

HORIBA

Scientific

やさしいpH 水質の話



Beyond Water with You

やさしい水質の話から応用編まで

水質に関するさまざまなお役立ち情報が満載!

CODE : I2003518000-3200532406-GZ0000343602



はじめに

本書「やさしいpH・水質の話」は、pHや導電率など、液体の性質を示す指標を測定している方、あるいはこれから学ばれる方のために、水質のやさしい話から実際の測定を行う上での手順やコツまでわかりやすく解説することを目的に、ウェブサイトにて随時情報を更新してきた内容を冊子化したものです。

1950(昭和25)年、国産初のガラス電極式pHメータを開発した堀場製作所は、今年60周年を迎えました。

60周年を迎えた今日でも、pHや水質測定はあらゆる分野に重要性を増しています。

現在では、pHメータや水質計は小型で手軽に使えるものが多くなりましたが、原理や基礎を学ぼうと思っても一般の人のためにやさしく書かれた書物はほとんどなく、大学や研究者向けに書かれた教科書はたくさん出版されてはいますが、これらの教科書を読みこなすには、かなりの基礎知識と労力が必要です。本書では、初心者から上級者まで、より正しくpHや水質測定について学ぶために、「pH」、「ORP」、「導電率」、「イオン」、「塩分」、「溶存酸素」の各指標について「入門編」「基礎編」「応用編」に分けて解説します。

pHメータ第1号の発売以来、常にマーケットを牽引してきた当社ならではの知識や思いも本書に詰め込みました。

これからpHや導電率など、液体の性質を示す指標を学ばれる皆様の入門書として、本書を役立てていただければ幸いです。

2013年7月

H₂O永遠に!!

地球上に生命が誕生して以来今日まで、生命と水の一体感が失われたことはない、当然のことで、水がない限り生命の存在はないからだ。

このような大きな大きな存在の水は、その成り初めは、水素原子2個と酸素原子1個からの成り立ちである。しかし、この単純なH₂Oが全く異なった四つの顔を持ち、その四つの顔がそれぞれ我々生物に大きな影響力を持っている。

その1は、液体としての水、その2は固体(氷)としての水、その3は気体(水蒸気)としての水、そしてその4は、王水をも凌ぐ超臨界水。そのような水とのかかわり合いでHORIBAは誕生した。

そして今まで水と共に成長し、今後もHORIBAの続く限り水と離れることはない。

さらに21世紀に水をどのようにとらえるか、全てはこの冊子を手を取ったあなたの水に対する価値観によって決定される。

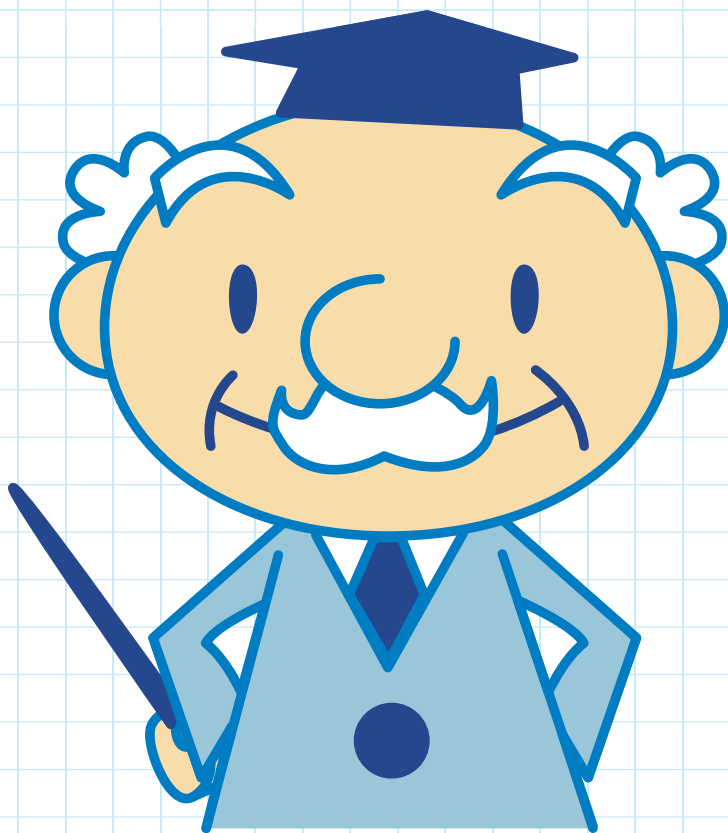
私の楽しみがまた一つ増えたようだ!



<略歴>

- 1924年京都生まれ。
- 1945年京大工学部理化学部在学中に堀場無線研究所を創業。ガラス電極式pHメーターを日本で初めて開発。
- 1953年株式会社堀場製作所を設立し、代表取締役社長に就任。
- 1961年医学博士号を取得。
- 2003年若手研究者を支援する「堀場雅夫賞」創設。
- 2006年分析化学最高の賞であるピツコン・ヘリテージ・アワードを欧米人以外で初受賞。

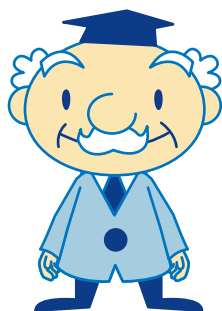
やさしいpH 水質の話



第1章 やさしい pH の話

世の中には、pH について書かれた書物はたくさんあります。しかし、どれも難しい理論や研究について書かれたものばかりで、一般向けに書かれた pH の書物はほとんどないと言ってもよいのではないのでしょうか。

この「やさしい pH の話」では、「pH とは何なのか」、「pH が私たちの生活とどのように関わっているのか」を、実際に pH の測定をされる方に向けてわかりやすく説明します。



- 1 pH とは
- 2 pH 値のいろいろ
- 3 pH おもしろ話
- 4 いろいろな分野での pH 測定
- 5 pH 測定の方法

1 pHとは

「pH」は水溶液の性質を知るために必要な単位です。

「pH」とは、水溶液の性質をあらわすひとつの単位です。ちょうど長さをあらわすのに「m」（メートル）という単位があるように、水溶液の性質を知るために必要な単位なのです。では、pHは水溶液のどのような性質をあらわす単位なのでしょう。

酸性とアルカリ性

レモンのしぼり汁をなめてみると「すっぱい」味がします。また、石けん水はヌルヌルしてなめると少し「にがい」味がするはず。このレモンのしぼり汁に青色リトマス試験紙を浸すと試験紙は赤色になり、石けん水に赤色試験紙を浸すと青色になります。試験紙が赤くなったレモンのしぼり汁は酸性、青くなった石けん水はアルカリ性です。つまり、pHとはこのような水溶液の性質（酸性・アルカリ性の程度）をあらわす単位なのです。

下の図をご覧ください。中性はpH7、これより低い方を酸性、高い方をアルカリ性と呼びます。

レモンの絞り汁

石けん水

酸性

中性

アルカリ性

pH0

pH7

pH14

- すっぱい
- 青色リトマス紙を赤く変える
- 鉄、スズ、亜鉛などの金属と反応して水素を出す

- ヌルヌルして苦い
- 赤色リトマス紙を青く変える
- 炭酸ガスをよく吸収する

2

pH 値のいろいろ

水



飲み物



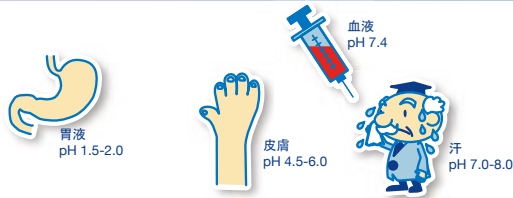
食べ物



生活用品



体



pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

注) 市販の商品を購入し、掘場製作所で測定した結果の一例を示しています。

3 pH おもしろ話

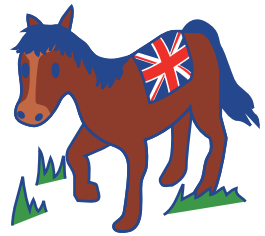
胃が胃を食べる？

たまには焼肉でグッと一杯、いいですね。ところで、胃は焼肉に使われる牛や羊の肉を消化するのに、なぜ自分を消化しないのでしょうか。人間の胃からは塩酸やペプシンという酵素が分泌され、胃に入ってきたタンパク質を分解、消化します。しかし、胃には障壁という細胞の壁があり、これが塩酸やペプシンから胃を守っているというわけです。胃液は普通pH値が2くらいですが、このpH値があまりに低い（強酸性）と胃壁に障害が起きます。つまり、自分で自分を食するということが起きます。胃の健康と胃液のpHにはこんな関係があるのです。

馬は草で走る

「馬は草で走る」——本場イギリスのことわざにもあるように、優秀なサラブレッドを育てるには良質の牧草が必要です。

日本の土壌はpH4.2～5.5の酸性です。pH6.5～7のイギリスの土壌と比べるとカルシウム、リン酸、マグネシウムの含有量がぐっと少なく、そのような土壌では馬の骨格を丈夫にするよい牧草が育ちにくいそうです。そこで、苦土石灰や炭酸カルシウムを与えるなど、土壌の酸性を弱める努力が続けられています。

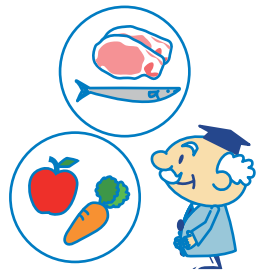


健康に賛成！ アルカリ性！！

近頃では、自分の健康に対する関心が非常に高まっています。にんにく、高麗ニンジン、サプリメント…と、健康食品も花盛りです。

ところで、間違えやすいのが「酸性食品、アルカリ性食品」という言葉。この酸性、アルカリ性というのは食品自体のpHではなく、体内に吸収されたときのpHのことを示しています。

たとえば、レモン自体は酸性ですがアルカリ性食品です。人間のからだは、弱アルカリに保たれているときが健康な状態です。そのため、肉や魚など酸性食品ばかりでなく、野菜や果物などアルカリ性食品も食べなくてはならないのです。



都会の雨は、すっぱい？！

わが国では、近年大気環境汚染はかなり改善されていますが、過去には、雨が降ると目がチカチカしたり、銅像がさびたり、といったことがよく起きていました。犯人は酸性雨。工場排ガスや自動車排ガスに含まれている SO_2 や NO_x が硫酸や硝酸になり、雨を酸性にするのです。空気のきれいな田園地帯に降る雨のpHは6程度でごく弱い酸性ですが、都会では降りはじめの雨がときにはpHが4近くにもなったことがあるそうです。



酸性雨

“酸性雨”——この言葉は今ではすっかり市民権を得て、ほとんどの方がご存じだと思います。

しかし、言葉は知っているが内容はわからないという方がほとんどというも現状でしょう。

酸性雨の定義はあまりはっきりはしていませんが、一般的に①大気中の CO_2 が雨に溶け込んで弱酸性を示すpH値が5.5～5.6であり、②炭酸以外の物質の吸収によりpH値がそれ以下になる降水を酸性雨と呼んでいます。

それでは、どのようにして雨が酸性雨となるかをお話ししましょう。

雨はもともと川や海の水が蒸発し、雲となつてふたたび地上に降るので、いわば蒸留水であり、中性 (pH7) で導電率も純水に近いものです。しかし、大気が二酸化硫黄 (SO_2) や窒素酸化物 (NO_x) で汚染されていると、地上に降る前にオゾン (O_3) や過酸化水素 (H_2O_2) との酸化反応などにより硫酸 (H_2SO_4) や硝酸 (HNO_3) となります。これらが雨の中に含まれ、酸性雨となり地上に降ってくるのです。

一方、pH 値だけではその雨の中に含まれる汚染成分の量がわかりません。pH5 で導電率 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の酸性雨もあれば、pH5 で導電率 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の酸性雨もあります。当然、100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の酸性雨の方が汚染されています。また、導電率が 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 前後の汚染成分の少ない雨の場合、pH 測定は安定しにくく雨以外の影響で pH5 前後を示す場合もあります。

このため、環境モニタリングの研究機関などでは、酸性雨の測定にはまず導電率測定を行い、雨の汚染程度を確認して pH 測定をしています。日本では、1973 年に皮膚や目の痛みを訴えた事件が発生し、特に霧雨などの弱い降雨時によく発生しました。

