

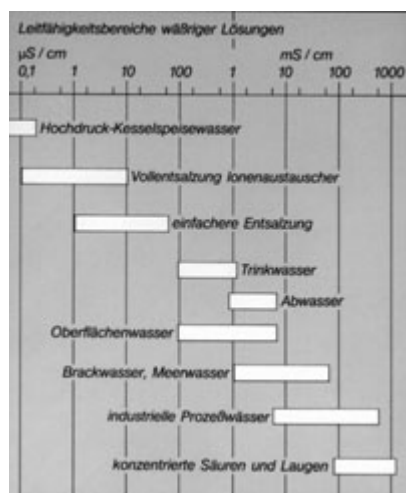
A vezetőképesség-mérés gyakorlata

Minden oldat vezetőképessége hőmérsékletfüggő. Ez azt jelenti, hogy egy vezetőképesség értéknek csak akkor van információtartalma, ha a vonatkoztatási hőfok is megadásra kerül. (Megjegyzendő, hogy a legelterjedtebb nemzetközi vonatkoztatási hőfok a 25 °C.) Az esetleges átszámítás csak akkor lehetséges, ha rendelkezésre áll a vizsgált oldat vezetőképesség/hőmérséklet mátrixa.

A vezetőképesség mérésnél (ellentétben a pH méréssel) nem az elektróda, hanem a mérendő közeg hőmérsékletfüggő tulajdonságát kell kompenzálni, emellett szükséges, hogy igen nagy cellaállandó-stabilitású elektródákat használjunk (ilyen pl. a WTW grafit TetraConÒ elektródája).

Az igényes vezetőképesség mérésnél az eredmények megbízhatósága és reprodukálhatósága igen nagymértékben függ az alkalmazott hőmérsékletkompenzáció megbízhatóságától. A korábban alkalmazott vezetőképesség mérő műszerek jórésze a vezetőképesség hőmérsékletfüggését lineárisnak feltételezte. A pontos elemző mérések azt mutatták, hogy sok esetben a hőmérsékletkompenzáció egyszerűsítése az oka a nem teljesen precíz vezetőképesség értékeknek, mivel a vizsgálandó vizes oldatok egy része nemlineáris hőmérséklet-összefüggést mutat.

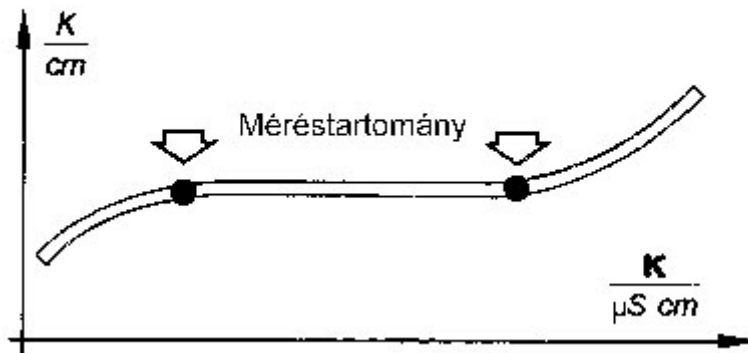
A megbízható kompenzáció a mikroprocesszor vezérlésű mérőműszerek alkalmazásával lehetséges. Ez esetben lehetőség nyílik a tetszőleges hőmérséklet / vezetőképesség összefüggés figyelembevételére a mátrix ismeretében.



Cellaállandó / méréstartomány

Tekintettel arra, hogy minden mérőcella csak egy bizonyos méréstartományban biztosít stabil értéket a vezetőképesség függvényében, figyelemmel kell lenni a tervezett méréstartományról a kiválasztott mérőcella cellaállandójának értékére.

A TetraConÒ mérőcellák cellaállandója ugyan igen stabil a javasolt méréstartományokban, azokat ellenőrző standardoldatokkal lehet beállítani.



