

pH メーターの原理と正しい操作法

1. pH 計 (pH メーター+電極) の仕組み

① ガラス電極

ガラス薄膜の内外で pH に応じた電位差を発生 (→2 節参照)

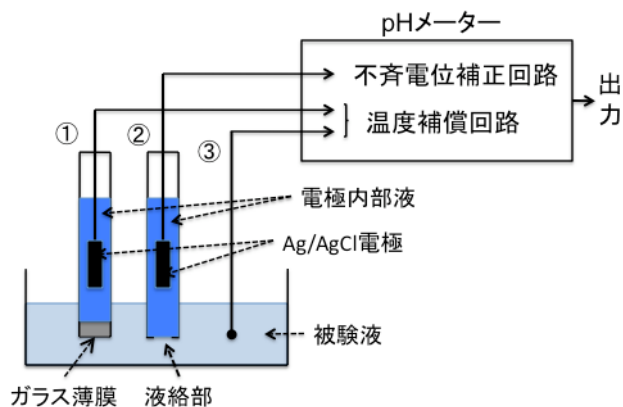
② 比較電極

「液絡部 (diaphragm)」を介して電極内部液と被験液が接触し、溶液のイオン組成に応じた「液間電位」を発生する。この液間電位を小さくするため、電極内部液に通常は KCl が用いられる。

液絡部が詰まると内外の液が交換できなくなり、正確な pH が測れなくなるので、測定後は液絡部を十分に洗うこと！

液絡部においては、常に電極内部液から被験液の方へ流れが生じるように、電極液注入口を開けて圧力差をかけた状態で測定する。

③ 温度補償電極 (温度センサー)



現在は①～③を1本にまとめた**複合電極**が通常用いられる。

2. pH の測定原理

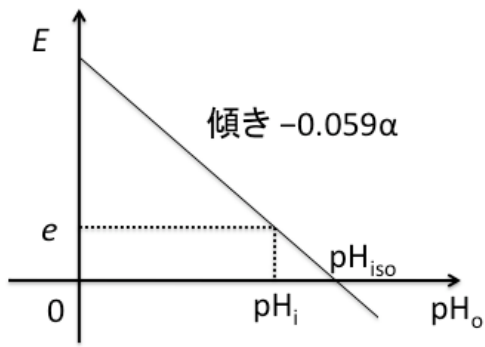
Nernst の式 $E = E^{i0} + \frac{RT}{zF} \ln a_x$ より、ガラス薄膜内外に発生する電位差 E (V) は、

$$E = \frac{\alpha 2.303RT}{F} (\text{pH}_i - \text{pH}_o) + e$$

$$= 0.059\alpha (\text{pH}_i - \text{pH}_o) + e$$

ガラスの特性上、高アルカリ条件下 (pH 12 以上) では、ガラスが溶け出すので正確な pH 測定が困難となる。

となる。 pH_i 、 pH_o はそれぞれ膜の内側 (電極内部液) と外側 (被験液) の pH で、通常 $\text{pH}_i \doteq 7$ 。理想的な電極では $\alpha = 1$ 、 $e = 0$ となるが、通常は α 、 e は有意な値をとり、各々「感度」、「不斉電位」と呼ばれる (感度は%で表すこともある)。



理想的には、 $pH_{iso} = pH_i$, (傾き) $= -59 \text{ mV} / \text{pH}$ となる。

pH 既知の被験液を何点か測定して検量線を求めるのが較正の目的

- ・最低 2 点必要 (α , e を求めるため)
- ・2 点較正の場合は、補外ではなく補間により求める (較正による誤差を小さくするため)