

## 電気伝導率標準液に関する調査研究

朝海敏昭

(平成 25 年 12 月 11 日受理)

## A survey on standard solutions of electrolytic conductivity

Toshiaki ASAKAI

## Abstract

This paper describes the present situation of standard solutions of electrolytic conductivity and the measurement methods of it. The magnitude of electrolytic conductivity which is ability to conduct electric current is dependent on the characteristic of a solution such as the charge, size and mobility of ions in the solution, and the viscosity of the solvent, etc. Electrolytic conductivity is easy to measure and a useful index to evaluate the characteristic of a solution; therefore, the index has been used around the globe through the ages in various fields. A conductance meter is easy to handle in research fields; however, it requires some standard solutions of known electrolytic conductivity calibrated with a traceability to the SI. This survey includes the current status of the standard solutions, the international comparisons, the related document standards, the measurement methods to establish the linkage to the SI, and future outlook in electrolytic conductivity.

## 1. はじめに

本報告書は、電気伝導率標準液の現状と溶液の電気伝導率の測定方法について調査したものである。溶液の電気伝導率は、溶液の電気の流れやすさを示す指標で、その大きさは、溶液中のイオンの電荷、イオンの大きさ、イオンの移動のしやすさ、また、溶媒の誘電率や粘度等に依存する。電気伝導率は、pH と並んで簡便に測定が可能で、溶液の特性評価の 1 つとして広く利用されている。

溶液の電気伝導率を測定する方法の 1 つとして、電気伝導率計が市販されている。しかし、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が困難であり、電気伝導率が精確に分かった溶液を用いて校正する必要がある。JCSS は、国家又は国際標準へトレーサブルな標準を供給するシステムであり<sup>1)-3)</sup>、計量法上の標準物質の濃度分野として、pH 標準液、金属標準液、非

金属イオン標準液、有機標準液及び標準ガスが供給されている。その他にも多くの機関が標準物質を供給しているが、JCSS を含めて、明確な SI トレーサビリティを有する電気伝導率標準液は日本国内では確立・供給されていない<sup>4)-10)</sup>。

本調査研究では、電気伝導率の基礎、電気伝導率測定に関する各種規格、供給されている電気伝導率標準液、実施されている国際比較、SI トレーサブルな電気伝導率の測定法及び電気伝導率測定の今後のトレンドについてまとめた。

## 2. 電気伝導率

本報告書で用いる主な用語の定義及び記号について表 1 にまとめた<sup>11)-13)</sup>。また、略語について表 2 にまとめた。

はじめに、電気伝導率の基礎的内容について記述する。図 1 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。電極の間に挟まった溶液の長さを  $l$ 、断面積を  $A$  とする。このとき、電極によって測定

\*計測標準研究部門 無機分析科 無機標準研究室

表 1 電気伝導率に関する用語

| 用語                                                                                                                  | 定義と備考                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 電気伝導率 (溶液の)、導電率 (溶液の) <sup>11), 12)</sup><br>conductivity (of solution); electric conductivity (of solution)        | 溶液がもつ電気抵抗率 ( $\Omega \text{ m}$ ) の逆数で、単位は $\text{S m}^{-1}$ 。                               |
| 導電率計、電気伝導率計 <sup>12)</sup><br>conductivity meter; electric conductivity meter                                       | 導電率を測定する装置。<br>導電率を用いて、水溶液の成分濃度又は純度を測定する分析計。                                                 |
| 電気伝導度 (溶液の)、コンダクタンス (溶液の) <sup>11), 12)</sup><br>conductance (of solution)<br>コンダクタンス <sup>12)</sup><br>conductance | 溶液の電気抵抗 ( $\Omega$ ) の逆数。単位は $\text{S}$ (ジーメンス)。                                             |
| (複素) インピーダンス <sup>13)</sup><br>(complex) impedance                                                                  | 複素数であるアドミタンスを $Y$ 、実数部を $G$ 、虚数部を $B$ として、 $Y=G+Bi$ と表すときの虚数部 $G$ 。                          |
| (交流) 抵抗 <sup>13)</sup><br>(AC, alternating-current) resistance                                                      | 電位差の複素表示を電流の複素表示で除したものの。                                                                     |
| リアクタンス <sup>13)</sup><br>reactance                                                                                  | インピーダンスの実部。                                                                                  |
| (複素) アドミタンス <sup>13)</sup><br>(complex) admittance                                                                  | インピーダンスの虚部。                                                                                  |
| サセプタンス <sup>12), 13)</sup><br>susceptance                                                                           | (複素) インピーダンスの逆数。                                                                             |
| 静電容量、キャパシタンス <sup>13)</sup><br>capacitance                                                                          | 複素数であるアドミタンスを $Y$ 、実数部を $G$ 、虚数部を $B$ として、 $Y=G+Bi$ と表すときの虚数部 $B$ 。                          |
| モル導電率、モル電気伝導率 <sup>12)</sup><br>molar conductivity                                                                  | 電荷を電位差で除したもの。                                                                                |
| 抵抗率 <sup>12)</sup><br>resistivity                                                                                   | 導電率をモル濃度で除した値。                                                                               |
| 誘電率 <sup>12)</sup><br>permittivity; dielectric constant                                                             | ある物質内の電場の強さ ( $E$ ) とそのときに流れる電流密度 ( $j$ ) との比 ( $E/j$ )。導電率の逆数。                              |
| 電気二重層 <sup>12)</sup><br>electric double layer                                                                       | a) 均質な物質をコンデンサの間に入れて電位差 $\Delta E$ を加えて、電気量 $Q$ が誘起されるとき $Q/\Delta E$ で表した量。<br>b) 相対誘電率の略称。 |
| 移動度 <sup>12)</sup><br>mobility                                                                                      | 組成が異なる二つの相の接触界面で、一方の側に余分の正電荷が、他方の側に余分の負電荷が分布する層。                                             |
| 電流 <sup>13)</sup><br>current                                                                                        | 電界のもとで荷電粒子が移動するとき、その移動速度を電解の強さで除した値。                                                         |
| 電荷 <sup>13)</sup><br>charge, electric(al) charge                                                                    | 電流は、SI の基礎をなす基本単位の一つである。                                                                     |
| 電気伝導度セル <sup>12)</sup><br>conductance cell                                                                          | 電流の時間積分。                                                                                     |
| 質量モル濃度 <sup>11)</sup><br>molality                                                                                   | 電気伝導度を測定するためのセル。                                                                             |
| モル濃度 <sup>11)</sup><br>molarity                                                                                     | 溶媒 1 kg 中に含まれる溶質要素粒子の物質質量。要素粒子を明記する。                                                         |
|                                                                                                                     | 溶液 1 L 中に含まれる溶質の物質質量。要素粒子 (原子、分子、それらのイオン、ラジカル、電子、光子などの粒子、又はこれらの特定のグループ) を明記する。               |

表 2 略語一覧

| 略語      | 説明                                                                                                                               |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ASTM    | ASTM International、旧 American Society for Testing and Materials                                                                  |
| BAM     | Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung、Federal Institute for Materials Research and Testing、Germany                    |
| BIPM    | Bureau International des Poids et Mesures、国際度量衡局                                                                                 |
| CCQM    | Comité Consultatif pour la Quantité de Matière、Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry、物質質量諮問委員会 |
| CENAM   | Centro Nacional de Metrología、Mexico                                                                                             |
| CMC     | Calibration and Measurement Capability、校正・測定能力                                                                                   |
| CMI     | Czech Metrology Institute、Czech Republic                                                                                         |
| CMM     | Coordinate Measuring Machine、座標測定機                                                                                               |
| COMAR   | COde d'indexation des MATériaux de Référence、International database for certified reference materials、国際標準物質データベース               |
| DAkkS   | Deutsche Akkreditierungsstelle                                                                                                   |
| DFM     | Danmarks Nationale Metrologi Institut、Danish Institute of Fundamental Metrology、Denmark                                          |
| DI      | Designated Institute、指名計量標準機関                                                                                                    |
| DKD     | Deutscher Kalibrierdienst                                                                                                        |
| FEMM    | Finite Element Method Magnetics                                                                                                  |
| GUM     | Główny Urząd Miar、Poland                                                                                                         |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia、Brazil                                                                  |
| INRiM   | Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica、Italy                                                                                  |
| IUPAC   | International Union of Pure and Applied Chemistry、国際純正・応用化学連合                                                                    |
| JCSS    | Japan Calibration Service System                                                                                                 |
| JIS     | Japanese Industrial Standards、日本工業規格                                                                                             |
| KCDB    | Key Comparison DataBase                                                                                                          |
| KCRV    | Key Comparison Reference Value                                                                                                   |
| MKEH    | Hungarian Trade Licensing Office、Hungary、旧 OMH                                                                                   |
| NIM     | National Institute of Metrology、China                                                                                            |
| NIST    | National Institute of Standards and Technology、United States                                                                     |
| NMi     | Netherlands Measurements Institute、Nederland、現、NMi Van Swinden Laboratorium B.V.                                                 |
| NMI     | National Metrology Institute、国家計量標準機関                                                                                            |
| NMIJ    | National Metrology Institute of Japan、計量標準総合センター                                                                                 |
| OIML    | Organisation Internationale de Métrologie Légale、International Organization of Legal Metrology、国際法定計量機関                          |
| OMH     | Országos Mérésügyi Hivatal、Hungary、現在の MKEH                                                                                      |
| PTB     | Physikalisch-Technische Bundesanstalt、Germany、ドイツ連邦物理工学研究所                                                                       |
| RMinfo  | Reference Materials Total Information Services of Japan、標準物質総合情報システム                                                             |
| SMU     | Slovenský metrologický ústav、Slovak Institute of Metrology、Slovakia                                                              |
| SP      | Technical Research Institute of Sweden、Sweden                                                                                    |
| UkrCSM  | Ukrmetrteststandard、Ukraine                                                                                                      |
| VNIIM   | All-Russian D.I. Mendeleyev Research Institute for Metrology、Rosstandart、Russia                                                  |
| ZMK     | Zentrum für Müssen und Kalibrieren – ANALYTIK – GmbH、Germany                                                                     |

される抵抗  $R$  は、比抵抗  $\rho$  を用いて次の式によって表される<sup>14)</sup>。

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

ここで、

$R$ : 抵抗, レジスタンス ( $\Omega$ )

$\rho$ : 比抵抗, 抵抗率, 電気抵抗率 ( $\Omega \text{ m}$ )

$l$ : 長さ (m)

$A$ : 面積 ( $\text{m}^2$ )

溶液の比抵抗  $\rho$  は、溶液の種類によって決まる値で、温度に依存する。電気伝導率  $\kappa$  は、比抵抗  $\rho$  の逆数で次のように表される。

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2)$$

ここで、

$\kappa$ : 電気伝導率 ( $\text{S m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ )

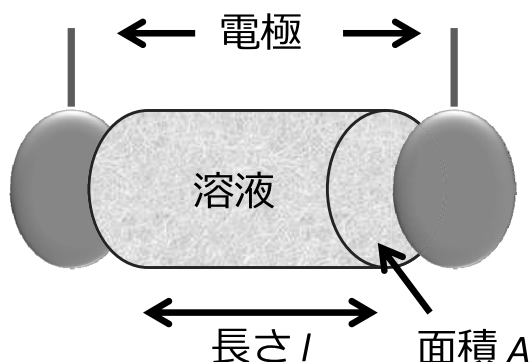


図 1 電気伝導率の概念  
電気伝導率 = (1 / 抵抗) (長さ / 断面積)

