

電気化学測定を応用した計測機器

Measuring Instruments based on Electrochemical Methods

はじめに

電気化学とはイオンや電子といった荷電粒子が関与する化学現象一般を取り扱う学問であり、その応用範囲は計測機器や分析機器を始めとして、電池、メッキ、半導体素子など広範にわたる。計測および分析の観点で見ると電気化学測定は、他の分析手法に比べて比較的簡便な装置構成で良いという特長があり、その他の化学実験操作や分析手法と組合せて使用されることも多い。例えば、滴定や液層クロマトグラフィ、水晶振動子マイクロバランスとの組合せは有名である。その汎用性や簡便性から研究開発に留まらず、臨床検査や環境計測など幅広い分野にて応用されている。

市販の参考書^[1-3]を読めばお分かりの通り、電気化学を理解するためには多くの数式とそれらの相互関係の理解が不可欠であるが、初心者にとってはそれらを理解するのは容易ではない。本稿では理論的な解説は可能な限り排除し、株式会社 堀場製作所が計測機器に応用している測定手法を中心に、実用上で必要と思われる原理やノウハウを紹介する。電気化学測定法を応用した計測機器を利用しているが、もう少し詳しく知りたい、上手に利用したい、と思っている方々の一助となれば幸いである。

電気化学測定法

本稿では測定している項目によって、電気化学測定法を3種類に分類する。すなわち電流、電圧(電位差)、抵抗のいずれを測定しているか、という見方である。電流測定法はアンペロメトリー、電圧測定はポテンシオメトリー、抵抗測定はコンダクトメトリーと呼ばれる。測定項目が同じであれば、測定方法も似通ってくる。項目毎に分類することで理解が深まるのではないかと考え、以下では上記の分類に従う。

電気化学測定手法を応用した計測機器の中で、最も多く使われているのが電圧測定を応用した機器ではないだろうか。代表的なものはpH(水素イオン濃度指数)計であるが、他にも各種イオン濃度計や酸化還元電位(ORP)計などが知られている。電流測定を応用した機器には溶存酸素濃度(DO)計や残留塩素濃度計がある。抵抗測定を応用した機器としては電気伝導率計や抵抗率計がある。

電圧を測る

測定手法

電圧測定では多くの場合、作用電極と比較電極の間に発生する起電力をエレクトロメータにて測定する。正確な測定のためには電極反応の抵抗値と比較してエレクトロメータの内部抵抗が十分に大きいことが重要である。通常は電極内部抵抗および電極反応抵抗よりも1,000倍程度は高くなるよう設計される。

pH計

pHは水溶液の性質を示す代表的な指標の1つで、農水産、食料品、医薬、化学工業、環境水など多くの分野で利用されている。pHは水溶液中の水素イオン濃度(正確には活量)を示す指標である。水分子の一部は水素イオンと水酸化物イオンという2種のイオンに電離しているが、中性では2種のイオンの濃度は拮抗している。ここに酸性物質が加えられると水素イオン濃度が増加し、一方でアルカリ性(塩基性)物質が加えられると水酸化物イオン濃度が増加する。そのような2種のイオンの濃度バランスの崩れを指標として示したもので、pH 7付近を中性、pHが小さいと酸性、大きいとアルカリ性と呼ばれる。

pHを測定する多くの場合、ガラス電極法が使用される。ガラス電極法とは、ガラス電極と呼ばれる作用電極と比較電極間の起電力からpHに換算する方法である(図1)。近年ではガラス電極と比較電極が一体となった複合電極が主流となっている。

ガラス電極は、pH応答性のガラス膜、それを支えている高絶縁の支持管、ガラス電極内部液、内部電極、リード線およびガラス電極端子などから構成される。最も重要なのはガラス膜である。pH応答性ガラスは表面で水素イオンと選択的に反応するよう組成が調製されており、通常は薄い膜状に加工されている。ガラス薄膜の内外にpHの異なる溶液があるとき、薄膜部分にpH差に比例した起電力が生じる。例えば25℃で水溶液であれば、理想的にはpHが1異なる毎に約60 mVの起電力が生じる。

