

BANCS DE REFERENCE PRIMAIRES POUR LES MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES SOLUTIONS

S. Daveau ⁽¹⁾, R. Philippe ⁽¹⁾, C. Rivier ⁽¹⁾, H. Cachet ⁽²⁾, M. Keddou ⁽²⁾ et H. Takenouti ⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE)

1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

⁽²⁾ CNRS UPR 15, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)

Université Pierre et Marie Curie,

Case 133, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

Résumé

Afin de répondre à des besoins croissants, exprimés par les industriels, en termes de traçabilité des mesures, le LNE, en partenariat avec le LISE, développe deux bancs primaires pour les mesures de conductivité électriques des solutions. Ces bancs, dédiés à des domaines de mesure distincts, reposent sur des principes théoriques différents, mais leur constante de cellule est déterminée de façon absolue. En effet, dans les deux cas, seules les caractéristiques géométriques des cellules sont utilisées pour calculer la constante de cellule.

Cet article décrit le principe de fonctionnement des deux bancs et présente les résultats obtenus pour les mesures des très faibles conductivités.

Abstract

Due to growing needs, expressed by industrials, in traceability of measurements, LNE, in collaboration with LISE, has developed two primary test equipments for electrolytic conductivity measurement. These test equipments, dedicated to distinct measurement ranges, are based on different theoretical principles, but their cell constant is determined solely by the geometrical characteristics of the cell. This article describes the two types of cell adopted, and presents the first results for very low conductivity.

Introduction

Les mesures de conductivité électrique des solutions trouvent leur application dans de nombreux secteurs : dans l'environnement où elles représentent un paramètre essentiel pour le contrôle de la qualité de l'eau, mais aussi dans des secteurs tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, l'industrie des semi-conducteurs, comme paramètre de contrôle de fabrication. Ce sont des mesures rapides, faciles à mettre en œuvre et peu coûteuses.

En raison de besoins croissants en termes de traçabilité de mesure et donc de matériaux de référence, notamment dans le domaine des très faibles conductivités, le LNE, en partenariat avec le LISE, développe, actuellement, des bancs de référence primaires pour les mesures de conductivité électrique des solutions.

Définition

La conductivité électrique d'une solution est une mesure de la capacité du soluté à transporter une charge électrique. Elle traduit la quantité de charges transportée par les ions et dépend donc du nombre de porteurs de charges présents dans la solution [1].

De façon générale, la mesure de la conductivité électrique d'une solution revient à une mesure d'impédance de la solution [2].

Il existe deux principales méthodes de mesure, la mesure à deux électrodes et la mesure à quatre électrodes [3].

Mesure des fortes et moyennes conductivités

Pour ce domaine de conductivité compris entre 10^{-3} S.m⁻¹ et 10 S.m⁻¹, on utilise un principe de mesure différentielle. La cellule (appelée cellule de Jones du nom de son inventeur) comporte deux électrodes de part et d'autre d'une section centrale cylindrique amovible [2]. Les caractéristiques géométriques de cette section sont connues et mesurées avec une exactitude de ± 10 μ m sur la longueur et ± 5 μ m sur le diamètre. De façon pratique, on mesure l'impédance de la solution à certifier avec la section centrale puis sans la section centrale. La conductivité κ est calculée par l'équation suivante [2] :

$$\kappa = \frac{k}{R_{\text{section}} - R_{\text{sanssection}}} = \frac{k}{\Delta R} \quad \text{en S.m}^{-1} \quad (1)$$

avec k la constante de cellule, dans cette configuration la constante de cellule est déterminée à partir des caractéristiques géométriques de la section centrale, donc de manière absolue. L'équation (2) définit la valeur de k :

$$k = \frac{L_{\text{section}}}{\pi \times r_{\text{section}}^2} \quad \text{en m}^{-1} \quad (2)$$

La mesure avec deux électrodes induit des effets d'électrodes (effets de double couche), parasitant la mesure de l'impédance de l'électrolyte. On s'affranchit de ces effets avec la méthode de mesure différentielle. La cellule de Jones développée au LNE est présentée sur la figure 1.

