

Meranie konduktivity

Ing. Leoš Vyskočil

AREKO – Metrológia Holding Ltd.

Úvod

Podľa nomenklatúry zavedenej Faradayom rozoznávame dva základné druhy vodičov. Vodiče I. triedy a vodiče II. triedy. U vodičov I. triedy sprostredkujú tok elektrického prúdu elektróny, u vodičov II. triedy ióny. Iónovú vodivosť elektrického prúdu majú roztoky elektrolytov, taveniny, pevné elektrolyty, koloidné systémy a ionizované plyny. Ich vodivosť je v porovnaní s kovovými vodičmi malá a s rastúcou teplotou stúpa, pretože odpor viskózneho prostredia pôsobiaci proti pohybu iónov s rastúcou teplotou klesá. V ďalšom sa obmedzíme na vodivosť roztokov elektrolytov. Týmto sa zaoberá konduktometria.

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 vodárstve, zdravotníctve, potravinárskom priemysle, chemickom priemysle, drevárskom priemysle a v chemickej analýze.

Definície a terminológia

Elektrolytická konduktivita κ je veličina charakterizujúca elektrické vlastnosti roztokov elektrolytov. Jednotkou elektrolytickej konduktivity je $S \cdot m^{-1}$, ktorú možno interpretovať ako vodivosť kocky o dĺžke hrany 1 m, vyplnenej meraným roztokom, pričom dve protiľahlé steny sú vodiče I. Triedy z inertného materiálu, ktorý chemicky nereaguje s meraným roztokom.

Pre elektrolytickú konduktivitu κ platí vzťah:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \int_0^l \frac{dx}{S(x)} \quad (1)$$

- Kde
- R - odpor stĺpca elektrolytu dĺžky l
 - $S(x)$ - aktuálny prierez vodivostného článku
 - l - dĺžka vodivostného článku
 - dx - infinitezimálna zmena dĺžky vodivostného článku
 - K - konštanta vodivostného článku (hodnota integrálu)

Hodnota integrálu charakterizuje geometrické vlastnosti vodivostného článku a označuje sa ako konštanta vodivostného článku K . V prípade primárnych meraní je snaha používať jednoduché geometrické tvary, ktoré výpočet integrálu zjednodušujú. V prípade meracieho článku valcovitého tvaru sa vyčíslenie integrálu redukuje na podiel dĺžky a prierezu:

$$K = \frac{l}{S} \quad (2)$$

K	- konštanta vodivostného článku
<i>l</i>	- dĺžka vodivostného článku
<i>S</i>	- prierez vodivostného článku

Mólová vodivosť Λ je veličina, ktorú zaviedol Friedrich Kohlrausch v záujme vzťahnutia vodivostných údajov na spoločnú koncentračnú základňu. *Mólová vodivosť* je definovaná ako pomer konduktivity a príslušnej koncentrácie $\Lambda = \kappa / c$, kde *c* je mólová koncentrácia udávaná obyčajne v mol/L, prípadne v mol/m³. Jednotkou mólovej vodivosti je S·m²·mol⁻¹.

V súčasnosti sa pri najpresnejších meraniach používa pre vyjadrenie zloženia roztoku *molalita* definovaná ako látkové množstvo pripadajúce na 1 kg rozpúšťadla. V molálnej stupnici má *mólová vodivosť* jednotku S·kg·m⁻¹·mol⁻¹.

Medzná mólová vodivosť Λ° hypotetická hodnota mólovej vodivosti, pri ktorej nedochádza ku vzájomnej interakcii medzi iónmi v roztoku; v praxi sa určuje extrapoláciou na nekonečné zriedenie roztoku

Konštanta vodivostného článku charakterizuje geometrické vlastnosti vodivostného článku a možno ju vypočítať podľa vzťahu (2). Význam konštanty je však obcejší. V prípade reálnych článkov používaných v praxi je geometria článku pomerne zložitá a matematicky prakticky nevyjadriteľná. Vzťah (2) sa cez to používa, pričom symbol *S* má význam stredného efektívneho priemeru. Hodnota konštanty sa zisťuje zmeraním vodivosti *G* roztoku o známej hodnote konduktivity κ :

$$\mathbf{K} = \frac{\kappa}{G} \quad (3)$$

Rozsah prístroja je rozdiel medzi najväčšou a najmenšou hodnotou meranej veličiny, ktorú prístroj dokáže zobrazit' pri konštantnom nastavení ovládacích prvkov prístroja.

Rozlíšenie prístroja je dané najmenším rozdielom údajov indikovaných prístrojom, ktoré môžu byť jednoznačne rozlíšené. V prípade digitálnych konduktometrov zodpovedá najmenšej signifikantnej zmene číslíc. Priamo vplýva na presnosť výsledku merania.

Konduktometer všeobecne zaužívaný názov pre prístroj na meranie konduktivity roztokov elektrolytov; skladá sa zo zariadenia na meranie vodivosti (konduktancie) a vodivostného článku; pri meraní sa používa obyčajne striedavý prúd pri viacerých frekvenciách (od desiatok Hz po desiatky kHz) v závislosti od hodnoty meranej vodivosti; vodivostný článok sa môže pripájať dvoma prípadne štyrmi vodičmi

Vodivosť G elektrická veličina – prevrátená hodnota elektrického odporu $G = \frac{1}{R}$ Jednotkou vodivosti je 1S (Siemens)

Konduktivita κ veličina charakterizujúca schopnosť vodiča viesť elektrický prúd; jednotkou konduktivity je 1 S/m; formálne je to vodivosť hypotetickej 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; pri meraní konduktivity musí byť vždy prítomný konduktometer a vodivostný

článok; vodivostné články sa delia na *ponorné* (článok sa ponorí do meraného roztoku) a *náplňové* (článok sa naplní meraným roztokom).

Konštanta vodivostného článku K konštanta charakterizujúca geometrické usporiadanie článku; má jednotku m^{-1} . V praxi sa stanovuje kalibráciou pomocou roztokov o známej hodnote konduktivity κ

pomocou vzťahu: $K = \frac{\kappa}{G}$

Teplotný koeficient α koeficient charakterizujúci závislosť konduktivity od teploty; definuje sa podľa vzťahu: $\alpha_t = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial t} \right)_t \cdot \frac{1}{\kappa_t}$ a má jednotku K^{-1}

História

Prvé merania konduktivity roztokov elektrolytov boli spojené s riešením prvého teoretického problému elektrochémie – objasniť mechanizmus vedenia elektrického prúdu cez roztoky elektrolytov. Priekopníkom merania vodivosti je Friedrich Kohlrausch, ktorý sa touto problematikou zaoberal na prelome 19. a 20. Storočia. Otázka o mechanizme vedenia elektrického prúdu cez roztoky elektrolytov bola objasnená práve na základe vodivostných meraní. Friedrich Kohlrausch [1] uskutočnil v rokoch 1869-1880 celý rad dôkladných vodivostných meraní. Jeho zásluhou bola podstatne zdokonalená meracia aparatura. Typické pre túto nesmierne dôkladnú prácu bolo dlhé čistenie vody, ktorá mala byť použitá ako rozpúšťadlo. Po 42 opakovaných destiláciách vo vákuu sa podarilo získať tzv. vodivostnú vodu, ktorej konduktivita mala hodnotu $\kappa = 4,3 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ pri $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Bežná destilovaná voda v laboratóriu má konduktivitu obyčajne medzi 100 až 200 $\mu\text{S}/\text{m}$.

