

SÚHRNNÁ SPRÁVA

k previerke národného etalónu

Národný etalón: NE 026/06 Národný etalón elektrolytickej konduktivity

**Osoba zodpovedná
za národný etalón:** Ing. Leoš Vyskočil

Správu vypracoval: Ing. Leoš Vyskočil

Bratislava, december 2010

OBSAH

1	ÚVOD	3
1.1	ZOZNAM POUŽITÝCH TERMÍNOV A SKRATIEK	3
2	TECHNICKO - EKONOMICKÉ ZDÔVODNENIE POTREBY ETALÓNU	4
3	OPIS ETALÓNU A ETALONÁŽNEHO ZARIADENIA	5
3.1	PRINCÍP MERANIA	6
3.2	MERANIE IMPEDANCIE.....	6
3.3	VODIVOSTNÝ ČLÁNOK S VYPOČITATEĽNOU KONŠTANTOU	8
3.4	STRIEDAVÝ RLC MOST.....	9
3.5	SADA REFERENČNÝCH REZISTOROV	9
3.6	TEPLOTNE STABILIZOVANÝ KÚPEĽ PRE VODIVOSTNÝ ČLÁNOK	9
3.7	MERANIE TEPLoty	10
4	ŠPECIFIKÁCIA VLASTNOSTÍ ETALÓNU A ETALONÁŽNEHO ZARIADENIA	10
4.1	VODIVOSTNÝ ČLÁNOK S VYPOČITATEĽNOU KONŠTANTOU	10
4.2	STRIEDAVÝ RLC MOST.....	10
4.3	SADA REFERENČNÝCH ODPOROV	10
4.4	TEPLOTNE STABILIZOVANÝ KÚPEĽ PRE VODIVOSTNÝ ČLÁNOK	11
4.5	MERANIE TEPLoty	11
4.6	REFERENČNÝ REZISTOR PRE TEPLomer F300.....	11
4.7	NEISTOTA VÝSLEDKU MERANIA	11
5	PREHĽAD VÝSLEDKOV VÝSKUMU A MEDZINÁRODNÝCH POROVNANÍ	12
5.1	KRITÉRIUM PRE ÚSPEŠNÉ MEDZINÁRODNÉ POROVNANIE	12
5.2	VÝSLEDKY MEDZILABORATÓRNYCH POROVNANÍ.....	13
6	LITERATÚRA	17
	INFORMÁCIA O OSOBE ZODPOVEDNEJ ZA ETALÓN	18

1 ÚVOD

Konduktometria patrí medzi elektrochemické metódy. Je to metóda pri ktorej sa meria konduktivita roztoku. Konduktivita závisí od množstva iónov v roztoku a teda charakterizuje celý objem roztoku .

Meranie konduktivity 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.

1.1 Zoznam použitých termínov a skratiek

Konduktometer : Všeobecne zaužívaný názov pre prístroj na meranie konduktivity roztokov elektrolytov. Pri meraní sa používa obyčajne striedavý prúd pri viacerých frekvenciách (od desiatok Hz po desiatky kHz) v závislosti od hodnoty meranej vodivosti. Môže sa pripájať dvomi prípadne štyrmi vodičmi ku vodivostnému článku.

Vodivosť G: elektrická veličina - prevrátená hodnota elektrického odporu $G=1/R$. Jednotkou vodivosti je 1S (Siemens)

Konduktivita κ : veličina charakterizujúca schopnosť vodiča viesť elektrický prúd. Jednotkou konduktivity je 1 S/m. Je to vodivosť kocky s hranou 1m naplnenej meraným roztokom, pričom dve protiľahlé steny sú vodiče I. triedy z inertného materiálu, ktorý chemicky nereaguje s meraným roztokom.

Vodivostný článok: zariadenie transformujúce konduktivitu na vodivosť, ktorá je následne meraná konduktometrom. Vodivostné články sa delia na *ponorné* (článok sa ponorí do meraného roztoku), *náplňové* (článok sa naplní meraným roztokom) a *prietokové*.

Konštanta vodivostného článku K: konštanta charakterizujúca geometrické usporiadanie článku. Vyjadruje sa v jednotkách m^{-1} .

Teplotný koeficient α : Koeficient charakterizujúci závislosť konduktivity od teploty. Definuje sa podľa vzťahu: $\alpha=(d\kappa/dt).1/\kappa$ a má jednotku K^{-1}

Mólová vodivosť Λ : konduktivita roztoku elektrolytu vzťahnutá na jednotkovú mólovú koncentráciu. Definičný vzťah: $\Lambda=\kappa/c$. Jednotka mólovej vodivosti je $S.m^2.mol^{-1}$

Medzná mólová vodivosť Λ^0 : Hypotetická hodnota mólovej vodivosti pri ktorej nedochádza ku vzájomnej interakcii medzi iónmi v roztoku. V praxi sa určuje extrapoláciou na nekonečné zriedenie roztoku.

BIPM	: Bureau international des poids et mesures, Paris (F)
CENAM	: Centro nacional de metrologia (I)
CMI	: Český metrologický institut (CZ)
DFM	: Danish Institute of Fundamental Metrology (DK)
GUM	: Główny urząd miar (PL)
IEN	: Istituto Elettrotecnico Nazionale
NCM	: Narodny centr metrologie (BG)
NIST	: National Institute for Standardisation and Technology (US)
NMi	: Nederlands Meetinstituut (ND)
NPL	: National Physical Laboratory (UK)
OMH	: Országos Mérésügyi Hivatal (H)
PTB	: Physikalische - Technische Bundesanstalt (D)
SMÚ	: Slovenský metrologický ústav, Bratislava (SK)
UkrCSM	: Ukrainian Centre for Standardization and Metrology (UA)
VNIIFTRI	: Vseruskij naučno – issledovatel'skij institut fiziko-techničeskich i radiotechničeskich izmerenij. (RU)
VNIIM	: Vseruskij naučno – issledovatel'skij institut metrologii. (RU)
SLM	: Služby legálnej metrológie
u_A	: štandardná neistota výsledku merania typu A
u_B	: štandardná neistota výsledku merania typu B
u_C	: kombinovaná štandardná neistota výsledku merania
ε	: relatívna neistota výsledku merania
RM	: referenčný materiál
CRM	: certifikovaný referenčný materiál

2 TECHNICKO - EKONOMICKÉ ZDÔVODNENIE POTREBY ETALÓNU

Základnou metrologickou požiadavkou ma meranie ľubovoľnej veličiny je *nadväznosť*. Podľa medzinárodného metrologického slovníka je *nadväznosť* vlastnosť výsledku merania, ktorá je daná schopnosťou preukázať vzťah k príslušnému etalónu, obvykle medzinárodnému alebo štátnemu, pomocou neprerušného reťazca porovnaní s určenými neistotami.

