

明 細 書

発明の名称： ガラス電極及び液質測定装置

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス電極及び液質測定装置に係り、特に、イオン感応性をもったガラス膜などの感応ガラス体を有するガラス電極と、そのガラス電極を用いて被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置に関する。

背景技術

[0002] イオン感応性をもったガラス膜を感応ガラス体として有するガラス電極を測定電極として用い、被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置が知られている。

[0003] 例えば、水素イオンに感応するガラス膜を有するガラス電極を用いてpHを測定するpH測定装置がある。

[0004] pH測定装置に用いられるpH測定用のガラス電極の一例は、特許文献1に記載されている。

[0005] 特許文献1にも記載されているように、ガラス電極は、外観上、先端にガラス膜を有する直棒状を呈し、感応体である先端のガラス膜は、半球殻状或いは部分球殻状の薄膜として突出形成されている。

[0006] そして、ガラス電極の使用時には、容器に入れた被検液に対し、ガラス膜を有する先端側を被検液中に浸し入れて測定を行う。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-001163号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来のガラス電極における感応体であるガラス膜の形成方法は、まず、ガラス膜の原料となる所定組織のガラスを熔融状態とする。そして、その熔融状態のガラスに、基体となるガラス管の先端を接触させて熔融したガラスを

融着させる。次いで、ガラス管の他端側から空気を吹き込んで、融着したガラスを、例えば半球殻状や部分球殻状等の所定の形状に拡張させる。

[0009] この形成方法は、複数のガラス電極を製造する場合に、ガラス膜の厚さや形状の均一化が難しく、大量生産に不向きで、コスト高にもなることから、生産効率の向上及び低コスト化の観点で改善が望まれていた。

[0010] また、先端部分のガラス膜は、半球殻状や部分球殻状に薄く突出形成されているため、測定時及び測定後の洗浄時において、取り扱いに配慮が必要であった。

[0011] このように、従来のガラス電極は、壊れにくさ、取り扱いの容易さ、の観点で改善が望まれていた。

[0012] これらの改善が望まれる点は、pH測定用のガラス電極に限定されるものではなく、他の陽イオン濃度を測定するためのガラス電極においても同様に指摘される。

[0013] そこで、本発明が解決しようとする課題は、壊れにくく取り扱いが容易で、生産効率向上及び低コスト化が図れるガラス電極及び液質測定装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の第1態様に係るガラス電極は、被検液の陽イオン濃度を測定可能なガラス電極である。このガラス電極は、イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、内部液を収容するガラス管からなる基体と、基体の端面に感応ガラス体を封着させる固着層と、を備える。固着層の抵抗値は、感応ガラス体の抵抗値以上である。

[0015] 感応ガラス体は、水素イオン感応性を有するものであってもよい。

[0016] 本発明の第2態様に係る液質測定装置は、被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置である。この液質測定装置は、イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、内部液を収容するガラス管からなる基体と、前記基体の端面に前記感応ガラス体を封着させる固着層と、を備えたガラス電極と、底部が平面状であり、被検液を収容する凹部を有した被検液収容部とを備える。

この感応ガラス体は、凹部の底部に段差がなく露出している。

[0017] 本発明の第3態様に係る液質測定装置は、被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置である。この液質測定装置は、イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、内部液を収容するガラス管からなる基体と、基体の端面に感応ガラス体を封着させる固着層と、を有するガラス電極と、ガラス電極の電位に基づいて得た被検液の陽イオン濃度を、感応ガラス体及び固着層の抵抗値に基づく補正值で補正して測定値として出力する演算部と、を備える。

[0018] 本発明の第2の態様、または第3態様に係る液質測定装置において、固着層の抵抗値は、感応ガラス体の抵抗値以上であってもよい。

[0019] 本発明の第2の態様、または第3態様に係る液質測定装置において、感応ガラス体は、水素イオン感応性を有するものであってもよい。

発明の効果

[0020] 本発明の態様に係るガラス電極、液質測定装置によれば、壊れにくく取り扱いが容易で、さらに、生産効率が高く低コスト化が図れるガラス電極、液質測定装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の実施の形態に係る液質測定装置の実施例1であるpHメータ51を説明するための外観斜視図である。

[図2]図2は、pHメータ51におけるステージ部1bを説明するための部分断面図である。

[図3]図3は、本発明の実施の形態に掛かるガラス電極の実施例1であるガラス電極2の製造方法を説明するための部分断面図であり、(a)はガラスペースト2cの塗布工程、(b)はガラス膜部2aの載置工程、(c)は、ガラスペースト2cの焼結後状態を説明する図である。

