

Інститут електродинаміки
Національна академія наук України

Інститут електродинаміки
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Стеннік Олексій Юрійович

УДК 543.555

ДИСЕРТАЦІЯ

Розробка та дослідження диференційних кондуктометричних комірок Джонса із розрахунковою константою

152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



О.Ю. Стеннік

Науковий керівник Міхаль Олександр Олексійович, доктор технічних наук,
провідний науковий співробітник

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Стеннік О.Ю. Розробка та дослідження диференційних кондуктометричних комірок Джонса із розрахунковою константою. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 “Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка” – Інститут електродинаміки НАН України, Київ, 2026.

Дисертаційну роботу присвячено розвитку контактних методів вимірювання електролітичної провідності рідини та принципів побудови первинних диференційних кондуктометричних комірок із розрахунковою константою.

Основні завдання роботи охоплюють аналіз сучасних методів відтворення одиниці електролітичної провідності рідини та обґрунтування шляхів їх удосконалення та застосування в державному еталоні України. Значну увагу приділено дослідженню методичної похибки і конструктивних особливостей найпоширенішої конструкції первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса, зокрема впливу елементів її конструкції на рівномірність електричного поля та значення опору. Робота спрямована на розробку нових принципів побудови розбірних і герметичних комірок із розрахунковою константою, нових методів вимірювання та оцінювання параметрів електричних моделей комірок для зменшення систематичної похибки, а також на дослідження характеристик відомих і розроблених пристроїв. Окремим напрямом є створення методик вимірювання, розрахунку констант комірок та оцінювання непевності.

Робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, розкрито сутність і стан науково-технічної проблеми, що досліджується, наведено обґрунтування доцільності проведення досліджень, відображено зв'язок роботи з науковими програмами та планами НДР Інституту електродинаміки НАН України, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача, наведено список

власних публікацій та результати апробації за матеріалами дисертації.

Перший розділ присвячено аналізу існуючих методів відтворення одиниці електролітичної провідності рідин та проблемам, що ускладнюють забезпечення розрахунковості константи кондуктометричної комірки. У розділі детально розглянуто еквівалентні електричні моделі контактних кондуктометричних комірок, диференційний метод вимірювання, а також відомі конструкції й принципи побудови еталонних комірок із розрахунковою константою, що використовуються в еталонах провідних держав світу. Наведено частотні залежності активної складової імпедансу двоелектродної комірки в залежності від концентрації розчину. Проведений аналіз показав, що виходячи із існуючих еквівалентних схем досить важко визначити оптимальну частоту вимірювального сигналу, оскільки значення активної складової імпедансу двоелектродної комірки в широкому діапазоні частот суттєво змінюється. Водночас встановлено, що застосування диференційного методу базується на гіпотезі однаковості поляризаційних імпедансів під час вимірювання стовпів рідини однакового поперечного перерізу, але різної довжини, що у звичайній реалізації методу не може бути експериментально проконтрольовано. Крім того, аналіз найпоширенішої конструкції первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі знімною центральною подовжувальною трубкою виявив можливу нерівномірність розподілу густини струму, спричинену радіальними зсувами секцій та нерівністю їх діаметрів. Показано, що утворення східчастої форми стовпа рідини може призводити до виникнення методичної похибки.

Другий розділ присвячено моделюванню методичних похибок, що виникають від порушення ідеального профілю стовпа рідини та рівномірності силових ліній поля в середині комірок. Дослідження проводились по двом напрямкам. У першому напрямку розглянуто фізичні та математичні моделі для оцінювання нерівномірності густини розподілу струму в первинній диференційній кондуктометричній комірці Джонса зі знімною центральною подовжувальною трубкою та отримано кількісні показники похибок, зумовлених можливими радіальними зсувами секцій і нерівністю їх діаметрів. Встановлено, що останній

чинник призводить до похибок приблизно у 30 разів більших. У другому напрямку запропоновано і розглянуто нові фізичні моделі кондуктометричних комірок, які в порівнянні із ідеальною моделлю, мають отвори для заповнення, геометрія яких може бути виміряна із високою точністю. З використанням мультифізичного моделювання в середовищі Comsol Multiphysics було оцінено вплив наявності цих отворів на опір комірки для ряду геометричних параметрів таких як діаметр комірки, її довжина, діаметр отворів та їх положення. Показано, що отвори в бічній поверхні спричиняють від'ємний зсув опору, тоді як отвори в електродах — додатний, причому їх положення майже не впливає на результат, а абсолютні значення зсувів є близькими. Це дозволило обґрунтувати концепцію гібридної кондуктометричної комірки з отворами різного типу, для якої за певних геометричних параметрів (L , D і d) зсув опору може бути практично нульовим.

Третій розділ присвячено методам дослідження параметрів імпедансу кондуктометричних комірок і вдосконаленню підходів до вимірювання електролітичної провідності. У розділі проаналізовано основні схеми підключення комірок до імпедансметра з погляду їх метрологічних характеристик, а також описано розроблену інформаційно-вимірювальну систему та програмне забезпечення для індикації, візуалізації, збору, оброблення й збереження результатів вимірювань параметрів імпедансу. Наведено аналітичні вирази, що дозволяють розрахувати результат вимірювання розробленими конструкціями диференційних кондуктометричних комірок Джонса та оцінити його непевність. Запропоновано новий метод вимірювання, який завдяки надлишковому вимірюванню та додатковому диференційному перетворенню дозволяє контролювати вплив поляризаційного імпедансу та визначати дійсне значення електролітичної провідності без похибки, пов'язаної з неоднаковістю значень поляризаційних імпедансів за трьох вимірювань. Запропоновано також спрощення відомої схеми Рендлса до трьохелементної схеми заміщення. Аналіз такої схеми показав наявність характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу комірки. Зокрема, частоти f_{SP} за якої спостерігається екстремум тангенса фазового кута імпедансу комірки та частоти $f_{0,5}$ за якої активна складова імпедансу

зменшується вдвічі. Показано, що ці частоти можуть бути використані для визначення оптимального робочого діапазону з мінімальною частотною похибкою, який відповідає плато частотної залежності імпедансу, а частота екстремуму $f_{S/P}$ може застосовуватися як робоча частота.

Четвертий розділ присвячено експериментальним дослідженням розроблених первинних диференційних кондуктометричних комірок нового типу та перевірці їх метрологічних характеристик. Наведено результати порівняльного аналізу нестабільності вимірювання опору комірки, заповненої досліджуваним розчином, і однозначної міри електричного опору. Показано, що флуктуації опору комірки, отримані стандартним прецизійним засобом вимірювання (МНС 1100), приблизно на порядок перевищують флуктуації міри, що свідчить про те, що межа чутливості імпедансметра суттєво перевищує стабільність кондуктометричної комірки з розчином, як об'єкта вимірювань. Тобто обмежуючим фактором в точності є не прилад, а фізична природа і температурна чутливість комірки з розчином. Наведено результати апробації розрахунковості константи комірки з використанням стандартних зразків електролітичної провідності, приготованих гравіметричним способом відповідно до рекомендації OIML R 56 та за матеріалами міжнародних звірень еталонів одиниці електролітичної провідності. Досліджено вплив прикладеної різниці потенціалів, і встановлено, що в діапазоні від 0,2 до 1 В він має другий порядок малості і практично не впливає на результат вимірювання імпедансу комірки. Експериментально підтверджено наявність характерних частот у частотній залежності імпедансу, що дозволяють визначати оптимальний робочий діапазон: для обраної конструкції комірки він відповідає плато низькочастотної частини залежності, а частота екстремуму тангенса фазового кута $f_{S/P}$ може використовуватися як робоча частота. Показано, що верхня межа оптимального частотного діапазону $f_{верх}$ має бути значно нижчою за характеристичну частоту $f_{0,5}$, тоді як нижня межа $f_{ниж}$, залежно від значення електролітичної провідності, повинна знаходитись в області частоти екстремуму $f_{S/P}$. Результати міжнародних звірень еталонів одиниці електролітичної провідності підтвердили правильність

запропонованого методу розрахунку результату вимірювання з використанням ДКК Джонса і значення його непевності. Позитивний результат ключових міжнародних звірень EURAMET.QM-K170 за значення електролітичної провідності $0,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ забезпечив підтвердження та визнання на міжнародному рівні калібрувальних та вимірювальних можливостей лабораторії ДП «Укрметртестстандарт» в діапазоні від $0,15 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Запис калібрувальних та вимірювальних можливостей в базі даних ключових міжнародних звірень міжнародного бюро мір та ваг (КСДВ ВІРМ) забезпечив метрологічну незалежність кондуктометричних вимірювань в Україні.

П'ятий розділ присвячений конструктивним особливостям розроблених диференційних кондуктометричних комірок, їх метрологічним характеристикам та розрахункам константи. Детально розглядаються конструкції комірок та технології їх виготовлення. Обидві конструкції мають розбірний корпус, що дозволяє заміну кварцових трубок і електродів, проведення періодичних геометричних вимірювань та забезпечує передачу розміру одиниці довжини метр константам комірок. Представлено розроблені методи вимірювання та оцінювання непевності геометричних параметрів, які дають змогу визначати розрахункові константи комірок із найвищою в Україні точністю. Результати міжнародних звірень еталонів електролітичної провідності підтвердили правильність методу розрахунку констант комірок та значень їх непевностей.

Новизна роботи полягає в наступному.

1. Вперше розроблено фізичні та комп'ютерні моделі стовпа рідини найпоширенішої конструкції диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі знімною центральною подовжувальною трубкою, що дало змогу оцінити похибки вимірювання, зумовлені нерівністю діаметрів секцій і їх радіальними зсувами у національних еталонах одиниці електролітичної провідності рідин.

2. Вперше розроблено фізичні, математичні та комп'ютерні моделі первинної диференційної кондуктометричної комірки, які дають змогу коректувати результати вимірювання опору комірки за наявності нерівномірного розподілу густини струму всередині стовпа рідини, зумовленого отворами в бічній поверхні

комірки або в її електродах. Створені конструкції диференційних комірок із розрахунковою константою захищено патентом України на корисну модель № 154166 згідно заявки № u 2023 01115 від 17.03.2023.

3. Набув подальшого розвитку диференційний метод вимірювання електролітичної провідності рідини, що передбачає виконання додаткового вимірювання опору із третьою кондуктометричною коміркою з таким самим діаметром, але іншою довжиною або третім положенням поршня у випадку застосування комірки поршневого типу. Це дає змогу проконтролювати та усунути вплив неоднаковості величин поляризаційних імпедансів на результат вимірювання.

4. Набув подальшого розвитку підхід до вибору робочої частоти при виконанні кондуктометричних вимірювань, який, на відміну від існуючих, ґрунтується на використанні характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу та забезпечує мінімізацію впливу поляризаційного імпедансу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному.

1. Розроблено, виготовлено та експериментально перевірено два різних типи експериментальних зразків первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса з розрахунковою константою, конструкції яких відповідають вимогам герметичності та розбірності й мають найменшу в Україні непевність значення константи. Розбірність конструкції дає змогу здійснювати періодичне визначення геометричних параметрів комірки, що забезпечує простежуваність одиниці довжини — метра — константи комірки.

2. Розроблено та експериментально перевірено методику внесення поправок до результатів вимірювання опору кондуктометричних комірок, зумовлених нерівномірністю густини розподілу струму всередині комірок унаслідок наявності в їх конструкції отворів для заповнення.

3. Відновлено функцію відтворення одиниці довжини — метра — у державному первинному еталоні одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04 шляхом впровадження диференційної кондуктометричної комірки

з розрахунковою константою у ДП «Укрметрестандарт». Забезпечено підтвердження та визнання на міжнародному рівні калібрувальних та вимірювальних можливостей ДП «Укрметрестандарт» у діапазоні електролітичної провідності від 0,15 до 1,5 См·м⁻¹.

4. Розроблено та експериментально перевірено методику розрахунку константи комірки й оцінювання непевності за результатами геометричних вимірювань.

5. Створено програмне забезпечення для сполучення імпедансметра МНС 1100, що входить до складу державного первинного еталона одиниці електролітичної провідності рідин ДЕГУ 05-02-04, із ПЕОМ під керуванням ОС Windows 10 для збереження, оброблення та візуалізації результатів вимірювань.

6. Розроблено необхідну документацію, інструменти та технології прецизійної обробки внутрішньої поверхні кварцових трубок, що забезпечують формування профілю рідини з точністю, достатньою для виготовлення первинних диференційних кондуктометричних комірок національних еталонів одиниці електролітичної провідності рідин.

Ключові слова: кондуктометрія, кондуктометрична комірка, вимірювання, похибка, комп'ютерне моделювання, поляризаційний імпеданс, диференційний метод, непевність, подвійний електричний шар.

Список публікацій здобувача

1. Міхаль О.О., Мелещук Д.В., Стеннік О.Ю. Обчислення поправок диференційних двохелектродних кондуктометричних комірок із розрахунковою константою. *Технічна електродинаміка*. 2023. № 3. С. 86 – 92. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2023.03.086>. (Особистий внесок – виконував обрахунки моделей та обчислення поправок до результату вимірювання електролітичної провідності рідини, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму, розраховував константи кондуктометричних комірок за їх геометричними параметрами, розробляв документацію на

інструменти та технології прецизійної обробки поверхонь кварцових трубок, розробляв моделі елементів корпусу для 3D друку).

2. Mikhal O.O., Meleshchuk D.V., Stennik O.Yu. Methodological errors due to a non-cylindrical surface in a Jones-type cell with a removable central extension tube. *Acta IMEKO*. 2023. Vol. 12. No. 4. 24. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v12i4.1604>. (Особистий внесок – брав участь в розробці та обрахунках моделей кондуктометричних комірок, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму).

3. Stennik O.Yu., Mikhal O.O. Resistance bias estimation of a liquid column in a cylindrical conductivity cell with lateral liquid supply. *Engineering Research Express*. 2024. Vol. 6. No. 1. 015079 DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad1f12>. (Особистий внесок – розробляв фізичні та математичні моделі, виконував обрахунки моделей кондуктометричних комірок, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму, розраховував константи кондуктометричних комірок за їх геометричними параметрами).

4. Stennik O.Yu., Mikhal O.O. A novel method for measuring electrolytic conductivity with a polarization impedance control function. *Measurements infrastructure*. 2024. No. 8. DOI: [https://doi.org/10.33955/v8\(2024\)-061](https://doi.org/10.33955/v8(2024)-061). (Особистий внесок – брав участь в розв'язанні системи рівнянь для обчислення поправок).

5. Stennik O.Yu. Comparative analysis of physical models of two-electrode conductivity cells with end and lateral liquid supplies. *Acta IMEKO*. 2024. Vol. 13, No. 4. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v13i4.1763>. (Особистий внесок – розробляв моделі, виконував обрахунки моделей та обчислення поправок до результату вимірювання електролітичної провідності рідини, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму).

6. Mikhal O.O., Stennik O.Yu. Optimal operating frequency range for resistance measurements of two-electrode conductivity cells. *Measurements Infrastructure*. No. 11. 2026. DOI: [https://doi.org/10.33955/v11\(2026\)-088](https://doi.org/10.33955/v11(2026)-088). (Особистий

внесок – теоретично обґрунтовував наявність екстремуму у частотній залежності тангенсу фазового кута імпедансу комірки, виконував експериментальні дослідження параметрів імпедансу кондуктометричної комірки методом електрохімічної імпедансної спектроскопії).

7. Кондуктометрична диференційна комірка із розрахунковою константою : а. с. 154166 Україна : G01N 27/04 (2006.01), G01N 27/28 (2006.01) / О. Ю. Стеннік, О.О. Міхаль. № u 2023 01115 ; заявл. 17.03.2023 ; опубл. 18.10.2023, Бюл. № 42. 4.17 с. (Особистий внесок – співавтор винаходу, у формулі корисної моделі запропонував конструкцію диференційної кондуктометричної комірки, яка відрізняється від прототипу тим, що друга пара електродів комірки також герметично закріплена, а пари отворів для заповнення комірки розташовуються в центрі кожного із електродів).

8. Стеннік О. Ю., Гаврилкін В.Г., Мелещук Д.В. Аналіз факторів впливу на розрахунковість коефіцієнту перетворення диференційної кондуктометричної комірки Джонса. *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-9)* : Зб. матеріалів ІХ Міжнар. науково-техн. конф., м. Одеса, 20–24 вересня 2021 р. / Одеський національний університет імені І.І.Мечнікова. Одеса, 2021. С. 100.

9. Стеннік О.Ю., Міхаль О.О. Вплив струмів зміщення на опір стовпа рідини у диференційних двохелектродних кондуктометричних комірках. *Датчики, прилади та системи – 2023, присвяченої пам'яті професора Шарапова В.М.* : Зб. матеріалів Х Міжнар. науково-техн. конф., м. Черкаси, 12–14 вересня 2023 р. / Черкаський державний технологічний університет. Черкаси, 2023. С. 133–135.

10. Stennik O. Y. The effect of side holes for filling a cylindrical conductivity cell on its electrical resistance. *Professional development: theoretical basis and innovative technologies* : Proceedings of the VII International Scientific and Practical Conference, Paris, 20–23 February 2024. Paris, 2023. P. 366–369. DOI: <https://doi.org/10.46299/ISG.2024.1.7>.

11. Стеннік О. Ю. Оцінювання зсуву електричного опору циліндричної двохелектродної комірки викликаного наявністю отворів для заповнення розміщених в електродах комірки. *Приладобудування: стан і перспективи* : Зб.

матеріалів XXIII Міжнар. науково-техн. конф., м. Київ, 14–15 травня 2024 р. / Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського. Київ, 2024. С. 351–354.

12. Стеннік О. Ю. Новий метод вимірювання електролітичної провідності рідин з функцією контролю поляризаційного імпедансу. *Приладобудування: стан і перспективи* : Зб. матеріалів XXIII Міжнар. науково-техн. конф., м. Київ, 14–15 травня 2024 р. / Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського. Київ, 2024. С. 355–359.

ANNOTATION

Stennik O.Yu. Development and investigation of differential Jones type conductivity cells with a calculable constant. – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 152 “Metrology and Information-Measuring Technology” – Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the development of contact methods for measuring the electrolytic conductivity and to the principles of designing primary differential Jones conductivity cells with a calculable constant.

The main objectives of the work include the analysis of modern methods for the realization of the unit of electrolytic conductivity and the substantiation of ways for their improvement and application in the national standard of Ukraine. Considerable attention is paid to the investigation of methodological error and design features of the most widespread construction of the primary differential Jones type conductivity cell, in particular to the influence of its structural elements on the uniformity of the electric field and the resistance value. The work is aimed at developing new principles for constructing dismountable and hermetic cells with a calculable constant, new methods for measurement and evaluation of parameters of electrical models of cells to reduce systematic error, as well as at investigating the characteristics of known and developed devices. A separate direction is the development of measurement procedures, calculation of cell constants, and uncertainty evaluation.

The dissertation consists of an introduction, five chapters, general conclusions, a list of references, and appendices.

In the introduction, the relevance of the dissertation topic is substantiated, the essence and current state of the scientific and technical problem are revealed, the expediency of conducting the research is justified, the connection of the work with scientific programs and research plans of the Institute of Electrodynamics of the NAS of Ukraine is shown, the aim and objectives of the research, scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated, the personal contribution of the author

is indicated, and the list of publications and results of approbation are presented.

The first chapter is devoted to the analysis of existing methods for the realization of the unit of electrolytic conductivity and the problems that complicate ensuring the calculability of the conductivity cell constant. Equivalent electrical models of contact conductivity cells, the differential measurement method, as well as known designs and principles of constructing reference cells with a calculable constant used in national standards of leading countries are considered in detail. Frequency dependences of the real part of impedance of a two-electrode cell as a function of solution concentration are presented. The analysis showed that, based on existing equivalent circuits, it is rather difficult to determine the optimal measurement frequency, since the real part of impedance varies significantly over a wide frequency range. At the same time, it was established that the application of the differential method is based on the hypothesis of equality of polarization impedances when measuring liquid columns of equal cross-section but different length, which in the conventional implementation cannot be experimentally verified. In addition, the analysis of the most common design of the primary differential Jones conductivity cell with a removable central extension tube revealed possible non-uniformity of current density distribution caused by radial misalignment of sections and inequality of their diameters. It is shown that the formation of a stepped liquid column can lead to methodological error.

The second chapter is devoted to modeling methodological errors arising from deviations of the liquid column profile from the ideal one and from non-uniformity of electric field lines inside the cells. The studies were carried out in two directions. In the first direction, physical and mathematical models for evaluating non-uniformity of current density distribution in the primary differential Jones type conductivity cell with a removable central extension tube were considered, and quantitative estimates of errors caused by possible radial misalignments of sections and inequality of their diameters were obtained. It was found that the latter factor leads to errors approximately 30 times larger. In the second direction, new physical models of conductivity cells are proposed and analyzed, which, in comparison with the ideal model, contain filling holes whose geometry can be measured with high accuracy. Using multiphysics modeling in the

COMSOL Multiphysics environment, the influence of these holes on the cell resistance was evaluated for a range of geometric parameters such as cell diameter, length, hole diameter, and their position. It is shown that holes in the side surface cause a negative bias of resistance, whereas holes in the electrodes cause a positive bias, while their position has almost no effect and the absolute values of the biases are close. This made it possible to substantiate the concept of a hybrid conductivity cell with holes of different types, for which, at certain geometric parameters (L , D , d), the resistance bias can be practically zero.

The third chapter is devoted to methods for investigating impedance parameters of conductivity cells and improving approaches to measuring electrolytic conductivity. The main schemes for connecting cells to an impedance meter are analyzed from the viewpoint of their metrological characteristics, and the developed information-measuring system and software for indication, visualization, acquisition, processing, and storage of impedance measurement results are described. Analytical expressions are presented that allow calculating the measurement result obtained with the developed designs of differential Jones conductivity cells and evaluating its uncertainty. A new measurement method is proposed which, due to redundant measurement and additional differential transformation, makes it possible to control the influence of polarization impedance and determine the true value of electrolytic conductivity without error caused by inequality of polarization impedances using three measurements. A simplification of the Randles circuit to a three-element equivalent circuit is also proposed. The analysis of this circuit revealed the presence of characteristic frequencies in the frequency dependences of impedance parameters, namely the frequency $f_{S/P}$ corresponding to the extremum of the tangent of the phase angle and the frequency $f_{0.5}$ at which the real part of impedance decreases by half. It is shown that these frequencies can be used to determine the optimal operating frequency range with minimal frequency error corresponding to the plateau of the impedance frequency dependence, and that the extremum frequency $f_{S/P}$ can be used as an operating frequency.

The fourth chapter is devoted to experimental studies of the developed primary differential conductivity cells of a new type and verification of their metrological

characteristics. Results of a comparative analysis of instability of resistance measurements of a cell filled with a test solution and of a standard resistor are presented. It is shown that fluctuations of the cell resistance obtained with a precision LCR-meter (MNS 1100) are approximately an order of magnitude higher than those of the standard, indicating that the sensitivity limit of the impedance meter significantly exceeds the stability of the conductivity cell with solution as a measurement object. Thus, the limiting factor in accuracy is not the instrument but the physical nature and temperature sensitivity of the cell with solution. Results of testing the calculability of the cell constant using reference electrolytic conductivity solutions prepared gravimetrically in accordance with OIML R 56 and based on international comparisons are presented. The influence of the applied potential difference was investigated, and it was established that in the range from 0.2 to 1 V it is of second-order smallness and practically does not affect the impedance measurement result. The existence of characteristic frequencies in impedance frequency dependences was experimentally confirmed, which allows determining the optimal operating frequency range: for the selected cell design it corresponds to the plateau of the low-frequency region, and the extremum frequency of the phase angle tangent can be used as the operating frequency. It is shown that the upper limit of the optimal frequency range should be significantly lower than the characteristic frequency $f_{0.5}$, while the lower limit, depending on conductivity, should be located near the extremum frequency $f_{S/P}$. The results of international comparisons confirmed the correctness of the proposed method for calculating the measurement result using differential Jones cells and its uncertainty. A positive result of the key comparison EURAMET.QM-K170 at conductivity $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ensured international recognition of calibration and measurement capabilities of SE “Ukrmetrteststandart” in the range from 0.15 to $1.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. The entry in the KCDB BIPM database ensured metrological independence of conductivity measurements in Ukraine.

The fifth chapter is devoted to design features of the developed differential conductivity cells, their metrological characteristics, and calculation of the constant. Cell designs and manufacturing technologies are considered in detail. Both designs have a dismountable enclosure, which allows replacement of quartz tubes and electrodes,

periodic geometric measurements, and ensures traceability of the unit of length (meter) to the cell constant. Developed methods for measurement and uncertainty evaluation of geometric parameters are presented, enabling determination of calculable cell constants with the highest accuracy in Ukraine. The results of international comparisons confirmed the correctness of the method for calculating cell constants and their uncertainties.

The novelty of the work is as follows.

1. For the first time, physical and computer models of the liquid column of the most common design of a differential Jones type conductivity cell with a removable central extension tube have been developed, which made it possible to evaluate measurement errors caused by inequality of section diameters and their radial misalignment in national standards of the unit of electrolytic conductivity.
2. For the first time, physical, mathematical, and computer models of a primary differential conductivity cell have been developed, which make it possible to correct the results of cell resistance measurements in the presence of non-uniform current density distribution inside the liquid column caused by holes in the side surface of the cell or in its electrodes. The developed designs of differential cells with a calculable constant are protected by the Patent of Ukraine for a utility model No. 154166 according to application No. u 2023 01115 dated 17.03.2023.
3. The differential method for measuring the electrolytic conductivity of liquids has been further developed. The method involves performing an additional resistance measurement using a third conductivity cell with the same diameter but a different length, or using a third piston position in the case of a piston-type cell. This makes it possible to monitor and eliminate the influence of unequal polarization impedance values on the measurement result.
4. The approach to selecting the operating frequency for conductivity measurements has been further developed. Unlike existing approaches, it is based on the use of characteristic frequencies in the frequency dependences of impedance parameters and ensures minimization of the influence of polarization impedance.

The practical significance of the obtained results is as follows.

1. Two different types of experimental prototypes of primary differential Jones type conductivity cells with a calculable constant have been developed, manufactured, and experimentally verified. Their designs satisfy the requirements of hermetic sealing and dismountability and provide the lowest uncertainty of the cell constant value in Ukraine. The dismountable design makes it possible to periodically determine the geometric parameters of the cell, thereby ensuring the traceability of the unit of length — the metre — to the cell constant.
2. A method for introducing corrections to the results of resistance measurements of conductivity cells, caused by non-uniform current density distribution inside the cells due to the presence of filling holes in their design, has been developed and experimentally verified.
3. The function of realization of the unit of length — the metre — in the State primary standard of the unit of electrolytic conductivity DETU 05-02-04 has been restored through the implementation of a differential conductivity cell with a calculable constant at SE “Ukrmetrteststandart”. Confirmation and international recognition of the calibration and measurement capabilities of SE “Ukrmetrteststandart” in the electrolytic conductivity range from 0.15 to 1.5 S·m⁻¹ have been ensured.
4. A method for calculating the cell constant and evaluating uncertainty based on the results of geometric measurements has been developed and experimentally verified.
5. Software has been developed for interfacing the MNS 1100 impedance meter, which is part of the State primary standard of the unit of electrolytic conductivity DETU 05-02-04, with a personal computer running Windows 10 for storing, processing, and visualization of measurement results.
6. The necessary documentation, tools, and technologies for precision machining of the inner surface of quartz tubes have been developed, ensuring the formation of the liquid profile with accuracy sufficient for manufacturing primary differential conductivity cells for national standards of the unit of electrolytic conductivity.

Keywords: conductometry, conductivity cell, measurement, error, computer simulation, polarization impedance, differential method, uncertainty, electric double layer.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	23
ВСТУП.....	28
РОЗДІЛ 1	
ОЗНАЧЕННЯ ТА АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ВІДТВОРЕННЯ	
ОДИНИЦІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ РІДИН	
1.1 Провідники першого та другого родів. Історична ретроспектива	38
1.2 Означення електролітичної провідності рідини в Міжнародній системі величин (ISQ)	43
1.3 Проблеми розрахунковості константи контактних кондуктометричних комірок	44
1.3.1 Рівномірність розподілу густини електричного струму всередині стовпа рідини кондуктометричної комірки	45
1.3.2 Електрична модель контактної двоелектродної кондуктометричної комірки	46
1.3.3 Диференційний метод вимірювання для мінімізації впливу поляризаційних явищ на результат вимірювання ЕПР	55
1.4 Аналіз відомих принципів побудови кондуктометричних комірок із розрахунковою константою	57
1.4.1 Диференційна кондуктометрична комірка Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою	57
1.4.2 Диференційна кондуктометрична комірка поршневого типу	59
1.4.3 Диференційна кондуктометрична комірка з двома поршневими електродами	60
1.4.4 Чотириелектродна кондуктометрична комірка постійного струму	62
1.4.5 Чотириелектродна кондуктометрична комірка змінного струму	63
1.4.6 Двоелектродна коаксіальна кондуктометрична комірка	65

	20
1.4.7 Кондуктометрична комірка за методом Ван дер Пау	68
Висновки до розділу 1	70

РОЗДІЛ 2

МОДЕЛЮВАННЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РОЗРАХУНКОВОСТІ

КОНСТАНТИ КОНДУКТОМЕТРИЧНОЇ КОМІРКИ

2.1 Фізична та математична модель диференційної кондуктометричної комірки Джонса для оцінювання нерівномірності густини розподілу струму	74
2.2 Оцінювання похибок диференційної кондуктометричної комірки Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою	76
2.3 Оцінювання поправок на нерівномірність розподілу густини струму в диференційній комірці Джонса із бічним підведенням рідини	83
2.4 Порівняльний аналіз поправок на нерівномірність розподілу густини струму в диференційній кондуктометричній комірці з торцевим та бічним підведенням рідини	87
2.5 Оцінювання точності результатів обчислень опору стовпів рідини	92
Висновки до розділу 2	94

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ІМПЕДАНСУ

КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ КОМІРОК

3.1 Інформаційно-вимірвальна система для аналізу імпедансних характеристик диференційних кондуктометричних комірок Джонса	96
3.1.1 Чотирипарне підключення кондуктометричної комірки	98

3.2	Методика вимірювання електролітичної провідності рідини та оцінювання непевності результату вимірювання з використанням розроблених диференційних кондуктометричних комірок Джонса	100
3.3	Новий метод вимірювання електролітичної провідності рідини з функцією контролю величини поляризаційного імпедансу	106
3.4	Оптимальний діапазон робочих частот при вимірюванні опору двоелектродних кондуктометричних комірок	113
	Висновки до розділу 3	121

РОЗДІЛ 4

	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРАХУНКИ	123
4.1	Порівняння непевностей типу А результатів вимірювань імпедансу кондуктометричної комірки та ОМЕО	123
4.2	Експериментальні дослідження розроблених комірок з використанням референтних розчинів приготованих гравіметричним способом	126
4.3	Апробація метрологічних характеристик розробленої диференційної кондуктометричної комірки Джонса під час міжнародних дослідних звірень ССQM-P228	129
4.4	Апробація метрологічних характеристик розробленої диференційної кондуктометричної комірки Джонса під час міжнародних ключових звірень EURAMET.QM-K170	134
4.5	Дослідження впливу прикладеної різниці потенціалів на результат вимірювання імпедансу кондуктометричної комірки	136
4.6	Експериментальне встановлення оптимального діапазону робочих частот при вимірюванні опору двоелектродних кондуктометричних комірок	138
	Висновки до розділу 4	143

РОЗДІЛ 5**КОНСТРУКТИВНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗРОБЛЕНИХ****ДИФЕРЕНЦІЙНИХ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ КОМІРОК ДЖОНСА****ТА ЇХ ОСНОВНІ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 145**

5.1	Зовнішній вигляд диференційних кондуктометричних комірок Джонса	145
-----	--	-----

5.2	Обчислення значень констант диференційної кондуктометричної комірки Джонса та оцінювання їх непевностей	148
-----	--	-----

	Висновки до розділу 5	158
--	-----------------------------	-----

	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	159
--	--------------------------------	------------

	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	161
--	---	------------

ДОДАТОК А	Програмне забезпечення для сполучення імпедансметра із ПЕОМ	177
------------------	--	-----

ДОДАТОК Б	Технічний протокол міжнародних дослідних звірень ССQM-P228	181
------------------	---	-----

ДОДАТОК В	Протоколи результатів вимірювань та результатів міжнародних ключових звірень EURAMET.QM-K170 ...	186
------------------	---	-----

ДОДАТОК Г	Проблеми герметизації кондуктометричної комірки	208
------------------	---	-----

ДОДАТОК Д	Спеціальний інструмент для прецизійної обробки кварцових трубок	212
------------------	--	-----

ДОДАТОК Е	Патент України на корисну модель	221
------------------	--	-----

ДОДАТОК Ж	Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	232
------------------	--	-----

ДОДАТОК И	Копія документу про використання результатів наукових досліджень	235
------------------	---	-----

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ДКК – диференційна кондуктометрична комірка;
- ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія;
- ЕПР – електролітична провідність рідини;
- ЗВТ – засіб вимірювальної техніки;
- ІВС – інформаційно-вимірювальна система;
- КК – кондуктометрична комірка;
- МКЕ – метод кінцевих елементів (finite element method);
- МНК – метод найменших квадратів;
- МТШ – міжнародна температурна шкала;
- НМІ – національний метрологічний інститут;
- ОМЕО – однозначна міра електричного опору;
- ОС – операційна система;
- ПЕОМ – персональна електронна обчислювальна машина;
- ПЕШ – подвійний електричний шар;
- ПЗ – програмне забезпечення;
- ПТО – платиновий термоперетворювач опору;
- ПТФЕ – політетрафторетилен;
- ФВ – фізична величина;
- ВФКН – Budapest Főváros Kormányhivatala (Урядова установа Будапешта, Угорщина);
- ВІРМ – Bureau International des Poids et Mesures (Міжнародне бюро мір і ваг);
- СМС – calibration and measurement capability (калібрувальні та вимірювальні можливості);
- ДФМ – Dansk Fundamental Metrologi (Данський інститут фундаментальної метрології);
- GEOSTM – Georgian National Agency for Standards, Technical Regulation and Metrology (Національне агентство стандартів, технічного регулювання та метрології Грузії);

GUM – Główny Urząd Miar (Головне управління мір, Польща);

INMETRO – National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality (Національний інститут метрології стандартизації та промислової якості, Бразилія);

INRIM – Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (Національний інститут метрологічних досліджень, Італія);

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії);

KCDB – Key Comparison Database (база даних ключових звірень);

KCRV – Key Comparison Reference Value (консенсусне референтне значення ключових звірень);

NIST – National Institute of Standards and Technology (Національний інститут стандартів і технологій, США);

NMi – Netherlands Measurement Institute (Нідерландський метрологічний інститут);

NMIJ – National Metrology Institute of Japan (Національний метрологічний інститут Японії);

PTB – Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Фізико-технічний федеральний інститут, Німеччина);

SMU – Slovenský metrologický ústav (Словацький метрологічний інститут);

UkrCSM – All-Ukrainian State Research and Production Center for Standardization, Metrology, Certification and Consumer Protection (Всеукраїнський державний науково-виробничий центр стандартизації, метрології, сертифікації та захисту прав споживачів, ДП «Укрметртестстандарт»);

a – паразитна ефективна довжина обумовлена крайовими ефектами поля, м;

A – площа поперечного перерізу провідника першого роду або стовпа рідини, м²;

A_W – дифузний коефіцієнт Варбурга, Ом·с^{-1/2};

B – числова константа для певного типу електроліту;

c – концентрація еквівалентів речовини, екв·дм⁻³;

C_{dl} – ємність ПЕШ, Ф;

$C_{dl,H}$ – ємність ПЕШ за моделлю Гельмгольца, Ф;

C_g – паразитна ємність обумовлена геометрією електродів кондуктометричної комірки та діелектричною проникністю розчину електроліту, Ф;

d – діаметр отвору для заповнення КК, мм;

D – діаметр стовпа рідини (внутрішній діаметр КК), мм або (м);

E – напруженість електричного поля, В·м⁻¹;

F – частота, Гц;

G – електрична провідність, См;

h – радіальний зсув секцій КК Джонса із змінною подовжувальною трубкою, мм;

I – сила струму, що протікає в провіднику першого роду, А;

I_{cell} – сила струму, що протікає через КК, А;

J – густина електричного струму, А·м⁻¹;

k – електролітична провідність рідини, См·м⁻¹;

K – константа КК, м⁻¹;

K_{cx} – константа коаксіальної КК, м⁻¹;

$K_{cx.l}$ – константа коаксіальної напівкомірки з довгим електродом, м⁻¹;

$K_{cx.s}$ – константа коаксіальної напівкомірки з коротким електродом, м⁻¹;

l_c – довжина циліндричного електрода, м;

$l_{c.l}$ – довжина довгого циліндричного електрода, м;

$l_{c.s}$ – довжина короткого циліндричного електрода, м;

L – довжина провідника першого роду або стовпа рідини, м;

L_2 – довжина довгого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, м;

L_1 – довжина короткого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, м;

ΔL_{21} – різниця довжин довгого та короткого стовпів рідини, м;

P – рівень довіри, %;

R – електричний опір провідника першого або другого родів, Ом;

R_0 – опір в гілці чотириплечого моста, Ом;

R_1^m – електричний опір короткого стовпа рідини, Ом;

R_2^m – електричний опір довгого стовпа рідини, Ом;

R_i^m – електричний опір i -го стовпа рідини із порушеною рівномірністю розподілу густини електричного струму, Ом;

R_{ct} – опір перенесення заряду, Ом;

$R_{cx.l}$ – опір коаксіальної напівкомірки із довгим електродом, Ом;

$R_{cx.s}$ – опір коаксіальної напівкомірки із коротким електродом, Ом;

R_b – опір розчину електроліту (об'ємний опір), Ом;

R_{b1} – електричний опір довгого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, Ом;

R_{b2} – електричний опір короткого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, Ом;

$R_{hom,i}$ – електричний опір i -го стовпа рідини ідеалізованої моделі із рівномірним розподілом густини електричного струму, Ом.

ΔR_{21}^m – різниця електричних опорів довгого та короткого стовпів рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, Ом;

S – висота КК за методом Ван дер Пау, м.

$u_{B,rd}(R_i)$ – непевність значення опору типу В обумовлена радіальним зсувом, Ом;

U – різниця потенціалів, що виникає на кінцях провідника першого роду, В;

U_{cell} – різниця потенціалів прикладена до електродів КК, В;

ν_i – стехіометричний коефіцієнт іону в сполуці електроліту;

x – параметр положення отворів для заповнення КК, мм;

Δx – величина лінійного переміщення КК (різниця лінійних координат), м;

Z_F – імпеданс фарадеївського процесу, Ом;

Z_p – імпеданс обумовлений поляризаційними явищами в КК, Ом;

Z_{p1} – поляризаційний імпеданс довгого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, Ом;

Z_{p2} – поляризаційний імпеданс короткого стовпа рідини при застосуванні диференційного методу вимірювання ЕПР, Ом;

δ_R – відносний зсув електричного опору стовпа рідини, %;

$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ – діелектрична проникність вакууму;

ε_r – відносна діелектрична проникність;

λ_{di} – товщина дифузного шару на i -му електроді КК, Å;

λ_i^0 – гранична еквівалентна провідність індивідуального іону, $\text{мСм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$;

λ_i – еквівалентна провідність індивідуального іону, $\text{мСм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$;

λ_{Hi} – товщина шару Гельмгольца на i -му електроді КК, Å;

A – еквівалентна провідність речовини, $\text{мСм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$;

A^0 – гранична еквівалентна провідність речовини, $\text{мСм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$;

ρ – питомий опір провідника першого або другого родів, $\text{Ом} \cdot \text{м}$;

φ_i – електричний потенціал на i -му електроді КК, В;

φ_{Hi} – електричний потенціал зовнішнього шару Гельмгольца на i -му електроді КК, В;

φ_{di} – електричний потенціал дифузного шару на i -му електроді КК, В;

$\Delta\varphi$ – різниця потенціалів на потенціальних електродах КК, В.

ВСТУП

У світі високих технологій вимоги до точності вимірювань фізичних величин постійно зростають. Це обумовлено як рівнем технологічного прогресу, так і конкуренцією за лідерство практично в усіх галузях науки, техніки та виробництва. Це стосується і сфери електрохімічного аналізу, у тому числі й вимірювань ЕПР (кондуктометричних вимірювань). Вимірювання ЕПР слугують потужним аналітичним інструментом у різноманітних галузях. Вони відіграють вирішальну роль у моніторингу процесів у різних галузях промисловості, включаючи енергетику, хімічне виробництво, виробництво харчових продуктів і напоїв, а також фармацевтичну промисловість.

Вимірювання ЕПР також широко застосовують в матеріалознавстві, біотехнології, екології та океанології для контролю чистоти води та визначення її солоності. Оскільки солоність має безпосередній вплив на швидкість поширення звукових хвиль у водному середовищі, результати таких вимірювань мають важливе значення для науки та оборонної сфери — зокрема для систем гідролокації, навігації та картографування підводних об'єктів (SONAR-систем).

Одним із основних застосувань електролітичної провідності є оцінка якості води. У фармацевтичній промисловості чистота та точний іонний склад мають першорядне значення. У рецептурі та виробництві ліків ЕПР допомагає контролювати рівень чистоти води як у сировині, так і в готових продуктах. У медицині вимірювання електролітичної провідності поширюється на такі сфери, як приготування внутрішньовенного (інфузійного) розчину та моніторинг концентрації іонів натрію діалізної рідини.

У матеріалознавчих дослідженнях ЕПР використовується у вивченні явищ іонної провідності в нових матеріалах. Ці вимірювання необхідні для оцінювання властивостей іонних рідин, гелів, полімерів і нових електролітів, які розробляються для накопичувачів енергії, таких як батареї, паливні елементи та суперконденсатори. Розуміння провідності допомагає дослідникам оцінити потенційну продуктивність цих матеріалів у реальних застосуваннях, впливаючи на проектні рішення та підвищуючи ефективність.

В Україні ЗВТ для вимірювання ЕПР відносяться до переліку категорій законодавчо регульованих ЗВТ, за якими здійснюється метрологічний нагляд. Такі ЗВТ потребують щорічної перевірки придатності до використання на основі контролю їх метрологічних характеристик (метрологічної повірки). На державних підприємствах, що належать до сфери управління Міністерства економіки, метрологічних службах підприємств та організацій різних галузей народного господарства України застосовується значна кількість ЗВТ для вимірювання ЕПР. У тому числі: 30 робочих еталонів 2-го розряду, 6 з яких експлуатуються на 5-ти АЕС України, 15 належать регіональним метрологічним центрам та їх філіям, а 9 належать, в більшості, фармацевтичним підприємствам України. Парк ЗВТ кондуктометричного принципу дії налічує тисячі одиниць. Наприклад, тільки парк апаратів гемодіалізу (штучна нирка), за якими здійснюється щорічний метрологічний нагляд, складає більше 1000 одиниць.

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Державний первинний еталон одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04, що зберігає, відтворює і передає одиницю ЕПР в діапазоні від 10^{-4} См/м до 60 См/м був створений в 2000 році і демонстрував дуже високі метрологічні характеристики похибки – на рівні 0,05 %. Головними його складовими частинами були спеціалізовані кондуктометричні мости змінного струму КМ-2Е та КМ-4Е та первинні чотириелектродні кондуктометричні комірки змінного струму.

Конструкція КК складалась із трьох послідовно з'єднаних кварцових трубок на торцях яких розміщувались шари платини, що слугували струмовими та потенціальними електродами. За 20 років експлуатації, як мости змінного струму, так і еталонні КК вийшли з ладу внаслідок фізичної застарілості, втрат і відсутності можливостей відновлення використаних в них складних технологій. Це стало помітно за результатами ключових міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР – результат України не потрапив в допустимі границі консенсусного референтного значення (key comparison reference value – KCRV) обрахованого за результатами вимірювань НМІ учасників.

Втрата первинного методу відтворення одиниці ЕПР вимагала передачі одиниці електролітичної провідності в Україні із застосуванням вторинних КК, каліброваних за допомогою атестованих стандартних зразків ЕПР закордонних НМІ, які мають первинний метод відтворення цієї одиниці та міжнародно підтвержені калібрувальні й вимірювальні можливості. Це, в свою чергу, зумовило необхідність пошуку нових підходів до відтворення одиниці ЕПР. З огляду на економічні можливості держави реалізація таких підходів має здійснюватися із застосуванням простих конструкцій первинних КК, які можуть бути створені з використанням доступних в Україні технологій, стандартних ЗВТ та з помірними фінансовими витратами.

Для відтворення одиниці фізичної величини в більшості еталонів (за винятком еталонів базових величин) необхідно забезпечити метрологічну простежуваність кожної величини, що входить до рівняння вимірювання, через неперервний ланцюг калібрувань (*the unbroken chain of calibration*). У випадку еталона одиниці ЕПР метрологічна простежуваність одиниць електричного опору та температури забезпечується відносно просто шляхом калібрування відповідних вимірювачів — імпедансметра та термометричного моста у комплекті з ПТО. Водночас для забезпечення метрологічної простежуваності одиниці довжини КК повинна мати таку конструкцію, яка дозволяє виконувати періодичне визначення її внутрішніх геометричних параметрів — довжини та внутрішнього діаметра.

У розроблення та вирішення питань вказаної проблематики внесли вклад ряд вітчизняних: Ф.Б. Гріневич, М.Н. Сурду, О.О. Міхаль та закордонних вчених: Y. Wu, W. Koch, P. Spitzer, S. Seitz, F. Durbiano, E. Orrù, H. Jensen, C. Thirstrup. Проте на даний час методи вимірювання ЕПР і принципи побудови первинних КК, попри їх загальну розробленість, усе ще мають низку невирішених питань. Зокрема, у науковій спільноті відсутній узгоджений підхід до вибору оптимальної робочої частоти тест-сигналу, за якої слід визначати активну складову електричного опору КК, заповненої досліджуваною рідиною. Крім того, класичний диференційний метод вимірювання ЕПР не забезпечує контролю однаковості значень поляризаційних імпедансів під час двох вимірювань із довгим і коротким

стовпами рідини, оскільки ґрунтується на припущенні про рівність цих величин. Водночас найпоширеніша первинна ДКК Джонса має конструктивні особливості, що можуть зумовлювати наявність неврахованої похибки вимірювання ЕПР, пов'язаної з нерівномірністю розподілу густини струму в стовпі рідини, спричиненою можливими радіальними зсувами або відмінностями внутрішніх діаметрів окремих секцій комірки.

На основі викладеного можна сформулювати актуальне науково-прикладне завдання, яке полягає у розробленні принципів побудови, створенні та дослідженні первинних двоелектродних КК Джонса з розрахунковою константою нової, більш простої конструкції, результати вимірювань яких враховують основні складові похибки та забезпечують мінімальний рівень непевності.

Розв'язання цього завдання дозволить забезпечити відтворення, збереження та передачу одиниці ЕПР від державного первинного еталона одиниці ЕПР ЗВТ кондуктометричного принципу дії та сертифікованим стандартним зразкам для метрологічного забезпечення кондуктометричних вимірювань на найвищому рівні в Україні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Наукові дослідження за темою дисертаційної роботи виконувались у відділі електричних та магнітних вимірювань Інституту електродинаміки НАН України згідно з планами фундаментальних та прикладних НДР, зокрема: фундаментальної НДР «Розвиток наукових основ підвищення точності кондуктометричних вимірювань з еталонними двоелектродними комірками», (шифр теми «ДИПОЛЬ-2»), № ДР 0119U001281 та науково-технічного проекту «Розробка та дослідження кондуктометричної диференційної комірки Джонса для державного еталона одиниці електролітичної провідності рідин» виконаного відповідно до результатів загальноакадемічного конкурсу науково-технічних проектів та розпорядження Президії НАН України № 31 від 20.01.2021 та договору від 16.02.2021 № 20/547-21/01 про співпрацю між ІЕД НАНУ та ДП «Укрметртестстандарт» (шифр «Комірка ДД»), № 0121U107965.

При виконанні цих робіт автором було створено 2 нових типи первинних ДКК, розроблено комп'ютерні моделі стовпів рідини в таких ДКК та проведені дослідження їх характеристик шляхом комп'ютерного моделювання та експериментальних випробувань, у тому числі взято участь в міжнародних ключових та дослідних звіреннях еталонів одиниці ЕПР.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає в розробці принципів побудови, створенні і дослідженні первинних ДКК Джонса із розрахунковою константою, за основними метрологічними характеристиками придатних до експлуатації у складі державного еталона одиниці ЕПР з використанням доступних вітчизняних технологій та стандартних ЗВТ.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі **основні завдання**:

- провести аналіз існуючих методів відтворення одиниці ЕПР та обґрунтування шляхів їх удосконалення і застосування в державному еталоні України;
- дослідити технологічні фактори, що впливають на інформативний параметр найпоширенішої первинної ДКК Джонса, зокрема впливу радіальних зсувів та дослідження нерівності діаметрів її секцій;
- дослідити вплив неідеальності профілю внутрішньої поверхні КК на рівномірність поля всередині комірки та значення її електричного опору;
- розробити принципи побудови КК, що забезпечують розбірність конструкції, можливість періодичного визначення геометричних параметрів та розрахунковість їх констант;
- розробити новий метод вимірювання ЕПР, що забезпечує виявлення впливу неоднаковості значень поляризаційного імпедансу на результат вимірювання ЕПР та його зменшення;
- встановити критерії для оцінювання оптимального по частоті діапазону вимірювання на спрощених трьохелементних електричних моделях КК;
- розробити методики вимірювання ЕПР та оцінювання непевності результатів вимірювання;

- розробити методики розрахунку константи ДКК Джонса та оцінювання її непевності;
- провести експериментальні дослідження створених первинних ДКК з метою підтвердження метрологічних характеристик.

Об'єкт дослідження – процеси вимірювального перетворення в прецизійних кондуктометричних комірках Джонса із розрахунковою константою.

Предмет дослідження – методи зменшення систематичних похибок в прецизійних кондуктометричних комірках Джонса із розрахунковою константою.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених в роботі завдань використовувалися: методи чисельного та мультифізичного моделювання, теорія електричного поля, методи теорії інформаційно-вимірювальних систем, теорія ймовірностей та методи статистичного оброблення результатів вимірювань, теоретичні і експериментальні методи в області контактної кондуктометрії. Оброблення результатів експериментальних досліджень виконували за допомогою програми MathCAD 15.0, а моделювання фізичних моделей КК за допомогою програми Comsol Multiphysics 5.5.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше розроблено фізичні та комп'ютерні моделі стовпа рідини найпоширенішої конструкції диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі знімною центральною подовжувальною трубкою, що дало змогу оцінити похибки вимірювання, зумовлені нерівністю діаметрів секцій і їх радіальними зсувами у національних еталонах одиниці електролітичної провідності рідин;
- вперше розроблено фізичні, математичні та комп'ютерні моделі первинної диференційної кондуктометричної комірки, які дають змогу коректувати результати вимірювання опору комірки за наявності нерівномірного розподілу густини струму всередині стовпа рідини, зумовленого отворами в бічній поверхні комірки або в її електродах. Створені конструкції диференційних комірок із розрахунковою константою захищено патентом

України на корисну модель № 154166 згідно заявки № u 2023 01115 від 17.03.2023;

- набув подальшого розвитку диференційний метод вимірювання електролітичної провідності рідини, що передбачає виконання додаткового вимірювання опору із третьою кондуктометричною коміркою з таким самим діаметром, але іншою довжиною або третім положенням поршня у випадку застосування комірки поршневого типу. Це дає змогу проконтролювати та усунути вплив неоднаковості величин поляризаційних імпедансів на результат вимірювання;
- набув подальшого розвитку підхід до вибору робочої частоти при виконанні кондуктометричних вимірювань, який, на відміну від існуючих, ґрунтується на використанні характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу та забезпечує мінімізацію впливу поляризаційного імпедансу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

- розроблено, виготовлено та експериментально перевірено два різних типи експериментальних зразків первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса з розрахунковою константою, конструкції яких відповідають вимогам герметичності та розбірності й мають найменшу в Україні непевність значення константи. Розбірність конструкції дає змогу здійснювати періодичне визначення геометричних параметрів комірки, що забезпечує простежуваність одиниці довжини — метра — константи комірки;
- розроблено та експериментально перевірено методику внесення поправок до результатів вимірювання опору кондуктометричних комірок, зумовлених нерівномірністю густини розподілу струму всередині комірок унаслідок наявності в їх конструкції отворів для заповнення;
- відновлено функцію відтворення одиниці довжини — метра — у державному первинному еталоні одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04 шляхом впровадження диференційної

кондуктометричної комірки з розрахунковою константою у ДП «Укрметртестстандарт». Забезпечено підтвердження та визнання на міжнародному рівні калібрувальних та вимірювальних можливостей ДП «Укрметртестстандарт» у діапазоні електролітичної провідності від 0,15 до 1,5 См·м⁻¹;

- розроблено та експериментально перевірено методику розрахунку константи комірки й оцінювання непевності за результатами геометричних вимірювань;
- створено програмне забезпечення для сполучення імпедансметра МНС 1100, що входить до складу державного первинного еталона одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04, із ПЕОМ під керуванням ОС Windows 10 для збереження, оброблення та візуалізації результатів вимірювань;
- розроблено необхідну документацію, інструменти та технології прецизійної обробки внутрішньої поверхні кварцових трубок, що забезпечують формування профілю рідини з точністю, достатньою для виготовлення первинних диференційних кондуктометричних комірок національних еталонів одиниці електролітичної провідності рідин.

Особистий внесок здобувача.

Безпосередньо автором здійснено:

- інформаційний пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертації;
- розроблення комп'ютеризованих моделей стовпів рідини первинних КК Джонса з різними факторами впливу. Дослідження нерівномірності густини розподілу струму в первинних КК Джонса з використанням мультифізичного моделювання та аналіз їх метрологічних характеристик;
- розроблення принципів побудови та виготовлення первинних КК Джонса двох типів конструкцій – з бічним та торцевим підведенням рідини;
- розроблення нового методу вимірювання ЕПР з функцією контролю величини поляризаційного імпедансу;

- розроблення методики внесення поправок до результату вимірювання опору КК, обумовлених нерівномірністю густини розподілу струму всередині КК внаслідок наявності в їх будові отворів для заповнення;
- розроблення методики розрахунку константи КК та оцінювання непевності за результатами геометричних вимірювань;
- дослідження частотних залежностей активної складової та тангенса фазового кута імпедансу КК для визначення оптимального діапазону частот тест-сигналу при встановленні опору КК;
- розроблення та написання програми верхнього рівня для сполучення імпедансметра МНС 1100, що входить до складу державного первинного еталона одиниці ЕПР ДЕТУ 05-02-04 із ПЕОМ під керуванням ОС Windows 10 з використанням мови програмування C# для збереження, оброблення і візуалізації результатів вимірювань в реальному часі.

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Міхалем О.О. та Мелешуком Д.В.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і основний творчий доробок.

Співавторами наукових праць дисертанта захищені такі дисертації: Міхаль О.О. «Розвиток теорії і практична реалізація імітансних методів перетворення для еталонних термо- та кондуктометричних вимірювань», Київ, 2018. 349 с., Мелешук Д.В. «Прецизійні мости змінного струму для вимірювання імпедансу платинових термометрів опору в діапазоні частот», Київ, 2004 . 128 с.

Постановка мети, завдань та обговорення результатів роботи проведені разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня: ІХ Міжнародній науково-технічній конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-9)” (Україна, Одеса, 20–24 вересня 2021 р.); Х Міжнародній науково-технічній конференції “Датчики,

прилади та системи – 2023, присвяченої пам'яті професора Шарапова В.М.” (Черкаси, 12–14 вересня 2023 р.); The VII International Scientific and Practical Conference “Professional development: theoretical basis and innovative technologies” (Paris, 20–23 February 2024); XXIII Міжнародній науково-технічній конференції “Приладобудування: стан і перспективи” (Київ, 14–15 травня 2024 р.).

Основні положення дисертаційної роботи і результати досліджень регулярно доповідались та обговорювались на наукових семінарах відділу електричних і магнітних вимірювань, а також відділу теоретичної електротехніки та діагностики електротехнічного обладнання Інституту електродинаміки НАН України.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота викладена на 235 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 8 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 160 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 12 таблицями та 67 рисунками. Список використаних джерел містить 139 найменування, з них 15 кирилицею та 124 латиницею.

РОЗДІЛ 1

ОЗНАЧЕННЯ ТА АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ВІДТВОРЕННЯ ОДИНИЦІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ РІДИН

Розвиток методів відтворення одиниці електролітичної провідності рідин ґрунтується на класичних роботах з електрохімії та теорії провідності електролітів, а також на дослідженнях у галузі електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) та метрології електричних вимірювань. Основи теорії електролітичної провідності викладені в класичних монографіях С. Brett, А. Brett, J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, А. J. Bard, L. R. Faulkner та інших авторів.

Основи еталонної кондуктометрії та побудови первинних комірок були закладені в працях F. Kohlrausch, G. Jones, H. Parker, T. Shedlovsky та інших дослідників, а в подальшому набули розвитку в роботах сучасних учених у галузі контактної кондуктометрії та метрологічного забезпечення вимірювань.

Сучасні принципи побудови первинних кондуктометричних комірок із розрахунковою константою сформовані в роботах провідних національних метрологічних інститутів, зокрема NIST (США), PTB (Німеччина), DFM (Данія), INRIM (Італія), SMU (Словаччина), а також у публікаціях Y. Wu, W. Koch, P. Spitzer, S. Seitz, F. Durbiano, E. Orrù, C. Thirstrup, H. Jensen та інших. У цьому розділі узагальнено та проаналізовано основні положення зазначених досліджень, що становлять теоретичну та методичну основу власних досліджень автора.

1.1 Провідники першого та другого родів. Історична ретроспектива

Електропровідність – це здатність речовини проводити електричний струм. В залежності від електропровідності, речовини можуть бути електричними провідниками, напівпровідниками або ж майже не проводити електричний струм (бути діелектриками). В загальному випадку електричні провідники розділяють на два роди. До провідників першого роду відносять матеріали, що мають електронну провідність. До таких матеріалів відносять метали, металеві сплави, кристали напівпровідників та деякі кристали неорганічних речовин. Поведінку електронів в

таких матеріалах описують так званім “електронним газом” – вільним рухом електронів в кристалічній ґратці де кулонівською взаємодією між частинками та іонами в кристалічній ґратці нехтують. До таких провідників може бути застосований закон Ома:

$$U = I \cdot R, \quad (1.1)$$

де I – це сила струму, що протікає по провіднику, А;

R – електричний опір провідника, Ом;

а U – це різниця потенціалів, що виникає на кінцях провідника внаслідок протікання по ньому електричного струму, В.

У формулі (1.1) величина R залежить від питомого опору матеріалу ρ , Ом·м, провідника та його геометричних параметрів, таких як площа поперечного перерізу A , м², та його довжина L , м, і визначається за відомим виразом:

$$R = \rho \frac{L}{A}. \quad (1.2)$$

Таким чином питомий опір ρ є характеристикою матеріалу провідників першого роду, яка визначає його провідні властивості.

До провідників другого роду відносять водні розчини електролітів (солей, кислот, лугів) або ж розплави твердих іонних речовин. На відміну від провідників першого роду, струм в провідниках другого роду забезпечується не електронами, а рухом дисоційованих іонів – катіонами та аніонами. У випадку провідників другого роду, зазвичай користуються оберненою величиною опору – провідністю G , См, яку обраховують за наступним виразом:

$$G = \frac{1}{R}. \quad (1.3)$$

Тоді як для провідників першого роду, характеристикою матеріалу, що визначає його провідні властивості є питомий опір ρ , для провідників другого роду таким параметром виступає обернена величина питомому опору — ЕПР k , См·м⁻¹, (або питома провідність) [1]:

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A}. \quad (1.4)$$

Для вимірювання ЕПР використовують кондуктометричні комірки (КК) — вимірювальні перетворювачі, призначені для визначення ЕПР шляхом вимірювання електричного опору між електродами. Зазвичай КК являє собою скляну колбу наливної конструкції, всередині якої жорстко закріплені платинові електроди. Прецизійні КК для відтворення одиниці ЕПР, як правило, мають циліндричну форму, на кінцях якої розташовані електроди. Відношення довжини стовпа рідини, що утворюється в КК (або відстані між електродами комірки), до площі його поперечного перерізу L/A називають константою КК K , м^{-1} [1]:

$$K = \frac{L}{A}. \quad (1.5)$$

Електролітична провідність k тісно пов'язана із еквівалентною провідністю речовини Λ , яка в свою чергу є сумою еквівалентних провідностей λ_i індивідуальних іонів на які вона дисоціює [1, 2]:

$$\Lambda = \frac{k}{c}, \quad (1.6)$$

де c — концентрація еквівалентів речовини, $\text{екв} \cdot \text{дм}^{-3}$.

$$\Lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i, \quad (1.7)$$

де ν_i — стехіометричні коефіцієнти іонів в сполуці електроліту.

Залежність еквівалентної провідності Λ від концентрації сильних електролітів за невеликих значень є функцією, яка описується наступним виразом:

$$\Lambda = \Lambda^0 - B\sqrt{c}, \quad (1.8)$$

де Λ^0 — це гранична еквівалентна провідність речовини, $\text{мСм} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$;

а B — це числова константа для певного типу електроліту.