電気伝導率測定のためのセル固有の値としてセル定数  $K_{\text{cell}}$  を以下のように決めると、電気伝導率はセル定数を用いて次のように表される。

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} \quad (4)$$

ここで、

$K_{\text{cell}}$ : セル定数 ( $\text{m}^{-1}$ )

以上より、電気伝導率は、SI トレサブルな機器を用いて、抵抗及び長さ（及び面積）を測定することによって、SI トレサブルな値として得ることができる。フィールドにおける電気伝導率の測定では、その装置の幾何構造を SI トレサブルにすることが困難であるため、あらかじめ電気伝導率が正確に分かった標準液を用いて装置のセル定数を決定する（機器を校正する）ことによって測定対象の電気伝導率を測定する。

表 3 に IUPAC Technical Report<sup>15)</sup> に示された主な濃度の塩化カリウム溶液の電気伝導率を示す。水 ( $\text{CO}_2$  飽和) は、各温度における二酸化炭素飽和の水の電気伝導率である。1 mol  $\text{kg}^{-1}$  の塩化カリウム水溶液の 25  $^{\circ}\text{C}$  における電気伝導率が 10.8620  $\text{S m}^{-1}$  であり、そのときの二酸化炭素飽和の水の電気伝導率が 0.000110  $\text{S m}^{-1}$  であることから、二酸化炭素の影響は 0.001 % 程度であることが分かる。このケースでは、これは、一般的な電気伝導率の測定の観点から、無視できる大きさである。

参考までに、純水の電気伝導率について書いておく<sup>14)</sup>。当量電気伝導率  $\Lambda$  (equivalent conductivity) は、溶液中のイオンの量に関係する値で、次のような関係がある。なお、IUPAC は当量ではなく、モル電気伝導率を用いることを推奨している。しかし、電気伝導率の初

表 3 主な濃度の塩化カリウム溶液の電気伝導率<sup>15)</sup>

| 塩化カリウム溶液の濃度、 $\text{mol kg}^{-1}$ | 温度、 $^{\circ}\text{C}$ | 電気伝導率、 $\text{S m}^{-1}$ | 水 ( $\text{CO}_2$ 飽和) |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0.01                              | 15                     | 0.114 145                | 0.000 089             |
|                                   | 25                     | 0.140 823                | 0.000 110             |
|                                   | 35                     | 0.168 779                | 0.000 130             |
| 0.1                               | 15                     | 1.043 71                 | 0.000 089             |
|                                   | 25                     | 1.282 46                 | 0.000 110             |
|                                   | 35                     | 1.531 60                 | 0.000 130             |
| 1                                 | 15                     | 8.990 0                  | 0.000 089             |
|                                   | 25                     | 10.862 0                 | 0.000 110             |
|                                   | 35                     | 12.797 0                 | 0.000 130             |

期は当量を基礎として扱っていたため、ここでは当量をあえて用いる。

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (5)$$

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n \quad (6)$$

ここで、

$\Lambda$ : 当量電気伝導率 ( $\text{S m}^2 \text{equivalent}^{-1}$ )

$\kappa$ : 電気伝導率 ( $\text{S m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )

$c$ :  $1 \text{ m}^3$ あたりの当量 ( $\text{equivalent m}^{-3}$ )

$\lambda$ : 当量電気伝導率 ( $\text{S m}^2 \text{equivalent}^{-1}$ )

無限希釈した場合の当量電気伝導率と個々のイオン種の電気伝導率をそれぞれ $\Lambda^\circ$ 及び $\lambda^\circ$ とし、文献値<sup>16)</sup>を用いて数値 ( $\lambda^\circ_{\text{H}^+} = 349.81 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{equivalent}^{-1}$ ,  $\lambda^\circ_{\text{OH}^-} = 198.3 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{equivalent}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ equivalent m}^{-3}$ ) を代入すると、純水の電気伝導率は  $5.5 \mu\text{S m}^{-1}$  ( $= 0.182 \text{ M}\Omega \text{ m} = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) となる。

電気伝導率の大きさを具体的にイメージするためのその他の例を挙げる。例えば、一般的な海水の電気伝導率は、25℃で  $5.3 \text{ S m}^{-1}$  程度<sup>17)</sup>であり、IUPAC Technical Reportの塩化カリウム溶液の  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  と  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  との間に入る。このことは、海水の組成が約3.5%の塩化ナトリウム溶液 (約  $0.6 \text{ mol kg}^{-1}$ ) に近いことからおおよそ予想できる。他の例として、燃料用エタノールの日本工業規格 (JIS) では、燃料用エタノールの品質として、25℃における電気伝導率が、 $500 \mu\text{S m}^{-1}$  以下であることを規定している<sup>18)</sup>。

ところで、電気伝導率では、*demal* スケール<sup>19)~22)</sup>を使うことがある。*demal* スケールとは、溶液 1000 g 中の溶質 (塩化カリウム) の質量を基準として決めたものである (浮力補正は行う)。現在もなお、試薬カタログ等で 0.01 D や 1 D という記述を見ることがあるが、このスケールは、現在一般的に受け入れられている質量モル濃度との比例関係がないこともあって用いることが推奨されていない<sup>15)</sup>。

### 3. 電気伝導率に関係する文書規格

本項では、電気伝導率に関係する文書規格を外観することによって、電気伝導率を取り巻く現状についてまとめる。

#### 3.1 JIS K 0102 (工場排水試験方法) と電気伝導率標準液

よりフィールドに近い水質分析のための文書規格を見ていく。水質分析の分野では電気伝導率や pH が指標として利用されている。

JIS K 0102 (工場排水試験方法)<sup>23)</sup> は、水質分析のエッセンスが凝縮されている規格である。廃棄規格である JIS K 0400-13-10 (水質 - 電気伝導率の測定)<sup>24)</sup> の内容が統合されている。JIS K 0102 に記載されている電気伝導率の試験法は、対応国際規格である ISO 7888: 1985 (Water quality - Determination of electrical conductivity)<sup>25)</sup> を修正して用いている。

まず、複数の濃度の塩化カリウム溶液を標準液として調製する。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>26)</sup> に規定の電気伝導率測定用である。この塩化カリウムの品質規格値の純度は、特級の試薬と異なる。特級は 99.5 % (質量分率) 以上であるのに対し、電気伝導率測定用は 500℃で乾燥後、99.9 % (質量分率) 以上としている。電気伝導率測定用の塩化カリウムの純度試験は次による。試料 1 g を細かく碎き、500℃で4時間乾燥する。この試料 0.2 g を 0.1 mg の桁まではかり、水 50 mL を加えて溶かして、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  硝酸銀溶液で滴定する。この  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  硝酸銀溶液についての詳細は JIS K 8001 (試薬試験方法通則)<sup>27)</sup> に従うことになる。JIS K 8001 では、 $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  硝酸銀溶液は、JIS K 8550 (硝酸銀 (試薬))<sup>28)</sup> に規定する特級硝酸銀を水に溶解して調製され、JIS K 8005 (容量分析用標準物質)<sup>29)</sup> に規定する塩化ナトリウムを基準にファクターが決定される。以上のことから、電気伝導率の標準液の原料として用いる塩化カリウムは、その塩化物の量が容量分析用標準物質などの塩化ナトリウムの塩化物の量にトレーサブルであり、その純度は 99.9 % (質量分率) 以上であることが分かる。

続いて塩化カリウムを用いた標準液の調製方法について述べる。JIS K 8121 に規定する電気伝導率測定用の塩化カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、500℃で約4時間乾燥したものを原料とする。この塩化カリウムの一定量を水で溶解して 1000 mL とした溶液が、JIS K 0102 に記載された文献値の電気伝導率を有すると仮定したものである。例えば、74.246 g の塩化カリウムを 1000 mL に溶解した溶液の 25℃における電気伝導率を  $11.134 \text{ S m}^{-1}$  であるとするものである。

普遍的な電気伝導率の測定は、古くから技術的にも理論的にも大変に困難なものであり、21世紀になってもなお完全には解決されていない部分がある。そのような

背景の下で、ある決まった手順によって得られる溶液の特性値を一定値と定めることによって、ある程度の再現性を手に入れることができた。しかし、近年の国際化、世界的・長期的な環境モニタリングや、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で不確かさを有する電気伝導率の標準液が必須になってきている。

### 3.2 JIS K 0130（電気伝導率測定方法通則）と電気伝導率計

JIS K 0130（電気伝導率測定方法通則）<sup>30)</sup>を通じて機器の取り扱いについて考察する。JIS K 0102においても電気伝導率測定法が記述されており、JIS K 0130 とやや条件が異なる部分がある。しかし、通則である JIS K 0130 が上位規格に位置付けられるので、本項では JIS K 0130 を元にまとめた。

JIS K 0130 で用いる電気伝導率計は、3 形態（携帯用、卓上用、定置用）、3 種類であり、種類については表 4 にまとめた。検出部の種類は、浸せき形（潜せき形）（試料に直接、検出部を浸して測定するもの）、流液形（流通計）（試料を検出部に導入して、流しながら測定するもの）、配管挿入計（試料が流れている配管に、検出部を直接挿入して測定するもの）、ピペット形（試料を検出部に吸引して測定するもの）である。電極の材質は、白金、白金黒、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、黒鉛などで、試料に侵されないものと規定されている。なお、2 電極方式と 4 電極方式には、メンテナンスの容易さ、オートサンプラーの利用の可否、フローセルの利用の可否、直線性、分極のしやすさ、適用可能な電導率の範囲等にそれぞれ特徴と長所・短所がある。

JIS K 0130 に規定の塩化カリウム標準液は、 $1 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$  で、記載された電気伝導率を有するものとして扱う。原料は JIS K 8121 の電気伝導率測定用の塩化カリウムとしている。

電気伝導率計のセル定数の決定は、セル定数の大きさに応じて適切な塩化カリウム標準液を選択し、次のよう

な方法によって行う。25 °C ± 0.1 °C にセルを保ち、電気伝導率を測定する。同じ塩化カリウム標準液を複数回測定し、測定値が ± 3.0 % で一致することを条件としている。

本規格には、電気伝導率の温度係数と温度補正についても書かれている。電気伝導率の温度係数は、電気伝導率の 1 °C 当たりの変化率であり、実用的に次の式で表される。

$$\alpha_{\theta, 25} = \frac{1}{\kappa_{25}} \left( \frac{\kappa_{\theta} - \kappa_{25}}{\theta - 25} \right) \times 100 \quad (7)$$

ここで、

$\alpha_{\theta, 25}$  : 25 °C を基準とした、 $\theta$  °C における温度係数

$\kappa_{25}$  : 25 °C における電気伝導率

$\kappa_{\theta}$  :  $\theta$  °C における電気伝導率

電気伝導率  $\kappa_{\theta}$  を  $\theta$  °C から 25.0 °C における電気伝導率  $\kappa_{25}$  へ変換するための係数である温度補正係数  $f_{\theta, 25}$ （すなわち  $\kappa_{25}/\kappa_{\theta}$ ）は温度係数  $\alpha_{\theta, 25}$  と次の関係がある。

$$f_{\theta, 25} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_{\theta, 25}(\theta - 25)}{100}} \quad (8)$$

このように、電気伝導率標準液である  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  から  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$  の塩化カリウム溶液において、25.0 °C の電気伝導率が基準として利用されている。また、標準液の測定として、± 3.0 % 以下の繰り返しを要求している。標準液の電気伝導率の精確さも、この値を 1 つの指標として十分に下回る必要があると考えられる。

