



ガラス電極によるpHの測定

pHは、化学反応にとって極めて重要な因子であることから、（1）環境と生物、（2）生活と医療、（3）農林水産と工業など、あらゆる分野に関わるものである。

ここでは、ガラス電極を用いたpH測定の原理とpHメーターの使用法を学ぶ。



pHとは

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} \quad (1)$$

$$a_{\text{H}} = \gamma [\text{H}^+]$$

a_{H} : 水素イオン活量

γ : 活量係数

$[\text{H}^+]$: 水素イオン濃度[mol/L]

強酸性・強アルカリ領域を除いて $\gamma \doteq 1$ であるので、
次式で表すことができる。

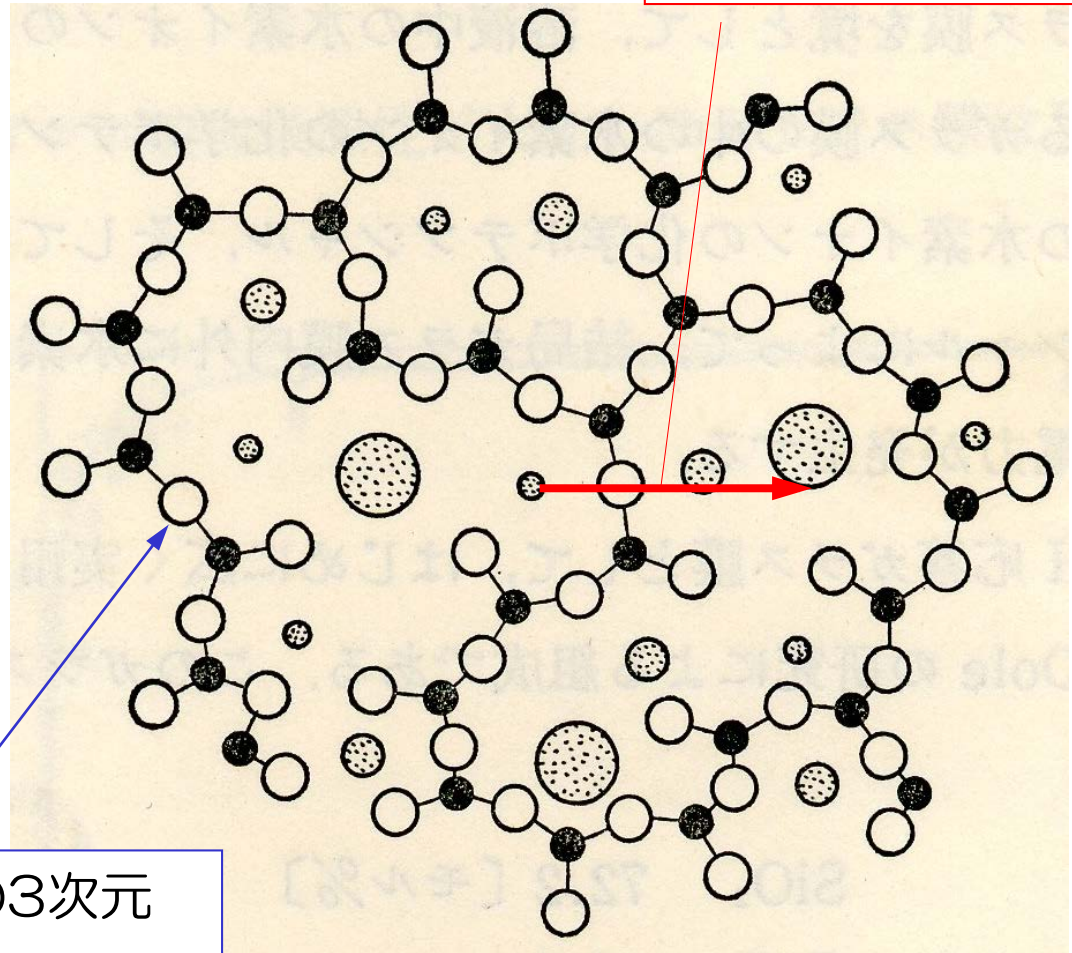
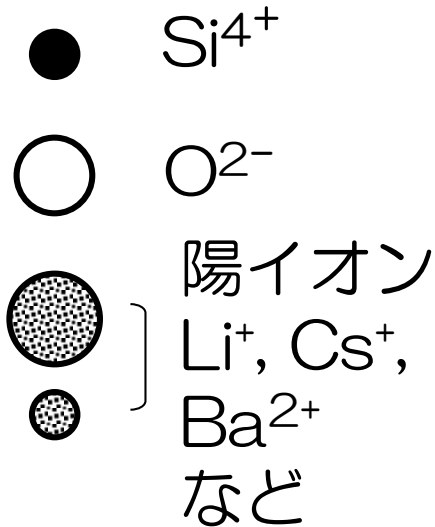
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (2)$$

