜を有するイオン電極についても研究が行われ、各種イオン電極が開発された。その結果、ハロゲンイオンや、重金属イオンなどの検出にもイオン電極が利用されるようになった。

イオン電極を使った計測法は①操作の簡便性、②高い精度、③広範囲な濃度定量性、④迅速性、⑤連続測定などの利点が挙げられる。このようなイオン電極の特徴が評価され、表1に示すように各種のイオン種に対してイオン電極法が採用されている。水質試験に関する日本工業規格(JIS)の中で代表的なものとしては、工業用水試験方法(JIS K 0101)、工場排水試験方法(JIS K 0102)などがある。

近年は、自動分析装置にもイオン電極が用いられ、製造プロセスの濃度管理や、工場排水の監視計器としても幅広く利用されている。

試験方法名称	対象となるイオン種
工業用水試験方法 JIS K 0101	フッ素化合物、塩化物イオン、シアン化合物、アンモニウムイオン、ナトリウム、よう化合物イオン(参考法)、臭化合物イオン(参考法)、硝酸イオン(参考法)
工場排水試験方法 JIS K 0102	フッ素化合物、塩化物イオン、シアン化合物、アンモニウムイオン、ナトリウム(参考法)

表1 水質試験方法としてイオン電極法がJISに採用されているイオン種  
Items to which ISE measurement is designated by JIS

本稿では、イオン電極について、その構造、原理、特性について概要を説明するとともに、工業計測器として実用されている例を紹介する。

## 2. イオン電極の種類と構造

イオン電極は、応答膜の性状から、表2に示す4種類に分類<sup>2)</sup>することができる。

イオン電極の構造の主なものを図1<sup>1)</sup>に示す。ガラス電極や単結晶を感応膜とする固体膜、液体膜などのイオン電極は、感応膜のほかに内部液と内部電極から構成されている。一方、難溶性無機塩を加圧成形した固体膜を使ったイオン電極は、感応膜に銀線などの金属線を導電性接着剤によって直接接続された構造になっている。隔膜電極は、疎水性多孔質膜からなるガス透過膜の内部に、イオン電極と比較電極を組み合わせた内部電極と内部液から構成されている。

ガラス膜	特殊成分ガラス
固体膜	難溶性無機塩を加圧成形したものや単結晶
液体膜	液体イオン交換体などを有機溶媒に溶解し、多孔性隔膜で保持した物や高分子物質に可塑剤とともに溶解固定化したもの
隔膜	イオン電極と内部液を内蔵し、疎水性多孔質膜で被覆したもの

