

Column

コラム

堀場製作所の基礎技術 2

pH電極

大川 浩美

Hiromi OHKAWA

西尾 友志

Yuji NISHIO

はじめに

pH計は、研究や開発はもちろんのこと、教育、品質管理、廃水処理、環境計測や生産プロセスの監視・制御などあらゆる産業分野において使用され、この瞬間にも何十万台というpH計が国内で稼働しているであろう。また、当社のカスタマーサポートセンターにユーザから寄せられる多くの問い合わせのうち、pHに関連するものが5割を占めることから、いろいろな現場で多くのpH計が使われ、かつ重要な分析計であることを実感する。そこで、前回のコラム^[1]においてpH計とその技術を中心とする歴史が紹介されたことに引き続き、今回は大きく技術変革を遂げた1970年代以降のpH電極とそれにまつわる技術史について述べる。

エポックを画したpH計

本題に入る前に、まず歴代pH計の中で革新的と思われる製品をご紹介します。それらは、工業用複合型pH電極のEDセンサー、薄いカード形pH計のカーディ、実験室用ToupH(タブ)pH電極とPUREIL(ピュアIL)である。

EDセンサー(**Figure 1**)は、1970年代に開発された、工業用pH計 K-7シリーズに搭載された複合型pH電極である。それ以前の工業用pH計は、一人でメンテナンスすることが大変なほど重厚な金属製の電極保持部を有し、またその部分にpHガラス電極、比較電極と温度補償電極からなるガラス製個別電極3本が装着されていた。一方、K-7シリーズはプラスチックを多用して軽量化された電極保持部を有し、またその部分にカートリッジ式pHガラス電極、フッ素樹脂製比較電極部と液絡部、そして一部部材にチタンを使用したコネクター脱着式複合型pH電極であるEDセンサーが装着されていた。EDセンサーはほぼ同形状のまま、現在でも販売されていることから、当時いかに先進的なものであったか分かる。

カーディ(**Figure 2**)は、1980年代に開発され、それまで工芸品とも言えるガラス加工品であったpH電極とは全く異なる発想に基づいたpHメータである。pH電極の全機能を組み込んだ厚み1 mm程度のシートを搭載した名刺大のpH計である。その斬新な発想の故にピッツバーグカンファレンスでセンセーショナルなデビューを果たし、その技術はLAQUAtwinシリーズとして現在



Figure 1 工業用pH計 K-7シリーズとEDセンサー(ED-1111)



Figure 2 コンパクトpHメータ カーディC-1

も活きている。

ToupH(タフ)電極(Figure 3)は1990年代に開発され、現在も生産され続けているpH電極であり、pH計を扱うユーザが抱いてきたpH電極は割れるという常識を覆した。これは肉厚管状のpH応答ガラスを搭載したpH電極であり、30 cm程度の高さから大理石の上にpH電極を落としても割れず、またビーカの底にpH応答ガラス部を誤って衝突させてもビーカが割れる程の強度を有する。

PUREIL(ピュアIL)電極(Figure 4)は2011年に市販され、ゲル化イオン液体塩橋を用いたpH電極であり、これも塩化カリウムが流出するという従来のpH電極の常識を覆した。電気化学を専門にする者から見ても画期的なpH電極とすることができ、詳細は後述する。

pH電極の技術変遷

当社が国内で始めてpH計を製品化して以来、pH電極もその時々におけるユーザからの要求とpH電極を構成する要素技術開発との相互作用によって発展してきた。次に、ガラス電極、比較電極と製造プロセスの各要素ごとに技術開発の変遷とその成果となる製品を紹介する。なお、pH電極は、その使用環境と用途から実験室用と工業用に大別される。実験室用は概ね穏やかな環境下で、人が間欠的に測定する場合に使用され、工業用は高温、高圧や高汚染下などの過酷な環境下で長期間連続的に測定する場合に使用される。両者の要求仕様は異なるため指向する技術も多少異なるが、本稿では両者を分けずに述べることにする。

