

本資料は2000年 3 月 8/ 日付けで登録区分  
変更する。

研 究 調 整 Gr【管理担当箇所名】

## 地球化学パラメータ測定センサーの設計

(動力炉・核燃料開発事業団 契約業務報告書)

| 開示区分                         | 資料区分 |
|------------------------------|------|
| T <del>≡</del>               | J    |
| 7422 93-001                  |      |
| 1994年 5月18日受入<br>動燃事業団・中部事業所 |      |

1993年3月

株式会社 環境技術研究所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1993

A

~~この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示する  
ものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容  
漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に  
注意してください。~~

B

~~本資料についての問い合わせは下記に願います。  
〒509-51 岐阜県土岐市定林寺字圃戸 959-31  
動力炉・核燃料開発事業団  
中部事業所 技術開発課~~



## 地球化学パラメータ測定センサーの設計

島崎 智\*、吉田真由美\*

### 要 旨

地層科学研究における深層地下水の地球化学的特性調査技術開発の一環として、試錐孔を利用した深度1000mの地下水の地球化学的パラメータの測定が可能な測定センサーの開発・設計を実施した。同センサーの設計には、湧水を対象とした酸化還元電位測定システムとこれまでに得られたノウハウをもとに、試作と基礎試験から得た結果を加え、製作を前提として実施した。

本測定センサーには3種のORP電極（Pt、Auとグラシーカーボン）とpH、EC及びpS電極を装備し、地下1000mまでの温度・圧力条件下において低緩衝性でかつ還元性の地下水の地球化学的パラメータを、原位置で同時に安定して測定すること目的として設計した。本測定センサーは、信頼性の高い測定を行うために、測定センサーの校正・チェックと電極等の交換の容易さを考慮している。

本業務で設計された「地球化学パラメータ測定センサー」は、深層地下水の計測に十分対応できると考えられる。

---

本報告書は、株式会社環境技術研究所が動力炉・核燃料開発事業団との契約により実施した業務の成果である。

契約番号 : 04C0180

事業団担当部課室および担当者 : 中部事業所 環境地質課 湯佐泰久

※ : 株式会社環境技術研究所 技術第1部

~~COMMERCIAL PROPRIETARY~~

PNC <sup>T</sup>~~2~~7422 93-001

M A R C H , 1 9 9 3

## Design of the Sensors for the Geochemical Parameters of Groundwater

Satoru Shimazaki\* and Mayumi Yoshida\*

### Abstract

As a part of development for the technique of geochemical investigation of groundwater in geoscience area, the sensors that are capable of measuring the geochemical parameters of groundwater at depth of 1000m in borehole has been developed and designed. The design is based on the exiting geochemical parameter monitoring system for gushing water.

Design of three kinds of ORP electrode (Pt, Au and Glassy Carbon), pH electrode, EC electrode and pS electrode, which can measure poor chemical buffering groundwater at the depth of 1,000m in borehole, were carried out. For highly reliable measuring, consideration is given to the ease of calibration checks and electrode replacement.

Desingned sensors by our unit are expected to have fully capability of measuring the groundwater at the depth of 1,000m..

---

Work performed by Environmental Technical Laboratory Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. PNC Liaison : Yasuhisa Yusa, Waste Isolation Reserch Section, Chubu Works

※ : Environmental Technical Laboratory Ltd.

# 目 次

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 1. 業務概要 .....                           | 1   |
| 1.1 業務の目的 .....                         | 1   |
| 1.2 業務内容 .....                          | 1   |
| 1.3 設計条件 .....                          | 3   |
| 2. 深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの概要 .....    | 5   |
| 2.1 設計する地球化学パラメータ測定センサーの概念 .....        | 5   |
| 2.2 既存システムの概要 .....                     | 7   |
| 2.2.1 酸化還元電位測定検討システムの概要 .....           | 7   |
| 2.2.2 アンビリカルホースシステムの概要 .....            | 9   |
| 3. 深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの設計・試作 ..... | 12  |
| 3.1 設計した深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの概要 ..  | 12  |
| 3.2 設計した各電極の仕様と経緯 .....                 | 13  |
| 3.2.1 設計した各電極の仕様、構造と特長 .....            | 13  |
| 3.2.2 基礎試験結果による電極の改良設計の経緯と内容 .....      | 24  |
| 3.3 設計した電極用アンプの仕様 .....                 | 27  |
| 3.4 設計したデータ変換部、送信部の仕様 .....             | 34  |
| 3.5 各センサーを組み立てた地球化学パラメータ測定センサーの概略設計 ..  | 37  |
| 4. 基礎試験 .....                           | 41  |
| 4.1 基礎試験の目的・概要 .....                    | 41  |
| 4.2 基礎試験の方法と条件 .....                    | 41  |
| 4.2.1 基礎試験の方法 .....                     | 41  |
| 4.2.2 基礎試験の条件 .....                     | 42  |
| 4.3 基礎試験の結果 .....                       | 50  |
| 4.3.1 試験結果の判定の方法 .....                  | 50  |
| 4.3.2 試験結果の判定の基準 .....                  | 50  |
| 4.3.3 耐圧力試験結果 .....                     | 54  |
| 4.3.4 耐温度試験結果 .....                     | 56  |
| 4.3.5 耐圧力・耐温度総合試験結果 .....               | 57  |
| 5. まとめ .....                            | 101 |
| 6. 参考文献 .....                           | 102 |
| 7. 設計書 .....                            | 103 |
| 7.1 電極用アンプの回路設計図 .....                  | 103 |
| 7.2 地球化学パラメータ測定センサーの概略設計図 .....         | 110 |
| 8. 付録 標準液の理論値の計算方法 .....                | 112 |
| 8.1 電極電位 .....                          | 112 |
| 8.2 塩化カリウム水溶液の導電率 .....                 | 116 |

## 図 表 目 次

|        |                                   |    |
|--------|-----------------------------------|----|
| 図 1    | 業務概要のフローシート .....                 | 2  |
| 図 2-1  | 酸化還元測定検討システムの電極配置概要図 .....        | 8  |
| 図 2-2  | 参照電極の構造概要 .....                   | 8  |
| 図 2-3  | アンビリカルホースシステムの概要図 .....           | 10 |
| 図 2-4  | アンビリカルホースシステムの孔内測定用検層ユニットの概要図 ... | 11 |
| 図 2-5  | アンビリカルホースシステムの電極等配置概要図 .....      | 11 |
| 図 3-1  | pH電極の外形状と構造の概要 .....              | 18 |
| 図 3-2  | ORP、硫化物一体電極の外形状と構造の概要 .....       | 19 |
| 図 3-3  | 参照電極の外形状と構造の概要 .....              | 20 |
| 図 3-4  | 交流2極式導電率電極の外形状と構造の概要 .....        | 21 |
| 図 3-5  | 電磁式導電率電極の外形状と構造の概要 .....          | 22 |
| 図 3-6  | 温度電極の外形状と構造の概要 .....              | 23 |
| 図 3-7  | pH用アンプの外観図 .....                  | 28 |
| 図 3-8  | ORP用アンプの外観図 .....                 | 29 |
| 図 3-9  | pS用アンプの外観図 .....                  | 30 |
| 図 3-10 | 交流2極式EC用アンプの外観図 .....             | 31 |
| 図 3-11 | 電磁誘導式EC用アンプの外観図 .....             | 32 |
| 図 3-12 | 温度用アンプの外観図 .....                  | 33 |
| 図 3-13 | データ変換、送信部の構成図 .....               | 34 |
| 表 3-1  | CPUボードの仕様 .....                   | 35 |
| 図 3-14 | CPUボードの形状概要 .....                 | 36 |
| 図 3-15 | 測定センサーのブロックダイアグラム .....           | 38 |
| 図 3-16 | 測定センサー内の電極の配置概要 .....             | 39 |
| 図 3-17 | 測定センサーの構成システムの概要 .....            | 40 |
| 表 4-1  | 基礎試験条件一覧表 .....                   | 44 |
| 図 4-1  | 圧力試験容器の概要図 .....                  | 47 |
| 表 4-2  | 標準液とその標準電位、仕様精度の範囲(25℃) .....     | 50 |
| 表 4-3  | 耐圧力試験前後の電極性能の確認結果(長時間耐圧試験) .....  | 54 |
| 表 4-4  | 耐圧力試験前後の電極性能の確認結果(繰り返し加圧試験) ..... | 55 |
| 表 4-5  | 耐温度試験前後の電極性能の確認結果 .....           | 56 |
| 表 4-6  | pH4標準液の試験結果 .....                 | 58 |
| 表 4-7  | pH7標準液の試験結果 .....                 | 59 |
| 表 4-8  | pH9標準液の試験結果 .....                 | 60 |

|        |                                                                                                                 |    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 表 4-9  | ORP キンヒドロソ標準液の試験結果                                                                                              | 61 |
| 表 4-10 | ORP $10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 緩衝液の試験結果      | 63 |
| 表 4-11 | $5 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の pS 試験結果                                               | 65 |
| 表 4-12 | $5 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の pS 試験結果                                               | 66 |
| 表 4-13 | EC (交流 2 極式) $0.002\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                          | 67 |
| 表 4-14 | EC (交流 2 極式) $0.005\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                          | 68 |
| 表 4-15 | EC (電磁誘導式) $0.5\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                              | 69 |
| 表 4-16 | EC (電磁誘導式) $0.25\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                             | 70 |
| 図 4-2  | pH 4 標準液の試験結果                                                                                                   | 71 |
| 図 4-3  | pH 7 標準液の試験結果                                                                                                   | 73 |
| 図 4-4  | pH 9 標準液の試験結果                                                                                                   | 75 |
| 図 4-5  | ORP (Pt) キンヒドロソ標準液の試験結果                                                                                         | 77 |
| 図 4-6  | ORP (Au) キンヒドロソ標準液の試験結果                                                                                         | 79 |
| 図 4-7  | ORP (GC) キンヒドロソ標準液の試験結果                                                                                         | 81 |
| 図 4-8  | ORP (Pt) $10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 緩衝液の試験結果 | 83 |
| 図 4-9  | ORP (Au) $10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 緩衝液の試験結果 | 85 |
| 図 4-10 | ORP (GC) $10^{-3}\text{mol/l}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 緩衝液の試験結果 | 87 |
| 図 4-11 | pS $5 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の試験結果                                                | 89 |
| 図 4-12 | pS $5 \times 10^{-6}\text{mol/l}$ $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の試験結果                                                | 91 |
| 図 4-13 | EC (交流 2 極式) $0.002\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                          | 93 |
| 図 4-14 | EC (交流 2 極式) $0.005\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                          | 95 |
| 図 4-15 | EC (電磁誘導式) $0.5\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                              | 97 |
| 図 4-16 | EC (電磁誘導式) $0.25\text{mol/l}$ $\text{KCl}$ 標準液の試験結果                                                             | 99 |

#### 設計書

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 図 7-1 | pH 用アンプの回路図              | 103 |
| 図 7-2 | ORP (CH1) 用アンプの回路図       | 104 |
| 図 7-3 | ORP (CH2, 3) 用アンプの回路図    | 105 |
| 図 7-4 | イオン濃度 (pS) 電極用アンプの回路図    | 106 |
| 図 7-5 | 電気伝導度 (交流 2 極式) 用アンプの回路図 | 107 |
| 図 7-6 | 電気伝導度 (電磁誘導式) 用アンプの回路図   | 108 |
| 図 7-7 | 温度用アンプの回路図               | 109 |
| 図 7-8 | 地球化学パラメータ測定センサーの概略設計図    | 110 |

## 付 録

|        |                                                                        |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 表 8-1  | 容量モル濃度( $c$ )と重量モル濃度( $m$ )の関係                                         | 117 |
| 表 8-2  | 水溶液中における塩化カリウムの平均活量係数                                                  | 117 |
| 表 8-3  | 回帰分析の結果( $Y=A_0+A_1*X+A_2*X^2$ , $X=m$ , $Y=r \pm$ )                   | 118 |
| 表 8-4  | 水溶液中における塩化カリウムの平均活量係数 $r \pm$ (推定値)                                    | 118 |
| 表 8-5  | 銀・塩化銀電極の電極電位                                                           | 119 |
| 表 8-6  | 液間電位差を考慮した銀・塩化銀電極の電極電位                                                 | 119 |
| 表 8-7  | キンヒドロン／フタル酸塩 pH 標準液の電極電位                                               | 119 |
| 表 8-8  | 各温度における $A$ の値                                                         | 119 |
| 表 8-9  | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ 系の酸化還元電位 | 120 |
| 表 8-10 | 硫化物イオン電極の電極電位                                                          | 120 |
| 表 8-11 | KCl 水溶液の電解伝導率                                                          | 121 |
| 表 8-12 | KCl 水溶液( $0.05 \text{ mol/dm}^3$ )の電解伝導率の温度特性                          | 121 |
| 表 8-13 | KCl 水溶液( $0.002, 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )の電解伝導率       | 122 |
| 表 8-14 | KCl 標準溶液の電解伝導率 ( $10^\circ\text{C}$ )                                  | 122 |
| 表 8-15 | KCl 標準溶液の電解伝導率 ( $50^\circ\text{C}$ )                                  | 123 |
| 表 8-16 | KCl 標準溶液の電解伝導率 ( $75^\circ\text{C}$ )                                  | 123 |
| 表 8-17 | KCl 水溶液の電解伝導率                                                          | 124 |



## 1. 業務概要

### 1.1 業務の目的

本業務は地層化学研究における深層地下水の地球化学的特性調査技術開発及び機器開発の一環として、試錐孔を利用した地下水の地球化学的パラメータの測定が可能なユニットを開発する。そのために、本件では上記ユニットの最重要部である地球化学パラメータ測定センサーの設計を実施する。

### 1.2 業務内容

#### (1) 設計に係る情報収集と整理

本業務で設計する地球化学パラメータ測定センサーは、試錐孔内において深度1000mまでの地下水を対象として地球科学パラメーターを、被圧・不活性状態で計測するものである。

そのため、各測定センサーが深度1000mにおいて所定の性能を維持できるシステムにするために、技術情報を広く調査して整理し、設計に活用する。

#### (2) 設計に係る基礎試験の実施

当社の既存技術と収集した技術情報を基に各測定センサーを試作し、試作したセンサーについて耐圧力・耐温度試験を行ない、性能の確認と改良点の確認のための基礎試験を行なう。この基礎試験の結果を測定センサーの設計に導入する。

#### (3) 設計の実施

試作した各センサーの基礎試験の結果を基に、地球化学パラメータ測定センサーの設計を行なう。

#### (4) 設計報告書の作成

収集した情報、基礎試験の結果とともに、地球化学パラメータ測定センサーの設計の成果をまとめた報告書を作成する。

#### (5) 業務概要のフローシート

本設計で行う業務の内容・概要のフローシートを次頁に示した。

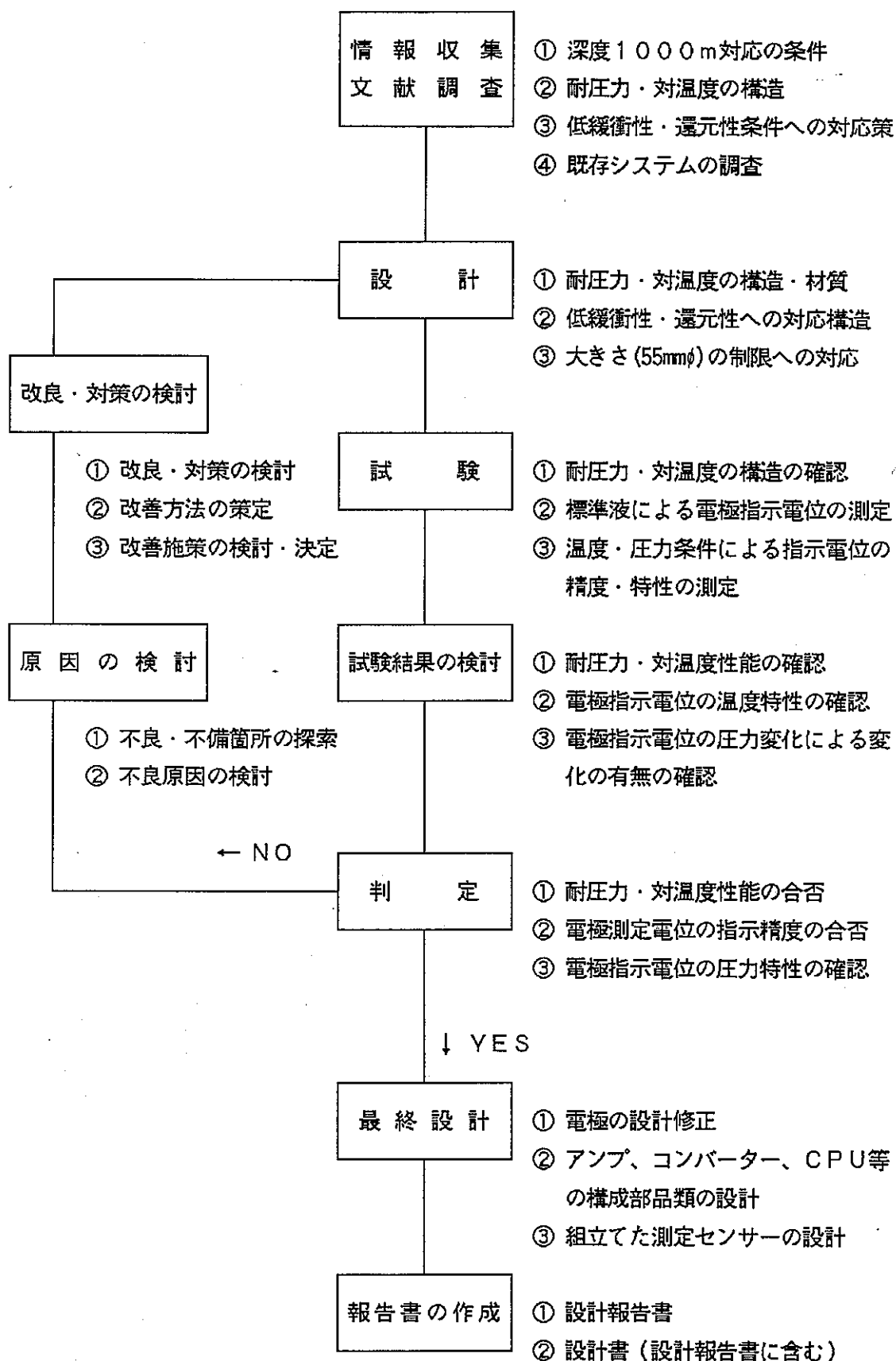


図 1 業務概要のフローシート

### 1.3 設計条件

#### (1) 基本仕様

地球化学パラメータ測定センサーの機能としては、事業団が製作した、湧水を対象とした地球化学パラメータモニタリングシステムであるEh測定検討システムをもとに設計する。

#### (2) 基本構成

本地球化学パラメータ測定センサーの基本構成は以下の通りである。

- ① pH計
- ② 酸化還元電位（ORP）計
- ③ 電気伝導度（EC）計
- ④ 温度（Temp.）計
- ⑤ イオン濃度電極計（追加）
- ⑥ 測定信号増幅・変換・転送のための電子機器
- ⑦ その他

収納箱、特殊工具等

#### (3) 適用深度・温度

本装置の設計条件は、深度1000mを考慮し、以下の通りとする。

ア. 適用深度は1000m（最大圧力；100kgf/cm<sup>2</sup>）までとする。

イ. 適用最高温度は70℃とする。

#### (4) 測定センサー各部の仕様

##### (a) 測定センサー（全体）

ア. 測定センサーの外径（孔径）は、試錐孔の制約から55mmまでとする。

イ. 長さは1m以下とし、極力軽量小型化し、運搬が容易な構造とする。

ウ. 使用する材質は、地下水と反応しないものを用いる。

エ. 測定センサーは、JIS法にのっとり、測定器単体の校正及びプローブとして組み立てた状態での校正が行なえる構造にする。

オ. 容易に分解、組立て、搬入、メンテナンスが可能な構造に設計する。

##### (b) 測定センサー構成各部

測定センサーを構成する各測定計の仕様は以下の通りとする。

| 測定項目          | 測定方法・電極 |          | 測定範囲                   | 精度      |
|---------------|---------|----------|------------------------|---------|
| pH            | ガラス電極   |          | 0～14pH                 | ±0.1pH  |
| ORP           | 金属電極    | 金        | -1～1V                  | ±0.01V  |
|               |         | 白金       |                        |         |
|               |         | グラシーカーボン |                        |         |
| EC            | 電極式     |          | 0～500、2,000 $\mu$ S/cm | ±1%FS   |
|               | 電磁式     |          | 0～100,000 $\mu$ S/cm   |         |
| Temp.         | 白金抵抗測温体 |          | 0～110℃                 | ±0.1℃   |
| イオン濃度<br>(pS) | イオン電極   |          | 0～-1V                  | ±0.005V |
| (参照電極)        | 銀／塩化銀電極 |          | (ダブルジャンクション)           |         |

(c)測定信号増幅・変換・転送のための電子機器

- ア. 各測定器からの信号を確実に地上に転送できる構造とする。
- イ. 光ケーブルによる信号の転送が可能な機能を有する。

## 2. 深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの概要

### 2.1 設計する地球化学パラメータ測定センサーの概念

#### (1) 深度1000mに対応するための条件

国内の通常域において、深度1000m部でセンサー部にかかると想定される圧力等は以下のものである。

① 圧力；100kgf/cm<sup>2</sup>

深度10m当たり1kgf/cm<sup>2</sup>として算出

② 温度；45～55℃

地温勾配を3～4℃/100m、地表の年平均温度を15℃として算出

③ pH；5～10

④ ORP；-500～500mV

⑤ EC；100～1000μS/cm（天水起源）

30,000～50,000μS/cm（海水起源）

#### (2) 測定対象の深層地下水の性状

本測定センサーが対象としている深層地下水は、天水（雨水）起源と化石海水起源の2種に大別される。地表水に近い酸化性のものは殆ど無く、還元性であると考えられる。

対象となるこれら2種類の深層地下水には、次の性状が想定される。

ア．ORPが-300～-500mVと強い還元性である。

イ．天水起源の地下水ではECが300μS/cm前後と低く、溶解している塩類濃度が低いので低緩衝性の水である。化石海水起源の地下水では少し濃縮され、ECは海水よりやや高い50,000μS/cm前後である。

ウ．還元性の地下水でORP系を支配していると考えられる化学種は、H<sub>2</sub>S / HS<sup>-</sup> / S<sup>2-</sup>が多いと考えられる。

これらの性状から、通常の計測手段では測定が困難である、「還元性でかつ低緩衝性の水」を測定できることが求められる。

#### (3) 設計する測定システムに求められる構造

深度1000mで還元性でかつ低緩衝性の地下水を測定するためには、測定システムの電極類に以下の対策・構造が求められる。

ア．電極が100kgf/cm<sup>2</sup>以上の圧力に耐える構造であること。

イ．電極及び変換アンプ類が50～70℃の雰囲気においても、正常に作動し、かつ仕様の性能・精度を維持できる材質・構造を有すること。

ウ．pH電極と参照電極については、低緩衝性に対応するために、電極の内部液と試料水との接触面積（ジャンクションの面積）が大きく、かつ内部液の流出量を抑制して試料水の汚染を最小限に押さえる構造にする。

エ．参照電極については、内部電極からの銀イオンの流出を抑制し、還元性の試料水との接触でジャンクション部に還元された銀の沈着による目詰まりを防止する構造にする。

オ．測定システムの試料水との接触部（接液部）の材質には、通常の使用におい

て腐食、試料水の汚染、破損の生じ難いものを用いる。

カ. 外径55mmφの円筒状容器内に格納させるため、電極及び電子機器類は、性能を維持できる範囲で出来るだけ小型化する。

#### (4)地球化学パラメータ測定センサーの構成

地球化学パラメータ測定センサーは、試錐孔内に挿入して地下水の地球化学パラメータを計測する孔内システムと、地上部にてデータ変換・処理・収録及び制御する地上設備で構成される。

孔内システムは、センサー部、アンプ部、測定電位処理部及びデータ変換・送信部からなり、ステンレス製の耐圧ケーシング内に装着される。

#### (5)地球化学パラメータ測定センサーに求められる性能

この測定センサー（システム）に求められる性能は以下の通りである。

ア. この測定センサーは、電極及びシステム全体が100kgf/cm<sup>2</sup>以上の耐圧構造で、かつ70℃程度までの雰囲気温度域において、所定の性能で測定可能なこと。

イ. 各構成センサーの測定領域（範囲）は、上記（1）の温度、pH、ORP及びEC値の2倍程度の範囲であること。

ウ. 低緩衝性、還元性の試料水の酸化還元系化学種であるHS<sup>-</sup> / S<sup>2-</sup>系の濃度を測定できるイオウ濃度（pS）電極を、測定システムに加える。

## 2.2 既存システムの概要

今回の技術情報調査によって確認された既存の地下水原位置測定システムとしては、スウェーデンのSKBとIPAの開発したシステム「アンビリカルホースシステム」(Umbilical hose system: UHS)が、実績を持つ唯一のシステムであった。

また、低緩衝性で還元性の地下水を測定した実績を有するシステムとしては、事業団が所有する「酸化還元電位測定検討システム」があり、深層地下湧水を対象として現在も稼動している。

以下に、この2つのシステムの概要を示した。

### 2.2.1 酸化還元電位測定検討システムの概要

#### (1) システムの機構

この測定システムは、試錐孔から自噴している深層地下湧水を外気から遮断した状態で導入し、低緩衝性で還元性の地下水のEhを含めた物理化学パラメーターを測定することを目的として開発された。各測定センサー(電極)はフローセル方式のセルに装着され、地上部又は坑内にイオンメータ類、記録システムと一体化されたシステムで設置される。低緩衝性で還元性の地下水を測定するために、電極の構造を改良している。

酸化還元電位測定検討システムの概要として、電極等の配置概要図を図2-1に、参照電極の構造の概要を図2-2に示した。

#### (2) システムの測定機能

このシステムには、pH、Eh、EC、DO及び温度の測定機能を持つ。

このシステムに用いている電極は、Eh電極として金、白金、グラシーカーボンとタンタルの4種の金属電極、pH電極にはガラス電極、共用の参照電極はゲル充填のダブルジャンクション型銀/塩化銀電極であり、電極型のEC電極と低濃度測定用のDO電極を併設している。これらの電極の多くは特別に設計・製作したものである。特に参照電極については、低緩衝性と還元性での指示安定性の向上のため、特別の改良措置を施している。

#### (3) 本システム設計における有用性

測定試料水の低緩衝性と還元性の対策上非常に参考になり、目的とする電極の設計には耐圧、耐温度面の対応を考慮することで対応できると考えられる。

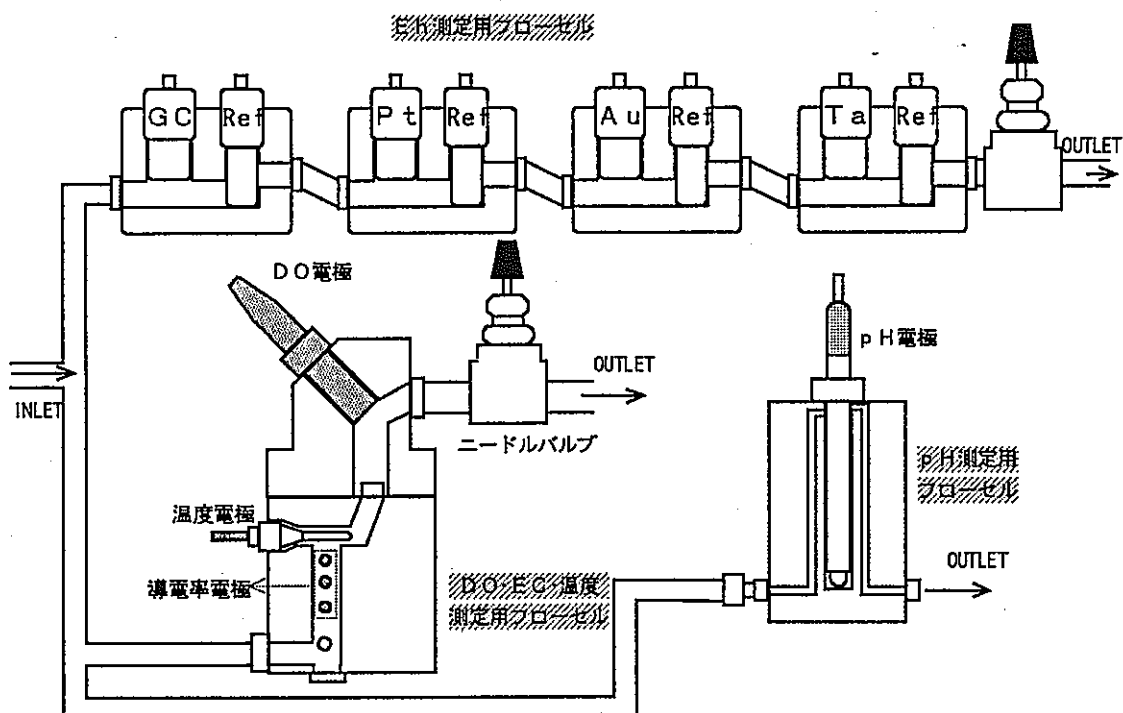


図 2-1 酸化還元電位測定検討システムの電極配置概要

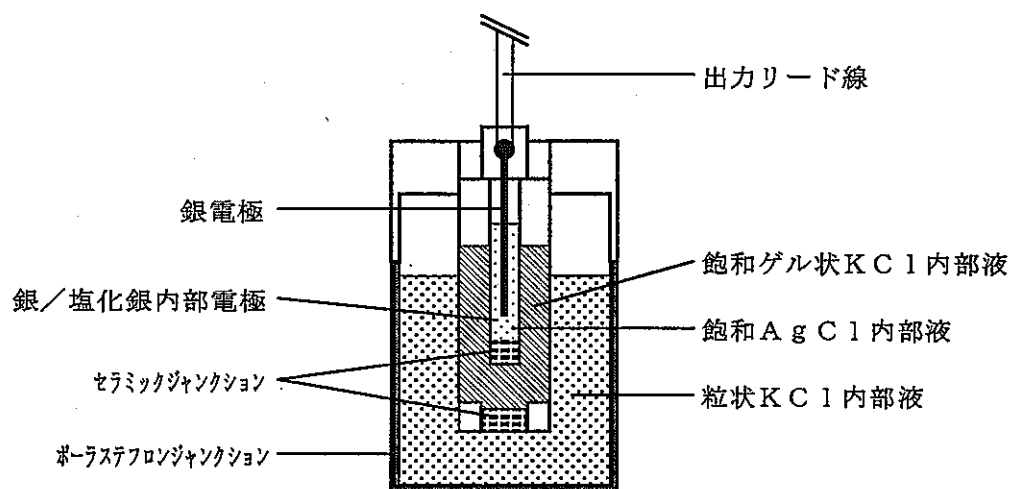


図 2-2 参照電極の構造概要



## 2.2.2 アンビリカルホースシステムの概要

### (1) システムの機構

S K B と I P A の開発したアンビリカルホースシステムの機構としては、パッカーユニットと化学検層ユニットを一体化した孔内システムを、排水、パッカー加圧用ホース、化学検層センサーの電気ケーブル等を、ワイヤーと一体化したアンビリカルホースで吊り下げて試錐孔内に挿入する。目的の深さまで吊り下げた後、所定の検層区間をパッカーにより閉鎖し、その閉鎖区間の残留汚染水の排出、引続き試料水の汲上げを行い、原位置及び地上にて地球化学パラメータを計測するものである。

アンビリカルホースシステムは、深度1000mまでの稼働実績を有する。

このシステムの概要図を図 2-3 に示した。

### (2) システムの大きさと測定機能

アンビリカルホースシステムの孔内測定用検層ユニット (Downhole chemical probe) は、直径54mmのステンレススチールパイプ内に格納されており、その長さは1.6mである。

このシステムは、p H、O R P、イオウ濃度、温度及び圧力の測定機能を持つ。

このシステムに用いている電極は、E h 電極として金、白金とグラシーカーボンの3種、p H 電極は圧力平衡型のガラス電極、イオウ濃度電極には固体銀/硫化銀電極であり、共用の参照電極はゲル充填のダブルジャンクション型銀/塩化銀電極である。これらの電極はすべて特別に設計・製作したものである。

アンビリカルホースシステムの孔内測定用検層ユニットの概要図を図 2-4 に、電極等の配置概要図を図 2-5 に示した。

### (3) 本システム設計における有用性

アンビリカルホースシステムは、測定機能、使用電極の構造・性能、システムの大きさ及び対応深度のいずれをみても、本システムの設計に多いに参考になるシステムである。

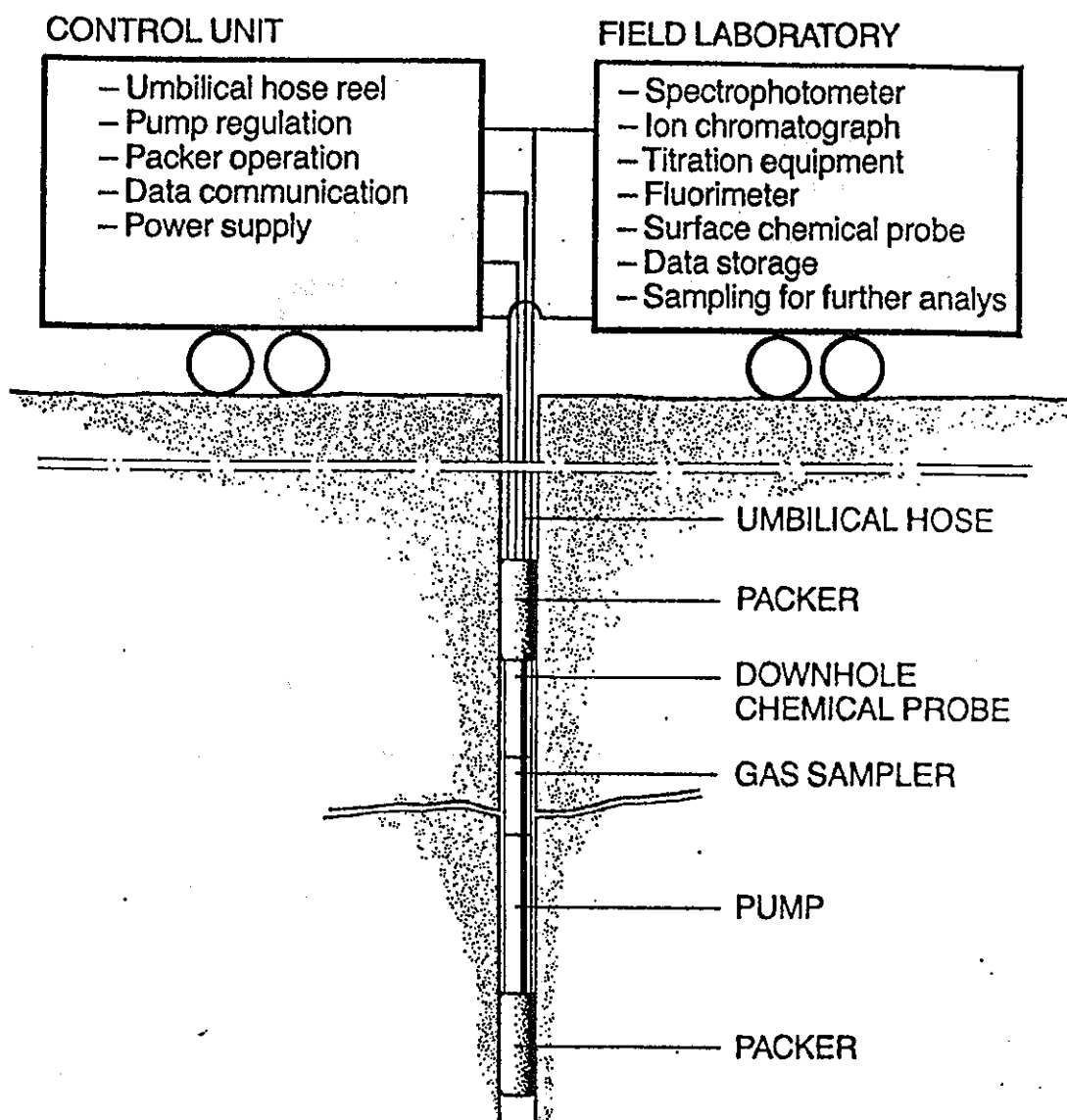


図 2-3 アンビリカルホースシステムの概要図

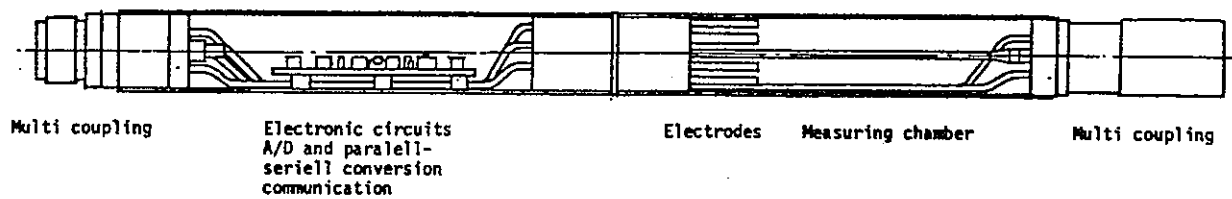


図 2-4 アンビリカルホースシステムの孔内測定用検層ユニットの概要図

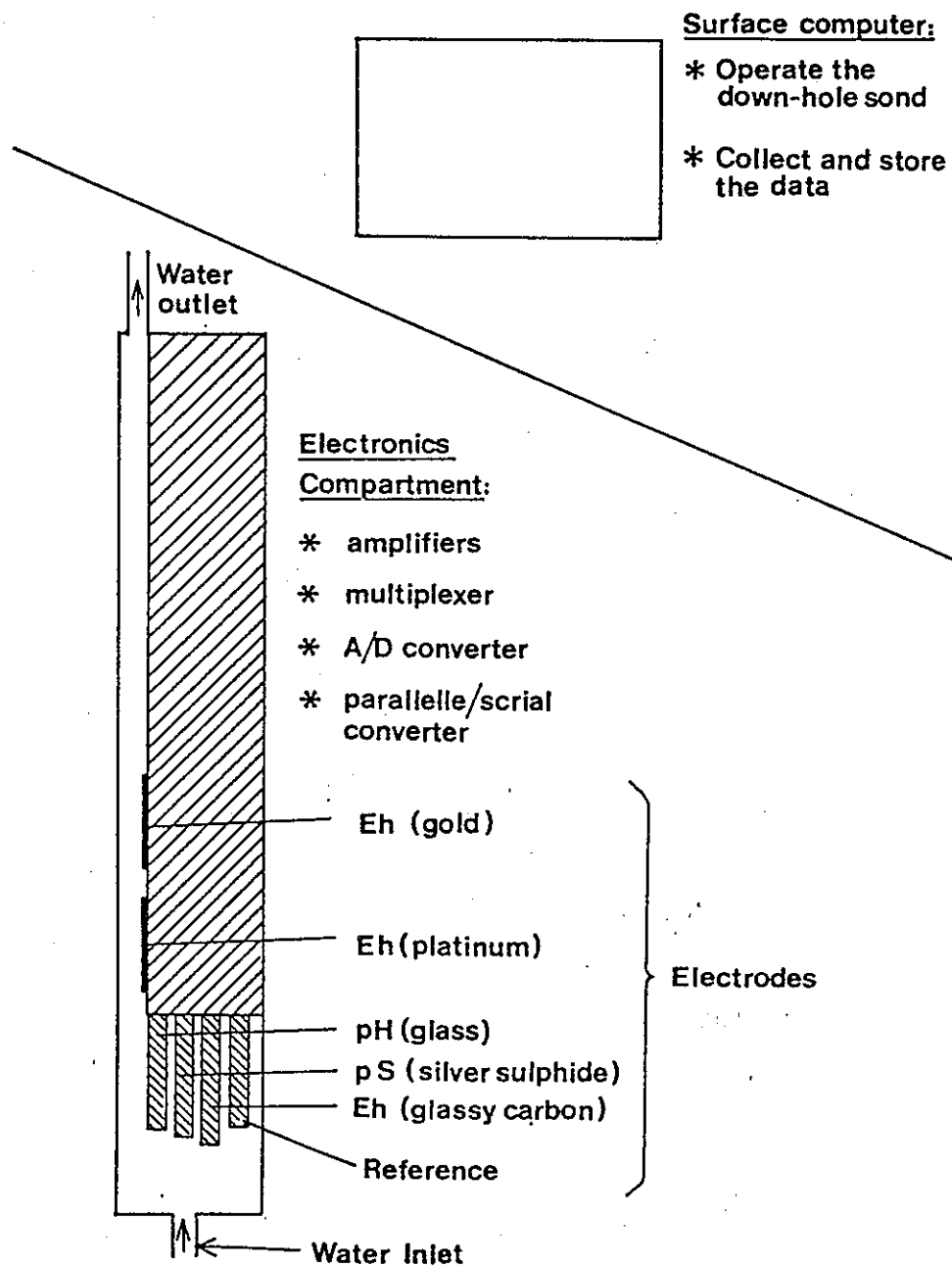


図 2-5 アンビリカルホースシステムの電極等の配置概要図

### 3. 深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの設計・試作

#### 3.1 設計した深度1000m対応地球化学パラメータ測定センサーの概要

##### (1) 100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力への対応策

- ① 電極（主に液絡部）が受ける圧力は電極内で吸収させる。
- ② 電極全体が受ける圧力は、耐圧構造の壁への装置部分で受けとめる。
- ③ 測定電位の出力コード、アンプ、データ処理部は常圧部に収納する。

##### (2) 温度への対応策

50℃以上の温度に対しては、電極の温度特性の変化及びアンプ、データ処理部の電子部品類の対温度性が低いために信頼性の低下がある。電極の温度特性については、出力を変換処理する際にCPUのプログラムにて対応する。電子部品類の高温領域での信頼性の向上については、通常の電子部品類の規格を超える信頼性を要するため、特殊用途向きの部品類の探索を継続する。また、50～70℃域の性能を50℃以下と別途に規定する。

##### (3) 測定センサーの形状

測定孔内ユニットは、外形57mmφのステンレス製チューブからなり、そのチューブ内に各センサー、アンプ等を内蔵する。全長は2.5mになる。

### 3.2 設計した各電極の仕様と経緯

#### 3.2.1 設計した各電極の仕様、構造と特長

本地球化学パラメータ測定センサーに装着するために設計した、電極類の特長、構造と仕様を個別に以下に示した。

##### (1) pH電極 (pH計)

###### (a) 特長

- a. ガラス電極膜自体は圧力平衡型であり、本設計に用いたφ6ガラス電極膜は、100kgf/cm<sup>2</sup>以上の高圧下での使用実績を有する。
- b. ガラス電極膜筒と電極基部材との連結部分をOリングでシールし、加工精度との組合せで対水圧100kgf/cm<sup>2</sup>以上を確保。
- c. ガラス電極膜の破損防止のため、ガラス電極膜筒の外側に保護筒を設ける。
- d. 内部銀電極の銀線基部の銀ブロック化とOリングシールの組合せで、ガラス電極膜破損時の電極銀線の貫入による耐圧破壊を防止。

###### (b) 仕様

- a. 測定方式 ; ガラス電極法
- b. 参照電極 ; 銀-塩化銀電極 (ダブルコンタクト型 ; 仕様等は後述)
- c. 測定範囲 ; 0~14pH
- d. 測定精度 ; ±0.1pH (2~12pH、他は±0.2pH)
- e. 仕様温度範囲 ; 0~70℃ (50~70℃では測定精度±0.2pH)  
(ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ; 0~70℃
- g. 使用圧力範囲 ; 0~100kgf/cm<sup>2</sup> (対水圧 ; max. 120kgf/cm<sup>2</sup>)
- h. 接液部材質 ; PTFE (テフロン)、FPM (バイソン)、PPS (ポリフェニルスルファイド)  
ガラス
- i. 電源電圧 ; DC12V
- j. 使用電流量 ; 20mA (DC12V)
- k. 出力信号 ; DC0~3V
- l. アンプPC板寸法 ; 35×70mm (max.)

###### (c) 構造

- a. 内部電極 ; 銀/塩化銀電極 (電極基部 ; Oリングシール)
- b. 電極膜 ; φ6ガラス電極膜 (電極基部 ; Oリングシール)
- c. 保護筒 ; φ12PPS樹脂製保護筒装着
- d. 取付部圧力シール ; P12-16-Oリングシール  
(対水圧 ; 140kgf/cm<sup>2</sup>規格)
- e. リード線 ; コネクターリードアウト

###### (d) 形状

図3-1にpH電極の外形状と構造の概要を示した。

(2) O R P、イオウ濃度 (p S) 電極 [ O R P 計、イオウ濃度 (p S) 計 ]

3 種の金属 O R P 電極とイオウ濃度電極を一体型の電極にした。

(a) 特長

- a. 電極 4 種を一体化して電極を小型化した。
- b. 剛構造で対水圧 100kgf/cm<sup>2</sup> 以上を有する。
- c. 各金属電極をエポキシ樹脂接着剤で固定し、剛構造を強化した。
- d. 電極の接液部を平滑な平面にし、電極表面の洗浄を容易にした。

(b) 仕様

ア. O R P 電極

- a. 測定方式 ; 金属電極法 (3 種類)  
白金 (P t)、金 (A u)、グラシーカーボン (G C)
- b. 参照電極 ; 銀 / 塩化銀電極 (ダブルジャンクション型 ; 仕様は後述)  
O R P 電極 3 種とイオウ濃度 (p S) 電極の共用
- c. 測定範囲 ; -1000 ~ 1000 m V
- d. 測定精度 ; ± 10 m V (等価入力にて)
- e. 仕様温度範囲 ; 0 ~ 70 °C (ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ; 0 ~ 70 °C
- g. 使用圧力範囲 ; 0 ~ 100 kgf/cm<sup>2</sup> (対水圧 ; max. 120 kgf/cm<sup>2</sup>)
- h. 接液部材質 ; P t、A u、G C、P T F E (テフロン)、F P M (バイツ)、  
P P S (ポリフェニルスルファイド)、E P (エポキシ樹脂接着剤)
- i. 電源電圧 ; D C 12 V
- j. 使用電流量 ; 60 m A (D C 12 V)
- k. 出力信号 ; D C 0 ~ 3 V
- l. アンプ P C 板寸法 ; 35 × 70 mm (max.) 3 枚

イ. イオウ濃度 (p S) 電極

- a. 測定方式 ; イオン電極法
- b. 参照電極 ; 銀 / 塩化銀電極 (ダブルジャンクション型 ; 仕様は後述した)  
イオウ濃度 (p S) 電極と E h 電極 3 種の共用
- c. 測定範囲 ; 0 ~ -1000 m V
- d. 測定精度 ; ± 5 m V (等価入力にて)
- e. 仕様温度範囲 ; 0 ~ 70 °C (ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ; 0 ~ 70 °C
- g. 使用圧力範囲 ; 0 ~ 100 kgf/cm<sup>2</sup> (対水圧 ; max. 120 kgf/cm<sup>2</sup>)
- h. 接液部材質 ; A g<sub>2</sub>S、P T F E (テフロン)、F P M (バイツ)、  
P P S (ポリフェニルスルファイド)、E P (エポキシ樹脂接着剤)
- i. 電源電圧 ; D C 12 V
- j. 使用電流量 ; 20 m A (D C 12 V)
- k. 出力信号 ; D C 0 ~ 3 V
- l. アンプ P C 板寸法 ; 35 × 70 mm (max.)

