

# 溶液特性評価に利用される 電気化学センサと標準液に関する調査研究

日比野佑哉\*

(2020年2月10日受理)

## A survey on electrochemical sensors and standard solutions for characterization of solution property

HIBINO Yuya

### Abstract

This paper describes the current status of electrochemical sensors, such as pH meters, ion-selective electrodes (ISE), electrolytic conductivity meters and dissolved oxygen meters, commonly used in characterization of solution property including their standard solution for calibration. These electrochemical sensors require calibration with reference materials (RMs) for the SI (International System of Units) traceability or to meet industrial standards, e.g., JIS and ISO. Some national metrology institutes (NMIs) have been supplying certified reference materials (CRMs) for pH meters. In the case of ISE and dissolved oxygen meters, since there are no CRMs traceable to the SI, commercially available RMs or standard solutions prepared by operators in accordance with literature data are used as the de-facto standards. In pharmaceutical industry, low electrolytic conductivity measurements under  $1 \text{ mS m}^{-1}$  have been needed and the corresponding standard solutions are in more demand. However, it was reconfirmed through this survey that the development of CRMs of the low electrolytic conductivity measurement was still challenging and only a few NMIs could measure low electrolytic conductivity with a traceability to the SI. This survey also includes measurement methods, the current status of the international comparisons, the related document standards, and outlook in these electrochemical sensors.

### 1. はじめに

今回、調査研究として、溶液特性評価に用いられる電気化学センサ類であるpH（水素イオン指数）計、イオン選択性電極（ISE; Ion-Selective Electrode）、電気伝導率計、溶存酸素計の現状、それらに用いられる標準液、そして各測定対象の標準供給などについて調査した結果について報告する。

pH計、ISE、電気伝導率計、溶存酸素計は、国際単位系（SI; International System of Units）にトレーサブルであるか、もしくは日本産業規格（JIS; Japanese Industrial Standard）や国際標準化機構（ISO;

International Organization for Standardization）のような規格を満たす標準液による校正が必要である。各国の国家計量機関（NMI; National Metrology Institute）は、pH計用に認証標準物質（CRM; Certified Reference Material）を供給している。ISEや溶存酸素計の場合は、SIトレーサブルな標準物質が供給されておらず、市販の標準物質や、文献値に基づいてその場調製した標準溶液がデファクトスタンダードとして使用されている。電気伝導率計用の標準液も各国NMIから供給されている。しかし、製薬業界などを中心に $1 \text{ mS m}^{-1}$ 以下の範囲が測定されており、対応する標準液の需要が高まっている。しかし、SIトレーサビリティを確保した低電気伝導率の測定が可能なNMIが少なく、また低電気伝導率

\* 物質計測標準研究部門無機標準研究グループ

の CRM の開発は非常に困難であることが本調査を通じて再確認された。

溶液特性評価に用いられる電気化学センサは測定原理により分類すると、電位差測定によりイオン活量を求める ISE、電流測定により溶液抵抗を求める電気伝導率計、電極による酸素の直接還元電流の測定により溶存酸素濃度を求める溶存酸素計の三つが代表例といえる。しかし、ISE の中でも特に水素イオンの濃度を測定する pH 計は、測定法の多様さおよび標準供給体制が他のイオンの測定と全く異なるため、pH 計は独立で一つの章とした。本調査では、2 章で pH 計、3 章で ISE、4 章で電気伝導率計、5 章で溶存酸素計を対象に、測定原理、国際比較や関連規格の現状、今後の展望について報告する。

## 2. 水素イオン指数 (pH)

### 2.1 pH の概要

pH は、溶液の酸性度を表す量として使われている。pH の定義は水素イオン活量 ( $a_{\text{H}}$ ) の逆数の対数であり、 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$  と書ける。身近な溶液では、レモン汁や酢が pH3、酸性雨が pH4 から pH5 程度、水道水が pH7、血液が pH7.4、海水が pH8.4 程度である。pH は工場排水の管理、化学品や食品の製造工程の管理、微生物培養の管理、海水、河川水、雨水のような環境水の調査、血液の検査など、非常に幅広い分野で利用されており、pH 値を正確に測ることは非常に重要である<sup>1)</sup>。現在日本国内では国家標準にトレーサブルな pH 標準液が計量法校正事業者登録制度 (JCSS; Japan Calibration Service System) 登録事業者から販売されている<sup>2)</sup>。次節では代表的な pH の測定法である Harned cell 法、ガラス電極法、イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET; Ion-Selective Field-Effect Transistor) 法、比色法について概説する。Harned cell 法は一次測定法であり、拡張不確かさは 0.003 程度である<sup>3)</sup>。そのほかの測定法は、一次測定法にトレーサブルな標準液での校正によってトレーサビリティを確保できる。測定 of 拡張不確かさは、複合ガラス電極で 0.01 程度<sup>3)</sup>、ISFET は 0.005 程度<sup>4)</sup>、比色法も 0.005 程度<sup>5)</sup>との報告がある。

### 2.2 pH 測定法

#### 2.2.1 Harned cell 法 (一次測定法)

Harned cell 法は物質標準委員会 (CCQM; Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) の EAWG (CCQM Working Group on Electrochemical Analysis) によって

pH の一次測定法として国際的に合意されている。ただし、SI へのトレーサビリティは、後述する Bate-Guggenheim convention により算出する塩化物イオンの活量係数の不確かさを含むことによって確保される<sup>6)</sup>。この Harned cell の測定原理について簡単に説明する。図 1 に Harned cell の原理図を示した。標準水素電極と銀塩化銀電極が液相を介さずに一つのセル内に配置された構造をしている。測定は恒温槽内で行い温度を一定 ( $\pm 0.01 \text{ K}$ ) に保つ。

最初に、両極間の標準起電力を測定する。Harned cell 内を、正確に濃度を決定した約  $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  塩酸で満たす。この時、このセルは以下のように書ける。



このとき、両極間の起電力  $E$  は以下の式で与えられる。

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{a_{\text{H}} a_{\text{Cl}} a_{\text{Ag}}}{(a_{\text{H}_2})^{0.5} a_{\text{AgCl}}} \right) \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 $E^\circ$  は両極間の標準起電力、 $R$  は気体定数、 $T$  は水温、 $F$  はファラデー定数である。塩化物イオン活量  $a_{\text{Cl}}$  は、塩化物イオン濃度  $m_{\text{Cl}}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ )、標準モル濃度  $m^\circ$  ( $1 \text{ mol kg}^{-1}$ )、活量係数  $\gamma_{\text{Cl}}$  を用いて、 $a_{\text{Cl}} = m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}} / m^\circ$  と書ける。また、水素の活量  $a_{\text{H}_2}$  は水素の蒸気圧  $p_{\text{H}_2}$ 、

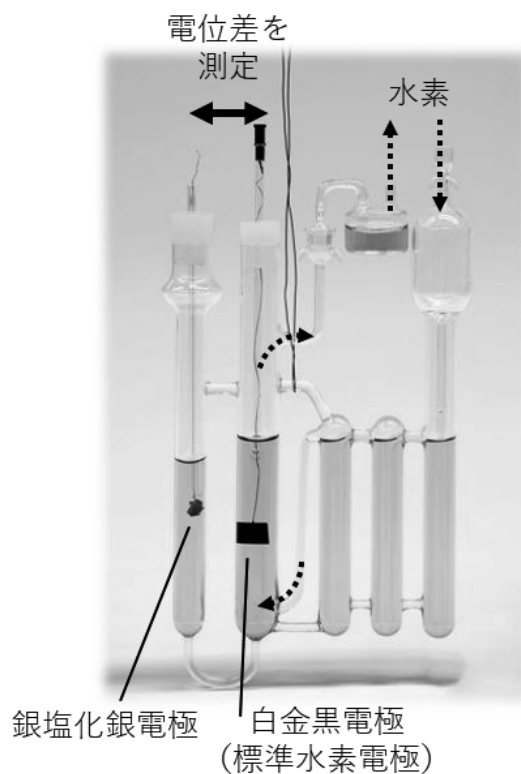


図 1 典型的な Harned cell の構造

標準圧力  $p^\circ$  を用いて  $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}/p^\circ$  と書ける。さらに、純物質の固体の活量は 1 としてよいので、式 (1) は以下のように書ける。

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}}{m^\circ} \frac{m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}}{m^\circ} \right) - 0.5 \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{p}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad \text{式 (2)}$$

単独イオンの活量係数である  $\gamma_{\text{H}}$  および  $\gamma_{\text{Cl}}$  は一般的に現在の技術では測定が不可能と考えられている<sup>7)</sup>。標準起電力  $E^\circ$  を計算するため、これらを平均イオン活量係数  $(\gamma_{\pm \text{HCl}})^2 = \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}$  を用いた式に変形すると以下のように書ける。

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{(m_{\text{HCl}})^2 (\gamma_{\pm \text{HCl}})^2}{(m^\circ)^2} \right) + 0.5 \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{p}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad \text{式 (3)}$$

式 (3) に各種定数および測定値を代入することで、両極間の標準起電力  $E^\circ$  を求めることができる。

次に、同一組成の pH 標準液に異なる 3 水準以上の濃度の塩化物イオンを加えた場合の起電力  $E'$  を測定し、各水溶液についての  $p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$  を求める。この  $p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$  は一般に acidity function と呼ばれる。起電力  $E'$  は以下の式で与えられる。

$$E' = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( a_{\text{H}} \frac{m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}}}{m^\circ} \right) - 0.5 \frac{RT \ln 10}{F} \log \left( \frac{p}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad \text{式 (4)}$$

これは以下のように変形できる。

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = \frac{E' - E^\circ}{RT \ln 10 / F} + \log \left( \frac{m_{\text{Cl}}}{m^\circ} \right) + 0.5 \log \left( \frac{p}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad \text{式 (5)}$$

式 (5) に測定した  $E'$  および各定数を代入して  $p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$  を算出する。標準液に加える塩化物イオン濃度と算出される  $p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$  とをプロットし、外挿により塩化物イオン濃度ゼロの時の  $p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})$  値を決定する。

次に、式 (6) に示した Debye-Hückel の式を限定条件において変形した Bate-Guggenheim convention により  $m_{\text{Cl} \rightarrow 0}$  の時の塩化物イオンの活量係数  $\gamma_{\text{Cl}}^\circ$  を決定する<sup>8)</sup>。

$$\log \gamma_{\text{Cl}}^\circ = -A\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I}) \quad \text{式 (6)}$$

ここで、A は Debye-Hückel limiting slope である。最後

に、以下の式より pH 値を求める。

$$\text{pH} = p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl} \rightarrow 0}} + \log \gamma_{\text{Cl}}^\circ \quad \text{式 (7)}$$

Harned cell による pH 測定は国際純正・応用化学連合 (IUPAC; International Union of Pure and Applied Chemistry) Recommendation 2002<sup>6)</sup> に採用されており、詳細に説明されている。

### 2.2.2 ガラス電極法

一次測定法ではないが、簡便かつ連続的な測定に適用可能なためよく用いられているガラス電極による pH 測定法について説明する。広く普及している複合ガラス電極の図を図 2 に示す<sup>9)</sup>。これは、ガラス膜の内部を電解液で満たし、そこに銀/塩化銀電極などの参照電極を浸した構造のガラス電極と、参照電極を浸した電解液が多孔性セラミックなどの液絡で外部溶液と接触している構造の外部参照電極とが一体化したものをいう。複合ガラス電極を試料溶液に浸すと、ガラス膜が試料溶液中の水素イオンに感応し、ガラス膜と試料溶液との界面とガラス膜と内部の電解液との界面との間に試料溶液中に含まれる水素イオン活量の対数に比例した電位差が発生する。理想的な測定条件において、試料溶液にガラス電極を浸した時の感応膜の表裏間に生じる電位差  $E$  は以下の式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$E = E^* + \frac{RT \ln 10}{F} \log a_{\text{H}_2} \quad \text{式 (8)}$$

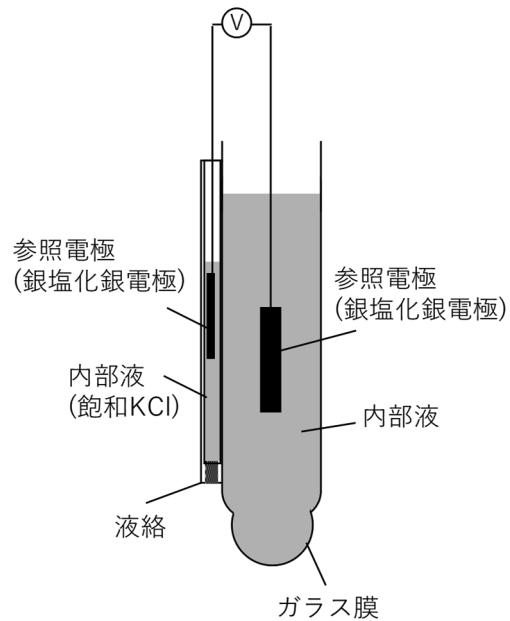


図 2 複合ガラス電極

このとき、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数である。 $E^*$  は装置の構成に依存して定まる定数であり、標準液を用いた校正によって求められる。これを変形すると以下のように書ける。

$$\text{pH} = \frac{E^* - E}{RT \ln 10 / F} \quad \text{式 (9)}$$

式 (9) より、ガラス電極の表裏の電位差は pH1 あたり  $RT \ln 10 / F$  ボルト変化する。これは、25 °C において 59.16 mV に相当する<sup>9)</sup>。

### 2.2.3 イオン感応性電界効果トランジスタ (ISFET) 法

ISFET は ISE と類似した測定装置であり、感応膜の組成によってさまざまなイオンを測定可能であるが、応用展開されているものに pH 計測を指向したものが多いため pH 計測の章で紹介する。ISFET による pH 測定法について簡単に説明する。図 3 に ISFET の構造を示した<sup>9)</sup>。ISFET では、感応膜の内側は内部液ではなく、半導体のチャンネル部となっている。感応膜で生じた電位がゲート絶縁膜を介してチャンネル部に作用することで、電位に依存した半導体の特性変化が生じ、イオン流量を算出する構造となっている。ガラス電極法よりも小型化が容易であり、内部液が不必要であるため、装置すべてを固体で作成でき機械強度が高いという特徴をもつ。また出力電圧が低インピーダンスとなるため雑音にも強い。そのため微量血液や肌の表面、深海での pH 測定などに応用展開が進んでいる<sup>10), 11)</sup>。

