

# Feature Article

特集論文

50周年記念製品

## pH計 50シリーズ

小林 剛士



【開発に携わったメンバー(本体)】

左上

伊東 裕一

後列左から

吉岡 誠一郎、清水 猛、北村 裕之、  
森 健、久森 陽介

前列左から

岡田 嘉之、本城 充、樽井 克泰、  
小椋 克昭、井田 美彦



【開発に携わったメンバー(電極)】

後列左から

西尾 友志、岩本 恵和、吉岡 伸樹、  
武市 伸二、小林 剛士、田中 健一

前列左から

大川 浩美、中西 剛、野村 聡、  
田邊 裕貴、上田 康史

50シリーズの製品開発にあたっては、ベーシックなpH計本体での使いやすさ、pH測定で最も重要な部分である電極性能の充実という点にこだわった。卓上型pHメータでは、世界初のカラー画面の採用で見やすい画面に加えて、分析機器という概念にとらわれないキャラクターを表示させ、ナビ機能を搭載することで、pH測定の知識を持たない人にも簡単に使えるpH計になった。また、pH電極では比較電極の改良とガラス電極の強化を行うことで、世界トップの性能を誇るToupH®ガラス電極シリーズをラインナップし、電極寿命の長寿命化に成功した。一方で、ガラスを使用しないIISFET電極の製品化では、従来のpH測定から新しいpH測定の分野に広げることができた。本稿では、本製品の特徴について詳細を示す。

## はじめに

本製品は、従来のD-20シリーズ、F-20シリーズのモデルチェンジとして、堀場製作所の50周年を記念して50シリーズと命名して製品化を行った。なお今回の開発にあたっては、pH計本体、電極、洗浄液など多数のラインナップを同時に製品化した。すべてに共通しているのは、お客様の使いやすさにこだわった開発を行った点で、開発前に多数のお客様への訪問などにより製品コンセプトを固めた。販売後、約1年半が経過したが、多くのお客様から好評の声を頂いている。次に各製品の特徴を記載する。

## pH計本体

今回の開発にあたっては、現場で使用するD-50シリーズと実験室で使用するF-50シリーズのあわせて14機種を同時に約1年という短期間で製品化することができた。

### ハンディpHメータ

ハンディpHメータD-50シリーズは、従来のD-20シリーズをベースに現場でより使用しやすくするために製品化した。図1にD-50シリーズの外観を、表1にD-50シリーズの主な仕様を示す。



図1 D-50シリーズの外観

表1 D-50シリーズの主な仕様

		D-51	D-52	D-53	D-54	D-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00				
	計器再現性	±0.01 pH ±1 digit				
mV(ORP)	測定範囲	-	-	-1999 ~ 1999 mV	-	-
	計器再現性	-	-	±1 mV ±1 digit	-	-
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0				
	計器再現性	±0.1 ±1 digit				
イオン	測定方式	-	-	イオン電極法	-	-
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L( mol/L )	-	-
	計器再現性	-	-	±0.5%F.S. ±1 digit	-	-
導電率	測定方式	-	-	-	交流2電極法	
	測定範囲	-	-	-	セル定数100 m <sup>-1</sup> : 0.000 mS/m ~ 19.99 S/m	
						セル定数10 m <sup>-1</sup> : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m
	計器再現性	-	-	-	セル定数1000 m <sup>-1</sup> : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m	
		-	-	-	±0.5% F.S. ±1 digit	
溶存酸素	測定方式	-	-	-	-	隔膜式ガルバニ電池法
	測定範囲	-	-	-	-	0.00 mg/L ~ 19.99 mg/L
	計器再現性	-	-	-	-	±0.1 mg/L ±1 digit
使用周囲温度	0 ~ 45					
入力CH	1			2		
電源	DC 3 V( 乾電池LR6 ) オプション: ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz					
消費電力	約0.03 W			約0.06 W		約0.03 W
電池寿命	約200時間			約100時間		約200時間
本体質量( 電池含む )	約300 g			約330 g		

