

## 導電率測定についての基礎知識

作成編集

株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル

商品開発課

2018年5月24日作成

2019年6月12日更新

## 目 次

1.	導電率測定についての基礎知識	3
2.	導電率とは	3
3.	導電率測定器の原理	5
	導電率測定の数学的な基礎	6
	導電率の単位	6
4.	電極定数と測定電極の形状	8
	電極定数	8
	コンダクタンスから導電率への変換	8
	電極定数の違いと選択	9
	2 電極式導電率電極の特徴	10
	4 電極式導電率電極の特徴	11
	校正空間	12
	電極の設置例	13
5.	温度補償 温度による導電率の変化とその補正方法	14
	温度と導電率の関係	14
	$\alpha$ の温度領域での変化と実際	14
	$\alpha$ を用いた温度補償	14
	温度係数 $\alpha$ の求め方	16
	超純水の温度補償	17
6.	校正について 2つの領域	18
	校正 : $2 \mu\text{S/cm}$ 以上の場合	18
	校正 : $2 \mu\text{S/cm}$ 未満の場合 純水の測定	20

## 1. 導電率測定についての基礎知識

導電率は液体のもつ性状で以下のものを測定するために用いられます。

- 液体の特性
- 液体の汚染物質の有無
- 液体に含まれる物質の濃度

導電率は特定の物質を表すものではありません。通常このような測定は sum parameter、総和値として用いられます。そのため導電率で測定する場合は導電率測定に影響を与える他の項目を理解しておくことが大切です。

## 2. 導電率とは

ある液体において電流を流せる能力を測定することです。

- ・ 個体あるいは金属の導体において、電流は自由電子に影響されます。
- ・ 液体において、電流の流れはイオンと呼ばれる荷電粒子に影響されます。
- ・ 水の中で電解した1つの分子から1つの荷電粒子、つまり1つのイオンが発生します。

電流を流せる能力は主に以下の要素で決定されます。

- ・ イオンにおける電荷 例：+1, +2, +3 -1, -2, -3
- ・ イオンの量 イオンがより多い=より多くの電流（上限があります）
- ・ あまりに多い場合、多すぎることでイオンの移動が阻害され、結果流れる電流量が低下します。
- ・ イオンの大きさとイオンの可動性
- ・ 温度 : 導電率測定では非常に重要な項目です。

## 分子が解離しイオンになる（全ての塩）

- 水におけるイオン解離



- 電荷キャリア
  - カチオン ( $\text{Na}^+$ 、 $2\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ )
  - アニオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ )
- 強い電解質
  - ほとんど解離します。そのため多量の電荷キャリアが発生します⇨高い導電率
  - 例：塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム
- 弱い電解質
  - 部分的に解離します。そのため電荷キャリアが少ない状態です⇨低い導電率
  - 例：酢酸、クエン酸、アンモニア
- 非常に弱い電解質
  - ほとんど解離しません。電荷キャリアがほとんどない状態です
  - 例：超純水

## 水の解離

- 水の解離



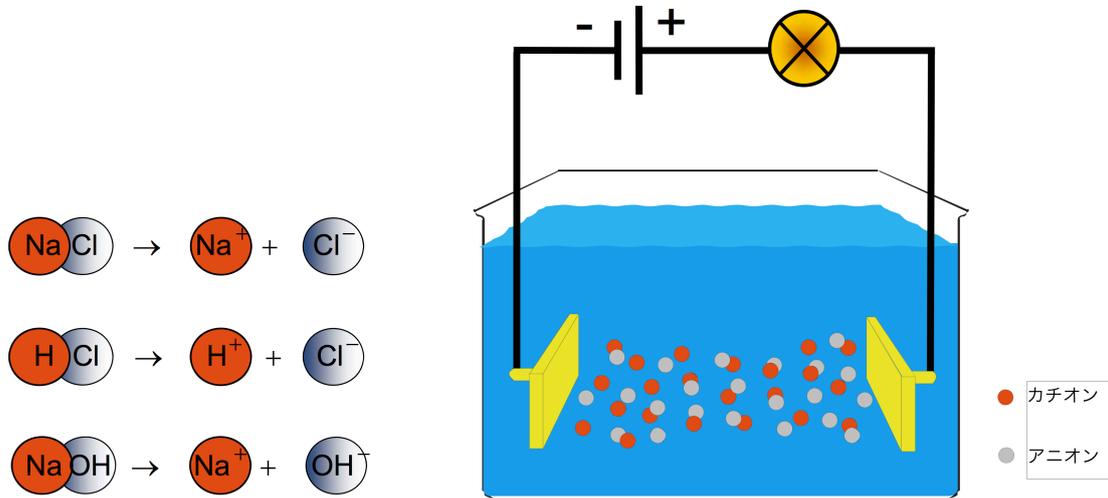
- 結果



- 重要な点

$\text{H}^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ は最も導電性のあるイオンで、解離しているイオンの5から7倍の導電性を持ちます。全導電率＝溶けている物質からのイオンと水の解離しているイオンの総和となります。また水が超純水の場合、その影響は重要になってきます。

