

# 中性塩水溶液の純水・塩の種類と pH 変動について

\* 渡辺 真 \*\* 昼間健史

## 1. 概要

塩水噴霧試験や複合サイクル試験などの腐食促進試験では主に 5% 中性塩水溶液を噴霧させて耐食性評価を行っている。使用する 5% 中性塩水溶液は ISO 9227-2012<sup>1)</sup> では、水温  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  で伝導率  $20 \mu\text{S/cm}$  以下の脱イオン水または蒸留水を使用し、噴霧後採取した溶液が pH 6.5 ～ 7.2 の範囲内であることと明記されている。そのため、溶液作製時は塩溶液の pH が 6.0 ～ 7.2 の範囲内に調整する必要があると ISO 9227 に記載されている。

実際にはイオン交換樹脂や RO 膜 (逆浸透膜)、EDI (電気再生式イオン交換装置) などで精製した純水を用い、特級の塩化ナトリウム (純度：99.5% 以上) により 5% 中性塩水溶液を作製し pH 調整を行って噴霧試験を実施している。しかし、純水といっても精製方法の違いにより水溶液内成分が異なり、さらには各国により規定されている塩も様々で、一言に塩水溶液を作ったといっても pH が全く違うものができてしまう場合が生じてしまう。さらに、そのまま調整せず使用した場合、腐食試験の結果にまで影響を及ぼす可能性がある。

そこで、純水の精製方法の違いまたは市販されている塩の種類により作製した 5% 中性塩水溶液の pH はどのように変動するかを検証し比較した。

## 2. 純水の精製方法の違いによる pH 変動

通常、水の酸性度つまり pH は  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  の関係で含有比率が 1 : 1 で pH が 7.0 である。しかし、時間が経つにつれ大気中の炭酸ガスが溶け込み  $\text{H}^+$  イオンが増し、弱酸性になるといわれている<sup>2)</sup>。実際の純水の pH 測定はガラス電極の内部液と純水との pH の差が小さいため起電力が小さく、pH 緩衝能が低いのでガラス電極表面における反応が平衡に達するまでの時間が長くなり応答が遅くなる。また導電率が低いことから比較電極の動作が不安定になり値がふらついてしまう<sup>3)</sup>。以上の理由から瞬時値を読み取り同時に電気伝導率を測定した (堀場製作所製 卓上型 pH 計 (F-73) を使用)。今回比較した純水はイオン交換樹脂で精製した水

(純水 A : 伝導率  $1.35 \mu\text{S/cm}$ )、イオン交換樹脂と RO 膜で精製した水 (純水 B : 伝導率  $0.49 \mu\text{S/cm}$ )、EDI 処理した水 (純水 C : 伝導率  $0.05 \mu\text{S/cm}$ ) の 3 種を精製採取直後と採取 24 時間大気中に放置した後の pH を測定した。測定結果を図 1 に示す。

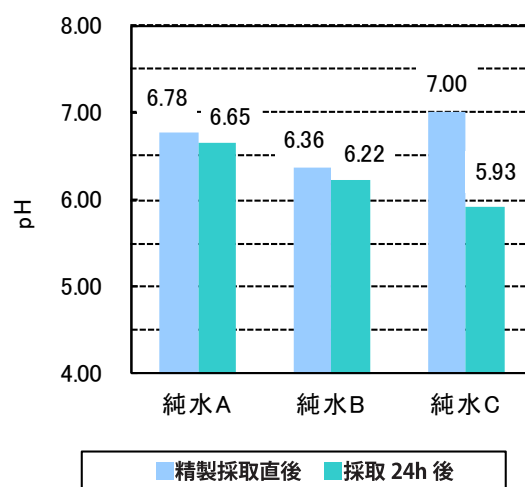


図 1. 精製した純水の pH 変動

いずれも精製方法に関わらず時間が経つにつれて採取直後に比べ pH が酸性側に変動していることが確認できた。特に EDI 処理した純水は他の純水に比べて不純物質を多く除去しているために炭酸ガスを多く含むことで変動が大きく、24 時間後には一番酸性度が高くなっていると考察できる。以上の測定結果から中性塩水を作製する以前に、すでに純水自体が大気中の炭酸ガスを含むことにより弱酸性になっているということを念頭に置く必要がある。

