

pH ヲ 測 量 する 方法

篠 田 慎 吾*

pH Meters

By Shingo Shinoda
Taga Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The writer describes the principles and the present state of development of the glass electrode method and introduces its application to pH meters which has made possible the automatic recording and regulation of pH meters.

〔I〕 緒 言

およそ水溶液の化学反応においては pH を忘れて仕事をすることはできない。pH すなわち水素イオン濃度の測定には様々な方法が行われているが最近発展普及したガラス電極による電気的測定法は精度の高いことと使用範囲の広い点で最も実用的なものとされている。さらにガラス電極法は自動記録装置や自動調節装置と組合せることができる唯一の測定法で化学工業において他法の追従を許さない利点がある。

〔II〕 ガラス電極法の原理

理論化学的に原理を詳述することは本稿の本旨でないのでこゝにその概略を述べれば、薄いガラス膜 (0.1~0.2mm) は水素イオンに対してのみ半透性を呈する。したがって水素イオン濃度の異なる二つの溶液をこのような薄いガラス膜でへだてると両者の間に電位差を生ずる。いま水素イオンの濃度を Sørensen による表現法 pH を

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

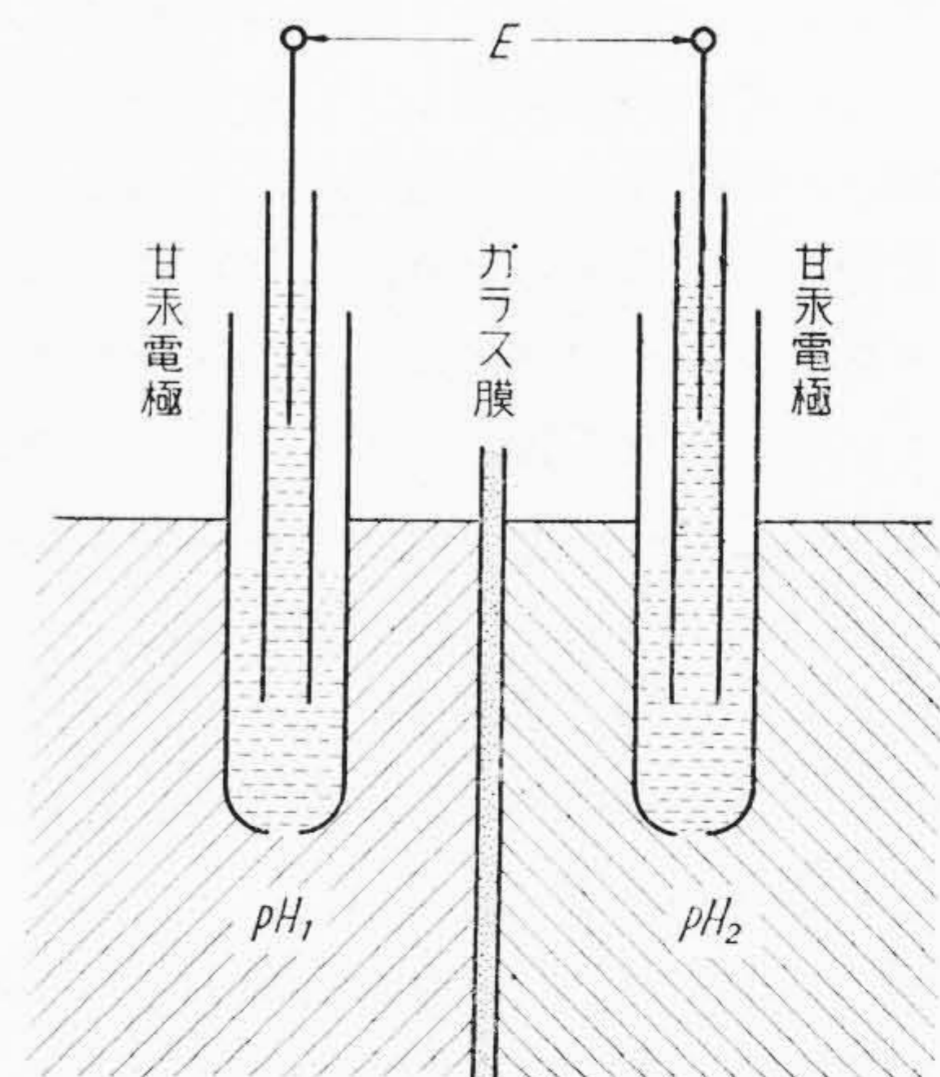
で現わせば上述の電位差 E は両液の pH の差のみによつてきまり

$$E = 0.1983 T \Delta \text{pH} + C$$

となる。こゝに T は絶対温度、 C は不斉電位差と称しガラス膜の個性によつて定まる定数である。いま片方の液を pH 既知のものとすればその電位差を測ることによつて他方の pH を知ることができる。(C はガラス膜の両側に同じ液を置いてあらかじめ測つておけばよい)

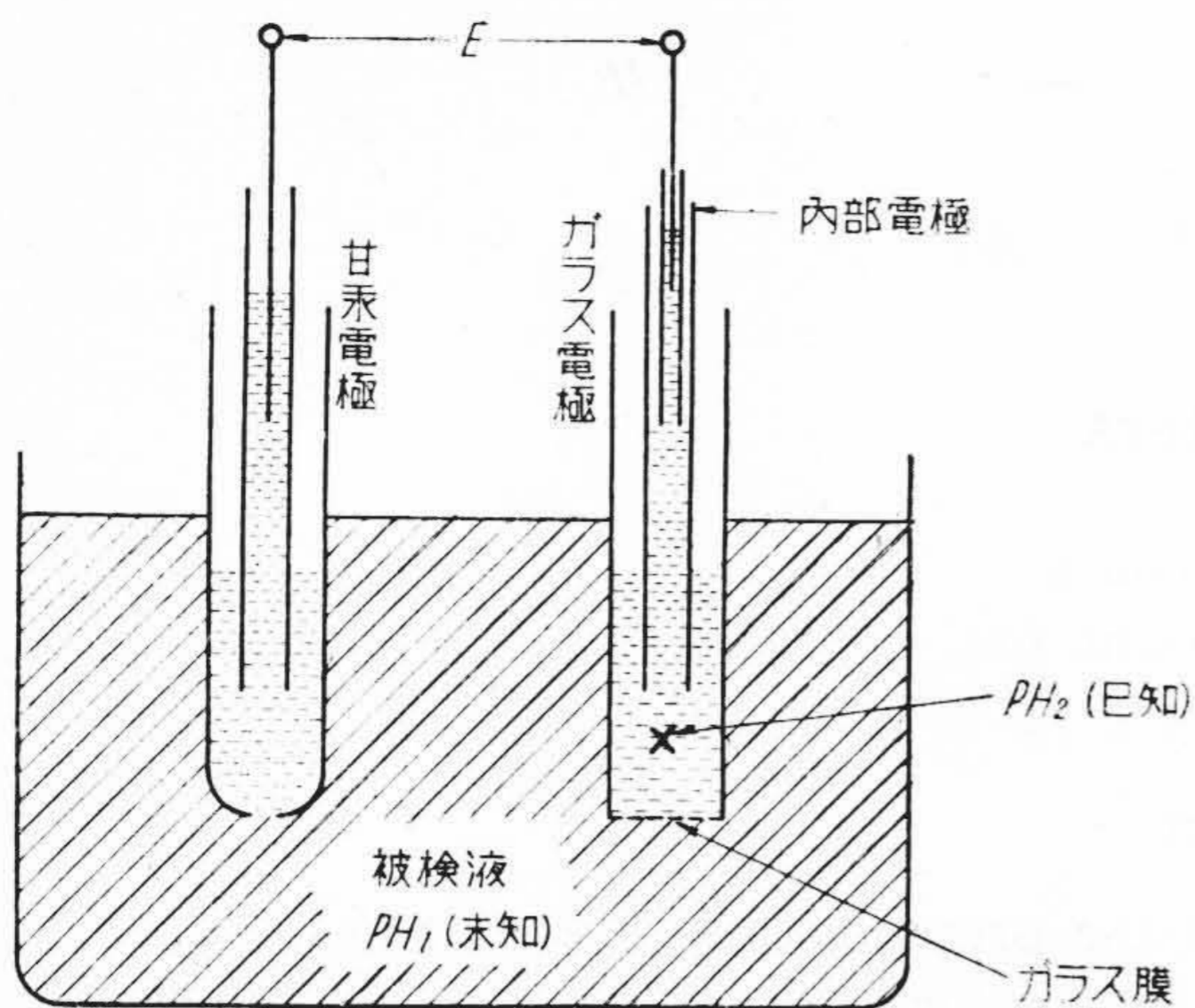
この式によれば 25°C においては pH が 1 だけ異るごとに電位差は 59 mV づゝ変化することになるが実際にはこの式がよく保たれるのは pH 3~10 までの間で、こ

