

# Sievers M9型の導電率測定と温度の影響

導電率はオンラインでもラボでも基本的な測定項目ですが、測定原理と測定方法は複雑です。このホワイトペーパーでは、導電率の測定原理と影響を与える要因について説明します。特に温度の影響が大きく、温度補償導電率値を得られる導電率計もあります。最後に、TOC計 Sievers \* M9 型における導電率測定方法について説明します。

## イントロダクション

溶液の導電率の概念、温度の影響、TOC計 Sievers M9型を使った導電率測定方法について説明します。

導電率は物質が電荷を伝達する能力の尺度です。水質において、導電率は水に溶解したイオン性物質を測定します。通常は汚染度合いを示しますが、化学物質の組成や濃度の指標にもなります。導電率は簡単に素早く測定できるため、基本的な水質指標として広く使用されています。

導電率の測定は、安定しており、正確で信頼できるものですが、測定環境の影響を考慮することが重要です。溶液の組成が変化していなくても、測定環境の影響で導電率が変化する可能性があります。

溶液の温度が導電率に大きな影響を与えます。溶液の導電率を比較しやすくするために、温度補償導電率の概念が生まれました。基準温度(通常25°C)における導電率に補正して比較できます。温度を適切に補正するには、イオン種が既知であるか、直線近似をして温度計数を求める必要があります。

導電率計によって補正方法は異なります。ただし、温度補償アルゴリズムとセル定数は正確なものが使用される必要があります。TOC計 Sievers M9 型では、セル定数は固定されているため、適切な標準液を選択して、サンプルを25°Cに制御するか、生の導電率 / 温度 / 温度係数を使って手動で計算する必要があります。

## セル定数と導電率測定

電気伝導度は抵抗の逆数であり、オームの法則で定義されます。

$$R = \frac{V}{I}$$

Rは抵抗、Vは電圧、Iは電流です。抵抗の単位はオーム(Ω)、電気伝導度のSI単位はシーメンス(S)です。サンプルの抵抗が5.0Ωの場合、電気伝導度は0.2 Sになります。

導電率を測定するには、プローブまたはセルを使用して電流と電圧を測定します。多くの導電率計では電圧と電極間の距離が既知の2つ以上の電極が使用されます。電流が測定され、電気伝導度(電気抵抗)がオームの法則に従って計算されます。

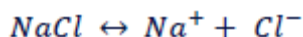
電気伝導度にセル定数 K を乗じることで導電率を求めることができます。

$$K = d/a$$

dは電極間の距離、aは電極面積です。Kの単位は[長さ]<sup>-1</sup>であり、通常はcm<sup>-1</sup>が使用されます。したがって、電気伝導度はSで表されますが、導電率は一般にS / cmで表されます。

## 導電率測定原理とイオン

水溶液の導電率は、電気を伝達する能力を示します。一般的に、水の純度が高くなると、電気を伝達する能力が低下することが知られています。さらに、イオンの存在が溶液の導電率に影響を与えることが知られています。導電率へのイオンの影響は、塩で最も一般的に見られます<sup>1</sup>。以下は、一般的な塩である塩化ナトリウムの水中での挙動です。



上記は塩がどのようにしてイオンに解離し、イオンが電気を運ぶことができるかを明確に示しています。ただし、イオンが電気を運ぶ量は変動しやすいです。導電率を理解する上で基本的なのは、これらの変数の性質です。たとえば、硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)は水に非常に溶けやすい塩ですが、解離時に生成される陰イオンと陽イオンにより、異なる導電率挙動を示します。

導電率においてイオンは、溶液中の電気の流れを促進する役割を果たします。電圧が溶液に加えられると、イオンが電気を運ぶ速度が増加します。これが導電率として測定されます。

イオンは電気の流れやすさを促進する働きをしますが、すべてのイオンが同等の働きをするわけではありません。数学的には、以下の式で表されます。

$$S = \lambda_1 c_1 \gamma_1 + \lambda_2 c_2 \gamma_2 + \lambda_3 c_3 \gamma_3 + \lambda_4 c_4 \gamma_4 + \dots$$

