

**ZBIGNIEW MOROŃ**

**Pomiary  
przewodności elektrycznej cieczy  
przy małych częstotliwościach**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej  
Wrocław 2003

## SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń .....	5
1. Wstęp .....	7
1.1. Geneza, cel i zakres pracy .....	7
1.2. Zarys rozwoju pomiarów przewodności elektrycznej cieczy.....	9
2. Przewodzenie prądu elektrycznego przez ciecze .....	11
2.1. Konduktywność elektryczna, ciecze przewodzące prąd elektryczny.....	11
2.2. Przewodzenie prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitów.....	13
2.2.1. Mechanizm przewodzenia prądu elektrycznego w roztworach elektrolitów.....	13
2.2.2. Przewodnictwo molowe roztworów elektrolitów.....	14
2.3. Wpływ temperatury na przewodnictwo molowe i konduktywność roztworów elektrolitów .	18
2.4. Zjawiska zachodzące na granicy roztwór-elektroda .....	24
2.5. Działanie pola magnetycznego na roztwory elektrolitów .....	26
3. Podstawy teoretyczne i podstawowe koncepcje konduktometrii.....	28
3.1. Pomiar konduktywności cieczy w ujęciu klasycznym.....	28
3.2. Metody pomiaru konduktywności cieczy .....	29
3.2.1. Metody kontaktowe .....	30
3.2.2. Metody bezelektrodowe.....	34
3.3. Stała czujnika .....	34
3.4. Wzorce i wzorcowanie .....	37
3.4.1. Wzorce konduktometryczne .....	37
3.5. Pomiar konduktywności cieczy w sposób bezwzględny.....	39
3.6. Modelowanie czujników.....	42
3.7. Najważniejsze źródła błędów metody w pomiarach konduktometrycznych.....	42
3.8. Wpływ temperatury na aparaturę konduktometryczną .....	44
4. Metody kontaktowe pomiaru konduktywności cieczy.....	45
4.1. Właściwości rzeczywistych czujników.....	45
4.2. Modele obwodowe czujników.....	48
4.3. Elektrody i ich właściwości .....	51
4.3.1. Zasady doboru wartości stałej czujnika i częstotliwości pomiarowej.....	57
4.4. Efekty polowe w czujnikach.....	58
4.4.1. Wpływ pola rozproszonego, ekranowanie .....	59
4.4.2. Wpływ elektrod prądowych na rozkład pola elektrycznego w czujniku.....	62
4.4.3. Wpływ elektrod napięciowych na rozkład pola elektrycznego w czujniku cztero- elektrodowym.....	64
4.5. Układy pomiarowe stosowane w konduktometrii kontaktowej .....	68
4.5.1. Układy mostkowe .....	69
4.5.2. Przetworniki konduktometryczne do czujników dwuelektrodowych.....	72
4.5.3. Układy pomiarowe do czujników czteroelektrodowych .....	77
5. Konduktometria bezelektrodowa z wykorzystaniem metody transformatorowej .....	82
5.1. Transformatorowe czujniki konduktometryczne .....	82
5.2. Analiza pracy czujnika transformatorowego .....	86
5.3. Układy pomiarowe do czujników transformatorowych .....	89
6. Metoda van der Pauwa w pomiarach konduktywności cieczy.....	93
6.1. Teoretyczne podstawy i właściwości metody oraz sposoby realizacji czujnika .....	93
6.2. Właściwości rzeczywistych czujników konduktometrycznych typu van der Pauwa.....	95

6.3. Analiza wpływu częstotliwości pomiarowej.....	98
6.4. Oszacowanie niepewności pomiarów .....	102
6.5. Dyskusja i wnioski .....	104
7. Uwzględnianie wpływu temperatury w pomiarach konduktywności cieczy .....	108
7.1. Sposoby uwzględniania wpływu temperatury .....	108
7.2. Metody kompensacji wpływu temperatury .....	109
7.2.1. Kompensacja analogowa .....	110
7.2.2. Kompensacja temperaturowa metodami cyfrowymi.....	112
8. Źródła dodatkowych błędów w pomiarach konduktywności cieczy.....	115
8.1. Co mierzymy w rzeczywistości mierząc konduktywność? .....	115
8.2. Wpływ pęcherzyków powietrza pokrywających elektrody.....	117
8.3. Wpływ cząsteczek zawiesiny w pomiarach konduktywności lokalnych .....	119
9. Wybrane zastosowania konduktometrii .....	122
9.1. Określanie stężeń roztworów elektrolitów bezpośrednio z ich konduktywności .....	122
9.2. Wzory do interpolacji przewodnictwa roztworów elektrolitów w szerokim zakresie stężeń .....	124
9.3. Inkrementowe metody analizy konduktometrycznej .....	130
9.3.1. Koncepcja konduktometrycznych metod pojedynczego przyrostu .....	131
9.3.2. Błąd metody w konduktometrycznych metodach pojedynczego przyrostu oraz możliwości jego zmniejszenia.....	134
9.4. Przykłady praktycznych zastosowań konduktometrii.....	136
9.4.1. Określanie zawartości tłuszczu w mleku i śmietanie metodą konduktometryczną ....	137
9.4.2. Konduktometryczna metoda określania wartości hematokrytu krwi .....	139
9.4.3. Mikroelektroniczne biosensory konduktometryczne .....	142
9.4.4. Określanie zasolenia wody morskiej.....	144
10. Podsumowanie.....	146
Dodatki .....	147
Literatura .....	152

## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- ⓐ – magnetyczny potencjał wektorowy
- $A_U$  – wzmacnienie napięciowe
- $c$  – stężenie, stężenie molowe
- $C$  – pojemność elektryczna
- $C_d$  – pojemność warstwy podwójnej
- $C_i$  – czułość prądowa
- $C_g$  – pojemność międzyelektrodowa czujnika (geometryczna)
- $C_k$  – pojemność przewodów czujnika
- $C_u$  – czułość napięciowa
- $C_p$  – pojemność polaryzacji
- $C_r, C_r(\omega)$  – pojemność dwójnika w równoległym układzie zastępczym (zależna od częstotliwości)
- $C_s, C_s(\omega)$  – pojemność dwójnika w szeregowym układzie zastępczym (zależna od częstotliwości)
- $d, D$  – średnica
- $e$  – ładunek elementarny
- $E$  – natężenie pola elektrycznego
- $f$  – częstotliwość
- $F$  – stała Faradaya ( $9,6485399 \cdot 10^4$  C/mol)
- $G$  – konduktancja
- $h$  – wysokość, głębokość zanurzenia
- $I$  – prąd elektryczny (natężenie prądu stałego, wartość skuteczna prądu przemiennego)
- $\bar{I}$  – prąd elektryczny, wartość zespolona
- $j$  – jednostka urojona
- $J$  – gęstość prądu
- $k$  – współczynnik sprzężenia cewek
- $K$  – stała czujnika konduktometrycznego
- $l, L$  – długość
- $L$  – indukcyjność własna
- $m$  – masa
- $m$  – molalność
- $M$  – indukcyjność wzajemna
- $N$  – liczba elementów (cząsteczek, zwojów uzwojenia itp.)
- $n_+$  i  $n_-$  – liczba nośników ładunku dodatniego i ujemnego na jednostkę objętości
- $N_A$  – liczba Avogadra ( $6,0221367 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)
- $p$  – względny przyrost objętości ( $p = \Delta V/V$ )
- $PWE$  – podwójna warstwa elektryczna
- $q$  – ładunek elektryczny
- $R$  – rezystancja
- $R_c$  – rezystancja czujnika
- $R_e$  – rezystancja elektrolitu (roztworu)
- $R_F$  – rezystancja wymiany ładunków na elektrodzie ( $R_{ct}$  – według [231])
- $R_p$  – rezystancja polaryzacji
- $R_r, R_r(\omega)$  – rezystancja dwójnika w równoległym układzie zastępczym (zależna od częstotliwości)
- $R_s, R_s(\omega)$  – rezystancja dwójnika w szeregowym układzie zastępczym (zależna od częstotliwości)
- $\vec{s}$  – wektor jednostkowy linii sił pola
- $S$  – pole powierzchni
- $t$  – czas

- $T$  – okres  
 $t$  – temperatura w skali Celsjusza  
 $t_r$  – temperatura odniesienia  
 $t_+$ ,  $t_-$  – odpowiednio, liczba przenoszenia kationów i anionów  
 $u$  – ruchliwość jonu  
 $u_+$ ,  $u_-$  – odpowiednio, ruchliwość kationów i anionów  
 $U$  – napięcie elektryczne (napięcie stałe, wartość skuteczna napięcia przemiennego)  
 $\bar{U}$  – napięcie, wartość zespolona  
 $U_e$  – spadek napięcia na rezystancji roztworu  
 $U_p$  – napięcie polaryzacji  
 $v$  – prędkość nośników ładunku elektrycznego, prędkość wędrowania jonu  
 $v_+$ ,  $v_-$  – odpowiednio, liczba kationów i anionów powstałych w dysocjacji jednej cząsteczki elektrolitu  
 $V$  – objętość  
 $s$  – szerokość szczeliny  
 $w$  – szerokość  
 $W_f$  – stała Warburga  
 $Y$  – admitancja  
 $|Y|$  – moduł admitancji  
 $z_+$ ,  $z_-$  – odpowiednio, wartościowość kationów i anionów  
 $Z$  – impedancja  
 $|Z|$  – moduł impedancji  
 $Z_E$  – impedancja elektrodowa  
 $Z_p$  – impedancja polaryzacji  
 $Z_W$  – impedancja Warburga  
 $\alpha$  – stopień dysocjacji  
 $\alpha$  – współczynnik rozszerzalności liniowej materiału  
 $\alpha$ ,  $\beta$  – współczynniki zmian temperaturowych przewodnictwa molowego  
 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – współczynniki zmian temperaturowych konduktywności  
 $\alpha_r$  – różniczkowy współczynnik zmian temperaturowych konduktywności  
 $\varepsilon$  – przenikalność elektryczna  
 $\varphi$  – potencjał elektryczny, skok potencjału  
 $\kappa$  – konduktywność elektryczna roztworu (przewodnictwo elektrolityczne)  
 $\rho$  – rezystywność  
 $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  – odpowiednio, molowe przewodnictwo jonowe kationów i anionów  
 $\lambda_{+}^0$ ,  $\lambda_{-}^0$  – odpowiednio, molowe przewodnictwo jonowe kationów i anionów w nieskończonym rozcieńczeniu  
 $\Lambda$  – przewodnictwo molowe ( $\Lambda_m$  – według PN ISO 31-8)  
 $\Lambda^0$  – przewodnictwo molowe elektrolitu w roztworze nieskończenie rozcieńczonym  
 $\Lambda^*$  – przewodnictwo równoważnikowe  
 $\Lambda^{0*}$  – przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu w roztworze nieskończenie rozcieńczonym (graniczne przewodnictwo równoważnikowe)  
 $\eta$  – współczynnik tarcia wewnętrznego (lepkości) roztworu  
 $\eta^0$  – współczynnik tarcia wewnętrznego roztworu w nieskończonym rozcieńczeniu  
 $\sigma$  – konduktywność  
 $\omega$  – pulsacja

# 1. WSTĘP

## 1.1. GENEZA, CEL I ZAKRES PRACY

Pomiary przewodnictwa elektrycznego cieczy uzyskały w czasie swojej ponad stuletniej historii status odrębnej dziedziny pomiarów, zwanej *konduktometrią* (zakres konduktometrii cieczy jest zazwyczaj zawężany do pomiarów *przewodników jonowych*, tj. roztworów elektrolitów i stopionych soli). Powstał pełny system elementów tworzących tę dziedzinę, a w szczególności:

- teoria definiująca przedmiot pomiaru, opisująca jego właściwości i proponująca metodologię jego badań,
- metody i techniki pomiarowe,
- czujniki i układy pomiarowe (ogólnie – techniczne środki pomiarowe),
- wzorce wielkości mierzonej,
- zasady i środki analizy metrologicznej,
- zbiór odpowiednich regulacji prawnych (norm).

Podstawowym zadaniem konduktometrii są pomiary konduktywności elektrycznej, tj. zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego materiałów mających postać cieczy w zakresie temperatur i ciśnień występujących w przyrodzie, w zastosowaniach technicznych i w badaniach naukowych. Rozwinięciem konduktometrii są zastosowania praktyczne oraz sposoby ich realizacji, a także zasady przetwarzania wyników i uzyskiwania informacji o wielkościach mierzonych pośrednio metodami konduktometrycznymi. Obszar zastosowań konduktometrii jest bardzo rozległy i obejmuje m.in.: badania naukowe (przede wszystkim elektrochemiczne metody analizy oraz wyznaczanie wartości stałych fizykochemicznych), przemysł (pomiary stężeń, kontrola mycia i płukania, automatyzacja procesów), gospodarkę wodno-ściekową, rolnictwo i związany z nim przemysł przetwórczy, oceanografię, ochronę środowiska, medycynę itp. W takim ujęciu np. badania procesów elektrodowych nie wchodzą w podstawowy zakres zainteresowań konduktometrii. Rozważania na ten temat są prowadzone w konduktometrii kontaktowej (elektrodowej), ale jedynie z punktu widzenia sposobów eliminacji szkodliwych skutków tych procesów.

Konduktometrii poświęcono dotychczas wiele publikacji, w tym również monografii, np. [58, 112, 180, 220, 221]. Do napisania tej pracy skłoniły autora następujące motywy: brak podobnego opracowania w języku polskim (jedyna znana autorowi polska monografia z dziedziny konduktometrii dotyczy pomiarów wykonywanych przy wielkich częstotliwościach [196], inne dostępne materiały zwarte to fragmenty książek z dziedziny: miernictwo przemysłowe [206], pomiary wielkości nieelektrycznych [111], chemia fizyczna [232], itp.), potrzeba uwzględnienia najnowszych osiągnięć w tej dziedzinie, chęć przedstawienia własnego, pod pewnymi względami nowego spojrzenia na

tę dziedzinę – ukształtowanego w wyniku trzydziestu lat pracy, które zaowocowały licznymi publikacjami, patentami i zastosowaniami praktycznymi.

Główny obszar zainteresowań oraz badań autora obejmuje zagadnienia związane z pomiarami przewodnictwa elektrycznego, jakie wykazują ciekłe roztwory elektrolitów w zakresie małych częstotliwości (akustycznych i nadakustycznych), tj. w warunkach, w których można pominąć prąd przesunięcia oraz wpływ częstotliwościowej dyspersji konduktywności. To przewodnictwo jest wykorzystywane w znacznej większości praktycznych zastosowań konduktometrii: laboratoryjnych (głównie analitycznych), przemysłowych, środowiskowych oraz biomedycznych (źródła prądów generowanych w organizmach żywych na podłożu fizjologicznym charakteryzują się tym, że ich charakterystyki czasowe leżą w zakresie małych częstotliwości [19]). Większość metod i narzędzi pomiarowych rozważanych w tej pracy może mieć zastosowanie również w paśmie większych częstotliwości – do kilkuset kHz, a nawet pojedynczych MHz, tj. w zakresie częstotliwości często stosowanych np. w tomografii impedancyjnej, badaniach struktur biologicznych.

W większości rozważań ośrodek badany jest rozpatrywany jako *idealny jednorodny przewodnik objętościowy* (określenie *objętościowy* oznacza, iż rozptyw prądu jest trójwymiarowy, w odróżnieniu od ograniczonego do jednego wymiaru przepływu prądu w odizolowanych cienkich przewodach). Zazwyczaj zakłada się, że przewodnik objętościowy jest jednodomenowy (ma charakter czysto rezystywny), izotropowy oraz (często) jednorodny – są to założenia upraszczające. W tej pracy poruszony jest również problem pomiarów konduktywności lokalnych w ośrodku niejednorodnym. W zasadzie rozpatrywany jest ośrodek nieruchomy (bez przepływu), z pomijalnym wpływem pola magnetycznego – w pewnych aspektach prowadzone są jednak również rozważania o charakterze ogólniejszym.

W monografii przedstawiono najważniejsze wątki i aspekty prac wykonanych przez autora w dziedzinie konduktometrii. Należą do nich w szczególności (podano najważniejsze prace wykonane już po obronie pracy doktorskiej):

- badania i ocena właściwości metrologicznych i użytkowych czujników konduktometrycznych [89, 143, 144, 157, 158, 159, 161, 168, 241],
- modelowanie komputerowe czujników i współpracujących z nimi układów pomiarowych [130, 145, 147, 148, 240, 243],
- projektowanie i konstruowanie czujników oraz układów pomiarowych stosowanych w konduktometrii [71, 81, 89, 124, 126, 138, 150, 151, 162, 163, 164, 167, 169],
- kompensacja temperaturowa w pomiarach przewodnictwa roztworów – metody i sposoby realizacji [82, 89, 125, 128, 129, 138, 140, 142, 169],
- pomiary konduktywności metodą bezwzględna, w szczególności badania nad zastosowaniem w konduktometrii liczanego czujnika czteroelektrodowego według koncepcji van der Pauwa [135, 137, 143, 144, 146, 157, 158, 159, 160, 242],
- określanie stężeń roztworów metodą konduktometryczną, w tym: wzorcowanie wielowymiarowe, wzory interpolacyjne, metody inkrementowe [82, 87, 131, 132, 133, 134, 149, 152, 153, 154, 155, 156],

- praktyczne zastosowania konduktometrii [62, 82, 88, 90, 107, 236, 239, 242],
- analiza metrologiczna właściwości czujników i metod pomiarowych stosowanych w konduktometrii [87, 89, 131, 134, 143, 145, 147, 163, 164, 168, 241, 242] (w pracy elementy tej analizy są rozproszone – autor uznał za celowe dołączenie ich do omawianych problemów).

Najwięcej miejsca poświęcono w monografii sposobom unikania i redukcji błędów związanych ze zjawiskami fizycznymi i fizykochemicznymi towarzyszącymi pomiarom przewodnictwa roztworów elektrolitów. Te błędy mają we współczesnej konduktometrii znaczenie decydujące, gdyż przy obecnym poziomie rozwoju elektronicznej techniki pomiarowej błędy aparaturowe można uznać za łatwiejsze do zredukowania, a przez to i za mniej znaczące. Dlatego też za szczególnie istotną i wartościową część pracy autor uważa rozdziały poświęcone czujnikom konduktometrycznym. Elementy te decydują bowiem o jakości pomiarów konduktometrycznych, co jest często niezauważane lub niedoceniane.

## 1.2. ZARYS ROZWOJU POMIARÓW PRZEWODNOŚCI ELEKTRYCZNEJ CIECZY

Niekwestionowanym prekursorem nowoczesnej konduktometrii roztworów był Kohlrausch (druga połowa XIX w.), który zastosował w pomiarach przewodnictwa prąd zmienny, wprowadził pojęcie *stałej czujnika* i który, ze współpracownikami, dokonał pierwszego bezwzględnego określenia wzorców konduktywności roztworów elektrolitów. Prace podstawowe z zakresu konduktometrii kontynuowali zwłaszcza uczeni niemieccy: Wien, Holborn i inni. Usprawnieniem o doniosłym, jak się później okazało, znaczeniu dla konduktometrii było zastosowanie czteroelektrodowej metody pomiaru (Newbery, 1918) [112, 258]. Istotny postęp w instrumentalizacji pomiarów przewodnictwa roztworów nastąpił w latach dwudziestych i trzydziestych XX w., głównie dzięki pracom uczonych amerykańskich: Parkera, Jonesa i Shedlovskiego. Przeprowadzili oni m.in. kompleksowe badania właściwości czujników konduktometrycznych i dopracowali układy mostków pomiarowych do zastosowań konduktometrycznych [74, 75, 76, 78, 79, 188, 223]. Zaproponowali nowe konstrukcje czujników, zwłaszcza wzorcowych, i dokonali bezwzględnego określenia wzorców konduktywności roztworów z dokładnością znacznie lepszą niż wzorce Kohlrauscha [77, 224]. O jakości tych prac najlepiej może świadczyć to, iż wzorce demalne KCl Jonesa z lat trzydziestych są do dzisiaj uważane w większości krajów świata, również w Polsce, za podstawowe wzorce konduktywności [33]. Dokładniejsze określenie wzorców KCl nastąpiło dopiero pod koniec lat osiemdziesiątych i w latach dziewięćdziesiątych XX wieku [69, 273].

Rozwój zastosowań konduktometrii do celów praktycznych następował wraz z rozwojem badań podstawowych w tej dziedzinie, a w pewnych okresach nawet je przyspieszał. Potrzeby praktyczne stały się na przykład inspiracją do wprowadzenia



czujników bezelektrodowych typu transformatorowego (Relys, 1951), stosowanych w zakresie małych częstotliwości pomiarowych. Czujniki transformatorowe umożliwiły skuteczne rozwiązanie większości problemów związanych z występowaniem impedancji elektrodowych oraz zanieczyszczeń i korozji elektrod, stanowiących podstawowe ograniczenia w korzystaniu z tradycyjnych czujników dwuelektrodowych w trudnych warunkach pracy narzucanych przez zastosowania przemysłowe [11, 29, 54] (bezelektrodowe metody pomiarów przewodnictwa w zakresie wielkich częstotliwości, z wykorzystaniem czujników pojemnościowych i indukcyjnych, były co prawda znane już wcześniej, niemniej w zastosowaniach przemysłowych nigdy nie osiągnęły one znaczącego udziału). Potrzeby praktyczne spowodowały nasilenie badań nad specjalnymi konstrukcjami czujników, np. do pomiarów w warunkach występowania dużych ciśnień [44, 219], do pomiarów fluktuacji konduktywności lokalnych [2, 175], a także do pomiarów metodą bezwzględna – realizowaną z użyciem czujników o teoretycznie liczałnej geometrii [25, 182, 247].

Rozwój technicznego zaplecza konduktometrii następował zgodnie z prawami rozwoju systemów technicznych [3]. Zasadnicze znaczenie miał i ma w nim postęp w elektronice i informatyce. Umożliwia on doskonalenie przyrządów i przetworników konduktometrycznych w aspekcie funkcjonalnym, użytkowym i metrologicznym – np. poprawę dokładności pomiarów konduktywności, finezyjne metody kompensacji temperaturowej, bezpośredni odczyt wielkości mierzonych pośrednio (np. stężenia, całkowitego zasolenia), skalowanie dostosowane do wymagań określonych zastosowań, automatyczną realizację metod przyrostowych, itp. Również w konduktometrii przełomem stało się wprowadzenie do przyrządów mikroprocesorów. Możliwość programowania i korzystania z coraz większej pamięci dały przyrządom i przetwornikom elastyczność funkcjonalną, przy jednoczesnej poprawie parametrów metrologicznych i ułatwieniu obsługi. Pojawił się inteligentny przetwornik konduktometryczny, który może współpracować z dowolnym innym przyrządem lub komputerem – i dzięki temu może być włączony w każdy system pomiarowy [14, 55, 212, 275]. Może on być realizowany jako urządzenie wirtualne i może działać nawet jako wielofunkcyjny analizator [267]. Funkcje urządzenia można praktycznie natychmiast, i w sposób dowolny, dostosować do indywidualnych potrzeb użytkownika.

Zastosowanie komputerowego modelowania i symulacji znacznie ułatwia i przyspiesza doskonalenie konstrukcji czujników i układów pomiarowych. Postęp w cyfrowym przetwarzaniu sygnałów oraz implementacja sztucznej inteligencji przyczyniają się do istotnej poprawy właściwości metrologicznych i użytkowych aparatury konduktometrycznej. Umożliwiają one na przykład rozszerzenie zakresu pomiarowego do granic fizycznych możliwości czujników, bez pogorszenia lub nawet przy poprawie parametrów metrologicznych oraz skróceniu czasu pomiaru. Wprowadzanie nowych technologii wpływa na obniżenie kosztów wytwarzania, miniaturyzację urządzeń oraz redukcję poboru energii, co umożliwia masowe wytwarzanie tanich przyrządów przenośnych, np. personalnych analizatorów medycznych. Następuje integracja czujnika z przyrządem, a w rozwiązaniach przemysłowych – z przetwornikiem pomiarowym.

## 2. PRZEWODZENIE PRĄDU ELEKTRYCZNEGO PRZEZ CIECZE

### 2.1. KONDUKTYWNOŚĆ ELEKTRYCZNA, CIECZE PRZEWODZĄCE PRĄD ELEKTRYCZNY

Prąd elektryczny w przewodnikach jest związany z ruchem nośników ładunku elektrycznego. Miarą zdolności danego przewodnika do przewodzenia prądu elektrycznego jest konduktywność  $\sigma$  (przewodność właściwa), zdefiniowana zgodnie z prawem Ohma [66, 80, 229]:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{1}{\rho}, \quad (2.1)$$

gdzie:  $J$  – gęstość prądu,  $E$  – natężenia pola elektrycznego (gęstość prądu i natężenie pola są wektorami, ale ponieważ mają taki sam kierunek i zwrot, można w tych rozważaniach pominąć zapis wektorowy),  $\rho$  – rezystywność. Gęstość prądu w przewodniku, nie przesądzając, jakie nośniki przenoszą ładunek, można wyrazić równaniem

$$J = e (n_+ v_+ + n_- v_-), \quad (2.2)$$

w którym:  $e$  – ładunek elementarny,  $n_+$  i  $n_-$  – liczba nośników ładunku dodatniego i ujemnego na jednostkę objętości,  $v_+$  i  $v_-$  – prędkości nośników ładunku dodatniego i ujemnego [235]. Stąd

$$\sigma = \frac{e(n_+ v_+ + n_- v_-)}{E}. \quad (2.3)$$

Nośniki ładunków elektrycznych są hamowane oporem ośrodka (opór lepkości [235]), w wyniku czego ich ruch odbywa się ze stałą prędkością.

W ośrodkach przewodzących nośnikami ładunków elektrycznych są elektrony (przewodniki elektronowe) lub jony (przewodniki jonowe). Przewodnictwo elektronowe wykazują przede wszystkim metale i ich stopy, w stanie stałym i ciekłym [109] (jeżeli metal ulegnie stopieniu, jego konduktywność gwałtownie maleje, ale nadal jest bardzo duża [235]). Przewodnictwo jonowe występuje w roztworach elektrolitów oraz w stopionych solach, ale także w solach w stanie stałym (czasami to przewodnictwo jest znaczne, np. w AgJ) oraz w stałych elektrolitach na bazie związków organicznych. Wyjątkami są przypadki, w których obok przewodnictwa jonowego występuje w roztworach również pewien udział przewodnictwa elektronowego – przykładem mogą być pewne roztwory metali alkalicznych w amoniaku lub

w stopionych chlorkach tych metali [190]. Wśród cieczy przewodzących największe znaczenie mają roztwory wodne elektrolitów, które stanowią ogromną większość wszystkich cieczy i które warunkują wiele najistotniejszych procesów, przede wszystkim procesy biologiczne. Ze względu na bardzo duże różnice w prędkościach ruchu elektronów i jonów (różnią się  $10^5$  razy, np. ruchliwość elektronów w miedzi wynosi  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , podczas gdy ruchliwość jonów  $\text{Cl}^-$  w rozcieńczonych roztworach wodnych jest równa tylko  $6,79 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  – i w dodatku maleje ze wzrostem stężenia), przewodniki elektronowe charakteryzują się dużo większymi wartościami konduktywności – wzór (2.3). Dla przykładu, w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ : konduktywność miedzi wynosi  $58 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  [83], konduktywność najlepiej przewodzących roztworów elektrolitów (stężonych roztworów mocnych kwasów) jest rzędu  $100 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a konduktywność chemicznie czystej wody tylko  $55 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  [12, 104].

Wśród cieczy przewodzących prąd elektryczny szczególnymi cechami wyróżniają się stopione sole [232], które mogą występować w bardzo szerokim zakresie temperatur (np. stopiony NaCl od  $1074 \text{ K}$  do  $1738 \text{ K}$ ), wykazują bardzo dobre przewodnictwo (konduktywność rzędu  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), dobrą rozpuszczalność w stosunku do wielu substancji chemicznych, dużą lepkość itp. Wynika to z ich struktury – zbudowane są prawie wyłącznie z jonów.

Konduktywność przewodników, zwłaszcza jonowych, bardzo mocno zależy od temperatury, przy czym konduktywność przewodników metalicznych maleje ze wzrostem temperatury (wyjątkiem są niektóre stopy metali), a konduktywność przewodników jonowych wzrasta.

Istotna różnica między przewodnictwem elektronowym metali i jonowym elektrolitów polega również na tym, iż przepływowi prądu przez metale nie towarzyszy dostrzegalny przepływ materii (elektrony mają bardzo małą masę, poza tym elektrony są identyczne, niezależnie od rodzaju atomu), który natomiast występuje przy przepływie prądu jonowego przez roztwory elektrolitów. Inne są również właściwości warstwy granicznej: przewodnik elektronowy – przewodnik elektronowy oraz przewodnik elektronowy – przewodnik jonowy. W tym ostatnim przypadku na granicy faz tworzy się warstwa ładunków elektrycznych i mogą zachodzić reakcje chemiczne (rozdział 2.2.3), w wyniku czego warstwa graniczna ma właściwości impedancji elektrycznej o charakterze pojemnościowo-rezystancyjnym.

Ciecze, podobnie jak gazy, nie mają własnego kształtu, z drugiej strony, tak jak ciała stałe, są mało ściśliwe, tzn. mają określoną objętość własną. Mają też stosunkowo dużą gęstość. Dwoisty charakter właściwości cieczy jest spowodowany osobliwościami ruchu ich cząsteczek. W gazach cząsteczki poruszają się chaotycznie, bez żadnego porządku. W ciałach stałych krystalicznych cząsteczki drgają względem określonych położeń równowagi (węzłów siatki krystalicznej). Cząsteczki cieczy również wykonują drgania względem położeń równowagi, tyle że, w odróżnieniu od ciał stałych, te połozenia równowagi każdej z cząsteczek nie są stałe (ich zmiany w czasie są rzędu  $10^{-10} \text{ m}$ ) [72].

Z przedstawionych rozważań wynika, że:

- pomiary konduktywności elektrycznej wszystkich cieczy wymagają stosowania naczyń pomiarowego, nadającego badanej próbce odpowiedni kształt; ze względu na bardzo duże różnice w spotykanych wartościach konduktywności ciekłych przewodników elektronowych i jonowych trzeba stosować naczynia pomiarowe o różnych kształtach i wymiarach (różne czujniki),
- w pomiarach konduktywności elektrycznej przewodników jonowych, wykonywanych metodami elektrodowymi (kontaktowymi), chcąc uniknąć elektrolizy oraz gromadzenia się ładunków przy powierzchniach elektrod – i przez to zwiększenia rezystancji warstwy granicznej, należy stosować prąd przemienny o odpowiednio dużej częstotliwości; również wtedy występują jednak impedancje międzyfazowe, których wpływ trzeba uwzględnić (znane są sposoby pomiarów stałoprądowych, jednak ze względu na występujące w nich trudności są one stosowane tylko w wyjątkowych przypadkach),
- w pomiarach konduktywności zasadnicze znaczenie ma uwzględnianie wpływu zmian temperatury.

## 2.2. PRZEWODZENIE PRĄDU ELEKTRYCZNEGO PRZEZ ROZTWORY ELEKTROLITÓW

Właściwości roztworów elektrolitów, w tym ich zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego, opisuje i wyjaśnia elektrostatyczna teoria elektrolitów [6, 27, 63, 64, 100, 270]. Podstawy współczesnej teorii elektrolitów zostały opracowane w latach 1920–1960, przez takich badaczy, jak: Debye, Huckel, Onsager, Fuoss, Falkenhagen i inni. Jej rozwój trwa.

### 2.2.1. MECHANIZM PRZEWODZENIA PRĄDU ELEKTRYCZNEGO W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

Nośnikami prądu elektrycznego w ciekłych roztworach elektrolitów są jony. Ruch jonów jest wypadkową działania trzech czynników: ruchów cieplnych o charakterze losowym, przepływu ośrodka jako całości oraz sił działających na jony. Te ostatnie siły mogą pochodzić zarówno od wewnątrz, jak i z zewnątrz. Siły wewnętrzne to wynik występowania różnych gradientów: stężenia, temperatury i prędkości oraz oddziaływań elektrostatycznych między jonami. Siły zewnętrzne mogą być powodowane zmianami ciśnienia, polem grawitacyjnym lub polem elektrycznym. Należy tu podkreślić, iż w czasie przepływu jonów pod działaniem stałego pola ich liczba w roztworze elektrolitu nie zmienia się, tzn. jony zachowują się zgodnie z prawem ciągłości przepływu. Jediną przyczyną powstawania jonów w roztworze jest dysocjacja, tj. rozpad cząsteczek pod działaniem rozpuszczalnika (efekt dielektryczny i solwatacja lub hydratacja). Roztwór elektrolitu, jako całość, jest elektrycznie obojętny, tzn. zawiera tyle samo jonów dodatnich co ujemnych. Dalsze rozważania będą ograniczone do prze-

plywu przez roztwór prądu elektrycznego wywołanego działaniem zewnętrznego pola elektrycznego. Bez działania takiego pola jony podlegałyby jedynie wpływom ruchów cieplnych cząsteczek rozpuszczalnika oraz wzajemnych oddziaływań, przede wszystkim elektrostatycznych. Po przyłożeniu zewnętrznego pola na nieuporządkowane ruchy cieplne nakłada się ruch jonów w kierunku działania pola. Jony, poruszając się przez roztwór, muszą pokonywać tarcie. Ustala się równowaga pomiędzy siłą, z jaką działa pole na ładunki jonów oraz siłą tarcia wewnętrznego. W wyniku tego jony poruszają się ruchem jednostajnym, ze średnią prędkością  $v$  proporcjonalną do natężenia pola  $E$ , tzn.

$$v = uE, \quad (2.4)$$

gdzie:  $v$  – prędkość wędrowania jonu,  $u$  – ruchliwość jonu. Ruchliwość  $u$  jest prędkością, jaką osiąga jon pod działaniem jednostkowego gradientu potencjału. Większość jonów w roztworach wodnych wykazuje ruchliwości rzędu  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , jedynie ruchliwości jonów  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) i  $\text{OH}^-$  są wyraźnie większe (te jony są produktem dysocjacji kwasów i zasad oraz wody i hydrolizujących soli). Ruchliwość jonów maleje ze wzrostem tarcia wewnętrznego, które zależy w decydującym stopniu od właściwości rozpuszczalnika (głównie od jego lepkości i stałej dielektrycznej) i temperatury (ze wzrostem temperatury lepkość rozpuszczalnika maleje) oraz od bezpośredniego otoczenia, w jakim porusza się jon (atmosfera jonowa, solwatacyjna otoczka z cząsteczek wody, jony połączone w pary lub trójki jonowe). Istotny wpływ na wartość tarcia ma stężenie roztworu oraz obecność w roztworze innych rodzajów jonów. Przy większych stężeniach rośnie zagęszczenie jonów w roztworze i maleją odległości między jonami, wzrasta więc wpływ wzajemnych oddziaływań między nimi.

Przedstawiony opis mechanizmu przewodzenia obowiązuje w zakresie natężeń pola elektrycznego mniejszych od około  $0,1 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  i przy częstotliwościach zmian pola mniejszych od około  $10^7 \text{ Hz}$ . Po przekroczeniu tych wartości należy uwzględniać dodatkowo zjawiska związane z deformacjami i oscylacjami atmosfery jonowej (zjawisko Wiena, zjawisko elektroforetyczne oraz zjawisko relaksacyjne), które przejawiają się zwiększeniem konduktywności – nawet o kilka do kilkunastu procent.

### 2.2.2. PRZEWODNICTWO MOŁOWE ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW

Porównanie konduktywności nie umożliwia jednoznacznej oceny roztworów różnych elektrolitów pod względem zdolności do przewodzenia prądu, ponieważ ta sama objętość roztworu może zawierać różną liczbę jonów, w zależności od stężenia elektrolitu. W chemii fizycznej używane jest w tym celu przewodnictwo molowe  $\Lambda$ , zdefiniowane jako stosunek konduktywności  $\kappa$  (tak oznacza się w elektrochemii konduktywność przewodników jonowych, w odróżnieniu od konduktywności  $\sigma$  przewodników elektro- nowych) roztworu do jego stężenia molowego  $c$ , tzn.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.5)$$

lub

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}, \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}. \quad (2.5a)$$

Przewodnictwo molowe wprowadzono, zgodnie z zaleceniami IUPAC, w miejsce stosowanej dawniej wielkości „przewodnictwo równoważnikowe”, oznaczanej przez  $\Lambda^*$  i zdefiniowanej jako stosunek konduktywności do stężenia równoważnikowego. Zatem

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{z_+ v_+} = \frac{\Lambda}{|z_-| v_-}, \quad (2.5b)$$

gdzie:  $z_+$ ,  $z_-$  – wartościowość kationów i anionów,  $v_+$ ,  $v_-$  – liczba kationów i anionów powstałych z dysocjacji jednej cząsteczki elektrolitu.

W porównaniu przewodnictwa molowego różnych elektrolitów, zawierających jony o różnych ładunkach, największe znaczenie ma to, czy ilości substancji tworzące „jeden mol” niosą tę samą liczbę ładunków. Dlatego, ze względów praktycznych, o roztworze, który zawiera 98 g kwasu siarkowego w 1 dm<sup>3</sup> roztworu wygodniej mówić, że ma stężenie 2 mol·dm<sup>-3</sup> 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zamiast tradycyjnie 1 mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Podane w ten sposób przewodnictwo molowe jest liczbowo równe przewodnictwu równoważnikowemu [222]. Umożliwia to unikanie pomyłek wynikających z tego, że zarówno w klasycznej teorii przewodnictwa elektrolitycznego, jak i w większości starszych źródeł danych z zakresu konduktometrii stosuje się przewodnictwo równoważnikowe.

#### ZWIĄZEK MIĘDZY PRZEWODNICTWEM MOŁOWYM I RUCHLIWOŚCIAMI ORAZ LICZBAMI PRZENOSZENIA JONÓW

W roztworach nieskończenie rozcieńczonych ( $c \rightarrow 0$ ) przewodnictwo molowe jest sumą udziałów poszczególnych jonów (prawo Kohlrauscha niezależnego ruchu jonów), co można zapisać:

$$\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 \quad (2.6)$$

gdzie:  $\Lambda^0$  – przewodnictwo molowe w nieskończonym rozcieńczeniu,  $\lambda_+^0$  i  $\lambda_-^0$  – przewodnictwa jonowe kationów i anionów w nieskończonym rozcieńczeniu (dla przewodnictwa równoważnikowego:  $\Lambda^{0*} = \lambda_+^{*0} + \lambda_-^{*0}$ ) [100]. Równanie (2.6) obowiązuje zarówno dla mocnych, jak i słabych elektrolitów, gdyż w nieskończonym rozcieńczeniu stopień dysocjacji  $\alpha = 1$ . Prawo Kohlrauscha nie umożliwia określenia udziałów poszczególnych jonów w przewodzeniu prądu elektrycznego, stąd brak selektywności

metod konduktometrycznych stosowanych w sposób bezpośredni. Rozszerzając to prawo na roztwory o skończonym rozcieńczeniu, można powiązać przewodnictwo molowe z ruchliwością jonów poprzez konduktywność roztworu. Konduktywność roztworu mocnego elektrolitu ( $\alpha = 1$ ) można wyrazić wzorem [100]:

$$\kappa = (u_+ + u_-) z_+ v_+ F c = (u_+ + u_-) |z_-| v_- F c, \quad (2.7)$$

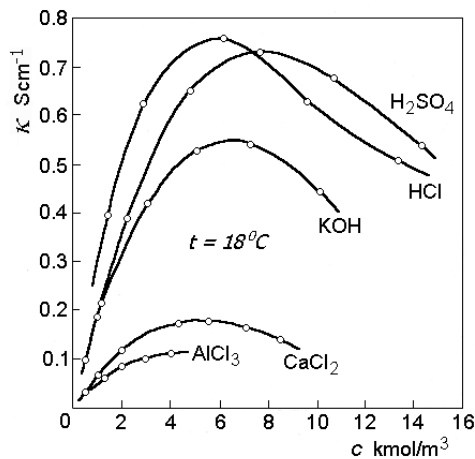
a jego przewodnictwo molowe

$$\Lambda = (u_+ + u_-) z_+ v_+ F = (u_+ + u_-) |z_-| v_- F, \quad (2.8)$$

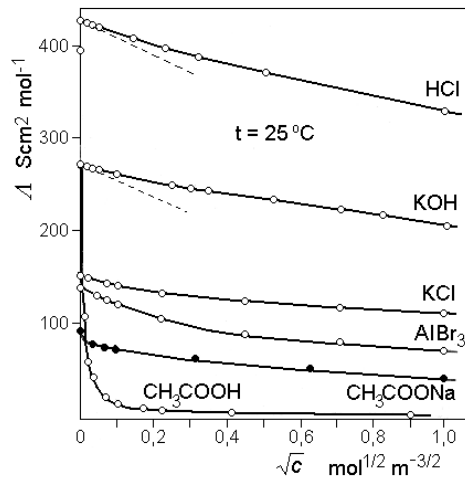
gdzie:  $z_+$  i  $z_-$  – wartościowości kationów i anionów,  $u_+$  i  $u_-$  – ruchliwości kationów i anionów,  $F$  – stała Faradaya. W przypadku słabych elektrolitów dysocjacja nie jest pełna ( $\alpha < 1$ ), prawe strony wzorów (2.7) i (2.8) trzeba więc pomnożyć przez stopień dysocjacji  $\alpha$ . Iloczyn  $F u_i z_i$ , występujący w (2.8), jest przewodnictwem jonowym (przy stężeniu  $c$ ) i jest oznaczany przez  $\lambda_i$ , tzn.:

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (2.9)$$

(z  $\lambda_i$  można uzyskać  $\lambda_i^0$  stosując ekstrapolację do nieskończenie małego stężenia). Udział jonów dodatnich i ujemnych w przewodzeniu prądu przez roztwór jest określony przez liczby przenoszenia  $t_+$  i  $t_-$  (z definicji:  $t_+ + t_- = 1$ ). Ponieważ liczby przenoszenia określają ułamek całego ładunku, przenoszony przez każdy jon, w przypadku prostego elektrolitu można więc zapisać:  $\lambda_+ = t_+ \lambda_i$  oraz  $\lambda_- = t_- \lambda_i$ .



Rys. 2.1. Konduktywność roztworów wodnych kilku elektrolitów w temperaturze 18 °C w zależności od stężenia [190]



Rys. 2.2. Przewodnictwo molowe roztworów wodnych kilku elektrolitów w temperaturze 25 °C jako funkcja stężenia [190]. Liniami przerywanymi zaznaczono sposób wyznaczania  $\Lambda_0$  dla roztworów mocnych elektrolitów

## ZALEŻNOŚĆ PRZEWODNICTWA MOŁOWEGO OD STĘŻENIA ELEKTROLITU

Przewodnictwo molowe zależy przede wszystkim od rodzaju i stężenia elektrolitu, rodzaju rozpuszczalnika oraz od temperatury roztworu. Największą wartość osiąga w roztworach o nieskończonym rozcieńczeniu ( $c \rightarrow 0$ ) i zmniejsza się ze wzrostem stężenia w wyniku nasilania się oddziaływań międzyjonowych, przejawiających się przede wszystkim zjawiskami elektroforezy i relaksacji (te zjawiska wyjaśnia teoria atmosfer jonowych [6, 230]). Ujmuje to graniczne prawo Onsagera:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \Lambda_r - \Lambda_e, \quad (2.10)$$

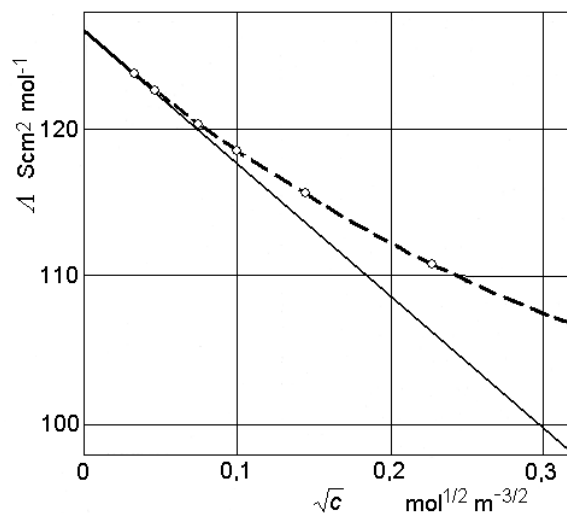
gdzie:  $\Lambda$  – przewodnictwo przy aktualnym stężeniu,  $\Lambda^0$  – przewodnictwo przy nieskończonym małym stężeniu (tzw. graniczne przewodnictwo molowe),  $\Lambda_r$ ,  $\Lambda_e$  – wyrazy reprezentujące zmniejszenie przewodnictwa w wyniku występowania relaksacji i elektroforezy. Modyfikację wzoru (2.10), uwzględniającą zależność lepkości rozpuszczalnika od stężenia elektrolitu, zaproponowali Falkenhagen i Leist [104, 205]:

$$\Lambda = \frac{\eta^0}{\eta} (\Lambda^0 - \Lambda_r - \Lambda_e) \quad (2.11)$$

oraz

$$\eta = \eta^0 (1 + A_1 c^{3/2} + A_2 c), \quad (2.12)$$

gdzie:  $\eta$  i  $\eta^0$  – współczynnik tarcia wewnętrznego (lepkości) roztworu przy stężeniu  $c$  i w nieskończonym rozcieńczeniu,  $A_1$  – współczynnik, który jest funkcją ruchliwości i wartościowości jonów oraz temperatury i przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika,  $A_2$  – współczynnik empiryczny (pomijalny dla małych stężeń).



Rys. 2.3. Ilustracja granicznego prawa Onsagera [205]



Zgodnie ze współczesną teorią elektrolitów [10, 27, 63, 100] przewodnictwo roztworów mocnych elektrolitów, o małych i średnich stężeniach ( $c < 0,1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ), można dobrze opisać równaniem Fuossa i Onsagera [43]:

$$\Lambda = \Lambda^0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + J_1 c + J_2 c^{3/2}, \quad (2.13)$$

w którym współczynniki  $S$ ,  $E$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  zawierają udziały zarówno relaksacji, jak i elektroforezy. Dla roztworów asocjujących,  $c$  w równaniu (2.13) powinno być zastąpione przez  $\alpha c$  ( $\alpha$  – stopień dysocjacji,  $1 - \alpha$  – stopień asocjacji). Przypadkiem szczególnym równania (2.13) jest empiryczne prawo pierwiastka kwadratowego, sformułowane przez Kohlrauscha:  $\Lambda = \Lambda^0 - a\sqrt{c}$  ( $a$  – stała empiryczna). Dla prostych elektrolitów typu 1–1 współczynnik  $S$  w równaniu (2.13) można obliczyć ze wzoru

$$S = B_1 \Lambda^0 + B_2, \quad (2.14)$$

w którym  $B_1$  i  $B_2$  są teoretycznie liczalnymi współczynnikami uwzględniającymi relaksację i elektroforezę, zależnymi jedynie od rozpuszczalnika i temperatury [63, 205]. Dla elektrolitów dysocjujących na jony o większej wartościowości wyrażenie określające  $S$  jest bardziej złożone. Wartość  $S$  można wyznaczyć doświadczalnie z granicznego prawa Onsagera ( $E = J_1 = J_2 = 0$ ). Współczynnik  $E$  jest natomiast określony równaniem

$$E = E_1 \Lambda^0 - kE_2, \quad (2.15)$$

w którym  $E_1$  i  $E_2$  są teoretycznie liczalnymi współczynnikami zależnymi od rozpuszczalnika, temperatury i wartościowości jonów [63],  $k = 1, 3/2$  lub  $2$  [10].

Ze względu na bardzo złożony charakter oddziaływań międzyjonowych i bardzo dużą liczbę czynników, które na nie wpływają, dotychczas brak jest ściśle teoretycznego opisu zależności przewodnictwa roztworów od ich stężenia w zakresie dużych stężeń [58]. Do celów praktycznych korzysta się z wzorów półempirycznych, uzyskanych na podstawie wyników doświadczalnych, z uwzględnieniem już przedstawionych wzorów uzasadnionych teoretycznie [63, 132, 133]. Ten problem jest szerzej omówiony w rozdziale 9.2.

### 2.3. WPŁYW TEMPERATURY NA PRZEWODNICTWO MOŁOWE I KONDUKTYWNOŚĆ ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW

Roztwory elektrolitów, w odróżnieniu od przewodników metalicznych, ze wzrostem temperatury zwiększają swoje przewodnictwo elektryczne. Jest to bardzo znaczny przyrost, najczęściej 1–3 %/°C, czasami więcej. Wynika on z jonowego charakteru przewodnictwa – wzrost temperatury zwiększa ruchliwość wszystkich jonów. Współczynnik temperaturowy zmian przewodnictwa jest zazwyczaj tym mniejszy, im większe jest przewodnictwo jonowe [6, 230]. Zasadnicze znaczenie ma zmniejszanie się

lepkości rozpuszczalnika ze wzrostem temperatury (prawo Waldena:  $\Lambda^0 \eta_0 = \text{const}$ ). Ze względu na zależność lepkości roztworu również od stężenia elektrolitu problem jest bardziej złożony – wzór (2.8). Temperatura wpływa ponadto na liczby przenoszenia – ich wartości zazwyczaj wyrównują się ze wzrostem temperatury. Zależność przewodnictwa molowego od temperatury można opisać równaniem empirycznym [230]

$$\Lambda_t = \Lambda_{t=0} (1 + \alpha t + \beta t^2), \quad (2.16)$$

gdzie:  $\Lambda_t$  i  $\Lambda_{t=0}$  – przewodnictwo molowe odpowiadające temperaturze  $t$  i  $0$  °C,  $\alpha$  i  $\beta$  – współczynniki doświadczalne, których wartości zależą od rodzaju elektrolitu. W niektórych przypadkach, zwłaszcza w wąskich przedziałach temperatur, można pominąć  $\beta$ . Współczynnik  $\alpha$  ma najmniejszą wartość dla kwasów, średnią dla zasad i największą dla soli. Słabe elektrolity mają współczynnik  $\alpha$  większy niż mocne. Temperaturowe współczynniki zmian  $\Lambda$  roztworów wodnych mają wartości podobne jak dla lepkości wody, lecz z przeciwnym znakiem (prawo Waldena). Poza temperaturą na wartość przewodnictwa wpływa również ciśnienie – w sposób podobny jak na płynność (odwrotność lepkości) rozpuszczalnika.

Mechanizm zjawisk decydujących o przewodzeniu prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitów jest bardzo złożony i dotychczas nie są znane ogólne wzory teoretyczne określające zależność przewodnictwa roztworów od temperatury. Ze względu na zastosowania praktyczne dalsze rozważania będą prowadzone dla konduktywności lub rezystywności. W praktyce korzysta się z wzorów empirycznych, uzyskiwanych przez aproksymację wyników doświadczalnych [21, 128]. Do aproksymacji używa się wielomianów algebraicznych, najczęściej do czwartego stopnia [210]. Takie postępowanie zaleca również norma IEC dotycząca pomiarów konduktometrycznych [66], według której:

$$\kappa_t = \kappa_{t_r} \left[ 1 + \alpha \Delta t + \beta (\Delta t)^2 + \gamma (\Delta t)^3 + \dots \right], \quad (2.17)$$

gdzie:  $\kappa_t$  i  $\kappa_{t_r}$  – konduktywność roztworu w temperaturze pomiaru  $t$  i w temperaturze odniesienia  $t_r$ ,  $\Delta t = t - t_r$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – współczynniki temperaturowe ( $\alpha$  i  $\beta$  mają tu wartości inne niż w (2.16)).

W wąskim przedziale temperatur często wystarczająco dokładny jest opis funkcją liniową

$$\kappa_t = \kappa_{t_r} (1 + \alpha \Delta t) \quad (2.18)$$

wtedy

$$\alpha = \frac{\kappa_t - \kappa_{t_r}}{\kappa_{t_r}} \frac{1}{\Delta t}. \quad (2.19)$$

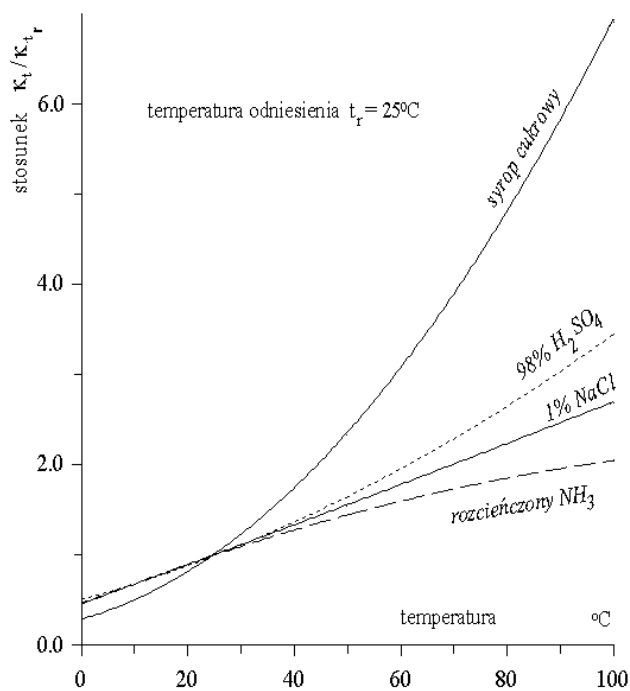
Wzór (2.19) definiuje współczynnik  $\alpha$  średni w przedziale temperatur  $\Delta t$ . Może on być wyrażony w procentach (w %/K). Wartość temperatury odniesienia przyjmuje się w zależności od zastosowania. W pracach laboratoryjnych obecnie zaleca się  $t_r = 25\text{ °C}$  (dawniej  $18\text{ °C}$  lub  $20\text{ °C}$ ). Należy pamiętać, iż wartość współczynników temperaturowych zależy od przyjętej temperatury odniesienia.

W danych literaturowych można spotkać również inną, różniczkową definicję współczynnika temperaturowego  $\alpha_r$ :

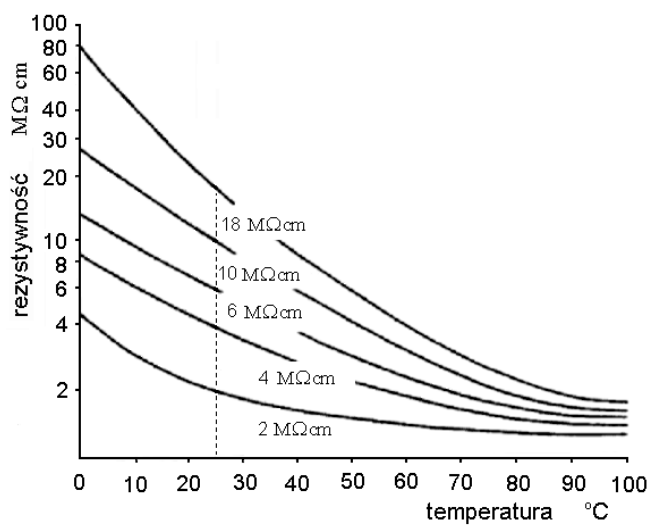
$$\alpha_r = \frac{1}{\kappa_{t_r}} \frac{d\kappa}{dt}. \quad (2.20)$$

Współczynniki  $\alpha$  i  $\alpha_r$  mogą się znacznie różnić, dlatego mylenie ich może prowadzić do poważnych błędów.

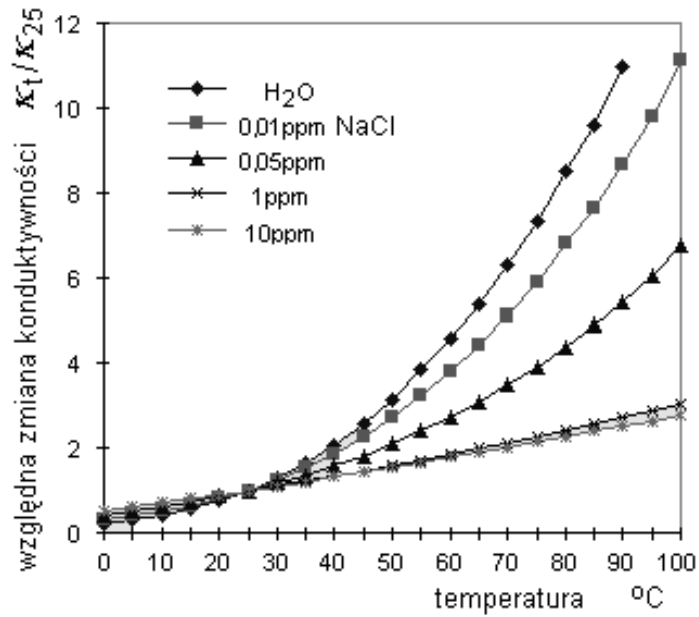
Charakter temperaturowych zmian konduktywności zależy zarówno od rodzaju jonów obecnych w roztworze, jak i od ich stężenia – rys. 2.4. Istotne znaczenie ma zróżnicowany przebieg takich zjawisk, jak: asocjacja jonów, hydratacja jonów, częściowa tylko jonizacja słabych kwasów i zasad itp. [21]. Roztwory tych samych substancji, lecz o różnych stężeniach, mogą wykazywać zasadniczo różne zależności temperaturowe konduktywności. Dotyczy to zarówno zakresu bardzo małych, jak i bardzo dużych stężeń. Przykładem pierwszego może być woda z bardzo niewielką zawartością rozpuszczonych soli. Na rysunku 2.5 pokazano temperaturową zależność rezystywności wody zdejonizowanej w różnym stopniu [14], parametrem jest rezystywność  $\rho_{25}$  w temperaturze  $25\text{ °C}$ . Wartość  $\rho_{25} = 18\text{ M}\Omega\text{cm}$  odpowiada chemicznie czystej wodzie, natomiast  $\rho_{25} = 2\text{ M}\Omega\text{cm}$  – równoważnemu stężeniu  $0,206\text{ ppm NaCl}$  ( $\approx 0,206\text{ mg/l}$ , co odpowiada wodzie o czystości lepszej niż da się uzyskać przez destylację). Z kolei względne zmiany (stosunek konduktywności w aktualnej temperaturze do konduktywności w  $25\text{ °C}$ ) wody o podobnym i większym zasoleniu przedstawiono na rys. 2.6. Przykład czystej wody jest ciekawy, gdyż jej konduktywność zmienia się z temperaturą w sposób nieliniowy, a występujące współczynniki temperaturowe mają wyjątkowo duże wartości i ponadto mocno zależą od stężenia rozpuszczonych soli [21]. Wynika to z istotnie różnych właściwości jonów pochodzących z samej wody i z soli (aczkolwiek w ocenie czystości wody stosuje się przeliczenie na równoważną zawartość NaCl, w rzeczywistości woda zawiera zazwyczaj mieszaninę wielu soli). Najmocniej zależy od temperatury konduktywność (rezystywność) chemicznie czystej wody, która zawiera wyłącznie jony  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ , charakteryzujące się mocną i nieliniową zależnością konduktywności od temperatury – rys. 2.7. Jony soli mają tę zależność znacznie słabszą i prawie liniową – rys. 2.8. Śladowy dodatek soli powoduje więc gwałtowną zmianę kształtu temperaturowej charakterystyki konduktywności wody. Dodawanie soli powyżej  $1\text{ ppm NaCl}$  (taka zawartość soli odpowiada dobrej wodzie destylowanej) nie powoduje już istotnych zmian tej charakterystyki.



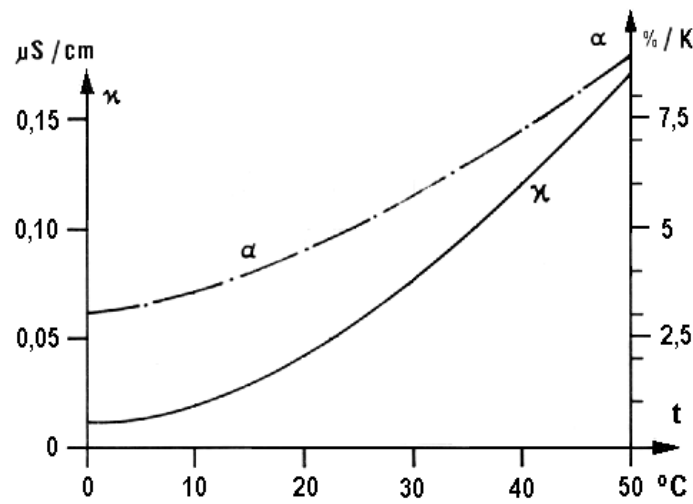
Rys. 2.4. Wpływ temperatury na konduktywność roztworów wodnych wybranych elektrolitów (na osi pionowej podano stosunek konduktywności w aktualnej temperaturze do konduktywności w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ ) [129]



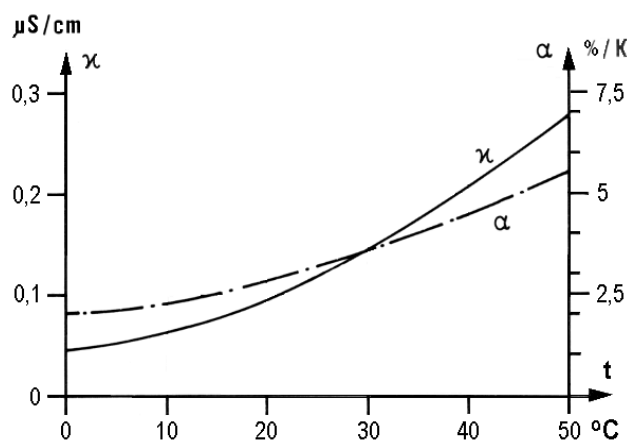
Rys. 2.5. Rezystywność wody w różnym stopniu zdejonizowanej, w funkcji temperatury [14]



Rys. 2.6. Względne zmiany konduktywności ( $\kappa_1/\kappa_{25}$ ) w funkcji temperatury, dla wody czystej oraz z małą zawartością NaCl [12]



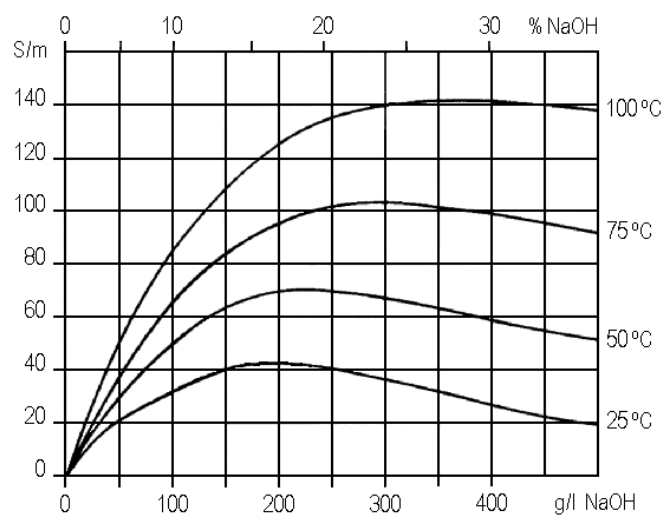
Rys. 2.7. Konduktywność chemicznie czystej wody oraz współczynnika  $\alpha$  jej zmian temperaturowych – w funkcji temperatury [210]



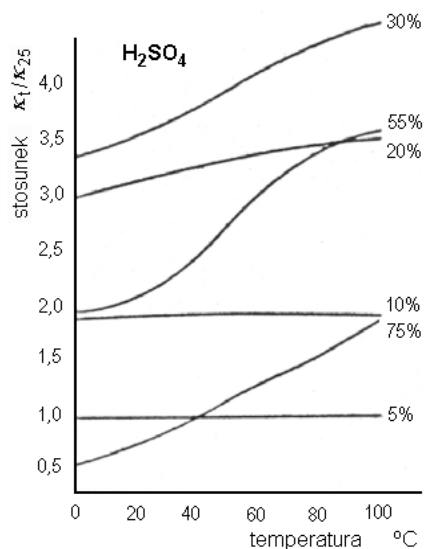
Rys. 2.8. Konduktywność rozcieńczonego roztworu wodnego NaCl oraz współczynnika  $\alpha$  jej zmian temperaturowych – w funkcji temperatury [210]

W zakresie dużych stężeń podobne efekty wykazują np. wodne roztwory NaOH i  $H_2SO_4$ . Wykresy zależności konduktywności roztworu NaOH od stężenia, w różnych temperaturach (400g/l odpowiada w przybliżeniu stężeniu 30% wagowych) [84, 85] przedstawiono na rys. 2.9, a wykresy zależności konduktywności roztworu  $H_2SO_4$  od temperatury, dla różnych stężeń – na rys. 2.10. Poszczególne krzywe na każdym z tych rysunków mają wyraźnie różne kształty.

Problem uwzględniania wpływu temperatury w pomiarach przewodnictwa roztworów przedstawiono w rozdziale 7.