### 2.2.4 比色法

水素イオン濃度の変化にともない変色する色素を用いて、その変色によって溶液の pH 値を求める方法である。酸塩基滴定の当量点を決定する際よく用いられるほか、海水の pH 測定にも用いられる。ガラス電極は連続モニタリングに適した測定方法であるが、海水中で長期間測定を行うと電極の汚染により測定値のドリフトが起きる。このガラス電極の測定結果を、ドリフトの起きない比色法の pH 測定結果で定期的に補正することで、より正確に海水 pH の長期モニタリングを行う方法が提案されている<sup>12)</sup>。2015 年には海水の pH 測定法の国際規格である ISO18191<sup>13)</sup> が発行されたが、これには一般的な海水の pH 変動範囲 (7.3 から 8.3) で鋭敏に色が変わるメタクレゾールパープルを用いた比色法での測定方法が採用された。一般に用いられる、メタクレゾールパープルの酸解離定数に文献値を用いた測定<sup>14)</sup> では、トレーサビリティを確保できない。比色法による海水 pH 測定において SI トレーサビリティを確保するためには、トレー

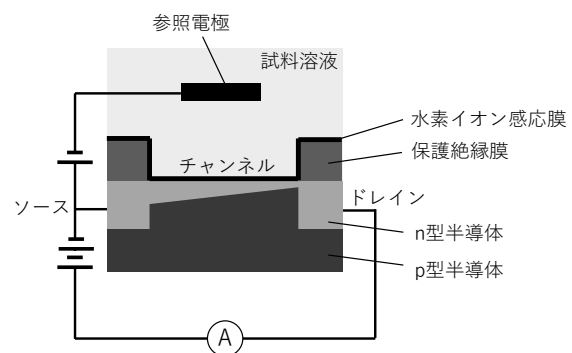
サビリティが確保された測定法により値がつけられた合成海水標準液による校正を行う必要がある<sup>15)</sup>。

### 2.3 規格文書

本項では、pH 測定に関する規格文書を概観することによって、pH 測定をとりまく現状についてまとめる。pH 測定に関しては JIS Z 8802 pH 測定方法<sup>16)</sup> に詳細が記されており、JIS K 0102 工場廃水試験方法<sup>17)</sup> にも引用されている。JIS K 0102 工場廃水試験方法における pH 測定に関する記述は、国際規格である ISO 10523: 1994, Water quality-Determination of pH<sup>18)</sup> に対応している。

両規格では測定法としてガラス電極法を指定している。ガラス電極による測定では、pH 計を中性りん酸塩 pH 標準液と、測定試料の pH に応じたもう一種の標準液で校正するよう規定している。また、校正に用いる標準液 6 種の pH 値の典型値一覧表を記載している。また、測定試料の pH 値が 11 以上でありアルカリ金属元素を多く含む場合はアルカリ誤差と呼ばれる測定値のずれが発生するため、炭酸塩を含まない  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム水溶液もしくは水酸化カルシウム溶液 (25 °C, 飽和) を用いて pH の校正を行うよう指示がある。また、これらの溶液の各温度における pH 値の一覧が記載されている。

JIS Z 8802 pH 測定方法には pH 計の性能によって形式を 0 から III の 4 段階に区別している。例として繰り返し性の試験では、水による洗浄を挟んで標準液を 3 回測定し、これら指示値が  $\pm 0.005$  以内の範囲に収まるものは形式 0、指示値の範囲が  $\pm 0.05$  より大きく、 $\pm 0.1$  以内のものを形式 III と定めている。形式 0 の pH 計は校正に認証された小数点以下 3 桁の表示のある pH 標準液を用いるよう指定があるが、形式 I, II, III では校正に認証 pH 標準液または調製 pH 標準液を用いてよいとされている。また、pH は温度変化によっても変動するた



め、形式ごとに校正中の温度の安定性も指定されている。

JIS Z 8805 pH 測定用ガラス電極には、常温用ガラス電極、高温用ガラス電極、に求められる性能について、pHあたりの起電力、アルカリ誤差、内部抵抗、絶縁抵抗、機械強度、劣化の程度と非常に細かく決められているほか、参照電極についても同様の記述がある。また、それらの試験方法についても非常に細かく記載されている。

## 2.4 標準供給と国際比較

本項では、日本国内の pH 標準液の供給体制と国際比較について説明する。2020年1月現在、日本国内では国家標準にトレーサブルな標準液6種がJCSS<sup>19)</sup>登録事業者から販売されている<sup>2)</sup>。これらは、産業技術総合研究所計量標準総合センター(AIST; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology/NMIJ; National Metrology Institute of Japan 以下 NMIJ) が Harned cell で値付けした基準物質を用いて、化学物質評価研究機構(CERI; Chemicals Evaluation and Research Institute)<sup>20)</sup>がガラス電極を校正し、CERIがガラス電極によって値付けした特定二次標準物質をもとに登録事業者が標準物質の値付けを行う形でトレーサビリティが確保されている。NMIJのHarned cellの測定能力は定期的に実施される国際比較によって国際的に妥当性が確認されている。2020年1月現在、国際度量衡委員会(CIPM; Comité International des Poids et Mesures)の諮問委員会の一つである物質量諮問委員会(CCQM)が実施した標準液6種の国際比較の中で最終レポートが確認できるものではCCQM-K9.2, CCQM-K18, CCQM-K19.1, CCQM-K20, CCQM-K91, CCQM-K99(これらはそれぞれの国際基幹比較に付与された符号)に参加しており、各国NMIの結果とよく一致した結果を得ている(表1)。また、CCQMで実施した内容をアジア

太平洋計量計画(APMP; Asia-Pacific Metrology Programme)内で再度行う際にNMIJは何度も幹事を務めており(APMP:QM-K9, APMP:QM-K19, APMP:QM-K91), pH測定の国際比較に関してNMIJはアジアで中心的な役割を果たしている。

一般ユーザーのpH測定に広く利用されているガラス電極は、選択的に水素イオンに感応するものの、夾雑イオンの影響も受けることが知られている<sup>9)</sup>。そのため、特殊な溶液を測定する場合は校正に用いる標準液も同じ溶液を用いることが推奨される。血液のpH測定にはガラス電極が多く採用されている。これに対応するため日本国内では検査医学標準物質機構(ReCCS; Reference Material Institute for Clinical Chemistry Standards)<sup>21)</sup>より、血液ガス常用参照標準物質JCCRM621が開発、頒布されている。値付けは国際臨床化学連合(IFCC; International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine)<sup>22)</sup>の定める実用基準法によるガラス電極法で行い、米国標準技術研究所(NIST; National Institute of Standards and Technology)認証標準物質にトレーサブルに測定している。

## 2.5 pH研究の今後

本項では、pH計測に関する最近の研究動向について紹介する。

海水のpHは大気中の二酸化炭素濃度上昇の影響を受けて年々低下している<sup>23)</sup>。これは海中に生息する生物に多大な影響を及ぼすと考えられ、注目を集めている。2015年には海水のpH測定法として比色法による測定を採用した国際規格であるISO 18191<sup>13)</sup>が発行された。海洋観測においては様々な場所を様々な条件で測定するため、より正確な測定のためには普遍的な標準物質が必要であり、今後活発に研究が行われると思われる。

ガラス電極のような電位差測定では、試料溶液と参照電極の電解液との界面に生じる電位差が測定の妨げとな

表1 NMIJが参加した各pH標準液の国際比較一覧

国際比較名	参加国数	測定対象	開催年
CCQM-K9.2	6	pH6.9 中性りん酸塩 pH 標準液	2006
CCQM-K18	13	pH10 炭酸塩 pH 標準液	2006
CCQM-K19.1	8	pH9.2 ほう酸塩 pH 標準液	2009
CCQM-K20	12	pH1.7 しゅう酸塩 pH 標準液	2007
CCQM-K91	16	pH4 フタル酸塩 pH 標準液	2011
CCQM-K99	19	pH7.5 りん酸塩 pH 標準液	2014

る。これを小さくする工夫としてこれまでは、高濃度の塩化カリウム溶液、もしくはそれを寒天で固めた塩橋などを用いてきた。この手法は、試料溶液に塩化カリウム溶液が流入するというデメリットを有していた。近年、高濃度塩化カリウム溶液の代わりに疎水性のイオン液体を用いた塩橋が開発された<sup>24), 25)</sup>。イオン液体は水への溶解度が非常に低いため試料溶液の汚染が少なく、希薄溶液の pH 測定において有用と考えられる。

### 3. イオン選択性電極 (ISE) によるイオン濃度測定

本章では、pH 計としても利用される、ISE の原理、それに関する標準供給や規格について述べる。

#### 3.1 ISE 概要

はじめに、ISE (単にイオン電極ともいわれる) の基礎的内容について記述する。イオンとは水に溶解している電荷をもった粒子の総称であるが、これらイオンには数多くの測定方法が存在し、ISE 以外の方法として、滴定法、イオンクロマトグラフ法、高周波誘導結合プラズマ (ICP; Inductively Coupled plasma) 発光分光分析法、ICP 質量分析法、原子吸光法などが挙げられる<sup>26)</sup>。ISE はこれらに比べて簡便な操作でイオン濃度を測定可能な計測機器である。一般にガラス電極といわれるタイプの pH 計も水素イオンの活量を測る ISE である。ISE は比較的測定の正確さよりも簡便さ、速さが求められる用途に利用される。また ISE は一般的に、測定可能濃度範囲がおよそ  $1 \text{ mol L}^{-1}$  から  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  と非常に広いことも特徴である<sup>27)</sup>。ISE は実際にはイオン活量を測定しており、イオン濃度だけでなくイオン間の相互作用の影響を受けた値を測定していることには注意が必要である。ISE は工場用水、排水の水質の管理、ボイラ水の水質管理、臨床分野での血液中電解質の測定、排気ガスのモニタリングなどで使用されている。近年では農業分野で土中のイオン濃度の管理にも利用されている<sup>1)</sup>。

ISE と類似した測定原理のものに半導体を応用した ISFET がある。ISFET は ISE に比べ小型化が容易であり、また機械強度も高いという特徴をもつ。そのため、微量溶液、肌の表面、医療分野、土壌中のイオン、深海などでの測定に応用展開されている。ISFET については、pH の章に記述した通りである。

#### 3.2 測定原理

本項では ISE の測定原理の基礎的内容について説明

する。

ISE の測定原理は 2.2.2 で説明したガラス電極による pH 測定と同様である。ISE を試料溶液に浸すと、感応膜と試料溶液の界面と、感応膜と内部液の界面との間に試料溶液中に含まれるイオンの活量に比例した電位差が発生する。これを測定することで、試料溶液中のイオン活量を算出する。このとき、濃度既知の標準液であらかじめ検量線を作成する必要がある。そのため、一次測定法とはなりえない。

理想的な測定条件において、電荷  $z_i$  をもつイオン  $i$  を含む溶液にイオン  $i$  に感応する ISE を浸した時の感応膜の表裏間に生じる電位差 ( $E_{\text{ISE}}$ ) は以下の式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$E_{\text{ISE}} = E_i^* + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

このとき、 $E_i^*$  は装置の構成に依存して定まる定数、 $R$ ,  $T$ ,  $F$  は気体定数、絶対温度、ファラデー定数、 $a_i$  はイオン  $i$  の活量である。これは、溶液中にほかのイオンが存在しない条件でのみ満たされる。ISE は目的のイオンに選択的に感応するが、実際の測定ではある程度他の共存イオンの影響を受ける。その場合の電位差は以下の Nicolsky-Eisenman 式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$E_{\text{ISE}} = E_i^* + \frac{RT}{z_i F} \ln \left\{ a_i + \sum K_{ij}^{\text{pot}} a_j \left( \frac{z_j}{z_i} \right) \right\}$$

ここで  $z_j$ ,  $a_j$  は共存するイオン  $j$  の電荷および活量である。 $K_{ij}^{\text{pot}}$  は選択係数とよばれ、イオン  $j$  がイオン  $i$  の測定に及ぼす影響の多寡を示す値である。 $K_{ij}^{\text{pot}}$  が小さいほど、その ISE はイオン  $i$  への選択性が高いことを示す。多くの ISE には測定の妨害となるイオンが存在するが、その妨害イオンが測定に与える影響は選択係数によって評価される。(表 2)

pH 測定では感応膜としてガラス膜を用いたガラス膜電極が使用されるが、それ以外にも固体膜電極、液体膜電極が存在する。固体膜電極は、ハロゲン化銀や硫化銀などの難溶性無機塩を加圧成型した膜、またはふっ化物の単結晶の固体膜を感応膜としたものである。固体膜の内部は電解液で満たされたものや、リード線を直接銀ペーストなどで接着したものが存在する。液体膜電極は、イオン輸送体 (イオノフォアともいわれる) を水に難溶な有機溶媒に溶かし、膜物質に保持させたものを感応膜として用いる。また、気体中の成分を測定可能なものとして隔膜型電極が存在する。隔膜型電極は、ガス透過膜の内側を内部液で満たし、その内側に参照電極と ISE を配置したものである。隔膜を透過した気体が内部液に溶解し、その変化を ISE で測定する仕組みで気体

中成分を測定する。(図4, 表2, 表3)

前述した ISFET では、感応膜の内側は内部液ではなく、半導体のチャンネル部となっている。感応膜で生じた電位がチャンネル部に作用することで、電位に依存した半導体の特性変化が生じ、イオン活量を算出する構造となっている。ISE よりも小型化が容易であり、内部液

が不必要であるため、装置すべてを固体で作成でき器械強度が高いという特徴をもつ。

### 3.3 規格文書

本項では ISE に関する文書規格を概観することによって、ISE をとりまく現状についてまとめる。

表2 ISE 一覧 [分析化学実技シリーズ機器分析編 12 電気化学分析より引用]