表2 応答膜によるイオン電極の分類<sup>2)</sup>  
ISE categorized by type of sensitive membrane

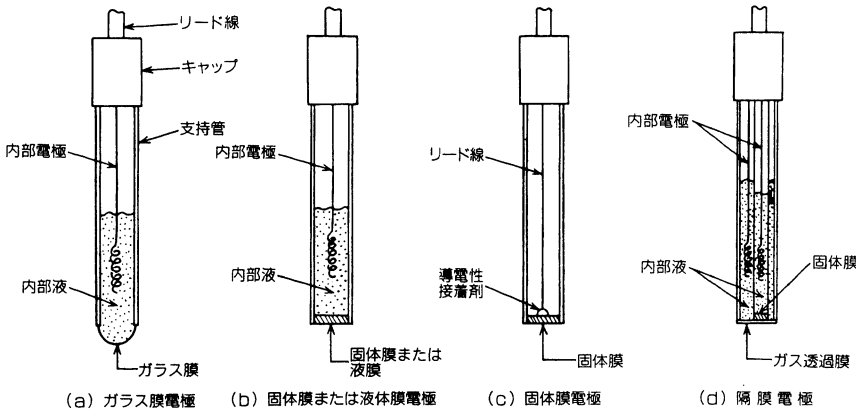


図1 各種イオン電極の構成<sup>1)</sup>  
Constructions of various types of ISEs

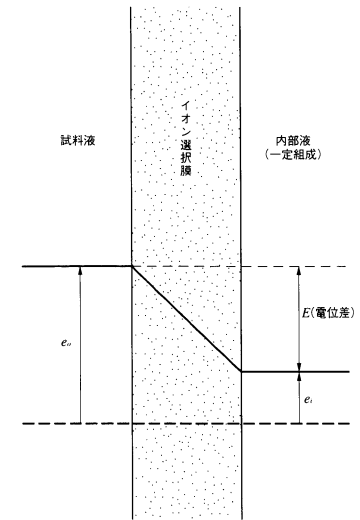


図2 イオン選択膜に生ずる電位差<sup>1)</sup>  
Electromotive force through the ISE membrane

## 3. イオン電極の原理、特性

イオン選択性をもった感応膜を隔てて、内部液と試料液の濃度の異なる2種類の溶液が存在すると、膜の両側にはイオン濃度に対応した電位が発生する(図2)<sup>1)</sup>。

この電位を取り出すために、イオン電極と比較電極を組み合わせ、両者を試料液に浸漬すると、電位差計により測定対象のイオン濃度の対数に比例した電気信号(電位差)が得られる(図3)<sup>1)</sup>。

イオン濃度と電位の関係は、次に示すネルンスト式によって示される。

$$E = E_0 \pm (2.303RT/zF) \log C \quad \dots\dots(1)$$

- E: イオン電極が発生する電位
- E<sub>0</sub>: 基準電位
- R: 気体定数
- T: 絶対温度
- z: イオン価数
- F: ファラデー定数
- C: イオン濃度

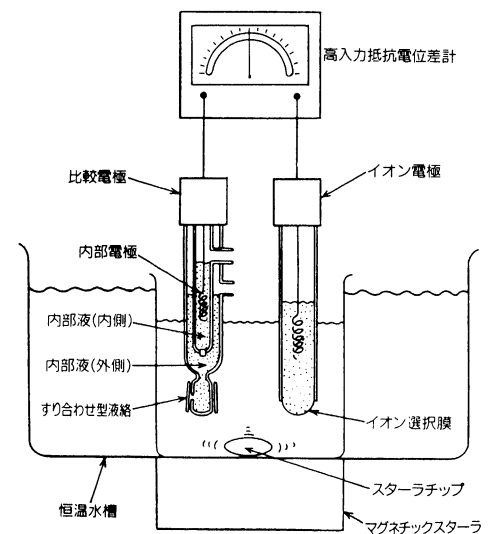


図3 基本的な測定計の構成<sup>1)</sup>  
Schematic of ISE measurement system

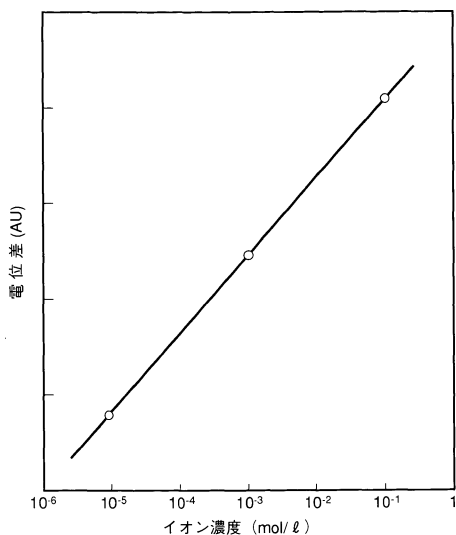


図4 検量線の例<sup>1)</sup>  
Typical calibration curve

ここで、 $2.303RT/F$ はネルンスト係数といい、 $25^{\circ}\text{C}$ および $30^{\circ}\text{C}$ では、それぞれ $59.16\text{mV}$ 、 $60.15\text{mV}$ となる。また $E_0$ は測定系によって定まる定数である。ネルンスト式におけるイオン濃度 $C$ は、厳密には活量 $a$ で表されるべきものであるが、試料液の濃度が希薄な場合には、イオン濃度 $C$ と活量 $a$ はほぼ等しくなる。