ガラス電極がpHに比例した電位を発生させることに対して、比較電極はpHと無関係に一定の電位を示すことが求められる。比較電極は液絡部、内部液、補充口、比較電極支持管、比較電極内部液、内部電極および電極リード線などから構成される。内部電極にはほとんどの場合、銀/塩化銀電極が、内部液には塩化カリウム水溶液が用いられる。内部液とサンプルとが接する部分を液絡部と呼び、多くの比較電極では、液絡部から微量の内部液をサンプル側へと流出させることで電位を一定に維持している。液絡部は用途に合わせていくつかの種類が常用される(図2)。直径数10マイクロメートルの穴があいているピンホール型、摺り合わせ面をもつ袴を履いたスリーブ型、異種の物質を接合させたセラミック型あるいはファイバー型などが主流である。一般的

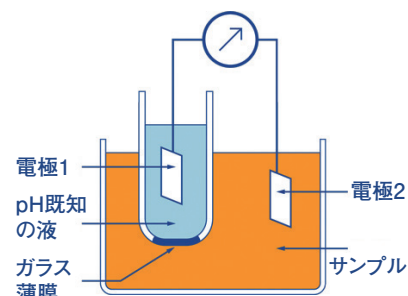


図1 ガラス電極法概要

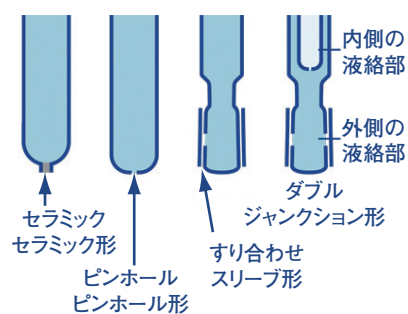


図2 比較電極液絡部の種類

に内部液の流出量が多い方が、液絡として安定する傾向にあるが、その分サンプルを内部液で汚染するため用途に合わせた選択が必要である。

近年、内部液を流出させない液絡部、イオン液体塩橋を採用した電極が販売開始され注目を集めている。イオン液体塩橋は、イオン液体の溶解平衡によって電位を決定するため、従来と比べてサンプルの汚染を1/10,000以下に抑えることが可能である^[4]。ガラスを用いないpH電極として、半導体技術を応用したISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor)電極がある。これは、ガラス膜とガラス電極内部液、内部電極の機能を半導体センサに置き換えたものである。pHに反応する物質をゲート部に形成させて、センサの配置によって様々な電極の形状を作製することができる。先端を尖らせた突き刺しタイプの電極や、センサ部を平面構造にしたフラットタイプの電極が販売されている。ガラス電極と異なり応答部の破損の恐れが少なく、直接サンプルにセンサを突き刺して、もしくは押し当てて測定することができる。

pH測定では既知の標準液による校正が必須である。JISではpH値が異なる6種類の標準液が定められており、測定したいpH値に合わせて選択する。測定においては温度管理も重要である。最も正確なのは校正もサンプル測定も25℃で実施することであるが、難しい場合も多い。温度補償機能を有するpH計であれば、ガラス電極の起電力変化は補償されるが、サンプル自体も温度によってpHが変化する。特に経時的な変化を観察する場合などは、測定時の温度も同時に記録しておくことで、温度によるpH変化を分けて考察できるため有益である。正確なpH測定のためには他にもいくつかのポイントがある。まず電極は適切に洗浄することである。使用に伴う劣化のほとんどは汚れによるものである。汚れは付着したら速やかに除去することが必要であり、毎回の洗浄が望ましい。また内部液を流出させる比較電極の場合、内部液は多めに入れておくこともお奨めしたい。内部液を多めに入れることで、流出量を安定化させ、外部雑音電流の影響を軽減させる効果が期待できる。

各種イオン濃度計

一言でイオンと言ってもその種類は膨大で、様々な分野で計測が行なわれている。例えばナトリウムだけに着目しても、食品や医薬品はもちろん環境水調査、血液検査、ボイラー水の管理など利用例は多い。

