

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676867号

(P3676867)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G01N 27/30

F I

G01N 27/30

B

請求項の数 3 (全 7 頁)

|           |                         |           |   |
|-----------|-------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-334868             | (73) 特許権者 | 000005957<br>三菱鉛筆株式会社                     |
| (22) 出願日  | 平成7年12月22日(1995.12.22)  |           | 東京都品川区東大井5丁目23番37号                        |
| (65) 公開番号 | 特開平9-178692             | (74) 代理人  | 100077517<br>弁理士 石田 敬                     |
| (43) 公開日  | 平成9年7月11日(1997.7.11)    | (74) 代理人  | 100089819<br>弁理士 平岩 賢三                    |
| 審査請求日     | 平成14年11月12日(2002.11.12) | (74) 代理人  | 100088269<br>弁理士 戸田 利雄                    |
|           |                         | (74) 代理人  | 100082898<br>弁理士 西山 雅也                    |
|           |                         | (72) 発明者  | 鈴木 進<br>群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 研究開発センター内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素イオン電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素イオン濃度に感応する電極材料として、有機高分子物質のみを流動状態で成形し炭素化して得られた、電極の内部に被測定溶液が浸透しない程度に密な構造を有する炭素材料を用いる水素イオン電極。

【請求項2】

前記炭素化は700 以上1400 以下の温度において行なわれる請求項1記載の水素イオン電極。

【請求項3】

前記炭素化は1000 近傍の温度で行なわれる請求項2記載の水素イオン電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶液の水素イオン濃度を測定するための水素イオン電極に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素イオン濃度測定用電極としてはガラス膜電極が一般的であり、他に液膜型電極および固体型電極が存在する。

ガラス電極は

1 水素イオン濃度応答範囲が広い。

10

20

## 【 0 0 0 3 】

- 2 他のイオンの影響をほとんど受けない。
- 3 酸化還元物質の影響を受け難い。
- 4 取り扱いが容易である。

等の利点を有している。しかしながら

1 フレキシブルな形に加工製作し難く（例えばシート状、極微細化）小型化が困難で、多量の被測定溶液が必要となる。

## 【 0 0 0 4 】

- 2 応答膜をプラスチックのボディに直接接着し難い。
- 3 破損し易く、人体などへの適用に問題がある。

ガラス製であるため機械的強度が劣り、破損しやすく、取り扱いに細心の注意が必要である。

- 4 フッ化水素酸を含む溶液に適用出来ない。

## 【 0 0 0 5 】

- 5 保存にあたっては乾燥しないようにする注意が必要である。
- 6 製造工程が複雑で、高価である。
- 7 長期間の電極出力の変動が見られる。

等の欠点も有している。

また液膜型電極では、ガラス電極のような欠点はないものの液膜の性質によって水素イオン濃度の測定出来る領域が酸性またはアルカリ性に限定されてしまう。

## 【 0 0 0 6 】

液膜型電極はガラス電極のガラスの代わりにイオン選択性の有機物質を応答膜として用いた電極である。しかし、イオン選択性があるために水素イオン濃度測定範囲に制限があったり、膜と反応や吸着する物質には使用出来ず、また内部溶液を必要とするため保管は乾燥しないようにしなければならない。

固体型電極にはアンチモン電極およびヒドロキノン電極などがある。アンチモン電極はpH 3以下または12以上では使用出来ず、酸化剤または還元剤の存在、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、メタリン酸などアンチモンと錯化合物を作るイオンの存在下では使用出来ないなどの欠点も有り、測定ごとに磨く必要があるなどの制限が多い。一方、ヒドロキノン電極は少量の酸化物や空気などに影響されず、操作も簡単である。しかし、pH約8よりも大きい溶液の場合にはヒドロキノンの解離が起こり、また、空気中の酸素による非可逆酸化が起こるため用いられない欠点がある。

## 【 0 0 0 7 】

さらに白金、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、タンタル、チタン、アルミニウム、シリコン、鉄などの氧化物やシリコン、チタンの窒化物などに水素イオン感応があることがわかってきた。このような材料を用いて水素イオン電極を構成すれば小型化を図ることが出来るが、感度が不足したり、長期的に変動し、また光感応性を有したり、金属が溶液と化学反応したりする欠点がある。

