

Li ガラス電極による pH 特性

pH Characteristics of Lithium Glass Electrodes

斎 藤 致 種* 人 見 男 胤**
Yoshitane Saitō Otane Hitomi

内 容 梗 概

Li ガラス中のアルカリとシリカ成分の配合比を変えた4種類の Li ガラスを試作し、これら成分比の異なったガラスを用い、電極としての常温特性、経日変化、高温加熱処理による劣化などについてしらべた。なお内部基準液の組成を異にしたものについても比較検討したところ種々興味ある結果を得た。

1. 緒 言

Perley⁽¹⁾により Li 系ガラスがガラス電極としてきわめてすぐれていることが立証されて以来、今日では一部の特殊用電極を除き、ほとんどが従来の高 Na 系（たとえば Corning 015 ガラス）に代ってこれに置き換えられた。しかもその後いろいろ改良され、当初のものと比較して特性は数段と向上されてきた。もちろんガラス電極としての実用上の優劣は、ガラス電極の本質がきわめて難解なものだけに、単にガラス材だけでは決まらず、電極の構造および工作上の技術に負う点が多大なことはいうまでもない。

筆者らは電極膜のガラスの組成、主として成分中のシリカとアルカリの配合比の相違による諸特性について実験したのでその大要を紹介する。

2. 実 験 方 法

実験は下記の条件にもとづいて行った。

2.1 pH の測定方法

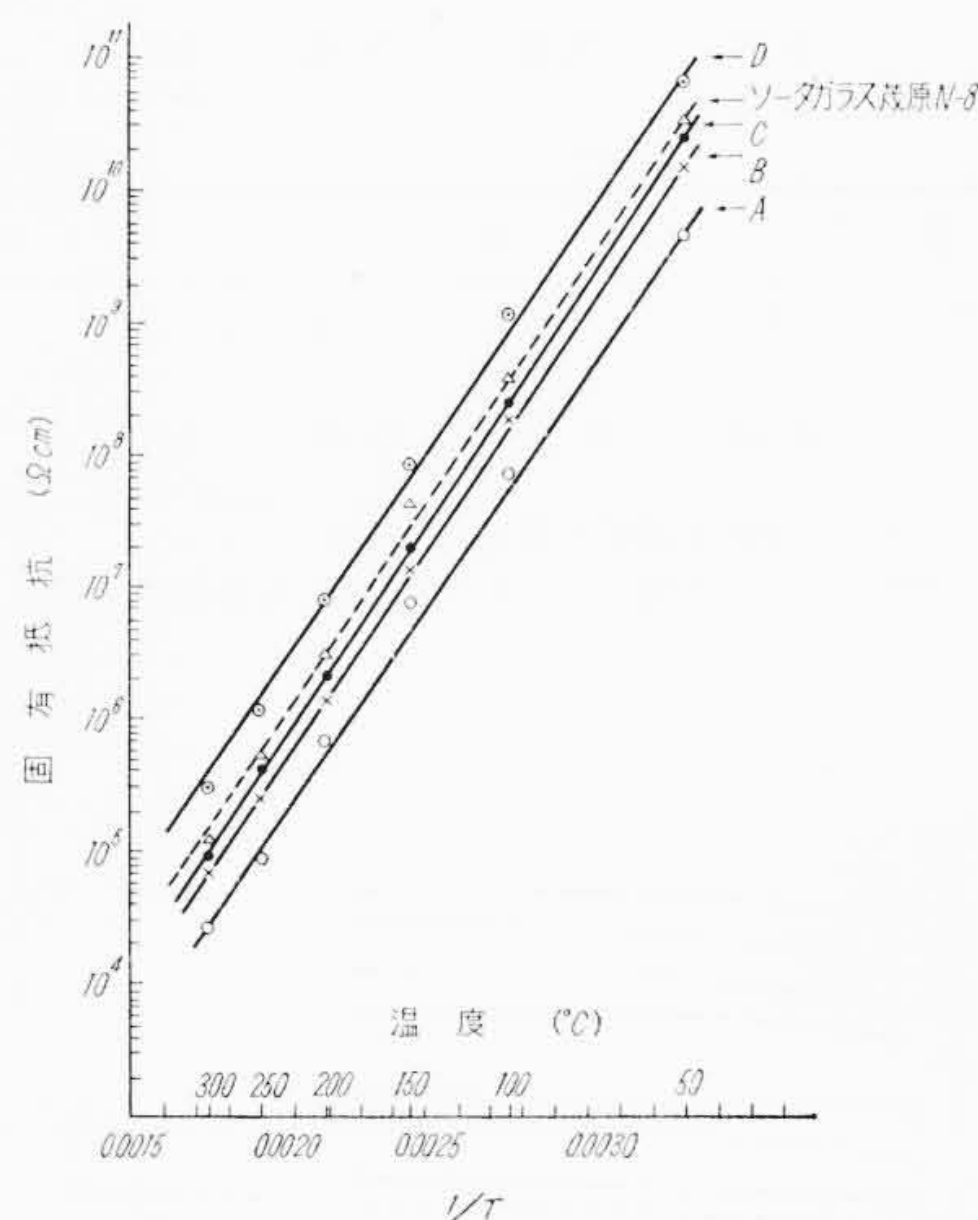
UX54 を用いた自家製の真空管電位差計を用い、飽和塩化カリ比較電極と組み合わせ、標準緩衝液について測定した。標準緩衝液は、A. S. T. M. に規定された4種のほか、アルカリ側の溶液としては Sørensen のグリコール——食塩——苛性ソーダ系溶液を用い、さらに強酸、強アルカリの pH 基準液としては塩酸、硫酸、硝酸、苛性ソーダ、苛性カリなどの溶液を用いた。各基準液の pH (25°C) と組成を第1表に示す。

2.2 ガラス膜材の組成

実験に使用したガラスはすべて Li 系で稀有元素を混入したものであるが、第2表に示すようにアルカリとシリカの混入比を変えた4種類のものについて実験した。便宜上 A. B. C. D. 電極と分類し、後者ほどシリカの含有比が大きくなるものとする。

2.3 ガラス電極

前記ガラスを用い A 電極のみは内部基準液を磷酸塩と



第1図 試作ガラスの温度と固有抵抗との関係

硼酸塩の2種類のものを作り、ほかのB. C. D 電極は硼酸塩のみを使った。なお内部電極はすべて甘汞電極形を用い、電極の外管は日立製作所茂原工場製の鉛ガラス (p-10) の外壁をシリコン処理して使った。また比較のため使った Corning 015 のガラス膜のものについては内部基準液に磷酸塩溶液を用いた。

2.4 内部基準液

磷酸塩溶液は高温においてガラス面を白化させるので比較のため Palitzch の硼酸塩緩衝溶液⁽²⁾を用いた。

以上の条件のもとに

- (1) ガラスの電気抵抗
- (2) 室温における特性
- (3) 高温による劣化、などにつき種々の実験を行った。

3. 結果 と 検 討

3.1 試作ガラスの電気抵抗

各種ガラスの温度と固有抵抗との関係は第1図のとおりである。すなわちアルカリ成分の多いほど電気抵抗は小さい。

これらのガラスによる電極膜の抵抗は、おおむねその

* 日立製作所多賀工場

** 日立製作所日立研究所

第1表 各種基準緩衝液の組成とそのpH*
(1) 酸類**

試薬	種類 濃度(N)	塩酸					硫酸			硝酸			
		0.5	1	2	3	4	4	10	17.5	1	2	3	4
pH		0.42	0.1	-0.26	-0.60	-0.86	0.17	-0.79	-1.46	0.14	-0.20	-0.43	-0.64