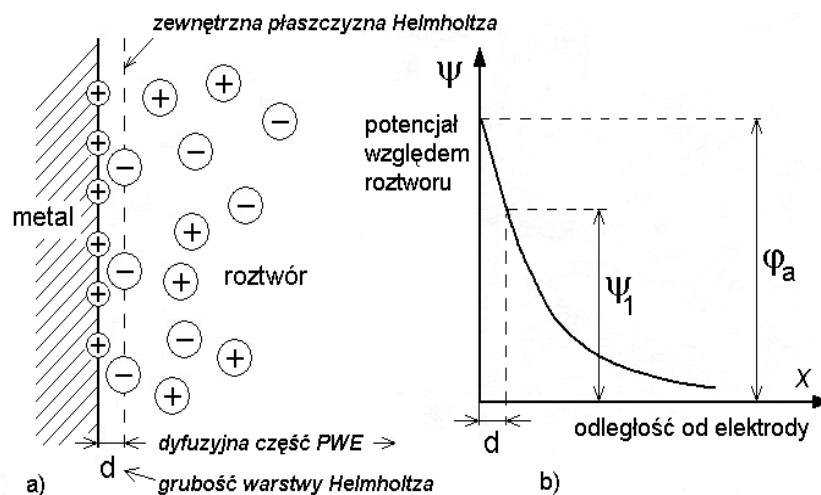
Rys. 2.9. Konduktywność roztworów wodnych NaOH w funkcji stężenia, dla różnych temperatur [84]



Rys. 2.10. Zmiany kondukcyjności roztworów wodnych H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w funkcji temperatury, stężenie jako parametr [21] – zmiany są różne dla różnych stężeń

#### 2.4. ZJAWISKA ZACHODZĄCE NA GRANICY ROZTWÓR–ELEKTRODA

Roztwór elektrolitu w warunkach równowagi jest elektrycznie obojętny. Po zetknięciu roztworu z metalową elektrodą po obu stronach powierzchni styku pojawia się ładunek elektryczny, nadmiarowy w stosunku do każdej z faz. Powstaje podwójna warstwa elektryczna (PWE) o właściwościach podobnych do kondensatora elektrycznego [17, 53, 58]. Siły powodujące jej tworzenie mają w zasadzie charakter elektrostatyczny, z pewnym udziałem sił niekulombowskich związanych z adsorpcją specyficzną. W najprostszym przypadku, gdy jony elektrolitu są przyciągane do powierzchni elektrody tylko siłami kulombowskimi, środki jonów mogą się zbliżyć do powierzchni elektrody nie bliżej niż na grubość ich otoczki solwatacyjnej (tzn. około  $10^{-10}$  m). Przestrzeń między powierzchnią elektrody i płaszczyzną przechodzącą przez środki tych jonów (rys. 2.11) nazywana jest gęstą częścią PWE lub warstwą Helmholtza. Bliżej elektrody znajdują się cząsteczki zaadsorbowane specyficzenie. Orientujące działanie wytworzonego pola elektrycznego jest dezorganizowane przez ruchy cieplne jonów, w wyniku czego PWE jest rozmyta od strony roztworu – jest to dyfuzyjna część PWE, która ma właściwości ładunku objętościowego. W zależności od stężenia elektrolitu i wielkości oddawanego elektrodzie ładunku, rozciąga się ona w głąb roztworu na odległość  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  m. W roztworach stężonych w PWE może przeważać część gęsta, w rozcieńczonych – dyfuzyjna.



Rys. 2.11. Budowa PWE (podwójnej warstwy elektrodowej) przy niewystępowaniu adsorpcji specyficznej, według Sterna [53] – a) oraz rozkład potencjału w PWE – b)

Przyjmując analogię pomiędzy PWE i płaskim kondensatorem elektrycznym, można zapisać, że ładunek warstwy Helmholtza  $q$  jest związany z potencjałami i pojemnością równaniem

$$q = C_H (\varphi_a - \varphi_1) = \frac{\varepsilon (\varphi_a - \varphi_1)}{4\pi d}, \quad (2.21)$$

w którym:  $C_H$  – pojemność warstwy Helmholtza na jednostkę czynnej powierzchni elektrody,  $\varphi_a$  – skok potencjału między elektrodą i roztworem (rys. 2.11),  $\varphi_1$  – skok potencjału na dyfuzyjnej części PWE,  $\varepsilon$  – przenikalność elektryczna ośrodka,  $d$  – grubość warstwy Helmholtza. Pojemność  $C_H$  składa się z równolegle połączonych pojemności: zewnętrznej i wewnętrznej warstwy Helmholtza (w gęstej części PWE mogą się znajdować równocześnie jony oddziałujące elektrostatycznie z powierzchnią oraz jony i cząsteczki adsorbowane specyficznie). Całkowita pojemność PWE, równa  $C_d$ , jest wynikiem szeregowego połączenia  $C_H$  i pojemności  $C_{dyf}$  części dyfuzyjnej. Pojemność  $C_d$  różni się tym od typowego kondensatora, że jej wartość zależy od potencjału elektrody. Pojemność  $C_d$  na nieutlenionych elektrodach w roztworach wodnych wynosi 16–20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , jeżeli w zewnętrznej warstwie Helmholtza znajdują się kationy i około dwa razy więcej – gdy są tam aniony. Platynowe elektrody czernione mają tę pojemność 10–10<sup>4</sup> razy większą [58, 76], dzięki bardzo rozwiniętej powierzchni. Druga istotna różnica pomiędzy PWE i typowym kondensatorem polega na tym, że w wielu przypadkach PWE wykazuje bardzo dużą upływność, której źródłem są procesy elektrodowe.



Przykładając do elektrod zanurzonych w roztworze napięcie stałe i zwiększając jego wartość, można uzyskiwać zwiększenie ładunku zgromadzonego w PWE dopóki nie osiągnię się napięcia elektrolizy. Wtedy przez granicę elektroda-roztwór zaczyna płynąć prąd, czemu towarzyszy utlenianie na elektrodzie dodatniej i redukcja na ujemnej. Faradayowskie procesy związane z elektrolizą powodują częściowe zwarcie PWE, w sposób podobny jak rezystor bocznikuje kondensator (z tym, że rezystancja reprezentująca elektrolizę zależy od wartości napięcia) [17, 53]. Procesy zachodzące na elektrodzie w warunkach przepływu prądu, tzn. przekazywanie ładunku między elektrodą i składnikami roztworu oraz towarzyszące reakcje chemiczne, decydują o wartości tzw. nadnapięcia (nadpotencjału) elektrody, które jest różnicą pomiędzy wartością potencjału elektrody w stanie równowagi i w warunkach przepływu prądu.

W danych warunkach, w zależności od rodzaju roztworu, właściwości elektrody oraz gęstości prądu, o wartości nadnapięcia elektrody decyduje najpowolniejszy z procesów. Może to być np. zbyt powolna dyfuzja jonów z głębi roztworu do elektrody – mówimy wtedy o polaryzacji stężeniowej. Trzeba tu zaznaczyć, że większość z wymienionych procesów elektrodowych występuje w mniejszym lub większym stopniu również w przypadku polaryzowania elektrody napięciem przemiennym. Część prądu zmiennego przepływającego przez granicę międzyfazową dokonuje wtedy przeładowania PWE (wartość jej pojemności nie zależy od częstotliwości), część natomiast jest związana z procesami faradayowskimi (ta składowa zależy od częstotliwości). Aczkolwiek PWE powstaje wskutek zanurzenia elektrody w roztworze, nawet bez przykładania do niej zewnętrznego napięcia, to przepływ prądu przez PWE powoduje jednak zmianę jej struktury oraz zmianę wartości występującego na niej skoku napięcia. Na tej podstawie wyróżnia się elektrody niepolaryzowalne i idealnie polaryzowalne. Elektrody niepolaryzowalne praktycznie nie zmieniają swojego potencjału przy przepływie prądu stałego, bo cały prąd jest związany z reakcjami elektrochemicznymi. W odróżnieniu od nich, na elektrodach idealnie polaryzowalnych w wielu roztworach reakcje elektrochemiczne praktycznie nie występują, a przepływający prąd elektryczny prawie w całości jest związany ze zmianą PWE. Potencjał takich elektrod mocno zależy od wartości przepuszczanego przez nie prądu. Typowymi przykładami elektrod idealnie polaryzowalnych są elektrody ze złota, platyny, stali nierdzewnej, niklu, stopów tytanu itp. Ponieważ prądy reakcji takich elektrod są bardzo małe, elektrody tego rodzaju wyróżniają się dużą odpornością na korozję i dlatego też są powszechnie stosowane w konduktometrii.

## 2.5. DZIAŁANIE POLA MAGNETYCZNEGO NA ROZTWORY ELEKTROLITÓW

W większości podręczników z chemii fizycznej podaje się, że wpływ pola magnetycznego na jony w roztworze jest bardzo słaby [9, 190]. Woda, większość związ-

ków organicznych oraz substancje o połączeniach jonowych są diamagnetykami. Ich atomy, jony lub cząsteczki nie są obdarzone wypadkowymi, trwałymi momentami magnetycznymi. W takim przypadku działanie zewnętrznego pola magnetycznego sprowadza się do zburzenia orbitalnego ruchu elektronów. Ruchy orbitalne elektronów są tak mocno powiązane z konfiguracją jądrową cząsteczek i jonów, że elektrony nie mogą ustawić się zgodnie z przyłożonym polem magnetycznym.

Zjawiska zachodzące w roztworach elektrolitów poddanych działaniu pola magnetycznego są słabo jeszcze zbadaną dziedziną chemii fizycznej [93, 97]. Najczęściej występujący rozpuszczalnik – woda, po poddaniu działaniu odpowiednio silnego pola magnetycznego, wykazuje istotne zmiany niektórych właściwości fizykochemicznych, np. pH i napięcia powierzchniowego oraz niewielką, ale zauważalną zmianę przenikalności elektrycznej [93]. Użycie takiej wody powoduje np.: przyśpieszenie koagulacji, zmniejszenie zwilżalności ciał stałych, przyśpieszenie i wzmocnienie adsorpcji, przyspieszenie rozpuszczania ciał stałych, zwiększenie rozpuszczalności gazów. Wymienione efekty można uzyskać poddając wodę działaniu pola stałego lub zmiennego, z tym że wpływ pola zmiennego jest słabszy.

W żadnej publikacji nie udało się autorowi znaleźć bezpośredniej informacji o wpływie pola magnetycznego na przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów. Można przypuszczać, że taki wpływ, być może słaby, występuje – chociażby z powodu zauważalnej zmiany przenikalności elektrycznej wody (według elektrostatycznej teorii elektrolitów ma ona zasadniczy wpływ na właściwości, w tym przewodnictwo, roztworów wodnych). Wpływ pola magnetycznego na przewodnictwo elektryczne roztworów mógłby się uwidocznić w pomiarach wykonywanych za pomocą czujników indukcyjnych. Precyzyjne pomiary przewodnictwa roztworów z użyciem czujnika indukcyjnego wykonał przy częstotliwościach akustycznych Calvert [22]. Uzyskane przez niego wyniki są zgodne z otrzymanymi metodą konwencjonalną (z użyciem czujnika kontaktowego). Nie można ich jednak uznać za potwierdzenie braku wpływu pola magnetycznego na przewodnictwo roztworów, gdyż Calvert swoje pomiary wykonywał za pomocą czujnika typu transformatorowego, włączonego w obwód mostka transformatorowego pracującego w warunkach zrównoważenia, tj. z zerową indukcją magnetyczną w próbce.

Należy przypuszczać, że działanie pola magnetycznego może mieć wpływ również na właściwości warstwy granicznej roztwór-elektroda – w wyniku istotnej zmiany procesów adsorpcji i zwilżania elektrod. Powinno to uwidocznić się we właściwościach kontaktowych czujników konduktometrycznych. Doniesienia na ten temat nie są znane autorowi.

W [93] przedstawiono hipotezę, iż zjawisko Halla, polegające na pojawianiu się poprzecznej różnicy potencjałów w przewodniku z prądem umieszczonym w polu magnetycznym, może znaleźć zastosowanie również w badaniach roztworów elektrolitów. Autorowi nie udało się znaleźć doniesienia o doświadczalnym potwierdzeniu tej hipotezy.

### 3. PODSTAWY TEORETYCZNE I PODSTAWOWE KONCEPCJE KONDUKTOMETRII

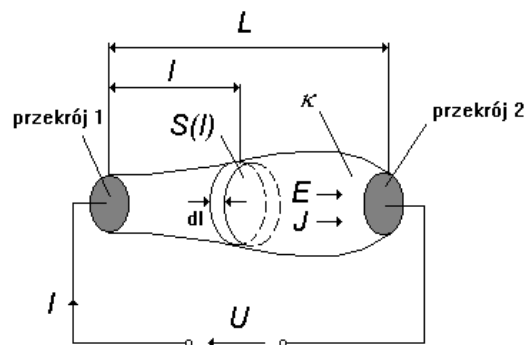
#### 3.1. POMIAR KONDUKTYWNOŚCI CIECZY W UJĘCIU KLASYCZNYM

Konduktywność elektryczną cieczy mierzy się najczęściej w sposób zaproponowany przez Kohlrauscha w XIX w. dla roztworów elektrolitów. Przyjmuje się, że rezystancja  $R_A$  roztworu o konduktywności  $\kappa$ , umieszczonego w czujniku  $A$ , o długości  $L$  i przekroju  $S$ , jest określona równaniem:

$$R_A = \left( \frac{L}{S} \right)_A \frac{1}{\kappa} = \frac{K}{\kappa}, \quad (3.1)$$

w którym stosunek  $(L/S)_A$ , nazywany stałą  $K$  czujnika, jest pewnym współczynnikiem kształtu. Jeżeli przekrój czujnika nie jest równomierny na całej długości, tzn.  $S = S(l)$ , korzysta się z wzoru całkowego [74, 75] (rys. 3.1):

$$R_A = \int_0^L \frac{1}{S(l)} \frac{1}{\kappa} dl = \frac{1}{\kappa} K. \quad (3.2)$$



Rys. 3.1. Ilustracja całkowitej definicji stałej czujnika konduktometrycznego

W klasycznej, powszechnie stosowanej do dzisiaj realizacji tego sposobu rezystancję roztworów mierzy się za pomocą elektrod odpowiednio umieszczonych w czujniku.

Kohlrausch założył, iż stała  $K$  zdefiniowana wzorami (3.1) i (3.2) ma dla każdego czujnika, w danej temperaturze, ustaloną, niezmienną wartość. Z czasem zauważono, że stałe rzeczywistych czujników nie są naprawdę stałe, lecz zależą zarówno od mie-

rzoney rezystancji roztworu, jak i od częstotliwości sygnału pomiarowego [188] – co podważałoby podstawowy postulat Kohlrauscha. W wyniku szczegółowych i dokładnych badań stwierdzono jednak, że obserwowana zmienność stałej czujników wynika z ich niedoskonałości i ma dwie podstawowe przyczyny: polaryzację elektrod oraz występowanie bocznikujących pojemności pomiędzy częściami czujnika mającymi znacznie różniące się potencjały (efekt Parkera). W odpowiednio wykonanych czujnikach, stosowanych w prawidłowy sposób, zmienność stałej nie występuje. Doświadczalne potwierdzenie możliwości spełnienia postulatu Kohlrauscha o niezmienności stałej czujnika konduktometrycznego ma doniosłe znaczenie. Oznacza to praktyczną możliwość stosowania czujników w roztworach innych niż były wzorcowane, a także możliwość bezwzględnego określania konduktywności różnych roztworów za pomocą wzorcowego czujnika, którego stałą obliczono z wymiarów geometrycznych (czujnik liczalny).

W przedstawionej koncepcji pomiaru konduktywności roztworów zakłada się, że ośrodek jest jednorodny, izotropowy i liniowy. Założenia jednorodności i izotropowości są spełnione, jeżeli roztwór jest w stanie równowagi, tzn. nie występują w nim gradienty stężenia, temperatury itp. Średnia konduktywność próbki ograniczonej przez czujnik jest wtedy reprezentatywna w stosunku do całej objętości badanego roztworu. Z kolei założenie liniowości ośrodka jest spełnione (poza bezpośrednim sąsiedztwem elektrod), jeżeli natężenie pola elektrycznego wytwarzanego w czujniku i częstotliwość zmian tego pola są odpowiednio mniejsze od tych, przy których zaczynają się uwidaczniać zjawiska związane z deformacjami i oscylacjami atmosfery jonowej.

### 3.2. METODY POMIARU KONDUKTYWNOŚCI CIECZY

Konduktywność elektryczna  $\sigma$  ośrodka przewodzącego jest zdefiniowana zgodnie z prawem Ohma wzorem (2.1), można ją zatem określić wytwarzając w ośrodku pole elektryczne o znanej wartości i mierząc prąd wywołany przez to pole. W zakresie małych częstotliwości jest to możliwe na dwa sposoby: za pomocą elektrod zanurzonych w mierzonym ośrodku (czujniki kontaktowe, najczęściej stosowane) lub wykorzystując zmienne pole magnetyczne (czujniki indukcyjne, bezelektrodowe).

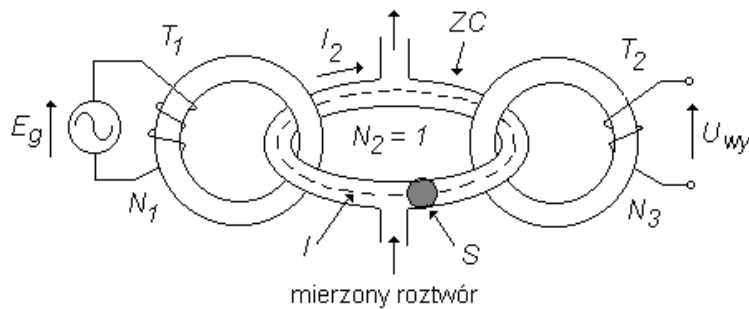
Ogólne wyrażenie określające pole elektryczne w czujniku ma postać [7, 229]

$$E = -\text{grad}V - \dot{A}, \quad (3.3)$$

gdzie  $V$  jest potencjałem elektrycznym, a  $\dot{A}$  – magnetycznym potencjałem wektorowym. Jeżeli pomiar jest wykonywany za pomocą elektrod, to  $A = 0$ , natomiast  $V$  wynika z rozkładu ładunku na elektrodach. Wtedy, dla ośrodka jednorodnego i izotropowego,

$$E = -\text{grad}V = -\rho J = -\frac{J}{\sigma}. \quad (3.4)$$

Jeżeli pomiar jest wykonywany czujnikiem indukcyjnym – najczęściej czujnikiem transformatorowym (toroidalnym) z dwoma rdzeniami (rys. 3.2) – to wtedy elektrod nie ma i stąd  $V = 0$ , natomiast  $A \neq 0$  (w rdzeniu występuje zmienne w czasie pole magnetyczne). W mierzonym ośrodku generowane jest pole elektryczne  $E = -\dot{A}$ , które z kolei wywołuje w tym ośrodku przepływ prądu o gęstości  $J = -\sigma\dot{A}$  (jeden z toroidów wytwarza  $\dot{A}$ , a drugi mierzy  $J$ ). Znając  $J$  i  $\dot{A}$ , uzyskuje się  $\sigma$ . Należy zauważyć, że w samej próbce nie ma pola magnetycznego wynikającego z prądów występujących w uzwojeniach toroidów. W innej odmianie metody dwutoroidowej wykorzystuje się prądy wirowe wzbudzone w próbce (w tym przypadku indukcja magnetyczna  $B$  w próbce ma wartość różną od zera), które wykrywa cewka odbiorcza – ta metoda może być stosowana również w paśmie większych częstotliwości, do MHz.



Rys. 3.2. Bezelektrodowy czujnik konduktometryczny typu transformatorowego (ZC – zwój cieczerw)

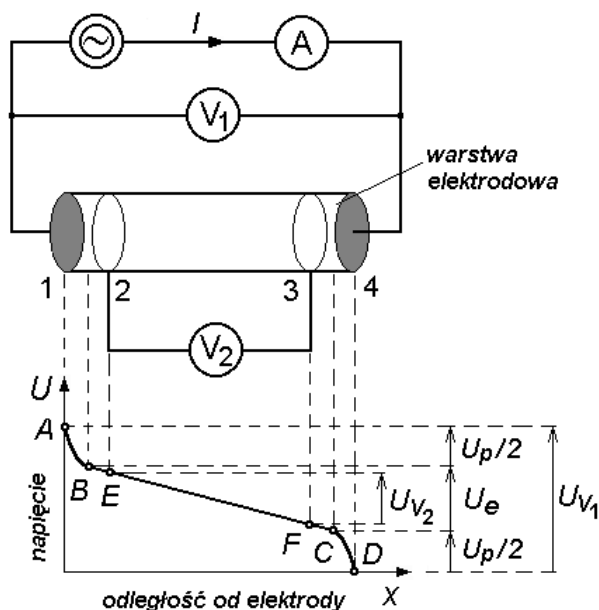
Sposób działania na próbkę sygnałem pomiarowym, tj. wywoływania w próbce przepływu prądu elektrycznego, jest podstawą klasyfikacji metod pomiaru konduktowności roztworów i cieczy w ogóle – na metody kontaktowe (elektrodowe) i bezelektrodowe [52, 112, 178].

Rezystancję próbki można określić również z sygnału szumu termicznego powstającego w próbce (mocno zjonizowany przewodnik), jednakże nie jest to sposób praktyczny, gdyż amplituda szumów jest bardzo mała (rzędu nV) w stosunku do SEM elektrochemicznych i ich fluktuacji (rzędu mV) [7].

### 3.2.1. METODY KONTAKTOWE

Metody kontaktowe są stosowane najczęściej w zakresie małych częstotliwości (30 Hz–10 kHz), rzadko przy wyższych częstotliwościach (np. 50 kHz – [198]) lub przy prądzie stałym [69, 112]. Przy prądzie stałym mierzy się zazwyczaj tylko cieczy bardzo słabo przewodzące, tj. o konduktowności  $10^{-8}$ – $10^{-15}$  S·cm<sup>-1</sup>, kiedy w pomiarach zmiennoprądowych w impedancji próbki dominowałaby reaktancja pojemnościowa [245].

Najstarsza i najbardziej rozpowszechniona jest metoda dwuelektrodowa, w której te same dwie elektrody (1 i 4 na rys. 3.3) pełnią podwójną rolę: elektrod zasilających – przepływa przez nie prąd pomiarowy  $I$ , oraz elektrod pomiarowych – mierzy się na nich spadek napięcia  $U_{V1}$ . Rezystancję  $R_e$  roztworu utożsamia się z rezystancją  $R_c$  czujnika, określaną jako stosunek  $U_{V1}/I$ .



Rys. 3.3. Rozkład napięć w czujniku konduktometrycznym z polem elektrycznym zbliżonym do jednorodnego – ilustracja pomiaru przewodnictwa roztworów metodami kontaktowymi: dwu- i cztero-elektrodową, z pokazaniem wpływu polaryzacji elektrod

Czynnikiem utrudniającym w istotnym stopniu pomiar metodą dwuelektrodową jest polaryzacja elektrod. Próbkę roztworu może być uważana za przewodnik liniowy jedynie w obszarze wystarczająco odległym od elektrod zasilających, 1 i 4 (obszar  $BC$  na rys. 3.3). W bezpośrednim sąsiedztwie tych elektrod, w wyniku występowania procesów elektrodowych, gradient napięcia jest znacznie większy niż w głębi roztworu i zmienia się z odległością (obszary  $AB$  i  $CD$ ). Napięcie  $U_{V1}$  jest sumą spadku napięcia  $U_e$  na roztworze wypełniającym przestrzeń między elektrodami 1 i 4 oraz napięcia polaryzacji  $U_p$ , występującego przy elektrodach.

Rezystancja czujnika dwuelektrodowego jest więc zawsze większa od rzeczywistej rezystancji samego roztworu o pewną wartość  $R_p$ , którą można traktować jako rezystancję polaryzacji oraz jednocześnie uważać za błąd określenia rezystancji roztworu powodowany polaryzacją elektrod:

$$R_p = R_c - R_e = \frac{U_e + U_p}{I} - \frac{U_e}{I} = \frac{U_p}{I}, \quad (3.5)$$

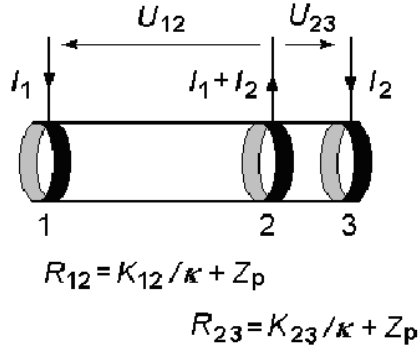
gdzie  $R_c$ ,  $R_e$ ,  $R_p$  – rezystancje, odpowiednio: czujnika, roztworu i polaryzacji. Rezystancja polaryzacji jest składową czynną impedancji elektrodowej. Jej wartość zależy od właściwości elektrod, właściwości roztworu i od warunków pomiaru – w niekorzystnych warunkach może być bardzo duża [58, 74, 78, 112, 122]. Z kolei błąd pomiaru konduktywności powodowany polaryzacją elektrod jest równy:

$$\Delta\kappa_p = \frac{K}{R_e + R_p} - \frac{K}{R_e} = K \frac{-R_p}{R_e(R_e + R_p)} \quad (3.6)$$

lub, w postaci względnej

$$\delta\kappa_p = \frac{\Delta\kappa_p}{\kappa} = -\frac{R_p}{R_e} = -\frac{U_p}{U_e}. \quad (3.7)$$

Błąd ten jest zawsze ujemny, a jego wartość względna wyraża się stosunkiem rezystancji polaryzacji do rezystancji roztworu (stosunkiem napięcia polaryzacji do spadku napięcia na roztworze).



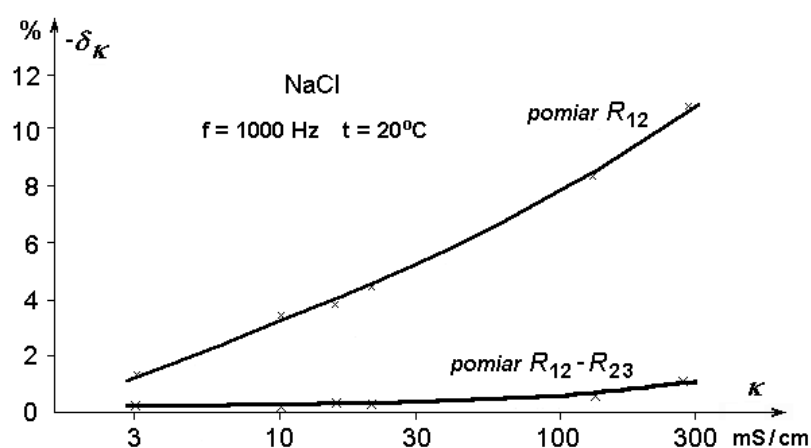
Rys. 3.4. Ilustracja różnicowej, trójelektrodowej metody pomiaru konduktywności roztworów (1, 2, 3 – elektrody pierścieniowe) [127]

Błąd polaryzacji można w istotnym stopniu ograniczyć, stosując różnicową (trój-elektrodową) metodę pomiaru (rys. 3.4), w której odejmuje się rezystancje zmierzone między dwiema parami jednakowych elektrod umieszczonych w różnych odległościach od siebie [40, 75, 101, 122, 127, 273]. Zakłada się, iż impedancje polaryzacji tych elektrod, zanurzonych w tym samym roztworze i przez które przepływa jednaki prąd ( $I_1 = I_2 = I$ ) powinny być również jednakowe ( $Z_p$ ). Wtedy

$$U_{12} - U_{23} = I_1(R_{12} + Z_p) - I_2(R_{23} + Z_p) = I \left( \frac{K_{12}}{\kappa} - \frac{K_{23}}{\kappa} \right) = I \frac{K_{12} - K_{23}}{\kappa}, \quad (3.8)$$

gdzie:  $R_{12}$  i  $R_{23}$  – rezystancje zmierzone między parami elektrod 1–2 i 2–3,  $K_{12}$  i  $K_{23}$  – stałe czujnika zdefiniowane dla par elektrod 1–2 i 2–3,  $Z_p$  – impedancja polaryzacji.

Różnicę stałych obu części czujnika można wyznaczyć doświadczalnie przez wzorcowanie i traktować jako różnicową stałą czujnika. Przykładowe porównanie zwykłej metody dwuelektrodowej z metodą różnicową pod względem podatności na wpływ polaryzacji elektrod przedstawiono na rys. 3.5. Różnica stosunku zmierzonej rezystancji próbki (w tym przypadku przy częstotliwości 1000 Hz) do czystej rezystancji roztworu jest miarą błędu polaryzacji – w pomiarze różnicowym poprawa może być wyraźna, bo około 10-krotna. Skuteczność metody różnicowej jest ograniczona niemożliwością uzyskania trwałej symetrii impedancji polaryzacyjnych poszczególnych elektrod. Metoda różnicowa, trójelektrodowa została szczegółowo przedstawiona przez autora [120, 122, 123, 127].



Rys. 3.5. Porównanie wpływu polaryzacji elektrod w pomiarze dwuelektrodowym – mierzona rezystancja  $R_{12}$  oraz różnicowym – mierzona różnica rezystancji  $R_{12} - R_{23}$  (pokazano błąd względny pomiaru konduktywności roztworu zmierzonej przy częstotliwości 1000 H, w funkcji konduktywności, czujnik jak na rys 3.4, elektrody z Ni) [122]

Najskuteczniejszym sposobem ograniczenia błędu polaryzacji w pomiarach kontaktowych jest zastosowanie metody czteroelektrodowej, w której jedna para elektrod pełni funkcję elektrod prądowych (1 i 4 na rys. 3.3), a druga napięciowych (2 i 3 na rys. 3.3). Te ostatnie służą do pomiaru spadku napięcia  $U_{V2}$  na części roztworu w obszarze występowania stałego gradientu napięcia (obszar  $EF$  na rys. 3.3) [4, 57, 112]. Wprowadzenie do roztworu elektrod napięciowych nie powinno zaburzać pierwotnego rozkładu pola elektrycznego w roztworze, a pomiar napięcia  $U_{V2}$  należy wykonywać bez poboru prądu, tj. woltomierzem o odpowiednio dużej impedancji wejściowej. Stopień spełnienia tych wymagań wpływa na skuteczność eliminacji wpływu polaryzacji. Metoda czteroelektrodowa jest szczególnie przydatna w pomiarach roztworów stężonych, dobrze przewodzących [59] oraz w pomiarach wykonywanych zanieczyszczonymi elektrodami [57].



### 3.2.2. METODY BEZELEKTRODOWE

W metodach bezelektrodowych korzysta się z czujników indukcyjnych (sprężenie przez pole magnetyczne) lub pojemnościowych (sprężenie przez pole elektryczne). Czujniki indukcyjne mogą być stosowane zarówno w zakresie małych, jak i wielkich częstotliwości [112, 196]. W zakresie małych częstotliwości najbardziej rozpowszechniona jest metoda transformatorowa, w której naczynie wypełnione mierzonym roztworem tworzy zwój zwarty, sprzęgający dwa rdzenie ferromagnetyczne (rys. 3.2) [22]. Można stosować również metodę wirującego pola, z wykorzystaniem wahadła torsyjnego [181] lub jej odmianę [23]. Inną jeszcze, nową koncepcję konduktometrycznego czujnika indukcyjnego małej częstotliwości przedstawiono w pracy [68]. Natomiast w zakresie większych częstotliwości, od kilkudziesięciu kHz do kilku MHz, w czujnikach indukcyjnych mierzy się straty powodowane przez prądy wirowe powstające w próbce roztworu umieszczonej w obszarze działania zmiennego pola magnetycznego [102, 196, 276]. Odmianą tej metody jest metoda różnicowego pola magnetycznego [118]. Z kolei czujniki pojemnościowe są stosowane tylko w zakresie wielkich częstotliwości [253]. Miarą przewodnictwa roztworu są w nich straty energii w próbce umieszczonej w obszarze działania pola elektrycznego – sprężenie następuje poprzez pojemności dielektryka tworzącego ścianki naczynia pomiarowego.

Metody bezelektrodowe mają w stosunku do kontaktowych tę zaletę, że z zasady nie występują w nich problemy związane z bezpośrednią stycznością elektrod z mierzonym ośrodkiem, np. uzależnienie wyników pomiarów od wpływów impedancji elektrodowych, ani też degradacja elektrod wskutek szkodliwych oddziaływań czynników chemicznych i mechanicznych (reakcje, trawienie, ścieranie, zanieczyszczenia – w metodach kontaktowych bardzo szkodliwe jest np. powstawanie na elektrodach cienkiej warstwy tłuszczu) [112, 178]. Zapewniają one ponadto galwaniczną izolację układu pomiarowego od mierzonego ośrodka, nie występuje w nich problem szczelności styku elektroda-izolator, itp. Bezpośredni kontakt z mierzonym ośrodkiem ma tylko osłona czujnika, wykonana z materiału o właściwościach izolatora elektrycznego (tworzywo sztuczne lub ceramika), najczęściej mogąca pracować w temperaturach do 200 °C i odporna na chemiczne działanie większości występujących w praktyce substancji, nawet najbardziej agresywnych. Mogą natomiast występować w nich inne problemy, np. zmienność sprężenia pomiędzy próbką i obwodem pomiarowym [112].

### 3.3. STAŁA CZUJNIKA

Założmy, że roztwór elektrolitu znajduje się pomiędzy dwiema metalowymi elektrodami czujnika o ustalonej geometrii (rys. 3.1 – elektrody umieszczone w przekrojach 1 i 2) i w całej objętości pomiarowej czujnika jest wytwarzane zmienne pole elektryczne

$$\vec{E} = E_0(\vec{s}), \quad (3.9)$$

gdzie:  $E_0$  – amplituda pola,  $\vec{s}$  – wektor jednostkowy linii sił pola.

Jeżeli roztwór jest izotropowy i jednorodny, to w ustalonym stężeniu i temperaturze ma on stałą wartość konduktywności i przenikalności elektrycznej.

Przy niezbyt wielkich częstotliwościach (<100 kHz) można przyjąć, że pole magnetyczne związane ze zmianami pola elektrycznego w czasie ma pomijalne znaczenie, tzn. gęstość prądu w ośrodku jest określona zależnością

$$\vec{J} = \kappa\vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3.10)$$

gdzie rozkład pola elektrycznego w przestrzeni i czasie jest określony funkcją

$$\vec{E}(\vec{s}) = E_0 \cdot (\vec{s}) \cdot f(t). \quad (3.11)$$

Przy zasilaniu elektrod przebiegiem sinusoidalnym, tj.  $f(t) = U_S(t) = U_{S0} \sin \omega t$ , stosunek amplitud (lub wartości średnich) prądu i napięcia określa moduł admitancji systemu czujnik-roztwór [98, 122]:

$$|Y| = \frac{I_0}{U_{S0}} = \frac{\int_0^T \left| \iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \right| dt}{\int_0^T \left| \iint_{P_1}^{P_2} \vec{E} \cdot d\vec{s} \right| dt} = \frac{\sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{2\pi}{T}\varepsilon\right)^2}}{K} = \frac{\sqrt{\kappa^2 + (\omega\varepsilon)^2}}{K}, \quad (3.12)$$

gdzie:  $T$  – okres sygnału pomiarowego,  $\omega = 2\pi/T$  – pulsacja sygnału,  $S$  – powierzchnia elektrod,  $P_1$  i  $P_2$  – punkty na elektrodach 1 i 2.

Dla  $T \rightarrow \infty$ , tj.  $\omega \rightarrow 0$ , uzyskuje się konduktancję

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{K}. \quad (3.13)$$

Wielkość  $K$  jest stałą proporcjonalności zarówno dla konduktancji, jak i pojemności próbki roztworu mierzonej czujnikiem. Jest to stała czujnika opisana wzorem (3.1), charakteryzująca geometrię czujnika [98]:

$$K = \frac{\int_{P_1}^{P_2} \vec{E} \cdot d\vec{s}}{\iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S}} = \frac{\kappa}{G} = \frac{\varepsilon}{C}. \quad (3.14)$$

Wzór całkowity (3.14) określający stałą czujnika bywa podawany również w innych postaciach [47, 74, 112, 122].

Z przedstawionych rozważań wynika, że stałą czujników konduktometrycznych kontaktowych (elektrodowych) oblicza się z takich samych wzorów jak pojemność kondensatorów o takiej samej geometrii. Dzięki temu w teoretycznym oszacowaniu wartości stałej czujników konduktometrycznych można korzystać ze wzorów znanych z elektrostatyki [116]. Zasadnicza różnica między czujnikami konduktometrycznymi i pojemnościowymi (kondensatorami) polega na tym, iż w czujnikach konduktometrycznych występuje pole przepływowo, a w pojemnościowych – elektrostatyczne. W pewnych przypadkach (dokładniej: tam, gdzie potrafimy pozbyć się pola rozproszonego – np. przez odpowiednie ekranowanie, oraz zminimalizować wpływ polaryzacji elektrod – np. stosując różnicową metodę pomiaru) można wzorcować czujniki konduktometryczne, wypełniając je dielektrykiem o dokładnie znanych właściwościach i mierząc ich pojemność [101].

Podstawiając do równania (3.12):  $C = \varepsilon/K$  oraz  $R = K/\kappa$ , uzyskuje się zależność określającą moduł impedancji czujnika (samego czujnika, bez przewodów łączących):

$$|Z| = \frac{1}{|Y|} = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega CR)^2}}. \quad (3.15)$$

Impedancja  $Z$  reprezentuje równoległy układ połączeń elementów  $RC$  ( $R = R_e$  – rezystancja roztworu wypełniającego czujnik,  $C = C_g$  – pojemność geometryczna czujnika) przy zasilaniu napięciem sinusoidalnie zmiennym. Z zależności (3.12) i (3.13) wynika, iż różnica między admitancją i konduktancją (impedancją i rezystancją) układu czujnik-roztwór zależy od stosunku  $\omega\varepsilon/\kappa$  – i jedynym sposobem zmniejszenia wpływu pojemności roztworu bocznikującej mierzoną konduktancją roztworu jest obniżenie częstotliwości pomiarowej (wbrew czasami spotykanemu, błędnemu pogładowi, nie da się zmieniać stosunku pojemności międzyelektrodowej czujnika do jego konduktancji międzyelektrodowej poprzez zmianę geometrii czujnika).

Należy zauważyć, że:

- wzór (3.14), definiujący stałą czujnika, teoretycznie uwzględnia nie tylko geometrię czujnika, ale również właściwości elektrod w warunkach wykonywania pomiaru, w szczególności: występowanie pola rozproszonego, niejednorodności powierzchni elektrod, polaryzację elektrod itp., jednakże w praktyce korzystanie z niego nie jest możliwe ze względu na nieznajomość poszczególnych czynników – i dlatego rzeczywiste czujniki wymagają wzorcowania doświadczalnego,

- zmienne warunki pomiaru powodują zmienność stałej czujnika (i nie jest to zmienność pozorna, jak można znaleźć w niektórych publikacjach),

- stałą czujnika czteroelektrodowego definiuje się dla elektrod napięciowych, tzn. punkty  $P_1$  i  $P_2$  występujące we wzorze definicyjnym (3.14) należą do przekrojów 1 i 2 – rys. 3.1, w których umieszczono elektrody napięciowe (na rys. 3.3 są to elektrody 2 i 3),

- wzór całkowity (3.14) definiuje geometrię przewodnika (rezystora) przestrzennego i ma charakter ogólny – nie ma więc znaczenia, w jaki sposób wytworzono w roztworze pole elektryczne  $E$  (można ten wzór stosować również do obliczania stałej czujników bezelektrodowych).

### 3.4. WZORCE I WZORCOWANIE

Stałą czujnika, której znajomość, jak wynika z poprzednich rozważań, jest niezbędna w pomiarach konduktywności cieczy, można określić na trzy sposoby [31, 34, 184, 195, 272, 273]:

- doświadczalnie, przy użyciu wzorca konduktywności,
- doświadczalnie, przez porównanie z czujnikiem o znanej wartości stałej,
- teoretycznie, przez obliczenie z wymiarów geometrycznych czujnika (metoda bezwzględna).

Teoretycznie liczone są tylko czujniki o szczególnych kształtach (w praktyce rzadko stosowane) – jest o nich mowa w rozdziałach 3.7 oraz 6. Większość czujników użytkowych wymaga wzorcowania doświadczalnego. Najczęściej wykonuje się je sposobem pierwszym, tj. przez pomiar rezystancji czujnika wypełnionego cieczą o dokładnie znanej konduktywności – wzór (3.2). Ten sposób jest zalecany przez normy międzynarodowe jako najdokładniejszy [184, 67]. Sposób drugi, również przewidziany w przepisach metrologicznych [34], jest wygodny i łatwy w realizacji, ale wymaga posiadania stosunkowo drogiego czujnika wzorcowego, o zbliżonej wartości stałej. Jakość czujnika wzorcowego ma tu zasadnicze znaczenie, gdyż niepewność wartości jego stałej jest przenoszona na czujnik wzorcowany. Ponieważ rzeczywiste czujniki mogą wykazywać pewną zmienność stałej, w zależności od mierzzonego ośrodka i od warunków pomiaru, wzorcowanie należy wykonywać w warunkach zbliżonych do przewidywanego zastosowania.

Wzorcowanie czujników konduktometrycznych oraz sprawdzanie konduktometrów i czujników są przedmiotem odpowiednich przepisów normalizacyjnych [34, 66, 67, 184]. Przepisy te podają szczegółowe procedury wzorcowania i sprawdzania oraz zasady obliczania niepewności występujących we wzorcowaniu i sprawdzaniu.

#### 3.4.1. WZORCE KONDUKTOMETRYCZNE

Jako materialne wzorce konduktywności przewodników jonowych przyjęto roztwory chemicznie czystych substancji, o znanym stężeniu [69, 80], których wartość konduktywności została określona metodą bezwzględną, tj. w nawiązaniu do czujnika liczonego [69, 77, 188, 195, 273]. Dokładność wzorców pierwotnych zależy przede wszystkim od stabilności chemicznej, czystości substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika oraz od stężenia roztworu. Jako substancję rozpuszczoną przyjęto chlorek potasu, ponieważ KCl jest stabilny i łatwy do oczyszczenia. Korzystając z tak okre-

ślonych wzorców pierwotnych (podstawowych), tworzy się wzorce wtórne. Przyjęcie takiego rozwiązania ma dwie podstawowe zalety:

- wzorce są stosunkowo łatwo odtwarzalne z wymaganą dokładnością,
- unika się trudności i kosztów związanych z realizacją metody bezwzględnej (ta uwaga dotyczy klasycznej realizacji czujników liczalnych, swoją koncepcję autor przedstawił w rozdz. 6).

Ma jednak i wady, gdyż:

- poważnym problemem może być uwzględnianie wpływu temperatury (rozdz. 7),
- dokładność wzorców jest uzależniona od wyników wcześniejszych badań, w których dysponowano gorszymi środkami technicznymi. Wartość wzorców musi zatem podlegać stosunkowo częstej weryfikacji.

Pierwszego bezwzględnego określenia wzorców konduktywności (przewodności elektrycznej) elektrolitów dokonali w 1898 r. Kohlrausch, Holborn i Diesselhorst [96]. W ciągu minionych stu lat wzorce konduktywności kilkakrotnie podlegały rewizji metodą bezwzględną, uzasadnionej postępem w nauce i technice – np. w latach 1923 [188], 1933 [77], 1989 [273], 1994 [69]. Przy okazji dokonano również przeliczeń związanych ze zmianą litra na  $\text{dm}^3$ , oma międzynarodowego na bezwzględny oraz z trzykrotną zmianą skali temperatur [273]. Zmieniono również liczbę wzorców uważanych za podstawowe oraz sposób ich definiowania (7 wzorców molowych Kohlrauscha, 3 wzorce demalne KCl [77, 188], 3 wzorce molalne KCl [69, 272, 273]).

Wzorce konduktywności roztworów elektrolitów (wzorce konduktometryczne) są przedmiotem norm i zaleceń międzynarodowych, np. [183, 195]. Obecnie jako pierwotne wzorce konduktywności zalecane są przez IUPAC trzy wzorce molalne KCl (molalność, mol/kg, jest zdefiniowana jako ilość substancji rozpuszczonej w 1 kilogramie rozpuszczalnika, ważone w próżni): 0,01 *m*, 0,1 *m* i 1,0 *m* [195]. Wartości tych wzorców oraz niepewności rozszerzone ich określenia podano w tabelicy 3.1, w Dodatku 1.

W Polsce obowiązuje nadal Zarządzenie nr 118 Prezesa Głównego Urzędu Miar, z dnia 6 października 1995 r. [33], w którym za wzorce podstawowe przyjmuje się sześć wzorców demalnych KCl (roztwór demalny KCl zawiera określoną masę czystego KCl, rozpuszczoną w 1000 g roztworu, ważone w próżni). Według ww. dokumentu, niepewność rozszerzona odtwarzania wartości konduktywności przez wzorce podstawowe jest nie gorsza niż  $\pm 0,2\%$ , a przez wzorce wtórne – nie gorsza niż  $\pm 2\%$ . Pierwotne wzorce demalne [77], na których bazuje wymieniony dokument, zostały określone z dokładnością lepszą niż 0,1%. W latach dziewięćdziesiątych XX wieku poprawiono dokładność tych wzorców, powtarzając ich pomiary z wykorzystaniem czujników i całego wyposażenia użytego do określania najnowszych, molalnych wzorców. Uzyskano niepewności względne: 0,03% dla roztworu 0,01 demalnego oraz 0,04% – dla roztworów 0,1 i 1 demalnego [195]. Przykładowe przeliczenie błędu określenia wzorców według klasycznej teorii błędu [273] na niepewność według zaleceń ISO [60] można znaleźć w pracach [69, 197].

Kierując się potrzebami praktycznymi, występującymi zwłaszcza w monitorowaniu jakości czystej wody używanej w procesach przemysłowych, opracowano specjalne wzorce małych konduktywności, w zakresie  $5\div 25 \mu\text{S}/\text{cm}$  [271]. W tym zakresie konduktywności niezbędne jest staranne uwzględnianie wpływu kwaśnych gazów spalinowych oraz dwutlenku węgla.

### 3.5. POMIAR KONDUKTYWNOŚCI CIECZY W SPOSÓB BEZWZGLĘDNY

Pomiar konduktywności cieczy metodą bezwzględną odbywa się bez korzystania z materialnego wzorca konduktywności [137, 160, 161, 179, 273]. Mierzy się rezystancję cieczy wypełniającej naczynie pomiarowe czujnika skonstruowanego i stosowanego w odpowiedni sposób – tak, że rzeczywista stała czujnika jest równa pod względem wartości stałej obliczonej teoretycznie z wymiarów geometrycznych. Podstawowym przeznaczeniem takich czujników, nazywanych liczalnymi, jest określanie pierwotnych wzorców konduktywności. W niektórych przypadkach stosuje się je również jako czujniki użytkowe, tj. wprost do wykonywania pomiarów. Przykładami mogą tu być: pomiary roztworów niewodnych [247] i stopionych soli, pomiary wykonywane w wysokich temperaturach [182], pomiary farb i lakierów [25] itp. Wspólnymi cechami tych zastosowań są: brak wzorców materialnych o właściwościach zbliżonych do tych, jakie mają badane substancje oraz (lub) potrzeba znajomości bezwzględnych wartości konduktywności w aktualnych warunkach pomiaru.

Zbiór cech, jakimi powinien charakteryzować się czujnik liczalny:

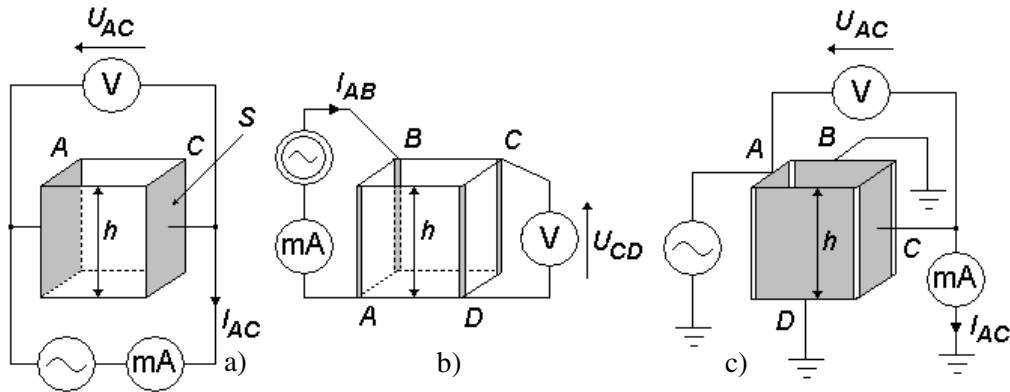
- geometria umożliwiająca dokładne określenie wartości stałej z wymiarów czujnika [273],
- ustalona, niezależna od rodzaju i konduktywności mierzonego roztworu, a także i od częstotliwości pomiarowej, wartość stałej czujnika [74, 273] (ten warunek odpowiada ustalonemu oraz niezmiennemu rozptywowi prądu i rozkładowi potencjału w mierzonym ośrodku),
- dobre uśrednianie konduktywności w próbce mierzonej cieczy [99],
- mały wpływ temperatury na wartość stałej.

Czujniki liczalne do pomiaru konduktywności metodami kontaktowymi można wykonać na co najmniej trzy sposoby (rys.3.6):

- z jednorodnym polem elektrycznym, do pomiaru metodą dwuelektrodową [101, 273] (rys. 3.6a) lub czteroelektrodową [247],
- z niejednorodnym polem elektrycznym, według twierdzenia van der Pauwa [182, 255, 256] (rys. 3.6b),
- z niejednorodnym polem elektrycznym, według twierdzenia Thompsona–Lamparda [203, 249] (rys. 3.6c).

Czujnik dwuelektrodowy z jednorodnym polem elektrycznym, w którym rezystancję roztworu mierzy się metodą różnicową, jest najdoskonalszą z dotychczas znanych

autorowi realizacji czujnika liczalnego [69, 273]. Został on zaproponowany w NIST (National Institute for Standards and Technology, USA) do określania pierwotnych wzorców konduktywności roztworów elektrolitów.



Rys. 3.6. Ilustracja pomiarów konduktywności cieczy metodą bezwzględną [144]: a) czujnik z polem jednorodnym, b) czujnik van der Pauwa, c) czujnik Thompsona–Lamparda

Dwa następne rodzaje czujników liczalnych, zrealizowane według dualnych metod van der Pauwa oraz Thompsona–Lamparda, mają tę unikatową właściwość, że ich stała zależy tylko od jednego wymiaru geometrycznego – wysokości  $h$  (czujniki są zatem łatwe do dokładnego wykonania). Wynika to z geometrii tych czujników, która, przy równomiernej wysokości  $h$ , daje płasko-równoległy rozkład potencjału w przestrzeni pomiarowej wypełnionej przez ciecz. Problem określenia stałej czujnika sprowadza się zatem do analizy pola elektrycznego w płaszczyźnie przekroju poprzecznego czujnika [179, 255]. Można stosować w tym celu przekształcenia konforemne oraz teorię potencjału zespolonego [179, 218]. W czujniku typu van der Pauwa elektrody mają szerokość pomijalnie małą w porównaniu z obwodem czujnika, podczas gdy w czujniku typu Thompsona–Lamparda pokrywają one prawie cały obwód, a pomijalnie małe są odległości między elektrodami [173]. Metoda van der Pauwa jest z zasady czteroelektrodowa, a Thompsona–Lamparda dwuelektrodowa. Pierwotnym zastosowaniem metody Thompsona–Lamparda były pomiary pojemności elektrycznej [249].

Podstawowe wzory definiujące stałą trzech wymienionych czujników liczalnych są następujące:

- z polem jednorodnym – zgodnie z równaniem (3.1)

$$K = \frac{L}{S},$$

- typu van der Pauwa

$$\exp(-\pi h R_{AB,CD} \kappa) + \exp(-\pi h R_{BC,DA} \kappa) = 1, \quad (3.16)$$

dla

$$R_{AB,CD} = R_{BC,DA} = R,$$

$$K = \frac{\ln 2}{\pi h}, \quad (3.16a)$$

• typu Thompsona–Lamparda

$$\exp\left(\frac{-\pi h G_{AC}}{\kappa}\right) + \exp\left(\frac{-\pi h G_{BD}}{\kappa}\right) = 1, \quad (3.17)$$

dla

$$G_{AC} = G_{BD} = G,$$

$$K = \frac{\pi h}{\ln 2}, \quad (3.17a)$$

gdzie:  $\kappa$  – konduktywność,  $R_{AB,CD} = U_{CD}/I_{AB}$  – rezystancja roztworu zmierzona gdy elektrody  $A$  i  $B$  służą do zasilania, a  $C$  i  $D$  są elektrodami napięciowymi (rys. 3.6b),  $R_{BC,DA} = U_{DA}/I_{BC}$  – analogiczna rezystancja przy zasilaniu przez elektrody  $B$  i  $C$ , gdy  $D$  i  $A$  są elektrodami napięciowymi,  $G_{AC} = I_{AC}/U_{AC}$  – konduktancja roztworu mierzona pomiędzy elektrodami  $A$  i  $C$  (rys. 3.6c),  $G_{BD} = I_{BD}/U_{BD}$  – konduktancja roztworu zmierzona pomiędzy elektrodami  $B$  i  $D$ . Należy zauważyć, że w symetrycznym układzie elektrod (przy symetrii osiowej poprzecznego przekroju czujnika) odpowiednie wzory ulegają znacznemu uproszczeniu i do określenia konduktywności w każdym przypadku wystarcza pojedynczy pomiar rezystancji lub konduktancji. Jeżeli wszystkie czujniki przedstawione na rys. 3.6 są regularnymi sześciانami o wysokości  $h = 1$  cm, stałe poszczególnych czujników wynoszą odpowiednio:  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,220636 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $4,53236 \text{ cm}^{-1}$ . Dzięki czteroelektrodowej metodzie pomiaru czujnik van der Pauwa jest mało wrażliwy na wpływy impedancji elektrodowych, ponadto dzięki bardzo małej powierzchni elektrod jest również mało wrażliwy na niejednorodności i zmiany stanu powierzchni elektrod. Jako czujnik liczalny jest więc korzystniejszy od czujnika Thompsona–Lamparda, mimo iż przy tych samych wymiarach ma 20,542 razy mniejszą od niego wartość stałej. Metodzie van der Pauwa, w zastosowaniu do pomiarów roztworów, poświęcono cały rozdział 6. Istotną zaletą obu metod: van der Pauwa i Thompsona–Lamparda jest uśrednianie wyników uzyskanych w dwóch różnych konfiguracjach elektrod czujnika – co m.in. umożliwia uniknięcie błędów spowodowanych występowaniem obszarów z ujemnymi wagami [99] (zalety tej nie ma uproszczona wersja metod, z pojedynczym pomiarem rezystancji lub konduktancji). Wadą czujnika typu Thompsona–Lamparda jest to, iż większość prądu pomiarowego przepływa między elektrodami w pobliżu dzielących je szczelin, przez co uśrednianie następuje tylko w tej niewielkiej części roztworu (te same elektrody wymuszają prąd i służą do pomiaru spadku napięcia).



### 3.6. MODELOWANIE CZUJNIKÓW

Z rozważań poprzedzających wynika, iż pomiar konduktywności cieczy zawsze wymaga znajomości stałej czujnika – kluczowe znaczenie ma więc możliwość przewidywania *a priori*, jaką wartość przyjmie ta stała w określonych, rzeczywistych warunkach pomiaru. Temu celowi służy analiza modeli czujników – modeli zbudowanych na podstawie rozważań teoretycznych oraz wyników badań doświadczalnych [58, 130, 145, 146, 148, 243, 280]. Z takiej analizy korzysta się w projektowaniu czujników, ich konstrukcji i technologii wykonania, w projektowaniu układów pomiarowych, ustalaniu sposobów i warunków zasilania czujników oraz w analizie metrologicznej. Potrzebne są do tego dwa rodzaje modeli: o parametrach rozłożonych, tj. rozkłady pola elektrycznego w czujnikach i ich otoczeniu oraz o parametrach skupionych, tj. elektryczne układy zastępcze czujników. Pierwsze umożliwiają analizę wpływów geometrii i struktury czujnika oraz jego otoczenia na właściwości czujnika. W tym celu powszechnie stosuje się metodę elementów skończonych. Z modeli drugiego rodzaju korzysta się w badaniach zachowania czujników w funkcji czasu i częstotliwości, zarówno w stanach ustalonych, jak i nieustalonych. Do tego celu przydatne są metody analizy obwodów elektrycznych. Dysponując odpowiednimi modelami, można projektować czujniki o założonych właściwościach, przy niewielkim udziale czasochłonnych i kosztownych badań doświadczalnych. Poszczególne modele oraz sposoby ich tworzenia przedstawiono w rozdziałach poświęconych właściwościom czujników (rozdz. 4, 5 i 6).

### 3.7. NAJWAŻNIEJSZE ŹRÓDŁA BŁĘDÓW METODY W POMIARACH KONDUKTOMETRYCZNYCH

Z przedstawionych wcześniej rozważań wynika, iż praktyczny sposób określania konduktywności  $\kappa$  roztworu elektrolitu polega na pomiarze rezystancji  $R_c$  (konduktancji  $G_c$ ) czujnika o znanej wartości  $K$  stałej, wypełnionego tym roztworem. Zakłada się przy tym, że rezystancja czujnika jest równa rezystancji  $R_e$  roztworu, a stała czujnika ma niezmienną wartość, niezależnie od rodzaju i stężenia mierzonego roztworu, jak i innych warunków wykonywania pomiaru. Wtedy

$$\kappa = \frac{K}{R_c} = KG_c \approx \frac{K}{R_e} = KG_e. \quad (3.18)$$

Wymienione założenia mają znaczenie zasadnicze – stopień ich spełnienia decyduje o dokładności określenia konduktywności. Z tego punktu widzenia należy preferować pomiar metodą czteroelektrodową lub bezelektrodową i stosować czujnik z zamkniętym elektrycznie naczyniem pomiarowym. W rutynowych pomiarach użytkowych, wykonywanych przyrządami firmowymi, użytkownik często nie jest

nawet świadomy istnienia tych założeń, gdyż nie są one ujawniane przez producenta (nie ma takiej potrzeby, jeżeli zestaw konduktometr-czujnik jest dobrze zaprojektowany i prawidłowo użytkowany). W pomiarach precyzyjnych jest jednak wskazane sprawdzić, jak dokładnie są te założenia spełnione.

Uzyskany w omawiany sposób wynik pomiaru jest konduktywnością w aktualnej temperaturze wykonywania pomiaru. Jeżeli użytkownika interesuje również wartość konduktywności w temperaturze odniesienia (a tak najczęściej jest), potrzebna jest odpowiednia kompensacja temperaturowa (korekcja temperaturowa wyniku). Do tego z kolei niezbędna jest dokładna znajomość zależności konduktywności mierzzonego roztworu od temperatury oraz dokładny pomiar temperatury – ze względu na to, że w przypadku roztworów elektrolitów wpływ temperatury na konduktywność jest wyjątkowo silny. Niedokładna kompensacja temperaturowa jest kolejnym z najistotniejszych składników błędu określenia konduktywności roztworów – może to być nawet największy ze składników tego błędu, zwłaszcza jeżeli temperatura wykonywania pomiaru znacznie różni się od temperatury odniesienia.

Pomiary konduktywności roztworów elektrolitów są proste i nie sprawiają trudności, jeżeli dysponuje się konduktometrem firmowym (zakłada się, że producent przestrzega aktualnych norm i zaleceń ISO, IEC i IUPAC), który współpracuje z jednym, na trwale przyłączonym czujnikiem konduktometrycznym, jest wyposażony w czujnik temperatury oraz realizuje kompensację temperaturową. Użytkownik uzyskuje wtedy, jako wynik końcowy, wartość konduktywności skorygowaną do temperatury odniesienia (obecnie zalecana: 25 °C) – już z uwzględnieniem wartości stałej czujnika oraz temperatury roztworu (zazwyczaj istnieje możliwość wyłączenia funkcji kompensacji temperaturowej). Stosując taki przyrząd zgodnie z zaleceniami producenta, w warunkach pomiaru nie odbiegających od typowych, niepewność uzyskiwanych wyników pomiarów oblicza się w sposób wskazany przez producenta.

Pewien kłopot może sprawiać szacowanie błędu kompensacji temperaturowej, ponieważ producenci najczęściej podają jedynie błąd pomiaru temperatury. Poza tym, wykonując pomiary w szerokim zakresie zmian temperatury, należy zachować dużą ostrożność w korzystaniu z kompensacji temperaturowej wykonywanej automatycznie przez konduktometr – ze względu na możliwość występowania dużej zmienności współczynników temperaturowych w zależności od rodzaju i stężenia roztworu. Ten problem nie występuje, jeżeli dysponuje się przyrządem wyspecjalizowanym, przystosowanym do pomiarów ściśle określonych cieczy (np. do czystej wody [14], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH [84, 85] itp.).

Sytuacja jest bardziej skomplikowana, jeżeli używa się konduktometru z czujnikami wymiennymi, zwłaszcza jeżeli pochodzą one od różnych producentów. Wtedy niezbędne jest uważne przestudiowanie (w razie potrzeby i przebadanie) właściwości metrologicznych samego konduktometru oraz każdego z czujników. Niestety, właściwości metrologiczne konduktometrów i czujników nie są podawane jednolicie. Część producentów podaje jedynie łączny błąd (niepewność) pomiaru konduktywności wykonywanego danym konduktometrem, z użyciem określonego czujnika, a część wy-

różnia błąd (niepewność) pomiaru rezystancji czujnika traktowanego jako dwójnik lub czwórnik elektryczny. Jeżeli chodzi o czujnik, najczęściej podawana jest tylko wartość jego stałej, czasami łącznie z zakresem konduktywności, w jakim może być stosowany. Raczej rzadko udostępniane są, w notach aplikacyjnych, pełne charakterystyki czujnika, w różnych warunkach wykonywania pomiaru – jak np. w [210]. W razie wątpliwości należy zawsze sprawdzić poprawność wskazań konduktometru oraz wyznaczyć stałą czujnika, kierując się odpowiednimi przepisami i zaleceniami metrologicznymi [33, 34].

W najtrudniejszej sytuacji jest użytkownik konduktometru lub/i czujnika bez odpowiedniej dokumentacji metrologicznej, np. wykonanego przez siebie. Wtedy do prawidłowego zorganizowania i wykonywania pomiarów niezbędna jest, poza znajomością oficjalnych przepisów metrologicznymi, bardziej szczegółowa i zaawansowana wiedza z zakresu konduktometrii.

Pomoc w rozwiązywaniu wymienionych problemów metrologicznych oraz innych problemów, z jakimi mogą się spotkać użytkownicy oraz projektanci aparatury konduktometrycznej, jest jednym z głównych celów niniejszej monografii.

### 3.8. WPŁYW TEMPERATURY NA APARATURĘ KONDUKTOMETRYCZNĄ

W konduktometrii błąd instrumentalny powodowany wpływami zmian temperatury na urządzenie pomiarowe (w tym i czujnik) jest na ogół znacznie mniejszy od błędu wynikającego z niewłaściwego uwzględniania wpływu temperatury na zmiany mierzonego przewodnictwa. Błąd instrumentalny ma dwa podstawowe źródła: od zmian stałej czujnika oraz od zmian parametrów układu pomiarowego – w stosunku do wartości, jakie miały one w temperaturze kalibracji. Wpływ temperatury na stałą czujnika konduktometrycznego polega na zmianie jego geometrii wskutek rozszerzalności cieplnej materiałów, z których jest wykonany. Jeżeli czujnik pracuje w wąskim przedziale temperatur, to na ogół można ten wpływ pominąć. Ogólny sposób postępowania jest taki, że dobiera się odpowiednie materiały konstrukcyjne, o bardzo małym współczynniku rozszerzalności liniowej [205, 273]. Jeżeli czujnik jest zbudowany z kilku różnych materiałów, stosuje się materiały o możliwie zbliżonych wartościach tego współczynnika. W przypadku znacznych zmian temperatury pomiaru należy rozważyć, czy powodowane nimi zmiany właściwości warstwy elektrodowej nie mają istotnego znaczenia. Jeżeli chodzi o wpływ temperatury na układ pomiarowy, to minimalizuje się go – tak jak w innych elektronicznych przyrządach pomiarowych – przez stosowanie elementów odpowiedniej jakości, dobór odpowiedniej techniki pomiarowej oraz odpowiednio częste wykonywanie kalibracji.

