

## pH電極の検査・校正手順書

(モル濃度一覧表付き)

pHの校正は一般的にモニターにより校正作業の自動化が図られています。しかし電極の性能の劣化を正確に知るためには電極単体の性能を試験し、モニターの判定では確認できない劣化を確認する必要があります。これにより劣化により徐々に低下するpHの性能において、ご使用環境での最適な性能範囲を確認し、劣化による不適切な測定を回避し、決められた条件により電極交換作業を行えるようにします。なお使用している数値はすべてハミルトン社が提供するNIST緩衝液により定められたものです。他の製品をご使用の場合は本判定基準の可否についてご購入先にご確認ください。

### 検証作業

緩衝液 pH4.01、pH7.00、pH10.01

温度範囲 25°C±2°C (室温および緩衝液温度)

### 準備

- 電極の洗浄を行います。ガラス表面を柔らかい布などで蒸留水、純水ですすぎながら汚れを取り除きます。

脂肪分などは食器洗剤を用いすぎとります。

固着している場合、酸あるいはアルカリ溶液 (pH1もしくはpH13相当) に浸し、汚れが落ちるまで放置しておきます。時間は5分浸けて溶けていくかを確認し最大60分までとします。

- 蒸留水に電極を浸け、水和化します。

注意：電極表面には薄い膜が形成されていますので絶対に擦らないようにしてください。

水気を拭き取る際は表面をたたくようにして拭き取ります。

### 1. ゼロ点 (0mV) の検証

検証作業はmVの単位で実施します。これはメーターの温度補償の影響、平均化の影響をなくし、電極そのものの状態を確認するためです。

- 使用緩衝液 pH7.00
- 作業手順
  - 1) 水和化された電極の水分を柔らかい布で拭き取ります。
  - 2) 電極をpH7.00緩衝液に浸け、電極表面に緩衝液が確実に浸るよう数回電極を揺すります。その後静止状態を保ちます。値が安定したところで以下の判定数値内となれば合格です。判定基準外の場合は電極を交換してください。

判定基準： 下限 -47mV、上限 +47mV

## 2. 感度の検証

ゼロ点の検証結果が合格の場合、電極の応答速度を確認します。

- 使用緩衝液 pH4.01、pH10.01
- 作業手順
  - 3) 電極を水で洗い、柔らかい布で水分を拭き取ります。
  - 4) 電極をpH10.01緩衝液に浸け、電極表面に緩衝液が確実に浸るよう数回電極を揺すります。その後静止状態を保ちます。2分時に測定した値を記録します。
  - 5) 電極を水で洗い、柔らかい布で水分を拭き取ります。
  - 6) 電極をpH4.01緩衝液に浸け、電極表面に緩衝液が確実に浸るよう数回電極を揺すります。その後静止状態を保ちます。2分時に測定した値を記録します。
  - 7) 以下の計算を行います。結果が判定数値内となれば合格です。

### 新品の電極

$$98\% \leq (\text{pH4.01電圧} + \text{pH10.01電圧 (絶対値)}) \div 6 \div 59.16\text{mV} \times 100\% \leq 102\%$$

### 使用中の電極

$$96\% \leq (\text{pH4.01電圧} + \text{pH10.01電圧 (絶対値)}) \div 6 \div 59.16\text{mV} \times 100\% \leq 104\%$$

### 注意

使用中の電極の判定基準は推奨です。

電極の判定はハミルトン社が製造する緩衝液、プロセス電極、ラボ電極のものとなります。

### 3. pH校正

上記の検証結果から、適切な電極を使用しているプロセス機器に接続し機器の校正機能を用いて校正カーブを設定します。

#### 校正注意事項

- 電極の校正はゼロ点（pH7）を必ず実施してください。
- 測定領域に従い7を中心に2pH以上離れた点を校正点とします。例えばpH8を中心に測定する場合、pH7とpH9もしくはpH10を選択します。近似する緩衝液を用意できない場合は、測定点に最も近い緩衝液を選択してください。
- 検証用にもう一点を用います。これは酸およびアルカリ側の両域で測定を行う場合、測定領域の感度の直線性を確認するためです。

#### 注意

測定時間は検証と同じ手順になりますが、機器により異なります。

判定基準はモニターにより異なりますので機器の取扱説明書を確認してください。

#### 保管について

電極を保管する場合は保存液を使用します。保存液は3mol/LのKCl溶液を使用します。

電極を使用する際は必ず水和化を行ってください。適切に水和化されない場合、ガラス膜に水素イオン感応層が形成されず本来の性能ができません。蒸留水、あるいは煮沸した水に一晩浸し、その後検証作業、校正を行なってください。

常に使用する状態を保ちたい場合は、水和化した電極を煮沸した水に浸けておき、先端が乾燥しないよう保ってください。乾燥してしまいますと感度に変化し正常に測定できません。

#### 使用品目一覧

	製品	備考
1	デュラキヤルpHバッファセット pH4.01/7.00/10.01	NISTトレースが取られています
2	ハンディpH測定器 TS-110 mVモードで使用します	電池駆動のため、ノイズの影響を防ぎます。

