

ҒЫЛЫМИ МАҚАЛАҒА ШОЛУ: IUPAC ТЕХНИКАЛЫҚ ЕСЕБІ, 2001 «МОЛЯРЛЫҚ БАСТАПҚЫ ЭЛЕКТР ӨТКІЗГІШТІК СТАНДАРТТАРЫ»

АНДАТПА

Бұл шолу Халықаралық теориялық және қолданбалы химия Одағының (IUPAC) KCl Сулы ерітінділерінің молярлық бастапқы электр өткізгіштік стандарттарын құру туралы есебін талдайды. Есепте 0,01, 0,1 және 1,0 моль/кг концентрациясы бар ерітінділердің электр өткізгіштігін 0-ден 50 °C-қа дейінгі температурада 5 °C қадаммен өлшеу әдісі ұсынылған. Әзірленген стандарт аналитикалық химия мен метрология үшін дәл, тұрақты мәндерді қамтамасыз ететін демальды шкаланы алмастырады. Есептің негізгі аспектілеріне эксперименттік әдістер, электр өткізгіштігінің температураға тәуелділігін есептеу және жаңа тәсілдің сенімділігі мен сенімділігін негіздейтін белгісіздіктерді бағалау кіреді.

ОБЗОР НАУЧНОЙ СТАТЬИ: IUPAC ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ, 2001 «МОЛЯЛЬНЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ СТАНДАРТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ»

АННОТАЦИЯ

Настоящий обзор анализирует отчет Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) по созданию молярных первичных стандартов электропроводности водных растворов KCl. В отчете предложена методика для измерения электропроводности растворов с концентрациями 0,01, 0,1 и 1,0 моль/кг при температуре от 0 до 50 °C с шагом 5 °C. Разработанный стандарт замещает демальную шкалу, обеспечивая точные, стабильные значения для аналитической химии и метрологии. Основные аспекты отчета включают экспериментальные методы, расчетную аппроксимацию зависимости электропроводности от температуры, а также оценку неопределенностей, которая обосновывает достоверность и надежность нового подхода.

Ключевые слова: Электропроводность, молярные первичные стандарты, аналитическая химия

REVIEW OF THE SCIENTIFIC ARTICLE: IUPAC TECHNICAL REPORT, 2001 «MOLALITY-BASED PRIMARY STANDARDS OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY»

ANNOTATION

This review analyzes the report by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) on the development of molality-based primary standards of electrolytic conductivity for aqueous solutions of KCl. The report presents a methodology for measuring the conductivity of KCl solutions with concentrations of 0.01, 0.1, and 1.0 mol/kg at temperatures from 0 to 50 °C in 5 °C increments. The newly developed standard replaces the demal scale, providing accurate and stable values for analytical chemistry and metrology. Key aspects of the report include experimental methods, a polynomial approximation of conductivity dependence on temperature, and uncertainty estimation, which supports the reliability of the new approach.



МЕТОДЫ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЯЧЕЕК

Описание установки и общего процесса измерений

Отчет IUPAC предлагает две экспериментальные установки, адаптированные для работы с растворами разной концентрации. Для растворов с моляльностью 0,01 и 0,1 моль/кг использовалась Jones-ячейка, а для раствора с моляльностью 1,0 моль/кг — четырехэлектродная ячейка постоянного тока. Обе установки были оптимизированы для точного измерения электропроводности, с учетом влияния температуры и других факторов.

Jones-ячейка: конструкция и методология

Jones-ячейка, предложенная для измерения электропроводности растворов с низкой моляльностью, представляет собой классическую ячейку для измерения сопротивления растворов с переменным током. Конструкция включает съемную трубку, которая проходит через центральную часть ячейки. Геометрия трубки определяет постоянную ячейки KKK, которая рассчитывается как отношение длины трубки l к ее поперечному сечению A :

$$K = \frac{l}{A} \quad (1)$$

где:

l — длина трубки,

A — площадь поперечного сечения трубки, измеренная механически.

Сопротивление раствора R измерялось при нескольких частотах переменного тока (1, 2 и 5 кГц) с последующей экстраполяцией к бесконечной частоте. Это позволяет исключить влияние частотных эффектов, таких как индуктивные и ёмкостные составляющие сопротивления. Электропроводность рассчитывается как:

$$k = \frac{K}{R} \quad (2)$$

где:

k — электропроводность раствора при данной температуре.

Погрешности в измерении размеров трубки и сопротивления учитываются в общей оценке неопределенности результата.

Четырехэлектродная ячейка: конструкция и методика измерений

Для измерений электропроводности растворов с высокой концентрацией (1 моль/кг) в отчете описана четырехэлектродная ячейка постоянного тока. В конструкции этой ячейки предусмотрены четыре электрода, установленные таким образом, чтобы две пары электродов использовались для подачи тока и измерения потенциала. Такая конфигурация помогает минимизировать поляризационные эффекты, возникающие при взаимодействии электродов и раствора, что особенно важно при высоких значениях электропроводности.

