

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

西尾 友志 (株式会社堀場製作所 開発本部, yuji.nishio@horiba.com)
岩本 恵和 (株式会社堀場製作所 開発本部, yasukazu.iwamoto@horiba.com)
勝又 英之 (三重大学 大学院工学研究科, hidek@chem.mie-u.ac.jp)
鈴木 透 (三重大学 大学院工学研究科, suzuki@chem.mie-u.ac.jp)
金子 聡 (三重大学 大学院工学研究科, kaneco@chem.mie-u.ac.jp)

Development of alkaline-resistant glass pH electrode containing lanthanoid rare-earth element and its durability evaluation

Yuji Nishio (Department of Liquid & Water Quality R&D, Horiba, Ltd., Japan)
Yasukazu Iwamoto (Department of Liquid & Water Quality R&D, Horiba, Ltd., Japan)
Hideyuki Katsumata (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)
Toru Suzuki (Mie Global Environment Center for Education and Research, Mie University, Japan)
Satoshi Kaneko (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

要約

pH応答ガラス電極は、Liを多く含む特殊なガラスからなり、一般の硬質ガラスに比べて化学的耐久性に劣る。近年、pH応答ガラス電極は、高アルカリ条件下で用いられることが多々あり、そのような条件下で使用した場合の寿命は、極めて短い。本研究では、高アルカリ溶液などの過酷な使用条件でも、長寿命で安定して測定できるpH応答ガラス電極の開発を試みた。我々は希土類元素がガラスの耐久性を向上させることを報告しており、これまでの知見をもとにランタノイド希土類元素を添加したpH応答ガラスを作製した。そして、pH応答ガラスと鉛フリーガラス支持管との接合性、pH応答性、およびアルカリ溶液における耐久性の評価を行った。その結果、pH応答ガラスに添加するランタノイド希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて、膨張係数が小さくなる傾向が得られ、鉛フリーガラスとの接合が容易になった。また、これらを用いた電極の感度や不斉電位などは、JIS規格を満足することが確認できた。ガラス試験片によるアルカリ耐久性を評価した結果、各元素の溶出量が従来の1/2以下という結果が得られた。さらに、電極形状にて21日間のアルカリ浸漬試験を行った結果、感度97%以上、アルカリ誤差35 mV以内を維持した。以上の結果より、今回開発したガラスは、アルカリ用pH電極用として実用的であることが明らかになった。

キーワード

pH応答ガラス, 希土類元素, ランタノイド, 鉛フリー, 化学的耐久性

1. 緒言

pH応答ガラス電極は、より広範な用途で使われるようになっており、近年ではアルカリ条件下での需要が増えつつある。例えば、CIP (Clean-in-Place) 殺菌、銅めっき液、食塩電解プラントなど様々な分野で用いられている。一般のpHガラス電極の寿命は、通常1年以上であるのに対し、高アルカリ条件下で使用した場合は、ガラスの溶解などにより応答ガラスが劣化し、寿命が短くなる課題があった(図1)。

アルカリ用pH応答ガラスは、決してこれまで研究がなされてこなかったわけではない。pH応答の原理が見つかったのは、100年以上前であり、その後多くの技術者の知見にもとづき種々の元素を添加することによってpH応答ガラスの性能向上が試みられてきた (Cremer, 1906; Anatolii et al., 2011)。近年では、SiO₂が約60 mol%、Li₂Oが約30 mol%、La₂O₃が5mol%、その他に、アルカリ金属、アルカリ土類金属を含むリチウムシリケートガラスが広く用いられている (Baucke et al., 1971; 1975; 1985)。また、アルカリ耐久性向上には、La₂O₃、TiO₂や、Ta₂O₅の添加が有用であることが報告されている (岡田他, 1958; 玉手, 1979)。しかしながら、いまだに

