

第2節 pH及び電気伝導率の測定

1 概要

降水のpHは3.0から7.5pH単位まで変化する。これを水素イオン濃度で表すと、 $0.1\mu\text{mol/L}$ から $1000\mu\text{mol/L}$ までの間で変化する。pHは水素イオンの活量の逆数の対数をとったものであり、近似的には活量を濃度で置き換えることができる。このとき、水素イオン濃度を $[H^+]$ で表すと次式で示される。

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

降水試料のpHはガラス電極と比較電極を組み合わせた標準的なpH計を用いて電氣的に測定する。

降水の電気伝導率(EC)は、白金電極面に白金黒めつきを行った電極を組み入れたセルからなる検出部と指示部を用いる電気伝導率計で測定する。溶液の電気伝導率(EC)は、電気抵抗の逆数であり、 mS/m ($\mu\text{S/cm}$)という単位(注1)で測定され、記録される。ECは、溶液の温度によって変化し、溶液中に存在する遊離イオンの濃度とその種類に比例する。また、電極の面積とその間隔によっても変化するため、測定装置の校正によってセル定数を求めるか、メータを調整する必要がある。本手引き書ではpH及びECは $25\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った恒温槽中で測定する。

(注1) ECはSI単位では、 mS/m を用いることが定められているが、わが国では従来 $\mu\text{S/cm}$ が用いられてきた。本手引き書では混乱をなくすため、 mS/m の後に $\mu\text{S/cm}$ をカッコ内に併記する。

2 試薬

- (1) 純水：蒸留水またはイオン交換水(精製直後のものを使用する。)
- (2) フタル酸塩pH標準液(pH4.01校正用)、中性りん酸塩pH標準液(pH6.86校正用)およびほう酸塩pH標準液(pH9.18校正用)：
市販の標準溶液で溶液トレーサビリティの保証されたもの(表I-7参照)。
- (3) 塩化カリウム：
JIS K 8121に規定する塩化カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ で約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する
- (4) ストック溶液A(0.1M塩化カリウム溶液)：
全量フラスコ(1L)にあらかじめ乾燥した塩化カリウム7.456gを純水に溶かし、 25°C において純水で定容にする。
- (5) ストック溶液B(0.01M塩化カリウム溶液)：
全量フラスコ(100mL)にストック溶液A10mLを取り純水で100mLにする。
- (6) RM：市販の保証値のあるものまたは模擬雨水(第1章第2節3.2参照)。

3 器具および装置

3.1 pH計

ガラス電極と比較電極を組み合わせたもので、pH7及びpH4の調節ができ、 $\pm 0.01\text{pH}$ 単

位まで測定可能なものを使用する（注2）。JIS Z 8802の形式0または形式Iのものを用いる。

(1) 測定電極：ガラス電極（注3）（注4）

(2) 比較電極：（注4）

カロメルまたは銀/塩化銀電極を用いることができるが、一定した電位を持つものであれば、それ以外の比較電極を用いても良い。測定機能と参照機能を兼ね備えた複合電極は、試料の必要量が少ないためこれを使用することが望ましい。

(3) 温度計：

JIS B 7413に規定する50℃または100℃の浸没線付ガラス製水銀棒状温度計またはこれと同等の性能を持つ温度計。

(4) 25℃を保てる恒温水槽

(5) 使用するセルの直径に応じたプラスチックまたはガラス製の容器

3.2 電気伝導率計

電気伝導率計は検出部（セル）と指示部からなり、0.1~100 mS/m (1~1000 μ S/cm) の測定レンジを持たなくてはならない。また電気伝導率計の精度は $\pm 0.5\%$ 以内、正確さはレンジの $\pm 1\%$ 以内でなくてはならない。

(1) 検出部：

検出部は白金電極面に白金黒メッキを行った電極を組み入れたセルからなる。

セルは測定濃度によって表II-1に示すような適切なセル定数のものを用いる。降水試料のECのレンジは、0.5~100 mS/m (5~1000 μ S/cm)である。セルは水中に保存する。

(2) 指示部：

指示部は、測定演算のための電気回路、操作部などを含む。

(3) 温度計：

JIS B 7413に規定する50℃の浸没線付ガラス製水銀棒状温度計またはこれと同等の性能を持つ温度計。

(4) 25 \pm 0.5℃を保てる恒温槽

(5) 使用するセルの直径に応じたプラスチックまたはガラス製の容器

表II-1 セル定数と測定範囲

セル定数(*)		測定範囲	
m^{-1}	(cm^{-1})	mS/m	μ S/cm
1	0.01	2以下	20以下
10	0.1	0.1~20	1~200
100	1	1~200	10~2000
1000	10	10~2000	100~2x10 ⁴
5000	50	100~2x10 ⁴	1000~2x10 ⁵

