

Product Introduction

新製品紹介

LAQUAシリーズ第3弾!! ポータブル水質分析計LAQUAactシリーズ

Debut!! Portable Meters LAQUAact

山内 悠

Hisashi YAMANOUCHI

芝田 学

Manabu SHIBATA

LAQUAシリーズ第3弾として、耐久性を追求したポータブル型水質分析計“LAQUAact(ラクアアクト)”を開発した。従来のpH計はアルコール耐性が低く、消毒が必要な食品工場などで使用できなかった。またガラスを溶解させるフッ酸やアルカリ試料の場合、電極寿命が短いことが問題だった。これらの課題を解決するために、筐体素材に高アルコール耐性のポリカーボネートを採用したpH計と、希土類元素を加えて骨格構造を強化したpHガラス応答膜を開発した。その結果、従来の物理的衝撃への高い耐久性に加えて、耐薬品性を向上させたポータブル型pH計と、長寿命のフッ酸用とアルカリ用pH電極が実現できた。本稿では、これらに加えて低電気伝導率水用pH電極の特長とアプリケーションを紹介する。

We developed a new portable meter and pH electrodes LAQUAact. It is difficult to use previous portable pH meters in food factory where the portable meter need to be disinfected with alcohol due to low chemical resistance. A pH electrode also has short lifetime in hydrofluoric acid and alkali solutions. In order to solve these problems, we developed new portable meter and pH electrodes which have a high chemical-resistant. There are two main improvement points. First is the development of an outer package of the portable meter which consists of high chemical-resistant polycarbonate plastic. Second is the development of new pH glass membranes included any rare-earth element to realize a high durability. In this paper, we show features and applications of the new pH meter and pH electrodes.

はじめに

HORIBAグループは、国産初のpH計を開発して以来、60年間にわたりpH計のトップシェアを維持してきた。その間、最新のエレクトロニクスとHORIBAグループのセンシング技術を融合し、正確で信頼性の高いpH測定技術を開発してきた。水質測定のあるゆるシーンで最上のパートナーになるというコンセプトを掲げ、2011年に水質計測ブランドLAQUA(ラクア)を立ち上げた。シリーズ第1弾は、実験室で使用するタッチパネル搭載の卓上型水質分析計を開発した。シリーズ第2弾として、どこでも簡単にpHが測定できるコンパクト水質計LAQUAtwin(ラ

クアツイン)を開発した。今回、シリーズ第3弾として、実験室と現場の双方で使用できるポータブル型水質分析計LAQUAact(ラクアアクト)を開発した。

本機の特長は、物理的衝撃への高耐久性に加えて、化学的耐久性を向上させた点である。ポータブル型pH計は、持ち運びできる利便性とスペースを必要としない装置形状が利点であり、実験室や屋外など場所を問わずに使用できる。しかし、食品工場など、アルコール消毒が必要な場所では使用できなかった。なぜなら、pH計の筐体素材や表示窓に、アルコール耐性が低いABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂やアクリル樹脂を使用し

