

PH測定機能 解説・検証資料

免責事項：

この資料は技術情報の提供の便宜を図るための資料であり、この内容の正当性やキャリブレーションの検証結果の保証をするものではありません。
目的に応じたレベルの精度を必要とされる場合には、校正及び検証には十分注意を払って検証・確認願います。

株式会社 B&B Lab. 代表 真崎康平
kohei.masaki@b-and-b-lab.jp
2019.3.25

PH測定の原理（1）

4.1 ガラス電極によるpH測定の原理図

4.1 にガラス電極の膜部を模式図で示します。ガラス膜が両液と接している膜界面は水和した状態となり、この水和層中の水素イオン活量は一定値となります。水和層中と測定溶液中の水素イオン活量の比率により電位を生じます。この膜界面に発生する膜電位(e)は、ネルンストの式から次式で示されます。

$$e_i = -\frac{2.3026 RT}{F} \text{pH}_i + C_i \text{ (内部液側)} \quad \text{..... (4.1)}$$

$$e_s = -\frac{2.3026 RT}{F} \text{pH}_s + C_s \text{ (サンプル液側)} \quad \text{..... (4.2)}$$

- e_i : 内部液側の電位
- e_s : サンプル側の電位
- R : 気体定数 8.3144 [J/(mol·K)]
- T : 絶対温度 (t [°C]+273.15) [K]
- F : ファラデー定数 9.6485×10^4 [C/mol]
- C_i : ガラス膜内部液側の固有電位
- C_s : サンプル液側の固有電位
- pH_i : ガラス膜内部液側のpH
- pH_s : サンプル液側のpH

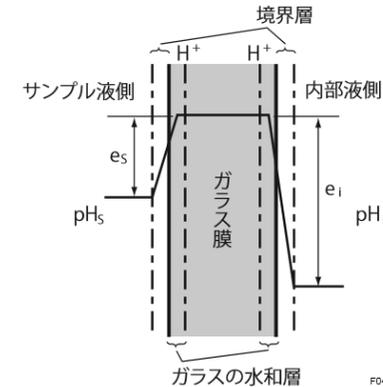


図4.1 ガラス膜模式図

ガラス膜の内部液側を基準とすれば、膜内外の電位差 e_g は次式となります。

$$e_g = e_s - e_i = \frac{2.3026 RT}{F} (\text{pH}_i - \text{pH}_s) + (C_s - C_i) \quad \text{..... (4.3)}$$

この膜電位差を取り出すため 2 本の内部電極をガラス電極と比較電極に組み込んで、両電極間の電位差を高入力インピーダンスの pH 変換器で測定します。このときの測定電位差を E_g 、また 2 本の内部極の単極電位差と (4.3) 式の $(C_s - C_i)$ をまとめて E_{AS} としますと、

$$E_g = \frac{2.3026 RT}{F} (\text{pH}_i - \text{pH}_s) + E_{AS} \quad \text{..... (4.4)}$$

$$E_g = (54.20 + 0.1984 t) \times (\text{pH}_i - \text{pH}_s) + E_{AS} \quad \text{..... (4.5)}$$

で示されます。内部液側の pH_i は pH が一定の緩衝液がガラス電極に封入され、その pH は一定値となります。サンプル液側の pH_s として、あらかじめ pH 値のわかった溶液（標準液）で温度を一定にし電位 mV と pH の関係を求めておけば、図 4.2 のごとく膜電位差から pH 値を直読することができます。

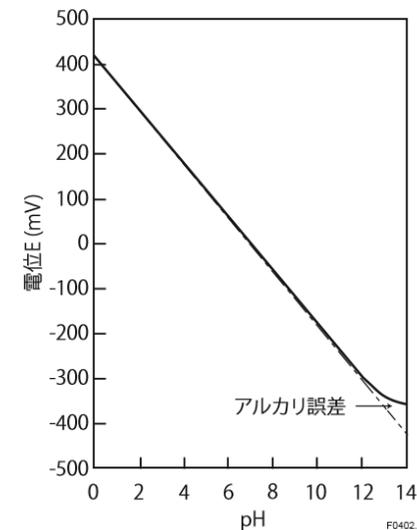


図4.2 ガラス電極の電位とpHとの関係

参考文献（以下資料より抜粋）

横河電機

FLEXA®/EXA PH シリーズプロセス用 pH 計（基礎・製品編）TI 12B07A03-012005

<https://web-material3.yokogawa.com/TI12B07A03-01.pdf>

PH測定 の原理 (2)

4.2 温度補償

(4.3) 式の 2.3026RT/F の項は、単位 pH あたりの起電力を示したもので、**温度を一因子として含んでいます**から、その値は温度によって変化し、例えば 1pH あたり 0° C で54.199mV、25° Cで 59.159mV、60° Cで 66.104mV となります (表 4.1 参照)。この温度による膜起電力の電位勾配を pH 変換器で補償するため、一般に温度補償用測温体をガラス電極、比較電極と同じ位置に取り付けています。

表4.1 1pHあたりの起電力 (2.3026RT/F の値)

温度 (°C)	2.3026RT/F (mV)	温度 (°C)	2.3026RT/F (mV)	温度 (°C)	2.3026RT/F (mV)
0	54.199	35	61.144	70	68.088
5	55.191	40	62.136	75	69.081
10	56.183	45	63.128	80	70.073
15	57.175	50	64.120	85	71.065
20	58.167	55	65.112	90	72.057
25	59.159	60	66.104	95	73.049
30	60.152	65	67.096	100	74.039

