(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5480108号
(P5480108)

(45)発行日　平成26年4月23日(2014.4.23)　(24)登録日　平成26年2月21日(2014.2.21)

(51)Int.Cl.　F I

G01N 27/416	(2006.01)	G01N	27/46	353
G01N 27/26	(2006.01)	G01N	27/26	371A
G01N 31/16	(2006.01)	G01N	27/26	381A
G01N 31/00	(2006.01)	G01N	27/26	371B
G01N 33/18	(2006.01)	G01N	31/16	

請求項の数 2　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-257010 (P2010-257010)
(22)出願日　平成22年11月17日 (2010.11.17)
(65)公開番号　特開2012-107986 (P2012-107986A)
(43)公開日　平成24年6月7日 (2012.6.7)
審査請求日　平成25年7月11日 (2013.7.11)

(73)特許権者　591081321
紀本電子工業株式会社
大阪府大阪市天王寺区舟橋町３番１号
(73)特許権者　504174180
国立大学法人高知大学
高知県高知市曙町二丁目５番１号
(74)代理人　110001276
特許業務法人　小笠原特許事務所
(72)発明者　紀本　英志
大阪府大阪市天王寺区舟橋町３番１号　紀本電子工業株式会社内
(72)発明者　鈴江　崇彦
大阪府大阪市天王寺区舟橋町３番１号　紀本電子工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ｐＨの測定方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガラス電極と比較電極とからなる一対の電極間の電位差がｐＨ７．２－８．２の範囲の溶液で０ｍＶとなるように設定された電極を用い、海水を測定溶液として当該電極間に生じた電圧（電位差）に基づき前記測定溶液のｐＨを測定する測定方法。
【請求項２】
前記ガラス電極と前記比較電極との違いはガラス感応膜および当該比較電極の液絡であることを特徴とする、請求項１に記載の測定方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ｐＨの測定方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、大気中の二酸化炭素の濃度が増加し、これが地球の温暖化に関連することが知られている。また、その一方で、大気中の二酸化炭素濃度が増加すると、その一部は海水中に溶存することも知られている。一般的に、海水に溶けた二酸化炭素からは炭酸水素イオン(HCO_3^-)や炭酸イオン(CO_3^{2-})のようなイオンが生じる。そのため、海水に二酸化炭素が溶解したとしても酸(H^+)を中和する炭酸水素イオン(HCO_3^-)や炭酸イオン(CO_3^{2-})の働きで、ｐＨが中性付近（おおよそpH7.4～8.2）になる。

【０００３】
しかしながら近年、化石燃料の大量消費によって海水にガスとして溶ける二酸化炭素濃度が増加し、海洋は酸性化しつつある。そのため、海水のｐＨを高精度に測定することは地球温暖化問題を論ずる上で重要な課題となっている。なお、海水のｐＨを高精度に測定することとは、海洋研究の分野では一般的には10^{-3}オーダーまで精度良く測定することをいう。
【０００４】
従来、溶液の水素イオン指数（pH：pH＝-log[H^+]；[H^+]は溶液中の水素イオン濃度）は水素イオン濃度の対数値で表現され、電気化学的に測定されるのは水素イオン活量（pH＝-log[水素イオン活量]）であることが知られている。しかしながら、海水のように高濃度の塩分が存在する場合、活量を測定するのが難しく、溶液中のイオンの相互作用があり、また、イオン選択性の問題やガス成分の溶解の問題もあり、標準液のｐＨを決めるのも慎重な議論が必要となる。
【０００５】
例えば、国際度量衡委員会（CIPM）は水素ガス電極と銀塩化銀電極とで構成されたHarned cellを1次標準法として、複数の緩衝液のｐＨの値を1次標準として定められている。米国のNational Bureau of Standards(NBS)では、ｐＨの1次標準緩衝液について、最初に値を割り当て、米国のATSM（American Society of Testing and Materials）や日本工業規格（JIS）の規格で準用された。なお、NBSで決められた、等モル混合リン酸塩緩衝液、フタル酸水素カリウム緩衝液をNBS緩衝系と称す。
【０００６】
通常、溶液の水素イオン指数（pH）は、水素イオン濃度の対数値で表現される。しかしながら、海水の場合のｐＨは、上述した通常の溶液の場合のｐＨと異なり、トータルスケールpH（pH_Tと記載することもある）や海水スケールpH（pHswsと記載することもある）など、様々なスケールが定義されている（例えば非特許文献１）。
【０００７】
なお、上記トータルスケールpHとは、pH_T＝-log([H^+]+[HSO_4^-]）であり、[H^+]は溶液中の水素イオン濃度、[HSO_4^-]は溶液中の硫酸イオン濃度である。
【０００８】
一方、海水スケールpHとは、pHsws＝-log([H^+]+[HSO_4^-]+[F^-]）であり、[H^+]は溶液中の水素イオン濃度、[HSO_4^-]は溶液中の硫酸イオン濃度、[F^-]は溶液中のフッ素イオン濃度である。
【０００９】
例えば、ｐＨ電極を用いて海水の上記トータルスケールpH（つまりpH_T）、上記海水スケールpH（つまりpHsws）を測定する場合、通常、海水を測定することを想定した校正溶液（Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等）は海水の組成に近い溶媒に緩衝液を溶解させて標準液とし、当該ｐＨ電極の校正を行う。なお、以下の説明において、海水を測定することを想定した校正溶液（Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等）を海水用緩衝液と称すことがある。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【００１０】
【非特許文献１】DOE(1994)Handbook of methods for the analysis of the various parameter of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G.Dickson & C.Goyet, eds.ORNL/CDIAC-74
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
しかしながら、上述した海水用緩衝液は、非常に取り扱いにくいといった問題点があった。具体的には、ｐＨ電極を用いて海水のｐＨを精度良く測定しようとする場合を考える。このとき、当該ｐＨ電極の校正を上記海水用緩衝液によって行う場合、当該海水用緩衝

液を、測定しようとする海水の組成と同じにする必要がある。そのため、海水用緩衝液の調整に非常に手間がかかるといった問題点があった。

【００１２】

また、上記海水用緩衝液、特にTris-HCl緩衝液は、温度によってｐＨが変動することが知られている。つまり、正確なｐＨを測定するためには、測定しようとする測定溶液の水温が一定であることが求められる。そのため、上記海水用緩衝液で校正をしたｐＨ電極を用いて、０℃～３５℃といったように水温が変化する海水のｐＨを測定するのには適さないといった問題点もあった。

【００１３】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、簡易に精度良く測定溶液の溶液、特に海水のｐＨを算出することができる、ｐＨの測定方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

上記目的を達成するために本発明は以下の特徴を有している。すなわち第１の発明は、ガラス電極と比較電極とからなる一対の電極間の電位差がｐＨ７．２－８．２の範囲の溶液で０ｍＶとなるように設定された電極を用い、海水を測定溶液として当該電極間に生じた電圧（電位差）に基づき前記測定溶液のｐＨを測定する測定方法である。

【００１５】

第２の発明は、上記第１の発明において、ガラス電極と比較電極の違いがガラス感応膜と当該比較電極の液絡の違いであることに基づいてｐＨを測定する測定方法である。なお、ガラス電極の内部電極と比較電極の内部電極とは同じ構造であってもよい。

【発明の効果】

【００２３】

本発明によれば、簡易に精度良く測定溶液の溶液、特に海水のｐＨを算出することができる測定方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２４】

【図１】本発明に係る測定方法を用いた測定装置の概略図

【図２】本発明に係る装置においてｐＨガラス電極２および比較電極３を用いてｐＨを測定する際の電池図

【図３】等電位ｐＨが７の場合の図

【図４】等電位ｐＨが８の場合の図

【図５】等電位ｐＨが４の場合の図

【図６】図２に示した装置によるｐＨの測定の流れを示したフローチャート（第１の実施形態）

【図７】海水用緩衝液で算出されたf_TとNBS緩衝液で算出されたf_{NBS}とを示す図

【図８】海水用緩衝液で算出されたpH(IN_T)とNBS緩衝液で算出されたpH(IN_{NBS})とを示す図

【図９】図２に示した装置によるｐＨの測定の流れを示したフローチャート（第２の実施形態）

【図１０】第３の実施形態に係る方法の手順を示したフローチャート

【図１１】pH_TとpH_{NBS}との関係を示した図

【発明を実施するための形態】

【００２５】

本発明に係るｐＨの測定方法およびその方法を用いた測定装置を説明する前に、まず、一般的なｐＨの定義を簡単に説明する。

【００２６】

なお、本明細書の文章中では、便宜上、定数や補正項など、通常用いられるイタリック体ではなく普通の書体で表記することがある。

【００２７】
以下の式（１）および式（２）は、ガラス電極(glass [H^+] electrode)を用いてｐＨを測定する際の電池図である。まず、電池の起電力E_xを測定する。
【００２８】
【数１】

reference electrode|concentrated KCl solution ‖ solution X |H_2| Pt …(1)

