

pH メーター用ガラス電極

(1940年～現在)

Key-words : pH, pH
メーター, pH 電極, ガ
ラス電極, pH 応答ガラ
ス

注1 溶液中の対象イオン, ここでは水素イオン H^+ (正しくは, オキソニウムイオン H_3O^+) とその他に共存する物質との相互作用を反映させた量であり, いわば水素イオンがどれくらいの働きをしているかを割合で示したものの。

pH メーターは研究・開発や産業界で広く使われている馴染み深い分析計であるが, そのセンサーとして使われる pH 電極の働きについては余り知られていないようである。pH 電極は, pH に敏感に応答するガラス (pH 応答ガラス) からなるガラス電極部と比較電極部から構成される。この両電極間の電位差に基づいて pH を測定する方法はガラス電極法と呼ばれ, pH メーターはこの方法を測定原理としている。百年ほど前にガラスの pH 応答性の実証されて以来現在に至るまで, ガラス電極法に勝る pH 測定法は現れていない。本文では, ガラス電極に重きを置いて, まず pH の定義に始まり, pH 電極, およびその心臓部である pH 応答ガラスなどについて概説し, セラミックスにも共通する成分からなるガラス材料の面白さの一端を紹介する。

1. 製品適用分野

繊維・染色, 紙・パルプ, 化学, 石油精製, 金属・鉱業, 電気・電気化学, 電力・ガス, 医薬・化粧品, 養殖, 食品・醸造, 農業・畜産, 上下水道, 医療機関, 環境関係, 印刷, 化学教育, 各種処理廃液, クーラント液, NMR 管サンプル

2. 適用分野の背景

pH メーター (図1) は, 研究・開発や生産の現場で働く者にとってもっとも身近な分析計である。pH メーターの本体および pH メーターのセンサーに相当する pH 電極として, 実にさまざまな製品が市販されている。

ここで, pH について簡単に触れておく。

pH は, 溶液の酸性・塩基性の度合いを示す指標であり, 次式によって水素イオン活量 a_{H^+} と関連付けられる指標である。

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma c_{H^+} \quad \text{①}$$

ここで, c_{H^+} は水素イオン濃度, γ は活量係数^(注1) と呼ばれる。pH メーターで測定される pH はこの式で定義される指標である。しかし, 一般的な理解のためには, $\gamma = 1$ と置いて差し支えない。従って, メーターは水素イオン濃度を測定する分析計と言える。

一般に分析計と言うと, 試験室などに設置され, そこにサンプルを持参して, 何らかの処理・操作後に測定値が得られるもので, しかも高価な印象がある。一方, pH メーターは, pH 電極をサンプルに浸すだけで容易に凡その水素イオン濃度を測定でき, かつ現場で連続的に測定できる。この点は, 比較的廉価であることも含めて, 一般的な分析計には見られない特長である。また, 生体現象も含めて, 水素イオンが関わる化学反応は極めて基本的かつ重要である。この二点の理由により, pH メーターは, あらゆる産業分野において研究開発, 品質管理, 排水・環境水の計測, 廃水処理や製造プロセスの監視・制御を目的として大量に使用されている。

3. 製品の特長と仕様

現在市販されている pH 電極は, サンプルの性状や測定条件に応じてさまざまな形式のものがある。強いて大雑把に分類するとすれば, 比較的穏やかな環境下で, 用事に人手により様々なサンプルを測定することを目的とした実験室用 pH 電極シリーズ, および過酷な環境条件下で, 洗浄装置などと共に測定箇所固定設置してほぼ同じサンプルを連続的に測定することを目的とした工業用 pH 電極シリーズがある。

これらの pH 電極の仕様を一概に記すことはできないが, 適用可能な仕様範囲は, 測定 pH : pH0 ~ 14, 使用温度 : -10 ~ 100°C (比較電極の内部液によるが



図1 実験室用 pH メーターの例

pH メーターは, 本体と pH 電極から構成され, 実に多様な製品が市販されている。強いて大きく分類すれば, 実験室用 pH メーターと工業用 pH メーターがある。