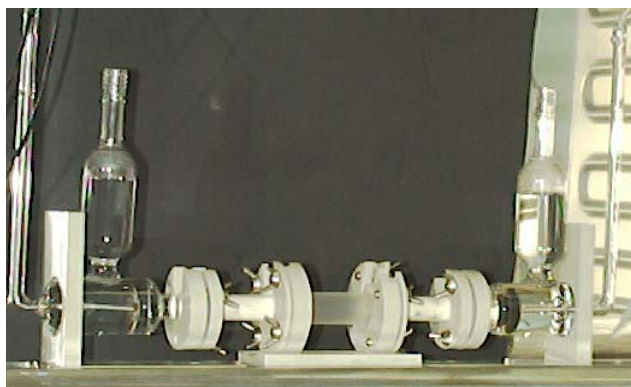


Figure 1 : Cellule primaire selon le principe de Jones

La cellule est en 5 parties amovibles qui s'emboîtent et sont maintenues par des brides.

Les premiers essais réalisés au LNE avec cette cellule ont porté sur des mesures de solutions de KCl à 10^{-3} et 10^{-2} mol.kg⁻¹.

La cellule est régulée en température dans un bain d'air, on mesure l'impédance (avec section et sans section) entre 1000 et 10000 Hz. Les premiers essais, effectués à des températures comprises entre 25°C et 45°C, ont montré que l'incertitude de mesure était voisine de 1% en valeur relative.

Cette valeur s'explique par la forte incertitude due à la température. En effet la régulation avec le bain d'air nous permet d'atteindre au mieux une incertitude élargie de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, incertitude responsable à elle seule d'une incertitude finale de 1%.

La suite de la validation consiste à effectuer les essais dans un bain d'huile dont la stabilité en température devrait permettre d'obtenir des incertitudes de l'ordre de 0,01°C sur la température.

Après cette phase d'optimisation, la validation de la cellule de Jones pour les mesures de solution de KCl avec des incertitudes élargies de 0,1 % doit pouvoir permettre d'établir la chaîne de traçabilité française pour les mesures de conductivité dont le schéma est présenté sur la figure 2.

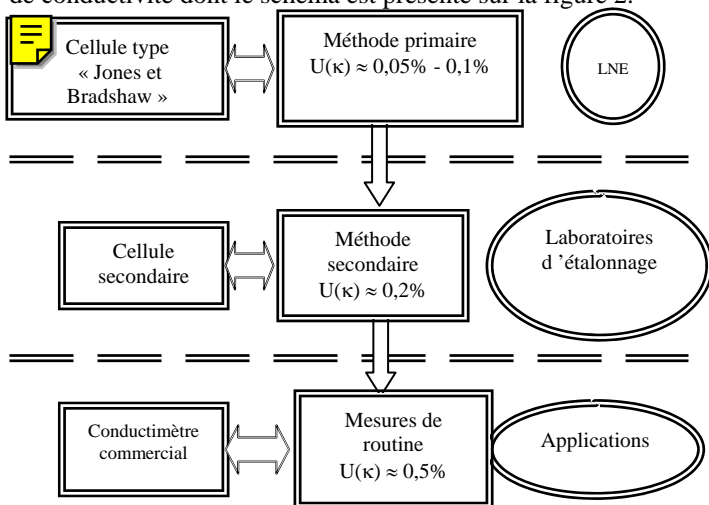


Figure 2 : Chaîne de traçabilité pour les mesures de conductivité électriques des solutions [4].

Mesure des faibles et très faibles conductivités

Principe

Le principe de mesure utilisé pour le domaine des faibles et très faibles conductivités est habituellement réservé aux mesures de résistances dans les matériaux solides. Il s'agit du principe de Van der Pauw [5], méthode de mesure d'une résistance en 4 points. La mesure par 4 électrodes élimine par principe les effets d'électrodes.