【００２９】
次に、電池の起電力E_Sを測定する。
【００３０】
【数２】

reference electrode|concentrated KCl solution ‖ solution S |H_2| Pt …(2)

【００３１】
いま、いずれの電池も同一の温度に保たれており、比較電極も塩橋もそれぞれ同じものを用いるものとする。このとき、溶液XのｐＨ（pH(X)とする）と溶液SのpH（pH(S)とする）と、式（３）によって定義される。
【００３２】
【数３】

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_S - E_X}{RT\ \ln 10/F} \quad \cdots (3)$$

【００３３】
なお、上記式（３）において、Rはガス定数、Tは温度（Ｋ）、Fはファラデー定数である。
【００３４】
以上が一般的なｐＨの定義についての説明である。
【００３５】
次に、海水の場合のｐＨについて、以下、簡単に説明する。
【００３６】
海水には数々の塩類が溶解しており、上述した一般的なｐＨの定義と異なり、トータルスケールpH（pH_Tと記載することもある）やSWSスケールpH（pHswsと記載することもある）など、ｐＨの様々なスケールが定義されている。
【００３７】
なお、海水においては、以下のように示すことができる。
【００３８】
$pH_F = [H^+]_F$
pH_F：フリースケール
$[H^+]_F$：遊離水素イオン濃度
$[H^+]_T = [H^+]_F(1 + S_T/Ks)$　$[H^+]_F + [HSO_4^-]$　…（４）
【００３９】

【数４】

$$pH_T = -\log([H^+]_T/(\mathrm{mol\,kg^{-1}})) \quad \cdots (5)$$

【００４０】
pH_T:トータルスケール
$[H^+]_{sws}=[H^+]_F+[HSO_4^-]+[HF]$
$pH_{sws}=-\log[H^+]_{sws}$
pH_{sws}：SWSスケール
$S_T=[HSO_4^-]+[SO_4^{2-}]$
$K_S=[H^+]_F[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$ …（６）
【００４１】
つまり、トータルスケールpH（pH_T）とは、上記式（４）と式（５）とで定義される値のことであり、海水の場合のｐＨは、上述した一般的なｐＨの定義と異なり、トータルスケールpH（pH_T）で示すことが多い。なお、具体的には、トータルスケールpH（pH_T）を測定する場合、ｐＨ電極の校正は、海水を測定することを想定し、海水の組成に近い溶媒に緩衝液を溶解させて標準溶液とした校正溶液（Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等）を用いて当該ｐＨ電極の校正を行う。なお、以下の説明において、海水を測定することを想定した校正溶液（Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等）を海水用緩衝液と称すことがある。
【００４２】
以上が海水の場合のｐＨについての説明である。
【００４３】
本発明に係るｐＨの測定方法は、上述した各式に基づいた換算方法によって、JIS緩衝系(日本工業規格（JIS）の規格で定義される校正方法)やNBS緩衝系（National Bureau of Standards (NBS)で定義される校正方法）で校正されたｐＨ電極で測定しても、精度良くトータルスケールpH（pH_T）を算出することのできるｐＨの測定方法、およびその方法を用いた測定装置である。
【００４４】
次に、本発明に係るｐＨの測定方法（以下、単に測定方法と称すことがある）について説明する。なお、本発明に係る測定方法は、例えば、図１に示すような装置構成により実現される。
【００４５】
図１は、本発明に係る測定方法を用いた測定装置（以下、単に装置と称すことがある）の概略図である。図１に示すように、装置は、一例として、電圧計１（電位差計と称すこともある）に、ｐＨガラス電極２（pH glass electrode）および比較電極３(reference electrode)が接続されている。なお、図１に示した装置は、いわゆるガラス電極法と言われ、ｐＨガラス電極２および比較電極３は測定溶液(sample)に浸され、これら電極の間に生じた電圧（電位差）を測定することにより後述する処理手段が上記測定溶液のｐＨを算出する。なお、図１に示す測定溶液は、特に断りのない限り、一例として、海水であると仮に想定して、以下説明する。
【００４６】
ｐＨガラス電極２は、支持管４の先端にｐＨに敏感に反応するｐＨ感応ガラス５(pH sensitive glass)の薄膜が形成され、当該支持管４内に内部液として飽和ＫＣｌ溶液６に浸されたＡｇ／ＡｇＣｌ電極が備わっているものである。
【００４７】
また、比較電極３は、支持管４の先端に液絡７（liquid junction；塩橋とも称され、微小穴、多孔質セラミック、ガラス摺り合わせ、ｐＨに感応しないガラスや素材等からなる）が形成され、当該支持管４内に内部液として飽和ＫＣｌ溶液６に浸されたＡｇ／ＡｇＣｌ電極が備わっているものである。

【００４８】
つまり、図１に示す装置において、ｐＨガラス電極２と比較電極３とは、それぞれｐＨ感応ガラス５と液絡７とを除いてシンメトリーである。
【００４９】
なお、電圧計１には、処理手段８が接続されており、測定溶液に浸されたｐＨガラス電極２および比較電極３の間に生じた電圧（電位差）を測定することにより測定溶液のｐＨを算出する。また、この処理手段８には図示しない記憶手段が備わっている。この記憶手段は、後述より明らかとなるが、当該処理手段８が測定溶液のｐＨを算出する際に用いる換算式等が予め記憶されていたり、ｐＨガラス電極２の校正を行った際の校正結果等が記憶されたりするようになっている。
【００５０】
次に本発明に係る測定方法の各実施形態について説明する。なお、以下の各実施形態に係る方法は上述の図１に示した装置を用いることとする。
【００５１】
（第１の実施形態）
まず、第１の実施形態として、処理手段８は、異なる２以上の任意の緩衝溶液でそれぞれｐＨガラス電極２を校正した場合の、当該ｐＨガラス電極２の特性を示す補正数を算出し記憶する。そして、処理手段８は、測定溶液のｐＨを測定し、当該ｐＨを上記補正数を用いトータルスケールpH（pH_T）に換算するものである。
【００５２】
ここで、上記装置においてｐＨガラス電極２および比較電極３を用いてｐＨを測定する際の電池図を図２に示す。図２に示す電池図においてネルンスト式が成り立ち、当該電池図における電位は、上記式（３）より、以下の式（７）で示すことができる。なお、以下の式（７）において、pH(X)は測定溶液（sample）のｐＨであり、pH(IN)はｐＨガラス電極２の内側のｐＨであり、Rはガス定数、Tは温度(K)、Fはファラデー定数である。
【００５３】
【数５】

$$pH(X) = pH(IN) + \frac{E_{IN} - E_X}{RT \ln 10/F} \qquad \cdots (7)$$

【００５４】
なお、図２および上記式（７）より、pH(IN)は、ｐＨガラス電極２の内側のｐＨであるが、例えば海水に限らず、仮に内部液と同じ組成で、同じｐＨの溶液を測定溶液として測定した場合、ｐＨ感応ガラス５を境界にして同じ組成の溶液を測定することになる。従って、$E_{IN}=E_X$となり電位は生じず、上記式（７）より、pH(X)=pH(IN)となり、内部液のpH(IN)が、図２に示した電極対の０ｍＶを示す等電位ｐＨとなる。さらに、図２に示す電極対に限らず、ｐＨを測定する際の電極対は、一般的には上記等電位ｐＨを基準として、
【００５５】
【数６】