[図4]図4は、本発明の実施の形態に係る液質測定装置の実施例2であるpHメータ51Aを説明するための全体構成図である。

[図5]図5は、pHメータ51Aが備える電極部31を説明するための部分断面図である。

[図6]図6は、pHメータ51、51Aの測定系を説明するためのブロック図である。

[図7]図7は、pHメータ51における補正值Mh取得方法を説明するための第1の図である。

[図8]図8は、pHメータ51における補正值Mh取得方法を説明するための第2の図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の実施の形態に係る液質測定装置を、実施例1のpHメータ51及び実施例2のpHメータ52により説明する。pHメータ51、52は、被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置の一例として、被検液の水素イオン濃度を示すpHを測定する装置である。

[0023] (実施例1)

図1において、pHメータ51は、片手で把持できる筐体1を有するハンディタイプである。説明の便宜上、上下左右前後の各方向を図1に示される矢印の方向に規定する。

[0024] 筐体1は、上下方向に薄い概ね直方体状に形成された本体部1aと、本体部1aの前部において上方に円環状に突出して視認されるステージ部1bと、を有する。

[0025] 本体部1aの上面には、測定結果や動作モード等が表示される表示部1a1と、使用者が操作するボタンなどからなる操作部1a2が設けられている。

[0026] ステージ部1bは、内側に、被検液の収容部1cを有する。この被検液の収容部1cは、上下方向に延びる軸線CLaを中心として、ステージ部1bの上端面と滑らかに接続して下方に向けて径が小さくなる概ね截頭円錐形状の凹部である。被検液の収容部1cの底の部分は、軸線CLaに直交する円形平面状の底面部1c1とされている。

[0027] 底面部1c1には、ガラス電極2の端部に設けられた円形のガラス膜部2aと液絡ユニット3の長円状の端面とが露出して配置されている。

- [0028] ガラス膜部 2 a は、例えば直径が 10 mm、厚さが 0.5 mm の平らな感応ガラス体である。外形形状や厚さは限定されるものではないので、以下の説明では、便宜的にガラス膜部と称する。
- [0029] ガラス膜部 2 a は、イオン感応性を有する平板状の部材であり、pH メータ 5 1 に搭載されるガラス電極 2 用としては、水素イオン感応性が得られる周知の組成で形成されている。
- [0030] ガラス膜部 2 a は、中心が軸線 C L a より少し後方側に偏倚した位置にあり、液絡ユニット 3 は、左右方向に長い長円形でガラス膜部 2 a に対して前方に位置している。
- [0031] ガラス膜部 2 a の上面 2 a 1 と液絡ユニット 3 の上面 3 a とは、底面部 1 c 1 に対し段差のない同一高さの面を形成している。
- [0032] 液絡ユニット 3 の上面 3 a の中央には、多孔質セラミックスからなる棒状の液絡部 3 b の端面が露出している。
- [0033] 図 2 は、ステージ部 1 b の内部構造を説明するための、図 1 の I I - I I 位置における左右方向に垂直な断面図である。
- [0034] 図 1 及び図 2 に示されるように、ステージ部 1 b は、筐体 1 の本体部 1 a の上面から上方に突出する環状のステージ枠部 1 b 1 と、筐体 1 の内部において、ステージ枠部 1 b 1 に対し下方側から取り付けられて一体化した有底筒状の電極ハウジング 5 と、を有する。
- [0035] 電極ハウジング 5 は、円筒状の周壁部 5 a と、周壁部 5 a の上方側に設けられた天壁部 5 b と、を有し、下方側が開放された有底筒状に形成されている。被検液の収容部 1 c における概ね下半分と、底面部 1 c 1 は、平面状であって、電極ハウジング 5 の天壁部 5 b の一部として構成される。
- [0036] 電極ハウジング 5 の内部の下端側には、底蓋 7 が取付られている。
- [0037] 底蓋 7 は、周壁部 5 a の内面における下方部位に、間を O リング 6 b で封止した水密状態で固定されている。
- [0038] 底蓋 7 は、シール部材 7 b を介して棒状の比較電極 8 を上下に延びる姿勢で支持している。

