

# Pomiary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową

Joanna Dumańska-Kulpa, Izabela Grzybowska

Laboratorium Elektrochemii, Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

W artykule przedstawiono metodę podstawową pomiarów przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów, która obecnie jest rozwijana w Laboratorium Elektrochemii Głównego Urzędu Miar. Opisano podstawy teoretyczne zjawiska przewodności elektrycznej w roztworach elektrolitów oraz omówiono budowę zestawu do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej z wykorzystaniem tłokowego naczynia konduktometrycznego. Głównym celem wdrożenia metody podstawowej jest zapewnienie spójności pomiarowej GUM bezpośrednio do jednostek układu SI oraz wytwarzanie podstawowych konduktometrycznych materiałów odniesienia.

## Primary method of measurements for the evaluation of electrolytic conductivity

This paper presents a primary method for the evaluation of electrolytic conductivity that is currently being developed in the Laboratory of Electrochemistry in the Central Office of Measures. The theory and practice of measurement principles are described. The article gives specific information on the primary system and details of the measurement that uses the piston type cell. The main use of this method is to provide reliability and traceability of conductometric measurements directly to the SI and preparation of primary standards for electrolytic conductivity.

## 1. Wprowadzenie

Przewodność elektryczna właściwa roztworu elektrolitu jest miarą jego zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Pierwsze pomiary przewodności elektrolitów przeprowadził pod koniec XIX wieku niemiecki fizyk Friedrich Kohlrausch, który przyczynił się do poznania podstawowych praw opisujących to zjawisko [1].

Obecnie pomiary przewodności elektrycznej właściwej roztworów wodnych są wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki i technologii. Na podstawie pomiaru przewodności można oszacować stężenie jonów obecnych w roztworze, w przypadku kiedy nie jest konieczna znajomość stężenia poszczególnych jonów, a jedynie ich całkowita zawartość. Pomiary przewodności elektrycznej właściwej zastępują kosztowną i pracochłonną analizę chemiczną wody przeznaczonej do spożycia, wody morskiej, wody stosowanej w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym oraz są wykorzystywane w monitoringu środowiska [2, 3, 4].

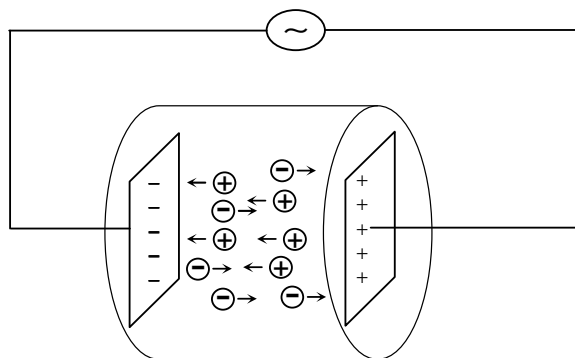
## 2. Podstawy teoretyczne

Przewodność elektryczną właściwą roztworu elektrolitu  $\kappa$  wyznacza się mierząc rezystancję roztworu elektrolitu  $R$  pomiędzy dwoma elektrodami naczynia konduktometrycznego. Na skutek przyłożonej różnicy potencjałów  $E$  w roztworze elektrolitu następuje przepływ prądu, który dokonuje się poprzez przemieszczanie się anionów i kationów obecnych w roztworze, odpowiednio w kierunku anody i katody. Schematycznie ruch jonów w roztworze przedstawiono na rys. 1.

Podstawowa zależność pomiędzy przewodnością elektryczną właściwą roztworu a rezystancją  $R$  [ $\Omega$ ] wyraża się wzorem:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot K \quad (1)$$

gdzie  $K$  jest stałą naczynia konduktometrycznego. W metodzie podstawowej stałą  $K$  wyznacza się przez obliczenie geometrycznych wymiarów naczynia, zaś w metodzie wtórnej korzystając z roztworów o znanej przewodności elektrycznej właściwej (podstawowych certyfikowanych materiałów odniesienia). Jednostką przewodności elektrycznej właściwej elektrolitu jest  $S \cdot m^{-1}$ .