Az ábrán látszik, hogy a cellaállandó a pillantnyi mért értéktől is függ. Mivel ez csak részben lineáris összefüggés egy bizonyos cellaállandó csak egy bizonyos tartományban (a lineáris szakaszban) alkalmazható teljes precizitással. Az EN 27888 EU szabvány szerint a különböző mérésstartományokra különböző cellaállandójú mérőcellák alkalmazandók. A táblázatban a fenti szabvány ajánlásait foglaljuk össze.

Mérésstartomány	Cellaállandó, K [1/cm]
< 20 lS/cm	0.01/cm
1 lS/cm ... 200 lS/cm	0.1/cm
10 l/cm ... 2 mS/cm	1/cm
100 lS/cm ... 20 mS/cm	10/cm
1 mS/cm ... 200 mS/cm	50/cm

Mérés kételektrodás mérőcellával

A hagyományos kételektrodás cella az ún. Kohlrausch mérőcella, mely két egymással szembekapcsolt elektródból áll, ami rendszerint grafitból, platinázott platinából, vagy rozsdamentes acélból készül és galvánelem képződés mentes az elektromos csatlakoztatásuk. Fontos, hogy elkerüljük az elektromos mező szétterjedését, erre a célra szolgál a lyuggatott "üvegharang" alkalmazása, ami viszont egyben a diffúziót és a hőmérsékletkiegyenlítődést zavarja.

A mérésstartományt az alkalmazott mérőcella cellaállandója szabja meg. A szokásosan alkalmazott mérőcellák cellaállandója 0.1 ... 100 /cm érték között van. A legtöbb műszerrel azonban csak a 0.1 ... 10 /cm közötti cellaállandójú elektródák használhatók.

Fontos jellemzője minden vezetőképességmérő cellának a rá jellemző polarizációs effektus (ami alatt minden olyan effektust értünk, amely a cella fegyverzete és a mérendő folyadék között fellép az áram hatására és a vezetőképesség értéket csökkenti ill. a cellaállandót növeli). A polarizációs effektust a mérőkör frekvenciájának növelésével és a

mérőcella felületének növelésével lehet csökkenteni, mindemellett igen jelentős szerepet játszik az elektróda anyaga is. Mivel pl. a 4 KHz a nagy vezetőképesség értékeknél határérték, így az elektróda anyaga komoly szerephez jut. A korábbi technikáknál a platinázott platina elektródot használták, amikor is a platina elektródra elektrolitikai úton egy igen vékony platina réteget leválasztva egy rendkívül nagy fajlagos felületű elektródát sikerült előállítani, így lehetővé vált a $K=1$ -es cellaállandónál az 50 mS/cm -ig történő mérés. Ezen cellák hátránya viszont:

- a platinázott platina réteg nem stabil (nem állja pl. a mosogatást)
- a platinázott platina nem szabad, hogy kiszáradjon
- időről időre mindig újra el kell végezni a platinázást
- ezekkel a cellákkal az igen tiszta vizek nem mérhetők
- a cellaállandó általában nem stabil, ezért újból és újból meg kell határozni.

Minden más anyagból készült elektróda viszont 20-1000 -szer nagyobb polarizációs effektussal rendelkezik. Pl. a grafitból, vagy a szinterezett platinából készült elektródák a közepes értékekig alkalmazhatók (kb. 10-200 mS/cm) a nikkelből ill. saválló acélból készültek kb. 100 m S/cm -ig használhatók. Ezekben a méréstartományokban a platinázott platina elektródok jól használhatók, figyelembe véve azok előbb felsorolt hátrányait. Megjegyzendő azonban, hogy a négyelektródás grafit celláknál – az optimális cellageometria miatt – a fentieknél lényegesen jobb paramétereket sikerült elérni. Ezek általában az 1 m S/cm ... 2 S/cm tartományban használhatók!



