

環境配慮形の工業用pH計 HP-48/96シリーズ

岩本 恵和 , 吉岡 伸樹

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズは、環境配慮形設計として、指示変換器部のプリント基板を鉛フリーはんだ化し、pH電極ボディ部に鉛フリーのガラス材料を採用した。pH応答ガラス膜は、組成などを改良することにより、耐薬品性を向上させると共に、熱特性の点で従来のガラス加工技術では困難であった鉛フリーガラスの採用を可能としたものである。その結果、業界初のEU圏におけるRoHS指令(有害物質の排除)への適合化も実現できた。また、従来のpH電極では0.1 mm程度の厚さであったpH応答ガラス薄膜の概念を破り、最大1 mmの厚膜形状にすることにより、耐久性と物理的強度も向上させた。これにより、過酷なプロセスに用いられるpH電極における寿命が改善され、交換頻度の低減による産業廃棄物の削減にもなる。

はじめに

昨今の地球環境に対する負荷を軽減させる技術は、あらゆる産業分野において研究が推進され、その技術成果の市場導入が重要課題となってきた。そうした中、水質計測分野において広範に使用され、水質環境を知る上で重要な測定指標となるpH計測では、ガラス電極法を用いたpH計による測定方法が主流であり、HORIBAグループにおいてもpH計並びにpH電極の鉛フリー化に対する技術開発に先駆的に取り組んできた。

従来からpH電極には、ボディ材料として酸化鉛を通常約30%含む鉛ガラス管が使用されている。pH電極の生産本数は世界中で年間約250万本が生産され、HORIBAは約10万本を市場に供給しているが、不要となったpH電極の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となるので、自然環境に与える影響も大きく、環境負荷への軽減が今後の課題点として挙げられる。また、酸やアルカリ溶液中で鉛が微量溶出することから、クリーンアナリシスとしての問題点が認められる。

今回、このような市場背景や要望をふまえて、環境配慮型製品として、鉛ガラス材を含め完全に鉛フリー化されたpH電極と、プリント基板への部品実装に使用するはんだを鉛フリーはんだ化した工業用pH計HP-48/96シリーズを開発したので紹介する。

工業用pH計の有用性

工業用pH計は、化学・食品・薬品・金属・紙パルプなどの

分野において、原材料の管理から製造プロセスにおける制御や監視、品質管理から農業や畜産関連の廃水処理施設での制御管理まで幅広い用途に用いられている。また、酸性雨や土壌からの溶出物質などによる地球環境に与える影響に関心が高まり、湖沼・河川・地下水・海水などの自然環境水の水質変化を把握するためにもpH計は多用されている。また、地球環境の保全や人の健康保全にかかわることから、法律で各国において規制が進められ、日本においても水質汚濁防止法により規制されている。

このように、世界中のあらゆる産業・分野において、pH計はなくてはならない水質計測の必須アイテムであり、それに使用されるpH電極はプロセス測定では消耗品として位置付けられることから、鉛フリー化による環境負荷の低減化はもちろん、プロセス測定における耐久性向上化においても市場からの要求が大きかった。

工業用pH計HP-48/96シリーズの概要

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズは、パネルマウントタイプであり、収納ボックスの小型化と省スペース化を実現した。また、計器状態のアイコン表示を採用するなど、「誰にでも使いやすい」をコンセプトとした。EU圏のRoHS指令に対応するため、従来pH電極に使用してきた鉛ガラスの使用を制限し、鉛フリーはんだ化や鉛フリーガラスを採用し、人と環境にやさしい製品化を目指したものである(図1)。



図1 工業用pH計HP-48/96シリーズ

pHガラス電極の原理

pHガラス電極は水溶液中の水素イオンに対して選択的に応答し、その活量に応じて膜電位を発生するイオン伝導性を有する特殊なガラス薄膜と、その膜電位をpHメータに導くための内部電極で構成される。最も広く使用されるpH電極は、ガラス薄膜で構成されたpHガラス電極と、どの水溶液に対しても同じ電位を有する比較電極並びに温度変化による膜電位の温度勾配補正用の温度センサが一体となった複合形pH電極が一般的である。