### 3. 導電率測定器の原理



二つの電極は水溶液の中に浸漬され、電圧がかけられています。電荷の輸送が始まり、電流が流れます。

- ◆ 陽イオン（カチオン）はマイナスの電極に移動します。
- ◆ 陰イオン（アニオン）はプラスの電極に移動します。

電圧が掛かっていない状態	直流電圧がかかった瞬間	交流電圧が掛かった状態
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 回路が閉じていないため電流は流れません。</li> <li>・ イオンは水溶液の中で均等に散らばった状態です。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 直流電流が流れすぐに落ちていきます。</li> <li>・ イオンは直流電圧による分極で分離します。</li> <li>・ 分極により電流の流れはゼロになります。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 交流電流が流れています。</li> <li>・ 交流は導電率測定に唯一適した測定手段です。</li> <li>・ 交流周波数のレンジは 100～2000Hz で、測定レンジにより変わります。</li> </ul>

### 導電率測定の数学的な基礎

- ・ 導電率測定はオームの法則に基づいています。
- ・ 抵抗 R は電圧と電流で計算されます。
- ・  $R(\Omega) = V/I$
- ・  $V = R \cdot I$
- ・  $I = E/R$
- ・ コンダクタンス（導電度）G は抵抗値の逆数です。このため以下のように表現されます。
- ・  $G = 1/R$
- ・ あるいは直接計算し
- ・  $G = I/V$  単位は  $1/\Omega = S$ （ジーメンズ）

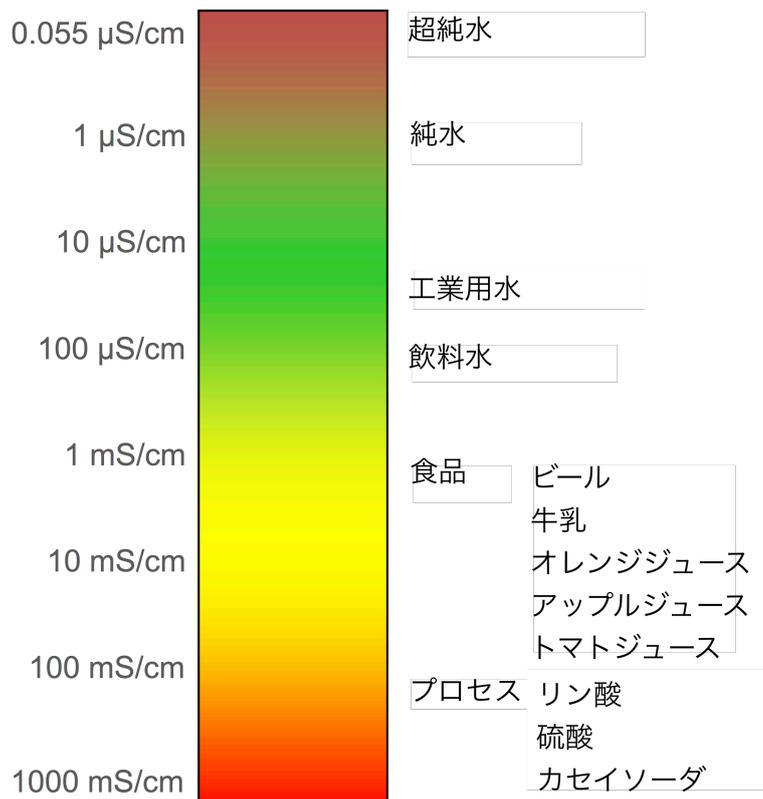
### 導電率の単位

- ・ S/cm あるいは  $S\text{cm}^{-1}$
- ・ mS はミリジーメンズと呼ばれます。μS はマイクロジーメンズと呼ばれます。
- ・  $1S=1\Omega$ 、 $1\mu S=1000k\Omega$