(c) 構造

- a. 電極 ; 金属電極 (エポキシ樹脂接着剤にて固定)
- b. 外筒 ; φ 12 P P S 樹脂製外筒

c. 取付部圧力シール ; P 12-16-O リングシール  
(対水圧 ; . 140kgf/cm<sup>2</sup>規格)

d. リード線 ; コネクターリードアウト 4 線

(d)形状

図 3-2 に O R P、イオウ濃度 ( p S ) 電極一体電極の外形状と構造の概要を示した。

(3)参照電極

p H 電極用に 1 本、O R P 及びイオウ濃度 ( p S ) 電極に共通で 1 本の計 2 本を使用する。

(a)特長

- a. 電極の外筒をテフロン樹脂にすることにより自己圧バランス型になり、対水圧100kgf/cm<sup>2</sup>以上を有する。
- b. 接液ジャンクション部をポラステフロン樹脂製にして液溶出量を通常のセラミックスジャンクションの20~30分の1に抑制し、一方で接液面積を20~30倍に大きくしている。このことにより内部液のしみ出しがより確実になり、希薄な緩衝性の低い試料に対しても安定した指示が得られる。
- c. K C I 内部液をペースト状 (固溶化) にして内部液無補充型構造にし、K C I の試料液への溶出量を少なくしたため、電極の寿命 (内部液の交換周期) の長期 ( 6 ヶ月 ~ 2 年 ) 化が図れる。
- d. 内部電極 (銀 / 塩化銀電極) から K C I 内部液への銀イオンの溶出を抑制するために、内部電極をイオン交換膜で被覆する構造とした。また、K C I 内部液へ溶出した銀イオンと試料水中の還元性雰囲気や還元性物質による反応を抑制し、還元された微小な銀の析出・付着によるテフロンジャンクションの目詰まり防止するために、ペースト状 K C I 内部液に陽イオンと反応するキレート剤を添加した。

(b)仕様

- a. 電極 ; 銀 / 塩化銀電極 (ダブルジャンクション型)  
( A g / A g C l / K C l / 試料溶液 )
- b 内部液 ; 飽和 A g C l 溶液 (キレート剤入ペースト状 K C l )
- c ジャンクション ; イオン交換膜、ポラステフロン
- d. 使用温度範囲 ; 0 ~ 70 ° C (ただし、凍結しないこと)
- e. 耐熱温度範囲 ; 0 ~ 70 ° C
- f. 使用圧力範囲 ; 0 ~ 100kgf/cm<sup>2</sup> (対水圧 ; max. 120kgf/cm<sup>2</sup>)
- g. 接液部材質 ; P T F E (テフロン)、P P S (ポリフェニルスルファイド)

(c)構造

- a. 内部電極 ; イオン交換膜被覆塩化銀電極
- b. 外筒 ; φ 12ポラステフロン、テフロン樹脂製外筒
- c. 耐圧機構 ; 自己圧バランス型 (テフロン樹脂製外筒)
- d. 取付部圧力シール ; P 12-16-O リングシール  
(対水圧 ; . 140kgf/cm<sup>2</sup>規格)
- e. リード線 ; コネクターリードアウト

(d)形状

図 3-3 に参照電極の外形状と構造の概要を示した。

#### (4) E C 電極 (電気伝導計)

2 方式の電極を併置し、最適の方式・測定レンジを選択して測定する。

##### (a) 特長

- a. 電磁式電極を小型化した。
- b.  $0 \sim 100,000 \mu\text{S}/\text{cm}$  の範囲を所定の精度で測定するために、低電気伝導度域には交流 2 電極式 (2 レンジ) を、高電気伝導度域には電磁誘導方式 (1 レンジ) と測定方式のことなる 2 種の電極を設け、どの濃度域においても所定精度で測定できるようにした。
- c. 切替方式で最適の測定レンジを選択できる。
- d. 電極は剛構造であり、対水圧  $100\text{kgf}/\text{cm}^2$  以上を有する。

##### (b) 仕様

###### ア. 交流 2 電極式

- a. 測定方式 ; 交流 2 電極式
- b. セル定数 ; 0.5
- c. 測定範囲 ;  $0 \sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $0 \sim 2,000 \mu\text{S}/\text{cm}$
- d. 測定精度 ;  $\pm 2\% \text{ F S}$  (常温 ;  $0.002\text{mol}/\text{L}$  K C l 標準液にて)
- e. 使用温度範囲 ;  $0 \sim 70^\circ\text{C}$  (ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ;  $0 \sim 70^\circ\text{C}$
- g. 使用圧力範囲 ;  $0 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$  (対水圧 ; max.  $120\text{kgf}/\text{cm}^2$ )
- h. 接液部材質 ; S U S 316
- i. 電源電圧 ; D C 12 V
- j. 使用電流量 ; 20 m A (D C 12 V) 電磁式と共通
- k. 出力信号 ; D C  $0 \sim 3 \text{ V}$  (電極式 2 レンジと電磁式を外部からリモート信号で切替、E C 出力は 1 点のみ)
1. アンプ P C 板寸法 ;  $35 \times 70 \text{ mm}$  (max.) 電磁式と共通

###### イ. 電磁誘導式

- a. 測定方式 ; 電磁誘導方式
- b. セル定数 ; 20
- c. 測定範囲 ;  $0 \sim 100,000 \mu\text{S}/\text{cm}$
- d. 測定精度 ;  $\pm 2\% \text{ F S}$  (常温 ;  $0.5\text{mol}/\text{L}$  K C l 標準液にて)
- e. 使用温度範囲 ;  $0 \sim 70^\circ\text{C}$  (ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ;  $0 \sim 70^\circ\text{C}$
- g. 使用圧力範囲 ;  $0 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$  (対水圧 ; max.  $120\text{kgf}/\text{cm}^2$ )
- h. 接液部材質 ; P P S (ポリフェニルスルファイド)、E P (エポキシ樹脂接着剤)
- i. 電源電圧 ; D C 12 V
- j. 使用電流量 ; 20 m A (D C 12 V) 電極式と共通
- k. 出力信号 ; D C  $0 \sim 3 \text{ V}$  (電磁式と電極式 2 レンジを外部からリモート信号で切替、E C 出力は 1 点のみ)
1. アンプ P C 板寸法 ;  $35 \times 150 \text{ mm}$  (max.) 電極式と共通



(c)構造

ア. 交流 2 電極式

- a. 電極 ;  $\phi 6\text{mm S U S 316}$  丸棒 2 極  
うち1極には白金抵抗測温体電極を埋込
- b. 取付部圧力シール ; P 4-7-O リングシール  
(対水圧 ; .140kgf/cm<sup>2</sup>規格)
- c. リード線 ; コネクターリードアウト

イ. 電磁式

- a. 電極 ;  $\phi 23\text{mm P P S}$  樹脂内埋込
- b. 取付部圧力シール ; P 20-24-O リングシール  
(対水圧 ; .140kgf/cm<sup>2</sup>規格)
- c. リード線 ; コネクターリードアウト

(d)形状

図 3-4 に電極式を、図 3-5 に電磁式の電極の外形状と構造の概要を示した。  
交流 2 極式 E C 電極の 1 極内に埋め込んで用いる。

(a)特長

- a. 剛構造で対水圧100kgf/cm<sup>2</sup>以上を有する。
- b. 電極式 E C 電極と一体化し、耐圧性を高めるとともに構造を簡単にした。

(b)仕様

- a. 測定方式 ; 白金抵抗測温体 (P t 100 $\Omega$ )  
基準抵抗素子の  $R_{100}/R_0$  値 ; 1.3850  
階級 ; A 級  
導線方式 ; 3導線式  
測定電流 ; 2m A
- c. 測定範囲 ; 100 $\Omega$  ~ 138.5 $\Omega$  (0 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ )  
(抵抗値で出力 ; C P U にて温度に換算する)
- d. 測定精度 ;  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
- e. 仕様温度範囲 ; 0 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$  (ただし、凍結しないこと)
- f. 耐熱温度範囲 ; 0 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$
- g. 使用圧力範囲 ; 0 ~ 100kgf/cm<sup>2</sup> (対水圧 ; max. 120kgf/cm<sup>2</sup>)
- h. 接液部材質 ; S U S 316
- i. 電源電圧 ; D C 12V
- j. 使用電気量 ; 20m A (D C 12V)
- k. 出力信号 ; D C 0 ~ 3V
- l. アンプ P C 板寸法 ; 35 $\times$ 40mm (max.)

(c)構造

- a. 電極 ; 交流 2 極式 E C 電極の S U S 316 棒内に内臓。  
1mm $\phi$  の孔内に導電性シリコングリースで封入。
- b. 取付部圧力シール ; P 4-7-O リングシール  
(対水圧 ; .140kgf/cm<sup>2</sup>規格)
- c. リード線 ; コネクターリードアウト

(d)形状

図 3-6 に温度電極の外形状と構造の概要を示した。

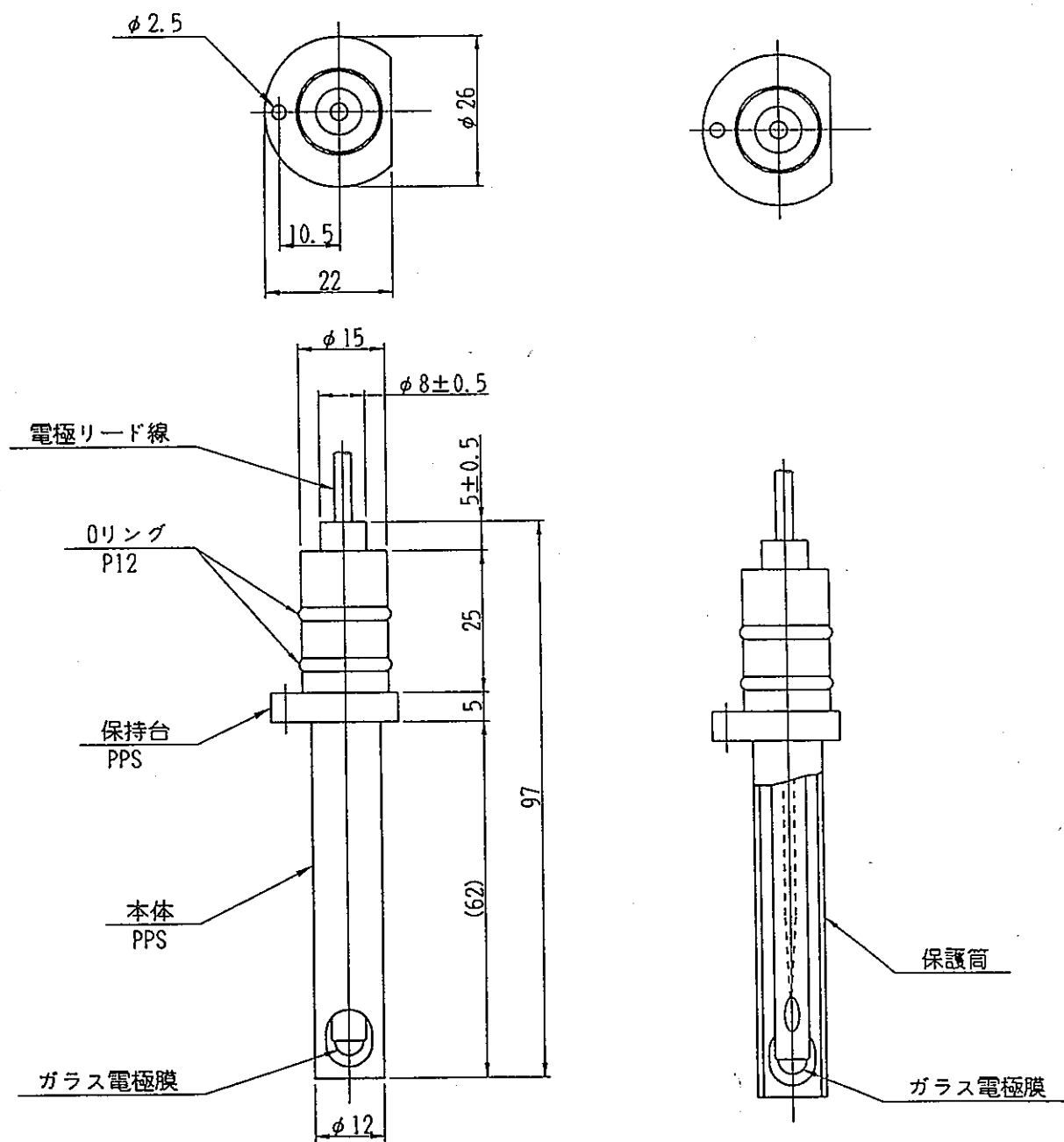


図 3 - 1 pH 電極の外形状と構造の概要

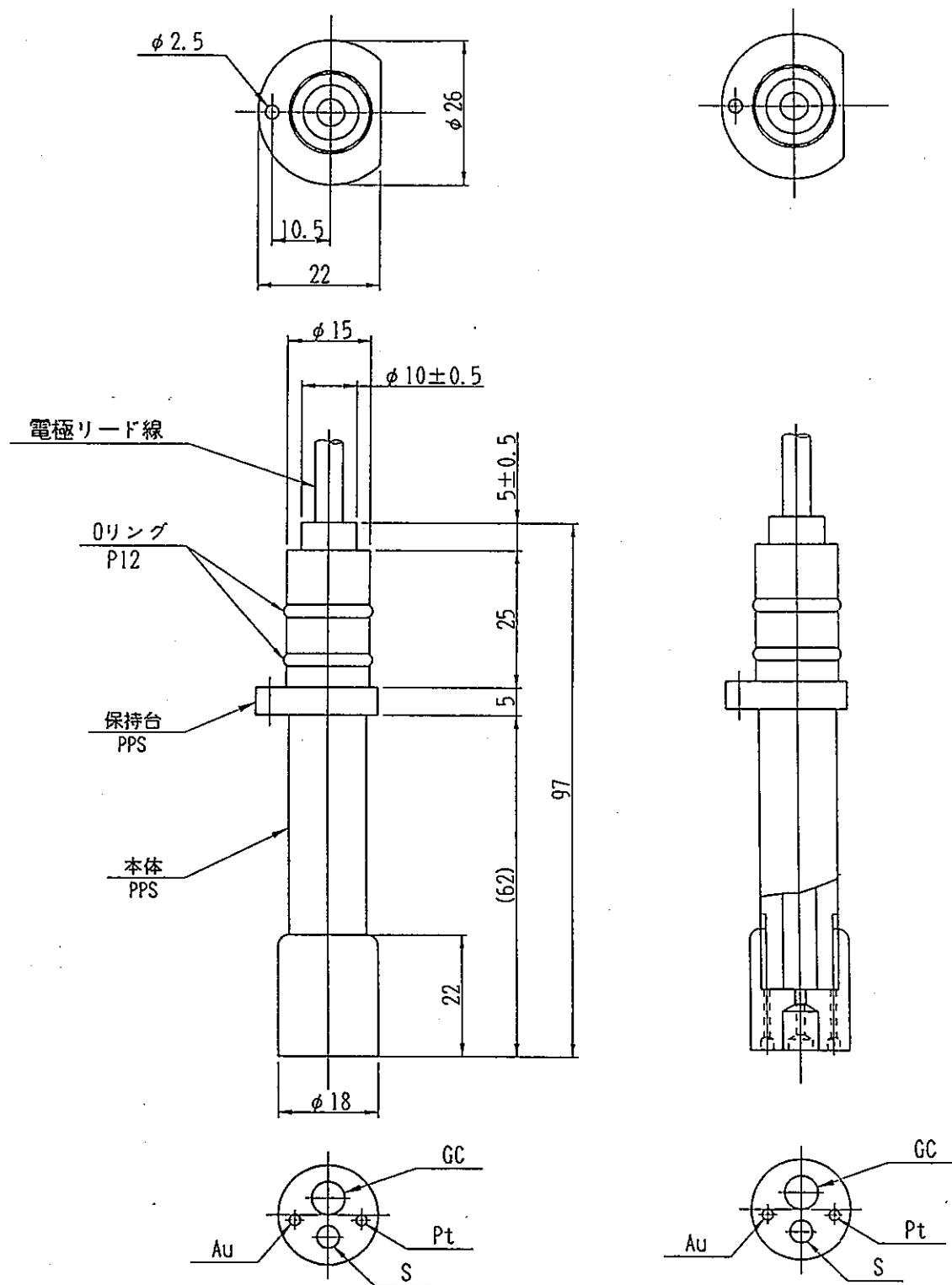


図 3-2 ORPとイオウ濃度 (pS) 一体電極の外形状と構造の概要

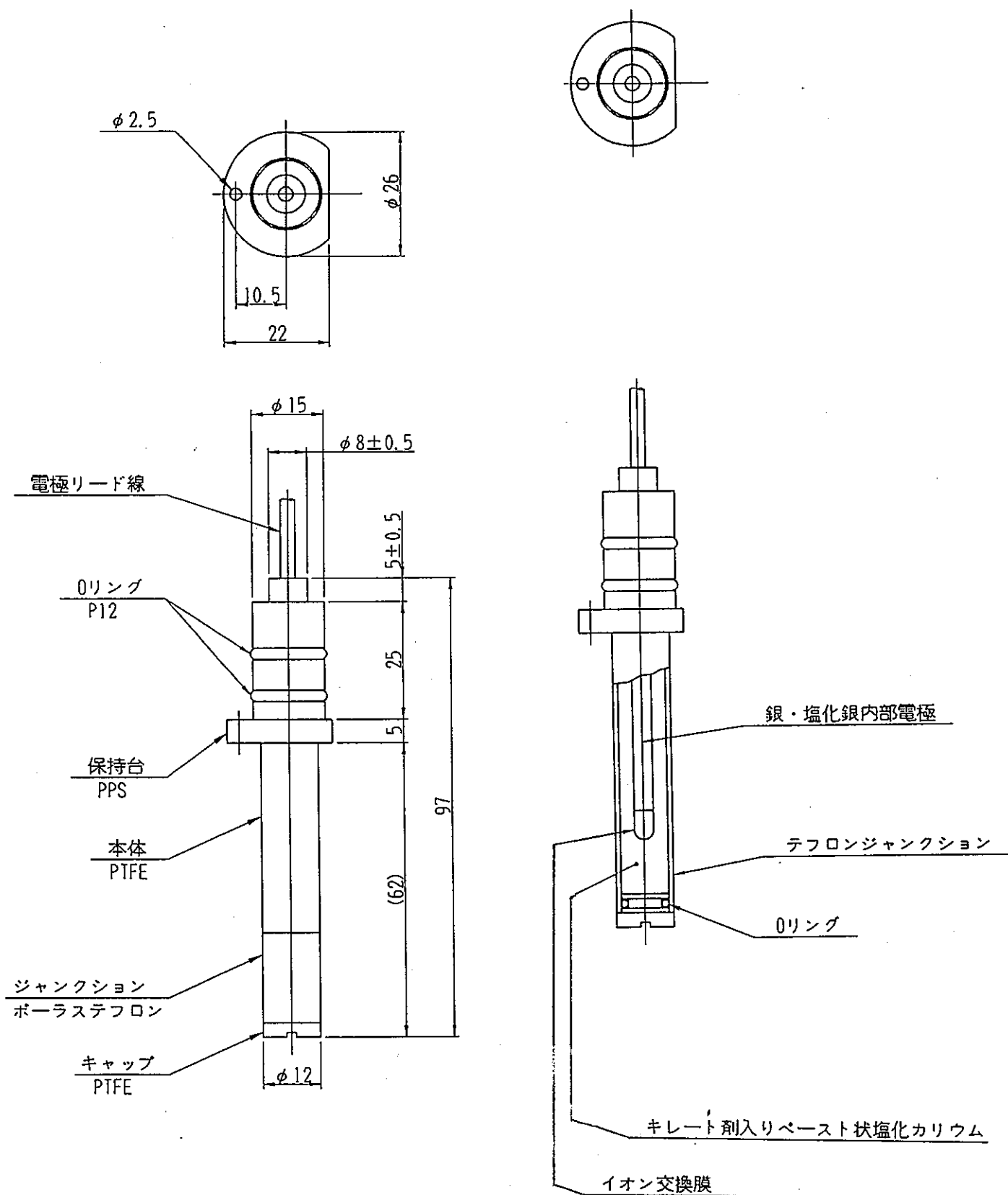


図 3-3 参照電極の外形状と構造の概要

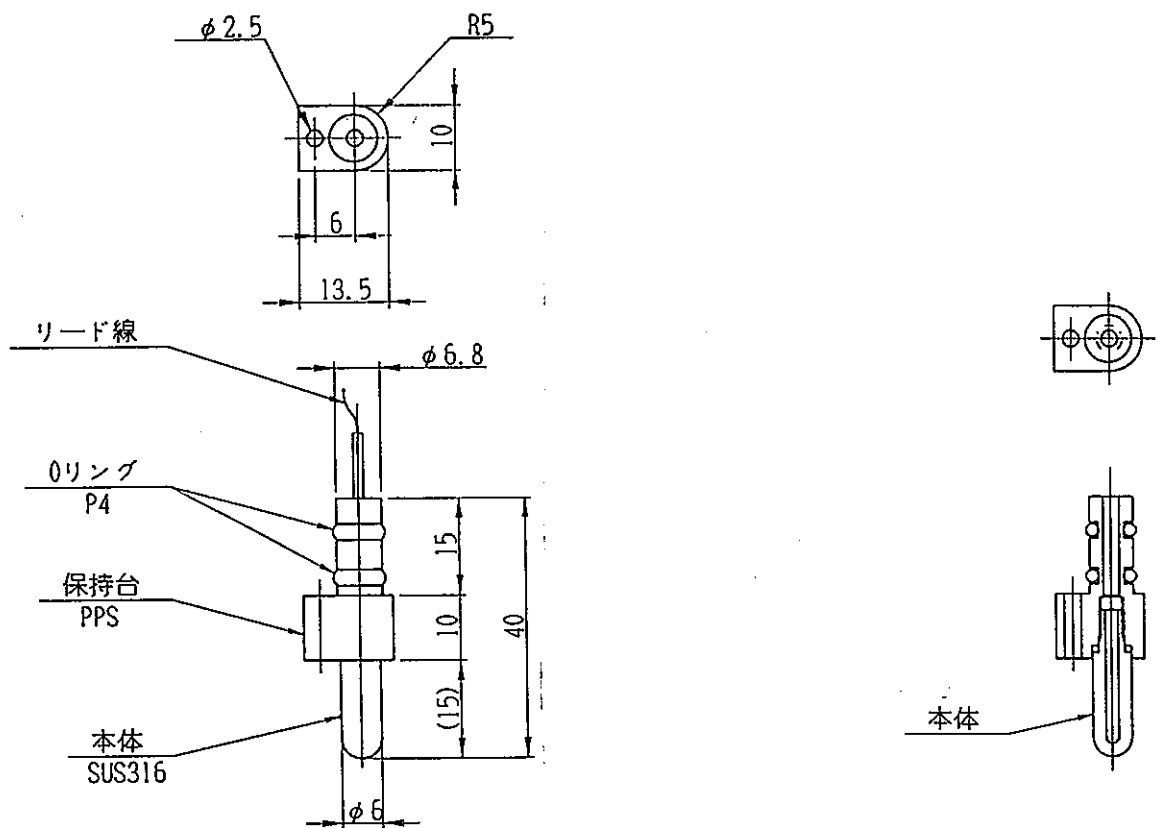


図 3 - 4 交流 2 極式導電率電極の外形状と構造の概要

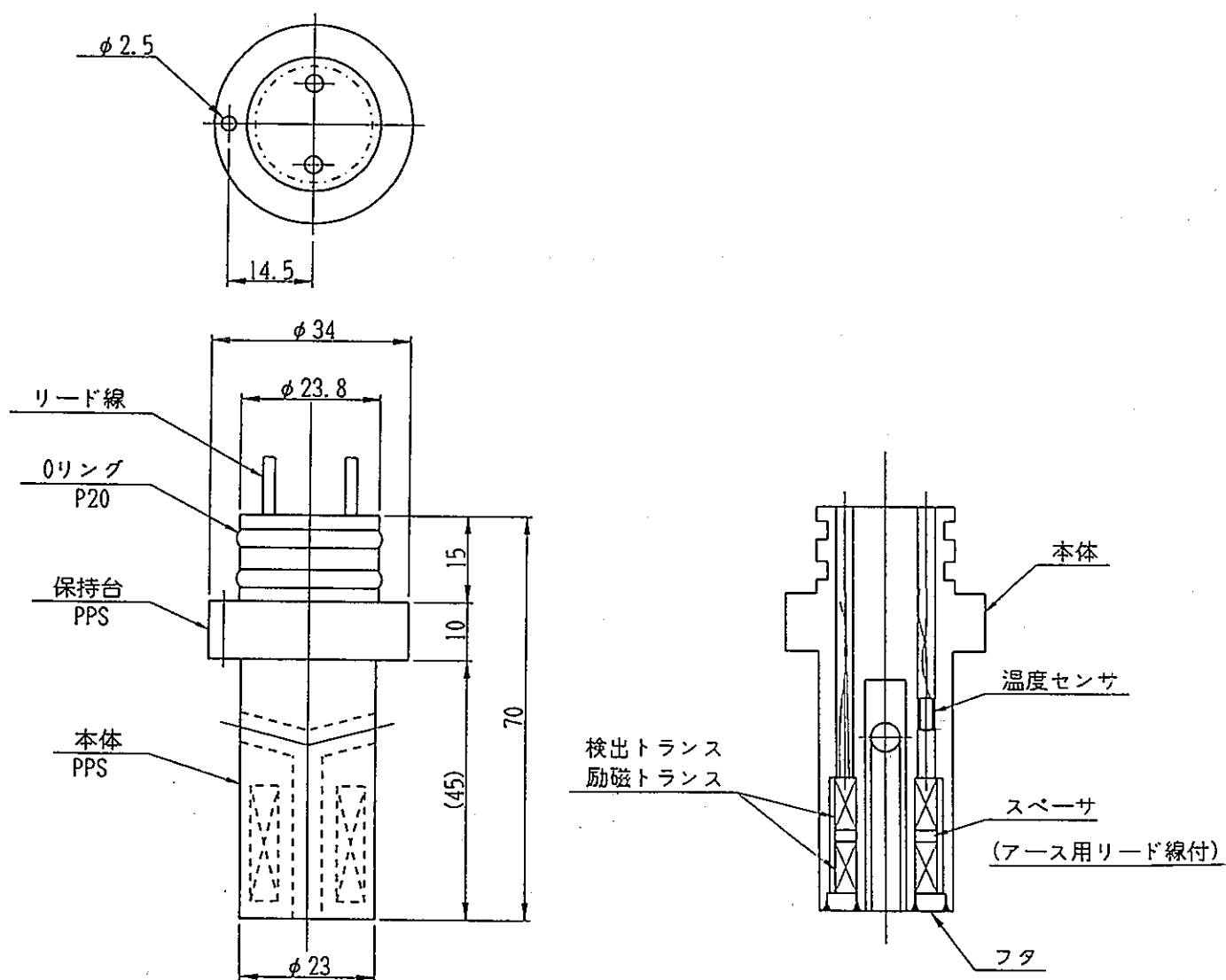


図 3 - 5 電磁誘導式導電率電極の外形状と構造の概要

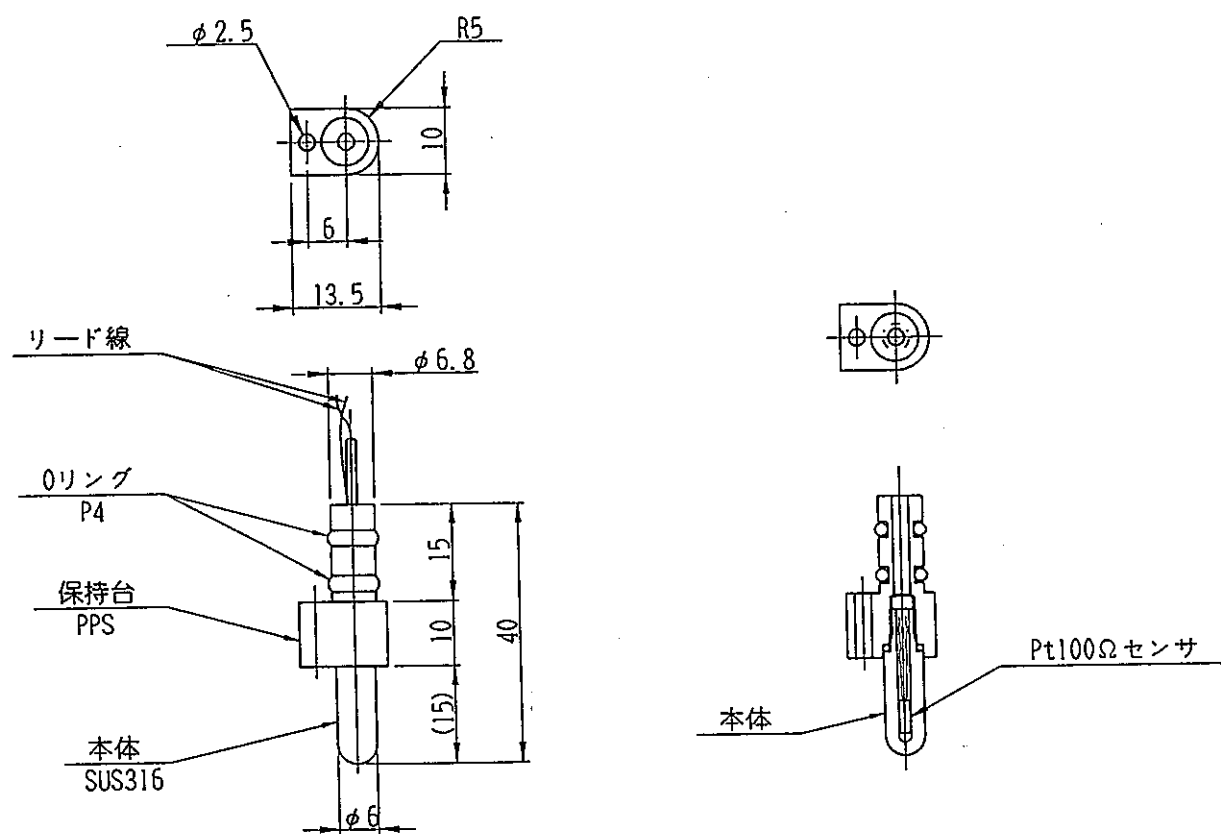


図 3 - 6 温度電極（交流 2 極式導電率電極）の外形状と構造の概要

### 3.2.2 基礎試験結果による電極の改良設計の経緯と内容

初期の設計に基づいて試作した電極の基礎試験結果から、不良・欠陥の判明した電極の原因の解明とその対策を検討した。その検討結果に従って改良設計を行い、再度試作と性能等の確認をした。

#### (1)基礎試験により改良が必要となった電極

基礎試験時の状況と試験結果から改良が必要と判断した電極は次の2点であり、他の電極については初期の性能が確認できた。

ア. pHガラス電極

イ. 参照電極

#### (2)改良が必要と判断した症状と試験結果

##### (a)pHガラス電極

ア. 加圧条件、温度条件を変化させた性能確認試験では、初期に期待した精度で指示値が得られ、改良すべき不良・欠陥は認められなかった。

イ. 耐圧試験として120kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけたときに、ガラス電極膜に破損が生じ、内部電極の銀線が電極の基部を突破って出力のリード線とともに抜けてしまい、圧力のもれが起きた。

ウ. この破損が測定センサーに装着した状態で生じると、約100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力がかかった試料水がアンプ部、信号伝達部等の電子部品部に侵入し、測定センサー全体を破損してしまう恐れが大きい。

##### (b)参照電極

ア. 加圧試験、加温試験を繰返し行っているうちに、ORP及びイオウ濃度(pS)電極の指示値が不安定になり、徐々に指示電位にずれが生じてきた。

イ. ORP及びイオウ濃度(pS)の参照電極のポーラステフロンのジャンクション部に小さい黒い付着物が認められた。この黒い付着物は、内部電極から漏れだした銀イオンの還元物とみられる。

ウ. pH用の参照電極にはこの現象はみられず、ORP、イオウ濃度(pS)用の参照電極のみに生じていた。

エ. 内部電極からの銀イオンの試料水への溶出は、還元性で低緩衝性の試料水の安定した測定を困難にするものである。



### (3)不良・欠陥箇所とその原因

#### (a) pHガラス電極

- ア. ガラス電極膜が破損した原因は、ガラス電極膜筒の基部が電極の基材に固定している接触部分の断面が直角であるべきなのに僅かに違っており、均一にかかるべき圧力が局所に偏ったために破断・破損したことが分かった。
- イ. ガラス電極膜が破損したため、圧力が耐圧性の低かった内部電極の銀線を押上げ、電極上部から銀線とともに抜けたものである。電極に高絶縁が必要なために絶縁物としてテフロン樹脂を用いているため、銀線の固定が不十分であることが原因である。

#### (b)参照電極

- ア. 銀／塩化銀内部電極から銀イオンが漏出し、KCl溶液を通過してポーラステフロンジャンクションに至り、還元されてジャンクション部に析出・付着していた。この付着した銀により電極の指示電位が安定しなくなった。
- イ. 内部電極はイオン交換膜で覆われており、銀イオンの漏洩を抑制させているが、何らかの原因で漏れ出したと考えられる。このイオン交換膜をチェックしたが破損等の状態は確認できず、銀イオン漏洩の原因は不明である。
- ウ. 確認のため、同時に同条件でpHに用いた正常な電極について分解して、イオン交換膜の状況観察、KCl溶液への銀イオンの溶出とポーラステフロンジャンクションへの銀の付着の確認をしたが、異常は認められず、ORP、イオウ濃度(pS)用の参照電極のみに生じたものであった。

### (4)改良のために施した対策

#### (a) pH電極

- ア. ガラス電極膜筒の加工精度については、限界に近いため100%保証できるものを製作し難いため、pH電極として製作したものの1本ずつについて耐圧試験(120kgf/cm<sup>2</sup>以上)を実施し、試験合格品のみを使用することにした。
- イ. 内部電極の銀線の抜け出し防止の対策としては、銀線の固定部分に銀のブロックを付けテフロンブロックにOリングを用いて固定した。このテフロンブロックはエポキシ樹脂にて固定した。(pH電極の設計図面を参照)

#### (b)参照電極

- ア. 銀／塩化銀内部電極を覆うイオン交換膜にピンホール等の漏れが無いか確認したものを使用する(トラブルを生じたものにピンホールがあったことは確認できなかったが、可能性は高い)。

イ. 内部液のペースト状KCl内に、陽イオン（銀イオン）と反応するキレート剤を加え、内部電極から銀イオンが溶出した時には、添加したキレート剤にて捕捉固定し、ジャンクション部までの移動及び付着を防止する。

#### (5)対策の効果

##### (a)pH電極

ア. 銀ブロックによる固定効果をみるために、ガラス電極膜筒を外した電極を圧力試験容器に装着し耐圧試験（120kgf/cm<sup>2</sup>）を実施した。この結果、銀線の抜け出しや試験容器の圧力低下は無く、効果が確認できた。

イ. 改良したpH電極を3本試作し、耐圧試験（120kgf/cm<sup>2</sup>）を実施したが、破損を生じたものは無く、加工精度は比較的良く保たれているとみられる。今後も安全性の確保のため、使用前に圧力試験を行うこととする。

##### (b)参照電極

ア. 内部液のペースト状KCl内にキレート剤を添加した参照電極を試作し、圧力試験容器にpH電極、ORP・イオウ濃度（pS）複合電極とともに装着して、圧力・温度条件を変えて繰返し指示電位とその安定性をみた。試験結果には不安定になる等の異常は認められない。

イ. 使用した参照電極を分解して、内部電極からの銀イオンの溶出を調べたが、イオン交換膜外に銀イオンが漏洩した痕跡は認められなかった。

ウ. イオン交換膜のみでも銀イオンの漏洩を抑制できることは確認できたが、万一に備えてキレート剤の添加を行うことにする。

### 3.3 設計した電極用アンプの仕様

#### (1)電極用アンプの概要

電極の検出電位を変換し、A/D変換用の出力電位(DC0~3V)で出力させる増幅、変換用アンプであり、電極ごとにプリント基板上に設計した。設計したアンプ基板の種類は、pH用、ORP用、イオウ濃度(pS)電極用、交流2極式EC用、電磁誘導式EC用及び温度用の6種類である。

これらのアンプの共通諸元は以下の通りである。

- ① 動作周囲温度；0~70℃
- ② 動作周囲湿度；0~90%、結露なし
- ③ 使用電源；DC12V±1V

(各基板にて電源をアイソレートさせる)

- ④ 所要電流量；約20mA/枚(160mA/8枚)
- ⑤ 出力電圧；DC0~3V(FS)
- ⑥ 出力インピーダンス；300Ω
- ⑦ 基板の大きさ；W35mm×L150mm×H13mm

#### (2)設計した電極用アンプ

設計した6種類の電極用アンプの外観図を以下の図に示した。

- ① pH用アンプ；図 3-7
- ② ORP用アンプ；図 3-8
- ③ イオウ濃度(pS)電極用アンプ；図 3-9
- ④ 電極式EC用アンプ；図 3-10
- ⑤ 電磁式EC用アンプ；図 3-11
- ⑥ 温度用アンプ；図 3-12

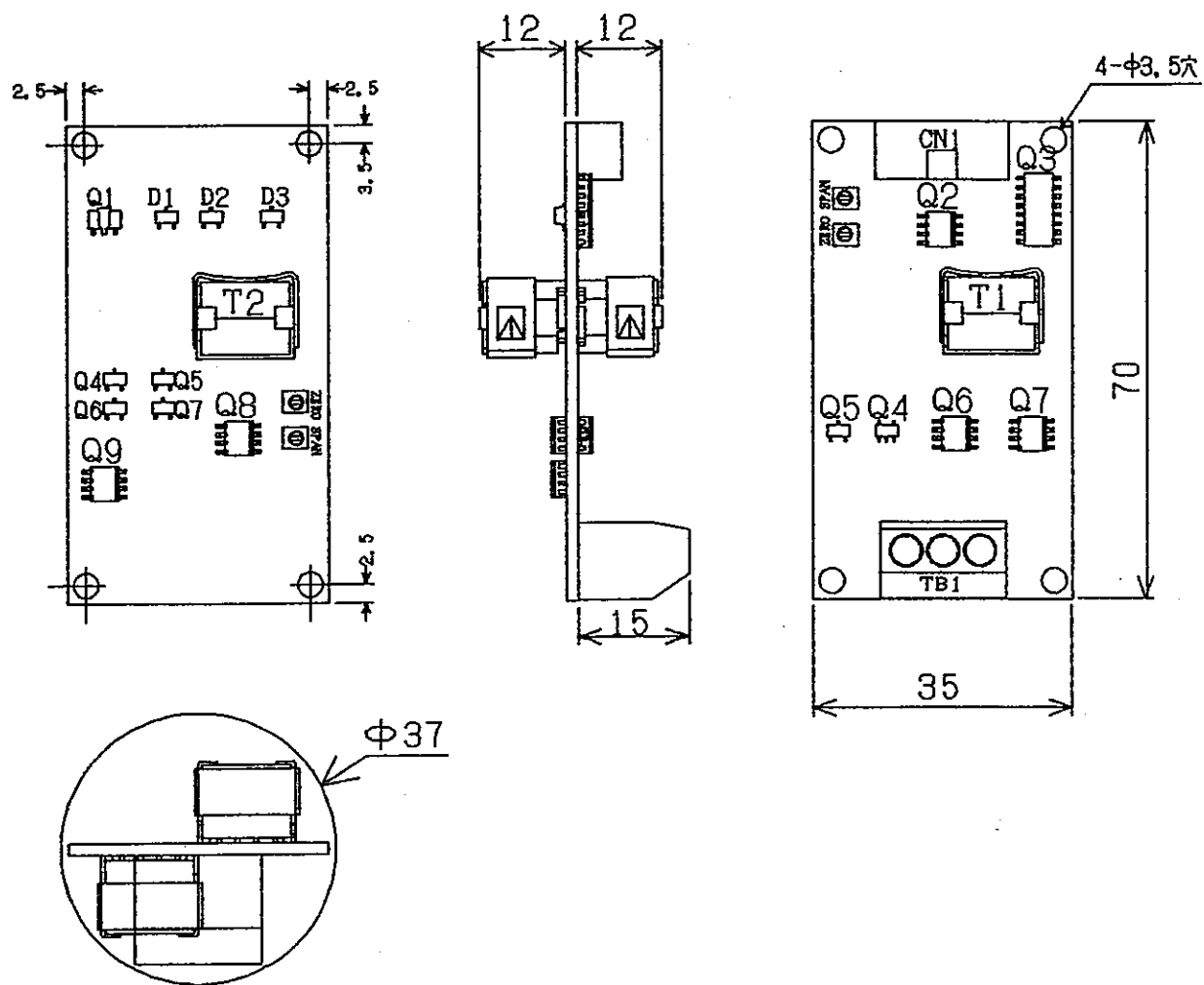
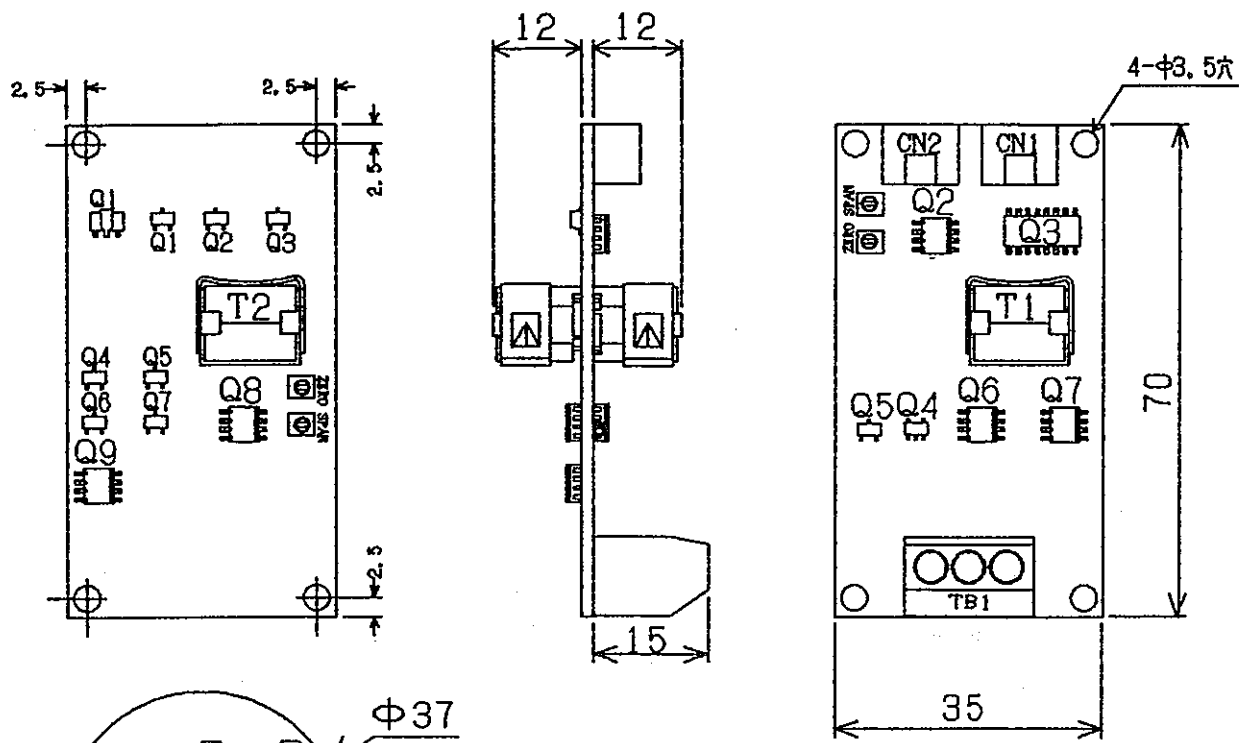
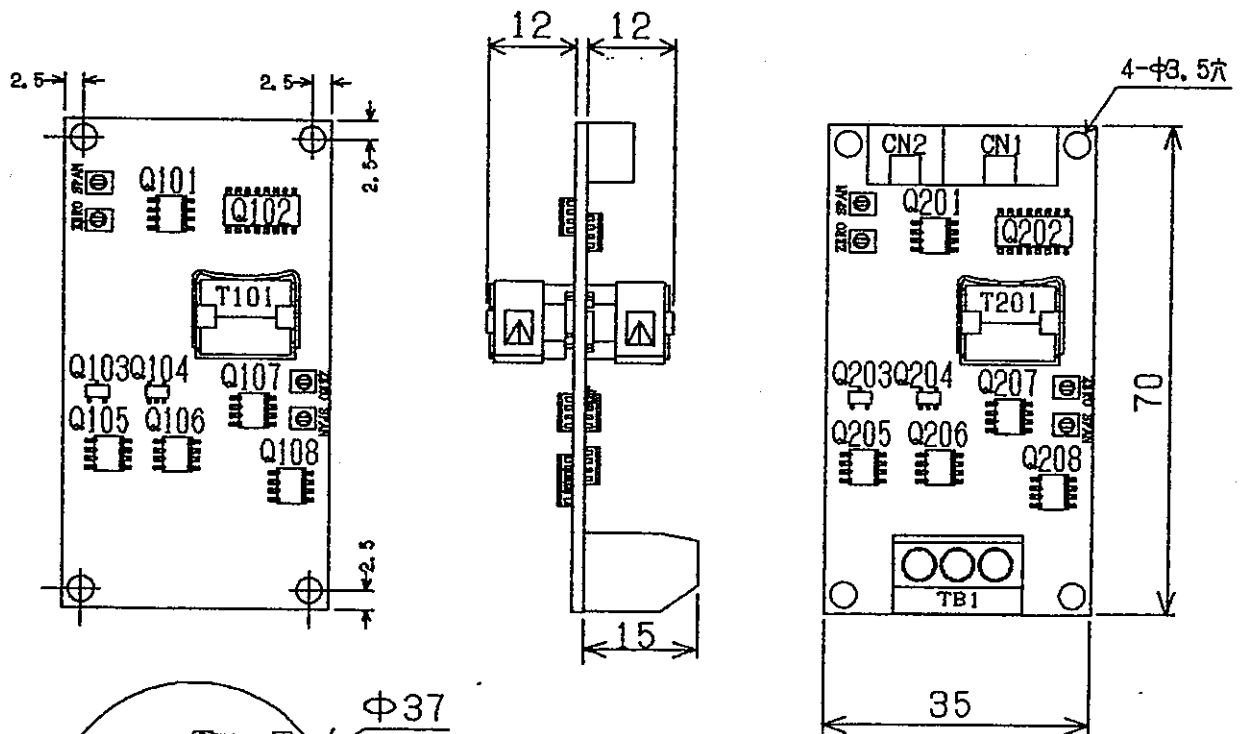


