

63
Na prawach rękopisu

INSTYTUT METROLOGII ELEKTRYCZNEJ
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Komunikat Nr 188

METROLOGICZNA ANALIZA KONTAK-
TOWYCH METOD POMIARU PRZEWOD-
NICTWA ROZTWORÓW ELEKTROLITYCZ-
NYCH, NA PRZYKŁADZIE METODY
SONDY TRÓJELEKTRODOWEJ

/Rozprawa doktorska/

Zbigniew Moron

Słowa kluczowe: analiza metrologiczna,
konduktometria, przewodnictwo
roztworów.

Wrocław, 1976 r.

Nr 3360

Mgr inż. Zbigniew Moroń

Instytut Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej
Wrocław, ul. B. Prusa 53/55

W pracy dokonano analizy metrologicznych właściwości kontaktowych metod pomiaru konduktancji i konduktywności ciekłych roztworów elektrolitycznych. Omówiono mechanizm poszczególnych metod z punktu widzenia ograniczenia wartości błędu zjawiskowego powodowanego polaryzacją elektrod sondy, wyprowadzono wzory umożliwiające określenie wartości tego błędu i sprecyzowano podstawowe warunki decydujące o powodzeniu w realizacji w/w metod. Podano ogólne zasady określania niedokładności pomiarów konduktywności roztworów.

Przedstawiono i przeanalizowano nową /trójelektrodową, różnicową/ metodę pomiaru konduktywności oraz opracowany przez autora układ pomiarowy umożliwiający realizację tej metody. Praca zawiera dużo informacji o wykonanych doświadczeniach i uzyskanych wynikach.

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT METROLOGII ELEKTRYCZNEJ

PRACA DOKTORSKA

Temat: METROLOGICZNA ANALIZA KONTAKTOWYCH
METOD POMIARU PRZEWODNICTWA ROZTWORÓW
ELEKTROLITYCZNYCH, NA PRZYKŁADZIE
METODY SONDY TRÓJELEKTRODOWEJ

Promotor:

Doc.dr inż.Zbigniew Kędryna

Autor:

Mgr inż.Zbigniew Moroń

WROCŁAW 1976

Spis treści

	str.
Wstęp	4
1. Założenia i teza pracy.	5
2. Wprowadzenie do analizy pomiarów konduktometrycznych.	8
2.1 Oddziaływanie pola elektrycznego na roztwór. Zjawiska elektrodowe.	8
2.2 Elektryczny model zjawisk elektrodowych.	11
2.2.1 Pojemność warstwy podwójnej	11
2.2.2 Impedancja procesów elektrodowych	13
2.2.3 Przykład uproszczonego modelu warstwy elektrodowej	15
2.2.4 Przydatność modeli warstwy elektrodowej do metrologicznej analizy pomiarów konduktometrycznych	16
3. Właściwości sond konduktometrycznych	19
3.1 Stała sondy	19
3.2 Impedancja sondy	23
3.3 Wpływ impedancji polaryzacji na właściwości sondy	26
3.4 Czynniki warunkujące dobre właściwości metrologiczne sond konduktometrycznych	29
4. Dyskusja metrologicznych właściwości kontaktowych metod pomiaru przewodnictwa roztworów	38
4.1 Wpływ polaryzacji elektrod sondy na dokładność pomiaru rezystancji roztworów	38

4.1.1 Metoda dwuelektrodowa	39
4.1.2 Metoda sondy czteroelektrodowej	41
4.1.3 Metoda trójelektrodowa /różnicowa/	49
4.2 Określenie niedokładności pomiarów konduktywności roztworów	51
5. Trójelektrodowa metoda pomiaru konduktywności roztworów	55
5.1 Różnicowa impedancja polaryzacji	55
5.2 Układ pomiarowy	70
5.2.1 Zasada działania	72
5.2.2 Dokładność zrównoważenia i czułość	75
5.3 Metrologiczne właściwości metody	77
5.3.1 Analiza wpływu niepełnej eliminacji impedancji polaryzacji	77
5.3.2 Wymagane właściwości sondy trójelektrodowej	80
5.3.3 Właściwości rzeczywistego konduktometru trójelektrodowego	82
5.4 Praktyczna realizacja trójelektrodowego pomiaru konduktywności	86
5.4.1 Opis modelu konduktometru trójelektrodowego	86
5.4.2 Wyniki pomiarów kontrolnych	87
5.5 Omówienie niedokładności wyników wykonanych doświadczeń	96

5.5.1 Dokładność częstotliwościowej ekstrapolacji rezystancji sondy	96
5.5.2 Uzasadnienie poprawności częstotliwościowej ekstrapolacji wskazań konduktometru	99
5.5.3 Określenie niedokładności pomiarów	100
5.6 Obszar zastosowań metody. Przykład zastosowania	102
6. Uwagi i wnioski	108
Literatura	111

Wstęp

Konduktometria jest działem elektroanalizy chemicznej stanowiącym dla większości współczesnych chemików-badaczy przedmiot zainteresowania głównie od strony praktycznych zastosowań. Dużo prac badawczych z tego zakresu dotyczy obecnie konstrukcji aparatury kontrolno-pomiarowej, tzn. leży w sferze działania również metrologów, elektroników, automatyków, itp.

Ze względu na szereg niewątpliwych zalet, takich jak: prostota i taniość aparatury [59], szybkość działania, łatwość automatyzacji, duża trwałość i niezawodność czujnika-sondy, itp., konduktometryczne metody pomiaru znalazły szerokie zastosowanie w badaniach laboratoryjnych i w praktyce przemysłowej.

Należą do nich: kontrola czystości wody [27], badanie kinetyki reakcji chemicznych [30], miareczkowania konduktometryczne [32], pomiar stężenia roztworów [41], pomiar stopnia zanieczyszczeń wód i ścieków [19], pomiary biologiczne i medyczne [5], itp.

Jakie jest zapotrzebowanie na aparaturę konduktometryczną?

Np. w ZSRR aparatura konduktometryczna stanowi około 1% ogółu aparatury kontrolno-pomiarowej stosowanej w przemyśle chemicznym /dla porównania: pHmetry stanowią około 10%/, z czego około 80% to przyrządy wykonane w wersji przemysłowej [11]. Nie jest to udział duży, niemniej wykazuje on stałe tendencję wzrostową, co spowodowane jest dynamicznym rozwojem oprzyrządowania i automatyzacji przemysłu chemicznego oraz wzmożoną kontrolą wód i ścieków.

W Polsce produkcja aparatury konduktometrycznej, prowadzona

w skali przemysłowej, dopiero rozpoczyna się. Prowadzone prace badawcze i wdrożeniowe najczęściej dotyczą jednak strony konstrukcyjnej, aparaturowej - w znacznie mniejszym stopniu strony metrologicznej. Brak jest zwłaszcza opracowań dotyczących metrologicznych właściwości sond konduktometrycznych w powiązaniu z współpracującymi przyrządami pomiarowymi /zespół naukowy, w którym pracuje autor zaangażowany jest od kilku lat w prace z w/w tematyki, prowadzone w OBR Mera-Elwro we Wrocławiu/.

Prawie zupełnie nie jest ruszona sprawa wzorców i metod wzorcowania [12] - do tego stopnia, że wręcz niemożliwością jest uzyskanie krajowego atestu na aparaturę konduktometryczną.

Przedstawiony skrótowo materiał, obrazujący pozycję pomiarów konduktometrycznych w grupie pomiarów fizykochemicznych oraz sytuację panującą w tej dziedzinie w kraju, ma na celu pokazanie klimatu w jakim powstała niniejsza praca, uzasadnienie celowości podjęcia wybranej tematyki i wskazanie kierunków dalszej działalności.

1. Założenia i teza pracy

Przewodnictwo elektryczne jest jednym z parametrów określających fizykochemiczne właściwości roztworów elektrolitycznych. W pomiarach elektrycznych, w celu nawiązania do wzorców wielkości elektrycznych, stosowane w analizie chemicznej pojęcie przewodnictwa równoważnikowego i molowego zastępowane jest pojęciem konduktywności i konduktancji. Konduktywność stanowi jedną z właściwości materii, natomiast konduktancja jest uwa-

runkowana ponadto rozplywem prądu w próbce roztworu, a więc parametrami zastosowanej sondy pomiarowej. Pomiar przewodnictwa roztworów elektrolitycznych metodami kontaktowymi, tzn. takimi w których istnieje bezpośrednia styczność mierzonej cieczy z elektrodami sondy, pozornie bardzo prosty - bo sprowadzający się do pomiaru konduktancji widzianej między elektrodami sondy, w rzeczywistości nastrocza wiele kłopotów. Źródłem ich są przede wszystkim procesy elektrodowe, potocznie nazywane polaryzacją elektrod [25]. Polaryzacja elektrod jest obok niekontrolowanych zmian temperatury [8] najpoważniejszym źródłem błędów pomiaru konduktancji elektrolitów, źródłem tym bardziej niebezpiecznym, że często niezauważanym lub niedocenianym. W praktyce wielu użytkowników aparatury pomiarowej zauważa tylko błędy typu aparaturowego a nie dostrzega błędów zjawiskowych zachodzących na styku czujnika pomiarowego z badanym obiektem. Najczęstszą przyczyną ignorowania błędów zjawiskowych jest nieznajomość lub niepełna znajomość zjawisk fizykochemicznych i elektrycznych zachodzących w sondzie konduktometrycznej oraz słaba znajomość właściwości stosowanych metod pomiarowych w powiązaniu z w/w zjawiskami i używaną aparaturą pomiarową. Analiza wymienionych czynników, poparta wynikami doświadczeń, stanowi jeden z celów pracy. W literaturze mało jest prac poświęconych metrologicznej stronie pomiarów konduktometrycznych, a istniejące opracowania nie ujmują problemu w sposób całościowy. Ze względu na obszerność zagadnienia oraz ograniczoną bazę przyrządową zakres zainteresowań zawężono do kontaktowych metod pomiaru konduktancji i konduktywności ciekłych roztworów elek-

trolitycznych /roztworów wodnych/, w których wykorzystywane są małe sygnały /od pojedynczych mV do pojedynczych V/ sinusoidalnie zmienne o częstotliwości akustycznej /tj. od 20 Hz do 20kHz/, przy czym głównym przedmiotem rozważań są błędy spowodowane polaryzacją elektrod.

Z w/w powodów nie zajmowano się pomiarami o najwyższym stopniu dokładności, wykonywanymi na ogół tylko w państwowych laboratoriach wzorców i wyspecjalizowanych laboratoriach badawczych. Nie analizowano również pomiarów konduktometrycznych w warunkach przepływu mierzonej cieczy.

Drugim celem pracy jest analiza metrologicznych właściwości różnicowej metody pomiaru konduktancji roztworów elektrolitycznych, a zwłaszcza nowej wersji tej metody, umożliwiającej uzyskiwanie wyniku drogą jednego tylko, bezpośredniego pomiaru [38]. Tą nową wersję metody różnicowej nazwano metodą trójelektrodową dlatego, że pomiar dokonywany jest za pomocą sondy trójelektrodowej /o trzech identycznych elektrodach rozmieszczonych w różnych odległościach względem siebie/. Najistotniejszym elementem wymienionej metody, obok zastosowania sondy trójelektrodowej jest oryginalny układ pomiarowy [36].

Główna teza pracy brzmi następująco: trójelektrodowa, różnicowa metoda pomiaru konduktywności roztworów elektrolitycznych umożliwia w stosunku do metody dwuelektrodowej znaczną poprawę stopnia eliminacji błędu zjawiskowego pochodzącego od polaryzacji elektrod sondy, przy czym efekt ten można uzyskać stosując aparaturę pomiarową równie prostą jak ta, która jest używana w metodzie dwuelektrodowej. Dotyczy to zwłaszcza tych zastosowań,

w których koniecznym jest używanie elektrod z gładkiego metalu. Teoretyczne i doświadczalne wykazanie poprawności i zalet metody trójelektrodowej oraz określenie warunków i zakresu jej stosowalności, a także wskazanie przykładów zastosowań, stanowi główny cel pracy.

2. Wprowadzenie do analizy pomiarów konduktometrycznych

2.1 Oddziaływanie pola elektrycznego na roztwór.

Zjawiska elektrodowe [1] [54]

Pod wpływem pola elektrycznego w roztworze elektrolitycznym płynie prąd elektryczny, którego nośnikami są jony. Można wyróżnić dwie składowe siły działającej na jony - przyspieszającą, pochodzącą od działania pola elektrycznego oraz hamującą, wywoływaną przede wszystkim lepkością ośrodka.

W wyniku obu oddziaływań w obszarze pola elektrycznego o określonym natężeniu ustala się stała prędkość ruchu jonów, przy czym wektor prędkości ma kierunek równoległy do linii sił tego pola. Przepływowi prądu towarzyszy wydzielanie energii w postaci ciepła - jony poruszając się muszą pokonywać siły tarcia. Przy małych wartościach natężenia pola /rzędu kilku do kilkudziesięciu $V\text{ cm}^{-1}$ / przepływ prądu przez elektrolit odbywa się zgodnie z prawem Ohma. Przy dużych wartościach natężenia pola /rzędu $10^4 V\text{ cm}^{-1}$ i większych/ następuje nieliniowy wzrost konduktywności roztworu wraz ze wzrostem natężenia pola, przy czym wzrost ten jest tym większy im mniejszy jest stopień dysocjacji roz-

tworu. Jest to tzw. efekt Wien'a. Zmiana biegunowości przyłożonego pola odwraca kierunek ruchu jonów. W zmiennym polu elektrycznym ruch jonów następuje w takt zmian tego pola.

Sytuacja taka utrzymuje się aż do częstotliwości rzędu 10^7 Hz, tzn. do momentu uwidocznienia się efektu Debey'a - Falkenhagena, zwanego również dyspersją konduktywności.

Rozpatrując zachowanie się roztworu poddanego działaniu pola elektrycznego nie można ograniczać się tylko do masy elektrolitu. Szereg zjawisk elektrochemicznych, bardzo istotnych z punktu widzenia pomiarów konduktometrycznych, zachodzi na granicy elektroda - roztwór oraz w przyległej do niej warstwie roztworu $/10^{-6}$ do 10^{-9} m od powierzchni elektrody [34]. Zjawiska te nazywane są zjawiskami lub procesami elektrodowymi.

Już przy zetknięciu metalowej elektrody z elektrolitem ma miejsce ich wzajemne oddziaływanie na siebie. Adsorbcja jonów jednego znaku przy powierzchni elektrody powoduje powstawanie podwójnej warstwy ładunków elektrycznych, utworzonej z ładunków zgromadzonych na powierzchni elektrody oraz jonów przeciwnego znaku znajdujących się w roztworze w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni elektrody. Ze wzrostem odległości od naładowanej elektrody jej porządkujące oddziaływanie na jony słabnie i zaczynają przeważać inne efekty, np. ruchy Browna. W warstwie elektrodowej można więc wydzielić część jednorodną, złożoną z jonów tworzących warstwę podwójną oraz część dyfuzyjną, sięgającą w głąb elektrolitu, w której koncentracja jonów maleje wykładniczo z odległością od elektrody.

Warstwa podwójna ma właściwości płaskiego kondensatora. Doprowadzenie do niej odpowiednio małego napięcia stałego nie powo-

duje przepływu przez nią żadnego prądu poza niezbędnym do wstępnego naładowania kondensatora [18] . Zwiększaniu przyłożonego napięcia towarzyszy wzrost ładunku warstwy podwójnej - aż do momentu przekroczenia napięcia rozkładu /dekompozycji/ elektrolitu - analogicznego do napięcia przebicia kondensatora.

Następuje wtedy przepływ prądu przez powierzchnię styku elektroda - roztwór, któremu towarzyszy proces utleniania na elektrodzie dodatniej i redukcji na ujemnej. Powoduje to częściowe zwarcie warstwy podwójnej, co odpowiada zabocznikowaniu kondensatora przez rezystor, którego rezystancja zależy od przyłożonego napięcia. Na ogół w rzeczywistości nie da się wyraźnie wyodrębnić procesu tworzenia warstwy podwójnej i elektrolizy roztworu. Np. obecność śladowych ilości czynników redukujących lub utleniających może umożliwić przepływ prądu przy małych napięciach, mniejszych od napięcia rozkładu. Na granicy elektroda - roztwór poza procesem tworzenia podwójnej warstwy ładunków zachodzi również tzw. adsorbcja specyficzna, polegająca na tym, że jony i cząsteczki z roztworu wnikają w warstwę podwójną, niszcząc w ten sposób jej spójność. Powoduje to jak gdyby zmniejszenie pojemności warstwy podwójnej [34] .

Przy dalszym zwiększaniu wartości przyłożonego napięcia zubożenie aktywnych jonów /tzn. jonów zdolnych do redukcji lub utleniania w zakresie przyłożonego napięcia/ w pobliżu elektrody może przebiegać szybciej niż ich uzupełnianie drogą dyfuzji z masy elektrolitu. Może to spowodować powstanie pewnego gradientu stężenia pomiędzy masą elektrolitu i powierzchnią elektrody, gdyż prąd może osiągnąć tylko wartość ograniczoną szybkością dyfuzji. Jest to tzw. zjawisko polaryzacji stężeniowej.

Po przyłożeniu do elektrod napięcia przemiennego omówione procesy zachodzą na zmianę w przeciwnych kierunkach z podwójną częstotliwością przyłożonego napięcia. Prędkość zachodzenia poszczególnych procesów jest różna, w związku z czym ich względny udział w rozpraszaniu energii elektrycznej zmienia się z częstotliwością. Zwiększanie częstotliwości powoduje zmniejszanie lub nawet pełną eliminację polaryzacji stężeniowej [7] [25] .

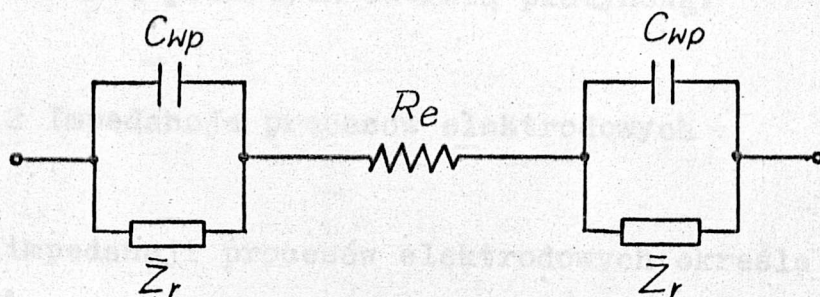
2.2 Elektryczny model zjawisk elektrodowych

Zjawiska elektrodowe są jednym z głównych czynników utrudniających pomiar konduktywności roztworów elektrolitycznych metodą kontaktową, dlatego też, chcąc dokonać analizy pracy konduktrometrów mierzących tą metodą, niezbędnym jest przeanalizowanie elektrycznego modelu wymienionych zjawisk. Najprostszym, a zarazem wystarczająco reprezentatywnym przedmiotem takich rozważań może być para metalowych elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitycznym. Uproszczony elektryczny model takiego układu przedstawiono na rys.1.

2.2.1 Pojemność warstwy podwójnej

Przedstawiona na rys.1 pojemność C_{wp} , reprezentująca pojemność warstwy podwójnej rzeczywiście zachowuje się jak kondensator. Jej wartość wzrasta ze wzrostem powierzchni elektrod i prawie wcale nie zależy od ich odległości. Ponadto prawie nie zależy od częstotliwości sygnału pomiarowego [25] , co wskazuje na

to, że rozkład ładunków w warstwie podwójnej dostosuje się szybko do zmian potencjału. Wymienione właściwości występują wtedy gdy zastosowane elektrody mają cechy elektrod idealnie polaryzowalnych, czyli elektrod nie wykazujących przepływu ładunków przez warstwę podwójną.



Rys.1 Uproszczony model elektryczny układu: elektroda metalowa - roztwór - elektroda metalowa, słuszny dla małych sygnałów i małej częstotliwości [6] [17]

- R_e - rezystancja roztworu
- C_{wp} - pojemność warstwy podwójnej
- $\bar{Z}_r$ - impedancja procesów elektrodowych.

Warunek ten, z grubsza biorąc, sprowadza się do tego, żeby w pobliżu elektrod nie zachodziły żadne reakcje chemiczne.

W ogólnym przypadku wartość pojemności C_{wp} zależy od przyłożonego napięcia, jednak dla małych wartości napięcia przemien-
nego praktycznie biorąc jest stała [17] .

Decydujący wpływ na wartość pojemności C_{wp} mają fizykochemi-
czne właściwości roztworu, takie jak: rodzaj rozpuszczonej sub-
stancji, stężenie roztworu, przenikalność dielektryczna roz-

puszczalnika, temperatura itp. Ponadto wartość pojemności C_{wp} zależna jest od stanu powierzchni elektrod - dla elektrod gładkich jest ona znacznie mniejsza niż dla porowatych.

Przykładowo: pojemność warstwy podwójnej elektrod platynowych zanurzonych w wodnym roztworze soli jest rzędu kilku $\mu F/cm^2$ w przypadku elektrod gładkich i rzędu kilkuset $\mu F/cm^2$ w przypadku elektrod pokrytych czernią platynową.

2.2.2 Impedancja procesów elektrodowych

Mianem impedancji procesów elektrodowych określa się pewną zastępczą impedancję elektryczną $\bar{Z}_r$ reprezentującą takie procesy jak: wymiana ładunków, dyfuzja, adsorbcja jonów i reakcje chemiczne oraz wzajemne oddziaływanie tych procesów między sobą. Ze względu na złożony charakter tej impedancji oraz zróżnicowany udział poszczególnych jej składników niezbędnym jest, przynajmniej pójebieżne ich omówienie.

Proces wymiany ładunków na elektrodzie można przedstawić w omawianym modelu elektrycznym jako pewną rezystancję R_f , której wartość zależy przede wszystkim od prądu wymiany reakcji elektrochemicznych oraz od temperatury. Rezystancja ta może być rozpatrywana jako stała /tzn. podporządkowana prawu Ohma/ jedynie dla napięć zmiennych o wartości od kilku do kilkudziesięciu miliwoltów [17] .

Dyfuzja jonów z elektrolitu do obszaru przyelektrodowego reprezentowana jest w zastępczej impedancji polaryzacji $\bar{Z}_r$ przez pewną wielkość zespoloną, nazywaną często impedancją Warburga.

Wartość tej impedancji określa wzór /1/ [34] :

$$\bar{Z}_W = (1 - j) W_F / \sqrt{\omega} \quad /1/$$

gdzie: W_F - stała Warburga, /jej wartość zależy od rodzaju i stężenia roztworu oraz temperatury/;

ω - pulsacja

$\bar{Z}_W$ - impedancja Warburga.

Równanie /1/ odpowiada szeregowemu połączeniu rezystancji R_W i pojemności C_W , których wartość określają wzory /2/ i /3/

$$R_W = W_F / \sqrt{\omega} \quad /2/$$

$$C_W = 1 / W_F \sqrt{\omega} \quad /3/$$

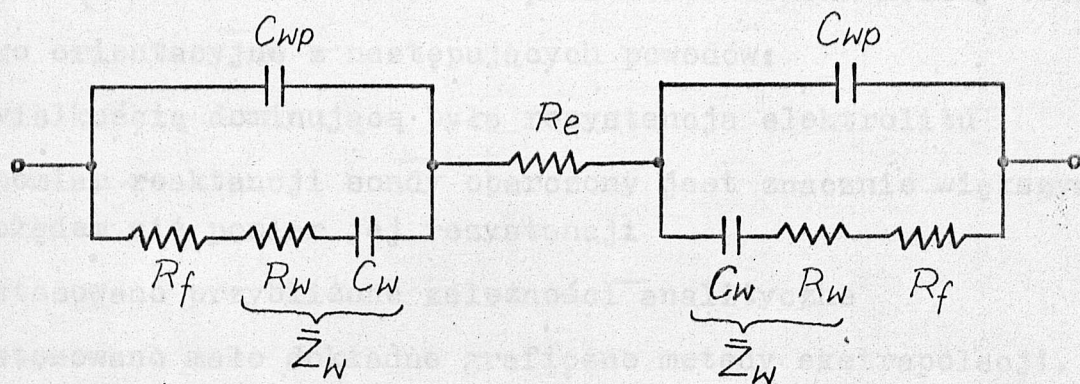
Takie przedstawienie procesu dyfuzji za pomocą liniowej impedancji $\bar{Z}_W$ słuszne jest również tylko dla małych wartości napięcia zmiennego. Jak widać z podanych zależności, wartość obu składowych impedancji Warburga zależy od częstotliwości.

Adsorbcja jonów przy powierzchni elektrody może być w omawianym modelu elektrycznym rozpatrywana jako dodatkowa pojemność połączona szeregowo z impedancją Warburga.

Reakcje elektrochemiczne odpowiadają w omawianym modelu dodatkowym impedancjom połączonym z sobą szeregowo lub równolegle. Ta grupa procesów elektrodowych, charakterystyczna dla elektrod odwracalnych /tzn. takich, dla których ma miejsce przenoszenie ładunków przez granicę metal - roztwór/ nie jest ważna z punktu widzenia niniejszej pracy, gdzie zakłada się, że stosowane elektrody mają właściwości zbliżone do elektrod idealnie polaryzowalnych.

2.2.3 Przykład uproszczonego modelu warstwy elektrodowej

Przykładową postać omówionego modelu procesów elektrodowych, odpowiadającego jednoczesnemu występowaniu warstwy podwójnej, wymiany ładunków i dyfuzji przedstawiono na rys.2. W większości spotykanych w praktyce przypadków w modelu tym występuje jeszcze element reprezentujący adsorbcję.



Rys.2 Elektryczny model warstwy elektrodowej w przypadku braku adsorpcji specyficznej [47] [48] /oznaczenia jak poprzednio/.

Oto przykładowe wartości elementów tego modelu, zmierzone przez autora dla elektrod z gładkiej platyny /powierzchnia elektrody około 1cm^2 , stała sondy około $0,5\text{cm}^{-1}$ / zanurzonych w wodnym roztworze KCl o konduktywności $\chi_{20} = 18\text{mScm}^{-1}$ w temp. 21°C :

$$R_e = 27,1\Omega$$

$$C_{wp} = 5,1\mu\text{F}$$

$$W_f = 3,5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$$

$$R_w = 44\Omega$$

$$C_w = 3,6\mu\text{F}$$

$R_f \ll R_w$ /trudne do ilościowego określenia stosowaną metodą/

$$\omega = 6,28 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}.$$

Sposób pomiaru w/w parametrów:

Za pomocą mostka konduktometrycznego K-1 ^{x/} [40] zmierzono częstotliwościową zależność obu składowych impedancji sondy.

Uzyskane wyniki poddano obróbce analityczno - graficznej opisanej w [17]. Podane wartości parametrów modelu należy traktować jako orientacyjne z następujących powodów:

- wielkością dominującą była rezystancja elektrolitu
- pomiar reaktancji sondy obarczony jest znacznie większym błędem niż pomiar jej rezystancji
- stosowano przybliżone zależności analityczne
- stosowano mało dokładne graficzne metody ekstrapolacji.

2.2.4 Przydatność modeli warstwy elektrodowej do metrologicznej analizy pomiarów konduktometrycznych

Większość znanych z literatury elektrycznych modeli procesów elektrodowych [2] [18] [35] zostało utworzonych nie do celów analizy pomiarów konduktometrycznych lecz do badań właściwości warstwy elektrodowej. W tym drugim przypadku pomiar konduktan-

x/ Mostek K-1 opracowano i wykonano w Instytucie Metrologii Elektrycznej według założeń sprecyzowanych przez autora. Przyrząd umożliwia pomiar rezystancji od 1Ω do $1M\Omega$ oraz połączonej szeregowo z tą rezystancją pojemności o wartości od $100pF$ do $1000\mu F$. Dokładność pomiaru rezystancji w granicach $10\Omega - 10k\Omega$ wynosi ok. $\pm 0,3\%$ w paśmie częstotliwości $50Hz - 2000Hz$. Dokładność pomiaru pojemności jest rzędu pojedynczych procentów. Napięcie pomiarowe przykładane do sondy może wynosić od kilkudziesięciu mV do pojedynczych V.

cji roztworu jest czynnikiem dalszoplanowym, zaś głównym przedmiotem badań są poszczególne zjawiska elektrodowe i charakteryzujące je parametry. Nie oznacza to jednak, że wymienione modele nie mogą być przydatne, przynajmniej w pewnym stopniu, w rozważaniach dotyczących pomiarów konduktometrycznych.

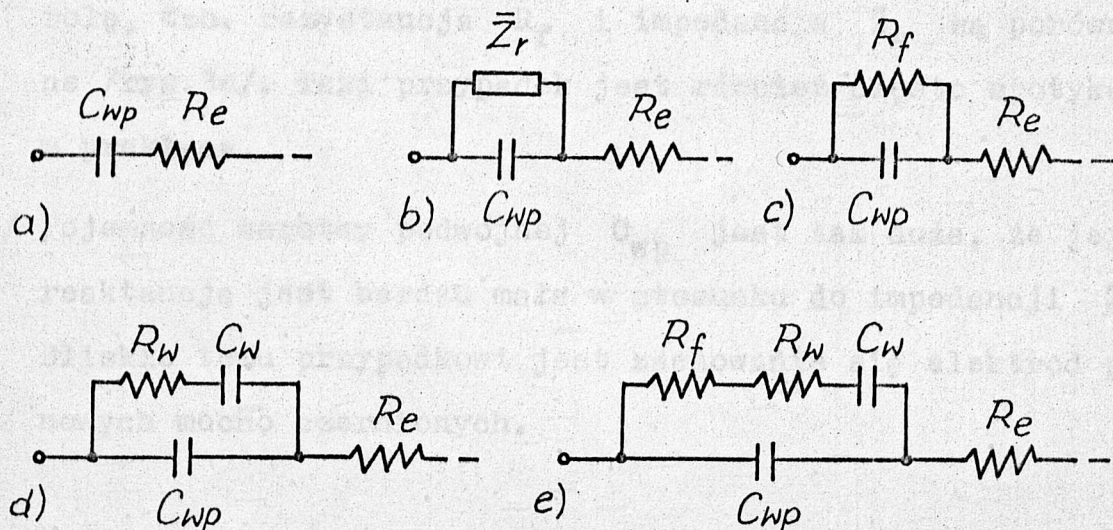
W niniejszej pracy jako model podstawowy przyjęto obwód elektryczny o parametrach skupionych przedstawiony na rys. 1 i 2. Jest on, mimo wymienionych uprzednio niedoskonałości, wystarczająco dokładnym przybliżeniem rzeczywistych procesów fizykochemicznych, a przy tym jest prosty - dlatego też uznano go za najbardziej przydatny do celów niniejszej pracy.

Jak już wspomniano, wartości poszczególnych elementów tego modelu i wzajemne relacje zachodzące między nimi zależą od fizykochemicznych właściwości mierzonej cieczy oraz od warunków pomiaru. Z punktu widzenia pomiarów konduktometrycznych interesujące są tylko niektóre z kombinacji wymienionych czynników.

Spośród nich typowe są następujące przypadki [47] [48] :

- 1/ Przyłożone do elektrod napięcie jest odpowiednio małe, przy czym elektrody mają właściwości elektrod idealnie polaryzowalnych - jedynym procesem elektrodowym jest proces tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej na granicy styku metal - elektrolit. Słuszny jest wówczas schemat zastępczy z rysunku 3a. Taki przypadek jest mało prawdopodobny w praktyce, chociażby ze względu na adsorbcję rozpuszczonego w wodzie tlenu.

Jeżeli nie są spełnione warunki z punktu 1, należy rozpa-trzyść model z rys.3b - tzn. trzeba przyjąć, że pojemność C_{wp} jest zbocznikowana impedancją $\bar{Z}_r$ /patrz 2.2.2/.



Rys.3 Modele procesów elektrodowych odpowiadające typowym przypadkom spotykanym w pomiarach konduktometrycznych.

- 2/ Czynnikiem ograniczającym wartość prądu dopływającego do elektrody jest prąd wymiany, natomiast proces dyfuzji ma znaczenie pomijalne. W modelu odpowiada to pomijalnie małej wartości impedancji Warburga $\bar{Z}_w$ w stosunku do rezystancji R_f /rys.3c/. Ten przypadek odpowiada dość dokładnie zachowaniu się w wodnych roztworach elektrod platynowych lekko czernionych, czasami też elektrod z gładkiej platyny.
- 3/ Dyfuzja jonów z głębi elektrolitu do powierzchni elektrody ogranicza wartość prądu, czyli występująca w modelu impedancja $\bar{Z}_w$ jest dużo większa od R_f /rys.3d/. Odpowiada to np. zachowaniu się elektrod platynowych w roztworach kwasów lub też elektrod srebrnych w roztworze azotanu srebra.

