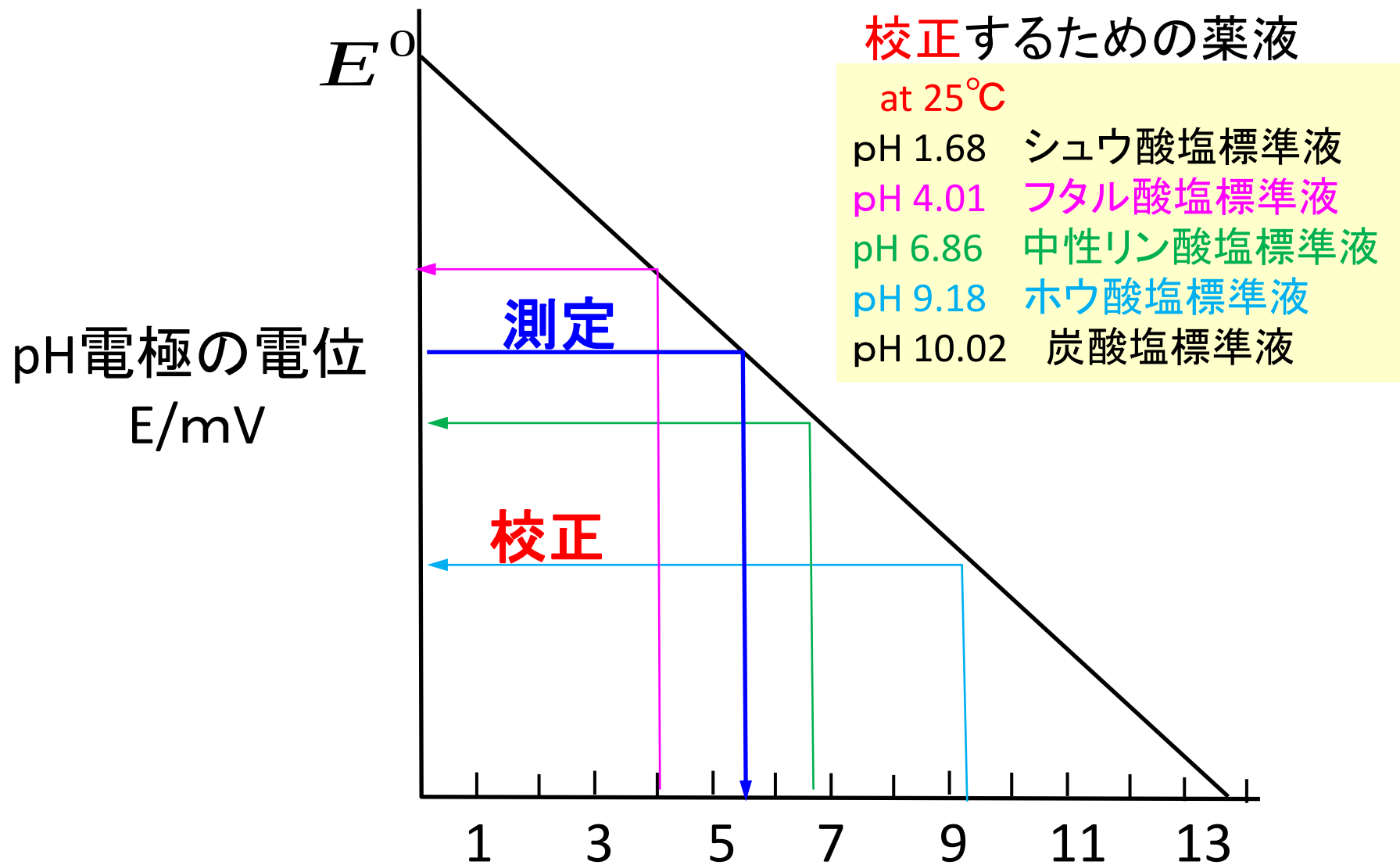


pH緩衝溶液の原理

pHメーター校正



校正に用いる標準液

第1種pH標準液や第2種pH標準液は、国より認定を受けた指定事業所で販売しています。調製pH標準液は、JISに従って調製し、国の検定なしで市販されています。 pH測定方法（日本工業規格 JIS Z8802:2011）

