pH センサの改良*

本 橋 亮 一

1. はじめに

pH の測定は化学実験室はもちろんのこと、各産業分野の研究室、生産現場、分析センターなどあらゆる分野で行われている。ガラス電極を利用した pH センサは、形状や寸法を変えてもセンサの出力信号は同じであるという特徴があり、1 台の pH 計で何種類ものセンサを使用した測定が可能である。したがって、用途に合わせたいろいろの形状の pH センサが実用化され、高性能化ならびに小型簡易化が図られている。

本稿では pH の定義、pH センサを用いた pH の測定原理、最近の pH センサの改良、pH センサの利用例、特殊な試料の pH 測定などについて述べる。

2. pH の定義

pH の定義は操作的定義である。IUPAC によると
比較電極 | 濃 KCl 溶液 :: 溶液 X | H₂ | Pt の
電池の起電力を E_x

比較電極 | 濃 KCl 溶液 :: 溶液 S | H₂ | Pt の
電池の起電力を E_s

としたとき、溶液 X の pH(pH_x)と溶液 S の pH(pH_s)との関係は式(1)によって定義される。

$$pH_x = pH_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10} \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 T は熱力学温度、 F はファラデー定数を示す。すなわち、溶液 X および溶液 S における上記電池の起電力 E_x および E_s を測定するという操作によって溶液 X と溶液 S の pH の差を定義している。

一方、日本工業規格 (JIS Z 8802) の「pH 測定方法

解説」では、ガラス電極による pH 測定について次のようにいっている。溶液 X 中でのガラス電極と比較電極を組み合わせた電池の起電力を E_x 、溶液 S 中でのガラス電極と比較電極を組み合わせた電池の起電力を E_s とすると、溶液 X の pH(pH_x)と溶液 S の pH(pH_s)との差は式(2)で表される。

$$pH_x - pH_s = \frac{E_x - E_s}{\alpha} \quad (2)$$

したがって、 α と pH_s が既知であれば pH_x が求められる。

式(1)の $F/RT \ln 10$ と式(2)の α は、ほぼ近い値になるがまったく一致はしないので、ガラス電極を用いる pH 測定の場合には、2 種類以上の pH 標準液を用いて、あらかじめ α の値を求める方法がとられる。

現在では pH 測定といえばガラス電極による測定が常識になっている。水素電極による測定に比べると操作が簡単うえに、妨害物質の影響を受けにくく、十分実用になる精度での pH 測定が可能だからである。

3. pH センサ

3.1 pH 応答ガラス

ある特殊な成分を含有するガラスが pH に応答することは 1900 年代の初頭にすでに分かっていた。その当時からガラス電極の性能は、現在と同じだったわけではなく、その後多くの研究者によって改良された。

ケイ酸ガラスは、ケイ素原子と酸素原子が結合して 3 次元の網目構造を形成している。これにアルカリ金属酸化物が入ると、アルカリ金属酸化物はケイ素原子と酸素原子の鎖を切って、ガラスの中に入り安定状態を保つ。現在実用化されているガラス電極は、酸化ケイ素にアルカリ金属酸化物として酸化リチウムを入れたものが多い。

酸化ケイ素と炭酸リチウムの粉末を白金ルツボに入れて、1000°C 以上の温度で熔融すると透明なガラスが得られる。このガラスを加工してガラス電極を作ると pH 0 から pH 9 ぐらいまでは、pH 変化に対して直線的に応答する。ただし、このガラスは熱水中で徐々に溶解する。つまり化学的耐久性に乏しい。

これに酸化ランタンおよび酸化バリウムを加えると、pH 9 以上まで直線範囲が伸び、かつ化学的耐久性

Ryoichi Motohashi

昭和36年 東京理科大学理学部物理科
卒業

同年 東亜電波工業株式会社 (応用理学)

〔趣味〕 釣り テニス

* Improvements of pH Sensor, 1989年6月15日受理

が増す。 $28\text{Li}_2\text{O}-2\text{Cs}_2\text{O}-5\text{BaO}-2\text{La}_2\text{O}_3-63\text{SiO}_2$ (mol/%)は組成の一例である。

3.2 pH センサの構成

pH に応答するガラスは、ガラスの表面に接する水素イオンの量が変わると、それに対応してガラス表面の電位が変化する。この電位を測定すれば pH を測定できることになるが、測定にはちょっと工夫が必要である。