pH計の原理と構造

説明の参考としてpH電極の構造と動作原理について簡単に述べておく。pH電極の基本的な構造は、Figure 5に示すようなガラスpH電極と比較電極からなる。ここで、液絡部は比較電極に具備された一種の穴であり、電解質からなる比較電極内部液(塩化カリウム溶液)と被験液がここを介して電氣的に接する。銀/塩化銀電極はガラス電極あるいは比較電極内部液の塩化カリウムの濃度に応じて一定の電位を発生する内部電極である。この両電極を試料溶液に浸すと、pH応答ガラス膜を介して接するガラス電極内部液と試料溶液のpH差に応じた電位が生じる。具体的には、25°Cのサンプルにおいて、両電極間に1pH当たり約59 mVの電位差が発生する。ガラス電極内部液には約pH7の溶液が封入されているので電位差はpH7においてはほぼ0 mVとなり、pHと電位差との関係は理想的にはFigure 6のようになる。pH計の本体は、このpH電極からの電位差を入力して演算処理することによってpH値を表示する。なお、pH測定する場合、ガラスpH電極と比較電極に加えて、前者が有する温度特性を補償するための温度補償電極をさらに組み合わせ用いることが多い。さらに、現在ではこれら三種の電極を一体化して取り扱いやすくなった複合型pH電極が使用されていることが多い。(Figure 7)



Figure 3 ToupH(タフ)pH電極(9611-10D)



Figure 4 PUREIL(ピュアIL)電極(9600-10D)

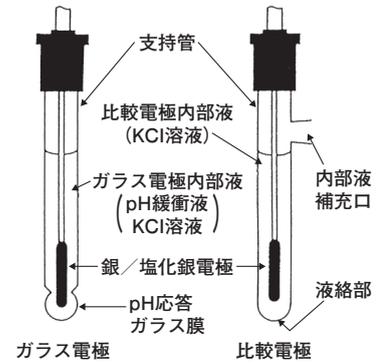


Figure 5 pH電極の原理的な構成図

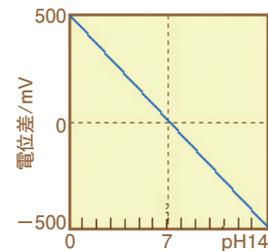


Figure 6 理想的なpH電極のpHと電位差の関係

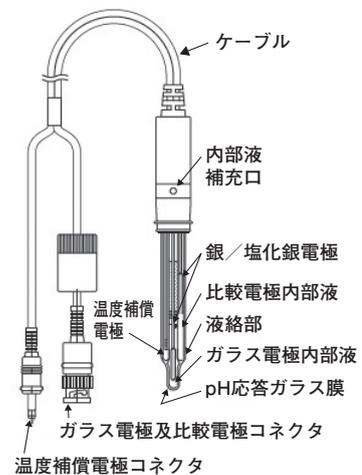


Figure 7 複合型pH電極の構造

ガラス電極

周期\族	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	1 H															2 He		
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

L	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 8 pH応答ガラスの成分元素

さまざまな形状のpHガラス電極があるが、いずれもpH応答ガラス部分は透明なガラスの膜に過ぎないので、ユーザはこのガラス部分の開発に大変な労力が注がれていることに気づかないであろう。しかし、高性能なpH応答ガラスを開発することは、いつの時代においても尽きない課題である。

pH応答ガラスの構造は、我々の身近にあるガラスと基本的に同じように珪素と酸素の化学結合の骨格を有する。とりわけ、ガラス組成のうちリチウム等のアルカリ金属元素は、pH応答ガラスに特有であり、ガラスの抵抗やアルカリ誤差の低減に不可欠な成分である。

さらにpH電極としての性能向上を目的として、いくつかの固有な元素を副成分としている。pH応答ガラスに良く用いられる元素を赤くマークした周期律表をFigure 8^[2]に示す。これら元素の組み合わせは数限りなくあるため、pH応答ガラスの開発はなかなか容易ではないことが理解いただけよう。

1950年以前におけるPerley^[3]によるシリカ／リチウム系ガラスの先駆的な研究やその後の西^[4]氏による実用的な研究などを契機に、1960年代には当社の第一世代と呼ぶpH応答ガラスが実用されていた。

著者等が入社した1975年には、先輩の手により用途別のより実用的な第二世代と呼ばれるpH応答ガラスが確立していた。それらは、日本の高度成長期の要求に呼応して、工業用pH計においては先述のK-7シリーズに、実験室用pH計においては使い勝手の良い複合型pH電極に搭載され、実用化された頃であった。第一、二世帯においては、pH応答ガラスの開発目標は、アルカリ誤差が小さく、電気抵抗が低く、ガラス支持管の膨張係数と整合し、ガラス加工性が良く、酸とアルカリ性における耐食性が良いことであった。つまり、pH応答ガラスの開発の目標はいわゆる八方美人的な特性を有する汎用性に優れるガラスを得ることにあった。どのような技術分野においても開発を進めるに際して、必要な固有な道具立てがあるかと思うが、それまでのpH応答ガラスの開発における道具は、電気炉、白金坩堝、ガラス加工用ガスバーナ、膨張率計、そして手間のかかる湿式前処理と原子吸光分析による組成分析が主な道具であった。合成したpH応答ガラスを構造解析する分析機器が普及していなかったため、経験を基にした開発を進めざるを得ず、当時のpHガラスの開発効率はさほど高くなかった。



