

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

新しい定義に基づくpH測定

- 国際的に認証されうる
pH値とするために -



中村 進

Susumu Nakamura

独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室 主任研究員
博士(工学)

pHの値を長さや質量と同様に世界的にも同一のものとするには、pHの1次標準を各国間で相互承認する国際的なトレーサビリティ体系が必要である。標準値は国際度量衡委員会を構成する国が責任を負い、そのために各国の測定能力について国際比較が行われている。pHの標準値を決める方法として、国際的に合意している測定法はHarnedセル法である。日本では、産業技術総合研究所計量標準総合センターにおいて、HarnedセルによるpH測定を行っており、その測定値の国際比較から日本でもpH値を供給できる国、つまりpH値のルールを作れる国になったと判断している。

国際的なトレーサビリティ体系

長さや質量は世界中のどこで測定しても同一であるが、pH値は微妙に違っている。現在、国際的な合意を目指して協議しているところであるが、測定可能なpH値の定義が各国で異なり、国際的なpH値のトレーサビリティ体系ができていないためである。トレーサビリティとは、“不確かさがすべて表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家基準又は国際標準である決められた標準に関連付けられる測定結果又は標準の値の性質”と定義されるが、最終的にはその値に対して誰が責任を持つかにかかっている。

物理学系ではSI単位の定義の下に、Primary Standard(1次標準)という国家標準がある。更にその下に必要に応じ

てSecondary standard(2次標準)やWorking standard(作業標準)を設け、国が責任を持ってユーザに提示している。なお、1次標準、2次標準、作業標準の推移についてはトレーサビリティが必要である。

一方、化学系では、SI単位の下に1次標準という国家標準の代わりに標準物質(Reference Material)を用いて、ユーザに提示している。図1に物理学系と化学系のトレーサビリティ体系の違いを示す。

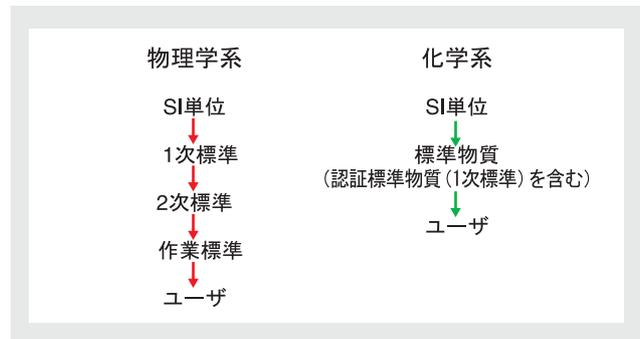


図1 トレーサビリティ体系

この標準物質の定義は、“測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために1つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料または物質”としているが、この適切に確定された証明書の付いた標準物質を認証標準物質という。この認証標準物質(CRM: Certified Reference Material)は、“1つ以上の特性値が、その特性値を表す単位の正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの”と定義されている。では、この信頼水準での不確かさを誰が認証するのが重要である。

*1: "Reference materials, accompanied by a certificate, one or more of whose property values are certified by a procedure which establishes its traceability to an accurate realization of the unit in which the property values are expressed, and for which each certified values is accompanied by an uncertainty level of confidence."

国際標準化機関

前項の認証標準物質の認証を行う可能性のある機関としては、以下の4機関が考えられるが、認証標準物質の値の責任はCIPM(国際度量衡委員会)を構成する国が負うことにしている。

CIPM(International Committee of Metrology: 国際度量衡委員会)

ISO(International Standard Organization: 国際標準化機構)

IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry: 国際純正及び応用化学連合)

OIML(International Organization for Metrology Legal: 国際法定計量機関)

参考までに、～の各機関に対応する日本国内機関としては、NMIJ/AIST(独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター)、JIS、CS(日本化学会)、JISがそれぞれ対応している。

*2: Comité International des Poids et Mesures.

*3: Organisation Internationale de Metrologie Legale.

CIPM(国際度量衡委員会)の構成

CIPMは、メートル条約の下で活動しており、南北アメリカ、欧州、アジアパシフィックの各地域活動を中心に進めている。CIPMは各地域委員会の全体委員会として位置付けられており、CIPMの直接配下には、長さを諮問するCCL⁴、温度を諮問するCCT⁵、化学量標準の確立を諮問するCCQM(物質量諮問委員会)等の委員会が設置されている。

上記の各地域にもCIPM配下と同様の各種諮問委員会が設置され、活動している。

*4: Comité Consultatif des Longueurs.

*5: Comité Consultatif de Thermométrie.

*6: Comité Consultatif pour la Quantité de Matière.

