

新しい定義に基づく pH測定

pH measurement using the Harned cell -pH values acceptable for the international society-

—国際的に認められうるpH値とするために—

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 主任研究員 中村 進
SUSUMU NAKAMURA

Senior Researcher, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

水素イオン活量指数と呼ばれるpHは、水溶液の性質を示す最も基本的な指標の1つである。従って、世界中どこで測っても、だれが測っても、いつも同一組成の水溶液ならば同一のpH値とならなければならないはずである。しかし、現実にはそうになっていない。これは、pHの定義によるところが大きい。

pHの定義は

$$pH = -\log a_H$$

と示される。ここで a_H は水素イオン活量である。しかし、この定義でのpH値は、物理的又は化学的方法では測定できない値である。従って、各国では、測定可能なpH値(実用pH値)としての定義を定め、その値に基づいてそ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の統一は取れていても、各国ごとには異なる実用pHのために、同一組成の水溶液でも各国ごとにpH値は異なっている。つまり、現在(2003年10月)、日本やアメリカ、イギリスなどでは各国ごとに実用pHの定義が異なるために、同一組成の水溶液でも、イギリスとアメリカ、あるいは、日本とアメリカでは、pH値は異なる結果となる。当然この状況では、国際貿易に多大の影響を及ぼすので、改善することとなった。1998年、CIPM(国際度量衡委員会)CCQM(物質質量諮問委員会)とIUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry:国際純正応

用化学連合)の各Electrochemical Analysis Working Group(電気化学分析WG)では、実用pH値はHarnedセルを用いた測定方法からのみ求められるということで合意した。そこで、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)でHarnedセルから求められるpH値及びその不確かさが同等であることを確認するために、国際比較を行うこととした(相互承認協定:Global MRA)。

2. 従来の日本国におけるpH測定

日本国においては、市販pH標準液におけるpH値の正確さとトレーサビリティをJCSS(Japan Calibration Service System)やJIS(Japanese Industrial Standard)で保ってきた。このpH値は、1980年のOIML(International Organization for Metrology Legal)勧告に基づき、特定水溶液の一定温度におけるpH値をいくつと定めたものであった。これらは、100%純度の試薬と水で、pHの測定方法が完璧であることを前提としている。また、これらのpH値は、1950~1970年にかけてNBS(旧NIST)のBatesらがHarnedセルを用いて測定したpH値をそのまま勧告のpH値としたものである。しかし、1980年勧告は、日本国以外にはほとんどの国がその勧告には従わなかったため、1996年OIMLは従来の勧告を破棄し、IUPACと全く同じ内容の勧告を出している。従って、現在のJCSS及びJISでのpHはどの国際規格ともつながっていないし、また、当然他の国のpH値とも一致しない。更に、JCSSやJISで得られるpH値が、国内ではHarnedセル法で確認されたpH値ではないので、1980

年OIML勧告のpH値であるとの確証も残念ながら得られていない。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は確かである。

3. 国際的に承認されうるpHの条件

日本国内で測定されたpH値が国際的に承認されうるpH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測定技術レベルが国際的に承認されていること。
 - ②標準研究所のpH値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測定方法が確立されていること。
- などが最低限必要である。

- ①については、日本国標準研究所(産業技術総合研究所)の技術レベルが国際的に承認されなければならない。国際比較(Key comparison)などで2004年中には承認が可能である(Appendix Cに記載)。その基礎データをこの原稿で述べる。
- ②については、従来日本国内ではJCSSによるpH測定用標準物質(pH標準液)として、10年以上に亘って一定のpH値を付け供給してきた。このpH値に対する絶対値の保証はHarnedセル法での測定を行ってないために残念ながら、そのpH値の再現性の良いことは、いままでのデータが証明している。そこで、この標準液に対してHarnedセル法を用いたpH測定でpH値を付ければそのまま認証標準物質となる可能性は大きい。現在、JCSSで供給されているpH標準液についてHarnedセルを用いてpH測定を行っており、この原稿が出版される時期には結果が出ているものと思われる。
- ③については、「JIS Z 8802 pH測定方法」において、pH測定方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認証された標準物質に対応した記載内容を変えれば対応は充分可能と考えられる。ただし、「JIS K 0400-12-10-00 水質—pHの測定(ISO 10523)」との整合性は必要である。