### 3.3 JIS K 0552（超純水の電気伝導率試験方法）

JIS K 0552（超純水の電気伝導率試験方法）<sup>31)</sup>は、超純水の電気伝導率（およそ  $0.182 \text{ M}\Omega \text{ m}$ ）の試験方法を記述した規格である。

表 4 JIS K 0130（電気伝導率測定方法通則）<sup>30)</sup>に規定する電気伝導率計の種類

| 種類        | 概要                                                                    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------|
| 交流 2 電極方式 | 2 個の電極間に正弦波、方形波などの交流を印加し、電極間を流れる電流を測定して電気伝導率を求める計測器。                  |
| 交流 4 電極方式 | 4 個の電極を適切な間隔で配置し、外側の 2 個の電極間に電流を流して、内側の 2 個の電極間の電位差を測定し、電気伝導率を求める計測器。 |
| 電磁誘導方式    | 電磁誘導作用を利用して電気伝導率を求める計測器。                                              |

測定法として2つの方法が示されている。連続測定法は、試料を流動形検出器に連続的に導入するか、又は試料が流れる配管中に配管挿入形検出器を直接取り付け、連続測定する方法であり、測定範囲として $5\ \mu\text{S m}^{-1}$ から $1000\ \mu\text{S m}^{-1}$  (25℃)を想定している。一方の間欠測定法は、連続測定法が適用できない試料容器等に採取された試料を試験する場合に適用し、連続測定法と同様の測定範囲を想定している。基本的には、超純水は外部環境の影響を強く受けるので、超純水の試料の採取及び試験操作の過程で、試料の電気伝導率を変化させないための配管、容器、検出器等の考慮と、大気からの遮断が必要になる。

### 3.4 海外文書規格

海外の文書規格については、JISの説明の中で重要な規格に触れてきたが、ここで改めて列挙する。ISO 7888:1985 (Water quality – Determination of electrical conductivity)<sup>25)</sup>は、水質試験に関する規格であり、JIS K 0102と同様に、水質試験に関係して電気伝導率の測定方法が記載されている。OIMLの文書としては、OIML R 56 (Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes)<sup>21)</sup>とOIML R 68 (Calibration method for conductivity cells)<sup>32)</sup>の2つがある。OIML R 56には、電気伝導率に関する用語の定義、一次標準液と二次標準液として用いることができる塩化カリウム溶液の電気伝導率の数値が記述されている。OIML R 68には、セル定数を決定するための校正の操作が記述されている。ASTM D1125 (Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water)<sup>33)</sup>には、フィールドやルーチン試験におけるフロー形・非フロー形の2つの測定方法が書かれている。超純水のためには、ASTM D5391 (Standard Test Method for Electrical Conductivity and Resistivity of a Flowing High Purity Water Sample)<sup>34)</sup>がある。規格ではないが、近年の計量学的によくまとめられている文書として、IUPAC Technical Report<sup>15)</sup>が参考文書として大変有用である。また、電気伝導率標準液の実際の測定例について複数の報告がある<sup>35)–37)</sup>。

### 4. 標準物質供給と校正・測定能力

本項では、現在供給がされている電気伝導率の標準物質と、CMCについて記述する。CMC<sup>4), 38), 39)</sup>は、校正・測定能力を指しており、国家計量標準機関(NMI)及び指名計量標準機関(DI)の登録された校正・測定能力である。登録されたCMCについてまとめることによって、標準物質供給の現状を概観したい。

#### 4.1 電気伝導率標準液の供給状況

電気伝導率標準液の供給状況を調べるために、はじめに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)<sup>5), 6)</sup>及びドイツのBAMが中央事務局をしている国際標準物質データベース(COMAR)<sup>7)–9)</sup>である。いずれも、2013年6月現在の検索結果である。

RMinfoにおいて、「電気伝導率」、「導電」や「電導」というキーワードでは標準物質はヒットしなかった。「伝導」では20件の標準物質がヒットしたが、大部分は検出器又は検出法に関係するものであった。数件の固体の標準物質も含まれたが、熱伝導率の値が決められたものであった。

COMARにおける検索では、「conductivity」というキーワードで45件の標準物質がヒットした。このうち、熱伝導率等を除いた電気伝導率標準液に関係する標準物質を表5にまとめた(COMARに登録されている物質には“\*”を付した)。表5には同時に独自調査による電気伝導率標準液の供給状況について含めた。DFMの認証標準物質については購入したものを実際をここに記載する。公称値 $100\ \text{mS m}^{-1}$ の塩化カリウム水溶液で、24.0℃、25.0℃、26.0℃の3温度で認証値が付けられている。有効期限は1年間で、Duranのガラス瓶に500 mLが入っている。25.0℃における認証値は、 $100.00\ \text{mS m}^{-1} \pm 0.15\ \text{mS m}^{-1}$  ( $k=2$ )であった。また、Hach Lange GmbHの認証標準物質についても購入したが、塩化カリウム水溶液で認証値は25℃で $1408.5\ \mu\text{S cm}^{-1} \pm 3.2\ \mu\text{S cm}^{-1}$  ( $k=2$ )であった。トレーサビリティ源はDFMであった。また、NISTは、塩酸や塩化カリウム水溶液、*n*-プロパノール等を溶媒として利用している。なお、表に示した以外にも、機器販売メーカーからの標準液も供給されている。

表5と表6に示したとおり、多種多様な電気伝導率標準液が供給されているが、主な電気伝導率の範囲としては、JIS K 0130に規定されている $1\ \text{mol kg}^{-1}$ から $0.001\ \text{mol kg}^{-1}$ と、より純水に近い範囲であり、これらにニーズがあることが分かる。NMIが供給する標準液は絶対的な測定法によって決められているものが多いが、試薬メーカーから供給される標準液は、NMIの標準液にトレーサブルなものと思われる。例えばドイツの場合には、DKDのシステムを利用して校正されて供給されている。このシステムは、日本におけるJCSSのように、膨大な需要に対応するための供給システムであると考えられる。なお、DKDは現在DAkkSとなっている。

表5 電気伝導率標準液の供給状況（2013年6月現在）

| 供給機関            | 識別子、特性値、標準物質の詳細                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CENAM           | DMR-148t: 詳細不明、0.01 質量モル濃度の塩化カリウム水溶液、有効期限は約2年*<br>630-Q022-DMR-460A: $12850 \text{ S cm}^{-1}$ (NMX-AA-093-SCFI-2000 規格準拠、二次標準)<br>630-Q022-DMR-148q: $1408 \text{ S cm}^{-1}$ (NMX-AA-093-SCFI-2000 規格準拠、二次標準)<br>630-Q022-DMR-297f: $148 \text{ mS cm}^{-1}$ (NMX-AA-093-SCFI-2000 規格準拠、二次標準)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Control Company | 識別子: 4574、4570、4565、4566、4567、4573、4568、4569、4561、4562<br>公証値: $1 \mu\text{S}$ から $200,000 \mu\text{S}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| DFM             | R03.001: $0.01 \text{ S m}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、約 3,000 デンマーククローネ<br>R03.002: $0.1 \text{ S m}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、約 3,000 デンマーククローネ<br>R03.003: $1.0 \text{ S m}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、約 3,000 デンマーククローネ<br>R03.004: $10 \text{ S m}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、約 3,000 デンマーククローネ<br>R03.999: オンデマンド                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| GUM             | GUM 5.1: $11.12 \text{ S m}^{-1} \pm 0.01 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.00 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Hach Lange GmbH | 0.01 D、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>0.1 D、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>1 D、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>$0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>$0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>$0.001 \text{ mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>0.05 %、塩化ナトリウム水溶液、500 mL、IUPAC 準拠<br>$1000 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化ナトリウム水溶液、100 mL、IUPAC 準拠<br>$1990 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 20 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化ナトリウム水溶液、100 mL、IUPAC 準拠<br>$18000 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 50 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化ナトリウム水溶液、100 mL、IUPAC 準拠<br>$180 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化ナトリウム水溶液、100 mL、IUPAC 準拠                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| INMETRO         | MRC 8435: $5.22 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.09 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩酸+1-プロパノール水溶液、認証日 2012 年 4 月 5 日、有効期限 2014 年 4 月 5 日*<br>MRC 8436: $25.81 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.77 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸、認証書発行日 2012 年 6 月 28 日、有効期限 2014 年 6 月 28 日*<br>MRC 8485: $101.0 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 2.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩化カリウム水溶液、認証書発行日 2012 年 8 月 9 日、有効期限 2014 年 8 月 9 日*<br>MRC 8840: $503.2 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 2.8 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、認証日 2012 年 4 月 5 日、有効期限 2014 年 4 月 5 日*<br>MRC 8844: $1415.4 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 4.4 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、認証日 2011 年 7 月 19 日、有効期限 2013 年 8 月 26 日*<br>MRC 8845: $5020 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 17 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩化カリウム水溶液、認証書発行日 2012 年 8 月 30 日、有効期限 2014 年 8 月 30 日*<br>MRC 8846: $50.26 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.68 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩酸、認証書発行日 2013 年 3 月 8 日、有効期限 2015 年 3 月 8 日*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| NIM             | GBW 13120: $0.01465 \text{ S m}^{-1}$ から $11.131 \text{ S m}^{-1}$ 、20 年以上前のデータベース登録日であり詳細不明*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| NIST            | SRM 3190: $25.11 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.026 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、蜜ろうで封じた高密度ポリエチレン瓶、アルミ蒸着の袋入り。有効期限は約半年。<br>SRM 3191: $99.94 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.19 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、価格は\$1,453。有効期限は約1年。<br>SRM 3192: $496.73 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.48 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、ほうけい酸ガラス瓶入り。有効期限は約1年。<br>SRM 3193: $997.47 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 1.00 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、ほうけい酸ガラスアンブル入り。有効期限は約2年以上。<br>SRM 3194: 公証値 $10,000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、廃止<br>SRM 3195: 公証値 $100,000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、廃止<br>SRM 3196: 公証値 $20,000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 、廃止<br>SRM 3198: $5.31 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.45 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、ほうけい酸ガラス瓶入り。<br>SRM 3199: $15.36 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.54 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=1.96$ ) ( $25.000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、バイレックスガラス瓶入り。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Merck KGaA      | 1.01203.0500: $1.414 \text{ mS cm}^{-1} \pm 0.011 \text{ mS cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>1.01254.0500: $12.85 \text{ mS cm}^{-1} \pm 0.10 \text{ mS cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>1.01255.0500: $111.2 \text{ mS cm}^{-1} \pm 0.8 \text{ mS cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）及び Primary Reference Material PTB-111m-02/05 にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>1.01557.0500: $0.146 \text{ mS cm}^{-1} \pm 0.001 \text{ mS cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）及び Primary Reference Material PTB-146-02/05 にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>1.01810.0105: $0.9 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、測定不確かさ 50 %、水、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）及び Primary Reference Material PTB-16-01/06 にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>1.01811.0105: $0.0142 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 0.00021 \mu\text{S cm}^{-1}$ ( $k=2$ ) ( $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液、NIST SRM 3191（電気伝導率標準液、 $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ ）及び Primary Reference Material PTB-16-01/04 にトレーサブルな二次標準物質、保存期限3年以上*<br>100 %硫酸 電気伝導度測定用<br>$0 \text{ mS cm}^{-1}$ 、水、 $5 \times 100 \text{ mL}$ 、PTB&NIST トレーサブル<br>$0.015 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、 $5 \times 100 \text{ mL}$ 、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$0.147 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$1.41 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$12.8 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$111 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$0.147 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、 $30 \times 30 \text{ mL}$ 、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$1.41 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、 $30 \times 30 \text{ mL}$ 、PTB 及び NIST トレーサブル<br>$12.8 \text{ mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、 $30 \times 30 \text{ mL}$ 、PTB 及び NIST トレーサブル |



