

## 〈特集〉

## pH 電極の適正な管理に基づくトラブルの抑制と対処法

室 賀 樹 興<sup>1)</sup>, 木 下 隆 将<sup>2)</sup><sup>1)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 ウォーターソリューションズ開発部  
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: tatsuoki.muroga@horiba.com)<sup>2)</sup> (株)堀場アドバンスドテクノ 開発本部 ウォーターソリューションズ開発部  
(〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: takamasa.kinoshita@horiba.com)

## 概 要

pH の測定は基本的な水質管理指標の1つであり、環境への負荷低減の観点から水質汚濁防止法にも記載されている。様々なサンプルの測定が求められることから、現場特有のトラブルやメンテナンスの負荷が発生することが少なからずある。しかし、現場では作業に携わる人員の不足が課題であり、適切かつ効率的な計器の管理が必要である。本稿では pH 測定の原理から適切な管理方法、およびトラブル事例とその抑制、対処の方法について解説する。

キーワード：pH, ガラス電極, 比較電極, 電気伝導率, 有機溶剤

原稿受付 2024.4.25

EICA: 29(1) 28-32

## 1. はじめに

2030年までの国際開発目標として17の目標と169のターゲットからなる「持続可能な開発目標」、いわゆるSDGsが宣言されて来年で10年目となる。水に直接関係する項目としては、「6. 安全な水とトイレを世界中に」や「14. 海の豊かさを守ろう」があげられる。一方、持続可能な水の利用という観点では、貧困や飢餓、健康、エネルギーに関わる項目などに広く関わりがある。地球上の水はおよそ14億km<sup>3</sup>とされているが、そのうち人が利用できるものはわずか0.01%と言われている<sup>1)</sup>。そのため、限りある水を清潔に保つこと、または浄化により環境負荷を低減し、効率的な循環を促進することが求められている。その技術を世界中に広め、貧困や飢餓などの問題を解決することが、産学官で活動する本学会の命題の一つであると考えられる。

環境へ排出する水の基本的な管理指標として、日本では排水基準に基づく15項目が定められている。その第一項目であるpHは数十年前から測定されており、国際的にも水質管理指標として広く用いられている。pH測定には様々な方法があるが、排水管理においては日本産業規格(JIS)に則ったガラス電極法が最も用いられている<sup>2-5)</sup>。多くの産業において水は必要不可欠であるため、各産業の各水処理工程でサンプルの水質は様々である。そのため、水質に基づく測定トラブルや困難なメンテナンスに悩む利用者は多いと感じられる。

本稿では、pH測定の原理から基本的なpH電極の

管理方法について述べる。さらに、利用者を悩ませる特殊なトラブル事例とその抑制、対処法についても解説する。日々の測定やメンテナンスの助力となれば幸いである。

## 2. pH 測定の原理と管理方法

## 2.1 pH 測定の原理

pHとは水素イオン(H<sup>+</sup>)の活量の常用対数に負記号を付けた値である(式1)。活量とは、水素イオン濃度([H<sup>+</sup>])に活量係数(γ)をかけた値であるが、pH1以上の強酸性条件を除き、活量≒濃度と近似して問題ないことが多い。

$$\text{pH} = -\log(\gamma [\text{H}^+]) \quad (1)$$

pH電極は、サンプルのpHに基づき電位が変化するガラス電極と、測定液のpHに関わらず一定の電位を示す比較電極により構成される(Fig.1)。ガラス電極には水素イオンに反応する特殊なガラスが取り付けられており、内部には内極(銀/塩化銀電極)と

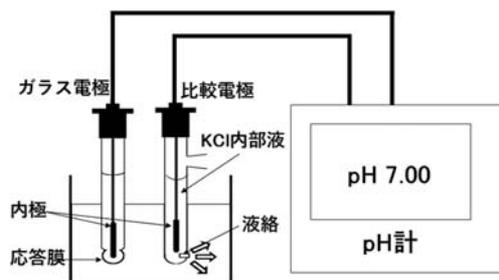


Fig. 1 Schematic diagram of a pH electrode.

pH が既知（一般的には7付近）の水溶液が入れられている。比較電極には内極と高濃度の塩化カリウム (KCl) 水溶液が入れられており、液絡と呼ばれる微細な孔により内極とサンプルが電氣的に通じている。液絡からサンプルへ KCl 水溶液を放出し続けることにより、比較電極電位は一定に保たれる。pH 電極では、この2つの電極の電位差を測定している。

pH の値はネルンストの式に基づき算出される (式2)。R は気体定数  $8.3145 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 、T は絶対温度 (K)、F はファラデー定数  $96485 \text{ Cmol}^{-1}$ 、 $E_0$  は不斉電位である。

