

# 導電率法による水溶液中の非電解質濃度測定法の研究

## I. 基礎的検討と濃度計の試作

高橋 昭<sup>®</sup>, 田中 昇, 丹野弘紀, 鹿島篤子, 三上尚子\*

(1987年2月25日受理)

非電解質の水溶液に塩を添加していくとき、(1) 導電率の増加が直線的であること、(2) 非電解質の濃度が大きいほど、上記直線のこう配が小さいことから、校正用試料に一定の割合で塩を添加したときの導電率増加と濃度との関係を記憶させると共に、この間を直線で近似した濃度演算式に基づいて濃度を算出し、デジタル表示する計器を試作した。この計器を用いて、エタノール、エチレングリコールなど、又各種の糖の水溶液の測定試験を行った。1~35%の濃度に対し、測定誤差は大部分が絶対誤差で±0.3%以内であった。

### 1 緒言

有機化合物水溶液の濃度の測定法としては、LC<sup>1)</sup>、GC<sup>2)3)</sup>、IR<sup>4)</sup>、誘電率法<sup>5)</sup>、屈折率法<sup>6)7)</sup>などがあるが、これは使用する装置の価格、特殊性、操作性などの面で必ずしも一般的とは言えない。ただこれらのうち誘電率法は、電極を試料へ浸すという簡単な手法で測定できる特長があるが、試料が導電性を有している場合には大きな測定誤差が生じる欠点がある。

ところで、塩の非水溶液の導電率は、その塩の水溶液の導電率に比べて小さいことは既に知られている<sup>8)</sup>。著者らは、種々の濃度の有機化合物水溶液に電解質を加えていくとき、(1) 導電率が直線的に増加すること、(2) 導電率と電解質添加量の関係の直線のこう配は、有機化合物濃度によって異なり、その割合が大きいほどこう配が小さいことを見いだした。この現象は、試料に一定の割合で塩を添加したときの導電率増加のこう配から、非電解質の濃度を求めることができることを示唆している。すなわち、試料の導電率を測定し、次に一定の割合で電解質を加えた後、再び導電率を測定する。そして電解質添加前後の導電率の差(こう配)から、非電解質の濃度を求めるのである。従ってこの方法は、試料自体導電性を有している場合でも適用可能と推察できる。

以上の方法をエタノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン、ジメチルホルムアミド、グルコース

\* 電気化学計器株式会社：177 東京都武蔵野市吉祥寺北町 4-13-14

などの水溶液について基礎実験を行ったところ、有望な結果が得られたので、この測定原理に基づいたデジタル表示の濃度計を試作し、上記溶液について測定を行った。その結果、導電性を有する試料についても、予想どおり良好な精度で測定が可能であることが確かめられた。

### 2 基礎実験

#### 2.1 装置・器具

導電率測定は電気化学計器製の AO-6 型導電率計を用いた。又、測定試料の温度を一定に保つための恒温槽は、トーマス科学器械製の TRL-NIIL 型を使用した。

塩の水溶液の一定量を添加するためのピペットとして 4780 型エッペンドルフピペットを 12.5 ml コンビチップと組み合わせたものを用いた。

#### 2.2 試薬

エタノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン、ジメチルホルムアミド、スクロース、マルトース、塩化カリウム、塩化ナトリウム、酢酸は、JIS 試薬特級を、グルコース、フルクトースは関東化学製を用いた。

#### 2.3 非電解質水溶液に塩を添加した場合の導電率

##### 2.3.1 エタノールについての測定結果

5種類の濃度のエタノール水溶液を用意し、この 30 ml にそれぞれ5種類の濃度の塩化カリウム溶液を 3 ml 添加した、合計 25 種類の試料を調製し、15 °C における導電率を

