携帯型硝子電極 pH メーターに就いて

Portable Glass Electrode pH Meter

奥 田 壽*・丸 山 通 泰*

Hisashi Okuda

Michiyasu Maruyama

1. 緒 言

化学工業に於て pH を正確且つ簡易に測定を行うことは極めて重要な事柄である。従来一般實驗室及び現場等にて之が測定にはアンチモン電極法、比色法、pH 試験紙法等が用いられて來たが、夫等は何れも精度並びに適用範圍等の點にて種々な缺陷があつた。一方研究室にては水素ガス電極法が用いられる外、硝子電極法の研究が行われ 1930 年に至り FP-54 の如き電位計管の出現と共に pH の測定は極めて精密に行える様になつた。こゝに硝子電極法が他の測定法に比べてすぐれていると考えられる諸點を簡単に記してみると、i) 水溶液にて pH 0~12 の範圍にて簡単且つ正確に測定出来る。ii) 起電力の平衡に達する時間が極めて短い。従つて變化し易い物質の pH を迅速に測定するに適する。iii) 酸化還元性物質による影響を受けない。iv) 被検液の着色、混濁、流動性等に無關係に又空氣其他のガスの存在下に於ても使用出来ること等である。然るに硝子電極法の優秀性が認められ乍ら我國にて一般に普及されていない状態にあるその原因として考える處は硝子膜の電気抵抗が大きいため通常の電位差計、檢流計の組合せにては測定困難なための様である。而して之が測定には従来研究室で用いて來た

FP-54 による装置があり最も精密な測定結果が得られるのであるが數多くの附屬品を必要とし且つ夫等は何れも高價であり一般向でない。従つて小型輕量にして操作容易且つ安價な硝子電極 pH メーターを得んと考へて 1A7 GT を用いる回路で試作した處幸に所期目的を達成したのでこゝに報告する。

2. 測 定 方 式

簡易型装置として交流方式と乾電池式の二方法が考えられる。交流方式を検討してみると必要精度を保持させるためには電源の安定化に經費を要し又小型輕量という目的にも合致しない。従つて交流式を用いるのは此場合不適當と判断した。後者の乾電池式は電池の消耗による交換を必要とする不利はあるが交流電源のない場所においても携行使用出來、比較的簡単に實用的精度が得られるので本方式によることとした。

3. 装 置 概 要

第 1 圖に本装置の外觀を、第 2 圖にその配線圖を示した。装置は硝子電極による測定部、眞空管電壓計部、電位差計部の三部分からなり電源を含めて一切を靜電遮蔽を行つた約 20cm 立方の箱に收めた。なお各構成部の所用品の選擇に當つて測定精度 0.1 pH を維持するに止めた。

(i) 眞空管電壓計部

製作に當つて最も大切なことは眞空管の選擇と回路の選定である。硝子電極 pH メーターの普及している米國に於ても此種 pH メーターに要求している事は高感度、高精度ではなくて主として安定性、堅牢性にある様である。従つて餘り良質と言えない電氣部品を使用する我國の現状にて感度の向上を求めて増幅段數を増加することは却つてそれだけ安定度の低下と消費電力の増大を伴い必ずしも有利ではない。上述の理由から本装置にては第 2 圖の如き單球式回路を採用したが、幸に最も簡単な檢流計 ($7 \times 10^{-7} A$ 指針型) を用いて電位差 1mV が檢知せられ感度の不足を認めなかつた。次に 1A7GT 選擇の

第 1 圖

*三井化学工業株式会社目黒研究所

第2図 PHメーター配線図

R_1 10K Ω R_4 100 Ω R_7 2.4K Ω
 R_2 1K Ω R_5 25 Ω A 1.5V 乾電池
 R_3 500 Ω R_6 10K Ω B 45~67.5V

理由を簡単に記してみると此種測定用真空管としては、FP-54の如く格子電流が可及的小さく且つ入力抵抗の高いことが非常に重要であつて、1A7GTには第3圖測定結果に見る如く格子電流を非常に小さくすることが出来又その構造からみて入力抵抗も相當に高く受信管中にて最も適當なものと考えた。又54に比して相互コンダクタンスも可成り大きく第2圖の如き平衡回路を用いる時陽極及び發振格子は制御格子に對し夫々正及び負の相互コンダクタンスを有するので出力に於て2倍の相互コンダクタンスを有するのと同等となり檢流計も低感度のものにて済まし得る利點がある。なお消費電力も E_f 1.4V, I_f 50ma にて極めて少ない。

(ii) 電位差計部

本装置に要求される精度が $0.05 \sim 0.1$ pH (E. M. F. にして $3 \sim 6$ mV) であるのでフル・スケール 500mV の電圧計と2個の可變抵抗を組合せた簡單なもので目的を達し得た。精密測定にはダイヤル式(マンガニン線巻抵抗)の電位差計を使用すべきであるがそれに伴つて標準電池による較正を要する等、装置及び操作を複雑化するのみにて其必要を認めなかつた。なおメーターによる場合讀取りの小さくなる缺點があるので、電位差計は正負轉換出来る如くスケール目盛の擴大を計る外、正・負 E. M. F. の測定に便宜なる如くした。なお又 pHメーターの場合、目盛はpH直讀とすることが望ましいが現在の國產硝子電極には其の起電力の經時的變化も考慮に入れなければならない、又破損時互換性のある電極を簡単に得られない等の理由から pH 目盛を刻むことは困難であ