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]_{\text{in}}}{[\text{H}^+]_{\text{out}}} \right) \quad (2)$$

不斉電位とは、 $[\text{H}^+]_{\text{in}} = [\text{H}^+]_{\text{out}}$  の時、すなわち一般的には pH7 の時の電位を意味し、理想的には 0 mV となる。また、ネルンストの式に基づくと、水溶液の温度が 25°C の時、pH が 1 変化する際の電位の変化量 (感度) は 59.16 mV であることが分かる。

## 2.2 電極の性能確認

pH 電極の性能確認は、NIST 規格や USA 規格などに適合した標準液を測定することで行う。一般的には、pH が 4, 7, 9 付近の標準液を用いるが、測定するサンプルの pH 領域に近い標準液を用いることが重要である。例えば、酸性領域で使用する場合は、一般的に pH4 と 7 の標準液を用いる (Fig. 2)。

最初に、pH7 の標準液に電極を浸漬することで不斉電位を確認する。上述したように、不斉電位は理想的には 0 mV であるが、pH 電極の応答膜や液絡部の汚れ、比較電極内部液へのサンプルの混入などに伴い変化する。0±50 mV 程度であれば正常と判断してよく、校正を行うことで正確な測定が可能である。続いて、純水や水道水で電極を洗い、pH4 (または9) の標準液に浸漬して電位を確認する。この時、不斉電位との差が理論値の 90% 以上あれば、感度も正常であると判断できる。また、応答時間を確認し、1分以内

に 90% 程度の応答が得られれば応答速度も問題ないと判断できる<sup>6)</sup>。感度や応答速度は経年劣化の他、応答膜や液絡部の汚れにより影響を受けるため、基準値を下回る場合は電極の洗浄を行うとよい。

## 2.3 電極の洗浄

pH 電極の洗浄方法は汚れの種類によって異なる。一般的な汚れについては、純水や水道水でゆすいだ後、応答膜と液絡部をガーゼや布などの柔らかい素材で拭き取る。この際、硬い素材や研磨紙などを用いると、応答膜にクラックが生じ、膜内外の絶縁不良により測定ができなくなってしまうため、注意が必要である。

有機物である油脂や微生物によるバイオフィーム、繊維質やたんぱく質などの粘着物質が付着している場合は、洗浄液にエタノールや中性洗剤を用いるとよい。石灰のような無機物が固着している場合は、5% 程度の塩酸を用いるとよい。いずれも数分から数十分の浸漬後、洗浄液を染み込ませた柔らかい素材によりふき取りを行うと効果的である。一方、いずれの洗浄液も長時間の浸漬は応答膜を劣化させるため、注意が必要である。また、洗浄後直ぐに測定や校正を行うと、測定値が洗浄液残留により正確に測定できない可能性がある。校正前を行う前に、洗浄液への浸漬と同程度の時間を純水や水道水に浸漬することを推奨する。

## 2.4 pH 電極の保管

ここまで pH 電極の使用に関する内容を紹介してきたが、使用前、または使用を休止する場合の保管方法についても解説する。pH 電極を保管する際は、応答膜および液絡部を湿潤状態に保っておくことが推奨される。そのためには、付属の電極キャップなどに湿らせたガーゼなどを入れておくのが最もよい。電極保管の際の注意事項を以下に示す。

### ① 乾燥状態にしない。

応答膜表層には水和層と呼ばれる水素イオンとの応答部が存在する<sup>7,8)</sup>。正確な測定のために水和層を安定させておくことが重要であり、乾燥すると再度安定には時間を要する。乾燥した場合は、数日間標準液に浸漬させることにより回復する。また、比較電極の液絡部で内部液が蒸発し、KCl 結晶が生じることがある。結晶により液絡部が詰まると、比較電極内極とサンプルの導通が取れなくなるため測定不良が起こる。この場合は、純水や水道水などに数時間浸漬すると復帰させることができる。

### ② 水溶液に浸漬し続けられない

応答膜は主成分である SiO<sub>2</sub> に加えてリチウムなどの金属酸化物が含まれる<sup>9,10)</sup>。純水や水道水などの溶解イオンの少ない多量の水溶液に長期間浸漬すると、これらの金属が水溶液中に溶出し、感度の低下を引き

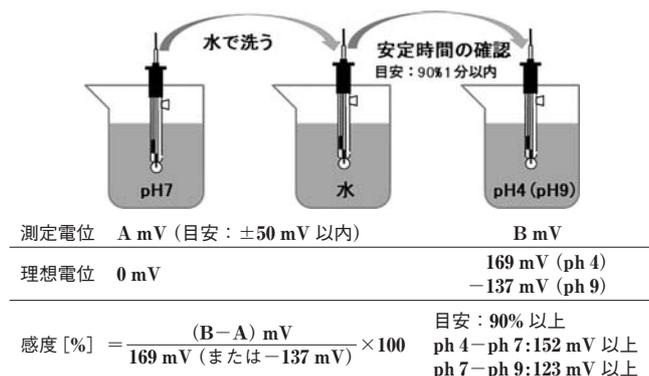


Fig. 2 Checking method of pH electrode performance.

