

ガラス電極資料

pHの定義

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

a_{H^+} : 水素イオン活量

Nernstの式

電極の平衡電位とイオン濃度との関係を表現する式。異なった二つのイオン濃度（C1, C2）の溶液が隔膜を隔てて接しているときの平衡電位 E は次の式で表される

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

式1 R: ガス定数 8.31447 [J K⁻¹ mol⁻¹]
T: 絶対温度 t°C + 273.15 [K]
F: ファラデー定数 96485 [C/mol]
n: イオンの電荷数

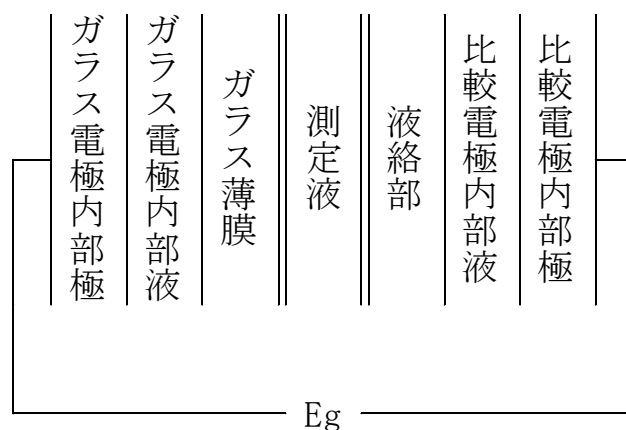
ガラス電極

水素イオンに感応するガラス薄膜を隔てて、水素イオンの濃度の異なる液が接した場合、このガラス薄膜の両面に溶液のpHの差に比例した起電力を生じる。pH測定用ガラス電極はこの現象を利用し比較電極と共に測定液に浸すことによりガラス電極と比較電極の間に発生する電位差を測定し水素イオン濃度を求める。

比較電極

比較電極（基準電極、参照電極とも呼ばれる）とは、液性の異なった溶液に接してもその電位が変化しない基準となる電極。

ガラス電極を用いた場合の電池の構成は次の通りである。



この電池の起電力とpHとの間にはNernstの式より次式が成立する

$$E_g = E_{g0} + \alpha \frac{2.3026RT}{F} (pH_s - pH_x)$$

式2 E_{g0} : ガラス電極の不斉電位
 α : ガラス電極の勾配係数
 pH_x : 測定液のpH
 pH_i : ガラス電極内部液のpH

式2に $\alpha=1, E_{g0}=0$ を代入して計算すると表1に示す起電力が得られる

各温度に於ける理論起電力mV			
pH	5℃	25℃	50℃
0	386.26	414.05	434.91
1	331.08	354.90	372.78
2	275.90	295.75	310.65
3	220.72	236.60	248.52
4	165.54	177.45	186.39
5	110.36	118.30	124.26
6	55.18	59.15	62.13
7	0	0	0
8	-55.18	-59.15	-62.13
9	-110.36	-118.30	-124.26
10	-165.54	-177.45	-186.39
11	-220.72	-236.60	-248.52
12	-275.90	-295.75	-310.65
13	-331.08	-354.90	-372.78
14	-386.26	-414.05	-434.91

