

На правах рукописи

Смирнов Алексей Михайлович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТАЛОННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ ЗОНДОВ**

Специальность: 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

Научный руководитель: Конопелько Леонид Алексеевич

доктор технических наук

Официальные оппоненты: Первухин Борис Семенович

доктор технических наук

Ведущая организация: АО «Морские неакустические
комплексы и системы»

Защита состоится «__» _____ 201__ г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 190005, Россия, Санкт-Петербург Московский пр., 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19.

Автореферат разослан «__» _____ 201__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Чекирда К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (1).

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 средствами измерений, в том числе гидрологическим зондам.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является разработка и исследование новой эталонной установки для государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99 с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современным и перспективным требованиям и решение актуальной задачи повышения уровня метрологического обеспечения гидрологических зондов.

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 в 2-2,5 раза, а также расширить его функциональные возможности.

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

Практическая значимость 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 измерению 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.

Положения, 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 ИРАС (2).

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.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 7 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 90 страниц основного текста, 18 таблиц, 54 рисунка. Список использованной литературы включает 45 наименований.

В диссертационной работе изложены и обобщены результаты работы, выпавшей в период с 2015 по 2017 гг.

Основное содержание работ

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, исследованы степень достоверности работы.

В первой главе приведен обзор литературных источников, посвященных измерению УЭП жидкостей и сферам применения анализаторов кондуктометрического типа. Особое место уделено гидрологическим зондам (в части измерения УЭП), применяемым для исследований и паспортизации океана, и их метрологическому обеспечению в РФ.

Гидрологические зонды применяются для исследования мирового океана и позволяют получать в процессе зондирования профили вертикального распределения температур и электропроводности. Одним из основоположников гидрологических 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 солености «in situ». Наиболее удачной является 4х-электродная ячейка NBIS, конструкция которой была предложена Н. Брауном. На современных зондах модели Mark-III и некоторых других используются ячейки NBIS усовершенствованной конструкции (рис. 1).

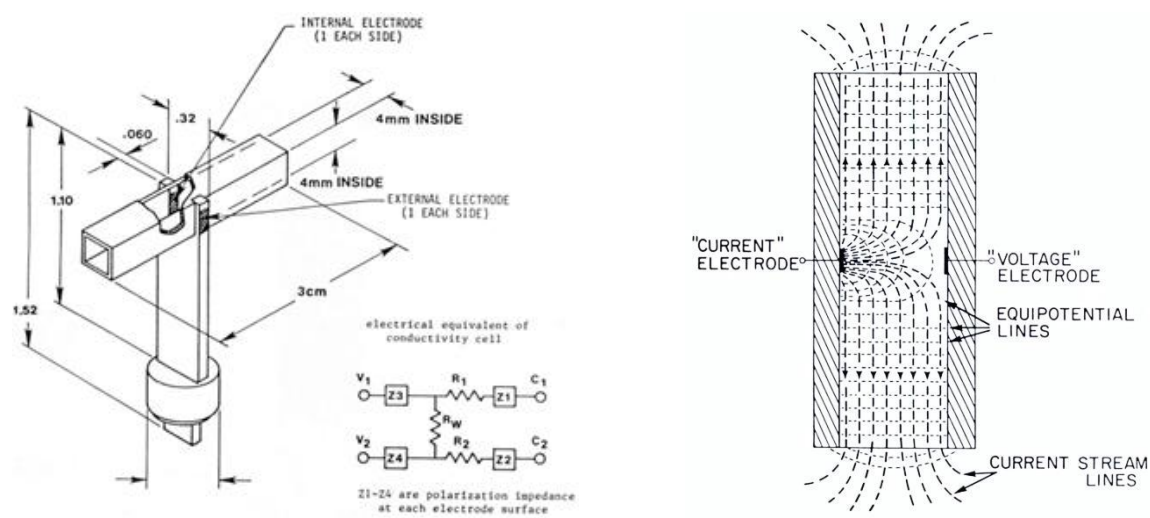


Рис. 1. – Схема кондуктивной 4х-электродной ячейки NBIS и распределение силовых линий в ней.

