



概要

ガラス電極による pH 測定法は、ガラス電極と比較電極の 2 本の電極の間に生じた起電力（電位差）を測定することで、溶液の pH を求める方法である。pH 測定において、有機溶媒を含むサンプルは液間電位^{※1}が発生し、指示値が安定するまでに時間がかかる。このような有機溶媒を含むサンプルを測定する際、比較電極内部液の流出量が多い^{※2} 可動スリーブ構造の電極を用いると、液間電位の発生が抑えられ、応答性の良い測定が可能となる。本テクニカルノートでは、液絡部^{※3} がセラミックタイプの 9615S-10D と、液絡部が可動スリーブタイプの 9681S-10D を使用し、有機溶媒を含むサンプルを測定した結果を紹介する。

※1: 比較電極の液絡部で発生する電位で、性質の異なる溶液が接するところで発生する。

※2: スリーブ形の比較電極内部液は 0.5~8 mm/hr 水位が下がる。ただしスリーブの閉め方により滴下量が異なる。

セラミック形の比較電極内部液は 0.1~1.0 mm/hr 水位が下がる。

※3: 比較電極内部とサンプルの導通を取るための内部液が流出する微細な孔。

評価内容

< 実験 1 > 9615S-10D、9681S-10D を標準液 pH 4.01 と pH 6.86 で 2 点校正を行い、30% エタノール^{※4} を 100 秒間測定した。測定は 25.0℃ 条件下で攪拌状態で行った。

< 実験 2 > 次に、実験 1 で使用した 9681S-10D を用いて、5%、30%、70% エタノール^{※4} と、その原液である 99.5% をそれぞれ値が安定するまで測定した。測定は 25.0℃ 条件下で攪拌状態で行った。

※4: メスシリンダーを使用してエタノールを計量し、イオン交換水で希釈して、目的の濃度に調製した。

結果と考察

実験 1 の結果を図 1 に示した。9615S-10D、9681S-10D とともに最終指示値は同程度であったが、9615S-10D は値が安定し始めるまでに 50 秒程度要した上、測定終了時まで常時指示値のふらつきがみられた。これに対して、9681S-10D は浸漬後 10 秒程度で値が安定し始め、またその後もふらつきはほとんどなく安定し続けた。9681S-10D の安定した結果は、液間電位が発生しにくい構造の効果によるものと示唆される。以上のことから、有機溶媒を含むサンプルにおいて、再現性良く測定するために 9681S-10D を用いることを推奨する。

実験 2 の結果を図 2 に示した。5% と 30% の場合、応答が良く数値は数十秒で安定した。一方で、エタノールの割合が大きい 70% では値の安定に 5 分程度、原液 99.5% では、更にそれ以上の時間を要した。9681S-10D において、有機溶媒の割合が大きくなるほど、値が安定するまでに時間がかかる傾向がみられた。実験 2 の結果から、有機溶媒の pH 測定において、一定量の水分を含有した状態で測定することを推奨する。

注記：水溶液では pH7 付近が中性（ $[H^+]$ と $[OH^-]$ が等しい）となるが、有機溶媒を含むサンプルの pH を測定する場合は注意が必要である。有機溶媒を含むサンプルにおいて、中性（ $[H^+]$ と $[OH^-]$ が等しい）が pH7 付近を示すとは限らない。これは、pH が水素イオン濃度（活量）を表す指標であり、有機溶媒と水溶液では $[H^+]$ と $[OH^-]$ の合計量がそもそも異なるからである。そのため有機溶媒を含むサンプルでは、pH 測定だけで酸性、中性、アルカリ性の程度は判断できず、あくまで水素イオン濃度（活量）の大小がわかる指標として扱わなければならない。

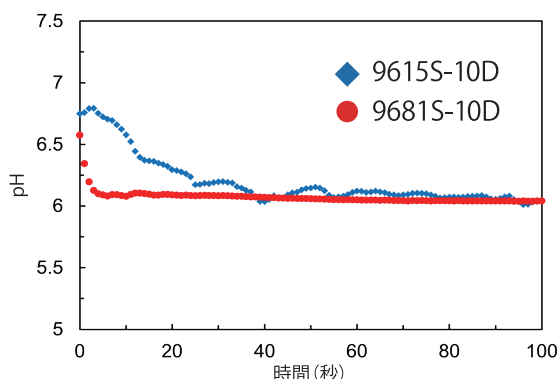


図1 30% エタノールの pH 測定値の経時変化
標準液（水溶液）で校正したため、pH 値は参考値とする

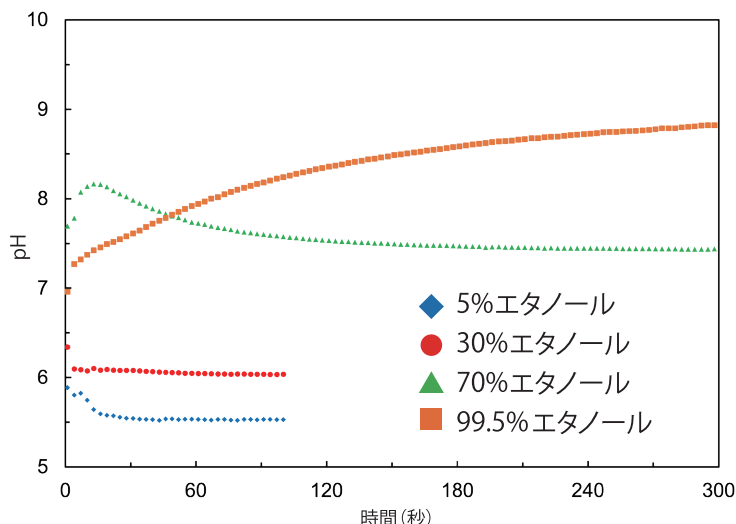


図2 9681S-10D におけるエタノールの pH 測定値の経時変化
標準液（水溶液）で校正したため、pH 値は参考値とする

この資料に記載されている内容は改良のため、予告なく変更することがあります。

カタログNo. HAJ-4031 Aa

サポートコンテンツのご紹介

よくあるお問い合わせを公開！動画でも解説！

- 校正や測定の方法
- エラーが出た時の対処法
- 電極の保管やメンテナンス方法
- 後継機種を知りたい

