

DESARROLLO DEL SISTEMA PRIMARIO DE MEDICIÓN DE CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA RESULTADOS PRELIMINARES

Reyes A., Torres M. y Monroy M.
División de Materiales Orgánicos. Centro Nacional de Metrología
Km 4,5 carretera a los Cués Mpio. el Marqués Querétaro
(4) 211-05-00 Ext. 3924 y 3928

Resumen: La conductividad electrolítica es, del mismo modo que el pH, uno de los parámetros que es cuantificado un mayor número de veces en una amplia diversidad de industrias: farmacéutica, alimenticia, el sector eléctrico y otras tantas que sería largo enumerar. Considerando lo anterior, en el CENAM se ha desarrollado un Sistema Primario de Conductividad Electrolítica basado en una celda de medición construida en el PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, República Federal Alemana). Dicha celda es fabricada con materiales cerámicos de características idóneas (bajo coeficiente de expansión térmico, cero porosidad aparente, alta constante dieléctrica, entre otros) y los electrodos consisten en una superficie de platino electrodepositado también sobre material cerámico. El procedimiento de medición es controlado por una computadora personal. En esta primera etapa del proyecto, se presentan los resultados de mediciones llevadas a cabo en el PTB con soluciones de referencia preparadas en el CENAM.

INTRODUCCION

Dado un material de longitud "L", sección transversal "A" y resistencia eléctrica "R", su conductividad "κ" está dada por:

$$k = \frac{L}{R \cdot A} [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}]$$

En el área química el uso es expresar la conductividad de una solución líquida en [S·cm⁻¹] o bien [μS·cm⁻¹]. Así mismo se emplean celdas cuyas características geométricas son agrupadas en un solo término, denominado constante de celda, tal que:

$$K_{cell} = \frac{L}{A} [cm^{-1}]$$

La conductividad resulta entonces:

$$k = \frac{K_{cell}}{R}$$

Dicha constante es normalmente determinada por los fabricantes, y verificada por los usuarios, empleando un material de referencia, ya que las características geométricas de las celdas comerciales son muy complejas, imposibles de medir directamente.

La medición de conductividad electrolítica mediante una técnica absoluta (aquella cuyo resultado de medición es obtenido con leyes físicas en lugar de ser obtenido mediante la calibración utilizando materiales de referencia), emplea una celda electroquímica construida *ex profeso* y cuyas características geométricas son conocidas, incluyendo desde luego, la incertidumbre relacionada.

El principio de operación del sistema consiste, por tanto, en determinar, mediante un puente de medición de impedancias, la resistencia eléctrica de una solución contenida en una celda cuya constante geométrica es conocida.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Celda de Conductividad

El Sistema Primario de Medición de Conductividad Electrolítica incluye una celda de conductividad construida (Figura 1) de un material cerámico con características idóneas (alúmina, Al₂O₃, bajo coeficiente de expansión térmico, cero porosidad aparente, alta constante dieléctrica, entre otros) en el PTB y los electrodos consisten en una superficie de platino electrodepositado¹ también sobre material cerámico. Con respecto a celdas similares a las empleadas por el NIST², ésta es de un diseño más sencillo y facilita tanto su manejo como su limpieza, sin degradar su exactitud.

Los electrodos en cada extremo de la celda son una película de platino (de 0,5 mm de espesor) electrodepositada sobre la superficie de alúmina. La resistencia eléctrica sobre la superficie de platino es menor a 10 ohms. La rugosidad promedio, después de pulir la superficie, es de 2 μm. Para asegurar la continuidad eléctrica, el electrodo de base y el electrodo móvil tienen contactos de 6 mm y 10 mm de diámetro, respectivamente, hechos de una aleación de Fe-Ni con una expansión térmica similar a la del material cerámico. El conducto para el contacto de mayor diámetro puede dar cabida a un RTD para la determinación de la temperatura.

