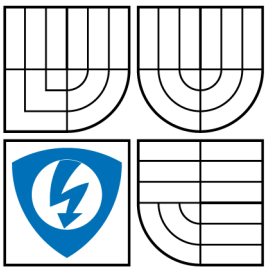


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV AUTOMATIZACE A MĚŘÍCÍ TECHNIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF CONTROL AND INSTRUMENTATION

MĚŘENÍ VODIVOSTI KAPALIN
MEASUREMENT OF CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. STANISLAV MAŠLÁŇ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. Ing. PETR BENEŠ, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií
Ústav automatizace a měřicí techniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Kybernetika, automatizace a měření

Student: Bc. Stanislav Mašláň ***ID:*** 78594
Ročník: 2 ***Akademický rok:*** 2009/10

NÁZEV TÉMATU:

Měření vodivosti kapalin

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Vypracujte přehled metod měření vodivosti kapalin. Změřte konstantu dvouelektrodové a čtyřelektrodové vodivostní měřicí sondy. Zabývejte se problematikou výroby roztoků s definovanou vodivostí. Navrhněte a realizujte indukčnostní snímač vodivosti kapalin a proměřte jeho parametry.

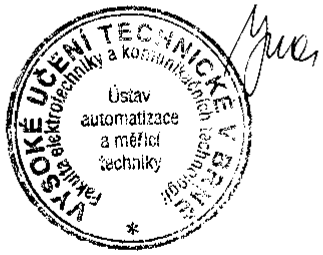
DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle vlastního literárního průzkumu a doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010 ***Termín odevzdání:*** 24.5.2010

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.
Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Pavel Jura, CSc.
předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Abstrakt:

První část práce je teoretická a představuje úvod do problematiky konduktometrie. Jsou zde popsány základní pojmy z této oblasti, dále kontaktní a bezkontaktní metody měření konduktivity kapalin, uplatňující se parazitní jevy a možnosti jejich potlačení.

Druhá část práce se zabývá návrhem bezkontaktní vodivostní sondy na indukčním principu. Vlastnosti této transformátorové sondy jsou ověřeny v praktické části práce.

Poslední část práce je praktická. Jsou zde zpracovány měření provedené podle jednotlivých bodů zadání. Ověřují se zde vlastnosti několika kontaktních sond a také vlastnosti bezkontaktní transformátorové sondy realizované podle návrhu z druhé části práce. Na základě těchto měření jsou stanoveny vhodné pracovní body těchto sond, tj. napájecí frekvence a proudy.

Klíčová slova:

konduktivita, konduktometrie, měření, bezkontaktní, indukční, transformátorová, H75

Brno University of Technology
Faculty of Electrical Engineering and Communication
Department of Control, Measurement and Instrumentation

Measurement of conductivity of liquids

Master's thesis

Specialisation of study: Control, Measurement and Instrumentation
Student: Bc. Stanislav Mašláň
Supervisor: doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.

Abstract:

The first part of thesis is theoretical and it is the introduction into conductometry. It defines the essential terms of this field as well as contact and contactless methods of measurement of fluid conductivity and also the influential parasitic phenomena and possibilities of their elimination.

The second part is dealing with design of the contactless transformer conductivity probe. The characteristics of designed probe are verified in the practical part of the thesis.

The final part of the thesis is dealing with measurement according to the defined points in the assignment. The characteristics of several contact probes are verified and also the characteristic of the contactless transformer probe, which was implemented according to the design from the second part. Outcomes of these measurements establish the suitable power supply frequencies and currents for all these probes.

Key words:

conductometry, conductivity, measurement, contactless, induction, transformer, H75

Bibliografická citace

Bc. MAŠLÁŇ, Stanislav. *Měření vodivosti kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 86 s., 13 s. příloh. Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.

P r o h l á š e n í

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma "Měření vodivosti kapalin" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.“

V Brně dne : Podpis:

P o d ě k o v á n í

Děkuji tímto doc. Ing. Petru Benešovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce.

V Brně dne : Podpis:

OBSAH

1. ÚVOD 8

2. KONDUKTOMETRIE 9
2.1 ZÁVISLOST KONDUKTIVITY NA VLASTNOSTECH ROZTOKU 11
2.1.1 Molární koncentrace 11
2.1.2 Hmotnostní zlomek 11
2.1.3 Molární konduktivita 12
2.1.4 Vliv teploty na konduktivitu 13
2.1.5 Výpočet konduktivity 13
2.2 MĚŘENÍ KONDUKTIVITY 16
2.2.1 Kontaktní metody 16
2.2.1.1 Dvou-elektrodová sonda 16
2.2.1.2 Čtyř-elektrodová sonda 18
2.2.2 Bezkontaktní metody 19
2.2.2.1 Transformátorové a indukční sondy 19
2.2.2.2 Kapacitní sondy 26
2.2.3 Kalibrace sond 27

3. NÁVRH TRANSFORMÁTOROVÉ VODIVOSTNÍ SONDY 31
3.1 MECHANICKÉ ŘEŠENÍ 31
3.2 KONSTANTA SONDY 33
3.3 TRANSFORMÁTORY 33
3.4 MĚŘÍCÍ OBVODY 34
3.5 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POUŽITÝCH FERITOVÝCH JADER 36
3.5.1 Schéma zapojení 37
3.5.2 Použité přístroje 37
3.5.3 Postup měření 38
3.5.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot 38
3.5.5 Grafy 38
3.5.6 Příklady výpočtu 40
3.5.7 Závěr 41

4. MĚŘENÍ KONDUKTIVITY 42
4.1 ÚLOHA 1 - MĚŘENÍ KONSTANTY ČTYŘ-ELEKTRODOVÉ SONDY 42
4.1.1 Schéma zapojení 43
4.1.2 Postup měření 43
4.1.3 Použité přístroje 43
4.1.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot 44
4.1.5 Příklady výpočtu 44
4.1.6 Závěr 48
4.2 ÚLOHA 2 - MĚŘENÍ KONSTANTY DVOU-ELEKTRODOVÉ SONDY 50
4.2.1 Schéma zapojení 50
4.2.2 Postup měření 50
4.2.3 Použité přístroje 51
4.2.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot 51
4.2.5 Příklady výpočtu 51
4.2.6 Závěr 54
4.3 ÚLOHA 3 – MĚŘENÍ TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI KONDUKTIVITY ELEKTROLYTU 56
4.3.1 Schéma zapojení 56
4.3.2 Postup měření 56
4.3.3 Použité přístroje 57
4.3.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot 57
4.3.5 Grafy 57

4.3.6 Příklady výpočtu 58
4.3.7 Závěr 59
4.4 ÚLOHA 4 – MĚŘENÍ KONDUKTIVITY TRANSFORMÁTOROVOU SONDOU 61
4.4.1 Schéma zapojení 61
4.4.2 Postup měření 62
4.4.3 Použité přístroje 63
4.4.4 Tabulky změřených a vypočtených hodnot 63
4.4.5 Grafy 63
4.4.6 Příklady výpočtu 65
4.4.7 Závěr 67
4.5 ÚLOHA 5 – ZÁVISLOST KONST. ČTYŘ-ELEKTR. SONDY NA PARAMETRECH BUZENÍ 69
4.5.1 Schéma zapojení 69
4.5.2 Postup měření 69
4.5.3 Použité přístroje 70
4.5.4 Tabulky změřených a vypočtených hodnot 70
4.5.5 Grafy 70
4.5.6 Příklady výpočtu 71
4.5.7 Závěr 72
4.6 ÚLOHA 6 - ZÁVISLOST KONST. DVOU-ELEKTR. SONDY NA PARAMETRECH BUZENÍ 73
4.6.1 Schéma zapojení 73
4.6.2 Postup měření 73
4.6.3 Použité přístroje 74
4.6.4 Tabulky naměřených a vypočtených hodnot 74
4.6.5 Grafy 74
4.6.6 Příklady výpočtu 75
4.6.7 Závěr 75

5. ZÁVĚR 77
5.1 PŘÍPRAVA ROZTOKU DEFINOVANÉ KONDUKTIVITY 77
5.2 INDUKČNÍ TRANSFORMÁTOROVÁ VODIVOSTNÍ SONDA 78
5.3 MĚŘENÍ KONSTANT KONTAKTNÍCH VODIVOSTNÍCH SOND 80

6. POUŽITÁ LITERATURA 82

1. ÚVOD

Tato práce by měla sloužit jako příprava pro zavedení úlohy měření vodivosti kapalin do magisterského předmětu Senzory neelektrických veličin.

První část práce je převážně teoretická. Jejím cílem je především definovat základní pojmy a souvislosti z oblasti konduktometrie. Tato úvodní část práce se také zabývá rozborem jednotlivých metod měření konduktivity, jejich principů, parazitních jevů a možnosti jejich potlačení. Do této části práce také spadá jeden z hlavních problémů konduktometrie, což je stanovení konduktivity roztoku, resp. výroba roztoku s definovanou konduktivitou. Posledně jmenovaný bod je pro tuto práci naprosto zásadní, protože bez něj dost dobře nelze realizovat praktickou část práce.

Další část práce se zabývá návrhem a realizací bezkontaktního senzoru vodivosti na indukčním principu. Jeho funkčnost, parametry jsou ověřeny a zhodnoceny v poslední části práce.

Poslední část práce je praktická. Výstupem této části práce by mělo být vzorové měření jednotlivých bodů podle zadání se zhodnocením dosažených, resp. dosažitelných výsledků, jejich věrohodnosti, případně možností jejich zpřesnění a požadavků z toho plynoucích. Konkrétně se jedná především o změření konstant předložených kontaktních sond a také transformátorové vodivostní sondy realizované podle druhé části práce. Mimo vlastních hodnot změřených konstant by měla být výstupem informace o ovlivnění výsledků parazitními vlivy a z toho plynoucí volba vhodného pracovního bodu – budící frekvence a proudu.

2. KONDUKTOMETRIE

Konduktometrie je obor, který se zabývá měřením elektrické vodivosti elektrolytu. Jeho zakladatelem je Friedrich Kohlrausch (1840 - 1910). Byl schopným experimentátorem, který, s tehdy velmi jednoduchými přístroji, „dokázal stanovit měrné vodivosti mnoha elektrolytů s takovou přesností, že se v průběhu 100 let změnily jen o desetiny procent“ [1](str. 314).

Využití nachází například zejména při kontrole čistoty vody, kdy její vodivost roste z množstvím rozpuštěných látek. V automatizaci nachází konduktometrie využití typicky v potrubích, kde se střídá více látek s odlišnými vodivostmi. Např. v potravinářství se střídá produkt, zásadité a kyselé detergenty a voda. Úkolem vodivostní sondy je zde určit, co se aktuálně nachází v potrubí. Konkrétně např. při oplachování tanku od detergentu vodou se oplachuje, dokud konduktivita (resp. koncentrace) odtékajících vody nepoklesne pod definovanou hodnotu. Konduktometrie nachází využití také v chemické analýze (např. konduktometrická titrace).

Konduktivita (měrná vodivost) je obvykle značena řeckým písmenem kappa (κ) a její jednotka je *S/cm*. Hodnota *1S/cm* je však velmi vysoká a dosahují ji jen silné anorganické kyseliny, proto jsou mnohem častější její zlomky *mS/cm* a *μS/cm*. Poměrně nedávno bylo vydáno doporučení používat jednotky *S/m*. „Výrobci konduktometrických sond a jejich uživatelé jej však většinou ještě nepřijali“ [1](str. 314).

Jsou-li do elektrolytu vloženy elektrody a je na ně přivedeno elektrické napětí, pak se elektricky nabité částice ve vzniklém elektrickém poli začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám, čímž začne obvodem téct elektrický proud. Ten je přímo úměrný počtu nabitých částic (iontů rozpuštěných látek) v elektrolytu, jejich pohyblivosti a elektrickému náboji. Podíl tekoucího proudu a napětí na elektrodách je roven elektrické vodivosti *G*. Pro určení vztahu vodivosti *G* a konduktivity κ je navíc třeba zohlednit geometrické vlastnosti vodivostní sondy, což lze vyjádřit takto:

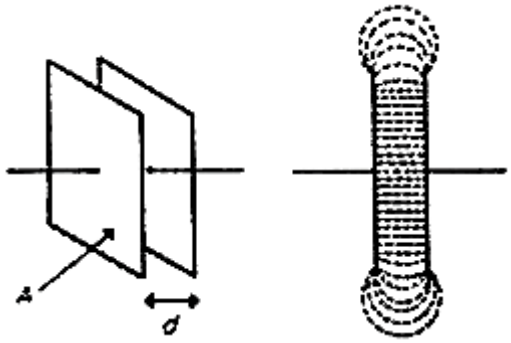
$$\kappa = \frac{J}{E} = \frac{\frac{I}{A}}{\frac{U}{l}} = \frac{I}{U}\cdot\frac{l}{A} = G\cdot k \quad \left[S\cdot cm^{-1} = \frac{A\cdot cm^{-2}}{V\cdot cm^{-1}} = \frac{\frac{A}{cm^2}}{\frac{V}{cm}} = \frac{A}{V}\cdot\frac{cm}{cm^2} = S\cdot cm^{-1} \right], \qquad (1)$$

kde J je proudová hustota $[A \cdot cm^{-2}]$, E intenzita pole mezi elektrodami $[V \cdot cm^{-1}]$, A a l plocha a vzdálenost elektrod $[cm^2]$ a $[cm]$ podle Obr. 1a, I a U proud a napětí na sondě $[A]$ a $[V]$ a k konstanta sondy ve tvaru:

$$k = \frac{l}{A} \quad [cm^{-1}]. \qquad \textbf{(2)}$$

Vztah konduktivity a el. vodivosti tedy lze také vyjádřit takto: Konduktivita κ je rovna elektrické vodivosti G, pokud vodivost G byla změřená vodivostní sondou s jednotkovou vzdáleností i plochou elektrod.

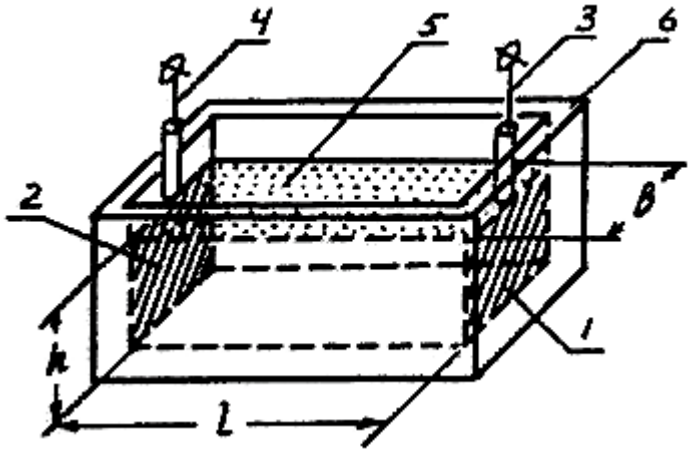
Pokud mají platit výše uvedené vztahy, musí být elektrické pole mezi elektrodami homogenní. Toho lze dosáhnout např. sondou dle Obr. 2, kde je hladina přesně tak vysoká jako elektrody.



Obr. 1 – a) Model dvou-elektrodové sondy, b) nehomogenní tok proudu mezi elektrodami [1](str. 314)

Bohužel ve většině případů sondu takto řešit nelze a zápis rovnice 1 resp. 2 se tak poněkud zkomplikuje. Pokud elektrické pole v elektrolytu není homogenní, viz Obr. 1b, tak se konstanta sondy obvykle určuje experimentálně: Připraví se roztok definované konduktivity κ (tzv. kalibrační roztok), sondou s neznámou konstantou k se změří jeho vodivost G a konstanta sondy k je pak podílem konduktivity κ a změřené vodivosti G:

$$k = \frac{\kappa}{G} \quad [cm^{-1}]. \qquad \textbf{(3)}$$



Obr. 2 – Reálný model dvou-elektrodové sondy s homogenním rozl. proudu [2](str. 60)

2.1 ZÁVISLOST KONDUKTIVITY NA VLASTNOSTECH ROZTOKU

Jak již bylo zmíněno, konduktivita elektrolytu závisí především na koncentraci iontů v roztoku a na jejich pohyblivosti, která je navíc závislá na teplotě. Nyní uvedu základní pojmy a vztahy.

2.1.1 Molární koncentrace

Molární koncentrace je definována jako počet molů rozpuštěné látky na jeden litr vody.

$$c = \frac{m_l}{M(l) \cdot V_{H_2O}} \quad [mol \cdot l^{-1}], \qquad (4)$$

kde m_l je váha rozpuštěné látky v g, $M(l)$ molární hmotnost rozpuštěné látky g/mol a V_{H_2O} objem vody v l. Molární hmotnost látky je součet atomových hmotností všech obsažených atomů - např. pro KCl (chlorid draselný):

$$M(KCl) = Ar_K + Ar_{Cl} = 39{,}098 + 35{,}453 = 74{,}551\ g \cdot mol^{-1}.$$

2.1.2 Hmotnostní zlomek

Nezřídka bývá koncentrace udávána jako hmotnostní zlomek. Pro přepočet na molární koncentraci platí:

$$c = \frac{1000 \cdot c_m}{M(l)} \quad [mol \cdot l^{-1}], \qquad \textbf{(5)}$$

kde c_m [-] je hmotnostní zlomek, případně:

$$c = \frac{c_{ppm}}{1000 \cdot M(l)} \quad [mol \cdot l^{-1}], \qquad \textbf{(6)}$$

pro c_{ppm} v ppm.

2.1.3 Molární konduktivita

Molární konduktivita je součtem pohyblivostí λ_i všech iontů obsažených v elektrolytu při nekonečném ředění (koncentrace, při které na sebe ionty teoreticky nijak nepůsobí). Pohyblivosti některých iontů v závislosti na teplotě elektrolytu jsou uvedeny v Tab. 1 nebo přesněji, ale pouze pro *25°C* v [3](str. 70-43) nebo i s teplotními součiniteli v Tab. 2. Molární konduktivitu Λ_0 lze vypočítat dle následujícího vztahu:

$$\Lambda_0 = \lambda_i^{+} + \lambda_i^{-} \quad [S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}], \qquad \textbf{(7) [3](str. 70-42)}$$

kde λ_i^+ a λ_i^- jsou iontové pohyblivosti z Tab. 1.

	t [°C] / Iont	0	18	25	100
Kationy	H^+	225	315	350	637
	Li^+	19	33	39	120
	Na^+	26	43	50	150
	K^+	40	64	74	200
	Ag^+	33	53	62	180
	$1/3\ Ca_2^+$	31	50	60	187
	$1/2\ La_3^+$	35	60	70	220
Anióny	OH^-	105	174	200	446
	Cl^-	41	60	76	207
	J^-	42	67	77	-
	NO_3^-	40	63	71	189
	MnO_4^-	36	53	63	-
	$1/2\ SO_4^{2-}$	41	69	80	256

Tab. 1 – Pohyblivosti některých iontů při nekonečném ředění [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$], hodnoty z [1](str. 316)

	Iont	λi	tc
	-	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	-
Kationy	H^+	349,8	0,0139
	K^+	43,5	0,0193
	Na^+	50,11	0,022
	Ca^{2+}	59,50	0,023
	Mg^{2+}	53,06	0,022
	Cu^{2+}	53,6	0,02
Aniony	OH^-	198,6	0,018
	Cl^-	76,4	0,0202
	SO_2^-	71,42	0,02
	SO_4^{2-}	80,0	0,022
	CO_2^{2-}	69,3	0,02
	HCO_3^-	44,5	-

Tab. 2 – Pohyblivosti a teplotní závislosti některých iontů při nekonečném ředění, hodnoty z [4](str. 1317), uvedeno pro 25°C

2.1.4 Vliv teploty na konduktivitu

Buďto lze vybrat pohyblivost iontů pro danou teplotu z Tab. 1, nebo lze aplikovat následující vztah:

$$\Lambda_t = \Lambda_0 \cdot (1 + \beta \cdot (t - t_0)) \quad [S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}], \qquad \textbf{(8) [2](str. 55)}$$

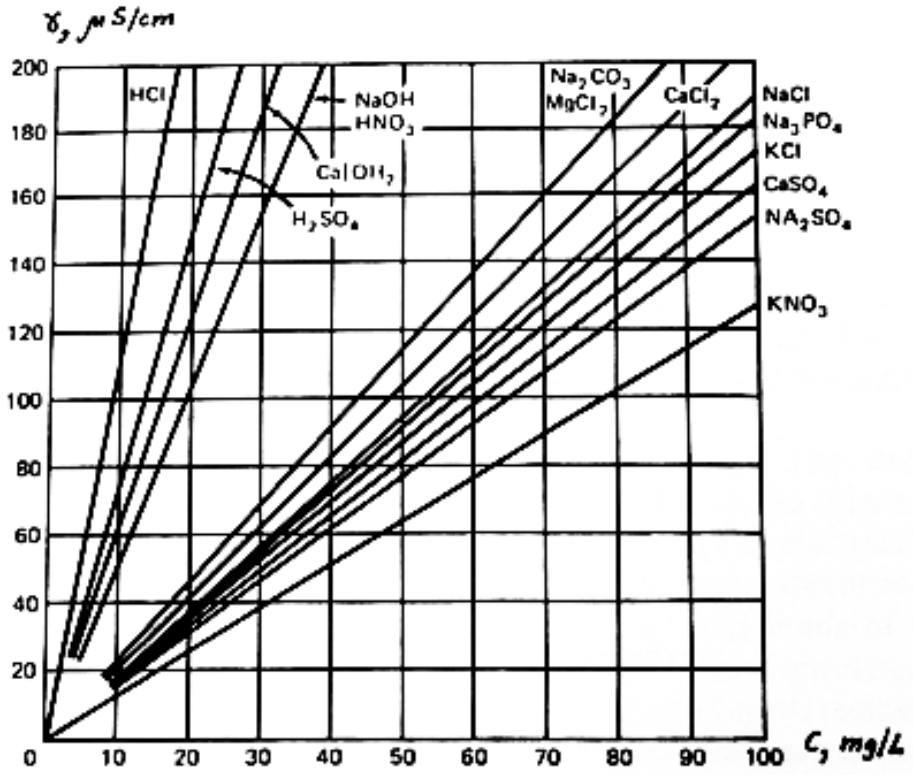
kde Λ_t je molární konduktivita pro žádanou teplotu, Λ_0 je molární konduktivita pro 0°C, β je koeficient teplotní závislosti, t a t_0 je žádaná teplota a 0°C. Koeficient β je bohužel rovněž závislý na teplotě a také na koncentraci elektrolytu. Jeho typické hodnoty v okolí 18°C při koncentracích do 0,1mol·l^{-1} jsou 0,016K^{-1} pro kyseliny, 0,019K^{-1} pro zásady a 0,024K^{-1} pro soli. Koeficient β začíná nad cca 40°C až 50°C klesat.

2.1.5 Výpočet konduktivity

Z molární konduktivity po korekci teploty lze vypočítat vlastní konduktivitu dle vztahu:

$$\kappa = \Lambda_t \cdot c \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(9) [1](str. 316)}$$

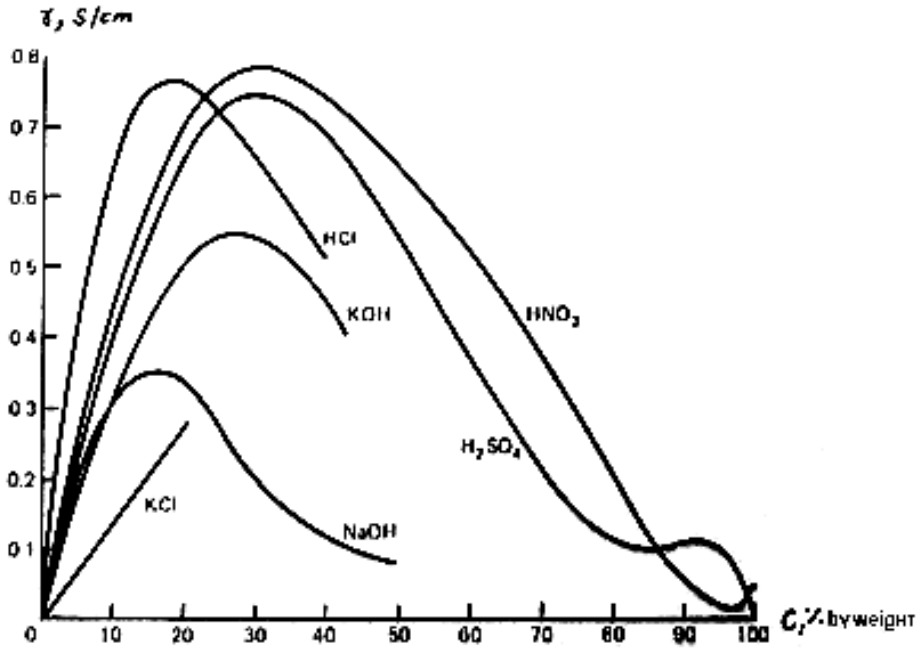
kde c je molární koncentrace rozpuštěné látky v elektrolytu.



Obr. 3 – Závislost konduktivity na koncentraci pro některé elektrolyty při vysokém ředění a při 25°C [2](str. 56)

Závislosti konduktivity na koncentraci pro malé i velké koncentrace ukazují Obr. 3, Obr. 4 a detailněji Obr. 48. Jak je vidět, závislost konduktivity κ je proporcionální s koncentrací c jen pro elektrolyty o nízkých koncentracích. Při vyšších koncentracích na sebe začínají ionty vzájemně působit a závislost se stává nelineární. Z toho důvodu se zejména pro vyšší koncentrace používají tabulkové hodnoty.

Velmi dobrou linearitu vykazuje KCl, který se proto začal hojně využívat pro kalibrační elektrolyty.



Obr. 4 – Závislost konduktivity na koncentraci pro některé elektrolyty pro vysoké koncentrace a pro 25°C [2](str. 56)

2.2 MĚŘENÍ KONDUKTIVITY

Měření konduktivity je vždy nepřímé a dělí se na dvě skupiny: Kontaktní a bezkontaktní.

2.2.1 Kontaktní metody

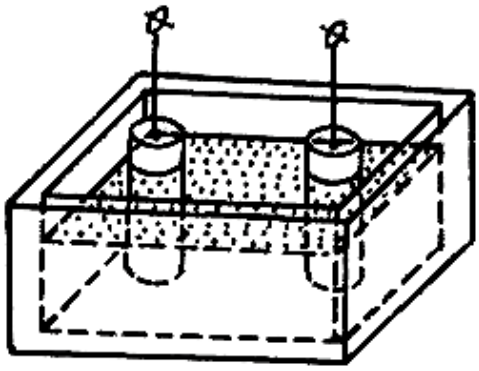
Elektrody vodivostní sondy jsou přímo v kontaktu s elektrolytem. V případě agresivních elektrolytů jako jsou kyseliny, je nutné elektrody vyrobit z chemicky odolných matriálů. Běžně se používá grafit, platina, nerez a další. Tělo sondy musí být rovněž vyrobeno s odolných látek – převážně syntetických. Používá se např. PVC, PEEK, epoxidové pryskyřice a samozřejmě také sklo.

Kontaktní sondy jsou použitelné pro měření konduktivit v rozsahu $10^{-8}S/cm$ (vysoce čistá voda) až $1S/cm$.

Při kontaktním měřením se projevuje tzv. polarizace elektrod. To je situace, kdy se na elektrodách vytvoří vrstva nabitých částic (i v případě, že elektrolytem neprochází el. proud). Tato vrstva se chová jako kapacita řazená do série se zkoumaným elektrolytem (viz. C_1 a C_2 podle Obr. 6). Tento efekt lze potlačit měřením se střídavým proudem a použitím elektrod pokovených platinou.

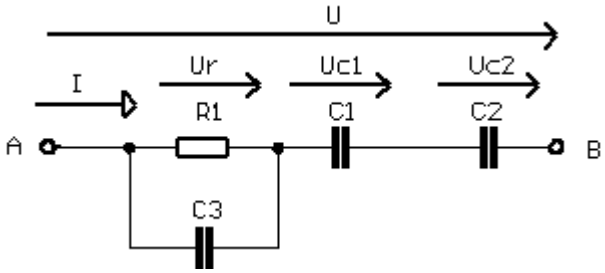
2.2.1.1Dvou-elektrodová sonda

Jedná se o nejjednodušší vodivostní sondu. Některé možné uspořádání elektrod ukazují Obr. 2 a Obr. 5.



Obr. 5 – Jiné provedení dvou-elektrodové vodivostní sondy [2](str. 61)

Náhradní schéma dvou-elektrodové sondy ukazuje Obr. 6. Sonda je napájena střídavým proudem *I* a je na ní měřeno napětí *U*.