形式	測定イオン	定量範囲 [mol L <sup>-1</sup> ]	妨害イオン(選択係数)
ガラス膜電極	Li <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup> (~0.3), K <sup>+</sup> (<0.001)
	Na <sup>+</sup>	10 <sup>-8</sup> to 1	Ag <sup>+</sup> (~500), H <sup>+</sup> (~10 <sup>3</sup> ), K <sup>+</sup> (10 <sup>-3</sup> )
	K <sup>+</sup>	10 <sup>-6</sup> to 5	Na <sup>+</sup> (0.1), NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (0.3), Rb <sup>+</sup> (0.5), Li <sup>+</sup> (0.05), Cs <sup>+</sup> (0.03)
固体膜電極	Ag <sup>+</sup>	10 <sup>-7</sup> to 1	Hg <sup>2+</sup> (*)
	Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-7</sup> to 1	Ag <sup>+</sup> (*), Hg <sup>2+</sup> (*), Fe <sup>3+</sup> (10)
	Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	Ag <sup>+</sup> (*), Hg <sup>2+</sup> (*), Cu <sup>2+</sup> (*), Fe <sup>3+</sup> (<1)
	Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	Ag <sup>+</sup> (*), Hg <sup>2+</sup> (*), Cu <sup>2+</sup> (*), Cd <sup>2+</sup> (<1), Fe <sup>3+</sup> (<1)
	F <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	OH <sup>-</sup> (~0.1)
	Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-5</sup> to 1	S <sup>2-</sup> (*), I <sup>-</sup> (2 × 10 <sup>6</sup> ), CN <sup>-</sup> (2 × 10 <sup>6</sup> ), Br <sup>-</sup> (3 × 10 <sup>2</sup> )
	Br <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 5	S <sup>2-</sup> (*), I <sup>-</sup> (5 × 10 <sup>3</sup> ), CN <sup>-</sup> (1.2 × 10 <sup>4</sup> )
	I <sup>-</sup>	10 <sup>-8</sup> to 5	S <sup>2-</sup> (*)
	CN <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-2</sup>	S <sup>2-</sup> (*), I <sup>-</sup> (10)
	SCN <sup>-</sup>	10 <sup>-5</sup> to 1	S <sup>2-</sup> (*), I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> (3 × 10 <sup>2</sup> )
S <sup>2-</sup>	10 <sup>-7</sup> to 1		

(\*)は共存してはならないことを示す

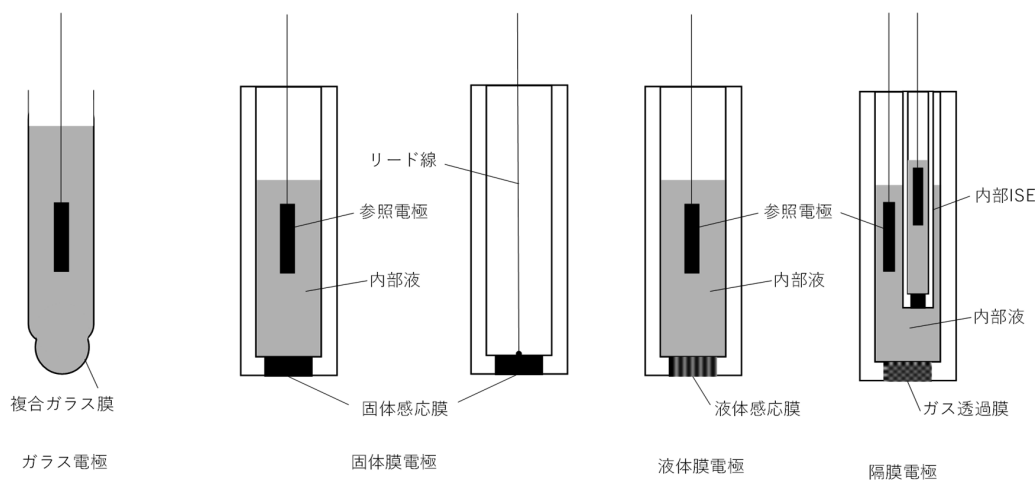


図4 イオン選択電極 (ISE) の種類と構造

表3 JIS記載のISE一覧

形式	測定イオン	定量範囲 [mol dm <sup>-3</sup> ]	pH 範囲	妨害物質
ガラス膜電極	Na <sup>+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 1	6 to 11	Ag <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>
固体膜電極	Cl <sup>-</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup> to 1	2 to 11	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	2 to 12	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 12	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
	CN <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-2</sup>	11 to 13	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup>
	S <sup>2-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	13 to 14	
	Ag <sup>+</sup>	10 <sup>-7</sup> to 1	2 to 9	Hg <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-1</sup>	4 to 7	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cl <sub>2</sub>
	Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-7</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 7	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cl <sub>2</sub>
	Cu <sup>2+</sup>	10 <sup>-7</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 7	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>
固体膜電極(単結晶)	F <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup> to 1	5 to 8	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , OH <sup>-</sup>
液体膜電極	Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-4</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 10	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-4</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 10	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
	Li <sup>+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-1</sup>	3 to 10	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>
	Na <sup>+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 1	3 to 10	K <sup>+</sup>
	K <sup>+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-1</sup>	1 to 10	Cs <sup>+</sup>
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 1	4 to 8	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>
	Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-1</sup>	5 to 8	Zn <sup>2+</sup>
	2 価陽イオン	10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-1</sup>	5 to 8	
隔膜型電極	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-2</sup>	11 to 13	揮発性アミン
	CO <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup> to 10 <sup>-2</sup>	0 to 4	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
	NO <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-2</sup>	0 to 1	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>

水質の検査に関しては JIS K 0101 工業用水試験方法<sup>26)</sup>, JIS K 0102 工場排水試験方法<sup>17)</sup>に詳細が記されており, 数多くのイオンの定量に関して複数の測定法が指定されている. JIS K 0102 工場排水試験方法では, 塩化物イオン, 臭化物イオン, アンモニウムイオン, ふっ化物イオンの項に ISE での測定が含まれている. また, JIS K 0101 工業用水試験方法の附属書では, これらに加えて硝酸イオン, 硫化物イオンの項でも ISE での測定について記されている. JIS B 8224 ボイラの給水及びボイラ水—試験方法<sup>28)</sup>ではさらにナトリウムイオンの項でも ISE での測定について記されており, ISE を用いたプロセス用分析装置による連続測定についても記されている.

JIS K 0122 イオン電極測定方法通則<sup>27)</sup>では測定原理や種々の ISE とその一般的な仕様 (表 3), および実際の

測定における値の算出方法などが述べられている. ここでは前述のものに加えてシアン化物イオンについての測定にも記されている. また, 臨床分野では血液中のナトリウムイオン, カリウムイオン, カルシウムイオン, 塩化物イオンの測定に ISE が利用されており, 排気ガス中の塩化水素ガスのモニタリングにガス透過膜を修飾した ISE が利用されていることにも触れられている. ISE を用いた濃度測定方法については, 検量線法, 標準添加法, 電位差滴定法の三つが示されているが, どれも濃度既知の標準液を調製し, 比較によって試料溶液に含まれる目的イオン濃度を求めるという点は共通している. 標準液の調製に用いる試薬は, 日本産業規格がある場合には, その種類の最上級または適切な用途のものを用い, 該当する日本産業規格がない場合には試験に支障のないものを用いるとある. ただし, ISE での測定は厳密には



イオン活量を測定しており、イオン活量は溶液のイオン強度に依存するため、必要であるならば適宜イオン強度調整剤を加えるよう指示がある。

### 3.4 標準供給

本項では、現在供給されている ISE を用いたイオン濃度測定に関する標準物質と、各国 NMI の校正・測定能力 (CMC; Calibration and Measurement Capabilities)<sup>29)</sup> について記述する。

各国 NMI で様々な高純度標準物質の開発は行われているが、ISE での測定を意識した標準液の開発・供給はほとんど行われていない。メーカーによる独自の標準液は存在するが、どれもイオン濃度の値付けが行われている。そのため、一般的にユーザーはメーカーの標準液を購入するか、高純度物質で標準液を調製して検量線を作成し、得られる値を試料溶液のイオン濃度として測定している。このとき、各標準液間や試料溶液と調製した標準液とのイオン強度の差が測定結果に与える影響は、市販のイオン強度調整剤等を使用することで軽減している。臨床分野では他分野に比べて簡便さと同時に測定の正確さが要求される。そのため、国内では検査医学標準物質機構<sup>21)</sup>により、血液標準物質が開発、供給されている。ナトリウム、カリウムはフレイム光度法、塩化物イオンは電量滴定法、総カルシウム、総マグネシウムは原子吸光分光分析法、無機リンはイオンクロマトグラフィーで測定され、NIST の標準物質にトレーサブルに値付けされている。試料溶液と同じ溶媒で標準液を作製することでイオン強度に依存した測定のずれを軽減するという手法は正確な測定を行うために非常に有効な手段である。

現状では各国 NMI においても ISE に関する認識は一般ユーザーと同等であると考えられ、ISE を用いたイオン活量測定のための校正・測定能力をもつ NMI はほぼ存在しない。唯一ドイツ国立理工学研究所 (PTB; Physikalisch-Technische Bundesanstalt) は ISE に関する CMC を取得している<sup>29)</sup>。登録内容はナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオンを対象としたイオン活量についての校正・測定能力となっている。拡張不確かさは大きいもので 13.4%、小さいもので 2.7% となっている。PTB のホームページの概要によると、標準液は高純度標準物質から質量比混合法で調製され、イオン活量は Debye-Hückel の理論に従った Pitzer モデルを使用して計算している。Pitzer モデルが内包する不確かさを決定することで、算出するイオン活量の SI トレーサビリティを確保してい

る<sup>30)</sup>。

### 3.5 今後の展望

現在、ISE のデファクトスタンダードは、ユーザーが高純度物質を希釈して調製する標準液に依存したものとなっている。高い精度が要求される血液における測定だけは例外的にトレーサブルな標準液が供給されている。より高精度な ISE での測定を行うためには、溶媒ごとに標準液を開発することが有効な手段であるが、開発に着手する前に血液以外での ISE による高精度測定の需要を見極める必要がある。

ISE による高精度な測定を追求する手段として、PTB のように活量を正確に求める技術の開発も考えられる。PTB は今後、血液中でのイオンの活量を正確に求めることを目指している。イオンの活量を正確に測定することは、溶液中のイオンのふるまいについての高度な研究において必要不可欠であるため、国際的な研究動向次第では重要度が今後増す可能性も大いに考えられる。

そのほかの ISE に関する近年の研究としては、簡便な水の安全性の管理のための水銀イオンに感応する ISE の開発や、カーボンナノチューブのような電気化学的特性に優れた新規材料を使用した ISE 開発などが挙げられる<sup>31)</sup>。水銀イオンに感応する ISE は古くから研究されているが、検出限界が低く、検出濃度範囲も狭いものが多いため現在も開発が行われている<sup>32)</sup>。また、ISE の内部溶液は小型化や長期安定性を妨げているとして、全固体型の ISE が開発されている<sup>33)</sup>。

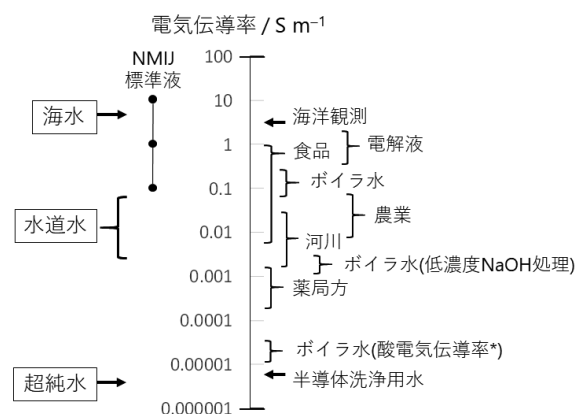


図5 電気伝導率と NMIJ 標準物質

\*酸電気伝導率とは、強酸性陽イオン交換樹脂層通過後の電気伝導率を指す。

#### 4. イオン濃度測定のための電気伝導率計測

##### 4.1 電気伝導率概要

溶液の電気伝導率とは溶液中における電流の流れやすさである。溶液中に流れる電流とは、溶液中のイオンの移動にともなう電荷の移動であり、溶液中にイオンが多いと電気伝導率が高く、イオンが少ないと電気伝導率は低くなる。電気伝導率はpHと並んで簡便に測定が可能で、溶液に含まれるイオン濃度の大きな指標として広く利用されている。

電気伝導率の単位は $S m^{-1}$ （ジーメンズ毎メートル）を用いる。Sとは電気の流れやすさをあらわし、電気抵抗の大きさをあらわす $\Omega$ （オーム）の逆数である。例えば海水は塩濃度が非常に高いため電気伝導率が高く、平均で $5.3 S m^{-1}$ （25℃）程度である<sup>34)</sup>。水道水はそれに比較すると電気伝導率が低く、一般的に $0.01 S m^{-1}$ 程度である。電解質をほとんど含まない超純水は電気伝導率が非常に低く、理論値では $5.5 \mu S m^{-1}$ と算出されている（図5）<sup>35)</sup>。この値は、超純水製造装置のモニターに表示されている抵抗率 $18.2 M\Omega cm$ に相当する。

##### 4.2 電気伝導率をとりまく現状

電気伝導率は水質管理目的で幅広い分野において利用されている<sup>17), 36)</sup>。例えば、工場排水を管理する指標の一つとして電気伝導率が採用されている。また、溶液中の電解質は腐食を支配する要因のひとつであるため、ポイ

ラ水や発電所の冷却水などでこれを管理するために電気伝導率が利用されている。食品産業においても、飲料品の管理や製造ラインの洗浄において電気伝導率が利用されている。農業用水の指標としても電気伝導率は利用されており、また水耕栽培における水質管理にも利用されている。医薬用水の純度の指標としても電気伝導率は使用される。日本薬局方は国際化を重要な課題とする方針を示しており、令和元年6月28日に公示された第十七改正第二追補において電気伝導率の標準液に関する文章に新たに「認証されたトレーサブルな市販の標準溶液」という文言が追加された<sup>37)</sup>。このことから、特に医薬分野では国際的に電気伝導率測定における計量トレーサビリティの要求が高まっているといえる。半導体の洗浄水には超純水が使用され、その純度は厳密に管理されているが、そのための指標の一つに電気伝導率が含まれている。海洋や河川の調査においても電気伝導率は利用される。特に、海洋計測分野では海水の塩濃度は海流や気候を支配する要因の一つと考えられており重要な指標であるが、この海水塩濃度は電気伝導率の値から算出した値を用いることが国際的に合意されている<sup>38)</sup>。その他には、電池の性能評価において、電池の電解液の電気伝導率は重要なパラメータである。このように、電気伝導率は広範な分野で重要な役割を担っている指標であることがわかる。