where

S = conductivity

$\lambda_i$  = specific conductance of the ion

$c_i$  = concentration of ion

$\gamma$  = charge of the ion

理論モデルではなく、経験的に決定される導電率もあります。文献に記載されているモデルもあります。

## 親和性 / 溶解度 / 濃度 / 移動度 / 粘度 / 温度

溶液の導電率に影響を与える要因は多数あり、多くの文献で紹介されています。イオンの種類によって影響は異なります。 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ などのイオンは電気を運ぶ能力を持つため、導電率に影響します。分子によって化学的親和性、電子親和力が異なります。分子と電子を結合する力の強さが導電率に影響を与えます。溶解度と濃度も導電率にとって重要です。たとえば、ナトリウム塩は通常、水に容易に溶解し、炭酸塩(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)のような溶解度の低い物質よりもイオンの濃度が高くなります。濃度が増加するにつれてイオンも増加し、電気が流れやすくなるため、導電率が増加します。原則として、イオンが小さいほど、イオン周囲の静電界が大きくなり、イオン移動度が遅くなります。これは水和効果と呼ばれ、導電率に影響します。水和効果は、結合イオンによって異なります。カリウム塩(KClなど)は、水酸化カリウム(KOH)とはかなり異なる導電率挙動を示します。粘度は、導電率と負の相関があります。粘度が増加すると、導電率が低下します。

温度には動的な影響があります。一般的に、温度が上がると、粘度が下がり、溶解度と濃度が上がり、移動度が上がります。そのため、温度が上がると導電率が全体的に増加します。温度は大きく変化する可能性が高いため、導電率に最も大きな影響を与えます。このため、導電率の変数として温度は数多くの研究例があります。

1. 塩は、酸と塩基の中和反応から生じるイオン性物質です。一般的に塩はイオン性固体物のため、水に溶解しやすいです。

## 温度補償方法

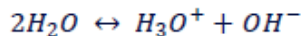
導電率の温度依存性をモデル化するには、さまざまな温度と濃度にわたるイオンの挙動を知る必要があります。一般的な水の導電率値を以下に示します。

Solution Type	Typical Conductivity Value	
	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{mS}/\text{cm}$
Theoretical Limit	0.055	
Online DI & WFI	0.1 - 1.0	
Distilled Water	0.5 - 3.0	
Drinking Water	500 - 2,000	0.5 - 2.0
Sea Water	50,000	50

温度が1°C変化すると導電率は2%変化します<sup>2</sup>。たとえば、温度が0.05°C上昇すると、導電率は0.1%上昇します。温度影響があるために、一般的に実験室ではウォーターバスでサンプルを25°Cに調整して測定をします。また、一般的な導電率計には「温度補償」機能があり<sup>3</sup>、以下の3項目が表示されます。

- 生導電率 – 実際に測定された導電率値
- 温度
- 温度補償導電率 – 基準温度(通常25°C)における測定に補正された導電率値

また、導電率は水の自己解離による影響も受けます。



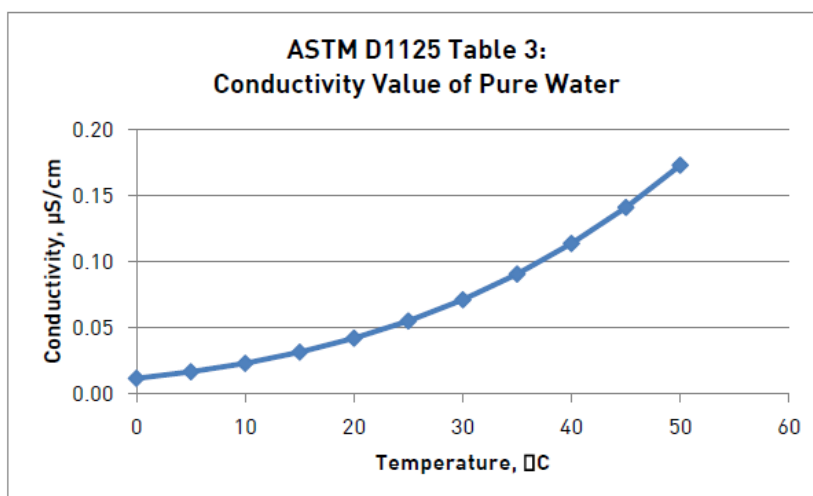
純水の導電率は以下の式で与えられます。

$$S = (\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{OH}})\sqrt{K_w}$$

where

$K_w$  = ionization product water

HとOHの電気伝導度比は温度に対して線形的ですが、イオン化積は温度に対して非線形的です。これが、水の導電率が温度に非線形的である主な理由です。また、超純水レベルでは温度依存現象が顕著になります。ASTM D1125<sup>4</sup>は、純水の導電率の非線形性を以下のように検証しています。