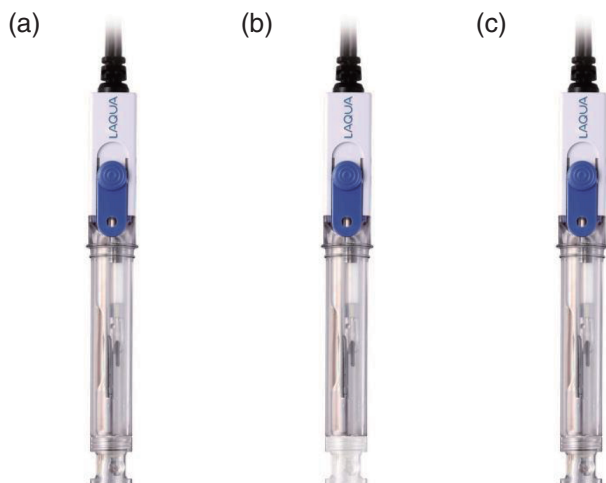


Figure 1 Outlook of new electrodes
(a)9631-10D,(b)9632-10D,(c)9630-10D

ているからである。これを解決するために、LAQUAactの開発では、本機の筐体素材などに高アルコール耐性の新規材料を採用した^[1]。pH測定器の心臓部であるpH電極においても耐久性を追求した。これまでHORIBAグループは、物理的衝撃への高耐久性のpH電極を開発してきた。2003年に販売開始したToupH(タフ)シリーズは、ガラス応答膜を厚膜化することで、耐久性を飛躍的に向上させたpH電極である。さらに、2011年にガラス応答膜をドーム状に形成し、全方向からの強度を向上させたpH電極を開発した。LAQUAactでは、ガラス応答膜自体の化学的耐久性を向上させたフッ酸用、アルカリ用と低電気伝導率水用pH電極をラインアップした(Figure 1)。

フッ酸やアルカリ試料は、ガラスを溶解するため電極寿命が短くなる。この課題を解決するために、希土類元素を含有しガラス骨格構造を強化したガラス応答膜を開発した。低電気伝導率水の場合は、測定値が安定するまでに時間がかかる点が課題だった。その主な原因は、ガラス応答膜表面への付着物による反応の阻害や、水和層*1内でのイオンの拡散電位*2が安定しないことである。従来よりもガラス組成の純度が高いガラス応答膜を開発することで、拡散するイオン種を制御し応答速度を向上させた。本稿では、はじめにpH測定の基礎について説明する。

*1：水和層：試料水とガラスの間のガラス成分が水和した領域
*2：拡散電位：異なる2つの溶液が接触した時に、溶液間のイオンの拡散によって生じる電位

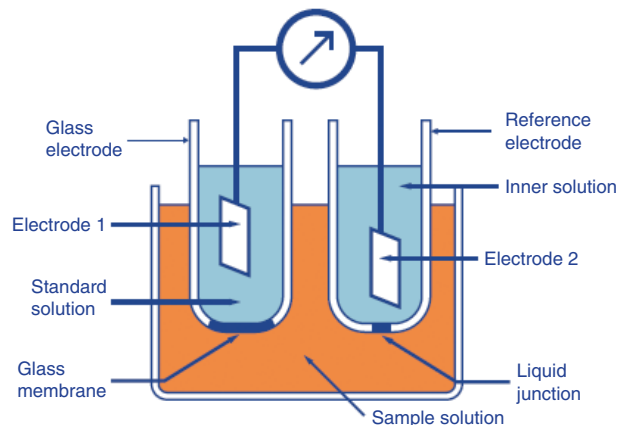


Figure 2 Diagram of pH measurement

pH測定の基礎

溶液中のpHは、Figure 2に示すように、pHガラス電極と比較電極の二つの電極間に生じた電位差から求められる。pHガラス電極は、試料溶液のpHに応じてガラス薄膜(ガラス応答膜)表面の電位が変化する。比較電極は、試料のpHが変化しても常に一定の電位を示す。これら二つの電極と温度補償電極を組み合わせて、1本の電極形状にしたものを一般的にpH複合電極という。以下、簡略化してpH電極と記す。

pH計は先ほどの電位差を計測し、溶液の温度からEquation 1に従ってpH値を算出する^[2]。

$$\text{pH}(X) - \text{pH}(S) = \frac{E_X - E_S}{2.3026RT/F} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、pH(X)は試料のpH値、pH(S)は標準液のpH値、 E_X は試料中で計測した電位差、 E_S は標準液中で計測した電位差、 R はガス定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。pHガラス電極のガラス薄膜が約 $10^8 \Omega$ の高いインピーダンスをもつため、電位差を正しく計測できる専用のオペアンプが必要である。pH計はこのオペアンプ、制御回路と表示部から構成される。