図 3-7 p H 用 アンプ の 外 観 図



ORP 1CH



ORP 2, 3CH

図 3-8 O R P 用 アンプ の 外 観 図



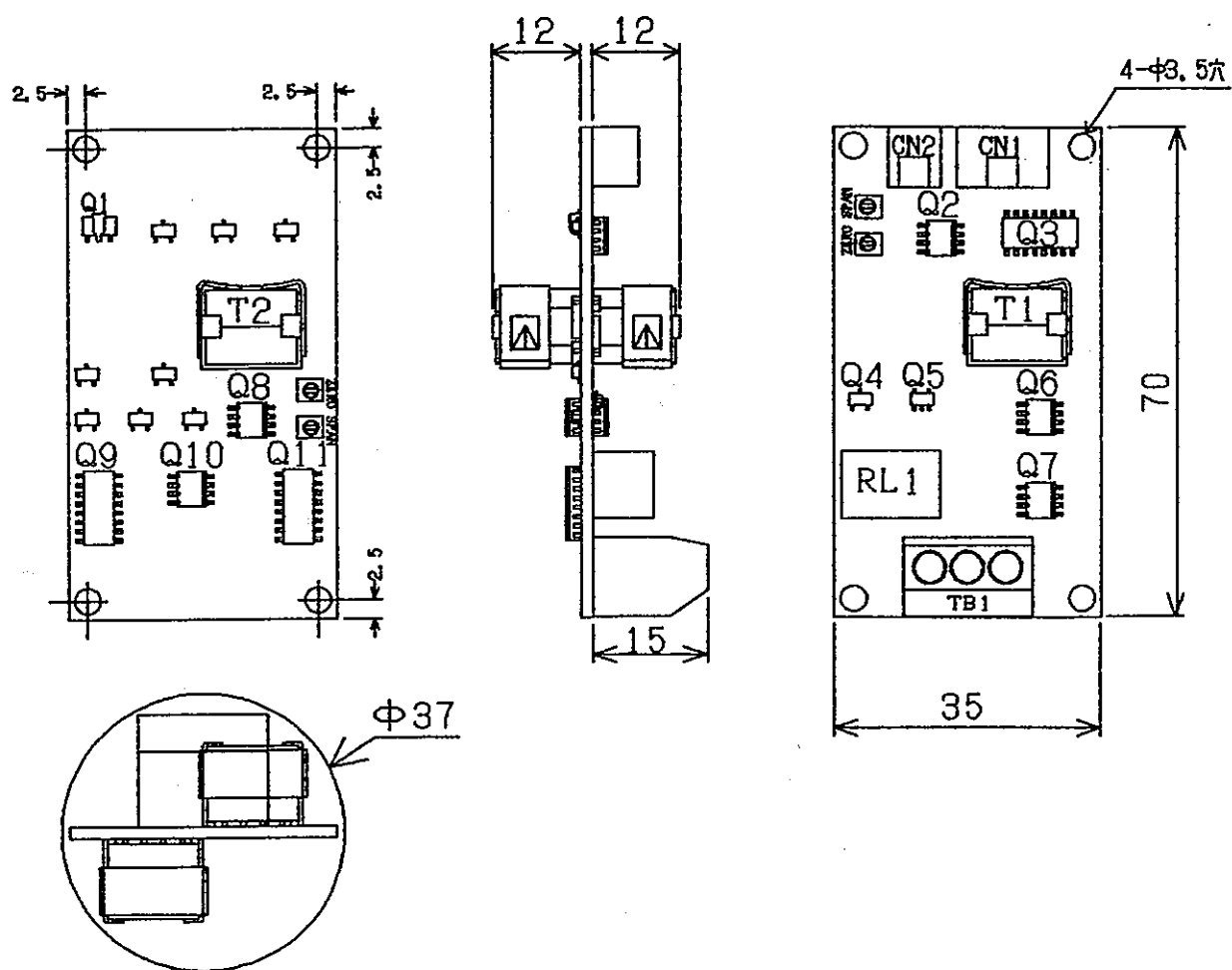


図 3-10 交流 2 極式 EC 用アンプの外観図

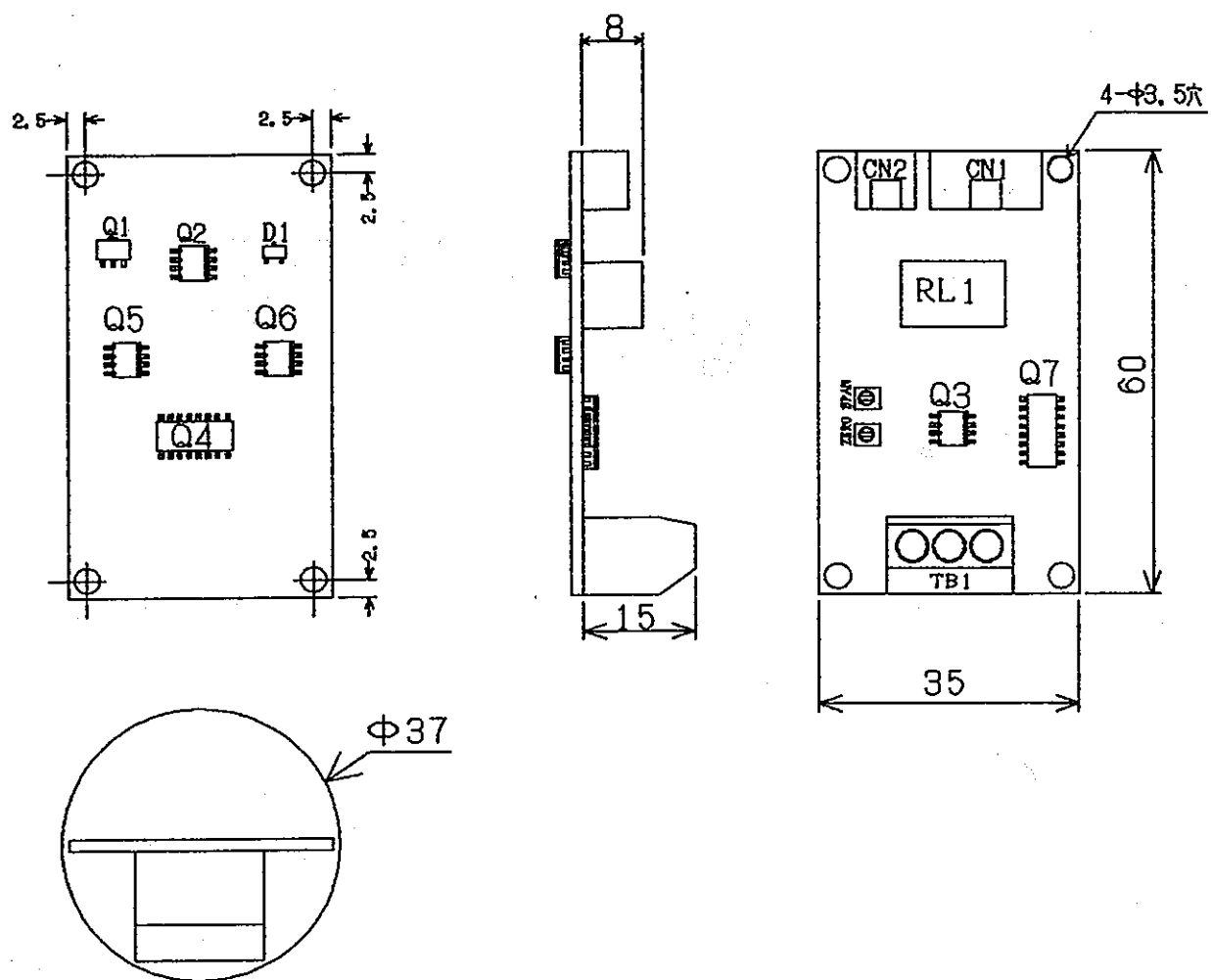


図 3 - 1 1 電磁誘導式 EC 用アンプの外観図



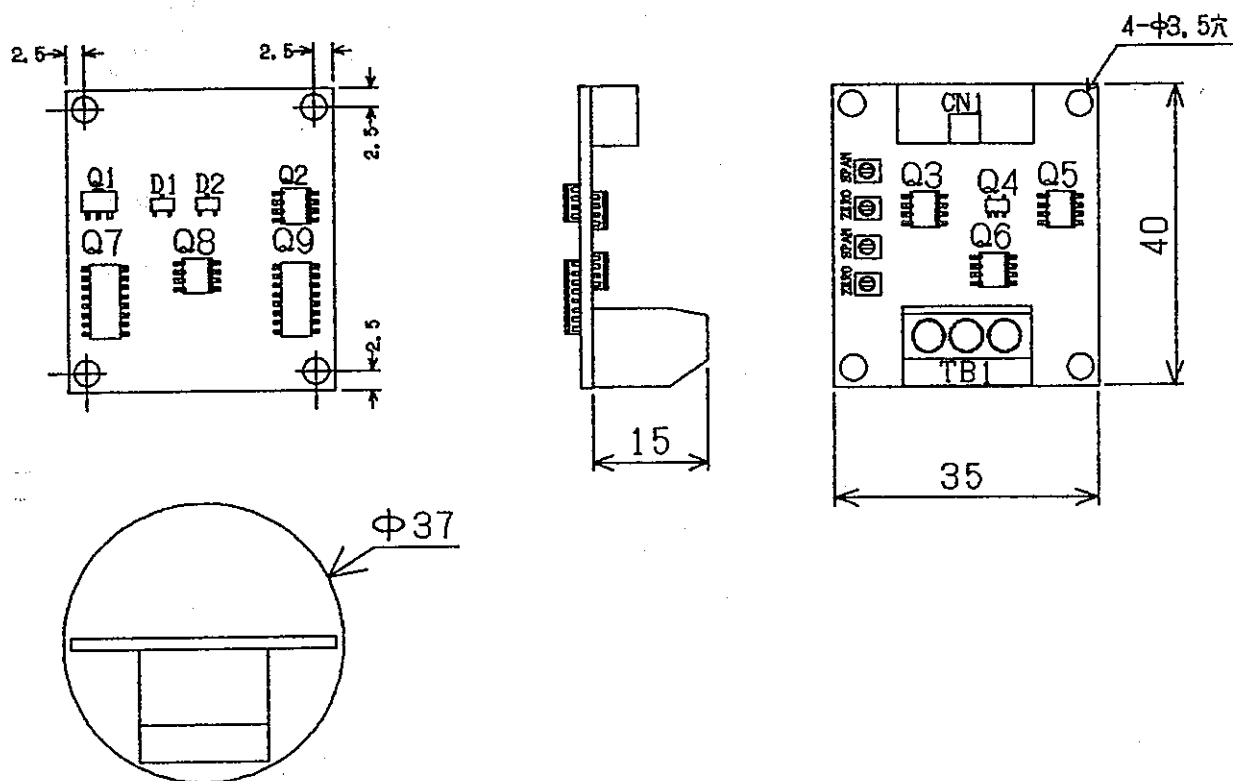


図 3-1 2 温度用アンプの外観図

### 3.4 設計したデータ変換部、送信部の仕様

#### (1) データ変換部、送信部の概要

検出した電極電位を、変換して地上部へ送信するとともに、EC計の感度切り替え指示の伝達機能を有するCPUを持つ。電極、アンプ部等との構成は、次の図3-13のようになる。

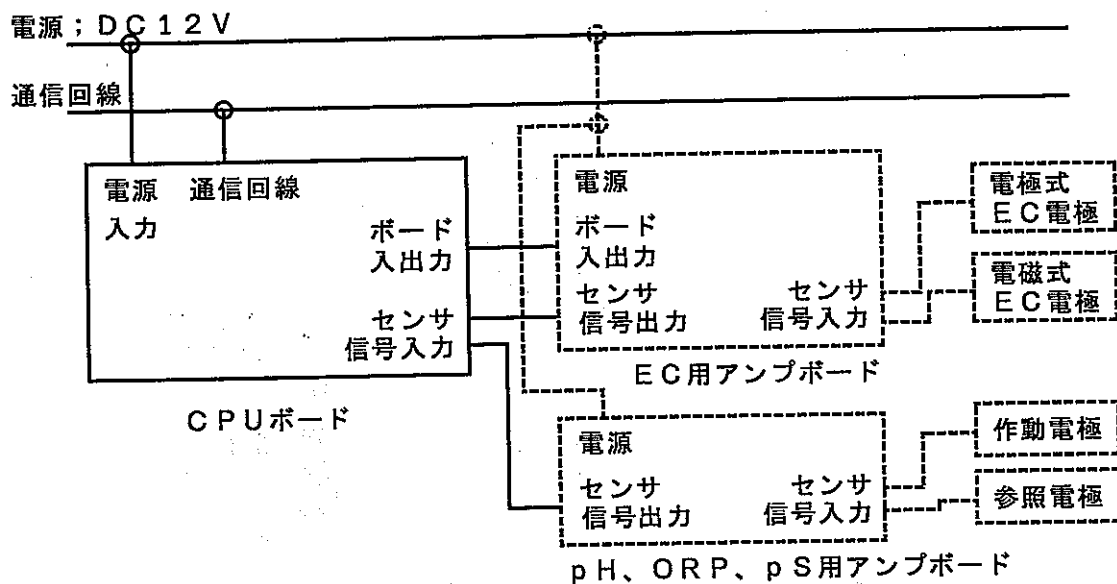


図 3-13 データ変換、送信部の構成図

地球化学パラメータ測定センサー内に備えるデータ変換、送信部は、CPU、メモリー、A/Dコンバーター、I/Oポートを備えたCPUボードにまとめられる。

EC計の感度切り替え用のI/Oポートは、EC用アンプボード内に設け、専用のI/Oボードは設けない。

#### (2) CPUボードの仕様

表3-1に示した。

#### (3) CPUボードの形状

図3-14に示した。

表 3-1 CPUボードの仕様

| 項 目            | 仕 様                                                                                            |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CPU            | H 8 / 5 3 4 (日立) 8 bit                                                                         |
| ROM            | 3 2 kByt                                                                                       |
| RAM            | 3 2 kByt                                                                                       |
| A / D<br>コンバータ | (1) 分解能 : 1 0 bit 成分数 : 8 ch 入力レンジ : 0 ~ 3 V<br>(2) 分解能 : 1 6 bit 成分数 : 8 ch 入力レンジ : - 3 ~ 3 V |
| アナログ入力ポート      | 成分数 : 1 6 ch                                                                                   |
| 出力ポート          | 成分数 : 8 ch (ISOLATE出力)                                                                         |
| 入力ポート          | 成分数 : 8 ch (ISOLATE入力) (接点信号入力・パルス入力カウントは不可)                                                   |
| 通 信 部          | 成分数 : 1 ch<br>電氣的仕様 : R S 4 8 5 1 : N マルチバス構成                                                  |
| 電 源            | D C 1 2 V 1 A                                                                                  |
| 動作環境           | - 2 0 ~ 8 5 °C                                                                                 |

表 3-1 CPUボードの仕様

| 項 目            | 仕 様                                                                                            |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C P U          | H 8 / 5 3 4 (日立) 8 bit                                                                         |
| R O M          | 3 2 kByt                                                                                       |
| R A M          | 3 2 kByt                                                                                       |
| A / D<br>コンバータ | (1) 分解能 : 1 0 bit 成分数 : 8 ch 入力レンジ : 0 ~ 3 V<br>(2) 分解能 : 1 6 bit 成分数 : 8 ch 入力レンジ : - 3 ~ 3 V |
| アナログ入力ポート      | 成分数 : 1 6 ch                                                                                   |
| 出力ポート          | 成分数 : 8 ch (ISOLATE出力)                                                                         |
| 入力ポート          | 成分数 : 8 ch (ISOLATE入力) (接点信号入力・パルス入力カウントは不可)                                                   |
| 通 信 部          | 成分数 : 1 ch<br>電氣的仕様 : R S 4 8 5 1 : N マルチバス構成                                                  |
| 電 源            | D C 1 2 V 1 A                                                                                  |
| 動作環境           | - 2 0 ~ 8 5 °C                                                                                 |

### 3.5 各センサーを組立てた地球化学パラメータ測定センサーの概略設計

先に示した各電極をもとに、深度1000m対応の地球化学パラメータ測定センサーの概略設計について示した。

#### (1)概略設計した地球化学パラメータ測定センサーの概要

地球化学パラメータ測定センサーの構成要素、電極類、アンプ類、データ変換・送信部及び試料水の流路・測定部を、外径55mmのステンレススチール製の筒内に組み込む構造に設計した。

地球化学パラメータ測定センサー内の各電極は、試料水側から耐圧構造の隔壁内に挿入し、二重のOリングにより試料水側からシールされる。電極とアンプは接続コネクタを介して装着時に接続する。隔壁内は常圧に保たれ、各アンプとA/Dコンバーター、CPU及びインターフェイスが格納されている。これらは吊下げケーブルを通じて供給される外部電源(DC12V)で作動する。

各電極からはアンプで変換された出力電位が地上部に送られ、地上部のコンピューターによりpH、ORP、導電率等に変換される。また校正も地上部のコンピューターで行い、アンプ部での調整は行わない。導電率の測定レンジの切替指示も同様に地上部のコンピューターを介して行う。

地球化学パラメータ測定センサーの各センサーとその信号処理の流れを、ブロックダイアグラムに表し、図3-15に示した。

#### (2)概略設計した地球化学パラメータ測定センサーの仕様

(a)測定センサーの設計した仕様は以下の通りである。

測定センサーの全長；2700mm

測定センサーの外径；57mmφ

測定センサーの内筒内径；40mmφ

電極の設置段；3段

試料水の流路：外筒と内筒の間

(b)測定センサーの配置概要

電極の配置及びアンプ、CPUボードの装着状況を、図3-16に示した。

「センサー部」

「アンプ部」

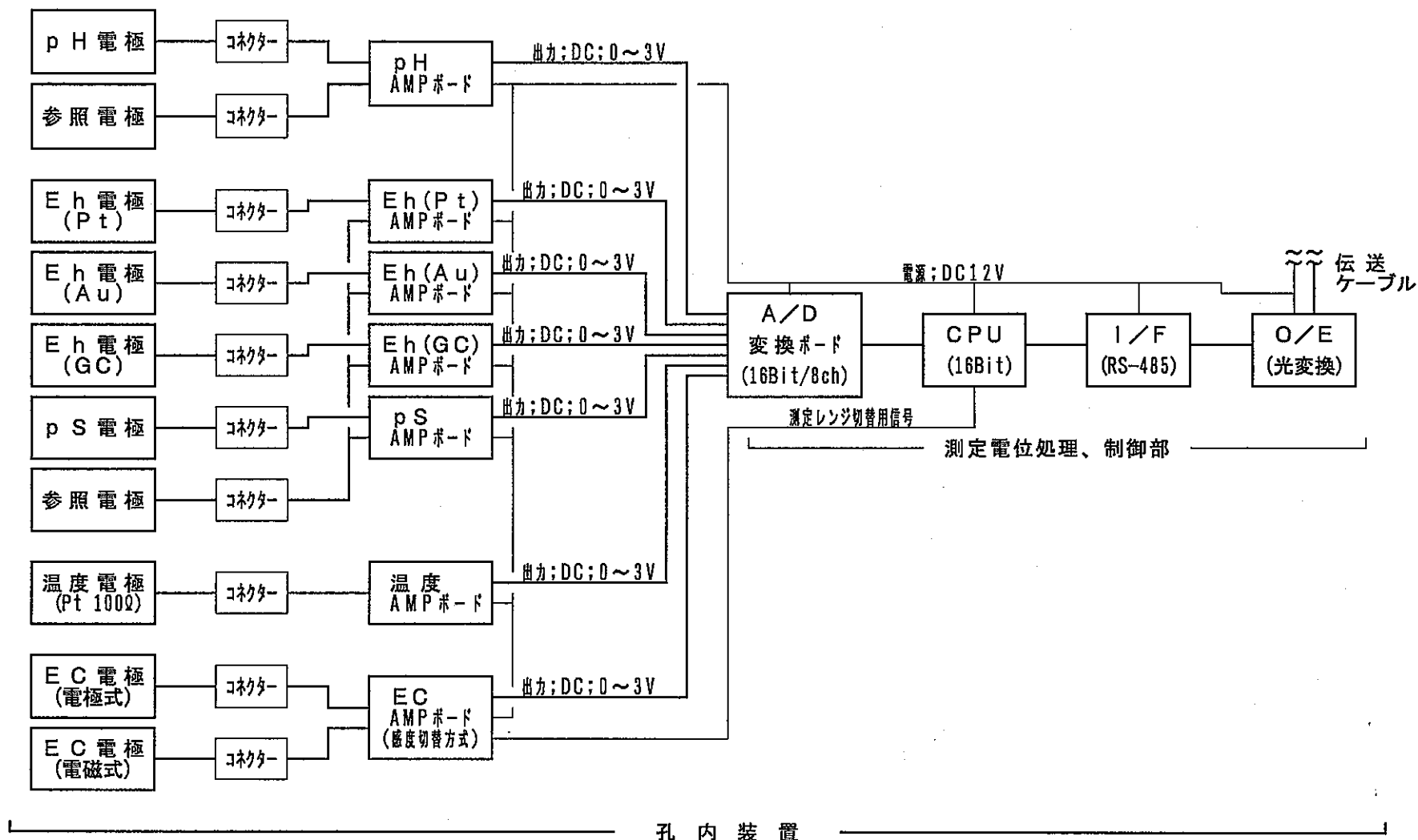


図 3-15 測定センサーのブロックダイアグラム

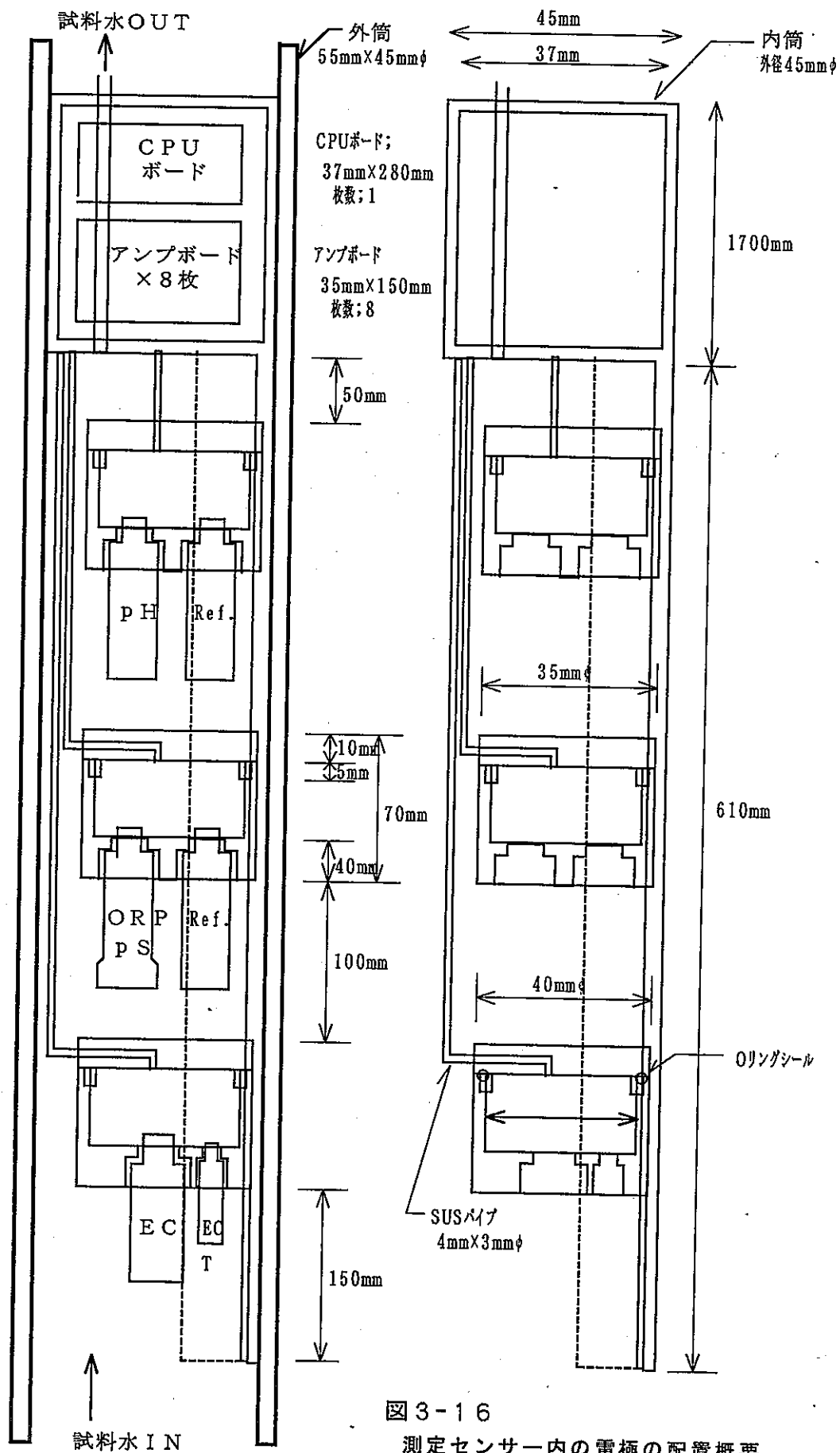


図3-16

測定センサー内の電極の配置概要

### (3)測定センサーの校正システム

測定センサーの各電極は、接続コネクタで結線した状態で隔壁から引き抜き、個々に標準液で校正・チェックが行える構造とするが、測定センサーに組み上げた状態のまま校正・チェックが行える校正システムを別に製作し、計測の前後や必要時に行えることが望ましい。

この校正システムは、標準液を測定センサーの試料水注入側から排水側に、ポンプを用いて連続的に循環させられる構造のものが良く、その概要を図3-17に示した。

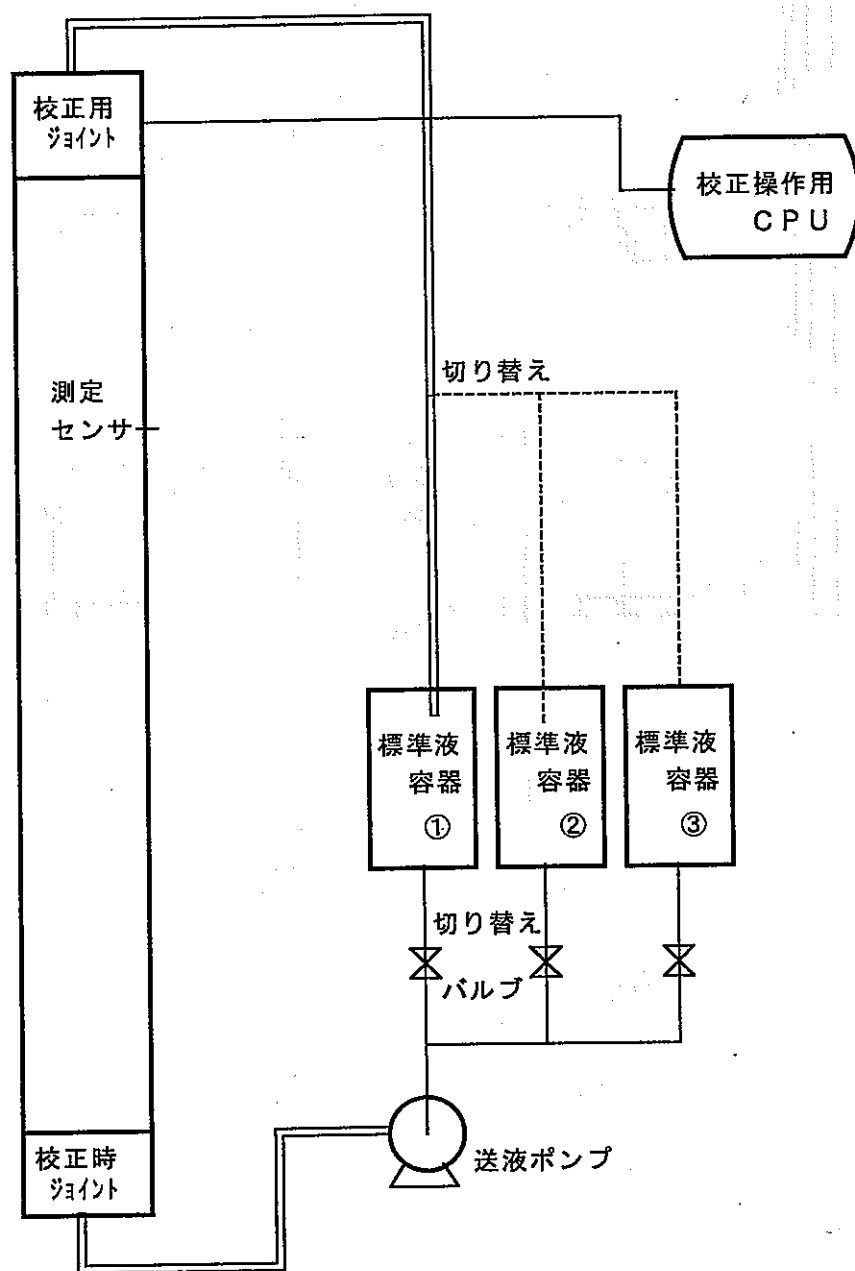


図 3-17 測定センサーの校正システムの概要



## 4 設計・試作した電極の基礎試験

### 4.1 基礎試験の目的・概要

#### (1)目的

この基礎試験は、設計に基づいて試作した電極が、耐圧力と耐温度性能が設計目標に合致していることと、深度1000m相当の条件下において所定の性能を有することを確認するために実施した。

#### (2)概要

試作した電極を、標準溶液を満たした圧力試験容器内に装着し溶液の温度（10～70℃）と圧力（大気圧～120kgf/cm<sup>2</sup>）を変えて、電極の指示値が設計目的の精度を維持できることを確認する。この試験の結果、性能上不十分な箇所が認められた電極については、原因と対策を検討の上、再度設計と試作を行い、その後試験に供する。仕様に適合した電極に仕上がるまでこの作業を繰り返す。

### 4.2 基礎試験の方法と条件

#### 4.2.1 基礎試験の方法

基礎試験は目的別に3方法で実施した。

##### (1)耐圧力試験

ステンレススチール製の圧力試験容器（図4-1参照）内に蒸留水を満たし、pH電極、ORP・イオウ濃度（pS）複合電極、交流2極式EC電極（温度電極を含む）、電磁式EC電極各1本ずつと参照電極2本の全電極を同時に装着し、加圧及び減圧の操作を繰り返し行い、電極の機械的強度を確認した。

試験前後の外観の変化の目視観察と、25℃における標準液に対する指示値の変化の有無・変化量を測定した。

##### (2)耐温度試験

耐圧力試験と同じく、ステンレススチール製の圧力試験容器内に蒸留水を満たし、pH電極、ORP・イオウ濃度（pS）複合電極、交流2極式EC電極（温度電極を含む）、電磁式EC電極各1本ずつと参照電極2本の全電極を同時に装着し、大気圧において一定温度（75℃）に長時間静置し、電極の温度に対する機械的強度と性能に与える影響の有無を確認した。

試験前後の外観の変化の目視観察と、25℃における標準液に対する指示値の変化の有無・変化量を測定した。

### (3)耐圧力・耐温度総合試験

耐圧力試験、耐温度試験と同様に、ステンレススチール製の圧力試験容器にpH電極、ORP・イオウ濃度(pS)複合電極、交流2極式EC電極(温度電極を含む)、電磁式EC電極各1本ずつと参照電極2本の全電極を同時に装着し、試験容器内にpH、ORP、イオウ濃度(pS)及びECの各標準液を注入して恒温水槽内に浸し、温度並びに圧力を変えて各条件における指示値を確認した。

各圧力・温度下の指示値が、理論値と仕様の精度内に収まっていることを確認した。

## 4.2.2 基礎試験の条件

基礎試験における圧力、温度、標準液濃度の設定条件、手順等は以下の通りである。又、実験条件の一覧表を表4-1に示した。

### (1)圧力設定条件

各試験の圧力は以下の圧力設定値の $\pm 2\text{kgf/cm}^2$ 以内とする。

#### a. 耐圧力試験

次の2条件で実施

- ①  $120\text{kgf/cm}^2$ 一定
- ② 大気圧及び $120\text{kgf/cm}^2$ を繰返し

#### b. 耐温度試験

大気圧の1条件のみで実施

#### c. 耐圧力・耐温度総合試験

次の5条件で実施

- ① 大気圧( $1\text{kgf/cm}^2$ )
- ②  $25\text{kgf/cm}^2$
- ③  $50\text{kgf/cm}^2$
- ④  $75\text{kgf/cm}^2$
- ⑤  $100\text{kgf/cm}^2$

### (2)温度設定条件

各試験の温度は以下の温度設定値の $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内とする。

#### a. 耐圧力試験

$25^\circ\text{C}$ の1条件のみで実施

#### b. 耐温度試験

$75^\circ\text{C}$ の1条件のみで実施

c. 耐圧力・耐温度総合試験

次の5条件で実施

- ① 10℃
- ② 25℃
- ③ 35℃
- ④ 50℃
- ⑤ 70℃

(3)標準液の種類と調製方法

a. 耐圧力試験

蒸留水

b. 耐温度試験

蒸留水

c. 耐圧力・耐温度総合試験

電極別に次の2～4種類の標準液を用いた

7. pH電極

- ① pH 4 標準液（フタル酸塩 pH 標準液）
- ② pH 7 標準液（中性りん酸塩 pH 標準液）
- ③ pH 9 標準液（ほう酸塩 pH 標準液）

各標準液ともJIS K 0102 12 により調製した。

4. ORP電極

- ① キンヒドロソ標準液

pH4標準液にキンヒドロソを飽和溶解させた。

- ②  $K_4[Fe(CN_6)]/K_3[Fe(CN_6)]$ 系酸化還元緩衝液

$$\begin{cases} K_4[Fe(CN_6)]\text{濃度}; 10^{-3}\text{mol/l} \\ K_3[Fe(CN_6)]\text{濃度}; 10^{-3}\text{mol/l} \end{cases}$$

0.003mol/l KCl 溶液に上記の濃度になるように $K_4[Fe(CN_6)]$ 、 $K_3[Fe(CN_6)]$ を溶解させた。

ウ. イオウ濃度 (pS) 電極

- ①  $5 \times 10^{-4}\text{mol/l}$   $Na_2S$  溶液
- ②  $5 \times 10^{-6}\text{mol/l}$   $Na_2S$  溶液

$Na_2S \cdot 9H_2O$ を0.1mol/l NaOH溶液（約pH 12.8）に上記の濃度になるように溶解させた。

エ. EC電極

- ① 0.002mol/l KCl 溶液
- ② 0.005mol/l KCl 溶液
- ③ 0.5mol/l KCl 溶液\*
- ④ 0.25mol/l KCl \*\*

\*: 0.5mol/l KCl 溶液では70℃の設定温度の場合、指示値が電磁式電気伝導度計のフルスケールを超えるため、測定不能となる。

\*\*: 0.25mol/l KCl 溶液は0.5mol/l の70℃が測定不能のため、高EC値の傾向をみるため実施した。

表 4 - 1 基礎試験条件一覧表

|      | 耐圧力試験                                                                                                                                           | 耐温度試験                 | 耐圧力・耐温度総合試験                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 圧力条件 | <ul style="list-style-type: none"> <li>・120 kgf/cm<sup>2</sup> (一定)</li> <li>・1<math>\rightarrow</math>120kgf/cm<sup>2</sup>(5回繰り返し)</li> </ul> | 1 kgf/cm <sup>2</sup> | 1, 25, 50, 75, 100 kgf/cm <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 温度条件 | 25℃                                                                                                                                             | 75℃                   | 10, 25, 35, 50, 70 ℃                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 試験液  | 蒸留水                                                                                                                                             | 蒸留水                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>・pH標準液 <ul style="list-style-type: none"> <li>pH 4</li> <li>pH 7</li> <li>pH 9</li> </ul> </li> <li>・pS標準液 <ul style="list-style-type: none"> <li><math>5 \times 10^{-4}</math> mol/l NaCl</li> <li><math>5 \times 10^{-6}</math> mol/l NaCl</li> </ul> </li> <li>・ORP標準液 <ul style="list-style-type: none"> <li>キシロニトロン溶液</li> <li>Fe緩衝液***</li> </ul> </li> <li>・EC標準液 <ul style="list-style-type: none"> <li>0.002mol/l KCl</li> <li>0.005mol/l KCl</li> <li>0.5mol/l KCl</li> <li>0.25mol/l KCl</li> </ul> </li> </ul> |

\*\*\* : Fe緩衝液  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$

#### 4.2.3 圧力試験装置の仕様と操作手順

##### (1) 圧力試験装置の概要

性能等の確認試験に用いた圧力試験装置の概要図を、図4-1に示した。

圧力試験装置は次の構成からなる。

- 1 圧力容器
- 2 加圧装置
- 3 圧力調節器
- 4 加温・冷却装置
- 5 電極及びイオンメータ、電気伝導度計

##### a. 加圧の機構

- ① 圧力容器内；試料液（標準液）充填
- ② 圧力（加圧）源；コンプレッサーエアー（最高圧：5 kgf/cm<sup>2</sup>）
- ③ 倍力装置；空対水倍力ピストン（倍力率：41倍一定）
- ④ 圧力調節；エアー2次圧の調節

##### b. 圧力容器

- ① 容器の材質；SUS-304
- ② 容器の内壁；テフロン樹脂コーティング
- ③ 圧力のシール機構；O-リング（G155）、M10ボルト（8本）締め
- ④ 容器の大きさ；直径210mmφ、高さ355mm（容器のみ175mm）
- ⑤ 容器の内寸；直径135mmφ、深さ115mm
- ⑥ 容器の内容積；1430ml
- ⑦ エアー抜き；底部に設置：PT1/8
- ⑧ 試料水循環口；蓋上面、容器底部：PT1/8
- ⑨ 圧力ゲージ；150kgf/cm<sup>2</sup>、0.5級、直径：150mmφ
- ⑩ 耐圧力；150kgf/cm<sup>2</sup>
- ⑪ 装着可能電極；pH、ORP・イオン濃度（pS）、EC（電極式、電磁式）  
各1本、参照電極2本を同時装着

##### c. 加圧装置、圧力調節器

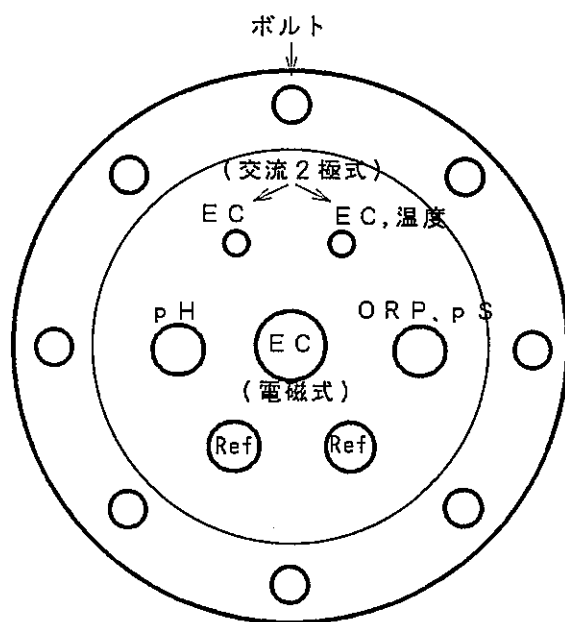
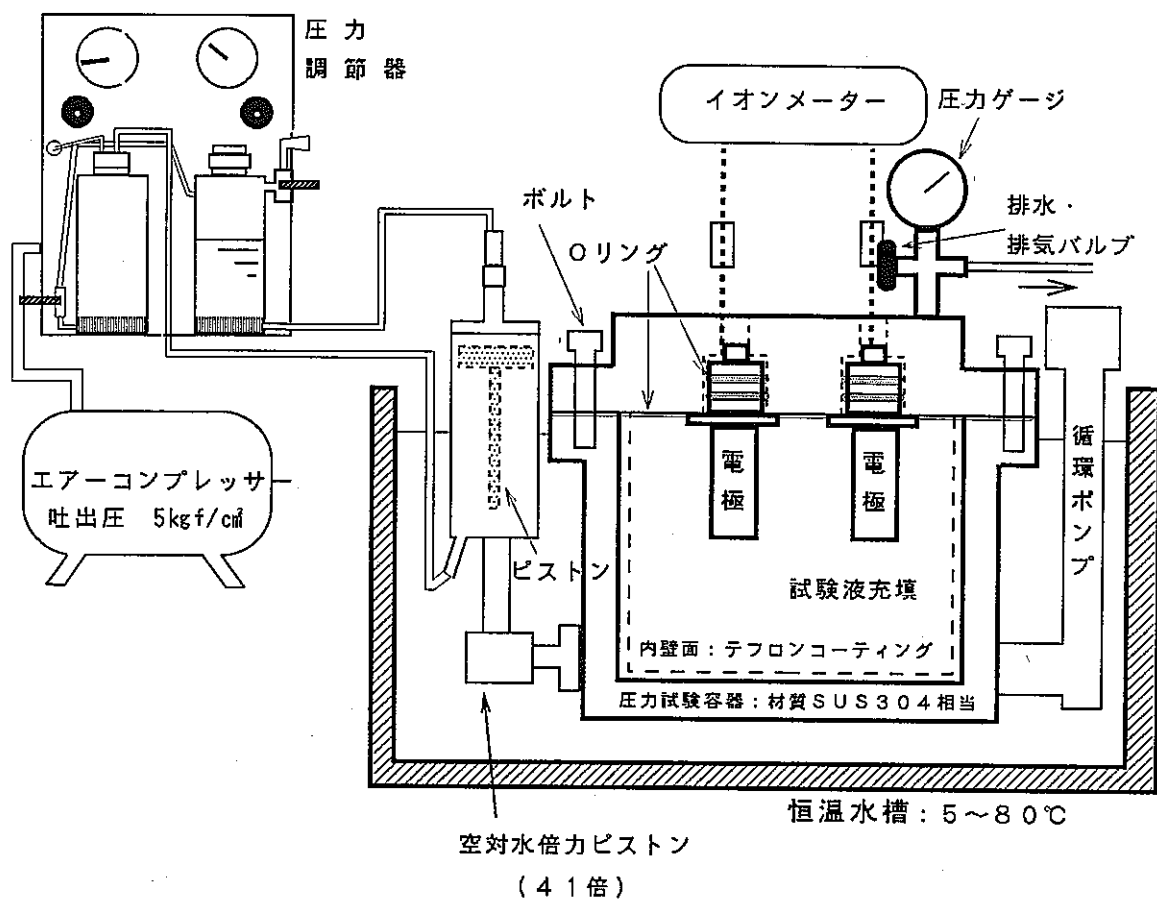
- ① 圧力源；コンプレッサーエアー（Max. 圧出力：5kgf/cm<sup>2</sup>）
- ② 倍力装置；空対水倍力ピストン（倍力率：41.0倍）
- ③ 2次側圧力媒体；試験液
- ④ 圧力調節精度；0.5kgf/cm<sup>2</sup>
- ⑤ 圧力調節位置；1次側エアー圧
- ⑥ 2次側圧力検出位置；圧力試験容器内

d. 加温・冷却装置

- ① 加温・冷却装置；卓上型循環式低温恒温水槽（TRL-N11）
- ② 温度調節範囲；0～80℃
- ③ 温度調節精度；±0.05℃（水温：±0.1℃）、P I D制御方式
- ④ 加温用熱源；電気ヒーター：1KW、シースワイヤー式
- ⑤ 冷却用熱源；空冷式冷凍器：130W（200kcal/h）
- ⑥ 水槽の大きさ；W300×D300×H200mm
- ⑦ 装置の大きさ；W400×D500×H730mm、38kg
- ⑧ 電源；AC100V, 14A, 50/60Hz
- ⑨ 水槽の材質；SUS-304

(2) 圧力試験装置の操作手順

- ① 試験目的の電極を圧力容器の蓋に装着
- ② 倍力ピストンの配管を圧力容器の加圧口に接続し、ピストンを抜いて2次側に試験液を注入し、ピストンを戻し、蓋をする。エアーコンプレッサーと接続する。
- ③ 試験液を圧力容器一杯に満たし、電極を装着した蓋をボルトで固定する
- ④ 循環ポンプを作動、コンプレッサーからエアーを導入して配管内を試験液で置換する。
- ⑤ 圧力容器を恒温水槽内に入れ、所定温度に設定する。
- ⑥ 電極の各出力コードをメーター類に接続する。
- ⑦ 圧力容器内の試験液温が設定値に達した時点で試験を開始する。
- ⑧ 大気圧（無加圧状態）で各電極の指示値を読み取る。
- ⑨ コンプレッサーからエアーを導入して容器内を所定圧にする。
- ⑩ 設定圧力状態で各電極の指示値が安定後、値を読み取る。
- ⑪ 次の設定圧に加圧し、指示値を読み取る操作を繰り返す。
- ⑫ 最高圧の試験終了後、コンプレッサーからエアーの供給を止め、圧力容器内を大気圧に戻す。
- ⑬ 次の所定温度に恒温水槽温度の設定を替え、容器内試験液が設定温度に安定後に、再度加圧試験を順次行う。
- ⑭ 圧力容器内を大気圧に戻し、容器内の試験液を捨てる。
- ⑮ 配管内の試験液も残留ないように洗浄する。



各電極装着位置図

図4-1 圧力試験容器の概要図

#### 4.2.4 試験の実施条件

各試験の条件・具体的実施内容を次に示した。

##### (1)耐圧力試験

###### a. 120kgf/cm<sup>2</sup>での長時間加圧試験

- ① 各電極を標準液でチェックし、正常に作動することを確認する。  
試験液は蒸留水。
- ② 電極を圧力試験容器に装着し、25℃一定の温度で120kgf/cm<sup>2</sup>に加圧した状態で48時間放置。
- ③ 加圧試験終了後、電極の外観等の観察と、標準液による正常作動の確認チェックを行った。

###### b. 大気圧及び120kgf/cm<sup>2</sup>の短時間繰返し試験

- ① 各電極を標準液にてチェックし、正常に作動することを確認する。  
試験液は蒸留水。
- ② 電極を圧力試験容器に装着し、25℃一定の温度で試験を行った。  
120kgf/cm<sup>2</sup>に10分間加圧する。その後、大気圧に戻し10分間経過後に、再度10分間120kgf/cm<sup>2</sup>に加圧する。この加圧、減圧の操作を5回繰返す。
- ③ 5回の加圧繰返し終了後、電極の破損の有無や、外観の変化・変形の有無の観察と、標準液による正常作動の確認を行った。

##### (2)耐温度試験

###### 75℃条件下の長時間暴露試験

- ① 各電極を標準液にてチェックし、正常に作動することを確認する。  
試験液は蒸留水。
- ② 電極を圧力試験容器装着し、圧力容器は75℃一定の恒温水槽内に入れて、試験液温度が75℃一定状態で48時間放置。
- ③ 耐温度試験終了後、電極の破損の有無や、外観の変化・変形の有無の観察及び標準液による正常作動の確認を行った。

##### (3)耐圧力・耐温度総合試験

###### a. 試験の手順

- ① pH、ORP、イオウ濃度(pS)及びEC用の試料(標準)液の個々を単独で充填し、試験液に対応した電極の試験を実施。
- ② 試験液の温度を一定に保ち、容器内圧力を大気圧、25kgf/cm<sup>2</sup>、50kgf/cm<sup>2</sup>、75kgf/cm<sup>2</sup>及び100kgf/cm<sup>2</sup>に順次加圧し、各圧力下の出力電位または指示値を温度補正なしで読み取る。また、同時にその時の圧力と液温を読み取る。
- ③ 温度は、10℃、25℃、35℃、50℃、70℃で試験を行い、各温度での5段階の圧力の試験を試験液の交換をせずに継続する。  
前述した(4.2.2(3)c.)11種類の試験液について試験を実施。



b. 試料（標準）液の充填

- ① 試験（標準）液は、pH、ORP、イオン濃度（pS）及びEC用の液を単独で圧力容器に充填した。
- ② 圧力容器には試験用の全電極を装着して試験を行う。各電極は、装着前に各標準液にて正常に作動することを確認。
- ③ この試験に用いる標準液類は、試験の都度、直前に調製した。

c. 試験の順序

- ① 電極の正常作動の確認
- ② 圧力試験容器への電極の装着
- ③ 試験（標準）液の圧力試験容器への充填、加圧装置との接続
- ④ 圧力試験容器を恒温水槽内に浸漬
- ⑤ 電極の出力コードを各イオンメータ、導電率計と接続
- ⑥ 圧力試験容器内液温が、所定温度になったことを確認
- ⑦ 大気圧での電極指示電位、指示値の読み取り
- ⑧ 圧力試験容器内を25kgf/cm<sup>2</sup>に加圧
- ⑨ 圧力及び電極指示の安定後に電極指示電位、指示値の読み取り
- ⑩ 圧力試験容器内を50kgf/cm<sup>2</sup>、75kgf/cm<sup>2</sup>、100kgf/cm<sup>2</sup>に順次加圧し、各圧力下の電極指示電位、指示値の読み取り
- ⑪ 100kgf/cm<sup>2</sup>試験終了後、圧力を大気圧に降下させる
- ⑫ 恒温水槽温度、圧力試験容器内液温度を次の設定温度に上げる
- ⑬ ⑥～⑫を70℃試験終了まで順次繰り返す
- ⑭ 70℃試験終了後、圧力試験容器内の試験液を廃棄
- ⑮ 圧力試験容器内及び電極を洗浄
- ⑯ 電極の破損の有無、形状変化の有無を確認、正常作動のチェック
- ⑰ ③～⑯を試験液を交換して繰り返す

d. 指示電位、指示値の読み取り

- ① pH : 0.1mV単位で読取る（0.1mV/分以下の変化時に）
- ② ORP : 1mV単位で読取る（1mV/分以下の変化時に）
- ③ イオン濃度（pS） : 1mV単位で読取る（1mV/分以下の変化時に）
- ④ EC : 1μS/cm単位で読取る（FS : 500, 2000μS/cm時）  
: 100μS/cm単位で読取る（FS : 100, 000μS/cm時）
- ⑤ 温度 : 0.1℃単位で読取る
- ⑥ 圧力 : 0.5kgf/cm<sup>2</sup>単位で読取る

### 4.3 基礎試験の結果

耐圧力、耐温度及び性能確認の各試験結果の判定の方法・基準と試験結果とを以下に示した。

#### 4.3.1 試験結果の判定の方法

試験結果の良否の判定は、外観の観察結果と試験時に測定した各電極の指示電位（指示値）から行った。

ただし、ORPおよびイオウ濃度（pS）電極では電極が持つ固有の測定誤差があるため、25℃の測定値を25℃の理論値で較正した。他の温度の測定値も25℃における理論値との差で補正した値を測定値とした。

#### 4.3.2 試験結果の判定の基準

##### (1) 耐圧力、耐温度試験

以下の条件を満たした場合に合格とした。

- ① 試験後の外観形状に変化のないこと。
- ② 試験の前後に行った標準液による指示電位の測定結果が、標準液の（理論値）に対し仕様精度の範囲に入っていること。

試験に用いた標準液とその理論値、仕様精度の範囲は次の表4-2通りである。

表4-2 標準液とその標準電位、仕様精度の範囲（25℃）

| 標準液           |                                          | 指示値            | 仕様精度の範囲  |                   |
|---------------|------------------------------------------|----------------|----------|-------------------|
| pH            | 4                                        | 4.01 pH        | ± 0.1 pH | 3.91 ~ 4.11 pH    |
|               | 7                                        | 6.86 pH        | ± 0.1 pH | 6.76 ~ 6.96 pH    |
|               | 9                                        | 9.18 pH        | ± 0.1 pH | 9.08 ~ 9.28 pH    |
| ORP           | キシトロン標準液                                 | 463mV vs NHE*  | ± 10 mV  | 452 ~ 472 mV      |
|               | Fe 緩衝液**                                 | 394mV vs NHE*  | ± 10 mV  | 384 ~ 404 mV      |
| イオウ濃度<br>(pS) | $5 \times 10^{-4} \text{M Na}_2\text{S}$ | -771mV vs NHE* | ± 5 mV   | -743 ~ -753 mV    |
|               | $5 \times 10^{-6} \text{M Na}_2\text{S}$ | -712mV vs NHE* | ± 5 mV   | -684 ~ -694 mV    |
| EC            | 0.002mol/ℓ KCl                           | 292 μS/cm      | ± 2 %FS  | 282 ~ 302 μS/cm   |
|               | 0.005mol/ℓ KCl                           | 718 μS/cm      | ± 2 %FS  | 678 ~ 758 μS/cm   |
|               | 0.5mol/ℓ KCl                             | 58600 μS/cm    | ± 2 %FS  | 56600~60600 μS/cm |
|               | 0.25mol/ℓ KCl                            | 30600 μS/cm    | ± 2 %FS  | 28600~32600 μS/cm |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

