

〈研究発表〉

UV-LED を装備したセルフクリーニング pH 電極の開発とそのフィールド試験

西尾友志¹⁾, 高味拓永¹⁾, 橋本忠範²⁾, 石原 篤²⁾

¹⁾ ㈱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)

²⁾ 三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻
(〒514-8507 三重県津市栗真町屋町1577 E-mail: hasimoto@chem.mie-u.ac.jp)

概要

酸化チタン (TiO₂) をコーティングした支持管内部に小型 UV-LED を装備した自己洗浄機能を有する pH 電極を開発した。その電極の比較電極には、さらなるメンテナンス負荷低減のために透明性が高い非水溶性のゲルを用い、KCl 溶液の補充を不要とした。フィールド試験は、効率的に洗浄効果を検証できる微生物処理槽とし尿処理場にて行った。その結果、微生物処理槽では手作業による洗浄を行わずに3ヶ月間清潔に保たれた。し尿処理場において1か月浸漬試験を行った結果、同様に電極が清潔に保たれ pH7 における変動は約 0.03 pH であった。一定期間においてメンテナンスフリー化を実現した。

キーワード: pH, ガラス電極, セルフクリーニング, TiO₂, UV-LED, メンテナンスフリー

原稿受付 2021.6.25

EICA: 26(2・3) 107-111

1. 緒言

1906年に pH 応答ガラスの応答原理が報告されてから、100年以上が経過した¹⁾。これまで、pH 応答ガラスは、感度、寿命などの性能向上や用途に応じて組成改良がなされてきた²⁻⁹⁾。しかしながら工業用途では、性能や化学耐久性のほか、電極が長期間にわたりサンプルに浸漬されるので、現在でも経時的な汚れが課題として残っている。汚れに対する代表的な対処は、作業員による電極の洗浄や校正などの定期的なメンテナンスであるが、メンテナンスに伴うコストや技術継承、安全上のリスクが大きいという問題がある。また定期的なメンテナンスを軽減するために洗浄機や自動校正機能を有する装置が市販されているが、設置場所の確保や設置費用など多くの投資を必要とするなどの問題もある。

自己洗浄機能を有するチタノリン酸塩 pH 応答ガラスは、我々によって既に提案されている¹⁰⁾。ガラス電極材料そのものを検討していたが、実用には時間がかかることが予想されたため、有機物汚れに対して光触媒の効果を利用した自己洗浄機能を有する電極を提案した。その電極は、pH 応答ガラスや液絡部へ酸化チタンがゾル・ゲル法によってコーティングされており、電極内部に UV-LED が内蔵されている電極である¹¹⁻¹³⁾。

しかしながら、その電極は応答ガラス周囲を防汚できなくなったものの、比較電極用の KCl 溶液を

補充するために現場へ向かう必要があることや、汚れの種類によっては液絡セラミック内部まで UV が届かないため、液絡部の詰まりをしばしば生じることがあった。そこで本研究では KCl 溶液の補充の負荷や液絡部の汚れによる詰まりを低減するために、非水溶性ゲルとオープンジャンクションの液絡を用いたより実用性が高い無補充型の自己洗浄が可能な pH 応答ガラス電極の開発を試みた。開発した電極は、基本性能評価だけでなく、実際に生活排水の微生物処理槽とし尿処理の処理槽にて防汚効果とメンテナンス周期延長の可能性についても確認した。

2. 実験方法

2.1 セルフクリーニング pH 電極の作製

支持管は従来の電極である 6101 電極をもとに作製した。その支持管の液絡にはセラミックの代わりに貫通口を2個開けた。酸化チタンのコーティングは、ゾル・ゲル法を用いた。コーティング方法や焼成方法は既報の通りである¹²⁾。工業用無補充型 6155 電極 (堀場アドバンスドテクノ製) と同様の飽和 KCl 溶液を含むアクリレートとメタクリレートの共重合体のゲルをその酸化チタンをコーティングした支持管へと充填した¹⁴⁾。そのゲルには、内部液の寿命を得るために KCl の顆粒を含有させた。Fig. 1 に作製したセルフクリーニング電極の写真を示す。電極の全長は約 20 cm、支持管の径は 17.5 mm であり、TiO₂ のコーティング