- [0039] 電極ハウジング5は、また、柱状のガラス電極2及び液絡ユニット3を、上下方向が軸線となる姿勢で支持している。
- [0040] 詳しくは、ガラス電極2は、天壁部5bと底蓋7とによる両支持とされ、液絡ユニット3は、天壁部5bによる片支持とされている。
- [0041] ガラス電極2は、天壁部5bに形成された取付孔5b1に対しては、間をリング6aで封止し、底蓋7に形成された取付孔7aに対しては、間をリング6cで封止して、天壁部5b及び底蓋7に対し水密状態で取り付けられている。
- [0042] これにより、電極ハウジング5の内部には、周壁部5a、天壁部5b、及び底蓋7で囲まれ、かつガラス電極2、液絡ユニット3を除く空間として比較電極8の内部液収容室Vbが形成されている。比較電極8は、この比較電極8の内部液収容室Vb内に配置されている。
- [0043] 次に、ガラス電極2及び液絡ユニット3について詳述する。
- [0044] (ガラス電極2)
- ガラス電極2は、円筒状に形成されている。詳しくは、ガラス電極2は、ガラス管である基体2bと、基体2bの一方の端面(図2における上面)を塞ぐように固着層2c2によって取り付けられている感応体としてのガラス膜部2aと、基体2bの他端側(下側)を封止するシール部2eと、を有する。また、ガラス電極2は、シール部2eによって、上下方向に延びる姿勢で、ガラス膜部2aと対向するよう支持された棒状の内極2dを有する。
- [0045] ガラス電極2は、ガラス膜部2a、固着層2c2、基体2b、及びシール部2eによって囲まれた空間としてガラス電極2の内部液収容室Vaを有する。
- [0046] ガラス電極2の内部液収容室Vaには、ガラス電極2の内部液S1(例えば飽和KCl)が充填されており、内極2dの先端部はガラス電極2の内部液S1中にある。
- [0047] 内極2dからはケーブル2d1が引き出されており、ケーブル2d1の他端側は、本体部1a内に收容された回路基板11に接続されている。

- [0048] このガラス電極 2 の製造方法について、図 3 も参照して説明する。
- [0049] ガラス電極 2 の製造に際し、ガラス膜部 2 a 及び基体 2 b を用意する。
- [0050] まず、ガラス膜部 2 a の材料として、水素イオン感応膜の材質として周知な組成の、所定の径を有するガラス丸棒を生成する。
- [0051] そして、そのガラス丸棒を所定の厚さでスライスし、必要に応じて表面研磨を施して薄円板状のガラス膜部 2 a を得る〔図 3 (b)〕。
- [0052] 一方、基体 2 b は、所定の径及び肉厚のガラス管を所定の長さにカットして得る。
- [0053] ガラス膜部 2 a 及び基体 2 b が用意できたら、図 3 (a) に示されるように、基体 2 b の一方の端面 2 b 1 に、ガラスペースト 2 c をディスペンサ 2 1 などにより塗布する。ここでは、ディスペンサ 2 1 で塗布可能なほどに柔らかい焼結前のガラスペースト 2 c を、ガラスペースト 2 c 1 と称する。
- [0054] 次に、図 3 (b) に示されるように、塗布したガラスペースト 2 c 1 の上に、ガラス膜部 2 a を載せ、所定の力で押し付ける。これによって、ガラス膜部 2 a と基体 2 b との間にこれらと密着するようにガラスペースト 2 c 1 を介在させる。その際、基体 2 b の端面 2 b 1 とガラス膜部 2 a の上面 2 a 1 とが傾かずに平行面となるようにする。
- [0055] 次に、基体 2 b と、基体 2 b にガラスペースト 2 c 1 を介しガラスペースト 2 c 1 の粘着性でくっついているガラス膜部 2 a と、を、所定の温度変化及び所定の時間変化からなる焼成プロファイルで焼成する。これにより、図 3 (c) に示されるように、ガラスペースト 2 c 1 は焼成後の態様の固着層 2 c 2 となる。
- [0056] ガラスペースト 2 c 1 は、いわゆる低温焼成タイプ（焼成温度が例えば 500℃以下）のガラスペーストであって、焼成後の抵抗値 R 2 c 2 が、ガラス膜部 2 a の抵抗値 R a 以上となるものとする。
- [0057] ガラスペースト 2 c は低温焼成タイプであるから、基体 2 b 及びガラス膜部 2 a が、変質等することなく固着層 2 c 2 によって封着され一体化する。
- [0058] ガラス膜部 2 a が取り付けられた基体 2 b を、ガラス膜部 2 a が下となる

上下姿勢にして、基体 2 b の内部に、ガラス電極 2 の内部液 S 1 を注入すると共に内極 2 d を浸し入れつつ、シール部 2 e によりガラス電極 2 の内部液 S 1 を充填状態で封止する。

[0059] 以上の製造方法により、ガラス電極 2 が得られる。

[0060] (液絡ユニット 3)

液絡ユニット 3 は、底壁 3 e を底として細長い有底筒状に形成された基体 3 c と、底壁 3 e に支持された細棒状の液絡部 3 b と、基体 3 c の内部空間 V c に收容された脱脂綿 3 d と、を有する。

[0061] 液絡ユニット 3 は、底壁 3 e が上となる姿勢で、電極ハウジング 5 の天壁部 5 b に取り付けられている。

[0062] 基体 3 c の下端側は、比較電極 8 の内部液收容室 V b 内に開放されており、比較電極 8 の内部液收容室 V b 内に充填された内部液 S 2 により、基体 3 c の内部は満たされるようになっている。

