株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル
FA10161-B
2023 年 7 月 更新

酸とアルカリ領域における pH 電極の校正

本冊子の目的

現代、多くの pH 電極は安価なものから高価なものまで幅広く生産され、個体から液体まで様々な対象に適した pH 電極を用いて水素イオン濃度は測定されています。その中で「電極の応答が悪い」、「再現性がない」、「安定しない」など、実務上困った問題について質問されることがあります。
本冊子はこれらの質問にお答えするため、日常業務のなかで pH 電極の良否の判断をできるよう基準となる数値をまとめたものです。
また方法だけではなく、問題解消に適した pH 電極の選択についても、ハミルトン社の pH 電極から簡単に代表的な 2 種類について紹介しています。これら pH 電極の種類による測定感度の違いを示すため、実際に紹介している pH 電極の応答グラフを掲載しています。ご参照いただければ幸いです。

判定について

本冊子で使用されるバッファー液、電極判定基準はハミルトン社が製造する pH 電極に準じています。それ以外の電極についてはメーカーにご確認いただき、記載する手順で判定基準を入れ替え判断していただければ幸いです。

なおpH測定と電極についてのより詳細な内容については下記のハミルトン社発行の参考文献(和文翻訳版）をご参照ください。今までの問題点の背景、また適切な保守の方法など、実務に役立つ情報がまとめられております。ご活用いただければ幸いです。

・pH 測定と電極の選び方：
http://www.tactec.jp/download/hamilton_dl/fa10164-a_hamilton_ph_info.pdf
・pH バッファー液：
http://www.tactec.jp/inline_sensor/ph_buffer_list.htm

pH 電極を使用する前に

pH 電極は通常、すぐ使えるように水和化（水素イオン感応ガラス表面にゲル層が作られた状態）された状態で出荷されます。しかし、長期間保管されていた電極あるいは使用した電極は、校正作業において正確な応答が出ない場合があります。これは電極表面のゲル層の生成が不完全あるいは汚れの付着が原因の可能性があります。洗浄液等を用い電極の汚れや隔膜のつまりを落とし、その後水和化してください。洗浄方法についてはリンク先資料を参考に適切に行ってください。

水和化

電極を水に一昼夜（24 時間）浸してガラス表面にゲル層を生成することを示します。

電極の寿命

＊通常の温度環境で pH4 から pH8 の常温の水溶液を連続で測定した場合、その潜在寿命は 18 ヶ月と考えられます。

＊90℃を超える状態で測定した場合は 2 ヶ月で寿命になります。

＊高いアルカリ、特に pH13 を超えるアルカリ性水溶液にさらされ、90℃以上の水温が継続している場合、2～3 週間で寿命になります。

＊膜の抵抗の上昇、スロープの低下、ゼロ点のずれ（非対称電位のずれ）、それらは現代の pH メーターを用いて校正することで補正できる範囲内で補償されます。

＊応答時間の悪化は寿命の表示となります。もし応答時間が利用に適さないと判断された場合、新しい電極に交換する以外性能を元に戻す手段はありません。

pH バッファー液

測定範囲により用意する pH バッファー液を選択します。

標準レンジ校正用 pH4.01, pH7.00, pH10.01

酸領域校正用 pH1.09

アルカリ領域校正用 pH12.00

測定精度はバッファーで決定されるため、必ずトレースの取れたバッファー液を用いてください。

本校正作業ではハミルトン社デュラキャル NIST トレース対応を使用しています。

使用表示器

サンテックスインスツルメンツ社 卓上型 pH 計 SP-2300

測定値平均化設定：0 秒

温度補償あり

ゼロ点校正

pH のゼロ点は pH7.00 ですが、pH7.00 は理論上 0mV を発生します。

実際には電極は非対称電位があり、pH7.00 で 0mV にはなりません。このため電極を pH7.00 のバッファー液に浸漬したときに以下の範囲内にあることを確認します。

判定基準： ±47mV 以内

この値を超えた場合、使用には適しませんので新しい電極に交換してください。

校正時間基準

pH 測定を行う場合、電極はアルカリ、酸の領域により応答特性が大きく異なります。

このため、以下の表の安定時間を待ってから校正を行うようにします。

使用レンジ	浸漬後 安定時間	バッファー液
4～10pH	60 秒	pH4.01、pH7.00、pH10.01 3 点校正
4pH 以下	180 秒	pH1.09、pH4.01、pH7.00 3 点校正
10pH 以上	120 秒	pH7.00、pH10.01、pH12.00 3 点校正

