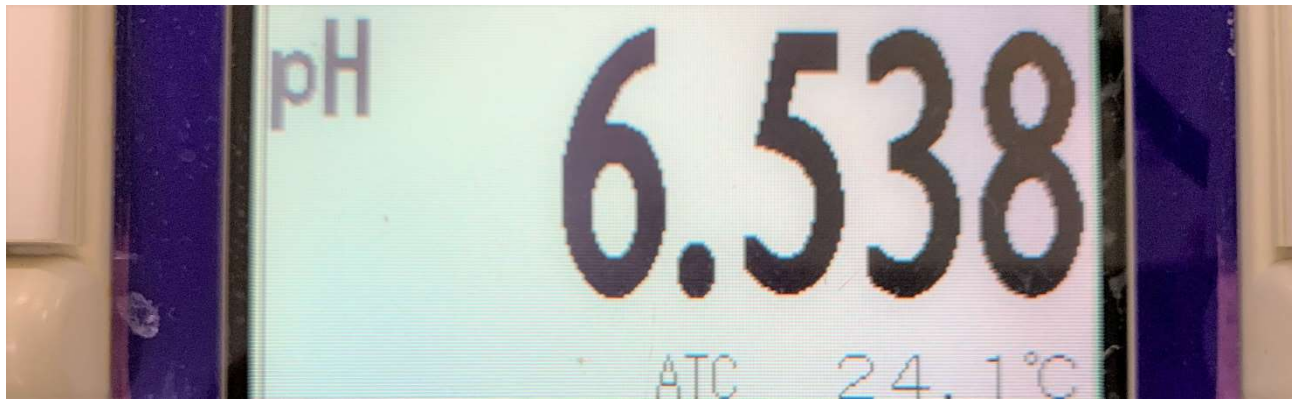


■ pH メーター



はじめに

pH（ピーエイチ、ペーハー）は溶液の水素イオン濃度の指標です。水素イオン濃度が 1×10^{-7} mol/L の場合、pH=7 で中性となり、それ以下の場合がアルカリ性、それ以上の場合が酸性となります。水素イオン濃度が一桁あがると pH=6、二桁上がると pH=5、また一桁下がると pH=8、二桁下がると pH=9 となり、水素イオン濃度の Log 値からマイナスを除いた値が pH として表示されます。pH は動物や植物の生存や増殖、化合物の製造、材料や構築物の状態（腐食度合）などに影響を与える因子の一つです。今回は pH を測定する装置についてご紹介いたします。

pH を測る仕組み

pH を知る方法は幾つかあります。代表的な一つが電極法です。薄膜を隔てた溶液の間でイオンの濃度が異なる場合、膜の両側で電位差が生じます。その電位差を測定することにより pH を測ることができます。その際の薄膜にはガラスが使用されるためガラスイオン電極とも呼ばれます。隔てられた異なる溶液間のイオン濃度の違いによる電位差の発生は生体膜でも見られ、情報伝達などの重要な役割を担っています。ガラス電極法以外では pH 試験紙による簡易法も使用されています。その他、水素電極法、キンヒドロロン電極法、アンチモン電極法がありますが、それぞれに課題があり pH 測定法として JIS に掲載されているのは唯一ガラス電極法のみです。JIS では規定された標準液の pH を基準として、あらかじめ pH を校正したガラス電極の pH 計によって測定される電位差から求められる値であるとされています。標準液の pH は末尾の表に掲載してあります。

ガラス電極の構造と pH 応答ガラス薄膜の組成

ガラス電極の基本構造を図 1 に示します。ガラス電極と参照電極が一体となり被検物の測定温度による pH への影響を補償できるように熱電対が入った電極が一般的で、複合電極と呼ばれています。ガラス電極の電位差と参照電極の電位差の差を測定し pH として変換します。電極は銀線に塩化銀を付加した構造で、応答電極には通常 pH7 に調整された溶液が封入されており、参照電極には高濃度の KCl 溶液