(2) ASTM 緩衝液***

試薬	0.1N 塩酸	0.05M-酸性フタル酸カリ	0.025M-第一磷酸カリ 0.025M-第二磷酸ソーダ	0.01M-硼砂
pH	1.10	4.01	6.86	9.18

(3) Sørensen*** 緩衝液

試薬	x0.1M-グリコロール・食塩+y0.1N-苛性ソーダ											
pH	9.20	9.53	9.96	10.30	10.88	11.12	11.36	11.89	12.18	12.45	12.63	12.74

(4) アルカリ類**

試薬	種類 濃度(N)	苛性ソーダ						苛性カリ					
		0.1	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0
pH		12.84	13.54	13.83	14.01	14.26	14.55	12.90	13.61	13.95	14.17	14.39	14.74

* いずれも25°Cの値のみ示した

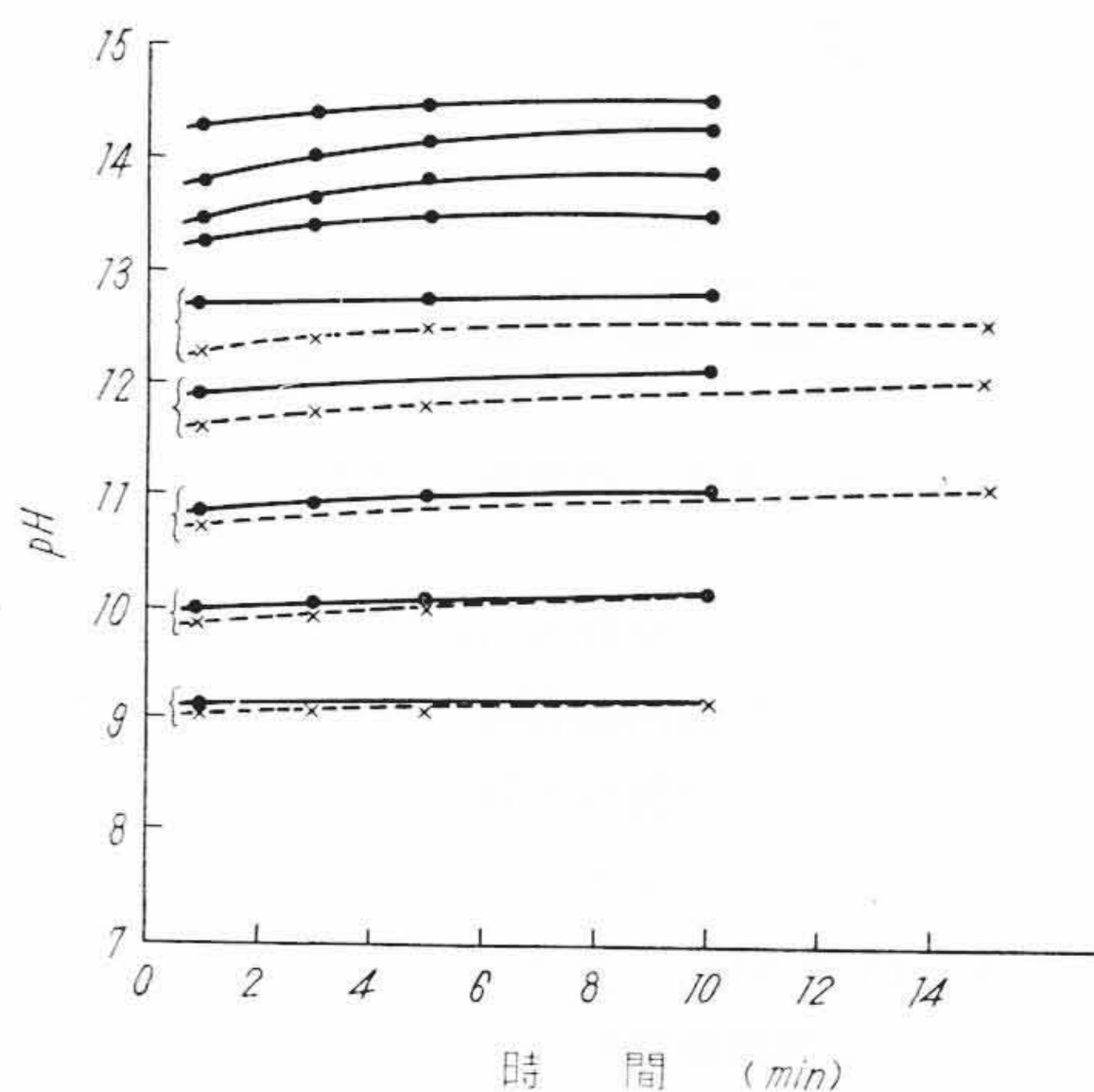
*** xとyの値については文献(2)を参照のこと

** 酸アルカリについては活量係数よりの計算値である

第2表 各種ガラスの組成

(モル%で示す)

成分	SiO ₂	LiO ₂	Cs ₂ O BaO La ₂ O ₃
ガラスの分類			
A	63%	28%	A, B, C, D とともに略一定の量
B	65%	26.2%	
C	68%	23.3%	
D	68%	18.7%	



—●— 製作直後
 -×- 100°C, 200時間劣化試験後
 { : それぞれ同一液についての測定値
 (アルカリ側の場合)