Rys. 1. Ruch jonów w roztworze elektrolitu pod wpływem przyłożonej różnicy potencjałów: aniony (-) przemieszczają się w kierunku anody (+), zaś kationy (+) w kierunku katody (-)

### 3. Metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej

Pomiary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową (bezwzględną) są wykonywane w naczyniu, którego stała została wyznaczona teoretycznie. Najważniejszym przeznaczeniem takich naczyń (*primary cells*) jest wzorcowanie podstawowych materiałów odniesienia przewodności elektrycznej właściwej.

Po raz pierwszy metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów została zastosowana w National Institute of Standards and Technology (NIST) w USA pod koniec lat 80. ubiegłego wieku [5, 6, 7]. W pomiarach wykorzystuje się następującą zależność pomiędzy mierzoną rezystancją roztworu i stałą naczynia  $K = l/A$ , a przewodnością elektryczną właściwą:

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

Zmiana odległości  $l$  pomiędzy elektrodami, przy stałej wartości powierzchni elektrody  $A$ , skutkuje zmianą mierzonej rezystancji. W naczyniach stosowanych w NIST (typu Jonesa), zmianę odległości między elektrodami dokonuje się poprzez usunięcie lub wstawienie centralnej części naczynia, co powoduje odpowiednio obniżenie lub wzrost wartości rezystancji. Znając wymiary geometryczne części centralnej ( $l$ ,  $A$ ) oraz różnicę pomiędzy rezystancją  $R$  a  $R_0$ , zmierzona odpowiednio z częścią centralną i bez niej, możliwe jest określenie przewodności elektrycznej właściwej badanego roztworu, którą można opisać następującym wzorem:

$$\kappa = \frac{K}{R - R_0} \quad (3)$$

## 4. Naczynie tłokowe

W latach 90. XX wieku w niemieckim instytucie Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) do pomiarów przewodności elektrycznej metodą podstawową zastosowano tłokowe naczynie konduktometryczne (*primary piston cell*) [8, 9]. W Głównym Urzędzie Miar jest obecnie wprowadzana podstawowa metoda pomiaru przewodności elektrycznej właściwej z wykorzystaniem takiego właśnie, tłokowego naczynia zakupionego w PTB (rys. 2).



Rys. 2. Tłokowe naczynie konduktometryczne przeznaczone do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową (GUM)

W naczyniu tłokowym odległość pomiędzy elektrodami może być bardzo dokładnie regulowana, bez konieczności rozmontowywania naczynia. Dolna elektroda jest zamontowana na stałe, górna natomiast może się poruszać dzięki zastosowaniu siłownika. Zmiana odległości pomiędzy elektrodami mierzona jest za pomocą precyzyjnego układu do pomiaru odległości. Budowa naczynia tłokowego została schematycznie przedstawiona na rys. 3. Główną część naczynia tłokowego stanowi cylinder, którego średnica została zwymiarowana z dokładnością  $\pm 0,0001$  mm. Cylinder jest wykonany ze szkła borokrzemianowego o wysokiej czystości (Duran Glass), odpornego chemicznie, o niskim współczynniku liniowej rozszerzalności cieplnej ( $\alpha \sim 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [10]. Elektrody są wykonane z platyny napyłonej na materiał ceramiczny, który również charakteryzuje się niskim współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej ( $\alpha \sim 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [8]. Szklany cylinder wraz z dolną elektrodą jest zamocowany w stalowym korpusie. Górna elektroda natomiast, na podobieństwo tłoka, jest poruszana w kierunku pionowym za pomocą siłownika.

Przewodność elektryczna właściwa badanego roztworu elektrolitu jest obliczana zgodnie z następującym wzorem:

$$\kappa = \frac{4 \cdot \Delta l}{(R_0 - R_u) \cdot \pi \cdot D^2} \quad (4)$$

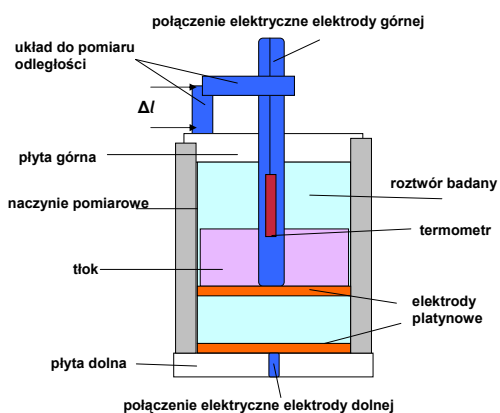
gdzie:

$\Delta l$  – odległość pomiędzy dolną a górną pozycją elektrody ( $l_0 - l_u$ ),

$R_0$  – rezystancja roztworu zmierzona, gdy elektroda znajduje się w dolnej pozycji,

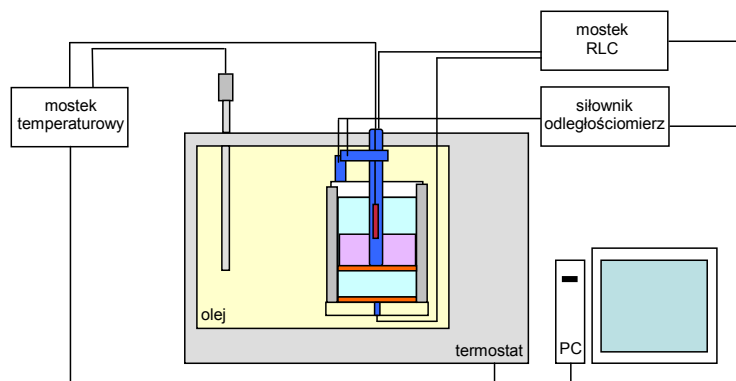
$R_u$  – rezystancja roztworu zmierzona, gdy elektroda znajduje się w górnej pozycji,

$D$  – średnica szklanego cylindra.



Rys. 3. Schemat budowy naczynia tłokowego

W skład zestawu do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej metodą podstawową, obok naczynia tłokowego, siłownika i odległościomierza, wchodzi: termostat, rezystancyjny mostek temperaturowy, rezystancyjne czujniki temperatury, mostek *RLC* oraz komputer. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat stanowiska pomiarowego, które składa się z naczynia tłokowego, mostka *RLC*, mostka temperaturowego, czujników temperatury, siłownika i odległościomierza oraz komputera

Roztwory elektrolitów charakteryzują się wysokim temperaturowym współczynnikiem zmian przewodnictwa (około 2 %/°C) [11]. Konieczne jest zatem zapewnienie stabilności temperatury podczas wykonywania pomiarów oraz dokładne wyznaczenie jej wartości. W tym celu naczynie tłokowe jest termostatyzowane w oleju mineralnym. Do pomiaru temperatury w termostacie oraz bezpośrednio w naczyniu tłokowym będą wykorzystane dwa rezystancyjne czujniki temperatury oraz mostek temperaturowy.

Pomiary będą sterowane automatycznie za pomocą komputera, służącego jednocześnie do rejestracji wyników z mostka temperaturowego i mostka *RLC*, termostatu i odległościomierza.

## 5. Niepewność pomiaru przewodności elektrycznej właściwej metodą podstawową

Szacowanie niepewności pomiaru przewodności elektrycznej właściwej zgodnie z przewodnikiem GUM oraz ISO/IEC 17025 wymaga uwzględnienia wszystkich istotnych składowych niepewności dla każdego etapu procesu pomiarowego [12, 13].

Dotychczas przeprowadzone porównania międzynarodowe [14, 15], w których pomiary konduktometryczne wykonano metodą pierwotną z użyciem naczynia tłokowego wskazują, że największy wpływ na niepewność pomiaru mają następujące czynniki:

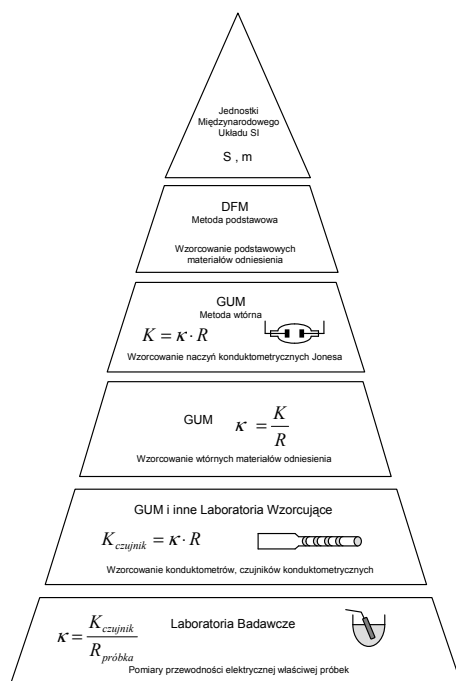
- pomiar średnicy naczynia,
- pomiary odległości pomiędzy elektrodami,
- pomiary składowych impedancji charakteryzujących rezystancję roztworu,
- powtarzalność i odtwarzalność pomiaru,
- pomiar temperatury i jej stabilność.