Зонды предназначены для измерения CTD параметров морской воды в следующих диапазонах:

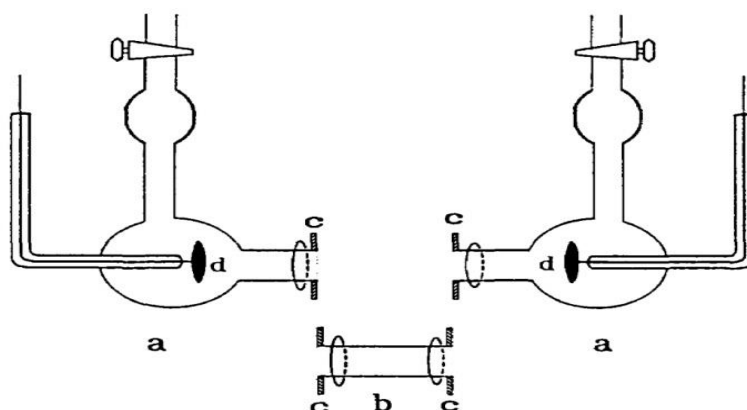
- С – УЭП жидкостей в диапазоне от 0,3 до 10 См/м и относительной погрешностью не более $\pm 0,1$ %;
- Т – температура в диапазоне от -5 до $+35$ °С и абсолютной погрешностью не более $\pm 0,005$ °С;
- D – гидростатическое давление в диапазоне от 0 до 100 МПа и приведенной (к поддиапазону) погрешностью $\pm 0,1$ %

Максимально данная аппаратура представлена в Дальневосточном регионе, Южно-Черноморском, а также в северных портах. И если метрологические

характеристики рабочих эталонов единиц давления (ГОСТ Р 8.802-2012) и температуры (ГОСТ 8.558-2009) способны обеспечить проведение поверки, калибровки и испытаний зондов, то рабочие эталоны единиц УЭП жидкостей нет, поэтому для решения задачи по метрологическому обеспечению гидрологических зондов в нашей стране необходимо: разработать новые стандартные образцы УЭП жидкостей, включить зонды в поверочную схему и улучшить метрологические характеристики ГПЭ.

Представлена информация о государственном первичном эталоне единицы УЭП жидкостей в РФ ГЭТ 132-99, рассмотрены строение кондуктометрических ячеек эталонов различных метрологических центров. В состав эталона единицы УЭП жидкостей многих национальных метрологических центров входит так называемая «ячейка Джонса», вокруг которой построены эталоны единицы УЭП в Национальном институте эталонов и технологий (NIST), Словацком институте метрологии (SMU), Датском Институте Фундаментальной Метрологии (DFM).

Конструкция ячейки представляет собой цилиндр, в котором предусмотрена возможность извлекать центральную секцию, что сокращает расстояние между электродами (расположенными на краях цилиндра), тем самым снижая удельное сопротивление между ними. Схематично такая ячейка представлена на рисунке 2. (3)



а – боковая часть ячейки, b – съемный центральный цилиндр, c – фланцы для крепления, d – платиновые электроды.

Рис. 2 – Схема «ячейки Джонса»

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

Во второй главе отражены электрохимические процессы, протекающих внутри кондуктометрической ячейки и в окружающем ее значащем пространстве, возникающих в результате прохождения переменного тока. Проанализировано влияние параметров переменного тока на процессы идущие, как в «глубине» ячейке, так и на границе раздела фаз (электрод-раствор). Введено понятие электрической эквивалентной схемы замещения, разрабатываемой на основе анализа этих процессов. Представлена методика подбора параметров эквивалентных схем замещения и обосновано их применение для определения кондуктивной постоянной кондуктометрических ячеек. На примере проанализирована схема замещения, дана система электрических уравнений, соответствующая ей, представлен алгоритм подбора ее параметров.

В общем виде кондуктометрическая ячейка представляет коаксиальную емкость с обеих сторон которой расположены пластинчатые электроды, обеспечивающие равномерное протекание электрического тока. Сопротивление такой ячейки определяется двумя величинами:

– омическим сопротивлением $R_{\text{п}}$, 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 $C_{\text{п}}$, состоящим из параллельно соединенных емкостей двойного электрического слоя C (ДЭС) и поляризационной емкости C_s .

$$R_{\text{общ}} = R_{\Pi} + C_{\Pi} = (R + R_s + \theta + R_L) + (C + C_s) \quad (1)$$

Для минимизации влияния негативных факторов предложены оптимальные условия: материал электрода, частота переменного тока, расположение и форма электродов.