測定した。測定結果をエタノール濃度をパラメーターとして、塩化カリウム含有量と導電率との関係を Fig. 1 に示した。グラフは直線となり、かつエタノール濃度が高いほど、こう配が小さい結果が得られた。Fig. 1 の結果は、試料自体の持つ導電率にかかわらず、一定の割合で塩を添加したときの導電率増加のこう配から、エタノールの濃度が求められることを示している。この結果を、塩化カリウム含有量をパラメーターとし、エタノール濃度と導電率との関係を Fig. 2 に示した。

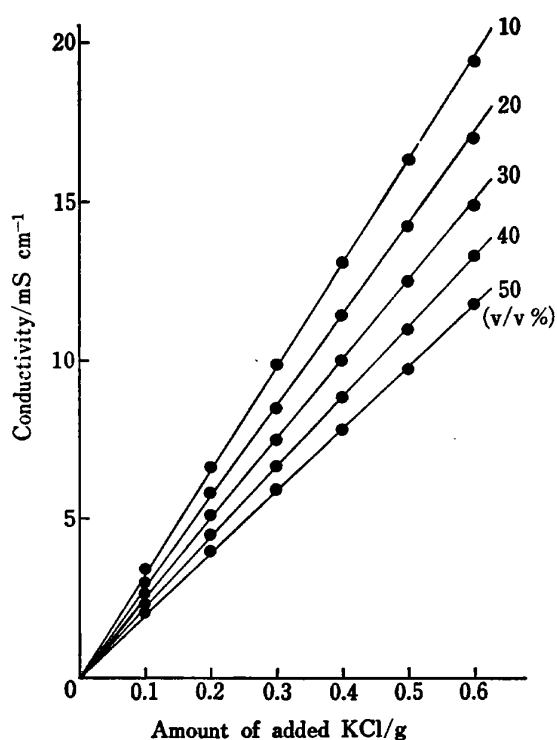


Fig. 1 Relationships (15 °C) between conductivity and amount of added salt (parameter: concentration of ethanol)

Sample: 30 ml

又、塩化カリウムの代わりに塩化ナトリウムを用いた測定も行ったところ、若干こう配は小さいが、Fig. 2 と同様の結果が得られた。添加する電解質としては、塩化物に限らず、他の塩や、あるいは酸や塩基でも同様の結果が得られると思われたが、酸はアルコール類と反応してエステルを生成し、又塩基は保存に際しての空气中二酸化炭素との反応による濃度安定性に不安があるので、安定な塩の代表として塩化カリウムを以下の実験に用いた。

**2.3.2 その他の非電解質水溶液についての測定結果**  
同様の測定を、エチレングリコール、グリセリン、アセトン、グルコース、フルクトース、スクロース、マルト

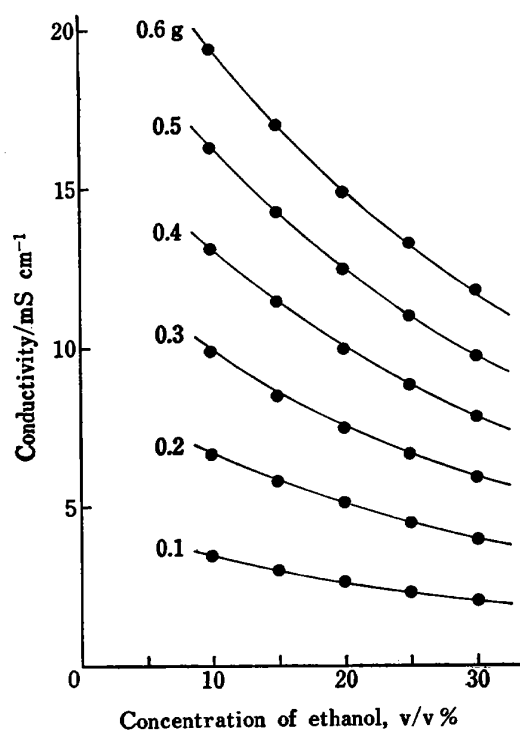


Fig. 2 Relationships (15 °C) between conductivity increase and concentration of ethanol (parameter: amount of added KCl)