D-50シリーズは、コンパクトなボディに防水機能を取り入れるなど多彩な機能があるが、主な製品特徴は次の通りである。

持ちやすさ

従来品は、女性の手で持つには大きすぎて片手では持てなかったため、女性の手でも片手で持てるようにすることを重視し、従来比2/3の薄めのサイズにした。これを実現するために、スイッチ部としてシートスイッチを採用し電極ホルダを製品から外し、持ち運ぶ時は電極をケースに入れて運ぶようにデザインした。

見やすさ

従来のD-20シリーズより約1.5倍のサイズの表示部を採用し、測定値を見やすくした。また、電極の交換時期のめやすとして、校正時の感度にあわせて電極寿命の表示を追加した。

データ整理が簡単にできる (D-52, 53, 54, 55)

従来はPCとの接続には拡張アダプタを必要としていたが、直接PCとRS-232Cでの接続を可能とした。また、本体には300データを保存することができ、最短2秒間隔での自動データメモリが可能である。このデータをPCに接続して、データの取り出し、PCでのレポート作成を可能とした。

卓上pHメータ

卓上pHメータF-50シリーズ (F-52, 53, 54, 55) の製品化にあたり、お客様でpHメータを使用する上で最も困っている点を調査したところ、特に困っている点はないものの、電極での問題やサンプルでの測定に不安を抱えているお客様が大半であった点から、問題発生時の対応方法を重視した製品化を行った。また、問題発生時の対応を積極的に働きかけていくことを目的として、pH計に人格を入れ、博士がpH測定ノウハウを伝授するという遊び心も取り入れた製品に仕上げた。図2にF-55の外観を、表2にF-50シリーズの主な仕様を示す。



図2 F-55の外観

表2 F-50シリーズの主な仕様

		F-51	F-52	F-53	F-54	F-55
pH	測定方式	ガラス電極法				
	測定範囲	pH 0.00 ~ 14.00		pH 0.000 ~ 14.000		
	計器再現性	± 0.01 pH ± 1 digit		± 0.001 pH ± 1 digit		
mV(ORP)	測定範囲	-1999 ~ 1999		-1999.9 ~ 1999.9		
	計器再現性	± 1 mV ± 1 digit		± 0.1 mV ± 1 digit		
温度	測定範囲	0.0 ~ 100.0				
	計器再現性	± 0.1 ± 1 digit				
イオン	測定方式	-	-	イオン電極法	-	イオン電極法
	測定範囲	-	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L( mol/L )	-	0.00 µg/L ~ 999 g/L( mol/L )
	計器再現性	-	-	± 0.5% F.S. ± 1 digit	-	± 0.5% F.S. ± 1 digit
導電率	測定方式	-	-	-	交流2電極法	
	測定範囲	-	-	-	セル定数100 m <sup>-1</sup> : 0.000 mS/m ~ 19.99 S/m	
		-	-	-	セル定数10 m <sup>-1</sup> : 0.0 µS/m ~ 1.999 S/m	
計器再現性	-	-	-	セル定数1000 m <sup>-1</sup> : 0.00 mS/m ~ 199.9 S/m ± 0.5% F.S. ± 1 digit		
入力CH		1		2		
使用周囲温度		0 ~ 45				
電源	DC 6 V(乾電池LR6) [オプション:ACアダプタ]	ACアダプタ 100 ~ 240 V 50/60 Hz				
消費電力	約0.024 W	約8.4 W				
電池寿命	約500時間	-				
本体質量(電池含む)	約 1 kg	約1.1 kg				

また F-50シリーズの主な製品特徴は以下の通りである。

カラー画面

今回 pHメータで初めてカラー画面を採用した。また、測定値の表示は、従来のデジタル表示、グラフ表示に加えて、アナログ画面を採用した(図3)。



図3 アナログ画面

10年以上前のpHメータでは、アナログ表示が主流だったため、アナログ表示を望むお客様の声は根強い。このアナログ画面は、自動レンジでの設定などが不要で指示の安定具合を見るのに適しており、多くのお客様からの支持を受けている。