$$a_{[H+]}$$

を水素イオンの活量として、以下の式（８）に従うことが知られている。
【００５６】
【数７】

$$pH \fallingdotseq -\log a_{[H+]} \qquad \cdots (8)$$

【００５７】
つまり、図２の電池図において、ｐＨガラス電極２側の溶液「sat.KCl+pH(IN)buffer」（飽和ＫＣｌ溶液＋pHがpH(IN)である緩衝液）のｐＨを変えることで、等電位ｐＨを変えることができる。ここで、比較電極３側とガラス電極２側とでＡｇ／ＡｇＣｌ電極に電位の差が無く、液絡の電位が無視できるほど小さければ、等電位ｐＨは「sat.KCl+pH(IN)buffer」（飽和ＫＣｌ溶液＋pHがpH(IN)である緩衝液）のｐＨに支配されることになる。従って、内部液、つまり「sat.KCl+pH(IN)buffer」（飽和ＫＣｌ溶液＋pHがpH(IN)である緩衝液）がpH6.86やpH7.00の緩衝液ならば、等電位ｐＨはpH6.86やpH7.00をとる。
【００５８】
ここで、内部液、つまり「sat.KCl+pH(IN)buffer」（飽和ＫＣｌ溶液＋pHがpH(IN)である緩衝液）が温度によって、あまり変化のない緩衝液と仮定すると、等電位ｐＨが、pH7.0、pH8.0、pH4.0のときのｐＨ電極で、pH8付近の溶液を様々な温度で測定したときの電極電位を図３～図５に示す。
【００５９】
上述したように、ｐＨガラス電極２は、等電位ｐＨを基準にネルンスト応答をするので、図３～図５に示したように、pH8付近の測定溶液を測定する場合、等電位ｐＨをpH=8にしておけば、図２に示した電池図の電極対では温度の影響を受ける割合を少なくすることで正確なｐＨを測定できることがわかる。
【００６０】
本発明に係る方法、およびそれを用いた測定装置は、一例として、特に海水のｐＨを測定することを想定している。海水のｐＨはpH7.4～8.2である。従って、正確に海水のｐＨを測定するには、図２に示した電池図の電極対において、等電位ｐＨをpH8に近くすればよい。
【００６１】
次に、図１に示したｐＨガラス電極２の校正について説明する。なお、校正とは、測定器からの出力と、測定の対象となる値との関係を決定付けることであるが、本説明でいう校正とは、電気化学分野における、いわゆるｐＨ電極の校正のことを指す。
【００６２】
ここで、校正液１(X1)、校正液２(X2)の２種を用いて校正する場合、これら２種の校正液の温度は一定とした場合、図１や図２に示したｐＨガラス電極２に限らず、ｐＨを測定するための電極が理想的にネルンスト応答するならば、上記式（８）に従う。しかしながら、実際には理想的にネルンスト応答しない場合もあるので、電位幅に対する補正項をKsとすると、上記式（７）より、以下の式（８）、式（９）が成り立つ。
【００６３】
【数８】

$$pH(X1) = pH(IN) + \frac{E_{IN} - E_{X1}}{ks \ RT \ \ln 10/F} \quad \cdots (9)$$

【００６４】
【数９】

$$pH(X2) = pH(IN) + \frac{E_{IN} - E_{X2}}{ks \ RT \ \ln 10/F} \quad \cdots (10)$$

【００６５】
いま、校正液１のｐＨをpH(X1)、そのときの出力電位（例えば、図１の装置であれば電圧計の値）をE_{x1}とし、校正液２のｐＨをpH(X2)、そのときの出力電位（例えば、図１の装置であれば電圧計の値）をE_{x2}とし、E_{IN}=0とすれば、上記式（９）および式（１０）より、pH(IN)と補正項ksとを求めることができる。そして、当該求められたpH(IN)と補正項

ksとに基づいて、ｐＨガラス電極２の特性を示す補正数を算出することができる。

【００６６】

以下、具体的に、第１の実施形態に係る方法の測定手順を説明する。なお、第１の実施形態に係る方法は、例えば、図１に示した装置を用いることが可能であるので、図１に示した装置を用いる場合を例に説明する。

【００６７】

図６は、図１に示した装置によるｐＨの測定の流れを示したフローチャートである。なお、図１の測定溶液は海水として以下説明する。まず、第１の実施形態に係る方法については、測定溶液のトータルスケールpH(pH_T)を実際に測定する前に、予め補正数を求める必要がある（図６では工程１１～１６）。

【００６８】

具体的には、図６の工程１１において、ｐＨガラス電極２を海水用緩衝液（１）で校正を行う。具体的には、上記海水用緩衝液をTris-HCl緩衝液として、当該Tris-HCl緩衝液のｐＨをpH(X_{Tris})、そのときの出力電位（例えば、図１の装置であれば電圧計の値）をE_{Tris}とする。

【００６９】

次に、図６の工程１２において、ｐＨガラス電極２を海水用緩衝液（２）で校正を行う。具体的には、上記海水用緩衝液をAMP緩衝液として、当該AMP緩衝液のｐＨをpH(X_{AMP})、そのときの出力電位（例えば、図１の装置であれば電圧計の値）をE_{AMP}とする。

【００７０】

そして、処理手段８はpH(X1)をpH(X_{Tris})とし、pH(X2)をpH(X_{AMP})とし、E_{IN}=0とすれば、上記式（９）および式（１０）より、pH(IN)と補正項ksとを求めることができる（図６の工程１３）。なお、海水のトータルスケールpH（pH_T）は、通常、Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等の海水を想定した緩衝液を用いて当該ｐＨガラス電極２の校正が行われるので、上記式（９）および式（１０）より求められたpH(IN)をpH(IN_T)とし、補正項ksをks_Tとする。

【００７１】

次に、図６の工程１４において、ｐＨガラス電極２をNBS緩衝系における緩衝液（例えば、リン酸緩衝液、フタル酸緩衝液等）で校正を行う。具体的には、NBS緩衝系における任意の異なる２種の緩衝液をそれぞれ校正液（NBS1）および校正液（NBS2）とする。そして、校正液（NBS1）のｐＨをpH(X_{NBS1})そのときの出力電位をE_{NBS1}、および校正液（NBS1）のpHをpH(X_{NBS2})そのときの出力電位をE_{NBS1}とする。

【００７２】

その後、処理手段８はpH(X1)をpH(X_{NBS1})とし、pH(X2)をpH(X_{NBS2})とし、E_{IN}=0とすれば、上記式（９）および式（１０）より、pH(IN)と補正項ksとを求めることができる。なお、このように上記式（９）と（１０）とにより求められたpH(IN)をpH(IN_{NBS})とし、補正項ksをks_{NBS}とする（図６の工程１５）。

【００７３】

なお、以下の説明において、NBS緩衝系における緩衝液をNBS緩衝液と称すことがある。

【００７４】

図６の工程１６において、処理手段８は補正数α、βをそれぞれ算出する。なお、α、βはｐＨガラス電極２の特性の差を補正数である。一般的に、図１や図２に示したｐＨガラス電極２に限らずｐＨ電極には当該ｐＨ電極の（例えば、製造メーカーや型番の違い等による）固有の特性があり、α、βはｐＨ電極のその特性の差を補正するための補正数である。

【００７５】

なお、ｐＨスケールにおいてNBSとTotalとではもともとスケールが違うので、Tris-HCl緩衝液とAMP緩衝液とで求めたpH(IN_T)とNBS緩衝液とで算出されたpH(IN_{NBS})とは一致することはなく、海水用緩衝液で算出されたks_TとNBS緩衝液とで算出されたks_{NBS}とも一致するとは限らない。そのため、別のスケールに変換する時には、補正数α、βによってその

特性を補正必要がある。なお、α、βによる補正とは、以下の式（１１）、（１２）で示すことができる。

【００７６】

$ks_T = ks_{NBS} + \alpha$ …（１１）

$pH(IN_T) = pH(IN_{NBS}) + \beta$ …（１２）

【００７７】

ここで、実際に$pH(X_T)$とks_T、および$pH(X_{NBS})$とks_{NBS}とを算出した結果を図７および図８にそれぞれ示す。また、図７および図８に示すように、上記工程１１～１３、工程１４～１５をそれぞれ５回行った。なお、図６のフローチャートにおいて、工程１４～１５を先に行い、その後、上記工程１１～１３を行ってもよい。

