

〈研究発表〉

工業用無補充型 pH 電極 “6155” による pH 測定課題の改善と
フィールド測定事例の紹介木下隆将¹⁾、伊東裕一²⁾、西尾友志³⁾、室賀樹興⁴⁾¹⁾ (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 新製品開発1部
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: takamasa.kinoshita@horiba.com)²⁾ (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 グローバル開発部
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: yuichi.ito@horiba.com)³⁾ (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 新製品開発1部
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: yuji.nishio@horiba.com)⁴⁾ (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 新製品開発1部
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: tatsuoki.muroga@horiba.com)

概要

我々は工業用無補充型 pH 電極 “6155” を開発した。本製品は内部液補充の手間がなくメンテナンス作業が簡便でありながら、現場において2年以上の連続浸漬寿命を有する。また、筐体内部に空隙が生じにくいいためサンプル水の逆流が起こり難く、加圧環境での正確な測定が可能である。さらに、液絡構造の工夫により低電気伝導率サンプルの安定な測定を実現している。本発表では 6155 電極の特殊な構造を活かした各種現場の課題解決について、既存電極との比較調査やフィールド測定事例を用いて紹介する。

キーワード：pH 電極、無補充電極、排水管理

原稿受付 2020.6.24

EICA: 25(2・3) 59-61

1. はじめに

pH は各種工場や浄水場、下水処理場の各プロセス、または排水の水質管理において非常に重要なパラメータである。工業用 pH 電極はこのような各種現場に設置され、その多くはサンプル水の pH を常時モニタリングしている¹⁾。しかし、現場において pH 電極はしばしば過酷な環境にさらされる。例えば、流通配管などの高いサンプル圧や流れの速いサンプルなどは pH の測定誤差や電極の早期劣化の原因となる。工業用 pH 電極は其中で長期間に渡って正確に測定できることを求められる。そのためには定期的に適切なメンテナンスを行う必要があるが、メンテナンスに要する人件費も pH 電極の運用費用に含まれる。したがって、耐環境性に優れ、かつ簡便かつ低頻度のメンテナンスで長期間使用できる pH 電極がユーザーから要望されている。

一般的な工業用の内部液補充型 pH 電極は比較電極部の内部液として KCl 水溶液が注入されている。内部液はサンプル水との導通部である液絡部より徐々に漏れ出すため定期的に補充する必要がある、その周期を延ばすためにはホルダ、またはホルダに取り付けたタンクに内部液を蓄える必要がある。その結果、ホルダが重くなるだけでなく、メンテナンス時には垂直を保っていなければ内部液が漏れ出てしまう。一方、多

くの無補充型 pH 電極は比較電極の内部に塩化カリウム (KCl) 水溶液を含有したゲルや保湿剤が充填されている。そのため、内部液の漏れ出しはほとんどなく、内部液の蓄えも不要であることから、ホルダは軽量、かつ部品点数が少なくなり、設置やメンテナンスがより簡便となる。しかしながら、浸透圧によるゲル内部へのサンプル水の侵入などの問題から、多くの無補充型 pH 電極の連続浸漬寿命は半年から一年であり、短寿命であることが課題であった。

そこで、我々は工業用無補充型 pH 電極 “6155” (以下 6155 電極) を開発した (Photo. 1)。6155 電極



Photo. 1 A photographic image of the industrial gel-filled electrode 6155

は前述した無補充型電極としての優位性に加え、①現場における長期使用（寿命）、②耐圧性、③流速のあるサンプルの正確な測定、の三点において既存の pH 電極と比較して優れた性能を有する。本稿では、6155 電極の構造について詳細に解説するとともに、その構造を活かした各種 pH 測定課題の解決について、既存電極との比較調査や実際のフィールド測定事例を用いて紹介する。

2. 現場における長期使用（寿命）

Fig. 1 はある素材工場の排水処理設備中和処理槽において、6155 電極および市販の海外メーカー製無補充型 pH 電極（電極 X）を一年間連続浸漬し、比較電極標準電位を当社製のダブルジャンクション型比較電極（2565-10C）を基準電極として定期的に測定したものである。6155 電極の非水溶性ポリマーゲルは飽和 KCl 水溶液を含有しており、標準電位は基準電極内部液の 3.33 mol/l KCl 水溶液に対して 0 mV 付近を示す。一方、標準電位は内部液の濃度や組成の変化、および内部液とサンプル水の導通部である液絡部の汚れや詰まりによって変動することが知られている。