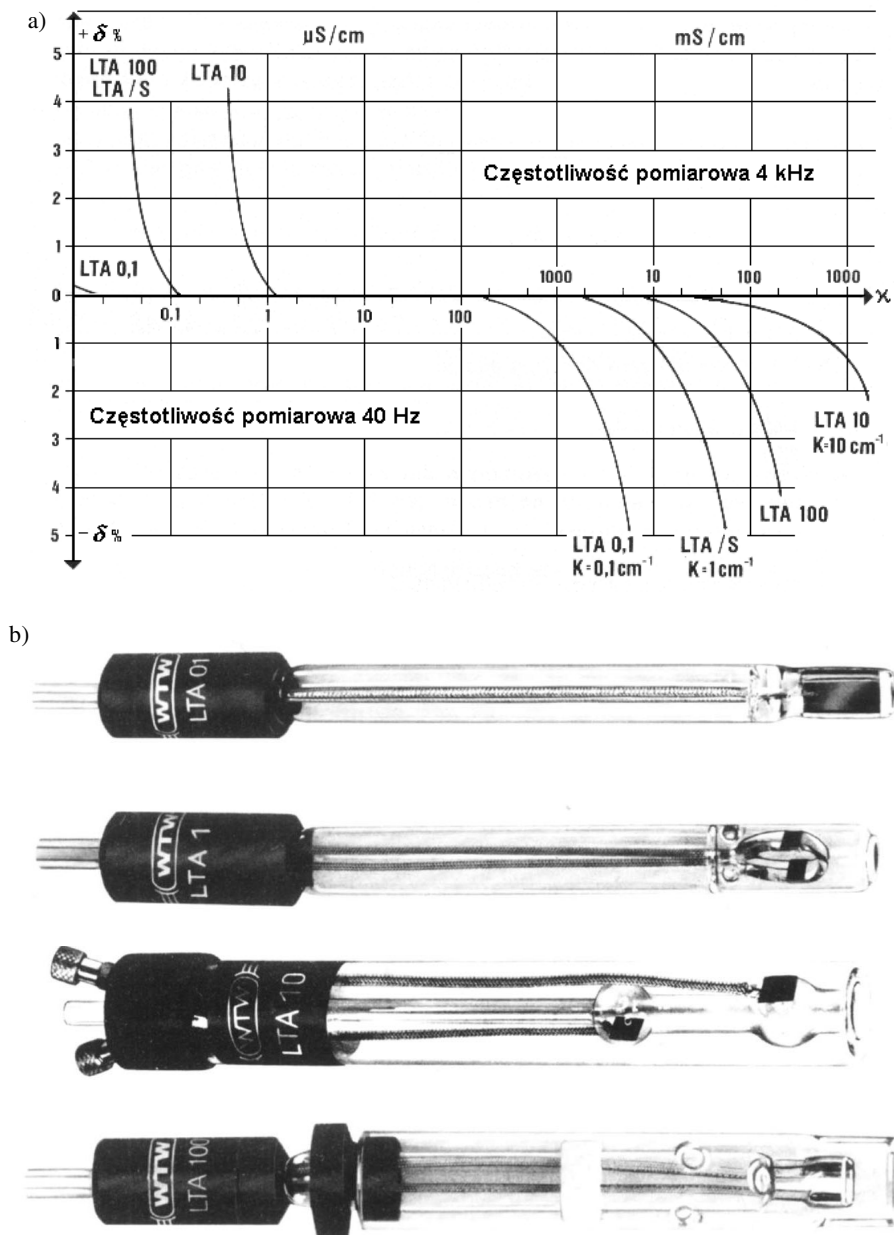
## 4. METODY KONTAKTOWE POMIARU KONDUKTYWNOŚCI CIECZY

W podejściu praktycznym czujniki konduktometryczne rozpatruje się w dwóch głównych aspektach: ich przeznaczenia oraz dokładności pomiarów wykonywanych za ich pomocą [1, 35, 58, 122, 208, 254]. Przez przeznaczenie rozumie się klasę przewidywanych zastosowań, określającą: zakres mierzonych konduktywności, rodzaje mierzonych cieczy – ich konsystencję i stopień czystości oraz agresywność chemiczną i mechaniczną, warunki pomiaru (np. bez przepływu czy w przepływie), wymagane wymiary i kształt czujnika, zakres temperatury pracy itp. Wymienione czynniki rzutują na wybór wartości stałej czujnika, sposobu pomiaru (dwuelektrodowy, czteroelektrodowy), konstrukcji czujnika oraz zastosowanych w czujniku materiałów, zwłaszcza materiału elektrod i stanu ich powierzchni.

### 4.1. WŁAŚCIWOŚCI RZECZYWISTYCH CZUJNIKÓW

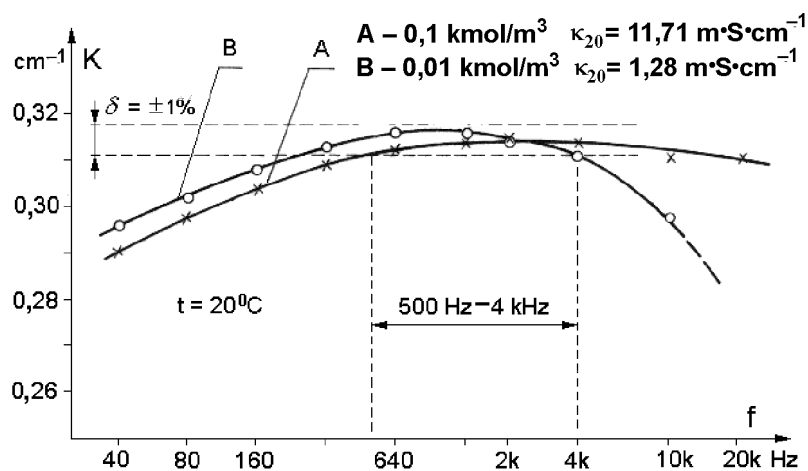
Wyznaczona doświadczalnie wartość stałej czujnika konduktometrycznego zazwyczaj różni się od przewidywanej teoretycznie, a ponadto wykazuje pewną zależność od rodzaju i właściwości mierzonego ośrodka, zwłaszcza od jego konduktywności, oraz od warunków wykonywania pomiaru, w tym od częstotliwości sygnału pomiarowego [86, 89, 165, 168, 210] – w związku z czym niezbędne jest doświadczalne wzorcowanie czujnika (rozdz. 3.6). Zależność stałej danego czujnika od właściwości mierzonego ośrodka bezpośrednio ogranicza dokładność pomiarów, wykonywanych tym czujnikiem w różnych ośrodkach i w szerokich granicach zmian konduktywności.

W ocenie jakości czujników konduktometrycznych najczęściej korzysta się z charakterystyk przedstawiających zmienność stałej czujnika lub wartość wynikającego z tej zmienności błędu pomiaru konduktywności, w funkcji mierzonej konduktywności, przy określonej częstotliwości pomiarowej, tj.  $\delta K = f(\kappa) \Big|_{f=\text{const}}$  lub  $\delta \kappa = f(\kappa) \Big|_{f=\text{const}}$ . Wszelkie obserwowane zmiany wartości stałej czujnika sygnalizują występowanie zauważalnego wpływu polaryzacji elektrod lub/i pasożytniczych parametrów układu pomiarowego. Przykłady typowych charakterystyk  $\delta \kappa = f(\kappa) \Big|_{f=\text{const}}$  czujników dwuelektrodowych przedstawiono na rys. 4.1a (czujniki pokazano na rys. 4.1b). Charakterystyki wyznaczono przy dwóch częstotliwościach pomiarowych: 40 Hz dla małych konduktywności i 4 kHz – dla większych [196]. Płaska część charakterystyk ( $\delta \kappa = 0$ ) odpowiada zakresowi poprawnego pomiaru konduktywności. Dobrze zaprojektowany i wykonany czujnik ma ten zakres odpowiednio szeroki. W zakresie małych konduktywności o błędzie pomiaru decydują pojemności pasożytnicze i rozproszone pole elektryczne, w zakresie dużych konduktywności – polaryzacja elektrod [58, 122, 207, 208]. Wymienione charakterystyki można modyfikować, zmieniając kształt i wymiary czujnika oraz pole powierzchni i materiał elektrod.



Rys. 4.1a) Błąd pomiarów konduktywności wykonywanych czujnikami dwuelektrodowymi, w zależności od mierzonej konduktywności [210] (czujniki firmy WTW, podano materiał elektrod i wartość stałej): LTA 0,1 – Pt, gładkie,  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , LTA 100 – Pt, czernione,  $1 \text{ cm}^{-1}$ , LTA 10 – Pt, czernione,  $10 \text{ cm}^{-1}$ , LTA/S – Pt, czernione i spiekane,  $1 \text{ cm}^{-1}$ ;  
 b) czujniki, których charakterystyki przedstawiono [210]

Drugim powszechnie stosowanym kryterium oceny jakości czujników konduktometrycznych jest wpływ częstotliwości pomiarowej na wartość stałej czujnika. Korzysta się w tym celu z charakterystyk częstotliwościowych czujnika, tj. z zależności  $K = f(f) \Big|_{\kappa=\text{const}}$  lub  $R_c = f(f) \Big|_{\kappa=\text{const}}$ . Przykładowe charakterystyki  $K = f(f) \Big|_{\kappa=\text{const}}$  czujnika czteroelektrodowego [164], zmierzone w dwóch roztworach KCl o stężeniach różniących się 10-krotnie, przedstawiono na rys. 4.2. Na wykresie zaznaczono pasmo częstotliwości (500 Hz–4 kHz), w którym obie charakterystyki są zgodne w założonych granicach  $\pm 1\%$ .



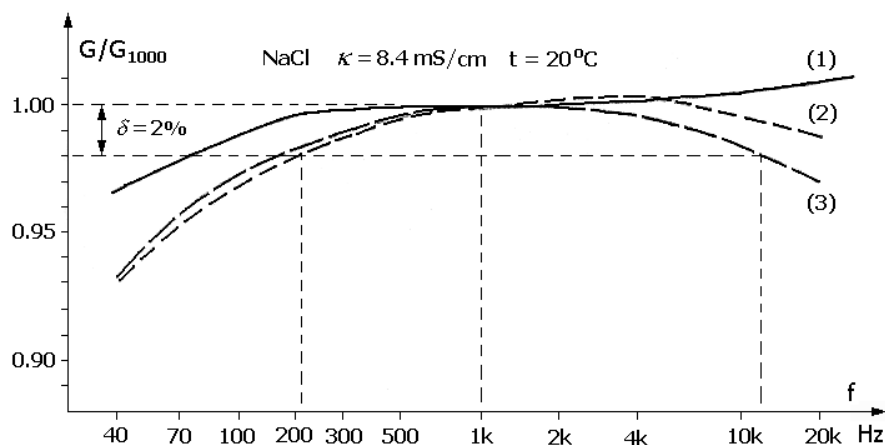
Rys. 4.2. Zmienność stałej czujnika czteroelektrodowego w funkcji częstotliwości pomiarowej [164] (wyniki własne)

Zmienność stałej czujnika obserwuje się również w przypadku zmniejszenia efektywnej powierzchni elektrod (zanieczyszczenia – przez osady lub przyklejone większe fragmenty ciał stałych), co pokazano na rys. 4.3. Przedstawione tam charakterystyki czujnika czteroelektrodowego ukazują jednocześnie zalety czteroelektrodowej metody pomiaru – zmiana powierzchni elektrod prądowych o 50% powoduje zmianę mierzonej konduktancji jedynie o 2%, w dodatku istnieje duża swoboda w doborze częstotliwości pomiarowej (w paśmie 200 Hz–12 kHz). W przypadku czujnika dwuelektrodowego wpływ zmniejszenia powierzchni elektrod byłby wielokrotnie większy.

Przedstawione niedoskonałości charakterystyk czujników konduktometrycznych można przypisać [53, 58, 122, 207, 208]:

- polaryzacji elektrod,
- występowaniu pola rozproszonego poza naczynie pomiarowe czujnika,
- zmienności rozkładu pola elektrycznego wytwarzanego w mierzonej próbce (ogólniej – rozkładowi pola innemu niż zakładano),
- wpływowi niepożądanych pojemności i rezystancji występujących w czujniku, w stosunku do otoczenia oraz połączeń czujnika z układem pomiarowym.

W większości przypadków praktycznych zachodzi wzajemne nakładanie się skutków wymienionych przyczyn.



Rys. 4.3. Wpływ zmian powierzchni elektrod prądowych czujnika czteroelektrodowego na mierzoną konduktancję czujnika – w funkcji częstotliwości pomiarowej: (1) – obie elektrody czyste, (2) – zakryte 50% jednej elektrody, (3) – zakryte 50% obu elektrod [163];  $G_{1000}$  – konduktancja zmierzona przy 1 kHz (wyniki własne)

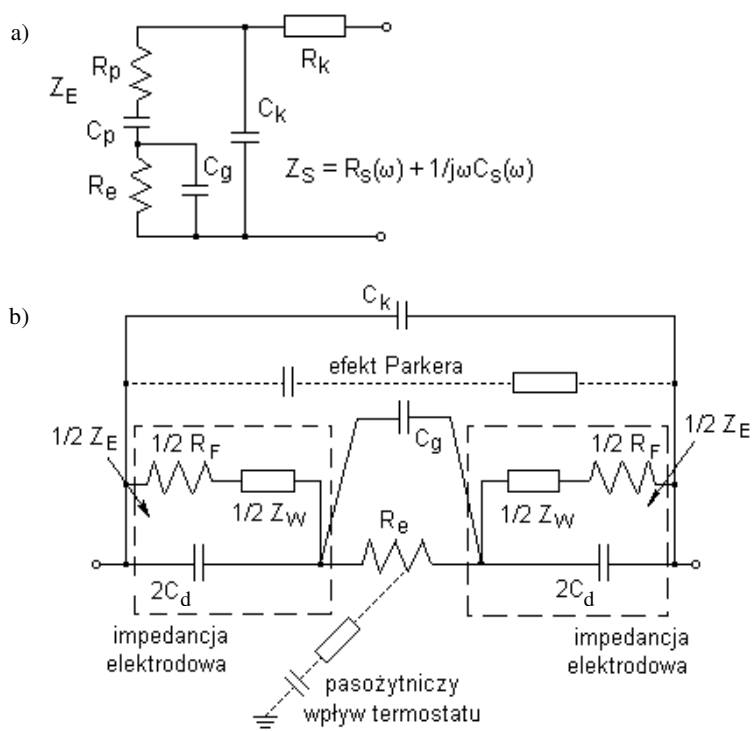
## 4.2. MODELE OBWODOWE CZUJNIKÓW

Do celów analizy obwodowej czujniki kontaktowe modeluje się za pomocą układów zastępczych o parametrach skupionych, zawierających elementy reprezentujące impedancję mierzonej cieczy, impedancje elektrodowe oraz impedancje związane z konstrukcją czujnika i jego połączeniami z układem pomiarowym. Najczęściej stosowane elektryczne układy zastępcze czujników dwuelektrodowych pokazano na rys. 4.4a) – w postaci uproszczonej [208, 210] oraz b) – w postaci szczegółowej [17].

W układzie z rys. 4.4a poszczególne elementy reprezentują:  $R_e$  – rezystancję roztworu,  $R_p$  i  $C_p$  – rezystancję i pojemność polaryzacji (elementy zastępcze impedancji elektrodowej  $Z_E$ ),  $C_g$  – pojemność międzyelektrodową czujnika,  $C_k$  i  $R_k$  – pojemność i rezystancję elementów konstrukcyjnych czujnika i przewodów. Impedancja dwójnika reprezentującego czujnik jest sumą składowych: rezystancji  $R_S(\omega)$  i reaktancji pojemnościowej  $1/j\omega C_S(\omega)$ . Charakterystyki czujników przedstawione na rys. 4.1 odpowiadają temu modelowi. Taki układ zastępczy wystarcza na ogół do oceny jakości czujnika oraz do zaprojektowania układu pomiarowego współpracującego z czujnikiem.

W układzie zastępczym z rys. 4.4b impedancje elektrodowe przedstawiono w sposób powszechnie stosowany w elektrochemii [53], dzięki czemu umożliwia on analizę

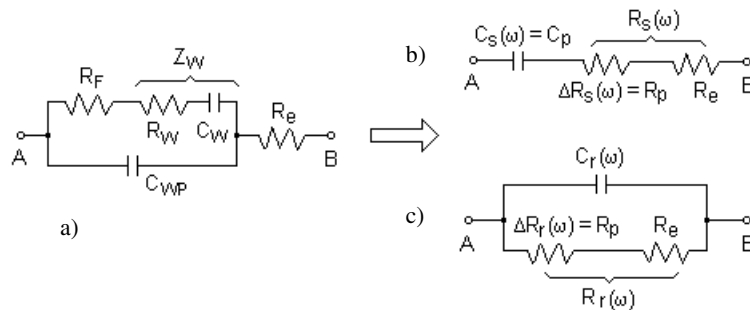
wpływów zjawisk mających największy udział w tworzeniu warstwy elektrodowej. Poszczególne elementy reprezentują w nim, odpowiednio:  $C_d$  – pojemność warstwy podwójnej,  $R_F$  – proces wymiany ładunków na elektrodzie,  $Z_W$  (impedancja Warburga) – dyfuzję jonów z głębi roztworu do elektrody. W pomiarach roztworów mocno rozcieńczonych czasami trzeba uwzględnić również pojemność  $C_a$  reprezentującą adsorpcję, włączoną szeregowo z impedancją Warburga [58]. Wymienione składowe impedancji elektrodowej zależą od rodzaju elektrolitu, właściwości rozpuszczalnika, stężenia roztworu, materiału elektrod i stanu ich powierzchni oraz od warunków pomiaru, zwłaszcza od temperatury. Przedstawianie układu elektroda–roztwór–elektroda za pomocą liniowych obwodów elektrycznych jest poprawne przy małych wartościach sygnału pomiarowego (kilkadziesiąt mV), tzn. kiedy można przyjąć iż zmiana potencjału elektrody zależy prawie liniowo od natężenia prądu płynącego przez elektrodę [53]. W układzie z rys. 4.4b uwzględniono ponadto elementy reprezentujące pojemnościowo-rezystancyjne sprzężenia elektryczne, jakie mogą występować pomiędzy przechodzącymi przez roztwór, izolowanymi elektrycznie, przewodami doprowadzeń czujnika lub też między tymi przewodami i elektrodami czujnika (efekt Parkera), bądź też między roztworem i ziemią – np. przez termostat.



Rys. 4.4. Elektryczne układy zastępcze dwuelektrodowego czujnika konduktometrycznego: a) układ uproszczony – według [210], b) układ szczegółowy – według [17] (oznaczenia objaśniono w tekście)

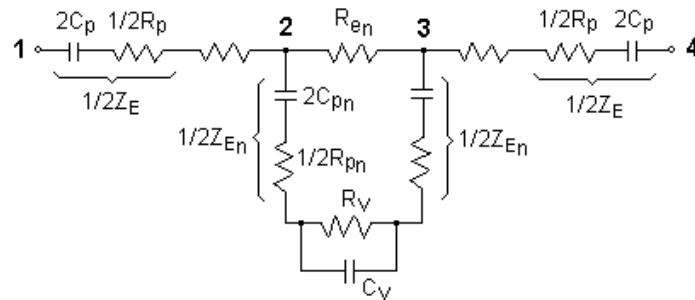


Elementy  $R_p$  i  $C_p$  układu z rys. 4.4a, reprezentujące polaryzację elektrod, przyjmują wartości wynikające z przeliczenia szeregowo-równoległego układu zastępczego impedancji elektrodowej  $Z_E$  z rys.4.4b na równoważny układ szeregowy, zależą więc od tych samych czynników co impedancja  $Z_E$  i są funkcją częstotliwości. Odpowiednie przekształcenie postaci układu zastępczego czujnika pokazano na rys. 4.5a i b (pominięto pojemności i rezystancje pasożytnicze, związane z konstrukcją czujnika i jego połączeniami). Podobne przekształcenie na równoważny układ równoległy, który jest przydatny np. w pomiarach wykonywanych mostkiem z równoległą gałęzią równoważenia składowej pojemnościowej, pokazano na rys. 4.5c. W konduktometrii częściej stosowany jest szeregowy układ zastępczy czujnika, głównie dlatego, że jest zalecany jako bardziej adekwatny do występujących zjawisk fizykochemicznych [58].



Rys. 4.5. Przekształcenia szeregowo-równoległego układu modelującego czujnik dwuelektrodowy a) na równoważny układ szeregowy b) i równoległy c)

W podobny sposób modeluje się czujniki czteroelektrodowe – rys. 4.6 [57, 112, 122]. W układzie przedstawionym na tym rysunku  $R_{en}$  reprezentuje rezystancję tej części roztworu, na której jest mierzony spadek napięcia,  $Z_{En}$  – impedancją elektrodową elektrod napięciowych, a  $R_V$  i  $C_V$  – rezystancję i pojemność wejściową woltomierza oraz przewodów połączeniowych woltomierza (dla uproszczenia pominięto inne elementy pasożytnicze). Pozostałe elementy układu mają oznaczenia jak poprzednio.



Rys. 4.6. Elektryczny układ zastępczy czteroelektrodowego czujnika konduktometrycznego [122, 166]:  
 1 i 4 – elektrody prądowe, 2 i 3 – elektrody napięciowe (pozostałe oznaczenia w tekście)

### 4.3. ELEKTRODY I ICH WŁAŚCIWOŚCI

Elektrody czujników konduktometrycznych dobiera się według trzech podstawowych kryteriów [122, 208, 210]:

- odporności chemicznej,
- impedancji polaryzacji,
- wytrzymałości mechanicznej.

Problem polega na tym, iż nie ma elektrod dobrze spełniających wszystkie kryteria. Materiał elektrod powinien wykazywać dużą odporność na korozję (elektrody zbliżone do idealnie polaryzowalnych) oraz możliwie małą rezystancję polaryzacji ( $R_p \rightarrow 0$ ). Pod tym względem najlepsze są: Pt, Pd, Ti, monel, Ni, stal nierdzewna [112] oraz hastelloy. Z punktu widzenia minimalizacji wpływu polaryzacji korzystne jest stosowanie elektrod mocno porowatych, np. pokrytych czernią platynową [76] lub wykonanych ze specjalnego gatunku węgla aktywowanego [210]. Jest to z kolei niewskazane ze względu na adsorpcję jonów i możliwość działania katalitycznego [58, 247]. Również właściwości mechaniczne elektrod mocno porowatych są niekorzystne. Takie elektrody są słabo odporne na ścieranie i wrażliwe na zaklekanie porów – niezbędne jest zapewnienie możliwości ich okresowego mycia i regeneracji powierzchni. W zastosowaniach przemysłowych, wymagających dużej odporności mechanicznej, często używa się elektrod tylko lekko porowatych, np. grafitowych albo metalowych z powierzchnią trawioną lub pokrytą odpowiednim spiekami [210].

Wpływ materiału i stanu powierzchni elektrod na wypadkową rezystancję czujnika jest wyraźnie zauważalny w pomiarach małych rezystancji roztworu, przy małych częstotliwościach – wtedy można więc, dla uproszczenia rozważań, pominąć pasożytnicze pojemności równoległe i w analizie wykorzystać układy zastępcze z rys. 4.5. Elementy  $R_s(\omega)$  i  $C_s(\omega)$  impedancji dwójnika modelującego czujnik w szeregowym układzie zastępczym (rys. 4.5 b) można opisać równaniami [53]:

$$R_s(\omega) = R_e + \Delta R_s(\omega) = R_e + \frac{R_F + \frac{W_f}{\sqrt{\omega}}}{\left(1 + C_d W_f \sqrt{\omega}\right)^2 + \left[\omega C_d \left(R_F + \frac{W_f}{\sqrt{\omega}}\right)\right]^2} = R_e + R_p \quad (4.1)$$

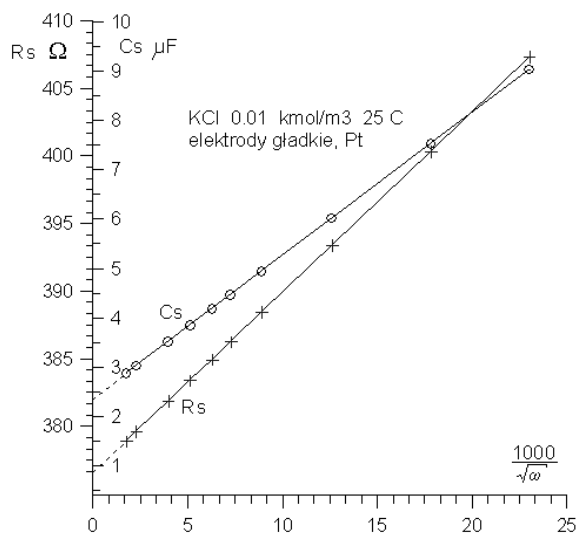
oraz

$$C_s(\omega) = \frac{C_d^2 \left(R_F + \frac{W_f}{\sqrt{\omega}}\right)^2 + \frac{\left(1 + C_d W_f \sqrt{\omega}\right)^2}{\omega^2}}{C_d \left(R_F + \frac{W_f}{\sqrt{\omega}}\right)^2 + \frac{C_d W_f^2}{\omega} + \frac{W_f}{\omega \sqrt{\omega}}} = C_p, \quad (4.2)$$

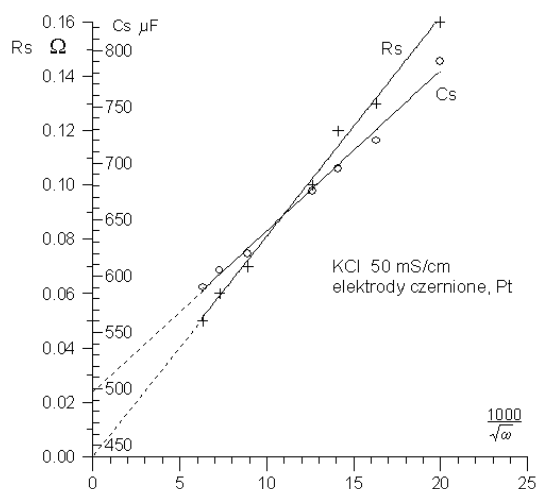
gdzie:  $\omega = 2\pi f$  – pulsacja,  $C_d$  – pojemność warstwy podwójnej,  $Z_w$  – impedancja Warburga,  $Z_w = (1-j)W_f/\sqrt{\omega} = R_w + 1/(j\omega C_w)$ ,  $W_f$  – stała Warburga,  $R_w = W_f/\sqrt{\omega}$ ,  $C_w = 1/(W_f\sqrt{\omega})$ .

Analogiczne zależności można wyprowadzić dla równoległego układu zastępczego czujnika.

Przyrost rezystancji  $\Delta R_s(\omega)$  we wzorze (4.1) reprezentuje wprost rezystancję  $R_p$  polaryzacji, opisaną wzorem (3.5). Ze wzrostem częstotliwości rezystancja polaryzacji maleje, a rezystancja  $R_s(\omega)$  czujnika zmierza do rezystancji  $R_e$  roztworu. Z kolei pojemność  $C_s(\omega)$  czujnika ze wzrostem częstotliwości zmierza do pojemności warstwy podwójnej  $C_d$ . Rezystancję  $R_e$  roztworu (przedmiot pomiaru) oraz pojemność warstwy podwójnej  $C_d$  można określić doświadczalnie, mierząc przy kilku częstotliwościach składowe  $R_s(\omega)$  i  $C_s(\omega)$  impedancji czujnika i ekstrapolując wyniki do częstotliwości nieskończenie dużej [76]. Przykłady takich ekstrapolacji, wykonanych dla czujnika z elektrodami z gładkiej platyny, w funkcji  $\omega^{-1/2}$ , pokazano na rys. 4.7. Z kolei na rys. 4.8 przedstawiono podobne ekstrapolacje samej rezystancji polaryzacji  $\Delta R_s(\omega)$  i pojemności polaryzacji  $C_s(\omega)$ , zmierzonych w czujniku z elektrodami z czernionej platyny. Wykres  $\Delta R_s(\omega)$  z rys. 4.8 jest ilustracją słuszności teoretycznego wniosku, iż zwiększaniu częstotliwości pomiarowej towarzyszy redukcja (teoretycznie do zera) rezystancji polaryzacji. Przedstawione przypadki dotyczą sytuacji, kiedy impedancja elektrodowa zawiera prawie wyłącznie pojemność  $C_d$  warstwy podwójnej oraz impedancję Warburga, reprezentującą dyfuzję. Z punktu widzenia konduktometrii, w której preferowane są elektrody idealnie polaryzowalne, jest to sytuacja typowa.



Rys. 4.7. Przykład ekstrapolacji rezystancji i pojemności czujnika konduktometrycznego w funkcji  $\omega^{-1/2}$ , do  $\omega \rightarrow \infty$  (wyniki własne)



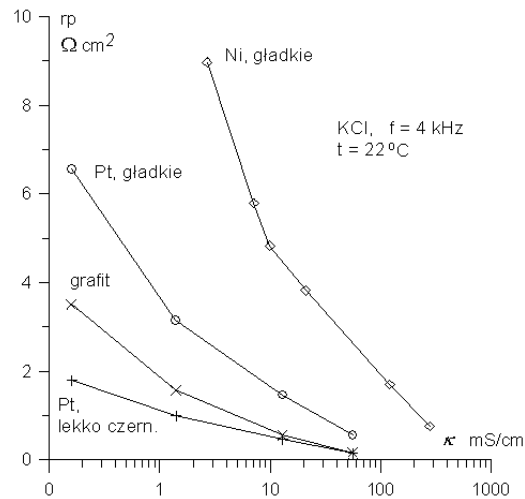
Rys. 4.8. Przykład ekstrapolacji rezystancji i pojemności polaryzacji (impedancji warstwy elektrodowej) czujnika konduktometrycznego w funkcji  $\omega^{-1/2}$ , do  $\omega \rightarrow \infty$  (elektrody z platyny czernionej, o powierzchni  $0,32 \text{ cm}^2$  – dane z [210])

W literaturze można znaleźć informacje na temat innych sposobów wykonywania ekstrapolacji, np. w funkcji  $\omega^{-1}$  [251] lub  $\omega^{-1/2}$  i  $\omega^{-1}$  [18] – stosownych w przypadkach, gdy model warstwy elektrodowej zawiera więcej elementów niż pokazano na rys. 4.5a (funkcja ekstrapolująca ma ogólną postać  $a\omega^{-1/2} + b\omega^{-1} + c\omega^{-3/2} + \dots$ , gdzie  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – stałe empiryczne).

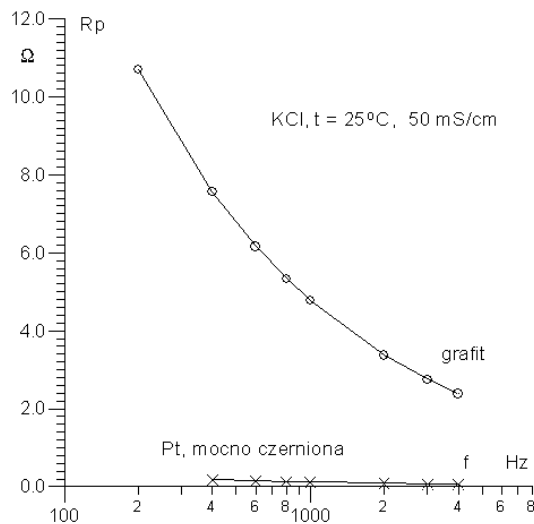
Znając  $R_e$  i  $C_d$ , można obliczyć wartości  $R_p = \Delta R_s(\omega)$  oraz wyznaczyć stałą  $W_f$  Warburga i rezystancję  $R_F$  Faradaya. Stosując dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów i równanie (4.1) jako funkcję dopasowującą, autor wyznaczył w ten sposób parametry modeli czujników z elektrodami z gładkiej platyny (wyniki własne), z platyny czernionej oraz z grafitu (dane z [210]) – wszystkie w roztworach wodnych KCl. Wyniki, przeliczone na  $1 \text{ cm}^2$  powierzchni jednej elektrody, zestawiono w tabelicy 4.1 (Dodatek 2) – dla porównania podano także wartości znane z literatury. Można uznać, że pomiędzy wynikami uzyskanymi przez autora i tymi z literatury nie ma zasadniczych rozbieżności, gdyż:

- wartości parametrów elektrod różnych egzemplarzy czujników tego samego lub podobnego typu mogą się znacznie różnić, nawet o ponad  $\pm 50\%$ ,
- istotne znaczenie ma stopień wygładzenia powierzchni elektrod, historia użytkowania czujnika oraz czas moczenia czujnika w roztworze,
- czujniki z elektrodami wykonanymi z jednakowego materiału, o tej samej powierzchni, lecz o wyraźnie innym kształcie mogą w tych samych warunkach wykazywać różne wartości rezystancji polaryzacji – ze względu na różny rozkład gęstości prądu na elektrodach [53, 112] (większość analizowanych tu czujników nie ma pola jednorodnego).

W przypadku elektrod porowatych różnice mogą być jeszcze większe, gdyż pojemność warstwy podwójnej elektrody pokrytej czernią platynową mocno zależy od składu stosowanego roztworu czerniącego oraz od ładunku elektrycznego dostarczonego w procesie czernienia (czernienie odbywa się elektrochemicznie) [76], a w przypadku grafitu – od jego rodzaju. Griliches podaje na przykład, iż mocne pokrycie elektrod czernią platynową może zmniejszyć rezystancję polaryzacji nawet 600–700 razy,



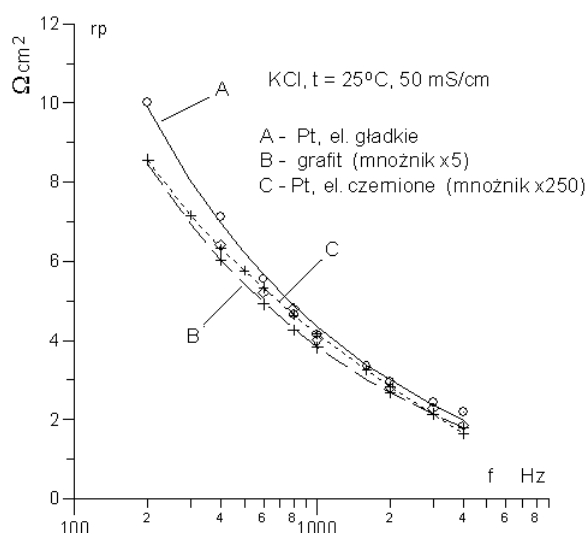
Rys. 4.9. Rezystancja polaryzacji na jednostkę powierzchni pojedynczej elektrody wykonanej z różnych materiałów, w funkcji konduktywności roztworu (wyniki własne)



Rys. 4.10. Rezystancja polaryzacji elektrod grafitowych i platynowych czernionych (powierzchnia elektrody  $0,32 \text{ cm}^2$ ), w funkcji częstotliwości [210]

podczas gdy lekkie pokrycie („szare” elektrody) – tylko 60–70 razy [58]. Z kolei według Rommela rezystancja polaryzacji elektrod wykonanych z różnego rodzaju grafitu może się różnić nawet  $2^{1/2}$  razy [208]. Rezystancja polaryzacji zależy również od rodzaju elektrolitu – dla kwasów i zasad jest średnio o około 50% mniejsza niż dla soli [58, 210]. Przykładowe zależności rezystancji polaryzacji typowych elektrod stosowanych w konduktometrii od konduktywności roztworu i od częstotliwości sygnału pomiarowego przedstawiono na rysunkach 4.9 i 4.10.

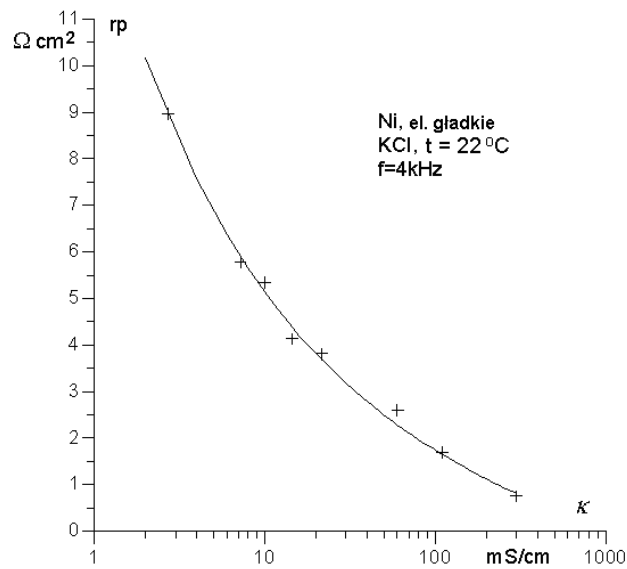
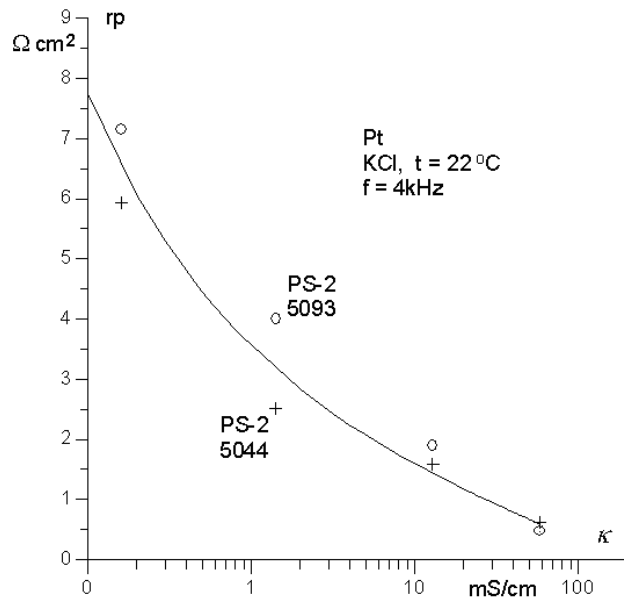
Adekwatność przedstawionych modeli czujników elektrodowych można sprawdzić, porównując charakterystyki częstotliwościowe rezystancji polaryzacji  $R_p = \Delta R_s(\omega)$  czujników, zmierzone i obliczone według wzoru (4.1) – rys. 4.11 (wykorzystano dane z tablicy 4.1 – Dodatek 2). Dla wszystkich trzech rodzajów badanych przez autora elektrod: platynowych gładkich, grafitowych i platynowych czernionych zgodność wyników obliczonych z wynikami pomiarów jest bardzo dobra.



Rys. 4.11. Rezystancja polaryzacji na jednostkę powierzchni pojedynczej elektrody wykonanej z różnych materiałów, w funkcji częstotliwości: (A) elektrody z platyny gładkiej (wyniki własne), (B) z grafitu, (C) z platyny czernionej (B i C według danych z [210]).

Punkty – wyniki pomiarów, linie – wartości obliczone z (4.1). W celu umożliwienia prezentacji na jednym wykresie, zastosowano podane na wykresie mnożniki

Autor badał zależność rezystancji polaryzacji elektrod z gładkiego metalu, platyny i niklu od stężenia elektrolitu. Na rysunkach 4.12a i 4.12b oprócz wyników pomiarów (punkty) pokazano także krzywe aproksymujące o postaci  $a_1/(a_2 + c^{1/3})$ , gdzie  $a_1$ ,  $a_2$  – stałe empiryczne (zależność znaleziona przez autora). Krzywa na wykresie 4.12a jest wynikiem aproksymacji wartości średnich z pomiarów trzech jednakowych czujników z elektrodami platynowymi ( $a_1 = 1,073$ ,  $a_2 = 0,0307$ ), natomiast krzywa na wykresie 4.12b – wynikiem aproksymacji wykonanej dla jednego czujnika z elektrodami niklowymi ( $a_1 = 1,820$ ,  $a_2 = -0,064$ ).



Rys. 4.12. Rezystancja polaryzacji na jednostkę powierzchni pojedynczej elektrody:  
 a) z gładkiej platyny: krzywa ciągła przedstawia wynik aproksymacji funkcją  $a_1 / (a_2 + c^{1/2})$   
 średnich z wyników pomiaru trzech egzemplarzy czujnika, punkty reprezentują wyniki  
 pomiarów dwóch czujników typu PS-2 (wyniki własne), b) z gładkiego niklu:  
 krzywa przedstawia wynik aproksymacji, punkty reprezentują wyniki  
 pomiarów (wyniki własne)

Uzyskane charakterystyki elektrod platynowych i niklowych mają bardzo zbliżony kształt, z tym że rezystancja polaryzacji elektrod niklowych jest około dwa razy większa.

Przedstawione modele elektrod oraz sposób ich analizy można stosować również w pomiarach stopionych soli [204].

#### PODSUMOWANIE

- Najlepszym sposobem zmniejszenia wpływu rezystancji polaryzacji jest stosowanie elektrod o dużej i rozwiniętej powierzchni, mniej skutecznym – zwiększenie częstotliwości pomiarowej. Prowadzone są prace nad wykorzystaniem w konduktometrii sygnałów poliharmonicznych [238] (za szczególny tego przypadek można uznać stosowanie w konduktometrii sygnałów o przebiegu prostokątnym [213, 216]).

- Ze względu na duże rozrzuty parametrów elektrod, w praktyce nie ma możliwości uwzględniania wpływu rezystancji polaryzacji w formie poprawek (takie sugestie można spotkać w literaturze). W przyrządach mikroprocesorowych możliwe jest natomiast stosowanie częstotliwościowej ekstrapolacji wyników uzyskanych przy kilku częstotliwościach pomiarowych [237].

- Rezystancję polaryzacji elektrod można oszacować znając podstawowe parametry warstwy elektrodowej: pojemność  $C_d$  warstwy podwójnej, stałą  $W_f$  Warburga oraz rezystancję  $R_F$  Faradaya (wpływ tej ostatniej jest często pomijalnie mały).

Do celów praktycznych w większości przypadków wystarczają modele czujników zawierające uproszczone przedstawienie impedancji elektrodowej – jak na rys. 4.4a.

Rozbudowane modele warstwy elektrodowej oraz wyrafinowane metody ich analizy, stosowane w elektrochemii i w spektroskopii impedancyjnej [15, 114], w konduktometrii rzadko są niezbędne. Potrzeba ich użycia może być oznaką, iż czujnik konduktometryczny ma w rozpatrywanych warunkach pomiaru słabe właściwości metrologiczne.

#### 4.3.1. ZASADY DOBORU WARTOŚCI STAŁEJ CZUJNIKA I CZĘSTOTLIWOŚCI POMIAROWEJ

Wykonując pomiar konduktywności za pomocą czujnika dwuelektrodowego, w praktyce mierzy się rezystancję lub moduł impedancji dwójnika reprezentującego czujnik – i na tej podstawie wnioskuje się o rezystancji roztworu. Pomiar należy więc tak wykonywać, żeby mierzony parametr odpowiadał, z wymaganą dokładnością, rezystancji roztworu. Z analizy obwodowych modeli czujników (rys. 4.4 a i b) wynika, że istotne są dwa czynniki:

- w zakresie małych wartości mierzonych rezystancji – impedancja polaryzacji elektrod oraz rezystancja (i w mniejszym stopniu indukcyjność) połączeń, tj. elementy włączone szeregowo w stosunku do mierzonej rezystancji,

- w zakresie dużych wartości mierzonych rezystancji – pojemności pasożytnicze, tj. elementy włączone równolegle w stosunku do mierzonej rezystancji.



Pierwszy przypadek odpowiada pomiarom cieczy bardzo dobrze przewodzących. Z tego punktu widzenia korzystnie jest stosować czujniki o możliwie dużej wartości stałej (zazwyczaj tak dobieranej, żeby mierzona rezystancja nie była mniejsza od  $10 \Omega$ ; w przypadku bardzo krótkich połączeń i dopuszczając gorszą dokładność pomiarów, można tę wartość zmniejszyć do ok.  $2 \Omega$ ), z elektrodami o małej impedancji polaryzacji. Z kolei małą wartość impedancji polaryzacji można uzyskać, stosując elektrody mocno porowate lub/i zwiększając częstotliwość pomiarową. Sytuacja jest o tyle niekorzystna, że rezystancja polaryzacji maleje ze stężeniem roztworu znacznie wolniej (tablica 4.1) niż wzrasta konduktywność (a więc i konduktancja) roztworu. Również zwiększanie częstotliwości słabo redukuje rezystancję polaryzacji (tylko z  $f^{1/2}$ ). Rozwiązaniem najprostszym i najskuteczniejszym, dlatego też najczęściej spotykanym [24, 187, 266], jest stosowanie elektrod porowatych oraz średnio dużej częstotliwości pomiarowej (3–4 kHz). Jeżeli jednak, ze względu na specyfikę zastosowania, konieczne jest używanie elektrod z gładkiego metalu, redukcję wpływu polaryzacji można uzyskać zwiększając znacznie częstotliwość pomiarową – nawet do 50 kHz [198, 199]. Ten sposób jest jednak trudny w realizacji i ma ograniczoną skuteczność (wymagane zwiększenie częstotliwości może się okazać tak duże, iż wpływy elektrycznych efektów pasożytniczych staną się zauważalne). Należy tu podkreślić iż, wbrew błędnemu przekonaniu, spotykanemu nawet w niektórych publikacjach, zastosowanie detekcji fazoczułej nie umożliwia wyeliminowania, a nawet zmniejszenia wpływu rezystancji polaryzacji – w ten sposób można wyeliminować jedynie wpływ składowej pojemnościowej impedancji czujnika (ale np. efektu Parkera już nie!).

W drugim przypadku, odpowiadającym pomiarom cieczy słabo przewodzących, należy stosować czujniki o możliwie małej wartości stałej (zazwyczaj przyjmuje się, że mierzona rezystancja nie powinna przekraczać  $100 \text{ k}\Omega$ ) i odpowiednio małą częstotliwość pomiarową. Wskazane jest zmniejszenie do minimum pojemności elementów konstrukcyjnych czujnika, pojemności połączeń oraz pojemnościowych sprzężeń pasożytniczych przez otoczenie i z otoczeniem. Ważne jest również zapewnienie możliwie dobrej jednorodności pola elektrycznego w próbce (będzie o tym mowa w rozdziale 4.4). Wpływ pojemności połączeń można istotnie zmniejszyć dzięki zastosowaniu odpowiedniego ekranowania oraz detekcji fazoczułej. Jak wykazano w rozdz. 3.4, nie da się zmniejszyć wartości pojemności geometrycznej (międzyelektrodowej) czujnika nie zmieniając stałej czujnika, gdyż konduktancja i pojemność czujnika są określone tą samą stałą czujnika (wzór (3.14)).

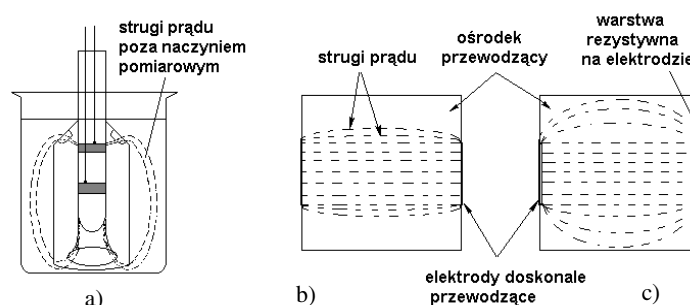
#### 4.4. EFEKTY POŁOWE W CZUJNIKACH

Dokładne obliczanie stałej czujnika konduktometrycznego bezpośrednio z teoretycznego wzoru (3.14) jest w praktyce niemożliwe, poza wąską klasą czujników linczalnych. Wytlumaczenie rozbieżności obserwowanych pomiędzy wartością stałej,

obliczoną teoretycznie i wyznaczoną doświadczalnie, oraz zmienności tej ostatniej, w zależności od aktualnych warunków pomiaru, wymaga uwzględniania w rozważaniach wielu czynników mogących mieć wpływ na wartość stałej. Najważniejsze z nich to: niekontrolowany wypływ prądu poza naczynie pomiarowe (wpływ pola rozproszonego) oraz zmiany rozptyłu strug prądu w samym naczyniu pomiarowym, związane z występowaniem dużych i zmiennych impedancji elektrodowych oraz niejednorodności powierzchni elektrod. Zmiana rozptyłu strug prądu i rozkładu potencjału w próbce wpływa na dokładność pomiaru konduktywności, gdyż zmienia wartość stałej czujnika oraz sposób uśredniania lokalnych konduktywności w całej objętości próbki. Uwagi te dotyczą wszystkich czujników kontaktowych, a więc zarówno tych do pomiaru dwuelektrodowego, jak i czteroelektrodowego. Ocena wpływu wymienionych czynników wymaga analizy rozkładu pola elektrycznego w czujnikach.

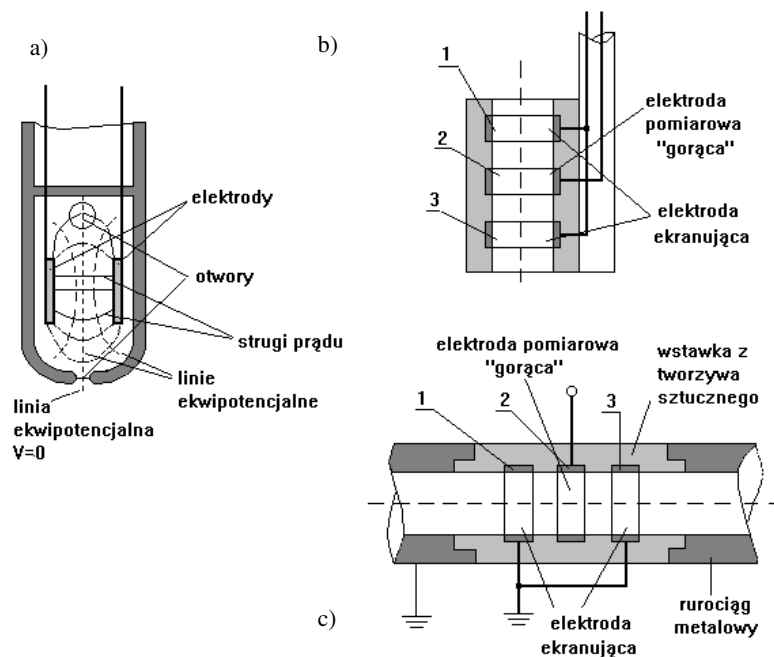
#### 4.4.1. WPŁYW POLA ROZPROSZONEGO, EKRANOWANIE

W większości praktycznych zastosowań konduktometrii niezbędna jest swobodna wymiana roztworu pomiędzy próbką ograniczoną naczyniem pomiarowym czujnika i całą resztą ośrodka. Z kolei otwory w naczyniu pomiarowym mogą powodować, w zależności od aktualnego położenia czujnika względem otaczających go przedmiotów (np. ścian i dna zbiornika z roztworem – rys. 4.13a), niekontrolowany rozptył części prądu pomiarowego poza objętość próbki. Występowanie dużych impedancji elektrodowych zwiększa udział prądu wypływającego poza czujnik, gdyż pokrycie elektrod warstwą rezystancyjną powoduje wypychanie pola elektrycznego na zewnątrz elektrod (rys. 4.13b). Problem dotyczy czujników z elektrodami o powierzchni słabo rozwiniętej, z otwartym naczyniem pomiarowym (tj. głównie zanurzeniowych), zarówno dwu-, jak i czteroelektrodowych. W czujnikach do pomiaru czteroelektrodowego efekt wypychania pola elektrycznego może mieć w pewnych przypadkach większe znaczenie, jako że w tych czujnikach dopuszcza się występowanie bardzo dużych impedancji elektrod prądowych, nawet wielokrotnie większych od mierzonych rezystancji roztworu.



Rys. 4.13. Pole rozproszone w czujniku: a) wypływ prądu poza naczynie pomiarowe, b) pole bez deformacji, c) deformacja pola elektrycznego powodowana występowaniem rezystancji elektrodowych (wynik modelowania)

Czujnik zanurzeniowy pokazany na rys. 4.13a, mimo iż ma stosunkowo małe otwory, wykazuje zmiany wartości stałej sięgające 2%. W czujnikach o konstrukcji bardziej „otwartej” mogą być one znacznie większe. Problem rozwiązuje się na dwa sposoby: stosując symetryczny układ elektrod oraz umieszczając otwory w płaszczyźnie zerowego potencjału (wymaga to symetrycznego, względem zera układu, zasilania elektrod) – rys. 4.14a [257], lub wykorzystując efekt ekranowania – rys. 4.14b i 4.14c. Drugi sposób jest bardziej uniwersalny i skuteczny, dlatego też bywa częściej stosowany. Można stosować ekranowanie pasywne, polegające na utrzymywaniu elektrody ekranującej na stałym potencjale (np. przez połączenie jej z zerem układu pomiarowego – jak na rys. 4.14b i 4.14c), lub aktywne – z elektrodą ekranującą podtrzymywaną na potencjale elektrody ekranowanej („pływający ekran”) – jak na rys. 4.15. W pokazanych na rys. 4.14b i c przykładach ekranowania pasywnego elektroda ekranująca ma dwa, połączone z sobą elektrycznie, elementy (1 i 3), umieszczone na zewnątrz elektrody „gorącej” (2), i jest jednocześnie jedną z elektrod zasilających. Elektroda „gorąca” jest drugą elektrodą zasilającą i służy do pomiaru prądu. Takie rozwiązanie czyni czujnik otwartym dla wymiany cieczy (rys. 4.14b), a także umożliwia pomiary rozтворów przepływających w metalowych rurociągach (rys. 4.14c).

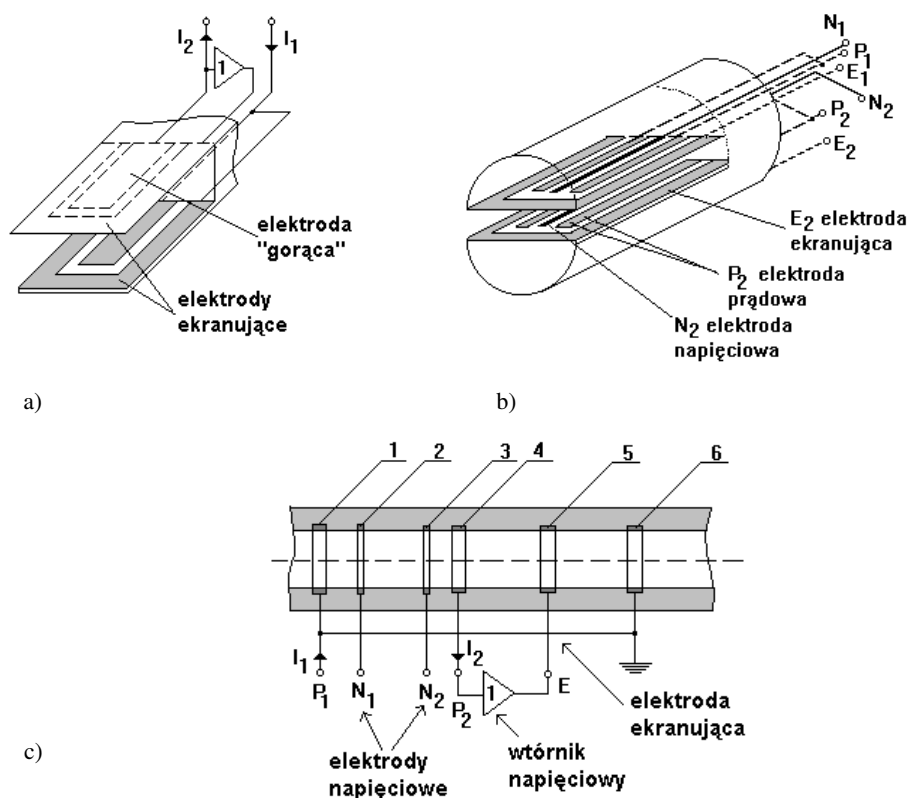


Rys. 4.14. Sposoby zapobiegania rozprywowi prądu poza próbkę roztworu:

- a) przez umieszczenie otworów wzdłuż linii zerowego potencjału,
- b) i c) przez zastosowanie ekranowania (b – czujnik zanurzeniowy, c – czujnik przepływowy do rurociągów metalowych)

Przykłady rozwiązań ekranowania aktywnego w czujnikach do pomiaru dwuelektrodowego i czteroelektrodowego pokazano na rys. 4.15a, b i c. W czujniku z rys. 4.15a elektrody ekranujące jednocześnie poprawiają jednorodność pola elektrycznego w próbce. Podobna sytuacja zachodzi w czujniku z rys. 4.15b, w którym elektrody ekranujące otaczają odpowiadające im elektrody prądowe, pomiędzy którymi z kolei umieszczono elektrody napięciowe.

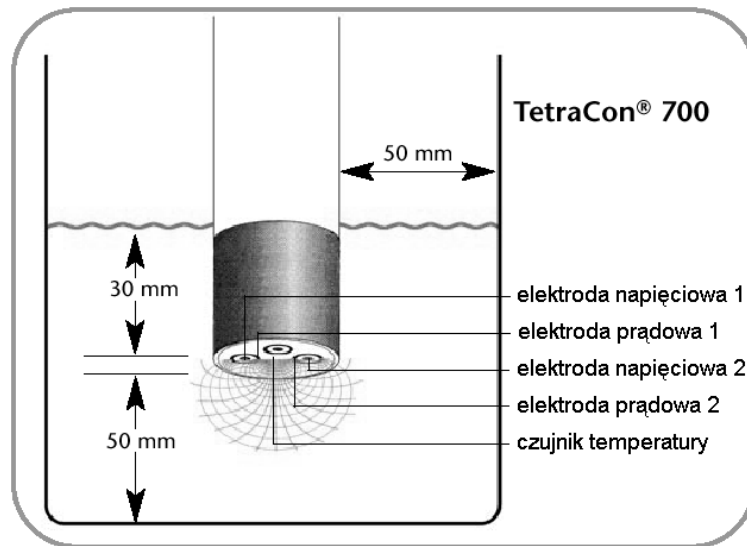
W rozwiązaniu przedstawionym na rys. 4.15c aktywna elektroda ekranująca  $E$  jest utrzymywana na potencjale sąsiadującej z nią elektrody prądowej  $P_2$  za pomocą wtórnika napięciowego, dzięki czemu przez elektrodę  $P_2$  przepływa cały prąd pomiarowy  $I_2$ . Sposoby ekranowania próbki roztworu w czujnikach konduktometrycznych są przedmiotem licznych patentów i wzorów użytkowych, np. [25, 36, 49, 50, 126, 262].



Rys. 4.15. Przykłady czujników konduktometrycznych z ekranowaniem aktywnym: a) czujnik do pomiaru dwuelektrodowego [126], b) i c) czujniki do pomiaru czteroelektrodowego [126, 36, 262]

Możliwe jest również podejście odwrotne – zupełne zrezygnowanie z naczynia pomiarowego ograniczającego przestrzeń pomiarową czujnika i korzystanie z pola elektrycznego wytwarzanego wprost w cieczy wypełniającej zbiornik [268]. W takim przypadku zasadnicze znaczenie ma odpowiednie umieszczenie czujnika w zbiorniku

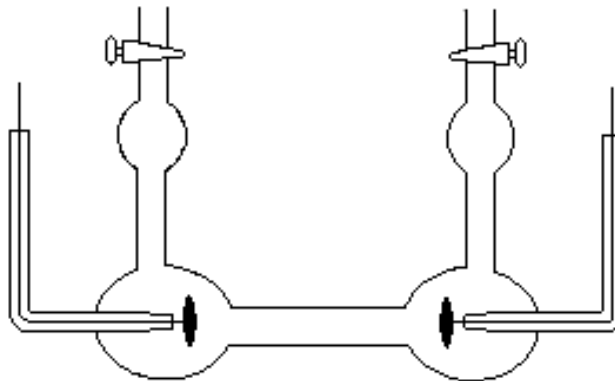
– rys. 4.16. Tego rodzaju czujniki są szczególnie przydatne w pomiarach cieczy gęstych, kleistych, mocno zanieczyszczonych.



Rys. 4.16. Czteroelektrodowy czujnik konduktometryczny bez własnego naczynia pomiarowego – decydujące znaczenie mają minimalne odległości czujnika od ścian naczynia i głębokość zanurzenia [268]

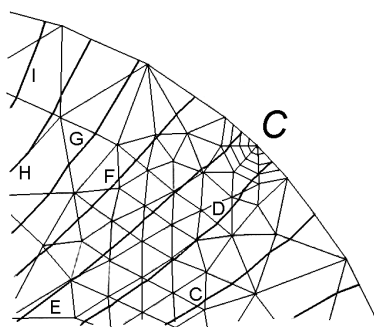
#### 4.4.2. WPŁYW ELEKTROD PRĄDOWYCH NA ROZKŁAD POLA ELEKTRYCZNEGO W CZUJNIKU

Dwa rodzaje czujników konduktometrycznych są szczególnie korzystne ze względu na stałość rozplywu strug prądowych w próbce: czujniki z polem elektrycznym zbliżonym do jednorodnego oraz czujniki typu van der Pauwa. Należy tu zauważyć, że sama geometria czujnika, teoretycznie umożliwiająca wytwarzanie pola jednorodnego, nie wystarcza, jeżeli warstwa elektrodowa ma impedancję dużą w stosunku do rezystancji roztworu i nie jest jednorodna na całej powierzchni elektrod [53, 58]. Można uzyskać znaczną poprawę, stosując w czujniku długie naczynie pomiarowe, o przekroju poprzecznym dużo mniejszym od pola powierzchni elektrod, jak np. w czujniku Jonesa [74] – rys. 4.17. Skrajnie odmiennym rozwiązaniem jest czujnik typu van der Pauwa [146], w którym minimalizuje się pole powierzchni elektrod. Pole elektryczne w próbce jest z zasady niejednorodne, ale kształt strug prądu oraz rozkład potencjału jest ustalony, gdyż decyduje o nim tylko geometria naczynia pomiarowego i rozmieszczenie elektrod.

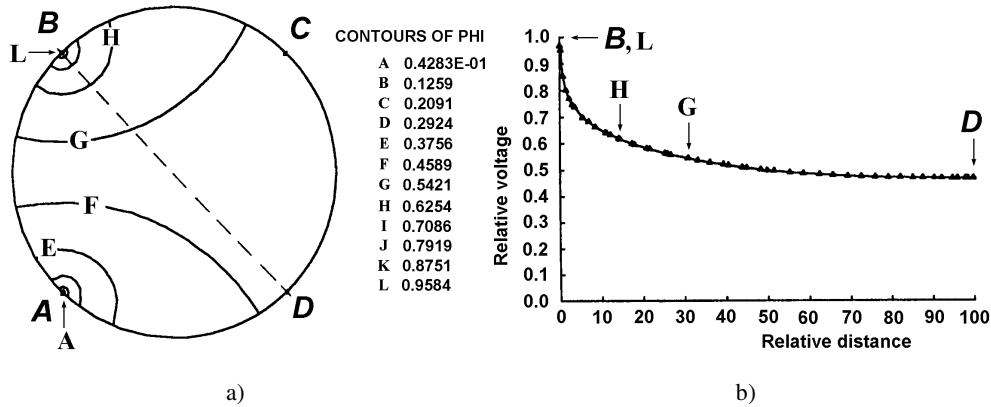


Rys. 4.17. Czujnik z jednorodnym polem elektrycznym według [74]

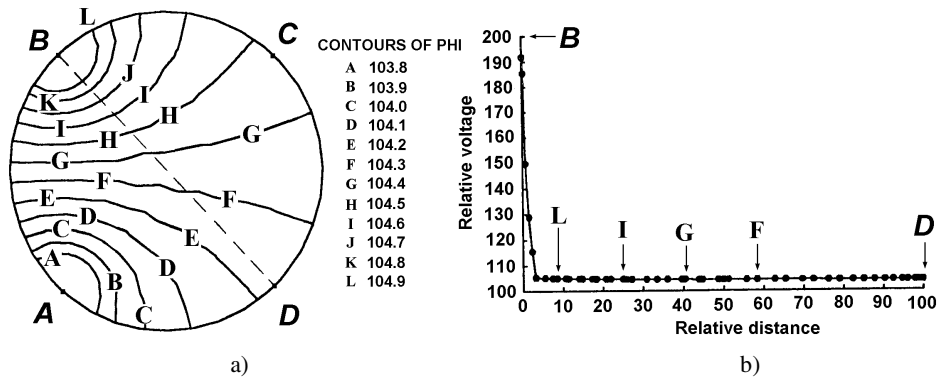
Drugie rozwiązanie nie było wcześniej opisane w literaturze w przedstawianym aspekcie, dlatego też autor sprawdził je, modelując rozkład potencjału w czujniku cylindrycznym, o symetrycznie rozmieszczonych elektrodach, z zasilaniem ze źródła prądowego [243]. Zastosowano program FEA LUSAS [39] do analizy pól metodą elementów skończonych. Przekrój czujnika podzielono na nieregularne trójkąty i obliczono przebieg linii ekwipotencjalnych (rys. 4.18). Wyniki modelowania przedstawiono graficznie na rys. 4.19 – dla przypadku z idealnie przewodzącymi elektrodami i na rys. 4.20 – gdy występują bardzo duże impedancje elektrodowe (około 100 razy większe od rezystancji roztworu). W drugim przypadku do regionów elektrod dodano rezystancje reprezentujące te impedancje. W obu przypadkach uzyskany rozkład linii ekwipotencjalnych w roztworze ma podobny kształt, z tym że w czujniku z dużymi impedancjami elektrodowymi do napięcia występującego między elektrodami napięciowymi dodaje się duża stała składowa sumacyjna (rys. 4.20). Od urządzenia mierzącego to napięcie wymagane jest zatem bardzo dobre tłumienie sygnału współbieżnego (duży CMMR).