酸性 $\text{pH} < 7.0$, 中性 $\text{pH} = 7.0$, アルカリ性 $\text{pH} > 7.0$

ガラス膜によるpH測定の実理

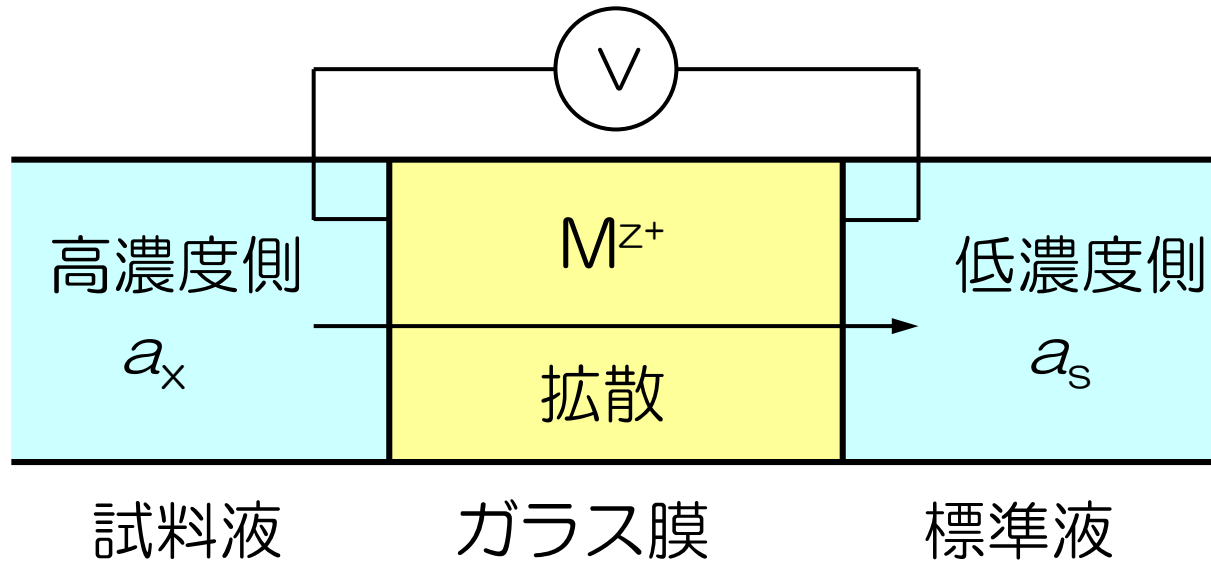
SiO₂にLi₂O, Cs₂O,
BaOなどを添加した
ガラス

イオンの移動



不完全なSiO₂の3次元
網目構造

H⁺の移動による起電力



$$E = -RT/F \int \sum (t_j/z_j) d \ln a_j$$

$$E = -RT/F \sum (t_j/z_j) \ln a_{jS}/a_{jX}$$

↓ $t_H \gg t_{Li}, t_{Cs}, t_{Ba}$

$$E = -RT/F \ln a_{HS}/a_{HX} \quad (3)$$

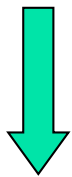
E : 起電力
 z_j : イオンの電荷
 F : ファラデー定数
 t_j : イオンの輸率
 a_j : イオンの活量