[0063] 液絡部 3 b は、多孔性セラミックにより形成される。そして、液絡部 3 b は、ステージ部 1 b の被検液の收容部 1 c に收容された被検液 S 3 と、内部空間 V c を満たす比較電極 8 の内部液 S 2 との間の電気接続を維持する。

[0064] ここで、液絡部 3 b 及び脱脂綿 3 d は、比較電極 8 の内部液收容室 V b の内部液 S 2 を内部空間 V c 及び被検液 S 3 に導ければよいものであるから、多孔質樹脂などでもよい。

[0065] 比較電極 8 に接続されたケーブル 8 a は、底蓋 7 においてシール部材 7 b により水密状態で外部に引き出され、回路基板 1 1 に接続されている。

[0066] 回路基板 1 1 には、電気接続された内極 2 d 及び比較電極 8 の電位差から周知方法で pH 値を演算で求める演算部 1 2 が備えられている。

[0067] 上述の構成において、比較電極 8 の内部液收容室 V b には開閉可能な内部液注入口（不図示）が設けられており、pH メータ 5 1 の使用時には、比較電極 8 の内部液 S 2（例えば飽和 KCl）が充填收容された状態とされる。比較電極 8 の内部液 S 2 の注入（補充）は、液絡ユニット 3 の基体 3 c を上方に着脱自在として行えるようにしてもよい。

- [0068] 以上詳述したpHメータ51は、ステージ部1bが上を向く姿勢となるように机上などに載せて被検液S3のpH測定を行う。
- [0069] 測定手順などを具体的に説明する。
- [0070] ステージ部1bの被検液の収容部1cに、pHを測定する被検液S3を滴下などの方法で入れ、ガラス膜部2a及び液絡部3bが、被検液S3の一つの液塊で覆われるようにする。
- [0071] 回路基板11の演算部12は、ガラス膜部2a及び液絡部3bが被検液S3で浸されることで生じた内極2dと比較電極8との電位差に基づき、周知のpH値演算方法で被検液S3のpH値を求める。
- [0072] そして、求めたpH値を、表示部1a1に表示する。
- [0073] この演算部12の処理によってpH値の補正を行うようにしてもよい。その補正を含めた処理は、実施例2の説明後に詳述する。
- [0074] 上述の液質測定装置としてのpHメータ51は、ガラス膜部2aの上面2a1が、ステージ部1bの底面部1c1と段差のない同一平面となるように設けられている。これにより、測定後の洗浄が容易で、洗浄で被検液S3はほぼ完全に除去されて残留しない。
- [0075] 従って、次回の異なる被検液の測定において、測定済み被検液の残留分の影響が生じることはなく、各回の測定が高精度に行える。
- [0076] また、液質測定において、測定済みサンプルである被検液の残留は、測定精度に影響を及ぼす。さらに、洗浄に用いた水などの液体の残留も、測定結果に影響を及ぼす虞がある。そのため、被検液を収めた部分の洗浄は、残留がないよう確実に行う必要がある。
- [0077] その点、pHメータ51は、底面部1c1に段差がないので、底面部1c1を含む被検液の収容部1cの被検液や残留する液体等を布などで拭き取る清掃が、確実かつ容易に行える。
- [0078] さらに、ガラス膜部2aは、扁平板状であり、固着層2c2を介して基体2bの端面2b1と平行面となるように封着されているため、従来のガラス電極における、基体から突出した薄い半球殻状又は部分球殻状のガラス膜よ

りも壊れにくい。

[0079] また、被検液の収容部 1 c が概ね截頭円錐形状に凹んだ凹部であり、その底面部 1 c 1 が平坦な電極露出面となっている。そのため、棒状電極を被検液内に浸し入れる必要がなく被検液が少量でも測定が可能である。

[0080] このように、ガラス電極 2 を備えた pH メータ 5 1 は、取り扱いが容易である。

[0081] また、ガラス膜部 2 a は、人為的な作業を介在させずに機械的なスライス加工で得ることができる。つまり、ガラス膜部 2 a の厚さや形状は、高度に均一化でき、かつ大量生産が可能である。

[0082] このため、pH メータ 5 1 の構成によれば、生産効率が高くなり、低コスト化が可能である。

[0083] また、ガラス電極 2 は、ガラス膜部 2 a 自体を融着させるものではなく、ガラス膜部 2 a 及び基体 2 b の軟化温度よりも低い温度で焼成可能なガラスペースト 2 c によって基体 2 b に対しガラス膜部 2 a を固定する。