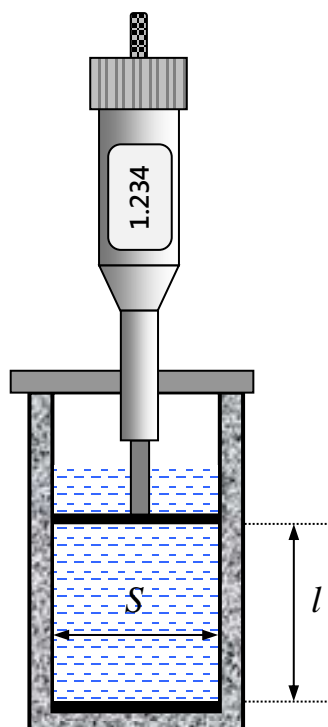
Práve Kohlrauschove práce v oblasti vodivosti elektrolytov a práce Júliusa Thomsena o neutralizačných teplách kyselín a zásad priviedli Svante Arrhénia v roku 1887 ku formulácii disociačnej teórie elektrolytov.

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:

$$\kappa = \frac{\Delta l}{S \cdot \Delta R} \quad (4)$$

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



Obrázok 1 Princíp merania konduktivity pomocou mikrometrickej skrutky

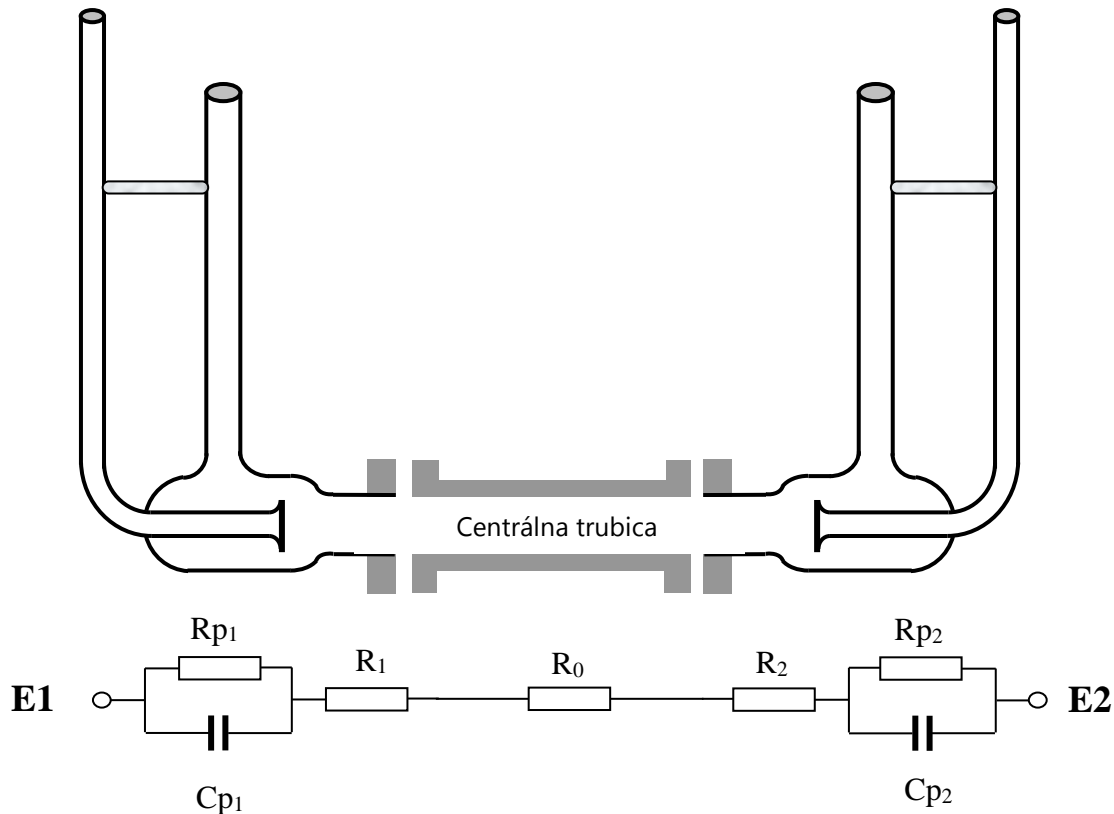
Rôzna vzdialenosť elektród sa môže realizovať napríklad pomocou mikrometrickej skrutky ako je realizované zariadenie na meranie konduktivity v PTB, (Nemecko), vid' obr.1, alebo „vsadením“ dištančnej trubice medzi dve elektródy vodivostného článku ako je realizované zariadenie na meranie konduktivity v NIST (USA) [6] a znázornené na obrázku 2. 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 (4). Na kalibráciu nie sú potrebné žiadne roztoky o známej konduktivity, teda ide v metrologickom zmysle o primárne meranie.

Realizácia primárneho etalónu

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.

Meranie impedancie

Pri meraní elektrolytickej konduktivity sa používa striedavý prúd približne v rozsahu akustických frekvencií. Vyplyva 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 tuhou 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:

$$Z_1 = \frac{R_{p_1}}{1 + j\omega R_{p_1} C_{p_1}} + R_1 + R_2 + \frac{R_{p_2}}{1 + j\omega R_{p_2} C_{p_2}} \quad (5)$$

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

$$Z_2 = \frac{R_{p_1}}{1 + j\omega R_{p_1} C_{p_1}} + R_1 + R_0 + R_2 + \frac{R_{p_2}}{1 + j\omega R_{p_2} C_{p_2}} \quad (6)$$

Po odčítaní rovnice (5) od rovnice (6) dostaneme hodnotu odporu R_0 , ktorá zodpovedá práve stĺpcu meranej kvapaliny v centrálnej trubici:

$$R_0 = Z_2 - Z_1 \quad (7)$$

Elektrolytická konduktivita meraného roztoku sa vypočíta pomocou známej hodnoty konštanty vodivostného článku, zistených z geometrických meraní a odporu R_0 podľa vzťahu:

$$\kappa = \frac{K}{R_0} \quad (8)$$

Ako vidno z výsledného vzťahu, vyhodnotenie je veľmi jednoduché, ak sa zabezpečia správne podmienky merania. V prípade merania v praxi je situácia odlišná. Polarizačná zložka je obsiahnutá v meranom signáli. K čiastočnej eliminácii dochádza pri kalibrácii pomocou CRM.¹

Faktory vplyvajúce na meranie konduktivity

Znalosť faktorov vplyvujúcich na meranie je užitočnou súčasťou prípravy na správne meranie. Dôležité je nielen poznať ich, ale aj vedieť posúdiť veľkosť ich vplyvu na meranú veličinu. Tieto poznatky sú dôležité ako pri príprave merania, tak aj následne pri bilancovaní celkovej neistoty výsledku.