図1に示すように絶縁物でできた槽に、pH 感応ガラスで仕切り板を取り付けたとしよう。仕切り板を挟んでそれぞれの槽に、pH 値が pH_x および pH_s の溶液を入れると、仕切り板の両側の電位差は式(2)で表されるはずである。この電位差はどのようにして取り出したらよいだろうか。

仕切り板の両側の槽に白金線を入れ、白金線間の電位差を測定するというようなことではうまくいかない。幸いなことに、あるきめられた条件下では安定な電位をもつ半電池がある。カロメル電極や銀-塩化銀電極がそれで、これらの電極は、溶液の成分が変わらず、かつ、一定の塩化物イオンを含む溶液中では、溶液に対して一定の電位を示す。(塩化物溶液としては $3\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ から飽和の塩化カリウム溶液が用いられる。) この半電池を仕切り板の両側の槽に入れると、半電池の電位を相殺した pH 感応ガラスの両側の電位差が測定できる。ここで“一定の塩化物イオンを含む溶液中では”とこともなげに言ったが、pH を測定しようとする溶液の塩化物イオン濃度を一定にするということ

図1 pH感応ガラスの仕切り板を取り付けた槽

図2 さらに仕切り板を加えた槽

は、あらかじめ溶液の塩化物イオン濃度を知らなければならぬように、塩化物イオン濃度を変えることにより、溶液の性状を変えてしまうことになるので好ましくない。そこで、pH 値が pH_x の溶液(被測定溶液)を入れた方の槽を図2に示すようにさらに絶縁物によって2つに分ける。この絶縁物の一部に多孔質のセラミックのような液絡部をもうけ、pH 感応ガラスから遠い方の槽には一定の塩化物イオン濃度の溶液を、近い方の槽には pH 値が pH_x の溶液を入れて、pH 値が pH_s の溶液と、pH 感応ガラスから遠い方の槽に、それぞれ同じ種類の半電池を入れ、両半電池間の電位差を測定すれば、これが pH 感応ガラスの両面の電位差である。

pH 測定には、ガラス電極と比較電極が用いられるが pH 感応ガラスを仕切り板とした槽の模型と pH センサを対比させると図3のようになる。

3.3 pH 標準液

式(2)の α は 2 種類以上の pH 標準液を用いて求め、この α の値を利用し被測定溶液の pH 値を測定する関係から、pH 測定において pH 標準液は不可欠である。

pH 標準液には規格 pH 標準液と調整 pH 標準液があり、規格 pH 標準液には 6 種類、調整 pH 標準液には 5 種類の pH 標準液がある。それぞれの pH 標準液の各温度における pH 値を表1に示す。

規格 pH 標準液はトレーサビリティの体系に基づく供給体系が確立されており、証明行為のための pH 測定にはこの標準液を使用する。

pH 標準液は被測定溶液の pH 値に近く、かつその値を挟む pH 値の pH 標準液か、それに近い pH 値の pH 標準液を選択する。

4. pH センサの最近の改良例

図3に示した pH センサは、ガラス電極と比較電極がそれぞれ別になっていて、2本の電極を組み合わせて pH を測定するものであるが、これを1本の電極にまとめた複合形の pH センサが一般的である。複合形