ガラス薄膜の膜電位 E と試料液中の水素イオン活量 a_{H^+} との間には、ネルンスト式を基にした式(1)の関係が成り立つ。

$$E = E_0 + (2.303RT/zF) \log a_{H^+} \dots\dots\dots(1)$$

ここで E_0 は標準水素電極に対する電極電位であり、膜の組成、物性や温度等によって決定され、これらが一定である限り定数となる。 R は気体定数、 T は絶対温度、 z はイオンの価数、 F はファラデー定数である。式(1)中の $(2.303RT/zF)$ は温度により決まる定数であり、理論応答勾配あるいはネルンスト勾配と呼ぶ。25℃における理論応答勾配は、式(1)中のイオン価数 z が1であり59.16mVとなる。

便宜上pH電極の膜電位は水の中性点であるpH7において、約0mVを示すように工夫されており、この点が等温交点と言われ温度変化により膜電位に変動がなく、これを起点にネルンスト勾配にイオン活量 a_{H^+} の対数を乗じた値 (pH7と測定溶液とのpH差)に応じて膜電位は変化する。ガラス膜内側の内部液がpH7の場合、25℃において測定溶液のpH x に対する理想的な膜電位 E は、

式(2)のように単純な形で表される。

$$E = 59.16 \times (7 - x) \text{ mV} \dots\dots\dots(2)$$

鉛フリー化へのアプローチ

従来、pH電極のボディ材料としてのガラス管は、pH応答ガラス薄膜と $10^{12} \Omega$ 以上の高絶縁性が維持されるように熱加工法にて接合され、加工後におけるクラックなどを防ぐ上で、pH応答ガラスとの線膨張係数の差が5%以内のガラス管を用いることが必須となる。これには、高絶縁性に優れ加工時の粘性管理に適したガラス管が必要とされ、従来から各電極メーカーは、これらの特性に優れた鉛ガラス管を使用してきた。鉛ガラス管は元々真空管や蛍光灯などに用いられるガラス材料であるが、近年日本では蛍光灯においても鉛フリー化の傾向にあり、ガラス業界でも鉛フリー化技術が検討されている。しかし、pH電極では鉛ガラスを単純に鉛フリーガラスに代替化させることは困難であり、pH応答ガラス膜の組成や加工技術などを新たに開発することが必要とされることから技術的な進歩は見られなかった。今回、鉛フリーpH電極の開発では、鉛フリーガラスへの代替化技術を第一に考え、その候補を種々の鉛フリーガラス材から選択し、pH電極を試作した。なお、pH電極は内部液と接するガラス中のアルカリ金属成分や鉛などが溶出し、内部液pHを変化させるので、その影響も考慮した。

種々の試作結果から、ガラスの耐水性や熱特性の点で、酸化鉛の代替成分としてアルカリ土類金属酸化物を多く含む鉛フリーガラスが、最適であることがわかった(表1)。またこの組成の鉛フリーガラスは、高温下にお

いても内部液への金属イオンの溶出が少なく、pH値も安定することがわかった(図2)。これは、pH電極の経時的なドリフトの低減化に寄与するものである。

表1 鉛フリーガラスの概略組成

ガラス組成 [% (質量)]		鉛ガラス	鉛フリーガラス	鉛フリー化による効果
SiO ₂		57%	70%	比率UP: 耐久性向上
R ₂ O	Na ₂ O	4%	15%	比率UP: 耐久性低下 (同等)
	K ₂ O	9%		
RO	BaO, CaO, SrOなど	-	11%	耐久性向上 (BaO: 鉛代替成分)
PbO		29%	-	鉛排除
Al ₂ O ₃		1%	2%	比率UP: 耐久性向上
B ₂ O ₃		-	2%	耐久性向上