一方、ヨーロッパや北米を中心に森林の大規模な枯死と酸性雨の関係がクローズアップされ、現在でも地球規模での酸性雨の慢性的な影響についての調査が続けられています。

アジサイの花は、リトマス紙？

白、青、ピンク…アジサイの花の色が変わることはよく知られていますが、それがアジサイの生育する土壌のpHと関連があることをご存じですか？普通、pH4.5~5の酸性土壌では青色が強く、酸性が弱くなるにつれて赤味を帯びてくるのだそうです。リトマス紙とは赤、青がちょうど逆になりますが、いわば「梅雨に咲くリトマス紙」といったところ!？
そういえば、アジサイの花ってどことなくリトマス紙に似ていますね。



ピーエッチか、ペーハーか？

「pH」は、最初の発見者がデンマーク人であり、近代化学がヨーロッパで発展したことなどから「ペーハー」という読み方が多くなされていましたが、昭和32年（1957年）pHの日本工業規格（JIS）化のときに、読み方が「ピーエッチ」に統一されました。

そのため正式には「ピーエッチ」と読みますが、現在でも

「ペーハー」「ピーエッチ」のどちらの読み方も一般的に使われています。



4

いろいろな分野での pH 測定

農水産分野



農・畜産分野

植物の生育とpHとは密接な関係があり、植物にはそれぞれにその生育に適したpHがあります。農業関係では、農作物の増産、育成管理に土壌、農業用水などのpH測定が重要になっています。

また、最近盛んに行われている水耕栽培でも、培養液の pH 測定は不可欠です。畜産関係では、畜産研究所などにおいて家畜の血液や飼料の pH を測定し、家畜の健康や成長との関係を研究しています。その他、人工受精の研究のために精液の pH 測定をしたり、食肉や鶏卵の新鮮度テストにも pH 測定が行われています。

| 土壌 pH | 普通作物 | 野菜 | 果樹 | 植木・花木 | 草花 | 牧草 |
|-----------------|------------|------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| ～5.0 | | | ブルーベリー | ツツジ シャクナゲ アカマツ | アザレア | |
| 5.0 ～ 6.0 | イネ ソバ | ジャガイモ サツマイモ ニンニク | カキ クリ | ケヤキ スギ ヒノキ | パンジー キキョウ ケイトウ | ライムギ |
| 6.0 ～ 6.5 | アズキ コムギ | ニンジン キャベツ キュウリ | ミカン リンゴ キウイフルーツ | ハナミズキ | アサガオ カーネーション シクラメン | クローバー ヒエ |
| 6.5 ～ 7.0 | オオムギ | トマト ホウレンソウ ゴボウ | ブドウ イチジク | フジ | チューリップ ヒマワリ マーガレット | アルファルファ |
| 7.0～ | ビート | | | | | |

※土壌のpHは一定量の土を採取し、一定量の純水または塩化カリウム溶液を加え、その上澄みのpHを測定します。

【参考文献】 ■ 奈良県平成21年3月農作物の施肥基準改訂版



水産

pHは水棲動植物の生活に大きな影響を持っており、漁場や、海苔、真珠、ハマチ、ウナギなど養殖漁場の水質測定の重要な測定項目になっています。特に、養殖漁場の選定のひとつの目安として、また漁場や養殖魚などに何らかの異変があった場合にも、まずpH測定が行われます。その他、中央市場などにおいては、各漁場から届けられた魚の新鮮度チェックのためにpH測定が行われています。

飲食品、医薬品、化粧品、医療分野



食品・醸造

さまざまな食品の中で最もpH測定が重要なのは、パン、酒、ビール、醤油、味噌、チーズおよび乳酸飲料など酵素作用を利用して製造する食品群です。と言うのは、酵素の働きは反応溶液のpHに影響され、それぞれ一定のpHにおいて最も効率よく発酵が行われるからです。

一般の食品の場合、pH測定は「味」と「安全性」に関連して行われます。

食品にはそれぞれに最も望ましいpH値があり、そのpH値より異常に高くなったり、低くなったりすると、風味が損なわれるだけでなく、異物の混入など安全性に問題があることも予想されるのです。各食品メーカーにおいて、おいしくて均一な品質の食品を作るためにpH測定が行われています。



医薬・化粧品

医薬・化粧品では、その製造工程で化学反応のチェックにpH測定をしています。溶液のpH値によって反応速度が変わりますし、pH値を知ることによって反応の終点もわかります。たとえば、ペニシリンなどの抗生物質やビタミンの製造では、発酵工程でpHを管理して高い収率と無菌性を維持しています。

また、医薬・化粧品は体内に取り入れたり肌に塗ったりするため、なにより厳しい品質管理が必要です。

化粧品では、肌と化粧品のpHに大きな差があれば皮膚障害の原因になります。また医薬品では、pHに異常があれば「薬も毒に変化」ということが予想されます。

具体的には「日本薬局方」でpH測定に関する試験法（たとえば胃腸薬のpH試験方法）が規定されています。



医療機関

医療機関においては、試薬の調整にpH測定が行われています。医療研究、健康診断、または治療の目安として、血液、胃液、尿など体液のpH測定も行われています。また、歯科大学の研究室においては、虫歯の研究にpH測定が行われています。食後5分経つと口の中のpH値が下がりはじめ、pH5.2以下になると歯を溶かしはじめることがわかっています。

胃の中の電極

アクティブな状態にある胃液のpH測定には、超小型の消化器用複合pH電極が使用されます。



体液のpHのいろいろ

| | |
|---------|------------------|
| 血液（健康人） | 7.40 (7.36~7.44) |
| 脳脊髄液 | 7.32 |
| 胃液 | 1.5~8.5 |
| 胆汁 | 8.6~8.8 |
| 唾液 | 7.46 (7.2~7.6) |
| 精液 | 7.4 (7.1~7.6) |
| 汗 | 3.8~6.5 |
| 尿 | 4~7.8 |

【引用文献】■ 電解質異常<内科 MOOK No.27. 1985 編集企画 堀川昭三>
pH調節系、116P、(1985年) 著者：諏訪邦夫

血液のpH値（以下、血液pHと記す）の重要性については、ある映画でわかりやすく示された例があります。

ジュラシックパークなどで有名なアメリカ人作家、Michael Crichton（マイケル・クライトン）の出世作『アンドロメダ病原体（The Andromeda Strain）』（1969年発売SF小説、1971年映画化）は、回収した人工衛星から持ち込まれた未知の病原体が人間の血液pHの正常値内（pH7.40前後の狭いpH範囲）で増殖し、人々を死亡させるという設定の映画です。ただし、泣き続ける赤ん坊（過換気の状態でのCO₂の過剰排出により、血液pHが正常値よりアルカリ性側になる「アルカローシス」の状態にある）と飲んだくれの老人（アルコールの過剰摂取により、血液pHが酸性側となる「アシドーシス」の状態にある）が生き残りました。血液pHの狭い正常値範囲をうまく取り込んだサイエンスフィクションです。

工業分野



pH測定は、物質の化学的性質を解き明かしたり、化学反応を管理するための第一歩として大変重要です。現在、化学工業をはじめ水を扱うほとんどの工業、そして公共機関、農林水産関係、さらに生物医学方面まで、実に幅広い分野においてpH測定が行われています。

では、実際にどのような分野において、どのような目的でpH測定が行われているのでしょうか。



繊維・染色

合成繊維の研究・開発においては、汗などの外的な要因に対する耐久テストの際、pH測定が必要です。繊維が傷みやすかったり、切れやすかったりしては困るからです。また、染色の工程においてもpH測定は欠かせません。染浴のpHによって染色の仕上げやスピードが違ってくるのです。染色工場においては、染浴のpHは自動的に調整されています。その他、染料の変色テストでも人工汗の調合にpH測定が行われています。



紙・パルプ

製紙・パルプ工業は、他のどの工業よりもその製造工程内で、多くのpH連続測定が行われています。紙料の蒸解、漂白、調合、抄造などの工程において、pH値を管理することで薬品の消費量を少なくし、機器の腐食を防止しています。

また、紙そのもののpHは耐久性や乾燥速度に関係しており、品質チェックのひとつの目安となっています。



化学

化学反応の管理にpH測定は不可欠ですから、プラスチックや肥料をはじめ、半導体などの電子工学材料、セメント、ガラスなどすべての化学製品の製造工程において、pH測定が行われていると言っても過言ではありません。目的の反応だけをすすめ、不必要な反応を防止するためには、水溶液のpHの選び方が重要なのです。

たとえば、プラスチックでは、重合、縮合などいわゆる高分子化の工程においてpH管理が行われています。窒素肥料、カリ肥料、リン酸肥料などの化学肥料を効率よく製造するためにもpH管理が行われています。また、セメントではケイ酸塩の混合工程において、ガラスでは配合工程においてpH測定が重要です。さらに、ガラスは研磨剤のpHによって透明度などの仕上がりが変わってきます。



石油精製

石油精製では、石油から硫黄分を取り除く脱硫工程などにおいて、pH測定が行われています。バイオエタノールのpH測定についても日本工業規格(JIS)化されています。(JIS名：燃料用エタノール JIS K 2190 2011年制定)



金属・鉱業

金属は、それぞれ特定のpHの溶液に溶けやすいという性質を持っています。粗鉱石から金属を採取する場合、また金属精錬する場合、この性質を利用して不必要な金属を溶かさずに必要な金属だけを取り出すために、溶解液のpH調整が行われます。たとえば、銅と亜鉛の混合金属を酸性の電解液に入れ電気分解すると、銅だけが陰極に析出します。



電気・電気化学

この分野では、メッキ、金属表面処理、電池製造などにおいて pH 測定が行われています。

メッキでは、メッキ液の pH 管理が仕上がりに大きく関係しています。特に、酸性メッキ液では pH 管理をおこたると美しい色や光沢が出ず、メッキがはがれやすくなります。鍋などに施されているアルマイトはアルミニウムの表面を処理したのですが、このアルマイト加工でも表面処理液の pH 管理が重要です。

また、塗装のための表面処理でも表面処理液の pH が塗装の仕上げを決定する大きな要素です。

電気分野では、電池の内部液の pH 測定が挙げられます。電池の内部液の pH 値が変化すると電池の寿命に影響を与えるため、pH 管理が行われています。



印刷

印刷分野の中でも、最も多く使われている「オフセット印刷」において、湿し水管理は非常に多くの要因があり複雑となっています。

中でもpHの調整は、印刷インキの乾燥状態や印刷画像の色調、鮮明度に大きく影響するため、重要な項目のひとつとなっています。

環境、その他の分野



環境計測

日本では1960年代、70年代に工場排水などによる水質汚濁が問題になり、その後すべての工場で厳しい排水管理が行われています。

現在では、各地方自治体が独自の水質基準を定めて規制を行っていますが、pHはこれら水質基準の重要な測定項目になっています。

pHは特定の汚染度を示すものではありませんが、水棲生物の生活などに密接な関連があり、異常なpH変化の結果として塩類化合物などの沈殿が起こり、水が濁るのです。

また、各工場では排水の水質規準を守るために廃水処理を行わなければなりません、この工程でも pH 測定は重要です。たとえば、メッキ工場では廃液中のシアンやクロムを処理する場合、処理液の pH が処理効率を大きく左右します。



電力・ガス

火力発電所の大型ボイラをはじめ、すべてのボイラでは給水システムの腐食防止のために給水の pH が 8 以上のアルカリ性に保たれています。また、ボイラ水も腐食防止のためにアルカリに保たれていますが、あまりアルカリに傾くと苛性脆化（かせいぜいか）といってカルシウム分がボイラに付着する現象が起こります。したがって、火力発電所の慣流ボイラの pH は 9.4 くらいに保たれています。また、原子力発電所の BWR 一次水、PWR 一次水・二次水もその pH に注意が払われています。

高性能・高効率のボイラが普及している今日、ボイラの水に対する要求が厳しくなっており、ボイラ給水・ボイラ水の pH 管理は、電力分野だけでなくあらゆる分野で行われています。

ガス分野では、ガスのカロリーを上げるためのガス混合工程で、タンク、パイプなどの腐食防止のために液化ガス中の水分の pH 管理が行われています。



上下水道

浄水場では、河川や湖から取り入れた水を塩素殺菌したり、凝集剤を加え沈澱ろ過したりしますが、このとき塩素や凝集剤に適した水質になるようにpHを管理しています。もちろん、各家庭や工場へはこの水にアルカリを加えて中性^{*}にし、飲み水や工業用水に適した水として供給しています。また、下水処理場では水処理の各工程、処理後の放流時にpH測定を行うほか、活性汚泥法の汚泥のpH調整（バクテリアの働きに適したpH）や界面活性剤による泡の発生の処理などにpH測定が行われています。