各分野において、どの程度の電気伝導率範囲を測定しているかを調査した<sup>34), 37)-46)</sup>結果を、表4および図5に

表4 各分野における測定電気伝導率範囲

測定分野	測定値の目安	出典
海水	$5.3 S m^{-1}$	(参考文献 34)
電解液（有機系・イオン液体系 0℃から50℃）	$(3 \text{ to } 0.1) S m^{-1}$	(参考文献 45)
食品	$(1 \text{ to } 0.01) S m^{-1}$	(参考文献 43)
ポイラ水	$(0.6 \text{ to } 0.1) S m^{-1}$	(参考文献 44)
河川水	$(400 \text{ to } 30) mS m^{-1}$	(参考文献 41)
農業	$(120 \text{ to } 10) mS m^{-1}$	(参考文献 39,40)
ポイラ水（低濃度水酸化ナトリウム処理）	$(3 \text{ to } 1) mS m^{-1}$	(参考文献 44)
薬局方（精製水・滅菌精製水）	$(2.5 \text{ to } 0.21) mS m^{-1}$	(参考文献 46)
ポイラ水	$(0.05 \text{ to } 0.02) mS m^{-1}$ (酸電気伝導率*)	(参考文献 44)
半導体洗浄用水	$5.5 \mu S m^{-1}$	(参考文献 42)

\*酸電気伝導率とは、強酸性陽イオン交換樹脂層通過後の電気伝導率を指す。

示す。分野によって測定範囲は様々であり、海水レベルから超純水レベルまで満遍なく測定ニーズがあることがうかがえる。溶液の電気伝導率を測定する方法の一つとして、各種メーカーから電気伝導率計（導電率計ともいわれる）が販売されている。しかし、市販の電気伝導率計では溶液の電気伝導率を絶対的に測定することは困難であり、正確な電気伝導率の値が既知である標準液を用いて校正する必要がある。NMIJは2016年からSIトレーサブルな電気伝導率標準液（NMIJ CRM）を頒布している。現在のラインナップは  $10 \text{ S m}^{-1}$ 、 $1 \text{ S m}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ S m}^{-1}$  の三種類の NMIJ CRM である（図5）。現在頒布している標準液で、ある程度の電気伝導率計測ニーズをカバーしているが、低電気伝導率での測定にもニーズがあり、これは現在満たせていないことがわかる。特に日本薬局方の改定により計量トレーサビリティの需要が高まっている  $0.001 \text{ S m}^{-1}$  から  $0.0001 \text{ S m}^{-1}$  の範囲の標準供給は急務といえる。

### 4.3 測定原理

#### 4.3.1 測定原理の基礎

本項では電気伝導率測定の基礎的内容について記述する。図6のような円筒状の溶液の両端に2つの電極を置いたモデルを考える。電極に挟まれた溶液の長さを  $l$  (m)、断面積を  $A$  ( $\text{m}^2$ ) とする。この時、電極によって測定される溶液抵抗  $R$  ( $\Omega$ ) は、抵抗率  $\rho$  ( $\Omega \text{ m}$ ) を用いて次の式であらわされる<sup>47)</sup>。

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

溶液の抵抗率  $\rho$  は溶液の種類によって決まる値であり、溶液の温度に依存する。電気伝導率  $\kappa$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) は比抵抗  $\rho$  の逆数で、以下の式のようにあらわされる。

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$$

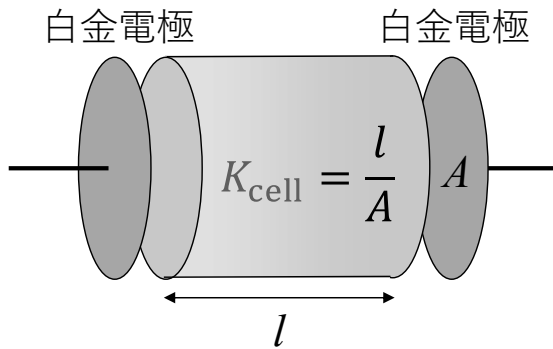


図6 電気伝導率の測定原理図

電気伝導率測定セルに固有の値としてセル定数  $K_{\text{cell}}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) を以下のように定めると、電気伝導率はセル定数を用いて次のようにあらわされる。

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$$

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$$

以上より、電気伝導率は SI トレーサブルに校正された計測機器を用いて溶液抵抗 ( $R$ ) と長さ ( $l$ ) と断面積 ( $A$ ) を測定することによって SI トレーサブルな値として測定することが可能である。セル定数を SI トレーサブルに決定するためには、電極に挟まれた溶液の長さ と断面積が正確に定義可能で、かつ小さい不確かさで測定できるような構造をもつ電気伝導率測定セルが必要である。市販の電気伝導率計はコンパクトさや使いやすさを重視した構造であり、これらのセル定数を長さや断面積の測定から SI トレーサブルに決定するのは困難である。そのため、市販の電気伝導率計は標準液を測定したときの溶液抵抗の値から前述の式を用いてセル定数を求めることになる。

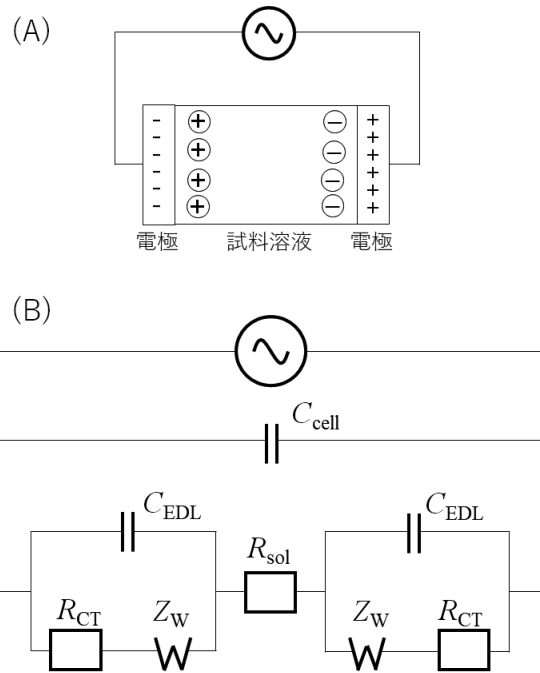


図7 最も簡単な Helmholtz の電気二重層モデル (A) と図7Aを近似した等価回路 (B)

$C_{\text{cell}}$  はセル全体のキャパシタ、 $C_{\text{EDL}}$  は電極表面の電気二重層キャパシタ、 $R_{\text{CT}}$  は電解移動抵抗、 $R_{\text{sol}}$  は溶液抵抗、 $Z_{\text{W}}$  は warburg インピーダンスをあらわす。

### 4.3.2 複素インピーダンス解析

溶液に直流電圧をかけた場合、溶液内部に生じる電位勾配に従って溶液内部のイオンが移動する分極と呼ばれる現象が進行する。その結果、正極表面にはアニオン（陰イオン）が、負極表面にはカチオン（陽イオン）が印加電圧に応じて集積し、電気二重層（Electric Double Layer）と呼ばれる構造を形成する<sup>48)</sup>。図7 (A) に最も簡単な Helmholtz の電気二重層モデルを示す。これは電気回路において並行平板キャパシタに近似され、電気伝導率測定セルは図7 (B) のような等価回路に近似される<sup>49)</sup>。ここで、 $C_{cell}$  はセル全体のキャパシタ、 $C_{EDL}$  は電極表面の電気二重層キャパシタ、 $R_{CT}$  は電荷移動抵抗、 $R_{sol}$  は溶液抵抗、 $Z_w$  は warburg インピーダンスをあらわす。溶液を満たしたセルに直流電圧を印加した場合、時間経過とともに電気二重層が形成されるが、これは等価回路では  $C_{EDL}$  の抵抗の増大に相当し、その結果溶液抵抗のみの測定が困難になる。これを回避するため、一般に電気伝導率は交流電圧を印加して測定する。交流電圧を用いる場合は、複素インピーダンスプロットを用いて溶液抵抗を算出する必要がある<sup>50),51)</sup>。

複素インピーダンスプロットを用いた溶液抵抗の算出方法について概説する。複素インピーダンスは次の式であらわされる。

$$Z = R + jX$$

ここで  $Z$  は複素インピーダンス、 $R$  は交流抵抗（複素インピーダンスの実部）、 $j$  は虚数単位、 $X$  はリアクタンス（複素インピーダンスの虚部）である。交流電圧を印加したときの電流値から算出される抵抗を  $R$ 、交流電流と交流電圧の位相のずれを偏角  $\theta$  としてプロットすることで  $R$  と  $X$  が得られる（図8）。交流電流におけるインピーダンスは直流電流における抵抗に相当する。周波数を変化させて得られた複素インピーダンスの集合を複素インピーダンスプロットと呼ぶ。

電気伝導率測定において重要である、複素インピーダンスの基本形である RC 並列回路について簡単に説明する。図9 (A) に RC 並列回路、図9 (B) にその複素インピーダンスプロットを示した。図の  $f$  は交流電圧の周波数である。高周波極限 ( $f \rightarrow \infty$ ) では、キャパシタは分極していない抵抗ゼロの状態とみなすことができる。この場合、抵抗ゼロのキャパシタの方に優先的に電流が流れるため RC 並列回路全体の抵抗はゼロとみなすことができる。一方で低周波極限 ( $f \rightarrow 0$ ) ではキャパシタ  $C_1$  が分極して抵抗が無限大に発散するため、RC 並列回路を流れる電流はすべて抵抗  $R_1$  を流れ回路全体の抵抗

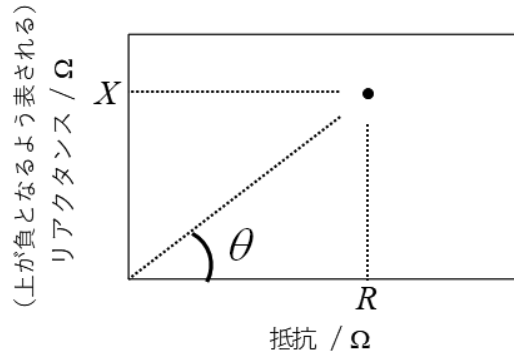


図8 複素インピーダンスプロット

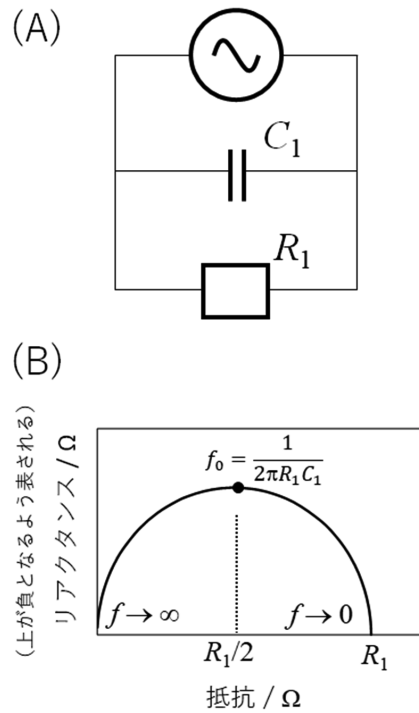


図9 RC 並列回路 (A) とその複素インピーダンスプロット (B)

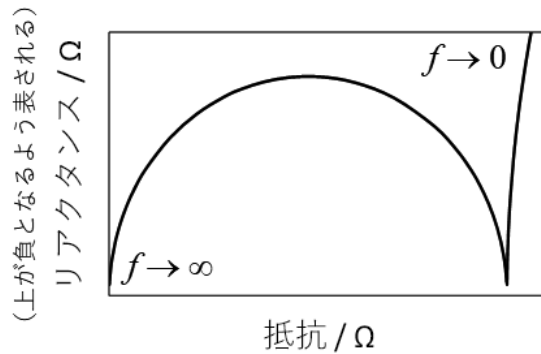


図10 典型的な電気伝導率測定系の複素インピーダンスプロット

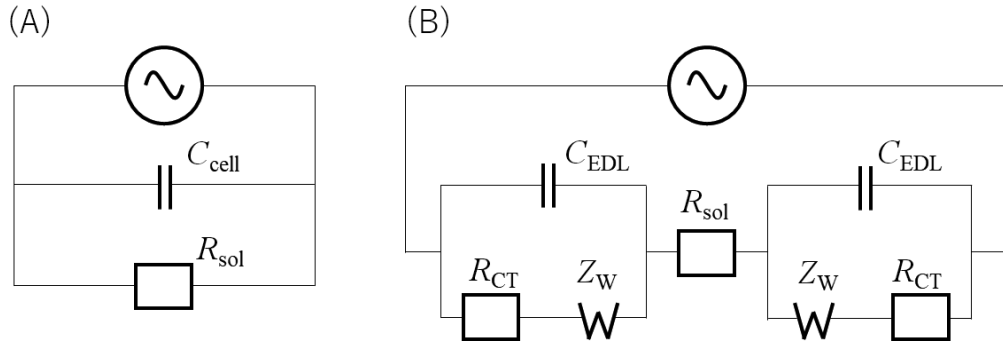


図 11 (A) 高周波領域と (B) 低周波領域の電気伝導率測定系の等価回路

は抵抗  $R_1$  と一致する。中間の周波数では、電流はキャパシタと抵抗の両方を流れる。このとき抵抗を流れる電流は電圧と位相が同じであるが、キャパシタを流れる電流は  $\pi/2$  位相が遅れ、これを合算するため位相のずれをあらわす偏角  $\theta$  が変化し、図のような半円状のプロットとなる。  $R = R_1/2$  となるとき、つまり半円プロットの極大の周波数  $f_0$  は  $1/2\pi R_1 C_1$  で与えられる。

図 10 に典型的な電気伝導率測定における複素インピーダンスプロットを示す。十分に高周波の場合は、各キャパシタの抵抗はほぼゼロとみなせるため、  $R_{sol}$  と  $C_{cell}$  の並列回路が等価とみなせる半円がプロットされる(図 11A)。一方で周波数が低くなると、分極が進みキャパシタの抵抗が無限大に発散する。交流電源と直接接続している  $C_{cell}$  が完全に分極したとき、  $C_{cell}$  には電流が流れずこれを無視できるため、回路全体は  $R_{CT} + Z_W$  と  $C_{EDL}$  の並列回路に  $R_{sol}$  が直列に接続した回路に近似できる(図 11B)。このことから、  $C_{cell}$  が完全に分極しており、なおかつ  $C_{EDL}$  の抵抗がゼロとみなせる周波数における、複素インピーダンスの実部が溶液抵抗に相当する。一次測定法では、電極の幾何学的パラメータを厳密に測定する必要があるため、白金電極やステンレス鋼電極を使用するが、市販の伝導度計ではこの  $C_{EDL}$  の抵抗を最小にするために白金黒電極が使用される。白金黒電極は投影面積あたりの表面積が非常に大きいため、平滑な電極を用いた場合に比べて  $C_{EDL}$  が大きくなり、低周波においても分極の影響を小さくすることが可能である。