Vplyv koncentrácie

Tok prúdu cez roztok sa uskutočňuje prostredníctvom iónov. Čím bude v roztoku viac iónov, tým bude vodivosť väčšia. Koncentrácia teda vplyva na vodivosť pozitívne. Toto tvrdenie však nie je jednoznačné, pretože koncentrácia nepolárnych látok (napr. močovina, sacharóza...) ovplyvňuje vodivosť iba nepriamo zmenou viskozity roztoku.

V prípade elektrolytov hodnota konduktivity rastie s koncentráciou spočiatku približne lineárne (asi do 10%), potom sa vplyvom asociácie iónov začína zakrivovať. Pri veľmi dobre rozpustných elektrolytoch pozorujeme často, že závislosť konduktivity od koncentrácie dosahuje maximum, v ktorom začína prevažovať asociácia iónov nad disociáciou. Ďalším zvyšovaním koncentrácie konduktivita roztoku dokonca klesá. Tento jav pozorujeme napríklad pri NaOH, KOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄ a pod. U elektrolytov, ktorých rozpustnosť je menšia ako vodivostné maximum toto nebolo pozorované (napr. KCl, NaCl a pod.).

Vplyv rozpúšťadla

Rozpúšťadlo sa podieľa značnou mierou na výslednej konduktivite roztoku. Vo väčšine prípadov sa používa voda, ktorá má relatívne vysokú hodnotu permitivity a silne polárny charakter. Väčšina elektrolytov v nej dobre disociuje a roztoky sú relatívne dobre vodivé. Okrem polarity rozpúšťadla má veľký vplyv aj viskozita rozpúšťadla. Z toho dôvodu možno pozorovať v niektorých nevodných roztokoch vyššie pohyblivosti iónov, ako vo vodných (navyše sa tam neuplatňuje hydratácia). Pri rozpúšťadlách s dielektrickou konštantou vyššou ako 30 je už charakter vodivosti podobný vodnému prostrediu.

Vplyv teploty

Teplota ovplyvňuje prakticky každú fyzikálnochemickú veličinu. Výnimku netvorí ani konduktivita. Teplota je jedným z najneprijemnejších faktorov pri meraní konduktivity a priamo ovplyvňuje celkovú dosiahnuteľnú presnosť merania. Na rozdiel od vodičov I. triedy, vodivosť elektrolytov s teplotou neklesá, ale rastie. Teplota vplyva nepriamo na viac faktorov. S rastom teploty sa zväčšuje objem roztoku. V dôsledku toho klesá koncentrácia, čo má za následok pokles vodivosti. S teplotou rastie aj medzi iónové pôsobenie, ktoré podporuje asociáciu iónov. V dôsledku toho vodivosť opäť

¹ K úplnej eliminácii dôjde, ak je vzorka identická s CRM zložením aj hodnotou

klesá. Tieto príspevky však nie sú však veľmi významné. S teplotou rastie disociačný stupeň. Väčšie množstvo iónov v roztoku znamená vyššiu vodivosť. S teplotou prudko klesá hodnota dynamickej viskozity. V menej viskóznom prostredí sú ióny pohyblivejšie a vodivosť je vyššia.

Ako vidieť, mechanizmov teplotnej závislosti je veľa. Exaktný vzťah teplotnej závislosti by bol zrejme veľmi zložitý a v praxi nepoužiteľný. Preto sa teplotná závislosť najčastejšie vyjadruje formou mocninového radu. Vzhľadom na konvenčnú štandardnú teplotu 25 °C má tvar:

$$\kappa_t = \kappa_{25} \left[1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2 + \dots \right] \quad (9)$$

pre malé rozmedzie teplôt možno členy vyššieho rádu zanedbať a uvažovať iba lineárny člen. V súvislosti s teplotnou závislosťou konduktivity je definovaný teplotný koeficient α ako pomer dotýčnice závislosti konduktivity – teplota a aktuálnej hodnoty konduktivity κ_t :

$$\alpha_t = \left(\frac{\partial \kappa}{\partial t} \right)_t \cdot \frac{1}{\kappa_t} \quad (10)$$

V prípade lineárnej závislosti pri 25°C je teplotný koeficient totožný s koeficientom α vo vzťahu (9). Keď si vyjadríme teplotný koeficient v %, možno ho interpretovať o koľko % meranej vodivosti sa táto zmení, ak sa teplota zmení o 1 °C. Pri väčšine elektrolytov sa jeho hodnota pohybuje okolo hodnoty 2.

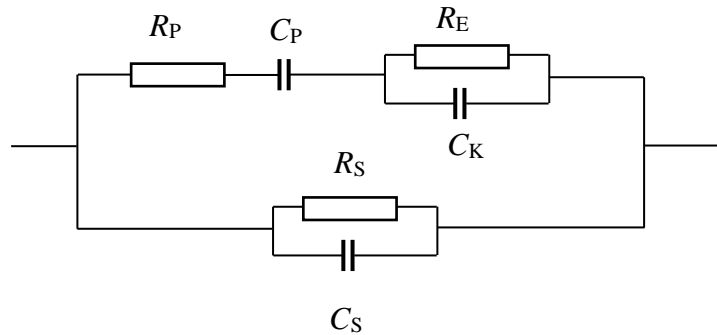
Vplyv napätia a frekvencie

V elektrickom poli intenzity $10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ vznikajú odchýlky od Ohmového zákona a mólová vodivosť značne stúpa. Pri tak veľkom potenciálovom gradiente je rýchlosť iónov tak veľká, že ióny opúšťajú iónovú atmosféru skôr, než by sa mohla obnoviť. V dôsledku toho sa neuplatňuje ani elektroforetický efekt ani efekt relaxácie. Mólová vodivosť dosahuje limitnú hodnotu Λ° . Pri meraní vysokými frekvenciami (5 až 10 MHz) sa ión pohybuje po krátkych dráhach a neopúšťa oblasť iónovej atmosféry. Nedochoádza k zániku a tvorbe iónovej atmosféry, takže sa efekt relaxácie neuplatňuje.

Bežné merania sa robia pri akustických frekvenciách v rozmedzí 10^2 až 10^4 Hz. Veľkosť napätia sa riadi hodnotou meranej vodivosti a pohybuje sa v rozmedzí desiatok milivoltov až po desiatky voltov. Vyššie frekvencie (rádove kHz) sa používajú pri vyšších vodivostiach aby sa potlačila polarizácia. Nižšie frekvencie sa používajú pri veľmi malých vodivostiach (veľmi čistá voda a pod.) aby sa potlačil vplyv kapacity článku. Ten totiž predstavuje kondenzátor zložený z dvoch vodivých elektród a dielektrika – vody, ktoré má pomerne vysokú relatívnu permitivitu. Táto zložka býva označovaná aj ako Kohlrauschova kapacita.

Náhradná schéma dvojelektrodového vodivostného článku

Prechod od použitia jednosmerného prúdu na striedavý pri meraní vodivosti vyriešil niektoré problémy spojené s elektrolyzou pri jednosmernom prúde. Iné problémy sa naopak objavili. Situáciu pri meraní za pomoci striedavého prúdu možno ukázať na náhradnej schéme obvodu.



