

中性リン酸塩 pH 標準液の pH の精密測定

北野 寛^①, 内山 英樹*

(1986 年 8 月 28 日受理)

電解法で製作した銀-塩化銀電極と水素電極を使用し, Bates-Guggenheim の規約に従って中性リン酸塩 pH 標準液の pH を測定した. 又, pH 測定に使用した銀-塩化銀電極の標準電極電位を測定した. 中性リン酸塩 pH 標準液の pH は 5, 25 及び 50°C の温度でそれぞれ 6.946 ± 0.006 , 6.864 ± 0.003 及び 6.838 ± 0.003 , 銀-塩化銀電極の標準電極電位は同じ温度で 234.54 ± 0.14 mV, 222.76 ± 0.14 mV 及び 204.64 ± 0.13 mV であった. pH は文献に見られる値と ± 0.005 以内で一致したが, 銀-塩化銀電極の標準電極電位の値は最大で 0.42 mV の偏りを示した. このことから, pH の精密測定には銀-塩化銀電極の標準電極電位を直接測定することが測定の偏りを小さくするために必要であると結論できる.

1 緒 言

工場排水や生活排水の水質管理や処理において, 環境保全のための水質の指標としての, pH 測定の果たす役割は非常に大きい. 又, 各種化学工業のほか, 最近では臨床医学や生体計測において高精度の pH 測定が要請され, 特に臨床検査用には 0.001 のけたの精度を保証する pH 計が必要とされるようになってきた. これらの pH 測定には, 通常ガラス電極式の pH 計が数多く使用されているが, その校正に用いられる pH 標準液は pH 測定の信頼性を確保するうえで極めて重要な標準物質であり, pH 計の精度管理に幅広く利用されている.

このような pH 標準液に関し, 1984 年には日本工業規格 (JIS)¹⁾ が制定され, 一方で計量行政審議会化学標準臨時専門部会の審議のもとに pH 標準液のトレーサビリティ体系と検査制度²⁾ が確立され, 市販の pH 標準液の信頼性が保証されるようになった. 国際的にも, 1980 年国際法定計量機関 (OIML) により pH 目盛り³⁾ が勧告されており, pH の定義及び pH 値の統一のための指針となっている. これらの規格や勧告で採用されている pH 標準液の pH 値はすべて Bates ら⁴⁾ の測定結果に準拠している.

pH 標準液の pH の正確な測定は現在までのところ Bates らの報告以外には例が少ない. OIML 勧告では, pH 値の精度を ± 0.01 以内と評価しているが, 0.001

のけたでの pH 測定が必要とされる現状では, pH 標準液の pH がより多くの測定者によって再測定され, pH 標準の精度を向上させる必要がある.

本研究では pH 標準液の pH を 0.01 より良い精度で測定するために必要な条件を見いだすことを目的として, 水素電極と銀-塩化銀電極から成る pH 測定用セルを試作し, その安定性を確認するとともに, 電極固有の標準電極電位を測定した. これを用いて Bates-Guggenheim の規約に従って中性リン酸塩 pH 標準液の pH を測定した結果について報告する.

2 測定原理

Sørensen によって導入された pH は水素イオンの活量 a_H によって式(1) のように定義される.

$$pH = -\log a_H \quad \dots\dots\dots (1)$$

しかし, 単独イオンの活量は物理化学的には測定不可能な量であるため, 実際の pH はさまざまな規約によって定義されている. 本研究では現在, 広く認められている Bates-Guggenheim の規約⁵⁾を採用し, Bates ら⁴⁾と同様の方法で pH 測定を行った. この方法では, 溶液の pH は, 溶液に塩化物イオンを添加し, 水素電極と銀-塩化銀電極から成る次の電池の起電力から, 次のように決定される⁴⁾.



電池の起電力 E を測定し, 次式で定義される $p(a_H \gamma_{Cl})$ を求める.