Rys. 4.18. Fragment modelu czujnika typu van der Pauwa – metoda elementów skończonych, nieregularny podział na elementy trójkątne (C – elektroda napięciowa, C, D, E, F ... – linie ekwipotencjalne) [243]



Rys. 4.19. Pole elektryczne w czujniku typu van der Pauwa z symetrycznie rozmieszczonymi elektrodami, przy niewystępowaniu impedancji elektrodowych (sposób zasilania elektrod prądowych dowolny) [243]: a) linie ekwipotencjalne, b) rozkład potencjału wzdłuż linii B-D (A i B – elektrody prądowe, C i D – elektrody napięciowe) – program LUSAS

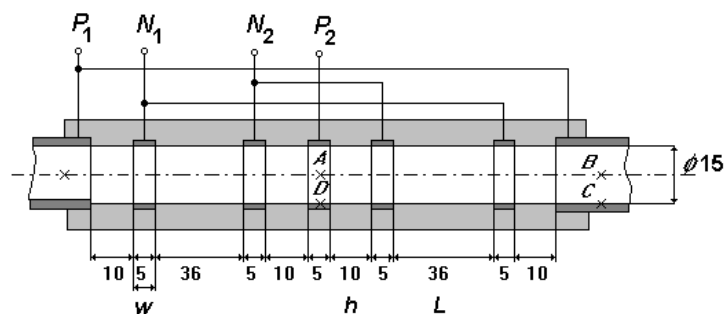


Rys. 4.20. Pole elektryczne w czujniku typu van der Pauwa z bardzo dużymi impedancjami elektrodowymi, przy zasilaniu elektrod prądowych ze źródła prądowego [243]: a) linie ekwipotencjalne, b) rozkład potencjału wzdłuż linii B-D (A i B – elektrody prądowe, C i D – elektrody napięciowe) – program LUSAS

#### 4.4.3. WPŁYW ELEKTROD NAPIĘCIOWYCH NA ROZKŁAD POLA ELEKTRYCZNEGO W CZUJNIKU CZTEROELEKTRODOWYM

Jednym z podstawowych założeń czteroelektrodowej metody pomiaru konduktywności jest pomijalny wpływ elektrod napięciowych na pierwotny rozkład pola elektrycznego wytwarzanego w próbce przez elektrody prądowe. Skutkiem niespełnienia tego założenia może być niezgodność rzeczywistej stałej czujnika w stosunku do obliczonej teoretycznie oraz zmienność tej stałej, zarówno w funkcji mierzonej konduktywności (rodzaju i stężenia roztworu), jak i w funkcji częstotliwości sygnału pomia-

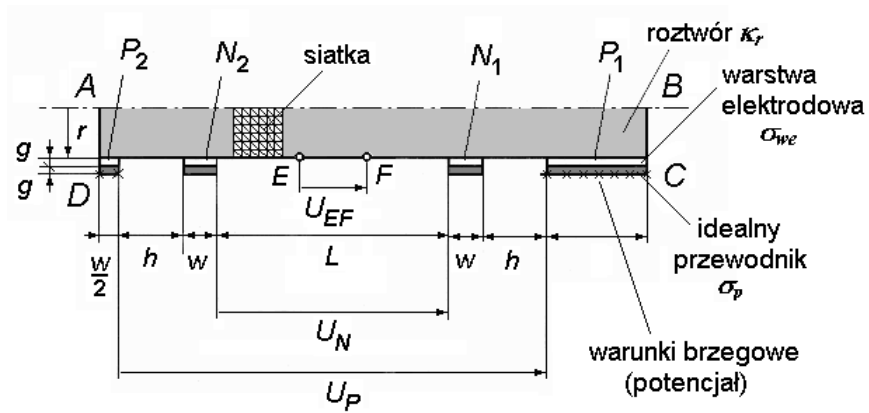
rowego (rys. 4.2). Teoretycznie, dwie identyczne elektrody, wykonane z tego samego materiału powodują jednakowe zniekształcenia rozkładu potencjału i dlatego ich wpływy powinny się wzajemnie kompensować (nie powinny wpływać na różnicę potencjału między elektrodami). Jednakże w praktyce uzyskanie elektrod identycznych niezależnie od warunków pomiaru jest trudne, jeżeli w ogóle jest możliwe. Różnice między impedancjami elektrodowymi elektrod napięciowych, zwłaszcza jeżeli te elektrody są duże, mogą powodować zmiany wartości stałej czujnika – taką hipotezę przyjął autor po przebadaniu wielu czujników czteroelektrodowych, o różnych konstrukcjach. W celu sprawdzenia tej hipotezy, jak również ilościowego zbadania wpływu rozmiarów elektrod napięciowych, autor zamodelował metodą elementów skończonych rozkład pola elektrycznego w czujniku przedstawionym na rys. 4.21. Jest to czujnik cylindryczny typu przepływowego, z pierścieniowymi elektrodami, w którym elektrody napięciowe są duże w stosunku do pozostałych elementów czujnika (czujnik wykonano w kilku egzemplarzach, istniała więc możliwość sprawdzenia powtarzalności wyników). Do modelowania zastosowano dwa programy – APPLE oraz PE2D [130, 147, 148].



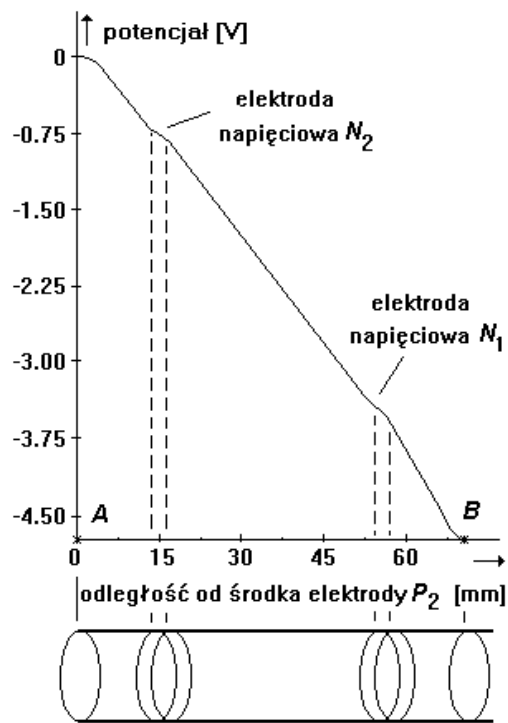
Rys. 4.21. Przemysłowy czujnik czteroelektrodowy typu przepływowego (przekrój wzdłużny),  $P_1$  i  $P_2$  – elektrody prądowe (elektroda prądowa  $P_1$  składa się z dwóch złączonych razem części – co tworzy ekran zapobiegający rozplywowi prądu poza czujnik),  $N_1$  i  $N_2$  – elektrody napięciowe (dwuczęściowe); wszystkie elektrody ze stali kwasoodpornej, izolacja teflonowa, wymiary w mm [167]

Dzięki występowaniu symetrii osiowej i wzdłużnej czujnika wystarczyło zamodelować jego  $1/4$  część (fragment zaznaczony punktami  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  na rys. 4.21). Modelowany fragment dzielono na elementy trójkątne, w liczbie od kilkuset do około 2000. Do modelu wprowadzano rzeczywiste wymiary czujnika, a do regionów elektrod dodawano rezystancje odpowiadające wyznaczonym doświadczalnie impedancjom elektrodowym – rys. 4.22. Wyniki modelowania rozkładu potencjału wzdłuż osi  $AB$  czujnika przedstawiono na rys. 4.23. Doskonale potwierdzają one przewidywania teoretyczne – w miejscach, gdzie znajdują się elektrody napięciowe występują wyraźne zniekształcenia rozkładu potencjału. W przypadku przyjęcia elektrod bezwymiarowych (zerowa szerokość  $w$ ) rozkład potencjału jest liniowy, poza niewielkim obszarem w bezpośrednim sąsiedztwie elektrod prądowych.

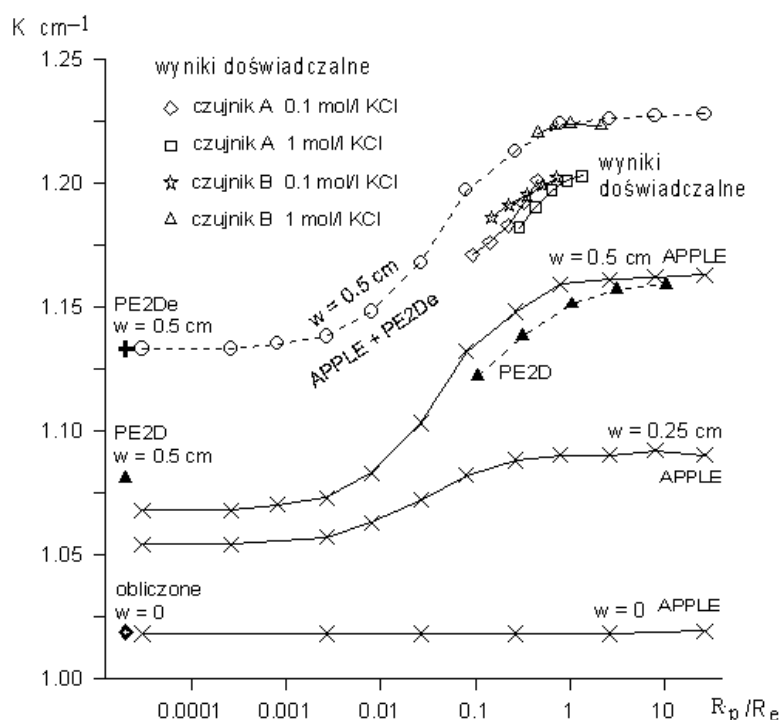




Rys. 4.22. Ilustracja sposobu tworzenia polowego modelu czujnika z rys. 4.21. Pokazano fragment siatki oraz punkty (x), w których zadano warunki brzegowe (potencjał) [147]



Rys. 4.23. Rozkład potencjału wzdłuż osi  $AB$  czujnika cztero-elektrodowego z rys. 4.21 (wykres sporządzono na podstawie wyników modelowania) – zniekształcenia pola elektrycznego występują dokładnie w miejscach, gdzie znajdują się elektrody



Rys. 4.24. Zależność stałej czujnika z rys. 4.21 od impedancji elektrodowych elektrod napięciowych – porównanie wyników modelowania i doświadczalnych [147]

W podobny sposób zbadano wpływ szerokości elektrod napięciowych (zachowując stałą odległość  $h$  między nimi) oraz wpływ rezystancji elektrodowych na wartość stałej  $K$  czujnika. Wartość stałej obliczano z wyników modelowania na dwa sposoby: metodą względną (APPLE, PE2D) oraz z całkowitej energii pola elektrycznego rozpraszanej w roztworze wypełniającym czujnik (PE2D). Uzyskane wyniki przedstawiono syntetycznie na rys. 4.24. Na osi poziomej wykresu podany jest stosunek  $R_p/R_e$  rezystancji polaryzacji do rezystancji roztworu, a na osi pionowej wartość stałej  $K$  czujnika. Wyniki uzyskane metodą względną przedstawiono liniami ciągłymi, natomiast te obliczone z energii – liniami przerywanymi. Na tle wyników modelowania pokazano przykładowe wyniki doświadczalne, uzyskane dla dwóch egzemplarzy czujnika, A i B, w roztworach wodnych KCl o stężeniach 0,1 i 1  $\text{kmol/m}^3$  (pomiar wykonano przy częstotliwościach 200–3200 Hz). Lewa część rysunku odpowiada dobrze przewodzącym elektrodom (pomijalnie mała rezystancja polaryzacji elektrod), prawa część – odwrotnie. Środkowy obszar odpowiada rzeczywistym warunkom pracy badanego czujnika. Poszczególne krzywe reprezentują różne szerokości  $w$  elektrod napięciowych. Przedstawiane wyniki modelowania jednoznacznie potwierdzają tezę, że duże elektrody napięciowe, pokryte warstwą międzyfazową o stosunkowo dużej rezystancji, mogą znacząco zmieniać wartość stałej czujnika czteroelektrodowego. Istotnym

wnioskiem z przedstawionych rozważań jest wskazówka, iż jedynym skutecznym sposobem uniknięcia wpływu elektrod napięciowych na wartość stałej czujnika cztero-elektrodowego jest minimalizacja pola powierzchni tych elektrod – tylko wtedy wartość impedancji elektrodowych przestaje mieć znaczenie. Poza tym tylko wtedy czujnik o regularnej geometrii jest liczalny [247]. Czym większe elektrody, tym wpływ impedancji elektrodowych jest większy. Badane czujniki, w rzeczywistych warunkach pracy, odpowiadają sytuacji najmniej korzystnej, bo ich charakterystyki znajdują się w obszarze największej zmienności stałej. Alternatywnym sposobem zmniejszenia wpływu polaryzacji na zmienność stałej czujnika jest wykonanie elektrod z materiału o słabym przewodnictwie elektrycznym – wtedy ich szerokość może być duża (ale jest to niepraktyczne i czujnik nie jest liczalny).

Przedstawione modelowanie umożliwia lepsze zrozumienie efektów polowych występujących w czujnikach konduktometrycznych, a ponadto może być źródłem informacji ilościowej o tych efektach. Wyniki modelowania mogą być przydatne zarówno dla konstruktorów, jak i użytkowników takich czujników – również czujników używanych w tomografii impedancyjnej [107]. Dzięki modelowaniu można ograniczyć do minimum pracochłonne i kosztowne badania doświadczalne.

#### 4.5. UKŁADY POMIAROWE STOSOWANE W KONDUKTOMETRII KONTAKTOWEJ

Impedancję dwójnika elektrycznego definiuje się jako stosunek spadku napięcia na dwójniku do natężenia prądu płynącego przez ten dwójnik. Ponieważ trudno jest zmierzyć, z dobrą dokładnością, napięcie i prąd w szerokim zakresie ich zmian, bardzo często korzysta się z porównawczej metody pomiaru. Polega ona na porównaniu nieznannej impedancji  $Z_x$  dwójnika z wzorcową impedancją  $Z_m$ , za pomocą odpowiedniego układu, najczęściej mostka. Wtedy zamiast bezwzględnych wartości napięcia i prądu wystarczy określić ich stosunki – co łatwiej wykonać z dobrą dokładnością. Oznaczając wielkość nieznaną i znaną odpowiednio symbolami  $x$  i  $m$ , można zapisać

$$Z_x = \frac{U_x}{I_x} \quad \text{oraz} \quad Z_m = \frac{U_m}{I_m}$$

lub, po podzieleniu stronami

$$Z_x = \frac{U_x}{U_m} \frac{I_m}{I_x} Z_m. \quad (4.3)$$

Wzór (4.3) jest podstawowym równaniem opisującym pomiar impedancji, niezależnie od zastosowanej metody. Ponieważ występują w nim dwa stosunki:  $U_x/U_m$  oraz  $I_m/I_x$ , istnieje więc duża swoboda w określeniu zakresu pomiarowego uzyskiwanego przy użyciu danego wzorca  $Z_m$  impedancji.

Impedancja czujnika kontaktowego, oprócz mierzonej rezystancji roztworu, zawsze zawiera również pewną niepożądaną i jednocześnie nieuniknioną impedancję (rezystancję oraz pojemność) polaryzacji (rozdz. 3.2, 4.2 i 4.3). Układy pomiarowe stosowane w konduktometrii powinny zatem, z zasady, umożliwiać dokładne określanie czystej rezystancji roztworu – z minimalizacją (najlepiej: eliminacją) udziału impedancji polaryzacji [58, 78]. Podstawowe znaczenie ma więc: w metodzie dwuelektrodowej – pomiar przy odpowiednio dużej częstotliwości (rozdz. 4.3.1), w razie potrzeby z możliwością oddzielenia składowej reaktancyjnej, w metodzie czteroelektrodowej – pomiar z pomijalnym poborem prądu z elektrod napięciowych, a w metodzie różnicowej – pomiar w warunkach możliwie dobrej symetrii odejmowanych impedancji czujnika.

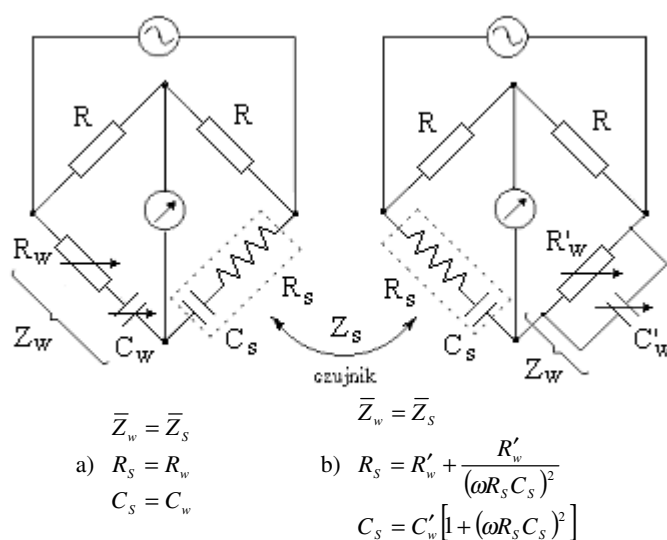
Pierwszymi układami pomiarowymi stosowanymi w konduktometrii były mostki równoważone ręcznie. W miarę rozwoju elektroniki w większości zastosowań wyparły je przetworniki elektroniczne, tj. układy przetwarzające konduktancję na napięcie lub prąd, rzadziej na częstotliwość lub czas. Obecnie układy mostkowe w czystej, klasycznej postaci są stosowane wyłącznie jako przyrządy wzorcowe, w pomiarach precyzyjnych. Jednakże zasada mostka została zachowana w wielu elektronicznych układach przetwornikowych.

#### 4.5.1. UKŁADY MOSTKOWE

Klasyczny mostek Wheatstone’a, wprowadzony do konduktometrii przez Kohlrauscha w XIX w., przeszedł długą drogę ewolucji – był usprawniany kolejno przez Wienera, Washburna, Parkera, Jonesa i Josepha, Shedlovskiego, Robbinsa, Featesa, Ivesa oraz Pryora i innych. Spośród licznych modyfikacji, jakim podlegał, warto wymienić te najistotniejsze. Wien opracował na przykład sposób równoważenia mostka gałęzią złożoną z równolegle połączonych elementów RC, a Jones zastąpił drut ślizgowy przelączanymi rezystorami o ustalonych wartościach [79]. Jones wprowadził również do mostka konduktometrycznego zmodyfikowany układ „ziemi Wagnera”, umożliwiający symetryzację mostka i dzięki temu minimalizację wpływu pasożytniczych pojemności „do ziemi”. Zalecił także stosowanie w termostacie oleju zamiast wody, w celu minimalizacji pasożytniczych sprzężeń pojemnościowych z czujnikiem („efekt Parkera”). Z kolei Shedlovsky zastosował w mostku ekranowanie elektrostatyczne poszczególnych elementów, eliminując w ten sposób szkodliwe sprzężenia pojemnościowe między nimi – co umożliwiło istotną poprawę czułości mostka [223]. Feates, Ives i Pryor zaproponowali zastosowanie w konduktometrii zapożyczonego z termometrii rezystancyjnej czteroprzewodowego sposobu pomiaru rezystancji dwójników, eliminującego wpływ rezystancji przewodów [40]. Oni również rozwinęli pomiar rezystancji roztworów metodą różnicową oraz zwrócili uwagę na potrzebę uwzględnienia w warunkach równowagi mostka odpowiedniego modelu czujnika.

Mostek Jonesa należy zaliczyć do konstrukcji wyjątkowo udanych. Przez kilka dziesięcioleci był podstawowym przyrządem stosowanym w precyzyjnych pomiarach

konduktometrycznych, zwłaszcza do określania wzorców przewodnictwa. W zakresie rezystancji od kilkuset omów do kilkudziesięciu kiloomów umożliwia on uzyskiwanie dokładności  $\pm 0,01\%$ , w paśmie częstotliwości do pojedynczych kiloherców. Tego typu mostki były przez wiele lat dostępne na rynku – w wersji komercyjnej zapewniały dokładność  $\pm 0,05\%$  [13]. O zaletach mostka Jonesa najlepiej może świadczyć fakt, iż jeszcze w 1990 roku został on użyty w NIST, USA, do określenia nowego wzorca konduktywności [273]. Jedyne zmiany w stosunku do oryginalnego mostka Jonesa polegały na zmodyfikowaniu generatora zasilającego mostek oraz na dołączeniu do pomiarowej przekątnej mostka, jako wskaźnika zera, układu złożonego z przedwzmacniacza z wejściem różnicowym, wzmacniacza selektywnego i oscyloskopu. Stwierdzono, że po ponownej kalibracji mostek umożliwia uzyskanie dokładności pomiaru rezystancji  $\pm 0,005\%$ , a po zastosowaniu korekcji – nawet  $\pm 0,001\%$ .



Rys. 4.25. Schemat ideowy oraz warunki równowagi mostka konduktometrycznego z szeregowym (a) i równoległym (b) ramieniem równoważącym, przy równych ramionach stosunkowych – w mostku (b), pomimo spełnienia warunku  $Z_w = Z_s$  występuje  $R_w' \neq R_s$

Mostek Jonesa, wśród wielu zalet, ma jednak i pewną wadę – do równoważenia szeregowego dwójnika RC, reprezentującego czujnik konduktometryczny, używana jest regulowana równoległa gałąź RC – rys. 4.25b. Rezystancja wzorcowa potrzebna do zrównoważenia rezystancji  $R_s$  czujnika jest zatem funkcją częstotliwości pomiarowej [17, 40], a prawdziwa wartość rezystancji  $R_s$  powinna być obliczana z odpowiedniego wzoru. Tylko przy dużych wartościach  $\omega R_s C_s$  można przyjąć wprost  $R_s = R_w'$ . Odpowiada to pomiarom niezbyt stężonych roztworów, przy odpowiednio dużych częstotliwościach, za pomocą elektrod o dużej pojemności elektrodowej. W pomiarach dużych konduktancji (roztwory stężone, stopione sole) oraz gdy pojemność elektrodowa jest mała (gładkie elektrody), pomijanie wymienionych przeliczeń może pro-

wadzić do poważnych błędów. W ostatnio wymienionych sytuacjach korzystniej jest stosować mostek z szeregowym ramieniem równoważącym – 4.25a [17, 170], który lepiej odpowiada elektrycznemu modelowi czujnika konduktometrycznego. Przykładem takiego rozwiązania jest mostek stosowany w pracach autora [170, 171].

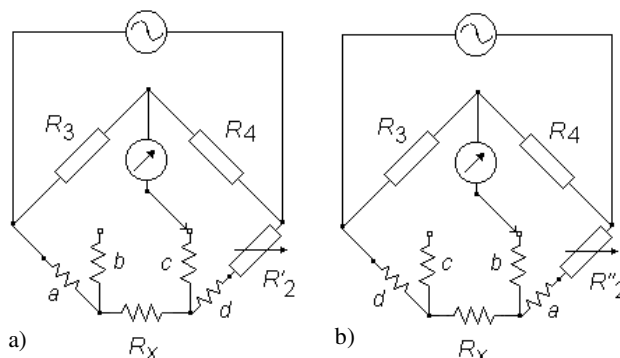
To, iż mostki z równoległą gałęzią równoważącą były w przeszłości bardziej rozpowszechnione wynikało głównie ze względów konstrukcyjnych i technologicznych. Do zrównoważenia dużej pojemności szeregowej wystarcza w takim mostku kondensator o znacznie mniejszej pojemności. W pomiarze rezystancji około  $1000 \Omega$ , do zrównoważenia szeregowej pojemności czujnika  $100 \mu\text{F}$  (wartość typowa dla elektrod czernionych) przy częstotliwości  $1000 \text{ Hz}$  wystarcza na przykład równoległa pojemność  $300 \text{ pF}$ . W alternatywnym mostku z równoważeniem gałęzią szeregową potrzebną byłaby pojemność równoważąca równa pojemności czujnika, tj.  $100 \mu\text{F}$ .

Istotną cechą mostków przeznaczonych do precyzyjnych pomiarów dużych konduktancji jest możliwość eliminacji rezystancji połączeń, tj. przewodów, zacisków i przełączników. Przykład takiego mostka opisano w pracach [40, 70]. Istota rozwiązania polega na zastosowaniu czteroprzewodowego połączenia czujnika z mostkiem, za pośrednictwem specjalnego przełącznika rewersyjnego (rys. 4.26). Rezystancje  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  reprezentują cztery przewody, a  $R_X$  jest rezystancją czujnika.  $R'_2$  i  $R''_2$  są wartościami rezystancji równoważającej  $R_2$ , uzyskanymi dla dwóch połączeń pokazanych na rys. 4.26. Jeśli  $R_3 = R_4$ , to spełnione są wtedy zależności:

$$a + R_X = d + R'_2 \quad \text{oraz} \quad d + R_X = a + R''_2,$$

a średnia z wartości  $R'_2$  i  $R''_2$  jest prawdziwą wartością  $R_X$ .

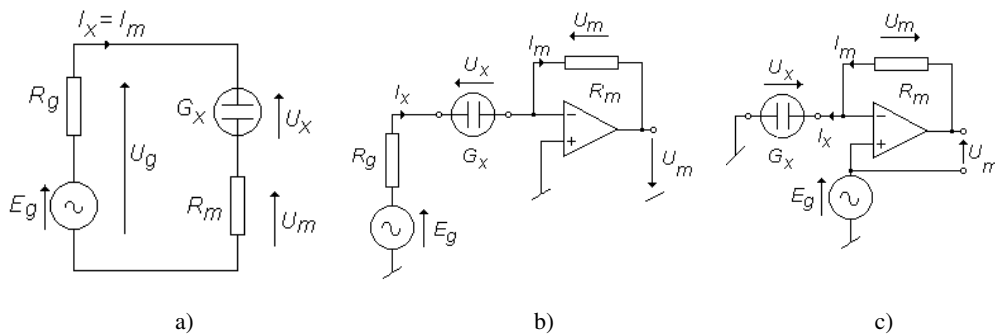
Inny sposób eliminacji wpływu rezystancji przewodów polega na zastosowaniu mostka mierzącego z zasady impedancję w układzie czteroprzewodowym, np. mostka Thomsona. Takie układy bywają stosowane, np. w pomiarach stopionych soli [204] – ale raczej rzadko, ze względu na trudne równoważenie.



Rys. 4.26. Eliminacja rezystancji przewodów czujnika przez zamianę czteroprzewodowego połączenia czujnika z mostkiem [40, 70]

#### 4.5.2. PRZETWORNIKI KONDUKTOMETRYCZNE DO CZUJNIKÓW DWUELEKTRODOWYCH

Obecnie w praktycznych zastosowaniach konduktometrii powszechnie stosuje się przetworniki konduktancji (rezystancji) na napięcie lub prąd elektryczny. Mogą one występować jako układy pomiarowe konduktometrów lub jako samodzielnie działające systemowe przetworniki pomiarowe. Porównuje się w nich mierzoną konduktancję  $G_x$  z wzorcową rezystancją  $R_m$  – przy jednakowej wartości prądów  $I_x$  i  $I_m$  lub przy jednakowej wartości napięć  $U_x$  i  $U_m$  (wzór 4.3). W zależności od rodzaju zastosowanego detektora, mierzy się albo moduł admitancji (impedancji) – z użyciem detektora aperiodycznego, albo konduktancję (rezystancję) – jeśli używa się synchronicznego detektora fazoczułego. Istotnym parametrem takiego przetwornika jest czas jego odpowiedzi na zmiany wielkości mierzonej, który decyduje o możliwości wykonywania pomiarów w warunkach dynamicznych [95, 98, 215]. Podstawowy układ przetwornika równoprądowego (jednakowe wartości prądów  $I_x$  i  $I_m$ ) przedstawiono na rys.4.27a, a jego rozwinięcia na rys. 4.27b oraz c.



Rys. 4.27. Układy pomiarowe do czujników dwuelektrodowych: a) układ podstawowy, b) układ do pomiaru małych konduktancji [119], c) układ do pomiaru dużych konduktancji [119, 124, 150] ( $G_x$  – mierzona konduktancja,  $R_m$  – rezystancja wzorcowa,  $E_g$  – SEM źródła,  $R_g$  – rezystancja źródła)

Po przyjęciu oznaczeń z rys. 4.27a mierzona konduktancja jest równa

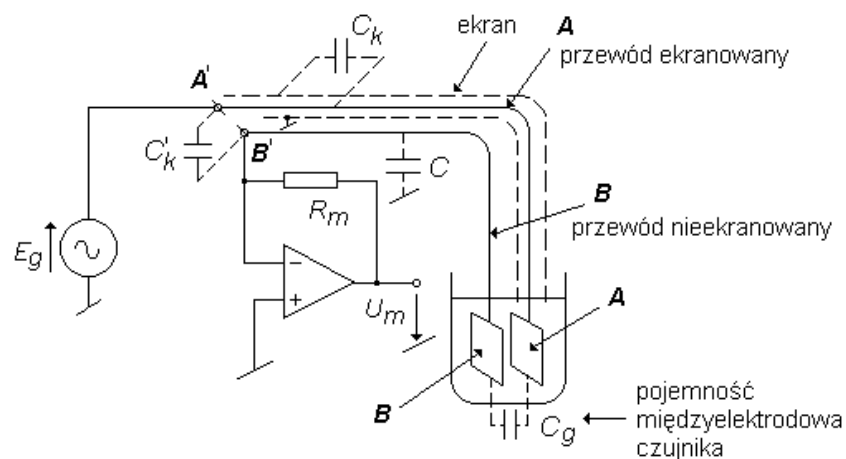
$$G_x = \frac{U_m}{U_x} \frac{1}{R_m} = \frac{U_m}{U_g - U_m} \frac{1}{R_m}. \quad (4.4)$$

Wzór (4.4) można stosować bezpośrednio do obliczania wartości  $G_x$  w przyrządach mikroprocesorowych [191]. W przyrządach, których nie wyposażono w środki obliczeniowe postępuje się inaczej [119]. Jeżeli wystarcza niewygórowana liniowość i dokładność przetwarzania oraz spełnione są warunki:  $R_g \ll 1/G_x$  i  $R_m \ll 1/G_x$ , to można przyjąć, że  $U_g \approx E_g$ , zatem

$$U_m \approx G_x E_g R_m. \quad (4.5)$$

Przy ustalonym napięciu  $E_g$  źródła wystarczy wtedy mierzyć spadek napięcia  $U_m$ , który jest w przybliżeniu proporcjonalny do mierzonej konduktancji  $G_x$ . Jeżeli nieliniowość powodowana skończonymi wartościami rezystancji  $R_g$  i  $R_m$  jest zbyt duża, można zastosować nieliniową podziałkę (w przyrządach analogowych) lub linearyzację wskazań (w przyrządach cyfrowych). Okresowa kalibracja układu za pomocą rezystorów wzorcowych zapewnia minimalizację wpływów wolnozmiennych, zwłaszcza niestałości amplitudy źródła  $E_g$ .

Właściwości metrologiczne układu pomiarowego z rys. 4.27a można poprawić, wprowadzając do niego wzmacniacz z silnym ujemnym sprzężeniem zwrotnym. Użytkuje się w ten sposób przetwornik konduktancji na napięcie ( $U_m = G_x E_g R_m$ ), z rezystorem pomiarowym  $R_m$  poza obwodem czujnika (rys. 4.27b i c). Nie trzeba wtedy minimalizować rezystancji  $R_m$  rezystora wzorcowego, co ułatwia jego wykonanie i umożliwia poprawę jego dokładności. Ponadto, w układzie z rys. 4.27c źródło  $E_g$  jest dołączone do drugiego, nieodwracającego wejścia wzmacniacza różnicowego, zatem w gałęzi czujnika nie występuje już rezystancja źródła. Usunięcie rezystora wzorcowego i rezystancji źródła poza obwód czujnika umożliwia uzyskiwanie dobrej liniowości i dokładności przetwarzania również w pomiarach dużych konduktancji. W układzie z rys. 4.27c napięcie wyjściowe  $U_m = I_m R_m$  może być mierzone różnicowo, jak na rys. 4.27c [124, 150], lub też łącznie z SEM  $E_g$  i dopiero później wyodrębnione [28]. W omawianych układach zmiana zakresu pomiarowego następuje przez zmianę wartości rezystora  $R_m$ . W zakresie konduktancji mniejszych od 100 mS można, bez większych trudności, uzyskać błąd przetwarzania konduktancji na napięcie (łącznie z błędem nieliniowości) mniejszy od  $\pm 0,5\%$ . W pomiarach większych konduktancji trzeba uwzględniać rezystancje przewodów.



Rys. 4.28. Sposób połączenia czujnika konduktometrycznego z układem pomiarowym, umożliwiającą minimalizację wpływu pasożytniczych pojemności połączeń w pomiarach roztworów słabo przewodzących [94]

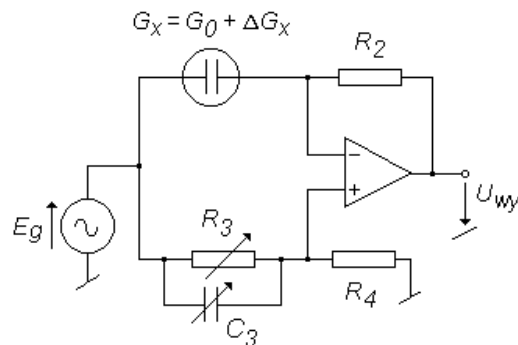


W pomiarach małych konduktancji, rzędu  $10 \mu\text{S}$  i mniejszych, zaczyna być zauważalny wpływ pojemności pasożytniczych, zwłaszcza pojemności  $C_k$  kabla łączącego czujnik z przyrządem. Można ten wpływ znacznie ograniczyć, stosując sposób połączenia czujnika z układem pomiarowym pokazany na rys. 4.28 [94]. Elektroda A czujnika jest połączona z zaciskiem A' układu przewodem ekranowanym A, którego ekran jest z kolei połączony z masą układu. Natomiast elektroda B czujnika jest połączona z zaciskiem B' układu przewodem nieekranowanym B, prowadzonym równoległe do ww. przewodu ekranowanego A. Ponieważ zacisk B' znajduje się na potencjale wirtualnej masy, pomiędzy przewodem B i masą układu występuje tylko niewielka pojemność  $C$ , a pomiędzy przewodem B i wewnętrznym przewodem A – niewielka pojemność  $C'_k$ . Największa z pojemności pasożytniczych,  $C_k$ , występująca między wewnętrznym przewodem A i jego ekranem, obciąża tylko źródło  $E_g$ .

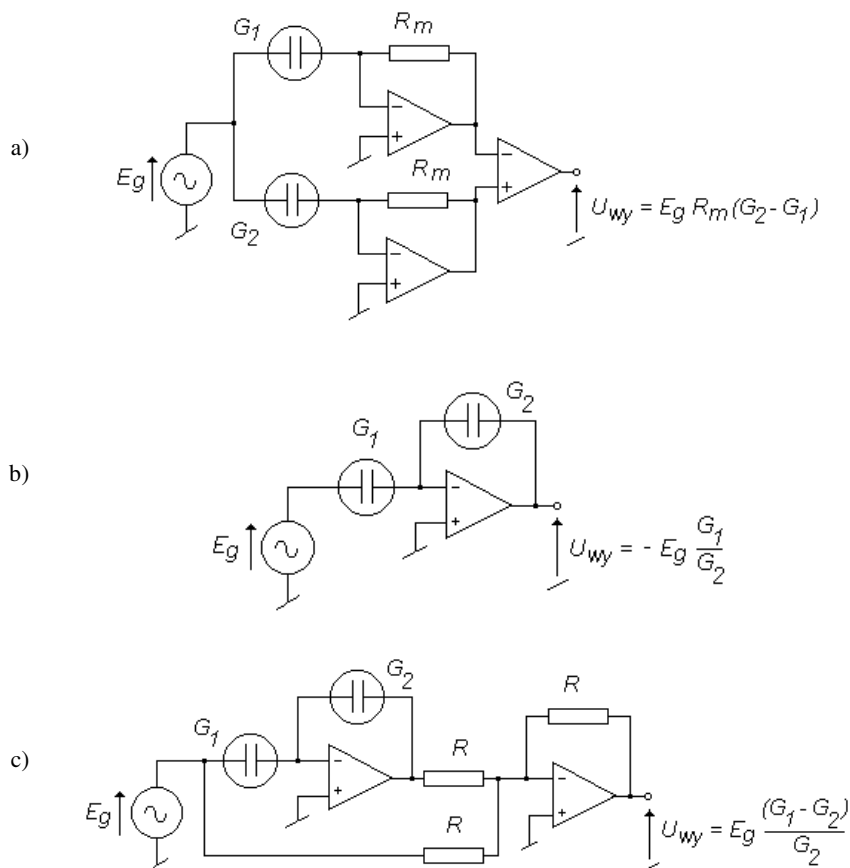
W przetwornikach konduktometrycznych można stosować również układ mostka Wheatstone'a, zarówno zrównoważonego (równoważenie automatyczne), jak i nierównoważonego. Elementem równoważącym mostek może być np. tranzystor polowy JFET pracujący jako zmienna rezystancja, sterowany w pętli ujemnego sprzężenia zwrotnego napięciem proporcjonalnym do napięcia rozrównoważenia mostka [16]. Uzyskuje się wtedy liniowe przetwarzanie konduktancji na napięcie, z błędem nieliniowości  $\pm 0,3\%$ . Liniowym przetwornikiem konduktancji na napięcie jest także wzmacniacz operacyjny pracujący w układzie mostkowym (mostek nierównoważony) [41] – rys. 4.29. Po wstępnym zrównoważeniu mostka (przy  $G_x = G_0$ , gdzie  $G_0$  to pewna początkowa wartość konduktancji) napięcie wyjściowe  $U_{wy}$  układu jest proporcjonalne do zmian  $\Delta G_x$  konduktancji:

$$U_{wy} = -E_g \frac{R_2 R_3}{R_3 + R_4} \Delta G_x. \quad (4.6)$$

Kondensator  $C_3$ , o niewielkiej pojemności, służy do równoważenia składowej reaktancyjnej impedancji czujnika. Zakres pomiarowy jest ustalony przez zmianę wartości rezystancji  $R_2$ .



Rys. 4.29. Przetwornik mostkowy do pomiaru zmian konduktancji [41]



Rys. 4.30. Układy do pomiaru: a) różnicy, b) stosunku, c) względnych zmian konduktancji, gdzie:  $G_1$  i  $G_2$  – odpowiednio, konduktancja roztworu mierzzonego i odniesienia

W pewnych zastosowaniach, np. w kontroli przebiegu procesów technologicznych, w miareczkowaniach konduktometrycznych itp., występuje potrzeba określania różnicy konduktancji, stosunku konduktancji lub względnych zmian konduktancji roztworów mierzonych za pomocą dwóch oddzielnych czujników. Umożliwiają to wprost specjalne układy pomiarowe przedstawione na rys. 4.30. Jeden z czujników pełni w nich funkcję czujnika pomiarowego, drugi czujnika odniesienia (odpowiednio:  $G_1$  i  $G_2$  na rys. 4.30, chociaż można przyjąć odwrotnie). W pracy [265] opisany jest układ z rys. 4.30b, stosowany w badaniach oceanograficznych do pomiaru względnego zasolenia wody morskiej w określaniu profilów termoklin (granicą pomiędzy górną, zmieszaną warstwą wody oraz dolną, chłodniejszą wodą). Czujnik odniesienia, napełniony standardową wodą morską, spełnia jednocześnie funkcję kompensatora wpływu zmian temperatury wody. Z kolei układ z rys. 4.30c jest

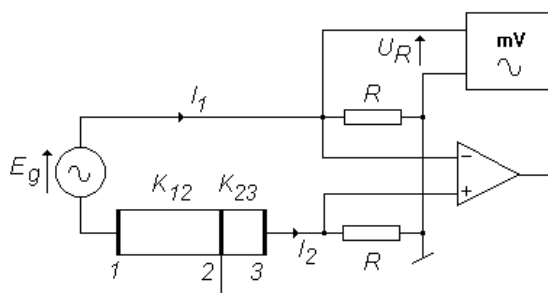
szczególnie przydatny do określania zmian konduktancji w miareczkowaniach konduktometrycznych.

Układ z rys. 4.30a, aczkolwiek pozwala mierzyć różnice konduktancji, nie jest odpowiedni do pomiarów konduktywności roztworów metodą różnicową (trójelektrodową), gdyż nie spełnia wszystkich warunków sformułowanych w rozdz. 3.3.1. Do metody różnicowej potrzebny jest układ odejmujący impedancje dwóch sekcji czujnika trójelektrodowego (dwóch oddzielnych czujników dwuelektrodowych), zmierzone w warunkach przepływu jednakowego prądu. Takie właściwości ma układ przedstawiony na rys. 4.31 [122, 123, 127]. Stosowany w nim czujnik trójelektrodowy ma dwie sekcje, utworzone z par elektrod 1–2 i 2–3, o znacznie różniących się wartościach stałej –  $K_{12}$  i  $K_{23}$ . W stanie ustalonym, prądy  $I_1$  i  $I_2$  płynące przez elektrody 1 i 3 są jednakowe i równe

$$I_1 = I_2 = I = \frac{E_g}{R_1 - R_2} = \frac{E_g}{K_{12} - K_{23}} \kappa = \frac{E}{K} \kappa, \quad (4.7)$$

gdzie:  $\kappa$  – konduktywność mierzonego roztworu,  $R_1 = K_{12}/\kappa$ ,  $R_2 = K_{23}/\kappa$ ,  $K = K_{12} - K_{23}$ .

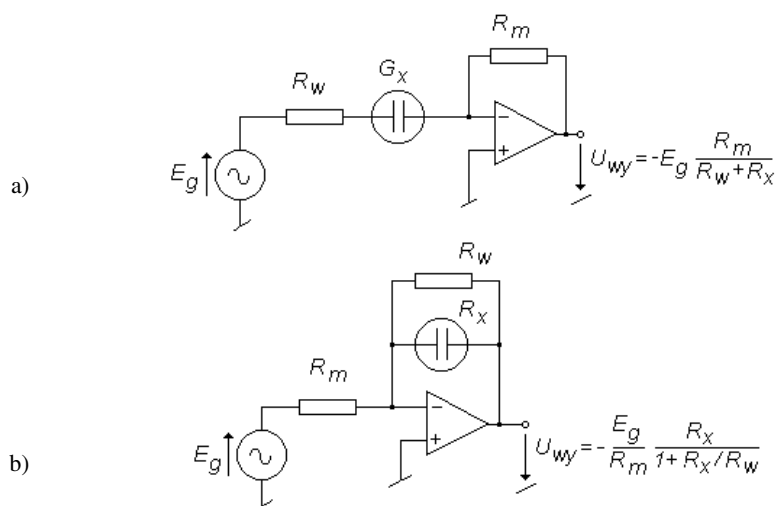
Układ z zasady eliminuje rezystancje połączeń czujnika.



Rys. 4.31. Układ do pomiaru konduktywności roztworów metodą różnicową (trójelektrodową) [122]: 1, 2 i 3 – elektrody,  $K_{12}$  i  $K_{23}$  – stałe sekcji czujnika, określone między parami elektrod 1–2 i 2–3

W niektórych zastosowaniach, np. w ocenie jakości wody destylowanej i dejonizowanej, zdolność roztworów do przewodzenia prądu elektrycznego tradycyjnie wyraża się nie konduktywnością, lecz rezystywnością. Przedstawione w tym rozdziale układy konduktometryczne mogą być stosowane również w pomiarach rezystancji – po zamianie miejscami czujnika i rezystora wzorcowego [62] lub czujnika pomiarowego i czujnika odniesienia. Ponieważ rezystywność jest odwrotnością konduktywności, mierniki rezystancji umożliwiają określanie przewodnictwa w bardzo szerokim zakresie (mocno nieliniowa, hiperboliczna zależność), bez potrzeby stosowania podziału na podzakresy. Jest to wykorzystywane np. w kontroli pracy kolumn do dejonizacji wody oraz w kontroli pracy urządzeń myjących, tj. w zastosowaniach nie wymagających wygórowanej dokładności pomiaru. Nieliniową charakterystykę przetwornika konduktometrycznego

można uzyskać w jeszcze inny sposób, np. wprowadzając do układu pomiarowego dodatkowy rezystor  $R_w$ , włączony szeregowo – rys. 4.32a (w konduktometrze) bądź równolegle – rys. 4.32b (w rezystometrze), w stosunku do czujnika. Wartość rezystancji  $R_w$  dobiera się tak, żeby otrzymać pożądany kształt krzywej przetwarzania. Wprowadzając do przetwornika wzmacniacz logarytmiczny, uzyskuje się logarymiczną charakterystykę przetwarzania [177].



Rys. 4.32. Układy przetwarzające konduktancję – (a) oraz rezystancję – (b) na napięcie, według zależności nieliniowej,  $R_m$  – rezystor wzorcowy,  $R_w$  – rezystor kształtujący charakterystykę przetwarzania

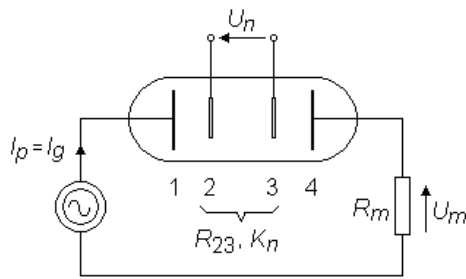
We wszystkich przetwornikach konduktometrycznych przedstawionych w tym rozdziale sygnał wyjściowy zależy wprost od sygnału pobudzającego układ pomiarowy, tj. również od jego niestałości. Można tego uniknąć, określając stosunek sygnału wyjściowego do pobudzającego  $U_m/E_g$  (rys. 4.27). Na przestrzeni lat czyniono to na różne sposoby: począwszy od stosowania najprostszych, obsługiwanych ręcznie układów kalibracyjnych lub mierników logometrycznych (w przyrządach analogowych), poprzez wykorzystanie dzielących właściwości całkującego przetwornika a/c, aż po cyfrowe dzielenie w układach wyposażonych w mikroprocesor.

W charakterze przetworników konduktometrycznych, współpracujących z czujnikami dwuelektrodowymi, można stosować również układy generacyjne, które przetwarzają konduktancję lub rezystancję na częstotliwość [265] lub wartość średnią generowanego przebiegu [216].

#### 4.5.3. UKŁADY POMIAROWE DO CZUJNIKÓW CZTEROELEKTRODOWYCH

Przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów można mierzyć metodą cztero-elektrodową zarówno przy prądzie stałym, jak i zmiennym [112, 205, 247, 272],

jednakże ze względu na trudności występujące w pomiarach stałoprądowych preferowane są pomiary zmiennoprądowe. Jako układ pomiarowy stosowano dawniej do tego celu kompensatory napięcia zmiennego (precyzyjny kompensator do pomiaru konduktywności roztworów w paśmie częstotliwości 500Hz–8kHz opisano w [4]), a obecnie – elektroniczne przetworniki rezystancji lub konduktancji na prąd lub napięcie. Wymienione przetworniki działają na dwa podstawowe sposoby (rys. 4.33):



Rys. 4.33. Podstawowy układ do pomiaru przewodnictwa roztworów metodą czteroelektrodową ( $I_g$  – prąd źródła, 1 i 4 – elektrody prądowe czujnika, 2 i 3 – elektrody napięciowe czujnika,  $R_{23}$  – rezystancja występująca między elektrodami napięciowymi,  $K_n$  – stała czujnika zdefiniowana dla elektrod napięciowych,  $R_m$  – rezystor do pomiaru prądu (natężenie prądu najczęściej mierzy się pośrednio)

- Przy ustalonej wartości prądu  $I_p$  zasilającego elektrody prądowe czujnika ( $I_p = I_g = \text{const}$  – zasilanie ze źródła prądowego o stałej wydajności) mierzy się spadek napięcia  $U_n$  występujący między elektrodami napięciowymi czujnika. Jest on proporcjonalny do rezystancji  $R_{23}$  roztworu znajdującego się między elektrodami napięciowymi – układ mierzy więc z zasady tę rezystancję (czyli również rezystywność  $\rho$ ) roztworu:

$$U_n = I_g R_{23} = I_g K_n \rho = \frac{U_m}{R_m} K_n \rho, \quad (4.8)$$

gdzie

$$K_n = \frac{R_{23}}{\rho} = R_{23} \kappa \quad (4.9)$$

jest stałą czujnika (w przypadku czujników czteroelektrodowych stałą definiuje się dla pary elektrod napięciowych – rozdz. 3.3).

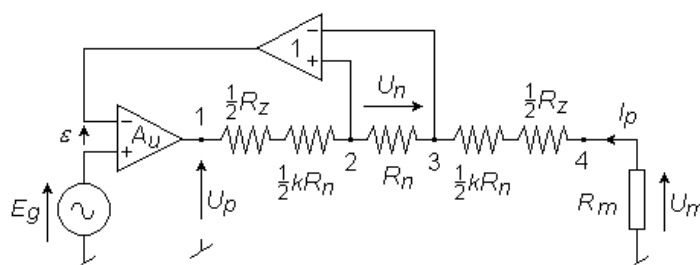
- Utrzymując stały spadek napięcia  $U_n$  ( $U_n = \text{const}$ ) występujący między elektrodami napięciowymi czujnika (w tym celu reguluje się w sposób automatyczny prąd  $I_g$  źródła), mierzy się natężenie prądu  $I_p = I_g$ , płynącego przez elektrody prądowe czujnika, które jest proporcjonalne do konduktancji  $G_{23} = 1/R_{23}$  roztworu znajdującego się między elektrodami napięciowymi czujnika – układ, z zasady, mierzy więc konduktancję (konduktywność  $\kappa$ ) roztworu:

$$I_p = U_n G_{23} = U_n \frac{1}{K_n} \kappa, \quad (4.10)$$

tzn.

$$U_m = I_p R_m = U_n R_m \frac{1}{K_n} \kappa. \quad (4.11)$$

Oba wymienione sposoby są sobie równoważne, zarówno z punktu widzenia teorii obwodów elektrycznych, jak i ze względu na uwarunkowania fizykochemiczne [247]. Jednakże, ze względów praktycznych, do pomiaru konduktywności korzystniejszy jest sposób drugi, w którym mniejsze konduktancje mierzy się przy mniejszym prądzie niż duże (a tym samym następuje ograniczenie mocy wydzielanej w czujniku w czasie pomiaru). W obu sposobach niestabilność zasilania, a więc i wielkości regulowanej (prądu lub napięcia), przenosi się wprost na wynik pomiaru. Można tego uniknąć, obliczając stosunek  $U_n/U_m$  lub odwrotny [46, 162].



Rys. 4.34. Przetwornik konduktometryczny w układzie potencjostatu:  
1 i 4 – elektrody prądowe czujnika, 2 i 3 – elektrody napięciowe czujnika,  
 $kR_n$  – rezystancja roztworu pomiędzy elektrodami prądowymi i napięciowymi  
czujnika,  $R_Z$  – rezystancja polaryzacji i zanieczyszczeń,  $A_U$  – wzmacnienie  
napięciowe układu z otwartą pętlą,  $\varepsilon$  – błąd statyzmu

Sposób drugi, w którym sygnał wyjściowy jest wprost proporcjonalny do mierzonej konduktancji, znalazł powszechne zastosowanie w przetwornikach konduktometrycznych o działaniu analogowym. Typowe rozwiązanie takiego przetwornika to samorównoważący się układ typu statycznego – rys. 4.34. [36, 49, 122, 166, 247]. W elektrochemii ma on nazwę potencjostatu (szczegółowe rozwiązania różnią się między sobą przede wszystkim sposobem realizacji pętli sprzężenia zwrotnego).

Napięcie  $U_p$  zasilające czujnik powstaje w wyniku wzmacnienia różnicy  $\varepsilon$  pomiędzy napięciem  $E_g$  źródła oraz napięciem  $U_n$  sprzężenia zwrotnego, tzn.

$$U_p = \varepsilon A_U = \varepsilon (E_g - U_n). \quad (4.12)$$

Ponieważ

$$U_p = I_p (R_Z + kR_n + R_n) \quad \text{oraz} \quad U_n = I_p R_n,$$

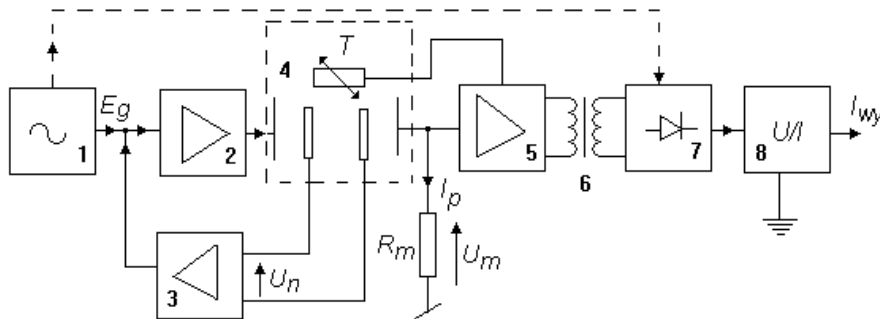
zatem

$$I_p = \frac{E_g}{R_n} \frac{1}{1 + \frac{R_Z / R_n + k + 1}{A_U}} \quad (4.13)$$

Tylko w przypadku nieskończenie dużej wartości wzmocnienia ( $A_U \rightarrow \infty$ ) prąd  $I_p$  przyjmuje wartość  $I_p = E_g/R_n$ , niezależnie od wartości rezystancji  $R_Z$  reprezentującej polaryzację i zanieczyszczenia elektrod prądowych czujnika. Skończona wartość wzmocnienia powoduje błąd odwzorowania mierzonej konduktancji  $G_n$  (rezystancji  $R_n$ ) przez prąd  $I_p$ . Ten błąd, charakterystyczny dla wszystkich układów typu statycznego (błąd statyzmu), wynosi

$$\delta I_p = -\frac{1}{1 + A_U / (R_Z / R_n + k + 1)} \quad (4.14)$$

Przyjmując przykładowo, iż:  $A_U = 1000 \text{ V/V}$ ,  $k = 1$ ,  $R_Z / R_n = 1-10$  (w zastosowaniach przemysłowych ten stosunek może być nawet większy), uzyskuje się  $\delta I_p \approx -1\%$ . Dowolne zwiększanie wzmocnienia  $A_U$  nie jest możliwe ze względu na niebezpieczeństwo utraty stabilności przez układ.



Rys. 4.35. Układ pomiarowy przemysłowego konduktometru z czujnikiem czteroelektrodowym [166]: 1 – generator, 2 – wzmacniacz mocy, 3 – wzmacniacz regulujący, 4 – czujnik konduktometryczny (T – czujnik temperatury), 5 – wzmacniacz pomiarowy i układ kompensacji temperaturowej, 6 – transformator izolujący, 7 – detektor fazoczuły, 8 – przetwornik napięcia na znormalizowany prąd

Przykładowy układ pomiarowy omówionego tu rodzaju pokazano na rys. 4.35. Może on być stosowany jako samodzielny konduktometr przemysłowy lub jako modułowy przetwornik systemowy (rys. 4.36) [89, 163, 164, 169, 277].



Rys. 4.36. Przemysłowe czujniki czteroelektrodowe oraz współpracujące z nimi przetworniki konduktometryczne [151, 164, 167, 169]

Błąd statyzmu nie ma znaczenia w przyrządach z przeliczaniem, w których każdorazowo oblicza się stosunek odpowiednich wielkości (w omawianym przypadku  $U_m/U_n$ ). Należy tu wyjaśnić, iż również wiele konduktometrów z przeliczaniem (mikroprocesorowych) zawiera podobny układ przetwornika statycznego, który jest w nich wykorzystywany do wstępnego doboru prądu pomiarowego [81].

Inne elementy analizy układów pomiarowych stosowanych w realizacji metody czteroelektrodowej, np. analizę wpływu parametrów resztkowych układu, można znaleźć w rozdz. 6.3 oraz w pracy autora [122].



## 5. KONDUKTOMETRIA BEZELEKTRODOWA Z WYKORZYSTANIEM METODY TRANSFORMATOROWEJ

Wśród metod bezelektrodowych największe zastosowanie w konduktometrii znalazła metoda transformatorowa [112, 139, 141, 178]. O jej popularności zdecydowały takie czynniki, jak: wyjątkowa odporność na szkodliwe wpływy mierzonego ośrodka, szeroki zakres pomiarowy, możliwość wykonywania pomiarów przy małych częstotliwościach (już od 50 Hz) i dobra dokładność. Jest stosowana zwłaszcza w przemyśle chemicznym i spożywczym, w kontroli wód i ścieków, pomiarach szlamów, badaniach oceanograficznych [11]. Nadaje się również do pomiarów precyzyjnych, gdyż czujniki transformatorowe charakteryzują się doskonałą stabilnością parametrów i mogą w naturalny sposób współpracować bezpośrednio z transformatorowymi mostkami impedancji jako ich część [22]. Konduktometry z czujnikami transformatorowymi mogą mierzyć konduktywność w bardzo szerokim zakresie, np. od  $0\text{--}100\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do  $0\text{--}200\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  lub  $0\text{--}500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do  $0\text{--}2\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (podano najmniejszy i największy podzakres) [42, 54, 56, 211, 212, 228, 275], z błędem podstawowym  $\pm 0,5\%\text{--}2\%$  aktualnego podzakresu, lub nawet lepiej.

Czujniki transformatorowe mają i pewne wady: nie pokrywają zakresu bardzo małych konduktywności (rzędu pojedynczych  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  i mniejszych), występujących w pomiarach czystej wody i roztworów niewodnych, w porównaniu z czujnikami kontaktowymi i innymi czujnikami bezelektrodowymi są one dużo większe i cięższe, poza tym ich cena jest stosunkowo wysoka. Wymienione wady, wynikające z ograniczeń natury konstrukcyjnej i technologicznej, są zazwyczaj mniej istotne od uprzednio podanych zalet.

### 5.1. TRANSFORMATOROWE CZUJNIKI KONDUKTOMETRYCZNE

Transformatorowy czujnik konduktometryczny, zrealizowany według koncepcji przedstawionej w rozdziale 3.2, w typowym wykonaniu składa się z dwóch cewek indukcyjnych odpowiednio nawiniętych na toroidalnych rdzeniach magnetycznych (stąd jego inna nazwa: „czujnik toroidalny”), tak umieszczonych względem siebie, że nie są sprzężone magnetycznie [5, 7, 22]. Pomiedzy cewkami występuje natomiast sprzężenie pochodzące od prądu, który płynie w pojedynczym zwoju utworzonym z mierzonej cieczy i obejmującym oba toroidy – rys. 3.2. Powstaje w ten sposób układ dwóch transformatorów: zasilającego –  $T_1$  oraz pomiarowego –  $T_2$ , a zwój cieczowy jest jednocześnie uzwojeniem wtórnym transformatora  $T_1$  i uzwojeniem pierwotnym transformatora  $T_2$  (stąd jeszcze inne określenie czujnika: „dwutransformatorowy” [196]).

Czujnik jest zasilany napięciem sinusoidalnie zmiennym o małej częstotliwości, najczęściej z zakresu od 50 Hz do 5 kHz. Miarą konduktywności cieczy jest w tej metodzie rezystancja  $R_2$  zwoju cieczowego, całkowicie lub częściowo ograniczonego naczyniem wykonanym z materiału o właściwościach izolatora elektrycznego

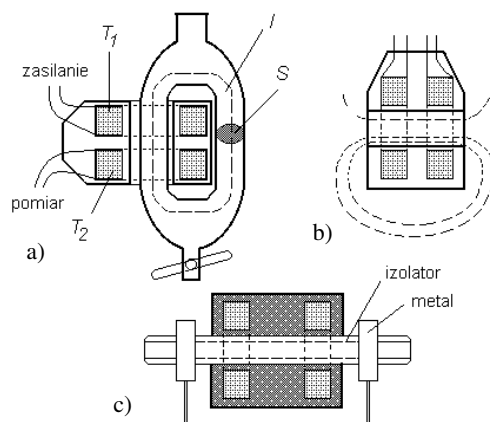
$$R_2 = \frac{l}{S\kappa} = \frac{K}{\kappa}, \quad (5.1)$$

gdzie:  $l$  i  $S$  – długość i pole powierzchni przekroju strug prądu w zwoju cieczowym,  $\kappa$  – mierzona konduktywność ośrodka wypełniającego ten zwój,  $K$  – stała zwoju cieczowego, wiążąca rezystancję  $R_2$  z konduktywnością  $\kappa$  (odpowiada ona stałej czujnika konduktometrycznego zdefiniowanej w rozdziałach 3.1 i 3.3). Od zakładanego zakresu pomiaru konduktywności zależą więc wymiary zastosowanych w czujniku rdzeni – chcąc mierzyć małe konduktywności, trzeba użyć dużych rdzeni, o dużym oknie.



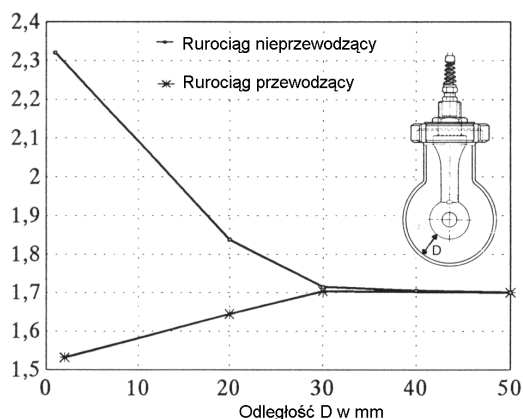
Rys. 5.1. Transformatorowe czujniki konduktometryczne – przykładowe wykonania [212]

Przykładowe wykonania czujników przedstawiono na rys. 5.1. Zwój cieczowy można wykonać na trzy podstawowe sposoby: jako naczynie tworzące pełną zamkniętą pętlę [22, 264] – rys. 5.2a, jako odcinek rurki, najczęściej cylindrycznej, otwartej po obu stronach do przestrzeni otaczającej czujnik – rys. 5.2b [274, 275], lub jako odcinek rurki wmontowanej w rurociąg, z dodatkowym przewodem metalowym zamykającym obwód elektryczny zwoju [11, 12, 211] – rys. 5.2c. Pierwsze rozwiązanie może być stosowane w czujnikach typu przepływowego lub napelnianego. Jest odpowiednie do pomiarów precyzyjnych, ponieważ strugi prądu nie wychodzą poza obszar naczynia-zwoju. W jednym z klasycznych wykonań szklany



Rys. 5.2. Podstawowe sposoby wykonania zwoju cieczowego w czujnikach transformatorowych [178]: a) czujnik napełniany, b) czujnik zanurzeniowy, c) czujnik przepływowy ( $I$  i  $S$  – długość i pole powierzchni przekroju strug prądu w zwoju cieczowym,  $T_1$  i  $T_2$  – uzwojenie zasilające i pomiarowe czujnika)

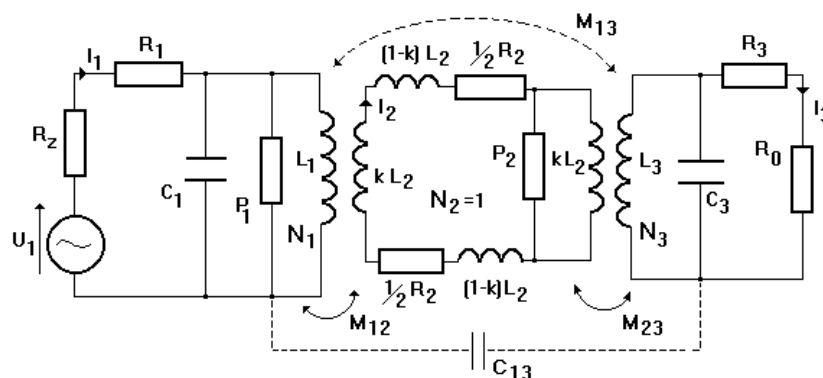
zwój składa się z dwóch części (dzięki temu jest wymienny), łączonych z użyciem szlifowanych korków [264]. Rozwiązanie drugie jest stosowane w czujnikach zanurzeniowych, przeznaczonych do pomiarów zarówno w zbiornikach, jak i rurociągach. Stała takiego czujnika zależy nie tylko od średnicy i długości cylindrycznego otworu czujnika, ale w dużym stopniu również od bliskości ścian naczynia, w którym jest wykonywany pomiar – rys. 5.3. [274, 275], gdyż drogi strug prądu zamykają się przez przestrzeń otaczającą czujnik. Jeżeli czujnik tego typu nie jest umieszczony odpowiednio daleko od ścian zbiornika, należy go wzorcować już po zamocowaniu w miejscu pomiaru. Rozwiązanie trzecie jest typowe dla przepływowych czujników przemysłowych.