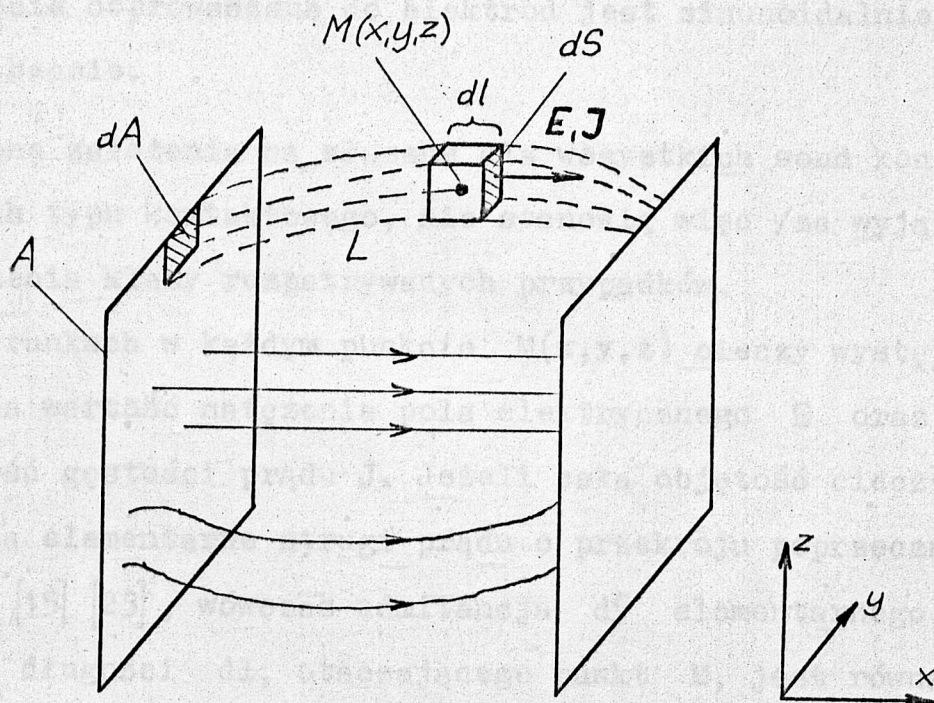
- 4/ Czynniki wymienione w punktach 2 i 3 odgrywają równorzędną rolę, tzn. rezystancja R_f i impedancja Z_w są porównywalne /rys.3e/. Taki przypadek jest również często spotykany w praktyce.
- 5/ Pojemność warstwy podwójnej C_{wp} jest tak duża, że jej reaktancja jest bardzo mała w stosunku do impedancji Z_r . Bliskie temu przypadkowi jest zachowanie się elektrod platynowych mocno czernionych.

3. Właściwości sond konduktometrycznych

Konduktometryczną sondą pomiarową przyjęto nazywać układ: elektrody - naczynie pomiarowe, determinujący geometrię próbki badanej cieczy i rozptyw prądu w próbce. Najstarszym, konstrukcyjnie najprostszym i najbardziej rozpowszechnionym typem sondy konduktometrycznej jest sonda dwuelektrodowa / przy czym zakłada się, że każda z elektrod może być wieloelementowa/, dlatego też właśnie ona stanowi główny przedmiot rozważań.

3.1 Stała sondy

Dwuelektrodową sondę konduktometryczną można przedstawić schematycznie w postaci układu dwóch płaskich elektrod metalowych /rys.4/ umieszczonych w odpowiednio dużym naczyniu pomiarowym wypełnionym cieczą przewodzącą.



Rys.4 Rozpływ prądu w dwuelektrodowej sondzie konduktometrycznej.

Rozważania prowadzone są przy następujących założeniach:

- 1/ Mierzona ciecz jest ośrodkiem izotropowym, jednorodnym, liniowym i nieruchomym.
- 2/ Konduktywność mierzonej cieczy jest dużo mniejsza od konduktywności materiału elektrod oraz dużo większa od konduktywności naczynia pomiarowego.
- 3/ Jedynym czynnikiem wymuszającym przepływ prądu w elektroliście jest pole elektryczne wytworzone przez doprowadzone do elektrod napięcie /tzn. pole elektromagnetyczne w obszarze naczynia pomiarowego jest polem bezwirowym i bezźródłowym/.

4/ Napięcie doprowadzone do elektrod jest sinusoidalnie zmienne w czasie.

Wymienione założenia są słuszne dla wszystkich sond konduktometrycznych typu kontaktowego, nie stanowią więc /za wyjątkiem 4/ ograniczenia klasy rozpatrywanych przypadków.

W w/w warunkach w każdym punkcie $M(x,y,z)$ cieczy występuje określona wartość natężenia pola elektrycznego E oraz określona wartość gęstości prądu J . Jeżeli całą objętość cieczy podzieli się na elementarne strugi prądu o przekroju poprzecznym dS /rys.4/ [15] [23], wówczas admitancja $d\bar{y}$ elementarnego odcinka strugi o długości dl , otaczającego punkt M , jest równa

$$d\bar{y} = \frac{J}{E} \frac{dS}{dl} = (\chi + j\omega\epsilon) \frac{dS}{dl} \quad /4/$$

natomiast jego impedancja $d\bar{z}$ wynosi

$$d\bar{z} = \frac{1}{d\bar{y}} = \frac{1}{\chi + j\omega\epsilon} \frac{dl}{dS} \quad /5/$$

gdzie: χ, ϵ - konduktywność i przenikalność elektryczna mierzonych cieczy

ω - pulsacja sygnału pomiarowego.

Każda struga prądu rozpoczyna się na jednej z elektrod a kończy na drugiej z nich, można więc powiązać poszczególne strugi z odpowiadającymi im elementarnymi powierzchniami dA jednej z elektrod /przyjętej za bazową/. Przekrój dS strugi w dowolnym jej punkcie zależy w ogólnym przypadku od odległości l od elektrody bazowej, co można zapisać

$$dS = dA \quad a(1) \quad /6/$$

gdzie: $a(1)$ to pewien współczynnik bezwymiarowy.

Podstawienie /6/ do /5/ daje

$$d\bar{z} = \frac{1}{\chi + j\omega\epsilon} \frac{dl}{dA \quad a(1)} \quad /7/$$

Całkowitą impedancję strugi $\bar{z}$ można obliczyć całkując wyrażenie /7/ wzdłuż całej strugi, tzn. po drodze L :

$$\bar{z} = \int_L d\bar{z} = \frac{1}{(\chi + j\omega\epsilon) dA} \int_L \frac{dl}{a(1)} = \frac{b(A)}{(\chi + j\omega\epsilon) dA} \quad /8/$$

$$\text{gdzie: } b(A) = \int_L \frac{dl}{a(1)} \quad /9/$$

Całkowita admitancja $\bar{Y}_s$ cieczy wypełniającej naczynie pomiarowe, widziana między elektrodami, jest natomiast równa

$$\bar{Y}_s = \int_A \frac{1}{\bar{z}} = (\chi + j\omega\epsilon) \int_A \frac{dA}{b(A)} = (\chi + j\omega\epsilon) \frac{1}{K} \quad /10/$$

$$\text{gdzie: } K = \frac{1}{\int_A \frac{dA}{b(A)}} \quad /11/$$

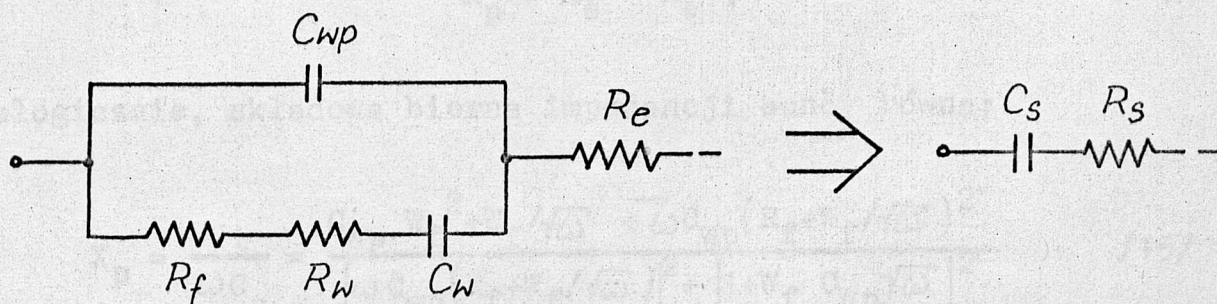
A - pole powierzchni elektrody bazowej.

Parametr skalarny K wiążący admitancję cieczy wypełniającej sondę z konduktywnością i przenikalnością elektryczną tej cieczy, wyrażony wzorem /11/, jednoznacznie określa rozkład pola

elektrycznego i rozptyw prądu w sondzie o danej konfiguracji elektrod i naczynia pomiarowego, co uzasadnia nazwanie go "stałą sondy". Znajomość wartości stałej sondy ma duże znaczenie praktyczne, gdyż umożliwia określanie konduktywności roztworu z jego konduktancji. Wartość stałej K wyznacza się na ogół doświadczalnie, drogą pomiaru rezystancji roztworu wzorcowego [24] [44] .

3.2 Impedancja sondy

Impedancja rzeczywistej sondy konduktometrycznej jest sumą rezystancji elektrolitu i impedancji warstwy elektrodowej. Można ją obliczyć posługując się modelem z rys.2, przy czym wygodnie jest przekształcić go na układ szeregowy /rys.5/.



Rys.5 Przekształcenie szeregowo-równoległego układu zastępczego sondy dwuelektrodowej w równoważny układ szeregowy. R_s, C_s - elementy układu szeregowego, pozostałe oznaczenia jak poprzednio.

Uwzględniając wzory /1/, /2/ i /3/, impedancja sondy dwuelektrodowej jest równa:

$$\bar{Z}_s = R_s + \frac{1}{j \omega C_s} = R_e + \frac{1}{j \omega C_{wp} + [R_f + (1-j)W_f/\sqrt{\omega}]^{-1}} \quad /12/$$

natomiast jej składowa czynna wynosi

$$R_s = R_e + \frac{R_f + W_f/\sqrt{\omega}}{[\omega C_{wp}(R_f + W_f/\sqrt{\omega})]^2 + [1 + W_f C_{wp}\sqrt{\omega}]^2} \quad /13/$$

Składowa czynna impedancji sondy różni się więc od rezystancji R_e reprezentującej jonowe przewodnictwa roztworu o pewną rezystancję opisaną drugim składnikiem prawej strony równania /13/, reprezentującą polaryzację elektrod. Ta rezystancja nazywana jest w dalszej części pracy skrótowo rezystancją polaryzacji R_p :

$$R_p = R_s - R_e \quad /14/$$

Analogicznie, składowa bierna impedancji sondy równa:

$$X_p = \frac{1}{\omega C_s} = \frac{C_{wp} W_f^2 + W_f/\sqrt{\omega} + \omega C_{wp}(R_f + W_f/\sqrt{\omega})^2}{[\omega C_{wp}(R_f + W_f/\sqrt{\omega})]^2 + [1 + W_f C_{wp}\sqrt{\omega}]^2} \quad /15/$$

nazywana jest reaktancją polaryzacji. Rezystancja i reaktancja polaryzacji tworzą w sumie impedancję polaryzacji $\bar{Z}_p$.

Z powyższych rozważań wynika, że chcąc określić wartość rezystancji R_e roztworu wypełniającego sondę nie wystarczy zmierzyć składowej czynnej impedancji sondy, lecz trzeba również znać wartość rezystancji polaryzacji R_p lub też zapewnić ta-

kie warunki pomiaru, żeby rezystancja ta była pomijalnie mała w stosunku do rezystancji roztworu. Praktyczne zastosowanie ma tylko drugie rozwiązanie, przy czym możliwe są następujące sposoby jego realizacji: zwiększenie pulsacji sygnału pomiarowego [46], zwiększenie pojemności warstwy podwójnej C_{wp} /np. przez rozwinięcie powierzchni elektrod/ lub zwiększenie wartości rezystancji R_e przez zwiększenie wartości stałej sondy K [45]. Każdy z wymienionych sposobów ma ograniczony zasięg oddziaływania i określony zakres zastosowań. W precyzyjnych pomiarach konduktometrycznych eliminację wpływu polaryzacji elektrod uzyskuje się drogą pomiaru częstotliwościowych charakterystyk impedancji sondy i ekstrapolacji uzyskanych wyników do nieskończonej częstotliwości [25] [58].

Korzysta się wówczas często [7] z zależności:

$$R_s = R_{s\infty} + a\omega^{-\frac{1}{2}} + b\omega^{-1} \quad /16/$$

gdzie: $R_{s\infty}$ - rezystancja sondy R_s ekstrapolowana do punktu $\omega = \infty$ / $R_{s\infty} = R_e$ /

a, b - współczynniki wyznaczone wykreślnie lub analitycznie /np. metodą najmniejszych kwadratów/, których wartość zależy od rodzaju i stężenia roztworu, materiału elektrod itp.

Taka procedura jest bardzo pracochłonna - sytuację ułatwia coraz powszechniejsze wykorzystywanie w tym celu komputera [17] lub sterowanego przez komputer systemu pomiarowego [5].

3.3 Wpływ impedancji polaryzacji na właściwości sondy

W rozważaniach dotyczących stałej sondy nie uwzględniano wpływu polaryzacji elektrod. Chcąc wpływ ten uwzględnić należy przyjąć, że każda z elementarnych strug prądowych /rys.4/ charakteryzuje się nie impedancją $\bar{z}$ /wzór 8/ lecz pewną impedancją $\bar{z}_s$, równą:

$$\bar{z}_s = \bar{z} + d\bar{z}_p \quad /17/$$

gdzie:

$$d\bar{z}_p = dr_p + j dx_p \quad /18/$$

$d\bar{z}_p$ - impedancja polaryzacji przypadająca na element dA elektrody bazowej /dla uproszczenia pominięto polaryzację drugiej elektrody/,

dr_p, dx_p - składowe: czynna i bierna impedancji $d\bar{z}_p$,

Całkowita admitancja sondy jest wtedy równa /analogicznie do 10/:

$$\bar{Y}'_s = \iint_A \frac{1}{\bar{z}_s} = \iint_A \frac{dA}{\frac{b(A)}{\chi + j\omega\epsilon} + \bar{z}_p} \quad /19/$$

gdzie: $\bar{z}_p = d\bar{z}_p dA$.

Stąd

$$\begin{aligned} \bar{Y}'_s = & \iint_A \frac{\frac{b(A)}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + r_p}{\left(\frac{b(A)\chi}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + r_p\right)^2 + \left(\frac{b(A)\omega\epsilon}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + x_p\right)^2} dA - \\ & - j \iint_A \frac{\frac{b(A)}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + x_p}{\left(\frac{b(A)\chi}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + r_p\right)^2 + \left(\frac{b(A)\omega\epsilon}{\chi^2 + \omega^2 \epsilon^2} + x_p\right)^2} dA . \quad /20/ \end{aligned}$$

W przypadku jednakowej długości wszystkich strug prądowych
 ($a(1) = 1$, $b(A) = L$), admitancja sondy zgodnie z /19/ wynosi

$$\bar{Y}_s'' = \int_A \frac{dA}{\frac{L}{\chi + j\omega\epsilon} + \bar{z}_p} = \frac{1}{\frac{K}{\chi + j\omega\epsilon} + \bar{z}_p} \quad /21/$$

gdzie: $K = \frac{L}{A}$ /L - odległość międzyelektrodowa/.

W/w wzory można uprościć pomijając składową przesunięciową prądu
 w elektrolicie - w rozpatrywanym paśmie częstotliwości jest to
 uzasadnione dla większości roztworów wodnych.

W pomiarach konduktometrycznych często bardziej przydatna jest
 znajomość nie admitancji $\bar{Y}$ sondy lecz jej impedancji $\bar{Z}_s$,
 równej

$$\bar{Z}_s = \frac{1}{\bar{Y}_s} = \frac{K}{\chi + j\omega\epsilon} \approx \frac{K}{\chi} = R_e \quad /22/$$

Analogicznie:

$$\bar{Z}_s = \frac{1}{\bar{Y}} \approx \frac{1}{\chi \int_A \frac{dA}{b(A) + \bar{z}_p}} = \frac{\bar{K}'}{\chi} = \frac{K}{\chi} + \Delta \bar{Z}_s(\bar{z}_p, \omega, A, a(1)) \quad /23/$$

oraz

$$\bar{Z}_s'' = \frac{1}{\bar{Y}''} \approx \frac{1}{\chi \int_A \frac{dA}{L + \bar{z}_p \chi}} = \frac{\bar{K}''}{\chi} = \frac{K}{\chi} + \bar{z}_p \quad /24/$$

gdzie $\bar{K}'$ i $\bar{K}''$ oznaczają wartości stałej sondy wyznaczone doświad-
 czalnie drogą pomiaru impedancji sondy $\bar{Z}_s'$, $\bar{Z}_s''$, $\bar{z}_p$ - impedancję

polaryzacji całej elektrody /patrz 3.2/.

Z przytoczonych rozważań wynikają następujące wnioski:

- 1/ Jeżeli impedancja polaryzacji elektrod ma wartość porównywalną z rezystancją roztworu, wówczas obie składowe admittancji i impedancji sondy konduktometrycznej są funkcją częstotliwości. W wyniku tego stała sondy określona doświadczalnie jako iloczyn rezystancji sondy i konduktywności roztworu wzorcowego zmienia swoją wartość w funkcji częstotliwości sygnału pomiarowego. Podobny efekt może dawać zmiana wartości sygnału pomiarowego, rodzaju i stężenia mierzonej cieczy, materiału elektrod, itp /zmiana wartości $\bar{z}_p$ /.
- Nasilenie występowania w/w efektów może ulec poważnemu zwiększeniu wskutek nierównomierności rozptywu prądu w naczyniu pomiarowym sondy [17] . Porównując właściwości dwóch sond o jednakowych wartościach stałej, wyznaczonych w warunkach pomijalnego wpływu polaryzacji elektrod i prądu przesunięcia, może się okazać, że wartości te znacznie różnią się od siebie w przypadku zmiany warunków pomiaru /wzory 22,23,24/, jeżeli sondy różnią się między sobą konfiguracją geometryczną.
- 2/ Zróżnicowana długość strug prądowych w sondzie powoduje, że ekstrapolacyjne metody eliminacji wpływu polaryzacji elektrod /patrz 3.2/ stają się nieskuteczne - nie da się bowiem w ten sposób rozdzielić wpływu polaryzacji elektrod i wpływu nierównomierności rozptywu prądu w naczyniu pomiarowym sondy /porównaj wzory 23 i 24/.

3/ Polaryzacja elektrod i prąd przesunięcia w elektrolicie oddziaływują na wartość admitancji sondy w przeciwny sposób /wzór 20/, może się więc zdarzyć, że w pewnych określonych warunkach wpływy ich wzajemnie skompensują się - co może być przyczyną np. błędnych interpretacji częstotliwościowych charakterystyk sondy.

Nierównomierność rozptywu prądu w sondzie może być spowodowana:

- nieodpowiednią konstrukcją mechaniczną sondy /korzystnym jest stosowanie sond o płaskiej lub obrotowej symetrii elektrod i naczynia pomiarowego/,
- niejednorodnością materiału lub stanu powierzchni elektrod,
- zabrudzeniem elektrod.

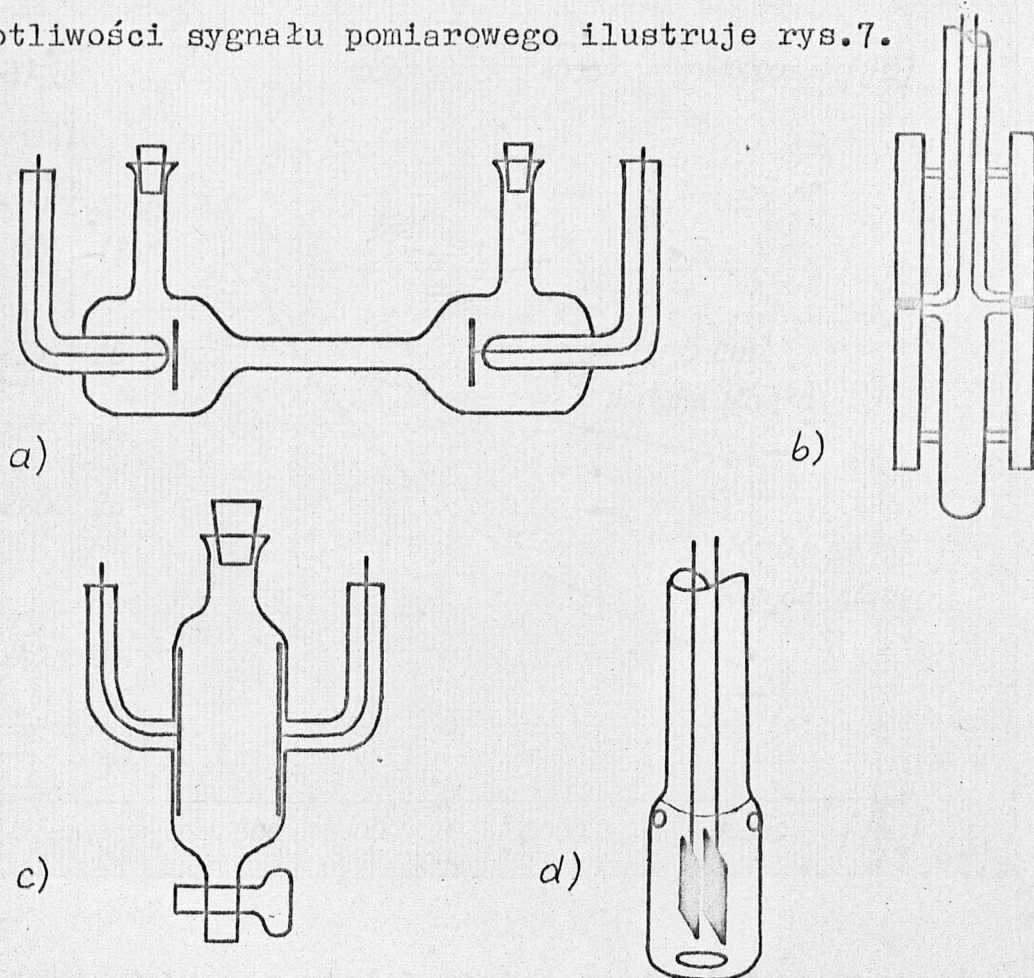
3.1.3 Czynniki warunkujące dobre właściwości metrologiczne sond konduktometrycznych

Właściwości sondy zdeterminowane są przede wszystkim czynnikami natury konstrukcyjnej, które można podzielić na trzy kategorie: elektryczne, mechaniczne i chemiczne. Wszystkie trzy wymienione grupy tworzą nierozzerwalną całość; w/w podział jest jednak celowy ze względu na przejrzystość rozważań.

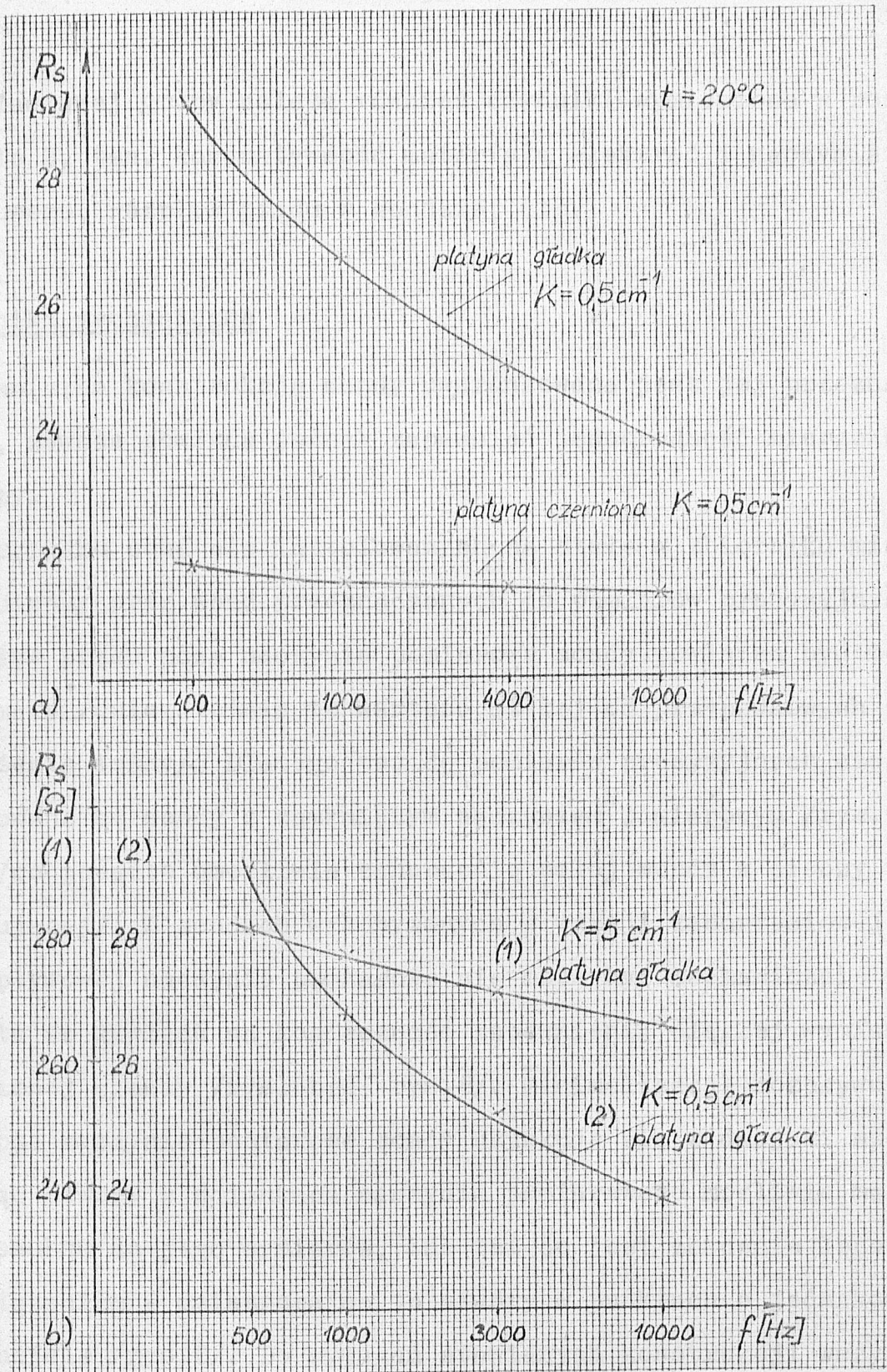
Czynniki elektryczne

Z punktu widzenia pomiarów elektrycznych najdokładniej można mierzyć rezystancję zawartą w granicach od kilkudziesięciu omów do około 100 kiloomów, dlatego też należy tak dobierać wartość stałej sondy, żeby sprowadzić rezystancję mierzonego

roztworu do tego zakresu. Przy pomiarach dużych rezystancji trzeba liczyć się z bocznikującym wpływem pojemności pasożytniczych, natomiast w przypadku pomiaru małych rezystancji decydujące znaczenie ma rezystancja doprowadzeń i impedancja polaryzacji elektrod - ta druga zwłaszcza przy małych częstotliwościach. Dlatego też w tym ostatnim przypadku duże znaczenie ma wielkość powierzchni elektrod - również stopień jej rozwinięcia /porowatość/. Ciecze dobrze przewodzące należy zatem mierzyć używając sond o dużej wartości stałej /rys.6a,b/, natomiast ciecze słabo przewodzące - o małej wartości stałej /rys.6c,d/ [4] [10]. Wpływ doboru stałej sondy, stanu powierzchni elektrod i częstotliwości sygnału pomiarowego ilustruje rys.7.



Rys.6 Przykłady konstrukcji sond o dużej /a,b/ i małej /c,d/ wartości stałej. a,c-sondy naczyniowe, b i d - zanurzeniowe.



Rys.7 Wpływ doboru wartości stałej sondy /a/, stanu powierzchni elektrod /b/ oraz częstotliwości sygnału pomiarowego /a,b/ na wynik pomiaru rezystancji sondy /KCl, $\chi_{20} = 20 \text{ mScm}^{-1}$ /.

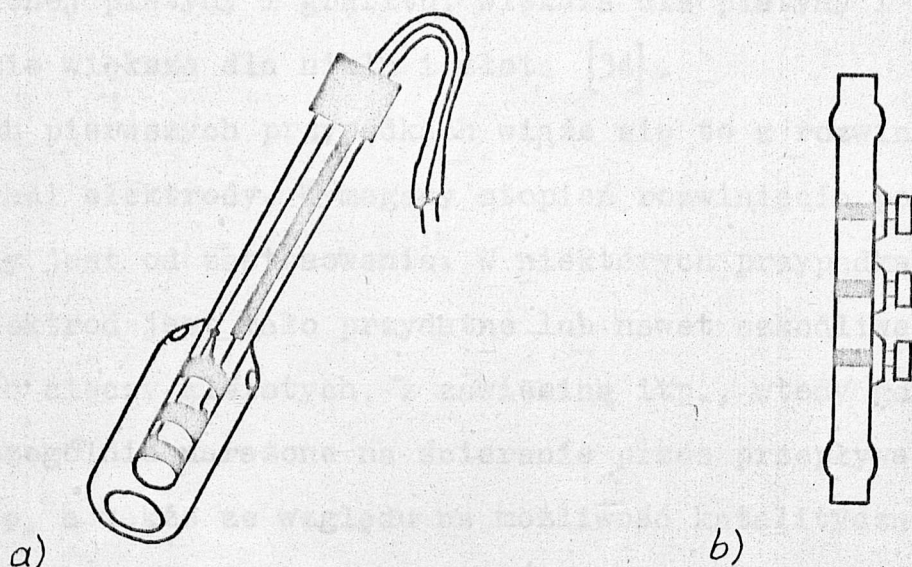
Do omawianej grupy należą również czynniki wymienione w rozdziale 2, tzn. konduktywność materiału elektrod i naczynia pomiarowego, rozptyw prądu w sondzie, itp.

Czynniki mechaniczne

Mechaniczna konstrukcja sondy uwarunkowana jest jej przeznaczeniem, zawsze powinna jednak zapewniać jednorodność mierzonej cieczy.

W przypadku sond nie instalowanych na stałe w zbiorniku mierzonej cieczy oraz sond przeznaczonych do pomiarów precyzyjnych rozptyw prądu poza naczynie pomiarowe sondy powinien być możliwie mały /uniezależnia to wartość stałej od przypadkowych zmian położenia sondy/. Dlatego też do pomiarów precyzyjnych często stosowane są sondy z zamkniętym naczyniem pomiarowym /rys.6a,c/ [3] /co ponadto umożliwia zanurzenie całej sondy w cieczy termostatującej/. W sondach wykonywanych w wersji zanurzeniowej lub przepływowej naczynie pomiarowe nie może być mechanicznie zamknięte ze względu na konieczność zapewnienia ciągłej wymiany mierzonej cieczy /rys.6b,d; rys.8/. Minimalizację rozptywu prądu poza naczynie pomiarowe sondy uzyskuje się w dwojaki sposób: robiąc otwory w ściankach naczynia pomiarowego możliwie małe w stosunku do jego wymiarów, lub też co jest znacznie lepszym rozwiązaniem - umieszczając te otwory w punktach o jednakowym potencjale /rys.8/. Do wymagań stawianych konstrukcji wszystkich typów sond konduktometrycznych należą ponadto: zapewnienie im odpowiedniej sztywności i wytrzymałości mechanicznej oraz małych zmian temperaturowych stałej sondy [48]. W wielu przy-

padkach istotną sprawą jest również możliwość dostępu do elektrod sondy - np. w celu ich okresowego czyszczenia.



Rys.8 Sondy z otwartym naczyniem pomiarowym:
zanurzeniowa /a/ i przepływowa /b/.

Czynniki chemiczne

W tej grupie czynników podstawowym wymaganiem jest odporność materiału sondy na chemiczne działanie mierzonych substancji w warunkach pomiaru.

Czasami wiąże się to z pracą w środowiskach chemicznie agresywnych, w podwyższonej temperaturze, przy podwyższonym lub obniżonym ciśnieniu, lub też w obecności czynników działających katalitycznie. Z tego względu materiałem najczęściej stosowanym na elektrody jest platyna oraz nikiel, stal kwasoodporna i grafit /te ostatnie najczęściej w sondach do zastosowań

przemysłowych/. Stosowane bywają również: złoto, tytan, pallad, monel, hastelloy itp. Materiał elektrod ma poważny wpływ na wartość impedancji polaryzacyjnej, która jest najmniejsza dla czernionej platyny i grafitu, większa dla platyny i srebra oraz znacznie większa dla niklu i złota [34].

