

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19

## ステージ4

### G-03: 溶液の導電率測定法

この章では、純液体も含む溶液の導電率測定法の適用方法を記載する。

この章では、溶液のイオン特性を知り管理する必要がある場合に、導電率が溶液の分注、化学的純度、イオン濃度等の測定、モニター、コントロールのために適用される場合の方法について示す。

適用範囲には、これだけに限定しないが、定置洗浄、クロマトグラフィーにおける検出、イオン性溶液の調製、終点の検出、投薬、発酵、緩衝液の調製などにおける溶液が含まれる。

特別な例として、アルコールやグリコール類のような純粋な有機液体には弱い導電率シグナルが存在するため、導電率測定を適用可能である。

導電率は、溶液が化学イオン種により電気を通す能力を測定する。導電率は、式(1)に示すように、溶液中のイオンの濃度に比例する。

$$\kappa = 1000 \sum_i^{all\ ions} C_i \lambda_i \quad (1)$$

$\kappa$  = 導電率 (S/cm)

$C_i$  = イオン  $i$  の濃度 (mol/L)

$\lambda_i$  = イオン  $i$  のモル抵抗値 ( $S \cdot cm^2/mol$ )

S/mは導電率のSI単位であるが、歴史的にS/cmは許容できる単位として用いられている。

20 式1によると、導電率にはイオン選択性は無く、すべてにイオン種に応答する。  
 21 結果として、溶液中のイオン種の組成比が一定であるか、既知でなければ、導電率から  
 22 正確なイオン種の濃度は求められない。

23 しかし、単一の塩、酸、塩基の溶液、例えば洗浄に用いるアルカリ溶液などで  
 24 は、正確な濃度を直接求めることができる。式(1)に示すように、導電率は、イオン選  
 25 択性は無いものの、全イオン種（アニオン及びカチオン）の濃度の和に比例するので、  
 26 試験室や製造現場における全イオン量の管理に重要なツールである。導電率測定は、固  
 27 体や気体には適用できないが、濃縮ガスには適用可能である。

28 導電率測定に影響するもう一つの要因は、液体の温度である。液体の温度が上昇  
 29 するに従い、イオン電導度は増加し、この物理化学的現象が導電性液体の測定時に温度  
 30 補償が必要となる主な理由である。

31 導電率 $\kappa$ は、二つの電極間の液体の電導度 $K$ (S)に比例する（式(2)）：

$$\kappa = K \times \left( \frac{d}{A} \right) = K \times \theta \quad (2)$$

33  $\kappa$  = 導電率 (S/cm)

34  $K$  = 電気電導度 (S)

35  $d$  = 二つの電極間の距離 (cm)

36  $A$  = 電極の表面積 (cm<sup>2</sup>)

37  $\theta$  = セル定数 (cm<sup>-1</sup>), これは比  $d/A$  に等しい。

38 液体の比抵抗  $\rho$  ( $\Omega$ -cm)は、その定義から、導電率の逆数である（式(3)）：

39 
$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{K \times \theta} = \frac{R}{\theta} \quad (3)$$

40  $\rho$  = 比抵抗 ( $\Omega$ -cm)

41  $\kappa$  = 導電率 (S/cm)

42  $K$  = 電気伝導度 (S)

43  $\theta$  = セル定数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

44  $R$  = 抵抗 ( $\Omega$ ), これは電気伝導度,  $K$ の逆数である.

45

46 装置

47 導電率測定では, 導電率測定用セルの電極間の溶液の電気抵抗を測定する. 基本  
48 的な装置として, 抵抗測定回路と導電率測定用セルがある. また, 導電率測定用セルと  
49 ユーザーインターフェースは分かれており, これらは, 通常ケーブルで接続されてい  
50 る.

51 抵抗は, 電極に交流電圧又は交流電流を与え, 電流又は電圧を測定し, オームの  
52 法則により算出する. 交流電源は, 電極の分極 (イオンの集積) を防ぐために利用す  
53 る. 交流信号の周波数は, 装置の測定条件により自動的に調整される. 複線式の抵抗測  
54 定回路が測定システムに組み込まれている装置がある. 抵抗測定回路は, トランスミッ  
55 タ又は導電率測定用セルに組み込まれているものがある.

56 導電率測定用セルには, 少なくとも2つの固定されたサイズ, 形状の導電体があ  
57 り, それらは, 電気絶縁体によって分離されている. 電極, 絶縁体及びその他接液した  
58 器具は, 液体に接触することがあるため, 液体に対し不活性な物質で構成されている.

59 また、導電率測定用セルは、環境条件（工程又は周辺の温度、圧力、洗浄適用）に耐性  
60 がなければならない。

61 多くの導電率測定用セルには、白金RTD（抵抗温度検出器）又はNTC（負温度係  
62 数）サーミスタのような温度測定器が組み込まれている。外部の温度測定器の利用も可  
63 能である。これらの温度測定器は、導電率の温度補償のために必要である。

64

#### 65 セル定数の決定

66 導電率測定用セルのセル定数により、導電率又は抵抗値において、2つの電極の  
67 幾何学的構造の違いを標準化することができる。

68 セル定数は、導電率既知の溶液に導電率測定用セルを浸し測定する。

69 導電率既知の溶液は、次の方法により得ることができる。

- 70 1) 国家が認証した規定の方法で調製
- 71 2) 認証された、トレーサブルな市販の標準溶液の購入
- 72 3) 他の参照導電率測定システムとの比較

