

Základné informácie o etalóne elektrolytickej konduktivity, pripravenom na vyhlásenie za slovenský národný etalón

1. ÚVOD

Meranie vodivosti kvapalín je využívané v mnohých odvetviach. Konduktometria je jednou z najpoužívanejších a najspoľahlivejších metód na sledovanie čistoty vôd, či už destilovanej, demineralizovanej alebo napájacích vôd v cirkulačných systémoch v energetike (vrátane jadrovej). Hojne sa využíva vo vodárenstve, zdravotníctve, potravinárskom priemysle, chemickom priemysle, drevárskom priemysle a v chemickej analýze.

Primárny etalón je založený na „absolútnom“ meraní čo znamená, že nepotrebuje žiadny referenčný materiál. Nadväznosť na jednotky SI sa uskutočňuje prostredníctvom jednotky dĺžky a jednotky odporu.

Zabezpečovanie nadväznosti je zmyslom existencie metrologických inštitútov. A práve pre zabezpečovanie nadväznosti je nevyhnutný primárny etalón, z ktorého sa jednotka odvíja na etalóny nižších rádov. V prípade elektrolytickej konduktivity to platí o to viac, že SMU vyrába a distribuuje certifikované referenčné materiály pre danú veličinu. Etalón založený na absolútnom meraní elektrolytickej konduktivity umožňuje primárnu realizáciu veličiny a odstraňuje potrebu pravidelného nákupu primárnych CRM zo zahraničia.

2. PRINCÍP FUNKCIE ETALÓNU

Konduktivita je vodivosť kocky o dĺžke hrany 1 m, vyplnenej meraným roztokom, pričom dve protiľahlé steny sú vodivé. Jednotka konduktivity je $[S \cdot m^{-1}]$.

Princíp merania sa zakladá na tom, že sa definovaným spôsobom zmení konštanta vodivostného článku a meria sa odpovedajúca zmena impedancie.

$$\kappa = \frac{l}{S \cdot \Delta Z} = \frac{K}{R_0}$$

kde:	κ	elektrolytická konduktivita $[S \cdot m^{-1}]$
	l	je dĺžka kalibrovannej trubice [m]
	ΔZ	je zmena impedancie zodpovedajúca ΔI [Ω]
	S	je prierez trubice, v ktorej je meraný roztok [m^2]
	K	je tzv. konštanta vodivostného článku [m^{-1}]
	R_0	odpor roztoku v trubici

3. PRAKTICKÁ REALIZÁCIA ETALÓNU V SMÚ A JEHO ZOSTAVA

Etalón elektrolytickej konduktivity je tvorený zostavou nasledovných častí:

1. Vodivostný článok s vymeniteľnou kalibrovanou trubicou.
2. RLC mostík WK 6440A.
3. Sada referenčných odporov dekadicky odstupňovaných od 100 Ω do 100 k Ω .
4. Hlavný termostat pre vodivostný článok.
5. Mostík F-300 firmy ASL.



Obrázok 1: Pohľad na primárny etalón elektrolytickej konduktivity

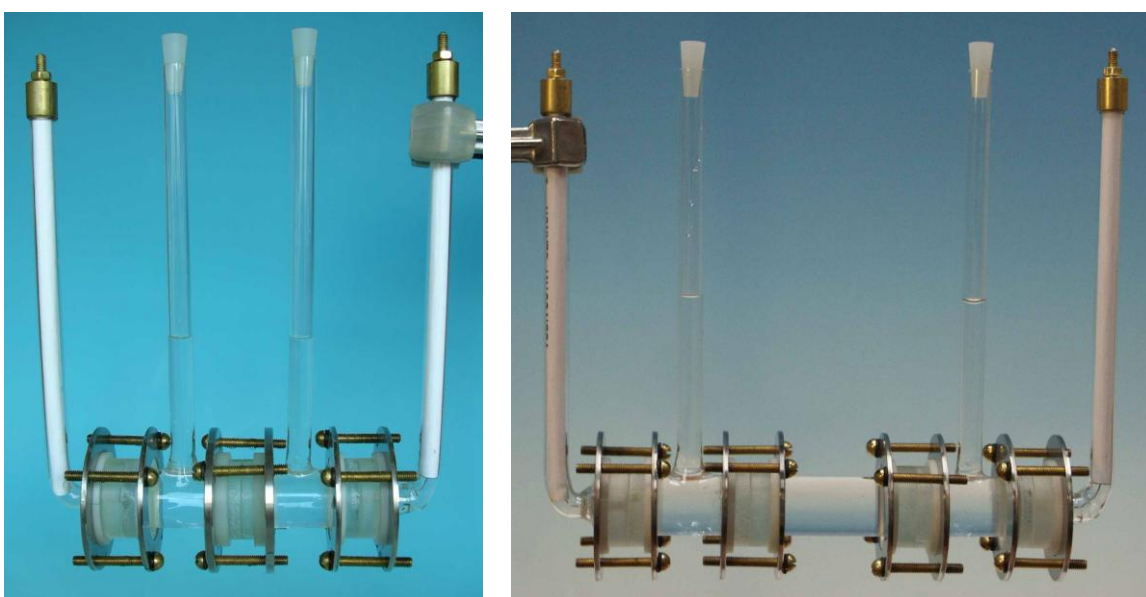
3.1 VODIVOSTNÝ ČLÁNOK S VYMENITEĽNOU KALIBROVANOU TRUBICOU

Je ústredným zariadením etalónu. Bol vyrobený v optickej dielni bývalého technocentra SMU. Skladá sa z piatich častí. Jedna centrálna časť, dvojica plniacich častí a dvojica platinových elektrod.