JCSSはJapan Calibration Service System（日本校正サービス）の略で、通商産業大臣の認定を受けた認定業者が校正業務を行ったとき、国家計量標準とつながりがあることを示すJCSSマークを付した「校正証明書」を交付

種 類	pH及び規格(25℃)	
	第1種	第2種
しゅう酸塩pH標準液	1.679±0.005	1.68±0.015
フタル酸塩pH標準液	4.008±0.005	4.01±0.015
中性りん酸塩pH標準液	6.865±0.005	6.86±0.015
りん酸塩pH標準液	7.413±0.005	7.41±0.015
ほう酸塩pH標準液	—	9.18±0.015
炭酸塩pH標準液	—	10.01±0.015

pH標準液は温度依存性がある



- ・pH測定は温度一定にして計測
恒温槽を用いるのが好ましい
- ・温度補償用温度センサー付きpH電極を
使用 ←温度センサの校正必要
- ・温度を記録する

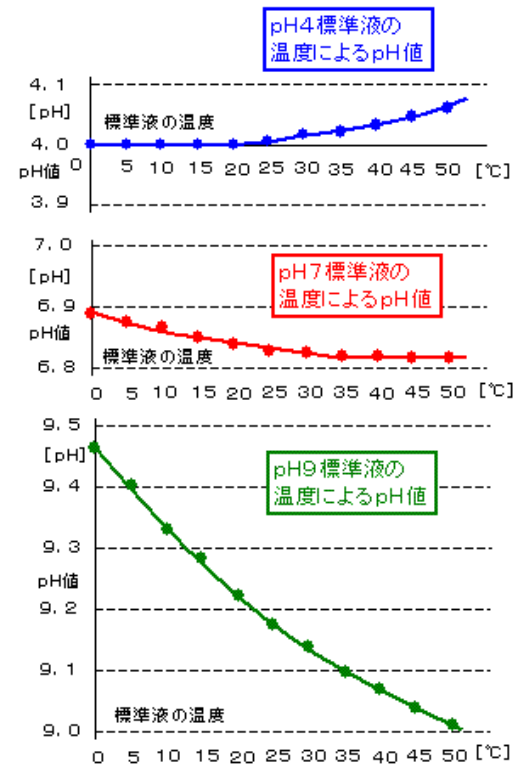


表1 IUPACにおける一次標準としてのpH標準液のpH値(典型値)^{a)}

一次標準	温度/℃											25℃における 温度係数 /K ⁻¹
	0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	50	
しゅう酸塩 pH標準液 ^{b)}	—	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.68	—	1.69	1.69	1.71	0.001
フタル酸塩 pH標準液	4.000	3.998	3.997	3.998	4.000	4.005	4.011	4.018	4.022	4.027	4.050	0.0012
中性りん酸塩 pH標準液	6.984	6.951	6.923	6.900	6.881	6.865	6.853	6.844	6.841	6.838	6.833	-0.0028
りん酸塩 pH標準液	7.534	7.500	7.472	7.448	7.429	7.413	7.400	7.389	7.386	7.380	7.367	-0.0028
ほう酸塩 pH標準液	9.464	9.395	9.332	9.276	9.225	9.180	9.139	9.102	9.088	9.068	9.011	-0.0082
炭酸塩 pH標準液	10.317	10.245	10.179	10.118	10.062	10.012	9.966	9.926	9.910	9.889	9.828	-0.0096

^{a)} 文献5), ^{b)} IUPAC では二次標準として扱われている。

標準液の組成

種 類	組 成
しゅう酸塩pH標準液	0.05mol/kg 二しゅう酸三水素カリウム水溶液
フタル酸塩pH標準液	0.05mol/kg フタル酸水素カリウム水溶液
中性りん酸塩pH標準液	0.025mol/kg リン酸二水素カリウム、 0.025mol/kg リン酸水素二ナトリウム水溶液
ほう酸塩pH標準液	0.01mol/kg 四ほう酸ナトリウム水溶液
炭酸塩pH標準液	0.025mol/kg 炭酸水素ナトリウム、 0.025mol/kg 炭酸ナトリウム水溶液