第3図 E_g - I_g 特性

る。同様の理由から E. M. F. に温度補償を入れる事も省略し、多少不便ではあるが mV 讀取りとして必要な補正は計算にて加える事とした。

(iii) 硝子電極部

硝子電極は何處にても簡単に作製補充出来る如く並ガラスにてハーバー型電極とし、内部には 0.1N HCl にキンヒドロンを飽和せしめ白金電極を挿入した。又硝子球は破損し易く被檢液の交換に注意と手数を要するので、第1圖の如きモルツン型の保持器に收容し、操作の容易と測定の迅速化を計つた。なお硝子電極の如き高抵抗回路に於ては格子導線の絶縁を高度に保ち且つ外部よりの電氣誘導を防ぐことが極めて重要なことである。濕潤期に硝子電極の測定が困難と言われるのは主として此部の表面漏洩による絶縁低下であるので本装置にては特に此點に留意し、格子導線の支持は引出部一個所のみとし且つ表面抵抗の高いマイカ板にて引出窓を作り之にエポナイト製のブッシングを付して引出端子とした處、装置全體の完全なる靜電遮蔽と相俟つて梅雨期にても何等支障なく安定なる測定を行うことが出来た。

4. 測定操作及び實驗結果

測定前の調整としては先づ R_1 を調節して檢流計の指針を零點に持來し、序で格子スイッチ SW を閉じて R_2 により同じく指針を零點に持來す。此の操作により第3圖の如く本装置にては略ぼ $E_g - 0.15$ V 附近にて格子電流が最小となつた。被檢液の測定には電極よりの導線を格

子引出端子に結び、 R_3, R_4 を調整して以て被検液と電位差計の起電力を補償して検流計Gの零點が變動しないことを格子スイッチSWの開閉により確めたのち電圧計を讀取る。更に同様の測定を一或は二のpH既知の緩衝液について行い簡単な計算又はグラフより被検液のpH値を求める。

本装置の較正實驗として Sørensen 緩衝液を用いて並ガラス電極と Beckman # 290 電極にて pH-E. M. F. 特性を調べた處第4圖の如く Mac Innes 硝子を使用した Beckman 電極は非常に優秀な特性を示し、並ガラス

第4圖 pH-E. M. F. 特性

電極は pH 1~9 の範圍にて直線性を示すがそれ以上に彎曲する。併し乍ら一般的用途には並ガラス電極にても十分實用になると思われる。なお本測定に用いた並ガラス電極の起電力は 1 pH 當り 58.1 mV の理論値に對し 55.4 mV となつた (20°C に於て)。

4. 結 言

本装置を綜合して考察して見る時、要求される精度に基いて所要品を適當に選擇せることにより構造が簡單になり操作も容易となつたこと、並ガラスの如き高抵抗の電極を用いても E. M. F. の低下を來すことなく測定し得る機能を有すること、又電圧計の較正誤差 ± 1 mV 讀取り誤差等を含めて誤差は 3 mV 範圍内にあり 0.05 pH の精度を有すること等、ほゞ本装置は pH メーターとしての條件を満し一般實驗室現場用として十分實用性あるものと思われる。

擧筆に當り本實驗に對し種々御配慮御指導を賜つた三井化學工業株式會社目黒研究所安田所長に對し深く謝意を表する。

(昭和 26 年 8 月 6 日受理)

文 献

- (1) D. B. Penick, *Rev. Sci. Instruments*, **6**, 115 (1935)
- (2) Garman & Droz, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 398 (1939)
- (3) M. Dole, "The Glass Electrode" (1947)

ポリ鹽化ビニル樹脂中の可塑劑の分析 鹽化ビニル試料をソックスレー抽出器で 6hr. エーテル抽出し、溶劑を除いた可塑劑についてナトリウムと熔融して N, Cl, S, P の定性分析を行い、次にレゾルシン及びフェノールと加熱してフタレートの見、更にフェノール類成分を 2,6-ジブロムキノリン・クロロイミドのインドフェノール呈色で調べる。定量分析は鹼化價、屈折率をはかり、鹼化して生じたフタル酸カリの沈澱からフタレートの量を求め、又リンの含量からホスフェートを求

める。更にエステル型の可塑劑は KOH とエチレングリコール中で加水分解し、溜出したアルコール成分を沸點、屈折率で確認する。以上の化學分析の結果と赤外線吸収スペクトルとから確定する。赤外線吸収は混合したものでは必ずしも充分な結果が得られないが、フタレート、ホスフェート、脂肪酸、エステル基、芳香族等の特有吸収とから分析が可能である。(J. Haslam 他, *J. Appl. Chem*, **1**, 112 (1951)) (山下雄也)