起こす。一方、少量の水溶液に長期間浸漬した場合、比較電極内部液の KCl が流出し、水溶液中のカリウムイオン濃度が濃くなる。このカリウムイオンが応答膜の水和層に入り込むことで応答膜の水素イオンへの応答部が阻害され、感度低下や不斉電位のシフトを引き起こす。このような現象はサンプル中でも起こっており、応答膜の経年劣化の主な要因となっている。溶解イオンの少ないサンプルや、一荷の陽イオンを多く含むサンプルなどで電極寿命が短い傾向があるのはこのためである。

### 3. 特殊なトラブル事例

pH 電極のトラブルは、環境要因（温度、圧力、流量、電流、腐食性ガスなど）、サンプル要因（フッ酸、高アルカリ、キレート剤など）、汚れ要因（有機物、無機物、微生物など）と様々な要因がある。本章では、その中でも pH 電極を構成する複数の箇所に影響を与え、対策が困難である低電気伝導率サンプル、および有機溶媒を含有するサンプルについて、トラブルを起こすメカニズムとその抑制、対処方法について紹介する。

#### 3.1 低電気伝導率サンプルの測定

純水、半導体の洗浄水、ボイラー水、水道水、地下水、河川水、雨水など、低電気伝導率サンプルの pH 測定を求められる場合は少なからずある。測定は以下に示す要因により非常に困難であるが、専用の電極、ホルダを用い、適した措置を講じることにより改善する場合がある。

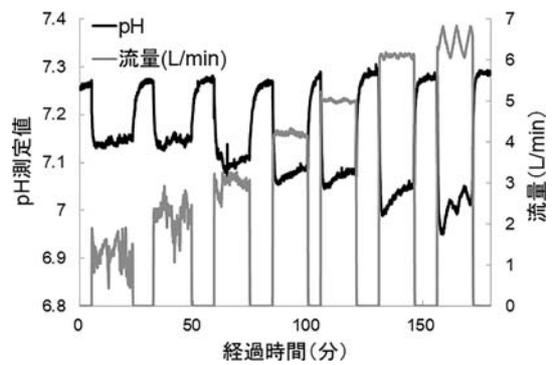
##### (1) 低緩衝能サンプルによるガラス電極応答遅延

電気伝導率が低いとは、溶解している荷電粒子（イオン）が少ないことを意味する。このような水溶液は緩衝能（水溶液が pH を一定に保とうとする能力）が低いため、応答膜の水素イオン応答に時間がかかる。一方、応答膜の高純度化により低電気伝導率サンプルでの応答性を改善した pH 電極が存在する。電気伝導率が  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下のサンプルを測定する場合、このような低電気伝導用 pH 電極の使用が推奨される。

##### (2) 流動電位の発現に伴う比較電極電位のずれ

比較電極の内部液とサンプルが液絡により通じていることは上述した。液絡のような細孔の内部を水溶液が流れる時、液中の陽イオンと陰イオンの移動速度の違いに基づく電位（流動電位）が発現する。しかし、比較電極内部液には高濃度の KCl 水溶液が使用されており、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) と塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) がほとんど同じ速度で移動するため、流動電位は軽減されている。

低電気伝導率のサンプルを測定する場合、液絡内の

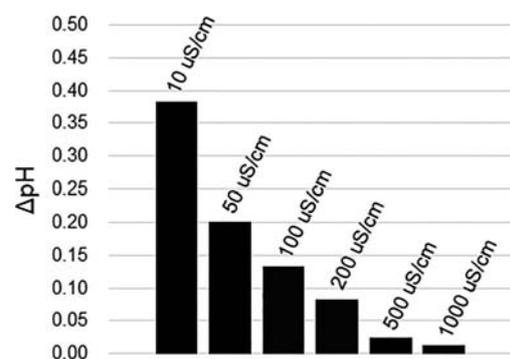


**Fig. 3** The relationship of pH measurement value and the amount of sample flow. Black line shows pH shift. Grey line shows the amount of sample flow. The sample conductivity is  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