pHと起電力の関係

傾き

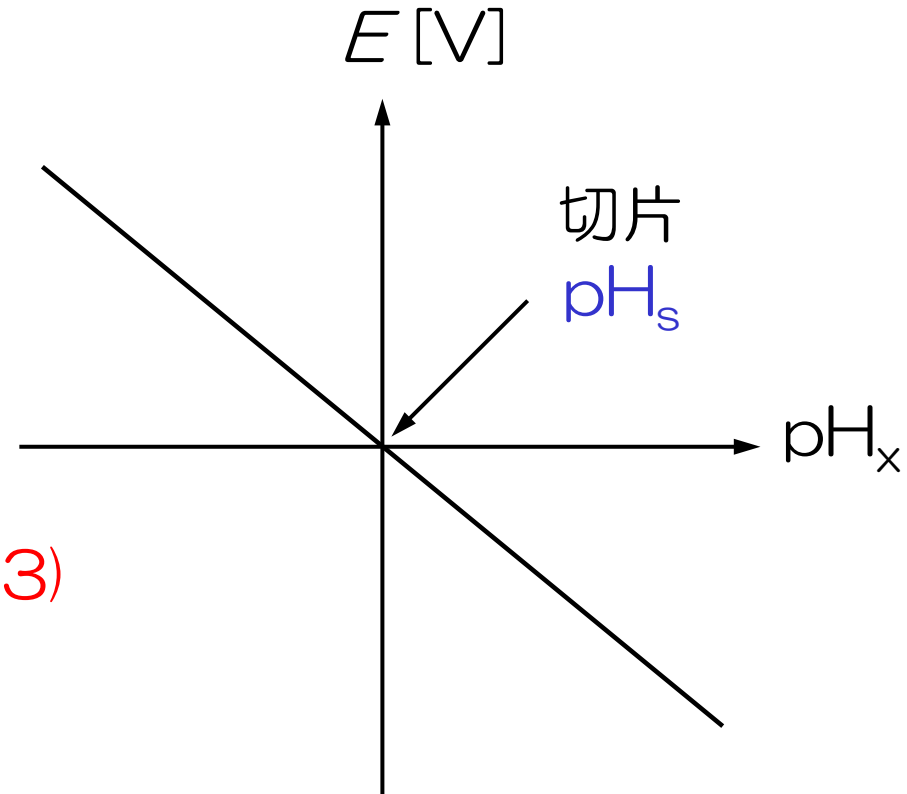
$$\Delta E / \Delta \text{pH}_x = - \ln 10 RT / F$$

$$E = - RT / F \ln a_{\text{H}_s} / a_{\text{H}_x} \quad (3)$$

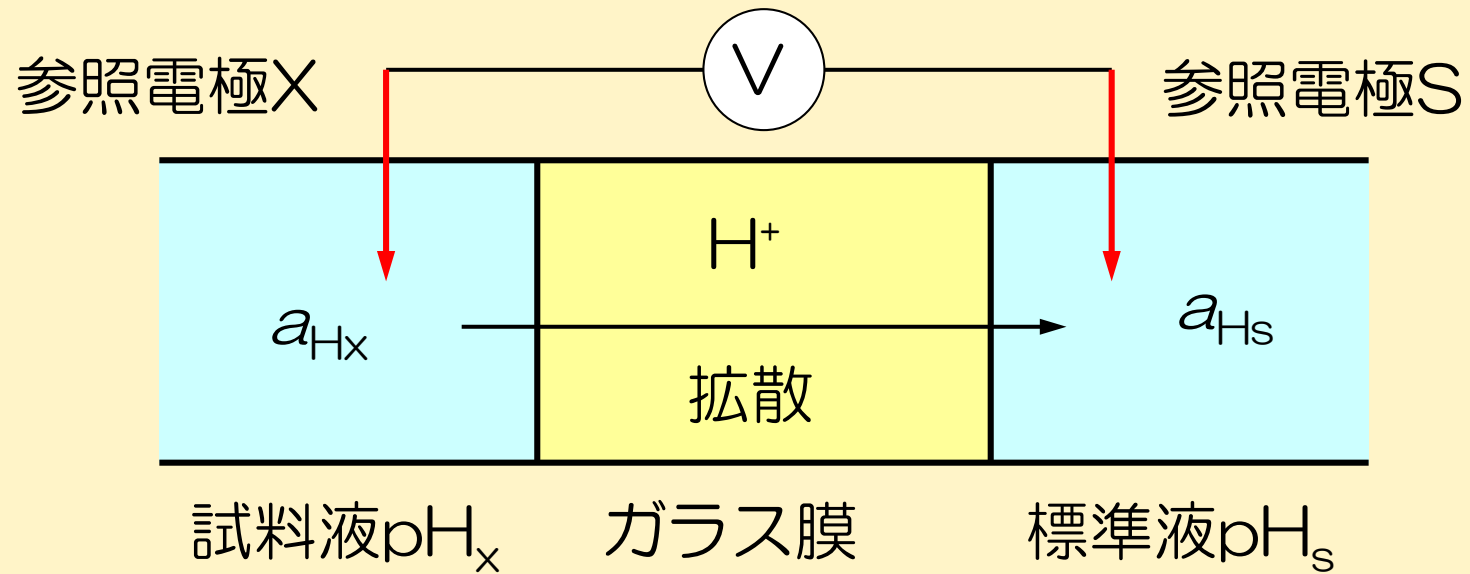


$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} E &= (\ln 10 RT / F) (\text{pH}_s - \text{pH}_x) \quad (4) \\ &= - (\ln 10 RT / F) \text{pH}_x + E_o \quad (\text{p.137}) \end{aligned}$$