Таким образом, модель кондуктометрической ячейки, заполненной электролитом и погруженной в термостат, представляет собой сложную взаимосвязь электрических параметров. При проведении измерений на одной частоте получают лишь результирующие значения R и C ячейки, более полную информацию можно получить, при изучении частотных зависимостей R и C , следовательно, исследование импеданса электрохимической системы должно включать в себя следующие этапы:

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

2. Экспериментальное определение импеданса при вариации частоты переменного тока.

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

Подбор параметров ЭЭСЗ реализуется при использовании стохастического метода на основе экспериментальных данных. Параметры ЭЭСЗ изменяются случайным образом, приближая расчётную и экспериментальную характеристики. Выбор данного метода обусловлен его слабой чувствительностью к виду функциональной зависимости, для которой определяются параметры ЭЭСЗ, что важно на исследовательском этапе моделирования.

Алгоритм методики состоит из следующих этапов:

- 1) установка начальных значений параметров ЭЭСЗ;

- 2) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии грубого приближения;
- 3) нахождение среднее расхождение для каждой точке экспериментальных данных и расчетных значений;
- 4) приравнять начальные значения к значениям, полученным в ходе грубого приближения, п.п. 2;
- 5) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии точного приближения;
- 6) повторять п.п. 5 до окончания изменений значений параметра сопротивления в допустимых пределах

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

Схема кондуктометрической установки приведена на рисунке 3. 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».

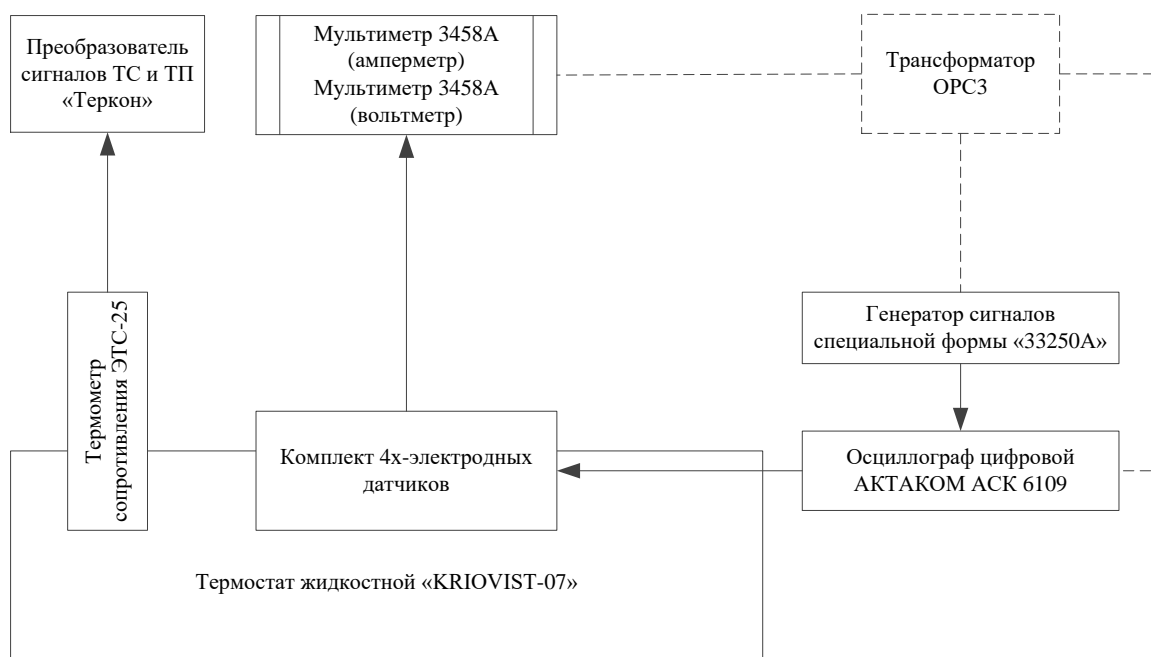


Рисунок 3 – Схема установки

Основным элементом новой установки являются две 4х-электродных ячейки для измерения УЭП жидкостей, конструкция которых отличается от аналогичных тем, что реализует принцип «цилиндр в цилиндре», когда рабочая емкость ячейки ограничена внешним кварцевым цилиндром и соосным с ним внутренним кварцевым стержнем, содержащим две канавки, в которых по всей окружности размещены два потенциальных электрода. Токовые электроды размещены в торцах внешнего цилиндра. Такая конструкция позволила исключить влияние процессов, протекающих в окружающем значимом пространстве ячейки, а также сократить минимальный объем раствора необходимого для измерения.