4.3 不斉電位調整

ガラス電極の**膜の内外に同じ pH の液 (pHi = pHS) を入れた場合、原理上は膜起電力=0mV になるはず**ですが、実際にはガラス膜の厚さ、形状、ガラスの組成、製造工程の熱処理、前歴等によって多少の膜電位 $C_S - C_i$ を生じます。これを真の不斉電位といいます。ガラス電極の真の不斉電位と、比較電極の内部極同士の単極電位の差、液絡部に生じる液間電位差 (*1) を一緒にして、見かけの不斉電位または単に**不斉電位と呼び、これが (4.4) 式の E_{AS} に相当します。**

4.4 スパン調整

実際のガラス電極では単位pHあたりの起電力の値が必ずしもネルンストの式の2.3026RT/F と一致しませんので、pH4 または pH9 の標準液を用いて pH 計を調整することにより、**理論電位勾配に対する多少の相違の補正を行う必要があります。**これをスパン調整といいます

参考文献 (以下資料より抜粋)

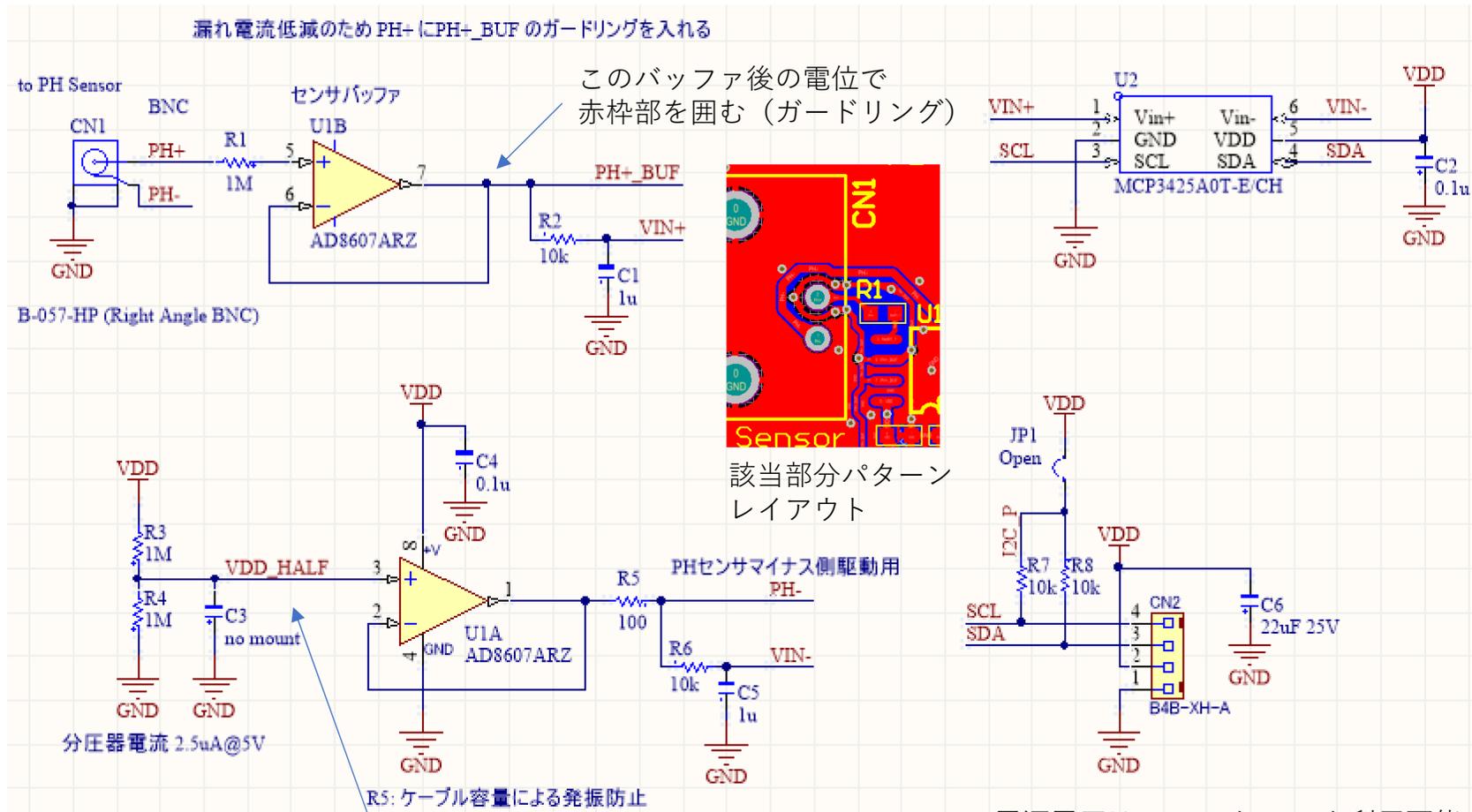
横河電機

FLEXA®/EXA PH シリーズプロセス用 pH 計 (基礎・製品編) TI 12B07A03-012005

<https://web-material3.yokogawa.com/TI12B07A03-01.pdf>

PH測定の実装（1）

以下に本事案における pH測定回路の回路図を示す。



電源電圧は 3.3V でも 5Vでも利用可能
※DACがリファレンスを持っている点と
中間電位は電源電圧変動で動くが、
中間電位との差分をADに差動入力するため
影響はない。