高周波側(図 10 左側)の半円プロットの極大の周波数  $f_0$  は  $1/(2\pi R_{sol} C_{cell})$  であらわされる。  $C_{cell}$  の大きさは溶液組成に大きく依存しないと考えられており<sup>51)</sup>、溶液抵抗が大きくなるにしたがって  $C_{cell}$  の分極が進みにくくなり、低い周波数で半円プロットが現れることを意味する。セル定数にもよるが、一般的に測定される周波数(100 Hz から 10 kHz 程度)において、試料溶液の電気

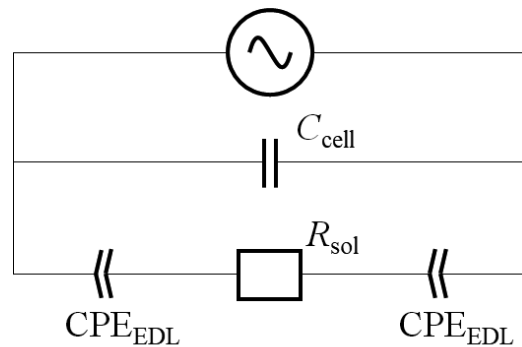


図 12 CPE を用いた電気伝導率測定系の等価回路

伝導率が  $1 \text{ mS m}^{-1}$  以下の場合には図 10 の左側の半円プロット、  $1 \text{ mS m}^{-1}$  以上の場合には図 10 の右側の曲線プロットが現れることが多い。

右側の曲線プロットから  $R_{sol}$  を算出する場合図 11 (B) の回路を考えるので、  $C_{EDL}$  の抵抗をゼロとみなせる状態、つまり周波数  $f \rightarrow \infty$  としたときのインピーダンスの実部を求める。具体的には、  $R$  と  $1/f$  をプロットしたグラフから外挿を行う場合が多く<sup>52)</sup>、平滑な白金電極での外挿結果と白金黒電極での外挿結果がよく一致したという過去の報告<sup>53)</sup>がその根拠となっている。左側の半円プロットから溶液抵抗を算出する場合、図 11 (A) の等価回路から得られる複素インピーダンスの式に実験結果をフィッティングすることで  $R_{sol}$  を算出する。

近年では溶液-電極界面の等価回路をまとめて定位相素子 (CPE: Constant Phase Element) という回路素子で表現した方が、より実験結果とフィットするという報告があり<sup>51)</sup>、一部 NMI でもこれを採用している(図 12)<sup>52)</sup>。CPE とは、キャパシタンスに似た挙動の仮想的素子であるが、等価回路に CPE を用いることを支持する科学的根拠やモデルが無いことには留意が必要である。

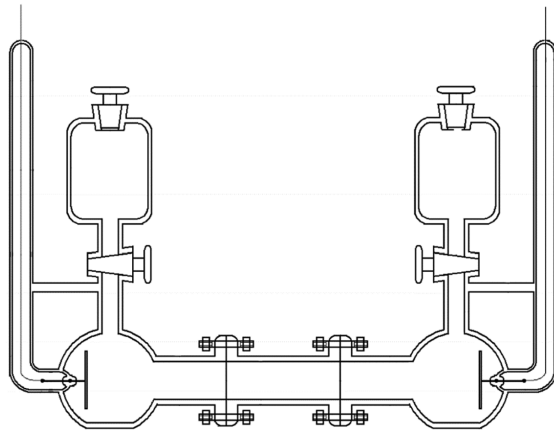


図13 ジョーンズタイプの電気伝導率測定用一次セル

4.3.3 SIトレーサブルな測定セル

SIトレーサブルな測定セルについてはBrinkmanがまとめている<sup>54)</sup>。また、IUPAC Technical Reportでは推奨されるセルについて述べられている<sup>47)</sup>。

NMIJではSIトレーサブルな電気伝導率測定を実現するためにJones-type cellを採用している。Jones-type cellとは、Grinnell Jonesが提案した2枚の円形の白金電極に挟まれた空間をガラスの筒で覆うことで電極間の溶液の断面積と長さを正確に定義可能にした電気伝導率測定用セルの総称である。NMIJが採用している“differential cell design”と呼ばれる型は、両端の電極部と中央のガラス管部分の3パーツから成り、中央部が取り外し可能になっている(図13)。測定は中央のガラス管部分を挟んだ状態と挟まない状態の2回行い、その時に得られる溶液抵抗の差から、ガラス管部分を満たしている溶液の溶液抵抗を求め、電気伝導率を算出する。あらかじめガラス管部分の幾何形状をSIトレーサブルに測定することでSIトレーサブルな電気伝導率を得ることが可能である。この方式は、ガラス管部分の幾何形状を正確に決定できるため、高い正確さを有する。一方で、測定のためにセルの解体・再構築が必要なため高い再現性での測定には技術を要する。また、ガラス管を挟むときと挟まないときでセルの長さが異なるため、測定環境が微妙に異なり、溶液抵抗の算出に影響を及ぼす場合がある。この方法はNMIJ以外にもスロバキア国立標準研究所(SMU; Slovak Institute of Metrology)やデンマーク国立標準研究所(DFM; Denmark's Nationale Metrologiinstitut)、NISTなど多数のNMIが採用している。測定の拡張不確かさはおよそ0.1%前後と報告されている<sup>54)</sup>。

そのほかの測定セルとして、PTBやブラジル国家度

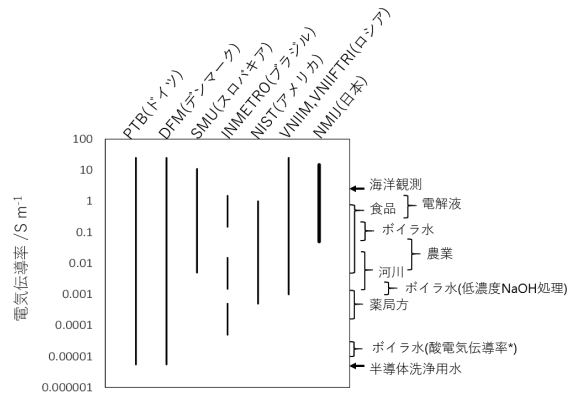


図14 有力なNMIの電気伝導率計測に関するCMC登録範囲と各分野での測定領域

\*酸電気伝導率とは、強酸性陽イオン交換樹脂層通過後の電気伝導率を指す。

量衡・規格・工業品質院(INMETRO; Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia)が採用している“Piston type cell”がある。内径を正確に測定したガラス管の片側に白金電極を固定し、もう片側に白金を表面に蒸着したピストンを配置している。ピストンの移動距離をSIトレーサブルに測定し、その時の溶液抵抗の変化からSIトレーサブルに電気伝導率を算出できる。このセルは同一の溶液に対してセルの解体・再構築が不要なため再現性が高く、また溶液の安定性の影響を最小限にできる。測定の拡張不確かさは15 mS m<sup>-1</sup>以上で0.05%、それ以下では1%から0.3%程度と報告されている。<sup>54)</sup>

またIUPAC technical reportでは“Four terminal DC cell”が紹介されている。溶液に電圧をかけると、前述の通り電気二重層が形成され、溶液抵抗測定の障害となる。しかし、本セルでは電圧印加を行う一組の電極のほかに、もう一組電位差測定を行う電極を配置した合計4電極式にすることで、電気二重層の影響を無視できるほか、直流電流での測定が可能であるとされている。

最近ではPTBとDFMが、低電気伝導率測定用の“Flow-type cell”の開発を報告している<sup>52), 55)</sup>。超純水レベルの電気伝導率測定では溶液抵抗が非常に高くなる。しかし、水溶液に高い電圧をかけた場合、水の電解反応が発生してしまうため、電気伝導率測定において鋭敏に観測可能な程度の電流値を得るためにはセル定数を小さくして溶液抵抗を小さく抑える必要がある。セル定数を小さくするためには電極面積を大きく、電極間距離を小さくする必要がある。そこでPTBとDFMは太い金属管の電極の内側に一回り小さい金属管の電極を配置し、その隙間に試料溶液を流す構造のセルを開発した。

表5 塩化カリウム溶液濃度と25℃で得られる電気伝導率 (JIS)

塩化カリウム溶液濃度 (mol kg <sup>-1</sup> )	電気伝導率 (S m <sup>-1</sup> )
1	10.8620
0.1	1.28246
0.01	0.140823
0.001	0.01465

NMIJ が採用している Jones-type cell のセル定数が 200 m<sup>-1</sup> であるのに比べ、PTB と DFM のセル定数はおよそ 1 m<sup>-1</sup> と非常に小さい。測定の変換不確かさは、PTB、DFM とともに 0.2 % から 0.3 % であった。<sup>56), 57)</sup>

#### 4.4 規格文書

本項では電気伝導率測定に関係する文書規格を概観することによって、電気伝導率測定をとりまく現状についてまとめる。電気伝導率測定に関しては、JIS K 0130 電気伝導率測定方法通則<sup>36)</sup>に詳細が記されており、JIS K 0102 工場排水試験方法<sup>17)</sup>に引用されている。JIS K 0102 工場排水試験方法における電気伝導率測定に関する記述は、対応する国際規格である ISO 7888:1985, Water quality—Determination of electrical conductivity を修正して用いている。

両規格ではセル定数を、塩化カリウム標準液を用いることで定期的に校正するよう指示している。標準液の原料として用いる塩化カリウムは JIS K 8121 塩化カリウム (試薬)<sup>58)</sup>に規定されている電気伝導率測定用のものである。塩化カリウム (特級) の純度は 99.5 % (質量分率) とされているが、これをめのう乳鉢で粉末状にしたものを 500℃で4時間乾燥したものが電気伝導率測定用であり、純度は 99.9 % 以上 (質量分率) とされている。この塩化カリウムを一定の質量モル濃度となるよう水に溶解したものの電気伝導率が両規格内で示されており、これを標準液としてセル定数を決定するよう定めている。参考として、25℃における各濃度の塩化カリウム標準液の電気伝導率の値を表5に示した。

電気伝導率は温度に依存するため、両規格では 25℃ ± 0.5℃で測定することが定められている。また、精度を特に必要としない場合は以下の温度換算式を用いることで 25℃での測定に換算した電気伝導率を得ることができる。

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa_{\theta}}{1 + \frac{\alpha}{100}(\theta - 25)}$$

ここで、 $\kappa_{25}$  は 25℃ における電気伝導率 (S m<sup>-1</sup>)、 $\kappa_{\theta}$  は測定温度  $\theta$  における電気伝導率 (S m<sup>-1</sup>)、 $\theta$  は温度 (℃)、 $\alpha$  は電気伝導率の温度係数 (%) である。温度係数は習

慣的に 2% の値がよく用いられている。ただし、溶液の電気伝導率が 0.001 S m<sup>-1</sup> 以下で純水に近い条件の場合は、水の解離によって生じる水素イオン、水酸化物イオンの電気伝導率への影響が大きくなるため、上記の式は適用できないことが注記されている。

JIS K 0130 電気伝導率測定方法通則<sup>36)</sup>には一般ユーザーが使用する電気伝導率計の種類について触れられている。交流 2 電極方式セルは最も簡単な構造であり、小型化可能、メンテナンスが容易などのメリットを有するが、適用可能な電気伝導率範囲が狭く、また前述の電気二重層の影響を大きく受ける。一方で交流 4 電極方式は前述の Four terminal DC cell と同様の測定原理を有しており、電気二重層の影響を受けず、適用範囲も広い。ただ、小型化が難しくオートサンプラーなどでの利用には適さない。セルの電極の材料には白金、白金黒、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、黒鉛などが使用され、試料によって侵されない電極の選択が求められる。白金黒電極を適用した場合、他の電極材料と比較して表面積が非常に大きくなるため電気二重層の影響が小さくなり、交流 2 電極方式でより高電気伝導率での測定が可能になる<sup>59)</sup>。電磁誘導による電流で溶液抵抗を測定する電磁誘導方式は、電極を使用しないため、電極が汚染されるような溶液中での測定が可能である。

JIS K 0552 超純水の電気伝導率試験方法<sup>60)</sup>は超純水の電気伝導率の試験方法を記述した規格である。超純水はおよそ 5.5 μS m<sup>-1</sup> (18.2 MΩ cm に相当) であり、規格内での測定範囲は 5 μS m<sup>-1</sup> から 1000 μS m<sup>-1</sup> が想定されている。超純水中は水の解離由来のわずかな水素イオンと水酸化物イオンしか存在しないと考えられるため、大気中の二酸化炭素が溶け込んで生成する炭酸イオンの増加による電気伝導率の上昇が無視できなくなる<sup>47)</sup>。JIS K 0102 工場排水試験方法および JIS K 0130 電気伝導率測定方法通則によると、25℃における二酸化炭素の大気飽和水の電気伝導率は 110 μS m<sup>-1</sup> であり、超純水の 20 倍もの値である。そのため、超純水の電気伝導率測定は、試料の採取および試験操作の過程で大気暴露を避けられるような装置の工夫が必要である。規格内では連続的に試料を導入しながら測定を行う連続測定法が推奨されている。

非水溶液の品質管理においても、腐食を促進するイオンの管理を目的に電気伝導率は測定されており、JIS K 2190 燃料用エタノールでは、電気伝導率 500 μS m<sup>-1</sup> 以下という基準が設けられている。

#### 4.5 各国の標準供給

本項では国際的な電気伝導率の標準供給状況について説明する。国際度量衡局 (BIPM; Bureau international des poids et mesures) が管理する国際基幹比較データベース (KCDB; key comparison database)<sup>29)</sup> の Appendix C には各国 NMI または指名計量標準機関 (DI; Designated Institute) の CMC がまとめられている。電気伝導率に関する CMC は、サービスされている標準物質の値付け能力に関するものと校正能力に関するものが記載されている。図 14 に、各国 NMI のうち NMIJ と電気伝導率計測において有力な NMI の電気伝導率測定に関する CMC 登録範囲と、独自調査した各分野での測定領域をまとめた。各国 NMI では、NMIJ の標準供給領域よりも低い領域電気伝導率への展開が現在進行中といえる。PTB と DFM は超純水レベルの低い電気伝導率の測定・校正に関する CMC を登録し、校正サービスを行っている。これらの調査結果から、NMIJ の標準供給の下限である  $0.1 \text{ S m}^{-1}$  よりもさらに低い領域にも SI トレーサブルな測定ニーズが存在することがうかがえる。これは、現在の NMIJ が供給している標準液 3 種においても、最も値の小さい  $0.1 \text{ S m}^{-1}$  の需要が最も高いことから裏付けられる。