* 上水の場合は、日本の水道法によりpH5.8～8.6の基準値が定められています。



その他

●警察の鑑識

犯罪現場での血痕の検知方法として有名なルミノール反応。ルミノール反応は、化学発光（Chemiluminescence：CL）の一種ですが、一般に化学発光反応はpHにより発光波長が変化します。血痕検知のルミノール反応は、強アルカリ性下（ルミノールを水酸化ナトリウムを溶かした液に入れ、これと過酸化水素水を混合する）で行われ、血痕が存在するとそれに含まれるヘム鉄の作用でルミノールが強い青色発光を起こします。

●百貨店の商品試験室・消費者センター

消費者が安心して商品を買ひ、使ったり食べたりできるように、百貨店の商品試験室や消費者センターでは、商品の品質チェックを行なっています。そのうち、衣料品の染色堅ろう度テストや食品の新鮮度テストではpH測定が行われています。

●植物生理学

植物生理学の分野でもpH測定は不可欠です。たとえば、品種改良の実験や花色変化の研究などでpH測定が行われています。

●美容院

流行のヘアデザイン。その美しいウェーブ効果を出すのがコールドウェーブ液です。美容院では、髪質やウェーブの種類によってコールド液のpH調整を行なっています。

●ゴルフ場

芝が生えそろうた目の覚めるようなグリーン。こんなゴルフ場でこそナイスプレーが期待できます。芝をベストの状態に保つために、グリーンキーパーは土壌のpH測定を行い、必要な手入れを施しています。

●現像所

皮膚の色、鮮やかな花びらの赤、空の青…こうした色を的確に再現するためには、現像液の調整が重要な仕事。たとえば、ネガカラーの場合は数ある現像工程ではpH3~12までそれぞれ現像液のpH値が違います。カラー現像はデリケートですから、わずかなpH値の違いで発色が微妙に変わってくるのです。最近、デジタルカメラの普及によりカラーフィルムなどの民間需要が激減していますが、医療関係などでは銀塩フィルムはまだまだ必要とされています。

●ビル クリーニング

ピカピカの窓から晴れた青空、鏡のようなオフィスのフロア、これでこそ仕事の効率も向上するというものです。しかし、せっかくのワックスがけも剥離剤や洗剤などのアルカリ性分を完全に取り除いておかないとその輝きが薄れてしまいます。

このように日常生活の中でも、pH測定は重要な要因となっています。

●プール

プールの水管理では、残留塩素濃度とpH値が重要な項目となっています。

5

pH 測定の方法



pHの測定方法には、大別すると次の4つがあります。

- 指示薬法
- 金属電極法
(水素電極法、キンヒドロロン電極法、アンチモン電極法)
- ガラス電極法
- 半導体センサ法

では、それぞれの測定法について簡単に説明しましょう。

(1) 指示薬法

この方法には、緩衝液などを用いて種々のpHに対応する標準色を作っておき、この色とサンプル（試料）中の指示薬の色とを比べる方法と、紙に指示薬を浸み込ませたpH試験紙を作っておいて、この紙をサンプルに浸して発色を標準色と比べる方法があります。簡便ですが、種々の誤差*があり精度は期待できません。

* 誤差の種類としては

- サンプル中の高濃度塩類による誤差
- サンプル中の温度による誤差
- サンプル中の有機物による誤差

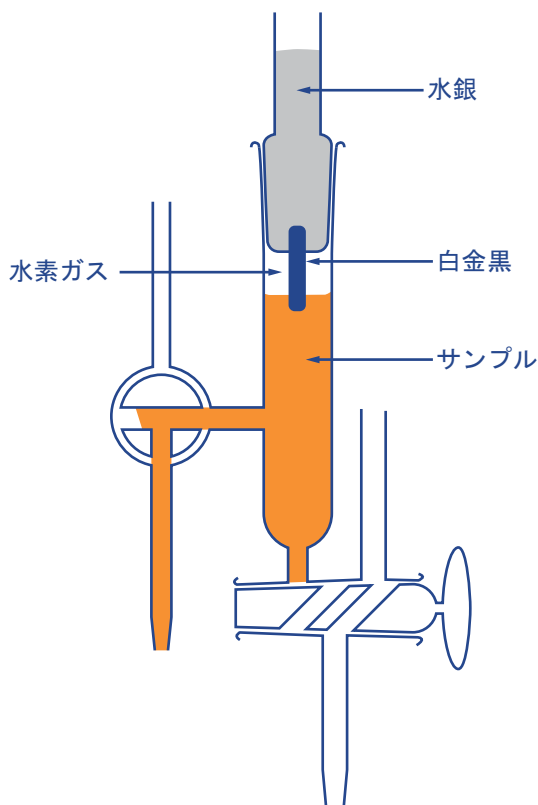
などがあります。また、指示薬法では高純度水のpH測定は不可能です。指示薬自体の影響があらわれるからです。

(2) 水素電極法

水素電極とは、白金線、あるいは白金板に白金メッキにより白金黒をつけたものをサンプルに浸し、その溶液と白金黒とに水素ガスを飽和させる電極です。

水素電極法は、種々のpH測定方法の基準ともなるべきものであって、他の方法によるpH測定は、水素電極法による値と一致することによりはじめて信用がおけるものとされています。

しかし、水素ガスは取り扱いが不便であり、またこの方法には酸化性あるいは還元性の強い物質による影響が大きく、測定には大変な手間がかかることから日常的に用いるには適当とは言えません。



(3) キンヒドロン電極法

キンヒドロンを液に加えると、ハイドロキノンとキノンとに分かれます。

キノンは液のpHに応じて溶けますので、白金電極と比較電極によって電位差からpHを求めることができます。

この方法は簡単ではありますが、酸化性あるいは還元性物質のある場合や、被検液のpHが8または9以上の場合に用いることができないという欠点があるため、現在ではほとんど用いられていません。

* ORP (酸化還元電位) 測定器が正常に作動するかどうかのチェックに、pHを一定にしたキンヒドロン水溶液が用いられる場合があります。これはキンヒドロン電極の原理を応用したものです。

(4) アンチモン電極法

アンチモンの棒の先端を磨いて比較電極とともにサンプルに浸し、双方の間の電位差から pH を求める方法です。丈夫で取り扱いやすいためによく用いられていましたが、電極の磨き方によって指示が変わることや、再現性が良くないことなどから現在では限られた用途* 以外には用いられていません。

* フッ酸 (HF) を含むサンプルで、それほど精度を要求されない場合(工業用のみ)に使用されることが多いようです。

(5) ガラス電極法

ガラス電極法とは、ガラス電極と比較電極の2本の電極を用いて、この2つの電極の間に生じた電圧(電位差)を知ることで、ある溶液の pH を測定する方法です。電位の平衡時間が早くて再現性がよいこと、また酸化剤や還元剤の影響を受けることが少なく色々な溶液について測定できることから、pH 測定では最も多く用いられている測定法です。

またこの方法は、工業分野だけでなくあらゆる分野でも広く行われています。

JISでも、「pHの一般的測定方法」のページ(JIS Z 8802およびJIS K 0102)で、「pHの工業的測定に対しては、定義に記載されたような水素電極による測定方法が必ずしも適当ではないので、ガラス電極による測定方法が推奨される」とされています。

(6) 半導体センサ

半導体を用いた pH センサは、ガラス電極の機能を半導体チップで実現しようというもので、1970年頃にその開発がスタートされました。このセンサは ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor (イオン応答電界効果トランジスタ)) と呼ばれ、ガラスを用いないため割れにくいという特長のほかに、小型化・微小化が可能という利点があります。小型化・微小化はより少ない試料での測定や微小な空間での測定、さらには固体表面の測定を可能とし、バイオや医学分野での測定への応用が期待されません。



コラム pH イメージング

「pHイメージング」は、複数点でpHを測定し、その結果を画像として表示する測定法です。pHの分布を見える化（可視化）する技術として、近年注目されています。

歴史的には、(1)で紹介したpH指示薬と顕微鏡を組み合わせた方法が古くから細胞内部のpH測定に用いられてきましたが、pH指示薬に代わるpH感受性色素や、pH感受性タンパクの考案で細胞内部のpH分布の違いなどがわかるようになってきました。また、近年は(6)で紹介した半導体pHセンサを多数並べ、イメージングに適用している例もあります。

【参考文献】 ■ 野村 聡、ぶんせき、Vol.18、P468、2011.

第2章 pH測定的基础

前章の「やさしいpHの話」では、私たちの身近なところで見られるpHに関連した事項を中心に解説しました。

この章「pH測定の基礎」では、ガラス電極pH計を用いる場合の基礎的な事項および実際のpH測定に付随する事項について、必要な専門用語の意味を含めて解説します。専門用語は必要不可欠なものに限定していますので、以下の各項目についてお付き合いください。



- 1 酸性・アルカリ性の概念
- 2 理論的な pH の定義
- 3 実用上の pH の定義
- 4 JIS における pH の定義
- 5 ガラス電極による pH 測定
- 6 法規と pH 計
- 7 正確な pH 測定
- 8 比較電極の電位

1

酸性・アルカリ性の概念

水素イオン濃度



水溶液の酸性、アルカリ性は何によって決まるのでしょうか。実は、水溶液の酸性、アルカリ性は水素イオンの濃度、つまりその水溶液にどれだけの割合で水素イオンが含まれているかによって決まるのです。

ここでは普通の水を例にとりて考えてみましょう。

ご存じのように、水は H_2O という分子式であらわされますが、実際にもそのほとんどが H_2O という非常に安定した分子の形

で存在しています。

ところが、ごく一部ですが、水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- が分かれた形で存在しています。

つまり右図のようになっています。

実は、この水素イオンと水酸化物イオンとのバランスがpHを決定する要素なのです。

水素イオンの方が多い場合は酸性、水酸化物イオンの方が多い場合はアルカリ性になります。

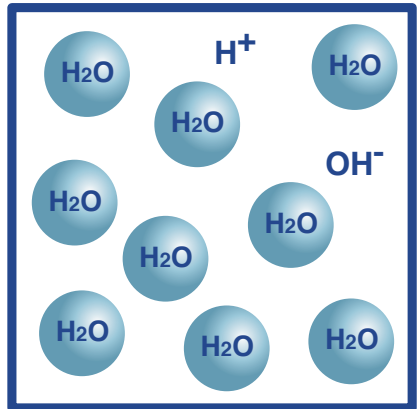
温度が一定であれば、どのような水溶液でも常に水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ と水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ との間に次の関係が見られます。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]=K_w=10^{-14}(=\text{一定}) \quad (\text{水の温度が}25^\circ\text{C}\text{の場合})$$

K_w は「水のイオン積」あるいは「水の解離定数」と呼ばれます。純水または中性溶液においては、

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

であるから



$$[H^+]=[OH^-]=\sqrt{K_w}=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7}$$

($\sqrt{\quad}$ =ルート)

$[H^+]$ あるいは $[OH^-]$ のどちらか一方の値を知れば、他方の値もわかります。

そこで、実際には $[H^+]$ だけを測定し、これをpHの目安としています。pHが水素イオン濃度によって決まるというのは、以上のようなことからなのです。

pHは次の式で定義されています。

$$pH=-\log_{10}[H^+]$$

私たちが接する水溶液の水素イオン濃度は、時に1リットル中に1モルぐらいのこともあれば、0.000001モルぐらいのこともあります。しかし、特にpH測定が必要な水素イオン濃度が非常に低い水溶液の場合は、小数点以下が非常に多く、数学的に取り扱いが不便です。デンマークの化学者であるSørensen(セーレンセン)は、水素イオン濃度の逆数を常用対数で示したものをpHと定めることを提案しました。すなわち

$$pH=-\log_{10}[H^+]$$

中性の溶液の場合では、

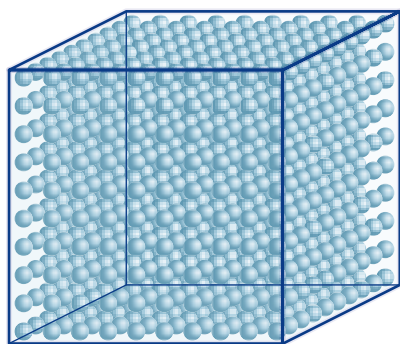
$$[H^+]=10^{-7}$$

であるため、pHは7になります。

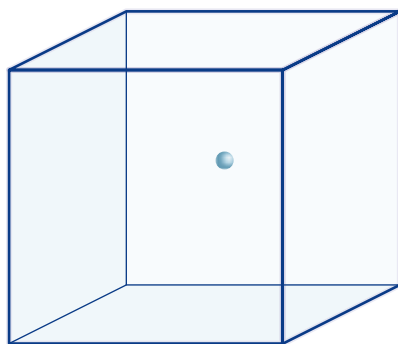


以上からわかるように、たとえばpH4とは、水溶液中の水素イオン濃度が 10^{-4} mol/L、つまり水溶液1リットル中に0.0001モルの水素イオンが含まれているのです。