Obr. 6 – Náhradní schéma dvou-elektrodové sondy

Měrná vodivost je vypočtena ze vztahu:

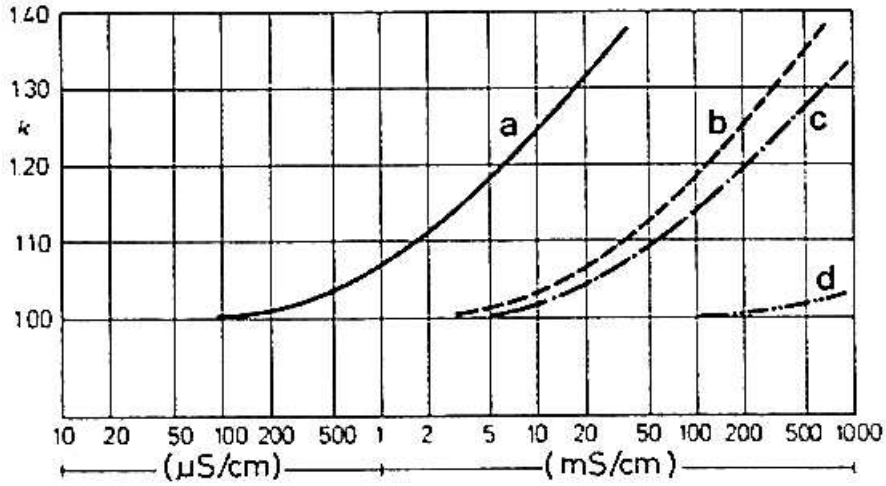
$$\kappa_{2e} = G \cdot k_{2e} = \frac{I}{U} k_{2e} \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(10)}$$

kde k_{2e} je konstanta dvou-elektrodové sondy.

R_1 v náhradním schématu představuje měřenou vodivost, parazitní kapacity $C_{1,2}$ znázorňují polarizaci elektrod a úbytky napětí na nich se přičítají k celkovému napětí na článku *U*. Vliv těchto kapacit je nutné eliminovat, což lze provést výrazným snížením protékajícího proudu nebo zvýšením frekvence (pokles kapacitní reaktance X_{C1} a X_{C2}). Proud lze snížit jen částečně, protože by došlo ke značnému snížení přesnosti měření. Frekvenci lze zvýšit rovněž jen v omezeném rozsahu, protože se začne projevovat kapacita C_3, která znázorňuje dielektrické vlastnosti elektrolytu. Rozsah měřících frekvencí by měl být přibližně *1* až *10kHz*. Kohlrausch při svých experimentech zjistil, že pro eliminaci polarizačního efektu dvou-elektrodové sondy je ideální „pokovení elektrod vrstvou černé platiny“ [1](str. 320). To se však nepříznivě projeví na ceně.

Porovnání závislosti konstanty sondy na konduktivitě pro různé materiály elektrod ukazuje Obr. 7. Proměnlivost konstanty je způsobená právě popsaným polarizačním efektem.

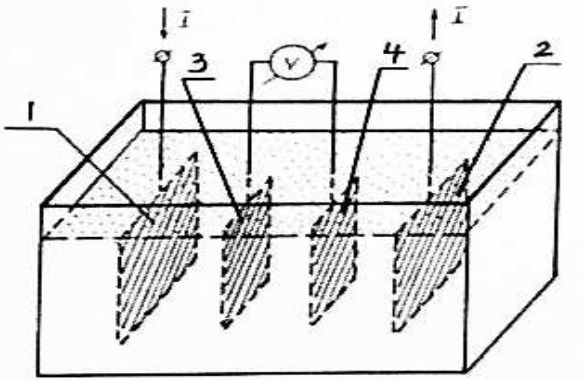
Konstanty dvou-elektrodových sond se pochybují od *0,01* do $100cm^{-1}$ (varianta s prodlouženou proudovou smyčkou).



Obr. 7 – Graf ukazuje závislost konstanty sondy na konduktivitě měřené s různými elektrodami (při f=50Hz) - a) sintrovaný ulhlík, b) nerez 316ss, c) nerez s vrstvou TiC, d) platina [1](str. 321)

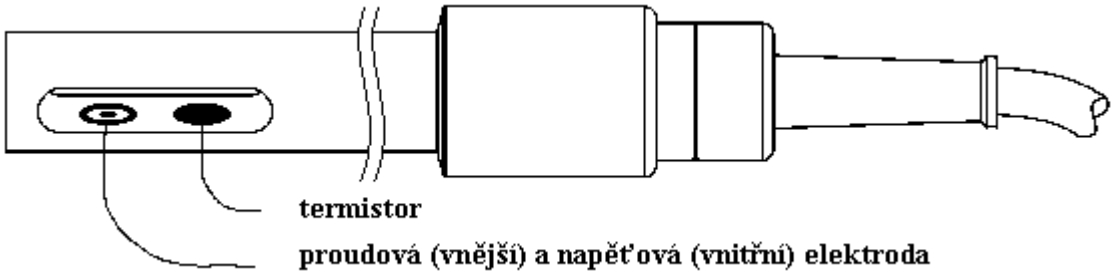
2.2.1.2Čtyř-elektrodová sonda

Tato sonda je zřejmě nejlepší řešení polarizačního efektu. Stávající elektrody se ponechají jako proudové a přidá se další pár napěťových. Na proudových elektrodách se sice bude i nadále vytvářet polarizační vrstva, ale neměří se na nich napětí, takže přírůstek napětí na kapacitách $C_{1,2}$ dle Obr. 6 v tomto případě ničemu nevadí. Napětí se měří na zvláštním páru elektrod. Na nich se, za předpokladu vysokého vnitřního odporu voltmetru, který je u dnešních elektronických multimetrů minimálně $1M\Omega$, polarizační efekt nevytvoří. Díky tomu není nutné používat drahé platinou pokovené elektrody a postačí i grafit. Konduktivita je vypočtena stejně jako u dvou-elektrodové sondy.



Obr. 8 – Model 4-elektrodové sondy, 1,2 – proudové elektrody, 3,4 napěťové elektrody [2](str. 61)

Konkrétním příkladem čtyř-elektrodové sondy je např. hojně využívaná sonda TetraCon325/325C. Mechanickou konstrukci a uspořádání elektrod ukazuje Obr. 9. Toto uspořádání má své výhody, protože ionty jsou primárně přitahovány k proudovým elektrodám. Navíc, za předpokladu skutečně vysokého vstupního odporu voltmetru, mohou být napěťové elektrody pokryty tenkou vrstvou izolantu a napětí z elektrolytu se na elektrody bude přenášet kapacitně.



Obr. 9 – Čtyř-elektrodová sonda TetraCon325/325C [3]

Zatímco dvou-elektrodové sondy jsou s rozumnou chybou schopné měřit konduktivitu v rozsahu maximálně 5 řádů (při vhodné volbě buzení), čtyř-elektrodové až do rozsahu 8 řádů (TetraCon325 $1\mu S \cdot cm^{-1}$ až $2S \cdot cm^{-1}$). Pomocí jediné sondy tedy lze pokrýt prakticky celý rozsah běžně se vyskytujících konduktivit.

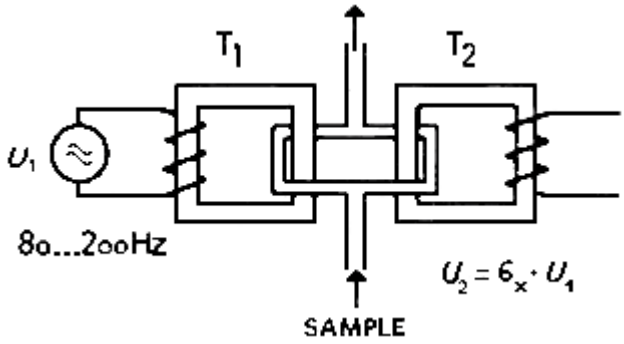
2.2.2 Bezkontaktní metody

Bezkontaktní metody se dělí na dvě skupiny: indukční a kapacitní. Díky tomu, že elektrody, pokud sonda vůbec nějaké má (viz. indukční princip), nejsou v kontaktu s elektrolytem, odpadá potřeba použití chemicky odolných materiálů (platina) i problémy s polarizací. Za předpokladu vytvoření těla sondy z chemicky odolných, obvykle organických polymerů (např. PEEK), může být sonda používána i v extrémních prostředích.

2.2.2.1Transformátorové a indukční sondy

Nejčastější variantu transformátorové sondy ukazuje Obr. 10. Praktickou realizaci pak Obr. 11 (ponorná verze) a Obr. 12 (průtoková verze). Transformátor T_1 obsahuje budící vinutí (primár) a jeden závit nakrátko realizovaný elektrolytem.

Přivedením střídavého napětí U_1 na primár T_1 je v elektrolytu vybuzen proud přímo úměrný velikosti budícího napětí a vodivosti elektrolytu, která je určena jednak vlastnostmi elektrolytu a také geometrií závitu nakrátko. Závit nakrátko pak prochází druhým transformátorem T_2, v jehož sekundáru se indukuje napětí U_2, které je přímo úměrné vodivosti elektrolytu a budícímu napětí U_1.



Obr. 10 – Principielní model transformátorové sondy [1](str. 325)

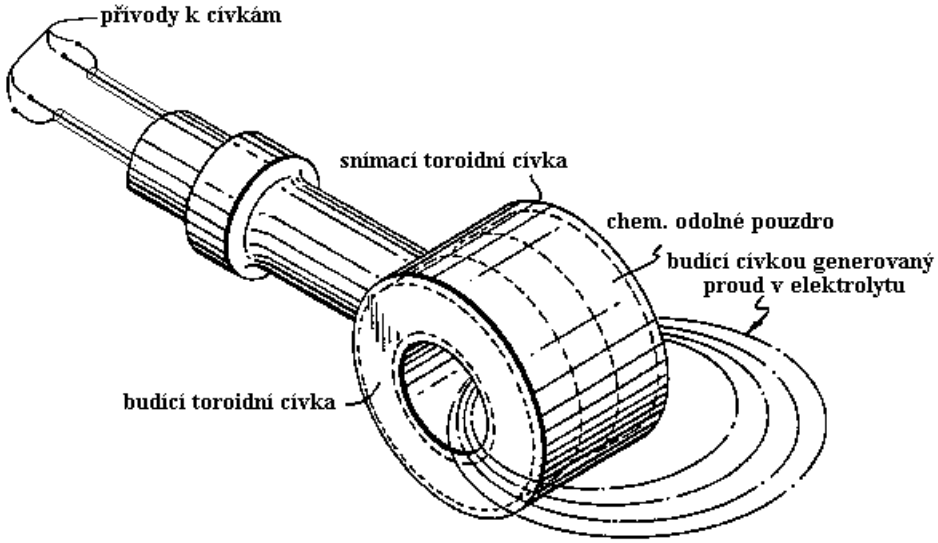
Vodivost je pak v ideálním případě úměrná poměru napětí:

$$G_X = \frac{U_2}{U_1} \quad [S] \qquad \textbf{(11) [1](str. 325)}$$

a konduktivita pak:

$$\kappa_X = G_X \cdot k = G_X \cdot \frac{l}{A} \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(12)}$$

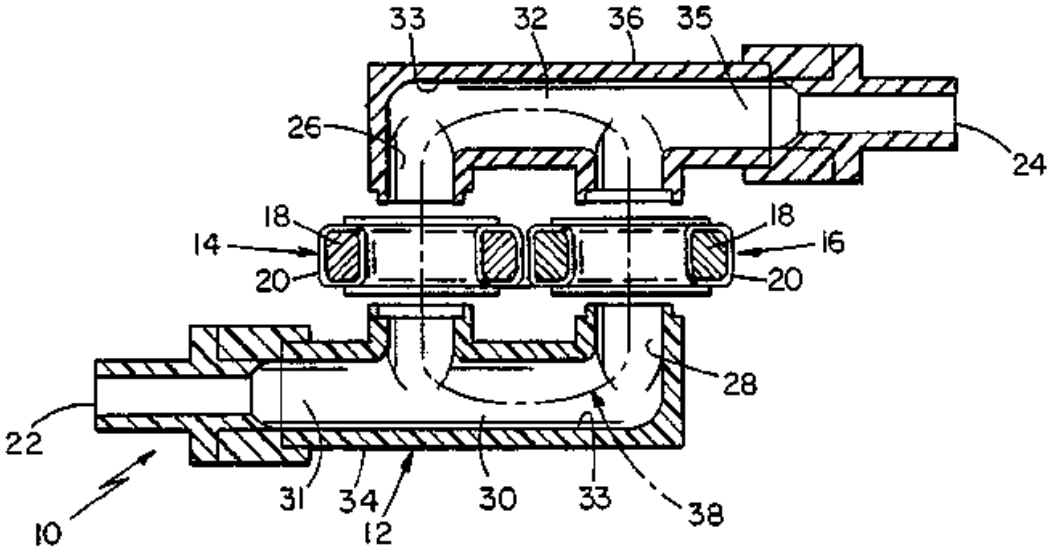
kde l je střední délka a A průřez závitu se vzorkem elektrolytu.



Obr. 11 – Praktická realizace ponorné verze transformátorové sondy [7]

Samotné vyhodnocení konduktivity sice může být řešeno podle vztahů uvedených na Obr. 10 z napětí U_1 a U_2, nicméně často se zjednodušuje buzením transformátoru T_1 konstantním napětím. Výstup U_2 je pak závislý pouze na konduktivitě, což umožňuje vyhodnotit konduktivitu jednoduše jako součin U_2 a konstanty, která zároveň respektuje geometrickou konstantu sondy k a konstantní U_1.

Měřící transformátor T_2 lze provozovat v režimu naprázdno, protože úbytek napětí na jeho primáru se bude transformovat na sekundár (podle poměru počtu závitů), ale prakticky je výhodnější ho provozovat jako transformátor proudu s výstupem nakrátko. Přesněji řečeno s virtuálním zkratem realizovaným aktivní zátěží např. podle zapojení na Obr. 13.



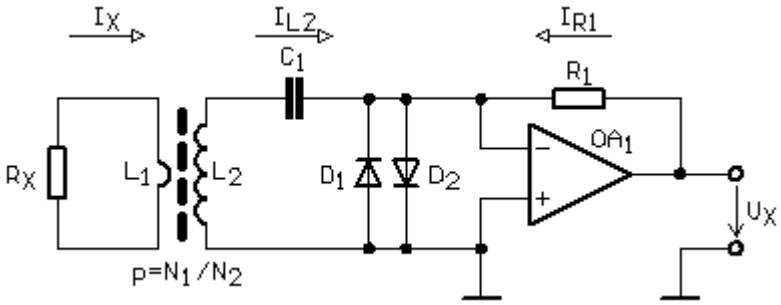
Obr. 12 – Uzavřená průtoková verze transformátorové sondy [6]

Princip této aktivní zátěže (převodník proud-napětí): operační zesilovač OA_1 reguluje výstupní napětí U_X tak, aby eliminoval napěťovou diferenci mezi svými vstupy – aby se proud I_{R1} procházející zpětnovazebním rezistorem R_1 rovnal proudu I_{L2} snímací cívkou L_2. Napětí U_X je pak:

$$U_X = I_X \cdot p \cdot A = -I_X \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot R_1 \quad [V], \tag{13}$$

kde $n_{1,2}$ jsou počty závitů cívek $L_{1,2}$, p jejich poměr (převod transformátoru), A je citlivost převodníku, I_X skutečný snímaný proud a R_1 určuje citlivost převodníku. Kondenzátor C_1 zamezuje toku stejnosměrného proudu snímací cívkou pro případ, že by

operační zesilovač měl vstupní napěťový ofset. $D_{1,2}$ omezují maximální napěťovou diferenci vstupů OA_1 na cca $\pm 0{,}6V$ (pouze ochrana pro případ špiček převyšujících maximální povolené napětí mezi vstupy).



Obr. 13 – Aktivní zátěž proudového měřícího transformátoru (převodník proud-napětí)

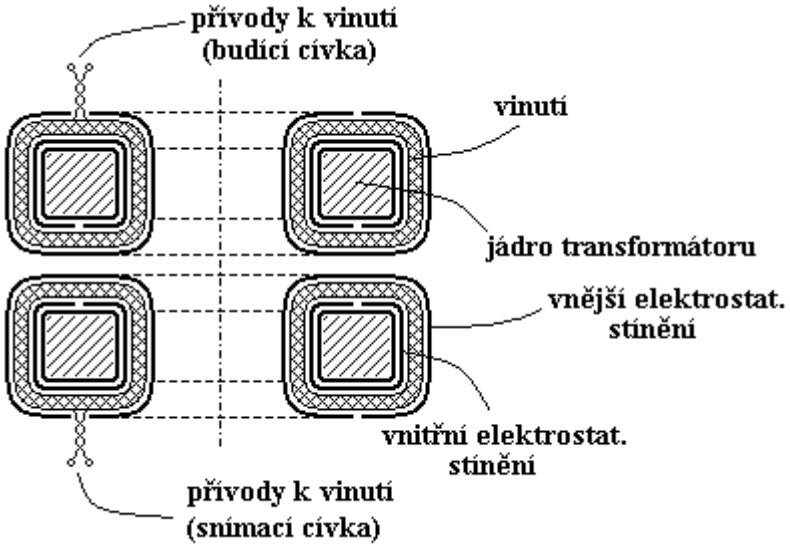
V jednodušších aplikacích, kde se nepředpokládají jiné zdroje střídavých proudů v elektrolytu, lze konduktivitu vyhodnotit přímo z U_X. V náročnějších aplikacích, kde se s rušivými proudy v elektrolytu počítá, je vhodné zařadit za uvedenou aktivní zátěž navíc synchronní detektor, který by měl proudy o jiných frekvencích potlačit.

Veškerá elektronika tj. budič T_1, vyhodnocení proudu T_2 i MCU/DSP realizující případné teplotní korekce bývá nezřídka integrována přímo na sondě. Výstupem pak obvykle bývá normalizovaný proudový *4-20mA* nebo přímo číslicový výstup.

Od počátku vývoje tohoto typu sondy (první publikace okolo 1950) se konstruktéři potýkají s problémem parazitních kapacitních a induktivních vazeb mezi oběma transformátory. Pro maximální citlivost sondy je třeba zajistit co nejkratší dráhu proudu v elektrolytu a co nejvyšší průřez proudové smyčky, což logicky vede k tomu, že oba transformátory musí být co nejblíže sobě, čímž se vazby stávají silnější a odstup signál/šum se snižuje. To dlouho omezovalo použití těchto sond pouze pro vodivosti nad přibližně $50mS \cdot cm^{-1}$. Pro nižší vodivosti je třeba minimálně jenu z cívek stínit elektrostaticky a ideálně obě magneticky, respektive navíjet tak, aby se eliminovalo magnetické vyzařování.

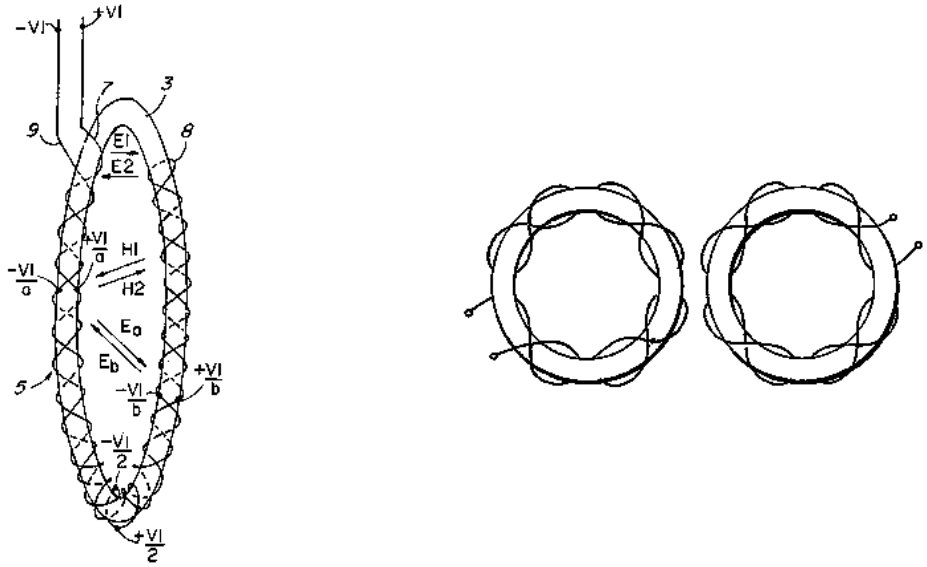
Elektrostatické stínění je ideální realizovat jak z vnitřní, tak z vnější strany vinutí tenkou folií s dobře elektricky vodivých diamagnetických materiálů (měď nebo hliník). Pochopitelně, že tato fólie nesmí na jádře tvořit uzavřený závit (závit nakrátko). Otevřené úseky by měly směřovat vždy na opačnou stranu od druhé cívky, viz. Obr. 14.

Magnetické vyzařování lze omezit třemi způsoby: výběrem jádra, vhodným způsobem vinutí a magnetickým stíněním. Jádra pro oba transformátory by měly být co nejsymetričtější a s co nejhladším povrchem. Jakékoliv výstupky ať už z výroby nebo vzniklé manipulací jsou nežádoucí a budou zdrojem magnetického vyzařování.



Obr. 14 – Provedení elektrostatického stínění transformátorové sondy

Magnetické i elektrostatické vyzařování lze značně potlačit vinutím popsaným v [8] a [9], viz. Obr. 15. Jak je vidět, nejprve se navine polovina závitů jedním směrem a následně druhá opačným, tak aby se půl-závity pravidelně překrývaly. Při napájení symetrickým napětím je pak na každém páru půl-závitů opačný potenciál ($\pm Vi/a$ nebo $\pm Vi/b$), čímž se elektrostatická pole vyruší. Obdobné platí i pro magnetická pole.

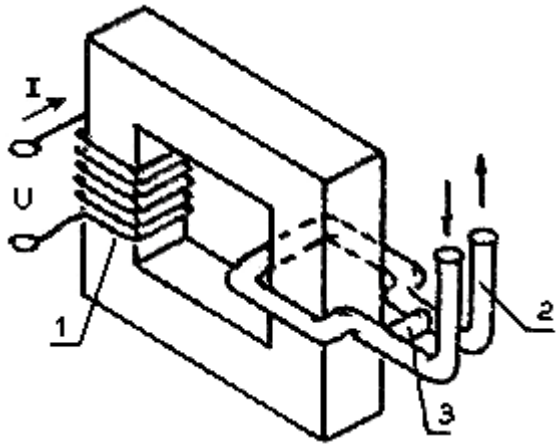


Obr. 15 – Nákres vinutí eliminujícího magnetické vyzařování dle [8] vlevo a dle [9] vpravo.

Magnetické stínění lze řešit jednak klasicky feromagnetickými materiály, které do sebe svedou magnetický tok, ale také pomocí vysoce elektricky vodivých diamagnetických materiálů, ve kterých jsou střídavým magnetickým polem vyvolány vířivé proudy, čímž dochází k jeho tlumení. Výhodou je, že k tomuto účelu poslouží fólie pro elektrostatické stínění.

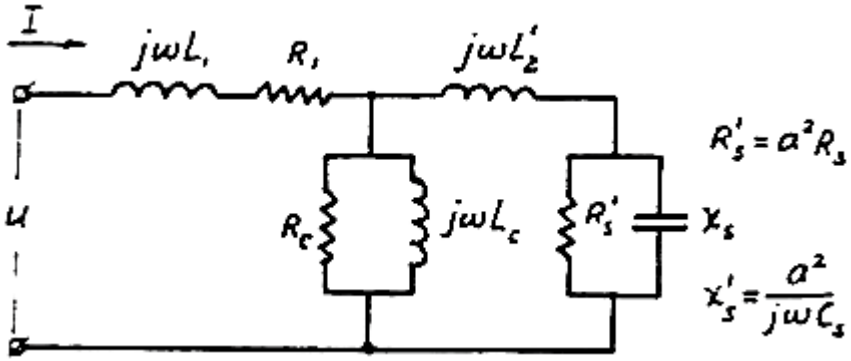
Za předpokladu využití popsaných metod lze tyto sondy používat i pro konduktivity pod $100\mu S \cdot cm^{-1}$. Budící frekvence primáru se obvykle volí v rozsahu *15* až *30kHz*, což mj. umožňuje využívat feritová jádra.

Jiné možné řešení transformátorové sondy (transformátor se závitem nakrátko) ukazuje Obr. 16. Opět je zde jádro s jedním vinutím a závit nakrátko realizovaný nevodivou trubicí se vzorkem elektrolytu. Oproti minulému zapojení se měří napětí i proud na buzeném vinutí.



Obr. 16 – Jiný typ transformátorové sondy [2](str. 62)

Náhradní schéma tohoto řešení ukazuje Obr. 17. U, I je budící napětí a proud, ω je úhlová frekvence budícího napětí, R odpor primáru, L_1, L_2' rozptylová indukčnost primáru a rozptylová indukčnost sekundáru vůči primáru, R_c ekvivalentní odpor ztrát jádra, L_c magnetizační indukčnost, R_s', X_s' odpor a kapacitance sekundáru (vztaženo k primáru), a poměr počtu závitů primár/sekundár.



Obr. 17 – Náhradní schéma podle Obr. 16 [2](str. 62)

Jestliže počet závitů sekundáru je $n_2=1$ a primáru n_1, $L_1>>L_2'$, $L_c>>L_1$, $R_c>>\omega L_1$ a $R_s<<1/(\omega C_s)$, pak:

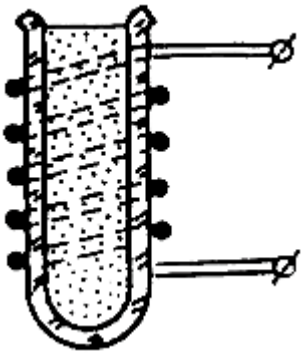
$$I = \frac{U}{\sqrt{(\varpi \cdot L_1)^2 + (R_1 + n_1^2 \cdot R_s)^2}} \approx \frac{U}{n_1^2 \cdot R_s}, \text{ kde } R_s = \frac{l}{\kappa \cdot A}. \qquad \textbf{(14) [2](str. 63)}$$

Výsledná konduktivita je pak rovna:

$$\kappa = \frac{1}{A} \cdot \frac{I}{U} \cdot n_1^2 \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(15) [2](str. 63)}$$

kde A a l je průřez z střední délka závitu se vzorkem v cm^2 a cm.

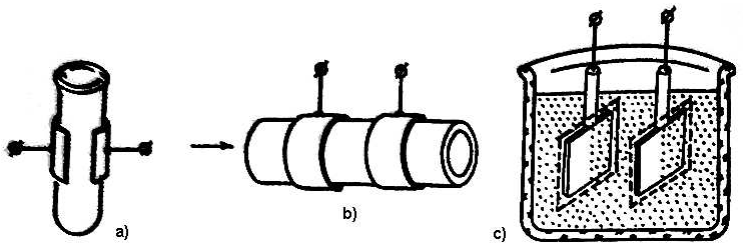
Tento princip lze použít i bez feromagnetického jádra jak ukazuje Obr. 18. VF magnetické pole vyvolává vířivé proudy v elektrolytu, čímž dochází k vzrůstu budícího proudu. V tomto případě se používají frekvence v řádu stovek kHz. Tyto varianty indukčních sond jsou však použitelné jen pro konduktivity přibližně nad $100mS \cdot cm^{-1}$. Zato je však lze efektivně používat až do konduktivit $100S \cdot cm^{-1}$.



Obr. 18 – Indukční senzor konduktivity roztoku [2](str. 63)

2.2.2.2Kapacitní sondy

U kapacitních sond se používají velmi vysoké frekvence v řádu *MHz*. Kapacity C_1 a C_2 v náhradním schématu Obr. 20 představují kapacitu izolace elektroda-elektrolyt. Za předpokladu známé kapacity (známá dielektrická konstanta materiálu) mohou být spočítány úbytky na nich a provedena korekce.



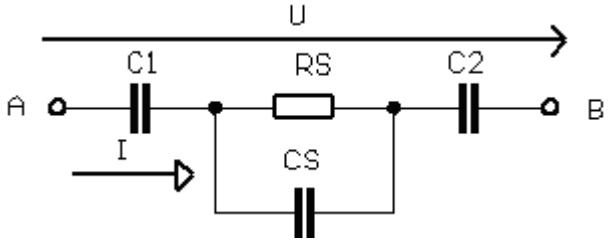
Obr. 19 – Některé kapacitní senzory: a) na zkumavce, b) na potrubích, c) dvou-elektrodová sonda s izolovanými elektrodami [2](str. 63)

R_s je hledaný odpor elektrolytu a C_s jeho kapacita. Obě složky lze od sebe oddělit měřením amplitudy a fáze proudu I vůči napětí U. Hledané složky jsou pak rovny:

$$R_S = \frac{U}{I} \cdot \sin(\varphi) \quad [\Omega], \tag{16}$$

$$C_S = \varpi^{-1} \cdot \frac{I}{U} \cdot \cos(\varphi) \quad [F], \tag{17}$$

kde ω je úhlová frekvence budícího napětí.