電気伝導率標準液に関する調査研究

|                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PTB                          | 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ から 150 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、拡張不確かさ 0.002 $\mu\text{S cm}^{-1}$ to 0.45 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )<br>150 $\mu\text{S cm}^{-1}$ から 1500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、拡張不確かさ 0.45 $\mu\text{S cm}^{-1}$ to 0.75 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )<br>1.5 $\text{mS cm}^{-1}$ から 15 $\text{mS cm}^{-1}$ 、拡張不確かさ 0.75 $\mu\text{S cm}^{-1}$ to 7.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )<br>15 $\text{mS cm}^{-1}$ から 150 $\text{mS cm}^{-1}$ 、拡張不確かさ 0.0075 $\text{mS cm}^{-1}$ to 0.15 $\text{mS cm}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Radiometer analytical S.A.S. | S51M001: 111.3 $\text{mS cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液*<br><br>111.3 $\text{mS cm}^{-1}$ 、測定不確かさ 0.5 %、1 D 塩化カリウム水溶液、500 mL、DKD certificate<br>12.85 $\text{mS cm}^{-1}$ 、測定不確かさ 0.5 %、0.1 D 塩化カリウム水溶液、500 mL、DKD certificate<br>1408 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、測定不確かさ 0.5 %、0.01 D 塩化カリウム水溶液、500 mL、DKD certificate<br>12.88 $\text{mS cm}^{-1}$ 、0.1 $\text{mol L}^{-1}$ 塩化カリウム水溶液、500 mL<br>1.413 $\text{mS cm}^{-1}$ 、0.01 $\text{mol L}^{-1}$ 塩化カリウム水溶液、500 mL<br>148 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、0.001 $\text{mol L}^{-1}$ 塩化カリウム水溶液、500 mL<br>1015 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、測定不確かさ 0.5 %、0.05 % 塩化ナトリウム水溶液、500 mL、DKD certificate<br>25.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、測定不確かさ 0.5 %、塩化ナトリウム水溶液、250 mL、NIST SRM 3191 及び DFM05020701 にトレーサブル                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Reagecon                     | REAEP1330 (1330 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ )、REAEP133 (133 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ )、REAEP266 (26.6 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSK84 (84 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKCS (147 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKCL (1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC12880 (12880 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC13 (1.30 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC136 (1.30 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC5 (5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC10 (10 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC20 (20 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC50 (50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC100 (100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC200 (200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC500 (500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC1000 (1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ )、REACSKC5M (5000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ ) |
| Sigma-Aldrich (FLUKA)        | 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>300 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL<br>0.1 $\text{mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、250 mL<br>0.01 $\text{mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、250 mL<br>0.001 $\text{mol L}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、250 mL<br>11.67 $\text{mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、250 mL<br>111.8 $\text{mS cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、500 mL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Sigma-Aldrich (Hanna)        | 84 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、20 mL<br>1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、20 mL<br>12880 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 、塩化カリウム水溶液、20 mL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| SMU                          | F03: 2 $\text{S m}^{-1} \pm 0.0010 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F04: 1 $\text{S m}^{-1} \pm 0.00050 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F05: 0.5 $\text{S m}^{-1} \pm 0.00025 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F06: 0.2 $\text{S m}^{-1} \pm 0.00010 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F07: 0.1 $\text{S m}^{-1} \pm 0.000050 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F08: 0.05 $\text{S m}^{-1} \pm 0.000050 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F09: 0.02 $\text{S m}^{-1} \pm 0.000040 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸<br>F10: 0.01 $\text{S m}^{-1} \pm 0.000020 \text{ S m}^{-1}$ ( $k=2$ )、塩酸                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| ZMK – ANALYTIK – GmbH        | 147 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25.0 $^{\circ}\text{C}$ )、拡張不確かさ 0.1 %、塩化カリウム水溶液、PTB、NIST、DFM にトレーサブル*<br>1416.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25.0 $^{\circ}\text{C}$ )、拡張不確かさ 0.1 %、塩化カリウム水溶液、PTB、NIST、DFM にトレーサブル*<br>12.88 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25.0 $^{\circ}\text{C}$ )、拡張不確かさ 0.1 %、塩化カリウム水溶液、PTB、NIST、DFM にトレーサブル*<br>111.4 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25.0 $^{\circ}\text{C}$ )、拡張不確かさ 0.1 %、塩化カリウム水溶液、PTB、NIST、DFM にトレーサブル*<br>S51M002: 12.85 $\text{mS cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液*<br>S51M003: 1408 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液*<br>S51M004: 1015 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )、塩化カリウム水溶液<br>DMR-460b: 詳細不明、0.1 質量モル濃度の塩化カリウム水溶液、有効期限は約 2 年*<br>GUM 5.2: 1.285 $\text{S m}^{-1}$ *<br>GUM 5.3: 0.14083 $\text{S m}^{-1}$ *<br>GUM 5.4: 0.01469 $\text{S m}^{-1}$ *<br>GUM 5.5: 0.07182 $\text{S m}^{-1}$ *<br>GUM 5.6: 0.02916 $\text{S m}^{-1}$ *                                                                                                                                                                                                                                                   |

国際標準物質データベース (COMAR) に登録されている物質には “\*” を付した。

表6 各NMIの校正・測定能力(CMC)登録の状況(2013年6月現在)

| NMI     | Dissemination range of measurement capability           |                                                                    | Mechanism(s) for measurement service delivery, and notes                              |
|---------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|         | 電気伝導率                                                   | 拡張不確かさ                                                             |                                                                                       |
| CENAM   | 0.00499 S m <sup>-1</sup> から 0.04991 S m <sup>-1</sup>  | 0.00010 S m <sup>-1</sup> から 0.00050 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )   | サービス: CRM (DMR-297)<br>温度範囲: 25 °C                                                    |
|         | 0.050000 S m <sup>-1</sup> から 0.15000 S m <sup>-1</sup> | 0.00014 S m <sup>-1</sup> から 0.00045 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )   | サービス: CRM (DMR-148)<br>温度範囲: 25 °C                                                    |
| CMI     | 0.001 S m <sup>-1</sup> から 0.015 S m <sup>-1</sup>      | 7.5 % から 1.5 % ( $k=2$ )                                           | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 15 °C から 30 °C                                    |
|         | 0.015 S m <sup>-1</sup> から 0.15 S m <sup>-1</sup>       | 1.5 % ( $k=2$ )                                                    | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 15 °C から 30 °C                                    |
|         | 0.15 S m <sup>-1</sup> から 1.5 S m <sup>-1</sup>         | 1.5 % ( $k=2$ )                                                    | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 15 °C から 30 °C                                    |
| DFM     | 1 mS m <sup>-1</sup> から 25 mS m <sup>-1</sup>           | 0.06 % から 0.67 % ( $k=2$ )                                         | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                    |
|         | 0.025 S m <sup>-1</sup> から 25 S m <sup>-1</sup>         | 0.045 % から 0.052 % ( $k=2$ )                                       | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                    |
|         | 0.09 mS m <sup>-1</sup> から 25 mS m <sup>-1</sup>        | 0.05 % から 0.29 % ( $k=2$ )                                         | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 0.025 S m <sup>-1</sup> から 1.5 S m <sup>-1</sup>        | 0.05 % から 0.07 % ( $k=2$ )                                         | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
| GUM     | 0.15 S m <sup>-1</sup> から 11.5 S m <sup>-1</sup>        | 0.1 % ( $k=2$ )                                                    | サービス: 校正及び二次 CRM (No.5.1-3)<br>温度範囲: 25 °C                                            |
|         | 0.015 S m <sup>-1</sup> から 0.15 S m <sup>-1</sup> ±     | 0.3 % から 0.1 % ( $k=2$ )                                           | サービス: 校正及び二次 CRM (No.5.4-6)<br>温度範囲: 25 °C                                            |
| INMETRO | 45 µS cm <sup>-1</sup> から 100 µS cm <sup>-1</sup>       | 1 µS cm <sup>-1</sup> から 5 µS cm <sup>-1</sup> ( $k=2$ )           | サービス: 校正及び CRM (MRC 8846)                                                             |
|         | 5000 µS cm <sup>-1</sup> から 5100 µS cm <sup>-1</sup>    | 22 µS cm <sup>-1</sup> から 26 µS cm <sup>-1</sup> ( $k=2$ )         | サービス: 校正及び CRM (MRC 8845)                                                             |
|         | 500 µS cm <sup>-1</sup> から 1000 µS cm <sup>-1</sup>     | 5 µS cm <sup>-1</sup> から 7 µS cm <sup>-1</sup> ( $k=2$ )           | サービス: 校正及び CRM (MRC 8840)                                                             |
|         | 1400 µS cm <sup>-1</sup> から 1420 µS cm <sup>-1</sup>    | 7 µS cm <sup>-1</sup> から 9 µS cm <sup>-1</sup> ( $k=2$ )           | サービス: 校正及び CRM (MRC 8844)                                                             |
|         | 0.50 µS cm <sup>-1</sup> から 5.0 µS cm <sup>-1</sup>     | 0.08 µS cm <sup>-1</sup> から 0.5 µS cm <sup>-1</sup> ( $k=2$ )      | サービス: CRM (MRC 07.3, MRC 8313、サトウキビから得られたバイオエタノール)<br>温度範囲: 25 °C ± 0.005 °C          |
| INRiM   | 0.005 S m <sup>-1</sup> から 0.01 S m <sup>-1</sup>       | 0.000045 S m <sup>-1</sup> から 0.000056 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ ) | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 25 °C                                             |
|         | 0.01 S m <sup>-1</sup> から 2 S m <sup>-1</sup>           | 0.000056 S m <sup>-1</sup> から 0.0064 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )   | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 25 °C                                             |
| MKEH    | 0.00001 S m <sup>-1</sup> から 0.002 S m <sup>-1</sup>    | 2 % から 0.5 % ( $k=2$ )                                             | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 0.002 S m <sup>-1</sup> から 0.015 S m <sup>-1</sup>      | 0.5 % から 0.1 % ( $k=2$ )                                           | サービス: 校正及び CRM (MKEH 2.3.2)<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                   |
|         | 0.015 S m <sup>-1</sup> から 0.1 S m <sup>-1</sup>        | 0.2 % から 0.05 % ( $k=2$ )                                          | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 0.1 S m <sup>-1</sup> から 11.5 S m <sup>-1</sup>         | 0.05 % ( $k=2$ )                                                   | サービス: 校正及び CRM (MKEH 2.3.4)<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                   |
| NIM     | 0.01 S m <sup>-1</sup> から 10 S m <sup>-1</sup>          | 0.2 % から 0.08 % ( $k=2$ )                                          | サービス: 校正及び CRM (技能試験用)<br>温度範囲: 5 °C から 50 °C                                         |
|         | 2 mS m <sup>-1</sup> から 10 mS m <sup>-1</sup>           | 0.2 % ( $k=2$ )                                                    | サービス: 校正及び CRM (技能試験用)<br>温度範囲: 5 °C から 50 °C                                         |
|         | 0.05 µS cm <sup>-1</sup> から 200000 µS cm <sup>-1</sup>  | 0.3 % ( $k=2$ )                                                    | ---                                                                                   |
| NIST    | 25 µS cm <sup>-1</sup> から 100 µS cm <sup>-1</sup>       | 0.09 % から 0.4 % ( $k=2$ )                                          | サービス: CRM (SRM 3190)<br>温度範囲: 25 °C                                                   |
|         | 100 µS cm <sup>-1</sup> から 10000 µS cm <sup>-1</sup>    | 0.04 % から 0.3 % ( $k=2$ )                                          | サービス: CRM (SRM 3191, SRM 3192, SRM 3193)<br>温度範囲: 25 °C                               |
|         | 5 µS cm <sup>-1</sup> から 25 µS cm <sup>-1</sup>         | 0.22 % から 3 % ( $k=2$ )                                            | サービス: CRM (SRM 3198)<br>温度範囲: 25 °C                                                   |
| PTB     | 0.2 mS m <sup>-1</sup> から 15 mS m <sup>-1</sup>         | 0.002 mS m <sup>-1</sup> から 0.045 mS m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )     | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 15 mS m <sup>-1</sup> から 150 mS m <sup>-1</sup>         | 0.045 mS m <sup>-1</sup> から 0.15 mS m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )      | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 0.15 S m <sup>-1</sup> から 1.5 S m <sup>-1</sup>         | 0.00015 S m <sup>-1</sup> から 0.0015 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )    | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
|         | 1.5 S m <sup>-1</sup> から 15 S m <sup>-1</sup>           | 0.0015 S m <sup>-1</sup> から 0.015 S m <sup>-1</sup> ( $k=2$ )      | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 35 °C                                                      |
| SMU     | 0.1 S m <sup>-1</sup> から 11 S m <sup>-1</sup>           | 0.05 % から 0.09 % ( $k=2$ )                                         | サービス: CRM (F01, F02, F03, F04, F05, F06, F07)<br>温度範囲: 20 °C to 30 °C (データは 25 °C のみ) |
|         | 0.005 S m <sup>-1</sup> から 0.1 S m <sup>-1</sup>        | 0.15 % から 0.09 % ( $k=2$ )                                         | サービス: CRM (F08, F09, F10)<br>温度範囲: 20 °C から 30 °C (データは 25 °C のみ)                     |
| SP      | 0.003 S m <sup>-1</sup> から 1.5 S m <sup>-1</sup>        | 2.0 % から 0.4 % ( $k=2$ )                                           | サービス: 校正<br>温度範囲: 15 °C から 40 °C                                                      |
| UkrCSM  | 0.1 S m <sup>-1</sup> から 10 S m <sup>-1</sup>           | 0.05 % ( $k=2$ )                                                   | サービス: 校正及び CRM<br>温度範囲: 20 °C から 30 °C (データは 25 °C のみ)                                |
|         | 0.005 S m <sup>-1</sup> から 0.1 S m <sup>-1</sup>        | 0.1 % から 0.05 % ( $k=2$ )                                          | サービス: 校正及び CRM<br>温度範囲: 20 °C から 30 °C (データは 25 °C のみ)                                |
|         | 0.0005 S m <sup>-1</sup> から 0.005 S m <sup>-1</sup>     | 0.2 % から 0.1 % ( $k=2$ )                                           | サービス: 校正及び CRM<br>温度範囲: 20 °C から 30 °C (データは 25 °C のみ)                                |
| VNIIM   | 10 S m <sup>-1</sup> から 15 S m <sup>-1</sup>            | 0.1 % ( $k=2$ )                                                    | サービス: 校正及び CRM (SM 07.06.05)<br>温度範囲: 0 °C から 90 °C (データは 25 °C のみ)                   |
|         | 0.001 S m <sup>-1</sup> から 9.999 S m <sup>-1</sup>      | 0.3 % から 0.05 % ( $k=2$ )                                          | サービス: 校正及び CRM (塩化カリウム水溶液)<br>温度範囲: 0 °C から 90 °C (データは 25 °C のみ)                     |

