

11. pH測定における問題点について

沢田稔之佑, 磯松幸貞

I 緒 言

著者らはJISK 0102の規定に基づき、ガラス電極pH計を用いて河川水、海水および工場排水のpHの測定を日常的に実施しているが、pH計の比較電極を新しいものに交換する際、新旧の比較電極を用いて測定したpHに相違が見られ、この傾向は塩濃度の高い被験液でより著しいことを経験した。pHの測定上の問題としてガラス電極の酸、アルカリ誤差¹⁾、標準液の安定性²⁾³⁾、比較電極の液間電位差⁴⁾に関する報告があるが、本報では市販の比較電極の使用歴、型式、特性によるpHへの影響を検討したので報告する。

II 実験方法

1. pH標準液

pH計の校正、比較電極間の電位差測定、pH当たりの起電力測定に和光純薬工業製のフタル酸塩標準液、中性リン酸塩標準液およびホウ酸塩標準液を用いた。

2. 使用機器

pHの測定、電位差の測定に堀場製作所製精密測定用pH計、1026 A-05 T 常温用ガラス電極を使用した。比較電極の内部抵抗測定に東亜電波工業製のCM-5 B導電率計、標準液および被検液の温度調整に東亜理科機械製のT-80 恒温水そうを使用した。

3. 比較電極

使用歴の異なる同一製品のピンホール型比較電極(P.1~P.5)、メーカーの異なるスリーブ型比較電極(S.1, S.2)およびセラミック型比較電極(Ce)を使用した。いずれもシングルジャンクションタイプの銀-塩化銀比較電極である。

4. pHの測定

中性リン酸塩標準液およびホウ酸塩標準液を用いてpH計の校正、被検液のpH測定を3回繰り返した。測定操作はまずマグネチックスターラーで30秒間被検液をかくはんした後、3分間静置してpHを0.01桁まで読み取った。なお標準液ならびに被検液は恒温水そうに浸し、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調整した。

5. 比較電極間の電位差の測定

基準となる比較電極と試験しようとする比較電極をそれぞれpH計の比較電極端子およびガラス電極端子に接続し、標準液ならびに被検液における電極間の電位差を測定した。測定操作はpHの測定と同様である。比較電極電位の安定性に関する実験では基準となる比較電極をあらかじめ中性リン酸塩標準液または塩化ナトリウムを添加して3%に調整した中性リン酸塩標準液に一昼夜浸し、十分に電位を安定させた後、この溶液中に試験しようとする比較電極を浸し、両者間の電位差の時間的変化を測定した。なおこの実験はJIS Z 8805に規定された液間電位差試験方法に準じた。また、両実験における基準となる電極にはセラミック型比較電極を使用し、試験液は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調整した。

6. pH当たりの起電力試験

JIS Z 8805に規定された方法に従って、フタル酸塩標準液およびホウ酸塩標準液における 25°C の

起電力を測定し、それぞれの値の差を25℃の標準pHの差で除した。

7. 比較電極の内部抵抗の測定

あらかじめ精密抵抗計を用いて測定した抵抗を標準に導電率計を調整した後、1%食塩水中に比較電極と白金線を浸し、両者間の抵抗を測定した。

III 結果と考察

1. 各種の比較電極を用いたpH測定

ピンホール型比較電極(P.2～P.5)、スリーブ型比較電極(S.1, S.2)、セラミック型比較電極(Ce)を用いて海水および河川水のpHを測定した。平均pHおよび信頼度95%の信頼区間を図-1に示す。P.1については安定性に欠け、pHの校正が不可能のため、被検液の測定を中止した。

pHの測定値を分散分析した結果、いずれの被検液についても有意水準1%で比較電極間にかたよりが認められた。型式別に測定結果を比較すると、スリーブ型およびセラミック型の比較電極では被検液が海水の場合にS.1～S.2間、S.1～Ce間に平均値の差が認められる以外は有意差は認められず、平均値の差は被検液が海水の場合、最大0.03pH、河川水では0.01pHであった。一方、ピンホール型では海水の場合、最大0.16pH、河川水で0.04pHであり、前者に較べて大きなバラツキを示した。これらの結果が示すように、比較電極の型式によるpHへの影響が認められ、塩濃度の高い被検液ではこの傾向がより顕著であることが指摘される。