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. Etalón založený na absolútnom meraní elektrolytickej konduktivity umožňuje primárnu realizáciu veličiny a odstraňuje potrebu pravidelného nákupu primárnych CRM zo zahraničia, ktoré by boli potrebné pre kalibráciu meracieho systému, pretože SMU vyrába a distribuuje certifikované referenčné materiály pre danú veličinu. Meranie konduktivity využívajú rôzne oblasti napríklad:

- ♦ Vodárenstvo
- ♦ Zdravotníctvo
- ♦ Potravinársky priemysel
- ♦ Chemický priemysel
- ♦ Drevársky priemysel

♦ Energetika

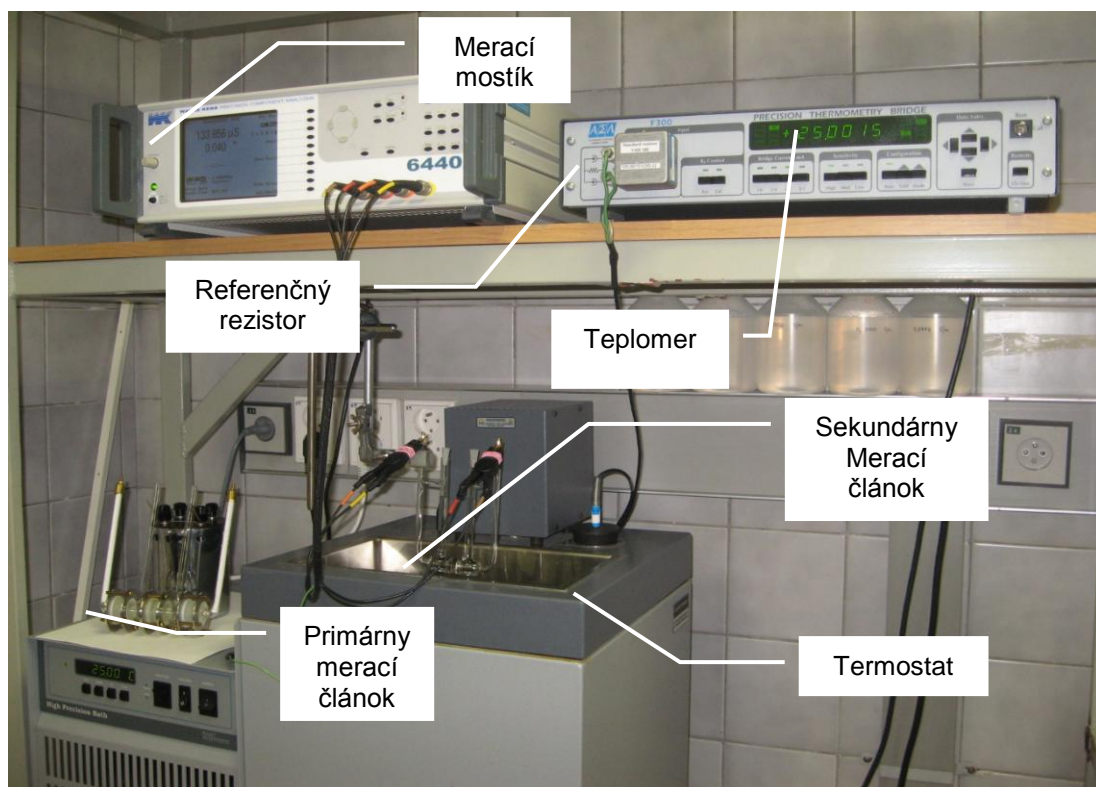
Činnosti, ktoré priamo súvisia s etalónom elektrolytickej konduktivity sú predovšetkým výroba a distribúcia certifikovaných referenčných materiálov elektrolytickej konduktivity a kalibrácia meradiel elektrolytickej konduktivity.

Rok	Cena vyrobených CRM
2006	7 833 €
2007	8 424 €
2008	9 915 €
2009	10 595 €

3 OPIS ETALÓNU A ETALONÁŽNEHO ZARIADENIA

Etalón elektrolytickej konduktivity je tvorený zostavou nasledovných častí:

1. Vodivostný článok s vypočítateľnou konštantou
2. RLC mostík WK 6440A
3. Sada referenčných odporov dekadicky odstupňovaných od 100Ω do $100k\Omega$
4. Hlavný termostat pre vodivostný článok
5. Mostík F-300 firmy ASL + Pt_{100} snímač teploty



Obrázok 1: Pohľad na primárny etalón elektrolytickej konduktivity

3.1 Princíp merania

Elektrolytická konduktivita spája dve skupiny veličín. Elektrickú a dĺžkovú. Z toho sa vychádza aj pri realizácii jednotky. Primárna realizácia jednotky elektrolytickej konduktivity je založená na princípe merania rozdielu ΔR odporov kvapaliny umiestnenej v trubici s konštantným známym prierezom S pri rôznej vzdialenosti elektród Δl od seba. Konduktivita roztoku sa vypočíta podľa vzťahu:

$$\kappa = \frac{\Delta l}{S \cdot \Delta R} \quad (1)$$

kde Δl je zmena vzdialenosti medzi elektródami
 ΔR je zmena odporu zodpovedajúca Δl
 S je prierez trubice, v ktorej je meraný roztok