イオン濃度を測定する手法はいくつか知られているが、イオン電極法による測定は装置構成が簡単であるだけでなく、測定範囲が広いことが特長の1つである。例えばナトリウムイオン電極では2.3 ppm～23,000 ppmまでが測定できる。一方で電極電位が濃度(正確には活量)の対数に比例するため、少しの電位変化が濃度換算する

表1 主なイオン電極

電極の種類	電極の構造	主な測定可能イオン種
ガラス電極	ガラス薄膜を応答膜とする電極	Na ⁺ , H ⁺ (pH)
固体膜電極	難溶性金属塩の単結晶もしくは難溶性金属塩を主成分とする粉末を加圧成形した膜を感応膜とする電極	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺
	F ⁻ 電極はフッ化ランタンLaF ₃ 単結晶を感応膜とし、内部にF ⁻ 含む中性内部液を有する	F ⁻
液体膜電極	液状イオン交換体などを有極性有機溶媒に溶解し、これを多孔性隔膜で保持したものや、高分子物質にしみ込ませて固定したものを感応膜とする電極	NO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺
隔膜型電極	pHガラス電極と比較電極を組み合わせた内部電極を支持管に挿入し、内部液を入れ、ガス透過性膜で覆った電極	NH ₃

と大きな誤差となるため、正確に測定するためにはいくつかの注意点がある。エレクトロメータは、共通でイオン電極を交換するだけで測定対象を変更できる点も特長の1つである。イオン電極は大きく4種類に分類され、現在は20種類程度が市販されている(表1)。

イオン濃度計の構成はpH計とほとんど同じで、ガラス電極を各種イオン電極に置き換えるだけで良い。ただし測定イオン種によっては比較電極の内部液は塩化カリウムからの変更が必要である。塩化物イオンやカリウムイオンを測定する場合はもちろんであるが、後述する妨害影響が懸念される場合も変更することが必要である。

妨害影響とは測定対象と類似の性質を有するイオンが共存する場合に測定値に影響が見られる現象である。影響の程度は、目的イオン種や妨害イオン種によって様々で、妨害の強さを選択係数もしくは共存許容限界値で表す。選択係数が小さい場合(共存許容限界値が大きい場合)や妨害イオン濃度が小さい場合には影響は無視できるが、正確な測定を行なう上では、妨害イオンがどの程度含まれているかについて把握しておくことが必要である。イオン電極法で正確に測定する場合には、校正濃度と測定温度が重要である。測定したい濃度がだまかに分かっている場合には、その濃度より低い標準液と高い標準液の2種類で校正をかけることが望ましい。また、それらは10倍程度ずらしておくのが良い。例えば測定対象濃度が0.05 mol/L程度と分かっているのであれば、校正濃度は0.01 mol/Lと0.10 mol/Lを選択すると良い。更にサンプルのイオン強度が高い場合には、校正液に適切な無関係塩(支持塩)を加えることが必要である。また校正温度と測定温度を同一にすることで電極の温度特性をキャンセルすることができる。

酸化還元電位(ORP)計

酸化還元電位(ORP)は水溶液の液性の1種で、高い場合は酸化性、低い場合は還元性があると言われる。酸化還元滴定での指示電極や下水処理などの生物反応プロセス運転管理として使用される。ORPが既知の単一物質によって決定される場合であれば、理論式から濃度比(正確には活量比)を求めることができる。しかし、複数の未知物質が含まれる試料では、ORP値からそれらの濃度を求めることは困難である。ORP電極の構成もpH電極やイオン電極とほぼ同等で、作用電極を金属電極へと置き換えるだけで良い。金属電極には白金や金が多用される。ORPでは、校正作業は特に必要としないが、測定値の確かさを確認するために、既知の標準物質を使用される。標準物質としては、ハイドロキノン類や金属錯体が用いられることが多い。測定の注意点としては、やはり温度管理が挙げられる。溶液のORPが温度によって変化するため、測定値と同時に温度を記録しておくことが有益である。

