

# 代用管を用いるガラス電極pHメーター

吉 野 隆 白 井 源 慧

ガラス電極によるpHの測定は、古い歴史を持つ電位計管（FP—54, UX—54, D—96475, VW—41）を使用する正規的な方法と準電位計管（VX32/5803, VX41/5800, 5886）や代用管（111B, 954, 3S4, 6BE6, 1R5, 6BD6, 6SJ7, 1A7GT, 38, 6C8G, 952, 956, 959）を使用する方法とがある。後者について個々の報告は二三ある<sup>1~5)</sup>が総合的なものは見当らないようである。著者等は代用管によるガラス電極pHメーターを試作する目的をもって、先ず従来の二三の文献を追試した結果不十分であったので入手し得る範囲の代用管について性能を調査し、その結果UN—954を用いた直流増幅交流電源式直読型のヒーター電源及びB電源を補償した装置を試作した。

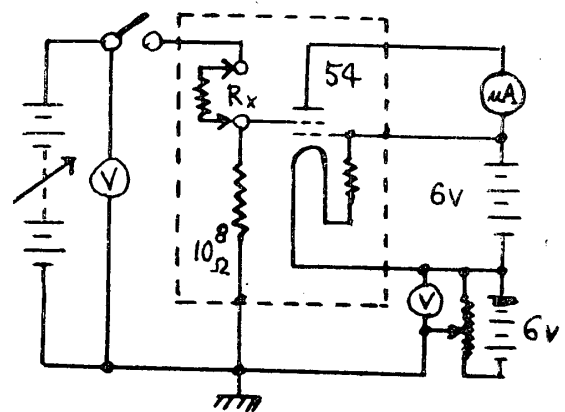
## 実 験

ガラス電極pHメーターの初段管としての具備すべき性能は、入力抵抗の高い、空間電子電流および空間陽イオン電流の少いことが必要である事は周知の通りである<sup>6~7)</sup>。従って性能試験に当っては、先づ入力抵抗を調べ（通常 $10^{11}\Omega$ <sup>7)</sup>以上の抵抗を有するものでなければならぬ）次に格子電流（少くとも $10^{-12}\text{A}$ <sup>7)</sup>）および静特性を測る。

### 1. 入力抵抗測定

測定回路は第1図に示す。特性既知の電位計管UX—54により補正された $10^8\Omega$ の抵抗に生ずる分圧を陽極電流から求め、分圧値より抵抗値を計算した。これにより $10^{10}\sim 10^{12}\Omega$ の抵抗が測定可能である。それ以上の抵抗は繊維電位計を使用して、CRの時定数から求める方法が簡単である<sup>9)</sup>が本実験ではその必要がなかった。

右例でもわかるように市販品の未処置のものは汚損のため、漏洩抵抗が低いが、後述の処置法を施せば相当高くなる場合が多い。真空管入手の際なるべく外見上の欠点（例えばクラック、気泡、歪み等）の少ないものを選び化学的洗滌（重クロム酸混液、カセイソーダ蒸留水で洗滌後、アルコール、エーテルで処理して $70^\circ\text{C}$ 以下で乾燥）の後シリコンドライフィルム処理等の処置をするのがよい<sup>9)</sup>とされている。著者等は洗滌処置のみを施したのとポリエチレン或はアクリル樹脂を塗付したものとについて抵抗測定を行い比較して見たが、かえって洗滌処置のみの方が好結果であった。これについてはシリコンドライフィルム法を奨用する報告と、シリコンの撥水性



第1図 格子抵抗測定回路

### 測 定 例

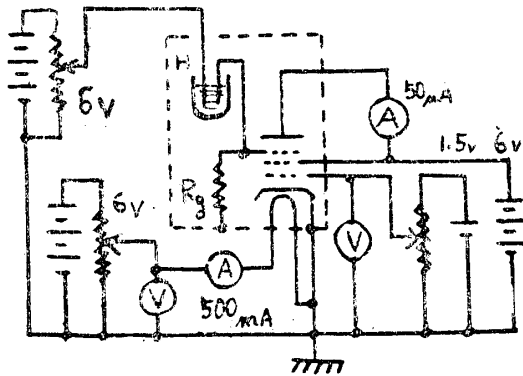
球 名	處 置 前	處 置 後
12AX7	$3.3 \times 10^8 \Omega$	$1.0 \times 10^{11} \Omega$