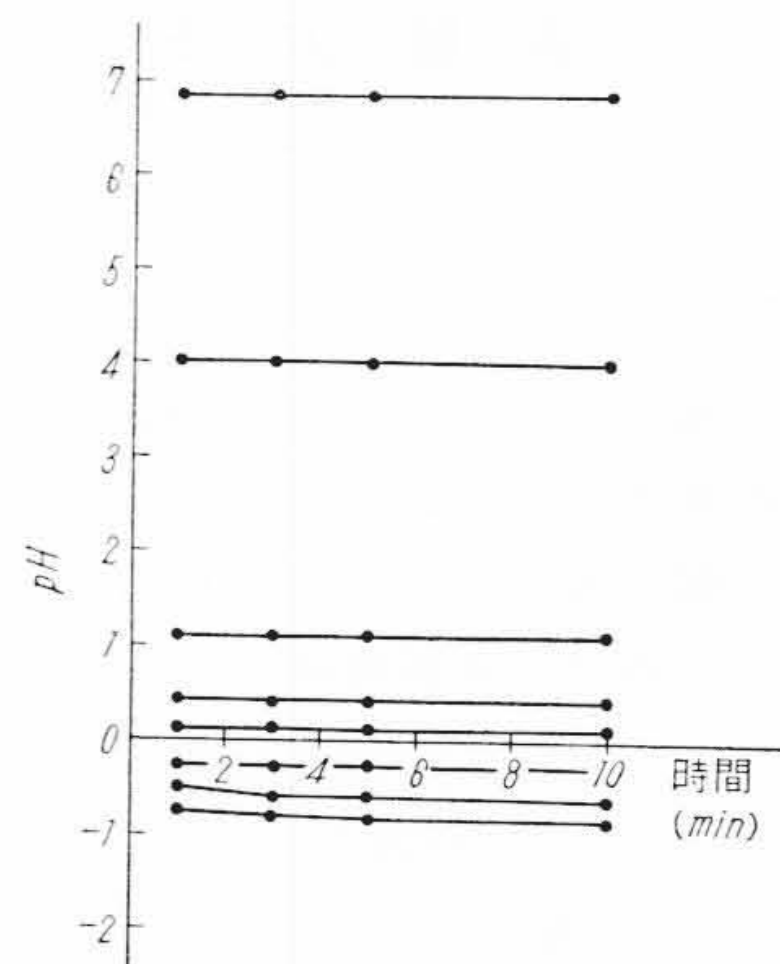
第2図 pH測定時の時間的おくれ

固有抵抗に比例し、A電極の場合は室温において100MΩ前後であるが、Dの場合は1,000 MΩのけたであり、室温での測定は困難となる。しかし60°C付近ではほぼ室温におけるA電極程度となる。

3.2 室温における特性

3.2.1 A電極の一般的特性

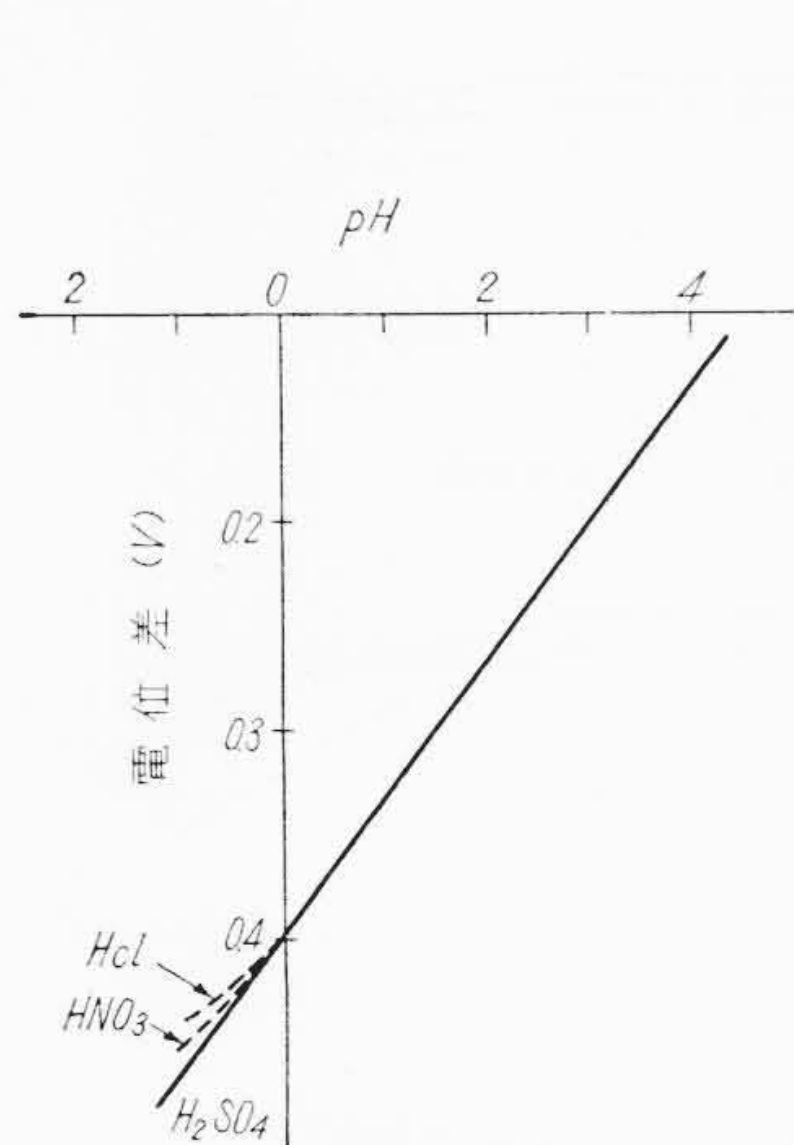
あらかじめ蒸留水中に一昼夜以上保存したガラス電極を前記の基準液に浸した場合の指示時間的おくれは、たとえば第2.3図に示すとおりである。なおこの図には劣化試験後の値も同時に示してあるが、これに



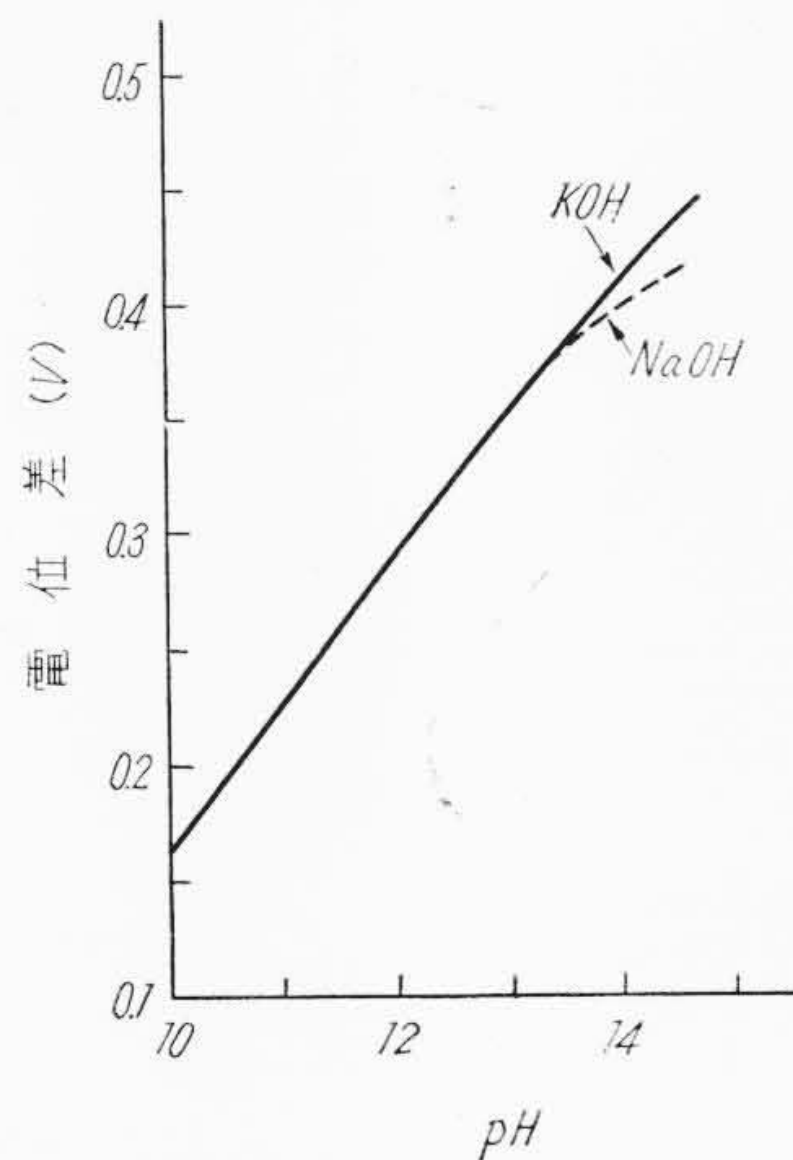
(酸性側の場合)