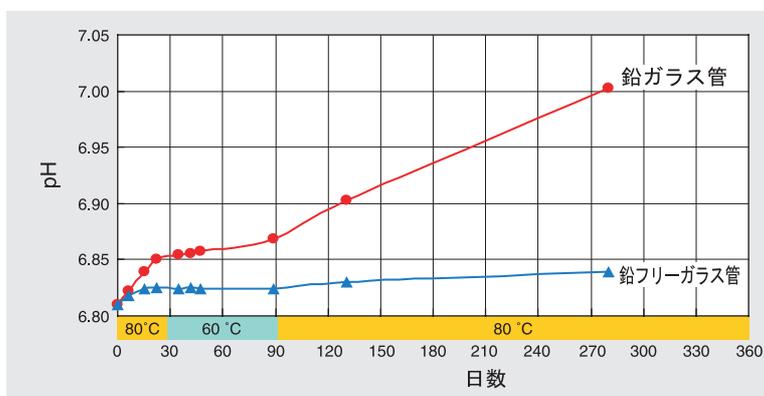


図2 鉛フリーガラス支持管に封入した内部液の高温下(80 °C)でのpH変化

pH応答ガラスは一般的なガラスと違い、酸化リチウムなどのアルカリ金属酸化物を多量に含む特殊なガラスであり、熱加工が非常に難しく、その成形には熟練された職人技術が要求される。通常、ガラス管などの封着加工では、Working point(作業点)¹の粘度10⁴ P(ポアズ: 0.1 Pa·s)程度が適切であり、種々の形状に成形させるガラス加工ではSoftening temp(軟化点)²より高い温度領域で、粘度10⁶ ~ 10⁸ P範囲が適切と言われている(図3)。

*1: 粘度が10⁴ P(グリセリンより少し粘性がある程度)でガラス封着における適正な粘度を有する温度。

*2: ガラス自体の重量下で顕著に変形する粘度を有する温度。

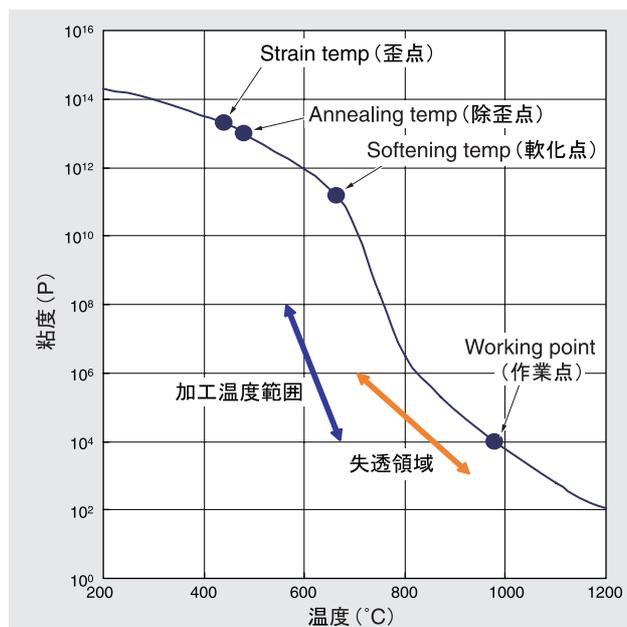


図3 鉛フリーガラス粘度と温度の関係

鉛フリーガラス代替による最大の問題点は、作業温度が鉛ガラスに比べ非常に高くなり、加工温度における粘度が著しく低くなることにある。また、加工に適した粘性が得られるのはWorking pointからSoftening temp.までの温度範囲であり、これが狭くなることにより一定粘度下での熱加工がより一層困難となる。また、鉛ガラスに対して比熱が大きい点で、熱加工後の冷却速度が遅く、失透³領域¹の温度にさらされる時間が長くなる。ガラス表面の失透は著しく性能劣化を引き起こすため、結果的にpH応答ガラス膜の組成やディメンジョンまでを見直すことが必要であった。その反面、Annealing temp.(除歪点)⁴からStrain temp.(歪点)⁵まで緩慢に温度が下がるので、除歪の断面では特にアニール処理の必要がないことがわかった。

- *3: ガラスが液相温度から冷却される時に発生し、ガラス表面に拡散速度が速い軽元素(リチウムなど)酸化物の結晶が析出する現象であり、ガラス表面の透明性が失われること。
- *4: 焼きなまし点とも言い、加工温度からの急冷されることにより起こり、そのストレスにより発生される歪みが、数分から数十分で除歪される温度。
- *5: 歪点はAnnealing temp. range(除歪点範囲)の下限であり、ガラスを除冷する際にStrain temp.まで除冷をしておくと、この温度からはどんなに急冷しても新たな永久歪みが生じない温度。

