

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи

Смирнов Алексей Михайлович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ МЕТРОЛОГИ-
ЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ЗОНДОВ**

Специальность: 05.11.15 – «Метрология и метрологическое обеспечение»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:
доктор технических наук Л.А. Конопелько**

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Методы и средства измерений УЭП жидкостей	9
1.1. Понятие электропроводности	9
1.2. Датчики электропроводности в CTD-зондах	12
1.2.1. Датчики типа Neil Brown Instrument Systems (NBIS).	13
1.2.2. Датчики фирмы «Sea Bird Electronics Inc» (SBE).	15
1.2.3. Датчики фирмы «Guildline Instruments Ltd» (Guildline)	16
1.2.4. Датчики фирмы «IDRONAUT S.r.l.»	16
1.2.5. Бесконтактные (индуктивные) датчики.	17
1.3. Актуальные проблемы метрологического обеспечения гидрологических зондов.	20
1.4. Государственный первичный эталон СССР и РФ	22
1.5. Эталоны национальных метрологических центров	24
Выводы к первой главе	30
Глава 2. Теоретическое исследование электрохимических процессов в кондуктометрической ячейке	31
2.1. Анализ электрохимических процессов в кондуктометрической ячейке	31
2.2. Электрическая модель кондуктометрического датчика	38
2.3. Методика подбора параметров ЭЭСЗ	42
Выводы ко второй главе	47
Глава 3. Эталонная установка для метрологического обеспечения гидрологических зондов	48
3.1. Реализация Эталонной установки	48
3.1.1. Система поддержания и измерения температуры	49
3.1.2 Измерительная система импеданса	52
3.1.3. Кондуктометрические ячейки. Определение постоянной ячеек	55
3.2. Моделирование распределения электрического поля в ячейке	57

3.3. Эквивалентная схема 4х-электродной ячейки	67
Выводы к 3 главе	71
Глава 4. Метрологические исследования эталонной установки	72
4.1 Формирование математической модели измерений	72
4.2. Определение метрологических характеристик эталонной установки	73
4.3. Вклады неопределённости, оцениваемые по типу А	74
4.4. Вклады неопределённости, оцениваемые по типу В	75
4.4.1. Определение вклада, обусловленного неопределённостью измерения удельного сопротивления жидкости в кондуктометрической ячейке	75
4.4.2. Определение вклада, обусловленного неопределённостью измерения температуры	76
4.4.3. Определение вклада, связанного с оценкой кондуктивной постоянной	77
4.4.4. Определение вклада, обусловленного влиянием CO ₂ окружающей среды	79
4.5. Определение суммарной стандартной и расширенную неопределённости измерений	80
Выводы к четвертой главе.	83
Глава 5 Практическая значимость эталонной установки	84
5.1. Совершенствование ГПЭ ГЭТ 132-99	84
5.2. Разработка новой версии поверочная схема	85
5.3. Участие в международных сличениях	86
5.4. Разработка СО УЭП жидкостей	87
Выводы к пятой главе	88
Заключение	89
Список литературы	91
Приложения	94
Приложения А – Решение ученого совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» от 01.11.2017 г.	95

Приложение Б – Акт государственных испытаний государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132-99	96
Приложение В – Приказ № 596 от 02.04.2018 г. «Об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м»	101
Приложение Г – Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей	103
Приложение Д – Результаты международных сличений	113
Приложение Е – Акт внедрения	116

Введение

Актуальность исследования

Одним из приоритетных направлений развития Российской Федерации является превращение Северного морского пути в национальную транспортную коммуникацию (1, 2). Решение этой задачи тесно связано с паспортизацией океана, т.е. описанием физико-химических свойств морской воды, для чего широко используются гидрологические зонды, которые позволяют на основе измеренных значений температуры, гидростатического давления и удельной электрической проводимости (УЭП) «in situ» рассчитывать такие параметры морской воды как соленость, плотность и скорость звука. Также по изменениям УЭП можно судить о мелкомасштабных и турбулентных процессах, протекающих в морской среде.

Работы по обеспечению единства электрохимических измерений были начаты в метрологических институтах в начале 70-х годов прошлого века. В конце 90-х годов специалистами ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Суворовым В.И., Хажуевым В.Н. и ФГУП «ВНИИФТРИ» Овчинников Ю.А. и Левцовым В.И. был разработан и утвержден государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99, возглавивший государственную поверочную схему для средств измерений (3).

Расширение круга задач в гидрометеорологии, экологии, в сфере обороны и безопасности и др. областях привело к росту парка гидрологических зондов, изготовленных как отечественными, так и иностранными разработчиками. Метрологическое обеспечение гидрологических зондов нового поколения не могло быть основано на ГЭТ 132-99 в силу недостаточной точности воспроизведения единицы УЭП и ограниченности действовавшей системы передачи размера единицы УЭП.

В последнее десятилетие актуальность проблемы возросла, в связи с чем в 2015 году во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были начаты исследования, направленные на совершенствование ГЭТ 132-99 и последующую модернизацию системы передачи размера единицы УЭП средствам измерений, в том числе гидрологическим зондам.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка и исследование новой эталонной установки для государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости

сти жидкостей ГЭТ 132-99 с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современным и перспективным требованиям и решение актуальной задачи повышения уровня метрологического обеспечения гидрологических зондов.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Сформулировать требования к метрологическим характеристикам установки на основе анализа метрологических и технических характеристик гидрологических зондов (в части измерения УЭП), состояния эталонной базы РФ в области кондуктометрии и ведущих зарубежных метрологических центров;
2. Разработать новые высокоточные кондуктометрические ячейки, на уровне лучших зарубежных аналогов;
3. Создать на основе разработанных ячеек новую эталонную установку, позволяющую повысить точность воспроизведения единицы УЭП жидкостей первичного эталона;
4. Провести теоретические и экспериментальные исследования характеристик эталонной установки с целью выявления факторов, влияющие на результат измерений УЭП жидкостей и разработать методы их минимизации;
5. Разработать проект новой поверочной схемы, предлагающий методы и средства для передачи единицы УЭП жидкостей от государственного первичного эталона новым типам приборов.

Научная новизна

Предложено и реализовано новое конструктивное исполнение 4х-электродных ячеек по принципу «цилиндр в цилиндре», что позволило минимизировать влияние электрохимических и термодинамических процессов, протекающих, как внутри ячейки, так и в окружающем ее значимом пространстве, а также сократить минимальный объем раствора необходимого для измерения.

Предложена и обоснована новая математическая модель ячейки для расчетного подтверждения ее постоянной, построенная на анализе электрохимических процессов, протекающих внутри ячейки.

Разработана, создана и исследована эталонная установка на основе переменноточковой кондуктометрии с двумя 4х-электродными ячейками. Включение в состав ГПЭ единицы УЭП ГЭТ

132-2018 данной установки позволило улучшить метрологические характеристики первичного эталона

Предложен новая поверочная схемы, регламентирующая методы и средства передачи единицы УЭП жидкостей гидрологическим зондам от государственного первичного эталона.

Практическая ценность работы

Практическая реализация результатов исследований заключается в создании новой эталонной установки на основе переменноточковой кондуктометрии с 4х-электродными ячейка.

Эталонная установка введена в состав ГЭТ 132-2018, что повысило точность воспроизведения единицы УЭП в 2-2,5 раза. Приказ об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей № 596 от 02.04.2018.

Разработанная установка позволяет расширить измерительные и функциональные возможности ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и участвовать в международных сличениях, посвященных измерение УЭП жидкостей в широком диапазоне параметров питающего напряжения.

Проект поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей охватывает весь парк анализаторов кондуктометрического типа и предусматривает улучшение метрологических характеристик разрядных рабочих эталонов.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

Методические и технические решения, позволившие разработать эталонную установку и повысить в 2-2,5 раза точность воспроизведения и передачи размера единицы УЭП:

– новые кондуктометрических ячеек, реализующих принцип «цилиндр в цилиндре», в которых снижено влияние электрохимических процессов (поляризационных эффектов, паразитных емкостей) на измерение УЭП;

– гальванически развязанная измерительная системы импеданса для 4-х электродных кондуктометрических ячеек с расширенным функциональными возможностями.

Экспериментально подтвержденная математическая модель ячейки, построена на анализе электрохимических процессов, отражающих в обобщенном виде совокупность происходящих в ячейке процессов, позволяет определить постоянную ячейку во всем диапазоне измерений УЭП жидкостей.

Результаты исследований эталонной установки с целью установления ее метрологических характеристик, подтверждены первичными эталонными растворами УЭП жидкостей, приготовленные в соответствии с рекомендациями (4).

Проект поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, который включает новые группы СИ и предлагает методы и средства передачи единицы УЭП жидкостей.

Личный вклад автора

Все выносимые на защиту результаты и положения диссертационной работы получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Автором разработаны структура и состав эталонной установки, совместно со специалистами ООО «Сибпромприбор-Аналит» разработана конструкция кондуктометрических ячеек. Автор непосредственно разрабатывал проекта поверочной схемы. Доля участия автора в трудах, опубликованных в соавторстве, не менее 75 %.

Апробация и реализация результатов диссертации

Основные положения и результаты работ были опубликованы, доложены и получили одобрение на следующих конференциях:

Всероссийская научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений», Московская область, 2017;

Международная научно-техническая конференция «Измерение, контроль, информатизация», Барнаул, 2017;

Международная научно-практическая конференция «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и национальной системе обеспечения единства измерений», Санкт-Петербург, 2017 г.;

IV семинар «Метрологическое обеспечение, калибровка и поверка средств измерений медицинского назначения», Санкт-Петербург, 2017 г.

Результаты экспериментальных исследований установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов представлены на межведомственной комиссии по проведению государственных испытаний государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99 и НТК Росстандарта, Санкт-Петербург, 2017 г.

Глава 1. Методы и средства измерений УЭП жидкостей

1.1. Понятие электропроводности

Область и методы измерения удельной электрической проводимости растворов объединяются общим термином – кондуктометрия (от англ. conductivity — электропроводность). Определение удельной электрической проводимости (далее – УЭП) вытекает из основных уравнений электродинамики (5, с.127), согласно которым УЭП – это коэффициент пропорциональности между плотностью тока и вектором напряженности электрического поля:

$$\vec{i} = \chi \cdot \vec{E} = \chi \cdot \text{grad}\varphi, \quad (1),$$

где \vec{i} – плотность тока (электрический ток, проходящий через единицу площади поперечного сечения), А/м²;

χ – удельная электрическая проводимость, См/м;

φ – внутренний электрический потенциал в проводящей среде, В;

\vec{E} – напряженность электрического поля в проводящей среде, В/м.

Из уравнения 1 следует определение единицы УЭП (χ): единица УЭП численно равна току (в амперах), проходящему через слой электролита с постоянным поперечным сечением, равным единице, под действием градиента электрического поля в 1 В на единицу длины 1 м. Размерность УЭП имеет вид $[\chi]=L^{-3}T^3I^2$ и называется «Сименс на метр».

С другой стороны, УЭП, как физическая величина, не обладающая свойствами аддитивности, не может быть измерена напрямую, поэтому измеряют функционально связанное с УЭП сопротивление (R) однородного проводника, которое прямо пропорционально длине проводника (l) и обратно пропорционально площади (S) его поперечного сечения (ф.2)

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = A \cdot \frac{1}{R}, \quad (2),$$

где A – кондуктивная постоянная ячейки, м⁻¹;

Из уравнения следует, что точность измерения УЭП зависит от точности определения сопротивления и кондуктивной постоянной.

Начало кондуктометрии было положено Кольраушем в конце XIX века, когда он впервые определил электропроводность растворов электролитов так называемым абсолютным (геометрическим) методом. Постоянная ячейки определялась по геометрическим размерам измерительной ячейки. Трубки калибровались с помощью ртути и измерения геометрических размеров, т.е. определялось среднее поперечное сечение трубки и ее длина. Исходя из этих данных рассчиты-

валась постоянная ячейки. В своей работе Кольрауш уделил внимание подбору веществ, пригодных для приготовления стандартных растворов. Стандартные растворы, полученные Кольраушем, применялись и применяются до сих пор для калибровки ячеек проводимости (6, с 20).

В начале XX века Краус и Паркер обнаружили разногласия в данных, полученных Кольраушем. В результате их работы с помощью четырех ячеек, постоянная которых определялась методом Кольрауша, были перепроверены значения УЭП стандартных растворов. Полученные данные были приняты в качестве стандартных, как более достоверные и точные. В 1933 году Джонс и Бредшоу провели новые абсолютные измерения УЭП. Вначале ими были использованы ячейки, заполненные ртутью, удельное сопротивление которой равнялось одному Ом и измерялось на постоянном токе. Так была определена постоянная ячейки, однако, эти ячейки не подходили для измерения УЭП стандартных растворов KCl, т.к. это требовало измерения больших сопротивлений, что приводило к снижению точности. Поэтому авторы измерили УЭП растворов концентрированной серной кислоты, при помощи которых откалибровали ячейки для измерений 1М раствора хлористого калия. Этот раствор использовали для калибровки ячеек для измерений 0,1М раствора KCl. Измерения 0,01 М раствора происходило по аналогичной схеме. Следовательно, для получения значений УЭП «стандартных» растворов хлористого калия понадобилось провести ряд последовательных независимых измерений, что приводило к накоплению систематической погрешности (7).

За последующие годы все эти данные неоднократно пересматривались с учетом технологического прогресса, изменений в определении величины ома, температурной шкалы (IPTS-48, IPTS-60, IPTS-90), атомной массы калия и хлора. В настоящий момент значения всех трех реперных растворов представлены в рекомендациях МОЗМа (8, 9).

Таблица 1 – Реперные растворы УЭП жидкостей

Концентрация KCl г на 1000 г раствора	Удельная электрическая проводимость, См/м при температурах		
	0 °C	18 °C	25 °C
71,1352	6,514	9,781	11,131
7,41913	0,7134	1,1163	1,2852
0,745263	0,07733	0,12201	0,14083

Кондуктометрия, как метод физико-химического анализа, выгодно отличается от других методов тем, что находит применение практически в любых условиях (в широком диапазоне температур и давлений, с агрессивными средами и сверхчистой водой) и решает задачи в различных областях промышленности и науки:

- контроль содержания влаги в нефтепродуктах;
- контроль опресненной воды;
- радиосвязь с подводными объектами;
- паспортизация мирового океана;
- контроль чистоты растворителей в микроэлектронике и фармацевтике;
- мониторинг погоды и климата;
- промышленная энергетика;
- производство минеральных удобрений;
- экологический мониторинг;
- обнаружение железомарганцевых конкреций в морской геологии;
- контроль теплоносителей АЭС;
- контроль качества продукции.

1.2. Датчики электропроводности в STD-зондах

Для целей исследования мирового океана успешно применяются STD-зонды, позволяющие получать в процессе зондирования профили вертикального распределения температур и электропроводности. Чаще всего датчики всех трех параметров (электропроводность, температура, гидростатическое давление) размещаются в едином корпусе зонда. Также возможно оснащение дополнительными датчиками: рН, растворенного в воде кислорода, мутности, флуоресценции, ион-селективными датчиками и др. В океанологической аппаратуре практически одинаковое распространение получили как контактный (кондуктивный) метод измерения удельной электропроводности воды, так и бесконтактный (индуктивный).

Кондуктивный метод основан на измерении проводимости морской воды на участке между двумя (или более) электродами, при индуктивном – проводимость определяется по изменению величины взаимоиндукции в тороидальном трансформаторе, где одна из обмоток представляет собой «виток» морской воды. Конструктивно, оба типа датчиков имеют один общий элемент – проточный канал, объем которого является реперным для измерения проводимости протекающей через него морской воды.

В морской воде растворены все элементы, встречающиеся на Земле. Отличительной чертой солевого состава морской воды открытых частей океана является то, что относительная доля растворенных компонентов приблизительно постоянна. (закон Дитмара). Это позволяет определять общую соленость, измерив лишь один из компонентов, например ионы хлора, доля которого составляет примерно 55 %. Соленость же – это некая обобщенная характеристика, которая описывает морскую воду, как химическую среду. В 1902 году Кнудсенем был предложен метод определения солености, на основании которого было дано следующее определение – соленость определяется как масса в граммах всех твердых растворенных неорганических веществ, содержащихся в 1 кг морской воды, при условии, что бром и йод заменены эквивалентным количеством хлора, а все органические вещества сожжены при температуре 480 °С. Количественно соленость определяется в граммах на килограмм, т.е. в промилле [10, 38]. В результате всех работ по определению солености было получено следующее эмпирическое соотношение между хлорностью (величина Cl в граммах на 1 кг морской воды, которая равна числу граммов серебра, необходимого для осаждения галогенов в 0,3285233 кг морской воды) и соленостью

$$S_{Cl} = 1,805Cl + 0,030 \quad (3)$$

Среднее квадратическое отклонение результатов измерений (9 проб) от прямой составило 0,01 ‰ по солености, наибольшее индивидуальное отклонение было 0,022 ‰. На основе данного уравнения были подготовлены Гидрографические таблицы, устанавливающие связь между соленостью, плотностью и хлорностью, которыми пользовалась в первой половине XX века.

С развитием техники в 60х годах стали применяться физические методы измерения солености. Солемеры позволяли сравнивать проводимость пробы с проводимостью нормальной морской воды при определенной температуре. Было установлено, что плотность может быть определена по измерениям электропроводности на порядок точнее, чем по хлорности. Это обусловлено тем, что электропроводность зависит от изменения концентрации любого иона, а соленость только от галогенов.

Чтобы унифицировать все расчеты возникла необходимость применять такое практическое определение солености, которое должно было удовлетворять следующим требованиям:

- быть воспроизводимым в любой лаборатории мира, независимо от содержания ионов в местных водах;
- быть консервативной характеристикой;
- позволять вычислять разность плотностей с приемлемой точностью в любой водной массе.

Поэтому новое определение солености было дано через относительную электропроводность. Относительной электропроводностью R_t называется отношение удельной электропроводности пробы морской воды $\chi(S, t, 0)$ к удельной электропроводности воды, имеющей соленость

точно 35 ‰ χ (35, t, 0), обе пробы должны быть при одной и той же температуре и атмосферном давлении.

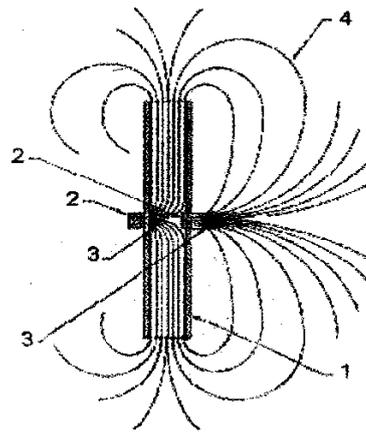
В 1978 году в Париже была рекомендована Шкала практической солености (ШПС-78), на основе которой были подготовлены все океанографические таблицы. В ШПС-78 отказались от соотношения хлорность – хлорность – соленость в пользу соотношения относительная электропроводность – соленость. Так, абсолютная соленость S_A определялась как отношение массы растворенных веществ в морской воде к массе раствора. Поскольку на практике данная величина непосредственно измеряться не может, то ввелось понятие практической солености S .

Практическая соленость определяется как функция относительной электропроводности при 15 °C проб морской воды по отношению к стандартному раствору KCl. В результате был получен полином, связывающий соленость (S) и относительную электропроводность при 15 °C (R_{15}) [10, 41].

1.2.1. Датчики типа Neil Brown Instrument Systems (NBIS).

Одним из основоположников всех CTD-зондов является Н. Браун, который в 1962 году разработал индуктивный преобразователь для работы под водой, а позже и платиновый термометр сопротивления с двойным мостом для компенсации влияния температуры, схему компенсации давления и фазосдвигающий генератор «Paraloc». В 1963 году была создана первая автоматизированная система ASWEPS, измеряющая УЭП, температуру, давление, на основании которых рассчитывалась соленость «in situ».

Наиболее удачной ячейка NBIS является 4х-электродная, в первом варианте которой два платиновых электрода (один токовый, другой потенциальный) расположены внутри цилиндрической трубки из алюмооксидной керамики друг напротив друга. Аналогичная пара электродов (токовый и потенциальный) нанесены на внешние стороны ячейки. Все четыре электрода расположены в одной плоскости, перпендикулярной к оси трубки (рис. 1). Внутренний диаметр трубки составляет 2 мм, а длина 8 мм. Такая конструкция устойчива к загрязнению, поскольку внутренний потенциальный электрод установлен в таком месте, где линии тока разветвляются и, следовательно, градиент потенциала минимален. Как показали результаты математического моделирования подобной ячейки, конфигурация линий тока, формирующих проводящий столб воды, определяется не расстоянием между электродами и их размерами, как в двухэлектродной ячейке, а размерами самой трубки, где имеется наибольшая плотность линий тока.



1 - ячейка; 2 - потенциальные электроды; 3 - токовые электроды;
4 - распределение линий тока

Рисунок 1 – Распределение электрического поля в четырехэлектродной ячейке NBIS.

На более поздних СТД-зондах используются ячейки NBIS усовершенствованной конструкции (рис. 2). Форма внутреннего сечения проточного канала изменена с круглой на квадратную, а размеры сечения увеличены до $4 \times 4 \text{ мм}^2$. Длина трубки также увеличена до 30 мм. Платиновые электроды нанесены методом напыления.

В результате переработки конструкции датчика величина эффекта минеральных отложений снижена в 4 раза. Дополнительная минимизация этого эффекта достигается при регулярной промывке датчика 0,1N раствором HCl.

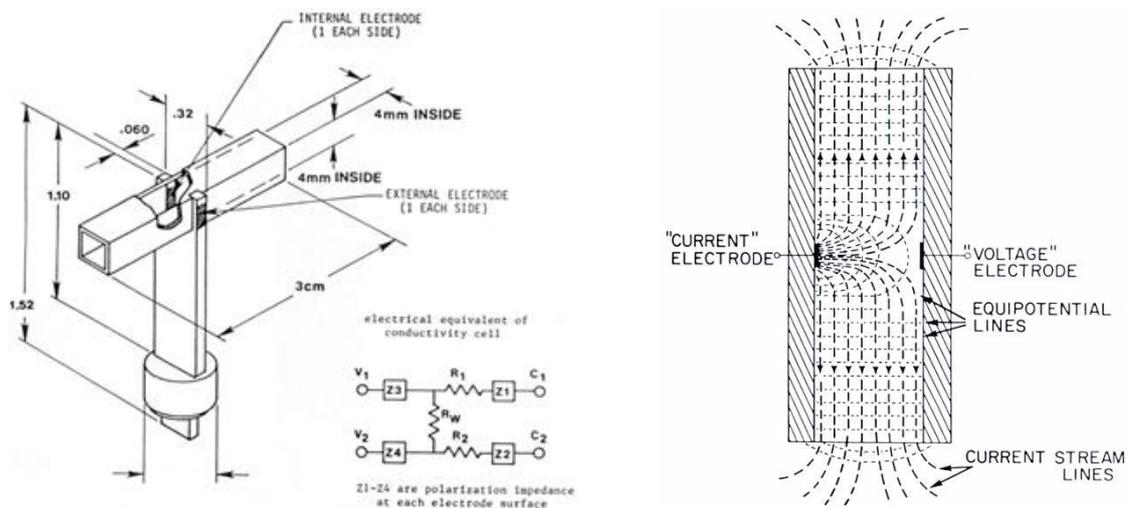
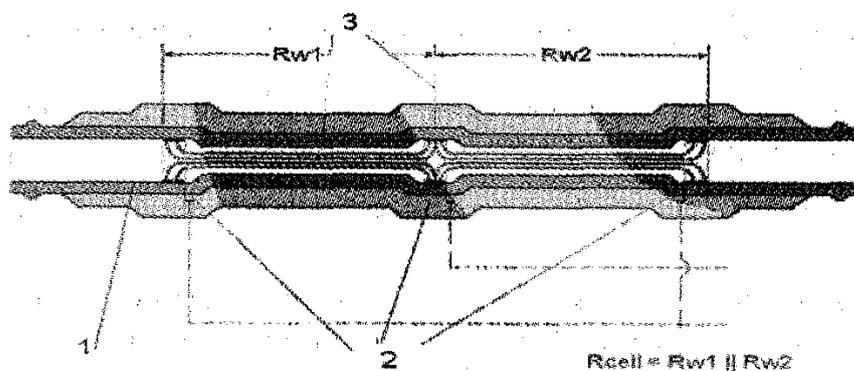


Рисунок 2 – Схема 4х-электродной ячейки NBIS и распределение силовых линий в ней.

1.2.2. Датчики фирмы "Sea Bird Electronics Inc" (SBE).

Датчиком электропроводности во всех зондах данной фирмы выступает 3х-электродная ячейка, внешние электроды которой замкнуты и на них подается одинаковый потенциал. Добавление третьего электрода к имеющимся двум призвано уменьшить паразитные эффекты, вследствие четкой локализации измерительной области и снижения влияния на результаты измерений воды, находящейся вне рабочего объема датчика (рис. 3). Ячейка имеет три кольцевых платинизированных электрода шириной 10 мм, размещенных внутри трубки из боросиликатного стекла длиной 190 мм и внутренним диаметром 7 мм. Крайние электроды расположены симметрично относительно центрального и на расстоянии 50 мм от него. При такой конструкции сопротивление ячейки снижается, и чтобы получить приемлемое значение, требуется соответствующим образом увеличивать ее длину. Внутренний диаметр трубки на участке между крайними электродами сужен до 4 мм.



1 – ячейка; 2 – электроды; 3 – распределение линий тока

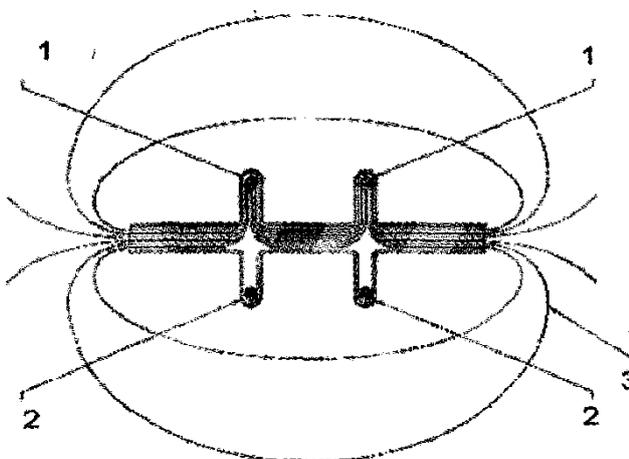
Рисунок 3 – Схема 3х-электродной ячейки

В связи с тем, что в используемой ячейке практически отсутствует влияние внешнего поля, сам датчик имеет хорошие метрологические характеристики, однако из-за большой длины ячейки и малого сечения проточного канала вода через такой капилляр не протекает с требуемой скоростью, для этого пришлось использовать систему принудительной прокачки (специальную помпу). Малый диаметр проточного канала также делает зонды фирмы SBE чувствительными к загрязнению. В результате несмотря на то, что быстродействие датчика составляет 0,07 с, реальные временные характеристики всего STD-комплекса оказываются ниже и, кроме того, наличие помпы накладывает ограничения на скорость зондирования. С другой стороны, использование помпы позволяет согласовать амплитудные и фазово-частотные характеристики датчиков УЭП и температуры, тем самым снижая динамическую погрешность при определении солености (11, с. 36). Последние модели STD-зондов фирмы SBE модернизированы – для исключения погрешностей, вносимых помпой, для забора воды используются Y-образные трубки. В результате

этого, вода в проточный канал ячейки поступает отдельно, а не через помпу, что исключает возможность попадания пузырьков воздуха в ячейку.

1.2.3. Датчики фирмы «Guildline Instruments Ltd» (Guildline)

Также, как и в NBIS, в зондах Guildline были разработаны 4х-электродные датчики, но расположение электродов было иным: пара токовых (питающих) и потенциальных (измерительных), расположены зеркально внутри проточной трубки на разных сторонах ячейки (рис. 4), которая не требует применения системы прокачки. К недостаткам такой конструкции можно отнести возникающие дополнительные погрешности, образующиеся вследствие задержки "старой" воды в отрезках при произвольной ориентации и наклонах датчика в ходе зондирования.

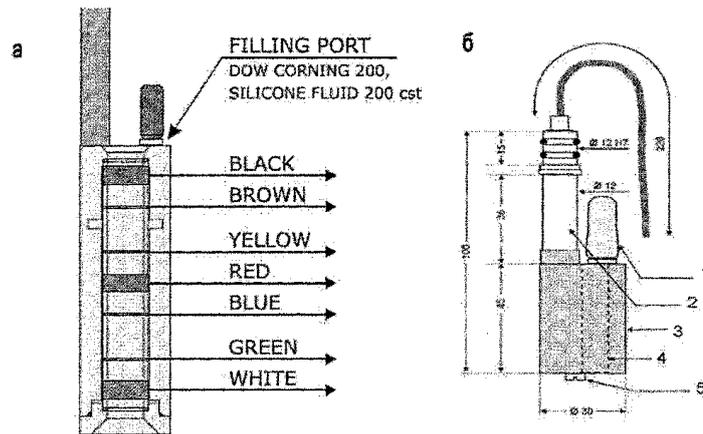


1 – токовые электроды; 2 – потенциальные электроды; 3 – распределение линий тока

Рисунок 4 – Схема четырехэлектродной ячейки

1.2.4. Датчики фирмы "IDRONAUT S.r.l."