Obr. 20 – Náhradní schéma kapacitních sond konduktivity

2.2.3 Kalibrace sond

Jak již bylo zmíněno, konstanty sond se téměř vždy určují experimentálně pomocí elektrolytu známé konduktivity. Protože analytický výpočet konduktivity dává výsledky s nízkou přesností (viz. nelineární závislost konduktivity na koncentraci i teplotě), používají se mnohem častěji tabulkové údaje. Nejčastějšími elektrolyty pro tyto účely jsou KCl a NaCl. Konduktivity pro vybrané koncentrace a teploty ukazuje Tab. 3.

c [mol·l^{-1}]	t [°C]	κ [mS·cm^{-1}]	pozn.
0,001	25	0,147	2)
0,005	25	0,718	2)
0,009980	25	1,4088	1)
	18	1,2205	
	0	0,7736	
0,01	25	1,4117	1), * +0,203%
	18	1,2230	
	0	0,7752	
0,02	25	2,76	2)
0,05	25	6,67	2)
0,09962	25	12,856	1)
	18	11,167	
	0	7,138	
0,1	25	12,906	1), * +0,385%
	18	11,210	
	0	7,165	
0,5	25	58,67	2)
0,9691	25	113,342	1)
	18	97,838	
	0	65,176	
1	25	116,958	1), * +3,190%
	18	100,960	
	0	67,255	

Tab. 3 – Konduktivita pro vybrané koncentrace KCl pro různé teploty. Zdroje: 1) – z [4](str. 1318), 2) – z [11].
*** - lineární korekce na zaokrouhlenou hodnotu koncentrace pro M(KCl)=74,551g·mol^{-1}.**

Hodnoty označené „*“ byly přepočteny na nejbližší zaokrouhlenou koncentraci lineární korekcí (v těsné blízkosti známých hodnot lze závislost konduktivity na koncentraci považovat za lineární). Hodnoty ze [4](str. 1318) v originále pocházejí z přesného měření z normy ASTM D1125-77. Jde o hodnoty změřené sondou s analyticky vypočtenou konstantou. Pro přesnost byla navíc provedena korekce na nečistoty v H_20 i *KCl*, což je hlavní důvod odchylek koncentrace od zaokrouhlených hodnot. Čistě pro zajímavost jsem tyto tři koncentrace vyzkoušel proložit různými křivkami a vypočíst odchylky těchto proložení ve známých bodech, viz. Tab. 4.

c	t	κ_{ref}	κ_{lin}	$\delta\kappa_{lin}$	κ_{moc}	$\delta\kappa_{moc}$	κ_{pol2}	$\delta\kappa_{pol2}$
$mol \cdot l^{-1}$	°C	$mS \cdot cm^{-1}$	$mS \cdot cm^{-1}$	%	$mS \cdot cm^{-1}$	%	$mS \cdot cm^{-1}$	%
0,00998	25	1,4088	1,9897	41,23	1,4153	0,46	1,4088	0,00
0,09962		12,856	12,215	-4,98	12,738	-0,92	12,856	0,00
0,96908		111,342	111,402	0,05	111,860	0,47	111,342	0,00
0,00998	18	1,2205	1,6745	37,20	1,2243	0,31	1,2205	0,00
0,09962		11,167	10,666	-4,49	11,098	-0,62	11,167	0,00
0,96908		97,837	97,884	0,05	98,144	0,31	97,837	0,00
0,00998	0	0,7736	0,9447	22,11	0,7717	-0,24	0,7736	0,00
0,09962		7,138	6,949	-2,64	7,173	0,48	7,138	0,00
0,96908		65,176	65,194	0,03	65,018	-0,24	65,176	0,00

Tab. 4 – Proložení vybraných koncentrací z Tab. 3 různými křivkami: „lin“ – přímka, „moc“ – mocninná fce a „pol2“ – polynom 2. řádu. Rovnice křivek jsou uvedeny v Tab. 5.

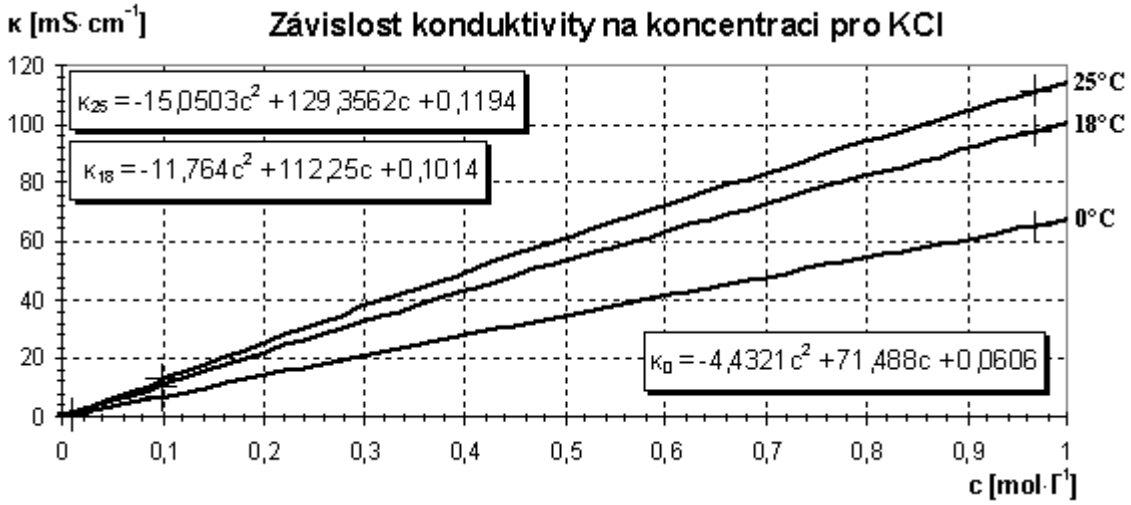
Jak je vidět, tak jedna přímka na interpolaci v rozsahu dvou řádů nestačí (odchylky jsou způsobeny převážně ofsetem, nikoliv strmostí). Mocninná závislost je na tom podstatně lépe. Kontrolními body prochází s odchylkou pod *±1%*. Jako poslední jsem vyzkoušel polynom 2. řádu. Ten se v kontrolních bodech kryje prakticky dokonale. Grafické znázornění ukazuje Obr. 21.

t [°C]	$\kappa = f(c)$ $[mS \cdot cm^{-1}]$
25	$\kappa_{lin} = 114{,}0778c + 0{,}8512$
	$\kappa_{moc} = 115{,}2658c^{0{,}9550}$
	$\kappa_{pol2} = -15{,}0503c^2 + 129{,}3562c + 0{,}1194$
18	$\kappa_{lin} = 100{,}3118c + 0{,}6735$
	$\kappa_{moc} = 101{,}1421c^{0{,}9581}$
	$\kappa_{pol2} = -11{,}7638c^2 + 112{,}2540c + 0{,}1014$
0	$\kappa_{lin} = 66{,}9887c + 0{,}2761$
	$\kappa_{moc} = 67{,}0271c^{0{,}9690}$
	$\kappa_{pol2} = -4{,}4321c^2 + 71{,}4880c + 0{,}0606$

Tab. 5 – Rovnice křivek dle Tab. 4

Tyto křivky pochopitelně nejsou určeny k interpolaci konduktivity v libovolné vzdálenosti od referenčních hodnot, ale pouze v jejich těsné blízkosti, jinak věrohodnost interpolovaných hodnot silně klesá. Jejich použití se mi osvědčilo především při výrobě referenčních roztoků, kdy se mi prakticky nikdy nepovedlo vyrobit roztok zcela přesně požadované koncentrace. Odchylka vyrobeného roztoku od požadované koncentrace se

pohybuje obvykle do *1%*, což je na stanovení skuteční konduktivity použitím interpolace dostatečně blízko.



Obr. 21 – Grafické znázornění polynomické interpolace z Tab. 4

Obdobně lze získat i teplotní závislosti, nicméně obvykle je třeba aplikovat jak závislost na koncentraci, tak na teplotě zároveň. K tomuto účelu (dvou-rozměrná interpolace) se výborně hodí funkce „interp2()“ v prostředí Matlab, která umožňuje jak lineární, tak polynomickou či kubickou interpolaci. Pro úplnost jsem napsal vlastní M-funkci „getk(c,t)“, která mimo vlastní interpolaci definuje výše uvedené konstanty a ošetřuje meze vstupních proměnných. Její výpis i použití je uvedeno v příloze 2. Opět pochopitelně platí, že interpolované hodnoty jsou věrohodné pouze v blízkosti výše uvedených hodnot, tedy $c \approx \{0{,}01;\ 0{,}1;\ 1\}\ mol \cdot l^{-1}$ a $t \approx \{0;\ 18;\ 25\}\ °C$.

3. NÁVRH TRANSFORMÁTOROVÉ VODIVOSTNÍ SONDY

K dispozici jsem měl dvě již hotové transformátorové sondy v ponorném provedení podle Obr. 11. Obě používají feritová jádra s cca 100 závity, ale bohužel obě trpí nedostatky popsanými výše. Vzájemné vazby mezi cívkami omezují jejich použití stěží pro konduktivity nad $100mS \cdot cm^{-1}$, což je u KCl v podstatě maximální z přesných tabulkových hodnot. A i u této konduktivity tvoří rušivá napětí přibližně polovinu z užitečného signálu. Z tohoto důvodu jsem se rozhodl pro stavbu nové.

Protože aplikovat relativně komplikované metody stínění hned u prvního experimentálního kusu, kde jsem si nebyl jistý výsledkem, mi přišlo nevhodné, rozhodl jsem se pro alternativní řešení.

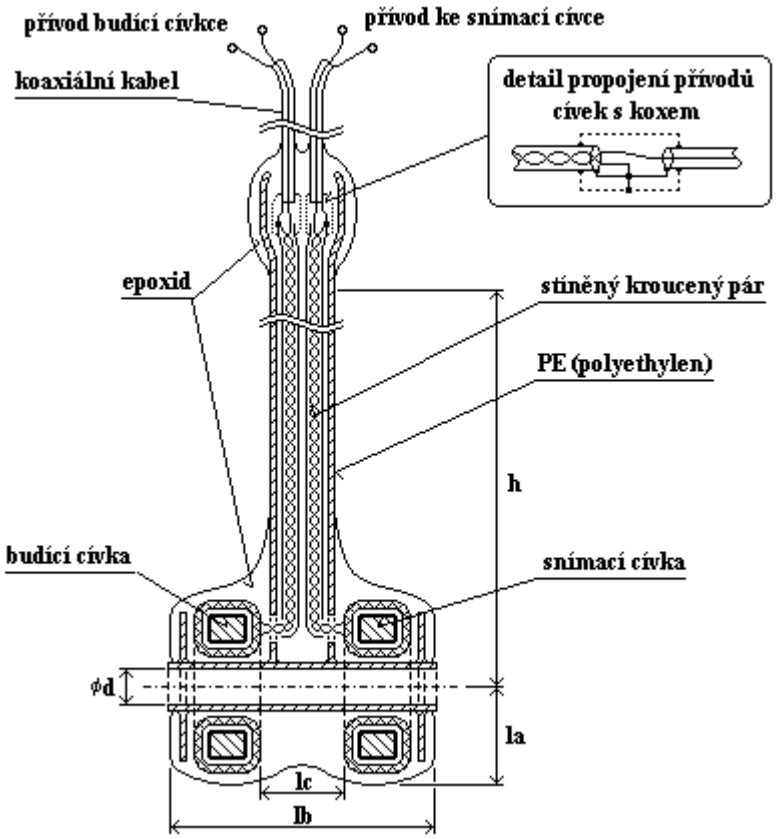
Především jsem se rozhodl obě cívky, navzdory požadavku na co nejkratší dráhu l proudové smyčky, umístit do větší vzdálenosti, čímž by se parazitní vazby mezi nimi měly podstatně snížit.

Magnetické vazby lze také poměrně snadno omezit použitím vhodných jader pro oba transformátory. Pro oblast kmitočtů, která pro tento typ sond nejvíce vyhovuje (obvykle 15-25kHz), se hodí permalloyová nebo super-permalloyová jádra. Ty jsou však realizovány ve formě stočeného kovového pásku a zejména díky svarům, které je drží stočené, mají hodně daleko do ideálního jádra (nepravidelnosti ve svitku, výstupky atd.). Jejich použití by se pro nižší konduktivity neobešlo bez magnetického stínění, na které jsou kladeny v podstatě stejné nároky, jako na jádro samotné. Na těchto materiálech je v této aplikaci pozitivní v zásadě jen jedna věc, a sice jejich vysoká permeabilita. Je zjevné, že čím větší permeabilitu má jádro, tím více magnetického toku vyvolaného vinutím do sebe vtáhne a tím méně ho bude vyzařovat do okolí. Naštěstí jsou však k dispozici i Mn-Zn ferity s počáteční permeabilitou $\mu_p \approx 10000$. Pro moji sondu jsem se tedy rozhodl použít tyto vysokopermeabilní ferity.

3.1 MECHANICKÉ ŘEŠENÍ

Průřez experimentální sondou v ponorném provedení (viz. Obr. 11) a její základní rozměry ukazuje Obr. 22. Základem je PE trubička o vnitřním průměru d, na které jsou

ve vzdálenosti cca *lc=10mm* navlečeny oba toroidní transformátory. Tato trubička je jakési úzké hrdlo proudové smyčky v elektrolytu a za předpokladu dostatečného množství elektrolytu okolo obou transformátorů (postačí cca *30mm* všemi směry) téměř přesně definuje její geometrické parametry (detailněji níže).



Obr. 22 – Průřez transformátorovou vodivostní sondou. la = 11mm, lb = 34mm, lc = 10m, d = 5,9mm a h = 110mm (maximální hloubka ponoření).

Přívody k oběma cívkám jsou vedeny další PE trubičkou umístěnou mezi nimi. Protože nemá smysl pokoušet se eliminovat vzájemné rušení cívek a ignorovat možné vazby na vedení k nim, rozhodl jsem se pro kroucený pár, který by měl eliminovat magnetické rušení i příjem. Tento kroucený pár je realizován přímo smaltovaným vodičem, kterým jsem navinul cívky (krouceno se stoupáním cca *4mm* ihned od posledního závitu na toroidu). Na každý kroucený pár jsem navíc navlékl bužírky a omotal je měděnou lepící páskou jako elektrostatické stínění (samozřejmě každou zvlášť – obě jsou galvanicky odděleny). Po přibližně 130mm od cívek přechází každý

kroucený pár v koaxiální kabel dle schématu na Obr. 22. Oba transformátory jsou zality epoxidem (konce koaxiálních kabelů kvůli vodotěsnosti také).

3.2 KONSTANTA SONDY

Konstanta sondy je téměř přesně definována průřezem trubičky, na které jsou navlečeny transformátory. To je způsobeno tím, že průřez vnější části proudové smyčky je oproti vnitřnímu průřezu řádově vyšší a tedy i jeho vodivost. Konkrétně pro *30mm* elektrolytu všemi směry od sondy je poměr těchto průřezů a tedy i vodivostí (délka je stejná ve vnitřní i vnější části):

$$p = \frac{G_O}{G_I} = \frac{S_O}{S_I} = \frac{\left(le^2 - la^2\right)\cdot\pi}{\frac{1}{4}d^2\cdot\pi} = \frac{0{,}03^2 - 0{,}011^2}{\frac{1}{4}\cdot 0{,}0059^2} = 89{,}5\,[-], \qquad \textbf{(18)}$$

kde *le* je zmíněných *30mm* a ostatní je definováno na Obr. 22. Vnější část smyčky má tedy na odporu R_X smyčky podíl jen cca 1,2%. Z toho mimo jiné vyplývá, že změna objemu elektrolytu v okolí sondy bude mít relativně malý vliv na výsledek měření (pochopitelně při dodržení alespoň oněch cca *30mm*). Nikoliv však zcela zanedbatelný. Proto výrobci tohoto typu sond (s otevřenou smyčkou) obvykle v katalogovém listě uvádí korekční koeficient v závislosti na blízkosti stěn potrubí, kde se tyto sondy používají velmi často. Tyto koeficienty jsou $k_X>1$ pro el. nevodivé a $k_X<1$ pro el. vodivé potrubí.

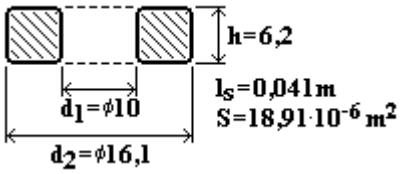
Při jistém zjednodušení, viz. rovnice 18, a při dodržení oněch *30mm* lze konstantu sondy přibližně určit takto:

$$k = \frac{la}{\frac{1}{4}\cdot\pi\cdot d^2} = \frac{3{,}4}{\frac{1}{4}\cdot\pi\cdot 0{,}59^2} = 12{,}4\ cm^{-1}. \qquad \textbf{(19)}$$

3.3 TRANSFORMÁTORY

Oba transformátory jsou navinuty na stejných toroidech. Cívky mají přesně *N=50* závitů měděným smaltovaným vodičem průměru *d=0,45mm*. Závity jsem se snažil maximálně utahovat a klást je rovnoměrně vedle sebe. Všech *50* je navinuto v jedné vrstvě.

Jako jádra jsem použil toroidy z materiálu H75 (tuzemské označení pro jádra s počáteční permeabilitou $\mu_{poč} \approx 7500$ [-]). Tento materiál je celkem neobvyklý a nepodařilo se mi o něm sehnat žádné detailnější informace, takže jsem se rozhodl některé parametry prověřit měřením (viz. níže). Rozměry a další parametry použitých toroidů jsou uvedeny na Obr. 23.



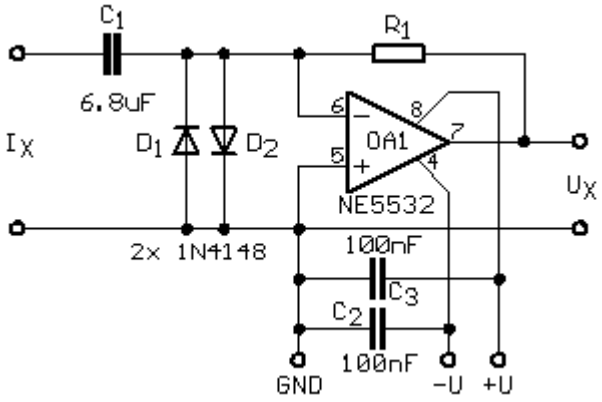
Obr. 23 – Rozměry použitých toroidů. l_S – střední délka siločáry, S – plocha prstence.

3.4 MĚŘÍCÍ OBVODY

Pro měření s transformátorem T_2 v režimu nakrátko jsem navrhl jednoduchou aktivní zátěž (převodník I→U) s nízko-šumovým operačním zesilovačem NE5532 od Texas Instruments. Schéma zapojení je uvedeno na Obr. 24. C_1 stejnosměrně odděluje případnou napěťovou diferenci mezi vstupy OA_1 od snímací cívky, jinak by jí tekl stejnosměrný proud. $D_{1,2}$ chrání vstup OA_1 proti případným napěťovým špičkám. R_1 určuje citlivost převodníku podle vztahu:

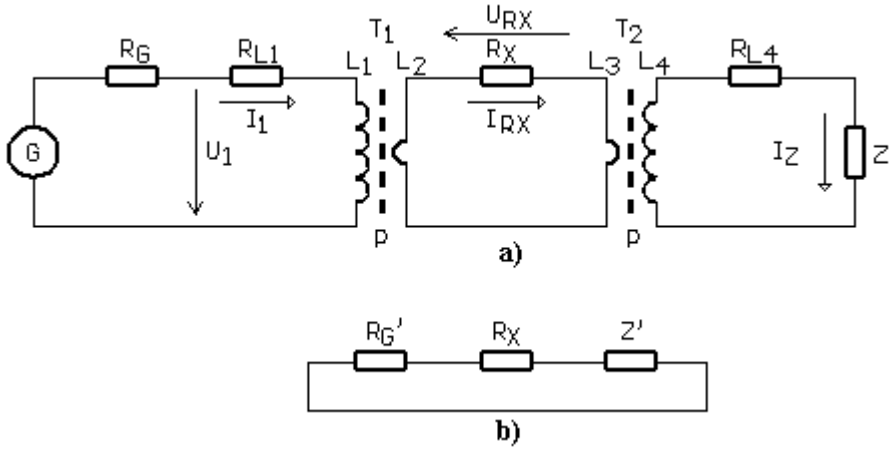
$$U_X = I_X \cdot A = -I_X \cdot R_1 \quad [V],$$

kde A vyjadřuje citlivost převodníku. Druhá polovina obvodu, která není využita, je pochopitelně ošetřena (+ vstup OZ na GND, - vstup OZ na výstup OZ).



Obr. 24 – Převodník I→U s operačním zesilovačem pro měření s transformátorovou vodivostní sondou.

Obvod je podle katalogového listu [16] schopen pracovat s napájením U=**±3 až ±20V** při maximálním výstupním efektivním napětí *~0,5·U [V]*.



Obr. 25 – Zjednodušené náhradní schéma zapojení a) kompletního měřícího systému s transformátorovou vodivostní sondou, b) převedeno vzhledem k R_X.

Zjednodušené náhradní schéma zapojení celého měřícího systému ukazuje Obr. 25a. R_G představuje vnitřní odpor budícího zdroje G, $R_{L1,4}$ jsou vnitřní odpory cívek $L_{1,4}$, R_X neznámý odpor elektrolytu a Z vstupní impedance měřidla proudu, resp. aktivní zátěže dle zapojení výše. Odpory $R_{L1,4}$ lze u této konkrétní sondy zanedbat, protože jejich hodnota (*0,25Ω*) je v porovnání s reaktancemi cívek $L_{1,4}$ (*250Ω* při *f=5kHz*) minimální. Pro napětí na neznámém R_X lze psát:

$$U_{R_X} = \frac{\sqrt{U_1^2 - U_{R_1}^{\ 2}}}{p} = \frac{\sqrt{U_1^2 - \left(R_{L_1} \cdot I_1\right)^2}}{p} \approx \frac{U_1}{p}, \qquad \textbf{(20)}$$

kde U_1 je budící napětí, I_1 je proud cívkou L_1 a p je převod transformátorů $p=N_1/N_2$, tj. *p=50/1*. Obdobně pro proud neznámým odporem R_X lze psát:

$$I_{R_X} = I_Z \cdot p, \qquad \textbf{(21)}$$

kde I_Z je měřený proud za transformátorem proudu T_2. Neznámý odpor elektrolytu R_X je pak:

$$R_X = \frac{U_{R_X}}{I_{R_X}} = \frac{\dfrac{\sqrt{U_1^2 - \left(R_{L1} \cdot I_1\right)^2}}{p}}{I_Z \cdot p} = \frac{\sqrt{U_1^2 - \left(R_{L1} \cdot I_1\right)^2}}{I_Z \cdot p^2} \approx \frac{U_1}{I_Z \cdot p^2}. \qquad \textbf{(22)}$$

Kompletní vztah pro vyhodnocení měřené vodivosti lze získat zkombinováním rovnic 22 a 13:

$$G_X = \frac{1}{R_X} = \frac{I_Z \cdot p^2}{\sqrt{U_1^2 - (R_{L1} \cdot I_1)^2}} = \frac{U_X \cdot p^2}{R_1 \cdot \sqrt{U_1^2 - (R_{L1} \cdot I_1)^2}} \approx \frac{U_X \cdot p^2}{R_1 \cdot U_1}, \quad \textbf{(23)}$$

kde U_X je výstupní napětí a R_1 zpětnovazební rezistor výše uvedené aktivní zátěže.

Pro úplnost je navíc třeba uvážit vliv impedancí zdroje a měřidla proudu na měřenou vodivost G_X. Pro impedance na transformátoru platí:

$$\frac{N_1}{N_2} = \sqrt{\frac{Z_1}{Z_2}} \quad \Rightarrow \quad Z_2 = Z_1 \cdot \frac{N_2^{\,2}}{N_1^{\,2}}, \quad \textbf{(24) [20](str. 233)}$$

kde N_1 a N_2 jsou počty závitu primárního a sekundárního vinutí, Z_1 impedance připojená k primárnímu vinutí a Z_2 impedance sekundárního vinutí. Pomocí rovnice 24 mohu schéma na Obr. 25a převést na schéma podle Obr. 25b. R_G' a Z' představují impedance zdroje buzení a měřidla proudu transformované k neznámému odporu elektrolytu R_X. Konkrétně lze jejich hodnoty vyjádřit:

$$R_G' = \left(R_G + R_{L_1}\right) \cdot \frac{N_2^{\,2}}{N_1^{\,2}}, \quad \textbf{(25)}$$

$$Z' = \left(Z + R_{L_4}\right) \cdot \frac{N_2^{\,2}}{N_1^{\,2}}. \quad \textbf{(26)}$$

Pro konkrétní parametry (frekvence $f=10kHz$ a vnitřní odpor generátoru $R_G=50\Omega$) lze vypočíst jejich konkrétní hodnoty:

$$R_G' = (50 + 0{,}25) \cdot \frac{1^2}{50^2} = 20{,}1\ m\Omega,$$

$$Z' = \left(X_{C_1} + R_{L_4}\right) \cdot \frac{N_2^{\,2}}{N_1^{\,2}} = \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-6}} + 0{,}25\right) \cdot \frac{1^2}{50^2} = 1{,}036\ m\Omega,$$

kde X_{C1} je reaktance kondenzátoru C_1 v aktivní zátěži podle schématu na Obr. 24. V porovnání s nejvyšší změřenou vodivostí $G_X \approx 8{,}5mS$ v úloze 4 (viz. podkapitola 4.4) je parazitní sériový odpor cca $22m\Omega$ zanedbatelný (cca 0,02% R_X).

3.5 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POUŽITÝCH FERITOVÝCH JADER

Protože o jádrech z materiálu H75 nemám prakticky žádné informace, rozhodl jsem se ověřit alespoň jejich permeabilitu měřením. Princip je prostý: Změřit indukčnost L vyrobené toroidní cívky při požadované frekvenci, vypočíst indukčnost L_0 cívky téže rozměrů, ale bez jádra. Relativní permeabilita je pak jejich poměrem:

$$\mu_r = \frac{L}{L_0} \quad [-]. \qquad \textbf{(27) [18]}$$

Dle volby intenzity mag. pole H v jádře během měření L se jedná o počáteční ($H \rightarrow 0A \cdot m^{-1}$) nebo maximální permeabilitu (H nastaveno do kolene hysterezí smyčky). Analytický výpočet indukčnosti toroidní cívky:

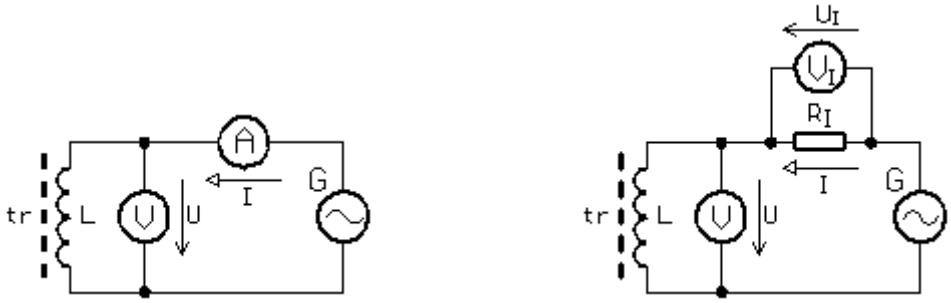
$$L_0 = \mu_0 \cdot N^2 \cdot \frac{S}{l_S} \quad [H], \qquad \textbf{(28) [18]}$$

kde $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \mathrm{H \cdot m^{-1}}$ je permeabilita vakua, N *[-]* počet závitů, S *[m^2]* a l_S *[m]* průřez a střední délka mag. siločáry v jádře. Proud cívkou pro požadovanou intenzitu mag. pole v jádře lze vypočíst podle vztahu:

$$I = \frac{H \cdot l_S}{\sqrt{2} \cdot N} \quad [A], \qquad \textbf{(29) [18]}$$

kde H *[$A \cdot m^{-1}$]* je požadovaná intenzita mag. pole.

3.5.1 Schéma zapojení



Obr. 26 – Schéma zapojení pro měření indukčnosti cívky ohmovou metodou.

Při měření frekvenční závislosti byl namísto ampérmetru HP34410/34401 kvůli požadovaným frekvencím (do *20kHz*) použit externí snímací rezistor R_I. HP34410/34401 má střídavý proudový rozsah pouze do *10/5kHz*, zatímco napěťový až do *300kHz*.

3.5.2 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V: Voltmetr HP34401A, v.č. 3146A40362 (laboratoř E610).

V_I: Voltmetr HP34401A, v.č. US36065221 (laboratoř E610).

A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001058 (laboratoř E610).

tr: Transformátorová vodivostní sonda (viz. kapitola 3).

3.5.3 Postup měření

1) *Frekvenční závislost permeability:*
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 26 (vpravo).
   b. Nastavil jsem na generátoru požadovanou frekvenci *f* (sinus) a doladil napětí tak, aby cívkou tekl proud *I* odpovídající požadované intenzitě mag. pole *H* (cca $0{,}5A \cdot m^{-1}$).
   c. Odečetl jsem napětí *U* a U_I (současně pomocí funkce „manual-trigger“).
   d. Opakoval jsem body b) a c) pro frekvence od *f=1* do *20kHz*.

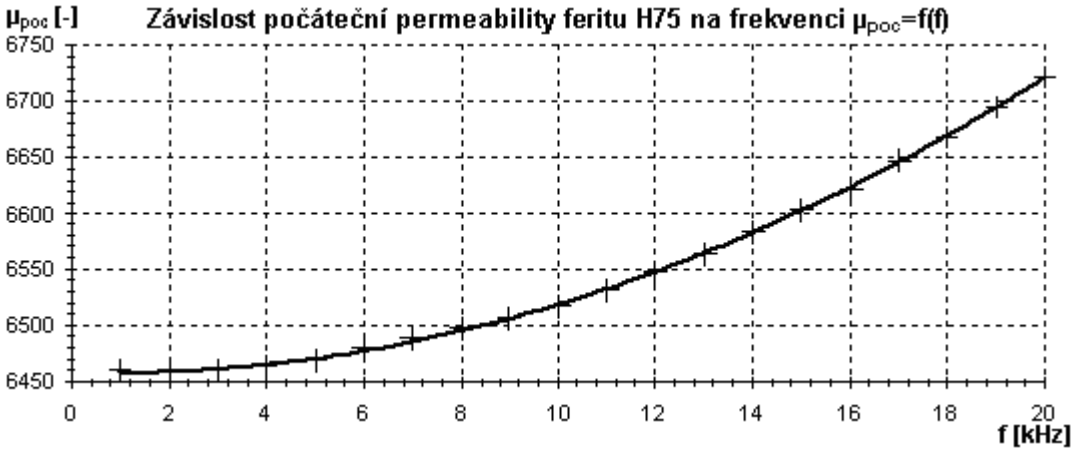
2) *Amplitudová permeabilita:*
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 26 (vlevo).
   b. Nastavil jsem na generátoru požadovanou frekvenci *f* (sinus) a doladil napětí tak, aby cívkou tekl požadovaný proud *I*.
   c. Odečetl jsem napětí a proud *U* a *I* (současně pomocí funkce „manual-trigger“).
   d. Opakoval jsem body b) a c) pro proudy od *I* od *100μA* do *20mA*.
   e. Opakoval jsem body b) až d) pro frekvence *5* a *10kHz*.