中間電位作成
センサのマイナス端子（ケーブル外皮）をこの電圧でドライブ

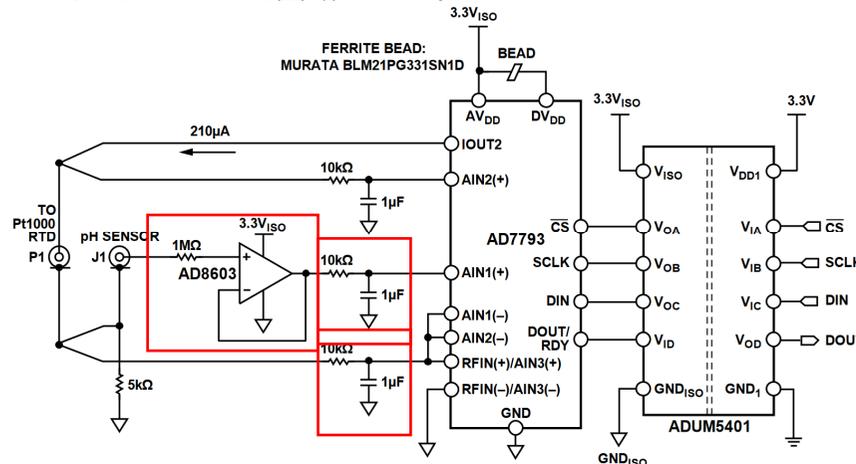
PH測定の実装（2）

ガラス膜式の pH センサは出力インピーダンスが非常に高いため、センサの信号を受ける回路には特別の配慮が必要である。具体的には

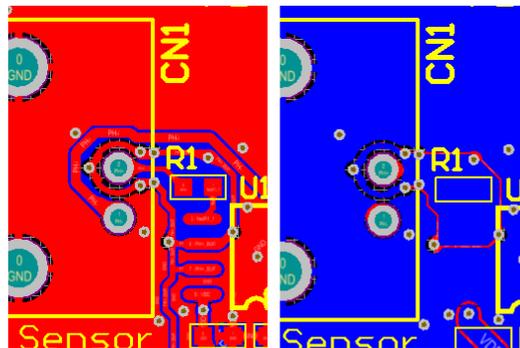
- ・ 入力バイアス電流が極めて小さい
- ・ 基板レイアウトでも、ガードリングなどの配慮が必要である。
- ・ ノイズ対策が必要
 - 不十分な場合、ソフトでの平均化、メディアンフィルタでの飛んだ値の除去が必要となる。

実績のある回路として、以下の参考文献よりオペアンプの型番やノイズ除去のLPFの定数を引用した。

赤枠内が参考にした回路である。



ガードリングとして以下に示すパターンでセンサプラス側の電位をバッファ後の電位でガードしている



使用したオペアンプの概要を以下に示す。

ANALOG DEVICES

高精度マイクロパワー低ノイズ
レールtoレール入出力CMOSオペアンプ

AD8603/AD8607/AD8609

特長

- 低オフセット電圧: 50 μV 最大
- 低入力バイアス電流: 1 pA 最大
- 単電源動作: 1.8 V~5 V
- 低ノイズ: 22 nV/√Hz
- マイクロパワー: 最大 50 μA
- 低歪み
- 位相反転なし
- ユニティ・ゲイン安定

https://www.analog.com/media/jp/technical-documentation/data-sheets/AD8603_AD8607_AD8609_jp.pdf

ピン配置

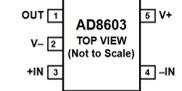


図 1.5 ピン TSOT (UJ サフィックス)

Analog devices の回路案ではデジタルアイソレータ ADUM5401 が入っているが、他の電気化学的測定を併用する場合や、GND電位などが干渉する場合（温度センサのGNDが露出等）には必須となる。
※その問題がなければMustではない（検証済み）

参考文献

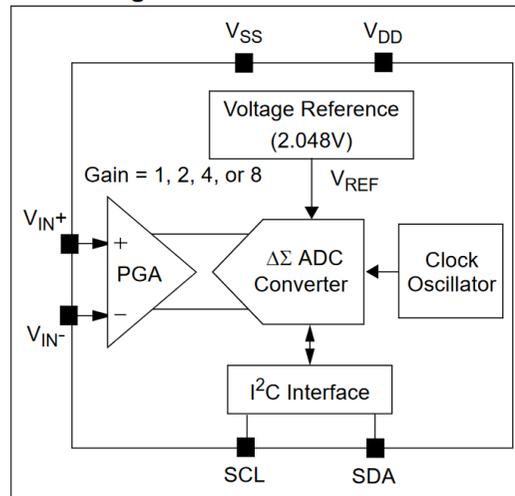
テスト済み回路設計集“Circuits from the Lab™”
温度補償機能付き絶縁型低消費電力pHモニタ

https://www.analog.com/media/jp/reference-design-documentation/reference-designs/CN0326_jp.pdf

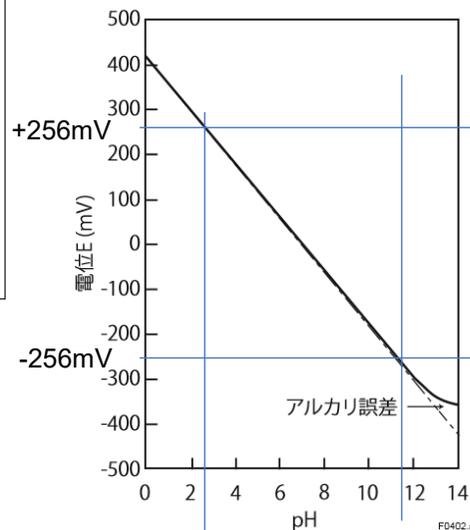
PH測定の実装（3）

A/Dコンバータは Arduino のスケッチ例でよく使われる microchip MCP3425 を用いた。
以下にその仕様の概略を示す。

Block Diagram



MCP3425は $\Delta\Sigma$ 型A/Dコンバータであり、インターフェイスにI2Cを採用している。入力は差動入力となっており、標準ゲインの $\pm 2.048V$ の範囲を16bit符号付の値でA/D変換する。またPGA（Programable Gain Amp）も内蔵しており最大ゲイン8まで設定可能である。ゲイン8の場合は入力範囲が $\pm 256mV$ となる。



