

〈研究発表〉

工業プロセス用 pH 電極の開発

石井 章夫¹⁾, 松原 裕樹¹⁾, 西尾 友志²⁾, 江原 克信¹⁾

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 ラボ pH 開発プロジェクト (〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 E-mail: akio.ishii@horiba.com, matsubara.hiroki@horiba.com, ni-shio.yuji@horiba.com, katsunobu.ehara@horiba.com)

概要

鉛フリーガラスを用い、幅広い測定環境に適用可能な工業用 pH 電極を開発した。鉛フリーガラスを用いることにより加工性が悪くなり、特に耐久性の低下を引き起こす可能性があったが、定量的な加工条件の設定により市場要求を満たす耐久性を確保した。また、応答膜のガラス組成を制御することで、酸、アルカリ、油に対する耐久性を向上させた。さらに超音波洗浄器との組み合わせにより、凝集沈殿プロセスでの測定検証を行った。その結果、従来よりも長期間安定に測定できることが確認された。

キーワード: pH 電極、工業プロセス用、鉛フリーガラス

1. はじめに

工業用 pH 計は生物処理槽での硝化作用の状態確認や凝集沈殿槽の中和反応の制御など、広範な廃水処理プロセスで使用されている。また pH は水質汚濁防止法でもその排出基準が定められているため、一定規模以上の工場ではその測定が義務付けられており、水質管理において必要不可欠な測定項目となっている。

しかし長期間の連続測定において pH 電極の性能劣化は避けられない。電極の性能劣化には、応答膜や液絡部への汚れの付着、応答ガラスの組成変化が起因している。本開発においては、pH 電極と汚れの付着を防止する洗浄器の改良により、安定した pH の測定を実現することを目的とした。

2. pH電極の設計および特性

2.1 pH計の構成

Fig. 1 に一般的なガラス電極法による pH 計の構成を示した。変換器、中継器、検出部、洗浄器とそれらを接続する信号線にて構成される。検出部は pH 電極とそれを支持するホルダから構成されている。

2.2 pH電極の構成

pH 電極の外観を Fig. 2 に示した。pH に応答する応答ガラスと液絡部といわれる多孔質セラミックがこれらを支持するガラス管に溶着された構造になっている。

応答ガラスやセラミックなど膨張係数の異なる材料を溶着する際の加工性を確保するために、約 30%の鉛を含んだ支持ガラスが用いられている場合が多い。しかし、分析計測分野においても装置に含まれる有害元素の全廃が求められるようになり、鉛を含まない(鉛フ

リー)ガラスでの pH 電極の開発が必須となった。

ある pH 電極メーカーはこの課題を解決するため、鉛ガラスを溶着の際に緩衝物質としてのみ使用することで鉛の含有量を削減する加工方法を見出している¹⁾。一方、我々は応答ガラスの改良²⁾および加工条件の最適化により、従来と遜色ない耐久性を有した鉛フリー pH 電極を開発した。同時に応答ガラス中の微量金属量を制御することにより、酸、アルカリ、油に対する耐久性も付与することができた。

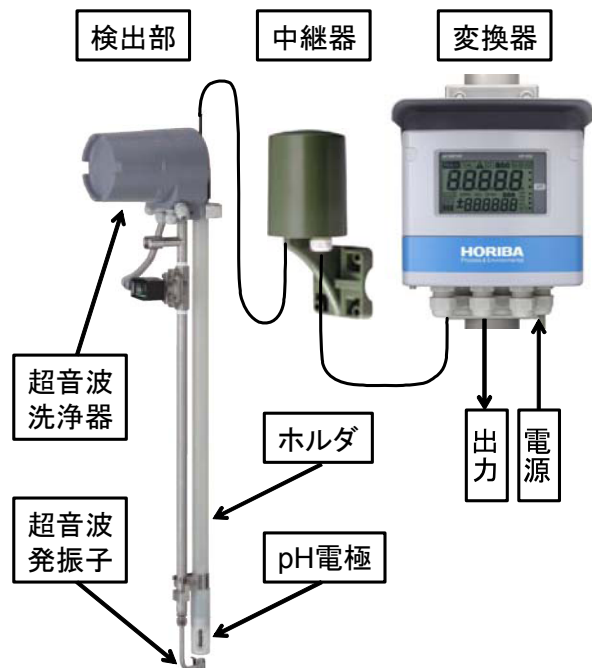


Fig. 1: Appearance of pH meter

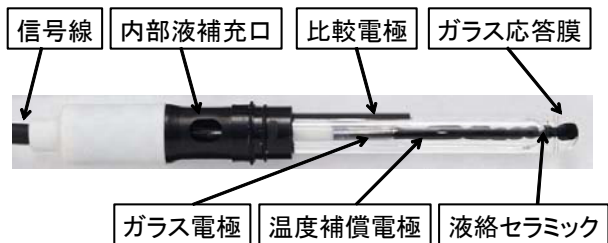


Fig. 2: Appearance of standard pH electrode

2.3 超音波洗浄器の構成

pH 電極の応答ガラスはサンプルと接触することで測定しているが、応答ガラス表面に汚れが付着するとサンプルとの接触が妨げられるため正確な測定が困難となる。従って汚れの付着を防止するために様々な洗浄器との組合せが提案されている。代表的な洗浄器の1つとして超音波洗浄器が挙げられる。