参照電極による起電力の測定



液抵抗

膜抵抗

液抵抗

R_x

R_m

R_s

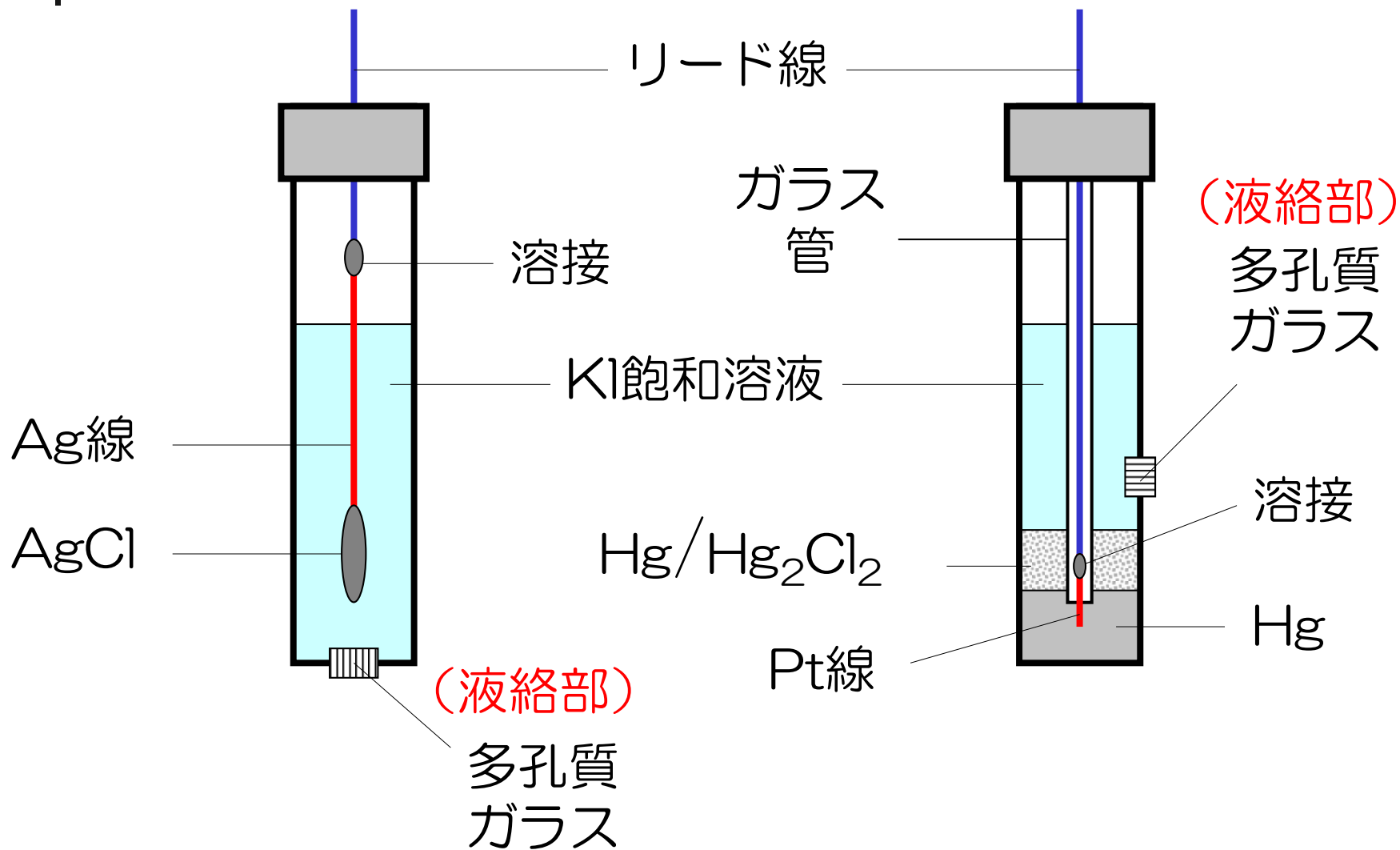


数 $k\Omega$