* 工業技術院計量研究所 : 305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

$$p(a_{\text{H}^+}r_{\text{Cl}}) = \frac{(E-E^{\circ})F}{RT \ln 10} + \log m_{\text{Cl}} \quad \cdots (3)$$

ここで, E° : 銀-塩化銀電極の標準電極電位, F : Faraday 定数, R : 気体定数, T : 熱力学温度, m_{Cl} : 添加した塩化物イオンの濃度, である. $p(a_{\text{H}^+}r_{\text{Cl}})$ は添加した塩化物イオン濃度に対し直線的に変化し両者の関係から $m_{\text{Cl}}=0$ に補外した値 $p(a_{\text{H}^+}r_{\text{Cl}})^{\circ}$ を求める. 溶液の pH はこの $p(a_{\text{H}^+}r_{\text{Cl}})^{\circ}$ の値と Debye-Hückel の理論から求められる塩化物イオンの活量係数 r_{Cl} を用いて次のように算定される.

$$\text{pH} = p(a_{\text{H}^+}r_{\text{Cl}})^{\circ} + \log r_{\text{Cl}} \quad \cdots (4)$$

一方, 式(3)に含まれる銀-塩化銀電極の標準電極電位 E° は濃度が既知の塩酸溶液を入れた次の電池の起電力を測定し, 次のように決定される⁶⁾.

$$\text{Pt}, \text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag} \quad \cdots (5)$$

この電池の起電力 E を測定し, 次式で与えられる $E^{\circ'}$ を計算する.

$$\begin{aligned} E^{\circ'} &\equiv E^{\circ} - \beta m_{\text{HCl}} \\ &= E + \frac{2RT \ln 10}{F} \left[\log m_{\text{HCl}} - \frac{A'\sqrt{m_{\text{HCl}}}}{1+B'a*\sqrt{m_{\text{HCl}}}} \right. \\ &\quad \left. + (\text{ext}) - \log(1+0.03604m_{\text{HCl}}) \right] \quad \cdots (6) \end{aligned}$$

ここで, m_{HCl} は塩酸濃度, β , A' , B' , a^* 及び (ext) はイオン活量に関する Debye-Hückel 理論式中の定数である. $E^{\circ'}$ は m_{HCl} に対し直線的に変化し, $m_{\text{HCl}}=0$ へ補外すれば E° が求められる.

3 実 験

3.1 装 置

試作した pH 測定用装置を Fig. 1 に示す. pH 測定セルは水素電極と銀-塩化銀電極の入る連通管と水素の流路から成り, パイレックスガラス製である. 水素バブラーは水素を試料溶液の水蒸気で飽和させて水素電極部に流すためのものであり, トラップは排出する水素中の水分が凝結してセルに入るのを防ぐものである. 水素電極と銀-塩化銀電極は共にそれぞれ2本を組としてシリコンゴム栓を通してセルに挿入される.

銀-塩化銀電極は電解法と酸化銀の熱分解及び電解による方法で製作したものについてそれらの安定性を調べた結果⁷⁾, 電解法によるものが良好であったので, ここではこれを用いた. 電解法は白金線に銀めっきを行い, 電解で表面を塩化銀とするものである. ガラス管の先端に直径 0.4 mm, 長さ 5 cm の白金線を封入し, この線を直径 2 mm, 長さ 10 mm のコイル状に巻いたものを 50% 王水中で 1 分間洗い, 1% のシアン化銀カリウム溶液中で電流密度を 0.3 mA/cm² として 6 時間め

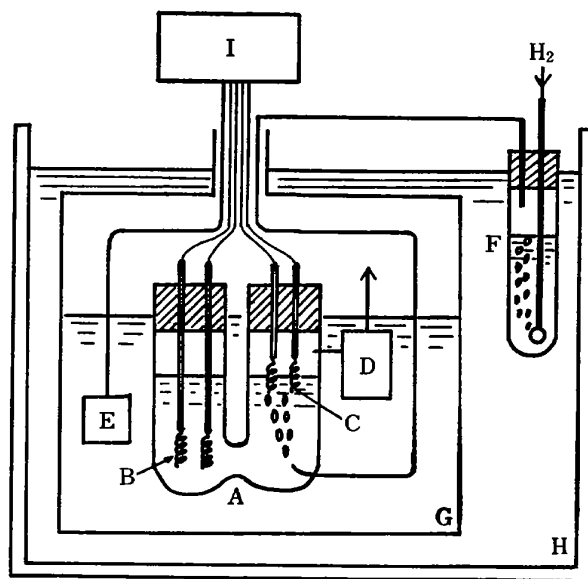


Fig. 1 Cell construction

A: pH cell, B: Ag-AgCl electrode, C: hydrogen electrode, D: trap, E: thermometer probe, F: hydrogen bubbler, G: copper jacket, H: thermostat, I: digital voltmeter and thermometer