同じように、pH5は 10^{-5} mol/L、pH6は 10^{-6} mol/L、またpH7は 10^{-7} mol/Lの水素イオンが含まれています。ここで気がつくことは、pH4とpH7を比較して水素イオン濃度が1000倍も違うにもかかわらず、pHの表示では3単位の差として簡潔にあらわすことができます。このように、桁の変わる大きな数の変化を指数（べき数）であらわすことのメリットは、次の図からもわかります。



pH4



pH7

水素イオンが 10^{-4} mol/L（左）の場合と 10^{-7} mol/L（右）の場合、水素イオンの数は1000倍違いますが、pHの差では3とあらわすことができます（青い丸1個は、 10^{-7} mol/Lの水素イオンをあらわします）。

*mol/L: 化学で物質の量を測る単位の1つにmol（モル）があります。これはアボガドロ数個（ 6.02×10^{23} 個）の粒子（原子、分子、イオン）の集まりを言います。mol/Lという濃度の単位は、溶液1リットル中に何モルの物質が溶けているかをあらわします。

2

理論的な pH の定義

pH の定義の見直し

Sørensen (セーレンセン) の pH の定義、 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ について、その後の研究で pH は水素イオン濃度ではなく、水素イオンの活量に関係することがわかりました。その結果、pH の定義は 1920 年に次のように改められました。

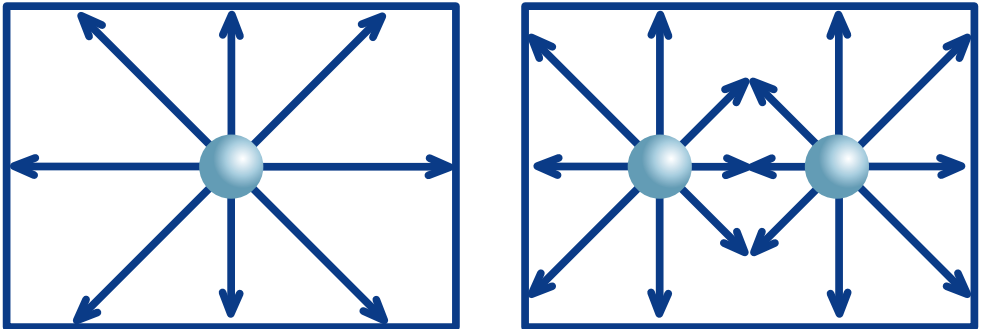
$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \quad \text{ここで} \quad a_{\text{H}^+} = f \times [\text{H}^+]$$

水素イオン活量 活量係数 水素イオン濃度

この定義は、現在も理論的な pH の定義として学術・研究分野で認知されており、実際の pH の現場においても、次章で述べるようにこの定義に基いた実用的な pH 測定が行われています。この研究には、熱力学や実際の pH 測定方法の進歩が重要な役割を果たしました。

水素イオン活量

では、水素イオンの活量とは一体何なのでしょう。一つの例を挙げてわかりやすく説明しましょう。



いま、一定の大きさの容器の中に、玉（たとえば、ビー玉）が 1 個入っていると考えてください。容器内には玉が 1 個しか入っていないので、このビー玉を弾いたとき、このビー玉は容器内を自由に動くことができます。

次に、この同じ容器に玉が2個入っていたらどうでしょう。2個の玉が衝突する可能性があり、その分だけ玉の動きは制限されます。玉が2個の場合、その制限による影響はそれほどではありませんが、玉が3個、4個、5個…と増加するにつれて玉の動きはより制限されます。

ここで、この制限の度合いを f で表現すると、制限の度合い $f \times$ 容器内の玉の数は、自由に動ける玉が何個存在しているかに対応します。

さて、この例えを水溶液の水素イオンに置きかえてみると、玉は水素イオン H^+ 、玉の数は水素イオン濃度 $[H^+]$ 、自由に動ける玉が何個存在しているかが、水素イオン活量になるわけです。そして「自由に動ける」ということは、イオンの場合そのイオンが「固有の性質を発揮できる」ことを意味します。また f は、専門用語で「活量係数」と言います。以上のことから、次の理論式が得られます。

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad \text{ここで} \quad a_{H^+} = f \times [H^+]$$

水素イオン活量 活量係数 水素イオン濃度

pHの理論的な定義は、このような活量という非常に難しい考え方をういていることをご理解いただければと思います。



Sørensen(セーレンセン)が最初に提唱したpHの定義(つまり、pHが水素イオンの濃度によって決まるという考え方)は、このように科学の進歩とともに若干の修正を受けることになりました。しかし、彼の提案の美点である実用上の価値や、生物学的あるいは化学的な意義を傷つけるものではありません。また、その見直しの過程では熱力学や実際のpH測定方法の進歩が重要な役割を果たしました。それゆえに、SørensenはpH関係の技術者から見れば「pHの父」と称しても過言ではありません。また、一般化学の初等レベルでの教育においても、pHの理解を容易にするためにSørensenの最初の定義が活用されています。

pH 標準液

さて、このようなことがわかったのは確かに大きな進歩には違いありませんが、活量というものは直接実測することができず、活量に基づく pH の理論計算が不可能であることがわかりました。そこで、実際に pH を測定するときにはある一つの水溶液（この場合、pH が一定で変化しにくい水溶液）の pH を基準に、これと比較することで pH を定めて測定しており、その pH 測定方法を国際標準化機構（ISO）や日本工業規格（JIS）で定義しています。

日本工業規格（JIS）の規定

pH 測定が広く行われるにともなって、同一試料に対する測定値の差異が問題となり、明確な pH の定義や標準の選定方法の制定が必要となってきました。そして、できるだけ早い機会に pH 測定方法に関する JIS を制定するよう努力すべきだということになり、種々の調査研究、各方面の参加を得て、昭和 32 年 3 月、pH 測定方法についての JIS が制定されたのです。

JIS 原案作成にあたっては、アメリカ、イギリス、フランスの pH に関する規格が参照されました。pH は国内だけでなく国際的な単位であるため、任意の基準によって定めると国際的に通じないものとなり、学術上、商業上に障害を生じるからです。

pH について、さらに詳しく知りたい方は、下記の文献を参照してください。

また、次ページに「JIS Z 8802 pH 測定方法」の一部をそのまま引用してご紹介しています。JIS 規格は工業的応用のために制定されたものですが、pH をより正しく理解するためにぜひご一読、再読をおすすめします。

- 亀山：「電気化学の理論及应用 - 上巻 I 」丸善 (1963)
- 吉村・松下・森本：「pH の理論と測定法」丸善 (1968)
- 岸本・松下：「pH 測定と自動制御」日刊工業 (1960)
- Bates：「Determination of pH」John Wiley & Sons (1964)
- Ives・Janz：「Reference Electrode」Academic Press (1961)
- 「JIS Z 8802 pH 測定方法」日本規格協会
- 「JIS Z 8805 pH 測定用ガラス電極」日本規格協会



JIS では、pH をどのように定義しているのか、紹介しましょう。

<JIS Z 8802-2011 年確認> 抜粋

pH の意味

この規格でいう pH とは、次の pH 目盛の定義に基づいて定められる量であって、厳密な意味での物理化学的な意義をもちません。

備考 特定の水溶液、たとえば濃度 0.1mol/L 以下、pH が 3 ~ 10 の範囲にある緩衝液については、式(1)で表されると考えられています。

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \pm 0.02 \text{ ----- (1)}$$

a_{H^+} : 水素イオン活量

pH 目盛の定義

同温度の 2 種類の水溶液 X および S のそれぞれの pH を、pH(X) および pH(S) であらわすと、それらの pH の差は、式 (2) で定義されます。

$$\text{pH(X)} - \text{pH(S)} = \frac{E_x - E_s}{2.3026RT/F} \text{ ----- (2)}$$

ここに

E_x : 水溶液 X 中で、ガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

E_s : 水溶液 S 中で、ガラス電極と比較電極とを組み合わせた電池の起電力

R: ガス定数 8.3144J/°C・mol

T: 絶対温度 t°C+273.15

F: ファラデー定数 96495C/g-equiv

式 (2) において、分子、分母の単位は等しく選ばなければなりません。mV 単位であらわされた各温度における $2.3026RT/F$ の値を表 1 に示します。

【表 1】 $2.3026RT/F$ の値

| 温度 (°C) | $2.3026RT/F$ (mV) | 温度 (°C) | $2.3026RT/F$ (mV) |
|---------|-------------------|---------|-------------------|
| 0 | 54.20 | 50 | 64.12 |
| 5 | 55.19 | 55 | 65.11 |
| 10 | 56.18 | 60 | 66.10 |
| 15 | 57.17 | 65 | 67.09 |
| 20 | 58.17 | 70 | 68.09 |
| 25 | 59.16 | 75 | 69.08 |
| 30 | 60.15 | 80 | 70.07 |
| 35 | 61.14 | 85 | 71.06 |
| 38 | 61.74 | 90 | 72.05 |
| 40 | 62.13 | 95 | 73.05 |
| 45 | 63.13 | 100 | 74.04 |

(数値を mV に換算して四捨五入した値を表示)

【引用文献】

■ Bates「Determin of pH」John Willy & Sons (1973)

式 (2) の定義は、ある 1 種類の水溶液の pH を定めることによって、他のすべての水溶液の pH が定まることを意味しています。この基準として 0.05mol/L フタル酸塩水溶液を選び、この pH は 15°Cにおいて4.000 と定義します。

JIS Z8802 をはじめとした pH に関する JIS や、法規・規格についてはこの章の

⑥「法規と pH 計」のページにも紹介します。

ガラス電極法の原理



ガラス電極法とは、pH ガラス電極と比較電極の 2 本の電極を用い、この2つの電極の間に生じた電圧(電位差)を知ることで、ある溶液の pH を測定する方法です。

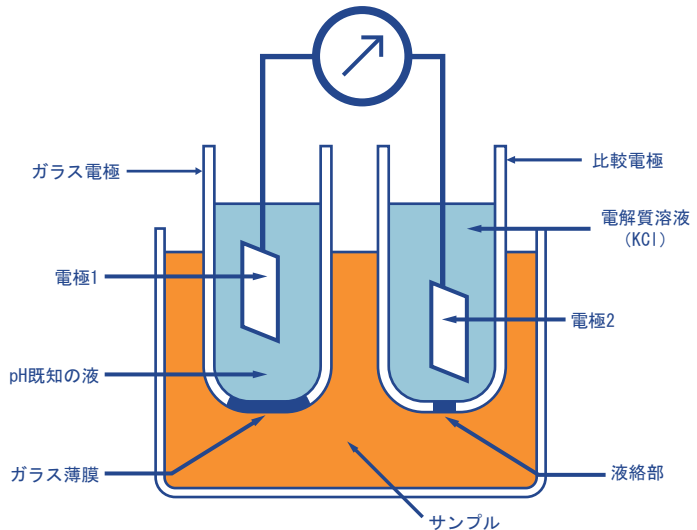
ガラスの薄膜の内側・外側に pH の異なる溶液があると、薄膜部分に pH の差に比例した起電力が生じます。この薄膜を「pH ガラス応答膜」と言います。

理論上、溶液が 25°C の場合 2 つの溶液の pH の差が 1 違えば、約 59mV の起電力が生じます。

通常、pH ガラス電極の内部液には pH7 の液を用いるため、pH ガラス応答膜に生じた起電力を測定すれば、サンプルの pH 値がわかります。

ところで、pH ガラス応答膜に生じた起電力を測定するには、もう 1 本電極が必要です。この pH ガラス電極と一対のもう 1 本の電極が「比較電極」です。比較電極は、電位が極めて安定した電極でなければならず、そのために液絡部にピンホールを開けたり、セラミックを施したりしています。