は完全であるけれども、それ自体の絶縁抵抗がポリエチレンに比して低いのでポリエチレンドライフィルム処理を奨用する報告とがある。(ただし  $10^{11}\Omega$  程度ではどちらでも実際大差はない) これらの絶縁材料塗付及び有機溶剤洗滌処置<sup>8)</sup>の際には有機溶剤の純度に十分留意しないとかえって悪結果をまねく。12AX7 以外の球について処置後抵抗測定の結果は右の通りである。

代 用 管	準 電 位 計 管
954 (No.1) $3 \times 10^{11}\Omega$	5886 $1 \times 10^{11}\Omega$
" (No.2) $2 \times 10^{11}$	
111B (No.1) $1 \times 10^{11}$	
" (No.2) $9 \times 10^{10}$	[註]何れも測定格子 対他極
" (No.3) $3.5 \times 10^{10}$	
タイトソケット $4 \times 10^{12}$	

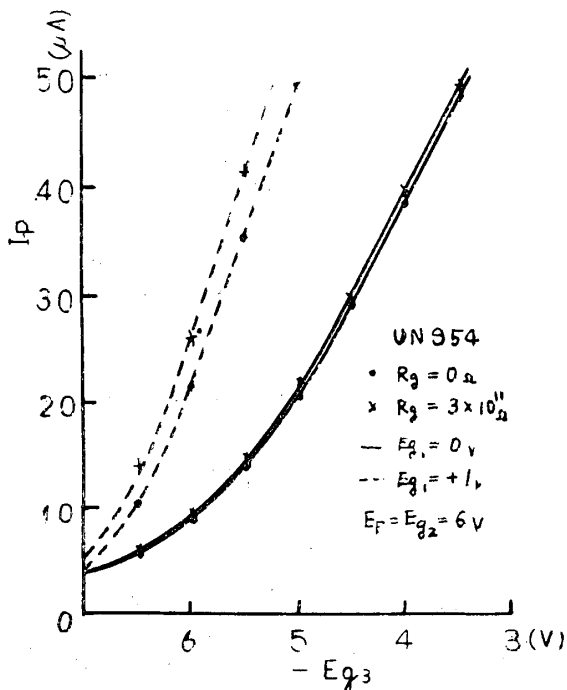
本表に示さない次の球はこの数値以下であった。3S4, 1R5, 6S J7, 6AK5, 134

### 2. 格子電流測定

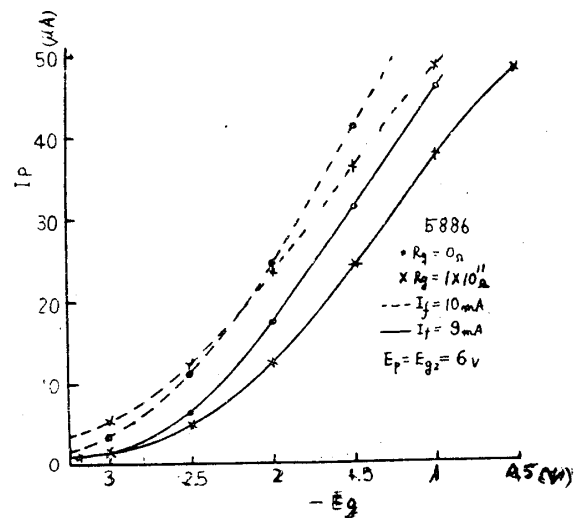


第2図 格子電流測定回路

測定回路は第2図に示す。格子電流の測定には格子偏倚電圧に直列高抵抗を挿入し、それによって生ずる格子電流の IR drop を陽極電流の変化から測定する方法と floating grid method の二例がある<sup>10)</sup>。著者等は簡単な前者の方法で  $R_g$  に  $10^8\Omega$  或は真空管自体の入力抵抗を用いて充分間に合った。尚第2図中の H は水銀スイッチで接触抵抗を無視するためと電位計管の入力抵抗を落さないために比較的完全な絶縁板上に取付けてある。また点線部分は 3mm 鉄板で囲われたシールド箱である。かような方法により静特性を併せて取ったものを第3, 4, 5図に示す。