きを行った. 銀めっき後の洗浄は, 水洗いとアンモニア水による洗浄を行った. 塩化銀生成の電解は 0.1 mol dm⁻³ 塩酸中で電流密度 0.3 mA/cm² で 30 分間行った. 製作した電極は淡紫色で, 0.1 mol dm⁻³ 塩酸中に保存して用いた. 試作した電極のうち電極相互の起電力が 50 μV 以下で経時変化の小さいものを本実験に使用した.

水素電極は直径 0.4 mm, 長さ 30 mm の白金線をガラス管の先端に封入し, この線を直径 2 mm, 長さ 10 mm のコイル状に巻き, 酢酸鉛を添加した 1% 塩化白金酸溶液中で電解して製作した. 電解の電流密度は 30 mA/cm², 電解時間は 90 秒間とした. 製作した電極は 10% 硫酸中で電流密度 30 mA/cm² で 30 分間電解した後, 水洗いして蒸留水中に保存した. 用いた水素電極は電極相互の起電力が 10 μV 以下の安定なものである.

pH 測定セルは Fig. 1 に示すように水の入った銅製ジャケットに入れ, 更にこれを恒温槽内に設置した. 温度は設定温度の ±0.05°C 以内の一定温度で, 温度変動が ±0.01°C 以内になるように制御した.

起電力測定に用いた電圧計は Hewlett-Packard 製の 3455A で, 測定の正確さは ±0.009% である. 温度測定は Hewlett-Packard 製の水晶温度計 2804A を用いた. 起電力の水素圧力の効果に対する補正のために大気圧を測定し, 大気圧値から溶液の水蒸気圧を差し引いて水素圧力とした. 大気圧測定には Bell-Howell 製の気圧計を使用した. 水素圧力の測定精度は ±0.025% である.

3.2 試 薬

測定に使用した pH 標準液は, 和光純薬工業製の pH

測定用試薬のリン酸二水素カリウム及びリン酸水素二ナトリウム (ロット番号はそれぞれ PAK0940, KIP1162-1) を 120°C で 2 時間乾燥の後ひょう量し、濃度が 25 °C で 0.025 mol dm⁻³ となるように調製した。起電力測定のために標準液に添加する塩化カリウムは特級試薬を使用した。

標準電極電位の測定に用いた塩酸は特級試薬を石英ガラス製の非沸騰蒸留器で 2 回蒸留して精製した。この精製塩酸を約 50 倍に希釈して 0.12 mol dm⁻³ 程度 of 原液とし、その濃度を炭酸ナトリウムを用いて pH 滴定により ±0.1% の精度で決定した。

水は蒸留水をイオン交換したものを煮沸して使用した。水素は水の電気分解による水素発生器で生成したものを用いた。

3.3 測定操作

pH の測定及び標準電極電位の測定では、まず、セルと水素バブラーに同じ試料溶液を入れた後、セルをあらかじめ設定温度にした銅製ジャケットに入れて恒温槽に入れた。水素を 5 cm³/min の流量でバブラーを通して流しながらセルに発生する起電力、大気圧及びジャケット内の温度を連続測定し、温度及び起電力がそれぞれ平衡に達した後これらの値を測定した。

中性リン酸塩 pH 標準液の予備測定の場合を Fig. 2 に示す。試料溶液は中性リン酸塩 pH 標準液に塩化カリウムを 0.01 mol dm⁻³ 添加したもので、測定温度は 25 °C である。Fig. 2 の (a) に示す起電力はセルに入れた 2 本の銀-塩化銀電極と 2 本の水素電極の間の起電力の平均値であり、Fig. 2 (b) は大気圧である。横軸の時間はセルを恒温槽に入れ、水素を流し始めてからの経過時間である。起電力は測定開始後は不安定で変化が大きい、約 40~50 分後に一定値に近づく。Fig. 2 の例ではその後 20 µV/h 程度の起電力の減少がみられるが、