Фирмы "IDRONAUT S.r.l." использует 7ми-электродную ячейку, характерной особенностью которой является сравнительно большой диаметр проточной трубки (рис. 5). А небольшой объем ячейки при увеличенном диаметре не требует принудительной прокачки воды. 7ми-электродные датчики конструируются по принципу двойной ячейки. Центральный электрод возбуждается переменным током, который протекает к крайним электродам (они функционируют как земляные шины и защищают от внешних воздействий). Две пары других электродов, измеряющие разность напряжений, размещены попарно между центральным и крайними электродами



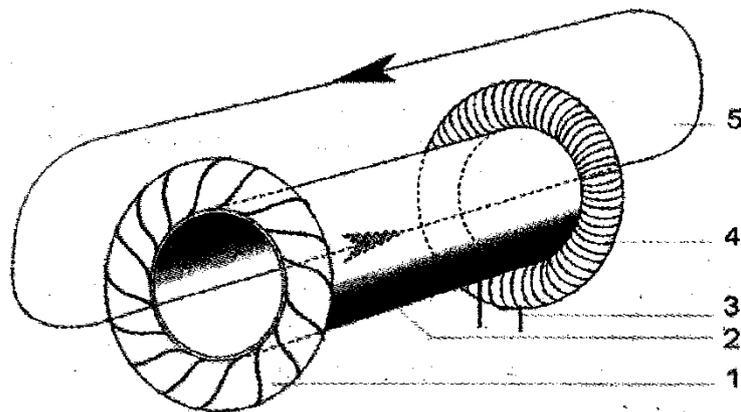
red-brown-green – токовые электроды, yellow-blue – потенциальные электроды, black-white – экранирующие электроды;

1 – резиновый компенсатор давления; 2 – титановое основание; 3 – корпус из PPS-пластика;
4 – кварцевая трубка; 5 – штуцер заполнения маслом

Рисунок 5 – Схема 7ми-электродной ячейки

1.2.5. Бесконтактные (индуктивные) датчики.

Сущность индуктивного метода определения электропроводности морской воды заключается в измерении ЭДС взаимной индукции в обмотке одного из тороидальных трансформаторов, установленных коаксиально друг к другу в результате индуктивной связи между ними через «виток», образуемый морской водой с изменяющейся проводимостью (рис. 6).

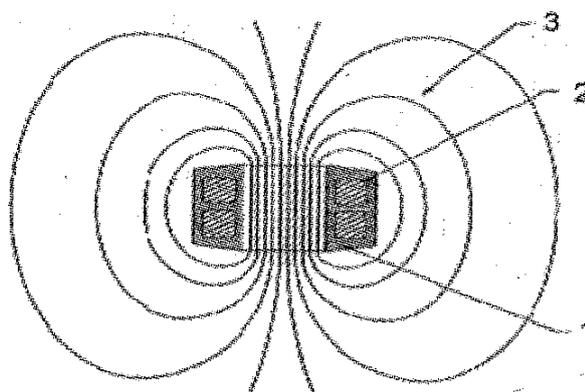


1 – первичная обмотка; 2 – трубка ячейки, 3 – компенсирующая обмотка;
4 – вторичная обмотка; 5 – токовая петля – "виток" воды;

Рисунок 6 – Схема индуктивной ячейки

Так как в индуктивных датчиках отсутствует непосредственный электрический контакт с исследуемой средой, здесь также отсутствуют такие недостатки, как поляризационный эффект,

влияние загрязнения поверхности и т.п. В то же время, измерения проводятся не в четко ограниченном и сравнительно большом объеме (по сравнению с кондуктивным методом). На эту постоянную оказывает влияние не только внутренняя полость тороидальных трансформаторов, но и их внешняя поверхность, а также окружающие тела, попадающие в область витка. Таким образом при погружении подобного датчика в бесконечное пространство исследуемой среды сопротивление «витка» может быть достаточно четко определено только для участков, ограниченных внутренними стенками датчика. Для других, внешних, участков на это сопротивление будет влиять сопротивление окружающего объема воды (рис. 7).



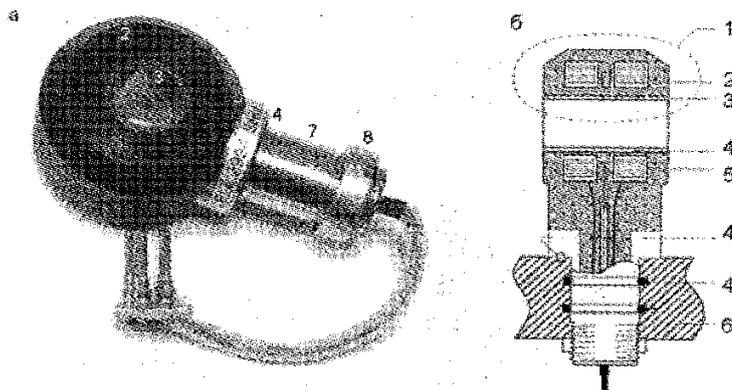
1 - корпус ячейки; 2 - кольца тороидальных трансформаторов;
3 - распределение линий тока

Рисунок 7 – Распределение электрического поля в индуктивной ячейке

Для повышения чувствительности индуктивных датчиков используется несколько путей. Один из них – применение сердечников с большей магнитной проницаемостью, например, ферритов. Однако такие материалы нестабильны и чувствительны к механическим воздействиям, что снижает эффективность их применения. Другой путь повышения чувствительности – увеличение напряжения питания преобразователя – ограничен порогом насыщения возбуждающего сердечника. Кроме ограниченной чувствительности, индуктивные датчики имели и другие недостатки, связанные с изменчивостью магнитной проницаемости сердечников от времени, от температуры и от действующего на них давления.

Для защиты датчиков от воздействия внешнего давления в ряде океанографических приборов сердечники датчиков защищают герметичным прочным корпусом. Если корпус выполнен из металла, то в некоторых случаях он нуждается в изоляции от воды. Эта изоляция также оказывается влияющим фактором на метрологические характеристики датчика.

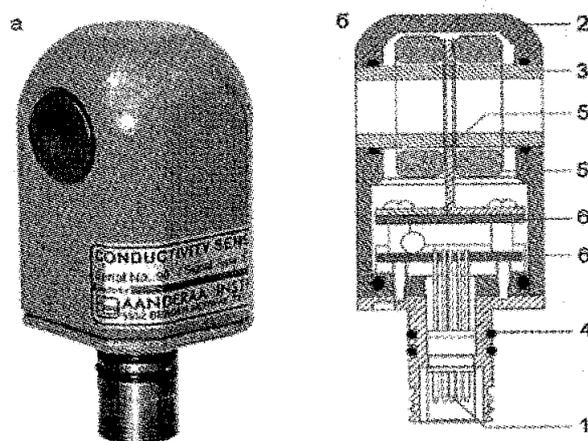
Наиболее распространенными европейскими индуктивными датчиками являются датчики, производимые норвежской фирмой «Aanderaa Data Instruments AS» (рис.8). Монолитный блок из эпоксидной полиуретановой пластмассы содержит два тороидальных трансформатора, надетых на кварцевую трубку. Обмотка первого тороида возбуждает ток в «витке» воды через отверстие ячейки, что приводит к появлению напряжения в обмотке второго тороида. В свою очередь, компенсирующая обмотка тоже создает ток в «витке», но в противоположном направлении. Величина компенсирующего тока и будет являться мерой электропроводности в витке воды.



1 – «виток» воды; 2 - монолитный блок; 3 - кварцевая трубка; 4 - уплотнительные кольца; 5 - тороидальные трансформаторы; 6 - корпус зонда; 7 - хвостовик (с предусилителем для ячейки 2994); 8 - крепежная гайка

Рисунок 8 – Внешний вид индуктивных датчиков типа 3619 и 2994

Типичная индуктивная ячейка фирмы AADI имеет диаметр отверстия около 12,7 мм и длину около 29 мм. Геометрическая постоянная ячейки около $10,3 \text{ мм}^{-1}$, что соответствует сопротивлению воды внутри нее около 53 Ом при солености 35 ‰, температуре 15 °С и нулевом давлении. Однако, в связи с тем, что у индуктивного датчика имеется внешнее поле, реальное сопротивление «витка» воды, которое считывается измерительным преобразователем, составляет около 65 Ом, т.е., примерно 18 % этого сопротивления приходится на воду, находящуюся вне измерительного канала.



1 - разъем; 2 - титановый корпус; 3 - кварцевая трубка; 4 - уплотнительные кольца; 5 - тороидальные трансформаторы; 6 - платы предусилителя и дополнительного выходного интерфейса (для датчика 4319)

Рисунок 9 – Внешний вид индуктивных датчиков типа 3919 и 4319 AADI

Фирмой «Falmouth Scientific, Inc» создан новый тип индуктивного датчика – NXIC, который не имеет внешнего поля. Если взять два обычных тороидальных индуктивных датчика и расположить их рядом в одной плоскости, то кратчайшая траектория общего «витка» воды будет проходить через их оба отверстия и не зависеть от каких-либо других проводящих элементов, находящихся рядом. Именно этот факт и положен в основу нового датчика. В ходе экспериментов, проводимых в ФГУП «ВНИРО», было установлено, что объемные параметры электромагнитного поля такого датчика практически ограничены собственными размерами датчика (12, с. 43).

1.3. Актуальные проблемы метрологического обеспечения гидрологических зондов в РФ

Решение задачи метрологического обеспечения гидрологических зондов требует комплексного подхода, учитывающего три взаимосвязанных вопроса: метрологический, структурный и финансовый.

Несмотря на многообразие конструкторских решений, большинство зондов имеют схожие метрологические характеристики и предназначены для измерения STD-параметров морской воды в следующих диапазонах:

- С – УЭП жидкостей в диапазоне от 0,05 до 5 (реже 8) См/м и относительной погрешностью не более $\pm 0,1$ %;
- Т – температура в диапазоне от -5 до +35 °С и абсолютной погрешностью не более $\pm 0,005$ °С;
- D – гидростатическое давление в диапазоне от 0 до 60 (реже 100) МПа и приведенной погрешностью $\pm 0,1$ %

Максимально данная аппаратура представлена в Дальневосточном регионе, Южно-Черноморском, а также в северных портах. И если метрологические характеристики рабочих эталонов единиц давления (13) и температуры (14) способны обеспечить проведение поверки, калибровки и испытаний зондов, то рабочие эталоны единиц УЭП жидкостей – нет, в силу недостаточной точности воспроизведения единицы УЭП и ограниченности действовавшей системы передачи размера единицы УЭП.

Рост парка зондов поставил актуальную задачу по их метрологическому обеспечению в Российской Федерации, разработки новых схем и методов передачи единицы УЭП жидкостей, поскольку государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости не охватывает гидрологические зонды. Решения всех этих вопросов невозможно без совершенствования ГПЭ единицы УЭП жидкостей ГЭТ 132-99.

Совершенствование первичного эталона позволит пересмотреть точностные характеристики рабочих разрядных эталонов в сторону их улучшения, расширить номенклатуру стандартных образцов УЭП жидкостей (15) и регламентировать схему передачи единицы УЭП жидкостей зондам гидрологическим от государственного первичного эталона.

Кроме того, актуальна задача по снижению количества работ на первичном эталоне, поскольку парк рабочих эталонов 1-го разряда единицы УЭП в нашей стране насчитывает порядка 60 штук, а на передачу единицы каждому уходит по 2-3 рабочих дня.

В 2015 году во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» было обосновано улучшение метрологических характеристик ГПЭ единицы УЭП жидкостей ГЭТ 132-99 от полутора до двух раз (в зависимости от поддиапазона воспроизведения) за счет разработки и введение в состав эталона новой установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов.

1.4. Государственный первичный эталон СССР и РФ

Государственный специальный эталон единицы удельной электрической проводимости растворов электролитов (ГСЭ УЭП) создан в период 1978-81 гг в «НПО «Исари», Тбилиси. В основу эталона был положен абсолютный метод измерения УЭП растворов 4х-электродной измерительной ячейкой и мостом переменного тока Р 5016 К. Эталон воспроизводит единицу удельной электрической проводимости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-1}$ до 10 См/м, среднеквадратическое отклонение результата измерений не превышало $3 \cdot 10^{-4}$ при 10 независимых измерениях, при не исключенной систематической погрешности $8 \cdot 10^{-4}$. Структурная схема ГСЭ УЭП приведена на рисунке 10.

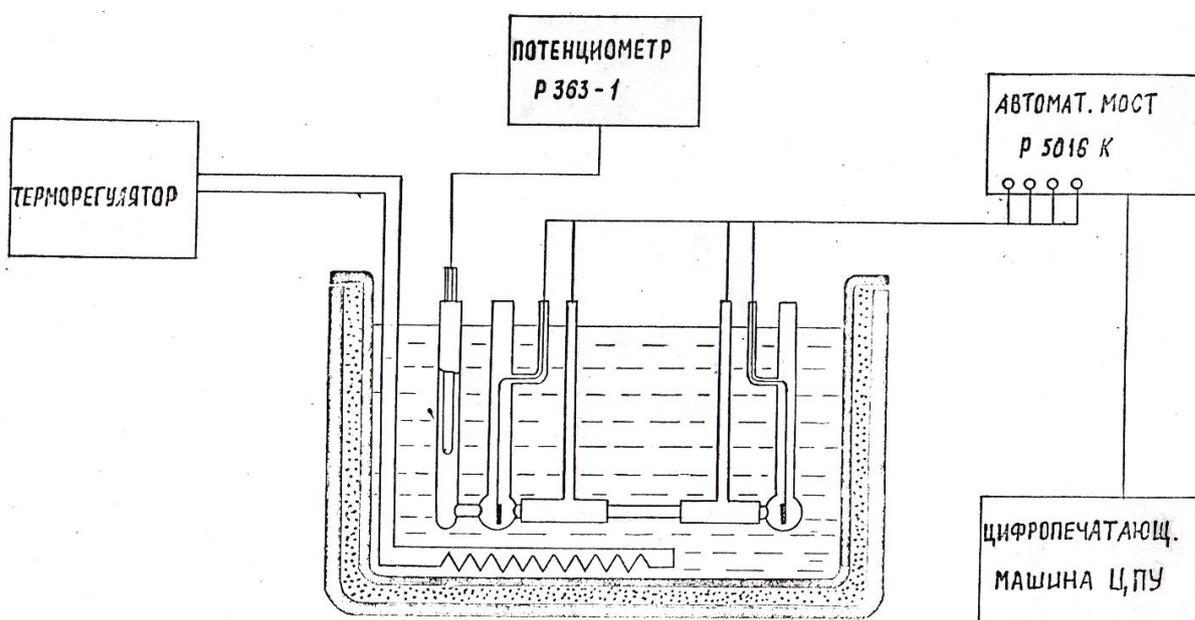


Рисунок 10 – Структурная схема ГСЭ УЭП

Измерительная ячейка представляет собой стеклянный цилиндр (1), торцы которого и часть внешней поверхности покрыты металлическим слоем (2). Центральный цилиндр соединен с боковыми отсеками (3), в которые помещены токовые электроды (4). Через металлический слой (2) осуществляется контакт измерительных электродов (5) с раствором. Токовые и измерительные электроды подсоединены к цифровому мосту (6).

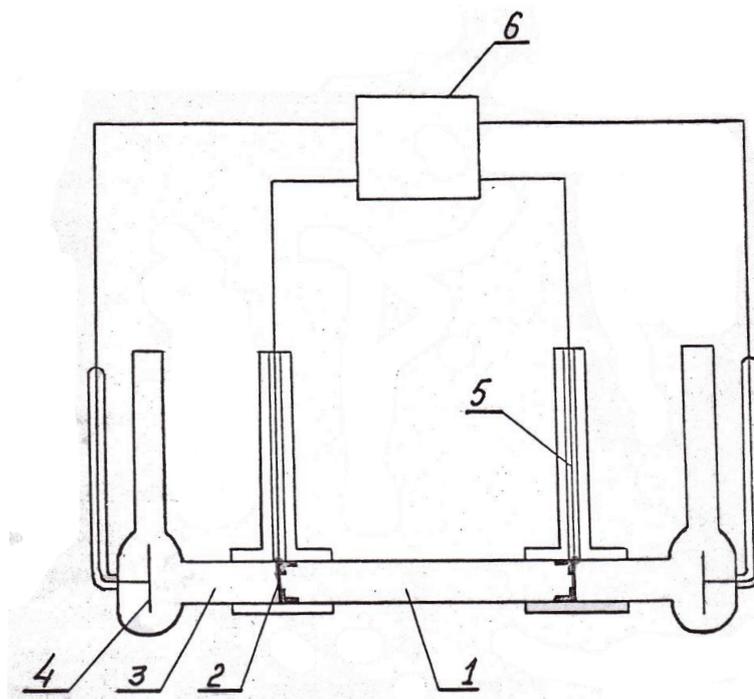


Рисунок 11 – Структурная схема измерительной ячейки

В данной конструкции постоянная была определена непосредственным измерением длины и диаметра цилиндра оптико-механическим методом. Постоянная ячейки рассчитывается по формуле (4)

$$A = \frac{L}{S} = \frac{4L}{\pi D^2} = \frac{L^2}{V} \quad (4)$$

где L – расстояние между измерительными электродами, м;

D – диаметр измерительного канала, м²;

V – объем раствора, заключенного в измерительном канале, м³.

Для определения погрешности измерений длины и диаметра цилиндра взяты частные производные по длине и диаметру по формуле 5 и 6 соответственно. Погрешность измерения длины и диаметра составила 10^{-4} см, погрешность определения постоянной ячейки 0,02 % (4; 16, 17).

$$\frac{\partial A}{\partial L} = \frac{L}{\pi D^2} \Delta L \quad (5)$$

$$\frac{\partial A}{\partial D} = \frac{8L}{\pi D^3} \Delta D \quad (6)$$

Новый государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132–99 был разработан усилиями специалистов ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и ВНИИФТРИ (18) в рамках работ по созданию эталонной базы Российской

Федерации в области электрохимических измерений. ГЭТ 132–99 возглавил государственную поверочную схему для средств измерений УЭП жидкостей (3).

Принцип построения ГЭТ 132-99 заключается в использовании двух равноточных и независимых методов воспроизведения единицы УЭП жидкостей:

Первый метод реализует кондуктометрическая ячейка с расчетно-экспериментальной кондуктивной постоянной, т.е., в конечном счете, размер единицы УЭП получают от эталонов длины (метр) и сопротивления (ом). На таком принципе основана установка, находящаяся в ФГУП «ВНИИФТРИ» (19);

Второй метод позволяет определить кондуктивную постоянную ячейки с помощью набора реперных растворов, процедуры приготовления которых определяются международными стандартами ISO, OIML, IUPAC и ASTM (4; 8; 9), т.е., в конечном счете, размер единицы УЭП получают от эталонов массы (килограмм) и сопротивления (ом). На таком принципе основана установка, находящаяся в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (20).

ГЭТ 132-99 воспроизводит единицу удельной электрической проводимости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м, со средним квадратичным отклонением результата измерений $5 \cdot 10^{-5}$ при 5 независимых измерениях. Неисключенная систематическая погрешность составила:

- в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-1} См/м $5 \cdot 10^{-2}$ %
- в диапазоне св. 10^{-1} до 10 См/м $2 \cdot 10^{-2}$ %
- в диапазоне св. 10 до 50 См/м $5 \cdot 10^{-2}$ %

Создание ГЭТ 132-99 позволило решить проблему метрологического обеспечения в области кондуктометрии, были разработаны государственная поверочная схема, рекомендации приготовления и аттестации эталонных растворов (21), внедрены международные рекомендации (8; 9). Подтверждением уровня отечественного метрологического обеспечения удельной электрической проводимости жидких сред явилось успешное участие в ряде ключевых сличениях.

1.5. Эталоны национальных метрологических центров

В большинстве национальных метрологических центров в состав эталона единицы УЭП жидкостей входит так называемая «ячейка Джонса». На основе которой предложены разнообразные модели, положенные в основе эталонов Национального института эталонов и технологий (NIST), Электротехнического Национального Института Галилео Феррарис (IEN), Словацкого

института метрологии (SMU), Датского Института Фундаментальной Метрологии (DFM), Нидерландского метрологического института (NMI).

Данная ячейка представляет собой цилиндр, в котором предусмотрена возможность извлекать центральную секцию, что сокращает расстояние между электродами (расположенными на краях цилиндра), тем самым уменьшая сопротивление. Значение УЭП в этом случае рассчитывается по формуле (7):

$$\chi = \frac{A_{cell}}{R_w - R_{Rwo}} \quad (7)$$

где A_{cell} – отношения расстояния между электродами к площади, кондуктивная постоянная ячейки, m^{-1} ;

R_w – сопротивление между электродами с центральной секцией, Ом;

R_{Rwo} – сопротивление между электродами без центральной секцией, Ом;

Съемный центральный цилиндр (b) выполнен из жаропрочного стекла Пирекс, в котором вырезана полость диаметром 1 см, а сам он разрезан на три части. С обеих сторон центральной секции прикреплены отполированные фланцы (c). Боковые части цилиндра с платиновыми электродами (a) одним концом переходят в камеру с электродом (d), а на второй конец крепится фланец (c). Для сборки ячейки в единую конструкцию фланцы стягиваются винтами. Для предотвращения протечек и смещений между фланцами устанавливают бакелитовую прокладку. Схематично такая ячейка представлена на рисунке 12.

В национальном институте эталонов и технологий (NIST) измерения УЭП осуществлялись на модифицированном мосте сопротивления (производства Leeds & Northrup), использующем делитель напряжений для минимизации паразитных емкостей. Погрешность моста не превышала 0,005%. Источником переменного тока выступал генератор сигналов (Hewlett Packard model 201B), который также был усовершенствован «плавающей» вторичной обмоткой выходного трансформатора, что позволяло получить «отвязанный» от земли сигнал, необходимый для корректной работы моста.

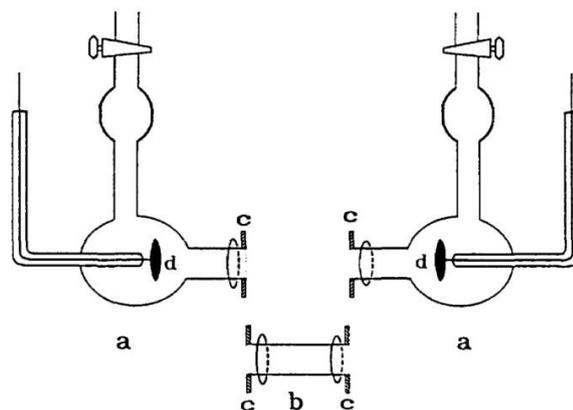
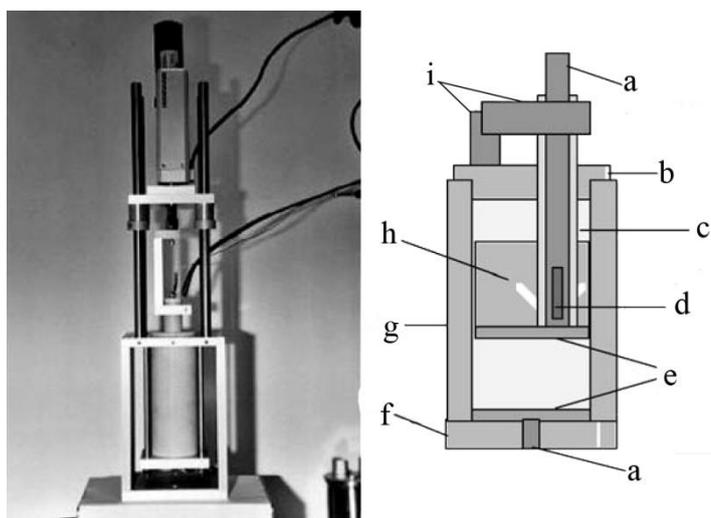


Рисунок 12 – Схема «ячейки Джонса»

Измерения проводили через каждые десять минут после достижения теплового равновесия на нескольких частотах с дальнейшей экстраполяцией сопротивления к бесконечной частоте, что позволяет минимизировать поляризационный эффект. Неопределенность измерения составила $\pm 0,02\%$, наибольший вклад пришелся на неопределенность постоянной ячейки. Одним из главных недостатков данной конструкции является регулярный процесс сборки-разборки для промывки перед каждым измерением, что приводит к разрушаемости всей конструкции. Кроме того, невозможно обеспечить две идентичные сборки, что негативно сказывается на повторяемости результатов измерений (22; 23).

Другой популярной моделью датчика является поршневая конструкция (рис. 13). При таком строении ячейки расстояние между двумя электродами измеряется с помощью высокоточного измерителя длины, а сама ячейка изготавливается из керамики. Чтобы избежать нагрева, скорость движения поршня ограничена (на уровне 1 мм/с). Измерения проводят в диапазоне частот от 0,1 кГц до 5 кГц для экстраполяции сопротивления к бесконечной частоте. Минусом данной конструкции является большое количество раствора (более 100 мл), для проведения измерения.



a – электрическое соединение, b – верхняя плата, c – раствор, d – термопара, e - платиновые электроды, f – нижняя плата, g – цилиндр, h – поршень,
i – высокоточный измеритель расстояния между электродами

Рисунок 13 – Схема поршневой модели ячейки

Иной вариант поршневой ячейки был разработан в Нидерландском метрологическом институте (NMI) по схеме уравновешенного моста сопротивления (рис.14). Стеклообразный цилиндр разделен на две изолированные камеры пластиной, к обеим сторонам которой крепятся платиновые электроды. Перемещение этой пластины увеличивает рабочий объем в одной камере и уменьшает в другой.

Источник переменного тока подключается одним выходом на два измерителя сопротивления, которые соединены с внешними электродами, а вторым выходом на центральный электрод. Фазочувствительный детектор, измеряющий разность потенциала, подключен к выходу между внешними электродами, измерителями сопротивления и эталонным измерителем сопротивления. После того, как мост уравновешен по обоим плечам, с помощью перемещения центрального электрода, снимается показание с эталонного измерителя сопротивления. Измерения проводятся на переменном токе в диапазоне частот от 10 до 2000 Гц. В результате электропроводность может быть рассчитана по формуле

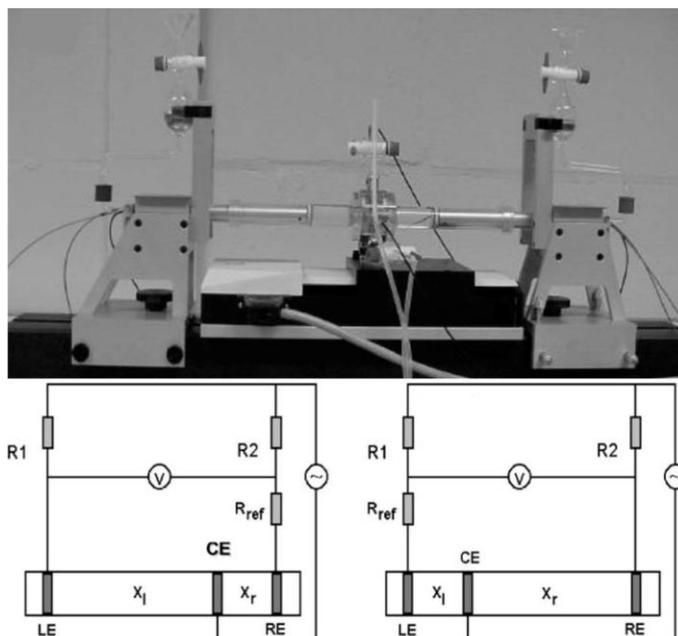
$$\chi = \frac{\Delta x}{R_{\text{ref}} \cdot \pi r^2} \quad (8)$$

где, R_{ref} – эталонное сопротивление

Δx – полное перемещение

πr^2 – площадь поперечного сечения ячейки.

Однако использование воздушного термостата вместо жидкостного для поддержания стабильности температуры увеличивает неопределенность измерения.



RE, LE, CE – правый, левый и центральный электроды,

R_1 , R_2 , R_{ref} – измерители сопротивления

Рисунок 14 – Схема поршневой ячейки в Нидерландском метрологическом институте

Для растворов с низким значением УЭП (менее 10^{-3} См/м) возможно использования схемы измерения на постоянном токе, что позволит избежать реактивных эффектов, неизбежных при использовании переменного тока. Схема ячейки для таких измерений представлена на рисунке 15.