これをPHの電圧範囲（理論値）に当てはめると、概ねPH3～11の範囲となる。これは酢酸～アンモニア水の範囲を示すこととなるが、通常の水質測定ではこれ以上の酸やアルカリが入力されることが少ないことから分解能優先でゲイン8を採用している。
※プログラムで変更可能

図4.2 ガラス電極の電位とpHとの関係

このA/Dコンバータは差動入力であるため pH センサマイナス電位を $1/2 V_{CC}$ に高抵抗で分圧しOPアンプのボルテージホロワ回路でバッファし、センサのマイナス側電位（BNC外皮側）にするとともに、マイナス側の基準電位として入力している。

※注意点

省電力のためにセンサ電源を制御する場合には、電源投入順が適切かデータシートで確認する。プルアップをセンサ電源投入と同時に、後に立ち上げないとA/Dコンバータの変換値がおかしいことが確認されている。また、電源投入後電圧が立ち上がるための十分なディレイをいれることが必要。（おそらく、初期化時のキャリブレーションが正常におこなわれてない？）

PH測定の実装（4）

ここまでのことをまとめるとpHの演算方法は以下の通りとなる。

※ Arduino 向けのC言語での記述

```
// PH 測定
// 変換式の根拠は以下の横河電機の資料より引用
// http://www.yokogawa.co.jp/pdf/provide/J/GW/TI/0000032535/0/TI12B07A03-01.pdf

// A/D コンバータ関係のパラメータ
#define VREF_MCP3425 2.048 // range ±2.048V @ Gain x1
#define RES_MCP3425_16 (65536 / 2.0) // 諧調
#define GAIN_SETTING_PH 8.0 // ゲイン設定

// 計算に必要な物理乗数
#define NERNST_EQ_CONST 2.3026 // pH センサの電極の電位を求める定数
#define FARADAY_CONST (9.6485 * 10000.0) // ファラデー定数 [C/mol]
#define R_CONST 8.3144 // 気体定数 [J/(mol K)]
#define TEMP_0_DEG 273.15 // 絶対温度 0°C [K]
// 温度以外の pH 換算の係数（絶対温度を乗じる必要あり）
#define PH_FACTOR_RT_F ( NERNST_EQ_CONST * R_CONST / FARADAY_CONST )

// pH 換算関数
// 第一引数：pH コード値
// 第二引数：温度 [°C]
float ConvertPH_FromCode( int16_t pH_Code, float Temperature ){
    // 電圧換算
    float voltage = (float) pH_Code / RES_MCP3425_16 * VREF_MCP3425 / GAIN_SETTING_PH; // V
    // pH 換算して返す。
    return (- voltage / ( PH_FACTOR_RT_F * ( Temperature + TEMP_0_DEG )) + 7.0);
}
```

この関数の計算の前提は

- ・不斉電位 $E_{AS} = 0$
- ・内部液の PH_i が pH7
- ・スパン調整なし

の理論値となります。

実際には以降で述べる校正液を基準に補正用の傾き、切片を求めてキャリブレーションを行う必要があります。

ここでは便宜上以上の条件での理論式での計算値とします。

測定基準溶液（1）

横河電機製 PHメータ用校正用標準液を使用



成分情報

SDS（安全データシート）：分析計用リスト

https://www.yokogawa.co.jp/library/documents-downloads/msds-sds/sds-an_list/

PH4(フタル酸水素カリウム)

https://web-material3.yokogawa.com/sds-an-K9220XD_K9084KF_K9084LL_M3060AB_JISr01_1805.jp.pdf?_ga=2.156402491.1809358379.1553201077-245247187.1548303028

PH7(りん酸二水素カリウム/りん酸水素二ナトリウム)

https://web-material3.yokogawa.com/sds-an-K9220XE_K9084KG_K9084LM_M3060AC_JISr01_1805.jp.pdf?_ga=2.156402491.1809358379.1553201077-245247187.1548303028

PH9 標準液((四ほう酸ナトリウム))

https://web-material3.yokogawa.com/sds-an-K9084KH_K9084LN_M3060AD_JISr03_1805.jp.pdf?_ga=2.259607434.1809358379.1553201077-245247187.1548303028