緩衝溶液
Buffer

酸解離定数とは？



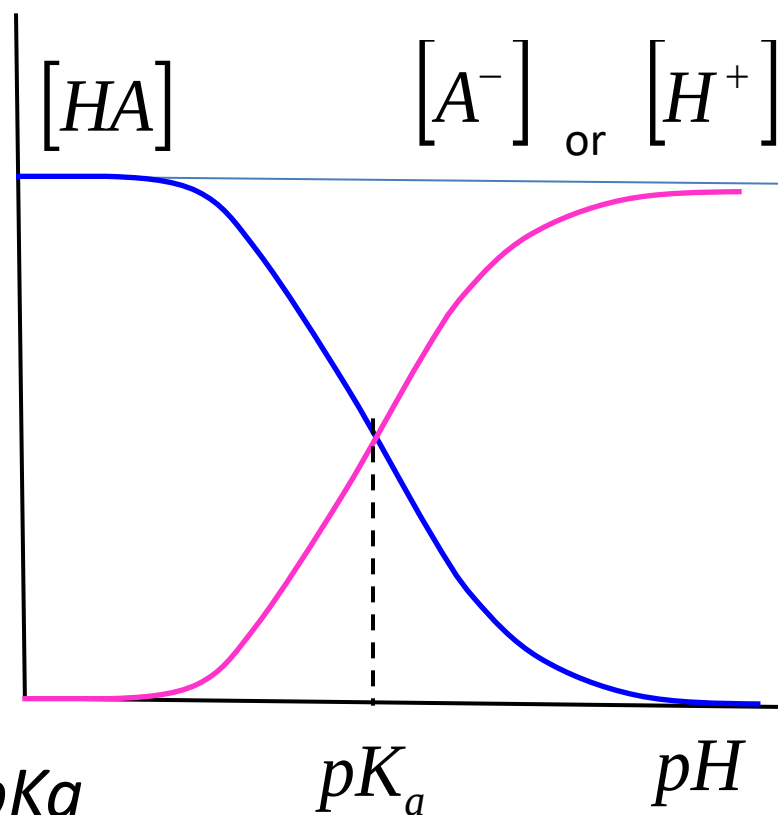
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

$$-\log K_a = -\log[H^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots \textcircled{3}$$

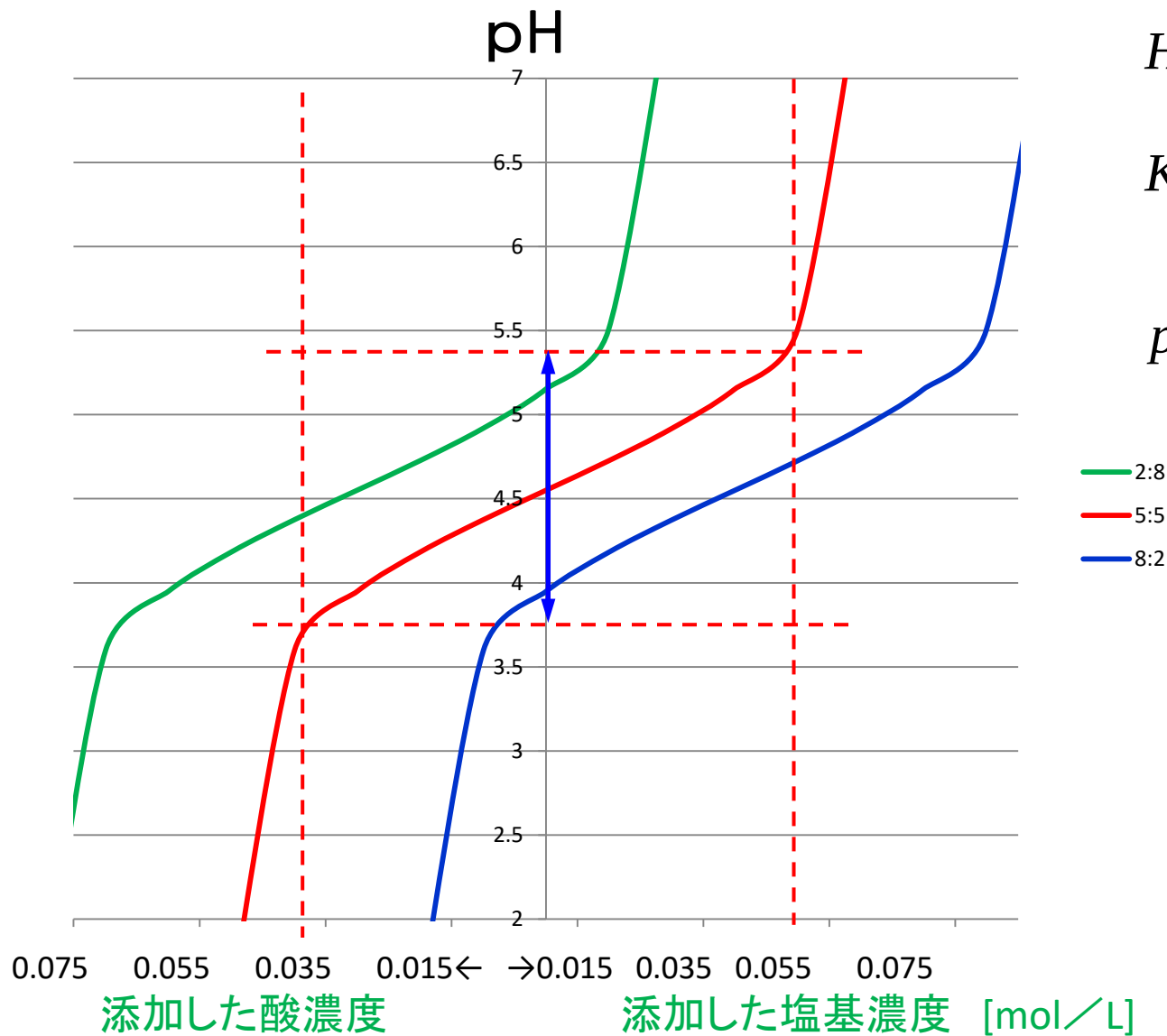
$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots \textcircled{4}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots\dots \textcircled{5}$$

