

RECOMMANDATION
INTERNATIONALE

OIML R 68

Edition 1985 (F)

Méthodes d'étalonnage des cellules de conductivité

Calibration method for conductivity cells



Avant-propos

L'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) est une organisation intergouvernementale mondiale dont l'objectif premier est d'harmoniser les réglementations et les contrôles métrologiques appliqués par les services nationaux de métrologie, ou organismes apparentés, de ses États Membres.

Les deux principales catégories de publications OIML sont:

- les **Recommandations Internationales (OIML R)**, qui sont des modèles de réglementations fixant les caractéristiques métrologiques d'instruments de mesure et les méthodes et moyens de contrôle de leur conformité ; les États Membres de l'OIML doivent mettre ces Recommandations en application dans toute la mesure du possible;
- les **Documents Internationaux (OIML D)**, qui sont de nature informative et destinés à améliorer l'activité des services de métrologie.

Les projets de Recommandations et Documents OIML sont élaborés par des comités techniques ou sous-comités composés d'États Membres. Certaines institutions internationales et régionales y participent aussi sur une base consultative.

Des accords de coopération ont été conclus entre l'OIML et certaines institutions, comme l'ISO et la CEI, pour éviter des prescriptions contradictoires; en conséquence les fabricants et utilisateurs d'instruments de mesure, les laboratoires d'essais, etc. peuvent appliquer simultanément les publications OIML et celles d'autres institutions.

Les Recommandations Internationales et Documents Internationaux sont publiés en français (F) et en anglais (E) et sont périodiquement soumis à révision.

La présente publication – référence OIML R 68 (F), édition 1985 – placée sous la responsabilité du TC 17/SC 4 *Conductométrie*, a été sanctionnée par la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1984.

Les publications de l'OIML peuvent être obtenues au siège de l'Organisation:

Bureau International de Métrologie Légale

11, rue Turgot - 75009 Paris - France

Téléphone: 33 (0)1 48 78 12 82 et 42 85 27 11

Fax: 33 (0)1 42 82 17 27

E-mail: biml@oiml.org

Internet: www.oiml.org

METHODE d'ÉTALONNAGE

des CELLULES de CONDUCTIVITÉ

1. Introduction

La conductivité d'un électrolyte est définie par la formule :

$$x = \frac{j}{E} \quad (\text{S / m}) \quad (1)$$

où :

j est la densité du courant électrique (A/m^2) et

E est l'intensité du champ électrique (V/m),

entre les électrodes d'une cellule de conductivité remplie de l'électrolyte.

Etant donné que les valeurs des grandeurs j et E sont difficiles à déterminer, le mesurage de la conductivité d'un électrolyte est le plus souvent effectué par comparaison avec un électrolyte-étalon dont la conductivité est connue.

A partir de la conductivité x_0 (S/m) de l'électrolyte-étalon et de la résistance R_0 (Ω) mesurée entre les électrodes d'une cellule de conductivité, on détermine la constante K de la cellule suivant la formule :

$$K = x_0 \cdot R_0 \quad (\text{m}^{-1}) \quad (2)$$

Par suite, la conductivité d'un autre électrolyte peut être déterminée suivant la formule :

$$x = K \cdot \frac{1}{R} \quad (\text{S / m}) \quad (3)$$

où R (Ω) est la résistance mesurée entre les électrodes de la même cellule, remplie de l'électrolyte soumis à l'essai.

Le processus de détermination de la constante K s'appelle étalonnage de la cellule de conductivité.

2. Domaine d'application

2.1. La présente Recommandation s'applique à l'étalonnage des cellules de conductivité par référence, directe ou indirecte, aux solutions-étalons objets de la Recommandation Internationale n° 56 « Solutions-étalons reproduisant la conductivité des électrolytes ».

La Recommandation formule les exigences fondamentales relatives à la méthode d'étalonnage basée sur la formule (2) ci-dessus.

D'autres méthodes d'étalonnage sont acceptées pourvu qu'elles donnent des résultats similaires.

2.2. Les cellules de conductivité étalonnées suivant la présente Recommandation peuvent être utilisées pour mesurer la conductivité des solutions, aqueuses et non aqueuses, dans l'étendue $0,1 \text{ S/m} \leq x \leq 100 \text{ S/m}$.

3. Conditions générales

3.1. La conductivité d'un électrolyte peut être déterminée à partir de la mesure de la résistance de la cellule contenant la solution et de la constante K de la cellule.

3.2. La valeur de la constante K dépend de la construction de la cellule, de la température et de la concentration de la solution, de la fréquence de la tension de mesure, de la propreté des électrodes, etc.

Pour obtenir la plus grande exactitude possible, il est nécessaire de déterminer l'influence de ces facteurs.

3.3. Les solutions étalons, l'appareil mesureur de résistance et les conditions d'étalonnage doivent être tels que l'inexactitude sur la détermination de la constante K ne dépasse pas l'erreur maximale tolérée donnée dans le certificat ou dans la documentation technique.

4. Préparation à l'étalonnage

Avant de commencer l'étalonnage, il est nécessaire d'effectuer les opérations suivantes.

4.1. Electrodes

Contrôler la rigidité de fixation des électrodes et l'état de leur surface. Au cas où le revêtement des électrodes est defectueux (surface blanchâtre, tâches, rayures, etc.), il doit être enlevé et un nouveau revêtement doit être appliqué.