言いかえると、ガラス電極は pH の差による起電力が正確に生じるように工夫した電極です。また、比較電極は pH の差による起電力が発生しないように工夫した電極なのです。



ガラス電極 pH メータ各部の説明



ガラス電極 pH メータの構成は、検出部、指示部および標準液に分けられます。それぞれの構成要素について簡単に説明します。

■ 検出部

検出部は、さらにガラス電極、比較電極、温度補償電極の 3 つの構成要素に分けられます。また、これらを一体化した複合電極もあります。

検出部（ガラス電極）

ガラス電極

ガラス電極は、pH 応答性のガラス膜、それを支えている高絶縁の支持管、ガラス電極内部液、内部電極、リード線およびガラス電極端子などから構成されています。

最も重要なのはガラス膜です。ガラス膜は、第 1 に、水溶液の pH によく対応した電位を発生することが要求されます。第 2 に、pH によく応答しても同時に酸やアルカリに侵されてはいけません。第 3 に、膜そのものの電気抵抗が大きすぎてもいけません。第 4 に、内部液と同じ液の中に電極を浸したときに、内外の液の間であまり大きな電位差（非対称電位差）を発生してはいけません。その他、ショックや薬品に対する耐性などいろいろな点で優れたガラス膜であることが要求されます。

内部電極には一般的に銀・塩化銀電極が用いられています。内部液には、通常 pH7 前後に調整され、かつ pH 緩衝力を付加した塩化カリウム水溶液が用いられます。

コラム

ガラス電極の誕生と歴史

1906年、Cremerが生物学の実験においてガラス管の先端を球状に吹き、亜鉛電極を使って、2種の水溶液 (0.6%NaCl+稀 H_2SO_4 , 0.6%NaCl+稀NaOH) 間の電位差を測りました。これがガラス電極のはじまりとされています。

さらに1908年、HaberとKlemensiewiczは現在のガラス電極と同一構成、すなわち、「先端に球状ガラス膜を有するガラス管の内部に高濃度の電解質とAg/AgCl極を配置し、外部へのリード線としてAg線を有するガラス電極」を考案し、これと比較電極を組み合わせてその先端部をサンプルに挿入し、両電極間の起電力がサンプルのpHに対応することを翌年(1909年)に論文発表しました。こうしてガラス電極は、実用的なpH電極としてその第一歩を踏み出したのです。

しかし、初期のガラス電極は電気抵抗が大きくガラス膜も極めて薄かったので、割れやすく取り扱いも不便なものでした。

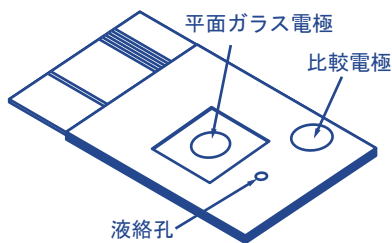
その後、リチウムを含んだ化学的に丈夫で電気抵抗の小さいガラスが作られるようになったことや、電子部品・絶縁材料技術が発達したことで、第2次大戦後ガラス電極は急速に進歩しました。今日では、pH

測定の標準として、広く使用されるようになりました。

わが国では、京都大学・岡田辰三教授の研究室が、第二次世界大戦後すぐにリチウムガラス電極の研究に着手しました(主担当：当時の西朋太講師)。同時に各方面で比較電極および増幅部の研究も進められていました。堀場無線研究所(堀場製作所の前身)は、これらの技術を導入して統合し、昭和25年(1950年)、国産第一号のガラス電極pHメータを開発しました。

さらに昭和62年(1987年)、ガラス電極と比較電極を組み合わせた「シート型複合ガラス電極」の開発に成功しました(下図参照)。

* Z.phys.Chem.67, 385 (1909) .



薄さ1mmの基板上に、従来のガラス棒状電極と同じ働きをするセンサ機能を装備。

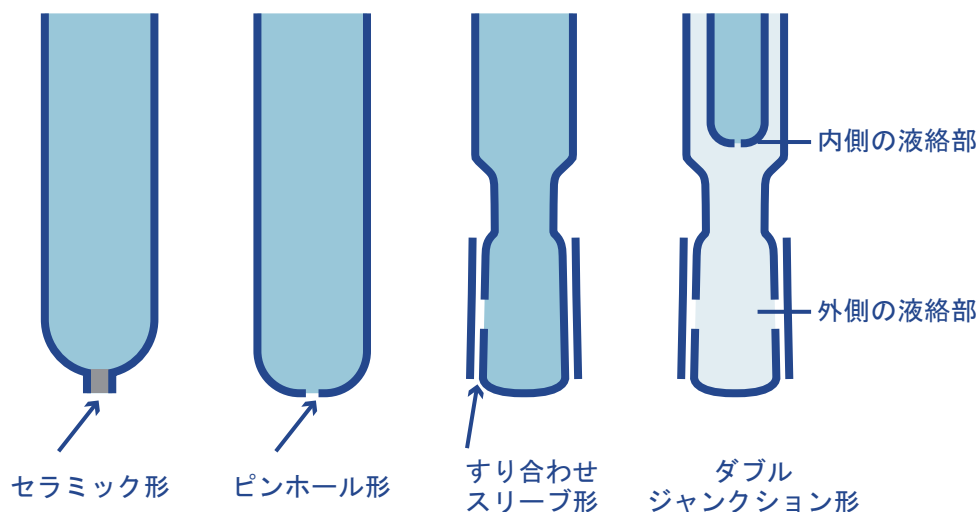
検出部（比較電極、温度補償電極、複合電極）

比較電極

比較電極は、ガラス電極に発生した電位差を測定するためにガラス電極と組み合わせ
て用いられるもので、水溶液の pH と無関係に一定の電位を示します。

比較電極は、液絡部、内部液、補充口、比較電極支持管、比較電極内部液、内部電
極および電極リード線などから構成されています。ほとんどの場合、内部電極には銀・
塩化銀電極が、内部液には塩化カリウム溶液が用いられています。

内部液とサンプルとが接する部分を「液絡部」と言いますが、これには下の図に示し
ているように、直径数 10 マイクロメートルの穴があいているピンホール型、すり合わ
せ面を持つはかまをはいたスリーブ型、異種の物質を接合させたセラミック型あるい
はファイバー型などがあります。ピンホール型には、内部液の流出が少ないという利
点がありますが、ともすると液間電位を生じやすい傾向があります。スリーブ型は、
洗浄が容易ですが、内部液の流出が多いという欠点があります。セラミック型やファ
イバー型は、内部液の流出は少ないのですが、サンプルの吸着を起こしやすい傾向が
あります。これらの長短所を補うべく 2 種を組み合わせるのがダブルジャンクション
型です。





液間電位差

液間電位差は、液絡部に多かれ少なかれ発生します。

溶液の種類、温度または液絡部の構造によって異なります。

組成の違う溶液が互いに接触したとき、双方の陽イオン、陰イオンは活量が異なり両液の接触面で拡散します。ところで、双方のイオンはそれぞれ大きさなどが違うため、拡散の移動速度に差があります。

そこで、拡散の進行によって両液の接触面に電荷の分離が起こり、電位差が生じると考えられます。この電位差は移動速度の速いイオンを減速し、遅いものを加速するように働くため、最終的には両液の接触面で陽イオン、陰イオンの移動速度が等しくなった状態で釣り合います。この釣り合った状態での両液の接触面での電位差を、「液間電位差」と言います。

液間電位差が大きいと、比較電極の基準電位が変動することから、水素電極法、ガラス電極法ともに、測定値が著しく不正確となります。

温度補償電極

ガラス電極に発生する起電力は、水溶液の温度によって変化します。

「温度補償」とは、この温度による起電力の変化を補償するものです。ここで誤解しないように注意しなければならないことは、温度による pH 値の変化と、温度補償はまったく無関係ということです。

そのため、pH を測定する場合、たとえ自動温度補償方式の pH 計を用いても、pH 値とともに必ずそのときのサンプルの温度を記録しておかないと、その測定結果がまったく意味のないものになってしまうことがあります。

複合電極

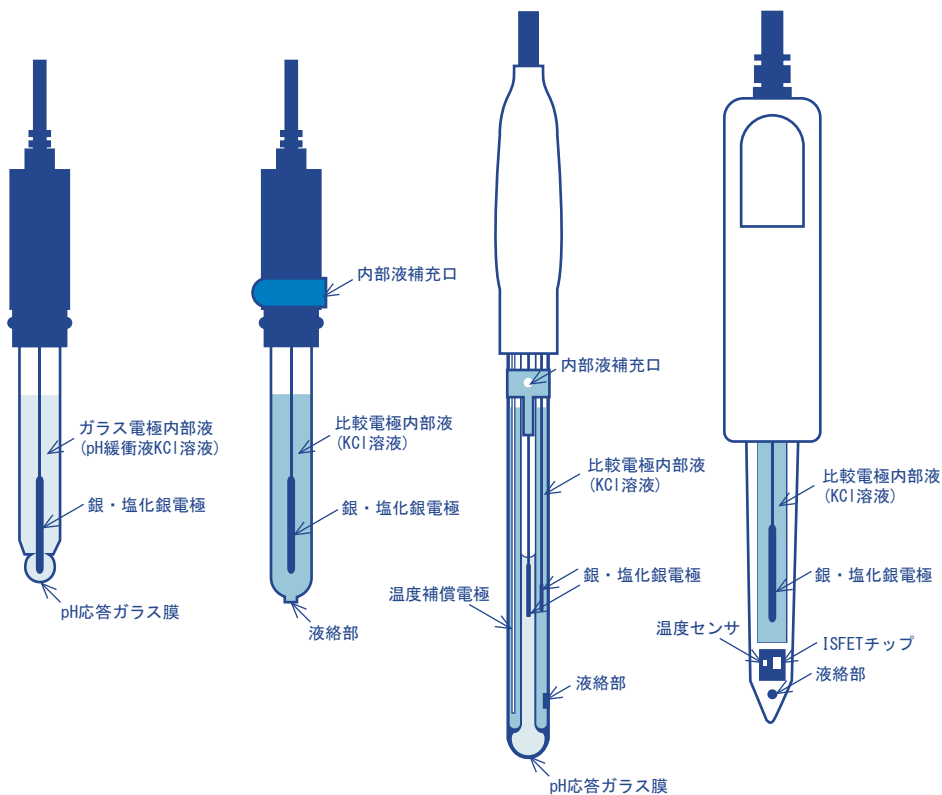
複合電極はガラス電極と比較電極、あるいは温度補償電極を含めて一つにまとめた電極です。サンプルに浸すだけで校正や測定ができるため取り扱いが簡単で、洗浄も容易です。

ガラス電極

比較電極

複合電極

ISFET電極



ガラス電極と比較電極の組み合わせは、内部抵抗の高い電池と考えることができるため、これをそのまま普通の電位差計（電圧計）につないでも、その電位差を正確に測定することはできません。必ず高入力インピーダンスの増幅器が必要です。このような増幅器に色々な調整用抵抗などを加えたものが pH 計の指示部です。

pH 計の指示部に欠くことのできないものとして、非対称電位（不斉電位）調整機能、温度補償機能、感度調整機能があります。

非対称電位調整機能は、電極を標準液に浸したときに、pH 計の指示値の読みを、標準液の pH 値に一致させるよう調整するためのもので、増幅器のゼロ点を電氣的に移動させる働きをします。

温度補償機能は、ガラス電極の 1pH 当たりの起電力が温度によって変化することを補正し、どの温度でも正しい pH 値が指示計に示されるように調整するものです。ただし、温度補償電極を用いる方式の pH 計（自動温度補償）では、この調整が自動的に行われます。また、一般的に感度調整機能が付加されています。

感度調整機能は、ある温度でのガラス電極の 1pH 当たりの起電力に増幅器の感度を正しく一致させるよう調整するものです。



不斉電位差（非対称電位差）

ガラス電極には、内部電極があり pH7 の内部液に浸っています。

電極を pH7 の液に浸したとき、電極膜の内側も外側も pH7 となるため、理論上電位差は 0 になるはずですが、実際にはある程度電位差が発生します。この電位差を広い意味で「不斉電位差」と言います。不斉電位差は、ガラスを加工した時のひずみや形状、ガラス組成によってその大きさが異なります。また、比較電極の内部液の汚れによっても発生します。その他、pH ガラス応答膜が乾燥すると不斉電位差が大きくなり、誤差が生じます。したがって、新品の電極先端には保護キャップが被せてあり、保護キャップ内はスポンジに水を浸した状態となっています。不斉電位差の正常な範囲の目安は、 $\pm 30\text{mV}$ (0.5pH) 以内です。