第3図 pH測定時の時間的おくれ

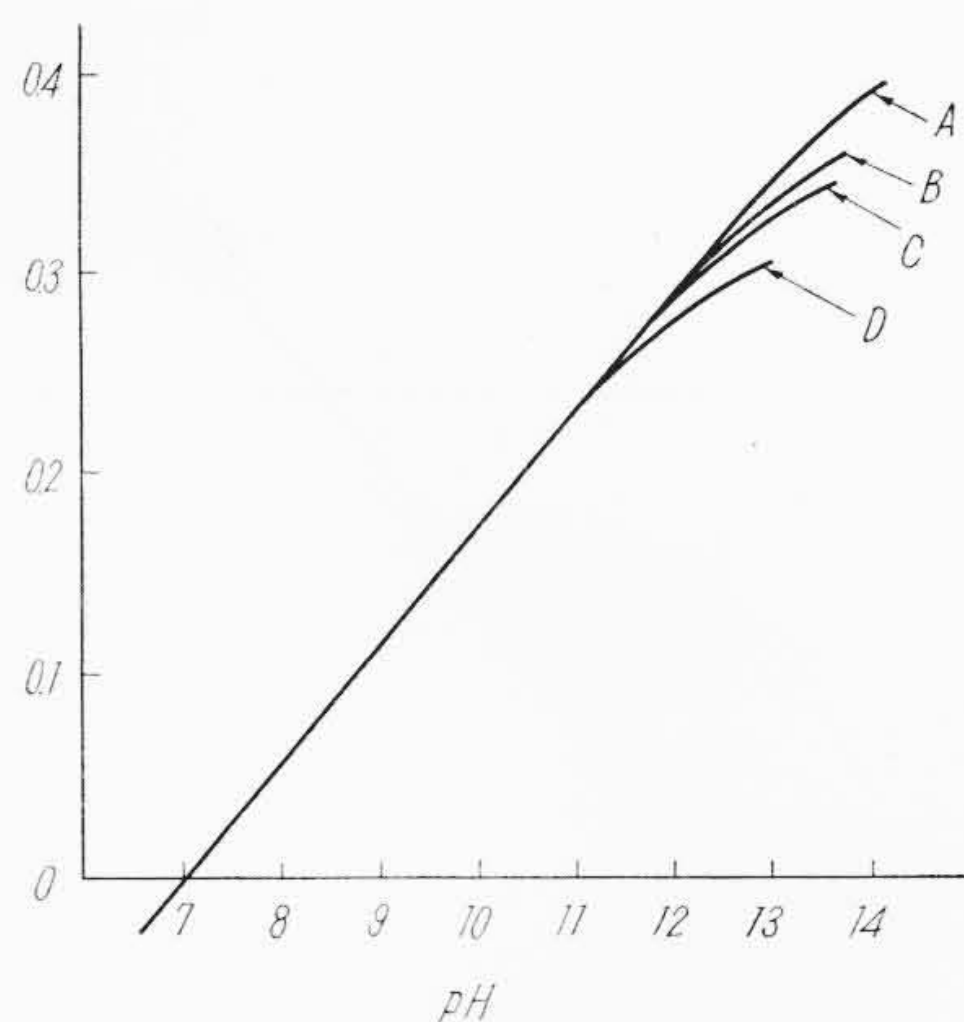
については後に述べる。この結果から pH 7 付近が最もおくれは少なく、強酸、強アルカリになるほど大きくなるが、特にアルカリ側の方が長時間を要している。Li電極ではこのような場合にははじめ平衡値よりも過剰な値を示し、時間とともに一定値に達するともいわれているが⁽³⁾、本実験では時間とともに漸近する結果を示した。この差異については詳細に検討できな



