

# pH測定用ガラス電極

三重大学 大学院工学研究科

橋本 忠範

## Glass electrodes for pH measurement

Tadanori Hashimoto

Graduate School of Engineering, Mie University

### 1. はじめに

pHメーターは、どのような研究環境にもある、最も簡便な研究ツールの一つでありながら、pHが0から14までという、ダイナミックレンジの広い電位差分析装置である [1]。しかし、この装置の最大の弱点は、連続使用時のpH電極の汚れの蓄積による性能低下である。セルフクリーニングガラスの研究をしていた私に相談を持ちかけられたのが、pH電極の研究の端緒となった。汚れないpH電極は市販されておらず、セルフクリーニング機能をpH電極に適用可能であれば長寿命のpH電極の開発が可能であると考えた。

### 2. pH電極の基礎

pHをペーハーと読む方が今でも多いが、JIS Z 8802でピーエッチ又はピーエイチと読むとされている。概念上のpHは、式(1)のように $H^+$ イオン濃度ではなく $H^+$ イオンの活量を用いて理論的に定義される [2]。しかし、実用上のpH

は、同温度の2種類の水溶液 $X$ および $S$ のそれぞれのpHを $pH(X)$ および $pH(S)$ で表し、それらのpHの差をとった式(2)で定義される。

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma_{H^+} [H^+] \quad \text{式(1)}$$

$a_{H^+}$  :  $H^+$  イオンの活量

$\gamma_{H^+}$  :  $H^+$  イオンの活量係数

$[H^+]$  :  $H^+$  イオン濃度

$$pH(X) - pH(S) = \frac{E_X - E_S}{2.3026RT/F} \quad \text{式(2)}$$

$E_X$ : 水溶液 $X$ 中で、ガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

$E_S$ : 水溶液 $S$ 中で、ガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

$R$ : 気体定数  $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$ : 絶対温度  $t \text{ }^\circ\text{C} + 273.15 \text{ K}$

$F$ : ファラデー定数  $96,485 \text{ C mol}^{-1}$

一般的なpH電極は、作用電極であるガラス電極と比較電極である $Ag/AgCl$ 電極からなる複合電極である (図1)。

pHメーターの値は比較電極に対する作用電極の起電力を計測して、式(2)に基づいてpHを算出しており、 $H^+$ イオン濃度を測定しているわけではない。従って、高pHや低pHでは、式

〒514-8507

三重県津市栗真町屋町 1577

TEL 059-231-9436

FAX 059-231-9436

E-mail: hasimoto@chem.mie-u.ac.jp

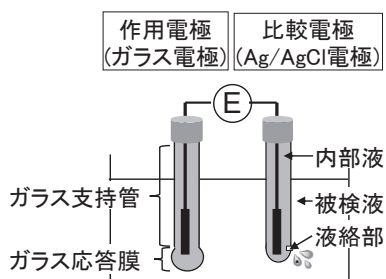


図1 一般的な pH 電極の構成概念図

(1)のイオン濃度とイオンの活量の乖離が大きいので、実験で得られた pH から  $H^+$  イオン濃度を見積もるのは好ましくない。

### 3. pH 電極の構成

#### 3.1 比較電極

比較電極には、pH に関係なく一定の電位を与える標準水素電極やカロメル電極などがあるが、水素ガスや水銀を用いるので実用的ではない。一般的に用いられている Ag/AgCl 電極は露出しているわけではなく内部液 (KCl 水溶液) 中に保たれることで、pH に依存することなく式(3)の可逆的な酸化還元反応が起こっている。



この電極電位はネルンストの式 (式(4)) で表される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \text{式(4)}$$

$E$  : Ag/AgCl の電極電位

$E^0$  : Ag/AgCl の標準電極電位

$a_{Cl^-}$  :  $Cl^-$  イオンの活量

Ag/AgCl 電極は液絡部を介して被検液と電気的に接触している。すなわち、厳密に言えば、測定時に被検液が内部液 (KCl 水溶液) で汚染されていることを多くのユーザーは意識していないであろう (図1)。しかし、Ag/AgCl 電極に取って代わる取り扱いが容易な比較電極は今のところ存在しない。Ag/AgCl 電極の電位は  $Cl^-$  イオンの濃度 (厳密には  $Cl^-$  イオンの活量)

に依存するが、pH には依存せず、飽和 KCl 電極電位は +0.199 V (vs SHE, 25 °C, SHE: Standard Hydrogen Electrode) となるため比較電極として機能する。従って、KCl の濃度が変われば電位が変わるので、長期間使用しないときに内部液の濃度が変わってしまうと電位がシフトするので注意が必要である。

