

ガラス電極式 pH 計

1 はじめに

pH 計は比較的手に入りやすい計測機器の一つであり、また簡便に取り扱えるため様々な分野や目的において広く利用されている。pH 測定は試料の前処理条件や分析条件決定の際に用いられる手段であり、分析対象物を評価する指標そのものでもある。特に前者においては、最終分析結果の精度にかかわる重要な操作となることが多い。今回一般的によく使用されているガラス電極を用いた pH 計について、基本的な測定原理を基に、より正確に再現良く測るための注意点、メンテナンス方法について紹介する。

2 基本構造と原理

pH 計の構成を図 1 に示す。pH 計は、検出部、増幅・指示部で構成される。検出部は pH 電極と呼ばれ、ガラス電極、比較電極（参照電極）、温度補償用温度センサーが一体となったガラス複合電極が一般的に利用されている（温度補償用温度センサーが搭載されていない場合もある）。試料溶液に浸漬させたガラス電極と比較電極の二つの電極間で発生する電位差を増幅・指示部である pH 計内で増幅し、前もって pH 標準液で計測した電位差と温度から作成された検量線を基に演算が行われ pH 値が表示される。

測定された試料溶液 X の $pH_{(X)}$ は次式で求められる。

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + (E_{(S)} - E_{(X)}) / (2.303RT/F)$$

$pH_{(S)}$ は標準液の既定の pH 値、 $E_{(S)}$ 、 $E_{(X)}$ はそれぞれ標準液と試料溶液で pH 電極により計測した電位差 (V) を示す。 R 、 T 、 F はそれぞれ気体定数 ($J K^{-1} mol^{-1}$)、絶対温度 (K)、ファラデー定数 ($C mol^{-1}$) である。

図 2 に pH 電極の構造と機能を示す。ガラス電極先端に位置するガラス応答膜の水素イオン応答機構は、ガラス応答膜表面に形成される 10~100 nm 厚の水和層にあるシラノール基 ($\equiv SiOH$) と試料溶液中の水素イオンの間で起きる解離平衡反応と言われている。ガラス電極内側は pH 7 付近の緩衝内部液が封じられていることから応答膜内側の表面電位は一定である。そのため試料溶液への浸漬で生じるガラス応答膜外側の電位のみが変化する。したがってガラス応答膜には、その外側と内側の水素イオン濃度（厳密には活量）の差に応じた電位差が生じる。

一方、比較電極は、ガラス電極で発生する電位差を測定する際の基準となるため、試料溶液の組成や濃度に関係なく一定の電位を示す必要がある。液絡部は比較電極内部液と試料溶液が接触する部分である。通常、組成や濃度の異なる電解質溶液が接する界面では、液間電位差と呼ばれる電位差が発生する。液絡部では、試料溶液の組成にかかわらず、液間電位差を限りなく小さく、且つ一定に保つために、比較電極内部液に含まれる塩化カリウムを試料溶液側に徐々に流出させている。これにより、ほぼ等しいイオン移動度であるカリウムイオンと塩化物イオンの拡散による電位差（多くの場合 0 mV に近い）によって液間電位差が決まる。



図 1 ガラス電極式 pH 計の構成

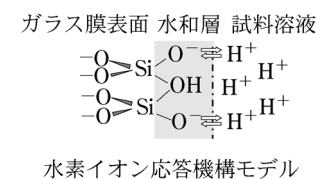
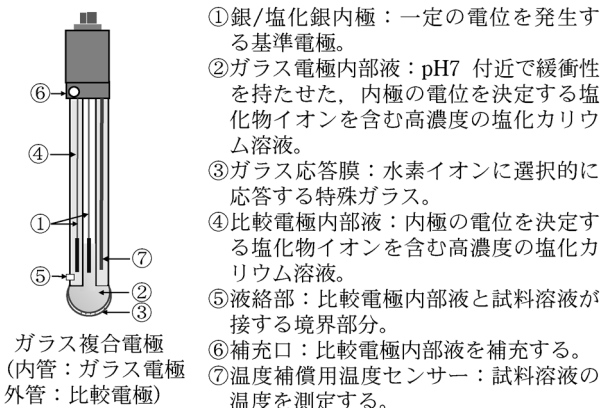




図 2 pH 電極の構造とその機能

3 校正・測定時の注意点

ガラス複合電極は各メーカーから様々な用途に適合した形状のものが市販されている。より安定した pH 測定を行うには、ガラス応答膜と液絡部が完全に試料溶液に浸漬できること、液絡部からの内部液流出が安定すること等、条件に適した電極を選ぶ必要がある。試料溶液の性状や容量、容器等を考慮し、ガラス応答膜と液絡部の種類を選ぶ参考にする。ガラス応答膜の種類には、形状の違いのほかに、広い pH 範囲で使用できる汎用性の高いガラス応答膜をはじめ、フッ酸や高アルカリ性試料に耐性を持たせたものもある。また、液絡部は、多孔質型

表1 市販されている pH 電極の主な液絡部の特徴

	多孔質型	スリーブ型
液絡部タイプ ※矢印は内部液 流出経路	多孔質セラミックス 	すり合わせガラス 可動/固定 
特徴	内部液が大量に流出せずゆっくり出る。	試料溶液に接する面積が広く、内部液の流出量が多い。試料との電気的接触を維持しやすい。
汚れの付着具合と洗浄のしやすさ	構造が複雑でないため、汚れが付着しにくく、洗浄、拭き取りが容易である。液絡部に汚れが詰まると洗浄しにくい。	内部液が流出しやすく、液絡部内の汚れ防止効果がある。可動タイプは液絡部を直接洗浄できる。構造が複雑なために汚れが付着すると洗浄に手間がかかる。
適用可能な試料の目安	一般的な水溶液。水中油滴型 (O/W 型) のエマルジョン。	低電気伝導率水溶液。粘度や非水溶性物質の含有率の高い試料。油中水滴型 (W/O 型) のエマルジョン。多孔質型の pH 電極を用いた時に値が安定しない試料で適用できる場合が多い。
適合性が低い試料の目安又は使用上の注意点	低電気伝導率試料。細かい粒子を含む試料は、液絡部に汚れが残らないように電極内部への試料逆流防止に気を付ける。	比較電極内部液の流出量が多いため、低電気伝導率溶液の場合は十分な試料容量での測定が望ましい。