また、カラー画面の色は、お客様の好みで7種類の中から選択して表示することもできる。

ナビ機能

校正時に標準液測定ガイダンス機能に加え、校正終了後校正状態に応じて、キャラクターを表示させる機能を搭載した。校正成功時は、OKと表示を行い(図4)、校正標準液の値、電位、温度を詳細表示し、電極特性の不斉電位と感度まで表示する。また、校正失敗時には、校正不良原因を表示し、Naviキーを押すと不良時の対処方法を表示する(図5)。これにより、万一問題が発生した場合の対処が容易になった。



図4 校正成功時の表示

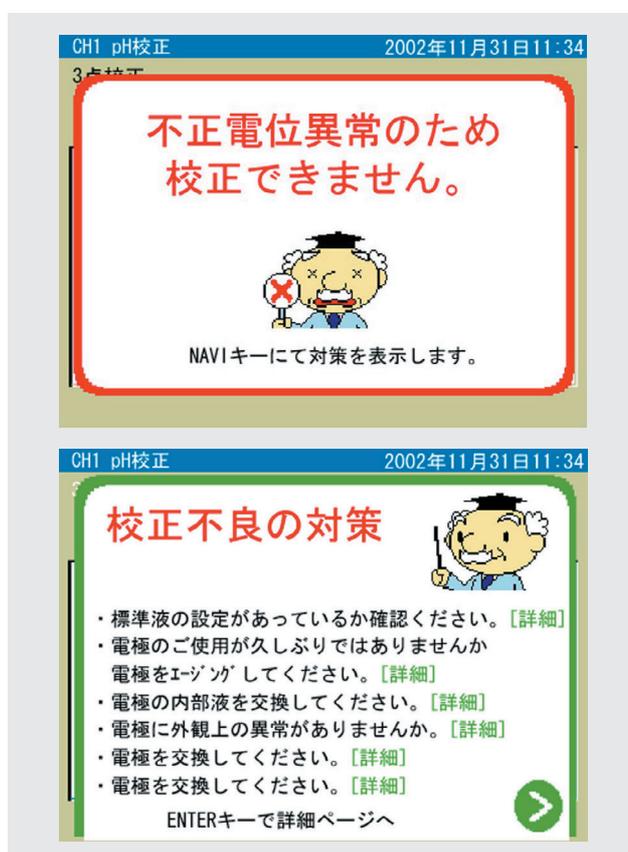


図5 校正失敗時の表示

### PCインターフェイス

F-50シリーズ全機種にRS-232CによるPC通信機能が搭載されており、上位機種にはpHメータでは世界で初めてコンパクトフラッシュメモリを搭載し、標準搭載の16MBのメモリで約3,000のデータを保存することができる。コンパクトフラッシュを使用すると、通常pHメータは水回りで使用するため、PCを周囲に持ち込むことができない場合にも、データの移動が容易にできる。更に、最上位機種にはLANネットワークが搭載され、使用中の情報をPCに通信することもできる。

### PCソフト

D-50、F-50の両方のシリーズに接続することができるPCソフトは、HORIBAのホームページ上でお客様登録すると無料でダウンロードをすることができる。このソフトを使用すると、pH計内のメモリデータを簡単に取り出すことができる。また、取り出したデータからのレポート作成も容易である。

またF-55用のPCソフトとして、pH計では初めて対応したPart11対応のPCソフトも製品化した。Part11とは、FDA CFR 21 Part11が正式名称で、米国医薬品食品局(FDA)から出されている、電子記録が改ざんされないように信頼できるデータとして扱うための基準で、この基準に対応するために電子データの改ざんなどを防止する機能が搭載されていることを示す。これらの機能で、製薬業界などでの厳しい品質基準にも応えることができるpH計とそのシステムを導入することが可能となった。