Оба цилиндра изготовлены из кварца и имеют низкий коэффициент теплового расширения, что позволяет пренебречь его влиянием при определении кондуктивной постоянной. На рисунке 4 схематически показано устройство 4х-электродной измерительной ячейки.

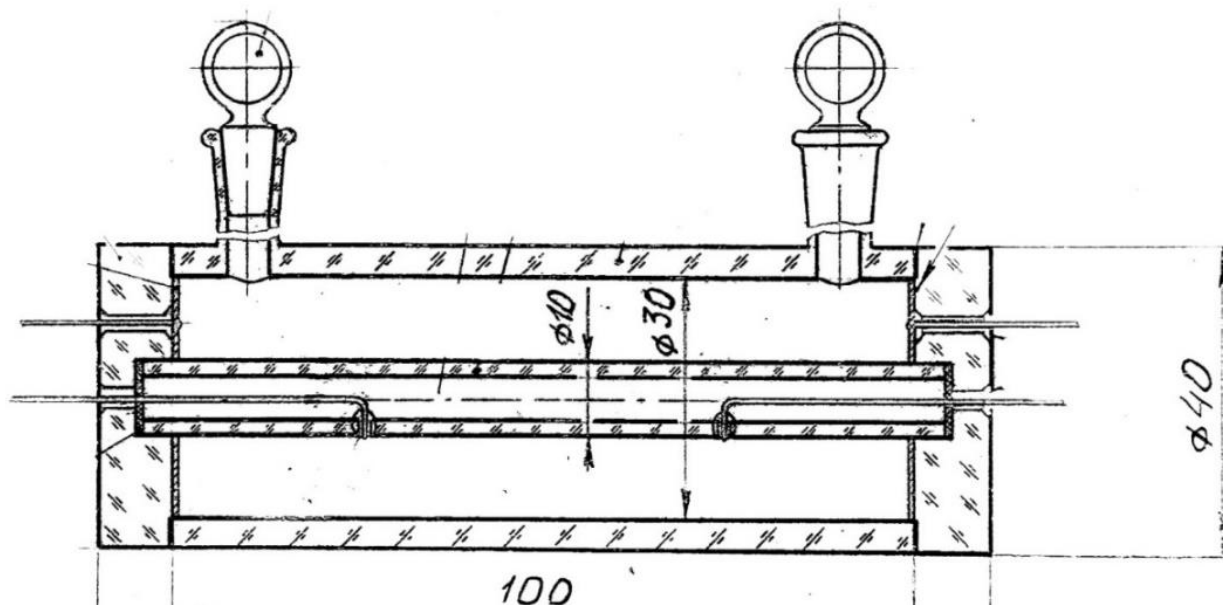


Рисунок 4. – Схема 4х-электродной кондуктометрической ячейки

На токовые электроды, выполненные в форме платиновых дисков, подается переменный ток, при прохождении которого через ячейку на электродах наблюдаются поляризационные эффекты, охватывающие область поверхности раздела электрод-раствор и приэлектродного слоя раствора. Таким образом, в пространстве между токовыми электродами можно выделить три области с различным падением напряжения. Две области находятся в непосредственной близости от токовых электродов и характеризуются сильным падением напряжения, третья, в которой расположены потенциальные электроды, находится в глубине ячейки, в зоне с устойчивым падением напряжения (рисунок 4). Ввод исследуемого раствора производится через штуцеры, установленные на поверхности внешнего цилиндра.

Представлены результаты моделирование распределения электрического тока внутри ячейки для подтверждения теоретических расчётов ее конструкции и результаты анализа эквивалентной схемы замещения, разработанных ячеек. Моделирование распределения электрического тока в кондуктометрической ячейке методом конечных элементов проводится с целью проверки теоретических расчётов конструкции.