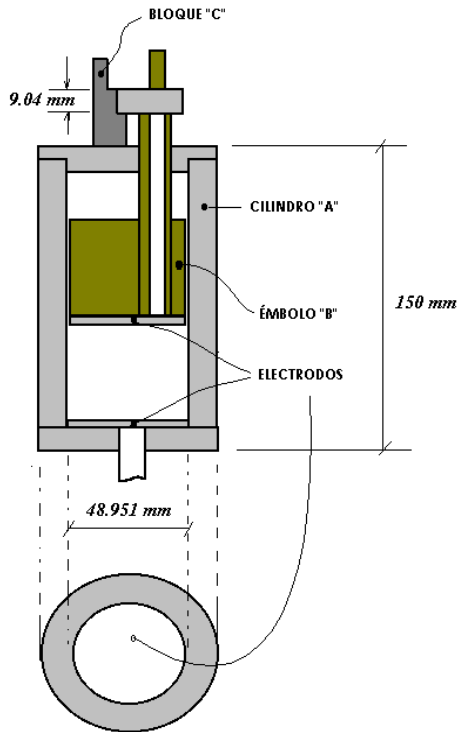


Figura 1. Diagrama de la celda de conductividad

La distancia entre ambos electrodos depende de la penetración del émbolo B en el cilindro A y esta es regulada por una bloque "C" de tres escalones, de 1 cm +/- 1 µm de longitud cada uno. La resistencia eléctrica de la solución depende de la separación de los electrodos ("L") y del área de los mismos "a". Así pues, el calculo de la conductividad se basa en la diferencia de los valores de resistencia para diferentes separaciones entre los electrodos:

$$R_1 = \frac{L}{k \cdot a}$$

$$R_2 = \frac{L + \Delta L}{k \cdot a}$$

$$R_2 - R_1 = \frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta L}{a}$$

$$k = \frac{g}{(R_2 - R_1)}$$

La constante de celda g está dada, por:

$$g = \frac{\Delta L}{a} = \frac{4 \cdot \Delta L}{p \cdot f^2}$$

donde

DL es el desplazamiento del émbolo, que en este caso es el paso de un escalón hecho también de alúmina (éste puede ser sustituido por otro escalón o por un tornillo micrométrico) y es igual a **0,904** cm.

f Es el diámetro interior del cilindro de la celda, medido con una máquina de coordenadas marca Zeiss, y resulta, **48,951** mm. No obstante, este dato debe ser verificado por la división de Metrología Dimensional del CENAM.

La constante de la celda es entonces **4,80347 · 10⁻² cm⁻¹**

Control de Temperatura

La celda se coloca dentro de un recipiente metálico, de acero inoxidable de aproximadamente 20 cm de lado y 25 cm de profundidad, que contiene aire ambiental como medio aislante. A su vez, este recipiente se encuentra inmerso en agua en un baño termostático. El controlador de este baño mantiene la temperatura constante con variaciones comprobadas de 0,005 K.

Mediante un puente de medición en C.A., con una incertidumbre de 0,05 K se determina la temperatura en distintos puntos. Hay dos sensores de temperatura:

- Un RTD para medir la temperatura del agua que rodea al recipiente de la celda.
- Un RTD, introducido a través de un orificio en el émbolo, para medir la temperatura en electrodo superior de la celda.

Puente de Medición de Impedancias

Para determinar el valor de la resistencia electrolítica de la solución se emplea un puente de medición de impedancias de alta resolución configurado con las siguientes características:

- Medición de resistencia en 4 terminales, para compensar la resistencia de los cables de conexión.
- Barrido de frecuencia, tensión eléctrica o corriente. Se puede definir hasta 10 valores de frecuencia, tensión o corriente en cada uno de los cuales se mide una función también definible por el usuario. En este caso se mide la función $Z = R + jXL$ para 10 valores de frecuencia, a una tensión constante en la carga. El intervalo de medición lo elige automáticamente el instrumento de acuerdo a reglas descritas en el manual, con el fin de optimizar la resolución.

- Corrección de capacitancias parásitas, impedancia residual y largo de los cables de conexión. Estas características no se usan aquí. En cambio verifican el instrumento antes de cada serie de mediciones, utilizando una década de resistencias.