Rys. 5.3. Współczynnik instalacyjny dla czujnika transformatorowego typu zanurzeniowego IC 40 [274] (można uniknąć kalibracji on-line, nastawiając wstępnie wartość współczynnika w przetworniku IC 200)

Również w zwoju cieczowym, pomiędzy cieczą i naczyniem, występuje warstwa graniczna (może to być np. osad), której wpływ może się przejawiać zmniejszeniem przekroju zwoju cieczowego lub bocznikowaniem rezystancji mierzonej cieczy. W większości praktycznych zastosowań nie stwarza to problemów, gdyż przekrój zwoju cieczowego można odpowiednio zwiększyć [178], a rezystancję powierzchniową materiału naczynia można pominąć ze względu na jej bardzo dużą wartość [5].

Rzeczywisty czujnik konduktometryczny typu transformatorowego można zamodelować układem zastępczym przedstawionym na rys. 5.4, w którym uwzględniono również parametry resztkowe czujnika [7].



Rys. 5.4. Układ zastępczy czujnika transformatorowego [7], z uwzględnieniem parametrów resztkowych

Oznaczenia na rysunku 5.4:  $R_Z$  – rezystancja źródła,  $R_1$  i  $R_3$  – rezystancje uzwojeń,  $R_2$  – rezystancja zwoju cieczowego,  $R_0$  – rezystancja obciążenia czujnika,  $N_1$ ,  $N_2$  i  $N_3$  – liczby zwojów uzwojeń (w dalszych rozważaniach przyjęto  $N_2 = 1$ , gdyż w praktyce zazwyczaj nie stosuje się inaczej),  $L_1$ ,  $L_2$  i  $L_3$  – indukcyjności własne uzwojeń,  $M_{12}$ ,  $M_{23}$  i  $M_{13}$  – indukcyjności wzajemne pomiędzy poszczególnymi uzwojeniami,  $k$  – współczynnik sprzężenia uzwojeń,  $P_1$  i  $P_2$  – rezystancje strat w rdzeniach,  $C_1$  i  $C_3$  – pojemności własne uzwojeń,  $C_{13}$  – pojemność pomiędzy cewkami  $L_1$  i  $L_3$ .

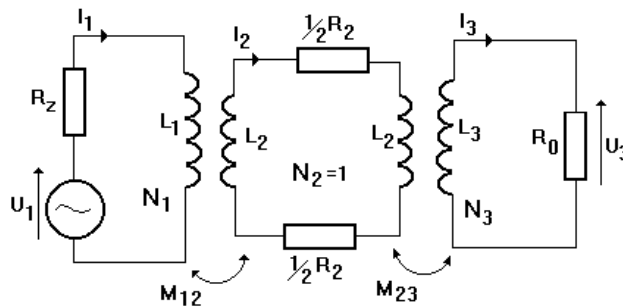
Można przyjąć że całe strumienie wzbudzone w rdzeniach przez prądy płynące w cewkach  $L_1$  i  $L_3$  są w pełni objęte strugami prądu płynącego w ośrodku przewodzącym. Inaczej jest ze strumieniem generowanym przez prąd  $I_2$  w zwoju cieczowym. Większość tego strumienia zamyka się w rdzeniach i sprzęga uzwojenia o indukcyjnościach  $L_1$  i  $L_3$ , reszta pozostaje jednak poza rdzeniami. Strumień powstający w każdym z rdzeni od prądu  $I_2$  jest reprezentowany na rys. 5.4 przez indukcyjność  $kL_2$ . Pozostały strumień jest reprezentowany przez indukcyjność rozproszenia  $(1-k)L_2$ .  $L_2$  jest tu indukcyjnością własną zwoju cieczowego, przypadającą na każdy z rdzeni, a  $k$  jest współczynnikiem sprzężenia (dla tego typu konstrukcji można przyjąć  $k \approx 0.95$  [7]). W schemacie na rys. 5.3 indukcyjności  $L_1$  i  $kL_2$  oraz  $kL_2$  i  $L_3$  działają zatem jak dwie

idealne indukcyjności wzajemne  $M_{12}$  i  $M_{23}$ , o wartościach odpowiednio:  $(kL_1L_2)^{1/2}$  i  $(kL_2L_3)^{1/2}$ . Pojemność  $C_{13}$  oraz indukcyjność wzajemna  $M_{13}$ , występujące pomiędzy cewkami  $L_1$  i  $L_3$ , są istotne jedynie w pomiarach bardzo małych przewodności [7].

## 5.2. ANALIZA PRACY CZUJNIKA TRANSFORMATOROWEGO

Mimo dużego rozpowszechnienia czujników transformatorowych, w literaturze brak jest pełnej analizy teoretycznej ich działania [196] – to stwierdzenie jest nadal aktualne. Wiedza na ten temat jest nie tylko niekompletna, ale i rozproszona, a w publikacjach najczęściej eksponuje się tylko wybrane aspekty szczegółowe. Poza tym w publikacjach na temat czujników transformatorowych stosunkowo często pojawiają się niedomówienia lub poważne nieścisłości. Z tych powodów autor zdecydował się wprowadzić do monografii obszernie fragmenty takiej analizy.

W ogólnej analizie pracy czujnika transformatorowego wygodnie jest posłużyć się jego uproszczonym układem zastępczym – rys. 5.5, uzyskany przy założeniu idealnych właściwości zastosowanych rdzeni ferromagnetycznych (cały strumień magnetyczny zamknięty w obszarze rdzenia, pomijalne straty, itp.) [5].



Rys. 5.5. Układ zastępczy czujnika transformatorowego [5, 7], uproszczony do celów analizy działania

Prąd wyjściowy  $\bar{I}_3$  czujnika, obliczony z równań Kirchhoffa opisujących układ z rys. 5.5, jest równy

$$\bar{I}_3 = \frac{-\omega^2 M_{12} M_{23} \bar{U}_1}{(R_Z + j\omega L_1)(R_2 + j\omega L_2)(R_3 + j\omega L_3) + \omega^2 M_{12}(R_0 + j\omega L_3) + \omega^2 M_{23}(R_Z + j\omega L_1)}, \quad (5.2)$$

gdzie:  $\bar{U}_1, \bar{U}_3$  – napięcia: źródła i wyjściowe,  $\omega$  – pulsacja sygnału pomiarowego,  $\bar{I}_1, \bar{I}_2, \bar{I}_3$  – natężenia prądów w poszczególnych oczkach układu, pozostałe oznaczenia jak na rys. 5.5. Czujnik można zasilać stałym napięciem  $\bar{U}_1$  lub stałym prądem  $\bar{I}_1$ , a na jego wyjściu można mierzyć prąd  $\bar{I}_3$  lub napięcie  $\bar{U}_3$  – możliwe są więc cztery podstawowe warianty pracy czujnika. Warianty z zasilaniem ze źródła prądowego, ze

względu na istotne wady [5], nie są stosowane w praktyce. Praktyczne znaczenie mają tylko dwa rozwiązania:

A) Zasilanie ze źródła napięciowego napięciem  $\bar{U}_1$  oraz pomiar napięcia wyjściowego  $\bar{U}_3 = \bar{I}_3 R_0$  – zakłada się wtedy  $R_2 \ll \omega L_1$  i  $R_0 \gg \omega L_3$ . Przyjmując, że  $R_2 \gg \omega L_2$  (warunek istotny we wszystkich wariantach), w mianowniku wyrażenia (5.2) można pominąć wszystkie wyrazy oprócz  $j\omega L_1 R_2 R_0$  i uzyskuje się

$$\frac{\bar{U}_3}{\bar{U}_1} \approx j\omega \frac{M_{12} M_{23}}{L_1} \frac{1}{R_2} = j\omega k \sqrt{\frac{L_3}{L_1}} \frac{L_2}{R_2} = j\omega C_u G_2 = j\omega \frac{C_u}{K} \kappa. \quad (5.3)$$

B) Zasilanie ze źródła napięciowego napięciem  $\bar{U}_1$  oraz pomiar prądu wyjściowego  $\bar{I}_3$  – zakłada się  $R_Z \ll \omega L_1$  i  $R_0 \ll \omega L_3$ . Wtedy

$$\frac{\bar{I}_3}{\bar{U}_1} \approx \frac{M_{12} M_{23}}{L_1 L_2} \frac{1}{R_2} = k \frac{1}{\sqrt{L_1 L_3}} \frac{L_2}{R_2} = C_i G_2 = \frac{C_i}{K} \kappa. \quad (5.4)$$

$C_u$  i  $C_i$  oznaczają, odpowiednio, czułość napięciową i prądową czujnika:  $C_u \approx N_3/N_1$ ,  $C_i \approx 1/(N_1 N_3)$ ,  $k$  – współczynnik sprzężenia cewek ( $k = k_{12} k_{23}$ ). W przyrządach, w których nie ma możliwości wykonywania operacji dzielenia, stabilizuje się zasilanie czujnika i mierzy prąd lub napięcie wyjściowe. Ponieważ niektóre z parametrów występujących w (5.3) i (5.4) są trudne do dokładnego określenia w sposób teoretyczny, w pomiarach dokładnych stałe  $C_u$  i  $C_i$  trzeba wyznaczać doświadczalnie.

O liniowości przetwarzania konduktancji  $G_2$  zwoju cieczowego na odpowiednią transmitancję decyduje spełnienie warunku  $R_2 \gg \omega L_2$ . Jest to możliwe przy ograniczeniu, od góry, maksymalnej częstotliwości pomiarowej oraz, od dołu, minimalnej rezystancji  $R_2$  zwoju cieczowego (to ostatnie odpowiada ograniczeniu maksymalnej konduktywności, jaką można mierzyć czujnikiem o danej stałej  $K$  zwoju cieczowego).

Do celów praktycznych korzystniejszy jest wariant B [5, 7, 8, 54, 139], gdyż:

- sygnał wyjściowy jest w fazie z napięciem zasilającym i nie zależy od częstotliwości, indukcja magnetyczna w próbce jest równa 0,
- można stosować małą częstotliwość pomiarową bez straty czułości pomiaru; przy małej częstotliwości łatwo jest spełnić warunek  $R_2 \gg \omega L_2$ , nawet w przypadku bardzo dobrze przewodzących cieczy, mały jest wtedy również wpływ pojemności resztkowych,
- praca w warunkach zwarcia na wyjściu zapewnia mały wpływ rezystancji strat  $P_2$  w rdzeniu pomiarowym oraz pojemności własnej  $C_3$  uzwojenia pomiarowego,
- czujnik nie jest, z zasady, wrażliwy na temperaturową zmianę przenikalności rdzeni (we wzorze (5.4) występuje tylko stosunek indukcyjności).

Obszerniejsze omówienie tego wariantu można znaleźć w pracy [7].

Wariant A [22, 250] jest mniej korzystny, bo:

- wykorzystuje się prądy wirowe indukowane w próbce, sygnał wyjściowy jest przesunięty w fazie o  $90^\circ$  względem napięcia zasilającego i zależy od częstotliwości, indukcja magnetyczna w próbce ma skończoną wartość, cewka pomiarowa mierzy również magnetyzację próbki (można ją wprowadzić oddzielić stosując detekcję fazową, lecz w pewnych przypadkach mogą wystąpić trudności [7]),

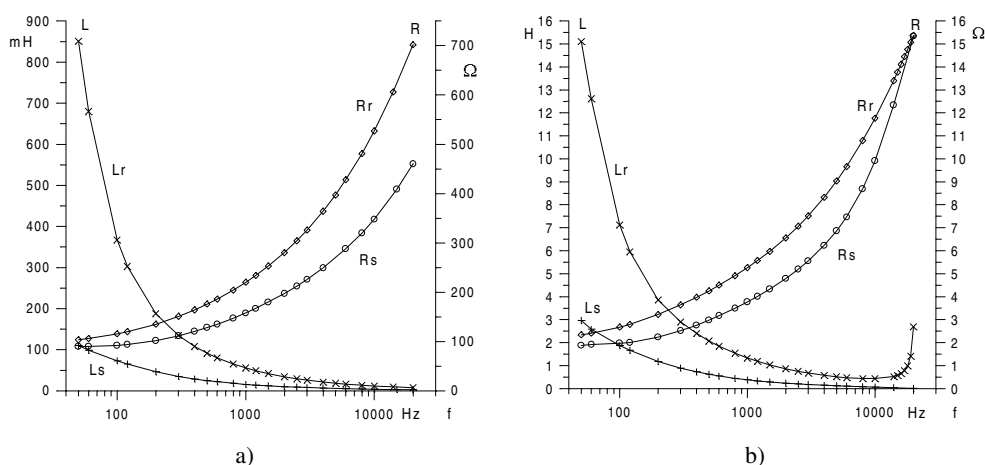
- praca w warunkach rozwarcia na wyjściu wiąże się z dużym wpływem rezystancji strat  $P_2$  w rdzeniu pomiarowym oraz pojemności własnej  $C_3$  uzwojenia pomiarowego,

- zwiększanie częstotliwości pracy, wskazane ze względu na czułość, jest szkodliwe ze względu na wpływy parametrów resztkowych czujnika oraz spełnienie warunku  $R_2 \gg \omega L_2$ .

Wariant A jest bardziej znany i częściej publikowany. Umożliwia on uzyskiwanie, w stosunkowo prosty sposób, dużych sygnałów wyjściowych (dużych wartości mierzonej transmitancji – wzór (5.3)), np. przez dobór dużego stosunku  $N_3/N_1$  oraz dużej częstotliwości pomiarowej. Może być rozwiązaniem odpowiednim do pomiarów średnich wartości konduktywności. W zakresie bardzo dużych konduktywności trudno jest w nim spełnić warunek  $R_2 \gg \omega L_2$ , natomiast w zakresie bardzo małych konduktywności zasadnicze znaczenie zaczynają mieć pojemności własne i wzajemne uzwojeń. Wpływ tych pojemności można w dużym stopniu ograniczyć, stosując odpowiedni sposób nawijania oraz elektrostatycznego ekranowania uzwojeń. Szczegółowy opis rozwiązań według tego wariantu można znaleźć w pracach [250] oraz [51].

Niezależnie od przyjętego wariantu pracy, skupienie całego strumienia magnetycznego w obrębie rdzeni wymaga wykonania ich z materiału o bardzo dużej przenikalności magnetycznej. Wybór wariantu pracy czujnika rzutuje na dobór częstotliwości pomiarowej, a ta z kolei – na dobór rodzaju materiału rdzenia. Do wariantu A korzystniejsze są rdzenie ferrytowe [250], dobrze pracujące przy większych częstotliwościach, natomiast do wariantu B – rdzenie ze specjalnych stopów ferromagnetycznych, które wykazują największą przenikalność magnetyczną przy małych częstotliwościach (ze wzrostem częstotliwości następuje znaczne zmniejszenie ich przenikalności). Przykładowe charakterystyki częstotliwościowe cewek z rdzeniami ze stopu permalloy przedstawiono na rys. 5.6 (badania własne autora). Rdzenie wykonano jako pakiety, z blachy o grubości 0,5 mm. Względna przenikalność magnetyczna tych rdzeni, przy częstotliwości 1000 Hz, wynosi 3200. Mocną zależność indukcyjności własnej cewek od częstotliwości można przypisać głównie zmianie przenikalności magnetycznej rdzeni.

Ogólnie można stwierdzić, iż w tych przypadkach, gdzie jest wymagana dobra dokładność pomiaru w szerokim zakresie zmian konduktywności, wariant B jest wyraźnie korzystniejszy. Czujniki pracujące według tego wariantu są łatwiejsze do wykonania, co wynika przede wszystkim z możliwości ich pracy w zakresie małych częstotliwości, gdzie wpływy sprzężeń pojemnościowych stają się pomijalnie małe. Efekty pasożytnicze wynikające ze sprzężeń przez pole magnetyczne nie zależą od wariantu realizacji.



Rys. 5.6. Indukcyjności własne i rezystancje strat cewek z rdzeniami ze stopu peramilloy: a) 115 zwojów oraz b) 560 zwojów, zmierzone w funkcji częstotliwości, w szeregowym ( $L_s$ ,  $R_s$ ) oraz w równoległym ( $L_r$ ,  $R_r$ ) układzie zastępczym

W dokładniejszej analizie pracy czujnika niezbędny jest bardziej szczegółowy układ zastępczy, np. z rys. 5.4. Można w tym celu korzystać z programów przeznaczonych do analizy i symulacji obwodów elektrycznych oraz układów elektronicznych.

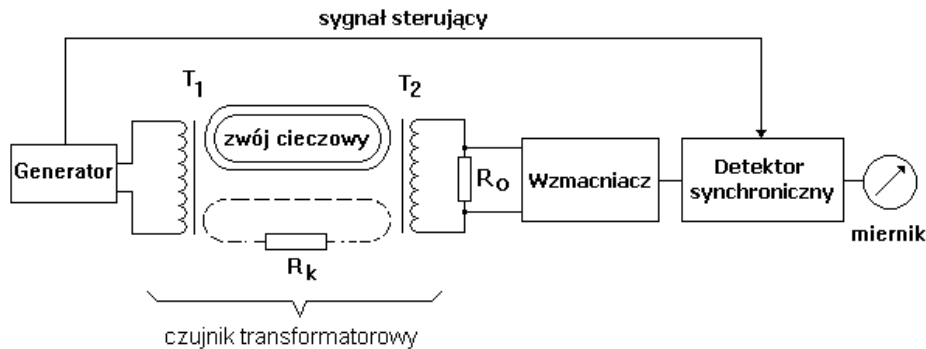
Czujniki omawianego typu są obiektami przestrzennymi, zawierającymi materiały o zasadniczo różniących się właściwościach (przewodzące, dielektryczne i magnetyczne) – w tym również zachowujące się nieliniowo w funkcji wymuszeń, dlatego też optymalizacja ich konstrukcji wymaga korzystania w projektowaniu z modeli o parametrach rozłożonych. Służy temu komputerowa analiza rozkładu pól, elektrycznego i magnetycznego, wykonywana najczęściej metodą elementów skończonych.

### 5.3. UKŁADY POMIAROWE DO CZUJNIKÓW TRANSFORMATOROWYCH

Podstawowy układ pomiarowy współpracujący z czujnikiem transformatorowym przedstawiono na rys. 5.7. Zawiera on: generator napięcia sinusoidalnie zmiennego, czujnik, rezystor  $R_0$  obciążający wyjście czujnika, wzmacniacz oraz synchroniczny detektor fazoczuły. W zależności od przyjętego wariantu pracy, A lub B, rezystor  $R_0$  ma wartość bardzo dużą lub bardzo małą w stosunku do impedancji wyjściowej czujnika. W pierwszym przypadku (wariant A) potrzebny jest wzmacniacz napięciowy, w drugim (wariant B) – prądowy. W wariantcie A detektor synchroniczny jest sterowany napięciem przesuniętym w fazie o  $90^\circ$  w stosunku do napięcia zasilającego czujnik, w wariantcie B – napięciem o fazie zgodnej z napięciem zasilającym. Najczęściej w czujniku umieszcza się dodatkowy zwój przewodu, zamykany rezystorem



wzorcowym  $R_k$ , który służy do sprawdzania „na sucho” (bez cieczy w zwoju pomiarowym) poprawności działania konduktometru.

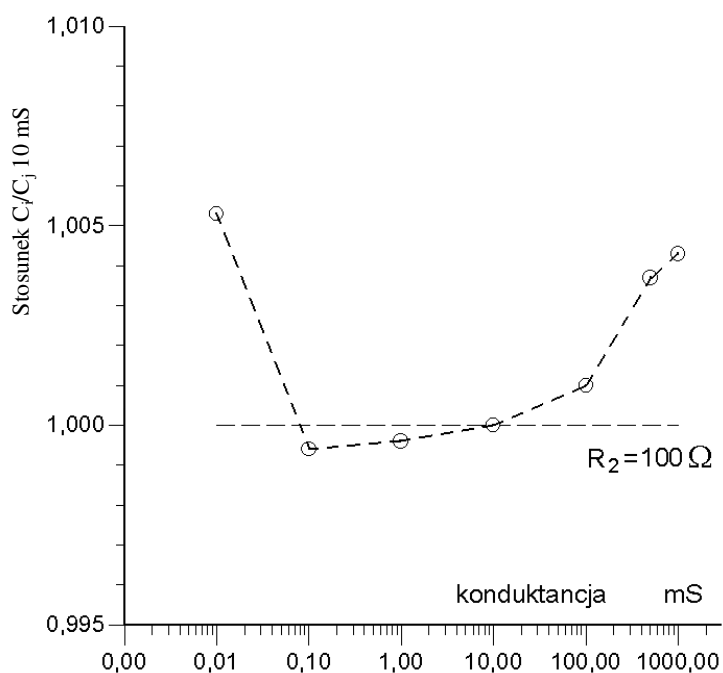


Rys. 5.7. Podstawowy układ pomiarowy konduktometru bezelektrodowego z czujnikiem transformatorowym

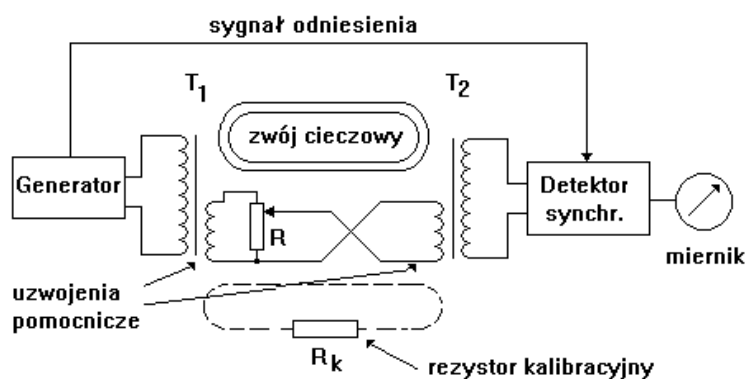
Generator zasilający czujnik powinien mieć bardzo małą impedancję wyjściową. Dobór maksymalnej wartości napięcia i minimalnej częstotliwości zasilania czujnika jest ograniczony maksymalną dopuszczalną wartością prądu w uzwojeniu pierwotnym cewki zasilającej czujnika – prądu, przy którym rdzeń nie wchodzi jeszcze w nasycenie. Sposób określenia optymalnej częstotliwości zasilania opisano w pracy [7].

Rzeczywisty czujnik oraz współpracujący z nim układ pomiarowy często zawierają dodatkowe elementy, przeznaczone do kompensacji wpływów sygnałów pasożytniczych, pochodzących od niepożądanego sprzężenia pojemnościowego i magnetycznego. Teoretyczne określenie tych wpływów wymaga analizy znacznie bardziej szczegółowej od przedstawionej w rozdziale 5.2. Wpływ pojemności pasożytniczych można skompensować, wprowadzając pewną początkową przewodność zwoju sprzęgającego, a wpływ pasożytniczego strumienia magnetycznego przez włączenie w obwód zasilania dodatkowego zwoju odpowiednio umieszczonego przy cewce zasilającej [196]. O kompensacjach trzeba pamiętać już w czasie konstruowania czujnika, gdyż tylko wtedy można wprowadzić do czujnika niezbędne elementy kompensacyjne. Sygnał pasożytniczy można również kompensować na wyjściu detektora fazoczułego, przez wprowadzenie odpowiedniego napięcia dodatkowego.

Opis rozwiązania zrealizowanego przez autora według wariantu B można znaleźć w jego pracach [139, 141]. O zaletach wariantu B może świadczyć to, iż w wymienionym rozwiązaniu, bez stosowania jakichkolwiek specjalnych środków, czułość prądowa  $C_i$  takiego układu pomiarowego (opisana wzorem (5.4)), w szerokim zakresie konduktancji, w bardzo małym stopniu zależy od mierzonej konduktancji. Ilustruje to wykres przedstawiony na rys. 5.8. Czułość prądowa  $C_i$  wyznaczona doświadczalnie przy częstotliwości 300 Hz wynosi  $1,43 \mu A/(V \cdot S)$  i praktycznie nie zależy od częstotliwości pomiarowej. Stała  $K$  zwoju cieczonego omawianego czujnika ma wartość  $1,23 \text{ cm}^{-1}$ .



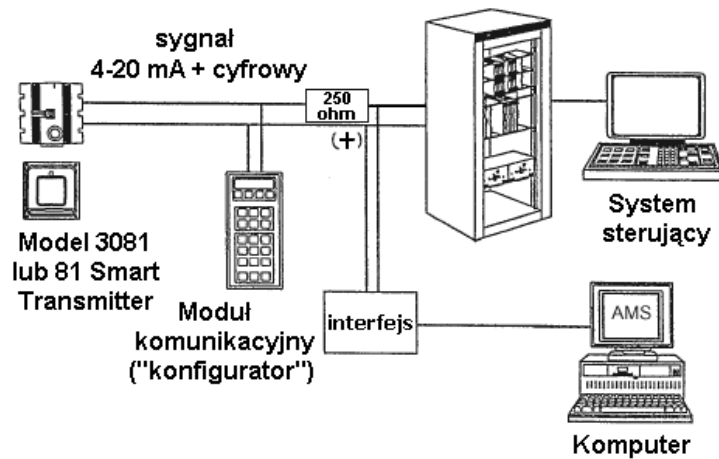
Rys. 5.8. Czułość prądowa  $c_i$  czujnika transformatorowego pracującego według wariantu B, w funkcji mierzonej konduktancji (wyniki własne, czułość prądowa odniesiona do wartości odpowiadającej pomiarowi konduktancji 10 mS)



Rys. 5.9. Konduktometr z czujnikiem transformatorowym wyposażonym w pomocnicze uzwojenia kompensacyjne [11]

Czujnik transformatorowy można stosować również w pomiarach wykonywanych metodą różnicową oraz zerową. Należy w tym celu zaopatrzyć każdy z transformatorów,  $T_1$  i  $T_2$ , w dodatkowe uzwojenie pomocnicze, i połączyć te uzwojenia przeciwnie – jak na rys. 5.9 [11]. W rdzeniu transformatora pomiarowego  $T_2$  indukowany

jest wtedy dodatkowy strumień magnetyczny, o zwrocie przeciwnym w stosunku do strumienia indukowanego przez zwoj cieczerw. Wartość strumienia dodatkowego można regulować, np. za pomocą potencjometru  $R$  sprzęgającego uzwojenia pomocnicze. W skrajnym przypadku oba strumienie mogą być sobie równe, wtedy na wyjściu czujnika uzyskuje się sygnał zerowy. Takim przyrządem można mierzyć przyrosty konduktywności w stosunku do pewnej zadanej wartości, przy której wstępnie zrównoważono układ.



Rys. 5.10. Inteligentny przetwornik z czujnikiem transformatorowym w systemie pomiarowym [212]

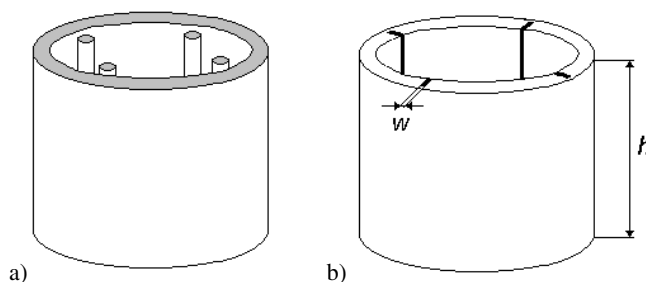
W praktyce układy pomiarowe do czujników transformatorowych wykonywane są jako kompletne przetworniki pomiarowe, często inteligentne, przystosowane do pracy w systemach pomiarowych – rys. 5.10 [212] (przemysł jest największym odbiorcą takich czujników). Inteligentny przetwornik, poza innymi funkcjami, sam wykonuje niezbędne korekcje, kalibracje i testy.

## 6. METODA VAN DER PAUWA W POMIARACH KONDUKTYWNOŚCI CIECZY

### 6.1. TEORETYCZNE PODSTAWY I WŁAŚCIWOŚCI METODY ORAZ SPOSOBY REALIZACJI CZUJNIKA

Metoda sondy czteropunktowej, opracowana przez van der Pauwa z pierwotnym przeznaczeniem do określania rezystywności materiałów półprzewodnikowych [255, 256], może być z powodzeniem stosowana również w pomiarach konduktywności przewodników jonowych, w szczególności roztworów elektrolitów [146, 182]. Ma ona tę istotną cechę, iż nie jest w niej wymagana znajomość rozptywu strug prądowych (kształt próbki, a w przypadku cieczy – kształt naczynia pomiarowego, może być dowolny), jeżeli próbka ma jednorodną grubość, elektrody znajdują się na obwodzie próbki i są pomijalnie małe, a powierzchnia próbki jest obszarem jednorodnym.

W oryginalnych zastosowaniach metody van der Pauwa głównymi źródłami błędów są: niejednorodna grubość próbki, skończone wymiary elektrod oraz niedokładność ich rozmieszczenia na obwodzie próbki [179, 182, 255]. W pomiarach przewodników jonowych należy ponadto rozważyć wpływ impedancji elektrodowych [146, 161], zwłaszcza jeżeli są one znacznie większe od mierzonej rezystancji roztworu. W przypadku stosunkowo dużej grubości próbki i występowania dużych niejednorodności powierzchni elektrod, rozptyw strug prądu i rozkład potencjału w poszczególnych warstwach próbki może być niejednakowy i zmienny w zależności od warunków pomiaru (powierzchnie rzeczywistych elektrod nie są z zasady ekwipotencjalne).



Rys. 6.1. Czujniki do pomiarów konduktywności roztworów metodą van der Pauwa: a) z elektrodami prętowymi, b) z elektrodami paskowymi [179]

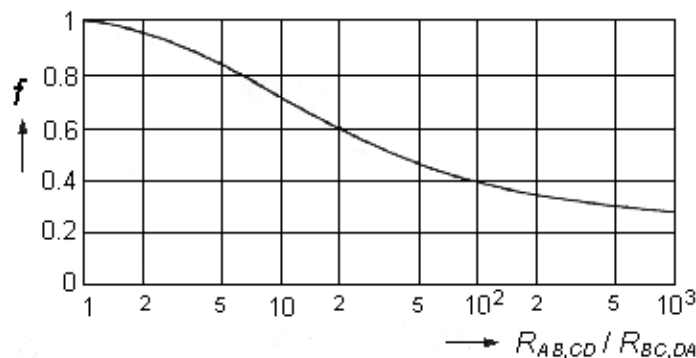
W praktycznych wykonaniach czujników konduktometrycznych zrealizowanych według założeń metody van der Pauwa elektrody mogą mieć postać cienkich prętów umieszczonych w pobliżu ścianki korpusu tworzącego naczynie pomiarowe czujnika

(rys. 6.1a) [179, 182] lub cienkich pasków wpuszczonych w rowki wykonane w tej ścianie (rys. 6.1b) [146, 157, 179]. Drugie rozwiązanie jest korzystniejsze, gdyż lepiej spełnia założenia metody i elektrody mają ustalone położenia, jest jednak także trudniejsze w realizacji. Możliwe jest i trzecie rozwiązanie, polegające na umieszczeniu elektrod w indywidualnych komorach, oddzielonych od naczynia pomiarowego wąskimi szczelinami  $s$  (rys. 6.4) – tj. na utworzeniu elektrod wirtualnych [135, 137, 146, 159]. Jest to koncepcja analogiczna do głębokich nacięć w próbkach półprzewodników [255]. Trzecie rozwiązanie ma kilka zalet: o wartości stałej czujnika decyduje tylko jeden element czujnika – jego korpus tworzący naczynie pomiarowe, elektrody można wyjmować, są łatwe do mocowania i mogą mieć duże pola powierzchni (co zmniejsza gęstość prądu na powierzchni oraz impedancję elektrodową). Jeśli zastosujemy to rozwiązanie, to możemy sprowadzić do wartości pomijalnie małych zarówno wpływy wielkości elektrod oraz ich położenia, jak i niejednorodności impedancji elektrodowych. Obecność wąskich szczelin zwiększa wprawdzie rezystancję obwodu prądowego czujnika, jednakże korzyści wynikające z separującego działania szczelin wydają się przeważać. Dotyczy to zarówno elektrod prądowych (mniejszy wpływ niejednorodności warstwy elektrodowej w różnych miejscach wysokości naczynia pomiarowego), jak i napięciowych (umieszczone w obszarze małego zagęszczenia linii sił pola, słabiej deformują to pole).

Jeżeli rezystancje  $R_{AB,CD}$  i  $R_{BC,DA}$  nie są równe, jak założono we wzorze (3.16a), zamiast  $R$  należy podstawić do wzoru (3.16a) równoważną wartość średnią  $R_m$ , obliczoną jako

$$R_m = \frac{f(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2}, \quad (6.1)$$

gdzie  $f$  jest pewnym współczynnikiem zależnym od stosunku  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  (gdy ten stosunek osiąga 1, również współczynnik  $f$  zbliża się do 1 – rys. 6.2) [255]. W razie potrzeby zawsze można skorzystać bezpośrednio z wzoru (3.12).

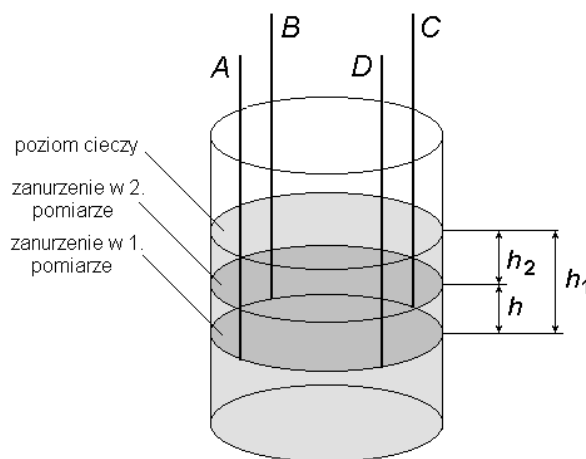


Rys. 6.2 Zależność współczynnika  $f$  od stosunku rezystancji  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  (wg [255])

Jeżeli mierzony roztwór nie jest ograniczony z obu stron równoległymi płaszczyznami – np. system elektrod jest zanurzony w naczyniu, ale nie sięga dna (rys. 6.3) – można wykonać dwa pomiary, przy dwóch różnych głębokościach zanurzenia,  $h_1$  i  $h_2$ , i obliczyć mierzoną konduktywność z różnicy rezystancji [182]. Jeżeli elektrody są rozmieszczone symetrycznie ( $R_{AB,CD} = R_{BC,DA} = R$ ), to

$$\kappa = \frac{K}{R} = \frac{\ln 2}{\pi h(R_2 - R_1)}, \quad (6.2)$$

gdzie:  $h = h_1 - h_2$ ,  $R_1$  i  $R_2$  – wartości rezystancji  $R$  zmierzone przy głębokościach zanurzenia  $h_1$  i  $h_2$ .



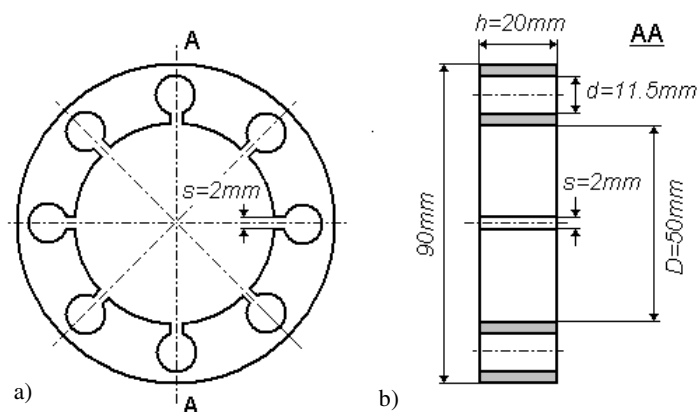
Rys. 6.3. Różnicowy pomiar konduktywności cieczy metodą van der Pauwa [182] – pomiaru rezystancji  $R_{AB,CD}$  i  $R_{BC,DA}$  dokonuje się przy dwóch głębokościach zanurzenia,  $h_1$  i  $h_2$

Zmiana konfiguracji pomiarowej elektrod nie musi oznaczać mechanicznego przełączania elementów układu pomiarowego – pomiary w dwóch różnych konfiguracjach można wykonywać jednocześnie, stosując dwie różne częstotliwości pomiarowe [91]. Ma to duże znaczenie praktyczne, gdyż przełączanie elektrod może w pewnych warunkach sprawiać trudności (np. ze względu na stany nieustalone w przełączanych obwodach [215] oraz rezystancje elementów przełączających – w pomiarach bardzo małych rezystancji).

## 6.2. WŁAŚCIWOŚCI RZECZYWISTYCH CZUJNIKÓW KONDUKTOMETRYCZNYCH TYPU VAN DER PAUWA

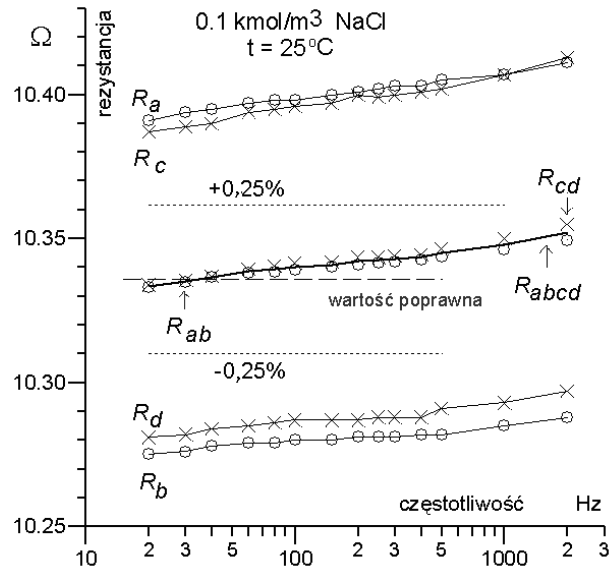
Autor przeprowadził badania doświadczalne czujników typu van der Pauwa wykonanych w trzech wariantach: z elektrodami paskowymi zagłębionymi w ściankę i z otwartym naczyniem pomiarowym (nr 1) [157], jak poprzednio, lecz z naczyniem

zamkniętym po obu stronach (nr 2) [158] oraz z elektrodami umieszczonymi w komorach oddzielonych od naczynia pomiarowego wąskimi szczelinami, z naczyniem zamkniętym po obu stronach (nr 3) [159]. Ostatni wariant jest konstrukcją nową, pomysłu autora [135, 137, 144, 146]. Korpusy wszystkich czujników zostały wykonane z polimetakrylanu metylu, elektrody ze stali nierdzewnej. We wszystkich trzech czujnikach elektrody (lub szczeliny) mają bardzo małą szerokość w porównaniu z obwodem naczynia pomiarowego czujnika. W przypadku czujnika nr 3 pokazanego na rys. 6.4 wpływ skończonej szerokości szczelin (wirtualnych elektrod) oszacowano jako mniejszy od 0,06%. Opis badań doświadczalnych można znaleźć w [143, 146, 159]. Jako podstawowe kryterium oceny czujników przyjęto zgodność pomiędzy wartościami stałej, obliczonymi oraz określonymi doświadczalnie przy użyciu roztworów KCl i NaCl o stężeniach 0,01 i 0,1 kmol/m<sup>3</sup>. W przypadku czujnika nr 1 uzyskiwana zgodność jest nie lepsza od 0,5–1%, głównie ze względu na parowanie i wpływ menisku oraz niestabilność temperatury i niepewność jej określenia. Wyniki badań czujników nr 2 i nr 3 dają zgodność w granicach 0,1% – 0,5%.

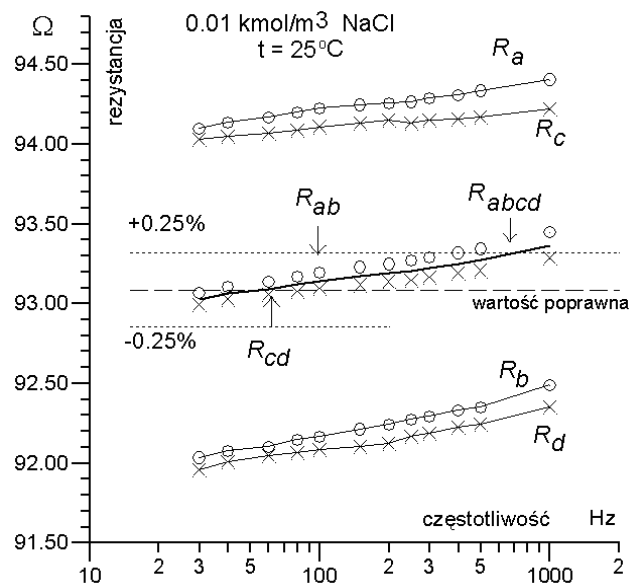


Rys. 6.4. Korpus czujnika konduktometrycznego nowej konstrukcji (nr 3):  
a) widok z góry, b) przekrój poprzeczny ( $\Delta h = \pm 0,05$  mm) [159]

Najlepszą zgodność i powtarzalność wyników uzyskano w badaniach czujnika nr 3, w których poprawiono niepewność pomiaru temperatury, zmniejszając ją do około  $\pm 0,05$  °C. Wyniki tych badań, uzyskane przy użyciu roztworów NaCl o stężeniach 0,01 oraz 0,1 kmol/m<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 6.5 i 6.6. Poprawne (teoretyczne) wartości rezystancji określono z wartości stałej obliczonej teoretycznie z wysokości  $h$  naczynia czujnika ( $h = 20,00 \pm 0,05$  mm, tzn. stała czujnika  $K = 0,1103 \pm 0,0003$  cm<sup>-1</sup>) oraz z tablicowych wartości konduktywności roztworów [30, 83, 104, 205]. Pomędzy danymi tablicowymi roztworu 0,01 kmol/m<sup>3</sup> występują pewne rozbieżności – jako odniesienie przyjęto wartości podane w [104], które uznano za najbardziej wiarygodne. Liniami przerywanymi zaznaczono na wykresach z rys. 6.5 i 6.6 granice niepewności określenia stałej czujnika z wysokości  $h$  naczynia pomiarowego.



Rys. 6.5. Rezystancje czujnika nr 3, napełnionego roztworem 0,1 kmol/m<sup>3</sup> NaCl ( $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  oznaczają rezystancje zmierzone w poszczególnych konfiguracjach elektrod) [144]



Rys. 6.6. Rezystancje czujnika nr 3, napełnionego roztworem 0,01 kmol/m<sup>3</sup> NaCl ( $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $R_d$  oznaczają rezystancje zmierzone w poszczególnych konfiguracjach elektrod) [144]



Chociaż wartości rezystancji uzyskane w poszczególnych pojedynczych pomiarach, dla poszczególnych konfiguracji elektrod, różnią się od wartości teoretycznych nawet o ponad  $\pm 1\%$  (można to przypisać niesymetrycznemu rozmieszczeniu szczelin w korpusie czujnika), wartości średnie obliczone z tych rezystancji (wzór (6.1)) różnią się od teoretycznych o mniej niż  $\pm 0,25\%$ , tj. w granicach niepewności określenia stałej czujnika. Krzywe  $R_{ab}$  i  $R_{cd}$  przedstawiają wartości uśrednione metodą van der Pauwa w konfiguracjach pomiarowych z zamienionymi miejscami elektrodami prądowymi i napięciowymi. Rozbieżności obserwowane między tymi krzywymi można przypisać różnicom w impedancjach elektrodowych poszczególnych elektrod, błędom instrumentalnym oraz niestabilności warunków pomiaru (zgodnie z twierdzeniem o odwracalności czwórników rezystancje  $R_{ab}$  i  $R_{cd}$  powinny być jednakowe).

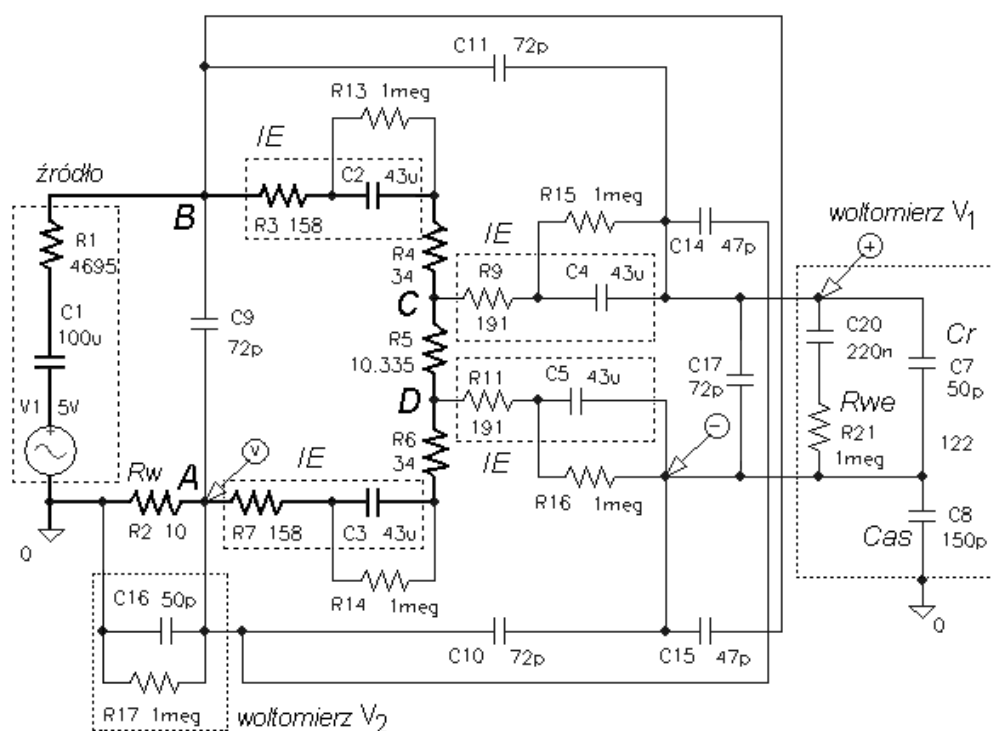
Zmiana położenia którejkolwiek z elektrod, od współosiowego z komorą do maksymalnie odchyłonego od jej osi, powoduje zmianę rezystancji średniej  $R_m$  mniejszą od  $0,05\%$ . Mierzone rezystancje wykazują pewną zmienność w funkcji częstotliwości pomiarowej:  $<0,2\%$  dla roztworu  $0,1 \text{ kmol/m}^3$  oraz  $<0,4\%$  dla  $0,01 \text{ kmol/m}^3$ , w paśmie częstotliwości  $30\text{--}1000 \text{ Hz}$ . Częstotliwości, przy których rezystancje czujnika osiągają wartości teoretyczne wynoszą, odpowiednio,  $30 \text{ Hz}$  i  $60 \text{ Hz}$ . W całym zakresie zastosowanych częstotliwości pomiarowych zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych jest lepsza od całkowitej niepewności pomiarów, oszacowanej jako  $\pm 0,34\%$  (wartość średniokwadratowa z niepewności cząstkowych). Wyraźnie lepszą zgodność uzyskano dla roztworu  $0,1 \text{ kmol/m}^3$ .

### 6.3. ANALIZA WPŁYWU CZĘSTOTLIWOŚCI POMIAROWEJ

W wynikach badań czujników wykonanych we wszystkich trzech wariantach można zauważyć systematyczną zmienność rezystancji w funkcji częstotliwości pomiarowej, wyraźnie większą dla roztworów o mniejszej konduktywności (rys. 6.5 i 6.6) [146, 157, 158, 159]. Charakter zmienności sugeruje występowanie połączonych wpływów impedancji elektrodowych i parametrów resztkowych układu pomiarowego, zwłaszcza pojemności pasożytniczych. Autor sprawdził tę hipotezę drogą symulacji komputerowej [145], przy użyciu programu PSpice (MicroSim Corporation), przeznaczonego do symulacji i analizy układów elektronicznych.

Czujnik nr 3, łącznie z układem pomiarowym, zamodelowano obwodem elektrycznym o parametrach skupionych – rys. 6.7 [145, 146] (model zawiera pewne uproszczenia w reprezentacji właściwości warstwy elektrodowej, które jednak nie mają istotnego znaczenia w niniejszych rozważaniach). Linią przerywaną otoczono elementy reprezentujące: źródło napięcia zasilającego obwód pomiarowy, impedancje elektrodowe ( $IE$ ) czujnika oraz obwody wejściowe woltomierzy. Kondensatory  $C_9$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  i  $C_{17}$  reprezentują pojemności przewodów łączących czujnik z resztą układu pomiarowego. Drogę przepływu prądu zaznaczono linią pogrubioną.

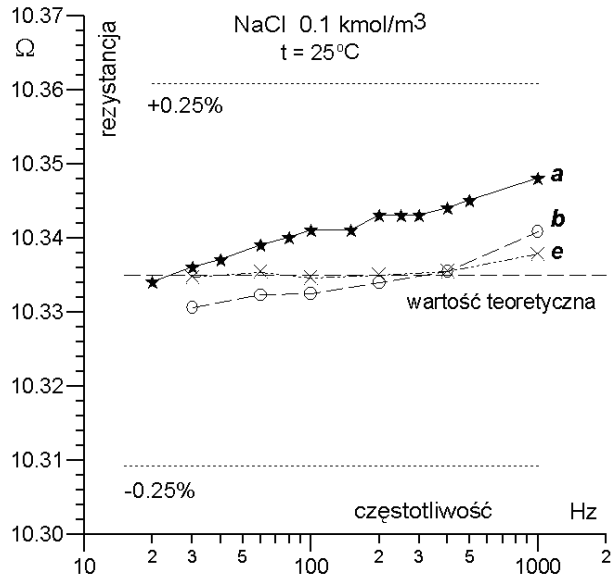
Działanie całego systemu zasymulowano w funkcji częstotliwości sygnału pomiarowego. Poszczególnym elementom modelu nadawano wartości rzeczywiste, tj. wyznaczone doświadczalnie, z wyjątkiem rezystancji  $R_4$ ,  $R_5$  i  $R_6$ , reprezentujących roztwór w czujniku. Tym ostatnim przypisano wartości obliczone z teoretycznych parametrów czujnika oraz z tablicowych wartości konduktywności. Celem pomiaru jest dokładne określenie rezystancji  $R_5$ . W omawianym modelowaniu jej wartość obliczano ze spadków napięć mierzonych między elektrodami napięciowymi czujnika ( $C$  i  $D$  na rys. 6.7) oraz na rezystorze wzorcowym  $R_W$  włączonym w szereg z jedną z elektrod prądowych czujnika ( $A$  na rys. 6.7).



Rys. 6.7. Schemat obwodu modelującego czujnik czteroelektrodowy łącznie z układem pomiarowym (program PSpice) [145];  $AB$  – elektrody prądowe,  $CD$  – elektrody napięciowe (podane wartości elementów odpowiadają pomiarom roztworu  $0,1 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ )

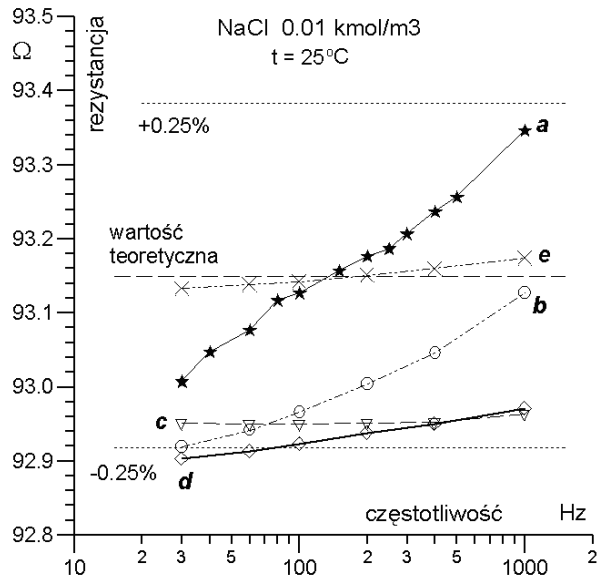
Wyniki analizy przedstawiono w formie wykresów na rys. 6.8, 6.9 i 6.10, gdzie:

- Krzywe  $a$  na rys. 6.8 i 6.9 przedstawiają rezystancje zmierzone (wartości średnie obliczone z wyników uzyskanych we wszystkich czterech możliwych konfiguracjach), natomiast krzywe  $b$  – wyniki symulacji uzyskane po wprowadzeniu do modelu rzeczywistych wartości parametrów obwodu.



Rys. 6.8. Rezystancje czujnika nr 3 napełnionego roztworem 0,1 kmol/m<sup>3</sup> NaCl, w funkcji częstotliwości: *a* – zmierzone i *b*, *e* – symulowane [145]

• Wykres *c* (rys. 6.9) – wynik symulacji wykonanej dla czujnika o idealnych elektrodach, tj. bez występowania impedancji elektrodowych (pozostałe warunki symulacji jak poprzednio).



Rys. 6.9. Rezystancje czujnika nr 3 napełnionego roztworem 0,01 kmol/m<sup>3</sup> NaCl, w funkcji częstotliwości: *a* – zmierzone i *b*, *c*, *d*, *e* – symulowane [145]

- Wykres *d* (rys. 6.9) – wynik symulacji rzeczywistego czujnika, lecz przy założeniu zmniejszenia pojemności wejściowych woltomierza  $V_1$  mierzącego spadek napięcia między elektrodami napięciowymi czujnika:  $C_r$  do 10 pF i  $C_{as}$  do 15 pF, przy nie zmienionych pojemnościach przewodów i rezystancjach wejściowych woltomierzy ( $R_{we}=1\text{ M}\Omega$ ).

- Krzywe *e* na rys. 6.8 i 6.9 przedstawiają wyniki symulacji, uzyskane po zwiększeniu do  $10\text{ M}\Omega$  rezystancji wejściowej woltomierza  $V_1$ , przy pozostałych warunkach jak poprzednio (wykres *d*). Rezystancja czujnika napełnionego roztworem  $0,1\text{ kmol/m}^3$  NaCl osiąga w tych warunkach wartość teoretyczną przy 400 Hz, a jej zmienność w paśmie częstotliwości 30–1000 Hz wynosi tylko 0,03%. W przypadku czujnika napełnionego roztworem  $0,01\text{ kmol/m}^3$  NaCl wartości te wynoszą odpowiednio 200 Hz i 0,045%. Zwiększając  $R_{we}$  do  $50\text{ M}\Omega$  oraz zmniejszając wszystkie pojemności (również przewodów) do 10 pF, można oczekiwać dalszego ograniczenia zmienności tych rezystancji w funkcji częstotliwości – poniżej 0,01%. Jednakże wtedy trzeba uwzględnić również wpływ skończonej wartości współczynnika tłumienia sygnału sumacyjnego (CMMR) woltomierza  $V_1$  – w modelu z rys. 6.7 nie uwzględniono go, gdyż w rzeczywistych warunkach wykonywania pomiarów jego udział był pomijalny.

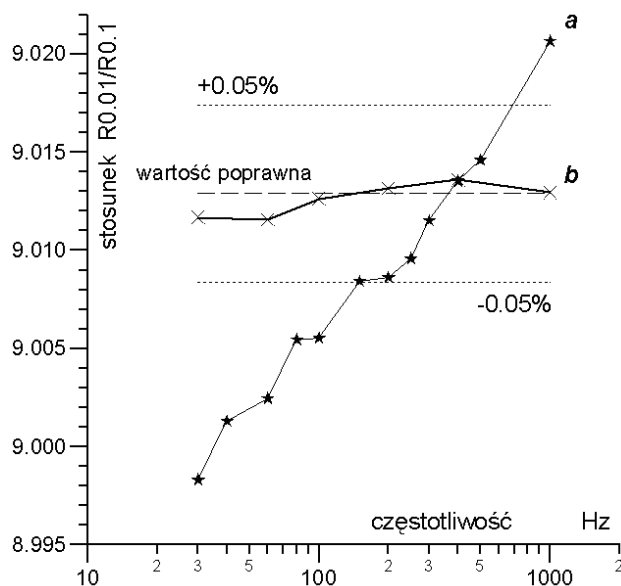
Sugerowane modyfikacje układu pomiarowego są stosunkowo łatwe do wykonania: przez odpowiednie ekranowanie przewodów oraz zastosowanie na wejściu woltomierza  $V_1$  dobrej jakości wzmacniacza różnicowego, o dużej rezystancji wejściowej. Woltomierz  $V_2$ , używany do pomiaru prądu, jest mniej krytyczny ze względu na małą wartość rezystancji rezystora wzorcowego  $R_S$ .

#### WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z ANALIZY

- Zmienność rezystancji czujnika typu van der Pauwa, obserwowana w zależności od częstotliwości pomiarowej, nie reprezentuje zmian rezystancji roztworu wypełniającego czujnik, lecz jest wynikiem łącznego wpływu kilku czynników: impedancji elektrodowych, pojemności pasożytniczych występujących w układzie pomiarowym oraz zbyt małej rezystancji wejściowej woltomierza używanego do pomiaru spadku napięcia między elektrodami napięciowymi czujnika.

- Ww. zmienność rezystancji czujnika można zmniejszyć do wartości pomijalnie małej przez odpowiednie zwiększenie rezystancji wejściowej woltomierza oraz zmniejszenie pojemności pasożytniczych występujących w układzie pomiarowym. Dobrym sprawdzianem osiągnięcia takiego stanu jest charakterystyka częstotliwościowa stosunku rezystancji czujnika wypełnionego roztworami o dwóch różnych stężeniach. Niezależnie od częstotliwości pomiarowej, ten stosunek powinien być równy odwrotności stosunku konduktywności obu roztworów. Wykres stosunku  $S_{R_{0,01}/R_{0,1}} = R_{0,01}/R_{0,1}$  ( $R_{0,01}$ ,  $R_{0,1}$  – odpowiednio, rezystancje czujnika napełnionego roztworami  $0,01\text{ kmol/m}^3$  i  $0,1\text{ kmol/m}^3$  NaCl), wyznaczonego dla czujnika nr 3, przedstawiono na rys. 6.10. Krzywa *a* reprezentuje wyniki pomiarów wykonanych w opisanym układzie pomiarowym, a krzywa *b* – wyniki symulacji działania układu pomiarowego po wprowadzeniu do niego sugerowanych uprzednio usprawnień. Wykres *a* wykazuje

pewien systematyczny wzrost stosunku  $S_{R_{0,01}/R_{0,1}}$  z częstotliwością. W zakresie częstotliwości 30–1000 Hz ten stosunek różni się od poprawnej wartości 9,007 [83, 104] o +0,17% i –0,07%, a najlepsza zgodność występuje przy częstotliwości około 80 Hz. Wyniki przedstawione na wykresie *b* praktycznie nie zależą od częstotliwości i różnią się od wartości poprawnej o mniej niż  $\pm 0,02\%$ .



Rys. 6.10. Stosunek rezystancji czujnika nr 3 napełnionego roztworami 0,01 i 0,1 kmol/m<sup>3</sup> NaCl, w 25 °C, w funkcji częstotliwości: zmierzony – wykres *a* oraz wynik symulacji dla skorygowanego układu pomiarowego – wykres *b* [145]

#### 6.4. OSZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARÓW

Sposób szacowania niepewności wyników pomiarów w konduktometrii, według zaleceń ISO [60], zostanie przedstawiony na przykładzie pomiarów rezystancji oraz stałej czujnika typu van der Pauwa, nr 3 (opisanego w p. 6.2), napełnionego roztworem wodnym 0,1 kmol/m<sup>3</sup> NaCl (wartość rezystancji jak na wykresie na rys. 6.5). Pomiar wykonywano w układzie pokazanym schematycznie na rys. 6.7. W czasie badań czujnik był zanurzony w kąpiel wodnej o stałej temperaturze, utrzymywanej za pomocą ultratermostatu.

Rezystancję czujnika wyznaczano ze wzoru

$$R = \frac{U_c}{U_w} R_w, \quad (6.3)$$

gdzie:  $R_w$  – rezystancja rezystora wzorcowego używanego do pomiaru prądu zasilającego czujnik,  $U_C$  – spadek napięcia mierzony między elektrodami napięciowymi czujnika (woltomierz  $V_1$  na rys. 6.7),  $U_w$  – spadek napięcia na rezystorze wzorcowym (woltomierz  $V_2$ ).

Wartość stałej czujnika można obliczyć jako

$$K = R\kappa = \frac{U_C}{U_w} R_w \kappa, \quad (6.4)$$

gdzie  $\kappa$  jest konduktywnością roztworu.

Używane narzędzia pomiarowe:

– Pomiar napięć wykonywano multimetrami HP 34401A, na zakresie 100 mV AC. W paśmie częstotliwości 10 Hz–20 kHz dokładność pomiaru napięcia jest zdefiniowana jako: 0,06% wartości mierzonej + 0,04% wartości zakresowej.

– Temperaturę mierzono termometrem rtęciowym o zakresie 15–25 °C, działce elementarnej 0,01 °C i błędzie podstawowym 0,05 °C.

– Jako rezystor wzorcowy stosowano rezystor dekadowy klasy 0,05.

– Roztwory sporządzano z naważek analitycznych o dokładności 0,2%

W omawianym przykładzie pomiary wykonano przy prądzie 4 mA i częstotliwości 200 Hz, dla czterech możliwych konfiguracji połączeń czujnika. Wartość napięcia  $U_C$ , średnia dla wszystkich konfiguracji, wynosi 41,382 mV, a napięcia  $U_w$  – 40,000 mV (każdorazowo doregulowano wartość prądu zasilającego).

Niepewność [60] określenia rezystancji  $R$  ma składową pochodzącą od czynników losowych (niepewność typu A) oraz trzy składowe systematyczne (niepewność typu B), wynikające z niedokładności narzędzi pomiarowych: woltomierzy używanych do pomiaru napięć  $U_C$  i  $U_w$  oraz rezystora wzorcowego. Niepewność określenia stałej czujnika zawiera dodatkowo dwie składowe systematyczne, pochodzące z niedokładności sporządzenia roztworu o znanym stężeniu (tablicową wartość konduktywności roztworu o danym stężeniu można tu przyjąć za bezbłędną) oraz z niedokładności pomiaru temperatury, która z kolei przenosi się na konduktywność poprzez współczynnik temperaturowy zmian konduktywności.

Poszczególne składowe niepewności złożonej określenia rezystancji  $R$  są następujące:

- Składowa niepewności od czynników losowych (niepewność standardowa typu A) została określona z odchylenia standardowego wartości średniej napięcia  $U_C$  zmierzonych sześciokrotnie w każdej konfiguracji, dla tego samego roztworu, w tych samych warunkach. Wynosi ona  $u_A(U_C) = 0,022$  mV (w postaci względnej: 0,054%).

- Niepewności pomiaru napięć  $U_C$  i  $U_w$  obliczono z błęd multimetru, dzieląc go przez  $\sqrt{3}$  (założono jednostajny rozkład prawdopodobieństwa). Wynoszą one, odpowiednio:  $u_B(U_C) = 0,065/\sqrt{3} = 0,038$  mV (0,091%) oraz  $u_B(U_w) = 0,064/\sqrt{3} = 0,037$  mV (0,092%).

• Niepewność określenia rezystancji wzorcowej  $R_W$  obliczono z klasy rezystora, dzieląc ją przez  $\sqrt{3}$  (założono jednostajny rozkład prawdopodobieństwa). Wynosi ona:  $u_B(R_W) = 0,05/\sqrt{3} = 0,029\%$ .

Niepewność standardowa złożona określenia rezystancji  $R$ , obliczona zgodnie z zaleceniami ISO [60], wynosi

$$u_C(R) = \sqrt{u_A^2(U_C) + u_B^2(U_C) + u_B^2(U_W) + u_B^2(R_W)}. \quad (6.5)$$

Po podstawieniu wartości liczbowych poszczególnych składowych niepewności uzyskuje się  $u_C(R) = 0,143\% \approx 0,15\%$ .

Niepewność rozszerzoną uzyskuje się przez pomnożenie niepewności standardowej  $u_C(R)$  przez współczynnik  $k_p$  rozszerzenia, w tym przypadku równy  $\sqrt{3}$  (dominują składowe niepewności typu B, rozkład jednostajny). Jej wartość wynosi  $0,143\% \cdot \sqrt{3} = 0,248\% \approx 0,25\%$  (odpowiada ona błędowi granicznemu określenia rezystancji  $R$ ). Zmierzona rezystancja wynosi więc  $10,35 \pm 0,03 \Omega$ .