73 これらの方法で調製又は認証された溶液のセル定数は、求められる精度に応じて5～  
74 200,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲のものがある。（注：導電率測定は、濃度に対し完全な直線性を  
75 有しない。x倍希釈した参照溶液の導電率は、x倍小さくならない。直線性からの負の偏  
76 差は、通常使用される参照溶液では5～10%の範囲である。）

77 測定された導電率測定用セルのセル定数は、あらかじめ定められた値に5%以内  
78 で一致しなければならない。

79           最新式の導電率測定用セルは、通常、耐用期間中にセル定数を変更する必要はな  
80   い。校正により、セル定数の変更が必要な場合は、機器の製造業者の推奨する適切な方  
81   法で導電率測定用セルを洗浄する。検出部が十分洗浄できていない場合、とりわけ高濃  
82   度から低濃度に切り替えた際、メモリー効果がみられる場合がある。

83

84

#### 温度補償

85           液体の導電率は、温度に依存するため、導電率の測定には、通常、温度補償が必  
86   要である。適切な温度補償アルゴリズムにより、導電率の変化は、温度変化ではなく  
87   濃度変化に属すると見做すことができる。導電率測定は、通常25°Cで行う。一般的な  
88   形式の温度補償（線形）には、式(4)が用いられる。

$$89 \quad \kappa_{25} = \frac{\kappa_T}{[1 + \alpha(T - 25)]} \quad (4)$$

90    $\kappa_{25}$  = 25 °Cの導電率

91    $\kappa_T$  = T °Cの導電率

92    $\alpha$  = 温度係数

93   T = 測定温度

94   多くの塩溶液には、一般的に温度係数0.021 (2.1 %/°C) が用いられる。ほとんどの塩  
95   水溶液の温度係数の範囲は、1.9 %/°C~2.2 %/°Cである。アプリケーションにより、  
96   酸、塩基、他の溶液には異なる温度係数が用いられる場合がある。他に、知られている  
97   非線形の温度補償について、 *ISO 7888 Water Quality – Determination of Electrical*  
98   *Conductivity*に記載がある。試料溶液によっては、他の温度補償方式が適切な場合があ

99 る。精製水のような導電率が低い（10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満）場合には、二重温度補償が必要であ  
100 る。一つは、水の固有の導電率のためで、他方は、水に含まれる他のイオン種のための  
101 ものである。これらの補償は、通常、マイクロプロセッサで制御された導電率測定機  
102 器では、常時連動し、組込まれている。これは、全ての導電率測定技術で提供されては  
103 いない。

104

#### 105 温度及び装置の校正

106 導電率測定用セルのセル定数の検証に加えて、内蔵温度測定装置（又は外付けの  
107 温度測定装置）も適切に校正し、正確に温度補正ができるようにしておく必要がある。  
108 求める温度の精度は適用する測定の要求精度にもよるが、一般に $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ で十分である。

109 システムの測定回路は基本的には交流電流抵抗測定器である。適切に検証又は校  
110 正をしておく必要がある。それには導電率測定用セルを測定回路から取り外し、既知の  
111 抵抗値も持ったトレーサブルな抵抗を取り付けて測定した抵抗値が規定の抵抗値と一致  
112 することで確認できる。判定基準は、一般的には抵抗値の真度が100オーム以上の場合  
113 で2%未満、それより低い抵抗値の場合は5%未満と大きくできるが、最終的には測定の  
114 要求精度により真度の判定基準を決める。

115 導電率測定用セルを測定回路から取り外すことができない装置では、調整又は回  
116 路を直接検証するのが困難な場合がある。その場合は回路検証の代替法として、使用す  
117 る回路において2点（又はそれ以上）のセル定数を測定し、検量線を検証することもで  
118 きる。

119 導電率測定用セルのセル定数，温度測定装置及び測定回路の検証／校正を同じ手  
120 法で定期的に行っている場合は，先ず測定回路を検証し、次に温度測定装置，最後にセ  
121 ル定数を検証する．最新の電子装置や安定したセンサーを有する機器については，これ  
122 らの項目は安定しており，頻繁に校正する必要はない．適格性が示された装置と比較す  
123 ることも校正の一つである．校正の間隔は6箇月から12箇月である．

124

### 125 溶液の測定

126 オフライン測定の場合，測定する溶液で導電率測定用セルを洗浄する．次に導電  
127 率測定用セルを測定する溶液に浸け，温度及び温度補正した導電率を記録する．導電率  
128 測定用セルによっては，容器の壁が導電率の測定値に影響する可能性があるため，容器内  
129 の導電率測定用セルの位置が導電率の測定値に影響がないかを確認しておく．

130 オンライン又はアットラインによる連続測定の場合，洗浄した導電率測定用セル  
131 をパイプ，タンク又は容器ベッセルに組み込み，必要に応じて洗浄する．組込む際に予  
132 め電極の間に泡やゴミが入らないようになっていることを確認する．パイプ又はタンク  
133 の表面は，導電率の測定値に影響する可能性があるために，それらと導電率測定用セルの  
134 位置が導電率の測定値に影響しないか確認する．温度及び温度補正した導電率を記録す  
135 る．

136 試験を繰り返すか連続的に測定する場合，導電率測定用セルの濡れた部品は試料  
137 溶液及び測定温度における適合性を確認する．