L'application de ce principe aux électrolytes et les simplifications qui lui sont associées permettent d'écrire une relation entre la conductivité électrique de la solution [6], la résistance et la hauteur des électrodes de mesure. Cette relation est appliquée à une cellule de forme cylindrique comportant 4 électrodes positionnées de façon symétrique dans le diamètre interne de la cellule comme présenté sur la figure 3 :

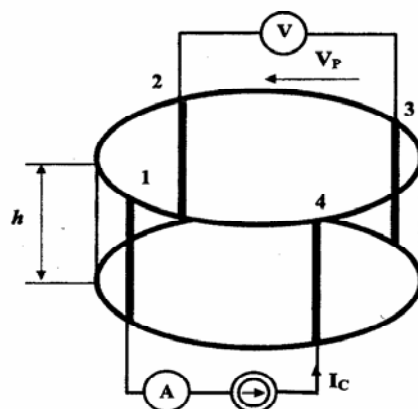


Figure 3: Représentation d'une cellule de Van der Pauw [6]

Dans cette représentation, h est la hauteur des électrodes, deux électrodes adjacentes ont la même fonction par exemple les électrodes 1 et 2 sont des électrodes entre lesquelles le courant alternatif est imposé (électrodes de courant) alors que le potentiel est mesuré entre les électrodes 3 et 4 (électrode de tension).

On désigne par R_{12-34} la résistance de la solution mesurée lorsque les électrodes 1 et 2 sont les électrodes de courant et les électrodes 3 et 4 celles de tension. Comme les électrodes n'ont pas de fonction attribuée, la résistance peut être mesurée suivant les 4 configurations possibles en inter-changeant le rôle des électrodes, ceci afin de compenser d'éventuels écarts à la symétrie.

En utilisant le principe de Van der Pauw dans le modèle géométrique présenté sur la figure 2, la relation (3) peut être écrite [6]:

$$\kappa = \frac{\ln 2}{\pi h R} \text{ S.m}^{-1} \quad (3)$$

h la hauteur des électrodes est assimilée à la hauteur de la cellule dans notre cas, et R est la moyenne des résistances mesurée dans les 4 configurations. La propriété

remarquable de cette cellule est que κ est indépendant du diamètre de cylindre.

Optimisation de la conception de la cellule de Van der Pauw par calculs d'éléments finis

Des calculs par éléments finis pour caractériser les lignes de champs dans une cellule de van der Pauw ont déjà été réalisés précédemment [6] mais avec une précision limitée. Une amélioration des techniques de calcul a permis de déterminer une constante de cellule très proche de la valeur analytique [7-8].

La représentation sur la figure 4 [7] permet de valider (dans un plan à deux dimensions) les caractéristiques utilisées pour le calcul par éléments finis, et de comparer favorablement la valeur analytique de la constante de cellule ($k = 0,22064$ pour $h = 1$) à la valeur numérique calculée ($k=0,220476$ pour $h=1$).

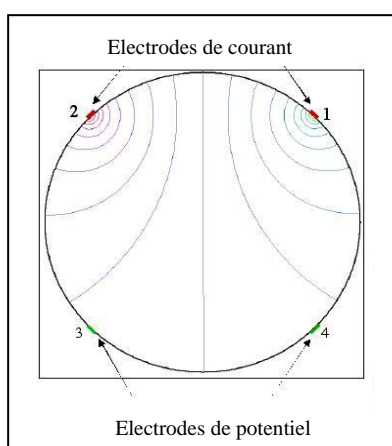


Figure 4 : Forme des équipotentielles dans une cellule de Van der Pauw [7]

Après la validation de la fonction de forme utilisée pour le calcul par éléments finis, les différents paramètres de la cellule sont étudiés par la même méthode.

Parmi ces paramètres, la forme des électrodes, leur taille et les imperfections de positionnement sont détaillés ci-après. Dans les valeurs numériques qui suivent, la constante de cellule est calculée pour $h=1$.

La forme des électrodes peut prendre 3 profils possibles qui vont de l'électrode plane à l'électrode cylindrique.

La variation de la constante de cellule suivant la forme des électrodes est présentée sur la figure 5 dans le cas des modèles d'électrodes de secteur elliptique allant d'une surface plane jusqu'à un demi cylindre. La largeur de l'électrode est fixée à $250\ \mu\text{m}$ sur une cellule de $50\ \text{mm}$ de diamètre.

On remarque que la constante de cellule varie entre $0,22055$ et $0,22040$ (pour $h=1$) soit un écart maximum de $0,07\%$. Cet écart augmente ($\pm 0,7\%$) lorsqu'on applique un modèle d'électrode cylindrique tangent à la paroi de la cellule.