## 4.2 電気伝導率標準液の校正・測定能力の状況

現在供給されている標準液の調査に続いて、各 NMI が登録している CMC について調べ、各 NMI の技術水準と校正範囲を確認した。CMC は BIPM のホームページからアクセスして調べることができる<sup>40)</sup>。2013 年 6 月現在の検索結果を表 6 にまとめた。各国で供給される標準物質の電気伝導率を包含する形で幅広く CMC 登録されている。

## 5. CCQM における国際比較

BIPM が運用している基幹比較に関するデータベース KCDB<sup>41)</sup>によれば、2013 年 6 月現在、KCDB の物質量のカテゴリーの電気化学分野では 25 件（うち 19 件が結果を閲覧可能）が掲載されている。この 25 件のうち、6 件が電気伝導率、13 件が pH、6 件が高純度物質に関係する。電気伝導率に関する国際比較について表 7 にまとめた。公開されていないパイロット研究も複数存在するが、ここでは触れない。過去に開催された基幹比較の詳細を、参照可能なものについて以下に記述する。

CCQM-K36 の対象は、 $0.5 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液、CCQM-K36.a）及び  $5 \text{ mS m}^{-1}$ （塩酸、CCQM-K36.b）であり、閲覧できる CCQM-K36.a 及び CCQM-K36.b の個別の報告書はない。幹事機関は DFM で、NIST 及び PTB がサポート機関であり、参加機関は 14 機関であった。本報告書によれば、2001 年に CCQM-P22 ( $1.28 \text{ S m}^{-1}$  及び  $0.1 \text{ S m}^{-1}$ ) 及び 2003 年に CCQM-P47 ( $50 \text{ mS m}^{-1}$  及び  $5 \text{ mS m}^{-1}$ ) の 2 つのパイロット研究が行われたとある。CCQM-K36 は 2003 年に企画され、高い電気伝導率（臨床試験や品質管理に使われる）の CCQM-K36.a と低い電気伝導率（現実的な範囲で純水に近い値）の CCQM-K36.b が実施された。CCQM-K36.a の KCRV は  $0.506992 \text{ S m}^{-1} \pm 0.000072 \text{ S m}^{-1}$ （±に続く数値は標準不確かさ；以下同じ）で、参加機関の多くが 0.2 % 程度のばらつきの範囲内に入る満足な結果であった。CCQM-K36.b の KCRV は、 $5.1235 \text{ mS m}^{-1} \pm 0.0011 \text{ mS m}^{-1}$  で、0.2 % から 0.3 % の範囲内で一致し

ている国が多いものの、外れ値や大きな不確かさを出している国も見受けられた。しかし、小さい電気伝導率であったことを考えると、概ね満足な結果であったと言える。この結果を受けて、フォローアップとして CCQM-K36.1 が企画された。

CCQM-K36.1 の対象は CCQM-K36 と同じであり、報告書内で CCQM-K36.1.a ( $0.5 \text{ S m}^{-1}$ ) 及び CCQM-K36.1.b ( $5 \text{ mS m}^{-1}$ ) に分かれている。幹事機関は DFM で、参加機関は 9 機関であり、CCQM-K36 に参加の DFM、PTB 及び SMU が CCQM-K36 と結びつけるアンカー機関である。CCQM-K36 で外れ値を報告していた数機関は、本比較で十分に KCRV に近い値を報告しており、フォローアップとして有効な国際比較となった。

CCQM-K92 は、現在 Draft B の段階で結果を閲覧することはできない。測定対象は  $0.05 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）及び  $20 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）であり、幹事機関は SMU で、16 機関が参加した。特に  $20 \text{ S m}^{-1}$  は高い電気伝導率であり、IUPAC Technical Report<sup>15)</sup>にも示されていない。結果は相対値 0.1 % から 0.2 % 程度で一致しており、満足な結果であった。なお、本比較以降、電気伝導率のトレーサビリティ源に関する議論が活発になった。すなわち、トレーサビリティ源として、他国のものを利用したり、文献値を利用したもの等の扱いである。この点については、様々な意見があるものの、SI に直結した一次セルによる測定が本来のあるべき姿であるという認識で間違いがないと思われる。

CCQM-K105 も現在進行中の国際比較であり、最終報告書を閲覧することはできない。試料は北大西洋の実海水であり、電気伝導率は約  $5.3 \text{ S m}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 及び約  $4.3 \text{ S m}^{-1}$  ( $15^\circ\text{C}$ ) である。幹事機関は INRiM で、サポート機関は PTB であり、日本の NMIJ を含む 15 機関が参加した。結果は、多くの機関が相対値  $\pm 0.2 \%$  の範囲に入った結果を示しており、満足な結果であった。

COOMET.QM-K36 は、COOMET（欧州－アジア国家計量標準機関協力機構）の国際比較であり、現在進行中のため最終報告書は閲覧できない。対象は  $0.5 \text{ S m}^{-1}$  に調製した塩化カリウム水溶液である。幹事機関は SMU

表 7 電気伝導率に関係する国際比較

| 番号            | 開催年           | 測定対象                                                                                                      |
|---------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CCQM-K36      | 2005          | $0.5 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液、CCQM-K36.a）及び $5 \text{ mS m}^{-1}$ （塩酸、CCQM-K36.b）                     |
| CCQM-K36.1    | 2007–<br>2008 | $0.5 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）及び $5 \text{ mS m}^{-1}$ （塩酸）（CCQM-K36.a 及び CCQM-K36.b とリンク）            |
| CCQM-K92      | 2011          | $0.05 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）及び $20 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）                                   |
| CCQM-K105     | 2012          | 北大西洋の実海水（約 $5.3 \text{ S m}^{-1}$ ( $25^\circ\text{C}$ )、約 $4.3 \text{ S m}^{-1}$ ( $15^\circ\text{C}$ )) |
| COOMET.QM-K36 | 2011          | $0.5 \text{ S m}^{-1}$ （塩化カリウム水溶液）                                                                        |

で、8機関が参加している。

以上のように、最終報告書に至っている国際比較の数は少なく、最近5年間に活発に国際比較が提案され、議論されるようになってきた。実社会のニーズに従って多数の標準物質が供給され、CMC登録されている状況であるが、国際整合性の確認や複雑な測定対象への適用はこれからという段階にある。今後、燃料用エタノールの電気伝導率の測定等も提案され、実施される予定である。

## 6. 電気伝導率測定の基礎

### 6.1 インピーダンス測定の基礎

電気伝導率の測定は、対象が溶液であるために化学の知識を必要とし、測定方法からは電気の基礎的な知識が必要になる。測定対象の多くは塩化カリウムを水に溶解しただけの単純な溶液であることが多いので、本項では、電気の基礎について説明する。主な用語については表1に示した。

図2に電気二重層と溶液の抵抗の模式図を示した。図の上に示したのは、最も簡単な Helmholtz モデルの電気二重層で、平板コンデンサ近似である<sup>42)</sup>。電気二重層とは、単純化して言えば、電極に電圧を印加したときに、溶液中のイオンが電極表面に薄く並ぶ現象である<sup>43)~45)</sup>。電気伝導率を測定するときに、2枚の電極とそれに挟まる溶液の抵抗を簡単なモデルで表したものが下側の図である。すなわち、中央に溶液の抵抗があり、2枚の電極の表面では抵抗とコンデンサが並列でつながっているというものである。2枚の電極に直流(DC)を印加した場合、分極の影響が大きくなって溶液抵抗の精確な測定と解析が困難になる。そこで、一般的な溶液の電気伝導率の測定では、2枚の電極の間に交流(AC)を印加する。

交流を印加した場合の複素インピーダンスの模式図は図3のように表すことができ、式は以下になる。

$$Z = R + jX \quad (9)$$

ここで、

$Z$ : 複素インピーダンス

$R$ : 交流抵抗 (インピーダンスの実部)

$j: j^2 = -1$

$X$ : リアクタンス (インピーダンスの虚部)