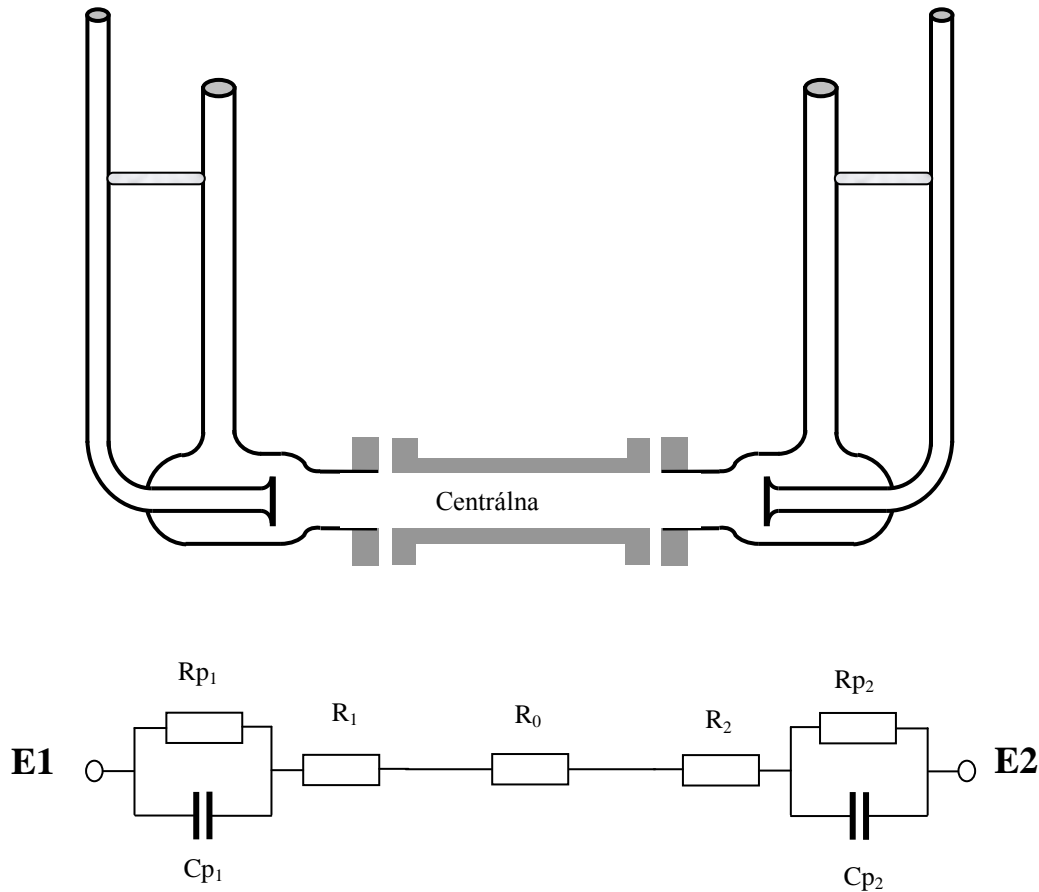
Rôzna vzdialenosť elektród sa môže realizovať napríklad pomocou mikrometrickej skrutky ako je realizované zariadenie na meranie konduktivity v PTB, (Nemecko) alebo „vsadením“ dištančnej trubice medzi dve elektródy vodivostného článku ako je realizované zariadenie na meranie konduktivity v NIST (USA). Rozmery trubice sa zmerajú na interferometri.

Iný spôsob použili v NMI (Holandsko), kde majú tri elektródy a prostredná sa voči krajným pohybuje pomocou mikrometra. Aj keď sa spomínané usporiadania líšia v detailoch, všetky tri sa riadia rovnicou (1). Na kalibráciu nie sú potrebné žiadne roztoky o známej konduktivite, teda ide v metrologickom zmysle o primárne meranie.

Pri realizácii primárneho etalónu elektrolytickej konduktivity sú vždy nutné dva hlavné prístroje. Jeden je mostík pre meranie impedancie a druhý je vodivostný článok so známymi geometrickými rozmermi pomocou ktorých sa dá vypočítať konštanta K . Riešenie správneho merania konduktivity sa potom diferencuje na riešenie problematiky merania elektrickej zložky a na riešenie problematiky merania geometrickej zložky.

3.2 Meranie impedancie

Pri meraní elektrolytickej konduktivity sa používa striedavý prúd približne v rozsahu akustických frekvencií. Vyplýva to z charakteru meranej vzorky, ktorá sa jednosmerným prúdom rozkladá. Samotné meranie impedancie dnes nepredstavuje žiaden problém. Problémom je interpretácia nameranej impedancie. Vodivostný článok je pomerne zložitý systém. Tok elektrického prúdu sa uskutočňuje niekoľkými mechanizmami. V prvom rade je určený odporom elektrolytu, čo predstavuje ohmickú zložku. Cez nádobku môže prúd pretekať iba preto, že to sprostredkujú tuhé, obvykle platinové elektródy. Pomery pri prenose náboja medzi tuhým elektródou a roztokom sú pomerne zložité. Ako ukázali Parker [2], Shedlovsky [3] a Jones [4], vodivostný článok má kapacitný charakter. Kapacitná zložka impedancie sa mení s koncentráciou a má pôvod v elektrickej dvojvrstve na elektródach.



Obrázok 2 Schematický náčrt vodivostného článku a zodpovedajúca náhradná elektrická schéma

Na obrázku 2 sú dobre zvýraznené tzv. polarizačné prvky [7], ktoré spôsobujú zdanlivú frekvenčnú závislosť vodivosti. Pretože sa pri meraní plní článok tým istým roztokom, polarizačné zložky vypadnú pri matematickom spracovaní výsledkov merania. Po zostavení vodivostného článku bez prítomnosti centrálnej trubice a naplnení meraným roztokom pre impedanciu článku Z_1 platí vzťah:

$$Z_1 = \frac{R_{p_1}}{1 + j\omega R_{p_1} C_{p_1}} + R_1 + R_2 + \frac{R_{p_2}}{1 + j\omega R_{p_2} C_{p_2}} \quad (2)$$

Po zostavení vodivostného článku s centrálnou trubicou a naplnení identickým roztokom. Platí pre impedanciu článku Z_2 vzťah:

$$Z_2 = \frac{R_{p_1}}{1 + j\omega R_{p_1} C_{p_1}} + R_1 + R_0 + R_2 + \frac{R_{p_2}}{1 + j\omega R_{p_2} C_{p_2}} \quad (3)$$

Po odčítaní rovnice (2) od rovnice (3) dostaneme hodnotu odporu $Z_2 - Z_1 = R_0$, ktorá zodpovedá práve stĺpcu meranej kvapaliny v centrálnej trubici. Elektrolytická konduktivita meraného roztoku sa vypočíta pomocou známej hodnoty konštanty vodivostného článku, zistenej z geometrických meraní a odporu R_0 podľa vzťahu (4). Vyhodnotenie je veľmi jednoduché, ak sa zabezpečia správne podmienky merania.