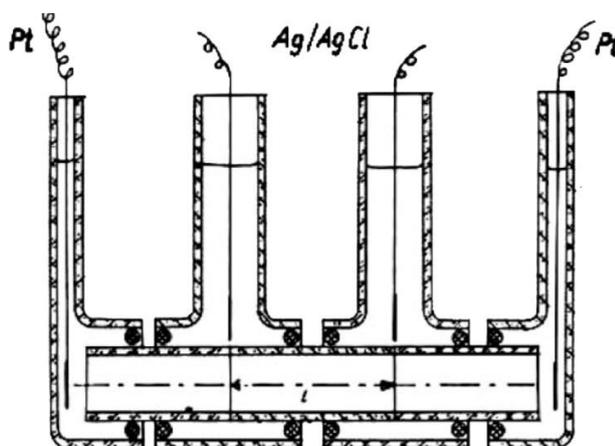


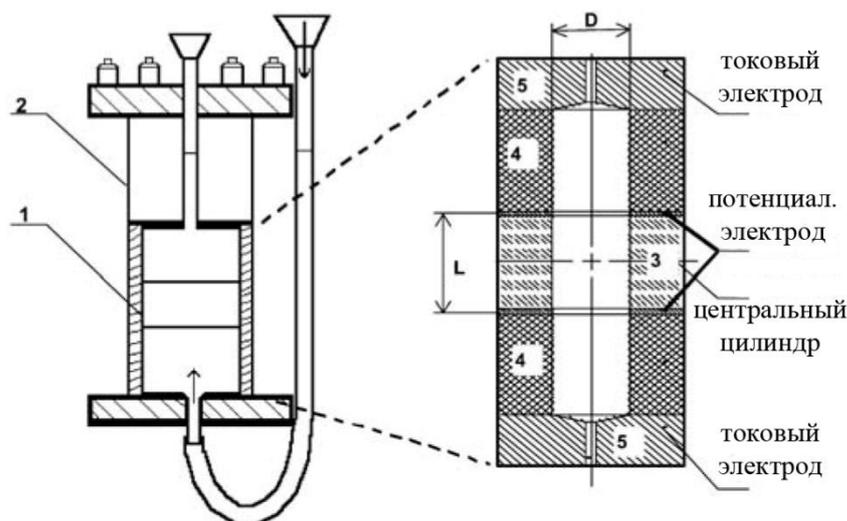
Рисунок 15 – Схема варианта 4х-электродной ячейки

Ячейка состоит из трех секций: центральной извлекаемой с двумя Ag/AgCl электродами (потенциальными) и двумя боковыми секциями с платиновыми (токовыми) электродами. Края секций отполированы, чтобы загрязнение раствора извне было минимальным. Использование электродов второго рода (обратимых электродов) позволяет избежать поляризационных эффектов. Для растворов KCl таким электродом является Ag/AgCl. Разность потенциалов измеряется вольтметром. Ток поддерживают на относительно низких значениях (от 0,1 до 2мА) для избежания нагрева раствора и электролиза.

Измерение падения потенциала между Ag/AgCl электродами позволяет рассчитать УЭП раствора по формуле:

$$\chi = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{K_{cell} \cdot I}{\Delta V} \quad (9)$$

Первичный эталон Украины структурно состоит из измерительной ячейки, подключенной к мосту переменного тока (рис. 16). Измерения проводят на частоте 1 кГц. Ячейка состоит из трех соосных кварцевых цилиндров длиной 20 мм и внутренним диаметром 10 мм. Все три цилиндра собраны в единую конструкцию. Края центральной секции покрыты платиновым напылением и играют роль потенциальных электродов. Токовые электроды расположены на «дальних» краях боковых цилиндров. Сверху и снизу расположены полиэтиленовые трубки для заливки раствора. Вся ячейка закрыта в стеклянный цилиндр. Мост сопротивлений подключается к ячейке четырьмя парами кабелей, что снижает паразитные вклады благодаря исключению влияния на сопротивление раствора емкости подводящих проводов (24).



1, 2 – внешний стеклянный цилиндр, 3, 4 – кварцевые цилиндры ячейки,
5 – платиновые накладки.

Рисунок 16 – Схема УЭП датчика из состава первичного эталона Украины

Результат сравнения измерительных возможностей национальных метрологических институтов (НМИ) приведен в таблице 2 (23).

Тип ячейки	Диапазон УЭП, См/м	Расширенная неопределённость, %
Ячейка Джонса (DFM)	от 0,025 до 6	0,1
Ячейка Джонса (IEN)	от 0,01 до 1,3	от 0,5 до 0,2
Ячейка Джонса (NIST)	от 0,01 до 1,3	от 0,04 до 0,03
Ячейка Джонса (SMU)	от 0,005 до 10 от 0,01 до 10	от 0,1 до 0,05 от 0,2 до 0,1
Двойной поршень (NMI)	от 0,001 до 0,1 от 0,1 до 10	от 1 до 0,2 0,2
4х-электродная ячейка (DC) (OMH)	от 0,1 до 12	0,02
Поршневая ячейка (PTB)	от 0,0002 до 0,015	от 1 до 0,3
	от 0,015 до 0,15	от 0,1 до 0,05
	от 0,15 до 1,5	0,05
	от 1,5 до 15	0,05
4х-электродная ячейка (AC) (Ukr-CSM)	от 0,03 до 60	0,02

Выводы к первой главе

В первой главе приведен обзор литературных источников, посвященных измерению УЭП жидкостей и сфере применения анализаторов кондуктометрического типа. Особое место уделено понятию практической солености морской воды и STD-зондам (в части измерения УЭП), применяемым для исследований и паспортизации океана и их метрологическому обеспечению в РФ.

Представлена информация о государственном первичном эталоне единицы УЭП жидкостей в РФ и рассмотрены строение кондуктометрических ячеек эталонов различных метрологических центров.

Из описания состояния метрологического обеспечения гидрологических зондов представляется необходимым совершенствование эталонной базы в области кондуктометрии, разработки схем передачи единицы и стандартных образцов УЭП жидкостей. Исходя из вышесказанного, можно выдвинуть следующие требования к установке для метрологического обеспечения STD-зондов:

- диапазон значений УЭП, воспроизводимых установкой при температуре раствора 15 °С от 0,3 до 5,5 См/м согласно ГСССД 77-84

- относительная расширенная неопределенность измерений УЭП при коэффициенте охвата, $k=2$ ($P=0,95$), U^0 не более $2,5 \cdot 10^{-2}$ %

- диапазон значений температуры, поддерживаемой установкой от 10 до 30 °С

- абсолютная расширенная неопределенность измерений температуры при коэффициенте охвата, $k=2$ ($P=0,95$), U не более 0,005 °С.

Глава 2. Теоретическое исследование электрохимических процессов в кондуктометрической ячейке.

2.1. Анализ электрохимических процессов в кондуктометрической ячейке

Кондуктометрическую ячейку можно представить, как коаксиальную емкость, с обеих сторон которой расположены пластинчатые электроды, обеспечивающие равномерное протекание электрического тока. Через заливные горловины ячейка заполняется исследуемым раствором. Прохождение через ячейку электрического тока порождает цепочку электрических и термодинамических процессов, протекающих не только внутри ячейки, но и в окружающем ее значимом пространстве,

Пока на электроды не подается ток, ионы в растворе участвуют только в тепловом движении, при включении тока в ячейке создается поле напряженностью E , которое сообщает ионам направление движения к электродам и накладывается на тепловое движение.

На рисунке 18 представлена схема распределения силовых линий электрического поля между двумя электродами, из которой видно, что ток проходит не только по кратчайшему пути от одного электрода к другому, следовательно, сопротивление электролита в данной ячейке больше удельного сопротивления. Это является основной причиной, почему чисто геометрический метод определения константы ячеек соответствует физическому смыслу выражения (ф.2) не в полной мере.

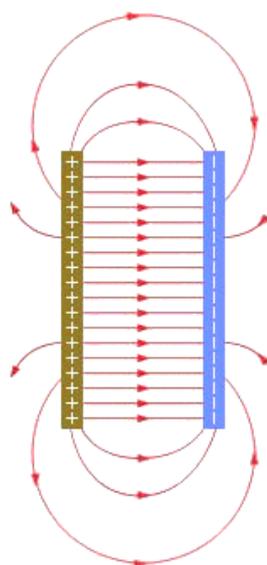


Рисунок 18 – Схема распределение силовых линий между электродами.

Ион в растворе окружен ионной атмосферой, в которой преобладает заряд противоположный по знаку центральному иону. При движении ион «покидает» свою ионную атмосферу, смещение иона от центра начинает формировать новую атмосферу, а старая атмосфера начинает рассеиваться. Этот процесс происходит не мгновенно, существует время релаксации. Таким образом, движение иона неразрывно связано с «отстающим» образованием новой ионной атмосферы и «отстающим» рассеиванием старой деформированной атмосферы, в которой преобладают ионы противоположного знака; из-за этого эффекта наблюдается тормозящий эффект или эффект релаксации.

В своем движении к электроду ион проходит через движущуюся ему навстречу ионную атмосферу противоположного заряда, несущую сольватирующие их молекулы растворителя, что создает дополнительное торможение (электрофорический эффект), который по своей природе схож с увеличением вязкости среды (25, с 106).

Рост частоты переменного тока снижает пути, проходимые ионом за время полупериода так, что ион почти не перестает смещаться от центра, сохраняя симметрию ионной атмосферы. Это снижает эффект релаксации и повышает значение УЭП раствора. УЭП возрастает и в том случае, если в растворе создается высокая напряженность поля, из-за чего скорость движения ионов становится очень большой. В таких условиях ион движется настолько быстро, что на его пути не успевает создаться ионная атмосфера, релаксационное торможение минимизируется, таким образом, ионы испытывают только торможение, вызванное самим растворителем. Отсутствие ионной атмосферы уменьшает и электрофорический эффект, а движение иона становится аналогичным движению в бесконечно разбавленном растворе, когда электростатическое взаимодействие между ионами практически отсутствует (25, с 115).

При погружении электрода в раствор равенство концентраций катионов и анионов в растворе нарушается, поскольку электрод либо посылает свои катионы в раствор, либо притягивает из раствора ионы определённого знака. Электрод из платины вызывает процесс, в ходе которого катионы металлов из раствора оседают на поверхности электрода, сообщая ему положительный заряд, а в прилегающей области раствора остается избыточная концентрация анионов. Этот процесс прекращается, когда устанавливается равновесный скачок потенциала, препятствующий дальнейшему накоплению зарядов. Такому состоянию отвечает двойной электрический слой (далее – ДЭС), который в простейшем случае состоит из ионов, расположенных в один ряд. Ориентирующее влияние электрического поля противодействует тепловому движению молекул растворителя и ионов, а также взаимному отталкиванию одноименных ионов. В результате двойной электрический слой приобретает размытый (диффузионный) характер. При этом изменение концентраций катионов и анионов носит плавный характер, приближаясь к равновесному значению.

В концентрированных растворах ДЭС сжат практически до плотной части, учитывая аналогию между ДЭС и плоским электрическим конденсатором, можно записать, что заряд ДЭС q связан с потенциалом и емкостью уравнением

$$q = C \cdot (\varphi_a - \psi_1) = \frac{\varepsilon \cdot (\varphi_a - \psi_1)}{4\pi d} \quad (10)$$

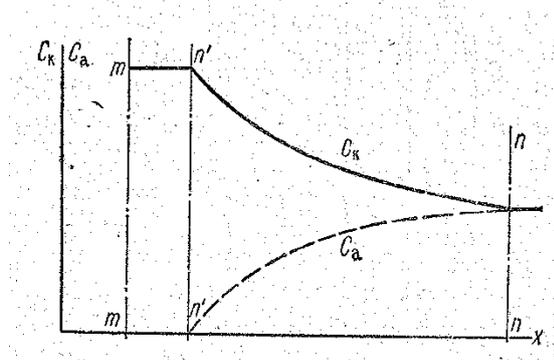
где φ_a – абсолютный скачок потенциала между электродом и раствором

ψ_1 – скачок потенциала в диффузной части ДЭС

ε – диэлектрическая проницаемость среды между обкладками

d – расстояние между обкладками

Важным отличием ДЭС от электростатического конденсатора состоит в том, что во многих случаях ДЭС представляет собой конденсатор с утечкой, возникающей за счет электродных процессов (3. с.35)



mm – поверхность электрода, nn – начало размытого ДЭС, $n'n'$ – конец размытого ДЭС C_a ,

C_k – эквивалентная концентрация анионов и катионов

Рисунок 19 – Изменение эквивалентной концентрации ионов в ДЭС

Пропускание электрического тока через электроды вызывает изменение в строение ДЭС, а значит необходимо, чтобы сравнительно большое изменение в строении ДЭС вызывалось малыми токами, в противном случае, на электродах будут наблюдаться процессы окисления/восстановления. Если же электрические заряды, сообщаемые электроду от внешнего ЭДС, вовсе не расходуются на протекание электродных реакций, то оставаясь на электроде, они будут изменять только его потенциал, тем самым изменяя и строение ДЭС. В таком случае, даже самые малые токи будут вызвать большое смещение потенциала.

Такие электроды, на которых в специальных подобранных растворах и в определенной области потенциала электрохимические реакции практически отсутствуют, а ток целиком идет на

изменение строения ДЭС, называют идеально поляризуемые. Потенциал таких электродов пропорционален количеству пропущенного электричества. К таким электродам относятся электроды из благородных металлов, которые почти не посылают свои ионы в раствор, следовательно, отсутствие солей делает невозможным протекание реакции осаждения ионов из раствора, а значит процессы $Me \rightleftharpoons Me^{**} + 2e$ не протекают и не потребляют заряды (3. с.40).

В реальности все электроды в той или иной степени поляризуемы и при прохождении тока меняется как строение ДЭС, так и электродный потенциал. Мерой поляризуемости служит скорость обмена потенциалоопределяющими ионами при равновесном потенциале, когда между электродом и раствором устанавливается динамическое равновесие, которое характеризуется плотностью тока обмена i_0 . Если плотность тока велика, то при пропускании даже небольшого тока, сдвигающего потенциал от равновесного значения на величину $\Delta\varphi$, процессы, ведущие к восстановлению нарушенного равновесия, идут так быстро, что система моментально возвращается в равновесное состояние, а потенциал такого электрода остается неизменным. Напротив, при малой плотности тока обмена потенциал электрода крайне неустойчив, а электродные реакции идут с низкой скоростью. Таким образом, неполяризуемые электроды характеризуются высоким значением плотности тока обмена, а идеально поляризуемые низким, поэтому они отличаются высокой коррозионной устойчивостью в различных растворах.

Физический смысл процессов, протекающих на электроде при прохождении переменного тока можно представить следующим образом: часть тока тратится на перезарядку конденсатора, а другая часть (фарадеевский ток), эквивалентная утечке конденсатора, на электрохимические процессы, в результате которого создается дополнительное поляризационное сопротивление R_s и поляризационная емкость C_s .

Таким образом, систему электрод – раствор, когда через нее протекает переменный ток i , можно рассматривать как состоящую из части сопротивления исследуемого электролита и двух параллельных ветвей (рис 20).

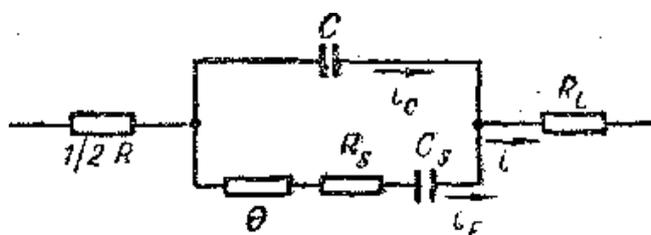


Рисунок 20 – Эквивалентная схема электрода при прохождении переменного тока

Первая ветвь содержит емкость двойного слоя C , где i_c – ток перезарядки конденсатора. Вторая ветвь, в которой протекает фарадеев ток i_F , состоит из сопротивления электрохимической

поляризации Θ , связанного с током обмена (равного бесконечности для идеально поляризуемого электрода), сопротивления R_s и емкости C_s , связанных с концентрационной поляризацией (последовательно соединенные R_s и C_s обычно называют импедансом Варбурга), и сопротивления R_L , которое образуется в результате адсорбции атомов, ионов или молекул на поверхности электрода и в некоторых случаях может быть равно нулю.

В эквивалентной схеме необходимо также учитывать так называемую паразитную емкость C_p , существующую между электродами. Ее величина является суммой емкостей: емкости, определяющейся диэлектрической постоянной раствора, расстоянием между электродами, действующей площадью электродов, и емкости между проводниками, идущими к электродам. Емкость между электродами очень мала, поскольку расстояние между ними сравнительно велико, поэтому сопротивление конденсатора настолько велико, что его можно рассматривать как разрыв цепи. Ввиду зависимости УЭП растворов электролитов от температуры (раздел 3.1.1.), необходимо при проведении измерений размещать ячейку в термостат, что приводит к возникновению «паразитных» связей, связывающих раствор в ячейке с землей через стенки ячейки и термостатирующую жидкость (рисунок 21).

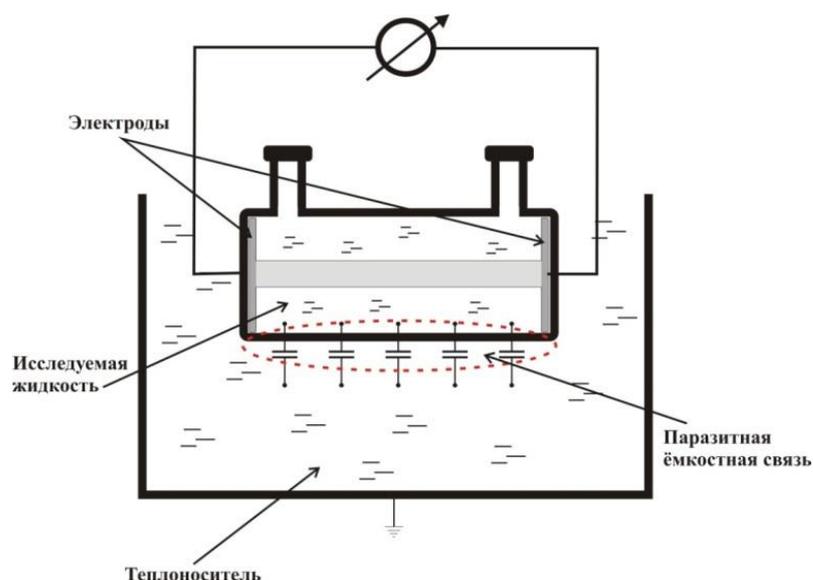


Рисунок 21 – Схема электрического взаимодействия ячейки с элементами конструкции термостата.

Следовательно, сопротивление ячейки определяется двумя величинами:

– омическим сопротивлением R_{Π} , состоящим из истинного сопротивления электрода R , величина которого не зависит от частоты, из поляризационного сопротивления R_s , величина которого зависит от частоты, сопротивления θ , связанного с током обмена, и сопротивления адсорбированного слоя R_L

– реактивным емкостным сопротивлением C_{Π} , состоящим из параллельно соединенных емкостей двойного слоя C и поляризационной емкости C_s

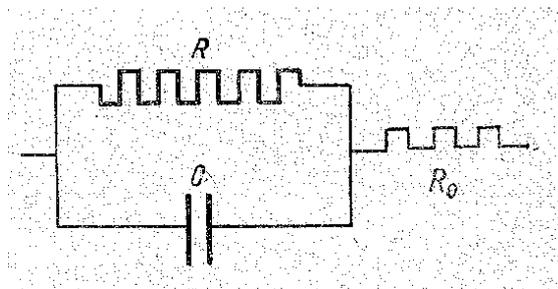
$$R_{\text{общ}} = R_{\Pi} + C_{\Pi} = (R + R_s + \theta + R_L) + (C + C_s) \quad (11)$$

Для минимизации влияния всех негативных факторов необходимо подобрать оптимальные условия, такие как: материал электрода, частота переменного тока (или работа на постоянном токе), расположение и форма электродов.

Как было сказано выше, материал электрода оказывает значительное влияние на величину R_s , так на платиновых электродах и электродах, покрытые платиновой чернью, электрохимические реакции практически отсутствуют, и потери тока минимальны.

Измерение УЭП на постоянном токе вызывает химическую реакцию на электродах (электролиз), что приводит к изменению состояния поверхности электродов и двойного электрического слоя, вследствие чего возникает ЭДС, направленная против ЭДС, которая вызывает электролиз, что увеличивает сопротивление электролита, тем самым внося ошибку в измерение УЭП. Использование постоянного тока может быть оправдано только для растворов с очень низким значением УЭП (ниже $10^{-3} - 10^{-4}$ См/м).

В результате использования переменного тока большой частоты ионы колеблются около электродов и процесса электролиза не наблюдается. Однако под влиянием переменного тока на электродах протекают электродные реакции, скорость которых определяется сопротивлением R , а также процессы зарядки – разрядки ДЭС – характеризующиеся емкостью C . Следовательно, для определения емкости необходимо исключить протекание электродных реакций, что можно достигнуть увеличением частоты сигнала. При оптимальном значении частоты схема 21 превратится в последовательное соединение сопротивления раствора R и емкости C (26, с 337).



R – омическое сопротивление, C – емкость, R_0 – сопротивление раствора.

Рисунок 22 – Эквивалентная схема ДЭС

Частота переменного тока влияет на поляризационные эффекты. Так, многочисленные опыты показывают обратную зависимость от частоты через константу (η), зависящую от материала электрода (ф. 12), с другой стороны, поляризационная емкость прямо пропорциональна частоте.

$$R_s = \frac{\eta}{\sqrt{\omega}} \quad (12)$$

$$C_s = \frac{1}{\eta \cdot \sqrt{\omega}} \quad (13)$$

Рабочий интервал частот в кондуктометрии ограничен со стороны низких частот тем значением, ниже которого существенно сказываются фарадеевские процессы на электродах, а выше которого появляется дополнительная погрешность за счет шунтирования через емкостное сопротивление.

Концентрация раствора также вносит свой вклад в величину поляризационного сопротивления. Увеличение концентрации снижает значение R_s из-за уменьшения градиента концентрации и увеличивает C_s ввиду увеличения плотности двойного электрического слоя.

При повышении температуры уменьшается вязкость среды, т.е. сопротивление ее движению ионов. Степень диссоциации уменьшается, вследствие снижения диэлектрической проницаемости. Однако определяющим является первый фактор, поэтому с увеличением температуры наблюдается рост УЭП.

2.2. Электрическая модель кондуктометрического датчика

Таким образом, модель кондуктометрической ячейки, заполненной электролитом и погруженной в термостат, можно описать уравнением электрических параметров, а её импеданс необходимо определять на различных частотах сканирующего сигнала. При проведении измерений на одной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Более полную информацию можно получить, при изучении частотных зависимостей R и C , следовательно, исследование импеданса электрохимической системы должно включать в себя следующие этапы (28):

1. Построение эквивалентных электрических схем, т.е. выражение кинетических параметров электрохимических реакций и физических процессов на электродах через элементы электрических схем.

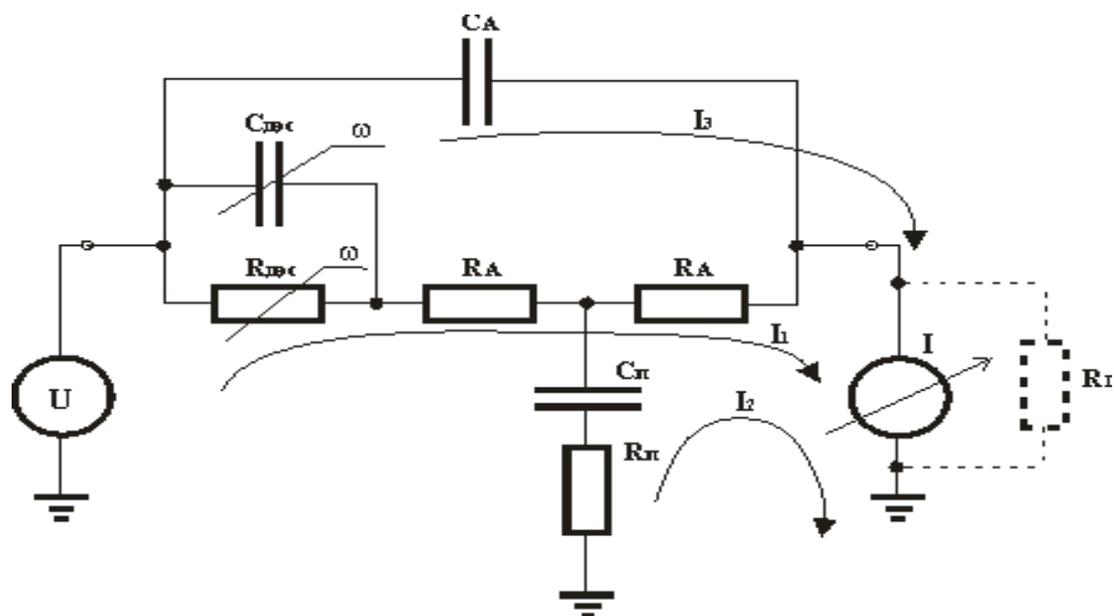
2. Экспериментальное определение импеданса электродов при вариации частоты переменного тока.

3. Нахождение эквивалентной схемы электрода из экспериментальных данных и сопоставление полученных результатов с расчетными эквивалентными схемами, дающими связь химических и электротехнических параметров.

Для проверки постоянной ячейки во всем диапазоне использовался метод фарадеевского импеданса или импедансной спектроскопии, основанный на теории линейных электрохимических цепей переменного тока. Данный метод позволяет связать полное сопротивление ячейки, т.е. отношение отклика системы, находящейся в равновесии, к слабому возмущению переменным током или напряжением с параметрами эквивалентной электрической схемы замещения, которые представляют собой комбинацию элементов электрических цепей, которые моделируют физико-химические процессы в ячейке.

Электрохимическая цепь может быть описана на основе теоретического рассмотрения процессов, создания физической модели, и путем конструирования электрической эквивалентной схемы из простейших элементов, в первую очередь, сопротивлений (резисторов) и емкостей (конденсаторов) и в меньшей степени индуктивности, которые ведут себя подобно ячейкам.

Приэлектродные процессы сложно отобразить исключительно комбинацией RLC-элементов, поэтому приходится применять элементы с нелинейной передаточной характеристикой, импеданс Варбурга (ω), соответствующий гальваническим процессам на электродах.



C_A, R_A – собственные ёмкость и активное сопротивление жидкости в ячейки;

$C_{дэс}(\omega), R_{дэс}(\omega)$ – электрическая ёмкость и активное сопротивление, относящиеся к приэлектродным процессам в электролите и зависящие от частоты сканирующего сигнала;

C_{π}, R_{π} – паразитные ёмкость и активное сопротивление измерительной части кондуктивной ячейки;

R_i – входное сопротивление амперметра;

U – генератор сигналов;

I – амперметр;

I_1, I_2, I_3 – контурные токи, протекающие в отдельных участках эквивалентной схемы.

Рисунок 23 – Электрическая схема замещения кондуктометрической ячейки

Этот элемент введен Варбургом для изображения импеданса идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая во временной области подчиняется закону Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (14)$$

В частотной области выражение для соответствующего импеданса будет иметь вид:

$$Z_{\omega}(j\omega) = \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \quad (15)$$

Этот импеданс содержит вещественную и мнимую составляющие, которые равны между собой и определяют сдвиг по фазе на $\pi/4$, являющихся частотно независимыми. Модуль импеданса уменьшается с увеличением частоты в соответствии с (ф. 15). Здесь λ – коэффициент пропорциональности (коэффициент Варбурга).

С другой стороны, решение уравнения (14) с учетом электрохимических параметров приводит к выражению

$$Z_{\omega}(j\omega) = \frac{k_f}{\sqrt{(j\omega D_0)}} \quad (16)$$

что позволяет установить соотношение между параметром λ структурного элемента W и электрохимическими параметрами

$$\lambda = \frac{k_f}{\sqrt{D_0}} \quad (17)$$

где k_f - константа скорости окислительной реакции, которая протекает на электродной поверхности, а D_0 - коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества (23).

Следует отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет особенность, связанную с его аддитивностью. Моделируемая линейная диффузия полубесконечна, т.е. условия эксперимента таковы, что исследуемый синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя.

Система электрических уравнений, соответствующая ЭЭСЗ, представленной на рисунке 23, имеет следующий вид:

$$\begin{cases} I_1 \cdot (Z_1(\omega) + R_A + R_A + R_I) + I_2 \cdot (Z_1(\omega) + R_A) + I_3 \cdot R_I = U \\ I_1 \cdot (Z_1(\omega) + R_A) + I_2 \cdot (Z_1(\omega) + R_A + Z_5(\omega)) = U \\ I_1 \cdot R_I + I_3 \cdot (Z_4(\omega) + R_I) = U \end{cases} \quad (18)$$

где

$$Z_1(\omega) = \frac{\frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{\text{ДЭС}} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_1 \cdot \sqrt{\omega}} \right)} \cdot \frac{R_{\text{ДЭС}}}{K_2 \cdot \omega^{\frac{1}{3}}}}{\frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{\text{ДЭС}} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_1 \cdot \sqrt{\omega}} \right)} + \frac{R_{\text{ДЭС}}}{K_2 \cdot \omega^{\frac{1}{3}}}}$$

$$Z_4(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_A}$$

$$Z_5(\omega) = R_{\Pi} + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{\Pi}}$$

- $Z_1(\omega)$, Ом – сопротивление приэлектродной области (двойной электрический слой (ДЭС));
- $Z_4(\omega)$, Ом – сопротивление жидкости в ячейки;
- $Z_5(\omega)$, Ом – сопротивление утечки;
- ω – циклическая частота колебаний сканирующего сигнала;
- K_1, K_2 – коэффициенты, реализующие эквивалентную частотную зависимость параметров двойного электрического слоя (значения определяют в ходе алгоритма подбора параметров).

В системе уравнений (18) наиболее сложный вид имеет составляющая $Z_1(\omega)$, соответствующая зависимости комплексного сопротивления приэлектродной области кондуктометрической ячейки от частоты колебаний сканирующего сигнала. Выражение для $Z_1(\omega)$ строилось как при использовании известных зависимостей, так и путем эмпирического подбора.