Гранична еквівалентна провідність (за нескінченного розведення розчину) Λ^0 отримується шляхом екстраполяції значення еквівалентної провідності Λ на нульову концентрацію електроліту і її значення так само як і випадку еквівалентної провідності речовини Λ , є сумою еквівалентних граничних провідностей λ_i^0 індивідуальних іонів на які вона дисоціює:

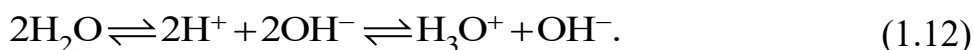
$$\Lambda^0 = \sum_i \nu_i \lambda_i^0. \quad (1.9)$$

У випадку водного розчину хлориду калію, речовини з якої зазвичай виготовляють сертифіковані стандартні зразки ЕПР, провідність забезпечується дисоційованими іонами K^+ та Cl^- :



$$\Lambda_{KCl}^0 = \lambda_{K^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0. \quad (1.11)$$

Причому сама вода також в деякій незначній мірі приймає участь в провідності струму оскільки дисоціює на гідроксид-іони OH^- іони водню H^+ , що в подальшому призводить до утворення іону гідроксонію H_3O^+ :



Закон адитивності, що виражається формулою (1.9) отримав назву закону “про незалежність міграції іонів”, а вираз (1.8) – закону “квадратного кореня”, і вперше були сформульовані німецьким фізиком Фрідріхом Кольраушем у 1874 році на основі результатів експериментальних досліджень ЕПР еквівалентних концентрацій різних типів електролітів [3–5]. Для визначення ЕПР Кольрауш використав модифікований міст змінного струму Чарльза Уїтстона (рис. 1.1) та кондуктометричні комірки (рис. 1.2) в яких відстань між електродами L та площу поперечного перерізу стовпа рідини A можна було приблизно вимірювати [6]. Він помітив, що за постійної температури та при достатньому розведенні для повної дисоціації речовини, одні і ті ж іони, але в різних сполуках, мають один і той самий внесок λ_i^0 у граничну еквівалентну провідність Λ^0 . Це дало змогу створити таблиці



Рис. 1.1 Міст Кольрауша для вимірювання ЕПР електролітів



Рис. 1.2 КК Кольрауша із нікелевими електродами

еквівалентних провідностей різних іонів та іонних сполук (так звані “таблиці Кольрауша”) і розраховувати ЕПР виходячи із концентрації розчину електроліту із застосуванням інтерполяційних рівнянь.

Двадцять років по тому дослідження Кольрауша було продовжено Генрі Паркером [7–10]. Він використав більш сучасну, але подібну апаратуру, що використовував Кольрауш та запропонував використовувати концентрацію віднесена до 1 кг води, а не 1 дм³ розчину речовини. Це уточнило значення ЕПР отримані Кольраушем і вони були прийняті при створенні міжнародних критичних таблиць числових даних у фізиці, хімії та технології [11]. Згодом після Паркера, роботу в області кондуктометрії продовжив Грінелл Джонс та його колеги [12–19]. Вони критично поставились до обладнання, що використовували в своїх дослідженнях Кольрауш та Паркер та визнали за необхідне перевизначити ЕПР розчинів хлориду калію спроектувавши необхідну сучасну апаратуру того часу. Для визначення константи комірки, якою проводились вимірювання ЕПР, Джонсом була використана ртуть, так як опір стовпа ртуті на той час вважався міжнародним стандартом. А для приготування розчинів була використана концентрація хлориду калію віднесена до 1 кг розчину, причому зважування проводили з поправкою на виштовхувальну силу повітря.

Паралельно із Джонсом, роботами з визначення ЕПР розчинів хлориду калію займався і Теодор Шедловський [20–23]. Використавши значення Паркера для трьох розчинів хлориду калію від 0,01 до 1 См·м⁻¹ та визначивши константу своєї комірки, Шедловський виміряв ЕПР ряду концентрацій розчинів електролітів таких як соляна кислота, хлорид калію, натрію, літію та застосувавши апроксимаційне рівняння визначив додаткові проміжні значення ЕПР розчинів хлориду калію в діапазоні від 0,001 до 0,1 См·м⁻¹.

Роботи Джонса та Шедловського ще більше уточнили значення ЕПР стандартних розчинів хлориду калію, і в подальшому були прийняті Міжнародною організацією законодавчої метрології (International Organization of Legal Metrology (OIML)) як еталони ЕПР. Майже 50 років ці два ряди концентрацій розчинів хлориду калію (Джонса та Шедловського) [24] слугували мірою для передачі

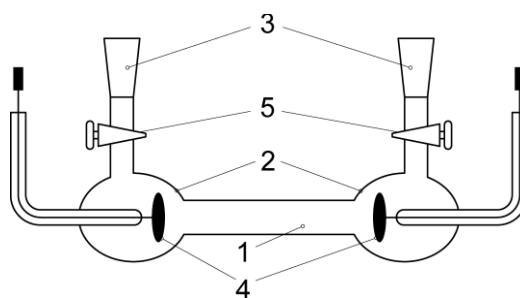


Рис. 1.3 Типова конструкція вторинної КК Джонса: 1 – скляна трубка; 2 – скляні напівсфери; 3 – патрубки для заливання рідини; 4 – платиновані електроди; 5 – скляні крани.

одиниці ЕПР поки не був запропонований абсолютний метод вимірювання на основі вимірювань електричного опору стовпа рідини точної геометрії. Слід зазначити, що хоч Кольрауш та Джонс і намагались зробити свої КК такої конструкції, щоб силові лінії електричного поля всередині стовпа рідини були якомога колінеарними, а відстань між електродами та діаметр електродів можна було виміряти, але це все одно не давало точної розрахунковості величини константи КК. Константи КК визначали за результатами вимірювань опору комірок заповненою ртуттю, тобто такі КК були вторинними. Типова конструкція вторинної КК Джонса представлена на рис. 1.3. Вона складається із скляної трубки 1 на кінцях якої розташовуються видуті скляні напівсфери 2, які містять патрубки 3 для заливання досліджуваної рідини та впаяні в стінку сфери електроди 4. Незважаючи на те, що електроди в такій комірці розташовують майже впритул до скляної трубки, електричне поле всередині комірки не є однорідним через так звані “крайові ефекти” поля.

1.2 Означення електролітичної провідності рідини в Міжнародній системі величин (ISQ)

Згідно з міжнародним стандартом ISO 80000-9:2019 “Величини та одиниці” [25], одиниця ЕПР k визначається як частка від ділення величини густини електричного струму J на величину напруженості електричного поля E [26]. У системі основних (фундаментальних) фізичних величин ЕПР має наступну

розмірність [27, 28]:

$$\dim k = \frac{T^3 I^2}{ML^3}. \quad (1.13)$$

Вираз (1.13) відображає зв'язок розміру одиниці ЕПР із розмірностями величин маси M (кг), довжини L (м), часу T (с) та сили електричного струму I (А). Проте на практиці використовувати ці величини, а також густину електричного струму J та напруженість електричного поля E , вкрай незручно. З цих причин, в даний час для практичної реалізації одиниці ЕПР використовуються КК, які формують стовп електроліту чітко визначеної геометрії – певного поперечного перерізу A та довжини L . Геометричні розміри таких КК точно вимірюють. Причому, зазвичай, використовують диференційний метод вимірювання – визначають різницю електричних опорів двох стовпів рідини однакового поперечного перерізу A , але різної довжини L . Це дозволяє мінімізувати або уникнути основної проблеми розрахунковості константи КК, такої як вплив на результат вимірювання поляризаційних явищ на границі електрод/електроліт. Докладніше диференційний метод вимірювання ЕПР та конструкції первинних КК, що реалізують цей метод, буде розглянуто в подальших підрозділах.

1.3 Проблеми розрахунковості константи контактних кондуктометричних комірок

Розрахунковість значення константи КК є головним критерієм при створенні КК державних первинних еталонів. Майже всі еталони провідних держав світу мають саме розрахункові значення констант КК по їх геометричним параметрам. Зазвичай, такими параметрами виступають внутрішня площа поперечного перерізу A та відстань між електродами L .

До факторів, які спричинюють проблеми розрахунковості константи первинних КК, можна віднести наступне:

- складність забезпечення рівномірності густини розподілу електричного струму J всередині КК;
- вплив поляризаційних явищ на межі електрод/електроліт обумовлених в

першу чергу наявністю так званого ПЕШ.

Перераховані вище проблеми, якщо їх не вирішувати, призводять до додаткових похибок при вимірюванні ЕПР, тому вони зумовлюють необхідність застосування певних конструкторських рішень при проєктуванні КК для врахування або усунення цих ефектів та спонукають до вибору конкретної частоти вимірювального сигналу за якої доцільно вимірювати опір КК заповненої досліджуваним розчином електроліту.

1.3.1 Рівномірність розподілу густини електричного струму всередині стовпа рідини кондуктометричної комірки

Складність забезпечення рівномірності розподілу густини електричного струму J всередині КК ґрунтується на тому факті, що силові лінії напруженості електричного поля E між електродами зануреними в рідину електроліту не є колінеарними (рис. 1.4). Цей ефект еквівалентний зміні ефективної площі поперечного перерізу або довжини стовпа рідини. Опір між електродами (опір КК) R_{cell} у цьому випадку буде розраховуватись за наступною формулою:

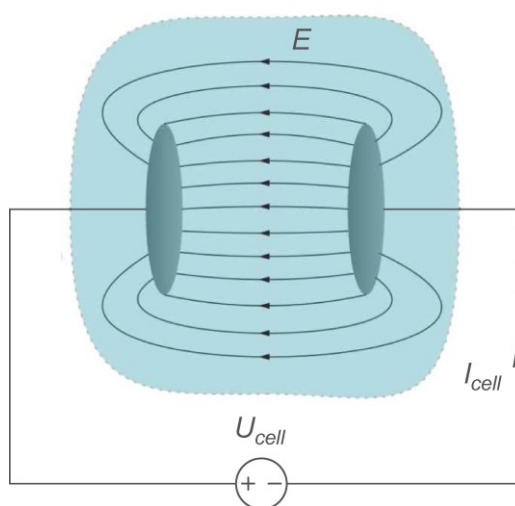


Рис. 1.4 Розподіл силових ліній напруженості електричного поля E між електродами зануреними в рідину електроліту: U_{cell} – різниця потенціалів прикладена до електродів КК; I_{cell} – струм, що протікає через КК.

$$R_{cell} = \frac{U_{cell}}{I_{cell}} = \frac{-\int_L EdL}{\oint_A JdA}, \quad (1.14)$$

де U_{cell} – це різниця потенціалів прикладена до електродів КК, В;

I_{cell} – струм, що протікає через КК, А;

E – напруженість електричного поля, В·м⁻¹;

J – густина електричного струму, А·м⁻¹;

L – відстань між електродами КК;

A – площа поперечного перерізу стовпа рідини, м².

Якщо ж електроди розмістити на торцях циліндричної скляної трубки, аби поле всередині трубки було рівномірним, постає проблема заповнення такої комірки досліджуваною рідиною. Будь який отвір для заповнення, щілина між електродом та стінкою КК або геометричний зсув секцій з яких складається КК все одно буде порушувати ідеальний профіль стовпа рідини і відповідно рівномірність розподілу густини струму. Дана проблема майже повністю вирішується в конструкціях ДКК де отвори для заповнення винесені за ділянку яка має рівномірний розподіл густини електричного струму J . Докладніше конструкції чотириелектродних КК та двоелектродних ДКК, буде розглянуто в підрозділі 1.4, а вплив отворів для заповнення комірки на рівномірність поля буде оцінений в розділі 2.

1.3.2 Електрична модель контактної двоелектродної кондуктометричної комірки

Оскільки більшість вимірювань в контактній кондуктометрії виконують використовуючи вимірювальні сигнали змінного струму, то фізико-хімічні процеси, що протікають в контактних КК зазвичай описують у вигляді еквівалентних електричних схем. Електричні компоненти цих схем такі як електричні ємності та імпеданси досить гарно моделюють ті чи інші фізико-хімічні явища, що протікають в КК. Розуміння еквівалентної електричної схеми КК заповненої розчином електроліту є ключем для знаходження величини об'ємного

опору розчину за яким в подальшому розраховується значення ЕПР у відповідності до формули (1.4) без впливу поляризаційних явищ.

Область простору на границі електрод/електроліт де проходять фізико-хімічні явища внаслідок проходження електричного струму зазвичай називають “інтерфейсною областю” (interfacial region) або просто “інтерфейсом” (interface) [29]. Інтерфейс поділяють на три області. Схематичний вигляд інтерфейсів на границях електрод/електроліт в КК наведено на рис. 1.5.

Перша область електроліту являє собою компактний шар Гельмгольца товщиною λ_H [29]. Ця область електроліту безпосередньо контактує з електродом. Оскільки розмір полярних молекул води менший за розміри іонів оточених сольватними оболонками, то поверхня електродів майже повністю вкрита первинним шаром молекул води орієнтованих за направленням силових ліній поля. Цей шар молекул води називають внутрішнім шаром Гельмгольца. На поверхні

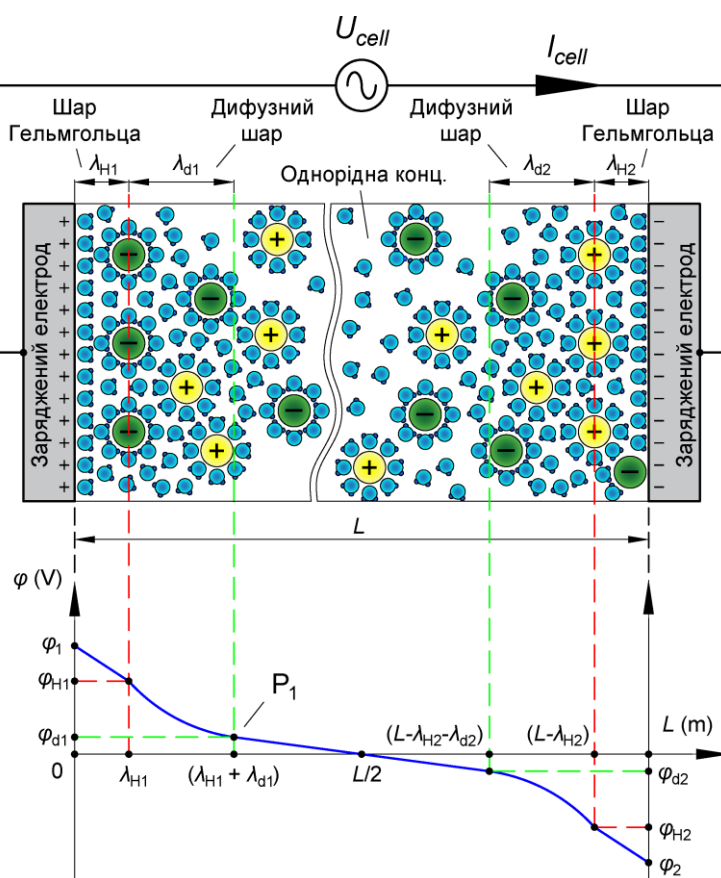


Рис. 1.5 Схематична модель інтерфейсних областей в КК на границях електрод/електроліт.

електрода в цьому шарі також можуть перебувати адсорбовані іони. За внутрішнім, розташований зовнішній шар Гельмгольца – щільний шар сольватованих іонів. Потенціал на ділянці Гельмгольца лінійно спадає з відстанню λ_H від зарядженого до потенціалу φ_i електрода.

Модель інтерфейсу із жорстким впорядкуванням позитивних і негативних зарядів на двох сторонах межі розділу вперше була запропонована Гельмгольцем і в подальшому дала означення цій області як подвійний електричний шар (electric double layer) або компактний шар (compact layer) [30, 31].

Модель ПЕШ співставна із моделлю електричного конденсатора із паралельними пластинами. Однією пластиною конденсатора є поверхня електрода КК, а інша пластина — це умовна поверхня, що утворюється іонами протилежного заряду з розчину і проходить через центри цих іонів.

По аналогії із конденсатором ємність ПЕШ за моделлю Гельмгольца буде розраховуватись за формулою [29]:

$$C_{dl.H} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\lambda_H}. \quad (1.15)$$

Існує ряд теоретичних моделей ПЕШ: Гуї-Чапмена, Штерна, Грема, Бокріса, кожна з яких все більше доповнює модель Гельмгольца. Розвиток цих теорій добре описаний в [29, 30].

Другою та третьою областю, які слідують за шаром Гельмгольца є дифузна область та область із рівномірною концентрацією електроліту. Потенціал на ділянці дифузної області спадає експоненційно з відстанню λ_d , тоді як в області з рівномірною концентрацією – лінійно. Збурення концентрації, обумовлене електричним полем, поширюється в електроліті на відстань порядку довжини Дебая.

Оскільки товщина дифузного шару та шару Гельмгольца разом узятих становить близько 300 Å, ємність ПЕШ сягає досить великих значень. Типове значення для ємності ПЕШ становить від одиниць до десятків мкФ·см⁻² [32, 33].

Схематична модель інтерфейсних областей на границях електрод/електроліт рис. 1.5 показує, що шукане значення опору розчину електроліту (об'ємного опору)

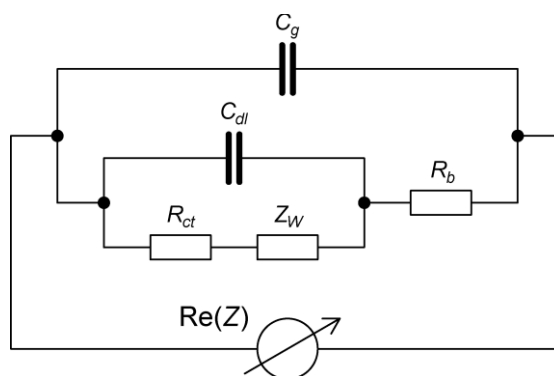


Рис. 1.6 Еквівалентна електрична схема електрохімічної комірки за моделлю Рендлса: R_b – об’ємний опір розчину електроліту, R_{ct} – опір перенесення заряду, Z_W – імпеданс Варбурга, C_{dl} – ємність ПЕШ, C_g – паразитна ємність обумовлена геометрією електродів КК. Значення ємності C_{dl} та імпедансів R_{ct} та Z_W приведені як сума величин для обох електродів.

знаходиться між ємностями ПЕШ двох електродів. Точка P_1 з’єднання ємності ПЕШ та опору розчину є віртуальною і до неї немає доступу, щоб вимірювати значення різниці потенціалу при проходженні струму через КК.

Еквівалентна схема КК (із інертними до електроліту електродами), може бути описана схемою Рендлса [29, 33–37] рис. 1.6. В цій схемі паралельно із ємністю ПЕШ C_{dl} з’єднане послідовне коло із дифузного елемента Варбурга Z_W та опору перенесення заряду R_{ct} , які є основними вкладниками у поляризаційний імпеданс. До поляризаційних процесів в загальному вигляді можуть входити процеси сорбції та десорбції на поверхні електрода. Але в еталонних КК, через незначну величину, їх внесками в поляризаційний імпеданс нехтують, а в еквівалентній схемі не показують.

Дифузний елемент Варбурга Z_W , що розраховується за формулою 1.16, моделює теплові процеси дифузії, які призводять до розмивання градієнту концентрації носіїв заряду в дифузній області. Цей ефект ще називають концентраційною поляризацією [32, 38].

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{2\pi F}}(1 - j), \quad (1.16)$$

де A_W – це дифузний коефіцієнт іонів у розчині, $\text{Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$;

F – частота вимірювального струму, що протікає через КК, Гц;

j – уявна одиниця.

Розмивання градієнту концентрації носіїв заряду в дифузній області має значний вплив на імпеданс електродної системи на низьких частотах вимірювального сигналу. Цей вплив проявляється на параметричній діаграмі Найквіста, у вигляді похилої лінії із кутом 45° до осі абсцис [29, с. 234]. Окрім частоти, величина імпедансу Варбурга залежить від типу матеріалу електрода та типу електроліту [32, 38–40], а також температури та шаруватості поверхні електрода. Стан поверхні електрода має значний вплив на концентраційну поляризацію. Розвинута поверхня електрода призводить до зменшення поляризаційних явищ. Це пояснюється тим, що при збільшенні площі поверхні електрода зменшується густина струму. Найменшу концентраційну поляризацію мають електроди, виготовлені з платини, тоді як порівняно невисока поляризація характерна також для титану та нікелевого сплаву Monel [39].

Кінетичні процеси на межі електрод/розчин характеризуються опором перенесення заряду R_{ct} [29, 32–38], який являє собою кінетичний опір перенесенню заряду через межу електрод/розчин (реакція Фарадея). Цей параметр визначає, наскільки легко електрони або іони можуть проходити через міжфазну межу. На відміну від дифузного елемента Варбурга Z_W , опір перенесення заряду R_{ct} не залежить від частоти [32, 35].

На нижчих частотах імпеданс Варбурга домінує над опором перенесення заряду R_{ct} , тому частотна поведінка імпедансу КК на низьких частотах визначається імпедансом Варбурга. Із підвищенням частоти, коли $Z_W \rightarrow 0$, опір перенесенню заряду R_{ct} може стати більш помітними. Досить часто послідовне коло опору перенесення заряду R_{ct} та імпедансу Варбурга Z_W позначають на еквівалентних схемах, як фарадеївський імпеданс Z_f [41]. Паралельне з'єднання фарадеївського імпедансу Z_f з ємністю ПЕШ C_{dl} , еквівалентне струмам витоку через ПЕШ [29, 34].

Із подальшим зростанням частоти (вище кількох кілогерц) імпеданс Z_W прямує до незначних значень [32]. За аудіо частот понад 3 кГц еквівалентна електрична схема контактної КК може бути спрощена до такої, що наведена на

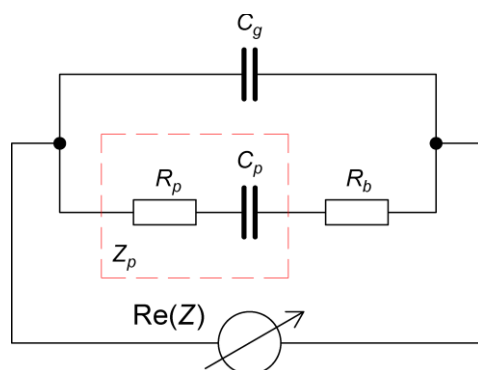


Рис. 1.7 Еквівалентна електрична схема КК [42] за частот вище 3 кГц: R_b – електричний опір розчину електроліту, R_p – опір обумовлений поляризаційними ефектами, C_p – поляризаційна ємність, Z_p – поляризаційний імпеданс фарадеївської гілки, C_g – паразитна ємність обумовлена геометрією електродів КК. Значення ємності C_p та опору R_p приведені як сума величин для обох електродів.

рис. 1.7 [42], де імпеданс Z_p відображає залишкові поляризаційні ефекти фарадеївської гілки в еквівалентній схемі Рендлса. Часто активною складовою поляризаційних процесів R_p нехтують і залишають тільки послідовне коло ємності C_p та опору розчину R_b [43, 44].

Паразитна ємність C_g , зумовлена геометрією електродів КК та відносною діелектричною проникністю ε_r електроліту, впливає на результат вимірювання лише на дуже високих частотах або за дуже низьких значень ЕПР (рівень чистої та надчистої води) [44, 45].

Наявність залишкового імпедансу Z_p (рис. 1.7) впливає на результат вимірювання і особливо суттєвим цей вплив стає за значень ЕПР $10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ і вище, тоді як для надчистої води поляризаційні явища практично відсутні [45]. В працях [46–48] показано як змінюється вигляд частотних залежностей активної складової імпедансу вторинних КК залежно від концентрації розчину. Із зростанням ЕПР, тобто зі збільшенням концентрації хлориду натрію, все більш вираженим стає зростання у низькочастотній області частотної залежності. Це зумовлено посиленням впливу поляризаційних процесів зі зростанням концентрації і зміною еквівалентної схеми КК.

Для вторинної еталонної КК із платиновими електродами, частотні

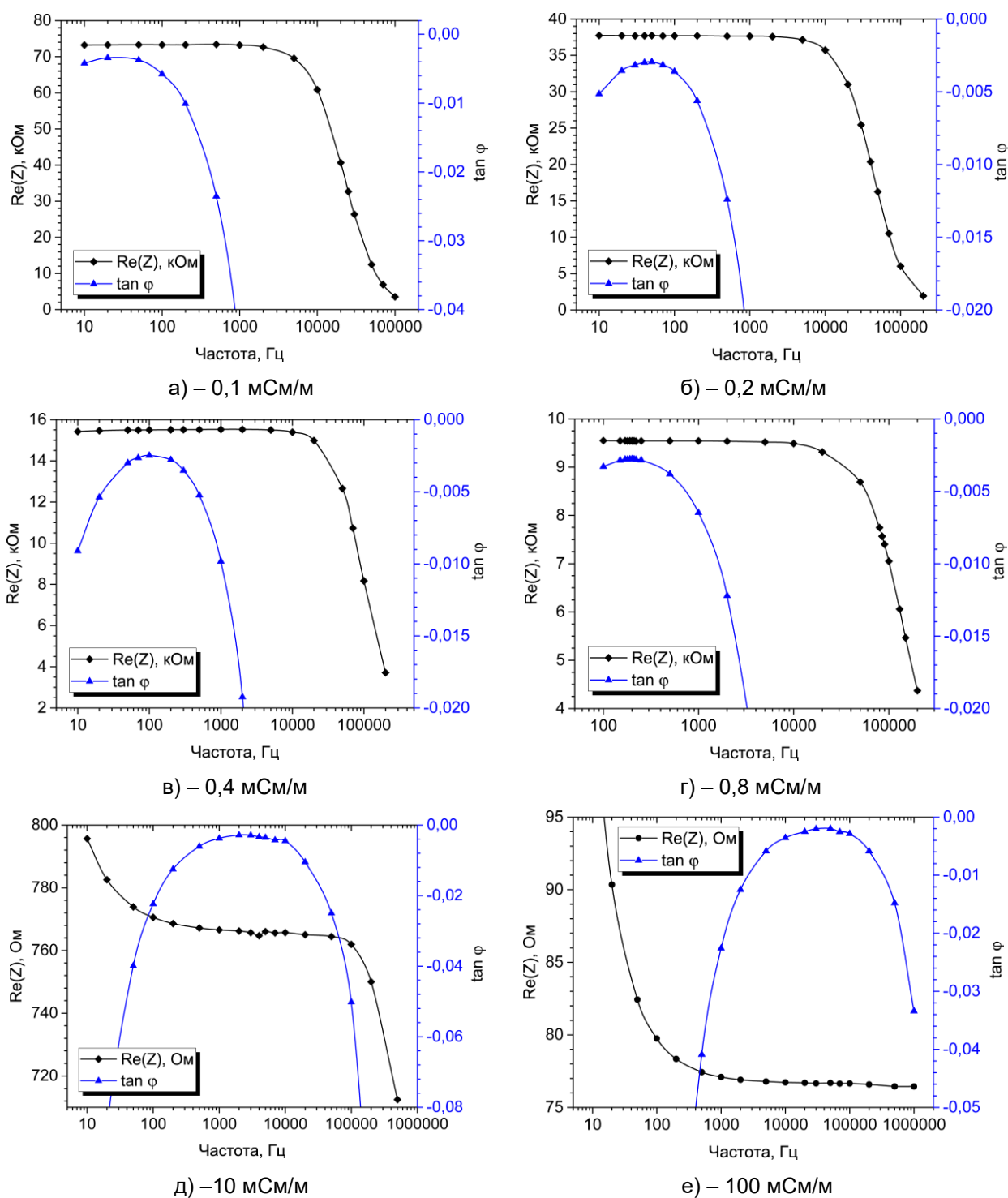


Рис. 1.8 Частотні залежності активної складової опору КК $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ та тангенса фазового кута імпедансу $\tan \varphi$ для ряду значень ЕПР k .

залежності мають подібний характер (рис. 1.8), але з більш плоскими ділянками. Частотні дослідження параметрів імпедансу КК, рис. 1.8, були виконані автором в діапазоні від 10 Гц до 100 кГц для бідистильованої води та водних розчинів хлориду калію. Були виміряні наступні номінальні значення ЕПР: 0,1

(бідистильована вода); 0,2; 0,4; 0,8; 10,0 та 100,0 мСм·м⁻¹. Дійсне значення ЕПР встановлювали з використанням еталонного кондуктометра Cond 3210 фірми WTW GmbH з основною похибкою вимірювання 1%. Частотний діапазон досліджень обмежувався тільки характеристиками імпедансметра МНС 1100.

У якості об'єкта досліджень була використана скляна КК сферичної форми із платиновими електродами із складу державного еталона одиниці ЕПР. Номінальне значення константи комірки 7,571 м⁻¹, електроди в ній являють собою два диски гладкої платини діаметром 25 мм, відстань між якими 5 мм. Ємність між електродами КК в незаповненому стані (на повітрі) за частоти 1 кГц складає приблизно 2,8 пФ.

Аналіз частотних залежностей рис. 1.8, показує, що активна складова імпедансу двоелектродної КК як опір змінному струму в широкому діапазоні частот істотно змінюється, тому вибір оптимальної частоти, за якої похибка визначення опору розчину R_b є мінімальною, є важливим завданням. Складність полягає у виділенні значення інформативного параметра (об'ємного опору розчину R_b) з відгуку на тестовий сигнал (активної складової імпедансу), отриманого від КК з багатоелементною схемою імпедансу.

У практиці еталонної кондуктометрії застосовують три основні методи визначення опору розчину R_b змінному струму для двоелектродних КК. Перший метод полягає в екстраполяції активної складової імпедансу КК до значення $1/F=0$ [49–51]. Для цього використовують результати вимірювань активної складової імпедансу на двох частотах у діапазоні від 1 до 5 кГц і обраховують значення опору R_b за лінійною залежністю.

Другий метод ґрунтується на застосуванні ЕІС [33] і передбачає аналіз частотних залежностей з вибором такого значення активної складової імпедансу, за якого реактивна складова є мінімальною [52–54].

Третій метод також базується на ЕІС і полягає в аналізі високочастотної арки (напівкола) параметричної діаграми Найквіста з подальшою поліноміальною екстраполяцією до точки, в якій реактивна складова дорівнює нулю [36, 45].

Виконання частотних досліджень імпедансу КК методом ЕІС потребує

контролю досягнення температурної рівноваги під час термостатування КК, заповненої досліджуваною рідиною. За еталонного рівня, вимірювання ЕПР виконують за температури $(25,000 \pm 0,005) ^\circ\text{C}$ з обов'язковою фіксацією поточного значення температури. Отже, аналіз імпедансних характеристик КК разом із забезпеченням температурної стабілізації та застосуванням ПЗ для автоматичного збору й візуалізації результатів вимірювань [52, 53, 55] є необхідною умовою отримання достовірних результатів.

Щодо прикладеної різниці потенціалів до електродів КК, зазвичай рекомендують застосовувати напругу тест-сигналу меншу за 0,8 В [45], щоб уникнути активації електродних реакцій. Тим не менш, оскільки вимірювання виконують за змінного струму, вимірювальна напруга може бути трохи більшою за 0,8 В без суттєвого впливу на результат вимірювання ЕПР. В таблиці 1.1 наведено напруги вимірювального сигналу, що застосовуються в еталонах одиниці ЕПР провідних НМІ у галузі кондуктометричних вимірювань. Дані отримані із протоколів вимірювань учасників міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР CCQM-K92 "Electrolytic conductivity at $0.05 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ", CCQM-P22 "Electrolytic conductivity at $1.28 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $0.1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ", CCQM-P47 "Electrolytic conductivity at $0.05 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $0.005 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ", а також робіт [49–52, 54, 55]. Згідно з таблицею 1.1, найбільше значення напруги (1,2 В) використовується в еталонах

Таблиця 1.1

Напруга вимірювального сигналу що застосовується в еталонах одиниці ЕПР

НМІ	Напруга вимірювального сигналу
Словацький НМІ (SMU)	1,0 В
Італійський НМІ (INRIM)	0,5 В
Данський НМІ (DFM)	0,2 В – 0,5 В
Німецький НМІ (PTB)	1,0 В – 1,2 В
Бразильський НМІ (INMETRO)	1,0 В
НМІ США (NIST)	1,2 В

США та Німеччини.

Водночас вплив прикладеної різниці потенціалів у діапазоні 0,2–0,8 В на результат вимірювання імпедансу для конкретної КК потребує експериментальної перевірки. Аналіз цього впливу та дослідження частотних властивостей КК далі буде розглянуто в підрозділах 4.5 та 4.6.

1.3.3 Диференційний метод вимірювання для мінімізації впливу поляризаційних явищ на результат вимірювання ЕПР

При вимірюванні ЕПР за змінного струму в діапазоні частот вище 1 кГц, для мінімізації впливу залишкового імпедансу Z_p (рис 1.7), обумовленого поляризаційними ефектами фарадеївської гілки, зазвичай застосовують контактні ДКК, що реалізують диференційний метод вимірювання ЕПР. Суть диференційного методу полягає у вимірюванні опорів довгого R_{m1} та короткого R_{m2} стовпів рідини, що відрізняються довжинами L_1 та L_2 на величину ΔL_{12} , та знаходженні різниці цих опорів ΔR_{12}^m . Алгоритм вимірювання із застосуванням такої ДКК наведено на рис. 1.9. ЕПР розраховують за наступною формулою [24, 45, 49–52]:

$$k = \frac{L_1 - L_2}{A} \frac{1}{R_1^m - R_2^m} = \frac{4\Delta L_{12}}{\pi D^2} \frac{1}{\Delta R_{12}^m}, \quad (1.17)$$

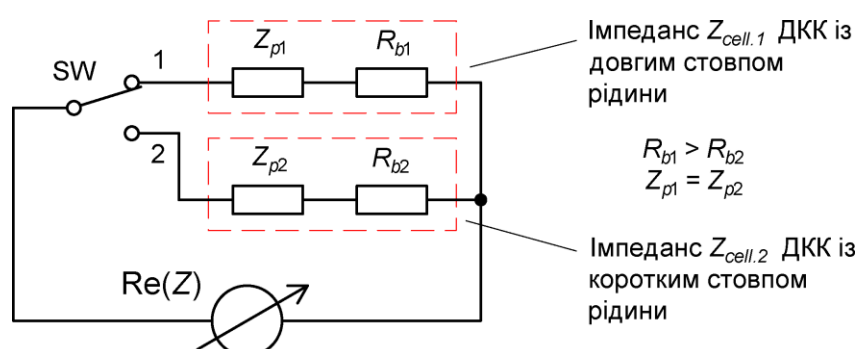


Рис. 1.9 Схема алгоритму вимірювання з використання ДКК: R_{b1} та R_{b2} – електричні опори відповідно довгого та короткого стовпів рідини, Z_{p1} та Z_{p2} – поляризаційні імпеданси відповідно довгого та короткого стовпів рідини.

де L_1 – довжина довгого стовпа рідини (відстань між електродами в КК), м;

L_2 – довжина короткого стовпа рідини (відстань між електродами в КК), м;

R_1^m – електричний опір довгого стовпа рідини електроліту, Ом;

R_2^m – електричний опір короткого стовпа рідини електроліту, Ом;

ΔL_{12} – різниця довжин довгого та короткого стовпів рідини, м;

D – діаметр стовпа рідини (внутрішній діаметр КК), м;

ΔR_{12}^m – різниця електричних опорів довгого та короткого стовпів рідини, Ом.

Умовою коректності диференційного методу (1.17) є однаковість площ поперечного перерізу A (або, як правило, однаковість діаметрів D) стовпів рідини та однаковість значень поляризаційних імпедансів довгого та короткого стовпів рідини ($Z_{p1} = Z_{p2}$). У такому випадку вплив поляризаційного імпедансу на результат вимірювання ЕПР повністю усувається за допомогою диференційного методу. Для стандартного прецизійного вектормірного ЗВТ ($\text{Re}(Z)$, рис.1.9) буде справедливе рівняння:

$$\text{Re}(\Delta Z_{cell.12}) = \text{Re}(Z_{p1} - Z_{p2}) + (R_{b1} - R_{b2}) = R_{b1} - R_{b2}, \quad (1.18)$$

де $\Delta Z_{cell.12}$ – різниця електричних імпедансів двох конфігурацій ДКК: із довгим та коротким стовпами рідини електроліту, Ом;

R_{b1} – електричний опір довгого стовпа рідини електроліту;

R_{b2} – електричний опір короткого стовпа рідини електроліту;

Z_{p1} – електричний імпеданс довгого стовпа рідини;

Z_{p2} – електричний імпеданс короткого стовпа рідини.

Неоднаковість поляризаційних імпедансів ($Z_{p1} \neq Z_{p2}$) за двох конфігурацій ДКК, а також неоднаковість діаметрів стовпів рідини буде призводити до наявності неврахованої систематичної похибки вимірювання ЕПР. Аналітичні вирази для контролю однаковості поляризаційних імпедансів і виокремлення їх значень, а також вплив неоднаковості діаметрів стовпів рідини при вимірюванні ЕПР далі буде розглянуто в підрозділах 3.3 та 2.2.

1.4 Аналіз відомих принципів побудови кондуктометричних комірок із розрахунковою константою

Відомо сім основних конструкцій КК із розрахунковою константою. До них належать:

- ДКК Джонса із знімною центральною подовжувальною трубкою (Jones type cell with a removable central extension tube);
- ДКК поршневого типу (piston type cell);
- ДКК із рухомим середнім електродом (“подвійний поршень”) (double piston type cell);
- Чотириелектродна КК постійного струму (4T DC cell);
- Чотириелектродна КК змінного струму (4T AC cell);
- Двоелектродна коаксіальна КК для низьких значень ЕПР (coaxial cell);
- Чотириелектродна КК за методом Ван дер Пау.

Шість перших конструкцій реалізовані на практиці і використовуються НМІ для відтворення одиниці ЕПР, а остання шоста (КК за методом Ван дер Пау) поки що не реалізована ні в одному еталоні.

1.4.1 Диференційна кондуктометрична комірка Джонса із знімною центральною подовжувальною трубкою

ДКК Джонса із знімною центральною подовжувальною трубкою набула найширшої популярності серед НМІ для відтворення одиниці ЕПР [45, 49–58]. Дана КК складається з трьох основних частин (рис. 1.10). Перші дві, зазвичай, являють собою комірку Джонса рис. 1.3, розрізану навпіл. Третьою частиною є скляна прецизійна трубка довжиною ΔL_{12} , що вставляється всередину для реалізації диференціального методу вимірювання (1.17). Центральна секція з'єднується із бічними за допомогою фланцевого з'єднання [49, 50]. Дана конструкція використовується в НМІ США (NIST), Італії (INRIM), Словаччини (SMU) та Японії (NMIJ). Більш досконалою версією даної конструкції є ДКК, що використовується в НМІ Данії (DFM) [45, 56, 57]. В ній секції закріплюються в спеціальному корпусі, що слугує направляючою поверхнею.

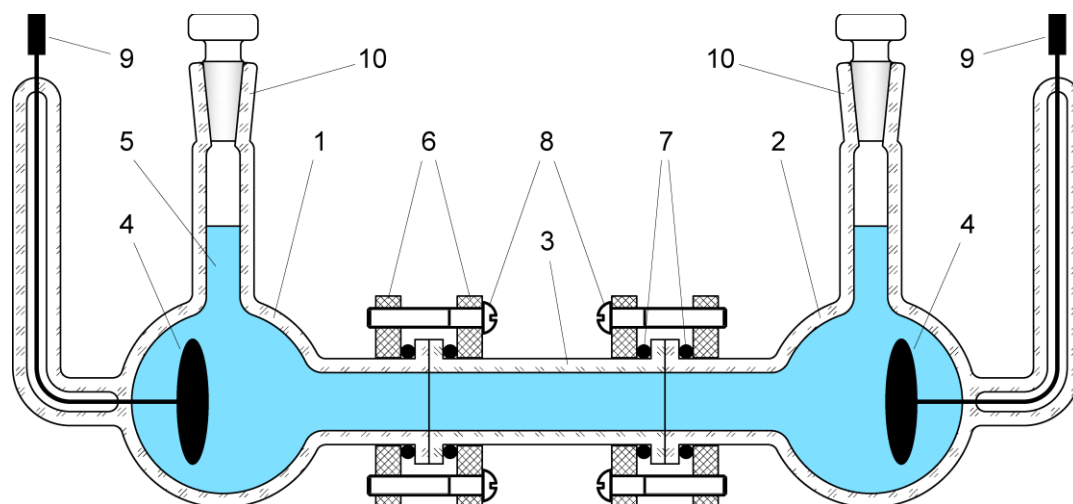


Рис. 1.10 Ескіз ДКК Джонса із знімною центральною подовжувальною трубкою: 1, 2 – бічні секції КК; 3 – знімна центральна подовжувальна секція; 4 – платинові електроди; 5 – досліджувана рідина; 6 – пластикові фланці; 7 – кільцеві гумові ущільнення; 8 – з'єднувальні гвинти; 9 – виводи для під'єднання імпедансметра; 10 – заливний патрубок із стандартним конічним шліфом.

До переваг цієї конструкції можна віднести можливість періодичної перевірки геометричних розмірів центральної трубки (діаметра та довжини). А головним недоліком є потреба у високих технологіях. Аби місця з'єднання трубок не протікали, їх торці потрібно обробляти до класу «оптичний контакт» із шаруватістю меншою за 0,1 мкм. До інших недоліків належить складність проведення багаторазових вимірювань. Приходиться постійно збирати і розбирати КК. Також може виникати ситуація, коли вимірювальний струм може бути не однакового значення за двох конфігурацій КК з центральною частиною і без неї, бо різні значення опорів можуть потрапити в різні інтервали діапазону вимірювань імпедансметра. Це може призвести до того, що поляризаційні імпеданси Z_{p1} та Z_{p2} (1.18) не будуть однаковими за величиною і результат вимірювання не буде повністю позбавлений впливу поляризаційних явищ.

Також у даній конструкції можливий радіальний зсув трубок, що може призвести до зменшення ефективної площі поперечного перерізу стовпа рідини, порушення рівномірності розподілу густини струму, і як наслідок до виникнення

похибки вимірювання. Вплив радіальних зсувів секцій ДКК Джонса далі буде розглянуто в підрозділі 2.2.

1.4.2 Диференційна кондуктометрична комірка поршневого типу

Даний тип ДКК використовується у НМІ Німеччини (РТВ), Бразилії (INMETRO) та Польщі (GUM) [57–62]. В основі конструкції комірки даного типу лежить трубка із скла або кераміки (рис. 1.11) з точно визначеним внутрішнім діаметром (близько 50 мм). В нижній частині трубки закріплений платиновий електрод. Другим електродом є поршень, який приводиться в рух системою мікропозиціонування, що складається із прецизійного крокового

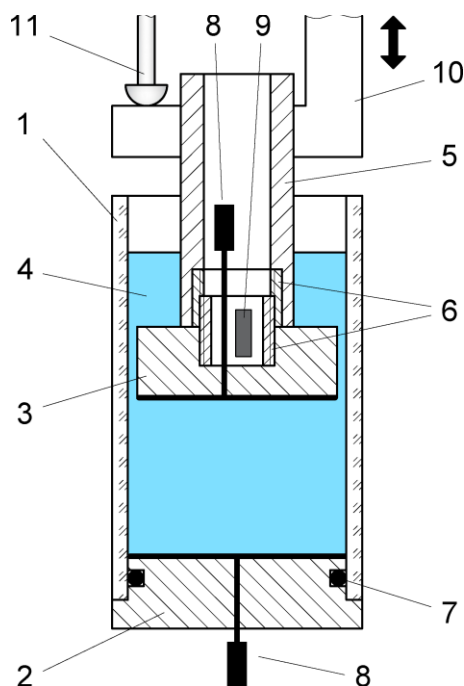


Рис. 1.11 Ескіз ДКК поршневого типу: 1 – скляна або керамічна трубка; 2 – нижній платинований електрод із кераміки; 3 – верхній платинований електрод із кераміки; 4 – досліджувана рідина; 5 – керамічний шток; 6 – різьбові втулки із нержавіючої сталі; 7 – кільцеве гумове ущільнення; 8 – стрижні із нержавіючої сталі \varnothing 2,5 мм; 9 – ПТО; 10 – кронштейн; 11 – вимірювальний шток вимірювача лінійних переміщень.

електродвигуна типу M-230.25 або M-227.25 [63, 64] у складі із контролером C-884 або C-863 [65, 66] виробництва Physik Instrumente (PI) SE & Co. KG. Обидва електроди, як нижній так і верхній, являють собою керамічні деталі з оксиду цирконію, на поверхню яких, нанесений шар платини методом плазмового напилення. Основною перевагою цієї конструкції є зручність використання. Для виконання серії багатократних вимірювань в диференційному режимі, достатньо один раз заповнити КК досліджуваною рідиною і лише циклічно переміщувати поршень. Другою перевагою є можливість метрологічного забезпечення (періодичного калібрування) датчика лінійного переміщення.

До головних недоліків даної конструкції треба віднести складність і високу вартість конструкції, наявність зазору між поршнем і внутрішньою поверхнею трубки та довгий час температурної стабілізації обумовлений використанням повітряного термостата. У випадку виконання трубки із кераміки, непрозорість трубки ускладнює контроль процесу заповнення КК розчином – виявити повітряні бульбашки всередині комірки неможливо. Наявність зазору між стінкою комірки та рухомим електродом призводить до порушення рівномірності розподілу густини струму всередині комірки, що потребує оцінювання та врахування шляхом введення поправки до результату вимірювання (за умови її суттєвості).

Вимірювання опорів стовпа рідини виконують за двох положень поршня. В нижньому положенні відстань від поршня до нижнього електрода складає приблизно 50 мм, а в верхньому – 70 мм. Переміщення ΔL_{12} поршня вимірюють прецизійним інтерферометричним датчиком лінійного переміщення СТ 2502 [67] у складі із вторинним вимірювальним та показувальним пристроєм ND 200 [68] виробництва Dr. Johannes Heidenhain GmbH.

1.4.3 Диференційна кондуктометрична комірка з двома поршневыми електродами

Даний тип КК, який ще називають “подвійний поршень” (double piston), використовується у НМІ Нідерландів (NMI) [57]. Конструкція такої КК складається з циліндричної скляної трубки з двома ізольованими секціями за допомогою

нерухомо закріпленого центрального електродного диска. По обидва боки центрального електрода встановлені платинові електроди, що являють собою рухомі поршні відстань між якими фіксована. Трубка розташована на координатному столі, який дозволяє переміщувати трубку із центральним електродом вздовж її поздовжньої осі. За рахунок зміщення трубки, зменшення об'єму секції на одній стороні КК, призводить до рівнозначного збільшення секції на іншій стороні.

Для вимірювання, опори стовпів рідини від нерухомого центрального електрода до рухомих поршневих, підключають в дві гілки чотириплечого моста і зрівноважують міст (рис. 1.12а) переміщуючи трубку КК. Після чого змінюють розташування опору R_0 та опорів КК в плечах моста місцями, і знову зрівноважують міст (рис. 1.12б) переміщуючи трубку КК. Після подвійного балансування моста опір R_0 дорівнює опору стовпа рідини, що міститься в трубці, обмеженому двома точками координат де було зрівноважено міст. Таким чином, провідність розраховують виходячи з площі поперечного перерізу A стовпа рідини, величини опору R_0 та величини лінійного переміщення Δx трубки при балансуванні моста:

$$k = \frac{\Delta x}{A} \frac{1}{R_0} = \frac{4\Delta x}{\pi D^2} \frac{1}{R_0}, \quad (1.19)$$

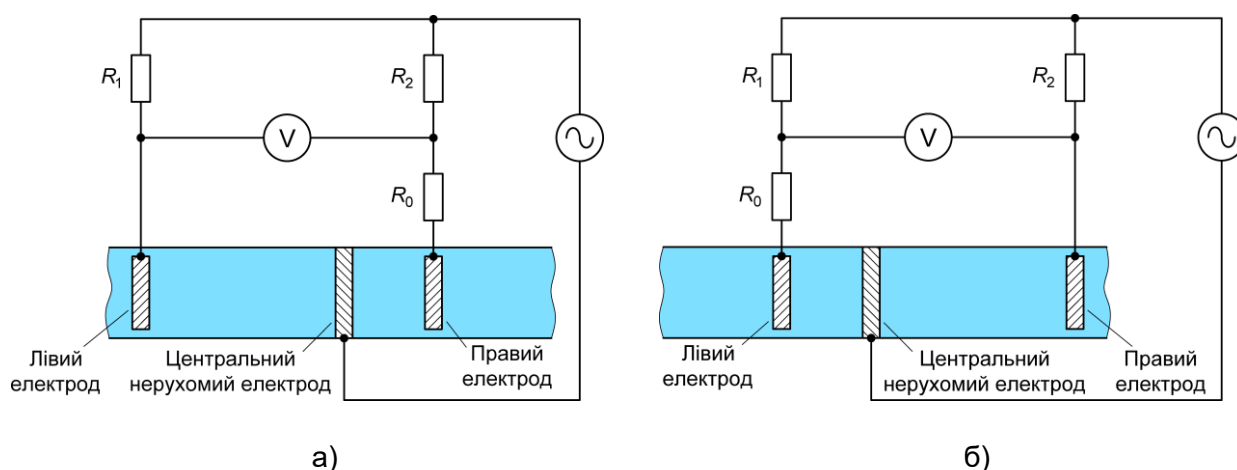


Рис. 1.12 Схематичне зображення процесів зрівноваження моста при використанні ДКК НМІ Нідерландів : а) – перше зрівноваження; б) – повторне зрівноваження після зміни місцями опору R_0 та опорів стовпів рідини в плечах моста.

де Δx – величина лінійного переміщення КК (різниця лінійних координат), м;
 A – площа поперечного перерізу стовпа рідини (внутрішня площа поперечного перерізу КК), м²;

R_0 – електричний опір в гілці чотириплечого моста, Ом;

D – діаметр стовпа рідини (внутрішній діаметр КК), м.

До недоліків такої КК слід віднести високу вартість та складність конструкції, тривалий час температурної стабілізації, зумовлений використанням повітряного термостата, а також складний і тривалий процес зрівноваження моста, що практично унеможлиблює його автоматизацію. Наявність зазорів між стінкою комірки та рухомими електродами призводить до порушення рівномірності розподілу густини струму всередині комірки, що потребує оцінювання та врахування шляхом введення поправки до результату вимірювання (за умови її суттєвості). Крім того, відмінність величин струмів під час першого і другого зрівноваження моста може спричиняти неповне усунення впливу поляризаційного імпедансу.

1.4.4 Чотириелектродна кондуктометрична комірка постійного струму

Даний тип КК використовується у НМІ Угорщини (ВФКН) [57]. Метод вимірювання на постійному струмі заснований на законі Ома, де вимірюється різниця потенціалів при проходженні електричного струму через стовп рідини. Електродна система КК поділена на два струмових платинових електрода та два потенціальних хлорсрібних (рис. 1.13). Струмові електроди розташовані біля бічних секцій КК, а потенціальні закріплені біля зазору між центральною та бічними секціями КК. Зазор між центральною та бічними секціями КК утворюється завдяки шорсткості торців трубок секцій. При наповненні комірки розчином електроліту, зазор виступає як рідинний електрод. Для вимірювання застосовується постійний струм величиною від 0,1 до 2 мА, який точно визначається через значення падіння напруги на ОМЕО.

Різницю потенціалів на хлорсрібних електродах вимірюють за допомогою прецизійного вольтметра із високим вхідним опором, а ЕПР визначають за

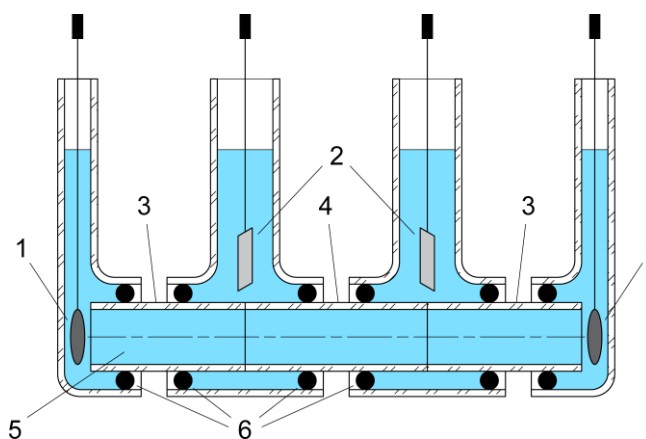


Рис. 1.13 Ескіз чотириелектродної КК постійного струму НМІ Угорщини (ВФКН): 1 – струмові електроди; 2 – потенціальні хлорсрібні електроди; 3 – бокові секції КК; 4 – центральна секція КК; 5 – досліджувана рідина; 6 – кільцеві гумові ущільнення.

формулою:

$$k = \frac{l}{A} \frac{I_{cell}}{\Delta\varphi}, \quad (1.20)$$

де l – довжина центральної секції КК, м;

A – площа поперечного перерізу стовпа рідини (внутрішня площа поперечного перерізу КК), м²;

I_{cell} – сила струму, що протікає через КК, А;

$\Delta\varphi$ – різниця потенціалів на потенціальних електродах КК, В.

Перевагою цієї конструкції є просторове розділення електродів на струмові та потенціальні, що практично повністю усуває вплив поляризаційних явищ, а до недоліків слід віднести складність конструкції та можливий радіальний зсув секцій, що буде призводити до зменшення ефективної прощі поперечного перерізу стовпа рідини.

1.4.5 Чотириелектродна кондуктометрична комірка змінного струму

Даний тип КК використовувався в еталоні Радянського Союзу, що територіально знаходився в НВО “Ісарі”, Грузія [69], а також у державному еталоні України в ДП “Укрметртестстандарт” (UkrCSM) [57, 70] (рис. 1.14).



Рис. 1.14 Загальний вигляд чотириелектродної КК змінного струму ДП “Укрметрестандарт”.

Конструктивно ця комірка подібна до ДКК Джонса. Відмінність полягає в тому, що на торці центральної трубки нанесено тонкі шари платини, які виконують функції потенціальних електродів. Центральна трубка жорстко з'єднана з двома бічними трубками, на кінцях яких розташовані струмові електроди з отворами для заповнення рідиною (рис. 1.15).

До основних переваг цієї конструкції належить просторове розділення струмових та потенціальних електродів та застосування зрівноважених вимірювальних кіл, що практично повністю усуває вплив поляризаційних явищ. Водночас використання клеєвих з'єднань секцій унеможливилює періодичний контроль геометричних розмірів центральної трубки, що є суттєвим недоліком

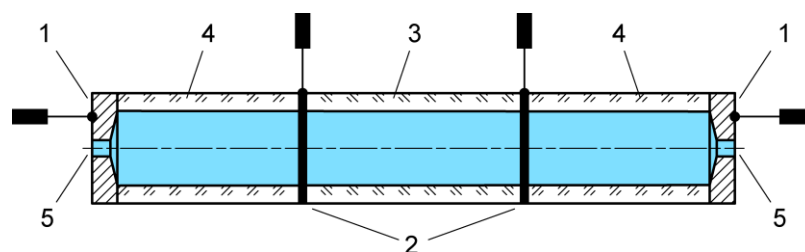


Рис. 1.15 Ескіз чотириелектродної КК змінного струму: 1 – струмові платинові електроди; 2 – шари платини потенціальних електродів; 3 – центральна трубка КК; 4 – бокові трубки КК; 5 – отвори для заповнення КК досліджуваною рідиною.

конструкції. Крім того, під час збирання та склеювання секцій можливі їх радіальні зсуви, які можуть спричиняти систематичну похибку вимірювання. До недоліків також належить необхідність застосування спеціального вимірювального моста змінного струму, який не є серійним ЗВТ.

1.4.6 Двоелектродна коаксіальна кондуктометрична комірка

Даний тип КК використовується для вимірювання низьких значень ЕПР в діапазоні від $0,055 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (рівень ультрачистої води) до $200 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Комірка має коаксіальну конструкцію, у якій внутрішній і зовнішній циліндричні електроди розташовані концентрично. Така геометрія дає змогу суттєво зменшити опір КК, заповненої досліджуваною рідиною, за рахунок малої відстані між електродами та великої площі їх поверхні.

КК цієї конструкції використовуються в НМІ Німеччини (РТВ) та Данії (DFM) [45, 56, 58, 71–73]. Для забезпечення розрахунковості константи комірки під час проектування намагаються мінімізувати або врахувати крайові ефекти електричного поля всередині стовпа рідини, а також уникнути ефекту шунтування. Це досягається застосуванням додаткових захисних електродів для реалізації екіпотенціального захисту або використанням електродів різної довжини.

При використанні екіпотенціального захисту (рис. 1.16), по обидва торця зовнішнього низькопотенціального електрода 2 розташовують захисні електроди 3. Між торцями електродів вкладають тонку плівку 4 із ПТФЕ, вирізану за формою поперечного перерізу трубки. Плівка виконує функцію ущільнення та електричної ізоляції. Таке технічне рішення забезпечує колінеарність силових ліній поля. Опір заповненої КК в такому випадку, відповідає опору стовпа рідини 10 обмеженого зовнішнім низькопотенціальним електродом 2. Константу K_{cx} такої КК розраховують за формулою:

$$K_{cx} = \frac{\ln(d_o/D_i)}{2\pi l_c}, \quad (1.21)$$

де d_o – внутрішній діаметр зовнішнього циліндричного електрода, м;

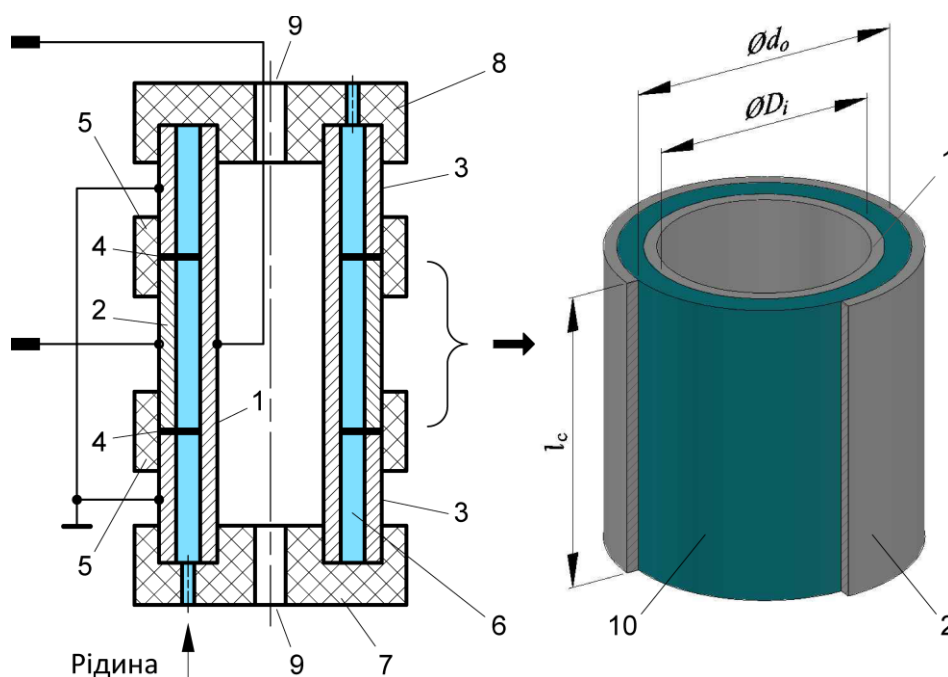


Рис. 1.16 Ескіз коаксiальної КК iз захисними електродами НМІ Данiї (DFM): 1 – внутрiшнiй цилiндричний електрод (високопотенцiальний); 2 – зовнiшнiй цилiндричний електрод (низькопотенцiальний); 3 – захиснi електроди; 4 – плiвка iз ПТФЕ; 5 – диелектричнi центруючi втулки; 6 – дослiджувана рiдина; 7, 8 – нижня та верхня кришки iз диелектрика; 9 – отвори для прокладання з’єднувальних провiдникiв; 10 – стовп рiдини обмежений електродами.

D_i – зовнiшнiй дiаметр внутрiшнього цилiндричного електрода, м;

l_c – довжина цилiндричного електрода, м.

У випадку конструкцiї iз двома електродами рiзної довжини (рис 1.17), де $l_{c.l}$ та $l_{c.s}$ – це довжини довгого та короткого цилiндричних електродiв вiдповiдно, КК не мiстить захисних електродiв, i тому вимiрянi опори напiвкомiрок $R_{cx.l}$ та $R_{cx.s}$ пiдданi впливу розповсюдження електричних полiв за область, обмежену довжиною цих електродiв на паразитну ефективну довжину a . Оскiльки конструкцiя КК симетрична, то за одного i того ж значення ЕПР, паразитна ефективна довжина a (зумовлена крайовими ефектами поля) однакова для кожної напiвкомiрки, i константи напiвкомiрок розраховуються за формулами:

$$K_{cx.l} = \frac{\ln(d_o/D_i)}{2\pi(l_{c.l} + a)}, \quad K_{cx.s} = \frac{\ln(d_o/D_i)}{2\pi(l_{c.s} + a)}, \quad (1.22)$$

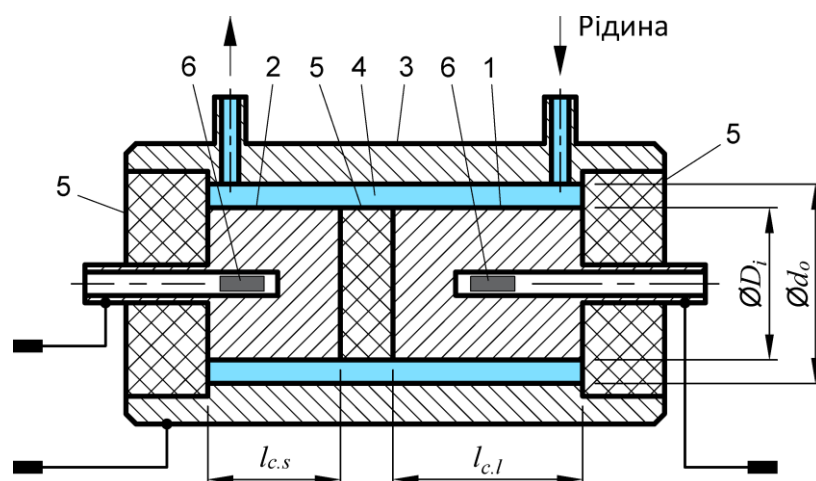


Рис. 1.17 Ескіз коаксіальної КК НМІ Німеччини (РТВ): 1, 2 – внутрішній довгий та короткий циліндричні електроди (високопотенціальні); 3 – зовнішній циліндричний електрод (низькопотенціальний); 4 – досліджувана рідина; 5 – циліндричні втулки із діелектрика; 6 – ПТО.