の両側においては直線性より外れ、いわゆる酸誤差、アルカリ誤差を示すものである。この誤差は電極ガラスの材質によつて大いに異り、最近では直線部分が広くかつ両誤差の小さいガラスができるようになってきた。両液の電位差を測るためには勿論導線に接続されたメータによらなければならないがこの場合液に直接金属線を接触することはできず、かならず基準電極を介して導線に接続しなければならない。基準電極とはそれに接する液の pH によつて単極電位差を変えないもので普通は甘汞電極または塩化銀電極が用いられる。また pH の差によつて生ずる電位差は僅少であり、しかもガラス膜の電気抵抗は数百 MΩ に達するのでその測定には絶縁を厳にした真空管電圧計によらねばならない。第 1 図は上記の事情を図示したものである。



第 1 図 ガラス電極原理図 (その 1)
Fig. 1. The Principle of Glass-Electrode Method

* 日立製作所多賀工場



第2図 ガラス電極原理図(その2)
Fig.2. The Principle of Glass-Electrode Method

以上の原理によつて pH を測定するには第2図のごとく pH 既知の液と基準電極をガラス膜で包み他方の基準電極とともに被検液中に挿し込んで測定するようにすれば便利である。かくのごとくガラス薄膜中に pH 既知の液を内封して基準電極(この場合内部電極という)と一体にしたものをガラス電極と呼んでいる。

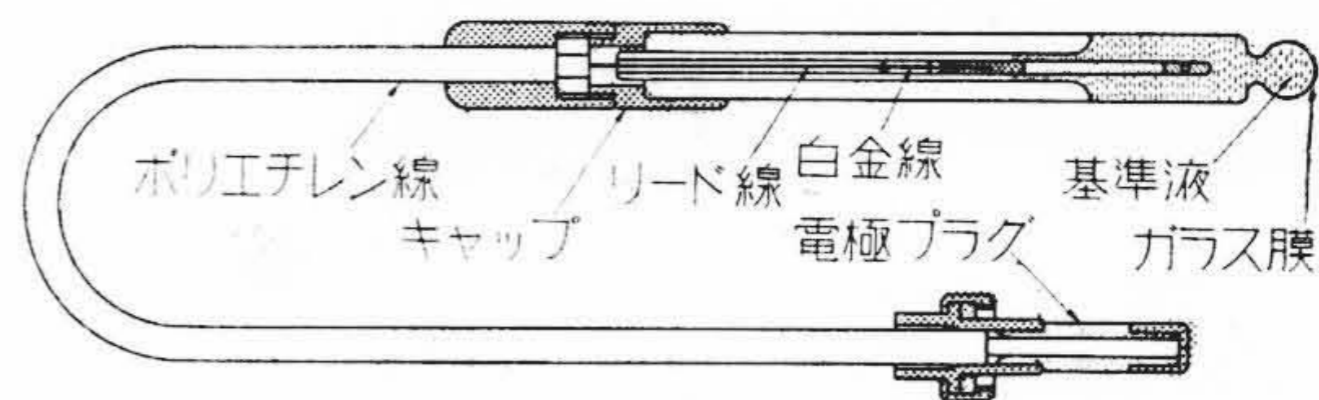
以下実際の測定装置として日立 pH メータ EHP-1 型について述べる。

〔III〕 ガラス電極

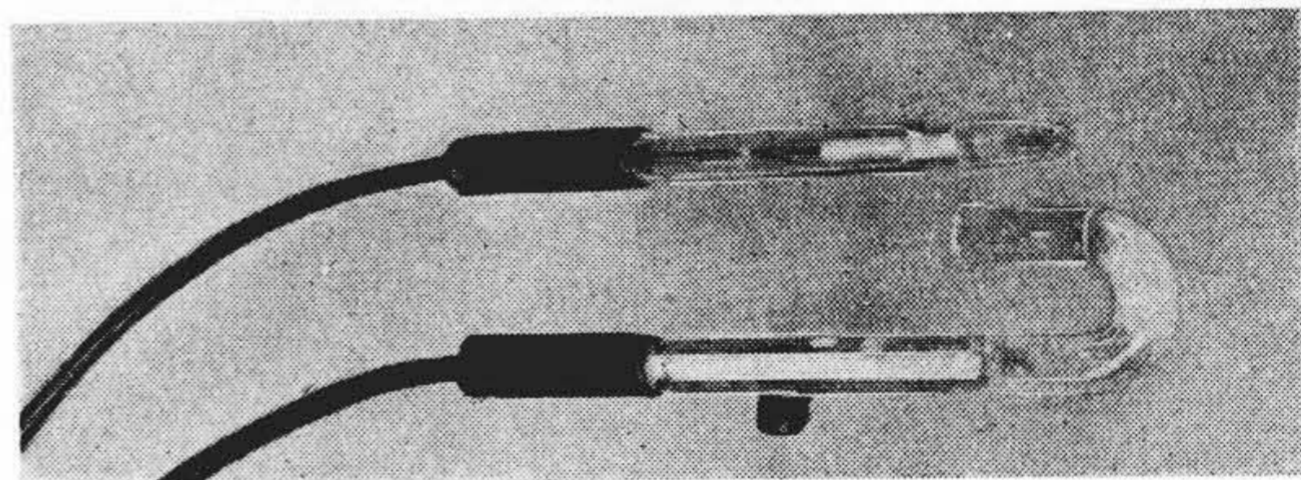
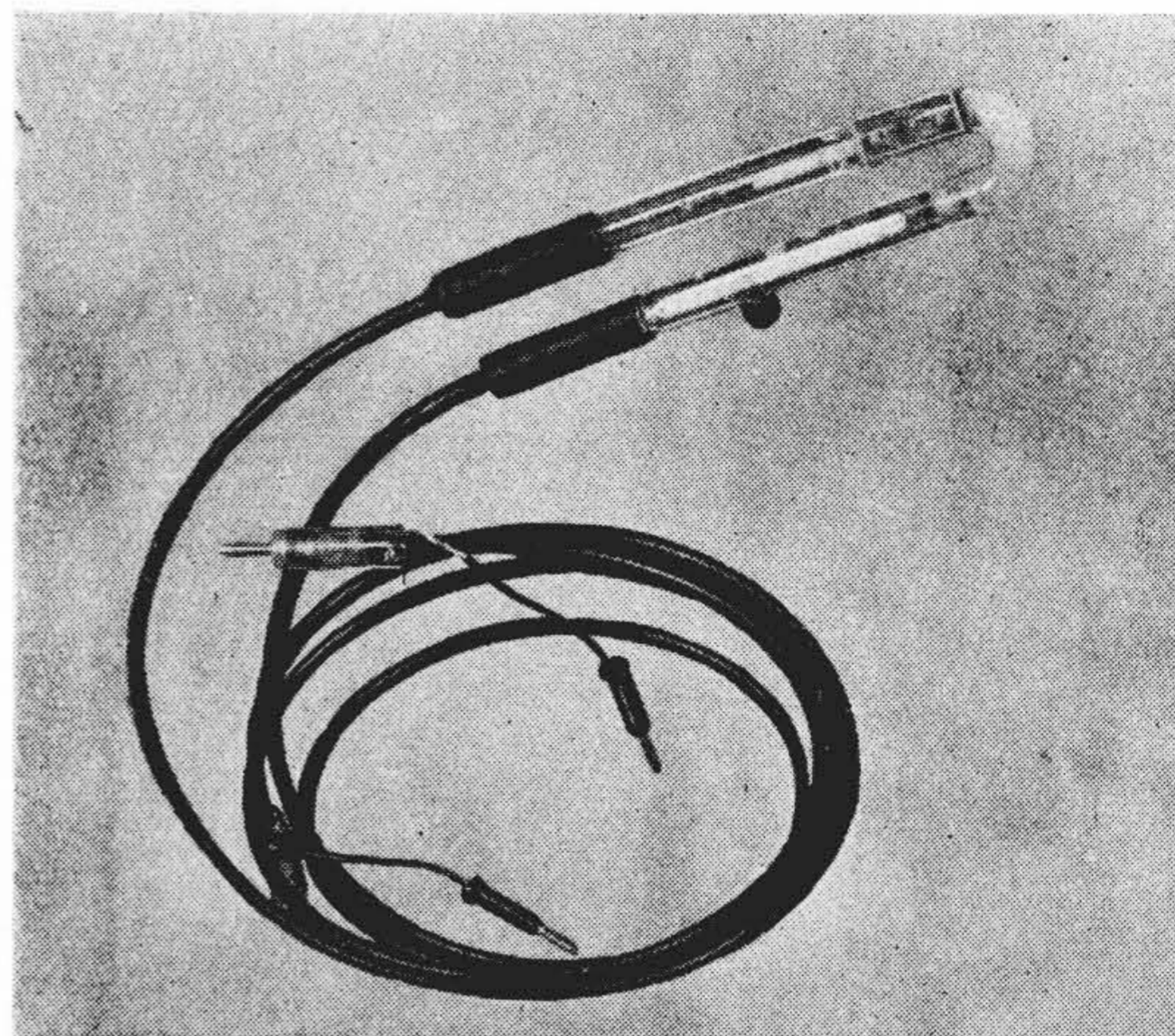
第3図はガラス電極の縦断面を示したものである。全体は外筒、内筒の2部分より成り、外筒の先端はガラス薄膜で水素イオンの半透性膜である。内筒は内部電極でその先端は pH 既知の内封液中に突入してその電位を取り出す役をなしている。ガラス薄膜は電気抵抗がきわめて大きいので、その外部に接している被検液と内部電極よりの導線との間に多少の漏洩電流でもあるときは測定に甚大な影響をおよぼすので外筒の材質は表面リークの少いガラスを選び、その外面はさらにリーク防止の処理が施されている。また導線にはポリエチレン被膜により絶縁を厳にすると同時にその外側を金属網で包み、シールド線となし空間より来る電磁的影響を防いでいる。