Для расчёта электрической проводимости G по формуле (18) используются значения контурных токов I_1 и I_3 :

$$G = \frac{(I_1(\omega) + I_3(\omega))}{U} \quad (18)$$

где $I_1(\omega), I_2(\omega)$ – контурные токи в соответствующих участках эквивалентной схемы.

Вычисление значений контурных токов I_1 и I_2 производится при помощи матричного метода решения системы линейных уравнений (метод обратных матриц). Для этого составляется матрица сопротивлений:

$$Z(\omega) = \begin{pmatrix} Z_1(\omega) + R_A + R_A + R_I & Z_1(\omega) + R_A & R_I \\ Z_1(\omega) + R_A & Z_1(\omega) + R_A + Z_5(\omega) & 0 \\ R_I & 0 & Z_4(\omega) + R_I \end{pmatrix} \quad (19)$$

а также матрица «правых частей», в данном случае, связанных с напряжением сканирующего сигнала:

$$Um = \begin{pmatrix} U \\ U \\ U \end{pmatrix} \quad (20)$$

При использовании матрицы, обратной импедансу $Z(\omega)$, вычисляется вектор (одномерная матрица) по формуле (21), содержащий токи в каждом контуре ЭЭСЗ:

$$I(\omega) = Z(\omega)^{-1} \cdot Um. \quad (21)$$

Таким образом, результатом вычисления выражения является вектор (одномерный массив), содержащий комплексные значения трех контурных токов, на основании которых, рассчитывается электрическая проводимость кондуктометрической ячейки.

Методика расчета электрической проводимости модели кондуктометрической ячейки применяется для определения значений компонентов ЭЭСЗ – активных сопротивлений, электриче-

ских ёмкостей, а также коэффициентов, входящих в состав формулы (18). Для этого используются результаты эксперимента, полученные в ходе измерения импеданса кондуктометрической ячейки при различных частотах сканирующего сигнала. Путём вариации значений компонентов ЭЭСЗ добиваются значений расчетной проводимости, максимально близких к экспериментальным значениям. При этих условиях, проводимость жидкости, находящейся в измерительном объеме $G_{ж}$, Ом⁻¹, определяется элементом R_A по формуле (22).

$$G_{ж} = \frac{1}{2 \cdot R_A} \quad (22)$$

где $2 \cdot R_A$ – сопротивление жидкости, находящейся в измерительном объеме, Ом.

2.3. Методика подбора параметров ЭЭСЗ

Подбор параметров ЭЭСЗ реализуется при использовании стохастического метода на основе экспериментальных данных. В качестве среды реализации алгоритма для расчета коэффициентов выбрана программа MathCad. Параметры ЭЭСЗ изменяются случайным образом, приближая расчётную и экспериментальную характеристики. Выбор данного метода обусловлен его слабой чувствительностью к виду функциональной зависимости, для которой определяются коэффициенты (параметры ЭЭСЗ), что важно на исследовательском этапе моделирования (28).

Алгоритм методики состоит из следующих этапов:

- 1) установка начальных значений параметров ЭЭСЗ, с точностью до порядка;
- 2) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии грубого приближения – максимально возможное изменение параметров до 10 %. Количество итераций устанавливается из расчёта минимум 10^3 на один параметр;
- 3) нахождение среднего расхождения для каждой точки экспериментальных данных и расчетных значений;
- 4) в случае, если результаты грубого приближения существенно отличаются от экспериментальных данных, необходимо выполнить п.п. 2 ещё раз. При повторении результата, необходимо изменить начальные условия, п.п. 1;
- 5) приравнять начальные значения к значениям, полученным в ходе грубого приближения, п.п. 2;
- 6) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии точного приближения – максимально возможное изменение параметров до 0,1%. Количество итераций устанавливается из расчёта минимум 10^4 на один параметр;

7) повторять п.п. 6 до окончания изменений значений параметра R_A в допустимых пределах – изменения менее 0,01%;

8) вычислить $G_{ж}$ по результатам подбора, используя (22).

Рассмотрим реализацию алгоритма по частям. На рисунке 23 представлен заголовок функции, содержащий входные аргументы.

```
poisk(w, YRe, YIm, K, Pk, n, N, spd, RR, II) := | nd1 ←
                                             | nd2 ←
                                             | nkc ←
                                             | ...
```

Рисунок 23 – Заголовок функции расчета параметров

В качестве аргументов используются следующие параметры:

- w – частота колебаний сканирующего воздействия;
- YRe – измеренные значения вещественной части проводимости или сопротивления кондуктометрической ячейки;
- YIm – измеренные значения мнимой части проводимости или сопротивления кондуктометрической ячейки;
- K – массив начальных значений параметров;
- Pk – вектор значений, позволяющий управлять изменением параметра ЭЭСЗ кондуктометрической ячейки;
- n – значение, определяющее текущий уровень значимости параметра ЭЭСЗ, для которого разрешено изменение;
- N – определяет количество циклов подбора значений параметров ЭЭСЗ;
- spd – значение, определяющее максимальное относительное изменение параметра ЭЭСЗ;
- RR – флаг, разрешающий или запрещающий использовать действительную часть зависимости для оценки расхождения экспериментальных данных с функциональной зависимостью;
- II – флаг, разрешающий или запрещающий использовать мнимой часть зависимости для оценки расхождения экспериментальных данных с функциональной зависимостью.

В самом начале функции «poisk» производится определение начальных условий (рисунок 24).

```

nd1 ← rows(w) - 1
nd2 ← rows(YRe) - 1
nkc ← cols(K) - 1
nkr ← rows(K) - 2
Knkr+1,2 ← 0
pr ← min(Pk)
st ← 0

```

Рисунок 24 – Операции инициализации

В частности, вычисляются размеры векторов частоты w и вещественных значений экспериментальных данных YRe , размеры матрицы начальных значений параметров K (далее коэффициентов), определяется минимальное значение уровня, при котором разрешено изменение значения коэффициента. Определение начальных условий необходимо для организации циклов работы алгоритма (рисунок 25).

```

for mst ∈ 0..N
    ikc ← round(md(nkc), 0)
    ikr ← round(md(nkr), 0)
    if (Pkikr,ikc ≤ n)
        Knkr+1,2 ← Knkr+1,2 + 1
        Δ1R ← 0
        Δ1I ← 0
        Δ2R ← 0
        Δ2I ← 0
        for j ∈ 0..nd1
            Δ1R ← Δ1R + (YRej - Re(f(wj, K)))2
            Δ1I ← Δ1I + (YImj - Im(f(wj, K)))2

```

Рисунок 25 – Определение начальных условий

Внутри цикла выбираются случайным образом индексы, указывающие на коэффициент в матрице K – переменные ikc и ikr . Далее проверяется уровень, соответствующий выбранному коэффициенту. Если значение уровня ниже минимального pr , то увеличивается счетчик успешных выборов, и обнуляются значения переменных, в которых, в следующем вложенном цикле,

запоминаются значения расхождений экспериментальных данных с функциональной зависимостью по вещественной и мнимой частям.

Следующим этапом резервируется значение выбранного коэффициента, который, в свою очередь, после изменяется на случайное значение. В случае, если после изменения значение обнулилось, коэффициенту принудительно присваивается другое, отличное от нуля.

После чего вновь вычисляется расхождение функции с экспериментальными данными и проверяется динамика ошибки, по отношению к ранее вычисленной. В случае, если хотя бы по одной из составляющей комплексной проводимости или комплексного сопротивления ошибка увеличилась, корректировка коэффициента отменяется и его значение возвращается к исходному, при этом, счетчик успешных корректировок уменьшается на единицу.

Следующий этап связан с выводом результатов вычислений, которые передаются через массив, имеющий такую же размерность, как и массив начальных значений параметров K .

```

| | |
| | |  $K_{ikr,ikc} \leftarrow 10^{-12}$  if  $K_{ikr,ikc} \leq 0$ 
| | | for  $j \in 0..nd1$ 
| | | |  $\Delta 2R \leftarrow \Delta 2R + (YRe_j - Re(f(w_j, K)))^2$ 
| | | |  $\Delta 2I \leftarrow \Delta 2I + (YIm_j - Im(f(w_j, K)))^2$ 
| | | | if  $(\Delta 2R > \Delta 1R) \cdot RR + (\Delta 2I > \Delta 1I) \cdot II$ 
| | | | |  $K_{ikr,ikc} \leftarrow kbuf1$ 
| | | | |  $K_{nkr+1,2} \leftarrow K_{nkr+1,2} - 1$ 
| | |  $\Delta 3R \leftarrow 0$ 
| | |  $\Delta 3I \leftarrow 0$ 
| | | for  $i \in 0..nd1$ 
| | | |  $\Delta 3R \leftarrow \Delta 3R + (YRe_i - Re(f(w_i, K)))^2$ 
| | | |  $\Delta 3I \leftarrow \Delta 3I + (YIm_i - Im(f(w_i, K)))^2$ 
| | |  $K_{nkr+1,0} \leftarrow \Delta 3R$ 
| | |  $K_{nkr+1,1} \leftarrow \Delta 3I$ 
| | |  $K$ 

```

Рисунок 27 – Массив начальных значений параметров K

При этом в первой строке массива K (рисунок 27) передаются суммы квадратов ошибки по каждой из составляющих комплексной проводимости или сопротивления.

Особенности методики подбора параметров, основанной на стохастических алгоритмах, связаны с универсальностью подобных методик и позволяют сокращать сроки исследования при моделировании за счёт отказа от разработки специальных алгоритмов поиска решений. Основная идея методики заключается в том, что передаточная характеристика кондуктометрической ячейки должна однозначно и с требуемой точностью описываться математической моделью. Модель должна строиться на общеизвестных принципах и содержать как можно меньше «физически-неопределённых» элементов, подменяющих физически обоснованную функциональную зависимость.

Корректность моделирования передаточной характеристики кондуктометрической ячейки определяется по сопоставлению с соответствующими экспериментальными данными при использовании ГЭТ УЭП жидкостей. Экспериментальные данные представляют собой совокупность значений комплексной проводимости ячейки при различных частотах сканирующего сигнала, а также при различных известных значениях УЭП жидкости (определённых на ГЭТ).

При подтверждении корректности модели передаточной характеристики, оценивается стабильность кондуктивной постоянной ячейки эталона во всем соответствующем диапазоне. Кондуктивная постоянная определяется исходя из известного значения УЭП жидкости и выражения (23):

$$\Delta A = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(A_{iэ} - A_{ит})^2}{n}} \quad (23),$$

где $A_{iэ}$ – экспериментально определенный коэффициент преобразования ячейки, м^{-1} ;

$A_{ит}$ – расчетно определенный коэффициент преобразования ячейки, м^{-1} ;

n – число точек, в которых определялась константа ячейки;

k – количество поддиапазонов, в котором ячейка используется.

В случае, если разброс значений кондуктивных постоянных ячейки эталона не выходит за допустимые пределы, её среднее значение принимается, как достоверное.

Таким образом, одним из основных элементов методики является модель кондуктометрической ячейки, отображающая её передаточные характеристики. Для упрощения применения методики, возможно выработать критерии выбора частот колебаний сканирующего сигнала с последующим упрощенным расчетом проводимости жидкости ячейки.

Выводы ко второй главе.

Во второй главе разобраны электрохимические процессы, протекающие внутри кондуктометрической ячейки и в окружающем ее значащем пространстве, возникающем в результате прохождения переменного тока. Проанализировано влияние параметров переменного тока на процессы на границе раздела фаз и в «глубине» ячейки, показаны пути их минимизации.

Введено понятие электрической эквивалентной схемы замещения, разрабатываемой на основе анализа этих процессов. Представлена методика подбора параметров таких схем замещения и обосновано ее применение для определения кондуктивной постоянной кондуктометрических ячеек. Проанализирована схема замещения, дана система электрических уравнений, соответствующая ей, представлен алгоритм подбора ее параметров.

Глава 3. Эталонная установка для метрологического обеспечения гидрологических зондов.

3.1. Реализация Эталонной установки

Эталонная установка введена в состав ГЭТ 132-2018. Приказ об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей № 596 от 02.04.2018. Работа выполнялась в рамках совершенствования государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99. Общий вид установки представлен на рисунке 28.



Рисунок 28 – Общий вид установки

Схема кондуктометрической установки приведена на рисунке 29. В ее основе лежит три ключевых узла:

1. система поддержания и измерения температуры, состоящая из жидкостного Термостата «KRIOVIST-07», в котором размещаются кондуктометрические ячейки и эталонный термометр сопротивления ЭТС-25, подключенный к прецизионному преобразователю сигналов «Теркон»;

2. набор кондуктометрических ячеек, состоящий из двух 4х-электродных ячеек;
3. измерительная система импеданса, которая состоит из гальванически развязанных генератора сигналов произвольной формы «33250А» (2), двух мультиметров 3458А (4, 5), цифрового осциллографа АК-ТАКОМ АСК 6109 и магазина сопротивлений «М622-V1000»;

Переменный ток произвольной формы, частоты, амплитуды выходного напряжения с генератора сигналов подается на токовые электроды ячейки, разность напряжения и сила тока измеряется мультиметрами в соответствующих режимах. Осциллограф позволяет отслеживать помеху 50 Гц, которая минимизируется за счет включения в измерительную схему трансформатора для гальванической развязки. Температурный режим обеспечивается за счет термостата, в котором размещены ячейки, контроль температуры осуществляется за счет термометра сопротивления ЭТС-25.

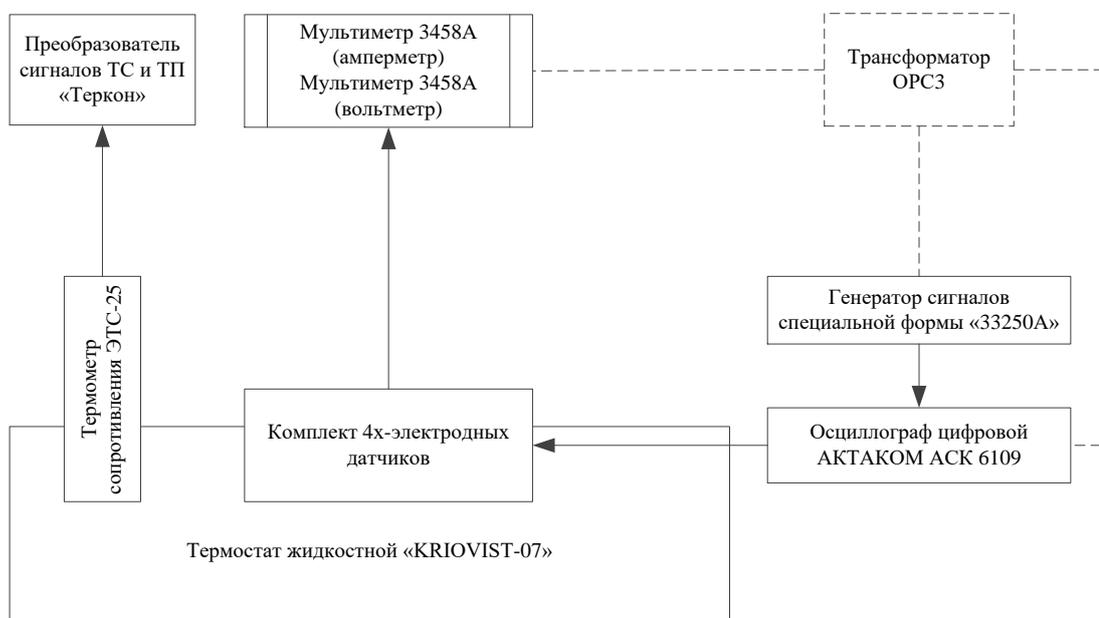


Рисунок 29 – Схема установки

3.1.1. Система поддержания и измерения температуры

Зависимость УЭП от температуры носит нелинейный характер, однако, для узкого диапазона значений температур справедливо следующее уравнение:

$$\chi = \frac{\chi_{\text{изм}}}{1 + \alpha \cdot (T - T_{\text{оп}})} \quad (24)$$

где $\chi_{\text{изм}}$ – измеренная УЭП, См/м

α – температурный коэффициент раствора электролита, °С⁻¹

T – измеренная температура раствора;

$T_{оп}$ – опорное значение температуры раствора;

Для различных электролитов температурный коэффициент электропроводимости составляет от 0,5 до 5,5 % на градус:

Кислоты:	1,0 – 1,6%/°C
Щелочи:	1,8 – 2,2%/°C
Соли:	2,2 – 3,0%/°C
Питьевая вода:	2,0%/°C
Деионизованная вода:	5,2%/°C

Для раствора хлористого калия для температуры 25 °C температурный коэффициент 2,29 %, таким образом, чтобы дополнительная погрешность измерений составляла не более 0,005 %, температура должна измеряться с погрешностью на уровне $\pm 0,002$ °C. Температурная стабильность раствора обеспечивается длительным активным термостатированием ячейки; предпочтительнее использование жидкостного термостата из-за большей стабильности поддержания температуры (колебания температуры не превышают 0,01 °C), в качестве теплоносителя может использоваться дистиллированная вода, силиконовое масло или спирт.

Система поддержания и измерения температуры включает в себя:

– термометр сопротивления эталонный ЭТС-25 (1-го разряда) с градуировкой в диапазоне от 0 до 660,323 °C и доверительной погрешностью (при $P=0,95$) в точке плавления галлия (29,7646 °C) $\pm 0,002$ °C (рисунок 30);

– термостат жидкостной «Kriovist-07» с нестабильностью поддержания заданной температуры в диапазоне от 10 до 35 °C не более $\pm 0,01$ °C (рисунок 31);

– преобразователь сигналов ТС и ТП прецизионный «Теркон», предназначенный для измерения сигналов термометров сопротивлений и вычисления значений температуры с диапазоном измерения сопротивления от 0,25 до 1000 Ом и допускаемой погрешностью измерения $0,0002 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot R$ (рисунок 32).

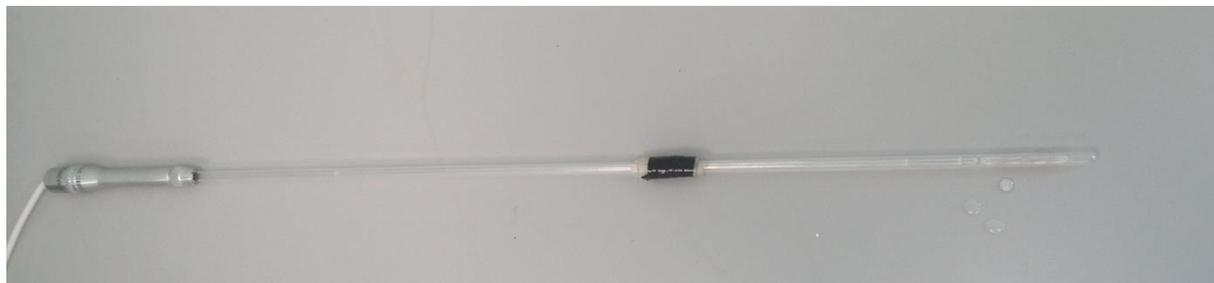


Рисунок 30 – Термометр сопротивления



Рисунок 31 –Термостат жидкостной



Рисунок 32 – Преобразователь сигналов

3.1.2 Измерительная система импеданса

Из определения величины УЭП следует, что УЭП обратно пропорциональна сопротивлению и прямо пропорциональна току. Следовательно, при неизменной разности напряжений на потенциальных электродах, получается линейная зависимость электропроводности от тока, однако, рост тока может привести к нагреванию электролита внутри ячейки, а значит, и к изменению электропроводности.

$$\chi = \frac{A \cdot I}{U} \quad (25),$$

Количественная оценка теплового действия электрического тока получена из уравнения Джоуля-Ленца и с помощью термопар, размещенных внутри ячейки.

По закону Джоуля-Ленца мощность тепла, выделяемого в единице объёма среды при протекании электрического тока, пропорциональна произведению плотности электрического тока на величину напряженности электрического поля.

$$\omega = \frac{dQ}{dVdt} = pj^2 = \vec{j} \cdot \vec{E} = \chi \cdot \vec{E}^2 \quad (26)$$

В интегральной форме количество теплоты, выделяемое в единицу времени в рассматриваемом участке цепи, пропорционально произведению квадрата силы тока на этом участке и сопротивления участка.

$$Q = \int_{t1}^{t2} I^2 R dt \quad (27)$$

где dQ - количество теплоты, выделяемое за промежуток времени dt ,

I - сила тока,

R - сопротивление,

Q - полное количество теплоты, выделенное за промежуток времени от $t1$ до $t2$.

На рисунке 32 изображена структурная схема измерения удельной электропроводности для 4х-электродных ячеек:

– генератор сигналов произвольной формы «33250А» формирует переменный ток произвольной формы (синус, прямоугольник, треугольник), частоты (в диапазоне от 1 мкГц до 80 МГц) и напряжения выходного сигнала (в диапазоне от 10 мВ до 10 В) через токовые электроды измерительной ячейки (рисунок 34);

– мультиметр 3458А (в режиме амперметра) измеряет силу переменного тока, протекающего через токовые электроды ячейки с допускаемой абсолютной погрешностью в диапазоне частот от 100 Гц до 5 кГц: до 100 мкА $\pm(6 \cdot 10^{-4}D + 3 \cdot 10^{-4}E)$; до 1 мА; 10 мА; 100 мА $\pm(3 \cdot 10^{-4}D + 2 \cdot 10^{-4}E)$; до 1 А $\pm(10 \cdot 10^{-4}D + 2 \cdot 10^{-4}E)$, где E – предел измерения, D – показания мультиметра (рисунок 35);

– мультиметр 3458А (в режиме вольтметра) измеряет заданное генератором напряжение переменного тока на потенциальных электродах ячейки с допускаемой абсолютной погрешностью в диапазоне частот от 40 Гц до 1 кГц до 10 мВ $\pm(2 \cdot 10^{-4}D + 1,1 \cdot 10^{-4}E)$; до 100 мВ; 1 В; 10 В $\pm(7 \cdot 10^{-5}D + 2 \cdot 10^{-5}E)$; до 100 В $\pm(2 \cdot 10^{-4}D + 2 \cdot 10^{-5}E)$; до 1000 В $\pm(4 \cdot 10^{-4}D + 2 \cdot 10^{-4}E)$ (рисунок 35);

– осциллограф цифровой АКТАКОМ АСК 6109 позволяет отслеживать и контролировать фоновую помеху с частотой 50 Гц, влияние которой минимизируется за счет гальванической развязки, которая обеспечивается разделительным трансформатором ОРСЗ (рисунок 36).

– магазин сопротивлений «М622-V1000» – предназначен для передачи единицы и градуировки измерительной системы в диапазонах сопротивлений от 1 до 2000 Ом, с погрешностью $\pm(0,003 \% + 3 \text{ мОм})$; св. 2 до 2000 кОм $\pm 0,005 \%$ и св. 2000 до 1200 кОм $\pm 0,01 \%$ (рисунок 37).

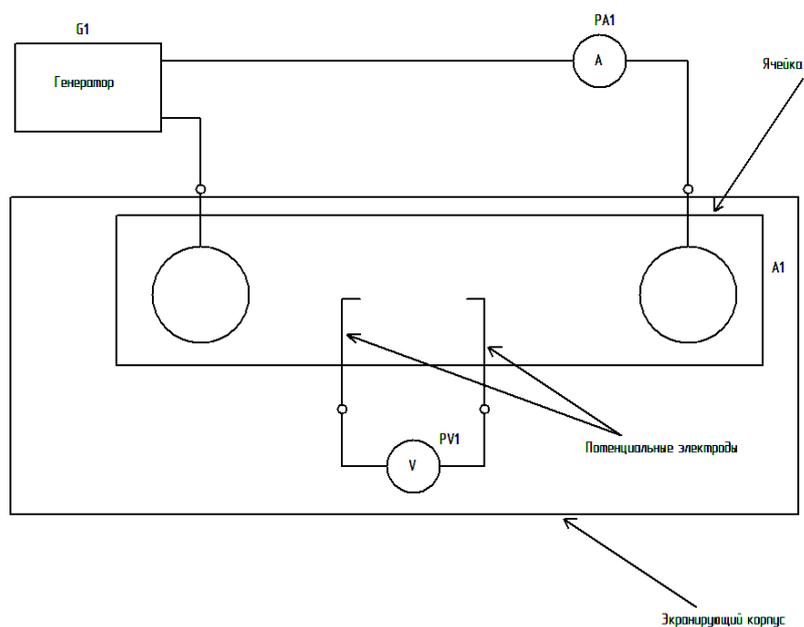


Рис.33 – Структурная схема измерения

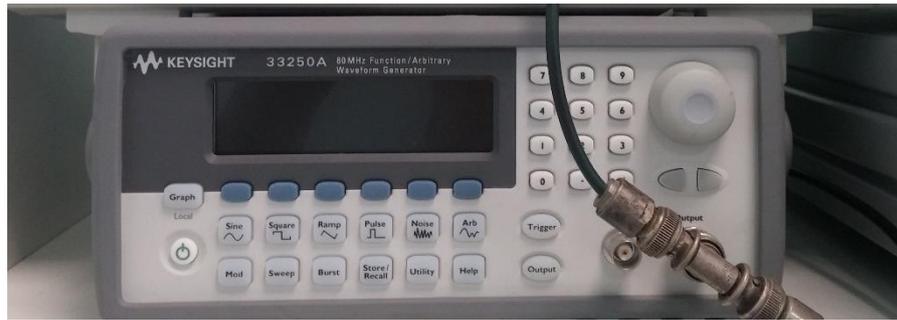


Рис.34 – Генератор сигналов

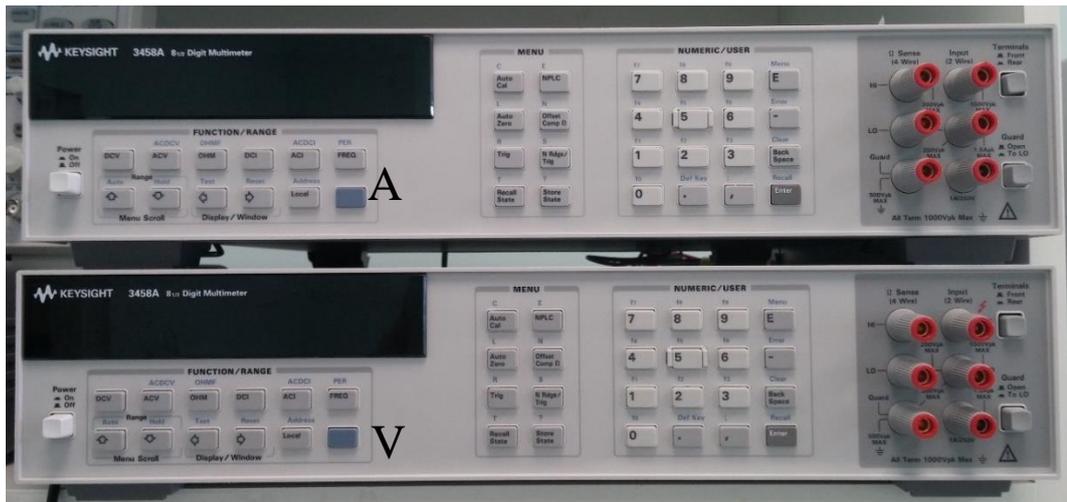


Рис.35 – Мультиметры (верхний в режиме амперметра, нижний в режиме вольтметра)



Рис.36 – Осциллограф



Рис.37 – Магазин сопротивлений

3.1.3. Кондуктометрические ячейки. Определение постоянной ячеек.

Конструкция разработанных 4х-электродных ячеек реализует принцип «цилиндр в цилиндре». Оба цилиндра изготовлены из кварца и имеют низкий коэффициент теплового расширения, что позволяет пренебречь его влиянием при определении кондуктивной постоянной. На рисунке 38 схематически показано устройство 4х-электродной измерительной ячейки.

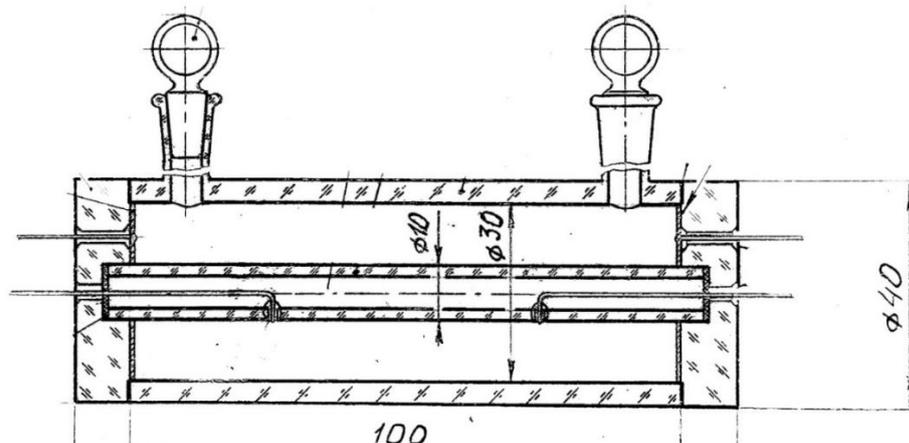


Рисунок 38. – Схема 4х-электродной кондуктометрической ячейки

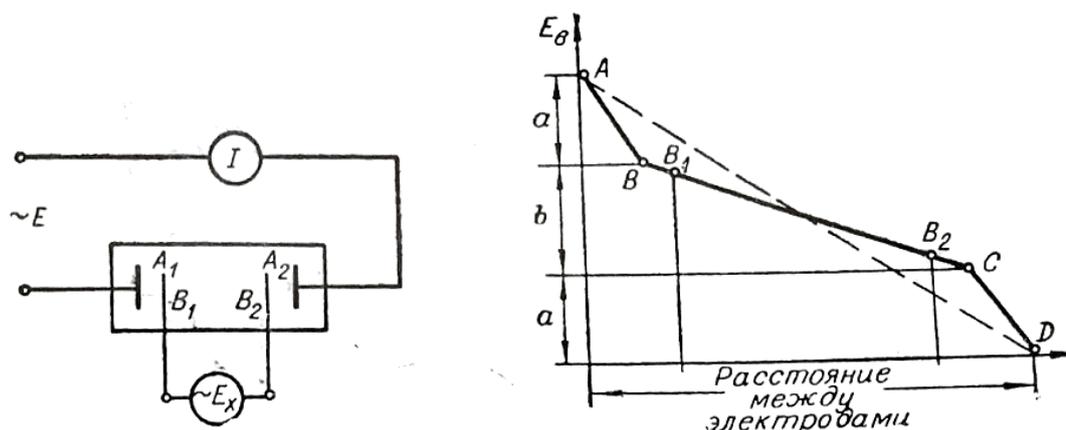


Рисунок 39 – Эквивалентная схема и графическое отображение рабочих участков 4х-электродной ячейки.