Sample: 30 ml

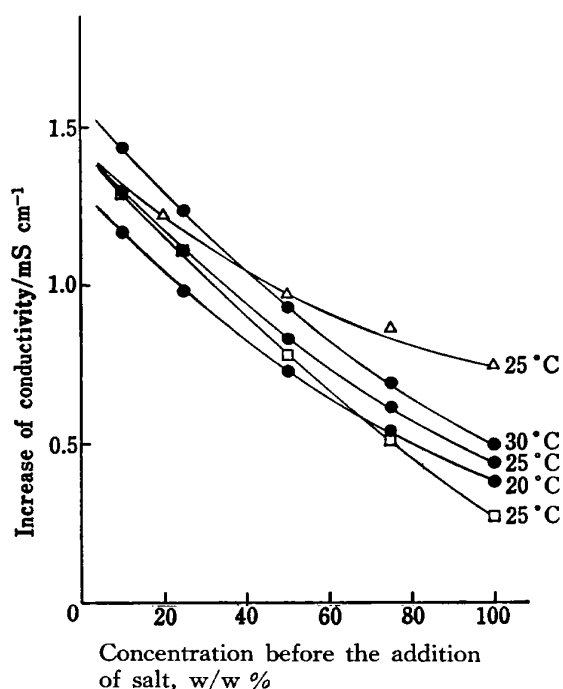


Fig. 3 Calibration curves

●: ethylene glycol, □: glycerin, △: acetone;  
Sample: salt (0.02 M KCl) = 50 ml : 50 ml

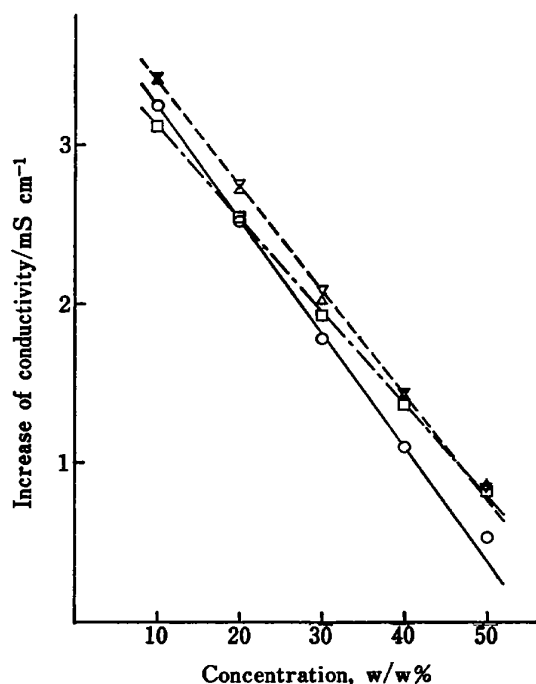


Fig. 4 Calibration curves (20 °C)

○ : glucose, □ : maltose, △ : fructose, ▽ : sucrose; Sample : salt (100 g/l KCl) = 30.0 g : 0.75 ml

ースの水溶液について行い, その結果を Fig. 3, 4 に示した. 前三者については 100% の濃度まで特性曲線を求めたが, エタノールの例で高濃度領域では傾斜が小さくなるのが分かったので, 低濃度塩溶液を試料と同量加え試料濃度を元の 1/2 近くまで下げる方法をとったところ, 100% まで傾斜する特性が得られた.

**2.3.3 温度の影響** 溶液の導電率は, 濃度が一定であっても温度によって変化するので, 濃度と導電率増加との関係も温度によって変化するものと考えられた. そこでエタノール溶液について温度を変えて測定を行い, その結果に基づいて温度係数を求めたところ, エタノール濃度 13.3 v/v% (以下単に%と記す), 19.3%, 25.3% に対して, 温度係数は, それぞれ 1 °C 当たり 2.84%, 2.94%, 3.10% であった.