したがって、電位 $E$ の測定によりイオン濃度 $C$ を知ることができるが、通常は、何種類かの濃度の異なる標準液を用いて、あらかじめ検量線(図4)を作成しておき、イオン電極を試料液に浸したとき発生する電位差からイオン濃度を求めることができる。

イオン電極による測定において、信頼性が高く精度のよい結果を得るためには、次に示すイオン電極の特性に留意する必要がある。

### (1) 温度の影響

上記ネルンスト式に示されるように、イオン電極の電位勾配(ネルンスト係数)は、温度の関数となっており、温度が $10^{\circ}\text{C}$ 変化するごとに、1価イオンの電位勾配は約 $2\text{mV}$ 変化する(2価イオンでは約 $1\text{mV}$ )。そのため、標準液によって検量線を作成して、試料液を測定する場合には、標準液と試料液の液温は等しくすることが一般に行われている。

### (2) pH影響

イオン電極は、pH影響を受けやすく、電極の種類と構造によって使用可能なpH範囲が決まっている。この範囲は、測定対象のイオン濃度が低くなるにつれて、一般に狭くなる傾向がある。またサンプルのpHにより、イオン電極の応答膜が損傷を受け、電極感度が低下する場合もある。

このため電極メーカーが出している技術資料に記載されているイオン電極の使用可能なpH範囲を確認したうえで、被測定溶液のpH値をなるべく一定に保つようにして使用することが大切である。表3に測定イオンとイオン選択膜の組成を示す<sup>2)</sup>。

膜の種類	測定イオン	膜の組成(代表例)
ガラス膜	水素イオン ( $\text{H}^+$ )	$\text{Li}_2\text{O}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{BaO}+\text{SiO}_2$
	ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
	カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
	リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$
固体膜	フッ化物イオン ( $\text{F}^-$ )	$\text{LaF}_3$
	塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )	$\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{AgCl}$
	臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ )	$\text{AgBr}+\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{AgBr}$
	ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ )	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{AgI}$
	チアシアニドイオン ( $\text{SCN}^-$ )	$\text{AgSCN}+\text{Ag}_2\text{S}$
	シアニドイオン ( $\text{CN}^-$ )	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{AgI}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$
	硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ )	$\text{Ag}_2\text{S}$
	銀イオン ( $\text{Ag}^+$ )	$\text{Ag}_2\text{S}$
	鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ )	$\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$
	カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )	$\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$
	銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$\text{CuS}+\text{Ag}_2\text{S}$
水銀イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ )	$\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$	
液体膜	硫酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )	Ni-バソフェナントロリン/ $\text{NO}_3^-$
	過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ )	Fe-バソフェナントロリン/ $\text{ClO}_4^-$
	塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )	ジメチルジスチアールアンモニウム/ $\text{Cl}^-$
	フルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ )	Ni-バソフェナントロリン/ $\text{BF}_4^-$
	カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ )	ジデンリリン酸/ $\text{Ca}^{2+}$
	カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )	バリノマイシン/ $\text{K}^+$
	アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )	ノナクチン/モナクチン/ $\text{NH}_4^+$
2価陽イオン ( $\text{M}^{2+}$ )	ジテジリリン酸/ $\text{M}^{2+}$	
隔膜	アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )	pHガラス膜 pHガラス膜 pHガラス膜 pHガラス膜 Ag <sub>2</sub> S Ag <sub>2</sub> S
	亜硫酸イオン ( $\text{HSO}_3^-$ )	
	重碳酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ )	
	亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ )	
	シアニドイオン ( $\text{CN}^-$ )	

表3 各種イオン選択膜の組成<sup>2)</sup>  
The composition of ion selective membrane for each ion