По краям цилиндра расположены два токовых электрода (A_1 и A_2), выполненные в форме платиновых дисков и закрепленные на торцах внешнего цилиндра. Они служат для подведения переменного тока к ячейке. При прохождении через ячейку электрического тока на электродах наблюдаются поляризационные эффекты, охватывающие область поверхности раздела электрод-раствор и приэлектродного слоя раствора. Таким образом, в пространстве между токовыми электродами A_1 и A_2 можно выделить три области с различным падением напряжения: области AB и CD находящиеся в непосредственной близости от токовых электродов с сильным падением напряжения, и область BC , находящаяся в глубине раствора, с устойчивым падением напряжения b . В области BC и расположены потенциальные электроды B_1 и B_2 , изготовленные из платиновой проволоки, которая опоясывает внутренний цилиндр (рисунок 39). Ввод исследуемого раствора производится через штуцеры, установленные на поверхности внешнего цилиндра. Внешний вид ячеек представлен на рисунке 40.

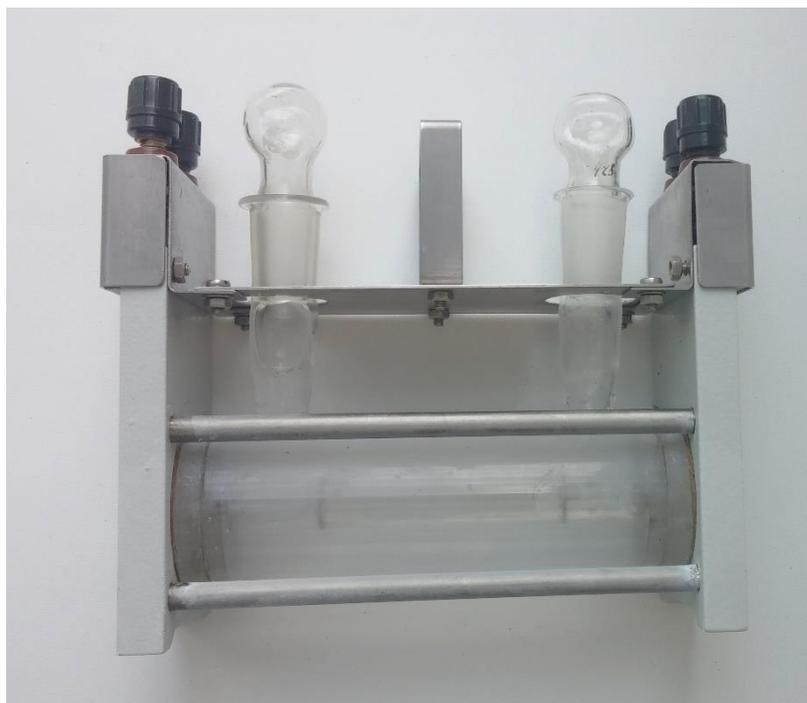


Рисунок 40 – Фотография ячейки

Для первичной оценки константы ячейки геометрическим методом при данном размещении потенциальных электродов и при условии, что расстояние между электродами много больше радиуса электрода, константа ячейки определяется по формуле (28):

$$R = \frac{1}{4\pi k n r} \quad (28),$$

где r – диаметр точечного потенциального электрода, м
 n – количество потенциальных электродов.

3.2. Моделирование распределения электрического поля в ячейке

Моделирование распределения электрического тока в кондуктометрической ячейке методом конечных элементов проводится с целью проверки теоретических расчётов конструкции.

Геометрическая модель «идеальной» кондуктометрической ячейки представлена на рисунке 41. Модель представляет собой продольный разрез ячейки по оси симметрии. Токовые электроды (1) являются металлическими пластинами с удельной электрической проводимостью 10^7 См/м; на потенциальные электроды (5), подаётся потенциал «+1В» (на левый электрод) и «-1В» (на правый). Потенциальные электроды металлические и не имеют собственного электрического потенциала. Внешний цилиндр (2) и центральный стержень (4) выполнены из стекла с УЭП

10^{-11} См/м, в качестве граничных условий принята нулевая плотность тока, проходящая через стекло. Исследуемая жидкость (3) имеет УЭП, равную 1 См/м.

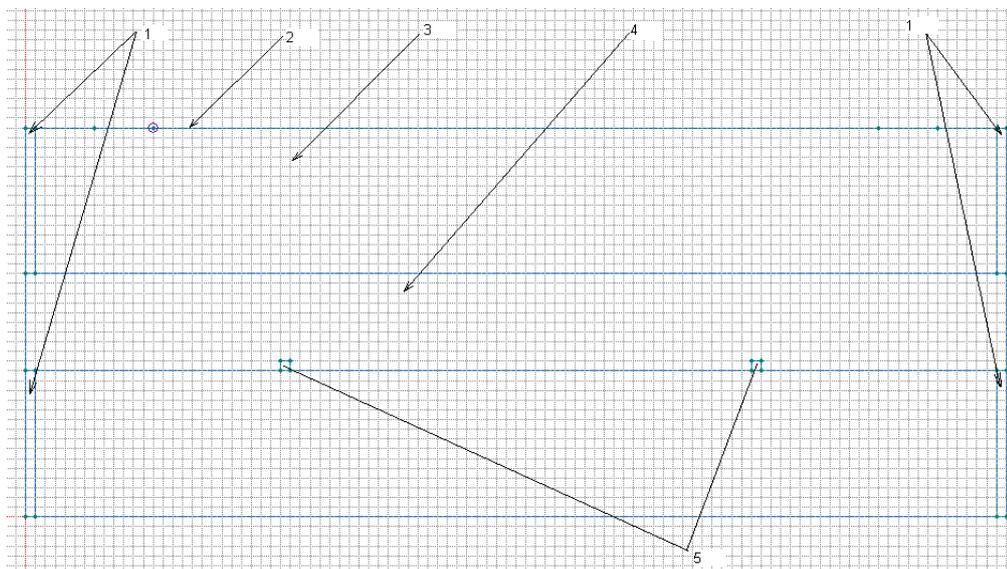


Рисунок 41 – Геометрическая модель «идеальной» кондуктометрической ячейки

Электромагнитное поле можно представить, как однородное электрическое поле, в котором линии напряжённости электрического поля направлены параллельно друг другу практически во всем объеме ячейки. Математическая модель электромагнитных процессов в ячейке может быть сведена к симметричной относительно оси задаче растекания постоянного тока в столбе электролита. В этом случае распределение скалярного электрического потенциала φ в среде описывается уравнением Лапласа в цилиндрической системе координат.

$$\nabla^2 \varphi(r, z) = 0 \quad (29)$$

С учетом осевой симметрии ячейки задача формулируется как двумерная (в координатах r – радиус трубок и z – расстояние между токовыми электродами). Решать такую модель можно с применением метода конечных элементов при следующих граничных условиях:

- на оси симметрии $r = 0$;
- на боковой поверхности столба электролита: $\vec{n} \cdot \vec{j} = 0$;

где \vec{n} – вектор нормали к поверхности,

\vec{j} – вектор плотности тока.

По результатам расчета определяются значения электрических потенциалов φ на потенциальных электродах, а также напряжение между ними $U_{cd} = \varphi_c - \varphi_d$. Величина тока в ячейке вычисляется путем интегрирования z -составляющей плотности тока по центральному поперечному сечению столба электролита в соответствии с выражением (29)

$$I_{ab} = \int_r J 2\pi r dr \quad (30)$$

где $J = -\frac{\sigma \partial \varphi}{\partial z}$

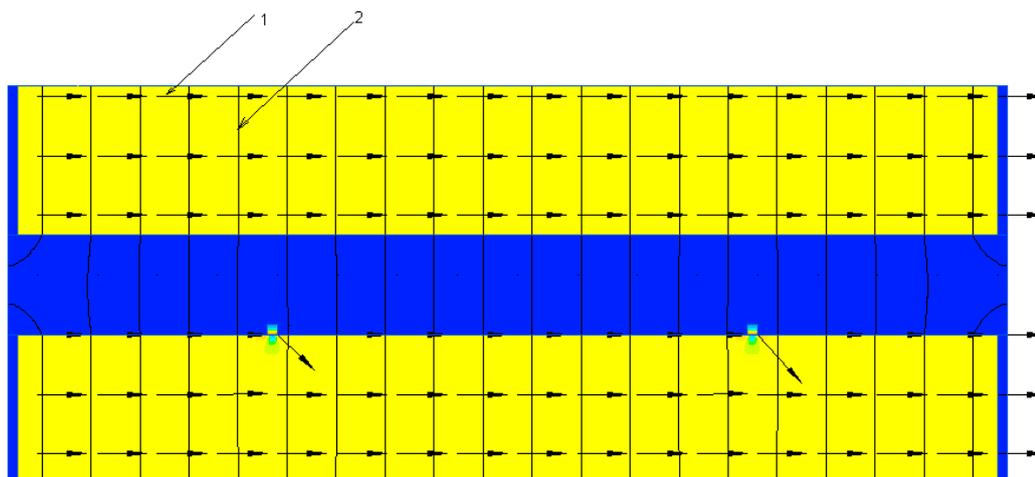
Измерение значения электрического тока, проходящего через кондуктометрическую ячейку, основано на измерении падения напряжения на потенциальных электродах, что позволяет избавиться от влияния электрохимических процессов в приэлектродной области, но предъявляет высокие требования к равномерности распределения электрического тока, по крайней мере, в области потенциальных электродов. Отсутствие искажений или их минимизация в пространстве между потенциальными электродами является весьма существенным моментом, поскольку это может быть обусловлено только равномерным распределением электрического тока, следовательно, в этом случае, разность потенциалов на электродах будет строго пропорциональна току, протекающему через ячейку и проводимости жидкости, находящейся между электродами:

$$U = I \cdot G, \quad (31)$$

где I – электрический ток, протекающий через ячейку;

G – электрическая проводимость жидкости в объёме между электродами 5.

Изменение направления электрического тока вблизи потенциальных электродов обусловлено резким изменением потенциала на границе электрода ввиду того, что потенциал электрода, выполненного из металла, остается постоянным, тогда как потенциал жидкости зависит от координаты и определяется падением напряжения на соответствующем отрезке. Для проверки корректности измерения тока через кондуктометрическую ячейку при помощи электродов 5, необходимо определить распределение потенциала по горизонтали, перпендикулярной к поверхности электродов. Первый электрод расположен на расстоянии 26,5 мм от первого слева электрода, второй – на расстоянии 74,5 мм.



1 – вектор электрического тока; 2 – эквипотенциальные линии.

Рисунок 42 – Распределение электрического тока в кондуктометрической ячейке

Как видно из рисунка 42, потенциальные электроды вносят искажение в распределение эквипотенциальных линий, соответственно, падение напряжения на участке между электродами отличается, при движении по горизонтали. Однако, относительная разница между значениями разности потенциалов оставляет 0,048 %. Этот результат относится к потенциальным электродам, диаметром 1 мм. При уменьшении размера электродов до 0,5 мм, относительная разница между значениями разности потенциалов уменьшается до 0,032 %. С учётом того, что при отсутствии электродов, искажений не будет, зависимость для вычисления относительной разницы между значениями разности потенциалов в диапазоне изменения ширины электродов от 0 до 1 мм, будет выглядеть следующим образом:

$$\delta_{пз} = 8 \cdot 10^{-5} \cdot h - 3.2 \cdot 10^{-5} \cdot h^2, \quad (32)$$

где h – ширина электродов в метрах.

Выражение (32) следует рассматривать, как погрешность измерения падения напряжения на участке жидкости между потенциальными электродами.

На рисунке 43 представлен график распределения разности потенциалов вдоль горизонталей, перпендикулярных к поверхностям электродов, в зависимости от вертикальной координаты.

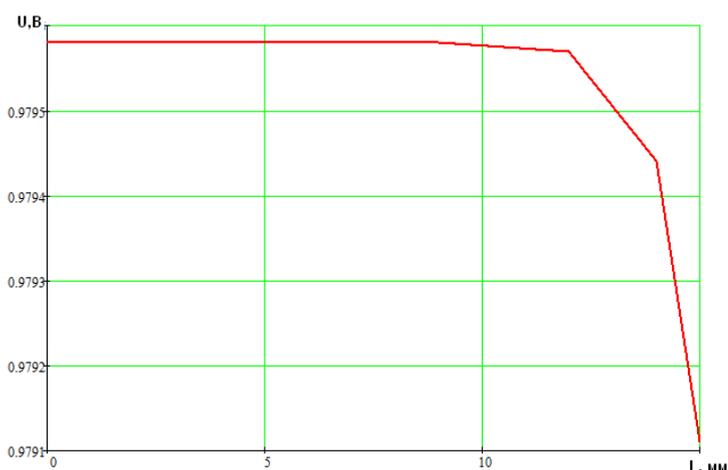


Рисунок 43 – Распределение разности потенциалов вдоль горизонталей, перпендикулярных к поверхностям электродов

Существенные искажения в распределение электрического потенциала способны внести заливные горловины. Было принято решение использовать две горловины диаметром 6 мм каждая, что позволяет без затруднений заливать и выливать жидкость из ячейки. Таким образом, необходимо выбрать такое расположение заливных горловин, чтобы искажения распределения электрических потенциалов в зоне потенциальных электродов были минимальны. Можно предположить, что максимальные искажения будут наблюдаться в случае, если заливные горловины будут расположены максимально близко к потенциальным электродам, и наоборот, максимальное удаление позволит обеспечить минимальные искажения.

На рисунке 44 представлена картина распределения эквипотенциальных линий для случая максимального приближения заливных горловин к потенциальным электродам.

Для варианта расположения заливных горловин, представленного на рисунке 44, относительное отклонение разности потенциалов вдоль вертикальной линии, проходящей через потенциальные электроды, составляет 2,8 %.

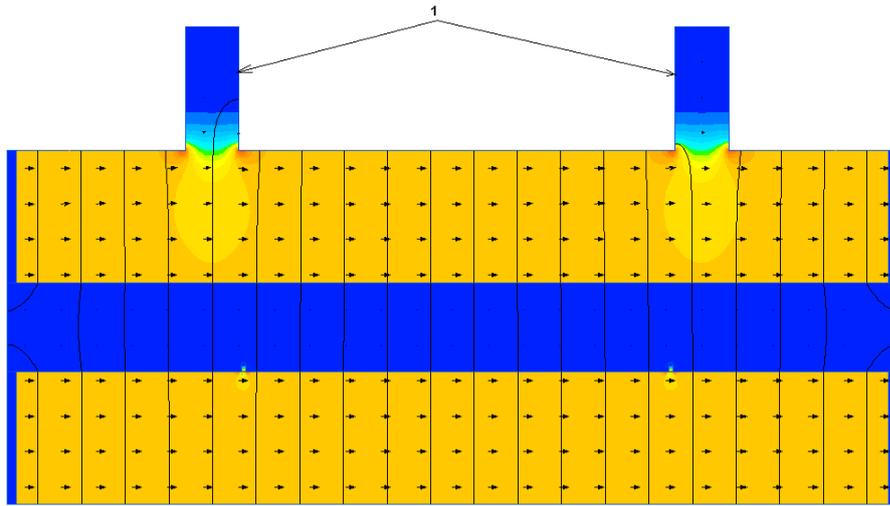


Рисунок 44 – Влияние заливных горловин на распределение электрического тока в кондуктометрической ячейке

Путём передвижения заливных горловин от потенциальных электродов и выполняя необходимые измерения значений потенциалов, определена зависимость относительного отклонения разности потенциалов от расстояния между заливными горловинами и потенциальными электродами (рисунок 45)

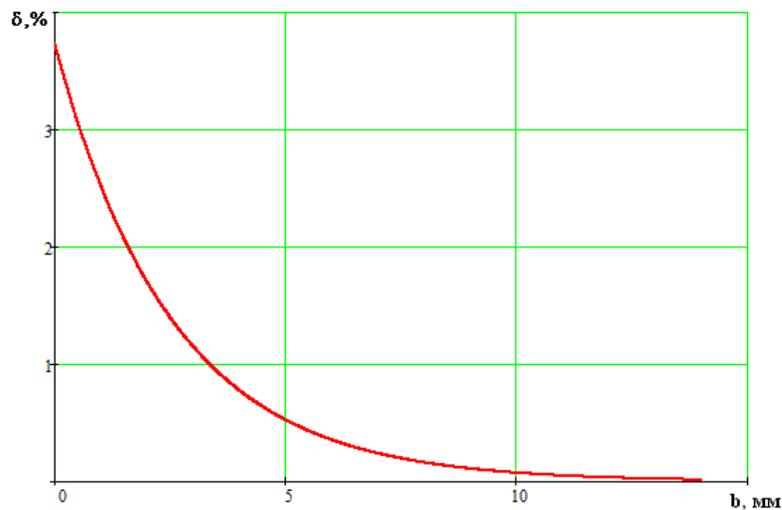


Рисунок 45 – График относительного отклонения разности потенциалов в зависимости от расстояния между заливными горловинами и потенциальными электродами

Для рассматриваемой конструкции кондуктометрической ячейки зависимость относительного отклонения разности потенциалов от расстояния между заливными горловинами и потенциальными электродами возможно представить следующим образом:

$$\delta_{3r} \approx 3.7 \cdot e^{-3.92 \cdot 10^2 \cdot r}, \quad (33)$$

где r – расстояние между заливной горловиной и ближайшим потенциальным электродам, выраженное в метрах.

Выражение (33) можно рассматривать как погрешность измерительных преобразований кондуктометрической ячейки, обусловленную искажением направления движения электрического тока и, соответственно, неравномерностью распределения плотности тока в зоне потенциальных электродов под влиянием дополнительного объема проводящей жидкости в заливных горловинах.

Изготовление кондуктометрической ячейки связано с технологической погрешностью геометрических размеров составляющих её элементов.

Несоосность колбы, образованной стенками 2 (рисунок 41) ячейки и центрального стержня 4 проблематично связать с оценкой вносимой погрешности измерений. Выберем место расположения заливных горловин таким образом, чтобы расстоянием между ними и ближайшим потенциальными электродом было не менее четырёх диаметров заливной горловины, а именно не менее 24 мм. В этом случае вносимая погрешность измерительных преобразований не превысит 0,03 %. Для данного варианта ячейки будет изменяться наклон оси центрального стержня и оцениваться изменение значений измерительных преобразований. Расчет сигналов кондуктометрической ячейки выполняется в соответствии с выражением (34):

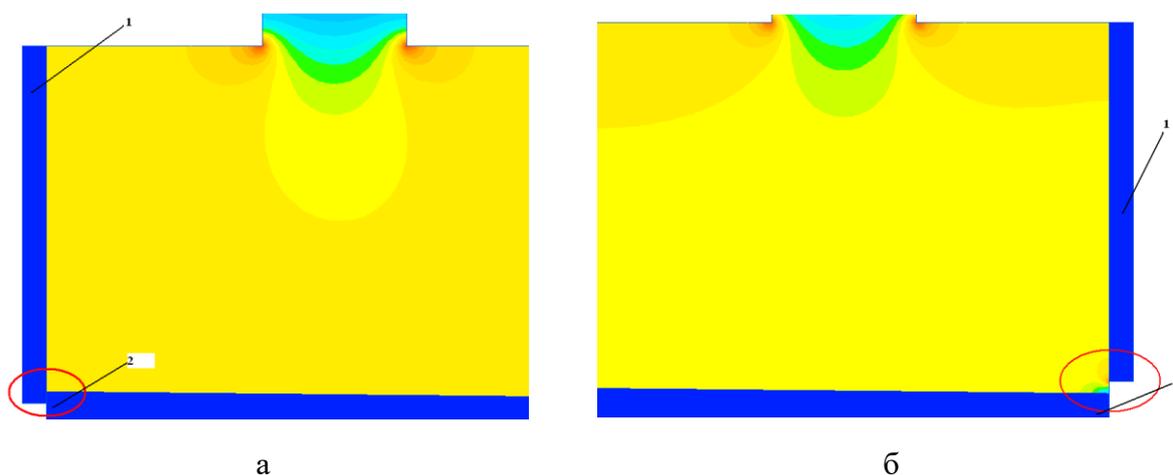
$$G = \frac{I_{кя}}{F_2 - F_1}, \quad (34)$$

где G – проводимость жидкости в кондуктометрической ячейке;

$I_{кя}$ – электрический ток, протекающий через кондуктометрическую ячейку;

F_1, F_2 – потенциал на первом и втором потенциальном электродах соответственно.

Анализ отклонения значения результата измерительного преобразования кондуктометрической ячейки производится относительно значения электропроводности, полученной при соосности колбы ячейки и центрального стержня. В каждом из последующих вариантов центральный стержень будет наклонён (повёрнут относительно центра) таким образом, чтобы с одной стороны ячейки он концом перекрывал электрод, с другой стороны, наоборот, появлялся зазор (рисунок 46).



а

б

а, б – соответственно, левая и правая сторона ячейки;

1 – электрод; 2 – центральный стержень.

Рисунок 46 – Влияние несоосности центрального стержня на распределение электрического тока в кондуктометрической ячейке

В качестве величины, характеризующей степень несоосности центрального стержня выбрано расстояние, на которое стержень 2 перекрывает электрод 1 (рисунок 46 а), или образует щель (рисунок 46 б).

Значение электрического тока, протекающего через кондуктометрическую ячейку, определялось как ток, проходящий через контур вблизи поверхности электрода. Значения электрических потенциалов определялись в местах установки потенциальных электродов 5. При использовании измеренных значений электрического тока и потенциалов на электродах 5, вычислялось значение проводимости жидкости ячейки. На рисунке 47 представлена зависимость относительного отклонения значения проводимости δ_{nc} от степени несоосности d (перекрытия или зазора) центрального стержня относительно колбы ячейки.

Эмпирическое выражение для вычисления относительного отклонения измеренного значения проводимости имеет следующий вид:

$$\delta_{nc} \approx 3.34 \cdot e^{-9.78 \cdot 10^2 \cdot d}, \quad (35)$$

где d – ширина перекрытия (или щели) электрода и центрального стержня, выраженная в метрах.

Выражение (35) можно рассматривать как погрешность измерительных преобразований кондуктометрической ячейки, обусловленную несоосностью центрального стержня 4 относительно оси колбы, образованной стенками 2.

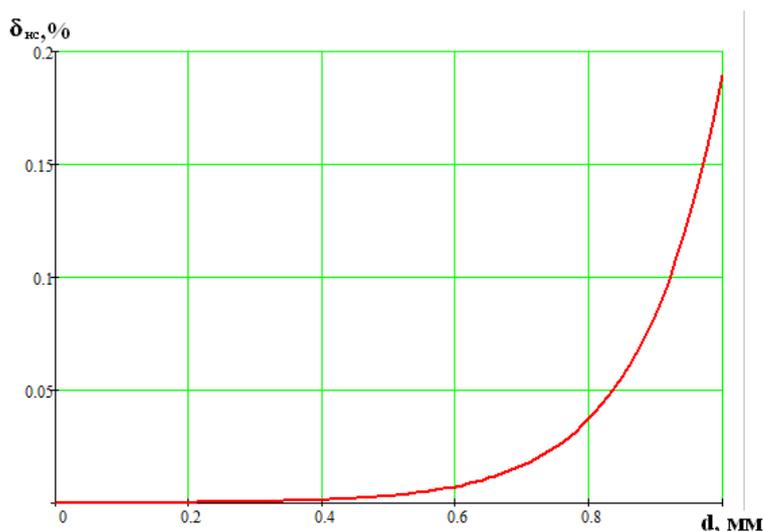
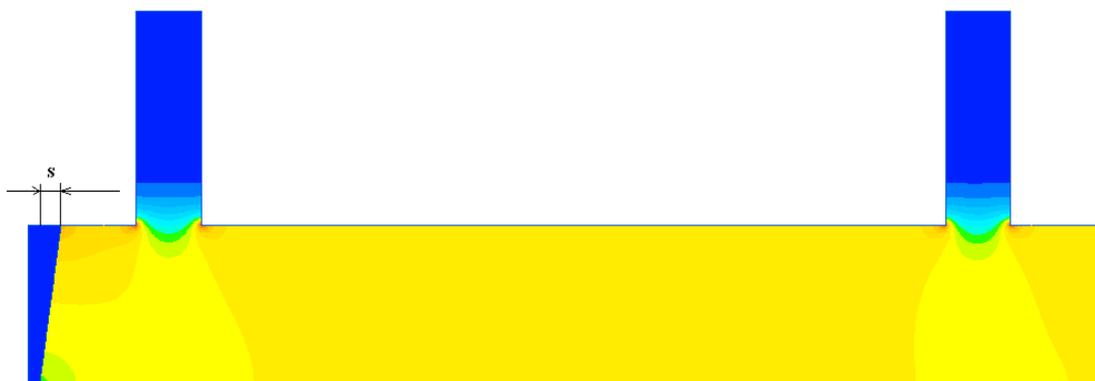


Рисунок 47 – График относительного отклонения измеренного значения проводимости от несоосности центрального стержня

Оценка влияния несимметричности электродов выполняется путём наклона плоскости одного из электродов относительно другого (рисунок 48), с последующей оценкой расчётного значения электропроводности.



s – расстояние отклонения электрода от вертикали.

Рисунок 48 – Влияние наклона плоскости одного из электродов относительно другого на распределение электрического тока в кондуктометрической ячейке

По результатам экспериментальных исследований построен график (представлен на рисунке 49) относительного отклонения расчётного значения проводимости в зависимости от расстояния отклонения одного из электродов от вертикального (перпендикулярного оси ячейки) положения.

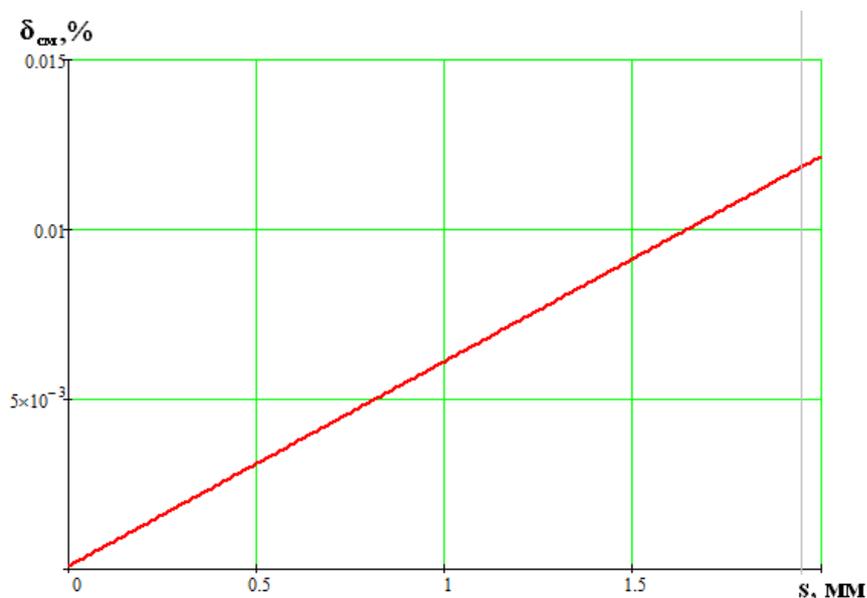


Рисунок 49 – График относительного отклонения расчётного значения проводимости в зависимости от расстояния отклонения одного из электродов от вертикального положения

Выражение, описывающее зависимость, представленную на рисунке 49, выглядит следующим образом:

$$\delta_{см} \approx 9.328 \cdot 10^{-2} \cdot s, \quad (36)$$

где s - расстояние отклонения электрода от вертикали, выраженное в метрах.

Выражение (36) следует рассматривать как погрешность измерительных преобразований кондуктометрической ячейки, обусловленную отклонением плоскости электрода от положения, перпендикулярного оси ячейки.