交流電圧を印加したときの抵抗とコンデンサの電圧と電流の時間に対する関係を図4に示した<sup>46), 47)</sup>。結論から示

せば、抵抗の場合には電圧と電流の位相が同じであり、コンデンサの場合には電圧が電流に対して  $90^\circ$  遅れ、インダクタの場合には電圧が電流に対して  $90^\circ$  進む。なお、コンデンサに対する式の導出は以下になる。

$$Q = CV \quad (10)$$

ここで、

$Q$ : 電荷 ( $C$ )

$C$ : 静電容量 ( $F$ )

$V$ : 電位差 ( $V$ )

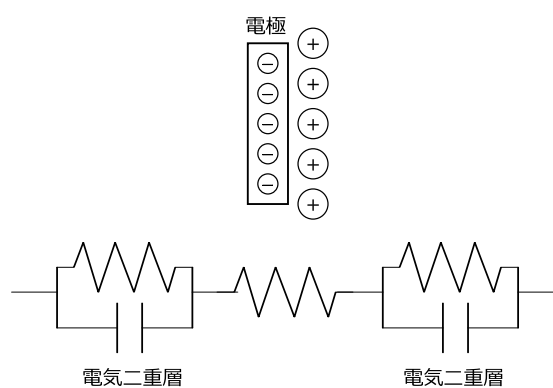


図2 電気二重層と溶液の抵抗

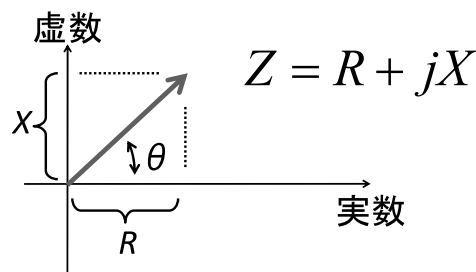


図3 複素インピーダンス

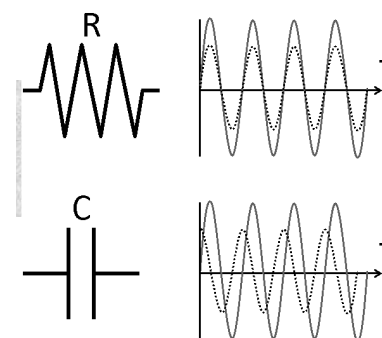


図4 交流電圧に対するレジスタンスとキャパシタンス (実線: 電流, 破線: 電圧)

電流  $I$  (A) は単位時間当たりの電荷の移動量であるので、以下の式を得る。

$$\frac{dQ}{dt} = I = C \frac{dV}{dt} \quad (11)$$

時間  $t$  に対する電位と電流を角周波数  $\omega$  (rad) を用いて書くと、インピーダンス  $Z$  は次のようになる。

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (12)$$

$$I = j\omega C V_0 e^{j\omega t} \quad (13)$$

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C} \quad (14)$$

以上の結果から、キャパシタンスは  $-j/\omega C$  と表され、振幅は  $1/\omega C$  である。なお、インダクタンス  $L$  の場合には、 $j\omega L$  と表され、振幅は  $\omega L$  である。一般的には、図 3 に示した複素平面において、縦軸  $X$  の上側をマイナスに取り、 $\theta$  で位相差を表してインピーダンスを表現する。単純な抵抗のみならば、横軸に沿ったインピーダンスが得られる。もしも、上側、すなわちマイナス側に振れるならば、それはキャパシタンスによる影響である。

電極を模した回路図を一般的に等価回路と呼ぶ<sup>48)</sup>。コンデンサ、コイル及び抵抗を直結した等価回路の一例を図 5 に示す。もしもこの回路に周波数ゼロの電圧（直流）を印加したならば、コンデンサによって電流が流れない。しかし、周波数を上昇させていくに従い、そのインピーダンスは減少していき、虚数部がゼロになる点でインピーダンスは極小を示して抵抗  $R$  を示し、さらに周波数を上昇させていくと、コイルの影響でインピーダンスは大きくなっていく。

図 6 に電極の電気二重層と溶液の抵抗を模した単純な溶液の等価回路を示した。このモデルに交流を印加し、周波数を増加させていった場合、横軸と接する（図 6 の  $R_{sol}$ ）部分が溶液の抵抗を表していることが分かる。このようなプロットをナイキスト線図 (Nyquist diagram)

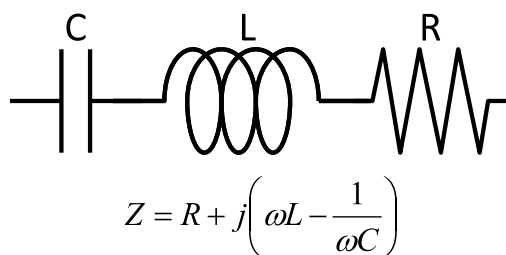


図 5 等価回路の一例

（等価回路の種類によってはコラー-コラープロット、Cole-Cole plot）と呼ぶ。溶液の電気伝導率の測定では、主に LCR メータ (L (コイル), C (コンデンサ), R (抵抗器) 等の電子部品のパラメータ値を計測する測定器) を用いてインピーダンススペクトル解析を行い、適切な溶液抵抗を導出する必要がある。

図 7 は拡散律速に特有な電気化学インピーダンスの形状を有するワールブルグインピーダンス (Warburg impedance) である<sup>48)</sup>。電気化学反応は、電極 / 溶液界面での電荷移動と溶液内での物質移動を含む。ワールブルグインピーダンスは、拡散と電荷移動が混合律速となる場合のインピーダンススペクトルである。高周波数領域で容量性半円を、低周波数領域に実数軸に対して  $45^\circ$  の傾きを持つ直線が得られる。直線の外挿点等、インピーダンススペクトル上のそれぞれの点には意味がある。詳細は引用文献を参照されたい。

## 6.2 一次セルと電気伝導率の絶対測定

溶液の電気伝導率の測定は、その単位からは溶液の抵

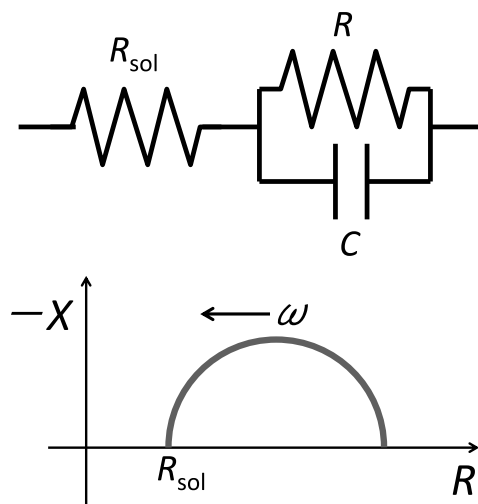


図 6 溶液の等価回路の一例とナイキスト線図

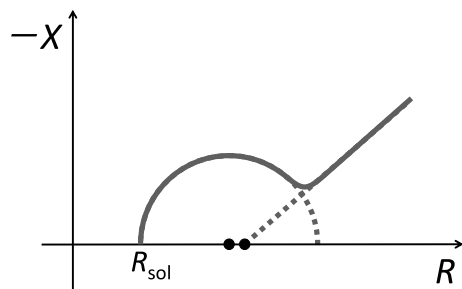


図 7 ワールブルグインピーダンス

抗と長さを絶対的に測定すればすぐに決まるように見えるが、実際には簡単なものではない。ケーブル類の影響やその他の電気的な要因が大きく、溶液の抵抗を導き出すことは容易ではない。

電気伝導率の測定の歴史の初期において、大きな貢献をしたのは Grinnell Jones である<sup>19), 49)-53)</sup>。NMIJ において、図 8 に示したジョーンズセル（ジョーンズタイプセル）と呼ばれるセルを構築している。ジョーンズセルは、3つの部分からなり、中央部が取り外し可能になっている。セル内に測定対象とする溶液を充填し、中央部があるときとないときの両方の溶液の抵抗を測定する。この溶液の抵抗の差と、中央部の幾何構造から溶液の電気伝導率を決定する。計算式は以下のとおりである。

$$\kappa = \frac{1}{R_L - R_S} \frac{l_c}{A_c} \quad (15)$$

ここで、

$\kappa$ : 電気伝導率 ( $\text{S m}^{-1} = \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )

$l_c$ : 中央部の長さ (m)

$A_c$ : 中央部の断面積 ( $\text{m}^2$ )

$R_L, R_S$ : 中央部があるときの抵抗  $R_L$  ( $\Omega$ ), 中央部がないときの抵抗  $R_S$  ( $\Omega$ )

中央部のセルの長さや断面積、2つの状態の抵抗差を用いて電気伝導率を決定することができる。この方法によって、ケーブルや電極表面等に起因する共通の要素の多くはキャンセルされるので、測定の精確さは大きく向上する。

Brinkmann らは、電気伝導率の絶対測定法についてまとめている<sup>54)</sup>。この中で、電気伝導率の絶対測定のためのいくつかのセル（ここでは一次セルと呼ぶ）について紹介している。

1つは、“differential cell design”であり、NIST, SMU,

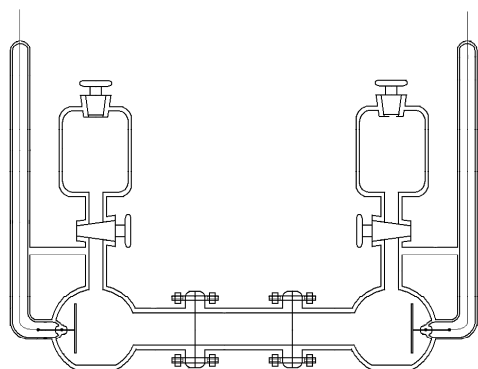


図 8 ジョーンズセルの一例

DFM 他、NMIJ を含めて複数の研究所が採用している<sup>55)</sup>。CENAM も近年、“differential cell design”の検討を報告している<sup>56)</sup>。これは異なる長さの中央チューブを使って、2つの抵抗測定の差から電気伝導率を決定するもので、上でジョーンズセルと呼んでいるものと基本的には同一である。中央チューブの幾何構造を精確に決定することができるため、この方式は高い精確さを有する。しかし、セルの長さを変更するときに、セルの解体と洗浄・再構築を行わなくてはならず、再現性の低下とセルの破損を招きやすいことは短所である。また、セルの長さの違いによって、インピーダンススペクトルが異なる挙動を示すことがあり、適切な溶液の抵抗を得るためのスペクトル解析が必要になることがある。

これに対して、PTB は、“Piston type cell”を構築している。内径を精確に決めたガラス管の片側に白金電極を固定し、ガラス管のもう一端に移動可能なピストンを置き、その表面に白金電極を蒸着している。ピストンの移動量とそのときの抵抗測定から、その溶液の電気伝導率を決定する。この方法は、同一の試料に対してセルの再構築を必要とせずに素早く測定できるために、再構築による再現性や、溶液の安定性等の影響を小さくすることができる。INMETRO もピストンタイプセルを用いている<sup>57)</sup>。

NMi は、“Double piston type cell”を構築している。2つのピストンに電極を有し、低い電気伝導率の測定が可能であるとしている。

OMH（現在の MKEH）は、“Four terminal DC cell”を構築している<sup>58)-60)</sup>。OIML 等で規定されてきた塩化カリウム水溶液の電気伝導率は、比較的大きい電気伝導率（小さい抵抗）を有しているため、直流を利用してオームの法則で電気伝導率を測定することが可能である。可逆な電極である銀/塩化銀を用いて十分に小さい電流の矩形波を印加して測定している。4針で測定しているため、ケーブルの抵抗を補償できるほか交流を用いた場合に生じる影響を除くことができるとしている。

