

# SOP 6a

## ガラス/比較電極電池による 海水の pH 測定

### 1. 範囲と適用分野

ここでは海水の pH を電位差測定によって総水素イオン濃度スケール(total hydrogen ion concentration scale)で測定する手順について述べる。総水素イオン濃度  $[H^+]$  は、海水 1 kg 中のモル数で表される。

### 2. 定義

海水中の総水素イオン濃度は、硫酸水素イオンの寄与を含み、式(1)で定義される。

$$\begin{aligned} [H^+] &= [H^+]_F(1 + S_T / K_S) \\ &\approx [H^+]_F + [HSO_4^-] \end{aligned} \quad (1)$$

$[H^+]_F$  は海水中の遊離水素イオンの濃度、 $S_T$  は硫酸イオンの総濃度 ( $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ )、 $K_S$  は  $HSO_4^-$  の酸解離定数である。pH は、式(2)に示すように 10 を底とする水素イオン濃度の対数の負の値と定義される。

$$pH = -\log_{10} \left( \frac{[H^+]}{\text{mol kg}^{-1} \text{ soln}^{-1}} \right). \quad (2)$$

### 3. 原理

pH の値は、pH が定義された標準緩衝液(S)と海水サンプル(X)の中で、次に示す電池 [訳注 1] の起電力(E)から実験的に決定する。

比較 電極	濃厚 KCl 溶液	テスト 溶液	ガラス[H <sup>+</sup> ] 電極
----------	--------------	-----------	----------------------------

式(3)によって pH の操作的定義がなされる。

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F} \quad (3)$$

誤差を生む液間電位差は、人工海水中で pH 標準の緩衝液を調製して溶液組成を海水サンプルと合わせることで最小限に抑えることができる。

pH(S)の値は、人工海水中で調製されたさまざまな pH 標準液について定められている。それらは、液間電位差のない電池を使って実験室で注意深く測定された値である。

## 4. 装置

### 4.1 pH 電池

複合ガラス/比較電極が、一般には最も便利な電池である。しかし、ガラス電極と比較電極が分かれたものを使った方が、測定の品質を向上させられることが多い。

### 4.2 高入力インピーダンスの電圧計

複合電極の起電力は、pH メーターや、高入力インピーダンス(>10<sup>13</sup> Ω)の電位差計を使うことで測定できる。起電力の測定に±0.1 mV の感度の pH メーターを使えば、pH の測定感度は±0.002 pH 単位になる。高入力インピーダンスで 5½ディジットの電位差計<sup>1</sup>を使えば、感度を±0.002 pH 単位よりも良くすることができる(測定の精確さは、pH 標準液の pH(S)の信頼性に依存する)。

### 4.3 密閉型測定容器

信頼できる pH の測定値を得るためには、CO<sub>2</sub> が大気と交換する機会がなかったサンプルの pH を測定する必要がある。

### 4.4 温度計 (精確さ±0.05°C)

測定を行う間、温度は 0.1°C 以内に制御するか、その精確さで測定する必要がある。

<sup>1</sup> 電圧フォロアーとして高入力インピーダンス演算アンプ (たとえば FET 電位計アンプ) による外部回路を使うことで、これを実現できる。

## 5. 試薬類

### 5.1 人工海水

- 試薬級 NaCl (オープンにて 110°C で乾燥したもの),
- 試薬級 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (オープンにて 110°C で乾燥したもの),
- 試薬級 KCl (オープンにて 110°C で乾燥したもの),
- 標定された試薬級 MgCl<sub>2</sub> 溶液<sup>2</sup>,
- 標定された試薬級 CaCl<sub>2</sub> 溶液<sup>2</sup>,
- 脱イオン水。

### 5.2 緩衝溶液調製用の試薬類

- 再蒸留によって精製した試薬級塩酸を使って調製し、標定した塩酸。その濃度は、0.1% 以内の不確かさで標定しておく<sup>3</sup>。
- 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール(TRIS)。粉碎して、使用前に五酸化ニリンが入ったデシケーター中にて室温下で乾燥させたもの。
- 2-アミノピリジン。ベンゼン-石油エーテル混合溶媒中で再結晶し、粉碎した後、使用前に五酸化ニリンが入ったデシケーター中にて室温下で乾燥させたもの。

## 6. サンプルング

分析サンプルは SOP 1 で詳しく述べた手順にしたがって採水し、殺菌し、保管することが重要である。

サンプルングにおいても、その後の操作においても、外気との CO<sub>2</sub> 交換を避けるように注意しなければならない。

## 7. 手順

### 7.1 人工海水中の pH 標準液の調製

塩分 35 の人工海水中の TRIS/塩酸緩衝液と 2-アミノピリジン/塩酸緩衝液の組成を表 1 に示す。このレシピは、0.04 mol/kg-H<sub>2</sub>O の NaCl を HCl に置換した人工海水をベースにしており、合わせて 0.08 mol/kg-H<sub>2</sub>O の塩基を含んでいる。この緩衝液を正確に調製する最も簡単な方法は、はじめに塩酸を秤量し、次に他の成分量を、秤量した塩酸量に正確に適合させる方法である。ほぼ満杯に入れて密封した容器中であれば、これらの緩衝液は何週間も貯蔵することができる。