3.5.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot

Změřené a vypočtené hodnoty z měření frekvenční závislosti permeability jsou uvedeny v Tab. 8 (viz. příloha 3). Změřené a vypočtené hodnoty z měření amplitudové permeability ukazují Tab. 9 (příloha 4) a Tab. 10 (příloha 5).

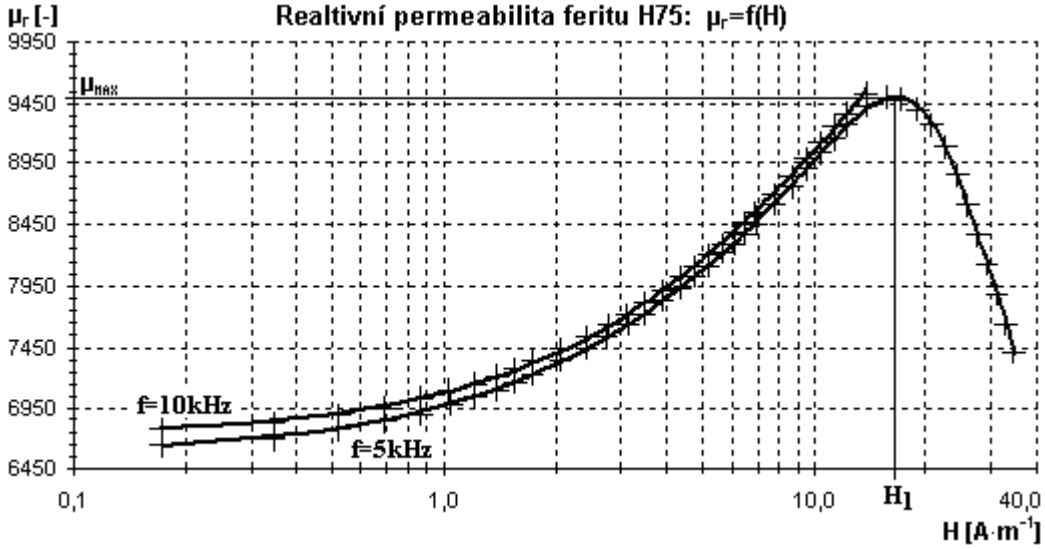
3.5.5 Grafy

Závislost počáteční permeability použitého feritu na frekvenci ukazuje graf na Obr. 27.



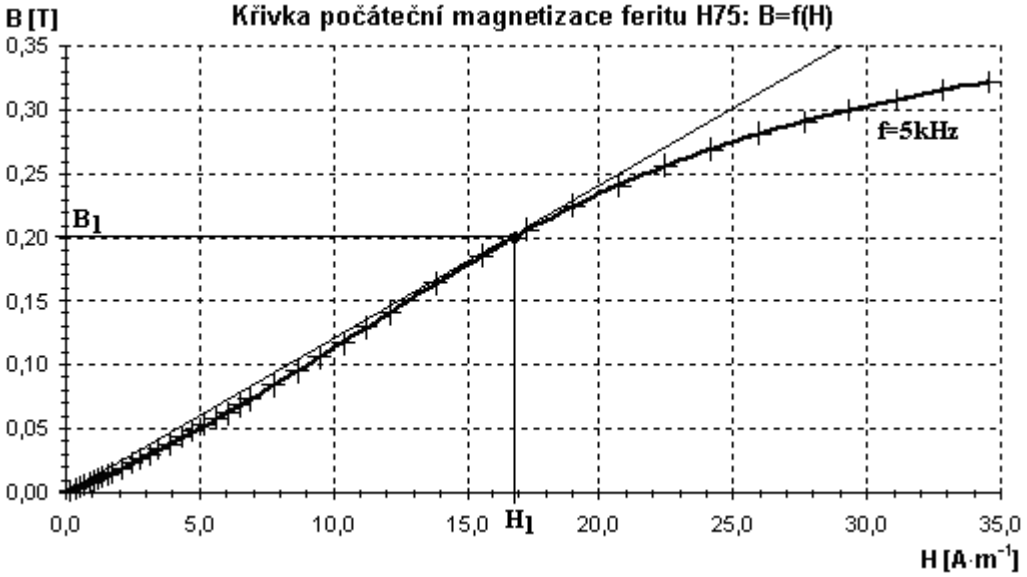
Obr. 27 – Závislost počáteční permeability feritu H75 na frekvenci při t≈25°C a H≈0,45A·m^{-1}.

Amplitudovou permeabilitu ukazuje Obr. 28.



Obr. 28 – Závislost relativní permeability feritu H75 na intenzitě magnetického pole H (amplitudové permeabilita) pro frekvence f=5 a 10kHz.

Křivku počáteční magnetizace ukazuje Obr. 29.



Obr. 29 – Křivka počáteční magnetizace feritu z materiálu H75 pro frekvenci f=5kHz.

3.5.6 Příklady výpočtu

Výpočet proudu I z napětí na snímacím rezistoru R_I pro řádek 1. z Tab. 8:

$$I = \frac{U_I}{R_I} = \frac{250{,}01 \cdot 10^{-3}}{999{,}88} = 250{,}04\ \mu A\,,$$

kde R_I je ss odpor snímacího rezistoru měřený pro přesnost čtyř-vodičově.

Výpočet intenzity magnetického v jádře pro řádek 1. z Tab. 8 (dle rovnice 29):

$$H = \frac{\sqrt{2} \cdot I \cdot N}{l_S} = \frac{\sqrt{2} \cdot 250{,}04 \cdot 10^{-6} \cdot 50}{41 \cdot 10^{-3}} = 0{,}431\ A \cdot m^{-1},$$

kde N je počet závitů toroidní cívky a l_S střední délka magnetické siločáry v jádře.

Výpočet celkové impedance cívky (včetně sériového odporu vinutí a kabelu) pro řádek 1. z Tab. 8:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{14{,}708 \cdot 10^{-3}}{250{,}04 \cdot 10^{-6}} = 58{,}823\ \Omega\,.$$

Výpočet induktance cívky L pro řádek 1. z Tab. 8:

$$X_L = \sqrt{Z^2 - {R_L}^2} = \sqrt{58{,}823^2 - 0{,}245^2} = 58{,}822\ \Omega\,,$$

kde R_L je ss sériový odpor cívky a kabelu změřený čtyř-vodičovou metodou.

Výpočet vlastní indukčnosti cívky pro řádek 1. z Tab. 8:

$$L = \frac{X_L}{\omega} = \frac{58{,}822}{2 \cdot \pi \cdot 1 \cdot 10^3} = 9{,}3618\ mH\ .$$

Výpočet počáteční permeability pro řádek 1. z Tab. 8 (dle rovnice 27):

$$\mu_{poc} = \frac{L}{L_0} = \frac{L}{\mu_0 \cdot N^2 \cdot \frac{S}{l_S}} = \frac{9{,}3618 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \cdot 50^2 \cdot \frac{18{,}91 \cdot 10^{-6}}{41 \cdot 10^{-3}}} = 6460{,}7\ [-],$$

kde L_0 je analyticky vypočtená indukčnost cívky bez jádra, S průřez jádra μ_0 permeabilita vakua.

Výpočet magnetické indukce B pro řádek 1. z Tab. 9:

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \qquad \textbf{(30) [18]}$$

$$B = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \cdot 6648{,}0 \cdot 0{,}173 = 1{,}445 \cdot 10^{-3}\ T\ .$$

3.5.7 Závěr

Měřením jsem zjistil, že počáteční permeabilita feritu H75 pro frekvence *5* až *20kHz* je průměrně $\mu_{poc}=6550$. Maximální permeabilita pro $f=5kHz$ je cca $\mu_{max}=9500$ při intenzitě magnetického pole $H=15{,}5A \cdot m^{-1}$ a sycení $B=0{,}185T$. V aplikaci transformátorové vodivostní sondy by mělo jádro pracovat před kolenem hysterezí smyčky, čemuž pro konkrétní testovanou cívku odpovídá maximální budící proud $I_M=9mA$.

4. MĚŘENÍ KONDUKTIVITY

V této části práce jsou prezentovány protokoly o měření jednotlivých úloh dle zadání, tj. měření s kontaktními sondami a bezkontaktní transformátorovou sondou realizovanou podle kapitoly 3.

4.1 ÚLOHA 1 - MĚŘENÍ KONSTANTY ČTYŘ-ELEKTRODOVÉ SONDY

Jak jsem se již zmínil v teoretické části práce, konstanta sondy se určuje experimentálně pomocí referenčního roztoku s přesně definovanou konduktivitou. K tomuto účelu jsem si připravil roztok KCl o koncentraci přibližně $0{,}1 mol \cdot l^{-1}$ kde jsou přesně známé tabulkové hodnoty konduktivity. Konkrétní parametry připraveného roztoku (dle rovnice 4):

$$m_{KCl} = 1{,}873\ g$$

$$V_{H_2O} = 0{,}251\ l \quad @\ \rho = 1000 kg \cdot m^3$$

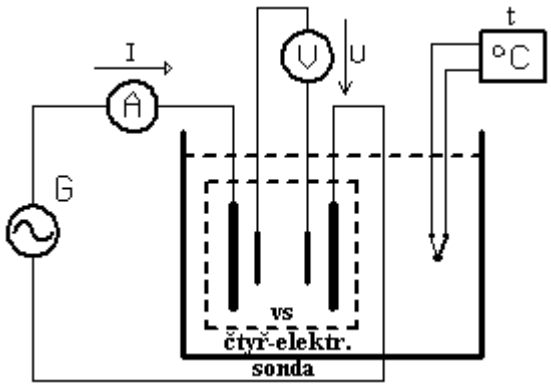
$$c = \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O} \cdot M(KCl)} = \frac{1{,}873}{0{,}251 \cdot 74{,}551} = 0{,}1000946 \approx 0{,}1001\ mol \cdot l^{-1}$$

Konstanta sondy k je pak vypočtena podle vztahu:

$$k = \frac{\kappa_r}{G_X} = \frac{U}{I} \cdot \kappa_r \quad [cm^{-1}], \qquad \textbf{(31)}$$

kde κ_r $[S \cdot cm^{-1}]$ je konduktivita referenčního roztoku, G_X $[S]$ je vodivost změřená testovanou sondou v tomto roztoku ohmovou metodou, tedy z napětí U $[V]$ a proudu I $[A]$ sondou.

4.1.1 Schéma zapojení



Obr. 30 – Schéma zapojení pro měření vodivosti čtyř-elektrodovou sondou

4.1.2 Postup měření

1) Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 30.
2) Referenční roztok jsem zahřál na teplotu lehce převyšující požadovaných *25°C*.
3) Na zdroji střídavého napětí G jsem nastavil sinus při *f=1kHz* a napětí odpovídající proudu sondou *I≈1mA*.
4) V okamžiku, kdy teplota samovolně poklesla na *t≈25,05°C* jsem co nejrychleji odměřil 10 hodnot *U* a *I* (aby teplota u všech měření byla ±*0,05°C* od požadovaných *25°C*). O obou multimetrů jsem kvůli současnému odečítání hodnot využil režimu „manual-trigger“ (ruční spouštění měření).

4.1.3 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V: Voltmetr HP34410A, v.č. MY47001031 (laboratoř E610).

A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001058 (laboratoř E610).

t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).

m: Přesná analytická váha (použita k vážení KCl) Mettler College244 Delta-Range, v.č. M83744 (laboratoř E610).

V: Digitální váha ETA typ 3770, ev.č. SAP1000127757-0 (použitá k odměření objemu H_2O) (laboratoř E610).

vs: Čtyř-elektrodová vodivostní sonda TetraCon-325 [5], (laboratoř E610).

4.1.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot

Změřené a vypočtené hodnotu uvádí Tab. 6. Hodnoty referenční konduktivity κ_r byly získány pomocí výše popsané funkce „getk(c,t)“ (viz. podkapitola 2.2.3). Poslední řádek obsahuje zprůměrňované hodnoty (s výjimkou posledního sloupce, který je součtem hodnot Δ_k^2, což odpovídá nejistotě typu A u_a). δ_k je relativní chyba vypočtené konstanty sondy od hodnoty udávané výrobcem.

n	t	I	U	G_X	κ_r	k	δ_k	Δ_k^2	
-	°C	mA	mV	mS	mS·cm^{-1}	cm^{-1}	%	cm^{-2}	
1	25,03	0,999168	36,8375	27,1237	12,924	0,4765	0,316	0,0000	
2	25,02	0,999096	36,8409	27,1192	12,921	0,4765	0,316	0,0000	
3	25,01	0,999072	36,8449	27,1156	12,919	0,4764	0,295	0,0000	
4	25,01	0,999052	36,8456	27,1146	12,919	0,4765	0,316	0,0000	
5	25,00	0,998984	36,8491	27,1101	12,916	0,4764	0,295	0,0000	
6	25,00	0,998974	36,8542	27,1061	12,916	0,4765	0,316	0,0000	
7	24,99	0,998932	36,8576	27,1025	12,914	0,4765	0,316	0,0000	
8	24,98	0,998896	36,8590	27,1005	12,912	0,4764	0,295	0,0000	
9	24,97	0,998832	36,8629	27,0959	12,909	0,4764	0,295	0,0000	
10	24,97	0,998801	36,8661	27,0927	12,909	0,4765	0,316	0,0000	
avg	25,00	0,998981	36,8518	27,1081	12,916	0,4765	0,307	0,0001	**u_a**

Tab. 6 – Změřené a vypočtené hodnoty pro měření konstanty čtyř-elektrodové sondy TetraCon-325 v KCl elektrolytu (c≈0,1001mol·l^{-1}, t≈25°C) při sondě napájené I≈1mA a f=1kHz.

4.1.5 Příklady výpočtu

Výpočet změřené vodivosti G_X pro řádek 1.:

$$G_X = \frac{I}{U} = \frac{0{,}999168 \cdot 10^{-3}}{36{,}8375 \cdot 10^{-3}} = 27{,}1237\ mS\,.$$

Výpočet konstanty sondy k pro řádek 1.:

$$k = \frac{\kappa_r}{G_X} = \frac{12{,}924 \cdot 10^{-3}}{27{,}1237 \cdot 10^{-3}} = 0{,}47648 \approx 0{,}4765\ cm^{-1}\,.$$

Chyba vypočtené konstanty od hodnoty k_v udávané výrobcem (viz. [5]) pro řádek 1.:

$$\delta_k = \frac{\Delta_k}{k_v} \cdot 100 = \frac{k - k_v}{k_v} \cdot 100 = \frac{0{,}4765 - 0{,}475}{0{,}475} \cdot 100 = 0{,}316\ \%\,.$$

Nyní k výpočtu nejistoty typu A. Průměrná konstanta sondy je:

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} k_i = \frac{1}{10} \cdot (0{,}4765 + 0{,}4765 + \ldots + 0{,}4765) = 0{,}4765\ cm^{-1}.$$

Vlastní nejistota typu A u_a pro N měření:

$$u_a = \sqrt{\frac{1}{N \cdot (N-1)} \cdot \sum_{i=1}^{N} \Delta k_i^{\,2}} = \sqrt{\frac{1}{N \cdot (N-1)} \cdot \sum_{i=1}^{N} (k_i - \bar{k})^2} \qquad \textbf{(32) [19](str. 23)}$$

$$u_a = \sqrt{\frac{1}{10 \cdot (10-1)} \cdot \left[(0{,}4765 - 0{,}4765)^2 + (0{,}4765 - 0{,}4765)^2 + \ldots + (0{,}4765 - 0{,}4765)^2 \right]}$$

$$u_a = \pm 1{,}633 \cdot 10^{-5} \approx \pm 0{,}0001\ cm^{-1}.$$

Výpočet nejistoty typu B je komplikovanější, protože se jedná o nepřímé měření, ve kterém figuruje 5 proměnných:

$$k = \frac{\kappa}{G_X} = \frac{U}{I} \cdot \kappa(c,t) = \frac{U}{I} \cdot \kappa(m_{KCl}, V_{H_2O}, t). \qquad \textbf{(33)}$$

Jednak zde je měřené napětí U a proud I sondou, dále konduktivita referenčního roztoku, která však závisí na molární koncentraci c (která závisí na hmotnostech KCl a vody m_{KCl} a V_{H2O}) a na teplotě t. Referenční hodnoty konduktivity pro výpočet konstanty byly získány pomocí výše popsané funkce „getk(c,t)“ (viz podkapitola 2.2.3). Pro výpočet nejistoty typu B je však třeba definovat konkrétní závislost κ_r na t, m_{KCl} a V_{H2O}. Jak jsem se již zmínil, tak to není zcela triviální záležitost, a proto jsem pro účely výpočtu nejistoty B zvolil alternativní postup. Za předpokladu, že koncentrace c a teplota t se pohybuje do cca *1%* od známých referenčních hodnot uvedených v podkapitole 2.2.3 (což je splněno), je možné považovat tyto závislosti za lineární. Konduktivitu lze tedy vyjádřit formou korekcí:

$$\kappa = \kappa_r \cdot \frac{c}{c_r} + \beta \cdot \Delta t = \kappa_r \cdot \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O}} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)} + \beta \cdot (t - t_r) \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(34)}$$

kde β $[S \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}]$ je teplotní součinitel konduktivity při koncentraci c a teplotě t (získaný z úlohy 3, viz. podkapitola 4.3), hodnoty s indexem „r“ pochází z Tab. 3 a vše ostatní již bylo definováno. Kompletní vztah pro výpočet konstanty sondy tedy je:

$$k = \frac{U}{I} \cdot \left(\kappa_r \cdot \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O}} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)} + \beta \cdot (t - t_r) \right) \quad [S \cdot cm^{-1}], \qquad \textbf{(35)}$$

z čehož proměnnými pro výpočet nejistoty B jsou: U, I, m_{KCl}, V_{H2O} a t. Ostatní jsou konstanty. Vzhledem k tomu, že tyto veličiny byly měřené každá jiným přístrojem a

zjevně spolu nijak nesouvisí, lze je prohlásit za nekorelované a použít tak zjednodušený vztah pro výpočet nejistoty B nepřímého měření:

$$u_b = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \left(c_{ki} \cdot \Delta z_i\right)^2} = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial z(z_1, z_2, \ldots z_m)}{\partial z_i} \cdot \Delta z_i \right)^2}, \qquad \textbf{(36) [19](str. 25)}$$

kde k_r je koeficient rozložení pravděpodobnosti, c_k citlivostní koeficient, Δz chybový interval a z vztah vyjadřující závislost proměnných z_1 až z_m.

Nyní už k vlastnímu výpočtu nejistoty B. K tomu je třeba definovat proměnné (všechny uvedeny v jednotkách, v jakých se budou dosazovat):

$$\overline{U} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} U_i = \frac{1}{10} \cdot (36{,}8375 + 36{,}8409 + \ldots + 36{,}8661) \cdot 10^{-3} = 36{,}8518 \cdot 10^{-3}\ V,$$

$$\bar{I} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} I_i = \frac{1}{10} \cdot (0{,}999168 + 0{,}999096 + \ldots + 0{,}998801) \cdot 10^{-3} = 0{,}998981\ mA,$$

$$\kappa_r = 12{,}856\ mS \cdot cm^{-1},$$

$$m_{KCl} = 1{,}873\ g,$$

$$V_{H_2O} = 0{,}251\ l,$$

$$c_r = 0{,}09962\ mol \cdot l^{-1},$$

$$M(KCl) = 74{,}551\ g \cdot mol^{-1},$$

$$\beta = 0{,}224\ mS \cdot cm^{-1} \cdot {}^{\circ}C^{-1},$$

$$\bar{t} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} t_i = \frac{1}{10} \cdot (25{,}03 + 25{,}02 + \ldots + 24{,}97) = 25{,}00\ {}^{\circ}C,$$

$$t_r = 25{,}00\ {}^{\circ}C.$$

Pro složku U platí:

$$c_{kU} = \frac{\partial k}{\partial U} = \frac{1}{\bar{I}} \cdot \left(\kappa_r \cdot \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O}} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)} + \beta \cdot (\bar{t} - t_r) \right)$$

$$c_{kU} = \frac{1}{0{,}998981} \cdot \left(12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551} + 0{,}224 \cdot (25{,}00 - 25{,}00) \right)$$

$$c_{kU} = 12{,}93\ V^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Měřeno na rozsahu *r=100mVAC*, pro *f=1kHz*, *90dní* a *t=23±5°C* tomu odpovídá chyba *(0,05+0,03)* (% z hodnoty + % z rozsahu) (viz. [13]), takže chybový interval:

$$\Delta U = 0{,}0005 \cdot \overline{U} + 0{,}0003 \cdot r = 0{,}0005 \cdot 36{,}8518 \cdot 10^{-3} + 0{,}0003 \cdot 0{,}1 = \pm 48{,}43 \cdot 10^{-6}\ V.$$

Pro složku I platí:

$$c_{kI} = \frac{\partial k}{\partial I} = \frac{\overline{U}}{-\bar{I}^2} \cdot \left(\kappa_r \cdot \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O}} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)} + \beta \cdot (\bar{t} - t_r) \right)$$

$$c_{kI} = \frac{36{,}8518 \cdot 10^{-3}}{-0{,}998981^2} \cdot \left(12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551} + 0{,}224 \cdot (25{,}00 - 25{,}00) \right)$$

$$c_{kI} = -0{,}4770\ mA^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Měřeno na rozsahu *r=1mAAC*, pro *f=1kHz*, *90dní* a *t=23±5°C* tomu odpovídá chyba *(0,1+0,04)* (viz. [13]), takže chybový interval:

$$\Delta I = 0{,}001 \cdot \bar{I} + 0{,}0004 \cdot r = 0{,}001 \cdot 0{,}998981 + 0{,}0004 \cdot 1 = \pm 1{,}399 \cdot 10^{-3}\ mA.$$

Pro složku m_{KCl} platí:

$$c_{km_{KCl}} = \frac{\partial k}{\partial m_{KCl}} = \frac{\overline{U}}{\bar{I}} \cdot \kappa_r \cdot \frac{1}{V_{H_2O}} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)}$$

$$c_{km_{KCl}} = \frac{36{,}8518 \cdot 10^{-3}}{0{,}998981} \cdot 12{,}856 \cdot \frac{1}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551}$$

$$c_{km_{KCl}} = 0{,}2544\ g \cdot cm^{-1}.$$

Výrobcem udávaná chyba je *Δv=±0,01g*. Zde je však navíc třeba započíst čistotu použitého KCl (čistý), která je dle výrobce *99%* (viz. [17]). Chybový interval tedy bude:

$$\Delta m_{KCL} = \Delta v + c_{KCl} \cdot m_{KCl} = 0{,}01 + \frac{100 - 99}{100} \cdot 1{,}873 = 28{,}73 \cdot 10^{-3}\ g.$$

Pro složku V_{H2O} platí:

$$c_{kV_{H_2O}} = \frac{\partial k}{\partial V_{H_2O}} = \frac{\overline{U}}{\bar{I}} \cdot \kappa_r \cdot \frac{m_{KCl}}{-V_{H_20}^2} \cdot \frac{1}{c_r \cdot M(KCl)}$$

$$c_{kV_{H_2O}} = \frac{36{,}8518 \cdot 10^{-3}}{0{,}998981} \cdot 12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{-0{,}251^2} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551}$$

$$c_{kV_{H_2O}} = -1{,}898\ l^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Výrobcem udávaná chyba je *Δm=±1g*, v přepočtu na objem H_2O *ΔV_{H2O}=±0,001l*.

Pro složku t:

$$c_{kt} = \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{\overline{U}}{\overline{I}} \cdot \beta$$

$$c_{kt} = \frac{36{,}8518 \cdot 10^{-3}}{0{,}998981} \cdot 0{,}224$$

$$c_{kt} = 8{,}264 \cdot 10^{-3}\ {}^{\circ}C^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Výrobce udává chybu $\Delta t < \pm 0{,}03\,^{\circ}C$ pro rozsah $\pm 199{,}99\,^{\circ}$ (viz. [15]).

Nejistota měření typu B je tedy:

$$u_b = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \left(c_{ki} \cdot \Delta z_i\right)^2} =$$

$$u_b = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\left(c_{kU} \cdot \Delta U\right)^2 + \left(c_{kI} \cdot \Delta I\right)^2 + \left(c_{kmKCl} \cdot \Delta m_{KCl}\right)^2 + \left(c_{kVH_2O} \cdot \Delta V_{H_2O}\right)^2 + \left(c_{kt} \cdot \Delta t\right)^2}$$

$$u_b = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\begin{array}{l}\left(12{,}93 \cdot 48{,}43 \cdot 10^{-6}\right)^2 + \left(-0{,}4770 \cdot 1{,}399 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \left(0{,}2544 \cdot 28{,}73 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \\ + \left(-1{,}898 \cdot 0{,}001\right)^2 + \left(8{,}264 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}03\right)^2\end{array}}$$

$$u_b = \pm 4{,}394 \cdot 10^{-3} = \pm 0{,}0044\ cm^{-1},$$

kde k_r je koeficient rozložení chyb, které je pro číslicové přístroje rovnoměrné, tedy $k_r = \sqrt{3}$. Kombinovaná nejistota měření je pak:

$$u_c = \sqrt{u_a^{\,2} + u_b^{\,2}} = \sqrt{0{,}0001^2 + 0{,}0044^2} = \pm 4{,}402 \cdot 10^{-3} = \pm 0{,}0045\ cm^{-1},$$

konstanta sondy k tedy leží v intervalu $0{,}4765 \pm 0{,}0045 cm^{-1}$. Vyjádřeno procentuelně:

$$\delta k = \frac{u_c}{\overline{k}} \cdot 100 = \frac{0{,}0045}{0{,}4765} \cdot 100 = \pm 0{,}944\ \%.$$

4.1.6 Závěr

Vypočtená konstanta je $k = 0{,}4765 \pm 0{,}0045 cm^{-1}$. Odchylka od výrobcem udávané konstanty je $\pm 0{,}307\%$, přičemž výrobce udává toleranci $\pm 1{,}5\%$. Tuto odchylku je nutné přičítat především nepřesnému referenčnímu roztoku, protože k jeho výrobě byl použit čistý KCl, tj. pouze $99{,}0\%$ obsah KCl (dle výrobce [17]).

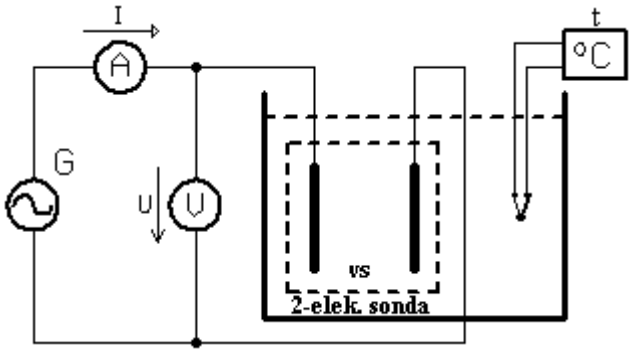
Kombinovaná nejistota měření vyjádřená relativně vychází na $\pm 0{,}944\%$. Z toho nejistota typu A tvoří pouze zlomek. Největší podíl na nejistotě B má složka m_{KCl}, která je z větší části tvořena právě použitým KCl, ostatní složky mají na výsledku minimálně

o řád menší podíl. Pro vyšší nároky měření by bylo vhodné použít „pa“ čistotu KCl a také použít větší množství H_2O, čímž se zlepší poměr chyby použité váhy k hmotnosti KCl (v tomto konkrétním měření cca 0,5%).

4.2 ÚLOHA 2 - MĚŘENÍ KONSTANTY DVOU-ELEKTRODOVÉ SONDY

Tato úloha je identická s úlohou 1 (viz. podkapitola 4.1), pouze je měřena konstanta dvou-elektrodové sondy. Na rozdíl od čtyř elektrodové sondy bude vlivem polarizace elektrod konstanta závislá na proudu, frekvenci i koncentraci nosičů náboje. Proud je proto třeba volit co nejmenší (max. *~1mA*). Polarizaci elektrod lze také potlačit zvyšováním frekvence generátoru G. Vzhledem k použitým přístrojům, lze však frekvenci zvyšovat pouze do *f=10kHz* (střídavý proudový rozsah HP34410A je pouze do *10kHz*). Vyšší frekvence jsou nepraktické kvůli kapacitní složce konduktivity. Referenční roztok pro určení konstanty je stejný jako v úloze 1, tj. KCl při koncentraci $c \approx 0{,}1001 mol \cdot l^{-1}$.