4. 測定に使用したHarnedセル及びシステム

測定に使用したHarnedセル(図1)とシステム(図2)を示した。Harnedセルは白金黒電極と銀/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、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、測定液中の水素ガスが飽和水蒸気で供給されるようにしている。また、測定システムは、高純度水素ガスを一定流量送付可能なガスフローシステム(4.0~10.0mL/min)、Harnedセルを一定温度(± 0.001 K)に保つ恒温水槽(Hart Scientific Co. Ltd)、水槽内の液温度は温度計(Hart Scientific 1502A、 0.001°C まで表示可能)、2つの電極からの起電力を $0.1\mu\text{V}$ まで測定可能な電位差計(Keithley 2182)、気圧測定のための気圧計(DPI 760)、及びこれらデータを5分ごとなど、任意時間ごとに取り込み可能なデータ処理システム(pH-R-4)からなる。

5. pH測定方法

300mL程度のガラス又はテフロン容器に入っている高純度水に対して、浮力補正を行った後、一定量のpH測定試薬と塩化ナトリウムを加え測定液(pH緩衝液)とする。この測定液をHarnedセル内に入れ、白金黒電極、銀/塩化銀電極をセットした後、水素ガスを一定流速でセル内に導入し、両電極から生じる起電力を測定する。

6. pH値の求め方

pH値の測定には、まず、起電力の安定性を確認した後、銀/塩化銀電極の標準電極電位(E^0)を測定する。次に、同一組成のpH緩衝液に異なる3水準濃度の塩化物イオンを加えた水溶液の起電力を測定する。塩化物イオン濃度0(ゼロ)に直線で外挿し p_a (Acid function)を求めた後、Debye-Huckel式で補正し、pH値を求める。

6.1 測定の安定性

(pH緩衝液を用いた場合の起電力変化)

測定の安定性を確認する結果の一例を図3に示した。この結果はりん酸塩pH緩衝液に 0.015 mol/kg NaCl を添加した試料溶液の起電力を $288.15\pm 0.001\text{ K}$ で測定したものである。4時間以上に亘って $\pm 0.02\text{ mV}$ 以内

の起電力を保っていることがわかる。なお、我々のpH測定システムでは、6セル同時に測定可能なものなので、6本の銀/塩化銀電極を同時に使用する。そこで、6本の銀/塩化銀電極間の起電力差を求めた結果、 ± 0.002 mVであった。

6.2 銀/塩化銀電極の標準電極電位(E^0)測定

Harnedセル内に濃度の確定した塩酸を入れ、

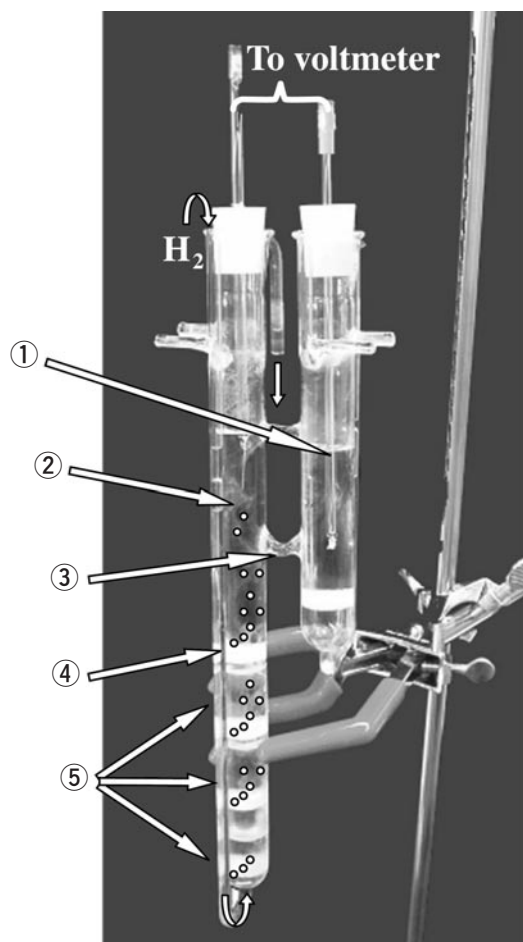


I

Iの電池を組み立てる。両電極間の起電力を読み取る。その起電力(E)、測定温度、室温、大気圧などを(1)式に代入し、標準電極電位(E^0)を求める。

$$E^0 = E + (RT \ln 10 / F) \lg(a_{H^+} a_{Cl^-} / m_0^2) + 0.5(RT \ln 10 / F) \lg(p_0 / p_{H_2}) \quad (1)$$

ここでR:gas constant,T:temperature,F:Faraday constant,a:ion activity,p:pressureである。表1に標準電極電位を示した。NISTやPTBの値と良い一致を示した。