### (3)妨害イオン

測定対象イオンの電極電位に与える共存イオンの妨害影響は、選択係数(K)によって規定される。

例えば、塩素イオン電極の場合には、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫化物イオンなどが共存していると、塩素イオン電極応答膜の構成物質である塩化銀とこれらの共存イオンとが反応して臭化銀、ヨウ化銀、硫化銀となり、塩素イオンの測定ができなくなる。

一方、ふっ素イオンや硝酸イオンに対しては、選択係数(K)が1000と非常に大きい。これは塩素イオン濃度1に対して、ふっ素イオンや硝酸イオンの濃度が1000倍までは、共存イオンとしての妨害影響を受けないことになる。

イオン電極を使用する際には、共存イオンの影響についてもメーカーの技術資料を確認しておく必要がある。

### (4)その他

#### ①攪拌影響

イオン電極を使用する際、攪拌器などによって測定溶液をかきまぜながら測定する。しかし、攪拌器の回転速度など攪拌条件が変化すると、電極電位、応答速度、定量下限の変化となって影響することがある。そこで測定の妨害とならない範囲で、なるべく速く、しかも一定の速さで攪拌しながら測定することが必要となる。

#### ②光影響

塩化銀や臭化銀などハロゲン化銀を応答膜の構成物質とするイオン電極は、応答膜に光が当たると電極電位が変化する場合がある。これらのイオン電極を使用する場合には、直射日光が当たらない場所で測定をおこない、サンプル容器もかっ色ビーカを用いるなど、光を避けることが必要である。

## 4. イオン電極の実用例

### 4.1 発酵プロセスにおけるpH制御

発酵工業では、微生物の働きを利用して糖やアンモニアなどの原料からアミノ酸や抗生物質、パン酵母の生産、アルコール、味噌、しょうゆ、乳酸品などのさまざまな物質が生産されている。微生物を生育させる環境条件の中でも、とくにpH環境が生成物の収率に大きく影響を与える。そのため、発酵工場では、溶存酸素や酸化還元電極とともにpH計が重要なプロセス計器として利用されている。

図5にペニシリン発酵を例にpH制御が生成物の収率にどの程度の影響を与えるかを示した。

### 4.2 加工食品におけるpH制御

普段われわれが食べているこんにゃくは、原料であるこんにゃく芋に味付けをした後、凝固剤として、石灰乳(水酸化カルシウム)を添加して作られる。美味しいこんにゃくを作るキーポイントは、この原料と石灰乳の調合比率にある。そのため、石灰乳の添加量をpH計でもって絶えず制御する必要がある。