## 【 0 0 0 8 】

さらに最近ではイオン感応膜を蒸着、スパッタまたはCVD法等により薄膜を形成したものもあるが、このイオン感応膜の液界面で、水和化や溶出が発生したり、感応膜内のピンホールや微細なクラックなどから水分が浸透する等して、安定な起電力の発生が妨げられ、指示がドリフトすると言う欠点がある。

なお、特公平4 - 20139号公報、特公平4 - 62020号公報及び特開昭61 - 83955号公報には、水素イオン濃度の測定にカーボン電極を用いることが記載されている。しかしながら、これらは比較電極又は液絡部にカーボンを使用するものであり、いずれも、水素イオン濃度に感応する電極材料としてカーボンを用いるものではない。また、A. N. Strohl and D. J. Curran, *Analyt. Chim. Acta.*, 108, 379 (1979)には網目状ガラス質カーボン(RVC)電極の電極電位が水溶液のpHに依存することが記載されている。しかしながらRVCは網目状の構造を

10

20

30

40

50

有する樹脂を炭素化して網目状構造にしたものである。そのため、測定中に空隙内に溶液が浸透し、浸透と同時に水素イオンに感応し、電子の授受が発生するので、電極電位が安定するために多大な時間を要するという欠点がある。したがって、上記のRVCは水素イオン電極としての実用には適さないと考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の問題点に着目してなされたもので、取り扱いが容易で、広い範囲の水素イオン濃度に使用出来、任意の形状が可能な水素イオン濃度測定用電極を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、炭素材料に水素イオン濃度依存性があることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明の水素イオン電極は水素イオン濃度に感応する電極材料として、炭素材料を用いることを特徴としている。

【0011】

炭素材料は、処理前に成形すれば如何様な形状も可能であり、電極自体に強度を持たせることも可能である。

また、前記の炭素材料は電極の内部に被測定溶液が浸透しない程度に密な構造を有することが好ましい。

本発明では、成形以前よりすでに液体が浸入し難い構造を維持したまま発泡することなく成形し炭素化して電極材料とするが、その原料としては、有機高分子物質であって天然高分子物質のもの、合成高分子のもの、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられる。以下に具体的に一例を示す。

【0012】

天然高分子物質としては、リグニン、セルロース、トラントガム、アラビアガム、天然ゴム、フミン酸およびその誘導体、糖類、キチン、キトサン等の如き縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ化合物で、比較的高い炭素収率を示すものが好ましい。またこれらの物質の中には、単独においては賦形成に乏しいもの、および理想的な炭素化が進行し難いものがあるがこれらは炭素化促進触媒（例えばFe, Co, Niの酸化物やAlCl<sub>3</sub>等のルイス酸etc.）や、他の化合物と混合させて加熱して脱水素処理を施すことにより容易に炭素前駆体（carbon precursor）を形成し共炭素化することが可能である。

【0013】

また、ことに合成高分子物質とは、後述する熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂以外の物質で高い炭素収率を有する縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ化合物を指し、例えばナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物（界面活性剤中間体）、ジニトロナフタレン、CI Vat Yellow 4, CI Vat Orange 2, CI Vat Orange 9, CI Vat Violet 1, CI Vat Blue 18, CI Vat Blue 20, CI Vat Green 1、等のピレン、ピラントロン、ピオラントロン、ベンゾアントロンから誘導されるインダンスレン系建染染料及びその中間体等があり加熱処理によって有効な炭素物を与えるが、単独では賦形性に乏しく任意の形態の製品に加工成形が困難なものもある。これらの賦形性に乏しい素材は、上記した天然高分子物質の一部の素材同様に適当な炭素化促進触媒を併用し、自由な成形加工性を有する後述の熱可塑性樹脂と複合させて所望の形態に賦形させた後加熱処理を施すことにより容易に炭素前駆体を形成しより効果的に共炭化することができる。

【0014】

熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、ポリ塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロニトリル - スチレン共重合体、ポリア

