

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

西尾 友志 (株式会社堀場アドバンスドテクノ 開発本部, yuji.nishio@horiba.com)

古川 真衣 (三重大学 大学院工学研究科, maif@chem.mie-u.ac.jp)

立石 一希 (三重大学 国際環境教育研究センター, tateishi@gecer.mie-u.ac.jp)

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 国際環境教育研究センター, suzuki@gecer.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)

Evaluation of pH responsibility and durability on the 4, 5 and 6 group metal oxides addition glass electrodes

Yuji Nishio (Research & Development Division, Horiba Advanced Techno, Co., Ltd, Japan)

Mai Furukawa (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

Ikki Tateishi (Mie Global Environment Center for Education and Research, Mie University, Japan)

Hideyuki Katsumata (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

Tohru Suzuki (Mie Global Environment Center for Education and Research, Mie University, Japan)

Satoshi Kaneco (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

要約

4族、5族、6族元素の金属酸化物を添加したpH応答ガラスを作製し、これらをガラス電極へ応用した。これらの電極において、感度、不斉電位などの基本性能のほか、イオン交換水への浸漬後と3.3 mol/LのKCl溶液浸漬後の水道水での応答性を調べた。その結果、添加した元素の種類によって、KCl溶液での応答性は、イオン交換水に比べ応答遅延が見られた。今回作製したガラス試料のpH電極では、標準溶液の感度測定が、理論感度に対して99%以上、不斉電位も-10.6 mV以内であった。ZrとHf添加pH電極における水道水での応答 T_{95} は、約40秒であり、それらを14日間KCl溶液中に浸漬させた後では、 T_{95} (約60秒)はほとんど変化しなかった。従来のpH応答ガラス電極より、Ti、Zr、Hf、Nb、Taの金属酸化物添加pH応答ガラスでは、KCl溶液などの塩溶液に対する耐水性が向上したと思われる。また、水酸化ナトリウム水溶液の測定によるアルカリ誤差評価では、ZrやHfなどの4族元素の添加は、アルカリ誤差を生じやすいのに対し、5族と6族の元素 (V、Nb、Ta) を添加しても、アルカリ誤差はほとんど生じなかった。TiO₂とTa₂O₅、TiO₂とNb₂O₅を添加したpH応答ガラスは、JIS規格を満足しており、優れた感度と耐水性を有しているため、開発されたpH応答ガラスは、実用化できるとと思われる。

キーワード

pH応答ガラス, 二酸化ハフニウム, 五酸化ニオブ, 応答性, 耐水性

加したpH応答ガラスを作製し、基本性能、アルカリ誤差、浸漬後の応答性を調べた。

1. 緒言

pH応答ガラス電極は、1906年に原理が発見されてから100年以上が経過した(Cremer, 1906)。現在pH測定は、必要不可欠な水質指標となり、実験室だけでなく、工場での品質管理や排水まで幅広く測定されている。これまでpH計や電極は、様々な用途に対応できるように改良されてきた(Anatolii et al., 2011; Scholz et al., 2011; Hashimoto et al., 2012; 2014; 2015; 2016, Nishio et al., 2015)。近年では、汽水、海水、食塩電解プラントからの試料など多くの塩を含む水溶液のpH測定が行われている。pH応答ガラスは、リチウムを多く含むデリケートなガラスであり、塩に浸漬させると応答遅延などの性能劣化を生じる可能性がある(西尾他, 2015)。耐水性や化学的耐久性向上には、ガラス骨格形成酸化物であるLa₂O₃やTa₂O₅の添加が有用であると報告されているが(岡田他 1958, 玉手他 1979)、その他の多価金属元素の添加効果の報告はほとんどない。多価金属元素添加pH応答ガラスを作製することによって、耐水性に優れたpHガラスを模索することができ、応答劣化の少ないpH電極の開発が期待できる。