\*\* :  $10^{-3} \text{mol/ℓ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  緩衝液

## (2) 耐圧力・耐温度総合試験

以下の条件を満たした場合に合格とした。

- ① 試験後の外観形状に変化のないこと。
- ② 各圧力温度負荷試験時に測定した標準液による指示電位の測定結果が、各標準液の理論値に対し仕様精度の範囲に入っていること。
- ③ 3回繰り返した試験の測定結果のいずれについても、理論値の仕様精度の範囲に入っていること。

各温度における標準液の理論値、指示値は以下のように求めた。尚、詳細な理論値の計算方法は参考資料に載せた。

### a. pH

JIS K 0102 12(1993)<sup>1)</sup>の表12.1 「調製pH標準液の各温度におけるpH値」の値を用いた。

| 温度<br>℃ | pH値           |                |              |
|---------|---------------|----------------|--------------|
|         | pH 4<br>フタル酸塩 | pH 7<br>中性りん酸塩 | pH 9<br>ほう酸塩 |
| 10      | 4.00          | 6.92           | 9.33         |
| 25      | 4.01          | 6.86           | 9.18         |
| 35      | 4.02          | 6.84           | 9.10         |
| 50      | 4.06          | 6.83           | 9.01         |
| 70      | 4.12          | 6.85           | 8.93         |

### b. ORP電極

#### ① キンヒドロン標準液

フタル酸塩pH標準液にキンヒドロンを飽和溶解させた標準液の電極電位はネルンストの式から次のように求められる。

$$E = E^{\circ} - \frac{2.30RT}{F} pH$$

$E$  : 電極電位

$E^{\circ}$  : 標準電極電位

$R$  : 気体定数

$T$  : 絶対温度

$F$  : ファラデー定数

$E^{\circ}$ は化学便覧<sup>2)</sup>のキンヒドロン電極の標準電極電位の値、 $pH$ はJIS<sup>1)</sup>の値を用いて各温度における電位を求めた。計算値を下表に示した。

| 温度 (℃)          | 10  | 25  | 35  | 50  | 70  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Eh (mV vs NHE*) | 486 | 463 | 447 | 421 | 389 |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

②  $10^{-3}\text{mol/l}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ 緩衝液

キンヒドロン標準液と同様にネルンストの式より

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$= E^\circ - \frac{2.30RT}{F} \log \frac{\gamma_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Ox}}} \quad \gamma : \text{イオンの活量係数}$$

Debye-Huckelの極限法則より上記の式は以下ようになる。

$$E = E^\circ - \frac{2.30RT}{F} \times (-7AI^{\frac{1}{2}}) \dots\dots\textcircled{A}$$

I : イオン強度

$$A = 1.825 \times 10^6 \left[ \frac{\rho_0}{\epsilon_r^3 T^3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \rho_0 : \text{水の密度}$$

$$\epsilon_r : \text{比誘電率}$$

指示電解質として存在する  $\text{KCl}$  の濃度  $0.003\text{mol/l}$  も考慮して  $\text{Fe}$  緩衝液の全イオン強度を求めた。 $E^\circ$  はこの系の標準酸化還元電位<sup>3)</sup>で、 $\textcircled{A}$ 式を用いて各温度における酸化還元電位を求めた。計算値は下表。

| 温度 (°C)         | 10  | 25  | 35  | 50  | 70  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Eh (mV vs NHE*) | 433 | 394 | 367 | 328 | 275 |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

c. イオウ濃度 ( $\text{pS}$ ) 電極

ネルンストの式より

$$E = E^\circ - \frac{2.30RT}{F} \log [S^{2-}]$$

$E^\circ$  はこの系の標準酸化還元電位<sup>4)</sup>で、上式より各温度における酸化還元電位の値を計算した。

| 温度 (°C)                                | 10   | 25   | 35   | 50   | 70   |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Eh (mV vs NHE*)                        |      |      |      |      |      |
| $5 \times 10^{-4}\text{mol/l } S^{2-}$ | -771 | -771 | -771 | -770 | -768 |
| $5 \times 10^{-6}\text{mol/l } S^{2-}$ | -714 | -712 | -710 | -706 | -699 |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

d. E C

① 0.002、0.005mol/l KCl 溶液

$t^{\circ}\text{C}$ の電気伝導率を $k_t$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ の電気伝導率を $k_{25}$ とした時、 $k_t/k_{25}$ を電気伝導率の温度関数と呼ぶことにする。

上記の濃度のKCl 溶液は0.05mol/kg KCl 溶液の温度関数を用いることができ、各温度での電気伝導率を計算した。

温度関数の算出には文献値<sup>5)</sup>を用いた。

② 0.25、0.5mol/l KCl 溶液

高濃度のKCl 溶液では、上記の温度関数を用いることができないので、文献<sup>5)</sup>より算出して電気伝導率を計算した。

| 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )<br>EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 10    | 25    | 35    | 50    | 70     |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.002mol/l KCl                                              | 210   | 292   | 347   | 432   | 554    |
| 0.005mol/l KCl                                              | 517   | 718   | 854   | 1060  | 1360   |
| 0.25 mol/l KCl                                              | 22300 | 30600 | 36200 | 44800 | 56900  |
| 0.5 mol/l KCl                                               | 43100 | 58600 | 68700 | 84400 | 106500 |

### 4.3.3 耐圧力試験結果

#### (1) 120kgf/cm<sup>2</sup>の圧力による長時間（48時間）加圧試験結果

形状変化等の観察結果

いずれの電極についても、破損、形状の異常は認められなかった。

試験前後の性能確認結果

開始前と終了後に行った標準液による、電極性能の確認チェックの結果は、次の表4-3の通りで、イオウ濃度（p S）電極の $5 \times 10^{-6}$ mol/l Na<sub>2</sub>Sの試験では試験後に14mVの変化があった。その他の試験では異常は認められなかった。

表4-3 耐圧力試験前後の電極性能の確認結果

〈 長時間（48時間）耐圧試験 〉

[圧力：120kgf/cm<sup>2</sup>、試験温度：25℃]

| 標準液の<br>種類 | p H  |      |      | O R P (mV vs NHE*) |       |        |       |        |       |
|------------|------|------|------|--------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
|            |      |      |      | P t                |       | A u    |       | G C    |       |
|            | 4.01 | 6.86 | 9.18 | キンヒドロソ             | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 |
| 試験前        | 4.01 | 6.86 | 9.18 | 461                | 394   | 462    | 393   | 464    | 393   |
| 試験後        | 3.91 | 6.77 | 9.09 | 466                | 401   | 471    | 399   | 469    | 400   |

| 標準液の<br>種類 | p S (mV vs NHE*)                              |                                               | E C (μ S/cm)       |                    |                  |                   | 温度(℃) |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------|
|            | $5 \times 10^{-4}$<br>mol/l Na <sub>2</sub> S | $5 \times 10^{-6}$<br>mol/l Na <sub>2</sub> S | 0.002<br>mol/l KCl | 0.005<br>mol/l KCl | 0.5<br>mol/l KCl | 0.25<br>mol/l KCl |       |
| 試験前        | -770                                          | -714                                          | 292                | 718                | 58600            | 30600             | 25.0  |
| 試験後        | -769                                          | -728                                          | 293                | 728                | 58500            | 30500             | 25.0  |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

(2) 大気圧と120kgf/cm<sup>2</sup>の圧力による繰返し加圧試験結果

形状変化等の観察結果

いずれの電極についても、破損、形状の異常は認められなかった。

試験前後の性能確認結果

開始前と終了後に行った標準液による、電極性能の確認チェックの結果は、次の表4-4の通り異常は認められなかった。

表4-4 耐圧力試験前後の電極性能の確認結果

〈 繰返し加圧試験 〉

[圧力：大気圧⇄120kgf/cm<sup>2</sup>、試験温度：25℃]

| 標準液の<br>種類 | p H  |      |      | O R P (mV vs NHE*) |       |        |       |        |       |
|------------|------|------|------|--------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
|            |      |      |      | P t                |       | A u    |       | G C    |       |
|            | 4.01 | 6.86 | 9.18 | キンヒドロソ             | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 |
| 試験前        | 4.01 | 6.86 | 9.18 | 462                | 394   | 463    | 393   | 459    | 394   |
| 試験後        | 4.03 | 6.84 | 9.12 | 457                | 390   | 459    | 391   | 454    | 393   |

| 標準液の<br>種類 | p S (mV vs NHE*)                              |                                               | E C (μ S/cm)       |                    |                  |                   | 温度(℃) |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------|
|            | 5×10 <sup>-4</sup><br>mol/l Na <sub>2</sub> S | 5×10 <sup>-6</sup><br>mol/l Na <sub>2</sub> S | 0.002<br>mol/l KCl | 0.005<br>mol/l KCl | 0.5<br>mol/l KCl | 0.25<br>mol/l KCl |       |
| 試験前        | -770                                          | -714                                          | 292                | 718                | 58600            | 30600             | 25.0  |
| 試験後        | -765                                          | -710                                          | 294                | 725                | 58600            | 30500             | 25.0  |

\* : NHE 標準水素電極に対する電位

#### 4.3.4 耐温度試験結果

75℃における長時間（48時間）暴露試験結果

形状変化等の観察結果

いずれの電極についても、破損、形状の異常は認められなかった。

試験前後の性能確認結果

試験開始前と終了後に行った標準液による、電極性能の確認チェックの結果は、次の表4-5の通りで、イオウ濃度（p S）電極の試験では試験後に19～29mVの変化があった。その他の試験では異常は認められなかった。

表4-5 耐温度試験前後の電極性能の確認結果

試験温度：75℃

[圧力：大気圧]

| 標準液の<br>種類 | p H  |      |      | O R P （mV vs NHE*） |       |        |       |        |       |
|------------|------|------|------|--------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
|            |      |      |      | P t                |       | A u    |       | G C    |       |
|            | 4.01 | 6.86 | 9.18 | キンヒドロソ             | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 | キンヒドロソ | Fe緩衝液 |
| 試験前        | 4.01 | 6.86 | 9.18 | 461                | 394   | 462    | 393   | 464    | 393   |
| 試験後        | 3.91 | 6.77 | 9.09 | 466                | 402   | 471    | 400   | 469    | 400   |

| 標準液の<br>種類 | p S （mV vs NHE*）                              |                                               | E C （ $\mu$ S/cm）  |                    |                  |                   | 温度（℃） |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------|
|            | $5 \times 10^{-4}$<br>mol/l Na <sub>2</sub> S | $5 \times 10^{-6}$<br>mol/l Na <sub>2</sub> S | 0.002<br>mol/l KCl | 0.005<br>mol/l KCl | 0.5<br>mol/l KCl | 0.25<br>mol/l KCl |       |
| 試験前        | -770                                          | -714                                          | 292                | 718                | 58600            | 30600             | 75.0  |
| 試験後        | -751                                          | -685                                          | 293                | 728                | 58500            | 30500             | 75.0  |

\*：NHE 標準水素電極に対する電位



#### 4.3.5 耐圧力・耐温度総合試験結果

##### 形状変化等の観察結果

目視による観察結果では試験の前後において、形状の変化は認められなかった。

##### 性能確認試験結果

試験の開始前と終了後に行った標準液による、電極性能の確認チェックの結果を、以下の通り図表にして示した。

結果の図中には、4.3.1で求めた標準液の理論値と仕様精度範囲を曲線で記し、試験の結果をその図中にプロットした。

##### pH試験結果

- ① pH 4 標準液の試験結果：表 4-6、図 4-2
- ② pH 7 標準液の試験結果：表 4-7、図 4-3
- ③ pH 9 標準液の試験結果：表 4-8、図 4-4

##### ORP試験結果

- ① キンヒドロン標準液の試験結果：表 4-9、図 4-5～4-7
- ②  $K_4Fe[(CN)_6]/K_3Fe[(CN)_6]$ 緩衝液の試験結果：表 4-10、図 4-8～4-10

##### イオウ濃度 (pS) 試験結果

- ①  $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$   $Na_2S$ 標準液の試験結果：表 4-11、図 4-11
- ②  $5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$   $Na_2S$ 標準液の試験結果：表 4-12、図 4-12

##### EC試験結果

- ①  $0.002 \text{mol/l}$   $KCl$ 標準液の試験結果：表 4-13、図 4-13
- ②  $0.005 \text{mol/l}$   $KCl$ 標準液の試験結果：表 4-14、図 4-14
- ③  $0.5 \text{mol/l}$   $KCl$ 標準液の試験結果：表 4-15、図 4-15
- ④  $0.25 \text{mol/l}$   $KCl$ 標準液の試験結果：表 4-16、図 4-16

これらの試験結果から、圧力試験による影響はなく、大気圧から  $100 \text{kgf/cm}^2$  に変化しても指示電位・指示値は設計に基づく精度内に収まっていた。

繰り返し試験による影響も認められなかった。

温度変化試験では  $70^\circ\text{C}$  の時に pH 4 標準液、Fe緩衝液における ORP (GC 電極)  $0.005 \text{mol/l}$   $KCl$  標準液の EC 値が理論値よりわずかにずれが生じた。

又、イオウ濃度 (pS) 電極の  $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$   $Na_2S$  標準液の試験では、ほぼ理論値通りの結果になったが、 $5 \times 10^{-6} \text{mol/l}$   $Na_2S$  標準液の試験では温度が  $50^\circ\text{C}$  以上になると不安定になり電位が下がる傾向がみられた。

これら以外の条件では設計に基づく精度内に収まっていた。

表 4-6      p H 4 標準液の試験結果

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|-------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|             |          |                           | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0         | ①        | 指示値 pH                    | 3.95                            | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.92  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.2                            | 10.1 | 10.1 | 10.0 | 10.2  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 3.97                            | 3.93 | 3.93 | 3.93 | 3.92  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.0                            | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 3.97                            | 3.94 | 3.93 | 3.93 | 3.92  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 9.9                             | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
| 2 5         | ①        | 指示値 pH                    | 4.01                            | 4.00 | 3.99 | 3.98 | 3.98  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.1                            | 25.1 | 25.2 | 25.2 | 25.2  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 4.01                            | 4.00 | 3.99 | 3.99 | 3.98  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.0                            | 25.0 | 25.1 | 25.1 | 25.1  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 4.01                            | 4.00 | 3.99 | 3.99 | 3.98  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 24.9                            | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 25.0  |
| 3 5         | ①        | 指示値 pH                    | 4.08                            | 4.07 | 4.06 | 4.06 | 4.05  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 34.9                            | 34.9 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 4.09                            | 4.07 | 4.07 | 4.06 | 4.05  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 4.09                            | 4.08 | 4.07 | 4.06 | 4.05  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 34.9                            | 34.8 | 34.9 | 34.9 | 34.9  |
| 5 0         | ①        | 指示値 pH                    | 4.18                            | 4.17 | 4.16 | 4.16 | 4.15  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.9                            | 49.8 | 49.8 | 49.9 | 49.9  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 4.18                            | 4.17 | 4.16 | 4.15 | 4.15  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.9                            | 50.0 | 50.0 | 50.2 | 50.2  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 4.18                            | 4.17 | 4.16 | 4.15 | 4.14  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.1                            | 50.1 | 50.2 | 50.2 | 50.3  |
| 7 0         | ①        | 指示値 pH                    | 4.30                            | 4.28 | 4.27 | 4.26 | 4.25  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 69.8                            | 69.9 | 70.0 | 70.1 | 70.1  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 4.30                            | 4.28 | 4.27 | 4.26 | 4.25  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.0                            | 69.8 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 4.29                            | 4.27 | 4.26 | 4.25 | 4.25  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 69.9                            | 69.8 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |

表 4-7 p H 7 標準液の試験結果

| 設定温度<br>(°C) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|--------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|              |          |                           | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0          | ①        | 指示値 pH                    | 6.86                            | 6.84 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 10.0  |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 10.2                            | 10.1 | 10.1 | 10.0 | 10.2  |
|              | ②        | 指示値 pH                    | 6.87                            | 6.84 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 25.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 10.0                            | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
|              | ③        | 指示値 pH                    | 6.87                            | 6.85 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 9.9                             | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
| 2 5          | ①        | 指示値 pH                    | 6.86                            | 6.85 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 25.1                            | 25.1 | 25.2 | 25.2 | 25.2  |
|              | ②        | 指示値 pH                    | 6.86                            | 6.84 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 25.0                            | 25.0 | 25.1 | 25.1 | 25.1  |
|              | ③        | 指示値 pH                    | 6.86                            | 6.84 | 6.83 | 6.82 | 6.81  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 99.5  |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 24.9                            | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 25.0  |
| 3 5          | ①        | 指示値 pH                    | 6.87                            | 6.86 | 6.85 | 6.84 | 6.83  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 34.9                            | 34.9 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
|              | ②        | 指示値 pH                    | 6.87                            | 6.86 | 6.85 | 6.84 | 6.83  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 35.0                            | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0  |
|              | ③        | 指示値 pH                    | 6.87                            | 6.87 | 6.86 | 6.85 | 6.84  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 34.9                            | 34.8 | 34.9 | 34.9 | 34.9  |
| 5 0          | ①        | 指示値 pH                    | 6.93                            | 6.91 | 6.90 | 6.89 | 6.88  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 49.9                            | 49.8 | 49.8 | 49.9 | 49.9  |
|              | ②        | 指示値 pH                    | 6.93                            | 6.92 | 6.91 | 6.90 | 6.89  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 49.9                            | 50.0 | 50.0 | 50.2 | 50.2  |
|              | ③        | 指示値 pH                    | 6.94                            | 6.92 | 6.91 | 6.89 | 6.88  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 50.1                            | 50.1 | 50.2 | 50.2 | 50.3  |
| 7 0          | ①        | 指示値 pH                    | 6.97                            | 6.94 | 6.93 | 6.92 | 6.91  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 69.8                            | 69.9 | 70.0 | 70.1 | 70.1  |
|              | ②        | 指示値 pH                    | 6.96                            | 6.94 | 6.93 | 6.92 | 6.91  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 70.0                            | 69.8 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |
|              | ③        | 指示値 pH                    | 6.97                            | 6.94 | 6.93 | 6.92 | 6.91  |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 69.9                            | 69.8 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |

表 4-8 p H 9 標準液の試験結果

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|-------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|             |          |                           | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0         | ①        | 指示値 pH                    | 9.26                            | 9.22 | 9.22 | 9.21 | 9.20  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.0                            | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 9.29                            | 9.22 | 9.22 | 9.21 | 9.20  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5 | 49.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.1                            | 10.2 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 9.29                            | 9.23 | 9.23 | 9.21 | 9.20  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.1                            | 10.2 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
| 2 5         | ①        | 指示値 pH                    | 9.18                            | 9.15 | 9.14 | 9.13 | 9.11  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.1                            | 25.0 | 25.2 | 25.2 | 25.2  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 9.18                            | 9.15 | 9.14 | 9.13 | 9.11  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.1                            | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.1  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 9.18                            | 9.15 | 9.14 | 9.13 | 9.11  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 24.9                            | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 25.0  |
| 3 5         | ①        | 指示値 pH                    | 9.15                            | 9.12 | 9.11 | 9.09 | 9.08  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.3                            | 35.1 | 35.1 | 35.1 | 35.0  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 9.15                            | 9.12 | 9.11 | 9.10 | 9.09  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 34.9                            | 34.9 | 35.0 | 35.0 | 35.1  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 9.15                            | 9.13 | 9.11 | 9.10 | 9.09  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 34.9                            | 35.0 | 35.1 | 35.1 | 35.2  |
| 5 0         | ①        | 指示値 pH                    | 9.11                            | 9.08 | 9.07 | 9.05 | 9.04  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.9                            | 49.8 | 49.8 | 49.9 | 49.9  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 9.11                            | 9.08 | 9.07 | 9.05 | 9.04  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.0                            | 49.7 | 49.7 | 49.7 | 49.8  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 9.11                            | 9.08 | 9.07 | 9.05 | 9.04  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.1                            | 50.1 | 50.3 | 50.3 | 50.4  |
| 7 0         | ①        | 指示値 pH                    | 9.02                            | 8.97 | 8.96 | 8.96 | 8.95  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 69.7                            | 69.8 | 70.0 | 70.1 | 70.2  |
|             | ②        | 指示値 pH                    | 9.02                            | 8.97 | 8.97 | 8.96 | 8.95  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.0                            | 69.9 | 70.0 | 70.1 | 70.1  |
|             | ③        | 指示値 pH                    | 9.02                            | 8.97 | 8.97 | 8.96 | 8.95  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.0                            | 69.9 | 70.0 | 70.0 | 70.1  |

表 4-9 O R P キンヒドロソ標準液の試験結果

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                        | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|-------------|----------|----------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|             |          |                            | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0         | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 486                             | 487  | 487  | 488  | 487   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 486                             | 487  | 488  | 488  | 487   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 486                             | 488  | 489  | 488  | 487   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100   |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 10.0                            | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1  |
|             | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 485                             | 486  | 486  | 487  | 487   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 486                             | 487  | 487  | 487  | 487   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 485                             | 488  | 488  | 486  | 487   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100   |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 9.9                             | 9.9  | 9.9  | 9.9  | 10.0  |
|             | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 486                             | 486  | 486  | 487  | 487   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 486                             | 487  | 487  | 487  | 488   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 486                             | 488  | 486  | 487  | 487   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 75.0 | 100   |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 9.8                             | 9.9  | 9.9  | 9.9  | 10.0  |
| 2 5         | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 463                             | 464  | 464  | 464  | 465   |
|             |          | Au 示 値 (mV)                | 463                             | 464  | 464  | 464  | 465   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 463                             | 463  | 463  | 463  | 464   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 25.0                            | 25.0 | 25.1 | 25.1 | 25.1  |
|             | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 463                             | 464  | 464  | 464  | 465   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 463                             | 464  | 464  | 464  | 465   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 463                             | 463  | 463  | 464  | 464   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 49.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 25.0                            | 24.9 | 25.0 | 25.1 | 25.1  |
|             | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 463                             | 464  | 464  | 465  | 465   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 463                             | 464  | 464  | 465  | 465   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 463                             | 463  | 463  | 464  | 464   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 25.0                            | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0  |
| 3 5         | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 451                             | 452  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 451                             | 453  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 450                             | 452  | 452  | 452  | 452   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.5 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 35.0                            | 35.1 | 35.1 | 35.1 | 35.1  |
|             | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 451                             | 452  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 451                             | 452  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 449                             | 452  | 452  | 452  | 452   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 34.8                            | 34.8 | 34.9 | 35.0 | 35.1  |
|             | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 451                             | 452  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 452                             | 452  | 452  | 453  | 453   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 449                             | 451  | 452  | 452  | 452   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 34.9                            | 34.9 | 35.0 | 35.0 | 35.0  |

表4-9 O R P キンヒドロソ標準液の試験結果 (つづき)

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                        | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|-------------|----------|----------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|             |          |                            | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 5 0         | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 425                             | 428  | 428  | 428  | 428   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 426                             | 428  | 429  | 429  | 429   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 425                             | 427  | 428  | 427  | 428   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 49.9                            | 49.9 | 50.0 | 50.1 | 50.1  |
|             | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 426                             | 427  | 428  | 428  | 428   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 427                             | 428  | 428  | 428  | 429   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 425                             | 427  | 427  | 427  | 427   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 50.0                            | 50.1 | 50.1 | 50.1 | 50.3  |
|             | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 426                             | 427  | 428  | 428  | 428   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 427                             | 428  | 428  | 428  | 427   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 424                             | 426  | 427  | 427  | 427   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 50.0                            | 50.1 | 50.1 | 50.1 | 50.3  |
| 7 0         | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 391                             | 394  | 394  | 394  | 394   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 392                             | 396  | 395  | 396  | 396   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 390                             | 393  | 393  | 393  | 394   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 75.0 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 69.8                            | 70.0 | 70.0 | 70.2 | 70.1  |
|             | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 391                             | 394  | 394  | 394  | 394   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 392                             | 395  | 395  | 395  | 395   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 390                             | 393  | 393  | 393  | 393   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 69.8                            | 69.9 | 70.1 | 70.1 | 70.3  |
|             | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 391                             | 393  | 393  | 393  | 395   |
|             |          | Au指示値 (mV)                 | 392                             | 394  | 394  | 394  | 395   |
|             |          | GC指示値 (mV)                 | 390                             | 393  | 393  | 393  | 393   |
|             |          | 圧力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                    | 69.9                            | 70.0 | 70.0 | 70.2 | 70.3  |

表 4-10 O R P  $10^{-3}\text{mol/l}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$  緩衝液の試験結果

| 設定温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 測定<br>回数 | 項 目                        | 設 定 圧 力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) |      |      |      |       |
|--------------------------------|----------|----------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|
|                                |          |                            | 大気圧                            | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 10                             | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 427                            | 428  | 429  | 430  | 430   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 426                            | 427  | 428  | 429  | 430   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 431                            | 432  | 433  | 434  | 435   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 10.0  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.0                           | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
|                                | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 426                            | 427  | 428  | 429  | 430   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 425                            | 427  | 427  | 428  | 429   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 431                            | 431  | 432  | 433  | 434   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 10.0  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.0                           | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
|                                | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 426                            | 427  | 428  | 429  | 430   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 425                            | 426  | 427  | 428  | 429   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 431                            | 431  | 432  | 433  | 434   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 10.0  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.0                           | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.2  |
| 25                             | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 394                            | 393  | 394  | 395  | 396   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 394                            | 393  | 393  | 394  | 394   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 393                            | 395  | 396  | 397  | 398   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.1                           | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.1  |
|                                | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 394                            | 394  | 395  | 395  | 396   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 395                            | 394  | 394  | 394  | 395   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 393                            | 395  | 396  | 397  | 398   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.1                           | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.1  |
|                                | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 394                            | 395  | 395  | 396  | 396   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 412                            | 412  | 412  | 413  | 413   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 407                            | 409  | 410  | 411  | 412   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 24.9                           | 24.9 | 24.9 | 24.9 | 25.0  |
| 35                             | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 372                            | 372  | 372  | 373  | 373   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 362                            | 363  | 364  | 365  | 365   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 368                            | 368  | 368  | 369  | 370   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 35.3                           | 35.1 | 35.1 | 35.1 | 35.0  |
|                                | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 370                            | 371  | 371  | 372  | 372   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 361                            | 362  | 363  | 364  | 365   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 368                            | 367  | 368  | 369  | 370   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 34.9                           | 34.9 | 35.0 | 35.0 | 35.1  |
|                                | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 369                            | 370  | 371  | 371  | 372   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 361                            | 361  | 363  | 364  | 362   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 368                            | 367  | 368  | 369  | 370   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 34.9                           | 35.0 | 35.1 | 35.1 | 35.2  |

表 4-10 O R P  $10^{-3}\text{mol/l}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$  緩衝液の試験結果  
(つづき)

| 設定温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 測定<br>回数 | 項 目                        | 設 定 圧 力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) |      |      |      |       |
|--------------------------------|----------|----------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|
|                                |          |                            | 大気圧                            | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 50                             | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 334                            | 337  | 337  | 337  | 338   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 319                            | 322  | 323  | 323  | 324   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 325                            | 326  | 327  | 329  | 330   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 49.9                           | 49.8 | 49.8 | 49.9 | 49.9  |
|                                | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 332                            | 334  | 335  | 335  | 336   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 319                            | 321  | 321  | 322  | 323   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 325                            | 326  | 327  | 329  | 329   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.5 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.0                           | 49.7 | 49.7 | 49.7 | 49.8  |
|                                | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 331                            | 335  | 334  | 334  | 335   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 323                            | 323  | 323  | 323  | 323   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 325                            | 327  | 329  | 330  | 331   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.1                           | 50.1 | 50.3 | 50.3 | 50.4  |
| 70                             | ①        | Pt指示値 (mV)                 | 282                            | 284  | 284  | 284  | 284   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 264                            | 264  | 263  | 264  | 264   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 285                            | 284  | 285  | 286  | 287   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 69.7                           | 69.8 | 70.0 | 70.1 | 70.2  |
|                                | ②        | Pt指示値 (mV)                 | 282                            | 283  | 283  | 284  | 284   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 264                            | 263  | 263  | 263  | 263   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 281                            | 282  | 284  | 285  | 286   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 70.0                           | 69.9 | 70.0 | 70.1 | 70.1  |
|                                | ③        | Pt指示値 (mV)                 | 280                            | 282  | 283  | 284  | 284   |
|                                |          | Au指示値 (mV)                 | 264                            | 264  | 264  | 264  | 265   |
|                                |          | GC指示値 (mV)                 | 271                            | 280  | 281  | 283  | 284   |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 70.0                           | 69.9 | 70.0 | 70.0 | 70.1  |



表4-11  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$   $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液のpS試験結果

| 設定温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) |      |      |      |       |
|--------------------------------|----------|---------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|
|                                |          |                           | 大気圧                            | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 10                             | ①        | 指示値 (mV)                  | -760                           | -774 | -773 | -772 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.3                           | 10.3 | 10.4 | 10.4 | 10.4  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                  | -772                           | -772 | -771 | -770 | -770  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 49.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.3                           | 10.4 | 10.4 | 10.4 | 10.4  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                  | -773                           | -772 | -771 | -770 | -770  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 24.5 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.3                           | 10.3 | 10.3 | 10.3 | 10.3  |
| 25                             | ①        | 指示値 (mV)                  | -771                           | -770 | -770 | -770 | -769  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 24.9                           | 25.0 | 25.0 | 25.1 | 25.2  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                  | -771                           | -771 | -770 | -770 | -769  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 75.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.1                           | 24.9 | 25.0 | 25.2 | 25.1  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                  | -772                           | -771 | -770 | -770 | -770  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.0                           | 25.0 | 25.0 | 25.1 | 25.1  |
| 35                             | ①        | 指示値 (mV)                  | -774                           | -774 | -773 | -773 | -772  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 35.3                           | 35.3 | 35.3 | 35.3 | 35.3  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                  | -774                           | -773 | -772 | -772 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.5 | 50.0 | 75.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 35.0                           | 35.1 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                  | -773                           | -772 | -771 | -771 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 35.0                           | 34.9 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
| 50                             | ①        | 指示値 (mV)                  | -774                           | -773 | -772 | -772 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 26.0 | 50.5 | 75.0 | 99.5  |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.0                           | 50.2 | 50.3 | 50.4 | 50.5  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                  | -773                           | -773 | -772 | -772 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.3                           | 50.4 | 50.4 | 50.4 | 50.4  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                  | -773                           | -772 | -772 | -772 | -771  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 75.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.3                           | 50.3 | 50.3 | 50.4 | 50.3  |
| 70                             | ①        | 指示値 (mV)                  | -778                           | -775 | -774 | -773 | -773  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 70.0                           | 70.1 | 70.3 | 70.4 | 70.4  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                  | -774                           | -777 | -773 | -777 | -772  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 70.1                           | 70.2 | 70.2 | 70.3 | 70.3  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                  | -774                           | -773 | -773 | -772 | -772  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 70.0                           | 69.9 | 69.9 | 70.0 | 70.0  |

表 4-12  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l Na}_2\text{S}$  標準液の p S 試験結果

| 設定温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 測定<br>回数 | 項 目                        | 設 定 圧 力 ( $\text{kg f/cm}^2$ ) |      |      |      |       |
|--------------------------------|----------|----------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|
|                                |          |                            | 大気圧                            | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0                            | ①        | 指示値 (mV)                   | -715                           | -716 | -716 | -715 | -714  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 9.8                            | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.1  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                   | -715                           | -714 | -713 | -713 | -712  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.0                           | 10.0 | 10.1 | 10.1 | 10.1  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                   | -713                           | -712 | -712 | -712 | -711  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 10.1                           | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.2  |
| 2 5                            | ①        | 指示値 (mV)                   | -712                           | -713 | -712 | -711 | -711  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.1                           | 25.1 | 25.1 | 25.2 | 25.2  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                   | -712                           | -712 | -712 | -711 | -710  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 75.5 | 99.5  |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.0                           | 25.1 | 25.0 | 25.1 | 25.2  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                   | -712                           | -712 | -711 | -711 | -710  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 25.0                           | 25.0 | 25.1 | 25.1 | 25.1  |
| 3 5                            | ①        | 指示値 (mV)                   | -715                           | -711 | -710 | -709 | -709  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 35.1                           | 34.9 | 35.1 | 35.1 | 35.1  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                   | -712                           | -708 | -707 | -706 | -706  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 34.9                           | 35.0 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                   | -708                           | -706 | -704 | -703 | -702  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 34.9                           | 35.0 | 35.1 | 35.1 | 35.2  |
| 5 0                            | ①        | 指示値 (mV)                   | -721                           | -716 | -715 | -714 | -712  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.0                           | 50.0 | 50.1 | 50.2 | 50.3  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                   | -713                           | -713 | -713 | -713 | -710  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.0 | 75.5 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.1                           | 50.1 | 50.1 | 50.3 | 50.3  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                   | -712                           | -712 | -712 | -711 | -710  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 50.0                           | 50.1 | 50.1 | 50.1 | 50.3  |
| 7 0                            | ①        | 指示値 (mV)                   | -722                           | -722 | -720 | -719 | -719  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 69.8                           | 69.7 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |
|                                | ②        | 指示値 (mV)                   | -721                           | -722 | -724 | -723 | -723  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 69.7                           | 69.8 | 69.9 | 69.9 | 70.1  |
|                                | ③        | 指示値 (mV)                   | -725                           | -725 | -724 | -725 | -724  |
|                                |          | 圧力 ( $\text{kg f/cm}^2$ )  | 1.0                            | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|                                |          | 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 69.8                           | 69.7 | 69.8 | 70.0 | 70.0  |

表 4-13 0.002mol/l KCl 標準液の EC (交流 2 電極式) 試験結果

| 設定温度<br>(°C) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|--------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|              |          |                           | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 10           | ①        | 指示値(μS/cm)                | 210                             | 213  | 214  | 215  | 215   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 10.1                            | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.1  |
|              | ②        | 指示値(μS/cm)                | 212                             | 213  | 214  | 214  | 215   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 99.5  |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 10.0                            | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
|              | ③        | 指示値(μS/cm)                | 212                             | 213  | 213  | 214  | 215   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 10.0                            | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
| 25           | ①        | 指示値(μS/cm)                | 278                             | 294  | 295  | 295  | 296   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 25.0                            | 25.1 | 25.0 | 25.1 | 25.1  |
|              | ②        | 指示値(μS/cm)                | 291                             | 294  | 294  | 295  | 296   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 25.0                            | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0  |
|              | ③        | 指示値(μS/cm)                | 291                             | 293  | 294  | 295  | 296   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 24.9                            | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0  |
| 35           | ①        | 指示値(μS/cm)                | 335                             | 346  | 347  | 348  | 349   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 99.5  |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 34.9                            | 35.0 | 35.1 | 35.2 | 35.2  |
|              | ②        | 指示値(μS/cm)                | 345                             | 346  | 347  | 348  | 349   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 35.1                            | 35.1 | 35.2 | 35.2 | 35.3  |
|              | ③        | 指示値(μS/cm)                | 345                             | 346  | 347  | 347  | 348   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 35.1                            | 35.1 | 35.1 | 35.1 | 35.2  |
| 50           | ①        | 指示値(μS/cm)                | 406                             | 435  | 435  | 435  | 436   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 50.3                            | 50.3 | 50.2 | 50.2 | 50.2  |
|              | ②        | 指示値(μS/cm)                | 431                             | 433  | 435  | 436  | 437   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 50.0                            | 50.0 | 50.2 | 50.1 | 50.3  |
|              | ③        | 指示値(μS/cm)                | 431                             | 435  | 435  | 436  | 437   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 50.2                            | 50.2 | 50.3 | 50.2 | 50.3  |
| 70           | ①        | 指示値(μS/cm)                | 533                             | 556  | 557  | 558  | 559   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 69.9                            | 70.0 | 70.1 | 70.1 | 70.2  |
|              | ②        | 指示値(μS/cm)                | 536                             | 556  | 557  | 558  | 559   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 45.0 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 70.0                            | 70.1 | 70.1 | 70.2 | 70.3  |
|              | ③        | 指示値(μS/cm)                | 534                             | 555  | 557  | 558  | 558   |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|              |          | 温 度 (°C)                  | 70.0                            | 70.1 | 70.1 | 70.2 | 70.2  |

表 4 - 1 4 0.005mol/l KCl 標準液の EC (交流 2 電極式) 試験結果

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |       |
|-------------|----------|---------------------------|---------------------------------|------|------|------|-------|
|             |          |                           | 大気圧                             | 25   | 50   | 75   | 100   |
| 1 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 514                             | 518  | 518  | 522  | 522   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 9.9                             | 9.9  | 10.0 | 10.0 | 10.0  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 514                             | 514  | 518  | 518  | 522   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.5 | 75.0 | 95.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 9.9                             | 9.9  | 9.9  | 10.0 | 9.9   |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 514                             | 514  | 518  | 518  | 518   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 9.9                             | 9.9  | 9.9  | 9.9  | 10.0  |
| 2 5         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 722                             | 725  | 729  | 729  | 729   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 24.9                            | 24.9 | 24.9 | 25.0 | 24.9  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 718                             | 722  | 725  | 725  | 729   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 24.8                            | 24.8 | 24.8 | 24.9 | 25.0  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 718                             | 722  | 725  | 725  | 729   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 24.8                            | 24.9 | 24.9 | 25.0 | 25.0  |
| 3 5         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 844                             | 848  | 851  | 851  | 855   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 35.0 | 35.0 | 35.1 | 35.1  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 844                             | 844  | 848  | 848  | 848   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 34.9                            | 34.9 | 34.9 | 34.9 | 35.0  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 840                             | 844  | 848  | 848  | 848   |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 35.1 | 35.2 | 35.2 | 35.3  |
| 5 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 970                             | 1060 | 1060 | 1060 | 1060  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.8                            | 49.9 | 49.9 | 50.0 | 50.1  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 1040                            | 1050 | 1050 | 1050 | 1060  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.8                            | 49.8 | 49.9 | 50.0 | 50.1  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 1040                            | 1050 | 1050 | 1050 | 1050  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 49.9                            | 50.0 | 50.0 | 50.1 | 50.1  |
| 7 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 1210                            | 1300 | 1310 | 1310 | 1310  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.0                            | 70.2 | 70.3 | 70.3 | 70.4  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 1190                            | 1280 | 1280 | 1280 | 1280  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.0                            | 69.8 | 69.9 | 69.9 | 69.9  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 1250                            | 1310 | 1270 | 1270 | 1270  |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0 | 50.5 | 74.5 | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 769.6                           | 69.8 | 69.8 | 69.9 | 70.0  |

表 4-15 0.5mol/l KCl 標準液の EC (電磁誘導式) 試験結果

| 設定温度<br>(°C) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |
|--------------|----------|---------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|              |          |                           | 大気圧                             | 25    | 50    | 75    | 100   |
| 10           | ①        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 43200                           | 43400 | 43500 | 43600 | 43700 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 24.5  | 49.5  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 10.2                            | 10.2  | 10.2  | 10.1  | 10.1  |
|              | ②        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 43100                           | 43300 | 43400 | 43600 | 43800 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 10.0                            | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.1  |
|              | ③        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 43200                           | 43300 | 43500 | 43600 | 43800 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 49.5  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 10.0                            | 10.0  | 10.1  | 10.0  | 10.1  |
| 25           | ①        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 57900                           | 58600 | 58700 | 58800 | 59000 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.5  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 25.0                            | 25.1  | 25.0  | 25.0  | 25.0  |
|              | ②        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 58500                           | 58700 | 58900 | 59000 | 59100 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 25.0                            | 25.1  | 25.1  | 25.1  | 25.2  |
|              | ③        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 58500                           | 58600 | 58800 | 59000 | 59100 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 25.0                            | 25.1  | 25.1  | 25.1  | 25.2  |
| 35           | ①        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 69100                           | 69500 | 69600 | 69700 | 69800 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 49.5  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 35.1                            | 35.0  | 35.0  | 34.9  | 35.0  |
|              | ②        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 69200                           | 69500 | 69700 | 69900 | 70000 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 34.8                            | 34.9  | 35.0  | 35.0  | 35.1  |
|              | ③        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 69400                           | 69600 | 69800 | 69900 | 70100 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 35.0                            | 35.0  | 35.0  | 35.1  | 35.1  |
| 50           | ①        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 85500                           | 85800 | 86000 | 86200 | 86300 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 49.8                            | 49.8  | 49.9  | 50.1  | 50.2  |
|              | ②        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 85800                           | 86100 | 86300 | 86400 | 86500 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 50.0                            | 50.1  | 50.2  | 50.2  | 50.4  |
|              | ③        | 指示値( $\mu$ S/cm)          | 86000                           | 86200 | 86300 | 86500 | 86500 |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|              |          | 温度(°C)                    | 50.2                            | 50.2  | 50.3  | 50.3  | 50.4  |
| 70           | ①        | 指示値( $\mu$ S/cm)          |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 温度(°C)                    |                                 |       |       |       |       |
|              | ②        | 指示値( $\mu$ S/cm)          |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 温度(°C)                    |                                 |       |       |       |       |
|              | ③        | 指示値( $\mu$ S/cm)          |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) |                                 |       |       |       |       |
|              |          | 温度(°C)                    |                                 |       |       |       |       |

表 4 - 1 6

0.25mol/l KCℓ 標準液の E C (電磁誘導式) 試験結果

| 設定温度<br>(℃) | 測定<br>回数 | 項 目                       | 設 定 圧 力 (kg f/cm <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |
|-------------|----------|---------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|             |          |                           | 大気圧                             | 25    | 50    | 75    | 100   |
| 1 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 22400                           | 22500 | 22600 | 22600 | 22700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.2                            | 10.2  | 10.2  | 10.2  | 10.2  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 22400                           | 22400 | 22500 | 22600 | 22700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.0                            | 9.9   | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 22400                           | 22400 | 22500 | 22600 | 22700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 10.0                            | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
| 2 5         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 30500                           | 30600 | 30700 | 30800 | 30900 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 49.5  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.0                            | 25.0  | 25.0  | 25.1  | 25.1  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 30600                           | 30600 | 30700 | 30700 | 30800 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.0                            | 25.1  | 25.1  | 25.0  | 25.1  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 30500                           | 30600 | 30600 | 30700 | 30800 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 49.5  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 25.0                            | 24.9  | 24.9  | 25.0  | 24.9  |
| 3 5         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 36400                           | 36400 | 36300 | 36600 | 36700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 34.9  | 34.9  | 35.0  | 35.0  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 36300                           | 36400 | 36500 | 36600 | 36700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 35.0  | 35.0  | 35.0  | 35.1  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 36300                           | 36400 | 36500 | 36600 | 36700 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 74.5  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 35.0                            | 34.9  | 35.0  | 35.0  | 35.1  |
| 5 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 45200                           | 45300 | 45300 | 45400 | 45400 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.2                            | 50.1  | 50.1  | 50.2  | 50.2  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 45100                           | 45200 | 45300 | 45400 | 45400 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 75.0  | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.0                            | 50.0  | 50.0  | 50.1  | 50.1  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 45200                           | 45300 | 45400 | 45500 | 45500 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 50.0                            | 50.1  | 50.2  | 50.2  | 50.3  |
| 7 0         | ①        | 指示値(μ S/cm)               | 57000                           | 57100 | 57100 | 57100 | 57000 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.5  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 69.9                            | 70.0  | 70.1  | 70.2  | 70.2  |
|             | ②        | 指示値(μ S/cm)               | 56900                           | 57100 | 57100 | 57100 | 57000 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.5  | 50.0  | 74.5  | 99.5  |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 69.9                            | 70.0  | 70.1  | 70.2  | 70.2  |
|             | ③        | 指示値(μ S/cm)               | 57000                           | 57100 | 57200 | 57200 | 57000 |
|             |          | 圧力(kg f/cm <sup>2</sup> ) | 1.0                             | 25.0  | 50.0  | 75.0  | 100.0 |
|             |          | 温 度 (℃)                   | 70.1                            | 70.0  | 70.2  | 70.2  | 70.3  |

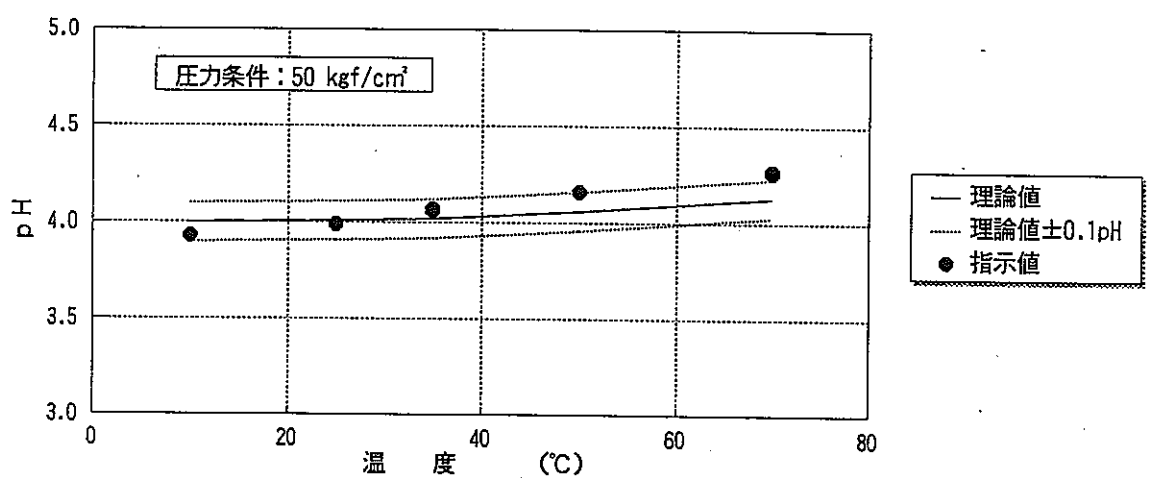
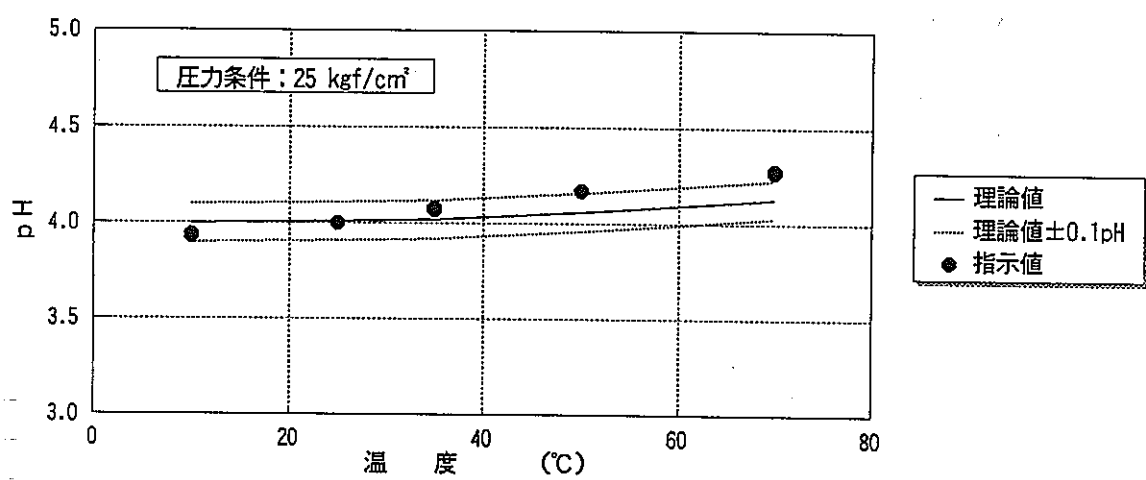
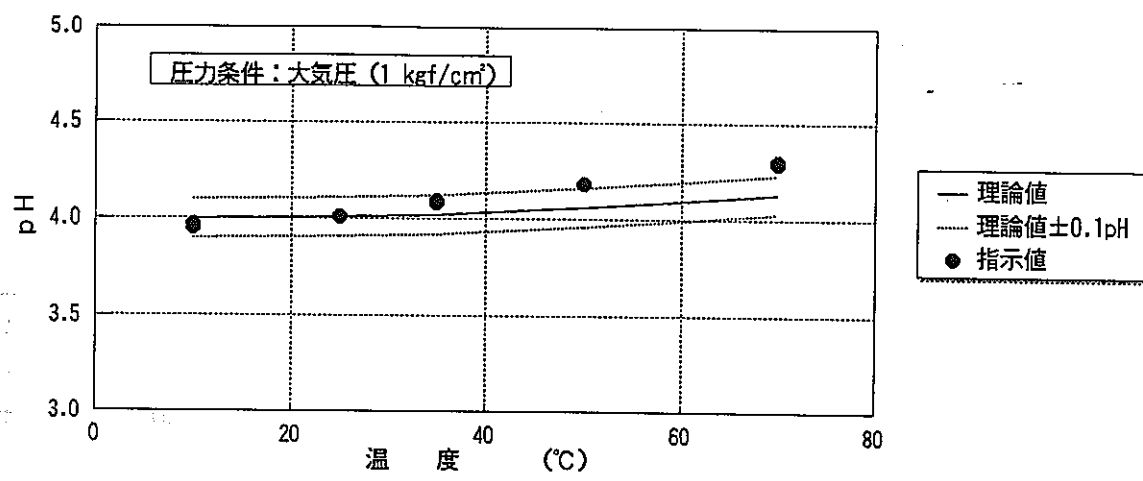