第3図 UN954の  $I_p$ - $E_g$  静特性曲線



第4図 ビクトーリン5886の  $I_p$ - $E_g$  静特性曲線

これらの結果から次のことがわかる。

954  $I_g = 2 \times 10^{-13} A$   $\left[ \begin{array}{l} E_p = E_{g_3} = 6V, \\ E_{g_3} = -3V^* \\ E_h = 4V, E_{g_1} = 0V \end{array} \right]$   
 入力抵抗 =  $3 \times 10^{11} \Omega$

5886  $I_g = 2 \sim 3 \times 10^{-12} A$   $\left[ \begin{array}{l} E_p = E_{g_2} = 6V \\ I_h = 10mA \\ E_{g_1} = -2.3V^* \end{array} \right]$   
 入力抵抗 =  $1 \times 10^{11} \Omega$

12AX7  $I_g = 1 \sim 2 \times 10^{-9} A$   $I_g = 0^* \left[ \begin{array}{l} E_{g_1} = -1.1V \\ E_p = 70V \\ E_h = 6V \end{array} \right]$   
 入力抵抗 =  $1 \times 10^{11} \Omega$

以上を要約してガラス電極用初段管の選択に次の事が一般的に推論され得る。

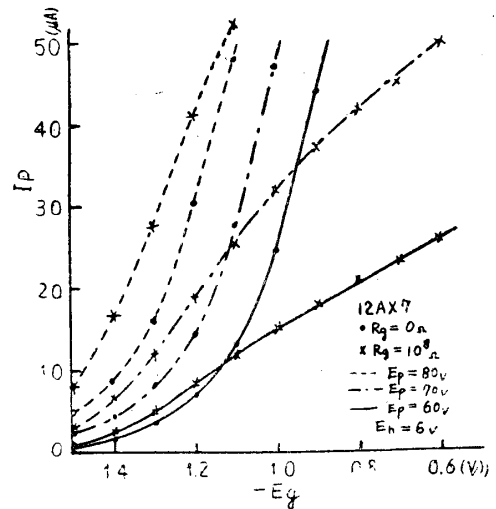
1. 入力抵抗の低い真空管は最初に除くべきである。
2. 12AX7のような三極管では格子電流を減少させるため  $E_p, E_h$  を低くする方法を取れば、増幅度がいちじるしく低下して後段増幅に困難を来す。
3. UN-954のような五極管では空間電荷格子を動作させることにより、 $E_p, E_h$  の低下にもかかわらずかなりの増幅率が得られる。一方格子電流の減少に役立っている。
4. 5886のような準電位計管あるいは電位計管はヒーターに直流電源を必要とするので交流電源式にする際は電源の工夫を必要とするし多くは増幅率も小さい。
5. 現在多くの内外メーカーから市販されている pH メーターはほとんど代用管によるものであって、メーカー品を使用する研究者も以上各項の事実を考慮して、保守や使用にあたる必要があると思われる。

試作装置

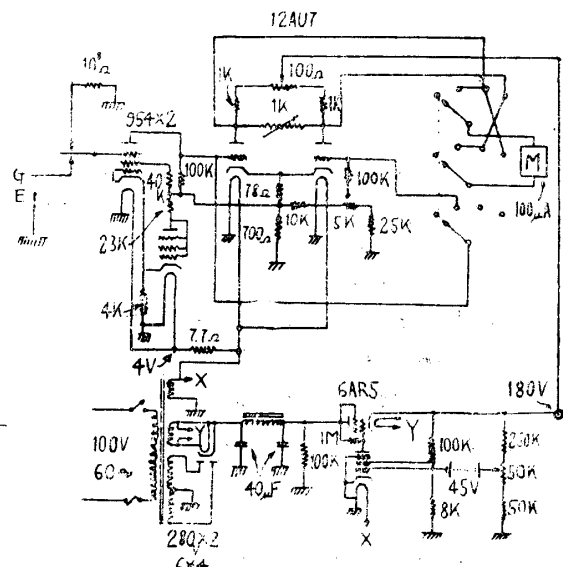
著者等は簡易且つ低廉な回路で相当の安定度を得る目的のため第6図のような回路とした。