本研究では、ガラス骨格形成元素である多価金属元素を添

2. 実験

2.1 pH 応答ガラスの合成

pH応答ガラスの調製には、通常の溶融法を用いた。SiO₂ (特級)、Li₂CO₃ (99%)、BaCO₃ (98%)、La₂O₃ (99.9%)、Y₂O₃ (99.9%)、ZrO₂ (98%)、V₂O₅ (99%)、Ta₂O₅ (99.9%)、Nb₂O₅ (99.5%)、MoO₃ (99.5%)、WO₃ (99.5%) (ナカライテスク(株)製)、CsNO₃ (99.9%) (和光純薬工業(株)製)、TiO₂ (99.9%)、HfO₂ (98%) (株)高純度化学研究所製)の粉末を量り取り、硫酸紙を用いて十分混合した。これらの粉末を白金のつぼに入れ、1,400℃で3時間溶融し、1時間毎に白金棒で攪拌した。直径約5mmの棒材を作製してpH応答ガラスを作製棒材材料とした。本研究で作製したガラス組成を、表1に示す。

2.2 pH 応答ガラスの性能評価

作製したpH応答ガラスを、(株)堀場アドバンスドテクノ製pH電極(#1076-10D)と同形状に製膜し、作用極の組立を行った。用いたpH電極は、電極部長さは約15cm、応答膜直径は約10mmであり、応答膜の厚さは約0.15mm、支持管直径は12mmであった。pH電極の概略は、既報の通りである(西尾他, 2015)。pH応答ガラス部分以外は、市販の電極をそのま

表1：作製したガラス組成

	SiO ₂	Li ₂ O	BaO	La ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	WO ₃	Ta ₂ O ₅	total
Yb	55.0	27.5	5.5	5.0	1.0	6.0	-	-	-	-	-	-	-	100.0
T1	55.0	27.5	5.5	6.0	-	6.0	-	-	-	-	-	-	-	100.0
T2	54.7	28.0	4.4	4.9	-	6.0	-	-	-	-	-	-	2.0	100.0
T3	54.7	28.0	4.4	4.9	-	-	6.0	-	-	-	-	-	2.0	100.0
T4	54.7	28.0	4.4	4.9	-	-	-	6.0	-	-	-	-	2.0	100.0
T5	54.7	28.0	4.4	4.9	-	6.0	-	-	2.0	-	-	-	-	100.0
T6	54.7	28.0	4.4	4.9	-	6.0	-	-	-	2.0	-	-	-	100.0
T7	54.7	28.0	4.4	4.9	-	6.0	-	-	-	-	2.0	-	-	100.0
T8	54.7	28.0	4.4	4.9	-	6.0	-	-	-	-	-	2.0	-	100.0

ま用いた。pH標準溶液 (pH = 4, 7, 9) は、粉末#150-4、#150-7、#150-9 (榊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。これらの標準溶液は、恒温水槽により25℃に保った。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 (榊堀場アドバンスドテクノ製) を用いた。これらの電極を、pH計F-73 (榊堀場アドバンスドテクノ製) に接続して電位を測定した。実験系は、既報と同様である(西尾他, 2015)。

pH4、pH7、pH9標準溶液の起電力をそれぞれ3分間測定し、各溶液に対する理論起電力に関する感度を求めた。ネルンストの式より溶液の温度が25℃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。

$$\text{Sensitivity (a - b) (\%)} = \frac{-100F (E_b - E_a)}{2.3026RT (pH_b - pH_a)} \quad (1)$$

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⁻¹ mol⁻¹、Tは絶対温度 (K)、Fはファラデー定数96485 C mol⁻¹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。

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の標準試料を測定後、水道水を10分間測定した。初めのpH4の標準溶液の測定値と、10分後の水道水の測定値との電位差の95%の電位値を計算し、水道水に浸漬してからその電位値に達するまでの時間T₉₅ (秒) を応答時間とした。

アルカリ誤差は、JIS規格 (B7960-1) に従った。そのアルカリ誤差の規格値は、理論値(220 mV)との差が18 mV以内である。

$$\text{アルカリ誤差 (mV)} = \{(9.18 - 12.9) \times 59.16\} - (\text{NaOH測定値} - \text{pH9標準液の測定値})$$

線熱膨張係数は、約20 mmの棒材に加工し、熱膨張率計(榊堀場Rigaku TDL-8411)を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

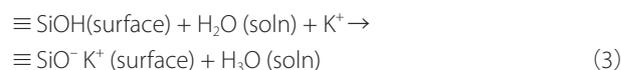
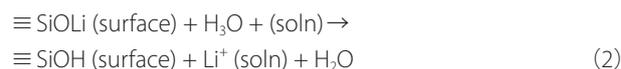
3.1 Yb を添加した pH 応答ガラスの評価