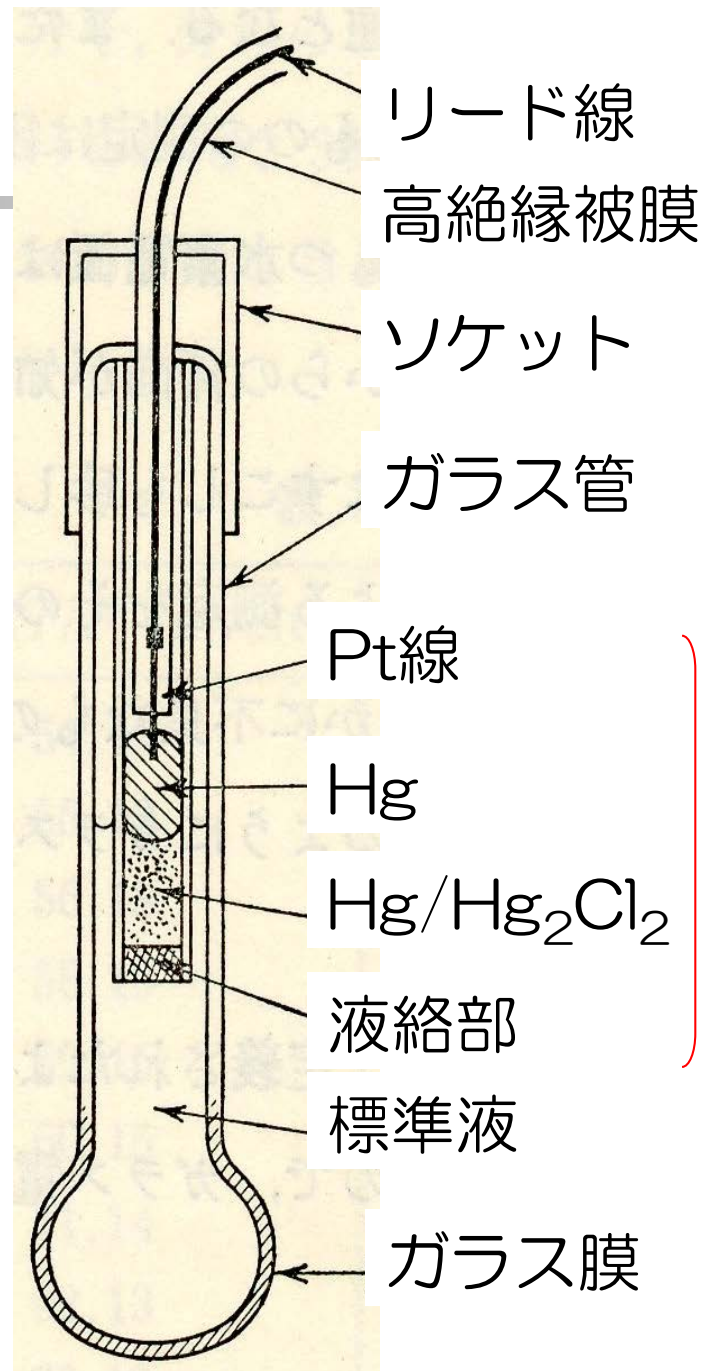
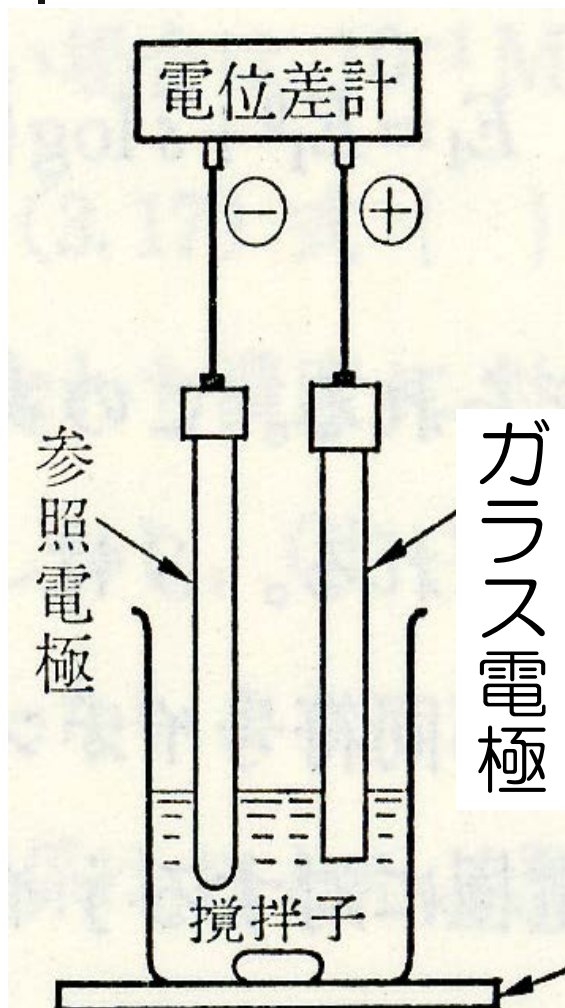
数百 $M\Omega$