電流を測る

測定手法

電流測定は作用電極で目的物質を電気分解してそこで発生する電流を測定する。測定の構成としては3電極式が基本形であるが、比較電極と対象電極を一体化させた2電極式とすることで簡略化させたものも多い。

溶存酸素(DO)計

溶存酸素(DO)は水中に溶解している酸素量のこと、一般的にはmg/Lもしくは% (水中の溶存酸素飽和率)で示される。DOは、河川や海域の自浄作用や魚類などが水生するために不可欠なものであり、DO濃度は水質汚染の指標の一つとして使用される。また、下水処理などの生物反応プロセス運転管理やボイラの腐食管理のためにモニタリングされる。

主に2種類の測定方式が知られている。1つは隔膜形ガルバニ電池式で、もう1つは隔膜形ポーラログラフ式と呼ばれる。隔膜形ポーラログラフ式の電極模式図を図3に示した。酸素に対して透過性が高い隔膜で極と内部液をサンプルから隔離し、電圧が印加された作用電極表面にて、隔膜を透過してきた酸素が還元される。作用電極は金や白金など貴金属が選ばれることが多いが、最近では炭素素材を採用した電極も販売されている。

DO計の校正はゼロ液と大気で校正されることが多い。ゼロ液は過飽和の亜硫酸ナトリウム水溶液など、化学的に酸素を消費させた水溶液を使用する。隔膜と作用電極は密着していることが重要である。密着が弱くなるとゼロ電流が上昇や応答速度の低下が見られる。膜を交換できる電極であれば、定期的な膜交換を行なうことにより長く使用できる。密着が低下する原因は経年劣化もあるが、温度変化や圧力変化によって膜のテンションが変化する場合もある。内部液中に大きな気泡が存在するとテンションの変化幅が大きくなる。内部液を交換する際には内部液に大きな気泡が入らないよう注意することが必要である。

その他の計測装置

水道水は上水施設にて塩素による消毒が行なわれているが、残留塩素濃度は上水施設から各家庭に配分される間に徐々に減少する。残留塩素濃度が低すぎると消毒が不十分となり、高すぎると臭いが強くなる。適正な濃度を維持するために残留塩素濃度のモニタリングが行なわれている。残留塩素電極はDO電極とはほぼ類似の構成であるが、透過膜はない。また作用電極に金属の析出が起こるため連続研磨が必要である。

一定の電位で電解するだけでなく、一度電極表面に電析させた後に電解する手法をストリッピングボルタメトリと呼ぶ。電極表面での濃縮過程を踏むこ

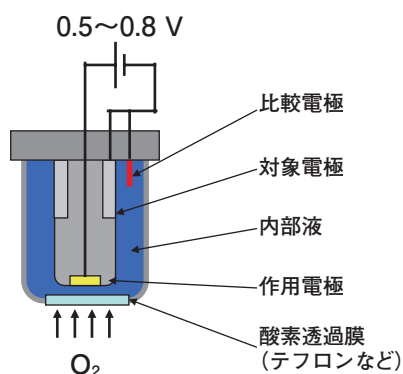


図3 隔膜形ポーラログラフ式電極模式図

とで微量物質の定量が可能である。銅、カドミウム、鉛、亜鉛、水銀、ヒ素などの定量が可能であり、条件によっては、同時に複数種の定量が測定可能である。作用電極には水銀、金やイリジウムなどが使用されることが多いが、炭素材料を使用した報告もある。S.Fierroらは導電性ダイヤモンドを作用電極としてカドミウムの 10^{-6} mol/Lオーダーまでの定量に成功している^[5]。

抵抗を測る

電気伝導率計／電気抵抗率計

電気伝導率とは電気抵抗率の逆数であり、物質中での電気の流れやすさを示す指標である。純粋な水はほとんど電気を通さないが、不純物が混入すると電気を通しやすくなる。高純度の水が要求される半導体産業の洗浄水や食品、医薬業界での材料水の管理に利用される。その他にも環境水や工場廃水の監視として使われることが多い。また溶解している物質が分かれば電気伝導率から物質の濃度を求められる場合もあり、濃度計としても使用される。

