

## pH一次標準の確立・供給のための測定技術についての調査研究

大畑 昌輝\*

(平成16年11月30日受理)

## A Survey on Measurement Technique to Establish and Supply pH Primary Standard

Masaki OHATA

## 1. はじめに

水素イオン活量指数と呼ばれるpH (pはpower ; 累乗, Hは水素イオン濃度を示す) は, 水溶液の性質 (酸性の強さ及び塩基性の強さ) を示す最も基本的な指標の一つである. 我々の生活の中ではその数値自身を見かけることは少ないが, 身近なところでは温泉の成分表にその数値を見つけることができる. よく知られているpH値としては, 例えば, コカコーラがpH2程度, レモンや酢などはpH3程度, 酸性雨がpH4~5程度以下, 水道水がpH7程度 (イオン交換水や蒸留水はpH6程度), 人の血液がpH7.4程度, 海水 (外洋) がpH8.4程度, である. 環境問題等の配慮から一般下水道に放流できる水溶液のpHは6~8の範囲に定められている. 化学工業分野では, 材料の合成時の反応条件として, 最適なpH条件が要求されるし, 生化学分野でも生体内反応におけるpH条件が重要になってくる. このようにpHは水溶液または生理溶液等の性質を表す指標として世界中でよく用いられているので, 世界中の何処で誰が測っても, 同一組成の水溶液ならば同一のpH値となるように感ずる. しかし, 厳密に言えば, 現実 (2004年11月現在) はそうはなっていない. これは各国の実用pHの設定方法の違いによるところが大きい.

そこで本調査研究では, pHの定義とその歴史的背景から実用pHの国際状況及び日本国の実用pHの現状, そして1999年2月にパリのBIPM (国際度量衡局) にて開かれた, CIPM (国際度量衡委員会) におけるCCQM (物質質量諮問委員会) のElectrochemical Analysis Working Group (電気化学分析WG) で合意された一次測定法であるHarnedセル法について, 調査した. この国際合意に伴い, 日本国でのHarnedセル法の開発及び確立が急務になった. 現在, 当産業技術総合研究所, 計測標準研究部門,

無機分析科, 無機標準研究室にて開発が進められており, 本調査研究ではこのHarnedセル法について詳細を紹介する. またその他のpH測定法の概要についても調査し, Harnedセル法を用いたpH標準の確立についての日本国内での対応, 加えて今後の展開について検討した.

## 2. pHの定義とその歴史的背景

参考文献1)~3)に, pH測定についての歴史的背景から理論及び測定まで, 詳細に記述されている.

そこからの抜粋であるが, pHの定義は, 1909年にスウェーデンのSorensenが最初に提唱した. そもそも酸とは, Boyle (1663) によれば, ラテン語のacidus (すっぱい) という言葉に由来しており, その特性は物質を溶かす働きが強くリトマスを赤変させ, 一方, アルカリ (塩基) とはアラビア語のalkali (植物の灰) という言葉に由来しており, リトマスを青変させ, 石鹼のような働きがあるため油や硫黄を溶かす働きがあり, かつ酸の働きを抑制する働きを持つものであった. この酸とアルカリが混合された場合, その両方の働きが共に打ち消されて塩が生ずるが, この塩 (salt) は, 2つの相反する性質を持った2つの成分よりなり, その一方は酸であり他方はアルカリであるが, 時にその性質が典型的でない場合もあったため, Rouelle (1774) は酸と作用して塩を作る物質を全て塩基 (base) と称したが, 結局これがアルカリに相当した訳である. 但し上記した酸, 塩基, 塩の定義は単にその現象を記述したものであって, 酸や塩基の化学成分そのものについて触れられてはいなかった.

酸の化学成分に関する近代的な学説は, Arrheniusの電離説 (1880~1890) 以来発展したものである. 当時酸の働きの一つとして酢酸メチルの加水分解に対する触媒作用のあることが知られていたが, Ostwaldはこの触媒作用と酸の電気伝導度がよく比例することを示し, 酸の働き

\* 計測標準研究部門 無機分析科

はその解離によって生じた水素イオン ( $H^+$ ) の作用によることを明らかにした。電離説によれば、酸とは水溶液中で  $H^+$  を解離するもので、塩基とは  $OH^-$  を解離するものであった。しかしアンモニアのようにそのもの自身は  $OH^-$  を生じないが水溶液中では  $OH^-$  を生ずるものも明らかになってきたため、Lewis (1923) は、酸とはその溶媒固有の陽イオンを生ずる物で、塩基とはその溶媒固有の陰イオンを生ずる物と定義した。これに対しもっと一般的な定義は、BronstedとLowryが独立に提唱した、酸とはプロトン ( $H^+$ ) を放つ化学種であり、塩基とは  $H^+$  を受け取る化学種である、というものであった。このように現代化学に関する酸塩基の定義はおよそ100年前から発展したものであり、 $H^+$  という概念もこの時期に確立されたものであった。

さて、その  $H^+$  を測定する手段であったが、1860年代当時、フランスのPasteurは、葡萄酒(ワイン)の酸敗の研究に際し酸の強さを定量的に測りたいと考えた。1880年代以降のArrheniusの電離説により、酸は水素イオンを解離するものであることが分かったので、最初は水素イオンの規定量(ある水素イオン濃度に調整した溶液)またはこれを中和するのに要する規定アルカリ量(ある水酸化物イオン濃度に調整した溶液)を利用して、酸の強さを測定していたようである。一方Sorensenは、酵素の研究に際してその作用が溶液の酸性度に大きく左右されるのを見て、その関係を図示しようと考えたが、酸性度を表すのに  $1/10 \sim 1/10^7$  規定といったように、その規定に大きな変化があることを知り、その対数をとって次式に示すような定義を提唱した。

$$pH = -\log [H^+]$$

これがpHの始まりであり、ここでの  $[H^+]$  は水素イオン濃度 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) である。Sorensenはこの定義で正しいpHが測れると考えたのだったが、実はこの当時イオン濃度とその活量との関係が明らかになっていなかった。Sorensenは水素電極を用いてこの定義に基づいたpH測定を行ったが、その後、水素電極によって求められるpH値は溶液の水素イオン活量 ( $a_H$ ) の逆数の対数に相当することが明らかになったので、1924年に上記の定義に若干の変更が加えられ、次式の定義になった<sup>4)</sup>。

$$pH = -\log a_H = -\log (m_H \gamma_H / m^0)$$

ここで  $a_H$  は水素イオン活量、 $m_H$  は水素イオン濃度 ( $\text{mol kg}^{-1}$ )、 $\gamma_H$  は水素イオン活量係数、 $m^0$  は標準モル濃度 ( $1\text{mol kg}^{-1}$ ) である。