標準液

pH測定を行う場合には、必ず標準液によるpH計の校正を行わなければなりません。標準液としては緩衝液が用いられます。標準液のpHが変わりやすいようでは困るため、pHが変化しにくい緩衝液を用いるのです。

次にJISに定められた5種類の標準液と、各温度におけるそれら標準液のpH値を紹介します。

これらの標準液を自分の手で作ることはそれほど難しくありませんが、そのための設備のない場合にはかなり面倒ですから、市販の品を購入する方が経済的です。

標準液の名称と組成

| 名称 | 組成 |
|---------------|---|
| しゅう酸塩 pH 標準液 | 0.05mol/kg 二しゅう酸三水素カリウム水溶液 |
| フタル酸塩 pH 標準液 | 0.05mol/kg フタル酸水素カリウム水溶液 |
| 中性りん酸塩 pH 標準液 | 0.025mol/kg りん酸二水素カリウム、 0.025mol/kg りん酸水素二ナトリウム水溶液 |
| ほう酸塩 pH 標準液 | 0.01mol/kg 四ほう酸ナトリウム（ほう砂）水溶液 |
| 炭酸塩 pH 標準液 | 0.025mol/kg 炭酸水素ナトリウム、 0.025mol/kg 炭酸ナトリウム水溶液 |

注記 mol/kg は、溶媒 1kg 中の溶質の物質量を示す質量モル濃度である。

標準液の各温度における pH

(JIS Z 8802 2011 確認)

| 温度 (°C) | しゅう酸塩 | フタル酸塩 | 中性りん酸塩 | ほう酸塩 | 炭酸塩 |
|---------|-------|-------|--------|------|---------|
| 0 | 1.67 | 4.01 | 6.98 | 9.46 | 10.32 |
| 5 | 1.67 | 4.01 | 6.95 | 9.39 | (10.25) |
| 10 | 1.67 | 4.00 | 6.92 | 9.33 | 10.18 |
| 15 | 1.67 | 4.00 | 6.90 | 9.27 | (10.12) |
| 20 | 1.68 | 4.00 | 6.88 | 9.22 | (10.07) |
| 25 | 1.68 | 4.01 | 6.86 | 9.18 | 10.02 |
| 30 | 1.69 | 4.01 | 6.85 | 9.14 | (9.97) |
| 35 | 1.69 | 4.02 | 6.84 | 9.10 | (9.93) |
| 38 | --- | --- | --- | --- | 9.91 |
| 40 | 1.70 | 4.03 | 6.84 | 9.07 | --- |
| 45 | 1.70 | 4.04 | 6.83 | 9.04 | --- |
| 50 | 1.71 | 4.06 | 6.83 | 9.01 | --- |
| 55 | 1.72 | 4.08 | 6.84 | 8.99 | --- |
| 60 | 1.73 | 4.10 | 6.84 | 8.96 | --- |
| 70 | 1.74 | 4.12 | 6.85 | 8.93 | --- |
| 80 | 1.77 | 4.16 | 6.86 | 8.89 | --- |
| 90 | 1.80 | 4.20 | 6.88 | 8.85 | --- |
| 95 | 1.81 | 4.23 | 6.89 | 8.83 | --- |

校正について

ここでは、一般的なガラス電極 pH 計の校正方法について記します。pH 計の校正とは、pH 標準液を用いて計器のゼロ点および感度（スパン点）を正しく調整することを意味します。また、使用される計器特有の操作があるため、必ず付属の説明書の記載を優先して参照してください。

1

pH 計本体に必要な検出部（電極類）を取り付け、pH 計本体の電源を入れる。

2

検出部は、純水で繰り返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙（ティッシュペーパーなど）で拭っておく。

3

中性リン酸塩標準液 (pH 6.86 at 25°C) をビーカーに採って検出部を浸し、pH 標準液の温度に対する値に調整して校正する。

なお、温度補償用ダイヤルの設定があるものは目盛値を pH 標準液の温度に合わせる。

- この操作は、pH 計のゼロ・スパン校正の内容を示す模式図において、a 部分の補正（ゼロ点補正）に対応します。

4

検出部を中性リン酸塩標準液から引き上げ、純水で繰り返し 3 回以上洗い、再びきれいな柔らかい紙で拭っておく。

5

サンプルの pH が酸性 (pH 7 以下) と予想される場合は、フタル酸塩標準液 (pH 4.01 at 25°C) またはシュウ酸塩標準液 (pH 1.68 at 25°C) をビーカーに採って検出部を浸し、pH 標準液の温度に対する値に調整して校正する。

サンプルの pH がアルカリ性 (pH7 以上) と予想される場合は、ホウ酸塩標準液 (pH 9.18 at 25°C) または炭酸塩標準液 (pH 10.02 at 25°C) を用い、同じ操作で各 pH 標準液の温度に対する pH 値に合わせる。

- この操作は、pH 計のゼロ・スパン校正の内容を示す模式図において、b 部分の補正 (スパン点補正) に対応します。

6

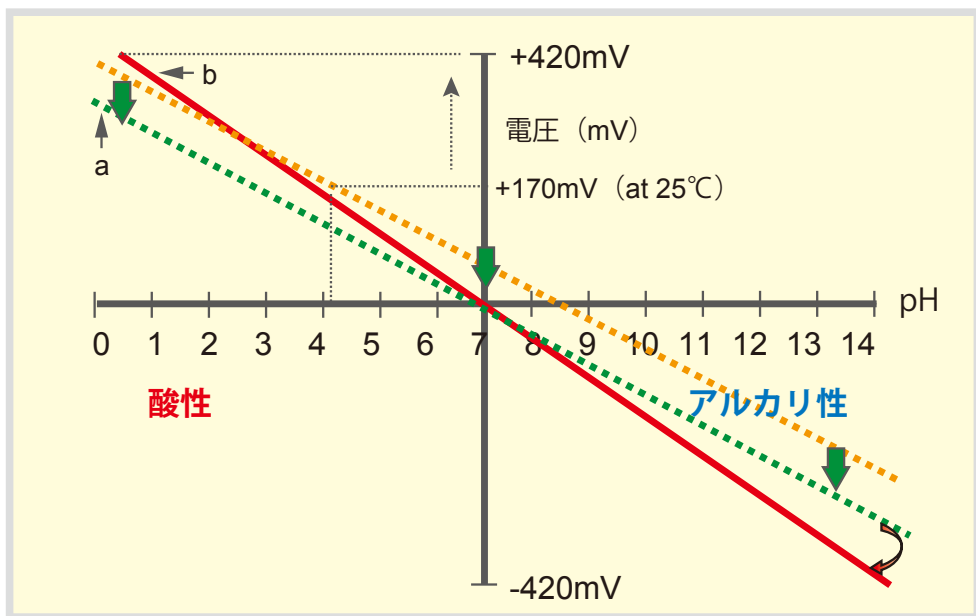
再び **2**～**5** の操作を行い、pH の指示値が pH 標準液の温度に対する pH の $\pm 0.05^*$ 以内に一致するまでこの操作を繰り返す。

* pH 計形式 I では ± 0.02 、pH 計形式 III では ± 0.1 以内に一致するまで繰り返す。

【参考文献】

- JISZ8802-2011
- JISK0102-2010

pH 計の校正のしくみ（ゼロ・スパン校正モード図）



pH 計調整方法 (pH7.4 の場合)

----- : 校正前

..... : pH7 標準液での校正後

———— : pH7 標準液に続けて pH4 標準液での校正後

a ↓ : pH7 調整 (平行移動) ゼロ校正

b ↻ : pH4 調整 (回転) スパン校正

6

法規と pH 計

1. 日本工業規格 (JIS)



pH 計には、電極に関する JIS、測定方法に関する JIS の他に、たとえば代表的なものとして「工場排水測定方法」の中に含まれるものなどがあります。

さらに、pH の自動連続測定を対象とする装置や燃料用エタノールの pH 測定の JIS 化が近年行われました。

- JIS Z 8802 : pH 測定方法
- JIS Z 8805 : pH 測定用ガラス電極
- JIS K 0102 : 工場排水試験方法
- JIS K 0802 : pH 自動計測器
- JIS K 2190 : 燃料用エタノール

2. 計量法

通商産業省（現 経済産業省）では、公害計測器の信頼性向上を図るため、昭和 47 年（1972 年）に計量法の一部を改正、従来のはかりなどの法定計量器に濃度計 17 種を追加しました。ここで最初に取り上げられたのが、ガラス電極式 pH 計です。

(1) 検定の対象になる pH 計

経済産業省にて型式承認されたガラス電極式水素イオン濃度計が検定の対象です。検定は検出部（電極）と指示部に分けて別々に行われます。なお、ガラス電極式以外の pH 計は、検定の対象外です。

(2) 検定 pH 計の用途

ガラス電極式 pH 計を取引・証明に使用する場合は、検定に合格したものをを用いなければなりません。つまり、行政機関への報告や分析センターの証明事業、品質表示などにおいて使用されるガラス電極式 pH 計は必ず検定に合格したものをを用いなければなりません。

7

正確な pH 測定

より正確な pH 測定を行うには、さまざまな注意点があります。その場合は、以下の解説を参考にしてください。

1. pH 測定と液温について

溶液の pH 値は固有の温度特性を有します。pH 測定は、できるだけ正確な温度管理が必要です。温度補償電極が内蔵された複合電極を用いる場合、その温度補償電極は比較電極内部液の温度を測っているため、複合電極の浸漬部分全体が一定の温度になるように、よくなじませせる必要があります。

恒温槽と温度補償機能を用いて測定

恒温槽を使い、校正時と測定時を同一の液温で行う。

校正時、測定時ともメータの温度補償機能を用いる。

※ただし、手動温度補償機能があればメータへの入力が可能。

恒温槽にて測定

標準液とサンプルを恒温槽で $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保ち、校正後測定する。

この場合、温度補償や温度換算の必要はありません。

室温にて測定

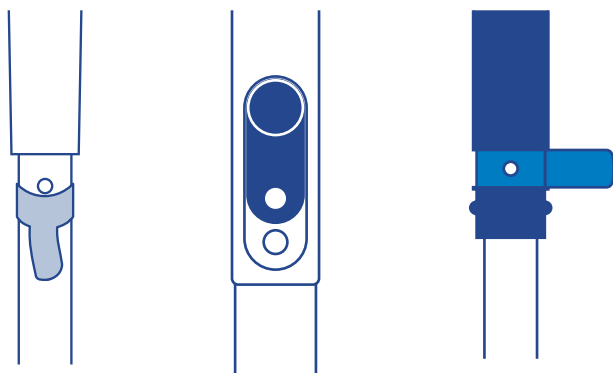
1. 校正時、測定時ともに温度補償機能を用いる。
2. 手動温度補償機能があればメータへの入力が可能。