数十 Ω

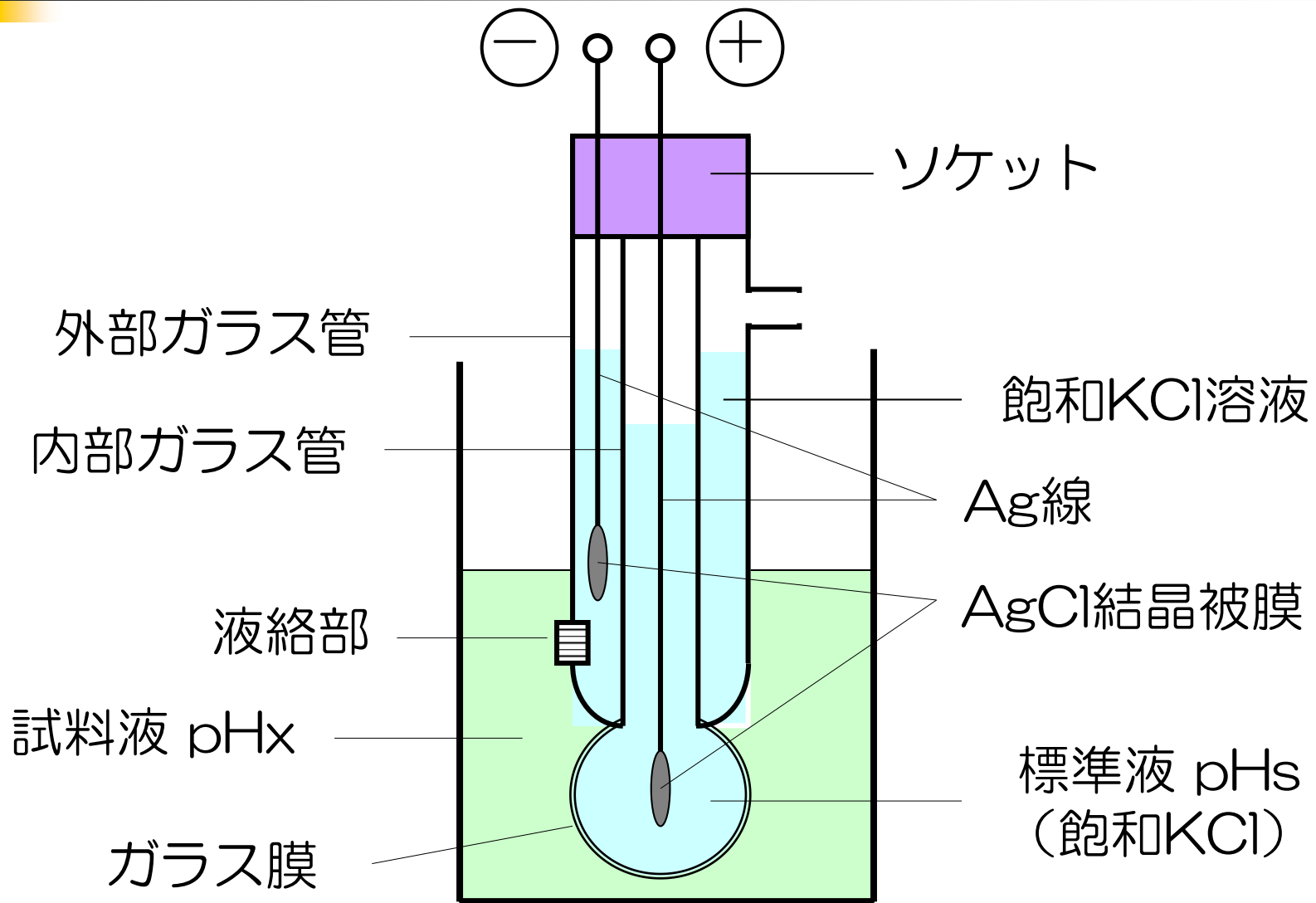
電位の測定～参照電極



pHの測定

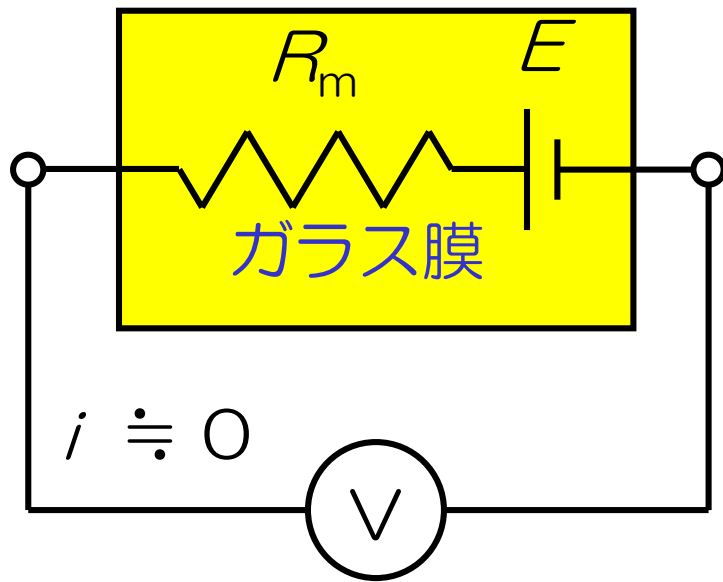


pH電極と参照電極一体型



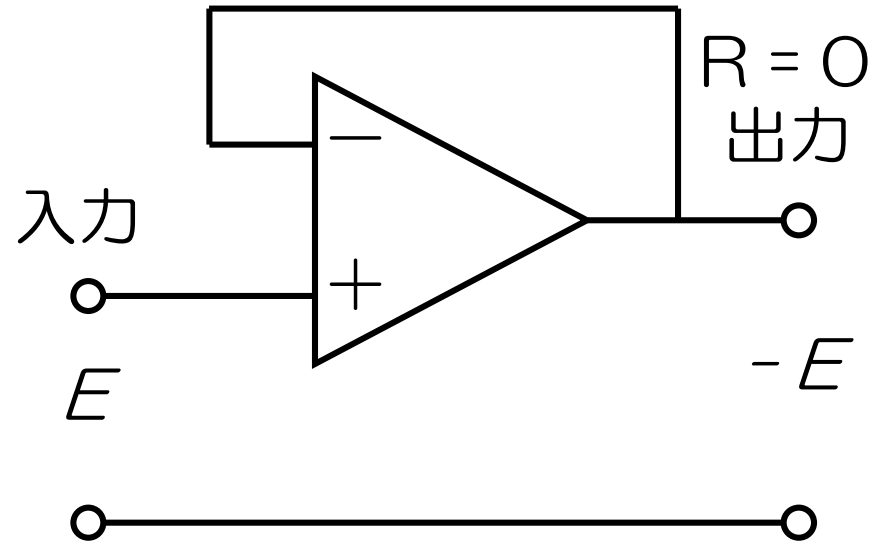
測定回路とインピーダンス変換

膜抵抗 起電力



超高入力インピーダンス
電圧計

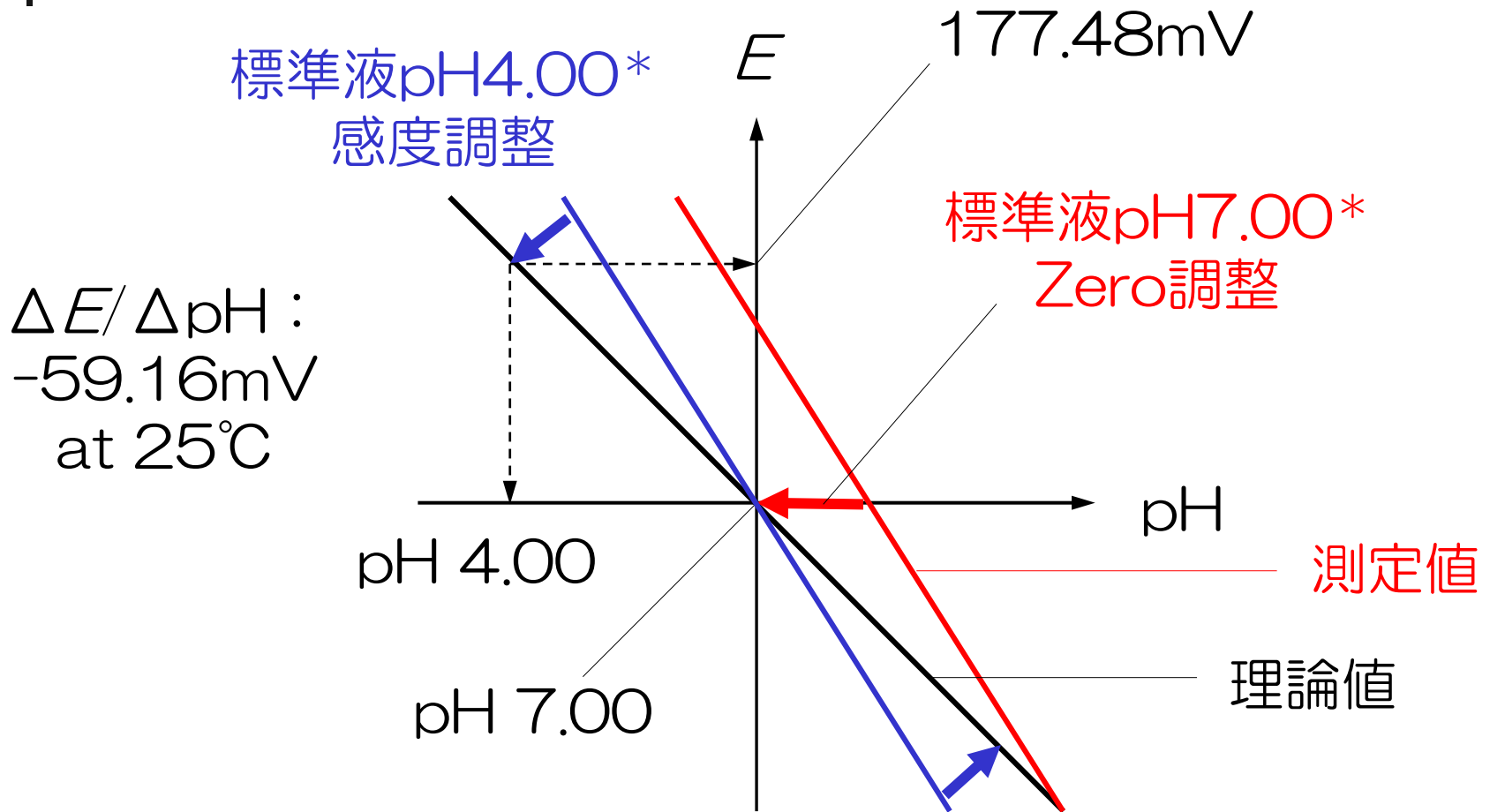
超高入力インピーダンス
オペアンプ



インピーダンス変換

pHメーターの校正

*) 仮想的標準液のpH値で、実際には次のスライドに示す標準液の値に設定する。