CIPMにおける認証の方法

CIPMでは、SI単位系の定義で各国間のトレーサビリティを結ぶことは困難なものが多いことから、1次標準を各国間で納得しあって承認しあうこととしている。

この各国で相互に承認する形式をGlobal MRA(Global Mutual Recognition Agreement: 国際相互承認協定)と呼ぶ。その形式は文書がまずあって、その後Appendix A, B, Cが付記されている。Appendix Aにはこの標準制定に関わった国立標準研究所のリスト、Appendix Bには各々の標準研究所の能力リスト、Appendix Cには各々の研究所で認証可能な物質リストを記載している。特にAppendix Cには、認証標準物質(CRM)と検査測定能力(CMC⁷)等の関係を以下のように定義している。

すべての認証標準物質(CRM)は、1次標準である。

認証標準物質(CRM)は、検査測定能力(CMC)によって証明される。

CMCはCIPMメンバーの第三者(国)が客観的に比較できるような国際比較(Key Comparison)と同領域の専門家による査察(peer review)によって証明される。

ここで、Key Comparisonとは、未知物質を複数国の研究所で計量しあって比較し合うことであり、peer reviewとは専門家が純粋に測定能力の確認を行うことである。各国の研究所では、Key Comparisonやpeer reviewを通じてCMC能力が高められ、ISO17025⁸の一般的な要求事項(General Requirement)をクリアし認証を受けられる。更にこのようなCMC能力のある研究所が、ISO Guide 34⁹に則ってCRMを1次標準としてユーザに提供することができる。

*7: Calibration and Measurement Capability.

*8: 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項。

*9: 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項。

pH値の測定について

pHの定義式を以下に示す。

$$pH = -\log a_{H^+}$$

a_{H^+} : 水素イオン活量

ここで、pHを水素イオン活量指数と呼ぶ。単元素のイオン活量は、物理的手法や化学的手法では測定できないことから、この定義に従ってpH値を決定することはできない。

そこでIUPACとCIPMでは、pH値は“Harnedセル”を用いた測定方法のみから求められることで合意している。pHの定義式から、Harnedセルを介して、中性リン酸塩やフタル酸塩などの緩衝溶液のpHを測定して標準物質を作ることになる。

米国のNISTやドイツのPTB^{*10}等はHarnedセルを介したpH値を提示している。日本では筆者が1984年に関与したJIS Z8802 pH測定方法があるが、このpHの定義はOIML定義そのまま、Harnedセルを介していない。各国でpH値を合意するためにKey Comparisonを1999年から実施している。現在、2-3/1000 pHの範囲で国際的な議論が進んでいる。

*10: ドイツ連邦物理技術研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)

Harnedセルを介したpH値測定法

実際の測定では、白金-白金黒電極に水素を飽和させ、他方の電極は銀塩化銀電極を使用する。この電極間に緩衝溶液を入れるが、これだけでは銀塩化銀電極が安定しないので、塩化物イオンを追加しその時の起電力を測る。これが、Harnedセルと云われるものである。以下の5つのステップで測定を実施する。

E⁰ (銀塩化銀電極の標準電極電位) の決定

0.01 mol/kgの塩酸濃度を4桁まで正確に求め、その後どの程度の不確かさの中で塩酸濃度が求めたかまで計算した上で、後で説明するDebye-Huckel拡散方程式に従って求めた塩酸の活量係数 γ_{HCl} と起電力から、銀塩化銀電極の標準電極電位 E^0 を求める。

pa (Acidity Function: 酸度関数) の決定

E^0 を求めた後、溶液を塩酸から測定すべき緩衝溶液に替え、最低3種類の塩化物イオン濃度で起電力 E を測定する。これに水素の圧力補正をして、 pa の値が求まる。

塩酸溶液の中で塩化物イオン濃度が0.005 ~ 0.02 mol/kgの範囲内で3点から5点の濃度における pa 値を実験により求める。理論式は次の通りである。

$$pa = -\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})$$

$$= (E - E^0)F / (RT \log_e 10) + \log(m_{Cl^-} / m_0) + 0.5 \log(P_0 / P_{H_2})$$

F : ファラデー定数 R : 気体定数 T : 絶対温度
 a_{H^+} : 水素イオン活量
 γ_{Cl^-} : 塩化物イオン活量係数
 m_0 : 標準質量モル濃度 (1 mol/kg)
 m_{Cl^-} : 塩化物イオンの質量モル濃度
 P_0 : 標準圧力 (101325 Pa)
 P_{H_2} : 水素の圧力