Procedimiento de Medición

Las frecuencias empleadas para medir la impedancia son 0,100; 0,400; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,4722; 4,0 y 5,0 KHz, que es el intervalo considerado lineal (Figura 1) La medición toma aproximadamente 1,5 horas; el baño termostático se enciende con 24 horas de antelación a 25 °C; la solución se atempera a 25 °C al menos 2 horas antes de llevar a cabo la medición. Se toman los dos extremos del intervalo de desplazamiento, sin considerar un punto intermedio. Cada ciclo de lectura de impedancia consiste en un barrido de las frecuencias mencionadas y requiere 30 segundos. De cada frecuencia resulta un valor de impedancia tal que:

$$Z = R + jXc$$

La función $R(1/f)$ es lineal en el intervalo de frecuencias de trabajo (Fig. 2)

El valor de la resistencia electrolítica de la solución en la celda para cada ciclo de lectura equivale a:

$$R_0 = \lim_{1/f \rightarrow 0} R(1/f)$$

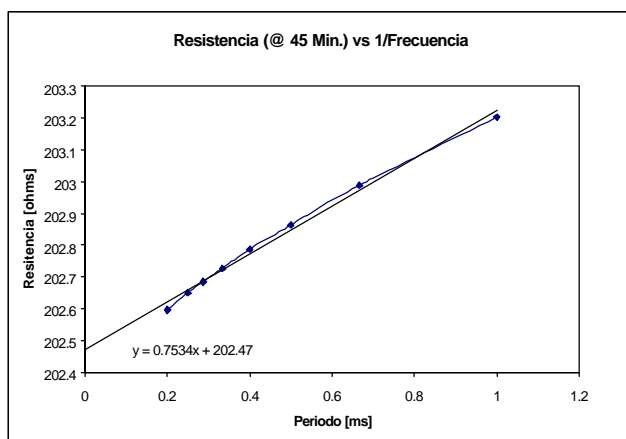


Figura 2. La resistencia como función de 1/f

La impedancia de la solución para cada posición extrema del émbolo se mide, durante 45 minutos, aproximadamente (el tiempo necesario para alcanzar la estabilidad, Fig. 3).

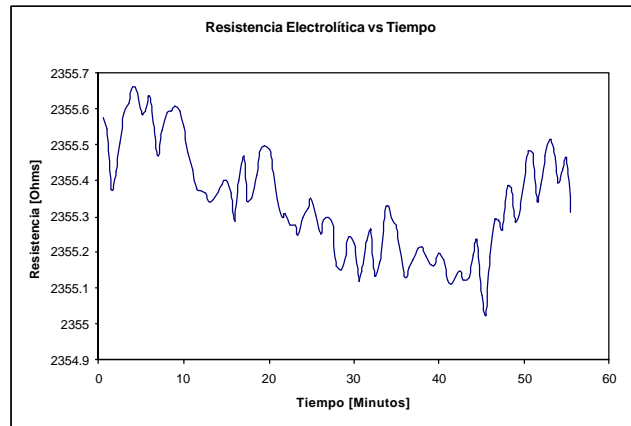


Figura 3. La resistencia como función del tiempo de medición

El valor final de resistencia electrolítica para una posición del émbolo es el promedio de la resistencia electrolítica obtenidas de n ciclos de lectura.

Una computadora personal, programada *ex profeso*, configura los instrumentos, registra las variables (temperatura e impedancia compleja), almacena todos los datos generados y calcula la resistencia electrolítica en tiempo real durante el procedimiento.

A partir de dos posiciones del émbolo de la celda, la conductividad electrolítica de la solución se calcula como se mencionó en la descripción del principio de operación de la celda.

Determinación del coeficiente de temperatura (Θ)

Las mediciones de conductividad dependen apreciablemente de la temperatura³, como puede verse en la Tabla 1. El coeficiente de temperatura

se define como:
$$\Theta = \frac{k_1 - k_2}{(T_1 - T_2) \cdot k_1} \cdot 100\%$$

Donde:

k_1 y k_2 son los valores de conductividad a las temperaturas T_1 y T_2 , además:

$$T_1 - T_2 < 10^\circ\text{C}$$

Dado que el valor de Θ es considerable, su determinación experimental es imprescindible.