測定基準溶液（2）

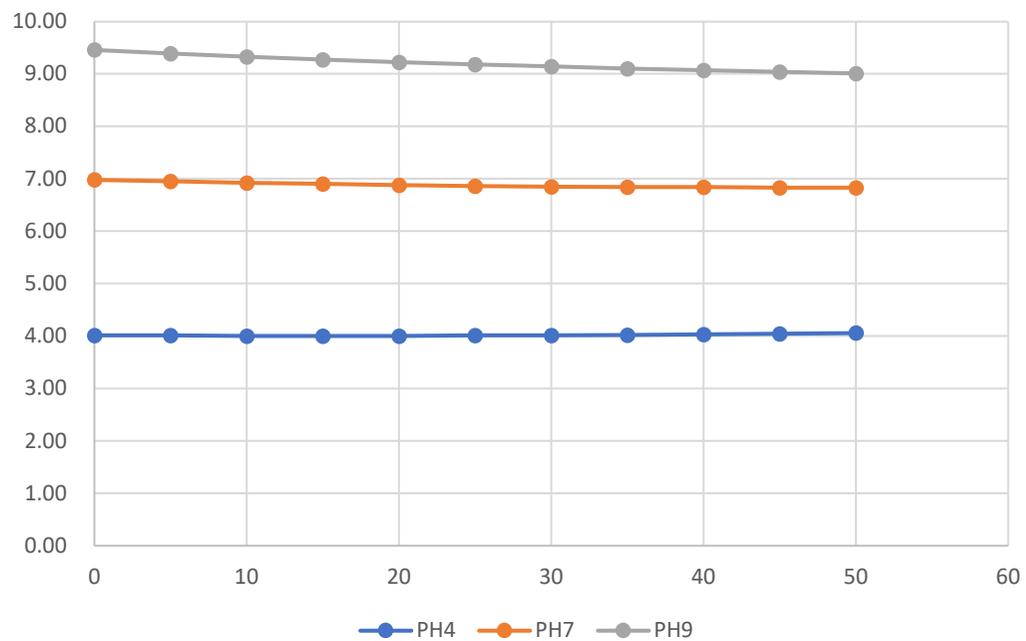
温度変化に対するPH値の対応表：ラベルに表記

PH(公称値)	4	7	9
名称	校正用緩衝液 PH4	校正用緩衝液 PH7	校正用緩衝液 PH9
型番	K9084KF	K9084KG	K9084KH
製造者	横河電機株式会社	横河電機株式会社	横河電機株式会社
温度 [°C]	PH4	PH7	PH9
0	4.01	6.98	9.46
5	4.01	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.9	9.27
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.1
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04
50	4.06	6.83	9.01

測定基準溶液（3）

横河電機製 PHメータ用校正用標準液を使用

校正液温度特性



センサの校正

使用センサ

○納品用センサ

投げ込み型pH電極PE-21

連続したpH値を測定する用途に適した高耐久性pH電極です。
直径 26.5 mm ケーブル5m /0~95℃



注文FAX	お問合せ	見積依頼
製品名	価格	
商品コード WPE-009-01 <small>標準在庫</small> <small>オプション品</small>	税別 12,000円 (税込 12,960円)	
投げ込み型pH電極PE-21 ※ケーブルの長さ: 5m/標準BNCコネクタ、工業用、フィールド用	買い物かごに入れる	自動見積をする

株式会社佐藤商事
投げ込み型pH電極PE-21
<https://ureruzo.com/phpe21.htm>

2本購入（1本予備）したので、その差も検証する。

中のガラス電極がスポンジで保持されているなど耐衝撃性に対する配慮が織り込まれている。後述の検証結果では特に安価な下記のセンサとの特性差は認められず

○比較・検証用

E201-BNC

<http://www.bante-china.com/enproductsview/745.html>



同様の仕様のものが \$3.72で市販されている。Alliexpressの例

センサの校正

校正検証方法

1. 校正液を部屋の中に一晩以上置き室温と同化させる。
2. 校正液の温度を測定し、補正式のパラメータとして入力する。
3. 500回連続測定し（自動測定）平均値と標準偏差を求める。
4. pHセンサを前述の3種類（公称値：4, 7, 9）の測定を行い、それを3セット行い差し替えた場合の再現性の確認を行う

※注意点

- ・校正液を変えるときは、センサを液から抜き取ってペーパー（キムワイプ）でふき取ってから水洗いし、水をふき取ってから次の校正液をテストする。
→できるだけコンタミを避ける配慮はする。薄まらない配慮も同様
- ・センサのガラスが球確実につかる量まで校正液は使用する。
- ・液をこぼしたりして交換、追加する場合などは一連の測定はやりなおす。
→再現性の確保の問題回避

※500回の測定は時間推移による変化がないことの確認用のプログラムを流用したため、特に回数に意味はありません

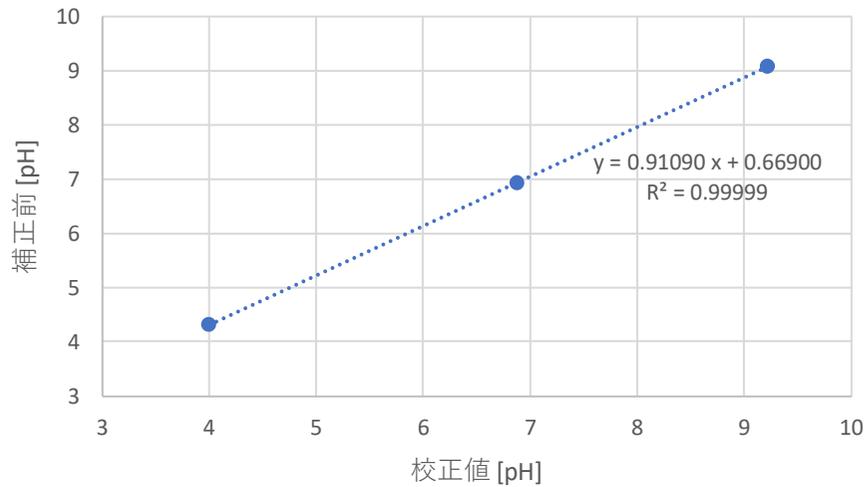
センサの校正

納品用センサの校正

※延長前

PE-21(No.1) : 納品センサ		校正液温度 20°C (ほぼ室温)							
	基準	平均値			標準偏差 (500回)			3回測定の統計値	
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差
4	4.00	4.25666	4.33387	4.35797	0.00028	0.00737	0.01380	4.31617	0.05292
7	6.88	6.92659	6.93236	6.92501	0.00330	0.00354	0.00148	6.92799	0.00387
9	9.22	9.08227	9.08054	9.05284	0.00085	0.00322	0.00599	9.07188	0.01651