Электроды из $Ag|AgCl$ были выбраны для обеспечения стабильности и исключения нежелательных побочных реакций на поверхности электродов. Метод измерения потенциала между центральными электродами заключается в подаче постоянного тока через внешние электроды и измерении напряжения. Этот метод позволяет добиться высокой точности измерения электропроводности, что особенно важно при высокой концентрации ионов в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Аппроксимация зависимости электропроводности от температуры

В отчете представлены значения электропроводности для растворов KCl с моляльностью 0,01, 0,1 и 1,0 моль/кг в диапазоне температур от 0 до 50 °C, приведены в Таблице 1.

Таблица 1 - Рекомендуемые значения электролитической проводимости (с поправкой на H_2O), для различных молярностей KCl, с расширенной неопределенностью, равной $2u_c$.

t, °C	104 k/S m ⁻¹						
	m(KCl) = 0.01 mol/kg		m(KCl) = 0.1 mol/kg		m(KCl) = 1.0 mol/kg		H ₂ O (CO ₂ , saturated)
	Value	2u _c	Value	2u _c	Value	2u _c	Value
0	772.92	0.23	7116.85	2.85	63 488	25	0.58
5	890.96	0.27	8183.70	3.27	72 030	29	0.68
10	1013.95	0.30	9291.72	3.72	80 844	32	0.79
15	1141.45	0.34	10 437.1	4.2	89 900	36	0.89
18	1219.93	0.37	11 140.6	4.5	—	—	0.95
20	1273.03	0.38	11 615.9	4.6	99 170	40	0.99
25	1408.23	0.42	12 824.6	5.1	108 620	43	1.10
30	1546.63	0.46	14 059.2	5.6	118 240	47	1.20
35	1687.79	0.51	15 316.0	6.1	127 970	51	1.30
40	1831.27	0.55	16 591.0	6.6	137 810	55	1.40
45	1976.62	0.59	17 880.6	7.2	147 720	59	1.51
50	2123.43	0.64	19 180.9	7.7	157 670	63	1.61

Эти данные предложены в качестве новых первичных стандартов электропроводности для использования в аналитической и метрологической практике. Стандартные значения представлены в температурном диапазоне от 0 до 50 °С с шагом в 5 °С, с учетом современных требований к точности измерений и обработки данных.

Методология расчета и представление данных

Для расчета электропроводности k в зависимости от температуры t для каждого из растворов используется полиномиальная зависимость третьего порядка:

$$\frac{k}{k_0} = a + b \left(\frac{t}{t_0}\right) + c \left(\frac{t}{t_0}\right)^2 + d \left(\frac{t}{t_0}\right)^3 \quad (3)$$

Где:

- k — электропроводность при температуре t ,
- k_0 — стандартная электропроводность при t_0 ,
- t — температура раствора,
- t_0 — стандартная температура (1 °С),
- a, b, c и d — параметры аппроксимации, зависящие от моляльности раствора.

Коэффициенты a, b, c и d были экспериментально определены для каждой из трех концентраций. Эти параметры позволяют легко рассчитать электропроводность раствора при любой температуре в пределах указанного диапазона, приведены в таблице 2.

■ Таблица 2

Моляльность, mol/kg	Параметры			
	a	b	c	d
0.01b	$7.729\ 21 \times 10^{-2}$	$2.308\ 46 \times 10^{-3}$	$1.077\ 15 \times 10^{-5}$	$-5.840\ 94 \times 10^{-8}$
0.1b	0.711 685	$2.090\ 02 \times 10^{-2}$	$8.991\ 44 \times 10^{-5}$	$-5.071\ 24 \times 10^{-7}$
1.0	6.348 82	0.167 913	$6.007\ 81 \times 10^{-4}$	$-3.837\ 02 \times 10^{-6}$

Для исключения вклада растворенного CO_2 в электропроводность измеряемых растворов значения были скорректированы на проводимость воды, находящейся в равновесии с атмосферным CO_2 . Данный подход необходим для минимизации влияния посторонних ионов на результаты и повышения точности измерений. Значения проводимости воды при различных температурах приводятся в отчете и вычитаются из измеренных данных для растворов KCl, обеспечивая тем самым корректные результаты.

Измерения электропроводности для растворов с моляльностью 0,01 и 0,1 моль/кг изначально проводились по температурной шкале IPTS-68, однако в современном метрологическом стандарте применяется шкала ITS-90. Чтобы стандартизировать значения электропроводности для использования с текущей температурной шкалой, все значения были пересчитаны на ITS-90. Это включало пересчет

коэффициентов полинома для каждой моляльности и корректировку расчетов для получения значений, соответствующих современным температурным стандартам.