$$\kappa = \frac{\mathbf{K}}{Z_2 - Z_1} \quad (4)$$

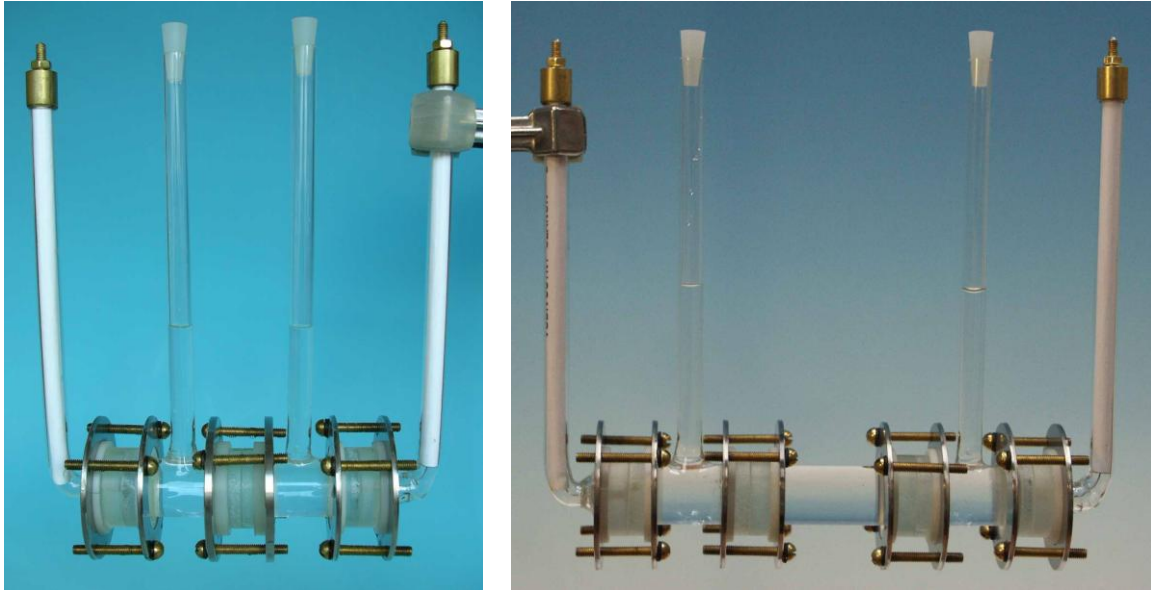
3.3 Vodivostný článok s vypočítateľnou konštantou

Článok použitý v etalóne bol vyrobený v optickej dielni technocentra SMÚ. Skladá sa z piatich častí. Jedna centrálna časť, dvojica plniacich častí a dvojica elektród.

Centrálnu časť tvorí sklená 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, ktorý je pokrytý platinovou čerňou. Kontakt je vyvedený pomocou strieborného drôtika cez otvor v prostriedku disku.

Jednotlivé časti sa navzájom dotýkajú sklenenými prírubami, ktorých povrch je lapovaný. 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 príрубе. Jednotlivé sklenené plochy sú vyleštené do vysokého lesku, pretože musí byť zabezpečená tesnosť medzi plochami dosadajúcimi na seba.



Obrázok 3: Vodivostný článok SMÚ

3.4 Striedavý RLC most

Pomocou striedavého mostíka sa meria impedancia vodivostného článku naplneného meranou kvapalinou. V zostave etalónu je most firmy WAYNE-KERR model 6440A. Tento most umožňuje meranie impedancie, admitancie, paralelnú aj sériovú RC náhradu. Meria uhol medzi reálnou a imaginárnou zložkou a umožňuje merať frekvenčnú závislosť impedancie až do 10 MHz.

3.5 Sada referenčných rezistorov

Sada referenčných rezistorov dekadicky odstupňovaných od $100\ \Omega$ do $100\ \text{k}\Omega$ slúži na nadviazanie jednotky odporu na etalón SMÚ. Rekalibračný interval pre referenčné rezistory je 1 rok. Odpor vodivostného článku je porovnávaný na striedavom mostíku s referenčnými rezistormi. Referenčné rezistory sú vybrané tak, aby mali čo najmenšiu hodnotu reaktancie. Hodnota reaktancie je známa a v prípade potreby sa dá jej vplyv korigovať. Rezistory sú uložené v teplotne stabilizovanom kúpeľi. Náplň kúpeľa tvorí silikónový olej.

3.6 Teplotne stabilizovaný kúpeľ pre vodivostný článok

Pre stabilizáciu teploty kúpeľa pre vodivostný článok je použitý model 7011 fy Hart Scientific. Neistota teplotného údajov kúpeľa je 6 mK. Výrobca zaručuje v dokumentácii teplotný gradient v kúpeľi menší ako 1 mK.

3.7 Meranie teploty

Pre účely presného merania teploty kúpeľa je použitý mostík typ F-300 firmy ASL (GB) v spojení so snímačom teploty Pt₁₀₀. Presné meranie teploty je nevyhnutné vzhľadom na vysokú hodnotu teplotného koeficienta konduktivity (2% meranej hodnoty na 1°C). Teplota je tiež najvýznamnejšia vplyvová veličina pri výpočte neistoty výsledku merania. Teplomer Pt₁₀₀ bol kalibrovaný v laboratóriu teploty SMÚ v pevných bodoch: trojný bod vody a teplota topenia india.

4 ŠPECIFIKÁCIA VLASTNOSTÍ ETALÓNU A ETALONÁŽNEHO ZARIADENIA

4.1 Vodivostný článok s vypočítateľnou konštantou

Materiál centrálnej trubice článku: sklo
Teplotný koeficient lineárnej rozťažnosti: $6,74 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dĺžka centrálnej trubice článku pri 25 °C: $(59,99796 \pm 0,00030)^* \text{ mm}$
Objem centrálnej trubice článku pri 25 °C: $(17,91904 \pm 0,00034) \text{ mL}$
Konštanta vodivostného článku pri 25 °C: $(200,8903 \pm 0,0038) \text{ m}^{-1}$

4.2 Striedavý RLC most

Typ WK6440A
Výrobca Wayne Kerr (USA)
Rozsahy: 0,1 S až 100 nS
Pracovná frekvencia: 1000 Hz
Rozlíšenie 10^6 úrovni
Základná trieda presnosti 0,02