1924年以降現在に至るまで、この定義の下でpH値は議論されている。

### 3. 実用pHの国際状況

こうして定義されたpHであったが、この定義でのpH値は、物理的及び化学的方法では直接測定できないものであった。即ち水素イオン活量 ( $a_H$ ) を直接測定できないということである。水素イオン活量のみを測定するためには、試料溶液の電気的中性を保ちながら陽イオンである水素イオンの濃度のみを変化させればよいが、それは不可能だからである。しかし水素イオン活量が水溶液の性質を大きく左右していることは明らかであるので、水素イオン活量指数としてのpHに近く、しかも測定可能な実用pHが必要になってくる。この実用pHが実質pH一次標準となる訳であるが、実用pHとしての条件は、①水素イオン活量に極めて近い値を示すことが期待されること、②物理的及び化学的方法で再現性よく測定できること、③長時間にわたって安定に測定できること、④他の場所や異なる時間に測定しても同一の値を示すこと、などが挙げられる<sup>5)</sup>。

そこで、各国では測定可能な実用pH値としての定義を改めて定め、それぞれの国内での統一を図ってきた。そのためそれぞれの国内では統一はとれていても、実用pH値が各国ごとに異なるために、同一組成の水溶液を測定した時に各国ごとに多少異なるpH値が得られるのが現状である。Table 1に主なpH一次標準の各国でのpH値を示す<sup>5), 6)</sup>。同一組成の水溶液についてのpH値であるが、日本とアメリカでは同一であるが、日本とイギリスなどではpH値が異なっている。この状況では国際貿易に多大の影響を及ぼすため、1990年代に入り各国の実用pH値を改善し、統一する動きが出てきた。

Table 1 pH primary Standards and their pH values (25 °C) defined at different countries and international committee

	日本 (JIS)	アメリカ (ASTM)	イギリス (BS)	ドイツ (DIN)	フランス <sup>(6)</sup> (NF)	OIML & ISO
フタル酸塩標準液 <sup>(1)</sup>	4.008	4.008	4.005 <sup>(4)</sup>	4.008 <sup>(4)</sup>	4.00 <sup>(4)</sup>	4.008
中性りん酸塩標準液 <sup>(2)</sup>	6.865	6.865	6.85 <sup>(4, 6)</sup>	6.865	6.88 <sup>(4, 6)</sup>	6.865
ほう酸塩標準液 <sup>(3)</sup>	9.180	9.180	9.18 <sup>(4, 6, 7)</sup>	9.180 <sup>(4)</sup>	9.22 <sup>(4, 6)</sup>	9.180

(1)  $0.05 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

(5) 20°Cの定義 (25°Cは存在しない)

(2)  $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$

(6) 二次標準として定義

(3)  $0.01 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(7)  $0.05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(4)  $\text{mol l}^{-1}$ で定義

1999年2月に、BIPM（国際度量局）にて開かれたCIPM（国際度量衡委員会）におけるCCQM（物質質量諮問委員会）のElectrochemical Analysis Working Group（電気化学分析WG）では、実用pH値（pH一次標準）はHarnedセルを用いた測定法（以下Harnedセル法）からのみ求められるということで合意した。即ち国際的にこのHarnedセル法がpH一次測定法として合意を得た訳である<sup>7, 8)</sup>。その後、CCQM Electrochemical Analysis WGにおいて、各国の標準研究所（日本国においては産業技術総合研究所、計量標準総合センター）でのHarnedセル法から求められるpH値が同等（comparability）であることを確認するために、国際比較が行われている（相互承認協定：Global MRA; Mutual Recognition Arrangement）<sup>9), 10)</sup>。現在までに中性りん酸塩緩衝液<sup>9)</sup>、フタル酸塩緩衝液<sup>10)</sup>、炭酸塩緩衝液について国際比較が行われてきた。

しかしこの実用pH値の国際統一に対する日本国内での対応がまだ決定されておらず、このままでは日本国のpH値が世界に通用しないpH値になってしまうことになる。

#### 4. 日本国でのpH測定の実況とその問題点

日本国においては、市販のpH標準液におけるpH値の不確かさとトレーサビリティを計量法校正事業者認定制度（JCSS; Japan Calibration Service System）や日本工業規格（JIS; Japanese Industrial Standard）で保ってきた。このpH値は、1980年のOIML（International Organization for Legal Metrology）勧告を大幅に取り入れ、1984年に改正した「JIS Z 8802-1984 pH測定法」に定められた。これが2004年11月現在の日本国の実用pH（pH一次標準）である。これは特定の水溶液の特定温度におけるpH値をいくつと定めたものである。このpH値は、1950年から1970年にかけてNBS（現NIST）のBatesらがHarnedセル法を用いて測定したpH値をそのまま勧告のpH値としたものである。しかし1980年の勧告は、日本国とOIML幹事国であるロシア以外にはほとんどの国がその勧告には従わなかった。1996年にOIMLは従来の勧告を破棄し、1985年に出されたIUPAC<sup>11)</sup>と同一の内容の勧告を出した。これは25°Cにおける0.05mol L<sup>-1</sup>フタル酸のpHを4.005と決定し、これを基準として他のpH標準液のpHを定義したものである。

1999年2月にCCQMのElectrochemical Analysis WGにおいて、pH一次測定法はHarnedセル法であると合意された後、IUPACによりHarnedセル法をpH一次標準法とした勧告が出された<sup>7)</sup>。日本国においてはこれらの流れは認識してはいるが、その対応が追いついていないのが現状