電気伝導率の測定方法には交流電極法と電磁誘導法がある。交流電極法とは、溶液をはさむ電極の間に流れる電流の大小を測定する方法で、電磁誘導法では溶液をはさむ二つのコイルの間で生じる誘導電流の大小を測定する(図4)。

交流電極法は、検出器の構成が簡単で測定系を小さくできることが特徴である。また、純水のような低電気伝導率の水溶液の測定にも適している。一方、電極表面を汚しやすい試料や電極表面を溶解させる試料には適用できないなどの課題がある。電極には白金黒メッキ処理を施した白金電極や表面が粗らされたチタンやステンレスといった金属電極が使用される。多くの場合は図4に示した二電極式が採用される。二電極法は2枚の極板を向かい合わせ、交流電圧を印加した時の電流値から抵抗を算出する。2極板の距離や面積、極間の電場を規定するセル形状によって電極毎にセル定数と呼ばれる固有値が決まる。セル定数が大きいほど高い電気伝導率を測定することが出来る。

二電極法は電気伝導率が高くなるほど電流が大きくなるため、分極の影響で測定誤差が生じやすくなる。そのような問題点を解決するのが四電極式である。電圧検出極および電圧印加極の計4つの電極から構成されており、二電極式における分極の影響を受けにくい構造で、電気伝導率が高い領域まで測定が可能である。電磁誘導法は検出器の接液部をプラスチック等の耐食性の優れた材料で作ることが可能であり、高濃度の酸やアルカリ溶液の測定に適しているが、純水のような低電気伝導率の水溶液の測定には不向きである。電気伝導率計は既知の標準液を測定して、定期的にセル定数を確認することが必要である。通常は塩化カリウム水溶液が使用される。塩化カリウム水溶液は、温度によって電気伝導率が変化するため、温度を一定にするか、温度

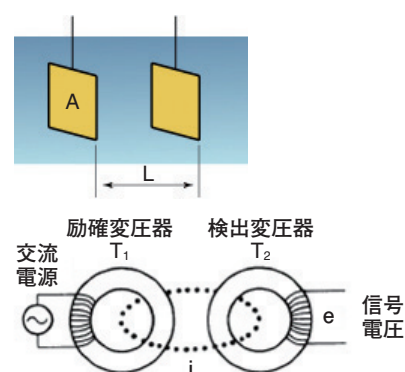


図4 交流電極法(上)と電磁誘導法(下)

を測定して補正をかける。水道水、地下水、河川水、雨水、ボイラー水などは不純物が少ないため、測定容器の汚れや、大気中の二酸化炭素の影響を受けやすい。清浄な容器を使用する、密閉容器を使用することで影響を除去する。

おわりに

以上のように、電気化学を応用した測定機器は多く、応用範囲也多岐に渡る。本稿の趣旨と紙面の都合上、電気化学の理論を割愛したため、理解が難しい点もあったかと思われる。参考文献に電気化学の測定法について詳しい参考書を記載した。また堀場製作所のホームページ^[6]にも詳しい解説があるので、是非併せて参考いただきたい。

参考文献

- [1] 電気化学測定法, 藤嶋昭ほか, 技報堂出版株式会社(1984)
- [2] 電気化学法 基礎測定マニュアル, 逢坂哲彌ほか, 講談社サイエンティフィク(1989)
- [3] ベーシック電気化学, 大塚利行ほか, 化学同人(2000)
- [4] 株式会社堀場製作所ホームページ「イオン液体塩橋搭載pH複合電極PUREIL9600-10D」
- [5] S Fierro et al., *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, 11, 173-178
- [6] 株式会社堀場製作所ホームページ「やさしいpH, 水質の話」



石井 章夫

Akio ISHII

株式会社 堀場製作所

開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部



山内 悠

Hisashi YAMANOUCHI

株式会社 堀場製作所

開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部