La forme des électrodes n'est pas un facteur prépondérant sur la valeur de la constante de cellule.

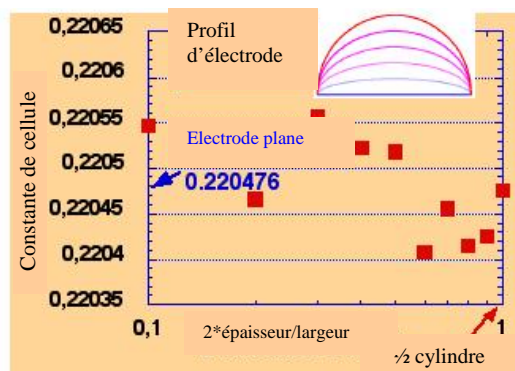


Figure 5 : Influence de la forme elliptique des électrodes sur la valeur de la constante de cellule.

La corrélation entre la taille des électrodes et la constante de cellule est ensuite étudiée.

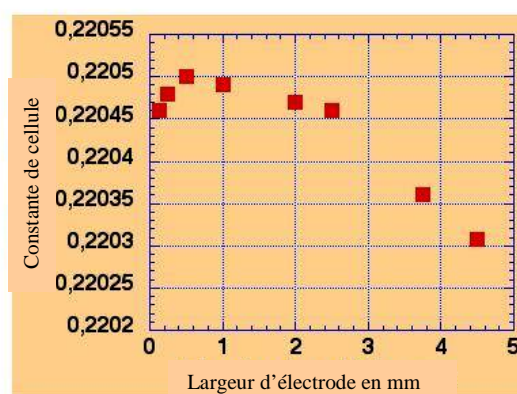


Figure 6 : variation de la constante de cellule en fonction de la largeur des électrodes [7]

La figure 6 fait ressortir le rôle de la largeur des électrodes sur la constante de cellule. On observe que l'influence de la largeur des électrodes reste faible tant qu'elle reste inférieure à $2,5\ \text{mm}$ (pour une cellule de $5\ \text{cm}$ de diamètre). Rappelons que la valeur théorique est calculée avec la largeur infiniment petite.

Le défaut de symétrie peut être représenté par l'erreur de position angulaire des électrodes. La figure 7 illustre l'influence d'une erreur de positionnement des électrodes de courant sur la valeur analytique de la constante de cellule.

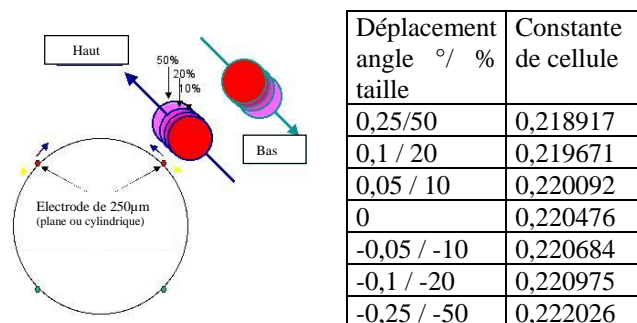


Figure 7 : Influence des erreurs de positionnement des électrodes sur la constante de cellule [7]

On constate que cette influence est importante et peut représenter 1% d'erreur pour un déplacement d'un rayon d'électrode de 250 μm dans un diamètre de 5cm.

Résultats

A partir des caractéristiques étudiées précédemment, la cellule de Van der Pauw réalisée est en poly(méthyl-métacrylate) avec des électrodes de largeur 2,5 mm et de longueur 20 mm.

Les essais sont effectués avec une solution de KCl à $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ et avec de l'eau ultra pure.

L'appareil de mesure est un impédancemètre (Wayne Kerr modèle 6430A) avec un circuit supplémentaire, fabriqué au LISE, pour augmenter son impédance d'entrée. Il permet des mesures sur des systèmes à 2 et 4 électrodes.