である。従って、現在のJCSS及びJISのpHは、どの国際標準ともつながっておらず、また他国のpH値とも一致しない。更にJCSSやJISで用いられるpH一次標準のpH値は、日本国内でのHarnedセル法で確認されたpH値ではない。従って1980年のOIML勧告のpH値であるとの確証も依然得られていない。従ってこのままのJCSSやJISのpH測定システムでは、国際的に認められるpH値が得られないことになる。

日本国内で測定されたpH値を国際的に承認されうるpH値とするためには、いくつかの条件が必要である。まず、①標準研究所でのHarnedセルによるpH一次測定技術が国際的に承認されていること、②標準研究所でのpH一次標準液にトレーサブルな認証標準物質が国内で入手できること、③認証標準物質を用いてのpH測定法が確立されていること、である。

①については日本国標準研究所（産業技術総合研究所、計量標準総合センター）の技術が国際的に承認されなければならない。国際比較（Key comparison）、ピアレビュー、品質システムの認定を通じて2004年中の承認を目指し現在準備中である。②については、従来日本国ではJCSSによるpH測定用標準物質（第一種及び第二種pH標準液）として、10年以上に亘って一定のpH値を供給してきた。このpH値の値付けはHarnedセル法で行っていないので、残念ながらpH値が真値かどうかの確証は得られていないが、pH値の再現性が良いことはこれまでのデータから証明できる。そこでこのpH標準液に対してHarnedセル法を用いてpH値を付け直せばそのまま認証標準物質となる可能性が大きい。現在JCSSで供給されているpH標準液に対して、Harnedセルを用いたpH測定を計画中である。③については「JIS Z 8802-1984 pH測定法」において、pH測定法の細かな操作など必要事項はほぼ記載されている。pHの定義、pH標準液のpH値などの項目を国際的に承認された標準物質に対応した記載内容に変えれば十分対応可能と考えられる。

いずれにせよ、pH一次測定法であるHarnedセル法を用いてのpH測定が必要不可欠になる。

#### 5. pH一次測定法（Harnedセル法）

pH測定法には大きく分けて①「指示薬法」と、②「電気化学的測定法」がある。①はリトマス試験紙で馴染みがあり、②は複合ガラス電極を用いたpH計で馴染みがあるのではないだろうか？この指示薬法及び複合ガラス電極を用いたpH計は、非常に簡便なpH測定方法であり、様々な分野で用いられているが、pH一次測定法ではない。

pH一次測定法とは前にも述べた通り、これからは Harnedセル法であり、これを用いて値付けされたpH標準液がpH一次標準液となる。

pH一次測定法と他の測定法との大きな違いは、未知試料液のpH測定において、pH標準液における電位の校正が必要であるか、必要でないかである。無論、pH一次測定法であるHarnedセル法は、pH標準液で電位を校正することなく試料液のpHを決定する測定法である。しかしながら、この測定法はあくまでもpH標準液のpHを正確に値付けするための手法であり、酸化剤や還元剤を含むような実試料液のpH値を決定することには向かない。この章では一次測定法であるHarnedセル法についての詳細を記述し<sup>7),8)</sup>、6章に①指示薬法と、②電気化学的測定法として現在JCSSにおいても二次標準液のpH値付けに用いられている、ガラス電極を用いたpH測定法についての概要を述べる。

### 5.1 Harnedセル法とそれを用いたpH測定システム

産業技術総合研究所、計測標準研究部門、無機分析科、無機標準研究室で開発が進められているHarnedセル (Fig. 1) と測定システム (Fig. 2) を示す<sup>8)</sup>。

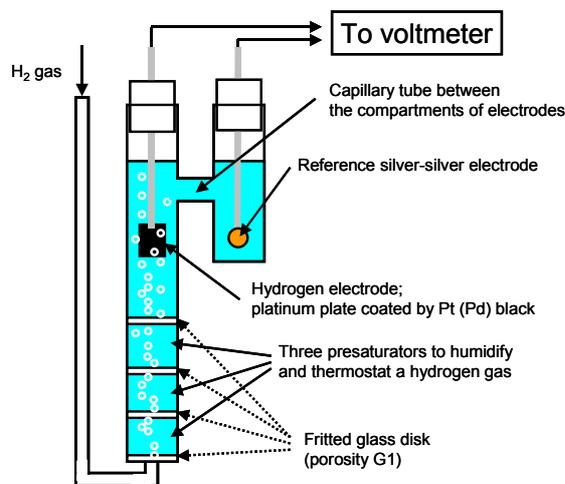


Fig. 1 Schematic diagram of Harned cell designed in NMIJ.

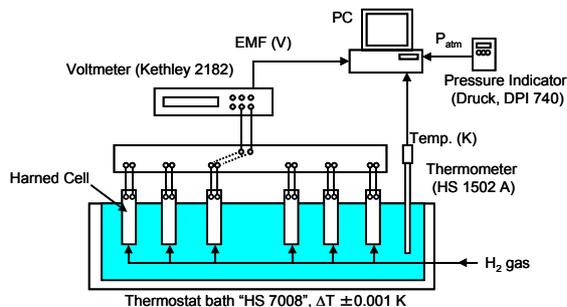


Fig. 2 Schematic diagram of pH measurement system developed in NMIJ.