次に各国 NMI の電気伝導率認証標準物質の値付けに関する CMC 登録範囲について、図 15 に示した。校正に関する CMC に比べて、低い値の開発が進んでいないのが現状である。標準液の組成は塩化カリウム水溶液もしくは塩酸が一般的である。前述したとおり、超純水レベルの電気伝導率標準液は大気中の二酸化炭素の溶解によって値が大きく変動してしまう。このため超純水レベルにおいては標準液として頒布可能なほどの長期安定性の確保に至っていない。これを解決するために、二酸化炭素を溶解しにくい有機溶媒と水の混合溶液で標準液を調製する試みが行われている。実際に INMETRO では  $0.001 \text{ S m}^{-1}$  の標準液として塩化カリウム水溶液と 1-プロパノールとの混合溶液が頒布されている<sup>61)</sup>。また NIST では過去に同様の趣旨で塩化カリウム水溶液と n-プロパノールの混合溶液が電気伝導率標準液として開発、頒布されていた<sup>62)</sup>。

#### 4.6 国際比較

本項では、電気伝導率の国際比較について説明することで最近の国際的な電気伝導率標準の動向を考察する。最近 10 年に CCQM と EURAMET で実施された国際比較で測定された値と有力 NMI の CMC 登録範囲との比較を図 16 に示した<sup>29)</sup>。

CCQM で実施される国際比較は、これまで  $0.005 \text{ S m}^{-1}$  から  $20 \text{ S m}^{-1}$  の範囲で行われてきた。最初の電気伝導率の国際比較は CCQM-K36 で、2005 年に実施された。これは複数回実施されており、最近では CCQM-K36.2016 が実施されている。CCQM-K36.2016 は PTB が幹事機関として NMIJ を含む 17 機関により実施され、測定対象は  $0.5 \text{ S m}^{-1}$  (塩化カリウム水溶液) 及び  $0.005 \text{ S m}^{-1}$  (塩酸) であった。 $0.5 \text{ S m}^{-1}$  では 17 機関中 16 機関の値が相対値 0.2 % 内で一致した。一方で  $0.005 \text{ S m}^{-1}$  では、7 機関において測定結果に有意な差が認められた。また  $0.005 \text{ S m}^{-1}$  塩酸では、一日当たり  $0.068 \mu\text{S m}^{-1}$  の安定した線形ドリフトが確認された。

CCQM-K92 の測定対象は  $20 \text{ S m}^{-1}$  (塩化カリウム水溶液) と  $0.05 \text{ S m}^{-1}$  (塩化カリウム水溶液)、幹事機関は SMU で、16 機関が参加した。 $20 \text{ S m}^{-1}$  に関しては IUPAC Technical Report にも典型的な電気伝導率の値が示されていない非常に高い値である。 $0.05 \text{ S m}^{-1}$  では、16 機関中 15 機関が相対値 0.2 % 内で一致する結果となった。 $20 \text{ S m}^{-1}$  では参加した 10 機関中 7 機関で相対値 0.1 % 内で一致した。

CCQM-K105 の測定対象は約  $5.3 \text{ S m}^{-1}$  の北大西洋の実海水であり、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  で測定した。幹事機関はイタリア計量研究所 (INRiM; Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica) であり、NMIJ を含む 13 機関が参加した。 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  の測定では 13 機関中 12 機関で相対値およそ 0.2 % の範囲で一致した。 $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  の測定では、13 機関中 11 機関で相対値 0.2 % 以内で一致した。

CCQM-P153 ではバイオエタノールと水の混合溶液の国際比較のパイロットスタディが実施されたが、調製溶液の均質性の部分で問題が生じたと報告されている。

近年、超純水レベルの低い電気伝導率の国際比較が PTB と DFM 主導で欧州国家計量標準機関協会 (EURAMET; European Association of National Metrology Institutes) により実施されている。2013 年に実施された EURAMET.QM-S7 では、PTB と DFM のほかにチェコ国標準研究所 (CMI; Czech Metrology Institute) とスウェーデン国立標準研究所 (SP; Technical Research Institute of Sweden SP, National Metrology Institute of Sweden) が参加しているが、測定に必要な恒温槽や大気を遮断した超純水供給装置などは PTB のものを使用し、他国は測定セルのみを準備するという特殊な形式で行っている。また、CMI と SP は市販の電気伝導率計を使用しており、独自の計測技術の比較は PTB と DFM 間のみとなっている。PTB と DFM は、0.5 % 以下の拡張不確かさで、SI トレーサブルに  $5.5 \mu\text{S m}^{-1}$  付近の値



の測定に成功したと報告している。測定結果にわずかな有意なずれが存在したが、DFMの測定セルで生じた微量の液漏れが原因と結論付けている。2019年にEURAMET.QM-S12で同程度の電気伝導率での国際比較が企画されているが、2020年2月時点で比較測定が進行中である。

#### 4.7 電気伝導率の今後

本項では電気伝導率の標準開発における今後の展開について紹介する。主に以下の5つのテーマが挙げられる。

(1) 超純水の電気伝導率測定：120年前には既に報告されている<sup>63)</sup>テーマではあるが、測定の技術的難度が高く、検討要素が残されている。現在PTBとDFMは、低電気伝導率測定用の、セル定数が非常に小さくフロー系で測定可能なセルを開発することで、超純水純水の電気伝導率の理論値と同等の値の測定に関するCMCを登録するに至っている。今後さらに各国NMIによる技術開発と国際比較により、測定の妥当性の確認が必要とされるだろう。

(2) 非水溶液の電気伝導率測定：電気伝導率は主に水の品質管理目的で利用されるが、それ以外の溶液の特性評価にも利用される。その一つが燃料用エタノールであり、JIS規格にも採用されている<sup>64)</sup>。ブラジルではバイオエタノール産業が特に盛んで、エタノールの電気伝導率測定ニーズが非常に高く、INMETROはNMIで唯一エタノールの電気伝導率計測に関するCMCを登録している<sup>29)</sup>。CCQM-P153でエタノールの電気伝導率の国際比較のパイロットスタディも行われている。また、CCQM-P83ではグリセリンと水の混合溶液の電気伝導率の比較が実施された。これは後述する低電気伝導率標準液の候補物質として測定されたと考えられる。

(3) 海水の電気伝導率測定：海洋観測において塩濃度勾配は海流の駆動力のひとつと考えられているため非常に重要な指標である<sup>65)</sup>。海水の塩濃度は電気伝導率から算出することが国際的に合意されている<sup>37)</sup>。海洋計測では長期的かつ様々な場所での測定が必要であるため、普遍的な標準液のニーズは非常に高い。CCQM-K105(約 $5.3 \text{ S m}^{-1}$ の北大西洋の実海水の電気伝導率測定に関する国際比較)が実施された事からも、SIトレーサブルな計測の必要性が高まっていることがわかる。

(4) 低電気伝導率標準液の開発：先に述べたように、 $0.0001 \text{ S m}^{-1}$ 付近より低い電気伝導率の水溶液は大気中の二酸化炭素の影響が無視できなくなるため、安定な標準液の開発は非常に困難である<sup>47)</sup>。開発のアプローチとしては水と有機溶媒との混合溶液による調製方法の開発

や、保存方法の最適化等が考えられる。有機溶媒と水の混合溶液は、有機溶媒の化学的安定性が開発の課題となっている。

(5) 複素インピーダンス解析の高度化：先に述べたように、溶液抵抗の測定は交流電圧の印加による複素インピーダンス解析によって行われている<sup>50),51)</sup>。この解析方法についてはまだ検討段階であり、これについて検討した論文が近年も発表されている<sup>66)</sup>。インピーダンスの解析は溶液組成だけでなく、測定セルやそのほかの設備にも依存するため、解析方法の検討のみならず、インピーダンスの検討のしやすい測定設備の構築も重要である。

## 5. 溶存酸素

### 5.1 溶存酸素概要

はじめに、溶存酸素(DO; Dissolved Oxygen)の基礎的内容について記述する。溶存酸素とは水などの溶液中に溶解している酸素のことである。溶存酸素濃度の単位は溶液の単位体積あたりの酸素の質量で表され、一般に $\text{mg L}^{-1}$ が用いられる。溶存酸素濃度は温度、気圧、湿度や他の溶質などに影響される<sup>67)</sup>。

溶存酸素は水中生物の呼吸に必要な不可欠であり、その生育に大きく関与する。そのため河川や海洋などの環境水調査の指標として用いられるほか、農業や養殖においての水質管理目的でも測定される。近年では細胞培養においても溶存酸素の管理が有効であるとの報告がある<sup>68)</sup>。また、水質の指標として、生物化学的酸素要求量(BOD; Biochemical oxygen demand)がある。これは、微生物が有機物の代謝にともない消費する溶存酸素の量であり、水中の有機物の量の指標として利用されている。また水中の酸素は金属の腐食を支配する一因でもあり、ボイラ水などでは腐食管理を目的に溶存酸素の管理が行われている<sup>28)</sup>。

溶存酸素濃度を測定する方法の一つとして、隔膜電極法を採用した溶存酸素計(DO計)が市販されている。しかし、隔膜電極法では溶液の溶存酸素濃度を絶対的に測定することは困難であり、溶存酸素濃度が既知の溶液を用いて校正する必要がある。現在、明確なSIトレーサビリティを有する溶存酸素濃度標準液は日本国内では確立・供給されていない。

## 5.2 測定方法

### 5.2.1 隔膜電極法<sup>69)</sup>

隔膜電極法による溶存酸素濃度測定の基礎的内容について説明する<sup>9)</sup>。図17に原理図を示す。隔膜電極法は

白金を作用電極とし、銀-塩化銀参照電極を対極とした2電極方式で、作用電極に $-0.6\text{ V}$ 程度の電圧を印加して作用電極で酸素を水に電解還元する。その電流値が溶存酸素濃度に比例するため、溶存酸素濃度を測定することができる。電極表面はテフロンのようなガス透過膜でタイトに覆われており、膜の内側の極めて薄い液膜の中だけで電解還元が進行する。このため被検液による電極の汚れや酸化還元種による妨害を防ぐことができる。

計測にともない、電極表面では酸素が電解還元によって消費されていくため、被検液からガス透過膜への酸素の流入が起こり、ガス透過膜表面では溶存酸素濃度が低下する。このとき、ガス透過膜の酸素透過速度よりも溶液中の酸素の移動速度が遅い場合、図18のようにガス透過膜表面で局所的に溶存酸素濃度が低下する<sup>48)</sup>。この局所的な濃度低下は測定時間に依存して変動するため、これを避ける必要がある。そのため、被検液の攪拌もしくは流水中での測定が必要である。これにより、酸素の膜透過が律速となる定常電流を得ることができる<sup>9)</sup>。そのほかの誤差要因として、電流値はガス透過膜の酸素透過率に比例するので、膜の汚染や膜表面への気泡の付着は測定結果に大きく影響を及ぼす。また、ガス透過膜の酸素透過率は温度にも依存するため注意が必要である<sup>67)</sup>。

溶存酸素濃度がゼロとされる溶液を測定した場合も残余電流と呼ばれる微量の電流が観測される。このため、精密な測定を行う場合は校正を酸素飽和溶液だけでなく、溶存酸素濃度がゼロの溶液を含めた二点校正を行う必要がある。

隔膜電極法には隔膜ポーラログラフ法と隔膜ガルバニックセル法の2種類がある<sup>69)</sup>。前述した白金を作用電極とし、銀-塩化銀参照電極を対極とした2電極方式で、外部から電圧を印加するものが隔膜ポーラログラフ法である。隔膜ガルバニックセル法では、作用電極に白金や金、銀を用い、対極に鉛やアルミニウムを用いた2電極方式である。この場合は、外部電圧を加えずに各電極の電解反応の酸化還元電位の差で生じる電圧によって酸素の電界還元を行う。これらは、電圧の印加方法以外の基本原理は同じであるため、以降特別に区別を設けない。

### 5.2.2 その他の溶存酸素測定法

その他の測定法として滴定法と光学式センサ法が存在するが、ここでは概略を述べるにとどめる<sup>17)</sup>。滴定法はWinkler法とも呼ばれ、時間と高い実験技術を要するが、容量分析用標準物質のような素酸カリウムにトレーサブルな溶存酸素濃度を得ることが可能である。光学式センサ

法は隔膜電極法に比べメンテナンスが容易で長寿命かつ溶液攪拌も不必要と長所が多い。一方で、励起光が溶存酸素に吸収される程度を測定する原理ゆえに、溶存酸素濃度が高いほど精度が低下する特徴をもつ。

### 5.2.3 微生物電極による生物化学的酸素要求量 (BOD) 計測器<sup>70)</sup>

隔膜電極法を応用したBOD計測器について説明する。BODは水中の微生物が有機物の代謝に伴って消費する溶存酸素の量であり、水中の有機物の量を示す指標として水質評価に利用される。その測定方法はJIS K 0102工場排水試験方法に詳細が記述されている。これによると、BODは希釈した被検液に接種液(土壌抽出液などの微生物を含む溶液)を加えたものの溶存酸素濃度を、処理の15分後と、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温槽の中で5日間放置した後に測定し、その差から算出すると定められている。このときの溶存酸素濃度の測定は滴定法が指定されている。この方法は膨大な時間を要し、また再現性を高めるには高い実験技術が必要である。また工場排水などの試験においては、結果が求まる時には排水は既に速くに流れた後となってしまふ。そこで迅速かつ簡便で再現性の高いBOD測定法として微生物電極による測定法が開発された<sup>67)</sup>。

図19に微生物電極の原理図を示した。隔膜電極法の溶存酸素計の表面にさらに微生物を固定化した多孔性膜を配置することで、溶液中に有機物が多く含まれていた場合、微生物による呼吸によって酸素が還元され水になるため、溶存酸素濃度が低下する。この溶存酸素濃度の低下から、BODの値を算出する。微生物電極法で求め

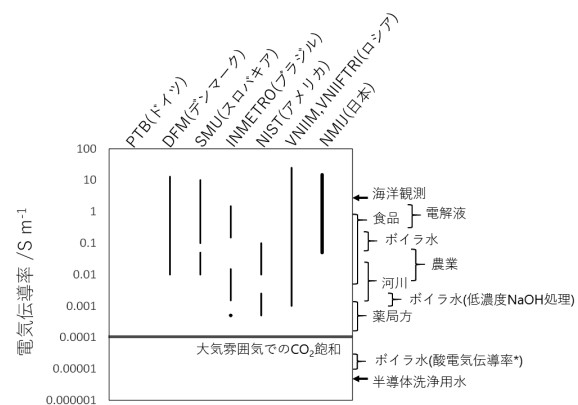


図15 有力なNMIの電気伝導率認証標準物質の値付けに関するCMC登録範囲と各分野での測定領域

\*酸電気伝導率とは、強酸性陽イオン交換樹脂層通過後の電気伝導率を指す。

る BOD は JIS K 0102 で規定されているものとは別のものであるが、JIS K 0102 で規定されているものと相関性が高く短時間で水質をモニターできる方法として、JIS K 3602 微生物電極による生物化学的酸素要求量 (BODs) 計測器<sup>70)</sup>として規格化されている。