PE-21(No.1) : 納品センサ

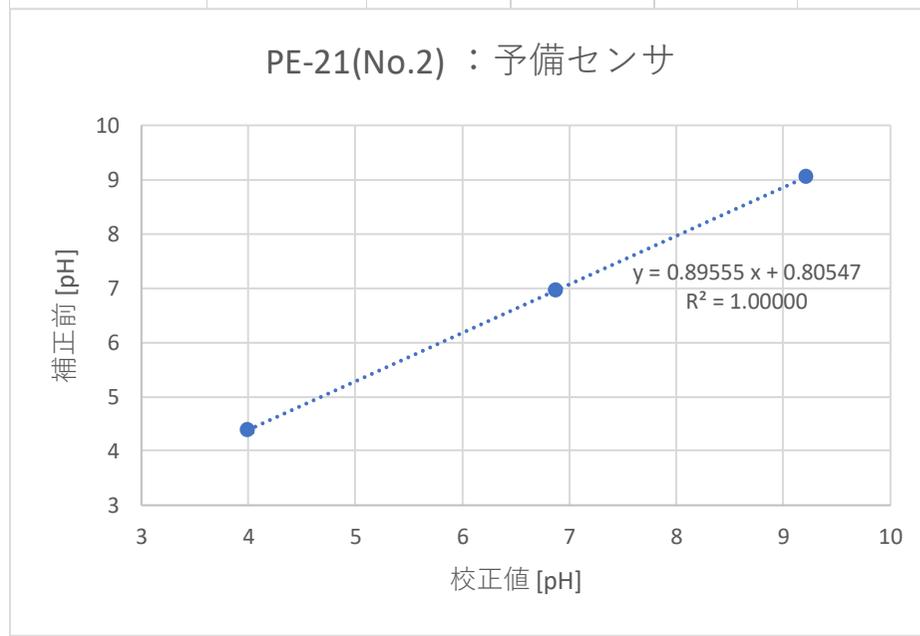


校正パラメータ	
勾配	0.91090
y切片	0.66900
相関係数	1.00000

センサの校正

予備品センサの校正（同形式）

PE-21(No.2)：予備センサ		校正液温度 20°C（ほぼ室温）							
	基準	平均値			標準偏差（500回）			3回測定 of 統計値	
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差
4	4.00	4.33696	4.39844	4.42771	0.00190	0.01069	0.01655	4.38771	0.04632
7	6.88	6.96427	6.97013	6.96596	0.00207	0.00305	0.00279	6.96678	0.00302
9	9.22	9.06328	9.07223	9.05195	0.00689	0.00363	0.00434	9.06249	0.01016