とスリーブ型の二種類に大きく分類され、その特徴を表1にまとめた。

校正操作は、少なくとも1日に1度、測定開始前に行うことを推奨する。校正操作は中性付近で1点、試料溶液の pH 値に近いところで両側を挟むように1点以上を選ぶようにする。アルカリ側の標準液を使用する際は、大気中の炭酸ガスの影響により酸性側にシフトするため、長時間放置せず、速やかに使用する。校正結果は、デジタル表示 pH 計の場合では、pH7.00 (ゼロ点又は等電位点) における電位差からのズレ (不斉電位又はオフセットと呼ぶ) と、検量線の傾きである 1 pH あたりの電位差変化の理論値に対する実測で得られた電位差変化の割合 (百分率で表され、感度とも呼ばれる) が表示・記録されるのでそれらが正常値であることを確認する。

次に、より精度よく pH 測定を行うための留意点を列記し、その必要性を以降に記す。①校正に使用する標準液と試料溶液は可能な限り同じ温度に保つ。②比較電極内部液は補充口近くまで満たし、測定時は補充口を開放する。③液絡部は試料溶液に完全に漬けた状態を保ち、比較電極内部液の液面は試料溶液よりも高い位置関係にする。④可能であればマグネチックスターラー等でゆっくり攪拌する (300~400 rpm 程度)。⑤表示される pH と温度の安定を確認してから校正操作・測定を行う。

①は温度に関する注意点である。検量線の傾きは 1 pH あたり $2.303RT/F(V)$ の変化であるため、検量線の傾きは温度によって変化する (25 °C で 59.16 mV/pH, 50 °C で 64.12 mV/pH)。校正の操作で得られる傾きは、その時の温度で得られたものであるため、試料溶液の測定時に用いられる傾きは校正時と同じでなければならない。校正時と測定時で液温が異なる場合、pH 計の温度補償機能が有効であれば、試料溶液測定時の傾きは、校正時で得られた感度と試料溶液の液温における理論傾きから算出される。しかし、測定時と校正時の感度は必ずしも一致しないことから、算出される傾きは測定結果の誤差の原因となる可能性がある。②③は比較電極内部液と試料溶液の濃淡差と水頭圧の拡散推進力の効果によって、比較電極内部液の試料溶液への安定した流出を促し、誤差の原因となる液絡部の界面で起きる液間電位差を低減する。④の攪拌は、液絡部から流出する比較電極内部液がガラス応答膜周辺に局所的に存在することで起きるイオン強度の増加による pH の誤差を防ぐ。これは特に低電気伝導率の試料溶液に効果がある。⑤においては、特に校正時、安定を確認せず表示値を確定させると、正確な検量線とならず、後の測定値へ影響し、誤差の連鎖の原因となる。

4 pH 電極の取扱い

基本的な保守は通常、十分な純水洗浄と定期的な比較電極内部液の交換と、ガラス応答膜の湿潤保管である。

pH の応答が以前よりも遅くなる、また感度の低下が確認される場合は、液絡部の目詰まりやガラス応答膜の汚れや乾燥が考えられる。純水のみでは汚れが落ちない成分を含む試料溶液の場合、汚れの種類に合った溶剤、中性洗剤、塩酸、メーカーで販売されている専用洗浄液等を使って取り除く。アルカリ性の試料溶液や洗剤を使用した場合は、純水ですすぐ前に、希塩酸や酸性側の標準液等でなじませることで、アルカリ性成分の洗い残しによるガラスの劣化を遅らせることができる。ガラス応答膜の乾燥に対しては、希塩酸等の酸性側の水溶液にガラス応答膜のみ一晚浸漬させたのち、純水洗浄を行う。液絡部まで洗浄液に浸漬させた場合は、比較電極内部液側への逆流による塩化物イオン濃度の希釈の可能性を考慮し、洗浄後、内部液を入れ替える。

pH 測定終了後、洗浄したガラス電極は、ガラス応答膜を乾燥させないよう保管する。推奨保管方法はメーカーごとに多少異なるが、共通して言えることは、電極を水に浸漬させての長期保管は避けることである。これは、液絡部から侵入した水が比較電極内部液濃度を薄め、基準電位を変えてしまうからである。電極付属の保護キャップに純水をしみこませたスポンジや脱脂綿を入れ、キャップ内を湿潤状態にすることで乾燥を防ぐことができる。

電極状態は、デジタル表示の pH 計で表示される校正結果で確認可能である。感度 90 % 以上、不斉電位 ±30 mV 以内が一般的に正常範囲とされている。正常範囲内であっても、使用頻度、保管状態によって程度は異なるが、購入初期に比べて徐々に電極状態は変化し応答性も鈍くなっていく。そのため、日々の校正結果を記録し、電極の劣化程度を確認することを推奨する。応答性が以前より遅い、又は校正操作を正しく行っても正常範囲を外れる場合は、洗浄や比較電極内部液の入れ替えにより回復する場合があるが、pH 電極は消耗品と考え、電極交換の可能性を念頭に入れておく必要がある。

〔株堀場アドバンスドテクノ〕
桑本恵子