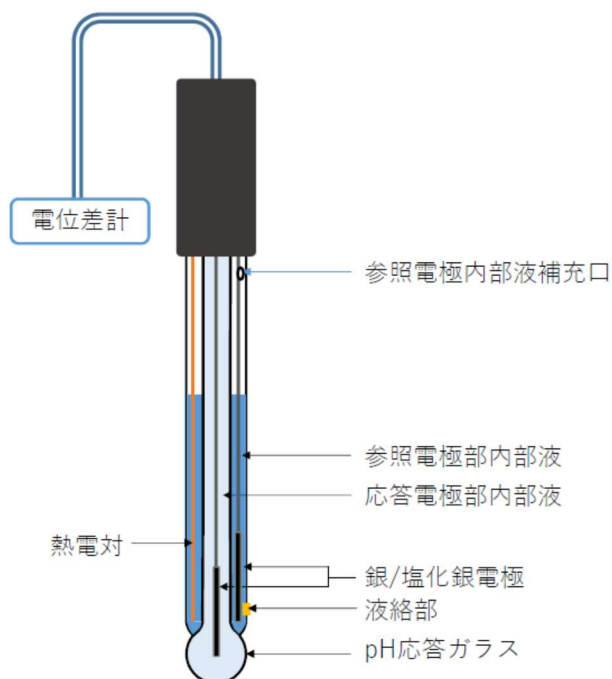
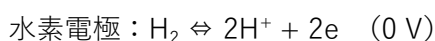


図1. 複合電極の構造

が使用されています。水素イオン濃度を選択的に測定するためには、ガラス薄膜の組成が重要です。水素イオン濃度応答ガラスの組成は SiO_2 が 60 mol%、 LiO_2 が 30 mol%、 La_2O_3 が 5 mol% で、残りはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が含まれています。支持管（pH 応答ガラス以外の部分のガラス管）には熱膨張率がほぼ等しい絶縁性ガラスが使用されています。ガラス電極は測定の再現性や応答性、正確性、耐久性を求めするために様々な添加物が用いられています。La はガラスの耐水性向上とイオン選択性に寄与するとされており、Ti などは耐アルカリ性の向上に、また Ta はフッ素などの

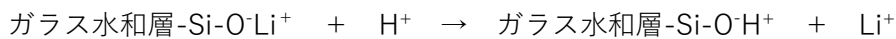
ガラス腐食性を抑制する効果があるとされています。アルカリ金属はガラス膜のイオン電導性を高める役割があり、アルカリ土類は高 pH 域でのアルカリ金属イオンによるアルカリ誤差を低減する効果があります。そのため、ベースとなる SiO_2 と LiO_2 に 7 種類前後の金属塩が添加され、pH 電極を様々なサンプルに使用できるように工夫されています。参照電極部内部液に使用されている KCl 溶液は約 3 M から飽和濃度で、内部液がサンプル液側に染み出す液絡部（通常多孔質セラミックを使用）があり、そこを通して K^+ と Cl^- がほぼ同じ移動度でサンプル側へ流れていきます。参照電極は電極表面で起きる可逆的な酸化還元反応が平衡状態にあるために一定の電位を示します（下式）。



理論的な pH の定義では水素電極で測定した値が水素イオン濃度ですが、水素ガスが必要であり実用的ではないことから、ガラス電極と比較電極を用いた電位差より得られた pH の値が用いられています。銀-塩化銀電極の場合、水素電極を基準 (0 V) とした電位は 0.199 V (25°C) です。従って、参照電極電位とガラス電極電位との差を感知することで溶液の pH として数値化することができます。測定するサンプル液に ClO_4^- が含まれている場合は、内部液に高濃度の KCl を使うことは避けなければなりません。液絡部に KClO_4 の結晶が析出し詰まらせてしまうことがあるためです。サンプルによって内部液を選択することはあまりありませんが、留意しておく必要があります。