鉛フリーpH電極の特長

今回開発した鉛フリーpH電極の構成を図4に示す。上述の鉛フリーガラス代替化による課題をクリアするために応答ガラス膜の組成改良を行った結果、ガラス膜の電気抵抗を上昇させることなく、pH応答ガラス膜成形時における失透現象を解消させることができた。これはガラスの主成分で網目構造を形成する二酸化珪素を多くし、酸化リチウムを減少させたLi/Si比の小さなガラスにすることや、イオン半径が大きく耐水性の高いアルカリ土類金属である酸化バリウムを採用した点と、これらの効果によるガラス膜の比抵抗上昇分を耐酸耐久性が高い五酸化タンタル増量で補ったことによる^[2]。このガラス組成の膨張係数は、鉛フリーガラスのそれと5%以内で一致させることが可能であった。また、従来のpH電極と遜色のない性能が確保された上で、耐久性や熱衝撃性に対する強度が向上することが認められた。なお、環境配慮形製品への適合設計を最優先し、ボディ部全体のガラス管を含めケーブル、温度測定用素子や梱包材に至るすべての部品材料を鉛フリー化させ、RoHS指令にも適合可能とさせた。



図4 鉛フリーpH電極の構成例

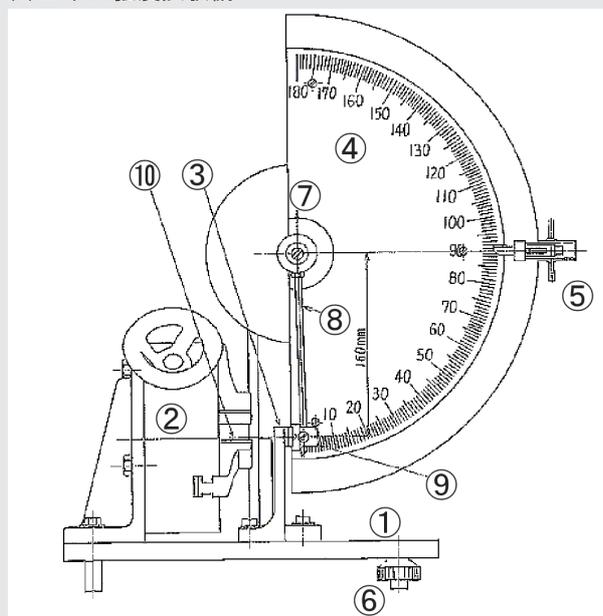
タフタイプ(6106, 6107)においては、従来0.1mm程度のガラス薄膜でない測定できなかったpH応答ガラス膜の組成を改良することにより、ガラス膜全体を肉厚にすると共に、従来取り扱ひ上で最も破損が多かったpH応答ガラス膜底部を1mmと特に厚くすることにより、ガラス膜強度を従来比30倍以上(社内強度試験⁶⁾比)と大幅に向上させた(図5)。

*6: 工業用pH電極の強度比較試験(JIS Z 8805 pH測定用ガラス電極6.2.9衝撃強度試験)JIS規格: 20°以下で応答膜が破損なきこと。

(a) 工業用pH電極の強度比較試験(JIS法)

メーカー	HORIBA	HORIBA	A社	B社
電極種類	タフ電極	球状電極	球状電極	球状電極
角度				
10°	OK	OK	OK	OK
20°	OK	OK	OK	NG
30°	OK	NG	NG	
40°	OK			
50°	OK			
60°	OK			
70°	OK			
80°	OK			
90°	OK			
100°	OK			
110°	OK			
120°	OK			
130°	OK			
140°	OK			
150°	OK			
160°	OK			
170°	OK			
180°	OK			

(b) ガラス強度試験機



- ① 台
- ② 電極支持管固定用チャック
- ③ レベルバー
- ④ 目盛り盤
- ⑤ 衝撃ばね
- ⑥ レベル調節ねじ
- ⑦ 玉軸受
- ⑧ つちの柄 40 ± 1 g (黄銅 Ø6 × 160 mm)
- ⑨ つち(象げ面付) 30 ± 1 g (黄銅 Ø15 × 25.5 mm)
- ⑩ 電極支持固定用硬質ゴム