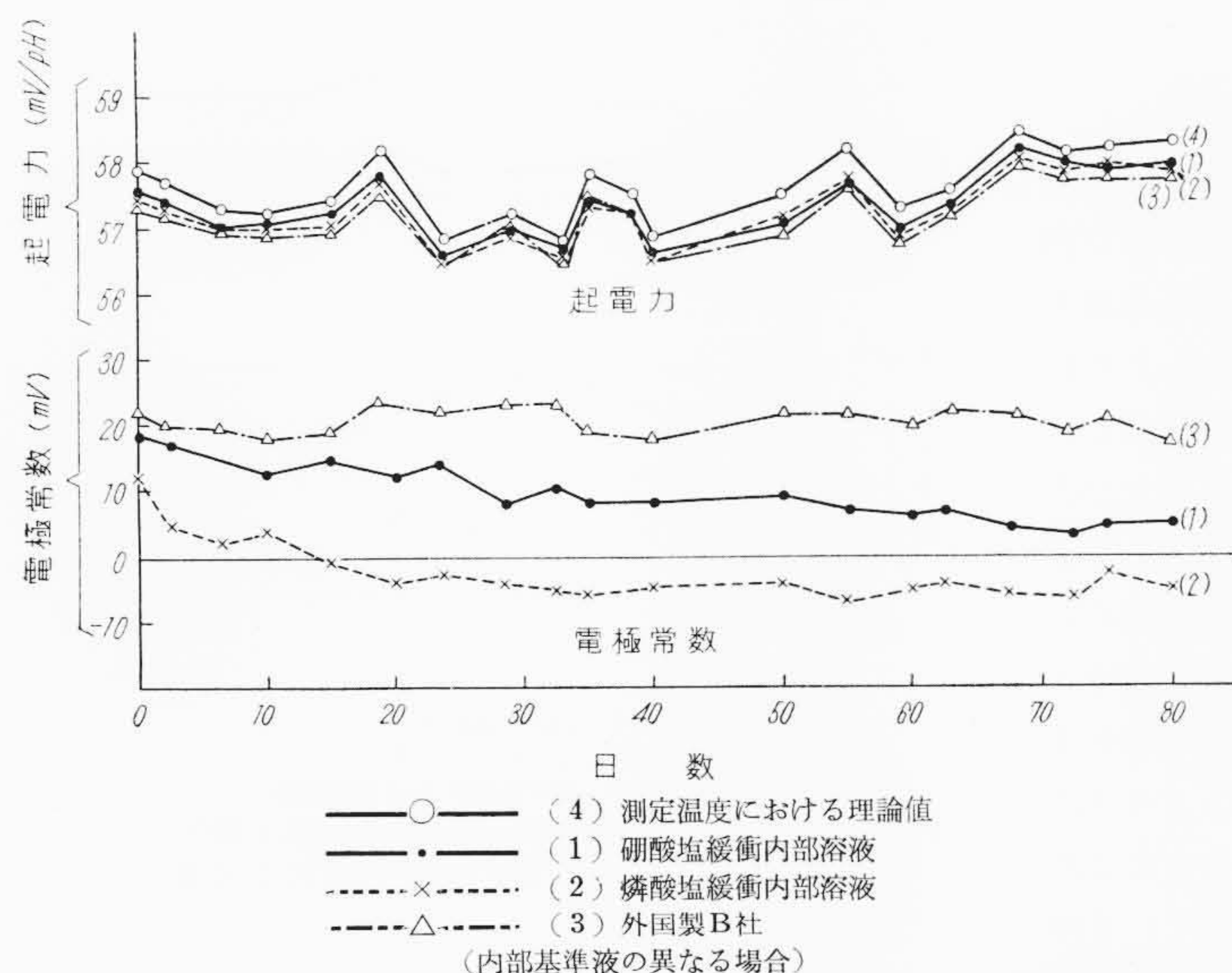
第4図 酸誤差



第5図 アルカリ誤差



第6図 組成別電極のアルカリ誤差



第7図 電極起電力および電極常数の変化

った。

直線性は常温では 0~13.5 pH まで測定可能であるが、同一組成のガラスで、膜厚が厚くなれば、すなわち電気抵抗が大きいものは幾分範囲がせまくなるようである。

なお pH 1 以下および 13 以上では酸、アルカリとも 0.1N 以上の高濃度であり、このような領域では中和滴定によって測定する方が实际的であろう。

3.2.2 酸誤差

基準液として塩酸、硫酸、および硝酸を用いた場合の酸誤差の実測値を第4図に示す。これによれば誤差の少ないものは硫酸で、つぎに硝酸、最も大きいのが塩酸であり、陰イオン半径の大きいものほど誤差は小さい。

3.2.3 アルカリ誤差

苛性カリと苛性ソーダの水溶液を用いた場合のアルカリ誤差の実測値を第5図に示す。この場合も陽イオン半径の大きい苛性カリの方が苛性ソーダよりも小さくあらわれた。いずれにしても直線部分は pH 13 付近までである。なお参考のためシリカ成分の多い B. C. D. 電極のアルカリ誤差を第6図に示す。この結果によるとアルカリ誤差はシリカの増大とともに大きくなる傾向が見られる。

3.2.4 特性の経日変化

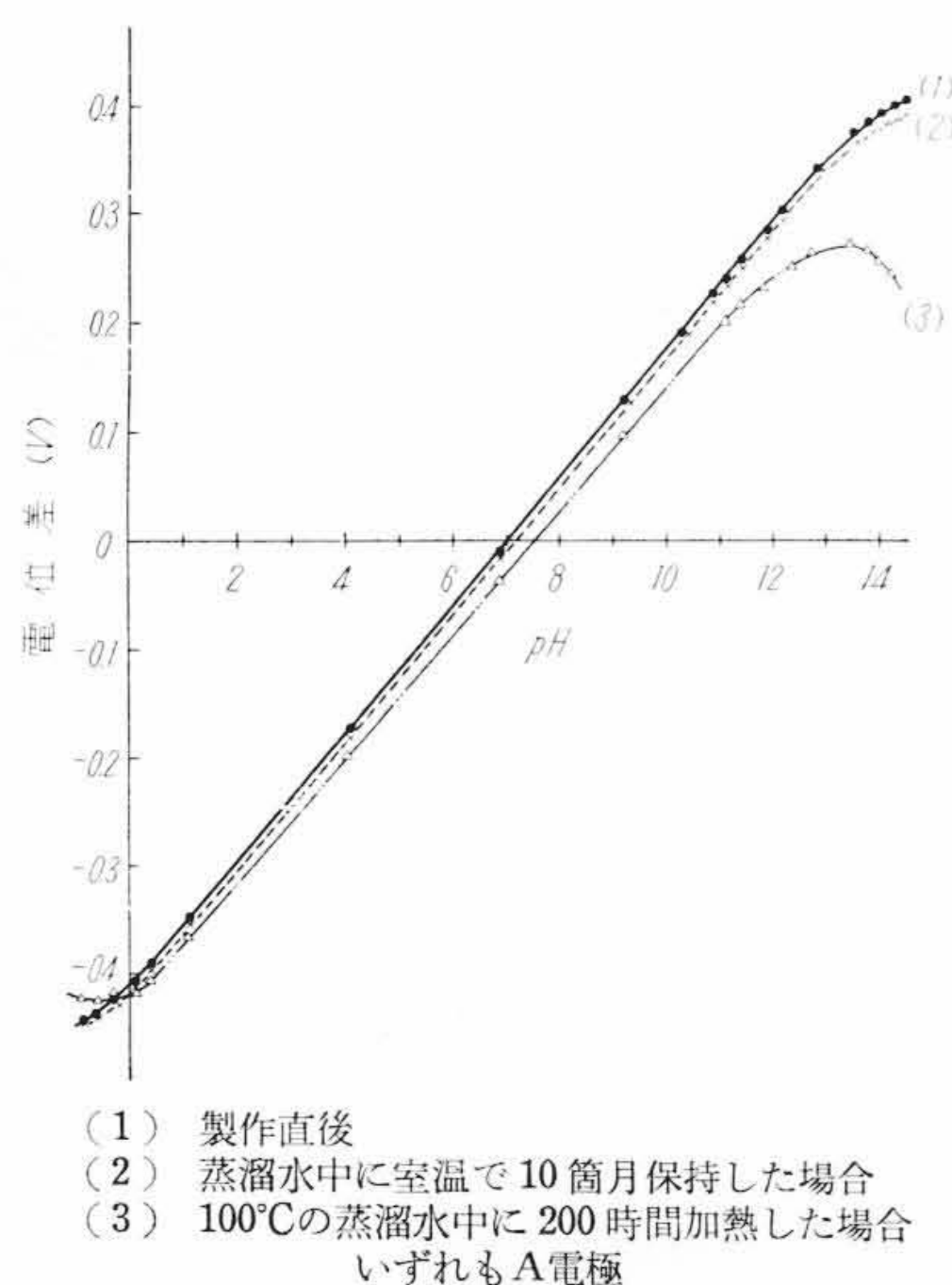
内部基準液の異なる A 電極について起電力、電極常数の経日変化の一例を第7図に示す。

起電力については内部基準液の種類に対してはほとんど差が認められず、理論値より約 0.5~0.6 mV 小さく、変化も認められない。電極常数についても同様で両者の特異な差はなく、それぞれのふらつきを示している。また同一条件で比較した外国製品 B 社と大体相似の経過を示している。ただ 2~3 週間の間やや負側に電位が傾いているのは、供試電極が製作後日数を経過していなかったためと思われるが、その後は大きな変化はないようで、約 10 箇月蒸留水中に室温で保持した結果を第8図に示す。また同じことを B. C. D. 電極で試したが、ほとんど変化を認めなかったのも特に図には示されていない。