A kábel ellenállásának szerepe

A nagy vezetőképesség értékeknél a kábel ohmikus ellenállása már érezhető szerepet játszik a mérésnél. Elsősorban ebből az okból fejlesztették ki a négyelektródás mérőcellát.

A négyelektródás (TetraConÒ) mérőcella

A négyelektródás mérőcella a kételektródás cella továbbfejlesztett kivitele. A felépítés szerint a cella két áramelektrodból és két feszültségelektrodból áll. Az áramelektrodok biztosítják a méréshez szükséges erősségű áramot. A feszültségelektrodokkal igen nagy ohmikus körülmények között mérik az ohmikus feszültségesést a mérendő oldaton. Az ismert értékű áramerősség és az oldatra eső feszültségesés alapján kerül meghatározásra a mérendő oldat vezetőképességére jellemző feszültségesés a mérendő médiumban a feszültségelektrodák között. A polarizációs hatás így elkerülhető és ezáltal zavarmentessé tehető a mérés.

A négyelektródás cella alkalmazásának egy további előnye -optimalizált cellaelrendezésnél- , hogy a kisebb mértékű lerakódások az elektród felületén nem, vagy csak igen csekély mértékben befolyásolják a mérés pontosságát, mivel az áramelektrodákon kialakuló filmréteg nem borítja fel az elektromos mező képét.

Szalinitás

A szalinitás gyűjtőszám, mely a tenger összes sótartalmára utaló konvencionálisan g/kg -ban kifejezett, de mértékegység nélkül használatos szám. Egy S-35 ős szalinitású tengervíz 1 kg-ja tehát 35 g sót tartalmaz. (a karbonátok oxidban és a halogenidek kloridban kifejezve). Mérése csak mikroprocesszoros vezetőképességmérő műszerekkel lehetséges manuális átszámítási képletek alkalmazása nélkül, közvetlenül.

Mérés automatikus, nemlineáris hőfokkompenzációval (nLF)

A környezetvédelmi mérés technikában legáltalánosabban alkalmazott standard üzemmód, amikor is a tengervíz, felszíni vizek, ivóvíz, ill. a tiszta víz vonatkozásában a mikroprocesszoros mérőműszerbe gyárilag programozott értékhalmoz biztosítja a megfelelő pontosságú hőmérsékletkompenzációt.

A nemlineáris ("nLF") funkcióban történő mérés egyszerű és megbízható, mivel a hőmérsékletkompenzációt a mikroprocesszor végzi el a beállított vonatkoztatási hőfokra (általában 25 °C). Mindemellett (különösen a szokásos természetes vizektől eltérő ion-összetételű vizek esetében) a mérési hiba annál kisebb, minél inkább a vonatkoztatási hőfok közelében mérünk.



Mérés beállított lineáris hőfokkompenzációval (lin)

Részben vizes, vagy nem vizes, ill. erősen koncentrált oldatoknál ill. egyedi ion-összetételű oldatoknál merül fel az adott oldatra jellemző hőmérsékletkompenzáció igénye, ami viszonylag egyszerűen kivitelezhető, ha irodalmi adat rendelkezésre áll a mérendő médium hőmérsékletkoefficiensére vonatkozóan. Ezesetben az a együttthatót egyszerűen csak be kell állítani a műszeren, a

lineáris hőfokkompenzáció érvényesítéséhez.

Amennyiben a mérendő médiumról ilyen adat nem áll rendelkezésre, a kompenzációs faktor értékét meg kell határozni. Ez egy adott értékre az alábbi összefüggéssel lehetséges:

(A nemlineáris görbe felvétele sokkal bonyolultabb, és az adathalmaz készülékbe történő visszaprogramozása csak az igen komoly tudásszintű műszereknél lehetséges (pl.: WTW LF-3000)).

$$\alpha = \frac{\kappa(t) - \kappa(t_{REF})}{(t - t_{REF})} \cdot \frac{1}{\kappa(t_{REF})} \cdot 100 \quad \%$$

ahol

α = a lineáris hőmérsékleti együtttható (a WTW műszereken beállítható)

$\kappa(t)$ = a minta vezetőképesség értéke a mérési hőfokon

(HŐMÉRSÉKLETKOMPENZÁCIÓ NÉLKÜL mérve !)