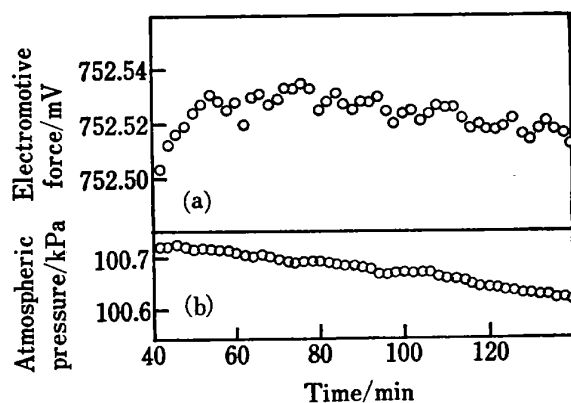


Fig. 2 Changes of the electromotive force (a) and the atmospheric pressure (b) as a function of time (phosphate buffer solution, KCl 0.010 mol dm⁻³, 25°C)

これは測定時の大気圧変動が比較的大きかったためであり、例では約 100 Pa/h の圧力減少があった。水素の圧力を標準大気圧 P_0 に補正したときの起電力を Fig. 3 に示す。圧力補正項 ΔE_p は次式で計算した。

$$\Delta E_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_0}{P - P_w + P_1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

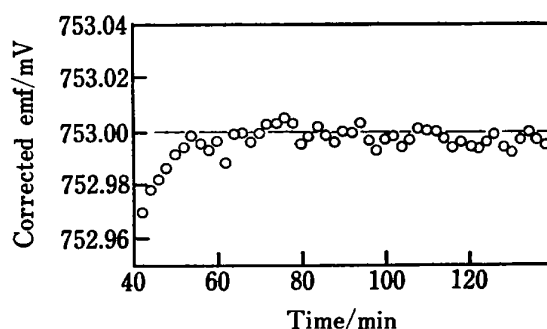


Fig. 3 Correction value of the electromotive force for the pressure change

ここで、 P は大気圧、 P_w は溶液の水蒸気圧であり、その値には水の水蒸気圧を使った。 P_1 は水素の吹き出し口が水面下にあるための水深に対する圧力の補正項である。測定に使用したセルの水深は 4 cm であるが、Hills⁸⁾によれば、水面近くでの水素分圧は水素吹き出し口での圧力の 40% になるとされているため、ここではこれに従って $P_1=157$ Pa とした。Fig. 3 で示すように起電力の圧力補正の結果、起電力は 60 分以降、±10 µV 以内で一定であることが分かる。又、恒温槽内のジャケット内の温度は 40~50 分で一定値に達した。以上の結果から、pH 起電力と標準電極電位の測定では、セルに水素を流し始めた後、60 分経過してから 20 分間にわたって 1 分間隔で起電力と大気圧を測定することとした。

4 結 果

4.1 pH 起電力の測定

Fig. 4 は中性リン酸塩標準液に塩化カリウムを 0.015 mol dm⁻³ 添加した溶液の、25°C における起電力の測定結果である。各点はそれぞれ 20 分間にわたる 20 回の測定の平均値であり、縦軸の起電力は圧力補正を加えた値である。測定には 4 組の電極を使用し、各々の組の電極で日を変えて 3 回、計 12 回測定した。Fig. 4 では、同じ組の電極の測定値を直線で結んでいる。Fig. 4 から測定日による起電力の変化、及び電極による電位の差は特に見られないことが分かり、そこで 12 点の平均値を

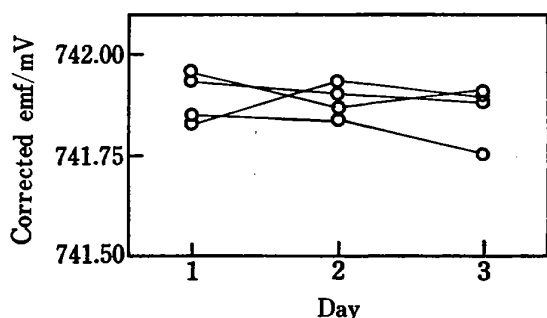


Fig. 4 Reproducibility of the electromotive force measurement of the pH cell (phosphate buffer solution, KCl $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$, 25°C)

Connection is made between those values obtained by using the same electrode.

pH の計算に使用した. 起電力測定のばらつきは標準偏差で $55 \mu\text{V}$ であった.