3.3 高温による劣化

3.3.1 ガラス膜の高温による劣化

A 電極および Corning 015 ガラスについて、まずガ



第8図 pH と電位差の関係

ラス膜を有する外管につきつぎの試験を行った。

まず外管の内部に磷酸塩緩衝溶液および内部甘汞電極を組み入れてその特性を測定後、内部溶液および内部電極を取り出し、外管を十分洗浄後内外部を蒸溜水に浸して加熱処理を行った。加熱処理は室温より約100°Cまでを20°Cごとに各温度で5時間ずつ保持し、一夜置いて内外部を十分にせんじょうし、ふたたび内部にはじめ使った内部溶液と内部電極を組み入れてガラス膜の特性の変化を調べた。この結果を第9図に示す。この両図よりいずれのガラスについても80°Cまではほとんど変化を与えないが、100°Cでは若干劣化するようであった。Corning 015 ガラスはLiガラスに比較するとやや変化が大きいようである。つぎにこの実験に引き続き100°Cの蒸溜水に50時間保持し、5時間ごとに前の方法と同様に測定した。この結果、時間と起電力、電極常数との関係は第10図に示すようになった。この両図では起電力、電極常数ともごくわずかな劣化の傾向がわかる。

Nernst および Riesenfeld の膜理論によればガラス電極の起電力は次式で与えられる。

$$E = 0.0001983 T (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + E_p$$

ここに E : 起電力

T : 絶対温度

$(\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$: 膜内外の両溶液の pH の差