※なお、校正時、測定時の液温は極力統一する。

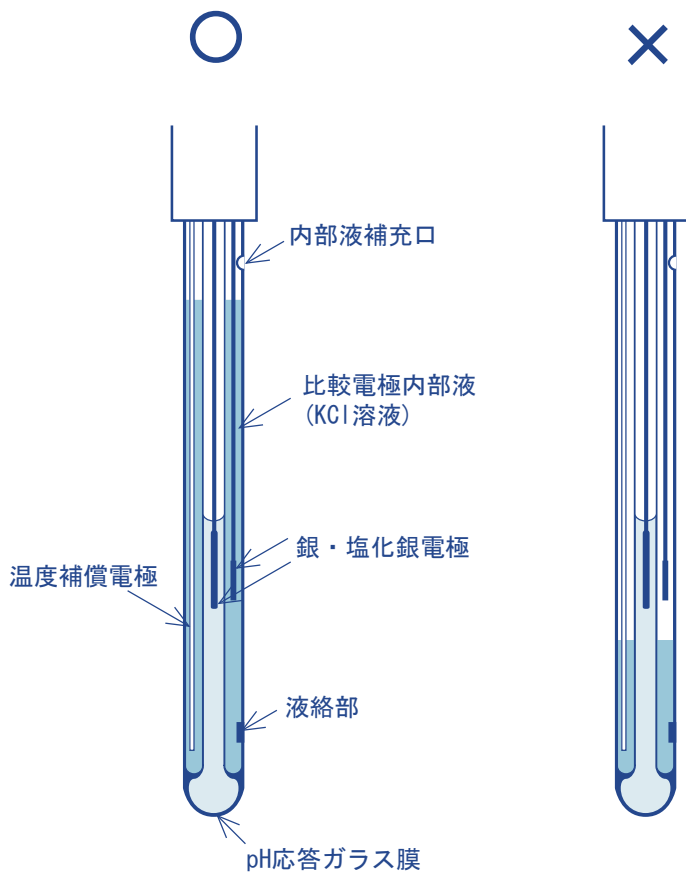


2. 電極をサンプルに浸す前の注意点

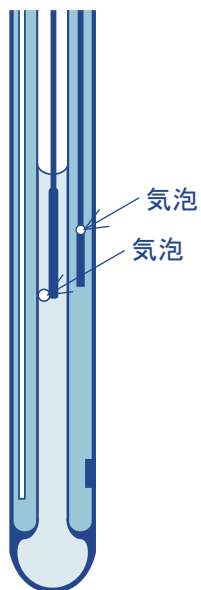
1. 比較電極内部液の補充口を開けておく。



2. 比較部の内部液を充分に入れておく。



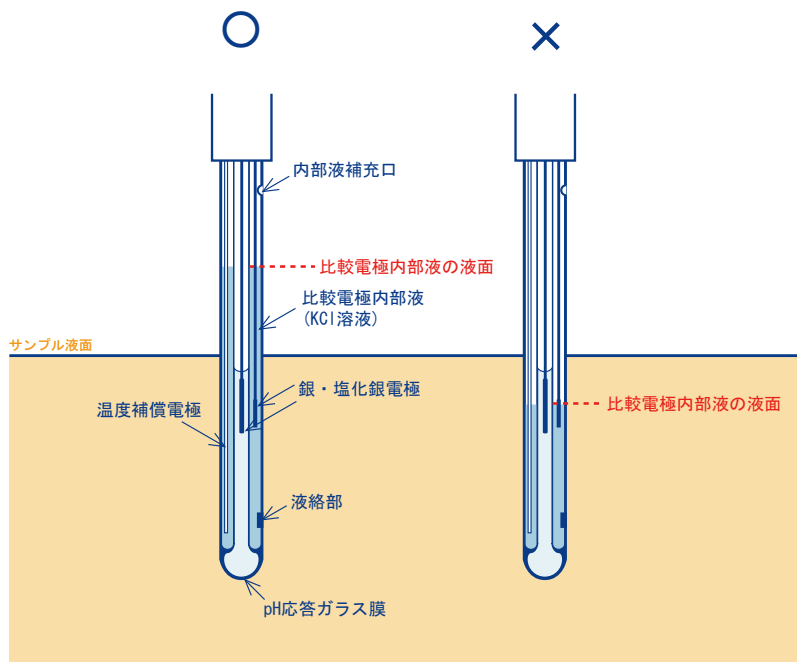
- 内部液に気泡があれば、電極を振るなどして取り除く。



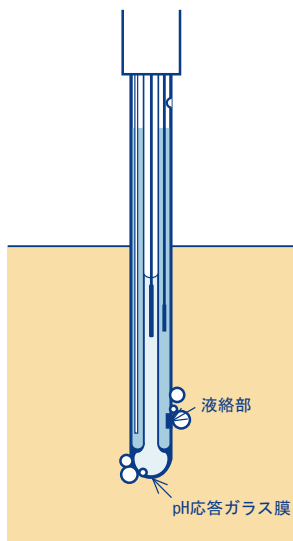
- よく洗浄された電極を使う。

3. 電極をサンプルに浸した後の注意点

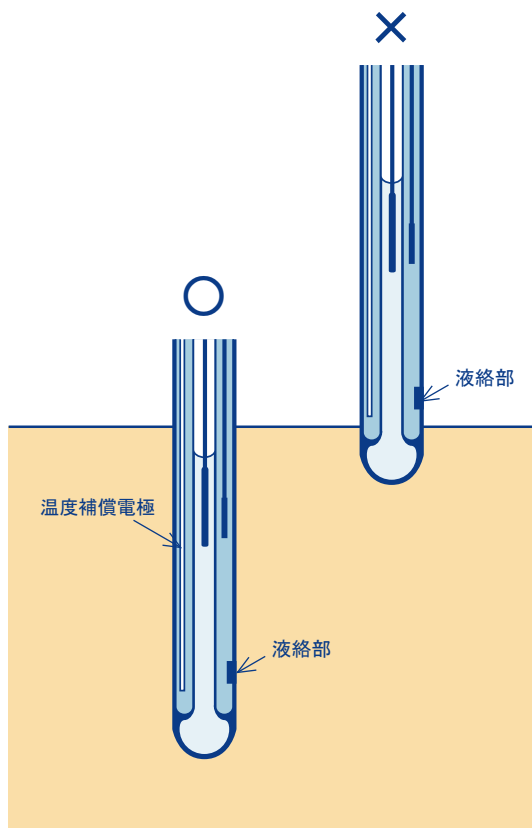
1. 比較電極内部液がサンプル側に流出するために、内部液の液面はサンプルの液面より高い位置にしておく。



2. 電極表面に気泡がついていれば取り除く。



3. 液絡部および温度補償電極は液面より下に来るようにする。



4. より正確な測定を行う時の対策

- 1 校正液やサンプルの液温を恒温槽で一定に保つ。
(温度変化による誤差を少なくするため)
- 2 測定が静電気の影響を受ける場合は、内部液を補充口の位置まで入れる。
- 3 測定容器は密閉のできるものを用いる (外気からの影響を防ぐため)。
- 4 測定容器は純水で洗浄した後、サンプルで共洗いする。
- 5 測定中はサンプルをゆっくり攪拌 (かくはん) する (300rpm * 程度)。
- 6 個別電極で測定する場合、比較電極はガラス電極より高い位置にセットする。
- 7 あらかじめ電極をサンプルに浸し、馴染ませておく。
- 8 低導電率水、低緩衝能のサンプル測定の場合は、適した手法や電極を用いる。
(第3章「pH 測定の応用」①「低導電率水・低緩衝能のサンプル測定」参照)

* rpm (アールピーエム) は、回毎分 (revolution per minute) または回転毎分 (rotation per minute) の略で、回転などの周期的現象が1分間に繰り返される回数を示す単位です。



比較電極の電位とは何でしょうか。比較電極としてはよく知られたカロメル電極、銀・塩化銀電極の他に、硫酸水銀電極、酸化水銀電極などがあります。これらの比較電極を用いて測定した起電力（たとえば、白金電極と組み合わせて測定した ORP (ORP の詳細については別ページ記載を参照) を、それぞれ他の比較電極を用いた場合の値に換算するにはどうすればよいのでしょうか？

そのためには、これらの比較電極の間の相対的な値を一定の基準に基いて確定しておく必要があります。これらを比較電極の「電位」と言い、その基準には標準水素電極 (S.H.E. または N.H.E. と略す) が用いられます。この S.H.E. の電位は、国際純正応用化学連合 (IUPAC) など、25°Cにおいてゼロ (0) mVと定義されています。S.H.E. は 1 気圧の水素ガスをバブリング飽和した平均活量 1 の塩酸 (約 1.2 規定 HCl) 中に白金黒電極を挿入して構成されます。

比較電極として有名なカロメル電極 (Hg/Hg₂Cl₂) および銀・塩化銀電極 (Ag/AgCl) の電位は、S.H.E. に対して次の表に示された値が知られています。

| 温度 °C | Ag/AgCl/KCl | | Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl | |
|----------|------------------------|--------|---|--------|
| | 3.5mol/L-KCl (25°C) | 飽和 KCl | 3.5mol/L-KCl (25°C) | 飽和 KCl |
| 10 | 0.215 | 0.214 | 0.256 | 0.254 |
| 15 | 0.212 | 0.209 | 0.254 | 0.251 |
| 20 | 0.208 | 0.204 | 0.252 | 0.248 |
| 25 | 0.205 | 0.199 | 0.250 | 0.244 |
| 30 | 0.201 | 0.194 | 0.248 | 0.241 |
| 35 | 0.197 | 0.189 | 0.246 | 0.238 |
| 40 | 0.193 | 0.184 | 0.244 | 0.234 |

(各値は、S.H.E. に対する電圧値 (V) として測定されたもの)

■ D.T.Sawyer, A.Sobkowiak, J.L.Roberts, Jr., "Electrochemistry for Chemists 2nd ed." p.192 (1995), John Wiley.

(社) 日本分析化学会編 "分析化学便覧" p.723 (2001), 丸善. にて転載

最近では、水銀および水銀化合物の使用が忌避された結果、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ はほとんど用いられず、主に Ag/AgCl が用いられています。表に示した値から明らかなように、これらの電極の電位は、温度および KCl 内部液の濃度により変化します。堀場製作所では、 0°C で飽和濃度となる 3.33mol/L KCl を内部液とする Ag/AgCl をすべての比較電極に用いています。 3.33mol/L KCl 内部液は、 0°C 以上のすべての使用温度範囲において KCl 飽和とならず、温度による体積変化以外は濃度の変化がないことが利点です。すなわち温度変化による KCl 濃度変化に起因する電位変化をできるだけ少なくできます。

ただし、 3.33mol/L KCl を内部液とする Ag/AgCl の標準水素電極 (S.H.E.) に対する電位は便覧などでは明示されていません。そこで当社では数多くの 3.33mol/L $\text{KCl}-\text{Ag}/\text{AgCl}$ について独自にその電位の測定を行い、次式で示される電位式を求めました。

$$E = 206 - 0.7 (t-25) \text{ mV vs. S.H.E. , } t = 0 \sim 60^\circ\text{C}$$

なおこれらの測定値については、電位式の算出に用いた参考文献とともに、論文として発表済みであることを付記しておきます。

【参考文献】

- 『自由拡散甘コウ電極』
岡田辰三、西 朋太、高橋 (松下) 寛、工業化学雑誌、61 巻、第 8 号、922 ~ 925 (1958) .
- "Silver-Silver Chloride Electrode prepared with the Use of Molten Silver Chloride"
H.Matsushita, H.Maruyama, T.Aomi and N.Ishikawa, Memoirs of Chubu Institute of Technology, Vol.10-A, 117 ~ 122 (1974).

第3章 pH測定の実用

前章の「pH測定の基礎」に続き、この章ではガラス電極pH計を用いて実際のサンプルを測定する場合、特に注意が必要なサンプルの測定を中心に解説します。



- 1 低導電率水・低緩衝能のサンプル測定
- 2 強酸性・強塩基性の水溶液測定
- 3 フッ化水素酸（フッ酸）を含むサンプル測定
- 4 水以外の溶媒を含むサンプル測定
- 5 土壌サンプルの測定方法
- 6 コンパクトメータでの微量サンプル（ $2\mu\text{L}$ ）測定方法

純水、半導体洗浄液、ボイラー水、水道水、地下水、河川水、雨水などのようにpH緩衝能が小さく、導電率も低いサンプルの測定は、pH指示値がふらつき安定しない、あるいは再現性がないなど非常に難しく、次のような問題が生じます。

- ① サンプルのpH緩衝能が極めて弱いために、pH応答ガラス膜のpHに対する応答が遅くなる。
- ② 同様の理由から、微量成分の汚染（測定容器、大気中の成分など）がサンプルのpHに影響を及ぼす。
- ③ 比較電極の液絡部において、液間電位あるいは流動電位が発生しやすい。
- ④ 比較電極から流出する内部液が pH に影響を及ぼす。

これらの問題を少しでも解決し、より正確な測定をするためには次のような対策があります。

1. 流れ状態でサンプルを測定する（フロースルー式）

- フローの測定系（セル）を作製する。
- ガラス電極、比較電極（スリーブ形もしくはダブルジャンクション形）、温度補償電極を用いる。
- セル全体をシールド箱の中に納めて測定する。
- 比較電極がサンプルの流れの下流に位置するように配置する。