де $K_{cx.l}$ – константа коаксіальної напівкомірки з довгим електродом, m^{-1} ;

$K_{cx.s}$ – константа коаксіальної напівкомірки з коротким електродом, m^{-1} ;

$l_{c.l}$ – довжина довгого циліндричного електрода, м;

$l_{c.s}$ – довжина короткого циліндричного електрода, м.

При вимірюванні опорів напівкомірок заповнених розчином з одним і тим самим значенням ЕПР, паразитна ефективна довжина a буде розраховуватись за формулою:

$$a = \frac{R_{cx.l}l_{c.l} - R_{cx.s}l_{c.s}}{R_{cx.s} - R_{cx.l}}, \quad (1.23)$$

де $R_{cx.l}$ – це опір коаксіальної напівкомірки із довгим електродом, Ом;

$R_{cx.s}$ – опір коаксіальної напівкомірки із коротким електродом, Ом;

До переваг КК такого типу можна віднести порівняно просту конструкцію, а до недоліків – складність дослідження впливу зазору між центральним та захисними електродом, а також потенціалу захисних електродів на рівномірність поля, можливість радіальних зсувів електродів та необхідність вибору частоти вимірювального сигналу. Також, на результат вимірювання будуть впливати струми зміщення.

1.4.7 Кондуктометрична комірка за методом Ван дер Пау

Даний тип КК, на відміну від усіх розглянутих вище, не використовується ні в одному з НМІ в складі еталона. Поки що, конструкція не пройшла достатню апробацію. Принцип дії КК такого типу заснований на теоремі Ван дер Пау [74, 75]. Для кондуктометричних цілей, одні з перших конструкцій КК даного типу були розглянуті в [76–80].

Згідно з методом Ван дер Пау, на пласкому симетричному зразку довільної, але симетричної форми (рис. 1.18), який має висоту S та питомий опір ρ , на бічних поверхнях фіксують чотири точки де розташовують електроди. Струмові та потенціальні електроди завжди розташовують навпроти один одного. Виконують вимірювання електричного опору $R_{VP.1}$ за чотирізатискною схемою, після чого змінюють розташування струмових та потенціальних електродів і виконують друге вимірювання опору $R_{VP.2}$. У разі симетричності конструкції КК, буде справедлива рівність $R_{VP.1} = R_{VP.2} = R$. Значення ЕПР визначають за формулою:

$$k = \frac{\ln 2}{\pi S} \frac{1}{R} \quad (1.24)$$

де R – це електричний опір КК заповненої досліджуванним розчином, Ом;

S – висота КК за методом Ван дер Пау, м.

Основною перевагою цієї конструкції КК, є те, що при відтворенні одиниці

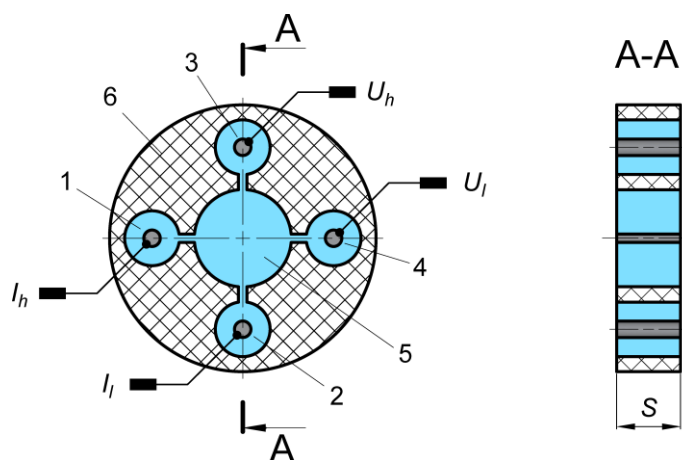


Рис. 1.18 Ескіз КК за методом Ван дер Пау: 1, 2 – струмові електроди; 3, 4 – потенціальні електроди; 5 – досліджувана рідина; 6 – корпус із діелектрика.

ЕПР, до бюджету непевності входить лише один геометричний параметр – висота S . Другого параметра, площі поперечного перерізу A (рівняння (1.4)), в бюджеті немає. Таким чином, непевність значення константи КК цього типу може бути в $\sqrt{3}$ раз меншою.

До основних недоліків цієї конструкції КК можна віднести наступне. Щілини, що з'єднують вимірювальну порожнину із порожнинами, в яких розташовані електроди, не є точними еквівалентами точок підключення як в теоремі Ван дер Пау. Наявність тонких щілин між порожнинами КК значно ускладнює процес заповнення комірки і витіснення повітряних бульбашок із електродних порожнин та погіршує промивання комірки. Також, в методі Ван дер Пау, не враховується вплив поляризаційних явищ на границі електрод/електроліт.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Поляризаційні явища на межі електрод/електроліт можуть вносити значну похибку у вимірювання ЕПР. Особливо суттєвим цей вплив стає за значень ЕПР $10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ і вище. Для мінімізації впливу поляризаційних явищ застосовують диференційний метод вимірювання, який ґрунтується на припущенні, що під час двох вимірювань стовпів рідини однакового поперечного перерізу, але різної довжини, поляризаційні імпеданси мають однакові значення. Разом з тим класичний диференційний метод не забезпечує контролю рівності цих поляризаційних імпедансів.

2. Результати аналізу частотних характеристик однієї з існуючих вторинних еталонних двоелектродних комірок свідчать про те, що електрична модель процесів у КК під час вимірювання є багатoelementною та складною. В одній і тій же КК вона може суттєво змінюватись для різних концентрацій розчину. Тому функціональний зв'язок ЕПР та вимірюного значення активної складової імпедансу двоелектродної КК за двоелементною еквівалентною схемою в широкому діапазоні частот може суттєво змінюватися. Водночас, жодна із відомих еквівалентних електричних схем КК, у тому числі й схема Рендлса, не дає відповіді щодо обґрунтування критеріїв для визначення оптимального діапазону частот тест-сигналу для отримання мінімальної похибки вимірювання в різних випадках.

3. З аналізу частотних характеристик однієї з існуючих вторинних еталонних двоелектродних комірок випливає, що в області низьких частот спостерігається вплив поляризаційних явищ, а в області високих частот — вплив геометричної ємності комірки. Значення цих впливів залежать від концентрації розчину.

4. Напруга тестового сигналу, що застосовується у національних еталонах одиниці ЕПР під час вимірювання опору КК, знаходиться у межах від 0,2 до 1,2 В. Водночас рекомендованим є значення напруги менше 0,8 В з метою уникнення активації електродних реакцій. Вплив прикладеної напруги в діапазоні 0,2–0,8 В на результат вимірювання імпедансу КК потребує додаткової експериментальної

перевірки для комірки конкретної конструкції.

5. Забезпечення виконання частотних досліджень імпедансу еталонних КК, а також контроль досягнення температурної рівноваги потребують автоматизації процесів збирання, оброблення та візуалізації експериментальних даних. Застосування спеціалізованого ПЗ є необхідною умовою реалізації зазначених процедур. Але не всі ЗВТ мають у комплекті поставки таке ПЗ.

6. ДКК Джонса зі змінною подовжувальною трубкою є найпоширенішою серед НМІ конструкцією первинної комірки для відтворення одиниці ЕПР. Наявність у її конструкції рухомих частин (секцій) може спричиняти їх радіальні зсуви під час багаторазових процедур збирання та розбирання. Такі зсуви можуть зумовлювати формування східчастої геометрії стовпа рідини всередині комірки, зменшення його ефективної площі поперечного перерізу та порушення рівномірності розподілу густини струму, що, як наслідок, призводить до виникнення методичної похибки вимірювання.

7. ДКК поршневого типу вимагає застосування високих технологій. Зокрема, необхідним є використання дорогого інтерферометричного вимірювача лінійних переміщень з ціною найменшого розряду 0,1 мкм та прецизійної системи мікропозиціонування, що суттєво ускладнює та здорожчує конструкцію.

8. За результатами аналізу літературних джерел визначено такі основні напрями досягнення мети дисертаційної роботи:

- дослідження похибок, що можуть виникати в ДКК Джонса внаслідок можливих радіальних зсувів та нерівності діаметрів її секцій;
- дослідження похибок, що можуть виникати в двоелектродних КК, зумовлених наявністю в їх конструкції отворів для заповнення;
- розробка принципів побудови КК, що забезпечують розбірність конструкції, можливість періодичного визначення геометричних параметрів та розрахункового визначення їх констант;
- розробка нового методу вимірювання ЕПР, що забезпечує виявлення впливу неоднаковості значень поляризаційного імпедансу на результат вимірювання ЕПР та його зменшення;

- оптимізація частотного режиму вимірювання для зменшення впливу неінформативних складових імпедансу, пов'язаних із поляризаційним опором R_p та паразитної геометричної ємності C_g .

Посилання [1–80], див. список використаних джерел стор. 161–176.

РОЗДІЛ 2

МОДЕЛЮВАННЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РОЗРАХУНКОВОСТІ КОНСТАНТИ КОНДУКТОМЕТРИЧНОЇ КОМІРКИ

Як було показано в підрозділі 1.3.3, суть диференційного методу вимірювання ЕПР зводиться до знаходження опору «віртуального» стовпа рідини довжиною ΔL_{21} , що утворюється як різниця вимірних опорів довгого та короткого стовпів. Причому умовою забезпечення розрахунковості є рівність діаметрів стовпів рідини та рівномірність розподілу густини електричного струму J в них.

Конструкції відомих первинних ДКК, які були розглянуті в підрозділі 1.4, під час їх виготовлення або використання вимагають застосування високих технологій. Поршнева ДКК, наприклад, вимагає дорогого інтерферометричного вимірювача лінійних переміщень з ціною найменшого розряду показувального пристрою 0,1 мкм, а ДКК Джонса із знімною подовжувальною трубкою вимагає надпрецизійної обробки торців секцій КК до класу поверхні «оптичний контакт». Дані технології, нажаль, поки недоступні вітчизняним виробникам. Найбільш простим методом реалізації ДКК з використанням доступних вітчизняних технологій та стандартних ЗВТ є конструкція ДКК на основі двох трубок однакового діаметру, але різної довжини (рис. 2.1). Саме такий тип ДКК є предметом подальших досліджень автора.

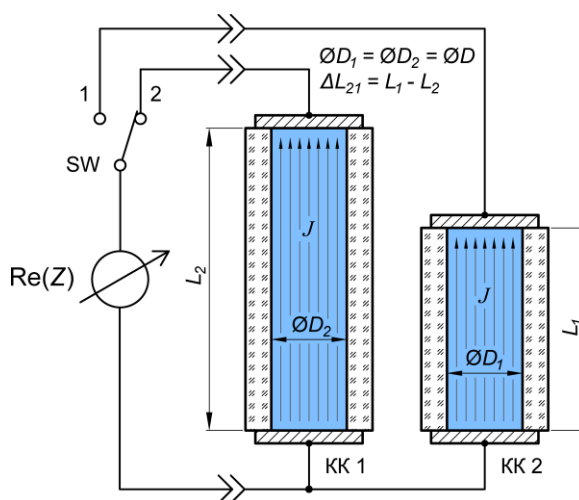


Рис. 2.1 Фізична модель ідеалізованої ДКК.

2.1 Фізична та математична модель диференційної кондуктометричної комірки Джонса для оцінювання нерівномірності густини розподілу струму

Фізична модель ідеалізованої двоелектродної КК як частини ДКК, розподіл густини електричного струму J в якій рівномірний по довжині стовпа рідини, а силові лінії поля колінеарні, зображена на рис. 2.2. Форма стовпа рідини в такій КК відповідає прямому круговому циліндру, а його опір R_{hom} розраховується за формулою:

$$R_{hom} = \frac{L}{A} \frac{1}{k} = \frac{4L}{\pi D^2} \frac{1}{k}. \quad (2.1)$$

Формула (2.1) відповідає рівномірному розподілу густини електричного струму J . В реальності, рівномірний розподіл струму в КК важко забезпечити. До факторів, що можуть призводити до порушення рівномірності розподілу густини електричного струму J в КК можна віднести наступне:

- можливі радіальні зсуви секцій в ДКК Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою;
- можлива нерівність внутрішніх діаметрів секцій ДКК Джонса;
- наявність в конструкції КК отворів для заповнення рідиною;
- наявність зазору між зовнішнім контуром електрода та скляною стінкою в поршневій ДКК.

Порушення рівномірності J в КК буде призводити до зміни ефективної площі поперечного перерізу та до зсуву [28, с. 23] результату вимірювання опору відносно опору ідеалізованої моделі (2.1) на відносну величину δ_R :

$$\delta_R = \frac{R_i^m - R_{hom,i}}{R_{hom,i}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

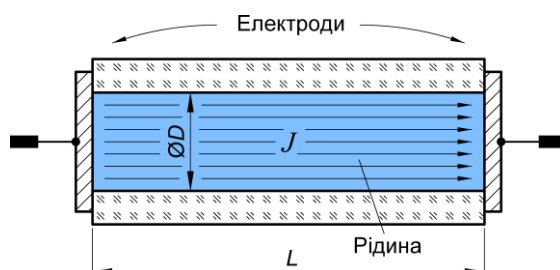


Рис. 2.2 Фізична модель ідеалізованої КК як частини ДКК.

де R_i^m – електричний опір i -го стовпа рідини із порушеною рівномірністю розподілу густини електричного струму, Ом;

$R_{hom,i}$ – електричний опір i -го стовпа рідини ідеалізованої моделі із рівномірним розподілом густини електричного струму, Ом.

В статичних умовах, коли потенціал не змінюється з часом, розподіл скалярного електричного потенціалу всередині стовпа рідини описується тривимірним рівнянням Лапласа в прямокутних Декартових координатах [36, 81]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (2.3)$$

де φ – це електричний скалярний потенціал, який пов'язаний із напруженістю електричного поля E ($E = -\nabla\varphi$), В;

x , y та z – відповідні просторові координати, м.

Для дослідження рівномірності розподілу густини струму в стовпі рідини довільної форми, яка відрізняється від форми прямого кругового циліндра, та розрахунку його електричного опору, доцільно використовувати ПЗ для комп'ютерного мультифізичного моделювання.

Формула (2.3) входить до складу багатьох програмних продуктів для комп'ютерного мультифізичного моделювання з використанням МКЕ [82, 83]. При використанні такого ПЗ вимірвальний сигнал може задаватись як в режимі заданої напруги, так і в режимі заданого струму.

В режимі заданої напруги, струм I_{cell} , що протікає через стовп рідини обчислюється шляхом інтегрування z складової щільності струму J_z :

$$I_{cell} = \int_A J_z dA, \quad (2.4)$$

яка в свою чергу обчислюється за формулою (2.5):

$$J_z = -k \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (2.5)$$

В режимі заданого струму, різниця потенціалів U_{cell} , що виникає на кінцях стовпа рідини внаслідок протікання струму, обчислюється шляхом інтегрування z складової напруженості електричного поля E_z :

$$U_{cell} = -\int_L E_z dL, \quad (2.6)$$

Таким чином опір i -го стовпа рідини R_i^m довільної форми в режимі заданої напруги буде обраховуватись за формулою (2.7), а в режимі заданого струму за формулою (2.8):

$$R_i^m = \frac{U_{cell}}{\int_A J_z dA}. \quad (2.7)$$

$$R_i^m = \frac{-\int_L E_z dL}{I_{cell}}. \quad (2.8)$$

Найбільш популярними ПЗ для мультифізичного моделювання і виконання подібних обчислень є Comsol Multiphysics, Ansys, Atran та Abaqus [84]. Серед них, одним із найпотужніших, точних та порівняно нескладним у вивченні є Comsol Multiphysics [85]. Усі дослідження моделей стовпів рідини, що висвітлені в цьому розділі були виконані автором з використанням цього ПЗ.

Дослідження характеристик стовпа рідини з використанням ПЗ Comsol Multiphysics виконується за алгоритмом, який складається з наступних кроків:

- введення компонент і змінних;
- виконання креслення або імпорт CAD геометрії стовпа рідини;
- опис матеріальних властивостей стовпа рідини;
- опис фізичних процесів, граничних умов та постановка задачі;
- створення кінцево-елементної сітки;
- налаштування та запуск обчислень;
- аналіз і візуалізація результатів.

2.2 Оцінювання похибок диференційної кондуктометричної комірки Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою

Як було зазначено в підрозділі 1.4.1, одними із основних проблем конструкції ДКК Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою, які впливають на

точність вимірювань, є радіальні зсуви секцій КК та можлива нерівність їх діаметрів. Це буде призводити до зміни ефективної площі поперечного перерізу стовпа рідини, і як результат – до методичної похибки δ_R (2.2).

Для встановлення залежностей зсуву опору δ_R (2.2) від величини радіального зсуву h та дослідження нерівномірності розподілу густини струму J в осьовому перерізі ДКК Джонса автором було обраховано електричні опори R_i^m ряду 3D-моделей стовпів рідини із різною величиною радіального зсуву.

Параметри налаштування моделі

При налаштуванні моделі були задані такі обов'язкові параметри: прикладена напруга на кінцях стовпа рідини $U_{cell} = 1$ В; ЕПР $k = 0,1$ См·м⁻¹; відносна діелектрична проникність розчину $\epsilon_r = 77$ [86, 87]; температура 25 °С. Внеском розповсюдження крайових полів у бічних кварцових стінках КК знехтували, тому границі моделі були електрично ізольовані, а результатом обрахунку моделі є об'ємний опір R_i^m .

На точність результатів моделювання значною мірою впливає розмір елементів сітки 3D-моделі. Це особливо важливо для невеликих моделей із високою кривизною поверхні. При моделюванні використовувалися такі параметри елементів тетраедричної сітки: максимальний розмір елемента $2,18 \cdot 10^{-3}$ м; мінімальний розмір елемента $2,18 \cdot 10^{-5}$ м; максимальна швидкість росту елемента 1,3; коефіцієнт кривизни 0,2; роздільна здатність вузьких областей 1. Ці параметри відповідають вбудованим системним налаштуванням «extremely fine», які забезпечують найточніший обрахунок моделі. Кінцево-елементна сітка типової 3D-моделі стовпа рідини показана на рис. 2.3.

Результати моделювання

Як об'єкт для конкретних розрахунків була обрана ДКК Джонса із наступними геометричними розмірами: внутрішній діаметр $D = 20$ мм, довжина центральної знімної подовжувальної секції $L = 60$ мм, довжина бічних секцій

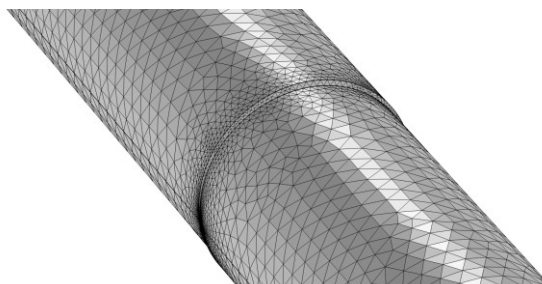


Рис. 2.3 Кінцево-елементна сітка типової 3D-моделі стовпа рідини, який формується в ДКК Джонса за умови наявності радіального зсуву секцій.

$l = 40$ мм. Ці геометричні параметри дуже близькі до розмірів первинних ДКК, які використовуються в еталонах НМІ Словаччини та Японії [53, 57]. У даному дослідженні похибка δ_R (2.2) була розрахована з урахуванням трьох можливих варіантів спотворення циліндричності поверхні стовпа рідини [88].

Варіант 1

Є дві трубки з однаковим внутрішнім діаметром: $D_1 = D_2 = D$. Проте при кожному складанні КК можуть виникати радіальні зсуви трубок величиною h . При вимірюванні опору R_1^m при реалізації диференційного методу (формула (1.17)) можливий лише один радіальний зсув поверхонь трубок. Фізична модель такої КК показана на рис. 2.4. Утворення східчастої форми стовпа рідини при використанні ДКК Джонса призводить до суттєвої (приблизно в 5 разів) зміни розподілу густини струму J (див. рис. 2.5) і, як наслідок, до похибки δ_R вимірювання опору (2.2). Графік залежності похибки δ_R , яка може виникати в цьому випадку для ряду геометричних параметрів КК, наведено на рис. 2.6.

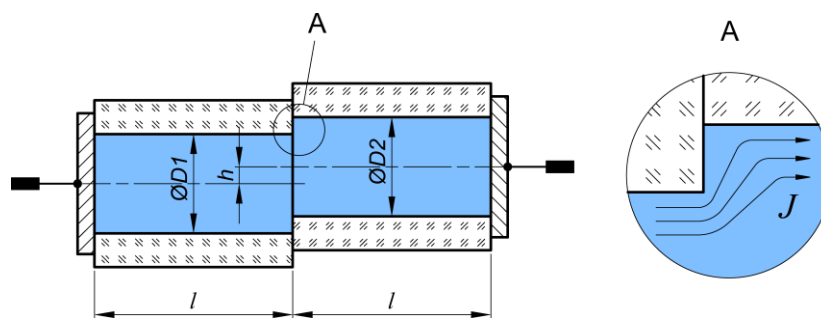


Рис. 2.4 Фізична модель ДКК Джонса без центральної подовжувальної трубки.

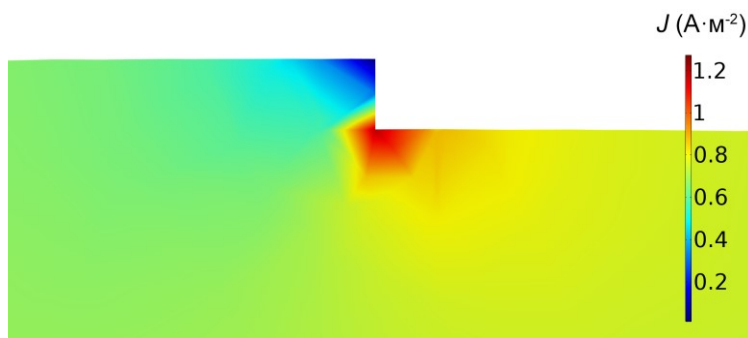


Рис. 2.5 Розподіл густини струму J в центральному перерізі моделі стовпа рідини з радіальним зсувом секцій ($D = 20$ мм, $l = 40$ мм, $L = 60$ мм, $h = 0,6$ мм).

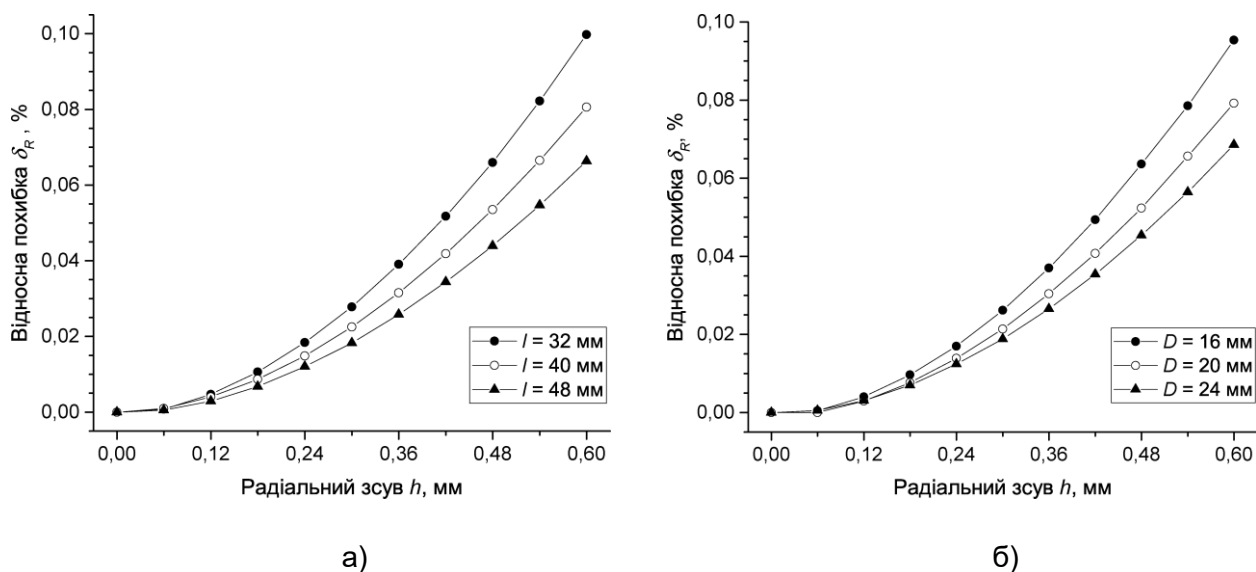


Рис. 2.6 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від величини радіального зсуву h : а) – монтаж із двох трубок, $D_1 = D_2 = 20$ мм, $l = 32$ мм, 40 мм, 48 мм; б) – монтаж із двох трубок, $l = 40$ мм, $D = 16$ мм, 20 мм, 24 мм.

Як видно із графіку, похибка δ_R для типової конструкції ДКК Джонса із внутрішнім діаметром $D = 20$ мм та монтажем із двох трубок може сягати 0,08 % за радіального зсуву трубок в 0,6 мм.

Під час вимірювання опору R_2^m при реалізації диференційного методу, можливі два радіальні зсуви секцій ДКК. Їхні фізичні моделі наведено на рис. 2.7. Похибка (2.2), яка може виникати в цьому випадку показана на рис. 2.8. Графіки похибок для моделі на рис. 2.8б і рис. 2.8в однакові. Це означає, що порушення лінійності поля внаслідок кожного радіального зсуву не перекриваються між

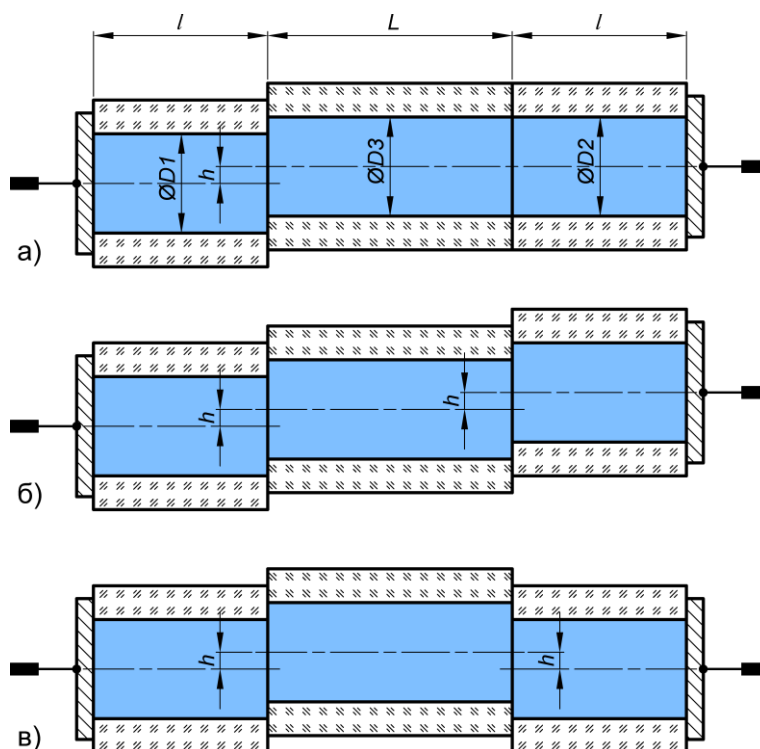


Рис. 2.7 Спрощені фізичні моделі ДКК Джонса у випадку монтажу із центральною подовжувальною коміркою і наявного радіального зсуву h .

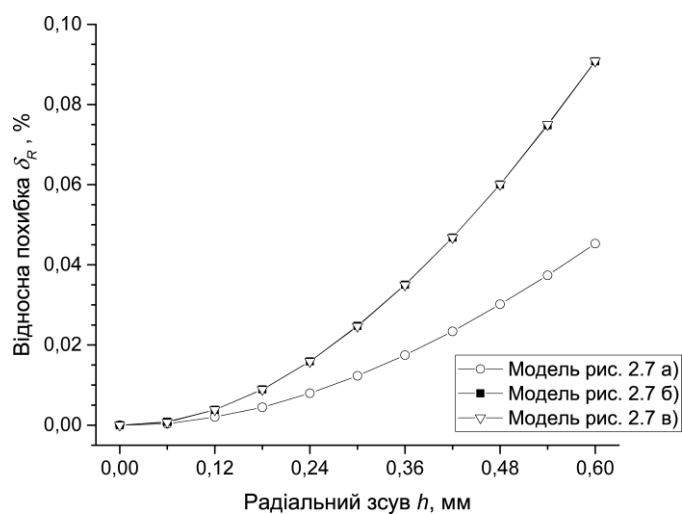


Рис. 2.8 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від величини радіального зсуву h (монтаж із трьох трубок, $D = 20$ мм, $l = 40$ мм $L = 60$ мм).

собою. Відповідно, похибка внаслідок двох радіальних зсувів не залежить від їх взаємного розташування. Однак ця похибка залежить від кількості цих зсувів. За результатами обрахунків моделей похибки адитивно складаються.

Варіант 2

Для спрощення обчислювальних процедур розглядається лише модель рис. 2.4. Задавалися такі умови: радіальний зсув відсутній ($h=0$), проте через технологічні дефекти під час виготовлення трубок вони мають різні діаметри $D_1 \neq D_2$. Різниця діаметрів позначається так: $D_1 - D_2 = \Delta D$, мкм. Похибка (2.2) зумовлена можливою різницею діаметрів ΔD розраховувалася за двох значень внутрішнього діаметра $D = 10$ мм і $D = 20$ мм. Результати обчислень наведено на рис. 2.9. Якщо порівняти ці результати з графіками на рис. 2.6, очевидно, що за $D = 20$ мм різниця діаметрів вносить у 30 разів більшу похибку, ніж радіальний зсув.

Варіант 3

Третій варіант є комбінацією перших двох. Також для спрощення обчислювальних процедур розглядалася лише модель рис. 2.4. Похибка (2.2) обчислюється за умови, що є радіальний зсув трубок ($h \neq 0$) та є різниця в їх діаметрах $D_1 - D_2 = \Delta D$. Результати розрахунку похибки в залежності від можливого радіального зсуву h для трьох значень різниці діаметрів трубок $D = 5$ мкм, 10 мкм та 20 мкм наведено на рис. 2.10.

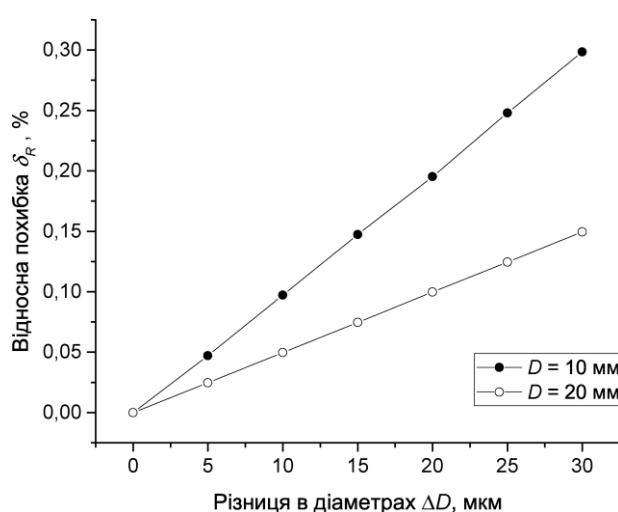


Рис. 2.9 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від різниці діаметрів трубок ΔD (монтаж із двох трубок, радіальний зсув відсутній ($h = 0$), $l = 40$ мм, $D_1 \neq D_2 \approx 10$ мм, 20 мм).

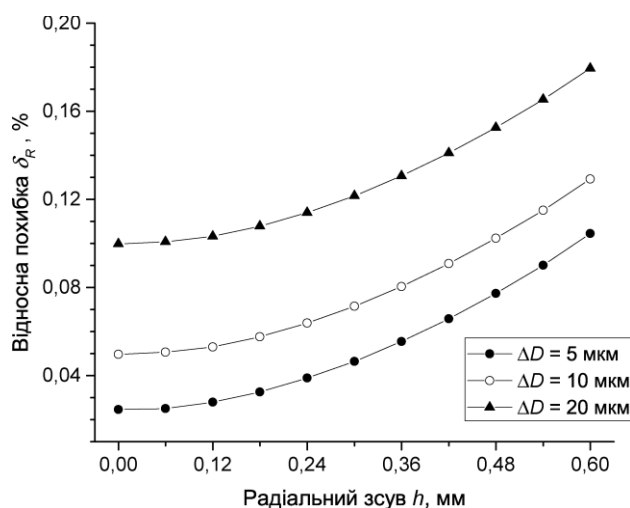


Рис. 2.10 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від різниці діаметрів трубок ΔD та радіального зсуву h (монтаж із двох трубок, $l = 40$ мм, $D_1 \neq D_2 \approx 20$ мм, $\Delta D = 5$ мкм, 10 мкм, 20 мкм).

Похибка, показана на рис. 2.9, є детермінованою. Тому її можна використовувати як поправку для зменшення систематичної похибки. Щодо похибок на рис. 2.6, рис. 2.8, рис. 2.10 слід зазначити, що радіальний зсув h важко контролювати під час вимірювань. Його величина наперед невідома. Тому ці похибки слід відносити до випадкових похибок. Функція густини ймовірності [89, 90] такої похибки також невідома. За інтуїцією вона має бути Гауссовою [91], але довести це не має змоги, оскільки це вимагає виконання великої кількості вимірювань опору екземпляру ДКК Джонса постійно складаючи і розбираючи її. З врахуванням термостатування КК це дослідження може зайняти не один місяць.

Однак, якщо конструкція КК дозволяє визначити максимально можливе значення радіального зсуву h_{max} секції, то можна оцінити непевність [89] типу В $u_{B,rd}(R_i)$, обумовлену радіальним зсувом, використавши рівновірогідну (прямокутну) функцією розподілу [92]. В такому разі вона буде обчислюватись за формулою [93–95]:

$$u_{B,rd}(R_i) = \frac{\delta_{R,i}^{max} R_{hom,i}}{100\sqrt{3}}, \quad (2.9)$$

де $\delta_{R,i}^{max}$ – значення зсуву опору для i -го стовпа рідини, обраховане для моделі

стовпа рідини із максимально можливим радіальним зсувом h_{max} , %;

$R_{nom,i}$ – електричний опір i -го стовпа рідини ідеалізованої моделі із рівномірним розподілом густини електричного струму, Ом.

2.3 Оцінювання поправок на нерівномірність розподілу густини струму в диференційній комірці Джонса із бічним підведенням рідини

Одним із способів унеможливлення впливів, зумовлених радіальними зсувами секцій ДКК Джонса під час реалізації диференційного методу вимірювання, є запропоноване автором використання двоелектродних КК різної довжини з фіксованою геометрією стовпа рідини. Тобто необхідно забезпечити наявність двох стовпів рідини різної довжини за умови рівності їх внутрішніх діаметрів. Такі КК повинні мати у своїй конструкції отвори для заповнення досліджуваною рідиною. Фізичну модель такої КК наведено на рис. 2.11.

Отвори для заповнення в моделі КК, зображеній на рис. 2.11, призводять до зміни (приблизно в 6 разів) рівномірності розподілу густини струму J (див. рис. 2.12) та до збільшення ефективної площі поперечного перерізу стовпа рідини, що, у свою чергу, зменшує його електричний опір R_i^m . Однак цей вплив є сталим, тому зсув опору δ_R за формулою (2.2) може бути використаний як поправка до результату вимірювання.

Для дослідження величини зсуву опору δ_R та встановлення функціональних залежностей автором були обчислені електричні опори 3D-моделей стовпів рідини

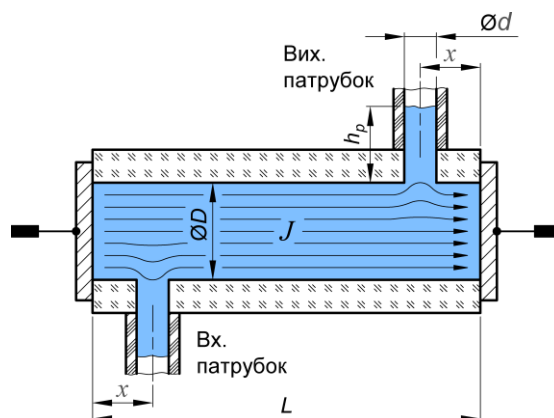


Рис. 2.11 Фізична модель двоелектродної КК з бічним підведенням рідини.

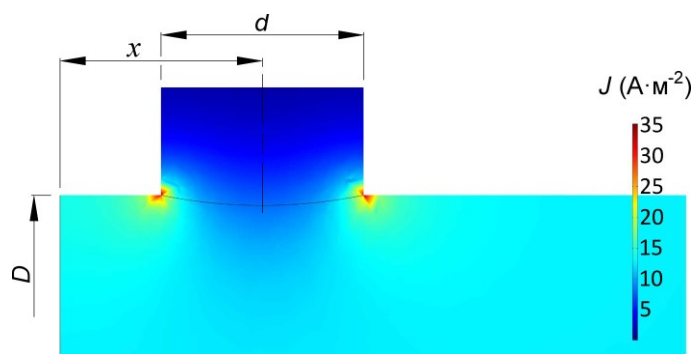


Рис. 2.12 Розподіл густини струму J в центральному перерізі моделі стовпа рідини біля отвору для заповнення ($D = 10$ мм, $d = 40$ мм, $L = 50$ мм, $x = 2$ мм).

ряду геометричних параметрів таких як діаметр D , довжина L , положення отворів x та їх діаметр d [96]. Кінцево-елементна сітка типової 3D-моделі стовпа рідини, яка моделює наявність отворів для заповнення наведена на рис. 2.13.

Параметри налаштування моделі

Під час налаштування моделі були задані ті самі параметри, що і для моделі, розглянутої в підрозділі 2.2, за винятком того, що використовувався режим заданого струму. Величина струму, заданого в моделі, становила $I_{cell} = 1$ мА.

Вплив стовпа електроліту в патрубку, параметр h_p

Для отримання кількісних характеристик зсуву опору δ_R для ряду геометричних розмірів КК та параметрів отворів для заповнення постало завдання

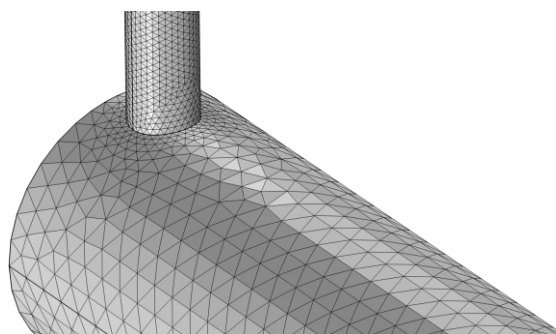


Рис. 2.13 Кінцево-елементна сітка типової 3D-моделі стовпа рідини, яка моделює наявність отворів для заповнення досліджуваною рідиною.

вибору достатньої величини параметра h_p у 3D-моделях стовпів рідини для забезпечення повноти оцінювання зсуву δ_R . З цією метою було проведено окреме дослідження впливу параметра h_p на електричний опір стовпа рідини.

Результати досліджень показують, що за відношення діаметра КК до діаметра отворів $D/d \geq 2,5$ весь ефект від наявності отворів визначається довжиною стовпа рідини в отворах КК $h_p \leq 1,5d$ (рис. 2.14а), а при відношенні $D/d \geq 5$ – всього $h_p \leq d$ (рис. 2.14б). Подальше збільшення величини h_p не впливає на зміну опору стовпа рідини, а лише призводить до збільшення машинного часу обчислення моделей.

Вплив отворів для заповнення для ряду геометричних розмірів L та D

Для ряду геометричних розмірів КК були отримані залежності зсуву опору δ_R (2.2) від довжини стовпа рідини L (рис. 2.15а) та його діаметра D (рис. 2.15б) за параметрів отворів $d = 2$ мм та $x = 2$ мм. Аналіз отриманих залежностей показує, що для КК довжиною L від 25 мм до 100 мм і діаметром D від 10 мм до 25 мм модуль зсуву опору $|\delta_R|$ не перевищує 0,1 %.

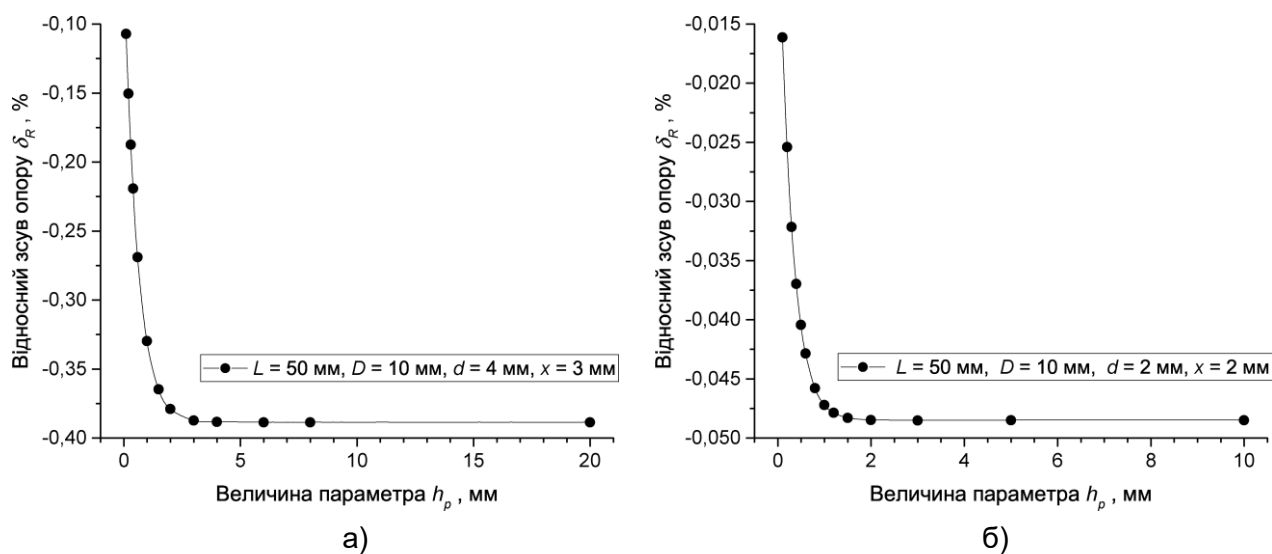


Рис. 2.14 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від величини параметра h_p : а) – $L = 50$ мм, $D = 10$ мм, $d = 4$ мм, $x = 3$ мм; б) – $L = 50$ мм, $D = 10$ мм, $d = 2$ мм, $x = 2$ мм.

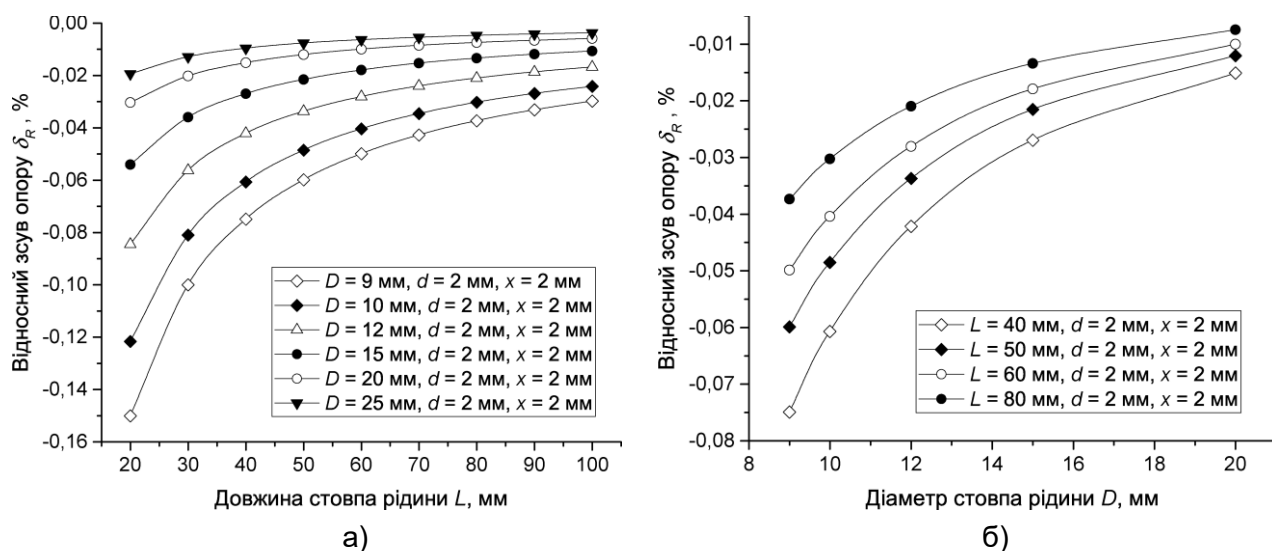


Рис. 2.15 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від геометричних розмірів стовпа рідини L і D : а) – графік залежності зсуву опору δ_R від довжини стовпа рідини L ($d = 2$ мм, $x = 2$ мм, $D = 9$ мм, 10 мм, 12 мм, 15 мм, 20 мм, 25 мм); б) – графік залежності зсуву опору δ_R від діаметра стовпа рідини D ($d = 2$ мм, $x = 2$ мм, $L = 40$ мм, 50 мм, 60 мм, 80 мм).

Вплив діаметра отворів d

Діаметр отворів для заповнення КК істотно впливає на опір стовпа рідини, особливо це помітно при зменшенні відношень D/d і L/D . Залежності зсуву опору δ_R для КК різної довжини з діаметром $D = 10$ мм наведено на рис. 2.16. З графіка видно, що більш значне зниження опору КК спостерігається при зменшенні відношення L/D . Відносно мале значення зсуву δ_R має місце за діаметра отворів $d \leq 2$ мм (тобто за співвідношення $D/d \geq 5$).

Вплив положення отворів по довжині комірки

Положення бічних отворів по довжині КК практично не впливає на величину зсуву δ_R . Зміна опору відбуваються в тисячних частках відсотка. Результати моделювання показують, що найбільший вплив на опір КК відбувається, коли отвори знаходяться впритул до електродів, а найменший коли отвори знаходяться один навпроти одного (рис. 2.17).

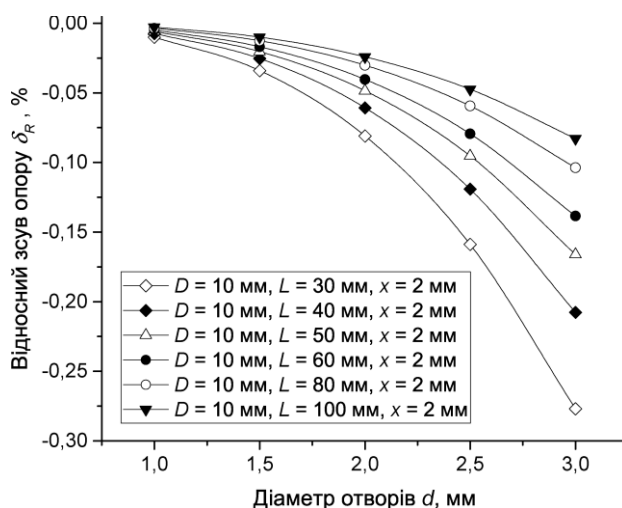


Рис. 2.16 Графіки залежностей відносного зсуву опору δ_R від діаметра отворів d ($D = 10$ мм, $x = 2$ мм, $L = 30$ мм, 40 мм, 50 мм, 60 мм, 80 мм, 100 мм).

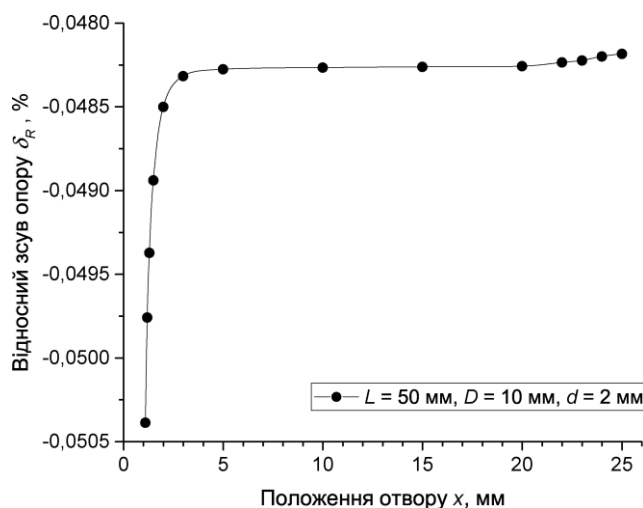


Рис. 2.17 Графік залежності відносного зсуву опору δ_R від положення x отворів для заповнення по довжині КК ($D = 10$ мм, $L = 50$ мм, $d = 2$ мм).

Величина зсуву опору δ_R , коли отвори розташовані поблизу електрода, має особливе значення. Конструкція з параметром розташування отворів $x \leq d/2$ дає змогу відносно легко витіснити бульбашки повітря під час заповнення КК.

2.4 Порівняльний аналіз поправок на нерівномірність розподілу густини струму в диференційній кондуктометричній комірці з торцевим та бічним підведенням рідини

Другим варіантом двоелектродної КК із фіксованою геометрією стовпа рідини

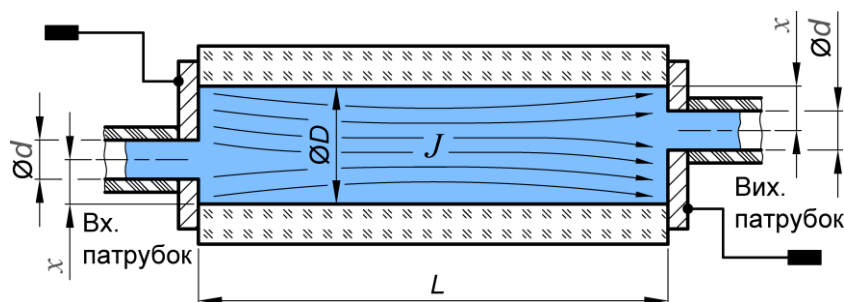


Рис. 2.18 Фізична модель двоелектродної КК з торцевим підведенням рідини.

є конструкція з отворами для заповнення, виконаними в електродах комірки. Фізична модель такої КК наведена на рис. 2.18.

Для дослідження зсуву опору δ_R моделі, зображеної на рис. 2.18 (далі – модель А) та порівняння його із значенням, характерним для моделі з бічним підведенням рідини (рис. 2.11, далі – модель Б), автором були обчислені електричні опори 3D-моделей стовпів рідини ряду аналогічних геометричних параметрів – довжини L , діаметра D , положення отворів для заповнення x та їх діаметра d [97]. Під час виконання обчислень використовувалися ті самі параметри налаштування моделі, що і для моделі Б у підрозділі 2.3.

Вплив отворів для заповнення для ряду геометричних розмірів L та D

За результатами обчислень за різних геометричних параметрів L та D було отримано залежності зсуву опору δ_R моделі А від цих параметрів (рис. 2.19). На відміну від моделі Б (рис. 2.11), отвори для заповнення в моделі А зменшують ефективну площу поперечного перерізу стовпа рідини і тим самим збільшують електричний опір R_i^m комірки. Тому зсув опору δ_R (2.2) для такої моделі КК має додатне значення.

Для того, щоб порівняти зсув опору δ_R моделі А та моделі Б і знайти різницю в абсолютних значеннях зсувів опору Δ_δ , використовувався наступний вираз:

$$\Delta_\delta = |\delta_{R,a}| - |\delta_{R,b}|, \quad (2.10)$$

де $|\delta_{R,a}|$ – модуль значення зсуву опору для моделі А, %;

$|\delta_{R,b}|$ – модуль значення зсуву опору для моделі Б, %.

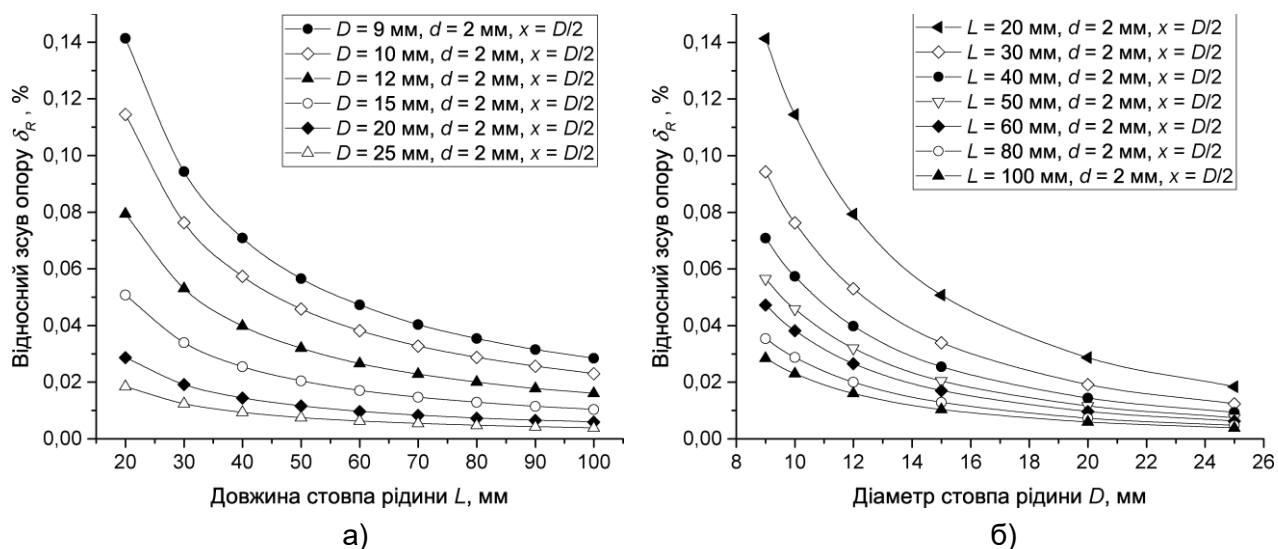


Рис. 2.19 Графіки залежності відносного зсуву опору δ_R від геометричних розмірів стовпа рідини L і D : а) – графік залежності зсуву опору δ_R від довжини стовпа рідини L ($d = 2$ мм, $x = D/2$, $D = 9$ мм, 10 мм, 12 мм, 15 мм, 20 мм, 25 мм); б) – графік залежності зсуву опору δ_R від діаметра стовпа рідини D ($d = 2$ мм, $x = D/2$, $L = 20$ мм, 30 мм, 40 мм, 50 мм, 60 мм, 80 мм, 100 мм).

Результати обчислень показують, що для КК довжиною до 100 мм з діаметром $D \leq 20$ абсолютне значення зсуву $|\delta_{R,a}|$ моделі А на 0,0005–0,007 % менше, згідно з рівнянням (2.10), ніж абсолютне значення зсуву $|\delta_{R,b}|$ моделі Б за тих самих геометричних параметрів L , D і d . Розташування отворів для моделі А $x = D/2$, а для моделі Б – 2 мм. У відносних одиницях ця різниця становить 3–6 %. Отже, ця різниця недостатньо велика, щоб зробити висновок про перевагу моделі А над моделлю Б. Більш важливою відмінною рисою моделі А порівняно з моделлю Б є те, що зсув опору моделі А має додатний знак, на відміну від моделі Б. Оскільки по абсолютному значенню зсуви опорів моделей А і Б майже однакові, а різняться тільки знаками, ця властивість дозволяє розробити модель гібридної КК, де є отвір в електроді з одного боку та отвір у стінці з іншого. У такій комірці з певними геометричними параметрами L , D і d зсув опору δ_R буде дорівнювати нулю, а вимірне значення ЕПР k відповідатиме результату ідеалізованої КК з рівномірним розподілом густини струму рис. 2.2.

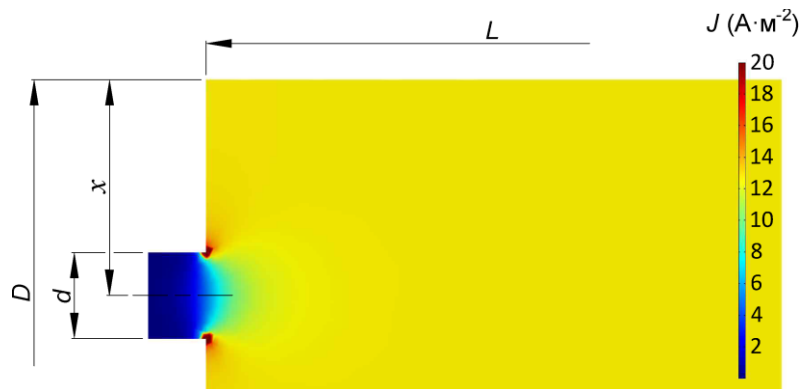


Рис. 2.20 Розподіл густини струму J в центральному перерізі моделі стовпа рідини біля отвору для заповнення ($D = 10$ мм, $d = 2$ мм, $L = 50$ мм, $x = D/2$).

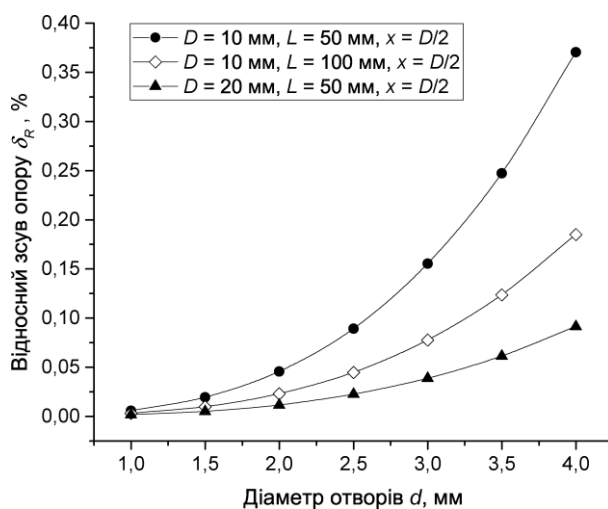


Рис. 2.21 Графіки залежності відносного зсуву опору δ_R від діаметра отворів d ($x = D/2$, $D = 10$ мм, 20 мм, $L = 50$ мм, 100 мм).

Вплив діаметра отворів d

Так само, як і у випадку моделі Б, діаметр отворів для заповнення в моделі А призводить до суттєвого порушення рівномірності розподілу густини струму J (див. рис. 2.20).

Залежності зсуву опору δ_R для КК різної довжини з діаметрами $D = 10$ мм і $D = 20$ мм наведені на рис. 2.21. Аналіз отриманих залежностей показує, що діаметр отворів для заповнення істотно впливає на опір КК. При збільшенні діаметра отворів у 4 рази зсув опору δ_R зростає у 10-35 разів залежно від значень відношень D/d та L/D .

Оскільки діаметр отворів істотно впливає на опір комірки, виникає завдання виготовлення прецизійних отворів у деталях КК. Для моделі А, при використанні металевих електродів, виготовлення прецизійного отвору не становить значної складності. Стандартні розгортки дозволяють забезпечити поле допуску ± 5 мкм для діаметрів до 3 мм, що відповідає міжнародному квалітету точності IT7 [98]. Для моделі Б виготовлення отворів у склі із зазначеним допуском є значно складнішим завданням, яке потребує застосування спеціального ріжучого та притирального інструменту, а також складної технології обробки.

Вплив положення отворів по довжині комірки

Положення отворів уздовж електродів практично не впливає на величину зсуву δ_R . Як і в моделі Б, зміна опору відбувається у тисячних частках відсотка. Результати моделювання показують, що найбільший вплив на опір КК спостерігається у випадку, коли отвори розташовані впритул до стінки КК, а найменший – коли отвори розташовані по осі КК (рис. 2.22).

Для моделі А параметр позиціонування отвору x дещо менш контрольований порівняно з моделлю Б. Однак цю проблему можна вирішити, якщо виготовити електроди того самого діаметра, що і зовнішній діаметр скляної трубки КК. Наприклад, електроди і скляна трубка КК можуть встановлюватися у блок з

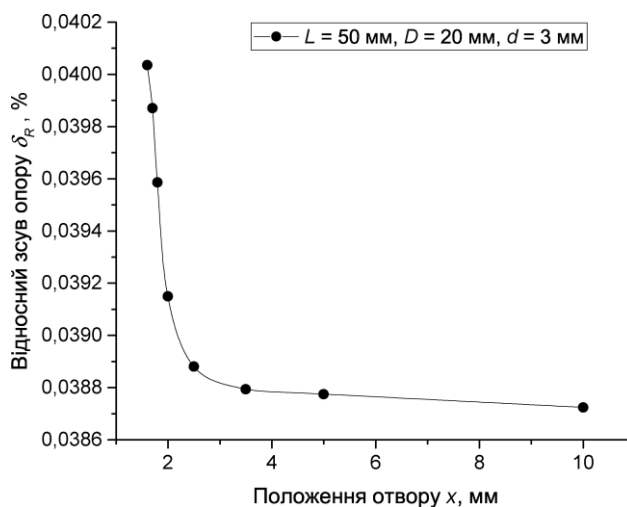


Рис. 2.22 Графік залежності відносного зсуву опору δ_R від положення x отворів для заповнення вздовж електродів КК ($D = 20$ мм, $L = 50$ мм, $d = 3$ мм).

діелектричного матеріалу із V-подібною формою опорної поверхні, що забезпечує їх точне позиціонування. За такої конструкції можливі радіальні зсуви електродів будуть мінімальними і можуть бути виміряні за допомогою індикатора годинникового типу. Максимальний спостережуваний радіальний зсув електрода може бути використаний в подальших обчисленнях моделі стовпа рідини для оцінювання стандартної непевності типу В за формулою (2.9).