[0084] そのため、ガラス膜部 2 a はその両面にガラスペースト焼成の影響を受けることがなく、ガラス膜部 2 a に付与された物理化学性能が良好に発揮される。

[0085] また、ガラス電極 2 は、ガラス電極 2 と取付孔 5 b 1 との間を封止する O リング 6 a よりも上方の部分の外周面が被検液 S 3 と接触する。

[0086] 詳しくは、基体 2 b の O リング 6 a が接触している部位よりも上の部分と、ガラスペースト 2 c を焼成してなる固着層 2 c 2 と、ガラス膜部 2 a と、が被検液 S 3 と接触する。

[0087] そのため、固着層 2 c 2 の抵抗値 R 2 c 2 が内極 2 d の測定電位に影響を及ぼして pH 値の測定精度を低下させること防止するために、固着層 2 c 2 の抵抗値 R 2 c 2 は、ガラス膜部 2 a の抵抗値 R a 以上であることが望まれる。

[0088] (実施例 2)

実施例 2 の pH メータ 5 1 A を、図 4 及び図 5 を参照して説明する。図 4

は、pHメータ51Aの全体構成を説明するための図であり、図5は、pHメータ51Aが備える電極部31の構成を説明するための部分断面図である。

- [0089] pHメータ51Aは、棒状の電極部31と、電極部31とコード33で接続された測定本体部34と、を有する。
- [0090] 測定本体部34は、測定結果や動作モード等が表示される表示部1Aa1と、使用者が操作するボタンなどからなる操作部1Aa2とを外面に有し、内部に演算部12Aを有している。
- [0091] 電極部31は、図5に示されるように、細長円筒状のガラス電極35と、ガラス電極35の外側に環状の比較電極37の内部液収容室VA bを形成する環状筒部36と、を有する。図5は、電極部31の測定時の姿勢でもある上下方向に立てた姿勢で記載されている。
- [0092] ガラス電極35は、ガラス電極2と同様の方法で同様の構造を有して形成されている。
- [0093] すなわち、ガラス電極35は、ガラス管である基体35bと、基体35bの一方の端面（図5において下面）を塞ぐように取り付けられた平らな感応ガラス体であるガラス膜部35aと、基体35bの他端側（図5における上側）を封止するシール部35eと、を有する。また、ガラス電極35は、シール部35eによって、上下方向に延びる姿勢でガラス膜部35aと対向するように支持された棒状の内極35dを有する。
- [0094] ガラス膜部35aは、基体35bの端面35b1に、ガラスペースト2cを焼成した固着層35cを介して封着一体化されている。
- [0095] ガラス電極35は、ガラス膜部35a、固着層35c、基体35b、及びシール部35eによって囲まれた空間としてガラス電極2の内部液収容室VA aを有する。
- [0096] ガラス電極35の内部液収容室VA aには、ガラス電極35の内部液S1（例えば飽和KCl）が充填されており、内極35dの先端部はガラス電極35の内部液S1中にある。

- [0097] 内極 3 5 d の後端部からはケーブル 3 5 d 1 が引き出されており、ケーブル 3 5 d 1 の他端側は、測定本体部 3 4 内に收容された回路基板(不図示)の演算部 1 2 A (図 4 及び図 6 参照)に接続されている。
- [0098] 環状筒部 3 6 は、下面 3 6 a がガラス電極 3 5 のガラス膜部 3 5 a よりも上方に位置し、この下面 3 6 a からガラス電極 3 5 が突出する段付き態様で、ガラス電極 3 5 と一体化されている。
- [0099] 環状筒部 3 6 は、ガラス電極 3 5 の径方向外側において、環状の比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b を形成している。
- [0100] 環状筒部 3 6 には、下面 3 6 a に露出し比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b 内で上下方向に延びる細棒状の液絡部 3 6 b が取り付けられている。液絡部 3 6 b は、例えば多孔性セラミックにより形成されている。
- [0101] 比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b において、液絡部 3 6 b の上方には脱脂綿 3 6 d が収められている。
- [0102] 比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b は、上方端がリング状のシール部 3 6 e により封止されている。
- [0103] 比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b 内には、棒状の比較電極 3 7 が上下方向に延びる姿勢で取り付けられている。
- [0104] シール部 3 6 e により封止された比較電極 3 7 の内部液收容室 V A b 内には、比較電極 3 7 の内部液 S 2 (例えば K C L) が充填されている。従って、比較電極 3 7 は、比較電極 3 7 の内部液 S 2 に浸された状態にある。
- [0105] 比較電極 3 7 からは、ケーブル 3 7 a が上方に引き出されている。
- [0106] ケーブル 3 7 a と内極 3 5 d からのケーブル 3 5 d 1 とは、まとめられて、電極部 3 1 から延びるコード 3 3 (図 4)として測定本体部 3 4 に接続されている。
- [0107] pHメータ 5 1 A は、図 4 に示されるように、ピーカなど、被検液 S 3 の收容容器 2 2 に入れられた被検液 S 3 の中に、電極部 3 1 を、少なくとも液絡部 3 6 b 及びガラス膜部 3 5 a が被検液 S 3 中に没するように浸入させて pH測定を行う。