2. 同上

3. 導電率標準液は25°Cで指定されています。校正用標準液は”25°Cで測定時に1,409  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ”と表記されます。

上記で論じた動的影響(およびその他の動的影響<sup>5</sup>)は、温度と導電率の非線形性を示しています。しかし、低濃度域においては動的影響が重要です。たとえば、飲料水(約1,000 μS/cm)の場合、水の自己解離は問題にはなりません。

そして、線形モデルによるデータ近似を用いた温度補償が利用できます。線形近似が適切であることを示すガイドラインや文献はありませんが、SUEZでは10 μS/cmを一般的なガイドラインとして採用しています。ただし、既知物質(校正用標準液など)で、非線形補償が利用可能な場合は、非線形モデルの使用を推奨します。各モデルについて、以下で詳しく説明します。

## 線形温度補償と導電率標準液

導電率は温度に依存しているため、ひとつのサンプルの測定値を異なる測定器で比較することは困難です。導電率計の校正と検証が複雑になります。また、市販の導電率標準液の温度についても同様です。導電率値は単純に(1.409 mS/cmなど)表現されてはならず、特定の温度/物質の条件が記載されます: 25.0°Cで1.409 mS/cm KCl。

既知濃度の標準液を使って分析計を検証する際に懸念が生じます。実際、実験室や測定器や標準液の温度は25.0°Cではありません。残念ながら、1.409 mS/cm 標準液は、26.8 °Cでは約1.460 mS/cmを読み取ります(1°Cあたり2%上昇)。これは、汚染や標準液の変化によるものではなく、温度上昇が原因です。

幸いなことに、一般的なイオンと導電率の関係は十分に研究されており、モデル化されています<sup>6</sup>。一般的に導電率と温度の関係は非線形的ですが、以下の方程式で与えられる線形近似を使用することもできます。

$$C_t = \frac{C_\theta}{1 + \alpha_\theta(\theta - t)}$$

Where:

$\theta$  = the actual temperature of the measured sample

$t$  = the reference temperature, typically 25 °C

$C_\theta$  = the actual measured raw conductivity at temperature  $\theta$

$\alpha_\theta$  = the temperature compensation coefficient

$C_t$  = the theoretical conductivity compensated to the reference temperature  $t$

温度係数 $\alpha_\theta$ (定数)は、文献、ユーザーマニュアルなどの情報源から入手できる経験的な値です。温度係数は物質毎に固有であるため、すべてのサンプルに適した補償アルゴリズムはありません。

校正と検証では、既知の標準物質を使用します。次のセクションで説明する理由により、校正用標準物質として通常KClが使用されます。この標準液の相対的な純度により、KClに適切な定数を選択し、適切な式を使用して温度変動を考慮することができます。

同様に、既知の標準物質を使用して校正や検証を実施した測定器は、適切な定数を使用して温度依存性をモデル化する必要があります。

未知のサンプルの場合、溶液中の化合物とイオンの温度依存性をモデル化する適切なアルゴリズムを見つけることが問題になります。通常、未知のサンプルの導電率の温度依存性を概算するために塩化ナトリウムの定数が使用されます。塩化ナトリウムは、平均的な温度定数を持つ代表的な塩です。塩化ナトリウムの温度定数は、一般的なイオン定数の範囲の中点近くにあります。

導電率はイオン毎に固有の温度依存性があるため、薬局方(USP / EP / JPなど)では通常、生導電率値か、25.0°Cの導電率を使用する必要があります。これにより、温度補償をする必要がなくなり、温度定数と温度補償の不正確さを排除することができます。

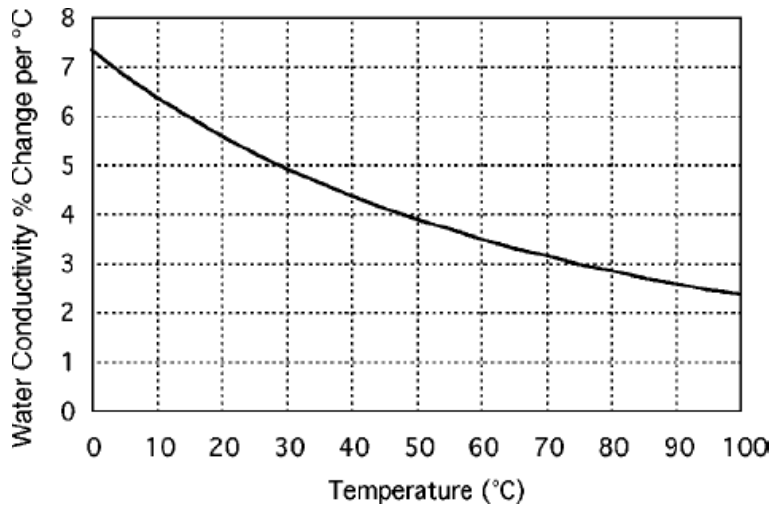
4. ASTM D1125 – 14 (2014), Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water, Table 3 Conductivity Values of Pure Water and Increases Due to Sodium Chloride, “2015 Annual Book of ASTM Standards, Section 11: Water and Environmental Technology, Volume 11.01: Water (I)”, pg 108.