これまで、ランタノイド族の希土類元素のイオン半径の異

なる元素を添加すると、イオン半径に応じてアルカリ誤差が変化することを報告した(西尾他, 2015)。初めに従来から用いられてきた3族のYbを添加したpH応答ガラス電極のガラス試料Yb1 (表1) を用いて、ベースとなるイオン交換水とKCl溶液中に浸漬する前後の水道水での応答性を調べた。

Yb1 応答ガラスを製膜した後、電極を作製した。これらを室温条件下で、イオン交換水に浸漬した後と、3.3 mol/L KCl水溶液中に浸漬した直後に、水道水での応答T₉₅の測定を行った(図1)。3日間イオン交換水中に浸漬した後では、水道水での応答T₉₅が約25秒であった。一方、KCl溶液中に14日間浸漬した後では、水道水での応答T₉₅が約150秒であり、KCl溶液中に浸漬した場合は、応答遅延が見られた。

応答遅延が起こった原因は、水和層の厚みが厚くなったことと(西尾他, 2015)、既報(西尾他, 2016)の(2)式によりガラス表面にはシラノール基が形成され、(3)式の水素イオンに反応するシラノール基にカリウムイオンが結合し、水素イオンの反応を妨げていることの2つが推測された。



最表面でのみ(3)式の現象が生じているものと推測される。Ybを添加したpH応答ガラス(Yb1)では、KCl水溶液の応答遅延が見られたため、これらの改善を目指し、4、5、6族金属酸化物の添加の影響を検討した。

3.2 4, 5, 6 族金属酸化物添加 pH 応答ガラスの評価

Perley (1949) は、La₂O₃などを添加することにより、耐水性が向上することを報告した。また、玉手他 (1979) は、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂を添加した場合の影響を報告している(西尾他, 2016)。したがって、既報の酸化チタンをサンプルT1の組成を基に (JIS B7960-1)、本研究では4~6族の元素を添加することを試みた。応答ガラスを作製するために、酸化チタンと酸化チタンタルの添加により、バランスを取った。

作製したガラスは、堀場アドバンスドテクノ製pH電極

表2：多価金属酸化物元素の添加に対するpH応答性能

	Sensitivity (4-7) (%)	Sensitivity (7-9) (%)	Sensitivity (4-9) (%)	Asymmetry Potential (mV)	Linear thermal expansion coefficient (α) $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$
Yb1	99.5	99.6	99.5	-1.5	109.2
T1	99.8	100.9	100.3	4.3	110.4
T2	99.7	99.8	99.8	-1.6	112.2
T3	101.0	100.5	100.8	0.5	100.9
T4	99.7	99.4	99.5	1.0	100.6
T5	99.3	100.3	99.8	-0.7	111.2
T6	99.5	100.2	99.8	0.1	106.6
T7	99.8	99.6	99.7	-5.7	112.8
T8	99.4	100.5	99.9	-10.6	109.2

(#1076-10D)と同形状に製膜し、電極を作製した。これらをイオン交換水中に3日間浸漬した後、感度、不斉電位、水道水での応答を調べた(表2)。ガラス試料は、線熱膨張係数の測定も行った。

感度はいずれの電極も99%以上で差は見られなかった。不斉電位は、JISで定められた ± 30 mV以内であり、規格を満足する結果であった。

イオン交換水に3日間浸漬後と3.3 mol/LのKCl溶液中に14日間浸漬させた後で、水道水での応答性を評価した(図1)。図1から、イオン交換水中に浸漬した場合は、全ての電極試料において、応答時間 T_{95} がガラス試料Yb1の値より悪かった。

また、3.3 mol/LのKCl溶液中に浸漬した場合では、 $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (T), $\text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (T3), $\text{HfO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (T4), $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (T6)を添加した電極において、応答時間 T_{95} がガラス試料Yb1の値より小さくなり、特に、ZrとHf添加pH電極における水道水での応答 T_{95} は、約40秒であり、それらを14日間KCl溶液中に浸漬させた後では、 T_{95} (約60秒)はほとんど変化しなかった。また、ガラス試料Yb1の値と比較して、応答の遅延が約1/3の応答時間であった。この4族、5族を添加すると遅延しにくくなった理由は、ガラス網目構造が蜜になり、カリウムイオンがガラス内部へ入るのを妨げたか、リチウムイオンが、