図6にこんにゃく製造プロセスにおけるpH制御の概略図<sup>9)</sup>を示す。

このほかに、ゆでめんや蒲鉾など加工工場では、食品の保存性を高めるため有機酸が添加されており、これらの加工食品においてもpH計が利用されている。

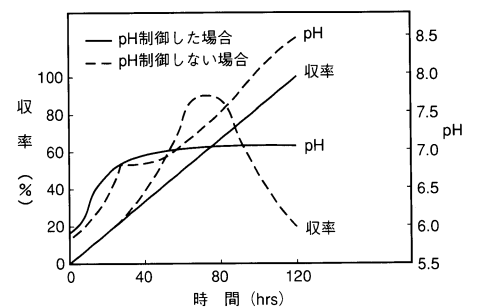


図5 ペニシリンの収率とpHとの関係<sup>9)</sup>  
pH vs yield of penicillin

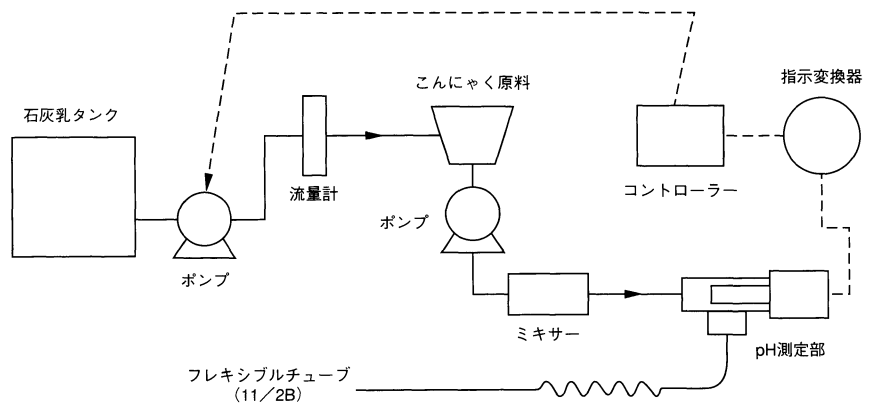


図6 こんにゃく製造工程におけるpH制御例<sup>9)</sup>  
pH control in a Konjak jelly process

### 4.3 食品中の塩分(ナトリウム濃度)測定

高血圧や脳卒中などのいわゆる成人病と食品中の塩分(とくにナトリウム)の摂取量の関係が注目されている。加工食品中の塩分濃度を測定する必要性からナトリウムイオン電極を用いた食塩濃度計を開発した。

従来、食品の塩分測定には、滴定法(モル法)や炎光光度法が用いられてきたが、これらの測定法は、操作に熟練を要したり、大がかりな分析装置を必要とするなどの欠点があった。

それに対し、イオン電極法は、操作も簡単で、手軽に測定でき、精度もよい。その上、計器自体が小型なためスペースもあまり要らない長所がある。

図7は加工食品中の塩分測定において、ナトリウム電極法と滴定法(図7(A))、ナトリウム電極法と炎光光度法(図7(B))でもって測定した場合の比較データ<sup>4)</sup>であるが、いずれも高い相関係数が得られ、よく一致していることがわかる。

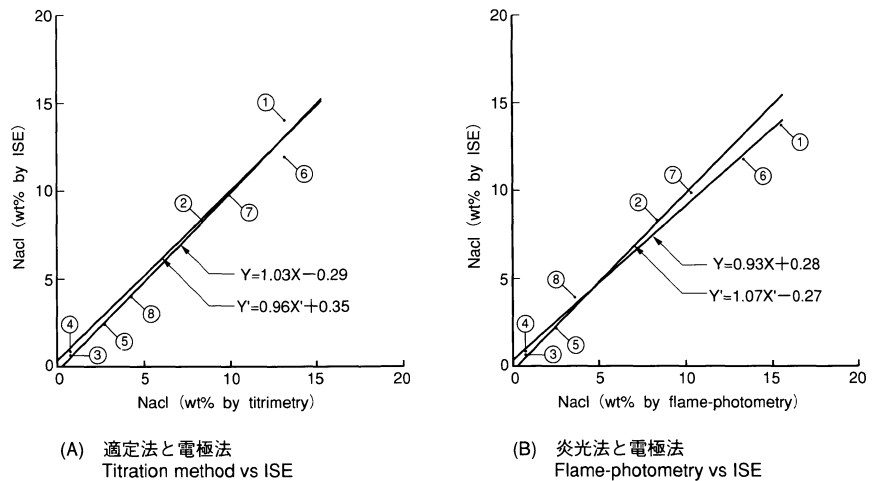


図7 異なった食品中塩分測定法の相関関係<sup>9)</sup>  
Correlations in salinity data of various foods

- ①醤油 ②ウスターソース ③トマトジュース ④野菜ジュース
- ⑤マグロフレーク缶詰(汁) ⑥みそ ⑦たらこ ⑧トマトケチャップ

#### 4.4 ボイラ水中のナトリウムイオン濃度の測定

火力や原子力発電所におけるボイラ水は、高温高压条件で使用されるため、厳しい水質管理が要求される。このボイラ水の水質監視計器として、ナトリウム電極が利用されている。