測定に使用した試料溶液は 1 dm^3 調製し, 12 回の測定では同じ溶液を用いた. 塩化カリウムの濃度は 0.005 , 0.010 及び $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ の 3 種のものについて試料溶液を調製し, 温度は 5°C , 25°C 及び 50°C の 3 点で測定したが, 上述のようにすべて測定は 12 回行った. 標準液の pH は長期間の保存により変化することが報告されているが⁹⁾, 本測定はすべて溶液の調製後 1 週間以内に行った.

25°C において, 中性リン酸塩標準液に添加する塩化カリウムの量を変化させて測定した起電力から式(3)を用いて計算した $p(a_{\text{H}^+\text{Cl}})$ を Fig. 5 に示す. 式(3)の標準電極電位の値は 4.2 に述べる測定値を用いた. Fig. 5 の各点は $p(a_{\text{H}^+\text{Cl}})$ の 12 回測定の平均値と標準偏差 σ の範囲を示しており, この例では σ は $0.0009 \sim$

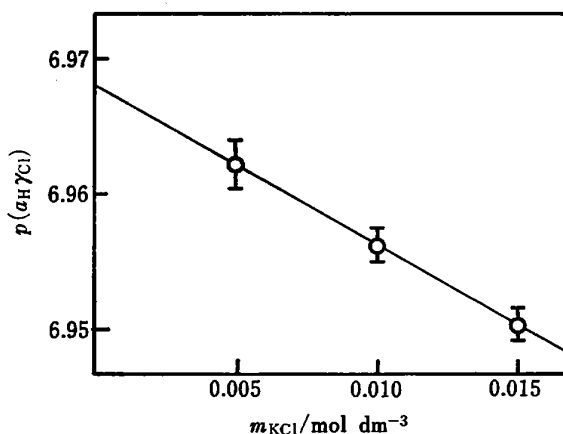


Fig. 5 Relation between concentration m_{KCl} and $p(a_{\text{H}^+\text{Cl}})$ at 25°C

Straight line is a least square fit for the data.

0.0018 pH に相当する. Fig. 5 の直線は最小二乗法によって求めた回帰直線で, これより塩化物イオン濃度が零における $p(a_{\text{H}^+\text{Cl}})$ の値は 6.9682 , 信頼限界 95% での推定誤差は 0.0022 である.

同様に, 5°C と 50°C における $p(a_{\text{H}^+\text{Cl}})$ の値はそれぞれ 7.0474 及び 6.9470 と求められ, それらの推定誤差は 0.0052 及び 0.0024 であった.

4.2 標準電極電位の測定

銀-塩化銀電極の標準電極電位はセルに希塩酸溶液を入れ, 4.1 で述べた pH 標準液の測定と同じ手順で測定した. Fig. 6 は 25°C で $0.00954 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸をセルに入れたときの起電力の測定結果である. 各点は, セルに水素を流し始めた後, 60 分経過してから 20 分間にわたって測定した平均起電力に水素圧力の補正を加えたものである. 測定には pH 標準液の測定に使用したのと同じ電極を 4 組使用し, 日を変えて 3 回測定した. 標準電極電位の計算にはこれらの 12 回の平均値を使ったが, この例では, 平均値は 466.58 mV , 標準偏差は 0.13 mV であった. pH 標準液の測定の場合よりばらつきが大きかった. 使用した試料溶液は, 3.2 で述べた 0.12 mol dm^{-3} の濃度の塩酸原液を測定の前に希釈し, 約 0.005 , 0.010 及び $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度に調製した. 測定は溶液調製後 1 週間以内に行った.