W przypadku stałej czujnika, niepewność standardowa złożona wynosi

$$u_C(K) = \sqrt{u_A^2(U_C) + u_B^2(U_C) + u_B^2(U_W) + u_B^2(R_W) + u_B^2(c) + u_B^2(\alpha \Delta t)}, \quad (6.6)$$

gdzie:  $u_B(c)$  – niepewność standardowa określenia stężenia roztworu,  $u_B(\alpha \cdot \Delta t)$  – niepewność standardowa wynikająca z niedokładności określenia temperatury roztworu. W rozpatrywanym przykładzie:  $u_B(c) = 0,2/\sqrt{3} \% = 0,115\%$ ,  $u_B(\alpha \cdot \Delta t) = 2,2\%/^{\circ}\text{C} \cdot 0,05^{\circ}\text{C}/\sqrt{3} = 0,063\%$  (niepewność pochodząca od zmienności temperatury roztworu została już uwzględniona w niepewności  $u_A(U_C)$ , gdyż serie pomiarów wykonywano w stosunkowo długim czasie). Zatem niepewność standardowa złożona określenia stałej czujnika wynosi  $0,194\% \approx 0,20\%$ , a niepewność rozszerzona jest równa  $0,194\% \cdot \sqrt{3} = 0,336\% \approx 0,34\%$ . Przyjmując, iż konduktywność roztworu  $0,1 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$  w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  wynosi  $10,674 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [104], uzyskuje się stałą czujnika  $K = 10,346 \Omega \cdot 10,674 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} = 0,11043 \text{ cm}^{-1}$ , co po uwzględnieniu obliczonej wcześniej niepewności rozszerzonej daje  $0,1104 \text{ cm}^{-1} \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.5. DYSKUSJA I WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań można uznać za potwierdzenie możliwości rozszerzenia zakresu zastosowań metody van der Pauwa na pomiary konduktywności elektrycznej roztworów elektrolitów. Rozbieżności obserwowane pomiędzy wynikami

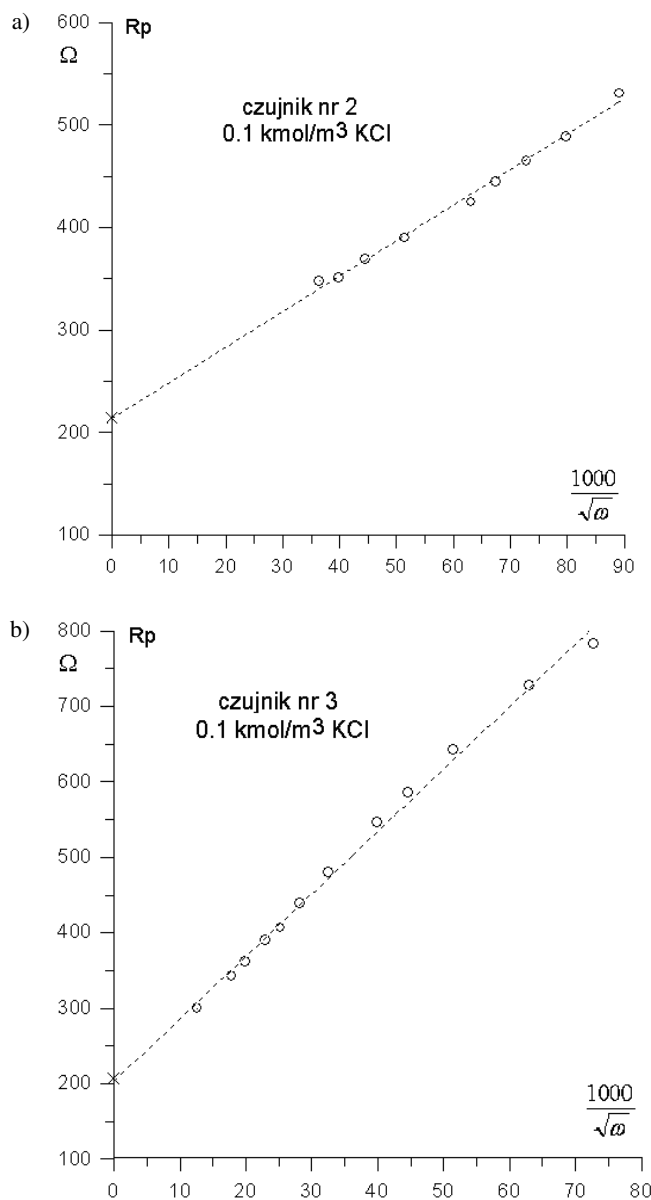
rozważań teoretycznych i eksperymentów można przypisać ograniczonym możliwościom stosowanych środków technicznych, zwłaszcza nieidealnym właściwościom urządzeń pomiarowych. W opisanych doświadczeniach używano przyrządów średniej klasy, ogólnego przeznaczenia, np. do pomiarów wielkości elektrycznych – multimetrów HP 34401A.

Czujniki konduktometryczne skonstruowane i stosowane zgodnie z zaleceniami metody van der Pauwa są pod wieloma względami korzystniejsze od innych czujników liczalnych. Mogą być używane zarówno do określania wzorców przewodników jonowych, jak i w charakterze czujników użytkowych do pomiarów bezwzględnych, tj. nie wymagających wzorcowania za pomocą wzorców materialnych.

Szczególne właściwości omawianych czujników mogą być jednak również źródłem kłopotów. Wynikająca z założeń metody mała powierzchnia elektrod jest wprawdzie korzystna ze względu na małe zniekształcanie przez elektrody rozkładu potencjału w roztworze, ale jest jednocześnie przyczyną powstawania dużych rezystancji przyelektrodowych, będących skutkiem mocnego zagęszczenia linii sił pola w pobliżu elektrod oraz występowania dużych impedancji elektrodowych. Powoduje to wzrost rezystancji zarówno w obwodzie prądowym, jak i napięciowym czujnika. A to kolei pociąga za sobą potrzebę zwiększenia impedancji wejściowej oraz współczynnika tłumienia sygnału sumacyjnego woltomierza używanego do pomiaru spadku napięcia występującego między elektrodami napięciowymi czujnika. Zwiększenie rezystancji elektrod prądowych powoduje wzrost ilości ciepła wydzielanego w czujniku, a tym samym jest czynnikiem ograniczającym wartość stosowanego prądu pomiarowego.

Badania wykonane przez autora wykazały, że pod względem rezystancji obszarów przyelektrodowych nie ma zasadniczego znaczenia, czy czujnik ma elektrody paskowe, wpuszczane w ścianki korpusu (czujnik nr 2), czy też elektrody są umieszczone w oddzielnych komorach połączonych z naczyniem pomiarowym szczelinami (czujnik nr 3). W obu czujnikach, wypełnionych roztworami soli o stężeniu  $0,1 \text{ kmol/m}^3$  oraz  $0,01 \text{ kmol/m}^3$ , stosunek rezystancji roztworu występującego między elektrodami prądowymi do rezystancji roztworu mierzonej między elektrodami napięciowymi ma zbliżoną wartość i wynosi od 21 do 23,5 (rozrzuty tych wartości można wytłumaczyć niedokładnością aproksymacji). Można z tego wnioskować, iż zagęszczenie linii sił pola w pobliżu elektrod czujnika nr 2 i szczelin czujnika nr 3 jest podobne, i że to ono właśnie decyduje o przyroście rezystancji obwodu prądowego czujnika (poza zależną od częstotliwości rezystancją polaryzacji). Rezystancje roztworu występującego między elektrodami prądowymi wyznaczono drogą ekstrapolacji w funkcji częstotliwości pomiarowej (dokładniej: w funkcji  $\omega^{-1/2}$ ) – w sposób przedstawiony na rys. 6.11. W sumie, uwzględniając również rezystancję polaryzacji, w omawianych czujnikach rezystancja obwodu prądowego może być  $30\div 80$  razy (zależy to od zastosowanej częstotliwości pomiarowej) większa od rezystancji roztworu mierzonej między elektrodami napięciowymi czujnika.





Rys. 6.11. Rezystancje zmierzone między elektrodami prądowymi czujników konduktometrycznych typu van der Pauwa, ekstrapolowane do częstotliwości nieskończenie dużej: a) czujnik nr 2, b) czujnik nr 3 (krzyżykiem zaznaczono wynik ekstrapolacji) – wyniki autora

Wprawdzie istnieją doniesienia [173] o eksperymentalnym urządzeniu do praktycznej realizacji wzorca konduktywności roztworów elektrolitów metodą van der Pauwa, z oczekiwaną niepewnością całkowitą 0,05–0,07%, nie zawierają one jednak żadnych szczegółów. Z prac autora wynika, iż realne jest uzyskanie mniejszej niepewności. Przede wszystkim czujnik należy wykonać z odpowiedniego materiału, np. ze szkła dobrej jakości – tzn. odpowiednio wytrzymałego mechanicznie, łatwego do obróbki i charakteryzującego się małym współczynnikiem  $\alpha$  rozszerzalności liniowej. Szkło ma ten współczynnik 10÷25 razy mniejszy niż stosowany w dotychczasowych badaniach autora polimetakrylan metylu (dla polimetakrylanu metylu  $\alpha = 8 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , tj. 0,08%/10  $^\circ\text{C}$ , dla szkła sodowego  $\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , dla szkła pyrex  $\alpha = 3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [83, 273]). Proponowane wymiary czujnika: średnica wewnętrzna 100 mm (jeśli naczyńce czujnika ma kształt cylindra – co nie jest konieczne), wysokość 20 mm, elektrody lub szczeliny o szerokości 1 mm (wpływ skończonej szerokości szczelin będzie wtedy mniejszy od 0,004% – błąd od tego wpływu jest proporcjonalny do  $(s/D)^2$  [255] – oznaczenia z rys. 6.4). Zakładając możliwości wykonawcze opisane w [273], tj. osiągalną w praktyce dokładność wyrównania wysokości w obrębie całego czujnika oraz niepewność jej określenia  $\pm 2 \text{ } \mu\text{m}$ , można przyjąć, że realne jest wytworzenie czujnika, którego stałą można, szacując ostrożnie, określić teoretycznie z niepewnością nie przekraczającą  $\pm 0,014\%$ . Zwiększając wysokość czujnika do 100 mm, można tę niepewność zmniejszyć do  $\pm 0,006\%$ . W tym drugim przypadku uzyskuje się stosunkowo małą wartość stałej czujnika – około  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ , co ogranicza zakres jego zastosowań do roztworów słabo i średnio przewodzących. Nie jest to jednak wadą, gdyż zapotrzebowanie na takie pomiary stale wzrasta, a problemy ze sporządzaniem, przechowaniem i stosowaniem wzorców małych konduktywności są duże [271, 226]. Podane niepewności można jeszcze zmniejszyć po wprowadzeniu odpowiednich poprawek uwzględniających skończoną szerokość szczelin. Pewne szczegóły konstrukcyjne zaproponowanego przez autora czujnika wymagają dopracowania – ze sprawdzeniem drogą modelowania komputerowego włącznie.

Analiza symulacyjna wskazuje, że obserwowana doświadczalnie zmienność rezystancji czujnika w funkcji częstotliwości pomiarowej wynika z niedoskonałości układu pomiarowego, oraz że błąd wprowadzany przez układ pomiarowy można stosunkowo łatwo zredukować do 0,01%.

W dalszych pracach nad wykorzystaniem czujnika liczalnego omawianego typu jako wzorca konduktometrycznego oddzielnym problemem do rozwiązania jest określenie, z wymaganą niepewnością, temperatury roztworu oraz jego stężenia [273, 69]. Stosowane w dotychczasowych pracach autora środki służące tym celom są niewystarczające do badań czujnika o konstrukcji udoskonalonej według przedstawionej propozycji. Docelowo należy również przewidzieć sprawdzenie czujnika wzorcowego omawianego typu w nawiązaniu do odpowiedniego wzorca zagranicznego (w kraju brak jest dotychczas takiego wzorca).

## 7. UWZGLĘDNIANIE WPLYWU TEMPERATURY W POMIARACH KONDUKTYWNOŚCI CIECZY

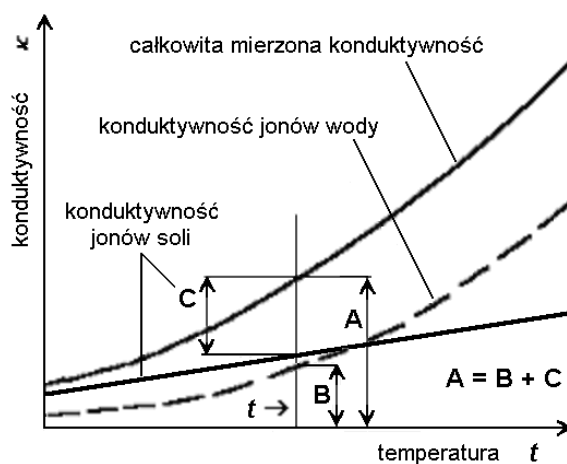
### 7.1. SPOSOBY UWZGLĘDNIANIA WPLYWU TEMPERATURY

Silny wpływ temperatury na mechanizm przewodzenia jest jednym z trudniejszych problemów występujących w pomiarach przewodności elektrycznej zarówno roztworów elektrolitów, jak i wszystkich przewodników jonowych (rozdz. 2.3). Bez uwzględniania temperaturowych zmian przewodności nie jest możliwe porównywanie wyników pomiarów tej wielkości uzyskiwanych w różnych temperaturach, ani też bezpośrednio wzorcowanie konduktometrów w jednostkach mierzonego stężenia rozpuszczonej substancji. Z kolei niewłaściwe uwzględnianie tych zmian może być źródłem poważnego błędu, zwłaszcza gdy zmiany temperatury są duże. Często nie zauważa się, że w konduktometrii ten błąd może znacznie przekraczać błędy instrumentalne. Problem można rozwiązać na trzy sposoby [21, 129, 140, 142]:

- 1) wykonywać pomiary w stałej, znanej temperaturze, najlepiej w temperaturze odniesienia,
- 2) kompensować wpływ temperatury, dodając do konduktometru drugi czujnik odniesienia, wypełniony roztworem podobnym do mierzonego [217, 265],
- 3) uwzględniać wpływ temperatury, przekształcając (przeliczając) wyniki pomiarów uzyskiwane w różnych temperaturach na równoważne wartości, odpowiadające przyjętej temperaturze odniesienia.

Pierwszy sposób nie jest realny w większości zastosowań praktycznych, gdyż termostatowanie zazwyczaj stosuje się tylko w badaniach laboratoryjnych. Drugi z kolei sposób ma zakres zastosowań ograniczony do tych przypadków, w których przedmiotem pomiarów jest jeden określony rodzaj roztworu lub roztwory o zbliżonych właściwościach temperaturowych, np. woda morska w badaniach oceanograficznych [265]. Poza tym jest kłopotliwy w technicznej realizacji. Powszechnie stosowany w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej jest trzeci sposób, zwyczajowo również nazywany kompensacją temperaturową – chociaż jest to forma korekcji wyników uzyskiwanych w różnych temperaturach (taką korekcję można realizować na różne sposoby, modyfikując odpowiednio wartości sygnałów występujących w układzie pomiarowym lub też wynik końcowy pomiaru). Celem kompensacji temperaturowej jest zazwyczaj określanie konduktywności  $\kappa(t_r)$  odpowiadającej temperaturze  $t_r$  odniesienia, gdy znana jest konduktywność  $\kappa(t)$  zmierzona w aktualnej temperaturze  $t$ , chociaż czasami może być i odwrotnie – tj. określanie  $\kappa(t)$  na podstawie  $\kappa(t_r)$ . W obu przypadkach niezbędna jest znajomość temperatur  $t$  i  $t_r$ .

W pewnych przypadkach, ze względu na bardzo duże zróżnicowanie właściwości poszczególnych jonów występujących w mierzonym roztworze (rozd. 2.3), niezbędna jest oddzielna kompensacja dla każdego rodzaju jonów. Dobrym przykładem zastosowania takiej zasady kompensacji jest woda zdemineralizowana, która zawiera głównie jony pochodzące z chemicznie czystej wody oraz niewielką ilość jonów pochodzących z rozpuszczonych soli. Zasadę takiej „złożonej” kompensacji (złożonej – bo wynik uzyskuje się jako złożenie, sumę skompensowanych temperaturowo konduktywności poszczególnych składników) wyjaśniono na rys. 7.1 [21]. Warunkiem poprawności takiej kompensacji jest addytywność udziałów korygowanych oddzielnie składników, zatem może ona być stosowana tylko w zakresie małych stężeń jonów rozpuszczonej substancji.



Rys. 7.1. Wyjaśnienie zasady kompensacji złożonej – oddzielnej dla poszczególnych jonów, na przykładzie czystej wody [21]

## 7.2. METODY KOMPENSACJI WPŁYWU TEMPERATURY

Zależność konduktywności roztworów elektrolitów od temperatury opisuje się wzorami empirycznymi, uzyskiwanymi z aproksymacji wyników doświadczalnych [21, 129, 210] – rozdz. 2.3. Zbiór wiarygodnych danych doświadczalnych jest więc elementem pierwotnym, o podstawowym znaczeniu, sposób jego wykorzystania jest natomiast sprawą wtórną. Kompensację temperaturową można przeprowadzać na dwa podstawowe sposoby: metodą analityczną i tablicową [140, 142]. Metoda analityczna polega na wyznaczeniu wartości  $\kappa(t_r)$  z funkcji odwrotnej do funkcji opisującej temperaturową zależność konduktywności  $\kappa(t)$  – jeżeli jest to wzór (2.17), to

$$\kappa_{t_r} = \frac{\kappa_t}{1 + \alpha \Delta t + \beta (\Delta t)^2 + \gamma (\Delta t)^3 + \dots} \quad (7.1)$$

Z kolei w metodzie tablicowej korzysta się z mapy danych (tablicy), w której każdej parze wartości temperatury i konduktywności w przyjętej temperaturze odniesienia jest przyporządkowana określona wartość konduktywności odpowiadająca aktualnej temperaturze. Metoda polega na odpowiednim przeszukiwaniu tablicy (*look-up table method*) [14].

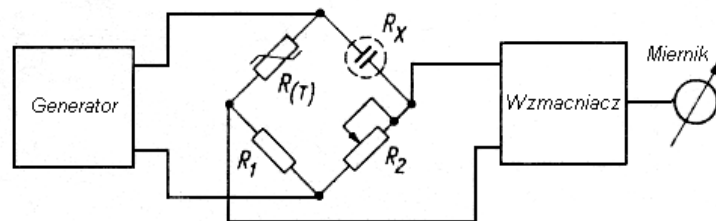
Kompensację analityczną można realizować zarówno sprzętowo – za pomocą układu analogowego wykonującego odpowiednie operacje matematyczne na sygnałach elektrycznych występujących w układzie pomiarowym [121, 125, 128], jak i programowo – za pomocą procesora cyfrowego wykonującego operacje na liczbowych reprezentacjach tych sygnałów. W metodzie tablicowej użycie procesora cyfrowego jest niezbędne.

Jeżeli zachodzi potrzeba równoczesnego wprowadzania kilku korekcyi, np. linearyzacji, kompensacji temperaturowej i kompensacji innych wpływów, mogą występować interakcje między zmiennymi, prowadzące do obliczeń iteracyjnych lub/i wielokrotnego przeszukiwania tablic. W wyniku tego procedury korekcyi cyfrowej komplikują się, a czas ich realizacji ulega znacznemu wydłużeniu. W takich przypadkach możliwe są co najmniej dwa skuteczne rozwiązania: zastosowanie korekcyi mieszanej, analogowo-cyfrowej lub wprowadzanie korekcyi cyfrowej wykonywanej oddzielnie dla poszczególnych wpływów, kolejno, w porządku odwrotnym do ich występowania [278].

### 7.2.1. KOMPENSACJA ANALOGOWA

Kompensacja temperaturowa typu analogowego polega na modyfikacji sygnału pomiarowego według funkcji odwrotnej do funkcji opisującej temperaturową zależność konduktywności, np. według wzoru (7.1). Można ją realizować na co najmniej dwa sposoby:

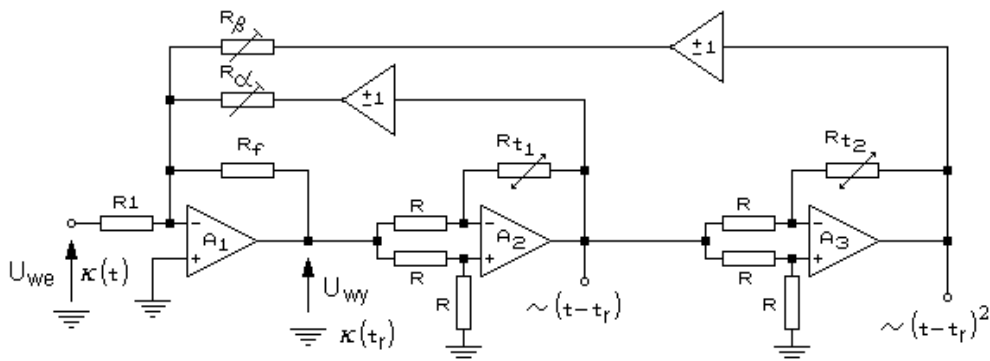
- 1) za pomocą dwójników rezystancyjnych o odpowiednio ukształtowanych charakterystykach temperaturowych [12, 244, 279],
- 2) za pomocą układów korekcyjnych w postaci czwórników aktywnych o regulowanych charakterystykach temperaturowych [121, 125, 128, 138].



Rys. 7.2. Układ mostka do pomiaru stężenia kwasu siarkowego z termistorowym kompensatorem wpływu temperatury [244]

Pierwszy sposób jest pod względem układowym prostszy (najczęściej dwójnik jest włączany wprost w obwód czujnika – rys. 7.2), jednak ma istotne wady: wymaga stosowania elementów nieliniowych (termistorów), a dwójnik kompensacyjny musi być indywidualnie dobierany do każdego zastosowania i nie wszystkie przypadki kompensacji można w ten sposób zrealizować.

Drugie rozwiązanie ma charakter bardziej uniwersalny. Umożliwia kompensację według funkcji liniowej lub wielomianu algebraicznego, zazwyczaj drugiego stopnia (teoretycznie i wyższego, ale jest to raczej niepraktyczne) – przykładowe wyniki takiej kompensacji przedstawiono w [129, 140]. Należy podkreślić, iż w tym przypadku efekt kompensacji nieliniowej uzyskuje się stosując czujniki temperatury o liniowych charakterystykach – dokładniej, w kompensacji parabolicznej stosuje się dwa takie czujniki, włączone w dwie oddzielne pętle sprzężenia zwrotnego [128, 136] – rys. 7.3. Nie ma ograniczeń odnośnie wartości i znaku uzyskiwanych współczynników temperaturowych,  $\alpha$  i  $\beta$  – wzór (7.1) – ich wartości można ustalać przez odpowiednie nastawy rezystorów  $R_\alpha$  i  $R_\beta$ , a znak – przez odpowiednie przełączenie wejść wzmacniaczy. W razie potrzeby można ten sam układ, po odpowiednim przełączeniu elementów, wykorzystać do kompensacji odwrotnej, tj. z  $\kappa(t_r)$  na  $\kappa(t)$ .



Rys. 7.3. Uniwersalny układ do kompensacji temperaturowej według funkcji wielomianu drugiego stopnia:  $U_{wy} \propto \kappa(t_r) = \kappa(t) / [1 + \alpha(t - t_r) + \beta(t - t_r)^2]$  [128, 136]

Kompensacja analogowa, wywodząca się z przyrządów klasycznych, tj. nie zawierających mikroprocesora, nie powinna być z góry zarzucana jako coś gorszego. W niektórych przypadkach może ona skutecznie konkurować z kompensacjami typu cyfrowego lub też stanowić ich uzupełnienie [20, 278]. Dotyczy to zwłaszcza tych zastosowań, w których zachodzi potrzeba równoczesnej kompensacji kilku wpływów i istotna jest szybkość działania. Układem analogowym można realizować również kompensację złożoną, podwójną – oddzielną dla poszczególnych składników – np. według algorytmu podanego w [129].

### 7.2.2. KOMPENSACJA TEMPERATUROWA METODAMI CYFROWYMI

Dobrym przykładem stosowania kompensacji cyfrowej z wykorzystaniem tablic danych są pomiary konduktywności czystej wody. Ze względów omówionych w rozdziałach 2.3 i 7.1, niezbędna jest w nich kompensacja złożona, oddzielna dla czystej wody i dla rozpuszczonych soli, opisana w [21, 129] – rys. 7.1. W rozwiązaniu przedstawionym w [14] korzysta się z interaktywnej tablicy, której mały fragment pokazano na rys. 7.4. Tablica zawiera zbiór wartości współczynników temperaturowych czystej wody ( $Q_w$ ) oraz rozpuszczonych soli ( $Q_s$ ), odpowiadających poszczególnym wartościom temperatury z zakresu 0–100 °C, co 0,025 °C, oraz zbiór wartości rezystywności  $\rho_t$  (w  $M\Omega\cdot\text{cm}$ ) w tych temperaturach, odpowiadający zakresowi pomiaru konduktywności  $\kappa_{25} = 0\text{--}10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Rezystywności  $\rho_t$  obliczono z równania

$$\kappa_t = \kappa_{25} Q_s - \frac{(Q_s - Q_w)}{\rho_{w25}}. \quad (7.2)$$

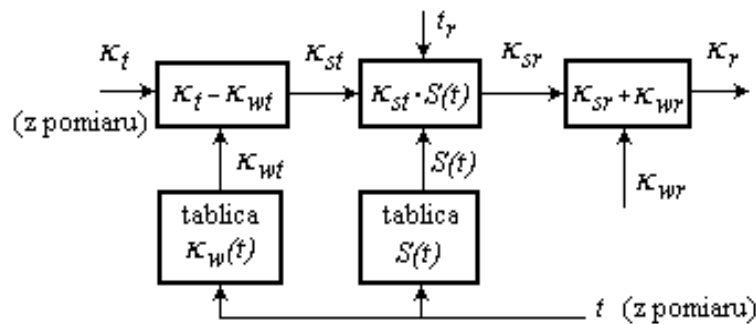
Korzystanie z tablicy polega na znajdowaniu wartości  $\rho_{25}$  odpowiadającej zmierzonym wartościom temperatury  $t$  i rezystywności  $\rho_t$  w tej temperaturze. Zaletą takiego rozwiązania jest, oprócz prostoty w korzystaniu, bardzo dobra dokładność kompensacji. Przy dokładności pomiaru aktualnej temperatury nie gorszej od  $\pm 0,1$  °C całkowity błąd pomiaru konduktywności skompensowanej do temperatury odniesienia 25 °C jest mniejszy od  $\pm 1\%$ . Do jego wad można zaliczyć stosunkowo dużą pojemność wymaganej pamięci (obecnie przestaje to być wadą), wynikającą z bardzo małych inkrementów temperatury oraz rezystywności, np. 0,1  $M\Omega\cdot\text{cm}$ .

INTERACTIVE DUAL MATRIX								
TABLE 1								
°C	$Q_s$	17.8	17.9	18.0	18.1	18.2	18.3	$Q_w$
24.9	.99796	17.89	17.99	18.09	18.19	18.29	18.39	.99487
24.925	.99847	17.87	17.97	18.07	18.17	18.27	18.37	.99615
24.95	.99898	17.84	17.95	18.05	18.15	18.25	18.35	.99743
24.975	.99949	17.82	17.92	18.02	18.13	18.22	18.32	.99872
25.0	1.0	17.8	17.9	18.0	18.1	18.2	18.3	1.0
25.025	1.00051	17.78	17.88	17.98	18.08	18.18	18.28	1.00128
25.05	1.00103	17.75	17.85	17.95	18.05	18.15	18.25	1.00261
25.075	1.00156	17.73	17.83	17.93	18.03	18.13	18.23	1.00393
25.1	1.00208	17.71	17.81	17.91	18.00	18.10	18.20	1.00526

Rys. 7.4. Fragment interaktywnej tablicy używanej do kompensacji temperaturowej w pomiarach konduktywności ultraczystej wody [14]

Z kolei w rozwiązaniu przedstawionym w [82] wynik oblicza się każdorazowo według algorytmu podanego na rys. 7.5, z użyciem danych z dwóch tablic: konduktywności  $\kappa_w(t)$  chemicznie czystej wody w funkcji temperatury oraz temperaturowej

wych współczynników  $S(t)$  zmian konduktywności rozcieńczonego roztworu soli (w rozpatrywanym zakresie stężeń, 0–100 ppm NaCl, i temperatury, 0–100 °C, można przyjąć że te współczynniki są niezależne od stężenia). Tablice są stosunkowo rzadkie, a wartości pośrednie uzyskuje się drogą interpolacji liniowej. Takie rozwiązanie można zrealizować za pomocą bardzo prostego mikroprocesora z niewielką pamięcią.



Rys. 7.5. Algorytm kompensacji złożonej, oddzielnej dla poszczególnych składników, zastosowany w mierniku konduktywności wody zdemineralizowanej [82, 129]

Kompensacja przebiega w trzech etapach (rys.7.5):

1) od zmierzonej konduktywności  $\kappa_t$  wody odejmuje się konduktywność  $\kappa_w$  czystej wody w temperaturze  $t$  pomiaru, wyznaczoną z tablicy  $\kappa_w(t)$  – uzyskuje się w ten sposób konduktywność  $\kappa_{st}$  reprezentującą przewodnictwo jonów soli w tej temperaturze,

2) z tablicy  $S(t)$  przelicza się konduktywność  $\kappa_{st}$  jonów soli w temperaturze  $t$  pomiaru na konduktywność  $\kappa_{sr}$  jonów soli w temperaturze  $t_r$  odniesienia,

3) sumując konduktywności  $\kappa_{sr}$  jonów soli i konduktywność  $\kappa_{wr}$  czystej wody odpowiadające temperaturze  $t_r$  odniesienia (w  $t_r = 25\text{ °C}$   $\kappa_{wr} = 0,055\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), uzyskuje się poszukiwaną konduktywność  $\kappa_r$  mierzonej wody w temperaturze odniesienia.

W omówieniu przedstawionych rozwiązań, dla uproszczenia, pominięto niektóre z operacji wykonywanych przez mikroprocesor, np. przeliczanie konduktywności na równoważne zasolenie.

#### PODSUMOWANIE

Kompensacja wpływu zmian temperatury ma w konduktometrii znaczenie zasadnicze, zwłaszcza gdy pomiary są wykonywane w temperaturach znacząco różnych od temperatury odniesienia. Głównymi czynnikami ograniczającymi dokładność kompensacji, niezależnie od sposobu jej realizacji, są: błędy danych doświadczalnych, na podstawie których opracowano wzory aproksymujące lub tablice oraz błąd pomiaru



temperatury. Ze względu na bardzo duże wartości występujących współczynników temperaturowych wymagana jest bardzo dobra dokładność pomiaru temperatury. W metodzie analitycznej dochodzą błędy wynikające z aproksymacji, a w metodzie tablic – błędy związane z przekształceniami tablic oraz interpolacją. Nie można jednoznacznie wskazać, który sposób lub technika realizacji kompensacji temperaturowej są bezwzględnie najlepsze, zależy to od zastosowania. Obecnie najczęściej stosowana jest metoda tablic. Jeżeli zachodzi potrzeba jednoczesnego stosowania kilku korekcji, należy zastanowić się nad korekcją mieszaną, tj. analogowo-cyfrową.

## 8. ŹRÓDŁA DODATKOWYCH BŁĘDÓW W POMIARACH KONDUKTYWNOŚCI CIECZY

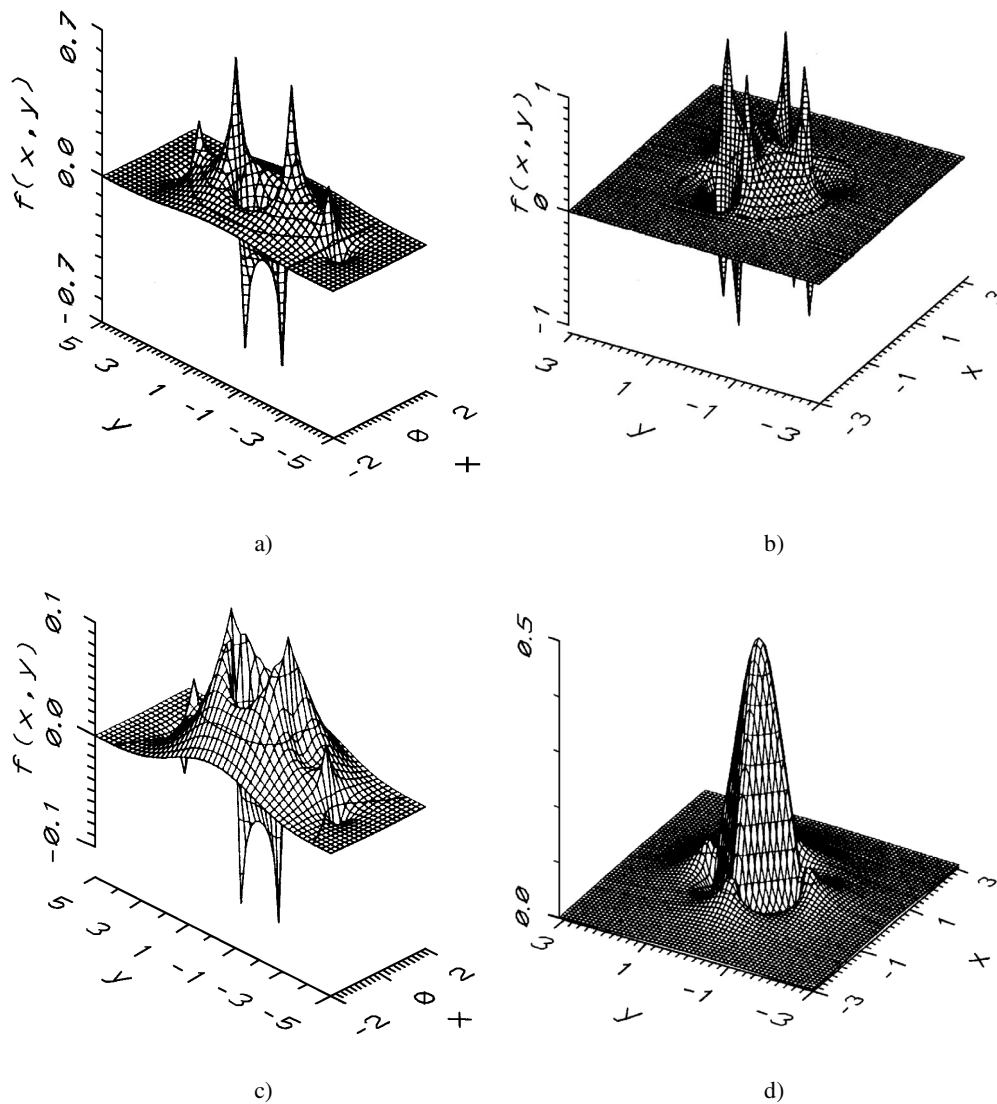
W poprzednich rozdziałach przedstawiono główne różnice między pomiarami konduktywności cieczy, zwłaszcza roztworów elektrolitów, i ciał stałych. Nie uwzględniono jednak kilku zjawisk występujących tylko w pomiarach cieczy – a bardzo istotnych, bo mogących generować duże błędy, a nawet uniemożliwiać pomiary. Należą do nich: zmieniający się rozkład konduktywności ośrodka [225, 241], wpływ pęcherzyków gazów pokrywających elektrody [59, 92, 176, 261] oraz wpływ cząsteczek zawiesiny w pomiarach konduktywności lokalnych [175, 260].

### 8.1. CO MIERZYMY W RZECZYWISTOŚCI MIERZĄC KONDUKTYWNOŚĆ?

Przez pomiar konduktywności najczęściej rozumie się pomiar średniej konduktywności ośrodka znajdującego się w równowadze. W ogólnym przypadku konduktywność ośrodka może być funkcją czasu i położenia w przestrzeni. Mówimy wtedy o pomiarze zmian konduktywności albo o pomiarze konduktywności lokalnych i/lub ich rozkładu [107, 225, 241]. Niejednorodny rozkład konduktywności cieczy, w dodatku zmienny w czasie, występuje w konduktometrii często – np. podczas mieszania, podgrzewania, rozcieńczania i zatężania roztworów, miareczkowań, kontroli przebiegu reakcji, itp. [98, 107]. Jeżeli zależy nam na określeniu wartości średniej, trzeba uprzednio dokonać uśrednienia fluktuacji [192].

O tym, czy mierzy się konduktywność średnią, czy konduktywności lokalne, decydują przede wszystkim wymiary użytego czujnika. Jeżeli w ośrodku występują makroskopowe niejednorodności konduktywności, to wartość średnią uzyskuje się zawsze jako pewną wartość ważoną – z niektórymi obszarami uwzględnianymi mocniej niż pozostałe [99]. Funkcja wagowa (funkcja rozkładu konduktywności w naczyniu pomiarowym czujnika) zależy od geometrii czujnika oraz od sposobu wykonywania pomiaru. Tylko czujniki z jednorodnym polem elektrycznym charakteryzują się stałą, jednakową w całej objętości naczynia pomiarowego czułością na konduktywność i jej zmiany. Znajomość funkcji wagowej umożliwia minimalizację błędów uśredniania, wynikających z niejednorodności ośrodka. W pewnych konfiguracjach czujników mogą występować obszary o ujemnych wagach (rys. 8.1a i b), co przy dużych niejednorodnościach może dawać wyniki niepoprawne fizycznie (np. ujemną konduktywność) [99]. Dotyczy to czujników do pomiaru metodą czteroelektrodową, w których są rozdzielone funkcje elektrod zasilających i pomiarowych patrz p. 3.3. Można wykazać, iż pomiar czujnikiem czteroelektrodowym, z elektrodami rozmieszczonymi

w czworobok, z uśrednianiem metodą van der Pauwa (dwa niezależne pomiary), jest w badaniach ośrodków o niejednorodnym rozkładzie konduktywności korzystniejszy od pomiaru czujnikiem o liniowym rozmieszczeniu elektrod, gdyż eliminuje, z zasady, obszary o ujemnych wagach (rys. 8.1c i d) [99].



Rys. 8.1. Wykresy funkcji wagowej  $f(x, y)$  dla rezystywności określonej pojedynczym pomiarem wykonanym czujnikiem czteroelektrodowym o liniowym (a) i kwadratowym (b) układzie elektrod, oraz w przypadku określania rezystywności jako średniej z dwóch pomiarów wykonanych w różnych konfiguracjach – odpowiednio (c) i (d) (d – uśrednienie techniką van der Pauwa) [99]

## 8.2. WPŁYW PĘCHERZYKÓW POWIETRZA POKRYWAJĄCYCH ELEKTRODY

Źródłem poważnych błędów w konduktometrii kontaktowej mogą być pęcherzyki gazów pokrywające część powierzchni elektrod czujnika (jest to tzw. efekt kurtyny pęcherzykowej – *bubble-curtain effect*) [92, 261]. Pęcherzyki mogą pochodzić z gazów rozpuszczonych w cieczy lub być wydzielane przez elektrody. Ich występowanie powoduje zmniejszenie efektywnej powierzchni elektrod i zmianę rozptyłu strug prądu w cieczy, tym samym zmianę rezystancji międzyelektrodowej, a więc i stałej czujnika. Omawiany efekt ma istotne znaczenie zwłaszcza w zastosowaniach wymagających używania elektrod z gładkiego metalu, np. w pomiarach medycznych – ze względu na sterylność, w pomiarach przemysłowych wykonywanych on-line, w przepływającej cieczy – gdzie jest wymagana szybka reakcja czujnika na zmiany konduktywności itp.

W przypadku czujnika dwuelektrodowego efekt kurtyny pęcherzykowej można scharakteryzować dwoma parametrami: przyrostem rezystancji międzyelektrodowej oraz zmianą pojemności międzyelektrodowej. Informacje o skutkach tego zjawiska są użyteczne w projektowaniu czujników – ich kształtu, wielkości elektrod oraz wymaganej obróbki powierzchni elektrod (np. trawienie lub pokrycie czernią platynową).

Skutki występowania efektu kurtyny pęcherzykowej można szacować ilościowo korzystając z modeli analitycznych. Jeden z modeli omawianego efektu, sprawdzony doświadczalnie, został przedstawiony w [92, 176]. Rozpatruje się w nim układ dwóch płasko-równoległych elektrod umieszczonych w zbiorniku wypełnionym roztworem elektrolitu zawierającym pęcherzyki gazu. Zakłada się, że całą objętość międzyelektrodową można podzielić na dwa wyraźnie różne obszary: jeden – zawierający tylko roztwór, i drugi, przy powierzchni elektrod – utworzony przez mieszaninę roztworu i chaotycznie nieuporządkowanych pęcherzyków. Przyrost  $\Delta R$  rezystancji międzyelektrodowej wywołany adhezją pęcherzyków na elektrodach można wtedy zapisać:

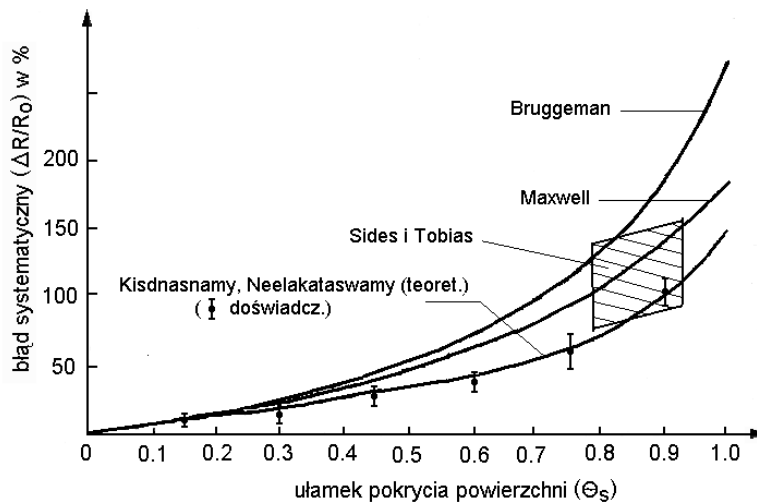
$$\Delta R = R_i - R_{i0} = \frac{4R_M}{Ak_L} \left( \frac{k_L}{k_e} - 1 \right), \quad (8.1)$$

gdzie:  $R_i$  i  $R_{i0}$  – odpowiednio, rezystancja międzyelektrodowa w roztworze z pęcherzykami i bez pęcherzyków (analiza ma charakter przybliżony – pomija się efekty brzegowe),  $A$  i  $L$  – pole powierzchni elektrod i odległość międzyelektrodowa czujnika,  $R_M$  – średni promień pęcherzyków,  $k_L$  i  $k_e$  – odpowiednio, efektywne konduktywności roztworu oraz obszaru zajmowanego przez pęcherzyki. Efektywną wartość stosunku  $k_L/k_e$  można obliczyć ze wzoru [92, 176]

$$\frac{k_L}{k_e} = 1 - N_C \left\{ \exp \left[ - \exp \left( \frac{2}{3} \alpha \theta_s \right) \right] - \frac{1}{e} \right\}, \quad (8.2)$$

w którym:  $N_C$  – liczba sąsiadujących pęcherzyków, z którymi dany pęcherzyk może być w bezpośrednim kontakcie (równa 6 dla kształtu sferycznego),  $\theta_s$  – ułamek powierzchni pokrytej przez pęcherzyki,  $\alpha$  – stała proporcjonalności, równa 0,46480,  $e = 2,7183$ . Równanie (8.2) uzyskano przy założeniu losowego charakteru rozkładu pęcherzyków w roztworze oraz przyjmując, że pęcherzyki tworzą na elektrodzie gęstą warstwę pojedynczą o grubości  $2R_M$ .

Przyrost  $\Delta R$  rezystancji oszacowany równaniem (8.1) reprezentuje kumulacyjny wzrost rezystancji międzyelektrodowej spowodowany losową adhezją pęcherzyków na powierzchniach elektrod, a równanie (8.2) jest zapisem stochastycznego modelu omawianego zjawiska. Poprawność przedstawionego modelu oraz jego dokładność sprawdzono doświadczalnie, zastępując pęcherzyki gazu kuleczkami z pianki polistyrenowej (ze względu na praktyczną niemożliwość uzyskania kontrolowanej adhezji pęcherzyków gazu na elektrodach), przyklejanymi do elektrod w różnych liczbach i w różnym, losowym rozmieszczeniu. Kuleczki, o średniej średnicy 6,1 mm, miały gładką powierzchnię i były nienasiąkliwe. Pomiary wykonano w dwóch różnych roztworach KCl, o konduktywności 30 i 34,5 m·S·cm<sup>-1</sup>, w paśmie częstotliwości 400–700 Hz. Wyznaczone doświadczalnie wartości względne błędu systematycznego powodowanego występowaniem kurtyny pęcherzykowej ( $\Delta R/R_{i0} \cdot 100\%$ ) oraz przedziały niepewności ich określenia przedstawiono na wykresie (rys. 8.2), w funkcji ułamka powierzchni elektrod pokrytej pęcherzykami. Na tymże wykresie podano również, dla porównania, wartości obliczone teoretycznie według opisanego tu modelu oraz według modeli innych autorów. Wykonane doświadczenia potwierdziły hipotezę, że tworzenie się i utrzymywanie pęcherzyków ma charakter stacjonarny, a ich rozkład jest losowy.



Rys. 8.2. Procentowy błąd systematyczny określenia rezystancji roztworu powodowany adhezją pęcherzyków, w funkcji ułamka powierzchni elektrody pokrytej pęcherzykami [176]

W czujniku dwuelektrodowym, stosowanym w warunkach niewystępowania pęcherzyków, efekty pojemnościowe są związane z pojemnością międzyelektrodową  $C_g$  oraz pojemnością polaryzacji  $C_p$ . Na ogół pojemność  $C_p$  dominuje, a jej wartość zależy od częstotliwości. Eksperymenty wykonane przez autorów [92, 176] wykazały, iż w warunkach występowania pęcherzyków powodowana tym zmiana  $\Delta C$  wypadkowej pojemności czujnika jest tak mała, iż dominujący wpływ na impedancję czujnika ma przyrost  $\Delta R$  rezystancji. Podobnie jak poprzednio, pęcherzyki symulowano kuleczkami z pianki polistyrenowej.

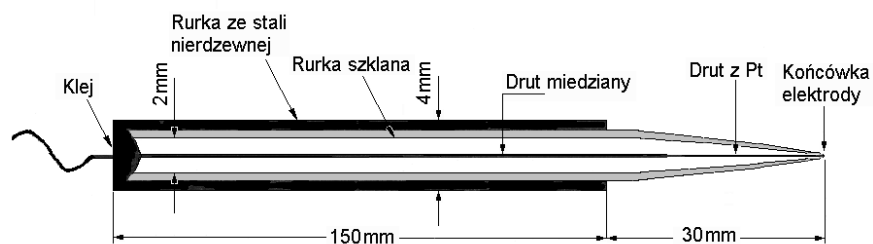
Omawiany efekt może występować również w czujnikach czteroelektrodowych, przy czym zasadnicze znaczenie ma pokrycie pęcherzykami elektrod prądowych.

### 8.3. WPŁYW CZĄSTECZEK ZAWIESINY W POMIARACH KONDUKTYWNOŚCI LOKALNYCH

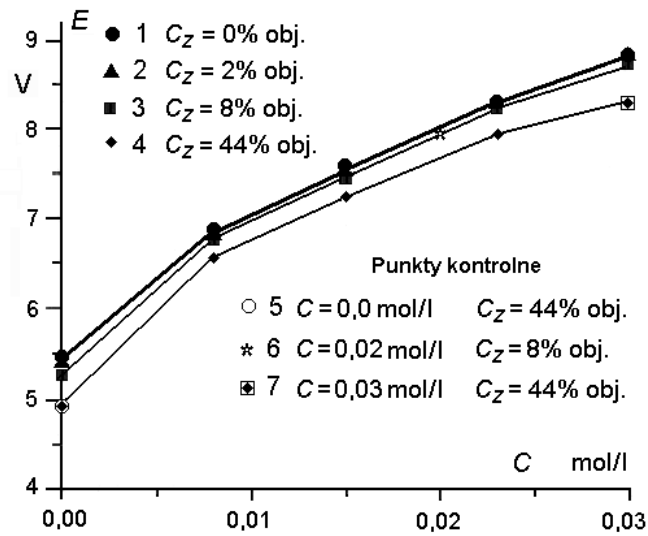
Potrzeba pomiaru lokalnych zmian stężenia w różnych miejscach pola przepływu występuje np. w badaniach mieszania turbulentnego. Jeżeli jednym z mieszanych płynów jest ciecz przewodząca – roztwór elektrolitu, można w tym celu mierzyć lokalne zmiany konduktywności. Analiza statystyczna sygnału zmian stężenia dostarcza informacji o cechach mieszania, jak: rozmieszczenie dodawanej masy, mechanizm mieszania i czas mieszania [260]. Znajomość stężenia w danym punkcie umożliwia obliczenie intensywności segregacji, która jest ilościową miarą stopnia wymieszania.

Czujnik konduktometryczny przeznaczony do pomiarów lokalnych zmian stężenia charakteryzuje się dwoma parametrami: rozdzielczością objętościową i odpowiedzią czasową. Rozdzielczość objętościowa określa najmniejszy wykrywalny przez czujnik dodatek masy niewymieszanej. Odpowiedź czasowa czujnika określa, jak szybko czujnik reaguje na gwałtowne zmiany masy.

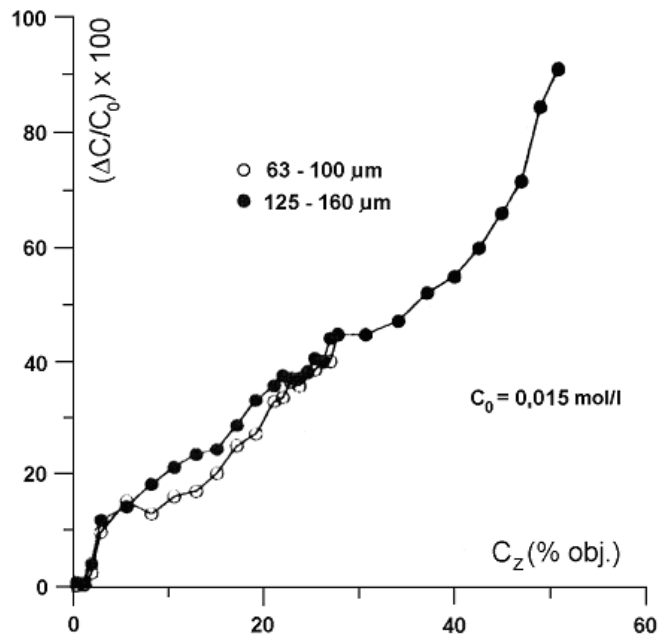
W tego rodzaju pomiarach stosuje się czujnik konduktometryczny o specjalnej konstrukcji, z bardzo małą elektrodą detekcyjną – w formie kulki o średnicy rzędu  $200\ \mu\text{m}$  (rys. 8.3), wykonaną najczęściej z platyny. Uzyskuje się wtedy rozdzielczość objętościową rzędu  $10^{-4}\ \text{cm}^3$  oraz odpowiedź czasową w zakresie częstotliwości  $400\text{--}700\ \text{Hz}$ . Czujnik należy zasilać sygnałem o odpowiednio dużej częstotliwości, np.  $30\ \text{kHz}$ , i wykonywać pomiary (próbkiwać) z odpowiednią częstością – np.  $2000\ \text{Hz}$  [260].



Rys. 8.3. Czujnik konduktometryczny stosowany w badaniach chwilowych wartości lokalnych stężeń [260]



Rys. 8.4. Krzywe kalibracyjne (napięcie wyjściowe w funkcji stężenia molowego roztworu) czujnika konduktometrycznego z rys. 8.2 – dla różnych wartości ułamka objętościowego cząsteczek zawiesiny [260]



Rys. 8.5. Względny błąd procentowy określenia średniej wartości stężenia elektrolitu w funkcji wartości ułamka objętościowego cząsteczek zawiesiny [260]

Omawiany czujnik wymaga wzorcowania w miejscu pomiaru. Wszystko, co może zmienić powierzchnię elektrody detekcyjnej, powoduje zmianę krzywej kalibracji. Takim czynnikiem mogą być np. obecne w cieczy cząsteczki zawiesiny ciała stałego, zwłaszcza przy dużych ich zawartościach (dużych wartościach ułamka objętościowego) – pokazano to na rys. 8.4. Błąd określenia średniego stężenia elektrolitu wynikający z obecności dużej ilości cząsteczek zawiesiny może być znaczny (rys. 8.5.). Powyżej 40% zawartości zawiesiny błąd gwałtownie rośnie, co można wytłumaczyć złożonymi interakcjami między cząsteczkami i elektrodą. Można go znacznie zmniejszyć, wzorcując czujnik w mieszaninie z przewidywaną zawartością cząsteczek zawiesiny (rys. 8.4).

Cząsteczki o większych rozmiarach mają większy wpływ na pomiar konduktywności, gdyż bardziej blokują elektrodę detekcyjną. Wpływ prędkości ruchu cząsteczek na mierzoną zmianę konduktywności (stężenia), aczkolwiek zauważalny, jest nieduży. Jeżeli cząsteczki zawiesiny mają konduktywność dużo mniejszą niż roztwór (np. cząsteczki  $\text{CaCO}_3$  w wodzie), to ich wpływ na sygnał zmiany stężenia jest bardzo silny.

Przykładem zastosowania omawianych pomiarów może być reaktor procesowy, w którym zachodzi mieszanie dwóch cieczy, w obecności katalizatora w postaci cząsteczek zawiesiny. Istotna jest informacja, w jaki sposób te cząsteczki wpływają na pomiar stopnia wymieszania obu cieczy.

Innym obszarem zastosowań czujników podobnych do omówionego są pomiary udziału pustki w przepływach dwufazowych gaz/ciecz [108].



## 9. WYBRANE ZASTOSOWANIA KONDUKTOMETRII

### 9.1. OKREŚLANIE STĘŻEŃ ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW BEZPOŚREDNIO Z ICH KONDUKTYWNOŚCI

Zależność konduktywności roztworu od stężenia elektrolitu można w sposób bezpośredni wykorzystywać do określania stężeń. Ze względu na prostą i tanią realizację oraz dobrą dokładność jest to metoda atrakcyjna – i dlatego często stosowana w technice [87]. Brak selektywności (w przewodzeniu prądu elektrycznego przez roztwór uczestniczą wszystkie jony obecne w roztworze) ogranicza jednak zakres jej zastosowań do roztworów jednoskładnikowych, mieszanin roztworów o stałych proporcjach oraz mieszanin, w których zmienia się stężenie tylko jednego składnika [21, 153]. Ponieważ przewodnictwo roztworów bardzo mocno zależy od temperatury, uwzględnianie wpływu temperatury ma w tej metodzie znaczenie zasadnicze (rozdz. 2.2.3 i 7). Dalsze ograniczenia oraz komplikacje wynikają z tego, że:

- zależność konduktywności roztworu od stężenia jest różna dla różnych roztworów, w szerokim zakresie stężeń jest nieliniowa, może być i niemonotoniczna – i w zasadzie nie jest możliwa do teoretycznego wyprowadzenia,
- konduktywności poszczególnych składników mieszanin roztworów są addytywne jedynie w zakresie małych stężeń,
- roztwory mają różne charakterystyki temperaturowe konduktywności, również zależne od stężenia i często nieliniowe.

W ten sposób nie można mierzyć stężeń w zakresie niejednoznacznej charakterystyki stężenie–konduktywność, ani też bliskich nasycenia. Ponadto niezbędne jest oddzielne dla każdego roztworu wzorcowanie przyrządu – konduktometru–stężeniomierza. Można posługiwać się odpowiednimi wzorami obliczeniowymi (metoda analityczna) lub tablicami. Podstawowym problemem jest uzyskanie odpowiednio gęstego zbioru pierwotnych, wiarygodnych danych wzorcowych. Ponadto, ponieważ w tej metodzie konduktywność roztworu musi być traktowana jako funkcja dwóch zmiennych – stężenia i aktualnej temperatury, każdorazowo potrzebne są więc dwa pomiary: aktualnej temperatury roztworu oraz konduktywności roztworu w tej temperaturze.

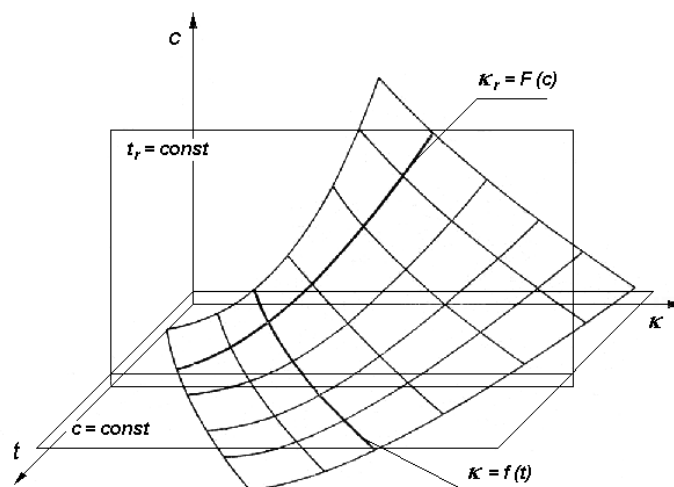
W metodzie analitycznej korzysta się z funkcji wiążącej stężenie roztworu z jego konduktywnością i temperaturą, np. o postaci [153]:

$$c(\kappa, t) = k_0 + k_1\kappa + k_2t + k_{11}\kappa^2 + k_{22}t^2 + k_{12}\kappa t \quad (9.1)$$

gdzie  $k_{ij}$  są pewnymi stałymi współczynnikami. Reprezentacją takiej funkcji jest powierzchnia  $c(\kappa, t)$  rozpięta w przestrzeni  $\kappa, c, t$  – rys. 9.1. Tego rodzaju postępowanie nie dotyczy przyrządów bez mikroprocesora, gdyż wymagałoby zbyt skomplikowane-

go sprzętowego przetwarzania sygnałów. Dodatkowym utrudnieniem jest brak odpowiednich danych dotyczących różnych roztworów, np. tablic współczynników równania (9.1). Jedynym w zasadzie rozwiązaniem jest wówczas operowanie funkcjami jednej zmiennej:  $\kappa = f(t)_{c = \text{const}}$  oraz  $\kappa F(c)_{t = \text{const}}$ , które są przekrojami powierzchni  $c(\kappa, t)$  płaszczyznami  $c = \text{const}$  oraz  $t = \text{const}$ . Do określenia stężenia potrzebne są wtedy dwie operacje:

- przejście z wartości  $\kappa = f(t)_{c = \text{const}}$  na wartość  $\kappa_r = f(t_r)$ , tj. kompensacja temperaturowa konduktywności do temperatury odniesienia  $t_r$ ,
- uzyskanie wartości stężenia z krzywej  $\kappa_r = F(c)_{t = t_r = \text{const}}$ , tj. utworzenie funkcji odwrotnej  $c = F^{-1}(\kappa_r)$ .

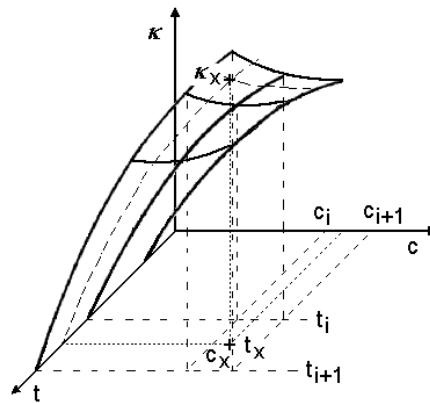


Rys. 9.1. Powierzchnia  $c(\kappa, t)$  oraz jej przekroje płaszczyznami  $t_r = \text{const}$ ,  $c = \text{const}$  [153]

W taki sposób działają konduktometryczne stężeniomierze, które nie są wyposażone w mikroprocesor, np. analogowe. Najprostszy jest przypadek, gdy krzywe  $\kappa = f(t)$ , tj. przekroje powierzchni  $c(\kappa, t)$  płaszczyzną  $c = \text{const}$ , nie zależą od wartości  $c$  (co oznacza, iż współczynniki temperaturowe są stałe, niezależne od stężenia). W przypadku ogólnym problem analitycznego określania stężenia na podstawie znajomości konduktywności i temperatury jest nieliniowy ze względu na  $t$  i  $c$ , a czasami również uwikłany ze względu na  $c$ . Przyrządy bez mikroprocesora nie umożliwiają rozwiązywania przypadków uwikłanych.

W metodzie tablicowej korzysta się z trójwymiarowej (co najmniej) tablicy danych, która zawiera wartości konduktywności roztworu odpowiadające różnym wartościom stężenia i temperatury. Te dane tworzą siatkę  $\kappa(c, t)$  rozpiętą w przestrzeni  $c$ ,  $t$ ,  $\kappa$  – rys. 9.2. Metoda polega na odpowiednim przeszukiwaniu tablicy, w celu znalezienia stężenia  $c_x$  odpowiadającego parze zmierzonych wartości temperatury  $t_x$  i konduktywności  $\kappa_x$  [131, 149]. Pomiędzy punktami siatki (wartościami tablicowymi) do-

konuje się podwójnej interpolacji – po  $t$  i po  $\kappa$ . Przy gęstej siatce danych (gęstej tablicy) wystarcza interpolacja liniowa. Jeżeli siatka danych wzorcowych jest zbyt rzadka, można stosować na bieżąco interpolację nieliniową [131, 202, 233] (również podwójną: według krzywej  $\kappa(t) \Big|_{c = \text{const}}$  oraz według krzywej  $c(\kappa) \Big|_{t = \text{const}}$ ). Ponieważ interpolacja po  $\kappa$  odbywa się z zastosowaniem funkcji odwrotnej do krzywej kalibracyjnej  $\kappa(c) \Big|_{t = \text{const}}$ , ta ostatnia musi być monotoniczna. Bardziej uniwersalne jest korzystanie z gęstej tablicy i interpolacji liniowej. W razie potrzeby można odpowiednio zagęścić tablicę, generując jej dodatkowe elementy przy użyciu specjalnych wzorów interpolacyjnych [133]. Metoda tablicowa jest łatwa i wygodna w realizacji: nie trzeba stosować skomplikowanych obliczeń, np. wykonywać oddzielnej kompensacji temperatury czy tworzyć dodatkowych tablic współczynników, a algorytm postępowania może być jednakowy, niezależnie od rodzaju roztworu i zakresu mierzonych stężeń. W razie potrzeby można zwiększyć liczbę wymiarów tablicy – np. w celu uwzględnienia wpływu dodatku drugiego składnika roztworu. Stosowanie tej metody nie jest możliwe bez użycia mikroprocesora.



Rys. 9.2. Trójwymiarowe wzorcowanie  $\kappa = \kappa(c, t)$  oraz trójwymiarowa interpolacja  $c_x = c(\kappa_x, t_x)$

## 9.2. WZORY DO INTERPOLACJI PRZEWODNICTWA ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW W SZEROKIM ZAKRESIE STĘŻEŃ

Jak już wspomniano, podstawą określania stężeń roztworów elektrolitów bezpośrednio z ich konduktywności jest wzorcowanie, wykonane z użyciem danych uzyskanych doświadczalnie. Teoretyczne zależności wiążące konduktywność roztworu z jego stężeniem są znane jedynie dla niektórych elektrolitów typu 1–1, w dodatku tylko w zakresie małych stężeń. Pierwotne dane wzorcowe są, z konieczności, mało liczne – wymagają więc interpolacji z użyciem odpowiednich wyrażeń matematycz-

nych. Typowe postępowanie w takim przypadku polega na szukaniu krzywej, ciągłej lub odcinkowo-lamanej, najlepiej dopasowanej (najczęściej metodą najmniejszych kwadratów) do wartości wzorcowych. Nie wystarcza tu podejście czysto formalne, matematyczne. Niezbędne jest uwzględnianie istoty zjawiska oraz jego modelu fizycznego, zwłaszcza gdy zakres zmienności stężeń jest bardzo szeroki, a wymagana dokładność interpolacji duża. Zbyt słabe nawiązanie do modeli fizycznych może być przyczyną poważnych błędów (utrata punktów charakterystycznych krzywej reprezentującej zjawisko, fałszywe „falowanie” krzywej pomiędzy punktami wzorcowymi itp.). Uwagi te dotyczą zwłaszcza przypadków, w których do aproksymacji mało licznych danych pomiarowych używa się wielomianów algebraicznych wyższych stopni lub funkcji sklepanych. Najlepszym rozwiązaniem jest znalezienie takiego wyrażenia matematycznego, które nie tylko aproksymuje z wymaganą dokładnością zbiór punktów wzorcowych, ale również odpowiada fizycznemu modelowi przewodzenia prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitów [63, 132, 133]. Taki wzór umożliwia dokładne wygładzanie i interpolowanie danych wzorcowych nawet wtedy, gdy nieliczne punkty kalibracyjne są rozłożone w dowolny sposób i nie obejmują wszystkich punktów charakterystycznych krzywej opisującej dany roztwór (przebieg krzywej opisującej najczęściej nie jest znany *a priori*).

Znane z literatury wzory teoretyczne i półempiryczne, przydatne do aproksymacji zależności stężenie-przewodnictwo molowe (korzystniej jest aproksymować tę zależność, a nie stężenie-konduktywność) obejmują jedynie zakres małych i najwyżej średnich stężeń. Zakres dużych stężeń pokrywają półempiryczne rozszerzenia wzorów teoretycznych, uzyskiwane drogą aproksymacji przedziałowej, np. [63]. W aproksymacji przedziałowej istotnym utrudnieniem jest nieznaną *a priori* dokładnej charakterystyki roztworu, stąd i sposobu przeprowadzenia podziału na podzakresy, oraz niebezpieczeństwo generowania dużych błędów na końcach podzakresów. Wymienionych wad nie mają wzory zaproponowane przez autora [132, 133]. Umożliwiają one interpolację doświadczalnie uzyskanych wartości przewodnictwa wodnych roztworów wielu mocnych elektrolitów, w szerokim zakresie stężeń, bez potrzeby podziału na jakiegokolwiek podzakresy, z dokładnością rzędu 0,1%, często i lepszą. Są to kombinacje znanych wzorów mających uzasadnienie teoretyczne, poszerzone i uzupełnione empirycznie (wzory czysto empiryczne pominięto celowo, zakładając że z zasady nie są one ogólne). Pokrywają one zakres stężeń od zera do kilku kmol/m<sup>3</sup> (według przewidywań autora i szerszy) i mają tę zaletę, iż nie wymagają znajomości szczególnych właściwości roztworu, innych niż ogólnie dostępne w literaturze.