Największy udział w złożonej niepewności standardowej pomiarów przewodności elektrycznej właściwej roztworów, stanowi powtarzalność oraz odtwarzalność pomiaru (około 80 %) [16, 17]. Jest więc niezwykle ważne, aby było możliwe automatyczne sterowanie pomiarem i rejestrowanie mierzonych parametrów.

Względna niepewność pomiaru przewodności elektrycznej właściwej wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia wytwarzanych w Głównym Urzędzie Miar za pomocą wtórnych naczyń Jonesa wynosi 0,1 %. Metoda podstawowa z zastosowaniem zwymiarowanego geometrycznie naczynia konduktometrycznego, precyzyjnych pomiarów impedancji oraz zmian odległości pomiędzy elektrodami pozwoli na uzyskanie względnej złożonej niepewności standardowej pomiaru przewodności elektrycznej właściwej nie wyższej niż 0,02 % ÷ 0,03 % przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia  $k = 2$  [9, 16, 18].

## 6. Spójność pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Obecnie, spójność pomiarowa w Laboratorium Elektrochemii jest zapewniana poprzez odniesienie wyników pomiarów przewodności elektrycznej właściwej do wzorców podstawowych wytwarzanych w Danish Institute of Fundamental Metrology (DFM). Aktualny schemat spójności przedstawiono na rys. 5. Podstawowe wzorce duńskie, są wzorcowane



Rys. 5. Schemat spójności w pomiarach przewodności elektrycznej właściwej

w oparciu o pomiar rezystancji elektrolitu w naczyniu ze zwymiarowaną geometrycznie wymienną częścią centralną [5, 19]. Podstawowe konduktometryczne materiały odniesienia DFM są stosowane w Laboratorium Elektrochemii GUM do wzorcowania naczyń typu Jonesa. Naczynia Jonesa o stałych nominalnych od około  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  do około  $100 \text{ cm}^{-1}$  są używane do wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie przewodności właściwej od  $0,015 \text{ S/m}$  do  $11,5 \text{ S/m}$ .

Wzorcowanie konduktometrycznych materiałów odniesienia za pomocą metody podstawowej, opartej na geometrycznym wyznaczeniu stałej naczynia  $K$  i pomiarze składowych impedancji roztworu, zapewnia spójność mierzonej przewodności elektrycznej właściwej  $\kappa$  do jednostek układu SI: simensa i metra.

Aktualnie potwierdzony przez porównania międzynarodowe zakres wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców podstawowych wynosi od  $5 \text{ mS/m}$  do powyżej  $5 \text{ S/m}$  [2, 20]. Obecnie, istotnym zagadnieniem analizowanym przez instytuty metrologiczne, w których prowadzone są pomiary przewodności metodą podstawową, jest zapewnienie spójności pomiarowej dla pomiarów roztworów o przewodności poniżej  $0,1 \text{ mS/m}$  [21].

## 7. Podsumowanie

Opisana metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej zapewnia pomiar przewodności na najwyższym poziomie metrologicznym.

Budowane w Zakładzie Fizykochemii GUM stanowisko państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej, realizującego metodę bezwzględną pomiaru z wykorzystaniem naczynia z tłokiem, pozwoli na osiągnięcie poziomu metrologicznego czołowych NMI (Krajowych Instytutów Metrologicznych, *National Metrology Institutes*) w dziedzinie konduktometrii. Ponadto, zastosowanie metody podstawowej zmniejszy niepewność wykonywanych pomiarów przewodności elektrycznej właściwej oraz zapewni rozszerzenie zakresu mierzonych wartości.