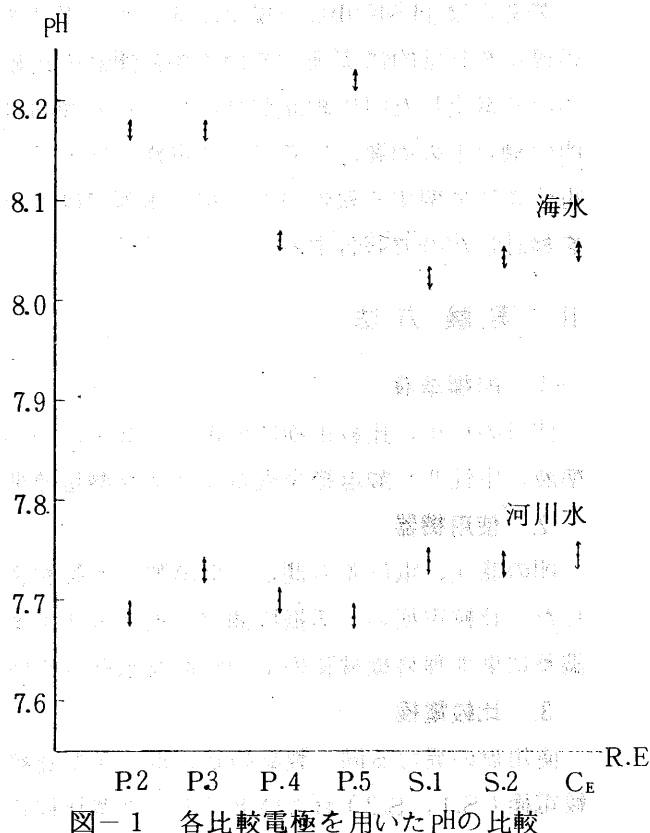


図-1 各比較電極を用いたpHの比較

2. 比較電極間の電位差

JISK8802において2種類の水溶液XおよびSのpHの差は(1)式で定義されているが、現実には、ガラス電極の起電力効率および比較電極の液絡部における液間電位差を考慮しなければならない。ガラス電極の起電力効率を β 、比較電極の液間電位差をそれぞれ E_{jx} 、 E_{js} とすれば、pHの差は(2)式で表わされる。

$$pH_x - pH_s = (E_x - E_s) / 2.303 RT / F \quad (1)$$

$$pH_x - pH_s = \{ (E_x - E_s) + (E_{jx} - E_{js}) \} / 2.303 \beta RT / F \quad (2)$$

一般には、起電力効率 β については2種類の標準液を用いて感度調整操作で補正し、 $(E_{jx} - E_{js})$ 項については E_j 自身が無視しうるほど小さいか、又は $E_{jx} \approx E_{js}$ として消去することにより、 $pH_x - pH_s$ が求められている。表-1は、セラミック電極とピンホール型、又はスリーブ型比較電極間の電位差を示したものである。なお、中性リン酸塩標準液における電位差を各被検液の電位差から差し引いて、基準化した。即ち、セラミック電極の $(E_{jx} - E_{js})$ を零と仮定すれば、表中の

値は各電極の($E_{jx} - E_{j7}$)を意味することになる。セラミック型比較電極を用いて得られる被検液(X)のpHを pH_{Ce} 、他の比較電極を用いた場合のpHを pH_{Re} とすれば、液間電位差に基因するpHの差は次式で表わされる。