W dwóch pierwszych przypadkach wiąże się to z rozwinięciem powierzchni elektrody. Wymagany stopień rozwinięcia powierzchni zależy od zastosowania. W niektórych przypadkach czernienie elektrod jest mało przydatne lub nawet szkodliwe - np. w pomiarach cieczy kleistych, z zawiesiną itp., wtedy gdy elektrody są szczególnie narażone na ścieranie przez przepływającą substancję, a także ze względu na możliwość katalitycznego działania czerni platynowej.

Najmocniej czerni się elektrody sond przeznaczonych do pomiaru roztworów silnie przewodzących, najmniej lub wcale elektrody sond do pomiaru wody demineralizowanej /jony zaabsorbowane w czerni mogą zanieczyszczać mierzoną ciecz/.

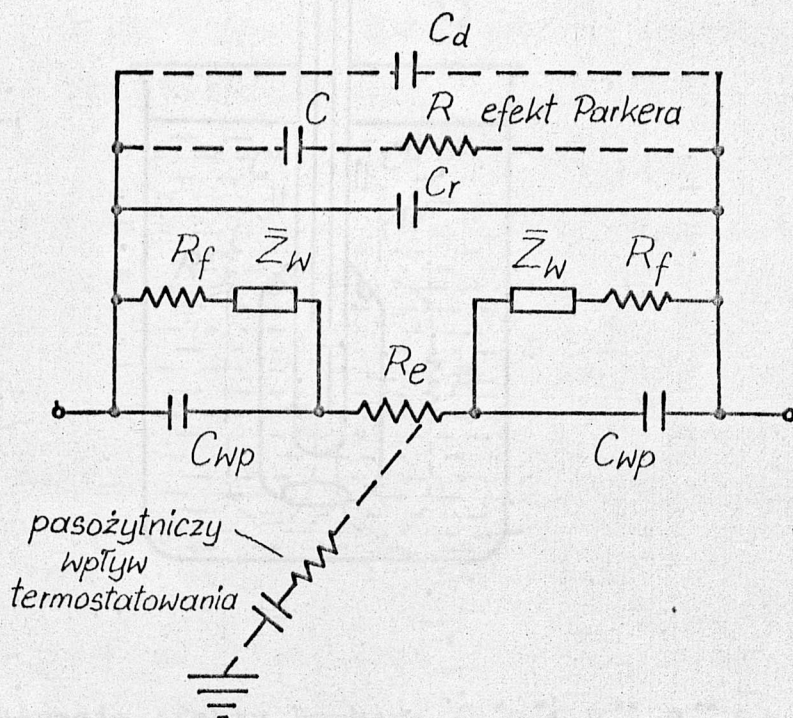
Należy podkreślić szczególnie korzystne właściwości grafitu, które sprawiły, że znalazł on powszechne zastosowanie w sondach przemysłowych. Grafit jest chemicznie pasywny w stosunku do większości substancji, ma porowatą powierzchnię, jest wystarczająco odporny mechanicznie i tani.

Materiał naczynia pomiarowego /i pozostałych elementów konstrukcyjnych sondy/ powinien spełniać wszystkie wymienione wymagania: elektryczne, mechaniczne i chemiczne. Z tego względu sondy wykonywane są najczęściej ze szkła lub tworzyw sztucznych, takich jak: żywica epoksydowa, żywice fenolowe, polietylen, teflon,

penton, kauczuk syntetyczny, szkło organiczne itp. Czasami naczynie pomiarowe stanowi jednocześnie jedną z elektrod - wtedy wykonywane jest z metalu - najczęściej ze stali kwasoodpornej, brązu lub mosiądzu. Jako materiał izolujący elektrycznie bywa stosowane jedno z w/w tworzyw sztucznych, guma silikonowa lub korund.

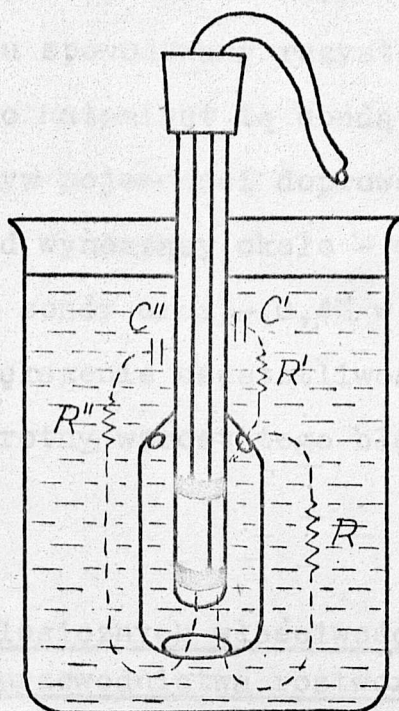
Z punktu widzenia metrologicznej analizy metod pomiaru konduktancji najwygodniej jest sprowadzić wymienione czynniki do wspólnej płaszczyzny - np. budując elektryczny model sondy konduktometrycznej /rys.9/ [6] . Elementy modelu reprezentujące zjawiska elektrodowe przedstawiono przy omawianiu modelu tych zjawisk /2.2/, należałoby omówić jeszcze elementy związane z konstrukcją sondy i jej umiejscowieniem. Reprezentują one efekty pasożytnicze typowe dla pomiarów elektrycznych /wynikają z szkodliwych pojemności, nieodpowiednich połączeń, niewłaściwego uziemienia itp/, a ich wpływ uwidacznia się na ogół dopiero przy zwiększonych częstotliwościach. Np. tzw. efekt Parkera polega na powstawaniu pojemnościowo-rezystancyjnego sprzężenia elektrycznego pomiędzy przechodzącymi przez elektrolit przewodami doprowadzeń sondy lub też między tymi przewodami i elektrodami sondy /rys.10/. Wpływ tego efektu ogranicza się przez odpowiednią konstrukcję sondy i jej doprowadzeń [23] . Drugi z efektów pasożytniczych polega na powstawaniu sprzężenia pojemnościowo-rezystancyjnego między elektrolitem wypełniającym sondę i ziemią poprzez masę termostatu i wypełniającej go cieczy. Najczęściej przeciwdziała się mu napełniając termostat olejem. Boczniujący wpływ pojemności doprowadzeń można natomiast zminimalizować stosując odpowiednią konstrukcję sondy,

krótki kabel o małej pojemności jednostkowej oraz odpowiedni sposób ekranowania doprowadzeń [29].



Rys.9 Elektryczny model dwuelektrodowej sondy konduktometrycznej [6]. C_d - pojemność doprowadzeń, C_r - pojemność międzyelektrodowa, $\bar{Z}_w$ - impedancja Warburga, R_f - rezystancja wymiany ładunków na elektrodzie, C_{wp} - pojemność warstwy podwójnej, R_e - rezystancja elektrolitu.

W przypadku pomiaru bardzo małych rezystancji elektrolitu model sondy z rys.9 należy uzupełnić szeregową rezystancją doprowadzeń.



Rys.10 Ilustracja efektu Parkera $/R', C'$ i $R'', C''/$ oraz roz-
pływu prądu poza naczynie pomiarowe $/R/$ w sondzie
dwuelektrodowej.

Przykład

Parametry resztkowe sondy PS-2 produkcji "Energopomiaru"
z Gliwic /długość kabla około 0,8m/:

- rezystancja 2 przewodów łączących elektrody z kablem 70mΩ
- rezystancja kabla /2 przewody z cienkiej linki
+ złącze BNC/ 230mΩ
- pojemność wzajemna przewodu ekranowanego do ekranu 53pF
- pojemność wzajemna przewodu ekranowanego do przewodu
nieekran. 42pF
- pojemność międzyelektrodowa ok. 0,5pF

Stosując w/w sondę do pomiaru rezystancji elektrolitu równej 30Ω błąd pomiaru spowodowany rezystancją doprowadzeń sondy wynosi 1%. Mierzając natomiast tą sondą rezystancję elektrolitu równą $100k\Omega$ wpływ pojemności doprowadzeń powoduje przy częstotliwości 2kHz błąd wynoszący około - 0,2% w przypadku pomiaru modułu impedancji sondy oraz - 0,4% w przypadku pomiaru rezystancji sondy. Zwiększenie częstotliwości pomiarowej do 3kHz powoduje ponad dwukrotny wzrost tego błędu.

4. Dyskusja metrologicznych właściwości kontaktowych metod pomiaru przewodnictwa roztworów

4.1 Wpływ polaryzacji elektrod sondy na dokładność pomiaru rezystancji roztworów

Jak już wspomniano, udział impedancji polaryzacji w całkowitej impedancji sondy konduktometrycznej można ograniczyć przez zapewnienie odpowiedniej konstrukcji sondy i zbliżonych do optymalnych warunków pomiaru. Pozostaje jednak zawsze pewien resztkowy udział impedancji polaryzacyjnej, stanowiący źródło błędu pomiaru rezystancji roztworu. Wartość tego błędu można wydatnie zmniejszyć stosując odpowiednią metodę pomiaru.

4.1.1 Metoda dwuelektrodowa

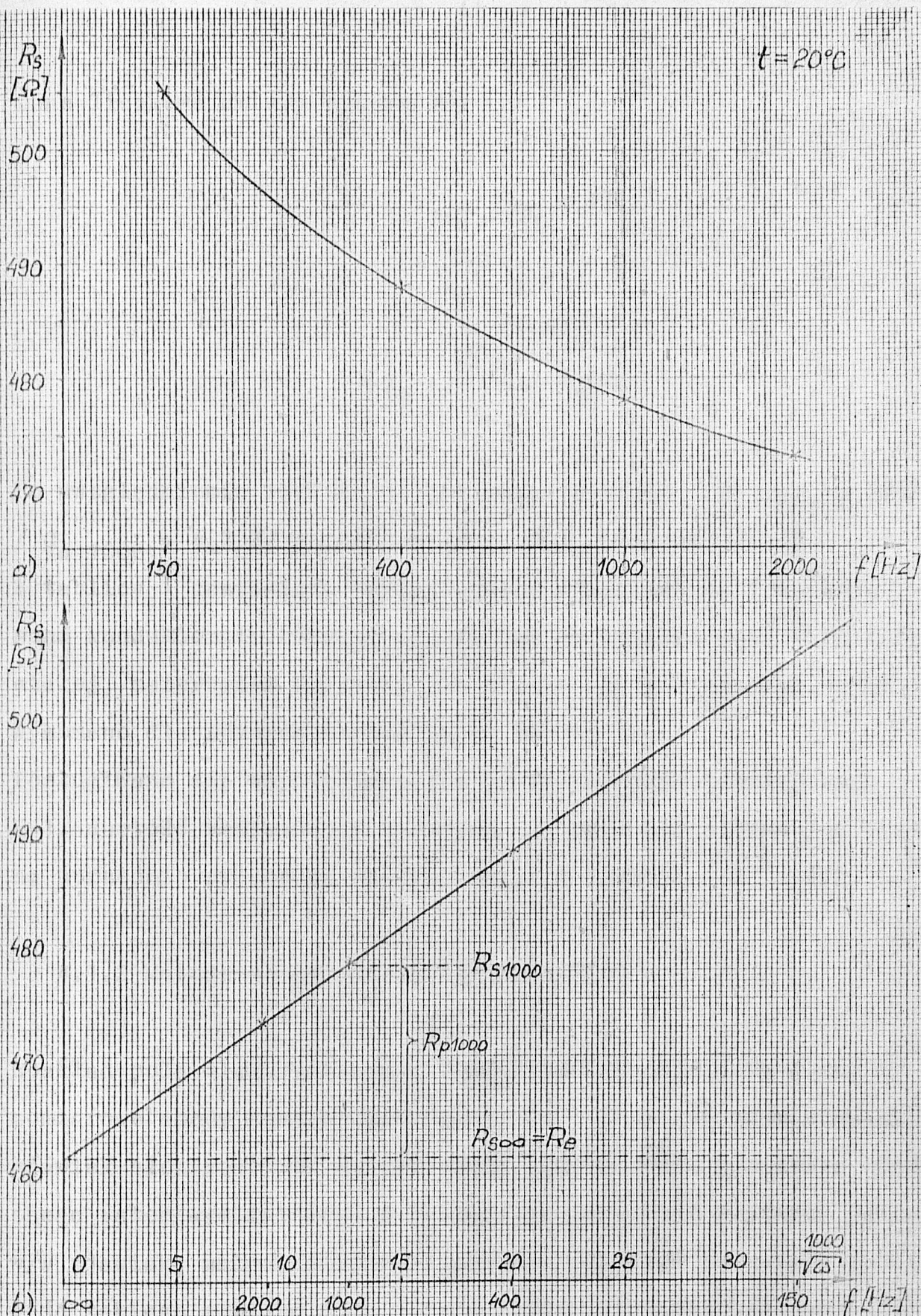
Błąd bezwzględny pomiaru rezystancji roztworu spowodowany polaryzacją elektrod sondy równy jest wprost rezystancji polaryzacyjnej R_p /2.2/, tzn. $\Delta R_e = R_p$ /gdzie ΔR_e oznacza błąd pomiaru rezystancji roztworu/. W przypadku stosowania przyrządów mierzących nie rezystancję lecz moduł impedancji sondy [28] błąd ten może ulec zwiększeniu o składnik pochodzący od skończonej wartości reaktancji polaryzacji X_p , wówczas

$$\Delta R_e = \sqrt{(R_e + R_p)^2 + X_p^2} - R_e \quad /25/$$

oraz

$$\zeta R_e = \frac{\Delta R_e}{R_e} = \sqrt{\left(1 + \frac{R_p}{R_e}\right)^2 + \left(\frac{X_p}{R_e}\right)^2} - 1 \quad /26/$$

Praktyczne znaczenie w/w błędu ilustruje rys.11a, na którym przedstawiono częstotliwościową zależność rezystancji dwuelektrodowej sondy konduktometrycznej o elektrodach z gładkiej platyny /stała sondy $ok. 0,5 cm^{-1}$, KCl, $\chi_{20} = 1 mScm^{-1}$ / oraz rys.11 ukazujący zmiany tej rezystancji w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$. Wykres z rys. 6b posłużył do określenia rezystancji elektrolitu R_e . Przy określonej częstotliwości, np. 1000Hz, miarą rezystancji polaryzacji występującej przy tej częstotliwości $/R_p 1000/$ jest różnica rezystancji sondy zmierzonej przy tej częstotliwości $/R_s 1000/$ oraz rezystancji sondy ekstrapolowanej do częstotliwości $f = \infty$, równej rezystancji elektrolitu $/R_s \infty = R_e/$.



Rys.11 Częstotliwościowa zależność rezystancji sondy /a/ i ekstrapolacja tej rezystancji w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /b/. Sonda typu PS-2 nr 5045, KCl, $\chi_{20} = 1 \text{ mScm}^{-1}$.

Dane liczbowe do w/w przykładu:

$$\Delta R_e = R_p \cdot 1000 = 17\Omega$$

$$R_e = 461\Omega$$

$$\delta R_e = \frac{\Delta R_e}{R_e} = 3,7\%.$$

Po uwzględnieniu reaktancji polaryzacji równej $X_p \cdot 1000 = 37\Omega$ / $C_s \cdot 1000 = 4,3\mu F$ / wartość błędu δR_e wzrasta do 4%.

W tablicy 1 zestawiono wyniki pomiarów parametrów trzynastu sond konduktometrycznych, różniących się między sobą wartością stałej, materiałem elektrod lub stanem ich powierzchni. Pomiary wykonano dla różnych stężeń kilku roztworów.

Posługiwano się wspomnianym już mostkiem konduktometrycznym K-1. Wartość rezystancji roztworu R_e wyznaczono stosując opisaną uprzednio procedurę ekstrapolacji w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ lub ω^{-1} .

4.1.2 Metoda sondy czteroelektrodowej

Rozkład pola elektrycznego w roztworze wypełniającym naczynie pomiarowe sondy konduktometrycznej poza obszarem oddziaływania zjawisk elektrodowych uwarunkowany jest jedynie geometrią sondy, chcąc zatem wyeliminować z pomiaru konduktancji roztworu wpływ w/w zjawisk, należy dokonywać pomiaru poza tym obszarem. Możliwość takiego pomiaru daje metoda sondy czteroelektrodowej [33] [49].

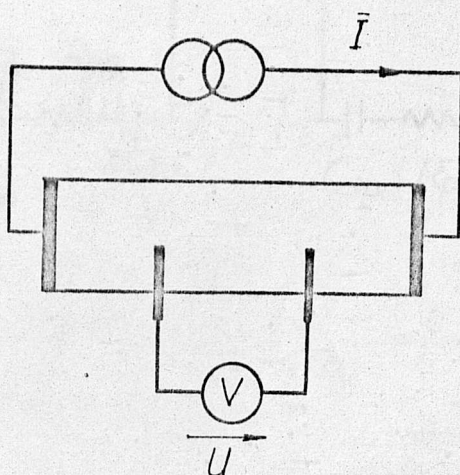
Tablica 1

Zmierzone parametry dwuelektrodowych
sond konduktometrycznych

Nr sondy	Materiał i stan powierzchni elektrod	Stała sondy $[cm^{-1}]$	Rodzaj roztworu	Konduktywność $\chi_{20} [mScm^{-1}]$	Rezyst. $R_e [\Omega]$	Rezystancja $R_p [\Omega]$		Pojemność $C_B [\mu F]$	
						1000 Hz	3000 Hz	1000 Hz	3000 Hz
1.	Ni, gładka	≈ 15	KCl	22	690	23,4	15,4 ^{1/}	3,66	3,16
2.	- " -	≈ 15	KCl	130	114,4	9,3	6,5 ^{1/}		
2.	Ni, gładka	≈ 3	KCl	22	135	24,3	16,4 ^{1/}	4,06	3,20
	- " -	≈ 3	KCl	130	22,6	9,9	7,2 ^{1/}		
3.	Pt, gładka	3,18	HNO ₃ (0,1n)	36	89,41	6,1	1,8 ^{2/}	6,54	5,43 ^{2/}
	- " -	3,18	KOH (0,1n)	19,1	166,0	7,2	3,3	7,75	5,90
	- " -	3,18	KOH	2,47	1260	26	14	3,90	2,68
	- " -	3,18	KCl	14,0	262	14	7,5	3,7	2,9
	- " -	3,18	KCl	0,40	7800	240 ^{3/}			
4.	Pt, czerniona	0,46	HNO ₃ (0,1n)	36	13,02	0,08	0,03 ^{2/}	>1000	>1000
	- " -	0,46	HCl (0,2n)	70,7	6,90	0,10		>1000	>1000
	- " -	0,46	HCl (0,004n)	1,42	342,4	0,8	0,4 ^{2/}		
5.	Ag, drut	≈ 1	KCl	1,0	1030	35	20	2,7	
6.	- " -	$\approx 0,5$	KCl	1,0	492	32	17	2,3	
7.	Pt, gładka	$\approx 0,5$	KCl	18	27,85	4,50	2,12	7,64	6,22
8.	Pt, gładka	$\approx 0,5$	KCl	18	28,40	4,16	1,88	7,59	6,26
9.	Pt, gładka	$\approx 0,5$	KCl	1,0	461	17	13 ^{1/}	4,3	
10.	Pt, czerniona	$\approx 0,5$	KCl	1,0	474	1,1	0,8 ^{1/}	210	
11.	Pt, czerniona	$\approx 0,5$	KCl	23	20,1	0,2	0,08		
12.	Grafit	2,19	NaCl	9,0	231	4	1,3 ^{2/}		
13.	Grafit ^{4/}	2,28	NaCl	9,0	239	25	8,5 ^{2/}		

1/ $f=2kHz$; 2/ $f=3,5kHz$; 3/ $f=640Hz$; 4/prawdopodobnie grafit był zabrudzony; sondy nr 1,2,3,5,6 wykonano w IME

W metodzie tej dwie elektrody prądowe sondy służą do wytworzenia w badanej próbce roztworu odpowiedniego pola elektrycznego, natomiast pozostałe dwie elektrody przeznaczone są do pomiaru spadku napięcia na pewnej określonej części próbki /rys.12/.



Rys.12 Zasada czteroelektrodowego pomiaru przewodnictwa roztworów.

Elektryczny schemat zastępczy układu pomiarowego z sondą czteroelektrodową przedstawiono na rys.13.

Jeżeli impedancja wejściowa woltomierza jest dużo większa od impedancji widzianej między punktami 3' i 4' obwodu, wówczas prąd płynący w obwodzie prądowym jest równy:

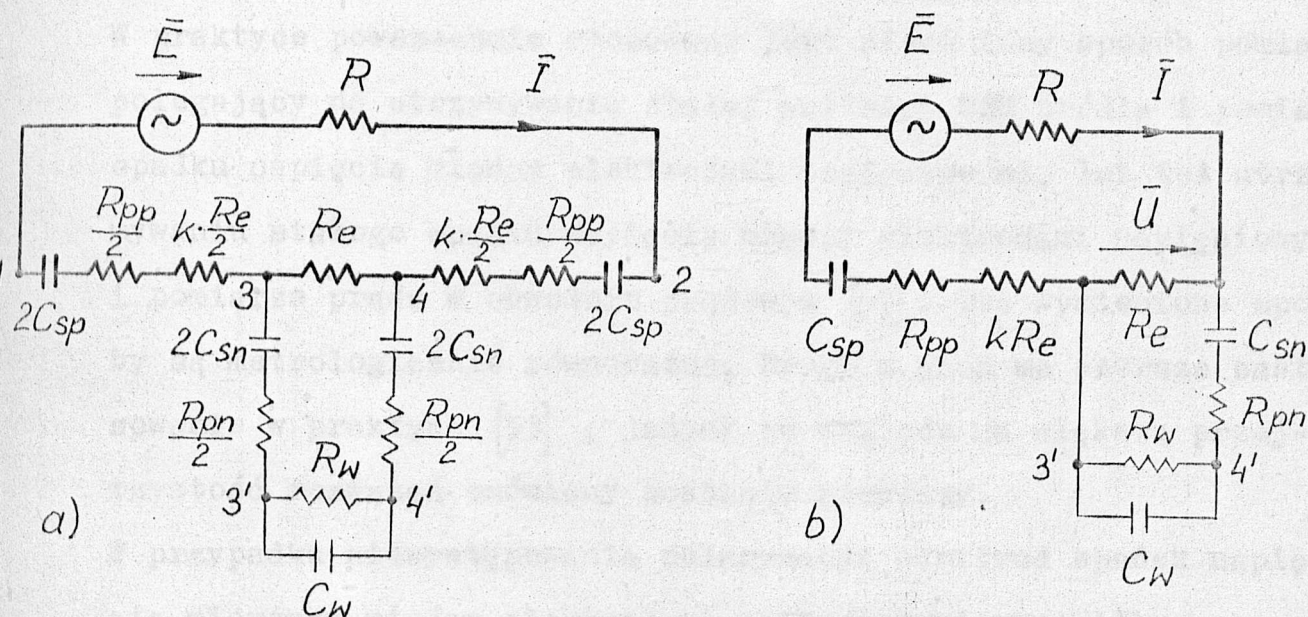
$$\bar{I} = \frac{\bar{E}}{R_z - jX_{pp}}$$

/27/

gdzie: $R_z = R + R_e + kR_e + R_{pp}$, $X_{pp} = \frac{1}{\omega C_{sp}}$,

natomiast spadek napięcia między elektrodami napięciowymi wynosi

$$\bar{U} = \bar{I} R_e = \frac{\bar{E}}{R_z - jX_{pp}} R_e \quad /28/$$



Rys.13 Schemat zastępczy układu do pomiaru rezystancji elektrolitu metodą sondy czteroelektrodowej /a/ oraz jego uproszczona postać /b/.

Oznaczenia:

- 1,2 - elektrody prądowe
- 3,4 - elektrody napięciowe
- R_e - rezystancja elektrolitu widziana między elektrodami napięciowymi
- kR_e - rezystancja elektrolitu zawartego między elektrodami napięciowymi i prądowymi
- R_{pp}, R_{pn} - rezystancja polaryzacji elektrod prądowych i napięciowych
- C_{sp}, C_{sn} - pojemność polaryzacji elektrod prądowych i napięciowych
- E - SEM źródła zasilającego obwód pomiarowy
- R - rezystancja wewnętrzna źródła
- R_w, C_N - rezystancja i pojemność wejściowa miernika napięcia (woltomierza).

Z wzorów /27/ i /28/ wynika, że wartość rezystancji R_e wyznaczona jako stosunek napięcia $\bar{U}$ do prądu I jest wolna od wpływu zjawisk elektrodowych, niezależnie od tego czy mierzony jest moduł, czy też składowa czynna napięcia i prądu /ważne, żeby w obu przypadkach mierzyć ten sam parametr/.

W praktyce powszechnie stosowany jest nieco inny sposób pomiaru, polegający na utrzymywaniu stałej wartości SEM źródła i pomiarze spadku napięcia między elektrodami napięciowymi, lub też utrzymywaniu stałego spadku napięcia między elektrodami napięciowymi i pomiarze prądu w obwodzie prądowym [57]. Oba wymienione sposoby są metrologicznie równoważne. Drugi z nich ma szersze zastosowanie w praktyce [53], jednak ze względu na większą przejrzystość rozważań omówiony zostanie pierwszy.

W przypadku niewystępowania polaryzacji elektrod spadek napięcia mierzony między elektrodami napięciowymi wynosiłby

$$\bar{U}' = \frac{E}{R_z'} R_e \quad /29/$$

gdzie: $R_z' = R_z - R_{pp}$.

W rzeczywistym układzie, zakładając, że mierzony jest moduł napięcia, spadek napięcia między elektrodami napięciowymi jest równy

$$U = E \frac{R_e}{\sqrt{R_z'^2 + X_{pp}^2}} \quad /30/$$

Błąd spowodowany polaryzacją elektrod prądowych jest zatem równy

$$\Delta R_e = (\bar{U} - U') \frac{R_z'}{E} \quad /31/$$

natomiast jego wartość względna wynosi:

$$\delta R_e = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{R_{pp}}{R_z}\right)^2 + \left(\frac{X_{pp}}{R_z}\right)^2}} - 1 \quad /32/$$

W przypadku pomiaru składowej czynnej napięcia błąd ten ma wartość

$$\delta R_e = \frac{1}{1 + \frac{R_p}{R_z} + \frac{X_{pp}}{R_z}} - 1 \quad /33/$$

Jeżeli obwód zasilany jest ze źródła prądowego ($R \gg R_{pp}$, $R \gg X_{pp}$) wówczas wzór /32/ przyjmuje postać

$$R_e = -\frac{R_{pp}}{R} - \frac{1}{2} \left(\frac{X_{pp}}{R} \right)^2 \quad /32'/$$

natomiast wzór /33/

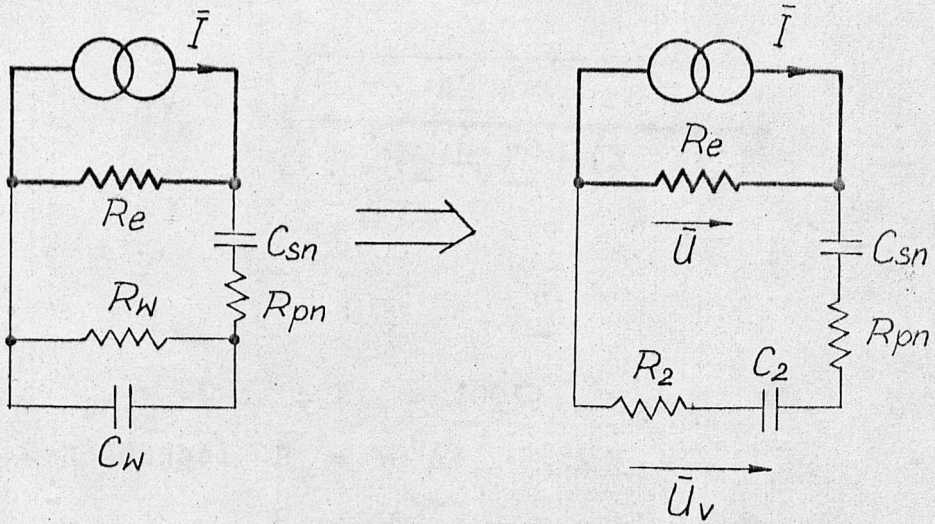
$$R_e = -\frac{R_{pp}}{R} - \left(\frac{X_{pp}}{R} \right)^2 \quad /33'/$$

Przykład

$R_e = 461 \Omega$, $R_{pp} = 17 \Omega$, $C_{sp} = 4,3 \mu F$, $f = 1000 \text{ Hz}$ /dane z przykładu 4.1.1/, $R = 10^4 \Omega$.

Niezależnie od tego czy mierzony jest moduł, czy składowa czynna napięcia, prądu, błąd $\delta R_e = -0,17\%$.

Chcąc przeanalizować wpływ skończonej wartości impedancji wejściowej woltomierza należy uwzględnić w rozważaniach polaryzację elektrod napięciowych. W tym celu wygodnie jest posłużyć się uproszczonym schematem zastępczym układu przedstawionym na rys.14, gdzie założono zasilanie obwodu ze źródła stałego prądu I .



Rys.14 Uproszczony schemat zastępczy układu pomiarowego z sondą czteroelektrodową. $R_2 = R_W / (1 + R_W^2 C_W^2 \omega^2)$
 $C_2 = C_W (1 + 1 / \omega^2 C_W^2 R_W^2)$, pozostałe oznaczenia jak na rys.13.

Napięcie wejściowe woltomierza jest równe

$$\bar{U}_v = \bar{I} R_e \frac{R_2 - jX_2}{(R_{pn} + R_2 + R_e) - j(X_{pn} + X_2)} \quad /34/$$

gdzie $X_2 = \frac{1}{\omega C_2}$, $X_{pn} = \frac{1}{\omega C_{sn}}$, natomiast w przypadku nieskończonej dużej impedancji wejściowej woltomierza wynosiłoby ono

$$\bar{U}'_v = \bar{I} R_e. \quad /35/$$

Z różnicy napięć $\bar{U}_V$ i $\bar{U}'_V$ można wyznaczyć wartość błędu wywołanego polaryzacją elektrod napięciowych:

$$\Delta R_e = (\bar{U}_V - \bar{U}'_V) \frac{1}{I} . \quad /36/$$

Jeżeli mierzony jest moduł napięcia U_V , wówczas błąd ten ma wartość względną równą

$$\delta R_e = \sqrt{\frac{R_2^2 + X_2^2}{(R_{pn} + R_2 + R_e)^2 + (X_{pn} + X_2)^2}} . \quad /37/$$

Przykład

$$\begin{aligned} R_e &= 460 \Omega , R_{pn} = 200 \Omega , X_{pn} = 400 \Omega , f = 1000 \text{Hz}, \\ C_w &= 30 \text{pF}, \text{ Zakładając: } R_w = 10^6 \Omega - \delta R_e = -0,1\% \\ &R_w = 10^5 \Omega - \delta R_e = -0,67\%. \end{aligned}$$

W przypadku sondy konduktometrycznej przeznaczonej do pomiaru czteroelektrodowego niejednorodność pola elektrycznego w badanej próbce roztworu wpływa na wynik pomiaru w sposób podobny jak w sondzie dwuelektrodowej.

Istotnymi czynnikami są | ponadto : niezakłócanie rozkładu tego pola przez elektrody napięciowe, umieszczenie tych elektrod poza obszarem oddziaływania zjawisk elektrodowych, minimalizacja prądu przepływającego przez nie [51] oraz zapewnienie odpowiednio dużej rezystancji wewnętrznej źródła zasilającego obwód prądowy sondy.

Na podkreślenie zasługuje jeszcze jedna, bardzo istotna zaleta czteroelektrodowej metody pomiaru konduktancji elektrolitów - niewrażliwość na zabrudzenie elektrod [19] . Eliminacja wpły-

wu impedancji osadów dokonywana jest w sposób identyczny jak w przypadku impedancji polaryzacji elektrod, z tym, że istotnym warunkiem jest pomijalna grubość warstwy osadu w stosunku do wymiarów geometrycznych sondy decydujących o wartości jej stałej.

4.1.3 Metoda trójelektrodowa /różnicowa/

Wartość impedancji polaryzacji zależy przede wszystkim od fizykochemicznych właściwości mierzonej cieczy i warunków pomiaru, a prawie wcale nie ma na nią wpływu odległość międzyelektrodowa sondy /patrz 2.2/. Mierzac zatem rezystancję roztworu za pomocą dwóch sond o identycznych elektrodach lecz różnych wartościach stałej i odejmując od siebie wyniki obu pomiarów, można wyeliminować wpływ zjawisk elektrodowych [13] [14]. Podstawowym warunkiem powodzenia w realizacji omawianej metody jest zapewnienie symetrii impedancji polaryzacyjnych poszczególnych elektrod.