実用上満足できる寿命を達成するには至っていない。

一方、pH応答ガラスに接合される支持管に関しては、従来は、異種ガラスとの接合が容易であった鉛ガラス(L-29:線熱膨張係数: $94 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) が用いられてきたが、近年、RoHS規制や環境負荷の低減のために、鉛フリーガラス (PS-94:線熱膨張係数: $94 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) が用いられるようになった。鉛フリーガラスは、pH応答ガラスとのなじみが悪いという特性がある。とりわけ、線熱膨張係数が大きなアルカリ用のpH応答ガラスとの接合では、数日以上経過してから静的疲労によりクラックを生じる問題があった。

これまで我々は、pH応答ガラスに関してLaの一部をLaよりもイオン半径の小さなScやYに代えることによって、応答性が向上するだけでなく、化学的耐久性が向上することを見出している (西尾他, 掲載予定)。また、これまでランタノイド希土類元素の添加効果に関して詳細に調べた報告例は少ないが、これらの元素がLaよりも酸素との結合を強くする効果や、線熱膨張係数を低くする効果があると思われる。

本研究では、これまでの知見をもとに、アルカリ耐久性を向上させるだけでなく、鉛フリーガラスとの接合が容易である、より実用性に優れたpH応答ガラス電極の開発を試みた。作製したガラスの耐久性は、ガラス試験片の元素の溶出試験、ガラス電極形状での各種試験により評価した。ガラス接合界面の状態は、X線分析を用いて確認を行った。また、Wieder-

horn (1973)やDoremus (1962)の報告を参考に、温度110℃、高アルカリ条件下での静的疲労試験も実施した。

Ag/AgCl, 3.3 mol/L KCl, Ag飽和溶液 | 3.3 mol/L KCl | 試料溶液 | pH応答ガラス | 3.3 mol/L KCl, Ag飽和溶液, 中性リン酸塩, Ag/AgCl

2. 実験手順

2.1 pH 応答ガラスの合成

pH 応答ガラスの調製には、通常の熔融法を用いた。SiO₂ (特級)、Li₂CO₃ (99%)、La₂O₃ (99.99%)、BaCO₃ (98.0%)、Ta₂O₅ (99.9%)、Y₂O₃ (99.9%) (ナカライテスク(株)製)、CsNO₃ (99.9%) (和光純薬工業(株)製)、Nd₂O₃ (99.99%)、Gd₂O₃ (99.99%)、Er₂O₃ (99.99%)、Yb₂O₃ (99.99%) (三津和化学(株)製)の粉末を量り取り、硫酸紙の上で十分混合した。これらの粉末を白金つばに入れて1450℃に加熱し、1時間毎に白金棒で搅拌しながら3時間熔融した。熔融ガラスを金属の板材に線状に垂らし、pH 応答ガラスの棒材とした。今回作製したガラス組成を表1に示す。

ここでガラスA、ガラスBは、これまでに開発された汎用電極用のpH 応答ガラスであり、ガラスAは、ガラスの加工性の良いガラス、ガラスBは、応答性に優れたガラス、Y7は、応答性や加工性に優れたガラスである(西尾他, 掲載予定)。

2.2 pH 応答ガラスの性能評価

2.2.1 感度、不斉電位、アルカリ誤差、応答性、ガラス膜抵抗測定と線熱膨張係数の測定

作製したpH 応答ガラスを、(株)堀場製作所製pH電極#1076-10Dと同形状に製膜し、作用極の組立を行った(図1)。pH 応答ガラス部分以外は、市販の電極部材をそのまま用いた。pH標準液(pH=4, 7, 9)は、粉末#150-4、#150-7、#150-9(株)堀場製作所製)を高純度水に溶解して調製した。また、塩基性水溶液及び酸性水溶液は、それぞれ0.1 mol/LのNaOH水溶液(ナカライテスク(株)製)、1.0 mol/LのHCl水溶液(ナカライテスク(株)製)を用いた。これらの標準液は、恒温水槽にて25℃に保った。比較電極は、Ag/AgCl電極であるダブルジャンクションスリーブ型#2565-10C(株)堀場製作所製)を用いた。これらの電極を、pH計F-55(株)堀場製作所製)へ接続して電位を測定した。実験系は以下の通りである。