В результате моделирования кондуктометрической ячейки методом конечных элементов были определены следующие зависимости:

- зависимость погрешности измерения падения напряжения на участке жидкости, между потенциальными электродами от ширины этих электродов в диапазоне от 0 до 1 мм

- зависимость погрешности измерительных преобразований кондуктометрической ячейки, обусловленную искажением направления движения электрического тока и, соответственно, неравномерностью распределения плотности тока в зоне потенциальных электродов, под влиянием дополнительного объема проводящей жидкости в заливных горловинах;

- зависимость погрешности измерительных преобразований кондуктометрической ячейкой, обусловленную несоосностью центрального стержня по отношению к оси колбы, образованной стенками ячейки;

– зависимость погрешности измерительных преобразований кондуктометрической ячейки от расстояния отклонения плоскости электрода от положения, перпендикулярного оси ячейки,

Следует отметить, что все полученные зависимости являются эмпирическими и применимы только к данной конструкции ячейки, имеющей выбранные базовые размеры.

3.3. Эквивалентная схема 4х-электродной ячейки

Эквивалентную схему 4х-электродной ячейки можно в общем виде можно представить следующим образом (рисунок 50), где:

- токовые электроды (A_1 и A_2) с присущими им емкостью электрод – раствор (C_a), поляризационным сопротивлением (R_s) и емкостью (C_s).
- неизмеряемые сопротивления (R_1 и R_2) в электролите между точками B_1 и B_2 ,
- измеряемое падение напряжения (E_x) на участке электролита R_x между электродами B_1 и B_2 , которые условно приняты как идеально поляризуемые, имеющие емкость C_b с очень большим сопротивлением утечки R_b , т.к. токи через электроды B_1 и B_2 крайне малы (30).

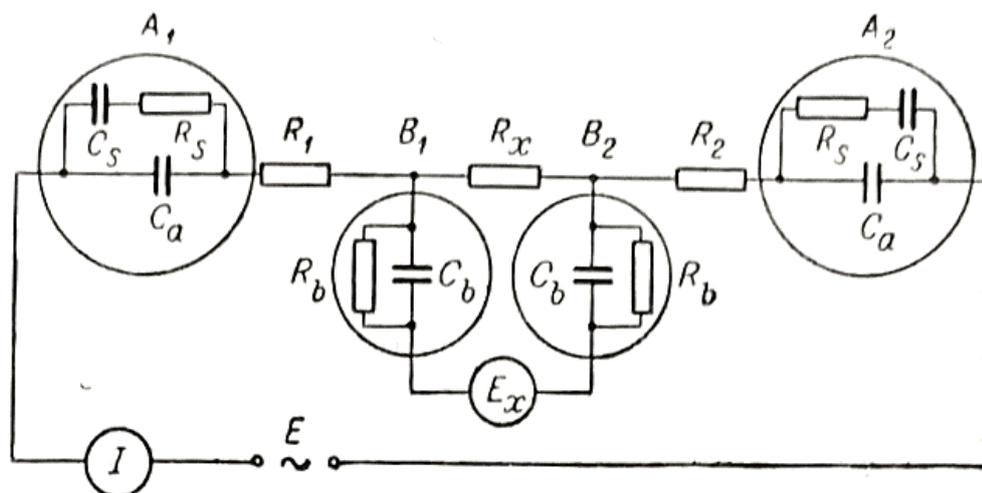


Рисунок 50. Эквивалентная схема 4х-электродной ячейки.

Применение платины в качестве материала для изготовления электродов позволяет сделать сопротивление электрохимической поляризации и сопротивление, возникающее из-за абсорбции ионов на рабочей поверхности электродов пренебрежимо малым. А поскольку в 4х-электродной ячейке разность потенциалов снимают с отдельных электродов, то емкость ДЭС не оказывает влияния на результат измерения.

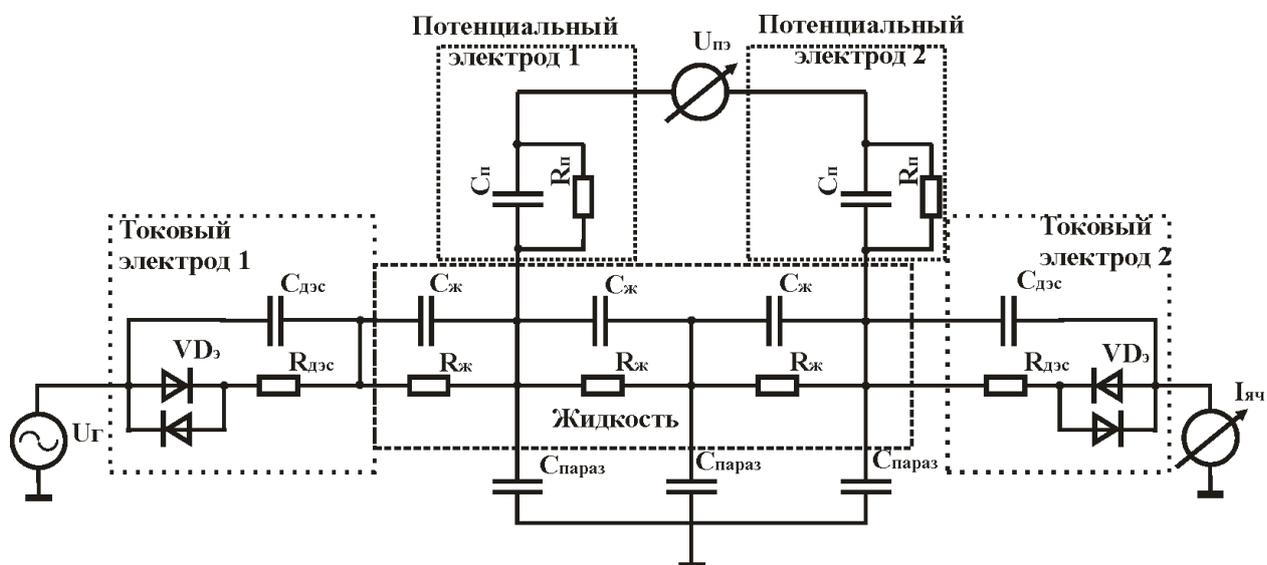
В диапазоне измерений от 0,05 до 10 См/м паразитные емкости, связывающие раствор в ячейке с землей через стенки ячейки и термостата, оказывают незначительное влияние, однако, использование в качестве теплоносителя термостата жидкости с низкой диэлектрической

проницаемостью (спирт, полиметилсилоксаны – ПМС-10) и гальваническая развязка термостата позволяют пренебречь этим.

Подбор оптимальной частоты рабочего напряжения, подаваемого на ячейку, минимизирует влияние сопротивления цепи, возникающего в результате концентрационной поляризации.

Определение постоянной ячейки осуществлялось с помощью эталонных растворов УЭП жидкостей, приготовленные в соответствии с рекомендациями (4). Поскольку для определения постоянной ячейки используется всего три первичных раствора 1-; 0,1-; 0,01-молярные водные растворы хлористого калия, то для проверки постоянной ячейки во всем диапазоне использовался расчетно-экспериментальный метод импедансной спектроскопии, описанный в п.2.2. и 2.3.

При составлении эквивалентной электрической схемы замещения кондуктометрическая ячейка была условно поделена на четыре фрагмента для приближения к реальному характеру протекания электрического тока (рисунок 50).



$C_{дэс}$ – ёмкость двойного электрического слоя в приэлектродной области; $R_{дэс}$ – активное сопротивление двойного электрического слоя в приэлектродной области; $R_{ж}$, $C_{ж}$ – сопротивление и ёмкость ячейки;

$C_{параз}$ – ёмкость связи ячейки с элементами конструкции внешнего оборудования (термостата).

Рисунок 51 – Эквивалентная схема экспериментального образца ячейки

Для проверки постоянной ячейки во всем диапазоне на основе стохастического метода получена зависимость, описывающая разработанную эквивалентную схему замещения и отражающая в обобщенном виде совокупность происходящих в ячейке процессов. Данная зависимость позволяет связать полное сопротивление ячейки, (т.е. отношения отклика системы, находящейся

в равновесии, к слабому возмущению переменным током или напряжением) с параметрами эквивалентной электрической схемы замещения, которые представляют собой комбинацию элементов электрических цепей и моделируют физико-химические процессы в ячейке, что позволяет исследовать разнообразные «сценарии» работы ячейки.

$$A = \left(\frac{1}{\frac{1}{R_d \cdot \left(\frac{1}{1 + \omega^{3/2} \cdot k_1} \right)} + i \cdot \omega \cdot C_d \cdot (1 + \omega^{1/2} \cdot k_2)} + R_{уЭП} + i \cdot \omega \cdot L \right) \cdot \chi \quad (1)$$

R_d, C_d – сопротивление и емкость ДЭС;

ω – циклическая частота колебаний сканирующего сигнала;

k_1 и k_2 – коэффициенты, реализующие эквивалентную частотную зависимость параметров ДЭС, определяются в ходе подбора параметров;

$R_{уЭП}$ – сопротивление жидкости в ячейки;

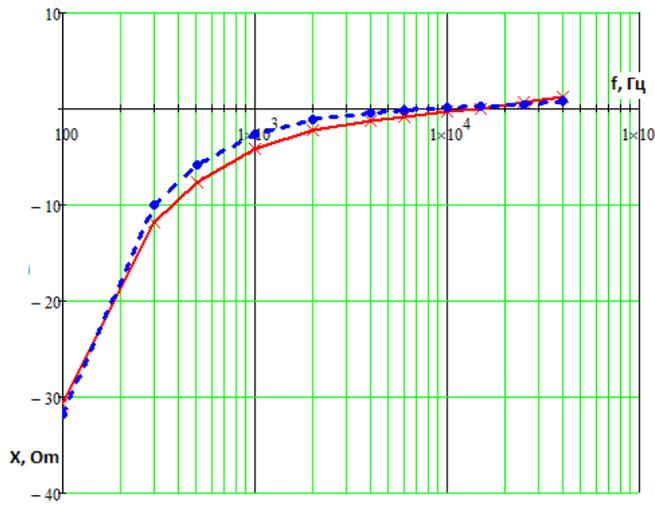
L – индуктивность;

χ – УЭП раствора.

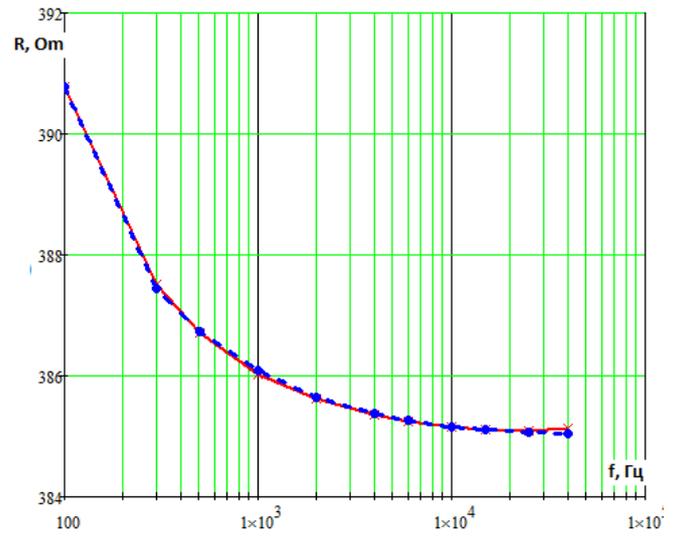
Графики сопоставления результатов измерения сопротивления растворов с разным значением УЭП и расчетного определения сопротивления с помощью зависимости, описывающей эквивалентную схему замещения ячейки приведены на рисунках 52-54, где пунктирная кривая соответствует расчетному определению, а сплошная кривая построена по экспериментальным данным.

Как видно из рисунков, активные составляющие, полученные экспериментально и путем расчета, совпадают с погрешностью, менее 0,02%. Тогда как мнимые составляющие имеют численное расхождение при значениях частоты ниже 1 кГц, при росте частоты и значениях выше 10 кГц также наблюдается совпадения результатов экспериментальных данных и расчетных, а значение мнимой составляющей становится пренебрежимо малым.

Таким образом ЭЭСЗ достаточно полно отражает электрические процессы кондуктометрической ячейки, влияющие на её передаточные характеристики, причем более полное совпадение наблюдается при увеличении частоты питающего напряжение.

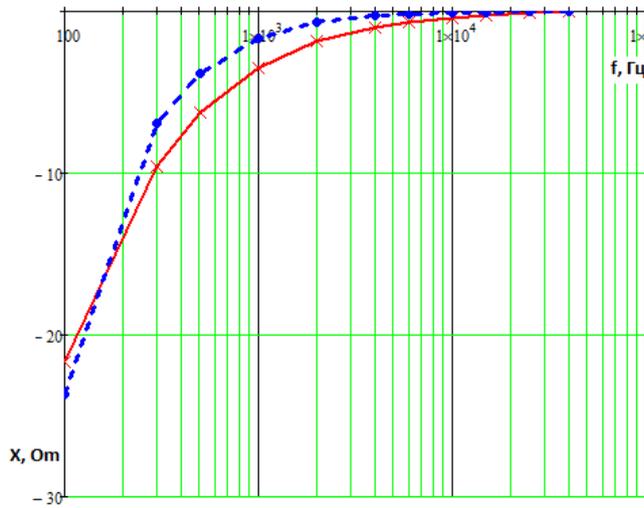


а) мнимая составляющая

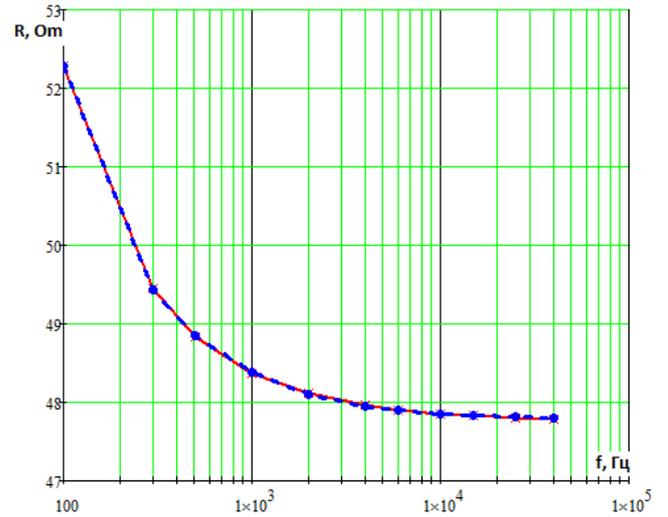


б) активная составляющая

Рисунок 50 – Частотная зависимость составляющих импеданса кондуктометрической ячейки при УЭП раствора 0,2883 См/м

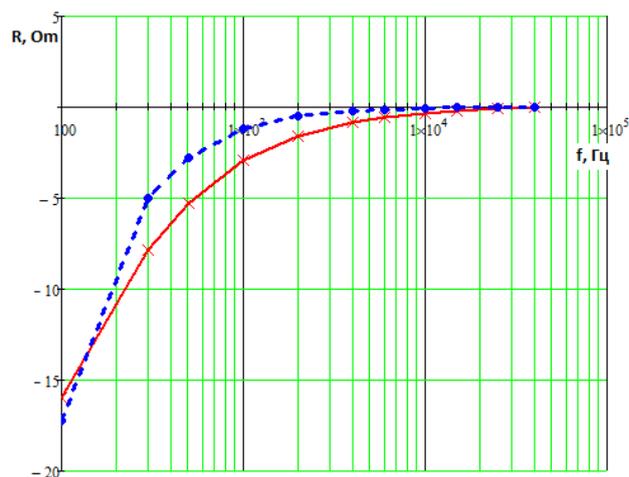


а) мнимая составляющая

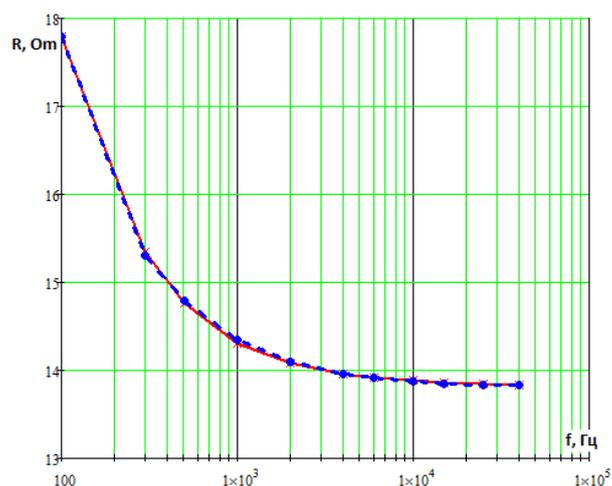


б) активная составляющая

Рисунок 51 – Частотная зависимость составляющих импеданса кондуктометрической ячейки при УЭП раствора 2,33 См/м



а) мнимая составляющая



б) активная составляющая

Рисунок 52 – Частотная зависимость составляющих импеданса кондуктометрической ячейки при УЭП раствора 8,108 См/м

Выводы к третьей главе

В третьей главе представлена реализация эталонной установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов, дана структурная схема и описание ее основных узлов и принципа их действия.

Ядром новой установки являются две ячейки для измерения УЭП жидкостей, конструкция которых отличается от аналогичных тем, что реализует принцип «цилиндр в цилиндре», когда рабочая емкость датчика ограничена внешним кварцевым цилиндром и соосным с ним внутренним кварцевым цилиндром, содержащим две канавки, в которых по всей окружности размещены два потенциальных электрода. Такая конструкция позволила снизить влияние электрохимических процессов, протекающих в окружающем значимом пространстве ячейки.

Представлены результаты моделирования распределения электрического тока внутри ячейки для подтверждения теоретических расчётов ее конструкции и результаты анализа эквивалентной схемы замещения, разработанных ячеек, предложенная ЭЭСЗ ячейки, отражает основные процессы, в том числе зависимость от частоты сканирующего сигнала, а также учитывающая электрическую связь с внешним электропроводящими элементами.

Для расчетного подтверждения постоянной ячейки на основе стохастического метода получена зависимость, описывающая разработанную эквивалентную схему замещения.

Приведены результаты сопоставления результатов измерения сопротивления растворов с разным значением УЭП и расчетного определения сопротивления с помощью зависимости, описывающей эквивалентную схему замещения ячейки

Глава 4. Метрологические исследования эталонной установки

4.1 Формирование математической модели измерений

Математическая модель измерений, реализуемая на эталонной установке при воспроизведении единицы УЭП жидкостей (ф. 36) следует из основных уравнений 2, 3 и 22.

$$\chi = \left(\frac{A}{Ra} + \chi_{CO_2} \right) \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_{оп}))^{-1} \quad (36)$$

где A – константа ячейки, m^{-1} ;

Ra – измеренное сопротивление, Ом;

χ_{CO_2} – влияние CO_2 из окружающей среды, См/м

T – измеренное значение температуры, $^{\circ}C$;

$T_{оп}$ – опорное значение температуры, к которому приводится значение УЭП, $^{\circ}C$;

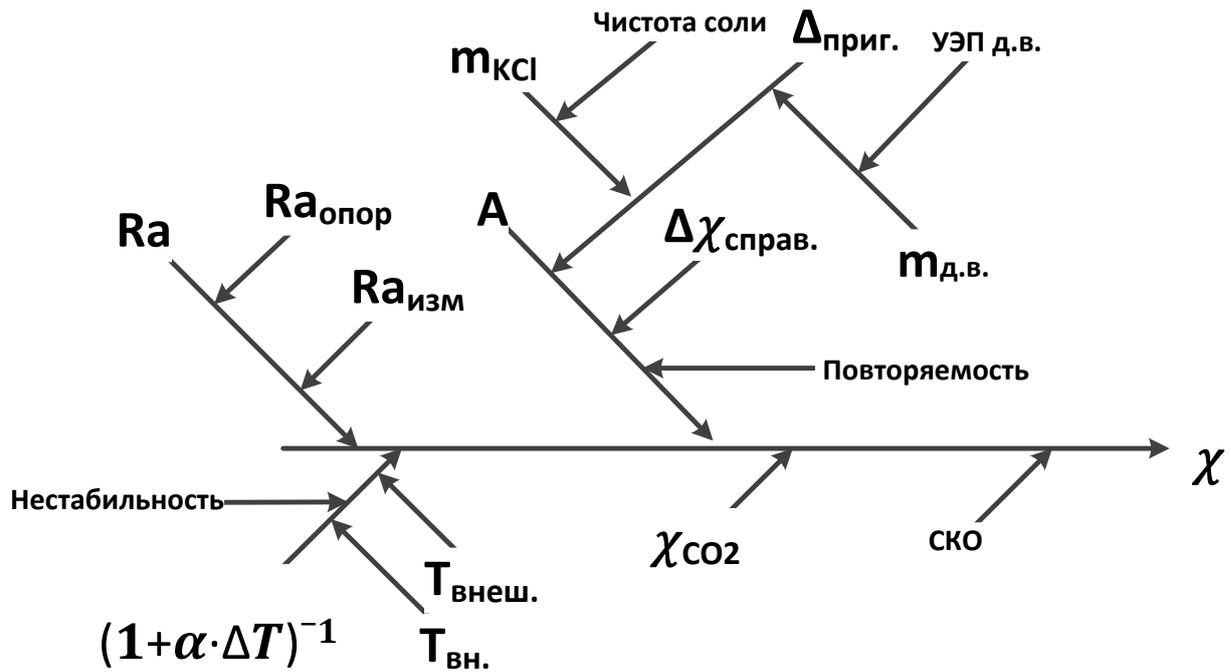
α – температурный коэффициент, $^{\circ}C^{-1}$.

Для многократных измерений ($n=5$) за результат принимается среднее арифметическое.

$$\bar{\chi} = \frac{1}{n} \sum_{i=5}^n \chi_i \quad (37),$$

Для выявления влияющих факторов, не охваченных уравнением (36), и оценки адекватности математической модели была составлена причинно-следственная диаграмма Исикавы (рисунок 53). На ней представлены выходная и входные величины модели, а также другие влияющие величины

- сопротивление Ra , которое зависит от опорного сопротивления магазина сопротивлений $R(a)_{опор}$ и измеренного измерительной системой $R(a)_{изм}$;
- константа ячейки A , на значение которой влияет:
 - погрешность приготовления эталонных растворов $\Delta_{приг.}$, которая определяется навеской хлористого калия m_{KCl} и деионизированной воды $m_{д.в.}$, а также чистотой соли и УЭП деионизированной воды;
 - погрешность справочных данных $\Delta\chi_{справ.}$;
 - повторяемость результатов определения константы ячейки;
- температура, которая характеризуется температурой раствора внутри ячейки $T_{вн}$, температурой теплоносителя $T_{внеш}$ и нестабильностью поддержания температуры в термостате;
- CO_2 окружающей среды, χ_{CO_2} ;
- оценка СКО результата измерений УЭП жидкостей ($n=5$);



Ри-

сунк 53. – Факторы, влияющие на результат измерения УЭП жидкостей

4.2. Определение метрологических характеристик эталонной установки

Расчёт суммарной расширенной неопределенности измерений при воспроизведении УЭП осуществлялся по формуле (38)

$$U = k \cdot u_c = k \sqrt{\sum \left(\frac{\partial c}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + S_r^2} \quad (38)$$

где k – коэффициент охвата, принятый равным 2, при уровне доверительной вероятности $P=0,95$;

u_c – стандартная неопределенность измерений;

$u^2(x_i)$ – стандартная неопределенность i -ой входной величины в выражениях;

$\frac{\partial c}{\partial x_i}$ – коэффициент чувствительности i -ой входной величины;

S_r – среднее квадратическое отклонение результатов измерений УЭП жидкостей;

4.3. Вклады неопределённости, оцениваемые по типу А

Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, характеризует СКО среднего арифметического результатов измерений при воспроизведении УЭП в условиях сходимости ($n=5$). Поскольку за результат измерений принято среднее арифметическое показаний (для $n=5$), то характеристикой разброса служит СКО средних арифметических показаний, рассчитанное по формуле

$$u_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\chi_i - \bar{\chi})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (39),$$

где χ_i – измеренное значение УЭП жидкости, См/м;

$\bar{\chi}$ – среднее арифметическое значение УЭП жидкости, См/м;

n – количество измерений.

Результаты определения СКО в различных точках представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Результаты определения СКО измерений УЭП жидкостей

№	Напряжение, U, мВ	Ток, I, мВ	Сопротивление, R, Ом	УЭП, χ , См/м
1.	115,937	1,641	190,289	1,2913
2.	115,996	1,641	190,304	1,2912
3.	115,172	1,652	190,304	1,2912
4.	115,94	1,641	190,304	1,2912
5.	115,398	1,649	190,289	1,2913
Среднее значение УЭП				1,2912 См/м
СКО				$9,3 \cdot 10^{-5}$ См/м

Таблица 4 – Результаты определения СКО измерений УЭП жидкостей

№	Напряжение, U, мВ	Ток, I, мВ	Сопротивление, R, Ом	УЭП, χ , См/м
1.	115,76	4,038	28,668	8,5323
2.	115,8	4,039	28,670	8,5314
3.	115,91	4,043	28,669	8,5318

№	Напряжение, U, мВ	Ток, I, мВ	Сопротивление, R, Ом	УЭП, χ , См/м
4.	115,68	4,035	28,669	8,5318
5.	115,84	4,041	28,666	8,5327
Среднее значение УЭП				8,5320 См/м
СКО				$2,2 \cdot 10^{-5}$ См/м

4.4. Вклады неопределённости, оцениваемые по типу В

Стандартные неопределенности, оцениваемые по типу В, при воспроизведении величины определяют на основе теоретических исследований комплекса СИ, входящих в состав эталонной установки, знаний о поведении и свойствах материалов, условий измерений, влияющих факторов, возникающих при измерении, справочных данных. К этой группе можно отнести: измерение сопротивления, оценку константы ячейки, температуру раствора, вклад CO_2 из окружающего воздуха.

$$u_B = \sqrt{u_T^2 + u_R^2 + u_{const}^2 + u_{\text{CO}_2}^2} \quad (40),$$

где u_R^2 – неопределенность, связанная с измерением удельного сопротивления жидкости в кондуктометрической ячейке

u_T^2 – неопределенность, связанная с измерением температуры жидкости

u_{const}^2 – неопределенность, связанная с оценкой кондуктивной постоянной

$u_{\text{CO}_2}^2$ – неопределённость, обусловленная влиянием CO_2 окружающей среды

4.4.1. Определение вклада, обусловленного неопределённостью измерения удельного сопротивления жидкости в кондуктометрической ячейке

С учетом равномерного закона распределения входных величин исходя из уравнения измерения (36), вклад, обусловленный неопределённостью измерения удельного сопротивления жидкости в кондуктометрической ячейке, рассчитывается по формуле

$$u_R = \frac{A}{Ra^2 \cdot (\alpha\tau + 1)} \cdot \left(\frac{\Delta Ra}{\sqrt{3}} \right) \quad (41),$$

где A – постоянная ячейки, м^{-1} ;

Ra – измеренное сопротивление, Ом

τ – разность между измеренной температурой и опорным значением, к которому приводится значение УЭП, °С;

α – температурный коэффициент, °С⁻¹;

ΔR_a – погрешность измерения сопротивления, Ом

Инструментальная погрешность измерения импеданса определялась по формуле

$$\Delta R_a = \sqrt{\Delta R_{\text{маг.}}^2 + (R_{\text{изм}} - R_{\text{маг}})^2} \quad (42),$$

где $\Delta R_{\text{маг}}$ – погрешность магазина сопротивлений, Ом;

$R_{\text{изм}}$ – результат измерения сопротивления на установке, Ом

$R_{\text{маг}}$ – значение сопротивления, заданное на магазине, Ом

Таблица 5 – Результаты определения вклада, обусловленного неопределённостью измерения удельного сопротивления жидкости

$R_{\text{маг}}, \text{Ом}$	$R_a, \text{Ом}$	$A, \text{м}^{-1}$	$\alpha, \text{°C}^{-1}$	$\tau, \text{°C}$	$\Delta R_a, \text{Ом}$	$u_R, \text{См/м}$
25	24,998	245,594	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$9,64 \cdot 10^{-4}$
50	49,993			$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$
100	99,988			$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
150	149,979			$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
200	199,978			$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$8,43 \cdot 10^{-5}$
250	249,981			$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-5}$
300	299,972			$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$
350	349,971			$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$
400	399,979			$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$

4.4.2. Определение вклада, обусловленного неопределённостью измерения температуры

С учетом равномерного закона распределения входных величин исходя из уравнения измерения (36), вклад, обусловленный неопределённостью измерения температуры, рассчитывается по формуле

$$u_T = \frac{\alpha \cdot \left(\frac{A}{Ra} + \chi_{CO_2} \right)}{(\alpha\tau + 1)^2} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \right) \quad (43),$$

где ΔT – погрешность измерения температуры, °C

χ_{CO_2} – вклад CO_2 воздуха окружающей среды на УЭП раствора, См/м

Таблица 6 – Результаты определение вклада, обусловленного неопределённостью измерения температуры

Ra, Ом	A, м ⁻¹	α , °C ⁻¹	τ , °C	χ_{CO_2}	ΔT , °C	ит, См/м
24,993	245,594	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,002	$2,22 \cdot 10^{-4}$
49,986			$4,0 \cdot 10^{-3}$			$1,11 \cdot 10^{-4}$
99,968			$3,0 \cdot 10^{-3}$			$5,56 \cdot 10^{-5}$
149,959			$2,0 \cdot 10^{-3}$			$3,71 \cdot 10^{-5}$
199,933			$4,0 \cdot 10^{-3}$			$2,78 \cdot 10^{-5}$
249,921			$2,0 \cdot 10^{-3}$			$2,22 \cdot 10^{-5}$
299,904			$1,0 \cdot 10^{-3}$			$1,85 \cdot 10^{-5}$
349,892			$1,0 \cdot 10^{-3}$			$1,59 \cdot 10^{-5}$
399,894			$1,0 \cdot 10^{-3}$			$1,39 \cdot 10^{-5}$

4.4.3. Определение вклада, связанного с оценкой кондуктивной постоянной

С учетом равномерного закона распределения входных величин исходя из уравнения измерения (36), вклад, связанный с оценкой кондуктивной постоянной, рассчитывается по формуле

$$u_{const} = \frac{1}{Ra \cdot (\alpha\tau + 1)} \cdot \left(\frac{\Delta A}{\sqrt{3}} \right) \quad (43),$$

где ΔA – погрешность определения кондуктивной постоянной, м⁻¹.