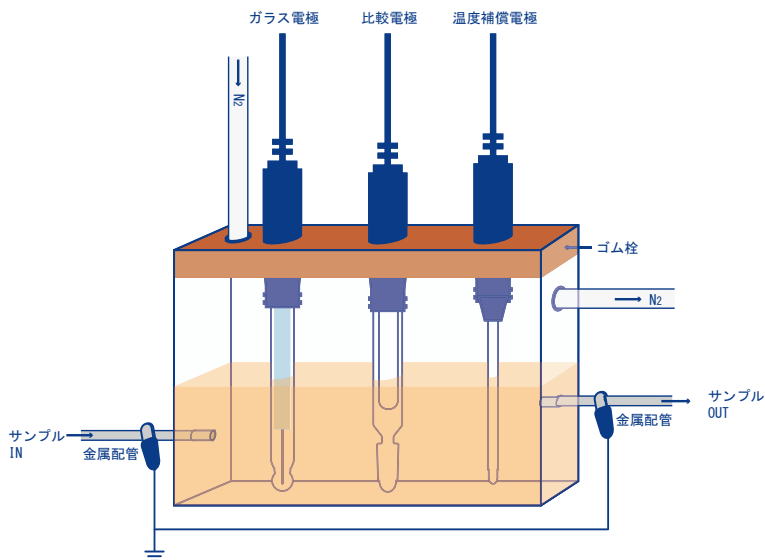
応答には時間がかかるため、指示値が安定するまでしばらく待つ必要があります。

2. 清浄な密閉容器を用い、窒素またはアルゴンガスでパージする

- ガラス電極、比較電極（スリーブ形もしくはダブルジャンクション形）、温度補償電極を用いる。
- 外部からの電氣的ノイズによる障害を受けやすいため、測定はシールド箱の中で行う。
- 比較電極の内部液の影響を抑えるため、比較電極のスリーブをガラス電極の応答部より下に位置するように配置し、サンプルをゆっくり攪拌する（300rpm程度）。
- サンプルが空気に触れないようサンプル容器に密栓し、サンプル液面に窒素を吹きつけると、空気中の二酸化炭素の影響を抑えることができる。

測定手順

- 1 ガラス電極を標準液で校正し、純水で洗浄する。
- 2 サンプルを測定容器に注ぎ、電極を10分以上浸しておく。
- 3 測定容器と電極を新しいサンプル（2とは異なる液）で共洗いする。
- 4 洗浄液の容器や電極はろ紙やティッシュペーパーなどで拭わず、ぬれたままでサンプルをゆっくり泡立てないように注ぎ、サンプルのpHを測定する。



3. 測定に適した電極を用いる

掘場製作所では、低導電率水・非水溶媒用に次の電極を用意しています。

イオン液体塩橋搭載pH電極（型式：9600-10D）



新開発のゲル化イオン液体塩橋を採用しており、KClを出さずに液間電位差をより安定させ、低電気伝導率試料においても正確で素早い測定が可能。

低電気伝導率水・非水溶媒用pH電極（型式：6377-10D）



低導電率、低緩衝能の水溶液やアルコールなどの非水溶媒での応答性が優れた電極。液絡部は可動スリーブ形を採用。一般用としても使用可能。

低電気伝導率水・上水用pH電極（型式：9630-10D）



ガラス応答膜の高純度化により水道水や100～150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の低導電率水での高速応答を実現。専用のコンディショニングキットによりいつでも安心して素早い測定が可能。

4. pH電極をサンプル液にあらかじめ浸しておき、サンプル液で充分共洗いする

測定手順

- 1 標準液校正、純水洗浄。
- 2 サンプルと同種の液に5分程浸しておく。
- 3 サンプルの一部を用いて、共洗いする。
- 4 サンプルのpHを測定する。
- 5 手順③に戻る。

現在のガラス電極は、かなりの酸性や塩基性条件でも応答に影響を受けにくくなっています。しかし、pHが12を超える場合には多少の誤差を生じ（「アルカリ誤差」と言う）、電極の応答速度も遅くなります。測定の際、次の点にご注意下さい。

注意事項

- ガラス電極、比較電極（スリーブ形もしくはダブルジャンクション形）、温度補償電極を用いる。
- 測定後には応答部、液絡部を純水で十分に洗浄する。
- pHが12を超える場合、アルカリ誤差が生じる。この領域でpH測定を行う場合には、中性リン酸標準液と高pH標準液（たとえば飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 pHは12.45 at 25°C）を用いて2点校正する。

※長期にわたって塩基性のサンプルの測定を行なった場合、ガラス電極の応答が遅くなる場合があります。このような場合には、10～30分 0.1規定程度の塩酸（HCl）中に応答部を浸した後、純水で充分洗浄を行なってください。強酸性液の測定は、0.1規定 HCl 程度までは特に問題ありません。

なお当社では、強アルカリのサンプル測定用に次の電極を用意しています。

強アルカリサンプル用pH電極（型式：9632-10D）



新規応答膜を採用することで、強アルカリサンプルへの耐久性が従来比 5 倍以上に向上。
強アルカリサンプルでも安定した測定が可能。

フッ化物イオンは、pH5.2以下でフッ酸としての存在量が大きくなります。フッ酸はガラスを侵すため、基本的にはガラス電極によるフッ酸を含む溶液のpH測定は不可能です。ただし、電極の寿命は相当短くなりますが、ごく短時間であれば電極をサンプルに浸して測定することは可能です。また、サンプルが塩基性の場合、フッ素イオンは錯体となるため比較的使用に耐えられます。pH5.2～pH10の範囲内では、フッ化物イオンとしてイオン化しガラスを侵さないため、測定は可能です。pH12以上では、ガラスの網目構造が切れ、シリカ成分とフッ化物イオンが錯体を形成し、 SiF_6^{2-} として溶解しますのでガラスの網目構造がくずれ、測定は不可能となります。

測定手順

複合電極または一本電極を用いて、浸漬時間をごく短くして測定を行う。応答部が測定のために侵されるため、各測定ごとに校正を行う。測定終了後は電極系を0.1規定程度のHClで洗った後、純水で充分洗浄する。

※ただし、通常の使用より電極寿命は極端に短くなります。

なお当社では、フッ化水素酸含有サンプル測定用に次の電極を用意しています。

フッ化水素酸含有サンプル用pH電極（型式：9631-10D）



ガラス厚膜形成技術と新規応答膜を採用することで、フッ化水素酸含有サンプルへの耐久性が従来比3倍に向上。計量法も取得でき、安定した測定が可能。

非水溶媒を含むサンプルでは、pH計に表示されるpH値は水溶液中での測定のような単純な解釈ができません。そのため、非水溶媒中で得られるpH値は、測定溶媒中での水素イオン活量の大小の指標に過ぎないとお考えください。

測定する際は、次の点にご注意ください。

注意事項

- ガラス電極、比較電極（スリーブ形もしくはダブルジャンクション形）、温度補償電極を用いる。
- 指示値が安定するまで時間がかかるため、読み取りは約5分後を目安にする。
- より正確な測定を行うため、測定前にガラス電極の応答部をサンプルに一昼夜以上浸しておく。
- 使用後は、ガラス電極の応答部を約0.1規定のHClに10分程度浸し、純水で洗浄を充分に行う。また、比較電極の外筒内部を純水で充分洗浄する。
- pH値が0～14の間に入らない場合は、pH計本体の表示をmV表示に切り換えて測定する。

通常、比較電極内部液（KCl溶液）は、非水系では液絡部からリークするKClが溶解しない場合が多く、液絡部を閉塞させます。

この場合ダブルジャンクション形の比較電極を用い、外側の内部液には有機溶媒に溶解しやすい酢酸リチウム CH_3COOLi などが使用されることもあります。

5

土壌サンプルの測定方法

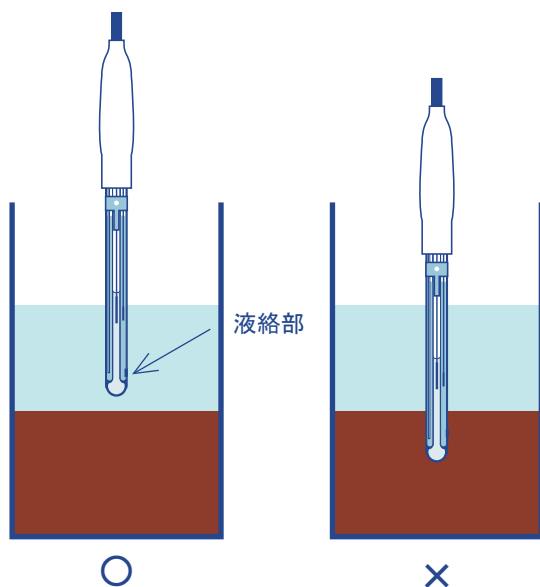
土壌測定の場合、採取する土壌の量、純水の量、かきませる時間、放置する時間などによって pH 値が変化します。必ず一定の量、同じ条件で測定してください。測定する際は、次の点に注意してください。

注意事項

- 測定時には上澄み液の温度が一定になるように注意する。
- 応答部および比較部の液絡は絶対に土壌沈降部に浸さないようにする（下図）。
- 具体的な測定方法として、下記に述べるように純水を加えて測定する方法と、KCl 溶液を加えて測定する方法があるため、いくつかのサンプルを比較する場合にはどちらかの方法に統一する。

測定例

たとえば、風乾細土 10g を 50mL のビーカーに採り、純水 25g を加え、振とう器で 2 時間振とうしたのち電極を上澄み液に入れて測定します。この場合得られる pH 値は、「pH (H₂O)」で表記します。純水の代わりに 1mol/L KCl で土中のカチオンを抽出させて測定する測定法もあり、「pH (KCl)」で表記します。



「サンプル量が数 μ Lしか確保できないときにはどうしたらよいか?」というお問い合わせをいただいたときに、当社でご案内している

「LAQUAtwin pHメータを使用した測定方法」についてご紹介します。

測定面がフラットなLAQUAtwin pHメータなら、数 μ Lのサンプル量でのpH測定が可能です。

*LAQUAtwin pHメータの、表示分解能は、0.1/0.01pH選択可 (B-711は0.1pH) です。

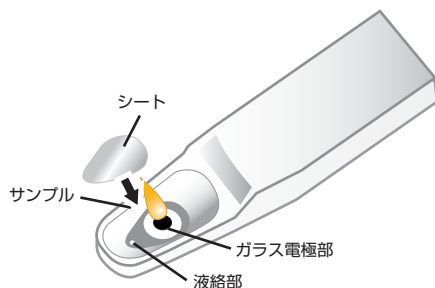
準備するもの

- 水分を吸収しない透明のシート (クリアホルダーなどの PET シートがおすすめ)
 - ※特殊な表面処理を施したシートなどで、表面から酸・アルカリが溶出するものはサンプルのpHを変動させますのでおすすめできません。
- ピンセット
- はさみ

測定方法

測定の前に、取扱説明書に従って校正を行なってください。

- 1 透明のシートをガラス電極部分と液絡部を覆うような形状に切り取ります。測定部の青い部分に沿った形状に切り出すのがコツです。
- 2 サンプルをガラス電極中央に置きます。サンプルは、マイクロピペットを使うと中央に滴下しやすくなります。



やさしいpH・水質の話

2013年7月31日 初版発行

【執筆者】

株式会社堀場製作所

青海 隆

野村 聡

以下50音順

青木 知恵

佐々木 孝仁

石井 章夫

実光 鮎佳

岩本 恵和

芝田 学

江原 克信

杉山 頼道

小椋 克昭

永井 博

川尻 茂樹

村井 健行

桑本 恵子

森園 由佳子

小松 佑一郎

山内 悠

佐伯 寿美

【編集】

須永 幸代子

藤原 杏子

松田 哲也

【発行人】

木村 祐子

© 2013 HORIBA, Ltd. All Rights Reserved.

無断転載・複写複製について

本書の内容の一部あるいは全部を、当社の許可なく無断で転載したり変更したりすることは、固くお断りします。

[水質計測総合サイト]

<http://www.horiba-water.com/>

やさしい水質の話から応用編まで水質に関する
さまざまなお役立ち情報を掲載しております。

HORIBA 水質

検 索



[お問い合わせ・ご購入の相談窓口]

カスタマーサポートセンターでは、フリーダイヤル®にてお電話でも
製品の技術的なご質問や仕様のご相談を承ります。

ハイテクの一步先に、いつも。

株式会社 堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 (075)313-8121(代)
<http://www.horiba.co.jp> e-mail:info@horiba.co.jp

株式会社 堀場アドバンスドテクノ

〒601-8306 京都市南区吉祥院宮の西町31番地 (075)321-7184(代)
<http://www.horiba-adt.jp>

カスタマーサポートセンター

— 製品の技術的なご相談をお受けします。 —

受付時間 9:00~12:00 / 13:00~17:00 [祝祭日を除く月曜日~金曜日]

※携帯電話PHSからでもご利用可能です。※一部のIP電話からはご利用できない場合がございます。

 **0120-37-6045**



HORIBA