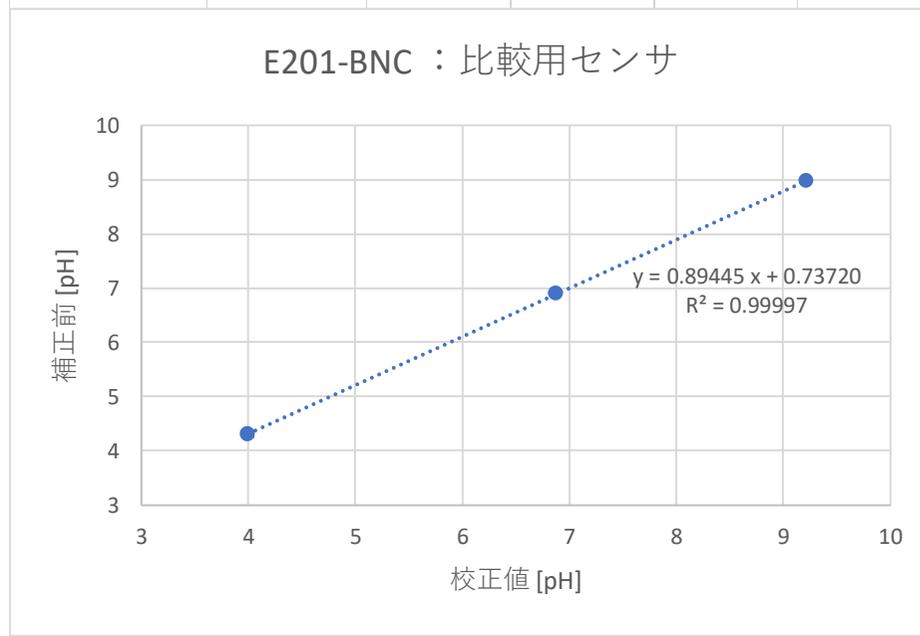


校正パラメータ	
勾配	0.89555
y切片	0.80547
相関係数	1.00000

センサの校正

別製品のセンサの特性確認

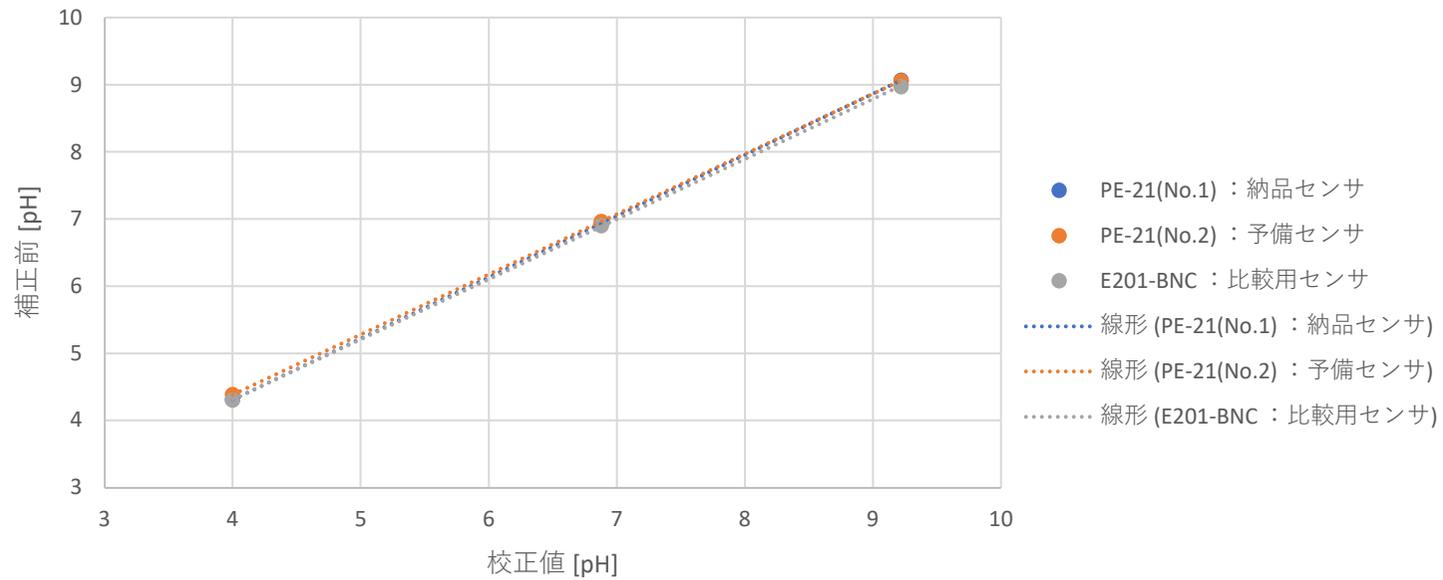
E201-BNC : 比較用センサ		校正液温度 20°C (ほぼ室温)							
	基準	平均値			標準偏差 (500回)			3回測定の統計値	
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差
4	4.00	4.30647	4.30910	4.30853	0.00761	0.00447	0.00534	4.30803	0.00139
7	6.88	6.90857	6.90800	6.90305	0.00036	0.00019	0.00085	6.90654	0.00304
9	9.22	8.96547	8.98408	8.97682	0.00617	0.00241	0.00501	8.97546	0.00938



校正パラメータ	
勾配	0.89445
y切片	0.73720
相関係数	0.99998

センサの校正

個体差、型番ごとの差異の確認



ほぼ個体差、型番による差は認められず

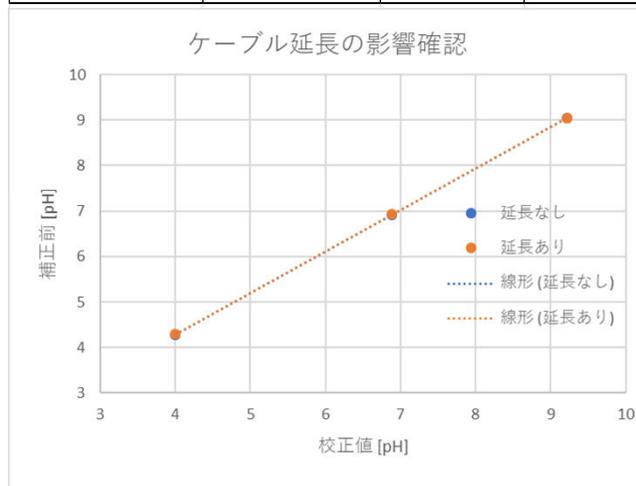
センサの校正

ケーブル長の影響の確認

試験方法：

同じPH校正液でケーブル長を延長する場合としない場合のコネクタの差し替えを交互に3セット行い測定。これを3つの校正液で行ない影響を検討する。E201-BNCの標準のケーブル1mを延長ケーブル5m（納品用）で延長して検証

E201-BNC		校正液温度 20°C (ほぼ室温)								
延長なし	基準	平均値			標準偏差 (500回)			3回測定の統計値		
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差	
4	4.00	4.287244	4.286305	4.285752	0.000467	0.000281	0.000188	4.28643	0.00075	
7	6.88	6.924785	6.924182	6.92375	0.000279	0.000522	0.000269	6.92424	0.00052	
9	9.22	9.055869	9.050543	9.051342	0.002462	0.000741	0.000374	9.05258	0.00287	
延長あり	基準	平均値			標準偏差 (500回)			3回測定の統計値		
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差	
4	4.00	4.29134	4.28915	4.28828	0.00034	0.00142	0.00072	4.28959	0.00158	
7	6.88	6.93103	6.93190	6.92886	0.00065	0.00114	0.00079	6.93060	0.00157	
9	9.22	9.02883	9.04371	9.04546	0.00259	0.00074	0.00055	9.03933	0.00914	