図5 強度試験結果及び強度試験機

また、強酸性や強アルカリ水溶液中などガラスを侵食する測定溶液に関してもガラス膜全体を肉厚にすることやガラス組成改良により、pH応答ガラス膜の耐久性を従来比5倍以上(社内耐久試験比)に高めることができた(図6, 7)。なお、各種pH溶液による高温試験後の電極感度及び応答性試験結果を図8~11に示す。

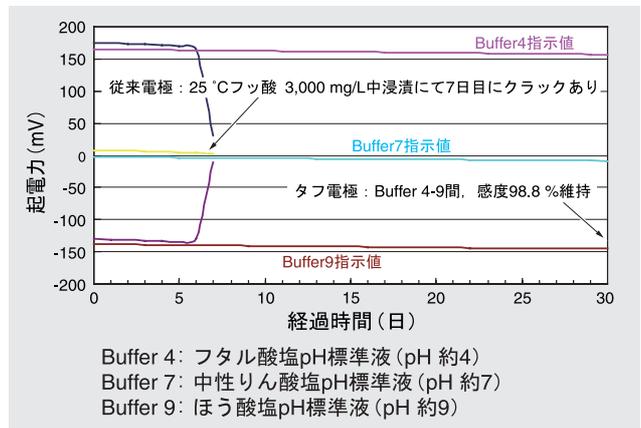


図6 60 °Cフッ酸3,000 mg/L中の電位挙動

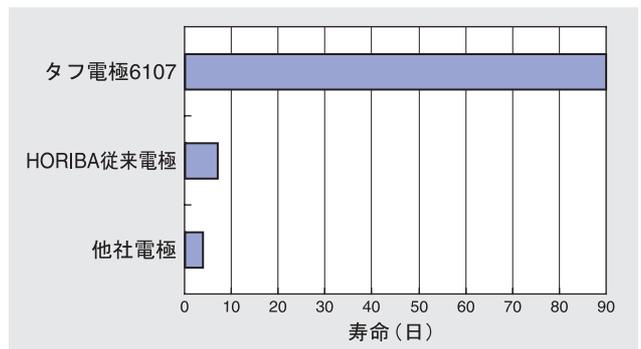


図7 25 °Cフッ酸3,000 mg/L中の寿命比較例

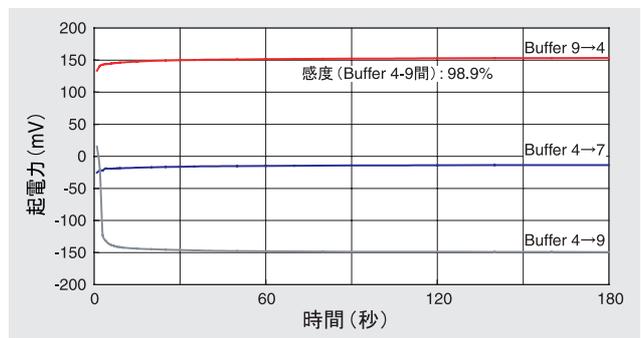


図8 60 °Cフッ酸3,000 mg/L (pH約2)中浸漬, 1ヶ月後の置換応答

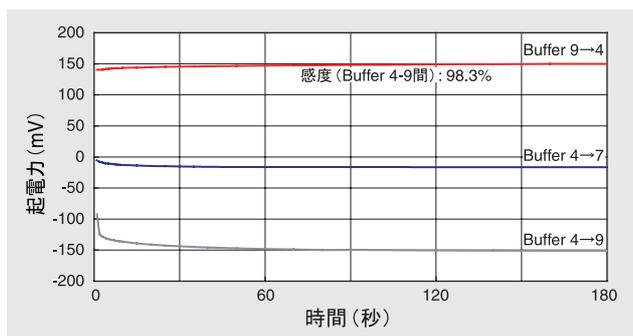


図9 60 °C水酸化ナトリウム5%(pH約14.1)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

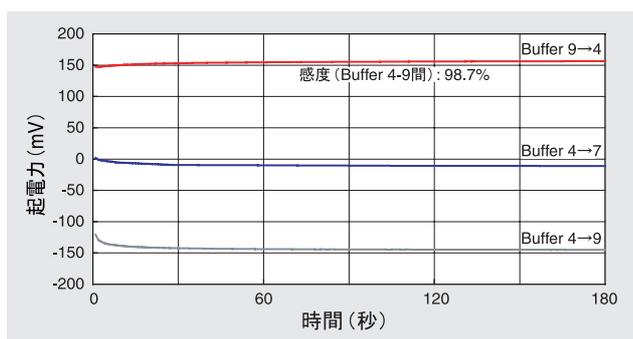


図10 60 °C塩酸10%(pH約-0.4)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

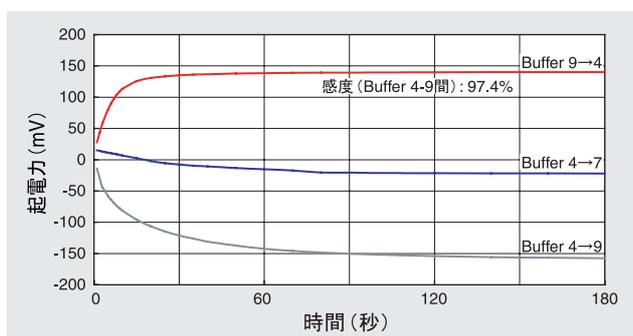


図11 100 °C塩化カリウム3.33 mol/L(pH約5.8)中浸漬 ,1ヶ月後の置換応答

一般排水向けの汎用電極(6105 pHast膜)では ,低導電率水における応答性に優れるガラス膜を採用した。これは ,水道水などにおける応答性を著しく改善したもので ,環境水などの測定には好適である(図12)。