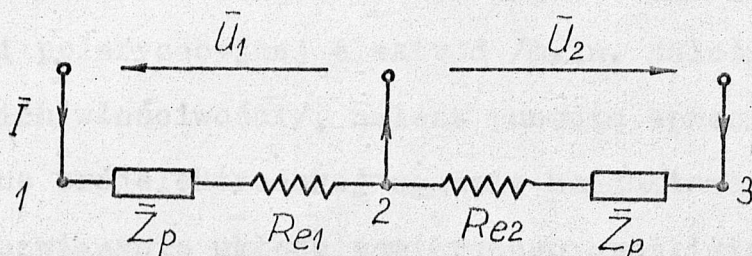
Zdaniem autora można to uzyskać w sposób następujący:

- umieszczając wszystkie trzy elektrody we wspólnym naczyniu pomiarowym, tzn. stosując sondę trójelektrodową,
- mierząc wprost różnicę rezystancji obu części sondy trójelektrodowej, tzn. stosując różnicową metodę pomiaru,
- przepuszczając przez poszczególne elektrody sondy jednakowy prąd pomiarowy.

W praktyce nie da się zapewnić identyczności elektrod oraz identyczności warunków pomiaru, dlatego też pełna eliminacja wpływu polaryzacji elektrod nie jest możliwa. Jako ilościowe kryterium stopnia eliminacji błędu spowodowanego polaryzacją

można przyjąć w tej metodzie różnicę rezystancji polaryzacji obu części sondy trójelektrodowej /porównaj 4.1.1/.

Zasadę trójelektrodowego pomiaru konduktywności roztworów elektrolitycznych zilustrowano na rys.15.



Rys.15 Zasada trójelektrodowego, różnicowego pomiaru konduktywności roztworów. 1,2,3 - elektrody; $\bar{Z}_p$ - impedancja polaryzacji, R_{e1} i R_{e2} - rezystancje roztworu.

Jeżeli stała sondy wyznaczona dla pary elektrod 1-2 jest równa K_1 , a dla pary elektrod 2-3 wynosi K_2 , wówczas impedancja widziana między poszczególnymi parami elektrod jest odpowiednio równa

$$\bar{Z}_1 = \frac{K_1}{\chi} + \bar{Z}_p = R_{e1} + \bar{Z}_p \quad /38/$$

oraz

$$\bar{Z}_2 = \frac{K_2}{\chi} + \bar{Z}_p = R_{e2} + \bar{Z}_p \quad /39/$$

Stąd

$$\frac{\bar{U}_1 - \bar{U}_2}{\bar{I}} = R_{e1} - R_{e2} = \frac{K_1 - K_2}{\chi} \quad /40/$$

Z zależności /40/ wynika, że różnicową, trójelektrodową metodę pomiaru konduktywności roztworów można sprowadzić do pomiaru stosunku prądu i różnicy napięć. Do określenia konduktywności wystarczy znać wartość tylko różnicowej stałej sondy, równą $K = K_1 - K_2$.

Dokładnego przeanalizowania i zbadania wymaga zagadnienie symetrii impedancji polaryzacyjnej elektrod /m.in. należy sprawdzić powtarzalność ich właściwości/, należy ponadto sprecyzować wymagania stawiane trójelektrodowej sondzie konduktometrycznej, zaproponować rozwiązanie układu pomiarowego umożliwiającego realizację omawianej metody oraz zbadać właściwości całego układu pomiarowego wraz z sondą trójelektrodową, tzn. konduktometru trójelektrodowego.

4.2 Określenie niedokładności pomiaru konduktywności roztworów

W praktycznych zastosowaniach konduktywność roztworów elektrolitycznych określa się korzystając z wzoru /10/.

Błąd podstawowy pomiaru konduktywności $\delta \chi_p$, odpowiadający pomiarowi w warunkach odniesienia, można zatem przedstawić w sposób następujący:

$$|\delta \chi_p| = |\delta R| + |\delta K| \quad /42/$$

gdzie: δR - błąd pomiaru rezystancji roztworu
 δK - błąd określenia stałej sondy.

Każda z wielkości występujących we wzorze /42/ jest funkcją wielu czynników.

Np. błąd pomiaru rezystancji elektrolitu stanowi sumę błęd pomiaru rezystancji sondy /spowodowanego niedokładnością zastosowanego przyrządu, błędem metody i efektami pasożytniczymi w sondzie/ i błędu zjawiskowego pochodzącego od polaryzacji elektrod:

$$|\delta R| = |\delta R_s| + |\delta R_p| \quad /43/$$

gdzie: δR_s - błąd pomiaru rezystancji sondy
 δR_p - błąd zjawiskowy spowodowany polaryzacją elektrod.

Dodatkowego omówienia wymaga błąd spowodowany polaryzacją elektrod. Ma on charakter systematyczny tylko w stosunku do jednego określonego roztworu, mierzonego za pomocą określonej sondy i w ściśle zdeterminowanych warunkach. Mierząc różne roztwory, w dodatku o znacznie różniących się stężeniach, trzeba założyć istnienie składowej przypadkowej tego błędu.

W takich warunkach można jedynie określić przedział maksymalnych zmian wartości tego błędu, odpowiadający założonym warunkom pomiaru i określonej klasie mierzonych roztworów - i uwzględnić go jako błąd systematyczny graniczny. Ewentualna obróbka statystyczna wyników pomiaru pozwala tylko zmniejszyć niepewność pomiaru określonego roztworu.

W przypadku eliminacji błędu zjawiskowego drogą ekstrapolacji częstotliwościowych zależności rezystancji sondy jego miejsce zajmuje błąd ekstrapolacji.

Błąd określenia stałej sondy jest natomiast sumą błędu sporządzenia roztworu wzorcowego o określonej konduktywności oraz błędu pomiaru rezystancji tego roztworu, tzn.

$$|\delta K| = |\delta K_w| + |\delta K_r| \quad /44/$$

gdzie: δK_w - błąd roztworu wzorcowego

δK_r - błąd pomiaru rezystancji roztworu wzorcowego
/analogiczny do błędu pomiaru rezystancji
roztworu badanego/.

Rozbieżności istniejące między znamionowymi i rzeczywistymi warunkami pomiaru oraz niekontrolowane zmiany tych warunków powodują powstawanie błędów dodatkowych - dotyczy to wszystkich składników błędu podstawowego. Błędy dodatkowe stanowią połączenie błędów zjawiskowych i aparaturowych - wynikają z niepełnej eliminacji wpływu zjawisk fizykochemicznych zakłócających pomiar i niedoskonałości stosowanej aparatury, głównie sondy pomiarowej.

Do ich głównych źródeł należą:

- 1/ Niepełna eliminacja ^{wpływu} temperaturowych zmian konduktywności, której powodem może być: niedokładny pomiar temperatury roztworu, niedokładna znajomość temperaturowego współczynnika zmian konduktywności, itp.
- 2/ Temperaturowa zmiana stałej sondy /wskutek zmian wymiarów geometrycznych/ [48].
- 3/ Temperaturowa zmiana właściwości warstwy elektrodowej.
- 4/ Zmiana właściwości warstwy elektrodowej w funkcji częstotliwości i napięcia sygnału pomiarowego.
- 5/ Zmiana stałej sondy wynikająca z nierównomierności rozplywu prądu w sondzie - w połączeniu ze zmieniającą się impedancją warstwy elektrodowej.

6/ Zmiana impedancji warstwy elektrodowej spowodowana zabrudzeniem elektrod lub zmianą stanu ich powierzchni /np. mechanicznym uszkodzeniem czerni platynowej/.

Wszystkie wymienione składniki błędów, zarówno podstawowego jak i dodatkowych, można podzielić na cztery kategorie:

- 1/ błędy systematyczne, do których należą niektóre błędy aparaturowe, np. błąd od temperaturowej zmiany stałej sondy, błąd metody pomiaru rezystancji, itp. /te najczęściej eliminowane są skutecznie odpowiednią konstrukcją aparatury/;
- 2/ błędy systematyczne graniczne obliczone z klasy zastosowanych przyrządów pomiarowych;
- 3/ błędy systematyczne graniczne reprezentujące błędy zjawiskowe spowodowane niepełną eliminacją wpływu polaryzacji elektrod i temperaturowych zmian konduktywności roztworu;
- 4/ błędy przypadkowe spowodowane niekontrolowanymi zmianami warunków pomiaru.

Po minimalizacji błędów należących do grupy pierwszej, wśród w/w praktycznie biorąc nie ma błędów systematycznych - dlatego też jedynym w pełni uzasadnionym sposobem określenia całkowitego błędu pomiaru konduktywności jest obliczenie go jako błąd systematyczny graniczny [43] . W przypadku uwzględniania większej liczby zmiennych /tzn. większej liczby źródeł błędu/ uzasadnionym jest liczenie tego błędu sposobem statystycznym.

Dodatkową przyczyną uzasadniającą taki sposób liczenia jest zbliżona do siebie wartość poszczególnych błędów cząstkowych, ich wzajemna niezależność oraz udział niewyeliminowanych błędów systematycznych nieprzekraczający wyraźnie błędu związanego

z niepewnością pomiaru.

Przykład obliczenia niedokładności pomiaru konduktywności roztworu:

$$\delta X = \pm \sqrt{(\delta K_w)^2 + (\delta K_R)^2 + (\delta K_p)^2 + (\delta K_t)^2 + (\delta R_s)^2 + (\delta R_p)^2 + (\delta R_t)^2} \quad /45/$$

gdzie: δK_w - błąd sporządzenia roztworu wzorcowego

δK_R - błąd pomiaru rezystancji sondy wypełnionej roztworem wzorcowym

δK_p - błąd spowodowany polaryzacją elektrod w roztworze wzorcowym

δK_t - temperaturowy błąd pomiaru rezystancji roztworu wzorcowego

δR_s - błąd pomiaru rezystancji roztworu badanego

δR_p - błąd spowodowany polaryzacją elektrod w roztworze badanym

δR_t - temperaturowy błąd pomiaru rezystancji roztworu badanego .

W większości praktycznych zastosowań cztery pierwsze składniki wzoru /45/ uwzględniane są łącznie jako błąd stałej sondy.

5. Trójelektrodowa metoda pomiaru konduktywności roztworów

5.1 Różnicowa impedancja polaryzacji

Wykonano szereg doświadczeń mających na celu praktyczne sprawdzenie w jakim stopniu różnicowa metoda pomiaru konduktywności roztworów umożliwia ograniczenie błędu zjawiskowego powodowanego polaryzacją elektrod sondy. Starano się uzyskać odpowiedź

na następujące pytania:

- jaka jest powtarzalność poszczególnych składowych impedancji polaryzacyjnej jednakowo wykonanych elektrod sondy,
- jakiej poprawy dokładności pomiaru konduktywności można oczekiwać w stosunku do metody dwuelektrodowej,
- jakie czynniki decydują o przydatności sondy do pomiaru różnicowego?

Badaniom poddano kilka rodzajów sond różniących się między sobą konstrukcją, wartością stałej K , materiałem i stanem powierzchni elektrod.

Przeprowadzone pomiary mają charakter porównawczy, tzn. nie starano się dokładnie określać bezwzględnej wartości rezystancji czy też konduktywności roztworów - jako poprawną wartość wielkości mierzonej przyjmowano wynik ekstrapolacji częstotliwościowych charakterystyk rezystancji sondy. Pomiary wykonano w wodnych roztworach KCl i $NaCl$ o różnych stężeniach.

Jedną z przebadanych sond przedstawiono schematycznie na rys.16. Sonda wykonana jest z polimetakrylanowej rurki, wewnątrz której umieszczono współosiowo cztery pierścieniowe elektrody z gładkiej blachy niklowej.

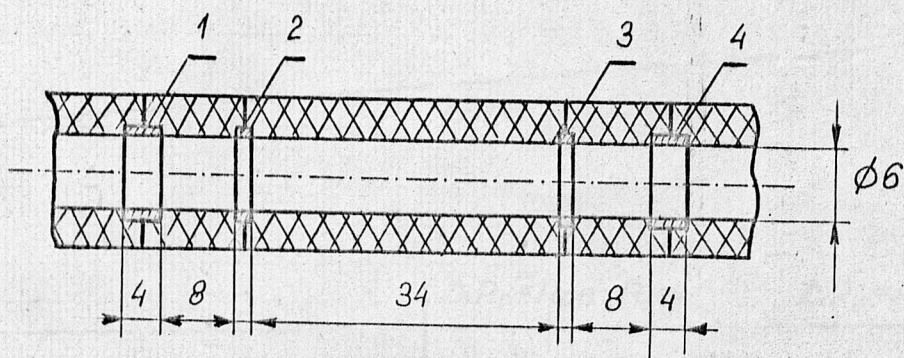
Wyznaczona doświadczalnie wartość stałej sondy zmierzona dla poszczególnych par elektrod wynosi odpowiednio /w nawiasach podano wartość stałej obliczoną jako stosunek odległości międzyelektrodowej do powierzchni przekroju poprzecznego rurki/:

$$1-4 \quad K_{14} = 18,0 \text{ cm}^{-1} \quad /17,7 \text{ cm}^{-1}/$$

$$1-3 \quad K_{13} = 14,9 \text{ cm}^{-1} \quad /14,9 \text{ cm}^{-1}/$$

$$1-2 \quad K_{12} = 3,1 \text{ cm}^{-1} \quad /2,8 \text{ cm}^{-1}/$$

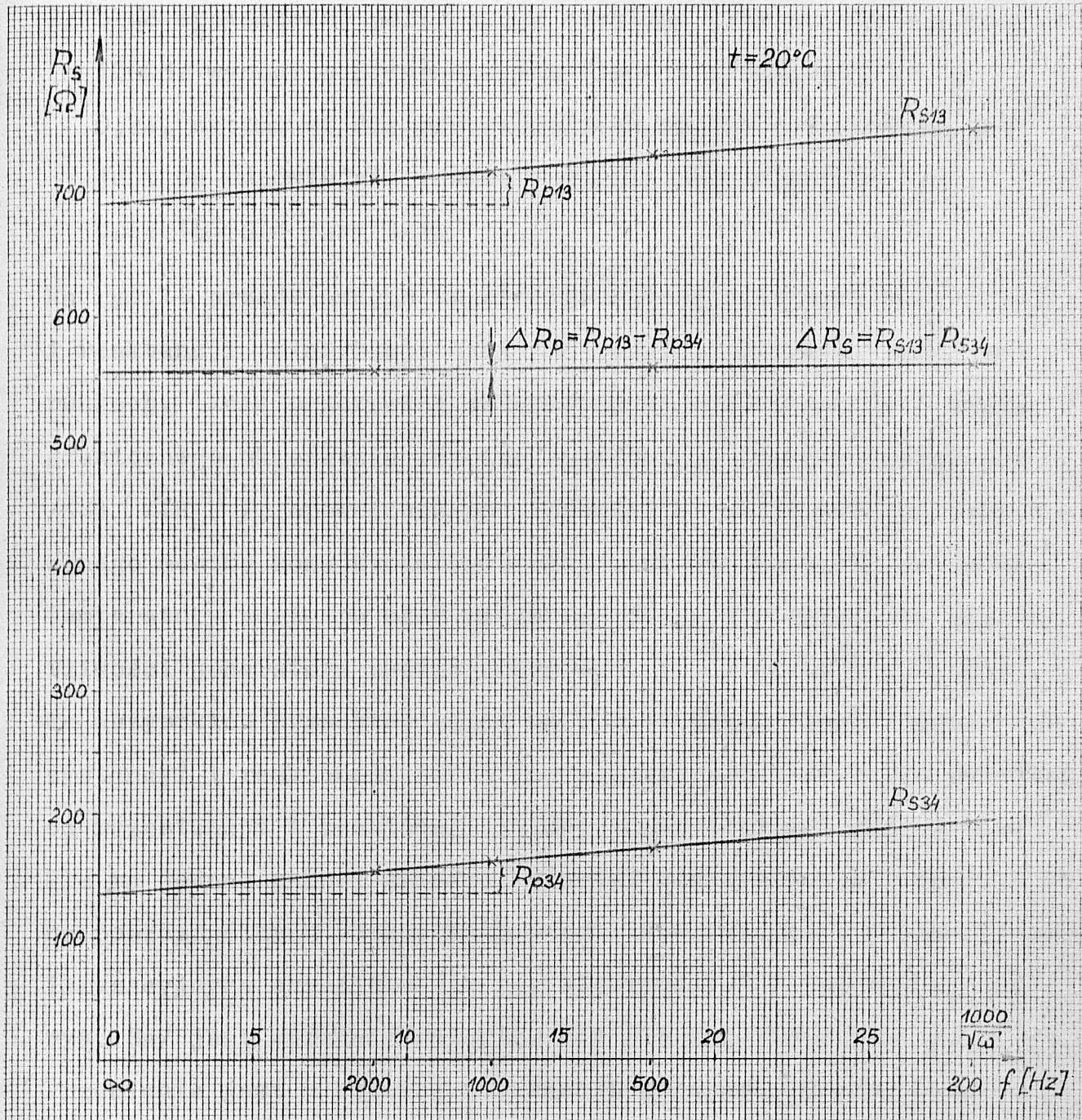
$$3-4 \quad K_{34} = 3,0 \text{ cm}^{-1} \quad /2,8 \text{ cm}^{-1}/$$



Rys.16 Przekrój wzdłużny wieloelektrodowej sondy konduktometrycznej /wymiar w mm/ [38].

Po napełnieniu sondy mierzonym roztworem oba wyloty rurki zamykano, sonda posiadała więc zamknięte naczynie pomiarowe. W razie potrzeby zanurzano sondę w cieczy termostatującej. Zmierzono częstotliwościową zależność rezystancji w/w sondy wypełnionej roztworem KCl o konduktywności $\chi_{20} = 22 \text{ mS cm}^{-1}$. Wartość rezystancji roztworu wyznaczono metodą liniowej ekstrapolacji w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /rys.17/. Indeksy cyfrowe przy symbolach oznaczają dla których par elektrod wykonano pomiar. Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność rozważań przeprowadzonych w 4.1.3, tzn.:

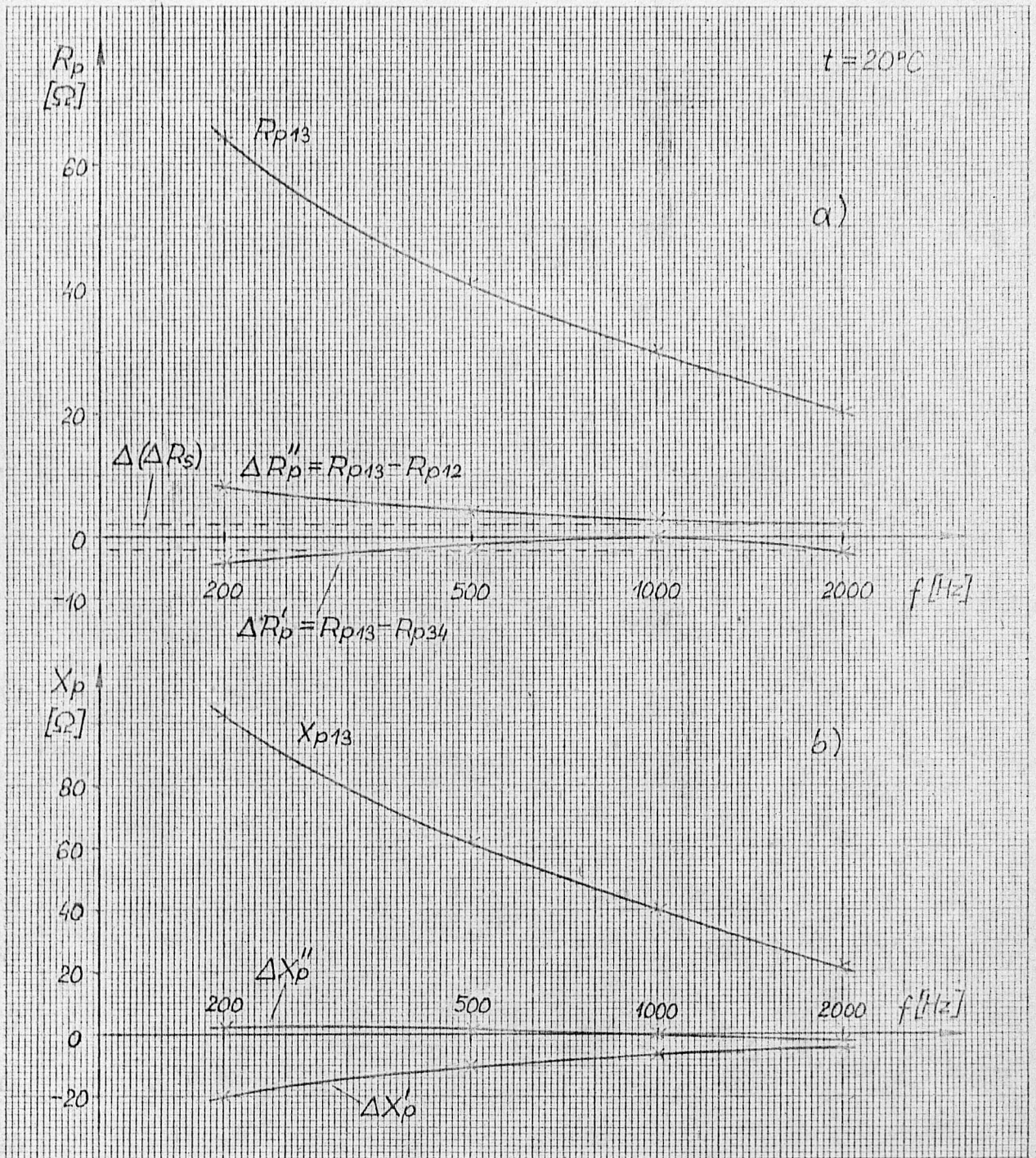
- 1/ rezystancja różnicowa zmienia się w funkcji częstotliwości sygnału pomiarowego znacznie mniej niż rezystancja każdej części sondy oddzielnie /nachylenie prostej $R_s = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$ na rys.17/;



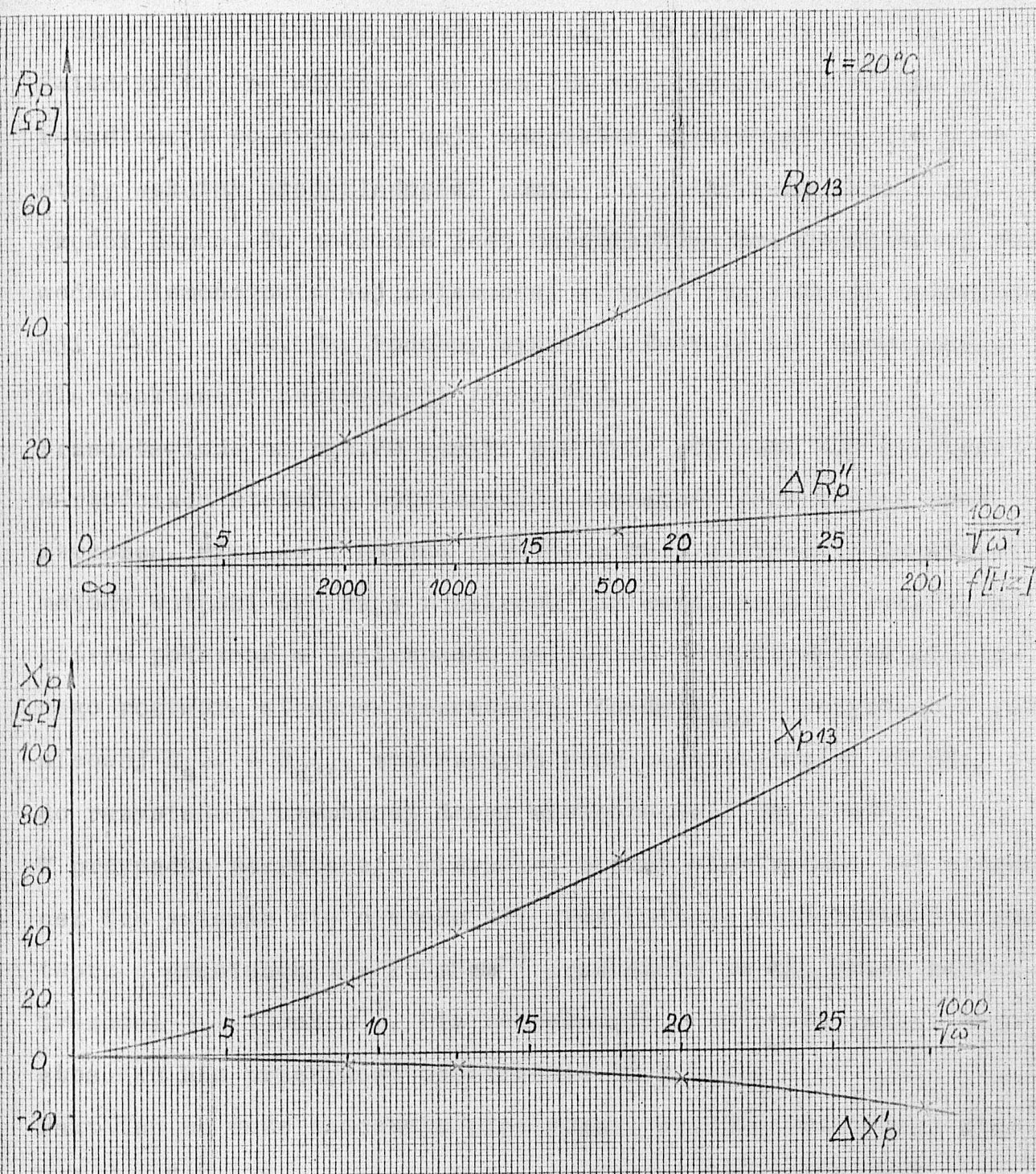
Rys.17 Zależność rezystancji sondy zmierzonej między parami elektrod 1-3 i 3-4 oraz ich różnicy od $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /KCl, $\kappa_{20} = 22\text{mScm}^{-1}$ /.

2/ błąd spowodowany polaryzacją elektrod przy częstotliwości 1000Hz wynosi w przypadku rezystancji różnicowej tylko 0,2%, natomiast dla poszczególnych części sond oddzielnie jest on odpowiednio równy: 3,4% dla pary elektrod 1-3 oraz 18% dla pary 3-4.

Na rys.18 przedstawiono częstotliwościową zależność rezystancji i reaktancji polaryzacji oraz ich różnic, zmierzoną w w/w warunkach. Linia przerywaną zaznaczono na rys.18a wartość błędu granicznego określenia różnicy rezystancji dwóch części sondy $/ \Delta (\Delta R_s) /$, spowodowanego niepowtarzalnością wskazań zastosowanego mostka konduktometrycznego, niekontrolowanymi zmianami temperatury roztworu oraz niedokładnością doregulowania częstotliwości generatora zasilającego mostek ($/ \delta (\Delta R_s) / \approx 0,3\%$). We wszystkich przedstawionych na rys.18 przypadkach różnica rezystancji i reaktancji dwóch par elektrod jest znacznie mniejsza od rezystancji i reaktancji każdej z par elektrod oddzielnie. Nie ma jednak pełnej symetrii zjawisk elektrodowych zachodzących na poszczególnych elektrodach sondy. Np. różnica rezystancji polaryzacyjnych określona dla par elektrod 1-3 i 3-4 $/ \Delta R_p' /$ na rys.18a/ jest wyraźnie mniejsza niż dla par 1-3 i 1-2 $/ \Delta R_p'' /$. Przeciwnie jest z różnicą reaktancji polaryzacyjnych. Można to tłumaczyć niezupełną symetrią elektrod sondy /niedokładność wykonania/ oraz niejednakowym stanem powierzchni elektrod /powierzchni elektrod nie poddawano żadnej obróbce/. Za takim wyjaśnieniem przemawiają wnioski z rys.19, na którym przedstawiono zależność rezystancji polaryzacji i różnicy rezystancji polaryzacji od $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /rys.19a/.



Rys.18 Częstotliwościowa zależność rezystancji /a/ i reak-tancji /b/ polaryzacji oraz ich różnic /KCl, $\kappa_{20} = 22\text{mScm}^{-1}$ /. Współrzędna pozioma opisana jest w skali logarytmicznej.



Rys.19 Zależność rezystancji i reaktancji polaryzacyjnych oraz ich różnic od $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /KCl, $\chi_{20}=22\text{mScm}^{-1}$

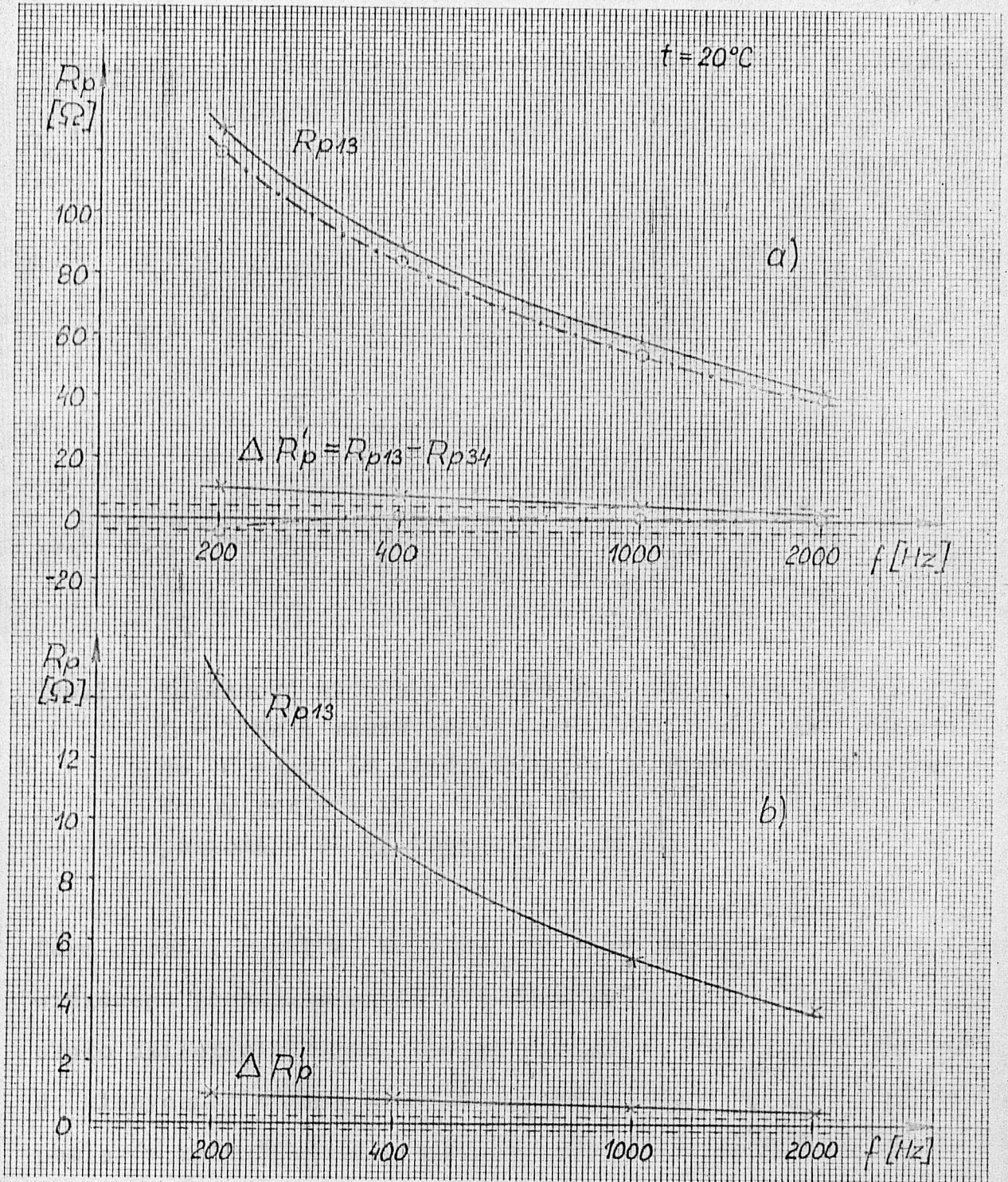
Obie wymienione wielkości zmieniają się w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ w identyczny, prostoliniowy sposób i maleją do zera dla $\omega \rightarrow \infty$.

Świadczy to, że widoczne na rys.18a rozbieżności w różnicach rezystancji polaryzacji mają charakter zjawiskowy, a nie powstały wskutek niedokładności pomiaru różnicy rezystancji dwu części sondy. To ostatnie jest natomiast najprawdopodobniej powodem niemonotonicznej zależności różnicy rezystancji polaryzacji $\Delta R_p'$ - rys.18a. Podobny wykres w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ sporządzono dla reaktancji polaryzacji /rys.19b/.