電極ガラス、すなわち薄膜部のガラスの性質はガラス電極の性能を左右する最大の要素でその要件は

- (1) 内部抵抗が小さいこと
- (2) pH と電位差の間の直線部が広いこと、すなわち酸誤差、アルカリ誤差が小さいこと
- (3) 化学的に安定なこと
- (4) 不斉電位差が小さく、起電力が理論値に近いこと



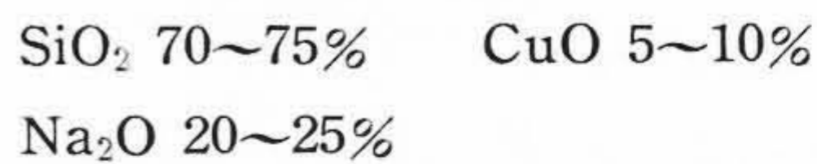
第3図 ガラス電極
Fig.3. The Glass-Electrode



第4図 少量試料用電極
Fig.4. Electrode for Little Sample

- (5) 機械的強度が大きいこと
- (6) 熱的強度が大きいこと

などである。これらについて最も根本的なものはガラスの材質である。従来 McInnes ガラスと称する



のものが多く用いられていたが、このガラスの使用範囲は 2~10 pH 程度で、膜厚もあまり厚くできず、現今のごとく工業用に普及した時代では機械的強度が不足している。電極用ガラスの研究は各国とも盛んに行われており、Na の代りに Li を使つたものや、特に最近では稀土類元素を使つた種々のガラスが出現し、あるいは高温用、高アルカリ用など特殊用途の電極もでき、また膜を厚くして機械的強度を大きくしても内部抵抗をさほど大きくしないようなガラスもできている。

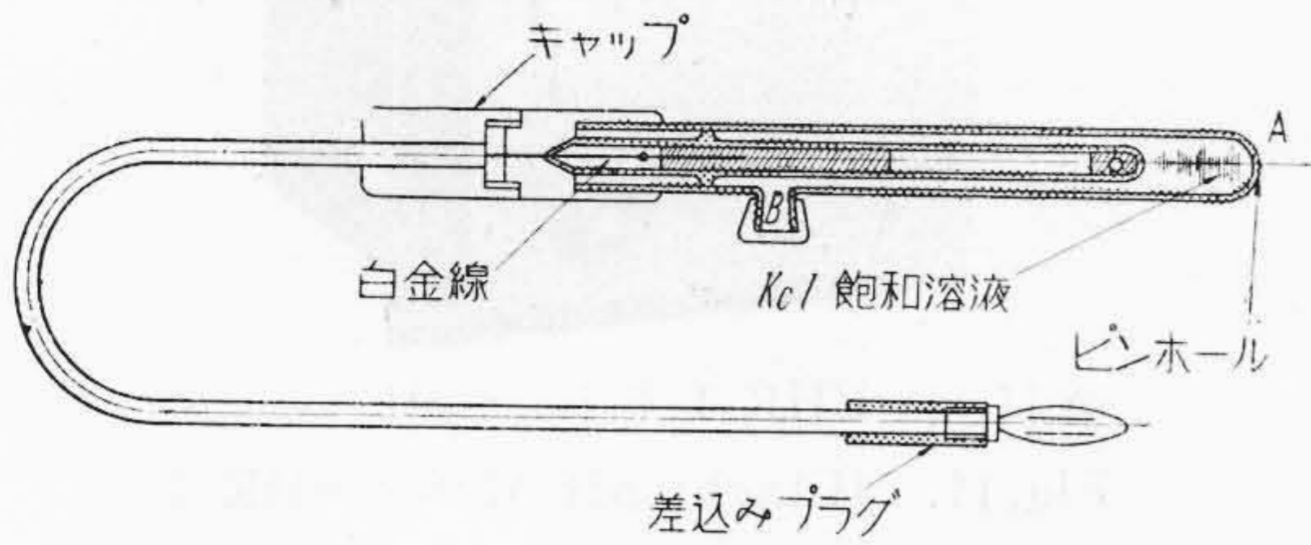
ガラス電極の形状については概ね第3図のものが標準型となつているが pH 測定に掛けるべき被検液としては

生物体より採つたものが非常に多く、これらは採取量もきわめて僅少であるので少量の試料に適する電極の形状も工夫されている。第4図はその一例で2~3滴の試料で測定ができる。

電極内に封入されるpH既知の液は測定の際に基準となるべきものであるからpHの値が正確にわかり、しか

も変化しないことが必要であつて、また温度の変化によるpHの変化もあきらかになつていなければならない。勿論電極用ガラスの浸出分も少いことは必要であるが多少の浸出によつても変化が少いようにしなければならない。そのためには安定な緩衝液が封入せられそのpHは7とされている。

一方被検試料の電位を導き出すためにはもつぱら甘汞電極が用いられ、日立pHメータEHP-1型にあつては第5図のごとき構造を持つている。被検液とは先端の小孔(A)を通してKCl飽和溶液と接触する。このKCl液は随時注入孔(B)により更新される。