<sup>2</sup> MgCl<sub>2</sub> 溶液と CaCl<sub>2</sub> 溶液は、保存溶液の密度を測定するか、標定された硝酸銀溶液で（例えば K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を指示薬として）滴定するか、または塩化物沈殿の重量分析によって分析することができる。

<sup>3</sup> 塩酸の濃度は、電量滴定、標準塩基（たとえば TRIS-NIST 723）の注意深い滴定、または塩化物沈殿の重量分析によって、正確に標定できる。

表 1 塩分 35 の人工海水中の pH 標準緩衝液の組成 (水 1000 g に対する重さ)

成分	モル数	重さ(g) <sup>a</sup>
NaCl	0.38762 <sup>b</sup>	22.6446
KCl	0.01058	0.7884
MgCl <sub>2</sub>	0.05474	—
CaCl <sub>2</sub>	0.01075	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02927	4.1563
HCl	0.04000	—
次のうちの—成分:		
2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール(TRIS)	0.08000	9.6837
2-アミノピリジン	0.08000	7.5231
溶液の総重量:		
2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール(TRIS)	—	1044.09
2-アミノピリジン	—	1041.93

<sup>a</sup> 海面気圧下の空気中の重量 (質量に換算していない)。重量が示されていない項については、標定した溶液を該当量添加する。

<sup>b</sup>  $m(\text{NaCl}) = 0.42762 - 0.04 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ 、すなわち NaCl を HCl で置換する。

塩分 35 とは異なる塩分<sup>4</sup>の緩衝液の組成を計算するには、はじめに新しい塩分  $S$  に対する人工海水—塩基も酸も含まずすべてが NaCl—の組成を計算する:

$$m_s = m_{35} \times \frac{25.5695S}{1000 - 1.0019S}, \quad (4)$$

そして、 $m(\text{NaCl})$  を  $0.04 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$  減らし、塩基を  $0.08 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$  増やす。

## 7.2 pH 電池の応答確認<sup>5</sup>

pH 電池 (一対のガラス電極と比較電極) を pH の測定に使う前に、それが適正に動作すること、つまり理想的にネルンスト応答することを確認する。

TRIS と 2-アミノピリジンの両緩衝液を、同じ温度条件下 (たとえば 25°C) に置く。それぞれの緩衝液中の pH 電池の起電力を測り、記録する。起電力の差は、pH 電池の応答のチェックに使う (8.1 参照)。もし、応答が実験の不確かさの範囲内で理論

<sup>4</sup> 外洋域における測定 (すなわち塩分範囲が 33-37) に塩分 35 の緩衝液を使ったときの誤差の大きさは、おそらくほとんどが 0.005 pH 単位未満だろう。この誤差についてのより完全な議論は、Whitefield et al. (1985) や Butler et al. (1985) を参照のこと。

<sup>5</sup> 電極対が理論的応答 ( $RT/F$ ) を示すことを確認するために、塩化ナトリウム溶液を塩酸で滴定して得られる滴定曲線 (SOP 3 参照) を利用する研究者もいる。しかし、このようなやり方で実験結果をフィッティングして得られる勾配の値と  $E^\circ$  の値の間には高い相関があり、したがってさほど信頼できない。ここで行われるように、適切な緩衝液を使って、使用する電極対の応答を確かめた方がよい。

的でないときは、その電極を使うべきではない。よい応答を示す pH 電池の起電力値は、時間が経っても安定している（ドリフトは毎分 0.05 mV 未満）<sup>6</sup>。

### 7.3 pH 測定

TRIS 緩衝液と測定する海水サンプルを同じ温度条件（例えば 25°C）に置く。そして、まず TRIS 緩衝液中の pH 電池の起電力( $E_S$ )を、次に海水サンプル中の pH 電池の起電力( $E_X$ )を測定する。大気との間で  $\text{CO}_2$  を出入りさせないため、海水サンプルを大気に晒さないように注意しなければならない。

## 8. 計算と結果の表現

### 8.1 pH 電池の応答計算

この手順の中で利用を奨めた二種の緩衝液の pH 定義値は、次のとおりである。

2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1-3-プロパンジオール(TRIS)

$$\begin{aligned} \text{pH}(S) = & (11911.08 - 18.2499S - 0.039336S^2) \frac{1}{T/K} \\ & - 366.27059 + 0.53993607S + 0.00016329 S^2 \\ & + (64.52243 - 0.084041S) \ln(T/K) - 0.11149858(T/K). \end{aligned} \quad (5)$$

2-アミノピリジン(AMP)

$$\begin{aligned} \text{pH}(S) = & (111.35 - 5.44875S) \frac{1}{T/K} + 41.6775 - 0.015683S \\ & - 6.20815 \ln(T/K) - \log_{10}(1 - 0.00106S). \end{aligned} \quad (6)$$