5. たとえば、弱酸性または塩基性の塩(塩化アンモニウムなど)と導電率には動的な関係があります。NaClは中性塩の良い例です。これらを用いて、水の導電率と塩の影響をモデル化することができます。

6. Barron, J. J. and C. Ashton, The Effect of Temperature on Conductivity Measurement, Reagecon Diagnostics, Ltd.

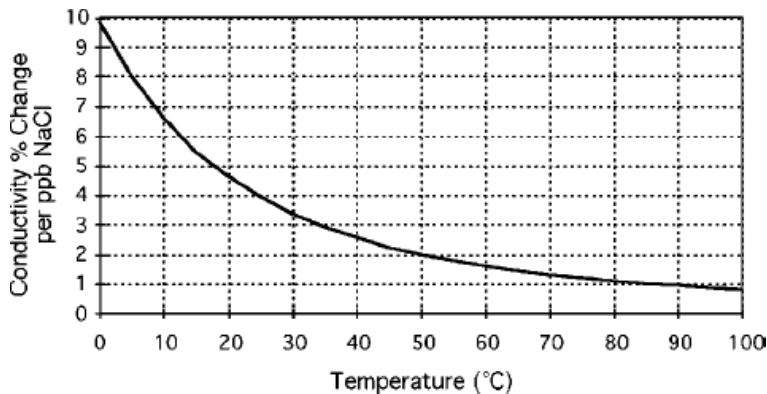
## 非線形温度補償

Light et al.<sup>7</sup> がASTM D1125の表を補完します。



これは、温度と導電率の非線形的な関係を示しています。30°C未満では1°Cの変化あたり、導電率は5~7%変化します。したがって、30°Cで導電率が1.0 μS/cmのサンプルは、25°Cでは導電率が≥ 0.75μS/cmとなります。超純水で正確にモデル化するには、非線形の挙動が重要になります。

以下の塩化ナトリウムのグラフは、この関係が他のイオンでも一般的であることを示していますが、具体的なモデルは異なります。



ここまでの議論は、温度と導電率の非線形的な関係を示しています。さらに、この関係はイオン毎に固有です。したがって、適切なモデルを選択する必要があります。サンプルが参照温度に近く、期待値が10 μS/cmを超える場合、線形温度補償により適切な近似値を得られる場合があります。非線形温度補償が必要な場合は、以下の方法で実験的に決定できます。

塩の希薄溶液の場合、温度Tと導電率Cの関係は以下のようにモデル化できます。

$$C = (\lambda_a(T) + \lambda_b(T))m + C_{H_2O},$$

where:

$\lambda_a$  and  $\lambda_b$  are limiting ionic conductance of the individual ions

$m$  is the moles of salt in solution

$C_{H_2O}$  is the conductivity of pure water

7 Light, T.S., Licht, S., Bevilacqua, A.C., and Morash, K.R., "The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water," Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (1), E16-E19, 2005.

参照温度として25°Cを代入して以下の方程式を解くことで、温度補償導電率を定義します。

$$C_{25} = \frac{\lambda_a(25) + \lambda_b(25)}{\lambda_a(T) + \lambda_b(T)} (C_T - C_{H_2O(T)}) + C_{H_2O(25)},$$

where:

25 represents that temperature is the reference 25 °C

T is the actual temperature of the measurement

特定物質の温度依存性をモデル化する方法は、さまざまな文献に記載されています。TOC計 Sievers M9 型の導電率測定法では以下を使用しました。

- ・純水: ASTM D1125-14。ISO 7888を含む一般的なガイドライン。
- ・塩化ナトリウム (NaCl): Lange's Handbook of Chemistry<sup>8</sup> and Light et al.<sup>9</sup>のデータ
- ・塩化カリウム (KCl): NISTガイダンスのデータ<sup>10</sup>。希薄溶液用のモデルではないことに注意が必要です。
- ・塩酸 (HCl): Strong's research.<sup>11</sup>のデータ