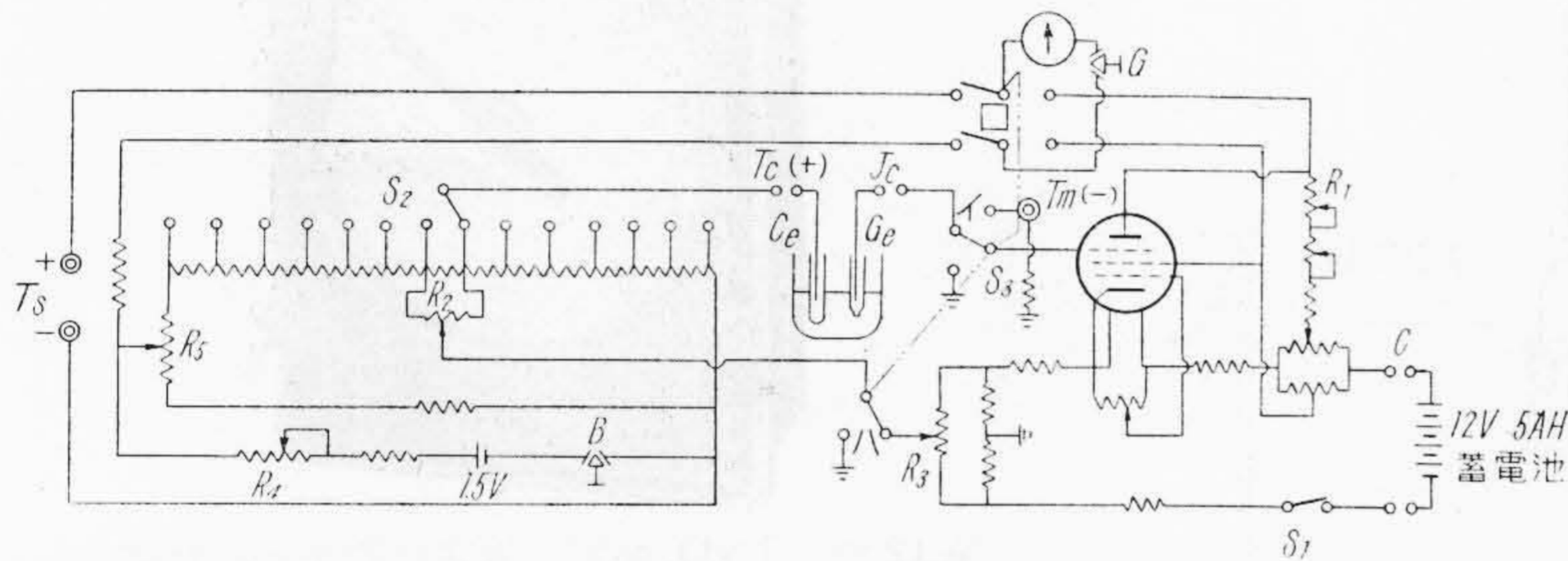
第5図 甘汞電極
Fig. 5. Calomel Electrode

[IV] 増幅回路

ガラス電極と甘汞電極との間の電位差は真空管電圧計によつて読みとられる。これには指零式(ポテンシオメーター式)と直読式とがある。

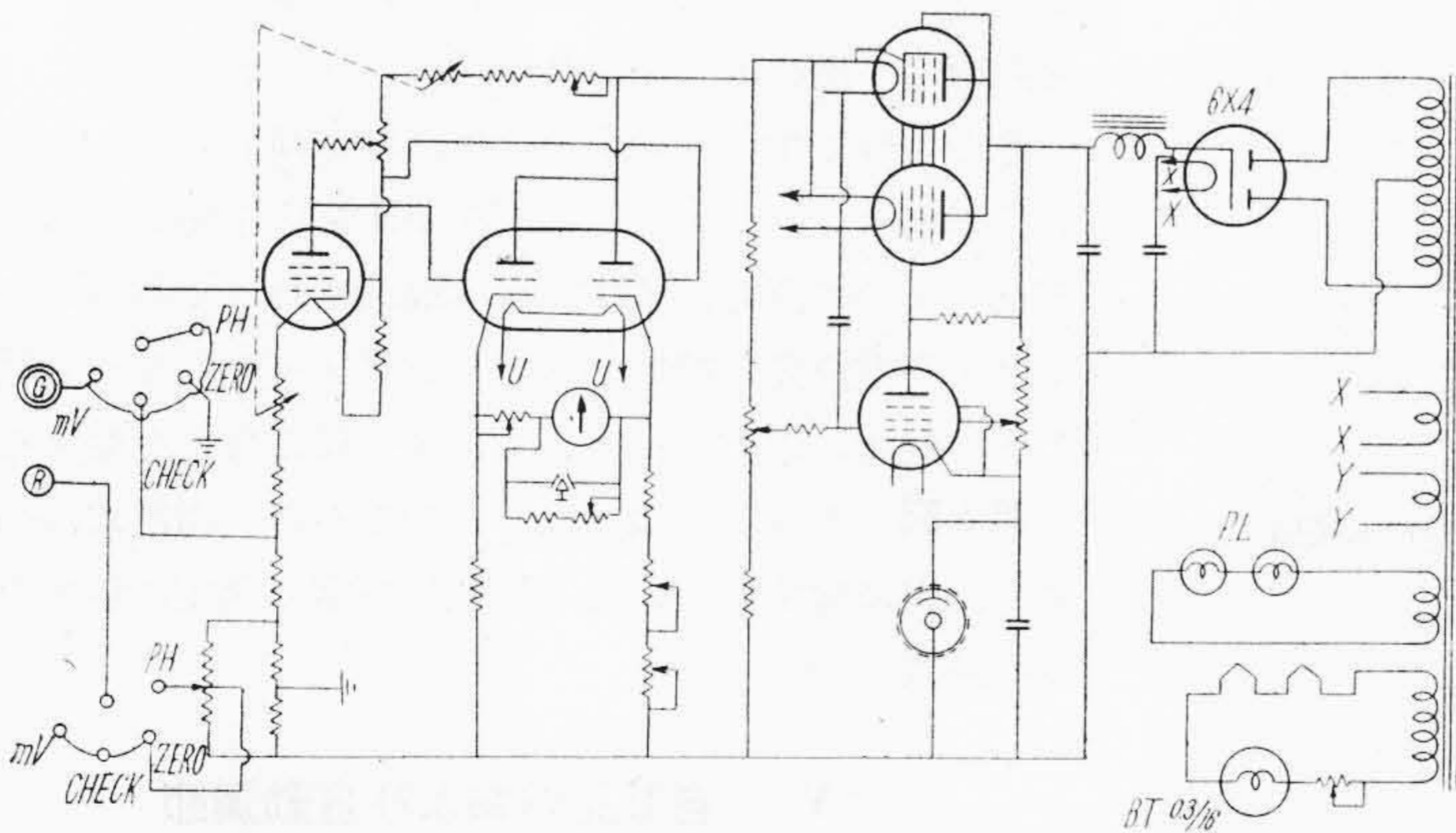
日立pHメータEHP-1型(第13図)は指零式であり、EHM-1型は直読式であつて第6図および第7図はその結線図である。

いま指零式についてこれを説明すれば第8図(次頁参照)の原理図において鎖線で囲んだBの部分(微小電圧の増幅に使われる平衡回路)である。測定すべき電位差はpHを0.02pHまでとすると1mVの差を検出しなければならないので増幅回路が多少でも不安定であると不都合を来すので、電源電圧が多少変化しても(電源電圧はたとえ蓄電池を使つたとしてもこの種の測定には重大な影響をおよぼす程の変動を起すものである)この平衡回路によればその影響を消去し、プレート回路と第一グリッド回路の間に挿入されたメータは安定な指示をするのである。ガラス電極Eより制御グリッド(この回路ではプレートに最も近いグリッドが制御グリッド)までの回路は前述のように絶縁を厳にし、その上電磁的にも遮蔽する必要があるので点線で囲んだ部分は内部を乾燥状態に保つた金属箱の中に密封されている。