## pHチェッカ

近年、pH測定においてもバリデーション対応が強く求められるようになってきている。この時、キーとなるのがpHメータの動作確認で、従来小型で高精度なチェッカというものは存在しなかった。今回、50シリーズとあわせて製品化したのがpHチェッカX-51で、pH、温度、イオン、溶存酸素(DO)の模擬出力を搭載している。また、導電率だけの模擬出力を持つ製品としてX-52もある。

F-50シリーズと組み合わせて使用することで、サービス技術のない人でも、簡単にpH計の性能チェックを行うことができる。また、製薬業界で求められる据付時適格性確認(IQ)、稼働性能適格性確認(OQ)、稼働時適格性確認(PQ)対応も確実に行うことができ、幅広い分野で使われ始めている。

F-50シリーズで、pHチェッカを使用して点検する時の画面を図6に示す。



図6 点検時の画面

## ガラス電極

電極の開発にあたっては、長年pH計を販売してきた実績を生かし、お客様の声をできる限り取り入れることを目的として開発を行った。調査の結果、複数のpH計を使用した際に異なる測定値が発生し、真値の判断に多数のお客様が悩んでいることがわかった。そこで、この原因をいろいろと調査解析したところ、この大半がpH電極の特に比較電極部の問題であることがわかった。これは、比較電極の内部極には銀塩化銀電極を使用しており、この銀が流出してサンプルと内部液が接する液絡部で詰まることに起因するものである。そこで、今回開発した電極のすべてに銀イオントラップを内蔵し(図7)銀の流出を防ぐことで、指示誤差が発生しないようにすることを実現した。

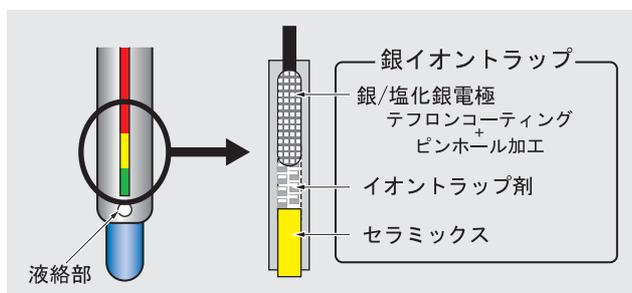


図7 イオントラップ

また、従来のガラス電極は先端部が薄膜のガラスであるために、応答部が割れた時に電極交換を行っていた。今回、ガラスボディの電極の先端部を厚膜にし、側面を応答部にする構造変更を行った。

これにより、ガラス電極の耐久性が上がり、ToupH®(図8)と命名し販売を行った。



図8 pH防水厚膜電極 ToupH®

また、蛋白質や高粘度サンプル向けスリーブ型ToupH®(9677-10D)電極(図9)を製品化した。このスリーブ型比較電極は、比較電極液絡部を洗浄することができるため、蛋白質や高粘度サンプルの測定に適している。



図9 高粘度サンプル用電極 スリーブ型ToupH®

更に、微量測定用の電極として、マイクロToupH®(9669-10D)電極(図10)も製品化を行った。本電極はわずか直径3mmにガラス応答膜、比較電極、温度電極を内蔵し、わずか0.3mLのサンプルでの測定も可能とした。



図10 微量サンプル用電極 マイクロToupH®

従来の微小電極は、サンプルの汚染や銀塩化銀の詰まりの影響などで、微量サンプルを正確に測定することは難しかった。今回のマイクロ電極では、ToupH®ガラスの採用で、標準サイズ並みのガラスの性能を維持し、銀イオントラップを内蔵することで比較電極の性能も格段にアップした。また従来の微量電極では、ガラス電極内部の気泡が原因で測定値に異常をきたしていたことがあったが、今回、ガラス電極内部の先端まで糸（接液線）を挿入する形にして、気泡が発生しても導通を保てるようにした。特に、貴重なサンプルを測定していて、サン

ル量を減らしたいと考えている方や、今まで微量サンプルで測定ができなかった方に非常に好評である。今後も、HORIBAの電極技術を生かした製品展開を進めていきたいと考えている。表3に電極の主な仕様を示す。