## 導電率校正 & 検証と USP <645>

薬局方では、セル定数2%以内を要求しており<sup>12</sup>、既知の標準液を使用して測定器を校正 & 検証することで達成されます。まず、校正ポイントを選択しますが、混乱を招く2つのガイドラインがあります<sup>13</sup>。

1. 「一般的な使用」のために1.409 mS / cmで校正
2. 興味のある濃度付近の校正濃度を選択する

NIST 標準液 (1.409 mS / cm) が必要なのは一見奇妙です<sup>14</sup>。塩化カリウム (KCl) は、安定性が優れており、モル濃度 1.0、0.1、0.01 M が一般的な導電率標準液として使用されます<sup>15</sup>。0.01 M の標準液の測定値は1.40933 mS / cmです。1.409 mS / cm (1,409 μS / cm) の校正標準液はNISTのガイダンスに準拠することで、トレーサビリティを提供します<sup>16</sup>。

規制値は1.0~5.0 μS / cmであり、多くのユーザーが関心を持つ濃度は0.5~3.0 μS / cmです。これは、1.409 mS / cm 校正ポイントよりも3桁低い値です。常識では、「近い」というリベラルな見方をしない限り、2つのガイドラインを調整することはできません。多くの場合、3桁の差は大きなギャップと考えられます。むしろ、低濃度の校正用標準液を調製する方法を再検討する必要があります。

NISTは § 6.3 低導電率標準液 “30% n-プロパノール” が解決策であるとしています。このアルコール水溶液は、CO<sub>2</sub>の影響を低減し、理論的には±0.1 μS / cm (2%) の安定性を持ちます<sup>18</sup>。ただし、低濃度標準液を使用する際には、濃度の不確実性を理解する必要があります。5 μS / cmの標準液では2~10%の範囲で不確実性がありますが、一方で1.409 mS / cmの標準液の不確実性は0.01~0.25%の範囲です。

8. Lange's Handbook of Chemistry, 16th Edition, "Conductance."

9. Light, T.S., S. Licht, A.C. Bevilacqua, and K.R. Morash, "The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water," Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (1), E16-E19, 2005.

10. NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed. Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity, Shreiner, R. H. and Pratt, K. W.

11. Strong, L.E., "Aqueous Hydrochloric Acid Conductance from 0 to 100 C," J. Chem. Eng. Data, 1980, 25, pg 104-106.

12. USPおよびEP。CPIにおける5%など、他の薬局方ではさまざまな基準があります。

13. ガイドラインは提案であり、USPなどの規制文書を含む多くの出版物に掲載されています。ガイドラインは規範的ではなく、一般的な優れた慣行を示唆しています。アドヒアランスは通常、強制されてはいません。

14. 同上。3、13~24pg

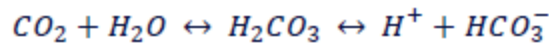
15. Molality is defined by the number of moles of a solute divided by the mass of the solvent. In this case, the moles of KCl divided by the mass of the water in which the KCl was dissolved.

16. Some offer standards that are 1.408 mS/cm, but this value discounts the conductivity contribution from the solvent (water). 1.409 mS/cm is a better descriptor of the conductivity of a 0.01 m KCl in water solution, per Table 6 in the NIST document.

17. 同上。3、21pg

Gingerella and Jacanin<sup>19</sup>は、10 μS / cm「低濃度導電率標準液」について変動要因を挙げています。

- 大気中の二酸化炭素分子の解離：



水素イオンや重炭酸イオンにより、導電率が1.05 μS/ cmも上昇します<sup>20</sup>。

- 容器表面の汚染（標準液用容器とサンプル用容器の両方）
- サンプルの取り扱い
- 標準液の品質
- 容器のヘッドスペース
- 理論値の限界を超える誤差
- 分析計の仕様を超える誤差

多くは測定時の誤差ではなく、標準液製造時の誤差を示しており、標準液の使用や検証が難しくなります。測定器メーカー<sup>21</sup>や規制当局<sup>22</sup>に対する、低濃度標準液に関する注事事項が記載されています。

しかしながら、技術進歩が続いており、安定性の優れた低濃度標準液を提供できるAurical Companyのようなメーカーが増えています。以下の表は、Aurical 製の標準液 4種とNISTによる理論値の比較です。