4.3 Sada referenčných odporov

Nominálna hodnota [Ω]	Hodnota odporu z certifikátu [Ω]	Rozšírená neistota (k=2) [Ω]	Relatívna neistota $\varepsilon \times 10^6$	Časová konštanta [ns]
100	99,98027	0,00024	2,4	2
1 000	999,5593	0,0028	2,8	2
10 000	9 998,582	0,027	2,7	5
100 000	100 034,20	0,35	3,5	33

* uvedené neistoty sú rozšírené s koeficientom rozšírenia k=2

4.4 Teplotne stabilizovaný kúpeľ pre vodivostný článok

Typ	: model 7012
Výrobca	: Hart Scientific (USA).
Výrobné číslo	: 99102
Objem kúpeľa	: 36L
Náplň	: voda
Pracovná teplota	: (25,000 ± 0,005) °C

4.5 Meranie teploty

Typ mostíka	: F-300
Výrobné číslo	: 3542001490
Pracovná frekvencia	: 75 Hz
Rozlíšenie	: 0,0001 °C
Senzor	: Pt ₁₀₀

4.6 Referenčný rezistor pre teplomer F300

Typ	: VSH 100
Výrobca	: VISHAY (USA).
Nominálna hodnota	: 100 Ω

4.7 Neistota výsledku merania

Pre bilanciu neistôt bol použitý ako matematický model vzťah :

$$\kappa_{25} = \frac{\mathbf{K}}{(Z_2 - Z_1)} \cdot \frac{1}{1 + \alpha(t - 25)} \quad (5)$$

Aplikáciou zákona o šírení neistoty možno odvodiť pre meranie pri 25 °C vzťah:

$$u_{\kappa}^2 = \left(\frac{1}{\Delta Z} \cdot u_{\mathbf{K}} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \cdot \mathbf{K}}{\Delta Z^2} \cdot u_Z \right)^2 + (\alpha \cdot \kappa \cdot u_t)^2 + u_A^2 \quad (6)$$

Hodnota konštanty vodivostného článku bola stanovená podľa vzťahu:

$$\mathbf{K} = \frac{l^2 \cdot \rho_w}{m_w} \quad (7)$$

Pre neistotu stanovenia konštanty \mathbf{K} možno odvodiť vzťah:

$$u_{\mathbf{K}}^2 = \left(\frac{2 \cdot \rho_w \cdot l}{m_w} \cdot u_l \right)^2 + \left(\frac{l^2 \cdot \rho_w}{m_w^2} \cdot u_m \right)^2 + \left(\frac{l^2}{m_w} \cdot u_{\rho} \right)^2 + u_{A(\mathbf{K})}^2 \quad (8)$$

Dosadením (8) do (6) dostaneme vzťah:

$$u_k^2 = \left(\frac{2 \cdot \rho_w \cdot l}{\Delta Z \cdot m_w} \cdot u_l \right)^2 + \left(\frac{l^2 \cdot \rho_w}{\Delta Z \cdot m_w^2} \cdot u_m \right)^2 + \left(\frac{l^2}{\Delta Z \cdot m_w} \cdot u_\rho \right)^2 + \left(\frac{u_{A(K)}}{\Delta Z} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \cdot K}{\Delta Z^2} \cdot u_Z \right)^2 + (\alpha \cdot \kappa \cdot u_t)^2 + u_A^2 \quad (9)$$

Podelením vzťahom (5) zohľadňujúc vzťah (7) prejdeme na jednoduchšie vyjadrenie pomocou relatívnych neistôt.

$$\varepsilon_k^2 = (2 \cdot \varepsilon_l)^2 + \varepsilon_m^2 + \varepsilon_\rho^2 + \varepsilon_K^2 + (\sqrt{2} \cdot \varepsilon_Z)^2 + (\alpha \cdot u_t)^2 + \varepsilon_A^2 \quad (10)$$

kde:

- α je teplotný koeficient konduktivity, ktorý má hodnotu približne $0,02 \text{ K}^{-1}$.
- ε_l je relatívna neistota merania dĺžky trubice
- ε_m je relatívna neistota merania hmotnosti trubice
- ε_ρ je relatívna neistota hustoty vody
- ε_K je relatívna neistota opakovaného stanovenia konštanty článku
- ε_Z je relatívna neistota merania impedancie
- ε_A je relatívna neistota typu „A“ merania konduktivity
- u_t je absolútna neistota merania teploty

Tabuľka 1 Bilancia neistoty pri absolútnom meraní konduktivity

Vplyv	Symbol	Jednotka	Hodnota	Rel. neistota ε_i	Rozdelenie	Prevod. koef. c_i	$c_i \cdot \varepsilon_i$
Dĺžka trubice	l	m	0,0599980	0,0000050	N	2,0	0,00001
Hmotnosť	m	kg	0,0178581	0,000013	R	1,0	0,00001
Hustota H_2O	ρ_w	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	996,566	0,000017	R	1,0	0,00002
$u_A(K)$	K	m^{-1}	200,8900	0,000019	N	1,0	0,00002
Impedancia	ΔZ	Ω	2000,00	0,00012	R	1,4	0,00016
Teplota	t	$^\circ\text{C}$	25,0000	0,00023	R	0,5	0,00012
u_A	κ	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	0,100445	0,000082	N	1,0	0,00008

Relatívna kombinovaná neistota **0,00022**

5 PREHĽAD VÝSLEDKOV VÝSKUMU A MEDZINÁRODNÝCH POROVNANÍ

5.1 Kritérium pre úspešné medzinárodné porovnanie

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:

$$U_i = 2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_R^2} \quad (11)$$

Kritériom úspešného porovnanie je splnenie podmienky :