KCl 濃度が下がることにより、この流動電位による影響が測定値に顕著に表れる。**Fig. 3** は汎用 pH 電極により電気伝導率  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  のサンプルを測定した際の、サンプル流動時と静止時の測定値変動を表している。例えば、流速  $3 \text{ mL}/\text{min}$  の際、pH 測定値は約 0.2 アルカリ側に変動している。これは約  $+12 \text{ mV}$  の流動電位が液絡部に発現し、比較電極電位が変動したこと起因している。

流動電位の影響を軽減するためには、大きく二つの手段がある。一つは流量の抑制である。**Fig. 3** より、流量が  $0.6 \text{ mL}/\text{min}$  の際の pH 変動は約 0.3 であるが、 $0.1 \text{ mL}/\text{min}$  では約 0.15 に低減できていることが分かる。

二つ目は、サンプルの電気伝導率自体を上昇させることである。例えば、液絡近傍に KCl 水溶液を添加することで流動電位を抑制できる。**Fig. 4** に各電気伝導率における汎用 pH 電極の流動電位（流量は  $2 \text{ L}/\text{min}$ ）を示す。流動電位の程度は電気伝導率により顕著に異なり、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$  以上では無視できる程度となっている。この方法は流動電位の低減に最も有効であるが、添加する KCl 自体の pH が測定誤差を生じさせることがあるため、特殊ホルダと専用電極の組み合わせにより流量と KCl 添加量のバランスをとる必要がある。



**Fig. 4** Relationship between the fluctuation range of pH measurement value due to streaming potential ( $\Delta\text{pH}$ ) and the sample conductivity. The amount of sample flow is  $2 \text{ L}/\text{min}$ .

### (3) 静電気に基づく測定値のふらつき

サンプルに電気が流れにくいことにより、ホルダや配管が帯電し、静電気による影響が出ることがある。この場合、不定期にスパイクのようなノイズが測定値に生じる。抑制方法としては、①アースされた金属製のホルダ（配管）を用いる、②液アース極を有する pH 電極を用いる、③ pH 電極の周りを金属メッシュ構造で囲ったうえでアースをするなどがあげられる。

## 3.2 有機溶媒を含有するサンプルの測定

有機溶媒は塗料、医薬品や食品成分の抽出剤、金属加工時の潤滑剤や洗浄剤など、様々な用途で用いられる。ガラス電極法の原理上、有機溶剤を含む水溶液を正確に pH 測定することはできないが、pH 電極の使用は限定的な用途において可能である。

### (1) サンプル自体の pH のずれ

有機溶媒中における水素イオンの活性は水溶液中とは異なる<sup>11,12)</sup>。すなわち、水素イオンの解離パターンが異なるため、純粋な（有機溶剤を含まない）水溶液における 0 から 14 の pH スケールを適用することができない。理論上では、pH スケールはエタノールで -5 から 15、アンモニア 15 から 50、ホルムアルデヒドでは -10 から 0 程度と報告されている<sup>11)</sup>。pH の変動は有機溶媒の種類だけでなく濃度によっても異なる。Fig. 5 は pH 4, 7, 9 の緩衝液に各体積分率のエタノールを含有させた際の pH 測定値を示している。エタノールの含有量が増えるほど純粋な水溶液中と比較した変動幅は大きくなり、50% 含まれた際には 1 から 2 変わっていることが分かる。

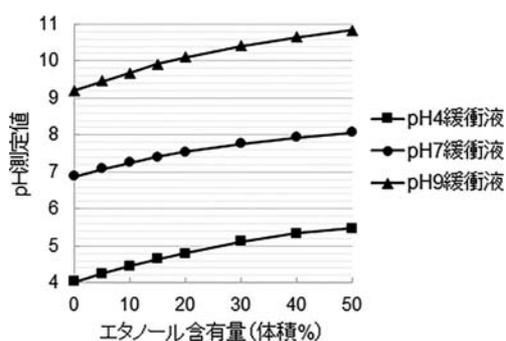


Fig. 5 The relationship of pH measurement value of buffer solutions and volume content rate of ethanol.