図4-2 pH4 標準液の試験結果

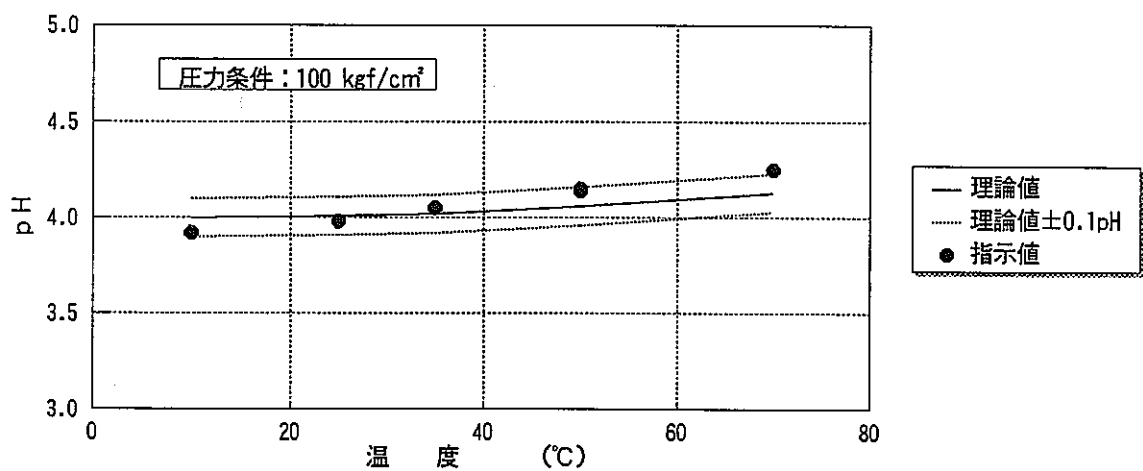
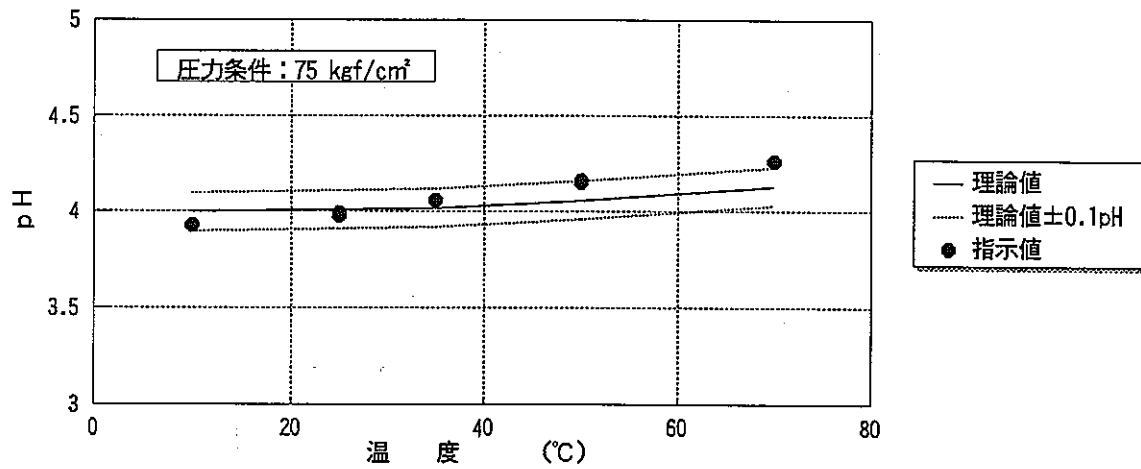


図4-2 pH4 標準液の試験結果(つづき)



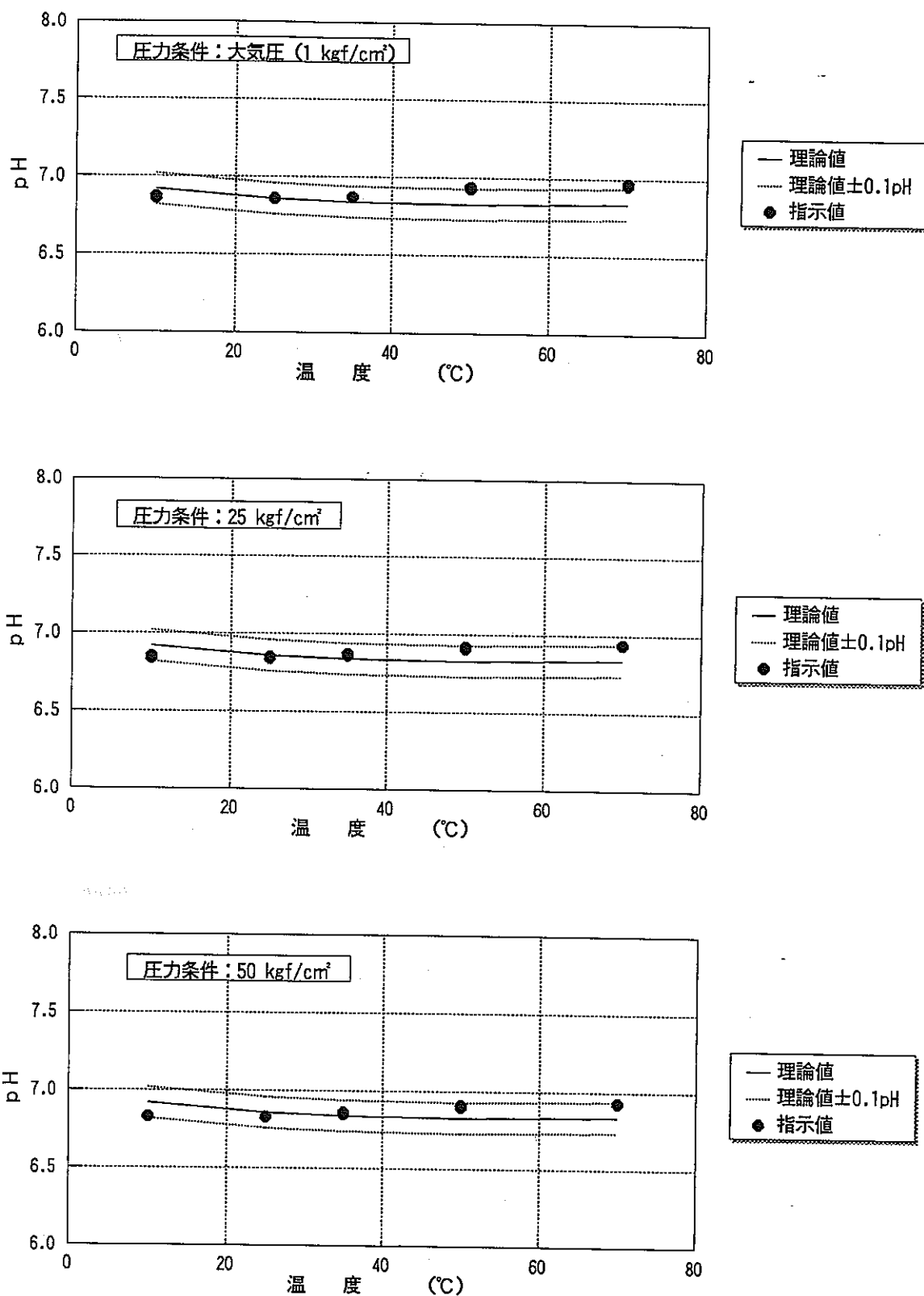


図4-3 pH7 標準液の試験結果

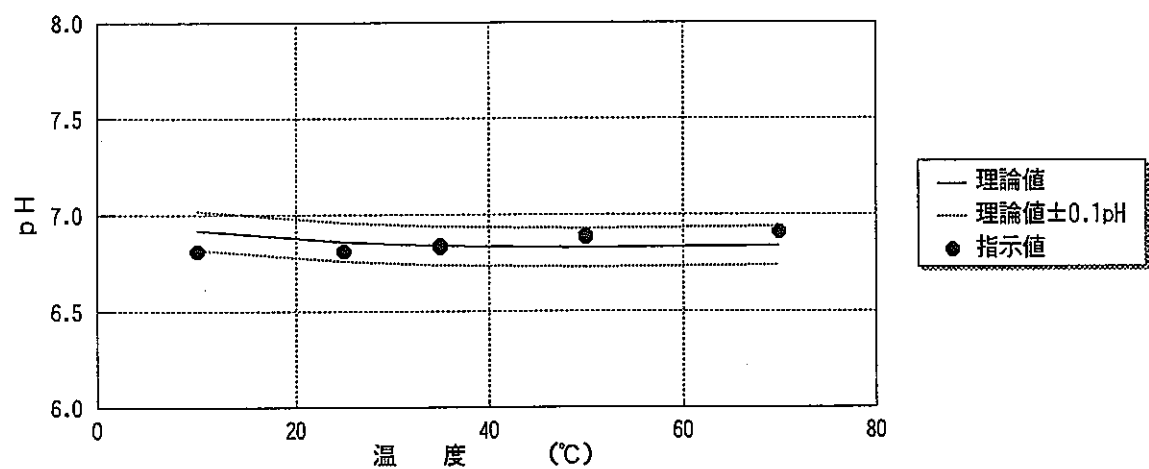
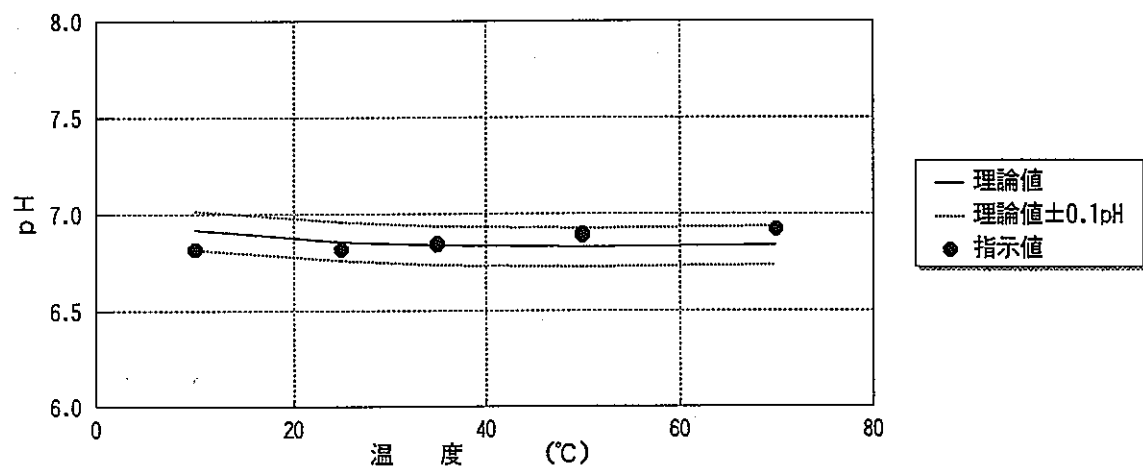


図4-3 pH7 標準液の試験結果(つづき)

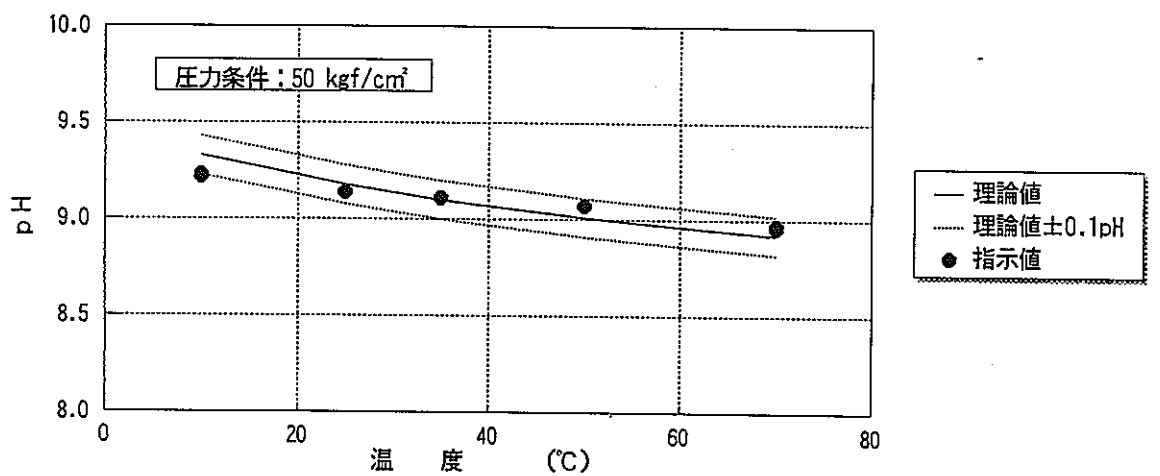
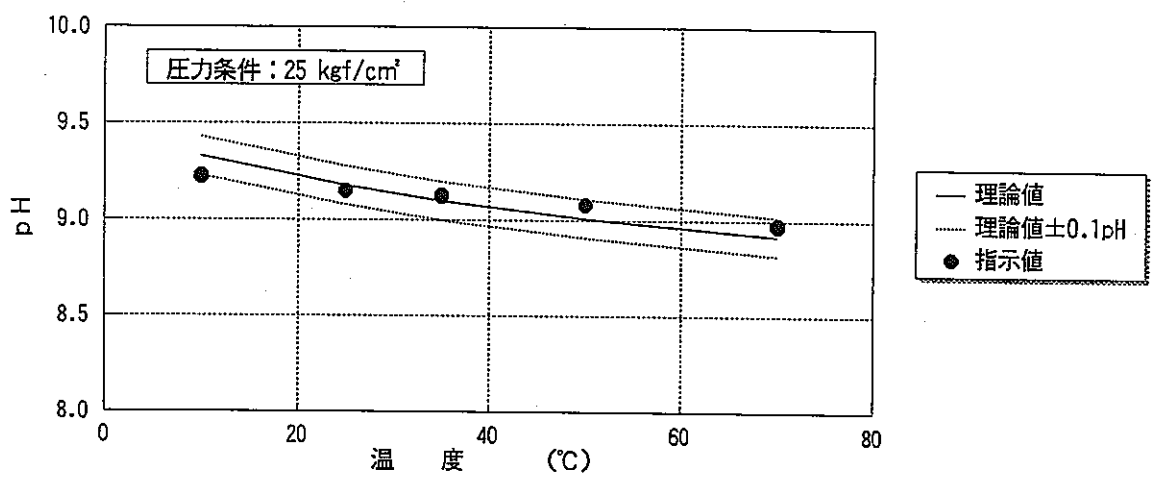
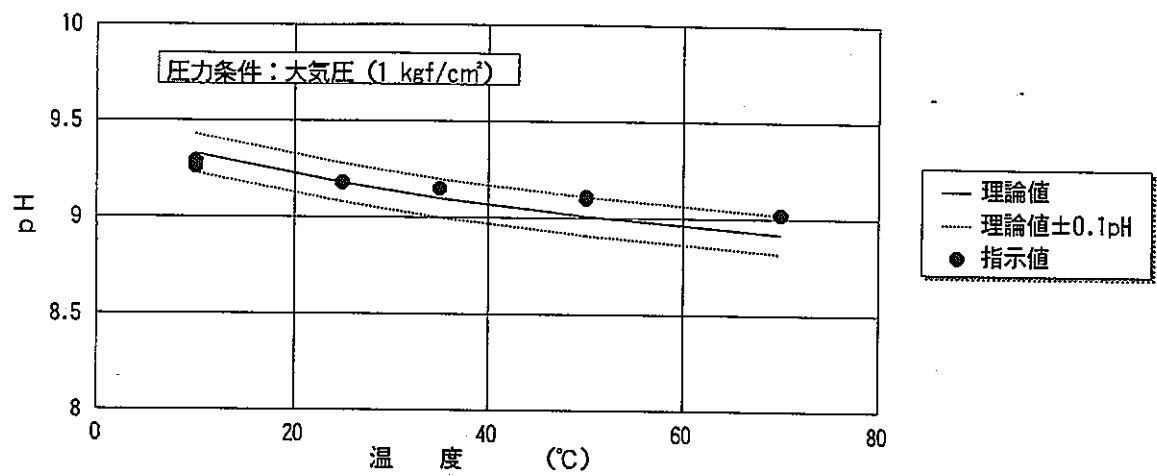


図4-4 pH9 標準液の試験結果

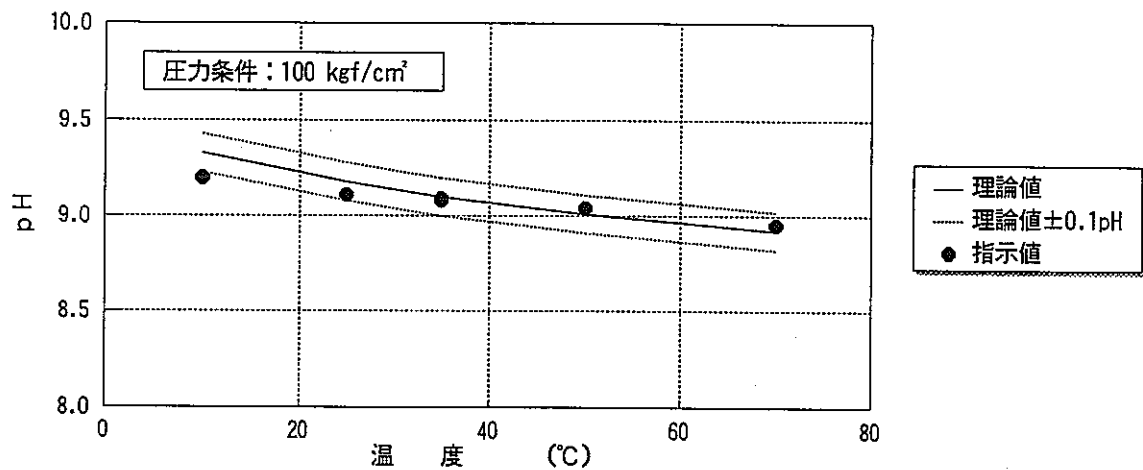
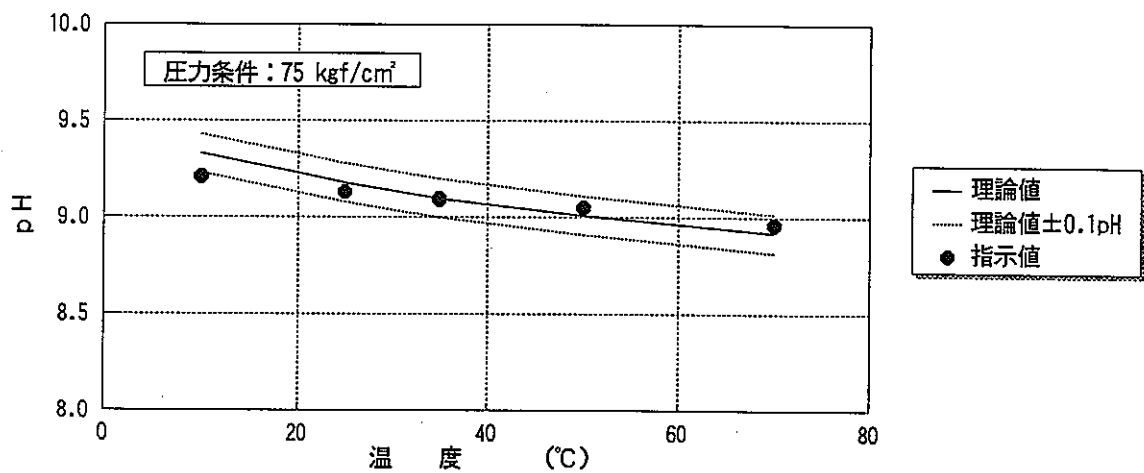


図4-4 pH9 標準液の試験結果 (つづき)

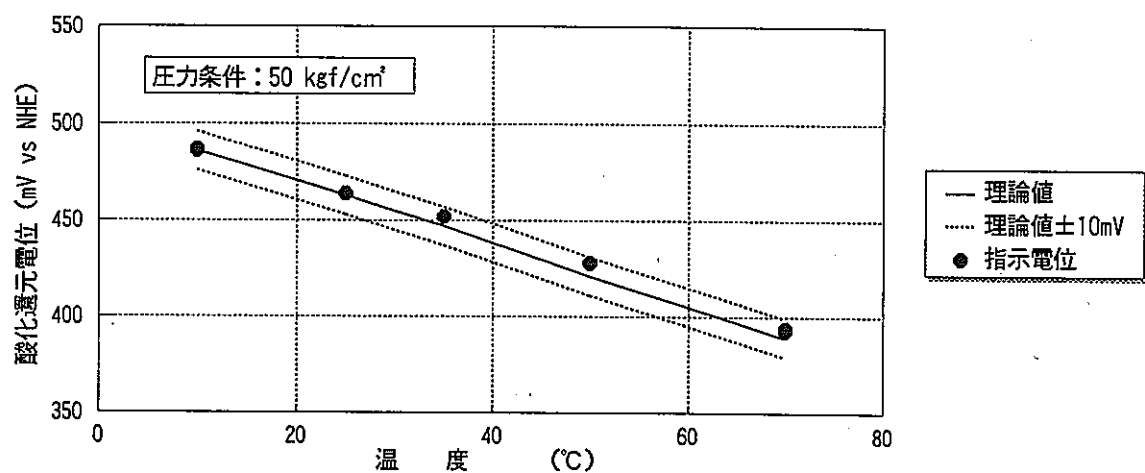
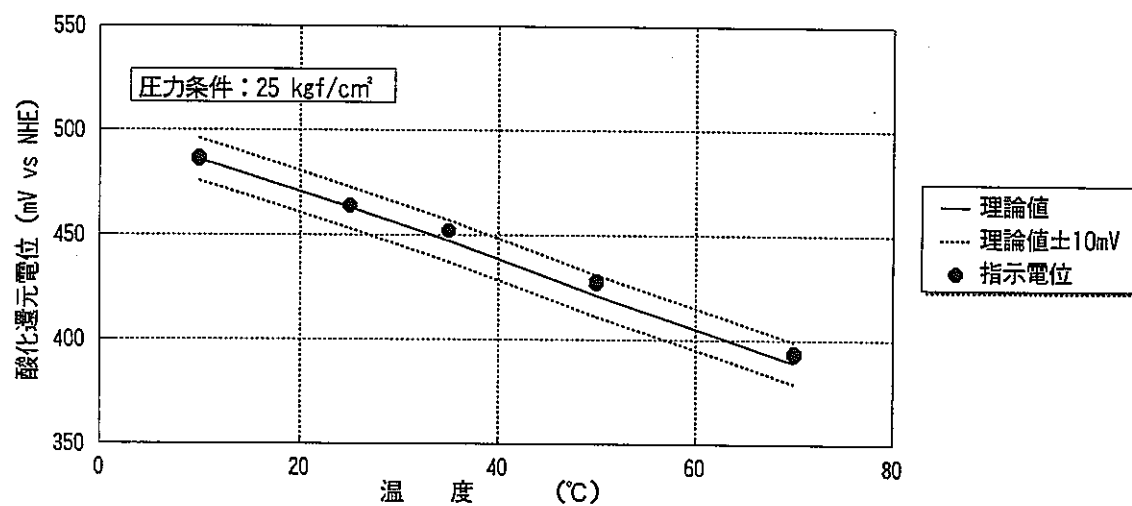
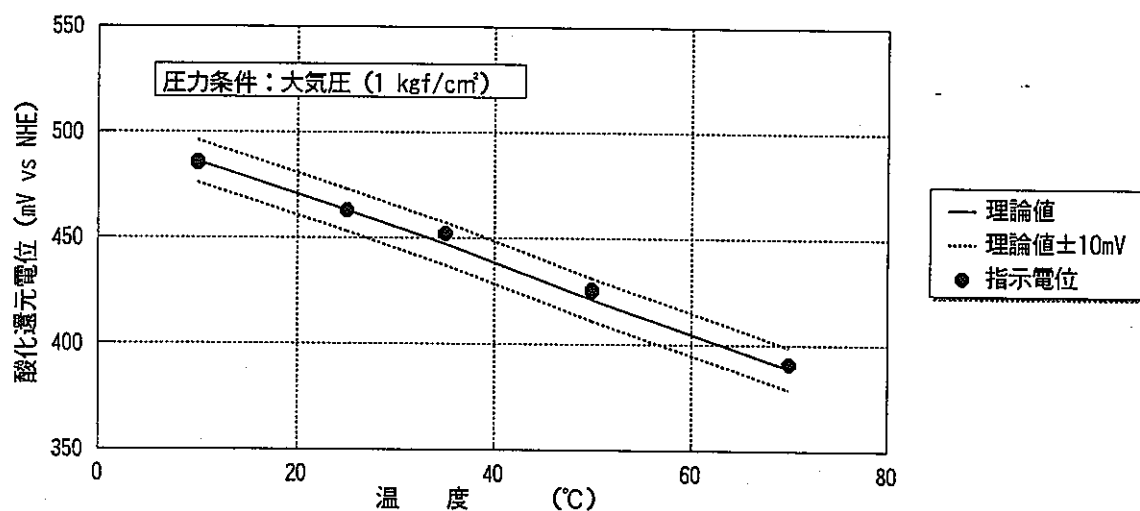


図4-5 ORP (Pt電極) キンヒドロン標準液の結果

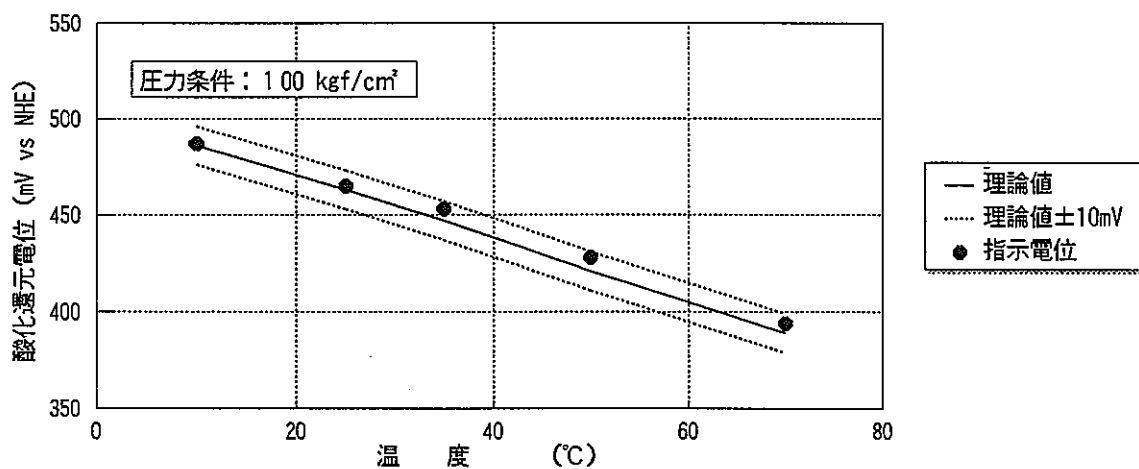
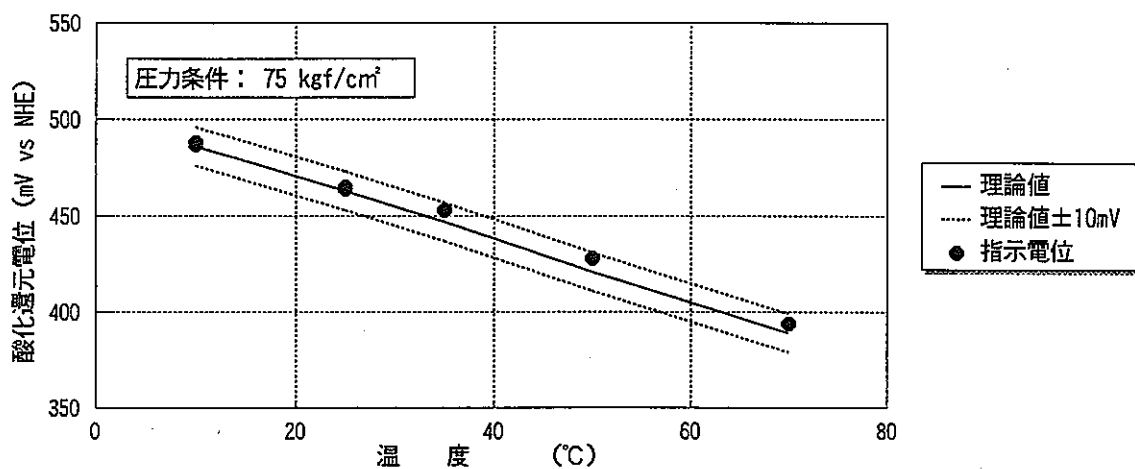


図4-5 ORP (Pt電極) キンヒドロ標準液の結果 (つづき)

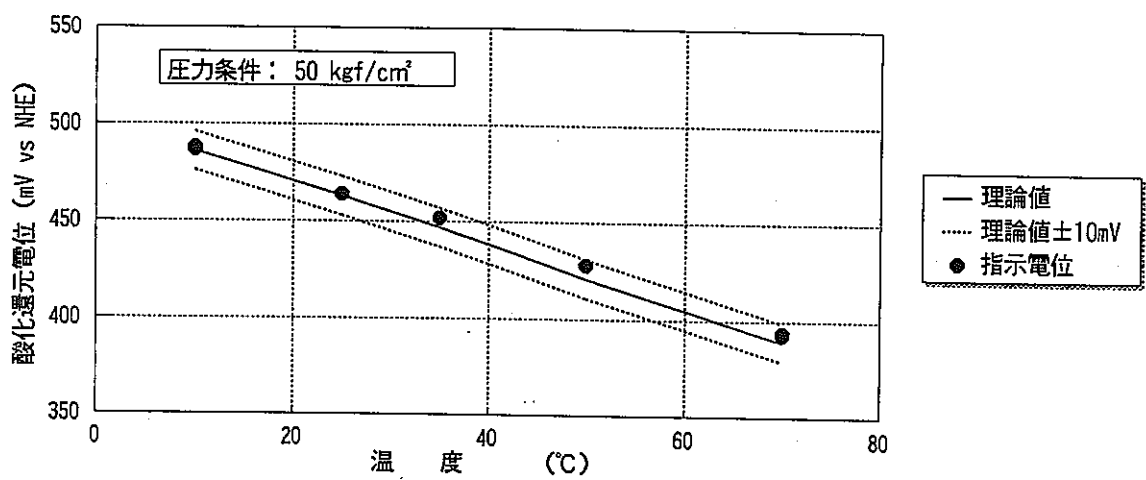
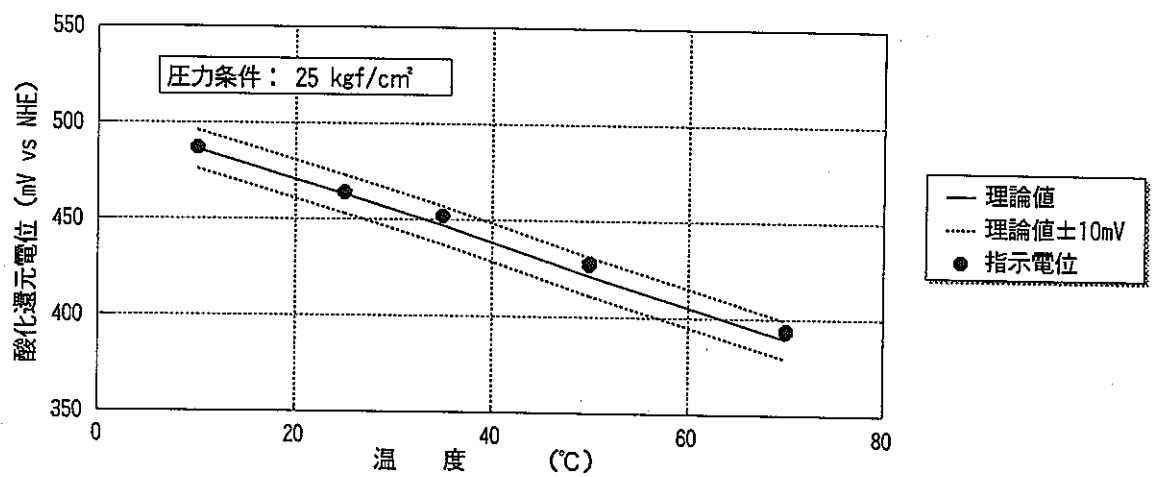
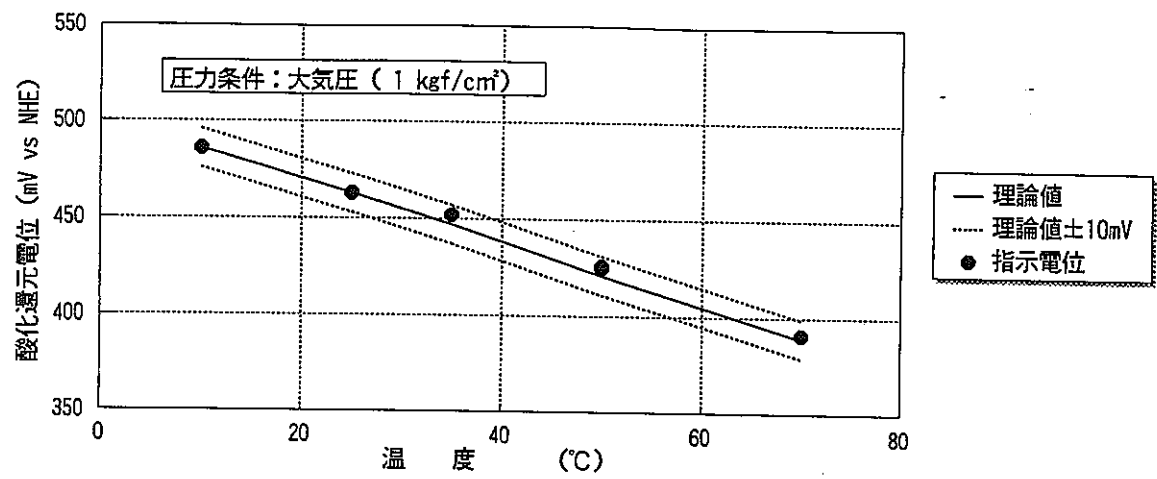


図4-6 ORP (Au電極) キンヒドロン標準液の結果

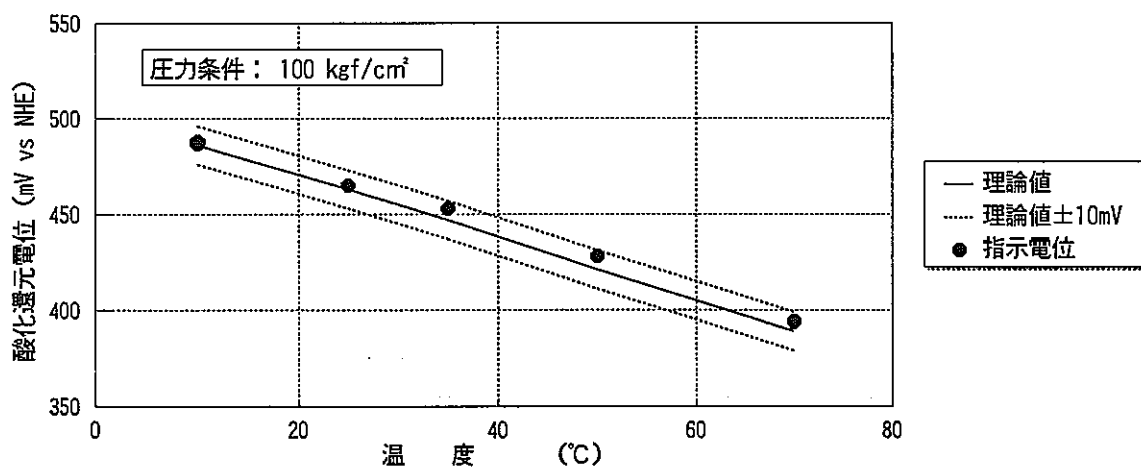
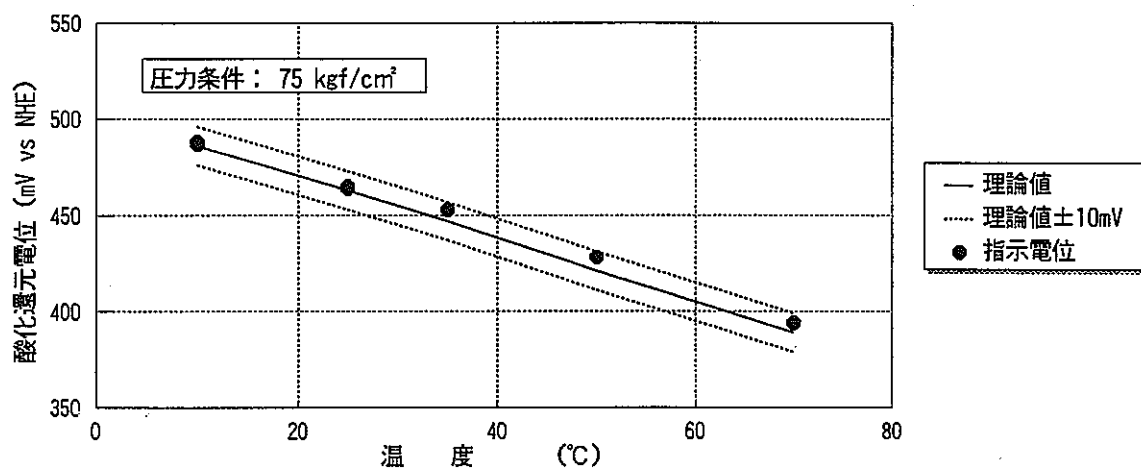


図 4-6 ORP (Au電極) キンヒドロン標準液の結果 (つづき)



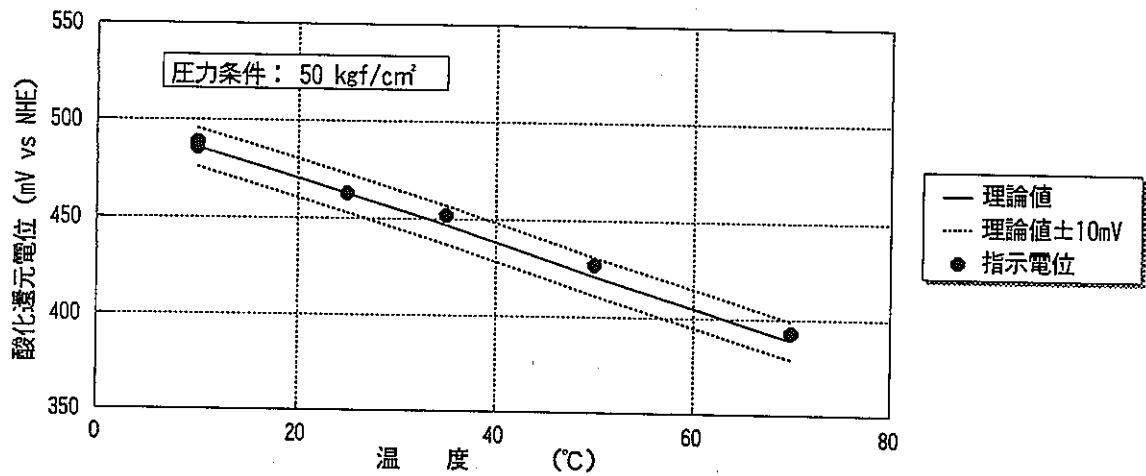
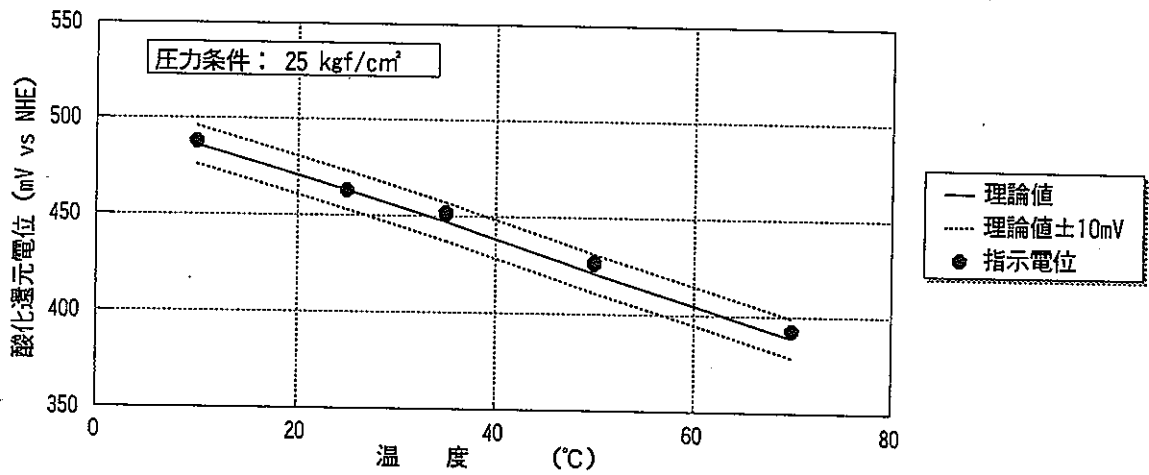
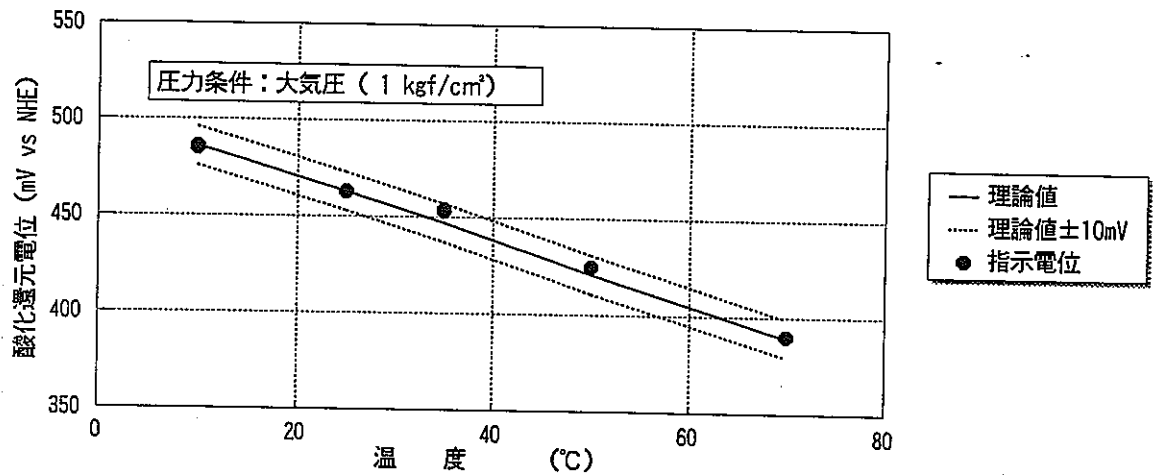


図4-7 ORP (GC電極) キンヒドロ標準液の結果

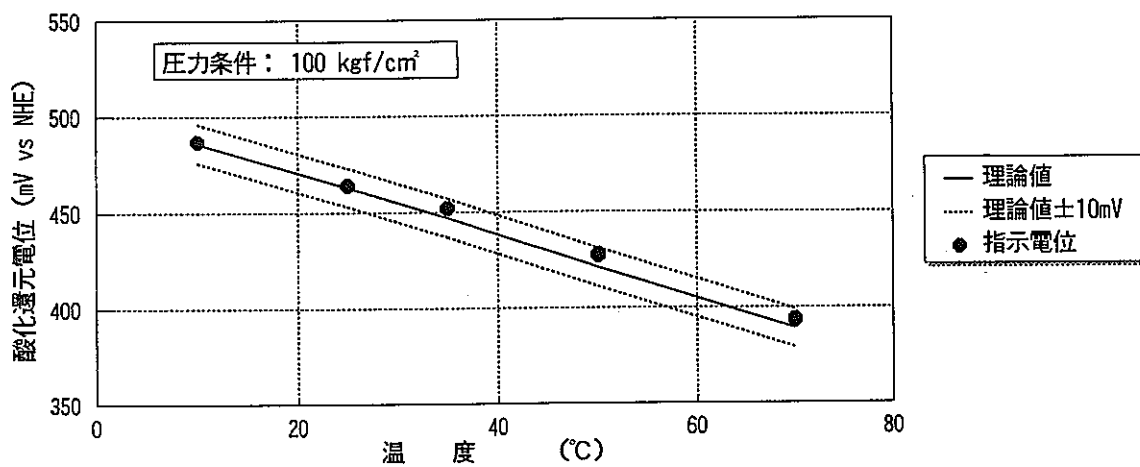
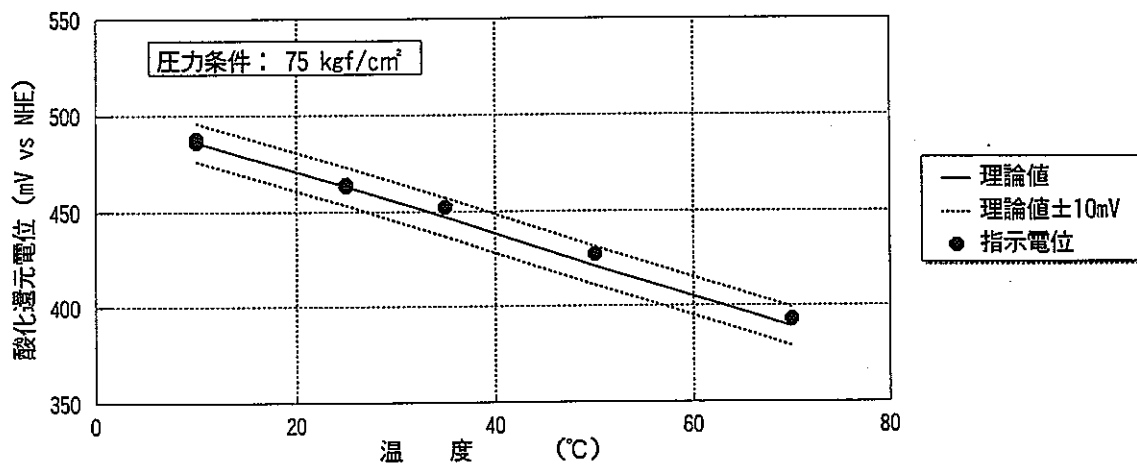


図4-7 ORP (GC電極) キンヒドロン標準液の結果 (つづき)