2.5 Оцінювання точності результатів обчислень опору стовпів рідини

Для оцінювання точності результатів обчислення опору стовпів рідини при мультифізичному моделюванні з використанням МКЕ, значення опору R_i^m , отримане в результаті обчислення 3D-моделей циліндричних стовпів рідини, порівнювалося із значенням опору $R_{hom,i}$, розрахованим за геометричними розмірами ідеалізованої моделі з використанням формули (2.1). Відносний зсув опору δ_R (2.2) у цьому випадку характеризує відносну похибку обчислення опору стовпів рідини при мультифізичному моделюванні (таблиця 2.1). Ця похибка

Таблиця 2.1

Точність обчислення опору стовпів рідини при моделюванні

Геометричні розміри стовпа рідини	Розраховане значення опору $R_{hom,i}$, Ом	Обраховане значення опору при моделюванні R_i^m , Ом	Відносна похибка обчислення δ_R , %
$D = 1$ мм, $L = 100$ мм	1273239,54	1273242,04	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$D = 9$ мм, $L = 40$ мм	6287,60269	6287,61038	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$D = 10$ мм, $L = 10$ мм	1273,23954	1273,23975	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$D = 25$ мм, $L = 100$ мм	2037,18327	2037,18507	$8,8 \cdot 10^{-5}$

зумовлена методом чисельного розрахунку, алгоритмами ПЗ, а також геометричними розмірами тетраедральних елементів при дискретизації простору, в якому досліджується нерівномірність електричного поля.

Особливо інформативними є результати для моделей малих розмірів, оскільки вони мають найбільшу кривизну поверхні. У всіх виконаних обчисленнях 3D-моделей стовпів рідини відносна похибка δ_R не перевищувала 0,0002 % , що свідчить про достатню точність використаного методу моделювання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Радіальні зсуви секцій КК, які можуть виникати під час застосування ДКК Джонса із змінною центральною подовжувальною трубкою, яку використовують в багатьох НМІ провідних держав світу, призводять до суттєвих похибок у визначенні опору КК. Для типової конструкції ДКК, яка складається із трьох секцій (внутрішній діаметр $D = 20$ мм, довжина центральної секції $L = 60$ мм, довжина бічних секцій $l = 40$ мм) за радіального зсуву в 0,6 мм похибка може сягати 0,08 % (без центральної секції) та 0,09 % (з центральною секцією). Цей тип похибки слід відносити до випадкової. Її не можна компенсувати, але для деяких конструкцій КК де можна встановити максимально можливе значення радіального зсуву, цю похибку можна оцінити і враховувати в бюджеті непевності результату вимірювання.

2. Нерівність діаметрів секцій ДКК Джонса вносить у 30 разів більшу похибку, ніж їх радіальний зсув для зазначених геометричних співвідношень.

3. Вплив отворів для заповнення в двоелектродній КК призводить до систематичного зсуву опору відносно ідеалізованої моделі КК без отворів з рівномірним розподілом густини електричного струму. Цей тип похибки може бути використаний як поправка до результату вимірювання опору.

4. Конструкція КК із отворами в бічній поверхні має від'ємне значення зсуву, тоді як конструкція з отворами в електродах – додатне. За абсолютними значеннями зсуви опорів двох моделей майже однакові за одних і тих же геометричних параметрів КК.

5. Положення отворів в обох моделях КК майже не впливає на значення опору (зміни становлять тисячні частки відсотка).

6. Протилежність знаків зсувів опорів та майже однаковість їх абсолютних значень дозволяє розробити гібридну конструкцію КК, у якій отвір розташовано в електроді з одного боку та у стінці – з іншого. У такій комірці з

певними геометричними параметрами L , D і d зсув опору може бути практично нульовим.

Посилання [28], [36], [53], [57], [81–98], див. список використаних джерел стор. 161–176.

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ІМПЕДАНСУ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ КОМІРОК

3.1 Інформаційно-вимірювальна система для аналізу імпедансних характеристик диференційних кондуктометричних комірок Джонса

Експериментальне визначення опору стовпа рідини потребує виконання комплексу заходів для забезпечення правильності вимірювань об'єкта, яким є КК, заповнена досліджуваною рідиною. До таких заходів, зокрема, належать підключення об'єкта вимірювання, врахування початкових умов вимірювання (процедури корекції імпедансу «short», «open» та «load»), сканування імпедансу КК у заданому діапазоні частот, термостатування, а також спостереження динаміки температурної стабілізації (виходу на «плато»).

Слід зазначити, що на еталонному рівні вимірювання ЕПР виконують за температури досліджуваної рідини в межах $(25,000 \pm 0,005)$ °С з обов'язковою фіксацією поточного значення температури. Час температурної стабілізації залежить від фактичної маси, початкової температури та теплоємності досліджуваної рідини і частин КК і в більшості випадків становить від 30 хв у разі застосування рідинного термостата до 3 год у разі використання повітряного термостата. Встановлення значення імпедансу КК за температури в межах ± 5 мК без застосування ПЗ для автоматичного збору та візуалізації даних є практично неможливим.

Для виконання комплексу заходів з аналізу імпедансних характеристик ДКК під час експериментальних досліджень було використано інформаційно-вимірювальну систему (ІВС) [89], блок-схему якої наведено на рис. 3.1. Об'єкт вимірювання (КК з досліджуваним розчином) в ІВС під'єднується за допомогою чотирипарного підключення до прецизійного імпедансметра МНС 1100 [99] виробництва ТОВ «КПФ «Промікс», який з'єднано з ПЕОМ через послідовний порт стандарту RS-232 [100]. Передавання даних від імпедансметра до ПЕОМ здійснюється за протоколом Modbus RTU [101] під керуванням спеціально

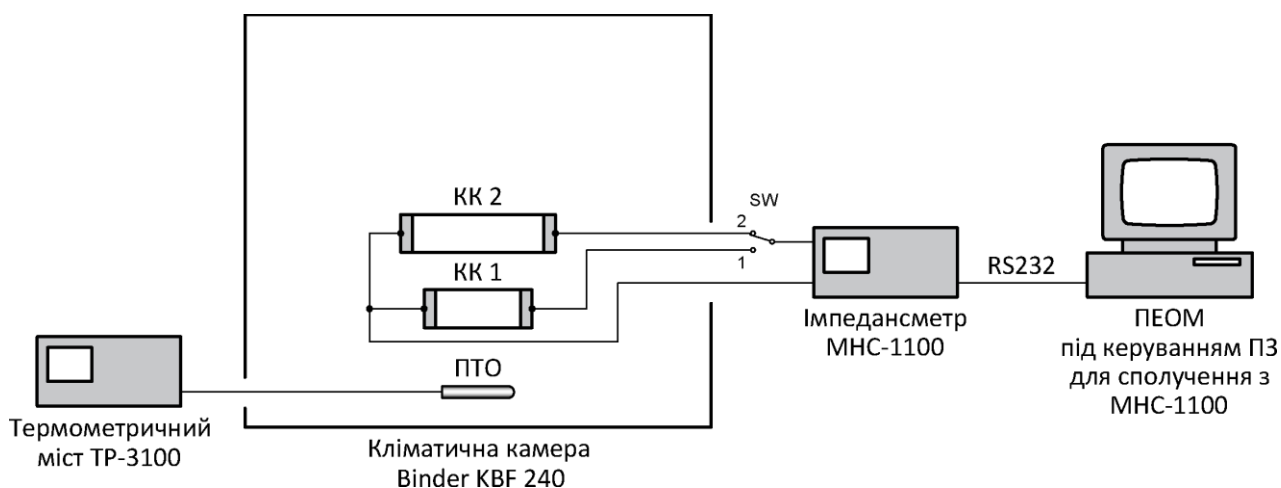


Рис. 3.1 Структурна схема ІВС для аналізу імпедансних характеристик ДКК.

розробленого автором ПЗ [102] для автоматичного збору та візуалізації результатів вимірювань. Більш детальний опис розробленого ПЗ, протоколу зв'язку із приладом та формату файлу результатів вимірювань наведено у додатку А.

Імпедансметр було відкалібровано з використанням однозначних мір електричного опору (ОМЕО) Р3030, каліброваних у лабораторії РТВ. Чотирипарне підключення КК до імпедансметра буде далі розглянуто в підрозділі 3.1.1.

Для термостатування ДКК розбірної конструкції з однією парою електродів використовувалася кліматична камера КВФ 240 виробництва Binder GmbH [103], а для заглибної ДКК (із двома парами електродів) застосовувався модернізований термостат ТВП-6 зі складу державного еталона зі стабільністю підтримання температури ± 5 мК. ДКК та еталонний ПТО 670SQ [104] виробництва Isothermal Technology Limited розташовувалися в безпосередній близькості один до одного. При використанні кліматичної камери ДКК та еталонний ПТО 670SQ розміщували у спеціальній напіввідкритій коробці з теплоізоляційного матеріалу для зменшення флуктуацій температури та покращення однорідності температурного поля.

Еталонний ПТО 670SQ у комплекті з термометричним мостом ТР-3100 [105] виробництва ДП «НВЦ «Енергоімпульс» ІЕД НАН України» було калібровано з використанням двох реперних точок [106, 107] Міжнародної температурної шкали МТШ-90 виробництва Isothermal Technology Limited — потрійної точки води В11-65-270 [108] та точки плавлення галію ІТЛ-М-17401(О) [109]. Реперні точки, у свою чергу, були калібровані в лабораторії РТВ.

3.1.1 Чотирипарне підключення кондуктометричної комірки

Для вимірювання імпедансу об'єкта існує ряд схем його підключення. Вони відрізняються рівнем захисту від впливу опорів підвідних провідників, паразитних провідностей, ступенем біфілювання струмових і потенціальних контурів, а також складністю реалізації та досяжними метрологічними характеристиками. Основні п'ять схем підключення наведені на рис. 3.2.

Двозатискна схема підключення

У двозатискній схемі підключення об'єкта (рис. 3.2а) використовуються лише дві клеми для вимірювання імпедансу. Ця схема є найпростішою, але водночас має найгірші метрологічні характеристики. Оскільки клеми мають скінченні фізичні розміри, така схема характеризується невизначеним значенням контактного опору, наявністю взаємної індуктивності та ємності між вимірювальними проводами, клемми і зовнішніми провідниками [110, с. 87]. Для прецизійних вимірювань ця схема не застосовується, оскільки вимірювання різниці потенціалів приладом виконується на значній відстані від внутрішніх визначальних точок імпедансу об'єкта.

Чотирізатискна схема підключення

В чотирізатискній схемі (four-terminal, 4Т), також відомій як схема Вільяма Томсона (лорда Кельвіна) [111], використовуються дві струмові та дві

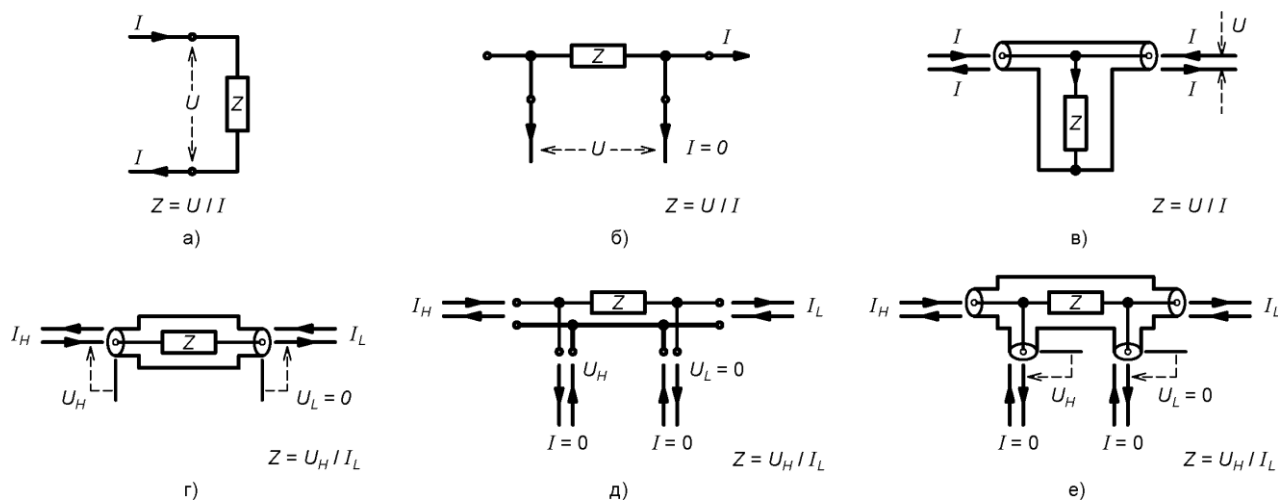


Рис. 3.2 Основні схеми підключення об'єкта при вимірюванні імпедансу.

потенціальні клеми (рис. 3.2б). Ця схема добре усуває похибки, зумовлені падінням напруги на підвідних провідниках, однак її метрологічні характеристики є високими лише під час вимірювань на постійному струмі або на низьких частотах при середніх значеннях імпедансу [110, с. 88]. Підвідні провідники створюють електричні та магнітні поля, а за високих значень імпедансу навіть дуже малі паразитні провідності між проводами можуть призводити до суттєвих похибок.

Чотиризатискна коаксіальна схема підключення

Ця схема підключення (рис. 3.2в) формально ідентична до чотиризатискної. Відмінність полягає в розташуванні клем попарно — окремо для потенціальних і окремо для струмових ланцюгів. Близьке розташування провідників з різними потенціалами в коаксіальних кабелях призводить до шунтування об'єкта ємністю кабелю. Це викликає зсув фаз між струмом і напругою, тому така схема придатна лише для відносно низьких частот вимірювального сигналу [110, с. 88]. Умовою правильного визначення імпедансу за цією схемою є рівність вхідного і вихідного струмів, а також відсутність струму в провідниках, у яких вимірюється напруга.

Двозатискне парне підключення

Схема двозатискного парного підключення (two-terminal pair, 2TP) (рис. 3.2г) краще підходить для вимірювання високоомних об'єктів [110, с. 88]. Вхідний струм I_H не дорівнює вихідному струму I_L через наявність витоків на екран, зумовлених паразитними провідностями. Однак це не впливає на результат визначення імпедансу, який розраховується як $Z = U_H / I_L$. Оскільки різниця потенціалів $U_L = 0$, струму I_L не протікає через паразитні провідності правої клемної пари. Недоліком цієї схеми, як і двозатискної, є наявність похибки, зумовленої невизначеним значенням контактного опору.

Чотиризатискне парне підключення

Схема чотиризатискного парного підключення (four-terminal pair, 4TP) (рис. 3.2д) була вперше запропонована Каткоскі [112] у 1964 році. Коаксіальний варіант цієї схеми наведено на рис. 3.2е. Кожен з чотирьох провідників (два струмові та два потенціальні) підводиться до об'єкта за допомогою коаксіального

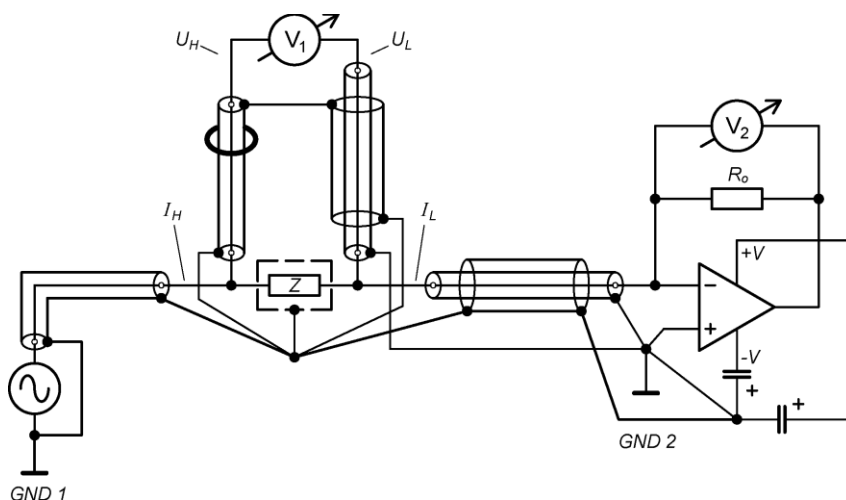


Рис. 3.3 Реалізація чотиризаписного парного підключення об'єкта вимірювання в імпедансметрі МНС 1100.

кабелю, потенціал екрана якого близький до нульового. Це дає змогу усунути похибки, зумовлені паразитними провідностями між проводами та невизначеним значенням контактного опору, тому така схема придатна для вимірювання імпедансу в широкому діапазоні значень [110, с. 90].

У прецизійному імпедансметрі МНС-1100, за допомогою якого виконувалися всі експериментальні дослідження імпедансу КК, чотиризаписне парне підключення реалізоване за схемою, наведеною на рис. 3.3. Окрім екранів, по яких протікає зворотний струм, передбачені додаткові екрани для реалізації екіпотенціального захисту. Таке технічне рішення забезпечує вимірювання імпедансу з високою прецизійністю та завадостійкістю.

3.2 Методика вимірювання електролітичної провідності рідини та оцінювання непевності результату вимірювання з використанням розроблених диференційних кондуктометричних комірок Джонса

Для виконання вимірювань ЕПР та оцінювання непевності результату вимірювання з використанням спроектованих ДКК Джонса автором дисертації у співавторстві з Ю.В. Кириченко та О.О. Мельниковим був розроблений та зареєстрований в ДП “Укрметртестстандарт” внутрішній методичний документ МД 026-36-2025 “Електролітична провідність рідин. Методика вимірювання на

Державному первинному еталоні одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04 з оцінюванням непевності результату” [113]. Усі експериментальні результати, наведені в цьому розділі, були отримані відповідно до цієї методики. Вона передбачає наступні основні операції для встановлення результату вимірювання та визначення його непевності.

Встановлення результату вимірювання ЕПР

1. В робочу зону повітряного термостата встановлюють ПТО, заповнену досліджуваною рідиною ДКК та запускають процес вимірювання.

2. Вмикають LCR-метр та запускають ПЗ для підключення LCR-метра з ПЕОМ в режимі вимірювання активної складової електричного опору. Після встановлення теплової рівноваги, за температури $(25,000 \pm 0,005)^\circ\text{C}$ зчитують з монітора ПК або з показувального пристрою LCR-метра стабільні виміри активної складової електричного опору послідовно спочатку довгої КК $R'_{l,i}$, Ом, а потім короткої $R'_{sh,j}$, Ом.

3. Зчитують та записують результати вимірювань температури $t_{l,i}$, $^\circ\text{C}$ та $t_{sh,j}$, $^\circ\text{C}$ відповідно довгої та короткої комірок ДКК, за яких були отримані результати вимірів опорів $R'_{l,i}$ та $R'_{sh,j}$.

4. Заповнюють ДКК новою пробєю рідини, що підлягає дослідженню.

5. Повторюють дії згідно з п.п. 4 – 5 не менше ніж $n \geq 8$ разів.

6. Обчислюють скоректоване кожне i -те та j -те значення активної складової опору відповідно довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$R_{l,i}^{25} = R'_{l,i} [1 + \alpha_k (t_{l,i} - 25)]; \quad R_{sh,j}^{25} = R'_{sh,j} [1 + \alpha_k (t_{sh,j} - 25)], \quad (3.1)$$

де α_k – температурний коефіцієнт досліджуваної рідини, $^\circ\text{C}^{-1}$.

7. Обчислюють середньо-арифметичні значення активної складової електричного опору довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$\overline{R}_l^{25} = \frac{\sum_{i=1}^n R_{l,i}^{25}}{n}; \quad \overline{R}_{sh}^{25} = \frac{\sum_{j=1}^m R_{sh,j}^{25}}{m}, \quad (3.2)$$

де i та j – порядкові номери вимірів в серіях;

n та m – загальні кількості вимірювань в серіях.

8. Обчислюють скоректовані значення опорів стовпів рідини довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$\overline{R}_l = \frac{\overline{R}_l^{25}}{\left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right)}; \quad \overline{R}_{sh} = \frac{\overline{R}_{sh}^{25}}{\left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)}, \quad (3.3)$$

де δ_l , % та δ_{sh} , % – відносні зсуви опору, обумовлені нерівномірністю густини розподілу електричного струму відповідно в довгій та короткій комірці ДКК внаслідок наявності в КК отворів для заповнення.

9. Обчислюють значення ЕПР \overline{k} , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ за формулою:

$$\overline{k} = \frac{K_l - K_{sh}}{R_l - R_{sh}}, \quad (3.4)$$

де K_l , м^{-1} та K_{sh} , м^{-1} – це відповідно константи довгої та короткої комірок ДКК.

Оцінювання непевності результату вимірювання ЕПР

1. Розрахунок непевності результату вимірювання був побудований автором дисертації у відповідності з настановою ISO/IEC GUIDE 98-3:2008(E) [93]. Для цього використовується функціональна залежність ЕПР \overline{k} , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ від вхідних величин (так зване рівняння вимірювання) [93, 94]:

$$\begin{aligned} \overline{k} &= f(K_l, K_{sh}, \overline{R}_l^{25}, \overline{R}_{sh}^{25}, \delta_l, \delta_{sh}, \alpha_k, \overline{t}, k_{CO_2}) = \\ &= \frac{K_l - K_{sh}}{\overline{R}_l^{25} \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \overline{R}_{sh}^{25} \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)} \cdot [1 + \alpha_k (\overline{t} - 25)] + k_{CO_2}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

де $\overline{t} = 25,0000$ °С – температура досліджуваного розчину;

а k_{CO_2} – це параметр, що приймається рівним нулю та відображає зміну ЕПР внаслідок зміни вмісту вуглекислого газу в атмосферному повітрі, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Границі допустимих значень Δk_{CO_2} , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ параметра k_{CO_2} , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для розрахунку непевності приймаються рівними $\pm 0,000021$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$, що відповідає значенню ± 20 % від значення провідності чистої води $0,000105$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ урівноваженої із атмосферним повітрям [114, с. 4].

2. Обчислюють значення непевностей типу А результатів вимірювань електричного опору відповідно довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$u_A(\overline{R}_l^{25}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (R_{l,i}^{25} - \overline{R}_l^{25})^2}, \quad (3.6)$$

$$u_A(\overline{R}_{sh}^{25}) = \sqrt{\frac{1}{m-1} \cdot \sum_{j=1}^m (R_{sh,j}^{25} - \overline{R}_{sh}^{25})^2}, \quad (3.7)$$

де i та j – порядкові номери вимірів в серіях;

n та m – загальні кількості вимірювань в серіях.

3. Обчислюють значення непевностей типу В, обумовлених систематичними ефектами LCR-метра для значень опору, відповідно довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$u_B(\overline{R}_l^{25}) = \frac{U_r}{100} \cdot \frac{\overline{R}_l^{25}}{k}; \quad u_B(\overline{R}_{sh}^{25}) = \frac{U_r}{100} \cdot \frac{\overline{R}_{sh}^{25}}{k}, \quad (3.8)$$

де U_r – відносна розширена непевність обумовлена систематичними ефектами LCR-метра, %;

k – коефіцієнт охоплення [89–91], який для рівня довіри [115] $P = 95\%$ дорівнює $k = 2$.

4. Обчислюють сумарні стандартні непевності результатів вимірювання електричного опору відповідно довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$u_C(\overline{R}_l^{25}) = \sqrt{u_A(\overline{R}_l^{25})^2 + u_B(\overline{R}_l^{25})^2}; \quad (3.9)$$

$$u_C(\overline{R}_{sh}^{25}) = \sqrt{u_A(\overline{R}_{sh}^{25})^2 + u_B(\overline{R}_{sh}^{25})^2}. \quad (3.10)$$

5. Обчислюють непевності типу В значень відносних зсувів опору, обумовлених нерівномірністю густини розподілу електричного струму в стовпах рідини за формулами:

$$u_B(\delta_l) = \frac{\Delta\delta_l}{\sqrt{3}}; \quad u_B(\delta_{sh}) = \frac{\Delta\delta_{sh}}{\sqrt{3}}, \quad (3.11)$$

де $\Delta\delta_l$ та $\Delta\delta_{sh}$ – границі допустимих значень відносного зсуву опору відповідно в довгій та короткій комірці ДКК, %.

6. Обчислюють непевності типу В значень констант відповідно довгої та короткої комірок ДКК за формулами:

$$u_B(K_l) = \frac{U(K_l)}{k}; \quad u_B(K_{sh}) = \frac{U(K_{sh})}{k}, \quad (3.12)$$

де $U(K_l)$ та $U(K_{sh})$ – значення розширених непевностей значення констант відповідно довгої та короткої комірок ДКК, m^{-1} ;

k – коефіцієнт охоплення, який для рівня довіри $P = 95\%$ дорівнює $k = 2$.

7. Обчислюють сумарну стандартну непевність значення температури, яка складається з непевності $u_A(\bar{t})$, $^{\circ}C$, обумовленої нестабільністю підтримання температури теплоносієм термостата, непевності $u_{B,bridge}(\bar{t})$, $^{\circ}C$, обумовленої систематичними ефектами термометричного моста при вимірюванні опору ПТО, непевності $u_{B,SPRT}(\bar{t})$, $^{\circ}C$, обумовленої систематичними ефектами ПТО та непевності $u_{B,inst}(\bar{t})$, $^{\circ}C$ обумовленої річною нестабільністю ПТО. Сумарну стандартну непевність температури $u_C(\bar{t})$ обчислюють за формулою:

$$u_C(\bar{t}) = \sqrt{u_A(\bar{t})^2 + u_{B,bridge}(\bar{t})^2 + u_{B,SPRT}(\bar{t})^2 + u_{B,inst}(\bar{t})^2}. \quad (3.13)$$

За результатами дослідження складових частин первинного еталона встановлено, що границі допустимих значень абсолютної похибки вимірювання температури із застосуванням термометричного моста TP-3100 [105] у комплекті із ПТО 670SQ [104] не перевищують $\pm 0,003$ $^{\circ}C$, а стандартна непевність $u_A(\bar{t})$, не перевищує $0,002$ $^{\circ}C$.

8. Обчислюють непевність типу В значення температурного коефіцієнта α_k :

$$u_B(\alpha_k) = \frac{0,05 \cdot \alpha_k}{\sqrt{3}}. \quad (3.14)$$

9. Обчислюють непевність типу В значення параметра k_{CO_2} :

$$u_B(k_{CO_2}) = \frac{\Delta k_{CO_2}}{\sqrt{3}} = \frac{0,000021}{\sqrt{3}} = 0,000013. \quad (3.15)$$

10. Обчислюють сумарну стандартну непевність $u_C(k)$ результату вимірювання ЕПР:

$$u_c(\bar{k}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_l^{25}}\right)^2 \cdot u_c(\bar{R}_l^{25})^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_{sh}^{25}}\right)^2 \cdot u_c(\bar{R}_{sh}^{25})^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_l}\right)^2 \cdot u_B(K_l)^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_{sh}}\right)^2 \cdot u_B(K_{sh})^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial \bar{t}}\right)^2 \cdot u_c(\bar{t})^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_l}\right)^2 \cdot u_B(\delta_l)^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_{sh}}\right)^2 \cdot u_B(\delta_{sh})^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial \alpha_k}\right)^2 \cdot u_B(\alpha_k)^2 + \left(\frac{\partial \bar{k}}{\partial k_{CO_2}}\right)^2 \cdot u_B(k_{CO_2})^2}, \quad (3.16)$$

де $\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_l^{25}}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_{sh}^{25}}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_l}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_{sh}}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \bar{t}}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_l}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_{sh}}$, $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \alpha_k}$ та $\frac{\partial \bar{k}}{\partial k_{CO_2}}$ – коефіцієнти чутливості,

які обчислюють за формулами (3.17-3.25):

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_l^{25}} = -\frac{(K_l - K_{sh}) \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) \cdot [1 + \alpha_k(\bar{t} - 25)]}{\left[\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)\right]^2}; \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial R_{sh}^{25}} = \frac{(K_l - K_{sh}) \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) \cdot [1 + \alpha_k(\bar{t} - 25)]}{\left[\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)\right]^2}; \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_l} = \frac{1 + \alpha_k(\bar{t} - 25)}{\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)}; \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial K_{sh}} = -\frac{1 + \alpha_k(\bar{t} - 25)}{\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)}; \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \bar{t}} = \frac{\alpha_k \cdot (K_l - K_{sh})}{\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)}; \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_l} = -\frac{\bar{R}_l^{25} \cdot (K_l - K_{sh}) \cdot [1 + \alpha_k(\bar{t} - 25)]}{100 \cdot \left[\bar{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \bar{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)\right]^2}; \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \delta_{sh}} = \frac{\overline{R}_{sh}^{25} \cdot (K_l - K_{sh}) \cdot [1 + \alpha_k (\bar{t} - 25)]}{100 \cdot \left[\overline{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \overline{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right) \right]^2}; \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \alpha_k} = \frac{(K_l - K_{sh}) \cdot (\bar{t} - 25)}{\overline{R}_l^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_l}{100}\right) - \overline{R}_{sh}^{25} \cdot \left(1 + \frac{\delta_{sh}}{100}\right)}; \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial \bar{k}}{\partial k_{CO_2}} = 1. \quad (3.25)$$

11. Заповнюють таблицю складових сумарної стандартної непевності результату вимірювання ЕПР (бюджет непевності).

12. Обчислюють розширену непевність результату вимірювання ЕПР:

$$U(\bar{k}) = k \cdot u_c(\bar{k}), \quad (3.26)$$

де k – коефіцієнт охоплення, який для рівня довіри $P = 95\%$ дорівнює $k = 2$.

3.3 Новий метод вимірювання електролітичної провідності рідини з функцією контролю величини поляризаційного імпедансу

Розглянемо принцип дії відомого методу [24, 45, 49–52] на прикладі диференційної подвійної КК рис. 2.1, що складається із двох двоелектродних КК різної довжини, але однакового діаметра. Важливою умовою реалізації методу є рівномірність розподілу густини електричного струму J (А·м⁻²) всередині КК. Математичні моделі та висновки цього розділу будуть справедливими і для КК із змінною центральною подовжувальною секцією та КК поршневого типу.

Складність досліджень ефективності диференційного методу в мінімізації поляризаційного імпедансу для контактних КК полягає в особливості моделі межі розділу електрод\електроліт, що представлена двома явищами: явища на межі двох фаз металу і розчину та явища в об'ємі розчину (рис. 1.5). Електричною моделлю КК має бути послідовне з'єднання двох імпедансів: поляризаційного та об'ємного (рис. 1.9). Проблема в тому, що точка з'єднання поляризаційного та об'ємного імпедансів є віртуальною (точка P_1 на рис. 1.5). Зняття напруги окремо з кожного імпедансу на практиці не можливе.

Тому розглянемо опір КК в загальному вигляді. Він є комплексною величиною, відповідно основне рівняння диференційного методу має вигляд:

$$Z_{cell.1} - Z_{cell.2} = \operatorname{Re}(Z_{cell.1} - Z_{cell.2}) + j\operatorname{Im}(Z_{cell.1} - Z_{cell.2}). \quad (3.27)$$

Векторні засоби вимірювання дозволяють отримувати результат окремо для активної та реактивної складових комірки. Тож маємо право записати:

$$\operatorname{Re}(Z_{cell.1} - Z_{cell.2}) = (Z_{p1} - Z_{p2}) + (Z_{b1} - Z_{b2}). \quad (3.28)$$

Ефективність диференційного методу залежить від того, наскільки ми можемо вважати рівним нулю вираз $(Z_{p1} - Z_{p2})$. Для досягнення мінімуму необхідно забезпечити декілька умов. Складові поляризаційного імпедансу кожної КК Z_{p1} та Z_{p2} повинні мати мінімальні значення, бути температурно незалежними, бути однаковими або стабільними у часі на інтервалі двох вимірювань. Врахування всіх цих умов для ідеалізованої моделі дозволяє вважати першу складову $(Z_{p1} - Z_{p2})$ рівняння (3.28) рівною нулю. Але остаточне підтвердження цього висновку має бути перевірено експериментально. Виходячи із наведеного, можемо записати:

$$\operatorname{Re}(Z_{cell.1} - Z_{cell.2}) = (Z_{b1} - Z_{b2}) = R_1 - R_2. \quad (3.29)$$

В подальшому, аби не ускладнювати роботу з формулами, індекси Р та В не будуть записуватися. Проте всюди, де використовуються результати вимірювань, необхідно пам'ятати, що йдеться про активну складову об'ємного імпедансу у двоелементній послідовній схемі заміщення.

Хоча ДКК рис. 2.1 має електроди із найменшим значенням поляризаційних імпедансів Z_{p1} та Z_{p2} , в реальному режимі вимірювань вони можуть мати різну величину через деякі раніше згадувані дестабілізуючі фактори. Таким чином поляризаційний імпеданс не буде скомпенсований повністю і вираз $(Z_{p1} - Z_{p2})$ рівняння (3.28) не буде дорівнювати нулю. Це призведе до додаткової похибки δ_{12} різниці результатів вимірювання електричних опорів ΔR_{12}^m (Ом), що буде виражатись наступним:

$$\Delta R_{12}^m = \Delta R_{12} + R_{p1} - R_{p2} = \Delta R_{12} (1 + \delta_{12}), \quad (3.30)$$

де ΔR_{12} (Ом) це різниця опорів, що не містить похибки δ_{12} . Виявити похибку δ_{12} існуючими методами та засобами не уявляється можливим, тож пропонується

новий метод вимірювання ЕПР з функцією контролю впливу поляризаційних імпедансів.

В умовах коли ідеальний (без впливу поляризаційного імпедансу) опір стовпа рідини ΔR_{12} відтворити на практиці неможливо, треба отримувати надлишкову інформацію, шляхом додаткових вимірювань із різними значеннями констант КК.

Для реалізації такого варіаційного методу корекції похибки [116], існуюча конструкція із двох двоелектродних КК доповнюється третьою КК, що також повинна мати однаковий з першими двома діаметр, але іншу довжину L_3 , рис. 3.4а. У випадку КК поршневого типу, для цього потрібно виконати надмірну кількість вимірювань із різними положеннями поршня L_1, L_2, L_3 відносно нижнього електрода, рис. 3.4б. Такий підхід до вимірювання дає можливість шляхом використання диференційного методу отримати три незалежних результати ЕПР у вигляді різниці: першого і другого стовпа рідини k_{12} , першого і третього k_{13} та другого і третього k_{23} :

$$\begin{cases} k_{12} = \frac{\Delta K_{12}}{\Delta R_{12}^m} = \frac{\Delta K_{12}}{\Delta R_{12} (1 + \delta_{12})} \\ k_{13} = \frac{\Delta K_{13}}{\Delta R_{13}^m} = \frac{\Delta K_{13}}{\Delta R_{13} (1 + \delta_{13})} \\ k_{23} = \frac{\Delta K_{23}}{\Delta R_{23}^m} = \frac{\Delta K_{23}}{\Delta R_{23} (1 + \delta_{12})} \end{cases} \quad (3.31)$$

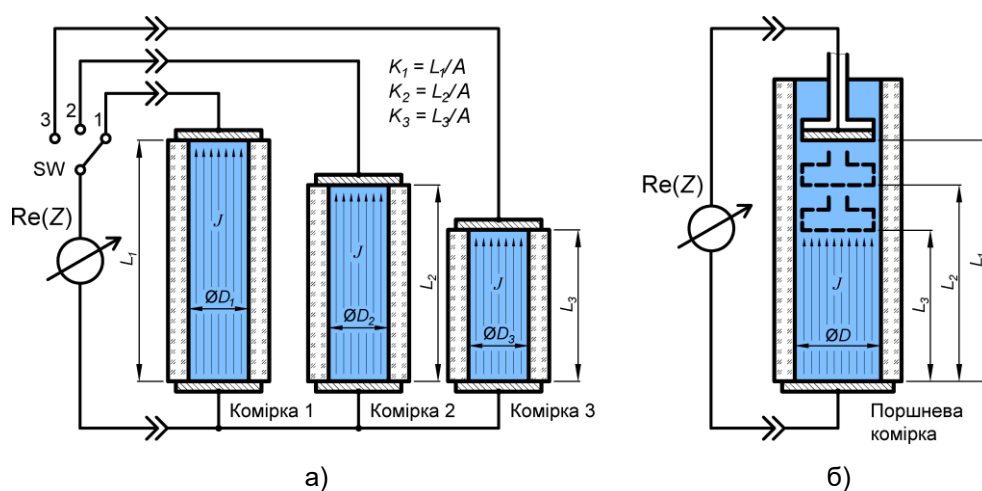


Рис. 3.4 Фізичні моделі ДКК з функцією контролю однаковості значень поляризаційних імпедансів $\text{Re}(Z_x)$.

Результати вимірювань будуть різними за значенням, оскільки похибки δ_{ij} , що зумовлені різницею поляризаційних імпедансів в загальному випадку мають різні величини. Застосуємо першу варіаційну процедуру. Візьмемо відношення результатів (3.31) і зазначимо їх латинськими літерами. Для трьох значень ЕПР отримаємо систему із трьох рівнянь:

$$\begin{cases} k_{13} = \frac{\Delta K_{13}}{\Delta K_{12}} \frac{\Delta R_{12} (1 + \delta_{12})}{\Delta R_{13} (1 + \delta_{13})} = a \\ k_{23} = \frac{\Delta K_{23}}{\Delta K_{12}} \frac{\Delta R_{12} (1 + \delta_{12})}{\Delta R_{23} (1 + \delta_{23})} = b \\ k_{23} = \frac{\Delta K_{23}}{\Delta K_{13}} \frac{\Delta R_{13} (1 + \delta_{13})}{\Delta R_{23} (1 + \delta_{23})} = c \end{cases} \quad (3.32)$$

Для ідеальної моделі (коли поляризаційні імпеданси однакові) похибки від різниці поляризаційних імпедансів відсутні. Тобто:

$$\Delta R_{ij}^{\delta_{ij}=0} = \Delta R_{ij}. \quad (3.33)$$

Тоді всі значення ЕПР в системі (3.31) будуть рівними, а коефіцієнти a , b та c будуть рівними одиниці. Відповідно система (3.32) перетворюється в наступну:

$$\begin{cases} \frac{\Delta R_{12}}{\Delta R_{13}} = \frac{\Delta K_{12}}{\Delta K_{13}} = \frac{\Delta L_{12}}{\Delta L_{13}} \\ \frac{\Delta R_{12}}{\Delta R_{23}} = \frac{\Delta K_{12}}{\Delta K_{23}} = \frac{\Delta L_{12}}{\Delta L_{23}} \\ \frac{\Delta R_{13}}{\Delta R_{23}} = \frac{\Delta K_{13}}{\Delta K_{23}} = \frac{\Delta L_{13}}{\Delta L_{23}} \end{cases} \quad (3.34)$$

Співвідношення (3.34) справедливі для ідеальної моделі і є умовою відсутності похибки від різниці поляризаційних імпедансів. Критерій відсутності похибки може бути сформульований наступним чином: якщо відношення різниць опорів стовпів рідини дорівнює відношенню різниць розрахункових значень констант або різниць довжин стовпів рідини, то поляризаційний імпеданс не впливає на результат вимірювання ЕПР. За відсутності впливу поляризаційного імпедансу результати вимірювання (3.31) будуть однаковими.

Визначення дійсного значення ЕПР та різниць поляризаційних імпедансів

Запишемо у відповідності до (3.30) систему рівнянь для трьох незалежних результатів вимірювань опору виразивши ідеальний (без впливу поляризаційного імпедансу) опір стовпа рідини ΔR_{ij} як відношення різниці констант K_{ij} до дійсного значення ЕПР k :

$$\begin{cases} \Delta R_{12}^m = \frac{\Delta K_{12}}{k} (1 + \delta_{12}) \\ \Delta R_{23}^m = \frac{\Delta K_{23}}{k} (1 + \delta_{23}) \\ \Delta R_{13}^m = \frac{\Delta K_{13}}{k} (1 + \delta_{13}) \end{cases} \quad (3.35)$$

Система (3.35) має чотири невідомі – k , δ_{12} , δ_{23} та δ_{13} . Оскільки для ідеальної моделі (без впливу поляризаційного імпедансу) результати вимірювань мають адитивний характер – $\Delta R_{13}^m = \Delta R_{12}^m + \Delta R_{23}^m$, а $\Delta K_{13} = \Delta K_{12} + \Delta K_{23}$, то справедливо записати наступні вирази:

$$\Delta K_{13} (1 + \delta_{13}) = \Delta K_{12} (1 + \delta_{12}) + \Delta K_{23} (1 + \delta_{23}), \quad (3.36)$$

$$\delta_{13} = \frac{\Delta K_{12} \delta_{12} + \Delta K_{23} \delta_{23}}{\Delta K_{13}}. \quad (3.37)$$

Отже, з використанням формули (3.37) система із трьох рівнянь (3.35) має три невідомі. Невідома δ_{13} (3.37) не є вільною та є комбінацією δ_{12} , δ_{23} . Система (3.35) дає однозначне аналітичне рішення тільки тоді коли дані ідеально сумісні, а саме коли результати вимірювань опору мають адитивний характер $\Delta R_{13}^m = \Delta R_{12}^m + \Delta R_{23}^m$ і поляризаційні опори однакові. На практиці, через раніше згадувані дестабілізуючі фактори, а також через похибки квантування імпедансметра, система рівнянь (3.35) буде завжди не сумісною, тому що $\Delta R_{13}^m \neq \Delta R_{12}^m + \Delta R_{23}^m$. Хоча аналітичного рішення системи (3.35) в такому випадку немає, її можна розв'язати чисельними методами.

Розв'язок рівняння (3.35) чисельними методами ґрунтується на виборі критерія “найкращого розв'язку” (регуляція). Одним із таких підходів є МНК – пошук такого значення k , яке в середньому мінімізує квадрати відносних поправок (мінімізує суму квадратів $\delta_{12}^2 + \delta_{23}^2 + \delta_{13}^2$), за умови, що δ_{ij} пов'язані з k через

виміряні значення R_{ij}^m . Це фізично інтерпретується як: ми шукаємо найменше втручання поляризації, яке пояснює результати вимірювань.

Із системи (3.35) маємо:

$$\delta_{12} = \frac{\Delta R_{12}^m}{\Delta K_{12}} k - 1, \quad \delta_{23} = \frac{\Delta R_{23}^m}{\Delta K_{23}} k - 1, \quad \delta_{13} = \frac{\Delta R_{13}^m}{\Delta K_{13}} k - 1; \quad (3.38)$$

для зручності введемо скорочення:

$$\alpha_{12} = \frac{\Delta R_{12}^m}{\Delta K_{12}}, \quad \alpha_{23} = \frac{\Delta R_{23}^m}{\Delta K_{23}}, \quad \alpha_{13} = \frac{\Delta R_{13}^m}{\Delta K_{13}}; \quad (3.39)$$

тоді:

$$\delta_{12} = \alpha_{12} k - 1, \quad \delta_{23} = \alpha_{23} k - 1, \quad \delta_{13} = \alpha_{13} k - 1. \quad (3.40)$$

Якщо б модель була повністю сумісною, то тоді б $\alpha_{13} = (\alpha_{12} + \alpha_{23})/2$, але ми маємо трохи відмінне α_{13} , тому шукаємо k за МНК – мінімізуємо суму квадратів поправок:

$$f(k) = \delta_{12}^2 + \delta_{23}^2 + \delta_{13}^2 = \sum_{i \in \{12, 23, 13\}} (\alpha_i k - 1)^2. \quad (3.41)$$

Це квадратична функція. Для знаходження мінімуму прирівняємо до нуля часткову похідну по k :

$$\frac{\partial}{\partial k} \left(\sum_{i \in \{12, 23, 13\}} (\alpha_i k - 1)^2 \right) = 2 \sum_{i \in \{12, 23, 13\}} \alpha_i (\alpha_i k - 1) = 0. \quad (3.42)$$

З рівняння (3.42) знаходимо вираз для розрахунку дійсного значення ЕПР k в сенсі мінімізації суми квадратів δ_{ij} :

$$k = \frac{\sum_{i \in \{12, 23, 13\}} \alpha_i}{\sum_{i \in \{12, 23, 13\}} \alpha_i^2}. \quad (3.43)$$

Розрахувавши дійсне значення k , за формулою (3.43) можна знайти розміри поправок δ_{ij} (3.38) до результатів вимірювань опорів R_{ij}^m , що в свою чергу дає змогу розрахувати різниці поляризаційних опорів:

$$R_{pi} - R_{pj} = \delta_{ij} \frac{\Delta K_{ij}}{k}. \quad (3.44)$$

Застосування поправок до результатів вимірювань опорів R_{ij}^m та подальше усереднення їх значень дозволяє в $\sqrt{3}$ разів зменшити непевність типу А результатів вимірювання.

Слід відзначити суттєву відмінність даного методу порівняно із простою процедурою знаходження середньоарифметичного значення ЕПР \bar{k}_{ij}^m за результатами вимірювань опорів R_{ij}^m . Використовуючи середньоарифметичне значення ми припускаємо що, всі виміри однаково точні, мають однакоvu чутливість, похибки випадкові, результати вимірювань повністю незалежні і немає систематичної похибки від поляризації. Насправді ж вимірювання залежать один від одного (використовується подвійний диференційний метод), а поляризаційні опори створюють систематичну похибку. Оскільки використовується три вимірювання, які отримані із трьох різниць констант ΔK_{12} , ΔK_{23} , ΔK_{13} , вимірювання з використанням ΔK_{13} має в двічі більшу чутливість. МНК, на відміну від середнього, враховує цей різний масштаб, різну чутливість і кореляцію похибок δ_{ij} . Це оцінка максимальної правдоподібності і знайдене за МНК значення k узгоджене з усіма даними.

Оскільки до суттєвої ознаки нового методу належить повторне диференційне вимірювання імпедансу, а саме базове рівняння (3.35), то новий метод вимірювання ЕПР отримав назву подвійний диференційний метод.

Отже, коротко алгоритм подвійного диференційного методу полягає у наступних операціях:

- вимірюванні опорів КК при трьох значеннях констант (у випадку КК поршневого типу – вимірюванні опорів за різних положень поршня L_1 , L_2 та L_3);
- обчисленні різниці опорів, рівняння (3.30);
- перевірки на наявність впливу поляризаційного імпедансу, рівняння (3.34); за відсутності впливу поляризаційного імпедансу – обчисленні ЕПР, рівняння (3.31) та усереднення значення;
- за наявності впливу – обчисленні коефіцієнтів (3.39) та знаходженні дійсного значення ЕПР k (3.43).

3.4 Оптимальний діапазон робочих частот при вимірюванні опору двоелектродних кондуктометричних комірок

Встановлення об'ємного опору розчину під час вимірювання ЕПР пов'язане зі складністю вибору оптимальної частоти вимірювального сигналу. На сьогодні в науковій спільноті відсутній узгоджений підхід до вибору частоти, що ускладнює забезпечення відтворюваності результатів вимірювань і залишається актуальною науково-технічною проблемою.

Додаткові труднощі зумовлені тим, що конструкції КК, зокрема площа електродів, стан та шаруватість їх поверхні, а також параметри тестового сигналу – напруга та частота – відрізняються в національних еталонах різних НМІ. Це призводить до відмінностей у частотних залежностях імпедансу КК та ускладнює встановлення єдиних вимог до методик вимірювання ЕПР.

З метою вирішення проблем, пов'язаних із гармонізацією методик вимірювання ЕПР, зокрема визначення оптимального частотного діапазону, у 2024 р. були проведені міжнародні дослідні звірення еталонів одиниці ЕПР CCQM-P228 “Measurement of electrochemical impedance spectra of 0.1 and 10 S·m⁻¹ potassium chloride solutions”, організовані Physikalisch-Technische Bundesanstalt (РТВ, Німеччина). У межах цих звірень було запропоновано дослідити імпеданс еталонних КК із застосуванням методу ЕІС.

На момент написання дисертаційної роботи триває обговорення результатів звірень у Робочій групі з електрохімічного аналізу (Electrochemical Analysis Working Group, EAWG) Консультативного комітету з кількості речовини (CCQM) Міжнародного бюро мір та ваг (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM). Автор дисертації є офіційним членом цієї робочої групи від України.

Як було показано в підрозділі 1.3.2, метод ЕІС не є новим для кондуктометричних досліджень. Зокрема, у роботах [52–54] значення ЕПР визначали за активною складовою опору КК на частоті, за якої модуль реактивної складової імпедансу має мінімальне значення. Проте у зазначених публікаціях відсутнє обґрунтування цієї вимоги та не встановлено зв'язок між вибором частоти і параметрами електричної еквівалентної моделі КК.

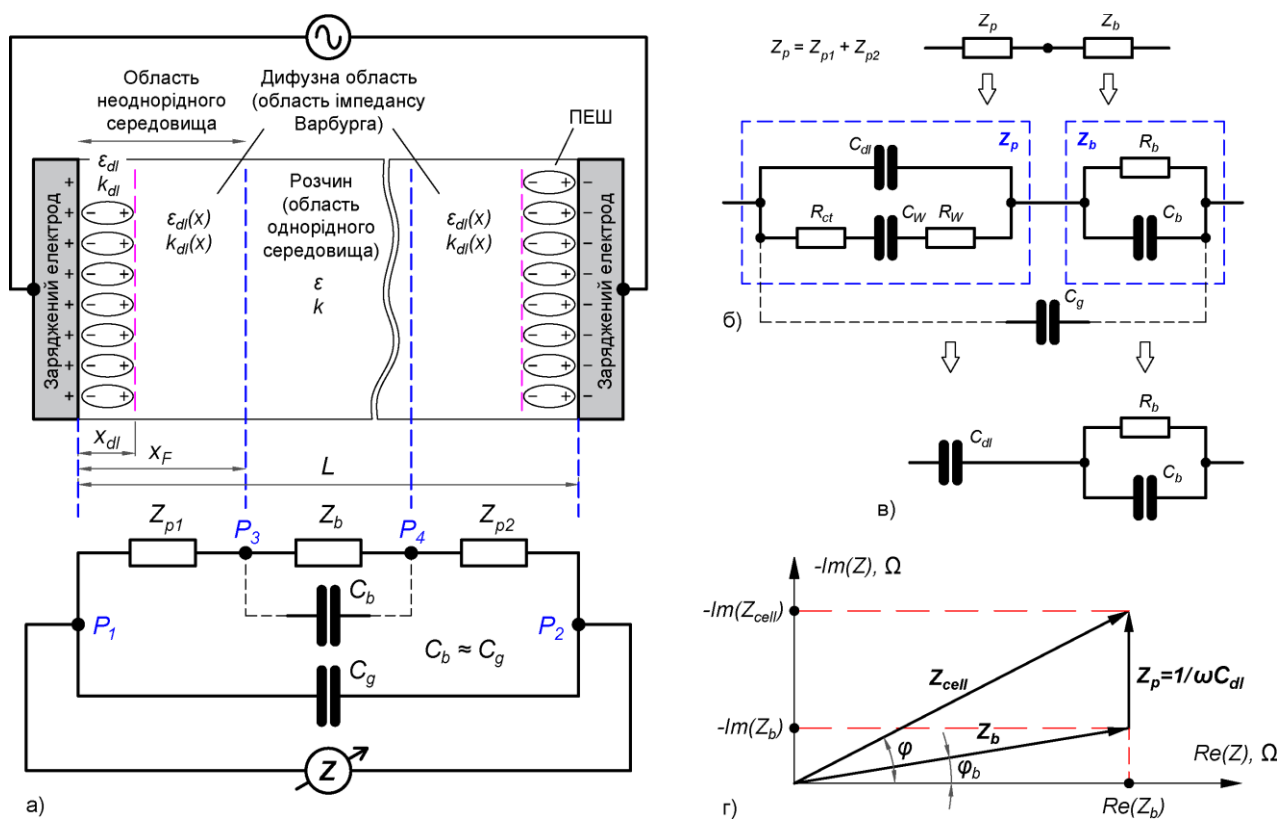


Рис. 3.5 а) – схематичне зображення поляризаційних процесів в КК на межі електрод/електроліт та еквівалентна електрична схема КК; б) – еквівалентна електрична схема КК за Рендлсом; в) – спрощена еквівалентна електрична схема КК; г) – векторна діаграма імпедансу КК.

Розглянемо модель інтерфейсних областей КК рис. 1.5. Простір між двома електродами КК можна умовно розділити на зони (рис. 3.5а). В КК присутні зони із однорідними параметрами середовища (ЕПР k та діелектрична проникність ϵ_r), зони де ці параметри суттєво відрізняються k_{dl} , ϵ_{dl} , та зони параметри середовища яких є функціями просторових координат $k_{dl}(x)$, $\epsilon_{dl}(x)$. В процесі вимірювання робочий струм послідовно протікає через зазначені зони. Саме це спонукає використати електричну модель простору між двома електродами, а значить і узагальнену модель КК, у вигляді трьох послідовно включених імпедансів – об'ємного Z_b та двох поляризаційних Z_{p1} та Z_{p2} . Як вже зазначалось в підрозділі 1.3.2 класична еквівалентна схема КК описується схемою Рендлса (рис 1.6) [29, 33–37], що має три параметри: ємність ПЕШ C_{dl} , імпеданс Варбурга Z_W та опір переносу заряду R_{ct} . Останні два параметри утворюють «фарадеївську гілку». Для

суттєвого зменшення їх впливу потрібно застосовувати потенціал тест-сигналу прикладеного до КК менший за потенціал початку електродних реакцій (для розчинів хлориду калію – менше 0,8 В) та використовувати платиновий електрод або електрод покритий пористою платиною (“платинова чернь”). Дослідження впливу прикладеної до КК різниці потенціалів на результат вимірювання ЕПР далі буде розглянуто в підрозділі 4.5.

Відомі теоретичні дослідження імпедансної моделі КК в яких в частотній залежності активної складової умовно можна виділити три інтервали [48, 117]. Показано, що в кожному інтервалі модель КК можна представити спрощеною еквівалентною схемою. Для порівняно невисоких концентрацій електроліту за частот більше 3-5 кГц (тоді нехтується імпеданс Варбурга) в моделі поляризаційного імпедансу залишається тільки ємність ПЕШ. В той же час в об'ємному імпедансі особливо для розчинів малої концентрації треба враховувати струми зміщення, що зумовлені діелектричними властивостями води як розчинника. Для цих умов еквівалентна схема КК може бути трьохелементною.

Тож для порівняно невисоких концентрацій електроліту та зазначеного частотного діапазону маємо змогу перейти від повної схеми Рендлса (рис. 3.5б), до її спрощеного варіанту (рис. 3.5в). Слід відзначити важливе спрощення в моделі рис. 3.5б. Оскільки, товщина x_F зони з неоднорідними параметрами (рис. 3.5а) в залежності від концентрації електроліту може складати близько 1 нм [45], а відстань між електродами в КК зазвичай складає одиниці та десятки см, це дозволяє вважати ємність C_b практично ідентичною геометричній ємності C_g . Похибка від заміни однієї ємності на іншу складає менше за 3×10^{-5} . В той же час перехід в еквівалентній схемі до ємності C_b дозволяє аналізувати об'ємний імпеданс Z_b фактично не маючи доступу до точок P_3 та P_4 , рис. 3.5а. Трьохелементна еквівалентна схема не є оригінальною і вже використовувалась в декількох публікаціях [48, 118].

Розглянемо аналітичні вирази складових імпедансної моделі для схеми на рис. 3.5в. Очевидно за визначенням імпеданс КК можна викласти наступним чином:

$$Z_{cell} \stackrel{def}{=} \frac{R_b}{1+(\omega R_b C_b)^2} + j \left(\frac{\omega R_b^2 C_b}{1+(\omega R_b C_b)^2} + \frac{1}{\omega C_{dl}} \right). \quad (3.45)$$

Розкладемо рівняння (3.45) на дві складові: абсолютну – у вигляді активної частини імпедансу $\text{Re}(Z_{cell})$ та відносну – у вигляді тангенса фазового кута $\tan \varphi = \text{Im}(Z_{cell})/\text{Re}(Z_{cell})$. Для зручності подальшого аналізу введемо два параметри, що мають розмірність постійної часу $\tau_b = R_b C_b$ та $\tau_{dl} = R_b C_{dl}$, вирази для абсолютної та відносної величини імпедансу набудуть наступного вигляду:

$$\text{Re}(Z_{cell}) = \frac{R_b}{1+(\omega \tau_b)^2}, \quad (3.46)$$

$$\tan \varphi = - \left(\frac{1}{\omega \tau_{dl}} + \omega \tau_b \frac{C_b}{C_{dl}} + \omega \tau_b \right). \quad (3.47)$$

Ємність C_b – це практично геометрична ємність між електродами (C_g на рис. 3.5б). Навіть збільшена у $\epsilon_r=81$ (для водного розчину), вона залишається доволі малою величиною (десятки пФ), а C_{dl} – це ємність ПЕШ, що складає від кількох одиниць до десятків мкФ на один см^2 площі електрода [33, с. 65], [119, с. 12]. Звідси співвідношення C_b/C_{dl} є малою величиною 10^{-5} - 10^{-6} і рівняння (3.47) з похибкою меншою за 0,001% можна спростити:

$$\tan \varphi = - \left(\frac{1}{\omega \tau_{dl}} + \omega \tau_b \right). \quad (3.48)$$

Параметри КК $\text{Re}(Z_{cell})$ та $\tan \varphi$ цікаві тим, що по-перше, можуть бути прямо отримані будь-яким RLC-метром і несуть інформацію про повний імпеданс КК; по-друге, як видно із векторної діаграми рис. 3.5г, активна складова імпедансу всієї КК $\text{Re}(Z_{cell})$ співпадає із активною складовою об'ємного імпедансу $\text{Re}(Z_b)$ і таким чином дає змогу аналізувати частотні властивості останнього без доступу до віртуальних точок P_3 та P_4 (рис. 3.5а); по-третє, оскільки тангенс фазового кута КК, на відміну від реактивної складової імпедансу, визначається через відношення параметрів імпедансу, то в алгебраїчному перетворенні скорочуються суттєві складові і вираз (3.48) набуває простого вигляду.

Якщо звернутися до векторної діаграми на рис. 3.5г, то маємо наступне: на низьких і середніх частотах вектор $-\text{Im}(Z_b)$ – малий, відповідно малий фазовий

кут φ_b ; вектор $1/\omega C_{dl}$ – великий і він визначає фазовий кут φ , результат вимірювання імпедансу КК подається в двоелементній послідовній ємнісній схемі заміщення з мінімальними похибками. При збільшенні частоти вектор $-\text{Im}(Z_b)$ та фазовий кут φ_b також збільшуються, а вектор $1/\omega C_{dl}$ навпаки зменшується; збільшується різниця між $\text{Re}(Z_{cell})$ та R_b (3.46).

Таким чином на частотні властивості КК на високих частотах менше впливає адитивний характер процесів на поверхні електродів і в об'ємі розчину, рис. 3.5а і більше впливає паралельний тип еквівалентної схеми заміщення об'ємного імпедансу.

Із рівняння (3.46) стає очевидним, що при $\omega\tau_b=1$ активний та реактивний струми комірки поділяться порівну, і відповідно опір КК впаде вдвічі. Частота, на якій це досягається, обернено пропорційна постійній часу τ_b . Зазначимо її як $\omega_{0,5}$. Параметри об'ємного імпедансу і провідність $G_b = 1/R_b$ і ємність C_b визначається через однаковий форм фактор (для ідеальної моделі це відношення площі електродів до відстані між ними). Тож в постійній часу форм фактор скоротиться. Відповідно частоту $\omega_{0,5}$ можна бути визначити також за відомими ЕПР k та відносною діелектричною проникністю ε_r [36, 117]. Таким чином $\omega_{0,5}$ – це перша характерна частота. На цій частоті зрівнюються за модулем не тільки параметри активної і реактивної складової об'ємного імпедансу, але і параметри щільності струму зміщення та струму провідності в розчині.

$$\omega_{0,5} = \frac{1}{\tau_b} = \frac{G_b}{C_b} = \frac{k}{\varepsilon_r \varepsilon_0}. \quad (3.49)$$

Із зростанням частоти похибка вимірювання опору в імпедансній моделі збільшується. Отже, в імпедансній моделі можна вимірювати параметри послідовної схеми заміщення КК із заданою похибкою тільки до певної частоти, яка визначається співвідношенням ЕПР k до діелектричної проникності ε_r . Наприклад, на характерній частоті $\omega_{0,5}$ у відповідності до (3.48) похибка сягає 50%. Оскільки діелектрична проникність ε_r розчину практично не залежить від концентрації електроліту, то ширина плато (пласкої частини частотної характеристики) в першу чергу залежить від ЕПР k . Формула (3.49) пояснює, що

частоти на яких починається спад частотних характеристик збільшуються із ростом ЕПР k прямо пропорційно. Формула (3.49) також розширює фізичний зміст постійної часу τ_b . Це не тільки характеристика еквівалентної схеми на рис. 3.5б, але вона також визначає тангенс фазового кута між струмами провідності та струмами зміщення на окремо взятій частоті.

Характерна частота $\omega_{0,5}$, значення якої визначається параметрами розчину електроліту k та ε_r , пропонується як критерій визначення плато частотної залежності $\text{Re}(Z_{cell})$ з боку високих частот. Остання рівність у (3.49) виконується за умови, що коефіцієнти перетворення для G_b та C_b є однаковими. Для КК із повністю зануреними в розчин електродами ця вимога в більшості випадків виконується автоматично. Якщо електроди занурені не повністю, то еквівалентна ємність C_b визначається кількома складовими. Відповідно, розрахунок у цьому випадку ускладнюється.

Звернемо увагу на вираз для тангенса фазового кута (3.48). Алгебраїчно залежність представлена сумою обернено пропорційної та лінійної функцій від частоти. Очевидно частотна залежність тангенса фазового кута $\tan \varphi$, як результуюча функція, повинна мати екстремум, рис. 3.6. Праворуч від цієї частоти лінійна складова превалює над обернено пропорційною і тому двоелементна імітансна модель найкращим чином повинна характеризуватися паралельною схемою заміщення. Відповідно ліворуч від цієї частоти обернено пропорційна

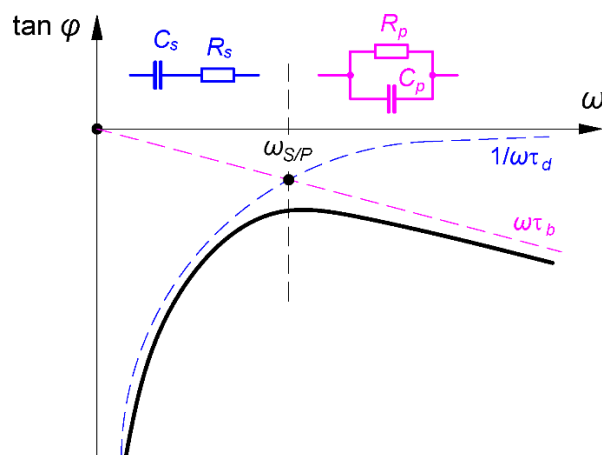


Рис. 3.6. Характер частотної залежності $\tan \varphi$.