4.2.1 Schéma zapojení



Obr. 31 – Schéma zapojení pro měření vodivosti dvou-elektrodovou sondou

4.2.2 Postup měření

5) Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 31.
6) Referenční roztok jsem zahřál na teplotu lehce převyšující požadovaných *25°C*.
7) Na zdroji střídavého napětí G jsem nastavil sinus při *f=1kHz* a napětí odpovídající proudu sondou *I≈1mA*.
8) V okamžiku, kdy teplota samovolně poklesla na *t≈25,05°C* jsem co nejrychleji odměřil 10 hodnot *U* a *I* (aby teplota u všech měření byla ±*0,05°C* od požadovaných *25°C*). U obou multimetrů jsem kvůli současnému odečítání hodnot využil režimu „manual-trigger“ (ruční spouštění měření).

4.2.3 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V: Voltmetr HP34410A, v.č. MY47001031 (laboratoř E610).

A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001058 (laboratoř E610).

t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).

m: Přesná analytická váha (použita k vážení KCl) Mettler College244 Delta-Range, v.č. M83744 (laboratoř E610).

V: Digitální váha ETA typ 3770, ev.č. SAP1000127757-0 (použitá k odměření objemu H_2O) (laboratoř E610).

vs: Dvou-elektrodová vodivostní sonda (neoznačená), elektrody z černěné platiny (laboratoř E610).

4.2.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot

Změřené a vypočtené hodnotu uvádí Tab. 6. Hodnoty referenční konduktivity κ_r byly získány pomocí výše popsané funkce „getk(c,t)“ (viz. podkapitola 2.2.3). Poslední řádek obsahuje zprůměrňované hodnoty (s výjimkou posledního sloupce, který je součtem hodnot Δ_k^2, což odpovídá nejistotě typu A u_a).

n	t	I	U	G_X	κ_r	k	Δ_k^2	
-	°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	cm^{-1}	cm^{-2}	
1	25,04	1,000033	56,0222	17,8507	12,926	0,7241	0,0000	
2	25,02	1,000041	56,0191	17,8518	12,921	0,7238	0,0000	
3	25,01	1,000071	56,0214	17,8516	12,919	0,7237	0,0000	
4	25,00	1,000039	56,0209	17,8512	12,916	0,7235	0,0000	
5	24,99	1,000051	56,0204	17,8516	12,914	0,7234	0,0000	
6	24,98	1,000023	56,0209	17,8509	12,912	0,7233	0,0000	
7	24,97	1,000042	56,0245	17,8501	12,909	0,7232	0,0000	
8	24,97	1,000023	56,0228	17,8503	12,909	0,7232	0,0000	
9	24,96	1,000023	56,0275	17,8488	12,907	0,7231	0,0000	
10	24,95	1,000039	56,0316	17,8478	12,904	0,7230	0,0000	
avg	24,99	1,000039	56,0231	17,8505	12,914	0,7234	0,0002	u_a

Obr. 32 – Změřené a vypočtené hodnoty pro měření konstanty dvou-elektrodové sondy v KCl elektrolytu (c≈0,1001mol·l^{-1}, t≈25°C) při sondě napájené I≈1mA a f=1kHz.

4.2.5 Příklady výpočtu

Vodivost G_X pro řádek 1.:

$$G_X = \frac{I}{U} = \frac{1{,}000033 \cdot 10^{-3}}{56{,}0222 \cdot 10^{-3}} = 17{,}8507\ mS\,.$$

Konstanta sondy *k* pro řádek 1.:

$$k = \frac{\kappa_r}{G_X} = \frac{12{,}926 \cdot 10^{-3}}{17{,}8507 \cdot 10^{-3}} = 0{,}7241\ cm^{-1}.$$

Průměrná hodnota konstanty sondy:

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} k_i = \frac{1}{10} \cdot \left(0{,}7241 + 0{,}7238 + \ldots + 0{,}7230\right) = 0{,}7234\ cm^{-1}.$$

Nejistota typu A pro *N* měření:

$$u_a = \sqrt{\frac{1}{N \cdot (N-1)} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(k_i - \bar{k}\right)^2}$$

$$u_a = \sqrt{\frac{1}{10 \cdot (10-1)} \cdot \left[(0{,}7241 - 0{,}7234)^2 + (0{,}7238 - 0{,}7234)^2 + \ldots + (0{,}7230 - 0{,}7234)^2\right]}$$

$$u_a = 1{,}096 \cdot 10^{-4} \approx \pm 0{,}0002\ cm^{-1}.$$

Postup výpočtu nejistoty typu B je zcela identický s úlohou 1, takže uvedu jen dosazení a výsledky. Nejprve konstanty, které se oproti minulé úloze změnily:

$$\bar{U} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} U_i = \frac{1}{10} \cdot \left(56{,}0222 + 56{,}0191 + \ldots + 56{,}0316\right) \cdot 10^{-3} = 56{,}0231 \cdot 10^{-3}\ V,$$

$$\bar{I} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} I_i = \frac{1}{10} \cdot \left(1{,}000033 + 1{,}000041 + \ldots + 1{,}000039\right) \cdot 10^{-3} = 1{,}000039\ mA,$$

$$\bar{t} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} t_i = \frac{1}{10} \cdot \left(25{,}04 + 25{,}02 + \ldots + 24{,}95\right) = 24{,}99\ °C.$$

Pro složku U platí:

$$c_{kU} = \frac{\partial k}{\partial U} = \frac{1}{1{,}000039} \cdot \left(12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551} + 0{,}224 \cdot (24{,}99 - 25{,}00)\right)$$

$$c_{kU} = 12{,}92\ V^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Měřeno na rozsahu *r=100mVAC*, pro *f=1kHz*, *90dní* a *t=23±5°C* tomu odpovídá chyba *(0,05+0,03)* (% z hodnoty + % z rozsahu) (viz. [13]), takže chybový interval:

$$\Delta U = 0{,}0005 \cdot \bar{U} + 0{,}0003 \cdot r = 0{,}0005 \cdot 56{,}0222 \cdot 10^{-3} + 0{,}0003 \cdot 0{,}1 = \pm 58{,}02 \cdot 10^{-6}\ V\,.$$

Pro složku I platí:

$$c_{kI} = \frac{\partial k}{\partial I} = \frac{56{,}0231 \cdot 10^{-3}}{-1{,}000039^2} \cdot \left(12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551} + 0{,}224 \cdot (24{,}99 - 25{,}00) \right)$$

$$c_{kI} = -0{,}7235\ mA^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Měřeno na rozsahu *r=1mAAC* (rozsahy se překrývají o cca 20%, takže do ~1,2mA), pro *f=1kHz*, *90dní* a *t=23±5°C* tomu odpovídá chyba *(0,1+0,04)* (viz. [13]), takže chybový interval:

$$\Delta I = 0{,}001 \cdot \bar{I} + 0{,}0004 \cdot r = 0{,}001 \cdot 1{,}000039 + 0{,}0004 \cdot 1 = \pm 1{,}401 \cdot 10^{-3}\ mA\,.$$

Pro složku m_{KCl} platí:

$$c_{km_{KCl}} = \frac{\partial k}{\partial m_{KCl}} = \frac{56{,}0231 \cdot 10^{-3}}{1{,}000039} \cdot 12{,}856 \cdot \frac{1}{0{,}251} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551}$$

$$c_{km_{KCl}} = 0{,}3863\ g \cdot cm^{-1}.$$

Výrobcem udávaná chyba je *Δv=±0,01g*. Stejně jako u úlohy 1 je třeba započíst vliv čistoty KCl, tj.:

$$\Delta m_{KCL} = \Delta v + ckcl \cdot m_{KCl} = 0{,}01 + \frac{100 - 99}{100} \cdot 1{,}873 = 28{,}73 \cdot 10^{-3}\ g$$

Pro složku V_{H2O}:

$$c_{kV_{H_2O}} = \frac{\partial k}{\partial V_{H_2O}} = \frac{56{,}0231 \cdot 10^{-3}}{1{,}000039} \cdot 12{,}856 \cdot \frac{1{,}873}{-0{,}251^2} \cdot \frac{1}{0{,}09962 \cdot 74{,}551}$$

$$c_{kV_{H_2O}} = -2{,}883\ l^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Výrobcem udávaná chyba je *Δm=±1g*, v přepočtu na objem H_2O je ΔV_{H2O}*=±0,001l*.

Pro složku t:

$$c_{kt} = \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{56{,}0231 \cdot 10^{-3}}{1{,}000039} \cdot 0{,}224 = 12{,}55 \cdot 10^{-3}\ °C^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Výrobce udává chybu *Δt<±0,03°C* pro rozsah *±199,99°* (viz. [15]).

Nejistota měření typu B je tedy:

$$u_b = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \left(c_{ki} \cdot \Delta z_i\right)^2} =$$

$$u_b = \frac{1}{k_r} \cdot \sqrt{\left(c_{kU} \cdot \Delta U\right)^2 + \left(c_{kI} \cdot \Delta I\right)^2 + \left(c_{kmKCl} \cdot \Delta m_{KCl}\right)^2 + \left(c_{kVH_2O} \cdot \Delta V_{H_2O}\right)^2 + \left(c_{kt} \cdot \Delta t\right)^2}$$

$$u_b = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\begin{array}{l}\left(12{,}92 \cdot 58{,}02 \cdot 10^{-6}\right)^2 + \left(-0{,}7235 \cdot 1{,}401 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \left(0{,}3863 \cdot 28{,}73 \cdot 10^{-3}\right)^2 + \\ + \left(-2{,}883 \cdot 0{,}001\right)^2 + \left(12{,}55 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}03\right)^2\end{array}}$$

$$u_b = \pm 6{,}664 \cdot 10^{-3} = \pm 0{,}0067\ cm^{-1},$$

kde k_r je koeficient rozložení chyb, které je pro číslicové přístroje rovnoměrné, tedy $k_r=\sqrt{3}$. Kombinovaná nejistota měření je pak:

$$u_c = \sqrt{u_a^{\,2} + u_b^{\,2}} = \sqrt{0{,}0002^2 + 0{,}0067^2} = \pm 6{,}703 \cdot 10^{-3} = \pm 0{,}0068\ cm^{-1},$$

konstanta sondy k tedy leží v intervalu $0{,}7234 \pm 0{,}0068 cm^{-1}$. Vyjádřeno procentuelně:

$$\delta k = \frac{\Delta k}{\bar{k}} \cdot 100 = \frac{0{,}0068}{0{,}7234} \cdot 100 = \pm 0{,}940\ \%.$$

4.2.6 Závěr

Vypočtená konstanta je $k=0{,}7234 \pm 0{,}0068 cm^{-1}$. Hodnotu nelze ověřit, protože o předložené sondě nejsou známy žádné informace. Její hodnota by, na rozdíl od čtyř-elektrodové sondy, měla být závislá na konduktivitě roztoku, proudu sondou i na frekvenci (vlivem polarizace elektrod). Zvyšováním frekvence v rozumných mezích, tj. cca do $f=20kHz$, lze závislost konstanty na konduktivitě omezit. Ověření těchto závislostí je předmětem úlohy 5 a 6.

Kombinovaná nejistota měření vyjádřená relativně vychází na $\pm 0{,}940\%$. Z toho nejistota typu A tvoří pouze zlomek. Největší podíl na nejistotě B má, jako u předchozí úlohy, složka m_{KCl}, která je z větší části tvořena použitým KCl s čistotou 99%, ostatní složky mají na výsledku minimálně o řád menší podíl. Zvýšení přesnosti viz. závěr úlohy 1.

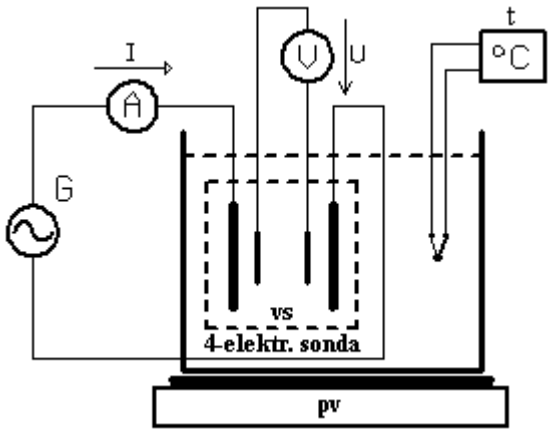
Jestliže lze důvěřovat konstantě čtyř-elekrodové vodivostní sondy TetraCon325 udané výrobcem a jestliže její konstanta byla v úloze 1 změřena na stejném elektrolytu za stejných podmínek stejnými přístroji jako v této úloze (což byla), pak lze

předpokládat, že skutečná hodnota konstanty této dvou-elektrodové sondy bude asi *0,3%* nižší, než byla vypočtena (viz. výsledky z úlohy 1, kde se vypočtená konstanta liší o cca *0,3%* od hodnoty udané výrobcem).

4.3 ÚLOHA 3 – MĚŘENÍ TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI KONDUKTIVITY ELEKTROLYTU

Smyslem této úlohy je především stanovit koeficient teplotní závislosti β vybraného elektrolytu. Měření je kvůli přesnosti provedeno čtyř-elektrodovou sondou. Byl použit stejný elektrolyt jako u úlohy 1 (viz. podkapitola 4.1), tj. KCl při koncentraci $c \approx 0{,}1001 mol \cdot l^{-1}$.

4.3.1 Schéma zapojení



Obr. 33 – Schéma zapojení pro měření teplotní závislosti konduktivity elektrolytu čtyř-elektrodovou sondou.

4.3.2 Postup měření

1) Zapojil jsem přístroje dle schématu na Obr. 33.
2) Na generátoru G jsem nastavil frekvenci $f=1kHz$ sinus.
3) Nastavil jsem proud sondou na $I \approx 1mA$ (mění se s teplotou elektrolyty).
4) Odečetl jsem teplotu t, U a I s využitím funkce „manual-trigger“ (synchronizace měření na obou multimetrech).
5) Za neustálého míchání elektrolytu jsem opakoval body 3) a 4) pro teploty od pokojové (cca 23°C) až do cca 55°C (zde se začala intenzivně vypařovat voda → růst koncentrace → růst vodivosti), v okolí referenčních 25°C jsem se snažil odměřit co nejvíce hodnot. U vyšších teplot jsem kvůli vypařování postupoval po větších úsecích.

4.3.3 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V: Voltmetr HP34401A, v.č. US36065221 (laboratoř E610).

A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001031 (laboratoř E610).

t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).

vs: Čtyř-elektrodová vodivostní sonda TetraCon325 (laboratoř E610).

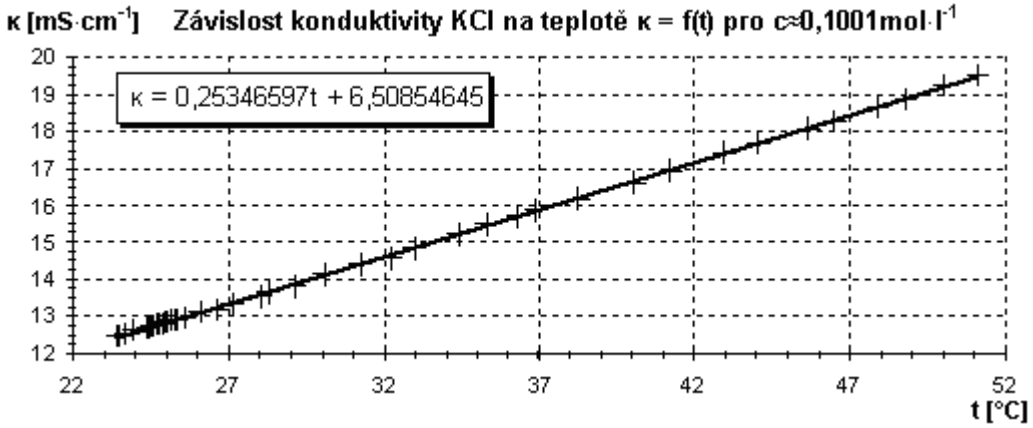
pv: Elektrický plotýnkový vařič (laboratoř E610).

4.3.4 Tabulka změřených a vypočtených hodnot

Změřené a vypočtené hodnoty ukazuje Tab. 11 (příloha 3).

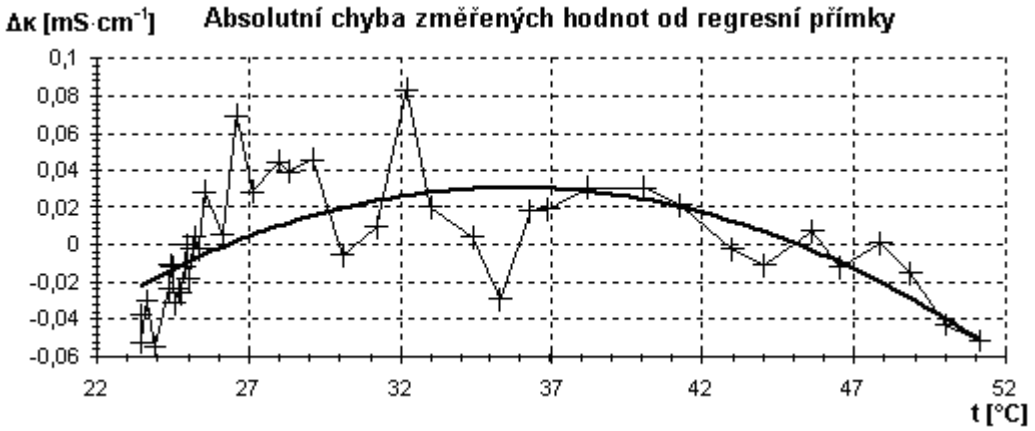
4.3.5 Grafy

Grafické znázornění změřené teplotní závislosti je uvedeno na Obr. 34. Hodnoty jsou proloženy přímkou.



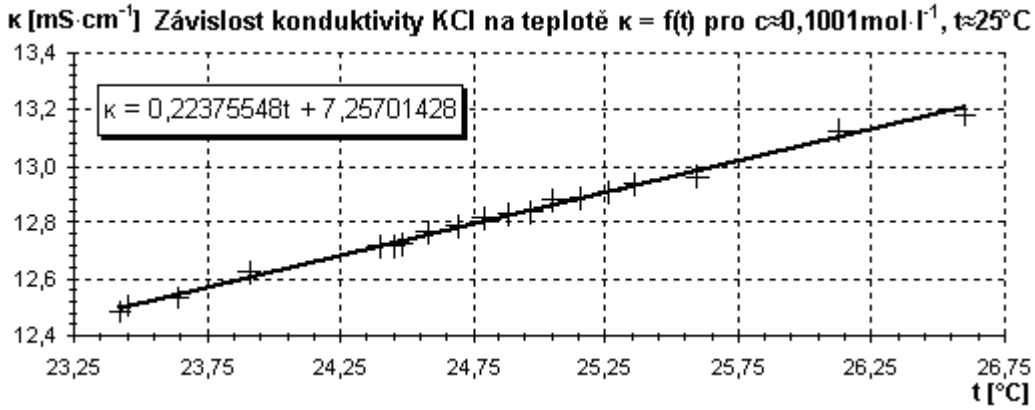
Obr. 34 – Grafické znázornění teplotní závislosti konduktivty κ=f(t). Měřeno na elektrolytu KCl při koncentraci c≈0,1001mol·cm^{-1} čtyř-elektrodovou sondou TetraCon325. Rovnice κ=0,25347·t+6,50855 je rovnice regresní přímky, kterou jsou vypočtené hodnoty proloženy (t [°C], κ [mS·cm^{-1}]).

Odchylky změřených hodnot od regresní přímky $\kappa=0,25347 \cdot t+6,50855$ ukazuje graf na Obr. 35.



Obr. 35 – Absolutní chyby změřených hodnot od regresní přímky z grafu na Obr. 34. Proloženo polynomem 2. řádu.

Teplotní závislost v okolí *25°C* ukazuje Obr. 36. Regresní přímka je v tomto případě vypočtena pouze pro teploty od *23,42* do *26,60°C*.



Obr. 36 – Grafické znázornění teplotní závislosti konduktivty κ=f(t) v okolí 25°C. Měřeno na elektrolytu KCl při koncentraci c≈0,1001mol·cm^{-1} čtyř-elektrodovou sondou TetraCon325. Rovnice κ=0,22376·t+7,2570 je rovnicí regresní přímky, kterou jsou vypočtené hodnoty proloženy (t [°C], κ [mS·cm^{-1}]). Jde o proložení metodou nejmenších čtverců a to pouze od 23,42 do 26,60°C.

4.3.6 Příklady výpočtu

Výpočet vodivosti pro řádek 1.:

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1{,}001060 \cdot 10^{-3}}{38{,}093 \cdot 10^{-3}} = 26{,}279\ mS\,.$$

Výpočet konduktivity pro řádek 1.:

$$\kappa = G \cdot k = 26{,}279 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}475 = 12{,}483\ mS \cdot cm^{-1},$$

kde jako konstanta *k* je dosazena hodnota udávaná výrobcem (viz. [5]).

Výpočet odchylky od proložení přímkou pro řádek 1.:

$$\delta_{lin} = \frac{\Delta\kappa}{\kappa} \cdot 100 = \frac{f(t) - \kappa}{\kappa} \cdot 100 = \frac{0{,}25347 \cdot \mathrm{t} + 6{,}5085 - \kappa}{\kappa} \cdot 100$$

$$\delta_{lin} = \frac{0{,}25347 \cdot 23{,}42 + 6{,}5085 - 12{,}483}{12{,}483} \cdot 100 = 0{,}301\ \%,$$

kde $f(t)$ $[mS \cdot cm^{-1}]$ je rovnice regresní přímky $\kappa = 0{,}25347 \cdot t + 6{,}50855$, kterou jsou hodnoty proloženy (metoda nejmenších čtverců).

Koeficient teplotní závislosti je směrnicí výše uvedené přímky $\kappa = 0{,}25347 \cdot t + 6{,}50855$, tj.: $\beta \approx 0{,}253 mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}$.

Pro okolí *25°C* jsem provedl ještě jedno proložení (pouze pro teploty *23,42* až *26,60°C*), kde rovnice přímky je $\kappa = 0{,}22376 \cdot t + 7{,}2570$. Koeficient teplotní závislosti je v tomto případě: $\beta_{25} \approx 0{,}224\ mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}$.

4.3.7 Závěr

Koeficient teplotní závislosti pro celý rozsah měření (cca 23 až 55°C) vyšel $\beta = 0{,}253 mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}$, pro okolí *25°C (±2°C)* pak $\beta_{25} = 0{,}224 mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}$. Tyto koeficienty platí pochopitelně jen pro konkrétní koncentraci, tj. $c \approx 1{,}001 mol \cdot l^{-1}$. Když pominu závislost na teplotě, která se pro tuto nízkou koncentraci téměř neprojevila, je jejich hodnota závislá na koncentraci přes výše popsanou funkční závislost $\kappa = f(c)$ (viz. regresní křivky z Tab. 5), tedy $\beta_C = \beta \cdot f(c)/f(c_r)$, kde c_r je koncentrace, při které byl koeficient β změřen. To však opět platí pouze v blízkosti c_r, jinak se stává i tato závislost nelineární. Z tohoto důvodu je vhodné provádět všechna měření, kde je tato závislost používána, na stejném roztoku.

I přesto, že jsem se snažil odečítat hodnoty *t*, *U* a *I* synchronně a roztok jsem zahříval pomalu (abych předešel nepřesnostem v odečtu *t* vlivem časové konstanty senzoru teploty), jsou některé hodnoty poměrně značně vzdáleny od regresní přímky –

maximální odchylka je 0,57%. Na Obr. 35 je kromě těchto odchylek jasně patrná nelinearita závislosti $\kappa=f(t)$ znázorněná regresní křivkou (polynom 2. řádu). Dle tohoto proložení je nelinearita cca 0,26%.

4.4 ÚLOHA 4 – MĚŘENÍ KONDUKTIVITY TRANSFORMÁTOROVOU SONDOU

Vyrobenou sondu popsanou výše (kapitola 3) jsem se rozhodl prověřit na KCl elektrolytech několika koncentrací. Jednak nejvyšší přesně tabulkově známou ($1mol \cdot l^{-1}$) a pak také nízkou, kvůli ověření vlivu vzájemného rušení cívek sondy na přesnost měření ($0,1mol \cdot l^{-1}$). Dodatečně jsem provedl měření ještě na třetím elektrolytu ($0,5mol \cdot l^{-1}$)

Konkrétní parametry prvního elektrolytu, tj. $c \approx 1mol \cdot l^{-1}$ (dále v textu označován „elektrolyt A“):

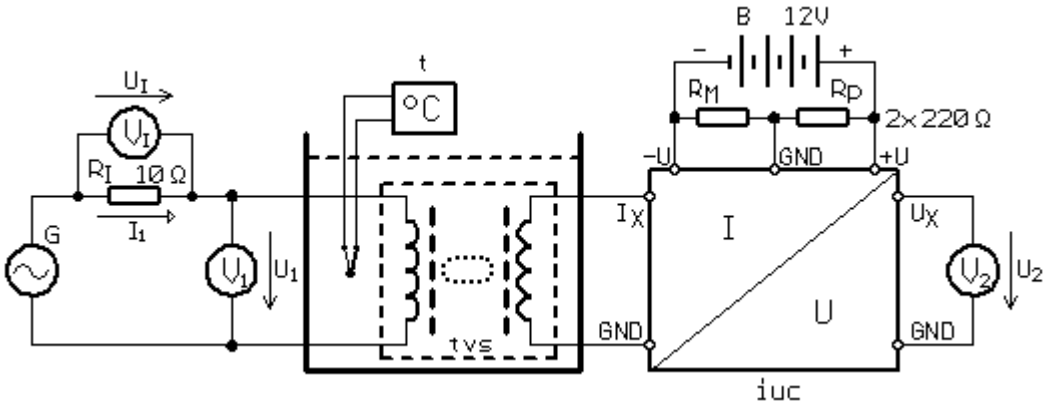
$$m_{KCl} = 29{,}850\ g,$$
$$V_{H_2O} = 0{,}4\ l,$$
$$c = \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O} \cdot M(KCl)} = \frac{29{,}850}{0{,}400 \cdot 74{,}551} = 1{,}0099 \approx 1{,}001\ mol \cdot l^{-1}.$$

Druhý elektrolyt je opět identický s úlohou 1, tj. $c \approx 0{,}1001mol \cdot l^{-1}$ (dále v textu označován „elektrolyt B“). A třetí elektrolyt (dále v textu označován „elektrolyt C“):

$$m_{KCl} = 14{,}913\ g,$$
$$V_{H_2O} = 0{,}401\ l,$$
$$c = \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O} \cdot M(KCl)} = \frac{14{,}913}{0{,}401 \cdot 74{,}551} = 0{,}49885 \approx 0{,}4988\ mol \cdot l^{-1}.$$

4.4.1 Schéma zapojení

Schéma zapojení je na Obr. 37. Snímací transformátor je připojen k aktivní zátěži podle schématu na Obr. 24.



Obr. 37 – Schéma zapojení pro měření konduktivity transformátorovou vodivostní sondou s využitím I→U převodníku (aktivní zátěž podle schématu na Obr. 24).

Aktivní zátěž jsem napájel z malého bezúdržbového olověného akumulátoru *12V*, který byl právě po ruce. Protože zapojení vyžaduje symetrické napájení, vytvořil jsem umělý střed GND pomocí odporového děliče R_M a R_P. Pro tyto účely je to zcela dostačující řešení. Jeden konec snímacího vinutí se tak sice „opírá“ o relativně měkký dělič a při toku proudu I_X tak bude GND potenciál kolísat, ale to nemá na funkci operačního zesilovače vliv (vzhledem k minimálním proudům I_X).

Pro měření proudu I_1 je kvůli požadovaným frekvencím (do *20kHz*) použit externí snímací rezistor R_I (multimetry 34410/34401 zvládají na proudovém rozsahu pouze *10/5kHz*). Konkrétní hodna snímacího rezistoru změřená čtyř-vodičovou metodou je R_I=*9,835Ω*.

Zpětnovazební rezistor R_1 v aktivní zátěži podle schématu na Obr. 24 jsem zvolil *1kΩ*, čtyř-vodičově změřeno na R_1=*994,02Ω*.

4.4.2 Postup měření

1) Zapojil jsem přístroje a přípravky podle schématu na Obr. 37.
2) Na generátoru G jsem při požadované frekvenci *f* (sinus) nastavil napětí přibližně odpovídající požadovanému napětí U_1 (budící transformátor).
3) Odečetl jsem teplotu *t*, napětí U_1, U_2 a U_I (synchronně pomocí „manual-trigger“).
4) Opakoval jsem body 2) a 3) pro budící napětí U_1 = *1 až 6V*.
5) Opakoval jsem body 2) až 4) pro frekvence *f={5, 10, 15, 20} kHz*.
6) Opakoval jsem body 2) až 5) pro elektrolyty všech koncentrací.

4.4.3 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V_1: Voltmetr HP34401A, v.č. US36065221 (laboratoř E610).

V_2: Voltmetr HP34401A, v.č. 3146A40362 (laboratoř E610).

V_I: Voltmetr HP34410A, v.č. MY47001031 (laboratoř E610).

t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).

tvs: Transformátorová vodivostní sonda (viz. podkapitola 3.4).

iuc: Aktivní zátěž (převodník I→U se zpětnovazebním rezistorem R_I=*994,02Ω*) dle zapojení na schématu z Obr. 24.

B: Bezúdržbový olověný akumulátor 12V 1,3Ah.

