

<研究発表>

環境配慮型 pH 電極の開発

八木裕樹¹, 小椋克昭¹, 石井章夫¹, 岩本恵和², 小林剛士³

¹株式会社堀場製作所 環境プロセス・システム統括部 水質・温度計測開発部 ²開発センター 水質・バイオプロジェクト ³環境プロセス・システム統括部 企画部 (〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: hiroki.yagi@horiba.com, ka-tsuaki.ogura@horiba.com, akio.ishii@horiba.com, yasukazu.iwamoto@horiba.com, takeshi.kobayashi@horiba.com)

概要

今回開発した pH 電極では pH 応答ガラス膜の組成などを改良することにより、耐薬品性を向上させると共に、熱特性の点で従来のガラス加工技術では困難であった鉛フリーガラスの採用が可能となり、業界初の EU 圏における RoHS 指令(有害物質の排除)への適合化も実現できた。また、従来の pH 電極では 0.1 mm 程度であった pH 応答ガラス薄膜の概念を破り、最大 1 mm の厚膜形状にすることにより、耐久性と物理的強度も向上させた。これにより、過酷なプロセスに用いられる pH 電極における寿命が改善され、交換頻度の低減による産業廃棄物の削減も期待できる。

キーワード: pH 計、RoHS 指令、鉛フリー、ガラス電極

1.はじめに

昨今の地球環境に対する負荷を軽減させる技術は、あらゆる産業分野において研究が推進され、その技術成果の市場導入が重要課題となってきた。そうした中、水質計測分野において広範に使用され、水質環境を知る上で重要な測定指標となる pH 計測では、ガラス電極法を用いた pH 計による測定方法が主流であり、堀場製作所においても pH 計並びに pH 電極の鉛フリー化に対する技術開発に先駆的に取り組んできた。

工業用 pH 計は、化学・食品・薬品・金属・紙パルプなどの分野において、原材料の管理から製造プロセスにおける制御や監視、品質管理から農業や畜産関連の廃水処理施設での制御管理まで幅広い用途に用いられている。また、酸性雨や土壌からの溶出物質などによる地球環境に与える影響に関心が高まり、湖沼・河川・地下水・海水などの自然環境水の水質変化を把握するためにも、pH 計は多用されている。また、地球環境の保全や人の健康保全に係わることから、法律で各国において規制が進められ、日本においても水質汚濁防止法により規制されている。

このように、世界中のあらゆる産業・分野において、pH 計はなくてはならない水質計測の必須アイテムであり、それに使用される pH 電極はプロセス測定では消耗品として位置付けられることから、鉛フリー化による環境負荷の低減化は勿論、プロセス測定における耐久性向上化においても市場からの要求が大きかった。

従来から pH 電極には、ボディ材料として通常 30 % 程度の酸化鉛を含む鉛ガラス管が使用されている。pH 電極の生産本数は世界中で年間約 250 万本が生産され、堀場製作所は約 10 万本を市場に供給しているが、不要となった pH 電極の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となるので、自然環境に与える影響も大きく、環境負荷への軽減が課題点として挙げられていた。また、酸やアルカリ溶液中で鉛が微量溶

出することからクリーンアナリシスとしての問題点が認められる。

今回、このような市場背景や要望を踏まえて、環境配慮型製品として、鉛フリー化された pH 電極を開発した。

2.鉛フリー pH 電極の特徴

従来、pH 電極のボディ材料としてのガラス管は、pH 応答ガラス薄膜と $10^{12}\Omega$ 以上の高絶縁性が維持されるように、熱加工法にて接合され、加工後におけるクラックなどを防ぐ上で、pH 応答ガラスとの線膨張係数の差が 5 % 以内のガラス管を用いることが必須となる。これには、高絶縁性に優れ加工時の粘性管理に適したガラス管が必要とされ、従来から各電極メーカーは、これらの特性に優れる鉛ガラス管を使用してきた。しかし、pH 電極では鉛ガラスを単純に鉛フリーガラスに代替化させることは困難であり、pH 応答ガラス膜の組成や加工技術などを新たに開発することが必要とされることから技術的な進歩は見られなかった。