Harnedセルとは白金黒電極と銀/塩化銀電極を液間電位差のない電池に組み込んだものであるが、Fig. 1の例では白金黒電極側には1本の筒の中に4枚のガラスフィルターを用い、高純度水素ガスを一定流量で送付可能なガスフローシステム ( $4.0\text{ mL min}^{-1} \sim 10.0\text{ mL min}^{-1}$ ) を用いて、測定液中の水素ガスが飽和状態になるように供給されている。Fig. 2に示すように、Harnedセルを一定温度 ( $\pm 0.001\text{ K}$ ) に保つために恒温水槽 (Hart Scientific Co. Ltd.) を用い、水槽内の液温度は温度計 (Hart Scientific 1502A;  $0.001\text{ K}$ まで表示可能) により観測している。0.1  $\mu\text{ V}$ まで測定可能な電位差計 (Keithley 2182) を用いて、2つの電極間の起電力を測定する。気圧測定には気圧計 (DPI 760) を用いている。起電力データ及び温度データは任意時間 (通常5分) ごとに取り込み可能なデータ処理システム (pH-R-4) へ出力され、pH値の決定の計算に用いられる。このHarnedセルのデザインは各国ごとに異なっている。Fig. 3にNIST (National Institute of Standard and Technology, U. S. A) 等で使用されているHarnedセルを示す。当研究所でデザインされたHarnedセルとは大きく異なる。当研究所のようなデザインのHarnedセルはSMU (Slovak Institute of Metrology) で採用されている。pH値の値付けに対しては、二つのHarnedセルとも良く一致したpH値が報告されている。

### 5.2 銀/塩化銀電極の標準起電力測定

pH標準液またはpH未知試料を測定する前に、銀/塩化銀電極の標準起電力を決定しておく必要がある。この際、約 $0.01\text{ mol kg}^{-1}$ のHCl溶液をHarnedセルに満たし、水素電極-銀/塩化銀電極の両電極間の電位差を測定し、銀/塩化銀電極の標準起電力を決定する。

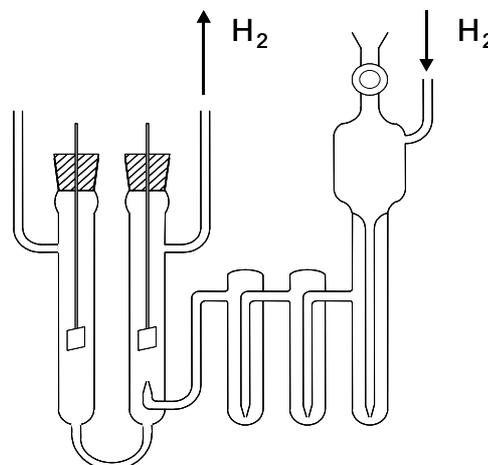


Fig. 3 Schematic diagram of another type of Harned cell.

HCl溶液については1000mL程度のテフロン容器を電子天秤で秤量後、約0.1mol kg<sup>-1</sup>（濃度が有効数字4桁まで不確かさを含めて求めてあるものを使用する）のHClを適量（約100g）秤量後、超純水（Milli-Q ICP-MS, Millipore）を適量（約900g）テフロン容器に採取し、秤量後、浮力補正を行いHCl濃度を決定したものを標準起電力測定に用いる。

まず、銀/塩化銀電極の標準起電力（E<sup>0</sup>）の測定であるが、Harnedセル内に濃度の確定した塩酸（0.01mol kg<sup>-1</sup>）を入れ、Iの電極を組み立てる。



両電極間の起電力を読みとり、その起電力（E）、測定温度及び気圧を式(1)に代入し、標準起電力（E<sup>0</sup>）を決定する。

$$E = E^0 + (RT \ln 10 / F) \log(a_{\text{H}} a_{\text{Cl}}) + 0.5(RT \ln 10 / F) \log(p^0 / p_{\text{H}_2}) \dots (1)$$

ここで、R: gas constant (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T: temperature (K), F: Faraday constant (C mol<sup>-1</sup>), a: ion activity, p<sup>0</sup>: standard pressure (101325 Pa), p<sub>H<sub>2</sub></sub>: hydrogen gas pressure (Pa)である。

また(1)式は(2)式のように書きかえられる。

$$E = E^0 + (RT \ln 10 / F) \log(a_{\text{H}})(m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}} / m^0) + 0.5(RT \ln 10 / F) \log(p^0 / p_{\text{H}_2}) \dots (2)$$

Fig. 4に0.01mol kg<sup>-1</sup>塩酸を測定した際に得られた起電力（E）の時間変動の例を示す。2時間以上に亘って±0.01mVで安定な起電力（E）が得られていることが分かる。本測定システムでは6本のHarnedセルを同時に測定することができ、この時の6本のHarnedセルにて測定された起電力から計算された銀/塩化銀電極の標準起電力（E<sup>0</sup>）は25℃において222.291±0.020（標準不確かさ）mVであった。

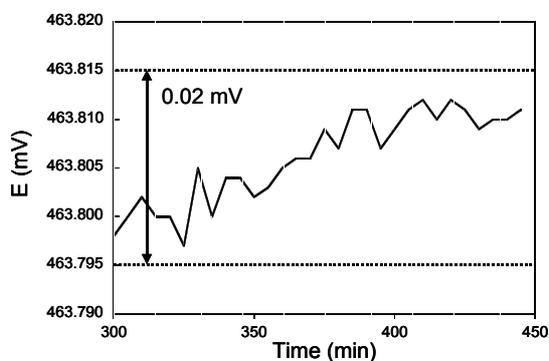
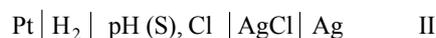


Fig. 4 Electromotive force (E) variation observed for 0.01 mol kg<sup>-1</sup> HCl.

### 5.3 Acidity function [p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)]とpH標準液の値付け

この銀/塩化銀電極の標準起電力（E<sup>0</sup>）を決定した後、同一組成のpH標準液に異なる3水準以上の濃度の塩化物イオンを加えた水溶液の起電力（E'）を測定し、各水溶液についての p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)（acidity function, 詳細は後述）を求める。このpH標準液については、300mL程度のガラスまたはテフロン容器に入っている超純水に対して、一定量のpH標準試薬と適量の塩化ナトリウム（塩化カリウムでも可）を加えて測定液として調製する。この測定液をHarnedセル内に満たし、両電極間の起電力（E'）を測定し、p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)の計算に用いる。