表-1 セラミック比較電極と他の比較電極間の電位差

被検液 \ 比較電極	P.2	P.3	P.4	P.5	S.1	S.2
中性リン酸塩標準液	0	0	0	0	0	0
フタル酸塩標準液	-1.1	-1.6	+1.2	-2.4	+1.3	+1.0
ホウ酸塩標準液	+2.2	+0.5	+0.6	+7.2	+0.2	+0.3
河川水	+7.0	+3.8	+3.6	+15.6	+1.1	+2.0
海水	-5.6	-6.2	+0.2	-14.2	+1.2	+1.1
中性リン酸塩標準液*	-4.0	-5.0	0	-11.6	+1.1	+0.6
フタル酸塩標準液*	-5.0	-5.6	0	-12.8	+1.1	+0.7
ホウ酸塩標準液*	-4.6	-5.2	0	-11.4	+1.1	+0.9

* 3% NaCl 溶液

(単位:mV)

$$pH_{Ce} - pH_{Re} = (E_{jx} - E_{j7}) / 2.303 \beta RT / F \quad (3)$$

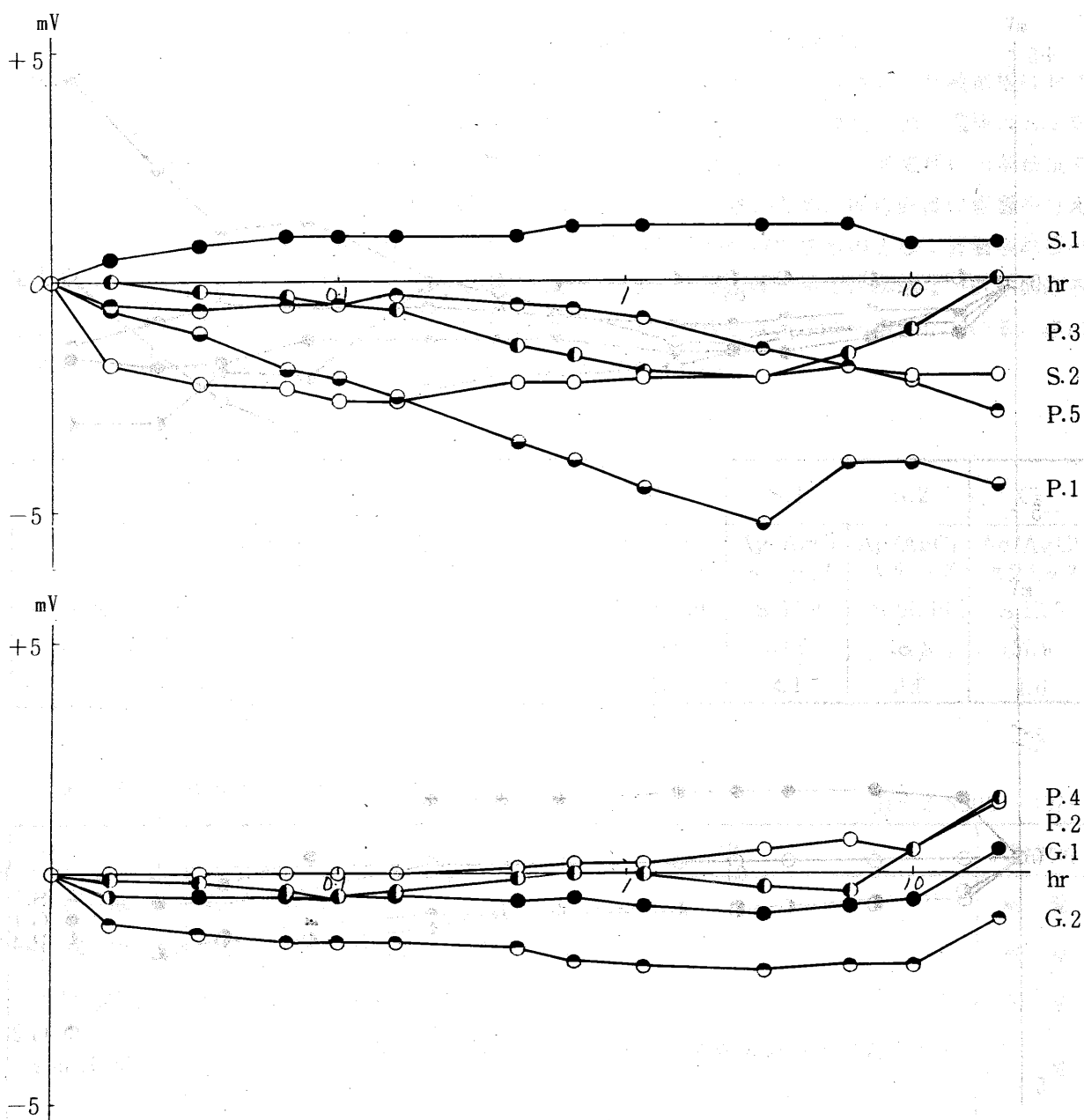


図-2 中性リン酸標準液における比較電極電位の経時変化