鉛フリーガラス代替による最大の問題点は、作業温度が鉛ガラスに比べ非常に高くなり、加工温度における粘度が著しく低くなることである。さらに、鉛ガラスと比べて比熱が大きいことにより熱加工後の冷却速度が遅くなるため、失透(ガラスが液体から冷却されるときに発生する現象で、ガラス表面に軽元素酸化物の結晶が析出しガラスの透明性が失われること)領域の温度にさらされる時間が長くなってしまふことも難題である。ガラス表面の失透は著しく性能劣化を引起すため、その影響を避けるため pH 応答ガラス膜の組成やディメンジョンまでを見直すことが必要であった。

今回開発した鉛フリー pH 電極の構成を図 1 に示す。上述の鉛フリーガラス代替化による課題をクリアにするために応答ガラス膜の組成改良を行った。その結果、ガラス膜の電気抵抗を上昇させることなく、pH 応答ガラス膜成形時における失透現象を解消させることができた。これはガラスの主成分

で網目構造を形成する二酸化珪素量を多くし、酸化リチウムを減少させたLi/Si比の小さなガラスにすることや、イオン半径が大きく耐水性の高いアルカリ土類金属である酸化バリウムを採用した点と、これらの効果によるガラス膜の比抵抗上昇分を耐酸耐久性が高い五酸化タンタル増量で補ったことによる。このガラス組成の膨張係数は、鉛フリーガラスのそれと5%以内で一致させることが可能であった。また、従来のpH電極と遜色のない性能が確保された上で、耐久性や熱衝撃性に対する強度が向上することが認められた。

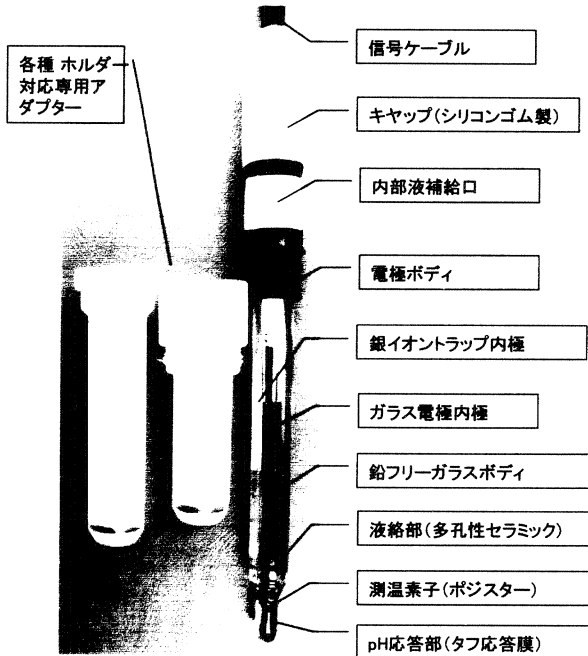


図1.鉛フリーpH電極の構成例

3. ToupHタイプ鉛フリー電極の特徴

ToupHタイプ電極においては、従来0.1 mm程度のガラス薄膜でないと測定できなかったpH応答ガラス膜の組成を改良することにより、ガラス膜全体を肉厚にすると共に、従来取扱上で最も破損の多かったpH応答ガラス膜底部を1 mmと特に厚くすることにより、ガラス膜強度を従来比30倍以上と大幅に向上させた。