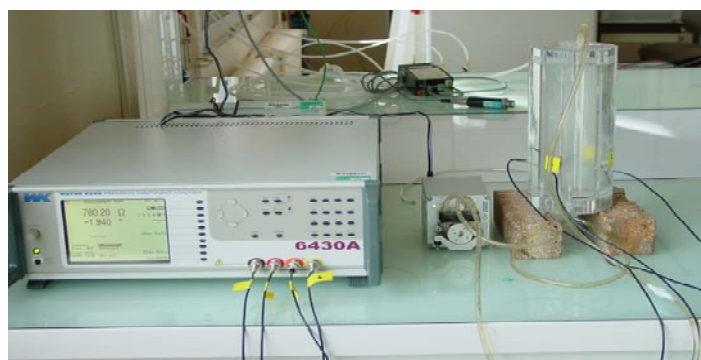


Figure 8 : Cellule de Van der Pauw et instrument de mesure

1) Résultats obtenus avec la solution de KCl

Le tableau 4 regroupe les résultats des mesures effectuées avec une solution de KCl à $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$.

| | Température mesurée en fin d'essai en °C | | |
|------------------------------------|--|-----------|----------|
| | 20,717 | 20,068 | 24,992 |
| Valeur mesurée S.m^{-1} | 0,013664 | 0,0132499 | 0,014395 |
| Valeur théorique S.m^{-1} | 0,013507 | 0,0133268 | 0,014691 |
| Ecart relatif en % | 1,16 | -0,58 | -2,01 |

Tableau 4 : Mesures dans la cellule de Van der Pauw d'une solution de KCl à $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$

En moyenne l'écart relatif est de 1,25 %, le contrôle de la température lors de ces essais est effectué seulement à la fin des mesures mais la cellule n'est pas tempérée. Des essais de variation de la conductivité en fonction de la

température sont entrepris et on constate une bonne linéarité entre les deux variables.

2) Résultats obtenus avec l'eau ultra pure

Les essais avec l'eau ultra pure sont réalisés de la même façon, la cellule est remplie directement, il n'y a pas de circulation du liquide. L'eau ultrapure est prélevée dans des flacons en verre et mise à température pendant environ 30 min avant de remplir la cellule. La température est contrôlée après la prise de mesures.

La figure 9 regroupe les résultats de mesure sur un graphe. On observe une bonne linéarité des points mesurés, les pentes des droites de régression linéaire sont légèrement différentes (écart de 1,24 entre la valeur mesurée et la valeur théorique). Le point à 18,03°C est un peu élevé, il semblerait que la température ne soit pas bien stabilisée dans la cellule au moment des mesures.

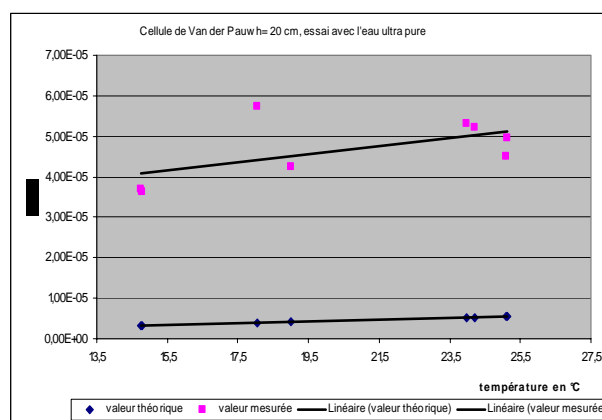


Figure 9 : Mesures de conductivité de l'eau ultra pure tempérée avec la cellule de Van der Pauw

La valeur mesurée est en moyenne 10 fois supérieure à la valeur théorique. La conductivité électrique de l'eau ultra pure en équilibre avec le CO_2 atmosphérique est typiquement de $1.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$, cette forte contribution bien supérieure à la conductivité mesurée peut expliquer l'écart entre la valeur théorique et la valeur mesurée.