NISTは米国国立標準技術研究所の略称です。National Institute of Standards and Technology

参考資料： pHと水素イオン濃度、電極の電圧の関係 0.1pHステップ 25℃ (1/5)

pH測定値	水素イオン モル濃度 (H <sup>+</sup> )	水酸化物イオン モル濃度 (OH <sup>-</sup> )	発生する電圧 (mV)
1.00	0.1000000000000000	0.0000000000001000	354.96
1.10	0.0794328234724281	0.0000000000001259	349.04
1.20	0.0630957344480193	0.0000000000001585	343.13
1.30	0.0501187233627272	0.0000000000001995	337.21
1.40	0.0398107170553497	0.0000000000002512	331.30
1.50	0.0316227766016838	0.0000000000003162	325.38
1.60	0.0251188643150958	0.0000000000003981	319.46
1.70	0.0199526231496888	0.0000000000005012	313.55
1.80	0.0158489319246111	0.0000000000006310	307.63
1.90	0.0125892541179417	0.0000000000007943	301.72
2.00	0.0100000000000000	0.000000000010000	295.80
2.10	0.0079432823472428	0.000000000012589	289.88
2.20	0.0063095734448019	0.000000000015849	283.97
2.30	0.0050118723362727	0.000000000019953	278.05
2.40	0.0039810717055350	0.000000000025119	272.14
2.50	0.0031622776601684	0.000000000031623	266.22
2.60	0.0025118864315096	0.000000000039811	260.30
2.70	0.0019952623149689	0.000000000050119	254.39
2.80	0.0015848931924611	0.000000000063096	248.47
2.90	0.0012589254117942	0.000000000079433	242.56
3.00	0.0010000000000000	0.000000000100000	236.64
3.10	0.0007943282347243	0.000000000125893	230.72
3.20	0.0006309573444802	0.000000000158489	224.81
3.30	0.0005011872336273	0.000000000199526	218.89
3.40	0.0003981071705535	0.000000000251189	212.98
3.50	0.0003162277660168	0.000000000316228	207.06
3.60	0.0002511886431510	0.000000000398107	201.14
3.70	0.0001995262314969	0.000000000501187	195.23
3.80	0.0001584893192461	0.000000000630957	189.31
3.90	0.0001258925411794	0.000000000794328	183.40
4.00	0.0001000000000000	0.000000001000000	177.48

参考資料： pHと水素イオン濃度、電極の電圧の関係 0.1pHステップ 25°C (2/5)

pH測定値	水素イオン モル濃度 (H <sup>+</sup> )	水酸化物イオン モル濃度(OH <sup>-</sup> )	発生する電圧 (mV)
4.10	0.0000794328234724	0.0000000001258925	171.56
4.20	0.0000630957344480	0.0000000001584893	165.65
4.30	0.0000501187233627	0.0000000001995262	159.73
4.40	0.0000398107170553	0.0000000002511886	153.82
4.50	0.0000316227766017	0.0000000003162278	147.90
4.60	0.0000251188643151	0.0000000003981072	141.98
4.70	0.0000199526231497	0.0000000005011872	136.07
4.80	0.0000158489319246	0.0000000006309573	130.15
4.90	0.0000125892541179	0.0000000007943282	124.24
5.00	0.0000100000000000	0.0000000010000000	118.32
5.10	0.0000079432823472	0.0000000012589254	112.40
5.20	0.0000063095734448	0.0000000015848932	106.49
5.30	0.0000050118723363	0.0000000019952623	100.57
5.40	0.0000039810717055	0.0000000025118864	94.66
5.50	0.0000031622776602	0.0000000031622777	88.74
5.60	0.0000025118864315	0.0000000039810717	82.82
5.70	0.0000019952623150	0.0000000050118723	76.91
5.80	0.0000015848931925	0.0000000063095734	70.99
5.90	0.0000012589254118	0.0000000079432823	65.08
6.00	0.0000010000000000	0.0000000100000000	59.16
6.10	0.0000007943282347	0.0000000125892541	53.24
6.20	0.0000006309573445	0.0000000158489319	47.33
6.30	0.0000005011872336	0.0000000199526231	41.41
6.40	0.0000003981071706	0.0000000251188643	35.50
6.50	0.0000003162277660	0.0000000316227766	29.58
6.60	0.0000002511886432	0.0000000398107171	23.66
6.70	0.0000001995262315	0.0000000501187234	17.75
6.80	0.0000001584893192	0.0000000630957344	11.83
6.90	0.0000001258925412	0.0000000794328235	5.92
7.00	0.0000001000000000	0.0000001000000000	0.00