$[HA] = [A^-]$ の時、 $pH = pK_a$



緩衝溶液とは？ 酸や塩基が加わってもpHがあまり変化しない溶液

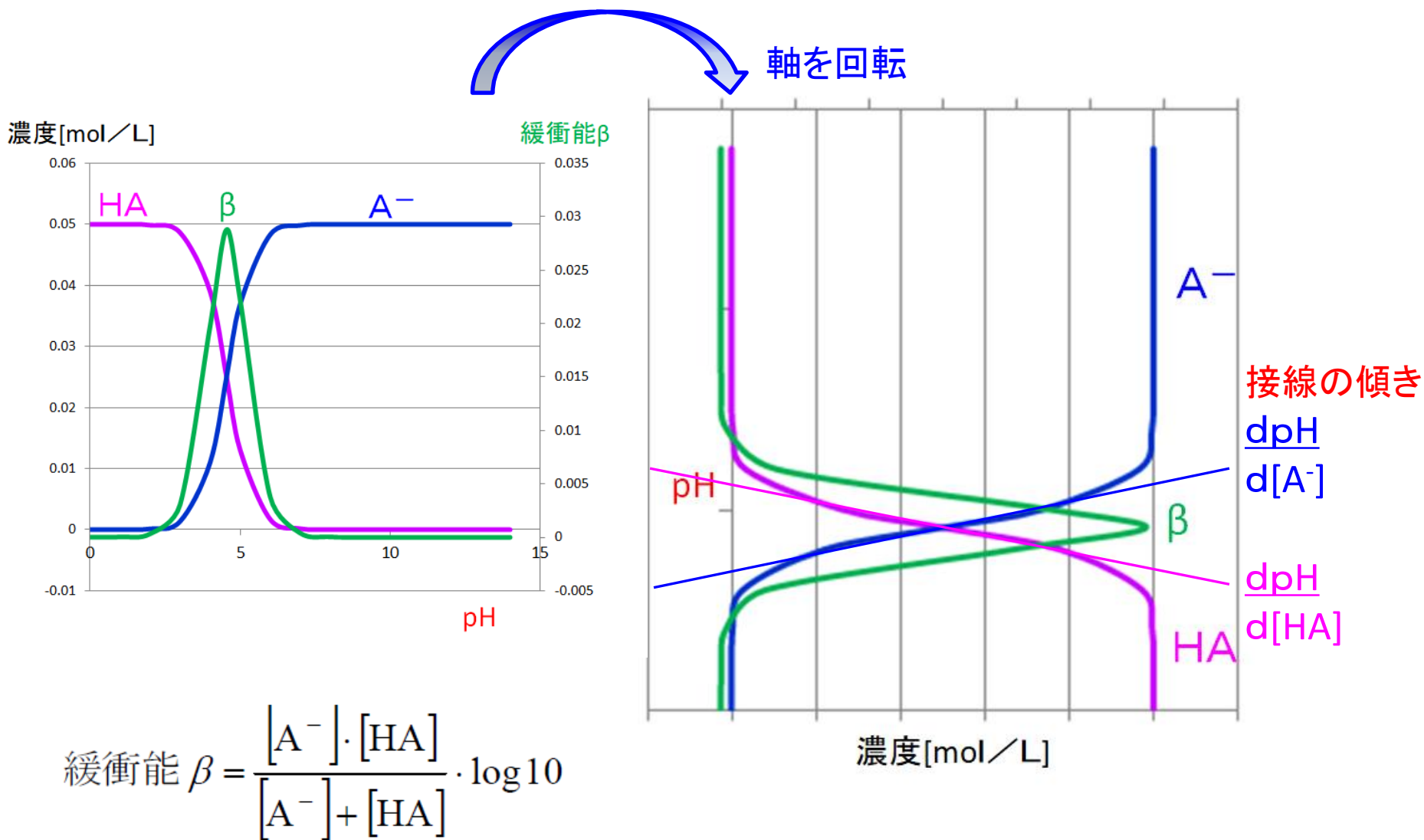


$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

緩衝能 β

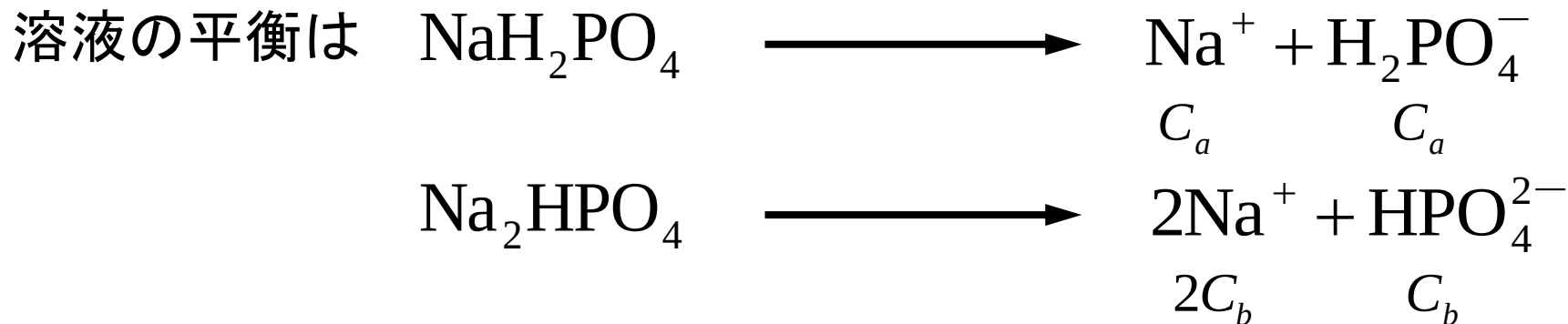
接線の傾きが小さい→pHを1変化させるために
多量の酸・塩基が必要→緩衝能が高い



緩衝液を調製する

2種類のリン酸塩を以下の濃度で調製する

$$C_a = [\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 0.025 [\text{mol/L}] \quad C_b = [\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0.025 [\text{mol/L}]$$



酸解離定数は

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{H}^+] \frac{C_b}{C_a}$$

対数をとって両辺にマイナスをかけると

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$\text{pH} = 7.20 + \log \frac{0.025}{0.025} = 7.20 - 0 = 7.20$$