Standard Nominal	Tolerance per CoA	Actual Values		Reading at 1.0 μS/cm	
		Lower	Upper	Lower	Upper
1409	0.25%	1405.478	1412.523	0.9975	1.0025
10.0	5%	9.5	10.5	0.9500	1.0500
5.0	10%	4.5	5.5	0.9000	1.1000
1.0	20%	0.8	1.2	0.8000	1.2000
5.0	2%	4.9	5.1	0.9800	1.0200

対象濃度より3桁上の校正標準液を使用した場合、低導電率標準液よりも正確な測定が得られます。これは直観に反するよう見えるかもしれませんが、多くの分析計の管理において重要な2つのポイントを示しています。

・校正エラーは各測定に影響を与えます。標準液の精度や安定性は、機器性能において重要です。

・関心のある濃度付近で校正するよりも、校正安定性を重視する方が大切です。

2点目は線形動作を想定しているため、詳細を調査する必要があります。測定技術の直線性により、原点と対象のポイントの3桁上のポイント間の補間をサポートできない測定器があります。分析計の性能を検証することで、直線性を示すかどうかを確認することができます。M9型は低濃度を含む優れた直線性を示します。

18. 同上

19. Gingerella, M. and Jacanin, J.A., Is There an Accurate Low-Conductivity Standard Solution? The International Journal of Metrology, July-August 2000, pg 29-36.

20. 同上

21. E.g., Thornton (Mettler Toledo) "Therefore more accurate results are normally achieved through verification and/or calibration using 25 or 100 μS/cm standards than could be obtained using standards with lower values."

22. E.g., ASTM Standard Test Method D5391 – 14 (2014), Standard Test Method for Electrical Conductivity and Resistivity of a Flowing High Purity Water Sample,

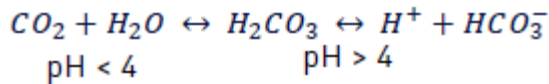
23. The "Tolerance per CoA" is the stated variation or uncertainty on a standard's certificate of analysis. The "Actual Values" define the expected range of values based on the standard's nominal value and the tolerance specification.

24. The bottom shaded row is the theoretical NIST standard described in the literature.

25. Patent US 9116099 B2 "Wide Dynamic Range Conductivity Measurement in Water"

## 導電率検証と直線性

分析計の直線性を検証できる場合に限り、1.409 mS / cm標準液を使用した校正が有効です。検証目的において低濃度標準液が要求されることがあります。一般的な検証用標準液は25 μS / cm HCl標準液です。標準液のpHが低いため、CO<sub>2</sub>の平衡状態が以下のように影響を受けます。

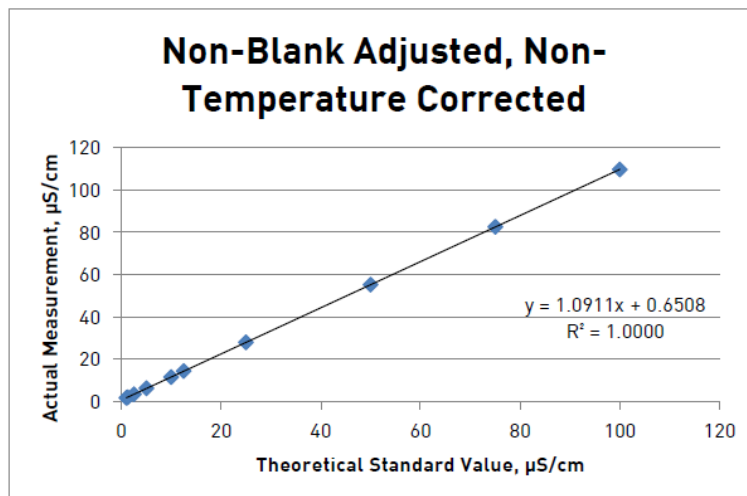


ルシャトリエの原理により、平衡状態が気体または溶解CO<sub>2</sub>に移行します。これにより大気中のCO<sub>2</sub>による汚染がなくなり、25 μS / cm HCl 標準液の精度が維持されます。残念ながら、より低濃度になると、標準液を酸性化してもCO<sub>2</sub>汚染を防ぐのに十分ではありません。したがって、低HCl標準液(10 μS / cm未満)の信頼性は、KCl 標準液と同等です。それにもかかわらず、25 μS / cm HCl標準液は、校正濃度(1.409 mS / cm)よりも2桁低い濃度の直線性を示すのに効果的です。校正濃度から2桁低い濃度(1409~25 μS / cm)の直線性を示すことで、25~1 μS / cmの範囲においても直線性を示すとみなせるためです。