(*) セル定数 $m^{-1} \times 0.01 = cm^{-1}$

(注2) pH電極は、純水の中(電極は光合成をする藻類が付着しやすいので、室温が25℃を超える場合は、長時間にわたって純水の中に電極を保存することは望ましくない)、7.4 mS/m(74 μ S/cm)の塩化カリウム標準溶液の中、10⁻⁴Mの酸(硫酸)の中、または充てん溶液の中に入れて保存する。使用前にpH電極を純水で完全に洗浄する。

(注3) 長く乾燥状態にあったガラス電極は、あらかじめ水に浸して平衡に達してから使用する。

(注4) ガラス電極や比較電極が汚れている場合は、必要に応じて洗剤や塩酸(1+20、20倍希釈)で短時間洗い、更に流水で十分洗う。比較電極の内部液(塩化カリウム溶液)の交換や電極の取り扱い等は当該の取扱説明書を参照する。内部液の劣化は測定値の精度に大きく影響するので注意する。

4 試験操作

4.1 pHの測定

(1) pH計の校正

(a) pH計、恒温槽の電源を入れ、25℃になるまで暖機運転を行う。室温が25℃を超える場合は冷却機を併用する。

(b) 校正の前に、製造元から供給される充てん溶液を電極に満たしてから、検出部(ガラス電極、比較電極、温度計等)を純水で繰り返し3回以上入念に洗浄し、きれいな柔らかい紙(キムワイプ、ティッシュペーパー、ろ紙)や脱脂綿等で拭しておく。

(c) 中性りん酸塩pH標準液(pH6.86)をガラスビーカー(20mL)にとり25℃の恒温槽に入れ、検出部を浸す。水温が25℃であることおよびpH計の指示値が安定したことを確認した後、調整つまみで指示値を6.86に合わせる(注5)。

(d) ガラス電極の検出部を純水で繰り返し3回以上洗い、きれいな柔らかい紙等で拭しておく。

(e) フタル酸塩pH標準液(pH4.01)をガラスビーカー(20mL)にとり25℃の恒温槽に入れ、検出部を浸す。スパン調整ダイヤルを調節して指示値を4.01に合わせる。

(f) 再び(a)~(e)の操作を行い、pH値の指示値がpH標準液に対応するpH値に対して ± 0.02 で一致するまでこの操作を繰り返す。

(g) ほう酸塩pH標準液(pH9.18)について同様な測定操作を行う。この時のpH指示値が 9.18 ± 0.03 以内で一致することを確認する(注6)。

(h) 既知のpHを持つ参照溶液(RM)について同様な測定操作を行う。この時のpH指示値がpH標準液の25℃のpH値に対して ± 0.02 以内で一致することを確認する(注7)(注8)。

(2) 試料の測定

(a) 恒温水槽中で試料温度を25℃に保つ。

(b) 校正したpH計の検出部を水で繰り返し3回以上洗い、きれいな柔らかい紙等で拭しておく。

(c) 試料をガラスビーカー(20mL)にとり、検出部を浸し、おだやかに数秒間かくはんする。この操作を2回以上繰り返して共液洗浄を行ってから、ビーカーを25℃の恒温槽内に静置し、pH計の指示値が安定した後、指示値を読み取り、水温とともに記録する。一定値が得られるまでpHを測定する。(注5) (注9) (注10)。

表I-2 規格pH標準液の各温度におけるpH値 (**)

温度 (°C)	pH値				
	しゅう酸塩	フタル酸塩	中性りん酸塩	ほう酸塩	炭酸塩
	第2種	第2種	第2種	第2種	第2種
15	1.67	4.00	6.90	9.28	10.12
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.06
25(*)	1.68(*)	4.01(*)	6.86(*)	9.18(*)	10.01(*)
30	1.68	4.02	6.85	9.14	9.97
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.92

(*)印の25℃におけるpH値については、表I-7参照

(**) 調製pH標準液および規格pH標準液の第1種については、JIS Z 8802の表3および表4を参照のこと。

(3) フィールドブランク値の測定

第1節4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の(a)~(c)の操作を行ってフィールドブランク値(使用した純水の値を含む)を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, …, FB-nとして報告する。

(4) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行ってpHを求める。他方は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5%(10-20試料毎に1試料)について、試料の繰り返し測定を実施し報告する。

(5) 装置の感度試験

RM(模擬雨水として調製したワーキングスタンダード)を3回繰り返し測定し、±0.05以内で一致することを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。本試験は20試料に1回以上の割合で実施する。