Figure 9 pH電極の評価に活躍したロボット君(1980年代)

1980年代の第3世代の開発においては、当時より急速に進歩しつつあった分析機器が、ガラス組成分析の強力な道具となった。それは湿式前処理とICP、EDAX、ESCAからSIMSへと変遷して現在に至っている。また、ロボット(Figure 9)に代表される自動機器の普及は、単純繰り返し作業であるpH電極の性能評価作業の生産性を大いに向上させた。さらにパソコンの普及は、得られた評価結果を多変量解析することにより、成分元素と性能の関係にある

程度定量化して、系統的な試験計画を立案することに大いに役立った。その結果、第一、二世代にはなかった耐アルカリ、耐ふっ酸、非水溶媒用ガラスpH電極を製品化できるようになった。

1990年代の第4世代での開発では、周期律表の大部分の元素についてpH応答ガラスへ添加した

ときの効果が調べられ、第3世代の成果も交えて成分元素とpH応答ガラスの性能との系統的關係が見通せるようになった。(Table1)^[5]、現在では約25 mol%のLi₂Oとトータルで約5 mol%のCs₂O, SrO, BaO, MgO, La₂O₃からなるリチウムシリケートガラスがベースとして用いられるようになった^[6, 7]。さらにpH電極の生産プロセス変更による生産性向上あるいはユーザビリティ向上を目的としたpH応答ガラスの開発が行われた。その成果の一例が先述のタフ電極(Figure 3)である。

2000年代以降現在に至る第5世代においては、ユーザビリティのさらなる向上を目指し、pH応答ガラスに新規な機能を持たせることを目的としたpH応答ガラスの開発が著者等の手により進められた。その成果については後述する。

比較電極

比較電極はガラス電極に劣らず大切なpH電極の要素であり、これもたゆまぬ改良が行われてきた。

2003年に発売された実験室用pH計 F-50シリーズのpH電極では、比較電極の内極に銀イオントラップ機構(Figure 10)を採用した電極を開発した^[8, 9]。pH電極は、内極として銀/塩化銀電極を使うために問題が生じる場合がある。一つは、極微量の銀イオンを含んだ内部液の流出によるサンプルの汚染である。他の一つは、銀イオンと反応したサンプルや銀自体が液絡部に詰まり、応答が遅くなって電極の寿命が短くなることである。そこで、銀イオントラップを設け、内部液への銀イオンの溶出を抑えた。これは、テフロンコーティングを施した内極の先に銀イオントラップ剤を設け、内部液に溶出する銀イオンを選択的に捉え、更にセラミックスで銀イオンの物理的な拡散を抑えるものであった。この結果、銀イオンの溶出が従来より1/30~40倍に抑えられ、液絡部の詰まりによる性能劣化が大幅に改善された。

2010年に発売された工業用pH計 H-1シリーズのpH電極では、Figure 10の銀イオントラップ剤を改良し、銀イオントラップ効果は維持しつつ抵抗を下げること成功した。この効果によってノイズ等が発生しやすい現場でも、より安定した測定が可能となり、次章で紹介するpH電極に搭載されている。

Table 1 成分元素とpH応答ガラスの性能への寄与

	特性成分	膜抵抗	アルカリ誤差	耐酸性	耐アルカリ性	耐高温・耐水性	膨張係数	加工性
修飾	Li ₂ O	◎	×	×	△	×	×	○
	Cs ₂ O	×	◎	×	△	×	×	×
	BaO	×	◎	×	△	◎	×	×
	La ₂ O ₃	×	○	×	◎	◎	×	×
網目	SiO ₂	×		◎	×	◎	×	○
	Ta ₂ O ₅	○	×	○	○	◎		○
修飾+網目	TiO ₂	△	△	○	○	○	○	○
	ZrO ₂	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎