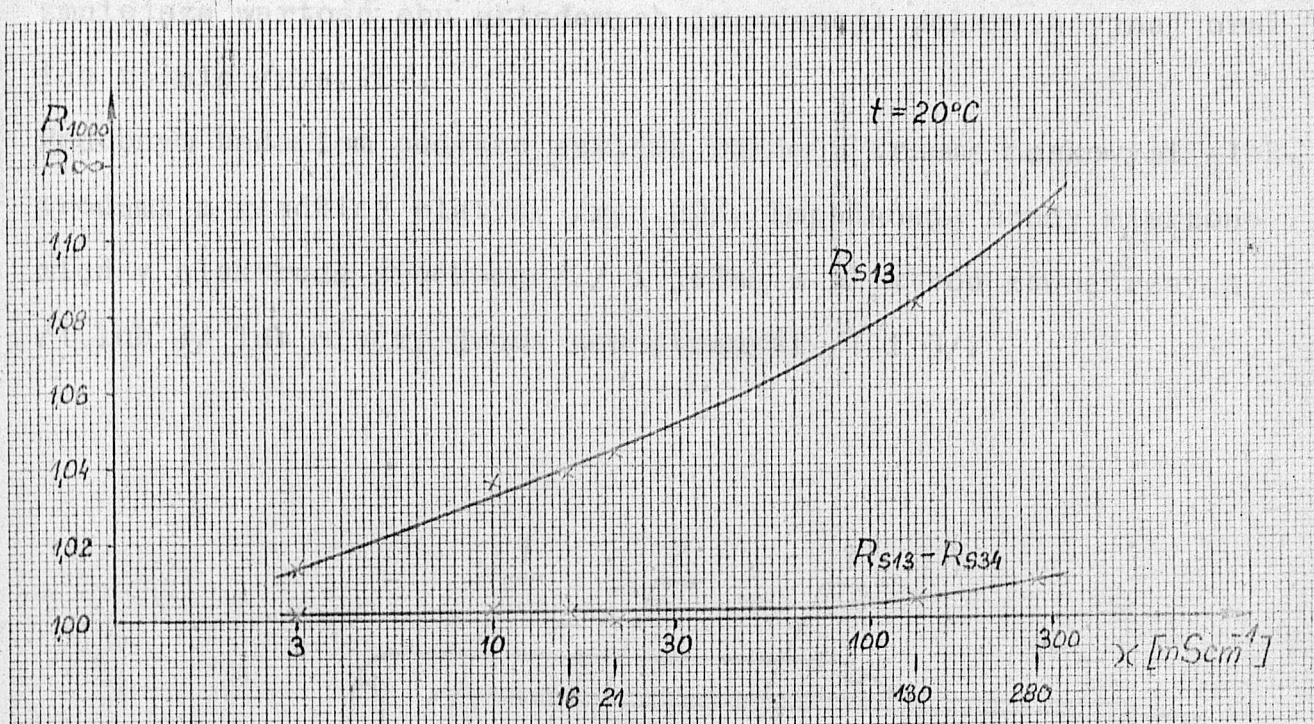
Przedstawione na rys.20 wyniki pomiarów roztworu KCl o innych wartościach stężenia potwierdzają słuszność poprzednich spostrzeżeń. Ciekawe i bardzo istotne z punktu widzenia omawianej metody wnioski wynikają z wykresu zamieszczonego na rys.21, na którym pokazano w jaki sposób zależy od konduktywności mierzonego roztworu stosunek rezystancji sondy R_{s13} i rezystancji różnicowej $R_{s13} - R_{s34}$, zmierzonych przy częstotliwości 1000Hz, do rezystancji uzyskanej drogą ekstrapolacji do $f = \infty$.

W przypadku rezystancji mierzonej między elektrodami 1-3 stosunek ten zmienia się o około 11% przy zmianie konduktywności roztworu w granicach $3 - 280 \text{ mScm}^{-1}$ oraz około 8% dla zmian konduktywności $3 - 130 \text{ mScm}^{-1}$. Dla rezystancji różnicowej zmiana tego stosunku nie przekracza odpowiednio 1% i 0,5%.

Fakt ten ma duże znaczenie praktyczne. Wartość różnicowej stałej $K = K_{13} - K_{34}$, wyznaczona przy jednej częstotliwości /np. 1000Hz/ i dla jednego tylko stężenia roztworu, może być wykorzystywana w szerokim zakresie zmian mierzonej konduktywności bez potrzeby stosowania jakichkolwiek ekstrapolacji lub innych



Rys.20 Wyniki pomiarów rezystancji polaryzacyjnych i ich różnic: a/ $\kappa_{20} = 10 \text{ mScm}^{-1}$, b/ $\kappa_{20} = 280 \text{ mScm}^{-1}$. Linia przerywaną z kropkami zaznaczono wyniki uzyskane po 24-godzinny moczeniu elektrod w mierzonym roztworze. Współrzędna poziomu w skali logarytmicznej.

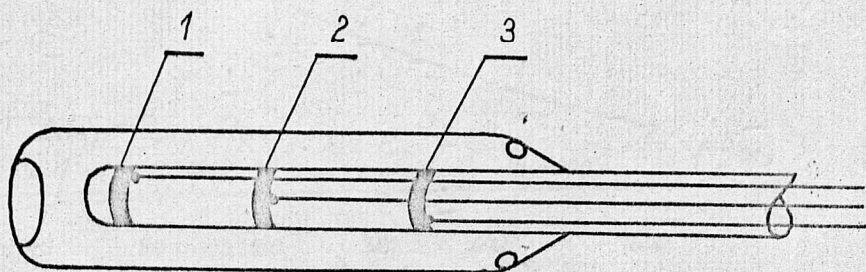


Rys.21 Zależność stosunku rezystancji sondy zmierzonej przy $f = 1\text{kHz}$ i rezystancji uzyskanej drogą ekstrapolacji do $f = \infty$ od konduktywności mierzonego roztworu. Wodny roztwór KCl, sonda jak na rys.16. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.

form obróbki wyników, mających na celu zmniejszenie błędu zjawiskowego pochodzącego od polaryzacji elektrod. Oznacza to około dziesięciokrotną poprawę dokładności pomiaru w stosunku do klasycznej metody dwuelektrodowej. Wiele z przedstawionych pomiarów kilkakrotnie powtórzono /wylewając mierzoną ciecz z sondy i napełniając ją ponownie/ w różnych odstępach czasu. Stwierdzono dobrą zgodność i powtarzalność wyników. Zauważone rozbieżności mieściły się w granicach błędu pomiaru różnicy rezystancji obu części sondy. Stwierdzono również, że długotrwałe /np. 24 godzinne/ moczenie elektrod sondy w mierzonym roztworze

zmniejsza wartość obu składowych impedancji polaryzacyjnej oraz ich różnic /rys.20/.

Podobnym badaniom poddano szklaną sondę z trzema paskowymi elektrodami z gładkiej platyny /rys.22/. Impedancję sondy mierzono między elektrodą środkową /2/ i jedną z elektrod zewnętrznych /1 lub 3/ lub między dwoma zewnętrznymi /1 i 3/.

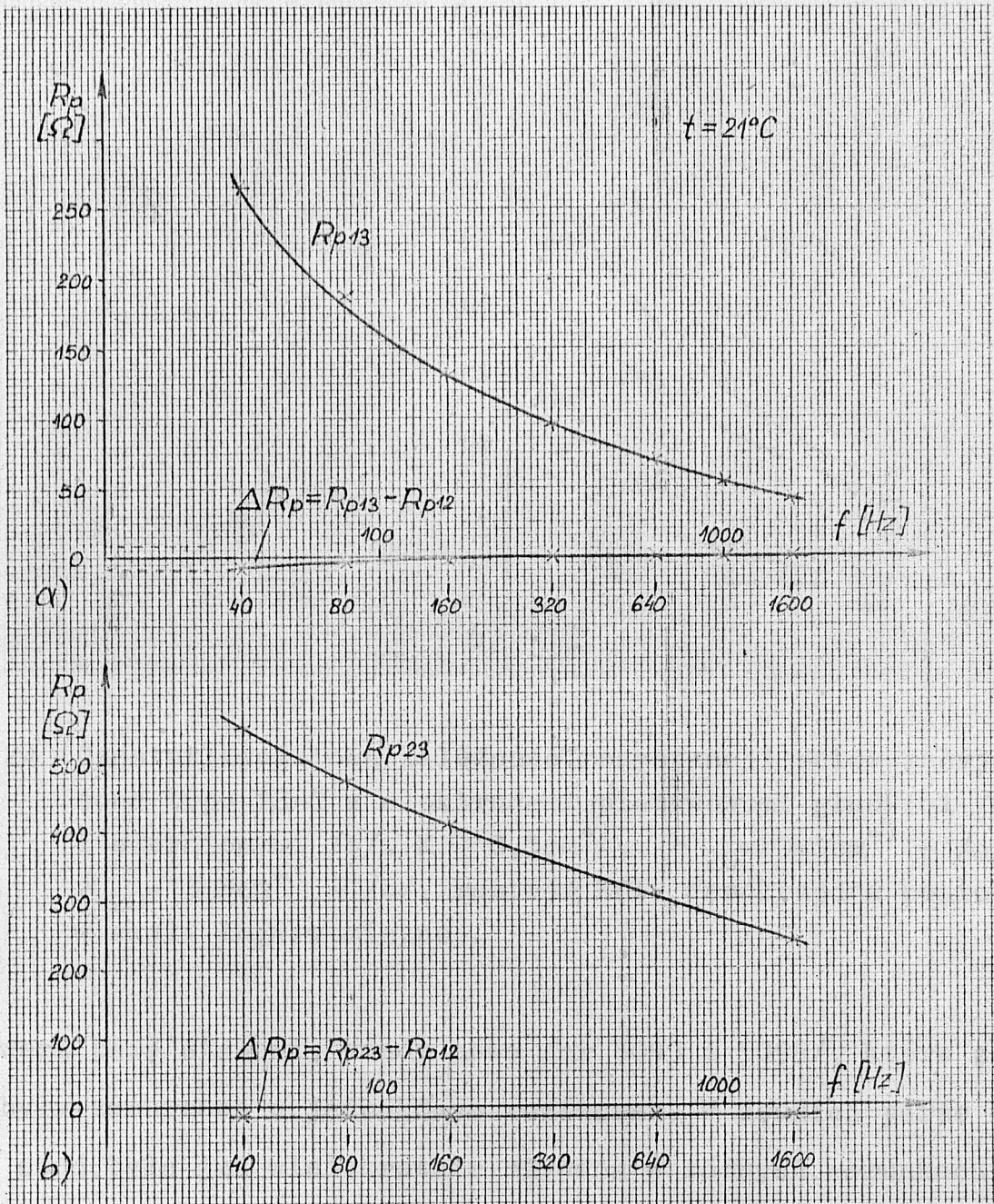


Rys.22 Szklana sonda z gładkimi platynowymi elektrodami.

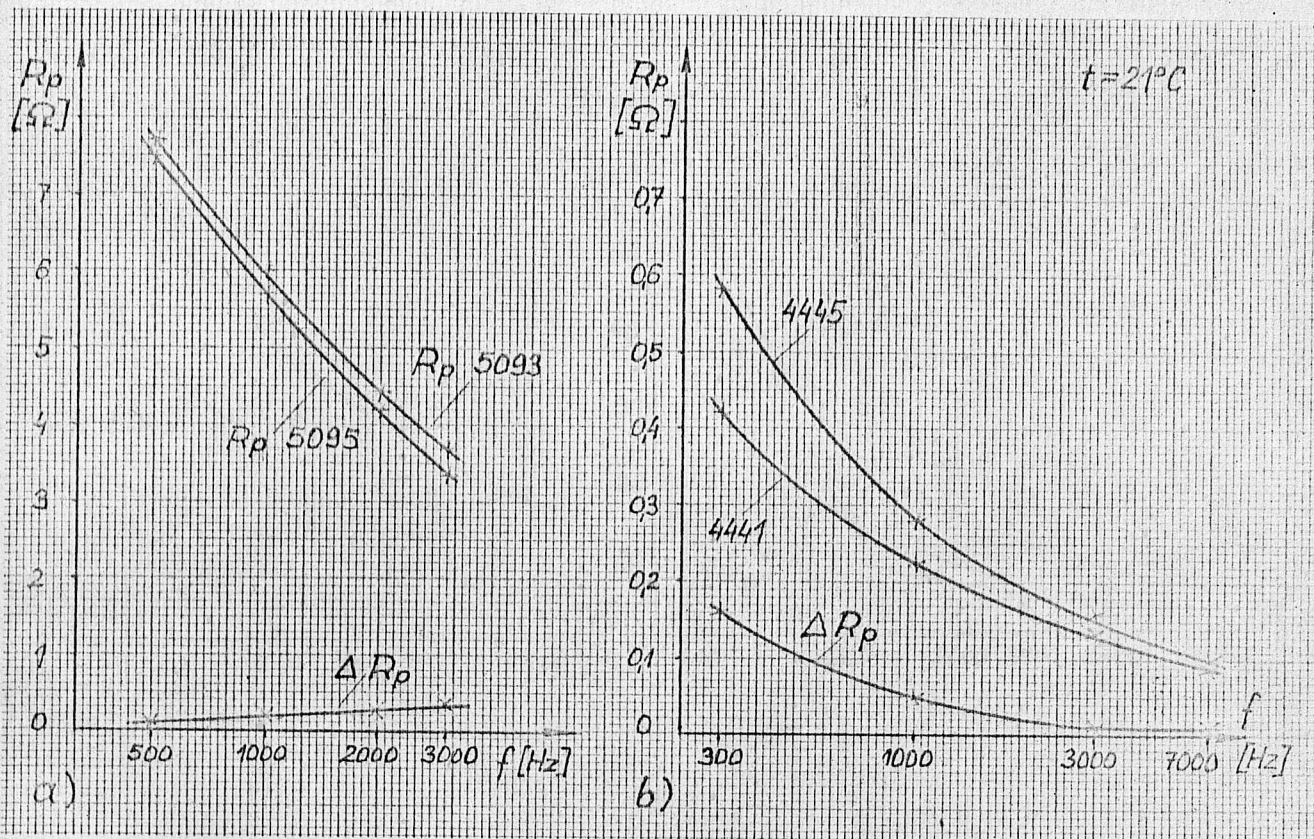
$$K_{12} = 3,06\text{cm}^{-1}, K_{23} = 3,12\text{cm}^{-1}, K_{13} = 3,66\text{cm}^{-1}.$$

Przedstawione na rys.23 wyniki pomiarów rezystancji w/w sondy w wodnym roztworze NaCl potwierdzają poprzednie spostrzeżenia, z tym że symetria elektrod jest jeszcze lepsza niż w przypadku omawianej uprzednio sondy z elektrodami niklowymi. Różnica rezystancji polaryzacyjnych jest kilkadziesiąt razy mniejsza od każdej z tych rezystancji oddzielnie.

Na rys.24a i 25 podano wyniki analogicznych pomiarów wykonanych dla dwóch par dwuelektrodowych sond typu PS-2 /produkcji "Energo-pomiaru" z Gliwic/ z elektrodami z gładkiej platyny.

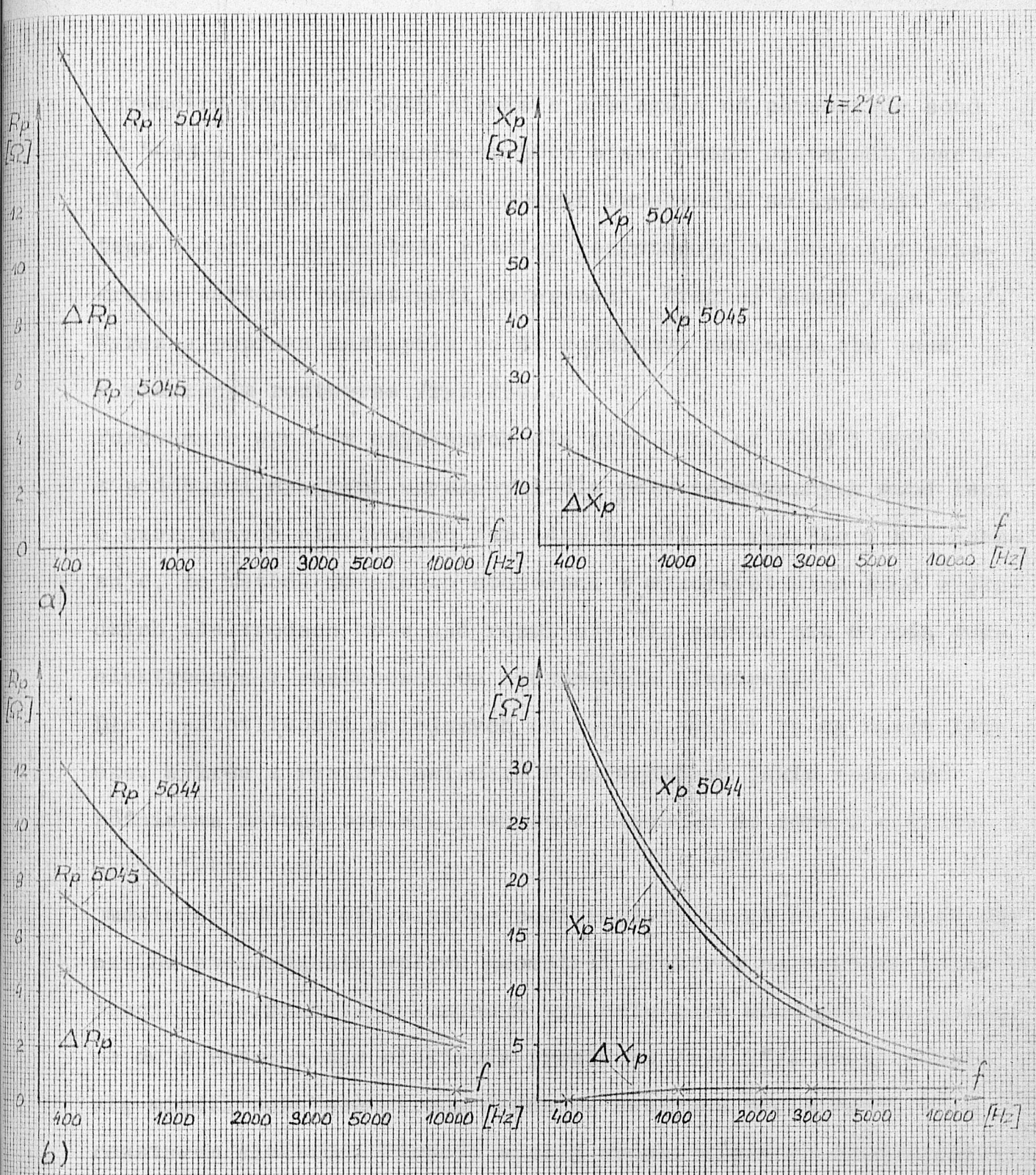


Rys.23 Częstotliwościowa zależność rezystancji polaryzacji elektrod sondy przedstawionej na rys.22. NaCl, $\chi_{20} = 2 \text{ mScm}^{-1}$ /a/ i $\chi_{20} = 0,40 \text{ mScm}^{-1}$ /b/. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.



Rys.24 Częstotliwościowa zależność rezystancji polaryzacyjnej sond typu PS-2 z elektrodami platynowymi gładkimi /a/ i czernionymi /b/. $K \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$, $\chi_{20} = 20 \text{ mScm}^{-1}$ - /a/, $\chi_{20} = 13 \text{ mScm}^{-1}$ - /b/, roztwór KCl. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.

Pierwszą parę stanowią sondy nowe /nr 5093 i 5095/, które zawsze były zanurzone w jednakowym roztworze. W drugiej parze każda z sond była już wielokrotnie używana w różnych warunkach, przy czym jedna z nich /nr 5044/ była przez pół roku używana w laboratorium studenckim - tak, że trudno jest odtworzyć jej historię. O ile wyniki pomiarów pierwszej pary sond stanowią na ogół potwierdzenie poprzednich spostrzeżeń /rys.24a/, o tyle w przypadku drugiej pary zauważono poważne odstępstwa od nich /rys.25a/.



Rys.25 Częstotliwościowa zależność rezystancji i reaktancji polaryzacyjnej sond typu PS-2 z elektrodami z gładkiej platyny $/K \approx 0,5\text{cm}^{-1}/$ zmierzona 15 minut po zanurzeniu sond /a/ i w 24 godziny później /b/. KCl , $\chi_{20} = 20\text{mScm}^{-1}$. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.

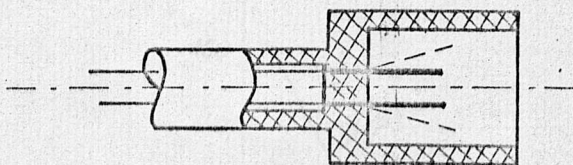
Parametry sondy nr 5045 niewiele odbiegają od parametrów sond nr 5093 i 5095. W sondzie nr 5044 stwierdzono natomiast znacznie większą wartość obu składowych impedancji polaryzacji - do tego stopnia, że wartość różnicy rezystancji polaryzacji przekracza wartość rezystancji polaryzacji drugiej sondy /rys.25a/. Wyrażna poprawa nastąpiła po 48 godzinnym moczeniu obu sond w mierzonym roztworze /rys.25b/.

Porównanie wyników uzyskanych dla pary sond nr 5093 i 5095 z podobnymi wynikami uzyskanymi dla pary identycznych sond lecz o czernionych elektrodach /nr 4445 i 4441/ - rys.24a i b - wskazuje, że metoda różnicowa stosowana z wykorzystaniem sond o gładkich elektrodach może dać rezultaty nie gorsze niż metoda dwuelektrodowa z zastosowaniem czernionych elektrod.

Dla częstotliwości mniejszych od 2000Hz wyniki te są nawet lepsze. Wykres z rys.24b świadczy o korzyściach jakie może dać różnicowa metoda pomiaru również w stosunku do sond z czernionymi elektrodami.

Omówione badania uzupełniono pomiarami mającymi na celu doświadczalne stwierdzenie wpływu geometrii elektrod na wartość impedancji polaryzacji. Wykonano w tym celu parę sond posiadających po dwie posrebrzane elektrody pręcikowe /rys.27/. Sondy różnią się między sobą wewnętrzną średnicą naczynek pomiarowych oraz rozstawem elektrod. Wartość stałej wynosi dla nich odpowiednio: $K_1=0,081\text{cm}^{-1}$, $K_2=0,035\text{cm}^{-1}$.

Zmierzono częstotliwościową zależność składowych impedancji polaryzacyjnej obu sond /rys.27/, po czym rozgięto na zewnątrz elektrody sondy o stałej K_2 tak, że utworzyły kąt około 45° .

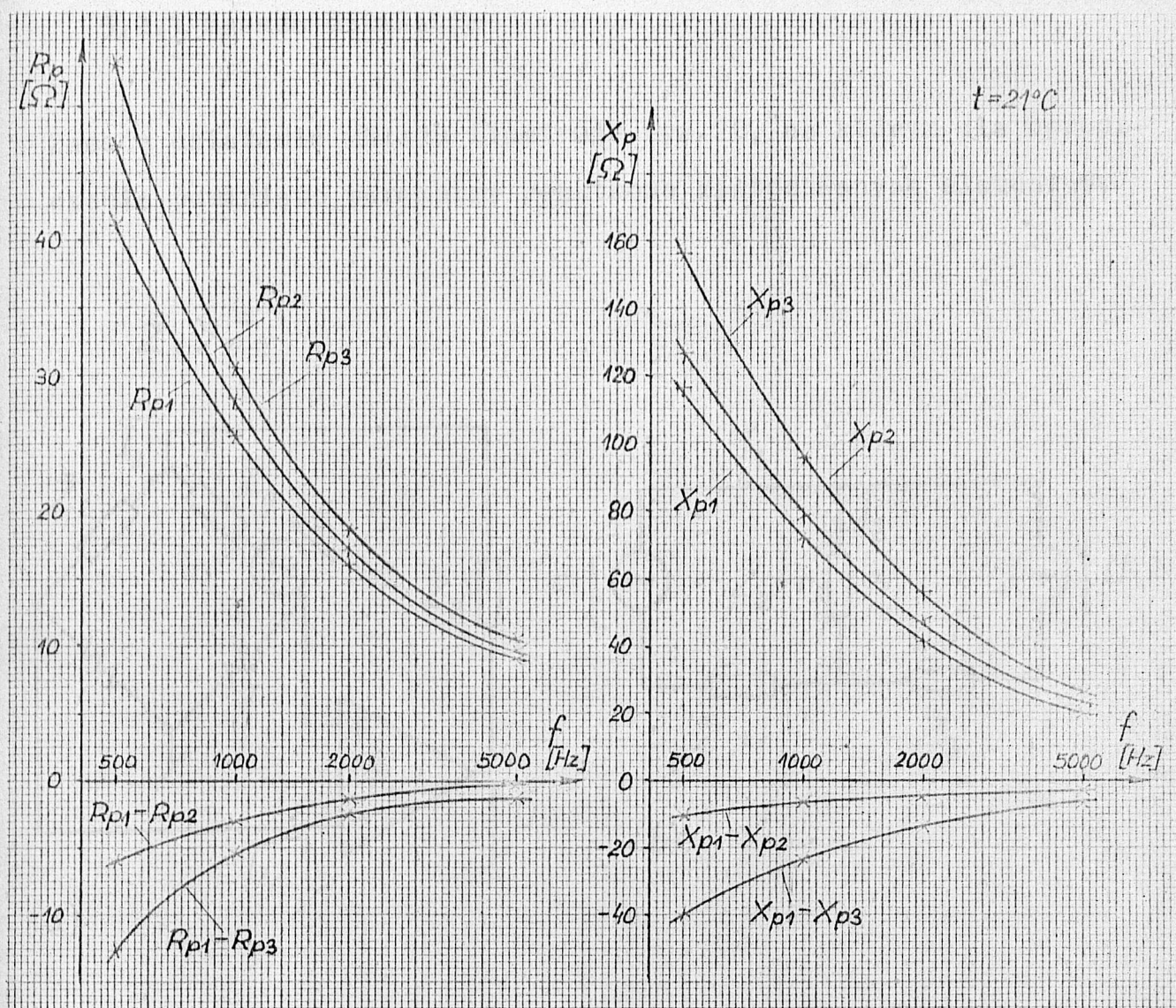


Rys.26 Przekrój sondy z pręcikowymi elektrodami.

Stała sondy wzrosła wtedy do wartości $K_3 = 0,055\text{cm}^{-1}$. Celem tej operacji było zwiększenie nierównomierności rozpływu prądu między elektrodami sondy przez zróżnicowanie długości strug prądowych. Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność rozważań przeprowadzonych w 3.3. Obie składowe impedancji polaryzacyjnej w sondzie z rozgiętymi elektrodami są większe od odpowiadających im składowych zmierzonych dla sond o równoległych elektrodach. Ilustrują to wykresy przedstawione na rys.27.

5.2 Układ pomiarowy

Zgodnie z założeniami poczynionymi w 4.1.3 układ pomiarowy przeznaczony do realizacji metody trójelektrodowej powinien zapewniać bezpośredni pomiar odwrotności różnicy rezystancji dwóch części sondy w warunkach przepływu przez nie prądu o jednakowym natężeniu. Jednym z możliwych rozwiązań takiego układu jest mostek quasizrównoważony, należący do grupy układów samo-

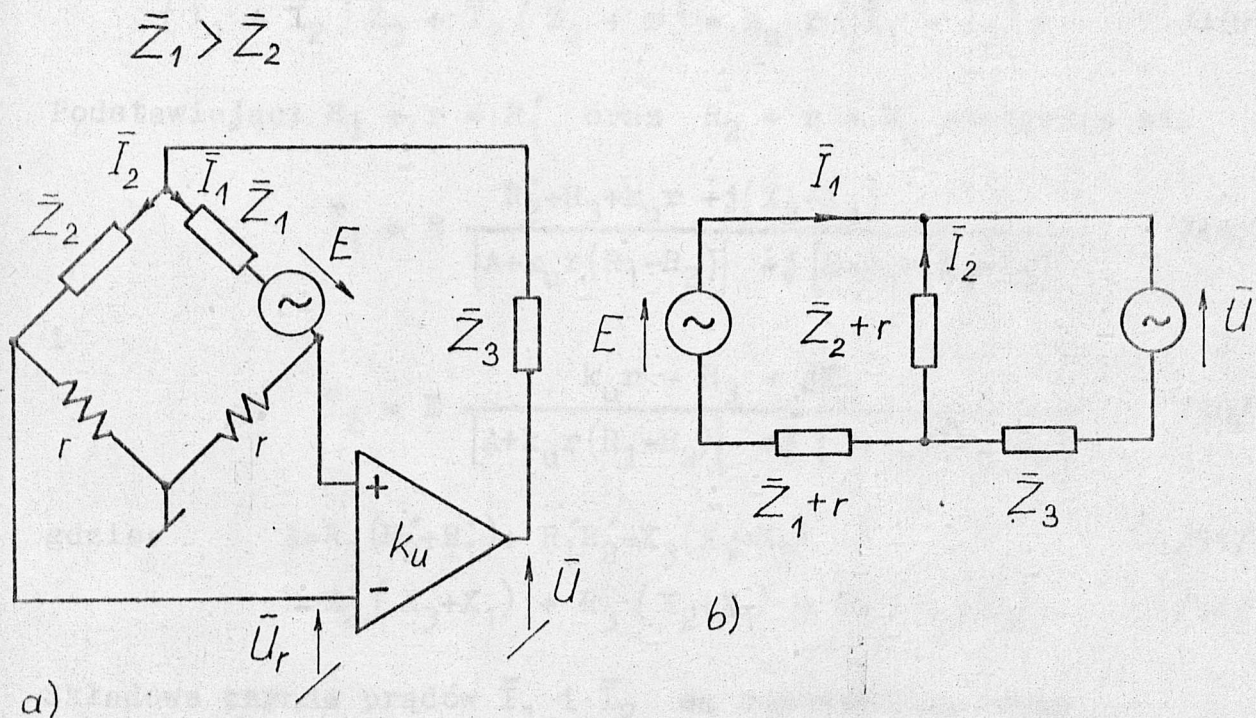


Rys.27 Częstotliwościowa zależność składowych impedancji polaryzacji i ich różnic, zmierzona dla sond o elektrodach pręcikowych. KCl, $\kappa_{20} = 1,3\text{mScm}^{-1}$. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.

równowążących się, typu statycznego [36] . Ponieważ jest to oryginalne rozwiązanie autora, celowym jest szczegółowe przeanalizowanie jego działania.

5.2.1 Zasada działania

Zasadę działania układu ilustruje rys.28, na którym dla uproszczenia pominięto parametry resztkowe zastosowanych elementów.



Rys.28 Zasada działania układu do trójelektrodowego pomiaru konduktywności roztworów /a/ i jego uproszczony schemat zastępczy /b/.

Impedancje $\bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3$ występujące w układzie mają postać:

$$\bar{Z}_1 = R_1 - jX_1, \quad \bar{Z}_2 = R_2 - jX_2, \quad \bar{Z}_3 = R_3 - jX_3.$$

Jeżeli k_u oznacza współczynnik wzmacnienia napięciowego wzmacniacza, wówczas napięcie $\bar{U}$ na wyjściu wzmacniacza jest równe:

$$\bar{U} = k_u r (\bar{I}_1 - \bar{I}_2) \quad /46/$$

oraz słuszne są zależności

$$\bar{I}_1 (\bar{Z}_1 + r) - \bar{I}_2 (\bar{Z}_2 + r) = E \quad /47/$$

i

$$(\bar{I}_1 + \bar{I}_2) \bar{Z}_3 + \bar{I}_2 (\bar{Z}_2 + r) = k_u r (\bar{I}_1 - \bar{I}_2). \quad /48/$$

Podstawiając: $R_1 + r = R'_1$ oraz $R_2 + r = R'_2$ otrzymuje się

$$\bar{I}_1 = E \frac{R'_2 + R_3 + k_u r + j(X_2 + X_3)}{[A + k_u r(R_1 - R_2)] + j[B + k_u r(X_1 - X_2)]} \quad /49/$$

i

$$\bar{I}_2 = E \frac{k_u r - R_3 - jX_3}{[A + k_u r(R_1 - R_2)] + j[B + k_u r(X_1 - X_2)]} \quad /50/$$

$$\text{gdzie: } A = R_3(R'_2 + R'_1) + R'_1 R'_2 - X_3(X_1 + X_2) \quad /51/$$

$$B = R'_2(X_3 + X_1) + R_3(X_2 + X_1) + R'_1(X_2 + X_3). \quad /52/$$

Składowe czynne prądów $\bar{I}_1$ i $\bar{I}_2$ są odpowiednio równe

$$\Re(I_1) = E \frac{k_u^2 r^2 (R_1 - R_2) + k_u r [R'_2(R_1 - R_2) + R_3(R_1 - R_2) + A + (X_2 + X_3)(X_1 - X_2)] + C}{k_u^2 r^2 [(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2] + 2k_u r [(R_1 - R_2)A + (X_1 - X_2)B] + A^2 + B^2} \quad /53/$$

oraz

$$\Re(I_2) = E \frac{k_u^2 r^2 (R_1 - R_2) + k_u r [A - R_3(R_1 - R_2) - X_3(X_1 - X_2)] - R_3 A - X_3 B}{k_u^2 r^2 [(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2] + 2k_u r [(R_1 - R_2)A + (X_1 - X_2)B] + A^2 + B^2} \quad /54/$$

$$\text{gdzie: } C = (R'_2 + R_3)A + (X_2 + X_3)B. \quad /55/$$

Jeżeli współczynnik wzmocnienia wzmacniacza jest bardzo duży,

wówczas

$$\lim_{k_u \rightarrow \infty} \Re(I_1) = E \frac{R_1 - R_2}{(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2} \quad /56/$$

oraz

$$\lim_{k_u \rightarrow \infty} \operatorname{Re}(I_2) = E \frac{R_1 - R_2}{(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2} \quad /57/$$

Podobne obliczenia można przeprowadzić dla składowej biernej prądów:

$$\operatorname{Im}(I_1) = E \frac{(X_2 + X_3)[A + k_u r(R_1 - R_2)] - (R_2' + R_3 + k_u r)[B + k_u r(X_1 - X_2)]}{k^2 r^2 [(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2] + 2k_u r[(R_1 - R_2)A + (X_1 - X_2)B] + A^2 + B^2} \quad /58/$$

oraz

$$\lim_{k_u \rightarrow \infty} \operatorname{Im}(I_1) = E \frac{X_2 - X_1}{(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2} \quad /59/$$

Z zależności /56/ i /57/ wynika, że w omawianym układzie następuje wyrównanie prądów w gałęziach zawierających impedancje $\bar{Z}_1$ i $\bar{Z}_2$, tzn. $\bar{I}_1 = \bar{I}_2 = \bar{I}$.