4.2 電気伝導率の測定

(1) 電気伝導率計の校正

- (a) 電気伝導率計の電源を入れて暖機運転を行う。
- (b) ストック溶液B(0.01M塩化カリウム溶液)を純水で希釈し、0.0001M、0.0005M、0.001Mの塩化カリウム溶液の濃度系列を調製する。
- (c) 純水で測定セルを2～3回洗った後、測定セルに示された測定上端まで純水を満たし、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保ってE・Cの測定を行う。測定値が $\pm 3\%$ で一致するまで溶液を数回取り替えて測定を繰り返し、その電気伝導率を求める。
- (d) (b)で調製した濃度系列に対して(c)の操作を行って電気伝導率を測定する。
- (e) 測定した電気伝導率と既知の塩化カリウム溶液の電気伝導率(表II-3)の関係をグラフにプロットして検量線を作成する(注11)。
- (f) 既知の電気伝導率を持つ参照溶液(RM)について同様な測定操作を行う。校正線から読んだ電気伝導率の値が参照値と $\pm 3\%$ 以内で一致することを確認する(注7)。この校正は、2月に1回程度の頻度で行う。

(2) 試料の測定

- (a) 恒温水槽中で試料温度を 25°C に保つ。
- (b) 純水で測定セルを2～3回洗った後、試料で2～3回洗う。測定セルに示された測定上端まで試料を満たし、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保ってE・Cの測定を行う。測定値が $\pm 3\%$ で一致するまで試料を数回取り替えて測定を繰り返し、そのE・Cを求める(注9)。
- (c) 校正線から試料のE・Cを求める。

表II-3 塩化カリウム溶液の電気伝導率

a) 濃度		b) 温度	
濃度 (M)	電気伝導率(25°C) (mS/m)	温度 ($^\circ\text{C}$)	電気伝導率(0.0005M) (mS/m)
0.0001	1.49 (14.9)	20	6.68 (66.8)
		21	6.82 (68.2)
0.0005	7.39 (73.9)	22	6.95 (69.5)
		23	7.10 (71.0)
0.0010	14.70 (147.0)	24	7.24 (72.4)
		25	7.39 (73.9)
		26	7.54 (75.4)
		27	7.69 (76.9)
		28	7.84 (78.4)

かっこ内は($\mu\text{S}/\text{cm}$)単位

(3) フィールドブランク値の測定

第1節の4.2のフィールドブランク用試料について、(2)の(a)～(c)の操作を行ってフィールドブランク値を測定する。本試験は毎月1回以上行う。フィールドブランク値(使用した純水の値も含む)は試料データと同じ方法で、FB-1, FB-2, ..., FB-nとして報告する。

(4) 繰り返し測定

量の多い降水試料を2分割し、一方については同一系列の分析終了後に(2)の操作を行っ

てECを求める。他方は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に同様に分析する。日常的に分析される試料の約5%（10-20試料毎に1試料）について、試料の繰り返し測定を実施し報告する。

(5) 装置の感度試験

模擬雨水として調製したワーキングスタンダードを3回繰り返し測定し、その測定値の変動が検量線作成時値に比べて $\pm 0.2\text{mS/m}$ ($\pm 2\mu\text{S/cm}$)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

本試験は20試料に1回以上の割合で実施する。

(注5) pH標準液は $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ で測定する。

(注6) 本操作は、pH計指示値の直線性を確認するために行う。直線性が規格を満足しない場合は、比較電極の内部液の交換、電極の交換等の措置をした後、その原因を取り除いて使用する。なお、市販のpH計の中には、pH4、7、9の標準緩衝液を用いた3点校正を行えるものもある。

(注7) この操作は電極の劣化をチェックするためである。RM溶液のpHが過去の測定に比べて、0.10pH単位より大きい変化を示しているが、電気伝導率が変化していない場合には、電極を点検する。両方とも大きな差が見られるときにはRM溶液を新しく調製する。

(注8) 降水試料のpH測定における誤差要因として、校正に用いるpH標準液と降水試料のイオン強度の差が大きいことに起因する液間電位差の発生や電極の劣化が挙げられる。これらをチェックする方法として、2次標準液として塩酸などの強酸を希釈して用いるのが有効である。2次標準液としては、既知濃度の塩酸を用いて、pH4.0~5.0程度の濃度となるよう調製する。これを毎月1回程度pHを測定し、塩酸濃度から計算したpH値との一致を確認することが望ましい。

(注9) 試料の量が少ない場合、ECの測定に用いた溶液の一部をpHの測定に用いることができる。この場合、pH電極からの塩類の溶出による誤差を生じないように、ECの測定を先に行うことが大切である。

(注10) 緩衝性の低い試料は、容易にpHが変化するためpHが ± 0.1 の繰り返し性が得られない場合がある。この場合には、pH値が ± 0.2 で一致する値を平均してpH値を算出する。また、大気中の二酸化炭素で容易にpHが変動する場合には、フローセル形電極を使用すると良い。

(注11) 電気伝導率計の感度は非常に安定している。したがって、日常の管理では、測定する試料の濃度近辺または参照試料(RM)による感度チェックを行い、検量線作成時と比べて5%以内で一致することを確認した後に測定する。