

2.1.2.33. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

В общей фармакопейной статье приведена информация о том, каким образом проводят измерения удельной электропроводности жидкостей, в том числе чистых жидкостей. Этот метод применяется в отношении жидкостей если удельная электропроводность используется для оценки, контроля или отслеживания химического состава (например, химическую чистоту или ионную концентрацию), а также в других случаях, когда ионные свойства жидкостей должны быть известны или контролируемы.

Метод применим к растворам, которые могут быть использованы при «очистке на месте», для хроматографического детектирования, при приготовлении ионных растворов, определении конечных точек титрования, дозировании, ферментации и приготовлении буферных растворов, но область его применения этим не ограничивается. В некоторых случаях измерение удельной электропроводности можно применять для чистых органических жидкостей, таких как спирты и гликоли, со слабым сигналом удельной электропроводности, который значительно увеличивается при загрязнении органических жидкостей водой или солями.

Удельная электропроводность являет собой способность жидкости проводить электричество посредством присутствующих в ней ионов. Способность какого-либо иона проводить электрический ток непосредственно связана с его подвижностью. Удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации ионов в жидкости согласно следующему уравнению:

$$\kappa = 1000 \sum_{i}^{\text{все ионы}} C_i \lambda_i$$

где: κ — удельная электропроводность в сименсах на сантиметр;

C_i — концентрация ионов i в молях на литр;

λ_i — молярная электропроводность иона i в сименс-сантиметрах квадратных на моль ($\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$).

Хотя принятой в международной системе СИ единицей измерения для удельной электропроводности является сименс на метр, исторически сложилось так, что общепринятой стала единица сименс на сантиметр.

Из представленного уравнения видно, что удельная электропроводность не является ионоселективной, так как изменение ее значения происходит при изменении концентрации любых ионов. Кроме того, каждый ион имеет свое значение молярной электропроводности. По этой причине определение точных концентраций отдельных ионов путем измерения удельной электропроводности не представляется возможным, если процентный ионный состав раствора не ограничен и не известен. При этом, в случае раствора единственной соли, кислоты или основания (например, раствор каустической соды, используемый для очистки) точная концентрация может быть определена напрямую. Несмотря на отсутствие ионной специфичности, определение удельной электропроводности является ценным лабораторным и производственным методом для измерения и контроля общего содержания ионов, так как получаемые результаты пропорциональны сумме концентраций всех ионов (анионов и катионов) для разбавленных растворов, как описано в приведенном выше уравнении. При более высоких концентрациях зависимость измеренных значений удельной электропроводности от концентрации не является полностью линейной. Измерение удельной электропроводности невозможно для твердых тел или газов, но может использоваться для газовых конденсатов.

Еще одним фактором, влияющим на измерения удельной электропроводности, является температура жидкости. При возрастании температуры жидкости возрастает и ионная электропроводность, что является основной причиной необходимости проведения температурной компенсации при испытаниях проводящих жидкостей.

Удельная электропроводность (κ) пропорциональна электропроводности (G) жидкости между двумя электродами:

$$\kappa = G \times \left(\frac{d}{A} \right) = G \times K$$

где: κ – удельная электропроводность в сименсах на сантиметр;
 G – электропроводность в сименсах;
 d – расстояние между электродами в сантиметрах;
 A – площадь проводящих электродов в сантиметрах квадратных;
 K – константа ячейки в обратных сантиметрах, равная отношению d/A .

Удельное сопротивление ρ жидкостей, выраженное в ом-сантиметрах, по определению является величиной, обратной удельной электропроводности:

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{G \times K} = \frac{R}{K}$$

где: ρ – удельное сопротивление в ом-сантиметрах;
 κ – удельная электропроводность в сименсах на сантиметр;
 G – электропроводность в сименсах;
 R – сопротивление в омах, его величина обратна электропроводности (G);
 K – константа ячейки в обратных сантиметрах.