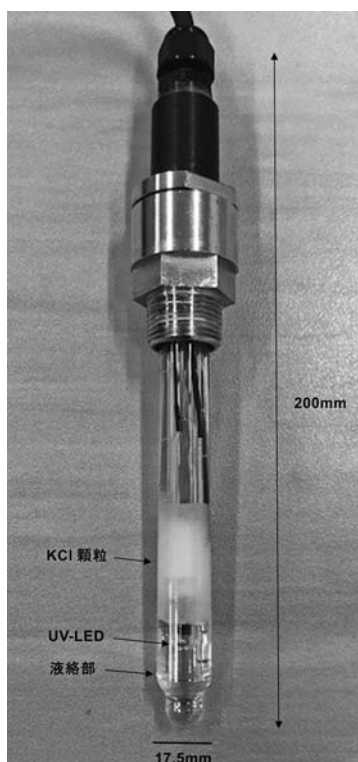


Fig. 1 Picture of assembled self-cleaning electrode

部は、応答膜先端から約 40 mm とした。今回は落とし込みや配管に直接挿入できるように SUS 製の NPT3/4 のねじを持つ構造とした。

2.2 セルフクリーニング pH 電極の性能評価

(1) pH 電極としての基本特性評価

電極の基本性能評価は、pH4.01, pH6.86, pH9.18 の標準液および KCl 溶液によって調べた。pH 標準溶液 (pH=4, 7, 9) は、粉末 #150-4, #150-7, #150-9 (堀場アドバンスドテクノ製) をイオン交換水に溶解して調製した。3.33 mol/L の KCl 溶液は、#300 (堀場アドバンスドテクノ製) を用いた。また、塩基性水溶液及び酸性水溶液は、それぞれ 0.01 mol/L の NaOH 水溶液と 0.01 mol/L の HCl 水溶液 (両方ともナカライテスク(株)製) を用いた。これらの標準溶液は、恒温水槽により 25 °C に保った。作製した電極を、pH 計 F-74 (堀場アドバンスドテクノ製) に接続して電位を測定した。これらを用いて不斉電位、感度、液間電位を調べた。

ネルンストの式より溶液の温度が 25°C の時、1 pH あたり理論起電力は 59.16 mV となる。更に 2 種類の標準溶液をそれぞれ a, b とすると、感度は以下の式のように示される。

$$\text{Sensitivity } (a-b) (\%) = \frac{-100F(E_b - E_a)}{2.3026RT(pH_b - pH_a)}$$

ここで、 E_a と E_b は、比較電極を基準として生じた

それぞれの測定液 a, b の起電力であり、 R は気体定数 8.3145 J/K·mol, T は絶対温度 (K), F はファラデー定数 96485 C/mol である。不斉電位は、標準溶液 pH 7 を測定したときの起電力とした。

今回新規に採用する非水溶性内部ゲルと比較電極の液絡 (オープンジャンクション $\phi 0.6$ の貫通口 2 か所) の性能を評価するため、前述の標準液を用いて液間電位の測定を行った。液間電位測定における比較電極は、Ag/AgCl 電極ダブルジャンクションスリーブ型 #2565-10C (株堀場アドバンスドテクノ製) を用いた。#2565 を基準としてセルフクリーニング電極の比較電極 (Ag/AgCl) との電位差を各標準液にて測定した。

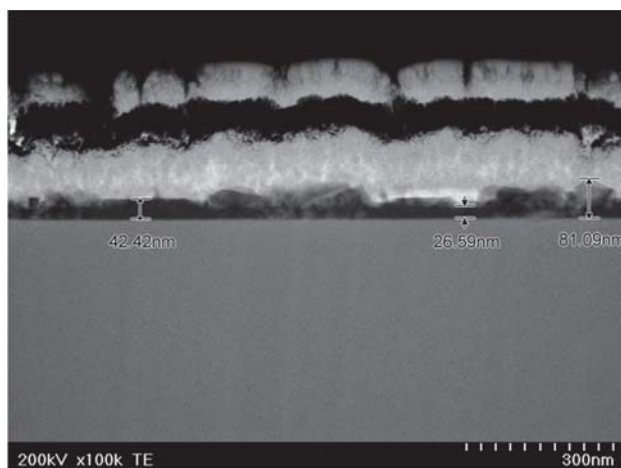
(2) 実試料におけるセルフクリーニング機能の評価法

現場の試験は、pH 変換機 (HP-200: 堀場アドバンスドテクノ製) を用いて行った。現場は生活排水の微生物処理槽 (曝気槽) 及びし尿処理槽で行った。し尿処理場の現場では、本電極のほかに市販の 6155 電極 (堀場アドバンスドテクノ製: KCl 無補充タイプ) をリファレンスとして設置した。これらの電極は表面の状態観察、標準液を用いた基本性能確認を所定の周期で行った。