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

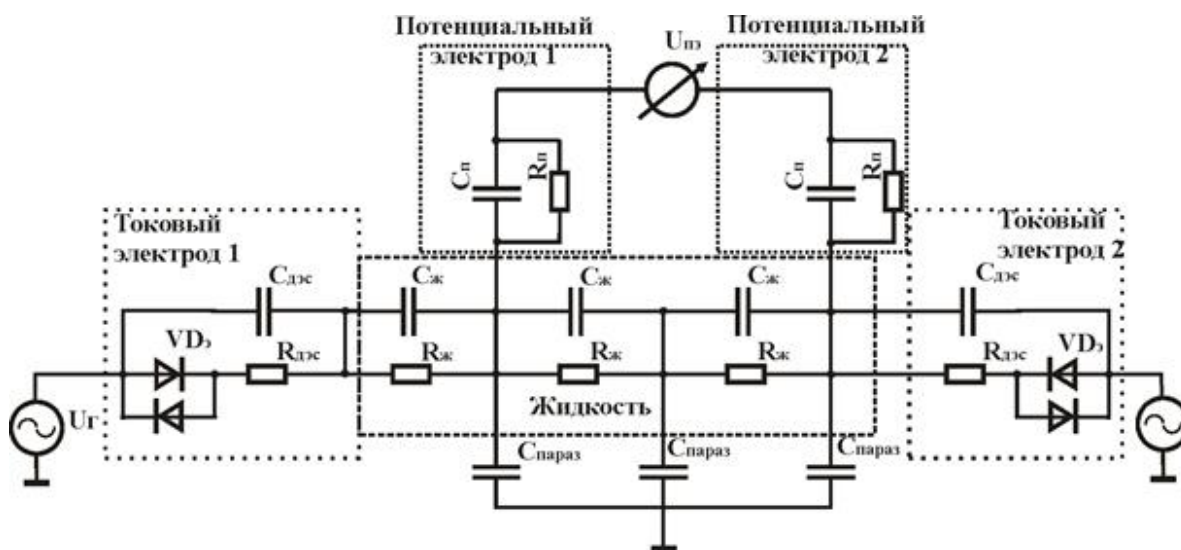
- зависимость погрешности измерения падения напряжения на участке жидкости, между потенциальными электродами от ширины этих электродов в диапазоне от 0 до 1 мм

- зависимость погрешности измерительных преобразований кондуктометрической ячейки, обусловленную 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.

При составлении эквивалентной электрической схемы замещения, кондуктометрическая ячейка была условно поделена на четыре фрагмента для приближения к реальному характеру протекания электрического тока (рисунок 5).



$C_{дэс}$ – ёмкость ДЭС в приэлектродной области;

$R_{дэс}$ – активное сопротивление ДЭС в приэлектродной области;

$R_{ж}, C_{ж}$ – сопротивление и ёмкость ячейки;

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

Рисунок 5 – Эквивалентная электрическая схема замещения ячейки

Для расчетного определения постоянной ячейки 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.

Приведены результаты сопоставления теоретического определения постоянной ячейки и экспериментальных. Экспериментальное определение постоянной ячейки осуществлялось с помощью эталонных растворов УЭП жидкостей, приготовленные в соответствии с рекомендациями IUPAC (3).

Результаты сопоставления экспериментального и теоретического определения постоянной ячейки, где пунктирная кривая соответствует теоретическому определению, а сплошная кривая построена по экспериментальным данным, приведены на рисунке 6.