	延長なし	延長あり
勾配	0.91316	0.91018
y切片	0.63622	0.65495

有意差は認められない

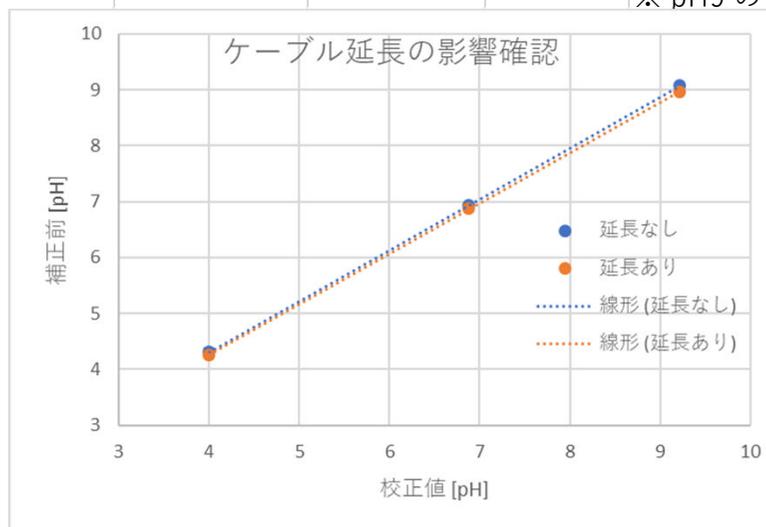
センサの校正

ケーブル長の影響の確認

納品用のNo.1のPE-21センサをデフォルト 5m から追加で 5 m で延長した影響の確認（納品時の仕様と同じ） ※延長なしのデータは先述の測定結果の流用

PE-21(No.1)		校正液温度 20°C（ほぼ室温）								
延長なし	基準	平均値			標準偏差（500回）			3回測定 of 統計値		
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差	
4	4.00	4.25666	4.33387	4.35797	0.00028	0.00737	0.01380	4.31617	0.05292	
7	6.88	6.92659	6.93236	6.92501	0.00330	0.00354	0.00148	6.92799	0.00387	
9	9.22	9.08227	9.08054	9.05284	0.00085	0.00322	0.00599	9.07188	0.01651	
延長あり	基準	平均値			標準偏差（500回）			3回測定 of 統計値		
校正液公称値	校正液 pH	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差	
4	4.00	4.27204	4.243949	4.231508	0.01352	0.001752	0.000934	4.24917	0.02076	
7	6.88	6.90633	6.894086	6.856319	0.00144	0.001402	0.00137	6.88558	0.02607	
9	9.22	8.965582			0.007735			8.96558		

※ pH9 の 2 回目、3 回目の測定は事故発生で液をこぼしたため測定中止



	延長なし	延長あり
勾配	0.91090	0.90398
y切片	0.66900	0.64345

影響は0ではないが、グラフからは容認できる範囲ではないかと考えられる。

変換基板の個体差の確認

No.1(納品用) ~No.3の pH測定基板の個体差の確認を行う
 pH センサには触れず、基板のみを差し替えて特性の確認を行う。

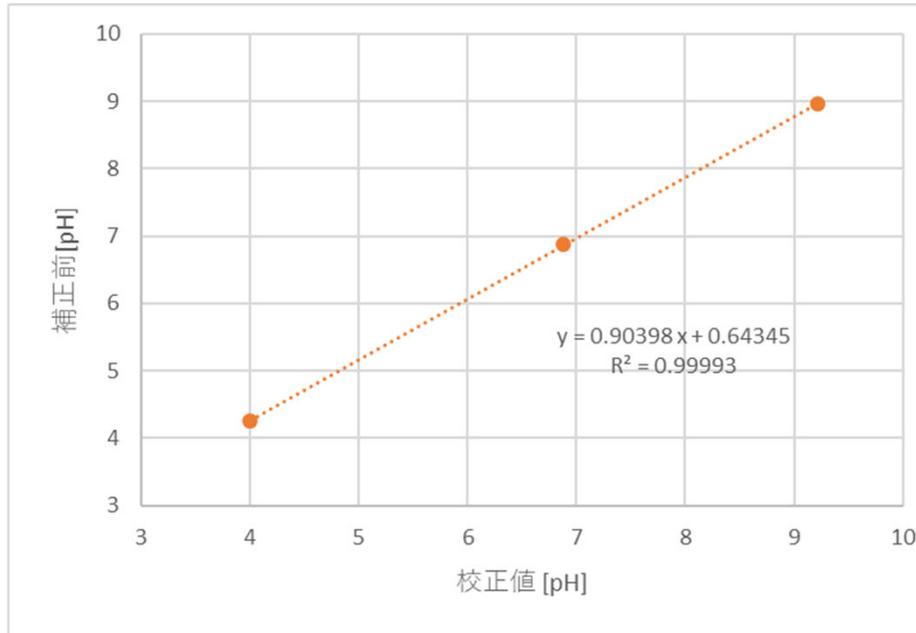
pH測定基板の個体差の確認										
使用センサ E201-BNC										
3枚のpH測定基板の個体差の検証を行う					※基板1が納品物に使用					
校正液温度 20°C (ほぼ室温)										
E201-BNC 校正液温度 20°C (ほぼ室温)										
延長なし	基準	平均値			標準偏差 (500回)			3枚の統計値		基板1の3回測定の標準偏差
校正液公称値	校正液 pH	基板 1	基板 2	基板 3	基板 1	基板 2	基板 3	平均値	標準偏差	
4	4.00	4.276017	4.222881	4.26209	0.011359	0.000408	0.006317	4.25366	0.02755	0.052923193
7	6.88	6.883868	6.892734	6.906213	0.002009	0.001883	0.002225	6.89427	0.01125	0.003866629
9	9.22	9.046991	9.052376	9.043171	0.003319	0.001378	0.001411	9.04751	0.00462	0.016514837

基板1の3回測定（センサを液から差し替え実施）の標準偏差より、基板を差し替えた場合（センサ差し替え無し）のほうが標準偏差が小さい

これはセンサを差し替えて化学的な条件が変わるほうが基板の個体差よりも大きいことを意味しており、実質基板ごとの特性差は無視できる（互換性が確保できる）ということを示している。

まとめ

- 出荷品の校正の係数は下記のグラフと係数になる
出荷時の10m延長の状態でのNo.1 センサ（出荷品）検証値



勾配 a	0.90398
y切片 b	0.64345

補正式

$$\text{補正值} = (\text{補正前} - b) / a$$

- ケーブル延長の影響は理論上は無視できるレベルと考えられ、実測でそのような傾向も確認できた。ただし、出荷品の特性検証では若干の差異が見られた（グラフからは容認できるレベルだと思われる）pHセンサの過度なケーブル延長に関してはあまり望ましくないと考えられる。
- 今回開発した基板では、基板ごとの差異は無視できる。互換性は完全に確保されていると考えられる。