感度：pH4、pH7とpH9標準液に電極を浸漬し、3分後の起電力から感度を求めた。ネルンストの式より溶液の温度が25℃のとき、1 pHあたり理論起電力は59.16 mVとなる。更に2種類の標準液をそれぞれa、bとすると、感度は以下の式

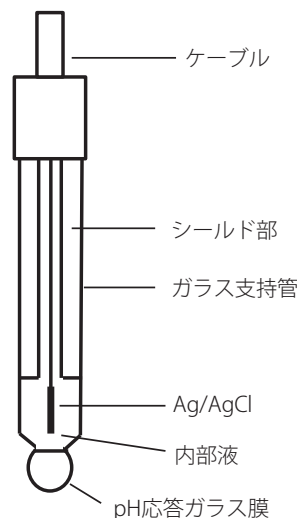


図1：#1076-10D型pHガラス電極模式図

のように示される。

$$\text{Sensitivity (\%)} = \frac{-(E_b - E_a)}{(\text{pH}_b - \text{pH}_a) \times 2.3026RT/F} \times 100 \quad (1)$$

ここで、E_a、E_bは、比較電極を基準として生じたそれぞれの測定液の起電力であり、R、T、Fは、それぞれ気体定数(8.3145 J/K・mol)、絶対温度、ファラデー定数(96485 C/mol)である。

不斉電位は、標準溶液pH7を測定したときの起電力とした。また、アルカリ誤差は、次の式から求めた。

$$\text{アルカリ誤差 (mV)} = \{(9.18 - 12.9) \times 59.16\} - (0.1 \text{ mol/L NaOH 水溶液の測定値 (mV)} - \text{pH9の標準液の測定値 (mV)})$$

水道水に対する応答時間は、イギリス規格(BS EN 60746)によった。すなわち、pH4の標準液の3分後の測定値と水道水の10分後の測定値から応答時間T₉₀(秒)を求めた。

$$T_{90} \text{ (mV)} = \text{pH4の測定値 (mV)} - \{\text{pH4の測定値 (mV)} - \text{水道水}$$

表1：ガラス試料の組成

	SiO ₂	Li ₂ O	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	TiO ₂	Cs ₂ O	BaO	Ta ₂ O ₅
GlassA	64.0	26.0	—	4.0	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0
GlassB	55.0	27.5	—	6.0	-	-	-	-	6.0	-	5.5	-
Y7	64.0	26.0	1.0	3.0	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0
L1	64.0	26.0	1.5	4.5	-	-	-	-	-	2.5	2.5	3.0
L2	60.0	26.0	1.5	3.0	1.5	-	-	-	-	2.5	2.5	3.0
L3	60.0	26.0	1.5	3.0	-	1.5	-	-	-	2.5	2.5	3.0
L4	60.0	26.0	1.5	3.0	-	-	1.5	-	-	2.5	2.5	3.0
L5	60.0	26.0	1.5	3.0	-	-	-	15	-	2.5	2.5	3.0

注：単位 mol/%

の測定値(mV)} × 0.9

T_{90} (秒) は、水道水に浸漬してからその電位値 T_{90} (mV) に達するまでの時間とした。

2.2.2 ガラス膜抵抗測定と線熱膨張率測定

各応答ガラスを(株)堀場製作所製 pH 電極 #1076-10D と同形状に製膜した電極を、3.3 mol/L の KCl 溶液 (25 °C) に浸漬させた。さらに銀線をその溶液に浸漬させ、高絶縁計 (株)アジレント製 4339B) を用いて電極と銀線との間の抵抗を測定した。高絶縁計の印加電圧は、100 V とした。

線熱膨張率の測定は、作製したガラス試料を所定の長さの棒状に加工し、これを線熱膨張率計 (株)Rigaku TDL-8411) を用いて測定した。

2.3 異種ガラス接合界面の X 線分析

鉛ガラス L-29 または鉛フリーガラス PS-94 製支持管にガラス A を製膜した。これらにエポキシ系接着剤 XN (長瀬産業(株)製) を流し込み、硬化させた。これらを縦にカットし、異種ガラス界面を電子顕微鏡観察 (株)HITACHI 製) 及び、エネルギー分散型 X 線分析装置 (株)堀場製作所製 EMAX) を用いた元素のライン分析を行った。今回試作したガラス試料についても同様に接合界面の分析を行った。