$\Omega \cdot \text{cm}$	$\mu S/\text{cm}$	mS/cm	比抵抗 : $M\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $K\Omega \cdot \text{cm}$
1	1,000,000	1000	使用しません
100	10,000	10	使用しません
500	2,000	2	使用しません
1,000	1,000	1	使用しません
10,000	100	0.1	10K $\Omega \cdot \text{cm}$
500,000	2	0.002	1M $\Omega \cdot \text{cm}$
1,000,000	1	0.001	1 M $\Omega \cdot \text{cm}$
18,181,818	0.055	使用しません	18.18 M $\Omega \cdot \text{cm}$
50,000,000	0.020	使用しません	50 M $\Omega \cdot \text{cm}$

cm の意味については後ほど説明します。

導電率のレンジと水溶液の関係



#### 4. 電極定数と測定電極の形状

##### 電極定数

電極定数の概念は導電率測定の基本になります。電極定数は測定レンジを決定する要素であり、またその定数により設計される様々な電極の取り扱いにも影響します。

##### コンダクタンスから導電率への変換

水溶液の導電率  $\kappa$  (カッパ) を得るためには、コンダクタンス  $G$  とセンサーの寸法の両方を知る必要があります。

$$K = G * \frac{d}{A}$$

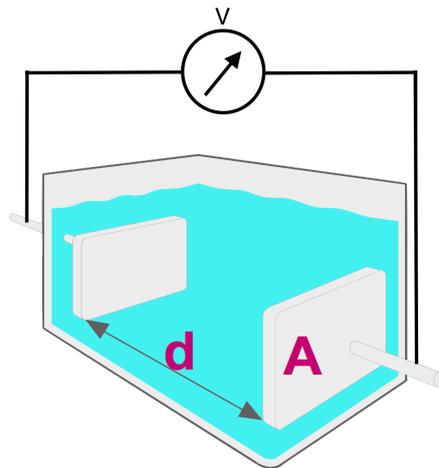
$d$  = 電極間の距離

$A$  = 電極の表面積

$G$  は  $\mu S$  (S)

$d$  は cm (m)

$A$  は  $cm^2$  ( $m^2$ )



$d/A$  は測定電極の形状の単位で、電極定数 ( $k$ ) とよべれます。導電率、 $\kappa$  は電気測定値から直接計算することができます。

$$K = \frac{I}{V} * \frac{d}{A} \text{ もしくは } K = \frac{I}{V} * k$$

## 電極定数の違いと選択

- ・ 導電率が上昇するとき、電極間を流れる電流が増大していることとなります。
- ・ 電流が増大するとき、電極の間で分極が発生していることとなります。
- ・ 分極＝不正確さの増大（水溶液以外の抵抗の発生）
- ・ 電極定数の変更はこの電流量＝分極に対応することです。
- ・ 考慮すべきこと
  1. あまりに小さな電流の流れ＝0に近い測定における不正確さの増大  
低い導電率を測定する場合、電極定数は高いものを使用しないでください。
  2. 正しい電極定数をアンプに必ず入力します。
  3. 特定の電極定数を用いることは完全ではありません。測定領域に適した正しい電極定数を、校正を行い求めるようにします。
  4. 電極が古くなると定数がずれてきます。必ず定期的に校正を実施し定数を修正します。

## 2 電極式導電率電極の特徴

**形状** 円筒型で内極と外極で構成されるものが主流です。これは電極定数を小さくする構造として最も合理的で電極定数精度を適切なコストで量産することができます。

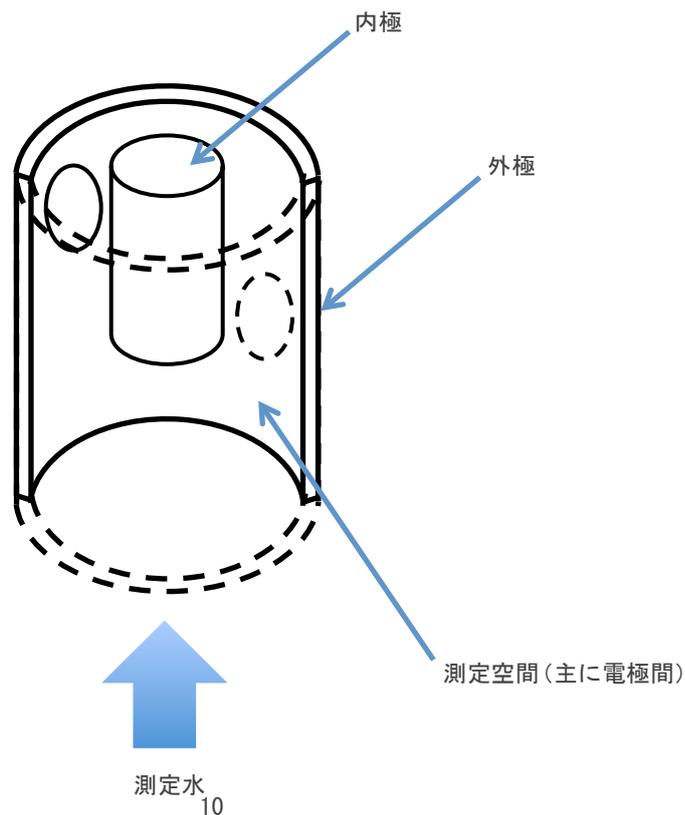
### 優位点

- ・ 小さな電極定数を製作しやすい。
- ・ 低い導電率測定に最も適しています。特に超純水、純水の導電率測定に適しています。
- ・ 電極の設置において円筒型の場合は電界の広がり狭く安定しているため、設置空間の影響を受けにくい特徴があります。