складова превалює над лінійною і тому двоелементна імітансна модель найкращим чином повинна характеризуватися послідовною схемою заміщення.

Для знаходження екстремуму прирівнюємо до нуля часткову похідну від частоти у рівнянні (3.48):

$$\frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{1}{\omega \tau_{dl}} + \omega \tau_b \right) = 0. \quad (3.50)$$

Рішенням є додатній корінь квадратного рівняння:

$$\omega_{S/P} = \frac{1}{\sqrt{\tau_b \tau_{dl}}} = \omega_{0,5} \sqrt{\frac{C_b}{C_{dl}}}. \quad (3.51)$$

Із (3.51) випливає, що характерні частоти $\omega_{0,5}$ та $\omega_{S/P}$ пов'язані між собою. За експериментально визначеними характерними частотами можна оцінити ємність ПЕШ електродів КК або, за відомою ЕПР, уточнити діелектричну проникність розчину. Частота $\omega_{S/P}$, у свою чергу, поділяє весь частотний діапазон на два напівдіапазони: низькочастотний і високочастотний.

У низькочастотному напівдіапазоні повинна використовуватися імпедансна модель КК з послідовною двоелементною схемою заміщення, а у високочастотному – адмітансна модель КК з паралельною двоелементною схемою заміщення рис. 3.6.

Оскільки частота $\omega_{S/P}$ менша за частоту $\omega_{0,5}$ на два – три порядки, саме частота $\omega_{S/P}$ пропонується як критерій визначення плато частотної залежності $\text{Re}(Z_{cell})$ з боку низьких частот.

Очевидно, що оптимальний діапазон робочих частот при визначенні об'ємного опору розчину електроліту має знаходитись на пласкій частині (плато) низькочастотного напівдіапазону частотної залежності, де для більш ефективної мінімізації впливу неінформативних параметрів при використанні диференційного методу двоелементна схема заміщення повинна залишатися послідовною.

Частота $\omega_{S/P}$, за якої спостерігається екстремум у частотній залежності тангенса фазового кута, теоретично може бути використана як робоча частота. Експериментальна перевірка адекватності спрощеної трьохелементної електричної схеми КК, а також використання характерних частот $\omega_{0,5}$ та $\omega_{S/P}$ для визначення

оптимального діапазону робочих частот з мінімальною частотною похибкою для розроблених ДКК Джонса із розрахунковою константою далі буде розглянуто в підрозділі 4.6.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Виконання прецизійних вимірювань ЕПР еталонного рівня вимагає виконання комплексу заходів одним з головних яких є контроль настання температурної рівноваги всередині КК та аналіз шумової доріжки результатів вимірювання активної складової імпедансу КК при виході показів на "плато". Для виконання цих заходів використання ІВС із автоматичним збиранням, обробленням та індикацією результатів вимірювань у вигляді графіку реального часу є обов'язковою умовою.

2. Аналіз рівняння вимірювання (формула 3.5) показує, що при оцінюванні непевності результату вимірювання ЕПР, окрім непевностей значень опору, констант ДКК та температури, необхідно також використовувати в розрахунках значення оцінок непевностей відносних зсувів опору δ_l довгої та δ_{sh} короткої КК.

3. Запропонований новий метод вимірювання ЕПР дає змогу:

- виявити та усунути вплив неоднаковості поляризаційних імпедансів на результат вимірювання ЕПР шляхом аналізу відхилення від пропорційності різниць вимірних значень опору КК різницям їх констант або довжин;

- обчислити похибку викликану неповним усуненням поляризаційних імпедансів, використати її в якості поправки до результатів вимірювання з метою зменшення систематичної похибки;

- після застосування поправок та усереднення значень зменшити в $\sqrt{3}$ разів непевність типу А результатів вимірювання.

4. Абсолютний параметр – активна складова імпедансу КК $\text{Re}(Z_{cell})$ та відносний параметр – тангенс фазового кута $\tan \varphi$ є важливими інформативними величинами імпедансу КК, які можна використовувати для дослідження параметрів об'ємного або поляризаційного імпедансів окремо один від одного.

5. Обидві характерні частоти $f_{0,5}$ та $f_{S/P}$ пов'язані між собою. Частота $f_{S/P}$ є меншою за $f_{0,5}$ у $(C_b/C_{dl})^{1/2}$ разів. За експериментально визначеними значеннями характерних частот можна оцінити ємність ПЕШ електродів КК або, за відомим

значенням ЕПР (3.49), уточнити значення діелектричної проникності розчину.

6. Обидві характерні частоти $f_{0,5}$ та $f_{S/P}$ є лінійними функціями аргументу k — ЕПР розчину електроліту. Вони пропонуються як критерії, за допомогою яких можна визначати оптимальний діапазон частот, у якому забезпечується мінімальна частотна похибка визначення об'ємного опору розчину.

7. Частота $f_{S/P}$, як екстремальне значення частотної залежності тангенса фазового кута КК, поділяє весь частотний діапазон на низькочастотний, у якому двоелементна схема заміщення є послідовною, та високочастотний, де двоелементна схема заміщення є паралельною. Для більш ефективної мінімізації впливу неінформативних параметрів при використанні диференційного методу двоелементна схема заміщення повинна залишатися послідовною. Тому робоча частота при вимірюванні опору КК, по можливості, повинна знаходитися на пласкій ділянці (плато) частотної залежності з боку низьких частот відносно частоти $f_{S/P}$. Таким чином, частота $f_{S/P}$ є критерієм, що обмежує оптимальний діапазон частот з боку низьких частот.

8. Частота $f_{0,5}$ може виступати критерієм, що обмежує оптимальний діапазон частот з боку високих частот. Однак на цій частоті опір КК зменшується вдвічі відносно опору на плато частотної залежності, що відповідає похибці близько 50 %. Тому верхня межа оптимального діапазону частот повинна бути щонайменше на два порядки меншою за частоту $f_{0,5}$. У будь-якому випадку контроль похибки, що виникає в результаті перерахунку параметрів паралельної схеми об'ємного імпедансу в послідовну, є обов'язковою процедурою.

Посилання [24], [29], [33–37], [45], [48–54], [89–91], [93–94], [99–119], див. список використаних джерел стор. 161–176.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРАХУНКИ

4.1 Порівняння непевностей типу А результатів вимірювань імпедансу кондуктометричної комірки та ОМЕО

Для оцінювання чутливості розробленої ІВС (рис. 3.1) було проведено експериментальне дослідження в якому порівнювались непевності типу А результатів вимірювання імпедансу розробленої ДКК Джонса заповненої розчином хлориду калію та ОМЕО класу 0,002 % типу Р3030. В цьому дослідженні була задіяна ДКК розбірної конструкції із отворами для заповнення розташованими в електродах. Вимірювання виконували з використанням розробленої ІВС за температури 25 °С і нестабільністю на рівні ± 5 мК. Реєстрація результатів вимірювань імпедансу виконувалась ПЕОМ під керуванням розробленого ПЗ.

Результати спостережень шумової доріжки результатів вимірювання активної складової опору ОМЕО з номінальним значенням 10 кОм свідчать про високу стабільність показів імпедансметра МНС 1100. Розкид значень (рис. 4.1) на інтервалі 4 хвилин знаходиться в межах $\pm 0,005$ Ом (п'ять молодших розрядів АЦП). Стандартний відхил за результатами розрахунків складає 0,0020 Ом, що у відносному значенні складає 2×10^{-7} . Спостережувані флуктуації опору приблизно

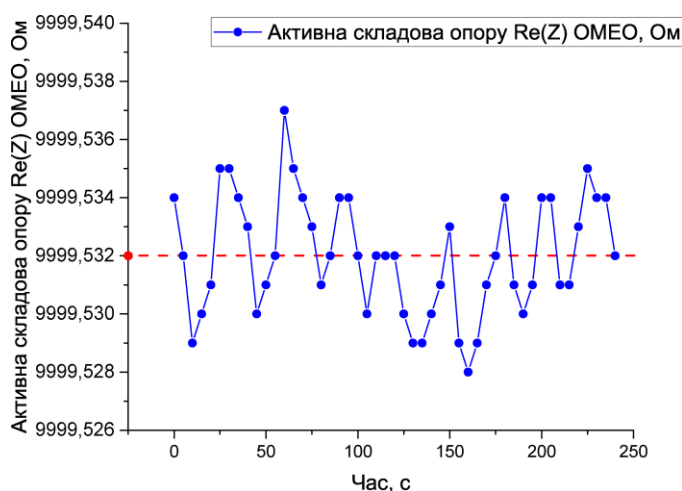


Рис. 4.1 Результати вимірювань активної складової опору ОМЕО Р3030 за температури $(25,0000 \pm 0,0050)$ °С та частоти вимірювального сигналу 2 кГц.

в 30-50 разів більші ніж ті, що могла б спричинити нестабільність підтримання температури, оскільки температурний коефіцієнт опору ОМЕО типу Р3030 зазвичай знаходиться в межах від 2 до 3 ppm/°C. З цього можна зробити висновок, що спостережувані відхилення опору є шумовою характеристикою самого імпедансметра.

В порівнянні із ОМЕО, результат вимірювання активної складової опору КК заповненої розчином хлориду калію за тих самих умов (температурний режим, частота вимірювального сигналу і потенціал) має приблизно в 200 разів більшу непевність (рис. 4.2). Для опорів КК 6,3 кОм та 12,6 кОм стандартні відхилення становлять 0,35 та 0,40 Ом відповідно.

Температурний коефіцієнт електропровідності розчину хлориду калію складає приблизно 2 %/°C. При тій самій температурній нестабільності ± 5 мК очікувана зміна опору КК мала б складати $\pm 0,01$ %. Це значення збігається із отриманими флуктуаціями для короткої КК, рис. 4.2а. Для довгої КК, рис. 4.2б, спостережувані флуктуації менші в 3 рази. Це пояснюється тим, що вона має в двічі більшу довжину і основна частина флуктуацій температури компенсується теплопровідністю КК. Тим не менш спостережувані флуктуації опору КК на 2 порядки більші ніж флуктуації опору при вимірюванні ОМЕО.

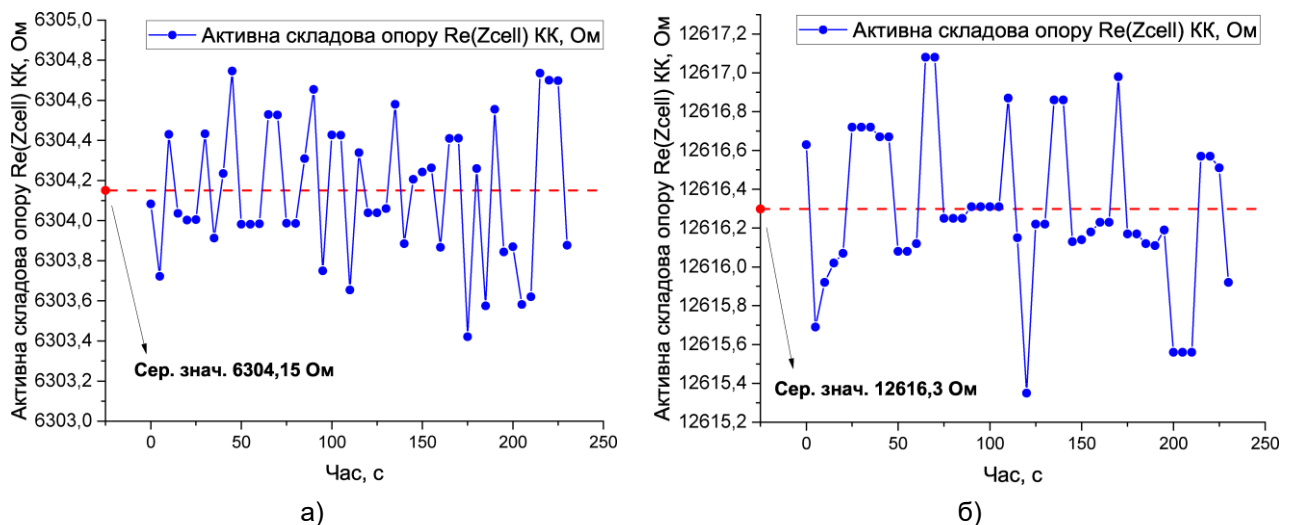


Рис. 4.2 Результати вимірювань активної складової опору ДКК Джонса за температури $(25,0000 \pm 0,0050)$ °C та частоти вимірювального сигналу 2 кГц.

Виконання повторних вимірювань в однакових умовах але в різний час для оцінювання збіжності результатів вимірювань (repeatability) [28, с. 24] показало флуктуації середніх значень опору від заливки до заливки КК на рівні $\pm 0,07\%$ (рис. 4.3а). Такі флуктуації можна пояснити змінами в адсорбційному шарі на електродах (так званий “ефект Паркера”) [9]. В додачу до цього ефекту на розчин електроліту також впливає зміни в рівнях вуглекислого газу та тиску атмосферного повітря. Очевидно, що для зменшення таких впливів, треба збільшувати діаметр електродів КК та усувати контакт досліджуваного розчину із атмосферним повітрям, наприклад, заповнювати КК досліджуваною рідиною в камері заповненій інертним газом.

Розкид середніх значень опору ОМЕО також присутній (рис. 4.3б), але він на два порядки менший (на рівні $\pm 8 \times 10^{-4}\%$). Флуктуації середніх значень опору ОМЕО пояснюється нестабільністю внутрішніх мір самого імпедансметра і автоматичними періодичними градуваннями приладу під час вимірювань.

На один порядок більші флуктуації опору КК свідчить про те, що межа чутливості імпедансметра суттєво перевищує стабільність об’єкта вимірювань – КК. Тобто обмежуючим фактором в точності є не прилад, а фізична природа і температурна чутливість КК.

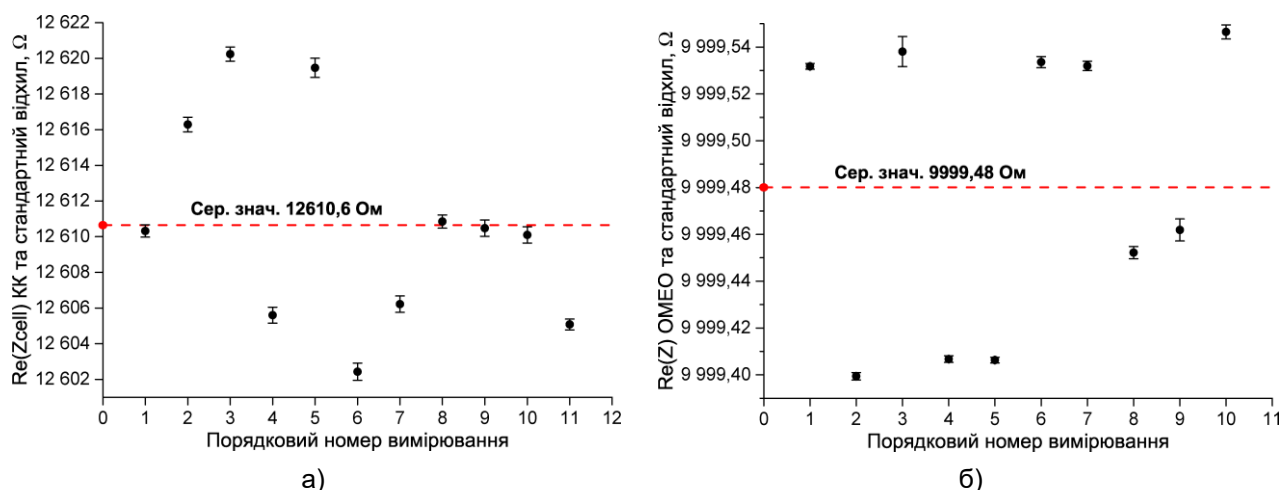


Рис. 4.3 Результати багаторазових повторних вимірювань активної складової опору в умовах збіжності: а) – результати вимірювань довгої КК Джонса, б) – результати вимірювань ОМЕО 10 кОм.

4.2 Експериментальні дослідження розроблених комірок з використанням референтних розчинів приготованих гравіметричним способом

Гравіметричний спосіб приготування референтних розчинів ЕПР

Для оцінювання правильності [28, с. 21] результатів вимірювання ЕПР з використанням розроблених ДКК Джонса та перевірки відсутності значних систематичних похибок (зсувів) [28, с. 23], були виконані багаторазові вимірювання референтних розчинів ЕПР, приготованих гравіметричним способом згідно із технічним протоколом IUPAC «Первинні стандартні зразки ЕПР на основі молярності» [120], що є доопрацьованою та виправленою версією рекомендації IUPAC «Рекомендовані референтні матеріали для реалізації фізико-хімічних властивостей» [121] та Міжнародної рекомендації OIML R 56 «Стандартні розчини що відтворюють провідність електролітів» [122]. Дана методика містить суттєві виправлення в референтних значеннях ЕПР зумовлені застосуванням первинних вимірювань ЕПР з використанням ДКК Джонса [49, 50] та переходом від старої МТШ-68 до нової МТШ-90.

Методика передбачає приготування трьох референтних розчинів ЕПР з використанням розчинів хлориду калію з концентрацією подібної до молярної [123], але віднесеної не до 1 кг розчинника, а до 1 кг розчину. При цьому, необхідні покази ваг при приготуванні відповідного розчину розраховуються з урахуванням виштовхувальної (архімедової) сили [124] повітря, що діє на об'єкт зважування – об'єкт певного об'єму із певною густиною. Основні фізичні властивості референтних розчинів ЕПР за цією методикою наведені в таблиці 4.1.

До значень ЕПР в таблиці 4.1, обумовлених провідністю хлориду калію, необхідно також додавати значення ЕПР води. При приготуванні референтних розчинів ЕПР була використана вода класу “надчиста” (тип 1 за стандартом ASTM D1193), яка була отримана за допомогою системи водоочищення Arrium 611VF виробництва Sartorius AG. Значення електропровідності такої води складає 0,0000056 См/м, а після урівноваження із атмосферним повітрям за 25 °С – $(0,000105 \pm 0,000021)$ См·м⁻¹ [114, с. 4].

Таблиця 4.1

Основні фізичні властивості референтних розчинів ЕПР

Концентрація розчину КСІ $D_{КСІ}$, моль·кг ⁻¹	Наважка КСІ у вакуумі на 1 кг розчину m_{real} , Г	Значення ЕПР за рівня довіри $P=95\%$ k , См·м ⁻¹	Густина розчину, ρ , кг·м ⁻³
0,01	0,745263	(0,140823 ± 0,0014)	998,7
0,1	7,41913	(1,28246 ± 0,013)	1003,0
1	71,1352	(10,8620 ± 0,11)	1044,4

При зважуванні наважки хлориду калію m_{real} або відповідного розчину із таблиці 4.1 з поправкою на виштовхувальну силу повітря, необхідні покази ваг m_{read} розраховувались за наступною формулою [125, с. 6]:

$$m_{read} = m_{real} \cdot \frac{1 - \rho_{air} / \rho_m}{1 - \rho_{air} / \rho_w}, \quad (4.1)$$

де m_{read} – покази ваг, г;

m_{real} – маса в вакуумі (маса з корекцією на виштовхувальну силу повітря), г;

ρ_m – густина об'єкта зважування (для відповідного приготованого референтного розчину значення густини береться із таблиці 4.1, а для наважки хлориду калію густина складає 1980 кг·м⁻³), кг·м⁻³;

ρ_w – густина матеріалу опорної гирі ваг (для сучасних ваг номінальне значення густини ρ_w матеріалу гирь становить 8000 кг·м⁻³ [126, с. 17]), кг·м⁻³;

ρ_{air} – густина навколишнього повітря, кг·м⁻³.

Густина навколишнього повітря ρ_{air} , у свою чергу, розраховувалася за значеннями атмосферного тиску, відносної вологості та температури повітря з використанням так званої формули 1981/91 Міжнародного комітету мір та ваг (СІРМ) [126, с. 74] або її спрощеного виразу [126, с. 76]:

$$\rho_{air} = \frac{0,34848 P_{atm} - 0,009 h_r^{0,061t}}{273,15 + t}, \quad (4.2)$$

де P_{atm} – тиск атмосферного повітря, гПа;

h_r – відносна вологість повітря, %;

t – температура навколишнього повітря, °С.

Результати вимірювань референтних розчинів ЕПР

Вимірювання ЕПР приготованих референтних розчинів було виконано з використанням двох спроектованих ДКК Джонса – з бічним (підрозділ 2.3) та торцевим (підрозділ 2.4) підведенням рідини. Детальні конструкції спроектованих ДКК Джонса та розрахунок їх констант буде розглянуто далі в розділі 5.

Вимірювання з використанням ДКК з бічним підведенням рідини виконували за частоти вимірювального сигналу 1 кГц, а з використанням ДКК з торцевим підведенням рідини – за частот 1 та 5 кГц. За результатами вимірювань на двох частотах з використанням лінійної екстраполяція також знаходили значення ЕПР при $1/F=0$.

Для визначення значення активної складової імпедансу $R_{F\infty}$ з використанням лінійної екстраполяція було застосоване наступне рівня:

$$R_{F\infty} = R_{1\text{kHz}} - \frac{5}{4}(R_{1\text{kHz}} - R_{5\text{kHz}}), \quad (4.3)$$

де $R_{F\infty}$ – значення активної складової імпедансу за $1/F=0$, Ом;

$R_{1\text{kHz}}$ – значення активної складової імпедансу за частоти 1 кГц, Ом;

$R_{5\text{kHz}}$ – значення активної складової імпедансу за частоти 5 кГц, Ом.

Результати вимірювань референтних розчинів, а також відповідні значення відносної розширеної непевності з рівнем довіри $P = 95 \%$, наведено на рис. 4.4. Як видно із діаграм, результати вимірювань ЕПР з використанням спроектованих конструкцій ДКК Джонса обох типів добре узгоджуються з референтними значеннями: довірчі інтервали результатів вимірювань і референтних значень розчинів перекриваються.

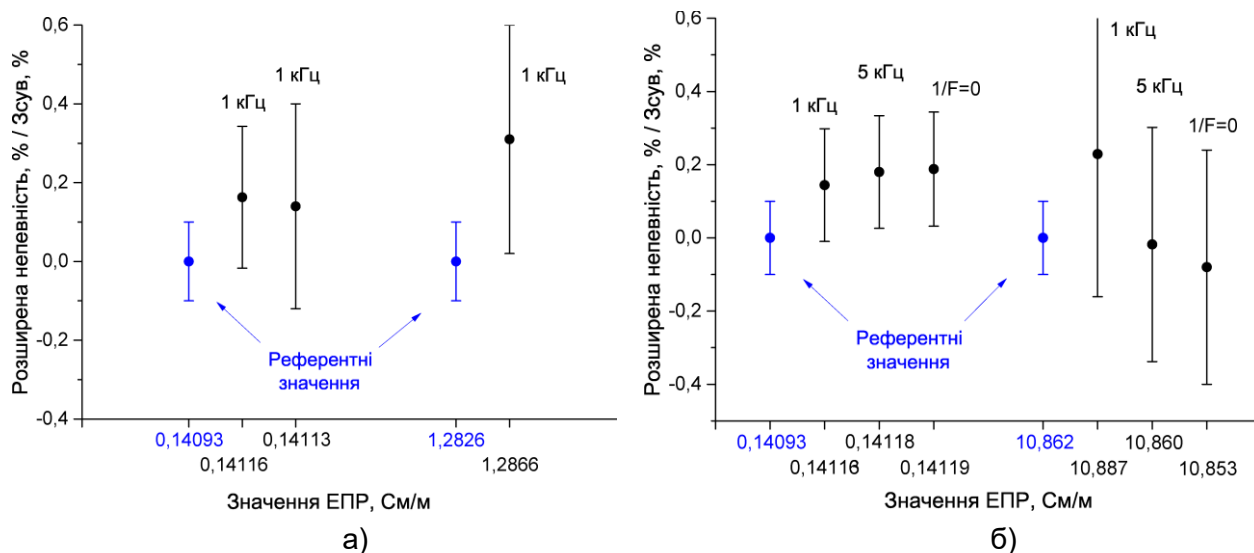


Рис. 4.4 Діаграми розмаху ($P = 95\%$) із відповідними зсувами результатів вимірювання ЕПР відносно референтного значення: а) – конструкція ДКК Джонса із бічним підведенням рідини; б) – конструкція із торцевим підведенням рідини.

4.3 Апробація метрологічних характеристик розробленої диференційної кондуктометричної комірки Джонса під час міжнародних дослідних звірень ССQM-P228

Розбірну конструкцію розробленої ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини було застосовано під час участі в міжнародних дослідних звірнях еталонів одиниці ЕПР ССQM-P228 “Measurement of electrochemical impedance spectra of 0.1 and 10 $S \cdot m^{-1}$ potassium chloride solutions” [127], що проводилися під координацією РТВ. Технічний протокол звірень ССQM-P228 наведено у додатку Б.

Результати дослідних звірень ССQM-P142 “Equivalence of conductance ratio measurement results of seawater” [128], які передували звірням ССQM-P228, показали низький ступінь еквівалентності результатів. Вважається, що поляризація електродів у поєднанні з відмінностями в типах КК різних НМІ, методиках вимірювань та підходах до оцінювання результатів вимірюваного імпедансу є причиною спостережуваного надмірного розсіювання результатів. Тому основною метою звірень ССQM-P228 було дослідження електрохімічного імпедансу КК методом ЕІС для отримання повнішої картини щодо застосованих методик та пов'язаних з ними похибок вимірювань, а також створення основи для

рекомендацій з найкращої практики вимірювання імпедансу в кондуктометрії (“best practice”).

Отримані під час участі в ССQM-P228 зразки для аналізу з номінальними значеннями ЕПР $0,1 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ та $10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ багаторазово вимірювали в діапазоні частот від 100 Гц до 100 кГц, а отримані залежності активної складової імпедансу КК $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ від частоти (рис. 4.5) були передані координатору звірень разом із детальним описом КК, ІВС та методики вимірювання.

Одним із головних питань в протоколі звірень було визначення параметрів вимірювального сигналу (частоти та величини потенціалу), за яких встановлювався об’ємний опір розчину. Як зазначалося раніше, у науковій спільноті досі немає узгодженого підходу щодо вибору оптимальної частоти вимірювального сигналу, за якої слід визначати активну складову імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ КК. У більшості випадків при використанні ЕІС обирають таке значення $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$, за якого модуль реактивної складової $|\text{Im}(Z_{\text{cell}})|$ має мінімальне значення [52–54], або визначають значення $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ при $1/F=0$, виконуючи екстраполяцію [49–51, 114].

Під час участі у звірнях ССQM-P228 активну складову імпедансу КК $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ визначали за мінімального значення модуля тангенса фазового кута імпедансу $\tan \varphi$, що відповідає найменшому значенню відношення $\text{Im}(Z_{\text{cell}})/\text{Re}(Z_{\text{cell}})$.

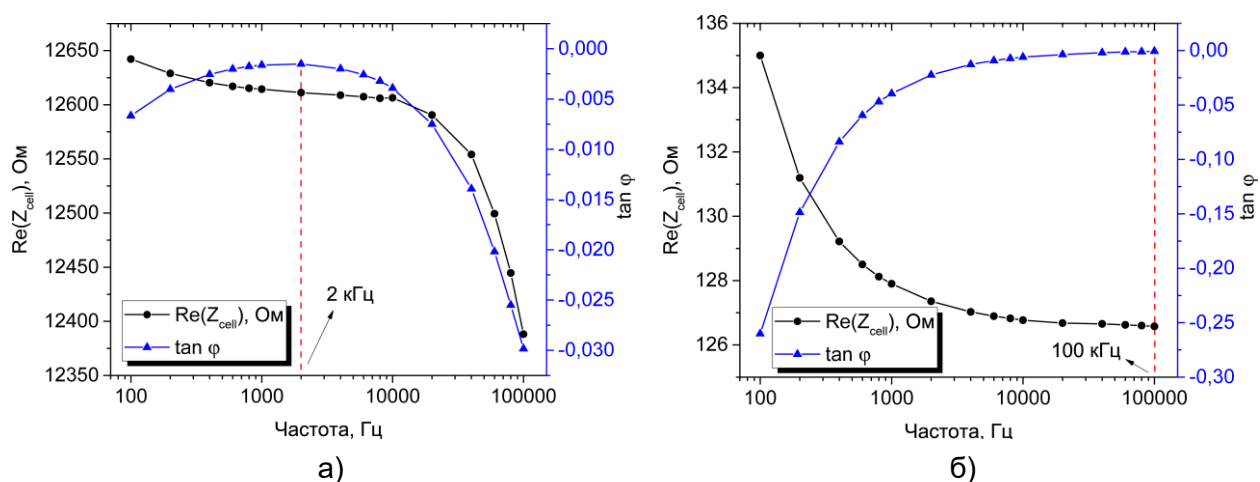


Рис. 4.5 Графіки залежностей активної складової імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ довгої КК ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини та тангенса фазового кута імпедансу $\tan \varphi$ від частоти: а) – розчин $0,1 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$; б) – розчин $10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Для розчину $0,1 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ це значення імпедансу було виміряно за частоти 2 кГц, а для розчину $10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ – за частоти 100 кГц (рис. 4.5).

У таблицях 4.2 та 4.3 наведено бюджети непевності результатів вимірювань. Як видно з таблиць, основними вкладниками в сумарну стандартну непевність є непевність типу А результатів вимірювання активної складової опору та непевність типу В, зумовлена систематичними ефектами LCR-метра. Внесок у сумарну стандартну непевність, пов'язаний з непевностями значень констант КК та температури, у 4-6 разів менший за непевність визначення імпедансу КК.

Непевність типу В, зумовлену систематичними ефектами LCR-метра, можна суттєво зменшити, якщо перед вимірюваннями виконати калібрування імпедансметра за значенням ОМЕО, близьким до опору КК, і виконати відповідну корекцію (так звана «load»-корекція). У цьому випадку непевність типу В буде визначатися практично лише непевністю значення ОМЕО. Такий підхід застосовують у РТВ та DFM, і він потребує наявності широкого набору ОМЕО.

Попередні результати міжнародних звірень ССQM-P228 із відповідними зсувами результатів вимірювань відносно консенсусного референтного значення ключових звірень (KCRV) [129] наведено на рис. 4.6. Це попередні дані, які були

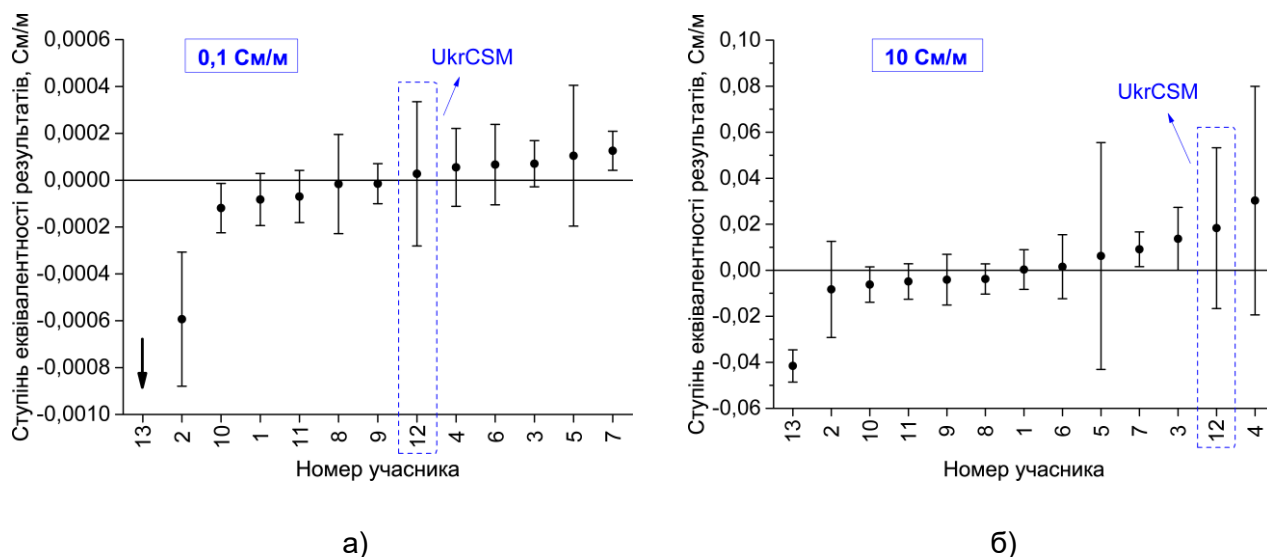


Рис. 4.6 Результати міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР ССQM-P228 із відповідними зсувами результатів вимірювання відносно консенсусного референтного значення звірень: а) – розчин $0,1 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$; б) – розчин $10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Таблиця 4.2

Бюджет непевності результату вимірювання ЕПР розчину 0,1 См·м⁻¹

Джерело непевності X_i	Оцінка x_i	Очікуваний розподіл / тип непевн.	Стандартна непевність $u(x_i)$	Коефіцієнт чутливості c_i	Внесок у стандартну непевність $u_i(y)$, См·м ⁻¹
1	2	3	4	5	6
<i>Константи комірок</i>					
K_l	1262,137 М ⁻¹	Норм. / В	0,087 М ⁻¹	$1,587 \cdot 10^{-4}$ Ом ⁻¹	$1,381 \cdot 10^{-5}$
K_{sh}	631,275 М ⁻¹	Норм. / В	0,091 М ⁻¹	$-1,587 \cdot 10^{-4}$ Ом ⁻¹	$1,444 \cdot 10^{-5}$
<i>Опір довгої КК</i>					
\bar{R}_l	12608,6 Ом	Норм. / А	5,9 Ом	$-1,589 \cdot 10^{-5}$ Ом ⁻² М ⁻¹	$9,375 \cdot 10^{-5}$
LCR-метр	-	Норм. / В	1,3 Ом	$-1,589 \cdot 10^{-5}$ Ом ⁻² М ⁻¹	$2,066 \cdot 10^{-5}$
Зсув опору δ_l	0,01648 %	Рівн. / В	$2,2 \cdot 10^{-4}$ %	$-2,004 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ % ⁻¹	$4,409 \cdot 10^{-7}$
<i>Опір короткої КК</i>					
\bar{R}_{sh}	6307,36 Ом	Норм. / А	5,5 Ом	$1,589 \cdot 10^{-5}$ Ом ⁻² М ⁻¹	$8,740 \cdot 10^{-5}$
LCR-метр	-	Норм. / В	0,63 Ом	$1,589 \cdot 10^{-5}$ Ом ⁻² М ⁻¹	$1,001 \cdot 10^{-5}$
Зсув опору δ_{sh}	0,03284 %	Рівн. / В	$4,0 \cdot 10^{-4}$ %	$1,002 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ % ⁻¹	$4,008 \cdot 10^{-7}$
<i>Температура</i>					
\bar{t}	25,0000 °С	Норм. / А	$1,3 \cdot 10^{-3}$ °С	$1,966 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ °С ⁻¹	$2,556 \cdot 10^{-6}$
Термометричний міст	-	Рівн. / В	$6,9 \cdot 10^{-4}$ °С	$1,966 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ °С ⁻¹	$1,357 \cdot 10^{-6}$
ПТО	-	Норм. / В	$3,5 \cdot 10^{-4}$ °С	$1,966 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ °С ⁻¹	$6,881 \cdot 10^{-7}$
Довгострокова нестабільність ПТО	-	Рівн. / В	$5,8 \cdot 10^{-4}$ °С	$1,966 \cdot 10^{-3}$ Ом ⁻¹ М ⁻¹ °С ⁻¹	$1,140 \cdot 10^{-6}$
<i>Коливання ЕПР зумовлені зміною вмісту вуглекислого газу</i>					
k_{CO_2}	0 См·м ⁻¹	Рівн. / В	$1,3 \cdot 10^{-5}$ См·м ⁻¹	1	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Продовж. табл. 4.2

1	2	3	4	5	6
<i>Температурний коефіцієнт ЕПР</i>					
α_k	0,0196 °C ⁻¹	Рівн. / В	$5,7 \cdot 10^{-4}$ °C ⁻¹	$1,001 \cdot 10^{-9}$ Ω ⁻¹ м ⁻¹ °C	$5,706 \cdot 10^{-13}$
<i>Електролітична провідність:</i> 0,100117 См·м ⁻¹ <i>Сумарна стандартна непевність:</i> $1,33 \cdot 10^{-4}$ См·м ⁻¹ <i>Розширена непевність (k=2):</i> $2,7 \cdot 10^{-4}$ См·м ⁻¹					

Таблиця 4.3

Бюджет непевності результату вимірювання ЕПР розчину 10 См·м⁻¹

Джерело непевності X_i	Оцінка x_i	Очікуваний розподіл / тип непевн.	Стандартна непевність $u(x_i)$	Коефіцієнт чутливості c_i	Внесок у стандартну непевність $u_i(y)$, См·м ⁻¹
1	2	3	4	5	6
<i>Константи комірок</i>					
K_l	1262,137 м ⁻¹	Норм. / В	0,087 м ⁻¹	$1,584 \cdot 10^{-2}$ Ом ⁻¹	$1,378 \cdot 10^{-3}$
K_{sh}	631,275 м ⁻¹	Норм. / В	0,091 м ⁻¹	$-1,584 \cdot 10^{-2}$ Ом ⁻¹	$1,441 \cdot 10^{-3}$
<i>Опір довгої КК</i>					
\bar{R}_l	126,559 Ом	Норм. / А	0,052 Ом	$-1,584 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻² м ⁻¹	$8,237 \cdot 10^{-3}$
LCR-метр	-	Норм. / В	0,057 Ом	$-1,584 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻² м ⁻¹	$9,029 \cdot 10^{-3}$
Зсув опору δ_l	0,01648 %	Рівн. / В	$2,2 \cdot 10^{-4}$ %	$-2,004 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻¹ м ⁻¹ % ⁻¹	$4,409 \cdot 10^{-5}$
<i>Опір короткої КК</i>					
\bar{R}_{sh}	63,4361 Ом	Норм. / А	0,061 Ом	$1,584 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻² м ⁻¹	$9,662 \cdot 10^{-3}$
LCR-метр	-	Норм. / В	0,029 Ом	$1,584 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻² м ⁻¹	$4,594 \cdot 10^{-3}$
Зсув опору δ_{sh}	0,03284 %	Рівн. / В	$4,0 \cdot 10^{-4}$ %	$1,005 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻¹ м ⁻¹ % ⁻¹	$4,020 \cdot 10^{-5}$
<i>Температура</i>					
\bar{t}	25,0000 °C	Норм. / А	$1,3 \cdot 10^{-3}$ °C	$1,772 \cdot 10^{-1}$ Ом ⁻¹ м ⁻¹ °C ⁻¹	$2,304 \cdot 10^{-4}$

Продовж. табл. 4.3

1	2	3	4	5	6
Термометричний міст	-	Рівн. / В	$6,9 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$	$1,772 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$1,223 \cdot 10^{-4}$
ПТО	-	Норм. / В	$3,5 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$	$1,772 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$6,202 \cdot 10^{-5}$
Довгострокова нестабільність ПТО	-	Рівн. / В	$5,8 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$	$1,772 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$1,028 \cdot 10^{-4}$
<i>Коливання ЕПР зумовлені зміною вмісту вуглекислого газу</i>					
k_{CO_2}	$0 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	Рівн. / В	$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	1	$1,3 \cdot 10^{-5}$
<i>Температурний коефіцієнт ЕПР</i>					
α_k	$0,0177 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Рівн. / В	$5,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$9,994 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \text{ м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$	$5,097 \cdot 10^{-11}$
<i>Електролітична провідність:</i>		$9,9942 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$			
<i>Сумарна стандартна непевність:</i>		$1,63 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$			
<i>Розширена непевність (k=2):</i>		$3,3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$			

представлені в Парижі (2026 р.) на засіданні Робочої групи з електрохімічного аналізу (EAWG) Консультативного комітету з кількості речовини (CCQM VIRM). Оскільки звірення ще не завершені та не опубліковані, результати учасників наведено анонімно. Результат вимірювання лабораторії ДП «Укрметртестстандарт» позначено номером 12.

Як видно з діаграм на рис. 4.6, результати вимірювань ЕПР з використанням ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини добре узгоджуються з консенсусним референтним значенням звірень – довірчі інтервали результатів вимірювань охоплюють референтне значення.

4.4 Апробація метрологічних характеристик розробленої диференційної кондуктометричної комірки Джонса під час міжнародних ключових звірень EURAMET.QM-K170

Розбірну конструкцію розробленої ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини також було застосовано під час участі в ключових міжнародних звірнях

еталонів одиниці ЕПР EURAMET.QM-K170 “Electrolytic Conductivity at $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ” [130], координатором яких був німецький НМІ РТВ. Звірення EURAMET.QM-K170 були організовані як додаткові міжнародні звірення для тих учасників, які відмовилися у 2022 р. брати участь у міжнародних звіреннях CCQM-K170 [131, 132] в яких приймала участь РФ.

Як і під час попередніх звірень CCQM-P228, при визначенні імпедансу ДКК $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ обирали значення, що відповідає мінімальному значенню модуля тангенса фазового кута імпедансу $\tan \varphi$. Для розчину $0,5 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ значення імпедансу було виміряно за частоти 80 кГц, а для розчину $20 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ – за частоти 100 кГц.

Протокол результатів вимірювань ДП “Укрметртестстандарт” з бюджетами непевності, а також протокол результатів звірень EURAMET.QM-K170 наведено у додатку В. Оскільки ці звірення були додатковими, середнє зважене значення результатів учасників EURAMET.QM-K170 було “прив’язане” до середнього значення двох учасників звірень CCQM-K170 – словацького (SMU) та китайського (NIM) НМІ.

Результати вимірювань розчину $0,5 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ (рис. 4.7а) показали добру

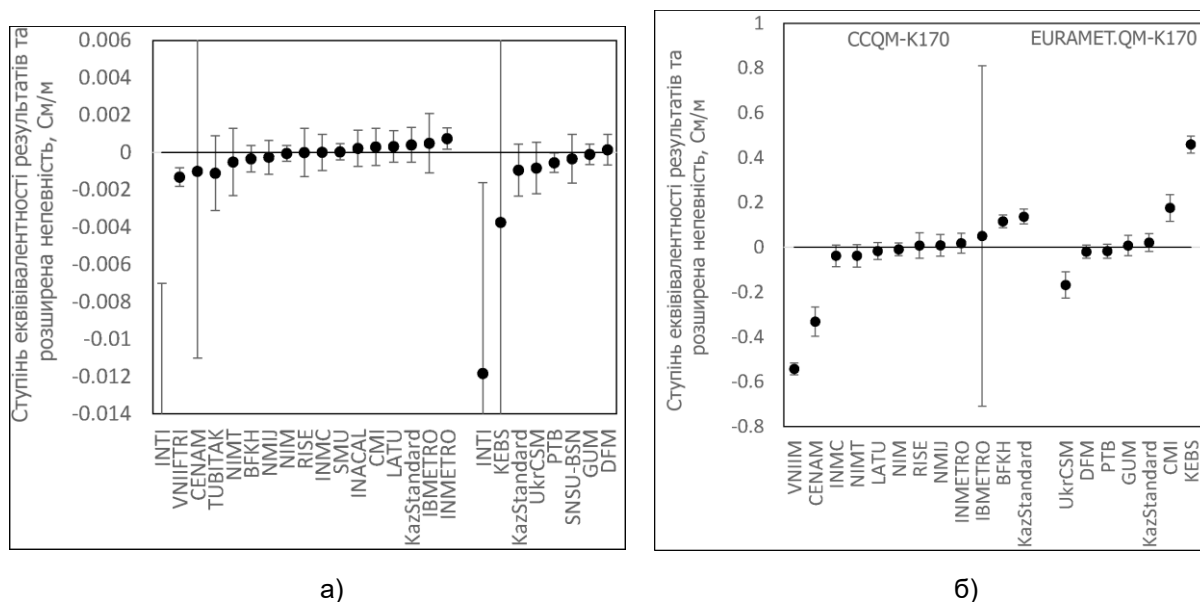


Рис. 4.7 Результати міжнародних звірень ЕПРЕURAMET.QM-K170 із відповідними зсувами результатів вимірювання відносно консенсусного референтного значення: а) – розчин $0,5 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$; б) – розчин $20 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

узгодженість із консенсусним референтним значенням звірень – довірчі інтервали результатів вимірювань охоплюють це значення. Для номіналу $20 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 4.7б) результат виявився незадовільним. Подальший аналіз показав, що під час багаторазових вимірювань виникла технічна проблема з кабелем під'єднання ДКК, що призвело до зменшення ефективної площі поперечного перерізу одного з провідників, збільшення його опору і, як наслідок, до заниження результату вимірювання ЕПР.

Позитивний результат міжнародних звірень у точці $0,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ забезпечив підтвердження та визнання на міжнародному рівні калібрувальних і вимірювальних можливостей лабораторії ДП «Укрметртестстандарт» у діапазоні ЕПР від $0,15 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ та дозволив зареєструвати відповідний запис calibration and measurement capability (CMC) з ідентифікатором EURAMET-QM-UA-00000ONE-4 у базі даних ключових міжнародних звірень Key comparison database (KCDB) BIPM.

На момент написання дисертаційної роботи цей CMC-запис успішно пройшов рецензування представниками регіональної метрологічної організації EURAMET та перебуває на стадії рецензування Об'єднаним комітетом регіональних метрологічних організацій і Міжнародного бюро мір та ваг (Joint Committee of the Regional Metrology Organizations and the BIPM, JCRB).

4.5 Дослідження впливу прикладеної різниці потенціалів на результат вимірювання імпедансу кондуктометричної комірки

Серійні вимірювачі імпедансу, які можуть застосовуватися під час кондуктометричних вимірювань, можуть мати різні діапазони напруги вимірювального сигналу, що подається на об'єкт вимірювання. У більшості випадків цей діапазон становить від 5 мВ до 2 В залежно від величини імпедансу об'єкта вимірювання. Як правило, зі збільшенням імпедансу напруга вимірювального сигналу автоматично підвищується з метою покращення співвідношення сигнал/шум, а іноді, для високоомних об'єктів, прикладена різниця потенціалів може сягати 30 В [133].

Такі значення напруги є неприпустимими під час електрохімічних вимірювань водних розчинів електролітів, оскільки вони значно перевищують потенціал розкладу води, який становить 0,829 В у лужному середовищі та 1,23 В у кислому [134].

Зазвичай при кондуктометричних вимірюваннях рекомендується застосовувати напругу, меншу за 0,8 В [45]. Разом з тим, оскільки кондуктометричні вимірювання виконуються за змінного струму, вимірювальна напруга може дещо перевищувати 0,8 В без суттєвого впливу на результат вимірювання ЕПР (таблиця 1.1).

Для підтвердження або спростування впливу збільшення вимірювальної напруги понад 0,8 В на результат вимірювання ЕПР було проведено окреме експериментальне дослідження, у якому напруга на електродах ДКК задавалась у діапазоні від 0,2 В до 1,0 В. У таблиці 4.4 наведено результати багаторазових вимірювань активної складової імпедансу $Re(Z_{cell})$ ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини для розчину $0,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ за гальваностатичного режиму вимірювання, коли значення струму підтримувалось сталим під час двох вимірювань – з довгою та короткою кондуктометричними комірками.

Аналіз даних таблиці 4.4 показує, що максимальна відносна різниця

Таблиця 4.4

Результати вимірювання активної складової імпедансу ДКК Джонса за гальваностатичного режиму вимірювання розчину $0,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$

Сила струму через КК, мкА	Довга КК		Коротка КК	
	$Re(Z_{cell}), \text{ Ом}$	СКВ, Ом	$Re(Z_{cell}), \text{ Ом}$	СКВ, Ом
158	2501,75	1,95	1251,06	0,61
238	2501,77	2,14	1251,08	0,62
317	2501,87	2,19	1251,10	0,65
395	2501,86	2,18	1251,08	0,65

результатів вимірювань активної складової імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ довгої комірки за напруг у діапазоні від 0,4 В до 1,0 В становить 0,007 %, тоді як відносне СКВ для кожного з результатів складає 0,08 %. Що стосується короткої КК, то максимальна відносна різниця результатів вимірювань активної складової імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ за напруг в діапазоні від 0,2 В до 0,5 В складає 0,003 %, а відносне СКВ для кожного з результатів складає 0,05 %. Отже вплив зміни прикладеної напруги в діапазоні від 0,2 В до 1 В в 11–16 разів менший за стандартний відхил серії багатократних вимірювань активної складової імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$.

Якщо ж порівняти ці результати в диференційному режимі – як різницю активних складових імпедансу $\Delta\text{Re}(Z_{\text{cell}})$, то виявиться, що максимальна відносна різниця між значеннями $\Delta\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ за гальваностатичного режиму вимірювання в діапазоні від 158 мкА до 395 мкА, складає 0,007 %, тоді як відносна розширена непевність з рівнем довіри $P = 95$ % обумовлена тільки випадковими складовими похибки для кожного результату $\Delta\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ відповідно до формули (4.4) буде складати 0,19 %:

$$2\sqrt{0,08^2 + 0,05^2} \approx 0,19. \quad (4.4)$$

Отже, вплив прикладеної напруги в діапазоні від 0,2 В до 1 В на значення ЕПР мінімум в 27 разів менший ніж відносна розширена непевність значення $\Delta\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ і є величиною другого порядку малості.

4.6 Експериментальне встановлення оптимального діапазону робочих частот при вимірюванні опору двоелектродних кондуктометричних комірок

Для перевірки адекватності спрощеної електричної моделі (рис. 3.5в) та основних теоретичних положень, викладених в підрозділі 3.4, були проведені експериментальні дослідження частотних залежностей активної складової імпедансу $\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ та тангенса фазового кута $\tan \varphi$ двоелектродних КК. Аналіз отриманих залежностей дає змогу визначити оптимальний діапазон робочих частот тестового сигналу для встановлення об'ємного опору стовпа рідини з мінімальною похибкою.

Як об'єкт дослідження була використана розроблена ДКК із торцевим підведенням рідини (монтаж із короткою трубкою). Константа комірки становила $631,275 \text{ м}^{-1}$. Електроди КК являють собою два титанові диски з платинованою поверхнею (гладка платина) діаметром 14 мм, відстань між якими становить 40 мм. Ємність між електродами КК у незаповненому стані (на повітрі) за частоти 1 кГц становить приблизно 3,8 пФ.

Частотні дослідження проводили в діапазоні від 10 Гц до 100 кГц для бідистильованої води та водних розчинів хлориду калію. Було досліджено такі номінальні значення ЕПР: 0,1 (бідистильована вода); 0,2; 0,4; 0,8; та $10 \text{ мСм} \cdot \text{м}^{-1}$. Дійсні значення ЕПР встановлювали з використанням кондуктометра Cond 3210 фірми WTW GmbH з основною похибкою вимірювання 1 %. Частотний діапазон досліджень обмежувався характеристиками імпедансметра МНС 1100.

Результати вимірювань частотних залежностей $\text{Re}(Z_{cell})$ та $\tan \varphi$ наведені на рис. 4.8. Отримані дані підтверджують наявність характерних частот $f_{0,5} = \omega_{0,5}/2\pi$ та $f_{S/P} = \omega_{S/P}/2\pi$, які були теоретично обґрунтовані у підрозділі 3.4. Аналіз частотних залежностей, наведених на рис. 4.8, дає змогу встановити такі властивості цих частот.

Із рис. 4.8 випливає, що збільшення ЕПР у 5 разів (від 0,2 до $1 \text{ мСм} \cdot \text{м}^{-1}$) супроводжується пропорційним збільшенням частоти $f_{0,5}$. Це підтверджує лінійний характер функції $f_{0,5}$ від аргументу ЕПР k . Таким чином, ширина плато частотної залежності зростає зі збільшенням ЕПР за лінійним законом.

Крім того, для досліджуваної КК підтверджується, що частотна залежність $\tan \varphi$ має екстремум. Частота цього екстремуму $f_{S/P}$ пов'язана з частотою $f_{0,5}$ співвідношенням параметрів спрощеної еквівалентної схеми (рис. 3.5в). Цей коефіцієнт $(C_b/C_{dl})^{1/2}$ залежить від конструкції КК, площі електродів та стану їх поверхні. Як показують експериментальні результати, у діапазоні від 0,2 до 1 мСм/м цей коефіцієнт залишається практично сталим. Для комірки обраної конструкції його значення становить приблизно 10^{-3} .

З рівняння (3.51) вираз для частоти в герцах має наступний вигляд $f_{0,5} = 2,2 \times 10^8 k$. Це значення збігається із експериментально отриманими

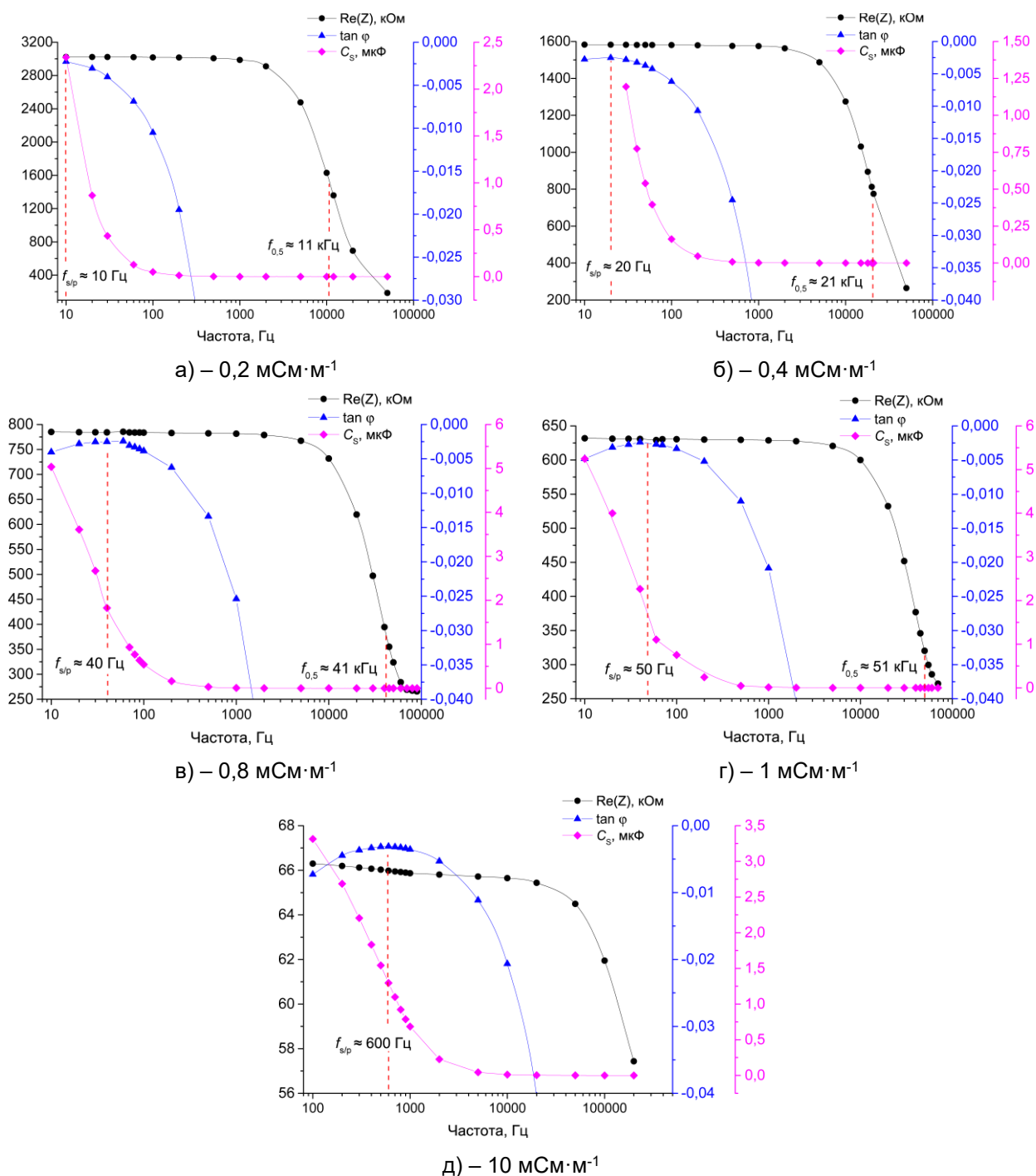


Рис. 4.8 Частотні залежності активної складової опору КК $\text{Re}(Z_{cell})$, тангенса фазового кута імпедансу $\tan \varphi$ та еквівалентної послідовної ємності для ряду значень ЕПР k .

частотами $f_{0,5}$ [135] для комірки наливного типу відомої конструкції (рис. 1.8), в якій електроди повністю занурені в досліджуваний розчин.

У праці [36] Seitz S. звернув увагу на те, що електрична модель КК має частоту відсікання $\omega = 1/\tau_b$. Крім того, показано, що за умови повного охоплення

об'єму розчину електродами частота $\omega_{0,5}$ визначається через k та ε_r за формулою (3.49). Саме така розрахунковість частоти $f_{0,5}$ спостерігається у вторинних КК із складу еталона, що мають сферичну форму.

Невідповідність розрахункового значення частоти $f_{0,5}$ для розробленої КК пояснюється збільшеною геометричною ємністю конструкції. Поверхні електродів утворюють ємнісну складову не тільки в стовпі рідини, але також у стінках кварцової трубки та за її межами у вигляді крайових ефектів (рис. 2.18).

Наявність плато в частотних залежностях $\text{Re}(Z_{cell})$ найбільш чітко спостерігається для малих значень ЕПР, рис. 4.8а – 4.8г. Для більших значень ЕПР (рис. 4.8д) спостерігається підйом в низькочастотній області, однак після 1 кГц залежність все рівно виходить на плато. Це свідчить про вплив імпедансу Варбурга, який характеризує дифузійні процеси у повній схемі Рендлса (рис. 3.5б).

Оптимальний діапазон робочих частот

Як уже зазначалося у підрозділах 3.4 та 4.3, на даний час провідні спеціалісти в галузі кондуктометричних вимірювань перебувають у пошуку оптимальної частоти, за якої необхідно виконувати вимірювання опору комірки в системах національних еталонів одиниці ЕПР (звірення CCQM-P228). Наявна інформація з цього питання наразі перебуває на стадії обговорення в Робочій групі з електрохімічного аналізу (EAWG) Консультативного комітету з кількості речовини (CCQM VIRM). У зв'язку з цим визначені характерні частоти можуть бути використані як додатковий інструмент для встановлення оптимального діапазону робочих частот вимірювального сигналу.

Очевидно, що робоча частота тест-сигналу засобу вимірювання повинна знаходитися на пласкій частині (плато) частотної залежності $\text{Re}(Z_{cell})$ у деякому оптимальному діапазоні. Верхня межа цього діапазону $f_{верх}$ повинна бути щонайменше на два порядки нижчою за частоту $f_{0,5}$. У цьому випадку похибка вимірювання активної складової імпедансу комірки, зумовлена паралельним характером схеми заміщення об'ємного імпедансу, тобто впливом діелектричної проникності розчину електроліту, буде приблизно у 10^4 разів меншою за 50 %.

Конкретне значення такої похибки є розрахунковою величиною, тому його можна враховувати у вигляді поправки до результатів вимірювання опору.

Нижня межа оптимального частотного діапазону $f_{\text{ниж}}$ повинна знаходитися в області частот, близьких до частоти $f_{S/P}$. За невисоких концентрацій, коли не спостерігається підйому частотної характеристики в області низьких частот, робоча частота може бути дещо меншою за $f_{S/P}$. За цих умов двоелементна схема заміщення комірки є послідовною, що забезпечує найбільш ефективну роботу диференційного методу та мінімізацію впливу неінформативних складових, зокрема поляризаційного імпедансу.

Якщо нижня межа оптимального діапазону частот відповідає занадто малим значенням, вимірювання можна виконувати і на частотах, більших за частоту $f_{S/P}$. У цьому випадку необхідно контролювати похибку, зумовлену паралельним характером схеми заміщення об'ємного імпедансу.

Іншим напрямком практичного використання частотних залежностей є визначення параметрів еквівалентної схеми (рис. 3.5в). Маючи експериментально визначені значення характерних частот, можна оцінити ємність ПЕШ C_{dl} за таким алгоритмом. На ділянці плато, відповідно до виразу (3.46), визначається опір R_b . Далі за формулою (3.49) обчислюється ємність C_b , після чого, використовуючи співвідношення (3.51), визначається ємність ПЕШ C_{dl} .

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Аналіз шумових доріжок одиночних результатів вимірювань активної складової опору КК та ОМЕО показує, що спостережувані флуктуації опору КК заповненої розчином хлориду калію на 2 порядки більші ніж флуктуації результатів вимірювання ОМЕО. Флуктуації опору КК співставні по величині із флуктуаціями зумовленими температурною нестабільністю в ± 5 мК.

2. На 2 порядки більша стабільність результатів вимірювань ОМЕО свідчить про те, що межа чутливості імпедансметра суттєво перевищує стабільність КК. Відповідно вибраний імпедансметр (МНС 1100) може використовуватися як засіб вимірювання параметрів комірки, зокрема стабільності, без суттєвих додаткових похибок.

3. Аналіз результатів багаторазових вимірювань активної складової імпедансу КК та ОМЕО в умовах збіжності показує, що спостережувані флуктуації середніх значень опору КК на порядок більші ніж флуктуації середніх значень опору ОМЕО. Флуктуації опору КК з кожним наступним заповненням розчином можна пояснити змінами в адсорбційному шарі на електродах та зміною ЕПР внаслідок зміни рівня вуглекислого газу в атмосферному повітрі. Флуктуації середніх значень опору ОМЕО пояснюються нестабільністю внутрішніх мір самого імпедансметра та автоматичними періодичними градуваннями приладу під час вимірювань.