2.4 耐久性の評価

2.4.1 ガラス試料の化学的耐久性評価

ガラス試料の耐久性試験方法は、作花の著書を参考にした (作花, 1989)。今回試作したガラス試料のカレットを 500 °C 12 時間でアニール処理して、歪を除去後、粗さ #800 厚み 0.5

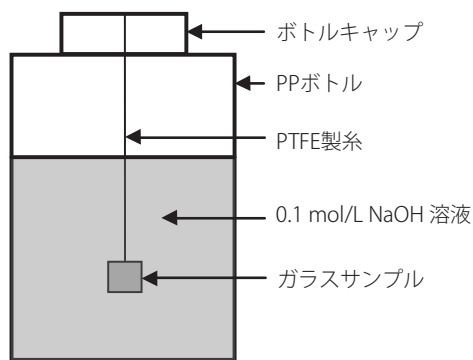


図2：ガラス試験片の耐久性評価説明図

mmの板材とした。さらに縦5 mm横5 mmに切り取り、試料とした。100 mLのポリプロピレン製の容器に0.1 mol/LのNaOH溶液を100 mL入れた。次にガラス板材をPTFE糸にてくくり、容器の蓋に固定後、宙吊りの状態にて浸漬させて密封した(図2)。恒温振盪水槽(和研薬(株)製プチバスシェーカーMODEL2220)に容器を固定し、40 °Cで20日間振盪させた。振盪試験後、ICP発光分析装置(株)堀場製作所製ULTIMA)にてガラスからNaOH溶液中に溶出した元素の濃度測定を行った。

2.4.2 ガラス電極のアルカリ耐久性試験

2.1.1で作成したpHガラス電極をPE製の1Lビーカーに入れ、0.1 mol/LのNaOH溶液を約300 mL入れて電極を浸漬させた。蒸発を防ぐためにビーカーに蓋をして、恒温槽で60 °Cに保持した。電極は所定の日数で電極の感度、不斉電位、アルカリ誤差を測定した。NaOH溶液は、3日～7日毎に交換し21日間行った。

2.4.3 ガラス電極の静的疲労試験

静的疲労試験は、Wiederhorn (1973) やDoremus (1962) の報告を参考にした。作製したpH応答ガラスを、(株)堀場製作所製pH電極#1076-10Dと同形状に製膜した。これを応答膜から50 mmの位置で切断し、これをPTFE製の耐圧容器(アズワン(株)製ジャケット)に入れ、さらに0.1 mol/LのNaOH溶液を容器の底から約30 mmの位置まで加えた。耐圧容器を密閉後、110 °Cのオープンに入れ所定の日数で取り出しクラックの有無を確認した。

3. 結果および考察

3.1 La₂O₃ と Y₂O₃ の添加による pH 応答ガラス合成と性能評価

通常、pH 応答ガラスは、高アルカリ溶液条件下では、アルカリ金属イオンにも応答してしまうため、アルカリ誤差を生じやすい (Eisenman, 1962)。この影響を防ぐために Cs、Ba などのイオン半径の大きな修飾酸化物を添加することが多い (玉手, 1979)。我々は独自の知見をもとに Y₂O₃ と La₂O₃ の組成比率を大きくすることで、耐アルカリ性を持たせた組成を考案した (表1の組成 L1) (西尾他, 掲載予定)。

これらガラス試料の pH 感度、不斉電位、アルカリ誤差、水道水応答性、ガラス膜抵抗及び、線熱膨張係数を評価した結果が表2と表3のL1である。

L1は、Y₂O₃を1.5 mol%、La₂O₃を4.5 mol%加えたpH応答ガラスであり、ガラス組成のY7と水道水応答 T_{90} を比較すると、Y7の18.8秒に対し、L1は26.3秒と遅くなった。しかし、