3. 結果と考察

3.1 無補充型セルフクリーニング pH 電極の基本性能の評価

Fig. 2 のように、 TiO_2 でコーティングした応答性ガラス膜は透明である。はじめにこの膜厚の測定を行った。試料は、プレパラートに TiO_2 を同様の手順でコーティングしたものを用いた。STEM (日立製 HD-2000) で観察したときの写真である。試料は表面を保護した後、FIB (集束イオンビーム装置: 日立製 FB-2100) にて加工し、ガラス断面を作製した。観察は、電圧 200 kV, 100,000 倍の条件で行った。最



Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2020 BUNSEKI KAGAKU

Fig. 2 TEM image of TiO_2 coated membrane; sectional view

Table 1 Standard property of the self-cleaning pH electrodes

	Measurement solution	Average	Sigma (σ)
Asymmetric potential (mV)	pH 7	-37.5	18.3
Sensitivity: (%)	pH 4-pH 9	98.4	1.0
Liquid junction potential (mV)	0.01 M HCl	3.7	1.1
	pH 4	0.3	1.3
	pH 7	2.2	1.5
	pH 9	2.7	0.7
	0.01 M NaOH	2.4	0.4

下部はガラス部であり，その上の黒い層がTiO₂膜である。その上部は加工するための保護膜である。膜厚は約27~81 nmであった。

Fig. 2の電極内部にあるLEDのUV光は，pH応答ガラス膜を通り，外側のTiO₂コーティング膜を照射する。UVの強度が表面近傍でどのくらいの照度を有するかを確認するために，照度計(ケニス(株)製: YK-37UVSD)を用いてUV光強度を測定した。その結果，支持管液絡部付近で光触媒として機能するのに十分な約2.0 mW/cm²を示した。測定溶液中には，微粒子やUVを吸収する化合物を含むことや，汚れが一度応答膜に付着するとUV光がTiO₂へ照射されなくなるため，支持管内部からのUV照射は，外部からの照射よりも効果的である。

Table 1にセルフクリーニングpH電極の基本性能を示す。電極は合計7本作製した。測定値はそれらの平均値と偏差を示す。pH6.86における不斉電位は，7本の平均で約-37 mV (約0.6 pH) のシフトが見られたが，通常の工業用途のpH電極では校正が可能な範囲であった。既報にてTiO₂をコーティング回数が増すにつれて不斉電位が増加することを報告しており¹²⁾，今回もほぼ同様の結果であった。pH4.01と9.18間の感度は，95%以上を維持し，問題なく校正できる範囲であった。

比較電極の液間電位は，pH標準液7，標準液4，標準液9では平均値がそれぞれ2.2 mV，0.4 mV，2.7 mVであった。また0.01 mol/L塩酸と0.01 mol/LのNaOH溶液では，それぞれ3.7 mVと2.4 mVであった。これらの溶液においては，約3 mV (約0.05 pH)であり，現行の電極とほぼ同程度であり，校正や測定には影響を及ぼさないと考えられる。これらの結果は，TiO₂をコーティングした作用電極，新規のゲルと液絡を採用した比較

電極ともに実用として適用可能であることを示す。

基本性能が確認されたので，実際にガラス部の防汚効果と液絡部の汚れを検証するためにフィールド試験にて防汚効果を確認した。

3.2 無補充型セルフクリーニング電極のフィールドテスト

(1) 生活排水微生物処理槽における実装試験

生活排水微生物処理槽(曝気槽)にてIn-situ試験を行った(**Fig. 3(a)**)。この現場は微生物や汚泥の付着が激しい現場であり，超音波洗浄機を設置するか，週に1度程度の手洗浄が必要な現場である。1か月毎に電極の性能比較を行った。