### 3 濃度計の試作と測定実験

2.3 の基礎実験の結果から, 塩添加時の導電率増加のこう配を測定することによって非電解質水溶液の濃度を求められることが分かったので, この原理に基づくデジタル濃度計を試作した. この濃度計は, 導電率測定電極とマイクロプロセッサによる演算機能を備えた導電率計とで構成される. それぞれについて次に記す.

#### 3.1 導電率測定電極

導電率測定電極 (以下, 電極と略記) の形状及び寸法を Fig. 5 に示した. 電極板は約 5 mm × 10 mm の白金板で, これを円筒状ガラス管の内面に溶着し, 表面に白金黒めっきを行った.

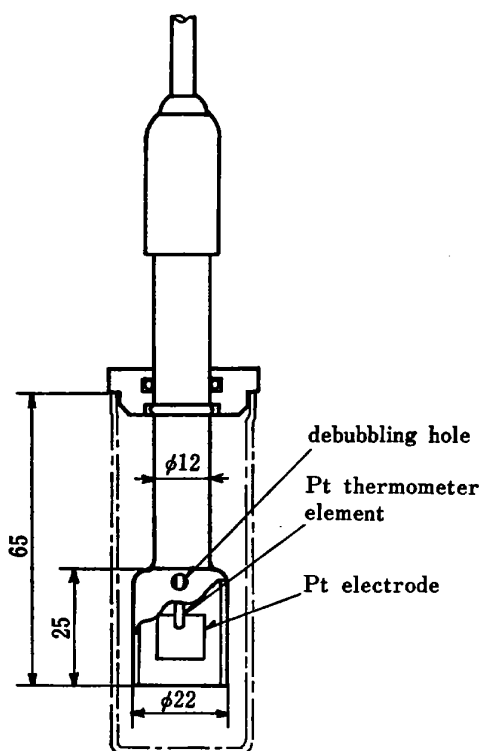


Fig. 5 Conductivity measuring cell

又, 前述のように温度の影響を受けるので, 温度補償を行うため, 図に示した位置に白金測温抵抗素子を設けた.

試料は, 外径約 30 mm, 高さ約 83 mm の量り瓶に採取し, これに上記電極を入れて測定を行った. なお量り瓶内の適当な高さに電極板, 測温素子の部分が位置するように電極には“つば”を設けた.

#### 3.2 計器

次に試作した計器の操作方法と機能について述べる.

**3.2.1 校正操作** 2種類の濃度 ( $C_1$ ,  $C_2$ ) の試料溶液に一定の割合で塩の水溶液 (以下, 単に塩と略記) を添加し, 所定のキー操作を行って塩添加による導電率の増加 ( $\Delta K_1$ ,  $\Delta K_2$ ) と濃度との対応を記憶させる. そして濃度と導電率増加との関係を直線として近似し, 濃度の算出式として

$$C = (C_2 - C_1) (\Delta K - \Delta K_1) / (\Delta K_2 - \Delta K_1) + C_1 \quad (1)$$

を記憶させる。ここに、 $C$ ：試料の濃度、 $\Delta K$ ：試料の導電率増加。

**3.2.2 測定操作** 校正時と同一条件で試料に塩を添加し、所定のキー操作を行う。導電率の増加  $\Delta K$  を測定、式(1)による演算が行われて、濃度  $C$  を算出、デジタル表示する(小数点一けたまで)。なお、導電率測定に当たっては、それぞれの試料温度も同時に測定し、温度補償を行って校正時の最初の試料測定時の温度に換算した導電率を記憶させ、演算を行うようにした(温度係数は 2.3.3 の結果を勘案して 3.0%/°C を選んだ)。