- [0108] このとき、液絡部 3 6 b は、被検液 S 3 と比較電極 3 7 の内部液収容室 V A b を満たす比較電極 3 7 の内部液 S 2 との間の電気接続を維持する。
- [0109] (測定値の補正について)
- 次に、実施例 1 の pH メータ 5 1 及び実施例 2 の pH メータ 5 1 A における測定値の補正について説明する。
- [0110] 図 6 は、pH メータ 5 1, 5 1 A の測定系を説明するブロック図である。pH メータ 5 1 A に対応する符号は括弧付きで示してあり、測定系は pH メータ 5 1 と同じである。以下の説明では、代表として pH メータ 5 1 を説明する。
- [0111] 演算部 1 2 は、内極 2 d 及び比較電極 8 の電位差を求める測定部 1 2 a と、測定部 1 2 a で求めた電位差などに基づいて pH 値を周知の演算方法で算出する決定部 1 2 b と、を有する。
- [0112] また、演算部 1 2 は、予め測定して得た後述の補正量 ΔpH に基づいて補正 pH 値を求める補正部 1 2 c と、補正量 ΔpH などを記憶する記憶部 1 2 d と、を有する。
- [0113] 決定部 1 2 b は、pH メータ 5 1 全体の動作も制御する。
- [0114] 操作部 1 a 2 から使用者などによって入力された指示は、決定部 1 2 b に送られ動作が実行される。また、動作状態及び得られた pH 値は、決定部 1 2 b によって表示部 1 a 1 に出力される。
- [0115] 補正量 ΔpH は、ガラス電極 2 の感応性の個体差を補正するための値である。
- [0116] ガラス電極 2 は、ガラス膜部 2 a の感応性や固着層 2 c 2 の抵抗値が個体間で僅かに異なる場合がある。
- [0117] その個体差を補正することで、pH メータ 5 1 は、製品毎の測定ばらつきが良好に抑制されて高い品質が維持される。
- [0118] 補正量 ΔpH は、例えば、次の方法で求める。
- [0119] まず、図 7 に示される方法で、ガラス膜部 2 a の単体の、内外面間の抵抗値に相当する抵抗値 R_a を求める。

- [0120] 具体的には、ガラス電極 2 をガラス膜部 2 a が上となる姿勢にし、ガラス膜部 2 a 上に基体 2 b と略同径の O リング 2 4 を載置してその内側に水 S 4 を溜める。
- [0121] この状態で、水 S 4 に電極 2 3 を浸し、この電極 2 3 と内極 2 d との間（P 1 - P 2 間）の抵抗値を測定し、抵抗値 R a とする。この値は、例えば 8 5 0（MΩ）程度である。
- [0122] 次に、図 8 に示されるように、固着層 2 c 2 における、実質的に被検液 S 3 と比較電極 3 7 の内部液 S 2 との間の電気抵抗値である、抵抗値 R 2 c 2 を求める。
- [0123] 具体的には、pH メータ 5 1 として被検液 S 3 の pH 値を測定している状態での、被検液 S 3 に浸した電極 2 3 と内極 2 d との間（P 3 - P 2 間）の抵抗値を測定し、合成抵抗値 R とする。このとき、合成抵抗値 R は、ガラス膜部 2 a の単体の抵抗値 R a と、固着層 2 c 2 の抵抗値 R 2 c 2 によって、 $1/R = (1/R a) + (1/R 2 c 2)$ と表される。
- [0124] 被検液 S 3 と比較電極 3 7 の内部液 S 2 とに接触する基体 2 b は、ガラス管の場合、実質的に絶縁物とみなすことができる。これに対して、固着層 2 c 2 が常温で塗布可能な粘度に調整されたガラスペースト 2 c を焼成して形成されている場合、外周面が被検液 S 3 に接触し、内周面が比較電極 3 7 の内部液 S 2 に接触している固着層 2 c 2 には、漏れ電流が流れることがある。つまり、合成抵抗値 R は、抵抗値 R a より小さくなることもある。ここでは、合成抵抗値 R が例えば 7 0 0（MΩ）程度となる。
- [0125] 以上のように、測定した抵抗値 R a 及び合成抵抗値 R から、抵抗値 R 2 c 2 を算出する。
- [0126] 得られた抵抗値 R 2 c 2 と予め pH 値が特定されている標準試液を用いた測定とによって把握される、抵抗値 R 2 c 2 における pH 値毎の補正量 Δ pH と、の関係を、予め別に求めておく。そして、この関係を、記憶部 1 2 d に、例えば補正テーブル T m として記憶させておく。
- [0127] さらに、pH メータ 5 1 の製造段階において、上記方法で測定した各個体