### 5.3 規格文書

#### 5.3.1 隔膜電極法

本項では隔膜電極法による溶存酸素計に関する文書規格を概観することによって、溶存酸素計系をとりまく現状についてまとめる。

隔膜電極法については JIS K 0102 工場排水試験方法<sup>17)</sup> および JIS K 0803 溶存酸素自動計測器<sup>69)</sup>に詳細が記されている。まず二点校正で使用するゼロ校正液とスパン校正液の調製方法が述べられている。ゼロ校正液は JIS K 8061 の無水亜硫酸ナトリウム 25 g を水に溶解し 500 mL に調製したもので、これを溶存酸素濃度ゼロであるとしている。スパン校正液は、25 °C ± 0.5 °C に調節した水に一定時間空気を 1 分あたり約 1 L 通気して溶存酸素を飽和させたものである。塩類濃度の高い試料を測定する場合は、スパン校正液に試料溶液の物質濃度に合わせた JIS K 8150 塩化ナトリウムを添加するよう指示がある。JIS K 0102 工場排水試験方法では特に、通気させる空気を 250 g L<sup>-1</sup> の水酸化カリウム溶液 (JIS K 8574 で規定) で洗浄することが定められている。

飽和溶存酸素濃度は温度や気圧、塩濃度によって変化するため、JIS K 0102 工場排水試験方法の附属書 1 に各条件での飽和溶存酸素濃度一覧が記載されている。ここで、JIS K 0102:2013 と JIS K 0102 では用いた溶存酸素濃

度の計算式が異なり、両者の間には最大で 3 % の誤差が生じる場合があることが注記されている。

隔膜電極法での溶存酸素計測は高精度な測定よりも簡便で連続測定が可能であることを活かした利用が多い。溶存酸素の高精度測定は現在でも難しく、特定の処理を施した水の溶存酸素濃度を一定の値と定めることである程度の再現性を得ているが、その引用元も複数存在しているのが現状である<sup>17), 71), 72)</sup>。溶存酸素濃度は海洋観測分野で重要なパラメータであり、長期的な観測やより高度な研究という観点から、国際標準にトレーサブルな標準液は必要だろう。

#### 5.3.2 微生物電極 BOD 自動計測器

BOD 計測についても JIS K 0102 工場排水試験方法と JIS K 0803 微生物電極 BOD 自動計測器に詳細がある。両者における BOD は厳密には異なるものとされるため、前者を BOD、後者を BODs として区別して表記してい

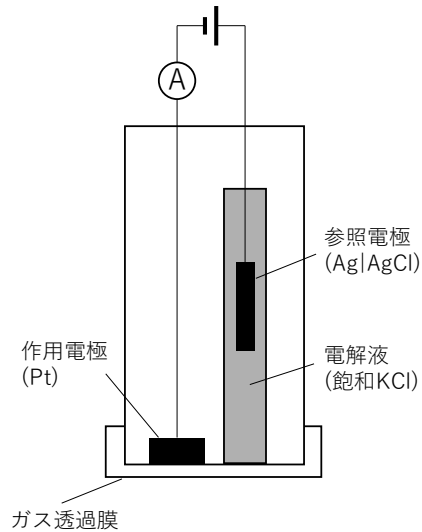


図 17 隔膜電極法溶存酸素計の原理図

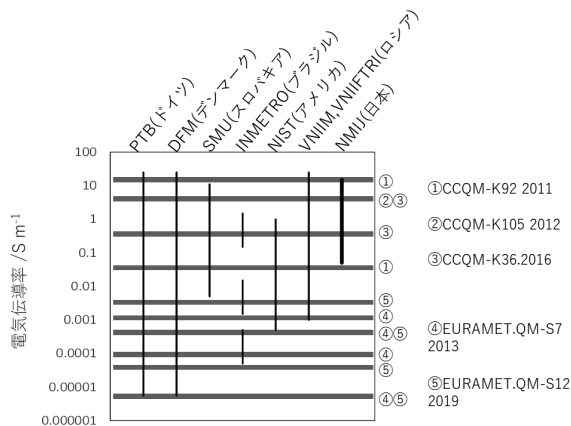


図 16 最近 10 年に CCQM と EURAMET で実施された国際比較で測定された電気伝導率値と有力 NMI の電気伝導率計測に関する CMC 登録範囲

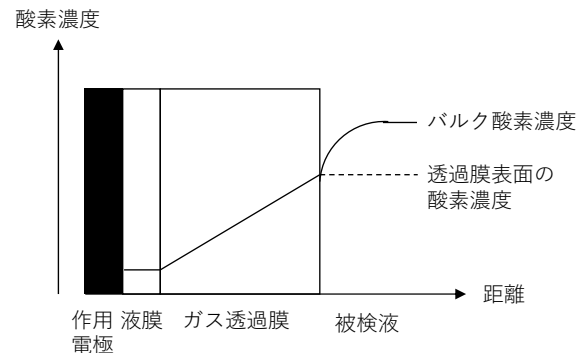


図 18 ガス透過膜表面の酸素濃度低下

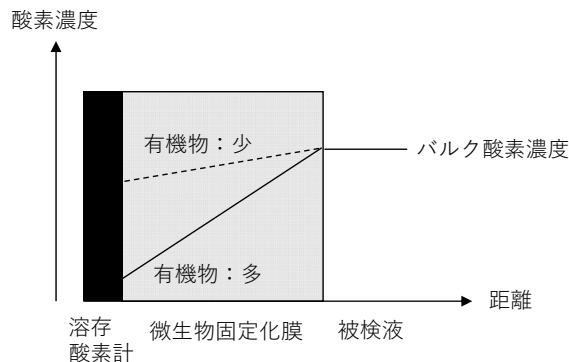


図 19 微生物電極による BOD 測定器原理図

る。

BOD 測定では処理した水を 15 分後と 20 °C の恒温槽内で 5 日間放置した後とで測定して比較する。一方、BODs 測定では水に JIS K 8824 のグルコースと JIS K 9047 の L-グルタミン酸を添加した溶液を別途用意し、この溶液の BOD が  $220 \text{ mg L}^{-1} \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$  であることを確認し、これを校正原液としている。この校正原液を適宜希釈したものを用いて微生物電極の校正を行う。

また BOD の測定で用いる、微生物が含まれた溶液である接種液は下水の上澄み液、河川水、土壌抽出液など幅広く指定されている。排水の放出場所に合わせた微生物の選択に意義があるためと考えられる。他方、BODs の測定ではトリコスポロンクタネウム IFO-10466 の固定化膜を用いると定められている。

#### 5.4 標準供給

本項では、現在供給されている溶存酸素に関する標準物質と、校正・測定能力 (CMC) について記述する。前述の通り CMC は BIPM KCDB Appendix C<sup>29)</sup> に登録された NMI および DI の校正・測定能力である。

溶存酸素濃度標準液の供給状況を調べるために、2 つの標準物質データベースを利用した。標準物質総合情報システム (RMInfo; Reference Materials Total Information Service in Japan)<sup>73)</sup> と、ドイツの化学関連量の DI であるドイツ連邦材料研究試験局 (BAM; Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) が中央事務局をしている国際標準物質データベース (COMAR; COde d'Indexation des Matériaux de Référence, International database for certified reference materials) である<sup>74)</sup>。両データベースにおいて 2020 年 1 月現在、溶存酸素濃度に関する標準物質は登録されていなかった。

市販の標準物質についても独自調査を行った結果、独

自に値付けした溶存酸素濃度の標準物質をメルク株式会社<sup>75)</sup>が販売しているのを確認できた。そのほかではメトラー・トレドなどでゼロ酸素タブレットが販売されている<sup>76)</sup>。これはおそらく亜硫酸ナトリウムから成り、これを加えた水を酸素濃度ゼロとして校正できるという商品であった。これらより、JIS に記載された校正液を用いての測定が隔膜式溶存酸素計のデファクトスタンダードとなっていると思われる。

KCDB Appendix C の CMC 中に「oxygen」に関わる項目は 151 件存在する (2020 年 1 月時点)。ほとんどが気体状態の酸素の標準物質、もしくは酸素の三重点の温度標準であるが、1 件だけオランダ計量研究所 (VSL; Van Swinden Laboratory) の血液中の酸素濃度の標準物質の CMC が登録されている。血液中の酸素、二酸化炭素濃度を測定する血液ガス測定装置でも隔膜電極法の溶存酸素計が広く採用されている。ガス透過膜は汚染により酸素透過能が変化するため、血液で測定する場合は血液の校正用標準物質があることが望ましい。国内では、検査医学標準物質機構<sup>21)</sup>により血液ガス常用参照標準物質 (JCCRM621) が供給されている。トレーサビリティは JCSS 認定事業者が質量比混合法で調製した基準標準ガスによる標準トノメトリーを用いて確保している。

#### 5.5 溶存酸素計測の今後と課題

現在、隔膜電極法による溶存酸素計のデファクトスタンダードは各測定条件における飽和溶存酸素濃度の文献値によってトレーサビリティが確保されているに過ぎない。またその文献値も近年更新されており、より正確な値の需要があるものと思われる。そのため、SI トレーサビリティを有する標準開発の必要性および需要は高いと考えられる。海洋観測の分野では、継続的な海水の溶存酸素濃度の低下が環境の大幅な変化の示唆であるとして注目されている<sup>77)</sup>。海水の溶存酸素濃度に関する長期的な観測や、より高度な研究という観点からも国際標準にトレーサブルな標準液は必要と思われる。

#### 6. まとめ

各電気化学センサおよびその測定対象についての現状と標準供給について調査した。それぞれ、広い分野で活用されており、標準が未開発の領域が存在している。中でも電気伝導率標準は、国際比較が活発に実施され、国内でも日本薬局方の改正があり、SI トレーサブルな測定のニーズが高まってきている。現在 NMIJ が頒布している  $10 \text{ S m}^{-1}$  から  $0.1 \text{ S m}^{-1}$  の標準液よりもさらに低い

電気伝導率の測定ニーズは特に大きく、NMIJの電気伝導率標準供給範囲の拡大が期待される。

低電気伝導率の標準開発の課題として、「低電気伝導率測定セルの開発」、「低電気伝導率標準液の開発」、「二酸化炭素の影響を排除する設備の開発」が挙げられる。特にセル定数が  $10 \text{ m}^{-1}$  未満の低電気伝導率測定用セルを開発し、現在のNMIJの測定・校正に関するCMCより2桁以上低い電気伝導率の測定技術を開発することは最優先課題である。またその技術をもとに、「低電気伝導率標準液の開発」と「二酸化炭素の排除による超純水の電気伝導率測定」に取り組む。

これらの技術は、従来の技術を超えて、液体の低電気伝導（＝高抵抗）インピーダンス計測という挑戦的な先端技術の開発・習得、二酸化炭素濃度など環境要因の精密計測とそれに対応した標準液の取り扱い、さらには校正事業者のみならずクリーンルームなどでの現場ニーズの把握しながらの測定装置・標準液開発など多くの分野を跨いだ研究が必要である。NMIJあるいは産総研の総合力を生かして研究開発に取り組むことが肝要である。

## 補遺

本報告中に登場する略称の一覧を以下に示す。

補遺表 1 略称一覧

略称	説明
AIST	産業技術総合研究所; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
APMP	アジア太平洋計量計画; Asia-Pacific Metrology Programme
BAM	ドイツ連邦材料研究試験局; Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BIPM	国際度量衡局; Bureau international des poids et mesures
BOD	生物化学的酸素要求量; Biochemical oxygen demand
CCQM	物質質量諮問委員会; Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology
CERI	化学物質評価研究機構; Chemicals Evaluation and Research Institute
CIPM	国際度量衡委員会; Comité International des Poids et Mesures
CMC	校正・測定能力; Calibration and Measurement Capabilities
CMI	チェコ国標準研究所; Czech Metrology Institute
CPE	定相素子; Constant Phase Element
CRM	認証標準物質; Certified Reference Material

略称	説明
DFM	デンマーク国立標準研究所; Denmarks Nationale Metrologiinstitut
DI	指名計量標準機関; Designated Institute
DO	溶存酸素; Dissolved Oxygen
EAWG	CCQM Working Group on Electrochemical Analysis
EURAMET	欧州国家計量標準機関協会; European Association of National Metrology Institutes
ICP	高周波誘導結合プラズマ; Inductively Coupled plasma
IFCC	国際臨床化学連合; International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
INMMETRO	ブラジル国家度量衡・規格・工業品質院; Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INRiM	イタリア計量研究所; Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica
ISE	イオン選択性電極; Ion-Selective Electrode
ISFET	イオン感応性電界効果トランジスタ; Ion-Selective Field-Effect Transistor
ISO	国際標準化機構; International Organization for Standardization
IUPAC	国際純正・応用化学連合; International Union of Pure and Applied Chemistry
JCCS	計量法トレーサビリティ制度JCSS; Japan Calibration Service System
JIS	日本産業規格; Japanese Industrial Standard
KCDB	国際基幹比較データベース; key comparison database
NIST	米国家標準技術研究所; National Institute of Standards and Technology
NMI	国家計量機関; National Metrology Institute
NMIJ	計量標準総合センター; National Metrology Institute of Japan
PTB	ドイツ国立理工学研究所; Physikalisch-Technische Bundesanstalt
ReCCS	検査医学標準物質機構; Reference Material Institute for Clinical Chemistry Standards
RMinfo	標準物質総合情報システム; Reference Materials Total Information Service in Japan
SI	国際単位系; International System of Units
SMU	スロバキア国立標準研究所; Slovak Institute of Metrology
SP	スウェーデン国立標準研究所; Technical Research Institute of Sweden SP, National Metrology Institute of Sweden
VSL	オランダ計量研究所; Van Swinden Laboratory