4.2. Dégraissage et rinçage de la cellule

La cellule doit tout d'abord être dégraissée avec un produit choisi en fonction des matériaux dont sont construits la cellule et les électrodes ; puis un rinçage minutieux est effectué avec de l'eau distillée.

4.3. Solutions-étalons

Les solutions-étalons doivent être préparées en une quantité correspondant aux besoins de l'étalonnage.

Peuvent être utilisées pour l'étalonnage des cellules de conductivité :

- soit des solutions-étalons définies dans la Recommandation n° 56,
- soit des solutions-étalons de travail dont la conductivité a été déterminée par mesurage dans une cellule de conductivité étalonnée au moyen de solutions-étalons définies dans la Recommandation n° 56.

5. Etalonnage

5.1. La cellule doit être rincée au moins 5 fois avec la solution-étalon dont la dernière portion doit être laissée dans la cellule pendant 10 minutes.

Après le rinçage, la cellule doit être remplie d'une nouvelle portion de la solution, qui sera utilisée pour le mesurage.

5.2. La cellule remplie doit être thermostatée de façon à assurer l'équilibre thermique à la température de 25 °C.

Au cas où la cellule est destinée à fonctionner avec des solutions à une température différente de 25 °C, l'étalonnage doit être effectué à la température de fonctionnement spécifiée.

- 5.3. Le liquide du thermostat doit être le même lors de l'étalonnage et lors des mesurages de la conductivité.
- 5.4. La fréquence de la tension de mesure sur la cellule doit être la même lors de l'étalonnage et lors des mesurages de la conductivité et des corrections appropriées doivent être apportées pour toute différence dans l'effet de la fréquence sur les solutions-étalons et d'essai.
- 5.5. Lors de l'étalonnage, la résistance de l'électrolyte, mesurée entre les électrodes de la cellule, doit de préférence être comprise entre 100 Ω et 10 k Ω .
- 5.6. La constante K de la cellule doit être déterminée à partir d'au moins 3 solutions-étalons, dont les conductivités doivent correspondre approximativement au début, au milieu et à la fin de l'étendue de mesure de la cellule.
- 5.7. Si la variation de la constante K en fonction de la conductivité de l'électrolyte est inférieure à l'erreur maximale tolérée pour la cellule, telle qu'elle est donnée dans le certificat ou dans la documentation technique, la constante de la cellule doit être calculée comme moyenne arithmétique des valeurs $K_1, K_2, K_3...$ obtenues pour les diverses solutions-étalons.
- 5.8. Si la variation de la constante K en fonction de la conductivité de l'électrolyte est supérieure à l'erreur maximale tolérée pour la cellule, on construit des courbes de dépendance « constante de la cellule — résistance (conductance) mesurée » et on détermine selon ce graphique la constante de la cellule en fonction de la résistance mesurée de la solution.

Le graphique « constante de la cellule — résistance (conductance) » doit être construit à partir d'au moins cinq solutions-étalons.

6. Incertitude sur la détermination de la constante K

Lors de l'estimation de l'incertitude sur la détermination de la constante, les points suivants doivent être pris en considération :

- incertitude sur la conductivité des solutions utilisées, par rapport aux valeurs conventionnelles que l'on trouve dans les tables (en raison de différences de pureté, etc.),
- erreurs dans la préparation des solutions (erreurs de pesée et, le cas échéant, erreurs volumétriques),
- erreur dans le maintien de la température prescrite (erreur de contrôle thermostatique de la cellule contenant la solution),

Note : la variation, en fonction de la température, de la conductivité d'une solution de KCl peut être estimée à partir des données de la RI 56. Elle s'élève à environ 1,8 % pour une variation de 1°C.

- erreur de mobilité (zone d'indécision) dans le mesurage des résistances,

Note : des erreurs systématiques peuvent également se produire si l'appareil de mesure à résistance ou les fils de connexion sont différents entre l'étalonnage et l'utilisation de la cellule.

7. Certificat d'étalonnage

A l'issue de l'étalonnage, un certificat est établi, comprenant les informations suivantes :

- identification de la cellule,
- spécification des solutions-étalons utilisées pour l'étalonnage,
- conditions de l'étalonnage, température de l'électrolyte, liquide du thermostat, fréquence de la tension de mesure, etc.,
- résultat de l'étalonnage : valeur de la constante K ou courbe d'étalonnage $K = f(R)$,
- estimation de l'incertitude avec laquelle la constante K a été déterminée.

Références

- [1] Recommandation Internationale OIML n° 56 « Solutions-étalons reproduisant la conductivité des électrolytes ».
- [2] KOHLRAUSCH F., HOLBORN J., DIESSELHORST H., Wiedemanns Annalen, 64. 417 (1898).
- [3] IUPAC Recommended Calibration and Test Materials for Realization of Physico-chemical Properties. Section XIV ; Electric Conductivity of Aqueous Electrolytes, by E. Juhasz.

Sommaire

<i>Avant-propos</i>	2
1. Introduction.....	3
2. Domaine d'application.....	3
3. Conditions générales.....	4
4. Préparation à l'étalonnage.....	4
5. Etalonnage	4
6. Incertitude sur la détermination de la constante K.....	5
7. Certificat d'étalonnage.....	6
Références.....	6