### 困難な点

- ・ 導電率が上昇すると分極の影響が増大します。このため高い導電率での使用には適しません。これは分極作用によるものです。実用的な上限は  $500 \mu\text{S/cm}$  程度です。
- ・ 狭い領域においても導電率の範囲に応じ複数の電極定数が必要になります。
- ・ 構造的に汚染物質が電極部の空間や取り付け部に滞留する場合があります。

例) 高い導電率から低い導電率まで測定する場合、滞留や汚染で測定が不安定になることがあります。



#### 4 電極式導電率電極の特徴

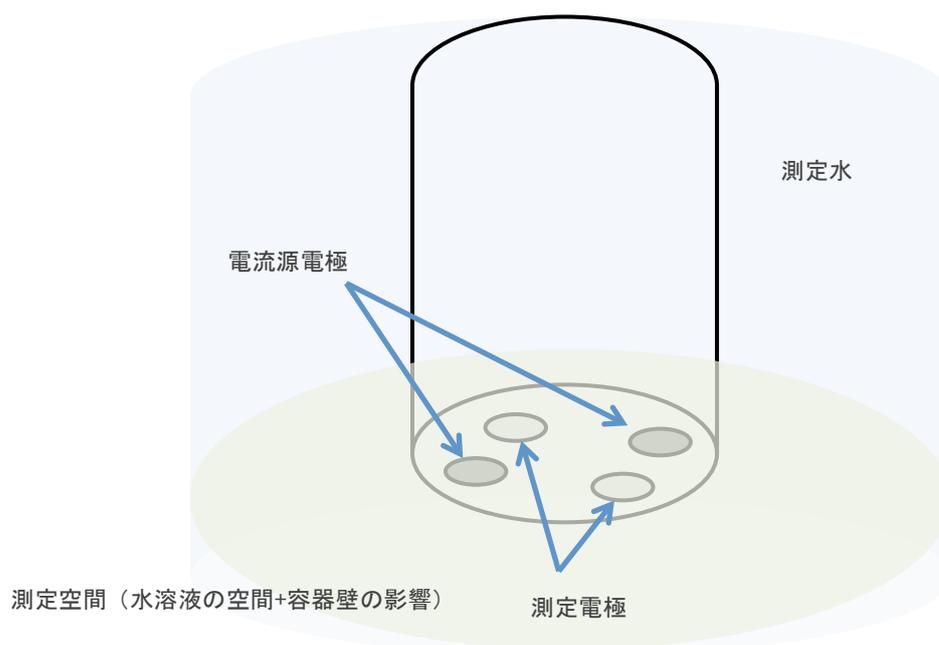
**形状** 電極を取り付ける鞘の部分に電流源用の2つの電極と、水溶液に流れる電流により発生する電圧を測定する2つの電圧測定電極で構成されます。電流源と測定の2つに分けることで以下の優位点と困難な点があります。

##### 優位点

- ・ 電流源と電圧測定を分けることで分極の影響を除くことができます。これは電圧測定部では分極の発生原因となる電流源を持たないためです。これにより水溶液の正確な導電率を測定することができます。
- ・ 分極が測定部で発生しないことにより2極に比較し1つの電極定数で幅広い導電率測定が行えます。0.36cm<sup>-1</sup>の定数で最大500mS/cmまで測定を行えます。

##### 困難な点

- ・ 電流源と電圧測定部を分けたことで、電流が流れにくい低い導電率ではより低い電極定数（より面積のある電極）が必要ですが、電極が大きくなり小型化が困難です。
- ・ 4極は極が向き合う構造をとりにくいことから、極からの電界が空間に広がります。このため電極を囲む空間、材質による電極定数の変化、水溶液の導電率による電極定数の違いが発生します。このため空間での配置に注意し測定領域付近での校正により電極定数を正確に設定する必要があります。