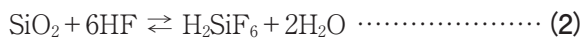
LAQUAactシリーズのpH電極

今回、ラインアップしたフッ酸用、アルカリ用と低電気伝導率水用pH電極の特長とアプリケーションを紹介する。

フッ酸用pH電極(型式9631-10D)

ガラスのエッチング液や金属の前処理液に使用されるフッ酸試料は、ガラスを溶解させるため、電極寿命が短く

なる。Equation 2の反応で生じるヘキサフルオロケイ酸(H₂SiF₆)がガラス応答膜表面に付着し反応を阻害するため、測定値の再現性が低下する課題があった。



これらを解決するために、フッ酸への耐久性が高いガラス応答膜を開発した。イオン半径が小さくかつ電子親和力が強いイットリウムを、ガラス骨格の網目構造内に充填すると、ガラス骨格が強化され、化学的耐久性が向上する^[3]。Figure 3に、25°Cの1% HFにおけるフッ酸用pH電極と汎用タイプのpH電極(9615-10D)の寿命の比較結果を示す。図の横軸は1% HFへの浸漬時間、縦軸は電極感度を示す。電極感度とは、試料の1 pH変化あたりの電位変動量の計算値(α)に対する実測値の比率を表す。計算値はEquation 3から算出する。

$$\alpha = 2.3026RT/F \quad (3)$$

実測値はフタル酸標準液とリン酸標準液中の電位差から求めた。汎用タイプのpH電極は、約350分でガラス膜が破損した。しかし、フッ酸用pH電極は、1000分後もガラス膜が破損せず、pH感度の変化がなかった。フッ酸用pH電極は、汎用タイプのpH電極に比べて約3倍の電極寿命がある。

次に、フッ酸試料の測定事例を紹介する。測定前に、Equation 2で生じたヘキサフルオロケイ酸を取り除くために、エタノールを含ませた柔らかい布でガラス応答膜を拭き取る。それから、あらかじめ試料にpH電極を数分間浸漬させ、ガラス応答膜とHFを反応させ表面状態を安定させる。これらの処理後に、pH標準液中でpH電極を校正し測定を開始する。実際に1% HFを繰り返し40回

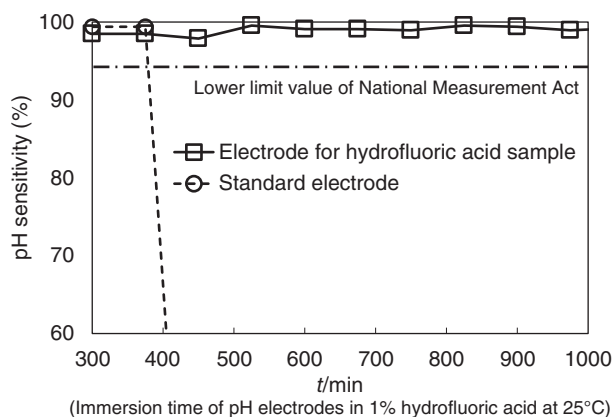


Figure 3 Comparison of lifetime of electrode with 9631-10D and 9615-10D

測定した結果、測定値の平均は2.58 pH、標準偏差0.042 pHとなり、良好な再現性が得られた。また、測定値と1% HFの計算値を比較するために、Equation 4を使って活量(a_{H^+})を求め1% HFのpH値を算出した。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{\text{H}^+} \\ a_{\text{H}^+} &= C_{\text{H}^+} \times \gamma_{\text{H}^+} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 C_{H^+} は水素イオン濃度(mol dm⁻³)、 γ_{H^+} は活量係数である。水素イオン濃度はHFの解離定数(pKa=6.7×10⁻⁴)から求め、1% HFの活量係数($\gamma_{\text{H}^+}=0.0249$)は文献から引用した^[4]。その結果、1% HFのpH値は2.56 pHとなり、測定値とよい一致を示した。これらの結果から、長期間、安定したフッ酸試料の測定がこの電極の使用で可能になる。