Ukrainian Center for Standardization, Metrology and Certification では、“Four terminal AC cell”を構築している。電気伝導率の数値に渡るダイナミックレンジを有するという。

以上のように各セルにはそれぞれ一長一短がある。うまく測定操作を行うことができれば、NIST のような“differential cell design”では、電気伝導率の対応範囲も広く、拡張不確かさで相対値 0.03 % 程度の不確かさが達成できる。しかし、セルの再構築に伴う再現性やセルの汚染等、慎重な取り扱いと慣れた操作が必要にな

る。PTB の“Piston type cell”は、操作が容易で、短時間で測定可能な優れた方法であるが、精確さとしては、“differential cell design”に及ばない部分がある。現在、NMIJ では、“differential cell design”を採用して検討を行っている。

### 6.3 二次セルと電気伝導率標準液の校正

二次セルと電気伝導率標準液の校正に関して、ZMK による報告書が分かりやすい<sup>61)</sup>。基本的には、例えばジョーンズセルの中央チューブの取り外しができない固定されたセルを用いて、標準液によってセル定数を決定し、決定したセル定数を用いて試料溶液の電気伝導率を決定する。報告書では、二次セルの例、各種電気伝導率範囲における適切な電極間距離等について述べられている。

### 7. 電気伝導率測定における不確かさの要因

本項では、電気伝導率測定において考慮すべき不確かさ要因について述べる。しかし、測定原理は単純であるので、明確な不確かさ要因はそれほど多くない。各項目について概要を述べる。

(1) セルの汚染。明らかなことであるが、セルの汚染は避けなくてはならない。特に、温度調節を目的としてオイルバス等を用いてセルの外側を溶媒に接触させるような方法で行っている場合、深刻な影響を与える可能性がある。濃塩酸や二クロム酸カリウム溶液等を用いて洗浄するという報告もある<sup>14)</sup>。

(2) 温度。電気伝導率は、1℃あたり約2%変化する<sup>16)</sup>。すなわち、0.005℃の変化が0.01%の電気伝導率の変化に対応する。CMC 登録を見ても分かるとおり、拡張不確かさで0.1%以下を実現するためには、概ね0.01℃以下の温度安定性を実現する必要がある。抵抗温度計のJCSS 校正は、拡張不確かさで0.01℃程度であることが多いので<sup>62)</sup>、抵抗温度計の校正の不確かさと同等か、それ以上の恒温槽の安定性を実現する必要がある。恒温槽とセルの配置の構造によっては、恒温槽内の温度分布も不確かさ要因になる。

(3) 二酸化炭素。純水に二酸化炭素が溶解して大気と平衡に達すると100  $\mu\text{S m}^{-1}$  程度になる<sup>63)-65)</sup>。電気伝導率の高い標準液の場合には、一般的に大気と平衡状態にした溶液を提供する。しかし、この大気中の二酸化炭素の影響が無視できない場合には、大気に接触しない取り扱いを行うか、他の方法をとる必要がある。例えば、薄い塩酸を標準液とした場合には、二酸化炭素を追い出す

ことができる。非水溶媒を用いた場合でも、この影響を小さくできることがある。

(4) 溶液の取り扱い。これは二酸化炭素の影響にも関係する場合があるが、特に測定中の溶液の気化、汚染等に対する考慮が必要である。溶液自体の安定性も問題になることがある。ガラス容器における安定性についてNIST から報告がある<sup>66)</sup>。

(5) 幾何構造。ジョーンズセルの場合、中央チューブの幾何構造（長さ、断面積）の不確かさを考慮する必要がある。しかし、一般的なユーザーにとっては3次元幾何構造の校正のサービスを受けるための環境は十分に整備されていない<sup>62)</sup>。NMIJ では座標測定機（CMM）による研究を行っており<sup>67)</sup>、これが最も精確な測定を行う方法である。もちろん、測定以前の問題として、中央チューブの幾何構造が適切に制作されている必要がある。また、セルの構造に関しては、電極の位置と構造、電気力線との関係について考慮する必要がある。FEMM<sup>68)</sup>等のソフトウェアを使ってシミュレーションすることも可能である。

(6) 外部環境。先に述べたように、電気伝導率セルの温度を一定に維持するために、何らかの恒温槽に入れる必要がある。もしも、温度を一定に保つための溶媒として水<sup>69)</sup>を採用したとすると、オイルを用いた場合と比べて、電気伝導率に0.5%の差が表れるという<sup>16), 49)</sup>。この影響は、セルのデザインや誘電体としての水による複雑な要因によるものと考えられるが、いずれにしても、絶対的な電気伝導率の測定を行う上では、水を用いた恒温槽を選択するべきではない。外部環境によって、インピーダンススペクトルの形状が変化したり、インピーダンスへの周波数依存性が大きくなることがある。PTB やSMU では、外部環境の影響を小さくするために、空気の恒温槽を用いている。

(7) 交流抵抗の校正。一般的なLCR メータを用いたインピーダンス測定の場合、JCSS で低周波インピーダンス測定器等としてLCR メータの校正を受けることができる<sup>62)</sup>。その校正の拡張不確かさは、1 kHz で相対値でおよそ0.05%である。最終的な標準液の拡張不確かさで0.1%以下を実現するためには、この不確かさは大きい。また、機器の校正は、一般的には測定装置の端面における校正になるので、この校正結果は測定対象の抵抗にすぐに適用できるものではない。実際は、ジョーンズセル等を用いた抵抗の差の測定であるので大きな問題にはならないが、測定器と電気伝導率セルの間に存在する潜在的な問題については考慮する必要がある。抵抗が校正されている複数の交流抵抗器を保有し、測定のたび

に電気伝導率セルと交流抵抗器を入れ替えて LCR メータを校正するのが理想的である。ただし、現時点で交流抵抗器の選択の幅は狭く、ユーザーとして十分な校正を受ける体制が構築されていない。

(8) インピーダンススペクトルの解析。最後に挙げる要因は、実際の溶液のインピーダンススペクトルを測定・解析して、適切な交流の周波数と溶液抵抗を得る過程における影響である。まずは、幅広い周波数帯（数十 Hz から数メガ Hz）におけるスペクトルを取得し、等価回路を念頭に置きながら解析をする必要がある。単純なケースでは、周波数を上昇させていったときにリアクタンスの絶対値が最小を取る（又はゼロとなる）点の周波数を採用する。リアクタンスがゼロの点まで外挿して計算で求める場合もある。ジョーンズセルの場合、同じ溶液に対しても中央部のセルの有無によって適切な周波数が異なることがあるので注意を要する。また、複雑な組成の溶液や、より低濃度、純水に近い溶液の場合のインピーダンススペクトルの解析は困難になる。

## 8. 電気伝導率測定の今後

JIS K 0130 に規定されているような、塩化カリウム水溶液で  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  から  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$  の電気伝導率範囲は、そのニーズの高さから、電気伝導率測定の歴史の初期から注目され、研究がされてきた。現在では、この濃度範囲から外れた、又は異なる種類の対象が注目されてきている。ここでは文献紹介にとどめつつ、電気伝導率測定の今後の見通しを紹介する。

(1) 純水の電気伝導率。初期の頃から着目されてきた対象であるが、測定の技術的困難さから、検討要素が残されており、今後の大きなテーマとなっている。Seitz らは、サブ  $\text{mS m}^{-1}$  領域の測定についてまとめている<sup>70)</sup>。校正に関する方法も提示している<sup>71), 72)</sup>。また、DFM からの報告書<sup>73)</sup>のほか、INRiM からは、詳細なフローセルに関する報告がある<sup>74)</sup>。INMETRO からは標準物質開発の報告が出ている<sup>75)</sup>。塩化カリウム以外を用いた低い電気伝導率の標準液についての提案もある<sup>76), 77)</sup>。

(2) 高圧下における電気伝導率。Ho らは、高温・高圧の電気伝導率について報告している<sup>78)</sup>。プラント内における電気伝導率のモニタリングや、通常条件とは異なる深海等の条件下の電気伝導率の測定ニーズがある。今後は、これまでよりも絶対的な測定法の確立が望まれるところである。

(3) 非水溶液の電気伝導率。近年では水溶液系ではない測定対象として、例えば、燃料用エタノールの電気伝

導率のニーズがある<sup>79)</sup>。最近制定された燃料用エタノールに関する JIS K 2190<sup>18)</sup>（燃料用エタノール）では、電気伝導率として  $500 \mu\text{S m}^{-1}$  以下という規格値が含まれている。

(4) 海水の電気伝導率。電気伝導率は溶液中のイオンに関係する量であり、海洋のモニタリングにおいても測定され続けている。環境モニタリングは、長期間かつ世界規模で実施される必要があり、普遍的な標準物質を必要とする。Euromet project 918 として、海水の実用塩分と電気伝導率について研究がされている<sup>80)</sup>。PTB における関連する会議報告もある<sup>81)</sup>。前に述べたように、現在進行中の国際比較 CCQM-K105 において海水が対象とされており、複雑な組成の塩を含む測定試料の代表として注目されている。

## 9. まとめ

本調査研究では、電気伝導率標準液の現状と溶液の電気伝導率の測定方法について調査・考察した。電気伝導率標準液の現状について、JIS を含む文書規格の調査から始まって、電気伝導率の濃度範囲とニーズについての情報を得た。電気伝導率の測定方法に関しては、世界各国の一次セルとインピーダンス測定法について調査し、長所・短所について記述した。現在、日本においては、塩化カリウム水溶液の調製に基づく電気伝導率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ので、SI へのトレーサビリティを有する標準液が必要である。濃度範囲は、JIS や IUPAC 文書等で記述されている塩化カリウム水溶液 ( $1 \text{ mol kg}^{-1}$  から  $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ ) が中心となっているが、各国 NMI の CMC 登録や現状の調査から、より純水に近い電気伝導率の標準液が待望されていることが分かった。標準液の不確かさとしては、JIS の繰り返し条件である  $\pm 3.0 \%$  以下は 1 つの目安であるが、電気伝導率を用いた研究開発の発展と国際比較の状況からは、通常電気伝導率標準液については、 $0.1 \%$  程度の不確かさが期待されるところである。電気伝導率は、水質分析の基礎となる量であり、様々な応用がなされるので、高度な電気伝導率測定法と信頼性の高い標準物質の開発が必要である。