参考資料： pHと水素イオン濃度、電極の電圧の関係 0.1pHステップ 25°C (3/5)

pH測定値	水素イオン モル濃度 (H <sup>+</sup> )	水酸化物イオン モル濃度(OH <sup>-</sup> )	発生する電圧 (mV)
7.10	0.0000000794328235	0.0000001258925412	-5.92
7.20	0.0000000630957344	0.0000001584893192	-11.83
7.30	0.0000000501187234	0.0000001995262315	-17.75
7.40	0.0000000398107171	0.0000002511886432	-23.66
7.50	0.0000000316227766	0.0000003162277660	-29.58
7.60	0.0000000251188643	0.0000003981071706	-35.50
7.70	0.0000000199526231	0.0000005011872336	-41.41
7.80	0.0000000158489319	0.0000006309573445	-47.33
7.90	0.0000000125892541	0.0000007943282347	-53.24
8.00	0.0000000100000000	0.0000010000000000	-59.16
8.10	0.0000000079432823	0.0000012589254118	-65.08
8.20	0.0000000063095734	0.0000015848931925	-70.99
8.30	0.0000000050118723	0.0000019952623150	-76.91
8.40	0.0000000039810717	0.0000025118864315	-82.82
8.50	0.0000000031622777	0.0000031622776602	-88.74
8.60	0.0000000025118864	0.0000039810717055	-94.66
8.70	0.0000000019952623	0.0000050118723363	-100.57
8.80	0.0000000015848932	0.0000063095734448	-106.49
8.90	0.0000000012589254	0.0000079432823472	-112.40
9.00	0.0000000010000000	0.0000100000000000	-118.32
9.10	0.0000000007943282	0.0000125892541179	-124.24
9.20	0.0000000006309573	0.0000158489319246	-130.15
9.30	0.0000000005011872	0.0000199526231497	-136.07
9.40	0.0000000003981072	0.0000251188643151	-141.98
9.50	0.0000000003162278	0.0000316227766017	-147.90
9.60	0.0000000002511886	0.0000398107170553	-153.82
9.70	0.0000000001995262	0.0000501187233627	-159.73
9.80	0.0000000001584893	0.0000630957344480	-165.65
9.90	0.0000000001258925	0.0000794328234724	-171.56
10.00	0.0000000001000000	0.0001000000000000	-177.48

参考資料： pHと水素イオン濃度、電極の電圧の関係 0.1pHステップ 25°C (4/5)

pH測定値	水素イオン モル濃度 (H <sup>+</sup> )	水酸化物イオン モル濃度(OH <sup>-</sup> )	発生する電圧 (mV)
10.10	0.0000000000794328	0.0001258925411794	-183.40
10.20	0.0000000000630957	0.0001584893192461	-189.31
10.30	0.0000000000501187	0.0001995262314969	-195.23
10.40	0.0000000000398107	0.0002511886431510	-201.14
10.50	0.0000000000316228	0.0003162277660168	-207.06
10.60	0.0000000000251189	0.0003981071705535	-212.98
10.70	0.0000000000199526	0.0005011872336273	-218.89
10.80	0.0000000000158489	0.0006309573444802	-224.81
10.90	0.0000000000125893	0.0007943282347243	-230.72
11.00	0.0000000000100000	0.0010000000000000	-236.64
11.10	0.0000000000079433	0.0012589254117942	-242.56
11.20	0.0000000000063096	0.0015848931924611	-248.47
11.30	0.0000000000050119	0.0019952623149689	-254.39
11.40	0.0000000000039811	0.0025118864315096	-260.30
11.50	0.0000000000031623	0.0031622776601684	-266.22
11.60	0.0000000000025119	0.0039810717055350	-272.14
11.70	0.0000000000019953	0.0050118723362727	-278.05
11.80	0.0000000000015849	0.0063095734448019	-283.97
11.90	0.0000000000012589	0.0079432823472428	-289.88
12.00	0.0000000000010000	0.0100000000000000	-295.80
12.10	0.0000000000007943	0.0125892541179417	-301.72
12.20	0.0000000000006310	0.0158489319246111	-307.63
12.30	0.0000000000005012	0.0199526231496888	-313.55
12.40	0.0000000000003981	0.0251188643150958	-319.46
12.50	0.0000000000003162	0.0316227766016838	-325.38
12.60	0.0000000000002512	0.0398107170553497	-331.30
12.70	0.0000000000001995	0.0501187233627271	-337.21
12.80	0.0000000000001585	0.0630957344480194	-343.13
12.90	0.0000000000001259	0.0794328234724282	-349.04
13.00	0.0000000000001000	0.1000000000000000	-354.96

参考資料： pHと水素イオン濃度、電極の電圧の関係 0.1pHステップ 25°C (5/5)			
pH測定値	水素イオン モル濃度 (H <sup>+</sup> )	水酸化物イオン モル濃度 (OH <sup>-</sup> )	発生する電圧 (mV)
13.10	0.0000000000000794	0.1258925411794170	-360.88
13.20	0.0000000000000631	0.1584893192461110	-366.79
13.30	0.0000000000000501	0.1995262314968880	-372.71
13.40	0.0000000000000398	0.2511886431509580	-378.62
13.50	0.0000000000000316	0.3162277660168380	-384.54
13.60	0.0000000000000251	0.3981071705534970	-390.46
13.70	0.0000000000000200	0.5011872336272720	-396.37
13.80	0.0000000000000158	0.6309573444801940	-402.29
13.90	0.0000000000000126	0.7943282347242820	-408.20
14.00	0.0000000000000100	1.0000000000000000	-414.12

本資料出典

Hamilton Company pH measurement guide

Lit. No. 610277/06 - 05/2021