Centrálnu časť tvorí sklenená trubica. Dĺžka trubice centrálnej časti je zmeraná v laboratóriu dĺžky SMÚ. Objem trubice je zmeraný v laboratóriu chémie pomocou váženia trubice naplnenej kvapalinou so známou hodnotou hustoty.

Po obidvoch stranách centrálnej časti sú plniace časti článku. Tieto slúžia na plnenie a vyprázdňovanie článku meranou kvapalinou. Článok je uzavretý po obidvoch stranách prúdovými elektródami, ktoré sú tvorené zatmeleným platinovým diskom. Kontakt je vyvedený pomocou strieborného drôtika cez otvor v prostriedku disku.

Jednotlivé časti sa navzájom dotýkajú sklenými prírubami. Spojenie je realizované pomocou nerezových prstencov, ktoré sú navzájom pritiahnuté mosadznými skrutkami M4. Medzi nerezovým prstencom a sklom je prípravok vyrobený zo silonu, ktorý zabezpečuje zachytenie sa prstenca na sklenej prírubе. Jednotlivé sklené plochy sú vyleštené do vysokého lesku, pretože musí byť zabezpečená tesnosť medzi plochami dosadajúcimi na seba.



Obrázok 2: Vodivostný článok SMÚ

4. ZÁKLADNÉ METROLOGICKÉ VLASTNOSTI ETALÓNU

- JEDNOTKA **S/m** - uchovávanie jednotky a reprodukovanie prostredníctvom primárnych CRM.
- Absolútne meranie konduktivity pomocou nezávislého merania odporu a konštanty vodivostného článku.
- Relatívna štandardná neistota typu A: $u_{rA} = 0,00008$
- Relatívna štandardná neistota typu B: $u_{rB} = 0,00020$
- Relatívna kombinovaná štandardná neistota: $u_{rC} = 0,00022$
- Rozsah hodnôt konduktivity pri striedavom elektrickom prúde: od **0,005 S/m** do **10 S/m**

5. VÝSLEDKY MEDZINÁRODNÝCH POROVNANÍ

Pri medzinárodných porovnaníach organizovaných v rámci CCQM sa v záverečnej správe stanovuje referenčná hodnota a jej neistota. Ďalej sú stanovené tzv. stupne ekvivalencie. Stupeň ekvivalencie D_i je definovaný ako odchýlka nameranej hodnoty κ_i od referenčnej κ_R : $D_i = (\kappa_i - \kappa_R)$

Rozšírená neistota U_i stupňa ekvivalencie ($k=2$) sa vypočíta podľa vzťahu: $U_i = 2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_R^2}$.

Kritériom úspešného porovnanie je splnenie podmienky:

$$E_n = \left| \frac{D_i}{U_i} \right| \leq 1$$

V tabuľke 1 je uvedený prehľad medzinárodných porovnaní, ktoré sa uskutočnili počas existencie etalónu elektrolytickej konduktivity.

Tabuľka 1 Prehľad výsledkov medzinárodného porovnanie elektrolytickej konduktivity

Názov porovnaní	Informácia	Rok ukončenia	Pilot	E_n	Poznámka
Trilateral	PTB-UkrCSM-SMU; $0,1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2000	SMU	0,22	
CCQM-P22	$0,1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a $1,285 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2001	DFM	0,15	
CCQM-P47	$0,05 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ and $0,005 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2003	NMi	0,48	
CCQM-K36	$0,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a $0,005 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2005	DFM	0,32	http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K36/CCQM-K36.pdf
CCQM-K36.1	Doplnkové kľúčové porovnanie $0,5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a $0,005 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2008	DFM		http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K36/CCQM-K36.1.pdf
CCQM-P83	10 mS/m and 0.5 mS zmes glycerol-voda	2008	DFM	0,21	
Koomet-RU361	$0,1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a $1,285 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	2009	VNIFTRI	0,11	

6. ZOZNAM ZÁKLADNÝCH PUBLIKÁCIÍ

- Parker, H.C., Parker, E.W.: J.Am.Chem.Soc. **46**,312,(1924)
- Shedlovsky, T.: J.Am.Chem.Soc. **52**,1793,(1930)
- Jones, G., Bollinger, G.H.: J.Am.Chem.Soc. **53**,411,(1931)
- Jones, G.,Bradshaw, B.C.: J.Am.Chem.Soc. **55**,1780,(1933)
- Wu, Y.C.,Pratt, K.W.,Koch, W.F.: J.Sol.Chem. **18**,515,(1989)
- Vyskočil, L.: Primárny etalón elektrolytickej konduktivity. Metrológia a skúšobníctvo, **5**,23, (2000)
- Vyskočil, L.: Primárny etalón elektrolytickej konduktivity. Výskumná správa úlohy č. 200300, Bratislava december 1999