表2：各ガラスの不斉電位、感度の測定結果

	不斉電位 (mV)	感度(pH4-pH7) (%)	感度(pH7-pH9) (%)	感度(pH4-pH9) (%)
Y7	-1.6	99.7	99.8	99.8
L1	0.1	99.7	100.0	99.8
L2	0.6	99.6	99.9	99.8
L3	-0.2	99.5	100.1	99.8
L4	-0.4	99.7	99.8	99.7
L5	-1.0	99.5	100.0	99.8

表3：各ガラスの水道水応答、アルカリ誤差、ガラス膜抵抗と線熱膨張係数の測定結果

	水道水応答T90 (秒)	アルカリ誤差 (mV)	内部抵抗 (MΩ)	線熱膨張係数 (α) $\times 10^{-7}$
Y7	18.8	10.0	167.0	93.5
L1	26.3	5.1	218.0	100.1
L2	19.2	7.0	270.4	99.5
L3	17.4	7.1	352.8	98.8
L4	19.2	8.1	206.2	97.9
L5	18.4	8.7	185.0	97.3

表4：pH電極に関するJIS Z8805規格値

感度	不斉電位 (pH7)	アルカリ誤差	内部抵抗
58.40 mV/pH (98.72 %)	± 30 mV	13 mV	$3.0 \times 10^8 \Omega$

アルカリ誤差は、Y7が10.0 mVであったのに対し、L1は、想定どおり5.1 mVと小さい結果となった。その他、感度、不斉電位などは、表4で示したJIS Z8805の規格を満たした。なお、このガラスL1の線熱膨張係数($100.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)と鉛フリーガラスの線熱膨張係数($94.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)との差は、約5%であり、一般に割れないとされている線熱膨張係数差10%よりも小さいが、念のため静的疲労試験を行った。L1ガラス試料と鉛フリーガラスの支持管を用いて#1076電極形状を10本製膜した。これらを図3の容器に入れ、0.1 mol/LのNaOH溶液に浸漬させ、110℃の条件にて静的疲労試験を行った。その結果、約3日後に10本中1本が接合部でクラックを生じた。

この結果より、従来の鉛ガラスの場合とは異なる現象が起きていることが推測されたため、接合界面の電子顕微鏡観察と特性X線による元素濃度のライン分析を実施した。

3.2 異種ガラス接合界面のX線分析

ガラスA試料を支持管の鉛ガラス(L-29)と鉛フリーガラス(PS-94)へそれぞれpH電極#1076-10D形状に製膜し、その断面を電子顕微鏡観察した結果をそれぞれ図3(a)と図3(b)に示す。鉛ガラスの場合の接合界面は、不明瞭であるのに対し、鉛フリーガラスの場合の接合界面は明瞭である。

次にガラスA試料を支持管の鉛ガラス(L-29)に製膜したサンプルについてエネルギー分散型X線分析装置にて各元素の濃度分布を調べるためライン分析を行った。鉛の測定結果を図4に示す。

図5より、pH応答ガラスと鉛ガラスとの接合界面から、鉛が応答ガラス側へ約30 μm 拡散していることが分かった。図3(a)で界面が不明瞭に見えた原因は、この鉛の拡散によるものと推測される。La、Csも同様に拡散が見られたが、それぞれ約10 μm であった。鉛ガラスの加工性が良い理由は、鉛が異種ガラス(応答ガラス)へ拡散し、接合を良くしているためと思われる。異種ガラスの接合では、標準生成自由エネルギーの高い元素(酸化されやすい)と、低い元素(還元されやすい)との反応によって接合界面から異種のガラスへ(応答ガラスから支持管へ、支持管から応答ガラスへ)と元素の拡散

