

ELEKTROLITIČKA PROVODLJIVOST, MERENJE I ETALONIRANJE MERNE OPREME

SY285 • 4. januar 2014.

Goran Kostić

Specifična električna provodnost elektrolita se naziva **elektrolitička provodljivost**. Ovde se pod **elektrolitima** podrazumevaju rastvori soli, kiselina, ili baza. Elektrolitička provodljivost se meri elektrohemijskim konduktometrom. Pri merenju se kao merni pretvarač koristi konduktometarska ćelija. Temperatura elektrolita je uticajna veličina, pa se i ona meri ili održava konstantnom.

1 Merenje elektrolitičke provodljivosti

Struja kroz elektrolit proporcionalna je naponu jer je ubrzanje jona proporcionalno električnoj sili koja na njih deluje, a broj jona ne zavisi od jačine električne struje^[1]. Zato između dve elektrode ćelije konduktometar „vidi“ električnu otpornost koja ne zavisi od napona između elektroda. Videti sliku 1.

Zbog polarizacije elektrolita u konduktometarskoj ćeliji, merenje se obavlja pri naizmeničnom naponu između elektroda. U slučaju jednosmernog napona dobio bi se prividno višestruko veći otpor, usled polarizacije čiji napon deluje suprotno priključenom naponu. Međutim, pošto je za polarizaciju potrebno izvesno vreme, pri dovoljno brznoj promeni polariteta naizmeničnog napona, polarizacija je zanemarljiva.^[1]

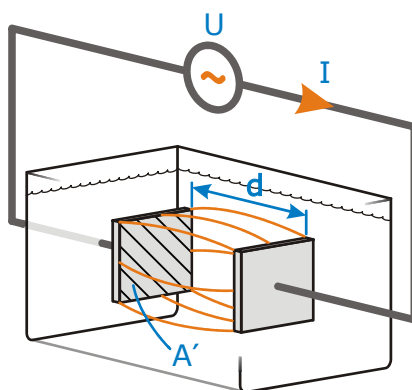
Konstanta ćelije, k [m^{-1}], definisana je obrascem (1), tako da je određuju razmak između elektroda, d [m], i ekvivalentna površina konture, A [m^2], kroz koju protiče električna struja i koja je normalna na tok struje (videti sliku 1).

$$k = \frac{d}{A} \quad (1)$$

Konduktometar obavlja merenje elektrolitičke provodljivosti, κ [S/m], automatskim izračunavanjem prema obrascu (2), na osnovu konstante ćelije, k [m^{-1}], struje kroz elektrode ćelije, I [A], i napona između elektroda, U [V].

$$\kappa = k \cdot \frac{I}{U} \quad (2)$$

Elektrolitička provodljivost jednaka je električnoj provodnosti proizvoljne kocke elektrolita na čijim su dvema naspranim stranama dve elektrode svaka sa površinom jednakom površini strane.



Slika 1. Skica merne opreme i veličine za određivanje elektrolitičke provodljivosti.

Prema konvenciji elektrolitička provodljivost se daje za rastvor na referentnoj temperaturi ^[2]. Kada su potrebni rezultati visoke tačnosti, merenja se izvode uz održavanje rastvora na referentnoj temperaturi.

Elektrolitička provodljivost κ_t [S/m], može da se meri i na proizvoljnoj temperaturi rastvora t [°C]. Na osnovu temperaturnog koeficijenta provodljivosti, α [1/°C], uz pretpostavku da je provodljivost u linearnoj zavisnosti od temperature, konduktometar prema obrascu (3), obavlja automatsko izračunavanje provodljivosti na referentnoj temperaturi, $\kappa_{ref.}$. Ovo izračunavanje provodljivosti na referentnoj temperaturi se naziva **temperaturna kompenzacija**. Za referentnu temperaturu $t_{ref.}$ [°C] se najčešće uzima 25 °C, i ređe 20 °C. (Temperaturni koeficijent provodljivosti je pozitivan i ovde nije u procentima.)

$$\kappa_{ref.} = \kappa_t \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})} \quad (3)$$

Pored linearne temperaturne kompenzacije obavljaju se i druge vrste kompenzacija, posebno kod voda visoke čistoće.