## 校正空間

電極は電界の広がりと容器の材質に影響を受けます。電極の仕様に従い校正液を入れる空間を定めてください。

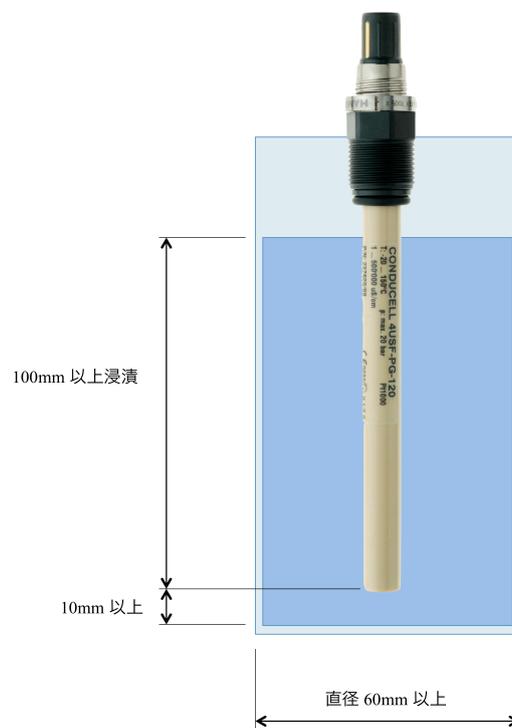
### 例) 2 電極

電極が完全に浸漬する空間であればほぼ問題なく校正を行えます。

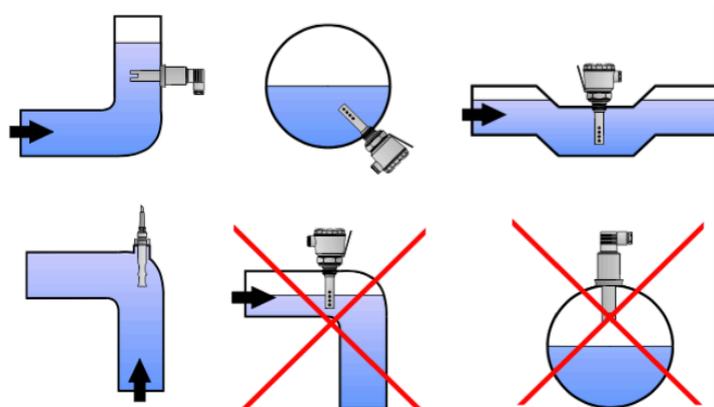
### 例) 4 電極

電極がむき出しの形状（開放型）の場合は、注意が必要です。例として先端に4極が配置されている例を示します。（コンデュセル 4USF モデル）

導電率校正時浸漬例



## 電極の設置例



電極は必ず流れる液体に完全に浸漬するように設置してください。空気が入り抜けのない場所、あるいは気泡の影響を受ける場所は避けてください。

## 5. 温度補償 温度による導電率の変化とその補正方法

水溶液に含まれるイオンは温度の状態によりその移動性と解離が増え、結果増減が発生します。このため導電率を正確に測定する場合、温度の測定はそれと同様に重要です。この場合、常に温度と導電率のデータを参照し、ある基準温度に対し導電率が高いあるいは低いという変化を知る必要があります。

これを自動化したものが導電率の温度補償機能になります。温度補償は様々な温度の特定水溶液における導電率を事前に定めた温度（通常 25℃）における導電率値に換算します。

### 温度と導電率の関係

- ・ 温度が上昇すると水溶液の導電率は上昇する。
- ・ 温度あたりの導電率の増加量は $\alpha$ と呼ばれ %/℃ で表現されます。
- ・ 水溶液における温度の導電率への影響は線形ではありません。

### $\alpha$ の温度領域での変化と実際

塩水は 25℃ から 40℃ の範囲では 0 から 25℃ の範囲の  $\alpha$  とは異なった値を持ちます。また 40 から 100℃ ではさらに大きく異なる  $\alpha$  を持ちます。このように 1 つの水溶液でも複数の  $\alpha$  が温度領域ごとに必要ですが、実際は  $\alpha$  を 1 つとしている変換機が殆どです。

複数の  $\alpha$  を用いると幅広い温度範囲で温度補償が行えるのですが、実際は 1 つにしているのは  $\alpha$  の精度の難しさがその背景にあります。このため導電率測定においては使用する温度範囲を予め想定し、それに適した  $\alpha$  を決定しておく必要があります。

### $\alpha$ を用いた温度補償

$\alpha$  は温度あたりの導電率変化量を%で表現しています。通常よく用いられる数値として 2%/℃あるいは 2.1%/℃があります。

温度係数  $\alpha=2.0\%/℃$  の温度による導電率変化

温度 (°C)	導電率 ( $\mu$ S/cm)	温度 (°C)	導電率 ( $\mu$ S/cm)	温度 (°C)	導電率 ( $\mu$ S/cm)
25.0	100.0000	30.0	110.0000	35.0	120.0000
26.0	102.0000	31.0	112.0000	36.0	122.0000
27.0	104.0000	32.0	114.0000	37.0	124.0000
28.0	106.0000	33.0	116.0000	38.0	126.0000
29.0	108.0000	34.0	118.0000	39.0	128.0000
				40.0	130.0000