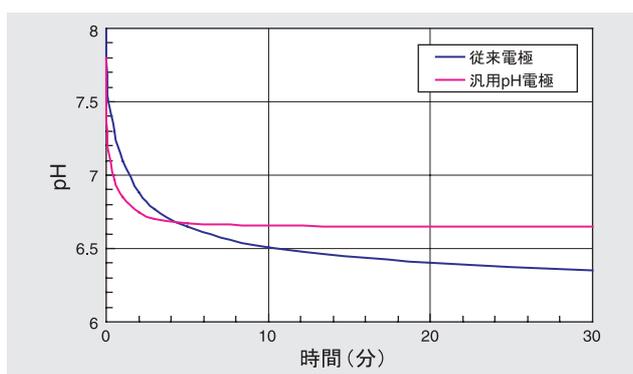


図12 3ヶ月使用後における水道水への置換応答

おわりに

pH電極を鉛フリー化することで測定の際に電極から鉛が溶け出すことがなくなり ,環境への影響を全く心配しなくてもよくなった。また ,不要となったpH電極及び信号変換器の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となるので ,自然環境に与える影響も大きかったが ,今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズにより ,環境負荷への軽減化が達成される。

近年 ,ガラス電極法によるpH計の技術進歩が成熟期になりつつあり ,大きな技術革新が生まれない中で ,本来のpH電極の技術改善と共に ,有害物質を含まないRoHS指令対応製品を市場にいち早く投入できたことは ,環境負荷の軽減並びに水環境におけるクリーンアナリシスへの第一歩を踏み出したものと考えます。

今回開発した工業用pH計HP-48/96シリーズで得られた鉛フリー化のコア技術は ,溶液中の酸化還元電位を測定するORP電極に既に適用したが ,今後は他の水質計測器製品群に展開させ ,更に地球環境により優しい製品群を市場へ投入させていきたい。

参考文献

- [1] 成瀬省 ,ガラス工学 6.3 失透現象 P.57-63 ,共立出版 (1979)
- [2] 岩本恵和 武市伸二 ,ガラス電極 ,公開番号 P-2002-195974(2002)



岩本 恵和
Yasukazu Iwamoto
開発センター
MEMS・ライフサイエンスプロジェクト
チームリーダー



吉岡 伸樹
Nobuki Yoshioka
株式会社堀場アドバンステクノ
設計部 3課
チームリーダー