図3 pH センサとの対比

表1 pH標準液のpH値

調製 pH 標準液の各温度における pH 値						規格 pH 標準液の各温度における pH 値											
温度 ℃	pH 値					温度 ℃	pH 値										
	シュウ酸塩	フタル酸塩	中性リン酸塩	ホウ酸塩	炭酸塩 ⁽¹⁾		シュウ酸塩		フタル酸塩		中性リン酸塩		リン酸塩		ホウ酸塩		炭酸塩
	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第2種
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	0	1.666	1.67	4.003	4.00	6.984	6.98	7.534	7.53	9.464	9.46	10.32
5	1.67	4.01	6.95	9.39	(10.25)	5	1.668	1.67	3.999	4.00	6.951	6.95	7.500	7.50	9.395	9.40	10.24
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	10	1.670	1.67	3.998	4.00	6.923	6.92	7.472	7.47	9.332	9.33	10.18
15	1.67	4.00	6.90	9.27	(10.12)	15	1.672	1.67	3.999	4.00	6.900	6.90	7.448	7.45	9.276	9.28	10.12
20	1.68	4.00	6.88	9.22	(10.07)	20	1.675	1.68	4.002	4.00	6.881	6.88	7.429	7.43	9.225	9.22	10.06
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	25 ⁽²⁾	1.679*	1.68*	4.008*	4.01*	6.865*	6.86*	7.413*	7.41*	9.180*	9.18*	10.01*
30	1.69	4.01	6.85	9.14	(9.97)	30	1.683	1.68	4.015	4.02	6.853	6.85	7.400	7.40	9.139	9.14	9.97
35	1.69	4.02	6.84	9.10	(9.93)	35	1.688	1.69	4.024	4.02	6.844	6.84	7.389	7.39	9.102	9.10	9.92
38	—	—	—	—	9.91	38	1.691	1.69	4.030	4.03	6.840	6.84	7.384	7.38	9.081	9.08	—
40	1.70	4.03	6.84	9.07	—	40	1.694	1.69	4.035	4.04	6.838	6.84	7.380	7.38	9.068	9.07	9.89
45	1.70	4.04	6.83	9.04	—	45	1.700	1.70	4.047	4.05	6.834	6.83	7.373	7.37	9.038	9.04	9.86
50	1.71	4.06	6.83	9.01	—	50	1.707	1.71	4.060	4.06	6.833	6.83	7.367	7.37	9.011	9.01	9.83
55	1.72	4.08	6.84	8.99	—	55	1.715	1.72	4.075	4.08	6.834	6.83	—	—	8.985	8.98	—
60	1.73	4.10	6.84	8.96	—	60	1.723	1.72	4.091	4.09	6.836	6.84	—	—	8.962	8.96	—
70	1.74	4.12	6.85	8.93	—	70	1.743	1.74	4.126	4.13	6.845	6.84	—	—	8.921	8.92	—
80	1.77	4.16	6.86	8.89	—	80	1.766	1.77	4.164	4.16	6.859	6.86	—	—	8.855	8.88	—
90	1.80	4.20	6.88	8.85	—	90	1.792	1.79	4.205	4.20	6.877	6.88	—	—	8.850	8.85	—
95	1.81	4.23	6.89	8.83	—	95	1.806	1.81	4.227	4.23	6.886	6.89	—	—	8.833	8.83	—

注(1) カッコ内の値は、2次補間値を示す。

注(2) *印の25℃における pH 値については、各標準液ごとに日本工業規格として規定している。

の pH センサは、応答が速く、操作が簡単、少量の被測定溶液で pH 測定が可能など多くの特徴があり、用途によりいろいろの形状のものが市販されている。一例を図4に示す¹²⁾。

pH 計は使用者の要求により、より高精度を追求するものと、操作性の向上のために簡便性を追求する方向で改良されており、当然 pH センサもこれらの要求に合うよう改良がなされている。

4.1 高精度化

4.1.1 ガラス電極の耐久性の向上

発酵工業における pH 測定には20年以上の歴史があ

る。発酵工業では発酵工程に入る前に、発酵に使用する槽ならびにセンサなどを高温で殺菌する。pH センサを120℃を超える温度で殺菌し、発酵を行う温度に戻したときに、殺菌前のセンサの特性が維持されていなければならない。

図5は最近開発された発酵用 pH センサと従来の pH センサを同一条件で殺菌した場合の、殺菌回数と pH センサの感度の変化を示したものである。殺菌回数の増加に伴う感度の低下が改善されているのが分かる。高温蒸気に対する耐久性の向上は、pH 感応ガラスの耐久性の向上を示しており、一般的な使用に対しても著しく耐久性が増加したといえる。

4.1.2 比較電極の改良

比較電極の液絡部では異種の溶液が接触するので液絡部電位が出やすい。液絡部電位は被測定溶液の性状や液絡部の構造などによって異なるので、被測定溶液の性状に合わせて、なるべく液絡部電位の小さい比較電極を選択できるように、いろいろの種類のものが用意されている。