Moduł prądu $\bar{I}$ jest równy

$$I = \frac{E}{\sqrt{(R_1 - R_2)^2 + (X_1 - X_2)^2}} \quad /60/$$

W przypadku gdy $X_1 - X_2 \ll R_1 - R_2$, /61/

składowa bierna prądów $\bar{I}_1, \bar{I}_2$ jest pomijalnie mała do ich składowej czynnej. Wówczas ta ostatnia przyjmuje wartość

$$I_1 = I_2 = I = \frac{E}{R_1 - R_2}, \quad /62/$$

tzn. analogiczną do opisaną równaniem /40/ w 4.1.3.

Wartość prądu I najwygodniej jest mierzyć pośrednio jako spadek napięcia na jednym z rezystorów r przy ustalonej wartości

SEM E źródła.

Omawiany układ może być również stosowany do pomiaru metodą dwu-elektrodową - wystarczy w tym celu zewrzeć obwód w miejscu włączenia impedancji $\bar{Z}_2$ /rys.28/.

5.2.2 Dokładność zrównoważenia i czułość

W celu przeanalizowania dokładności zrównoważenia układu wygodnie jest zastosować następujące oznaczenia normalizujące wartości poszczególnych impedancji występujących w układzie:

$$R_1 = nR, \quad R_2 = mR, \quad r = wR, \quad R_3 = sR, \quad X_1 = pR, \quad X_2 = qR, \quad X_3 = tR.$$

Po wprowadzeniu w/w oznaczeń do wzorów /53/ i /54/ oraz po pominięciu występujących w tych wzorach składników nie zawierających współczynnika wzmocnienia k_u /co jest uzasadnione przy założeniu dużej wartości wzmocnienia/, wzory te przyjmują postać:

$$I_1 = \frac{E}{R} \frac{k_u w (n-m) + (m+w)(n-m) + s(n-m) + A'(t+q)(t-q)}{k_u w [(n-m)^2 + (p-q)^2] + 2[(n-m)A' + (p-q)B']} \quad /63/$$

oraz

$$I_2 = \frac{E}{R} \frac{k_u w(n-m) + A' - s(n-m) - t(p-q)}{k_u w [(n-m)^2 + (p-q)^2] + 2[(n-m)A' + (p-q)B']} \quad /64/$$

gdzie

$$A' = \frac{A}{R^2}, \quad B' = \frac{B}{R^2}.$$

Miarą niezrównoważenia układu może być niezrównoważenie prądów w obu gałęziach, równe

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} = \delta I \quad /65/$$

Po podstawieniu /63/ i /64/:

$$I = \frac{(n-m)(w+2s+m) + (p-q)(2t+q)}{k_u w(n-m) + (n-m)(w+s+m) + A' + (t+q)(t-q)} \quad /66/$$

Ze wzoru /65/ można wyznaczyć minimalną wartość współczynnika wzmocnienia k_u niezbędną dla uzyskania określonej wartości błędu niezrównoważenia układu.

Wynosi ona

$$k_u = \frac{1}{\delta I} \frac{(n-m)(w+2s+m) + (p-q)(2t+q)}{w(n-m)} = \frac{1}{\delta I} \left(\frac{w+m}{w} + \frac{2s}{w} + \frac{p-q}{n-m} + \frac{2t+q}{w} \right) \quad /67/$$

/przy założeniu $\delta I \ll 1/$.

Jeżeli R_3 i X_3 są pomijalnie małe w stosunku do r /można tak założyć, gdyż impedancja $\bar{Z}_3 = R_3 - jX_3$ jest impedancją wyjściową wzmacniacza/, co odpowiada $s \ll w$ i $t \ll w$, oraz jeśli spełniony jest warunek /61/ - co odpowiada $p-q \ll m-n$, wówczas

$$k_u = \frac{w+m}{w} \frac{1}{\delta I} \quad /68/$$

Spadek napięcia na rezystancji r /rys.16/, będący miarą prądu I jest równy

$$U_r = I r = E \frac{w}{n-m} \quad /69/$$

Wzory /61/, /67/, /68/, /69/ określają wzajemne relacje zachodzące między wielkością wejściową $/R_1$ i $R_2/$, wyjściową $/U_r/$ oraz poszczególnymi parametrami układu. Na ich podstawie można sprecyzować następujące wskazówki dotyczące optymalizacji układu:

- 1/ możliwie mała wartość stosunku $\frac{p-q}{n-m}$ - ze względu na /61/ i /67/,
- 2/ możliwie mała wartość stosunku $\frac{s}{w}$ oraz $\frac{t}{w}$ - ze względu na /67/,
- 3/ możliwie duża wartość stosunku $\frac{w}{n-m}$ - ze względu na /68/ i /69/.

Podporządkowanie się wymienionym wskazówkom oznacza kolejno: dokładne spełnienie zależności /62/ i /69/, minimalizację wymaganej wartości współczynnika wzmocnienia przy założonym błędzie niezrównoważenia układu lub też minimalizację tego błędu przy założonej wartości współczynnika wzmocnienia, a także uzyskanie maksymalnej czułości układu.

5.3 Metrologiczne właściwości metody

5.3.1 Analiza wpływu niepełnej eliminacji impedancji polaryzacji

W praktyce nie da się zapewnić w odpowiednio szerokim zakresie zmian wielkości mierzonej i warunków pomiaru identyczności parametrów warstwy elektrodowej poszczególnych elektrod w sondzie trójelektrodowej. Dlatego też w stanie zrównoważenia układu zależność /60/ przyjmuje postać:

$$I = E \frac{(R_{e1} - R_{e2}) + (R_{p1} - R_{p2})}{\left[(R_{e1} - R_{e2}) + (R_{p1} - R_{p2}) \right]^2 + (X_{p1} - X_{p2})^2} \quad /70/$$

gdzie: R_{p1} , R_{p2} oraz X_{p1} , X_{p2} to rezystancje i reaktancje polaryzacji elektrod obu części sondy. Ponieważ nie ma praktycznej możliwości korzystania z tej zależności, lecz do wyznaczania konduktywności trzeba posługiwać się wzorem /62/, różnica prądów określonych wymienionymi zależnościami jest miarą błędu zjawiskowego pomiaru konduktywności omawianą metodą.

Różnica ta wynosi

$$\Delta I = E \frac{R_e + \Delta R_p}{(R_e + \Delta R_p)^2 + \Delta X_p^2} - \frac{E}{R_e} \quad /71/$$

oraz

$$\delta I = \frac{\Delta I}{I} \approx - \frac{\Delta R_p}{R_e} - \left(\frac{\Delta X_p}{R_e} \right)^2 \quad /72/$$

gdzie: $R_p = R_{p1} - R_{p2}$, $X_p = X_{p1} - X_{p2}$.

W przypadku pomiaru modułu błąd ten przyjmuje wartość

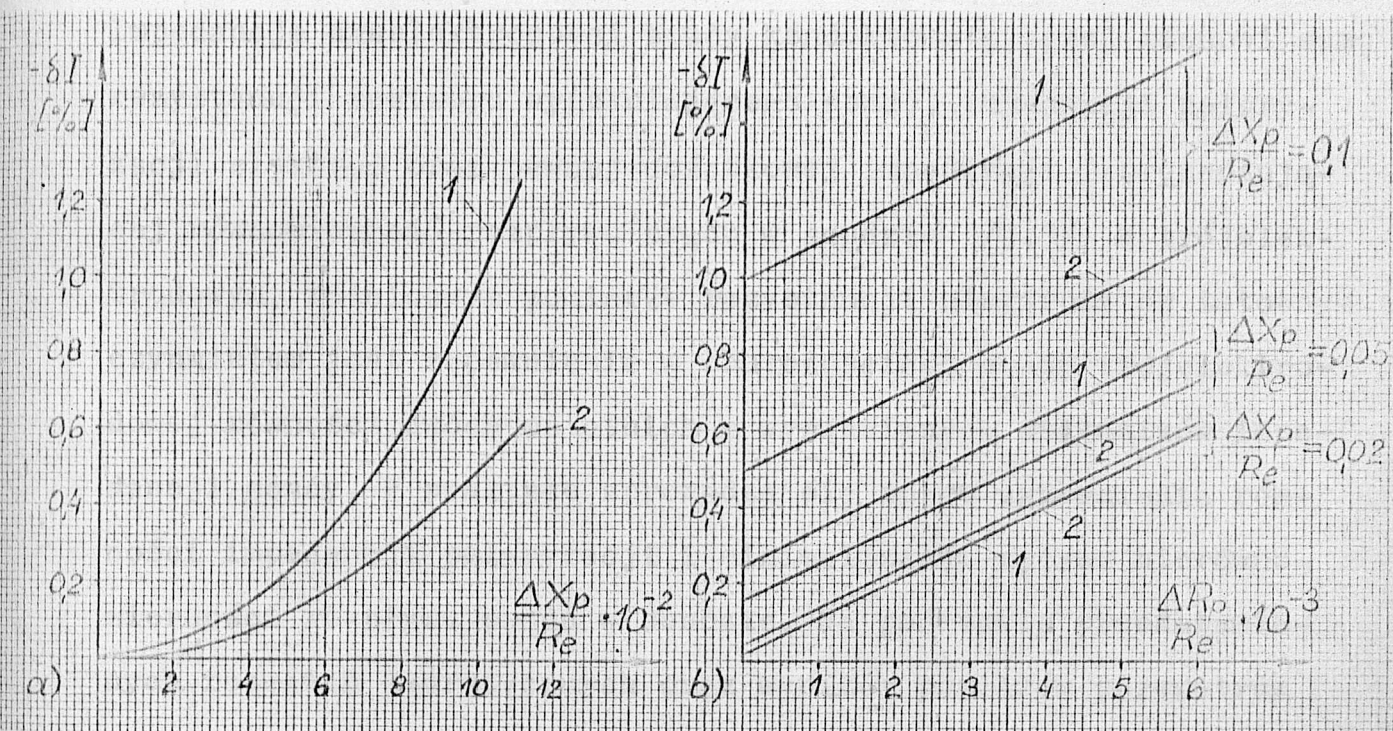
$$\delta I = 1 - \sqrt{\left(1 + \frac{\Delta R_p}{R_e} \right)^2 + \left(\frac{\Delta X_p}{R_e} \right)^2} \quad /73/$$

Wzory /72/ i /73/ mają postać zbliżoną do zależności /32/ i /33/, wyprowadzonych w 4.1.2 w trakcie rozważań na temat metody czteroelektrodowej.

Na rys.29 przedstawiono graficznie zależność błędu δI spowodowanego niepełną eliminacją reaktancji przy całkowitym wyelimin-

nowaniu rezystancji polaryzacji, tzn. $\delta I = f\left(\frac{\Delta X_p}{R_e}\right) \Big|_{\Delta R_p = 0}$ /rys.29a/ oraz błędu pochodzącego od niepełnej eliminacji obu składowych impedancji polaryzacji, tzn.

$$I = f\left(\frac{\Delta R_p}{R_e}\right) \Big|_{\frac{\Delta X_p}{R_e} = \text{const}} \quad \text{/rys.29b/}.$$



Rys.29 Błąd pomiaru konduktywności spowodowany niepełną eliminacją reaktancji polaryzacji /a/ oraz obu składowych impedancji polaryzacji /b/.

Wykres /1/ - pomiar składowej czynnej, /2/ - pomiar modułu prądu.

Są to zależności wyznaczone teoretycznie dla dwóch przypadków: gdy mierzona jest składowa czynna prądu /wzór 72/ oraz moduł prądu /wzór 73/.

Jak widać z rys.29, dla dużych wartości stosunku $\frac{\Delta X_p}{R_e}$ błąd wynikający z niepełnej eliminacji reaktancji może być znacznie większy od błędu spowodowanego nierównością rezystancji polaryzacyjnych - lepsze wyniki daje wtedy pomiar modułu prądu.

5.3.2 Wymagane właściwości sondy trójelektrodowej

Impedancja dwuelektrodowej sondy konduktometrycznej stanowi sumę rezystancji roztworu wypełniającego sondę, impedancji polaryzacji elektrod oraz pewnej dodatkowej impedancji reprezentującej równomierność rozptywu prądu w sondzie /3.3/. W trójelektrodowym, różnicowym pomiarze rezystancji elektrolitów istotnym czynnikiem jest zapewnienie w obu częściach sondy trójelektrodowej równości dwóch ostatnich z wymienionych składników impedancji sondy. W praktyce sprowadza się to do zapewnienia równości impedancji polaryzacji i minimalizacji wpływu nierównomierności rozptywu prądu w sondzie. Na podstawie przedstawionych rozważań teoretycznych oraz wyników pomiarów parametrów sond można sformułować ogólne wymagania jakie powinna spełniać sonda konduktometryczna przeznaczona do pomiarów konduktywności roztworów metodą trójelektrodową, różnicową:

- 1/ jednakowa powierzchnia elektrod,
- 2/ identyczny materiał i stan powierzchni elektrod,
- 3/ jednakowa wartość natężenia prądu przepływającego przez elektrody,
- 4/ równomierny rozptyw prądu w przestrzeni między poszczególnymi parami elektrod,

5/ jednorodność roztworu i równomierność jego temperatury w obrębie całego naczynia pomiarowego sondy.

Warunki 1,2,3 nie muszą być spełnione w stosunku do elektrody wspólnej dla obu części pomiarowych sond trójelektrodowej.

Warunek 5 jest natomiast jednym z podstawowych warunków poprawności pomiaru konduktywności cieczy którąkolwiek z metod.

Pozostały jeszcze do omówienia warunki narzucane przez układ pomiarowy. Np. czułość układu pomiarowego oraz stopień przybliżenia zależności opisujących jego działanie zależy m.in. od różnicy $n-m$ /5.2.2/, gdzie $\frac{m}{n} = k$ oznacza stosunek stałych /mniejszej do większej/ dwóch części sondy trójelektrodowej.

Czułość układu i dokładność spełnienia równania/69/ jest tym większa im mniejsza jest wartość stosunku k . Czynnikiem mogącym rzutować na dobór tego stosunku jest również pojemność doprowadzeń oraz pojemność wejściowa układu pomiarowego. Przyjmując oznaczenia jak w 5.2.2, tzn. $R_1 = nR$ i $R_2 = mR$ oraz uwzględniając, że równolegle do każdej z tych rezystancji dołączona jest równolegle pewna pojemność C_d /reprezentująca np. pojemność doprowadzeń/, uzyskać można wzory na wypadkową wartość rezystancji R'_1 i R'_2 takich połączeń przy jednej określonej pulsacji ω :

$$R'_1 = \frac{nR}{n^2 R^2 C_d^2 \omega^2 + 1} = \frac{nR}{n^2 A + 1} \quad /74/$$

oraz

$$R'_2 = \frac{mR}{m^2 R^2 C_d^2 \omega^2 + 1} = \frac{mR}{m^2 A + 1} \quad /75/$$

gdzie: $A = R^2 C_d^2 \omega^2$.

Względna zmiana różnicy rezystancji obu części sondy spowodowana boczniującym wpływem pojemności C_d wynosi zatem

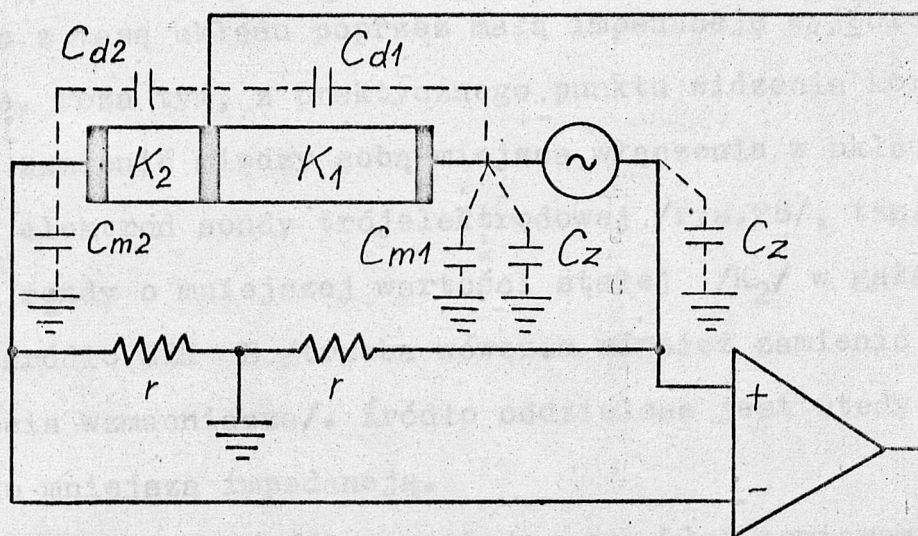
$$\delta_R = \frac{\Delta R}{R_1 - R_2} = \frac{1 - kn^2 A}{(n^2 A + 1)(k^2 n^2 A + 1)} - 1. \quad /76/$$

Funkcja opisana równaniem /76/ nie ma ekstremum w narzuconym rzeczywistymi warunkami przedziale zmian k ($0 \leq k \leq 1$). W tym przedziale wartość wyrażenia /76/ zwiększa się ze wzrostem wartości k , co przemawia za stosowaniem sond trójelektrodowych o małej wartości k . Minimalizacja tego stosunku napotyka na ograniczenie natury praktycznej. Trudno jest bowiem zrealizować sondę spełniającą warunki 1-5, dla której stosunek ten miałby bardzo małą wartość. Prawdopodobnie optymalna jego wartość wynosi około $\frac{1}{3} \div \frac{1}{5}$.

5.3.3 Właściwości rzeczywistego konduktometru trójelektrodowego

W przeprowadzonej analizie działania układu pomiarowego konduktometru trójelektrodowego pominięto dla uproszczenia wpływ parametrów resztkowych, takich jak: pojemności pasożytnicze, impedancja wewnętrzna źródła, impedancja wejściowa wzmacniacza itp. Jedną z podstawowych zalet metody różnicowej jest możliwość pomiaru konduktywności w szerokim zakresie zmian tej wielkości za pomocą sondy z elektrodami z gładkiego metalu, przy jednej tylko częstotliwości sygnału pomiarowego /5.1, rys.21/.

Częstotliwość pomiarowa powinna być tak duża, żeby eliminacja wpływu polaryzacji elektrod była możliwie pełna /jak widać z rys.21, najtrudniej jest uzyskać to dla dużych konduktywności/, ale żeby jednocześnie nie wzrósł nadmiernie wpływ pojemności pasożytniczych /istotny zwłaszcza przy pomiarach małych konduktywności/. W doborze tej częstotliwości może być przydatna analiza wpływu pojemności pasożytniczych na pracę układu pomiarowego /rys.30/.



Rys.30 Pojemności pasożytnicze w konduktometrze trójelektrodowym: C_{d1}, C_{d2} - pojemności doprowadzeń sondy; C_{m1}, C_{m2} - pojemności wzajemne sondy, jej doprowadzeń i masy układu; C_{z1}, C_{z2} - pojemności wzajemne źródła i masy układu.

Na rys.30 nie zaznaczono pojemności o pomijalnym znaczeniu, takie jak: pojemności międzyelektrodowe, pojemność równoległa źródła, itp. Wielkość wpływu poszczególnych pojemności pasożytniczych

niczych zależy od konstrukcji układu i jego poszczególnych elementów. Np. wpływ pojemności źródła do masy układu można ograniczyć stosując transformator izolujący o małej pojemności międzyuzwojeniowej i dobierając niezbyt dużą wartość rezystora r /co oczywiście trzeba skorelować z 5.2.2/. Minimalizację wpływu doprowadzeń sondy można uzyskać dobierając wartość stosunku $k = \frac{K_2}{K_1}$ zgodnie z zaleceniami podanymi w 5.3.2 oraz ekranując przewody doprowadzeń i odpowiednio łącząc ekrany. Najlepiej jest sprowadzić te pojemności do punktu A /rys.31/, połączonego z masą układu poprzez małą impedancję wyjściową wzmacniacza. Poza tym, z praktycznego punktu widzenia korzystniej jest zamienić między sobą miejsca włączenia w układ zewnętrznych elektrod sondy trójelektrodowej /rys.28/, tzn. włączyć część sondy o mniejszej wartości stałej $/K_2/$ w gałąź zawierającą źródło SEM E /trzeba wówczas również zamienić miejscami wejścia wzmacniacza/. Źródło oddzielone jest wtedy od masy układu mniejszą impedancją.

Impedancja wewnętrzna źródła zasilającego układ pomiarowy wpływa na wartość prądu płynącego w obwodzie pomiarowym w sposób identyczny jak impedancja tej części sondy, która jest połączona z nią we wspólną gałąź układu $/\bar{Z}_1$ na rys.28/.

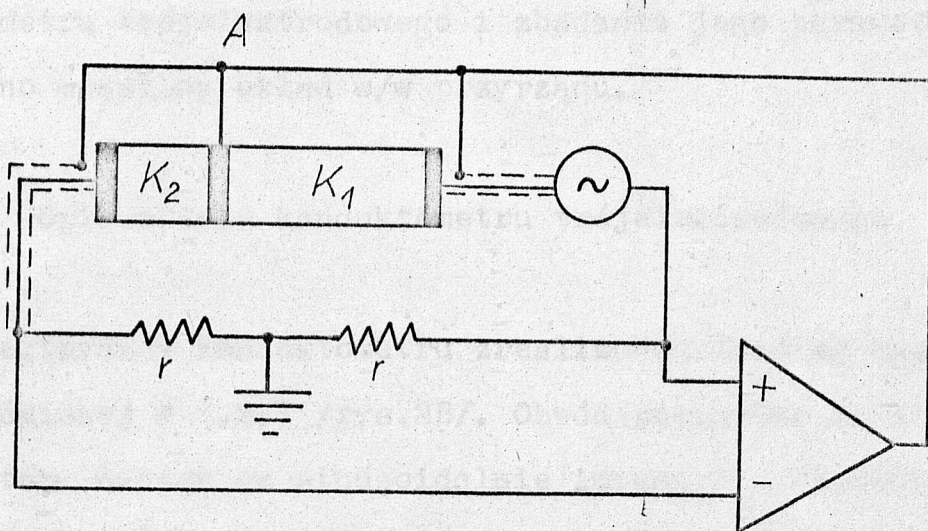
Jeżeli impedancja źródła jest równa $\bar{Z}_z = R_z + jX_z$, wówczas powodowana przez nią zmiana prądu wynosi

$$\delta I = - \frac{R_z}{R_e} - \left(\frac{X_z}{R_e} \right)^2 \quad /77/$$

w przypadku pomiaru składowej czynnej prądu oraz

$$\delta I = 1 - \sqrt{\left(1 + \frac{R_z}{R_e}\right)^2 + \left(\frac{X_z}{R_e}\right)^2}$$

/78/



Rys.31 Sposób ekranowania doprowadzeń sondy w konduktometrze trójelektrodowym.

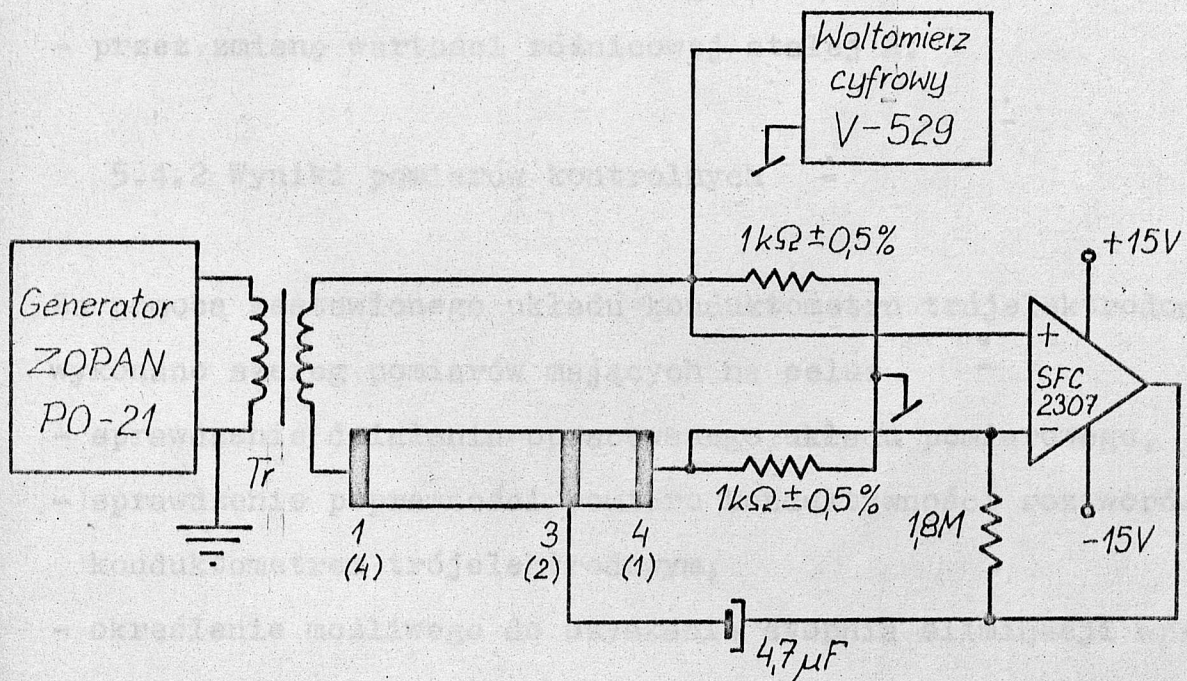
w przypadku pomiaru modułu prądu. Wpływ ten można ograniczyć minimalizując wartość tej impedancji lub też włączając identyczną impedancję w drugą gałąź układu /szeregowo z $\bar{Z}_2$ - rys.28/. Rezystancja doprowadzeń sondy nie powoduje dodatkowego błędu, jeżeli tylko ma ona jednakową wartość dla obu części sondy. Nie stanowi również problemu skończona wartość impedancji wejściowej wzmacniacza równoważącego ani też skończona wartość jego współczynnika tłumienia sygnału sumacyjnego. Dostępne obecnie wzmacniacze posiadają wystarczająco dobre parametry.

5.4 Praktyczna realizacja trójelektrodowego pomiaru konduktywności

W celu sprawdzenia słuszności rozważań dotyczących działania konduktometru trójelektrodowego i zbadania jego parametrów zestawiono modelowy układ w/w przyrządu.

5.4.1 Opis modelu konduktometru trójelektrodowego

Układ elektryczny konduktometru zrealizowano według zasady działania omówionej w 5.2.1 /rys.28/. Obwód pomiarowy zasilany jest z generatora napięciem sinusoidalnie zmiennym o częstotliwości akustycznej poprzez transformator o obniżającej przekładni. Transformator izoluje galwanicznie obwód pomiarowy od generatora i zapewnia małą impedancję wyjściową źródła.



Rys.32 Schemat zestawionego modelu konduktometru trójelektrodowego.

Do pomiaru prądu płynącego w obwodzie pomiarowym zastosowano woltomierz cyfrowy napięcia zmiennego, eliminując w ten sposób błąd odczytu analogowego. W układzie zastosowano sondę wieloelektrodową opisaną w 5.1 /rys.16/, w której wykorzystano elektrody nr 1,3,4 oraz 1,2,4.

Zastosowany generator nie jest wyposażony w układ automatycznej regulacji napięcia wyjściowego, dlatego też zmianie częstotliwości sygnału pomiarowego musi towarzyszyć doregulowanie poziomu napięcia. Do pomiaru tego napięcia można wykorzystywać zastosowany w układzie woltomierz cyfrowy.

Zmianę zakresu pomiarowego konduktometru można realizować następującymi sposobami:

- przez zmianę wartości rezystora r ,
- przez zmianę wartości napięcia wyjściowego generatora,
- przez zmianę zakresu pomiarowego zastosowanego woltomierza,
- przez zmianę wartości różnicowej stałej K .

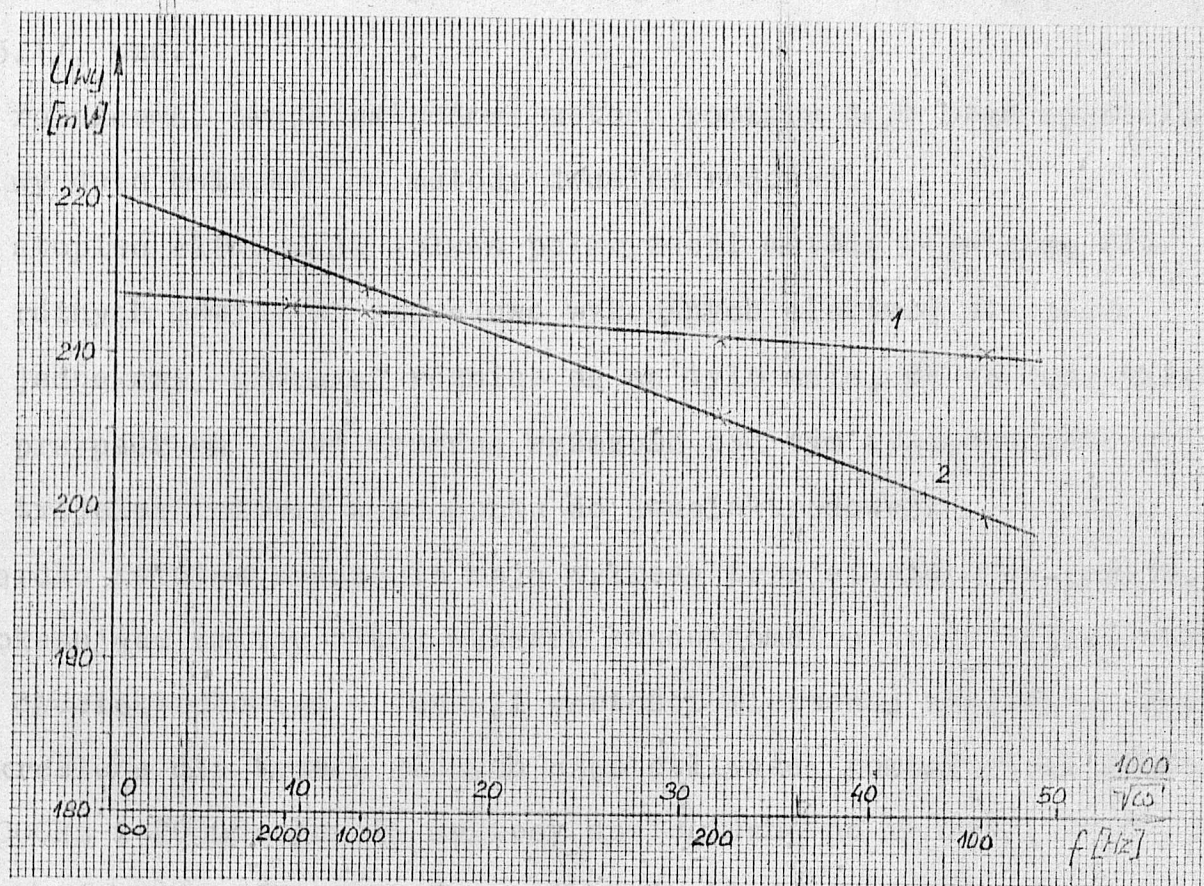
5.4.2 Wyniki pomiarów kontrolnych

Za pomocą zestawionego układu konduktometru trójelektrodowego wykonano szereg pomiarów mających na celu:

- sprawdzenie działania opracowanego układu pomiarowego,
- sprawdzenie poprawności pomiaru konduktywności roztworów konduktometrem trójelektrodowym,
- określenie możliwego do uzyskania stopnia eliminacji wpływu polaryzacji elektrod sondy.