具体的な手順は以下の通りである。Harnedセル内に塩化カリウムを添加したpH標準液[pH(S)]を入れ、IIの電池を組み立てて、両電極間の起電力を読みとる。



その起電力（E'）と、前に求めた銀/塩化銀電極の標準起電力（E<sup>0</sup>）、測定温度、大気圧を(2)式に代入し、p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)（定義は(3)式）を決定する。この時pH標準液の組成が同一で異なる3水準以上の塩化物イオン添加濃度（0.005以上0.02mol kg<sup>-1</sup>以下になるように調製。但し0.005及び0.02mol kg<sup>-1</sup>にできるだけ近い濃度に調製した2水準の塩化物イオン濃度のpH標準液を必ず含む。）におけるp(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)を求めた後、Fig. 5の様なプロットを描き、塩化物イオン濃度0（ゼロ）に直線で外挿し、p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)<sub>mCl=0</sub>を決定する。

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = -\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) \dots (3)$$

(4)式が成り立つので、変形すると(5)のようになる。

$$E' = E^0 + (RT \ln 10 / F) \log(a_{\text{H}})(m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}} / m^0) + 0.5(RT \ln 10 / F) \log(p^0 / p_{\text{H}_2}) \dots (4)$$

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = (E' - E^0) / (RT \ln 10 / F) - \log(m_{\text{Cl}} / m^0) - 0.5 \log(p^0 / p_{\text{H}_2}) \dots (5)$$

Fig. 5は、異なる塩化物イオンを添加した中性りん酸緩衝液（0.025mol kg<sup>-1</sup>・H<sub>2</sub>Oりん酸二水素カリウム+0.025mol kg<sup>-1</sup>・H<sub>2</sub>Oりん酸水素二ナトリウム）の測定（25℃）から計算された p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)を縦軸に、塩化物イオン濃度を横軸に取ったグラフの例である。この6点から線形最小二乗法によって直線を引き、Fig. 5のY切片から塩化物イオン濃度0（ゼロ）の p(a<sub>H</sub>γ<sub>Cl</sub>)<sub>mCl=0</sub>値を決定する。

次に、式(6)のDebye-Huckel拡散方程式より、塩化物イオンの活量係数（γ<sub>Cl</sub>）を計算する。

$$\log \gamma_{\text{Cl}}^0 = -A \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I}) \dots (6)$$

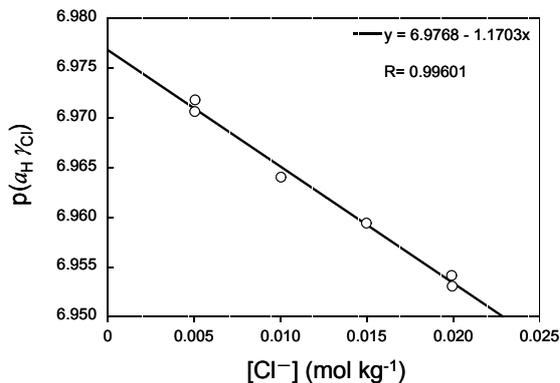


Fig. 5  $p(a_H \gamma_{Cl})$  obtained for phosphate buffer ( $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O Na}_2\text{HPO}_4$ ) at  $25^\circ\text{C}$  as a function of chloride molality.

ここで  $\gamma_{Cl} : m_{Cl} \rightarrow 0$  の時の塩化物イオンの activity coefficient, I: ionic strength (この場合中性りん酸緩衝液,  $\text{mol kg}^{-1}$ ), A: Debye-Huckel limiting slope である.

(3)式から

$$p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0} = -\log(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0} \cdots (7)$$

(7)式から(8)式を経て, (9)式が得られる.

$$p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0} = -\log a_H - \log(\gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0} \cdots (8)$$

$$\text{pH} = p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0} + \log \gamma_{Cl}^0 \cdots (9)$$

(9)式よりpH値が決定される.

今回例に取り挙げた中性りん酸塩緩衝液 ( $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ りん酸二水素カリウム+ $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ りん酸水素二ナトリウム)の測定結果は,  $\text{pH}6.867$  ( $25^\circ\text{C}$ )と計算された.

#### 5.4 不確かさ[u(pH)]の見積もり

次に不確かさについての計算であるが, CCQM Electrochemical Analysis WGでの合意によるpH値の不確かさについて記述する<sup>7-10</sup>. ここで得られるpH値の不確かさは, 最小塩化物イオン濃度 ( $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ ) と Fig. 5 の直線のY切片の不確かさの和である(10)式で示される.

$$u(\text{pH}) = \sqrt{u^2[p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl}=0.005}] + u^2[p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0}]} \cdots (10)$$

この最小塩化物イオン濃度 ( $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$ ) での不確かさは, 塩化物イオン濃度の不確かさ ( $u_1$ ), I電池での起

電力の不確かさ ( $u_{2-1}$ ), II電池での起電力測定の不確かさ ( $u_3$ ), 測定温度 ( $u_4$ ) 及び気圧の不確かさ ( $u_5$ ) から合成される.

$$u[p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl}=0.005}] = \sqrt{u_1^2 + u_{2-1}^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} \cdots (11)$$

ここで, Iの電池での起電力の不確かさは ( $u_{2-1}$ ) は(12)式のように, 塩酸濃度の不確かさ ( $u_1$ ), I電池の測定不確かさ ( $u_2$ ), 測定温度 ( $u_3$ ) 及び気圧の不確かさ ( $u_4$ ) から合成される.

$$u_{2-1} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \cdots (12)$$

塩化物イオン濃度0 (ゼロ) での不確かさ  $u[p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl}=0}]$  は, (13)式に示す直線外挿時に得られた残差標準偏差(S)を用いて, (14)式から計算される.

$$S = \sqrt{\frac{\sum \{Y_i - (a + b \cdot m_{Cl_i})\}^2}{N - 2}} \cdots (13)$$

$$u[p(a_H \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \rightarrow 0}] = S \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{m}_{Cl}^2}{\sum_{i=1}^N (m_{Cl_i} - \bar{m}_{Cl})^2}} \cdots (14)$$

ここでNは測定数である.