4.4.4 Tabulky změřených a vypočtených hodnot

Nejprve jsem provedl testovací měření se sondou ve vzduchu pro ověření rušení cívek. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 7, kde G_0 je vodivost odpovídající indukovanému rušivému napětí U_{20}.

f	U_1	U_{20}	G_0
kHz	V	mV	µS
5	6,0519	0,004	1,66
10	6,0051	0,015	6,28
15	6,0237	0,050	20,88
20	6,0582	0,155	64,35

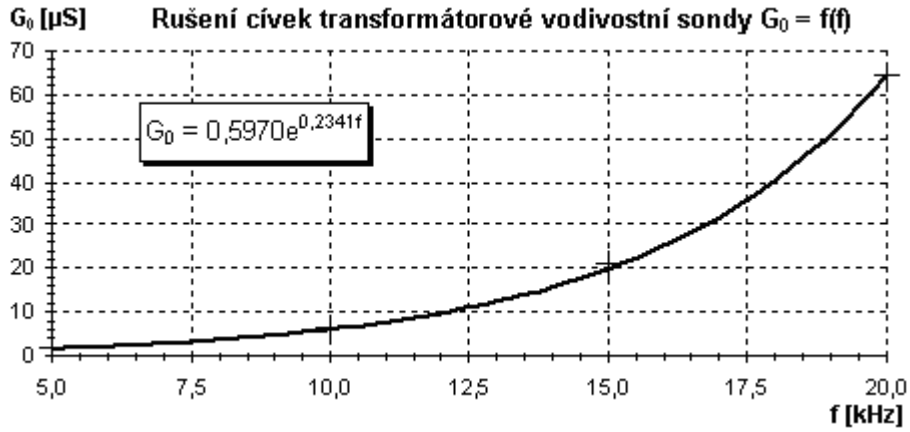
Tab. 7 – Měření s transformátorovou vodivostní sondou ve vzduchu

Dále jsem provedl měření pro elektrolyt A. Změřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 12 (příloha 7).

Změřené a vypočtené hodnoty pro elektrolyt B jsou uvedeny v Tab. 14 (příloha 9) a pro elektrolyt C v Tab. 13 (příloha 8).

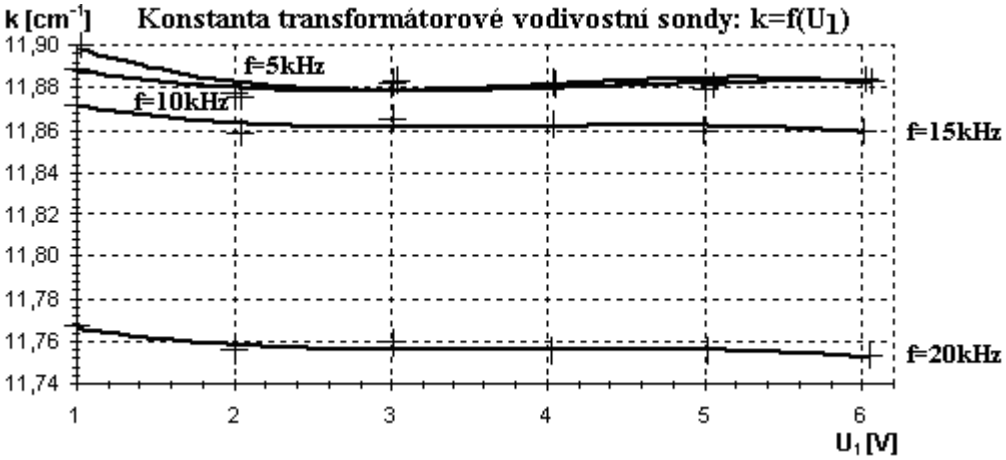
4.4.5 Grafy

Grafické znázornění závislosti podle Tab. 7 ukazuje graf na Obr. 38.



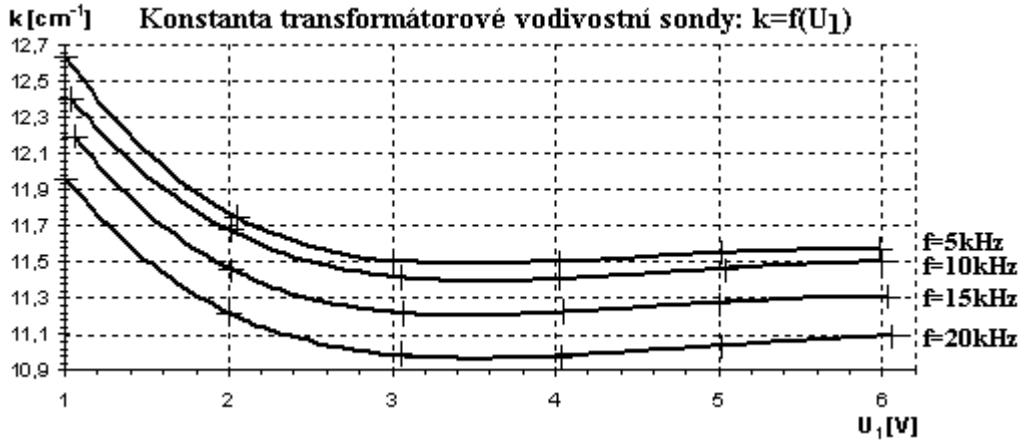
Obr. 38 – Grafické znázornění rušení cívek transformátorové vodivostní sondy (viz. kapitola 3) v závislosti na frekvenci buzení, při konst. buzení U_1≈6V.

Konstantu sondy pro elektrolyt A v závislosti na budícím napětí U_1 pro různé frekvence f ukazuje graf na Obr. 39.

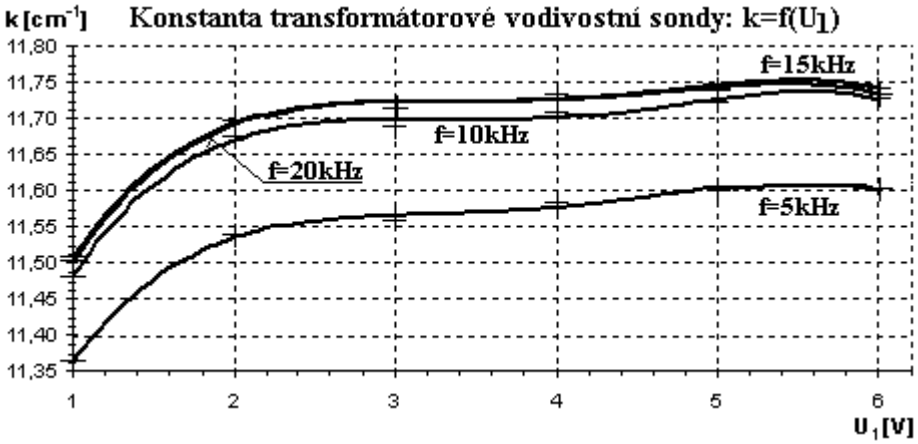


Obr. 39 – Grafické znázornění závislosti konstanty transformátorové vodivostní sondy na budícím napětí U_1 a frekvenci f, k=f(U_1). Měřeno na elektrolytu KCl při c≈1,001mol·l^{-1} a t≈23,8°C.

Konstantu sondy pro elektrolyt B v závislosti na budícím napětí U_1 pro různé frekvence f ukazuje graf na Obr. 40. Totéž pro elektrolyt C ukazuje graf na Obr. 41.



Obr. 40 – Grafické znázornění závislosti konstanty transformátorové vodivostní sondy na budícím napětí U_1 a frekvenci f, k=f(U_1). Měřeno na elektrolytu KCl při c≈0,1001mol·l^{-1} a t≈28°C.



Obr. 41 – Grafické znázornění závislosti konstanty transformátorové vodivostní sondy na budícím napětí U_1 a frekvenci f, k=f(U_1). Měřeno na elektrolytu KCl při c≈0,498mol·l^{-1} a t≈21°C.

4.4.6 Příklady výpočtu

Výpočet vodivosti G_0 pro řádek 1. z Tab. 7:

$$G_0 = \frac{U_{20} \cdot p^2}{U_1 \cdot R_1} = \frac{4 \cdot 10^{-6} \cdot 50^2}{6{,}0519 \cdot 994{,}02} = 1{,}662\ \mu S\,,$$

kde U_1 *[V]* je budící napětí, U_{20} *[V]* je indukované napětí (resp. U_X výstup převodníku I→U), R_1 *[Ω]* zpětnovazební rezistor aktivní zátěže a *p=50/1* poměr vinutí transformátoru.

Nyní výpočet referenční konduktivity κ_r *[mS·cm^{-1}]* pro teplotu *t [°C]*. Pro elektrolyt A (*c≈1,001mol·l^{-1}*) jsem nejprve čtyř-elektrodovou sondou změřil konduktivitu elektrolytu pro dvě teploty (v přístrojové konfiguraci podle úlohy 1):

$$t_1 = 23{,}56\ °C, U_{t1} = 4{,}697\ mV, I_{t1} = 1{,}000270\ mA \Rightarrow$$

$$\kappa_{t1} = \frac{I_{t1}}{U_{t1}} \cdot k = \frac{1{,}000270 \cdot 10^{-3}}{4{,}697 \cdot 10^{-3}} \cdot 0{,}475 = 101{,}1557\ mS \cdot cm^{-1}$$

$$t_2 = 25{,}19\ °C, U_{t2} = 4{,}560\ mV, I_{t2} = 1{,}000184\ mA \Rightarrow$$

$$\kappa_{t2} = \frac{I_{t2}}{U_{t2}} \cdot k = \frac{1{,}000184 \cdot 10^{-3}}{4{,}560 \cdot 10^{-3}} \cdot 0{,}475 = 104{,}1858\ mS \cdot cm^{-1}.$$

Z těchto hodnot jsem určil koeficient teplotní závislosti:

$$\beta_A = \frac{d\kappa}{dt} = \frac{\kappa_{t2} - \kappa_{t1}}{t_2 - t_1} = \frac{104{,}1858 \cdot 10^{-3} - 101{,}1557 \cdot 10^{-3}}{25{,}19 - 23{,}56} = 1{,}8590\ mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}.$$

Konduktivita κ_r *[mS·cm^{-1}]* pro řádek 1. z Tab. 12 je tedy:

$$\kappa_r(t) = \beta_A \cdot (t - t_1) + \kappa_{t1} = 1{,}8590 \cdot 10^{-3} \cdot (23{,}76 - 23{,}56) + 101{,}1557 \cdot 10^{-3}$$

$$\kappa_r(t) = 101{,}527\ mS \cdot cm^{-1}.$$

Obdobně jsem určil teplotní závislost pro elektrolyt C (*c≈0,4988mol·l^{-1}*):

$$t_1 = 20{,}84\ °C, U_{t1} = 8{,}930\ mV, I_{t1} = 1{,}000296\ mA \Rightarrow$$

$$\kappa_{t1} = \frac{I_{t1}}{U_{t1}} \cdot k = \frac{1{,}000296 \cdot 10^{-3}}{8{,}930 \cdot 10^{-3}} \cdot 0{,}475 = 53{,}2072\ mS \cdot cm^{-1},$$

$$t_2 = 21{,}39\ °C, U_{t2} = 8{,}842\ mV, I_{t2} = 1{,}000714\ mA \Rightarrow$$

$$\kappa_{t2} = \frac{I_{t2}}{U_{t2}} \cdot k = \frac{1{,}000714 \cdot 10^{-3}}{8{,}842 \cdot 10^{-3}} \cdot 0{,}475 = 53{,}7592\ mS \cdot cm^{-1},$$

$$\beta_C = \frac{d\kappa}{dt} = \frac{\kappa_{t2} - \kappa_{t1}}{t_2 - t_1} = \frac{53{,}7592 \cdot 10^{-3} - 53{,}2072 \cdot 10^{-3}}{21{,}39 - 20{,}84} = 1{,}00364\ mS \cdot cm^{-1} \cdot °C^{-1}.$$

Pro elektrolyt B (*c≈0,1001mol·l^{-1}*), který je identický s měřením teplotní závislosti (úloha 3) jsem využil již změřené teplotní závislosti. Pro výpočet regresní přímky z hodnot v okolí požadovaných teplot jsem využil funkci „polyfit()“ z prostředí Matlab, která vypočítá regresní polynom N-tého stupně metodou nejmenších čtverců:

```
t=[27.11 28.01 28.31 29.14];
K=[13.352 13.564 13.645 13.849];
```

```
KT=polyfit(t,K,1);
```

Výstupem uvedeného kódu je vektor koeficientů *KT* rovnice přímky: $\kappa = 0{,}2453t + 6{,}6994\ [mS]$. Referenční konduktivita pro řádek 1. z Tab. 14 je tedy:

$$\kappa_r(t) = 0{,}2453 \cdot 10^{-3} \cdot t + 6{,}6994 \cdot 10^{-3} = 0{,}2453 \cdot 10^{-3} \cdot 29{,}10 + 6{,}6994 \cdot 10^{-3}$$
$$\kappa_r(t) = 13{,}8376\ mS \cdot cm^{-1},$$

případně lze použít přímo funkci „polyval()“ k tomu určenou, tj. konkrétně „polyval(KT,t)“.

Výpočet proudu budící cívkou pro řádek 1. z Tab. 12:

$$I_1 = \frac{U_I}{R_I} = \frac{26{,}220 \cdot 10^{-3}}{9{,}835} = 2{,}6660\ mA,$$

kde R_I je snímací odpor proudu.

Výpočet změřené vodivosti *G* pro řádek 1. z Tab. 12:

$$G = \frac{U_2 \cdot p^2}{\sqrt{U_1^2 - \left(R_{L_1} \cdot I_1\right)^2} \cdot R_1} = \frac{3{,}435 \cdot 10^{-3} \cdot 50^2}{\sqrt{1{,}0013^2 - \left(0{,}245 \cdot 2{,}666 \cdot 10^{-3}\right)^2} \cdot 994{,}02} = 8{,}628\ mS,$$

kde U_1 je budící napětí a U_2 je výstup U_X převodníku I→U, *p* je převod transformátorů sondy ($p=50/1$), R_1 zpětnovazební rezistor převodníku I→U, I_1 proud budícím vinutím a R_{L1} odpor budícího vinutí (čtyř-vodičově změřený na $R_{L1}=0{,}245\Omega$).

Výpočet konstanty sondy pro řádek 1. z Tab. 12:

$$k = \frac{\kappa_r}{G} = \frac{101{,}527 \cdot 10^{-3}}{8{,}628 \cdot 10^{-3}} = 11{,}77\ cm^{-1}.$$

4.4.7 Závěr

Rušení snímací cívky budící cívkou nepříjemně roste s frekvencí a to přibližně exponenciálně. Při měření vyšších konduktivit toto tušení nepředstavuje významný problém. V porovnání s užitečným signálem i na $f=20kHz$ ($G_{20}=0{,}064mS$ naprázdno a $G\approx8{,}5mS$ v elektrolytu $\kappa\approx102mS\cdot cm^{-1}$) představuje méně než *1%*. Při měření nižších konduktivit ($G\approx1{,}2mS$ v elektrolytu $\kappa\approx13{,}5mS\cdot cm^{-1}$) už však rušení při $f=20kHz$ představuje přes *5%*. A to jde stále o relativně vysoké hodnoty konduktivity.

Z uvedeného vyplývá, že by tato konkrétní sonda pro měření konduktivit nižších než cca $20mS \cdot cm^{-1}$ měla být provozována na nižších frekvencích, tj. ideálně $f=10kHz$, kde pro $\kappa \approx 13,5mS \cdot cm^{-1}$ představuje rušení cca $0,5\%$ užitečného signálu. Naproti tomu nízká frekvence $f=5kHz$ se jeví jako nevhodná kvůli relativně vysokým budícím proudům. Ty pro buzení U_1 vyšší než $4V$ zasahují až za koleno hysterezí smyčky použitých feritů (viz. podkapitola 3.5).

Co se týká změřených závislostí konstanty sondy na parametrech buzení (frekvence a napětí), tak nejmenší závislosti se podle očekávání projevují u elektrolytu A ($c \approx 1mol \cdot l^{-1}$), kde je užitečný signál nejvyšší. Na napětí prakticky nezávisí a s výjimkou frekvence $5kHz$ ani na frekvenci. Výrazně nižší konstanta pro $5kHz$ se projevuje i elektrolytu C ($c \approx 0,5mol \cdot l^{-1}$). Je to s největší pravděpodobností způsobeno použitým feritem, který se zjevně na takto nízké frekvence nehodí. Největší závislosti jak na frekvenci, tak na budícím napětí se projevují u elektrolytu B ($c \approx 0,1mol \cdot l^{-1}$), kde se pracuje s velmi malým užitečným signálem (pro $f=10kHz$ a $U_1=6V$ teče do převodníku I→U pouze 2,85μA).

Z porovnání vypočtených konstant sondy pro různé elektrolyty je patrná mírná závislost. Pro elektrolyt A ($c \approx 1mol \cdot l^{-1}$) je konstanta průměrně $k_1=11,85cm^{-1}$, pro elektrolyt C ($c \approx 0,5mol \cdot l^{-1}$) je konstanta průměrně $k_{05}=11,64cm^{-1}$ a pro elektrolyt B ($c \approx 0,1mol \cdot l^{-1}$) je konstanta průměrně $k_{01}=11,51cm^{-1}$. Konstanta tedy klesá s klesající konduktivitou elektrolytu (změna o cca 3%), což lze přičíst právě rušení cívek. Vyšší podíl rušivého napětí v U_2 → vyšší vypočtená vodivost G → nižší vypočtená konstanta sondy k.

Co se týká hodnoty konstanty jako takové, tak v zásadě koresponduje s její analyticky určenou hodnotou ($12,4cm^{-1}$, viz. podkapitola 3.2). Odchylka je cca 7%, což je, vzhledem ke značně zjednodušenému výpočtu, uspokojivý výsledek.

Na základě provedeného měření soudím, že se pro tuto konkrétní sondu jako ideální jeví pracovní frekvence $f=10kHz$ a budící napětí U_1 od 3 do $6V$. Nižší napětí není vhodné z hlediska velikosti užitečného signálu a vyšší zase kvůli sycení jader transformátorů.

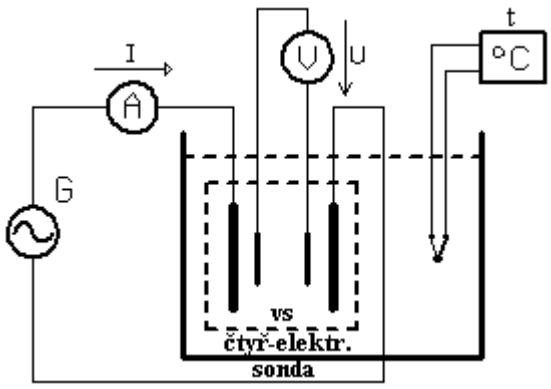
4.5 ÚLOHA 5 – ZÁVISLOST KONST. ČTYŘ-ELEKTR. SONDY NA PARAMETRECH BUZENÍ

Úloha 1 se zabývala výpočtem konstanty sondy pro zvolené parametry buzení, tj. frekvenci *f=1kHz* a proud sondou *I≈1mA*. Smyslem této úlohy není přesně určit konstantu, ale pouze její závislost na parametrech buzení sondy, tj. na frekvenci a proudu sondou.

Pro toto měření jsem použil elektrolyt KCl o koncentraci $c \approx 0{,}1 mol \cdot l^{-1}$. Konkrétní parametry připraveného elektrolytu:

$$m_{KCl} = 1{,}954\ g,$$
$$V_{H_2O} = 262\ ml,$$
$$c = \frac{m_{KCl}}{V_{H_2O} \cdot M(KCl)} = \frac{1{,}954}{0{,}262 \cdot 74{,}551} = 0{,}100039 \approx 0{,}10004\ mol \cdot l^{-1}.$$

4.5.1 Schéma zapojení



Obr. 42 – Schéma zapojení pro měření konduktivity čtyř-elektrodovou sondou

4.5.2 Postup měření

1) Závislost na frekvenci:
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 42.
   b. Nastavil jsem na generátoru G požadovanou frekvenci *f* (sinus) a napětí odpovídající proudu sondou *I≈1mA*.

c. Za pomoci funkce „manual-trigger“ jsem odečetl teplotu *t*, napětí a proud sondou *U* a *I*.
d. Opakoval jsem body b) a c) pro frekvence od *f=100Hz* do *10kHz*.

2) Závislost na proudu:
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 42.
   b. Nastavil jsem na generátoru G požadovanou frekvenci *f=1kHz* (sinus) a napětí odpovídající požadovanému proudu sondou.
   c. Za pomoci funkce „manual-trigger“ jsem odečetl teplotu *t*, napětí a proud sondou *U* a *I*.
   d. Opakoval jsem body b) a c) pro proudy od *I=100μA* do *10mA*.

4.5.3 Použité přístroje

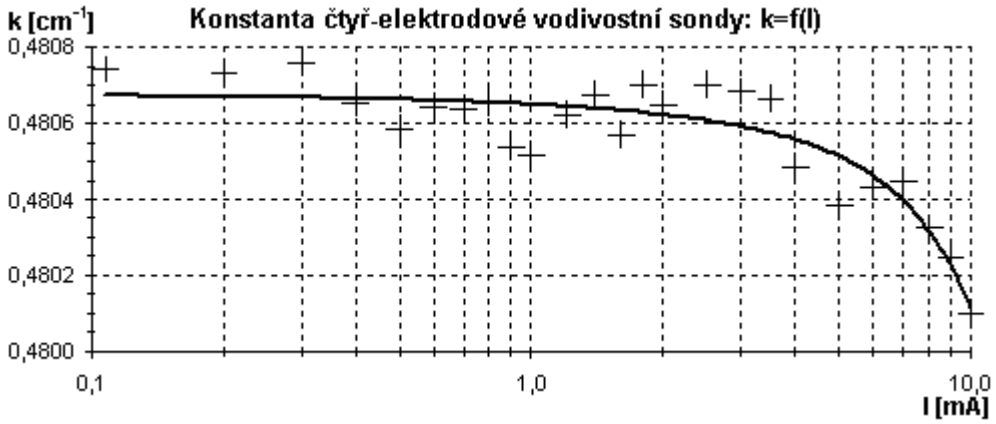
G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).
V: Voltmetr HP34401A, v.č. 3146A40362 (laboratoř E610).
A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001058 (laboratoř E610).
t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).
vs: Čtyř-elektrodová vodivostní sonda TetraCon325 [5], (laboratoř E610).

4.5.4 Tabulky změřených a vypočtených hodnot

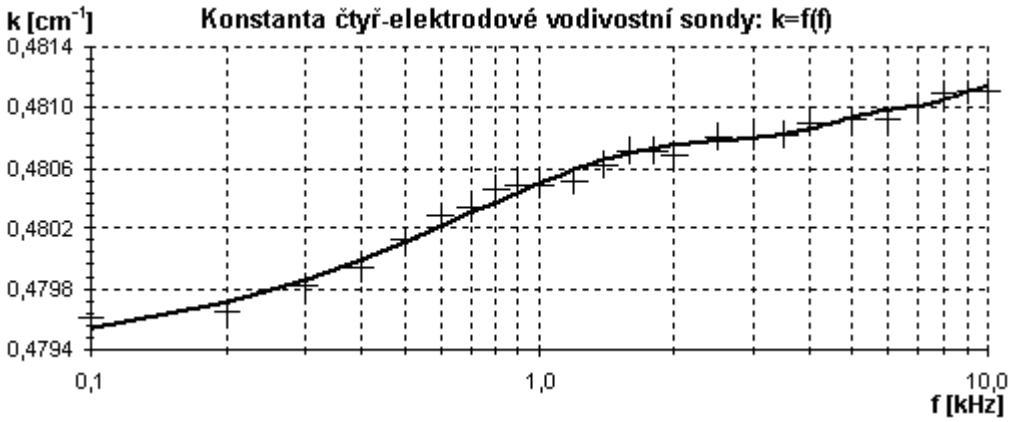
Změřené a vypočtené hodnoty pro frekvenční závislost konstanty sondy uvádí Tab. 16 (příloha 11). Hodnoty z měření závislosti konstanty na proudu sondou ukazuje Tab. 15 (příloha 10).

4.5.5 Grafy

Grafické znázornění závislosti z Tab. 15 ukazuje graf na Obr. 43. Závislost z Tab. 16 ukazuje graf na Obr. 44.



Obr. 43 – Závislost konstanty čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 na budícím proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1} při teplotě t≈24,7°C.



Obr. 44 - Závislost konstanty čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1} při teplotě t≈24,8°C.

4.5.6 Příklady výpočtu

Výpočet vodivosti G pro řádek 1. z Tab. 15:

$$G = \frac{I}{U} = \frac{0{,}10716 \cdot 10^{-3}}{4{,}023 \cdot 10^{-3}} = 26{,}641\ mS\,,$$

kde *I [A]* a *U [V]* je proud a napětí na vodivostní sondě.

Výpočet konstanty sondy pro řádek 1. z Tab. 15:

$$k = \frac{\kappa}{G} = \frac{12{,}808 \cdot 10^{-3}}{26{,}641 \cdot 10^{-3}} = 0{,}48074\ cm^{-1}\,,$$

kde κ $[S \cdot cm^{-1}]$ je referenční konduktivita získaná pomocí výše uvedené (viz. podkapitola 2.2.3) funkce „getk(c,t)“ pro prostředí Matlab. Konkrétně „getk(0.100039,24.59)“.

4.5.7 Závěr

Vlastní hodnota vypočtené konstanty se dosti liší oproti výsledkům úlohy 1. Je to patrně způsobeno použitím jiného KCl (neznámé stáří a čistota). Odchylka od výrobcem udávané konstanty je zde cca *1,2%*.

Závislost na proudu je minimální, až do *3mA* v podstatě žádná změna. Od *3* do *10mA* je patrný pokles, ale pouze *0,14%*. Značné kolísání hodnot kolem regresního polynomu (druhý řád) je způsobeno především nedostatečně přesně známou teplotou elektrolytu. Vlastní závislost na proudu má na výsledek skoro stejný vliv jako změna teploty elektrolytu o *0,01°C*, což je rozlišení použitého teploměru.

Závislost na frekvenci je o něco vyšší. Rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou je zde cca *0,31%*. Otázkou však zůstává, zda je tato malá změna způsobená vlivem polarizace (nepatrně se projevuje i u čtyř-elektrodových sond) nebo frekvenční závislostí použitých multimetrů (*0,31%* odpovídá pouhým *+0,027dB*). Trend změny způsobený polarizací by měl být přesně opačný. Rovněž vliv kapacitní složky vodivosti elektrolytu by měl být přesně opačný.

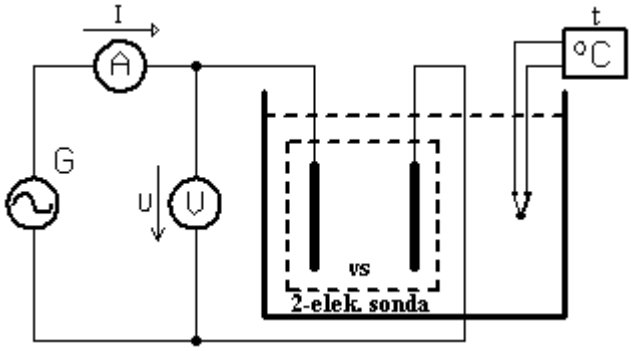
Vzhledem k malému vlivu obou parametrů buzení na výsledek lze vhodný pracovní bod, tj. frekvenci a proud sondou určit jen dost těžko. Ze závislosti na frekvenci, alespoň v testovaném rozsahu *100Hz* až *10kHz*, nelze o vhodnosti nebo nevhodnosti budící frekvence vyčíst prakticky nic. Pokud jde o proudovou závislost, tak je z hlediska velikosti měřeného napětí *U* vhodné používat co nejvyšší proud, ale ze změřené závislosti usuzuji, že by neměl být vyšší než cca *3mA*.

4.6 ÚLOHA 6 - ZÁVISLOST KONST. DVOU-ELEKTR. SONDY NA PARAMETRECH BUZENÍ

Podobně jako u předchozí úlohy je zde cílem určit závislost konstanty sondy na parametrech buzení, nikoliv její přesnou hodnotu. Elektrolyt byl použit stejný jako v předchozí úloze č. 5.

U dvou-elektrodové sondy by se závislost konstanty měla projevit podstatně více kvůli vlivu polarizačního efektu.

4.6.1 Schéma zapojení



Obr. 45 – Schéma zapojení pro měření vodivosti dvou-elektrodovou sondou

4.6.2 Postup měření

3) Závislost na frekvenci:
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 45.
   b. Nastavil jsem na generátoru G požadovanou frekvenci *f* (sinus) a napětí odpovídající proudu sondou *I≈1mA*.
   c. Za pomoci funkce „manual-trigger“ jsem odečetl teplotu *t*, napětí a proud sondou *U* a *I*.
   d. Opakoval jsem body b) a c) pro frekvence od *f=100Hz* do *10kHz*.
4) Závislost na proudu:
   a. Zapojil jsem přístroje podle schématu na Obr. 45.
   b. Nastavil jsem na generátoru G požadovanou frekvenci *f=1kHz* (sinus) a napětí odpovídající požadovanému proudu sondou.

c. Za pomoci funkce „manual-trigger“ jsem odečetl teplotu *t*, napětí a proud sondou *U* a *I*.

d. Opakoval jsem body b) a c) pro proudy od *I=100μA* do *10mA*.

4.6.3 Použité přístroje

G: Funkční generátor HP33120A, v.č. US34006076 (laboratoř E610).

V: Voltmetr HP34401A, v.č. 3146A40362 (laboratoř E610).

A: Ampérmetr HP34410A, v.č. MY47001058 (laboratoř E610).

t: Precizní teploměr GMH3710 a Pt100 sondou, v.č. 98070086 (laboratoř E610).

vs: Dvou-elektrodová vodivostní sonda (neoznačená), elektrody z černěné platiny (laboratoř E610).