比較電極におけるガラスは、主に内部液の容器としての存在であり、pH 応答には関与していない。さらに、Ag/AgCl 電極が内部液を漏らすということは、補充が必要であることを意味する。内部液を漏らさず測定できれば、補充の手間はなくなる。さらに内部液が不要となれば、破損時の液漏れがなくなり、小型化、軽量化が可能になる。

#### 3.2 作用電極 (ガラス電極)

作用電極 (ガラス電極) ではネルンストの式に従って、1 pH あたり約 59 mV 電位が減少する。pH に応答して電位を発生する実用に耐えうるガラスはアルカリシリケートのみとされてきた [3]。化学的耐久性や機械的強度の改善のための組成開発は行われてきたが、市販のガラス電極は、基本的にリチウムシリケートガラスである。また、作用電極のガラスは上部のガラス支持管 (pH 応答しない絶縁性のガラス) と下部のガラス応答膜 (pH 応答する電気伝導性のガラス) を接合したものである (図1)。

pH 感度は式(2)を元にネルンストの式で予想される電位差に対する実際の電位差の割合と定義される (式(5))。

$$pH(X) - (S) \text{間の pH 感度}(\%) = \frac{E_X - E_S}{(pH(X) - pH(S)) \times 2.3026 RT/F} \times 100 \quad \text{式(5)}$$

#### 3.3 ガラス電極の電位発生機構

作用電極であるガラス電極では pH に依存した電位が発生するが、電位発生機構に関しては 1 世紀以上議論が続いている [2]。主な電位発生機構は、拡散電位説と相界電位説である。前

者はガラス膜を  $H^+$  イオンのみを選択的に透過させる半透膜と見なすものであり、後者はガラス膜を  $H^+$  イオンが透過しない密質膜とみなし、ガラス膜両側に発生する電位差は、被検液 | ガラス、ガラス | 内部液の両側の相界における 2 つの電位跳躍の和と考える説である。

ガラス研究者から見れば、pH 応答ガラスは  $H^+$  イオンが移動する拡散電位説の方が理解し易いかもしいないが、拡散電位説を否定する実験結果もあり、相界電位説が有利である。SIMS を使った最新の研究でも相界電位説が支持されている [4]。

我々は、エコガラスやセルフクリーニングガラス用の  $Ti^{3+}$  を含まない  $TiO_2-P_2O_5$  ガラスを開発している (図 2) [5]。図 2 の写真の上部は、通常の  $Ti^{3+}$  と  $Ti^{4+}$  が共存するホッピング伝導に基づく電気伝導性ガラスであり、このガラスを 600 °C 程度で長時間加熱すると、下部のような  $Ti^{3+}$  を含まないセルフクリーニングガラスが得られる。このガラスはリン酸塩ガラスであり、プロトン伝導し得るガラスなので、拡散電位説が疑われる。 $Ti^{3+}$  と  $Ti^{4+}$  が共存する  $TiO_2-P_2O_5$  ガラスのみ 80% 程度の pH 感度を示し、このガラスを酸化した  $Ti^{3+}$  を含まない  $TiO_2-P_2O_5$  ガラスは pH 応答を示さなかった。さらにこのガラスを還元すると pH 応答を示した。リン酸塩骨格に関連したプロトン伝導であればこのような pH 応答の可逆性は起こりえない。すなわち、pH 応答とホッピング伝導の相関の高さから、我々も相界電位説を支持している。

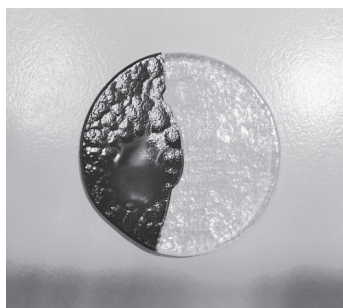
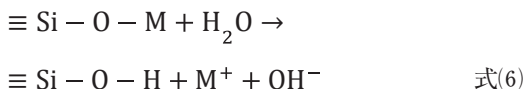
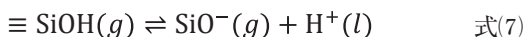


図 2  $TiO_2-P_2O_5$  ガラスの写真 (上部：未処理、下部：酸化処理後)

ガラス応答膜 (図 1) であるアルカリシリケートを水に浸すと、ガラス表面で式(6)に従い次の反応が起こる (図 3)。



これにより、アルカリ金属イオンがガラスから溶液中に移動し、 $H^+$  イオンとイオン交換する。また、ガラス表面の水和ゲル層は  $H^+$  イオンと式(7)に示す化学平衡反応の結果、マイナスの電荷を持つことになる。