S.1, S.2 の ($E_{jx} - E_{j7}$) は 0.2~2.0 mV の範囲にあり、基準電極として用いたセラミック電極と良い一致を示した。一方、P.2, P.3, P.5 については ($E_{jx} - E_{j7}$) は -14.2~+15.2 の範囲にバラツキ、海水では-の値、河川水では+の値を示した。表-1 の値を(3)式に入れて計算すると、 $pH_c - pH_r$ は図-1 の pH 測定結果とかなりの一致を見た。これらの結果から推論すると、比較電極による pH の相違は液間電位差による寄与が大きいと言える。また、pH 標準液に塩化ナトリウムを添加した溶液の ($E_{jx} - E_{j7}$) はいずれの比較電極においても、海水と良く一致した。塩濃度の高い標準液の作成が可能であれば、海水などの被検液の pH 測定に有効であろう。次に、比較電極の応答速度、安定性が pH に及ぼす影響を検討するため、比較電極の電位差の時間的変化を測定した。

測定開始時の電位差を零として、その結果を図-2, 3 に示した。応答速度については電極を被検液に浸漬後、約30秒で電位は平衡に達した。pH の実測定では3分間被検液に浸した後に pH を読み取ることを考えれば、応答速度は pH にほとんど影響しないと考えられる。各比較電極の電位の安定性については P.1 の電位の変動が最も激しく、単位時間当たりの最大変動 3.4, 3.1 mV/hr を記録