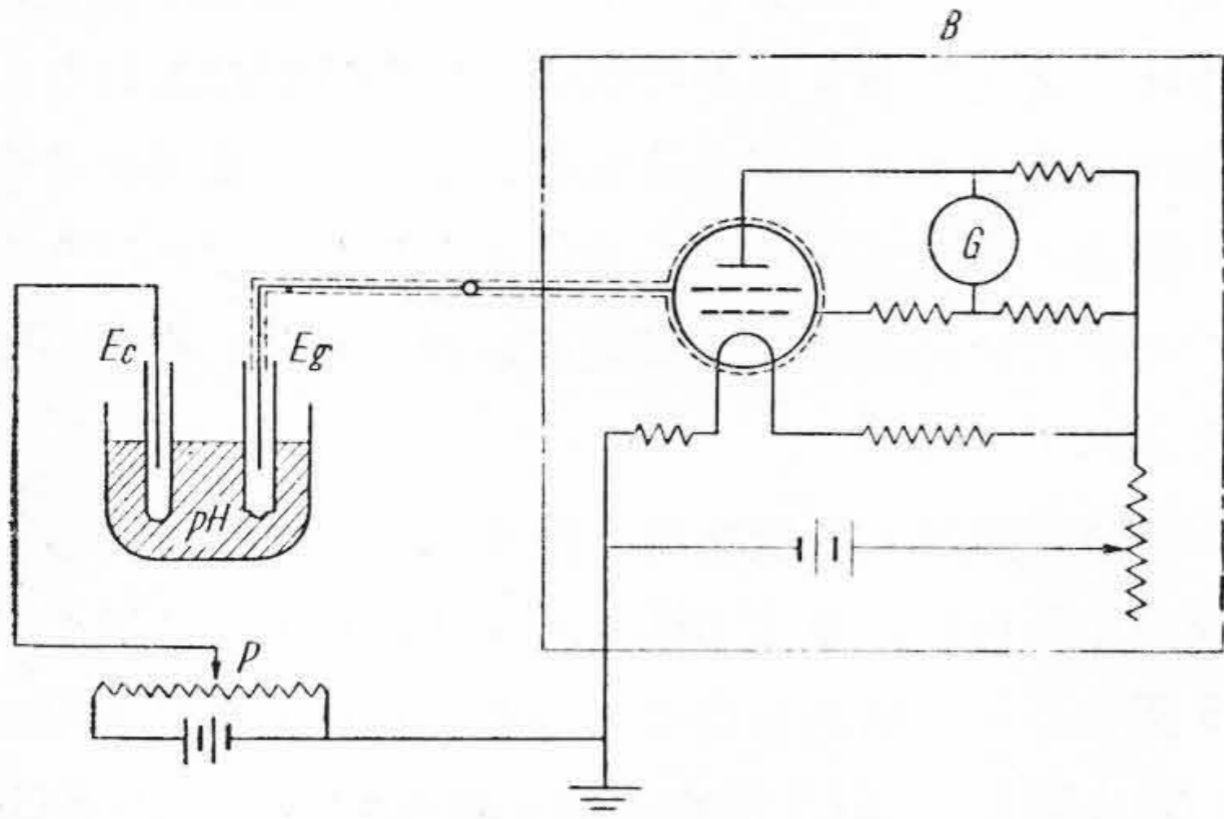


- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|--|
| R ₁ : ZERO ADJ | S ₂ : ダイヤル粗 | T _s : 標準電池端子 |
| R ₂ : ダイヤル精 | S ₃ : 転換器イ.ロ.ハ連動 | G _e : ガラス電極 |
| R ₃ : pH OAL | B: ポテンシヨ用押ボタン | C _e : 甘汞電極 |
| R ₄ : STD. ADJ | G: ガルバノメータ押ボタン | J _c : ガラス電極ジャック |
| R ₅ : TEMP. ADJ | T _m : mV 端子 (-) | T _c : 甘汞電極端子 (pH 測定時) 兼 mV 端子 (+) |
| S ₁ : INPUT スイッチ | C: コンセント | |

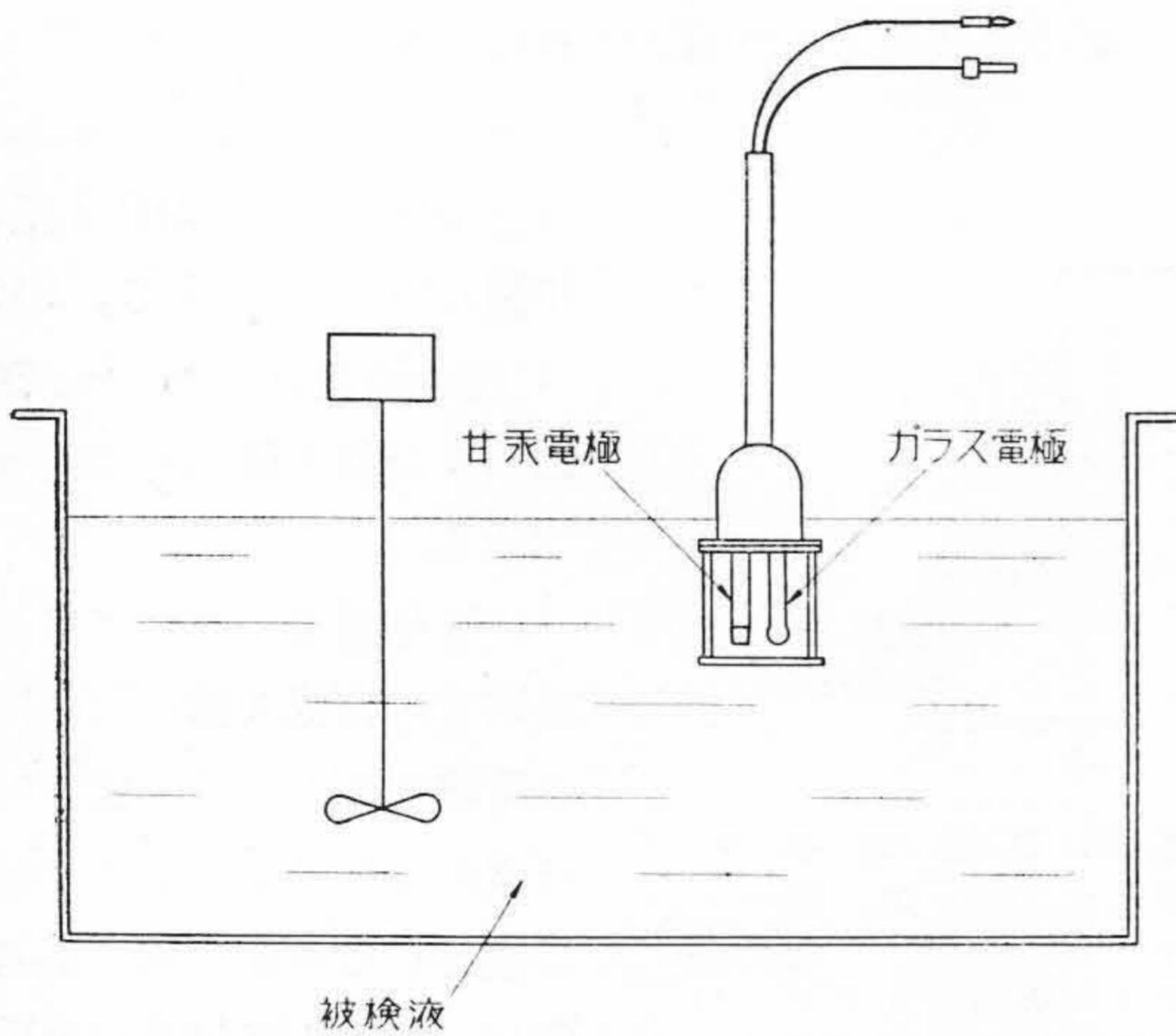
第6図 EHP-1型日立pHメータの回路図
Fig. 6. The Connection Diagram of Hitachi pH Meter Type EHP-1



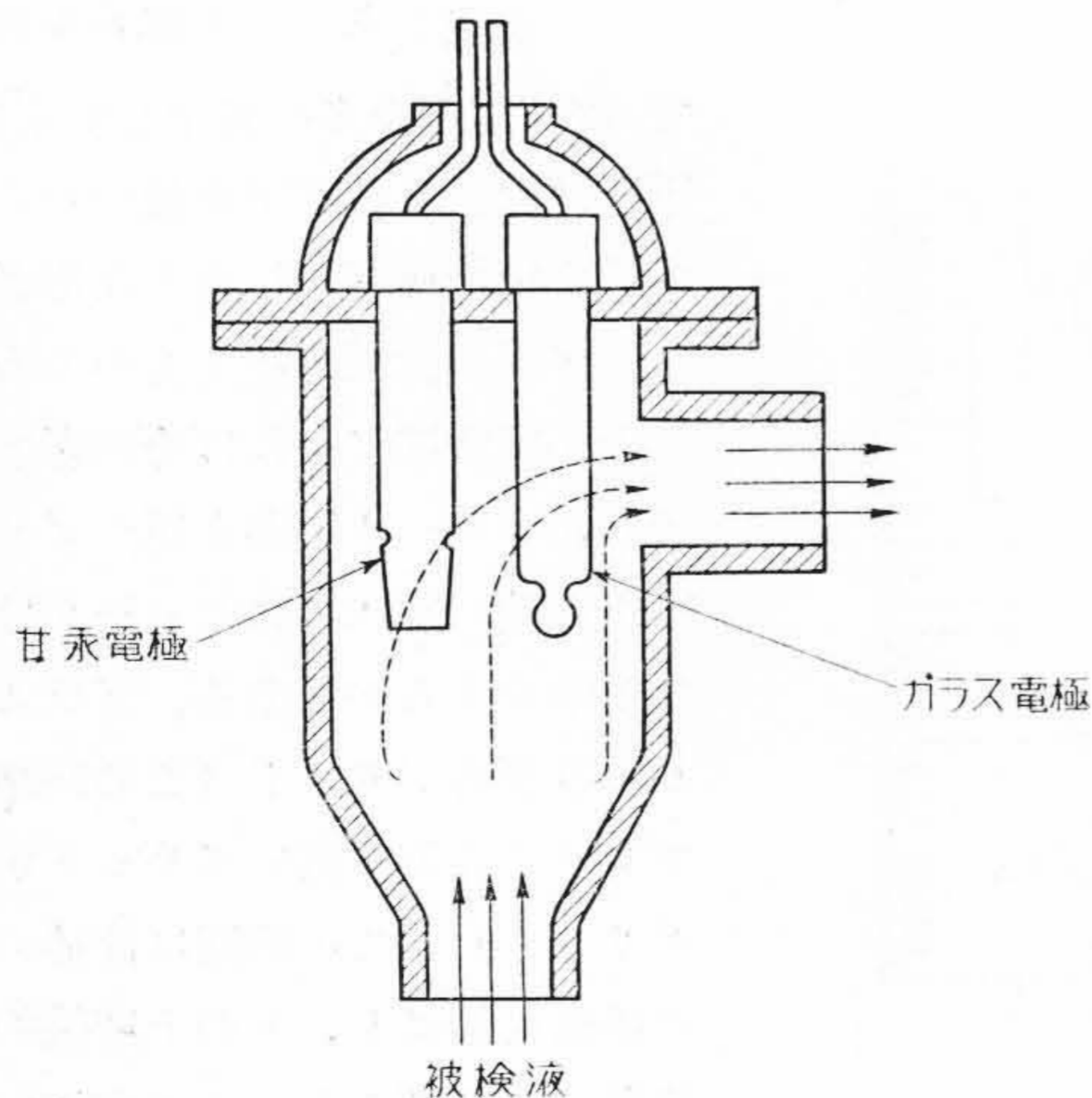
第7図 EHP-1型日立pHメータの回路図
Fig. 7. The Connection Diagram of Hitachi pH Meter Type EHP-1