ここで例に挙げた中性りん酸塩緩衝液 ( $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ りん酸二水素カリウム+ $0.025 \text{ mol kg}^{-1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ りん酸水素二ナトリウム)の測定から計算された標準不確かさは $\text{pH}0.0014$ であり, 結果は $\text{pH}6.867 \pm 0.0028$  ( $25^\circ\text{C}$ , 土に続く数値は包含係数 $k=2$ とした時の拡張不確かさ)であった. このようにHarnedセル法を用いると, 不確かさが1000分の2~3pH程度のpH測定が可能であり, この手法で値付けされたpH標準液がpH一次標準液として取り扱われることになる.

#### 6. その他のpH測定法

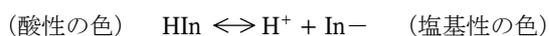
pH一次測定法とは成り得ないが, 扱いが簡便であるために昔からよく用いられてきた「その他のpH測定法」について, 6.1に指示薬法を6.2にガラス電極を用いたpH測定法の概要を示す. 6.2に示すガラス電極法は,  $0.01 \sim 0.02 \text{ pH}$ 程度までの不確かさで簡単にpH測定を行えるので, 環境, 化学工業, 食品, 医療等, 様々な分野にて用いられている. 加えて2004年11月現在の日本国では, このガラス電極法にて, pH二次標準液の値付けが行われている. 勿論, 1980年のOIML勧告を基盤としたpH一次標準液により校正された後, 未知試料 (ここではpH二次標準液)

のpH測定に用いられる訳だが、言うなればガラス電極法が日本では一次測定法として用いられている訳である。詳細は参考文献1)~3)に記述されており、参考文献5)及び12)~16)には日本の一次測定法としてのガラス電極についての検討事項が記述されている。

### 6.1 指示薬法

指示薬の変色を利用した測定は、pH測定において最も古いものであり指示薬の種類も多岐に渡っている。最初にpH測定に適する指示薬の性能を調査したのはSalessky (1904), Friedenthal (1904), Fels (1904), Salm (1904)等であり、この時期に非常に多くの指示薬が開発及び発表された。のちにSorensen (1909)が指示薬法でのpH値とHarnedセル法を用いて得られるpHの誤差について検討し、塩誤差及びタンパク誤差の少ない指示薬を選びその変色域を定め、またpH比較の標準液としての緩衝液を作り、指示薬によるpH測定法をまとめあげ、生物化学者用に提供した。主な指示薬をTable 2に示す。

これ等は水素イオン濃度の変化に伴い変色する色素の一群で、その変色によってその溶液のpH値を知り、また酸—塩基の中和反応の当量点を知ることができる。現在200種類以上の酸塩基指示薬が知られているが、その大半はフタレイン、スルホフタレインなどトリフェニルメタン系、種々のアゾ色素系に属し、その他ニトロ系、アリザリン系などが知られている。これ等指示薬は弱い酸(または塩基)で、例えば弱酸(HIn)の場合は、酸性の溶液中では分子HInの色を、塩基性溶液中ではIn<sup>-</sup>イオンの色を示す。HInとIn<sup>-</sup>との色調の差が顕著なものほど優れた指示薬である。指示薬HInの解離平衡式は以下のように与えられる。



この平衡反応の酸解離定数は

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

**Table 2** Acid-base indicators and their transformation range, color change and pK<sub>HIn</sub>

Acid-base indicator	Transformation range, pH	Color change Acid to Base	pK <sub>HIn</sub>
Thymol blue (TB)	1.2 ~ 2.8	Red-yellow	1.7
Bromophenol blue (BPB)	3.0 ~ 4.6	Yellow-blue	3.9
Methyl orange (MO)	3.1 ~ 4.4	Red-yellow	3.5
Methyl red (MR)	4.2 ~ 6.2	Red-yellow	5.0
Litmus (Azolitmin, etc.)	4.5 ~ 8.3	Red-blue	—
Bromothymol blue (BTB)	6.0 ~ 7.6	Yellow-blue	7.1
Phenol red (PR)	6.8 ~ 8.4	Yellow-red	7.8
Phenolphthalein (PP)	8.0 ~ 10.0	Transparency-red	8.7
Thymolphthalein (TP)	8.3 ~ 10.6	Transparency-blue	9.2

で与えられ、両辺の対数を取って書き直すと

$$-\log [\text{H}^+] = \text{p}K_{\text{HIn}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

になり、pHと極めて近い値(-log [H<sup>+</sup>])を用いて議論することができる。色の変化が肉眼で認められる範囲は色調により多少異なるが、およそ「10>酸性色の濃さ/塩基性色の濃さ>1/10」とされるので、この指示薬の変色範囲は「pH = pK<sub>HIn</sub> ± 1」、すなわち酸型と塩基型を示すpHの間隔はおよそ2である。その間で酸型と塩基型の濃度の比に応じた中間色を示し(この範囲を変色域という)、その中心はpK<sub>HIn</sub>である。熟練すれば0.2程度のpHの違いを見極めることもできるが、おおよそのpH値を知ることのみに便利な測定法である。

### 6.2 ガラス電極を用いたpH測定法

ガラス膜を感応部とするイオン選択性電極をガラス電極と言い、その中でも特に水素イオンに選択的に応答するガラス電極のことを、pH測定用ガラス電極と言う。1906年にM. Cremerが溶液の酸性度にガラス膜が感応することを認めたのが始まりである。現在pH測定用によく使用されているものはいわゆる複合ガラス電極であり、これはガラス電極(内部電極を含む)とそれと対をなす参照電極(銀/塩化銀電極がよく用いられている)が一体になったものである。ガラス電極の感応部は球状のものが多く、内部電極(カロメル電極または銀/塩化銀電極、現在ではほとんどのものが銀/塩化銀電極を採用している)と内部液{一定濃度の応答イオンと内部電極の電位決定イオンを含む溶液(HClまたは塩化カリウム溶液など)}が入っている。複合ガラス電極の概略図をFig. 6に示す。ガラス電極の電位は酸化剤や還元剤が存在しても本質的に影響されないし、広いpH範囲に亘って動作する。また応答も早く、生理的溶液でも上手く機能する。測定にあたっては、球状部のみを溶液に浸すだけでよい。しかしながら未知試料液のpH測定に際し、pH標準による電位の校正を必要とする。従って、一次測定法とはなり得ない。しかしながら、不確かさの小さなpH一次標準液を用いて校正すれば、二次測定法として、不確かさの小さなpH測定に応用可能である。