ボイラ水は、加熱され、蒸気となって、発電タービンを回した後、海水によって冷やされ、復水脱塩装置を経て、再びボイラ給水として用いられる。復水脱塩装置では、イオン交換樹脂により不要なイオンが取り除かれ純水が作られる。ナトリウム計は、この復水脱塩装置出口に設置され、脱塩装置(イオン交換樹脂)のイオン交換能力の劣化を監視するために用いられる。

ナトリウム計に要求される検出感度は厳しく、火力発電などではボイラ水の管理ポイントは $5\mu\text{g/l}$ 以下であるが、通常 $1\mu\text{g/l}$ 以下レベルの試料水を計測している。図8にナトリウム計の構成例<sup>9)</sup>を示す。

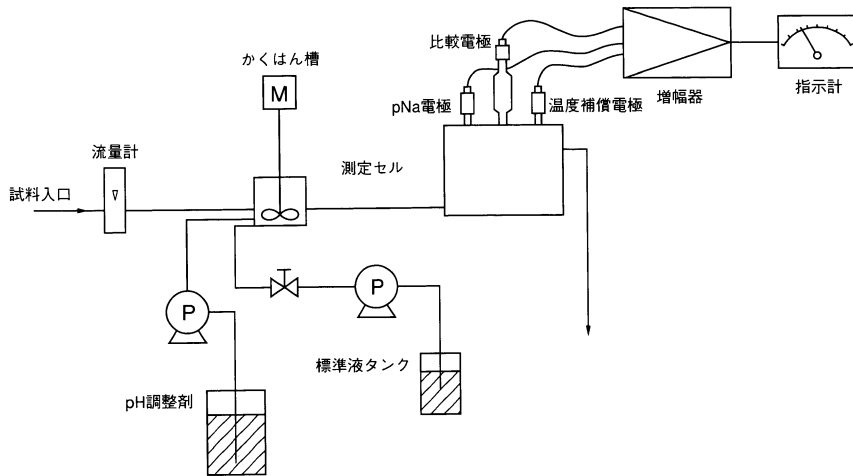


図8 ナトリウム計の構成例<sup>9)</sup>  
Schematic of Na<sup>+</sup> meter

#### 4.5 工場排水中のイオン電極の実用例

フッ素イオンモニタは、フッ素イオン電極を利用して、メッキ工業などの工場排水の監視や、製鉄工業やアルミ精錬などにおけるふっ化水素ガスなどの連続測定に使用されている。

フッ素イオンモニタは、試料水を定量ポンプでサンプリング槽から吸引して、測定セルの手前で、アルミや鉄などの錯体形成を防ぐためにpH調整液(緩衝液)と混合した後、フッ素イオン電極で連続モニタする。長期間の連続運転により配管や測定セルやイオン電極などが汚れた場合には、洗浄液(約1規定の塩酸)で洗浄操作を行なうが、フッ素イオンモニタでは、洗浄操作から校正、測定などはすべて分析装置が自動で行なう。図9にフッ素イオン自動測定装置FLIA-101とフローシートを示す。

イオン電極を利用した自動分析装置は、シンプルな測定フローで、測定対象イオンを連続測定できるため、広く実用化されている。イオン電極による自動分析装置としては、フッ素イオンモニタのほか、自動アンモニウムイオン測定装置AMNA-101、およびAMNA-103を製品化している。