また、ガラスを侵食するような化学薬品に対する耐性についても調査を行った。3000 mg L⁻¹ フッ酸を含む水溶液中におけるガラス電極の応答について、従来工業計測機器用電極との比較実験を行った。なお従来の電極は常温における、ToupHタイプの電極については60℃における実験結果について以下に示した(図2)。従来の応答膜では7日目に応答膜上にクラックが発生し、性能は著しく低下した。一方でToupHタイプの電極では30日を経過しても初期の感度の98.8%を維持していた。この結果を25℃に換算することで、ToupHタイプの電極は3000 mg L⁻¹ フッ酸に対する寿命が90日以上であり、弊社製耐フッ酸仕様電極に匹敵する耐性を持っていることが明らかとなった(図3)。さらに、各種pH溶液による高温試験後の電極感度及び応答性試験においても良好な結果が得られた(図4)。

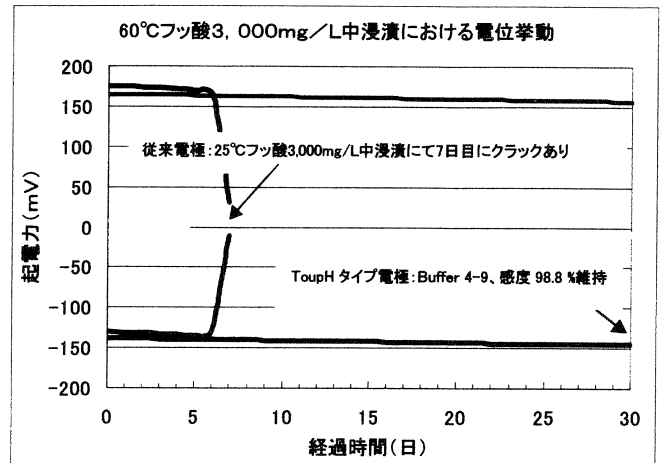


図2. フッ酸 3000 mg L⁻¹ 中の電位挙動

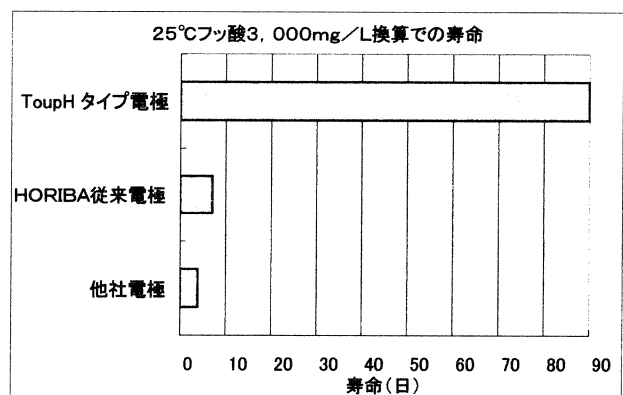


図3. フッ酸 3000 mg L⁻¹ 中の寿命比較

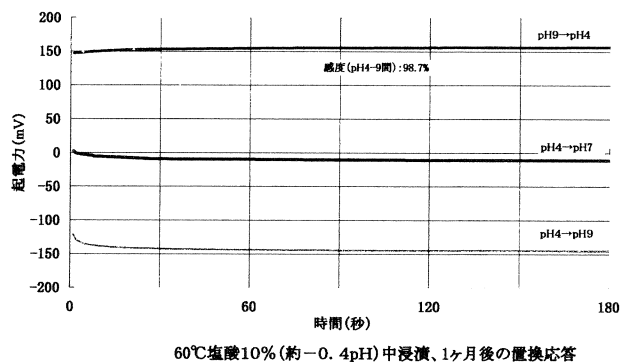


図4. 60℃塩酸に浸漬後の電極感度と応答

4. 終わりに

pH電極を鉛フリー化することで測定の際に電極から鉛が溶け出すことがなくなり、環境への影響を全く心配しなくても良くなった。また、不要となったpH電極の廃棄物は有害成分を含む産業廃棄物となり自然環境に与える影響も大きい。今回開発したpH電極により環境負荷への軽減化が達成される。

今回開発したpH計で得られた鉛フリー化のコア技術は、溶液中の酸化還元電位を測定するORP電極に既に適用したが、今後は他の水質計測器製品群に展開させ、更に地球環境により優しい製品群を市場へ投入させていきたい。