Fig. 6に示すように、ガラス膜と電気的接続をするために、ガラス膜内側には内部電極(ここでは銀/塩化銀電極)が設置され、内部液(KClまたはHCl)が満たされている。参照電極(ここでは銀/塩化銀電極)は3.5mol L<sup>-1</sup>または飽和塩化カリウム溶液に浸けられており、一定の電位を生ずる仕組みになっている。完全なセルは次のように表される。

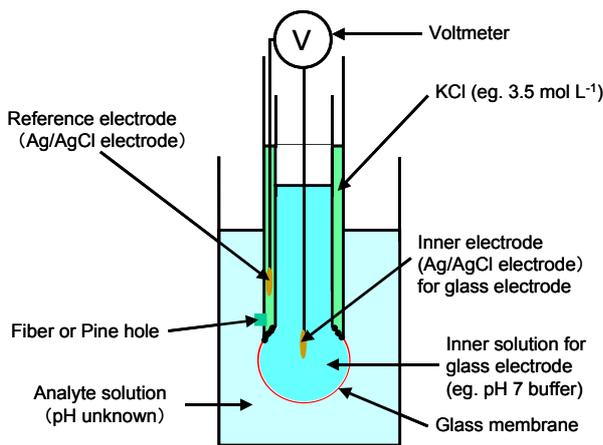


Fig. 6 Schematic diagram of glass electrodes.

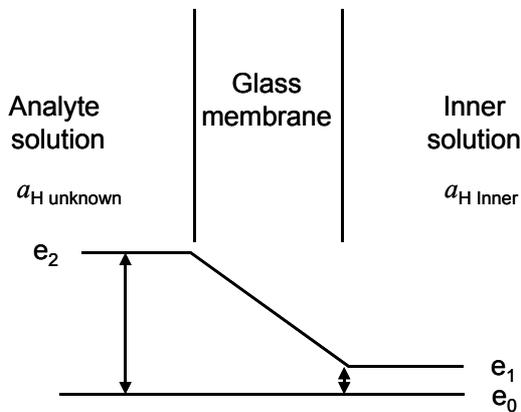


Fig. 7 Concept of electric differences between inner and reference electrodes.

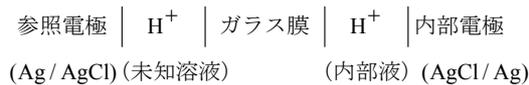


Fig. 7にガラス膜を挟んでの内部電極(内部液に浸されている)及び参照電極に生じる電位の概念図を示す. 即ち, 内部電極には

$$e_1 - e_0 = \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H\text{内部}} + C_1 \dots (15)$$

が生じ, 参照電極には

$$e_2 - e_0 = \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H\text{未知}} + C_2 \dots (16)$$

の電位が生じる. ここで, C<sub>1</sub>及びC<sub>2</sub>はそれぞれの電極の持つ固有の電位である. 実際にガラス電極に生じる電位差はe<sub>2</sub> - e<sub>1</sub>即ち(16) - (15)式であるので

$$e_2 - e_1 = \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H\text{未知}} + C_2 - \left( \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H\text{内部}} + C_1 \right) \dots (17)$$

(17)式の様になり, この式をまとめると,

$$e_2 - e_1 = \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{a_{H\text{未知}}}{a_{H\text{内部}}} + (C_2 - C_1) \dots (18)$$

(18)式となり, (C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>)を定数kとおくと(19)式が得られる.

$$e_2 - e_1 = k + \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{a_{H\text{未知}}}{a_{H\text{内部}}} \dots (19)$$

内部液の組成はガラス電極ごとに一定であるので, 定数と見なすと,

$$e_2 - e_1 = E_{\text{cell}} = k + \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{H\text{未知}} \dots (20)$$

となる. ここでE<sub>cell</sub> = e<sub>2</sub> - e<sub>1</sub>は, ガラス電極と参照電極間に生じる起電力であり, kは①二つの電極間の電位差, ②液間電位, ③H<sup>+</sup>(内部液)によるガラス膜電位, ④非対称電位, これら4つからなる一定値である. 非対称電位とは, 膜の両側の溶液が同じ場合でも存在する膜に生じる小電位であり, 膜の不均一性やひずみ, 外部表面に対する機械的及び化学的損傷, それに影響を受ける膜の水和度等に関係する. pH = -log a<sub>H</sub>であるから

$$E_{\text{cell}} = k - \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}_{\text{未知}} \dots (21)$$

となり, これを変換すると次式が得られ,

$$\text{pH}_{\text{未知}} = \frac{k - E_{\text{cell}}}{RT \ln 10 / F} \dots (22)$$

即ちガラス電極は1 pH単位に対して, RT ln 10/Fボルト分だけ応答する. これは298.16 K (25°C)において59.16mVに相当する. kはpH既知の標準緩衝液による校正から決定される. 従ってpH測定の不確かさは, まず第1にpH標準液の不確かさによって決まり, 第2に残留液間電位による. ガラス電極はある溶液中で校正されてから, 異なる組成の溶液中で未知のpHが測定される. 残留液間電位はこれらの溶液のpHと組成をできるだけ近いものに保つことで最小になる. 例えば, フタル酸塩標準液及び中性りん酸塩標準液で校正した後, 未知試料として別の中性りん酸塩緩衝液のpH測定をする場合には, この残留液間電位は最小になり, 不確かさも小さな値で得られる. このような理由のために, ガラス電極は未知試料のpHに近いpHで校正しなければならない. 測定溶液のpHから大きく外れたpHで校正した場合の誤差は, 一般的に0.01 ~ 0.02 pHの範囲であるが, 強塩基性溶液では0.05 pH単位になることもある. 0.02 pH単位の識別ではイオン強度の大きな変化はそれほど大きな問題ではないが, それより下の識別では重要になる.