表1

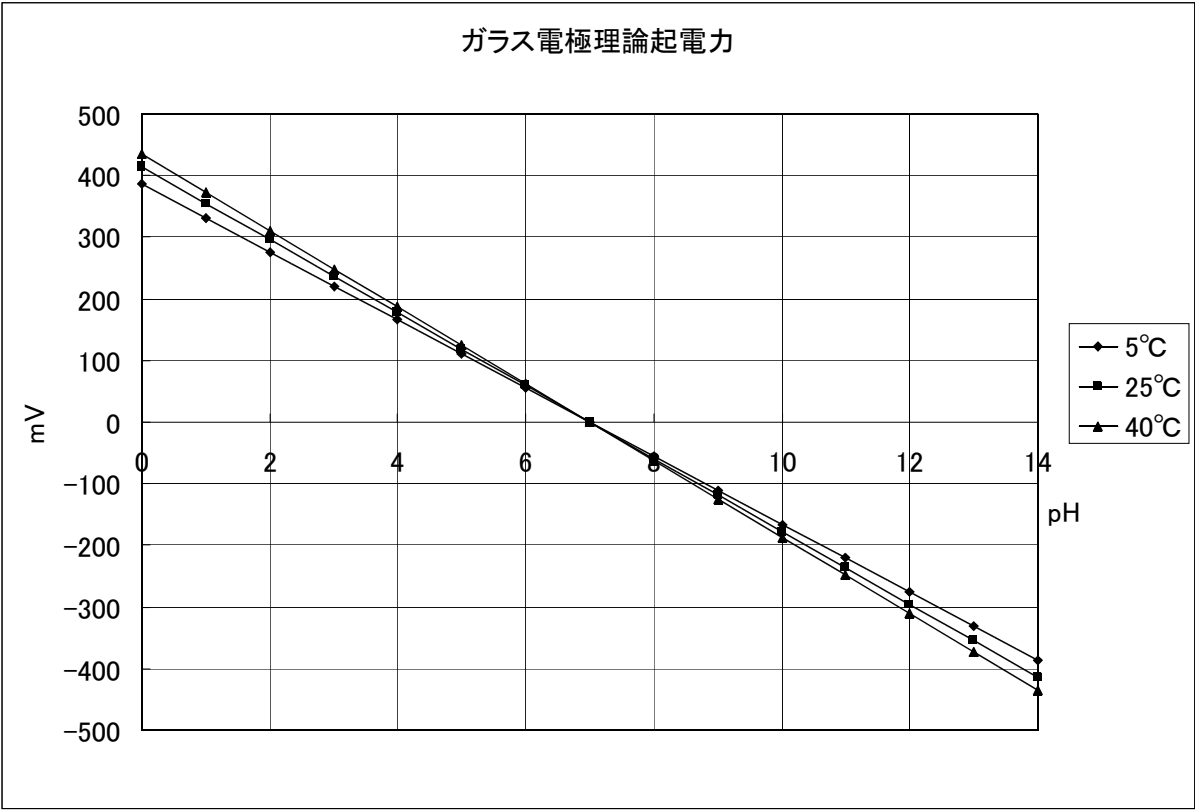


表2

液絡部の形状および特徴

液絡部の目的

液絡部とは比較電極と測定液を比較電極内部液を通して電気的に導通させる為のもので、種々の形状が有る

液絡部の形状

液絡の形状	特徴	電極型名
セラミック	液絡部の電気抵抗が低い 特性のばらつきが少ない 内部液の流出量の制御がしやすい 液絡部が詰まる場合がある	GR-1,GR-1T, GR-1TH,GR-4,GR-5 他
スリーブ	液絡部の電気抵抗が低い 洗浄がしやすい ガラスのすり合わせの状態により内部液の流出量が多い場合がある	GR-1SL,GR-1CN 他