液絡部に多孔性のセラミックを使用した比較電極が多用されているが、内部電極が銀—塩化銀電極の場合、比較電極の内部液に微量溶解する塩化銀が、液絡部に析出して液絡部電位を増大させる場合があり、極力塩化銀の溶出を軽減させるような工夫がなされている。図6に示した pH センサは、塩化銀の溶出を軽減するように改良した比較電極を組み入れた複合形 pH センサの一例である⁵⁾。塩化銀の溶出を軽減する方策については各社各様の対策を講じているので、詳細はメーカーに問い合わせいただきたい。

図4 pHセンサの一例

図5 pHセンサの感度変化

4.2 簡易化および小型化

4.2.1 機械的強度の向上

ガラス電極のpH感応膜の電気抵抗は $10^7 \sim 10^9 \Omega$ ぐらいである。pH感応ガラス面の電位変化を確実に取り出すためには電気抵抗が $10^{12} \Omega$ 以上の絶縁物でpH感応ガラスを保持しなければならない。このような目的に対してガラスは最適の材料で、pH感応ガラスと熱的な融着が可能であるという特質を生かして、pHセンサはガラス製のものが多い。しかし、ガラスは衝撃に弱く、とくに、携帯用のpHセンサには適した材料とはいえない。

エンジニアリングプラスチックの目ざましい発達と相まって、外筒をプラスチック製として機械的強度を向上させたpHセンサがある^{6),7)}。

4.2.2 超小形pHセンサ

pHセンサの用途は多岐にわたっており、用途に合わせて、いろいろな形状のものが揃えられている。

ガラス電極は細くすれば電気抵抗が増大するので、pH計の設計が難しくなるが、最近のエレクトロニクスの発達により、安価で高性能の電位差計が簡単に入手できるので、小形で電気抵抗の高いpHセンサも特別の配慮なしに使用できる。実用化されている超小形pHセンサで、複合形で最も細いものは外径が $\phi 2.8$ mm、pH電極だけでは外径が $\phi 0.4$ mmのものがある。後者のpHセンサは学術研究用として、脳組織のpH測定などに利用されている⁸⁾。

4.2.3 新しいアイデアのpHセンサ

(1) カード形pH計

これまで述べてきたpHセンサは、被測定溶液の中にpHセンサのセンシング部分を浸漬してpHを測定するものであった。pH測定に当たっては、被測定溶液にpHセンサを接触する代わりに、pHセンサに被測定溶液を接触させても何ら問題はない。ただし、この

図6 改良形pHセンサの一例

場合にはpHセンサが従来と同じ形状のものでは具合が悪い。pHセンサを板状にし、被測定溶液に接触しやすいようにしたpHセンサがある⁹⁾。このpHセンサを利用したpH計は、pH計自体小形軽量にできており、名刺版のカード式である。溶液のpH測定の場合には、専用の不織布に溶液を含浸させ、pHセンサに接触させるというような測定上の若干の工夫は必要だが、被測定溶液を一滴たらすだけの微量サンプルでpH測定が可能である。また、動・植物組織などのpH測定などでは、組織を一部切り取り、pHセンサにのせるだけでpH測定が簡単にできる。

(2) 吸引形のpH計

比較電極の液絡部からは、微量の塩化カリウム溶液が被測定溶液に流出する。塩化物イオンが被測定溶液と反応し、pHが変化するような溶液のpH測定には、二重液絡部形の比較電極を使用するが、比較電極の外筒内部液を頻繁に交換しなければならず測定が煩雑になる。流通形のpH電極を使用し、ポンプで被測定溶液を吸引して、被測定溶液を流しながら測定するpHセンサが実用化されている⁴⁾。流れに対して比較電極の液絡部を流通形pHセンサの下流に配置することにより、pH電極部では、塩化カリウム溶液と被測定溶液が混合しない状態でのpH測定が可能である。フロー図を図7に示す。

このpHセンサは、被測定溶液を空気に接触させないでpH測定が可能なので、空中の炭酸ガスの影響を受ける被測定溶液のpH測定を、炭酸ガスの影響を受けずに行うことが可能である。

(3) ISFET形pHセンサ¹¹⁾

FETのゲート膜(通常は Si_3N_4 などの絶縁物の被膜が用いられる)をpH感応膜として利用し、ドレイン電流を測定するとpH測定ができる。実際の場合にはドレイン電流およびドレイン、ソース間電圧を一定にした場合、ゲート、ソース間電圧とpH値との間にある直