10

20

30

40

50

クリロニトリル - 塩化ビニル共重合体、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース等の通常の熱可塑性樹脂及びポリフェニレンオキサイド、ポリパラキシレン、ポリスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリオキサジアゾール等の耐熱性熱可塑性樹脂がある。これらの熱可塑性樹脂は単独でも又複合強化マトリックスとしても用いることができ、更には前記した天然高分子物質及び合成高分子物質の内単独では賦形性に乏しい素材に成形バインダーとして複合させて用いることが可能である。

#### 【0015】

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等があり、加熱により流動すると共に分子間架橋を生じ三次元化して不溶不融し特別の炭素前駆体処理を行なうことなく高度の炭素収率を示すものが用いられる。

10

#### 【0016】

##### 【作用】

本発明で得られた炭素材料は他の材料に比べ耐熱性、導電性、耐蝕性、そして耐酸化性が優れており、また人体への影響も少ないものである。その為に高い温度の測定や広範囲な領域が測定可能で、導電性もある為に電極とリード線の一体化が可能で電極の小型化が可能である。さらに化学的に安定であるので、電極の長期保存や連続測定も可能である。

#### 【0017】

##### 【実施例】

20

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

図1は、実施例の水素イオン電極1(a)~(e)を示している。フラン樹脂を平板状に成形し、それらを1000で炭素化処理することによって、水素イオン電極1(a)を得た。同様にして、ポリ塩化ビニル樹脂およびイミド樹脂を用いて水素イオン電極1(b), 1(c)を得た。さらに、フラン樹脂を1400および700で同様の炭素化処理を行い水素イオン電極1(d), 1(e)を得た。

#### 【0018】

図2は、上記水素イオン電極1(a)~(e)の使用例を示している。水素イオン電極1(a)~(e)は、基準電極4と共に試料液5中に浸漬される。水素イオン電極1と基準電極4はそれぞれリード線6a, 6bにより、電位差測定部7に接続されている。リード線6aと水素イオン電極1(a)~(e)とは接触接続している。

30

#### 【0019】

図3は、以下の1, 2, 3, 4, 5の5種類の標準溶液に、実施例の水素イオン電極1(a)を浸漬した時の基準電極に対する電位差の時間変化を示している。

|   |               |             |            |
|---|---------------|-------------|------------|
| 1 | pH 1.68 (25)  | しゅう酸塩pH標準液  | 和光純薬工業(株)製 |
| 2 | pH 4.01 (25)  | フタル酸塩pH標準液  | 和光純薬工業(株)製 |
| 3 | pH 6.86 (25)  | 中性りん酸塩pH標準液 | 和光純薬工業(株)製 |
| 4 | pH 9.18 (25)  | ホウ酸塩pH標準液   | 和光純薬工業(株)製 |
| 5 | pH 10.01 (25) | 炭酸塩pH標準液    | 和光純薬工業(株)製 |

40

この図3より、実施例の水素イオン電極1(a)の応答性が早く、安定していることがわかる。

#### 【0020】

図4は、各標準液1, 2, 3, 4, 5のpHに対して、標準溶液を25に保った時の一定時間後の水素イオン電極1(a)~(c)の基準電極に対する電位差(mV)をプロットしたものである。なお、図中の(F)は市販されている従来のpH計であるガラス電極による特性を示している。また(A)~(C)は本実施例の水素イオン電極1(a)~(c)の特性を示している。一般的には水素イオン濃度 $[H^+]$ はpHで表現するので、第4図もpHでプロットしており $[H^+]$ とpHとの関係は、以下の式で表せられる。

#### 【0021】

50

$$\text{pH} = -\text{Log}_{10} [\text{H}^+]$$

pHと電位差との関係は理論的には25で59.1 mV/pHとなるが、第4図では(A): 53.2, (B): 51.2, (C) 46.9 mV/pHとなっており理論値に非常に近い値を示している。

図5は、各標準液 1 2 3 4 5 のpHに対して、標準溶液を25に保った時の一定時間後の水素イオン電極1(a)および1(d), 1(e)の基準電極に対する電位差(mV)をプロットしたものである。pHと電位差との関係は(A): 53.2, (D): 31.9, (E): 38.5 mV/pHとなっている。これより、フラン樹脂を1000で炭素化処理したものは、1400及び700で炭素化処理をしたものに比べて高いpH依存性を示すことがわかる。