E vs. pHが、見かけ上理論的な直線関係になるように増幅器を調整する。

標準液 pH 7.0

リン酸塩緩衝液の温度とpH
0.025mol/kg KH_2PO_4 -0.025mol/kg Na_2HPO_4

温度[°C]	pH(S)	温度[°C]	pH(S)	温度[°C]	pH(S)
5	6.951	35	6.844	60	6.836
10	6.923	38	6.840	70	6.845
15	6.900	40	6.838	80	6.859
20	6.881	45	6.834	90	6.877
25	6.865	50	6.833	95	6.886
30	6.853	55	6.834		

標準液 pH 4.0

フタル酸水素カリウム緩衝液の温度とpH 0.05mol/L フタル酸水素カリウム

温度 [°C]	pH(S)	温度 [°C]	pH(S)	温度 [°C]	pH(S)
0	4.01	30	4.01	60	4.10
5	4.01	35	4.02	70	4.12
10	4.00	40	4.03	80	4.16
15	4.00	45	4.04	90	4.20
20	4.00	50	4.06	95	4.23
25	4.01	55	4.08		



pHメーターの校正と注意

	夏季	冬季
校正頻度	2週間	1ヶ月
標準液の調整*	2週間	1ヶ月
内部液交換	適宜点検して、減少分を補う。	
取扱い	ガラス膜は薄く破損しやすいので、 丁寧に扱う。	

*標準液内に**カビ**が繁殖する。