## 謝辞

本調査研究をまとめるにあたり、ご指導頂いた日置昭治無機分析科長ならびに三浦勉無機分析科無機標準研究室長ほか関係者の皆様に厚くお礼を申し上げます。



## 参考文献

- 1) M. Kubota, K. Kato, A. Hioki, H. Iijima and Y. Matsumoto: Development and supply system of reference materials based on the Measurement Law in Japan, *Accred. Qual. Assur.* 2 (1997) 130-136.
- 2) 産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議 知的基盤整備特別委員会 標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ：今後の標準物質の供給体制について～新たな体制の構築に向けて～（経済産業省，2005）.
- 3) M. Kubota: Report on the CITAC '99 Japan Symposium (Held in Tsukuba) and Present Status of Chemical Metrology in Japan, *Anal. Sci.* 16 (2000) 445-447.
- 4) 久保田正明：化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド（丸善，2009）.
- 5) Reference Materials Total Information Services of Japan (RMinfo) provided by the National Institute of Technology and Evaluation (NITE) (<http://www.rminfo.nite.go.jp/>).
- 6) N. Naito, H. Ishikawa, Y. Yamauchi, M. Murayama: Reference Materials total information services of Japan (RMinfo), *Accred. Qual. Assur.* 8 (2003) 26-29.
- 7) The International Database for Certified Reference Materials (COMAR) provided by the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) (<http://www.comar.bam.de/>).
- 8) R. Pradel, T. Steiger, H. Klich: Availability of reference materials: COMAR the database for certified reference materials, *Accred. Qual. Assur.* 8 (2003) 317-318.
- 9) T. Steiger, R. Pradel: COMAR<sup>2</sup> – the internet database for certified reference materials, *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 1145-1146.
- 10) T. Steiger, R. Pradel: Update on COMAR: the Internet database for certified reference materials, *Accred. Qual. Assur.* 12 (2007) 265-268.
- 11) JIS K 0211 : 2013 分析化学用語（基礎部門），日本工業標準調査会（2013）.
- 12) JIS K 0213 : 2006 分析化学用語（電気化学部門），日本工業標準調査会（2006）.
- 13) JIS Z 8202-5 : 2000 量及び単位－第5部：電気及び磁気，日本工業標準調査会（2000）.
- 14) R. H. Shreiner, K. W. Pratt: NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed., *Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity* (National Bureau of Standards, Maryland, 2004).
- 15) 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.
- 16) R. A. Robinson, R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, Second Revised Edition (Dover Publications, INC., Mineola, New York, 2002, originally Butterworths & Co. Ltd., London, 1959).
- 17) Report (Draft A) of key comparison CCQM-K105: Electrolytic conductivity at 5.3 S m<sup>-1</sup> (2013).
- 18) JIS K 0211 : 2011 燃料用エタノール，日本工業標準調査会（2011）.
- 19) G. Jones, B. C. Bradshaw: The Measurement of the Conductance of Electrolytes. V. A Redetermination of the Conductance of Standard Potassium Chloride Solutions in Absolute Units, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 1780-1800.
- 20) H. C. Parker, E. W. Parker: The Calibration of Cells for Conductance Measurements. III. Absolute Measurements on the Specific Conductance of Certain Potassium Chloride Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 312-335.
- 21) OIML R 56: International Recommendation, Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes (1981).
- 22) Y. C. Wu, W. F. Koch, W. J. Hamer: Review of Electrolytic Conductance Standards, *J. Sol. Chem.* 16 (1987) 985-997.
- 23) JIS K 0102 : 2008 工場排水試験方法，日本工業標準調査会（2008）.
- 24) JIS K 0400-13-10 : 1999 水質－電気伝導率の測定，日本工業標準調査会（1999）.
- 25) ISO 7888: 1985 Water quality – Determination of electrical conductivity, International Organization for Standardization, (1985).
- 26) JIS K 8121 : 2007 塩化カリウム（試薬），日本工業標準調査会（2007）.
- 27) JIS K 8001 : 2009 試薬試験方法通則，日本工業標準調査会（2009）.
- 28) JIS K 8550 : 2006 硝酸銀（試薬），日本工業標準調査会（2006）.
- 29) JIS K 8005 : 2006 容量分析用標準物質，日本工業標準調査会（2006）.

- 30) 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).
- 31) 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).
- 32) OIML R 68: International Recommendation, Calibration method for conductivity cells (1985).
- 33) ASTM D1125-95: Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water (2009).
- 34) ASTM D5391-99: Standard Test Method for Electrical Conductivity and Resistivity of a Flowing High Purity Water Sample (2009).
- 35) T. Shedlovsky: An Equation for Electrolytic Conductance, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 1405-1411.
- 36) R. W. Bremner, T. G. Thompson: The Electrical Conductance of Standard Potassium Chloride Solutions Throughout the Temperature Range 0 to 25°, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 2372-2374.
- 37) Y. C. Wu, W. F. Koch, W. J. Hamer: An Update on the Electrolytic Conductivity Values for the Primary Standard KCl Solutions: Conversion to the ITS-90 Temperature Scale, J. Sol. Chem. 19 (1990) 1053-1054.
- 38) 独立行政法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター, 独立行政法人製品評価技術基盤機構 認定センター 訳編: 計量学-早わかり, Metrology-In short 第3版 (2008).
- 39) EURAMET: Metrology-In short, 3rd Edition (2008).
- 40) Bureau International des Poids et Mesures (BIPM): Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) (<http://kcdb.bipm.org/appendix/>).
- 41) Bureau International des Poids et Mesures (BIPM): The BIPM key comparison database (KCDB) (<http://kcdb.bipm.org/>).
- 42) 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男: 電気化学法 - 基礎測定マニュアル (講談社サイエンティフィク, 2003).
- 43) 渡辺正, 中林誠一郎: 電子移動の化学-電気化学入門 (朝倉書店, 2003).
- 44) E. Barsoukov, J. R. Macdonald: Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition (Wiley-Interscience, 2005).
- 45) Radiometer analytical SAS: Conductivity Theory and Practice (2004).
- 46) Agilent Technologies: インピーダンス測定ハンドブック (2003).
- 47) Agilent Technologies: インピーダンス測定の基礎 rev.1.6 (2003).
- 48) 板垣昌幸: 電気化学インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析 (丸善, 2011).
- 49) G. Jones, R. C. Josephs: The Measurement of the Conductance of electrolytes. I. An Experimental Study of Principles of Design of the Wheatstone Bridge for Use with Alternating Currents and an Improved Form of Direct Reading Alternating Current Bridge, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 1049-1092.
- 50) G. Jones, G. M. Bollinger: The Measurement of the Conductance of electrolytes. II. Improvements in the Oscillator and Detector, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2407-2416.
- 51) G. Jones, G. M. Bollinger: The Measurement of the Conductance of electrolytes. III. The Design of Cells, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 411-451.
- 52) G. Jones, G. M. Bollinger: The Measurement of the Conductance of electrolytes. IV. The Validity of Ohm's Law for Electrolytes, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1207-1212.
- 53) G. Jones, M. J. Prendergast: The Measurement of the Conductance of electrolytes. VIII. A Redetermination of the Conductance of Kohlrausch's Standard Potassium Chloride Solutions in Absolute Units, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 731-736.
- 54) F. Brinkmann, N. E. Dam, E. Deák, F. Durbiano, E. Ferrara, J. Fükö, H. D. Jensen, M. Máriássy, R. H. Shreiner, P. Spitzer, U. Sudmeier, M. Surdu, L. Vyskočil: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity, Accred. Qual. Assur. 8 (2003) 346-353.
- 55) Y. C. Wu, W. F. Koch, K. W. Pratt: Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 96 (1991) 191-201.
- 56) A. Rodríguez-López, A. Reyes-Del Valle, J. M. Juárez-García, M. Monroy-Medoza, M. J. Ávila-Salas, J. L. Ortiz-Aparicio, R. Antaño-López, Accred. Qual. Assur. 18 (2013) 383-389.
- 57) I. C. S. Fraga, P. P. Borges, B. S. R. Marques, W. B. S. Junior, S. P. Sobral, C. M. Ribeiro, J. C. Dias, J. C. Lopes, V. S. Cunha: The traceability chain of electrolytic conductivity measurements in Brazil, Simposio de Metrologia, 22 (2008) 1-3.
- 58) Y. C. Wu, W. F. Koch, D. Feng, L. A. Holland, E. Juhasz, E. Arvay, A. Tomek: A dc Method for the Absolute

- Determination of Conductivities of the Primary Standard KCl Solutions from 0 °C to 50 °C, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 99 (1994) 241–246.
- 59) R. H. Shreiner, J. Fükö, H. D. Jensen, M. Wandel, J. Sørensen: International Comparison, International comparison of electrolytic conductivity between the DFM (Denmark), the NIST (USA) and the OMH (Hungary), Metrologia, 38 (2001) 549–554.
- 60) R. Tamamushi, K. Takahashi: Instrumental study of electrolytic conductance measurements using four-electrode cells, Electroanalytical Chemistry and Interracial Electrochemistry, 50 (1974) 277–284.
- 61) U. Breuel, B. Werner, P. Spitzer, H. D. Jensen: Experiences with Novel Secondary Conductivity Sensors within the German Calibration Service (DKD), MEASURE 3 (2008) 62–66.
- 62) 独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター：計量法校正事業者登録制度に基づく事業者一覧
- 63) Y. C. Wu, W. F. Koch: Absolute Determination of Electrolytic Conductivity for Primary Standard KCl Solutions from 0 to 50 °C, J. Sol. Chem. 20 (1991) 391–401.
- 64) Y. C. Wu, P. A. Berezansky: Low Electrolytic Conductivity Standards, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 100 (1995) 521–527.
- 65) Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch: Determination of the Absolute Specific Conductance of Primary Standard KCl Solutions, J. Sol. Chem. 18 (1989) 515–528.
- 66) R. H. Shreiner: Stability of Standard Electrolytic Conductivity Solutions in Glass Containers, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107 (2002) 393–399.
- 67) 大澤尊光：座標測定機による 3 次元形状の高精度測定技術，産総研 TODAY, 10 (2007) 31.
- 68) D. Meeker: Finite Element Method Magnetics (FEMM) (<http://www.femm.info/>).
- 69) G. Åkerlöf: Dielectric constants of some organic solvent – water mixtures at various temperatures, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 4125–4139.
- 70) 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 m Sm<sup>-1</sup> region and review of models of electrolytic conductivity cells, Electroch. Acta 55 (2010) 6323–6331.
- 71) P. Spitzer, B. Rossi, Y. Gagnet, S. Mabic, U. Sudmeier: New approach to calibrating conductivity meters in the low conductivity range, Accred. Qual. Assur. 10 (2005) 78–81.
- 72) S. Xiaoping, P. Spitzer, U. Sudmeier: Novel method for bulk resistance evaluation in conductivity measurement for high-purity water, Accred. Qual. Assur. 12 (2007) 351–355.
- 73) Danish Fundamental Metrology Ltd.: Final report NICE project 04162, Primary calibration of electrolytic conductivity for measurement of purity of water (2007).
- 74) C. Boveri, F. Durbriano, D. Serazio: Development of a flow-through cell for accurate measurements of low electrolytic conductivity, XIX IMEKO World Congress, Fundamental and Applied Metrology, September 6–7, 2009, Lisbon, Portugal.
- 75) I. Cristina, S. Fraga, J. C. Lopes, S. P. Sobral, C. M. Ribeiro: Certification of a low value electrolytic conductivity solution using traceable measurements, Accred. Qual. Assur. 18 (2013) 99–104.
- 76) T. S. Light, E. S. Atwood, J. Driscoll, S. Licht: A New Low Conductivity Standard Solution, Anal. Chem. 65 (1993) 181–182.
- 77) Y. C. Wu, W. F. Koch, P. A. Berezansky, L. A. Holland: Conductivity of Electrolytes and Their Mixtures: The Aqueous HCl-MgCl<sub>2</sub> System at Low Concentrations, J. Sol. Chem. 21 (1992) 383–396.
- 78) P. C. Ho, H. Bianchi, D. A. Palmer, R. H. Wood: Conductivity of Dilute Aqueous Electrolyte Solutions at High Temperatures and Pressures Using a Flow Cell, J. Sol. Chem. 29 (2000) 217–235.
- 79) P. Spitzer, P. Fisicaro, S. Seitz, R. Champion: pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethano, Accred. Qual. Assur. 14 (2009) 671–676.
- 80) S. Seitz, P. Spitzer, R. J. C. Brown: Consistency of practical salinity measurements traceable to primary conductivity standards: Euromet project 918, Accred. Qual. Assur. 13 (2008) 601–605.
- 81) P. Spitzer: PTB seminar on conductivity and salinity, Braunschweig, Germany, 13–14 September 2007, Accred. Qual. Assur. 13 (2008) 585.