・電極はバッファー液ボトル計量部に差し込み、そのままの状態を保ちます。

・バッファーの測定値が安定した後、pH モニターで校正を行います。

・2 点校正の場合は必ず pH7.00 を含むようにしてください。

再現性試験

校正が終わりましたら、実際に応答を使用したバッファーで確認します。

測定対象に適した電極

実際に校正した結果、pH 電極の応答性、精度が判明します。結果によりご使用に適した電極を選択するようにします。電極の選択肢はメーカーにより様々ですが、ハミルトンではドーム型では 2 つのモデルが良く使用されます。

ラボ電極：ポリライトラボ

補充有無：無補充使い切りタイプのため寿命とともに交換

応答（参考値）：	pH1.09：	180 秒
	pH4～10：	60 秒
	pH12：	70 秒

その他：

電極の先端の向きに制約はありません。応答性、安定性が非常に良く、扱いやすい電極です。また目詰まりが発生しにくい構造を持ちます。

内部液の補充はありませんので、校正により性能を確認し、感度、精度が判定基準外のときは交換します。

食品プロセス電極：イージーファームプラス

補充有無：無補充使い切りタイプのため寿命とともに交換

応答（参考値）：	pH1.09：	210 秒
	pH4～10：	60 秒
	pH12：	90 秒

その他：

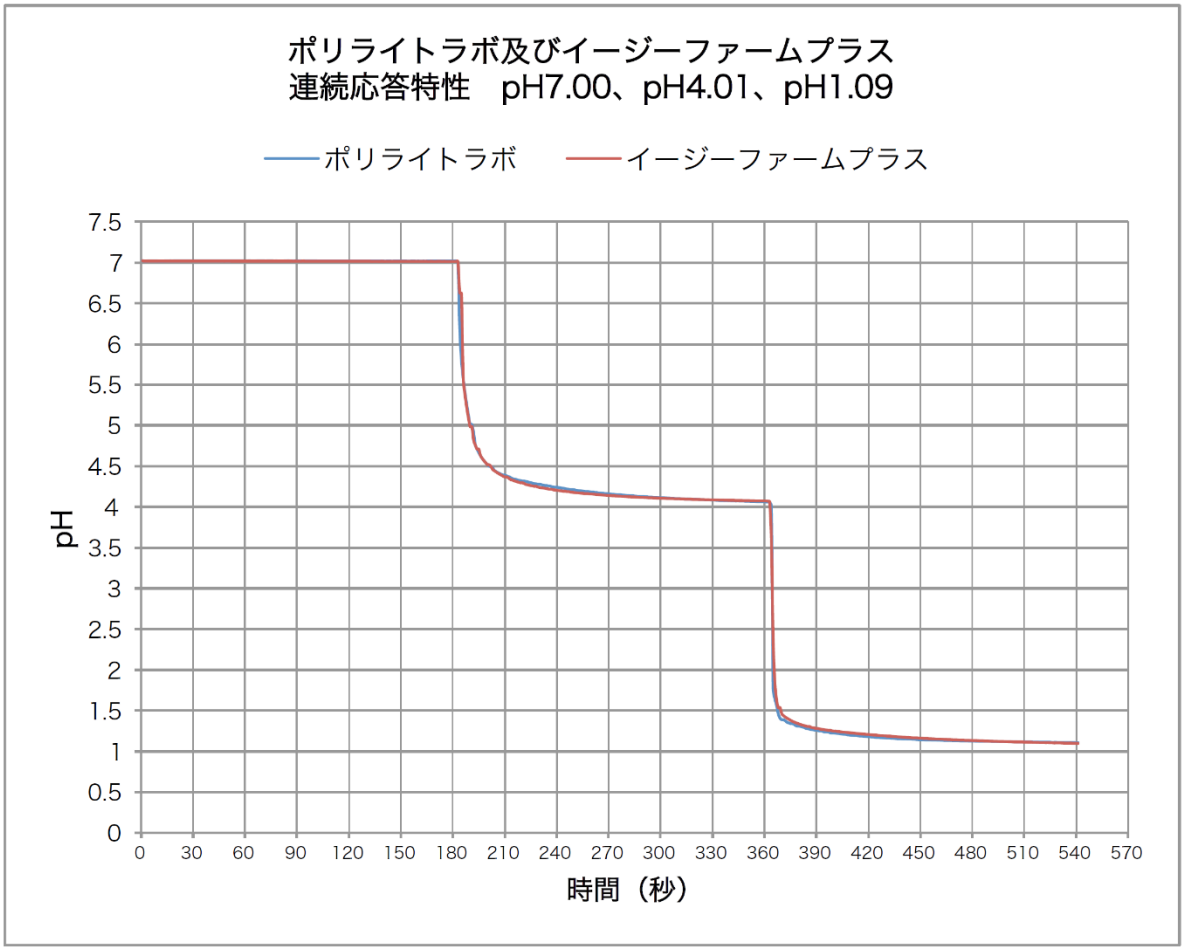
SIP、CIP に対し高い耐久性を持ち、食品プロセスの標準的な電極として広く用いられています。pH2 以下になりますと応答時間が伸びる特性があります。