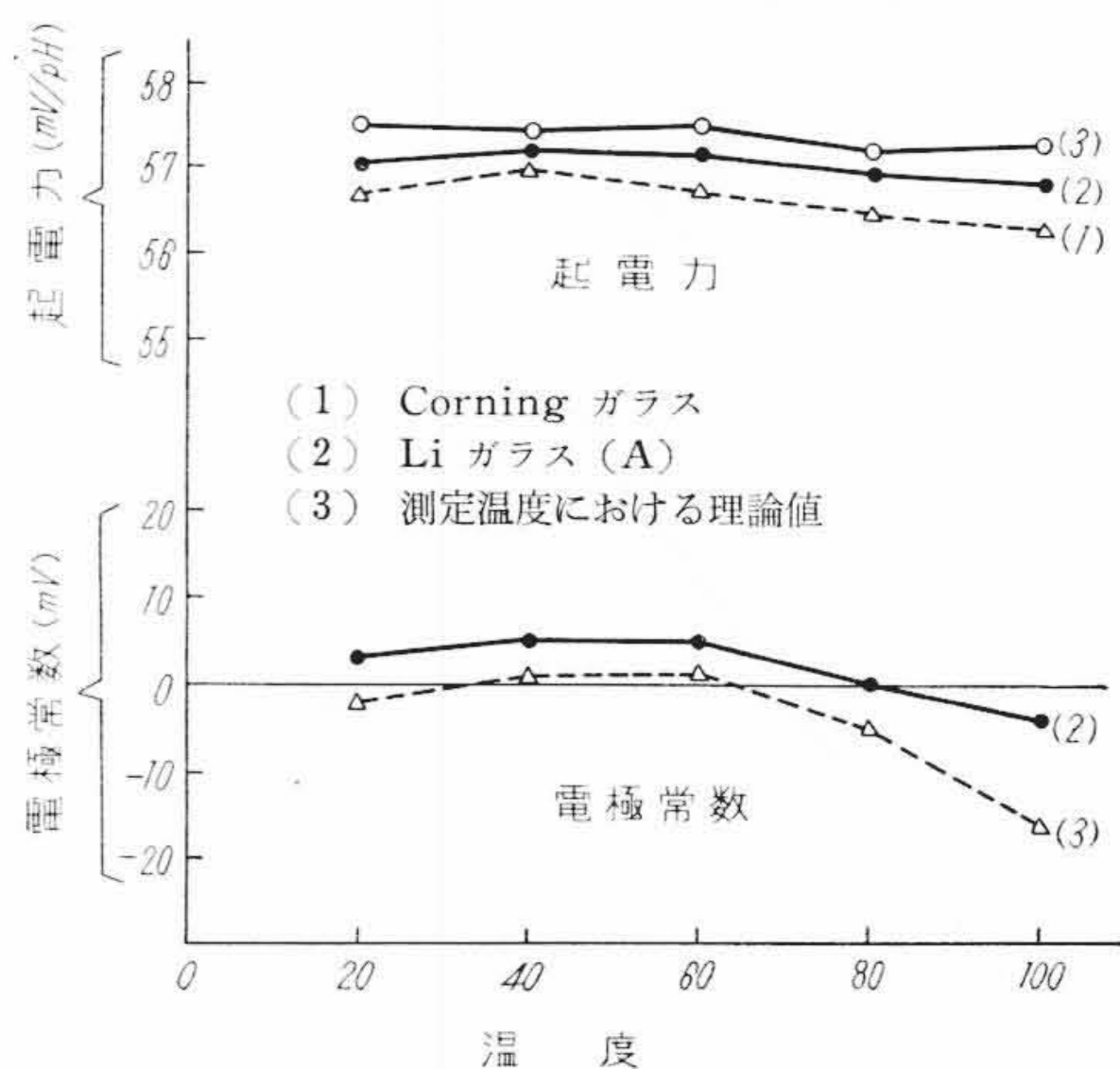
E_p : 電極常数

また $E_p = E_a + E_s$

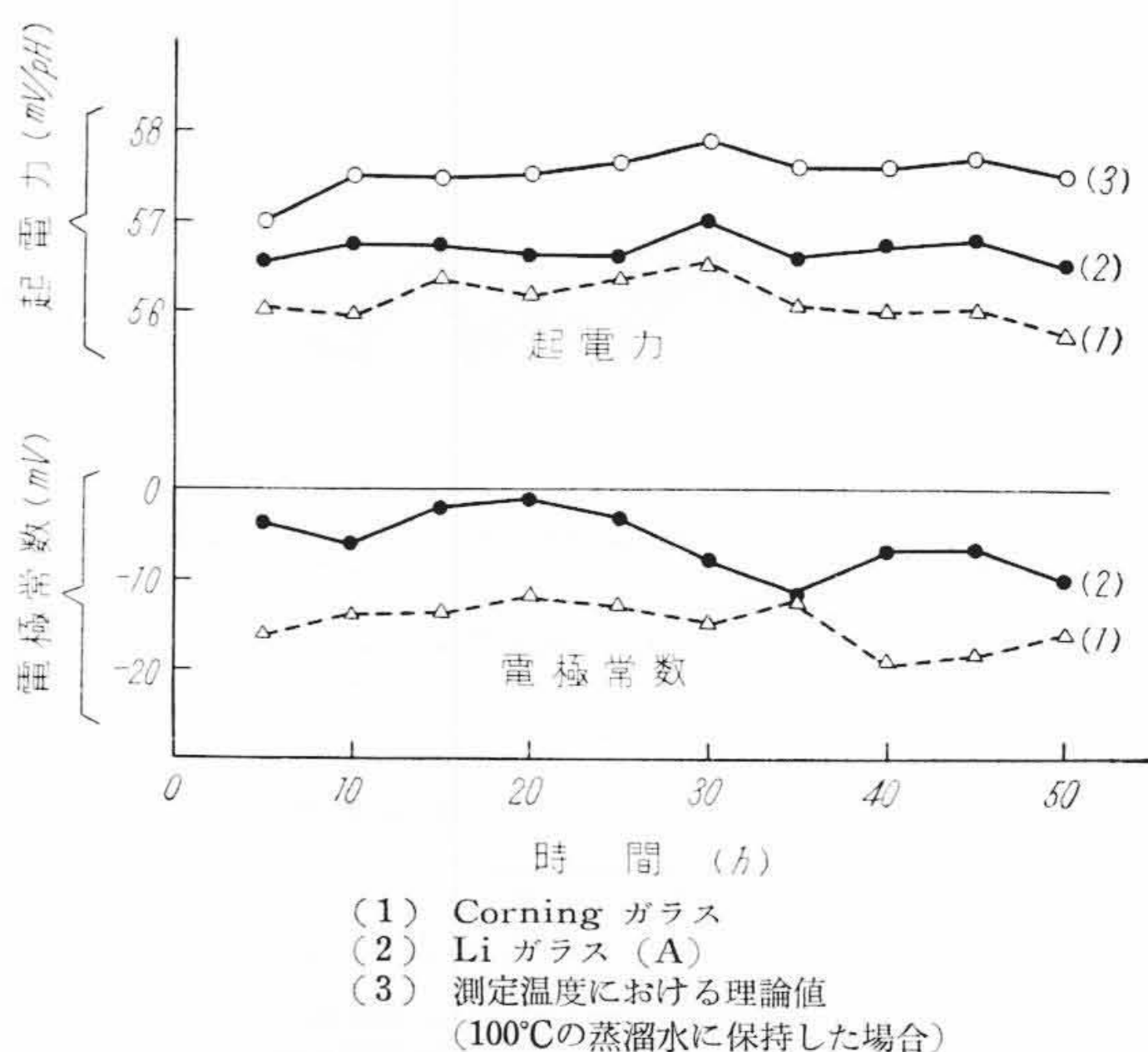
ここに E_a : 不斉電位差

E_s : 内部基準電極の電位差

実際に組み立てられた電極では E_p のみを知りうるが、個々の値を知ることは困難なため本実験では特に



(各温度の蒸溜水に5時間保持した場合)
第9図 ガラス膜の加熱処理による変化

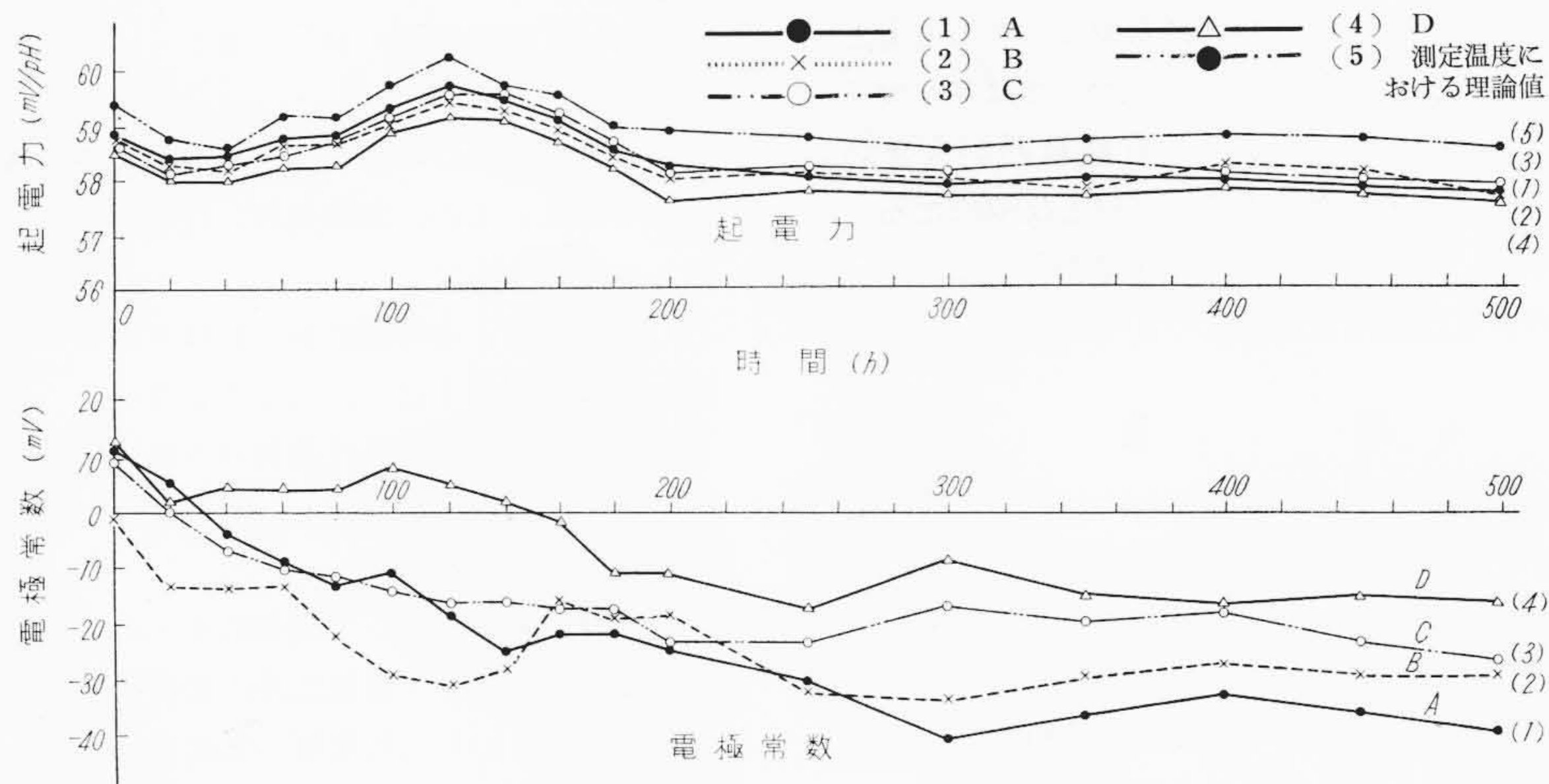


第10図 ガラス膜の加熱処理による変化

不斉電位差について検討した。その結果、ガラスの内外面ともに同じく蒸溜水で加熱処理した場合においてもガラス表面の性質に差が生じることが明らかになった。実際の組立てられた電極のように内外面が異なった液である場合には不斉電位差の変化はもっと複雑になるものと考えられる。また起電力についても同様であろう。

3.3.2 内部基準液の異なった場合の高温特性

磷酸塩および硼酸塩の内部溶液を用いたA電極を100°Cの蒸溜水中に保持した結果、まず磷酸塩の場合は100°Cに2～3時間保つと液に接触したガラス面が白化してくる。この白化物は機械的にはがすことができる。両者を200時間にわたり測定した結果、起電力、電極常数とも劣化の傾向は比較的近似しており約100時間まではあまり劣化はしてない。200時間付近になるとやや劣化してくるものもあるが、両内部基準液の



(90°Cの蒸溜水で500時間保持した場合)

第11図 ガラス電極の加熱処理による変化

第3表 電極常数の加熱による変化(1) (mV)
(磷酸塩内部基準液)