Obrázok 3 Náhradná schéma dvojelektrodového vodivostného článku

Na obrázku 3 možno vidieť tri RC členy. Prvý R_P-C_P charakterizuje polarizačné javy v článku. Odpor elektrolytu predstavuje rezistor R_E a C_K je tzv. Kohlrauschova kapacita daná dvoma elektródami a dielektrikom medzi nimi, ktoré predstavuje meraný roztok. Posledný člen R_S-C_S charakterizuje parazitné javy ako sú zvody v prívodných vodičoch, kapacita prívodných káblov a pod.

Hlavným záujmom pri meraní je samozrejme potlačiť vplyv všetkých členov okrem odporu R_E , ktorý je predmetom merania. Zvody a parazitné javy možno potlačiť vhodnou konštrukciou článku, vodiče vzdialené od seba alebo stočené, nádobka napr. typu Johnson a pod. polarizačné javy možno ovplyvňovať veľkosťou frekvencie použitej pri meraní. Pri hodnotách vyšších vodivosti je vplyv polarizácie výraznejší a možno ho potlačiť zvýšením frekvencie. Pri malých hodnotách vodivosti sa polarizácia uplatňuje v oveľa menšej miere, avšak vzhľadom k vysokej hodnote R_E sa začína uplatňovať hodnota C_K . V tomto prípade pomôže naopak zníženie frekvencie, čím sa vplyv C_K potlačí.

Skutočne v moderných konduktometroch sa pre vyššie hodnoty vodivosti používajú frekvencie rádovo kHz. Pre malé hodnoty vodivosti konduktometer automaticky znižuje frekvenciu na desiatky Hz.

Neistota primárneho merania elektrolytickej konduktivity

Pri rozbere neistoty primárneho merania elektrolytickej konduktivity sú tri zásadné zložky neistoty:

- meranie rozmerov trubice
- meranie impedancie článku
- meranie teploty

Predpokladajme, že trubica je prísne valcová. Ďalej môžeme stotožniť neistoty merania impedancie, pretože sú toho istého rádu. Za týchto predpokladov dostaneme pre relatívnu kombinovanú neistotu nasledovný vzťah:

$$\varepsilon_{\kappa} = \sqrt{\varepsilon_l^2 + 4 \cdot \varepsilon_d^2 + 2 \cdot \varepsilon_Z^2 + (\alpha \cdot u_t)^2 + \varepsilon_A^2} \quad (11)$$

kde	ε_{κ}	- relatívna štandardná neistota výsledku merania konduktivity κ
	ε_l	- relatívna štandardná neistota výsledku merania dĺžky trubice l
	ε_d	- relatívna štandardná neistota výsledku merania priemeru trubice d
	ε_Z	- relatívna štandardná neistota výsledku merania impedancie Z
	α	- teplotný koeficient konduktivity meraného roztoku
	u_t	- štandardná neistota výsledku merania teploty t
	ε_A	- relatívna štandardná neistota typu „A“ z opakovaných meraní

Nadväznosť

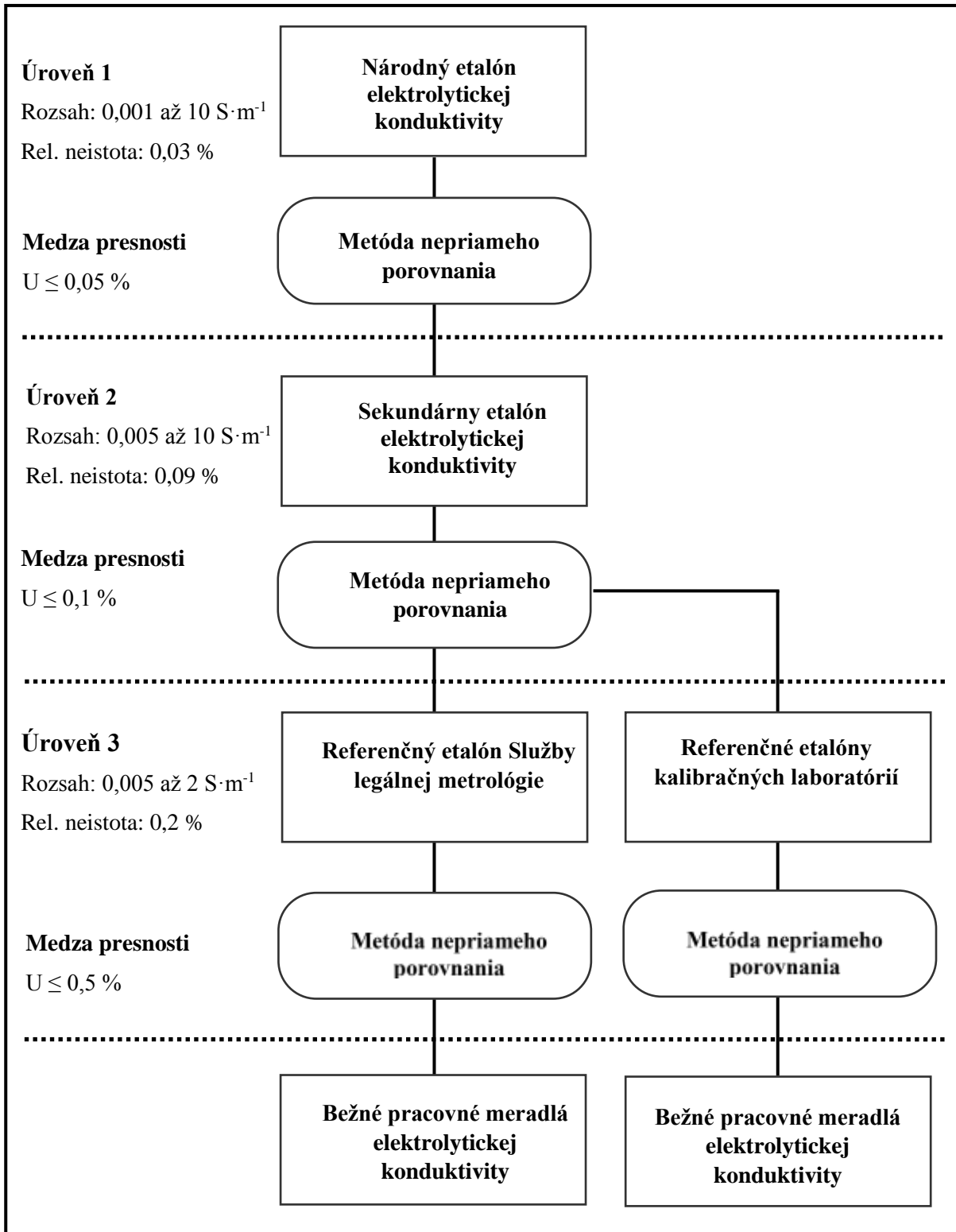
Prenos jednotky elektrolytickej konduktivity je zabezpečený prostredníctvom certifikovaných referenčných materiálov (CRM) na etalóny nižších rádov až po pracovné meradlá podľa schémy nadväznosti na obrázku 3. Obdĺžnik v schéme nadväznosti predstavuje etalónový rád a ovál predstavuje spôsob prenosu jednotky na etalón nižšieho rádu. Schéma nadväznosti jednotky elektrolytickej konduktivity môže mať okrem vertikálneho členenia aj horizontálne členenie. V tom prípade sa porovnávajú etalóny rovnakého rádu. Robí sa to formou porovnávacích meraní. V tomto prípade sa nedá však hovoriť o prenose jednotky. Tieto merania majú skôr charakter validácie.