Zastępując sondę trójelektrodową precyzyjnymi rezystorami dekadowymi określono doświadczalnie zakres pomiarowy układu, zbadano jego liniowość i dokonano kalibracji. Stwierdzono, że przedstawiony na rys.32 układ umożliwia pomiar różnicy rezystancji od około 100Ω do kilkudziesięciu $k\Omega$ /przy podanej na rys.32 wartości rezystora $r = 1k\Omega$ /. W zakresie od 400Ω do $20k\Omega$ zmianie mierzonej różnicy rezystancji w stosunku 1:5 odpowiada nieliniowość wskazań nie większa od $\pm 0,2\%$. Błąd niepowtarzalności wskazań jest mniejszy od $0,1\%$. W całym zakresie mierzonej różnicy rezystancji napięcie pomiarowe wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset mV, co odpowiada prądowi pomiarowemu od około $10\mu A$ do pojedynczych mA.

Stosując omawiany konduktometr dokonano serii pomiarów analogicznych do omówionych w 5.1. Przedmiotem pomiarów był wodny roztwór KCl o konduktywności od $200\mu S cm^{-1}$ do $50 mS cm^{-1}$ / $\times 20$ /. W celu doświadczalnego porównania właściwości metody dwu- i trójelektrodowej wszystkie pomiary powtarzano dwukrotnie, wykorzystując badany układ jako konduktometr dwu- lub trójelektrodowy. Wolną od wpływu polaryzacji elektrod wartość wskazań uzyskiwano drogą ekstrapolacji wyników do częstotliwości nieskończenie dużej w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ /rys.33/. Liniowy charakter tej zależności /tzn. taki sam jak dla sondy mierzonej oddzielnie/ świadczy o tym, że w badanym układzie pomiarowym nie występują dodatkowe błędy wskazań o dużych wartościach, pochodzące np. od wpływu zmian częstotliwości na układ pomiarowy. Wpływ częstotliwości uwidacznia się wyraźnie dla konduktywności $200\mu S cm^{-1}$ dopiero przy częstotliwościach większych od 2kHz.



Rys.33 Ekstrapolacja wskazań konduktometru trójelektrodowego /1/ i dwuelektrodowego /2/ w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$.

U_{wy} - napięcie wyjściowe konduktometru.

Za poprawne wskazanie przyrządu przyjęto wynik ekstrapolacji, do którego odnoszono wskazania uzyskiwane przy różnych częstotliwościach sygnału pomiarowego. Różnica tych dwóch wartości stanowi błąd wskazań przyrządu spowodowany niepełną eliminacją wpływu polaryzacji elektrod. Częstotliwościową zależność tego błędu, wyznaczoną dla czterech różnych konduktywności roztworu, przedstawiono na rys.34 i 35. Linia przerywaną zaznaczono na wykresach wartość błędu granicznego pomiaru różnicy wskazań konduktometru.

Wykresy z rys.34 i 35 potwierdzają poprzednie spostrzeżenia /5.1/, tzn.

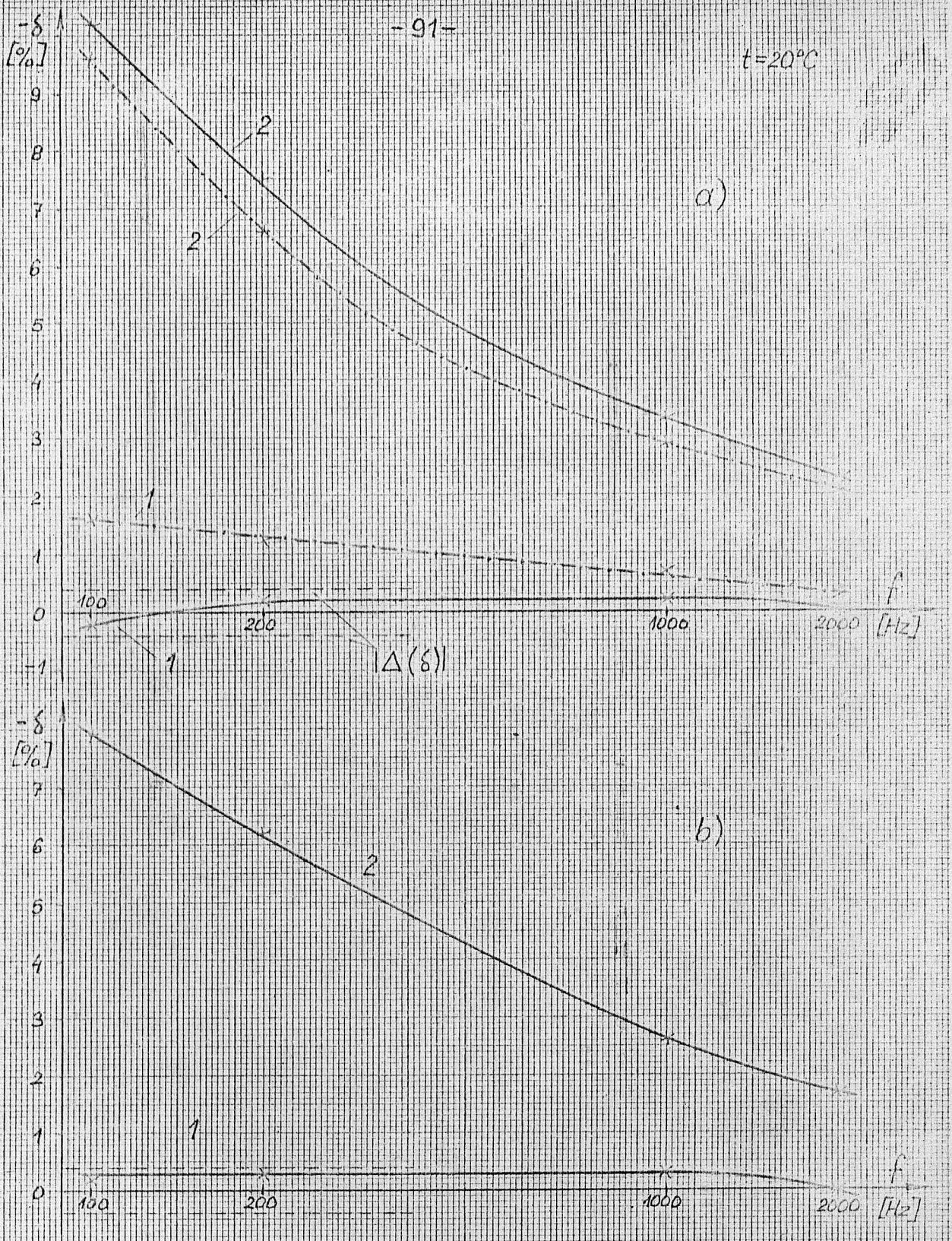
- różnicowa, trójelektrodowa metoda pomiaru daje błąd zjawiskowy dużo mniejszy od metody dwuelektrodowej,
- stopień eliminacji wpływu polaryzacji metodą różnicową dla różnych zestawień jednakowo wykonanych elektrod nie jest jednakowy, niemniej różnice są na tyle małe, że we wszystkich przypadkach widać wyraźną wyższość pod tym względem metody trójelektrodowej w stosunku do dwuelektrodowej.

Bardzo istotne znaczenie mają wykresy przedstawione na rys.36, pokazujące zmiany błędu wskazań konduktometru trójelektrodowego i dwuelektrodowego w funkcji wartości mierzonej konduktywności, określone dla trzech różnych częstotliwości pomiarowych: 200Hz, 1000Hz i 2000Hz /są to wykresy analogiczne do rys.21/.

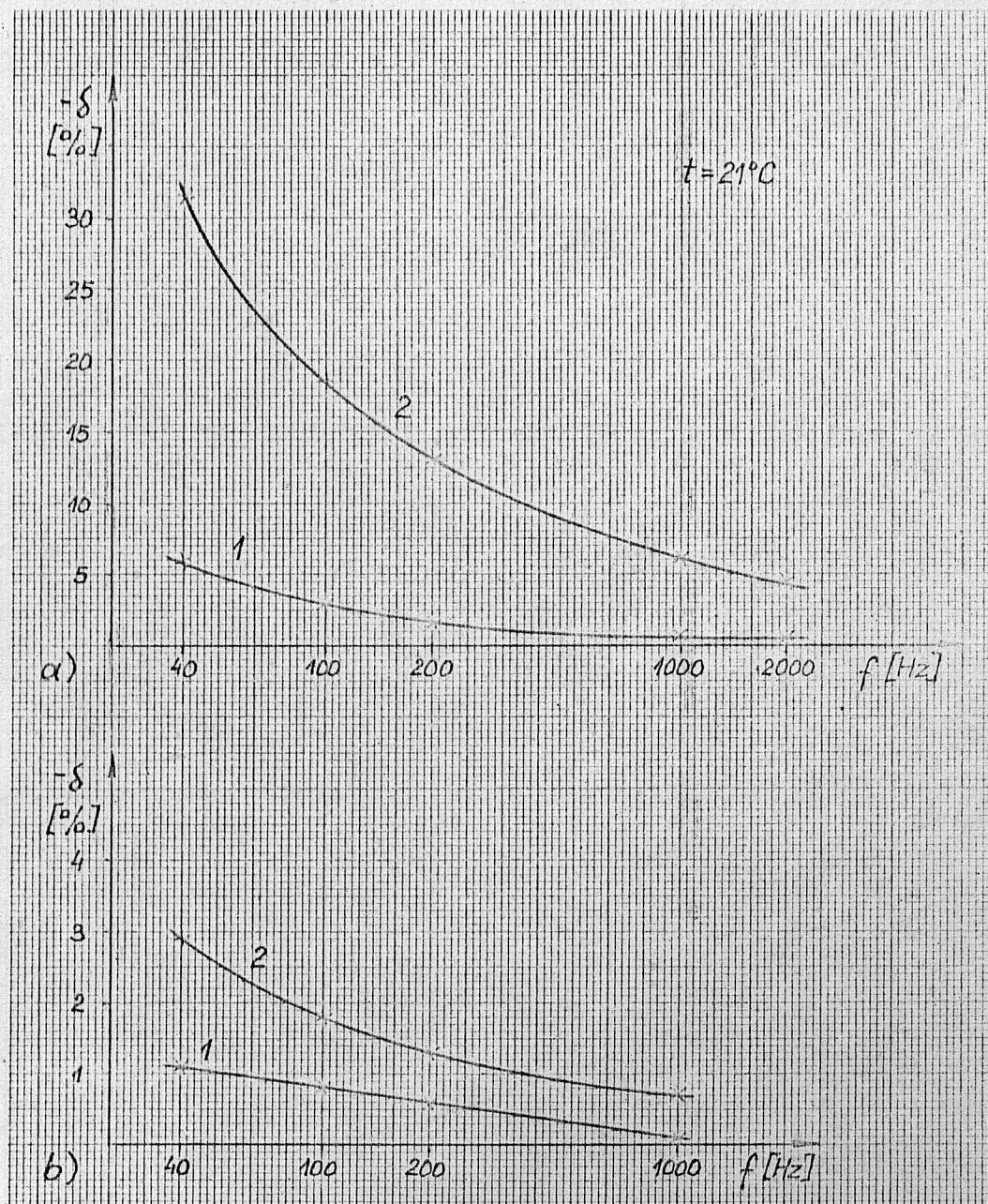
Z porównania w/w wykresów wynika, że błąd zjawiskowy spowodowany polaryzacją elektrod sondy jest w przypadku pomiaru konduktometrem trójelektrodowym średnio około dziesięć razy mniejszą w stosunku do pomiaru konduktometrem dwuelektrodowym. Pełne potwierdzenie znajdują więc wyniki uzyskane w trakcie badań samej sondy wieloelektrodowej /5.1/.

Poprawność pomiaru konduktywności roztworów elektrolitycznych omawianym konduktometrem sprawdzono przez porównanie jego wskazań z wynikami uzyskanymi za pomocą mostka konduktometrycznego K-1. Stosując wymienione przyrządy zmierzono wartość stałych K_{13} i K_{24} oraz różnicowych stałych K_{134} $/K_{13}-K_{34}/$ i K_{124} $/K_{24}-K_{12}/$ sondy. Pomiarów wykonano dla 0,01n i 0,1n roztworu KCl. Wyniki zestawiono w tabelicy 2 /w nawiasach podano wartości

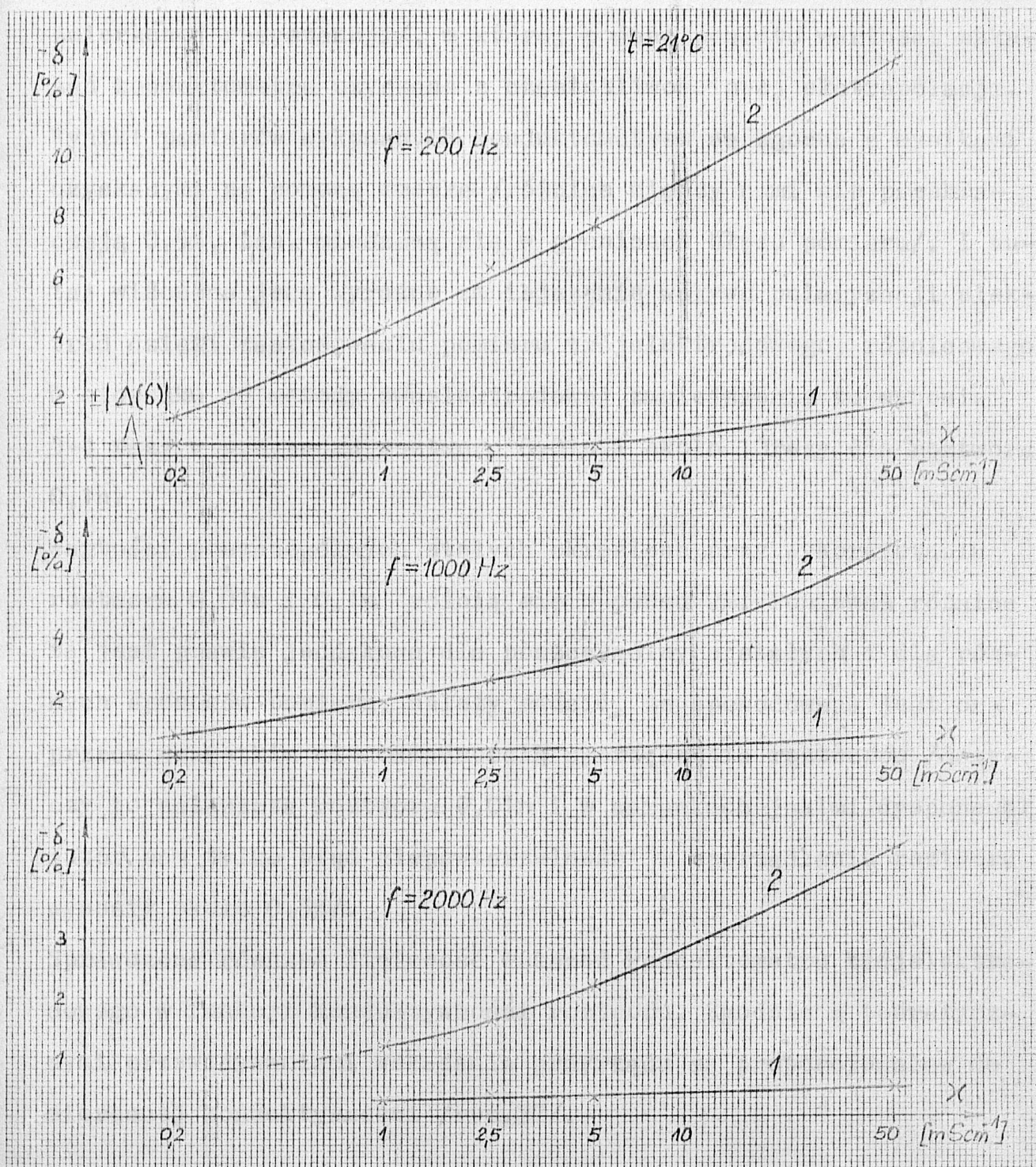
$t = 20^{\circ}\text{C}$



Rys.34 Częstotliwościowa zależność błędów wskazań konduktometru trójelektrodowego /1/ i dwuelektrodowego /2/.
 Rys.a - $\kappa_{20} = 5 \text{ mScm}^{-1}$, rys.b - $\kappa_{20} = 2,5 \text{ mScm}^{-1}$. Linia ciągła oznacza wykorzystanie elektrod 1,3,4; linia przerywana z kropkami - wykorzystanie elektrod 1,2,4. Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.



Rys.35 Częstotliwościowa zależność błęd wskazań kondukto-
metru trójelektrodowego /1/ i dwuelektrodowego /2/.
Rys.a - $\chi_{20} = 50 \text{ mScm}^{-1}$, rys.b - $\chi_{20} = 200 \mu\text{Scm}^{-1}$.
Współrzędna pozioma w skali logarytmicznej.



Rys.36 Zależność błędów wskazań konduktometru trójelektrodowego /1/ i dwuelektrodowego /2/ od konduktywności mierzonego roztworu.

zmierzonej rezystancji/, w której podano ponadto wartości wskazań konduktometru uzyskane z częstotliwościowej ekstrapolacji. Wyniki pomiarów wykonanych konduktometrem są zgodne z wynikami uzyskanymi za pomocą mostka /różnice między nimi nie przekraczają 0,5%, tzn. mieszczą się w granicach błędu pomiaru/. I tutaj widoczne jest wyraźne zmniejszenie wpływu polaryzacji elektrod dzięki zastosowaniu pomiaru trójelektrodowego, różnicowego. W stosunku do metody dwuelektrodowej zmniejszenie to wynosi 3-4 razy w przypadku roztworu 0,01n i około 10 razy dla roztworu 0,1n.

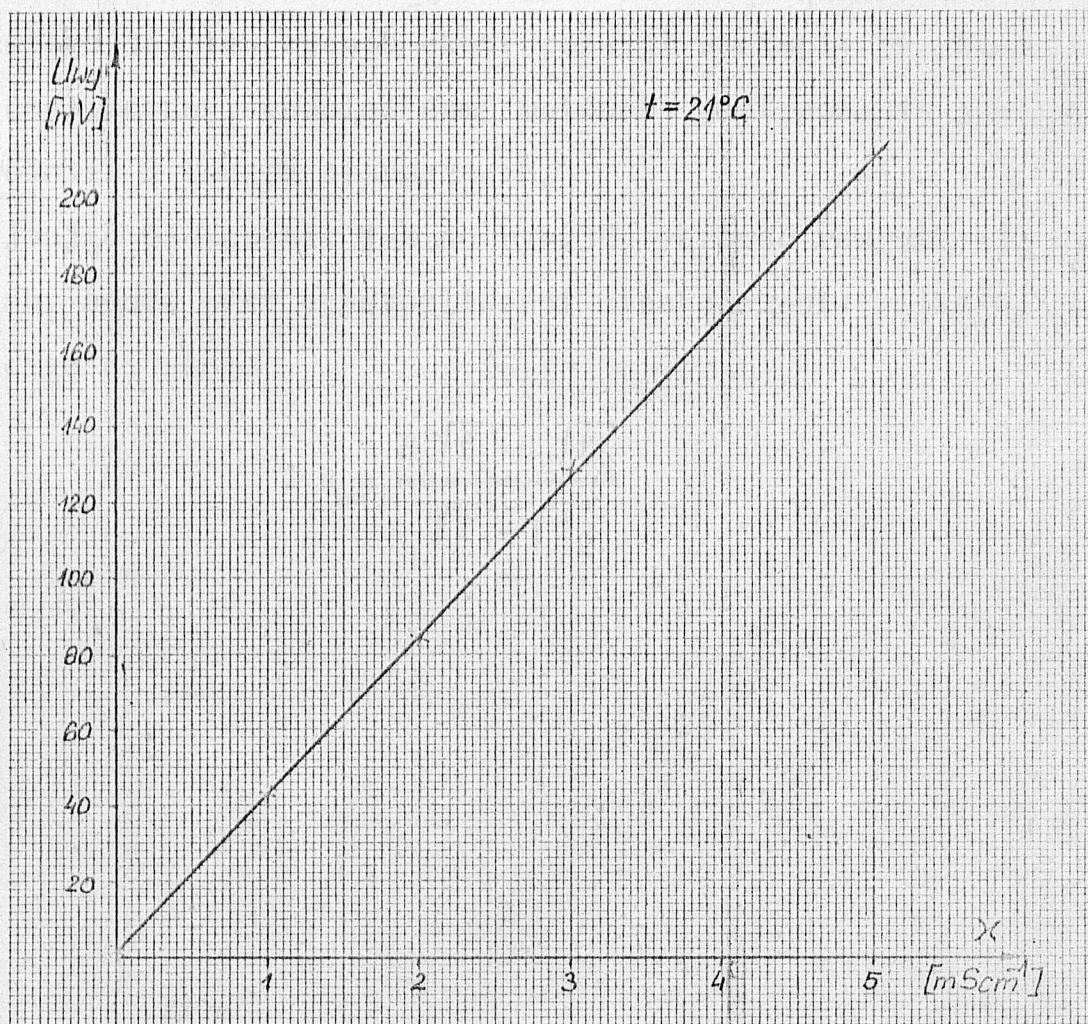
Wartości poszczególnych stałych określone przy wykorzystaniu roztworu 0,01n i 0,1n różnią się o ponad 2%. Ponieważ różnica ta jest prawie jednakowa dla poszczególnych stałych i dla różnych sposobów pomiaru, należy sądzić, że spowodowana jest ona przede wszystkim niedokładnością sporządzenia roztworów /dotyczy to zwłaszcza roztworu 0,01n i w warunkach jakimi dysponował autor sam tylko błąd niepowtarzalności w sporządzaniu roztworu wynosił około 0,5%/.

Sprawdzona również liniowość wskazań konduktometru trójelektrodowego w funkcji konduktywności roztworu. Zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami wskazania przyrządu są proporcjonalne do mierzonej konduktywności /rys.37/.

Tablica 2

Wyniki pomiarów kontrolnych

Roz- twór KCl	$\chi_{20}^{[61]}$ [mScm ⁻¹]	Temp. [°C]	Sposób pomiaru	Stała sondy [cm ⁻¹] /rezyst. [Ω] /			
				K ₁₃	K ₁₃₄	K ₂₄	K ₁₂₄
0,01n	1,277	20,2	Mostkiem 1000Hz	15,14 (11810)	11,88 (9268)	15,25 (11892)	12,08 (9427)
			Kondukt. 1000Hz	15,21 (11866)	11,94 (9317)	15,22 (11870)	12,03 (9384)
			Kondukt. ekstrapol. do $f=\infty$	14,97 (11677)	11,86 (9251)	14,92 (11638)	11,99 (9353)
0,1n	11,67	20,1	Mostkiem 1000Hz	15,94 (1362)	12,20 (1043)	16,18 (1383)	12,34 (1055)
			Kondukt. 1000Hz	16,00 (1368)	12,25 (1047)	16,14 (1379)	12,37 (1057)
			Kondukt. ekstrapol. do $f=\infty$	15,27 (1305)	12,20 (1043)	15,23 (1302)	12,30 (1051)



Rys.37 Liniowość wskazań konduktometru trójelektrodowego /KCl, $f=1000$ Hz/.

5.5 Omówienie niedokładności wyników wykonanych doświadczeń

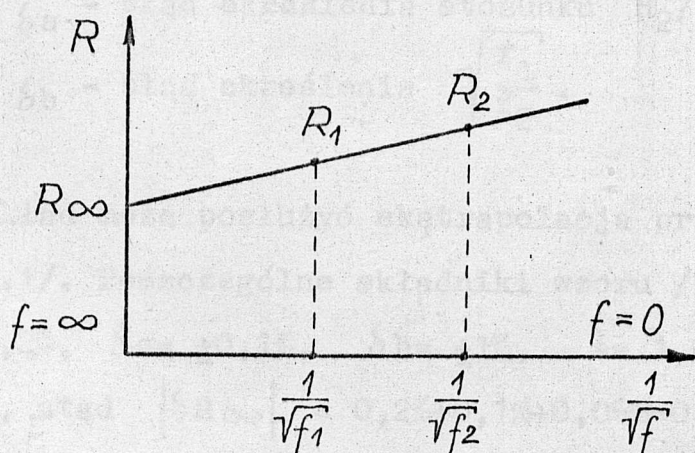
5.5.1 Dokładność częstotliwościowej ekstrapolacji rezystancji sondy

W omówionych badaniach stosowano liniową ekstrapolację wyników pomiarów rezystancji sondy, najczęściej w funkcji $f^{-\frac{1}{2}}$

- dlatego też ten sposób ekstrapolacji zostanie przykładowo przeanalizowany, chociaż sama metodyka postępowania jest słuszną również w innych przypadkach.

Przyjmując oznaczenia jak na rys.38, wartość rezystancji jaką miałaby sonda przy częstotliwości nieskończenie wielkiej można obliczyć ze wzoru

$$R_{\infty} = \frac{R_1 \sqrt{f_1} - R_2 \sqrt{f_2}}{\sqrt{f_1} - \sqrt{f_2}} \quad . \quad /77/$$



Rys.38 Ilustracja ekstrapolacji rezystancji sondy w funkcji $f^{-\frac{1}{2}}$.

Podstawiając: $\sqrt{\frac{f_1}{f_2}} = b$ oraz $\frac{R_2}{R_1} = a$, otrzymuje się:

$$R_{\infty} = R_1 \frac{b-a}{b-1} \quad /78/$$

Stanowiąca wynik ekstrapolacji rezystancja R_{∞} jest zatem funkcją bezwzględnej wartości rezystancji $/R_1$ lub $R_2/$, stosunku rezystancji „a” oraz pierwiastka kwadratowego ze stosunku częstotliwości - „b”. Ze wzoru /78/ można, posługując się różniczką zupełną, obliczyć wartość błędu określenia szukanej rezystancji R_{∞} wynikającego z niedokładności pomiaru każdej z wymienionych wielkości. Błąd ten wynosi

$$|\delta R_{\infty}| = \left| \delta R_1 \right| + \left| \frac{a}{b-a} \delta a \right| + \left| \frac{b(a-1)}{(b-1)(b-a)} \delta b \right| \quad /79/$$

gdzie: δR_1 - błąd pomiaru rezystancji R_1

δa - błąd określenia stosunku R_2/R_1

δb - błąd określenia $\sqrt{\frac{f_1}{f_2}}$.

Jako przykład może posłużyć ekstrapolacja przedstawiona na rys.17 /5.1/. Poszczególne składniki wzoru /79/ mają wartości:

$\delta R_1 = \pm 0,2\%$, $\delta a = \pm 0,1\%$, $\delta b = \pm 1\%$, $a = 1,03$, $b = 2$ $/f_1 = 2000\text{Hz}$, $f_2 = 500\text{Hz}/$, stąd $|\delta R_{\infty}| = 0,2\% + 0,1\% + 0,06\% = 0,36\%$, natomiast błąd średni kwadratowy wynosi wówczas $\pm 0,23\%$.

W przypadku pomiarów porównawczych nie jest istotna bezwzględna wartość rezystancji - odpada wtedy pierwszy składnik wzoru /77/. Wówczas błąd obliczony z tego wzoru wynosi $0,16\%$.

W praktyce, chcąc sprawdzić czy stosowany sposób ekstrapolacji jest poprawny, należy nanieść na wykres więcej punktów pomiaro-

rowych. System Duże rozrzuty punktów poza linię prostą przekraczające niedokładność pomiaru świadczą o niewłaściwym doborze sposobu ekstrapolacji /patrz 3.2, wzór 16/, lub też o istnieniu dodatkowych błędów o charakterze systematycznym /np. od zmian temperatury mierzonego roztworu, od wpływu pojemności pasożytniczych itp/.

W przypadku dokonywania ekstrapolacji sposobem wykreślnym dochodzi jeszcze dodatkowy składnik błędu ekstrapolacji, związany z niedokładnością sporządzenia wykresu i jego odczytu.

5.5.2 Uzasadnienie poprawności częstotliwościowej ekstrapolacji wskazań konduktometru

Ekstrapolacja wartości rezystancji sondy w funkcji $\omega^{-\frac{1}{2}}$ ma zastosowanie wtedy gdy dominującym składnikiem impedancji polaryzacji jest impedancja Warburga. Wówczas rezystancje obu części sondy trójelektrodowej mają postać:

$$R_{s1} = R_{e1} + W_{f1}/\sqrt{\omega} \quad /80/$$

oraz

$$R_{s2} = R_{e2} + W_{f2}/\sqrt{\omega} \quad /81/$$

Podstawiając $R_{e1} - R_{e2} = R_e$ oraz $W_{f1} - W_{f2} = \Delta W_f$, różnicowa rezystancja sondy ma wartość

$$R_s = R_{s1} - R_{s2} = R_e + \frac{\Delta W_f}{\sqrt{\omega}} \quad /82/$$

Wskazanie konduktometru trójelektrodowego jest odwrotnie proporcjonalne do rezystancji różnicowej sondy, zatem błąd wskazań konduktometru spowodowany skończoną wartością różnicy ΔW_f impedancji Warburga wynosi

$$\Delta\left(\frac{1}{R_s}\right) = \frac{1}{R_s + \frac{\Delta W_f}{\sqrt{\omega}}} - \frac{1}{R_s} = - \frac{\Delta W_f}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1}{R_s^2} \quad /83/$$

Wartość wyrażenia /83/ maleje do 0 jeżeli $\omega \rightarrow \infty$.

5.5.3 Określenie niedokładności pomiarów

Na zamieszczonych w 5.1 i 5.4.2 wykresach zaznaczono wartość błędu granicznego określenia różnicy rezystancji dwóch części sondy trójelektrodowej lub też różnicy wskazań konduktometru trójelektrodowego. Wyjaśnienia wymaga sposób obliczenia tego błędu. Jako przykład może posłużyć drugi z wymienionych przypadków.

Błąd określenia różnicy wskazań badanego konduktometru /chodzi tutaj o różnicę wskazań spowodowaną błędem zjawiskowym pochodzącym od polaryzacji elektrod/ stanowi wypadkową błędów wnoszonych przez: niedokładność doregulowania i niestabilność napięcia wyjściowego generatora, niedokładność /niepowtarzalność/ pomiaru prądu płynącego w obwodzie pomiarowym, niedokładność ekstrapolacji /dokonywanej w celu uzyskania poprawnego wskazania konduktometru/ i niekontrolowane zmiany temperatury mierzonego roztworu.

Jeżeli oznaczymy przez B_w szukany błąd bezwzględny wskazań konduktometru, W - aktualną wartość wskazania, W_∞ - poprawną wartość wskazania, wówczas błąd względny wskazań b_w jest równy

$$b_w = \frac{B_w}{W_\infty} = \frac{W - W_\infty}{W_\infty} = \frac{W}{W_\infty} - 1. \quad /84/$$

W przypadku gdy wartość W_∞ można wyznaczyć metodą liniowej ekstrapolacji w funkcji $f^{-\frac{1}{2}}$, wówczas podstawiając do wzoru /84/ wzór /77/ otrzymuje się:

$$b_w = \frac{b-1}{b-a} - 1 \quad /85/$$

gdzie: $b = \frac{f_1}{f_2}$, $a = \frac{W_2}{W_1}$; f_1, f_2 - częstotliwości pomiarowe; W_1, W_2 - wskazania konduktometru przy tych częstotliwościach /analogicznie do wzoru /77/ /.

Stąd

$$|\Delta b_w| = \left| \frac{1-a}{(b-a)(b-1)} \Delta b \right| + \left| \frac{1}{b-a} \Delta a \right|. \quad /86/$$

Jeżeli: $a = 1,04$; $b=2$ / $f_1=2000\text{Hz}$, $f_2=500\text{Hz}$ /, $\Delta a = 0,004$; $\Delta b = 0,02$; wówczas $b_w = /4,2 \pm 0,5/ \cdot 10^{-2}$ /przykład wzięty z tabelicy 2/.