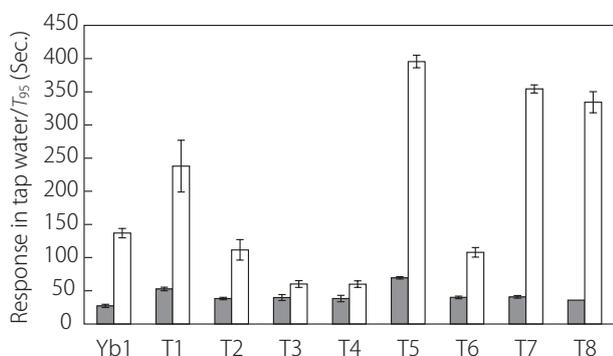


図1：作製したガラス電極のイオン交換水浸漬後と3.3 mol/L KCl溶液浸漬後の水道水に対する応答時間

注：左はイオン交換水へ3日間浸漬後；右は3.3 mol/L KCl溶液に14日間浸漬後。

試料水へ出ないように保持したためと推測される。MoやWでは、効果が見られなかった理由は、酸化物での価数が様々な状態を取るため、酸素との配位数など変化しやすいことが推測される。

図1に示した水道水での応答速度の結果より、チタン、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブは、pH応答ガラスの耐水性向上に有用な元素であると思われる。サンプルT5の酸化バナジウムは、半導性ガラスの用途として用いられている。 V_2O_5 をガラスへ添加すると、耐水性が劣化することが報告されており、その性能向上が試みられてきた(内藤他, 1992, Feltz et al., 1985)。したがって、応答速度が他に比べて遅くなった理由の1つは、 V_2O_5 の耐水性が劣るためと推測される。

Eisenman (1962)は、元素のイオン半径や価数がイオン選択性に影響を及ぼすことを報告している。また、pH応答ガラスにイオン半径が比較的小さなAl (0.54 Å)などの三価の元素を添加した時、水素イオン以外のアルカリイオンに反応し、アルカリ誤差を生じることが知られている(Eisenman, 1962)。したがって、ナトリウムイオン等によるアルカリ誤差が懸念されたため、本ガラス試料においてアルカリ誤差の評価を行った(図2)。

酸化チタンのみの添加(T1)の場合では、アルカリ誤差が約10 mVであり、JIS規格を満たしていた。

酸化タンタルを加えた TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 添加の影響では、チ

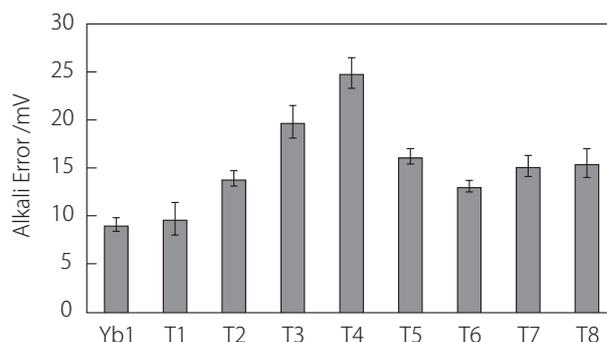


図2：ガラス試料のアルカリ誤差

タン(T2)、ジルコニウム(T3)、ハフニウム(T4)の順で原子番号が大きくなるにつれて、アルカリ誤差が増加した。三価の元素では、イオン半径が大きくなるにつれて、アルカリ誤差が減少したため、逆の傾向であった。これは、四価の元素がガラス骨格形成酸化物であるため、イオン選択性にほとんど寄与しないと考えられるが、イオン半径が大きくなるにつれてイオン結合性が増し、シラノール基への静電場強度が変化することでナトリウム応答性を生じたと考えられる。JIS B7960-1では、アルカリ誤差の基準を18 mV以内であることが定められており、ジルコニウム(T3)とハフニウム(T4)は、JIS規格を満足しなかった。