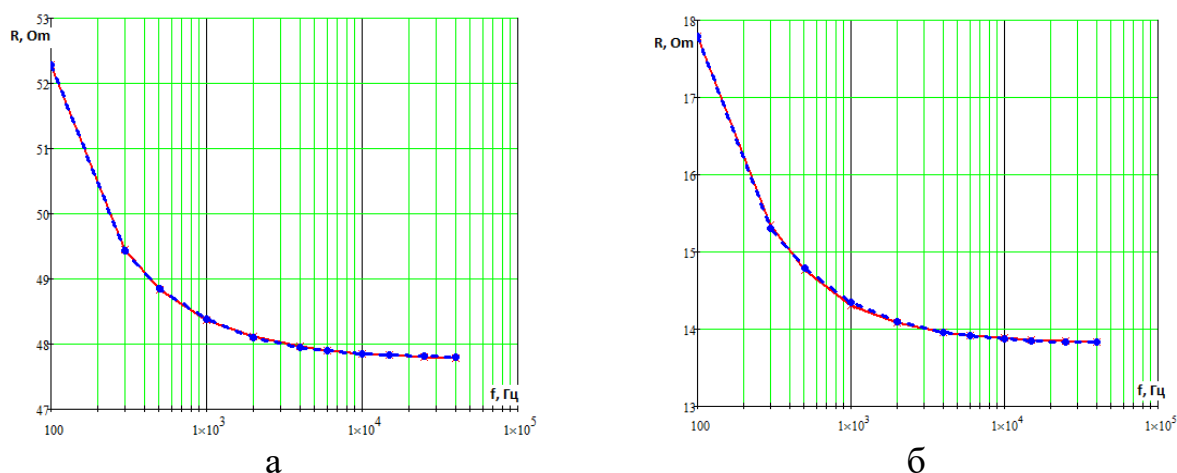


Рисунок 6 – Частотная зависимость импеданса УЭП раствора (а – УЭП раствора 2,3 См/м, б – УЭП раствора 8,1 См/м)

Четвертая глава посвящена метрологические исследования эталонной установки.

Математическая модель измерений, реализуемых на эталонной установке при воспроизведении единицы УЭП жидкостей, представлена уравнением 2.

$$\chi = \left(\frac{A}{Ra} + \chi_{CO_2} \right) \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_{оп}))^{-1} \quad (2),$$

где A – постоянная ячейки, m^{-1} ;

Ra – измеренное сопротивление, Ом;

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

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

$T_{\text{оп}}$ – опорное значение температуры, к которому приводится значение УЭП раствора, °С;

α – температурный коэффициент, °С⁻¹.

Для выявления влияющих факторов, не охваченных уравнением (2), и оценки адекватности математической модели была составлена причинно-следственная диаграмма Исикавы (рисунок 7). На ней приведены выходные и входные величины модели, а также другие влияющие величины:

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

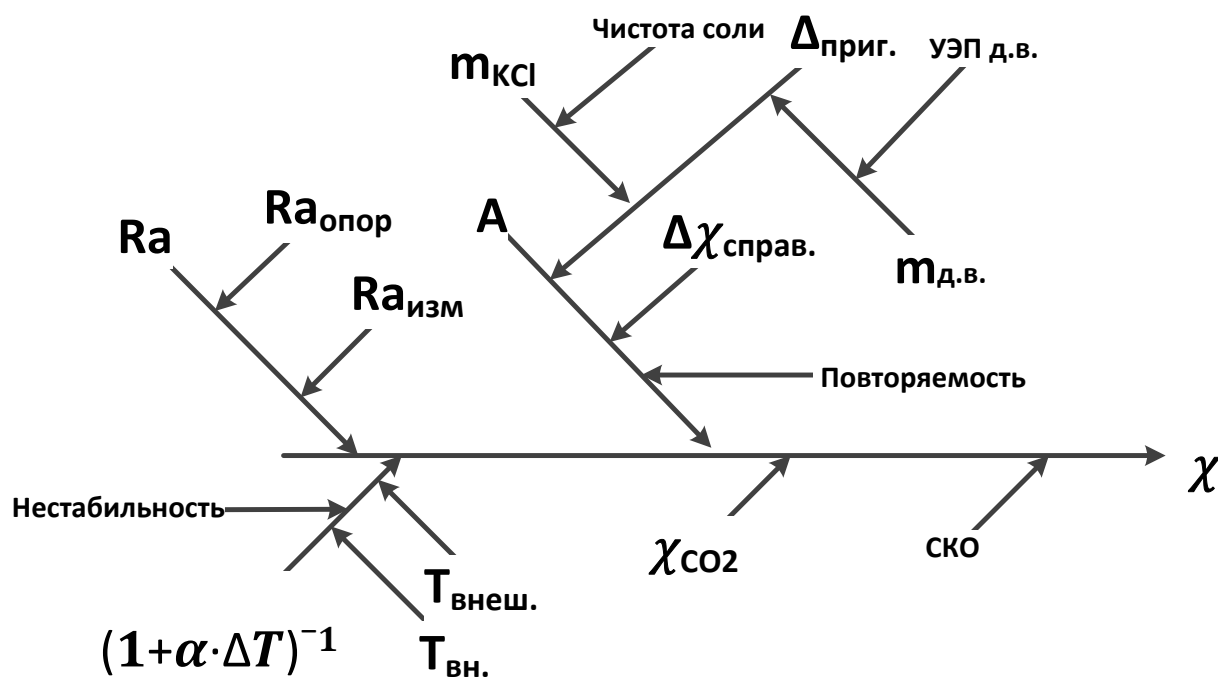


Рисунок 7. – Факторы, влияющие на результат измерений УЭП жидкостей

При расчетах расширенной неопределенности (U^0) установлено, что ее зависимость от значения УЭП раствора незначительна, поэтому принято фиксированное наибольшее значение 0,023 % в диапазоне измерений от 0,5 до 10 См/м.