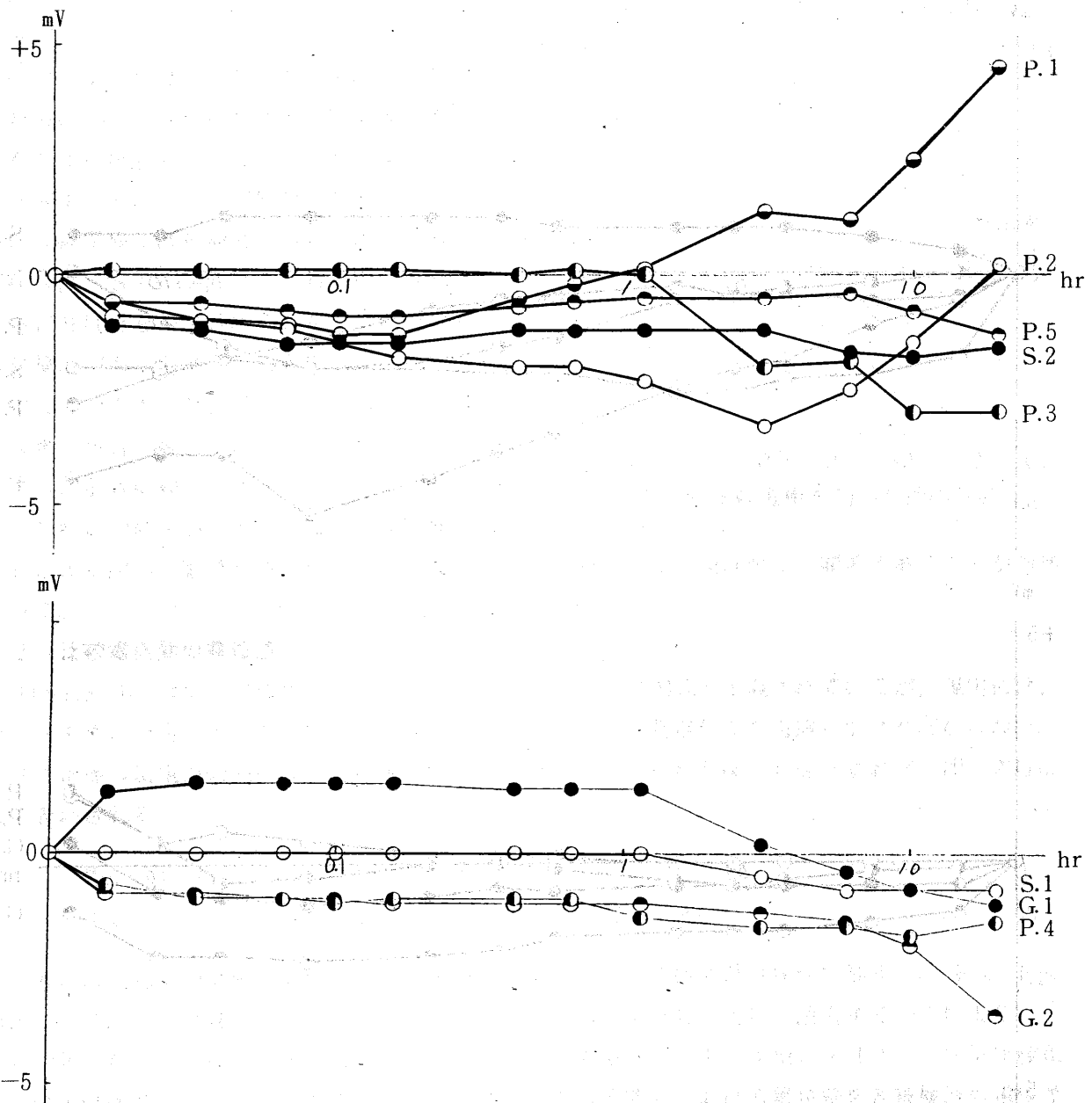


図-3 中性リン酸標準液(3% NaCl)における比較電極電位の経時変化

した。

これをpHに換算すると、約0.05 pHに相当する。P.2～P.5では0.1～1.3 mv/hr, S.1, S.2では0.2～0.5 mv/hrであり、いずれも0.02 pH以下である。比較電極の電位の変動がpHに及ぼす影響は特に安定性の悪い電極を除外すれば、ほとんど無視できるものと考えられる。

3. 比較電極の特性

本実験に用いた比較電極の特性を表-2に示した。また、JIS Z 8805に規定されている比較電極の性能を表-3に掲げた。各比較電極のpH当たりの起電力は25℃における理論値の59.15mvに較べて、数mv低い値を示したが、この現象はガラス電極の起電力効率ならびにフタル酸塩標準液とホウ酸塩標準液における液間電位差に差があることに起因するものと推察される。特に、後者はpH当たりの起電力が比較電極間でバラツキを示す原因と考えられる。スリーブ型およびセラミック型比較電極のpH当たりの起電力がピンホール型のそれに較べて、大きな値を示すのは前項で記述した $(E_{jx} - E_{js})$ が

