

Проблемы калибровки, поверки и испытаний измерительной аппаратуры
УДК 544.6

**КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАТОМЕРЫ
ДЛЯ ЖИДКИХ СРЕД. ПРОБЛЕМЫ КАЛИБРОВКИ И
ПОВЕРКИ**

Ю.А. Овчинников

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
jao@vniiftri.ru

Представлена проблема метрологического обеспечения кондуктометрических анализаторов жидкостей в связи с расширением их функциональных возможностей в области измерения концентрации и расширением номенклатуры растворов, анализируемых с их применением.

The problem of metrological maintenance conductivity meters of liquids is submitted in connection with expansion of their functionalities in the field of measurements of concentration and expansion of the nomenclature of liquids analyzed with their application.

Ключевые слова: удельная электрическая проводимость, концентрация, кондуктометр, раствор

Одним из старейших физико–химических методов анализа является кондуктометрия. Метод основан на измерениях способности вещества проводить электрический ток. В зависимости от вида переносчиков электричества все вещества делятся на три типа проводников: электронные, ионные и смешанные. Большинство жидкостей относится к ионным проводникам, в которых перенос заряда под действием электрического поля обеспечивается движением ионов.

Коэффициент пропорциональности между плотностью электрического тока и напряжением электрического поля называется удельной электрической проводимостью (УЭП).

Приборы, измеряющие УЭП жидкости, называются кондуктометрические анализаторы жидкости или кондуктометры. Значение, полученное при измерении УЭП, не зависит от количества вещества, то есть является интенсивной величиной и, следовательно, УЭП является внутренним свойством вещества. Кондуктометрические измерения имеют практическую ценность в том, что на основе этих измерений можно рассчитать значения для свойств жидкостей, связанных определенной зависимостью с УЭП. Единство этого вида измерений обеспечивается межгосударственным стандартом ГОСТ 8.457-2000 [1], представляющим поверочную схему, верхним звеном которой является Государственный первичный эталон единицы УЭП См/м – сименс на метр [2].

Зависимость УЭП от температуры приводит к необходимости учитывать

её при оценке результатов измерений.

Одним из свойств, широко используемых в аналитической химии, является концентрация растворенного вещества в жидкостях, прямо связанная с УЭП [3].

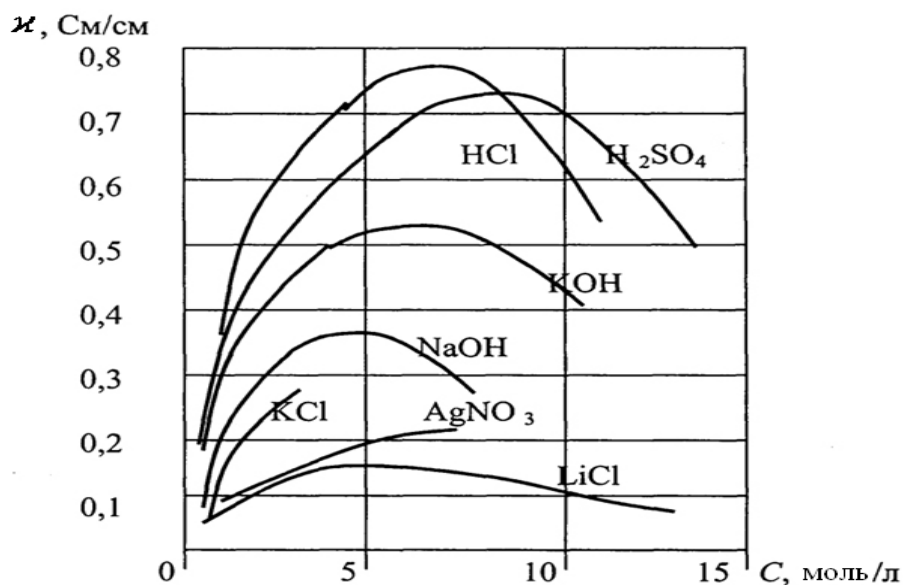


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости бинарных водных растворов от концентрации для некоторых веществ

Так как кондуктометрические измерения не позволяют разделить вклад в измеренное значение каждого типа ионов, имеющих в растворе, то концентрацию возможно определить для конкретного вещества только в бинарном растворе. В этом случае раствор состоит из растворителя и определенного вещества, растворенного в нем. Как видно из рис. 1, зависимость УЭП от концентрации для большинства бинарных растворов имеет максимум, что приводит к неоднозначности для зависимости УЭП от концентрации.