ОБОРУДОВАНИЕ

Измерение удельной электропроводности заключается в определении сопротивления жидкости между и вокруг электродов кондуктометрического датчика. Основными инструментами при этом измерении являются измерительный контур сопротивления и кондуктометрический датчик, как правило соединенные кабелем, если датчик и пользовательский интерфейс разъединены.

Измерение сопротивления производят путем подачи на электроды переменного тока (то есть потока электрического заряда, периодически меняющего направление) или напряжения, измерения тока (или напряжения) и расчета сопротивления согласно закону Ома. Переменный источник используют для предотвращения поляризации (накопления ионов) электродов. В зависимости от оборудования частота измерительной системы регулируется автоматически в соответствии с условиями измерения прибора, и в измерительную систему может быть встроено несколько измерительных контуров сопротивления. Измерительный контур сопротивления может быть встроен в преобразователь или датчик.

Кондуктометрический датчик состоит, как минимум, из двух электрических проводников фиксированного размера и формы, разделенных диэлектриком. Электроды, диэлектрик и иные смачиваемые части должны быть выполнены из материалов, инертных к жидкостям, с которыми они потенциально могут вступать в контакт. Кроме того, конструкция датчика должна выдерживать условия (температура процесса или окружающей среды, давление, процедуры очистки), в которые его предполагается помещать.

Большинство кондуктометрических датчиков имеют также встроенные термодатчики, например, платиновый резистивный термопреобразователь или термистор с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, хотя также возможно

использование и внешних датчиков. Целью измерения температуры является температурная компенсация при измерении удельной электропроводности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ЯЧЕЙКИ

Целью определения константы ячейки является нормализация измерений электропроводности (или сопротивления) для данной геометрической конструкции из двух электродов.

Константу ячейки определяют, погружая кондуктометрический датчик в раствор с известной удельной электропроводностью. В качестве таких растворов можно использовать растворы, приготовленные согласно инструкциям, утвержденным соответствующим национальным органом, или использовать коммерчески доступные сертифицированные (аттестованные) и прослеживаемые стандартные растворы. Значения удельной электропроводности этих растворов могут находиться в диапазоне от 5 мкСм/см до 200 000 мкСм/см в зависимости от требуемой степени точности измерения. Также константу ячейки можно определить путем сравнения с другими эталонными системами измерения удельной электропроводности (например, с помощью калибровки в аккредитованной организации).

Примечание. Зависимость измерений удельной электропроводности от концентрации не является полностью линейной.

Измеренная константа ячейки кондуктометрического датчика не должна отличаться более чем на 5 % от номинального значения, указанного в сертификате на датчик, при отсутствии других указаний.

Константа ячейки современных кондуктометрических датчиков как правило остается неизменной в течение всего периода эксплуатации. Если при калибровке обнаружено изменение константы ячейки, необходимо произвести очистку датчика в соответствии с рекомендациями производителя, с последующим повторением процедуры калибровки. Иногда проявляются «эффекты памяти», в частности если при смене растворов с высокой концентрацией на растворы с низкой концентрацией датчик не был надлежащим образом промыт.

КАЛИБРОВКА ПО ТЕМПЕРАТУРЕ

В дополнение к проверке константы ячейки встроенный или внешний термодатчик должен быть надлежащим образом калиброван для конкретного применения для точного использования алгоритма температурной компенсации. Требуемая точность температуры зависит от критичности температуры для использования. Как правило точность ± 1 °C является достаточной.

КАЛИБРОВКА ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Измерительный контур системы по сути является устройством для измерения сопротивления переменного тока. Для измерительных систем с передачей сигнала с помощью аналогового кабеля требуется проведение подходящей проверки и (или) калибровки измерительного контура. Это проводят, отсоединяя измерительный контур от электродов датчика, присоединяя прослеживаемые резисторы с известными значениями к измерительному контуру с использованием кабеля измерительной системы и проверки измеряемого сопротивления заявленному. Типичный критерий приемлемости точности сопротивления составляет менее 2 % от регистрируемого значения для сопротивлений более 100 Ом, и возрастает до 5 % для более низких сопротивлений. Однако, рекомендуется чтобы в конечном счете желаемая точность определялась критичностью предполагаемого использования прибора.