4. Результати вимірювань ЕПР з використанням спроектованих конструкцій ДКК Джонса обох типів мають гарну узгодженість із референтними значеннями розчинів ЕПР приготованих гравіметричним способом – розмахи довірчих інтервалів результатів вимірювання та референтних значень перекриваються.

5. Розбірна конструкція спроектованої ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини показала добрі результати під час участі в міжнародних дослідних звіреннях еталонів одиниці ЕПР ССQM-P228 “Measurement of electrochemical impedance spectra of 0.1 and 10 S·m⁻¹ potassium chloride solutions” і

частково добрий результат під час участі у міжнародних ключових звіреннях EURAMET.QM-K170 “Electrolytic Conductivity at $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ” при вимірюванні розчину $0.5 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

6. Вплив прикладеної напруги (діапазон від 0,2 В до 1 В) на значення ЕПР мінімум в 27 разів менший ніж відносна розширена непевність значення різниці активних складових опору ДКК $\Delta\text{Re}(Z_{\text{cell}})$ і є величиною другого порядку малості.

7. Частотна залежність тангенса фазового кута $\tan \varphi$ імпедансу КК має екстремум. Частота цього екстремуму $f_{S/P} = \omega_{S/P}/2\pi$ пов'язана із частотою $f_{0,5} = \omega_{0,5}/2\pi$ співвідношенням параметрів спрощеної еквівалентної схеми (рис. 3.5в). Цей коефіцієнт $C_b/C_{dl})^{1/2}$ залежить від конструкції КК, площі електродів та стану їх поверхні. Як показують експериментальні результати, у діапазоні від 0,2 до 1 мСм/м цей коефіцієнт залишається практично сталим. Для комірки обраної конструкції його значення становить приблизно 10^{-3} .

8. Верхня межа оптимального частотного діапазону $f_{\text{верх}}$ повинна бути щонайменше на два порядки нижчою за частоту $f_{0,5}$. У цьому випадку похибка вимірювання активної складової імпедансу комірки, зумовлена паралельним характером схеми заміщення об'ємного імпедансу, буде приблизно у 10^4 разів меншою за 50 %.

9. Нижня межа оптимального частотного діапазону $f_{\text{ниж}}$ повинна знаходитися в області частот, близьких до частоти $f_{S/P}$. За невисоких концентрацій, коли не спостерігається підйому частотної характеристики в області низьких частот, робоча частота може бути дещо меншою за $f_{S/P}$. За цих умов двоелементна схема заміщення комірки є послідовною, що забезпечує найбільш ефективну роботу диференційного методу та мінімізацію впливу неінформативних складових, зокрема поляризаційного імпедансу.

Посилання [9], [28], [36], [45], [49–54], [114], [120–135], див. список використаних джерел стор. 161–176.

РОЗДІЛ 5

КОНСТРУКТИВНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗРОБЛЕНИХ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ КОМІРОК ДЖОНСА ТА ЇХ ОСНОВНІ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

5.1 Зовнішній вигляд диференційних кондуктометричних комірок Джонса

ДКК Джонса із двома парами електродів

Конструкція ДКК Джонса із двома парами електродів (рис. 5.1) була спроектована для використання в рідинному термостаті. Габаритні розміри ДКК (д×ш×в) становлять 320 × 120 × 52 мм..

В основі конструкції ДКК використано дві прецизійно оброблені трубки з оптичного кварцового скла з номінальним внутрішнім діаметром 9 мм та



Рис. 5.1 Зовнішній вигляд ДКК Джонса із двома парами електродів та бічним підведенням рідини.

довжинами 50 мм і 100 мм, на торцях яких встановлено платиновані електроди з нержавіючої сталі AISI 304. Платинування електродів виконували методом Pechini [136]. Отвори для заповнення ДКК діаметром 2,0 мм розташовані на бічній поверхні трубок на відстані 1,8 мм від їх краю, що забезпечує зручне заповнення комірки розчином та ефективне видалення повітряних бульбашок.

Проблеми герметизації ДКК цієї конструкції, а також склад і зовнішній вигляд комплекту основних деталей для 3D-друку за технологією пошарового наплавлення, розглянуті в додатку Г.

ДКК Джонса з однією парою знімних електродів

Конструкція ДКК Джонса з однією парою знімних електродів та торцевим підведенням рідини (рис. 5.2) була спроектована автором для використання у повітряному термостаті. Габаритні розміри ДКК (д×ш×в) становлять 200 мм × 25 мм × 35 мм.

В основі конструкції КК лежать дві прецизійно оброблені трубки з оптичного кварцового скла з номінальним внутрішнім діаметром 9 мм та довжинами 40 мм і 80 мм. Для їх виготовлення та формування прецизійної внутрішньої поверхні було

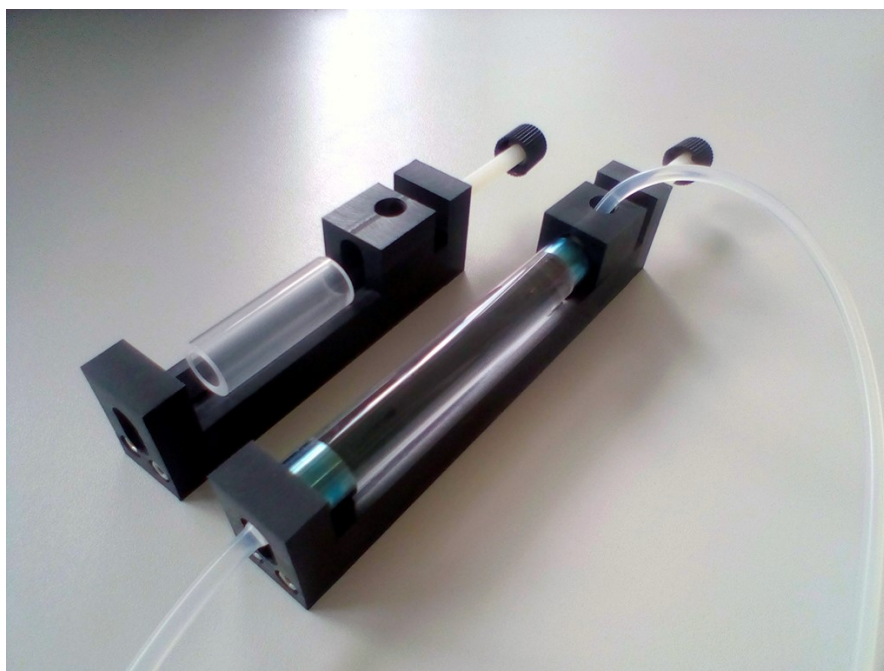


Рис. 5.2 Зовнішній вигляд ДКК Джонса із однією парою знімних електродів та торцевим підведенням рідини.

розроблено і виготовлено спеціальний алмазний інструмент і чавунний регульований притир (додаток Д).

Під час вимірювання трубку та одну пару платинованих електродів почергово встановлюють у корпусі, виготовленому з поліаміду (нейлон-6), який за свою конструкцією нагадує лекальні лещата. Нижня частина корпусу має клиноподібну поверхню, по якій переміщується повзунок, що затискає трубку між електродами. Діаметр електродів виконано рівним зовнішньому діаметру трубки. Застосування клиноподібної поверхні забезпечує точне позиціонування трубки та електродів і виключає можливість їх радіального зміщення один відносно одного.

Переміщення повзунка здійснюється ручним обертанням нейлонового гвинта діаметром 8 мм. У повзунку та бічній частині корпусу виконані отвори для підведення шлангів подачі рідини та електричних провідників. На рис. 5.3 наведено спрощене складальне креслення КК, що розміщується на клиноподібній поверхні корпусу.

Електроди КК виготовлені з технічно чистого титану та платиновані за методом Pechini [136]. Товщина шару платини, нанесеного на робочу поверхню електрода, становить приблизно 1 мкм. Перед нанесенням платинового покриття поверхні електродів і торці трубок обробляли методом притирання на мармуровій плиті з почерговим застосуванням чотирьох алмазних паст із зернистістю від 20 мкм до 3 мкм. Це дозволило сформувати прецизійні контактні поверхні, що забезпечують герметичний стик.

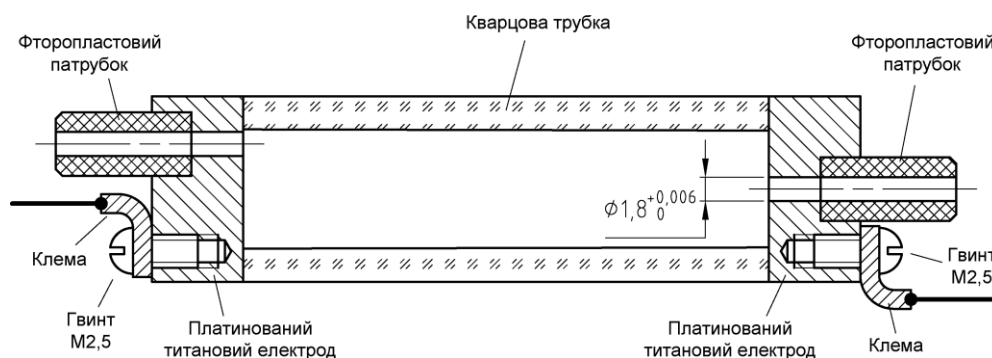


Рис. 5.3 Спрощений вигляд складального креслення ДКК Джонса із торцевим підведенням рідини.

Отвори для заповнення КК досліджуваною рідиною розташовані асиметрично: зливний отвір виконано в центрі електрода, тоді як зливний — на відстані 1,5 мм від стінки кварцової трубки. Таке розташування полегшує видалення повітряних бульбашок під час заповнення КК.

Діаметри отворів однакові для обох електродів і становлять 1,8 мм з полем допуску Н6. Висока точність обробки, що відповідає квалітету IT4 [137], досягається шляхом розгортання отворів розгорткою першого класу точності.

5.2 Обчислення значень констант диференційної кондуктометричної комірки Джонса та оцінювання їх непевностей

Для розрахунку значень констант ДКК Джонса (формула 1.5) та оцінювання асоційованих із ними значень непевностей були виконані багаторазові лінійні вимірювання профілю кварцових трубок комірки.

Вимірювання довжини та внутрішнього діаметра трубок було виконано автором за допомогою прецизійної автоматизованої вимірювальної системи Precimar PLM 1000-E (рис. 5.4) виробництва Mahr GmbH [138], Німеччина. Система була відкалібрована з використанням вимірювальних кілець із номінальними діаметрами 30 мм та 100 мм. Зазначені кільця, у свою чергу, були калібровані в лабораторії лінійних вимірювань НМІ РТВ.

Таким чином, завдяки неперервному ланцюгу калібрувань ЗВТ забезпечено простежуваність одиниці довжини — метра — при визначенні параметрів ДКК до державного еталона Німеччини. Розширена непевність вимірювання довжини вимірювальною системою Precimar PLM 1000-E становить 0,15 мкм.

Для визначення геометричних параметрів трубок, розрахунку констант КК та оцінювання асоційованих із ними непевностей автором були розроблені та застосовані такі методики.

Визначення внутрішнього діаметра

1. На зовнішній циліндричній поверхні біля одного із торців трубки маркером наносять поздовжню маркувальну лінію.



Рис. 5.4 Вимірювання внутрішнього діаметра кварцових трубок ДКК Джонса автоматизованою вимірювальною системою Precimar PLM 1000-E.

2. Частину трубки з маркувальною лінією визначають як верхню і базу для вимірювальних процедур.

3. Рівномірно вниз по довжині, трубку умовно поділяють на p перерізів (рис. 5.5а).

4. Починаючи від нанесеної маркувальної лінії умовне коло торця трубки рівномірно поділяють на s частин (напрямків вимірювання) через кожні 45° (рис. 5.5б). Кожен v -й напрямок нумерують за годинниковою стрілкою.

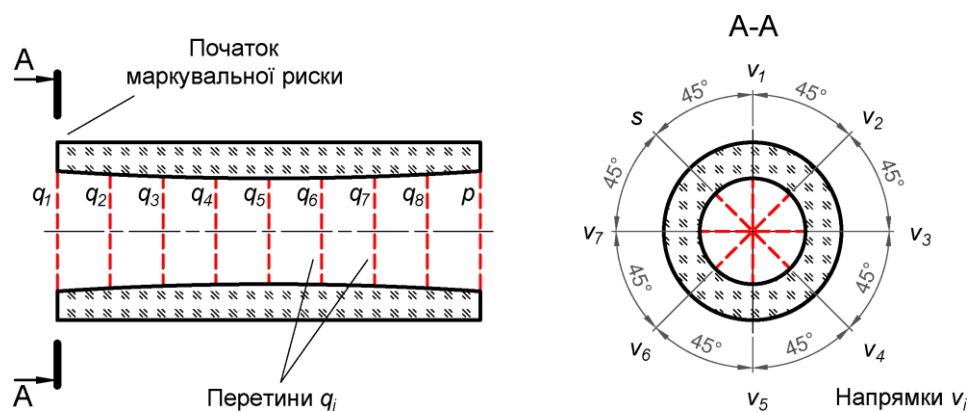


Рис. 5.5 Розташування: а) – перерізів, та б) – напрямків вимірювання діаметра.

11. Розраховують середньоарифметичне значення \bar{D}_{mdev} діаметра, яке має найбільший відхил від середньоарифметичного значення \bar{D} діаметра трубки по всім p перерізам:

$$\bar{D}_{mdev} = \frac{\sum_{q=1}^p D_{mdev,q}}{p}. \quad (5.3)$$

12. За результат вимірювання внутрішнього діаметра трубки КК приймають середньоарифметичне значення діаметра \bar{D} .

Визначення довжини

1. Починаючи від нанесеної маркувальної лінії умовне коло торця трубки рівномірно поділяють на s частин (положень замірів на торці трубки) через кожні 45° (рис. 5.6). Кожне q -те положення нумерують за годинниковою стрілкою.

2. В першому положенні виконують вимірювання довжини трубки за відстані 0,6 мм від внутрішньої циліндричної поверхні трубки. Результат $L_{1,1}$ заносять в таблицю 5.2.

3. Вимірювання довжини за п. 2 повторюють за кожної наступної i -ї відстані за 1,2 та 1,8 мм від внутрішньої циліндричної поверхні трубки.

4. Вимірювання довжини за пп. 2, 3 повторюють для кожного q -го положення закінчуючи s -им положенням.

5. Розраховують середнє арифметичне значення \bar{L}_q довжини для кожного q -го положення:



Рис. 5.6 Розташування положень замірів довжини на торцях трубки.

Таблиця 5.2

Шаблон таблиці результатів вимірювання довжини трубки

Відстань	Положення							
	1 (0°)	2 (45°)	3 (90°)	4 (135°)	5 (180°)	6 (225°)	7 (270°)	8 (315°)
1 (0,6 мм)								
2 (1,2 мм)								
3 (1,8 мм)								
\bar{L}_q , м								
$L_{mdev,q}$, м								

$$\bar{L}_q = \frac{\sum_{i=1}^3 L_{i,q}}{3}. \quad (5.4)$$

6. В таблицю 5.2 заносять значення довжини $L_{mdev,q}$, яке має найбільший відхил від середньоарифметичного значення довжини \bar{L}_q в кожному q -му положенні.

7. Розраховують середньоарифметичне значення \bar{L} довжини трубки по всім s положенням:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{q=1}^s \bar{L}_q}{s}. \quad (5.5)$$

8. Розраховують середньоарифметичне значення \bar{L}_{mdev} довжини, яке має найбільший відхил від середньоарифметичного значення \bar{L} довжини трубки по всім s положенням:

$$\bar{L}_{mdev} = \frac{\sum_{q=1}^s L_{mdev,q}}{s}. \quad (5.6)$$

9. За результат вимірювання довжини трубки КК приймають середньоарифметичне значення довжини \bar{L} .

Визначення константи КК

Оскільки лінійні вимірювання виконують за стандартної температури 20 °С, під час вимірювання ЕПР за температури 25 °С внаслідок теплового розширення скла геометричні розміри трубок КК відрізнятимуться від значень, отриманих за результатами вимірювань. Цей ефект є більш суттєвим у разі використання не кварцового, а лабораторного боросилікатного скла, наприклад скла типу Ругех. Температурний коефіцієнт лінійного розширення боросилікатного скла приблизно у 4-6 разів вищий, ніж у кварцового скла [139].

Розрахунок константи КК K із врахуванням впливу теплового розширення скла, виконують за наступною формулою:

$$K = \frac{4\bar{L}}{\pi\bar{D}^2 \cdot (1 + \alpha_t(t - 20))}, \quad (5.7)$$

де α_t – це температурний коефіцієнт лінійного розширення скла з якого виготовлено КК (для кварцу $\alpha_t = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), $^\circ\text{C}^{-1}$;

t – температура за якої виконують вимірювання ЕПР КК, $^\circ\text{C}$;

K – значення константи КК за температури t , м^{-1} .

Результати розрахунків свідчать, що у разі використання у якості матеріалу трубки КК кварцового скла, вплив різниці температур в 5 °С для трубки діаметром 10 мм та довжиною 100 мм, обумовлює похибку у значенні константи не більше 0,0004 %.

Оцінювання непевності значення константи КК

Оцінювання непевності значення константи КК було побудовано автором відповідно до настанови ISO/IEC GUIDE 98-3:2008(E) [93] і складається з таких етапів.

1. Використовують функціональну залежність значення константи КК K , м^{-1} від вхідних величин (так зване рівняння вимірювання [93, с. 8]):

$$K = f(\bar{L}, \bar{D}) = \frac{4\bar{L}}{\pi\bar{D}^2}. \quad (5.8)$$

2. Обчислюють значення непевності типу А $u_A(\bar{D})$ результатів вимірювань внутрішнього діаметра \bar{D} обумовленої розкидом значень \bar{D}_q у межах p перерізів:

$$u_A(\bar{D}) = \sqrt{\frac{1}{p(p-1)} \cdot \sum_{q=1}^p (\bar{D}_q - \bar{D})^2}. \quad (5.9)$$

3. Обчислюють значення непевності типу В $u_B^{mdev}(\bar{D})$ обумовленої максимальним відхилом діаметра \bar{D}_{mdev} від середнього значення діаметра \bar{D} у межах p перерізів:

$$u_B^{mdev}(\bar{D}) = \frac{\bar{D}_{mdev} - \bar{D}}{\sqrt{3}}. \quad (5.10)$$

4. Обчислюють стандартну непевність типу В $u_B^{meas}(\bar{D})$ обумовлену непевністю вимірювання діаметра системою Precimar PLM 1000-E:

$$u_B^{meas}(\bar{D}) = \frac{U_{meas}(\bar{D})}{2}, \quad (5.11)$$

де $U_{meas}(\bar{D}) = 2,5 \cdot 10^{-7}$ м – це розширена непевність вимірювання діаметра вимірювальною системою Precimar PLM 1000-E за рівня довіри $P=95\%$.

5. Обчислюють сумарну стандартну непевність вимірювання діаметра:

$$u_C(D) = \sqrt{u_A(\bar{D})^2 + u_B^{mdev}(\bar{D})^2 + u_B^{meas}(\bar{D})^2}. \quad (5.12)$$

6. Обчислюють значення непевності типу А $u_A(\bar{L})$ результатів вимірювань довжини \bar{L} обумовленої розкидом значень \bar{L}_q у межах s положень замірів:

$$u_A(\bar{L}) = \sqrt{\frac{1}{s(s-1)} \cdot \sum_{q=1}^s (\bar{L}_q - \bar{L})^2}. \quad (5.13)$$

7. Обчислюють значення непевності типу В $u_B^{mdev}(\bar{L})$ обумовленої максимальним відхилом довжини \bar{L}_{mdev} від середнього значення довжини \bar{L} у межах s положень замірів:

$$u_B^{mdev}(\bar{L}) = \frac{\bar{L}_{mdev} - \bar{L}}{\sqrt{3}}. \quad (5.14)$$

8. Обчислюють стандартну непевність типу В $u_B^{meas}(\bar{L})$ обумовлену непевністю вимірювання довжини системою Precimar PLM 1000-E:

$$u_B^{meas}(\bar{L}) = \frac{U_{meas}(\bar{L})}{2}, \quad (5.15)$$

де $U_{meas}(\bar{L}) = 2,5 \cdot 10^{-7}$ м – це розширена непевність вимірювання довжини вимірювальною системою Precimar PLM 1000-E за рівня довіри $P=95\%$.

9. Обчислюють сумарну стандартну непевність $u_c(L)$ довжини трубки:

$$u_c(L) = \sqrt{u_A(\bar{L})^2 + u_B^{mdev}(\bar{L})^2 + u_B^{meas}(\bar{L})^2}. \quad (5.16)$$

10. Обчислюють сумарну стандартну непевність $u_c(K)$ значення константи:

$$u_c(K) = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial D}\right)^2 \cdot u_c(\bar{D})^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)^2 \cdot u_c(\bar{L})^2}, \quad (5.17)$$

де $\frac{\partial K}{\partial D}$ та $\frac{\partial K}{\partial L}$ – коефіцієнти чутливості, які обчислюють за формулами (5.18–5.19):

$$\frac{\partial K}{\partial D} = -\frac{8\bar{L}}{\pi\bar{D}^3}; \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial K}{\partial L} = \frac{4}{\pi\bar{D}^2}. \quad (5.19)$$

11. Обчислюють розширену непевність $U(K)$ значення константи КК:

$$U(K) = k \cdot u_c(K), \quad (5.20)$$

де k – коефіцієнт охоплення, який для рівня довіри $P = 95\%$ дорівнює $k = 2$.

Значення геометричних параметрів трубок розроблених ДКК Джонса наведені у таблицях 5.3 – 5.6.

Результати міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР ССQM-P228 та EURAMET.QM-K170 підтвердили правильність запропонованих методів розрахунку результату вимірювання та константи розробленої ДКК Джонса, а також значень їх непевностей. Позитивний результат міжнародних звірень в точці $0,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ дозволив підтвердити на міжнародному рівні та зареєструвати калібрувальні та вимірювальні можливості лабораторії ДП «Укрметртестстандарт» в діапазоні ЕПР від $0,15 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Таблиця 5.3

Геометричні параметри трубок ДКК Джонса із двома парами електродів

Геометричні параметри довгої трубки, м					
\bar{D}	$u_A(\bar{D})$	$u_B^{mdev}(\bar{D})$	\bar{L}	$u_A(\bar{L})$	$u_B^{mdev}(\bar{L})$
$8,9346 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$9,91230 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Геометричні параметри короткої трубки, м					
\bar{D}	$u_A(\bar{D})$	$u_B^{mdev}(\bar{D})$	\bar{L}	$u_A(\bar{L})$	$u_B^{mdev}(\bar{L})$
$8,8317 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$4,87890 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Таблиця 5.4

Значення констант ДКК Джонса із двома парами електродів

КК	Константа КК $K, \text{ м}^{-1}$	Розширена непевність $U(K), \text{ м}^{-1} (P=95\%)$
Довга	1581,01	0,52
Коротка	796,42	0,34

Таблиця 5.5

Геометричні параметри трубок ДКК Джонса з однією парою електродів

Геометричні параметри довгої трубки, м					
\bar{D}	$u_A(\bar{D})$	$u_B^{mdev}(\bar{D})$	\bar{L}	$u_A(\bar{L})$	$u_B^{mdev}(\bar{L})$
$8,9808 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$7,99520 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
Геометричні параметри короткої трубки, м					
\bar{D}	$u_A(\bar{D})$	$u_B^{mdev}(\bar{D})$	\bar{L}	$u_A(\bar{L})$	$u_B^{mdev}(\bar{L})$
$8,9806 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,99869 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$

Таблиця 5.6

Значення констант ДКК Джонса з однією парою електродів

КК	Константа КК $K, \text{ м}^{-1}$	Розширена непевність $U(K), \text{ м}^{-1} (P=95\%)$
Довга	1262,14	0,17
Коротка	631,27	0,18

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Створена ДКК Джонса із двома парами електродів дозволяє вимірювати ЕПР в диференційному режимі занурюючи ДКК в рідинний термостат, що має більш високу стабільність температури.

2. Створена конструкція ДКК Джонса із однією парою електродів (для вимірювання в повітряному термостаті), завдяки однаковості електродів дозволяє краще компенсувати вплив поляризаційного опору та усувати ефекти шунтування теплоносієм рідинного термостата, які спостерігаються за низьких значень ЕПР.

3. Розроблені конструкції ДКК Джонса обох типів забезпечують розбірність конструкції корпусу для можливої заміни кварцових трубок і електродів, або ж проведення періодичних повторних вимірювань геометрії трубок. Це дозволяє періодично передавати розмір одиниці довжини метр константам ДКК.

4. Розроблені методи вимірювання та оцінювання непевності геометричних параметрів ДКК дозволяють отримувати розрахункові значення констант ДКК з найвищою в Україні точністю.

5. Результати міжнародних звірень еталонів одиниці ЕПР CCQM-P228 та EURAMET.QM-K170 підтвердили правильність запропонованих методів розрахунку результату вимірювання та константи розробленої ДКК Джонса а також значень їх непевностей. Позитивний результат міжнародних звірень в точці $0,5 \text{ Cm}\cdot\text{m}^{-1}$ дозволив підтвердити на міжнародному рівні та зареєструвати калібрувальні та вимірювальні можливості лабораторії ДП «Укрметртестстандарт» в діапазоні ЕПР від $0,15 \text{ Cm}\cdot\text{m}^{-1}$ до $1,5 \text{ Cm}\cdot\text{m}^{-1}$.

Посилання [93], [136–139], див. список використаних джерел стор. 161–176.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-прикладне завдання, що полягає в забезпеченні відтворення одиниці електролітичної провідності рідин шляхом розроблення та дослідження диференційних кондуктометричних комірок Джонса з розрахунковою константою, а також удосконаленні методів вимірювання.

Поставлене завдання вирішено на підставі розроблення фізичних, математичних і комп'ютерних моделей кондуктометричних комірок, оцінювання методичних похибок відомих конструкцій первинних комірок, створення нових конструкцій із розрахунковою константою, удосконалення диференційного методу вимірювання, а також визначення критеріїв для встановлення оптимального діапазону робочих частот.

Основні наукові та практичні результати роботи є наступними:

1. Встановлено, що найпоширеніший тип конструкції первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса містить рухомі частини (секції), які можуть призводити до порушення рівномірності розподілу густини струму i , як наслідок, до виникнення неврахованих похибок вимірювання через можливі радіальні зсуви або технологічні фактори виготовлення. Аналіз літературних джерел також показав відсутність узгодженого підходу до вибору робочої частоти, а також відсутність методів контролю впливу поляризаційного імпедансу при застосуванні диференційного методу вимірювання.

2. Вперше виконано кількісне оцінювання методичної похибки первинної диференційної кондуктометричної комірки Джонса зі змінною центральною подовжувальною трубкою, зумовленої нерівністю діаметрів секцій та їх радіальними зсувами.

3. Розроблено фізичні, математичні та комп'ютерні моделі кондуктометричних комірок, які дають змогу коректувати результати вимірювання опору за наявності нерівномірного розподілу густини струму всередині стовпа рідини, зумовленого отворами в бічній поверхні комірки або в її електродах.

4. Удосконалено диференційний метод вимірювання електролітичної провідності шляхом введення додаткового вимірювання опору стовпа рідини, що забезпечує усунення впливу неоднаковості поляризаційних імпедансів.

5. Встановлено наявність характерних частот у частотних залежностях параметрів імпедансу кондуктометричних комірок та запропоновано критерії вибору оптимального діапазону робочих частот, що забезпечує мінімізацію впливу поляризаційного імпедансу.

6. Розроблено, виготовлено та впроваджено первинні диференційні кондуктометричні комірки з розрахунковою константою, що забезпечують відтворення одиниці довжини — метра.

7. Правильність запропонованих науково-технічних рішень підтверджено результатами міжнародних звірень, що забезпечило визнання калібрувальних та вимірювальних можливостей України на міжнародному рівні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Reade G., Ottewill G., Walsh F. Understanding Electrical and Electrolytic Conductivity. *Transactions of the IMF*. 2000. Vol. 78. No. 2. P. 89–92. DOI: <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871315>.
2. Mizuhata M. Electrical Conductivity Measurement of Electrolyte Solution. *Electrochemistry*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66111>.
3. Kohlrausch F. Ueber das Leitungsvermögen einiger Electrolyte in äusserst verdünnter wässriger Lösung. *Annalen der Physik*. 1885. Vol. 262. No. 10. P. 161–226. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.18852621002>.
4. Kohlrausch F. Über Leitvermögen Verdünnter Säuren. *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*. 1907. Vol. 13. No. 39. P. 645–646. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19070133902>.
5. Kohlrausch F. Über Ionenbeweglichkeiten im Wasser. *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie*. 1907. Vol. 13. No. 25. P. 333–344. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19070132502>.
6. Katz E. Electrochemical contributions: Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840–1910). *Electrochemical Science Advances*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202160008>.
7. Kraus C. A., Parker H. C. The calibration of cells for conductance measurements. *Journal of the American Chemical Society*. 1922. Vol. 44. No. 11. P. 2422–2428. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01432a010>.
8. Parker H. C. The calibration of cells for conductance measurements. II. The intercomparison of cell constants. *Journal of the American Chemical Society*. 1923. Vol. 45. No. 6. P. 1366–1379. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01659a006>.
9. Parker H. C., Parker E. W. The calibration of cells for conductance measurements. III. Absolute measurements on the specific conductance of certain potassium chloride solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 1924. Vol. 46, No. 2. P. 312–335. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01667a007>.
10. Parker H. C. The conductance of dilute aqueous solutions of hydrogen

chloride. *Journal of the American Chemical Society*. 1923. Vol. 45. No. 9. P. 2017–2033. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01662a003>.

11. Electrical conductivity of aqueous solutions. *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology*. First edition. / Ed. Edward W. Washburn. New York: McGraw-Hill Book Co., 1929. P. 230–255.

12. Jones G., Josephs R. C. The measurement of the conductance of electrolytes. I. An experimental and theoretical study of principles of design of the Wheatstone bridge for use with alternating currents and an improved form of direct reading alternating current bridge. *Journal of the American Chemical Society*. 1928. Vol. 50. No. 4. P. 1049–1092. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01391a016>.

13. Jones G., Bollinger G. M. The measurement of the conductance of electrolytes. II. Improvements in the oscillator and detector. *Journal of the American Chemical Society*. 1929. Vol. 51. No. 8. P. 2407–2416. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01383a018>.

14. Jones G., Bollinger G. M. The measurement of the conductance of electrolytes. III. The design of cells. *Journal of the American Chemical Society*. 1931. Vol. 53. No. 2. P. 411–451. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01353a005>.

15. Jones G., Bollinger G. M. The measurement of the conductance of electrolytes. IV. The validity of Ohm's law for electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*. 1931. Vol. 53. No. 4. P. 1207–1212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01355a002>.

16. Jones G., Bradshaw B. C. The measurement of the conductance of electrolytes. V. A redetermination of the conductance of standard Potassium chloride solutions in absolute units. *Journal of the American Chemical Society*. 1933. Vol. 55. No. 5. P. 1780–1800. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01332a005>.

17. Jones G., Christian S. M. The measurement of the conductance of electrolytes. VI. Galvanic polarization by alternating current. *Journal of the American Chemical Society*. 1935. Vol. 57. No. 2. P. 272–280. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01305a015>.

18. Jones G., Bollinger D. M. The measurement of the conductance of

electrolytes. VII. On platinization. *Journal of the American Chemical Society*. 1935. Vol. 57. No. 2. P. 280–284. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01305a016>.

19. Jones G., Prendergast M. J. The measurement of the conductance of electrolytes. VIII. A redetermination of the conductance of Kohlrausch's standard Potassium chloride solutions in absolute units. *Journal of the American Chemical Society*. 1937. Vol. 59. No. 4. P. 731–736. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01283a039>.

20. Shedlovsky T. The electrolytic conductivity of some uni-univalent electrolytes in water at 25°. *Journal of the American Chemical Society*. 1932. Vol. 54. No. 4. P. 1411–1428. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01343a020>.

21. Shedlovsky T. An equation for electrolytic conductance. *Journal of the American Chemical Society*. 1932. Vol. 54. No. 4. P. 1405–1411. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01343a019>.

22. MacInnes D. A., Shedlovsky T., Longworth L. G. The limiting equivalent conductances of several univalent ions in water at 25°. *Journal of the American Chemical Society*. 1932. Vol. 54. No. 7. P. 2758–2762. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01346a018>.

23. Shedlovsky T., Brown A. S. The electrolytic conductivity of alkaline Earth chlorides in water at 25°. *Journal of the American Chemical Society*. 1934. Vol. 56. No. 5. P. 1066–1071. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01320a018>.

24. Review of electrolytic conductance standards / Y. C. Wu et al. *Journal of Solution Chemistry*. 1987. Vol. 16. No. 12. P. 985–997. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00652583>.

25. ISO 80000-9:2019. Quantities and units – Part 9: Physical chemistry and molecular physics. Replaces ISO 80000-9:2009 ; effective from 2019-08-01. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2019. 17 p.

26. IEC 80000-6:2022. Quantities and units – Part 6: Electromagnetism. Replaces IEC 80000-6:2008 ; effective from 2022-11-01. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2022. 70 p.

27. ДСТУ 2681:1994. Метрологія. Терміни та визначення. Чинний від 1995-01-01. Вид. офіц. Київ : УкрНДІССТ, 1995. 68 с.

28. ISO/IEC Guide 99:2007. International vocabulary of metrology – Basic and

general concepts and associated terms (VIM). Replaces ISO Guide 99:1993 ; effective from 2007-12-01. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2007. 92 p.

29. Electrochemistry: Principles, methods, and applications / ed. by Brett. A. M. O. Oxford : Oxford University Press, 1993. 427 p.

30. Contributors to Wikimedia projects. Double layer (surface science) – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(surface_science\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(surface_science)) (date of access: 08.12.2024).

31. Koryta J., Dvorak J., Kavan L. Principles of Electrochemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, 1993. 486 p.

32. Дзядевич С., Солдаткін О. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. Київ : Наук. думка, 2006. 256 с.

33. Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. / ed. by B. Evgenij, M. J. R. 2nd ed. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 2005. 595 p.

34. Randles J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society*. 1947. Vol. 1. P. 11. DOI: <https://doi.org/10.1039/df9470100011>.

35. Stokes R. H., A R. R. Electrolyte Solutions: Second Revised Edition. Dover Publications, Incorporated, 2012.

36. Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub mSm⁻¹ region and review of models of electrolytic conductivity cells / S. Seitz et al. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. No. 22. P. 6323–6331. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.008>.

37. Мельник В. Г., Борщов П. І., Василенко О. Д., Ламеко О. Л., Дзядевич С. В. Визначення параметрів фарадеївського імпедансу для підвищення точності в кондуктометрії і отримання додаткових даних. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2022. 19 (3), сс. 38–52.

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265297>.

38. Oldham K. B. Fundamentals of electrochemical science. San Diego : Academic Press, 1994. 496 p.

39. Yashiro H., Kawagishi T., Kumagai N. Cathodic Behavior of Titanium and Galvanic Corrosion Between Titanium and Monel under Salt Producing Environments. *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*. 2005. Vol. 59. No. 6. DOI: <https://doi.org/10.11457/swsj1965.59.439>.
40. Ragheb T., Geddes L. A. The polarization impedance of common electrode metals operated at low current density. *Annals of Biomedical Engineering*. 1991. Vol. 19. No. 2. P. 151–163. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02368466>.
41. Máriássy M., Pratt K. W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologia*. 2009. Vol. 46. No. 3. P. 199–213. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/46/3/007>.
42. Moroń Z. Considerations on the accuracy of measurements of electrical conductivity of liquids. *Metrology for a sustainable development : Proceedings of the XVIII IMEKO World Congress, Rio de Janeiro, 17–22 September 2006*.
43. Modeling of cells for electrolytic conductivity measurements / O. Bottauscio et al. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2006. Vol. 42. No. 4. P. 1423–1426. DOI: <https://doi.org/10.1109/tmag.2006.871443>.
44. Coury L. Conductance Measurements Part 1: Theory. *Current Separations*. 1999. Vol. 18. No. 3. P. 91–96.
45. Thirstrup C., Deleebeeck L. Review on Electrolytic Conductivity Sensors. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2021. Vol. 70. P. 1–22. DOI: <https://doi.org/10.1109/tim.2021.3083562>.
46. Electric impedance of aqueous KCl and NaCl solutions: Salt concentration dependence on components of the equivalent electric circuit / L. F. Lima et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 241. P. 530–539. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.069>.
47. Purely electrical detection of electrolyte concentration through microfluidic impedance spectroscopy / T. Wade et al. *Cell Reports Physical Science*. 2024. P. 102133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.102133>.
48. Мацішин М. Й., Пешкова В. М., Мельник В. Г., Кукла О. Л., Мамикін А. В., Семеничева Л. М., Дзядевич С. В., Солдаткін О. П. Вплив

характеристик системи тонкоплівковий перетворювач — буферний розчин на кондуктометричний біосенсор, створений на її основі. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2013. 10 (2), сс. 73-83.

49. Wu Y. C., Pratt K. W., Koch W. F. Determination of the absolute specific conductance of primary standard KCl solutions. *Journal of Solution Chemistry*. 1989. Vol. 18. No. 6. P. 515–528. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00664234>.

50. Wu Y. C., Koch W. F., Pratt K. W. Proposed new electrolytic conductivity primary standards for KCl solutions. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1991. Vol. 96. No. 2. P. 191–201. DOI: <https://doi.org/10.6028/jres.096.008>.

51. Jameel R. H. Primary standards and standard reference materials for electrolytic conductivity. Gaithersburg : U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2000. 39 p.

52. Orrù E. Traceability of electrolytic conductivity measurements for ultra pure water : doctoral thesis. 2014. URL: <http://hdl.handle.net/11583/2553145> (date of access: 01.01.2025).

53. New Japanese certified reference materials for electrolytic conductivity measurements / T. Asakai et al. *Accreditation and Quality Assurance*. 2017. Vol. 22. No. 2. P. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-017-1253-0>.

54. Orrù E., Durbiano F., Ortolano M. Development of an in-line calibration system for flow-through cells for low electrolytic conductivity values. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 19. No. 1. P. 11–16. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-013-1023-6>.

55. Orrù E., Durbiano F., Ortolano M. Reference measurement system for low electrolytic conductivity values with a flowing solution. *Measurement Science and Technology*. 2013. Vol. 24. No. 3. P. 035903. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/3/035903>.

56. The BIPM. CCEM Webinar – 08/06/2023 – Electrolytic conductivity measurements, 2023. *YouTube*. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=Xc-5OQZgsB0> (date of access: 01.01.2025).

57. Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity / F. Brinkmann et al. *Accreditation and Quality Assurance*. 2003. Vol. 8. No. 7-8. P. 346–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0645-5>.
58. Spitzer P., Seitz S. Electrolytic conductivity. *Handbook of Metrology and Testing* / ed. by H. Czichos, T. Saito, L. Smith. Berlin, Heidelberg, 2011. P. 498–507. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9_1.
59. Primary Measurements of Electrolytic Conductivity in Brazil / I. C. S. Fraga et al. Proceedings of the Simposio de Metrología 2008, Santiago de Querétaro, 22–24 October 2008.
60. Evaluation of the Stability of Solutions of Low Electrolytic Conductivity by Primary Measurements / I. C. S. Fraga et al. *Journal of Solution Chemistry*. 2015. Vol. 44. No. 9. P. 1920–1936. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0384-3>.
61. Cunha K. d. C., Pardellas L. d. S., Gonzaga F. B. Stability Monitoring of Electrolytic Conductivity Reference Materials Under Repeated Use Conditions by the Primary Measurement Method. *Journal of Solution Chemistry*. 2020. Vol. 49. No. 3. P. 306–315. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00961-9>.
62. Certification of a low value electrolytic conductivity solution using traceable measurements / I. C. S. Fraga et al. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18. No. 2. P. 99–104. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-013-0964-0>.
63. M-230 High-Resolution Linear Actuator, DC or Stepper Motor. *PI (Physik Instrumente) – Solutions for Precision Motion and Positioning*. URL: <https://www.physikinstrumente.com/en/products/linear-actuators/linear-actuators-with-stepper-dc-servo-motors/m-230-high-resolution-linear-actuator-with-dc-and-stepper-motor-703400> (date of access: 02.01.2025).
64. M-227 High-Resolution Linear Actuator with DC Motor. *PI (Physik Instrumente) – Solutions for Precision Motion and Positioning*. URL: <https://www.physikinstrumente.com/en/products/linear-actuators/linear-actuators-with-stepper-dc-servo-motors/m-227-high-resolution-linear-actuator-with-dc-motor-703300#specification> (date of access: 02.01.2025).
65. C-884.4DC / C-884.6DC Motion Controller for DC Motors, 4 or 6 Axes.

PI (Physik Instrumente) – Solutions for Precision Motion and Positioning.
 URL: <https://www.physikinstrumente.com/en/products/controllers-and-drivers/motion-controllers-drivers-for-linear-torque-stepper-dc-servo-motors/c-8844dc-c-8846dc-motion-controllers-for-dc-motors-900707> (date of access: 02.01.2025).

66. C-863 Mercury Servo Controller. *PI (Physik Instrumente) – Solutions for Precision Motion and Positioning.*
 URL: <https://www.physikinstrumente.com/en/products/controllers-and-drivers/motion-controllers-drivers-for-linear-torque-stepper-dc-servo-motors/c-863-mercury-servo-controller-900606#specification> (date of access: 02.01.2025).

67. Incremental length gauge HEIDENHAIN-CERTO CT 2502. *Heidenhain.* URL: <https://www.heidenhain.com/products/search/product-details/length-gauges/325392-04> (date of access: 02.01.2025).

68. ND 200 series. Readout for measuring and positioning tasks with up to two axes. *Heidenhain.* URL: <https://www.heidenhain.com/products/readouts/digital-readouts/nd-200> (date of access: 02.01.2025).

69. Государственный специальный эталон единицы удельной электрической проводимости растворов электролитов / Ф. Гриневич та ін. *Измерительная техника.* 1984. № 12. С. 24–26.

70. Міхаль О.О. Розвиток теорії і практична реалізація імітансних методів перетворення для еталонних термо- та кондуктометричних вимірювань : дис. д-ра техн. наук : 05.11.05. Київ, 2018. 349 с.

71. Jensen H. D., Thirstrup C. Direct Traceability for Ultra-Pure Water Conductivity. *NCSLI Measure.* 2014. Vol. 9. No. 1. P. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.1080/19315775.2014.11721676>.

72. Thirstrup C., Snedden A., Jensen H. D. Bridging the Gap Between Ultrapure Water and Reference Materials in Electrolytic Conductivity Measurements. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement.* 2017. Vol. 66. No. 10. P. 2745–2754. DOI: <https://doi.org/10.1109/tim.2017.2708398>.

73. Thirstrup C., Snedden A., Deleebeeck L. C. Addressing the challenges of traceable electrolytic conductivity measurements in water.

Measurement Science and Technology. 2017. Vol. 28. No. 12. P. 124001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa875d>.

74. L.J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*. 1958. Vol. 13. P. 1–9.

75. L.J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*. 1958. Vol. 20. No. 8. P. 220–224.

76. Moroń Z. Conductance cells based on van der Pauw theorem. *Measurement - Supports Science - Improves Technology - Protects Environment ... and Provides Employment - Now and in the Future* : Proceedings of the XVI IMEKO World Congress, Vienna, 25–28 September 2000. URL: <https://www.imeko.info/publications/wc-2000/IMEKO-WC-2000-TC4-P149.pdf> (date of access: 11.01.2025).

77. Moroń Z. Investigations of van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of electrolyte solutions. *Measurement*. 2003. Vol. 33. No. 3. P. 281–290. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0263-2241\(02\)00079-9](https://doi.org/10.1016/s0263-2241(02)00079-9).

78. Moroń Z., Grysiński T. Experimental investigations of van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of liquids. *Fundamental and Applied Metrology* : Proceedings of the XIX IMEKO World Congress, Lisbon, 6–11 September 2009. URL: <https://www.imeko.info/publications/wc-2009/IMEKO-WC-2009-TC13-465.pdf> (date of access: 12.01.2025).

79. System for absolute measurement of electrolytic conductivity in aqueous solutions based on van der Pauw's theory / B. Zhang et al. *Measurement Science and Technology*. 2014. Vol. 25. No. 5. P. 055005. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/5/055005>.

80. Considerations on electrical impedance measurements of electrolyte solutions in a four-electrode cell / C. V. Chaparro et al. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 687. P. 012101. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012101>.

81. Manzin A., Bottauscio O., Ansalone D. P. Application of the thin-shell formulation to the numerical modeling of Stern layer in biomolecular electrostatics.

Journal of Computational Chemistry. 2011. Vol. 32. No. 14. P. 3105–3113.
DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21896>.

82. Contributors to Wikimedia projects. Finite element method – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*.
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Finite_element_method (date of access: 19.01.2025).

83. Pepper D. W., Heinrich J. C. The Finite Element Method. CRC Press, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315395104>.

84. Contributors to Wikimedia projects. List of finite element software packages – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*.
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_finite_element_software_packages (date of access: 19.01.2025).

85. Comsol Multiphysics Software for Optimizing Designs. *COMSOL*.
URL: <https://www.comsol.com/> (date of access: 19.01.2025).

86. Chen T., Hefter G., Buchner R. Dielectric Spectroscopy of Aqueous Solutions of KCl and CsCl. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2003. Vol. 107. No. 20. P. 4025–4031. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp026429p>.

87. Buchner R., Hefter G. T., May P. M. Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999. Vol. 103. No. 1. P. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp982977k>.

88. Mikhal O.O., Meleshchuk D.V., Stennik O.Yu. Methodological errors due to a non-cylindrical surface in a Jones-type cell with a removable central extension tube. *Acta IMEKO*. 2023. Vol. 12. No. 4. 24. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v12i4.1604>.

89. Основи метрології та вимірювальної техніки: підручник у 2-х т. / М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В. Василюк, Р. Борек, А. Ковальчик; за ред. Б. Стадника. Т.1. Основи метрології. Львів: "Львівська політехніка", 2005. 532 с.

90. Contributors to Wikimedia projects. Probability density function – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*.
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Probability_density_function (date of access:

01.02.2025).

91. Contributors to Wikimedia projects. Normal distribution – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Normal_distribution (date of access: 01.02.2025).

92. Contributors to Wikimedia projects. Continuous uniform distribution – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Continuous_uniform_distribution (date of access: 01.02.2025).

93. ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Replaces ISO/IEC Guide 98:1993 ; effective from 2008-09-30. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2008. 120 p.

94. Захаров И. П., Кукуш В. Д. Теория неопределенности в измерениях : навч. посіб. Харків : Консум, 2002. 256 с.

95. Ціделко В. Д., Яремчук Н. А. Невизначеність вимірювання. Обробка даних і подання результату вимірювання. Київ : ІВЦ «Видавництво «Політехніка»», 2002. 176 с.

96. Stennik O.Yu., Mikhal O.O. Resistance bias estimation of a liquid column in a cylindrical conductivity cell with lateral liquid supply. *Engineering Research Express*. 2024. Vol. 6. No. 1. 015079 DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad1f12>.

97. Stennik O.Yu. Comparative analysis of physical models of two-electrode conductivity cells with end and lateral liquid supplies. *Acta IMEKO*. 2024. Vol. 13, No. 4. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v13i4.1763>.

98. ISO 286-2:2010. Geometrical product specifications (GPS) – ISO code system for tolerances on linear sizes. Part 2: Tables of standard tolerance classes and limit deviations for holes and shafts. Replaces ISO 286-2:1988/Cor 1:2006 ; effective from 2010-06-30. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2010. 52 p.

99. RLC-метр МНС-1100. ТОВ "КПФ "ПРОМІКС".

URL: <https://promix.com.ua/pdf/RLCu.pdf> (дата звернення: 25.02.2025).

100. Contributors to Wikimedia projects. RS-232 – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/RS-232#cite_note-Metering_Glossary-1 (date of access: 25.02.2025).

101. Contributors to Wikimedia projects. Modbus – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Modbus> (date of access: 25.02.2025).

102. GitHub – Oleksii Stennik: MNS-1100 program. *GitHub*. URL: <https://github.com/distantblue/MNS> (date of access: 29.03.2025).

103. Model KBF 240. Constant climate chambers with large temperature / humidity range. *Experte für Inkubatoren und Klimaschränke*. URL: <https://www.binder-world.com/int-en/product/kbf-240> (date of access: 25.02.2025).

104. Primary SPRT 670 Family. *Temperature Measurement & Calibration Solutions – Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/PrimarySPRT670Family-vol1.pdf> (date of access: 25.02.2025).

105. Термометричний прецизійний міст TP-3100. *Спецавтоматика*. URL: <http://www.sa.org.ua/tp-3100> (дата звернення: 25.02.2025).

106. Guide to the Realization of the ITS-90. Introduction. *Bureau International des Poids et Mesures*. URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide_ITS-90_1_Introduction_2018.pdf/1cbdf00e-441e-e154-536b-62e96ef7f4c7 (date of access: 25.02.2025).

107. Guide to the Realization of the ITS-90. Platinum Resistance Thermometry. *Bureau International des Poids et Mesures*. URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide_ITS-90_5_SPRT_2021.pdf/c4bbbe56-4118-eef7-47cb-3ea234db40b8?version=1.6 (date of access: 25.02.2025).

108. The Jarrett-Isotech. Water Triple Point Cells. *Temperature Measurement & Calibration Solutions – Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/Water-Triple-Point-Cellsvol1.pdf> (date of access: 25.02.2025).

109. Sostmann - Isotech. Gallium Cell. *Temperature Measurement & Calibration Solutions – Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/Sostmann-isotech-galliumcellvol1.pdf> (date of access: 25.02.2025).
110. Awan, Schurr, Kibble. Coaxial Electrical Circuits for Interference-Free Measurements. Institution of Engineering and Technology, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1049/PBEL013E> (date of access: 08.03.2025).
111. Contributors to Wikimedia projects. Four-terminal sensing – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Four-terminal_sensing (date of access: 08.03.2025).
112. Cutkosky R. D. Four-terminal-pair networks as precision admittance and impedance standards. *IEEE Transactions on Communication and Electronics*. 1964. Vol. 83. No. 70. P. 19–22. DOI: <https://doi.org/10.1109/tcome.1964.6539563>.
113. МД 026-36-2025. Електролітична провідність рідин. Методика вимірювання на Державному первинному еталоні одиниці електролітичної провідності рідин ДЕТУ 05-02-04 з оцінюванням непевності результату. Чинний від 2025-06-12. Вид. офіц. Київ : ДП "Укрметртестстандарт", 2025. 29 с.
114. Shreiner R. H., Pratt K. W. NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed. “Standard reference materials: Primary standards and standard reference materials for electrolytic conductivity”. Washington : U.S. Government Printing Office, 2004. 46 p. URL: <https://www.nist.gov/system/files/documents/srm/260-142-2ndVersion.pdf>.
115. Contributors to Wikimedia projects. Confidence interval – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Confidence_interval (date of access: 25.06.2025).
116. Сурду М.М., Монастирський З.Я. Варіаційні методи підвищення точності вимірювачів імітансу: монографія. К.: Ін-т електродинаміки НАН України, 2015. 385 с.
117. Михаль А.А., Мелешук Д.В. Аналіз імпедансної моделі двоелектродної контактної кондуктометричної комірки. *Технічна електродинаміка*. 2020. № 1, С.78-86. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2020.01.078> (дата звернення: 25.11.2025).

118. Novel impedance cell for low conductive liquids: Determination of bulk and interface contributions / M. Becchi et al. *Review of Scientific Instruments*. 2007. Vol. 78. No. 11. P. 113902. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2805195> (date of access: 25.11.2025).

119. Electrochemical methods: Fundamentals and applications / ed. by F. L. R. 1944-. 2nd ed. New York : Wiley, 2001. 833 p.

120. Molality-based primary standards of electrolytic conductivity (IUPAC Technical Report) / K. W. Pratt et al. *Pure and Applied Chemistry*. 2001. Vol. 73. No. 11. P. 1783–1793. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200173111783>.

121. Juhasz E., Marsh K. N. Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: Electrolytic conductivity. *Pure and Applied Chemistry*. 1981. Vol. 53. No. 10. P. 1841–1845. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198153101841>.

122. OIML Recommendation R 56. Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes. Effective from 1981-01-01. Official edition. Paris : Bureau International de Métrologie Légale, 1981. 6 p. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r056-e81.pdf (date of access: 23.06.2025).

123. Contributors to Wikimedia projects. Molality – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Molality> (date of access: 23.06.2025).

124. Contributors to Wikimedia projects. Buoyancy – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Buoyancy> (date of access: 23.06.2025).

125. OIML Recommendation D 28. Conventional value of the result of weighing in air. Effective from 2004-01-01. Official edition. Paris : Bureau International de Métrologie Légale, 2004. 12 p. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_d/d028-e04.pdf (date of access: 23.06.2025).

126. OIML Recommendation R 111-1. Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 and M3. Part 1: Metrological and technical requirements. Effective from 2004-01-01. Official edition. Paris : Bureau International de Métrologie Légale, 2004. 80 p. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r111-1-e04.pdf (date of access: 23.06.2025).

23.06.2025).

127. CCQM25-17 EAWG summary report 2024-2025
URL: <https://cutt.ly/gtzlhjgK>.
128. Seitz S., Jakobsen P. T., Mariassy M. Metrological advances in reference measurement procedures for electrolytic conductivity. *Metrologia*. 2019. Vol. 56. No. 3. P. 034003. DOI: <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab1527> (date of access: 14.07.2025).
129. CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence. *International Bureau of Weights and Measures (BIPM)*. URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/28430045/working-document-ID-5794/49d366bc-295f-18ca-c4d3-d68aa54077b5> (date of access: 03.12.2025).
130. Comparison Display – EURAMET.QM-K170. *International Bureau of Weights and Measures (BIPM)*. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1915> (date of access: 03.12.2025).
131. CCQM-K170 – electrolytic conductivity at 0.5 S m⁻¹ and 20 S m⁻¹ – final report / H. Wang et al. *Metrologia*. 2025. Vol. 62. No. 1A. P. 08002. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1a/08002> (date of access: 03.12.2025).
132. Comparison Display – CCQM-K170. *International Bureau of Weights and Measures (BIPM)*. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1697> (date of access: 03.12.2025).
133. Лабузов А., Ламеко А., Сурду М. Прецизійні вимірювачі імпедансу (RLC метри): стан ринку і тенденції розвитку. *ТОВ "КПФ "ПРОМІКС"*. URL: <http://www.promix.com.ua/public/RLC.pdf> (дата звернення: 23.07.2025).
134. Contributors to Wikimedia projects. Electrolysis of water – Wikipedia. *Wikipedia, the free encyclopedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Electrolysis_of_water (date of access: 23.07.2025).
135. Mikhal O.O., Stennik O.Yu. Optimal operating frequency range for resistance measurements of two-electrode conductivity cells. *Measurements Infrastructure*. No. 11. 2026. DOI: [https://doi:10.33955/v11\(2026\)-088](https://doi:10.33955/v11(2026)-088).
136. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method / R. G. Freitas et al. *Materials Letters*. 2006. Vol. 60. No. 15. P. 1906–1910.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.050> (date of access: 26.07.2025).

137. ISO 286-1:2010. Geometrical product specifications (GPS) – ISO code system for tolerances on linear sizes – Part 1: Basis of tolerances, deviations and fits. Effective from 2010-04-15. Official edition. Geneva : The International Organization for Standardization (ISO), 2010. 38 p.

138. Precimar PLM 1000-E – Precision length measuring machine. *Mahr Fertigungsmesstechnik*. URL: <https://metrology.mahr.com/en-us/products/article/5350800-praezisionslaengenmessmaschine-precimar-plm-1000-e/> (date of access: 27.07.2025).

139. SCHOTT Technical Glasses. *SCHOTT*. URL: https://www.schott.com/-/media/project/onex/shared/downloads/melting-and-hot-forming/390768-row-schott-technical-glasses-view-2020-04-14.pdf?utm_source=chatgpt.com (date of access: 12.05.2026).

Додаток А

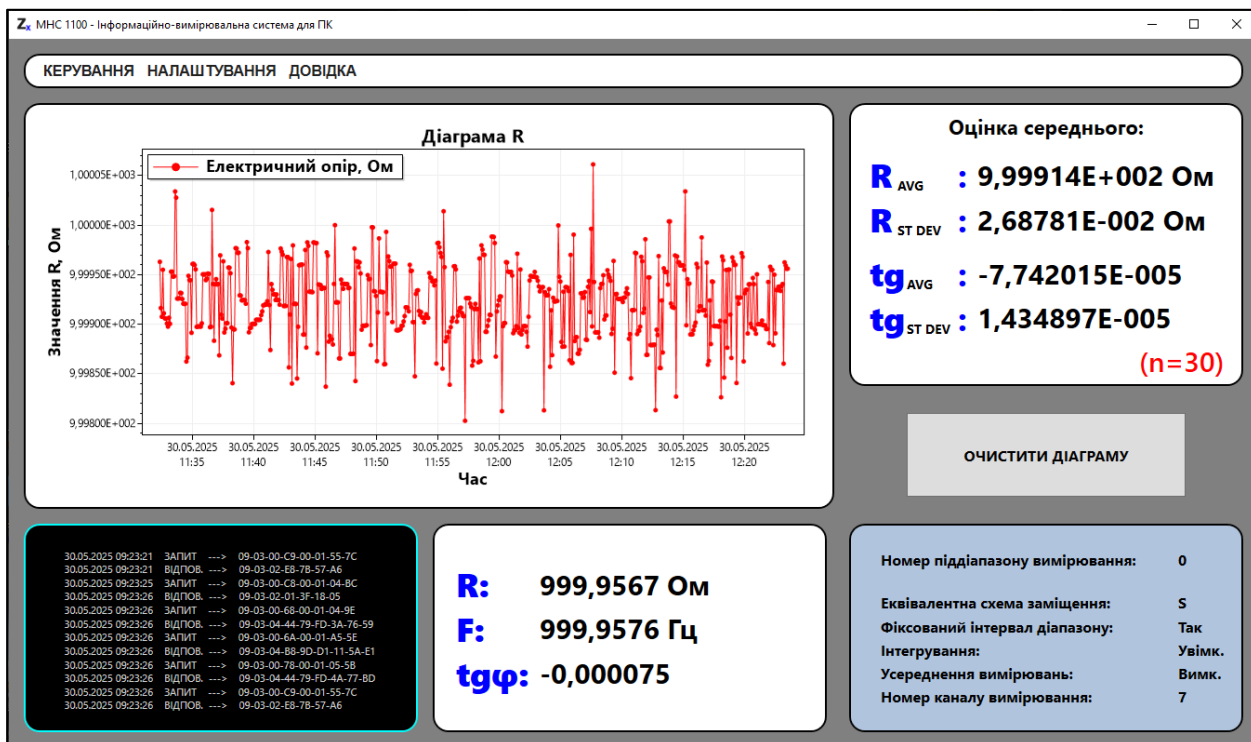
Програмне забезпечення для сполучення імпедансметра із ПЕОМ

Розроблене автором дисертації ПЗ для підключення імпедансметра МНС 1100 до ПЕОМ призначене для 64-розрядних програмних платформ .NET Framework 4.6.1, зокрема для операційної системи Windows 10. ПЗ здійснює автоматичну індикацію, візуалізацію, збір, обробку та збереження результатів вимірювань параметрів імпедансу, таких як активна складова опору, індуктивність, ємність, взаємоіндуктивність, тангенс фазового кута імпедансу та тангенс кута діелектричних втрат. Програмне забезпечення відображає значення ФВ та візуалізує їх зміну у вигляді графіка в реальному часі. Додатково, програма відображає частоту вимірювального сигналу та виконує обробку результатів вимірювань, зокрема розраховує середнє значення та стандартне відхилення за 30 останніми вимірами ФВ.

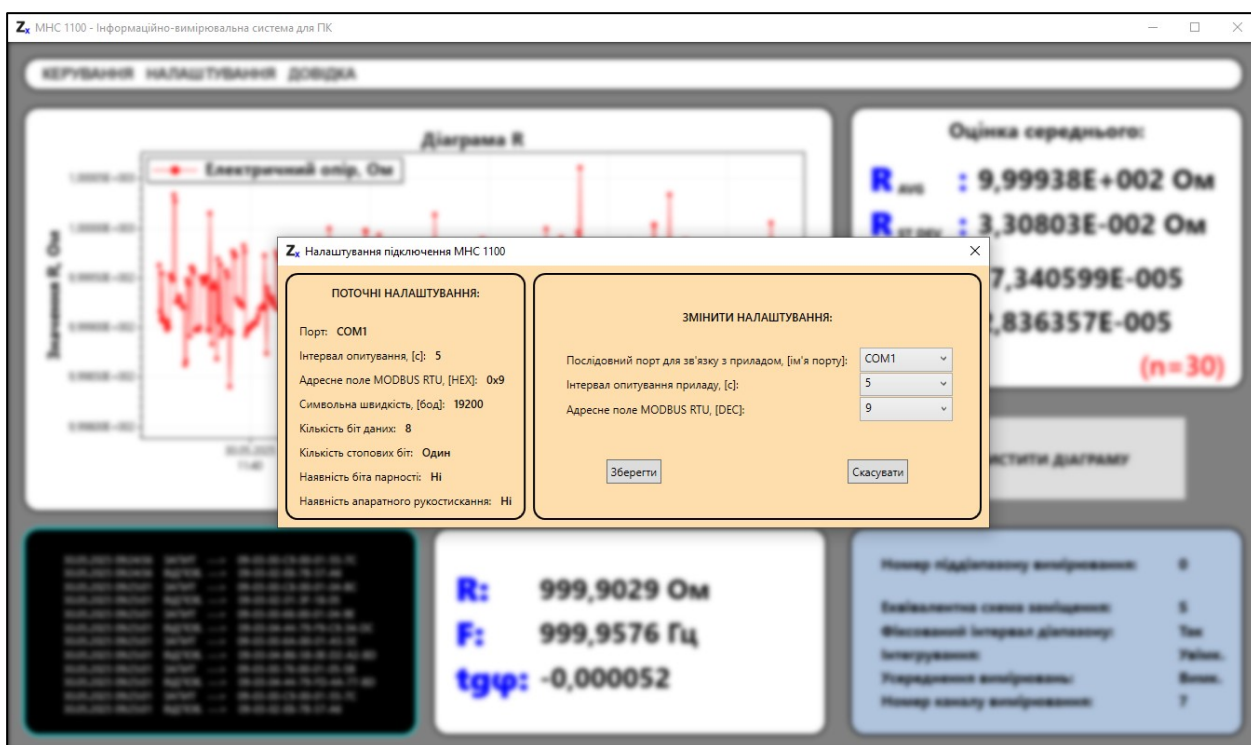
ПЗ було реалізоване на об'єктно-орієнтованій мові програмування C# із використанням подійно-орієнтованої архітектури (event-driven programming). Графічний інтерфейс основного вікна програми під час вимірювання опору ОМЕО Р3030 та спрощена блок-схема алгоритму роботи приведені на рис. А.1. та рис. А.2.