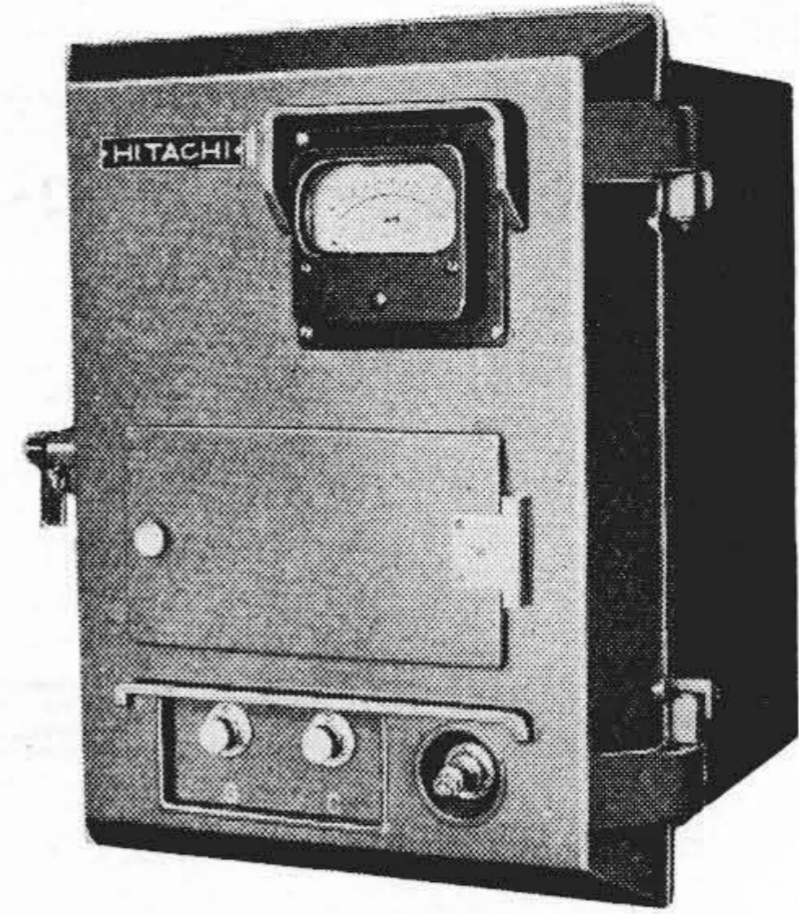
第8図 EHP-1型日立 pH メータの回路説明
Fig.8. Principle of Electric Circuit of Hitachi pH Meter Type EHP-1



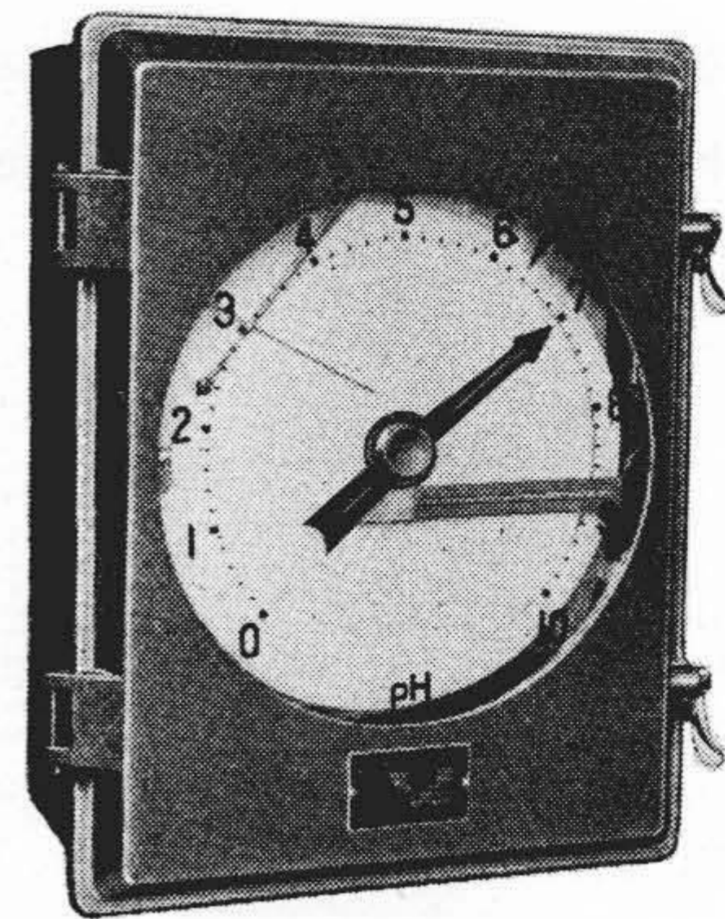
第9図 浸漬型電極
Fig.9. Electrode of Immersion Type