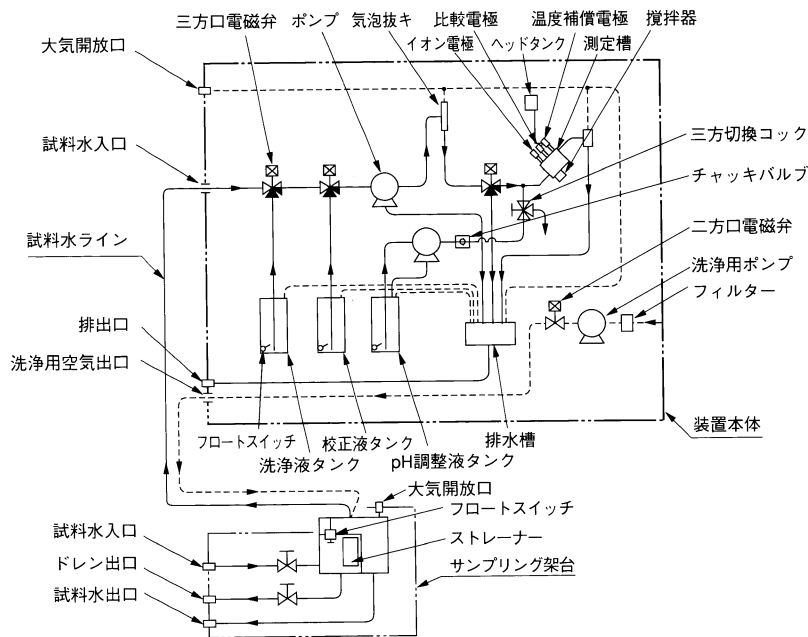
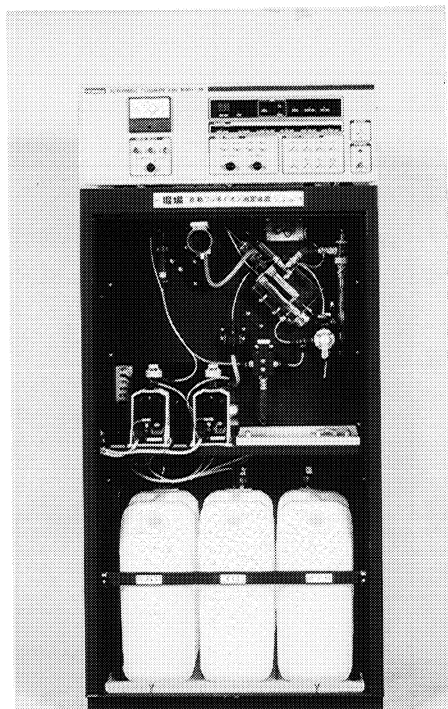


図9 フッ素イオン自動測定装置 FLIA-101とフローシート  
Schematic of Automatic Fluorine Ion Monitoring System (FLA-101)

## 5. おわりに

イオン電極法は、JISにも採用されており、重要な分析技術の一つとして確立されており、さまざまな分野において利用されている。

最近では、酵素固定化技術を基盤とする酵素センサやバイオセンサなども開発され、イオン電極も新しい研究開発段階を迎えつつある。しかし発酵プロセスの計測に酵素センサなどが適用されている例もあるが、耐久性や寿命など解決すべき課題も残されている。イオン電極は、簡便性、迅速性、連続測定が可能など優れており、今後は電極の特性を十分把握したうえで利用することにより、環境、医療、食品分野などで幅広い分野で利用範囲が拡大するものと期待している。

### 参考文献

- 1) 武市伸二, “最新センサ技術” エレクトロニクス, Vol.35, No.6, p105-110(1990).
- 2) JIS K 0122-1981 イオン電極通則.
- 3) 足利一彦, “食品分野におけるイオンセンサの利用”, 食品と科学, No.7, p93-97(1989).
- 4) 青海隆, 宮崎毅, “複合形ナトリウムイオン応答ガラス電極の試作とそれをを用いた食品中の食塩の測定”, 電気化学および工業物理化学, Vol.49, No.10, p.657-659(1981).
- 5) “分析機器の手引(第4版)”, 日本分析機器工業会(1992), p159.



足利 一彦  
Kazuhiko Ashikaga

環境工業計測開発部 主任  
1977年入社  
水質分析計の開発設計に従事