即ちこのガラス電極を二次測定法として用いる場合に

は、pH一次標準液（Harnedセル法にて値付けされる）とほぼ同じpH値及び組成を持つ緩衝液の値付けをするのなら、不確かさの小さいpH値の値付けが可能であると言える。

## 7. 今後の展開

現在日本では、pH一次標準液は1980年当時のOIML勧告に基づいて調製され、それは旧通商産業省工業技術院化学技術研究所分析化学部（現産業技術総合研究所、計測標準研究部門、無機分析科）時代（1980年代）に精製した6種のpH標準試薬からpH一次標準液が調製されている<sup>5), 6)</sup>。このpH標準液の調製は指定校正機関にて行われ、そのpH一次標準液を用いて指定校正機関のpH測定用ガラス電極の電位が校正され、一次測定法としてJCSSにおける二次pH標準液の値付けを行い、それを受けて各認定事業者からTable 3に示すようなJCSSロゴマーク付きの第一種及び第二種pH標準液がユーザーに供給されるシステムとなっている。

これまで述べてきたpH一次測定法（Harnedセル法）を用いた各国間及び国内でのpH測定システム確立の国際的な要求は、早くて2005年であると考えられる。日本国は1885年にメートル条約を批准しており、CIPMの勧告に従う義務がある。このままでは日本のpH値が世界に認められないものになってしまう。従って、産業技術総合研究所で確立された一次測定法であるHarnedセル法が国際的な承認を受け、このHarnedセル法を用いてpH標準液のpHを値付けし、pH一次標準液として指定校正機関に供給し、このpH一次標準液を用いて指定校正機関のpH測定用ガラス電極の電位の校正を行うことが少なくとも必要になる。

Table 3 JCSS pH standards and their pH values and uncertainties

pH standard	pH and uncertainty (25 °C)	
	First grade	Second grade
Oxalate	1.679±0.005	1.68±0.015
Phthalate	4.008±0.005	4.01±0.015
Phosphate	6.865±0.005	6.86±0.015
Phosphate	7.413±0.005	7.41±0.015
Borate		9.18±0.015
Carbonate		10.01±0.015

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導頂いた中村進主任研究員に深く感謝致します。本調査研究をまとめるにあたり、ご指導頂いた日置昭治無機標準研究室室長に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) R. G. Bates, "Electrometric pH determination", John Wiley & Sons, New York, Chapman & Hall, Ltd., London, 1954.
- 2) R. G. Bates, "Determination of pH; theory and practice", John Wiley & Sons, New York, 1973.
- 3) 吉村壽人, 松下寛, 森本武利, "pHの理論と測定法", 丸善株式会社, 1968.
- 4) S. P. L. Sorensen and K. L. Linderstrom-Lang., C. R. Trav. Lab. Carlsberg 15, 6, 1924.
- 5) 中村進, "pHをより精密に測定するために", 化学技術誌MOL, 11月号, p. 1-5, 1985.
- 6) 中村進, "pH—その定義とトレーサビリティ体系—", ぶんせき, No. 7, 503-505, 1987.
- 7) R. P. Buck (Chairman), S. Rondinini (Secretary), A. K. Covington (Editor), F. G. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, and G. S. Wilson, "Measurement of pH. Definition, standards, and procedures, (IUPAC recommendations), Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169-2200, 2002.
- 8) 中村進, "新しい定義に基づくpH測定—国際的に認められうるpH値とするために—", The Chemical Times, Kanto Chemical Co., Inc., Vol. 1 (通巻191号) pp. 3-8, 2004.
- 9) P. Splitzer (pilot laboratory), L. Vyskocil, M. Mariassy, K. W. Pratt, X. Hongyu, C. Dazhou, M. Fanmin, H. B. Kristensen, B. Hjelmer, P. M. Rol, S. Nakamura, M. Kim, M. Torres, W. Kozlowski, J. Wyszynska, M. Pawlina, O. V. Karpov, N. Zdorikov, E. Seyku, I. Maximov, I. Schmidt, R. Eberhardt, "Final report for CCQM-K9, pH determination on two phosphate buffers by Harned cell measurements",
- 10) P. Splitzer (pilot laboratory), X. Hongyu, C. Dazhou, M. Fanmin, H. B. Kristensen, B. Hjelmer, S. Nakamura, E. Hwang, H. Lee, E. Castro, M. M. Mendoza, W. Kozlowski, J. Wyszynska, A. Mateuszuk, M. Pawlina, O.

- V. Karpov, N. Zdorikov, E. Seyku, I. Maximov, L. Vyskocil, M. Mariassy, K. W. Pratt, A. Vospelova, J. Giera, R. Eberhardt, "Final report for CCQM-K17, pH determination on phthalate buffer by Harned cell measurements",
- 11) A. K. Covington, R. G. Bates, and R. A. Durst, "Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 3, pp. 531-542, 1985.
- 12) 土屋正彦, 戸田正三, 原口ひろき, 小林憲正, 佐藤寿邦, 高村喜代子, 田中和子, 藤原棋多夫, 松本和子, 渡部徳子, "クリスチャン分析化学 I ; 基礎", 丸善株式会社, 1989.
- 13) 土屋正彦, 戸田正三, 原口ひろき, 小林憲正, 佐藤寿邦, 高村喜代子, 田中和子, 藤原棋多夫, 松本和子, 渡部徳子, "クリスチャン分析化学II ; 機器分析", 丸善株式会社, 1989.
- 14) 中村進, 久保田正明, "pH標準液の正確さ", *分析化学*, Vol. 36, No. 5, T 58-60, 1987.
- 15) 中村進, 久保田正明, 四角目和広, "二次pH標準液の信頼性", *化学技術研究所報告*, Vol. 82, No. 8, p. 399-401, 1987.
- 16) 中村進, 久保田正明, 四角目和広, 大川汀, 栗原力, "pH標準の設定と標準液の信頼性", *化学技術研究所報告*, Vol. 83, No. 8, p. 365-371, 1988.