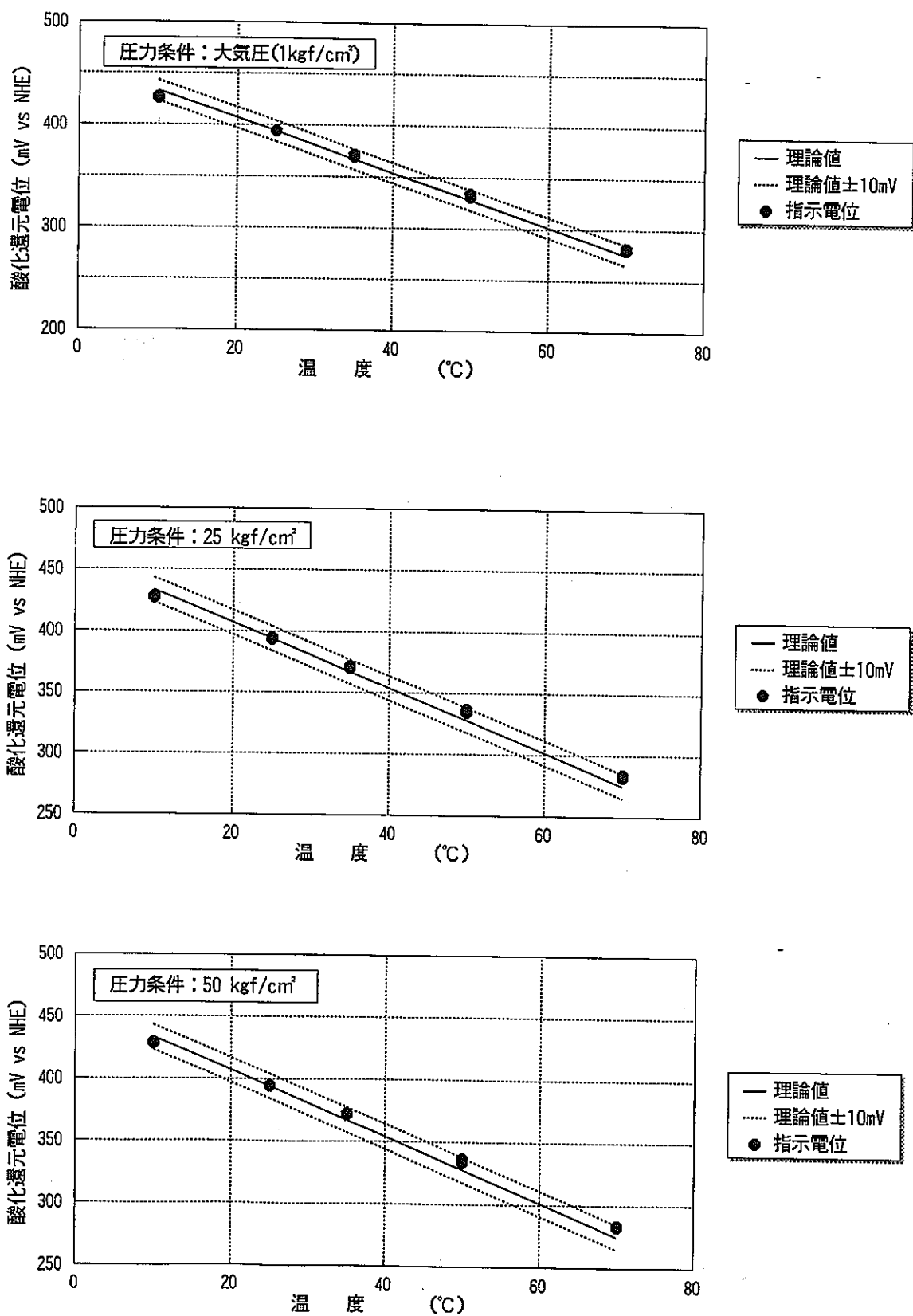


図4-8 ORP (Pt)  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  緩衝液の試験結果

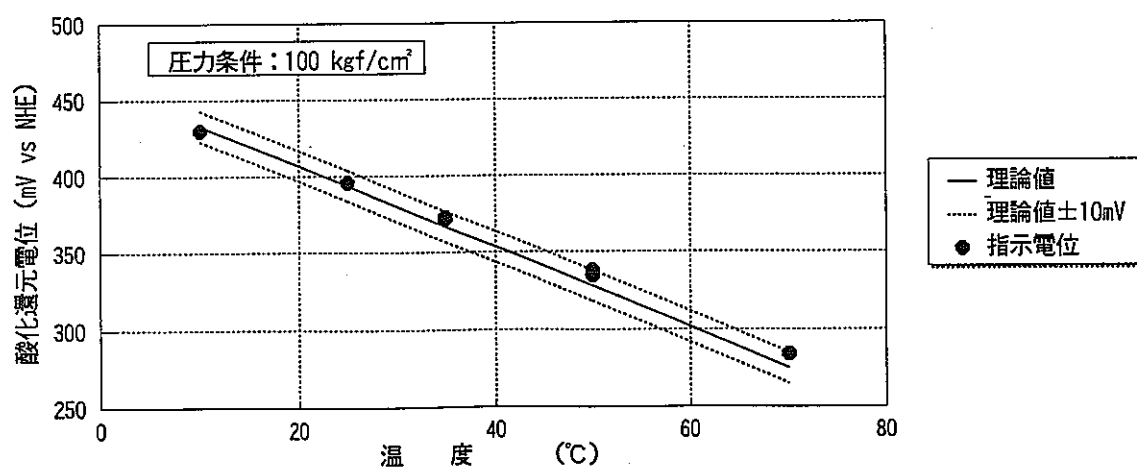
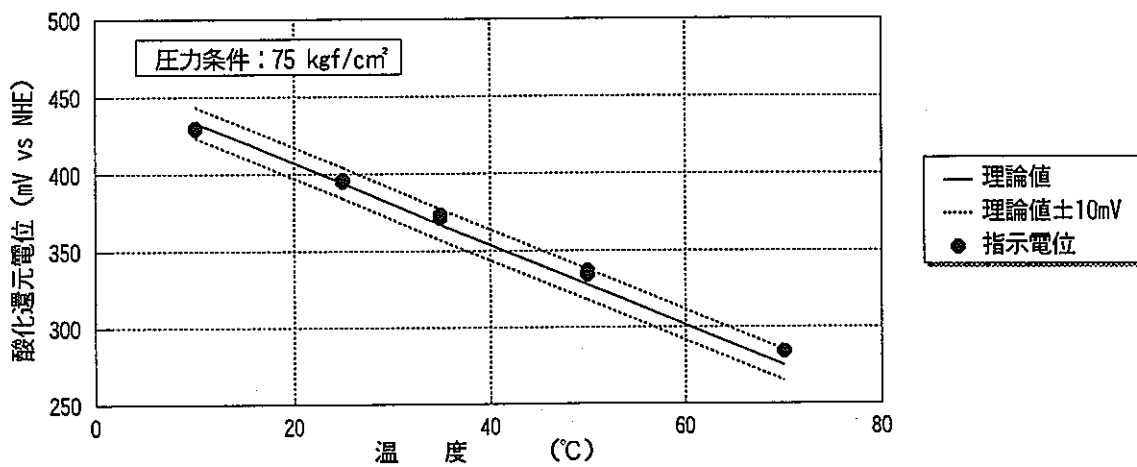


図4-8 O R P (Pt)  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  緩衝液の試験結果  
 (つづき)

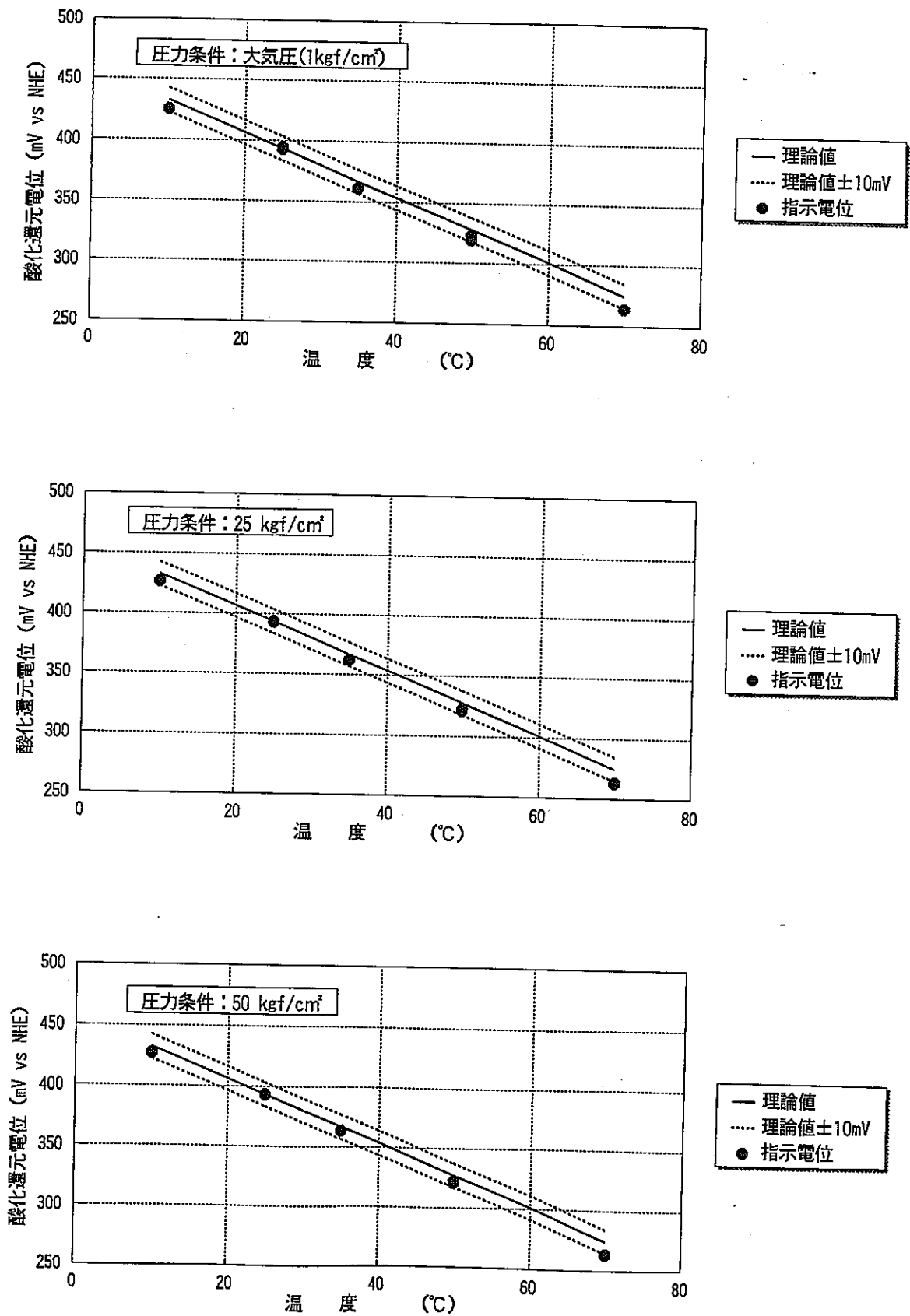


図4-9 ORP(Au) $10^{-3} \text{ mol/l}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 緩衝液の試験結果

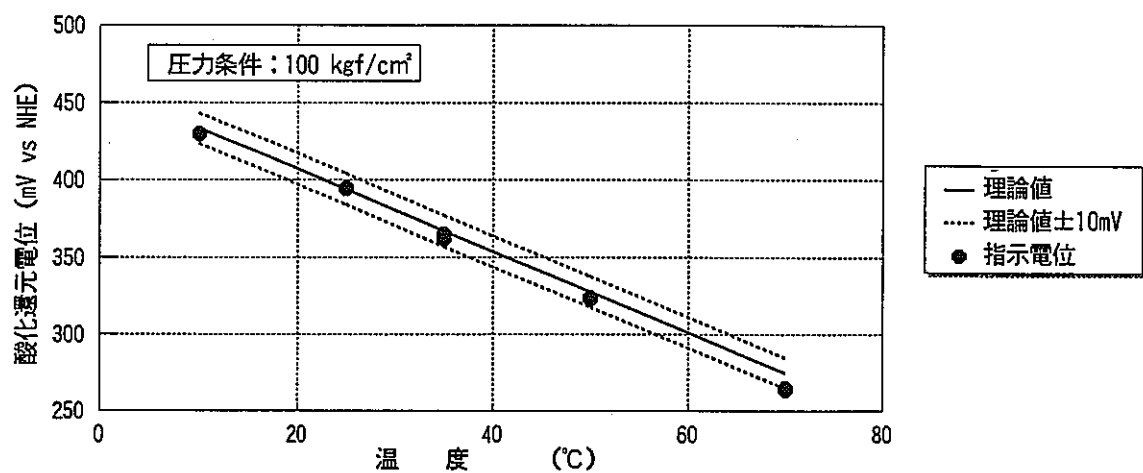
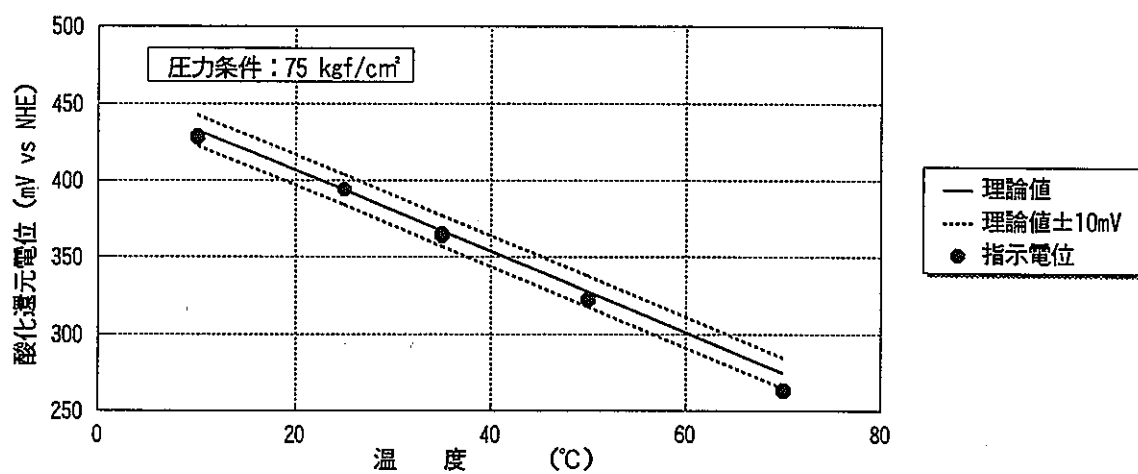


図4-9 O R P (Au)  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  緩衝液の試験結果  
 (つづき)

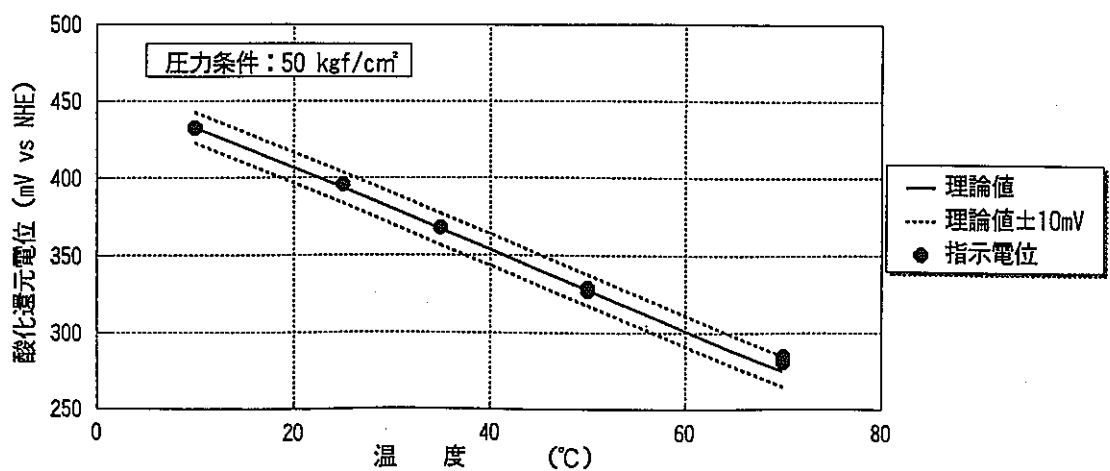
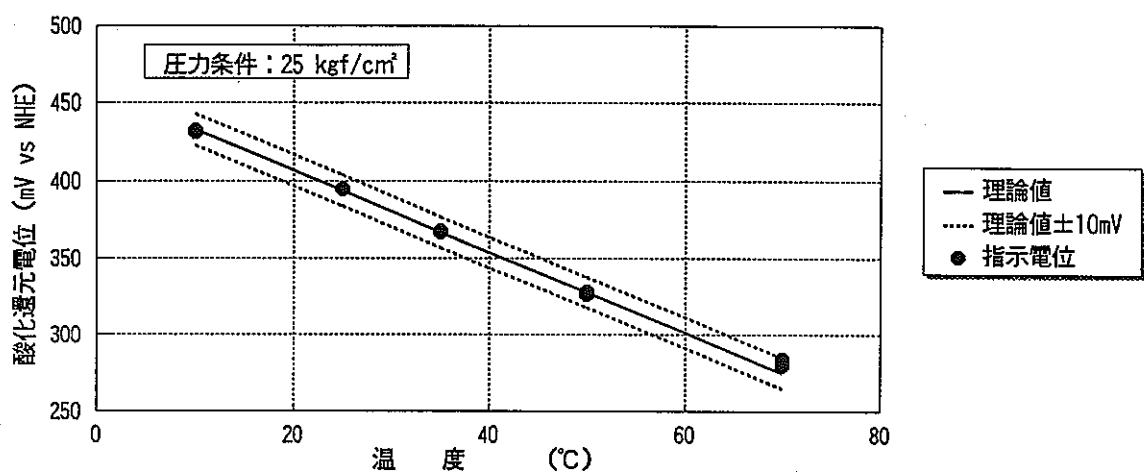
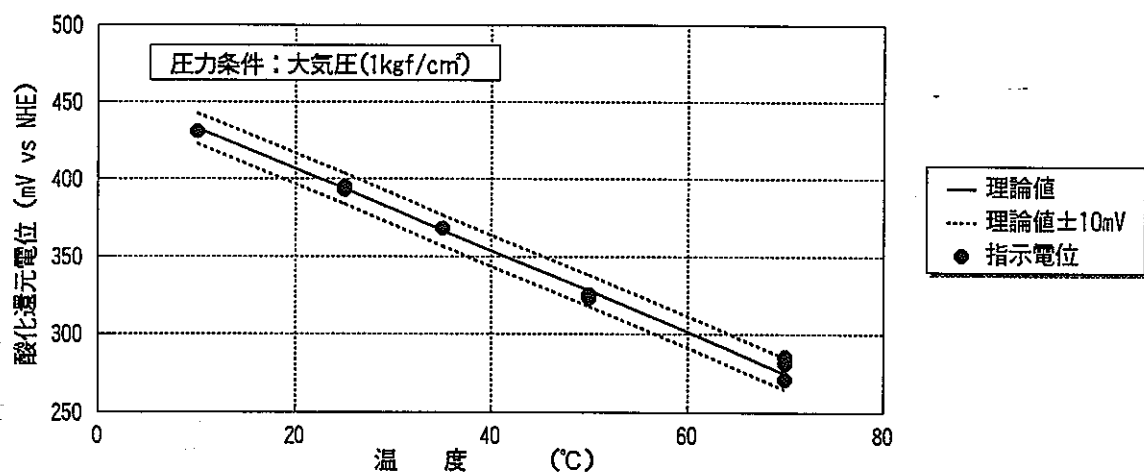


図4-1 O O R P (GC)  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  緩衝液の試験結果

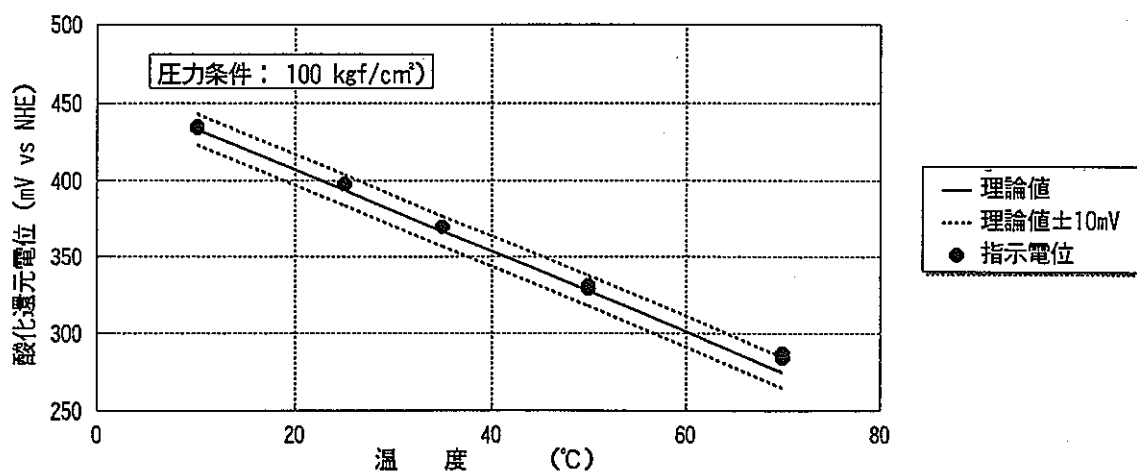
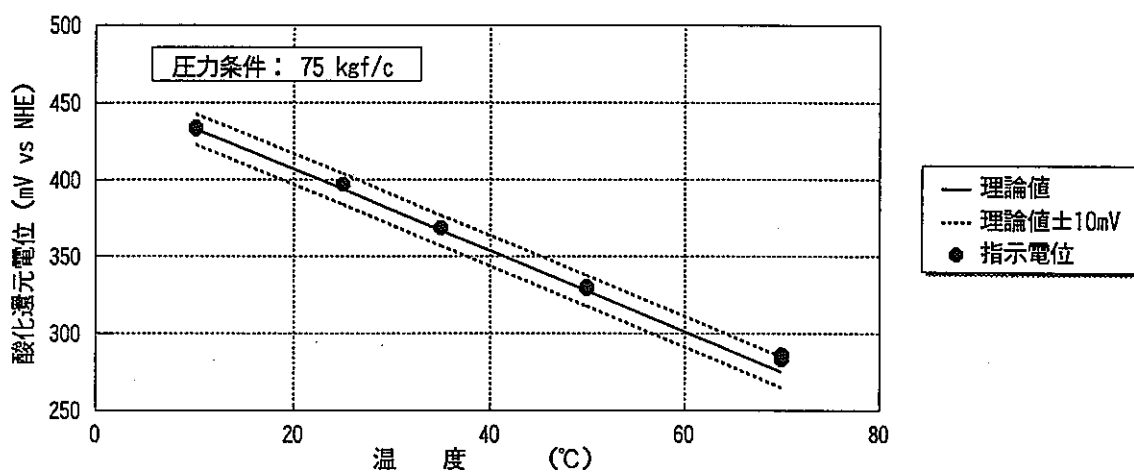


図4-1 O O R P (GC)  $10^{-3}$  mol/l  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  緩衝液の試験結果  
 (つづき)



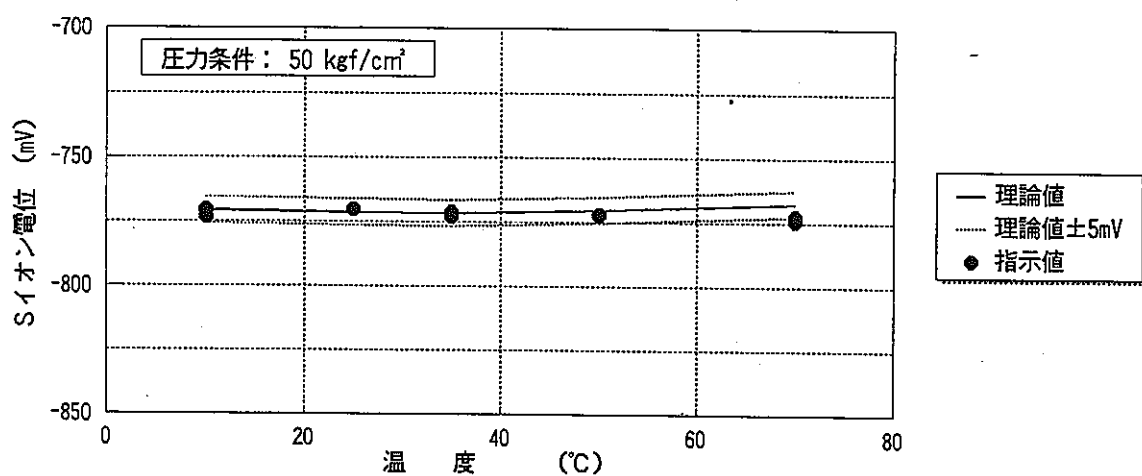
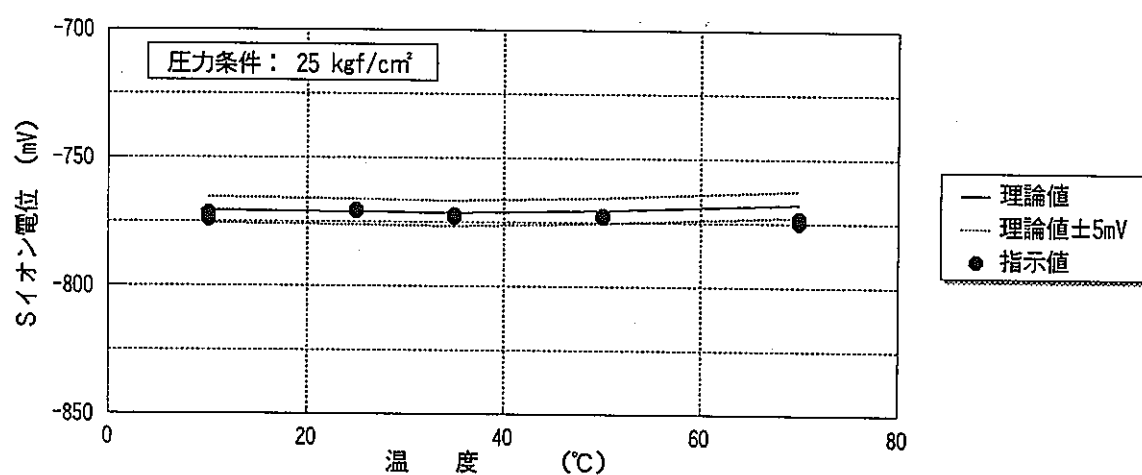
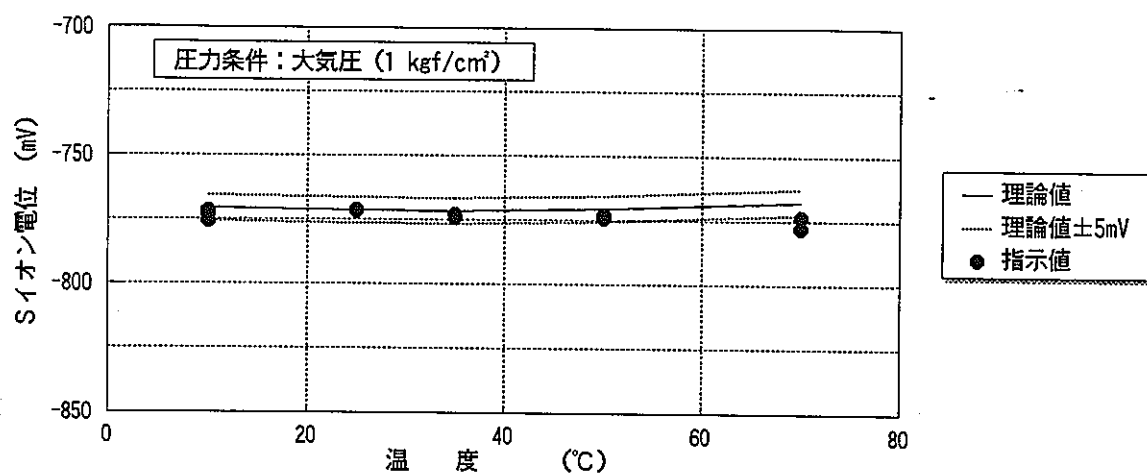


図 4-1-1 p S  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  Na<sub>2</sub>S標準液の試験結果

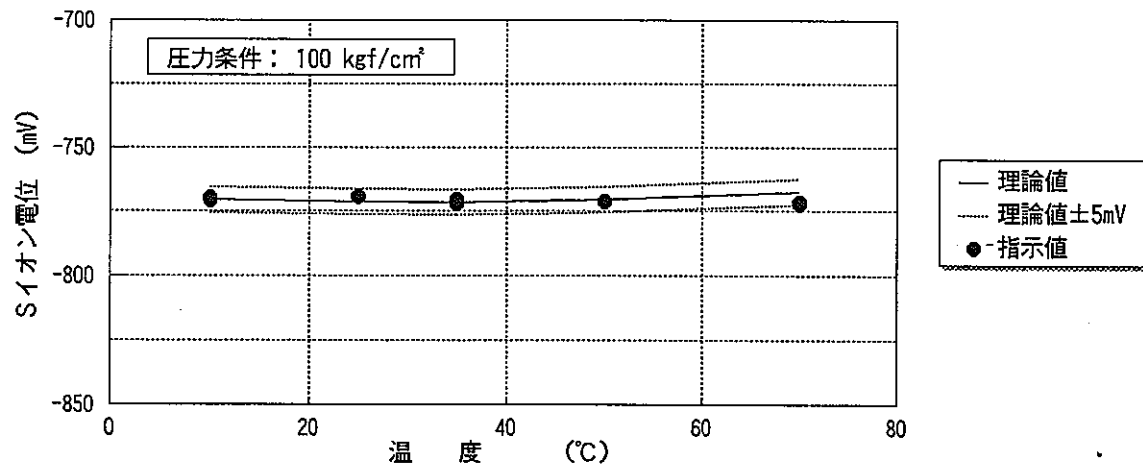
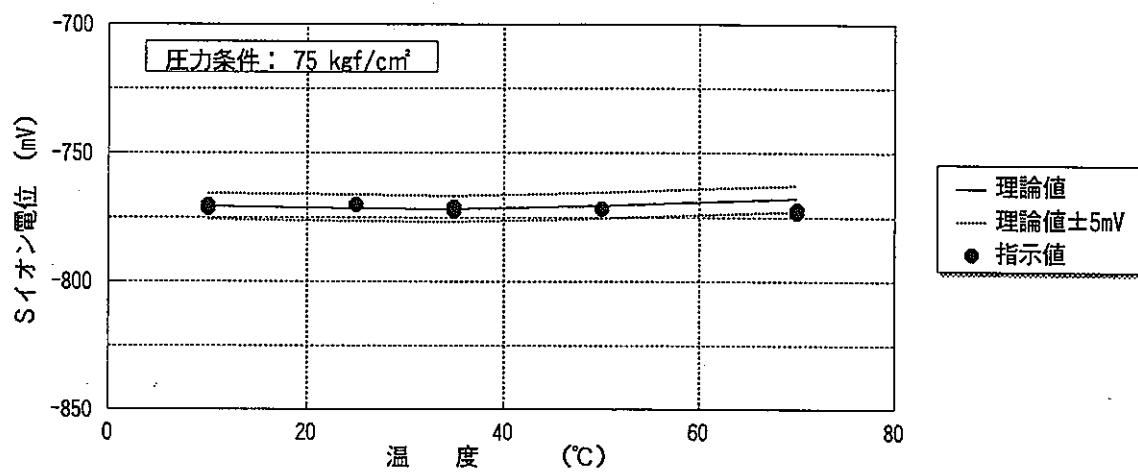


図 4-11 p S  $5 \times 10^{-4}$  mol/l  $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の試験結果

(つづき)

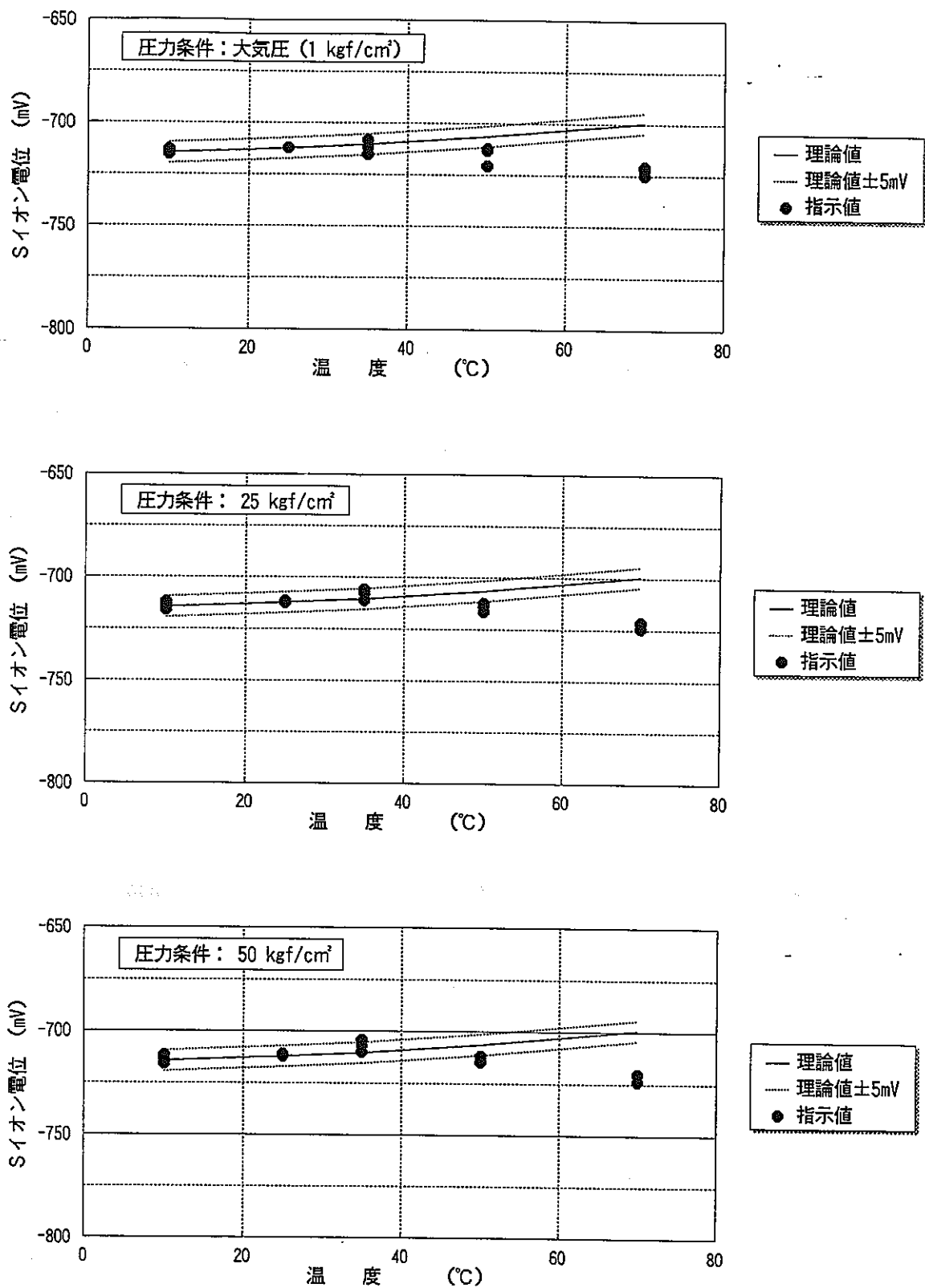


図 4-12  $\text{pS } 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$   $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の試験結果

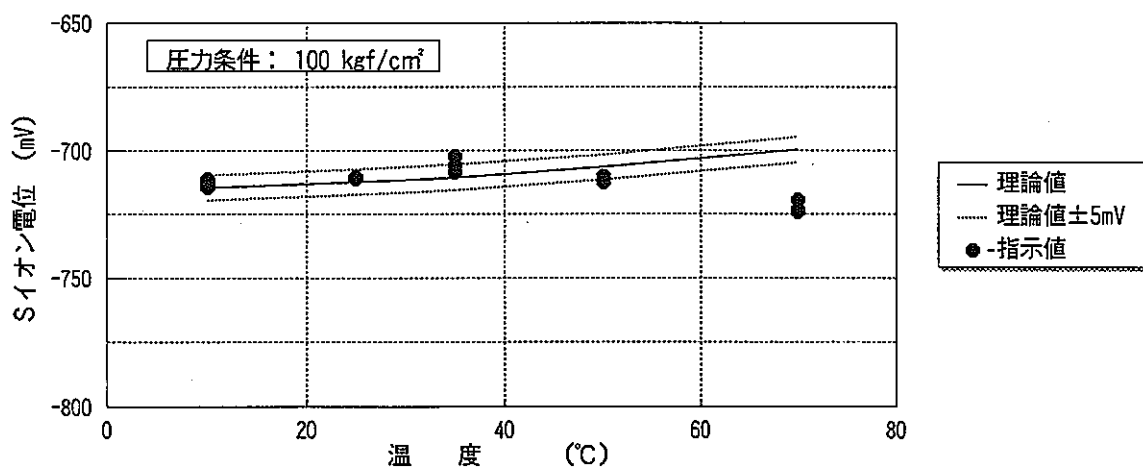
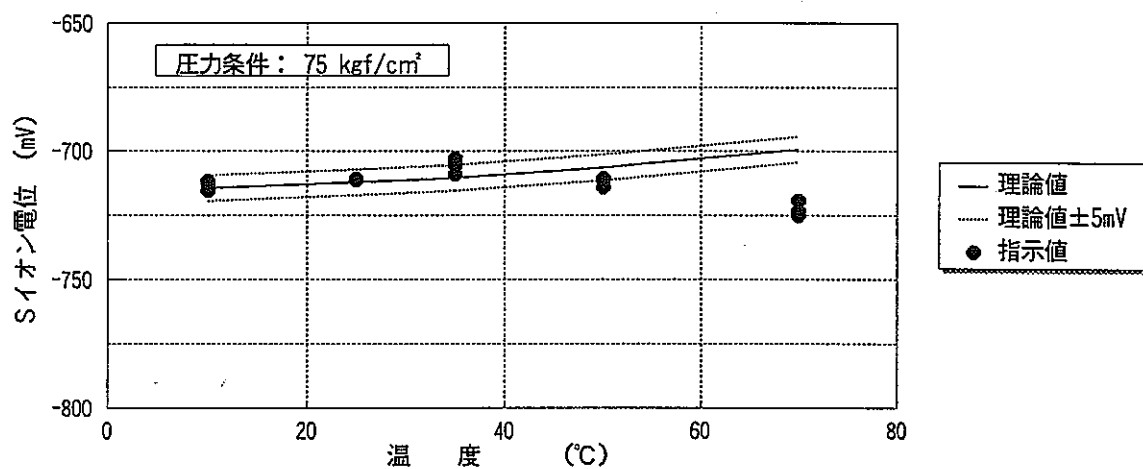


図 4-12 p S  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$   $\text{Na}_2\text{S}$ 標準液の試験結果  
(つづき)

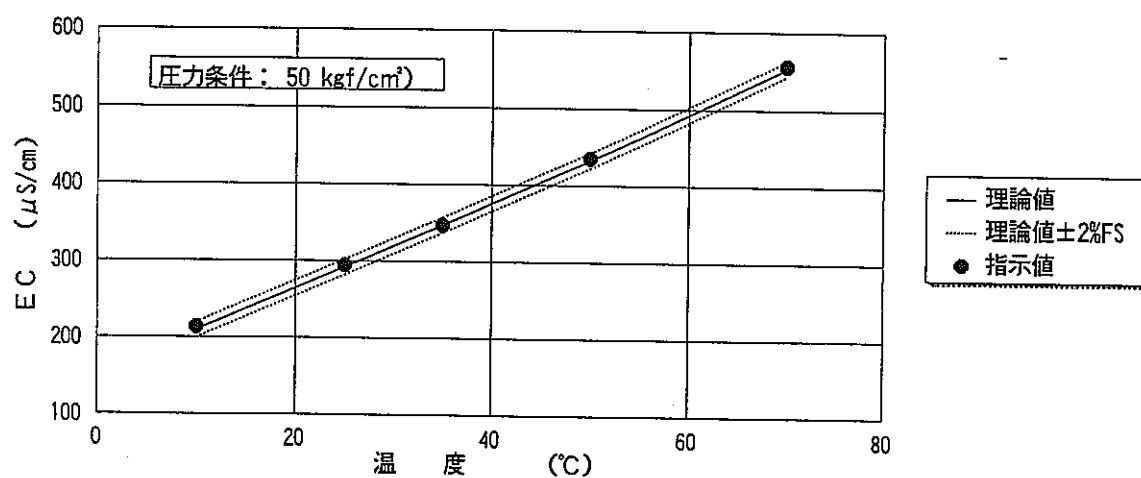
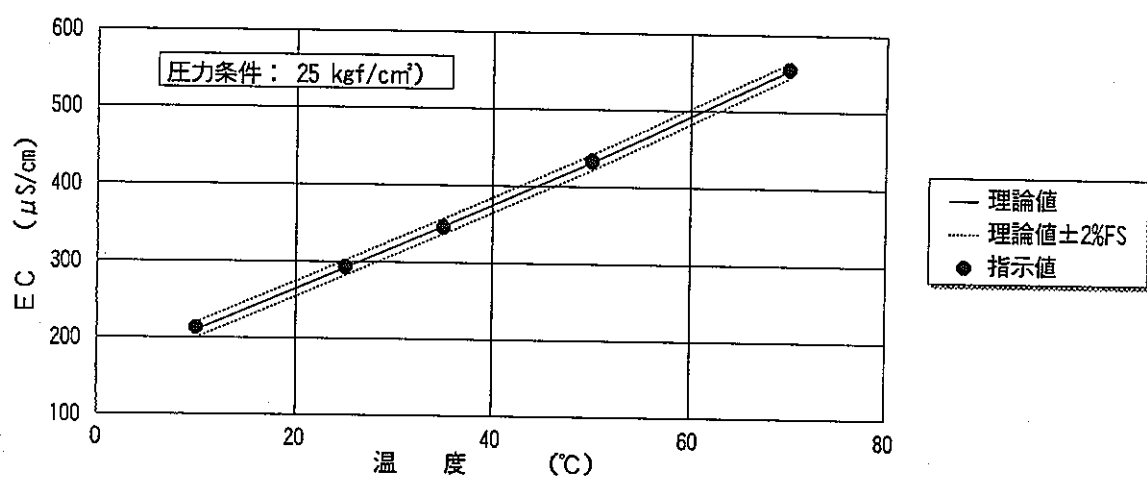
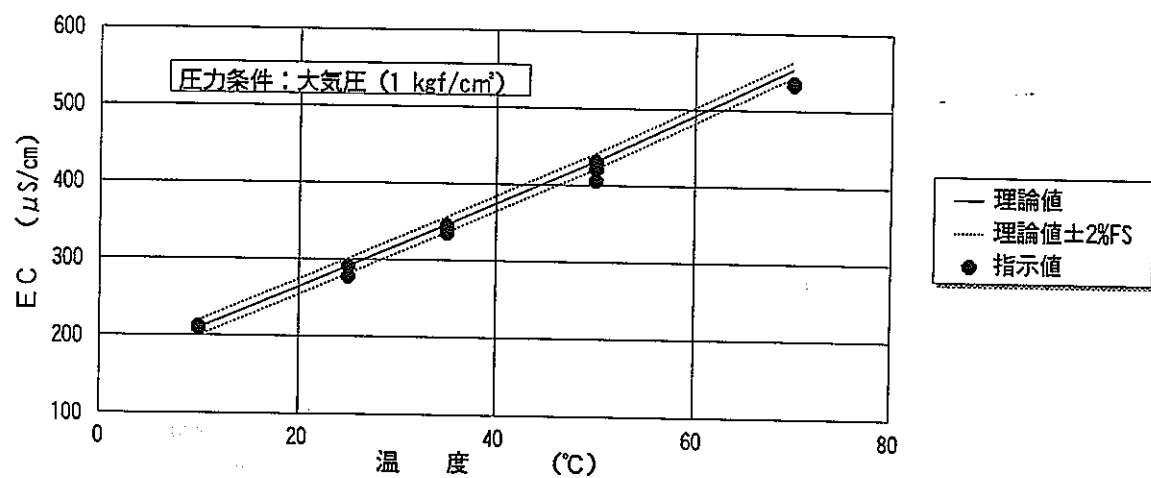


図 4-13 EC (交流 2 極式) 0.002mol/l KCl 標準液の試験結果

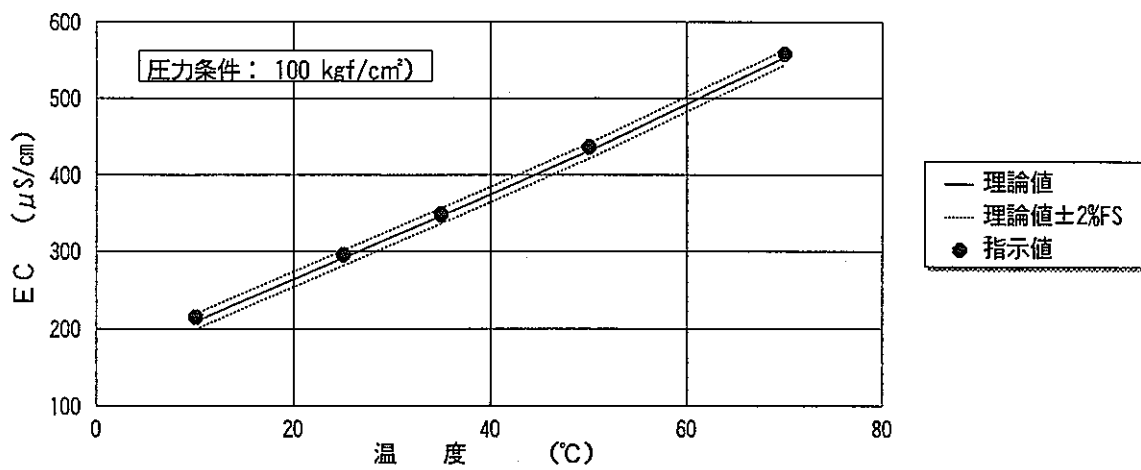
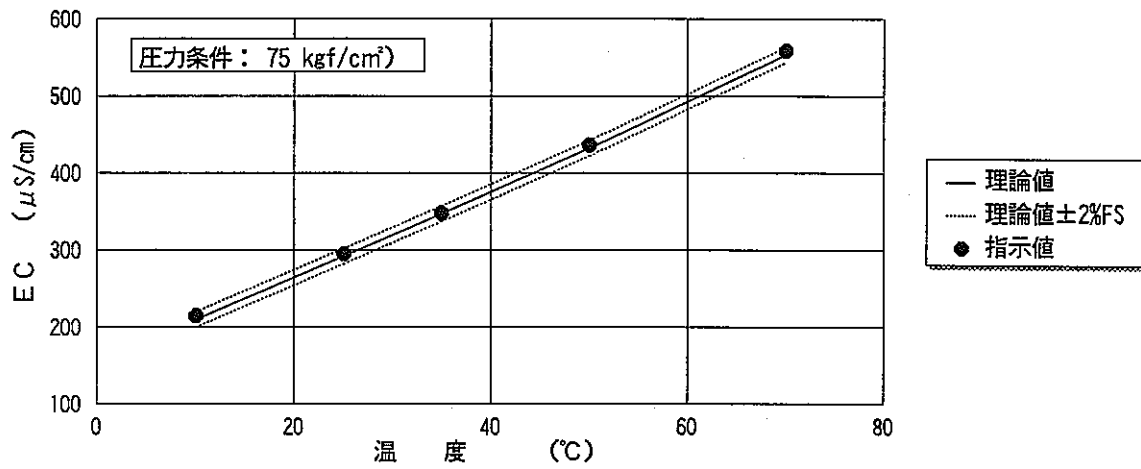


図 4-13 EC (交流2極式) 0.002mol/l KCℓ標準液の試験結果 (つづき)