したがって、有機溶媒を含むサンプルで得られた pH 測定値は純粋な水溶液の pH と比較することはできない。一方、含まれる有機溶媒の種類、濃度が一定である場合、そのサンプル中における水素イオン濃度の指標を得るために pH 測定を用いることはできる。例えば、有機溶剤の種類と濃度を調整したサンプルに、測定したい領域の下限値と上限値の標準液粉末を加え

て校正を行う。このようにして、サンプル中の水素イオン濃度を定量することは有用である。有機溶媒の種類によって許容できる濃度が異なるため、校正を行う際に確認する必要がある。

### (2) ガラス電極水和層脱水に伴う応答膜の劣化

高濃度の有機溶媒が含まれるサンプルに長期間 pH 電極を浸漬すると、応答膜表面の水和層が脱水されることで、応答遅延や感度劣化を引き起こす。定期的に校正作業を行い、劣化の程度の確認と補正を行う必要がある。劣化した際は、5% 程度の塩酸に 10 分間程度浸漬し、その後純水洗浄を行うことにより、回復する可能性がある。

### (3) 比較電極液絡部脱水に伴う導通不良

比較電極の内部液も有機溶媒の脱水作用の影響を受ける。液絡部において KCl 結晶が析出することで、液絡抵抗が高くなり指示値の振れが生じる。程度が大きい場合は導通不良により応答不可となる。

抑制方法としては、スリーブ型液絡の比較電極を用いて内部液の流出量を多くすることで、KCl を詰まりにくくすることができる。または、内部液の供給が内筒と外筒に分かれているダブルジャンクション型比較電極を用いるとよい。内筒に KCl 水溶液を入れ、サンプルに接液する外筒には有機溶媒に溶解しやすい酢酸リチウムを使用することで、より詰まりを抑制することが可能である。液絡が詰まってしまった場合は、純水や水道水などに数時間浸漬させ、析出した KCl を溶解させることにより回復する。含まれる有機溶媒の濃度が高くなるほど、このメンテナンスを行う頻度が多くなる。

## 4. おわりに

pH は水質の基本的な測定指標であり、ガラス電極法の測定原理は数十年間変わらず用いられている。一方、近年メンテナンスに携わる人員の不足が水処理現場における課題となっている。光触媒を活用した自己洗浄機能を持つ電極が開発されるなど、技術進歩による解決策が講じられているが<sup>7,13)</sup>、適切な管理に基づくトラブルの抑制、発生時の効率的な対応は変わらず重要である。

本稿では、pH 電極の管理基準値やトラブルの抑制、発生時の対処法について、可能な限り具体的な数値をあげて述べた。これらの数値はあくまで目安であり、使用する電極によって異なるため、詳しくはメーカーの取説や会社基準に従うことを推奨する。一方、目安値を知っておくことはトラブルを事前回避するために重要であるため、本稿が pH 電極を取り扱うユーザーの日々の悩みや困りごとを解決する手助けとなることを期待する。

## 参考文献

- 1) I. A. Shiklomanov, John C. Rodda: World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century, Cambridge University Press, 13 (2004)
- 2) JIS (日本工業規格), Z8805 (2011)
- 3) JIS (日本工業規格), B7960 (2015)
- 4) JIS (日本工業規格), K0101 工業用水試験法 (2017)
- 5) JIS (日本工業規格), K0102 工業用水試験法 (2019)
- 6) British standard, 60746-1 (2003)
- 7) 西尾友志: pH 応答ガラス電極の安定性及び機能性向上に関する研究, BUNSEKI KAGAKU, Vol. 69, No. 7-8, pp. 385-397 (2020)
- 8) 西尾友志, 岩元恵和, 古川真衣, 勝又英之, 鈴木 透, 金子聡: 表面分析法を用いる pH 応答ガラスの応答性評価, BUNSEKI KAGAKU, Vol. 65, No. 5, pp. 267-273 (2016)
- 9) 西尾友志, 古川真衣, 立石一希, 勝又英之, 鈴木 透, 金子聡: 4, 5, 6 族金属酸化物添加ガラス電極の pH 応答性及び耐久性評価, 科学・技術研究, Vol. 7, No. 1, pp. 35-38 (2018)
- 10) 西尾友志, 岩元恵和, 勝又英之, 鈴木 透, 金子聡: ランタノイド希土類金属添加によるアルカリ用 pH ガラス電極の作製及びその耐久性の評価, 科学・技術研究, Vol. 4, No. 1, pp. 47-52 (2015)
- 11) 筒井清二: 非水溶媒の pH 測定とその応用, Review of Polarography (Japan), Vol. 12, No. 4, pp. 103-112 (1964)
- 12) 大滝仁志: 非水溶媒中の pH 測定法と標準緩衝溶液, JAPAN ANALYST, Vol. 22, pp. 1275-1281 (1973)
- 13) 西尾友志, 高味拓久, 橋本忠範, 石原 篤: UV-LED を装備したセルフクリーニング pH 電極の開発とそのフィールド試験, 学会誌「EICA」, Vol. 26, No. 2/3, pp. 107-11 (2021)