Pierwszy z wzorów opracowanych przez autora ma postać

$$A = \frac{A^0 + (Ec + Gc^{3/2}) \log c - Sc^{1/2} + Ac + Bc^{3/2} + Cc^2 + Dc^{5/2}}{1 + A_1c^{1/2} + A_2c}. \quad (9.2)$$

Jego podstawowym elementem jest teoretyczne równanie (2.13) Fuossa i Onsagera, uzupełnione empirycznie o dalsze wyrazy rozwinięcia szeregu,  $Cc^2$  i  $Dc^{5/2}$ . Nowy-

mi elementami są w nim wyrazy:  $Gc^{3/2}\log c$  – w liczniku oraz  $1+A_1c^{1/2}+A_2c$  – w mianowniku. Pierwszy z nich można wyjaśnić na bazie termodynamiki [63], drugi uwzględnia zmianę lepkości rozpuszczalnika w funkcji stężenia roztworu. Współczynniki  $S$  i  $E$  mają wartości teoretyczne, natomiast współczynniki  $G, A, B, C, D$  są w pełni empiryczne (współczynniki  $A$  i  $B$  różnią się od  $J_1$  i  $J_2$  ze wzoru (2.9)).

Wzór (9.2) ma 10 parametrów. Zakładając znajomość trzech z nich:  $\Lambda^0, S$  i  $E$  (są to stałe teoretycznie liczone), pozostaje nadal siedem niewiadomych, tj. stopni swobody – więcej niż w podobnych wzorach znanych z literatury. Dzięki temu wzór (9.2) ma charakter ogólniejszy. Te siedem współczynników trzeba wyznaczyć z dopasowania danych doświadczalnych. W pewnych przypadkach niektóre z nich można pominąć ze względu na znikomy wpływ na dokładność dopasowania, np. przy małych stężeniach nieistotne są wyrazy  $Cc^2$  i  $Dc^{3/2}$ . Jeżeli zakres analizy obejmuje również duże stężenia, nie da się z góry przewidzieć, które z wyrazów równania (9.2) są zbędne, zatem analizę trzeba zaczynać od pełnego wzoru (9.2).

Istotną częścią wzoru (9.2) są wyrazy szeregu potęgowego:  $c, c^{3/2}, c^2$  itp., które można zastąpić funkcją ilorazową. Funkcje ilorazowe (funkcje wymierne) w wielu przypadkach umożliwiają uzyskanie lepszej dokładności aproksymacji niż wielomiany [233]. Wynika to z ich właściwości – mogą być bardziej elastyczne niż wielomiany i nie wprowadzają fałszywego falowania. Są szczególnie przydatne w aproksymacji funkcji mających asymptoty (a do takich należy  $\Lambda$ , gdy  $c \rightarrow 0$ ). Wprowadzając do zależności (9.2) funkcję ilorazową, można uzyskać wzór interpolacyjny o postaci:

$$\Lambda = \frac{\Lambda^0 + \frac{(Ec + gc^{3/2})\log c - Sc^{1/2}(ac + bc^{1/2} + 1)}{dc + ec^{1/2} + 1}}{1 + a_1c^{1/2} + a_2c}, \quad (9.3)$$

gdzie:  $g, a, b, d, e, a_1, a_2$  – współczynniki empiryczne (zapisano je małymi literami dla odróżnienia ich od współczynników równania (9.2), które mają inne wartości).

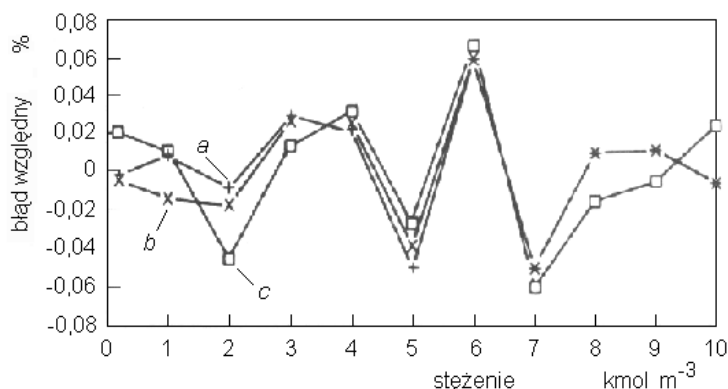
Skuteczność wzorów (9.2) i (9.3) sprawdzono na przykładzie wielu roztworów elektrolitów, korzystając z danych literaturowych. Wybrane wyniki przedstawiono w tablicach 9.1, 9.2 i 9.3 (Dodatki 3–5): w tablicy 9.1 – uzyskane dla zakresu małych stężeń, w tablicach 9.2 i 9.3 – dla szerokiego zakresu stężeń. Na ich podstawie można sformułować następujące wnioski:

- Uzupełnienie wzoru Fuossa i Onsagera (2.9) o wyraz  $Gc^{3/2}\log c$  poprawia dokładność aproksymacji, do 0,01–0,02%, ale tylko w zakresie stężeń poniżej 0,1 kmol/m<sup>3</sup> i jedynie dla elektrolitów 1–1, dysocjujących na jony jednoatomowe.

- Zaproponowane przez autora wzory (9.2) i (9.3) mogą być stosowane w szerokim zakresie stężeń. Wzór (9.3) dotyczy szerszej klasy elektrolitów i umożliwia uzyskanie lepszej dokładności dopasowania (tablice 9.2 i 9.3). Jednakże, w przypadku elektrolitów dysocjujących na jony wielowartościowe i wieloatomowe, również i on daje błąd dopasowania wyraźnie większy od 0,1%. Trudno powiedzieć, czy to wynika z wad tego wzoru, czy też z niedokładności danych tablicowych, którymi się posługi-

wano. Dostępne z publikacji dane dotyczące przewodnictwa roztworów mocno stężonych, zwłaszcza tych które zawierają jony o dużych wartościowościach, nie są zbyt liczne, a ponadto pomiędzy danymi pochodzącymi z różnych źródeł można napotkać duże różnice – dużo większe niż deklarowana dokładność [30, 83, 104, 205]. Poważnym utrudnieniem jest również to, iż wiele danych dostępnych w literaturze jest wynikiem jakiegoś przetwarzania (wygładzania, interpolacji), najczęściej nie ujawnionego. Przedstawione w tablicach 9.1, 9.2 i 9.3 przykładowe wyniki uzyskane z wzorów (9.2) i (9.3) należy uznać za dobre, uwzględniając stosunkowo małą (z konieczności) liczbę punktów branych do analizy. Jednakże, w pewnych przypadkach – przy bardzo dużych zmianach wartości  $\Lambda$  w rozpatrywanym zakresie stężeń, podzielenie całego zakresu na podzakresy jest prawdopodobnie jedynym sposobem na dalszą poprawę dokładności aproksymacji.

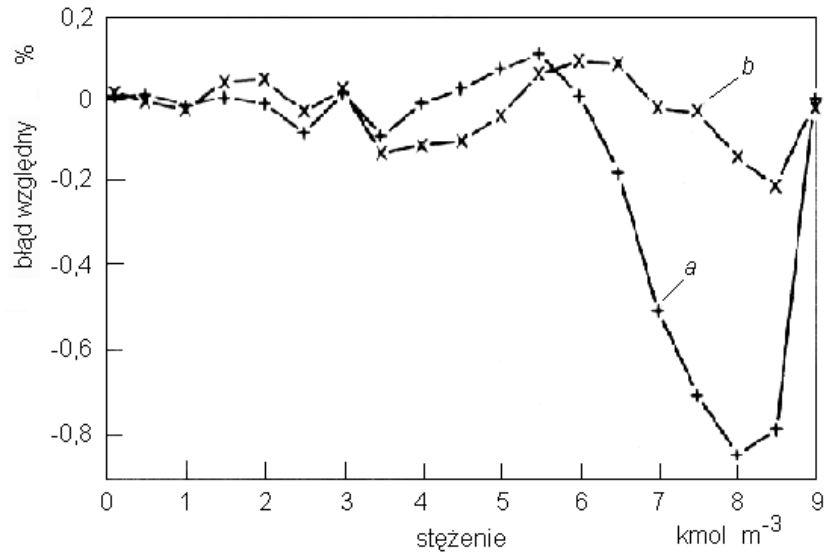
• W aproksymacji zbiorów danych o dużej liczebności równania (9.2) i (9.3) dają jednakowe wyniki. Pokazano to na wykresach błędów względnych aproksymacji, obliczonych dla roztworów HCl w 25 °C, w zakresie stężeń 0–5 kmol/m<sup>3</sup> (rys. 9.3). Wykresy są prawie jednakowe, a maksymalna różnica względna nie przekracza 0,07%. Błąd dopasowania wyraźnie wzrasta dla stężeń większych od 2–3 kmol/m<sup>3</sup>, co wynika prawdopodobnie z zastosowania aproksymacji odcinkowej w generowaniu użytych tablic wzorcowych [63] (3 kmol/m<sup>3</sup> jest granicą podzakresu).



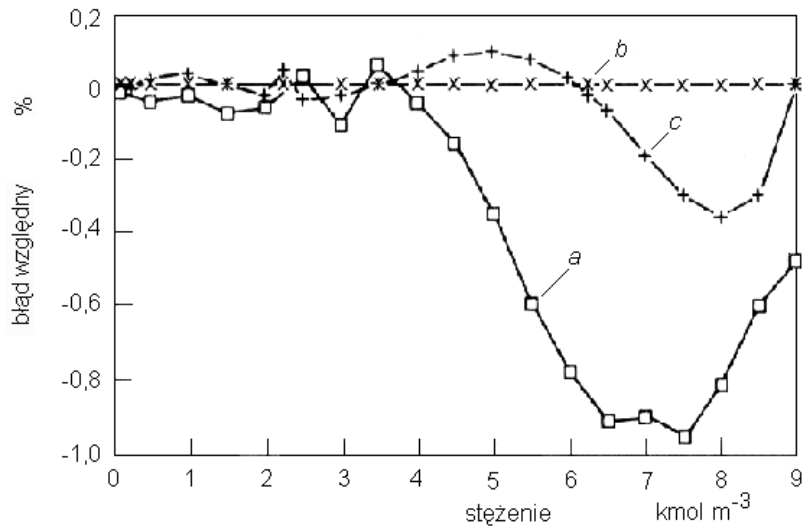
Rys. 9.3. Błąd względny aproksymacji  $\Lambda$  przy użyciu wzoru (9.2) – wykres *a* oraz (9.3) – wykresy *b* i *c* (w wykresie *c* pominięto wyraz  $gc^{3/2}\log c$ ), dla HCl w 25 °C; w aproksymacji wykorzystano dużą liczbę punktów [133]

• W pewnych przypadkach rezygnacja z teoretycznie liczalnych stałych  $\Lambda^0$ ,  $S$ ,  $E$  oraz potraktowanie ich jako zmienne umożliwia osiągnięcie lepszej dokładności dopasowania i w dodatku w szerszym zakresie stężeń.

• Wzory (9.2) i (9.3) mogą być przydatne również w analizie danych konduktometrycznych mieszanin roztworów elektrolitów. Sprawdzono to dla mieszanin roztworów KCl + NaCl oraz HCl + KCl.

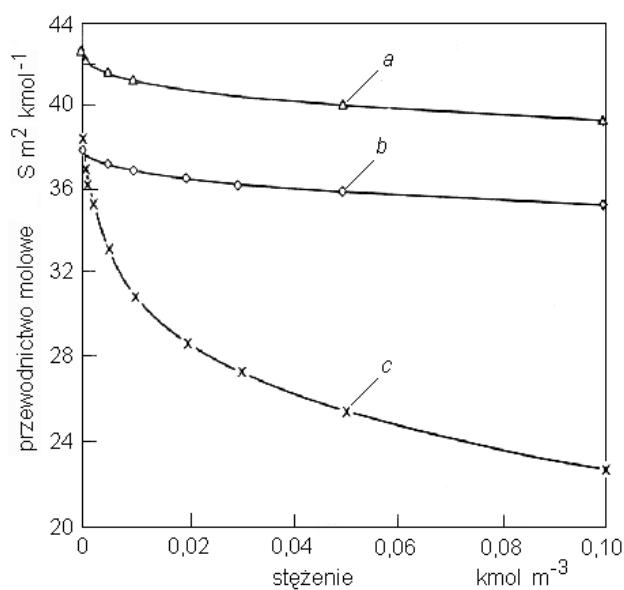


Rys. 9.4. Błąd względny aproksymacji  $\Lambda$  przy użyciu wzoru (9.2) – wykres *a* oraz (9.3) – wykres *b*, dla HCl w 25 °C; w aproksymacji wykorzystano małą liczbę punktów (stężenia: 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 6 i 9 kmol/m<sup>3</sup>) [133]

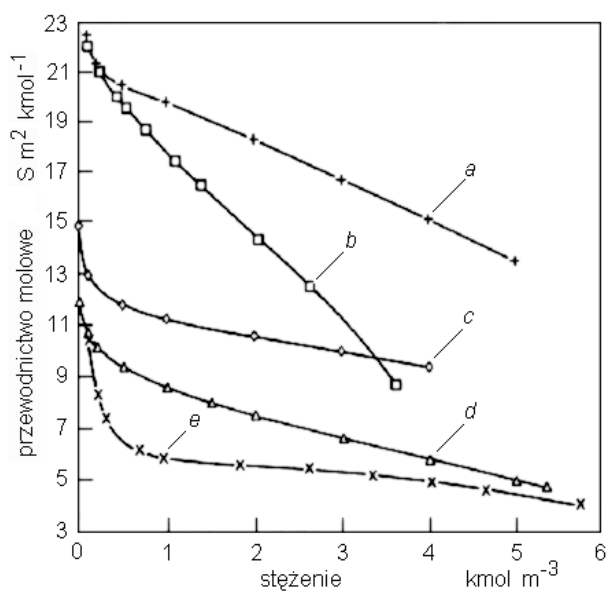


Rys.9.5. Porównanie błędów aproksymacji przewodnictwa HCl w 25 °C [133]:  
*a* i *b* – aproksymacja danych wg [63] wzorami (9.2) i (9.3),  
*c* – aproksymacja danych wg [104] wzorem (9.3)

Przykładowe krzywe  $\Lambda(c)$ , obliczone z użyciem proponowanych wzorów dla małych i dużych stężeń, przedstawiono na rys. 9.6 i 9.7.



Rys. 9.6. Przewodnictwo molowe roztworów w zakresie małych stężeń, obliczone z równania (9.3) [133]: (a) HCl w 25 °C [63], (b) HNO<sub>3</sub> w 18 °C [104]; (c) ½ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w 18 °C [104] (zaznaczone punkty pokazują wartości tablicowe)



Rys. 9.7. Przewodnictwo molowe roztworów w zakresie dużych stężeń, obliczone z równania (9.3) [133]: (a) ½ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w 18 °C [104]; (b) NaOH w 25 °C [104]; (c) KCl w 25 °C [205]; (d) NaCl w 25 °C [104, 205]; (e) ⅓ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> w 25 °C [104] (zaznaczone punkty pokazują wartości tablicowe)

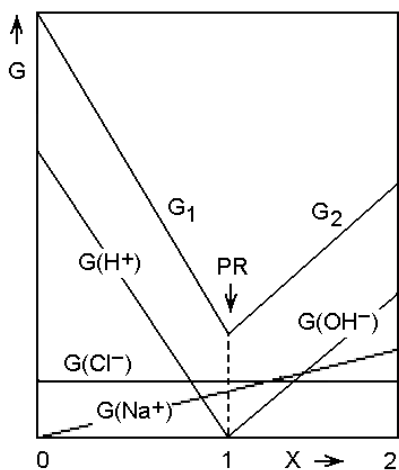


## PODSUMOWANIE

Wzory (9.2) i (9.3) mogą być uniwersalnym i skutecznym narzędziem do przetwarzania wyników pomiarów przewodnictwa roztworów elektrolitów. Umożliwiają one tworzenie gęstych tablic wartości przewodnictwa na podstawie stosunkowo rzadkich danych pierwotnych. Jeżeli roztwór nie jest znany *a priori*, analizę należy zaczynać od wzorów w pełnej postaci. Podczas analizy może okazać się, iż w danym przypadku niektóre elementy wzoru mają znaczenie marginalne i mogą być pominięte. Dokładność interpolacji osiągalna przy stosowaniu tych wzorów jest na tyle dobra, że uzyskane w ten sposób dane mogą być używane jako wzorcowe. Przedstawiona analiza, wykonana na danych uzyskanych w różnych temperaturach, umożliwia na przykład utworzenie pełnych trójwymiarowych tablic przewodnictwa:  $\Lambda$ ,  $c$ ,  $t$  lub  $\kappa$ ,  $c$ ,  $t$  – które mają zasadnicze znaczenie w tworzeniu konduktometrycznych analizatorów stężeń.

### 9.3. INKREMENTOWE METODY ANALIZY KONDUKTOMETRYCZNEJ

W analityce chemicznej metody konduktometryczne najczęściej wykorzystuje się w sposób pośredni, w analizie przyrostowej (inkrementowej). Klasycznym przykładem tego są miareczkowania konduktometryczne [45, 110, 190, 200, 232]. Uzupełnieniem i pewną alternatywą dla miareczkowań mogą być metody pojedynczego inkrementu [156]. Cechą wspólną konduktometrycznych metod przyrostowych jest pomiar zmian przewodnictwa roztworu, towarzyszących dodawaniu do niego znanych objętości drugiego roztworu, najczęściej o znacznie większym stężeniu. W miareczkowaniach inkrementowanie doprowadza się poza punkt równowagi reakcji chemicznej i określa się punkt końcowy miareczkowania (*PR* na rys. 9.8), a ilość (stężenie) oznaczanego składnika oblicza się z zależności stechiometrycznych.



Rys. 9.8. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego mocnego kwasu mocną zasadą, jako suma przewodności poszczególnych rodzajów jonów [45];  $x$  – stopień zmiareczkowania (zobojętnienia)

W metodach pojedynczego inkrementu działa się w znacznie węższym zakresie inkrementowania i nie jest konieczne, żeby towarzyszyła temu reakcja chemiczna, a szukane stężenie określa się wprost ze zmierzonej zmiany przewodnictwa. Konduktometryczne metody pojedynczego inkrementu nie są szerzej znane, warto więc poświęcić im więcej miejsca.

### 9.3.1. KONCEPCJA KONDUKTOMETRYCZNYCH METOD POJEDYNCZEGO PRZYROSTU

Pomysłodawcą i inicjatorem przedstawionych tu konduktometrycznych metod pojedynczego przyrostu jest autor tej monografii i prac wykonanych w zespole autora. koncepcja wywodzi się z podobnych metod stosowanych w potencjometrii [152, 154, 155, 156, 239]. Polegają one na pomiarze zmiany konduktywności roztworu pierwotnego, o objętości  $V_p$  i małym stężeniu  $c_p$ , towarzyszącej dodaniu do niego małej objętości  $\Delta V$  roztworu o dużo większym stężeniu  $c_i$ . Można również dodawać małą masę  $\Delta m$  w postaci suchej.

Dodanie jonów tego samego rodzaju co jony obecne w roztworze pierwotnym zwiększa ich stężenie (metody dodawania – *known addition, analyte addition*<sup>1</sup>), podczas gdy dodanie jonów reagujących z jonami roztworu pierwotnego zmniejsza ich stężenie (metody ubytku – *known subtraction, analyte subtraction*). Zakładając proporcjonalność konduktywności roztworu do jego stężenia (przybliżenie dopuszczalne w zakresie odpowiednio małych stężeń), można wyprowadzić podstawowy wzór konduktometrycznych metod pojedynczego przyrostu [156]:

$$\frac{c_i}{c_p} = \frac{1}{p} \left( \frac{\kappa_2}{\kappa_1} (1+p) - 1 \right) = \frac{1}{p} \left( \frac{G_2}{G_1} (1+p) - 1 \right), \quad (9.4)$$

w którym  $p = \Delta V/V_p$  jest względnym przyrostem objętości. W tym wzorze, i w następnych, stosunek konduktywności  $\kappa_2/\kappa_1$  można zastąpić stosunkiem konduktancji  $G_2/G_1$  (przyjmując, że w czasie inkrementowania stała czujnika nie ulega zmianie). Wzór ma charakter uniwersalny: znając jedno ze stężeń, parametr  $p$  i stosunek konduktancji, można wyliczyć drugie stężenie (należy zauważyć, iż można dodawać wzorzec do próbki lub próbkę do wzorca). Dotyczy on bezpośrednio metod dodawania jonów oraz tych przypadków metod ubytku jonów, w których, w wyniku reakcji, powstają produkty nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne.

Jeżeli inkrement jest wprowadzany w postaci suchej substancji, wzór (9.4) przyjmuje postać

$$\frac{\Delta m}{m_p} = \frac{G_2}{G_1} - 1, \quad (9.5)$$

<sup>1</sup> Przyjęto nazwy analogicznych metod stosowanych w potencjometrii.

gdzie  $\Delta m$  – masa inkrementu. Masę  $m_p$  można obliczyć jako iloczyn  $c_p V_p$ . Jeżeli jony inkrementu (wzorca lub próbki) nie reagują z jonami roztworu pierwotnego, to wyniki obliczone z wzorów (9.4) i (9.5) wyrażają całkowite stężenie lub równoważną masę, w przeliczeniu na jednostkę wzorca.

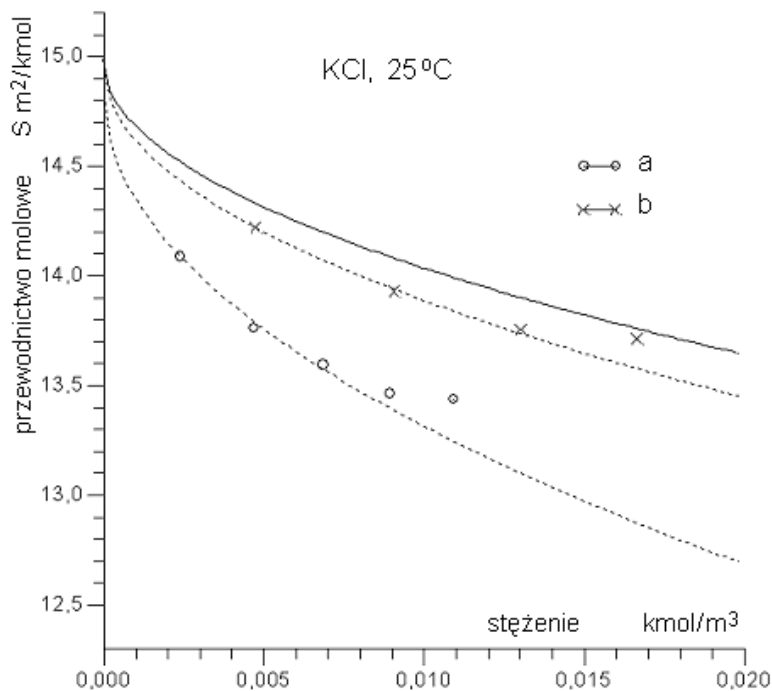
Omawiane metody można stosować również wtedy, gdy używany rozpuszczalnik nie jest czysty, lecz zawiera jony nie reagujące z jonami próbki lub wzorca (tzn. występuje pewne tła). Udział tych jonów można uwzględnić przez wprowadzenie korekcji tła (*blank correction*). Wzór (9.4) należy wtedy uzupełnić o wyrazy korygujące udział jonów rozpuszczalnika w roztworze pierwotnym ( $1 + G_b/G_p$ ) oraz w inkreencie ( $G_b p/G_p$ ):

$$\frac{c_i}{c_p} = \frac{1}{p} \left\{ \left[ \frac{G_2}{G_1} (1+p) - 1 \right] \left[ 1 + \frac{G_b}{G_p} \right] - \frac{G_b}{G_p} p \right\}, \quad (9.6)$$

gdzie  $G_b$  – konduktancja rozpuszczalnika (uzyskana w wyniku dodatkowego pomiaru). Należy pamiętać, że omawiana korekcja jest operacją liniową, natomiast konduktywności poszczególnych składników roztworu, powyżej pewnego stężenia, nie są w pełni addytywne. Korekcja może więc mieć ograniczoną skuteczność, jeżeli konduktywność rozpuszczalnika jest duża w stosunku do konduktywności wnoszonej przez oznaczane jony.

Bardziej skomplikowana sytuacja zachodzi w metodach ubytku jonów, jeżeli w wyniku reakcji powstaje produkt (sól) dobrze rozpuszczalny, którego jony w istotnym stopniu zwiększają przewodnictwo roztworu pierwotnego. Udział soli można skorygować [156], jeżeli ulega ona całkowitemu rozpuszczeniu oraz gdy znany jest stosunek  $S_s$  jej przewodnictwa molowego  $\Lambda(c)_s$  do przewodnictwa molowego  $\Lambda(c)_p$  roztworu pierwotnego. Taką korekcję można stosować łącznie z korekcją tła (rozpuszczalnika) – prawą stronę wzoru (9.6) należy wówczas pomnożyć przez  $1/(S_s - 1)$ . Nieuwzględnienie udziałów tła oraz rozpuszczonych produktów reakcji może powodować poważne błędy. Reakcje chemiczne zachodzące w metodach ubytku jonów nadają analizie cechę selektywności, której metody konduktometryczne z zasady nie mają.

Skuteczność działania metody przyrostowej z korekcją tła sprawdzono doświadczalnie, dodając do wody, jako rozpuszczalnika, jednakowe inkreenty roztworu KCl o stężeniu  $c_i = 0,1 \text{ kmol/m}^3$  i mierząc każdorazowo konduktywność powstałego roztworu. Pomiary wykonano dwukrotnie: stosując wodę o konduktywności odpowiadającej roztworowi KCl o stężeniu około  $0,0025 \text{ kmol/m}^3$  (przypadek a) oraz wodę destylowaną (przypadek b). Wyniki, przeliczone na przewodnictwo molowe, przedstawiono, na rys. 9.9, na którym pokazano również teoretyczny przebieg krzywej reprezentującej zależność  $\Lambda(c)$  dla KCl. Jak widać z rys. 9.9, krzywa b jest bardziej zgodna z krzywą teoretyczną, i w szerszym zakresie stężeń niż krzywa a, mimo iż została uzyskana przy dwukrotnie większych inkrementach. Wynika to z zastosowania w przypadku a korekcji dużego tła – w rozpatrywanym zakresie stężeń konduktywności roztworów nie są już w pełni addytywne.



Rys. 9.9. Przewodnictwo molowe roztworu KCl w funkcji stężenia wyznaczone metodą przyrostową (metoda dodawania jonów); linia ciągła, bez symboli – dane tablicowe, linie przerywane z symbolami – wyniki doświadczalne: *a* duże stężenie tła, mniejsze inkreментy *b* pomijalne tło, większe inkreментy (w obu przypadkach wykonano korekcję tła) [134]

Konduktometryczne metody pojedynczego przyrostu mają następujące zalety:

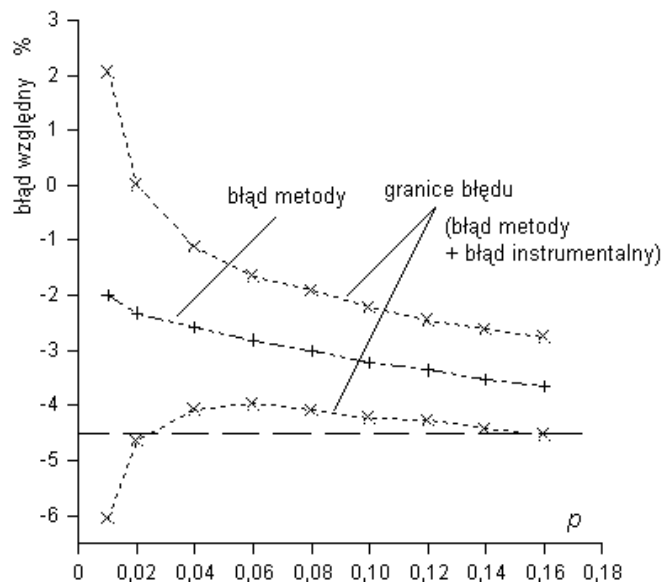
- wynik uzyskuje się praktycznie biorąc natychmiast, po pojedynczym (najczęściej) inkrementowaniu,
- pomiary wykonuje się w zakresie małych, co najwyżej średnich konduktywności,
- wystarczy mierzyć stosunki konduktancji (w praktyce stała czujnika nie ulega zmianie w czasie inkrementowania) – zbędna jest więc znajomość stałej czujnika,
- nie trzeba znać charakterystyki stężenie-konduktywność roztworu,
- można oznaczać zarówno bardzo małe, jak i nawet największe stężenia (do nasycenia lub zakresu niejednoznaczności charakterystyki włącznie) – dodając, odpowiednio, wzorec do próbki lub próbkę do wzorca,
- można oznaczać stężoną próbkę z użyciem stężonego wzorca – dodając kolejno ich inkreментy do rozpuszczalnika,
- można mierzyć próbki o małej objętości, często niemierzalne innymi metodami,
- do sporządzania roztworów nie jest wymagany bardzo czysty rozpuszczalnik, można korygować udział jego jonów,
- można określać zarówno stężenie jednego składnika, jak i równoważną zawartość mieszaniny,

- można bezpośrednio oznaczać próbki w postaci suchej masy,
- nie trzeba uwzględniać wpływu zmian temperatury.

Aczkolwiek metody pojedynczego przyrostu nie są tak dokładne jak miareczkowania, są jednak prostsze w realizacji i wymagają znacznie krótszego czasu na wykonanie pojedynczego oznaczenia. Zakres ich zastosowań może być szerszy niż tu przedstawiono.

### 9.3.2. BŁĄD METODY W KONDUKTOMETRYCZNYCH METODACH POJEDYNCZEGO PRZYROSTU ORAZ MOŻLIWOŚCI JEGO ZMNIEJSZENIA

W przedstawionej koncepcji konduktometrycznych metod pojedynczego przyrostu zakładano proporcjonalność pomiędzy stężeniem i konduktywnością roztworu pierwotnego w czasie inkrementowania. Jest to założenie stałej, niezależnej od stężenia, wartości przewodnictwa molowego roztworu. Ponieważ w rzeczywistości przewodnictwo molowe maleje ze stężeniem, prowadzi to do błędu metody, który może mieć znacząco duży udział w całkowitej niepewności określenia stężenia [156]. Błąd metody ma charakter systematyczny, jednakże, bez znajomości *a priori* właściwości roztworu pierwotnego nie można go skorygować i trzeba go traktować jako składnik niepewności określenia stężenia. Można natomiast zminimalizować jego wartość, stosując odpowiednio rozcieńczony roztwór pierwotny oraz wprowadzając inkreментy powodujące małe zmiany stężenia, a więc i małe zmiany konduktywności (zazwyczaj wiąże się to ze stosowaniem małych wartości stosunku  $p$ ). Celowe jest sprowadzenie udziału błędu metody poniżej poziomu błędu (niepewności) instrumentalnego.



Rys. 9.10. Błąd graniczny określenia stężenia roztworu NaCl metodą pojedynczego przyrostu (dodawanie jonów), w funkcji inkrementu względnego  $p$  – pokazano błąd metody z nałożonymi granicami błędu instrumentalnego ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c_p \approx 0,003\text{ kmol/m}^3$ ,  $c_i = 0,03\text{ kmol/m}^3$ ) [134]

Składowa instrumentalna niepewności całkowitej określenia stężenia jest związana z niepewnościami pomiarów: objętości roztworu pierwotnego i objętości inkrementu oraz konduktancji  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_b$  (w zasadzie najlepiej jest mierzyć wprost stosunki tych konduktancji, bo można je określić dokładniej niż same konduktancje). Błąd instrumentalny jest tym mniejszy, im większe są zmiany konduktancji, tzn. jest przeciwnie niż w przypadku błędu metody. Optymalizacja pomiaru ze względu na dokładność oznaczania stężeń jest możliwa na zasadzie kompromisu, przez odpowiedni dobór stężeń roztworu pierwotnego i dodawanego oraz wartości parametru  $p$  (omówiono to w [134]). Przedstawione na rys 9.10 przykładowe wykresy błędu metody i błędu instrumentalnego (łącznie dają one błąd graniczny określenia stężenia) pokazują, iż zakres doboru parametru  $p$  jest stosunkowo szeroki – chcąc np. uzyskać łączną niepewność oznaczania nie gorszą od 4,5%, można stosować  $p$  od ok. 0,002 do 0,016 (ze względu na zawsze ujemny błąd metody przedział niepewności nie jest symetryczny).

Omawiany błąd metody można zmniejszyć przez [134]:

- wprowadzenie do wzoru (9.4) współczynnika korekcyjnego  $G(c)$  uwzględniającego zmienność przewodnictwa molowego w funkcji stężenia roztworu,
- przyjęcie nieliniowej funkcji opisującej zależność konduktywności od stężenia, np. zakresie małych stężeń może to być wzór Onsagera lub empiryczne prawo pierwiastka kwadratowego.

W pierwszym przypadku wzór (9.4) przyjmuje postać

$$\frac{c_i}{c_p} = \frac{1}{p} \left( \frac{\kappa_2}{\kappa_1} G(c)(1+p) - 1 \right), \quad (9.7)$$

gdzie

$$G(c) = \frac{A_1(c)}{A_2(c)} = \frac{\kappa_1 c_2}{c_1 \kappa_2}, \quad (9.8)$$

a  $A_1(c)$  i  $A_2(c)$  oznaczają przewodnictwa molowe roztworu pierwotnego przed i po inkrementowaniu. Współczynnik korekcyjny  $G(c)$  można w prosty sposób oszacować doświadczalnie – korzystając z wzoru (9.8) – przez dodanie do znanej objętości rozpuszczalnika dwóch znanych inkrementów,  $p$  i  $q$  (inkreменты nie muszą być jednakowo duże) roztworu pierwotnego i mierząc konduktywności  $\kappa_1$  i  $\kappa_2$  roztworów powstałych po dodaniu każdego z inkrementów. Występujące we wzorze (9.8) stężenia  $c_1$  i  $c_2$  są wtedy odpowiednio równe  $c_1 = c_p p$  oraz  $c_2 = c_1 \frac{q+p}{1+q+p}$ .

W drugim przypadku współczynnik korekcyjny  $G(c)$  wynosi

$$G(c) = \frac{A^0 - Sc_1^{1/2}}{A^0 - Sc_2^{1/2}}. \quad (9.9)$$

W razie potrzeby do opisanie zmienności  $\Lambda(c)$  można zamiast równania Onsagera użyć bardziej złożonej funkcji – rozdz. 9.2. Obliczanie  $c_p$  lub  $c_i$  z wzorów (9.7) – (9.9) wymaga znajomości wartości  $A_0$  i  $S$ , co najczęściej jest możliwe jedynie w przypadku jednoskładnikowych roztworów czystych elektrolitów. Wydaje się więc, iż większe znaczenie praktyczne ma wyznaczanie wartości współczynnika korekcyjnego  $G(c)$  w sposób doświadczalny.

Stosując wymienione sposoby, można zmniejszyć błąd metody nawet do 10 razy, jeżeli stężenie roztworu pierwotnego nie przekracza  $0,001 \text{ kmol/m}^3$  lub 3–4 razy, jeżeli jest rzędu  $0,01 \text{ kmol/m}^3$  (w praktyce jest to górna granica stężeń roztworu pierwotnego) [134]. Uwzględnianie nieliniowej zależności konduktywności od stężenia podczas inkrementowania nie komplikuje zbytnio metod pojedynczego przyrostu – zachowane są ich podstawowe zalety: prosty i szybki pomiar zarówno bardzo dużych, jak i bardzo małych stężeń. Natomiast uzyskane w ten sposób zmniejszenie błędu metody umożliwia stosowanie większych inkrementów, dzięki czemu z kolei następuje zmniejszenie błędu instrumentalnego. Jako zasadę należy przyjmować zmniejszenie do minimum stężenia roztworu pierwotnego (ograniczeniem mogą być trudności w sporządzaniu i stosowaniu roztworów bardzo rozcieńczonych, chociażby ze względu na konieczność używania bardzo czystego rozpuszczalnika).

#### PODSUMOWANIE

Przedstawione rozważania wskazują na to, iż jest możliwe opracowanie konduktometrycznego analizatora, zapewniającego szybkie, tanie i stosunkowo dokładne określanie stężeń roztworów elektrolitów i ich mieszanin. Podstawową zaletą takiego analizatora jest korzystanie z bardzo prostego, niedrogiego, niezwykle trwałego i łatwego w użyciu czujnika konduktometrycznego.

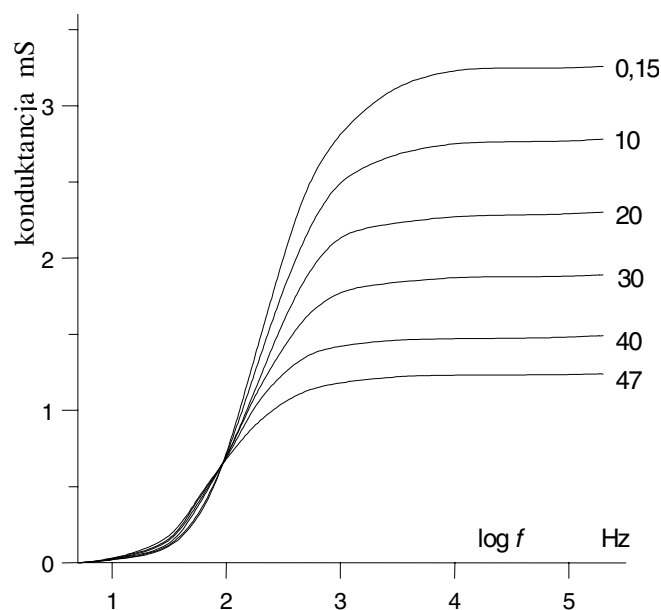
## 9.4. PRZYKŁADY PRAKTYCZNYCH ZASTOSOWAŃ KONDUKTOMETRII

Praktycznych zastosowań konduktometrii jest znacznie więcej niż te wymienione we wstępie – nie wspomniano tam o licznych zastosowaniach pośrednich: w konstrukcji czujników cieczowych do pomiarów innych wielkości, np. mechanicznych (poziomu, przemieszczenia liniowego i kąтового, położenia, odkształceń itp.) [48, 111, 246], w badaniach transportu masy i ciepła [65] itp. W literaturze przedmiotu najwięcej jest doniesień o zastosowaniach konduktometrii w obsłudze procesów przemysłowych [32, 106, 186, 252] oraz w szeroko rozumianych badaniach przyrodniczych (zarówno środowiska nieożywionego [16], jak i ożywionego – z medycyną i higieną człowieka włącznie [113, 115, 172, 259]). Ze względu na ograniczoną, z ko-

nieczności, objętość monografii autor przedstawił tylko cztery wybrane zastosowania z zakresu: przemysłu przetwórczego rolno-spożywczego, medycyny, inżynierii biomedycznej i oceanografii.

#### 9.4.1. OKREŚLANIE ZAWARTOŚCI TŁUSZCZU W MLEKU I ŚMIETANIE METODĄ KONDUKTOMETRYCZNĄ

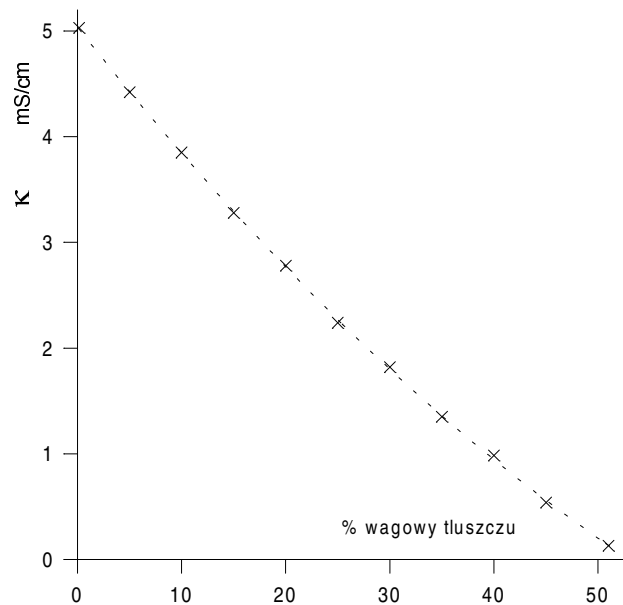
Od wielu lat konduktywność elektryczna jest wykorzystywana w szybkich testach mleka jako wskaźnik jego jakości – czy mleko nie jest fałszowane i czy nie występuje zakażenie wymion. Pomiar konduktywności może być również podstawą dokładnej analizy zawartości tłuszczu i protein w mleku i śmietanie [105]. Ze względów praktycznych, związanych z łatwością czyszczenia elektrod oraz stabilnością ich właściwości, stosuje się elektrody z gładkiego metalu, platyny lub stali nierdzewnej. W celu uniknięcia wpływu polaryzacji elektrod pomiary wykonuje się przy odpowiednio dużych częstotliwościach: 1–100 kHz w przypadku elektrod platynowych (rys. 9.11) oraz do ponad 200 kHz gdy elektrody są stalowe.



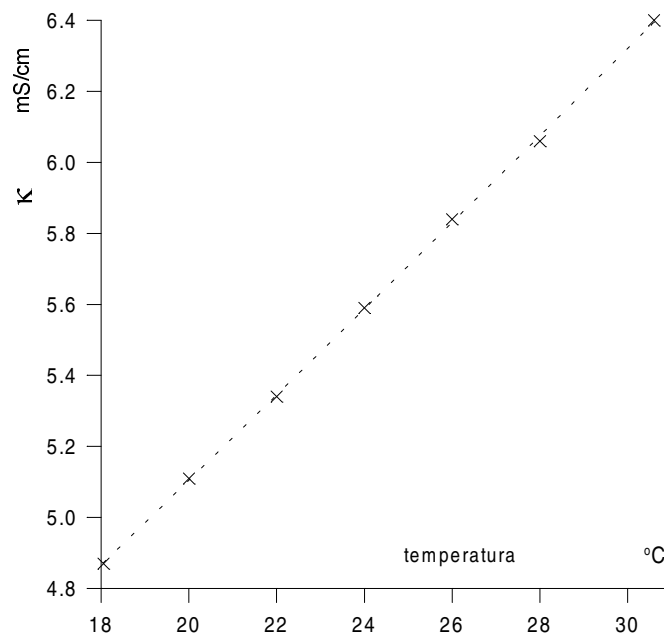
Rys. 9.11. Konduktancja mleka i śmietany w funkcji częstotliwości pomiarowej, w zależności od zawartości tłuszczu, zmierzona z użyciem elektrod z gładkiej platyny [105]

Wartości konduktywności mleka i śmietany przelicza się na równoważną zawartość tłuszczu według wzorów empirycznych, np. w całym zakresie od 0,15% (mleko odtłuszczone) do 51% (zagęszczona śmietana) dobre wyniki daje wzór (9.10) [98] (aprosymowane wyniki pokazano na rys. 9.12):





Rys. 9.12. Konduktywność mleka i śmietany w funkcji zawartości tłuszczu, zmierzona z użyciem elektrod z gładkiej platyny, w temperaturze 20 °C [105]



Rys. 9.13. Zależność konduktywności mleka odtłuszczonego (0,15% wag. tłuszczu) od temperatury [105]

$$\kappa = \kappa_s (1 - F)^\beta (1 + pF^2)^\beta \quad (9.10)$$

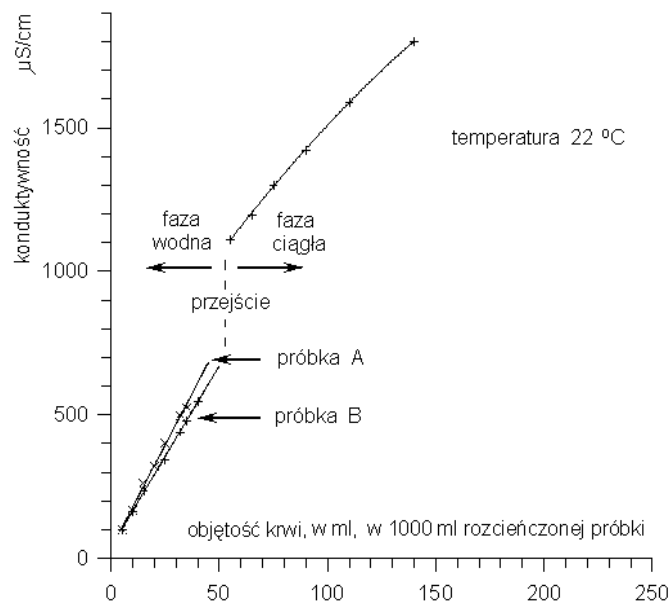
gdzie:  $F$  – zawartość tłuszczu (% wag.),  $\kappa_s$  – konduktywność mleka odtłuszczonego,  $p$  i  $\beta$  – współczynniki empiryczne. Zarówno  $\kappa_s$  jak i  $\beta$  są funkcjami temperatury (zależność  $\kappa_s(t)$  przedstawiono na rys. 9.13), ponadto  $\beta$  zależy od partii mleka. Wartości  $p$  i  $\beta$ , wyznaczone na podstawie wyników uzyskanych w ciągu 12 miesięcy dla 38 partii mleka, wynoszą odpowiednio: 0,3–0,35 i  $1,71 \pm 0,04$  (np. dla danych przedstawionych na rys. 2,  $p = 0,3$  oraz  $\beta = 1,723$ ).

Dokładność określenia zawartości tłuszczu oszacowano jako  $\pm 0,8\%$  w przypadku największej jego zawartości (51%) oraz  $\pm 0,08\%$  – dla mleka odtłuszczonego.

Temperaturę mierzono z dokładnością  $\pm 0,1$  °C, konduktywność  $\pm 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Próbkę rozcieńczano mlekiem odtłuszczonej uzyskanym z danej partii mleka. Ponadto próbka tego mleka była używana jako referencyjna w odniesieniu do składników mleka nie będących tłuszczem.

#### 9.4.2. KONDUKTOMETRYCZNA METODA OKREŚLANIA WARTOŚCI HEMATOKRYTU KRWI

Jedną z metod określania wartości hematokrytu krwi polega na pomiarze konduktywności rozcieńczonej próbki krwi [174]. Istotne znaczenie ma stopień rozcieńczenia próbki przed pomiarami: zbyt duże rozcieńczenie utrudnia pomiar (trzeba mierzyć



Rys. 9.14. Wyniki pomiarów konduktywności próbki krwi w funkcji rozcieńczenia.

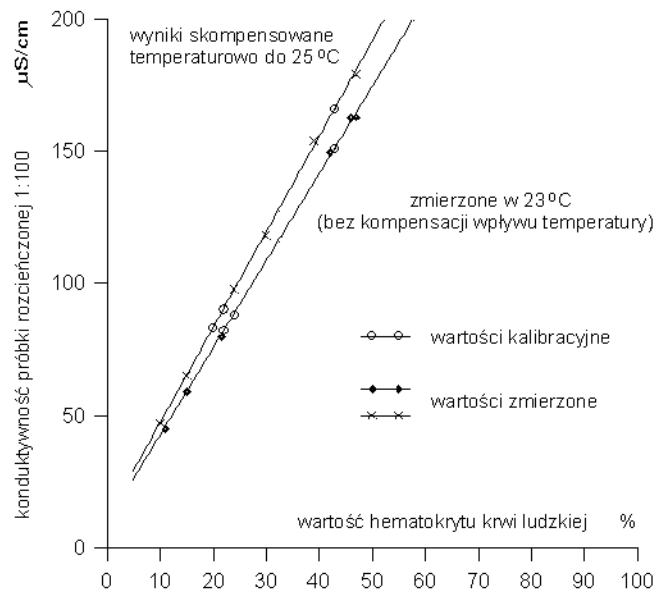
Próbka A: mężczyzna Chińczyk, 24 lata, grupa krwi AB<sup>+</sup>, hematokryt 47%.

Próbka B: mężczyzna Chińczyk, 35 lat, grupa krwi O<sup>+</sup>, hematokryt 45% [174]

małe zmiany konduktywności), podczas gdy przy zbyt małym rozcieńczeniu uwidaczniają się wpływy zmian lepkości oraz udziału przewodnictwa jonowego obecnych we krwi elektrolitów. Zależność konduktywności próbki od jej rozcieńczenia przedstawiono na rys. 9.14. Na podstawie rozważań teoretycznych oraz badań doświadczalnych przyjęto, na zasadzie kompromisu, że optymalne jest rozcieńczenie 1:100. Tak duże rozcieńczenie jest korzystne również ze względu na małą objętość krwi niezbędnej do analizy (potrzebną do pomiarów objętość 20 ml rozcieńczonej próbki uzyskuje się wtedy z 0,2 ml krwi).

Ze względu na duży wpływ polaryzacji elektrod nie można używać gładkich elektrod metalowych przy zbyt małych częstotliwościach pomiarowych. Z kolei stosowanie czujnika z elektrodami z platyny czernionej nie jest wskazane ze względu na zanieczyszczenia elektrod oraz niestabilności wywołane absorpcją i katalitycznym działaniem czerni. Autorzy publikacji [174] sugerują alternatywne sposoby eliminacji wpływu polaryzacji: pomiar metodą trójelektrodową (różnicową), zastosowanie czujnika bezelektrodowego typu indukcyjnego, bądź też wykonywanie pomiarów przy większych częstotliwościach. Preferowane są czujniki bezelektrodowe jako mniej wrażliwe na wpływ pęcherzyków powietrza gromadzących się na powierzchni czujnika.

Wymienione czynniki: zmiany lepkości próbki, udziały przewodnictw elektrolitów obecnych we krwi i polaryzacja elektrod mogą być, jeżeli im nie przeciwdziałać, źródłem poważnych błędów systematycznych. Należy ponadto korygować wpływ zmian temperatury.



Rys. 9.15. Wykres kalibracyjny z naniesionymi wynikami pomiarów kontrolnych. Przedmiot badań: próbki krwi Chińczyków i Hindusów, w wieku 20-40 lat, grupy krwi A<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, 0<sup>+</sup>, AB<sup>+</sup> (dobre) [174]

Zalety prezentowanej metody to: najprostsza i najtańsza z metod elektrycznych określenia hematokrytu, w zakresie od 10% do 70% doskonała liniowość, w zakresie od 30% do 60% hematokrytu dokładność pomiaru lepsza od 1%, powtarzalność pomiarów około  $\pm 0,5\%$ , prosta realizacja (kalibracja, przygotowanie próbek i uzyskiwanie wyników), szybka i niezawodna, nadaje się do stosowania w automatycznych laboratoriach hematologicznych. Wyniki doświadczalnej weryfikacji metody przedstawiono na rys. 9.15. Istnieje również możliwość określania hematokrytu krwi metodą konduktometryczną w sposób ciągły (np. podczas hemodializy lub w czasie wykonywania operacji serca) [113, 185]. Metoda opisana w [185] polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy hematokrytem i konduktywnością płynu wewnątrzkomórkowego. Pomiary konduktywności krwi wykonuje się czteroelektrodowym czujnikiem przepływowym, przy dwóch znacznie różniących się częstotliwościach. Przy małych częstotliwościach, poniżej 250 kHz, uzyskuje się informację o płynie zewnątrzkomórkowym (reaktancja błony komórkowej jest wtedy bardzo duża i prąd nie przepływa przez wnętrze komórki), podczas gdy przy dużych częstotliwościach, 10–30 MHz, mierzy się sumę konduktywności płynu zewnątrz- i wewnątrzkomórkowego. Różnica wyników obu pomiarów jest konduktywnością płynu wewnątrzkomórkowego.

Elektryczna konduktywność krwi jest ważną wielkością, wykorzystywaną w różnych metodach badań serca i układu krążenia [259]. Praktyczne wykorzystanie pomiarów konduktywności krwi jest jednak trudne, gdyż:

- Krew jest zawiesiną erytrocytów, które mają małą konduktywność, w plazmie o dużej konduktywności.

- Przy małych częstotliwościach (takich, przy których nie występuje efekt relaksacji dielektrycznej) konduktywność krwi jest funkcją konduktywności erytrocytów i plazmy oraz względnej objętości erytrocytów (hematokrytu), a także ich kształtu i orientacji.

- Wskutek wpływu orientacji erytrocytów krew jest elektrycznie anizotropowa. Izotropowa jest tylko wtedy, gdy erytrocyty są równomiernie rozłożone, z dowolną orientacją. W niejednorodnych, jednowymiarowych przypadkach można zdefiniować konduktywność efektywną – taka sytuacja występuje np. w cylindrycznej rurze z przepływem osiowym i jednorodnym polem elektrycznym działającym w kierunku wzdłużnym.

- Są tylko dwa dobrze zdefiniowane stany orientacji erytrocytów: orientacja losowa oraz orientacja równoległa (wszystkie erytrocyty równoległe do siebie). Konduktywności odpowiadające obu orientacjom można przeliczyć z jednej na drugą. Orientację losową można uzyskać w krwi stacjonarnej, równoległą – w krwi przepływającej. Losowy charakter orientacji jest utrzymywana pod wpływem ruchów Browna, lecz inne wpływy (np. siły grawitacji i siły lepkości w krwi przepływającej) zakłócają tę losowość. W krwi przepływającej orientacja erytrocytów jest na ogół pośrednia, pomiędzy losową i równoległą. Dodatkowo występuje zmiana kształtu erytrocytów w krwi przepływającej, zależna od prędkości przepływu.

### 9.4.3. MIKROELEKTRONICZNE BIOSENSORY KONDUKTOMETRYCZNE

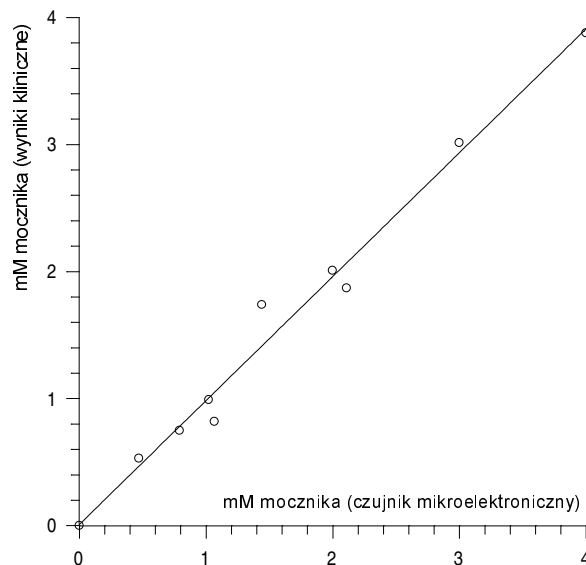
Od lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku obserwuje się zwiększone zainteresowanie rozwojem dokładnych, niezawodnych i tanich urządzeń analitycznych do wykrywania, ilościowego określania śledzenia zmian stężeń substancji biologicznych. Wynika ono z zapotrzebowania na czujniki do monitorowania podstawowych substancji uczestniczących w metabolizmie, gazów lub jonów, przydatne w opiece szpitalnej, chirurgii, opiece domowej nad chorymi oraz w laboratoriach analitycznych. Rozwiązaniem są selektywne i czułe biosensory, uzyskiwane przez połączenie katalitycznego działania enzymów albo systemów enzymów z elektrodami jonoselektywnymi lub czułymi na gazy tranzystorami polowymi, termistorami, układami optoelektronicznymi lub elektrodami amperometrycznymi [103]. Alternatywnym rozwiązaniem, przydatnym do szerokiego stosowania w systemach biologicznych, jest wykorzystanie w tym celu zmian przewodnictwa elektrolitów.

W wielu reakcjach chemicznych są wytwarzane lub zużywane jony i z tego powodu zmienia się konduktywność elektryczna roztworu. Początkowo śledzenie zmian konduktywności roztworów służyło do określania szybkości przebiegu reakcji chemicznych, dopiero później wykorzystano je w badaniach reakcji katalizowanych przez enzymy.

W [263] opisano konstrukcję i działanie taniego, szybkiego i dokładnego biosensora, w którym dla uzyskania specyficzności wykorzystano zmiany konduktywności roztworu wywoływane katalitycznym działaniem enzymów zatrzymanych w pobliżu planarnego czujnika konduktometrycznego. W biosensorze zastosowano podwójny, dwuelektrodowy czujnik konduktometryczny, z cienkowarstwowymi metalowymi elektrodami uformowanymi w postaci ząbkujących się wężyków, naniesionymi na podłoże krzemowe (całość jest zamknięta, jako układ scalony, w 12-nóżkowej obudowie TO5). Na elektrody nałożono warstwę enzymowo-albuminowego żelu zawierającego ureazę (urea amidohydrolazę). Czujnik może pracować pojedynczo lub różnicowo – wtedy jedna jego część jest używana do pomiaru, druga jako odniesienie. W celu minimalizacji wpływu polaryzacji oba czujniki, pomiarowy i odniesienia, są zasilane sygnałem sinusoidalnym o częstotliwości 1kHz, o małej amplitudzie – 10 mV. Sygnał wyjściowy z układu, po wzmocnieniu i wyprostowaniu w przetworniku wartości skutecznej, jest rejestrowany. Czujnik odniesienia zastosowano w celu korekcyjnych zmian tła. W ten sposób usunięto wiele problemów związanych z niespecyficznymi zmianami bazowej konduktywności buforów oraz płynów biologicznych, w których wykonywano pomiary.

Konduktometryczny biosensor z zatrzymaną ureazą reaguje na mocznik, również ten obecny w próbkach surowicy. Sygnał wyjściowy jest liniowy po 3 minutach od dodania mocznika. Odpowiedź na zmianę stężenia mocznika jest w całym zakresie powtarzalna w granicach około  $\pm 1\%$ . Czujnik wykalibrowano wstępnie w funkcji znanych stężeń mocznika. Do urządzenia zrównoważonego w 30 °C dodano bufor imidazol-HCl (5 mM, pH 7,5) (180  $\mu$ l), po czym, po osiągnięciu stabilnej linii bazowej (30–60 s), dodano znaną ilość mocznika (100 mM) (20  $\mu$ l). Gdy czujnik używano do monitorowania poziomu mocznika w płazmie ludzkiej, jako elektrolit pomocniczy stosowano

wano zmodyfikowany bufor, z dodatkiem 5 mM NaCl oraz 1,6 g/l albuminu surowicy ludzkiej – w celu zasymulowania przewidywanej konduktywności tła. Porównanie wyników określenia stężenia mocznika w surowicy ludzkiej, uzyskanych za pomocą omawianego mikrouządzenia oraz w laboratorium szpitala klinicznego, przedstawiono na rys. 9.16. (zależność jest liniowa ze współczynnikiem korelacji  $> 0,99$ ).



Rys. 9.16. Porównanie stężeń mocznika w surowicy ludzkiej, określonych za pomocą biosensora konduktometrycznego oraz w próbkach klinicznych zbadanych w szpitalu [263]

Opisany biosensor, wraz z układem pomiarowym, jest relatywnie tani, odporny i łatwy w użyciu, wystarczająco czuły na mocznik i dokładny. Dwa podstawowe źródła błędów instrumentalnego są związane z niedokładnością pomiaru konduktywności oraz z eliminacją wpływu temperatury. Czujnik może być stosowany do oznaczania mocznika w analizach krwi *in vitro*, np. w chirurgii nerkowej oraz w nadzorowaniu dializy.

Potencjalne możliwości znalezienia elementu czujnikowego do biosensora konduktometrycznego są duże, gdyż wiele enzymów katalizuje reakcje prowadzące do zmian konduktywności roztworu. Katalizy enzymowe mogą powodować zmiany konduktywności przez generowanie dodatkowych substancji naładowanych elektrycznie (hydrolaza, amidaza), przez oddzielanie niejednakowych ładunków (dekarboksylaza, dehydrataza), przez migrację protonów (esteraza, proteaza), przez zmiany w stopniu asocjacji substancji jonowych (kinaza) lub przez zmianę rozmiarów grup niosących ładunek (fosfataza, sulfataza, nukleaza). Konduktometria enzymowa jest obecnie jedną z najbardziej przydatnych i uniwersalnych metod analitycznych. Podstawowe właściwości konduktometrycznych biosensorów enzymowych są bar-

dzo zbliżone do właściwości enzymowych tranzystorów polowych, a technologia wykonania tych pierwszych jest znacznie prostsza i nie jest potrzebna elektroda odniesienia.

W innym biosensorze konduktometrycznym, przeznaczonym do oznaczania dwóch substancji: mocznika i glukozy, jako elementy czujnikowe zastosowano dwie membrany selektywne, zawierające enzymy ureazy i oksydazy glukozy [227].

#### 9.4.4. OKREŚLANIE ZASOLENIA WODY MORSKIEJ

Zawartość soli jest jednym z trzech, obok temperatury i ciśnienia, najważniejszych parametrów opisujących stan fizyczny wody morskiej [234]. Określa się ją jednym parametrem globalnym – zasoleniem  $S$  (według standardów UNESCO  $S_{\%} = 1,80655 \text{ Cl}_{\%}$ ). Jest to możliwe dzięki temu, że skład domieszki soli w wodzie morskiej jest stały w proporcjach, niezależnie od miejsca pobrania próbki (poza różnicami lokalnymi w pobliżu brzegów lub w małych morzach) – zmienia się tylko stężenie domieszki. W praktyce zasolenie wody morskiej definiuje się jako stosunek konduktywności elektrycznej wody morskiej do konduktywności wzorcowego roztworu KCl (3,24356 g KCl na 1 kg roztworu), określonych w temperaturze  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , pod ciśnieniem 101325 Pa.

W rzeczywistych pomiarach *in situ* zarówno temperatura, jak i ciśnienie, różnią się od tych określonych jako warunki odniesienia. Wpływ zmian tych wielkości uwzględnia się drogą przeliczeń, przy zastosowaniu wzoru empirycznego:

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + dS, \quad (9.11)$$

w którym:  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  – stałe współczynniki,  $dS$  – poprawka uwzględniająca temperaturę badanej wody inną niż  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (obliczona z odpowiedniego wzoru).  $R_t$  jest stosunkiem  $\kappa(t)/\kappa_{S35}(t = 15 \text{ }^{\circ}\text{C})$ , obliczonym z zależności  $R = R_p r_t R_t$ , w której:  $R = \kappa(t, p)/\kappa_{S35}(t = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}, p = 0)$ ,  $R_p = \kappa(t, p)/\kappa(t, p = 0)$ ,  $r_t = \kappa_{S35}(t)/\kappa_{S35}(t = 15 \text{ }^{\circ}\text{C})$ , natomiast  $\kappa(t, p)$  – konduktywność wody *in situ*, tj. w aktualnej temperaturze  $t$  i przy aktualnym ciśnieniu hydrostatycznym  $p$ , a  $\kappa_{S35}(t = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}, p = 0)$  – konduktywność wzorca wody morskiej o zasoleniu  $S = 35$ , w temp.  $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , przy ciśnieniu hydrostatycznym  $p = 0$  (tj. przy ciśnieniu całkowitym jednej standardowej atmosfery).  $R_p$  i  $r_t$  oblicza się z odpowiednich wzorów empirycznych.

Wielkościami mierzonymi bezpośrednio *in situ*, niezbędnymi do określenia zasolenia wody morskiej, są więc: temperatura, ciśnienie i konduktywność wody. Najpierw wyznacza się stosunek  $R$  zmierzonej konduktywności wody morskiej do konduktywności wzorca wody morskiej, a później, z podanych wzorów empirycznych, wartości  $R_p, r_t, dS$  i  $S$ .

Czujniki stosowane do pomiarów *in situ* wody morskiej różnią się w zasadniczy sposób od czujników laboratoryjnych, ponieważ pracują w innym środowisku i w większym stopniu są narażone na uszkodzenia mechaniczne. Powinny one mieć następujące cechy:

- małą stałą czasową (rzędu ms), umożliwiającą pomiar przy przepływie wody z prędkością rzędu 1m/s,
- szybką wymianę wody we wnętrzu czujnika,
- małą objętość geometryczną czujnika,
- zakres pomiarowy 20...60 mS/cm,
- niezależność wyników pomiaru od ciśnienia i temperatury.

Czujnik powinien więc mieć konstrukcję otwartą dla przepływu wody, a jednocześnie zamkniętą dla linii sił pola elektrycznego [16, 265]. Preferowane są czujniki umożliwiające pomiar metodą czteroelektrodową lub bezelektrodową [11]. W pomiarach wykonywanych w przepływie bardzo duże znaczenie mają właściwości dynamiczne czujnika.