の固着層の抵抗値 R_{2c2} を記憶部 12d に記憶させておく。

- [0128] pHメータ 51 は、被検液 S3 の pH を測定する際に、次の補正処理を実行する。
- [0129] 決定部 12b は、測定部 12a から到来した電位差に基づき、周知の pH 値算出方法で pH 値 Q を求める。
- [0130] 決定部 12b は、求めた pH 値 Q を、補正部 12c に供給する。
- [0131] 補正部 12c は、固着層 2c2 の抵抗値が抵抗値 R_{2c2} の場合の、供給された pH 値 Q に対応する補正量 ΔpH_q を、記憶部 12d に記憶された補正テーブル T_m を参照して読み出し、決定部 12b に送出する。
- [0132] 決定部 12b は、求めた pH 値 Q に、補正部 12c から送出された補正量 ΔpH_q を加算し、得られた値を補正後の pH 値として決定して表示部 1a 1 に表示する。
- [0133] 補正処理を具体的に説明する。
- [0134] 例えば、pHメータ 51 の固着層 2c2 の抵抗値 R_{2c2} が 4000 (MΩ) であって決定部 12b が求めた補正前の pH 値 Q が 6.35 だった場合、補正部 12c は、補正テーブル T_m の抵抗値 R_{2c2} が 4000 (MΩ) における pH 値毎の補正量欄を参照し、pH 値 Q が 6.3 の場合の補正量 ΔpH_q を読み取る。
- [0135] そして、補正量 ΔpH_q が 0.01 であった場合、決定部 12b は、pH 値 Q の 6.35 に 0.01 を加算した 6.36 を補正後の pH 値として決定し、出力する。
- [0136] 記憶部 12d に記憶された補正テーブル T_m は、pHメータ 51 の使用時間が所定時間に達したら、メンテナンスとして標準試液による固着層 2c2 の抵抗値 R_{2c2} の再測定を行い、更新（書き換え）を行ってもよい。
- [0137] pHメータ 51 (51A) は、薄円板状のガラス膜部 2a (35a) を固着層 2c2 (35c) により基体 2b (35b) に固定したガラス電極 2 (35) を有する。そして、この構造に伴う測定系の個体差が生じた場合にそれを補正する補正部 12c を有するので、高精度の測定を行うことができる。

- [0138] pH値Qの補正を行うか否かは、pHメータ51（51A）の表示分解能及び合成抵抗値差 ΔR に応じて判定することが望ましい。
- [0139] 本発明の実施の形態は、実施例1（実施例2）の構成及び手順に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において変形してよい。
- [0140] ガラス電極2（35）の基体2b（35b）にガラスペースト2cを塗布する方法として、ディスペンサ21を用いる例を説明したが、スクリーン印刷などの他の方法で塗布を行ってもよい。
- [0141] 基体2b（35b）とガラス膜部2a（35a）とを封着する固着層2c2（35c）として低温焼成タイプのガラスペーストを用いる例を説明したが、低温焼成タイプのガラスタブレットなどを用いてもよい。この場合のガラスタブレットは、低融点ガラスのガラスフリットを、基体2b（35b）の端面2b1（35b1）の形状に対応した環状形状に予め加圧形成しておき、端面2b1（35b1）に載置し、その上にガラス膜部2a（35a）を載せて焼成する。
- [0142] Oリング6a～6cは、水密状態を維持できるものであれば、Oリングに限定されない。
- [0143] 実施例1（実施例2）の説明では、基体2b（35b）を絶縁物として説明したが、基体2b（35b）は、固着層2c2（35c）と同様にわずかに電流が流れるものであってもよい。
- [0144] この場合も、決定部12bが、補正部12cから供給されたpH値の補正量 ΔpH に基づいた補正をしてpH値を決定することで、基体2b（35b）の影響も排除して高精度なpH値を得ることができる。
- [0145] 実用上は、基体2b（35b）がガラス管で絶縁体とみなせるので、ガラスペースト2cは、既述のように、焼成後の固着層2c2（35c）の抵抗値 R_{2c2} が、ガラス膜部2a（35a）の抵抗値 R_a 以上となるものにすることが望ましい。
- [0146] 固着層2c2（35c）は、被検液S3及び比較電極37の内部液S2との接触面積が、ガラス膜2aと比べて極めて小さいことから補正量 ΔpH は