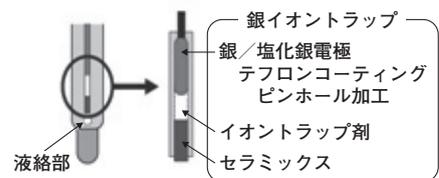


Figure 10 イオントラップ機構を内蔵した内極構造

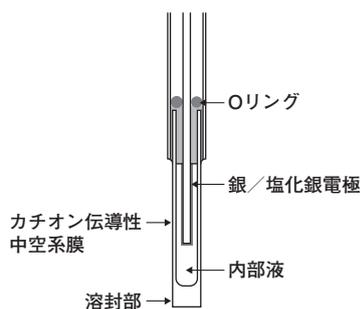
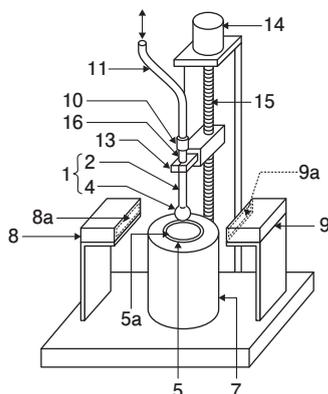


Figure 11 カチオン伝導性中空糸膜を内蔵した内極構造



Figure 12 熟練ガラス加工者によるpH電極の加工風景



- 1…ガラス電極用ガラス管
- 2…ガラス製支持管
- 4…応答膜
- 5…るつぼ
- 7…電気炉
- 8, 9…レーザー測長機
- 11…パイプ
- 13, 14, 15…支持管自動移動機構
- 16…支持管の上部

Figure 13 pH応答ガラス膜部分を成形する自動機の原理機構(特許公報)



Figure 14 ドーム型タフpH電極 (一体型複合電極 6108-50B)

2011年に発売された実験室用pH計 F-70シリーズのpH電極では、Figure 11のようにセラミックの代わりにカチオン伝導性中空糸膜^[10]を採用した。この膜は水素イオン等の特定のイオンのみを透過する膜であり、銀イオンおよび銀錯イオンの流出を従来のトラップ機構に比べ1/1000に抑えることができた。また中空糸膜内の内部液濃度に変化がないので、安定した基準電位を保つことができる。さらにこの膜は多孔性のセラミックスのタイプ(Figure 10)に比べ抵抗がおおよそ1桁低い。銀イオンのトラップ効果と、低抵抗の両方を兼ね備えた内極が実現した。

製造プロセス

現在においてもpH電極の製造には、熟練ガラス加工者の手に委ねざるを得ない部分がまだまだ多い。Figure 12はその加工風景であるが、なかでも半球状のpH応答ガラス膜部分を成形するガラス加工は最高難易度の技術を伴う。しかし、1990年代にpH応答ガラス膜部分を成形する自動機の開発に成功し、現在では、この機械により加工したガラス電極を組み込んだpH電極が主流となりつつある。成形する仕組みを簡単に述べると、電気炉で溶かしたpH応答ガラスにガラス管の末端を接触させて適量のガラスを付着させた後、外形を寸法を制御しつつ空気圧により半球状ガラス膜を成形する(Figure 13)^[11]。言葉にするととても簡単であるが、自動化に際して大変な苦勞が伴った。結局熟練ガラス加工者のノウハウを自動機のプログラムの反映することが成功の決め手となり、熟練作業においても技術伝承の大切さを再認識したのである。この製造プロセス変更の結果、先述のタフ電極(Figure 5)にまさる強靱さを有するドーム型タフ電極が開発され、現在では研究室用と工業用pH電極に多用されている。(Figure 14)

新しいpH電極

ガラス電極

前述のHORIBAのガラス電極の歴史において第四世代までは、汎用性に優れた電極の開発が盛んであった。2000年以降の第五世代では、鉛フリー化等の環境負荷の少ない電極や、これまで注目されなかった元素を添加することによって、より化学的耐久性に優れたガラス電極の開発が進められている。

2010年発売の工業用水質計 H-1シリーズのpHガラス電極において、鉛フリーガラスを用い、幅広い測定環境に適用可能なpH電極を販売した。鉛フリーガラスを用いることにより加工性が悪くなり、特に耐久性の低下を引き起こす可能性があったが、科学分析等の結果による定量的な加工条件の設定により、市場要求を満たす耐久性を確保した。また、従来pH応答ガラスに用いられてこなかった希土類元素を用い、ガラス組成を制御することによって、酸、アルカリ、油に対する耐久性を向上させた^[12, 13](Figure 14~17)。