Sievers 25 μS / cm 標準液の測定結果を以下の表に示します。大気開放環境にて測定を行いました。USP / EPIにおいて標準液の誤差は± 2%とされています。上記で説明した汚染やその他の影響に関しては理論値に許容値はありません。

Standard	Theoretical Range	Measured Value
25	24.5 - 25.5	24.62
10	9.31 - 10.71	10.72
5	4.41 - 5.61	5.45
1	0.784 - 1.53	0.92

M9型は1.49 mS / cmで校正をしますが、関心のある濃度である1.0 μS / cmを通じて非常に良好な直線性を示しています。このデータを補完するのが、SUEZが実施した比較試験です。市販の100 μS / cm NaCl標準液を段階的に希釈して測定した結果を以下に示します。

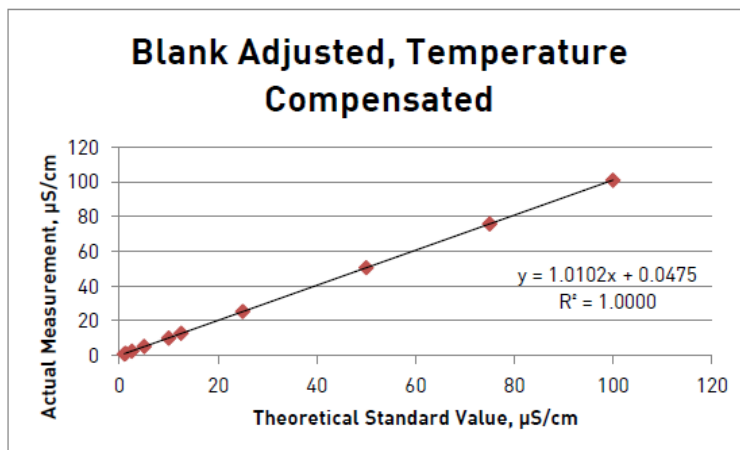


1.409 mS / cmの校正において、1.00 μS / cmまでの直線性を示しています。この曲線の傾きは、理論値と実測値の間で9%のズレがありデータが正確でないことを示しています。これは、段階希釈と温度の影響で説明できます。希釈水が標準液の導電率に影響を与えました。さらに、標準液は25°Cにおける濃度ですが、測定時の温度は25°C以上でした。

26. 10.0 μS / cm標準液の測定値は、0.01 μS / cmだけ理論値より外れましたが、これは上記の汚染によって説明できます。



希釈水の影響とNaClの非線形温度補償に基づいてデータを修正すると、M9の精度をより反映できます。



校正濃度と超純水の濃度との間の直線性が示されました。さらに、希釈水(ブランク)と温度を補正することで、Sievers M9 型の精度も示されました。

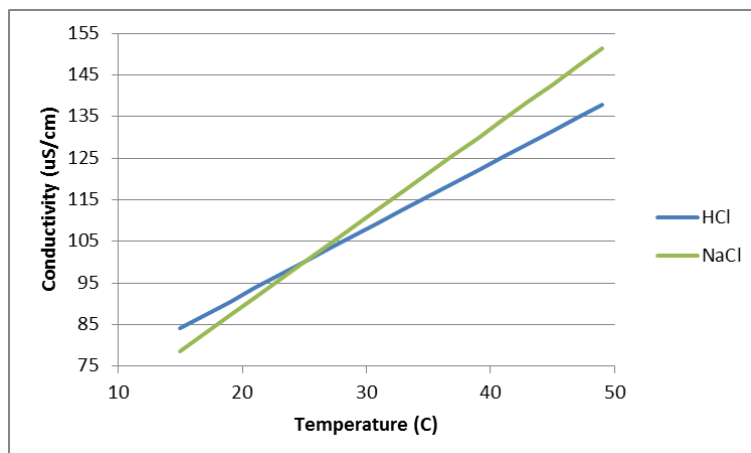
### Sievers M9型の温度補償

一般的な導電率計では、適切な温度係数を入力する必要があります。温度係数はメーカーが提供するほか、文献やオンライン検索ツールを使用して見つけることもできます。M9型には現在、ユーザーが選択できる温度補償機能がありません。参照温度は25°Cに固定され、温度補償アルゴリズムは非線形であり、以下の物質タイプに固定されています。