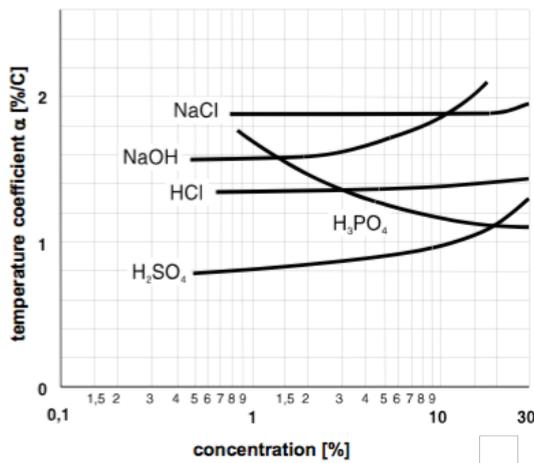
温度補償に使用する温度係数  $\alpha$  は電解質と濃度により変わる

- ・  $\alpha$  は水溶液ごとに異なります。また温度により変化していきます。
- ・  $\alpha$  は電解質濃度により変化します。

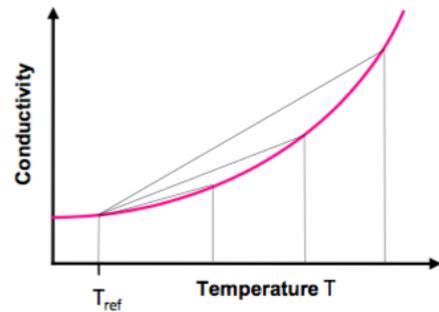
ただし塩化ナトリウムは例外的に比較的高い導電率まで一定を保つ性質があります。

- ・ 単一の電解質で作られた水溶液は極めて少なく、殆どは混合液、あるいは一般には知られていない水溶液です。このため測定は特定の温度係数あるいは絶対値と温度を用います。
- ・ 殆どのラボ用導電率測定器は実用上 2%/°C もしくは 2.1%/°C の温度係数を初期に設定しています。

電解質濃度と温度係数

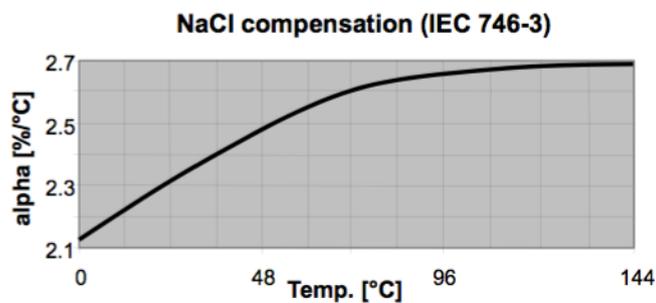


温度と導電率の変化例



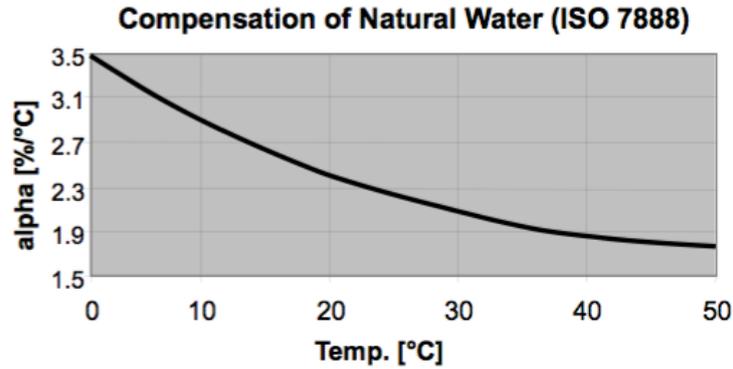
5%以上の濃度を持つ塩化ナトリウム水溶液では $\alpha$ は温度に従い上昇していきます。

塩化ナトリウム水溶液の温度と温度係数 (5%以上)