Q. 理論値と実際のpH値に差異があるのはなぜか？

酸	解離前	解離後	酸解離定数		緩衝液
シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	HC_2O_4^-	$\text{pK}_{\text{a}1}$	1.27	1.68
	HC_2O_4^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{pK}_{\text{a}2}$	4.27	
フタル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH COO}^-$	$\text{pK}_{\text{a}1}$	2.94	4.01
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$	$\text{pK}_{\text{a}2}$	5.41	
リン酸 H_3PO_4	H_3PO_4	H_2PO_4^-	$\text{pK}_{\text{a}1}$	2.12	
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$\text{pK}_{\text{a}2}$	7.20	6.86
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$\text{pK}_{\text{a}3}$	12.4	
炭酸 H_2CO_3	H_2CO_3	HCO_3^-	$\text{pK}_{\text{a}1}$	6.35	10.02
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$\text{pK}_{\text{a}2}$	10.25	

Q. 理論値と実際のpH値に**差異**があるのはなぜか？

希薄溶液では以下の式が成り立つ

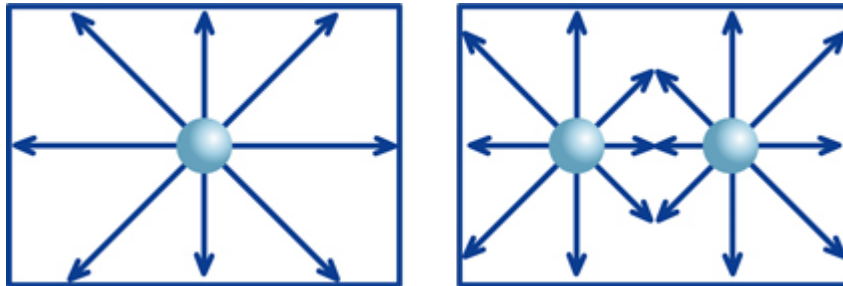
$$pH = -\log[H^+]$$

種々イオンが存在する系では以下の式が成り立つ

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log f \times [H^+]$$

ここで、 a_{H^+} は水素イオン活量、 f は活量係数

活量(かつりょう)は、**理想系と実存系に存在する誤差を修正**するために導入された熱力学的濃度



活量係数 f は動きの制限を表す
動き難いほど f は小さくなる

Q. 理論値と実際のpH値に**差異**があるのはなぜか？

イオン強度は

$$\textcircled{I} = \frac{\sum (c_i z_i^2)}{2} \quad \text{ここで、} c_i \text{は濃度、} z_i \text{は電荷数}$$

イオン活量 $a_i = c_i \textcircled{f_i}$

ここで、 c_i は濃度、 f_i は活量係数

Debye-Hückel の式

$$-\log \textcircled{f_i} = \frac{Az^2 \sqrt{\textcircled{I}}}{(1 + \sqrt{\textcircled{I}})} - 0.1z^2 \textcircled{I} \quad A \text{は温度の定数}$$

酸の解離定数 pK_a をイオン強度で補正する

$$pK_a' = pK_a - (2n-1) \left\{ \frac{0.5 \sqrt{\textcircled{I}}}{(1 + \sqrt{\textcircled{I}})} - 0.1 \textcircled{I} \right\}$$

Q. 理論値と実際のpH値に**差異**があるのはなぜか？

A. イオン強度により酸解離定数の補正が必要

$$I = \frac{\sum (c_i z_i^2)}{2}$$
$$= \frac{([Na^+] \times 2 \times 1^2 + [HPO_4^-] \times 2^2 + [K^+] \times 1^2 + [H_2PO_4^-] \times 1^2)}{2}$$
$$= \frac{(0.025 \times 2 \times 1^2 + 0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2)}{2}$$
$$= 0.1$$



の2種のイオン種のため、 $n=2$

$$pK_a' = pK_a - (2n-1) \left\{ \frac{0.5\sqrt{I}}{(1+\sqrt{I})} - 0.1I \right\}$$
$$= 7.20 - 0.34 = \boxed{6.86}$$

I	I ^{1/2}	補正值
0.035	0.187083	0.231572
0.04	0.2	0.244
0.045	0.212132	0.255311
0.05	0.223607	0.265695
0.06	0.244949	0.284214
0.07	0.264575	0.300363
0.08	0.282843	0.314659
0.09	0.3	0.327462
0.1	0.316228	0.339029
0.2	0.447214	0.41465
0.3	0.547723	0.453574
0.4	0.632456	0.475086
0.5	0.707107	0.486232

リン酸緩衝液