ゲルの場合最大で140℃程度まで使用できるものもある), 使用圧力: 1MPa以下である。

pH電極は、**図1**のように見かけ上一体化したものであっても、原理的にはガラス電極と比較電極から構成される。**(図2)**

ガラス電極は、先端部にpHに敏感に応答するpH応答ガラスの薄膜が形成され、内部に塩化カリウムと中性のpH緩衝液が満たされている。比較電極は、先

端部に液絡部^{注2}と呼ぶ、いわば微細な穴(アルミナやジルコニアなどの多孔性セラミックスが多用される)が形成され、この部分から内部の塩化カリウム溶液が拡散する。pH電極を溶液サンプルに浸すと、ガラス電極はpH応答ガラス表面でサンプルのpHに応じた起電力^{注3}を発生し、比較電極は液絡部でイオンを介してサンプルと電氣的に接触しつつ常に一定の起電力を発生する。pHメーター本体は、pH電極のガラス電極と比較電極に発生する起電力の差(電圧)を演算処理してサンプルのpHを表示する。このようなpH測定方法はガラス電極法と呼ばれる。

1906年にガラス電極法の動作原理が発見され、その後1940年にその原理を用いたpHメーターが実用化されてから半世紀以上経過する。その間、広汎な分野に適用する分析法として、未だにガラス電極法に勝るものは現れていない。

製法が異なる代表的な実験室用pH電極を**図3**に示す。これらは、ガラス電極、比較電極と温度補償用測温体を一体化した一本形電極である。

図3(c)のpH電極の構造図を**図4**に示すが、**図2**

注2 比較電極の内部液とサンプル溶液がイオンを介して電氣的に接する一種の境界。電気化学において塩橋と言われるもので、微小穴、多孔質セラミックスあるいはガラス摺り合わせなどの構造体からなる。

注3 電気化学反応により電流を流そうとする力のこと。いわゆる電池の電圧のことで、単位はVで表される。

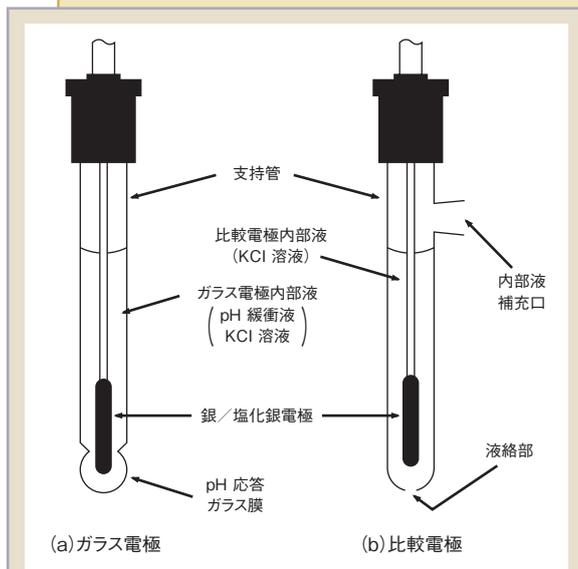


図2 pH電極の原理的な構成図

pH電極は、原理的には、サンプルのpHに応じた起電力を発生するガラス電極と溶液と電氣的に接触して溶液の組成に関わらず一定の起電力を発生する比較電極から構成される。



図3 実験室用一本形pH電極の例

現在市販されているpH電極をガラス電極の製法に基づいて大きく三つに分類した。(a)積層プラスチックシート製電極基材にpH応答ガラス膜を接着剤で貼ったもの、(b)プラスチック製支持体にガラス電極を組み込んだもの、(c)接液部が総ガラス製のもの。