【００７８】

まず、図７に示すように、ks_{NBS}　ks_Tであるので、α　０とすることができる。

【００７９】

また、図８から、$pH(IN_T)-pH(IN_{NBS})=-0.102$であるので、$\beta=-0.102$が算出される。

【００８０】

このように、処理手段８はα、βを算出する。なお、算出された当該α、βの値は処理手段８の記憶手段に記憶される。つまり、算出された上記α、βの値は、海水用緩衝液で校正したときと、NBS緩衝液で校正したときとの、ｐＨガラス電極２の特性の差を補正する補正数である。

【００８１】

以上が、実際に測定溶液のトータルスケール$pH(pH_T)$を測定する前に行う補正数を求める方法である。そして、以下の工程からが実際に測定溶液のトータルスケール$pH(pH_T)$を測定する工程である。

【００８２】

その後、続く工程１７において、例えば、実際に測定溶液のトータルスケール$pH(pH_T)$を測定する直前に、NBS緩衝系でｐＨガラス電極２の校正を数点行い、測定溶液のｐＨを測定する（工程１７）。なお、このとき測定される値はNBS緩衝系で校正を行ったので、pH_{NBS}で、例えば処理手段８から出力される（工程１８）。

【００８３】

そして、処理手段８は、上記工程１６で補正数α、βの値を記憶しているので、工程１８で測定されたpH_{NBS}について上記式（１２）を用いトータルスケール$pH(pH_T)$に換算する。

【００８４】

以上、第１の実施形態に係る測定方法によれば、簡易に精度良く測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を算出することができる。つまり、海水の場合のｐＨは、通常の溶液の場合のｐＨと異なり、トータルスケールpH（pH_T）で示されることが多い。なお、トータルスケールpHとは、$pH_T = -\log([H^+]+[HSO_4^-])$であり、$[H^+]$は溶液中の水素イオン濃度、$[HSO_4^-]$は溶液中の硫酸イオン濃度である。

【００８５】

一般的に、ｐＨ電極を用いて海水のトータルスケールpH（pH_T）を測定する場合、通常、海水用校正液（Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等）を用いて当該ｐＨ電極の校正を行うが、当該海水用校正液は取り扱いが非常に煩わしい。すなわち、ｐＨ電極を用いて海水のｐＨを精度良く測定しようとする場合を想定する。このとき、当該ｐＨ電極の校正を上記海水用緩衝液によって行う場合、当該海水用緩衝液を測定しようとする海水の組成と同じにする必要があるため、海水用緩衝液の調整に非常に手間がかかる他、Tris-HCl緩衝液は、温度によってｐＨが変動する。

【００８６】

そこで、上述したように、海水用校正液と、比較的取り扱いが容易なNBS緩衝液とでｐＨ電極の特性を調べ、その特性を記憶しておき、実際の測定では比較的取り扱いが容易なNBS緩衝液で校正した後に測定溶液のｐＨ、つまりpH_{NBS}を測定する。なお、ここで、予め

ｐＨ電極の特性は分かっているので、容易にpH_{NBS}をトータルスケールpH（pH_T）に変換することができる。すなわち、ｐＨ電極を用いて測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を測定しようとするとき、取り扱いが煩雑な海水用校正液で毎回ｐＨ電極を校正する必要がなくなり、簡易に精度良く測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を算出することができる。

【００８７】

（第２の実施形態）

次に本発明の第２の実施形態について説明する。第２の実施形態として、図２の測定溶液のpH_{NBS}を測定するとともに、測定溶液の塩分を測定（または推定）した結果に基づいて、当該pH_{NBS}をpH_Tに換算する方法である。

【００８８】

以下、具体的に、第２の実施形態に係る方法の測定手順を説明する。なお、上述した第１の実施形態と同様に、第２の実施形態に係る方法においても、例えば、図１に示した装置を用いることが可能であるので、図１に示した装置を用いる場合を例に説明する。

【００８９】

図９は、図１に示した装置によるｐＨの測定の流れを示したフローチャートである。なお、図１の測定溶液は海水として以下説明する。

【００９０】

図９の工程２１において、ｐＨガラス電極２をNBS緩衝系における緩衝液（例えば、リン酸緩衝液、フタル酸緩衝液等）で、例えば、測定溶液の測定を行う直前に校正を行う。そして、測定溶液のｐＨ、つまり、pH_{NBS}を測定し、処理手段８は当該結果を記憶手段に記憶する（図９の工程２２）。

【００９１】

図９の工程２３において、処理手段８は、例えば、塩分計などで予め測定された測定溶液の塩分および温度を読み込む。

【００９２】

ここで、上記式（４）において、S_Tは、海水の硫酸濃度で、通常の海水ならば組成が大きく変わることが無いので塩分の関数として、以下の式（１３）で示すことができる。

【００９３】

$$S_T=(0.14/96.062)*(Salinity/1.80665) \quad \cdots(13)$$

【００９４】

また、

$$Z=[1+(0.14/96.062)*(Salinity/1.80665)]/K_s \quad \cdots(14)$$

とおくと、上記式（１４）より上記式（４）は、以下の式（１５）のように整理することができる。

【００９５】

$$[H^+]_T=[H^+]_F/Z \quad \cdots(15)$$

【００９６】

ここで、例えば、塩分計などで予め測定された測定溶液の塩分(S)および温度T(K)が、S(Salinity)=35、T(K)=20であったとすると、Zは1.29と算出される。

【００９７】

なお、Sの値は外洋水ならば大きく変動することも無いので推測することもできる。

【００９８】

図９の工程２４において、処理手段８は、これまでの工程で測定、算出された値に基づき、トータルスケールpH（pH_T）を算出する。

【００９９】

具体的には、上記工程２４においては、以下の式（１６）とする。

【０１００】

【数１０】

$$a_{[H+]} = f_{free}\,[H^+]_F \quad \cdots (16)$$

【０１０１】

なお、$a_{[H+]}$は水素イオン活量（上記式（８））、f_{free}は遊離水素イオンに対する活量係数であり、f_{free}＝0.9～1.0であり、塩分から推定する方法がある。

【０１０２】

また、上述したようにSの値は求められており、上記式（１３）よりS_Tの値を求めることができる。同様に、上述したようにZの値も求められており、上記式（１４）よりK_sの値を求めることができる。

【０１０３】

従って、上記式（４）に各値を代入することにより、$[H^+]_T$を求めることができ、結果としてトータルスケールpH（pH_T）を算出することができる。

【０１０４】

このように、予め測定溶液の塩分や温度を測定、および推測していれば、比較的取り扱いが容易なNBS緩衝液で校正した後に測定溶液のｐＨ、つまりpH_{NBS}を測定することによって、測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を測定することができる。つまり、取り扱いが煩雑な海水用校正液で毎回ｐＨ電極を校正する必要がなくなり、簡易に精度良く測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を算出することができる。

【０１０５】

なお、第２の実施形態においても、上述した第１の実施形態と同様に、予めｐＨガラス電極２につき、処理手段８は補正数α、βをそれぞれ算出しておいてもよい。

【０１０６】

（第３の実施形態）

次に本発明の第３の実施形態について説明する。第３の実施形態として、pH_Tが既知の、海水に模したイオンを含む緩衝液（例えば、上述したTris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等海水用緩衝液でもよい）で当該海水に模したイオンを含む緩衝液のpH_Tを求める。そして、NBS緩衝系で校正されたｐＨ電極で当該海水に模したイオンを含む緩衝液を測定し、ｐＨ、つまりpH_{NBS}を求める。その後、pH_TとpH_{NBS}との関係を調べることにより、実際に測定溶液を測定して得られるpH_{NBS}からpH_Tに換算する換算式を求めるものである。

【０１０７】

また、実際の海水を任意の方法（例えば、第１または第２の実施形態に係る方法）でpH_Tを求める。そして、NBS緩衝系で校正されたｐＨ電極で当該海水を測定し、ｐＨ、つまりpH_{NBS}を求める。その後、pH_TとpH_{NBS}との関係を調べることにより、実際に測定溶液を測定して得られたpH_{NBS}からpH_Tに換算する換算式を求めるものである。