Mogu se izvesti sledeće važne relacije.

$$R = \frac{1}{G} = \frac{U}{I} = \frac{k}{\kappa} \quad (4)$$

$$\kappa = \frac{k}{R} = k \cdot G \quad (5)$$

$$I = \frac{U}{R} = \frac{\kappa}{k} \cdot U \quad (6)$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d} = R \cdot \frac{1}{k} = \frac{k}{\kappa} \cdot \frac{1}{k} = \frac{1}{\kappa} \quad (\text{specifična električna otpornost}) \quad (7)$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_R}{k} \quad (\text{kapacitivnost koja se "vidi" na priključcima dugačke koaksijalne ćelije}) \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\frac{\kappa_t}{\kappa_{ref.}} - 1}{t - t_{ref.}} \quad (\text{temperaturni koeficijent elektroprovodljivosti}) \quad (9)$$

$$\kappa_t = \kappa_{ref.} \cdot [1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})] \quad (10)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{d\kappa_t} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})} \quad (11)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{dk} = \frac{\kappa_t}{k} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})} \quad (12)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{d\alpha} = \kappa_t \cdot \frac{-(t - t_{ref.})}{[1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})]^2} \quad (13)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{dt} = \kappa_t \cdot \frac{-\alpha}{[1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})]^2} \quad (14)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{dI} = \frac{k}{U} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})} \quad (15)$$

$$\frac{d\kappa_{ref.}}{dU} = \frac{\kappa_t}{U} \cdot \frac{-1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{ref.})} \quad (16)$$

Kao što je naznačeno, sve veličine u prethodnim obrascima date su u osnovnim jedinicama (V, A, Ω, m, S/m, Ωm, °C...). Za preračunavanje u „praktične“ jedinice se mogu koristiti naredni obrasci.

$$\kappa_1 [\text{S/m}] = \frac{\kappa_2 [\mu\text{S/cm}]}{10000} = 100 \cdot \kappa_3 [\text{S/cm}] \quad (17)$$

$$k_1 [\text{m}^{-1}] = 100 \cdot k_2 [\text{cm}^{-1}] \quad (18)$$

Elektrolitičke provodljivosti realnih elektrolita, pri 25 °C, su u opsegu od 0,055 μS/cm (ultračista voda) do 0,865 S/cm (vodeni rastvor HNO₃).^[3]

Kvalitetni laboratorijski konduktometri mere pri naponima manjim od 25 V, sa frekvencijom od oko 50 Hz pri malim provodljivostima, do oko 100 kHz pri velikim provodljivostima.

Laboratorijske konduktometarske ćelije najčešće su sa konstantama od 0,1 cm⁻¹ do 200 cm⁻¹. Za veće provodljivosti se koriste i ćelije za četvorožično priključenje.

Temperaturni koeficijent α, realnih elektrolita, u okolini 25 °C, je u opsegu od oko 0,01 °C⁻¹ do oko 0,06 °C⁻¹ (1 %/°C do 6 %/°C).^[3]

Greške komponentnih vrednosti rezultata merenja kvalitetnih laboratorijskih konduktometrijskih instrumenata su sledeće:

- provodljivost, pre temperaturne kompenzacije, ne računajući grešku ćelije, manje od 2 % očitane vrednosti;
- konstanta ćelije, manje od 2 % nazivne vrednosti; nestabilnost, manje od 2 % godišnje,
- temperatura, manje od 0,5 °C.

2 Uputstvo za etaloniranje konduktometra

Ovo uputstvo se odnosi na uobičajene savremene elektrohemijske konduktometre i konduktometarske ćelije za dvožično priključivanje.

Dobra laboratorijska praksa (GLP) nalaže odvojeno etaloniranje konduktometra, konduktometarske ćelije i senzora za merenje temperature. Prvo se obavlja etaloniranje konduktometra. Zatim se, etaloniranim konduktometrom i standardnim rastvorom, etalonira konduktometarska ćelija. Etaloniranje merenja temperature konduktometrom i zatim senzora za merenje temperature, se obavlja kao kod odgovarajućeg merača temperature i senzora za merenje temperature.