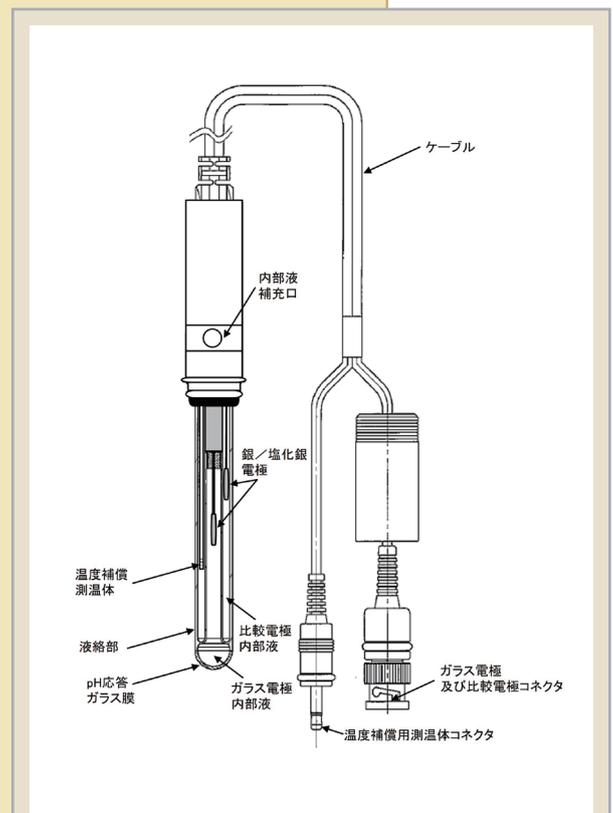


図4 一本形pH電極の構造図

図3(c)の写真のpH電極の構造図を示したものであるが、外観は一体化しているが、**図2**の構成図に示す電極が組み込まれていることが分かる。

の原理図に示す電極から構成されていることが分かる。

ガラス電極が pH に応答することは興味深いことと思われるので、pH 応答ガラスの特性について紹介する。

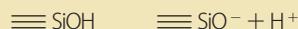
まず、pH 電極で特筆すべきことは、その測定範囲が pH0 ~ 14 と広いことであること、つまり①式から計算すると、 $1 \sim 10^{-14} \text{ mol/l}$ とする天文学的な広い濃度範囲の水素イオンに応答することである。物理量や化学量を測定するセンサーは数多くあるが、一つのセンサーでこのように広範囲を測定できるものは他に類が無く、まさにガラスの特性に負うものである。

では、どうしてガラスが pH に応答するかと言うことになるが、概ね次のような応答機構が定説となっている。

pH 応答ガラスは、ケイ素とリチウムを主成分とし、その他 pH 測定用ガラスとしての性能向上を目的としていくつかの元素を副成分としている。図5は、pH 応答ガラスに使われ得る元素を周期律表に赤い印で記したものである。その組成、原料や製造条件は、pH 電極メーカー各社が培ってきたノウハウとなっている。

pH 応答ガラスを水溶液に浸すと、ガラス最表面の 10 ~ 100nm の分子層が水との相互作用によって図6

の模式図に示す水和遷移層を形成する。そこでは、リチウムイオンと水素イオンがイオン交換し、生じたシラノール基 ($\equiv \text{SiOH}$) と水素イオンとの間で次の平衡反応が生じ、pH に応じた起電力が発生する。



この水和遷移層が水素イオンに対して極めて選択的に平衡反応を生ずる結果、ガラス電極は極めて広い濃度範囲の水素イオンに応答する。

4. 製法

pH 電極は、世界中で年間数百万本も生産されているものの、先述のようにさまざまな形式がある。概して多品種少量生産であり、またガラス加工のような熟練作業も伴うため、製造工程は概ね人手による加工・組立に頼っている。しかし、近年、熟練工の確保の問題があるため、ガラス加工の半自動化を進めている。

製品により製法は異なるが、製造工程のあらましを説明する。

まず、pH 応答ガラスは、次のような工程で製造される。図5に記した金属化合物を組成に応じて白金るつばに量り取り、電気炉で加熱熔融・混合した後、管状、棒状やブロック状などに成形・冷却して製造される。ガラス電極の pH 応答ガラス部は通常 0.2mm 前後の薄膜状であり、使用量が少ないため、製造には小容量の白金るつばが使用されている。

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	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	A															

L	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
A	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

図5 pH 応答ガラスの成分元素

pH 応答ガラスに使われ得る元素を周期律表に記したもので、概ね固有の特性を有するいろいろな元素を調査して、所望の総合特性を有する pH 応答ガラスを合成する。

次工程はガラス電極部の形成方法によって異なり、**図3**に掲げた代表的な実験室用 pH 電極の例について説明する。**図3(a)**の場合、ブロック状 pH 応答ガラスから加工した薄膜を接着剤で積層プラスチックシート製電極基材に貼りつける。**図3(b)**は、酸素ガスバーナーを使って、棒状 pH 応答ガラスを溶かしながらガラス管の先端に球状にブロー成形する。このタイプは、自動化も可能である。**図3(c)**の pH ガラス電極は、棒状あるいは管状 pH 応答ガラスを使って、事前加工済みのガラス製構造体の先端部に球状や試験管状に成形する。これらは、次の組立・検査工程を経て、pH 電極として完成する。

5. 現在・将来展望

ここ数十年來、広汎な分野に適応できる pH 測定法としてガラス電極法に勝るものはなかった。

近年、半導体の ISFET^{注4}を組み込んだ pH 電極 (ISFET 電極)をはじめ、蛍光を示すセンサーを利用した pH 計やガラスと金属を融着させて作製する珪瑯電極など、多種多様な技術を用いて新しい pH 電極が開発されている。しかしながらこれらの電極の使用には条件がある。例えば ISFET 電極では ISFET の実装に接着剤を使用するため、過酷な測定環境下では寿命が短くなる。従って、今後ガラス電極法とその他の電極法との住み分けが進むであろうが、ガラス電極法の優位性は将来に渡って揺らぎそうにない。