塩化物イオン量をゼロに外挿した時の pa 値 (pa^0) の決定

塩化物イオン濃度が0.005 ~ 0.02 mol/kgの範囲内では pa は直線になるとのCCQMの合意があることから、この値を直線で結び、塩化物イオン濃度がゼロの時の酸度関数 (pa^0) をグラフにより求める(図2)。

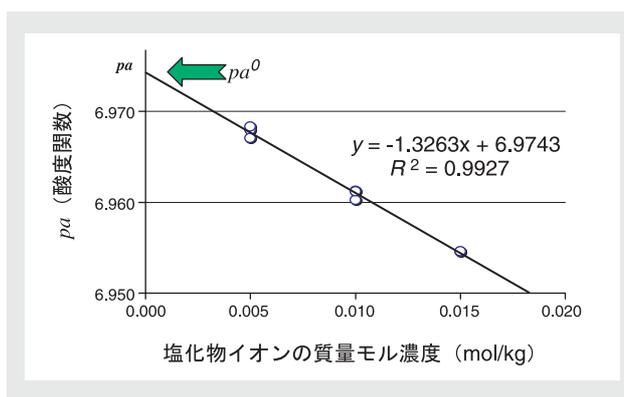


図2 塩化物イオン濃度と pa (塩化物イオン濃度ゼロへの外挿)

塩化物イオンの活量係数

次式 (Bates-Guggenheim convention^{*11}) によって、塩化物イオンの活量係数を求める。

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

A : Debye-Huckel 限界勾配 (温度に依存)

I : イオン強度 (イオンのモル濃度を C_i , 電荷数を Z_i とした時 $I = (1/2) \sum C_i Z_i^2$)

*11: Debye-Huckel拡散方程式の係数に、特定の数値(1.5)を代入したものをいう。

pH値の算出

次式によりpH値を求める。

$$pH = pa_{m \rightarrow 0} + \log \gamma_{Cl^-}$$

産業技術総合研究所 (AIST) における Harnedセル実験装置

試作したHarnedセル装置を図3に示す。

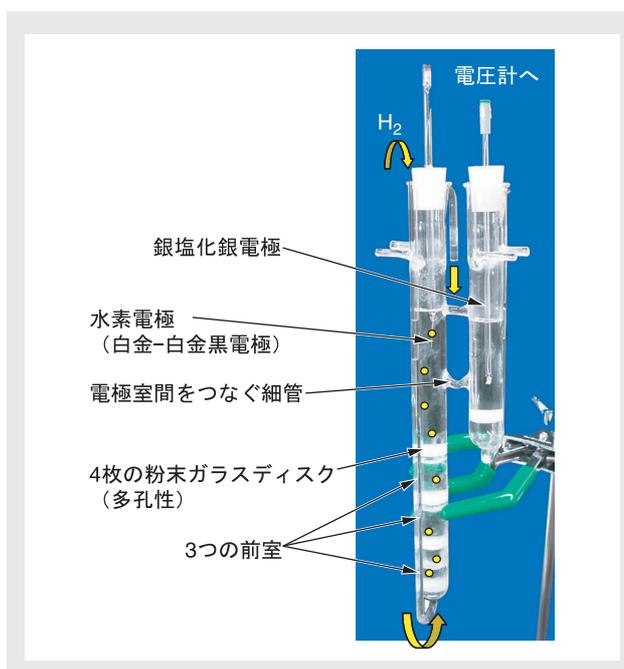


図3 産業技術総合研究所の試作Harnedセル

図3の上部がpH測定機能部分であり、中央部の矢印部分は液間電位差なしで電極室間をつなぐ細管である。pH測定室に水素を送り込む時、水分が飽和状態でないと、この測定室から水がどんどん蒸発し濃度が変化してしまうので、それを防止するため、下部にある3つの前室を通して水分を飽和させて測定室に送り込む。

セルの全容積は40 mLで水素流量は毎分4-10 mLであるが6 mLが最適である。水素の気泡の大きさは小さい方が良く、粉末ガラスディスクを用いて約1 mmにしている。電極が安定するまでに約3時間程度掛かっているが、これは溶液中の水素濃度が一定になる時間と、もう一つは銀塩化銀電極が安定化するのにこの程度の時間がかかるためである。

現在使用している測定システムを、図4に示す。恒温水槽内の温度制御の幅を ± 0.002 Kで実施したが、図4に示すように温度は1点で測定しており、場所による差を考慮して計算上の温度幅は ± 0.005 Kとした。また、恒温水槽に長さ約25 cmの6つの同一Harnedセルを置き同時に6点測定可能にし、小数点以下6桁まで測定可能な電圧計を用いて起電力を測定した。