Etaloniranjem konduktometra se utvrđuju odnosi između vrednosti provodljivosti koje pokazuje konduktometar i vrednosti etalona. Etaloniranje se obavlja iz narednih razloga:

- da bi se potvrdilo da je pokazivanje dovoljno blisko vrednosti etalona pa nije potrebno korigovanje;
- da bi se dobili podaci za korekciju pokazivanja konduktometra, odnosno povećanje tačnosti rezultata; ili
- da bi se obavilo baždarenje konduktometra (tj. „podešavanje tačnosti pokazivanja“).

Konduktometar se etalonira tako što se umesto konduktometarske ćelije priključuju odgovarajući referentni otpornici. Referentni otpornik simulira otpornost koju konduktometar „vidi“ između dva priključka konduktometarske ćelije, videti odeljak 1. U slučaju kada kabl za priključivanje referentnih otpornika nema zanemarljivu otpornost, treba izvršiti korekciju povećanjem vrednosti referentnog otpornika zu otpornost kabla.

Radi etaloniranja se na konduktometru postavlja:

- 1) vrednost konstante ćelije na vrednost koja odgovara konstanti ćelije koja se koristi pri simuliranoj vrednosti provodljivosti (postavljenu vrednost možemo da zaokružimo: npr. ne postavljati $0,965 \text{ cm}^{-1}$, nego 1 cm^{-1}),
- 2) vrednost referentne temperatura na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (ili drugu proizvoljnu vrednost),
- 3) vrednost temperature uzorka na temperaturu jednaku referentnoj temperaturi postavljenoj u 2),
- 4) merni opseg konduktometra postaviti tako da se dobije dovoljno značajnih cifara.

Vrednost temperaturnog koeficijenta nema značaja kada su referentna i temperatura uzorka jednake.

Ako je postavljena konstanta ćelije $k \text{ [m}^{-1}\text{]}$, a otpornost priključenog otpornika $R \text{ [}\Omega\text{]}$, tačna simulirana vrednost $\kappa \text{ [S/m]}$, data je obrascem (19), videti i odeljak 1.

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (19)$$

Iz praktičnih razloga, prema obrascu (19) se može izraditi tabela poput naredne.

Tabela 1 Veza između otpornosti R , i provodljivosti κ , pri $t = t_{\text{ref}}$. i $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$

R	1 Ω	10 Ω	100 Ω	1 k Ω	10 k Ω	100 k Ω	1 M Ω
κ	100 mS/cm	10 mS/cm	1 mS/cm	100 $\mu\text{S/cm}$	10 $\mu\text{S/cm}$	1 $\mu\text{S/cm}$	0,1 $\mu\text{S/cm}$

Pri etaloniranju se beleže simulirane i pokazane vrednosti na osnovu kojih se izračunava greška konduktometra. Na osnovu grešaka se npr. određuje korekcija konduktometra, ili računa merna nesigurnost. Videti referencu [4].

Tačnost linearne temperaturne kompenzacije konduktometra se određuje simuliranjem konduktometarske ćelije i senzora za temperaturu uz korišćenje obrasca (20) (izvedenog iz (3) i (5)).

Ako je postavljena konstanta ćelije $k \text{ [m}^{-1}\text{]}$, a otpornost priključenog otpornika $R \text{ [}\Omega\text{]}$, postavljeni temperaturni koeficijenta provodljivosti, $\alpha \text{ [1/}^\circ\text{C]}$, postavljena referentna temperatura $t_{\text{ref}} \text{ [}^\circ\text{C]}$, simulirana temperatura rastvora $t \text{ [}^\circ\text{C]}$, tačna simulirana vrednost $\kappa_{\text{ref}} \text{ [S/m]}$ data je obrascem (20).

$$\kappa_{\text{ref}} = \frac{k}{R} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - t_{\text{ref}})} \quad (20)$$

3 Uputstvo za etaloniranje konduktometarske ćelije

Ovaj odeljak se odnosi na konduktometarske ćelije koje se priključuju dvožično ili četvorožično. Pod etaloniranjem konduktometarske ćelije se podrazumeva određivanje konstante ćelije sa potrebnom tačnošću.