外管	内極 基準液	e ₁		e ₂	
		S ₁	S ₂	S ₁	S ₂
P ₁		-17	-43	-25	-52
P ₂		-51	-67	-55	-70

加熱しない電極 外管(ガラス膜)P₁ 内部電極e₁ 内部基準液S₁
 加熱して変化した電極 外管(ガラス膜)P₂ 内部電極e₂ 内部基準液S₂

第4表 電極常数の加熱による変化(2) (mV)
(硼酸塩内部基準液)

外管	内極 基準液	e ₁		e ₂	
		S ₁	S ₂	S ₁	S ₂
P ₁		-6	-11	-5	-15
P ₂		-22	-27	-20	-37

第5表 熱処理前後の pH 直線範囲*

No.	時間h	時間h			
		無 処 理	150	300	500
A		13.2	11.5	10.5	10.3
B		12.3	12.0	11.2	11.0
C		12.0	12.0	11.8	11.3
D		11.0	10.8	10.8	10.6

* 範囲はアルカリ側の pH 値のみ示す

相違による差はほとんどなかった。

加熱によって電極常数の変化した電極と加熱しない電極とをそれぞれ解体し、相互に内部基準液と内部電極を交換して電極常数を測定した。その一例を第3表ならびに第4表に示す。これらの表から、いずれの場合でも加熱した電極の外管P₂に対してはどのような内部電極および内部基準液を組合わせても電極常数の変化の大きいことがわかる。

硼酸塩内部基準液のものについて劣化試験後の直線性劣化を第8図に示す。加熱試験後はアルカリ側での特性が著しく変化するのが目立ち、直線範囲は試験前の-0.2~13.2 pHが0.2~11.2 pHとなり、pH12では約0.3 pHの誤差を生じている。

なお劣化試験後の pH レスポンスは第3図に示すように特に強アルカリ側で大きくなり酸性側はあまり変化しないので特に図示しなかった。

3.3.3 シリカ成分の異なった電極の高温劣化

今までの実験は主としてA電極を対象としたものであるが、前述のアルカリとシリカの配合比を変えたB、C、D電極に対しても加熱試験を行った。すなわち各電極を約90°Cの蒸溜水に浸し、500時間の試験を行っ

た。測定は電極を室温にもどし一昼夜おいてから測定した。起電力および電極常数の関係の一例を第11図に示す。起電力についてはいずれの電極についてもその傾向が近接しており、大きな変化は認められない。D電極はほかのものより最初から起電力が低い。電極常数は第11図のように、いずれの電極も次第に負側に増大して行く。またこの傾向は最初の100時間付近に大きく、これ以後は比較的小さい。各電極の特性変化としては、それぞれのばらつきがあるので断定困難であるが、アルカリが少なくシリカの多いほど小さいように見られる。500時間後における電極常数の変化はA、B、C、D電極の順序で0.7、0.5、0.5、0.3 pH程度である。また直線範囲の劣化の傾向は、加熱時間が長くなるにつれてアルカリ側がせまくなるが、酸側においてはほとんど変化しないようである。

この結果をさらにまとめると第5表のとおりで、A

電極は最も劣化が激しく、Dは最も少ないがもともとDは直線範囲が一番せまい。室温においてはアルカリが多くてシリカの少ないもののほど直線範囲が大きい、熱処理による劣化はちょうどこれと反対になる。アルカリが多いほど水中にとけ出す量が多くなり、そのためこのような結果を示すものと考えられる。

4. 結 言

本実験の劣化試験はすべて室温または加熱した蒸留水中で行ったが、PerleyによればこれらLiガラス類は塩類の水溶液よりも蒸留水につけたほうが安定性を悪くすると報告されている⁽¹⁾。したがって本実験は相当きびしい条件だと考えられる。なお本実験では飽和塩化カリ比較電極は基準のものを全然加熱せず室温のままで使い、また測定値も便宜上比較電極の電位を0として、これに対する比較値を示した。さて実験の結果として

- (1) 室温においてはどの電極も水中に長期間保持後の起電力、電極常数、直線性の変化が僅少である。
- (2) 内部溶液が磷酸塩と硼酸塩との差による特性の変化は認められなかった。しかし磷酸塩は高温においてガラス面を白化させる。
- (3) 特性は熱処理によって次第に劣化の傾向を示す

が特にpH直線範囲において著しく、組成により相違を生じる。

(4) 室温においてはアルカリ成分の多いA電極が最もすぐれているが、加熱処理した場合は反対に劣化が激しい傾向をもつ。

(5) 劣化による時間的おくれはアルカリ側のほうが激しく酸側のほうはそれほどでもない。

(6) 電極常数の変化は最初のうちはやや激しい傾向があるが、製作後適当なエージングによって変化は減少すると考えられる。

以上実験の経過について簡単にまとめてみたが、実際のpH測定ではガラス電極以外に比較電極の特性も影響してくる。すなわち比較電極の温度変化による履歴、液間電位差などの要素が含まれてくるので、見かけの指示変化はなおいっそう複雑になるであろう。

本実験にあたり終始ご指導ご激励を受けた日立製作所日立研究所中戸川 武氏ならびに日立製作所多賀工場関係者各位に対しここに厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) G. A. Perley: Anal. Chem. 21, 394 (1949)
- (2) たとえば吉村: pHの理論と測定法 丸善(昭19)
- (3) 筒井, 錦織: 電気試験所彙報 18, 336 (1954)

特 許 と 新 案

最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その3)

(第24頁より続く)

種 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	499731	多 極 断 路 器 開 閉 装 置	国 分 工 場	安 藤 卓 郎	34. 8. 28
"	499730	空 気 バ ネ	笠 戸 工 場	安 平 小 近	"
"	499526	開度保持装置を有する油圧反転式ちょう形弁	亀 有 工 場	近 藤 澄 雄	34. 8. 26
"	499541	ブーム俯仰用ドラムブレーキ装置	亀 有 工 場	松 原 為 治	"
"	499710	ブレード位置表示装置を有するブルドーザ	亀 有 工 場	橋 本 久 男	34. 8. 28
"	499721	石炭水力輸送装置の非常弁油圧操作装置	亀 有 工 場	小 田 保 光	"
"	499724	コンベヤ用スクリュ形テークアップ	亀 有 工 場	山 崎 勇	"
"	499725	ロープ駆動によるベルトコンベヤ	亀 有 工 場	亀 井 茂 樹	"
"	499726	ロープ駆動によるベルトコンベヤ	亀 有 工 場	亀 井 茂 樹	"
"	499728	深井戸ポンプ軸のしゅう動装置	亀 有 工 場	田 中 栄 吉	"
"	499729	水中メタルの砂類侵入防止装置	亀 有 工 場	堀 江 俊 夫	"
"	499706	ク ラ ン プ 検 出 装 置	川 崎 工 場	吉 川 一 尊	"
"	499718	倣い式工作機械における母型の構造	川 崎 工 場	古 白 井 貞 一	"
"	499525	電 気 掃 除 機	多 賀 工 場	片 股 野 誠	"
"	499528	電 子 顕 微 鏡	多 賀 工 場	安 川 昌 平	34. 8. 26
実用新案	499539	高倍率電子顕微鏡投射レンズ絞り装置	多 賀 工 場	大 沼 嘉 郎	"
				菰 田 孜	"

(第37頁へ続く)