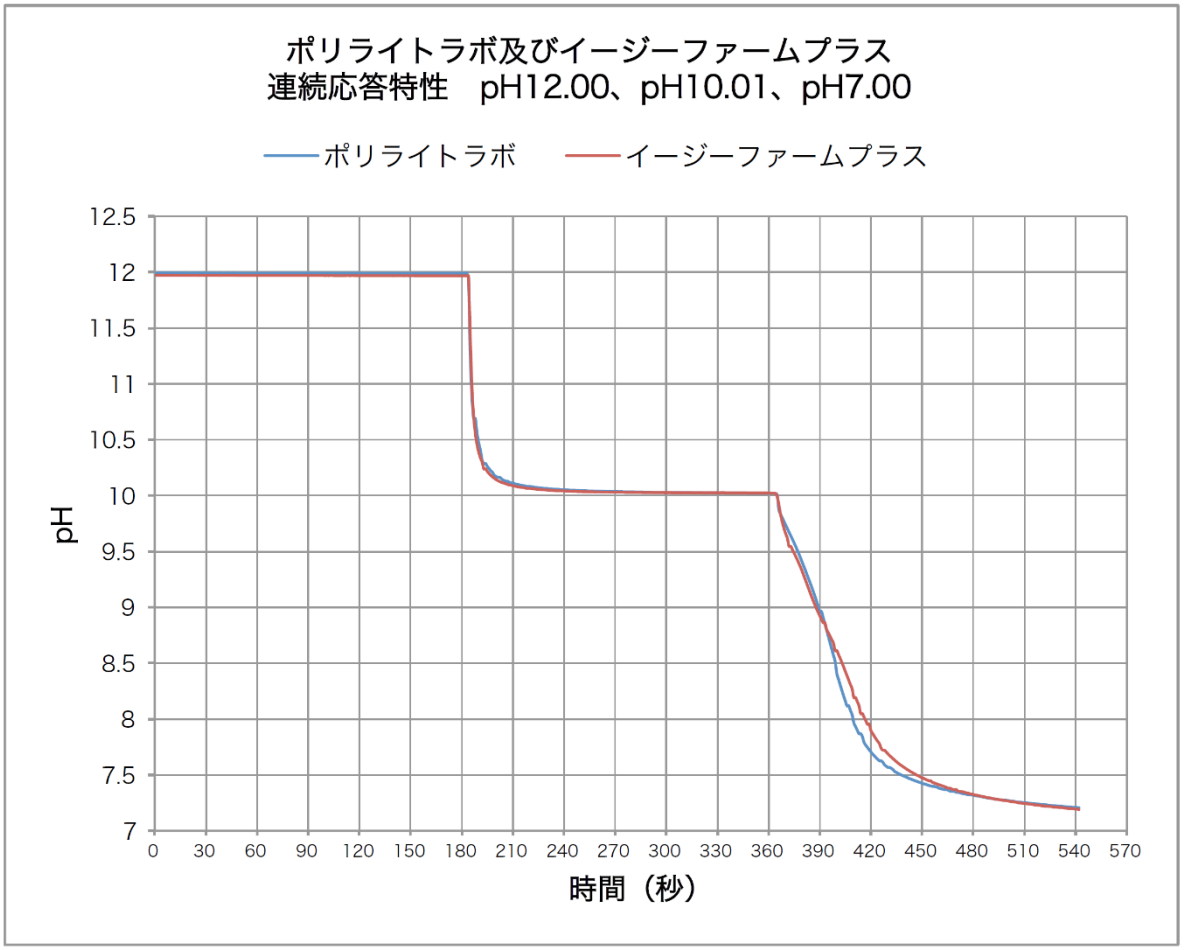
SIP 後のゼロ点のドリフトをより小さくし、より正確な pH 測定をご希望の場合は、イージーファームバイオを選定してください。

内部液の補充はありませんので、校正により性能を確認し、感度、精度が判定基準外のときは交換します。

電極の pH7.00、pH4.01、pH1.09 連続応答特性グラフ

測定方法：pH 電極を 180 秒ごとにバッファーからバッファーへ直接移動し測定しています。



電極の pH12.00、pH10.01、pH7.00 連続応答特性グラフ

測定方法：pH 電極を 180 秒ごとにバッファーからバッファーへ直接移動し測定しています。