В некоторых случаях определяют концентрацию в более сложных растворах. Примером этого может служить использование понятия нормальной морской воды. В основе этого определения предполагается, что пропорции содержания ионов в составе сложного раствора известны. В этом случае концентрация определяется как соленость морской воды и измеряется в относительных единицах промилле. Изготовление нормальной морской воды - сложная процедура, и при калибровке, испытаниях и поверке измерителей солености морской воды, связанными с измерениями УЭП, часто применяют водные растворы хлористого калия соответствующей концентрации [4]. Правомерность такого подхода на

практике при проведении реальных измерений продолжает быть предметом исследований. Подобное исследование было проведено в ходе международных пилотных сличений CCQM – P142 [5]. Куратором сличений была лаборатория PTB.

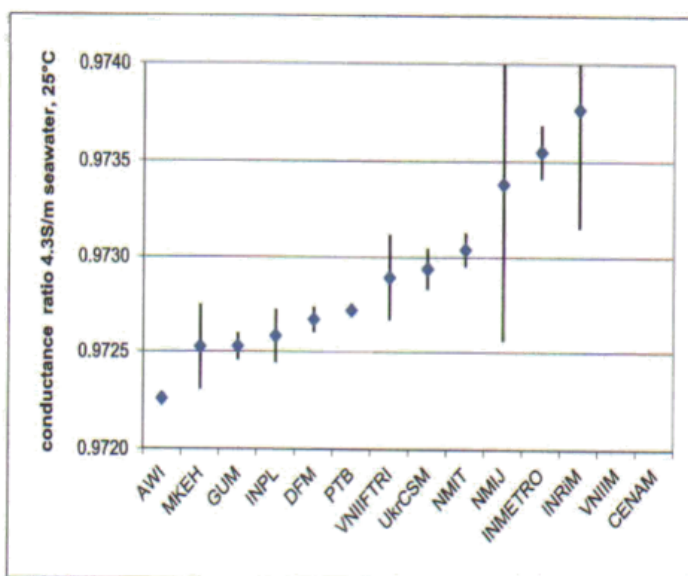


Рис. 2. Результат измерений CCQM – P142 - отношение проводимости образца морской воды 4.3 С/м и соответствия ему водного раствора KCl при 25°C

На рис. 2 приведены результаты измерений, полученные национальными метрологическими институтами, которые принимали участие в пилотных сличениях. Результаты измерений показывают, что применение растворов хлористого калия вместо нормальной морской воды может привести к погрешности калибровки кондуктометрических анализаторов жидкостей больше 0.1%. Для кондуктометрических концентратометров, обычно имеющих пределы допустимой погрешности измерений больше 0.5%, такая замена вполне оправдана. При калибровке приборов для измерений солености морской воды при океанографических исследованиях, где требуется предельно возможная точность измерений, метод калибровки солемеров с использованием нормальной морской воды предпочтительней.

Обычно с помощью кондуктометров проводились измерения УЭП исследуемой жидкости, а затем рассчитывались числовые значения свойств жидкостей, которые можно было получить на основании результатов этих измерений.

Развитие приборостроения и цифровой техники на современном этапе позволило в настоящее время применять кондуктометры как

кондуктометрические анализаторы жидкостей, позволяющие производить соответствующие расчеты непосредственно в процессе проведения измерений и показывать результаты в режиме реального времени. Особенно широкое распространение получили кондуктометрические анализаторы жидкостей, позволяющие измерять концентрацию.

Практичность и эффективность таких измерений привели к тому, что число типов кондуктометрических концентратометров постоянно растет. Растет также номенклатура веществ, концентрация бинарных растворов для которых определяется такими измерениями. Количество типов растворов, концентрацию которых может измерить современный кондуктометр, применяемый как кондуктометрический концентратометр, насчитывает от пяти и более. Это приводит к проблеме разумного построения методик поверки для кондуктометрических анализаторов жидкостей. Если разрабатывать методику поверки на непосредственных измерениях всех растворов, концентрацию которых способен измерять прибор, она будет затратной и сложно выполнимой. Кроме того, многие вещества химически агрессивны, например, кислоты, щелочи, и хотя их растворы присутствуют в документации, прибор как возможное средство измерения часто не применяется для подобных растворов.