Štruktúra schémy nadväznosti závisí od technickej vyspelosti štátu a môže sa v závislosti od toho meniť hlavne čo do počtu etalónových rádov.

- *Nadväznosť je vlastnosť výsledku merania, ktorá je daná schopnosťou preukázať vzťah k príslušnému etalónu, obvykle medzinárodnému alebo štátnemu, pomocou neprerušného reťazca porovnaní s určenými neistotami.*

Takto definuje nadväznosť medzinárodný metrologický slovník (VIM). V praxi to znamená, že pri kalibrácii treba použiť *certifikovaný referenčný materiál* (CRM), u ktorého je požiadavka nadväznosti splnená. Najlepšie sa o tom dá presvedčiť nahliadnutím do certifikátu daného CRM, kde musí byť jasne formulovaný spôsob nadviazania certifikovanej hodnoty.

Schéma nadväznosti elektrolytickej konduktivity



Obrázok 4 Schéma nadväznosti jednotky elektrolytickej konduktivity²

² V schéme nadväznosti sú uvedené relatívne štandardné neistoty.

Certifikované referenčné materiály

Ako bolo už spomenuté, prenos jednotky elektrolytickej konduktivity sa uskutočňuje pomocou certifikovaných referenčných materiálov. Sú to roztoky s definovanou hodnotou konduktivity, pomocou ktorých sa kalibrujú prístroje na meranie konduktivity. Historicky boli pre tento účel použité roztoky chloridu draselného KCl [1]. Tieto sa používajú dodnes avšak boli doplnené ešte roztokmi kyseliny chlorovodíkovej HCl. Dôvod bol ten, že pri menších hodnotách konduktivity, keď sú roztoky zriedenejšie, sa začína uplatňovať vplyv vzdušného oxidu uhličitého, ktorý v neutrálnom prostredí disociuje podľa rovnice:



Vznikajúci oxóniový a uhličitanový ión postupne zvyšuje hodnotu konduktivity, ktorá vykazuje drift. CRM sú dodávané obvykle v plastových nádobách z HDPE cez ktoré oxid uhličitý pomerne dobre difunduje do roztoku. Reakcia disociácie oxidu uhličitého je vratná. Pre posunutie rovnováhy smerom doľava stačí zvýšiť kyslosť prostredia.

Tento jav sa využíva pri príprave CRM pre nižšie hodnoty konduktivity. Ako základ sa používa kyselina chlorovodíková. Tá vytvorí aj vo veľmi malej koncentrácii kyslé prostredie, ktoré nedovolí, aby reakcia (12) mohla prebehnúť. Difúzia oxidu uhličitého do roztoku síce prebieha naďalej podľa prvého Fickovho zákona, ale jeho disociácia je potlačená. Rozpúšťa sa v roztoku ale netvorí ióny, ktoré by prispievali ku zvýšeniu vodivosti roztoku.

Meranie konduktivity v praxi

Meranie konduktivity sa uskutočňuje pomocou konduktometra a vodivostného článku. Vodivostný článok je neoddeliteľnou súčasťou zariadenia pri meraní konduktivity, či pri kalibrácii prístroja.

Rozdelenie konduktometrov podľa typu konštrukcie

Z hľadiska teplotnej kompenzácie sa konduktometre delia na prístroje:

- s plnou teplotnou kompenzáciou (majú vstavaný teplomer);
- čiastočnou teplotnou kompenzáciou (hodnota teploty zistená externým teplomerom sa nastavuje na príslušnom ovládacom prvku konduktometra);
- bez teplotnej kompenzácie.

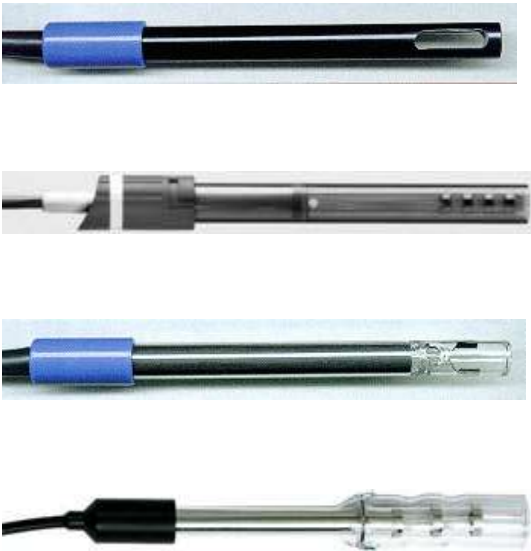
Z hľadiska typu použitého meracieho článku sa konduktometre delia na:

- náplňové – článok sa naplní meraným roztokom;
- ponorné – článok sa ponorí do meraného roztoku;

Rozdelenie vodivostných článkov podľa typu konštrukcie

Okrem delenia vodivostných článkov na ponorné a náplňové ich delíme podľa konštrukcie na *dvojelektrodové* (sem patria aj články, ktoré majú tri elektródy) a *štvorelektrodové* vodivostné články. Materiál elektródy musí byť volený tak, aby nemohol chemicky reagovať s meraným roztokom (obvykle sa používa ušľachtilý kov, alebo uhlík). Podobné požiadavky sú aj na materiál článku. Obyčajne sa používajú sklo, alebo plastické hmoty na báze epoxidových živíc.

Špeciálnu kategóriu tvoria články prietokové, ktoré merajú hodnotu konduktivity kontinuálne.



Obrázok 4 Niektoré typy ponorných vodivostných článkov

Funkcia konduktometra

Funkciu konduktometra možno popísať rovnicou:

$$\kappa_{25} = \frac{\mathbf{K} \cdot G_t}{1 + TK \cdot (t - 25)} \quad (13)$$

kde **K** -je konštanta vodivostného článku [m⁻¹] (nastavovací prvok prístroja)
G_t -je vodivosť meraná pri teplote t [S]
TK -teplotný koeficient [K⁻¹] (nastavovací prvok prístroja)

Vzťah (13) predstavuje metrologickú rovnicu konduktometra platiacu bez ohľadu na princíp funkcie merania. Prístroj zmeria vodivosť G_t a na základe hodnôt nastavovacích prvkov a známej hodnoty teploty prepočíta výsledok na konduktivitu pri štandardnej teplote (obvykle 25°C) a výsledok zobrazí na displeji.

Moderný konduktometer má v sonde obyčajne zabudovaný *teplomer*. Na základe snímanej teploty prístroj robí automatickú korekciu, ak sa teplota meraného roztoku líši od štandardnej. Ďalej má nastaviteľnú hodnotu *konštanty vodivostného článku* a nastaviteľný *teplotný koeficient*. Z praktických dôvodov sú meracie sondy väčšinou konštruované ako ponorné.

Kalibrácia a justovanie konduktometra

Hoci sú tieto dve operácie dost' príbuzné, predsa je medzi nimi rozdiel. V chemickej praxi sa ustálili termíny, ktoré sú z hľadiska metrologickej terminológie nesprávne.

Kalibrácia (calibration) je činnosť, pri ktorej sa určuje vzťah medzi hodnotami indikovanými meradlom a zodpovedajúcimi hodnotami veličín, ktoré sú realizované etalónmi. Výsledkom kalibrácie je buď graf alebo tabuľka korekcií apod...