$$(E_{j_9} - E_{j_4})_p > (E_{j_9} - E_{j_4})_{\text{source}}$$

E_{j_9}, E_{j_4} ; ホウ酸塩標準液, フタル酸塩標準液の液間電位差

の関係にあることから明らかである。内部抵抗について、表-3の規定に合致した比較電極はP.4, S.1, Ceの3種に過ぎず、他の比較電極は5倍以上の値を示した。内部抵抗の低い電極はS.2を除く他の比較電極に較べて、pH当たりの起電力が大きい傾向が認められた。比較電極の内部抵抗そのものはpH計の入力抵抗やガラス電極の内部抵抗よりはるかに小さいため、pHに直接の影響を与えるものではない。むしろ、比較電極の液間電位差に何らかの役割をはたすものとして評価されるべきものであろう。また、内部抵抗は使用期間中にかなり変化する場合が多く、極端な一例をあげると、P.5は使用開始直後で7.7 kΩであったのに対し、約1週間後には100 kΩに増加している。逆に内部抵抗が減少する場合も見られ、その増減傾向は明確ではない。

表-2 比較電極の特性

項目 \ 比較電極	P.2	P.3	P.4	P.5	S.1	S.2	Ce
型 式	Ag/AgCl ピンホール	Ag/AgCl ピンホール	Ag/AgCl ピンホール	Ag/AgCl ピンホール	Ag/AgCl スリーブ	Ag/AgCl スリーブ	Ag/AgCl セラミック
使用開始年月日	S 57.3	S 57.5	S 57.9	S 57.10	S 57.9	S 57.10	S 57.9
pH当たりの起電力 mv	57.3	57.3	57.8	56.0	58.0	58.1	57.9
内 部 抵 抗 kΩ	230	250	1.3	100	4.1	320	1.6

表-3 比較電極の性能

JIS Z 8805 - 1978

項 目	規 定	試験温度
内 部 抵 抗	$2 \times 10^4 \Omega$ 以下	室 温
絶 縁 抵 抗	室温における内部抵抗 $\times 10^3 \Omega$ 以上	室 温
内部液流出量	6.2.6により試験し、10分間に1滴以下	室 温
液 間 電 位 差	6.2.7により試験し、30秒以内に定常値との差が5 mV以下で安定すること。	室 温
劣 化 の 程 度	6.2.8により試験し、以上の項目の規定に適合すること。	

IV 結 語

使用歴の異なるピンホール型比較電極およびスリーブ型、セラミック型比較電極を用いてpHへの影響を検討した。海水および河川水のpH測定では、有意水準1%で比較電極間にかたよりが認められ、この傾向は海水でより顕著であった。比較電極の液絡部における液間電位差について、スリーブ型およびセラミック型比較電極はほぼ同一の挙動を示すのに対し、ピンホール型では個々の電極ごとに相違が認められ、この現象がpHのかたよりに大きな役割をはたすものと考えられる。比較電極の特性では内部抵抗がJISZ 8805の規定を満足した電極は3電極に過ぎず、他の比較電極は5倍以上の値を示した。また、pH当たりの起電力との関係では、内部抵抗の低い電極はpH当たりの起電力が他の電極に較べて高い傾向を示したが、これは標準液における液間電位差の影響によるものである。現実には比較電極の性能を管理する上で、絶対的な方法はなく、JISZ 8805に載げられているpH当たりの起電力および比較電極の内部抵抗の規定を用いざるを得ない。著者らの実験室では、塩濃度の高い被検液において液間電位差の影響が顕著であることから、経験的ではあるが、pH標準液に塩化ナトリウムを添加して作成した2次標準液を用いて、pH計、ならびに比較電極を管理している。

参 考 文 献

- 1) M. Filomena, G. F. C. Camoes, A. K. Covington: Anal. Chem., **46**, 1547 (1974).
- 2) 中村進, 清原紀, 篠田和男, 川瀬晃: 分化, **30**, T7 (1981).
- 3) 中村進, 札川紀子, 川瀬晃: 分化, **28**, T39 (1979).
- 4) 浅野泰一, 伊藤哲, 小林文恵: 日化誌, **10**, 1516 (1980).

品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名

品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名
品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名	品名