Для систем измерения удельной электропроводности, в которых измерительный контур сопротивления не может быть отсоединен от электродов (например, если

измерительный контур и электрод находятся в одном общем корпусе), в зависимости от конструкции датчика может возникнуть сложность прямой настройки или проверки точности контура. Альтернативным методом проверки работоспособности измерительной системы может выступать калибровка системы в соответствии с методиками определения константы ячейки для каждого измерительного контура, который предполагается использовать.

Если проверка или калибровка константы ячейки датчика, температурного датчика и измерительного контура проводятся с одинаковым сервисным интервалом, рекомендуется в первую очередь проверять измерительный контур, затем температурный датчик и в последнюю очередь – константу ячейки. В связи с тем, что благодаря использованию современного электронного оборудования и надежной конструкции датчика перечисленные параметры как правило очень стабильны, частая калибровка (например, ежедневная) как правило не требуется. Допускается для калибровки проводить сравнение показаний используемого прибора и квалифицированной сравнительной системы. Периодичность калибровки определяется системой управления качеством.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ

В связи с тем, что удельная электропроводность жидкостей зависит от температуры, необходимо проводить температурную компенсацию, если не указано иное (например, для очищенной воды или воды для инъекций). Подходящий алгоритм температурной компенсации гарантирует, что изменения в значениях удельной электропроводности можно отнести к изменениям концентрации, а не температуры. Измерения удельной электропроводности как правило проводят при температуре 25 °С. В общем случае алгоритм линейной температурной компенсации учитывает температурный коэффициент согласно следующему уравнению:

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa_T}{[1 + \alpha(T - 25)]}$$

где: κ_{25} – компенсированная удельная электропроводность при температуре 25 °С;
 κ_T – удельная электропроводность при T ;
 α – температурный коэффициент удельной электропроводности;
 T – измеренная температура.

Для большого количества солевых растворов обычно используют температурный коэффициент 2,1 %/°С. Большинство солевых растворов имеют температурные коэффициенты от 1,9 %/°С до 2,2 %/°С. В зависимости от природы образца жидкости могут быть пригодны другие формы температурной компенсации. Данные о нелинейной температурной компенсации для различных растворов представлены в литературе, например, в стандарте ISO 7888 «Качество воды. Определение удельной электропроводности». В случаях очень слабой удельной электропроводности (ниже 10 мкСм/см), например, для очищенной воды, используемой в целях очистки или ополаскивания, необходимо проводить две компенсации, одну из которых – для удельной электропроводности, присущей воде, а вторую – для остальных ионов в воде. Эти компенсации как правило объединяются и встраиваются в измерительную систему, контролируемую микропроцессором, однако они идут в составе не всех измерительных систем.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Для анализа серий испытываемых образцов в *off-line* или *at-line* режиме, чистый датчик ополаскивают жидкостью, удельную электропроводность которой будут измерять, затем проводят само измерение. Необходимо установить, что положение датчика в емкости не

влияет на измерение удельной электропроводности, так как в зависимости от конструкции датчика на измерения могут влиять стенки сосуда. Регистрируют температуру и компенсированную по температуре удельную электропроводность.

Для непрерывных измерений в *on-line* или *in-line* режиме, чистый датчик устанавливают в трубу или резервуар и при необходимости ополаскивают. Необходимо убедиться, что установка проведена успешно и предотвращает скапливание пузырьков или частиц между электродами. Необходимо установить, что положение электродов в трубопроводе или резервуаре не влияет на измерение удельной электропроводности, так как в зависимости от конструкции датчика на измерения могут влиять расположенные поблизости поверхности. Регистрируют температуру и компенсированную по температуре удельную электропроводность.

При проведении любого измерения необходимо убедиться, что смачиваемые компоненты датчика совместимы с анализируемой жидкостью и измеряемой температурой. PDG