このような背景下で pH 応答ガラスの将来の方向性を見てみる。pH 応答ガラスは、① pH 応答特性：不斉電位、感度、アルカリ誤差、応答速度、②物理的特性：膨張係数、熱特性 (歪点、アニール点、軟化点、作業点)、③電気的特性：電気抵抗率、および④化学的特性：化学耐食性、などの特性が要求される。近年上記の性能をある程度満足するような汎用性の pH 応答ガラスに加えて酸やアルカリ フッ酸など耐薬品性に優れた pH 応答ガラスや水道水に高速応答する pH 応答ガラスが開発されこれら特定の機能を有する pH 電極が製品としてラインアップされている。将来これらの機能をより良くするようなガラス組成の開発や従来よりも汎用性の高い pH 応答ガラスの開発、またデータサイエンスを用いてニーズに合わせた pH 応答ガラスの迅速な組成開発などこれまでにないガラス組成開発が行われることが期待される。

以上、pH 電極の心臓部である pH 応答ガラスに重

きを置いて紹介した。pH 電極の一方の構成要素である比較電極も含めて、pH 電極の性能は、pH メーターのユーザーにとってまだまだ満足できるものはない。

ユーザーの究極の要求は、pH 電極のノーメンテナンス化であろう。現在、この目標に向かって、pH 応答ガラス、比較電極および電極構造の改良、あるいは全く新しい発想に基づく pH 電極の開発を進めている。少しずつこれらを実現して、ユーザーの要求にお応えしたいと考えている。

文献

- (1)M.Cremer,*Z. Biol.*, **46**, 562-608 (1906)
- (2)吉村寿人 松下寛 森本武利「pH の理論と測定法」丸善 (1968) 150-245

【連絡先】 高味 拓永
(株)堀場アドバンスドテクノ
開発本部 基盤技術研究開発部
〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

注4 Ion Sensitive Field Effect Transistor (イオン感応電界効果トランジスタ)の略。半導体技術を応用して作製するもので、ゲート部表面に pH 応答する Ta₂O₅等の膜を用いた電界効果型トランジスタを測定原理とする pH 電極。

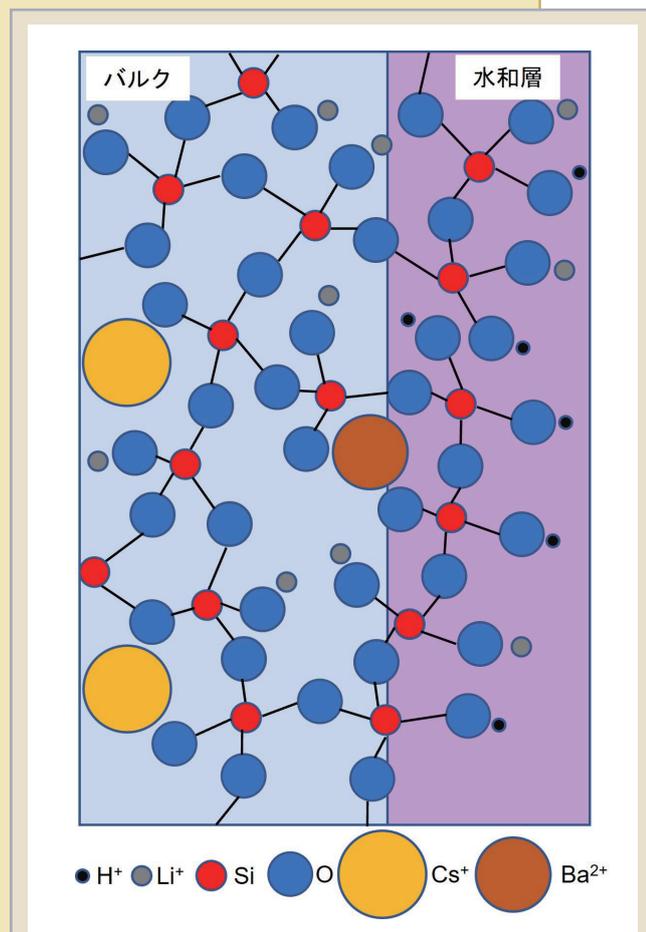


図6 pH 応答ガラスの表面の模式図

pH 応答ガラスの元素の結合状態とガラス接液面の水和遷移層を模式的に表したもので、各元素の概ねの原子半径と結合距離が反映されている。