Operating Mode	Constant Used
Sample Conductivity Calibration	KCl
Sample Conductivity Verification	HCl
Measurement Mode	NaCl

このため、M9型を使用して、既知量の他のイオンを含むサンプルを検証することはできません。通常の測定モードの場合、NaClに適した温度補償アルゴリズムが適用されます。たとえば、HCl標準液を25°C以外で測定した場合、適用された補正アルゴリズムでは正確な結果が得られません。

線形温度補償導電率測定値のグラフを以下に示します。



実際の温度が基準温度から離れると、導電率測定値は大きく異なります。したがって、不適切な温度係数を使って温度補償導電率を測定した場合、不正確な測定値となります。

## USP <645>および同等の規格

薬局方にはUSP、EP、JP、ASTMなどがありますが、多くがUSP <645>に基づいて標準化されています。多くの薬局方は調和されており、同じ手順や基準値が各文書に記載されています。ここではUSP<645>に焦点を当てていますが、各国の薬局方のあいだでわずかな違いがある可能性がありますのでご注意ください。

USP <645>には3つのステージがあります。ステージ1は最も単純な方法ですが、合否基準が最も厳しいです。温度と導電率をオンラインまたは「適切な容器」を使ってオフライン測定をします。「適切な容器」はユーザーが定義する必要があります。ステージ1では温度補償導電率値ではなく、生の導電率値を使用しますが、その他の要件はありません。合否基準値を以下の表に示します。常温サンプルの合否基準は1.0 ~ 1.4  $\mu\text{S} / \text{cm}$ であり、大気中からのCO<sub>2</sub>汚染を最小限に抑えることの重要性を強調しています。

Temperature	Conductivity Requirement ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
0	0.6
5	0.8
10	0.9
15	1.0
20	1.1
25	1.3
30	1.4
35	1.5

(表はUSPモノグラフで100°Cまで続きます。)

ステージ1に失敗した場合、ステージ2に進みます。ステージ2の測定手順は煩雑です。100 mL以上のサンプルを25 $\pm$ 1 °Cに保ち、攪拌をしながら、5分間あたりの変動が0.1  $\mu\text{S} / \text{cm}$ 以内に安定するまで測定します。これらの要件は、ステージ1にはありません。ステージ2の合否基準は2.1  $\mu\text{S} / \text{cm}$ であり、ステージ1の25 °Cの合否基準の約2倍です。ステージ2は測定に多くの時間と労力を費やしますが、判定基準はより広いです。ステージ2に失敗した場合、サンプルにKClを追加し、pHと導電率を測定して、ステージ3の導電率表と比較します。合否基準は4.7  $\mu\text{S} / \text{cm}$ です。

導電率校正標準液は指定されていますが、温度は検証のみで良く、リミットテストは必要ありません。

## M9の導電率測定の仕組み

M9型の導電率測定セルは、サーミスタ付の石英セルに金電極が取り付けられています。導電率電極は、サンプル流路の最初のコンポーネントであり、導電率は試薬添加前に測定されます。通常モードでは、測定間隔は2分です。最初の30秒間、導電率は毎秒10回測定され、合計300回の測定が行われます<sup>27</sup>。これらのデータの平均値が応答値となります。

## 適切なサンプリング容器

M9型のメリットは、TOC & 導電率の同時測定が可能なことです。TOCに使用するガラス容器からはイオンが溶出するため導電率測定には適しません。そこで、SUEZはTOCと導電率を両方測定できるDUCTバイアルを開発しました<sup>28</sup>。M9型で導電率を測定する場合、DUCTバイアルを使用する必要があります。

## まとめ

導電率は温度の影響を大きく受けます。薬局方では、温度補償は禁止されているか、25°Cの基準温度にサンプルを調整して導電率を測定することを規定しています。校正用 / 検証用標準液は、適切な定数を使用してモデル化することで正確な結果を得られます。TOC計 Sievers M9 型では、独自の定数入力ではなく、測定モードごとに異なる固定の定数を使用します。サンプルを基準温度に調整するか、換算式と適切な定数に基づいた手動計算を行うことで、導電率を測定することができます。

27. ターボモードでは、測定は3秒毎に行われます。30回の測定が行われますが、他は通常モードと共通です。

28. 詳細については、DUCTバイアルに関するアプリケーションノートを参照してください。