【０１０８】

以下、具体的に、図１０を示しつつ第３の実施形態に係る方法の測定手順を説明する。なお、第３の実施形態に係る方法は、例えば、図１に示した装置を用いることが可能であるので、図１に示した装置を用いた場合を例に説明する。図１０は、第３の実施形態に係る方法の手順を示したフローチャートである。

【０１０９】

まず、図１０の工程３１において、例えば、測定を開始する直前にｐＨガラス電極２をNBS緩衝系で校正を行う。

【０１１０】

次に、図１０の工程３２において、まず、ｐＨガラス電極２を用いてpH_Tが既知の海水に模したイオンを含む緩衝液（例えば、上述したTris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等海水用緩衝液でもよい）や、実際の海水を例えば、第１または第２の実施形態に係る方法でpH_Tを求めた溶液のpH_{NBS}を測定する。そして、例えば、処理手段８の記憶手段に当該pH_{NBS}を記憶しておく。

【０１１１】
工程３３において、pH_Tを測定、または算出する。上述したように、ｐＨガラス電極２を用いてpH_Tが既知であり、かつ海水に模したイオンを含む海水標準ｐＨ緩衝液や、実際の海水のpH_Tを求め、pH_Tが分かっている溶液のpH_{NBS}を測定する。特に、実際の海水のpH_Tを求める場合、例えば、第１または第２の実施形態に係る方法や、以下の方法（１）～（５）によって、実際の海水のpH_Tを求めることもできる。
【０１１２】
方法（１）：海水の全アルカリ度A_Tおよび全炭酸濃度C_TからpH_Tを求める方法
海水の全アルカリ度A_T、全炭酸濃度C_T、および炭酸系の平衡については、DOE(1994)Handbook of methods for the analysis of the various parameter of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G.Dickson & C.Goyet, eds.ORNL/CDIAC-74に詳しいが、以下に示すことができる。
【０１１３】
二酸化炭素が水に溶けると、炭酸水素イオンHCO_3^-(aq)、炭酸イオンCO_3^{2-}(aq)が生成し、以下の式（２０）～式（２３）に示すような平衡反応が成立する。
【０１１４】
【数１１】

$$CO_2(g) \Leftrightarrow CO_2(aq) \qquad \cdots (17)$$

【０１１５】
【数１２】

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \Leftrightarrow H_2CO_3(aq) \qquad \cdots (18)$$

【０１１６】
【数１３】

$$H_2CO_3(aq) \Leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad \cdots (19)$$

【０１１７】
【数１４】

$$HCO_3^-(aq) \Leftrightarrow H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad \cdots (20)$$

【０１１８】
なお、上記式（１７）～（２０）において、H_2CO_3(aq)とCO_2(aq)とを区別して議論するのは難しいので、H_2CO_3(aq)とCO_2(aq)との合計をCO_2^*(aq)として表現すると、以下の式（２１）～（２２）になる。
【０１１９】
【数１５】

$$CO_2(g) \Leftrightarrow CO_2^*(aq) \qquad \cdots (21)$$

【０１２０】

【数１６】

$$CO_2^*(aq) + H_2O(l) \Leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \quad \cdots (22)$$

【０１２１】
なお、上記式（２１）および（２２）の平衡は、平衡定数を使うことにより以下の式（２３）～（２５）で示すことができる。
【０１２２】
【数１７】

$$K_0 = [CO_2^*]/f_{(CO_2)} \quad \cdots (23)$$

【０１２３】
$K_1=[H^+][HCO^-]/[CO_2^*]$ …（２４）
$K_2=[H^+][CO_2^-]/[HCO^-]$ …（２５）
【０１２４】
ここで、
【０１２５】
【数１８】

$$f_{(CO_2)}$$

【０１２６】
は、二酸化炭素のフガシティであり、二酸化炭素分圧との関係は、以下の式（２６）で示すことができる。
【０１２７】
【数１９】

$$f_{(CO_2)} = x_{(CO_2)} \cdot \exp(1/RT)\int_0^p (V_{(CO_2)} - RT/p')\,dp' \quad \cdots (26)$$

【０１２８】
上記式（２６）で示すように、二酸化炭素分圧（$x(CO_2)$・ｐ）を測定すれば、気体の全圧と海水の塩分とから二酸化炭素のフガシティが計算できる。
【０１２９】
また、海水の全炭酸濃度C_Tは、以下の式（２７）で定義される。
【０１３０】
$C_T=[CO_2^*]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$ …（２７）
【０１３１】
さらに、海水の全アルカリ度A_Tは、以下の式（２８）に示すように、プロトン供与体とプロトン受容体との差で定義される。なお、以下の式（２８）で省略されているものについては無視できるほど小さい存在である。
【０１３２】
$$A_T = [HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[B(OH)_4^-]+[OH^-]+[HPO_4^{2-}]+2[PO_4^{3-}]+[SiO(OH)_3^-] + [NH_3]+[HS^-]+\cdots-[H^+]_F-[HSO_4^-]-[HF]-[H_3PO_4]- \quad \cdots (28)$$

【０１３３】
また、炭酸アルカリ度A_Cは以下の式（２９）で示すことができる。

【０１３４】

$$A_C=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}] \quad \cdots(29)$$

【０１３５】

ここで、上記全アルカリ度A_Tと上記炭酸アルカリ度A_Cとの関係は、以下の式（３０）で示すことができる。なお、以下の式（３０）で省略されているものについては無視できるほど小さい存在である。

【０１３６】

$$A_c=A_T-([B(OH)_4^-]+[OH^-]+[HPO_4^{2-}]+2[PO_4^{3-}]+[SiO(OH)_3^-]+[NH_3]+[HS^-]+\cdots-[H^+]_F-[HSO_4^-]-[HF]-[H_3PO_4]-) \quad \cdots(30)$$

【０１３７】

なお、上記式（２８）で示される全アルカリ度A_Tは、当量点に相当するプロトン状態を定義するために、以下の式（３１）に展開される。なお、以下の式（３１）において、上記式（２８）で省略されているものについては考慮していない。

【０１３８】

$$[H^+]_F+[HSO_4^-]+[HF]+[H_3PO_4]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[B(OH)_4^-]+[OH^-]+[HPO_4^{2-}]+2[PO_4^{3-}]+[SiO(OH)_3^-]+[NH_3]+[HS^-] \quad \cdots(31)$$

【０１３９】

ここで、海水では、二酸化炭素関連物質で測定可能な項目は、ｐＨ、二酸化炭素分圧（$x(CO_2)$・ｐ）、全炭酸濃度（C_T）、全アルカリ度（A_T）である。このうち、２つ以上の項目を測定すれば、平衡式の式（２３）、（２４）、（２５）から全ての項目が計算することができる。

【０１４０】

すなわち、海水の全アルカリ度A_Tおよび全炭酸濃度C_TからｐＨ、つまり、トータルスケールpH（pH_T）を求めることができる。

【０１４１】

なお、pH_Tが既知である溶液は、例えば、米国カリフォルニア大学スクリップス海洋研究所から入手可能なCRM（Certified Reference Material）や、株式会社環境総合テクノスから入手可能なRM（Reference Material）があり、これらはCTとATが測定されており、pH_Tを算出することが出来る。

【０１４２】

方法（２）：海水の全アルカリ度A_Tおよび二酸化炭素分圧からpH_Tを求める方法

上述したように、海水では、二酸化炭素関連物質で測定可能な項目は、ｐＨ、二酸化炭素分圧（$x(CO_2)$・ｐ）、全炭酸濃度（C_T）、全アルカリ度（A_T）である。このうち、２つ以上の項目を測定すれば、平衡式の式（２３）、（２４）、（２５）から全ての項目が計算することができるので、上記の方法（１）と同じ考え方で、海水の全アルカリ度A_Tおよび二酸化炭素分圧からトータルスケールpH（pH_T）を求めることができる。