Justovanie (adjustment) je uskutočnenie určitých operácií na meracom systéme, takže poskytuje správnu indikáciu zodpovedajúcu hodnote meranej veličiny. Výsledkom justovania je teda správne merajúce meradlo.

Z toho plynie, že bežne používaná „kalibrácia konduktometra“ pri ktorej sa použije referenčný materiál a kalibračným prvkom sa nastaví na displeji prístroja hodnota referenčného materiálu je vlastne *justovanie* prístroja.

Kalibrácia v tomto prípade vyzerá tak, že sa zoberie najustovaný konduktometer a premeria sa sada roztokov so známou hodnotou konduktivity (napr. CRM) a zobrazí sa tabuľka, v ktorej je zobrazená správna hodnota a hodnota, ktorú ukazuje prístroj. Na základe takej tabuľky je potom možné korigovať meraný výsledok.

V prípade správne *najustovaného* konduktometra to znamená, že hodnoty na nastavovacích prvkoch prístroja sa kryjú so skutočnými hodnotami daných veličín. Tento stav možno charakterizovať rovnicou:

$$\kappa' = \kappa \cdot \frac{K' \cdot (1 + \alpha \cdot (t - 25))}{K \cdot (1 + \alpha' \cdot (t' - 25))} \quad (14)$$

Čiarkované symboly sa týkajú prístroja, nečiarkované symboly zodpovedajú skutočným hodnotám, pričom κ je konduktivita α je teplotný koeficient a t je teplota. Keď sú konštanta článku K' a teplotný koeficient α' nastavené na prístroji správne a keď prístroj meria správne aj teplotu t' , obidva zlomky na pravej strane rovnice sú rovné jednej a údaj konduktivity na displeji κ' je zhodný so skutočnou hodnotou konduktivity κ . Prístroj je správne *najustovaný*. Vzťah (14) možno použiť aj na korekciu prístroja, ktorého vstavaný teplomer vykazuje odchýlku, ktorú nevieme eliminovať.

Justovanie konduktometra sa uskutočňuje prostredníctvom CRM. Postup justovania je všeobecne známy a býva súčasťou návodu na použitie prístroja. Pri veľkej rozmanitosti prístrojov sa líšia aj justážne postupy. Stupnica elektrolytickej konduktivity je lineárna. Na jej realizáciu v prístroji postačujú dva body. Jedným je vždy nula, ktorú musí konduktometer ukazovať pri rozpojených kontaktoch. Druhý bod sa realizuje pomocou CRM. Napriek tomu komerčné záujmy výrobcov zapríčinili určité odchýlky a obmedzenia.

Justovanie pomocou CRM ľubovoľnej hodnoty

Tento prípad je ideálny. Pre justovanie sa zvolí CRM takej hodnoty, aby sa rádove zhodovala s hodnotou meranej vzorky. Minimalizuje sa tak chyba merania a dajú sa dosiahnuť najpresnejšie výsledky. Výsledkom je správna hodnota konštanty článku. Pri prepnutí do meracieho režimu sa na displeji obvykle objaví hodnota konduktivity referenčného roztoku. V priebehu justovania je ideálne, ak má referenčný roztok teplotu zhodnú so štandardnou. V opačnom prípade je potrebné poznať teplotný koeficient použitého CRM a nastaviť ho na prístroji na správnu hodnotu. Technický postup pri justovaní býva obvyčajne dostatočne popísaný v manuáli od výrobcu. Vzhľadom na veľkú teplotnú závislosť konduktivity ani netreba pripomínať, že teplomer vstavaný do sondy nesmie mať systematickú chybu.

Justovanie pomocou CRM predpísanej hodnoty

Niektoré konduktometre sa nedajú justovať CRM ľubovoľnej hodnoty. Výrobca predpisuje určitú hodnotu, ktorá je obvykle odvodená od molárnych roztokov chloridu draselného. Najčastejšie je to 0,01 mol/L alebo 0,001 mol/L KCl. Tento spôsob má celý rad nevýhod a najlepšie je vyhnúť sa mu už pri kúpe konduktometra.

- V prvom rade sa často stáva, že sa musí justovať v inej oblasti ako sa meria, čo zákonite vnáša do merania väčšiu neistotu.
- Predpokladá sa, že referenčné roztoky si pripraví užívateľ sám, alebo ich zakúpi od firmy, ktorá konduktometer vyrobila. V oboch prípadoch býva spornou otázkou nadväznosť.
- Najpresnejšie merania elektrolytickej konduktivity, ktoré boli realizované pomocou „absolútneho merania“ [6] sú založené na molálnej stupnici a staršie tabuľkové údaje definované v molárnej stupnici s nimi nie sú konformné.

Justovanie konduktometrov s obmedzeným prístupom k ovládacím prvkom

Okrem predchádzajúcich dvoch prípadov existuje skupina prístrojov na ktorých nie sú prístupné všetky ovládacie prvky. Pokúsim sa vymenovať aspoň niektoré.

- Na prístroji sa nedá nastaviť hodnota konštanty článku. Justážny prvok generuje číslo blízke jednotke, ktorým sa násobí údaj displeja. Na týchto prístrojoch je problematická výmena vodivostného článku. Prístroj sa justuje tak, že sa na displeji nastaví hodnota konduktivity referenčného roztoku.
- Na prístroji nie je dostupné nastavenie teplotného koeficienta. Obvykle ide o prístroje špecializované na zúžený okruh meraní, prípadne až na jednoúčelové. Správne justovanie sa dá vlastne robiť iba s referenčným roztokom vytemperovaným na referenčnú teplotu.
- Prístroj ukazuje priamo vodivosť (konduktanciu). Ide o starší ale stále používaný typ prístrojov rady OK od fy Radelkis. Tieto prístroje neposkytujú ani teplotný údaj. Pri justovaní je nutné temperovanie alebo znalosť konduktivity referenčného roztoku pri danej teplote. Teplota sa meria externe a výpočet konštanty článku treba urobiť podľa vzťahu (2).

Chyby pri meraní konduktivity

Konduktivita je veličina výrazne závislá od teploty. Zmena teploty o 1°C má za následok zmenu konduktivity asi o 2%. Použitie nesprávnej hodnoty teploty alebo teplotného koeficienta môže zapríčiniť veľké chyby výsledku merania. Kvantitatívne sa o tom možno presvedčiť použitím vzťahu (14).

Odchýlka teplotného údajov prístroja by mala byť pri súčasných prístrojoch menšia ako 0,2 °C. Teplotná odchýlka sa dá pomerne ľahko identifikovať porovnaním s kalibrovaným teplomerom alebo nahliadnutím do certifikátu, ak bol prístroj úradne kalibrovaný.