Dotychczas w Laboratorium Elektrochemii przeprowadzono wstępne pomiary przewodności elektrycznej właściwej przy wykorzystaniu naczynia tłokowego dla wybranych wtórnych konduktometrycznych wzorców Głównego Urzędu Miar. Aktualnie prowadzone są badania charakterystyki częstotliwościowej impedancji w funkcji odległości elektrod pomiarowych i przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów oraz czynione są starania mające na celu zapewnienie stabilności pomiarów temperatury.

## Literatura

- [1] F. Kohlrausch: *The Fundamental Laws of Electrolytic Conduction*, Harper & Brothers Publishers, s. 85, 1899.
- [2] P. Arquint, H. Bühler, S. Worbs: *Traceable standards for electrolytic conductivity measurements required for pharmaceutical production*, *Chimia*, 63, No. 10, s. 647-649, 2009.
- [3] P. Spitzer, P. Fiscaro, S. Seitz: *pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol*, *Accred. Qual. Assur.*, 14, s. 671-676, 2009.
- [4] Farmakopea Polska, Wydanie V, Tom V, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa, 1999.
- [5] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch: *Determination of the absolute specific conductance of primary standard KCl Solutions*, *J. Solution Chem.*, 18, 515-528, 1989.
- [6] Y. C. Wu, W. F. Koch, K. W. Pratt: *Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 96, 1991, s. 191.

- [7] R. H. Shreiner, K. W. Pratt: *Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*, NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.
- [8] F. Löffler: *Design and production of the electric conductivity cell*, PTB, Braunschweig, s. 51.
- [9] P. Spitzer, U. Sudmeier: *Electrolytic conductivity – a new field of activities at PTB*, PTB-report PTB-ThEx-15, PTB, Braunschweig, s. 37, 2006.
- [10] <http://www.schott.com/>
- [11] J. J. Barron, C. Ashton: *The Effect of Temperature on Conductivity Measurements*, [http://www.reagecon.com/PerspectiveCMS/uploads/Effect\\_of\\_Temperature\\_TSP-07\\_Issue3.pdf](http://www.reagecon.com/PerspectiveCMS/uploads/Effect_of_Temperature_TSP-07_Issue3.pdf).
- [12] JCGM 100:2008, *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurements*, GUM 1995 with minor corrections.
- [13] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”.
- [14] CCQM Electrochemical Analysis WG, Key Comparison CCQM-K36, PTB Measurement Report.
- [15] Pilot study CCQM-P83, *Measurement of low conductivity (0.5 and 10 mS m<sup>-1</sup>) in glycerol based solutions*, 2009.
- [16] I. C. S. Fraga, P. R. G. Couto, P. P. Borges, B. S. R. Marques, W. B. Silva Junior, C. M. Ribeiro, J. C. Lopes, S. P. Sobral, J. C. Dias, V. S. Cunha: *Uncertainty Budget for Primary Electrolytic Conductivity Measurements Comparing Different Methods*, 1st IMEKO TC23 Conference on Food and Nutritional Measurements, Hungary, 2008.
- [17] H. D. Jensen, P. Hyllested, DFM report on CCQM K36 Measurements: *Electrolytic Conductivity at 0,5 S/m and 0,005 S/m*, Danish Fundamental Metrology, 2006.
- [18] F. Brinkmann, N. E. Dam, F. Durbiano, E. Ferrera, J. Fükö, H. D. Jansen, M. Máriássy, R. H. Shreiner, P. Sudmeier, M. Surdu, L. Vyskočil: *Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity*, *Accred. Qual. Assur.* 8, 346-353, 2003.
- [19] H. D. Jansen, J. Sørensen: *Electrolytic conductivity at DFM-results and experiences*. DFM-99-P6, 3215 HDJ, 1999.
- [20] S. Seitz, P. Spitzer, P. T. Jakobsen, H. D. Jensen: *Metrological Traceability Concept for Electrolytic Conductivity and pH*. *Chimia*, 63, No.10, 640-642, 2009.
- [21] S. Seitz, A. Manzin, H. D. Jensen, P. T. Jakobsen, P. Spitzer: *Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub mS m<sup>-1</sup> region and review of models of electrolytic conductivity cells*, *Electrochimica Acta*, 55, 6323-6331, 2010.