【０１４３】

方法（３）：海水の全炭酸濃度C_Tおよび二酸化炭素分圧からpH_Tを求める方法

上述したように、海水では、二酸化炭素関連物質で測定可能な項目は、ｐＨ、二酸化炭素分圧（$x(CO_2)$・ｐ）、全炭酸濃度（C_T）、全アルカリ度（A_T）である。このうち、２つ以上の項目を測定すれば、平衡式の式（２３）、（２４）、（２５）から全ての項目が計算することができるので、上記の方法（１）と同じ考え方で、海水の全炭酸濃度C_Tおよび二酸化炭素分圧からトータルスケールpH（pH_T）を求めることができる。

【０１４４】

方法（４）：クローズドセル方式（密閉型滴定）におけるアルカリ度滴定時の電極のE_0と海水の測定電位からpH_Tを求める方法

【０１４５】

まず、ここで、クローズドセル方式（密閉型滴定）におけるアルカリ度滴定について簡単に説明する。

【０１４６】
海水は、一般的にpH8前後であり、海水中の二酸化炭素（CO_2）は、炭酸イオン[CO_3^{2-}]と炭酸水素イオン[HCO_3^-]で存在している。この海水に酸を滴下していくと炭酸塩（ここでは、炭酸イオンと炭酸水素イオンの総称）は二酸化炭素（CO_2）となって脱気される。クローズドセル方式（密閉型滴定）におけるアルカリ度滴定とは、海水に酸を滴下し、炭酸塩の脱気をモニターすることにより、全アルカリ度A_Tおよび全炭酸濃度C_Tとを求めるものである。
【０１４７】
具体的には、実際の海水を用いてアルカリ度滴定を行う場合、各滴定ポイントでの当該海水の酸度C_Hは、以下の式（３２）で示すことができる。
【０１４８】

$$C_H = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] \quad \cdots (32)$$

なお、全アルカリ度A_Tの当量点においては、滴定中の酸度C_H=0となり、滴定の開始時はC_H=-A_Tとなる。
【０１４９】
また、滴定中の酸度C_Hは、アルカリ度滴定に用いた海水の重さ（m_0）Cの濃度をもつ酸の総滴下量mから、以下の式（３３）で表現することができる。
【０１５０】

$$C_H = (mC - m_0A_T)/(m_0+m) \cdots (33)$$

【０１５１】
従って、上記式（３１）と式（３３）とで、以下の式（３４）を導くことができる。
【０１５２】

$$(mC - m_0A_T) / (m_0+m) = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] \quad \cdots (34)$$

【０１５３】
また、各パラメーターは、以下の通りである。

$B_T = [B(OH)_3]+[B(OH)_4^-]$
$S_T = [HSO_4^-]+[SO_4^{2-}]$
$F_T = [HF]+[F^-]$
$P_T = [H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]$
$Si_T = [Si(OH)_4]+[SiO(OH)_3^-]$
$NH_{3T} = [NH_4^+]+[NH_3]$
$H_2S_T = [H_2S]+[HS^-]$
$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2^*]$
$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$
$K_B = [H^+][B(OH)_4^-]/[B(OH)_3]$
$K_{Si} = [H^+][SiO(OH)_3^-]/[Si(OH)_4]$
$K_{NH3} = [H^+][NH_3]/[NH_4^+]$
$K_{H2S} = [H^+][HS^-]/[H_2S]$
$K_S = [H^+]_F[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$
$K_F = [H^+][F^-]/[HF]$
$K_{1P} = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$
$K_{2P} = [H^+][HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$
$K_{3P} = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$
$[H^+]_F = [H^+]/Z$
$Z = 1+S_T/K_S$

【０１５４】
ここで、水素イオン濃度[H^+]は、ネルンストの式により以下の式（３５）で示される。

$$E=E^0-(RT/F)\ln[H^+] \quad \cdots（３５）$$

【０１５５】
なお、[H^+]は、上記アルカリ滴定時の電極のE^0と上記海水の測定電位からもとめられる。
【０１５６】
また、上記海水の塩分Sと液温Tとにより、K_1、K_2、K_B、K_{Si}、K_{NH3}、K_{H2S}、K_S、K_F、K_{1P}、K_{2P}、K_{3P}の項が求められ、分子量と塩分Sとにより、B_T、S_T、F_T、P_T、Si_T、NH_{3T}、H_2S_Tが求まる。
【０１５７】
従って、上記式（８）により、海水のトータルスケールpH（pH_T）を求めることができる。
【０１５８】
なお、上述した方法（４）は、クローズドセル方式（密閉型滴定）におけるアルカリ度滴定時の電極のE_0と海水の測定電位からpH_Tを求める方法を説明したが、セミクローズセル方式、つまり、密閉に近い状態においてアルカリ度滴定時の電極のE_0と海水の測定電位からpH_Tを求めてもよい。
【０１５９】
方法（５）：比色法によるアルカリ度滴定を用いてpH_Tを求める方法
上述した方法（４）では、アルカリ度滴定時の電極のE_0と海水の測定電位からpH_Tを求める方法であったが、以下説明する方法（５）は、比色法によるアルカリ度滴定を用いてpH_Tを求める方法である。
【０１６０】
まず、ここで、比色法によるアルカリ度滴定について簡単に説明する。
【０１６１】
海水中に１種の酸塩基指示薬（仮に指示薬Ａと称す）が含有されていた場合、当該酸塩基指示薬Ａは、海水中で以下の式（３６）で示される解離平衡が成り立つ。
【０１６２】
なお、酸塩基指示薬としては、例えば、ブロモフェノールブルー、ブロモチモールブルー、メタクレゾールパープル、メチルレッド、フェノールレッド、チモールブルー等を挙げることができる。
【０１６３】
【数２０】

$$HA \Leftrightarrow A^- + H^+ \quad \cdots（３６）$$

【０１６４】
また、このときの指示薬Ａの解離定数を$K_{(A)}$とすると当該$K_{(A)}$は以下の式（３７）で表すことができる。また、以下の式（３７）より海水のpH（水素イオン濃度指数）は以下の式（３８）で表すことができる。なお、[HA]は指示薬Ａにおける非解離形（酸フォーム）の濃度であり、[A^-]は、指示薬Ａにおける解離形（アルカリフォーム）の濃度であり、[H^+]は水素イオン濃度である。
【０１６５】

$$K_{(A)}=([H^+]\cdot[A^-])/[HA] \quad \cdots（３７）$$

$$pH=pK_{(A)}+\log([A^-]/[HA]) \quad \cdots（３８）$$

【０１６６】
ただし、$pH=-\log([H^+])$、$pK_{(A)}=-\log(K_{(A)})$とする。
【０１６７】

ここで、ある波長λ_1および波長λ_2における非解離形(HA)および解離形(A^-)のモル吸光係数をそれぞれ${}_1\varepsilon_{HA}$、${}_1\varepsilon_{A^-}$、${}_2\varepsilon_{HA}$、${}_2\varepsilon_{A^-}$とする。そして、光路長（具体的には、海水を含む容器の長さ）をＬとすれば、ある波長λ_1および波長λ_2における測定溶液の吸光度Abs_1およびAbs_2は、それぞれ以下の式（３９）および式（４０）で表すことができる。

【０１６８】

$$Abs_1 = {}_1\varepsilon_{A^-} \cdot L \cdot [A^-] + {}_1\varepsilon_{HA} \cdot L \cdot [HA] \quad \cdots（３９）$$

$$Abs_2 = {}_2\varepsilon_{A^-} \cdot L \cdot [A^-] + \cdot {}_2\varepsilon_{HA} \cdot L \cdot [HA] \quad \cdots（４０）$$

【０１６９】

ここで、上記式（３９）および上記式（４０）において、ある波長λ_1および波長λ_2における吸光度Abs_1およびAbs_2の比を$R = Abs_1/Abs_2$とし、モル吸光係数の比をそれぞれ、$e_{1(A)} = {}_1\varepsilon_{HA}/{}_2\varepsilon_{HA}$、$e_{2(A)} = {}_1\varepsilon_{A^-}/{}_2\varepsilon_{HA}$、$e_{3(A)} = {}_2\varepsilon_{A^-}/{}_2\varepsilon_{HA}$とすると、上記式（３９）および式（４０）は以下の式（４１）で示すことができる。つまり、[HA]と[A^-]との比は、２波長（ここではある波長λ_1および波長λ_2）の吸光度およびモル吸光係数から算出することができる。