### 3.3 測定

前記試作計器を用いて種々の非電解質水溶液について測定を行い、主として測定誤差について調べた。

各種の試料についての測定に先立ち、同一試料についての繰り返し性試験を行った。

**3.3.1 繰り返し性試験** 0.005 M 塩化カリウム水溶液とエタノールとを用いてエタノール濃度 13.0%, 16.0%, 18.0% の溶液を調製した。希釈液として塩化カリウム水溶液を用いたのは、試料自体が導電性を持っていても正しく測定できることを確かめるためである。13.0% と 18.0% の溶液を用いて計器を校正した後、16.0% の溶液を 22 回、繰り返し測定した。校正及び測定に際しては、溶液の温度は  $15.0 \pm 0.1$  °C に保った。計器には温度補償機能を持たせてはいるが、測定原理に対する評価をより正確にするため、恒温で測定を行った。測定の結果は、平均値は 16.05, 測定値の範囲は 0.3, 標準偏差  $\sigma_x$  は 0.089, 相対標準偏差は 0.55 であり、良好な繰り返し精度が得られた。

**3.3.2 測定結果** 種々の有機化合物の水溶液について測定実験を行った結果について以下に記す。

(1) エタノール：0.015% 酢酸とエタノールとを種々の割合で混合し、1.0~35.0% のエタノール溶液を 1% の濃度間隔で調製し、試料とした。希釈液として酢酸を用いたのは、本研究が清酒中のアルコール測定も今後の目的の一つとしており、清酒が導電性を持つと同時に酸を含んでおり、塩溶液添加は同時に希釈効果を伴うので、未解離の弱酸の解離が進んでも良好な結果が得られるかを確かめるためである。ただし、希釈効果をできるだけ小さくするため、添加量は 1 ml とした。これらの測定条件と測定結果を Table 1 に示す。又ジメチルホルムアミドの測定結果も示した。

(2) エチレングリコール、グリセリン、グルコース及びフルクトース：純水とこれらの非電解質とを混合して種々の濃度の溶液を調製し、測定を行った。測定条件と

Table 1 Results of measuring alcohol and dimethylformamide

Concentration of solutions used for calibration, v/v%	Concentration of sample solution, v/v%	Result of measurement, v/v%	
Ethanol <sup>a)</sup> (diluent : 0.015% acetic acid)			
1.0, 5.0	1.0	1.0	
	2.0	2.0	
	3.0	3.1	
	4.0	4.1	
	5.0	5.1	
	5.0, 10.0	5.0	5.1
		6.0	6.2
		7.0	7.1
		8.0	8.0
		9.0	9.0
10.0, 15.0	10.0	9.8	
	10.0	10.1	
	11.0	11.1	
	12.0	11.9	
	13.0	13.0	
	14.0	13.9	
	15.0	14.8	
	15.0, 20.0	15.0	14.9
		16.0	16.0
		17.0	17.1
18.0		18.0	
19.0		19.2	
20.0		19.8	
20.0, 25.0		20.0	19.8
		21.0	21.1
		22.0	22.3
		23.0	23.2
	24.0	24.0	
	25.0	25.1	
	25.0, 30.0	25.0	25.0
		26.0	26.1
		27.0	27.1
		28.0	28.0
29.0		28.7	
30.0		29.8	
30.0, 35.0		30.0	29.6
		31.0	30.9
		32.0	32.2
		33.0	32.9
	34.0	34.0	
	35.0	35.2	
	Dimethylformamide <sup>b)</sup>		
	17.0, 22.0	18.0	18.0
		19.0	19.1
		20.0	20.0
21.0		20.9	
15.0, 25.0	17.0	17.1	
	17.0	17.1	
	20.0	20.3	
	20.0	20.2	
	23.0	23.0	
	23.0	23.0	

Measurement conditions— a) added salt solution : 100 g/l KCl, sample : salt=30 ml : 1 ml, temperature :  $15.0 \pm 0.1$  °C ; b) added salt solution : 150 g/l KCl, sample : salt=30 ml : 2 ml, temperature :  $20.0 \pm 0.1$  °C