電位差発生原理

ガラス薄膜の内部と外部で電位差が生じる要因としては、以下のようにガラス薄膜の水和層部分での Li^+ と H^+ の交換によると考えられています。



水和層の厚さは数十から 100 nm で、その厚さが薄いほど電極応答性が速くなります。また、pH は水素イオン濃度そのものではなく、実際の溶液中における水素イオン活量を表します。活量とは、実際の

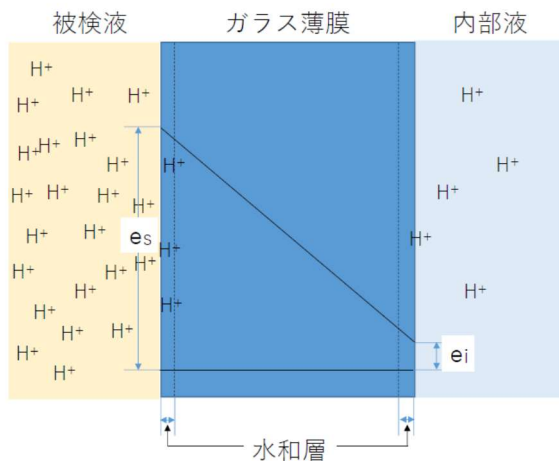


図2 pH測定原理

の系で働いている水素イオン量のことで、他の水素イオンとの衝突や、その他のイオンや分子との作用に伴う水素イオンの動きの制限により活量は変化します。原理の概念図を図 2 に示します。内部液の pH と被検液の pH が異なる場合、ガラス薄膜の両側で電位差を生じます。被検液の温度が 25°C で pH が 1 異なるとその電位差 ($\Delta e = e_s - e_i$) は 59.16 mV であり、その電位差を測定することで被検液の pH を知る事が

できます。

おわりに

pH の測定において濃度域の広い水素イオン選択性に重要な部分はガラス薄膜です。その他のイオン測定については選択性を高めるために数多くの化合物が開発されています。薄膜にはポリ塩化ビニル

(PVC) が使用され、それにイオン選択的化合物（イオノフォアと呼ばれます）が可塑剤とともに組み込まれています。イオノフォアについては、参考資料②に示すサイトに記載されていますのでご覧ください。ナトリウムイオン、カリウムイオンなどに選択的なイオノフォアは体液中のイオン量の測定に使用されています。

参考資料

1. pH 応答ガラス電極の安定性と機能性向上に関する研究：Bunsekikagaku, Vol. 69, No.7. 8, pp385 (2020)

https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/69/7.8/69_385/_pdf/-char/ja

2. 同仁化学研究所 イオン電極用試薬

<https://www.dojindo.co.jp/products/category.cgi?bid=11&code=1629332004>

3. pH 調整標準液の種類と組成

標準液	第一種標準液 ¹⁾	第二種標準液 ¹⁾	調製標準液 ²⁾	組成
シュウ酸塩 pH 標準液	1.679	1.68	1.68	0.05 mol/kg ニシュウ酸三水素カリウム水溶液
フタル酸塩 pH 標準液	4.008	4.01	4.01	0.05 mol/kg フタル酸水素カリウム水溶液
中性リン酸塩 pH 標準液	6.865	6.86	6.86	0.025 mol/kg リン酸二水素カリウム、0.025 mol/kg リン酸水素二ナトリウム水溶液
ホウ酸塩 pH 標準液		9.18	9.18	0.01 mol/kg ホウ酸ナトリウム水溶液
炭酸塩 pH 標準液		10.01	10.02	0.05 mol/kg 二炭酸水素ナトリウム、0.025 mol/kg 炭酸ナトリウム水溶液

基準液 pH は 25°Cでの値

1) 国の認定を受けた指定事業所で販売

2) JIS に従い調製（国の検定なし）