【０１７０】

$$([A^-]/[HA]) = (R - e_{1(A)})/(e_{2(A)} - R \cdot e_{3(A)}) \quad \cdots（４１）$$

【０１７１】

よって、上記式（３８）と上記式（４１）より以下の式（４２）を導くことができる。

【０１７２】

$$pH = pK_{(A)} + \log[(R - e_{1(A)})/(e_{2(A)} - R \cdot e_{3(A)})] \quad \cdots（４２）$$

【０１７３】

なお、Ｒの値は、例えば、公知の吸光度測定手段によって海水に光を照射し、当該海水の光の吸収の強さを測定することにより求めればよい。以上より、つまり[H^+]は、$e_{1(A)}$、$e_{2(A)}$、$e_{3(A)}$、$K_{(A)}$をそれぞれパラメーターとする以下の式（４３）で示すことができる。

【０１７４】

$$[H^+] = F[R、K_{(A)}、e_{1(A)}、e_{2(A)}、e_{3(A)}] \quad \cdots（４３）$$

【０１７５】

なお、$\lambda\varepsilon_{A^-}$、$\lambda\varepsilon_{HA}$はそれぞれ、$pK_{(A)}$に対して、十分高いアルカリ性、もしくは十分低い酸性にすれば実験的に求めることができる。

【０１７６】

$$\lambda\varepsilon_{A^-} = \lambda Abs_1(A^-)/([A^-] \cdot L) \quad \cdots（４４）$$

$$\lambda\varepsilon_{HA} = \lambda Abs_1(HA)/([HA] \cdot L) \quad \cdots（４５）$$

【０１７７】

$e_{1(A)}$、$e_{2(A)}$、$e_{3(A)}$、$K_{(A)}$をあらかじめ求めておけば、海水の水素イオン濃度[H^+]が求まる。$pK_{(A)}$が海水のトータルスケールpH（pH_T）で求まっておれば、上記により計算できる。なお、実際、メタクレゾールパープル、フェノールレッド、チモールブルーについては、文献値がある。

【０１７８】

このように、例えば、上記（１）～（５）の方法により、実際の海水のpH_Tを求め、当該pH_Tが求められた実際の海水のpH_{NBS}を、NBS緩衝系で校正されたｐＨガラス電極２を用いて測定する。

【０１７９】

以上が図１０の工程３３の説明である。

【０１８０】

ここで、上記工程３３（特に上記（４））で求めたpH_Tと、当該工程３３で用いた溶液を測定（つまり工程３１～３２）し、pH_{NBS}を求め、当該pH_TとpH_{NBS}との関係を示す。

【０１８１】

図１１は、上記pH_Tと上記pH_{NBS}との関係を示した図である。なお、図１１において、縦軸は工程３３で用いた溶液を測定（つまり工程３１～３２）したときのpH_{NBS}の値を示し

、横軸は上記工程３３（特に上記（４））で求めたpH_Tの値を示す。そして、４点プロットした。

【０１８２】

図１１における回帰直線はy=1.0055x+0.0394であり、相関係数はr^2=0.9999であった。なお、x=pH_Tであり、y=pH_{NBS}である。なお、この回帰直線は電極固有の関係式と考えられ、ｐＨ電極を製造するメーカーや型番によっても異なると考えられる。

【０１８３】

つまり、図１０の工程３４において、電極固有の関係式を算出しておけば、比較的取り扱いが容易なNBS緩衝液で校正した後に測定溶液のｐＨ、つまりpH_{NBS}を測定し、当該関係式を用いて測定溶液のトータルスケールpH（pH_T）を測定することができる。

【０１８４】

なお、以上説明した第３の実施形態に係る方法と、上述した第２の実施形態に係る方法とを用いることにより、上記工程３４で算出した関係式とは別の関係式を導き出すこともできる。

【０１８５】

$[H^+]_T=[H^+]_{NBS}*(1+S_T/K_S+f_1(Salinity,T))$　…（４６）

$[H^+]_T=[H^+]_{NBS}*(1+S_T/K_S*f_2(Salinity,T))$　…（４７）

【０１８６】

上記式（４６）および式（４７）において、f_1およびf_2は塩分（S）と温度(T)の関数である。

【０１８７】

上記式（４６）および式（４７）において、$[H^+]_T$の値および$[H^+]_{NBS}$を上述した第３の実施形態に係る方法で求め、S_TおよびK_Sを上述した第２の実施形態に係る方法で求めれば、関数f_1およびf_2を求めることができる。

【０１８８】

さらに、塩分によって電位が干渉するとすれば、以下の式（４８）を示すことができる。

【０１８９】

【数２１】

$$pH_F(X) = pH(IN_{NBS}) + \frac{E_{IN}-E_X+E^{\#}}{ks\ RT\ \ln 10/F} \quad \cdots (48)$$

【０１９０】

なお、上記式（４８）において、$E^{\#}$は以下の式（４９）で示すように塩分（S）と温度(T)の関数とし、以下の式（５０）で示すことができる。

【０１９１】

$E^{\#}=f_3(Salinity,T)$　…（４９）

【０１９２】

$E^{\#}=f_3(Salinity,T)=a(f3)*[\log(Salinity/35)-\log(1/10)]*(RT\ln 10/F)$　…（５０）

【０１９３】

なお、a(f3)は電極によって変わる定数と考える。

【０１９４】

そして、$[H^+]_F$を求め、その後、$[H^+]_T=[H^+]_F(1+S_T/K_S)$により$[H^+]_T$を求める。

【０１９５】

具体的には、NBS緩衝系でｐＨガラス電極２の校正を行った電極を用いて、米国カリフォルニア大学スクリップス海洋研究所から入手可能なCRM（Certified Reference Material）でｐＨ、つまりpH_{NBS}を測定し、上記式（４）、（４８）、（５０）を使い、当該式（５０）におけるa(f3)を求めたところ、実際に、a(f3)=-0.005が算出された。

【０１９６】

a(f3)が、a(f3)=-0.005であれば、上述した第２の実施形態に係る方法と、さほど大きな違いはないが、用いるpHガラス電極２によっては（電極の特性、つまり製造メーカーや型番）、a(f3)=0.110やa(f3)=0.131といった値が算出されるものもあった。a(f3)＜0.01ならば、pH_{NBS} $[H^+]_F$が成り立つが、例えば、a(f3)=0.1ならば、pH_{NBS} $[H^+]_F$と考えると、pHにして0.1程度の誤差が生じる。

【０１９７】

なお、上述の第１～第３の実施形態に係る方法で測定した結果の一例を表１に示す。

【表１】

試料溶液(No.)	塩分 (psu)	各方法で求めた試料溶液のpH_Tの値				
		海水用緩衝液で校正して求めた試料溶液のpH_Tの値	第1の実施形態による方法	第2の実施形態による方法	第2の実施形態による方法	
					pH_Tが既知の溶液	方法(1)	方法(4)
1	33.40	8.0004	7.9961	8.0054	8.0005	7.9820	7.9906
2	33.40	7.9045	7.9008	7.9100	〃	7.8785	7.8868
3	33.40	7.9375	7.9336	7.9430	〃	7.9153	7.9224
4	33.40	7.9324	7.9285	7.9387	〃	7.9453	7.9186
5	33.40	7.7838	7.7807	7.7912	〃	7.7973	7.7626
6(※1)	35.19	7.6641	7.6616	7.6730	〃	7.7004	7.6601
7(※2)	34.00	7.5844	7.5823	7.5925	〃	7.6254	7.5742
8(※3)	33.88	7.5926	7.5904	7.5964	〃	7.6028	7.5626

※1:CRM
※2:RM AD
※3:RM AE

【０１９８】

表１により、海水用緩衝液で校正して求めたpH_Tと第１の実施形態、第２の実施形態による方法は非常によく一致し、これらの方法が妥当であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【０１９９】