F-70シリーズでは、希土類を添加したpH応答ガラスをさらに検討を加え、ガラスの低抵抗化を実現した。このガラスと熟練作業者の加工ノウハウを組み

合わせ、50 μ Lから測定可能で温度補償電極を内蔵したマイクロTough(タフ)電極を実現させた^[14](Figure 18)。

イオン液体比較電極

近年、KCl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(Figure 4)が販売され注目されている^[15]。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、従来のKClを用いた比較電極に比べ、サンプル汚染を1/10,000以下に抑えることが可能である。環境水などの希薄な溶液の測定やKCl溶液等によるサンプル汚染が品質に影響するサンプルにおいて有用な電極である。

ISFET

pH応答ガラスを用いないpH電極として半導体技術を応用したISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor)電極(Figure 19)がある。これは作用極の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ตอบสนอง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成できる。突き刺しタイプやフラットタイプの電極が販売されており、ガラス膜のような作用極の破損が無いため、サンプルを直接突き刺し測定したり、フラット膜にサンプルをのせて測定することができる。

今後の展望

最近の動向として、光ファイバー、伝導ポリマーなどを用いたpHセンサーが研究開発されている^[16]。しかしながら、ガラス電極やISFETほどのpH測定範囲や精度を有するものはなく、これらに置き換わるには、まだ時間がかかりそうである。今後のpH電極は、メンテナンス向上が市場にて要求されており、pH応答ガラスの長寿命化(化学的耐久性)、防汚効果の付与^[17]、KClの無補充化等の特定の機能性を有する電極の実現が期待される。また、pHの測定対象が生体等まで広がりつつあり、更なる微量測定技術の追求が必要である。

おわりに

以上、前回のコラムに続き、今回は当社のpH電極とそれに纏わる技術史について詳述した。新旧の技術者が今回執筆するに際し、過去から現在にいたるpH電極の変遷を振り返ることにより今後のpH電極の方向性を確認し、また技術伝承の重要性を再認識する良い機会となった。冒頭において、pH計は馴染み深い分析計である一方でユーザより多くのお問い合わせを頂いていることを述べた。なかなか奥が深いpH電極ではあるが、これらユーザの要望に応えるべく新旧技術者が手を携え一層の技術展開を計り、さらに奥を極めたいと考える。



Figure 15 耐フッ酸pH電極
(一体型複合電極 6151-50B)



Figure 16 耐高アルカリpH電極
(一体型複合電極 6152-50B)



Figure 17 耐油pH電極
(チップ交換式複合電極 6173-50B)



Figure 18 マイクロTough(タフ)電極
(9618-10D)



Figure 19 フラットISFET pH電極
(0040-10D)

参考文献

- [1] 青海隆, *Readout(HORIBA technical report)*, **40**, 90(2013).
- [2] 大川浩美, *セラミックス*, **43**(12), 1108(2008).
- [3] G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **21**(3), 394(1949).
- [4] 西朋太, 京都大学博士論文,(1956).
- [5] 西尾友志,「pH応答ガラスの表面分析と最近のpH応答ガラスの動向」, ニューガラス研究会資料, 10(2007).
- [6] F. G. K. Baucke, *J. Non-Cryst., Solids*, **14**, 13(1974).
- [7] F. G. K. Baucke, Fresenius, *J. Anal. Chem.* **394**, 582(1994).
- [8] 小林剛士, 北岡直美, 西尾友志, *Readout(HORIBA technical report)*, **27**, 66(2003)
- [9] 堀場製作所(発明者:岩本恵和, 北岡直美), 特許公開公報, 特開2003-262606(2002年出願).
- [10] 堀場製作所(発明者:岩本恵和), 特許公開公報, 特開2012-141295(2011年出願).
- [11] 堀場製作所(発明者:佐々木義治, 岩本恵和, 馬場利行, 谷口誠一, 山田賢司, 佐藤孝仁), 特許公開公報, 特開平10-316436(1997年出願).
- [12] 石井章夫, 松原裕樹, 江原克信, 西尾友志, *EICA* **15**(2・3), 45(2010).
- [13] 堀場製作所(発明者:岩本恵和, 西尾友志), 特許公告, 特4857281(2007年出願).
- [14] 日刊工業新聞 ものづくり最前線 3, Jun(2011).
- [15] 芝田学, *Readout(HORIBA technical report)*, **40**, 24(2013).
- [16] M.Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, *J. Biochem Biophys. Methods* **63**,1(2005).
- [17] T. Hashimoto, M.Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Y. Iwamoto, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1942(2012).



大川 浩美

Hiromi OHKAWA

株式会社 堀場製作所 OB
業務委託者



西尾 友志

Yuji NISHIO

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