$$E_n = \left| \frac{D_i}{U_i} \right| \leq 1 \quad (12)$$

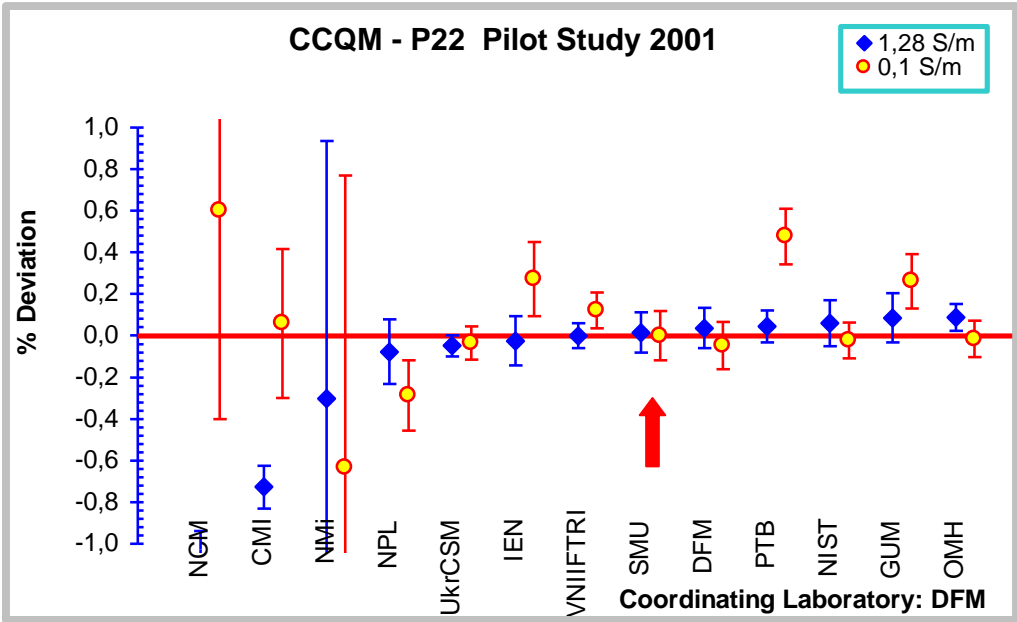
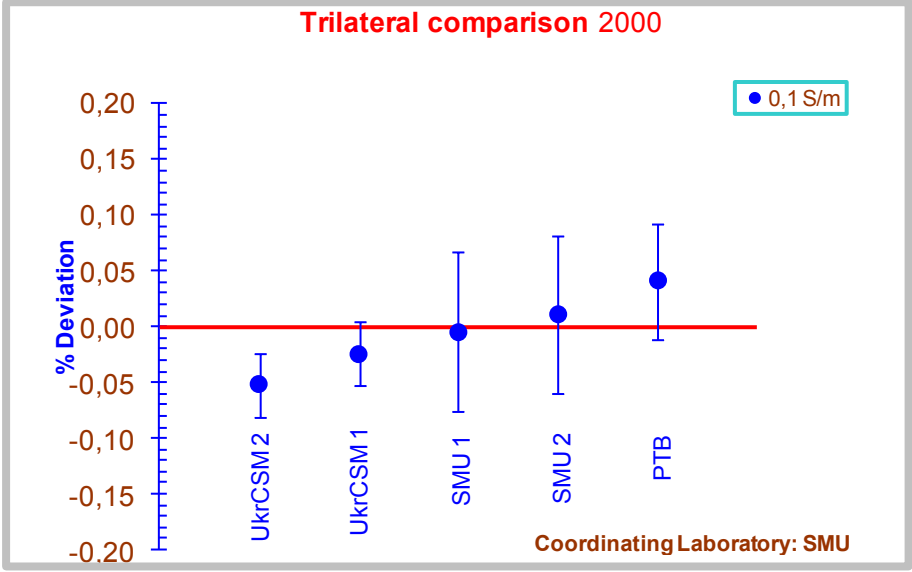
V tabuľke 2 je uvedený prehľad medzinárodných porovnaní, ktoré sa uskutočnili počas existencie etalónu elektrolytickej konduktivity. Následne sú uvedené výsledky porovnaní, pre ilustráciu aj v grafickej forme.

Tabuľka 2 Prehľad výsledkov medzinárodného porovnaní elektrolytickej konduktivity

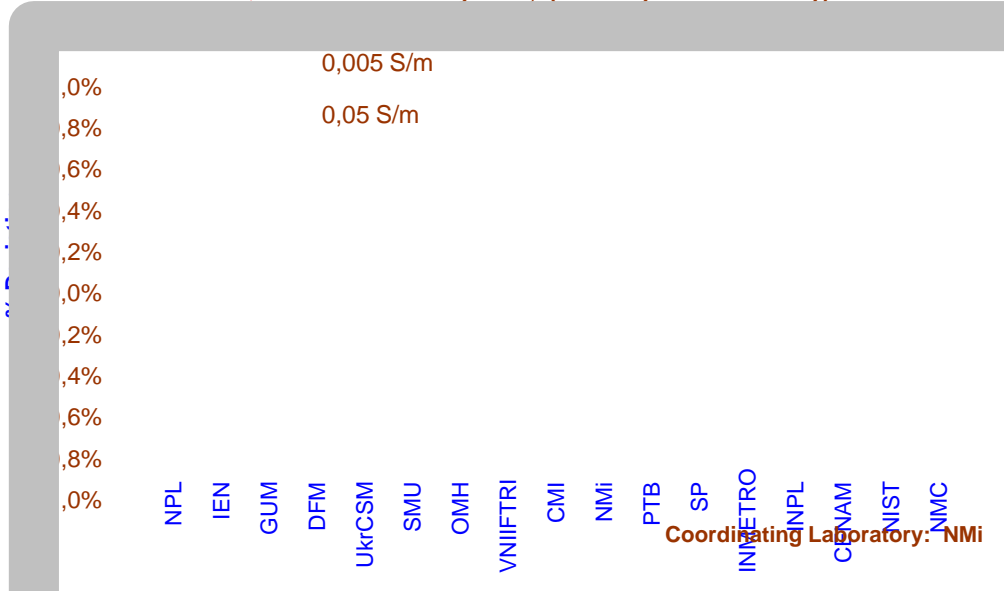
Názov porovania	Informácia	Rok ukončenia	Pilot	E_n	Poznámka
Trilateral	PTB-UkrCSM-SMU; 0,1 S·m ⁻¹	2000	SMU	0,22	
CCQM-P22	0,1 S·m ⁻¹ a 1,285 S·m ⁻¹	2001	DFM	0,15	
CCQM-P47	0,05 S·m ⁻¹ and 0,005 S·m ⁻¹	2003	NMi	0,48	
CCQM-K36	0,5 S·m ⁻¹ a 0,005 S·m ⁻¹	2005	DFM	0,32	http://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K36/CCQM-K36.pdf
CCQM-K36.1	Doplňkové kľúčové porovnanie 0,5 S·m ⁻¹ a 0,005 S·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 S·m ⁻¹ a 1,285 S·m ⁻¹	2009	VNIIFTRI	0,11	