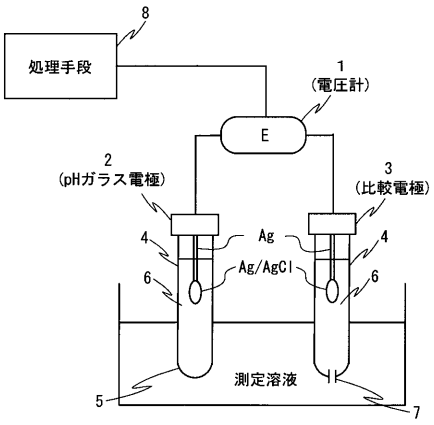
本発明に係るｐＨの測定方法およびそれを用いた測定装置は、簡易に精度良く海水のｐＨを測定することのできる方法等に有用であり、本発明に係る装置は簡易に精度良く海水のｐＨを測定することのできるｐＨ測定装置等として利用できる。

【符号の説明】

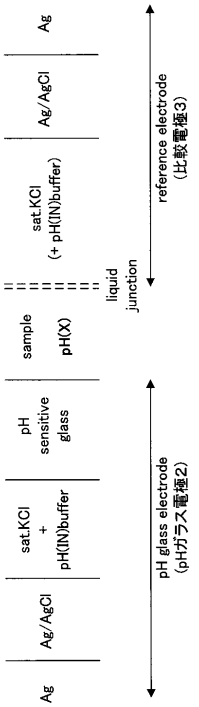
【０２００】

１…電圧計
２…ｐＨガラス電極
３…比較電極
４…支持管
５…ｐＨ反応ガラス
６…飽和ＫＣｌ溶液
７…液絡
８…処理手段

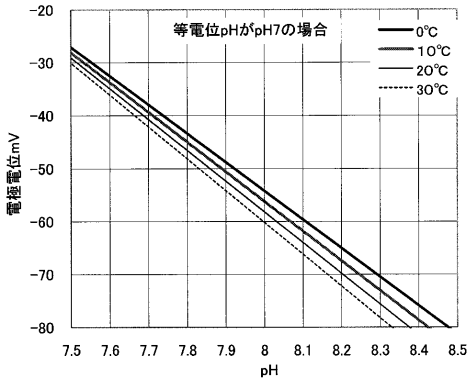
【図１】



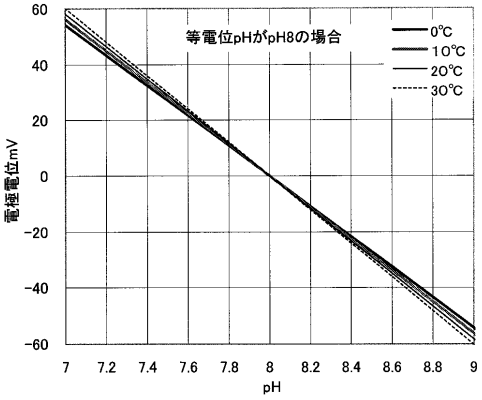
【図２】



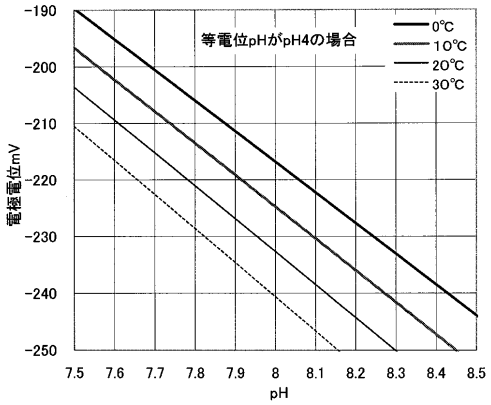
【図３】


等電位pHがpH7の場合
0℃
10℃
20℃
30℃
電極電位mV
pH

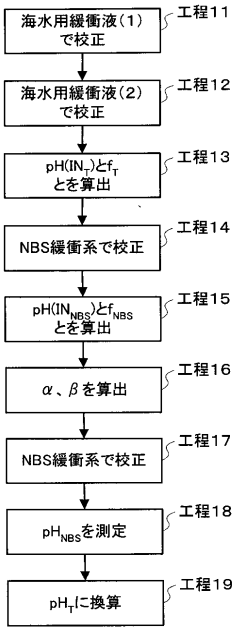
【図４】


等電位pHがpH8の場合
0℃
10℃
20℃
30℃
電極電位mV
pH

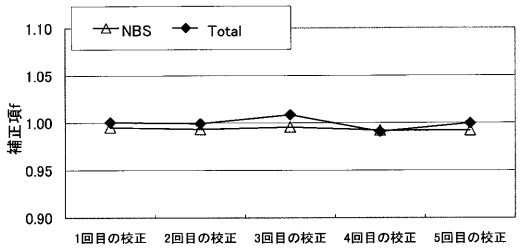
【図５】


等電位pHがpH4の場合
0℃
10℃
20℃
30℃
電極電位mV
pH

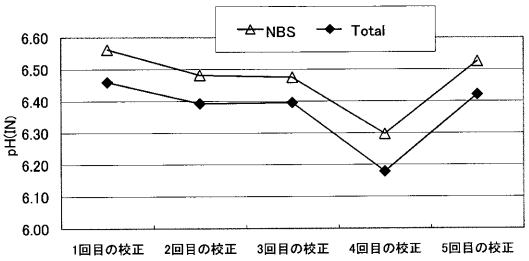
【図６】


海水用緩衝液（1）で校正
工程11
海水用緩衝液（2）で校正
工程12
pH(IN$_T$)とf$_T$とを算出
工程13
NBS緩衝系で校正
工程14
pH(IN$_{NBS}$)とf$_{NBS}$とを算出
工程15
α、βを算出
工程16
NBS緩衝系で校正
工程17
pH$_{NBS}$を測定
工程18
pH$_T$に換算
工程19

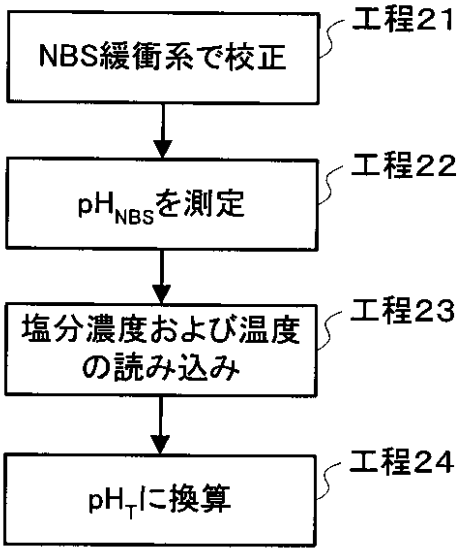
【図７】



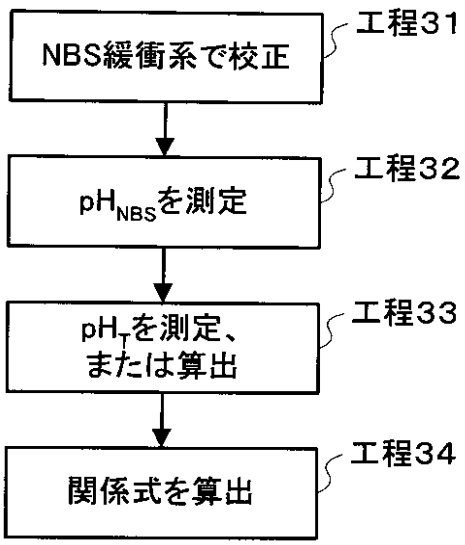
【図８】



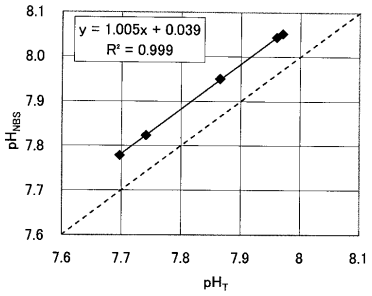
【図９】



【図１０】



【図１１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
G01N 21/80	*(2006.01)*	G01N	31/00	B
		G01N	33/18	Z
		G01N	21/80	

(72)発明者 岡村 慶
高知県高知市曙町２丁目５番１号 国立大学法人高知大学内

審査官 柏木 一浩

(56)参考文献 特開平０９－２６４８６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０６６２９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２９２４３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ ２７／４１６
Ｇ０１Ｎ ２１／８０
Ｇ０１Ｎ ２７／２６
Ｇ０１Ｎ ３１／００
Ｇ０１Ｎ ３１／１６
Ｇ０１Ｎ ３３／１８