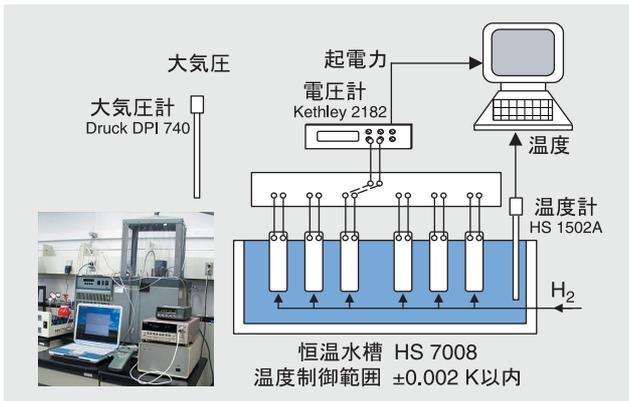


図4 測定システム

産業技術総合研究所(AIST)におけるHarnedセルの実験結果

起電力の測定例

起電力の測定例として、1点5分間隔で測定した値をプロットしたものを図5に示す。値が安定するのに約3時間かかり、その後20時間程度は20 μ V程度で安定状態が続く。

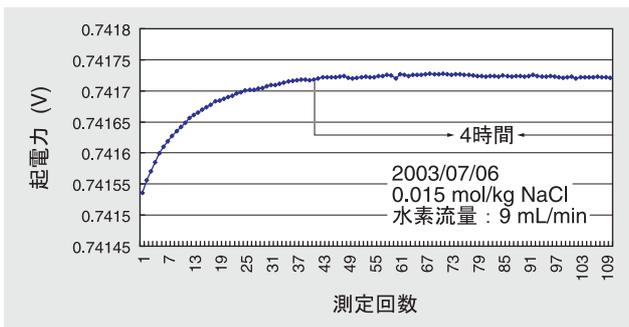


図5 AISTでのHarnedセルの起電力測定例

銀塩化銀電極の標準電極電位

銀塩化銀電極の製作には待ち時間を含めて1ヶ月半ほどかかるが、製作した銀塩化銀電極の標準電極電位は一つずつわずかに異なるため、CCQMでは、銀塩化銀電極の標準電極電位が25 °Cで 222.464 ± 0.1 mVの範囲内になるものを使用して議論することで合意している。AISTでは、できるだけ近い標準電極電位を持つ銀塩化銀電極6個を選んで、6セル同時に測定している。現在行われている値は、 $E^0 = 222.477 \pm 0.027$ mVである。

pH測定値

リン酸塩^{*12}、フタル酸塩^{*13}、シュウ酸塩^{*14}、ホウ酸塩^{*15}の緩衝溶液を、15 °C、25 °C、37 °CでpH測定して、ドイツPTBのデータと比較を行った。ここでは、リン酸塩のデータのみを示す(表1)が、いずれの緩衝溶液のpH値もPTBの値とよく一致しており、不確かさについてもPTBと同程度であることから、日本でもpHの標準を持てるようになったと判断し、現在(2005年2月)Appendix Cに登録申請中である。

*12: 25 °Cの時、pH 6.865。

*13: 25 °Cの時、pH 4.007。

*14: 25 °Cの時、pH 1.681。

*15: 25 °Cの時、pH 9.184。

表1 リン酸塩緩衝溶液のpH測定比較

温度,	pH (NMIJ/AIST)	pH (PTB)	Δ pH
15.000	$6.899_7 \pm 0.002_2$	6.900 ± 0.002	0.000_3
25.000	$6.865_4 \pm 0.002_2$	6.865 ± 0.002	0.000_4
37.000	$6.840_7 \pm 0.002_4$	6.841 ± 0.002	0.000_3

おわりに

pHは水に関する重要なパラメータの一つであり、飲料水や排水に対して各国の厳しい規定や法的規制がある。その厳しい規定レベルをクリアするためには、高い技術レベルが要求される。この分野は世界的な市場を形成するものであり、その規模は非常に大きい。この技術レベルの壁から標準物質を市場に出せる国は少ない。その中で、日本はHarnedセル法を使って独自にpH値の標準を供給できる国、つまりpH値のルールを作れる国になれそうであることを報告する。pH標準の供給は、計量標準供給制度(Japan Calibration Service System: JCSS)のシステムを使って進めていきたいと考えている。アジアパシフィックの国の中では、Harnedセルを使用できない国が多い。そのような国に対し、我々のpH標準をその国の1次標準として提供し、普及させていきたいと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月3日)より抜粋>