W przytoczonym przykładzie błąd Δa spowodowany jest przede wszystkim niedokładnością doregulowania napięcia wyjściowego generatora oraz niedokładnością i niepowtarzalnością wskazań przyrządu. Błąd Δb wynika z niedokładności dostrojenia częstotliwości generatora. Wpływ niekontrolowanych zmian temperatury mierzonego roztworu można pominąć, gdyż stosowano termostatowanie

sondy - poza tym czas wykonywania serii pomiarów był krótki /rzędu pojedynczych minut/. Zaobserwowane w tym czasie wahania temperatury nie przekraczały pojedynczych setnych części stopnia.

Sprawa błędów systematycznych nie jest oddzielnie poruszana z tego względu, że starano się tak dobierać warunki pomiaru żeby zminimalizować ich wpływ. Prawdopodobnie udało się to w poważnym stopniu zrealizować o czym świadczą uzyskane wyniki /komentarz do tego zagadnienia znajduje się w tekście odpowiednich podrozdziałów/.

5.6 Obszar zastosowań metody. Przykład zastosowania.

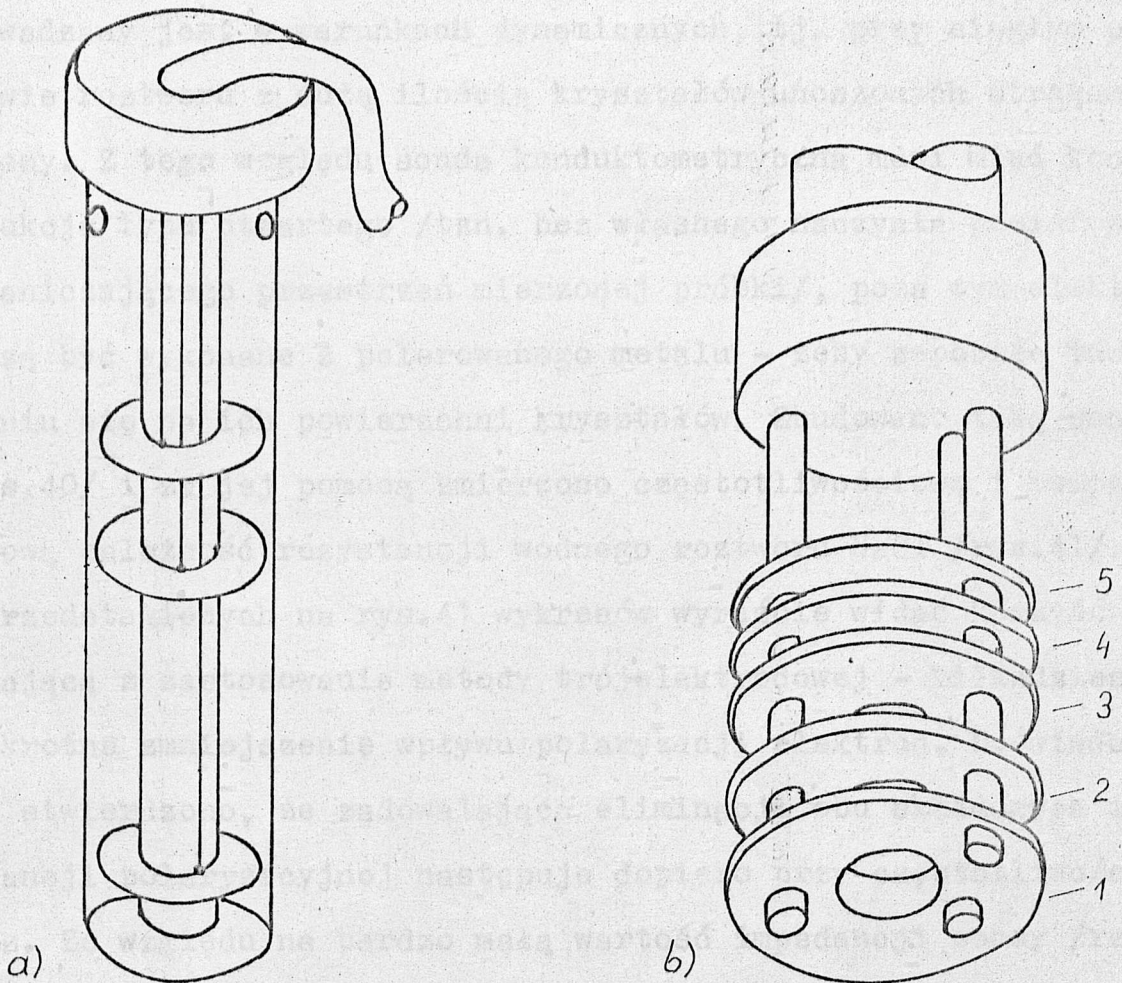
Ponieważ główną zaletą trójelektrodowej metody pomiaru konduktywności elektrolitów jest mały wpływ polaryzacji nawet w przypadku używania sondy z elektrodami z gładkiego metalu, główny obszar zastosowań metody należy upatrywać wszędzie tam, gdzie używanie takich elektrod jest konieczne lub wskazane, tzn.:

- tam, gdzie stosowanie czerni platynowej jest niewskazane ze względu na adsorbcję jonów, katalityczne działanie, itp.;
- w warunkach gdzie warstwa czerni może ulegać mechanicznemu niszczeniu;
- w pomiarach substancji kleistych, brudzących;
- w pomiarach roztworów przesyconych /porowata powierzchnia elektrody może ułatwiać krystalizację/;
- w pomiarach stopionych soli /głównie ze względu na wysoką temperaturę/;

- w pomiarach medycznych, biologicznych /głównie ze względu na możliwość sterylizacji/, itp.

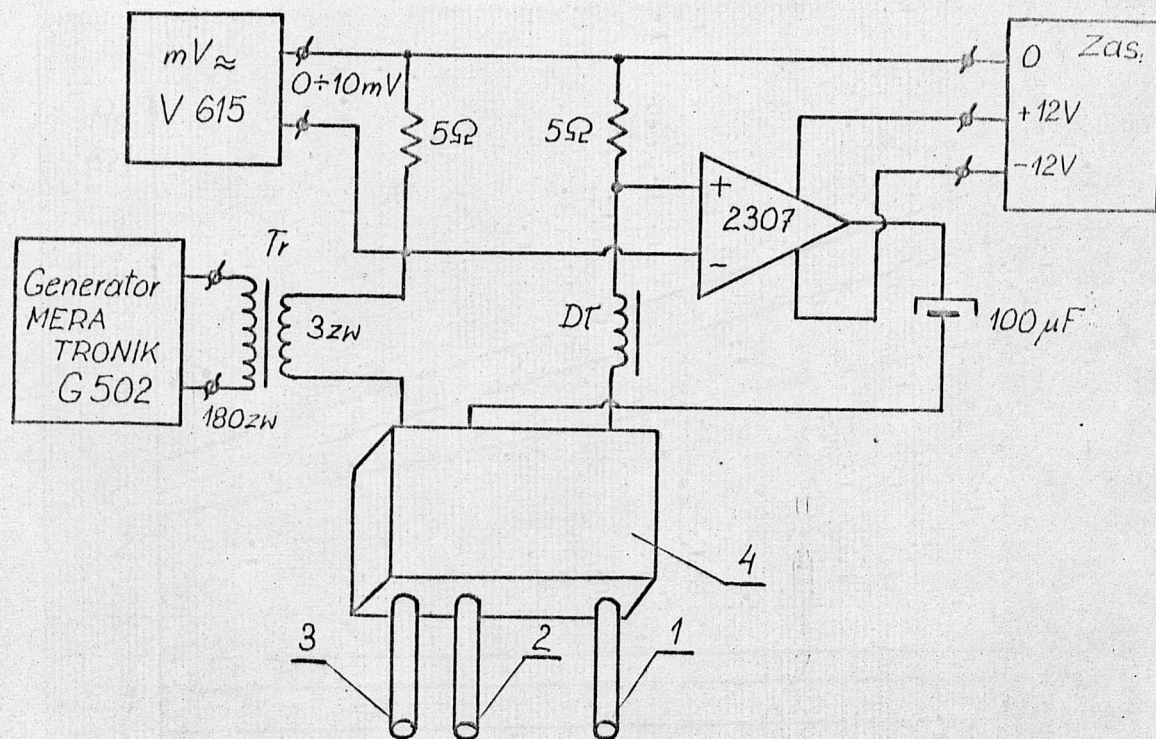
Teoretycznie i częściowo doświadczalnie stwierdzono, że istnieje możliwość zbudowania w opisany w pracy sposób konduktometru trójelektrodowego o zakresie pomiaru konduktancji od $10\mu S$ do $20mS$, co w połączeniu z zestawem dwóch sond trójelektrodowych o różnicowych stałych równych $0,05cm^{-1}$ i $5cm^{-1}$ umożliwia pomiar konduktywności od $0,5\mu S cm^{-1}$ do $100mS cm^{-1}$, a więc w prawie całym zakresie jaki powinien być pokrywany przez uniwersalny konduktometr laboratoryjny [28] [37]. Przykładowe rozwiązania takich sond /zaproponowane przez autora/ pokazano na rys.39. Przedstawione sondy charakteryzują się dużą jednorodnością pola elektrycznego w obszarze międzyelektrodowym oraz małą wartością pola rozproszonego poza ten obszar. W obu sondach istnieje możliwość łatwego wbudowania termometru rezystancyjnego lub termistorowego do temperaturowej kompensacji wskazań przyrządu [39]. Jako sonda o bardzo dużej wartości stałej /tzn. większej od $5cm^{-1}$ / może być stosowana np. sonda typu rurkowego /rys.16 5.1/.

Powyższe rozważania dotyczyły w zasadzie wykorzystania konduktometru trójelektrodowego jako uniwersalnego konduktometru laboratoryjnego przeznaczonego do "trudnych" zastosowań. Wydaje się jednak, że szerokie zastosowanie może on znaleźć jako przyrząd wyspecjalizowany. Specjalizacja ta może dotyczyć np. tylko konstrukcji sondy /i ewentualnie związanej z tym zmiany zakresu pomiaru konduktancji/. Jedno z takich zastosowań zostało już wstępnie przebadane.

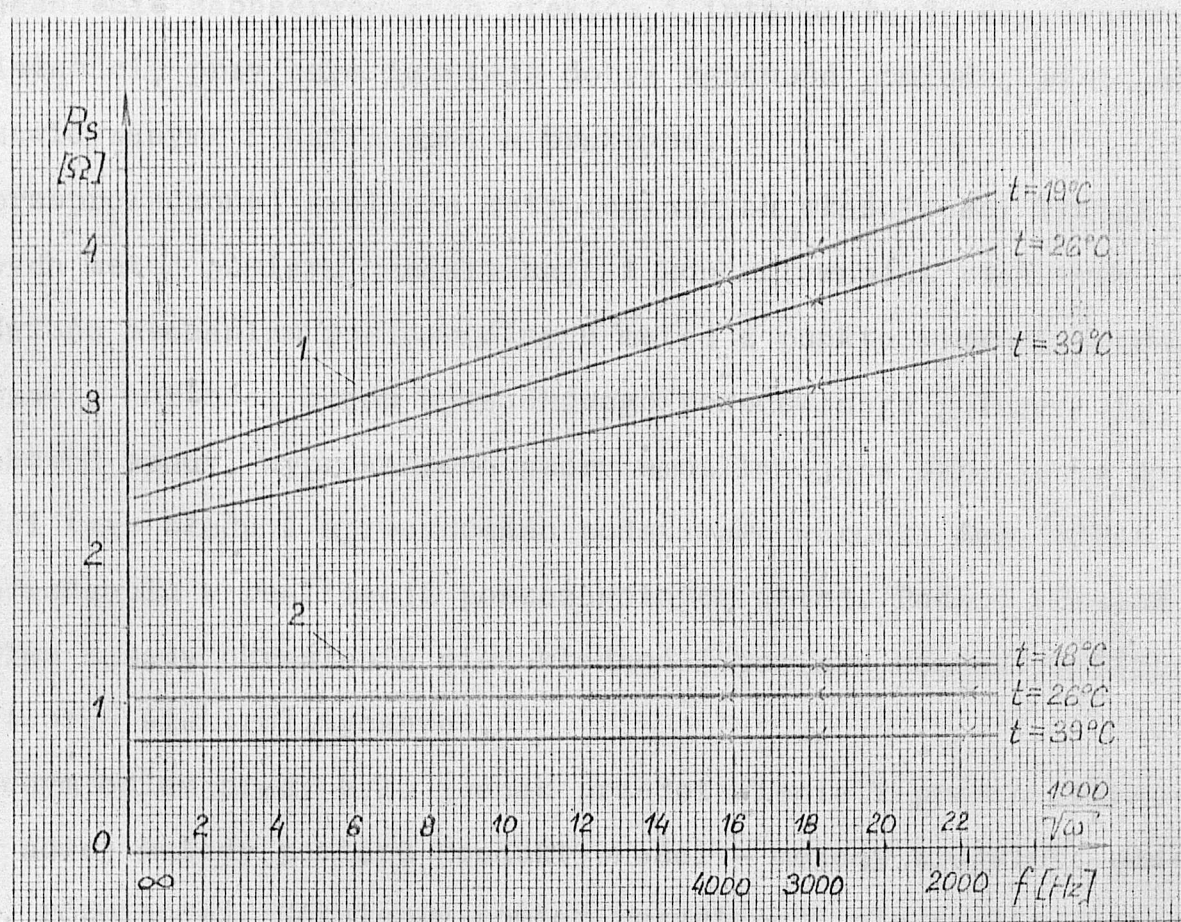


Rys.39 Trójelektrodowe sondy konduktometryczne typu zanurzeniowego: a - o dużej wartości stałej /np. $0,5 - 5 \text{ cm}^{-1}$ /;
b - o małej wartości stałej /np. $0,01 - 0,05 \text{ cm}^{-1}$ /;
elektrody 1,3,5 połączone razem, zewnętrzne płaszczyzny elektrod 1 i 5 powleczone materiałem elektroizolacyjnym.

Dotyczy ono konduktometrycznego pomiaru stężenia przesyconego roztworu soli w komorze aparatu krystalizacyjnego. Pomiar przeprowadzany jest w warunkach dynamicznych, tj. przy ciągłym przepływie roztworu z dużą ilością kryształów unoszonych strugami cieczy. Z tego względu sonda konduktometryczna musi mieć konstrukcję typu otwartego /tzn. bez własnego naczynia pomiarowego ograniczającego przestrzeń mierzonej próbki/, poza tym elektrody muszą być wykonane z polerowanego metalu - żeby zapobiec tworzeniu się na ich powierzchni kryształów. Zbudowano taką sondę /rys.40/ i za jej pomocą zmierzono częstotliwościową i temperaturową zależność rezystancji wodnego roztworu NaCl /rys.41/. Z przedstawionych na rys.41 wykresów wyraźnie widać korzyść wynikającą z zastosowania metody trójelektrodowej - kilkudziesięciokrotne zmniejszenie wpływu polaryzacji elektrod. Doświadczalnie stwierdzono, że zadowalająca eliminacja obu składowych impedancji polaryzacyjnej następuje dopiero przy częstotliwości 3kHz. Ze względu na bardzo małą wartość impedancji sondy /rzędu pojedynczych omów/ zaszła konieczność kompensacji wewnętrznej impedancji źródła /tzn. wtórnego uzwojenia transformatora Tr/ za pomocą odpowiedniego dławika. Przeprowadzono szereg prób działania układu. Przedmiotem pomiaru były wodne roztwory NaCl i KCl o konduktywności $\chi_{20} = 100 - 300 \text{ mScm}^{-1}$. Wyniki pomiarów potwierdziły poprawność powyższych rozważań.



Rys.40 Układ do trójelektrodowego pomiaru nasyconych roztwo-
rów soli; 1,2,3 - elektrody z posrebrzanego drutu
/docelowo ze stali kwasoodpornej/,
4 - polimetakrylanowy korpus sondy, Dł - dławik.



Rys.41 Wyniki pomiaru rezystancji mocno stężonego roztworu NaCl/ $\chi_{20} \approx 200 \text{ mScm}^{-1}$ /

1 - rezystancja mierzona między elektrodami 1-2 sondy / $K_{12} = 0,43 \text{ cm}^{-1}$ /

2 - różnica rezystancji mierzonych między parami elektrod 1-2 i 2-3 / $K_{12} - K_{23} = 0,21 \text{ cm}^{-1}$ /.

6. Uwagi i wnioski

Przeprowadzone rozważania teoretyczne i badania doświadczalne potwierdziły przydatność do celów niniejszej pracy przyjętego modelu elektrycznego warstwy elektrodowej. Model ten umożliwia wyjaśnienie zaobserwowanych efektów i interpretację uzyskanych zależności, przy czym istnieje dobra zgodność pomiędzy wynikami przewidywanymi i uzyskanymi w praktyce.

W przeprowadzonej analizie metrologicznych właściwości kontaktowych metod pomiaru konduktancji i konduktywności roztworów omówiono mechanizm poszczególnych metod z punktu widzenia ograniczenia wartości błędu zjawiskowego powodowanego polaryzacją elektrod sondy, wyprowadzono wzory umożliwiające określenie wartości tego błędu i sprecyzowano podstawowe warunki decydujące o powodzeniu w realizacji poszczególnych metod. Podano również ogólne zasady określania niedokładności pomiaru konduktywności roztworów elektrolitycznych.

Głównym celem pracy było jednak przedstawienie i przeanalizowanie nowej metody pomiaru konduktywności - metody trójelektrodowej, różnicowej. Różnicowy pomiar rezystancji elektrolitów nie jest nowością, natomiast nowością jest realizacja takiego pomiaru za pomocą jednego tylko, prostego, bezpośrednio wskazującego przyrządu. Możliwości takie daje nowy, oryginalny /opatentowany przez autora/ układ pomiarowy współpracujący z sondą trójelektrodową, nazywany w pracy /łącznie z sondą/ konduktometrem trójelektrodowym. Wykonane doświadczenia wykazały wyraźnie wyższość metody trójelektrodowej nad dwuelektrodową pod względem

wrażliwości na wpływ polaryzacji elektrod. Spełniając pewne elementarne wymagania odnośnie konstrukcji i warunków pracy sondy trójelektrodowej można uzyskać omawianą metodą tak znaczne ograniczenie wpływu polaryzacji elektrod wykonanych z gładkiego metalu, że w pewnych warunkach można nawet mówić o konkurencyjności pod tym względem z metodą dwuelektrodową stosowaną z wykorzystaniem sondy o elektrodach z czernionej platyny. Doświadczalnie stwierdzono, że stosując sondę trójelektrodową z elektrodami z gładkiego niklu można w zakresie konduktywności $\chi_{20}=0,2-50\text{mScm}^{-1}$ ograniczyć błąd zjawiskowy do wartości poniżej 1% /średnio 0,4%/ w przypadku częstotliwości pomiarowej równej 1000Hz oraz poniżej 0,5% /średnio 0,3%/ gdy częstotliwość ta wynosi 2000Hz /co oznacza średnio około dziesięciokrotne zmniejszenie wartości tego błędu w stosunku do metody dwuelektrodowej/. Zastosowanie trójelektrodowej metody pomiaru upraszcza zatem konstrukcję konduktometru, wystarczy bowiem zastosować tylko jedną, niezbyt dużą częstotliwość pomiarową, przy zachowaniu możliwości jego współpracy z sondą z gładkimi elektrodami. Poza tym w stosunku do metody dwuelektrodowej posiada dodatkową cenną zaletę - eliminuje /przynajmniej częściowo/ wpływ zabrudzenia elektrod sondy, lub też wpływ impedancji wytworzonego na niej osadu.

O stopniu eliminacji wpływu polaryzacji elektrod i ich zabrudzenia decydują przede wszystkim właściwości sondy trójelektrodowej, takie jak: materiał, stan powierzchni i wielkość elektrod oraz równomierność rozprywu prądu w przestrzeni międzyelektrodowej. Elektryczna i elektrochemiczna symetria elektrod sondy

nie jest trudna do uzyskania w nowych sondach, jednak po długim okresie używania sondy w różnych warunkach może ona ulec poważnemu zachwianiu /np. wskutek nierównomiernego osadzenia się substancji na elektrodach pod wpływem nierównomierności rozplywu prądu lub też pod wpływem mechanicznego unoszenia cząstek materii przez strugi przepływającej cieczy/.

To ostatnie zagadnienie wymaga jeszcze badań uzupełniających typu eksploatacyjnego. Badania właściwości w/w sondy wieloelektrodowej wykazały co prawda, że kilkumiesięczne użytkowanie sondy w wodnych roztworach soli nie spowodowało istotnego pogorszenia właściwości elektrod, nie robiono jednak prób z cieczami brudzącymi, kleistymi lub zawierającymi zawiesinę. Pod względem odporności na zanieczyszczenie elektrod sondy metoda trójelektrodowa na pewno ustępuje wyraźnie metodzie czteroelektrodowej, w której decydującym warunkiem powodzenia jest pomijalny pobór prądu z napięciowych elektrod sondy /co przy obecnym poziomie elektroniki na ogół nie stanowi dużej trudności/. Mimo pewnych wad metoda trójelektrodowa jest na tyle ciekawa i obiecująca, że warto się nią nadal zajmować, przynajmniej w celu doświadczalnego sprawdzenia jej przydatności do określonych celów.

Literatura

- [1] Antropow L.I., Teoreticzeskaja elektrochimija, Wysszaja Szkoła, Moskwa 1975.
- [2] Barker G.C., Large signal aperiodic equivalent electrical circuit for diffusion and Faradaic impedances, J.Electroanal. Chem. 1975, 58, str.5-18.
- [3] Beckman Instruments, Inc., Electrolytic conductivity equipment for laboratory applications, Catalog 34R-2, Cedar Grove, New Jersey.
- [4] Beckman Instruments Inc., Process electrolytic conductivity equipment, Catalog 30-R-1, Cedar Grove, New Jersey.
- [5] Bell D.I., Coster H.G.L., Smith I.R., A computer based, four terminal impedance measuring system for low frequencies, J.Phys.E., Scient.Instr. 1975, vol.8, str. 66-70.
- [6] Braunstein J., Robbins G.D., Electrolytic conductance measurements and capacitive balance, J.Chem.Educ. 1971, vol.48, No 1, str.52-59.
- [7] Brody O.V., Fuoss R.M., Dipping electrodes for precision conductimetry, J.Phys.Chem. 1956, vol.60, str.177-180.
- [8] Cali G.V., Temperature compensation - the key to successful measurement of industrial electrolytic conductivity, Adv. Analyt. Chem. & Instr. 1970, vol.25, str.1-6.
- [9] Camagaratna S.G., Karunathilaka S.A.G.R., An iterative method for the analysis of Faradaic impedance data, J.Electroanal. Chem. 1973, 48, str.183-188.
- [10] Considine D.M., Process instruments and control handbook, Mc Graw - Hill Book Comp., Inc., New York 1957.
- [11] Czaniszwili G.W., Jonatamiszwili T.W., Metrologiczeskoje obiespieczienije konduktometriczeskich priborow, Izv., Tiechn. 1975, 11, str.80-81.

- [12] Dołbniak - Leonowicz E., Buława J., Wzorce konduktometryczne i wyznaczanie stałej elektrod konduktometrycznych, PAK 1976, nr 3, str.85-87.
- [13] Feates F.S., Ives D.J.G., Pryor J.H., Alternating current bridge for measurement of electrolytic conductance, J.Electrochem. Soc., 1956, vol.103, No 10, str.580-585.
- [14] Geddes L.A., da Costa C.P., The specific resistonce of canine blood at body temperature, IEE Trans, vol.BME-20 1973, No 1, str.51-53.
- [15] Gilbert J., Pratique de la mesure des conductivités en vue de déterminer les concentrations des solutions, Bull. Soc.Chim. France 1951, str.882-890.
- [16] Goworkow W.A., Pola elektryczne i magnetyczne, WNT Warszawa 1962.
- [17] Grafov B.M. Uksze E.A., Elektrochimizieskije cepi pieriemiennowo toka, Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1973.
- [18] Grahame D.C., Properties of the electrical double layer at a mercury surface..., J.Amer.Chem.Soc. 1946, vol.68, str.301-310.
- [19] Greer H.L., Conductivity measurement in polluted streams, Adv. Analyt.Chem. & Instr. 1970, vol.25, paper 747, str.1-7.
- [20] Hampel C.A., The encydopedia of electrochemistry, Reinhold Publ., New York 1964.
- [21] Janz G.J., Mc Intyre J.D.E., A precision conductance bridge of new design, J.Electrochem.Soc. 1961, vol.108, No 3, str.272-276.
- [22] Jones G., Josephs R.C., The measurement of the conductance of electrolytes I, J.Am. Chem.Soc. 1928, vol.50, str.1049-1092.
- [23] Jones G., Bollinger G.M., The measurement of the conductance of electrolytes III, IV, J.Am.Chem.Soc.1931, vol.53, str.411-451, 1207-1210.

- [24] Jones G., Bradshaw B.C., The measurement of the conductance of electrolytes V, J.Am.Chem.Soc. 1933, vol.55, str.1780-1800.
- [25] Jones G., Christian S.M., The measurement of the conductance of electrolytes VI, J.Am.Chem.Soc. 1935, vol.57, str.272-280.
- [26] Jones G., Bollinger D.M., The measurement of the conductance of electrolytes VII, J.Am.Chem.Soc. 1935, vol.57, str.280-284.
- [27] Juniewicz H., Kędryna Z., Klukiewicz K., Aparatura do kontroli czystości wody opracowana w IME, Komunikat IME nr 160, Wrocław 1976.
- [28] Kędryna Z., Moroń Z., Rozeznanie stanu techniki w zakresie konduktometrów laboratoryjnych, Raport IME nr 12, Wrocław 1973.
- [29] Klukiewicz K., Wpływ pojemności doprowadzeń sondy na pracę konduktometru, Komunikat IME nr 161, Wrocław 1976.
- [30] Knipe A.C., Mc Lean D., Tranter R.L., A fast response conductivity amplifier for chemical kinetics, J.Phys.E: Scient.Instr. 1974, vol.7, str.586-590.
- [31] Lingane J.J., Elektroanaliza chemiczna, PWN Warszawa 1960.
- [32] Linnet N., Automatic conductometric titrations, Radiometer A/C Bulletin, Copenhagen 1968.
- [33] van Luijk F.G., de Veer S.M., Reliable and accurate conductivity measurement in industry, Analytical Equipment Bulletin, Philips, Eindhoven 1969.
- [34] Łopatin B.A., Konduktometrija, AN SSSR, Nowosibirsk 1964.
- [35] Macdonald J.R., Binary electrolyte small - signal frequency response, J.Electroanalyt. Chem.1974, 53, str.1-55.
- [36] Moroń Z., Układ do pomiaru konduktancji elektrycznej, Patent tymczasowy P-176371.

- [37] Moroń Z., Konduktometr laboratoryjny, IX Międzyuczelniana Narada Metrologów, Gliwice 1974, str.51-55.
- [38] Moroń Z., Metoda pomiaru konduktancji elektrolitów umożliwia-
wiająca zmniejszenie wpływu zjawisk przyelektrodowych,
Komunikat IME nr 124, 1975.
- [39] Moroń Z., Electronic circuit for temperature compensation
of a conductivity meter, J.Phys.E., Scient.Instr.1976,
vol.9, str.8-9.
- [40] Muciek A., Mostek do pomiarów konduktometrycznych,
Komunikat IME nr 101, Wrocław 1974.
- [41] Nýdrle V., Měření vodivosti v chemickém průmyslu, Měření
a Regulace TZČ 1/1972, str.14-22.
- [42] Oehme F., Angewandte Konduktometrie, A.Hüthig Verlag
GmbH, Heidelberg 1961.
- [43] Orzeszkowski Z., Wybrane działy z teorii pomiaru, Skrypt
Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1974.
- [44] Parker H.C., Parker E.W., The calibration of cells for
conductance measurements III, J.Am.Chem.Soc. 1924, vol.46,
str.312-335.
- [45] Philips, pH and conductivity equipment for the laboratory,
Catalog, Eindhoven.
- [46] Riadometer A/C, Conductivity meter CDM 2, CDM 3, and con-
ductivity cells, Catalog sheets, Copenhagen.
- [47] Robbins G.D., Measurement of electrical conductivity
in molten fluorides. A survey, J.Electrochem.Soc.1969,
vol.116, No 6, str.813-817.
- [48] Robinson R., Stokes R., Electrolytic solutions, Butter-
worths Scient.Publ., London 1959.
- [49] Romer E., Miernictwo przemysłowe, PWN, Warszawa 1970.
- [50] Rozenblit A.B., Siemielektroodnyj konduktometriczeskij
prieobrazowatel, Izv.Tiechn. 1972, No 11, str.71-73.

- [51] Seibold L., Bedienungsanweisung Konduktometr ITB, Wien 1975.
- [52] Shedlovsky T., The electrolytic conductivity of some univalent electrolytes in water at 25^o, J.Am.Chem.Soc. 1932, vol.54, str.1411-1428.
- [53] Siemens Aktiengesellschaft, Leitfähigkeits - und pH - Wert - Messgeräte und Messeinrichtungen für gelösten Sauerstoff, Karlsruhe 1972.
- [54] Skorczelietti W.W., Teoreticzeskaja elektrochimija, Izdatielstwo Chimija, Leningrad 1974.
- [55] Slevogt K.E., Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit, Zeitschrift für Instrumentenkunde, Braunschweig Juni 1964, 72 Jahr., Heft 6, str.157-165.
- [56] Tacussel Électronique, Conductimètres et Résistivimètres, Catalogue, Lyon.
- [57] Tamamushi R., Takahashi K., Instrumental study of electrolytic conductance measurements using four - electrode cells J.Electroanalyt. Chem.1974, 50, str.277-284.
- [58] Tomkins R.P.T., Janz G.J., Andalaft E., The polarization correction in conductance measurements, J.Electrochem.Soc. July 1970, vol.117, No 7, str.906-907.
- [59] Torrance J.W., Monitoring sulfuric acid concentration, Inst. & Contr.Syst., March 1973, str.80-81.
- [60] Wösthoff H.o.H.G., Coefficient of conduction curves for aqueous solutions of acids, bases and salts at 20^oC, Sheet 132-1e, Edition 0155, Bochum.
- [61] Wösthoff H.o.H.G., Graduation of scale of conductivity measuring instruments ..., Sheet 131-1e, Edition 1251, Bochum.

Lista odbiorców:

1. OINT IME PWr.	1 egz.
2. Biblioteka Główna PWr.	1 "
3. " " IME PWr.	1 "
4. Recenzenci	3 "
5. Promotor	1 "
6. Autor	1 "

Razem 8 "

		1 2 3 4 5 6 7 8								9
* N *		D N S R T T B N O 5 0 4								
Rok wyd. pp.		Zakład pp.		Opubl. pp.		Instytut		Nr tematu		
0 0 7 2		0 7 7 6				I 2 1				
Nr zlecenia		Nr archiwu								
		I 2 1 / K - 1 8 8 / 7 6 *								

Symbol UKD		621.317.22		Pomiar przewodności		76: Inst. Metrol. PWr. MNSzWT	
						pol.	

Opis bibliograficzny.

Moroń Zbigniew

Metrologiczna analiza kontaktowych metod pomiaru przewodnictwa roztworów elektrolitycznych, na przykładzie metody sondy trójelektrodowej.

Komunikaty Inst. Metrol. PWr. 1976 nr 188, 115 s. 41 rys. 2 tabl. bibliogr: 61 poz. /maszyn. powiel./

Charakter pracy: stosowana
Materiały odpłatne: B

Rozpowszechnienie: na praw.
ręk.

Analiza dokumentacyjna
(D)

W pracy dokonano analizy metrologicznych właściwości kontaktowych metod pomiaru konduktancji i konduktywności ciekłych roztworów elektrolitycznych. Omówiono mechanizm poszczególnych metod z punktu widzenia ograniczenia wartości błędu zjawiskowego powodowanego polaryzacją elektrod sondy, wyprowadzono wzory, umożliwiające określenie wartości tego błędu i sprecyzowano podstawowe warunki decydujące o powodzeniu w realizacji w/w metod. Podano ogólne zasady określania niedokładności pomiarów konduktywności roztworów. Przedstawiono i przeanalizowano nową /trójelektrodową, różnicową/ metodę pomiaru konduktywności oraz opracowany przez autora układ pomiarowy umożliwiający realizację tej metody. Praca zawiera dużo informacji o wykonanych doświadczeniach i uzyskanych wynikach.



Imię i Nazwisko autora analizy

Zbigniew Moron

Słowa kluczowe

(S) Analiza metrologiczna, konduktometria, przewodnictwo roztworów.

0480 00*

A *B* *C* *D*

E *F* *G* *H*

tytuł	tytuł	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenie przyjęcia poprawki	Potwierdzenie przyjęcia kerty w Oddziale Dokumentacji
nie	tak	tak	<i>M. Moron</i>			

Wnieść TAK lub NIE