- ① Reference silver-silver chloride electrode
- ② Hydrogen electrode: platinum plate coated by Pt (Pd) black
- ③ Capillary tube between the compartments of electrodes
- ④ Four fritted glass disk (porosity G1)
- ⑤ Three presaturators to humidify and thermostat a hydrogen gas

図1 Harned cell

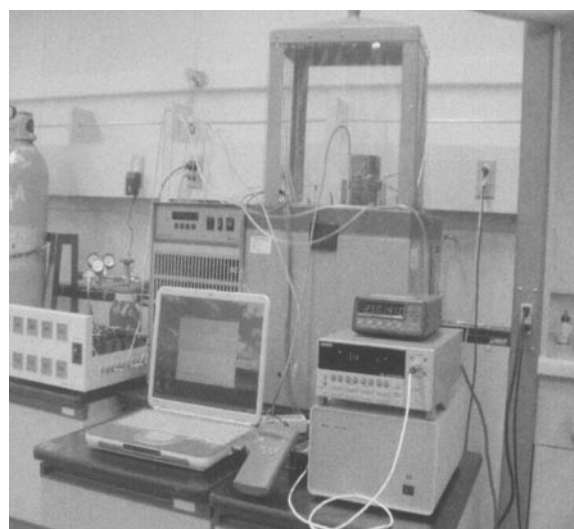
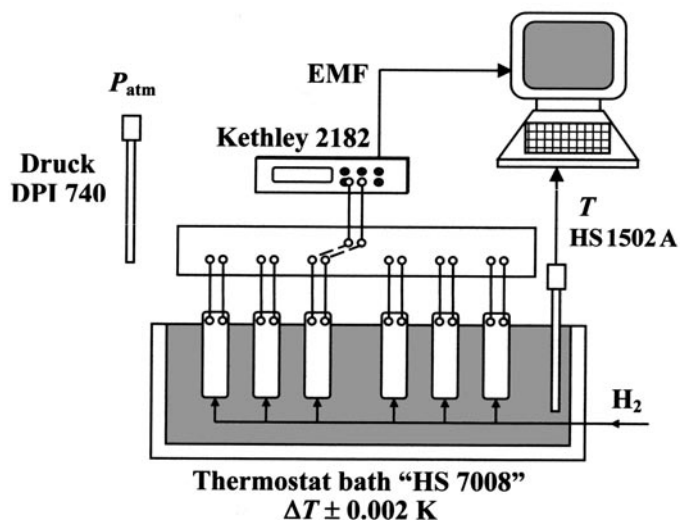


図2 Photo and schematic presentation of measuring

6.3 pa(Acid function)の求め方

Harnedセル内に塩化ナトリウムを添加したpH緩衝液 [pH(S)]を入れ、



IIの電池を組み立て、両電極間の起電力を読み取る。その起電力(E)、6.2で求めた銀/塩化銀電極の標準電極電位(E^0)、測定温度、室温、大気圧などを(2)式に代入し、paを求める。このとき、pH緩衝液の組成が同一で、異なる3水準濃度の塩化ナトリウム添加量(0.005

~0.02 mol/kg)でpaを求める。

$$pa = -\lg(a_{H^+} \gamma_{Cl^-} / m_0) \\ = (E - E^0)F / (RT \ln 10 / F) + \lg(m_{Cl^-} / m_0) + 0.5(p_0 / p_{H_2}) \quad (2)$$

6.4 塩素イオン濃度0(ゼロ)でのpaの求め方

6.3の結果に対してpaを縦軸、塩化物イオン濃度を横軸に取り、塩化物イオン濃度を0に直線で外挿したpa値を求める。その一例を図4に示した。

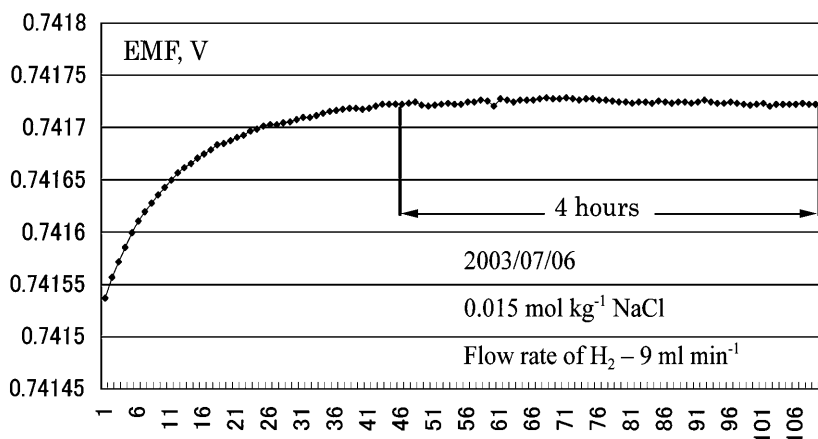


図3 Typical curve of the EMF of AIST Harned cell during saturation of the hydrogen electrode