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導を頂きました大畑無機標準研究グループ長、朝海主任研究員、鈴木主任研究員に厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 堀場製作所 HP (<https://www.horiba.com/jp/>)
- 2) JCSS 市販 pH 標準液の種類及び規格 ([https://www.cerij.or.jp/service/08\\_reference\\_material/registrar\\_reference\\_material\\_03.html](https://www.cerij.or.jp/service/08_reference_material/registrar_reference_material_03.html))
- 3) I. Maksimov, M. Ohata, A. Hioki, K. Chiba, "PH TRCEABILITY SYSTEM IN JAPAN", The Systems for Treatment of Information, 79, 69-71 (2009)
- 4) N. L. Bris, D. Birot, "Automated pH-ISFET measurements under hydrostatic pressure for marine monitoring application", *Analytica Chimica Acta*, 356, 205-215 (1997)
- 5) G. M. Marion, F. J. Millero, M. F. Camões, P. Spitzer, R. Feistel, C.-T. A. Chen, "pH of seawater", *Marine Chemistry*, 126, 89096 (2011)
- 6) R. P. BUCK, S. RONDININI, A. K. COVINGTON, F. G. K. BAUCKE, C. M. A. BRETT, M. F. CAMÕES, M. J. T. MILTON, T. MUSSINI, R. NAUMANN, K. W. PRATT, P. SPITZER, AND G. S. WILSON, "MEASUREMENT OF pH. DEFINITION, STANDARDS, AND PROCEDURES", *Pure Appl. Chem.*, Vol.74, No.11, pp.2169-2200, 2002.
- 7) 日置昭治, "電気化学における電位計測手法の基礎と新展開", *Electrochemistry*, Vol.78, No.8, 2020.
- 8) R. G. Bates and E. A. Guggenheim. "REPORT ON THE STANDARDIZATION OF pH AND RELATED TERMINOLOGY", *Pure Appl. Chem.* Vol.1, No.163 (1960).
- 9) 木原莊林, 加納健司, "分析化学実技シリーズ機器分析編 12 電気化学分析" (共立出版, 2012)
- 10) 坂田利弥, "診断医療に向けた半導体バイオセンサの可能性", *The TRC News*, 201706-01 (2017).
- 11) 下島公紀, "ISFET-pH 電極を用いた海洋の現場計測用 pH センサの開発", *Readout*, No.30, (2005).
- 12) "JAMSTEC, 紀本電子工業のチームが開発した pH センサ「HpHS」が国際コンペ「Wendy Schmidt Ocean Health XPRIZE」で 3 位獲得", JAMSTEC, 2015 年 7 月 30 日 ([http://www.jamstec.go.jp/j/about/press\\_release/20150730\\_2/](http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20150730_2/))
- 13) ISO 18191:2015 Water quality — Determination of pH<sub>t</sub> in sea water — Method using the indicator dye m-cresol purple
- 14) A. G. Dickson, C. Goyet, "DOE(1994) Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2", ORNL/CDIAC-74 (1994)
- 15) A.G. Dickson, M.F. Camões, P. Spitzer, P. Fiescaro, D. Stoica, R. Pawlowicz and R. Feistel, "Metrological challenges for measurements of key climatological observables. Part 3: Seawater pH", *Metrologia*, 53, R26-R39 (2016)
- 16) JIS Z 8802 : 2011 pH 測定方法, 日本工業標準調査会 (2011).
- 17) JIS K 0102 : 2016 工場排水試験法, 日本工業標準調査会 (2016).
- 18) ISO 10523:2008 Water quality — Determination of pH
- 19) Japan Calibration Service System(JCSS) (<https://www.nite.go.jp/iajapan/jcss/outline/index.html>)
- 20) 化学物質評価研究機構 (CERI; Chemicals Evaluation and Research Institute, Japa) (<https://www.cerij.or.jp/>)
- 21) 検査医学標準物質機構 (ReCCS; Reference Material Institute for Clinical Chemistry Standards) (<http://www.reccs.or.jp/>)
- 22) International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (IFCC) (<https://www.ifcc.org/>)
- 23) G. M. Marion, F. J. Millero, and R. Feistel, "Precipitation of solid phase calcium carbonates and their effect on application of seawater  $S_A$ - $T$ - $P$  models", *Ocean Sci.*, 5, 285-291, (2009).
- 24) 垣内隆, 山本雅博, "イオン液体塩橋を用いる pH 測定—現状と展望", *BUNSEKI KAGAKU*, Vol.65, No.4, pp.181-191, (2016).
- 25) 芝田学, "イオン液体塩橋を用いた pH の正確な決定", *Readout*, No.40, (2013).
- 26) JIS K 0101 : 1998, 工業用水試験方法, 日本工業標準調査会 (1997)
- 27) JIS K 0122 : 1997 イオン電極測定方法通則, 日本工業標準調査会 (1997).
- 28) JIS B 8224 : 2016 ボイラの給水及びボイラ水—試験方法, 日本工業標準調査会 (2016)
- 29) Breau International des Poids et Mesures(BIPM): Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) (<https://www.bipm.org/kcdb/>)

- 30) Frank Bastkowski, Petra Spitzer, Ralf Eberhardt, Beatrix Adel, Samuel Wunderli, Daniel Berdat, Hanspeter Andres, Olivier Brunschwig, Michal Máriássy, Roger Fehér, Caspar Demuth, Fabiano Barbieri Gonzaga, Paulo Paschoal Borges, Wiler Batista da Silva Junior, Alena Vospělová, Martina Vičarová, Sirinapha Srithongtim, "Pitzer ion activities in mixed electrolytes for calibration of ion-selective electrodes used in clinical chemistry", *Accred Qual Assur*, 18, 469-479, (2013).
- 31) Hadi Khani, Mohammad Kazem Rofouei, Pezhman Arab, Vinod Kumar Gupta, Zahra Vafaei, "Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a superselectivity sensor: Application to potentiometric monitoring of mercury ion (II)", *Journal of Hazardous Materials*, 183, 402-409, (2010).
- 32) Vinod Kumar Gupta, B. Sethi, R.A. Sharma, Shilpi Agarwal, Arvind Bharti, "Mercury selective potentiometric sensor based on low rim functionalized thiacalix [4]-arene as a cationic receptor", *Journal of Molecular Liquids*, 177, 114-118, (2013).
- 33) J. Hu, A. Stein, P. Bühlmann, "Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes", *Trends in Analytical Chemistry*, 76, 102-114 (2016)
- 34) F. Durbiano and E. Orrù, T. Asakai, J. Avnskjold, F. Barbieri Gonzaga, J. Dumańska, I. C. S. Fraga, V. Gavrilkin, P. T. Jakobsen, H. D. Jensen, E. Kardash, D. Király, W. Kozłowski, L. A. Konopelko, J. C. Lopes, J. Luevano Sanchez, B. Magnusson, I. Maksimov, Z. Nagyné Szilágyi, S. Olga, Y. Ovchinnikov, L. Prokopenko, R. Pyykkö, A. Rodríguez Lopez, S. Seitz, W. B. Silva Junior, A. M. Smirnov, P. Spitzer, O. Stennik, V. I. Suvorov, T. Suzuki, L. Vyskočil, T. Zacher, A. Zalatarevich, "Report of key comparison CCQM—K105, Electrolytic conductivity at  $5.3 \text{ Sm}^{-1}$ ", (2014).
- 35) R. A. Robinson, R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, Second Revised Edition (Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2002, originally Butterworths & Co. Ltd., London, 1959).
- 36) JIS K 0130 : 2008 電気伝導率測定方法通則, 日本工業標準調査会 (2008).
- 37) 第十七改正日本薬局方第二追補 (<https://www.pmda.go.jp/rs-std-jp/standards-development/jp/0013.html>)
- 38) R Feistel, R Wielgosz, S A Bell, M F Camões, J R Cooper, P Dexter, A G Dickson, P Fiscaro, A H Harvey, M Heinonen, O Hellmuth, H-J Kretzschmar, J W Lovell-Smith, T J McDougall, R Pawłowicz, P Ridout, S Seitz, P Spitzer, D Stoica, and H Wolf, "Metrological challenges for measurements of key climatological observables: Oceanic salinity and pH, and atmospheric humidity. Part 1: Overview", *Metrologia*, 53, R1-R11, (2016).
- 39) 農林水産省 "農業 (水稲) 用水基準" (1970) ([https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen\\_type/h\\_sehi\\_kizyun/kyo01.html](https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/kyo01.html))
- 40) 農林水産省 "土づくり推進指導資料" (2002) ([https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen\\_type/h\\_sehi\\_kizyun/kyo01.html](https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/kyo01.html))
- 41) 寺本光伸, 水の電気伝導度を測る意義, (<http://www.jseg.or.jp/chushikoku/Q&A/3-04.pdf>)
- 42) 林一樹, "半導体工業における純水の役割とその廃液処理技術", *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 12 (2005) 559-564.
- 43) Karel Kadlec, "Měření elektrolytické vodivosti kapalín", *LISTY CUKROVARNICKÉ a ŘEPAŘSKÉ*, 134 (2018) 220-223.
- 44) JISK8223 : 2015 ボイラの給水及びボイラ水の水質, 日本工業標準調査会 (2015).
- 45) "NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013", ([https://www.nedo.go.jp/library/battery\\_rm.html](https://www.nedo.go.jp/library/battery_rm.html))
- 46) 第十七改正日本薬局方 (<https://www.pmda.go.jp/rs-std-jp/standards-development/jp/0013.html>)
- 47) IUPAC Analytical Chemistry Division Commission on Electroanalytical Chemistry: Molality-based Primary Standards of Electrolytic Conductivity (IUPAC Technical Report), *Pure. Appl. Chem.*, 73 (2001) 1783-1793.
- 48) 大塚利行, 加納健司, 桑畑進, "ベーシック電気化学", (化学同人, 2000).
- 49) L. A. GEDDES, "Historical Evolution of Circuit Models for the Electrode-Electrolyte Interface", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol.25, pp. 1-14, (1997).
- 50) 城間純, "電気化学インピーダンス", (化学同人, 2019).
- 51) S. Seitz, A. Manzin, H.D. Jensen, P.T. Jakobsen, P. Spitzer, "Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub  $\text{mS m}^{-1}$  region and review of models of electrolytic conductivity cells", *Electrochim. Acta*, 55, 6323-6331, (2010).
- 52) Carsten Thirstrup, Alan Snedden, and Hans D.

- Jensen, "Bridging the Gap Between Ultrapure Water and Reference Materials in Electrolytic Conductivity Measurements", IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, Vol. 66, No. 10, (2017).
- 53) T. B. Hoover, "The Frequency Extrapolation of Conductance Data for Aqueous Salt Solutions", The Journal of Physical Chemistry, Vol.73, No.13, 1970
- 54) F. Brinkmann, N. E. Dam, E. Deák, F. Durbiano, E. Ferrara, J. Fükö, H. D. Jensen, M. Máriássy, R. H. Schreiner, P. Spitzer, U. Sudmeier, M. Surdu, L. Vyskočil, "Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity", Accred. Qual. Assur. 8 (2003) 346-353.
- 55) Steffen Seitz, "EURAMET.QM-S7, Electrolytic conductivity at pure water level", (2014).
- 56) S. Seitz, P. Spitzer, "SI TRACEABLE PRIMARY CALIBRATION OF IN-LINE CONDUCTIVITY SENSORS", ULTRAPURE WATER, January/February 25-31 (2014)
- 57) H. D. Jensen, C. Thirstrup, "Direct Traceability for Ultra-Pure Water Conductivity", NCSLI Measure, Vol.9, No.1, 68-72 (2014)
- 58) JIS K 8121 : 2007 塩化カリウム (試薬), 日本工業標準調査会 (2007).
- 59) Radiometer analytical SAS: Conductivity Theory and Practice (2004).
- 60) JIS K 0552 : 1994 超純水の電気伝導率試験方法, 日本工業標準調査会 (1994)
- 61) Isabel Cristina Serta Fraga, Jéssica Correa Lopes, Lidiane Rodrigues Cordeiro, Leonardo Firmino da Silva, Paulo Paschoal Borges, "Evaluation of the Stability of Solutions of Low Electrolytic Conductivity by Primary Measurements", J Solution Chem, 44 (2015) 1920-1936.
- 62) Yung Chi Wu and Paula A. Berezansky, "Low Electrolytic Conductivity Standards", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol.100, (1995) 5.
- 63) 木原壯林, "電気化学者は見た! - 測定法の歴史 - (後篇)", Review of Polarography, Vol.60, No.2 (2014)
- 64) JIS K 2190: 2011 燃料用エタノール, 日本工業標準調査会 (2011)
- 65) PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) ホームページ (<https://www.ptb.de/cms/en.html>)
- 66) Carsten Thirstrup, Alan Snedden and Lisa Carol Deleebeeck, "Addressing the challenges of traceable electrolytic conductivity measurements in water", Meas. Sci. Technol., 28 (2017) 124001.
- 67) 日本電気計測器工業会 (JEIMIMA; Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association) "5-2-2 溶存酸素計", (<https://www.jemima.or.jp/tech/5-02-02.html>)
- 68) 黒沢尋, "培養細胞への酸素供給", 生物工学, 第91巻, (2013).
- 69) JIS K 0803 : 1995 溶存酸素自動計測器, 日本工業標準調査会 (1995).
- 70) JIS K 3602 : 2006 微生物電極による生物化学的酸素消費量 (BODs) 計測器, 日本工業標準調査会 (2006).
- 71) G. A. Truesdale, A. L. Doening, G. F. Lowde, "The solubility of oxygen in pure water and sea-water", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 5, 2 (1955), 53-62.
- 72) Bruce B. Benson, Daniel Krause Jr., "The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere", LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY, 29, 3, (1984) 620-632.
- 73) 標準物質総合情報システム (RMInfo; Reference Materials Total Information Services of Japan) (<https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/rminfo/RMInfo/index.html>)
- 74) COMAR (<https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/comar.html>)
- 75) Merck (ドイツ): Dissolved Oxygen ([https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pe3077?lang=ja&region=JP&cm\\_sp=Insite-\\_-prodRecCold\\_xviews\\_-prodRecCold5-4](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pe3077?lang=ja&region=JP&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews_-prodRecCold5-4))
- 76) METTLER TOLEDO (アメリカ): DO zero oxygen tablets ([https://www.mt.com/jp/ja/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/pH-meter/pH-buffer-standard-and-electrolyte/dissolved-oxygen-standard/Zero-Oxygen-Tablets-20pcs.html](https://www.mt.com/jp/ja/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH-meter/pH-buffer-standard-and-electrolyte/dissolved-oxygen-standard/Zero-Oxygen-Tablets-20pcs.html))
- 77) Toshitaka Gamo, "Dissolved oxygen in the bottom water of the Sea of Japan as a sensitive alarm for global climate change", Trends in Analytical Chemistry, Vol.30, No.8, (2011).