Agua ultrapura:	5,0% / °C
Agua potable:	2,2% / °C
Solución de KCl	2,0% / °C

Tabla 1. Coeficiente de temperatura para distintos líquidos

RESULTADOS

Bajo el convenio de colaboración entre el CENAM y el PTB, se llevaron a cabo, en instalaciones de éste último instituto, dos mediciones con la solución de referencia de conductividad electrolítica enviada por el CENAM (embotellada en un frasco de 500 ml de polietileno de alta densidad) cuyo valor de preparación de **1408,23 $\mu\text{S/cm}$** .

El envase de la solución no mostraba huellas de fuga alguna y conservaba su hermeticidad, a pesar de que era apreciable la deformación del mismo debido a la diferencia en la presión atmosférica entre el CENAM y el PTB.

La primera medición se llevó a cabo con la celda primaria del PTB, arrojando el siguiente resultado:

1413,865 $\mu\text{S/cm}$.

La temperatura promedio durante la medición es de **25,0370 °C**, y se consideró un coeficiente de expansión térmica de 2%. Este coeficiente normalmente debe determinarse realizando otras dos mediciones a temperaturas de 24 °C y a 26 °C. No obstante, dada la poca solución disponible, se optó por usar el coeficiente genérico para este tipo de soluciones.

La incertidumbre asociada al resultado está aún en proceso de cálculo.

La segunda medición se llevó a cabo utilizando esta misma solución, con la celda primaria manufacturada en el PTB y destinada al CENAM. Sin embargo, debido a la diferencia entre la estructura metálica de ésta última celda y la estructura de teflón de la celda del PTB, no fue posible utilizar el baño termostático empleado usualmente. En lugar del baño termostático fue empleada una caja hecha de material térmico aislante, cuya temperatura fue controlada utilizando un recirculador conectado a un bloque disipador de aluminio.

La medición arrojó el siguiente resultado

1418,554 $\mu\text{S/cm}$

La temperatura promedio durante la medición es de **24,9275 °C** y se consideró un coeficiente de temperatura de 2%.

Dos factores explican la diferencia entre ambos resultados: **a)** Un control de temperatura con menor estabilidad: 1,2 % de desviación estándar relativa en el intervalo de trabajo. **b)** La distancia entre los electrodos afecta el comportamiento eléctrico de la celda. A menor distancia entre ellos la función de la resistencia electrolítica respecto a la frecuencia, se aleja de una línea recta. En la medición con la celda del PTB esta distancia equivalía a 25 mm; en el caso de la medición con la celda del CENAM, equivalía a 0,904 mm. Sin embargo, el intervalo de frecuencias en que se midió fue el mismo.

CONCLUSIONES

Los resultados hasta ahora obtenidos, aunque preliminares, nos permiten evaluar con optimismo el sistema. Las fuentes de variabilidad son principalmente la variación en la temperatura y el movimiento manual del émbolo de la celda. A fin de eliminar la variabilidad de la temperatura en el recipiente que contiene la celda, se colocará un pequeño ventilador dentro de éste a fin de mejorar la circulación del aire. Así mismo, un motor a pasos se empleará para mejorar la repetibilidad del movimiento y un medidor de desplazamiento de alta exactitud medirá la separación entre los electrodos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Petra Spitzer del PTB por su continuo apoyo para el desarrollo del sistema y en especial para la construcción de la celda.

REFERENCIAS

- [1] F. Löffler. Design and production of the electric conductivity cell, to be published
- [2] Y.C. Wu, K.W. Pratt and W.F. Koch, Determination of the Absolute Specific Conductance of Primary Standard KCl Solutions, Journal of Solution Chemistry, Vol. 18, No. 6, 1989
- [3] Y.C. Wu, P. Berezansky, Low Electrolytic Conductivity Standards, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 100, 521 (1995)