アルカリ用pH電極(型式9632-10D)

メッキ液で使用されるアルカリ溶液も、ガラス成分を溶解するため電極寿命が短くなる。これを解決するために、スカンジウムを加えた新規応答膜を開発した。イットリウムと同様に、スカンジウムを加えることでガラス骨格が強化され化学的耐久性が向上する^[3]。さらに、アルカリ溶液を測定した時に生じるアルカリ誤差が低減する。その理由は、スカンジウムのイオン半径が小さいためガラス骨格に隙間が生じ、その隙間にランタンなどのイオン半径が大きい原子が充填されるためと考えられる。その結果、ガラス骨格へのアルカリ金属イオンの浸入が抑制され、アルカリ誤差が低減する。

スカンジウム含有pHガラス応答膜を用いたpH電極は、汎用タイプのpH電極に比べて約5倍の電極寿命がある。Figure 4に、60°C、0.1 mol dm⁻³のNaOH溶液中における

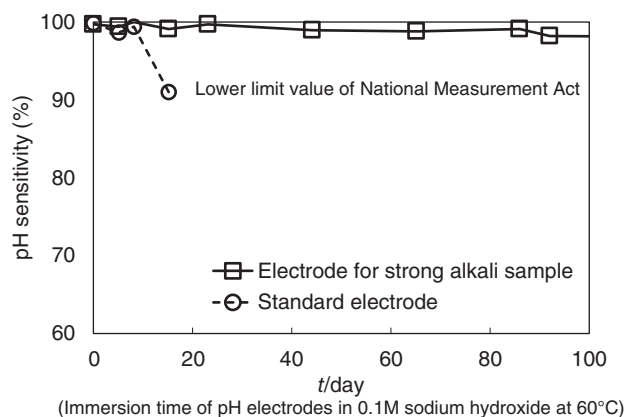


Figure 4 Comparison of lifetime of electrode with 9632-10D and 9615-10D

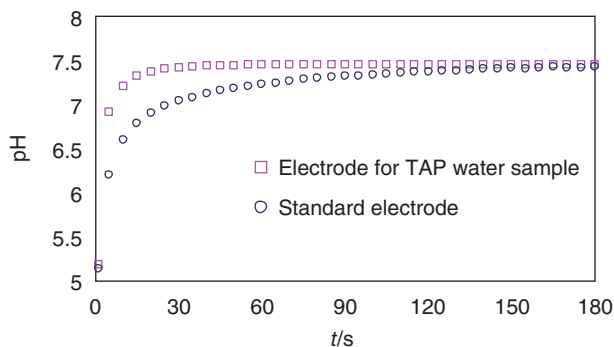


Figure 5 Comparison of response time of electrode with 9630-10D and 9615-10D

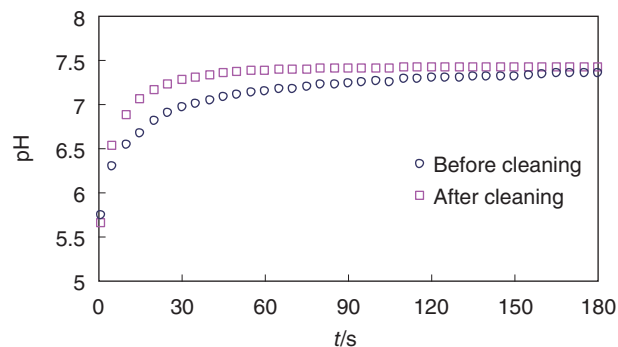


Figure 6 Comparison of response time of electrode with 9630-10D and 9615-10D

アルカリ用pH電極と汎用タイプのpH電極の寿命の比較結果を示す。汎用タイプのpH電極は、約15日間で電極感度が劣化して測定できなくなったのに対して、アルカリ用pH電極は、約3ヶ月間後も電極感度に変化がなかった。電極感度は、ホウ酸標準液とリン酸標準液の実測値から計算した。