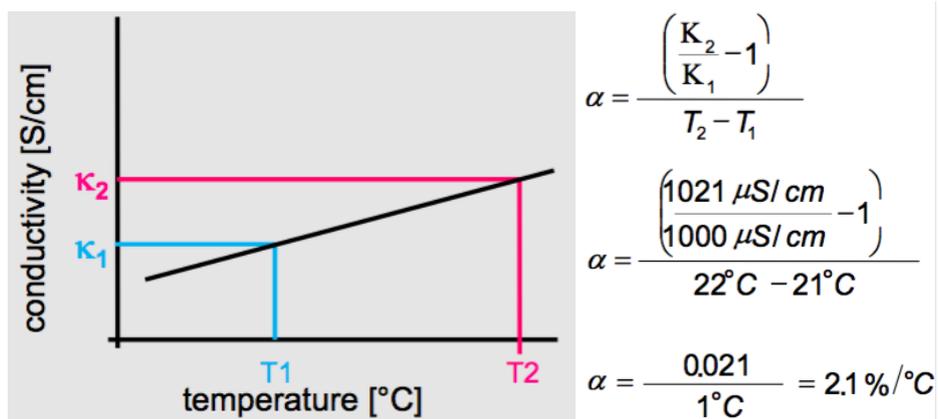
飲料水及び表層水 100~1000 μS/cm ではαは水温の上昇に伴い低下していきます。

飲料水・表層水のαと温度の関係



### 温度係数αの求め方

- ・ 研究環境で実施し、実際のプロセスの液温範囲2点で測定を実施します。
- ・ 校正時に温度補償機能が使われている場合はそれを無効にします。例 α = 0 %/°C
- ・ 測定値をグラフ用紙あるいは表に記録します。
- ・ 下の式に従いαを求めます。



実際は使う範囲の温度にあわせ以下のように測定しαを求めます。

$$\alpha = \frac{\left(\frac{K_2}{K_1} - 1\right) \cdot 100}{T_2 - T_1}$$

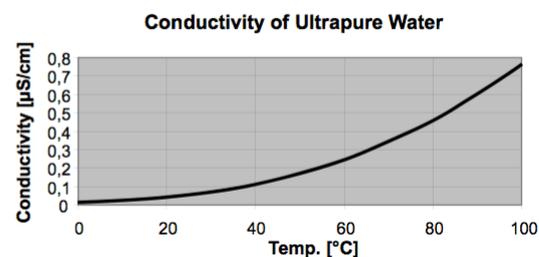
$$\alpha = \frac{\left(\frac{2.5459}{2.2824} - 1\right) \cdot 100}{20 - 15} = 2.3089$$

Temperature in °C	Conductivity in mS/cm	Alpha Coefficient (%/°C)
15	2.2824	2.3089
20	2.5459	2.1093
25	2.8144	1.9436
30	3.0879	1.8038
35	3.3664	--

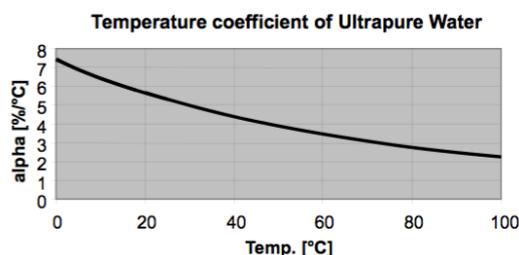
### 超純水の温度補償

- 超純水は水以外の物質が殆どないものです。水はほぼ不導体ですが、わずかにイオン化する性質があります。その温度係数は非常に高く、 $\alpha$ は温度が高くなるほど大きくなり約 7.4%/°Cまで変化します。
- 超純水に酸・アルカリ・中性の塩がわずかに含まれる場合、独自の温度係数算出法が必要になります。これは水に含まれる電解質が極端に少なく、その温度係数の影響が超純水に比較的小さいためです。
- この算出法は、超純水と含まれる他の電解質の影響を合わせて演算します（二重温度補償）。
- 2  $\mu$ S/cm 以上の導電率を測定する場合、超純水の影響が相対的に低いいため二重温度補償は使用されません。

超純水の導電率と温度の関係



超純水の温度係数



## 6. 校正について 2つの領域

導電率の校正を行うには2つの測定領域があることを説明しました。1つは  $2\mu\text{S/cm}$  以上の領域、もう1つはそれより低い領域で、純水の領域があります。

広く溶媒で使われる純水のみでの導電率測定と、純水を溶媒に電解質が溶けている場合では電氣的性質、化学的性質、環境からの影響による測定・校正方法の違いがあります。

採取した試料の導電率測定（ラボ測定）については、純水より高い導電率を示すものが多く、精度の高い二次標準液が整備されている現在、校正は比較的測定精度が得られやすくなっています。一方溶媒である純水、超純水の品質を見る場合、二次標準液は空気に触れないよう密閉されイオン交換樹脂で精製されている状態でしか得ることができず、基準を容器等で保管することはできません。また温度係数は先の説明にある通り、通常の導電率の温度係数と異なり複雑な算術と正確な実験を通じてのみでしか得られないことから、測定器メーカーにより対応するものと対応しないものが存在します。このため純水あるいは超純水を測定する場合は測定器がそれらに対応しているか事前に確認する必要があります。