Ovde je opisano etaloniranje konduktometarske ćelija etaloniranim konduktometrom i standardnim rastvorom. Kada su potrebna etaloniranja pri malim provodljivostima (npr. kod prohromskih ćelija), uz dozvoljenu veću grešku, može da bude pogodan alternativni način sa drugom konduktometarskom ćelijom etaloniranom standardnim rastvorom veće elektrolitičke provodljivosti.

Konduktometarska ćelija se etalonira korišćenjem standardnog rastvora poznate elektrolitičke provodljivosti, obavljanjem sledećeg niza radnji.

- 1) Pripremiti:
 - konduktometar,
 - konduktometarsku ćeliju,
 - termometar,
 - magnetnu mešalicu i magnetni mešač u teflonskoj enkapsulaciji,
 - staklenu čašu znatno veće zapremine od ćelije i
 - odgovarajući standardni rastvor (videti odeljak 4).
- 2) Potpuno očistiti ćeliju od naslaga i masnoća. Videti odeljak 5. Ako elektrode ćelije imaju prevlaku od crne platine, obnoviti prevlaku. Zatim očistiti ćeliju od svih korišćenih sredstava i na kraju je osušiti.
- 3) Suvu ćeliju, pre uranjanja u rastvor, priključiti na konduktometar.
- 4) Proveriti električne izolacije ćelije. Konduktometar na koji je priključena suva ćelija treba da pokazuje nula provodljivosti (ili beskonačnu otpornost). Ovo pokazivanje znači da su električne izolacije ćelije i njenog kabla ispravne.
- 5) Standardnim rastvorom, u koji će biti uronjena ćelija radi etaloniranja, dobro isprati ćeliju, sondu termometra, mešač i čašu. Upotrebljen rastvor baciti.
- 6) Uroniti ćeliju u čašu sa standardnim rastvorom. Rastvor treba mešati magnetnim mešačem. Rastvor ne sme da se zaprlja. Rastvor mora da bude održavan na temperaturi za koju je navedena njegova provodljivost.
- 7) Ako je potrebno, sačekati da ćelija postigne temperaturu rastvora.
- 8) Na konduktometru postaviti referentnu temperaturu i temperaturu rastvora na 25 °C (ili druge proizvoljne, ali jednake, vrednosti).
- 9) Na konduktometru postaviti konstantu ćelije na nazivnu vrednost etalonirane ćelije.
- 10) Zabeležiti vrednost provodljivosti koju prikazuje konduktometar. Ako je potrebno izvršiti korekciju merenja na uobičajen način.
- 11) Izračunati stvarnu konstantu ćelije prema obrascu (21).

Stvarna konstanta ćelije k [m^{-1}], data je obrascem (21)¹⁾. Oznake veličina su sledeće: elektrolitička provodljivost standardnog rastvora, κ [S/m], provodljivost koju prikazuje konduktometar, κ_M [S/m], konstanta ćelije postavljena na konduktometru, k_M [m^{-1}]. Na konduktometru su postavljene iste vrednosti za referentnu temperaturu i temperaturu rastvora.

$$k = \frac{\kappa}{\kappa_M} \cdot k_M \quad (21)$$

¹⁾ Dokaz jednačine (21)

$$\kappa_M = k_M \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{Model konduktometra.})$$

$$c = \frac{\kappa}{\kappa_M}$$

$$c \cdot \kappa_M = c \cdot k_M \cdot \frac{1}{R}$$

$$k = \frac{\kappa}{\kappa_M} \cdot k_M$$

$$\begin{cases} c \cdot \kappa_M = \kappa \\ c \cdot k_M = k \end{cases}$$

4 Standardni rastvori

Standardni rastvori se mogu pripremiti od PA supstanci i dejonizovane vode, ili kupiti. Rastvore nude npr. Radiometer ("tolerance $\pm 0,35\%$ or $0,5\%$ ") ili NIST (merne nesigurnosti $0,04\%$ do oko 6%).