Погрешности определения постоянной ячейки получена путем сопоставления постоянной ячейки, полученной экспериментальным методом, при помощи эталонных растворов удельной электрической проводимости и расчетным методом, основанным на решении электрических уравнений, соответствующих электрической эквивалентной схеме замещения ячейки. Оценка непостоянства постоянной ячейки определялась по формуле:

$$\Delta A = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(A_{iэ} - A_{iт})^2}{n}} \quad (44),$$

где $A_{iэ}$ – экспериментально определенный коэффициент преобразования ячейки, м⁻¹;

A_{it} – расчетно определенный коэффициент преобразования ячейки, m^{-1} ;

n – число точек, в которых определялась константа ячейки;

k – количество поддиапазонов, в котором ячейка используется.

Таблица 6 – Значение констант, полученных экспериментальным и расчетным методами

Значение УЭП раствора, по которому определялась константа, См/м	Экспериментально определенные константы ячейки, $A_{iэ}, m^{-1}$	Расчетно определенные константы ячейки, A_{ip}, m^{-1}	$\Delta A, m^{-1}$	$\Delta A^0, \%$
0,14	245,587	245,594	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,006
1,28	245,584	245,595		
3,74	245,601	245,596		
4,29	245,593	245,597		
4,62	245,589	245,597		
11,1	245,599	245,595		

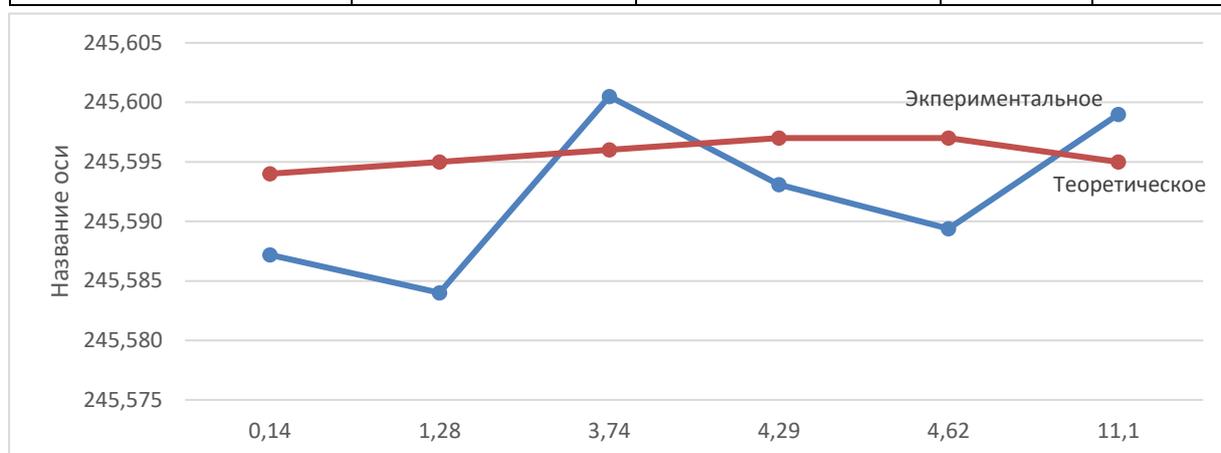


Рисунок 54. – График сопоставления констант ячейки, полученных экспериментальным и расчетным методами

Таблица 7 – Результаты определения вклада, вклада, связанного с оценкой кондуктивной постоянной

Ra, Ом	$\alpha, ^\circ\text{C}^{-1}$	$\tau, ^\circ\text{C}$	χ_{CO_2}	$\Delta A, ^\circ\text{C}$	$u_{\text{const}}, \text{См/м}$
24,998	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$
49,993		$4,0 \cdot 10^{-3}$			$1,61 \cdot 10^{-4}$
99,988		$3,0 \cdot 10^{-3}$			$8,04 \cdot 10^{-5}$
149,979		$2,0 \cdot 10^{-3}$			$5,36 \cdot 10^{-5}$
199,978		$4,0 \cdot 10^{-3}$			$4,02 \cdot 10^{-5}$
249,981		$2,0 \cdot 10^{-3}$			$3,22 \cdot 10^{-5}$
299,972		$1,0 \cdot 10^{-3}$			$2,68 \cdot 10^{-5}$
349,971		$1,0 \cdot 10^{-3}$			$2,30 \cdot 10^{-5}$
399,979		$1,0 \cdot 10^{-3}$			$2,01 \cdot 10^{-5}$

4.4.4. Определение вклада, обусловленного влиянием CO₂ окружающей среды

Сложность оценки влияния CO₂ окружающей среды на измерение УЭП жидкостей заключается в зависимости растворимости CO₂ в воде от температуры и давления, а также от времени контакта раствора и воздуха.

Таблица 8 – Зависимость растворимости в воде CO₂ от температуры

t	г/л
0	3,18
10	2,27
20	1,65
30	1,23
40	0,94
50	0,72
60	0,57

Оценка предельного вклада CO₂ в УЭП деионизированной воды была дана в (31) и находится в диапазоне от 1,0 до 1,3 мкСм/см, что было подтверждено в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.

Менделеева» путем длительного (в течение нескольких часов) насыщения деионизованной воды углекислым газом. Растворы УЭП, как правило, готовятся уже на насыщенной углекислотой воде и используются при минимальном времени контактировании с воздухом, поэтому реальное значение ниже на порядок.

Таблица 9 – Результат влияние CO_2 из окружающего воздуха на УЭП раствора

УЭП до насыщения, χ , См/м	УЭП после насыщения, χ_{CO_2} , См/м	δ , %
0,54091	0,54089	$3,2 \cdot 10^{-5}$
4,59320	4,59315	$1,1 \cdot 10^{-5}$
11,1309	11,1308	$9,0 \cdot 10^{-6}$

4.5. Определение суммарной стандартной и расширенной неопределённости измерений

Суммарная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$ для уровня доверительной вероятности $P=0,95$ равна

$$U = 2 \cdot u = 2 \cdot \sqrt{u_B^2 + u_A^2} \quad (45),$$

где u – абсолютная суммарная стандартная неопределенность, См/м

Относительная суммарная неопределенность равна

$$U^0 = \frac{U}{\chi} \cdot 100\% \quad (46),$$

В таблице 10 приведен пример расчета расширенной неопределенности U для различных значений УЭП жидкостей.

Таблица 10

УЭП растворов χ , См/м	9,82	4,91	2,46	1,64	0,98	0,70
Вклады неопределённостей, оцененных по типу А, u_A , См/м	$5,20 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$
Вклады неопределённостей, оцененных по типу В, u_B , См/м	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$8,94 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-4}$
Абсолютная суммарная стандартная неопределенность, u , См/м	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$7,92 \cdot 10^{-5}$
Абсолютная расширенная стандартная неопределенность, $k=2$ ($P=0,95$), U , См/м	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, $k=2$ ($P=0,95$), U^0 , %	0,021	0,021	0,018	0,021	0,019	0,023

При расчетах относительной расширенной неопределенности установлено, что зависимость U^0 от УЭП незначительна, поэтому было принято фиксированное наибольшее значение U^0 0,023 % во всем диапазоне измерений. Для подтверждения данных метрологических характеристик были проведены сличения эталонной установки с первичными растворами УЭП (4). Результаты представлены на рисунках 55 и 56.

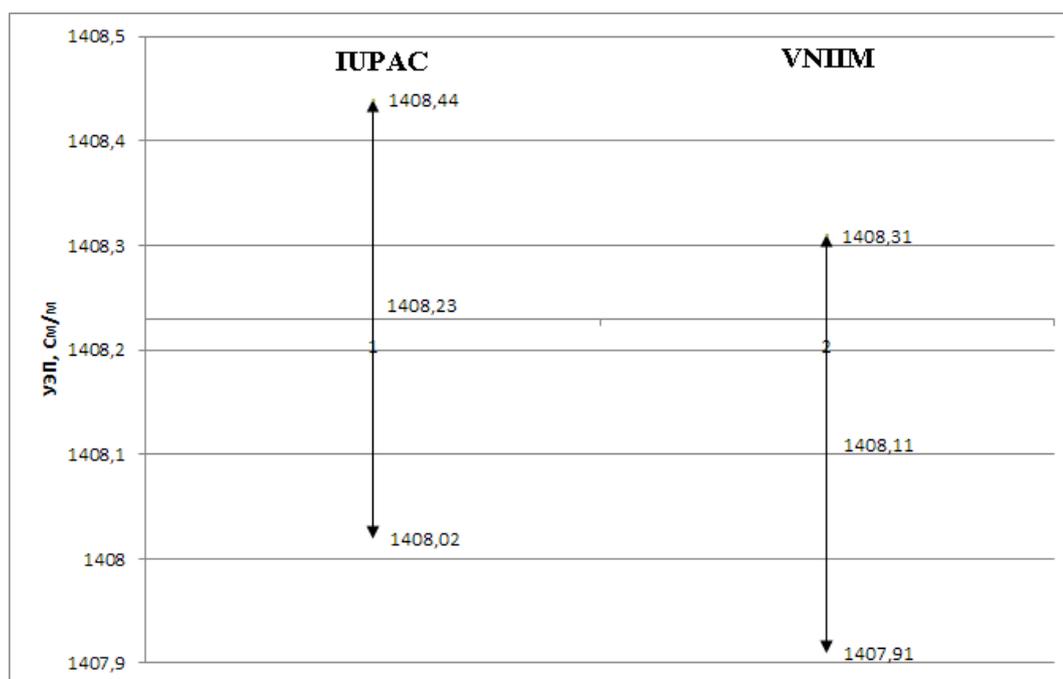


Рисунок 55. – Результаты измерения 0,01 М первичного раствора УЭП эталонной установки.

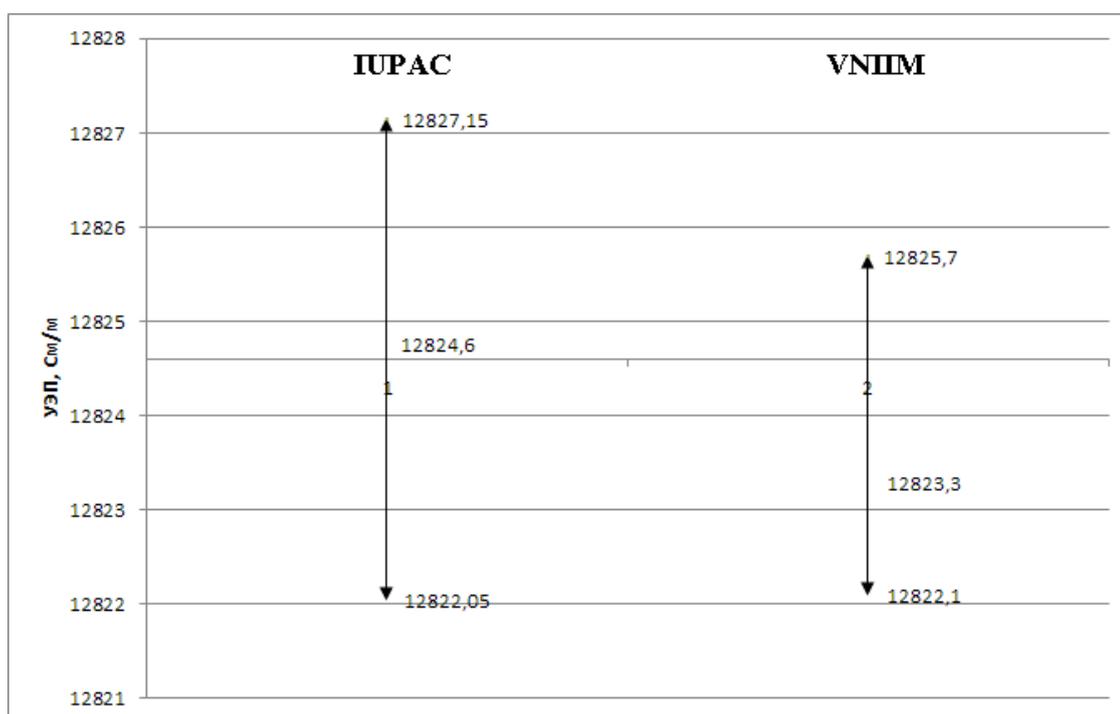


Рисунок 56. – Результаты измерения 0,1 М первичного раствора УЭП эталонной установки.

Выводы к четвертой главе.

Разработана эталонная установка для метрологического обеспечения зондов гидрологических со следующими метрологическими характеристиками.

– диапазон значений УЭП, воспроизводимых установкой при температуре раствора 15 °С от 0,05 до 10 См/м;

– относительная расширенная неопределенность измерений УЭП при коэффициенте охвата, $k=2$ ($P=0,95$) $2,3 \cdot 10^{-2}$ %.

Данные метрологические характеристики были подтверждены с помощью первичных эталонных растворов УЭП жидкостей, приготовленных в соответствии с рекомендациями IUPAC Molality-Based Primary Standards of Electrolytic Conductivity (IUPAC Technical Report).

Глава 5 Практическая значимость эталонной установки

5.1. Совершенствование ГПЭ ГЭТ 132-99

В период с 2015 по 2017 г. в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» усовершенствован и исследован первичный эталон УЭП ГЭТ 132-99 в части диапазона от 0,1 до 50 См/м, в который вошла эталонная установка для метрологического обеспечения гидрологических зондов. Новый первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей воспроизводит единицу с характеристиками, приведенными в таблице 16.

Таблица 16

Характеристика	Поддиапазоны воспроизведения единицы УЭП, См/м		
	от $1 \cdot 10^{-1}$ до 1	св. 1 до 10	св. 10 до 50
Относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений (S_0) при 5 независимых измерениях, %	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Неисключенная систематическая погрешность (Θ_0), %	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Относительная стандартная неопределенность, оценённая по типа А, %	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Относительная стандартная неопределенность, оценённая по типа В, %	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u^0 , %	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, $k=2$ ($P=0,95$), U^0 , %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Усовершенствованный эталон и комплект документации к нему рассматривался межведомственной комиссией, сформированной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09 ноября 2017 г. №2388.

На основании решения Ученого совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» от 01.11.2017 г. и заключения межведомственной комиссии усовершенствованный эталон рекомендуется к утверждению в качестве Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м.

Приказ об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей № 596 от 02.04.2018. Работа выполнялась в рамках совершенствования государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99.

5.2. Разработка новой версии поверочной схемы

В рамках мероприятий по совершенствованию Государственного первичного эталона единицы УЭП жидкостей в интересах организаций, предприятий и учреждений Росгидромета, Министерства природных ресурсов и экологии, Министерства обороны, предприятий химической, фармакологической и нефтехимической промышленности разработан новый проект государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.

Разработка проекта межгосударственного стандарта «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей» выполнена в целях реализации приказа №1342 ОТ 29.06.2018 «О внесении изменений в План разработки (пересмотра) и утверждения государственных поверочных схем на 2018 год, утвержденный приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2017 г. № 3021»

Основная технико-экономическая эффективность от внедрения стандарта достигается установлением единой системы передачи размера единицы удельной электрической проводимости жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-12}$ до $2 \cdot 10^2$ См/м на новом, более высоком уровне точности, за счет совершенствования государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018, а также расширения номенклатуры средств измерений, которые охватывает поверочная схема.

В новой версии поверочной схемы предложено оптимизировать количество ступеней передачи единицы и упразднить эталонные растворы – рабочий эталон 0-го разряда. Это обусловлено экономической нецелесообразностью. Изготовление данных растворов связано с высокими затратами ввиду высокой сложности технологического процесса. А задача обеспечения стабильности метрологических характеристик данных растворов с учетом транспортирования так и не была полностью решена.

Впервые в поверочную схему включены такие группы приборов, как концентратомеры и анализаторы общего соледержания и гидрологические зонды, рост парка которых вызван в первую очередь активным судостроением. Пересмотрена схема передачи единицы измерителям УЭП нефтепродуктов и углеводородов.

Улучшение метрологических характеристик первичного эталона, достигнутое за счет включения в состав ГПЭ эталонной установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов, сделало возможным повышение метрологических характеристик разрядных рабочих эталонов. За счет этого работы по метрологическому обеспечению (испытания в целях утверждения типа, поверка, калибровка) смогут осуществляться рабочими эталонами.

Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей представлена в приложении В.

5.3. Участие в международных сличениях

В соответствии с федеральным законом № 102 от 26.06.2008 «Об обеспечении единства измерений» государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей подлежит сличению с национальными эталонами удельной электрической проводимости жидкостей иностранных государств с целью подтверждения эквивалентности и стабильности метрологических характеристик эталонов в рамках Соглашения о взаимном признании (MRA) национальных эталонов и сертификатов калибровки измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами.

Перечень международных сличений, проведенных на государственном первичном эталоне единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018 представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Перечень сличений

№ п/п	Шифр сличения	Наименование отчета
1.	ССQM-P22	Пилотные сличения. Электрическая проводимость раствора KCl
2.	ССQM-K36.1	Ключевые сличения. Электрическая проводимость раствора KCl 0,5 См/м
3.	COOMET.361/RU/06	Пилотные сличения. Электрическая проводимость раствора KCl

№ п/п	Шифр сличения	Наименование отчета
4.	ССQM-K92	Ключевые сличения. Электрическая проводимость раствора KCl
5.	ССQM-P111	Пилотные сличения. Электрическая проводимость морской воды
6.	СОOMET.QM-K36	Ключевые сличения. Электрическая проводимость раствора KCl (дополнительные к ССQM-K36)
7.	ССQM – K105	Ключевые сличения. Электрическая проводимость раствора 5.3 См/м
8.	ССQM – P142	Пилотные сличения. Эквивалентность результатов отношения проводимости морской воды.
9.	ССQM – K36.2016	Ключевые сличения. Электрическая проводимость растворов 0,5 См/м и 5 мСм/м

В приложении Г приведены результаты отдельных сличений эталонов единицы УЭП с участием эталона ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Результаты международных сличений ССQM и СОOMET подтвердили, что с момента создания и по настоящее время эталон находится на уровне национальных эталонов ведущих мировых международных центров, что подтверждается СМС-строками в международной базе данных МБМВ (приложение Д).

5.4. Разработка СО УЭП жидкостей

Подробный анализ состояния метрологического обеспечения стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей в РФ представлен в (31). Планом мероприятий по внедрению государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей предусмотрена разработка новых стандартных образцов УЭП жидкостей.

Данная работа является очередным шагом в рамках работ по обновлению научно-технической документации (5; 32; 33) и эталонной базы в области обеспечения единства измерений анализаторов кондуктометрического типа и направлена на снижение затрат на метрологическое обеспечение кондуктометрических анализаторов. По результатам данной работы должен быть разработан принципиально новый парк стандартных образцов УЭП.

Выводы к пятой главе

Эталонная установка введена в состав ГЭТ 132-2018. Приказ об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей № 596 от 02.04.2018. Работа выполнялась в рамках совершенствования государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99.

В интересах организаций, предприятий и учреждений Росгидромета, Министерства природных ресурсов и экологии, Министерства обороны, предприятий химической, фармакологической и нефтехимической промышленности разработан новый проект государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, впервые регламентирующий схему передачи единицы УЭП жидкостей гидрологическим зондам от государственного первичного эталона.

Результаты международных сличений ССQM и СОOMET продемонстрировали, что метрологические характеристики эталона находятся на уровне национальных эталонов ведущих мировых международных центров, это также подтверждается СМС-строками в международной базе данных МБМВ.

Заключение

В диссертационной работе содержится решение актуальной научно-практической задачи повышения уровня метрологического обеспечения гидрологических зондов, имеющей существенное значение в областях гидрометеорологии, обороны и безопасности государства.

Проведен анализ современного состояния эталонной базы ведущих зарубежных метрологических центров, а также наиболее точных методов и средств измерения удельной электрической проводимости жидкостей.

Разработана и исследована эталонная установка на основе переменноточковой кондуктометрии с 4х-электродными датчиками, позволившая повысить точность воспроизведения единицы УЭП жидкостей от полутора до двух раз в диапазоне от 0,5 до 10 См/м, обеспечить режим компарирования эталонов сравнения и расширить функциональные возможности первичного эталона.

Проведены теоретическое и экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, выявлены основные составляющие бюджета неопределенности воспроизведения единицы УЭП жидкостей. Предложены, обоснованы и экспериментально реализованы методы их минимизации.

Разработан новый проект стандарта государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, предлагающего схему для передачи единицы УЭП жидкостей от государственного первичного эталона новым типам приборов.

Включение эталонной установки в состав ГПЭ единицы УЭП жидкостей позволило повысить точность эталона в 2–2,5 раза. Сравнение метрологических характеристик эталона до совершенствования и после приведено в таблице 2.

Дальнейшее совершенствование ГПЭ должно быть направлено на расширение диапазона воспроизведения единицы УЭП жидкостей в область низких значений. В ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» поставлена НИР «Разработка экспериментального образца кондуктометрического датчика, обеспечивающего измерения УЭП в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-3} См/м», в которой будут применены наработки, полученные в ходе выполнения данной работы. Так, впервые на территории РФ будет разработан и изготовлен кондуктометрический датчик с динамически изменяемым расстоянием между измерительными электродами, что в дальнейшем позволит реализовать каскадный метод определения кондуктивной постоянной из состава ГПЭ единицы УЭП.

Таблица 18 – Сравнение метрологических характеристик ГПЭ

Характеристика	Метрологические характеристики ГПЭ (в долях единицы)	
	До	После
Относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений (S_0) при 5 независимых измерениях	$5 \cdot 10^{-5}$	от $2,6 \cdot 10^{-5}$ до $3,1 \cdot 10^{-5}$
Неисключенная систематическая погрешность (Θ_0)	от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$	от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-4}$
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$ ($P=0,95$)	от $2,6 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$	от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,8 \cdot 10^{-4}$

Список литературы

1. Морская доктрина Российской Федерации на период до 2020 года
2. Морская доктрина Российской Федерации до 2030 года
3. ГОСТ 8.457-2000 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей
4. K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu and P. A. Berezansky, Molality-based primary standards of electrolytic conductivity (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 11, pp. 1783–1793, 2001
5. Под ред. Конопелько Л.А., Рожнова М.С., Метрология физико-химических измерений, Санкт-Петербург, 2011 – 580 с.
6. Грилихис М.С. Контактная кондуктометрия/ М.С. Грилихис, Б.К. Филановский, - Л.: Химия, 1980, - 175 с.
7. Гелашвили Н.В., Чанишвили Г.В. Доклад государственному комитету СССР по стандартам. Государственный специальный эталон единицы удельной электрической проводимости растворов электролитов – Сименс на метр, НПО «ИСАРИ», Тбилиси, 1981 – 30
8. Стандартные растворы, воспроизводящие электрическую проводимость растворов электролитов. Международная рекомендация МОЗМ: МР56.
9. Методика калибровки ячеек проводимости. Международная рекомендация МОЗМ: МР68.
10. Калашников П.А. Первичная обработка гидрологической информации; Л. : Гидрометеоздат, 1985. – 152 с
11. Архипкин В.С., Лазарюк А.Ю., Левашов Д.Е., Рамазин А.Н. Океанология: инструментальные методы измерения основных параметров морской воды; МАКС Пресс Москва, 2009, – 336 с.
12. Рамазин А.Н. Левашов Д.Е. Методические рекомендации по калибровке и метрологическому обеспечению измерителей параметров водной среды; М.: издательство ВНИРО, 2016 – 127 с.
13. ГОСТ Р 8.802-2012 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений избыточного давления до 250 МПа
14. ГОСТ 8.558-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений температуры
15. ГОСТ 8.457-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей

16. ГОСТ 8.457-82 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости растворов электролитов
17. Скурихин Н.М., Сорокин В.Г., Денисов А.В. Исследование сходимости результатов измерений УЭП поверочных растворов. Отчет, 1990 – 6 с
18. Постановление правительства о создании эталона
19. Правила содержания и применения государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132, ФГУП «ВНИИФТРИ», 1999 - 16
20. Правила содержания и применения государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 1999 – 16
21. Р 50.2.021-2002 ГСИ. Эталонные растворы удельной электрической проводимости жидкостей. Методика приготовления и первичной поверки
22. Y. C. Wu, W. F. Koch, and K. W. Pratt, Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.", 1991, 95, 191-201.
23. F. Brinkmann, N. E. Dam, E. Deák, L. Vyskocil, Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity, Accreditation and Quality Assurance, 2003, Vol. 8, Issue 7–8, pp 346–353
24. Гаврилкін В.Г. та ін., Державний первинний еталон одиниці електролітичної провідності рідин // Український метрологічний журнал -2006, № 3, - С, 47-51.
25. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия, 4-е изд. испр и доп. — Л.: Химия, 1974. — 568 с.
26. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа, - М.: Высшая школа, 1975, - 295 с.
27. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. учебное пособие «Импедансная спектроскопия электролитических материалов», Уральский государственный университет 2008 г., 70 с
28. Кривобоков Д.Е., Соловьев В.А., Смирнов А.М., «Методика определения параметров лабораторного кондуктометрического первичного преобразователя" "Измерение, Контроль, Информатизация», Алтайский государственный технический университет, им. И.И. Ползунова, 2017
29. Aleksandr A. MikhalEmail authorAleksandr I. GlukhenkyiZygmunt L. Warsza, "Factors of AC Field Inhomogeneity in Impedance Measurement of Cylindrical Conductors", Recent Advances in Systems, Control and Information Technology, pp 535-545
30. Лопатин Б.А. Кондуктометрия: (измерение электропроводности электролитов); АН СССР, Сибирское отделение, 1964, - 280 с.

31. А.М. Смирнов «Состояние метрологического обеспечения стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей», – Законодательная и прикладная метрология, 2017 г., 3й выпуск
32. ГОСТ Р 8.722-2010 ГСИ. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки
33. ГОСТ 8.292-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Кондуктометры жидкости лабораторные. Методика поверки
34. ГОСТ 22868-77 Растворы удельной электрической проводимости стандартные. Технические требования и методы испытаний
35. E. Juhasz and K. N. Marsh, Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: Electrolytic conductivity, Vol. 53, Issue 10, 1981
36. Латышенко К.П., Первухин Б.С Микропроцессорные анализаторы жидкости, - М.: МГУИЭ, 2010, - 204 с.
37. E. Juhasz and K. N. Marsh, Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: Electrolytic conductivity, Vol. 53, Issue 10, 1981

Приложения

Приложения А – Решение ученого совета ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» от 01.11.2017 г.

Приложение Б – Акт государственных испытаний государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132-99

Приложение В – Приказ № 596 от 02.04.2018 г. «Об утверждении государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м»

Приложение Г – Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей

Приложение Д – Результаты международных сличений

Приложение Е – Акт внедрения

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
имени Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

РЕШЕНИЕ
УЧЕНОГО СОВЕТА

Протокол № 6

01. 11. 2017 г.

1. Считать работы по совершенствованию Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132-99 выполненными в соответствии с техническим заданием и в установленные сроки.
2. Рекомендовать представить разработанный комплекс аппаратуры и материалы к нему комиссии по проведению государственных испытаний прошедшего совершенствование Государственного первичного эталона ГЭТ 132-99.
3. Рекомендовать назначить ученым хранителем усовершенствованного Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132 научного сотрудника лаборатории 2091 **Смирнова Алексея Михайловича.**

Зам. председателя Ученого совета



Чекирда К.В.

АКТ
государственных испытаний

государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132-99

Межведомственная комиссия (далее - комиссия) сформирована приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09 ноября 2017 г. №2388 в следующем составе:

Первухин Борис Семенович	профессор ФГБОУ «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул, д.т.н. (председатель комиссии)
Гоголев Дмитрий Владимирович	заместитель начальника Управления метрологии Росстандарта, г. Москва, к.т.н. (заместитель председателя комиссии)
Букурова Татьяна Михайловна	начальник отдела ФБУ «Ростовский ЦСМ», г.Ростов-на-Дону
Васильев Игорь Олегович	заместитель начальника ФГБУ «ГНМЦ» Минобороны России, г. Мытищи, Московская обл., д.т.н.
Добровольский Владимир Иванович	начальник НИО-6 ФГУП «ВНИИФТРИ», Москов- ская обл., к.т.н.
Константинов Владимир Михайлович	директор ЗАО «ИНСОВТ», г. Санкт-Петербург, к.т.н.