Fig. 3 (b), (c)に設置3ヶ月後のUV点灯なしの電極と電極とLEDを点灯させたセルフクリーニングpH電極との比較写真をそれぞれ示す。この現場にお

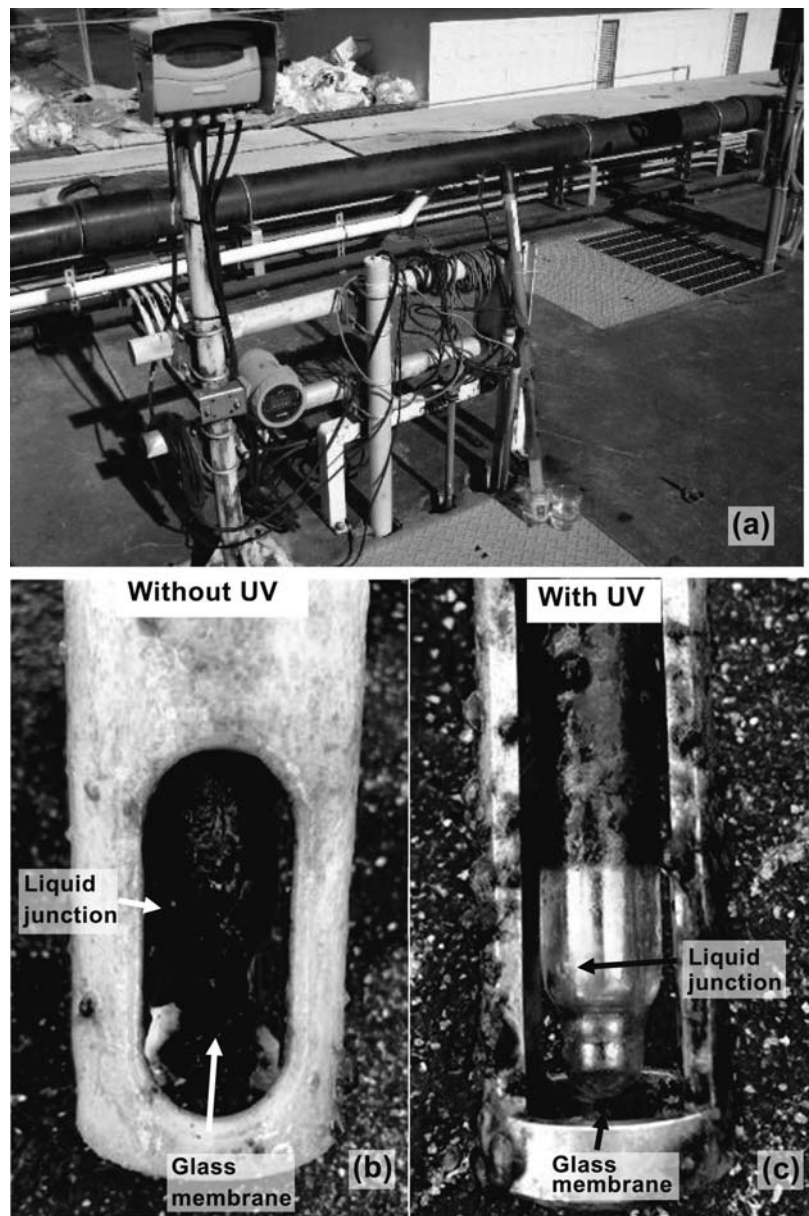


Fig. 3 Pictures of (a) installation site of aeration tank: (b) the UV-Less after 3 months: (c) the Self-Cleaning pH electrode after 3 months

いて、LED 点灯なしの電極は、汚泥やバイオフィルムで覆われた。一方、UV 連続照射下でのセルフクリーニング pH 電極は、ガラス膜及び液絡部周辺に汚れの付着が見られず、清浄を維持した。

3 か月目では設備の異常が生じ、電極の性能の確認ができなかったため、2 か月目での UV 点灯なしの電極と UV 点灯させた電極の標準液による性能確認結果について述べる。pH4 と pH9 間の感度は、試験前ではほぼ 98% であったが、2 か月後では、それぞれ 81.4% と 92.3% となった。UV 点灯した電極は 92% 以上を維持した。不斉電位 (pH7) は、それぞれ 0.45 pH と 0.25 pH を示した。セルフクリーニング電極の感度維持と不斉電位の変動を抑える効果が得られた。