Оценка неопределенности

Отчет IUPAC предоставляет детальную оценку комбинированных расширенных неопределенностей $U=2u_c$ для рекомендованных значений электропроводности, указанных в таблице. Комбинированные неопределенности u_c были рассчитаны из компонентных неопределенностей u_i в соответствии с протоколом ISO. Первоначальные неопределенности, представленные в отчете как доверительные интервалы с вероятностью 95 %, были делены на 2 для получения значений u_i в случаях нормального распределения. Если предполагалось равномерное распределение вероятности, исходное значение делилось на $\sqrt{3}$ для получения соответствующего u_i . Затем компоненты u_i объединялись по квадратуре (по методу корня суммы квадратов), чтобы определить комбинированную неопределенность u_c для каждого раствора. Все процентные неопределенности представлены на относительной основе.

Каждое рекомендованное значение включает два компонента неопределенности типа A. Первый компонент типа A — это разница между сглаженным значением электропроводности k , полученным по уравнению полиномиальной аппроксимации, и индивидуальными значениями k , измеренными при конкретной температуре. Соответствующие значения u_i составляют 0,0046 % для раствора с моляльностью 0,01 моль/кг, 0,0126 % для 0,1 моль/кг и 0,0145 % для 1,0 моль/кг.

Второй компонент типа A — неопределенность измерения постоянной ячейки K_T для центральной трубки. Это измерение основано на механических измерениях длины l и внутреннего диаметра d трубки. Для Jones-ячейки (используемой для растворов с моляльностями 0,01 и 0,1 моль/кг) значения K_T и u_i составляют $10,0585\ \text{см}^{-1}$ и $0,00065\ \text{см}^{-1}$ (0,0065 %), соответственно. Для четырехэлектродной ячейки (используемой для раствора с моляльностью 1,0 моль/кг) значения K_T и u_i равны $31,195\ \text{см}^{-1}$ и $0,0027\ \text{см}^{-1}$ (0,0085 %), соответственно.

Основной вклад в u_i при определении K_T в обоих случаях приходится на измерение диаметра трубки d .



Измерения диаметра d выполнялись в трех угловых позициях вдоль трубки и на трех (Jones-ячейка) или четырех (четырёхэлектродная ячейка) участках вдоль оси трубки, всего 9 (Jones-ячейка) или 12 (четырёхэлектродная ячейка) измерений. Длина l измерялась для обеих ячеек в четырех точках, расположенных с интервалом 90° вокруг окружности трубки, в результате чего для каждой ячейки было получено четыре значения l . Отмеченные значения u_i , указанные выше, представляют собой суммарную неопределенность u_i , определенную для K_T , рассчитанную на основе измерений.

Компоненты неопределенности типа В

В отчете также описаны ключевые систематические неопределенности, обозначенные как компоненты типа В.

Влияние температурного расширения на K_T : для расчета корректировки постоянной ячейки $K_{cell,T}$ с учетом температурного расширения трубки используется уравнение:

$$\frac{\Delta K_{cell,T}}{K_{cell,T}} = \alpha_g \Delta t \quad (4)$$

где:

α_g — коэффициент линейного расширения боросиликатного стекла ($3,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Для Jones-ячейки корректировки K_T учитывались при каждом значении температуры t в диапазоне от 0 до 50°C . Максимальная корректировка составляет 0,009 % и наблюдается при температурах 0 и 50°C . Влияние этой корректировки на комбинированную неопределенность считается незначительным.

Для четырёхэлектродной ячейки значение K_T использовалось без корректировки на температуру, а неопределенность для постоянной K_T была установлена на уровне 0,0052 % на основе предполагаемого изменения K_T с температурой.

2. Неопределенность температуры ванны: вклад в общую неопределенность от изменений температуры определялся на основе температурного коэффициента k при каждом значении температуры и неопределенности измерений температуры t . Температурный коэффициент определялся на основе аппроксимации полиномиальной зависимости k от t . Погрешность температурного измерения термометром составляет $\pm 0,002^\circ\text{C}$, и эта величина применялась для расчета соответствующих u_i в значении k .
3. Чистота реагентов: использованный хлорид калия был высокой степени чистоты (SRM 999), и для устранения влаги он предварительно прокаливался при 500°C в течение 4 часов,

а затем хранился в десикаторе над безводным $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ до использования. Рассчитанная неопределенность u_i , связанная с чистотой реагента, составила 0,0025 %.

4. Испарение раствора: влияние испарения раствора при его переносе в ячейку оценивается с величиной $u_i = 0,0025\%$.