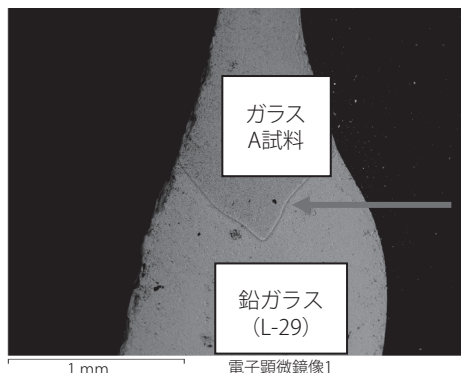


図3(a)：ガラスA試料と鉛ガラス(L-29)との接合断面のSEM写真

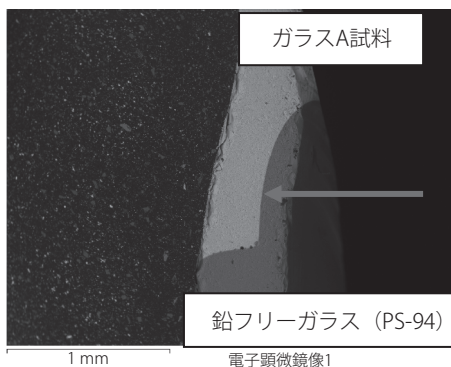


図3(b)：ガラスA試料と支持管の鉛フリーガラス(PS-94)との接合断面のSEM写真

が起こっていると言える。

鉛フリーガラスとの接合性を向上させるには、酸化物の標準生成自由エネルギーの高い元素と、低い元素を応答ガラスへ添加するか、鉛フリーガラス(PS-94)との熱特性を近づける必要があると思われる。今回は、pH応答性能に影響が少ないと考えられる後者によって解決を試みた。具体的には、ガラス組成のLaの一部をイオン半径の異なるランタノイド希土類元素に代えることによって、鉛フリーガラス:PS-94(線熱膨張係数 $\alpha = 94 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)との線熱膨張係数差を少なくすることを試みた。

3.3 ランタノイド希土類元素酸化物の添加によるpH応答ガラス合成と性能評価

表1のL2からL5の組成のように、Laの一部をイオン半径

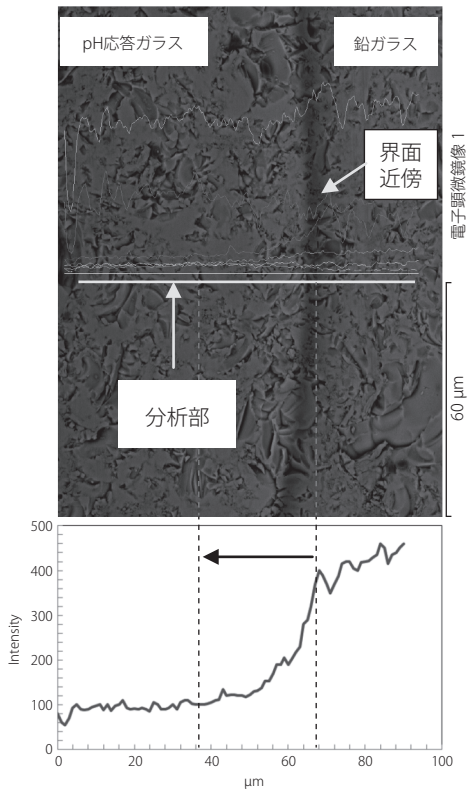


図4：pH応答ガラス-鉛ガラス接合界面のSEM写真と鉛のラインプロファイル

の異なるランタノイド希土類元素に変えたガラス試料を作製し、pH応答ガラスの性能を確認した。結果を表2と表3に示した。これらのガラス試料は、感度、不斉電位ともJISZ8805の規格を満足した。熱膨張係数は、L1が $100.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であったが、イオン半径が小さくなるにつれて低下し、L5では $97.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ となった。これにより、鉛フリーガラス(PS-94)との接合が容易になった。一方、アルカリ誤差は、L1の5.1 mVから、イオン半径が小さくなるにつれて増大し、L5では8.7 mVとなった。これらの傾向は、Eisenmanの報告と矛盾しない(Eisenman, 1962)。L3はガラス膜抵抗が最大となり、水道水応答が速い特異的な傾向が見られた。このL3を除き、L1からL5は、JIS Z8805に規定されたガラス膜抵抗値を満足しアルカリ用途のpH応答ガラスとして実用的な結果が得られた。次にL1、L2、L4、L5の化学的耐久性について調べた。