本調査に用いた 6155 電極の標準電位初期値は 0 mV であり、1 年の浸漬期間中 ± 6 mV の間で変動していた (**Fig. 1** 実線部)。これは比較電極に起因する pH の変動が ± 0.1 以内であることを意味している。また、正負どちらか一方へのドリフト傾向は確認されなかった。一方、電極 X の標準電位は約半年間 6155 電極と同様に ± 6 mV で変動していたが、その後正方向へのドリフトが確認され、1 年後には約 60 mV (1.0 pH) 変化した (**Fig. 1** 点線部)。これはゲル中の KCl 水溶液が浸透圧によりサンプル水に置換され、濃度が薄まったためと考えられる。

6155 電極のポリマーゲルは非水溶性のアクリレートとメタクリレートの共重合ポリマーであり、結合性が強く耐薬品性に優れた特長を持つ²⁾。そのため、サンプル水による KCl 濃度の薄まり、または組成変化が起こりにくいものと考えられる。さらに、ゲル内部

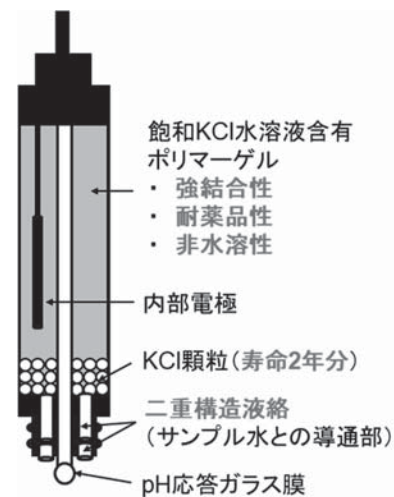


Fig. 2 A structural image of the 6155 electrode

には KCl 顆粒が添加されているため、多少のサンプル水が侵入しても KCl 濃度は飽和状態が保たれる (**Fig. 2**)。顆粒はポリマーゲルがサンプル水に接触すると徐々に溶解するが、その量は常温、常圧において 2 年以上の連続浸漬に耐えられるように設計されている。本現場でのフィールド測定は 1 年間であったが、他の現場（排水処理設備活性汚泥槽、重金属処理槽、放流槽）において、実際に 2 年以上の寿命を持つことが確認されている。

3. 耐圧性

前述したように、比較電極の内部は液絡を通じてサンプル水と繋がっている。内部液補充型の電極は、サンプル側から圧力がかかると電極内部へのサンプル水の逆流が問題となる。サンプル水の逆流は内部液の薄まりや組成の乱れを引き起こすため、正確な pH 測定を困難にする。この問題への対処法として、内部液をサンプル側に向けて加圧する方法がある。しかし、サンプル水の圧力は必ずしも一定ではないため、サンプル圧が規定の加圧値を上回った際には逆流を防ぎきれない。また、サンプル圧が加圧値を下回ると、流出量増大により内部液の枯渇が早くなり、メンテナンス周

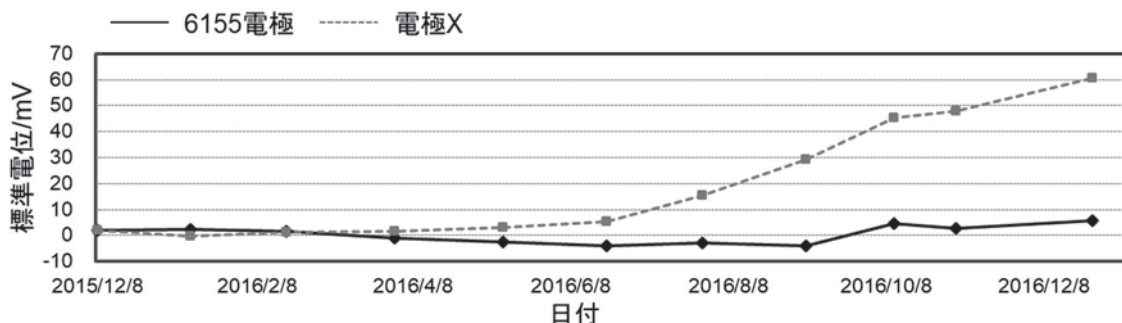


Fig. 1 Comparison of continuous measurement of reference electrode standard potentials in neutralization tank of wastewater treatment facility between the 6155 electrode and another gel-filled electrode