Для измерений сопротивления в Jones-ячейке при 0,01 и 0,1 моль/кг значение u_i для измерения сопротивления составляет 0,00057%. Это значение включает погрешности, связанные с сопротивлением проводов. В четырёхэлектродной ячейке для раствора 1,0 моль/кг u_i для измерения составляет 0,00061%, что учитывает погрешности при измерении потенциала и тока (определяемые по падению напряжения на четырёхконтактном стандартном резисторе, калиброванном относительно эталона сопротивления).

Неопределенность корректировки электропроводности растворителя составляет $2 \times 10^{-6} \text{ См/м}$, что равно 1% от чистой поправки. Эта величина соответствует u_i для электропроводности раствора менее 0,0015% в каждом случае.

Максимальные значения $2u_c$ рассчитанные на основе компонентов типа А и В методом корня суммы квадратов, составляют 0,025%, 0,034% и 0,037% для растворов 0,01, 0,1 и 1,0 моль/кг, соответственно. Консервативное значение 0,03 % относительной неопределенности применялось к значениям электропроводности раствора 0,01 моль/кг. Для растворов 0,1 и 1,0 моль/кг использовалось значение 0,04% для получения расширенной неопределенности в таблице.

Сравнение с предыдущими стандартами

В отчете IUPAC также проводится анализ соответствия новых молярных стандартов электропроводности с ранее установленными стандартами на демальной основе, принятыми Международной организацией законодательной метрологии (OIML) и IUPAC. Исторически демальные стандарты были разработаны на основе объема, а концентрации выражались в эквивалентах на литр раствора (демал). Основное отличие нового подхода заключается в том, что концентрация KCl выражается в молях на килограмм растворителя, что устраняет зависимости от изменений объема раствора, вызванных изменениями температуры или давления. В данном отчете оценка проводится путем повторных измерений электропроводности по демальной шкале с использованием той же аппаратуры, что и для новых стандартов.



Результаты сравнения приведены в таблице с указанными значениями электропроводности и расширенными неопределенностями для демальных стандартов и новых моляльных стандартов. Максимальные отклонения между новыми и демальными стандартами для всех трех растворов составляют 0,027%. Эти отклонения лежат в пределах допустимой погрешности новых стандартов и подтверждают, что новый моляльный стандарт сохраняет преемственность с предыдущими стандартами, при этом улучшая точность и стабильность результатов.

Для демонстрации приемлемости новых значений в отчете представлены измерения, выполненные с использованием моляльных и демальных стандартов, которые были пересчитаны к температурной шкале IPTS-68 (Международная практическая температурная шкала 1968 года). Новые данные согласуются с предыдущими значениями в рамках расширенной неопределенности, что демонстрирует надежность новых стандартов и их соответствие ранее установленным эталонам. Это также позволяет новым стандартам оставаться совместимыми с предыдущими измерениями, выполненными на демальной шкале.

Заключение

Отчет IUPAC представляет собой значительный вклад в область стандартизации электропроводности водных растворов и повышает

точность измерений для аналитической химии и метрологии. Переход от демальных стандартов к моляльным стандартам решает проблему изменений объема, связанных с изменениями температуры и давления, и делает новые стандарты пригодными для применения в широком спектре аналитических приложений и исследований.

Новые моляльные стандарты электропроводности для водных растворов KCl в концентрациях 0,01, 0,1 и 1,0 моль/кг и температурном диапазоне от 0 до 50 °C обеспечивают высокую точность и воспроизводимость измерений. Проведенная оценка расширенной неопределенности демонстрирует, что полученные значения отличаются высокой стабильностью и точностью, что позволяет применять их в международной метрологической практике. Отклонения между новыми значениями и ранее принятыми демальными стандартами лежат в пределах погрешности, что подтверждает преемственность и надежность новых данных.

Внедрение новых стандартов имеет значительное значение для аналитической химии, где точность и надежность измерений электропроводности играют ключевую роль в калибровке аналитических приборов, контроле качества и стандартизации методов. Новые моляльные стандарты рекомендуются для применения в лабораториях, национальных метрологических институтах и других организациях, где важны точные и воспроизводимые измерения электропроводности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. IUPAC ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ, 2001 «Моляльные первичные стандарты электропроводности».
2. Международная рекомендация МОЗМ Р №56, Образцовые растворы, воспроизводящие проводимость электролитов, OIML, 1980.
3. Руководство по выражению неопределенности измерений, ISO, Женева, Швейцария (1993).
4. Jones, G., Bradshaw, B. C. J. Am. Chem. Soc. 55, 1780–1800 (1933).
5. Parker, H. C., Parker, E. W. J. Am. Chem. Soc. 46, 312–335 (1924).
6. Juhász, E., Marsh, K. N. Pure Appl. Chem. 53, 1841–1845 (1981).