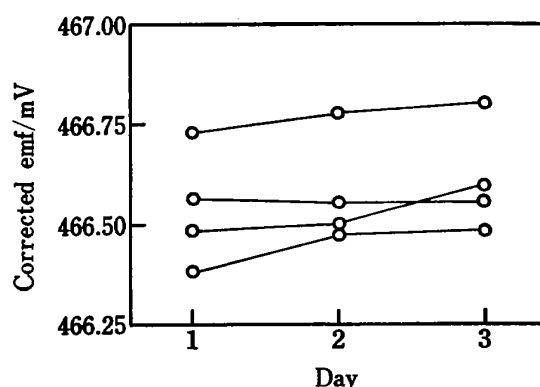


Fig. 6 Reproducibility of the electromotive force measurement of the hydrochloric acid cell (HCl $0.00954 \text{ mol dm}^{-3}$, 25°C)

Connection is made between those values obtained by using the same electrode.

Fig. 7 は 25°C で塩酸濃度を変えて行った標準電極電位の測定の結果をまとめたものである. Fig. 7 の縦軸の E'' は式(6)を用いて計算した. ここで, 定数 A' と B' については Manov ら¹⁰⁾ の表の値を, (ext)

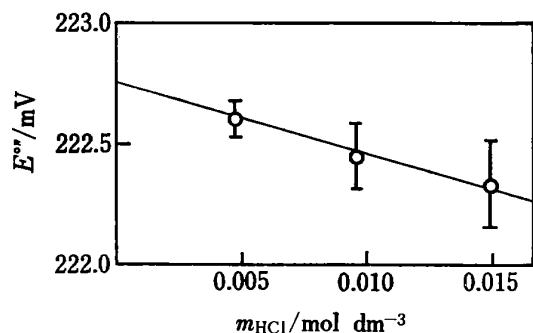


Fig. 7 Relation between concentration m_{HCl} and E° at 25°C

Straight line is a least square fit for the data.

は Harned らの表の値を使い¹¹⁾, $a^*=4.3$ とした⁶⁾.

Fig. 7 の各点は 12 回の測定の平均値, 棒線は標準偏差の範囲を示す. 標準電極電位 E° は測定値の最小二乗法により塩酸濃度零の補外値として 222.76 mV, 信頼限界 95% での推定誤差は 0.04 mV と求められた. ただし, E° の計算において塩酸濃度 m_{HCl} を使っているが, 塩酸濃度の測定の標準偏差は 0.1% であり, 起電力に換算すると 0.05 mV に相当する. 補外及び塩酸濃度の誤差を総合すると E° 測定の推定誤差は 0.14 mV となる.

同様に 5°C 及び 50°C の温度での標準電極電位はそれぞれ 234.54 mV 及び 204.64 mV, 推定誤差は 0.14 mV 及び 0.13 mV と求められた.

4.3 標準電極電位と標準液の pH

標準電極電位及び pH の測定結果を Table 1 に示す. 測定値の推定誤差は信頼限界 95% で表した. $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^\circ$ は濃度零への補外値であり, 塩化物イオンの活量係数の項は Bates-Guggenheim の規約に従って次式から求めた.

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = \frac{-A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

Table 1 Standard electrode potential E° of the silver-silver chloride electrode and pH values of phosphate buffer solution

	5°C	25°C	50°C
E°/mV (this work)	234.54±0.14	222.76±0.14	204.64±0.13
E°/mV (Bates)	234.13	222.34	204.49
$\Delta E^\circ/\text{mV}$	0.41	0.42	0.15
$p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^\circ$	7.047±0.005	6.968±0.002	6.947±0.002
$\log \gamma_{\text{Cl}}$	-0.101	-0.104	-0.109
pH (this work)	6.946±0.006	6.864±0.003	6.838±0.003
pH (Bates et al.)	6.951	6.865	6.833
ΔpH	-0.005	-0.001	0.005

ここで I は溶液のイオン強度である. 定数 A は Bates らの表の値を用いた⁴⁾.