低電気伝導率水用pH電極(形式9630-10D)

水道水は、電気伝導率が低く、緩衝能が低い試料である。このような試料では、ガラス応答膜の水和層内でのイオン拡散が安定するまでに時間がかかる。さらに、製造工程で金属イオンがガラス応答膜に混入すると、このイオンの拡散が応答速度を律速し、応答速度が低下する。この課題を解決するために、ガラス応答膜のガラス組成の純度を向上させた。また、低電気伝導率用pH電極用洗浄液(形式230, 洗浄液A $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{FHF}$, 洗浄液B $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$)を使用することで、ガラス応答膜が劣化したり、表面に汚れが付着したりしても、応答膜表面を再生でき、いつでも新品の状態を維持できる。

Figure 5に、低電気伝導率水用pH電極(9630-10D)と汎用タイプのpH電極の水道水応答の比較結果を示す。図中の応答曲線から、汎用タイプのpH電極に比べて、9630-10Dの指示値が安定する時間は短縮している。また、3ヶ月程度使用した後のpH電極の形式230洗浄液による洗浄前後での水道水応答の変化をFigure 6に示す。電極を洗浄することで、応答速度が劣化しても新品同様の性能に改善する。

ポータブル型水質分析計“LAQUAact計

LAQUAact計は、高アルコール耐性のポリカーボネートを筐体及び表示部窓、PET(ポリエチレンテレフタレート)を操作部に採用した(Figure 7a)。これにより、アルコール噴霧洗浄が実施でき、消毒が必要な食品工場の現場でも使用できる。アルコール以外の消毒液として、次亜塩素酸ナトリウム溶液を使用できるので、消毒方法の選択肢も増えた。また、これらの材料は化学的耐久性が高く、pH1の酸やpH13のアルカリ溶液に浸漬しても劣化しない。



Figure 7 Outlook of LAQUAact(pH meter)



Before cleaning After cleaning

Figure 8 Outlook of LAQUAact(pH meter)with dipping into oil

また、本機は高耐薬品性の材料選定に加えて、表面の凹凸が少ない加工を採用し、汚れにくい特徴がある。実際に油へ本機を浸漬させた後、アルコールで洗浄すると、汚れが残らず新品同様に再生できる(Figure 8)。

その他にも本機の機能に、卓上型水質分析計と同等の2成分同時表示機能やpH、イオンの5点校正、1,000件の内部データメモリなどを充実させた。これらの機能と、付属のスタンドとを組み合わせることで(Figure 7b)、これまでの卓上型と同じように、2成分同時測定やサンプルのpHにあわせた校正が可能である。

おわりに

耐久性を追求した水質分析計LAQUAactを開発した。LAQUAactは、あらゆる場面で、簡便で高い信頼性のpH測定を可能にする。2011年のLAQUA誕生以来、よりユーザの身近な存在となれるように、ユーザの要望に応えられるユニークな製品を開発してきた。その結果、徐々にLAQUAブランドが浸透してきた。今後も、さらに信頼性が高いpH測定技術を追求め、アプリケーションと使いやすさで最上のパートナーになれるよう技術革新に挑戦していく。そして、技術の提供を通じて、安心・安全・健康で豊かな生活を創ることに貢献していく。

参考文献

- [1] 小椋克昭, 生産現場革新へ先鋭化する計装・情報化技術, 計装, 11, 56(2013)
- [2] JIS Z 8802 pH測定方法
- [3] 堀場製作所. ガラス電極及びその応答ガラス. 特開2011-173449. 2012-11-14
- [4] Handbook of chemistry and physics, 74th. ed. CRC Press, 1993.



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



芝田 学

Manabu SHIBATA

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
博士(工学)