Väčší problém predstavuje nastavenie teplotného koeficienta. Pri kalibrácii je hodnota teplotného koeficienta zistiteľná z certifikátu CRM. Pri meraní vzorky však nepomôže sebe lepšie urobené justovanie, ak je hodnota teplotného koeficienta nastavená nesprávne. Ak nie je známa správna hodnota, dá sa stanoviť meraním tej istej vzorky pri dvoch teplotách. Jedna teplota môže byť aktuálna t_1 a na druhú teplotu t_2 vzorku možno zohriať napríklad aj rukou. Pri každej teplote sa prečíta údaj prístroja. Pre výpočet teplotného koeficienta sa použije vzťah:

$$\alpha \approx \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{2}{\kappa_2 + \kappa_1} \quad (15)$$

Niektoré praktické príklady na využitie konduktometrie

Konduktometrická indikácia konca titrácie

Použitie *priamej konduktometrie* je v súčasnosti najčastejšie. Zmeria sa vodivosť vzorky a na základe jej hodnoty sa stanoví koncentrácia. Týmto postupom sa dajú dosiahnuť veľmi dobré výsledky. Nevýhodou je malá selektivnosť konduktometrie. Keď je vzorka komplikovanejšia zmes, je priama konduktometria nepoužiteľná. Na druhej strane existujú metódy, pri ktorých je „neselektivnosť“ priam vítaná. Za všetky možno menovať napríklad vodivostný detektor na výstupe kolóny. Je citlivý na všetky ióny a dokonale ich deteguje.

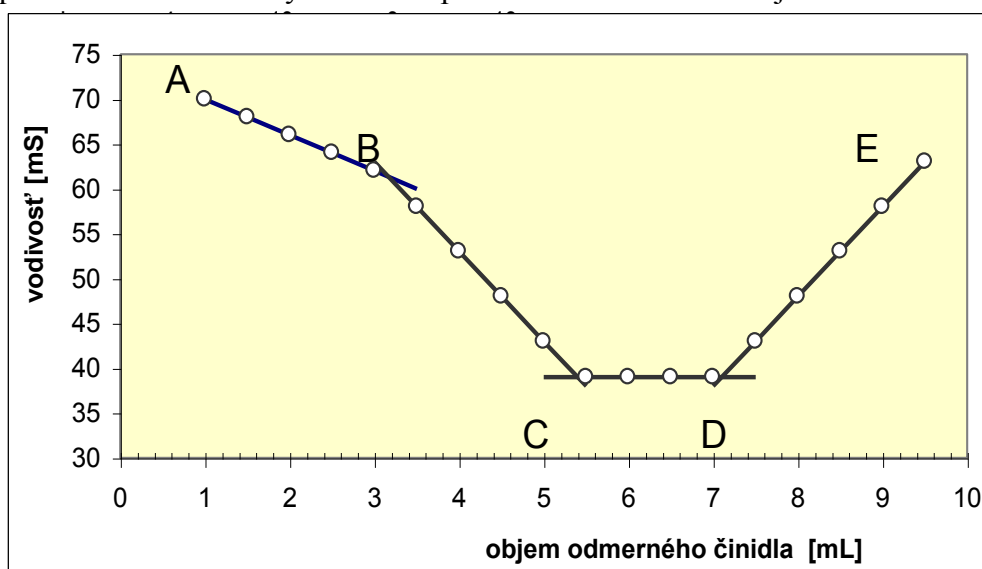
Iným príkladom je dnes temer zabudnutá konduktometrická titrácia. Pri titrácii prebiehajú chemické reakcie. Jedny ióny zanikajú, iné vznikajú. To spôsobuje zmeny vodivosti, ktoré sa dajú využiť pri určení konca titrácie. Výhodou metódy je tiež fakt, že koncentračná závislosť vodivosti je pri nižších koncentráciách lineárna, takže ramená titračnej krivky majú lineárny charakter a dobre sa vyhodnocujú.

Konduktometrická indikácia konca titrácie je výhodná všade tam, kde sa v bode ekvivalencie prudko mení pomerné zastúpenie iónov. Pri zrážacej titrácii vzniká nedisociovaná zrazenina. Až do ekvivalentného bodu vodivosť klesá. Za ekvivalentným bodom začína rásť, pretože titračné činidlo sa už nespotrebuje na tvorbu zrazeniny, ale zostáva v roztoku. Titračná krivka má tvar písmena V. Podobne je možné indikovať acidobázické titrácie. Mimo ekvivalentného bodu je vodivosť vysoká v dôsledku prebytku veľmi pohyblivých H^+ alebo OH^- iónov. V ekvivalentnom bode je prítomná iba soľ a voda. Vodivosť je minimálna. Určitým obmedzujúcim faktorom je veľká teplotná závislosť konduktivity, preto sa odporúča teplota roztoku počas titrácie.

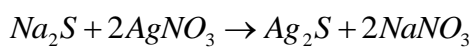
Nakoniec uvedieme príklad konduktometrickej titrácie viaczložkovej zmesi.

Príklad stanovenia zmesi Na_2S , $NaOH$ a Na_2CO_3

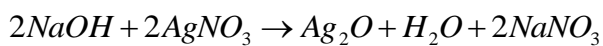
Uvedená zmes bola titrovaná roztokom $AgNO_3$ ($c=0,5$ mol/L). pri titrácii sa postupne tvoria zrazeniny podľa veľkosti hodnoty súčinu rozpustnosti. Titračná krivka je na obrázku:



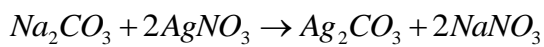
Oblasť AB zodpovedá obsahu Na_2S . V dôsledku úbytku sírnikových iónov vodivosť klesá. Prebieha reakcia



Oblasť BC zodpovedá obsahu $NaOH$. Vzniká málo rozpustný čierny Ag_2O podľa reakcie



Oblasť CD zodpovedá obsahu Na_2CO_3 . Vymieňajú sa približne rovnako pohyblivé uhličitanové a dusičnanové ióny. Prebieha reakcia



Oblasť DE zodpovedá pridávaniu titračného činidla do vytitrovaného roztoku. Nárast vodivosti spôsobujú ako strieborné, tak aj dusičnanové ióny. Na tomto príklade je ukázané, že ak sú správne volené podmienky titrácie aj taká neselektívna metóda, akou je konduktometria sa dá použiť na analýzu zmesi.

Salinita

Salinita bola prvý raz definovaná v roku 1902 ako celkové množstvo tuhého materiálu obsiahnutého v 1 kg morskej vody. Začiatkom 20 storočia bola salinita meraná chemickou titráciou na obsah chloridov. V rokoch 1950 až 1960 už bolo jasné, že táto metóda rozhodne nie je uspokojivé riešenie pre získanie presných výsledkov potrebných pre trasovanie vodných mäs v oceánoch. Odparovanie a váženie odparku nebolo praktické ale ani dosť presné v dôsledku tepelnej dekompozície niektorých zložiek. Pretože soli sú vo vode rozpustené, ponúkali sa metódy zamerané na meranie roztokov. Jednou z nich bolo aj meranie vodivosti. Výhodou bolo, že vodivosť zahŕňa príspevky všetkých solí, ktoré sú schopné disociovať.