3.4 耐久性の評価

本節では、実サンプルに近い高アルカリ条件下でのガラスの耐久性や高濃度塩によるクラックの発生についての評価結果を報告する。

3.4.1 ガラス試験片によるガラス耐久性の評価

今回作製したガラス試験片を0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液に40℃で20日間浸漬させ、溶出金属イオンをICPにより測定した結果を図5に示す。従来のガラスB、Y7に比べ、L1～L5は、Si、Li、Baの溶出が少ない結果が得られた。ガラス骨格となるSiに注目すると、Y7では、1300 ppm、ガラスB

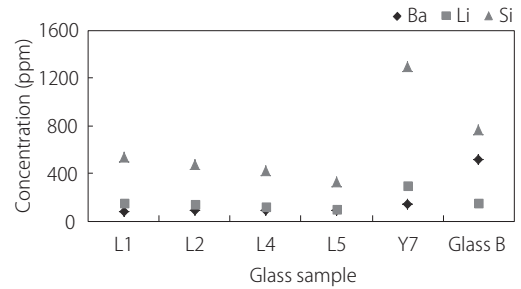


図5：ガラス試験片浸漬溶液(0.1 mol/L NaOH)のICPによる濃度測定結果

では800 ppmであったのに対し、L1～L5はすべて600 ppm以下であり、特にL5は、Y7やガラスBの1/2以下の400 ppmであった。このようにL1～L5のガラスはアルカリ溶液に溶解しにくいことがわかった。

3.4.2 高濃度水酸化ナトリウム溶液における電極の化学的耐久性試験

次に#1076型のpHガラス電極を作製し、0.1 mol/L NaOH水溶液浸漬時の性能変化について調べた。pH4とpH9間の感度の経時変化(図6)、不斉電位の経時変化(図7)、アルカリ誤