## 10. PODSUMOWANIE

W niniejszej monografii przedstawiono:

- mechanizm przewodzenia prądu elektrycznego w cieczach, zwłaszcza w roztworach elektrolitów, oraz powiązania tego mechanizmu z właściwościami cieczy i z warunkami zewnętrznymi,

- teoretyczne podstawy konduktometrii małej częstotliwości,
- analizę podstawowych metod pomiarowych stosowanych w konduktometrii małej częstotliwości oraz środków używanych do realizacji tych metod,
- zasady określania stężeń roztworów elektrolitów metodami konduktometrycznymi oraz wybrane zastosowania praktyczne konduktometrii.

Oryginalne prace autora (lub prowadzone przy istotnym jego udziale) obejmują:

- badania doświadczalne właściwości czujników konduktometrycznych, kontaktowych i bezelektrodowych,

- badania modelowe czujników,
- analizę właściwości metrologicznych i użytkowych czujników,
- propozycje nowych rozwiązań czujników konduktometrycznych,
- badania nad możliwościami wykorzystania w konduktometrii unikatowych właściwości metody van der Pauwa,

- opracowanie praktycznych sposobów realizacji kompensacji temperaturowej dla potrzeb konduktometrii,

- opracowanie lub udoskonalenie kilku układów pomiarowych stosowanych w konduktometrii,

- badania nad możliwością określania stężeń elektrolitów bezpośrednio z przewodnictwa elektrycznego, w tym opracowanie wzorów matematycznych przydatnych do interpolacji wyników pomiarów przewodnictwa roztworów elektrolitów – w szerokim zakresie stężeń,

- badania nad konduktometrycznymi metodami pojedynczego przyrostu.

Zdaniem autora, wśród jego dokonań przedstawionych w tej monografii najbardziej znaczący wkład do konduktometrii stanowią: badania, w tym analiza, właściwości czujników konduktometrycznych, zwłaszcza tych do pomiarów metodą czteroelektrodową, które są stosunkowo słabo opisane w literaturze (uzyskane wyniki mogą być pomocne w ocenie i przewidywaniu właściwości metrologicznych i użytkowych czujników oraz mogą dostarczać istotnych wskazówek do ich projektowania i stosowania), propozycje nowych rozwiązań konstrukcji czujników, zwłaszcza tych do pomiarów metodą bezwzględną oraz propozycje sposobów realizacji niezwykle istotnej w konduktometrii korekcji wpływu zmian temperatury. Z praktycznych zastosowań konduktometrii za oryginalne i wartościowe można uznać wątki dotyczące określania stężeń roztworów elektrolitów metodami konduktometrycznymi, w tym: wzory do interpolacji przewodnictwa roztworów w funkcji ich stężenia oraz propozycje konduktometrycznych metod przyrostowych.

# DODATKI

## Dodatek 1

Tablica 3.1. Wartości konduktywności  $\kappa$  (po uwzględnieniu H<sub>2</sub>O) dla różnych molalności KCl, z rozszerzonymi niepewnościami  $2u_c$ . Temperatura  $t$  w skali Celsjusza, w skali ITS-90. Konduktywności podano w  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ( $1 \mu\text{S}/\text{cm} = 10^{-4} \text{ S}/\text{m}$ ). [195]

$t, ^\circ\text{C}$	$10^4 \cdot \kappa \text{ S m}^{-1}$						
	$m(\text{KCl}) = 0,01$		$m(\text{KCl}) = 0,1$		$m(\text{KCl}) = 1,0$		H <sub>2</sub> O
	mol/kg		mol/kg		mol/kg		(nasycona CO <sub>2</sub> )
	Wartość	$2u_c$	Wartość	$2u_c$	Wartość	$2u_c$	Wartość
0	772,92	0,23	7 116,85	2,85	63 488	25	0,58
5	890,96	0,27	8 183,70	3,27	72 030	29	0,68
10	1 013,95	0,30	9 291,72	3,72	80 844	32	0,79
15	1 141,45	0,34	10 437,1	4,2	89 900	36	0,89
18	1 219,93	0,37	11 140,6	4,5	–	–	0,95
20	1 273,03	0,38	11 615,9	4,6	99 170	40	0,99
25	1 408,23	0,42	12 824,6	5,1	108 620	43	1,10
30	1 546,63	0,46	14 059,2	5,6	118 240	47	1,20
35	1 687,79	0,51	15 316,0	6,1	127 970	51	1,30
40	1 831,27	0,55	16 591,0	6,6	137 810	55	1,40
45	1 976,62	0,59	17 880,6	7,2	147 720	59	1,51
50	2 123,43	0,64	19 180,9	7,7	157 670	63	1,61

## Dodatek 2

Tablica 4.1. Parametry elektrod czujników konduktometrycznych zmierzone w wodnych roztworach KCl, w 25 °C, oraz parametry modeli tych elektrod wyznaczone w paśmie częstotliwości 400 Hz – 4 kHz (wszystko w przeliczeniu na jedną elektrodę). Rezystancję polaryzacji czujnika oblicza się jako:

$R_p = r_p(1/A_1 + 1/A_2)$ , podobnie  $W_f$  i  $R_F$ , pojemność polaryzacji jako:  $C_p = c_p/(1/A_1 + 1/A_2)$ , podobnie  $C_d$  ( $A_1$  i  $A_2$  – powierzchnie elektrod).

Material elektrody	Stężenie [kmol/m <sup>3</sup> ]	$r_{p400}$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$r_{p4000}$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$c_{p400}$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$c_{p4000}$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$C_d$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$W_f$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$r_F$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	Uwagi	
Pt gładka	0,001	35,2 <sup>^</sup> 21,9 <sup>**</sup>	11,1 <sup>^</sup> 8,23 <sup>^^</sup> 8,55 <sup>**</sup>	8,41 <sup>^</sup>	2,03 <sup>^</sup>	1,27 <sup>^</sup>	1400 <sup>^</sup> 760 <sup>*</sup>	16,4 <sup>^</sup> 9,5 <sup>*</sup>	<sup>^</sup> – obliczone z wyników uzyskanych przez autora  <sup>^^</sup> – wartość średnia dla trzech jednakowych czujników (pomiary autora)  <sup>*</sup> – dane wg [57]  <sup>**</sup> – obliczone z równania (4.1) wg danych z [57]	
Pt gładka	0,01		15 [194]							
stal aktyw.	0,01		15 [194]							
Pt gładka	0,01	16,8 <sup>^</sup> 10,7 <sup>**</sup>	4,88 <sup>^</sup> 4,28 <sup>^^</sup> 3,46 <sup>**</sup>	13,1 <sup>^</sup>	6,46 <sup>^</sup>	3,73 <sup>^</sup>	560 <sup>^</sup> 420 <sup>*</sup>	10 <sup>^</sup> 4,2 <sup>*</sup>		
nikiel	0,02	28 <sup>^</sup>	9,0 <sup>^</sup>							
Pt gładka	0,10	6,3 <sup>^</sup> 3,5 <sup>**</sup>	2,82 <sup>^</sup> 2,24 <sup>^^</sup> 1,49 <sup>**</sup>	18,7 <sup>^</sup>	10,0 <sup>^</sup>	6,03 <sup>^</sup>	430 <sup>^</sup> 130 <sup>*</sup>	2,0 <sup>^</sup> 1,2 <sup>*</sup>		
nikiel	0,1	17 <sup>^</sup>	5,3 <sup>^</sup>							
Pt gładka	0,5	6,3 <sup>^</sup>	1,97 <sup>^</sup> 1,35 <sup>^^</sup>	20,0 <sup>^</sup>	12,0 <sup>^</sup>	7,30 <sup>^</sup>	330 <sup>^</sup>	0,8 <sup>^</sup>		
grafit	0,5	1,18	0,38	225	94	43,8	52	0,5		obliczone z danych [196]
Pt czerniona, spiekana			0,1 [194]							
Pt czerniona	0,5	0,026	0,008	4900	3700	3060	0,45	0,02	obliczone z danych [196]	

## Dodatek 3

Tablica 9.1. Stałe i współczynniki do interpolacji  $\Lambda$  w zakresie stężeń 0–0,1 kmol/m<sup>3</sup>: pozycje 1–5 według równania (9.2) – duże litery, pozycje 6–8 według równania (9.3) – małe litery,  $\delta_{\max}$  – maksymalny błąd względny aproksymacji

Nr	Elektrolit	$\delta_{\max}$ %		Stałe			$A/a$	$B/b$	$C/d$	$D/e$	$G/g$	$A_1/a_1$	$A_2/a_2$	Źródło
		$G \neq 0$	$G = 0$	$\Lambda^0$	$E$	$S$								
1	KCl, 25 °C	0,022	0,052	149,85	48,955 <sup>1</sup>	95,105	245,16	-150,34	0	0	179,64	0	0	[97]
2	NaCl, 25 °C	0,020	0,061	126,45	26,215 <sup>2</sup>	89,723	203,20	-108,93	0	0	176,77	0	0	[191]
3	HCl, 25 °C	0,012	0,075	426,06	185,76	158,63	759,05	-538,07	0	0	794,01	0	0	[60]
4	HNO <sub>3</sub> , 18 °C	0,020	0,027	377,6	162,00	136,85	2415,0	-792,84	0	0	-1107,9	-0,1923	6,8821	[97]
5	<sup>1</sup> / <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °C <sup>3)</sup>	0,13	0,34	398,85 <sup>4)</sup>	733,23	982,76	21225	-12997	0	0	24750	2,1430	73,911	[97]
6	<sup>1</sup> / <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °C	–	0,14	429,8	733,23	982,76	-28,322	-336,84	-15,586	34,655	0	12,851	294,71	[97]
7	<sup>1</sup> / <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °C <sup>3)</sup>	0,12	0,12	398,78 <sup>4)</sup>	733,13 <sup>4)</sup>	982,65 <sup>4)</sup>	-10,837	-12,228	60,402	2,1541	0	2,1022	0	[97]
8	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 18 °C	0,06	0,06	383,3	369,75	424,75	130,77	-14,783	124,81	-16,389	0	0,67172	-3,495	[97]

1) Według Ebelinga, 2) według Fuossa, wszystkie inne według Chena, 3) 0,001–0,1 kmol/m<sup>3</sup>, 4) zmienne, wartość aproksymowana.

Uwaga: przewodnictwa molowe podane w tablicach są wyrażone w Scm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, przeliczenie na Sm<sup>2</sup>·kmol<sup>-1</sup> wymaga pomnożenia przez 0,1 stałych  $\Lambda_c$ ,  $S$ ,  $E$  oraz współczynników  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $g$  i  $h$ .

## Dodatek 4

Tablica 9.2. Stałe i współczynniki do interpolacji  $\Lambda$  w szerokim zakresie stężeń, według równania (9.2),  
 $\delta_{\max}$  – maksymalny błąd względny aproksymacji metodą najmniejszych kwadratów

Nr	Elektrolit	Stężenie kmol/m <sup>3</sup>	$\delta_{\max}$ %	Stałe			$A$	$B$	$C$	$D$	$G$	$A_1$	$A_2$	Źródło
				$\Lambda^0$	$E$	$S$								
1	KCl, 25 °C	0–4	0,04	149,85	48,955 <sup>1)</sup>	95,105	243,15	-151,17	-36,713	1,8866	161,89	0	0	[191]
2	NaCl, 25 °C	0–5,35	0,11	126,45	46,775	89,723	242,62	-146,66	-50,256	3,3624	186,21	0	0	[191] [97]
3	HCl, 25 °C	0–5	0,08	426,06	185,76	158,63	702,39	-490,05	-157,30	9,6574	615,05	0	0	[60]
4	HCl, 25 °C	0,5–11,5	0,15	426,06	185,76	158,63	472,15	-390,90	-65,863	2,2731	371,32	-0,0951	-0,0461	[60]
5	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 18 °C	0,1–5	0,22	383,3	0	424,75	4198,3	-1629,8	-900,57	60,574	2574,3	1,9632	5,5623	[97]

1) Według Ebelinga, pozostałe według Chena.

## Dodatek 5

Tablica 9. 3. Stałe i współczynniki do interpolacji  $\Lambda$  w szerokim zakresie stężeń, według równania (9.3),  
 $\delta_{\max}$  – maksymalny błąd względny aproksymacji metodą najmniejszych kwadratów

Nr	Elektrolit	Stężenie kmol/m <sup>3</sup>	$\delta_{\max}$ %	Stałe			$A$	$B$	$C$	$D$	$G$	$A_1$	$A_2$	Źródło
				$A^0$	$E$	$S$								
1	KCl, 25 °C	0–4	0,04	149,85	48,955 <sup>1)</sup>	95,105	1,01216	-1,1945	-0,09974	1,1713	0	0	0	[191]
2	KCl, 25 °C	0–3,959	0,03	149,85	48,955 <sup>1)</sup>	95,105	0,97349	-1,0609	-0,02907	1,3182	-4,9081	0	0	[97]
3	NaCl, 25 °C	0–5,35	0,09	126,45	46,775	89,723	1,1234	-1,1063	-0,06244	1,2259	0	-0,01790	0	[191], [97]
4	HCl, 25 °C	0–5	0,07	426,06	185,76	158,63	3,0682	-2,6417	-0,02511	1,4321	0	0	0	[60]
5	HCl, 25 °C	0–9	0,02	426,06	185,76	158,63	2,9215	-2,4541	,072533	1,2938	-8,8308	-0,01385	0	[97]
6	HCl, 25 °C	0–11,5	0,15	426,06	185,76	158,63	2,9976	-2,3876	-0,12364	1,2675	27,143	-0,01914	-0,05659	[60]
7	HNO <sub>3</sub> , 18 °C	0–5	0,15	377,6	162,00	136,85	2,1276	-5,0619	,007305	,00680	32,023	-,15628	1,2824	[97]
8	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 18 °C	0,1–5	0,24	383,3	0	424,75	545,08	-281,85	-13,102	129,68	-742,43	6,0080	10,009	[97]
9	<sup>1</sup> / <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °C	0,1–5,751	0,33	429,8	733,23	982,76	25,269	-220,94	10,673	374,89	-261,58	12,283	2,6500	[97]
10	<sup>1</sup> / <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °C	0,1–6,7059	0,23	429,8	733,23	982,76	53,704	-212,97	58,970	381,11	-305,88	12,494	h=7,264	[97]
11	NaOH, 25 °C	0,010513–3,6129	0,29	248,4	111,71 <sup>2)</sup>	117,77	2,2923	-2,5155	-,09138	,24286	129,34	-,04837	0	[97]

1) Według Ebelinga, 2) według Fuossa, pozostałe według Chena.

## LITERATURA

- [1] АЛИМАРИН И.П., ПЕТРИКОВА М.П., *Качественный и количественный ультрамик-рохимический анализ*, Химия, Москва, 1974.
- [2] ALONSO C.V., *Electrical conductivity probe for the measurement of concentration variations*, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1970, Vol. 3, s. 658–660.
- [3] ALTSZULLER G.S., *Elementy teorii twórczości inżynierskiej*, WNT, Warszawa 1982.
- [4] ANDERSON F.P., BROOKES H.C., HOTZ M.C.B., SPONG A.H., *Measurement of electrolyte conductance with a four-electrode alternating current potentiometer*, J.Sci.Instr. (J.Phys.E), 1969, series 2, Vol.2, s. 499–502.
- [5] АНДРЕЕВ В.С., ЛЕУС В.И., РОМАНОВ Ю.Ф., *Анализ некоторых режимов работы трансформаторных преобразователей с жидкостными витками связи*, Измерительная Техника, 11/1973, с.79–81.
- [6] АНТРОПОВ Л.И., *Теоретическая электрохимия*, Высшая Школа, Москва, 1975.
- [7] ARNOLD D., MEETEN G.H., *Frequency effects in the inductive measurement of electrical conductivity*, J. Phys. E: Sci. Instrum., 21 (1988), s. 448–453.
- [8] BALSBAUGH LABORATORIES, *Series 1200 Electrodeless Conductivity Monitor*, Hingham, Mass., USA.
- [9] BARROW G.M., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1978.
- [10] BARTHEL J., WACHTER R., GORES H.J., *Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions*, Modern Aspects of Electrochemistry No 13, Plenum Press, 1979, s. 1–79.
- [11] BECKMAN Instruments, Inc., *Conductivity meters and electrodeless salinometers for measurement of fresh water and sea water*, Catalog No 32977D/1966, New Jersey, USA.
- [12] BECKMAN Instruments, Inc., *Process Electrolytic Conductivity Equipment*, Catalog 30-R-1, Cedar Grove, New Jersey, 1971, s. 28–29.
- [13] BECKMAN Instruments, Inc., *Electrolytic conductivity equipment for laboratory applications*, Catalog 34R-2, New Jersey, USA.
- [14] BECKMAN Industrial, *Solu Comp ultrapure water analyzer*, Bulletin 605A, 1987, USA.
- [15] BOUKAMP B.A., *Equivalent circuit (EQUIVCRT.PAS)*, Users manual, University of Twente, Twente, the Netherlands, 1989.
- [16] BOWERS R., COGHILL G.G., *A continuously profiling TSD system for use in estuarine conditions*, J. Phys. E: Sci. Instrum., vol. 8, 1975, s. 150–151.
- [17] BRAUNSTEIN J., ROBBINS G.D., *Electrolytic conductance measurements and capacitive balance*, J. Chem. Education 1971, vol. 48, No 1, s. 52–59.
- [18] BRODY O.V., FUOSS R.M., *Dipping electrodes for precision conductimetry*, J. Phys. Chem. 1956, vol. 60, s. 177–180.
- [19] BRONZINO J.D. (Editor-in-Chief), *The biomedical engineering*, CRC Press, IEEE Press, 1995.
- [20] BRYZEK J., *Zaawansowane przetwarzanie sygnałów w czujnikach inteligentnych*, Elektronizacja, 5/1994, s. 5–9.
- [21] CALI G.V., *Temperature compensation – the key to successful measurement of industrial electrolytic conductivity*, Adv. Analyt. Chem. & Instr. 1970, vol. 25, s. 1–6.
- [22] CALVERT R., CORNELIUS J.A., GRIFFITHS V.S., STOCK D.I., *Determination of the electrical conductivities of some concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge*, J. Phys. Chem. 1958, vol. 62, s. 47–53.
- [23] CHATAIN D., GAUTIER P., LACABANNE C., *Transient method of measuring very low conductivities without contacting electrodes*, Rev.Sci Instrum. 1970, vol. 41, No 11, s. 1610–1611.
- [24] COLE-PARMER Instrument Company, *Catalog 1999/2000*, Chicago, USA.

- [25] COLVIN A.D., BUTTER J.W., *Instrument for on-line measurement of the absolute electrical conductivity of a liquid*, US Patent Nr 4751466, 1988.
- [26] CONWAY B.E., BARRADAS R.G., *Chemical physics of ionic solutions*, J. Wiley & Sons, 1966.
- [27] CROW D.R., *Principles and applications of electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1974.
- [28] CYR T., PRUDHOMME J., ZADAR M., *A stabilized linear direct reading conductance apparatus*, J. Chem. Education, vol. 50, no 6, 1973, s. 572–574.
- [29] DEL VALLE J.L., *Erfassung der Konzentration von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels elektrodenlosser Leitfähigkeitsmessung*, Technische Messen ATM 1977, heft 7/8, s. 263–265.
- [30] DOBOS D., *Electrochemical data*, Akademiai Kiado, Budapest, 1975.
- [31] DOLBNIAK-LEONOWICZ E., BUŁAWA J., *Wzorce konduktometryczne i wyznaczanie stałej elektrod konduktometrycznych*, PAK 1976, nr 3, s. 85–87.
- [32] DOWNEY J.E., QEENEY K.M., *On-line analyzers save time and money: The latest in electrolytic conductivity measurement*, Instr. & Control Syst., April 1987, s. 31–33.
- [33] DZIENNIK URZĘDOWY MIAR I PROBIERNICTWA Nr 22, poz. 118, *Przepisy metrologiczne o wzorcach przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów*, Warszawa 1995.
- [34] DZIENNIK URZĘDOWY MIAR I PROBIERNICTWA Nr 22, poz. 119, *Instrukcja sprawdzania konduktometrów i czujników konduktometrycznych*, Warszawa 1995.
- [35] ELECTRONIC INSTRUMENTS LTD. (the George Kent Group), *EIL Electrolytic Conductivity Measuring Cells*, Chertsey, Surrey, UK, April 1977.
- [36] ELLIS C.I.A., NAZLOR L., *Apparatus for measuring the electrical conductivity of a liquor sample*, British Patent Nr 1460892, 1977.
- [37] *EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, EURACHEM, Helsinki 1999.
- [38] FALKENHAGEN H., KELBG G., *The present state of the theory of electrolytic solutions*, Modern Aspects of Electrochemistry by B.E. Conway, J.O'M Bockris No 2, Plenum Press, 1959, s. 1–86.
- [39] FEA Ltd., *LUSAS*, Kingston upon Thames, Surrey, UK.
- [40] 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, s. 580–585.
- [41] FORD A., MELOAN C.E., *An inexpensive conductivity monitor for column operation*, J. Chem. Education, vol. 50, no 1, 1973, s. 85–86.
- [42] FOXBORO, *Instrument Catalog (583F 50M 3/93)*, s. 103–104.
- [43] FUOSS R.M., ONSAGER L., J. Phys. Chem., 1957, vol. 61, No 5, s. 668.
- [44] GANCY A.B., BRUMMER S.B., *The experimental requirements for making accurate high pressure conductance measurements on aqueous solutions with Pt-in-glass cells*, J. Electrochem. Soc., Vol. 115. No. 8., 1968, s. 804–809.
- [45] GARAJ J. i inni, *Fizyczne i fizykochemiczne metody analizy*, WNT, 1981.
- [46] GARBATOWSKI S., *Precyzyjny konduktometr laboratoryjny*, praca magisterska, Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [47] GILBERT J., *Pratique de la mesure des conductivites en vue de determiner les concentrations des solutions*, Bull. Soc. Chim. France 1951, s. 882–890.
- [48] GILES A.F., *Electronic sensing devices*, George News Ltd., London, 1966.
- [49] GOLDSMITH H., STILLWELL R.M., *Self alarming five single electrodes conductivity cell*, US Patent Nr 4362994, 1982.
- [50] GOLDSMITH H., STILLWELL R.M., *Self alarming four double electrodes conductivity cell*, US Patent Nr 4365200, 1982.
- [51] GOŁOWACZ Z., *Konduktometr z bezelektrodowym czujnikiem typu indukcyjnego*, praca magisterska, Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
- [52] GOPEL W., HESSE J., ZEMEL J.N., *Sensors, a comprehensive study*, Vol. 2, Chemical and biochemical sensors Part I, VCH, 1991 (Chapter 7.3, *Conductometry*, s. 314–339 - OEHME F.).



- [53] ГРАФОВ Б.М., УКИШЕ Е.А., *Электрохимические цепи переменного тока*, Наука, Москва, 1973.
- [54] GREAT LAKES INSTRUMENTS Inc., *Electrodeless Conductivity*, Techn. Bulletin No. 11, 1984.
- [55] GREAT LAKES INSTRUMENTS Inc., *Model 690 two-wire Conductivity Transmitters*, Data sheet 690CE/1085.
- [56] GREAT LAKES INSTRUMENTS Inc., *Sensors and instruments for conductivity measurement and control*, Bulletin SB-6, 1986.
- [57] GREER H. L., *Conductivity measurement in polluted streams*, Adv. Analyt. Chem. & Instr., 1970, Vol. 25, paper 747, s. 1–7.
- [58] ГРИЛИХЕС М.С., ФИЛАНОВСКИЙ Б.К., *Контактная кондуктометрия*, Химия, Ленинград, 1980.
- [59] GUANTI R., MORAN P. J., *Measurement of electrolytic conductivity in highly conducting solutions*, J. Applied Electrochem., Vol. 16 (1986), s. 678–682
- [60] GUM (Główny Urząd Miar), *Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik (ISO 1995)*, Główny Urząd Miar, Warszawa 1999.
- [61] GUM, *Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu*, Dokument EA-4/02, Główny Urząd Miar, Warszawa 1999.
- [62] HACHOŁ A., JUNIEWICZ H., RUCKI Z., MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., KĘDRYNA Z., *Aparatura do pomiaru rezystywności wody i kontroli poziomu wody w zamkniętym obiegu wody dejonizowanej*, Raport SPR 60 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr., Wrocław 1982.
- [63] HAMER W.J., DE WANE H.J., *Electrolytic conductance and the conductances of the halogen acids in water*, NSRDS-NBS 33, 1970.
- [64] HARNED H.S., OWEN B.B., *The physical chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold Publ. Corp., 1967 (third edition).
- [65] HEINRICH J., CLIFTON M. J., WAGNER H., *Use in situ conductivity measurements to calculate the flow field and heat transfer in continuous-flow electrophoresis*, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 36, No. 15, 1993, s. 3703–3710.
- [66] IEC (International Electrotechnical Commission), *Expression of performance of electrochemical analyzers, Part 3: Electrolytic conductivity*, IEC Publication 746–3, 1985.
- [67] IEC (International Electrotechnical Commission), *Expression of performance of electrochemical analyzers, Part 3: Electrolytic conductivity*, IEC Publication 607046–3, July 2002.
- [68] ISMAIL A.B.M., SHIDA K., *New contactless inductive sensor for measurement of concentration of an electrolyte solution*, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 36, 1997, s. 6558–6561.
- [69] JAMEEL R.H., WU Y.C., PRATT K.W., *Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*, NIST Special Publication 260–142, Gaithersburg, February 2000.
- [70] JANZ G.J., MC INTYRE J.D.E., *A precision conductance bridge of new design*, J.Electrochem.Soc. 1961, vol.108, No 3, s. 272–276.
- [71] JARZOMBEK R., URBAN S., MOROŃ Z., STYBEL H., *Czteroelektrodowy przepływowy czujnik konдуктоmetryczny. Wzór użytkowy*, Polska, nr 30861, IKSAiP Wrocław, zgł. 20.01.1978, opubl. 26.11.1979.
- [72] JAWORSKI B., DIETLAF A., MIŁKOWSKA L., *Kurs fizyki, t.2: Elektryczność i magnetyzm*, PWN, 1984.
- [73] JENSEN H.D., ORSZAGOS F.J., SORENSEN J., WANDEL M., SHREINER R.H., *International intercomparison of electrolytic conductivity between DFM (Denmark), NIST (USA) and OMH (Hungary)*, Metrologia, January 01, 2001.
- [74] JONES G., BOLLINGER G.M., *The measurement of the conductance of electrolytes III, The design of cells*, J. Am. Chem. Soc. 1931, vol. 53, s. 411–451.
- [75] JONES G., BOLLINGER G.M., *The measurement of the conductance of electrolytes IV, The validity of Ohm's law for electrolytes*, J. Am. Chem. Soc. 1931, vol. 53, s. 1207–1210.
- [76] JONES G., BOLLINGER G.M., *The measurement of the conductance of electrolytes VII, On platinization*, J. Am. Chem. Soc. 1935, vol. 57, s. 280–284.

- [77] JONES G., BRADSHAW B.C., *The measurement of the conductance of electrolytes V, A determination of the conductance of standard Potassium Chloride*, J. Am. Chem. Soc. 1933, Vol. 55, s. 1780–1800.
- [78] JONES G., CHRISTIAN S.M., *The measurement of the conductance of electrolytes VI, Galvanic polarization by alternating current*, J. Am. Chem. Soc. 1935, vol. 57, s. 272–280.
- [79] JONES G., JOSEPHS R.C., *The measurement of conductance of electrolytes I, An experimental and theoretical study of principles of design of the Wheatstone bridge...*, J. Am. Chem. Soc. 1928, vol. 50, s. 1049–1092.
- [80] JUHASZ E., MARSH K.N., *Recommended reference materials for realization of physicochemical properties, Section: Electrolytic Conductivity*, IUPAC, Pure and Appl. Chem., Vol. 53, 1981, s. 1841–43.
- [81] JUSZKIEWICZ J., JUNIEWICZ H., PEKALA J., GLÓD B., MOROŃ Z., *Opracowanie konduktometru mikroprocesorowego standardowego, Punkt kontrolny nr 4, Raport SPR 237 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław, 1990.*
- [82] JUSZKIEWICZ J., MOROŃ Z., PEKALA J., *Opracowanie algorytmu działania i oprogramowania konduktometrycznego przemysłowego przetwornika konduktometrycznego do pomiaru przewodnictwa i zasolenia wód zdemineralizowanych, Raport SPR 241/90 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław, 1990.*
- [83] KAYE G.W.C., LABY T.H., *Tables of Physical and Chemical Constants, twelfth edition*, Longmans 1959.
- [84] KEMOTRON, *4-electrode conductivity*, Bulletin B1.1E, Lyngby, Dania.
- [85] KEMOTRON, *Sulphuric acid analyzer series 1500*, Bulletin B5.1 E, Lyngby, Dania.
- [86] KĘDRYNA Z., *Problemy metrologiczne w procesach wyznaczania konduktywności elektrolitów*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr 15, Studia i Materiały 7, Wrocław 1978, s. 5–19.
- [87] KĘDRYNA Z. (kierownik zespołu), *Zagadnienie syntezy algorytmów pracy i konstrukcji mikroprocesorowych przyrządów do pomiarów wybranych wielkości fizyko-chemicznych, etap V, (rozdział 4: Konduktometryczne pomiary stężeń roztworów elektrolitów – MOROŃ Z.)*, Raport SPR 236 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1990.
- [88] KĘDRYNA Z., KLUKIEWICZ K., MOROŃ Z., *Pomiary przewodności cieczy i aparatura używana do tych pomiarów*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej 1977 Nr 13, Konferencje Nr 4, s. 69–78.
- [89] KĘDRYNA Z., MOROŃ Z., ZIOŁO Z., SZCZEPANIK Z., *Opracowanie materiałów dotyczących procedury pomiarów konduktometrycznych i ich zastosowań oraz opracowanie konduktometru z sondą czteroelektrodową*, Raport SPR 147 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1978.
- [90] KĘDRYNA Z., SZCZEPANIK Z., HACHOŁ A., MOROŃ Z., HOREGLAD Z., *Automatyczny dozator stężonego środka myjącego do myjarki*, Raport SPR 122 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1985.
- [91] KIM G.T., PARK J.G., PARK Y.W., *Nonswitching van der Pauw technique using two different modulating frequencies*, Rev. Sci. Instrum., vol 70, No 4 (1999), s. 2177–2178.
- [92] KISDNASAMY S., NEELAKANTASWAMY P.S., *A quantitative assesment of bubble-curtain effect upon interelectrode resistance of a conductometric cell*, J. Appl. Electrochem. **14** (1984), s. 749–754.
- [93] КЛАСЦЕВ В.И., *Вода и магнит*, Наука, Москва, 1973.
- [94] KLUKIEWICZ K., *Wpływ pojemności doprowadzeń sondy na pracę konduktometru*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej Nr 15, Studia i Materiały Nr 7, Wrocław 1978, s. 57–65.
- [95] KNIPE A. C., MC LEAN D., TRANTER R. L., *A fast reponse conductivity amplifier for chemical kinetics*, J.Phys. E:Sci. Instrum., 1974, Vol. 7, s. 586–590.

- [96] KOHLRAUSCH F., HOLBORN J., DIESSELHORST H., *Wiedemanns Annalen*, 64, 1898.
- [97] КОЛЛЕРОВ Д.К., ЯРГУЛОВА А.М., *Об эффекте Халла в растворах электролитов*, Измерительная Техника, 6/1973, с.69–70.
- [98] KOLLMANN K., BALZEREIT F., *Messverfahren zur zeitaufgelosten Konzentrationsbestimmung in stromenden elektrolytischen Flüssigkeiten*, Technische Messen (63) 12, 1996, s. 458–464.
- [99] KOON D.W., KNICKERBOCKER C.J., *What do you measure when you measure resistivity?*, Rev. Sci. Instrum., vol. 63, No 1, 1992, s. 207–210.
- [100] KORYTA J., DVORAK J., *Principles of electrochemistry*, John Wiley & Sons, 1987.
- [101] КУРОЧКИН Б.В., *О перспективных лабораторных кондуктометрах высокого класса точности*, Измерительная Техника, 1/1988, с.49–50.
- [102] KUŚMIERZ J., *Analiza funkcji przetwarzania przetworników indukcyjnościowych do bezstykowego pomiaru przewodności elektrycznej*, Metrologia i Systemy Pomiarowe, tom V, Zeszyt 3 (1998), s. 173–182.
- [103] LAMBRECHTS M., SANSEN W., *Biosensors: Microelectrochemical devices*, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia and New York, 1992.
- [104] LANDOLT-BORNSTEIN, *Elektrische Eigenschaften II (Elektrochemische Systeme)*, Springer Verlag, 1960 (7 Teil).
- [105] LAWTON B.A., PETHING R., *Determining the fat content of milk and cream using AC conductivity measurement*, Meas. Sci. Technol. 1993, vol. 4, s. 38–41.
- [106] LAWTON B.A., PETHING R., *AC conductivity determination of the relative composition of sodium hydroxide solutions containing either carbonate or aluminate as the dominant impurity*, Meas. Sci. Technol. 1993, vol.4, s. 226–229.
- [107] LECH M., MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Opracowanie tomografu impedancyjnego dla potrzeb energetyki*, Raport z grantu KBN Nr 8T 10B 04621, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2003.
- [108] LEE K.T., BECK M.S., MCKEOWN K.J., *An on-line instrument for measuring small quantities of dispersed non-conducting liquid in a conducting liquid*, Measurement and Control, Vol. 7, Sept., 1974, s. 341–345.
- [109] LIBUŚ W., LIBUŚ Z., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa, 1987.
- [110] LINNET N., *Automatic conductometric titrations*, Radiometer A/C Bulletin, Copenhagen 1968.
- [111] ŁAPIŃSKI M., *Pomiary elektryczne i elektroniczne wielkości nieelektrycznych*, WNT, Warszawa 1974.
- [112] ЛОПАТИН Б.А., *Кондуктометрия*, АН СССР, Новосибирск, 1964
- [113] MAASRANI M., JAFFRIN M.Y., BOUDAILLIEZ B., *Continuous measurement by impedance of haematocrit and plasma volume variations during dialysis*, Medical & Biomedical Eng. & Computing, May 1997, s. 167–171.
- [114] MAC DONALD J. R., *Impedance spectroscopy: old problems and new developments*, Electrochimica Acta, Special Issue, Proc. of 1<sup>st</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 1990.
- [115] MADRID R.E., VERCELLONE M.I., FELICE C.J., VALENTINUZZI M.E., *Multichannel bacterial growth analyzer by impedance and turbidity*, Medical & Biomedical Eng. & Computing, Nov. 1994, s. 670–672.
- [116] МАТИС И.Г., *Электроемкостные преобразователи для неразрушающего контроля*, Зинатне, Рига, 1982.
- [117] MAY W., PARRIS R., BECK C., FASSET J., GREENBERG R., GUENTHER F., KRAMER G., WISE S., *Definitions of terms and methods used at NIST for value-assignment of reference materials for chemical measurements*, NIST Special Publication 260–136, Gaithersburg, January 2000.
- [118] MINOTT D.A., SANDIFORD S.L., PARRIS A.J., AGARD E.T., *Difference-field method for determining electrical conductivity*, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1973, vol. 6, s. 229–232.

- [119] MOROŃ Z., *Konduktometr laboratoryjny*, 9 Międzyuczelniana Narada Metrologów 1974, Politechnika Śląska, Gliwice, s. 54–55.
- [120] MOROŃ Z., *Metoda pomiaru elektrycznej konduktancji roztworów elektrolitycznych z ograniczeniem wpływu zjawisk przyelektrodowych*, Komunikat Nr 124 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1975.
- [121] MOROŃ Z., *Electronic circuit for temperature compensation of a conductivity meter*, J.Phys.E: Sci.Instr. 1976, vol. 9, s. 8–9.
- [122] MOROŃ Z., *Metrologiczna analiza kontaktowych metod pomiaru przewodnictwa roztworów elektrolitycznych, na przykładzie metody sondy trójelektrodowej (rozprawa doktorska)*, Politechnika Wroclawska, Wrocław 1976.
- [123] MOROŃ Z., *Układ do pomiaru konduktancji elektrycznej*, Patent, Polska, Nr 88181, zgł. 11.12.1974, opubl. 15.03.1977.
- [124] MOROŃ Z., *Nowy układ konduktometru współpracującego z dwuelektrodową sondą pomiarową*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej Politechniki Wrocławskiej Nr 15, Studia i Materiały Nr 7, Wrocław 1978, s. 37–46.
- [125] MOROŃ Z., *Układ do kompensacji wpływu temperatury na wskazania przyrządów pomiarowych*, Patent, Polska, Nr 103308, zgł. 29.07.1977, opubl. 30.11.1981.
- [126] MOROŃ Z., *Wielelektrodowy czujnik konduktometryczny*, Patent, Polska, Nr 114336, zgł. 21.12.78, opubl. 3.10.83.
- [127] MOROŃ Z., *Differential three-electrode measurement of electrolytic conductivity*, J. Phys. E: Sci. Instr. 1981, vol. 14, s. 686–688.
- [128] MOROŃ Z., *Układ do kompensacji wpływu zmian temperatury na wskazania przyrządów pomiarowych*, Patent, Polska, Nr 129371, zgł. 07.10.81, opubl. 30.12.85.
- [129] MOROŃ Z., *Zagadnienie kompensacji wpływu zmian temperatury na wyniki pomiarów*, Pomiar Automatyka Kontrola 1983, Nr 1, s.12–14.
- [130] MOROŃ Z., *Finite-element modelling of multi-electrode conductance cells*, Raport ze stażu naukowego w City University, Londyn (stypendium British Council), 1.09.1985–30.11.1985 (nie publ.).
- [131] MOROŃ Z., *Measurement of concentration of electrolytic solutions using multidimensional calibration*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej 1990 Nr 36, Konferencje Nr 16, s. 50–59.
- [132] MOROŃ Z., *Useful formulae enabling interpolation of experimental conductance data of electrolyte solutions, over a wide range of concentrations*, Raport PRE 277/92 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1992 (obszerniejszy od artykułu o tymże tytule).
- [133] MOROŃ Z., *Useful formulae enabling interpolation of experimental conductance data of electrolyte solutions, over a wide range of concentrations*, Electrochimica Acta, Vol. 38, No 6, s. 799–805, 1993.
- [134] MOROŃ Z., *Improvements in conductometric incremental methods*, IMEKO TC1 & TC7 Colloquium, City University, London, September 1993.
- [135] MOROŃ Z., *Zagadnienie liczalności czujników konduktometrycznych*, XXIX Międzyuczelniana Konferencja Metrologów, Lublin – Nałęczów, 10–12 września, 1997, t. 2, s. 389–396.
- [136] MOROŃ Z., *Can analog circuits still increase sensor's smartness?*, EUROSENSORS XI, September 21–24, 1997, Warsaw, Poland, vol. 3, s. 1333–1336.
- [137] MOROŃ Z., *Czujniki do pomiarów przewodnictwa elektrycznego roztworów elektrolitów metodą bezwzględną*, Elektronizacja 1/98, s. 25–28.
- [138] MOROŃ Z., *Can analog circuits still increase sensor's smartness?*, Sensors and Actuators, A 68 (1998), s. 474–479 (rozszerzona wersja referatu z EUROSENSORS XI).
- [139] MOROŃ Z., *Czujniki indukcyjne do pomiarów przewodnictwa elektrycznego cieczy*, Krajowy Kongres Metrologii, Gdańsk 1998, Materiały tom 2, s. 330–338.

- [140] MOROŃ Z., *Kompensacja temperaturowa w pomiarach*, XXX Międzuczelniana Konferencja Metrologów, Szczecin – Międzyzdroje 1998, s. 365–370.
- [141] MOROŃ Z., *Czujniki indukcyjne do pomiarów przewodnictwa elektrycznego cieczy w paśmie małych częstotliwości*, Elektronizacja 4/98, s. 11–14, 21.
- [142] MOROŃ Z., *Jak korygować w pomiarach wpływ zmian temperatury?*, Elektronizacja 5/98, s. 17–20.
- [143] MOROŃ Z., *Czujnik konduktometryczny zrealizowany według koncepcji van der Pauwa*, XXXI Międzuczelniana Konferencja Metrologów, Białystok 1999, s. 353–358.
- [144] MOROŃ Z., *Conductance cells based on van der Pauw theorem*, Proceeding of the XIV IMEKO World Congress, Wiedeń 2000, vol. IV, s. 223–238.
- [145] MOROŃ Z., *Analiza symulacyjna wpływu parametrów układu pomiarowego na pomiar rezystancji czteroelektrodowego czujnika konduktometrycznego*, Krajowy Kongres Metrologii, Warszawa 2001, tom III, s. 859–862.
- [146] MOROŃ Z., *Investigations of van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of electrolyte solutions: Measurement of electrolytic conductivity*, Measurement, Vol. 33, Issue 3, April 2003, s. 281–290.
- [147] MOROŃ Z., *Modelowanie wpływu elektrod napięciowych na wartość stałej czteroelektrodowych czujników konduktometrycznych*, Joint IMEKO TC-1 & XXXIV MKM Conference 2002, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2002, tom II, s. 95–104.
- [148] MOROŃ Z., *Modelling of multi-electrode conductance cells*, Referat przyjęty na XVII IMEKO World Congress, Dubrovnik, 2003.
- [149] MOROŃ Z., GĘSIARZ T., *Mikroprocesorowy konduktometryczny miernik stężeń roztworów elektrolitów*, XI Konferencja Naukowo-Techniczna: Zastosowania Mikroprocesorów w Automatyce i Pomiarach, Warszawa 1998, Materiały tom 2, s. 323–326.
- [150] MOROŃ Z., JARZOMBK R., *Układ do pomiaru konduktancji elektrycznej napięciem prądu przemiennym*, politechnika Wroclawska, Patent, Polska Nr 85658, zgł. 30.06.1973, opubl. 30.07.1976.
- [151] MOROŃ Z., JARZOMBK R., STYBEL H., URBAN S., *Czteroelektrodowy, zanurzeniowy czujnik konduktometryczny*, Wzór użytkowy, Polska, nr 30380, IKSAiP Wrocław, zgł. 10.12.1977, opubl. 09.08.1979.
- [152] MOROŃ Z., JUSZKIEWICZ J., RUCKI Z., GIŻEWSKI S., *Konduktometryczne metody przyrostowe pomiaru stężeń elektrolitów*, Raport SPR 249 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1990.
- [153] MOROŃ Z., RUCKI Z., *Zwiększenie możliwości pomiaru stężeń elektrolitów metodą konduktometryczną przez zastosowanie mikroprocesora*, Pomiary Automatyka Kontrola, 1986, Nr 9, s. 200–202.
- [154] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *New capabilities resulting from incorporation of microprocessors in instruments for physico-chemical measurements*, Intelligent measurement, 5th International IMEKO Symposium, Jena, June 10–14, 1986, s. 274–276.
- [155] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *New possibilities of concentration measurement by using conductometric method*, Instrumentation for the 21st century, Proceedings of the XI IMEKO World Congress, Houston, Texas, USA, 1988, s. 775–780.
- [156] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Conductometric incremental methods*, J. Electroanal. Chem. 1988, vol. 252, s. 237–244.
- [157] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Pomiary przewodnictwa elektrycznego roztworów i ich zastosowania*, Raport SPR 307 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1994.
- [158] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Modelowanie i symulacja układów fizycznych, w szczególności czujników pomiarowych i styku czujnik-obiekt, Etap I*, Raport SPR 319 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1995.
- [159] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Modelowanie i symulacja układów fizycznych, w szczególności czujników pomiarowych i styku czujnik-obiekt, Etap II*, Raport SPR 338 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1996.

- [160] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Possibilities of employing a calculable four-electrode conductance cell to substitute the secondary standards of electrolytic conductivity*, IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference & IMEKO TC-7, Vol. 1, s. 127–131, Brussels, Belgium, June 4–6, 1996.
- [161] MOROŃ Z., RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *The possibility of employing a calculable four-electrode conductance cell to substitute for the secondary standards of electrolytic conductivity*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, vol. 46, No 6, Dec. 1997, s. 1268–73.
- [162] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., *Układ do pomiaru konduktancji i rezystancji metodą cztero-elektrodową*, Patent, Polska, Nr 112036, zgł. 26.05.1978, opubl. 30.11.1981.
- [163] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., *Urządzenie do pomiaru elektrycznej przewodności wody, Etap I*, Raport R-138 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr., Wrocław 1978.
- [164] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., *Urządzenie do pomiaru elektrycznej przewodności wody, Etap II*, Raport SPR-10 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr., Wrocław 1979.
- [165] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., *Problemy metrologiczne w cztero-elektrodowych pomiarach przewodnictwa elektrolitów*, XVII Międzynarodowa Konferencja Metrologów 1984, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Budowy Maszyn, s. 205–212.
- [166] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., *Konduktometr cztero-elektrodowy – podstawowy przyrząd w przemysłowych pomiarach przewodnictwa elektrolitów*, Pomiar Automatyka Kontrola, 1984, Nr 11, s. 325–327.
- [167] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., HOREGLAD Z., *Cztero-elektrodowy przepływowy czujnik konduktometryczny*, Wzór użytkowy, Polska, Nr 45366, zgł. 26.05.1985, ogł. 08.04.1986.
- [168] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., WOLNY M., *Badania cztero-elektrodowych czujników konduktometrycznych*, Raport SPR 67 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr., Wrocław 1982.
- [169] MOROŃ Z., SZCZEPANIK Z., WOLNY M., *Przemysłowy przetwornik pomiarowy N 5760 do współpracy z cztero-elektrodową głowicą konduktometryczną*, Raport SPR 90 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr., Wrocław 1983.
- [170] MUCIEK A., *Mostek do pomiarów konduktometrycznych*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr. 15, Studia i Materiały 7, Wrocław 1978, s. 47–55.
- [171] MUCIEK J., MUCIEK A., *Transformatorowe mostki do pomiarów konduktometrycznych*, Pomiar Automatyka Kontrola 1979, Nr 3, s. 84–86.
- [172] MYŚLIŃSKI A., *Konduktancyjny indykator moczu w wodzie płuczącej*, Elektronizacja 9/97, s. 21–23.
- [173] НЕАПОЛИТАНСКИЙ Е.А., ХАЖУЕВ В.Н., СУВОРОВ В.И., *Применение теоремы Томсона-Лампарта при измерении удельной электрической проводимости жидкостей*, Метрология, 5/1988, с. 49–53.
- [174] NEELAKANTASWAMY P.S., ASPAR K.F., RAJARATNAM A., *Conductometric method of determining the haematocrit value of blood*, Rev. Sci. Instrum., 54 (9), Sept. 1983, s. 1186–1190.
- [175] NEELAKANTASWAMY P.S., ASPAR K.F., RAJARATNAM A., DAS N.P., *Miniature-electrode probe for conductivity measurements on electrolytic solutions or colloidal sols of small sample sizes*, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, 1983, s. 1189–1193.
- [176] NEELAKANTASWAMY P.S., RAJARATNAM A., KISDNASAMY S., *Systematic errors in conductometric instrumentation due to bubble adhesion on electrodes: An experimental assessment*, Rev. Sci. Instrum. 56 (2), Febr. 1985, s. 303–306.
- [177] NIININEN H., KELHA V., *Construction of a wide-range specific resistivity meter with logarithmic output*, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 12, 1979, s. 261–263.
- [178] NOLTINGK B. E., *Instrumentation Reference Book*, Butterworth-Heinemann, 1995.
- [179] NOWAK J.A., *Cztero-elektrodowy przetwornik konduktometryczny o liczałnej stałej*, IX Międzynarodowa Narada Metrologów, Gliwice 1974, s. 127–136.
- [180] OEHME F., *Angewandte Konduktometrie*, A. Huthig Verlag G.m.b.H, Heidelberg 1961.
- [181] OGAWA J., J. Appl.Phys. 32, 583, 1961.

- [182] OHTA Y., MIYANAGA A., MORINAGA K., YANAGASE T., *Study of the measuring method of the electrical conductivity of ionic solutions and melts*, J. Japan Inst. Metals. 1981, Vol. 45, s. 1036–1043.
- [183] OIML (Organisation Internationale de Metrologie Lagale), *Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes*, International Recommendation No. 56, first edition, Paris, 1981.
- [184] OIML (Organisation Internationale de Metrologie Lagale), *Calibration method for conductivity cells*, International Recommendation No. 68, first edition, Paris, 1985.
- [185] OLTHOF C.G., KOUW P.M., DONKER A.J.M., DE LANGE J.J., DE VRIES P.M.J.M., *Non-invasive conductivity technique to detect changes in haematocrit: in vitro validation*, Medical & Biological Eng. & Comp., Sept. 1994, s. 495–500.
- [186] ОМАРОВА Н.Д., ХНЫКИН А.Н., ЛИТОВЧЕНКО Н.Н., КИМ Т.С., *Система автоматического поддержания концентрации серной кислоты в процессе карбонизации шерсти*, Приборы и системы управления, 11/1986, с. 24.
- [187] OMEGA Engineering Inc., *The pH and Conductivity Handbook*, 1992.
- [188] PARKER H.C., PARKER E.W., *The calibration of cells for conductance measurements III*, J. Am. Chem. Soc. 1924, vol. 46, s. 312–335.
- [189] PARSONS R., *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units, Appendix III – Electrochemical Nomenclature*, Pure Appl. Chem. 37, 1974, s. 499–516.
- [190] PIŁOŃ K., RUZIEWICZ Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980.
- [191] PINTERIZ F., CERGOJL J., DEZELAN A., *Laboratorijski mikroprocesorski konduktometer MA5964*, Iskra Technical Reports, Ljubljana 1986, vol. XXVIII, No 3, s. 153–156.
- [192] ПЛОШИНСКИЙ А.В., ХАЖУЕВ В.Н., *Первичные измерительные преобразователи с гидродинамическим сглаживанием для кондуктометрических измерений в турбулентных потоках*, Измерительная Техника, 3/1986, с. 41–42.
- [193] PN-ISO 31–5, *Wielkości fizyczne i jednostki miar, Część 5: Elektryczność i magnetyzm*, Polski Komitet Normalizacyjny, 2001.
- [194] PN-ISO 31–8, *Wielkości fizyczne i jednostki miar, Część 8: Chemia fizyczna i fizyka molekularna*, Polski Komitet Normalizacyjny, 2001.
- [195] PRATT K.W., KOCH W.F., WU Y.C., BEREZANSKY P.A., *Molality-Based Primary Standards of Electrolytic Conductivity*, IUPAC Technical Report – Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 11, 2001, s. 1783–1793.
- [196] PRZYGODZKI J. R., *Bezstykowe metody pomiarów konduktywności roztworów przewodzących* (monografia), Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej (E 27), Kielce 1992.
- [197] PUNGOR E., *Oscillometry and conductometry*, Pergamon Press, 1965.
- [198] RADIOMETER Analytical S.A., *CDM92 Conductivity Meter*, 1992, Lyon, France.
- [199] RADIOMETER A/C, *Guide to reliable pH, ion and conductivity measurements*, 1993, Copenhagen.
- [200] RADIOMETER A/C, *Titration in progress, 1991*, Copenhagen.
- [201] RADIOMETER Pacific Pty. Ltd., *CDM 210 Conductivity Meter, CDC641T conductivity cell with built-in temperature sensor*, <http://oceanial.radiometer.com/>.
- [202] RALSTON A., *Wstęp do analizy numerycznej*, PWN, Warszawa 1983.
- [203] REHMAN M., MURTI V.G.K., GUPTA M.R., *A novel precision type liquid conductivity measuring system*, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1985, vol. 18, s. 902–903.
- [204] ROBBINS G.D., *Measurement of electrical conductivity in molten fluorides. A survey*, J. Electrochem. Soc. 1961. vol. 116, no 6, s. 813–817.
- [205] ROBINSON R.A., STOKES R.H., *Electrolyte solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- [206] ROMER E., *Miernictwo przemysłowe*, PWN, Warszawa 1978.
- [207] ROMMEL K., *Leitfähigkeitsmessungen in Elektrolyten, Die Wahl der richtigen Frequenz*, Nr.5 Kennziffer-Fachzeitschrift für Labortechnik, Mai 1981 12.Jahrgang.

- [208] ROMMEL K., *Auswahl und Einsatz von Leitfähigkeitsmeßzellen*, Labor Praxis, 3. März 1984, 8. Jahrgang.
- [209] ROMMEL K., *Verfahren zur Leitfähigkeitsmessung hochreiner Wasser*, VGB Kraftwerkstechnik 65, Heft 4, April 1985, s. 417–421.
- [210] ROMMEL K., *Die kleine Leitfähigkeits-Fibel*, Wissenschaftlich – Technische Werkstätten G.m.b.H., Weilheim, Germany 1985.
- [211] ROSEMOUNT Analytical, *Models 222, 224, 225 and 228 Toroidal Conductivity Sensors*, Product Data 171–200 Series, April 1988.
- [212] ROSEMOUNT Analytical, *Model 1054 Series Microprocessor Analyzers*, Product Data 171–1054 Series, March 1989 (aktualny katalog dostępny w internecie: [www.emersonprocess.com](http://www.emersonprocess.com))
- [213] ROSENTHAL L.A., *Electrolytic conductivity apparatus*, IEEE Trans. Instrum. Meas. 1978 vol. 27 No 3, s. 296–297.
- [214] RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Możliwości pomiaru stężeń roztworów elektrolitycznych metodą konduktometryczną*, Pomiar Automatyka Kontrola, Nr 8, 1987, s. 206–207.
- [215] RUCKI Z., SZCZEPANIK Z., *Zbieranie danych w tomografii impedancyjnej*, Krajowy Kongres Metrologii, Warszawa 2001, tom II, s. 549–552.
- [216] RUSS T., *Simple and inexpensive linear resistivity meter for applications in pure water measurements*, Rev. Sci. Instrum., Vol. 46 No. 8, 1975, s. 1118–1119.
- [217] RUTKOWSKI K., *Wpływ temperatury na pracę konduktometru dwusondowego*, Prace Naukowe Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr 15, Studia i Materiały 7, Wrocław 1978, s. 77–84.
- [218] RYMASZEWSKI R., *Analiza pomiaru oporności powierzchniowej warstw cienkich przy użyciu metod teorii funkcji zmiennej zespolonej*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1967.
- [219] SAIDI Z., BONED C., BAYLAUCQ A., XANS P., *Development of an apparatus for measuring electrical conductivity in liquids under pressure*, Meas. Sci. Technol. 5 (1994), s. 985–989.
- [220] SCHUPPAN J., *Anwendungen der Konduktometrie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [221] SCHUPPAN J., *Theorie und Messmethoden der Konduktometrie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [222] SELLEY N.J., *Experimental approach to electrochemistry*, Edward Arnold, 1977.
- [223] SHEDLOVSKY T., *A screened bridge for the measurement of electrolytic conductance*, J. Am. Chem. Soc. 1930, vol. 52, s. 1793–1805.
- [224] SHEDLOVSKY T., *The electrolytic conductivity of some univalent electrolytes in water at 25 C*, J. Am. Chem. Soc. 1932, vol. 54, s. 1411–1428.
- [225] SHEPPARD D.M., DODDINGTON H.W., *Laboratory instrument for measuring electrical conductivity in stratified NaCl solutions*, Rev. Sci. Instrum., Vol. 48, No. 3, March 1977, s. 287–289.
- [226] SHREINER R.H., *Stability of standard electrolytic conductivity solutions in glass containers*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107, 2002, s. 393–399.
- [227] SHULGAS A.A., SOLDATKIN A.P., ELSKAYA A.V., *Thin-film conductometric biosensors for glucose and urea determination*, Biosensors & Bioelectronics 9 (1994), s. 217–223
- [228] SIEMENS, *Flüssigkeits-Analysengeräte*, Katalog MP 11, Teil 4, 1987 (aktualny katalog dostępny w internecie: [www.siemens.com](http://www.siemens.com)).
- [229] SIKORA R., *Teoria pola elektromagnetycznego*, WNT, Warszawa 1985.
- [230] СКОРЧЕЛЕТТИ В.В., *Теоретическая электрохимия*, Химия, Ленинград, 1974.
- [231] SLUYTERS-REBBACH M., *Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature, and representation, Part 1: cells with metal electrodes and liquid solutions*, IUPAC Technical Report – Pure Appl. Chem., Vol. 66, 1994, s. 1831–1891.
- [232] SOBCZYK L., KISZA A., GATNER K., KOLL A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
- [233] STOER J., BULRISCH R., *Wstęp do analizy numerycznej*, PWN, Warszawa 1987.



- [234] SUCHOCKI K., *Zastosowanie pomiarów przewodności wody morskiej do wyznaczania stopnia jej zasolenia*, Elektronizacja 3/97, s. 21–22.
- [235] SZCZENIOWSKI S., *Fizyka doświadczalna, Cz. III elektryczność i magnetyzm*, PWN, 1972.
- [236] SZCZEPANIK Z., HACHOŁ A., MOROŃ Z., RUCKI Z., JUNIEWICZ H., GIŻEWSKI S., SAMBORSKI J., CHOLEWA J., *Urządzenie do kontroli stężenia roztworów myjących konwie mleczarskie*, Raport SPR 150 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1986.
- [237] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., *Sposób pomiaru konduktywności roztworu elektrolitu*, Patent, Polska, Nr 153750 zgł. 1986, opubl. 30.09.1991.
- [238] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., *Sposób pomiaru konduktywności roztworu elektrolitu*, Patent, Polska, Nr 147 483, zgł. 6.04.1986, opubl. 30.11.1990.
- [239] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., *Sposób pomiaru stężenia roztworu elektrolitu*, Patent, Polska, Nr 147 482, zgł. 1987, opubl. 30.11.1990.
- [240] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., *Influence of interfacial layer on electric field distribution in electrolyte solutions*, 1-st Conference-Workshop 'Modelling in Measurement Processes, Instytut Metrologii Elektrycznej, Politechnika Wrocławska, Szklarska Poręba, June 7–9, 1993, s. 160–164.
- [241] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., KRZYWAŹNIA A., *Zastosowania metod tomografii impedancyjnej do badania ośrodków niejednorodnych, wielofazowych*, Raport SPR 359 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław 1997.
- [242] SZCZEPANIK Z., MOROŃ Z., RUCKI Z., KRZYWAŹNIA A., *Wykorzystanie spektroskopii częstotliwościowej w tomografii*, Raport SPR 376 Instytutu Metrologii Elektrycznej PWr, Wrocław, 1998.
- [243] SZCZEPANIK Z., RUCKI Z., MOROŃ Z., *Application of finite element analysis method for modelling of electric field distribution in conductance cells*, IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference & IMEKO TC-7, Brussels, Belgium, June 4–6, 1996, Vol. 1, s. 123–126.
- [244] SZOTA Z., *Obliczanie dwójników rezystancyjnych o wymaganych charakterystykach temperaturowych*, Pomiar, Automatyka, Kontrola, 1975, nr 7, s. 303–306.
- [245] SZYCHLIŃSKI J., *DC measurements of the conductivity of liquids in the region  $10^{-8}$ – $10^{-15}$  Scm<sup>-1</sup>*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **19** (1986), s. 141–142.
- [246] ŚMIGIELSKI J., *Konduktancyjny przetwornik położenia*, PAK 1994, Nr 3, s. 52–54.
- [247] TAMAMUSHI R., TAKAHASHI K., *Instrumental study of electrolytic conductance measurements using four-electrode cells*, J. Electroanal. Chem. 1974, vol. 50, s. 277–284.
- [248] THEVENOT D.R., TOTH K., DURST R.A., WILSON G.S., *Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification*, IUPAC Technical Report – Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 12, 1999, s. 2333–2348.
- [249] THOMPSON A.M., LAMPARD D.G., Nature, 1956, Vol. 177, s. 888.
- [250] TIMM A. R., *An electrodeless conductivity meter of improved sensitivity and reliability*, Report No. 2003, National Institute for Metallurgy, 1979, Randburg, South Africa.
- [251] TOMKINS R.P.T., JANZ G.J., ANDALAFI E., *The polarization correction in conductance measurements*, J. Electrochem. Soc. July 1970, vol. 117, No 7, s. 906–907.
- [252] TORRANCE J. W., *Monitoring sulfuric acid concentration*, Instr. & Control Syst., March 1973, No. 7, s. 80–81.
- [253] УСИКОВ С.В., *Электрометрия жидкостей*, Химия, Ленинград, 1974.
- [254] VALCARCEL M., LUQUE DE CASTRO M.D., *Flow-injection analysis, Principles and applications*, Ellis Horwood Ltd. (a division of John Wiley & Sons), 1987.
- [255] VAN DER PAUW L.J., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Research Reports. 1958, vol. 13, s. 1–9.

- [256] VAN DER PAUW L.J., *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*, Philips. Techn. Rev., vol 20, 1958, s. 220–224.
- [257] VAN LENTEN et al., *Conductivity cell electrode enclosure*, US Patent Nr 3939401, Feb. 17, 1976.
- [258] VAN LUJIK F.G., DE VEER S.M., *Reliable and accurate conductivity measurement in industry*, Analytical Equipment Bulletin, Philips, Eindhoven, 1969.
- [259] VISSER K. R., *Electric conductivity of stationary and flowing human blood at low frequencies*, Medical & Biological Eng. & Computing, Nov. 1992, s. 636–640.
- [260] VOLOUDAKIS K., VRAHLIOTIS P., KASTRINAKIS E.G., NYCHAS S.G., *The behaviour of a conductivity probe in electrolytic liquid/solid suspensions*, Meas. Sci. Technol. 10 (1999), s. 100–105.
- [261] VOGT H., *The incremental ohmic resistance caused by bubbles adhering to an electrode*, Journal of Applied Electrochemistry 13 (1983), s. 87–88.
- [262] WARMOTH D., PORTER K.J., *Improvements in measuring cells for measuring electrical conductivity of liquids*, British Patent Nr 1517697, 1978.
- [263] WATSON L.D., MAYNARD P., CULLENT D.C., SETHI R.S., BRETTLE J., LOWE C.R., *A microelectronic conductometric biosensor*, Biosensors 3 (1987/88), s. 101–115.
- [264] WAYNE KERR, *Conductivity & Permittivity Measurements*, Bulletin TWP 3/71/3M.
- [265] WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, *Marine instrument*, US Patent Nr 1454485, 1973 (opubl. 1976).
- [266] WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten) GmbH, *Precision conductivity electrodes for laboratory and field application*, Weilheim, West Germany, 12/85.
- [267] WTW GmbH & Co. KG, *Ino Lab Level 3, The Convincing Device Concept for the Demands of a Modern Laboratory*, G.I.T. Laboratory Journal, vol. 5, 3/2001, s. 140.
- [268] WTW GmbH & Co. KG, *On-line conductivity measurement*, [www.wtw.com](http://www.wtw.com)
- [269] WOSTHOFF o.H.G., *Coefficient of conduction curves for aqueous solutions of acids, bases and salts at 20°C*, sheet 132–1e, edition 0155, Bohum, West Germany.
- [270] WRIGHT M. R., *The nature of electrolyte solutions*, MacMillan Education, Houndmills, Basingstoke, England, 1988.
- [271] WU Y.C., BEREZANSKY P.A., *Low Electrolytic Conductivity Standards*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 100, 1995, s. 521–527.
- [272] WU Y.C., KOCH W.C., FENG D., HOLLAND L.A., JUHAS E., ARVAY E., TOMEK A., *A dc method for the absolute determination of conductivities of the primary standard KCl solutions from 0 °C to 50 °C*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 99, 1994, s. 241–246.
- [273] WU Y.C., KOCH W.F., PRATT K.W., *Proposed new electrolytic conductivity primary standards for KCl solutions*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 96, 1991, s. 191–201.
- [274] YOKOGAWA, *Model IC40 inductive conductivity sensor*, Bulletin GS 12D8J1-E-H, Sept. 1993.
- [275] YOKOGAWA, *New EXA IC200 Conductivity Analysers*, Bulletin !2D8A0-E-H, January 1994, <http://www.yokogawa.co.jp/ANALYZER/isce.htm>
- [276] YOSIM S.J., GRANTHAM L.F., LUCHSINGER E.B., WIKE R., Rev.Sci.Instrum. Vol. 34, s. 994, 1963.
- [277] ZAKŁADY ELEKTRONICZNE ELWRO, *Przetwornik konduktometryczny N5731, Instrukcja obsługi*, Wrocław 1986.
- [278] ZAKRZEWSKI J., *Some limitations of numerical non-linearity correction*, IMEKO TC-4 7th International Symposium, Prague, 1995, s. 524–528.
- [279] ЗЯЗЕВ Ю.А., СТЕПАНОВ Л.Н., *Температурная компенсация при кондуктометрических измерениях*, Измерительная Техника, 2/1975, с. 86–88.
- [280] ЗВЯГИН В.М., БРАЙЛОВ Э.С., ЛИСОВСКИЙ А.Ю., *Расчет и анализ электрических полей контактных кондуктометрических преобразователей*, Метрология, 7/1987, с. 51–55.