Standardni rastvori sa KCl, prema standardu ASTM D1125, se pripremaju na sledeći način.

- 1) Sušiti KCl dva sata na $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatim ga ohladiti u eksikatoru ^[5].
- 2) Prema tabeli 2 odmeriti količinu KCl, staviti u volumetrijsku tikvicu zapremine 1 L, rastvoriti sa nešto dejonizovane vode, i na kraju dodati dejonizovane vode do tačno 1 L.

Potrebno je strogo paziti da se standardni rastvori ne zaprljaju. Ugljendioksid ima posebno veliki uticaj na povećanje elektrolitičke provodljivosti ^[6]. Takođe se ne sme dozvoliti da se isparavanjem ili kondenzacijom vode promeni koncentracija rastvora.

Tabela 2 Standardni rastvori poznate elektrolitičke provodljivosti prema ASTM D1125 ^[6]

Provodljivost rastvora prema tabeli se dobija sabiranjem vrednosti date u poslednjoj koloni i provodljivosti dejonizovane vode kojom se spravlja rastvor, κ_W .

Navedene vrednosti su za rastvor izložen vazduhu, sa ravnotežnom količinom rastvorenog vazduha.

Oznaka rastvora	Količina KCl za 1 L rastvora	Provodljivost na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
A	74,2460 g	111,342 mS/cm + κ_W
B	7,4365 g	12,856 mS/cm + κ_W
C	0,7440 g	1408,8 $\mu\text{S/cm}$ + κ_W
D	100,0 mL rastvora C	146,93 $\mu\text{S/cm}$ + κ_W

Kada je potreban referentni materijal male elektrolitičke provodljivosti i visoke tačnosti, treba koristiti ultra-čistu vodu (zaprljanje $\leq 0,01\text{ }\mu\text{g/L}$). Ovaj referentni materijal zahteva zatvoren teflonski recirkulacioni sistem bez vazduha, sa jonoizmenjivačima koji sadrže katjonske i anjonske smole. Ultra-čista voda bez rastvorenog CO_2 , na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ima provodljivost od $0,05501\text{ }\mu\text{S/cm}$ (teoretski $0,05513\text{ }\mu\text{S/cm}$), ostvarljiva merna nesigurnost je $0,25\%$. ^[6] Videti referencu [6].

5 Rastvor za čišćenje ćelije

Jedan od rastvora za čišćenje ćelije sa platinskim elektrodama se priprema mešanjem po 200 mL: **1)** 2-propanola, **2)** etil etra, i **3)** vodom razblažene HCl u zapreminskom odnosu 1 : 1. Rastvor se čuva u dobro zatvorenoj staklenoj boci do 12 meseci. ^[5]

Ćelija se čisti uranjanjem u rastvor u trajanju od 10 s, uz stalno mešanje. Posle čišćenja ćeliju dobro isprati dejonizovanom vodom. ^[5]

6 Reference

[1] *Wilhelm H. Westphal*; Fizika (toplota i elektricitet); Izdavačko preduzeće Narodne Republike Srbije, Beograd, 1949.

[2] Dragan Popović; interni dokument u rukopisu; *Symmetry*, Leskovac, mart 1994.

[3] Popularno napisana teorija iz kataloga: *Cole-Parmer, Metrohm, Thermo Orion*.

[4] Goran Kostić; Metrološki vodič (SY230); *Symmetry*, Leskovac, 6. jun 2005.

[5] Grozdana Micić; Rad sa konduktometrom (standardni radni postupak); „Zdravlje“ DD, Leskovac, 1998.

[6] *Anthony C. Bevilacqua*; *Ultrapure Water – The Standard for Resistivity Measurements of Ultrapure Water*; Thornton Associates, Inc., Waltham, Massachusetts, 1998.

GK 030512, ... 061125, 140104