10

#### 【0022】

なお、上記実施例では水素イオン電極は平板状の形をしているが、成形方法を変えることにより自由な形状にできる。例えば、樹脂を棒状にして押し出して炭素化処理することで棒状の電極としたり、従来のガラス感応膜を用いた水素イオン電極のガラス感応膜の部分を炭素化処理した材料に代えるなど適宜設計変更可能である。

#### 【0023】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の水素イオン電極は、試料溶液中の水素イオンに感応する材料として、炭素材料を用いたものであり、広範囲な水素イオン濃度も測定可能で、化学的にも安定しており長期保存も可能である利点を有し、小型化も容易である。また、応答速度、感度、再現性および選択性も他の水素イオン電極より劣ることはない。さらに炭素化処理をしたものは電気伝導性があり、測定回路との接続が容易であるとともに、電極自体が複雑な構造を必要としないので大量生産も可能である。

20

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る水素イオン電極の斜視図である。

【図2】同水素イオン電極の使用例を説明する図である。

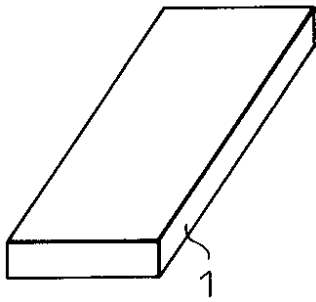
【図3】同水素イオン電極を5種類の溶液に浸漬したときの電位差の時間的な変化を説明する図である。

【図4】 pH/電位差特性を示す図である。

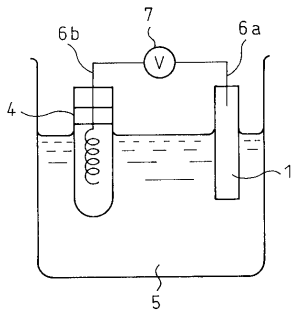
【図5】 pH/電位差特性を示す図である。

30

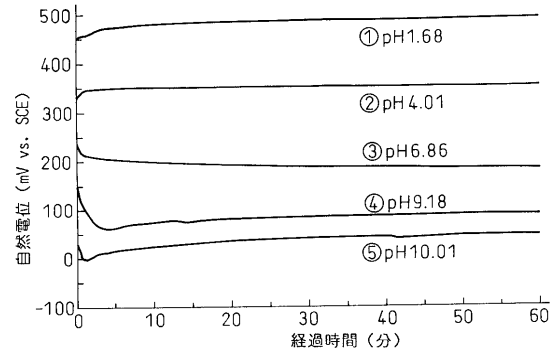
【 図 1 】



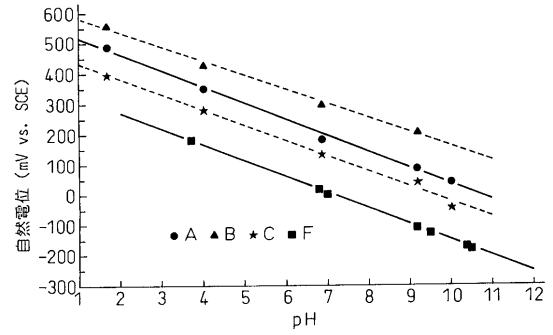
【 図 2 】



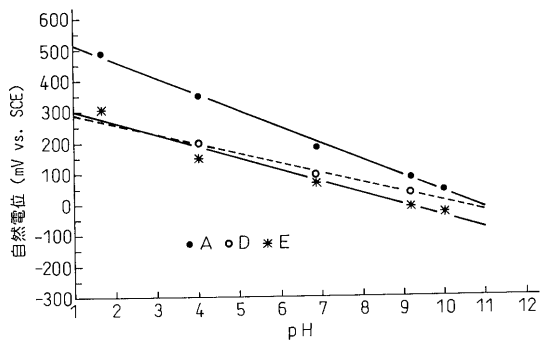
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 須田 吉久

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 研究開発センター内

(72)発明者 山本 泰

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 研究開発センター内

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開平05-155610(JP,A)

A.N.STROHL and D.J.CURRAN, THE pH RESPONSE OF THE RETICULATED VITREOUS CARBON ELECTRODE,  
Analytica Chimica Acta, 1979年, 108, 379-383

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G01N 27/30

JICSTファイル(JOIS)