Table 2 Results of measuring ethyleneglycol, glycerin, glucose and fructose

Concentration of solutions used for calibration, w/w%	Concentration of sample solution, w/w%	Results of measurement, w/w%
	Ethyleneglycol <sup>a)</sup>	
25.0, 30.0	27.0	27.1
	27.0	27.3
	28.0	28.1
	28.0	28.1
	Glycerin <sup>a)</sup>	
25.0, 30.0	27.0	27.0
	27.0	27.0
	28.0	27.9
	28.0	28.0
	Glucose <sup>b)</sup>	
30.0, 40.0	30.0	30.0
	35.0	34.9
	35.0	35.0
	40.0	40.0
	Fructose <sup>b)</sup>	
Glucose 30.0, 40.0	30.0	29.8
	30.0	29.7
	35.0	34.7
	35.0	34.8
	40.0	39.8
	40.0	39.7
Fructose 30.0, 40.0	30.0	29.9
	35.0	34.9
	35.0	35.1
	40.0	39.8

Measurement conditions— a) added salt solution : 150 g/l KCl, sample : salt=30 g : 2 ml, temperature : 15.2 ± 0.1 °C; b) added salt solution : 200 g/l KCl, sample : salt=30 g : 3 ml, temperature : 25.0 ± 0.1 °C

測定結果を Table 2 に示す。

#### 4 考 察

塩のイオンへの解離を支配する要素の一つとして溶媒の誘電率があり、誘電率が大きいほど容易にイオンに解離させる。導電率は、解離したイオンの移動によって支配される量であるから、当然溶媒の誘電率によって変化する。周知のように水の誘電率は 25 °C で 80.4 であり、一方、同温度のエタノール(25.0), エチレングリコール(37.7), グリセリン(41.4) など、いずれも水に比べてかなり小さい。そしてこれら有機液体と水との混合液体の誘電率は、濃度に応じてそれぞれの有機液体の誘電率と水の誘電率との間の値をもつことになる<sup>8)9)</sup>。しかし導電率に影響を及ぼす要素はほかにも粘性係数などがあるので単純ではない。実際本報告の基礎実験の結果によると一定量の塩を添加したときの導電率の増加と非電

解質の濃度との関係が、グルコースなどの糖のように直線である場合もあれば、エタノールなどのように湾曲している場合もある。しかしいずれにしても非電解質濃度が大きいほど、導電率増加が小さい結果が得られている。このことは、濃度と導電率増加との関係をあらかじめ知っておけば、導電率増加を測定することにより、非電解質濃度を求めることができることを意味する。この着想に基づき、濃度と、これに対応する塩添加前後の導電率の差(増加)を記憶させると共に、濃度と導電率増加との関係を直線で近似して記憶・演算する機能をもつ計器を試作して測定を行った結果、前記のように良好な測定精度と優れた繰り返し精度が得られた。測定結果について概観すると、校正の間隔を 10% にとった場合、グルコースなどについてはよい測定精度が得られたが、ジメチルホルムアミドやエタノールについては誤差が大きくなるので、間隔を 5% 程度に選ぶ必要がある。これは、本試作計器が二つの校正値間を直線で近似して演算しているため、湾曲特性をもつ試料に対しては、中間濃度の試料の測定誤差が大きくなるのは当然である。

又、Fig. 4 からはグルコースとフルクトースの検量線は類似しているため、計器をグルコースで校正した状態でフルクトースの濃度を 0.1% のけたまで測定したところ、若干誤差が大きくなることが認められた。

なお本測定では、比較的高濃度の塩溶液を少量添加するので、添加量のわずかな変動も測定誤差に及ぼす影響の割合は小さくないと考えられる。そこで添加量のばらつきを防ぐ意味でエッペンドルフピペットを用いたのであるが、測定結果を仔細に観察すると、校正点濃度の試料でも比較的大きい測定誤差が現れた場合もあった(相対誤差で約 1.5%)。そこで使用したエッペンドルフピペットとチップとの組み合わせについて、吐出量を 0.5 ml にセットしたときのばらつきを調べた(重量でテストした)。その結果は、平均値 0.5413 g, 範囲 0.0027, 標準偏差  $\sigma_x$  0.013, 相対標準偏差 0.23% であり、吐出量のばらつきは小さく、これだけが測定誤差の主要要素でないとと言える。