その他ピンホール形、ダブルジャンクション形等がある

比較電極内部液

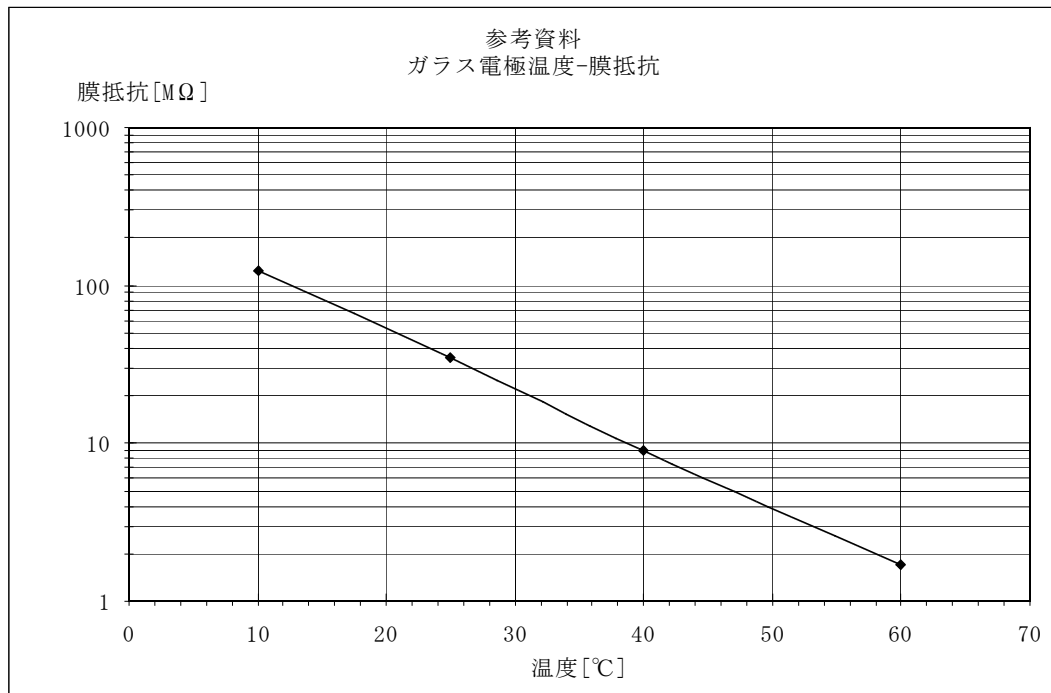
内部液は、飽和KCl溶液、3.3mol/l KCl溶液、4mol/l KCl溶液等が主に用いられている。このうち3.3mol/l KCl溶液は0℃で結晶化しない最大濃度の溶液である。