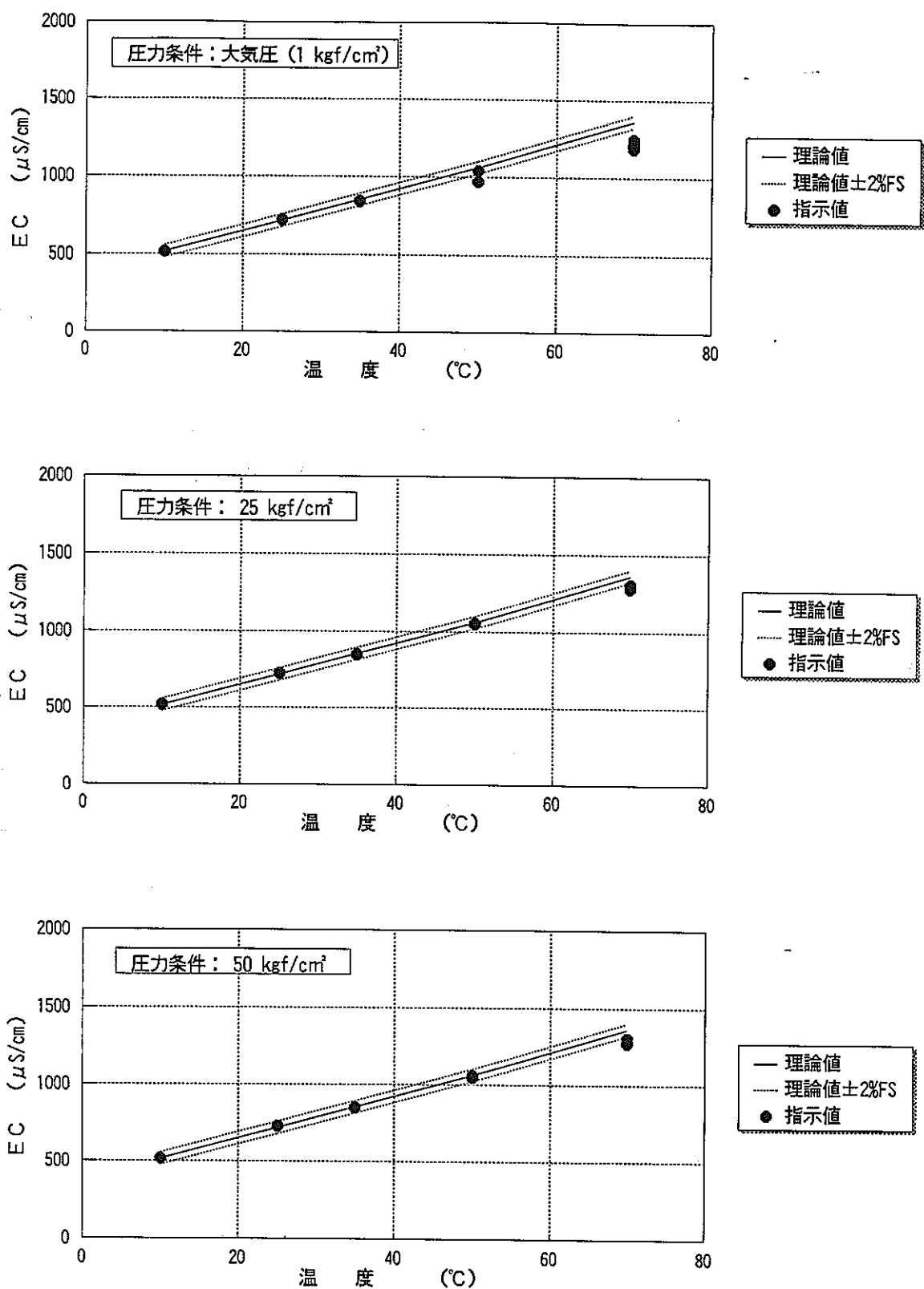


図 4-14 EC (交流 2 極式) 0.005mol/l KC l 標準液の試験結果

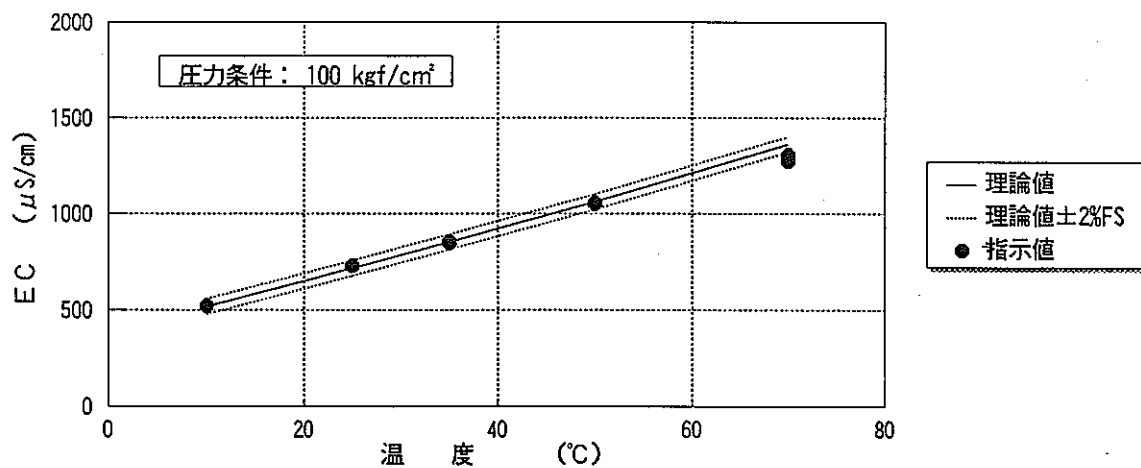
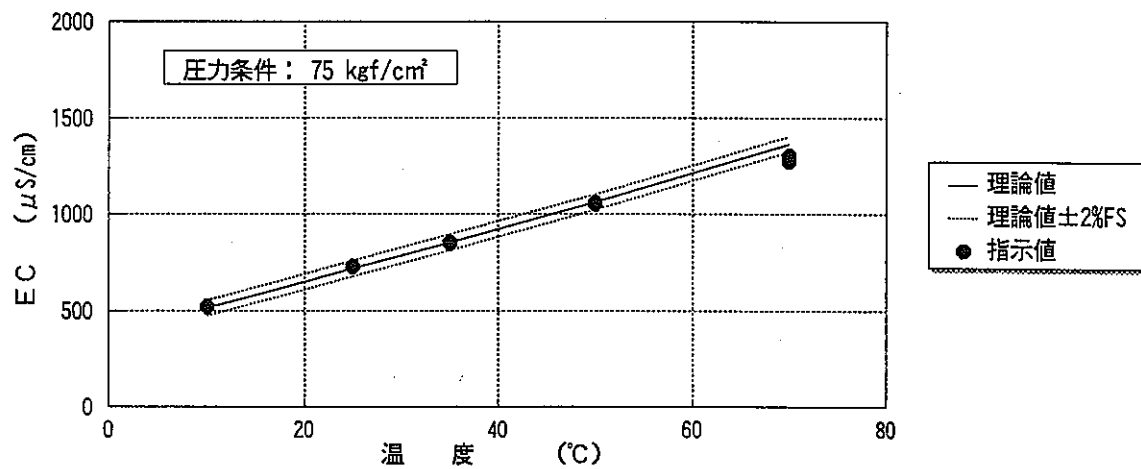


図 4-1 4 EC (交流2極式) 0.005mol/l KCl標準液の試験結果 (つづき)



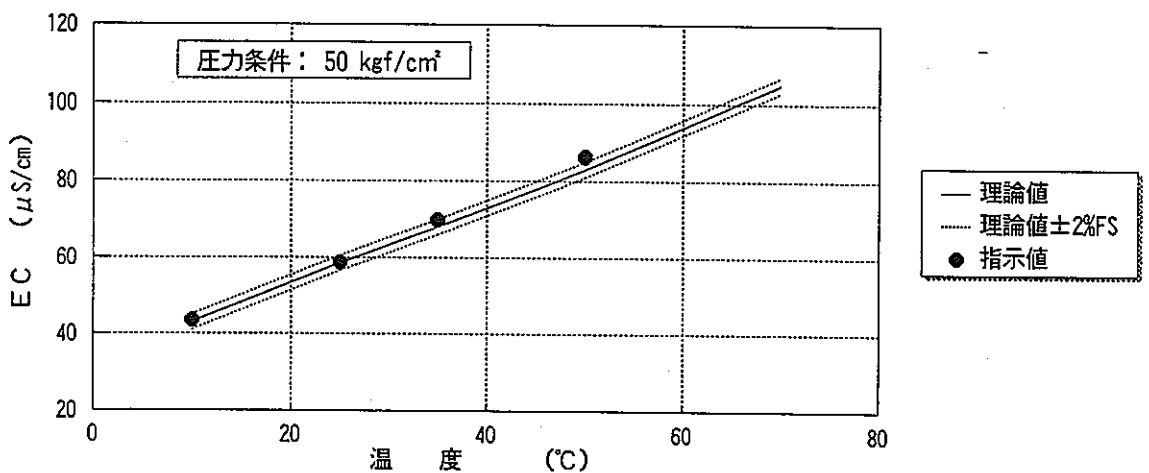
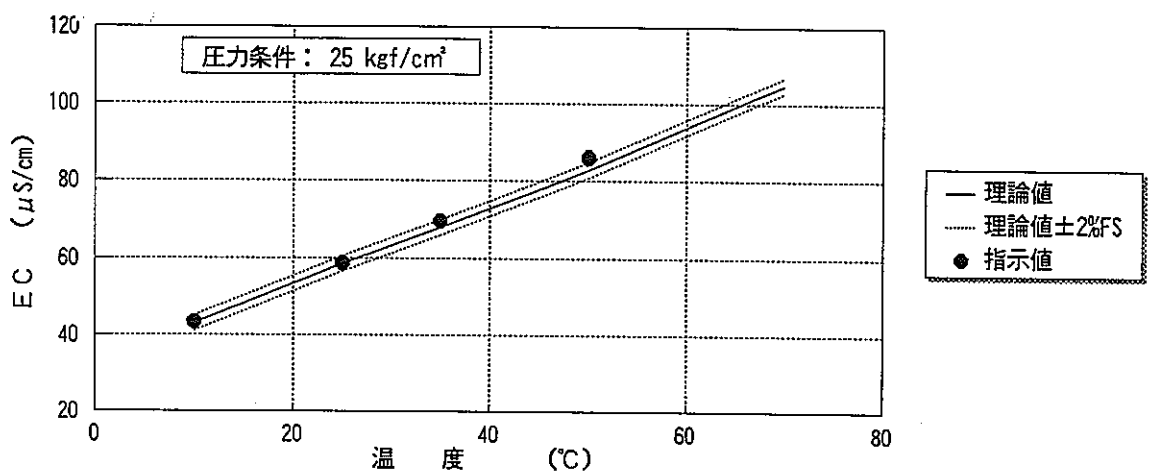
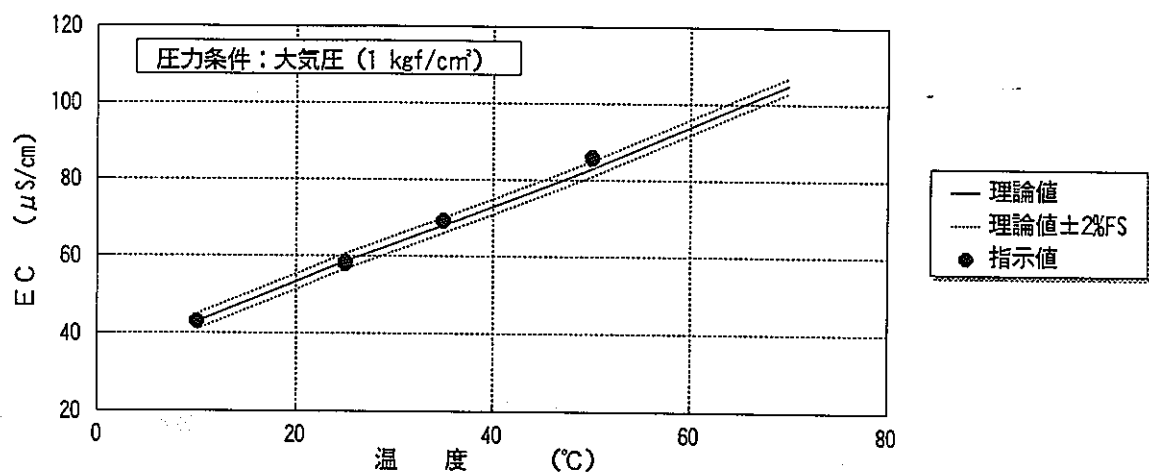


図 4-15 EC (電磁誘導式) 0.5mol/l KCl 標準液の試験結果

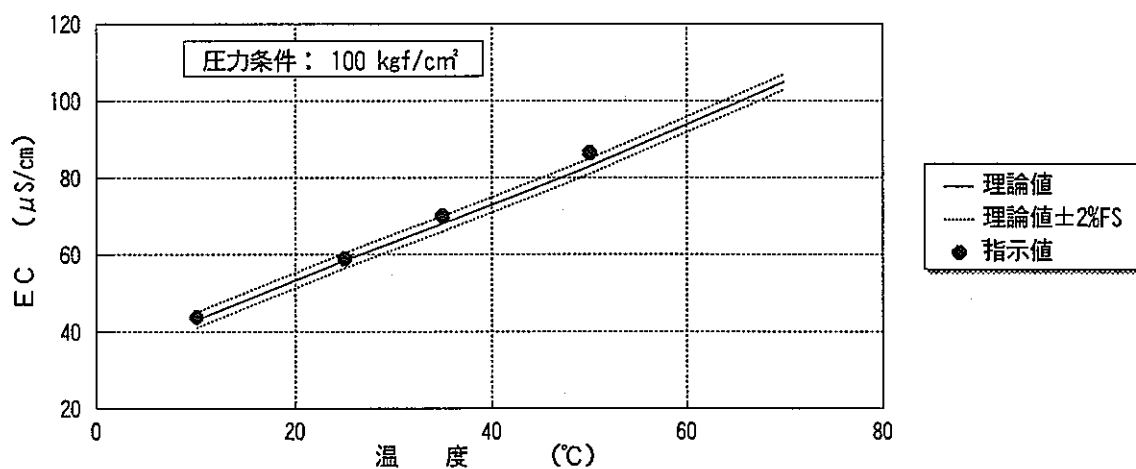
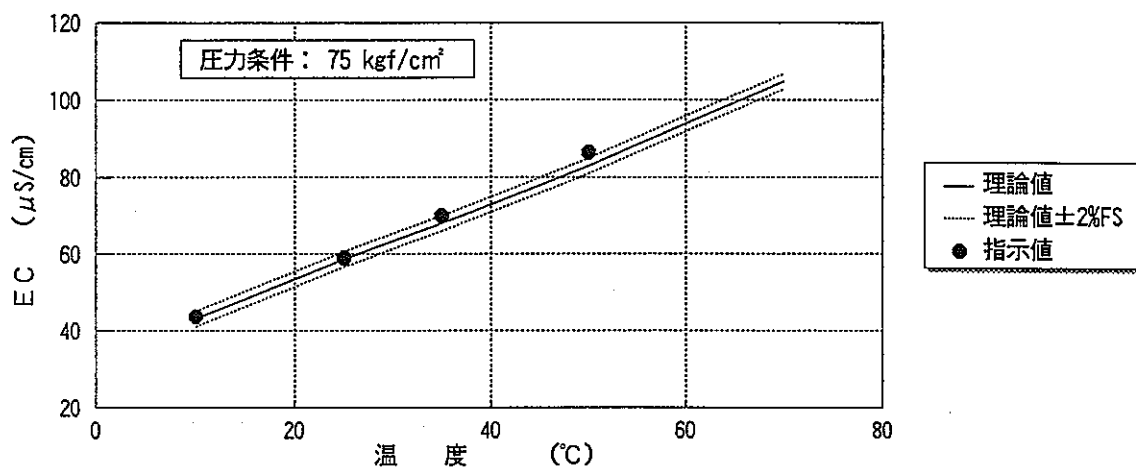


図 4-15 EC (電磁誘導式) 0.5mol/l KCl 標準液の試験結果 (つづき)

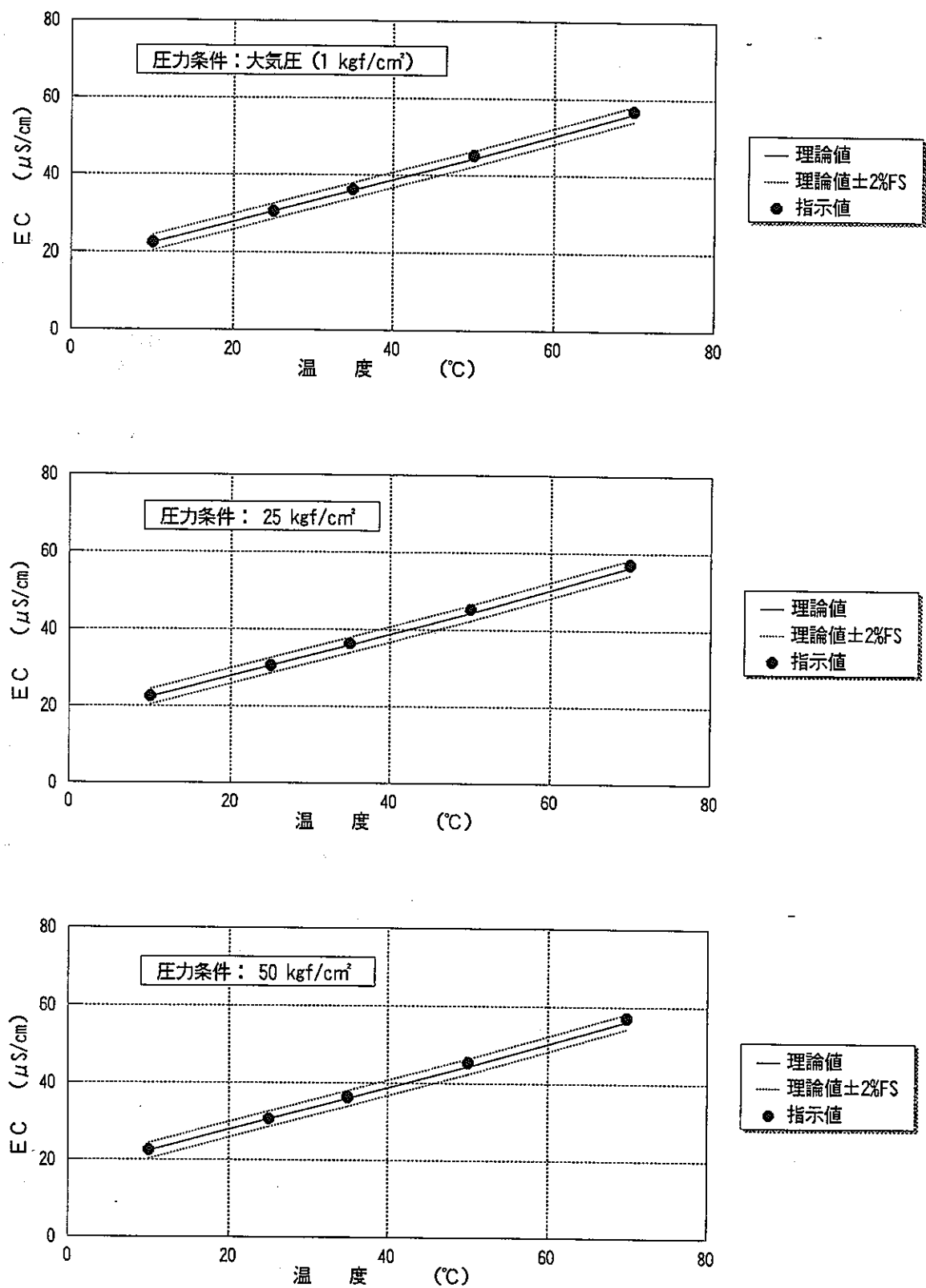


図 4-16 EC (電磁誘導式) 0.25mol/l KCl 標準液の試験結果

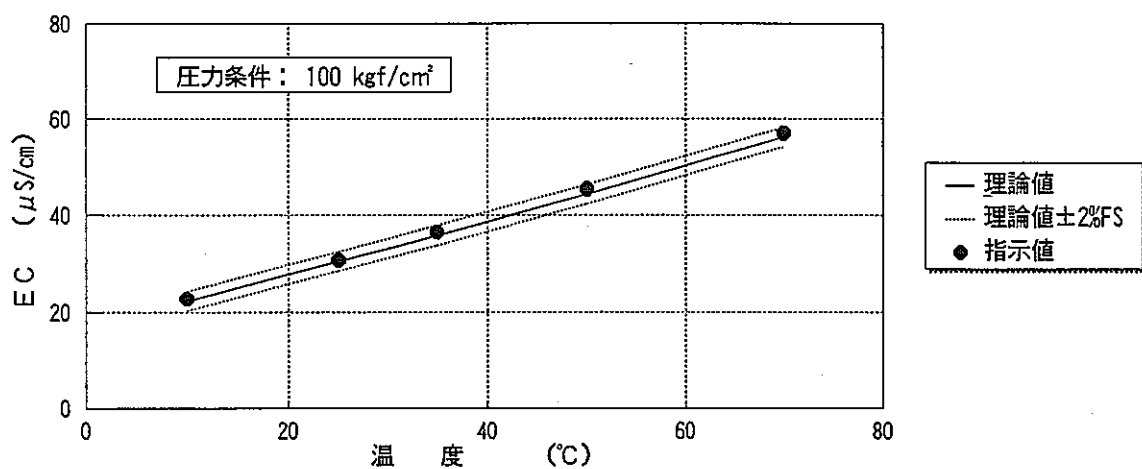
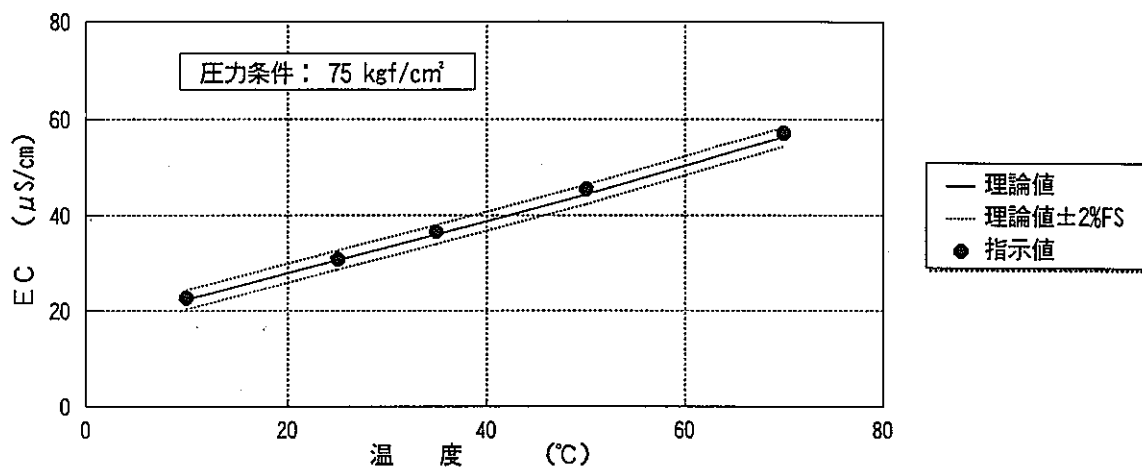


図 4-16 EC (電磁誘導式) 0.25mol/l KCℓ 標準液の試験結果 (つづき)

## 5. まとめ

本業務の目的である「深度1000mに対応する地球科学パラメータ測定センサー」に装着するpH、ORP、pS、ECと温度の各センサー（電極）については、求められた性能を十分満足するものを設計、試作することができた。

これらセンサーを装着し、深度1000mの試錐孔内において、地球科学パラメータを測定するために、電極検出電位を変換・増幅するアンプ類、また出力信号を地上まで確実に送信するための信号変換・送信部を設計し、これら全体を1システムに組み上げた測定センサーユニットととして設計した。

測定センサーの基礎試験の結果からみて、この設計に基づいて製作する「地球化学パラメータ測定センサー」は深層地下水の計測に十分対応できると考える。

## 6. 参考文献

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法 : 日本規格協会, 東京, p24 (1993)
- 2) (社) 日本化学会, 化学便覧 基礎編Ⅱ : 改訂 2 版, 丸善, 東京, p1209 (1975)
- 3) J. Lin and W. G. Breek, Entropy Differences for Some Related Pairs of Complex Ions, Can. J. Chem, 43, 766(1965)
- 4) A. J. deBethne, T. S. Licht, and N. Swendeman, The Temperature Coefficients of Electrode Potentials, Electrochem. Soc., 7, p616(1959)
- 5) V. M. M. Lovo, Ed., "Handbook of Electrolyse Solution Part A", Elsevier(1989)

# 設 計 書

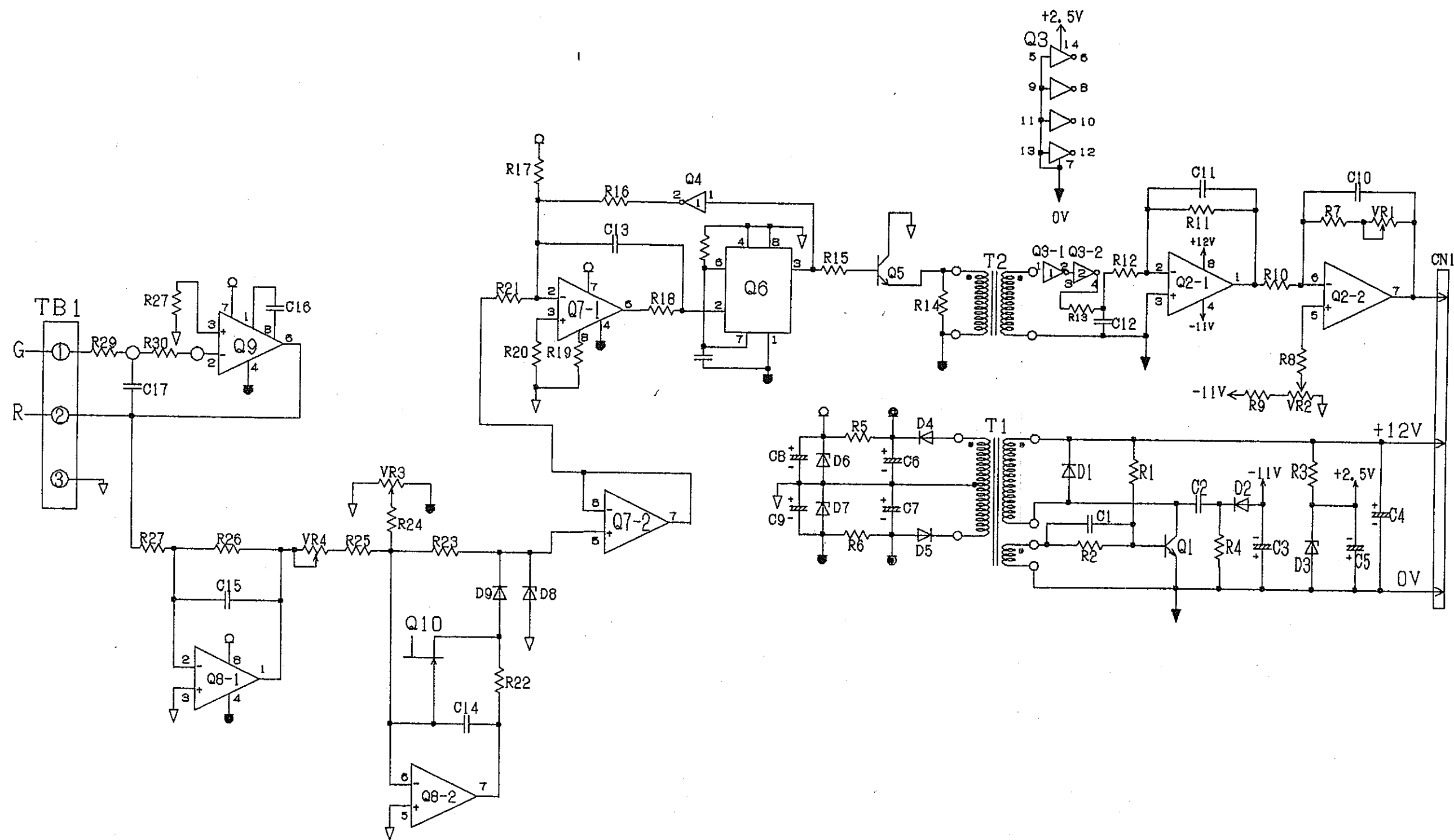


図7-1 pH用アンプ回路図



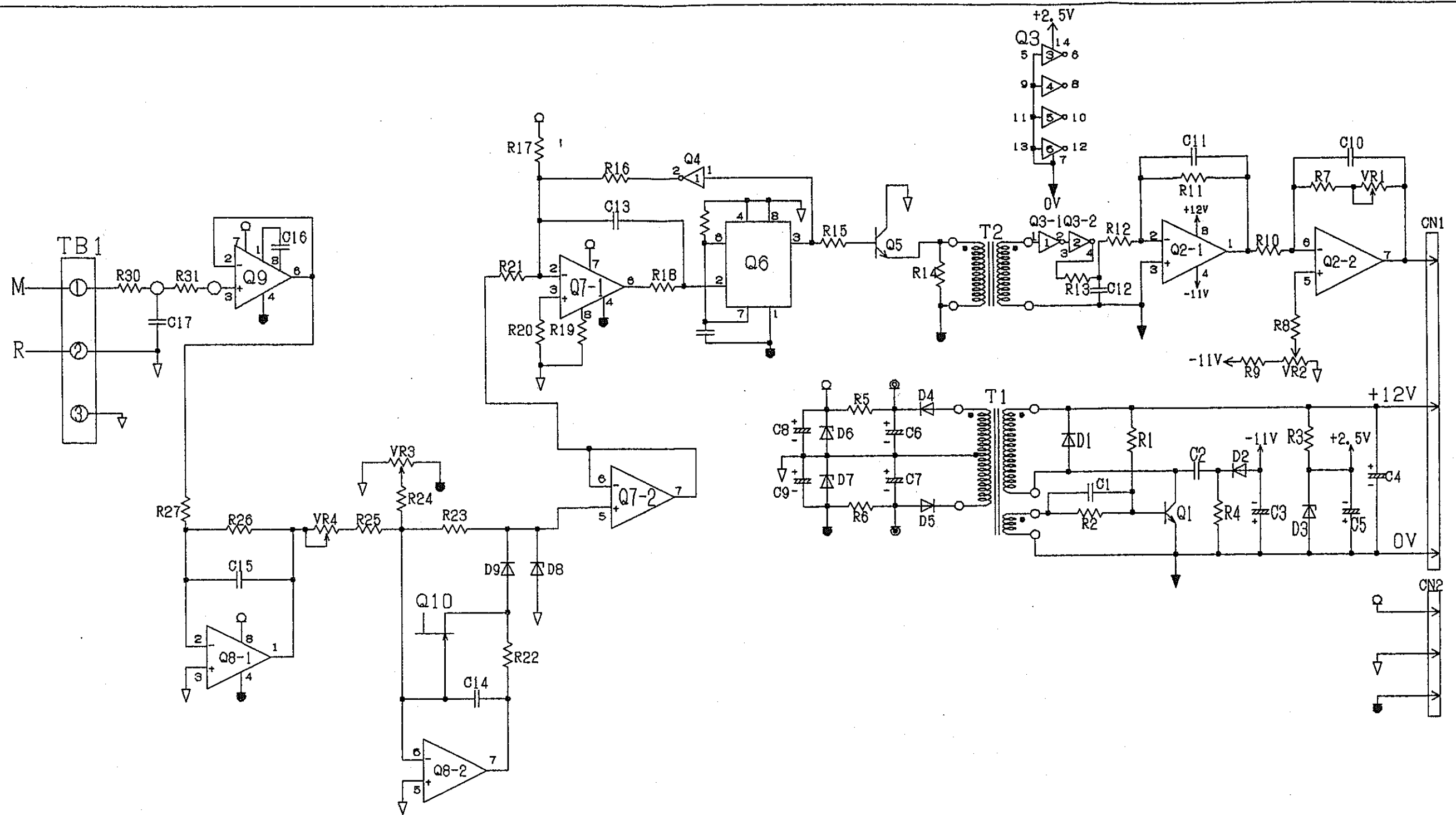


図7-2 ORP (CH1) 用アンプ回路図

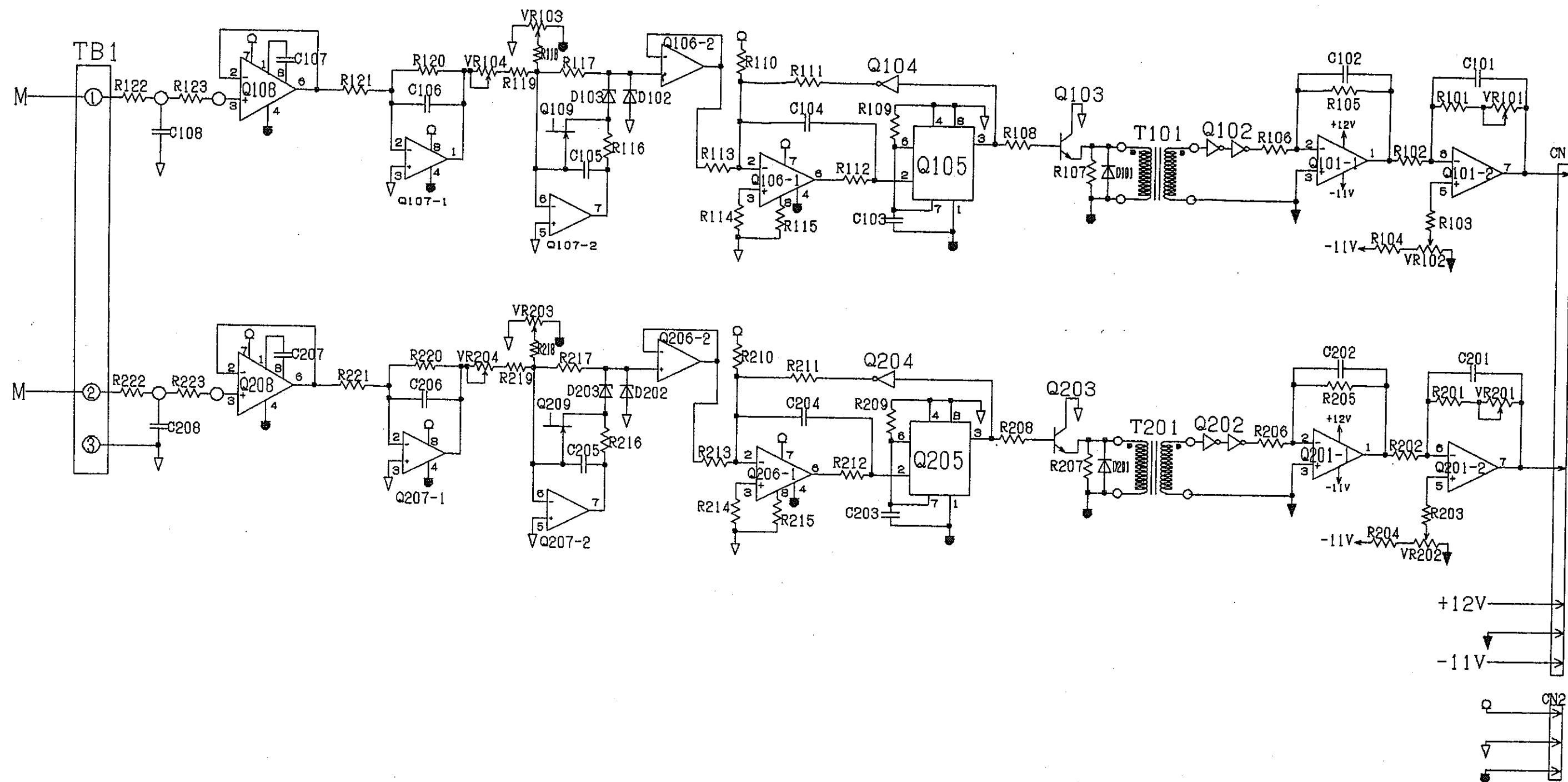


図7-3 ORP (CH2, 3) 用アンプ回路図

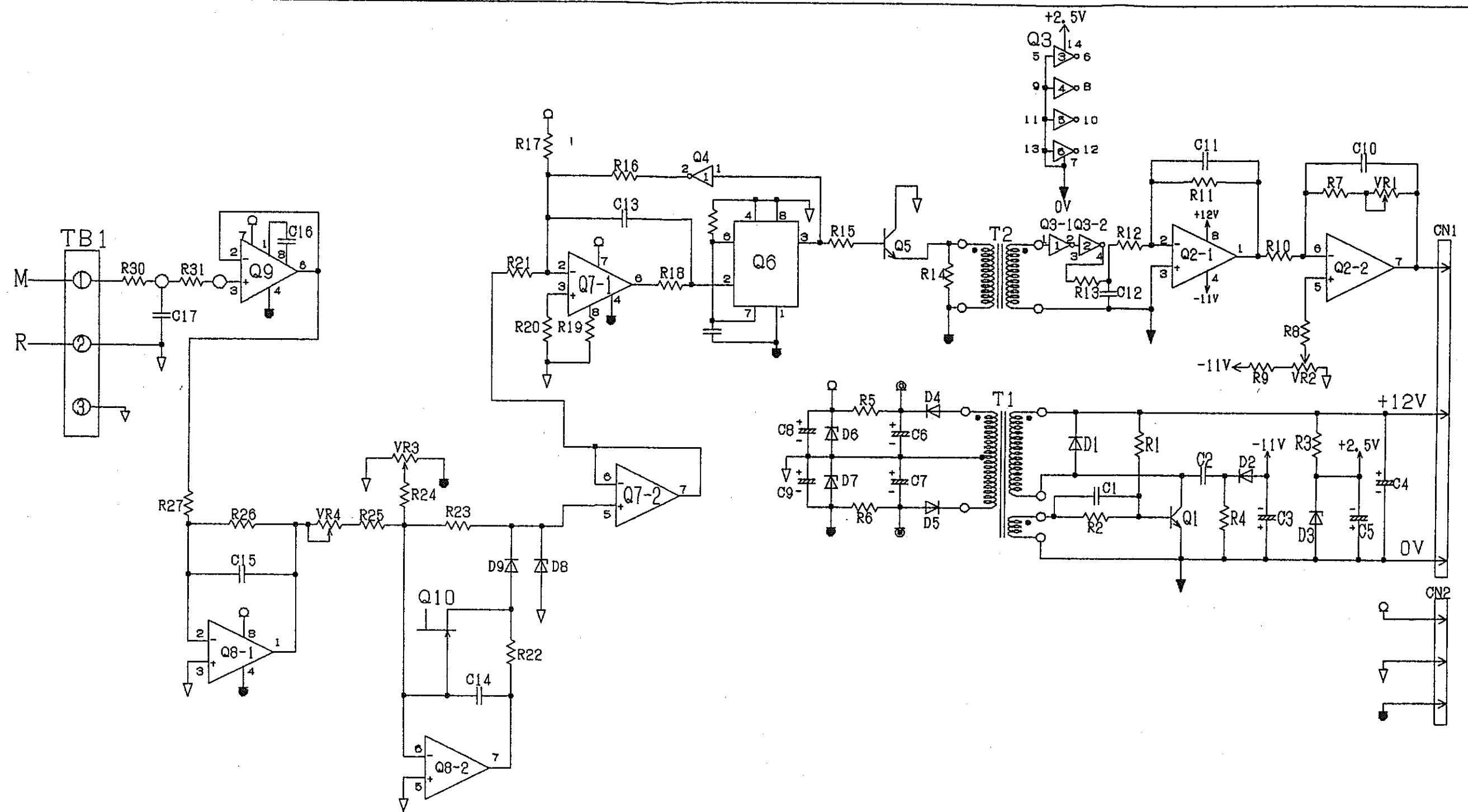


図7-4 イオウ濃度 (p S) 電極用アンプ回路図

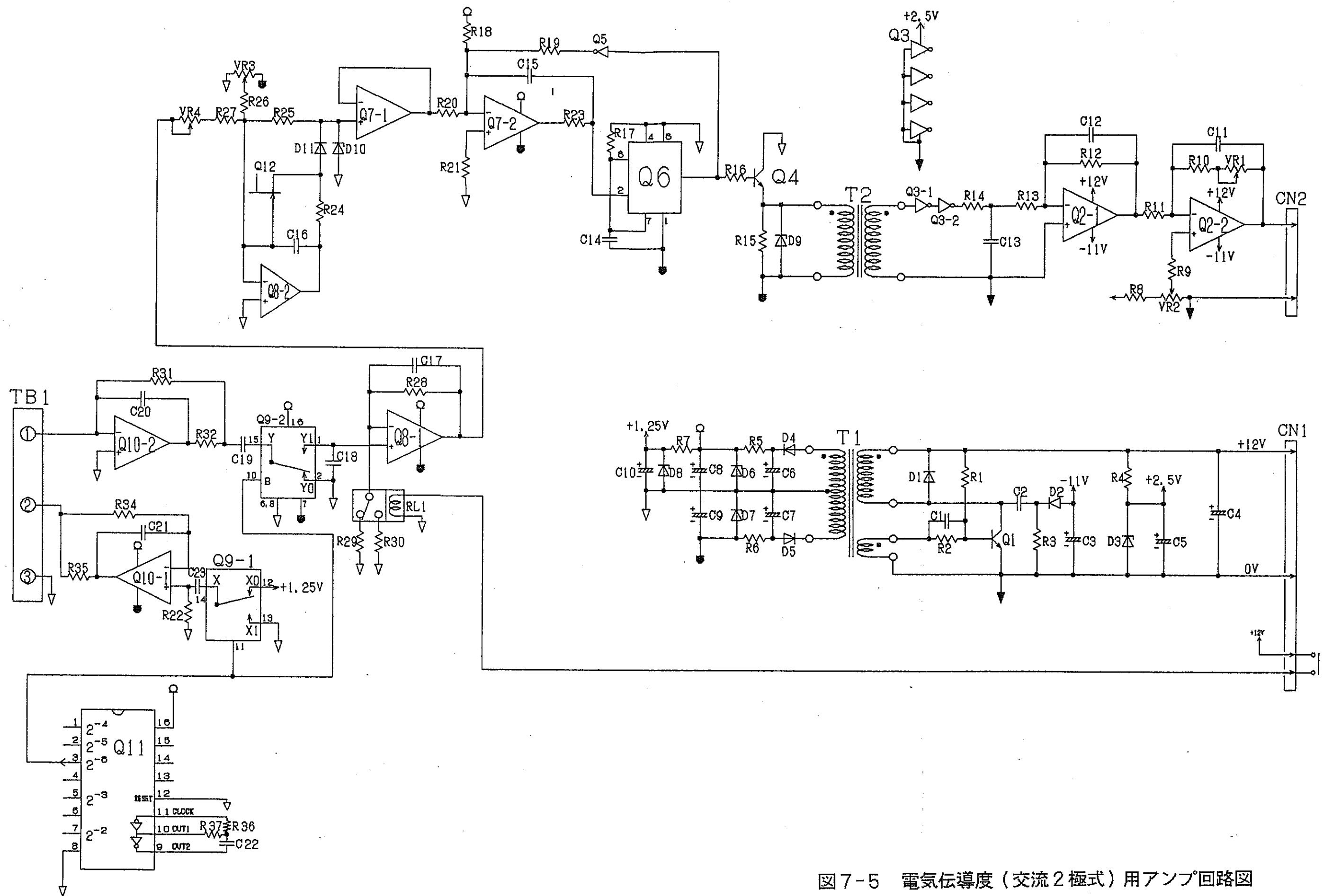


図7-5 電気伝導度（交流2極式）用アンプ回路図

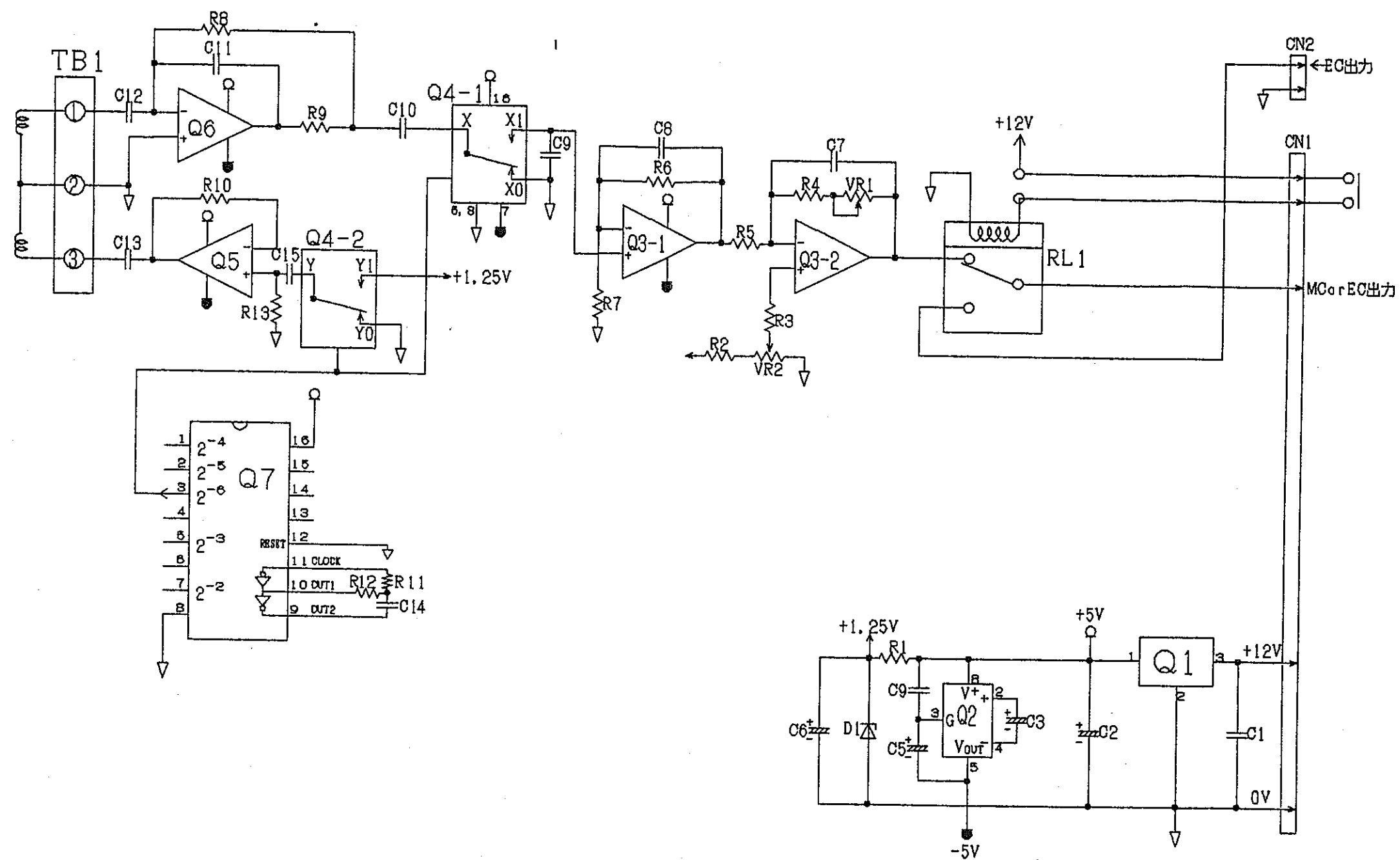


図7-6 電気伝導度（電磁誘導式）用アンプ回路図

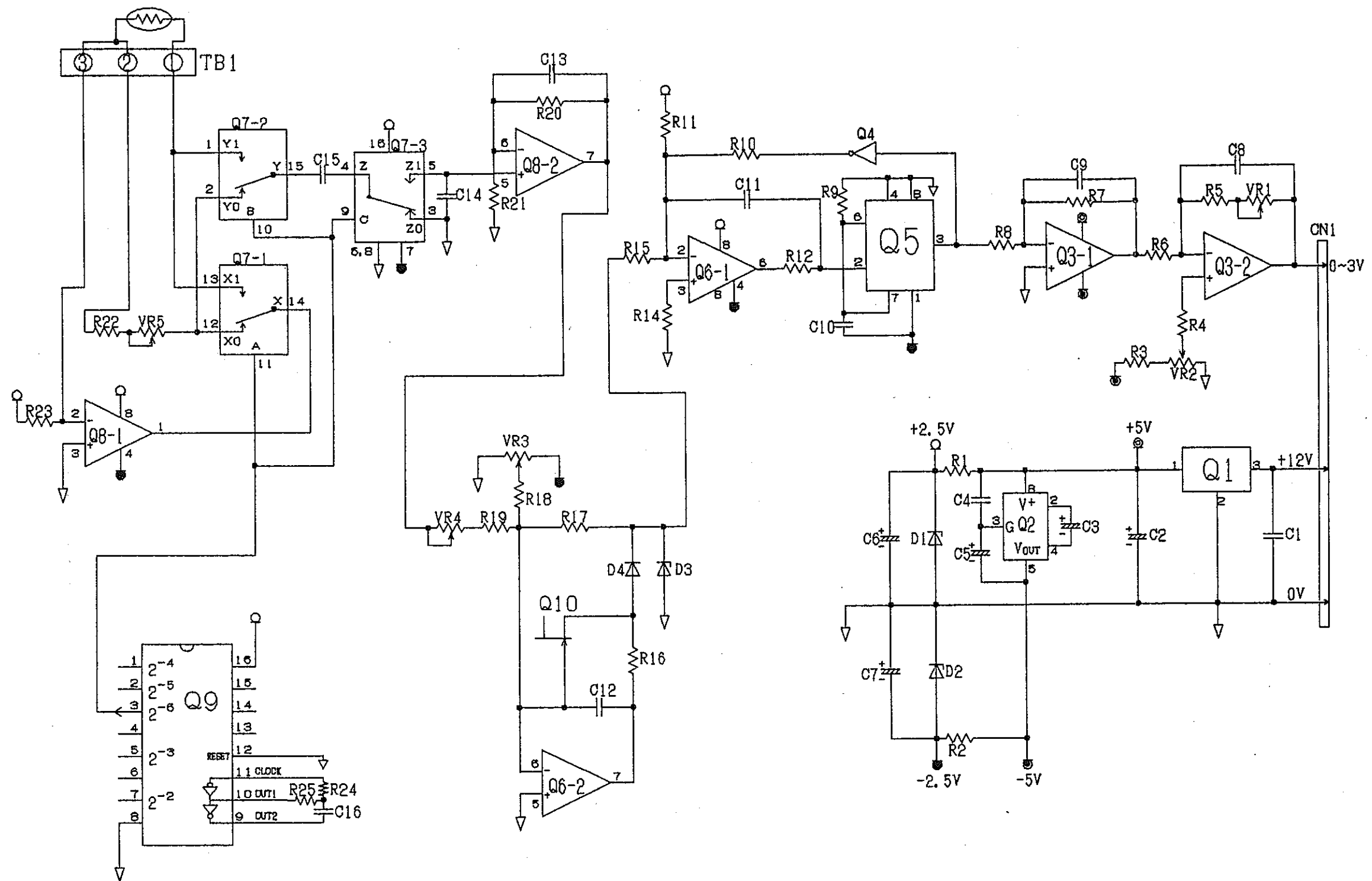
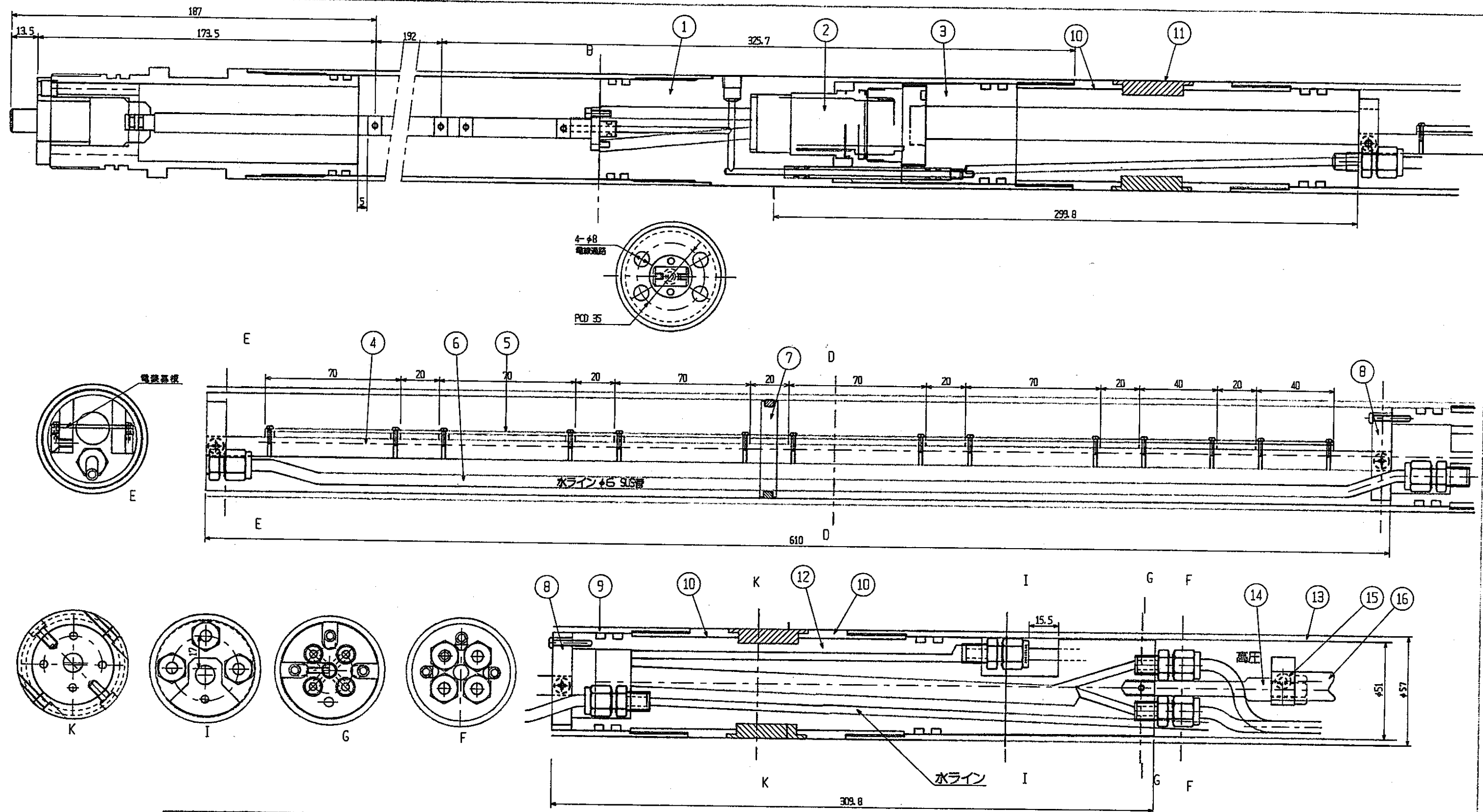