Комунікація імпедансметра (підпорядкованого пристрою / SLAVE) з ПЕОМ (головним пристроєм / MASTER) здійснюється через послідовний інтерфейс RS-232 із використанням протоколу Modbus RTU і виконується у такій послідовності. Головний пристрій під керуванням ПЗ відправляє в лінію даних 8-байтне слово запиту (рис. А.3а). Перший байт містить адресу підпорядкованого пристрою (9), другий байт – код функції зчитування даних із регістру (3), третій та четвертий байти – номер початкового регістру в пам'яті підпорядкованого пристрою для зчитування. П'ятий та шостий байти містять кількість регістрів, які потрібно зчитати, а сьомий і восьмий байти – циклічний надлишковий код (cyclic redundancy check, CRC), що є результатом обчислення контрольної суми за алгоритмом CRC-16 з використанням перших шести байтів.

Продовж. дод. А



а)



б)

Рис. А.1 а) – графічний інтерфейс основного вікна ПЗ під час вимірювання опору міри R3030, б) – вікно налаштувань інтервалу опитування та зв'язку із приладом.

Продовж. дод. А

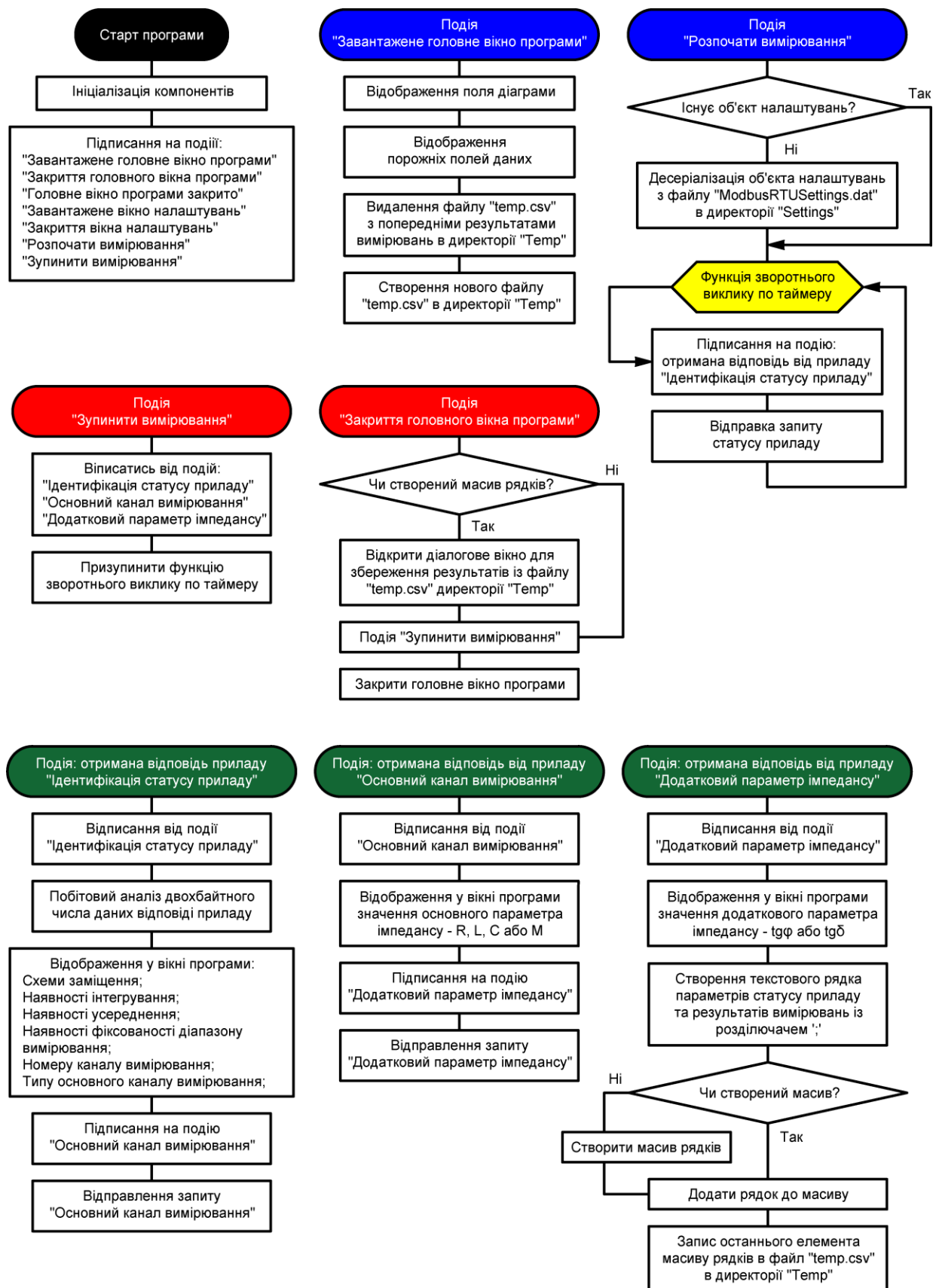


Рис. А.2 Спрощена блок-схема основного алгоритму ПЗ для МНС-1100.

Продовж. дод. А

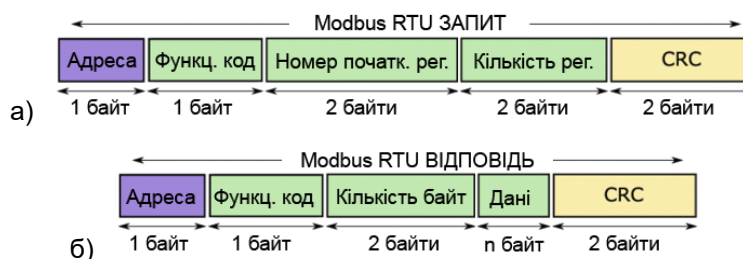


Рис. А.3 Побайтна структура запиту та відповіді приладу у форматі Modbus RTU.

На отриманий запит підпорядкований пристрій розраховує контрольну суму за першими шістьма байтами та перевіряє її зі значенням у останніх двох байтах запиту. У разі збігу, що свідчить про цілісність даних, підпорядкований пристрій формує слово відповіді (рис. А.3б). Перший байт містить адресу підпорядкованого пристрою (9), другий байт – код функції зчитування даних із реєстру (3), третій та четвертий байти – кількість байтів для зчитування. Починаючи з п'ятого байту слідує байти даних, а останні два байти відповіді містять контрольну суму.

Використання протоколу Modbus RTU унеможливорює оброблення хибних даних від приладу внаслідок дії електромагнітної перешкоди або будь-якого іншого фактора. У разі невідповідності контрольної суми у відповіді, що свідчить про порушення цілісності даних, ПЕОМ під керуванням ПЗ надсилає повторний запит.

Вміст .CSV-файлу результатів вимірювань ОМЕО приведено на рис. А.4.

#	Time	Equiv. circuit	Freq. [Hz]	R [Ohm]	tg R	L [H]	tg L	C [F]	tg C	M	tg M
1	05.05.2025 17:39	S	999,9576	999,9891	8,35E-05						
2	05.05.2025 17:39	S	999,9576	999,9398	3,00E-05						
3	05.05.2025 17:39	S	999,9576	1000,024	2,57E-05						
4	05.05.2025 17:39	S	999,9576	999,887	2,60E-05						
5	05.05.2025 17:39	S	999,9576	999,9344	5,22E-05						
6	05.05.2025 17:39	S	999,9576	999,9344	4,85E-05						
7	05.05.2025 17:40	S	999,9576	999,9379	4,82E-05						
8	05.05.2025 17:40	S	999,9576	999,938	-4,76E-05						
9	05.05.2025 17:40	S	999,9576	999,9377	7,04E-05						
10	05.05.2025 17:40	S	999,9576	999,9379	7,04E-05						

Рис. А.4 Вміст сформованого програмою .CSV-файлу результатів вимірювань.

Додаток Б

Технічний протокол міжнародних дослідних звірень CCQM-P228



Working Group on Electrochemical Analysis and Classical Chemical Methods

CCQM-P228: Measurement of electrochemical impedance spectra of 0.1 and 10 Sm^{-1} potassium chloride solutions

Background

The results of pilot study CCQM-P142 "Equivalence of conductance ratio measurement results of seawater" showed poor equivalence. It is assumed that electrode polarisation in conjunction with differences in the type of measurement cells, in measurement procedures and in data evaluation of the measured impedances are responsible for the observed overdispersion of the results. The aim of this study is to get a more complete picture of the span of procedures used and of associated measurement errors, and to build the basis for a best practice guide for impedance measurements in conductometry.

To this end, potassium chloride solutions having conductivities around 0.1 Sm^{-1} and 10 Sm^{-1} will be investigated. The participants are asked to measure and report electrochemical impedance spectra of the solutions which are provided by the coordinating lab. The spectra should be measured in the frequency range between 20 Hz and 100 kHz at 25°C. Optionally, the solutions can be measured with different types of cells and at 20°C and 30°C. Secondary cells are preferred, however, primary cells can be used as well. Additionally, the participants have to complete a questionnaire to provide information on their measurement procedures and equipment.

Time schedule

Invitation	June 2023
Registration	End of August 2023
Sample dispatch	March 2024
Reporting	End of May 2024
First results / Draft A	April meeting 2025

Coordinating laboratory and contacts

Steffen Seitz
 Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)
 Bundesallee 100
 38116 Braunschweig
 Phone: +49 (0) 531 592 - 3130
 Fax: +49 (0) 531 592 - 3005
 email: steffen.seitz@ptb.de

Second contact: Beatrice Sander, +49 (0) 531 592 – 3132, beatrice.sander@ptb.de

Продовж. дод. Б

CCQM-P228

Samples

There are two types of samples

1. KCl(aq) solution, nominal conductivity 0.1 S m^{-1} (1 mS cm^{-1})
2. KCl(aq) solution, nominal conductivity 10 S m^{-1}

Samples will be produced by PTB. Both solutions will be provided in 200 mL borosilicate bottles, sealed with rubber stoppers and crimps. Each institute will receive the number of bottles it has requested at registration. The number might however be reduced by the coordinating institute if necessary. The coordinating laboratory will conduct homogeneity and stability measurements.

Shipment to all participants will be performed at the same time. The bottles will be shipped in a cardboard box by courier. The tracking number will be reported by email to the contact person of the receiving laboratory. The contents will be labelled “aqueous solution” with value of 1 € per bottle.

Actions upon receipt

Please confirm the receipt of the bottles to the coordinating laboratory by email. Do not open the bottles before you start measurements, i.e., do neither remove the rubber stopper nor the crimp. Inspect the bottles for damage, leakage or visible contaminants in the solution. Leave the bottles overnight in the weighing room. Measure ambient conditions and weigh each bottle as mentioned in the “Bottle weighing” sheet of the reporting template. Enter your results and bottle masses provided by the coordinating laboratory to the file and compare bottle masses. If the deviation is larger than 0.2 g, please investigate for possible leakage and inform the coordinating lab. The bottles should be stored in a dark place at temperatures below 25° preferably until the beginning of the impedance measurement.

Instructions for measurements

Determine the cell constant of the cell(s) used for the measurements according to your habitual procedures. You can use different cells for the two solutions.

If you participate with a primary cell, use it as if it would be a secondary cell. In this case, determine the cell constant at a fix distance between the electrodes with an adequate conductivity standard.¹ You must ensure that the distance between the electrodes is the same for the measurement of the cell constant and the impedance measurements of the solutions of this comparison.

Impedance spectra of the following solutions must be measured:

0.1 S m^{-1} KCl-solution provided by the coordinating institute.

10 S m^{-1} KCl-solution provided by the coordinating institute.

¹ You may use the same primary cell to characterize the conductivity standard.

Продовж. дод. Б

CCQM-P228

Measurements of the impedance spectra of the solutions must be done under the following conditions

- The temperature should be in the range $25\text{ °C} \pm 0.05\text{ °C}$, as close to 25 °C as possible.
- The frequency range for an impedance spectrum should be set from 10 Hz to 100 kHz, and you should measure at 5-6 frequencies per decade. Preferably, you should set the measurement frequencies to 10 Hz, 20 Hz, 40 Hz, 60 Hz, 80 Hz, 100 Hz, 200 Hz, 400 Hz, ... and so on until 100 kHz. If these frequencies cannot be set with your instrument, try to set frequencies as close as possible to the proposed default values.
- Measure 10 impedance spectra of each [type of solution](#). [The solution should not be changed while those 10 spectra \(of one type\) are measured.](#)
- Measure the temperature during each impedance spectrum measurement.
- Apart from the above-mentioned conditions, you must use your typical measurement procedures with respect to cleaning, drying, rinsing, priming and filling, temperature adjustment, stabilizing, current & voltage settings, signal shape, open/short/load correction etc.

Optionally, you may repeat the measurements at 20 °C and/or 30 °C and/or with a different type of cell.

Instructions for reporting

The participants are requested to complete the Excel-template provided together with this technical protocol. Therein, you will be asked for information about your equipment and procedures. The questions refer only to the results stated in the corresponding file. You need not describe any procedures or equipment that you would use for other solutions. However, a few questions may refer to your common procedure apart from this study.

Please, complete an individual file for each of both solutions. Enter information only in fields with bright yellow background. Do not change any default content (except for the frequency setting if required).

If you repeat measurements with a different type of cell and/or at 20 °C and/or 30 °C you must likewise complete individual files for each kind of measurement.

There are various sheets in the Excel-template, each of which must be completed.

Basic information

This sheet will include information on the institute, contact person, etc., and other general information specifying the measurement, such as the type of solution, set temperature, type of cell used, etc.

Bottle weighing

This sheet will include ambient conditions and weighing results to verify integrity of the samples. Masses measured by the coordinating institute will be provided in a separate file.

Продовж. дод. Б

CCQM-P228

Measurement results

This sheet will include the measurement results.

- Type of impedance representation $Z(Z_1|Z_1)$, e.g. Real|Imaginary, Modulus|Phase, $R_p|C_p$, and related units.
- Conductivity value of the standard solution at 25°C used for the determination of the cell constant, its source of traceability (meaning the institute that has assigned the value), and the value of the cell constant that you have determined according to your habitual procedure and its standard uncertainty.
- Combined standard uncertainty of the temperature measurement; only considering systematic contributions (statistical fluctuation will be considered in the standard deviation of the derived resistances).
- Date of the measurement.
- Frequencies: default values are noted in the reporting file. You may however change the default values and add rows if necessary.
- Measurement temperatures of the solution for each sweep and the expanded uncertainty (95% level) of the mean value (only systematic contributions).
- Measured impedance values according to the selected representation.
- Solution resistances referred to the measurement temperature (i.e., do not apply corrections for temperature).

Cell design

This sheet will include information on the properties of the used cell.

- Type of cell.
- Geometrical shape and nominal area of the electrode.
- Electrode material.
- Electrode surface.
- Distance between the electrodes.
- Material of lead wires connected to the electrodes.
- Approximate distance from the electrodes to the point where the high current and high voltage (low current and low voltage, respectively) lead wires are connected in the four-terminal configuration.
- Estimated resistance of the lead wire between electrode and the point where the connection is made.
- Type of cables to connect the cell to the impedance meter.
- Shielding.
- Additional instruments/elements in the electric measurement circuit.
- Conductive parts in the vicinity of the electrodes.
- Material of the cell body enclosing the electrodes and the solution.
- Shape of the cell volume enclosing the electrodes and the solution and its approximate volume.

Adding a photograph of the cell would be nice.

Equipment

This sheet will include further information on the equipment, such as:

- Medium around the cell used to keep it at constant temperature.
- Manufacturer and model of temperature measurement device used.
- Manufacturer and model of impedance measurement device used.

Продовж. дод. Б

CCQM-P228

- Manufacturer and model of thermostat used.

Measurement procedure

This sheet will include information on how you measure, such as:

- Rinsing steps and duration of conditioning.
- Settling time to achieve temperature equilibrium.
- Data acquisition (manually or automated).
- Did you apply an impedance (open/short/load) correction?
- Frequency range and procedure to determine the bulk resistances from the impedance spectra?
- Impedance meter settings.
- Type of temperature correction.
- Procedure to determine the solution resistance from the impedance spectrum.
- Differences between procedures to measure the resistance for cell constant determination and the procedure to determine the resistance of the solutions of this comparison.
- Brief description of cleaning procedure between experiments.
- Storage conditions of the electrodes.

If you use the same cell, equipment, procedures etc. for both solutions, it is of course sufficient to provide respective information in just one of the corresponding files.

The report must be sent by email to the coordinating laboratory by 31 May 2024.

The coordinating laboratory will confirm the receipt of each report. If the confirmation does not arrive within one week, please contact the coordinating laboratory.

Comparison reference values and how far the light shines

This pilot study investigates impedance measurements and procedures for the measurement of electrolytic conductivity measurements with the aim to establish a best practice guide. Therefore, no impedance reference values will be calculated. However, the equivalence of derived conductivities will be evaluated with respect to a comparison reference value to assess the equivalence of impedance-based procedures. No degrees of equivalence will be calculated.

The results, i.e. the subsequent best practice guide, will be representative for aqueous electrolyte solutions in the conductivity range between 0.015 S/m (150 μ S/cm) and 20 S/m. The results of this pilot study **must not be used for CMC support**. To this end, there are respective key comparisons available.

Додаток В

**Протоколи результатів вимірювань та результатів міжнародних ключових
звірень EURAMET.QM-K170**



“ALL-UKRAINIAN STATE RESEARCH AND PRODUCTION CENTER
FOR STANDARDIZATION, METROLOGY, CERTIFICATION AND
CONSUMERS' RIGHTS PROTECTION”
(SE “UKRMETRTESTSTANDART”)

Stennik O., Mikhal O., Melnykov O., Meleshchuk D

Key Comparison

EURAMET.QM-K170: Electrolytic Conductivity at 0.5 Sm^{-1} and 20 Sm^{-1}

UkrCSM Measurement Report

March 2025

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

Summary Measurement Report

Laboratory: STATE ENTERPRISE "ALL-UKRAINIAN STATE RESEARCH AND PRODUCTION CENTER FOR STANDARDIZATION, METROLOGY, CERTIFICATION AND CONSUMER'S RIGHTS PROTECTION" (SE "UKRMETRTESTSTANDART") – UkrCSM,
Electrochemical Division
4 Metrologichna St, Kyiv, 03143, Ukraine

Contact person: Mr. Oleksii Stennik
E-mail: metrology@protonmail.com
Tel: +380 445226655
Fax: +380 445265569

Participants: Stennik O., Mikhal O., Melnykov O., Meleshchuk D.

Introduction

This report describes the measurements carried out at SE "UKRMETRTESTSTANDART" (UkrCSM) as part of Key Comparison EURAMET.QM-K170, aimed at demonstrating the capabilities of the participating national metrology institutes to measure the electrolytic conductivity of aqueous electrolyte solutions in the range around $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Sample Data

On 2nd January 2025, UkrCSM received four bottles of KCl solution in water. Before breaking the seals and uncapping the bottles, they were inspected for damage, leakage, or visible contamination, and weighed. The measured mass values were sent by e-mail to the comparison coordinator (*Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)*). After this, the bottles were stored at room temperature. Summary information on the samples is listed in Table 1.

Table 1. Summary information on samples

Nominal value ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Bottle number	Date received	Date weighed	Date measured
0.5	#13, #31	2 nd Jan 2025	16 th Jan 2025	24 th Feb – 28 th Feb
20	#17, #35			10 th Mar – 14 th Mar

Measurement Results

Table 2. Measurement results

Nominal value ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Reference temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Measurement result (assigned value) ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Standard uncertainty ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Coverage factor	Expanded uncertainty ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
0.5	25.0000	0.4986	$6.45\cdot 10^{-4}$	2	0.0013
20	25.0000	19.733	$2.53\cdot 10^{-2}$	2	0.051

1. Measurement Details

1.1 Measurement Conditions

The measurements of the $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution started on 24 February and continued until 28 February, while the measurements of the $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution started on 10 March and continued until 14 March. UkrCSM determined the electrolytic conductivity value for the solution using a new primary cell maintained in a thermostatic air chamber at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The ambient laboratory temperature was $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 Measurement Method and Traceability Route

The primary cell used at UkrCSM (Fig. 1) consists of two quartz glass tubes: one short and one long. The short tube has a nominal length of 40 mm, while the long one has a nominal length of 80 mm. Both tubes have the same inner diameter (approximately 9 mm). Each tube is alternately inserted between electrodes on a V-block made of Nylon 6 and is filled with the solution to be analyzed through filling holes in the electrodes. The effect of these holes, evaluated using finite element analysis [1], is accounted for by applying a correction to the resistance value.

The conductivity $k \text{ (S}\cdot\text{m}^{-1})$ of the aqueous solution is determined from the difference in the real parts of the impedances $\overline{R}_l \text{ (}\Omega\text{)}$ and $\overline{R}_{sh} \text{ (}\Omega\text{)}$, measured for the long and short tubes, respectively. The resistances $\overline{R}_l \text{ (}\Omega\text{)}$ and $\overline{R}_{sh} \text{ (}\Omega\text{)}$ are measured over a wide frequency range and corrected to a reference temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The conductivity $k \text{ (S}\cdot\text{m}^{-1})$ of the aqueous solution is given by Equation 1:

$$k = \frac{K_l - K_{sh}}{R_l \cdot [1 + \alpha_k (\overline{t}_l - 25)] - R_{sh} \cdot [1 + \alpha_k (\overline{t}_{sh} - 25)]} + k_{CO_2}, \quad (1)$$

where $K_l \text{ (m}^{-1})$ and $K_{sh} \text{ (m}^{-1})$ are the cell constants for the long and short tubes, respectively;

$\alpha_k \text{ (}^\circ\text{C}^{-1})$ is the conductivity temperature coefficient;

$\overline{t}_l \text{ (}^\circ\text{C)}$ and $\overline{t}_{sh} \text{ (}^\circ\text{C)}$ are the temperatures at measurement with the long and short tubes, respectively;

$k_{CO_2} \text{ (S}\cdot\text{m}^{-1})$ is an additional term concerning the conductivity change due to carbon dioxide pollution.

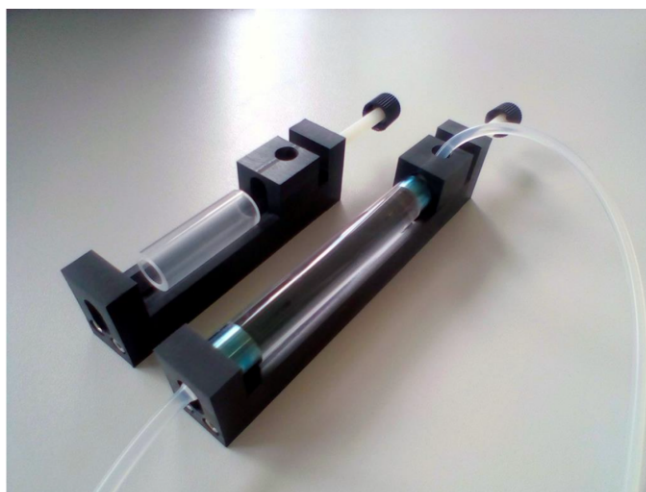


Figure 1. The UkrCSM primary differential conductivity cell for electrolytic conductivity measurements.

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

When measuring the electrolytic conductivity, the temperature coefficients of conductivity for the $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solutions were used, with values of $(0.0192 \pm 0.0010) \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $(0.0164 \pm 0.0008) \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectively. These values were taken from the literature [2–4]. Regarding the term for the change in conductivity due to variations in carbon dioxide levels, it was set to zero, with a variation considered to be $\pm 0.22 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\pm 20 \%$ of the conductivity of water equilibrated with the atmosphere) [2, 3].

Since all input variables used to calculate the conductivity value (Equation 1) are traceable to the SI, the reported conductivity results are SI-traceable.

1.3 Conductivity Cell Parameters

Both quartz glass tubes were manufactured from a single precision tube, cut into two parts to ensure they had almost the same inner diameter. The geometric dimensions of the tubes were then determined in the UkrCSM laboratory using a calibrated precision length measuring machine, the PLM 1000-E [5] manufactured by Mahr GmbH. Geometrical measurements were performed at a reference temperature of $20 \text{ }^\circ\text{C}$, and to reference the standard temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperature coefficient of $5.5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ was used. The main geometric parameters of the long and short tubes are listed in Table 3.

Table 3. The main geometric parameters of the quartz glass tubes

Tube type	Length at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $L \text{ (m)}$	Diameter at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $D \text{ (m)}$	Cell constant at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $K \text{ (m}^{-1}\text{)}$
Long	$(0.0799519 \pm 0.0000013)$	$(0.00898082 \pm 0.00000061)$	(1262.14 ± 0.17)
Short	$(0.0399871 \pm 0.0000049)$	$(0.0089806 \pm 0.0000012)$	(631.27 ± 0.18)

The cell electrodes, between which precision quartz glass tubes are inserted, are made of pure titanium coated with platinum using the Pechini method [6]. The filling holes in the electrodes disrupt the uniformity of the current density distribution, leading to an increase in cell resistance. The effects of these holes on the resistance of the liquid column were determined using the finite element method [1]. The cell resistance bias for each tube were determined to be $\delta_l = (0.0164 \pm 0.0004) \%$ for the long tube and $\delta_{sh} = (0.0328 \pm 0.0007) \%$ for the short tube.

1.4 Procedure

The cleaning procedure for the cell was as follows: The tubes and electrodes were soaked in a surfactant solution for 10 minutes, followed by washing with a large amount of deionized water and drying. They were then treated with concentrated nitric acid at room temperature for the same duration. Afterward, both were washed again with deionized water and left to soak in deionized water for 12 hours. Finally, they underwent another rinse with deionized water and were dried at $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

After cleaning and drying, the cell was assembled, filled with the solution to be analyzed, and placed in a half-open box made of thermal-insulating material, which was then placed in a thermostatic air chamber. To ensure a uniform temperature field inside the box, the inner walls of the box were coated with several layers of aluminum foil. The standard platinum resistance thermometer was positioned 1 cm from the cell.

The cell was connected to the impedance meter using a four-terminal pair connection [7, 8]. Both the impedance meter shield and the thermostatic air chamber metal parts were grounded at one point to

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

maintain the same potential. The impedance meter was short-corrected before measurements. The resistance values were selected to minimize polarization and parasitic effects.

2. Details of the Actual Measurement

2.1 Resistance Measurement

A precision LCR-meter, the MNS-1100 [9] manufactured by Promix Limited, was used to measure the impedance. Before measurements, the LCR-meter was short-corrected (the resistance of the wiring was determined to be $130 \mu\Omega$) and calibrated with a series of four-terminal DC/AC standard resistors R3030.

For differential measurements, the galvanostatic mode was employed. In this mode, a current of $238 \mu\text{A}$ was applied for the $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution, and 3.2 mA for the $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution.

The frequency for determining the bulk resistance was selected at the plateau section of $\text{Re}(Z)$ dependence on frequency. For the $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution, this frequency was 80 kHz , while for the $20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ solution, it was 100 kHz .

Automated data acquisition and monitoring of temperature equilibrium were facilitated by special software developed at UkrCSM. This software communicates with the LCR-meter using the MODBUS RTU protocol via an RS-232 interface. It enables the display of measurement results, real-time plotting of impedance, and generation of .CSV files containing the measurement data.

2.2 Temperature Measurement

For thermostating the cell, an air chamber KBF 240 [10] manufactured by Binder GmbH was used. Temperature measurements were conducted using a TR-3100 thermometry bridge [11] in conjunction with a primary standard platinum resistance thermometer, model 670SQ [12], manufactured by Isothermal Technology Limited. The uncertainty of temperature measurements was estimated based on the calibration data of both the standard platinum resistance thermometer and the thermometry bridge.

The thermometry bridge was adjusted and calibrated using a series of calibrated four-terminal DC/AC standard resistors (R3030), while the standard platinum resistance thermometer 670SQ was calibrated with reference cells manufactured by Isothermal Technology Limited: the metal fixed point of gallium, model ITL-M-17401(O) [13], and the triple point of water cell, model B11-65-270 [14].

2.3 Uncertainty Budget

The measurement uncertainty was estimated following the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM 1995) [14]. The uncertainty budgets are presented in Tables 4 and 5.

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

Table 4. Uncertainty budget for the 0.5 S·m⁻¹ solution

Uncertainty source X_i	Estimate x_i	Assumed distribution	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensitivity coefficient c_i	Contribution to standard uncertainty $u_i(y)$ (S·m ⁻¹)
Cell constants					
K_l	1262.137 m ⁻¹	Norm. / B	0.087 m ⁻¹	$7.989 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$	$6.950 \cdot 10^{-5}$
K_{sh}	631.275 m ⁻¹	Norm. / B	0.091 m ⁻¹	$-7.989 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$	$7.270 \cdot 10^{-5}$
Resistance at long tube					
\bar{R}_l	2529.53 Ω	Norm. / A	0.73 Ω	$-4.027 \cdot 10^{-4} \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$2.940 \cdot 10^{-4}$
LCR-meter	-	Norm. / B	1.25 Ω	$-4.027 \cdot 10^{-4} \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$5.034 \cdot 10^{-4}$
Resistance bias δ_l	0.01648 %	Rect. / B	$2.2 \cdot 10^{-4}$ %	$-1.008 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \%^{-1}$	$2.218 \cdot 10^{-6}$
Resistance at short tube					
\bar{R}_{sh}	1264.32 Ω	Norm. / A	0.22 Ω	$4.028 \cdot 10^{-4} \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$8.862 \cdot 10^{-5}$
LCR-meter	-	Norm. / B	0.63 Ω	$4.028 \cdot 10^{-4} \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$2.538 \cdot 10^{-4}$
Resistance bias δ_{sh}	0.03284 %	Rect. / B	$4.0 \cdot 10^{-4}$ %	$5.038 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \%^{-1}$	$2.015 \cdot 10^{-6}$
Temperature at long tube					
\bar{t}_l	25.0000 °C	Norm. / A	$1.3 \cdot 10^{-3}$ °C	$1.935 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$2.516 \cdot 10^{-5}$
Bridge	-	Rect. / B	$6.9 \cdot 10^{-4}$ °C	$1.935 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$1.335 \cdot 10^{-5}$
SPRT	-	Norm. / B	$3.5 \cdot 10^{-4}$ °C	$1.935 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$6.773 \cdot 10^{-6}$
SPRT long-term instab.	-	Rect. / B	$5.8 \cdot 10^{-4}$ °C	$1.935 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$1.122 \cdot 10^{-5}$
Temperature at short tube					
\bar{t}_{sh}	25.0000 °C	Norm. / A	$1.3 \cdot 10^{-3}$ °C	$-9.677 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$1.258 \cdot 10^{-5}$
Bridge	-	Rect. / B	$6.9 \cdot 10^{-4}$ °C	$-9.677 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$6.677 \cdot 10^{-6}$
SPRT	-	Norm. / B	$3.5 \cdot 10^{-4}$ °C	$-9.677 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$3.387 \cdot 10^{-6}$
SPRT long-term instab.	-	Rect. / B	$5.8 \cdot 10^{-4}$ °C	$-9.677 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$5.613 \cdot 10^{-6}$
Variations in carbon dioxide levels					
k_{CO_2}	0 S·m ⁻¹	Rect. / B	$1.3 \cdot 10^{-5}$ S·m ⁻¹	1	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Conductivity temperature coefficient					
α_k	0.0192 °C ⁻¹	Rect. / B	$5.5 \cdot 10^{-4}$ °C ⁻¹	$5.040 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}$	$2.772 \cdot 10^{-12}$
Electrolytic conductivity:		0.498623 S·m⁻¹			
Combined standard uncertainty:		$6.45 \cdot 10^{-4}$ S·m⁻¹			
Expanded uncertainty (k=2):		$1.3 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹			
Measurement result at 25 °C:		(0.4986 ± 0.0013) S·m⁻¹ (k=2)			

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

Table 5. Uncertainty budget for the 20 S·m⁻¹ solution

Uncertainty source X_i	Estimate x_i	Assumed distribution	Standard uncertainty $u(x_i)$	Sensitivity coefficient c_i	Contribution to standard uncertainty $u_i(y)$ (S·m ⁻¹)
Cell constants					
K_l	1262.137 m ⁻¹	Norm. / B	0.087 m ⁻¹	$3.128 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$	$2.721 \cdot 10^{-3}$
K_{sh}	631.275 m ⁻¹	Norm. / B	0.091 m ⁻¹	$-3.128 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$	$2.846 \cdot 10^{-3}$
Resistance at long tube					
\bar{R}_l	63.7673 Ω	Norm. / A	$7.1 \cdot 10^{-3} \Omega$	$-0.6173 \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$4.383 \cdot 10^{-3}$
LCR-meter	-	Norm. / B	$3.2 \cdot 10^{-2} \Omega$	$-0.6173 \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$1.975 \cdot 10^{-2}$
Resistance bias δ_l	0.01648 %	Rect. / B	$2.2 \cdot 10^{-4} \%$	$-0.3937 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \%^{-1}$	$8.661 \cdot 10^{-5}$
Resistance at short tube					
\bar{R}_{sh}	31.7973 Ω	Norm. / A	$2.3 \cdot 10^{-3} \Omega$	$0.6173 \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$1.420 \cdot 10^{-3}$
LCR-meter	-	Norm. / B	$2.4 \cdot 10^{-2} \Omega$	$0.6173 \Omega^{-2} \text{m}^{-1}$	$1.482 \cdot 10^{-2}$
Resistance bias δ_{sh}	0.03284 %	Rect. / B	$4.0 \cdot 10^{-4} \%$	$0.1963 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \%^{-1}$	$7.852 \cdot 10^{-5}$
Temperature at long tube					
\bar{t}_l	25.0000 °C	Norm. / A	$1.2 \cdot 10^{-3} \text{°C}$	$0.6457 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$7.748 \cdot 10^{-4}$
Bridge	-	Rect. / B	$6.9 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$0.6457 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$4.455 \cdot 10^{-4}$
SPRT	-	Norm. / B	$3.5 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$0.6457 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$2.260 \cdot 10^{-4}$
SPRT long-term instab.	-	Rect. / B	$5.8 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$0.6457 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$3.745 \cdot 10^{-4}$
Temperature at short tube					
\bar{t}_{sh}	25.0000 °C	Norm. / A	$1.2 \cdot 10^{-3} \text{°C}$	$-0.3221 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$3.865 \cdot 10^{-4}$
Bridge	-	Rect. / B	$6.9 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$-0.3221 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$2.222 \cdot 10^{-4}$
SPRT	-	Norm. / B	$3.5 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$-0.3221 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$1.127 \cdot 10^{-4}$
SPRT long-term instab.	-	Rect. / B	$5.8 \cdot 10^{-4} \text{°C}$	$-0.3221 \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$1.868 \cdot 10^{-4}$
Variations in carbon dioxide levels					
k_{CO_2}	0 S·m ⁻¹	Rect. / B	$1.3 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	1	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Conductivity temperature coefficient					
α_k	0.0164°C^{-1}	Rect. / B	$4.7 \cdot 10^{-4} \text{°C}^{-1}$	$1.973 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{°C}$	$9.273 \cdot 10^{-11}$
Electrolytic conductivity:		19.7330 S·m⁻¹			
Combined standard uncertainty:		$2.53 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$			
Expanded uncertainty (k=2):		$5.1 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$			
Measurement result at 25 °C:		$(19.733 \pm 0.051) \text{S} \cdot \text{m}^{-1} (k=2)$			

Продовж. дод. В

Key Comparison EURAMET.QM-K170

References

1. Stennik O., Comparative analysis of physical models of two-electrode conductivity cells with end and lateral liquid supplies. *Acta IMEKO*. 2024. Vol. 13, No. 4. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v13i4.1763>.
2. Jameel R. H. Primary standards and standard reference materials for electrolytic conductivity. Gaithersburg : U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2000. 39 p.
3. Shreiner R. H., Pratt K. W. 2004 Standard reference materials: Primary standards and standard reference materials for electrolytic conductivity, in: NIST Special Publication 260-142. U.S. Government Printing Office, Washington.
4. CCQM-K170 - electrolytic conductivity at 0.5 S m⁻¹ and 20 S m⁻¹ - final report / H. Wang et al. *Metrologia*. 2025. Vol. 62, no. 1A. P. 08002. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1a/08002>.
5. Precimar PLM 1000-E – Precimar Precision length measuring machine. *Mahr Fertigungsmesstechnik*. URL: <https://metrology.mahr.com/en-us/products/article/5350800-praezisionslaengenmessmaschine-precimar-plm-1000-e/> (date of access: 17.03.2025).
6. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method / R. G. Freitas et al. *Materials Letters*. 2006. Vol. 60, no. 15. P. 1906–1910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.050>.
7. Cutkosky R. D. Four-terminal-pair networks as precision admittance and impedance standards. *IEEE Transactions on Communication and Electronics*. 1964. Vol. 83. No. 70. P. 19–22. DOI: <https://doi.org/10.1109/tcome.1964.6539563>.
8. Awan, Schurr, Kibble. Coaxial Electrical Circuits for Interference-Free Measurements. Institution of Engineering and Technology, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1049/PBEL013E>.
9. RLC-метр МНС-1100. ТОВ "КПФ "ПРОМИКС". URL: <https://promix.com.ua/pdf/RLCu.pdf>.
10. Model KBF 240. Constant climate chambers with large temperature / humidity range. *Experte für Inkubatoren und Klimaschränke*. URL: <https://www.binder-world.com/int-en/product/kbf-240>.
11. Термометричний прецизійний міст TP-3100. Спецавтоматика. URL: <http://www.sa.org.ua/tp-3100>.
12. Primary SPRT 670 Family. *Temperature Measurement & Calibration Solutions - Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/PrimarySPRT670Family-vol1.pdf>.
13. Sostmann - Isotech. Gallium Cell. *Temperature Measurement & Calibration Solutions - Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/Sostmann-isotech-galliumcellvol1.pdf>.
14. The Jarrett-Isotech. Water Triple Point Cells. *Temperature Measurement & Calibration Solutions Isotech*. URL: <https://isotech.co.uk/wp-content/uploads/2020/09/Water-Triple-Point-Cellsvol1.pdf>.
15. ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)



EURAMET TC-MC Subcommittee on Electrochemical Analysis
CCQM WG on Electrochemical Analysis and Classical Chemical Methods

EURAMET 1684/EURAMET.QM-K170
EURAMET.QM-K170: Electrolytic Conductivity at 0.5 S m^{-1} and 20 S m^{-1}

Draft B

Steffen Seitz, Alan Snedden, Joanna Dumańska, Zuzana Hanková, Martina Vičarová, Oleksii Stennik, Tabitha Orwa, Ariel Galli, Hai WANG, Ayu Hindayani, Maulimgazinova Sharbanu

12.09.2025 / Version 1

Summary

This key comparison (EURAMET ID: EURAMET 1684; CCQM/KCDB ID: EURAMET.QM-K170) is a subsequent regional key comparison linked to CCQM-K170. SMU and NIM provided the link to the KCRV of CCQM-K170. The KC aims to demonstrate the capabilities of the participating NMIs and DIs to measure the electrolytic conductivity of aqueous electrolyte solutions in the electrolytic conductivity range around 0.5 S m^{-1} and 20 S m^{-1} . To this end, the electrolytic conductivity of two potassium chloride solutions (nominal electrolytic conductivities 0.5 S m^{-1} and 20 S m^{-1}) have been measured. CCQM-K170 is also a follow-up comparison of CCQM-K36.2016, which included 0.5 S m^{-1} , and of CCQM-K92, which included 20 S m^{-1} . It is intended as an updated support for the corresponding calibration and measurement capabilities (CMCs) entries in the BIPM CMCs database.

The majority of the participants have reported values consistent with the KCRV, even though there are also some participants that must review their measurement process since the deviation of their results is relatively large.

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

Table of Contents

1	Coordinating institute and contact person.....	3
2	List of participants	3
3	Time Schedule	3
4	Description of Samples.....	4
4.1	Preparation	4
4.2	Homogeneity.....	4
4.3	Stability	5
4.4	Bottle integrity	6
5	Correspondence with institutes.....	7
6	Instructions for measurement.....	7
7	Results.....	7
7.1	Reported Results	7
7.2	Results of further analysis or investigations	10
8	Key Comparison Reference Value (KCRV).....	10
9	Degrees of equivalence (DoE).....	10
10	How Far Does The Light Shines statement	14
11	Acknowledgements.....	14
12	References.....	14

Anex

Technical Protocol

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

1 Coordinating institute and contact person

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)
 Bundesallee 100
 38116 Braunschweig
 Germany

Steffen Seitz
 Tel: +49 531 592 3130
 Fax: +49 531 592 3015
 Email: steffen.seitz@ptb.de

2 List of participants

Table 1 List of participants

Institute	Acronym	Country	Contact person
Physikalisch-Technische Bundesanstalt	PTB	Germany	Steffen Seitz
Dansk Fundamental Metrologi A/S	DFM	Denmark	Alan Snedden
Central Office of Measures	GUM	Poland	Joanna Dumańska
Slovak Institute of Metrology	SMU	Slovakia	Zuzana Hanková
Czech Metrology Institute	CMI	Czech Republic	Martina Vičarová
State Enterprise «All-Ukrainian State Research and Production Center for Standardization, Metrology, Certification, and Consumer Rights Protection»	UkrCSM	Ukraine	Oleksii Stennik
Kenya Bureau of Standards Complex	KEBS	Kenya	Tabitha Orwa
Instituto Nacional de Tecnología Industrial	INTI	Argentina	Ariel Galli
National Institute of Metrology	NIM	P. R. China	Hai WANG
Laboratorium SNSU – BSN	SNSU-BSN	Indonesia	Ayu Hindayani
Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology	KazStandard	Kazakhstan	Maulimgazinova Sharbanu

3 Time Schedule

Invitation	June 2024
Registration Deadline	30.08.2024
Sample Preparation	September 2024
Sample Shipment	30.10.2024
Reporting Deadline	21.03.2025
Draft A	July 2025
Approval Draft B report	CCQM-EAWG Meeting Oct 2025

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

4 Description of Samples

4.1 Preparation

The solutions used for the comparison have been produced by the coordinating laboratory. KCl solutions with nominal conductivity values of approximately 0.5 S m^{-1} and 20 S m^{-1} , respectively, have been prepared from KCl (Suprapur from Merck Millipore) and 10 L pure water in a 25 L PE barrel. The solutions were homogenized and filled in around 50 borosilicate bottles (200 mL) that were closed with rubber stoppers and aluminium crimps. Bottles labels indicated "EURAMET.QM- K170", " 0.5 S m^{-1} " or " 20 S m^{-1} ", respectively, the filling date and the bottle number. The participants had received the number of requested bottles of the solutions. Samples have been shipped to all participants at the same time. The bottles were shock-protected, packed in cardboards and shipped by courier.

4.2 Homogeneity

A number of bottles, evenly distributed across the filling sequence or numbering, were used for the measurement of homogeneity (see Table 2 and Table 3). A salinometer has been used to measure the conductance ratio of the samples of the 0.5 S m^{-1} . A temperature-controlled Jones-type like two electrode cell has been used to measure the solution resistance of the 20 S m^{-1} samples in the measurement cell. The relative standard deviation of the measured conductance ratios of the 0.5 S m^{-1} samples was 0.0012 %. The relative standard deviation of the measured resistance values at 20 S m^{-1} was 0.011 %. Both values are significantly smaller than the typical relative standard uncertainties of the reported conductivity measurement results which were ranging from 0.03 % up to a few percent. Since aqueous electrolyte solutions can be assumed sufficiently homogenous within a bottle, the within bottle homogeneity has not been measured. The demonstrated between-bottle homogeneity is sufficient for this comparison. The results of the individual measurements are shown in Table 2 and Table 3.

Table 2 Results of homogeneity test at 0.5 S m^{-1}

bottle #	Temperature /°C	conductance ratio / arb. unit
1	23.980	0.18828
5	23.980	0.18829
10	23.980	0.18829
23	23.980	0.18828
34	23.980	0.18829
42	23.980	0.18829

Mean conductance ratio: 0.188286

Standard deviation 0.000023

Relative standard deviation 0.0012 %

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

Table 3 Results of homogeneity test at 20 S m⁻¹

bottle #	Temperature /°C	resistance / Ω
10	24.751	33.362
20	24.751	33.361
28	24.751	33.355
36	24.751	33.353
47	24.751	33.358

Mean resistance: 33.3576

Standard deviation 0.0038

Relative standard deviation 0.011 %

4.3 Stability

A number of arbitrarily selected bottles have been measured to verify stability of the samples. Measurements have been conducted with the same instruments as used for the homogeneity measurements. Measurements have been conducted in approximately 4 weeks intervals since sample preparation until the end of the measurement period. The results are given in Table 4 and Table 5 and illustrated in Figure 1. Figure 1 shows that there is no obvious trend and the spread of the results is comparable to that of the homogeneity measurements (indicated by the error bars). Therefore, stability of the samples has been assumed, and a further analytical trend analysis has not been performed.

Table 4 Results of the stability test at 0.5 S m⁻¹

bottle #	date measured	temperature /°C	conductance ratio / arb. unit
homogeneity	07.11.2024	23.980	0.188286
41	17.12.2024	23.980	0.188278
2	15.01.2025	23.980	0.188282
49	13.02.2025	23.980	0.188278
3	31.03.2025	23.980	0.188284

Table 5 Results of the stability test at 20 S m⁻¹

bottle #	date measured	temperature /°C	resistance / Ω
homogeneity	13.11.2024	24.751	33.3576
39	19.12.2024	24.751	33.358
40	15.01.2025	24.751	33.369
42	19.02.2025	24.751	33.359

Продовж. дод. В

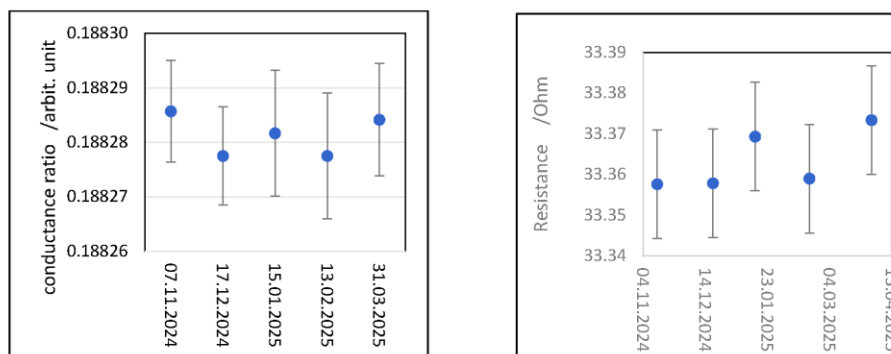
EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170


Figure 1 Results of the stability test. Left: 0.5 S m⁻¹; right: 20 S m⁻¹ solution. The error bars indicate the double standard deviation of the homogeneity test.

4.4 Bottle integrity

The packaging material had to be removed after arrival of the samples and the bottles were inspected for visible damage or leakage. The bottles were equilibrated in the weighing room overnight. Afterwards, each bottle was weighed with a balance having at least 0.01 g resolution to verify its integrity during shipment. Labels or lids were not to be removed. Weighing results, pressure, temperature and relative humidity at the time of weighing were filled in a Weighing-Excel sheet that had been sent to each participant by email. Bottle masses were automatically corrected for air-buoyancy. The masses were compared with the masses measured at the coordinating institute. Discrepancies larger than 0.2 g had to be reported to the coordinating lab. In this case, a replacement bottle was shipped. Figure 2 shows the differences between masses measured at the institutes from those measured at the coordinating institute. No relevant deviations have been observed.

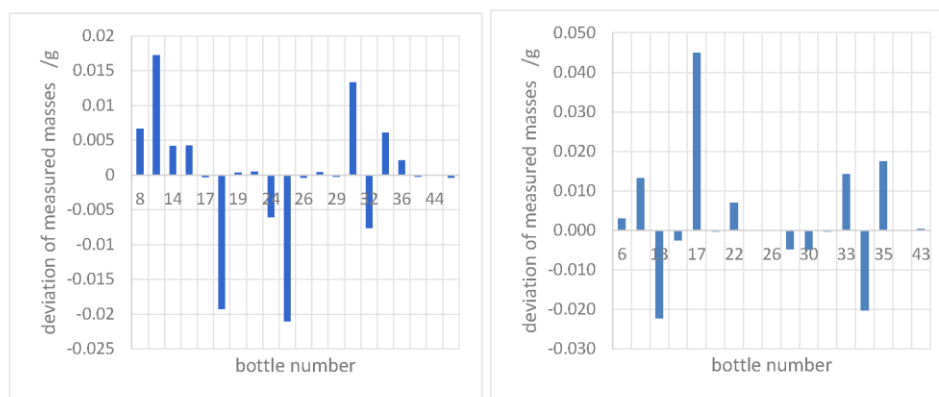


Figure 2 Measured mass differences of bottles with respect to the initial weighing at the coordinating institute. Left: 0.5 S m⁻¹, right: 20 S m⁻¹.

Продовж. дод. В

EURAMET 1684 EURAMET.QM-K170

5 Correspondence with institutes

The coordinator informed the participants that the deadline for reporting had been postponed to 21 March 2025. Additional stability measurements were conducted at the end of March.

The coordinating laboratory has sent an encrypted file including its measurement report to the linking laboratory (NIM-China) on 5 March 2025 to ensure data integrity. Afterwards, the linking laboratories have sent their results to the coordinating laboratory.

On 28 March 2025 the following institutes have been informed that their results showed anomalies with respect to the KCRV and its uncertainty. They have been asked to check their results for transcription or calculation errors: INTI (regarding 0.5 S m⁻¹ solution), KEBS (regarding both types of solution), UkrCSM (regarding both types of solution), CMI (regarding 20 S m⁻¹ solution). No numerical information was given.

DFM has been informed that there were inconsistencies between the values reported in the summary page from those mentioned in the measurement report. No numerical information was given. DFM has clarified a misunderstanding on 28 March 2025. A revised report had not been necessary.

UkrCSM has sent a revised version of the measurement report on 3 April 2025, indicating a calculation error for the 0.5 S m⁻¹ solution and a typo in the uncertainty calculation of the 20 S m⁻¹ solution. The correction has been accepted.

KEBS has sent a revised version on 4 April 2025 with corrected typos.

CMI confirmed the original result on 3 April 2025

INTI did not respond to the request. Thus, the originally reported results stand.

6 Instructions for measurement

The bottles should be stored at temperatures between 20 °C and 25 °C, however, they were not to be stored above 25 °C. The lids and caps of the bottles were only to be opened immediately before the measurements. If possible, the caps should be re-sealed with Parafilm following each opening. Each participant had to measure electrolytic conductivity of the samples with respect to 25 °C. It was expected that the highest-level method available at the institute was used. However, lower-level methods could additionally be used, and the results could be reported as additional information. To support existing CMCs, the institute were particularly asked to use the same method the CMCs are referring to.

7 Results

7.1 Reported Results

Table 6 and Table 7 Table 1 list the reported results for both solutions. The last column lists the stated source of traceability. Figure 3 and Figure 4 show the results graphically together with the reported standard uncertainties.

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170
Table 6 Reported conductivities for the 0.5 S m⁻¹ solution at 25 °C and their uncertainties.

Institute <i>i</i>	quantity value κ_i	standard uncertainty $u(\kappa_i)$	coverage factor k_i	expanded uncertainty $U(\kappa_i)$	cell type	source of traceability
acronym	S/m	S/m		S/m		
NIM-China	0.49946	0.000125	2	0.00025	Secondary two electrode	NIM IUPAC TR 2001
SMU	0.49941	0.000125	2	0.00025	Secondary Two electrode	SMU OIML solution
INTI	0.4876	0.0051	2	0.0102	Commercial cell	INTI OIML solution
KEBS	0.4957	0.01358	2	0.02716	Commercial cell	KEBS OIML solution
KazStandard	0.498494	0.0006506	2	0.0013012	Secondary cell	KazStandard OIML solution
PTB	0.49889	0.0001	2	0.0002	primary piston type	PTB
SNSU-BSN	0.4991	0.0006	2	0.0013	Secondary Two electrode	CRM from DFM
GUM	0.49934	0.00012	2	0.00024	Primary Piston type	GUM
DFM	0.49959	0.000175	2	0.00033	Tertiary Two electrode	DFM
UkrCSM	0.4986	0.000645	2	0.00129	Primary cell Jones type	UkrCSM

Table 7 Reported conductivities for the 20 S m⁻¹ solution at 25 °C and their uncertainties.

Institute <i>i</i>	quantity value κ_i	standard uncertainty $u(\kappa_i)$	coverage factor k_i	expanded uncertainty $U(\kappa_i)$	cell type	source of traceability
acronym	S/m	S/m		S/m		
NIM-China	19.892	0.005	2	0.010	Secondary two electrode	NIM IUPAC TR 2001
UkrCSM	19.733	0.0253	2	0.0506	Primary cell Jones type	UkrCSM
DFM	19.881	0.0065	2	0.013	Tertiary Two electrode	DFM
PTB	19.884	0.005	2	0.010	primary piston type	PTB

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

Institute <i>i</i>	quantity value κ_i	standard uncertainty $u(\kappa_i)$	coverage factor k_i	expanded uncertainty $U(\kappa_i)$	cell type	source of traceability
acronym	S/m	S/m		S/m		
GUM	19.907	0.017	2	0.034	Primary Piston type	GUM
KazStandard	19.92239	0.013391	2	0.026782	Secondary cell	KazStandard OIML solution
CMI	20.077	0.026	2	0.052	Primary Jones cell	CMI
KEBS	20.36	0.01166	2	0.02332	Commercial cell	KEBS OIML solution

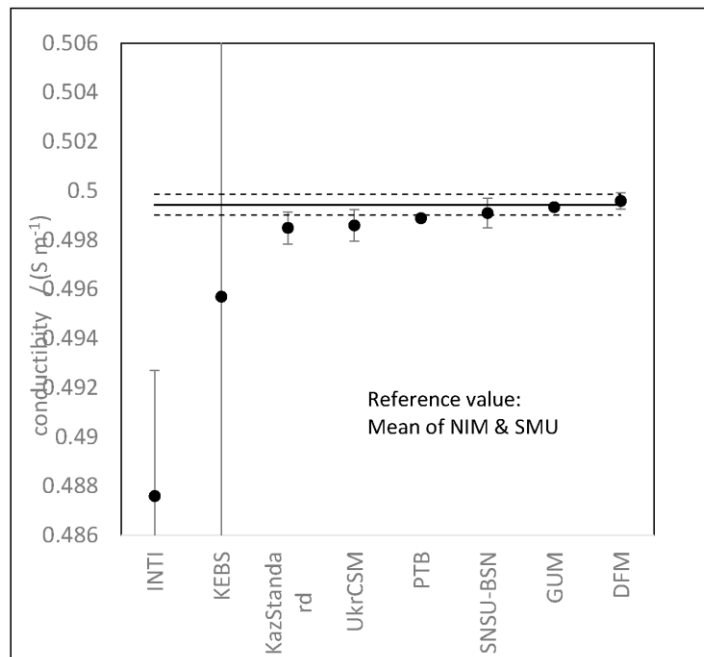


Figure 3 Reported conductivity results of a KCl solution at 0.5 S m^{-1} . The uncertainty bars indicate standard uncertainties. The solid line indicates the mean of the results from SMU and NIM, the dashed line the combined, expanded uncertainty of the linking value.

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

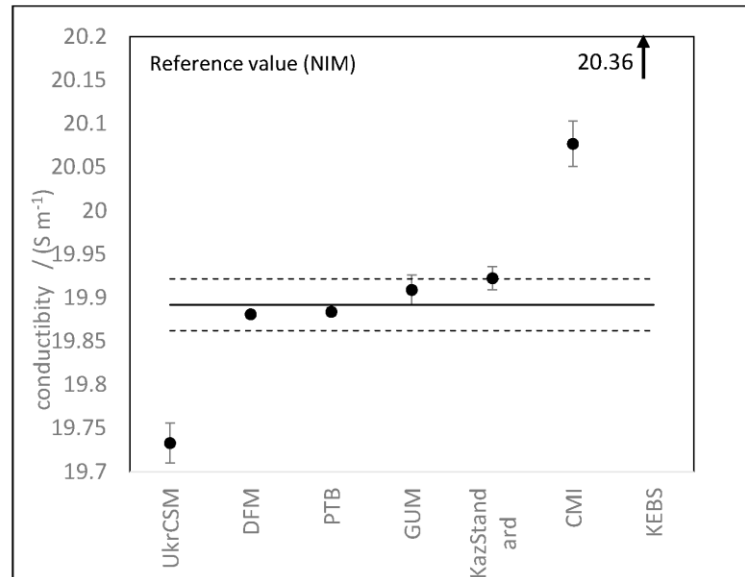


Figure 4 Reported conductivity results of a KCl solution at 20 S m⁻¹. The uncertainty bars indicate standard uncertainties. The solid line indicates the linking result from NIM, the dashed line the combined, expanded uncertainty of the linking result.

The figures illustrate the deviations mentioned in section 5.

7.2 Results of further analysis or investigations

Since this a subsequent KC the results do not contribute to the KCRV of CCQM-K170. Therefore, the anomalous results have not been further questioned by the coordinating institute. However, the concerned institutes are asked to review their measurement procedures for deficiencies.

8 Key Comparison Reference Value (KCRV)

The KCRVs of the original key comparison CCQM-K170 are the also the KCRVs for this comparison.

For the 0.5 S m⁻¹ solution: $KCRV_{0.5}(CCMQ-K170) = (0.50150 \pm 0.00036) \text{ S m}^{-1}$

For the 20 S m⁻¹ solution: $KCRV_{20}(CCMQ-K170) = (20.148 \pm 0.028) \text{ S m}^{-1}$

The values are given together with their expanded uncertainties.

9 Degrees of equivalence (DoE)

The results are referred to the KCRV of CCQM-K170 with NIM and SMU being the linking laboratory for the 0.5 S m⁻¹ solution and NIM being the linking laboratory for the 20 S m⁻¹ solution. The DoE for participant i is calculated according to

$$DoE_{sc}(x_i) = x_i - x_{ll} + DoE_{oc}(x_{ll}) \quad (1)$$

and

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

$$U^2(DoE_{sc}(x_i)) = U^2(x_i) + U^2(x_{II}) + U^2(DoE_{oc}(x_{II})) \quad (2)$$

with

x_i	result of participant i in this subsequent comparison EURAMET 1684
x_{II}	result of the linking laboratory in this subsequent comparison EURAMET 1684 (if there are two linking labs, x_{II} is calculated from the mean of both laboratories, and its uncertainty is calculated from the route-mean-square of both uncertainties;
DoE_{sc}	DoE in this subsequent comparison EURAMET 1684
DoE_{oc}	DoE in the original comparison CCQM-K170 (if there are two linking labs, DoE_{oc} is calculated from mean of the DoEs of both laboratories, and its uncertainty from the route-mean-square of their uncertainties)

For the 0.5 S m⁻¹ solution the following values are used (see final report of CCQM-K170):

$$DoE(x_{NIM}) = -0.00004 \text{ S m}^{-1} \quad U(DoE(x_{NIM})) = -0.00042 \text{ S m}^{-1}$$

$$DoE(x_{SMU}) = 0.00004 \text{ S m}^{-1} \quad U(DoE(x_{SMU})) = -0.00043 \text{ S m}^{-1}$$

$$U(x_{II}) = \sqrt{\frac{1}{2}[U^2(x_{NIM}) + U^2(x_{SMU})]} = 0.00025 \text{ S m}^{-1}$$

$$DoE_{oc}(x_{II}) = 0 \text{ S m}^{-1}$$

$$U(DoE_{oc}(x_{NIM,SMU})) = \sqrt{\frac{1}{2}[U^2(DoE_{oc}(x_{NIM})) + U^2(DoE_{oc}(x_{SMU}))]} = 0.00042 \text{ S m}^{-1}$$

For the 20 S m⁻¹ solution the following values are used:

$$DoE_{oc}(x_{NIM}) = -0.009 \text{ S m}^{-1} \quad U(DoE_{oc}(x_{NIM})) = 0.028 \text{ S m}^{-1}$$

Table 8 and Table 9 list the degrees of equivalence of the results x_i of the participants i and their uncertainties. The third column lists the E_n values

$$E_n(x_i) = \frac{DoE(x_i)}{U(DoE(x_i))} \quad (3)$$

The E_n values are a measure for the consistency of the results with the KCRV. If an E_n value is smaller or equal to 1, the corresponding result is considered consistent with the KCRV. Otherwise, it is considered inconsistent. It is assumed that the participant has underestimated or omitted relevant uncertainty contributions (dark uncertainty). The last column lists the minimal expanded uncertainties consistent with the KCRV. If a result is consistent with the KCRV this value is identical with the reported uncertainty of the participant. If the result is inconsistent, the minimal uncertainty is calculated from

$$1 = \frac{DoE^2(x_i)}{U_{minCMC}^2(x_i) + U^2(x_{II}) + U^2(DoE_{oc}(x_{II}))} \quad (4)$$

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

Table 8 Degrees of equivalence at 0.5 S m^{-1} , their expanded uncertainties, E_n values and minimal expanded uncertainties admissible for CMC submission.