### 3. 各国で使用される塩で作製した 5% 塩水溶液の pH 比較

概要で述べた通り 5% 中性塩水の pH は 6.0 ～ 7.2 の範囲に調整する必要がある。塩は、さまざまな規格で規定され、溶解させることにより pH の変動が大きくなることが予想される。

今回、検証する塩は日本やアメリカで規定されている塩水噴霧試験で主に使用される JIS(日本工業規格)、ASTM(米国試験材料協会)、ACS(アメリカ化学会)とフランスの自動車メーカで実際使用している塩の 4 種を用いた。また純水は前項で検証した純水の 3 種を使用し、5% の濃度に溶解させ塩水溶液を作製し、攪拌したのち 3 時間静置させ測定を行った。その結果を図 2、表 3 に示す。

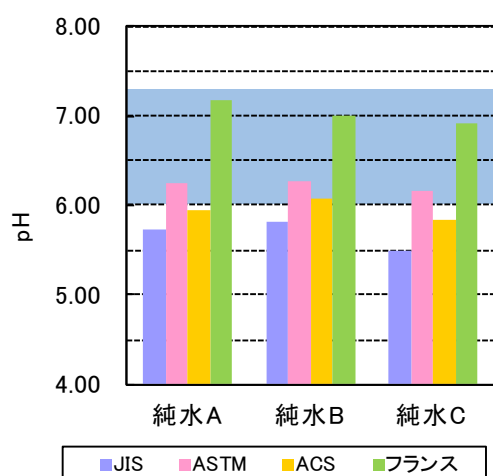


図 2. 各規格の塩を使用した塩水溶液の pH 比較  
(青帯部分が調整範囲)

表 3. 各規格の塩を使用した塩水溶液の pH

|      | 純水 A | 純水 B | 純水 C |
|------|------|------|------|
| JIS  | 5.73 | 5.82 | 5.49 |
| ASTM | 6.25 | 6.26 | 6.17 |
| ACS  | 5.96 | 6.07 | 5.84 |
| フランス | 7.17 | 7.00 | 6.92 |

ASTM とフランス使用の塩はいずれも範囲内であるが、JIS と ACS の塩は調整範囲を下回ってしまうことが確認できた。そのためアルカリ液である水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整する必要がある。使用する塩の種類により塩溶液の pH が異なることから試験の再現性を高めるには一定の pH 値に調整することが重要である。

### 4. 終わりに

今回、純水の精製方法の違いと市販されている塩の種類により塩水溶液の pH は大きく異なること、中には基準範囲に入らないケースがあることが確認できた。どのような純水、塩を使うのか確認し pH を常に基準範囲内に収めておきながら試験を実施することが重要である。さらに、中性塩水溶液はそのまま大気に触れているだけで pH が容易に変動してしまう。そのため pH 調整後は大気に接触しないよう空気遮断ボードにより pH 変動を抑止することが有効であり、試験の再現性を高める<sup>4)</sup>。ISO 9227 ではこの点に留意し「During operation, the solution should be free from dust and should be isolated from ambient air to prevent the concentration of sodium chloride and the pH from fluctuating」と記載している。

#### 【参考文献】

- 1) ISO 9227-2012 Corrosion tests in artificial atmospheres -Salt spray tests.
- 2) Truman S. Light : Analytical Chemistry, 56 (7), 1138(1984) .
- 3) 堀場製作所 技術資料 pH 測定の基礎
- 4) スガテクニカルニュース No.182(2002.8)

\* 製造本部 製造技術部 部長

\*\* 製造本部 製造技術部