第10図 流動型電極
Fig.10. Electrode of Flowing Type



第11図 EHR-1型日立 pH メータ
Fig.11. Hitachi pH Meter EHR-1

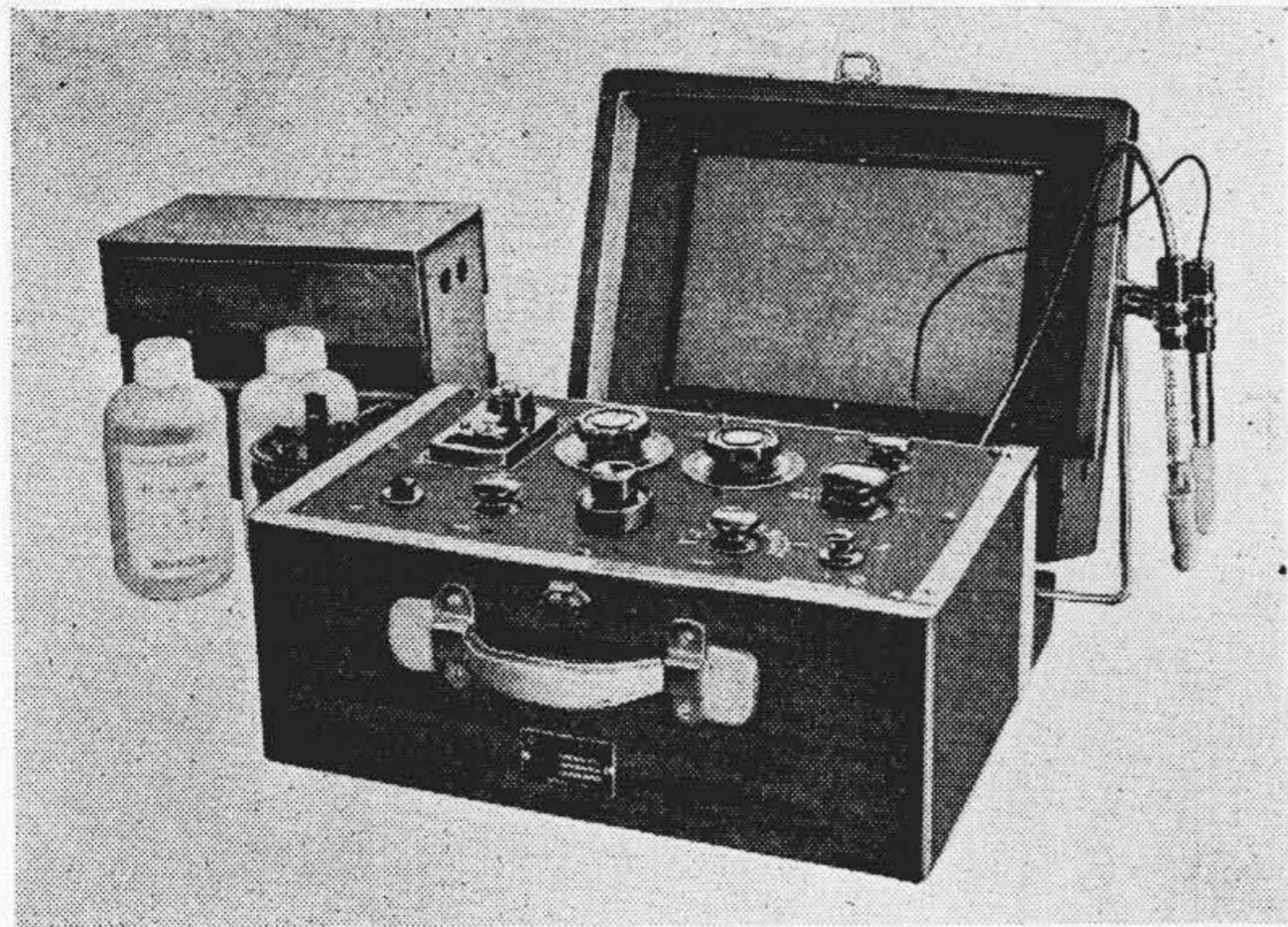


第12図 TVQ型電子管式自動平衡記録計
Fig.12. Type TVQ Electronic Automatic Balancer

甘汞電極 E_c はポテンシオメータにより任意の電位に置くことができる。いま被検液の pH がガラス電極の内封液の pH と同一の時は起電力を生じないので（不斉電位差をしばらく度外視する）メータは0を指す。被検液の pH がこれより異ればそれによつて生ずる起電力に應ずるだけメータの針は振れる。いま P のポテンシオメータを調節して再びメータが0を指すようにするときには pH の差によつて生じた起電力の分だけを補償したことになるのでポテンシオメータに直接 pH 目盛を施しておけばそれによつて直ちに pH が読み取れるわけである。実際には不斉電位差の補償、ポテンシオメータに与える電池電圧の規正、温度の補償、指示値の規正などを要するので第6図のような結線となつたのである。指零式は高精度の測定に適するが、迅速簡便に日常の測定に供するには直読式が適している。

[V] 自動記録および自動調節

化学工業において pH の自動記録および自動調節への傾向はますます盛んとなつている。日立 pH メータ EHR-1 型は別稿に述べる TVK, TVQ などの工業計器



第13図 EHP-1型日立pHメータ
Fig.13. Hitachi pH Meter Type EHP-1

と組合せて接続し自動記録や自動調節ができる。

自動記録や自動調節を行うべき被検液はあるいはタンクの中、あるいはパイプ中を流れる液であるのでガラス電極と甘汞電極はそれに適するように装置せられる必要がある。第9図および第10図はそれぞれ浸漬用および流動用の電極部である。

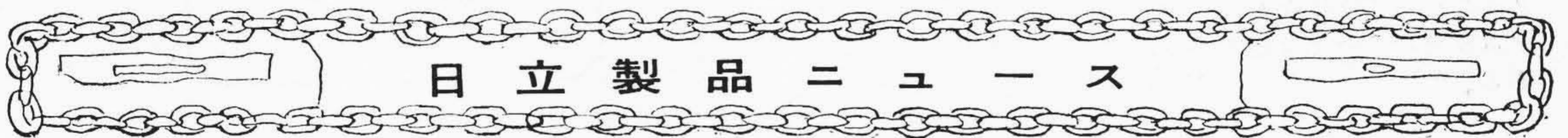
[VI] 結 言

近來のエレクトロニクスはガラス電極による pH 測定をわれわれの手近いものとしてくれた。そして従来行われていた発色法やその他の電氣的測定法の欠点をほとんど解決したものといつても過言ではなからう。特に連続記録や進んでは自動制御を可能ならしめるものはガラ

第1表 日立pHメータの性能および仕様表
Table 1. Efficiency and Specification of Hitachi pH Meters

	EHP-1	EHM-1	EHR-1
測定方式	指零式	直読式	自動記録式
測定pH範囲	0~12 pH	0~12 pH	0~10 pH
最小目盛	0.05 pH	0.1 pH	0.2 pH
精 度	0.01 pH	0.05 pH	0.2 pH
温度補正範囲	0~100°C	0~100°C	自動補正 0~60°C
電 源	蓄電池 12V 5HA	交流 100V 50~60~ 定電圧装置内蔵	交流 100V 50~60~ 定電圧装置内蔵
寸法(mm)	360×300×200	285×283×215	350×350×460
1台分内容	本体 1 甘汞電極 1 硝子電極 1 基準緩衝液 pH 7 標準電池 1 蓄電池 1 12V 5HA	本体 1 甘汞電極 1 硝子電極 1 基準緩衝液 pH 7	増幅器 1 甘汞電極 1 硝子電極 1 基準緩衝液 pH 7 温度補正抵抗 1 電極保持器 1 (浸漬用または流動用) 記録計 1 (TVQ記録計またはTVK記録計)

ス電極法の独壇場ともいいうるのである。かゝる利点の多いガラス電極 pH メータについて記述すべき点は広範にわたり到底限られた紙面にはつくせぬものであるが、本稿では電氣的計測器の一環としてその概要を記すに止めた。



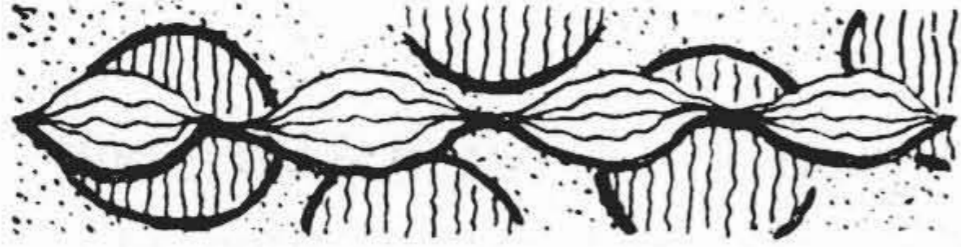
手軽に使える日立電子顕微鏡
Type HM-2 Desk Electron Microscope

日立 HM-2 型電子顕微鏡は最も使用頻度の高い 2~3 万倍の写真を常時撮ることを主眼とし、故障がなく誰にでも手軽に使える電子顕微鏡として製作したものである。

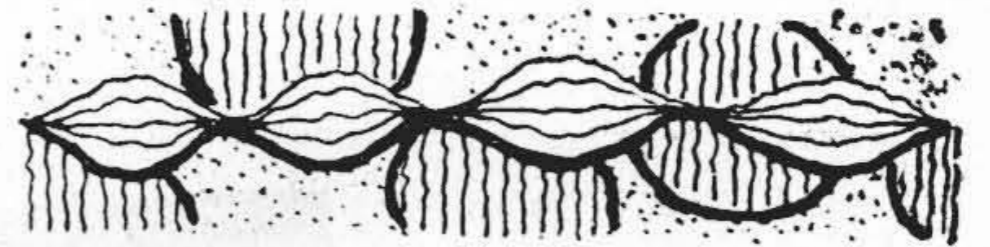
- 特 長
- (1) 分解能 10 mμ
 - (2) 直接倍率 3,000 倍
写真引伸 30,000 倍以上
 - (3) 卓上型 場所を取らず手軽に移動できる
 - (4) 永久磁石レンズ 励磁用電源が不要である
 - (5) 無電撃方式 外気に影響されずまた感電の心配が全くない
 - (6) 試料および乾板交換はエアーロック方式 1分以内で交換できる
 - (7) 特殊耐震構造 どこにでも置ける