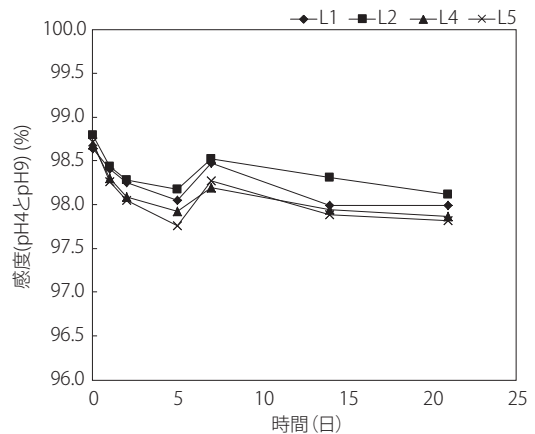


図6：各ガラスのpH4とpH9間感度の経時変化

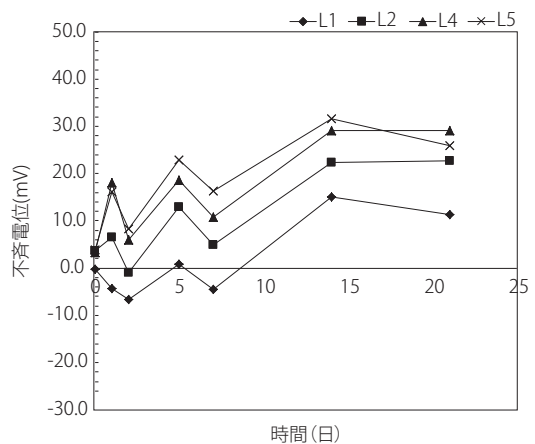


図7：各ガラスの不斉電位の経時変化

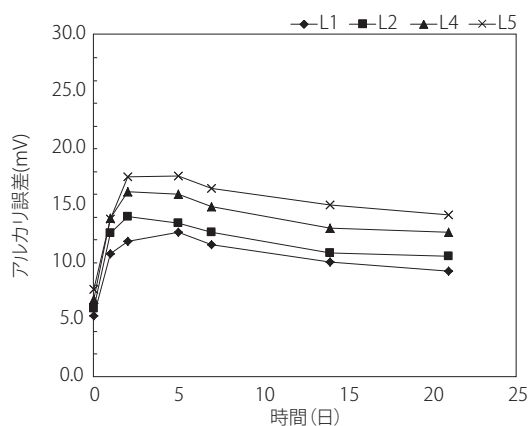


図8：各ガラスのアルカリ誤差の経時変化

差の経時変化 (図8) を示す。なお、感度、不斉電位とアルカリ誤差の繰り返し精度 (相対標準偏差) は、3%以下であった。感度については、初期はいずれも99%近くの値を示し、アルカリに浸漬させると徐々に低下したが、21日経過後も97.5%以上を維持した。不斉電位は、ランタノイド希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて悪化し、L1は、15 mV以内であったが、L4、L5では、約30 mVまで上昇した。アルカリ誤差は、不斉電位と同様にランタノイド希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて悪化し、L1では最大で約13 mVであったが、L5では最大で17 mVまで上昇した。これらの結果より、イオン半径の小さなランタノイド希土類元素は、不斉電位やアルカリ誤差を生じさせる傾向があると言える。

L1の時(3.1)と同様にL2、L4、L5を#1076電極形状に製膜して耐圧容器に入れ、110℃の0.1 mol/L NaOH溶液に浸漬する静的疲労試験を行った。その結果、22日浸漬(10℃2倍則によれば、60℃で2年相当)後もクラックなどは見られなかった。従って、アルカリ用pHガラス電極として実用的な電極が実現できたと言える。

4. 結言

本報告では、ランタノイド希土類元素添加による実用的なpH応答ガラスの作製について述べた。Laよりもイオン半径の小さなランタノイド希土類元素を添加することによって、アルカリ溶液における化学的耐久性が向上した。さらに、線熱膨張係数が小さくなり、鉛フリーガラスとの接合が容易になった。今回得られた知見は、今後の新規なpH応答ガラスの設計にも役立つと考えられる。

引用文献

Anatolii, A. and Belyustin. (2011). The centenary of glass electrode: from Max Cremer to F. G. K. Baucke. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 15, 5-14.

Bach, H. and Baucke, F. G. K. (1971). Measurement of ion concentration profiles in surface layers of leached ("swollen") glass electrode membranes by means of luminescence excited by ion sputtering. *Electrochimica Acta*, Vol. 16, 1311-1319.

Baucke, F. G. K. (1975). Investigation of electrode glass membranes: Proposal of a dissociation mechanism for pH-glass electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 19, 75-86.

Baucke, F. G. K. (1985). The Glass electrode- Applied electrochemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 73, 215-231.

玉手徳太郎(1979). pH測定用電極. 横河新技術リポート, Vol. 8, 18-19.

岡田辰三・西朋太・高橋寛(1958). ガラス電極用ガラス(その1). 工業化学雑誌, Vol. 61, 1534-1539.

西尾友志・岩本恵和・勝又英之・鈴木透・金子聡(2015). Y₂O₃とSc₂O₃添加によるpH応答ガラスの作製と応答性及び耐久性の評価. 分析化学, 掲載予定.

中西典彦・坂東尚周(1997). 無機ファイナ材料の化学 第4刷. 三共出版.

Wiederhorn, S. M. (1973). Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 56, 192.

Doremus, R. H. (1962). *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 2, J. D. Mackenzie (editor), Butterworths Publisher.

British Standards Institution (2003). Expression of performance of electrochemical analyzers. *British Standard*, 60746-1.

作花済夫(1989). オキシナイトライドガラス—酸化物ガラスのブレイクスルー— 第1版. 内田老鶴園.

Eisenman, G. (1962). Cation selective Glass electrodes and their mode of operation. *Biophysics Journal*, Vol. 2, Part 2, Suppl., 259.

日本規格協会(2011). pH測定用ガラス電極. JIS. Z8805. 2011.

(受稿：2015年2月20日 受理：2015年3月18日)