V roku 1978 bola dohodnutá tzv. praktická stupnica salinity. Meria sa vodivosť morskej vody a vzťahuje sa ku tzv. štandardnej morskej vode (SSW), ktorej salinita má hodnotu 35. Pôvodne to bola voda odoberaná za definovaných podmienok z určitých častí oceánu ďaleko od brehu. V terajšej definícii je reprezentovaná vodným roztokom KCl obsahujúcim 32.4356 g KCl v 1 kg roztoku. Praktická stupnica používa bezrozmernú jednotku niekedy označovanú ako *psu* (practical salinity units).

$$S = 0,0080 - 0,1692.K_{15}^{1/2} + 25,3851.K_{15} + 14,0941.K_{15}^{3/2} - 7,0261.K_{15}^2 + 2,7081.K_{15}^{5/2} \quad (16)$$

Argumentom K_{15} v rovnici (16) je pomer konduktivity vzorky a konduktivity SSW merané pri 15 °C.

Meranie salinity na báze merania konduktivity je pomerne presné, pretože sa meria v pomerne úzkom rozsahu ($5 \pm 0,5$) $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ a v dôsledku pomerného merania sa veľa rušivých vplyvov navzájom eliminuje. Pre kalibráciu postačuje jediný roztok SSW, ktorý je veľmi blízky meranej hodnote.

Neistoty pri meraní konduktivity

V prvom rade si treba uvedomiť, ktoré veličiny sa výrazne podieľajú na výsledku merania, aby sa výpočet neistoty zbytočne neskomplikoval. Pri kalibrácii sa používa referenčný materiál, vodivosť sa meria sa na prístroji s určitou presnosťou a pri meraní je roztok pri určitej teplote. Tieto tri faktory najviac ovplyvňujú výslednú neistotu merania. Vychádza sa zo vzťahu pre meranie konduktivity:

$$\kappa_{25} = \frac{\mathbf{K}\cdot\mathbf{G}_t}{1 + \alpha\cdot(t - 25)} \quad (17)$$

Pri kalibrácii používame roztok o známej hodnote konduktivity a určujeme hodnotu konštanty meracieho článku. Matematický výraz získame úpravou vzťahu (17):

$$\mathbf{K} = \frac{\kappa \cdot (1 + \alpha(t - 25))}{G} \quad (18)$$

Aplikáciou zákona o šírení neistoty na vzťah (18) dostaneme pre neistotu kalibrácie:

$$u_K = \sqrt{\left(\frac{1 + \alpha(t - 25)}{G} \cdot u_{CRM}\right)^2 + \left(\frac{(1 + \alpha(t - 25)) \cdot \kappa}{G^2} \cdot u_G\right)^2 + \left(\frac{\kappa \cdot \alpha}{G} u_t\right)^2 + u_A^2} \quad (19)$$

Aplikáciou zákona o šírení neistoty na vzťah (17) dostaneme pre neistotu merania:

$$u_\kappa = \sqrt{\left(\frac{G}{1 + \alpha(t - 25)} \cdot u_K\right)^2 + \left(\frac{K}{1 + \alpha(t - 25)} \cdot u_G\right)^2 + \left(\frac{\kappa \cdot \alpha}{(1 + \alpha(t - 25))^2} \cdot u_t\right)^2 + u_A^2} \quad (20)$$

Posledné dva výrazy možno zjednodušiť, keď sa použijú vzťahy (17) a (18). Z výrazov potrebujeme eliminovať G , ktoré je experimentálne nedostupné. Vtedy dostávame:

$$u_K = \sqrt{\left(\frac{K}{\kappa} \cdot u_{CRM}\right)^2 + \left(\frac{K}{\kappa} \cdot u_{Pr}\right)^2 + \left(\frac{K \cdot \alpha}{1 + \alpha(t - 25)} \cdot u_t\right)^2 + u_A^2} \quad (21)$$

$$u_\kappa = \sqrt{\left(\frac{\kappa}{K} \cdot u_K\right)^2 + u_{Pr}^2 + \left(\frac{\kappa_{25} \cdot \alpha}{1 + \alpha(t - 25)} u_t\right)^2 + u_A^2} \quad (22)$$

Dosadením (21) do (22) získame po úprave výraz (23) pre výpočet neistoty merania konduktivity:

$$u_\kappa = \sqrt{u_{CRM}^2 + 2u_{Pr}^2 + 2(\kappa_{25} \cdot \alpha u_t)^2 + u_A^2} \quad (23)$$

kde:

u_{CRM}	je neistota hodnoty referenčného materiálu,
u_{Pr}	je zložka neistoty, ktorú vnáša prístroj – prakticky rozlíšenie prístroja,
u_t	je neistota teploty,
u_A	je opakovateľnosť merania; (neistota typu „A“).

Stojí za povšimnutie, že teplotný príspevok závisí od hodnoty meranej konduktivity.

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. Metrologia a skúšobníctvo, **5**,23, (2000)
8. Berčík J.: Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze. SVTL Bratislava 1962
9. ISO; Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, (1993)
10. Lopatin B.A.: Konduktometrija, AN ZSSR, Novosibirsk 1964
11. Wu Y.C., Koch W.F., Feng D., Holland L.A., Juhász E., Árvay E., Tomek A.: J.Res.NIST **99**,1241,(1994)
12. Wu Y.C., Pratt K.W., Koch W.F.: J.Sol.Chem. **18**,515,(1989)

Obsah

MERANIE KONDUKTIVITY	1
ÚVOD	1
<i>Definície a terminológia</i>	<i>1</i>
<i>História</i>	<i>3</i>
PRINCÍP MERANIA	3
<i>Realizácia primárneho etalónu</i>	<i>4</i>
<i>Meranie impedancie.....</i>	<i>4</i>
FAKTORY VPLÝVAJÚCE NA MERANIE KONDUKTIVITY	6
<i>Vplyv koncentrácie</i>	<i>6</i>
<i>Vplyv rozpúšťadla</i>	<i>6</i>
<i>Vplyv teploty.....</i>	<i>6</i>
<i>Vplyv napätia a frekvencie</i>	<i>7</i>
<i>Náhradná schéma dvojelektrodového vodivostného článku.....</i>	<i>7</i>
NEISTOTA PRIMÁRNEHO MERANIA ELEKTROLYTICKEJ KONDUKTIVITY	8
NADVÄZNOŠŤ.....	9
<i>Schéma nadväznosti elektrolytickej konduktivity.....</i>	<i>10</i>
CERTIFIKOVANÉ REFERENČNÉ MATERIÁLY	11
MERANIE KONDUKTIVITY V PRAXI	11
<i>Rozdelenie konduktometrov podľa typu konštrukcie.....</i>	<i>11</i>
<i>Rozdelenie vodivostných článkov podľa typu konštrukcie.....</i>	<i>11</i>
FUNKCIA KONDUKTOMETRA	12
KALIBRÁCIA A JUSTOVANIE KONDUKTOMETRA	12
<i>Justovanie pomocou CRM ľubovoľnej hodnoty</i>	<i>13</i>
<i>Justovanie pomocou CRM predpísanej hodnoty</i>	<i>14</i>
<i>Justovanie konduktometrov s obmedzeným prístupom k ovládacím prvkom.....</i>	<i>14</i>
CHYBY PRI MERANÍ KONDUKTIVITY	14
NIEKTORÉ PRAKTICKÉ PRÍKLADY NA VYUŽITIE KONDUKTOMETRIE	15
<i>Konduktometrická indikácia konca titrácie</i>	<i>15</i>
<i>Salinita.....</i>	<i>16</i>
NEISTOTY PRI MERANÍ KONDUKTIVITY	16
LITERATÚRA	17
OBSAH.....	18