①初段管は UN 954, ②増幅部は12AU7の平衡型, ③B電源の安定化は高価な定電圧放電管を避けて簡単な電子管式とした, ④ヒーター電圧の補償はUN 954の二極結合により得た電流を初段管の陰極抵抗に加えてその補償管の陽極抵抗の調整により行っている, ⑤初段管のB電源は増幅管の陰極電圧が入力の変化に影響されなく一定であるのでその電圧を利用した, ⑥測定 of 正確を期するため零調整の場合はガラス電極の抵抗(筆者等の使用

\* 入力電圧 500mV の直線変化範囲を得るために選んだ動作点  
 \* 動作点を  $I_g = 0$  にしても入力電圧500mVの範囲では  $I_g$  の増加が甚しく直読計には不適當であるが入力抵抗が  $10^{11} \Omega$  あるから  $I_g = 0$  の点で補償法に用いられる筈である。



第5図 12AX7のIp-Eg静特性曲線

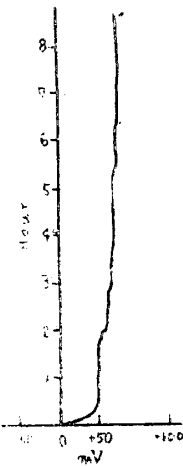


第6図 pHメーター配線図

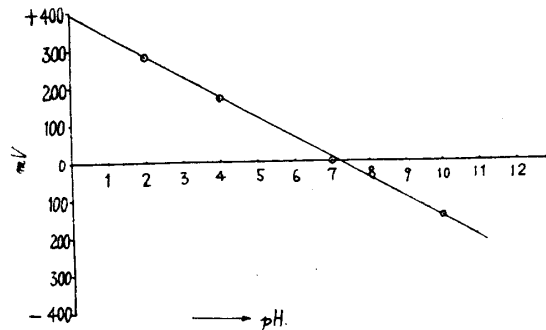
しているものは  $1.17 \times 10^8 \Omega$ ) とほぼ等価な  $10^8 \Omega$  の抵抗により行っている, しかし実測の結果入力抵抗を  $10^8 \Omega$  にしても  $0 \Omega$  にしても指示値に変化はなかった。

pHの測定においては複雑な誤差の原因があるので<sup>8)</sup>, 我々は精度の高い高入力抵抗mV計の製作に主力を注いだ。従ってpH測定に当っては起電力mVを知り種々の補正を加えてpH値を求めるようにした。mV計としての安定度は第7図に示すように10分後に3mV/hの変動になりそれ以後数時間は最大5mV/hの変動になる。

図中2時間目と3時間目附近に大きい変動がありそのため零線が約10mV移動しているがこれは一時停電(再調整を行わなかった)のためである。又感度としては調整器(半固定抵抗)により, 全目盛200mVより1000mVまでの正負変化が測定できる。この調整器により全目盛500mVとし切換器で±



第7図 pHメーターの安定度の記録



第8図 pH~電位曲線

500mVの起電力を読みとるようにして一連の標準緩衝液について電圧-pH曲線を作ると、曲線の傾斜は理論値とほぼ満足すべき一致であった。(使用電極は堀場1026)

## 結 言

代用管の選擇については、従来の文献に見られるように個々の検討のみならず入力抵抗、格子電流、及び増幅率を合せ考えて慎重に行うべきである。試作装置は動作安定でガラス電極pHメーターとしてほぼ満足するものであった。又このメーターの出力電流が全目盛1000mVの入力電圧で1mA、500mVで500 $\mu$ Aとなるので適当な記録計による自動記録も可能であった。

本研究の一部は昭和30年度文部省科学研究助成補助金によって行われたことを記して謝意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) 花淵,阿部,大内:東北大,非水溶液化研報告 4, 9 (1954)
- 2) 松井,立川,南波,佐藤:広大工研報 3, 253 (1954)
- 3) 高木,前川:分析化学 1, 10 (1952)
- 4) 浜田,中川,吉川:科学 21, 32 (1951)
- 5) 奥田,丸山:化学の領域 6, 690 (1952)
- 6) 吉村壽人:pHの理論と測定法(丸善)
- 7) 古賀正三:pH概説(共立全書 67)
- 8) 石坂:pHの測定法(その1)電化 21, 184 (1953)  
" (その2)同上, 242 (1953)
- 9) 矢板:電試彙報 18, No. 11 p 70
- 10) 直流増幅講座(2)電子工学 3, 75 (1954)