Afin de limiter l'adsorption du CO_2 dans l'eau ultra pure, des tests sont effectués en remplissant la cellule directement en sortie de l'appareil de production (sans stockage, ni mise à température). Les mesures sont prises immédiatement après le remplissage. Les résultats de ce test sont regroupés dans le tableau 5.

| Conductivité mesurée S.m ⁻¹ | Conductivité mesurée ramenée à 25°C S.m ⁻¹ | Valeur théorique à 25°C S.m ⁻¹ |
|---|---|---|
| 2,66.10 ⁻⁵ | 3,00.10 ⁻⁵ | 5,56.10 ⁻⁶ |
| 2,38.10 ⁻⁵ | 2,69.10 ⁻⁵ | 5,56.10 ⁻⁶ |
| 2,80.10 ⁻⁵ | 3,03.10 ⁻⁵ | 5,56.10 ⁻⁶ |
| 2,77.10 ⁻⁵ | 3,00.10 ⁻⁵ | 5,56.10 ⁻⁶ |
| 3,05.10 ⁻⁵ | 3,30.10 ⁻⁵ | 5,56.10 ⁻⁶ |

Tableau 5 : Mesures de la conductivité de l'eau ultra pure directement après le remplissage de la cellule en sortie d'appareil.

On constate que ce type de remplissage diminue l'écart relatif d'un facteur 2 environ par rapport aux essais précédents.

La suite des essais consiste à diminuer au maximum la contribution du CO₂ dans nos mesures, en adaptant un montage avec une mesure en ligne de la conductivité en sortie de l'appareil de production d'eau ultra pure et circulation du liquide dans la cellule [2].

De plus, un comportement électrochimique non idéal des électrodes pourraient être à l'origine des dissymétries constatées [8], nécessitant des investigations complémentaires. Le LNE met en place une deuxième cellule de Van der Pauw afin de résoudre ces problèmes.

Conclusion

La validation du banc primaire pour les mesures des fortes et moyennes conductivité est en cours, l'objectif étant de pouvoir certifier des solutions de KCl avec une incertitude élargie inférieure ou égale à 0,1 %. La régulation en température de la cellule fait l'objet actuellement d'une attention particulière. La température est un facteur prépondérant pour les mesures de conductivités, sa maîtrise est donc essentielle.

Pour les mesures des très faibles conductivités, les efforts sont à concentrer sur la limitation de la contribution du CO₂ dans les mesures.

Si le LNE parvient à mesurer la conductivité de l'eau ultra pure avec des incertitudes de quelques %, l'étape suivante sera alors la recherche et la validation de matériaux de référence de très faible conductivité [9-10], afin de mettre en place la chaîne de traçabilité pour ce domaine de mesure.

Références

[1] J. Barthel, J.C. Justice; Conductimétrie. Les techniques de l'ingénieur, 2001, Vol P2 205, pp 21-22

[2] R.H. Jameel, Y.C. Wu, K.W. Pratt, "Primary Standards and standard reference materials for electrolytic conductivity". NIST Publication 260-142, 2000, February

[3] W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström, T. Seiyama, "Sensors: A comprehensive Survey" . Chemical and Biochemical Sensors, Part 1 Vol 2 pp 314-339

[4] R. Philippe, " Développement des bancs primaires pour la mesure du pH et de la conductivité électrique des solutions. ", Mémoire CNAM, 2003

[5] L.J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape". Philips Res. Reports, 13, 1958, pp 1-9

[6] Z. Moron, Z. Rucki, Z. Szczepanik, "The possibility of employing a calculable four-electrode conductance cell to substitute the secondary standards of electrolytic conductivity". IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 1997, December, Vol 46, N° 6, pp 1268-1273

[7] M. Keddou, "Analysis by Finite Element Method of the potential distribution in a Van der Pauw conductivity cell: Determination of the cell constant and of its dependence on electrode impedance, size, position and shape". Exposé présenté lors du « Meeting on Conductivity measurement », LNE, mars 2002

[8] M. Keddou, "Participation à la construction d'un Banc de mesure Primaire de conductivité et à l'exploitation des résultats Proposition de l'UPR15 du CNRS ' Physiques des Liquides et Electrochimie ' à l'action d'incitation LNE/BNM", 2000

[9] M. Gingerella, J.A. Jacanin. "Is there an accurate low-conductivity standard solution ?" CAL LAB, 2000, July – August, pp 29-36

[10] Y. Chi Wu, P. Berezansky. "Low electrolytic conductivity standards". Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 1995, September-October, Vol 100, N° 5, pp 521-527