5.2 Výsledky medzilaboratórných porovnaní

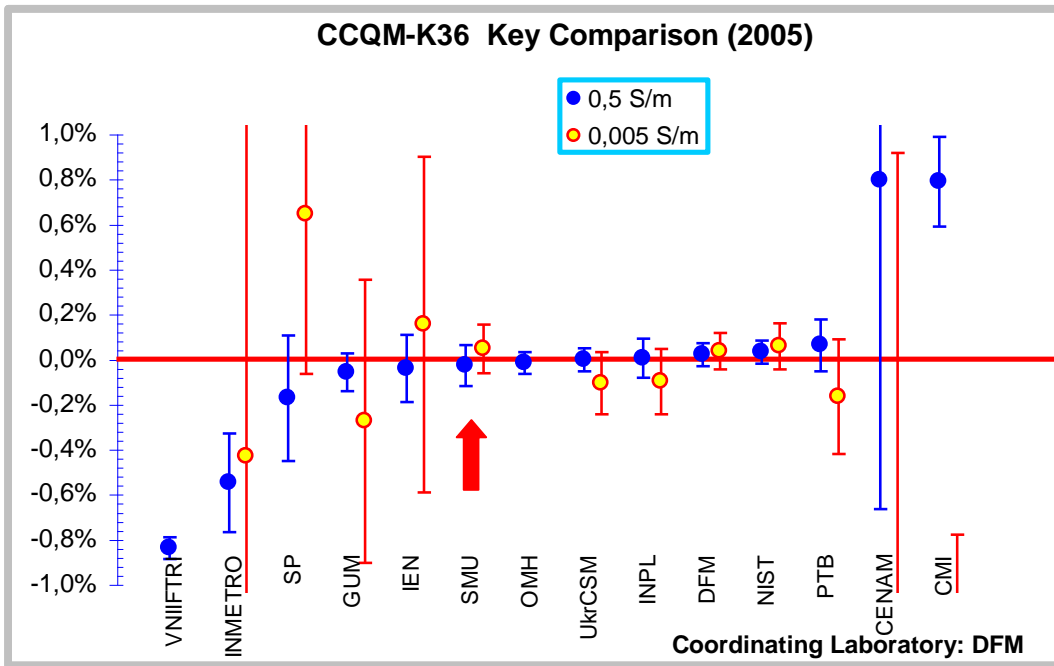
Pre lepšiu prehľadnosť sú výsledky medzinárodných porovnaní zobrazené v grafickej forme. Ak sa robilo v porovnaní viac vzoriek, sú uvedené na jednom grafe. Na grafoch je pre každého účastníka zobrazený relatívny stupeň ekvivalencie a jeho rozšírená neistota s koeficientom rozšírenia k=2. Tiež je uvedený názov porovnaní, koordinujúce laboratórium a rok, keď sa porovnanie uskutočnilo.

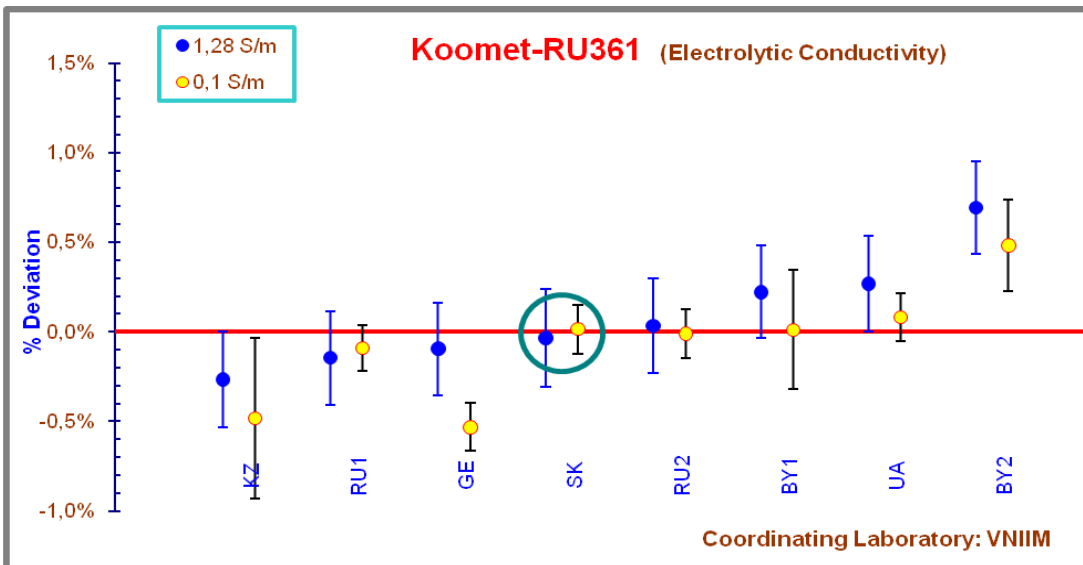
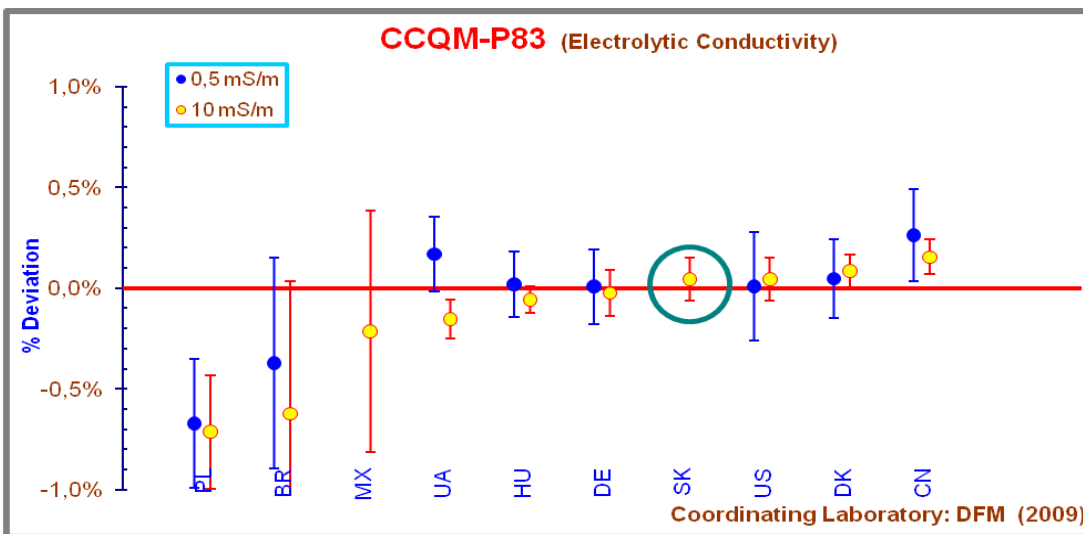
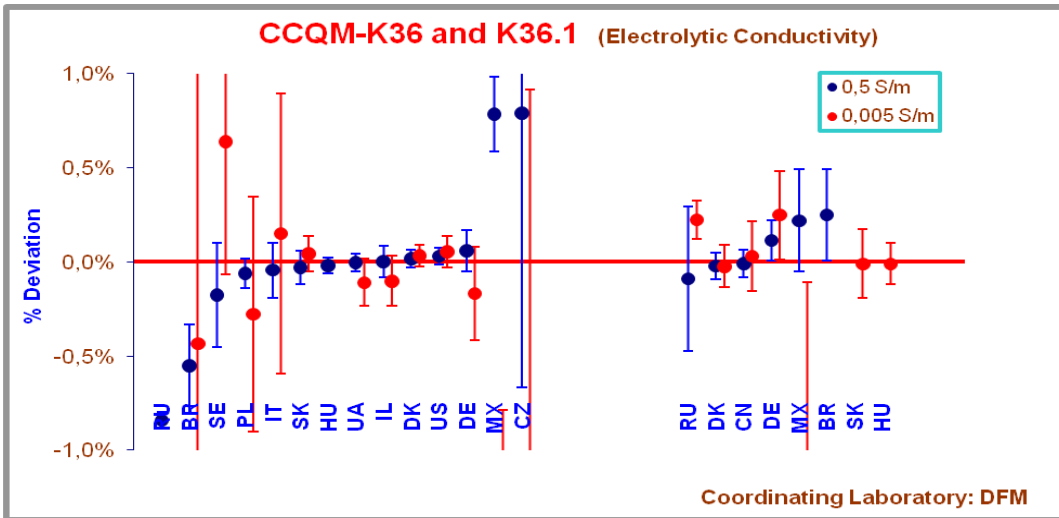