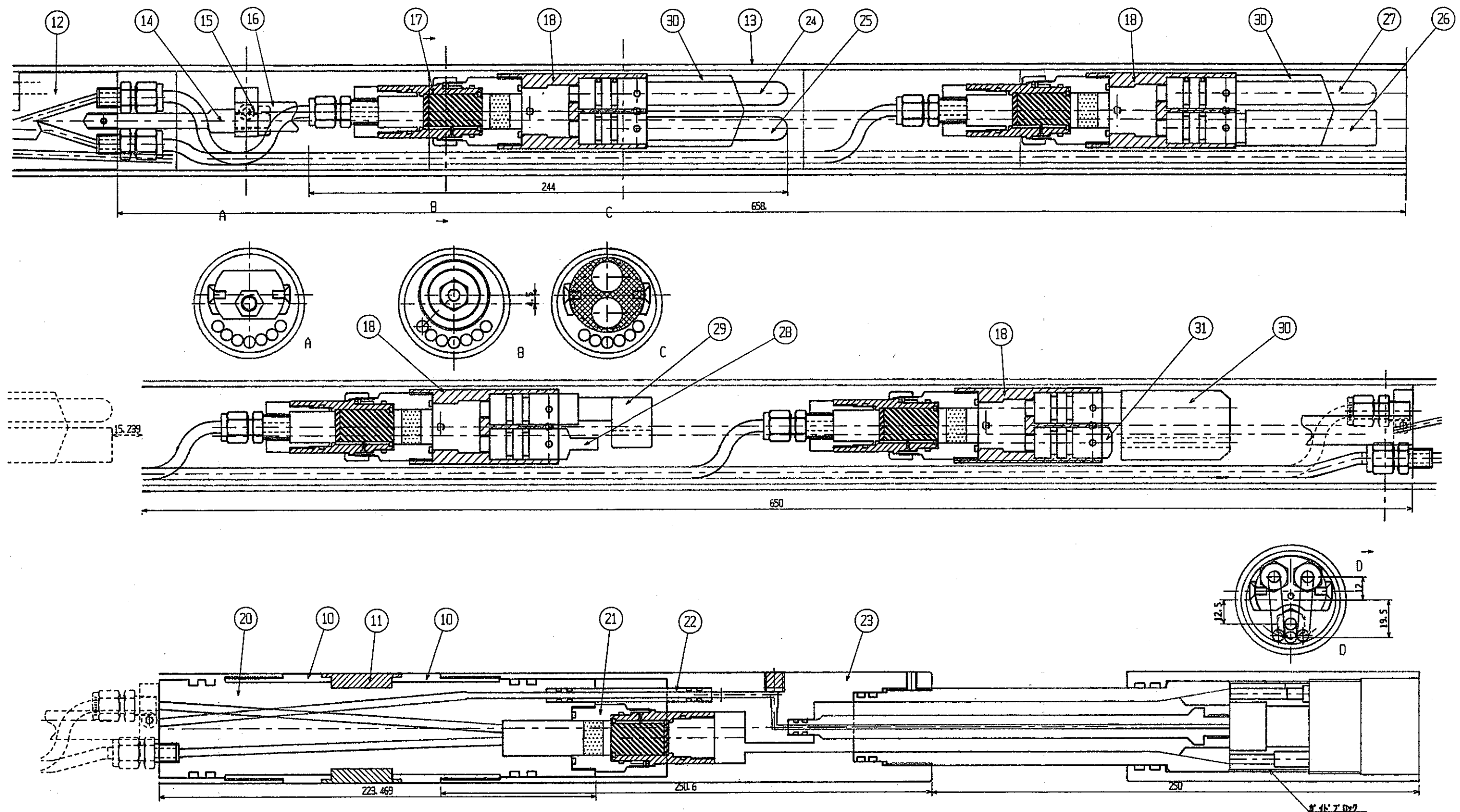
図7-7 温度用アンプ回路図





|    |        |             |    |        |             |
|----|--------|-------------|----|--------|-------------|
| 14 | SUS304 | センサーラダー止め   | 28 |        |             |
| 13 | SUS304 | センサーケーシング   | 27 |        |             |
| 12 | SUS304 | 切り換えボデー     | 26 |        |             |
| 11 | SUS316 | 2分割ロックリング   | 25 |        |             |
| 10 | SUS304 | 2分割ロックナット   | 24 |        |             |
| 9  | SUS304 | アンプケーシング    | 23 |        |             |
| 8  | SUS303 | アンプ取付金具     | 22 |        |             |
| 7  | A156S  | 電装基板プレ止め    | 21 |        |             |
| 6  | SUS316 | φ6水ライン      | 20 |        |             |
| 5  | SUS304 | センサーアンプ電装基板 | 19 |        |             |
| 4  | A163S  | アンブラダー      | 18 |        |             |
| 3  | SUS304 | アンプ上部ブロック   | 17 |        |             |
| 2  | 端子ケーブル | 26ピンコネクタ    | 16 | SUS304 | センサーラダー     |
| 1  | SUS304 | 上部連結ボデー     | 15 | SUS303 | センサーラダー止め金具 |
| 品番 | 材質     | 品名          | 品番 | 材質     | 品名          |

図 7-8 地球化学パラメータ測定センサーの概略設計図



センサーケーシング1530  
アンプケーシング735

図7-8 地球化学パラメータ測定センサーの概略設計図(つづき)

|                      |    |                    |                  |
|----------------------|----|--------------------|------------------|
| 14 SUS304 センサーラダー止め  | 28 | 温度電極               | 42               |
| 13 SUS304 センサーケーシング  | 27 | 参照電極               | 41               |
| 12 SUS304 切り換えボティ    | 26 | ORP・硫化物イオン電極       | 40               |
| 11 SUS316 2分割ロックリング  | 25 | 参照電極               | 39               |
| 10 SUS304 2分割ロックナット  | 24 | pH電極               | 38               |
| 9 SUS304 アンプケーシング    | 23 | SUS304 下部連結ボティ     | 37               |
| 8 SUS303 アンプ取付金具     | 22 | SUS304 水連結パイプ      | 36               |
| 7 A1565 電装基板プレ止め     | 21 | セラミック 8ピンコネクタ      | 35               |
| 6 SUS316 φ6水ライン      | 20 | SUS304 センサー下部ブロック  | 34               |
| 5 SUS304 センサーアンプ電装基板 | 19 |                    | 33               |
| 4 A163S アンブラダー       | 18 | SUS304 センサーボティ     | 32 PPS 電極側方スパーサー |
| 3 SUS304 アンプ上部ブロック   | 17 | セラミック 8ピンコネクタ      | 31 交流2極式導電率外極    |
| 2 銅ナール 26ピンコネクタ      | 16 | SUS304 センサーラダー     | 30 交流2極式導電率電極    |
| 1 SUS304 上部連結ボティ     | 15 | SUS303 センサーラダー止め金具 | 29 電磁誘導式導電率電極    |
| 品番 材質                | 品名 | 品番 材質              | 品名               |



# 付 録

## 8. 付 録 標準液の理論値の計算方法

### 8.1 電極電位

電極の耐圧・耐温度試験を行ったときに、測定される電極電位の値が妥当なものであるかどうかを検討するために、文献値やそれらから計算される値が必要となる。その基本となるのが、Nernst式(1)であり、この式に基づき以下に示す方法で各電極電位を10～70℃の範囲で計算した。

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (1)$$

$E$  : 電極電位

$E^{\circ}$  : 標準電極電位

$F$  : ファラデー定数,  $9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R$  : 気体定数,  $8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  : 絶対温度

$a_i$  : イオン  $i$  の活量

$n$  : 電荷移動数

また、式(1)を常用対数で表すと次のようになる。

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026RT}{nF} \log a_i \quad (2)$$

#### (1) 塩化銀電極の電極電位

電極電位を測定する場合の基準となる電極を基準電極(Reference electrode) とよび、標準水素電極(NHE)を一次基準とし、すべての温度におけるこの電極の電位を0 Vと約束する。しかし、水素電極は使用するのが厄介であるので、水銀塩や銀塩を用いた基準電極が広く用いられる。このような基準電極を使って酸化還元電極や硫化物イオン電極の電位を測定すると、これらの基準電極との電位差として電極電位が測定されるので、標準水素電極を基準とする値(vs NHE)に換算するには、これらの基準電極の電位(vs NHE)が必要となる。

基準電極として今回用いたのはダブルジャンクション型の銀-塩化銀電極で、内部内筒液が $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ で、内部外筒液がペースト状KClである。

この電極は $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ の構造で、電極反応及び電位は



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

で与えられる。

$E^\circ$ は銀-塩化銀電極の標準電極電位で化学便覧<sup>1)</sup>の文献値を用いた。また、 $m_{\text{Cl}^-}$ 、 $r_{\text{Cl}^-}$ は、塩化物イオンの重量モル濃度とその活量係数である。 $r_{\text{Cl}^-}$ は測定できないので指示電解質として用いた塩化カリウム水溶液(内部内筒液)の平均活量係数 $r_{\pm}$ を用いる。 $r_{\pm}$ にはV. M. M. Lobo編: "Handbook of Electrolyte Solutions Part A"<sup>2)</sup>の文献値を用いた。塩化カリウム溶液の濃度が $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合の電極電位 $E$ を計算した。また、参考値として $3.3$ ,  $3.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 及び飽和溶液についても計算した。その手順を以下に示す。

① KCl水溶液の容量モル濃度と重量モル濃度の関係

式(4)で用いられる濃度は、重量モル濃度( $m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )であるので、容量モル濃度( $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )はそれに換算する必要がある。そこで $25^\circ\text{C}$ での重量パーセントと密度の関係<sup>3)</sup>から $c$ と $m$ の関係を求めて3次回帰式で表し、 $3.0$ ,  $3.3$ ,  $3.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に対する値を求めた(表8-1)。

② 水溶液におけるKClの平均活量係数

重量モル濃度 $3.0\sim 4.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ での各温度における平均活量係数を表8-2に示す。計算に必要な各濃度における活量係数は、2次回帰式によって補間して求めた(表8-3と表8-4)。飽和溶液については文献値をそのまま用いた。

③ 電極電位の計算

式(4)を用いて計算した(表8-5)。

④ 液間電位差

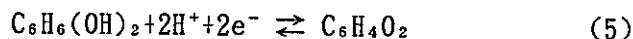
組成または濃度の異なる2種類の電解質溶液が接し界面を形成する箇所には液間電位差と呼ばれる電位差が生じる。したがって、測定にあたっては液間電位差を考慮する必要がある。

今回用いた基準電極においても内部内筒液( $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl)と内部外筒液(ペースト状KCl)の間及び内部外筒液と被検液の間に液間電位差が生じると考えられる。前者は、ペースト状KClをその飽和溶液と考えると  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl|Satd KClの液間電位差で、Hendersonの式より $25^\circ\text{C}$ で $0.16 \text{ mV}$ となる。後者については、化学便覧<sup>4)</sup>によると $25^\circ\text{C}$ における飽和KCl|被検液の液間電位差の平均的な値は $3 \text{ mV}$ とある。そこで両者の和、すなわち $3.16 \text{ mV}$ を液間電位差とし、③で求めた電極電位を加えたものを用いた(表8-6)。

なお、Hendersonの式の詳細については化学便覧など<sup>4) 5)</sup>を参考にした。

(2) キンヒドロノン／フタル酸塩pH標準液の電極電位

キンヒドロンはキノン( $C_6H_4O_2$ )とヒドロキン( $C_6H_6(OH)_2$ )の当量分子化合物で、次のような水素イオンを含む酸化還元系を形成する。



キンヒドロンを被検液(ここではフタル酸塩pH標準液)に飽和させ、電極電位を測定すると、 $E$  と pH は次の関係で与えられる。

$$E = E^\circ - \frac{2.3026RT}{F} \text{pH} \quad (6)$$

$$E^\circ/V : 0.69976 - 0.73606 \times 10^{-3}(t-25) - 0.292 \times 10^{-6}(t-25)^2$$

$t$  : 測定温度/°C

ここで、 $E^\circ$ はキンヒドロンの電極の標準電極電位で化学便覧<sup>6)</sup>の値を用いた。また、フタル酸塩pH標準液のpHはJIS K 0102-1993のものを用いた。各温度における電極電位(vs NHE)を表8-7に示す。

(3)  $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$  系の酸化還元電位

Ox/Red系の酸化還元電位は、



$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \\ &= E^\circ - \frac{2.3026RT}{nF} \log \frac{m_{Red} r_{Red}}{m_{Ox} r_{Ox}} \\ &= E^\circ - \frac{2.3026RT}{F} \log \frac{r_{Red}}{r_{Ox}} \quad (\because \text{希薄溶液では } m_{Ox} = m_{Red} \approx c_{Ox} = c_{Red}) \quad (8) \end{aligned}$$

$$E^\circ/V : 0.3644 - 0.00280(t-25)$$

$t$  : 測定温度/°C

で与えられる。 $E^\circ$ はこの系の標準酸化還元電位でJ.Linら<sup>7)</sup>の値を用いた。また、 $r_{Ox}$ 及び $r_{Red}$ は実測できないので、I.M.Kolthoffら<sup>8)</sup>のようにDebye-Huckelの極限法則を用いた。希薄溶液において活量係数(ここでは陰イオンの活量係数)とイオン強度 $I$ の関係は、

$$\log r_- = -Az^{-2} \cdot I^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$A = 1.825 \times 10^6 \left[ \frac{\rho_0}{\epsilon_r T} \right]^{\frac{1}{2}}$$

で与えられる。ここで $\rho_0$ は水の密度( $g \cdot cm^{-3}$ )、 $\epsilon_r$ は比誘電率で化学便覧<sup>9)</sup>の値を用いた。また、 $z$ -は陰イオンの電荷である。各温度における $A$ の値を表-8に示す。式(8)に(9)式を代入すると、次式(10)が得られる。

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026RT}{F} \times (-7AI^{\frac{1}{2}}) \quad (10)$$

また、イオン強度  $I$  は

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (11)$$

で定義される。ここで  $i$  は溶液中の  $i$  番目のイオンで、 $z_i$  はその電荷である。指示電解質として加えた KCl の濃度  $0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  も考慮し<sup>8)</sup>、試験液として用いた  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  等モル濃度フェロシアン/フェリシアンカリウム溶液の全イオン強度を次のように計算した。

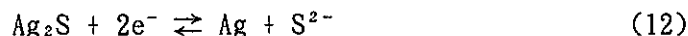
| イオン種                          | $m_i$ | $z_i$ | $z_i^2$ | $m_i z_i^2$              |
|-------------------------------|-------|-------|---------|--------------------------|
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 0.001 | -3    | 9       | 0.009                    |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 0.001 | -4    | 16      | 0.016                    |
| $\text{K}^+$                  | 0.007 | 1     | 1       | 0.007                    |
| $\text{K}^+$                  | 0.003 | 1     | 1       | 0.003                    |
| $\text{Cl}^-$                 | 0.003 | 1     | 1       | 0.003                    |
|                               |       |       |         | <hr/>                    |
|                               |       |       |         | $\sum m_i z_i^2 = 0.038$ |

$$\text{式(11)より } I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = 0.019$$

$A$  と  $I$  が決まると式(10)から  $E$  を求めることができる(表 8-9)。

#### (4) イオウ濃度電極の電極電位

イオウ濃度電極は、 $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{S} | \text{S}^{2-}$  の構造で、電極反応及び電位は



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^{2-}} \quad (13)$$

$$E^{\circ}/V = -0.66 - 1.08 \times 10^{-3}(t-25), \quad t: \text{測定温度}/^{\circ}\text{C}$$

で与えられる。標準電極電位  $E^{\circ}$  は A.J.deBethune ら<sup>10)</sup> の値を用いた。

希薄溶液において  $a_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}]$  となるので、式(13)は

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026RT}{2F} \log[\text{S}^{2-}] \quad (14)$$

となる。硫化物イオン濃度  $[\text{S}^{2-}]$  が  $5.0 \times 10^{-6}$ 、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の場合について電極電位を計算した(表 8-10)。

## 8.2 塩化カリウム水溶液の導電率

V. M. M. Lobo編: "Handbook of Electrolyse Solutions Part A"<sup>11)</sup> 及び化学便覧<sup>12)</sup>の文献値を用いた。モル伝導率( $\Lambda/\text{S}\cdot\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )として与えられているものは、容量モル濃度( $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )を掛けることによって電解伝導率( $\kappa/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )に換算した。また、濃度が重量モル濃度( $m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )で与えられているものは、低濃度では  $c=m$  とみなし、高濃度では1.1.①のように  $c$  と  $m$  の関係を利用した。

なお、必要な値がないところについては補間によってその値を求めた。

### (1) $0.002, 0.005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液

電解質溶液の電解伝導率は温度依存性が大きく、その温度特性を表すのに  $t^\circ\text{C}$  の電解伝導率と  $25^\circ\text{C}$  のそれとの比  $\kappa_t/\kappa_{25}$  が用いられる。電解質溶液の温度特性はイオンの種類や濃度によって大きく異なることはないため通常  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩化ナトリウム溶液の温度特性を用いる。

しかし、実際には高温( $50^\circ\text{C}$ 以上)や高濃度( $20000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上)になると電解質によってずれが生じる。よって  $0.002, 0.005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl 溶液の  $10\sim 70^\circ\text{C}$  での電解伝導率の値を  $25^\circ\text{C}$  のそれと NaCl 溶液の温度特性から求めることは妥当ではない。

そこで、 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  KCl 溶液の温度特性を用い、 $25^\circ\text{C}$  での電解伝導率(表-11)から各温度での電解伝導率を計算した。この温度特性は NaCl 溶液のそれと同様に  $20000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  まで用いることができると考えられる。上記の文献値より算出した温度特性を表8-12に示す。また、各温度における電解伝導率の値を表8-13に示す。

### (2) $0.25, 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液

高濃度の KCl 溶液では、上記の温度特性を用いることができない。濃度  $0.25, 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  付近の  $10, 25, 50, 75^\circ\text{C}$  における  $\Lambda$  または  $\kappa$  が上記の文献で与えられているので、補間によって  $0.25, 0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  に対する  $\kappa$  を求めた(表8-14~16)。 $35, 70^\circ\text{C}$  の値は  $10\sim 75^\circ\text{C}$  の値を用い補間して求めた。それらの結果を表8-17に示す。

表 8-1 容量モル濃度(c)と重量モル濃度(m)の関係 (25℃)

| WT% | $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $c / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 推定値    |
|-----|----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| 1   | 1.0034                                 | 0.1346                                | 0.1355                                | 0.1355 |
| 2   | 1.0098                                 | 0.2709                                | 0.2738                                | 0.2737 |
| 4   | 1.0226                                 | 0.5488                                | 0.5588                                | 0.5589 |
| 6   | 1.0354                                 | 0.8333                                | 0.8562                                | 0.8562 |
| 8   | 1.0485                                 | 1.1252                                | 1.1664                                | 1.1666 |
| 10  | 1.0617                                 | 1.4241                                | 1.4904                                | 1.4900 |
| 12  | 1.0751                                 | 1.7305                                | 1.8292                                | 1.8299 |
| 14  | 1.0887                                 | 2.0445                                | 2.1836                                | 2.1844 |
| 16  | 1.1025                                 | 2.3662                                | 2.5550                                | 2.5555 |
| 18  | 1.1165                                 | 2.6955                                | 2.9445                                | 2.9445 |
| 20  | 1.1307                                 | 3.0334                                | 3.3535                                | 3.3533 |
| 22  | 1.1452                                 | 3.3795                                | 3.7834                                | 3.7833 |
| 24  | 1.1600                                 | 3.7344                                | 4.2359                                | 4.2366 |
| 26  | 1.1750                                 | 4.0979                                | 4.7130                                | 4.7133 |
| --- | ---                                    | 3.0                                   | ---                                   | 3.912  |
| --- | ---                                    | 3.3                                   | ---                                   | 3.684  |
| --- | ---                                    | 3.5                                   | ---                                   | 3.936  |

$$c = 1000 \rho \times \frac{\text{wt}\%}{100} \times \frac{1}{M}, \quad m = \frac{c}{\{\rho - (cM/1000)\}} \quad (M=74.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

回帰分析の結果：(3次式)  $X=c, Y=m$   
Y 切片 -0.000019  
Y 評価値の標準誤差 0.0000643  
R 2乗 0.9999999  
標本数 14  
自由度 10

X 係数 1.0028746 0.0278656 0.0019655  
X 係数の標準誤差 0.0001347 0.0000763 0.0000120

表 8-2 水溶液中における塩化カリウムの平均活量係数(  $r_{\pm}$  )

| $m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 温度/℃             |                  |                  |                  |                  |                  |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                       | 10 <sup>A)</sup> | 18 <sup>B)</sup> | 20 <sup>A)</sup> | 25 <sup>A)</sup> | 35 <sup>B)</sup> | 40 <sup>A)</sup> |
| 3.0                                   | 0.556            | 0.564            | 0.567            | 0.571            | 0.571            | 0.573            |
| 3.5                                   | 0.558            | 0.567            | 0.571            | 0.574            | 0.576            | 0.578            |
| 4.0                                   | 0.563            | 0.571            | 0.574            | 0.579            | 0.581            | 0.585            |

| $m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 温度/℃             |                  |                  | $m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 温度/℃             |                  |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|
|                                       | 50 <sup>B)</sup> | 50 <sup>C)</sup> | 75 <sup>C)</sup> |                                       | 50 <sup>D)</sup> | 70 <sup>D)</sup> |
| 3.0                                   | 0.568            | 0.583            | 0.576            | 3.0                                   | 0.574            | 0.578            |
| 3.5                                   | 0.574            | 0.588            | 0.581            | 3.2                                   | 0.578            | 0.582            |
| 4.0                                   | 0.581            | 0.594            | 0.588            | 3.4                                   | 0.583            | 0.588            |

注) 温度の上付き文字は文献を表す

表 8-3 回帰分析の結果 ( $Y=A_0+A_1X+A_2X^2$ ,  $X=m$ ,  $Y=r_{\pm}$ )

| 係数             | 温度/°C            |                  |                  |                  |                  |                  |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                | 10 <sup>A)</sup> | 18 <sup>B)</sup> | 20 <sup>A)</sup> | 25 <sup>A)</sup> | 35 <sup>B)</sup> | 40 <sup>A)</sup> |
| A <sub>0</sub> | 0.607            | 0.567            | 0.522            | 0.595            | 0.541            | 0.585            |
| A <sub>1</sub> | -0.035           | -0.007           | 0.021            | -0.02            | 0.01             | -0.016           |
| A <sub>2</sub> | 0.006            | 0.002            | -0.002           | 0.004            | 0                | 0.004            |

| 係数             | 温度/°C            |                  |                  |                  |                  |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                | 50 <sup>B)</sup> | 50 <sup>C)</sup> | 75 <sup>C)</sup> | 50 <sup>D)</sup> | 70 <sup>D)</sup> |
| A <sub>0</sub> | 0.553            | 0.574            | 0.588            | 0.634            | 0.758            |
| A <sub>1</sub> | -0.001           | -0.003           | -0.016           | -0.0575          | -0.135           |
| A <sub>2</sub> | 0.002            | 0.002            | 0.004            | 0.0125           | 0.025            |

表 8-4 水溶液中における塩化カリウムの平均活量係数  $r_{\pm}$  (推定値)

|                                   |                                   | 温度/°C            |                  |                  |                  |                  |                  |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 10 <sup>A)</sup> | 18 <sup>B)</sup> | 20 <sup>A)</sup> | 25 <sup>A)</sup> | 35 <sup>B)</sup> | 40 <sup>A)</sup> |
| 3.0                               | 3.312                             | 0.557            | 0.566            | 0.570            | 0.573            | 0.574            | 0.576            |
| 3.3                               | 3.684                             | 0.559            | 0.568            | 0.572            | 0.576            | 0.578            | 0.580            |
| 3.5                               | 3.936                             | 0.562            | 0.570            | 0.574            | 0.578            | 0.580            | 0.584            |

|                                   |                                   | 温度/°C            |                  |                  |                  |                  |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 50 <sup>B)</sup> | 50 <sup>C)</sup> | 75 <sup>C)</sup> | 50 <sup>D)</sup> | 70 <sup>D)</sup> |
| 3.0                               | 3.312                             | 0.572            | 0.586            | 0.579            | 0.581            | 0.585            |
| 3.3                               | 3.684                             | 0.576            | 0.590            | 0.583            | ---              | ---              |
| 3.5                               | 3.936                             | 0.580            | 0.593            | 0.587            | ---              | ---              |

| 温度/°C | $r_{\pm}$                              |                                        |                                        |                    |
|-------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|
|       | 3.0<br>$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | 3.3<br>$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | 3.5<br>$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | Satd <sup>B)</sup> |
| 10    | 0.557                                  | 0.559                                  | 0.562                                  | 0.566              |
| 20    | 0.570                                  | 0.572                                  | 0.574                                  | 0.583              |
| 25    | 0.573                                  | 0.576                                  | 0.578                                  | 0.591              |
| 35    | 0.574                                  | 0.578                                  | 0.580                                  | ---                |
| 40    | 0.576                                  | 0.580                                  | 0.584                                  | 0.618              |
| 50    | 0.581                                  | ---                                    | ---                                    | 0.628              |
| 70    | 0.585                                  | ---                                    | ---                                    | 0.630              |

Satd KCl =  $4.811 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 4.17 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



表8-5 銀・塩化銀電極の電極電位(vs NHE)

| 温度/°C | $E^\circ/\text{mV}$ | $E/\text{mV}$                          |                                        |                                        |        |
|-------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------|
|       |                     | $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $3.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $3.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | Satd   |
| 10    | 231.42              | 216.48                                 | 213.78                                 | 212.04                                 | 206.98 |
| 20    | 225.57              | 209.53                                 | 206.73                                 | 205.00                                 | 199.52 |
| 25    | 222.34              | 205.89                                 | 203.03                                 | 201.21                                 | 195.49 |
| 35    | 215.65              | 198.58                                 | 195.59                                 | 193.72                                 | ----   |
| 40    | 212.08              | 194.65                                 | 191.58                                 | 189.62                                 | 182.68 |
| 50    | 204.49              | 186.27                                 | ----                                   | ----                                   | 173.70 |
| 70    | 187.82              | 168.25                                 | ----                                   | ----                                   | 155.03 |

表8-6 液間電位差を考慮した銀・塩化銀電極の電極電位(vs NHE)

| 温度/°C | $E^\circ/\text{mV}$ | $(E+E_1)/\text{mV}$                    |                                        |                                        |        |
|-------|---------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------|
|       |                     | $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $3.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $3.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | Satd   |
| 10    | 231.42              | 219.64                                 | 216.94                                 | 215.20                                 | 210.14 |
| 20    | 225.57              | 212.69                                 | 209.89                                 | 208.16                                 | 202.68 |
| 25    | 222.34              | 209.05                                 | 206.19                                 | 204.37                                 | 198.65 |
| 35    | 215.65              | 201.74                                 | 198.75                                 | 196.88                                 | ----   |
| 40    | 212.08              | 197.81                                 | 194.74                                 | 192.78                                 | 185.84 |
| 50    | 204.49              | 189.43                                 | ----                                   | ----                                   | 176.86 |
| 70    | 187.82              | 171.41                                 | ----                                   | ----                                   | 158.19 |

$$E_1 = 3.16 \text{ mV}$$

表8-7 キンヒドロソ／フタル酸塩pH標準液の電極電位

| 温度/°C | $E^\circ/\text{mV}$ | pH   | $E/\text{mV}$<br>(vs NHE) | $E_m/\text{mV}$ |
|-------|---------------------|------|---------------------------|-----------------|
| 10    | 710.7               | 4.00 | 486.0                     | 266.4           |
| 25    | 699.8               | 4.01 | 462.5                     | 253.5           |
| 35    | 692.4               | 4.02 | 446.6                     | 244.8           |
| 50    | 681.2               | 4.06 | 420.8                     | 231.4           |
| 70    | 666.0               | 4.12 | 385.5                     | 214.1           |

表8-8 各温度におけるAの値

| 温度/°C | $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\epsilon_r$ | A       |
|-------|--------------------------------------|--------------|---------|
| 10    | 0.9997                               | 83.83        | 0.49896 |
| 25    | 0.9970                               | 78.30        | 0.51088 |
| 35    | 0.9940                               | 74.83        | 0.51964 |
| 50    | 0.9881                               | 69.91        | 0.53424 |
| 70    | 0.9778                               | 63.86        | 0.55630 |

表 8-9  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  系の酸化還元電位

| 温度/°C | $E^\circ/\text{mV}$ | $I$   | $E/\text{mV}$<br>(vs NHE) | $E_m/\text{mV}$ |
|-------|---------------------|-------|---------------------------|-----------------|
| 10    | 406.4               | 0.019 | 433.4                     | 213.8           |
| 25    | 364.4               | 0.019 | 393.6                     | 184.5           |
| 35    | 336.4               | 0.019 | 367.1                     | 165.3           |
| 50    | 294.4               | 0.019 | 327.5                     | 138.0           |
| 70    | 238.4               | 0.019 | 274.9                     | 103.5           |

表 8-10 硫化物イオン電極の電極電位

| 温度/°C | $E^\circ/\text{mV}$ | $E/\text{mV}(\text{vs NHE})$                              |                                                           | $E_m/\text{mV}$                                           |                                                           |
|-------|---------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|       |                     | $5.0 \times 10^{-6}$<br>$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $5.0 \times 10^{-4}$<br>$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $5.0 \times 10^{-6}$<br>$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $5.0 \times 10^{-4}$<br>$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ |
| 10    | -643.8              | -494.9                                                    | -551.1                                                    | -714.5                                                    | -770.7                                                    |
| 25    | -660.0              | -503.2                                                    | -562.4                                                    | -712.2                                                    | -771.4                                                    |
| 35    | -670.8              | -508.7                                                    | -569.9                                                    | -710.5                                                    | -771.6                                                    |
| 50    | -687.0              | -517.0                                                    | -581.2                                                    | -706.5                                                    | -770.6                                                    |
| 70    | -708.6              | -528.1                                                    | -596.2                                                    | -699.5                                                    | -767.6                                                    |

表 8-11 KCl 水溶液の電解伝導率

log(c/mol dm<sup>-3</sup>) vs log( $\kappa$  /  $\mu$  Scm<sup>-1</sup>)を3次式で回帰(0.05~1)

| 濃度<br>c/mol dm <sup>-3</sup> | 文献値<br>$\kappa$ / $\mu$ Scm <sup>-1</sup> | 推定値<br>$\kappa$ c / $\mu$ Scm <sup>-1</sup> | 誤差<br>% |
|------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|---------|
| 0.0005                       | 7.390E+01                                 | 7.192E+01                                   | -2.68   |
| 0.001                        | 1.470E+02                                 | 1.450E+02                                   | -1.34   |
| 0.002                        | 2.916E+02                                 | 2.902E+02                                   | -0.48   |
| 0.005                        | 7.180E+02                                 | 7.181E+02                                   | 0.02    |
| 0.01                         | 1.413E+03                                 | 1.414E+03                                   | 0.09    |
| 0.02                         | 2.766E+03                                 | 2.769E+03                                   | 0.09    |
| 0.05                         | 6.670E+03                                 | 6.670E+03                                   | 0.01    |
| 0.1                          | 1.290E+04                                 | 1.290E+04                                   | -0.02   |
| 0.2                          | 2.482E+04                                 | 2.483E+04                                   | 0.02    |
| 0.5                          | 5.865E+04                                 | 5.864E+04                                   | -0.01   |
| 1                            | 1.119E+05                                 | 1.119E+05                                   | 0.00    |
| 2                            | 2.104E+05                                 | 2.129E+05                                   | 1.20    |
| 0.25                         |                                           | 3.063E+04                                   |         |

日本化学会編：改訂3版 化学便覧 基礎編Ⅱ

回帰分析の結果：

Y 切片 5.0488493  
Y 評価値の標準誤差 0.0001504  
R<sup>2</sup>乗 0.9999999  
標本数 5  
自由度 1

X 係数 0.9300466 -0.007040 0.0012560  
X 係数の標準誤差 0.0012018 0.0022925 0.0011431

表 8-12 KCl 水溶液(0.05 mol/dm<sup>3</sup>)の電解伝導率の温度特性

| 温度<br>t / °C | $\Lambda$<br>/ Scm <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> | $\kappa$ / $\mu$ Scm <sup>-1</sup><br>文献値 | 推定値   | 温度特性<br>$\kappa_t / \kappa_{25}$ | 文献   |
|--------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------|----------------------------------|------|
| 10           | 96.04                                              | 4.80                                      | 4.79  | 0.720                            | b)   |
| 15           | 108.08                                             | 5.40                                      | 5.42  | 0.810                            | c)   |
| 20           | ---                                                | ---                                       | 6.05  | 0.907                            | 補間値  |
| 25           | 133.4                                              | 6.67                                      | 6.67  | 1.000                            | 化学便覧 |
| 30           | ---                                                | ---                                       | 7.30  | 1.094                            | 補間値  |
| 35           | 158.83                                             | 7.94                                      | 7.93  | 1.191                            | c)   |
| 40           | ---                                                | ---                                       | 8.56  | 1.283                            | 補間値  |
| 45           | 183.96                                             | 9.20                                      | 9.20  | 1.379                            | c)   |
| 50           | ---                                                | 9.85                                      | 9.85  | 1.477                            | h)   |
| 60           | ---                                                | ---                                       | 11.20 | 1.679                            | 補間値  |
| 70           | ---                                                | ---                                       | 12.62 | 1.892                            | 補間値  |
| 75           | ---                                                | 13.36                                     | 13.36 | 2.003                            | h)   |

回帰分析の結果：

Y 切片 3.50867  
Y 評価値の標準誤差 0.01539  
R<sup>2</sup>乗 0.99998  
標本数 7  
自由度 3

X 係数 0.13014 -0.0002 0.00000  
X 係数の標準誤差 0.00466 0.00012 0.00000

表 8-13 KCl 水溶液 (0.002, 0.005 mol·dm<sup>-3</sup>) の電解伝導率

| 温度<br>t / °C | 温度特性<br>$\kappa_t / \kappa_{25}$ | $\kappa / \mu \text{Scm}^{-1}$ |                               |
|--------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|              |                                  | 0.002<br>mol·dm <sup>-3</sup>  | 0.005<br>mol·dm <sup>-3</sup> |
| 10           | 0.720                            | 209.9                          | 516.9                         |
| 15           | 0.810                            | 236.3                          | 581.7                         |
| 20           | 0.907                            | 264.4                          | 651.0                         |
| 25           | 1.000                            | 291.6                          | 718.0                         |
| 30           | 1.094                            | 319.0                          | 785.5                         |
| 35           | 1.191                            | 347.2                          | 854.9                         |
| 40           | 1.283                            | 374.2                          | 921.4                         |
| 45           | 1.379                            | 402.1                          | 990.1                         |
| 50           | 1.477                            | 430.6                          | 1060.3                        |
| 60           | 1.679                            | 489.7                          | 1205.8                        |
| 70           | 1.892                            | 551.6                          | 1358.3                        |
| 75           | 2.003                            | 584.1                          | 1438.2                        |

表 8-14 KCl 標準溶液の電解伝導率 (10°C)  
log(c/mol dm<sup>-3</sup>) vs log( $\kappa / \mu \text{Scm}^{-1}$ ) を 3 次式で回帰 (

| 濃度<br>m/mol kg <sup>-1</sup>      | 文献値<br>$\kappa / \mu \text{Scm}^{-1}$ | 推定値<br>$\kappa c / \mu \text{Scm}^{-1}$ | 誤差<br>% |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|---------|
| 0.97333                           | 7.893E+04                             | 7.896E+04                               |         |
| 0.83870                           | 6.879E+04                             | 6.875E+04                               |         |
| 0.38588                           | 3.328E+04                             | 3.328E+04                               |         |
| 0.16411                           | 1.487E+04                             | 1.487E+04                               |         |
| 0.01299                           | 1.311E+03                             | 1.310E+03                               |         |
| 0.00448                           | 4.631E+02                             | 4.635E+02                               |         |
| 0.00144                           | 1.515E+02                             | 1.514E+02                               |         |
| 0.2525(0.25 mol/dm <sup>3</sup> ) |                                       | 2.234E+04                               |         |
| 0.5086(0.5 mol/dm <sup>3</sup> )  |                                       | 4.311E+04                               |         |

V.M.M.Lobo, Ed., "Handbook of Electrolyse Solutions Part A",  
Elsevier(1989)

g) G.Scatchard and S.S.Prentiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4355(1933)

回帰分析の結果:

|            |                         |
|------------|-------------------------|
| Y 切片       | -1.0916                 |
| Y 評価値の標準誤差 | 0.00034                 |
| R 2 乗      | 0.99999                 |
| 標本数        | 7                       |
| 自由度        | 3                       |
| X 係数       | 0.92922 -0.0108 0.00000 |
| X 係数の標準誤差  | 0.00109 0.00093 0.00021 |

表 8-15 KCl 標準溶液の電解伝導率 (50℃)  
 $\log(c/\text{mol dm}^{-3})$  vs  $\log(\kappa/\mu\text{Scm}^{-1})$  を 2 次式で回帰 (

| 濃度<br>$\text{m/mol kg}^{-1}$      | 文献値<br>$\kappa/\mu\text{Scm}^{-1}$ | 推定値<br>$\kappa c/\mu\text{Scm}^{-1}$ | 誤差<br>% |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 0.05                              | 9.850E+03                          |                                      |         |
| 0.1                               | 1.868E+04                          | 1.868E+04                            |         |
| 0.25                              | 4.440E+04                          | 4.437E+04                            |         |
| 0.5                               | 8.300E+04                          | 8.307E+04                            |         |
| 1                                 | 1.520E+05                          | 1.520E+05                            |         |
| 0.2525(0.25 mol/dm <sup>3</sup> ) |                                    | 4.478E+04                            |         |
| 0.5086(0.5 mol/dm <sup>3</sup> )  |                                    | 8.434E+04                            |         |

V.M.M.Lobo, Ed., "Handbook of Electrolyse Solutions Part A",  
Elsevier(1989)

h) S.V.Gorbachev and V.P.Kondrat'ev, *Z. Fiz. Kim.*, 35, 1235(1961)

50 回帰分析の結果:

Y 切片 -0.8182  
Y 評価値の標準誤差 0.00051  
R 2 乗 0.99999  
標本数 4  
自由度 1

X 係数 0.85443 -0.0558  
X 係数の標準誤差 0.00240 0.00227

表 8-16 KCl 標準溶液の電解伝導率 (75℃)  
 $\log(c/\text{mol dm}^{-3})$  vs  $\log(\kappa/\mu\text{Scm}^{-1})$  を 2 次式で回帰 (

| 濃度<br>$\text{m/mol kg}^{-1}$      | 文献値<br>$\kappa/\mu\text{Scm}^{-1}$ | 推定値<br>$\kappa c/\mu\text{Scm}^{-1}$ | 誤差<br>% |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| 0.05                              | 1.336E+04                          |                                      |         |
| 0.1                               | 2.540E+04                          | 2.538E+04                            |         |
| 0.25                              | 5.930E+04                          | 5.944E+04                            |         |
| 0.5                               | 1.107E+05                          | 1.104E+05                            |         |
| 1                                 | 2.005E+05                          | 2.007E+05                            |         |
| 0.2525(0.25 mol/dm <sup>3</sup> ) |                                    | 5.998E+04                            |         |
| 0.5086(0.5 mol/dm <sup>3</sup> )  |                                    | 1.121E+05                            |         |

V.M.M.Lobo, Ed., "Handbook of Electrolyse Solutions Part A",  
Elsevier(1989)

h) S.V.Gorbachev and V.P.Kondrat'ev, *Z. Fiz. Kim.*, 35, 1235(1961)

75 回帰分析の結果:

Y 切片 -0.6974  
Y 評価値の標準誤差 0.00167  
R 2 乗 0.99999  
標本数 4  
自由度 1

X 係数 0.84700 -0.0509  
X 係数の標準誤差 0.00786 0.00744

表 8-17 KCl 水溶液の電解伝導率

| 温度<br>t / °C | 0.25 mol/dm <sup>3</sup><br>$\kappa$ / mScm <sup>-1</sup> |       | 0.5 mol/dm <sup>3</sup><br>$\kappa$ / mScm <sup>-1</sup> |        | 文献   |
|--------------|-----------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------|--------|------|
|              | 文献値                                                       | 推定値   | 文献値                                                      | 推定値    |      |
| 10           | 22.34                                                     | 22.38 | 43.11                                                    | 43.23  | g)   |
| 25           | 30.63                                                     | 30.55 | 58.65                                                    | 58.40  | 化学便覧 |
| 35           | ----                                                      | 36.17 | ----                                                     | 68.74  | 補間値  |
| 50           | 44.78                                                     | 44.84 | 84.43                                                    | 84.62  | h)   |
| 70           | ----                                                      | 56.87 | ----                                                     | 106.46 | 補間値  |
| 75           | 59.98                                                     | 59.96 | 112.10                                                   | 112.04 | h)   |

0.25 M 回帰分析の結果：

Y 切片 17.096279  
Y 評価値の標準誤差 0.1075447  
R<sup>2</sup> 乗 0.9999859  
標本数 4  
自由度 1

X 係数 0.5215054 0.0006671  
X 係数の標準誤差 0.0105324 0.0001205

0.5 M 回帰分析の結果：

Y 切片 33.362963  
Y 評価値の標準誤差 0.3464073  
R<sup>2</sup> 乗 0.9999563  
標本数 4  
自由度 1

X 係数 0.9774068 0.0009551  
X 係数の標準誤差 0.0339255 0.0003882

## 参考文献

- 1) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂3版, p. II-479, 丸善(1984)  
( D.J.Ives, G.J.Janz, ed., "Reference Electrodes", Academic Press(1961) )
- 2) V.M.M.Lobo, Ed., "Handbokk of Electrolyse Solutions Part A", Elsevier(1989)
  - A) H.S.Harned and M.A.Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1290(1937)
  - B) R.Caramazza, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1721(1960)
  - C) H.F.Holmes and R.E.Mesmer, *J. Phys. Chem.*, 87, 1242(1983)
  - D) T.M.Herrington and R.J.Jackson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 69, 1635(1973)
  - E) M.C.P.Lima and K.S.Pitzer, *J. Sol. Chem.*, 12, 171(1983)
- 3) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂3版, p. II-8, 丸善(1984)  
( "International Critical Tables", Vol. III, p.54 ~ 95, McGraw-Hill(1928) )
- 4) Ibid. p. II-478~482
- 5) 田村英雄、松田好晴, 現代電気化学, p. 63, 培風館(1977)
- 6) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂2版, p. 1209, 丸善(1975)  
( D.J.Janz, Ed., "Reference Electrodes", Academic Press, New York(1961) )
- 7) J.Lin and W.G.Breck, *Can. J. Chem.*, 43, 766(1965)
- 8) I.M.Kolthoff and W.M.Tomsiek, *J. Phys. Chem.*, 39, 945(1935)
- 9) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂3版, p. II-3, II-501, 丸善(1984)
- 10) A.J.deBethune, T.S.Licht, and N.Swendeman, *Electrochem. Soc.*, [7], 616(1959)
- 11) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 改訂3版, p. II-454, 丸善(1984)
- 12) V.M.M.Lobo, Ed., "Handbokk of Electrolyse Solutions Part A", Elsevier(1989)
  - a) R.W.Bremner, T.G.Thompson and C.L.Utterback, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1219(1939)
  - b) J.Barther, F.Feuerlein, R.Neueder and R.Wachter, *J. Sol. Chem.*, 9, 209(1980)
  - c) N.C.C.Li and W.Brull, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1635(1942)
  - d) H.E.Gunning and A.R.Gordon, *J. Chem. Phys.*, 10, 126(1942)
  - e) G.C.Benson and A.R.Gordon, *J. Chem. Phys.*, 13, 473(1945)
  - f) M.M.Jacopetti, *Gazz. Chem. Ital.*, 70, 95(1940)
  - g) G.Scatchard and S.S.Prentiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4355(1933)
  - h) S.V.Gorbachev and V.P.Kondrat'ev, *Z. Fiz. Kim.*, 35, 1235(1961)
  - i) J.F.Chambers, *J. Chem. Phys.*, 62, 1136(1958)