電極応答  $s$  は式(7)で計算する。

$$s = \frac{E_{\text{AMP}} - E_{\text{TRIS}}}{\text{pH}(S)_{\text{TRIS}} - \text{pH}(S)_{\text{AMP}}} \quad (7)$$

理想的なネルンストの値:  $RT \ln 10 / F$  と比較する。0.3% より大きな違いがあれば、pH 電池を交換するべきである。

### 8.2 pH の計算

pH の値を式(8)から計算する。

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_S - E_X}{RT \ln 10 / F} \quad (8)$$

<sup>6</sup> これがドリフトレベルの許容範囲の上限である。理想的なレベルは、たとえば 1 時間に 0.3 mV 未満といった 1 桁小さいレベルである。

pH(S)、すなわち総水素イオン濃度スケール(mol kg-soln<sup>-1</sup>)の TRIS 緩衝液の pH は、式(5)で表される。

### 8.3 計算例

入力データ：

$$\begin{aligned} t &= 25^{\circ}\text{C} (T = 298.15 \text{ K}), \\ S &= 35, \\ E_{\text{TRIS}} &= -0.0724 \text{ V}, \\ E_{\text{AMP}} &= 0.0049 \text{ V}, \\ E_{\text{X}} &= -0.0670 \text{ V}. \end{aligned}$$

したがって

$$\begin{aligned} \text{pH(S)}_{\text{TRIS}} &= 8.0936, \\ \text{pH(S)}_{\text{AMP}} &= 6.7866, \\ RT \ln 10 / F &= 0.05916 \text{ V / pH 単位}. \end{aligned}$$

その結果

$$s = \frac{0.0049 - (-0.0724)}{8.0936 - 6.7866} = 0.05914 \text{ V / pH 単位}$$

そして式(8)を使って、

$$\text{pH(X)} = 8.0936 + \frac{-0.0724 - (-0.0670)}{0.05916} = 8.0023.$$

## 9. 品質保証

9.1 分析品質管理の一般的な原理については、3 章を参照のこと。

9.2 分析品質管理の具体的な応用

### 9.2.1 pH 電池の挙動の理想性

測定された電極の応答  $s$  を、理想的なネルンスト式の値と定期的に比較する (7.2 参照)。値が理論値に比べて 0.3% より大きく違っていたら、ガラス電極の表面付着物を洗い、もう一度、測定を試みる。それでも違いがなくならなければ、電極を交換する。

TRIS 緩衝液中の  $E_S$  の値は、一定の温度条件 (たとえば 25°C) で測定すれば数 mV の範囲内で安定するはずである。 $E_S$  の突然の変化は、なにか問題が起きた可能性が高いことを示している。同じように、恒温の緩衝液中に浸した性能の良い pH 電池の起電力は安定する (ドリフトは毎分 0.05mV 未満) はずである。

### 9.2.2 精度

測定を注意深く行えば、0.003 pH 単位（標準偏差）の精度を実現できる。重複分析の結果を *R* 管理図にプロットする。

### 9.2.3 かたより（バイアス）

電位差 pH 測定のバイアスは、緩衝液の調製時に払った注意、特に TRIS と HCl の比に払った注意の大きさと、定められた pH(S)の値の精確さに依存する。後者の値のバイアスは、0.004 pH 単位の範囲に入ると見積もられている。

## 10. 文献

- Bates, R. G. and Erickson, W. P. 1986. Thermodynamics of the dissociation of 2-aminopyridinium ion in synthetic seawater and a standard for pH in marine systems. *J. Soltn. Chem.* **15**: 891–901.
- Butler, R. A., Covington, A. K. and Whitfield, M. 1985. The determination of pH in estuarine waters. II: Practical considerations. *Oceanol. Acta* **8**: 433–439.
- DelValls, T. A. and Dickson, A. G. 1998. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Res.* **45**:1541–1554.
- Dickson, A. G. 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res.* **40**: 107–118.
- Dickson, A. G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131–142.
- Millero, F. J., Zhang, J. -Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R. N., Lee, K. and Mane, S. 1993. The use of buffers to measure the pH of sea water. *Mar. Chem.* **44**: 143–152.
- Nemzer, B. V. and Dickson, A. G. 2004. The stability and reproducibility of Tris buffers in synthetic seawater. *Mar. Chem.* **96**: 237–242.
- Ramette, R. W., Culberson, C. H. and Bates, R. G. 1977. Acid-base properties of tris(hydroxymethyl)aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Anal.Chem.* **49**: 867–870.
- Whitfield, M., Butler, R. A. and Covington, A. K. 1985. The determination of pH in estuarine waters. I. Definition of pH scales and the selection of buffers. *Oceanol. Acta* **8**: 423–432.

[訳注1] 原文は”cell”。二つの電極を電解質溶液で接続したものを「電池（ガルバニ電池）」という。電池図は、電池を構成している各部分の化学組成を順に並べたもので、横にとなりあう均一な部分（相）の境界を | で示す。