4.6.4 Tabulky naměřených a vypočtených hodnot

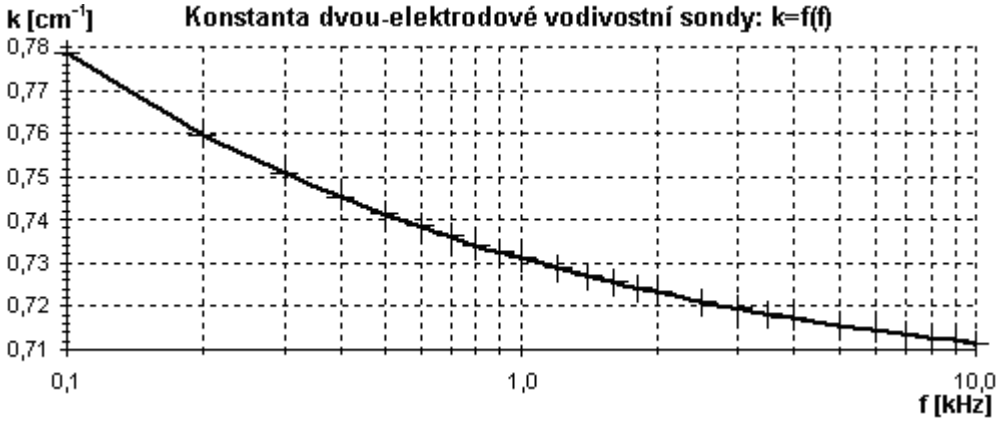
Změřené a vypočtené hodnoty z měření proudové závislosti konstanty ukazuje Tab. 17 (příloha 12). Změřené a vypočtené hodnoty z měření frekvenční závislosti konstanty ukazuje Tab. 18 (příloha 13).

4.6.5 Grafy

Proudovou závislost konstanty dvou-elektrodové sondy ukazuje graf na Obr. 46. Frekvenční závislost konstanty ukazuje graf na Obr. 47.



Obr. 46 – Závislost konstanty dvou-elektrodové sondy na budícím proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1} při teplotě t≈24,6°C.



Obr. 47 – Závislost konstanty dvou-elektrodové sondy na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1} při teplotě t≈24,5°C.

4.6.6 Příklady výpočtu

Výpočet vodivosti G pro řádek 1. z Tab. 17:

$$G = \frac{I}{U} = \frac{0{,}11517 \cdot 10^{-3}}{6{,}571 \cdot 10^{-3}} = 17{,}528\ mS\ ,$$

kde *I [A]* a *U [V]* je proud a napětí na vodivostní sondě.

Výpočet konstanty sondy pro řádek 1. z Tab. 18:

$$k = \frac{\kappa}{G} = \frac{12{,}800 \cdot 10^{-3}}{17{,}528 \cdot 10^{-3}} = 0{,}73026\ cm^{-1}\ ,$$

kde κ *[S·cm^{-1}]* je referenční konduktivita získaná pomocí výše uvedené (viz. podkapitola 2.2.3) funkce „getk(c,t)“ pro prostředí Matlab. Konkrétně „getk(0.100039,24.56)“.

4.6.7 Závěr

Vlastní hodnota konstanty vyšla obdobně jako v minulé úloze asi o *0,9%* nižší než v úloze 2 (měření konstanty dvou-elektrodové konstanty).

Závislost na budícím proudu má stejný charakter jako u čtyř-elektrodové sondy, tj. výrazná změna až od *3mA*. Rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou je o něco vyšší než u čtyř-elektrodové sondy - cca *0,18%*. Velký rozptyl hodnot kolem regresní křivky je způsoben malou závislostí konstanty na proudu sondou v porovnání s teplotní

závislostí elektrolytu. Rozlišení použitého teploměru je sice *0,01°C*, ale tomu odpovídající změna konduktivity je, v porovnání s pozorovaným jevem, stále vysoká.

Frekvenční závislost je pro dvou-elektrodovou sondu cca 30krát větší, než pro čtyř-elektrodovou. Konkrétně je rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou cca *9,5%*. Trend změny je v souladu s teorií, tj. rostoucí frekvence → klesající vliv polarizačního efektu → menší přírůstky napětí na polarizačních kapacitách → vyšší vypočtená vodivost G → nižší hodnota konstanty sondy k. Nejvyšší závislost je na úseku *100Hz* až *1kHz*.

Proudová závislost vyšla navzdory očekávání téměř shodná se čtyř-elektrodovou sondou, takže soudím, že pro volbu proudu platí totéž, tj. co nejvyšší, ale vzhledem ke změřené závislosti raději nižší než *3mA*. Nicméně vzhledem ke značné frekvenční závislosti zde změna konstanty po překročení proudu *3mA* prakticky nehraje roli. Vzhledem k tomu, že polarizační efekt závisí také na vodivosti elektrolytu (viz. Obr. 7 nebo [1] na str. 321 a 322), kterou logicky ovlivnit nelze, tak je vhodné ho potlačit všemi ostatními prostředky, tj. v tomto případě pouze volbou frekvence, která by měla být co nejvyšší. Tím se rozšíří rozsah měřitelných konduktivit, kde se konstanta téměř nemění → dojde k rozšíření použitelného rozsahu sondy, který je obvykle max. 3 až 4 řády (u čtyř-elektrodové obvykle 7 až 8 řádů). Frekvence se však obvykle volí maximálně *20kHz*, jinak se začne intenzivněji projevovat kapacitní složka vodivosti elektrolytu. Vzhledem k frekvenčnímu rozsahu použitého ampérmetru HP34410A jsem závislost testoval pouze do *10kHz*. S použitými přístroji v uvedené konfiguraci tedy soudím, že je vhodné, na rozdíl od čtyř-elektrodové sondy, používat budící frekvenci *10kHz* a proud do *3mA*.

5. ZÁVĚR

5.1 PŘÍPRAVA ROZTOKU DEFINOVANÉ KONDUKTIVITY

Jedním z hlavních bodů této práce byla problematika určení konduktivity roztoku, resp. příprava roztoku s definovanou konduktivitou. Jednou možnou cestou je analytický přístup popsaný v podkapitole 2.1. Konduktivita roztoku se v tomto případě určuje z pohyblivostí obsažených iontů (přičemž je zohledněna i teplotní závislost) a jejich koncentrace v roztoku. Všechny uvedené vztahy jsou však zjednodušené a výsledky se tak dosti liší od tabulkových hodnot konduktivity (viz. např. hodnoty a ASTM normy D1125-77, uvedené v Tab. 3). Analyticky vypočtená konduktivita se tak dodatečně musí korigovat pomocí korekčních vztahů, např. Debye-Hückelův vztah uvedený v [1] na str. 316. Tyto korekční vztahy však využívají konstanty z dosti obtížně sehnatelné literatury.

Z výše uvedených důvodu jsem omezil všechna měření v této práci pouze na jeden elektrolyt a to KCl, pro který je k dispozici velké množství tabulkových hodnot konduktivity v závislosti na koncentraci i teplotě. Jako zdroj referenčních hodnot jsem použil výtah výsledků z přesného měření z normy ASTM D1125-77 citovaný v [4], vybrané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3. Protože se jedná pouze o 9 hodnot (pro tři koncentrace a teploty), napsal jsem jednoduchý skript pro prostředí Matlab, který provede dvourozměrnou interpolaci metodou kvadratického splinu. Interpolované hodnoty jsou však, vzhledem k malému počtu referenčních bodů, věrohodné pouze v jejich těsné blízkosti, tj. ideálně do *1%* od nich. Při přípravě referenčního roztoku jsem tedy uplatňoval následující postup: Připravit roztok KCl o přibližně požadované koncentraci (do *1%* od jedné ze tří koncentrací uvedených v Tab. 3) a následně určit jeho konkrétní konduktivitu pomocí výše uvedeného interpolačního skriptu.

Alternativně by bylo možné využít již hotové kalibrační roztoky, nicméně ty jsou připravovány podle podobných tabulkových hodnot a jejich přesnost bývá obvykle *±0,5%*, což není o moc více, než při výše uvedeném postupu (soudě podle výsledků praktické části práce, kde vycházely odchylky cca 0,3%).

5.2 INDUKČNÍ TRANSFORMÁTOROVÁ VODIVOSTNÍ SONDA

Součástí zadání byl, mimo kontaktní měření konduktivity, také návrh, realizace a ověření bezkontaktní sondy transformátorového typu. K dispozici jsem měl dvě již hotové sondy tohoto typu, nicméně obě trpěly nedostatky popsanými v teoretické části práce (podkapitola 2.2.2.1), tj. značnými přeslechy mezi budící a snímací cívkou a to jak při zapojení snímací cívky v napěťovém tak i v proudovém režimu. Částečně sice pomohlo zemnění vždy jedné z cívek (zřejmě došlo k poklesu kapacitní vazby), ale efekt byl dost nepatrný.

Po prostudování řady dokumentů, zejména pak patentů citovaných v seznamu použité literatury, jsem se rozhodl pro konstrukci nové sondy popsané v kapitole 3. Protože jsem si absolutně nebyl jist výsledkem, rozhodl jsem se problém rušení cívek obejít jejich umístěním do větší vzdálenosti namísto komplikovaným stíněním. Kvůli minimalizaci magnetického rušení jsem použil feritová jádra s vysokou permeabilitou z materiálu H75. Protože se mi nepodařilo najít detailnější informace o tomto materiálu, tak jsem se rozhodl prověřit základní parametry měřením. Protokol o měření je uveden v podkapitole 3.5, takže z výsledků jen stručně: poč. permeabilita *6550*, max. permeabilita *9500* a to při $H=15{,}5A\cdot m^{-1}$, čemuž odpovídá proud cívkou *9mA*, který by se neměl v této aplikaci překročit.

Vyrobenou sondu jsem nejprve testoval v napěťovém režimu, nicméně vykazovala velmi silnou frekvenční závislost (výsledky z těchto měření proto ani neuvádím), takže jsem raději přešel k proudovému režimu, kdy je snímací cívka provozována v režimu transformátoru proudu. K tomu účelu jsem navrhl jednoduchou aktivní zátěž s OZ. Detailní protokol o měření s touto sondou v proudovém režimu uvádí podkapitola 4.4. Rušení cívek se navzdory absenci stínění mezi nimi ukázalo být jako dostatečně malé, nicméně roste přibližně exponenciálně s budící frekvencí. Na maximální testované frekvenci *20kHz* při měření relativně silného elektrolytu $\kappa=101mS\cdot cm^{-1}$ představuje rušení méně než *1%*, ale na elektrolytu s malou koncentrací o $\kappa=13{,}5mS\cdot cm^{-1}$ už přes *5%* užitečného signálu.

Pro minimalizaci vlivu rušení cívek se jako nejvhodnější ukázala budící frekvence *10kHz*, kde rušení při měření elektrolytu o $\kappa=13{,}5mS\cdot cm^{-1}$ představuje jen *0,5%*, což je již přijatelné. Budící napětí by mělo být kvůli velikosti užitečného signálu

ze snímací cívky co nejvyšší, ale maximálně takové aby nedošlo k přesycení jádra, tj. proud do cca *9mA*, čemuž odpovídá budící napětí cca *6V* frekvenci *10kHz*.

Obecně se tedy s klesající konduktivitou měřeného roztoku zvyšuje vliv rušení cívek, což má za následek zdánlivý pokles konstanty sondy – při *10kHz* je rozdíl vypočtených konstant mezi elektrolyty o $\kappa=101$ a $13{,}5 mS \cdot cm^{-1}$ cca *3%*. Parametry buzení, tj. volba frekvence a napětí mají podle očekávání nejvyšší vliv při měření nejnižší konduktivity (pracuje se s malým užitečným signálem).

Hodnota vypočtené konstanty sondy také do jisté míry závisí na objemu elektrolytu. Použité konstrukční uspořádání, kde proudová smyčka prochází dlouhou úzkou trubičkou, sice tuto závislost značně omezuje, ale ne zcela. Kolem sondy by, v ideálním případě, mělo být všemi směry cca *30mm* elektrolytu – co je v elektrolytu za touto hranicí (např. nevodivé i vodivé stěny nádoby) není podstatné, resp. nemělo by to mít na konstantu vliv vyšší než *1%*. Pokud jde o konkrétní hodnotu konstanty sondy, tak ta při dodržení zmíněných *30mm* vychází průměrně $11{,}67 cm^{-1}$, což celkem koresponduje s její analyticky vypočtenou hodnotou ($12{,}4 cm^{-1}$).

Vzhledem k absenci stínění navržené sondy jsou dosažené výsledky celkem uspokojivé. Pro vyšší nároky (snížení rušení) by bylo vhodné přidat stínění a to přinejmenším ve formě měděného kroužku navlečeného na PE trubičce mezi oběma cívkami. Ten by měl mít průměr minimálně jako cívky samotné a měl by být silný několik mm a ideálně zemněný. Vliv by měl mít zejména na magnetickou složku rušení – tlumení na principu vířivých proudů. Další možností by bylo navinout obě cívky ve smyslu podle Obr. 15.

Pro měření nižších hodnot konduktivity než cca $10 mS \cdot cm^{-1}$ by bylo vhodné změnit geometrii proudové smyčky. Je zjevné, že čím vyšší je vodivost proudové smyčky, tím je vyšší užitečný signál (proud snímací cívkou). Délku smyčky nijak výrazně redukovat nelze, nicméně její průřez zvýšit lze a to použitím toroidů většího průměru s menším průřezem. To však bude mít nepříznivý vliv na konstantu sondy, která bude silně závislá na objemu elektrolytu v okolí, takže by to patrně vyžadovalo uzavřenou konstrukci proud. smyčky, což už není jednoduše realizovatelné.

5.3 MĚŘENÍ KONSTANT KONTAKTNÍCH VODIVOSTNÍCH SOND

Poslední částí práce bylo ověřit konstanty předložených kontaktních vodivostních sond. Dále stanovit vhodné pracovní body (budící frekvence a proud) pro měření s nimi a určit vliv parazitních jevů na výsledek (polarizační efekt). K dispozici jsem měl dvě sondy, čtyř-elektrodovou typu TetraCon325 a neznámou dvou elektrodovou (podle všeho s platinou pokovenými elektrodami).

Pro měření konstanty jsem připravil roztok KCl o relativně malé koncentraci cca $0{,}1 mol \cdot l^{-1}$, což je jedna z tabulkových hodnot uvedených v Tab. 3. Abych mohl posoudit i věrohodnost dosažených výsledků (výpočet nejistoty typu A), odměřil jsem vždy 10 hodnot. To samozřejmě vedlo k tomu, že teplota elektrolytu nezůstala po celou dobu měření zcela konstantní ($25{,}00 \pm 0{,}05 °C$), takže jsem referenční hodnoty konduktivity pro konkrétní teploty a koncentraci, které jsou nezbytné pro výpočet konstanty, určil pomocí skriptu pro prostředí Matlab popsaného v podkapitole 2.2.3.

Protokol o měření konstanty čtyř-elektrodové sondy je uveden v podkapitole 4.1 a pro dvou-elektrodovou sondu v podkapitole 4.2. Konstanta čtyř-elektrodové sondy vyšla $0{,}4765 \pm 0{,}0045 cm^{-1}$, což je cca $0{,}3\%$ odchylka od hodnoty udávané výrobcem. Konstanta dvou-elektrodové sondy vyšla $0{,}7234 \pm 0{,}0068 cm^{-1}$ nicméně o sondě nejsou k dispozici žádné informace, takže správnost nelze ověřit. Kombinovaná nejistota měření vyšla v obou případech asi $\pm 0{,}95\%$. Nejistota typu A z toho tvoří jen nepatrnou část. Nejistota typu B byla vypočtena ze všech snadno vyjádřitelných vlivů, tj. chyby multimetrů, chyby vah použitých k odvážení KCl a vody a z chyby použitého teploměru. Největší podíl na výsledné nejistotě má váha KCl, kde je poměr chyby váhy a vážené hmotnosti dosti nepříznivý (cca $0{,}5\%$) a navíc je zde započten vliv čistoty použitého KCl. Vzhledem k tomu, že byl použit „čistý“ KCl, tj. podle výrobce pouze 99% obsah KCl (viz. [17]), tak se menší nejistota ani očekávat nedala. Ostatní zdroje mají v porovnání s touto složkou minimálně o řád nižší vliv. Pro vyšší nároky by tedy bylo vhodné použít KCl o čistotě „pa“ a vyrobit roztok o mnohem větším objemu (zlepší se poměr chyby váhy k hmotnosti KCl).

Mimo samotné konstanty sond jsem zde rovněž ověřoval, jaký vliv na ně mají parametry buzení. Pro obě sondy jsem měřil závislost jejich konstanty na proudu i frekvenci. Protokoly o měření jsou uvedeny v podkapitolách 4.5 a 4.6. Pro čtyř-

elektrodovou sondu se podle očekávání žádné výrazné závislosti neprojevily (polarizační efekt se zde téměř neprojevuje). Frekvenční závislost je o něco výraznější než proudová (cca 0,3% změna v celém měřeném rozsahu), nicméně je přesně opačná než by odpovídalo teorii, takže z ní nevyvozuji žádné závěry o vhodnosti nebo nevhodnosti použitých frekvencí a při ostatních měřeních v této práci ji provozuji vždy na *1kHz*. Naproti tomu u proudové závislosti je hodnota konstanty přibližně konstantní až do *3mA* a pak klesá (byť jen o *0,14%*), takže se zdá vhodné ji provozovat s co nejvyšším proudem (kvůli amplitudě měřeného napětí), ale pod *3mA*.

Proudová závislost dvou-elektrodové sondy vyšla přibližně stejná jako u čtyř-elektrodové, tj. konstantní až do přibližně *3mA*. Pro volbu proud tedy platí totéž, co pro čtyř-elektrodovou sondu. Naproti tomu frekvenční závislost je zde velmi výrazná – změna o *7%* v rozsahu *100Hz* až *10kHz*. To je způsobeno polarizačním efektem (trend závislosti zde odpovídá teorii). Polarizační efekt je s rostoucí frekvencí potlačován, takže je tedy vhodné volit měřící frekvenci co nejvyšší, nicméně maximálně asi *20kHz*, jinak se začne nepříznivě projevovat kapacitní složka vodivosti elektrolytu. Zvyšování frekvence, resp. potlačování polarizace elektrod má u dvou-elektrodové sondy také příznivý vliv na použitelný rozsah měřitelných konduktivit, který je u dvou-elektrodových sond obvykle jen 3 až 4 řády (oproti 7 až 8 řádům u čtyř-elektrodových) – na polarizační efekt (a tím i vypočtenou konstantu sondy) má totiž výrazný vliv i vodivost elektrolytu, takže potlačení tohoto jevu všemi možnými metodami je zásadní.

Mimo vlastní konstanty sond jsem v praktické části práce navíc měřil teplotní závislost elektrolytu KCl použitého k ověření konstant sond. Cílem bylo zjistit součinitel teplotní závislosti β, bez kterého by nebylo možné do výpočtu nejistot měření zahrnout vliv teploty. Protokol o tomto měření je uveden v podkapitole 4.3.

6. POUŽITÁ LITERATURA

[1] GÖPEL, W. HESSE, J. ZEMEL, J. *Sensor a comprehensive survey, vol. 2 – Chemical and biological sensors*. VCH Verlagsgesellschaft mBH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany) 1991. ISBN 3-527-26768-9.

[2] KHAZAN, D. Alexander. *Transducers and their elements design and application.* University of Massachusetts at Lowell 1994. ISBN 0-13-929480-5.

[3] WEBSTER, G. John. *The measurment, instrumentation and sensors handbook.* CRC press ve spolupráci s IEEE press 1999. ISBN 0-8493-8347-1.

[4] LIPTÁK, Béla. *Instrument engeneers' handbook, vol. 1 – Process measurement and analysis, 4th edition 1995*. ISBN 0-8493-1083-0.

[5] WTW, *Manuál ke konduktometrické sondě TetraCon 325/325C* [online] 2005-2. [cit. 2010-03-11].
Dostupný z WWW: <http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon_325.pdf>

[6] OGAWA, T. Francis (Greate Lake Instruments Inc). *Remote Conductivity Sensor Having Transformer Coupling In Fluid Flow Path*. Pat. přihláška US 4740755 1988-04-26. [cit. 2010-03-11].
Dostupný z WWW: <http://www.freepatentsonline.com/4740755.pdf>

[7] WEST, R. Barry, WOOD, B. Wayne, OKEL, C. Mark (Rosemont Inc., Eden Prairie, Minn.). *Electrodeless conductivity sensor with inflatable surface*. Pat. přihláška US 5077525 1991-12-31. [cit. 2010-03-11].
Dostupný z WWW: <http://www.freepatentsonline.com/5077525.pdf>

[8] GROSS, T. A. O. (Balsbaugh Laboratories, Inc. South Hingham, Mass.). *Electrodeless conductivity measuring system*. Pat. přihláška US 3806798 1974-04-23. [cit. 2010-03-12].
Dostupný z WWW: <http://www.freepatentsonline.com/3806798.pdf>

[9] GROSS, T. A. O. (The Foxboro Company, Foxboro, Mass.) *Electrodeless conductivity measuring system*. Pat. přihláška US 4220920 1980-09-02. [cit. 2010-03-11].
Dostupný z WWW: <http://www.freepatentsonline.com/4220920.pdf>

[10] IC CONTROLS. *Measurment of electrolytic conductance in aqueous solutions*. [online]. [cit. 2009-11-27].
Dostupný z WWW: <http://www.fluidstech.com/condart.pdf>

[11] Aquaspex Water Testing Products. *Conductivity Standards* [online]. 2009-07-01. [cit. 2009-12-12].
Dostupný z WWW: <http://www.aquaspex.com.au/products/calibration/condstd.html>

[12] Thermo Fischer Scientific Inc. *Thermo Scientific Orion Conductivity/TDS Standards* [online]. 2008-03. [cit. 2009-11-04].
Dostupný z WWW:
<http://www.kendro.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_8498.pdf>

[13] AGILENT. *Datasheet k multimetru 34410A* [online]. 2007-10-12. [cit. 2010-04-02].
Dostupný z WWW: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-3738EN.pdf>

[14] AGILENT. *Datasheet k multimetru 34401A* [online]. 2007-12-20. [cit. 2010-04-02].
Dostupný z WWW: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5968-0162EN.pdf>

[15] PROCESS Parameters. *Datasheet k teploměru GMH3710* [online]. 2008-02-01 [cit. 2010-04-02].
Dostupný z WWW: <http://www.processparameters.co.uk/PDF/Handheld/PPL_GMH_3710.pdf>

[16] TI. *Datasheet k obvodu NE5532* [online]. 2009-04-14. [cit. 2010-04-06].
Dostupný z WWW: <http://www.ti.com/lit/gpn/ne5532>

[17] PENTA Chem. *Chlorid draselný - specifikace* [online]. [cit. 2010-04-07].
Dostupný z WWW: <http://www.penta-chem.cz/specifikace.php?spec=346&jazyk=cz>

[18] Ústav elektrotechnologie FEKT VUT v Brně. *Materiály a technická dokumentace – měření teplotní závislosti počáteční permeability feritů*. [cit. 2005-11-05].

[19] Ing. ČEJKA, Miloslav CSc. *Elektrotechnická měřící technika. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií* [online]. [cit. 2010-04-13].
Dostupný z WWW: <https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=19333>

[20] FAKTOR, Zdeněk. *Transformátory a cívky*. BEN, Praha 2002, 1. vydání, ISBN 80-86056-49-X.

SEZNAM ZKRATEK

Zkratka/symbol:	*Popis:*
ASTM	American Society for Testing Materials
DSP	Digital Signal Processor
GND	Ground
KCl	Chlorid draselný
MCU	Micro Controller Unit
Mn-Zn	Manganito-Zinečnatý
NaCl	Chlorid sodný
OA	Operation Amplifier
OZ	Operační Zesilovač
PE	Polyethylen
PEEK	Poly Ether Ether Keton
PVC	Poly Vinyl Chlorid

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Konduktivita některých elektrolytů jako $\kappa = f(c)$

Příloha 2: Výpis M-funkce pro interpolaci konduktivity $\kappa = f(c,t)$

Příloha 3: Tabulka hodnot z měření počáteční permeability feritu H75

Příloha 4: Tabulka hodnot z měření amplitudové permeability a statické magnetizační křivky pro ferit H75, při f=5kHz

Příloha 5: Tabulka hodnot amplitudové permeability pro ferit z materiálu H75 při f=10kHz

Příloha 6: Tabulka hodnot teplotní závislosti konduktivity KCl při $c \approx 0{,}1001 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 7: Tabulka hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3 na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 1{,}001 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 8: Tabulka hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3 na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 0{,}4988 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 9: Tabulka hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3 na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 0{,}1001 mol \cdot l^{-1}$

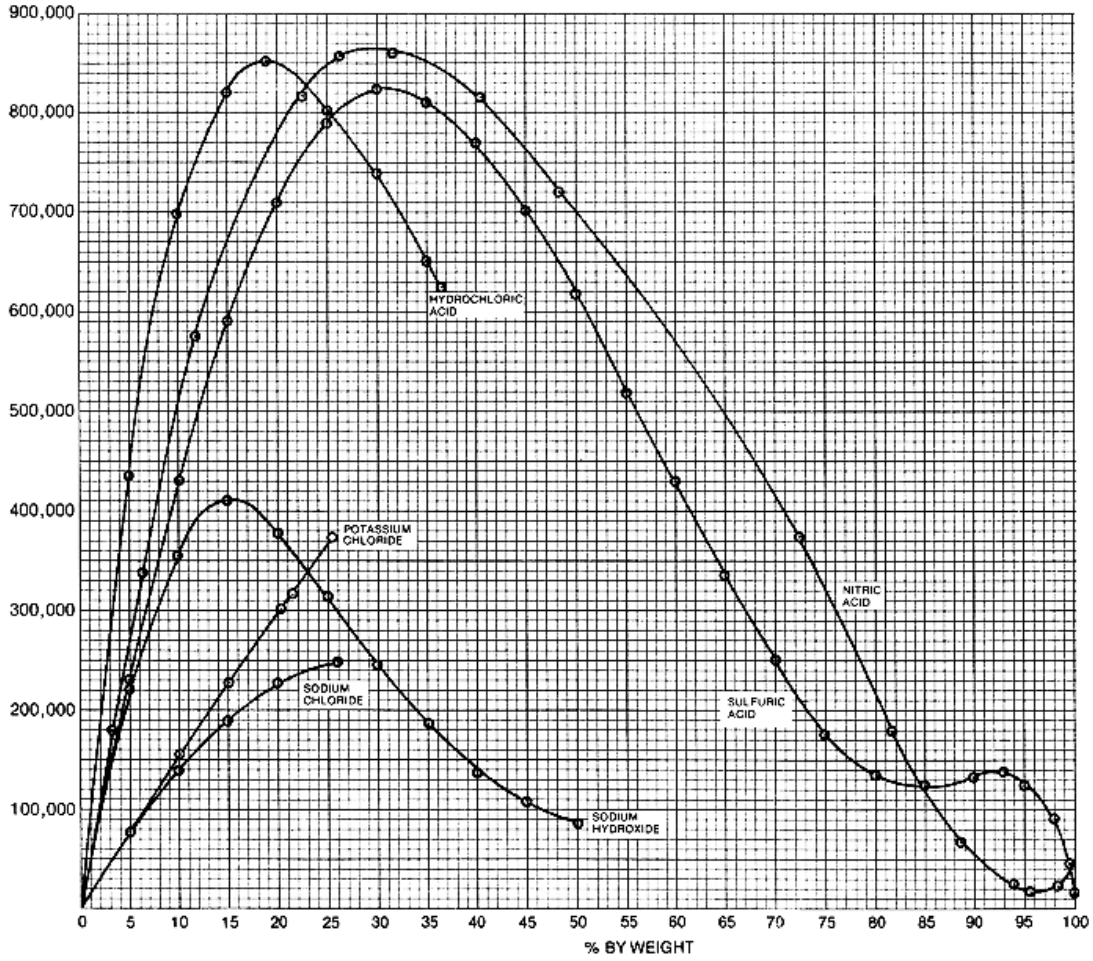
Příloha 10: Tabulka hodnot z měření konstanty čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 v závislosti na proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 11: Tabulka hodnot z měření konstanty čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 v závislosti na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 12: Tabulka hodnot z měření konstanty dvou-elektrodové sondy v závislosti na proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 13: Tabulka hodnot z měření konstanty dvou-elektrodové sondy v závislosti na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$

Příloha 1



Obr. 48 – Konduktivita některých látek v závislosti na koncentraci pro 25°C [10]

Příloha 2

```
function [K]=getk(ci,ti)
    %% Interpolace konduktivity K [mS/cm] KCl metodou splinu dle
    %% koncentrace ci [mol/l] a teploty ti [°C] v rozsahu MAXIMALNE +/-10%
    %% mimo interval znamych hodnot.
    %% Je urceno POUZE pro ziskani K v tesne blizkosti znamych bodu, viz.
    %% vektory 'c' a 't' (cim dale od nich, tim mensi presnost (necekane))!

    %% zdrojova data z normy ASTM D1125-77 pro M(KCl)=74.551g/mol, K=f(c,t)
    c=[0.009979745 0.09961637 0.969081568];
    t=[0 18 25];
    K0=[0.7736 7.138 65.176];
    K18=[1.2205 11.167 97.837];
    K25=[1.4088 12.856 111.342];
    Kall=[K0;K18;K25];

    % meze parametru (+/- 10% mimo interval znamych hodnot)
    plim=0.1;
    cmin=c(1)-(c(end)-c(1))*plim;
    if(cmin<0)
        cmin=0;
    end
    cmax=c(end)+(c(end)-c(1))*plim;
    tmin=t(1)-(t(end)-t(1))*plim;
    tmax=t(end)+(t(end)-t(1))*plim;

    % test na vstupy mimo rozsah, jinak vyhod vysledek
    if(ci<cmin || ci>cmax)
        disp(['Koncentrace ''ci'' mimo rozsah! Platny rozsah je ' num2str(cmin) '<c<'
              num2str(cmax) ' mol/l.']);
    elseif(ti<tmin || ti>tmax)
        disp(['Teplota ''ti'' mimo rozsah! Platny rozsah je ' num2str(tmin) '<c<'
              num2str(tmax) ' °C.']);
    else
        K=interp2(c,t,Kall,ci,ti,'spline');
    end
end
```

Příloha 3

f	U_I	I	U	H	Z	X_L	L	μ_{poc}
kHz	mV	µA	mV	$A \cdot m^{-1}$	Ω	Ω	mH	-
1	250,01	250,04	14,708	0,431	58,82	58,82	9,362	6460,7
2	250,01	250,04	29,408	0,431	117,61	117,61	9,359	6459,0
3	250,00	250,03	44,124	0,431	176,47	176,47	9,362	6461,0
4	250,05	250,08	58,876	0,431	235,43	235,43	9,367	6464,5
5	250,00	250,03	73,641	0,431	294,53	294,53	9,375	6469,9
6	250,00	250,03	88,498	0,431	353,95	353,95	9,389	6479,3
7	250,00	250,03	103,400	0,431	413,55	413,55	9,403	6488,9
8	250,03	250,06	118,355	0,431	473,31	473,31	9,416	6498,2
9	250,01	250,04	133,33	0,431	533,23	533,23	9,430	6507,5
10	250,01	250,04	148,37	0,431	593,39	593,38	9,444	6517,4
11	250,48	250,51	163,87	0,432	654,15	654,15	9,465	6531,6
12	250,02	250,05	178,89	0,431	715,42	715,42	9,489	6548,1
13	250,23	250,26	194,42	0,432	776,87	776,87	9,511	6563,6
14	250,03	250,06	209,83	0,431	839,12	839,12	9,539	6583,2
15	250,44	250,47	225,83	0,432	901,62	901,62	9,567	6602,0
16	250,21	250,24	241,43	0,432	964,79	964,79	9,597	6623,0
17	250,35	250,38	257,59	0,432	1028,80	1028,80	9,632	6646,9
18	250,18	250,21	273,46	0,432	1092,92	1092,92	9,664	6668,9
19	250,15	250,18	289,71	0,431	1158,01	1158,01	9,700	6694,2
20	250,16	250,19	306,23	0,432	1223,99	1223,99	9,740	6721,8

Tab. 8 – Tabulka změřených a vypočtených hodnot z měření počáteční permeability feritu H75 (jádra transformátorové vodivostní sondy viz. kapitola 3). Měřeno při pokojové teplotě cca 25°C.