表1 Definition of standard potentials E^0 of reference Ag/AgCl electrodes

* R.G. Bates, V.E. Bower//J. Res. NBS, 53, 283 (1954)

$t, ^\circ\text{C}$	E^0 (AIST), mV	E^0 (NBS)*, mV	ΔpH
15.000	228.593 ± 0.027	228.57	0.0004
25.000	222.477 ± 0.027	222.34	0.0023
37.000	214.416 ± 0.027	214.22	0.0033

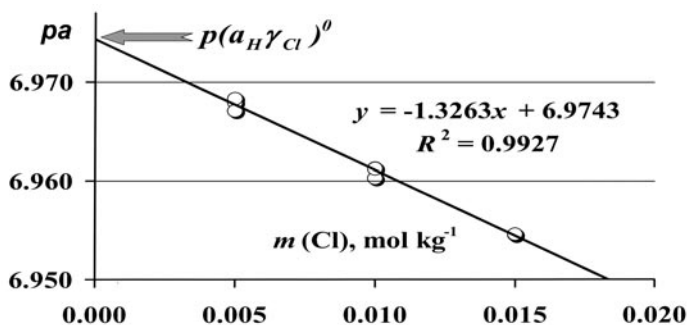


図4 Extrapolation of pa to zero chloride molality

6.5 pH値の求め方

(3) 式のDebye-Huckel拡散方程式より、塩化物イオンの活量係数を求める。

$$\lg \gamma_{Cl^-} = -A\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I}) \quad (3)$$

ここで、 γ : activity coefficient, I : ionic strength, A : Debye-Huckel limiting slope とする。

(4) 式よりpH値を求める。

$$pH = pa_{mCl \rightarrow 0} + \lg \gamma_{Cl^-} \quad (4)$$

7. CCQM Electrochemical Analysis Working Groupでの合意^{1,2)}によるpH値の不確かさ

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 mol/kg) での不確かさと塩化物イオン濃度0での不確かさの和[(5)式]で表される。

$$u(pa_0) = \sqrt{u^2(pa_{m=0.005}) + u^2(\text{intercept})} \quad (5)$$

7.1 最小塩化物イオン濃度 (0.005 mol/kg) での不確かさ

最小塩化物イオン濃度 (0.005 mol/kg) での不確かさは、塩酸の濃度の不確かさ(u_1)、Iの電池での起電力の不確かさ(u_{2-1})、IIの電池での測定不確かさ(u_3)、温度(u_4)及び気圧の不確かさ(u_5)から成る。

$$u(pa_{m=0.005}) = \sqrt{u_1^2 + u_{2-1}^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2}$$

ここで、Iの電池での起電力の不確かさ(u_{2-1})は、塩酸の

濃度の不確かさ(u_1)、Iの電池の測定不確かさ(u_2)、温度(u_3)及び気圧の不確かさ(u_4)から成る。

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

7.2 塩化物イオン濃度0での不確かさ

[u(intercept)]

塩化物イオン濃度0での不確かさは、直線外挿時に得られた直線の不確かさとそのとき用いた塩化物イオン濃度の不確かさの積である。

直線の不確かさ(SR)は

$$SR = \sqrt{\sum \frac{\{Y_i - (a + bm_{Cl})\}^2}{N - 1}}$$

で、塩化物イオン濃度0での不確かさ[u(intercept)]は以下の式より求まる。

$$u(\text{intercept}) = SR \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{m}_{Cl}^2}{\sum_{i=1}^N (m_{Cl(i)} - \bar{m}_{Cl})^2}}$$

ここで、 N は測定数である。

8. PTB (Physikalische-Technische Bundesanstalt, Germany) pH緩衝試薬によるpH測定

PTB試薬を用いて、pH測定システムの評価を行った。その結果、表2に示したように、国際的に評価されうるHarnedセルによるpH測定システムが構築され、このシステムでのpH値及びその不確かさが、PTBで求めたpH値及び不確かさと一致した。