Практическое решение этой проблемы - применение водных растворов хлорида калия в качестве основного средства поверки. Он имеет однозначную зависимость УЭП от концентрации, см. рис 1, к тому же водные растворы хлористого калия являются стандартными растворами УЭП [6] и эталонными для упомянутой выше поверочной схемы. Можно рекомендовать использовать растворы, приведенные в международном стандарте [7]. Использование этих растворов позволит контролировать неизменность постоянной кондуктометрической ячейки в течение межповерочного интервала и функционирование прибора как кондуктометра. Для проверки правильного функционирования программ, применяемых измерительным блоком при расчете концентрации различных растворов, следует применять меры электрического сопротивления, имитирующие сопротивление кондуктометрической ячейки для различных концентраций. Для реализации такого решения необходимо, чтобы в документации поверяемого прибора были указаны таблицы или реперные точки, на основании которых реализован алгоритм пересчета измеренного значения УЭП в соответствующее значение для концентрации раствора.

Выбор растворов хлористого калия в качестве основного стандарта для калибровки кондуктометрических концентратометров обусловлен и тем, что международные сличения, устанавливающие метрологические возможности национальных эталонов для единицы измерения удельной электрической проводимости жидкостей, проводятся с использованием именно водных растворов хлористого калия.

На рис. 3 приведен результат для раствора 0.05 См/м, полученный при проведении одного из недавних международных сличений CCQM – K92 [8], который говорит о возможности приготовления раствора с точным значением УЭП. Большое количество участников сличений и плотность результатов измерения говорит, что растворы хлорида калия могут применяться в качестве базовых растворов при поверке, калибровке и испытаниях кондуктометрических концентратометров.

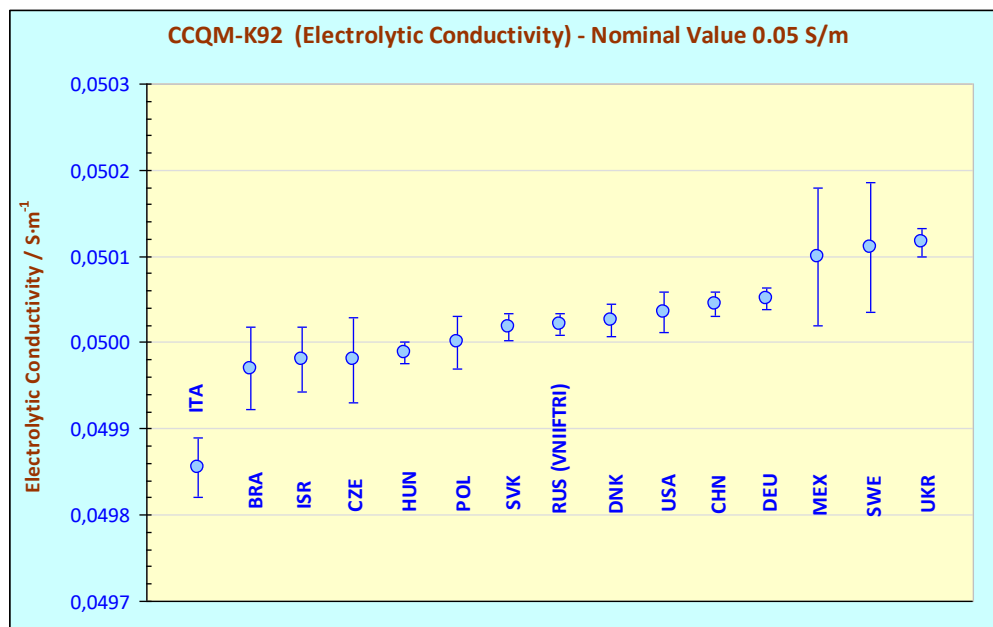


Рис. 3. Результаты измерений CCQM – K92 для образца водного раствора хлористого калия с номинальным значением 0.05 См/м/

Другая проблема - это наличие максимумов зависимостей УЭП от концентрации для растворов многих веществ, см. рис. 1, что приводит к её неоднозначности. Это можно решать ограничением диапазона измерений.

В связи с большим разнообразием единиц измерения концентрации еще нет жестких рекомендаций в их выборе при получении результатов измерений и представлении в показаниях кондуктометрических концентратометров.

Литература

1. ГОСТ 8.457-2000. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.
2. Овчинников Ю.А., Суворов В.А., Левцов В.И. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств

- измерений удельной электрической проводимости жидкостей//
Измерительная техника, 2000, № 9, с. 18.
3. Горшков В.И. и др., Основы химической физики. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 407 с.
 4. Шкала практической солености ШПС-78.
 5. Seitz S. Report CCQM-K142Pilot study – PTB, Germany, 2014.
 6. Standard Solutions Reproducing the Conductivity of Electrolytes. International Recommendation, № 56, BIPM, Paris, 1981.
 7. ИСО 7888 – 85. Качество воды. Определение электрической проводимости, Москва, 1988.
 8. Vyskoci L. Report of key comparison CCQM-K92 – SMU, Slovakia, 2013.