5 考 察

Table 1 では比較のため Bates らの測定値⁴⁾ を挙げた. ΔE° , ΔpH は本測定と Bates らの値との差である. Bates らの測定では E° の標準偏差は 0.02 から 0.03 mV, pH 測定の精度は 0.003 と報告されている. pH の値は幾つかの市販試薬の間で異なる値を示すことが知られている⁹⁾¹²⁾. 本測定と Bates らの測定では異なる試薬についての測定であるため厳密な比較はできないが, ΔpH は 5, 25 及び 50°C でそれぞれ -0.005, -0.001 及び +0.005 であり, 測定誤差の範囲内で一致していると言える. なお, 本測定では標準液の濃度は 25°C で 0.025 mol dm⁻³ としたが Bates らは 0.025 mol/kg であり, 濃度表示が異なるが, これによる pH の差は後者を基準にすると 25°C では -0.0006 である⁴⁾. 標準電極電位については, ΔE° は約 0.4 mV で, 測定誤差を考慮しても測定値は一致しない. 標準電極電位は原理的には電極の銀と塩化銀相の物理化学的状态によって変化するため, 電極の製作方法や条件が異なれば変化することが考えられる. 本測定に使用した銀-塩化銀電極は電解法で製作したものであり, Bates らは熱分解及び電解による方法によっている. このため 0.15~0.42 mV の差が生じたものと解釈される. OIML の pH 目盛りに関する国際勧告⁹⁾では, 銀-塩化銀電極の標準電極電位に Bates らの測定値を使った pH 値が載っているが, 本測定の場合, これを使えば pH は Bates らの値より 0.003~0.007 高い値となる.

以上のことから, pH 標準液の pH を 0.01 より良い精度で測定する場合には測定に用いる電極の標準電極電位を実測し, その値を用いて pH を求めることが必要であると結論される.

(1983 年 10 月, 第 29 回ポーラログラフイー及び電気分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) JIS Z 8802, pH 測定方法 (1984).
- 2) 壺中国雄: 環境と計測技術, **11**, 23 (1984).
- 3) OIML International Recommendation, No. 54, "pH Scale for Aqueous solutions", (1980).
- 4) R. G. Bates: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **66A**, 179 (1962).
- 5) R. G. Bates, E. A. Guggenheim: *Pure Appl. Chem.*, **1**, 163 (1960).
- 6) R. G. Bates, V. E. Bower: *J. Res. Natl. Bur.*

- Stand.*, **53**, 283 (1954).
- 7) 北野 寛, 内山英樹: 計量研究所報告, **32**, 1 (1983).
 - 8) G. J. Hills, D. J. G. Ives: *Nature* (London), **163**, 997 (1949).
 - 9) 中村 進, 札川紀子, 川瀬 晃: 分化, **28**, T39 (1979).
 - 10) G. G. Manov, R. G. Bates, W. J. Hamer, S. F. Acree: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1765 (1943).
 - 11) H. S. Harned, R. W. Ehlers: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2179 (1933).
 - 12) A. K. Covington: *Anal. Chim. Acta*, **127**, 1 (1981).

☆

Precise measurement of pH value of equimolal phosphate buffer solution. Hiroshi KITANO and Hideki UCHIYAMA (National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

The pH value of a equimolal phosphate buffer solution has been accurately measured using a pH cell composed of a hydrogen and silver-silver chloride electrode. Four pairs of hydrogen and Ag-AgCl electrodes were prepared by an electrolytic method,

and measurements of the electromotive force of the pH cell were repeated for each pair assembled in the cell. The pH cell was filled with buffer solutions KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 mixed with KCl at three different concentrations. The pH values of the buffer solution were calculated from the measured emf values in accordance with Bates-Guggenheim convention. In addition, the standard electrode potential (E°) of the Ag-AgCl electrode was precisely determined. The pH values obtained are 6.946 ± 0.006 , 6.864 ± 0.003 and 6.838 ± 0.003 , and the E° values also determined are 234.54 ± 0.14 mV, 222.76 ± 0.14 mV and 204.64 ± 0.13 mV, at 5, 25 and 50°C respectively. These pH values agree with those of Bates *et al.* within 0.005, but the E° value shows a relatively large difference of 0.42 mV from that of Bates *et al.* Consequently, it may be said that for the precise measurement of pH the E° value of each electrode must be measured to reduce the systematic error.

(Received August 28, 1986)

Keyword phrases

precision measurement of pH value; equimolal phosphate buffer solution; standard electrode potential of silver-silver chloride electrode.