第1図 HM-2型卓上用電子顕微鏡
Fig.1. Type HM-2 Desk Electron Microscope



新案の紹介

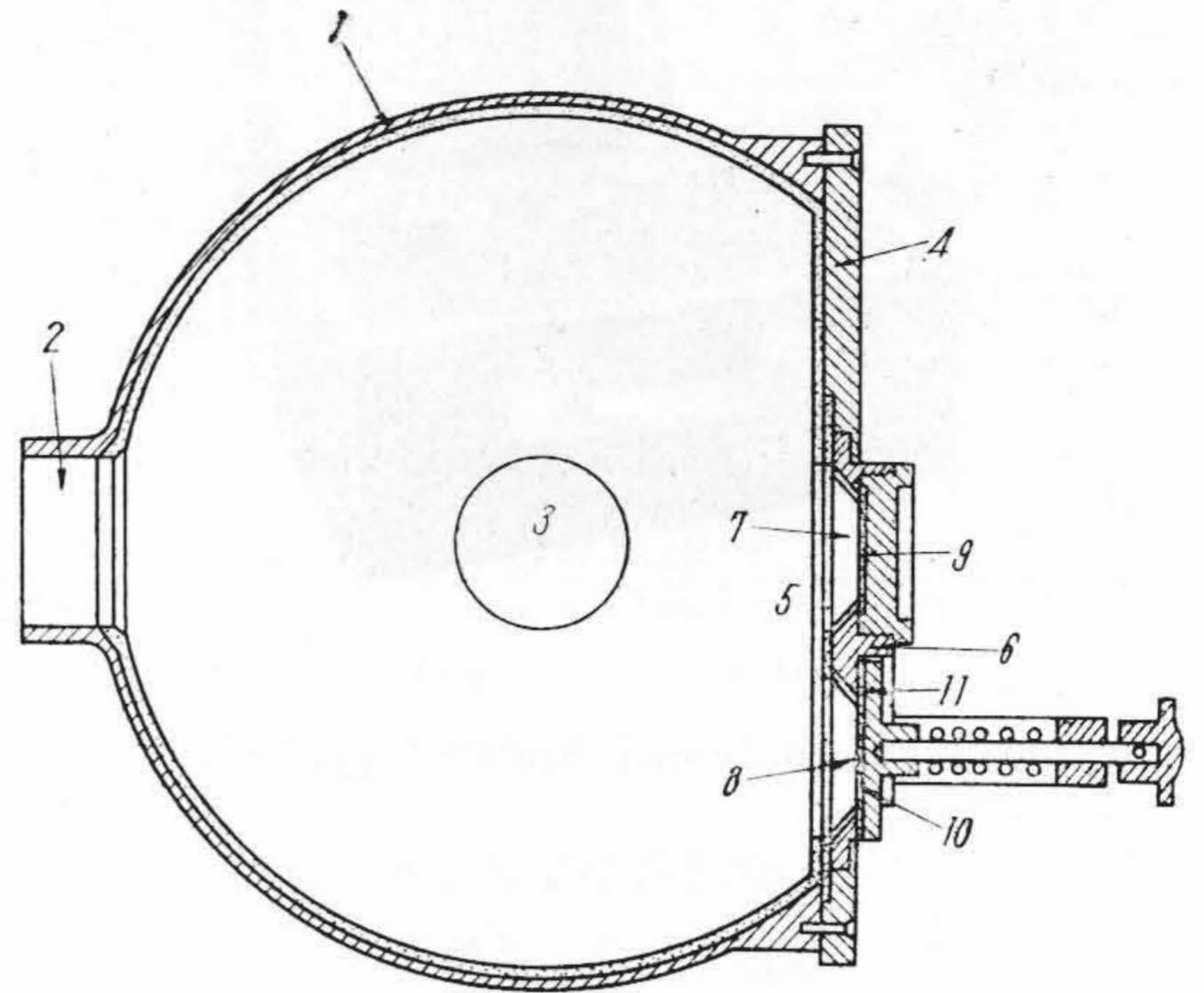


実用新案登録第 424775 号

牧野 勇夫・佐藤 繁

光学用積分球

1 は積分球本体、2 は光束投射口、3 は反射光出口、4 は蓋体でこれに設けた円孔 5 に回転円板が設けられている。7 および 8 は円板 6 の中心に対して対称的に設けられた孔であつて、孔 10 には標準白板 9 を臨ましめ、孔 8 には反射率を測定すべき試料 10 を押板 11 で取付けてある。試料 10 の反射率測定に当つては、光束投射口 2 より光を標準白板 9 に当てて測定し、ついで円板 6 を 180 度回転せしめて試料 10 を測定位置に来たらしめて測定し、両者を比較して反射率を求める。従来の装置は標準白板と試料とを固定し、光束投射口よりの光をプリズムなどによつて順次照射せしめるようになしたものであつたが、構造操作ともに複雑である。しかるに本案は単に円板 6 を回転せしめればよいから製作ならびに取扱ともに簡単となる効果を有するものである。(田中)

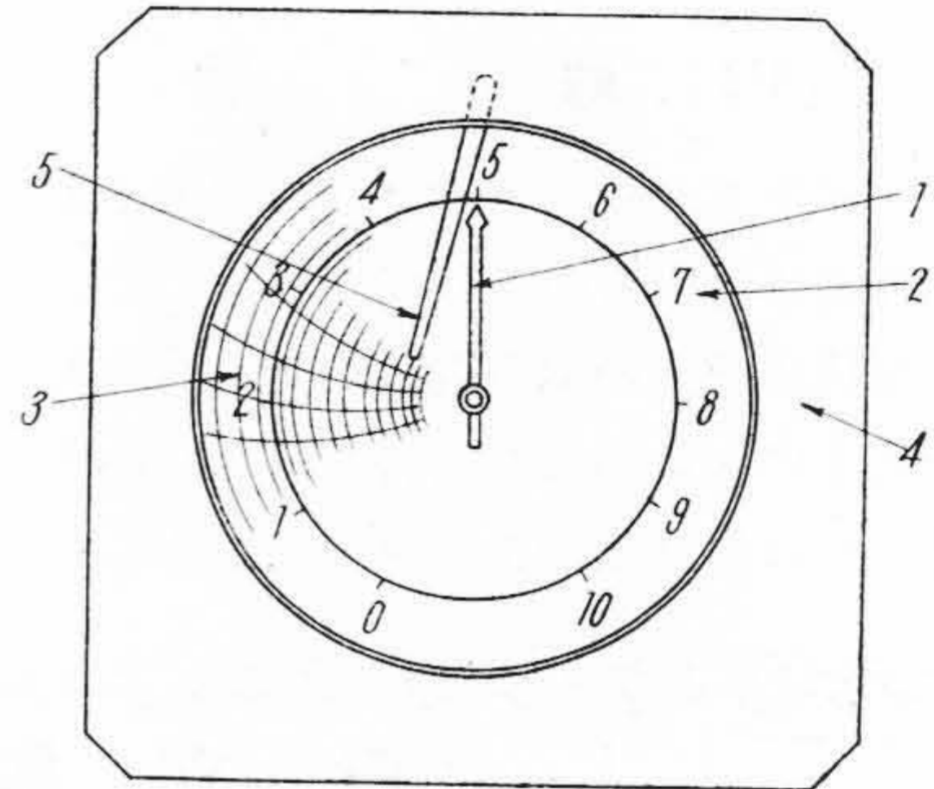


実用新案登録第 424733 号

河井 陽一

ダイヤルチャート型指示記録計

図において 1 は指示計器の指針、2 はその周囲に配置された環状透明の指示目盛板、3 はその後方におかれたチャート、4 はカバー、5 は記録用ペンである。従来環状の指示目盛板 2 は、チャート 3 の周囲に配置するため計器の外形寸法が大きくならざるをえなかつた。本考案はこの点を改良したもので、上述のごとく環状目盛板 2 を透明物質で作つたため、チャートの前面に目盛板 2 を配置してもその背後のチャートは透視できるから、読取りになんら不便はなく、かつ外径はチャート外径で事足りる故計器の外径寸法を小さくすることができるものである。(田中)



日立製品ニュース

RMD-1 型 質量分析計

Type RMD-1 Hitachi Mass-Spectrometer

本品は重水素の濃度測定専用として設計せられたもので、 $H_2:DH$ または $DH:D_2$ の比を 0.00001 の精度で測定し、重水の純度を測るものである。試料は 0.1gr の少量で足り、測定所要時間は 10 分間である。原子力工業に重水の地位が高まるにつれて重水の濃縮工業も盛んとなることであろうが、本器はおよそ重水を取扱う上に不可欠の測定器である。

第1図 RMD-1 型日立質量分析計 (重水素定量専用)

Fig.1. Type RMD-1 Hitachi Mass-Spectrometer