$\kappa(t_{REF})$ = a minta vezetőképesség értéke a referenciahőfokon

(HŐMÉRSÉKLETKOMPENZÁCIÓ NÉLKÜL mérve !)

t = a mérési hőfok

t_{REF} = a referenciahőfok.

A különböző ionösszetételű oldatok vezetőképességének hőmérsékletfüggése különböző mértékű, és a koncentráció függvényében is változó, mégis alapszámként vehető az 1 ... 6 %/K közötti érték. A más hőfokon mért vezetőképesség átszámítása csak bizonyos korlátok között lehetséges és elfogadott. (A természetes vizek κ_{25} értéke pl. kb. 2% /K.)



A konduktométerekkel szemben támasztott főbb követelmények

Valamennyi mérőműszerrel szemben jogos felhasználói igény az **egyszerű**, magától értedődő **kezelhetőség**. Ezért az igényes gyártók a műszerek kezelőelemeit egyre ergonomikusabbá tervezik. Fontos szerepet kap a gombok színe és mérete is. A gombok feliratai kopásállóak, jól olvashatóak kell hogy legyenek. A gombok mérete az ujjak méretéhez kell hogy igazodjon. A kijelző mérete és szerkezete szintén kiemelkedő

szerepet kap a műszer kezelése szempontjából. A jó olvashatóság miatt itt is lényeges a méret, a megfelelő kontraszt és az áttekinthetőség. A magasabb kategóriájú műszerek esetében nem ritka a szöveges tájékoztatás (akár a felhasználó anyanyelvén). Fontosak a kijelzőn elhelyezett piktogramok, állapotjelzők, melyek vezetőképesség-mérésnél egyebek mellett a használt hőfokkompenzáció módjáról és a referencia hőmérsékletről adnak tájékoztatást.

A mikroprocesszoros készülékek üzemmód kapcsolása és méréstartomány váltása ma már természetes módon nyomógombbal történik. Vezetőképesség-mérő műszereknél igen hasznos az **automatikus méréstartomány váltás** (auto-range). Ez a funkció gondoskodik róla, hogy mindig az elérhető legnagyobb felbontással mérhessünk. A mérési komfort biztosításán túl az autorange az adott méréstartományban az elektródára adott áram frekvenciáját is szabályozza, tovább csökkentve ezzel az elektródán fellépő polarizációs effektus hatásait.

Állapot ellenőrzés: a mikroprocesszoros mérőműszereknél az automatikus állapotellenőrzés már a bekapcsoláskor kezdődik. Az ilyenkor induló önteszt program ellenőrzi az elektronika tökéletes működőképességét, megvillantva a kijelző valamennyi szegmensét, miközben egyes típusok ilyenkor (vagy a mérés teljes időtartama alatt) ellenőrzik a mérőelektróda állapotát is. Ez az állapotellenőrzés a pH-mérőknél pl. az elektróda törésére, oldottoxigén elektródáknál a membrán szakadására és az elektrolit fogyására vonatkozik.



A kalibráció során a kalibrációs értékeket a műszerek egyetlen gombnyomásra tárolják automatikusan, ahol kizárt a kalibráció utáni véletlen elállítódás veszélye. A kalibráció az egyik tipikusan olyan terület, ahol a mikroprocesszoros technika nemcsak a korábban megszokott műveleteket teszi komfortosabbá, hanem új lehetőségeket is kínál. A vezetőképesség-mérés reprodukálhatósága nagymértékben függ az elektródára jellemző cellaállandótól. A modern mikroprocesszoros konduktométerek esetében nem kell többé a cellaállandót manuálisan beállítani, a műszer automatikusan meghatározza azt. Vezetőképesség mérőkörök ellenőrzésére és beállítására a gyári certifikáttal ellátott 0,01 mol/l-es KCl oldat használatos. A műszerek ellenőrzését, amit természetesen a gyárból való kiszállítás előtt elvégeznek – szintén gyári certifikáttal ellátott – referencia ellenállásokkal oldották meg.