ここで (g) と (l) はそれぞれガラス表面の水和ゲル層と水溶液を意味する。図 3 のように内部液より pH が低い、すなわち  $H^+$  イオン濃度が高い被検液にガラスを浸すと、 $H^+$  イオンが多いため、式(7)の平衡は質量作用の法則により、左側に偏る。そのため、ガラス膜は、よりプラスの電位を持つようになる。

## 4. 新しい pH 電極

### 4.1 特殊な pH 電極 (金属酸化物電極・ISFET 電極)

pH 測定法としては、ガラス電極法に勝るものはないが、その他の例を幾つか紹介する [6]。

金属酸化物電極は被検液に浸された時、 $H^+$  イオンの濃度に依存した酸化還元電位を発生する

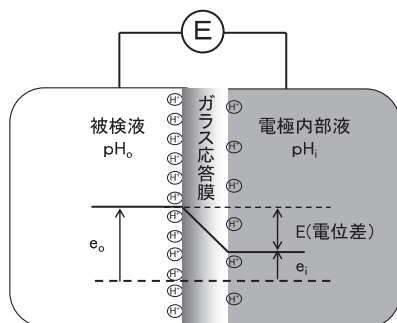


図 3 ガラス応答膜における電位発生イメージ (被検液の pH が内部液より低い場合)

ことを利用した電極である。例えばアンチモン電極は胃の pH をモニタリングするのに使われているが、精度や再現性が低い。

酸化イリジウムを使った微小 pH 電極の研究例はあるが、オーバーネルスト (pH 感度が 100 % を越えており、 $H^+$  イオン以外にも応答している可能性がある) や再現性が低い。

ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) タイプの新しい全固体型 pH 電極も開発されている。しかし、この電極の実装に接着剤を用いるので、ガラス電極のように過酷な測定条件下では寿命が短いという欠点がある。内部液を用いない全固体 pH 電極の比較電極に湿潤ゲルに KCl を含浸したタイプやプロトン伝導性ポリマーで被覆したタイプなどがあるが、構造的に長期間、精度を維持するのは困難である。

比較電極レスという pH 電極も開発されているが、基準がないために校正ができず、性能保証に疑問が残る。

#### 4.2 自己洗浄型セルフクリーニング pH 電極

これ以降は、我々が開発してきた pH 電極を紹介する。工業用の pH 電極は、製品や廃液などの被検液に 24 時間曝されており、汚れが蓄積してくると、pH 感度が低くなるのが大きな問題であった。この問題を解決するために、市販の pH 応答ガラス (リチウムシリケートガラス) に  $TiO_2$  光触媒をコーティングした (図 4) [7]。

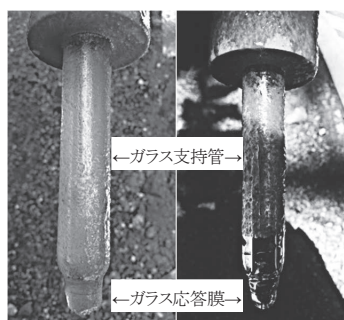


図 4 化学工場の放流槽での In-situ 試験結果 (左: 従来品, 右: セルフクリーニング pH 電極)

$TiO_2$  光触媒に電極内部から紫外 LED を照射することで 3 ヶ月間放置しても汚れない pH 電極の開発に成功した。図 4 のようなコーティングは、光触媒研究者から見れば目新しいことではないが、長年大きな変化がない pH 電極業界では革新的変化である。

先述した  $Ti^{4+}$  のみの  $TiO_2-P_2O_5$  ガラス (図 2 の下部) ではセルフクリーニング機能はあるが、pH 応答を示さないの、このガラスを再度還元することでセルフクリーニング機能と pH 応答を両立するガラスの開発に成功した [8]。

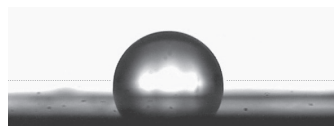
#### 4.3 防汚型セルフクリーニング pH 電極

ガラスは一般的に親水性であることが知られている。しかし、 $Bi_2O_3$  や  $ZnO$  を含むガラスが、水に対する接触角が  $90^\circ$  に近く、未コートガラスとしては撥水性であることを報告している [9]。このガラスを pH 電極にするために  $Fe_2O_3$  を添加した  $Fe_2O_3-Bi_2O_3-GeO_2$  ガラスを開発した (図 5) [10]。このガラスは市販の pH 応答ガラスより高い接触角に加え、高い pH 感度を維持したまま、電子伝導性由来の高速 pH 応答を示した。 $180^\circ$  に近い超撥水性コート材料レベルではないが、コーティング不要で pH 応答性と撥水性を両立するガラスとしての意義は大きい。