これらの結果は、セルフクリーニング pH 電極がメンテナンス周期を長くできることや、より正確な pH 値を提供する可能性を有する。

(2) し尿処理槽における実装試験

し尿処理槽にて In-situ 試験を行った。この現場は、微生物や試料の付着が激しい現場であり、2 週間に 1 度手洗浄を行っている現場である。Fig. 4(a) に示すようにサンプリングタンクに電極を挿入して計測するようになっているため、洗浄機の設置が難しい現場である。

Fig. 4(b), (c) に設置 1 ヶ月後の従来の pH 電極 6155 とセルフクリーニング pH 電極との比較写真をそれぞれ示す。この現場において、従来の pH 電極 6155 は、作用極や筐体部分への汚れの付着は見られないが、比較電極の液絡部周囲が茶褐色の汚れで覆われていた。一方、UV 連続照射下でのセルフクリーニング pH 電極は、応答性膜及び筐体部分の他、液絡部周辺に汚れの付着が見られず清浄を維持した。

次に 1 か月目での pH 電極 6155 とセルフクリーニング pH 電極の標準液による性能確認結果について述べる。pH4 と pH9 間の感度は、試験前ではほぼ 98% であった。1 か月後では両者とも約 97% とあまり変化は見られなかった。一方、不斉電位 (pH7) は、それぞれ 0.12 pH と 0.03 pH を示した。セルフクリーニング電極の不斉電位の変動は 1/4 であった。この差は、液絡部周囲の汚れによると考えられる。この現場では 3 か月でも 0.1 pH 程度の変化と推測され、メンテナンス周期や校正周期を 3 倍以上にできる可能性がある。

以上からセルフクリーニング電極を用いるメリットとしては、次の点が挙げられる。例えば、汚れが激しくメンテナンス回数が多い場合、複数箇所設置している場合、危険な作業現場、遠隔地に現場がある場合がある。それらの作業周期を 2 倍以上にすることで、移動・作業工数削減や作業者の安全性確保が挙げられる。その他工数削減以外にも標準液や洗浄液などの試薬低減、正確な測定、エラー頻度の低減、安心感などの付

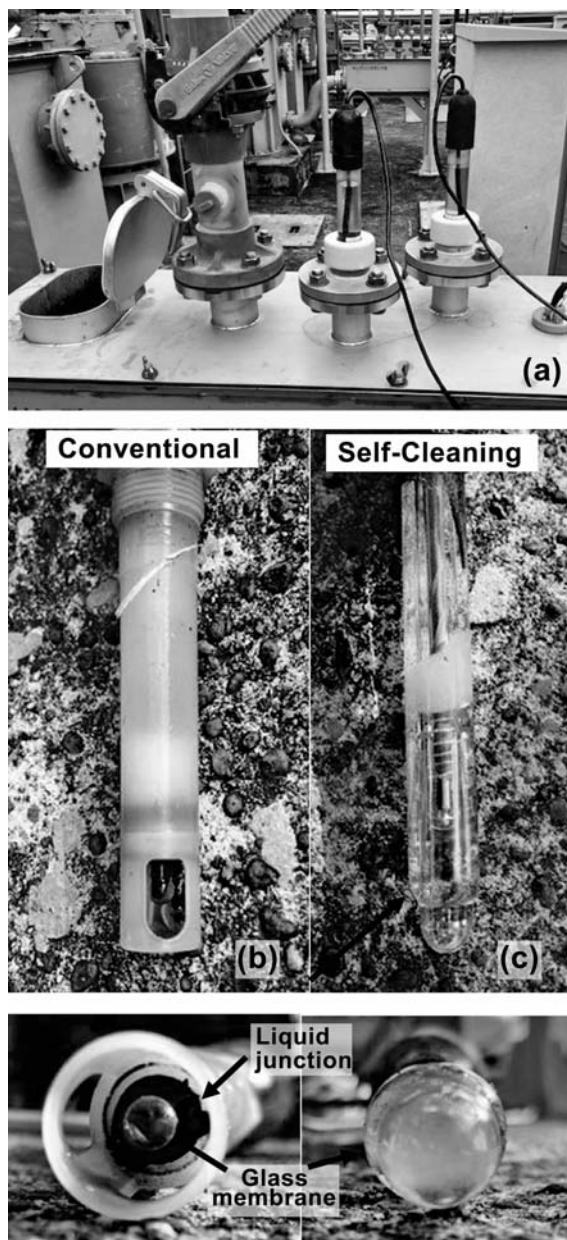


Fig. 4 Pictures of (a) installation site of manure processing sampling tank : (b) conventional 6155 after a month : (c) the Self-Cleaning pH electrode after a month