表2 Comparison of the primary methods for pH measurement of the NMIJ/AIST and the PTB**
 **National Metrological Institute of Germany (Physikalisch Technische Bundesanstalt)

Phosphate 0.025 mol/kg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025 \text{ mol/kg } \text{KH}_2\text{PO}_4$			Phthalate 0.05 mol/kg $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$		
$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}(\text{AIST})$	$\text{pH}(\text{PTB})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}(\text{AIST})$	$\text{pH}(\text{PTB})$
15.000	$6.899_7 \pm 0.002_2$	6.900 ± 0.002	15.000	$3.999_4 \pm 0.002_2$	4.001 ± 0.003
25.000	$6.865_4 \pm 0.002_2$	6.865 ± 0.002	25.000	$4.007_2 \pm 0.002_4$	4.008 ± 0.003
37.000	$6.840_7 \pm 0.002_4$	6.841 ± 0.002	37.000	$4.026_7 \pm 0.003_8$	4.028 ± 0.003

Tetraoxalate 0.05 mol/kg $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			Tetraborate 0.01 mol/kg $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		
$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}(\text{AIST})$	$\text{pH}(\text{PTB})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}(\text{AIST})$	$\text{pH}(\text{PTB})$
15.000	$1.672_6 \pm 0.002_2$	1.670 ± 0.003	15.000	$9.276_5 \pm 0.002_8$	9.277 ± 0.003
25.000	$1.680_6 \pm 0.001_8$	1.677 ± 0.003	25.000	$9.184_3 \pm 0.003_3$	9.184 ± 0.003
37.000	$1.692_6 \pm 0.002_0$	1.692 ± 0.003	37.000	$9.093_1 \pm 0.004_8$	9.095 ± 0.003

9. 最後に

以上のように、国際的な定義であるHarnedセルによるpH測定システムを構築し、それによる測定技術を確立した。2003年10月に、我々の提出したpH測定データをきっかけに炭酸塩pH緩衝液の測定方法をめぐって国際会議(CIPM CCQM Electrochemical Analysis WG)で議論が始まり、まだ収集されていない。多分、この新しい定義に基づくpH測定システムが国際的に発動するのは、早くても2005年と考えられる。日本国は1960年にメートル条約を批准しており、CIPMの勧告には従う義務があり、今後、我々の研究所がpH値を保証した認証標準物質をJCSSなどの方法で配布する予定である。皆様には、この認証標準物質を安心してご使用されるよう切にお願いする次第である。

参考文献

1. Final report for CCQM K-9: pH determination on two phosphate buffers by Harned cell measurements; Petra Spitzer¹, pilot laboratory, Michal Mariassy⁹, Kenneth W. Pratt¹⁰, Xiu Hongyu², Chen Dazhou², Men Fanmin², Hans Bjarne Kristensen³, Bettina Hjelm³, Pia Micheelsen Rol³, Susumu Nakamura⁴, Myungsoo Kim⁵, Maritza Torres⁶, Wladyslaw Kozlowski⁷, Oleg V. Karpov⁸, N. Zdorikov⁸, Elena Seyku⁸, Igor Maximov⁶, Leos Vyskočil⁹, Ines Schmidt¹, Ralf Eberhardt¹
2. Draft B report for CCQM K-17: pH determination on a phthalate buffer by Harned cell measurements; Petra Spitzer¹, pilot laboratory, Xiu Hongyu², Chen Dazhou², Men Fanmin², Hans Bjarne Kristensen³, Bettina Hjelm³, Susumu Nakamura⁴, Euijin Hwang⁵, Hwashim Lee⁵, Esther Castro⁶, Marcela Monroy Mendoza⁶, Wladyslaw Kozlowski⁷, Joanna Wyszynska⁷, A. Mateuszuk⁷, Monika Pawlina⁷, Oleg V. Karpov⁸, Nicolaj Zdorikov⁸, Elena Seyku⁸, Igor Maximov⁸, Leos Vyskočil⁹, Michal Máriássy⁹, Kenneth W. Pratt¹⁰, Alena Vöspelova¹¹, Janine Giera¹, Ralf Eberhardt¹

¹ PTB (DE), ² NRCCRM (CN), ³ DPL (DK), ⁴ AIST (JP), ⁵ KRISS (KR), ⁶ CENAM (MX), ⁷ GUM (PL), ⁸ VNIIFTRI (RU), ⁹ SMU (SK), ¹⁰ NIST (US), ¹¹ CMI (CZ)