これまでの超音波洗浄器では定在波が発生し、超音波が増幅される領域(腹)と相殺される領域(節)が存在した。その結果、腹では洗浄効果があるものの節では十分な洗浄効果が得られなかった。従ってバースト発振を採用することで、従来の解決を試みた。バースト発振とは間歇発振を行う方式で、発振時間と周波数を調整することで閉鎖空間であっても定在波を起すことなく、均一な洗浄効果を得ることができる。

3. 測定事例

浄水処理施設はもちろん工場の排水処理などの水処理設備において凝集沈殿プロセスは広く適用されている。凝集沈殿反応では中和プロセスが重要であるため制御としてpH計の設置は必須となるが、凝集物が電極表面に付着しやすくメンテナンスが頻繁に必要であった。

この度試験を行った現場では1週間程度で測定不可能となるまでに汚れが付着していた。上記の現場に対して改良されたpH電極と超音波洗浄器を設置し、改良の効果について確認した。Fig. 3に試験した電極の外観を示す。試験は(A)洗浄器を使用していないもの、(B)従来形の洗浄方式のもの、(C)バースト発振式のもので行った。洗浄器がない場合には20日間の使用で電極表面が完全に汚れに覆われていた。連続発振式との組合せでも40日間の使用で程度は改善されているものの、一部に汚れの付着が見られた。一方でバースト発振を採用したものでは80日間使用しても汚れの付着が見られなかった。

超音波洗浄器と(C)組み合わせた場合と(A)組み合わせない場合の感度特性の変化をについてFig. 4に示した。(A)では1週間程度で感度の低下が見られ始め28日経過後には測定が出来ない程度まで汚れの付着が見られた。一方で(C)では226日間使用後でも感度が90%以

上を示しており、高い耐久性が確認された。

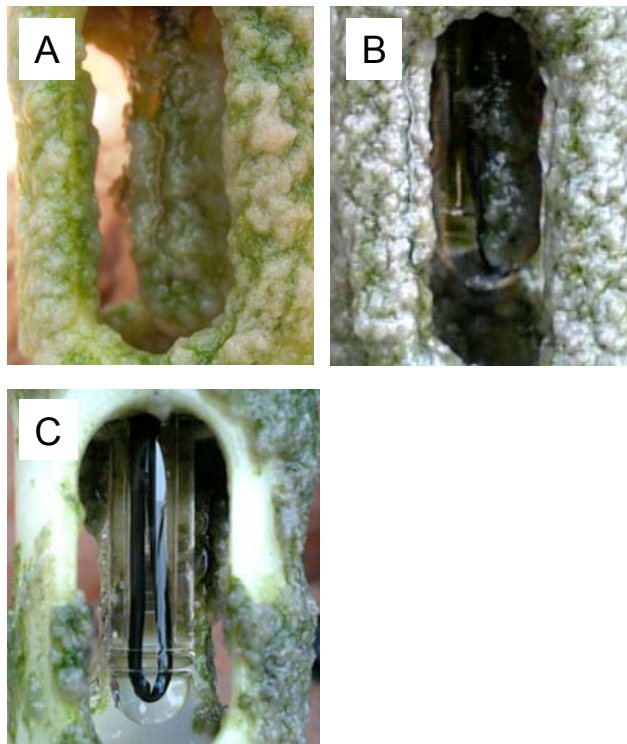


Fig. 3: Appearance of test electrodes (A) without scrubber, (B) with past model scrubber and (C) new model scrubber

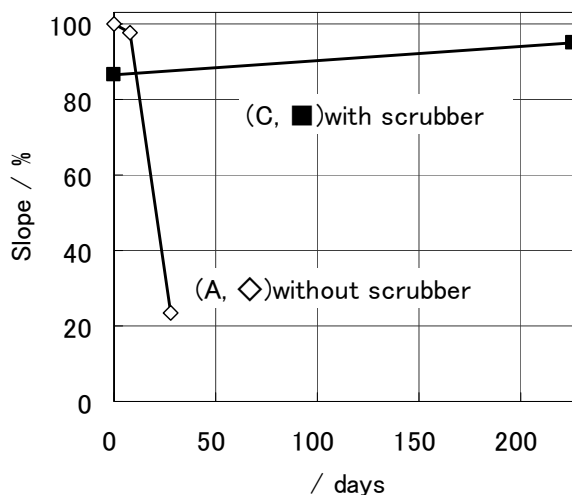


Fig. 4: Changes in slope of test electrodes (A) without and (C) with new model scrubber.

参考文献

- 1) 再表 2006-064935 山里 昌春他
- 2) 特開 2009-288117 西尾 友志他