僅かなものとなる。

- [0147] pHメータ51（51A）に求められる精度によっては、補正自体も不要にし得る。
- [0148] 決定部12aは、測定値を、表示部1a1（1Aa1）に表示により出力するのみならず、データとして有線又は無線で外部に出力してもよい。
- [0149] このように、本発明は、ここでは記載していない様々な実施の形態などを含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は、上述の説明から妥当な請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められる。
- [0150] 特願2017-115124号（出願日：2017年6月12日）の全内容は、ここに援用される。

産業上の利用可能性

- [0151] 本発明の態様に係るガラス電極、液質測定装置によれば、壊れにくく取り扱いが容易で、さらに、生産効率が高く低コスト化が図れるガラス電極、液質測定装置を提供することができる。

符号の説明

- [0152] 1 筐体
- 1a 本体部、 1a1, 1Aa1 表示部
- 1a2, 1Aa2 操作部、 1b ステージ部
- 1b1 ステージ枠部、 1c 被検液収容部、 1c1 底面部2
- ガラス電極
- 2a ガラス膜部（感応ガラス体）、 2a1 上面、 2b 基体
- 2b1 端面、 2c（2c1） ガラスペースト、 2c2 固着層
- 2d 内極、 2d1 ケーブル、 2e シール部3
- 液絡ユニット
- 3a 上面、 3b 液絡部、 3c 基体、 3d 脱脂綿
- 3e 底壁5 電極ハウジング
- 5a 周壁部、 5b 天壁部、 5b1 取付孔6a, 6b, 6c

リング7 底蓋、 7 a 取付孔、 7 b シール部材8 比較電
極、 8 a ケーブル1 1 回路基板1 2, 1 2 A 演算部
1 2 a 測定部、 1 2 b 決定部、 1 2 c 補正部
1 2 d 記憶部2 1 ディスペンサ、 2 2 被検液収容容器2 3 電
極2 4 オリング3 1 電極部3 3 コード3 4 測定本体部3 5 ガラス
電極
3 5 a ガラス膜部（感応ガラス体）、 3 5 b 基体、 3 5 b 1
端面
3 5 c 固着層、 3 5 e シール部、 3 5 d 内極
3 5 d 1 ケーブル3 6 環状筒部
3 6 a 下面、 3 6 b 液絡部、 3 6 d 脱脂綿
3 6 e シール部3 7 比較電極、 3 7 a ケーブル5 1, 5 1 A
pHメータ（液質測定装置）CL a 軸線Q pH値R 合成抵抗値R a,
R b, R 2 c 2 抵抗値S 1 ガラス電極内部液、 S 2 比較電極内部
液、 S 3 被検液、 S 4 水T m 補正テーブルV a, V A a ガ
ラス電極内部液収容室、 V b, V A b 比較電極内部液収容室
V c 内部空間Δ R 合成抵抗値差

請求の範囲

- [請求項1] イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、
内部液を収容するガラス管からなる基体と、
前記基体の端面に前記感応ガラス体を封着させる固着層と、を備え、
被検液の陽イオン濃度を測定可能なガラス電極であって、
前記固着層の抵抗値は、前記感応ガラス体の抵抗値以上であることを特徴とするガラス電極。
- [請求項2] 前記感応ガラス体は、水素イオン感応性を有することを特徴とする請求項1に記載のガラス電極。
- [請求項3] イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、
内部液を収容するガラス管からなる基体と、
前記基体の端面に前記感応ガラス体を封着させる固着層と、
を備えたガラス電極と、
底部が平面状であり、被検液を収容する凹部を有した被検液収容部とを備え、
前記被検液の陽イオン濃度を測定する液質測定装置であって、
前記感応ガラス体は、前記底部に段差がなく露出している液質測定装置。
- [請求項4] 前記固着層の抵抗値が、前記感応ガラス体の抵抗値以上であることを特徴とする請求項3に記載の液質測定装置。
- [請求項5] 前記感応ガラス体は、水素イオン感応性を有することを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の液質測定装置。
- [請求項6] イオン感応性を有した平らな感応ガラス体と、内部液を収容するガラス管からなる基体と、前記基体の端面に前記感応ガラス体を封着させる固着層と、を有するガラス電極と、
前記ガラス電極の電位に基づいて得た被検液の陽イオン濃度を、前記感応ガラス体及び前記固着層の抵抗値に基づく補正值で補正して測

定値として出力する演算部と、を備え、

前記被検液の陽イオン濃度を測定することを特徴とする液質測定装置。

[請求項7] 前記固着層の抵抗値が、前記感応ガラス体の抵抗値以上であることを特徴とする請求項6に記載の液質測定装置。

[請求項8] 前記感応ガラス体は、水素イオン感応性を有することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の液質測定装置。