#### 4.4 液漏れしない比較電極

一連の研究で、最も興味深い結果を与えたの

$Fe_2O_3-Bi_2O_3-B_2O_3$  ガラス (撥水性)  
接触角  $94^\circ$



市販の pH 応答ガラス (親水性)  
接触角  $30^\circ$



図 5 pH 応答ガラスの水に対する接触角

が  $\text{Ag}_2\text{O}\text{-TeO}_2$  ガラスである [11]。このガラスは、40% 以下の比較的低い pH 感度を示し、比較電極として期待される。このガラスにおける  $\text{Ag}^0$  や  $\text{Ag}^+$  イオンの存在が重要な点であると予想しているが、不明瞭な点が多く、pH 感度においてもまだ改良の余地がある。しかし、pH 無応答ガラスで比較電極が実現できれば、市販の比較電極のように被検液を汚染しないので、バイオ、食品業界などでのニーズが高いと予想される。

#### 4.5 金属電極

ガラス電極の他にディスプレイタイプの金属 pH 電極の開発も行ってきた (図 6) [12]。金属を用いることでガラスより先端を細くしても破損しにくく、微小領域や深さ方向の測定に適している。実際、市販のガラス電極より細いステンレス管を用いた方が、被検液の変化 (pH7 → pH4 → pH7 → pH4 → pH7) への良好な追従を示した。

### 5. おわりに

我々の研究結果は、pH 応答ガラスが必ずしもアルカリシリケートガラス (特に、リチウムシリケートガラス) である必要がないことを示している。結果的に、電子伝導性由来の高速 pH 応答性やセルフクリーニングといった付加価値を pH 電極に付けることができた。さ

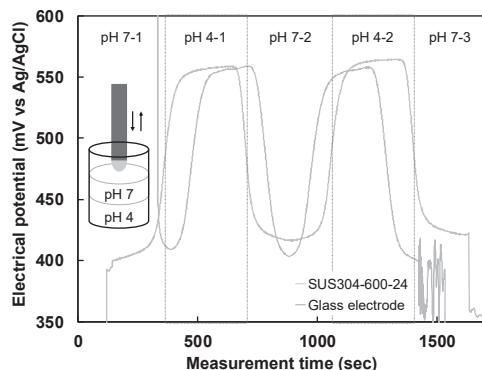


図 6 SUS304 管を用いた pH 深さ方向測定 (pH4 の液の上に pH7 の液を静置した水溶液中で pH 電極の上下運動を繰り返した場合の電位変化)

らに、これまでガラス電極といえば作用電極を意味したが、比較電極の場合もあり得ることを示した。

現在、ガラス電極と金属電極の長所を生かした珪瑯 pH 電極さらには内部液を用いない全固体型 pH 電極の開発も進めているが、今後もガラス組成の多様性を最大限生かした研究を進めていきたい。

#### 謝辞

本研究は科研費 (24560823, 15K06439, 18K04702) の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

1. 大川浩美, セラミックス 43 (2008) 1108-1111.
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.
3. H.F. Shermer, G.F. Rynders, G.W. Cleek, J. Res. Natl. Bur. Stand. 52 (1954) 251-258.
4. 西尾友志, 岩本恵和, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡, BUNSEKI KAGAKU 65 (2016) 267-273.
5. T. Hashimoto, S. Nijjima, H. Nasu, K. Kamiya, J. Ceram. Soc. Jpn. 112 (2004) S1193-S1199.
6. 野村聡, HORIBA Technical Reports 26 (2003) 12-17.
7. 西尾友志, 室賀樹興, 橋本忠範, 石原篤, EICA 23 (2018) 69-74.
8. T. Hashimoto, M. Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Y. Iwamoto, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1942-1949.
9. T. Hashimoto, Y. Shimoda, H. Nasu, A. Ishihara, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2061-2066.
10. T. Hashimoto, H. Inukai, K. Matsumura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Sens. Actuators B: Chem. 257 (2018) 807-814.
11. 中出啓介, 内藤和基, 橋本忠範, 那須弘行, 石原篤, 西尾友志, 第 60 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集 (2019) 31.
12. T. Hashimoto, H. Kitabayashi, K. Ito, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, Heliyon 5 (2019) e01239.