表3 電極の主な仕様

	防水厚膜ガラス形ToupH電極 9611-10D	プラスチックボディ形電極 9621-10D	高粘度サンプル用ToupH電極 9677-10D	微量サンプル用マイクロ電極 9669-10D
測定温度範囲(°C)	0-80	0-100 (没水測定時:0-50)	0-60	0-60
保存温度範囲(°C)	0-50	0-50	0-50	0-50
pH範囲	0-14	0-14	0-14	0-14
pH応答ガラス	ToupHガラス	低導電率向けガラス	ToupHガラス	ToupHガラス
応答膜形状	8 mmチューブ状	6.4 mm球状	8 mmチューブ状	3 mmチューブ状
比較電極内部液 補充口形状	スライド式	スライド式	スライド式	スライド式
液絡部	セラミックス	セラミックス	可動スリーブ	セラミックス
接液部材質	ガラス・セラミックス	ガラス・シリコンゴム・ セラミックス・ポリサルフォン・ ポリアセタール・ポリイミド・ ポリアミド・PVC	ガラス	ガラス・セラミックス
接液部外径	12 mm	16 mm	12 mm	3 mm
電極長さ (キャップ部を含む)	150 mm	150 mm	150 mm	155 mm
液絡部高さ	18 mm	15 mm	26 mm	10 mm
内極電極	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
銀イオントラップ				
比較電極内部液	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl	3.33 mol/L KCl
最大没水深さ	-	1 m	-	-

## ISFET電極

今回、HORIBAで製品化を行ったISFET電極(0030-10D)(図11)は、従来必要であった変換器を電極グリップに挿入し、従来から使用しているpHメータにも接続が可能となった。本電極は先端部が尖った構造であるため、サンプルへの突刺し測定が可能である。また、従来のガラスを電極材質として使用していないため、ガラスを持ち込むことができなかった食品プロセスの現場にも持ち込みが可能となった。

例として、従来食品のpH測定では、食品を粉碎した後、水で抽出して実験室でpH測定を行っていたが、突き刺し測定ができるISFETを現場に持ち込むことで、食品製

造現場でのpH測定が可能となった。

また、土壌のpH測定でも、従来は土壌をサンプリングした抽出液でpH測定を行っていたが、現場で土に直接突刺し測定をすることができるようになり、現場に水を持ち込むことなく多地点での土壌計測が可能となった。



図11 ISFET電極

---

## 電極洗浄液

今回、50シリーズを開発する上での隠れたヒット商品が、電極洗浄液(#220)である。従来から、pH電極が劣化した時の洗浄液として、ガラス電極にはガラス表面の汚れを除去する効果から塩酸が有効で、比較電極には内部極の銀の詰まりを除去するためにチオ尿素溶液が効果的であるとされていた。しかし、一般のお客様にて、塩酸やチオ尿素の液を調整することは困難であった。一方、製品化を行う上では洗浄液の寿命を確認する必要があり、洗浄液の寿命試験には多くの評価が必要であった。今回、製品化を行った洗浄液は、製造後6ヶ月を製品寿命とすることで製品化に成功した。隠れた存在ではあるが、ぜひ電極を使用していて校正ができないなど困った状況になった時には、一度この洗浄液で電極を洗浄することをお勧めする。

---

## おわりに

本開発にあたっては、本体16機種(チェッカ含む)、電極4機種、洗浄液と数多くの開発テーマを同時進行で進めて開発した。約1年という短期間での開発で、大変ではあったが、実際に使用したお客様の声は非常に好評であり、開発してよかったという充実感を味わうことができた。今後とも、よりお客様の声を大事にした製品開発を進めていきたいと考えている。

### 参考文献

- [1] 小林剛士,北岡直美,西尾友志,使いやすさとプロの測定を約束する水質計測器50シリーズNavi @の開発,Readout,27,66-75(2003)