内部液の流出量

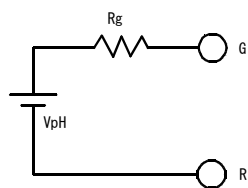
内部液の流出量の目安は1～3ml/day程度です。

ガラス電極の電気抵抗について

ガラス電極の電気抵抗は常温で数十MΩ程度あり、温度によって大きく変化する。そのためケーブルや周辺回路の絶縁抵抗には注意が必要である。



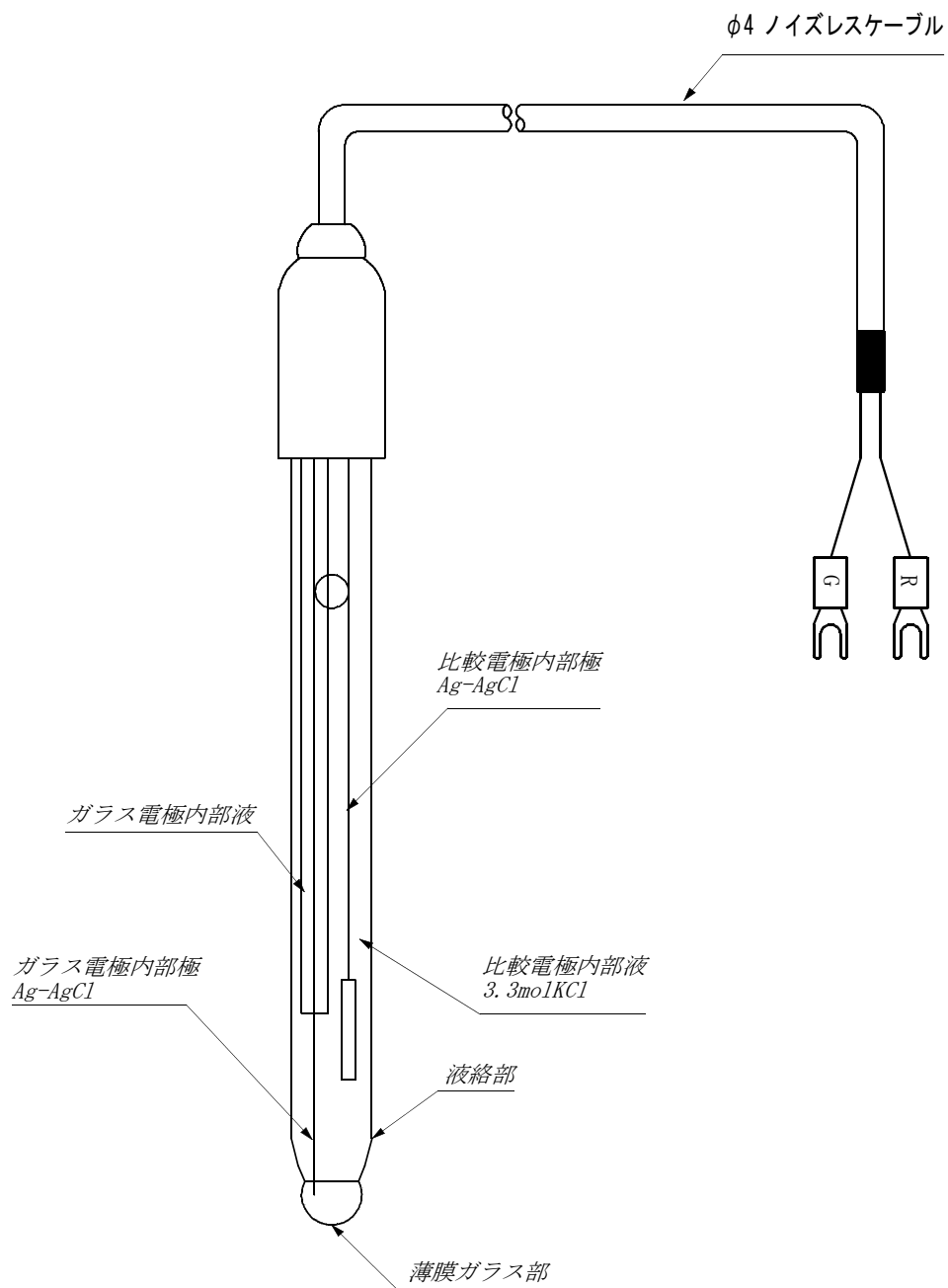
ガラス電極の等価回路



R_g : 膜抵抗 [MΩ]

V_{pH} : 起電力 [mV]

電極構造図



本図はGR-1の構造図です

校正

pH計は使用する電極の特性がそれぞれ異なるため校正を必要とする。

- 1 初めて使用する時。
- 2 センサーを交換した時。
- 3 pH計本体を交換した時。
- 4 定期的に。(数か月に1回)

電極と本体の電気的特性を合わせる必要がある。これを標準液校正（バッファ校正）と言う。

校正の方法

前項でNernstの式よりpH電極の起電力Egが次式で表されると説明しました

$$Eg=Eg0+\alpha\frac{2.3026RT}{F}(pHs-pHx)$$

Eg0:ガラス電極の不斉電位
α:ガラス電極の勾配係数
pHx:測定液のpH
pHi:ガラス電極内部液のpH

式中の α 及びEg0は製造時にばらつきます、又、経時変化により変わっていきませんが標準液校正を行うことにより、電氣的に補正する事が可能です

一般的に標準液校正は、あらかじめpHが既知の2つの溶液、たとえばpH4.01及びpH6.86等の組み合わせを用います。

標準液の種類

pH標準液は、JIS Z 8802に規定された調製法によって製造されており、各種あります。

名 称	pH値
しゅう酸塩	1.68
フタル酸塩	4.01
中性リン酸塩	6.86
ほう酸塩	9.18
炭酸塩	10.02

注：pH値は25℃の時の値です

電極の洗浄

電極は測定液に含まれる有機質、無機質で表面がおおわれると、測定液の変化に対し応答が遅くなり、誤差を生じる。そのため、ガラス膜部及び液絡部を定期的に洗浄の必要がある。

汚れの種類	洗浄剤
有機物の汚れ	5%程度のHCl
無機物の汚れ	アルコール