Котова Елена Александровна	главный специалист-эксперт отдела государственной метрологической службы Управления метрологии Росстандарта, г. Москва
Кустиков Юрий Анатольевич	заместитель директора ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, к.т.н.
Мирончук Алексей Филиппович	генеральный директор ООО «НПП «НАВИ- ДАЛС- ЮГ», г. Севастополь, к.т.н.
Наумова Елена Вячеславовна	заместитель начальника отдела бюджетного пла- нирования и исполнения Финансово- экономического управления Росстандарта
Назимок Анатолий Ефимович	главный метролог АО «Морские неакустические комплексы», г. С-Петербург, к.т.н.

В ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» 16 ноября 2017 г. комиссия ознакомилась с комплексом аппаратуры, представляемой к утверждению в качестве государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости (далее - УЭП) жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132-99 (далее – ГПЭ), результатами его исследований, условиями содержания и применения и документами к эталону.

Комиссии были представлены:

- комплекс аппаратуры эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м (далее – эталон);
- техническая документация к эталону:
- техническое задание на совершенствование первичного эталона;
- паспорт первичного эталона;
- конструкторская и эксплуатационная документация к первичному эталону;

- правила содержания и применения первичного эталона;
- план мероприятий по внедрению первичного эталона;
- представление на назначение ученого хранителя первичного эталона;
- решение Ученого Совета ВНИИМ;
- проект ГОСТ 8.457 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей»;
- программа метрологической аттестации государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м;
- проект доклада Росстандарту и иллюстративный материал к докладу в виде компьютерной презентации.

В результате рассмотрения представленных материалов и испытаний первичного эталона в соответствии с программой метрологической аттестации Комиссией установлено следующее.

1. Эталон состоит из комплекса следующих средств измерений и вспомогательных устройств:

- измерительной установки УЭП-ИК, содержащей:
 - установку измерительную УЭП-1,
 - установку для воспроизведения и передачи единицы УЭП морской воды УЭП-2МВ;
- установки для приготовления эталонных растворов УЭП-3-ЭР;
- набора эталонных растворов;
- комплекта вспомогательного оборудования.

2. ГПЭ обеспечивает воспроизведение единицы УЭП жидкостей и передачу единицы в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м со СКО от $2,6 \cdot 10^{-5}$ до $3,1 \cdot 10^{-5}$ (при 5 независимых измерениях) и НСП от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-4}$.

3. Относительная суммарная стандартная неопределенность, от $7,5 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-3}$ %. Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, $k=2$, от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $1,8 \cdot 10^{-2}$ %

4. Вся аппаратура находится в рабочем состоянии.

5. Условия содержания и применения эталона соответствуют требованиям, приведенным в Правилах содержания и применения первичного эталона.
6. Научно-технический уровень эталона соответствует современным достижениям развития отечественной и зарубежной науки и техники.
7. Проект государственной поверочной схемы соответствует требованиям к содержанию и построению поверочных схем.
8. Точность воспроизведения и передачи единицы УЭП подчиненным эталонам и средствам измерений в соответствии с представленным проектом государственной поверочной схемы отвечает современным требованиям экономики страны.
9. По метрологическим и техническим характеристикам первичный эталон соответствует зарубежным аналогам, что подтверждено результатами ключевых и пилотных сличений.
10. Рекомендуемый межаттестационный интервал 2 года.
11. План мероприятий по внедрению первичного эталона обеспечивает дальнейшее развитие, исследования первичного эталона и совершенствование системы передачи единицы УЭП.
12. Документы к первичному эталону подготовлены к рассмотрению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии.
13. Комиссией установлено соответствие первичного эталона требованиям технического задания, первичная аттестация первичного эталона осуществлена.
14. В процессе испытаний отмечены следующие замечания:
 - отсутствует единообразие обозначений, используемых в «Протоколе экспериментальных определений метрологических характеристик ГПЭ» и «Программе метрологической аттестации»;
 - в комплекте документации не представлен расчет суммарной погрешности воспроизведения единицы УЭП.
15. Замечания, выявленные при испытаниях, устранить до 30.11.2017, отчет об устранении замечаний предоставить в Управление метрологии.

Комиссия рекомендует Федеральному агентству по техническому регулированию и метрологии утвердить усовершенствованный государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей.

Председатель комиссии



Первухин
Борис Семенович

Заместитель председателя комиссии

Гоголев
Дмитрий Владимирович

Члены комиссии



Букурова
Татьяна Михайловна

Васильев
Игорь Олегович



Добровольский
Владимир Иванович



Константинов
Владимир Михайлович

Котова
Елена Александровна



Кустиков
Юрий Анатольевич



Мирончук
Алексей Филиппович

Наумова
Елена Вячеславовна



Назимок
Анатолий Ефимович



МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

П Р И К А З

2 апреля 2018 г.

№ 596

Москва

Об утверждении Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м

В результате выполнения мероприятий в рамках Договоров от 24.03.2015 № 120-27, от 14.04.2016 № 120-62; Дополнительного соглашения от 28.08.2015 № 1 к Договору от 24.03.2015 № 120-27; Дополнительных соглашений от 30.05.2016 № 1 и от 01.06.2016 № 2 к Договору от 14.04.2016 № 120-62; Соглашения от 07.06.2017 № 172-11-008 и Дополнительного соглашения от 04.12.2017 № 172-11-008/1 «О предоставлении субсидий на безвозмездной и безвозвратной основе на возмещение затрат, связанных с осуществлением мероприятий в области обеспечения единства измерений: совершенствование государственных первичных эталонов единиц величин» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии с Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева» («ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева») в интересах предприятий атомной, военной, фармакологической и микроэлектронной промышленности, в сферах гидрометеорологии и экологии усовершенствован Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м (ГЭТ 132-99).

Разработана государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.

С учетом протокола заседания коллегии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 декабря 2017 г. № 2 п р и к а з ы в а ю:

1. Утвердить Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м в составе и с характеристиками, указанными в паспорте эталона, и присвоить ему регистрационный номер ГЭТ 132-2018 взамен ГЭТ 132-99.

2. Утвердить правила содержания и применения Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м.

3. Установить межаттестационный интервал 2 года.

4. Установить место хранения, содержания и применения Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м – Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

5. Утвердить ученым хранителем государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м Смирнова Алексея Михайловича, научного сотрудника лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области электрохимических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

6. Управлению метрологии (Е.Р. Лазаренко) и ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (А.Н. Пронин) провести работы по корректировке Плана разработки (пересмотра) и утверждения государственных поверочных схем на 2018 г., утвержденного приказом Росстандарта от 29 декабря 2017 г. № 3021.

7. Пресс-службе Росстандарта проинформировать общественность, заинтересованные федеральные органы исполнительной власти и предприятия об утверждении ГЭТ 132-2018 с новыми метрологическими характеристиками.

8. Контроль за исполнением настоящего приказа возложить на заместителя Руководителя Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии С.С. Голубева.

Руководитель

А.В.Абрамов

Подлинник электронного документа, подписанного ЭП,
хранится в системе электронного документооборота
Федеральное агентство по техническому регулированию и
метрологии.

СВЕДЕНИЯ О СЕРТИФИКАТЕ ЭП

Сертификат: 00E1036E871611E780D7E007181B1703D0
Кому выдан: Абрамов Алексей Владимирович
Действителен: с 23.08.2017 до 23.08.2018

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И
СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)**

**INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)**

	ГОСТ
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ	8. – 201

Государственная система обеспечения единства измерений

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА ДЛЯ СРЕДСТВ
ИЗМЕРЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ЖИДКОСТЕЙ**

Издание официальное

**Москва
Стандартинформ
201**

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0-2015 «Межгосударственная система стандартизации (МГС)». Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации (МГС). Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

2 ВНЕСЕН Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, Техническим комитетом по стандартизации ТК 206 «Эталоны и поверочные схемы» подкомитетом ПК 206.5 «Эталоны и поверочные схемы в области измерения физико-химического состава и свойств веществ»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от _____ 201__ г. № _____)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от _____ 201__ г. № _____ межгосударственный стандарт ГОСТ 8. –201_ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с _____ 201__ г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 8.457—2015

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информаци-

ГОСТ 8.–201

онном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартиформ, 201_

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	
2 Государственный первичный эталон	
3 Рабочие эталоны	
3.2 Рабочие эталоны 1-го разряда	
3.3 Рабочие эталоны 2-го разряда	
4 Рабочие средства измерений	
Приложение А (обязательное) Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей	

Государственная система обеспечения единства измерений
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

State system for ensuring the traceability of measurements.

State verification schedule for means of measuring conductivity of liquids

Дата введения — 201_—_—

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на государственную поверочную схему для средств измерений удельной электрической проводимости (далее – УЭП) жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-12}$ до $2 \cdot 10^2$ См/м и устанавливает порядок воспроизведения, хранения и передачи единицы УЭП жидкостей – Сименс на метр (См/м) – от государственного первичного эталона с помощью рабочих эталонов средствами измерений с указанием погрешностей и методов передачи единицы.

2 Государственный первичный эталон

2.1 Государственный первичный эталон (далее – ГПЭ) единицы УЭП жидкостей состоит из двух частей:

1) Установка, находящаяся в ФГУП «ВНИИФТРИ», включает:

- набор кондуктометрических ячеек;
- систему измерений электрического сопротивления;
- систему термостатирования и измерений температуры;
- систему приготовления эталонных растворов;
- систему автоматизированной обработки результатов измерений;

2) Установка, находящаяся в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», включает:

- комплекс измерительный ИК-1;
- установку для приготовления эталонных растворов УЭП-3-ЭР;
- набор первичных эталонных растворов;
- вспомогательное оборудование.

2.2 Государственный первичный эталон обеспечивает воспроизведение единицы УЭП жидкостей и передачу единицы УЭП в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м со средним квадратическим отклонением результата измерений S , не превышающим $5 \cdot 10^{-5}$ при 5 независимых измерениях.

Неисключенная систематическая погрешность Θ не превышает:

- в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ См/м..... $5 \cdot 10^{-4}$;
- в диапазоне св. $1 \cdot 10^{-1}$ до 1 См/м..... $1,2 \cdot 10^{-4}$;
- в диапазоне св. 1 до 10 См/м..... $1,3 \cdot 10^{-4}$;
- в диапазоне св. 10 до 50 См/м..... $1,4 \cdot 10^{-4}$.

2.4 Государственный первичный эталон применяют для передачи единицы УЭП жидкостей:

- рабочим эталонам 1-го разряда:
 - эталонным кондуктометрическим установкам методом непосредственного сличения;
 - эталонным растворам – эталонам сравнения удельной электрической проводимости методом прямых измерений;
 - стандартному образцу (далее – СО) относительной электрической проводимости «нормальной» морской воды методом сличения при помощи компаратора.

3 Рабочие эталоны

3.1 Рабочие эталоны 1-го разряда

3.1.1. В качестве рабочих эталонов 1-го разряда применяют:

- эталонные кондуктометрические установки в диапазоне УЭП от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м и меры электрического сопротивления в диапазоне электрического сопротивления от 10 до $50 \cdot 10^9$ Ом (результаты измерений электрического сопротивления метрологически прослеживаются к ГПЭ единицы электрического сопротивления ГЭТ 14-2014);
- эталонные растворы – эталоны сравнения в диапазоне УЭП от $1 \cdot 10^{-3}$ до 30 См/м;
- СО относительной электрической проводимости «нормальной» морской воды в диапазоне от 0,99980 до 1,00025, (в диапазоне солёности от 34,99 до 35,01 практических единиц солёности – ПЕС).

3.1.2 Значения доверительной относительной погрешности δ_0 рабочих эталонов 1-го разряда составляют от 0,05 % до 0,1 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

3.1.3 Рабочие эталоны 1-го разряда применяют для передачи единицы:

- рабочим эталонам 2-го разряда:
 - лабораторным кондуктометрам методом непосредственного сличения с эталонными кондуктометрическими установками и методом прямых измерений эталонных растворов – эталонов сравнения;

- СО УЭП жидкостей методом прямых измерений на эталонных кондуктометрических установках и методом сличения при помощи компаратора с эталонными растворами – эталонами сравнения;
- СО относительной электрической проводимости морской воды методом сличения при помощи компаратора;
- эталонным солемерам методом прямых измерений СО относительной электрической проводимости морской воды;
- зондам гидрологическим (СТД-зондам) методом непосредственного сличения с эталонными кондуктометрическими установками и методом прямых измерений эталонных растворов – эталонов сравнения;
- измерителям УЭП нефтепродуктов и углеводородов методом косвенных измерений с мерами сопротивления из состава эталонных кондуктометрических установок.

3.2 Рабочие эталоны 2-го разряда

3.2.1. В качестве рабочих эталонов 2-го разряда применяют:

- лабораторные кондуктометры в диапазоне УЭП от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м;
- СО УЭП жидкостей в диапазоне УЭП от $1 \cdot 10^{-4}$ до 50 См/м;
- СО относительной электрической проводимости морской воды в диапазоне от 0,3 до 1,2 (в диапазоне солёности от 2 до 42 ПЕС);
- эталонные солемеры в диапазоне относительной электрической проводимости от 0,07 до 1,5 (в диапазоне солёности от 1,9 до 43 ПЕС);

3.2.2 Значения доверительной относительной погрешности δ_0 рабочих эталонов 2-го разряда составляют от 0,15 % до 1,0 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

3.2.3 Рабочие эталоны 2-го разряда применяют для передачи единицы:

- концентратомерам и анализаторам общего солесодержания методом непосредственного сличения с лабораторными кондуктометрами;
- лабораторным и промышленным кондуктометрам методом прямых измерений СО УЭП жидкостей и методом непосредственного сличения с лабораторными кондуктометрами;
- солемерам и зондам гидрологическим (СТД-зондам) методом прямых измерений СО относительной электрической проводимости морской воды и непосредственного сличения с эталонными солемерами.

4 Рабочие средства измерений

4.1. В качестве рабочих средств измерений применяют:

- измерители УЭП нефтепродуктов и углеводородов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ См/м;

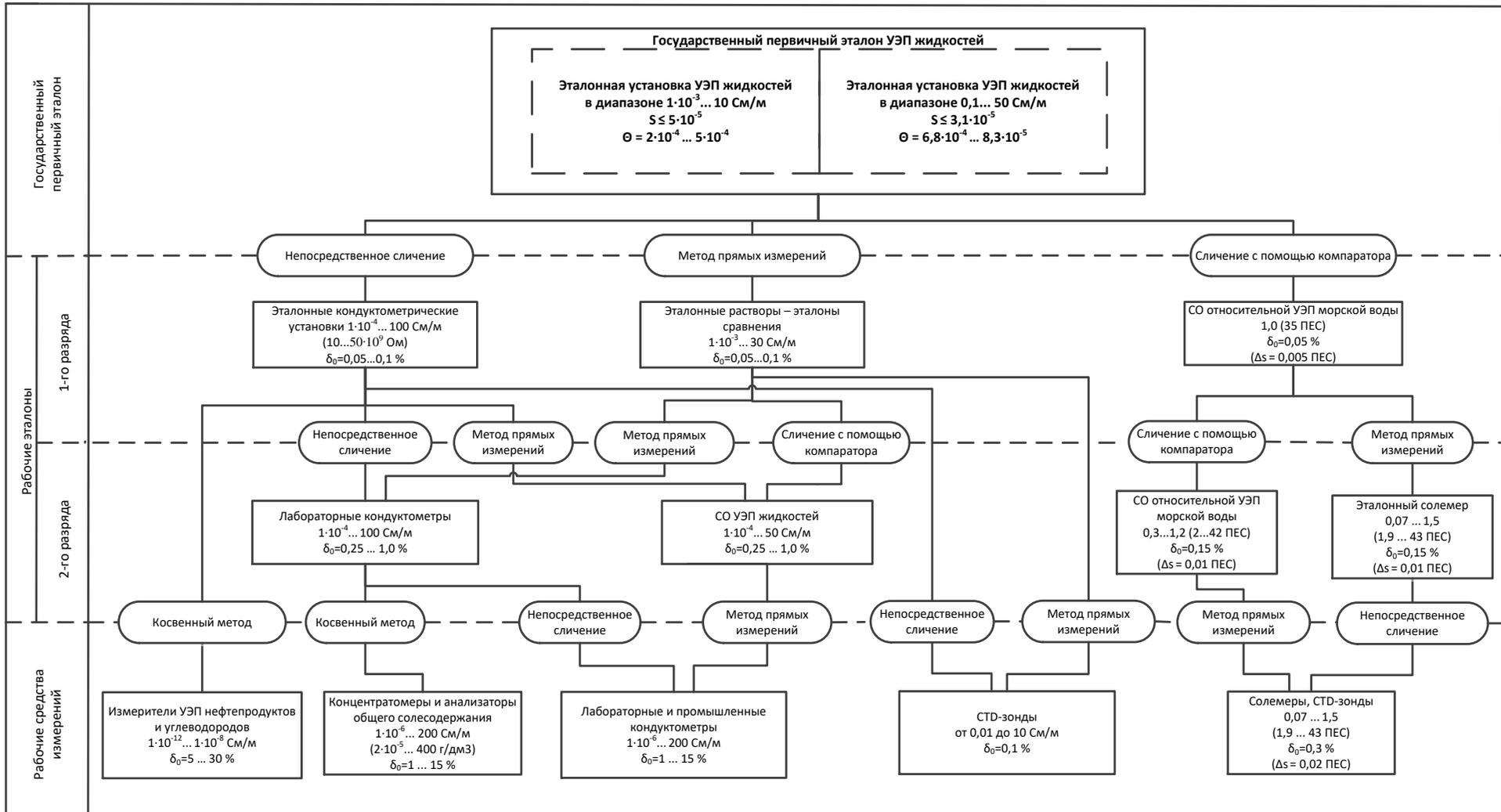
ГОСТ 8.–201

- концентратомеры и анализаторы общего солесодержания в диапазоне УЭП от $1 \cdot 10^{-6}$ до 200 См/м (в диапазоне солесодержания $2 \cdot 10^{-5}$ до 400 г/дм³);
- лабораторные и промышленные кондуктометры в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до 200 См/м;
- зонды гидрологические (СТД-зонды) в диапазоне УЭП от 0,5 до 10 См/м;
- солемеры и зонды гидрологические (СТД-зонды) в диапазоне относительной УЭП от 0,07 до 1,5 (в диапазоне солености от 1,9 до 43 ПЕС).

4.2 Значения доверительной относительной погрешности δ_0 рабочих средств измерений в рабочем диапазоне температур жидкостей составляют от 0,1 % до 30 % при доверительной вероятности $P=0,95$.

Приложение А
(обязательное)

Государственная поверочная схема для средств измерений
удельной электрической проводимости жидкостей



УДК 537.311.3:006.354

МКС 17.020

Ключевые слова: поверочная схема, эталон, средства измерений, удельная электрическая проводимость, относительная электрическая проводимость, солёность, жидкость, кондуктометры, солемеры, зонды гидрологические, растворы

Результаты международных ключевых сличений

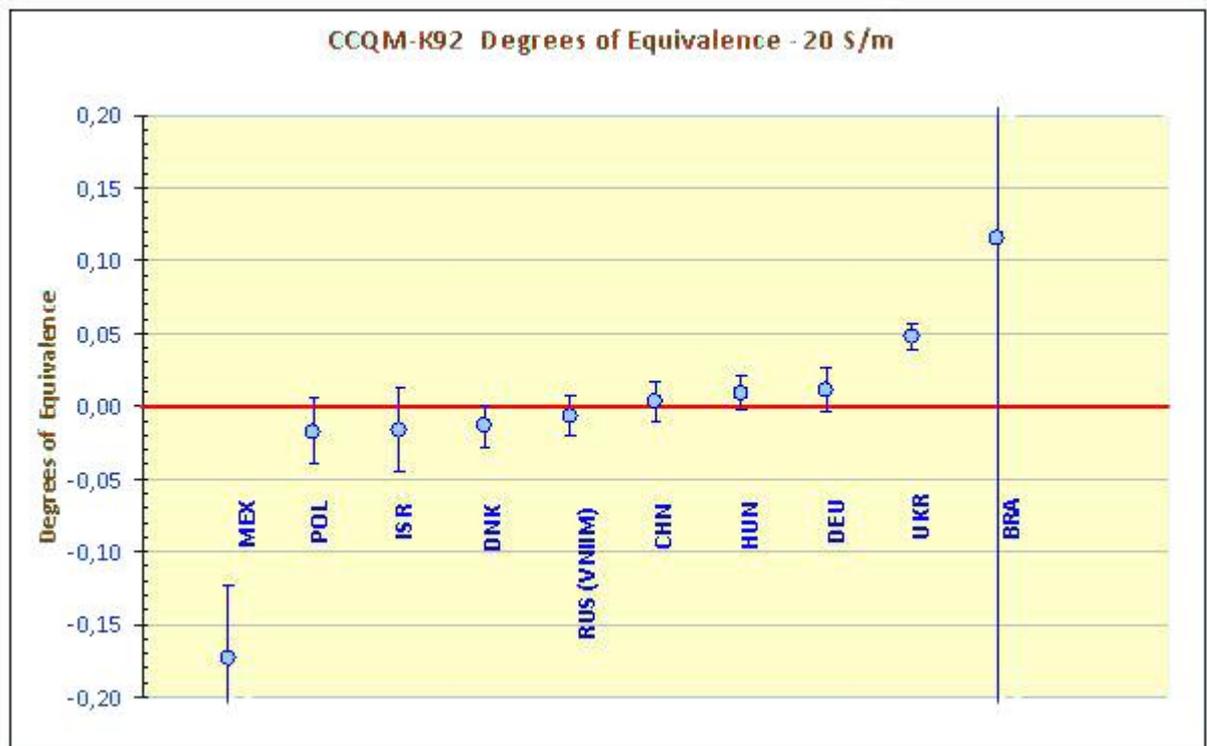


Рис. 13 Результаты измерений раствора УЭП 20 См/м (CCQM-K92)

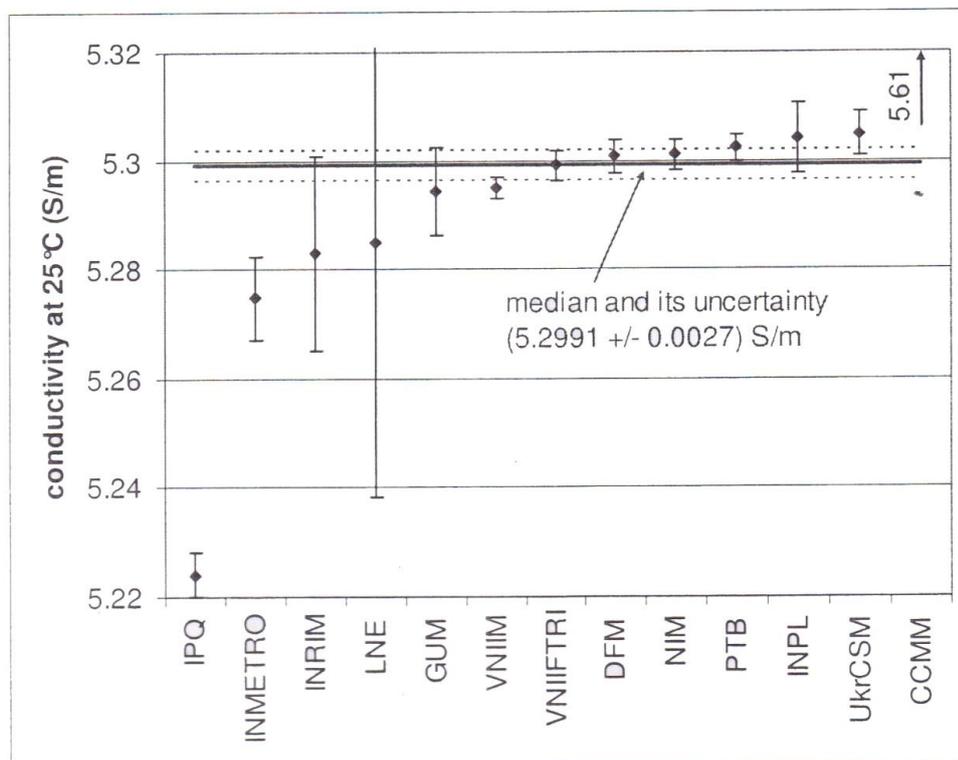


Рис. 14. Результаты измерений раствора УЭП 5,3 См/м (CCQM-P111)

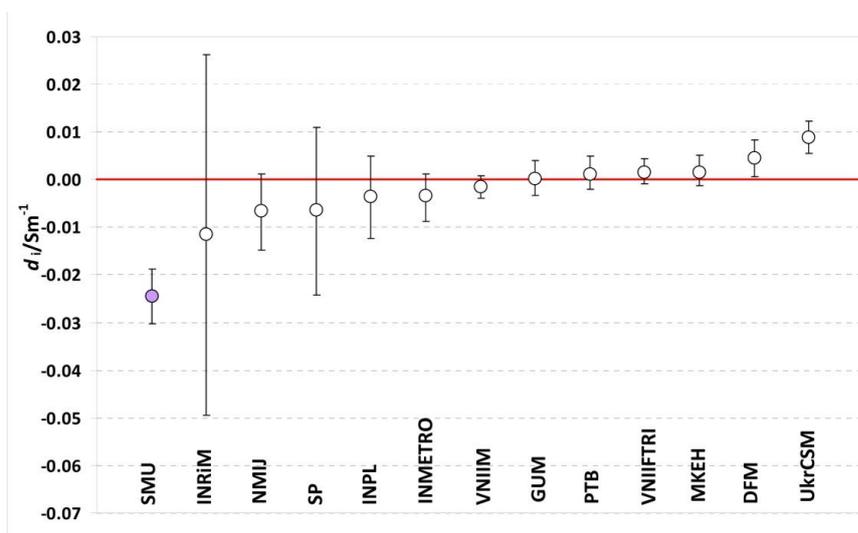


Рис. 15. Результаты измерений раствора УЭП 5,3 См/м (CCQM-K105) при 25 °С

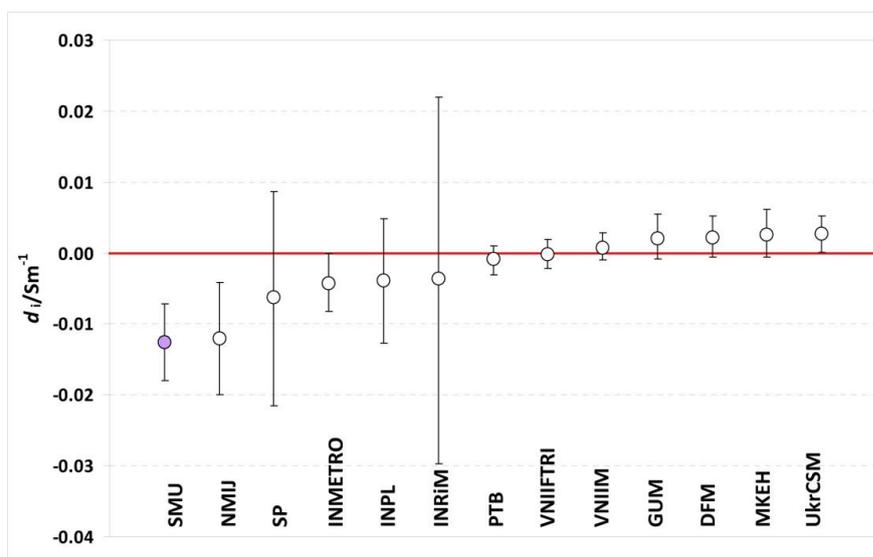


Рис. 16. Результаты измерений раствора УЭП 5,3 См/м (CCQM-K105) при 15 °С

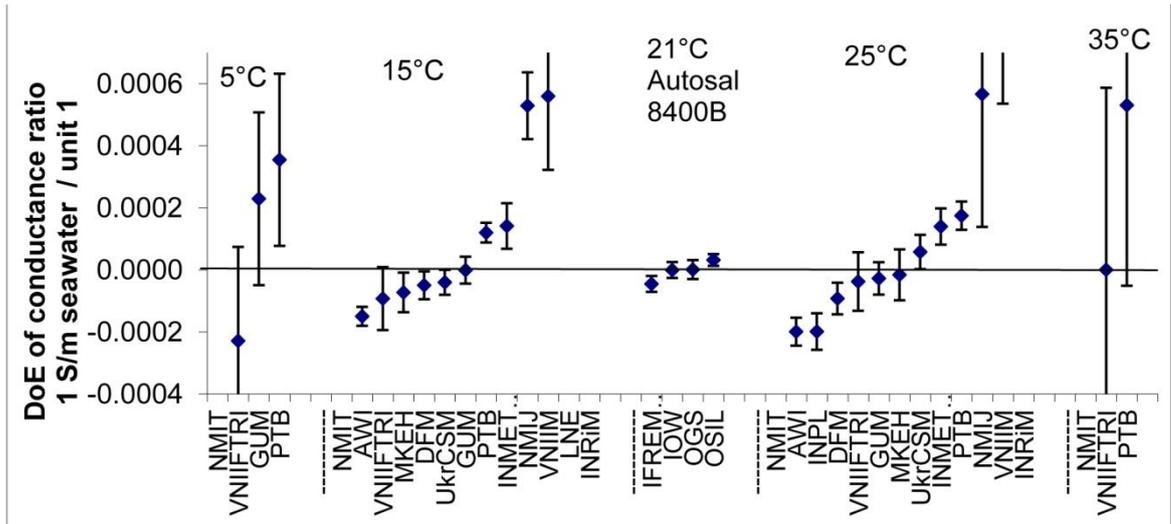


Рис. 17. Результаты измерений раствора УЭП 1,0 См/м (CCQM-P142)