A minőségbiztosítási előírások úgy a **kalibráció**, mint annak **dokumentálása** vonatkozásában egyre szigorúbb követelményeket tartalmaznak. Ennek megfelelően az úgynevezett GLP-konform készülékek pl. a beépített valósídejű órájuk segítségével nyilvántartják a beállítható kalibrációs gyakoriságot és figyelmeztetnek, ha ez az intervallum túllépésre kerül. Mindemellett a naplózott mérési értékek mellé automatikusan odakerülnek a kalibrációs adatok is.

Az egyensúlyi értékbeállítást úgy a kalibráció, mint a mérés során képesek vizsgálni a mérőműszerek. Ezt a folyamatosan mért érték ciklus idő szerinti deriválásával oldották meg a fejlesztők. A funkció különböző fokozatú igénybevételével lehet „gyors-kalibrálni”, vagy a teljes egyensúlyt megvárva végrehajtani a stabil, változásmentes érték-beállításra törekvő precíziós kalibrációt. Ennek a funkciónak (AUTO READ) a

02.01.98	00:08
pH 4.37	25 °C
Tman	
02.01.98	00:05
pH 4.37	25 °C
Tman	
02.01.98	00:45
pH 4.40	25 °C
Tman	
CALIBRATION PROTOCOL	
02.01.98	00:45
DEVICE No.: 5357	
CALIBRATION pH	
Cal. Time: 01.01.98 / 00:48	
Cal. Interval: 7d	
AutoCal TEC	Tauto
Buffer 1	2.00
Buffer 2	4.01 *
Buffer 3	7.00
Buffer 4	10.00 *
C1	103.5mV 30.3°C
C2	-174.5mV 30.3°C
S1	-60±2 mV/pH
ASV1	1 mV
Sensor 1	+++
No. 11	
01.01.98	00:02
pH 9.95	31.1 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 21	
01.01.98	00:03
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 31	
01.01.98	00:04
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 41	
01.01.98	00:05
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 51	
01.01.98	00:06
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 61	
01.01.98	00:12
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	
Ident : 5	
No. 71	
01.01.98	00:13
pH 9.95	30.9 °C
Tauto	

használata igen praktikus akár reakció lefutás észlelésére, ugyanakkor egyszerű stacioner rendszerekben történő mérésekre is, minden olyan esetben, ahol különös gondot kell fordítani pl. az egyensúlyt biztosító diffúzió elérésére. (Tipikus esete ennek az oldott oxigén mérés, ahol a megfelelő mértékű reprodukálhatóság alapfeltétele a minél tökéletesebb diffúzió biztosítása a mérőelektróda membránjának közelében). Használatkor mindig egyenként kell indítani egy-egy gombnyomással az egyensúlyfigyelő ciklust, melynek elérésekor a kijelzett érték megmerevedik és a kijelzőn a megfelelő szimbólum villogása megszűnik. Az újabb megfigyelési ciklust újabb gombnyomással kell indítani, az egyensúlyi beállítás figyeléssel történő mérés tehát kvázi-folyamatos. A fenti szempontokon túl, új műszer vásárlása esetén célszerű az adott műszer referenciáit, szervízhatárát, terméktámogatást is megvizsgálni. Az igényes gyártók és képviselőik applikációs segédletekkel, az adott mérésről szóló jegyzetekkel, szakmai rendezvényekkel támogatják felhasználóikat.

Széles Gábor