Příloha 4

I	U	H	Z	X_L	L	μ_r	B
mA	V	$A \cdot m^{-1}$	Ω	Ω	mH	-	T
0,1000	0,0303	0,173	302,64	302,64	9,633	6648,0	0,001
0,2008	0,0613	0,346	305,08	305,08	9,711	6701,7	0,003
0,3000	0,0925	0,518	308,22	308,22	9,811	6770,6	0,004
0,4014	0,1250	0,692	311,54	311,54	9,917	6843,7	0,006
0,5010	0,1576	0,864	314,68	314,68	10,017	6912,5	0,008
0,6008	0,1910	1,036	317,85	317,85	10,117	6982,1	0,009
0,7010	0,2250	1,209	320,96	320,96	10,217	7050,6	0,011
0,8013	0,2592	1,382	323,53	323,53	10,298	7106,9	0,012
0,9010	0,2940	1,554	326,26	326,26	10,385	7167,0	0,014
1,0003	0,3290	1,725	328,90	328,90	10,469	7225,0	0,016
1,2013	0,4021	2,072	334,68	334,68	10,653	7351,9	0,019
1,4107	0,4782	2,433	338,99	338,99	10,790	7446,5	0,023
1,5967	0,5477	2,754	343,05	343,05	10,920	7535,8	0,026
1,8141	0,6307	3,129	347,65	347,65	11,066	7636,9	0,030
2,0097	0,7064	3,466	351,51	351,51	11,189	7721,6	0,034
2,2506	0,8028	3,882	356,71	356,71	11,355	7835,9	0,038
2,5012	0,9031	4,314	361,05	361,05	11,492	7931,1	0,043
2,7513	1,0050	4,745	365,29	365,29	11,628	8024,4	0,048
3,0002	1,1087	5,175	369,55	369,55	11,763	8117,8	0,053
3,2599	1,2199	5,622	374,22	374,22	11,912	8220,4	0,058
3,5054	1,3232	6,046	377,47	377,47	12,015	8291,9	0,063
3,7563	1,4321	6,479	381,26	381,26	12,136	8375,1	0,068
4,0079	1,5429	6,913	384,96	384,96	12,254	8456,4	0,073
4,5148	1,7705	7,787	392,16	392,16	12,483	8614,5	0,084
5,0099	1,9978	8,641	398,77	398,77	12,693	8759,8	0,095
5,5032	2,2300	9,492	405,22	405,22	12,898	8901,4	0,106
6,0073	2,4702	10,361	411,20	411,20	13,089	9032,7	0,118
6,5048	2,7101	11,219	416,63	416,63	13,262	9152,1	0,129
7,0062	2,9539	12,084	421,61	421,61	13,420	9261,5	0,141
8,0153	3,4384	13,824	428,98	428,98	13,655	9423,4	0,164
9,0053	3,8920	15,532	432,19	432,19	13,757	9493,9	0,185
10,0059	4,3206	17,258	431,80	431,80	13,745	9485,4	0,206
11,0043	4,7097	18,980	427,99	427,99	13,623	9401,6	0,224
12,0144	5,0681	20,722	421,84	421,84	13,427	9266,4	0,241
13,0126	5,3787	22,443	413,35	413,35	13,157	9079,9	0,256
14,0257	5,6555	24,191	403,22	403,22	12,835	8857,6	0,269
15,0265	5,8968	25,917	392,43	392,43	12,491	8620,4	0,281
16,0297	6,1102	27,647	381,18	381,18	12,133	8373,3	0,291
17,0132	6,2969	29,343	370,12	370,12	11,781	8130,4	0,300
18,0302	6,4685	31,097	358,76	358,76	11,420	7880,8	0,308
19,0394	6,6203	32,838	347,72	347,72	11,068	7638,2	0,315
20,0366	6,7581	34,558	337,29	337,29	10,736	7409,2	0,322

Tab. 9 – Změřené a vypočtené hodnoty amplitudové permeability a statické magnetizační křivky pro ferit z materiálu H75 (jádra transformátorové vodivostní sondy viz. kapitola 3). Měřeno při f=5kHz a t≈25°C.

Příloha 5

I	U	H	Z	X_L	L	μ_r
mA	V	$A \cdot m^{-1}$	Ω	Ω	mH	-
0,1002	0,0618	0,173	616,81	616,81	9,817	6774,7
0,2001	0,1244	0,345	621,51	621,51	9,892	6826,3
0,3008	0,1888	0,519	627,55	627,55	9,988	6892,7
0,4007	0,2540	0,691	633,93	633,93	10,089	6962,7
0,4999	0,3200	0,862	639,99	639,99	10,186	7029,3
0,6004	0,3879	1,036	645,98	645,98	10,281	7095,1
0,7009	0,4565	1,209	651,27	651,27	10,365	7153,2
0,8008	0,5264	1,381	657,32	657,32	10,462	7219,7
0,9003	0,5967	1,553	662,74	662,74	10,548	7279,1
1,0005	0,6684	1,726	668,08	668,08	10,633	7337,8
1,2008	0,8130	2,071	677,05	677,05	10,776	7436,3
1,4085	0,9665	2,429	686,17	686,17	10,921	7536,5
1,6034	1,1142	2,765	694,91	694,91	11,060	7632,5
1,8031	1,2679	3,110	703,19	703,19	11,192	7723,5
2,0069	1,4274	3,461	711,23	711,23	11,320	7811,8
2,2523	1,6244	3,885	721,23	721,23	11,479	7921,6
2,5025	1,8276	4,316	730,30	730,30	11,623	8021,2
2,7584	2,0384	4,758	738,97	738,97	11,761	8116,5
3,0059	2,2470	5,184	747,54	747,54	11,897	8210,6
3,2522	2,4569	5,609	755,46	755,46	12,023	8297,5
3,5044	2,6746	6,044	763,21	763,21	12,147	8382,7
3,7573	2,8959	6,480	770,75	770,75	12,267	8465,5
4,0018	3,1134	6,902	778,00	778,00	12,382	8545,1
4,5084	3,5720	7,776	792,30	792,30	12,610	8702,2
5,0076	4,0343	8,637	805,63	805,63	12,822	8848,6
5,5041	4,5060	9,493	818,66	818,66	13,029	8991,7
6,0026	4,9880	10,353	830,97	830,97	13,225	9126,9
6,5087	5,4833	11,226	842,46	842,46	13,408	9253,2
7,0083	5,9724	12,087	852,20	852,20	13,563	9360,1
8,0056	6,9409	13,808	867,01	867,01	13,799	9522,8

Tab. 10 – Změřené a vypočtené hodnoty amplitudové permeability pro ferit z materiálu H75 (jádra transformátorové vodivostní sondy viz. kapitola 3). Měřeno při f=10kHz a t≈25°C.

Příloha 6

t	I	U	G	κ	$\delta_{lin.}$
°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	%
23,42	1,001060	38,093	26,279	12,483	-0,301
23,45	1,000415	38,001	26,326	12,505	-0,423
23,64	1,001328	37,956	26,381	12,531	-0,247
23,91	1,004504	37,796	26,577	12,624	-0,436
24,40	1,002216	37,434	26,773	12,717	-0,190
24,45	1,002326	37,441	26,771	12,716	-0,080
24,48	1,002451	37,417	26,791	12,726	-0,100
24,58	1,000664	37,222	26,883	12,769	-0,238
24,69	1,000962	37,175	26,926	12,790	-0,179
24,79	1,000862	37,089	26,986	12,818	-0,206
24,89	1,001063	37,062	27,010	12,830	-0,099
24,97	1,001268	37,046	27,027	12,838	0,001
25,05	1,002029	36,964	27,108	12,876	-0,142
25,16	1,002172	36,934	27,134	12,889	-0,021
25,26	1,002477	36,893	27,173	12,907	0,030
25,36	1,000742	36,739	27,239	12,939	-0,020
25,59	1,001281	36,681	27,297	12,966	0,223
26,13	1,004076	36,333	27,635	13,127	0,041
26,60	1,002841	36,137	27,751	13,182	0,526
27,11	1,001889	35,644	28,109	13,352	0,211
28,01	1,005591	35,215	28,556	13,564	0,324
28,31	1,000516	34,830	28,726	13,645	0,287
29,14	1,000777	34,326	29,155	13,849	0,335
30,08	1,000711	33,622	29,764	14,138	-0,035
31,25	1,000576	32,958	30,359	14,421	0,059
32,22	1,000222	32,558	30,721	14,592	0,566
33,01	1,000490	31,992	31,274	14,855	0,134
34,41	1,000196	31,202	32,055	15,226	0,025
35,32	1,000473	30,679	32,611	15,490	-0,189
36,33	1,000768	30,279	33,051	15,699	0,113
36,89	1,000512	30,003	33,347	15,840	0,121
38,24	1,000461	29,389	34,042	16,170	0,192
40,06	1,000080	28,562	35,014	16,632	0,182
41,23	1,000908	28,069	35,658	16,938	0,127
42,96	1,000513	27,313	36,632	17,400	-0,018
44,05	1,000603	26,876	37,230	17,684	-0,058
45,62	1,000338	26,304	38,030	18,064	0,043
46,50	1,000077	25,949	38,541	18,307	-0,065
47,86	0,999792	25,479	39,240	18,639	0,000
48,81	1,000380	25,148	39,779	18,895	-0,080
50,04	1,000186	24,699	40,495	19,235	-0,224
51,12	1,000337	24,346	41,088	19,517	-0,260
avg	32,13	1,001217	33,139	30,846	14,652	-
max	-	-	-	-	-	0,566

Tab. 11 – Změřené a vypočtené hodnoty teplotní závislosti konduktivity KCl (κ=f(t)) při c≈0,1001mol·l^{-1}. Změřeno čtyř-elektrodovou sondou TetraCon325 s k=0,475cm^{-1}.

Příloha 7

	f	t	κ_T	U_1	U_2	U_I	I_1	G	k
	kHz	°C	$mS \cdot cm^{-1}$	V	mV	mV	mA	mS	cm^{-1}
	5	23,76	101,527	1,0013	3,435	26,220	2,666	8,628	11,77
	5	23,80	101,602	1,9993	6,870	48,447	4,926	8,642	11,76
	5	23,81	101,620	3,0112	10,346	69,524	7,069	8,641	11,76
	5	23,80	101,602	4,0207	13,816	91,593	9,313	8,642	11,76
	5	23,81	101,620	5,0114	17,224	117,587	11,956	8,644	11,76
	5	23,80	101,602	6,0519	20,801	156,780	15,941	8,645	11,75
avg	*5*	*23,80*	*101,596*	*3,5160*	*12,082*	*85,025*	*8,645*	*8,641*	*11,76*
	10	23,81	101,620	1,0052	3,421	13,917	1,415	8,560	11,87
	10	23,84	101,676	2,0455	6,973	26,840	2,729	8,574	11,86
	10	23,84	101,676	3,0086	10,251	38,238	3,888	8,569	11,86
	10	23,83	101,658	4,0425	13,774	50,267	5,111	8,570	11,86
	10	23,83	101,658	4,9944	17,022	61,606	6,264	8,572	11,86
	10	23,83	101,658	6,0051	20,466	73,807	7,505	8,572	11,86
avg	*10*	*23,83*	*101,658*	*3,5169*	*11,985*	*44,112*	*4,485*	*8,569*	*11,86*
	15	23,84	101,676	0,9999	3,400	8,232	0,837	8,552	11,89
	15	23,85	101,695	2,0377	6,938	19,227	1,955	8,563	11,88
	15	23,86	101,713	3,0050	10,228	27,823	2,829	8,561	11,88
	15	23,87	101,732	4,0450	13,771	37,206	3,783	8,562	11,88
	15	23,87	101,732	5,0037	17,038	46,156	4,693	8,564	11,88
	15	23,87	101,732	6,0237	20,503	55,440	5,637	8,561	11,88
avg	*15*	*23,86*	*101,713*	*3,5192*	*11,980*	*32,347*	*3,289*	*8,561*	*11,88*
	20	23,88	101,751	1,0192	3,465	5,419	0,551	8,551	11,90
	20	23,88	101,751	2,0035	6,824	10,425	1,060	8,566	11,88
	20	23,89	101,769	3,0292	10,315	15,411	1,567	8,564	11,88
	20	23,89	101,769	4,0431	13,768	20,860	2,121	8,565	11,88
	20	23,90	101,788	5,0586	17,231	26,309	2,675	8,567	11,88
	20	23,90	101,788	6,0582	20,633	29,613	3,011	8,566	11,88
avg	*20*	*23,89*	*101,769*	*3,5353*	*12,039*	*18,006*	*1,831*	*8,563*	*11,88*

Tab. 12 – Tabulka změřených a vypočtených hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3. Měřeno na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 1{,}001 mol \cdot l^{-1}$.

Příloha 8

	f	t	κ_T	U_1	U_2	U_I	I_1	G	k
	kHz	°C	$mS \cdot cm^{-1}$	V	mV	mV	mA	mS	cm^{-1}
	5	21,05	53,418	1,0054	1,879	28,444	2,892	4,700	11,36
	5	21,05	53,418	2,0032	3,687	50,650	5,150	4,629	11,54
	5	21,06	53,428	3,0021	5,517	70,693	7,188	4,622	11,56
	5	21,07	53,438	4,0016	7,339	91,916	9,346	4,613	11,58
	5	21,09	53,458	5,0021	9,165	117,371	11,934	4,608	11,60
	5	21,09	53,458	6,0053	11,002	152,944	15,551	4,608	11,60
avg	*5*	*21,07*	*53,436*	*3,5033*	*6,432*	*85,336*	*8,677*	*4,630*	*11,54*
	10	21,11	53,478	1,0011	1,854	13,956	1,419	4,658	11,48
	10	21,12	53,488	2,0016	3,646	26,594	2,704	4,581	11,68
	10	21,12	53,488	3,0020	5,462	38,534	3,918	4,576	11,69
	10	21,13	53,498	4,0044	7,274	50,218	5,106	4,569	11,71
	10	21,15	53,518	5,0001	9,076	61,793	6,283	4,565	11,72
	10	21,17	53,538	6,0005	10,891	73,806	7,504	4,565	11,73
avg	*10*	*21,13*	*53,502*	*3,5016*	*6,367*	*44,150*	*4,489*	*4,586*	*11,67*
	15	21,17	53,538	1,0030	1,855	7,441	0,757	4,652	11,51
	15	21,19	53,559	2,0035	3,647	19,209	1,953	4,578	11,70
	15	21,19	53,559	3,0029	5,458	26,646	2,709	4,571	11,72
	15	21,21	53,579	4,0038	7,268	35,138	3,573	4,566	11,74
	15	21,22	53,589	5,0061	9,084	43,786	4,452	4,564	11,74
	15	21,23	53,599	6,0013	10,892	52,731	5,362	4,565	11,74
avg	*15*	*21,20*	*53,570*	*3,5034*	*6,367*	*30,825*	*3,134*	*4,583*	*11,69*
	20	21,25	53,619	1,0036	1,860	5,222	0,531	4,661	11,50
	20	21,27	53,639	2,0067	3,659	9,324	0,948	4,586	11,70
	20	21,27	53,639	3,0067	5,473	14,782	1,503	4,578	11,72
	20	21,28	53,649	4,0031	7,277	18,637	1,895	4,572	11,73
	20	21,29	53,659	5,0053	9,097	22,542	2,292	4,571	11,74
	20	21,29	53,659	6,0058	10,919	26,928	2,738	4,573	11,73
avg	*20*	*21,28*	*53,644*	*3,5052*	*6,381*	*16,239*	*1,651*	*4,590*	*11,69*

Tab. 13 – Tabulka změřených a vypočtených hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3. Měřeno na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 0{,}4988 mol \cdot l^{-1}$.

Příloha 9

	f	t	κ_T	U_1	U_2	U_I	I_1	G	k
	kHz	°C	$mS \cdot cm^{-1}$	V	mV	mV	mA	mS	cm^{-1}
	5	29,10	13,837	1,0039	0,437	26,269	2,671	1,095	12,64
	5	28,82	13,768	2,0541	0,957	48,467	4,928	1,172	11,75
	5	28,82	13,768	3,0077	1,431	67,340	6,847	1,197	11,51
	5	28,75	13,751	4,0165	1,909	88,987	9,048	1,195	11,50
	5	28,70	13,739	5,0154	2,371	115,237	11,717	1,189	11,56
	5	28,65	13,727	5,9959	2,827	153,357	15,593	1,186	11,58
avg	*5*	*28,81*	*13,765*	*3,5156*	*1,655*	*83,276*	*8,467*	*1,172*	*11,75*
	10	28,49	13,688	1,0351	0,454	14,143	1,438	1,103	12,41
	10	28,45	13,678	2,0098	0,936	25,896	2,633	1,171	11,68
	10	28,41	13,668	3,0493	1,452	37,560	3,819	1,198	11,41
	10	28,38	13,661	4,0233	1,915	47,277	4,807	1,197	11,41
	10	28,35	13,653	5,0481	2,391	59,266	6,026	1,191	11,46
	10	28,31	13,643	6,0016	2,831	69,543	7,071	1,186	11,50
avg	*10*	*28,40*	*13,665*	*3,5279*	*1,663*	*42,281*	*4,299*	*1,174*	*11,64*
	15	28,24	13,626	1,0538	0,468	8,566	0,871	1,117	12,20
	15	28,20	13,616	2,0155	0,952	18,637	1,895	1,188	11,46
	15	28,15	13,604	3,0589	1,475	27,351	2,781	1,213	11,22
	15	28,11	13,594	4,0383	1,945	35,416	3,601	1,211	11,22
	15	28,07	13,585	5,0048	2,398	43,294	4,402	1,205	11,27
	15	28,03	13,575	6,0334	2,878	52,037	5,291	1,200	11,31
avg	*15*	*28,13*	*13,600*	*3,5341*	*1,686*	*30,884*	*3,140*	*1,189*	*11,45*
	20	27,97	13,560	0,9989	0,450	5,193	0,528	1,133	11,97
	20	27,93	13,550	1,9992	0,960	9,569	0,973	1,208	11,22
	20	27,90	13,543	3,0517	1,495	14,379	1,462	1,232	10,99
	20	27,87	13,536	4,0351	1,979	18,765	1,908	1,234	10,97
	20	27,85	13,531	5,0074	2,440	22,748	2,313	1,226	11,04
	20	27,82	13,523	6,0631	2,939	26,741	2,719	1,219	11,09
avg	*20*	*27,89*	*13,540*	*3,5259*	*1,711*	*16,233*	*1,650*	*1,209*	*11,21*

Tab. 14 – Tabulka změřených a vypočtených hodnot z měření konduktivity transformátorovou sondou dle kapitoly 3. Měřeno na KCl elektrolytu o koncentraci $c \approx 0{,}1001 mol \cdot l^{-1}$.

Příloha 10

t	I	U	G	κ	k
°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	cm^{-1}
24,59	0,10716	4,024	26,631	12,808	0,4809
24,59	0,20019	7,518	26,627	12,808	0,4810
24,60	0,30016	11,266	26,643	12,810	0,4808
24,61	0,40006	15,008	26,656	12,813	0,4807
24,61	0,50012	18,759	26,660	12,813	0,4806
24,62	0,60027	22,514	26,662	12,815	0,4806
24,62	0,70015	26,260	26,662	12,815	0,4806
24,63	0,80019	30,007	26,667	12,817	0,4807
24,63	0,90011	33,746	26,673	12,817	0,4805
24,64	1,00013	37,487	26,679	12,820	0,4805
24,65	1,20352	45,112	26,678	12,822	0,4806
24,66	1,40474	52,650	26,681	12,825	0,4807
24,66	1,60198	60,029	26,687	12,825	0,4806
24,67	1,80186	67,524	26,685	12,827	0,4807
24,67	2,00422	75,100	26,687	12,827	0,4807
24,68	2,50319	93,789	26,690	12,830	0,4807
24,68	3,00138	112,452	26,690	12,830	0,4807
24,68	3,50435	131,29	26,692	12,830	0,4807
24,69	4,00013	149,78	26,707	12,832	0,4805
24,69	5,00407	187,33	26,713	12,832	0,4804
24,70	6,00172	224,66	26,715	12,835	0,4804
24,71	7,00246	262,08	26,719	12,837	0,4805
24,71	8,00041	299,35	26,726	12,837	0,4803
24,72	9,00290	336,74	26,735	12,840	0,4802
24,72	10,00238	374,01	26,744	12,840	0,4801

Tab. 15 – Konstanta čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 v závislosti na proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$.

Příloha 11

f	t	I	U	G	κ	k
kHz	°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	cm^{-1}
0,1	24,74	1,00009	37,343	26,781	12,845	0,4796
0,2	24,75	1,00008	37,339	26,784	12,847	0,4797
0,3	24,75	1,00004	37,350	26,775	12,847	0,4798
0,4	24,75	1,00016	37,364	26,768	12,847	0,4799
0,5	24,76	1,00006	37,367	26,763	12,850	0,4801
0,6	24,77	1,00010	37,374	26,759	12,852	0,4803
0,7	24,77	1,00008	37,378	26,756	12,852	0,4803
0,8	24,78	1,00007	37,380	26,754	12,854	0,4805
0,9	24,78	1,00012	37,384	26,753	12,854	0,4805
1,0	24,78	1,00007	37,382	26,753	12,854	0,4805
1,2	24,78	1,00016	37,388	26,751	12,854	0,4805
1,4	24,79	1,00006	37,385	26,750	12,857	0,4806
1,6	24,80	1,00004	37,384	26,750	12,859	0,4807
1,8	24,80	1,00013	37,387	26,751	12,859	0,4807
2,0	24,80	1,00015	37,386	26,752	12,859	0,4807
2,5	24,81	1,00016	37,389	26,750	12,862	0,4808
3,0	24,81	1,00017	37,389	26,750	12,862	0,4808
3,5	24,81	1,00003	37,385	26,749	12,862	0,4808
4,0	24,82	1,00001	37,383	26,750	12,864	0,4809
5,0	24,82	1,00020	37,392	26,749	12,864	0,4809
6,0	24,82	1,00021	37,393	26,749	12,864	0,4809
7,0	24,83	1,00012	37,389	26,749	12,867	0,4810
8,0	24,84	1,00016	37,390	26,749	12,869	0,4811
9,0	24,84	1,00016	37,390	26,749	12,869	0,4811
10,0	24,84	1,00013	37,389	26,749	12,869	0,4811

Tab. 16 – Konstanta čtyř-elektrodové sondy TetraCon325 v závislosti na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci $c \approx 0{,}10004 mol \cdot l^{-1}$.

Příloha 12

t	I	U	G	κ	k
°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	cm^{-1}
24,56	0,11517	6,571	17,528	12,800	0,7303
24,56	0,20058	11,446	17,524	12,800	0,7304
24,57	0,30201	17,231	17,527	12,803	0,7304
24,57	0,40128	22,888	17,532	12,803	0,7302
24,58	0,50050	28,543	17,535	12,805	0,7303
24,58	0,60191	34,329	17,534	12,805	0,7303
24,58	0,70153	40,012	17,533	12,805	0,7303
24,58	0,80007	45,628	17,535	12,805	0,7303
24,58	0,90202	51,439	17,536	12,805	0,7302
24,59	1,00084	57,079	17,534	12,808	0,7304
24,59	1,20410	68,670	17,535	12,808	0,7304
24,59	1,40246	79,981	17,535	12,808	0,7304
24,59	1,60189	91,353	17,535	12,808	0,7304
24,59	1,80626	103,011	17,535	12,808	0,7304
24,59	2,00562	114,378	17,535	12,808	0,7304
24,59	2,50435	142,770	17,541	12,808	0,7301
24,59	3,00385	171,260	17,540	12,808	0,7302
24,60	3,50256	199,63	17,545	12,810	0,7301
24,60	4,00426	228,20	17,547	12,810	0,7300
24,60	5,00403	285,11	17,551	12,810	0,7299
24,60	6,00357	342,04	17,552	12,810	0,7298
24,60	7,00192	398,86	17,555	12,810	0,7297
24,61	8,00603	455,91	17,561	12,812	0,7296
24,61	9,00246	512,51	17,565	12,812	0,7294
24,61	10,00165	569,23	17,570	12,812	0,7292

Tab. 17 – Konstanta dvou-elektrodové sondy v závislosti na proudu pro konstantní frekvenci f=1kHz. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1}.

Příloha 13

f	t	I	U	G	κ	k
kHz	°C	mA	mV	mS	$mS \cdot cm^{-1}$	cm^{-1}
0,1	24,49	1,00003	60,922	16,415	12,783	0,7787
0,2	24,50	1,00002	59,410	16,833	12,785	0,7596
0,3	24,50	1,00022	58,739	17,028	12,785	0,7508
0,4	24,50	1,00017	58,313	17,152	12,785	0,7454
0,5	24,50	1,00020	58,009	17,242	12,785	0,7415
0,6	24,50	1,00024	57,776	17,312	12,785	0,7385
0,7	24,50	1,00013	57,582	17,369	12,785	0,7361
0,8	24,50	1,00016	57,429	17,416	12,785	0,7341
0,9	24,51	1,00012	57,295	17,456	12,788	0,7326
1,0	24,51	1,00000	57,174	17,491	12,788	0,7311
1,2	24,51	1,00015	57,000	17,546	12,788	0,7288
1,4	24,51	1,00014	56,853	17,592	12,788	0,7269
1,6	24,52	1,00004	56,730	17,628	12,790	0,7256
1,8	24,52	1,00010	56,634	17,659	12,790	0,7243
2,0	24,52	1,00014	56,548	17,687	12,790	0,7232
2,5	24,52	1,00020	56,386	17,739	12,790	0,7210
3,0	24,53	1,00014	56,254	17,779	12,793	0,7195
3,5	24,53	1,00019	56,153	17,812	12,793	0,7182
4,0	24,53	1,00020	56,072	17,838	12,793	0,7172
5,0	24,54	1,00012	55,942	17,878	12,795	0,7157
6,0	24,54	1,00015	55,849	17,908	12,795	0,7145
7,0	24,54	1,00017	55,772	17,933	12,795	0,7135
8,0	24,55	1,00011	55,707	17,953	12,798	0,7128
9,0	24,55	1,00023	55,661	17,970	12,798	0,7122
10,0	24,55	1,00007	55,607	17,985	12,798	0,7116

Tab. 18 – Konstanta dvou-elektrodové sondy v závislosti na budící frekvenci pro konstantní proud I≈1mA. Měřeno na elektrolytu KCl o koncentraci c≈0,10004mol·l^{-1}.