期が短くなるという課題がある。無補充型であっても、ゲルのサンプル水中への微量な溶け出しにより比較電極内部に隙間が生じれば、同様の問題が起こり得る。

6155 電極の比較電極には外部への溶け出しがほとんどない非水溶性のポリマーゲルが隙間なく充填されている。そのため、加圧環境下においてもサンプル水の逆流が起こりにくい。したがって、流通配管内などの圧力のかかる場所においても、内部液に関するメンテナンスを行うことなく、安定した pH 測定を長期間継続することが可能である。実際、6155 電極は 0.7 MPa (大気圧の約 7 倍) の耐圧性能を有している。また、フィールド試験においてサンプル圧 0.5 MPa の地下水 (地下 200 m) で 4 か月以上^{*}、耐圧仕様範囲外である 1.2 MPa (地下 300 m) においても 2 か月以上^{*}、比較電極に起因する pH 変動が ± 0.1 以内で測定可能であることを確認している。

^{*} 現場の使用期限により、電極が劣化する前に試験を終了した。

4. 低電気伝導率サンプルの正確な測定

一般的な pH 電極は流れの速い現場において測定値に誤差を生じる。これは毛細管内部を液体が移動する際に発生する流動電位に起因するものと想定されている (Fig. 3 上左)³⁾。流動電位は流れる液体の電気伝導率が低いほど顕著となるため、水道水やイオン交換水、環境水などの溶解イオンの少ないサンプル水を測定するには留意が必要である。

6155 電極の液絡部は一般的に用いられる多孔質セラミックに加え、接液部に多孔質ポリエチレン (PE) を組み合わせた二重構造となっている。こうすることで、PE 内部でサンプルの水流が緩和されるため (Fig. 3 上右)、低電気伝導率サンプル水においても流動電位を低減できる。実際に、水道水に相当する電気伝導率 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ のサンプル水を用いて、水流が有る場合と無い場合の pH 測定値の変動幅 (ΔpH) を補充型、無補充型を含む市販の 3 種の他社製 pH 電極と比較した。その結果、6155 電極の流量影響に起因する pH 変動幅は他種 pH 電極の 10 分の 1 以下であることが明らかとなった (Fig. 3 下)。また、液絡の汚れを適切に洗浄していれば、6155 電極は常圧条件下

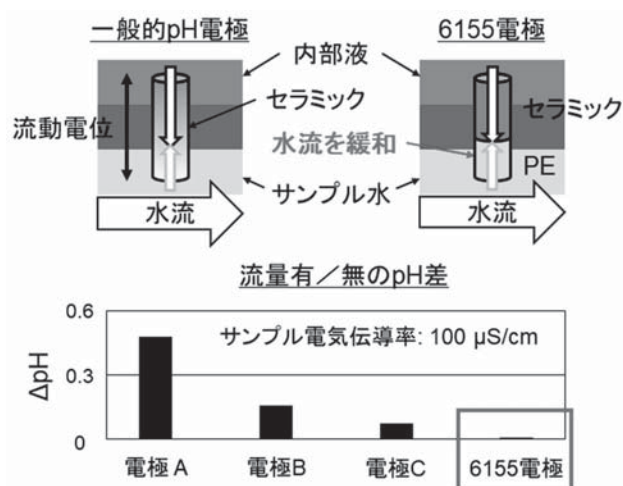


Fig. 3 Illustration images of liquid junction part, and pH difference with and without flow rate, in regard to general electrodes and the 6155 electrode

において電気伝導率 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ のサンプルを誤差 0.1 pH 以内で測定することが可能であった。

5. 結 論

工業用無補充型 pH 電極は、現場における内部液補充、およびそのための特殊なホルダやタンクなどの設備を必要としない。6155 電極はこの利点に加え、2 年以上の連続浸漬寿命を持つことから、簡便かつ少ない頻度のメンテナンスで長期間の使用が可能である。さらに、サンプル圧や流速に伴う測定誤差や劣化が起きにくいという点においても優れている。これらのことから、6155 電極は多種多様な現場において、pH 電極性能維持のためのメンテナンスにかかる時間やコストの削減、および劣化に伴う電極の交換頻度の削減に貢献することが期待される。

参考文献

- 1) 石井章夫, 松原裕樹, 西尾友志, 江原克信: EICA 環境システム計測制御学会, vol. 15, pp. 45-46 (2010)
- 2) 特開平 WO2015-115587
- 3) 大塚利行, 加納健司, 桑畑 進: ベーシック電気化学, 化学同人, pp. 83 (2004)