図7 吸引形pHセンサのフロー図

線関係を利用する。ISFET 形 pH センサは、高絶縁が要求される FET のゲート部を接液するために、製作上困難な問題があったが、それらの問題も解決され、特定の分野で利用されている。ISFET 形 pH センサは、小形であるという特長のほかに、集積化、ハイブリッド化が可能であり、これらはガラス電極を利用した pH センサにはない特長である。

5. pH 測定の実際

pH 測定に当たっては、まず測定目的に合った pH センサの選択が重要である。センサの選択は被測定物の形状、性状に合わせて行われる。比較電極の液絡部にはいろいろの材料のほか、形状を変えたものや加圧した形式のものなどがある。被測定物が通常の水溶液の場合には、選択する pH センサの種類が測定結果に大きな影響を及ぼすことは少ないが、塩化カリウム溶液と反応する溶液、固形物を多量に含有する溶液、極端に希薄あるいは濃厚な溶液、固形物などの場合には、液絡部の種類も考慮に入れた適切な選択が必要である。

代表的な液絡部にセラミックピン形、スリーブ形、二重液絡部形がある。ほとんどの被測定物にはセラミックピン形が適用できるが、測定値が安定しない場合にはスリーブ形と変えてみるのがよい。被測定物が塩化カリウム溶液と反応する場合は二重液絡部形を使用する。

特殊試料の pH 測定について詳しく述べるだけの紙数がないので、詳細は成書に譲るとして⁸⁾、ここでは特殊試料の pH 測定における注意点だけを簡単に述べることにしよう。

5.1 土壌の pH 測定

ある程度の含水土壌であれば pH センサを直接土壌中に挿入して pH 測定が可能である。挿入する場合には石などによりセンサが破損しないように注意する必要がある。これらを考慮した専用の pH 計もある⁹⁾。

5.2 固形食品

ガラス電極と比較電極間の抵抗値が数 kΩ 以下になる程度の含水食品で、pH センサを挿入することができる程度の硬度のものであれば、直接 pH センサを挿

入して測定する。液絡部まで完全に試料中に挿入するよう注意する。

5.3 液状食品

液絡部がセラミックピン形の比較電極をまず使用してみて、測定値がドリフトあるいはかき混ぜによる影響がある場合には、スリーブ形の比較電極を使用する。

5.4 希薄溶液

純水のような希薄溶液は、空中の炭酸ガスの溶解により pH が変化する。4.2.3(2)で紹介したような pH 計を使用するか専用器を使用する。

5.5 濃厚溶液

塩濃度が高い溶液では、ガラス電極の表面および比較電極の液絡部で、通常の溶液とは違ったことが起こるらしい。詳しいことは分かっていないが、応答が遅くなる。このような場合にはスリーブ形のような比較的液絡部分の大きい比較電極がよい場合がある。

6. おわりに

pH センサの最近の改良について、pH の定義から特殊試料の測定まで述べたが、若干内容を欲張ったために散漫になったきらいがある。より詳しくは成書を参照していただきたい。

pH 測定は pH センサ、pH 標準液、pH 計が一体となって初めて成り立つものである。とくに、pH 標準液は目盛り付けの基になるものであるから、選択方法と使用方法に間違いのないようくれぐれも留意いただきたい。

浅学非才を省みず執筆させていただいたが、ご批判、ご助言をいただければ幸甚である。

なお、本稿執筆に際し試料をご提供いただいたセントラル科学株式会社、ソーセンサ株式会社、電気化学計器株式会社、堀場製作所、東亜電波工業株式会社に厚くお礼申しあげる。

引用文献

- 1) 日本工業規格 Z8802.
- 2) ソーセンサ株式会社カタログ.
- 3) 瀬戸ロー恵, 津田泉, 巽典之(1988)コンパクト pH メータ "CARDY" の検討, 臨床検査, 32(8), 925-927.
- 4) 東亜電波工業株式会社カタログ.
- 5) 電気化学計器株式会社カタログ.
- 6) セントラル科学株式会社カタログ.
- 7) 東亜電波工業株式会社カタログ.
- 8) 佐藤弦, 本橋亮一(1987)pH を測る(化学セミナー), 134-143, 丸善, 東京.
- 9) 電気化学計器株式会社カタログ.
- 10) 堤和夫(1986)イオン感応性電界効果型トランジスタ (ISFET), センサ技術, 6(6), 208-209.