一方、酸化チタンと5,6族金属酸化物を添加したT5~T8組成では、13~17 mVであったため、ほとんどアルカリ誤差の影響が見られず、JIS規格を満たしていた。チタンとニオブの添加は、水道水での応答性の結果から耐水性を向上させ、アルカリ誤差を生じにくい元素であることが分かった。このこともイオン結合性が影響していると考えられる。チタン(T2)とニオブ(T6)のガラスは、実用的な仕様を満足する結果が得られた。

4. 結言

本研究では、4,5,6族金属酸化物添加pH応答ガラスの耐水性を検討した。Zn, Hf, Nb, Taの金属酸化物添加pH応答ガラス電極では、従来のpH応答ガラス電極より、KCl溶液などの塩に対する耐水性が向上し、応答遅延を防ぐことが分かった。また、Zn, Hfなどの4属元素の添加は、アルカリ誤差を生じやすいが、5族と6族の金属元素の添加は、アルカリ誤差に影響しなかった。得られた知見は、新規なpH応答ガラスの作製に役立つであろう。

引用文献

Anatolii, A. (2011). The centenary of glass electrode: From Max Cremer to F. G. K. Baucke. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 15, No. 1, 47-65.

British Standard (2003). Expression of performance of electrochemical analyzers. 60746-1.

Cremer, M. (1906). Ueber die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Electrolytketten. *Z. f. Biology*, Vol. 47, 652.

Eisenman, G. (1962). Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophysical Journal*, Vol. 2, Part 2, 259-323.

Feltz, A. and Unger, B. J. (1985). Redox reactions in condensed oxide systems II: Variation of the structure of vanadium phosphate glasses in dependence on the oxidation state of vanadium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 72, No. 2-3, 335.

Hashimoto, T., Hamajima, M., Ohta, H., Nasu, H., Ishihara, A., and Nishio, Y. (2014). Fe₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses as lithium-free nonsilicate pH responsive glasses. *Materials Reserch Bulletin*, Vol. 50, 385-391.

Hashimoto, T., Hamajima, M., Ohta, H., Nasu, H., Ishihara, A., and Nishio, Y. (2016). pH sensors using 3d-block metal oxide-coated stainless electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. 220, 699-704.

Hashimoto, T., Murayama, F., Nakao, M., Nasu, H., Ishihara, A., and Nishio, Y. (2015). Drastic dependence of the pH sensitivity of Fe₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃ hydrophobic glasses with composition. *Materials*, Vol. 8, No. 12, 8624-8629.

Hashimoto, T., Wagu, M., Kimura, K., Nasu, H., Ishihara, A., Nishio, Y., and Iwamoto, Y. (2012). Titanophosphate glasses as lithium-free nonsilicate pH-responsive glasses: Compatibility between pH responsivity and self-cleaning properties. *Materials Reserch Bulletin*, Vol. 47, No. 8, 1942-1949.

内藤孝・滑川孝・加藤明・前田邦裕 (1992). V₂O₅-P₂O₅系ガラスの耐水性に及ぼすSb₂O₃添加の効果. 日本セラミックス協会学術論文誌. Vol. 100, No. 5, 685-690.

日本工業規格 (2015). ガラス電極式水素イオン濃度計. B7960-1.

Nishio, Y., Iwamoto, Y., Furukawa, M., Katsumata, H., Suzuki, T., and Kaneco, S. (2015). Application of lithium-silicate based oxynitride glass into pH-responsive glass for improvement of responsibility and stability. *Studies in Science and Technology*, Vol. 4, No. 2, 183-187.

西尾友志・岩本恵和・古川真衣・勝又英之・鈴木透・金子聡 (2016). 表面元素分析法を用いるpH応答ガラスの応答性評価. 分析化学, Vol. 65, No. 5, 267-273.

西尾友志・岩本恵和・勝又英之・鈴木透・金子聡 (2015). 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, Vol. 4, No. 1, 47-52.

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応答ガラスの開発. 分析化学, Vol. 64, No. 7, 519-526.

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, No. 12, 1534-1539.

Perley, G. A. (1949). Glasses for measurement of pH. *Analytical Chemistry*, Vol. 21, 394-401.

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

玉手徳太郎・池田久幸・松本哲郎・岸田英一 (1979). pH測定用電極. 横河技術リポート, Vol. 8, 18.

(受稿：2017年12月1日 受理：2018年1月18日)