ここで定めている校正手順は実際に必要とされるプロセスにおいて行える方法を説明しています。また両領域においてほぼ同じ手順で実行できるものとしています。また超純水・純水においては超純水で校正された標準測定器を用いることを前提としています。

### 校正： $2\mu\text{S/cm}$ 以上の場合

導電率における校正とは導電率とその精度が既知の水溶液を用い電極定数を調整することです。

- ・ 校正が必要な理由
  1. 電極定数は電極の仕様として記載されますが、通常その数値は機械加工精度により定まります。しかし実際には仕上がりに違いが生じるという不確かさがあります。
  2. 電極の形状と設置環境により変化するためです。また経年劣化なども定数を変化させる要因になります。

#### 基準電極の作成（基準導電率計の作成）

- ・ 二次標準液は実際のプロセスの導電率に最も近い導電率を持つものを使用します。
- ・ 校正に必要な電極の設置空間の仕様に従って校正を行います。空間を定める素材はプロセスと同じものを使用します。素材の利用が困難な場合は不導体（樹脂など）を用いて空間を作成してください。水溶液の温度は環境温度と差が少ない状態（ $\pm 2^\circ\text{C}$ ）に保つことで安定します。
- ・ 二次標準液を空間に注ぎ基準電極の電極定数を定めます。

#### 温度係数について：温度補償

使用されるプロセスの温度に合わせて設定します。

注意：通常温度係数は2%/°Cから2.1%/°Cが広く使用されています。当社では2%/°Cを採用しています。実際には温度上昇に伴う温度係数の変化があるため、温度補償の精度を求める場合はプロセスから採取したサンプルを、実際に測定する温度範囲に合わせて2点測定し温度係数を求めます。

#### 使用する二次標準液

電極定数の精度は校正用標準の精度で決まり、またその精度を超える精度を得ることはできません。このため必ず国家標準と比較され精度が証明されているもので、精度の高いものを使用するか、ご利用になるプロセスで要求される精度に合わせて選択します。

#### 比較校正（基準導電率計と校正対象計測器）

1. 基準とする電極、基準となる電極空間（ホルダー）を備えた基準導電率計を用意します。
2. 測定したいプロセスの水溶液をホルダーで測定します。その際ホルダー内に空気などが触れないよう空気抜きを確実に行ってください。
3. 最低三分間流通した状態を保ち、温度、導電率が安定するのを確認します。サンプル水温度と校正対象機の測定温度に差がある場合は温度を先に基準計器に合わせます。
4. 測定値を設置されている導電率計に入力します。これで校正された電極定数が設定されます。
5. 判定基準

電極定数が前回校正時定数と比較し±10%を超えた場合、電極交換を行ってください。

注意：プロセスに設置されている電極が汚れているあるいは水溶液にエアなど導電率測定に影響を与えるものが発生している場合、正しい測定が行えません。汚れている場合、あるいは汚れが予想される場合、電極を予め外し洗浄を行ってください。エア等が混入している場合は設置場所を影響のない場所に変更してください。

## 校正：2 $\mu$ S/cm 未満の場合 純水の測定

2  $\mu$  S/cm 未満の測定領域の場合、電極定数の設定に二次標準液を用いることは大変困難です。このため基準導電率計あるいは比抵抗計を用意し、比較校正を行うことでセル定数を定めるようにします。このため校正対象の電極の取り外しは通常行わず、またプロセスは運転状態で行うようにします。

### 2 次標準導電率・比抵抗計

- ・ 純水用温度補償機能（超純水・純水では温度係数は使用しません）が搭載され、超純水で電極定数の校正が取られたものを使用してください。純水用温度補償は有効で校正を行います。
- ・ 基準計器に付属する専用電極ホルダーに通水し測定を行います。

### 比較校正

1. 最低 20 分間流通した状態を保ち、温度、導電率・比抵抗が安定するのを確認します。
2. 温度を正確に基準計器の値に設定します。（温度の調整）
3. 導電率・比抵抗測定値を校正する導電率計・比抵抗計に入力し電極定数を設定します。
4. 判定基準

電極定数が前回校正に比較し $\pm 10\%$ を超えた場合、電極交換を行ってください。

注意：プロセスに設置されている電極が洗浄薬品による汚染あるいは水にエアなど導電率測定に影響を与えるものが発生している場合、正しい測定が行えません。洗浄等での薬品汚染が予想される場合、電極を予め外し洗浄を行いプロセスに設置し直してください。エア等が混入している場合は設置場所を影響のない場所に変更してください。