CCQM - P47 Pilot study 2003; (Electrolytic Conductivity)



CCQM-K36 Key Comparison (2005)





6 LITERATÚRA

1. Moore, W.J.: Fyzikální chemie, SNTL Praha 1979
2. Parker, H.C., Parker, E.W.: J.Am.Chem.Soc. **46**,312,(1924)
3. Shedlovsky, T.: J.Am.Chem.Soc. **52**,1793,(1930)
4. Jones, G., Bollinger, G.H.: J.Am.Chem.Soc. **53**,411,(1931)
5. Jones, G.,Bradshaw, B.C.: J.Am.Chem.Soc. **55**,1780,(1933)
6. Wu, Y.C.,Pratt, K.W.,Koch, W.F.: J.Sol.Chem. **18**,515,(1989)
7. Vyskočil, L.: Primárny etalón elektrolytickej konduktivity. Metrológia a skúšobníctvo, **5**,23, (2000)
8. Pracovný postup č. 9/260/01; Pracovný postup na prípravu a kalibráciu primárnych RM elektrolytickej konduktivity
9. Vyskočil, L.: Meranie elektrolytickej konduktivity, SMU Bratislava 2003
10. Freek Brinkmann, Niels Ebbe Dam, Eva Deák, Francesca Durbiano, Enzo Ferrara, Judit Fuko, Hans D. Jensen, Michal Máriássy, Rubina H. Shreiner, Petra Spitzer, Uwe Sudmeier, Michael Surdu, Leoš Vyskocil: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity, Acc. Qual. Ass. **8**, 7-8,(2003) p.346-353.
11. Hamann,C.H., Hamnett A., Vielstich, W.: Electrochemistry, WILEY – VCH 1998
12. Berčík J.: Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze. SVTL Bratislava 1962
13. ISO; Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1993)
14. Lopatin B.A.: Konduktometrija, AN ZSSR, Novosibirsk 1964

Informácia o osobe zodpovednej za etalón

Ing. L. Vyskočil nastúpil do ústavu v roku 1975. Prakticky celý čas pracuje v oblasti elektrochémie. Zo začiatku pracoval v oblasti stopovej analýzy pomocou elektrochemickej rozpúšťacej analýzy (ERA). V rámci diplomovej práce, ktorá bola robená v ústave vypracoval diferenciálnu metódu ERA, ktorá umožňovala pohodlnejšie vyhodnocovanie a umožňovala dosiahnuť vyššiu citlivosť.

Ďalšie roky sa zaoberal vyhodnotením potenciometrických titračných kriviek. Metóda, ktorú vypracoval sa používa dodnes v NE látkového množstva. Metóda bola zverejnená na INSYMETE v roku 1986.

V rokoch 1977 až 1990 venoval pozornosť využitiu operačných zosilňovačov v chemickej inštrumentácii. Autori J.Berčík, J.Dzurov, L.Vyskočil vyvinuli metódu a následne skonštruovali zariadenie na indikáciu ekvivalentného bodu pri titrácii, ktoré bolo v ČSSR patentované 20.6.1989. číslo patentu: 253908. Okrem Československa autori získali patent ešte v Maďarsku (č.194407), v Nemecku (č. 3618520), vo Veľkej Británii (č. 2176296) a v USA (č. 4,741,815).

Pri budovaní Národného etalónu látkového množstva navrhol elektrickú časť coulometrického zariadenia a vypracoval podklady pre firmu, ktorá ho realizovala.

Problematikou merania elektrolytickej konduktivity sa zaoberá asi od roku 1982 až dodnes. Okrem toho sa podieľal na vybudovaní primárneho etalónu pH, ktorý sa plánuje vyhlásiť v roku 2006. Pre uľahčenie metrologických výkonov vypracoval softvér na overovanie konduktometrov, pH metrov a vlhkomerov, ktorý čerpal údaje z databázy odboru. Program vyhodnotil meranie, zostavil protokol o meraní, certifikát a vytlačil obálku. V súčasnosti sa zaoberá problematikou merania konduktivity, pH a výskumom nových referenčných materiálov pre uvedené veličiny.