加価値もあると考えられる。

4. ま と め

本研究では、KCl 溶液無補充型のセルフクリーニング pH 電極を提案した。この電極は、生活排水の微生物処理槽やし尿処理槽などの有機物の汚れを生じやすい現場において一定期間でのメンテナンスフリーを実現した。しかしながらこれらは一例であり、その他の油分、有機化学物質やたんぱく質を含むサンプルなど、汚れの激しい現場での洗浄効果についてさらなる検証が必要である。メンテナンス負荷低減とより正確な pH 測定を提供するために引き続きフィールド試験を行う予定である。セルフクリーニング電極の製品化に

向けて、開発を進めて行きたいと考えている。

参考文献

- 1) M. Cremer: Ueber die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Electrolytketten, Z. f. Biology, Vol. 47, pp. 562-608 (1906)
- 2) Anatolii A. Belyustin: The centenary of glass electrode: from Max Cremerto F. G. K. Baucke, J Solid State Electrochem, Vol. 15, pp. 47-65 (2011)
- 3) T. Hashimoto, M. Hamajima, H. Ohta, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio: Fe₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses as lithium-free nonsilicate pH responsive glasses - Compatibility between pH responsivity and hydrophobicity, Materials Reserch Bulletin, Vol. 50, pp. 385-391 (2014)
- 4) T. Hashimoto, F. Murayama, M. Nakao, H. Nasu, A. Ishihara and Y. Nishio: Drastic Dependence of the pH Sensitivity of Fe₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ Hydrophobic Glasses with Composition, Materials, Vol. 8, pp. 8624-8629 (2015)
- 5) Y. Nishio, Y. Iwamoto, M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki and S. Kaneco: Application of lithium-silicate based oxynitride glass into pH-responsive glass for improvement of responsibility and stability, Studies in Science and Technology, Vol. 4-2, pp. 185-187 (2015)
- 6) 西尾友志, 岩本恵和, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: Y₂O₃とSc₂O₃添加による pH 応答ガラスの開発, 分析化学誌, Vol. 64, pp. 519-526 (2015)
- 7) 西尾友志, 岩本恵和, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: ランタノイド希土類元素添加によるアルカリ用 pH ガラス電極の作製及びその耐久性の評価, 科学・技術研究誌, Vol. 4, pp. 47-52 (2015)
- 8) 西尾友志, 岩本恵和, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: ランタノイド希土類元素添加によるアルカリ用 pH ガラス電極の作製及びその耐久性の評価, 分析化学誌, Vol. 65, pp. 267-273 (2016)
- 9) 西尾友志, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木透, 金子聡: 4, 5, 6 族金属酸化物添加ガラス電極の pH 応答性及び耐久性評価, 科学・技術研究誌, Vol. 7-1, pp. 1-4 (2018)
- 10) T. Hashimoto, M. Wagu, K. Kimura, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio, and Y. Iwamoto: Titanophosphate glasses as lithium-free nonsilicate pH-responsive glasses, Materials Research Bulletin, Vol. 47, pp. 1942-1949 (2012)
- 11) Y. Nishio, T. Muroga, T. Hashimoto, and A. Ishihara: ISA Analysis Division, Development of Self-Cleaning pH Electrode Coated with Titanium Oxide (TiO₂) and Its Photocatalytic Activity, **2**-(2), (2018).
- 12) 西尾友志, 室賀樹興, 橋本忠範, 石原篤: 酸化チタン (TiO₂) をコーティングしたセルフクリーニング pH 電極の開発とその光触媒活性, EICA 環境システム計測制御学会, Vol. 23, 2/3 合併号 pp. 69-74 (2018).
- 13) 西尾友志: pH 応答ガラス電極の安定性及び機能性向上に関する研究, 分析化学誌, Vol. 69, 7/8 合併号, pp. 385-397 (2020)
- 14) 木下隆将, 伊東裕一, 西尾友志, 室賀樹興: 工業用無補充型 pH 電極 “6155” の測定事例紹介, EICA 環境システム計測制御学会, Vol. 25, 3/4 合併号 pp. 59-61 (2020).