Пятая глава отражает практическую значимость разработанной 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.

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, предлагающий методы и средства для 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

Проведен анализ современного состояния гидрологических зондов (в части измерения УЭП), состояния эталонной базы РФ в области кондуктометрии и ведущих зарубежных метрологических центров на основе которого были сформулированы требования к эталонной установке.

Разработана и исследована эталонная установка на основе переменноточковой кондуктометрии с 4х-электродными ячейками, позволившая повысить точность воспроизведения единицы УЭП жидкостей в 2-2,5 раза в диапазоне от 0,5 до 10 См/м и расширить функциональные возможности первичного эталона. Сравнение метрологических характеристик эталона до совершенствования и после приведено в таблице 2.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования эталонной установки для установления ее метрологических характеристик, выявлены факторы, влияющие на результат измерений УЭП жидкостей реализованы методы их минимизации. Метрологические характеристики новой установки подтверждены первичными эталонными растворами УЭП жидкостей, приготовленные в соответствии с рекомендациями UIPAC [4].

Таблица 2 – 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 $1,8 \cdot 10^{-4}$

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

Дальнейшее совершенствование ГПЭ единицы УЭП жидкостей направлено на расширения диапазона воспроизведение единицы в область низких значений. В ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» поставлена НИР «Разработка экспериментального образца кондуктометрической ячейки, 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 разработана и изготовлена кондуктометрическая ячейка с динамически изменяемым расстоянием между измерительными электродами, что позволит реализовать каскадный метод определения кондуктивной постоянной из состава ГПЭ единицы УЭП.

Список работ, в которых опубликованы основные положения диссертации

1. «Измерение растворов солей с малой электропроводностью», Кривобоков Д.Е., Смирнов А.М. – Академическая наука – проблемы и достижения. Материалы XII международной научно-практической конференции Том. 2

2. «Разработка и исследования конструкции 4х-электродного первичного измерительного преобразователя эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99», Смирнов А.М., Кривобоков Д.Е., Мамцева М.С. – Международная научно-практическая конференция «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и национальной системе обеспечения единства измерений» Сборников аннотаций докладов

3. «Состояние метрологического обеспечения стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей», А.М. Смирнов – Законодательная и прикладная метрология, 3й выпуск

4. «Разработка и исследование конструкции 4х-электродного первичного измерительного преобразователя эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99», Л.А. Конопелько, Д.Е. Кривобоков, Р.Э. Кувандыков, А.М. Смирнов – Законодательная и прикладная метрология, 5й выпуск

5. «Методика определения параметров лабораторного кондуктометрического первичного преобразователя», Кривобоков Д.Е., Соловьев В.А., Смирнов А.М. – Сборник материалов конференции Измерение, Контроль, Информатизация ИКИ-2017

6. «Совершенствование Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99», А.М. Смирнов, В.И. Суворов – Измерительная техника.

7. Final report of key comparison CCQM-K105 «Electrolytic conductivity at 5.3 S·m⁻¹», A. Zalatarevich, S. Olga, A.R. Lopez, J.L. Sanchez, P.T. Jakobsen, J.

Avnskjold, H.D. Jensen, W. Kozłowski, J. Dumańska-Kulpa, F.B. Gonzaga, I.C.S. Fraga, J.C. Lopes, W.B. Silva Jr., E. Kardash, F. Durbiano, E. Orrù, Z.N. Szilágyi, D. Király, T. Asakai, I. Maksimov, T. Suzuki, S. Seitz, P. Spitzer, L. Vyskočil, T. Zacher R. Pyykkö, B. Magnusson, V. Gavrilkin, L. Prokopenko, O. Stennik, Y. Ovchinnikov, L.A. Konopelko, A.M. Smirnov, V.I. Suvorov – *Metrologia*, Volume 51, Technical Supplement, 2014

Список использованных источников

1. ГОСТ 8.457-2000 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей
2. 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
3. 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