しかし以上の実験結果から、塩添加・導電率増加測定という簡単な手法で非電解質水溶液の濃度が求められることが分かった。しかも誘電率測定による方法とは異なって、試料が導電性を有していても適用可能なため、有用な方法と考えられる。

ところで、エタノール濃度測定は、以前から酒造業界からの要望が強かった。著者らのグループはかつて誘電率測定に基づく酒中のアルコール濃度計を試作し、テス

トを行ったが、ウィスキー、焼酎など蒸留酒に対してはあまり大きな誤差は生じなかった。しかし清酒などの醸造酒は導電性があるため大きな誤差を生じて、適用不能であった。しかしここに報告した方法は、塩添加前後の導電率差を尺度とするので試料自体の持つ導電率は相殺され、清酒など醸造酒のアルコール濃度測定も可能となることを示唆するものであり、更に検討を進めることにしている。

### 文 献

- 1) S. D. Nogare : *Anal. Chem.*, **25**, 1874 (1953).
- 2) J. W. Ralls : *Anal. Chem.*, **32**, 332 (1960).
- 3) J. G. Nikelly : *Anal. Chem.*, **34**, 472 (1962).
- 4) 日本分析化学会北海道支部編 : “新版分析化学実験”, p. 395 (1975), (化学同人).
- 5) 工業計測技術大系編集委員会 : “湿度・水分測定”, 工業計測技術大系 10, p. 253 (1969), (日刊工業新聞社).
- 6) W. G. Berl : “*Physical Methods in Chemical Analysis*”, Vol. I, p. 485 (1950), (Academic Press, New York).
- 7) 日本分析化学会編 : “新版 機器による化学分析”, p. 261 (1963), (丸善).
- 8) 松浦良平 : “溶液の化学”, p. 220 (1971), (技報堂).
- 9) 藤永太郎, 佐藤昌憲訳 : “溶液内の化学反応と平衡”, p. 7, 19 (1975), (丸善); {G. Charlot, B. Tremillon : “*Les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*”, (1975), (Gauthier-Villars & Cie, Paris)}.

☆

**Determination of nonelectrolytes in aqueous solution by conductivity measurement; I. Princi-**

**ple and construction of automatic analyzer.** Akira TAKAHASHI, Noboru TANAKA, Hiroki TANNO, Atsuko KASHIMA and Naoko MIKAMI (DKK Corporation, 4-13-14, Kichijojikita-machi, Musashino-shi, Tokyo 180)

The electric conductivity of electrolyte in ethanol solution is very low compared with that in water, and in ethanol-water solvent it has an intermediate value. The authors observed that the ethanol-water mixture became more conductive by adding an electrolyte, KCl in this case, with conductivity increase bearing a linear relation to the amount of added salt, and further observed that the higher the ethanol/water ratio, the smaller the conductivity increase coefficient. Other several nonelectrolytes show similar behavior. This suggests that the nonelectrolyte in solution can be simply determined by measuring the conductivity difference before and after the addition of a salt, and this method is applicable to conductive samples. An automatic nonelectrolyte analyzer has been constructed, based on the principle above mentioned. The analyzer is microprocessor-based with a digital display. By using this analyzer the concentration of ethanol, ethylene glycol, glycerin, acetone, dimethylformamide, glucose, fructose, maltose and sucrose in aqueous solution were measured. The reproducibility was tested on the measurements of 16.0% ethanol in aqueous solution; the results were  $x=16.05$ ,  $R=0.3$ ,  $\sigma_x=0.089$ , R.S.D.=0.55 ( $n=22$ ). Errors in measurements of the samples, concentration range of 1~35%, did not exceed  $\pm 0.3\%$  (absolute value) except one.

(Received February 25, 1987)

### Keyword phrases

determination of nonelectrolyte in aqueous solution; electric conductivity method; automatic analyzer.