Institute i	DoE_i / S m^{-1}	$U(DoE_i)$ / S m^{-1}	$E_n(x_i)$	$U_{\text{minCMC}(i)}$ / S m^{-1}
INTI	-0.012	0.01021	-1.2	0.012
KEBS	-0.0037	0.02716	-0.14	0.027
KazStandard	-0.00094	0.00139	-0.68	0.0013
PTB	-0.00055	0.00053	-1.0	0.00020
SNSU-BSN	-0.00034	0.00130	-0.26	0.0013
GUM	-0.00010	0.00055	-0.17	0.00024
DFM	0.00015	0.00082	0.19	0.00033
UkrCSM	-0.00084	0.00138	-0.60	0.00129

Table 9 Degrees at of equivalence at 20 S m^{-1} , their expanded uncertainties, E_n values and minimal expanded uncertainties admissible for CMC submission.

Institute i	DoE_i / S m^{-1}	$U(DoE_i)$ / S m^{-1}	$E_n(x_i)$	$U_{\text{minCMC}(i)}$ / S m^{-1}
UkrCSM	-0.17	0.059	-2.9	0.17
DFM	-0.020	0.032	-0.62	0.013
PTB	-0.017	0.031	-0.54	0.010
GUM	0.0060	0.045	0.13	0.034
KazStandard	0.021	0.040	0.53	0.027
CMI	0.18	0.060	2.9	0.17
KEBS	0.46	0.038	12	0.46

Продовж. дод. В

EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170

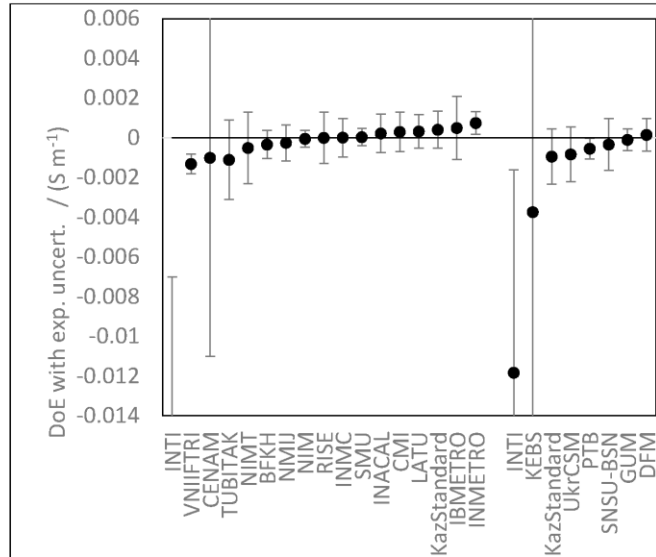


Figure 5 DoEs of the 0.5 S m⁻¹ solution of CCQM-K170 and their expanded uncertainties. The values on the left hand-side are those from the original comparison, the values on the right hand-side are from this subsequent comparison.

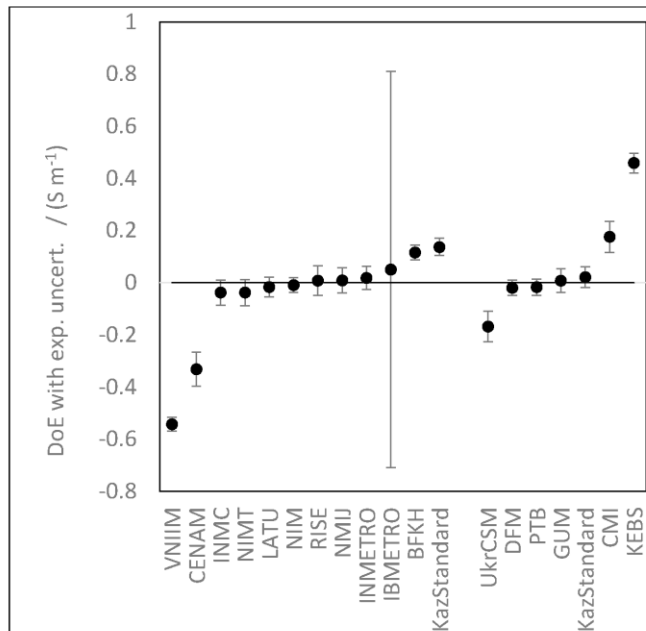


Figure 6 DoEs of the 20 S m⁻¹ solution of CCQM-K170 and their expanded uncertainties. The values on the left hand-side are those from the original comparison, the values on the right hand-side are from this subsequent comparison.

Продовж. дод. В

**EURAMET 1684
EURAMET.QM-K170****10 How Far Does The Light Shines statement**

The HFTLS statement of this comparison coincides with that of CCQM-K170. The results are considered representative for electrolytic conductivity measurements of aqueous electrolyte solutions in the electrolytic conductivity range 0.15 S m^{-1} to 1.5 S m^{-1} and 5 S m^{-1} to 25 S m^{-1} , respectively. The uncertainties claimed in CMCs must not be smaller than the U_{minCMC} values stated in Table 8 and Table 9, unless exceptions stated in the EAWG-CMC guidelines can be applied. It must be emphasized that the HFTLS range of CCQM-K105 (1 S m^{-1} to 15 S m^{-1}) overlaps with that of the 20 S m^{-1} solution used in this KC. In case an institute has participated in both KCs, CCQM-K105 prevails in the overlapping range, unless the institute has demonstrated a lower uncertainty in this KC.

11 Acknowledgements

The coordinating laboratory thank NIM-China and SMU for their willingness to act as linking laboratories and it gratefully acknowledges the contributions of all participants.

12 References

CCQM/2013-22 CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence, available at <https://www.bipm.org/documents/20126/28430045/working-document-ID-5794/49d366bc-295f-18ca-c4d3-d68aa54077b5>

GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, available at <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications>

Додаток Г

Проблеми герметизації кондуктометричної комірки

Під час проєктування ДКК були сформульовані такі основні вимоги до конструкції:

- забезпечення герметичності порожнин корпусу, в яких розташовані електроди та провідники, що під'єднуються до роз'ємів імпедансметра;
- забезпечення розбірності корпусу для можливості заміни кварцових трубок або електродів, а також для проведення повторних вимірювань геометричних параметрів трубок;
- забезпечення прямого контакту теплоносія термостата з кварцовими трубками з метою зменшення часу встановлення теплової рівноваги;
- виведення провідників від електродів до роз'ємів під'єднання імпедансметра через трубку з нержавіючої сталі, яка одночасно утворює герметичну порожнину та виконує функцію механічного тримача комірки.

Конструкцію корпусу було розроблено таким чином, що кожен кінець кварцової трубки розміщується в окремій герметизованій порожнині корпусу, де встановлюється платинований електрод, приєднується патрубок та виконується під'єднання провідників до роз'єму імпедансметра.

Попередні технічні рішення з герметизації комірок, зокрема заливання порожнини з електродом епоксидним компаундом, виявилися неефективними. Полімеризація компаунда вздовж поверхні трубки та електрода відбувається нерівномірно, що призводить до виникнення пружних деформацій. У результаті можливі відрив електрода, розтріскування кварцової трубки та втрата герметичності. Крім того, таке технічне рішення не забезпечує можливості повторного контролю параметрів внутрішнього профілю трубок або їх заміни у разі пошкодження.

З метою усунення зазначених недоліків було запропоновано новий підхід до герметизації комірки, схема якого наведена на рис. Г.1. Основні відмінності цього підходу полягають у наступному:

Продовж. дод. Г

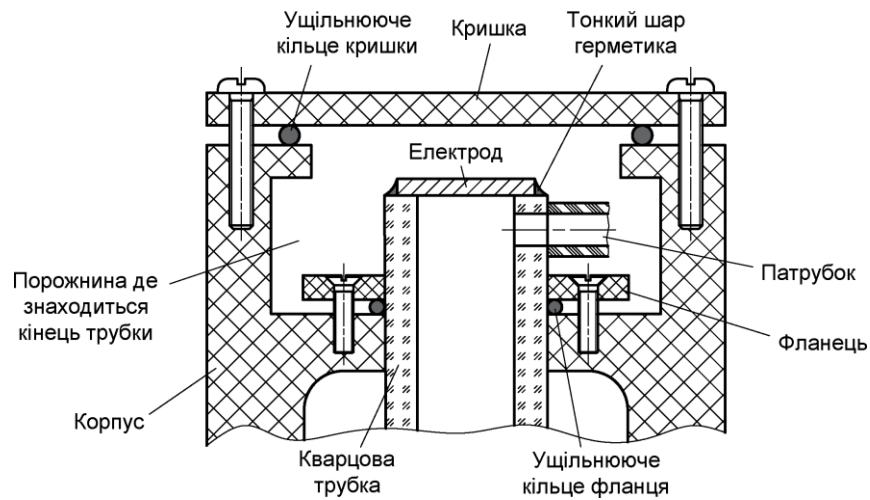


Рис. Г.1 Організація герметизації порожнин корпусу ДКК, у яких розміщуються електроди та патрубки для заповнення комірки досліджуваною рідиною.

- функцію несучої конструкції виконує корпус ДКК;
- кварцова трубка фіксується в корпусі з обох кінців за допомогою ущільнювальних силіконових кілець, що щільно прилягають до її поверхні, та притискаються до корпусу пластиковим фланцем;
- кожна порожнина, у якій розташований кінець трубки, додатково ущільнюється силіконовим кільцем більшого діаметра та притискається кришкою до корпусу, що забезпечує герметичність відносно теплоносія термостата.

Результати моделювання деталей корпусу для 3D-друку

Для реалізації підходів, наведених на рис. Г.1, автором були розроблені тривимірні моделі елементів корпусу для виготовлення на 3D-принтері. Нижче наведено склад і зовнішній вигляд комплекту основних деталей ДКК:

- корпус (рис. Г.2 а-в) – 1 шт;
- кришка (рис. Г.2 г, д) – 4 шт;
- фланець (рис. Г.2 е, є) – 4 шт;
- втулка (рис. Г.2 ж) – 1 шт.

Продовж. дод. Г

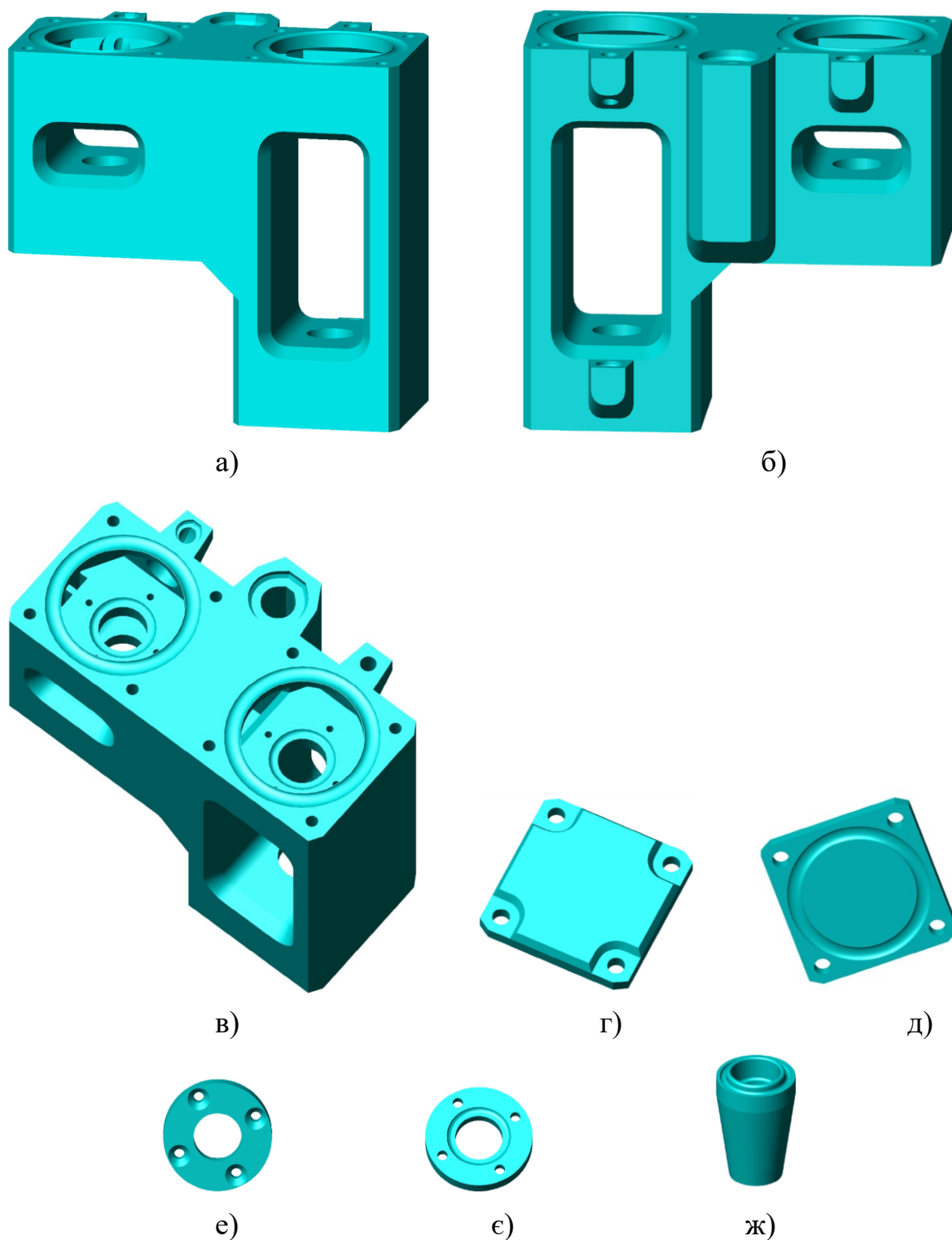


Рис. Г.2 Аксонометричні проєкції тривимірних моделей деталей корпусу ДКК:
 а) – корпус вигляд спереду, б) – корпус вигляд ззаду, в) – корпус вигляд зверху,
 г) – кришка вигляд зверху, д) – кришка вигляд знизу, е) – фланець вигляд зверху,
 е) – фланець вигляд знизу, ж) – втулка вигляд знизу.

Продовж. дод. Г



Рис. Г.3 Аксонометрична проекція конструкції макетного зразка ДКК в зборі:
а) – вид спереду, б) – вид ззаду.

Конструкцію макетного зразка ДКК у зібраному вигляді наведено на рис. Г.3. Корпус ДКК та інші елементи конструкції були виготовлені з модифікованого поліетилентерефталату (матеріал PETG) методом 3D-друку за технологією пошарового наплавлення (fused filament fabrication).

Тримач комірки, в якому прокладено комутаційні провідники до електричних роз'ємів, виконано у вигляді трубки з нержавіючої сталі марки AISI 304 із зовнішнім діаметром 12 мм. За допомогою цього тримача кондуктометрична комірка закріплюється у штативі та розміщується в термостатній ванні.

Додаток Д

Спеціальний інструмент для прецизійної обробки кварцових трубок



а)



б)

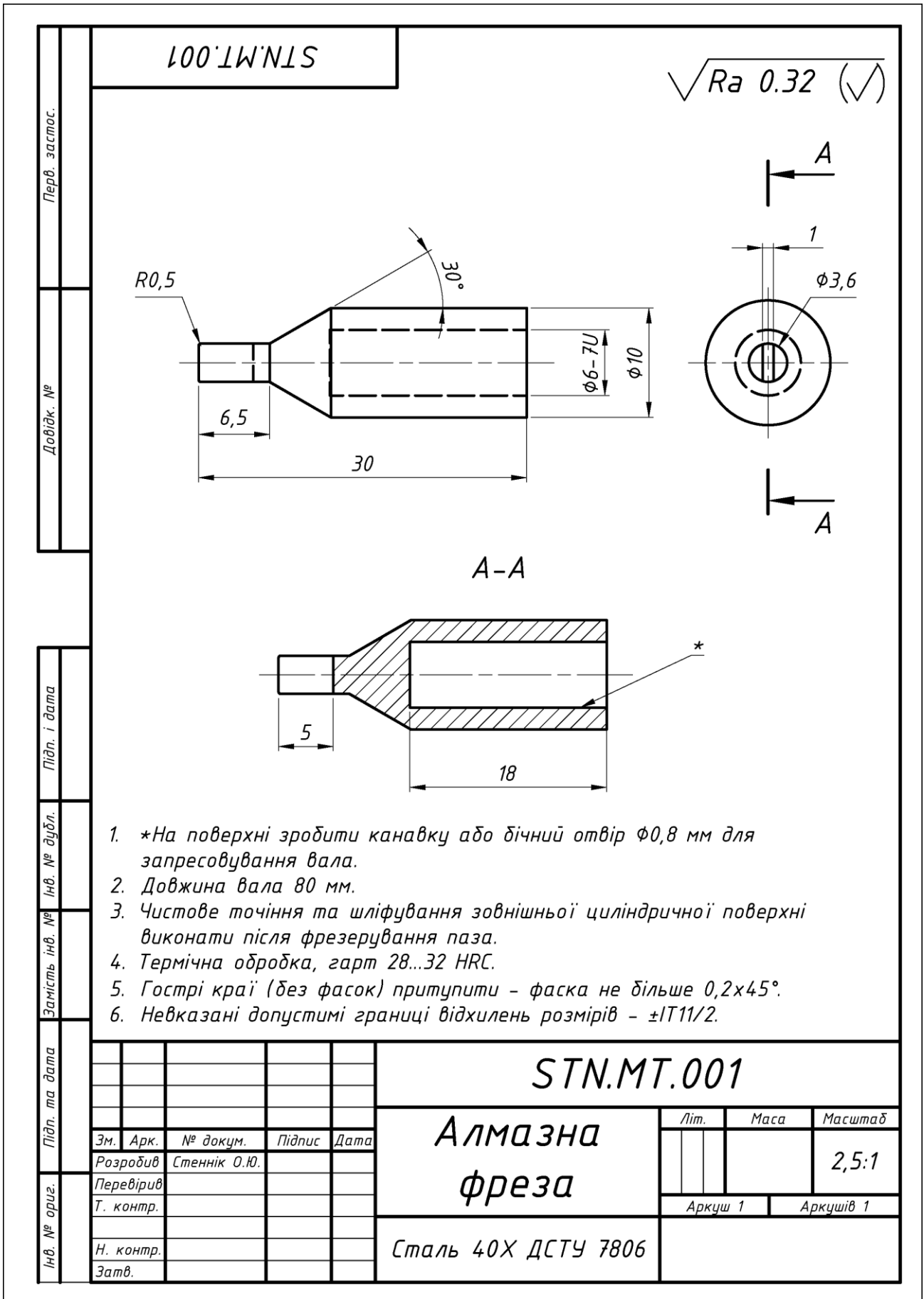
Рис. Д.1 Зовнішній вигляд розробленого інструменту для обробки кварцових трубок: а) – алмазні свердла та фрези, б) – регульований чавунний притир.

Притир, рис. Д.1б, в своїй конструкції має чавунну розрізну притиральну втулку, що закріплена на вісі із конічністю 1:50, що дозволяє змінювати діаметр притиральної втулки у межах 100 мкм. Один повний оберт затискаючої гайки відповідає збільшенню діаметра притиральної втулки на 7 мкм.

Продовж. дод. Д

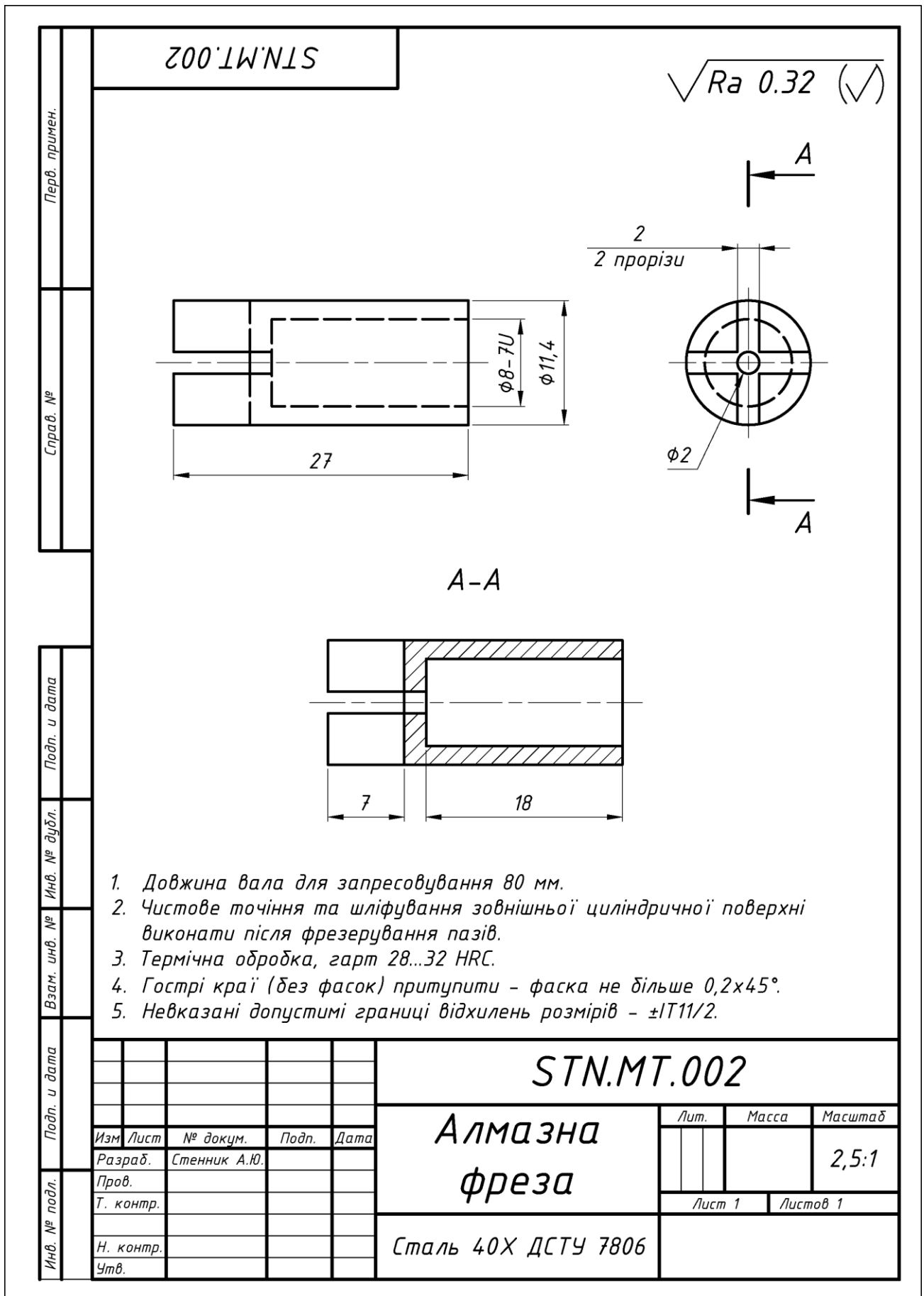
Перв. застос.	<p>100'10'N1S</p>	<p>$\sqrt{Ra\ 0.32}$ (✓)</p>																																							
Довідк. №																																									
Підп. і дата																																									
Замість інв. №	<ol style="list-style-type: none"> 1. *На поверхні зробити канавку або дічний отвір $\phi 0,8$ мм для запресовування вала. 2. Довжина вала 82 мм. 3. Чистове точіння та шліфування зовнішньої циліндричної поверхні виконати після фрезерування паза. 4. Термічна обробка, гарт 28...32 HRC. 5. Гострі краї (без фасок) притупити - фаска не більше $0,2 \times 45^\circ$. 6. Невказані допустимі границі відхилень розмірів - $\pm IT11/2$. 																																								
Підп. та дата	<p style="font-size: 1.2em; font-weight: bold;">STN.DT.001</p>																																								
Інв. № орг.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">Зм.</td> <td style="width: 10%;">Арк.</td> <td style="width: 10%;">№ докум.</td> <td style="width: 10%;">Підпис</td> <td style="width: 10%;">Дата</td> </tr> <tr> <td>Розробив</td> <td></td> <td>Стеннік О.Ю.</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Перевірив</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Т. контр.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Н. контр.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Затв.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Розробив		Стеннік О.Ю.			Перевірив					Т. контр.					Н. контр.					Затв.					<p style="font-size: 1.5em; font-weight: bold;">Алмазне свердло</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%;">Літ.</td> <td style="width: 20%;">Маса</td> <td style="width: 60%;">Масштаб</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2,5:1</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Аркуш 1</td> <td>Аркушів 1</td> </tr> </table> <p style="font-weight: bold;">Сталь 40X ДСТУ 7806</p>	Літ.	Маса	Масштаб			2,5:1	Аркуш 1		Аркушів 1
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата																																					
Розробив		Стеннік О.Ю.																																							
Перевірив																																									
Т. контр.																																									
Н. контр.																																									
Затв.																																									
Літ.	Маса	Масштаб																																							
		2,5:1																																							
Аркуш 1		Аркушів 1																																							

Продовж. дод. Д



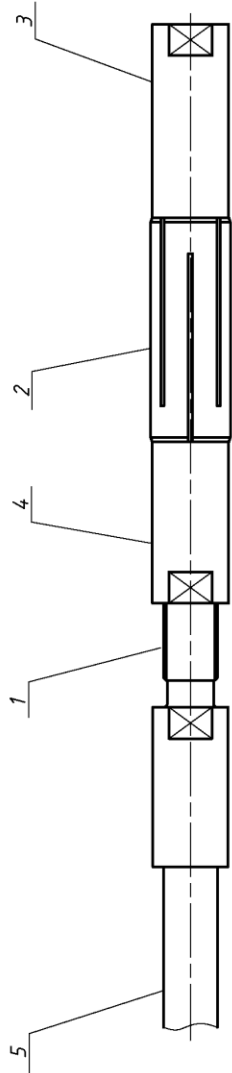
1. *На поверхні зробити канавку або дічний отвір $\phi 0,8$ мм для запресовування вала.
2. Довжина вала 80 мм.
3. Чистове точіння та шліфування зовнішньої циліндричної поверхні виконати після фрезерування паза.
4. Термічна обробка, гарт 28...32 HRC.
5. Гострі краї (без фасок) притупити - фаска не більше $0,2 \times 45^\circ$.
6. Невказані допустимі границі відхилень розмірів - $\pm IT11/2$.

Продовж. дод. Д



Продовж. дод. Д

STN.L.T.000 СБ



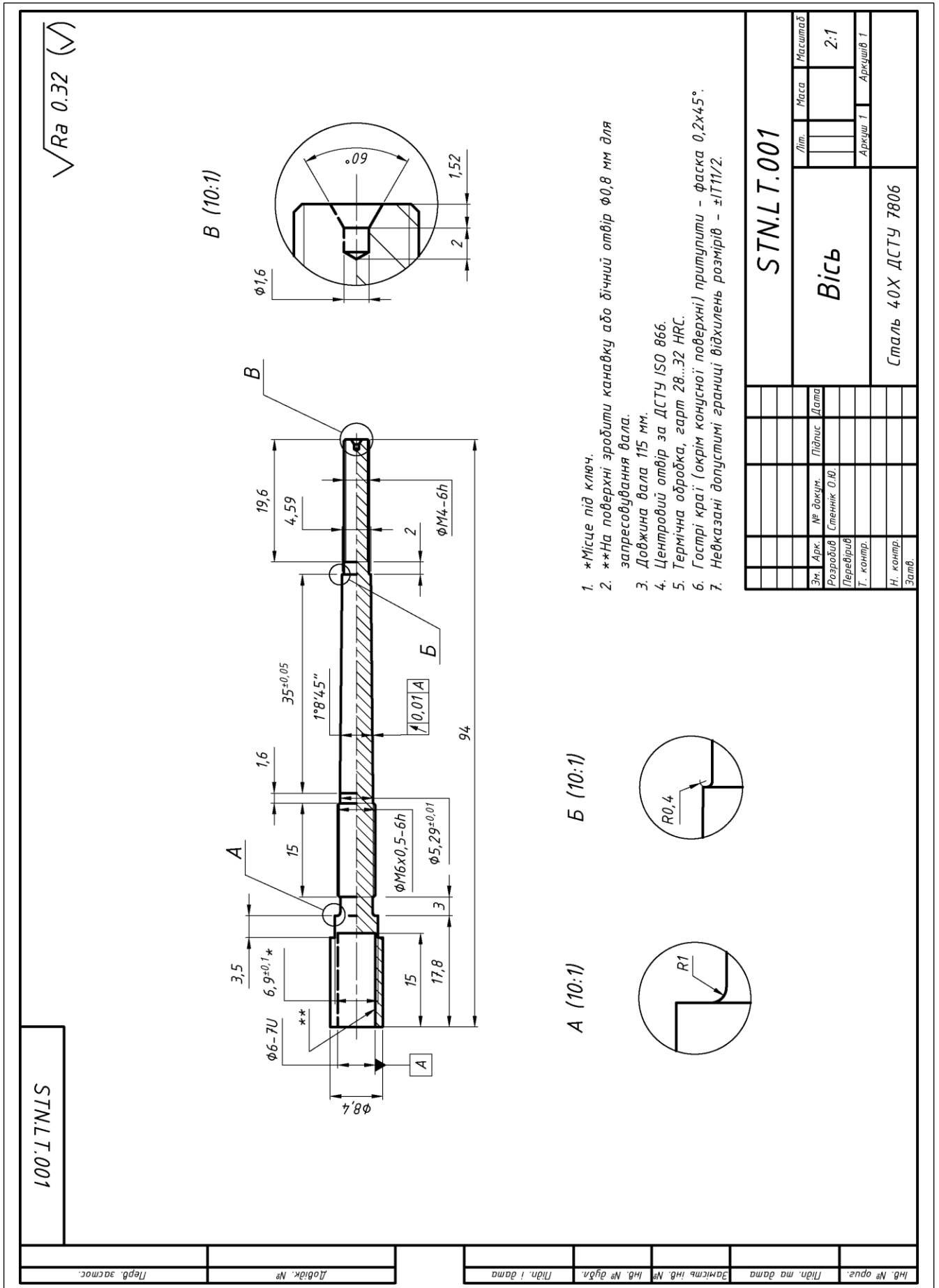
Перелік складових

Поз.	Позначення	Найменування	Кільк.
1	STN.L.T.001	Вісь	1
2	STN.L.T.002	Втулка притиральна	1
3	STN.L.T.003	Гайка	1
4	STN.L.T.004	Гайка	1
5	-	Вал $\phi 6$ h6	1

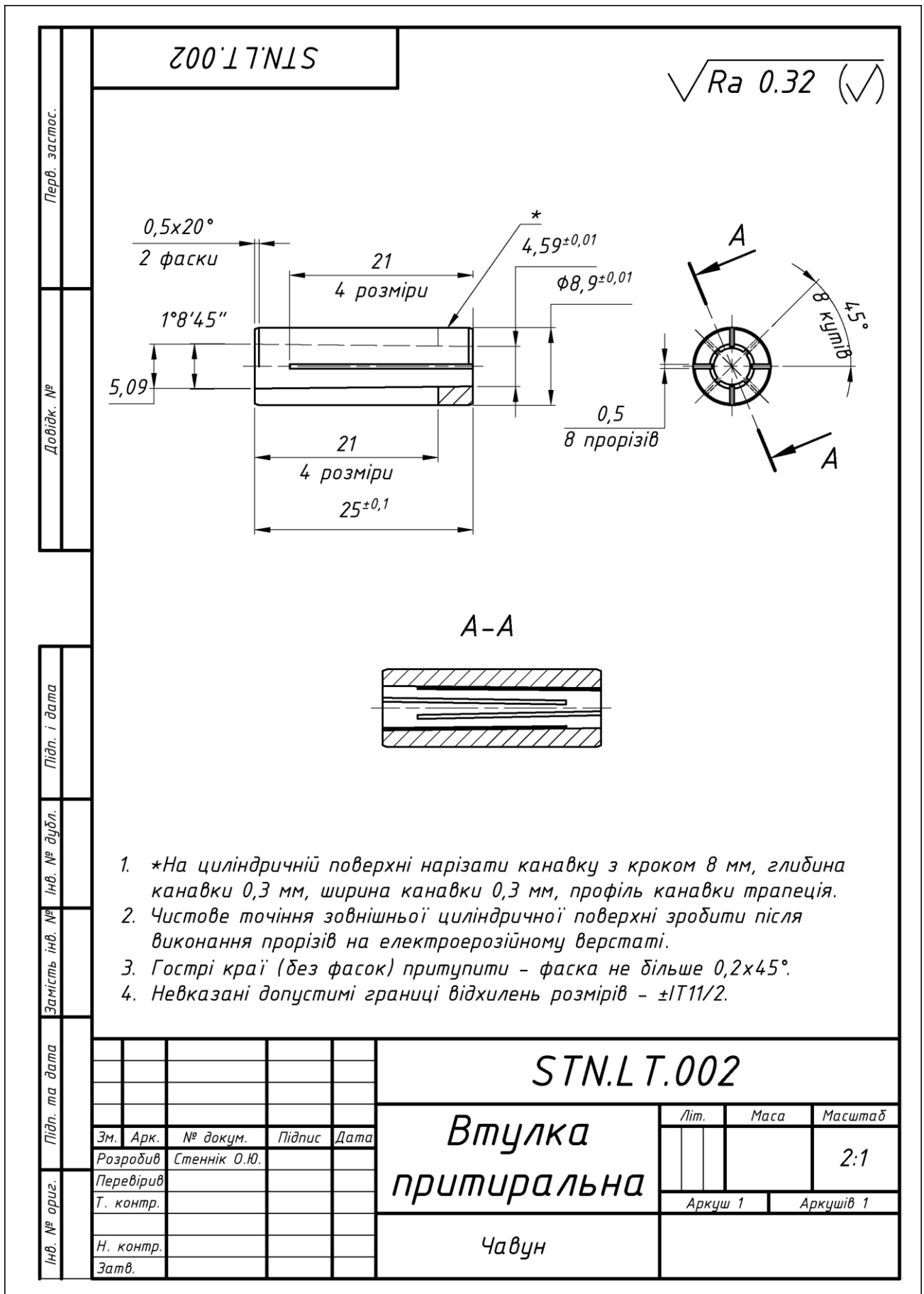
STN.L.T.000 СБ		Лист	Маса	Масштаб
		Аркш. 1	Аркш. 1	2:1
Притир				
Складальне креслення				
Зм. Арк.	№ док-м.	Підпис	Дата	
Розробив	Степанік О.Ю.			
Перевірив				
Т. контр.				
Н. контр.				
Затв.				

Інв. № опус. Підп. та дата Занісць інв. № Інв. № дубл. Підп. і дата Довідк. № Перв. застос.

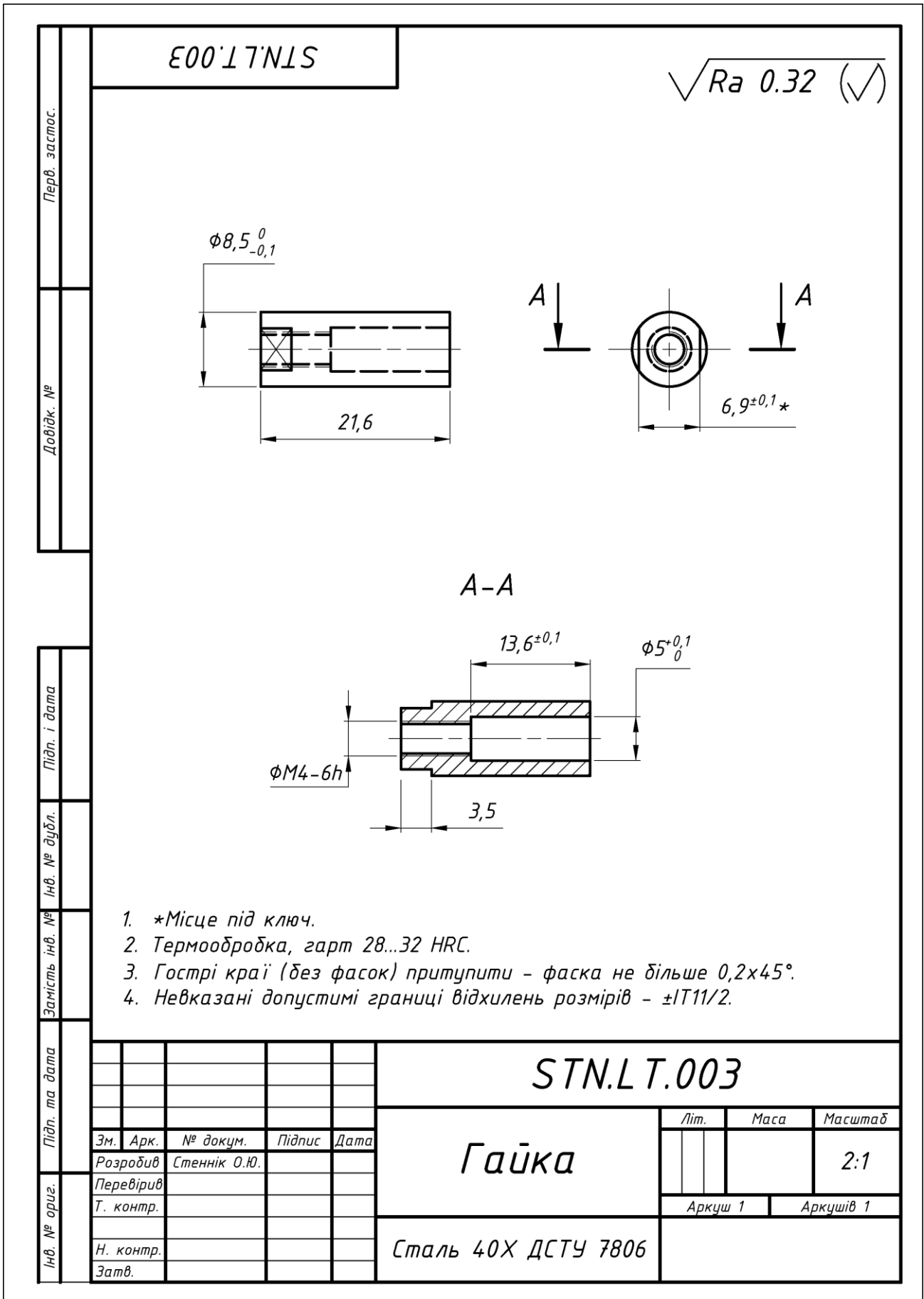
Продовж. дод. Д



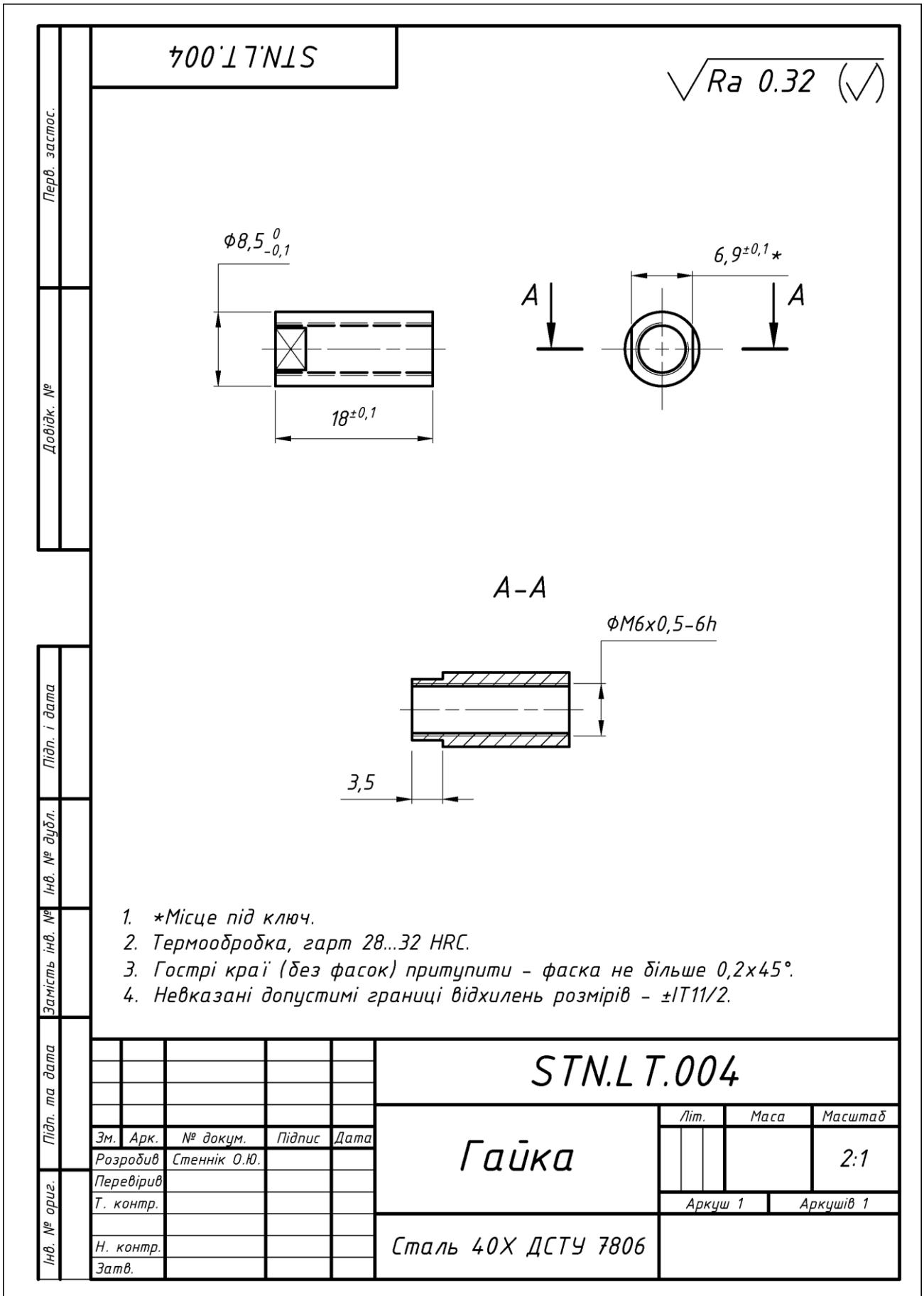
Продовж. дод. Д



Продовж. дод. Д



Продовж. дод. Д



Додаток Е

Патент України на корисну модель



Продовж. дод. Е

(11) 154166

(19) UA

(51) МПК

G01N 27/04 (2006.01)

G01N 27/28 (2006.01)

(21) Номер заявки: u 2023 01115

(22) Дата подання заявки: 17.03.2023

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 19.10.2023

(46) Дата публікації відомостей про державну реєстрацію та номер Бюлетеня: 18.10.2023, Бюл. № 42

(72) Винахідники:

Стеннік Олексій Юрійович,
UA,Міхаль Олександр
Олексійович, UA

(73) Володілець:

ІНСТИТУТ
ЕЛЕКТРОДИНАМІКИ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
пр. Перемоги, 56, м. Київ-57,
03057, UA,
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ
ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-
ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР
СТАНДАРТИЗАЦІЇ,
МЕТРОЛОГІЇ, СЕРТИФІКАЦІЇ
ТА ЗАХИСТУ ПРАВ
СПОЖИВАЧІВ",
вул. Метрологічна, 4, м. Київ,
03143, UA

(54) Назва корисної моделі:

КОНДУКТОМЕТРИЧНА ДИФЕРЕНЦІЙНА КОМІРКА ІЗ РОЗРАХУНКОВОЮ КОНСТАНТОЮ

(57) Формула корисної моделі:

1. Диференційна кондуктометрична комірка із розрахунковою константою, що складається із двох трубок однакового діаметра D та різної довжини L_1 і L_2 , двох пар однакових металевих електродів із мінімальним електрохімічним імпедансом, в якій одна пара електродів герметично закріплена на торцях в нижній частині кожної із трубок, яка відрізняється тим, що друга пара електродів також герметично закріплена у верхній частині кожної із трубок на їх торцях, кожна із трубок має пару отворів із відомим однаковим діаметром d , центри яких мають відоме однакове положення відносно краю кожної трубки.
2. Комірка за п. 1, яка відрізняється тим, що пари отворів розташовані на боковій поверхні кожної трубки.
3. Комірка за п. 1, яка відрізняється тим, що пари отворів розташовані в центрі кожного із електродів на осі кожної трубки.

Продовж. дод. Е

(11) **154166**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
Державна організація
«Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій»
(УКРНОІВІ)

Цей паперовий документ ідентичний за документарною інформацією та реквізитами електронному документу з електронним підписом уповноваженої особи Державної організації «Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій».

Паперовий документ містить 2 арк., які пронумеровані та прошиті металевими люверсами.

Для доступу до електронного примірника цього документа з ідентифікатором 0528171023 необхідно:

1. Перейти за посиланням <https://sis.nipo.gov.ua>.
2. Обрати пункт меню Сервіси – Отримати оригінал документа.
3. Вказати ідентифікатор електронного примірника цього документа та натиснути «Завантажити».

Уповноважена особа УКРНОІВІ



І.С. Матусевич

18.10.2023

Продовж. дод. Е



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **154166** (13) **U**

(51) МПК

G01N 27/04 (2006.01)**G01N 27/28** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2023 01115**
 (22) Дата подання заявки: **17.03.2023**
 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **19.10.2023**
 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **18.10.2023, Бюл.№ 42**

(72) Винахідник(и):
**Стеннік Олексій Юрійович (UA),
 Міхаль Олександр Олексійович (UA)**
 (73) Володілець (володільці):
**ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОДИНАМІКИ
 НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
 УКРАЇНИ,
 пр. Перемоги, 56, м. Київ-57, 03057 (UA),
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 "ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
 НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР
 СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ,
 СЕРТИФІКАЦІЇ ТА ЗАХИСТУ ПРАВ
 СПОЖИВАЧІВ",
 вул. Метрологічна, 4, м. Київ, 03143 (UA)**

(54) КОНДУКТОМЕТРИЧНА ДИФЕРЕНЦІЙНА КОМІРКА ІЗ РОЗРАХУНКОВОЮ КОНСТАНТОЮ

(57) Реферат:

Диференційна кондуктометрична комірка із розрахунковою константою, що складається із двох трубок однакового діаметра D та різної довжини L_1 і L_2 , двох пар однакових металевих електродів із мінімальним електрохімічним імпедансом, в якій одна пара електродів герметично закріплена на торцях в нижній частині кожної із трубок. Друга пара електродів також герметично закріплена у верхній частині кожної із трубок на їх торцях, кожна із трубок має пару отворів із відомим однаковим діаметром d , центри яких мають відоме однакове положення відносно краю кожної трубки;

UA 154166 U

Продовж. дод. Е

UA 154166 U

Корисна модель належить до галузі прецизійної виміральної техніки, зокрема до засобів вимірювання електролітичної провідності рідин прямим методом. Корисна модель може бути використана для відтворення, збереження та передачі одиниці електролітичної провідності рідин і, таким чином, забезпечення єдності кондуктометричних вимірювань в органах виконавчої влади у сфері метрології. Вона може бути використана в державних еталонах національних метрологічних інститутів та надпрецизійних вимірвальних системах в таких галузях народного господарства як океанологія (вимірювання солоності морської води), енергетика (водопідготовка АЕС, ТЕС, ТЕЦ), екологія (загальна іонна забрудненість промислових та стічних вод), медицина, фармакологія, харчова промисловість і т.д.

Кондуктометрична комірка (далі - КК) наливного типу, що призначена для вимірювання електролітичної провідності розчинів електролітів була запропонована Джонсом на початку 30-х років минулого століття [1] і пізніше отримала назву комірка Джонса. Відмінною ознакою комірки Джонса була конструкція, що забезпечує в центральній частині між електродами рівномірний розподіл щільності струму. Але комірка Джонса не могла мати константу комірки (що є параметром, обернено пропорційним до коефіцієнта перетворення комірки) як розрахункову величину. Константу комірки Джонса отримували шляхом калібрування за допомогою стандартних розчинів електролітів із відомою електролітичною провідністю, розрахованою за теоретичними даними щодо іонної сили електроліту та його концентрації.

Відома диференційна КК Джонса, що має розрахункове значення константи К, яку визначають через відомі, наперед виміряні параметри трубки (довжину L та внутрішній діаметр D), і утворює ідеалізований циліндричний стовп розчину, конструктивно складається з трьох основних частин [2]. Перші дві - це дві напів-комірки Джонса з платиновими електродами, що мають внутрішній діаметр D, а третя - це змінна центральна трубка, що має той же діаметр D та довжину L. Розрахункові константи досягають завдяки використанню диференційного методу, що ефективно компенсує вплив електрохімічних імпедансів на міжфазній межі електрод/розчин.

Константу КК як диференційний перетворювач обчислюють згідно із формулою:

$$K = \frac{4L}{\pi D^2} \quad (1).$$

Але розрахунковість константи (1) має місце лише за умов рівномірного розподілу силових ліній поля всередині КК. За принципом дії відома КК постійно розбирається та збирається. В процесі роботи виникають відхилення профілю внутрішньої поверхні стовпа рідини від ідеального циліндра. А це, в свою чергу, порушує рівномірність електричного поля всередині КК. Існує щонайменше два фактори, які призводять до таких порушень, це: вертикальні зміщення трубок відносно осі та різниця діаметрів трубок. В результаті вимірювання опору із відомою КК може супроводжуватись значною для еталонних вимірювань похибкою (0,08-0,1) %.

Таким чином основним недоліком відомої КК є суттєва величина похибки, яку неможливо врахувати як систематичну поправку, що в підсумку призводить до збільшення невизначеності результатів вимірювань еталона в цілому.

Як найближчий аналог вибрано КК, що використовувалась в складі національного еталона [3]. КК має фізичну модель, що найбільш точно наближена до ідеального стовпа розчину електроліту у вигляді прямого кругового циліндра. Його конструкція зображена на фіг. 1 [4].

В основі конструкції КК лежать дві трубки 1 та 1' із прозорого кварцового скла, що мають однакову площу перетину S або діаметр D, але різну довжину (L₁ та L₂), та дві пари однакових платинових електродів 2 та 3. Одна пара електродів 2 нерухома і герметично закріплена в нижній частині трубок та герметизована від протікань і гальванічного контакту ззовні. Інша пара електродів 3 є рухомою. Кожна пара електродів за допомогою контактів 4 та перемикача 5 може послідовно підключатись до вимірювача опору 6. Відома КК працює наступним чином. Розчином електроліту заповнюють одну трубку до утворення опуклого меніску, потім насувають рухомий електрод 3 таким чином, щоб між електродами 2 та 3 не було пустот і далі також герметизують від протікань і гальванічного контакту ззовні. З іншою трубкою вчиняють аналогічно. Занурюють обидві трубки у рідинний термостат. Відповідно до диференційного методу вимірюють послідовно опір довгої трубки 1 та короткої 1'. Електролітичну провідність обчислюють згідно із формулою:

$$k = \frac{4(L_1 - L_2)}{\pi D^2} \frac{1}{R_{m1} - R_{m2}} = \frac{(K_1 - K_2)}{(R_{m1} - R_{m2})}, \quad (2)$$

де: L₁, R_{m1} та K₁ - довжина, опір та константа довшої трубки, а L₂, R_{m2} та K₂ - довжина, опір та константа коротшої трубки.

Продовж. дод. Е

UA 154166 U

Але найближчий аналог має ряд недоліків через суттєвий вплив людського фактора, який пов'язаний із його конструктивно-алгоритмічними властивостями, що в кінцевому результаті призводить до зростання систематичної похибки та ненадійності результатів вимірювання.

По-перше, основний недолік найближчого аналога пов'язаний із процедурою заповнення розчином. Коли трубку заливають розчином електроліту до утворення меніску і потім насувають рухомий електрод, то утворити ідеальний стовп розчину між електродами надзвичайно складно. Часто всередині трубки в об'ємі розчину між електродами з'являються бульбашки повітря. Наявність повітряних бульбашок приводить як до суттєвих дрейфів результатів вимірювання так і до значних неконтрольованих похибок, що залежать від об'єму бульбашки.

По-друге, перед тим як занурювати обидві трубки в термостат всі чотири електроди герметизують від протікань. Для нерухомих електродів ця процедура проста і робиться нечасто. Для рухомих електродів використовується спеціальний латексний биндаж кожного разу перед вимірюванням. У процесі "зрізання" меніску залишки розчину розтікаються по зовнішній поверхні трубки і утворюють між трубкою та латексним биндажем плівку розчину. Ця плівка виконує роль провідника, що разом із рідиною термостата шунтують опір стовпа електроліту всередині трубки. В свою чергу це призводить до похибок вимірювання, особливо суттєвих для високоомних розчинів, тобто розчинів із малою концентрацією електроліту.

Звідси конструктивно-алгоритмічні особливості аналога мають суттєву залежність результату вимірювання опору від людського фактора, що призводить до стрибків систематичної похибки, які неможливо виявити та скоректувати. На фіг. 2 подано результати міжнародних звірень, які засвідчують наявність похибки такого типу. Відхил результату лабораторії VNIIFTRI від медіани (середнє значення показників всіх лабораторій із незначними коливаннями результатів) становить 0,15 mS/m. Для номінального значення електролітичної провідності розчину 5 mS/m це складає 3%. Це неприпустимо високий рівень похибки для міжнародних звірень. Результати вимірювання такої лабораторії визнаються недостовірними

Таким чином, суттєвим недоліком найближчого аналога є значний рівень систематичної похибки та ненадійності результатів вимірювання, що зумовлені неможливістю в процесі вимірювання врахувати наявність повітряних бульбашок та вплив ефекту шунтування рідиною термостата.

В основу корисної моделі поставлена задача створення КК, що має новий технічний результат, а саме меншу похибку вимірювання та покращення надійності результатів вимірювання опору стовпа рідини в КК. Результат досягається завдяки новій конструкції, що дає можливість виключити людський фактор під час заповнення КК розчином електроліту, забезпечити відсутність повітряних бульбашок та ефекту шунтування рідиною термостата і при цьому зберегти ефективну заповнюваність розчином електроліту та розрахунковість константи КК.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в диференційній КК із розрахунковою константою, що складається із двох трубок однакового діаметра D та різної довжини L_1 і L_2 , двох пар однакових металевих електродів із мінімальним електрохімічним імпедансом, в якій одна пара електродів герметично закріплена на торцях в нижній частині кожної із трубок, другу пару електродів також герметично закріплюють у верхній частині кожної із трубок на їх торцях, кожна із трубок має пару отворів із відомим однаковим діаметром d , центри яких мають відоме однакове положення відносно краю кожної трубки, причому пари отворів розташовані або на боковій поверхні кожної трубки або в центрі кожного із електродів на осі кожної трубки.

Порівняльний аналіз відомих технічних рішень показує, що запропонована КК має незаперечні переваги в отриманні мінімального значення невилученої систематичної похибки вимірювання, завдяки вилученню людського фактора в процесі заповнення розчином електроліту шляхом формування стабільної форми провідника із розчину електроліту (а значить і строго фіксованих у просторі ліній щільності струму електричного поля), відсутності повітряних бульбашок та впливу ефекту шунтування.

На основі наведеного вище можна зробити висновок, що сукупність суттєвих ознак, що викладені у формулі, є необхідною і достатньою для досягнення нового технічного результату - зменшення невилученої систематичної похибки перетворення.

Суть корисної моделі пояснюють креслення, де зображені: на фіг. 1 - конструкція відомої КК; на фіг. 2 - результати міжнародних звірень, що підтверджують наявність невилученої систематичної похибки аналога; на фіг. 3 - конструкція КК із боковим (отвір на боковій поверхні кварцової трубки) підводом розчину електроліту; на фіг. 4 - конструкція КК із торцевим (отвір в електроді) підводом розчину електроліту; на фіг. 5 - зовнішній вигляд диференційної КК Джонса.

Запропонована диференційна КК Джонса складається із двох трубок 1 та 1' із прозорого кварцового скла однакового діаметра D та різної довжини L_1 і L_2 . На торцях кожної трубки

Продовж. дод. Е

UA 154166 U

закріплюють нижні 2 та верхні 3 електроди та покривають їх будь-яким вологостійким герметиком, або розташовують трубки комірок із закріпленими і герметизованими електродами в спеціально-спроектованому корпусі 4, де кінці трубок розміщуються в порожнинах корпусу і не контактують із рідиною теплоносія термостата. Кожна пара електродів за допомогою контактів 5 та перемикача 6 може послідовно підключатись до вимірювача опору 7. Кожна трубка має на боковій поверхні два отвори 8 діаметром d , що розташовані на відстані x від торця трубки, як показано на фіг. 3. Отвори 8 можуть мати інше розташування. Вони можуть знаходитися на осі трубки, в центрі верхнього та нижнього електродів, як показано на фіг. 4. В цьому випадку центри отворів будуть розташовані відносно внутрішньої циліндричної поверхні трубки на відстані x від торця трубки, $x=D/2$.

Досягнення нового технічного результату у новій конструкції забезпечується завдяки новій конструкції КК, що полягає у закріпленні верхніх електродів до торців кожної трубки та утворенні отворів на боковій поверхні кожної трубки або в центрі кожного електрода. Фіксування верхніх електродів дозволяє стабілізувати, "заморозити" геометрію поверхні розчину електроліту і, таким чином, виключити додаткову похибку, що зумовлена людським фактором. Крім цього, закріплення верхніх електродів дає змогу спростити процедуру їх герметизації, а забезпечення бокового підводу електроліту (проточний тип комірки) значно полегшує наповнення і промивку КК.

Наявність отворів для заповнення електролітом спотворюють рівномірність поля всередині трубок. В результаті цього зменшується опір стовпа рідини і виникає похибка відносно опору ідеалізованої моделі, а саме опору стовпа рідини із рівномірним розподілом. Але параметри КК, що призводять до нелінійності поля, а саме діаметр отвору d та відстань x відомі і повинні бути попередньо виміряні. Тому ця похибка може бути теоретично визначена і використана як поправка. Для обчислення цієї поправки виконується стандартна процедура з побудови фізичної та математичної моделі КК. Фізичні моделі практично співпадають із зображеннями на фіг. 3 та 4. В основі математичної моделі знаходиться відома колопольова задача, в якій розподіл скалярного електричного потенціалу, що змінюється за гармонічним законом, $\varphi(r, z) = \varphi_m(r, z)e^{kz}$ відповідає рівнянню Лапласа:

$$\nabla^2 \varphi(r, z) = 0, \quad (4)$$

де $r=D/2$ - радіус стовпа рідини, z - відстань між електродами.

Опір стовпа рідини для реальної конструкції КК з отворами обчислюють згідно із формулою:

$$R_i = \text{Re}(U_x/I_x) \quad (5)$$

При цьому вимірювальна напруга U_x може задаватися як константа, а струм через КК обчислюють шляхом інтегрування z складової щільності струму J_z

$$I_x = \int_r J_z 2\pi r dr, \quad (6)$$

де:

$$J_z = -k \partial \varphi / \partial z \quad (7)$$

Ця математична модель, а саме рівняння (4-7), відома як стандартна (бібліотечна) опція, що входить до таких обчислювальних пакетів як COMSOL Multiphysics, FEMLab та ін.

Маючи розрахункове значення опору стовпа електроліту R_i для кожної трубки окремо, обчислюють поправку для кожної трубки за формулою:

$$\Delta R_i = R_i - R_{\text{ном } i}, \quad (8)$$

Де опір ідеалізованої моделі $R_{\text{ном } i}$ визначають через відомі: електричну провідність електроліту k , площу перерізу S_i та довжину L_i кожної трубки за формулою:

$$R_{\text{ном } i} = \frac{L_i}{k S_i} \quad (9)$$

Результати розрахунків за формулами (4-9) для двох трубок з отворами на боковій поверхні діаметром $d=2$ мм на відстані від торців трубки $x=2$ мм, що мають однаковий діаметр $D=9$ мм і довжину 50 та 100 мм за електролітичної провідності рідини $k=0,1$ См·м⁻¹, подані в таблиці 1.

Таблиця 1

Номер трубки	Довжина трубки	Опір комірки без отворів, $R_{\text{ном } i}$, Ом	Опір комірки з отворами R_i , Ом	Поправка ΔR_i , Ом
i=1	L=50 мм	7859,5034	7854,7969	-4,7065
i=2	L=100 мм	15719,0067	15714,318	-4,6887

50

Продовж. дод. Е

UA 154166 U

Запропонована КК працює наступним чином. Спочатку для кожної відповідної конструкції з боковим підводом електроліту (фіг. 3) чи з торцевим підводом електроліту (фіг. 4) для кожної із трубок з конкретними геометричними розмірами D , L_1 , L_2 та параметрами отворів d , x теоретично згідно з формулами (4-9) розраховують відповідні поправки ΔR_1 та ΔR_2 . Далі заповнюють обидві трубки розчином електроліту і занурюють їх у термостат. Спостерігають за результатами вимірювання опору стовпа рідини в довгій трубці довжиною L_1 . Після стабілізації температури ($25,00 \pm 0,01$) °C, про що свідчить наявність "полички" в результатах моніторингу, фіксують результат вимірювання опору в довгій трубці R_{m1} , віднімають розрахункове значення поправки ΔR_1 та отримують скориговане значення результату вимірювання $R_1 = R_{m1} - \Delta R_1$. Далі фіксують результат вимірювання опору R_{m2} в короткій трубці довжиною L_2 , віднімають розрахункове значення поправки ΔR_2 і отримують скориговане значення результату вимірювання $R_2 = R_{m2} - \Delta R_2$. Скореговані результати R_1 та R_2 відповідають значенню опору стовпа рідини із рівномірним розподілом щільності струму, тобто опору ідеалізованої моделі. Для отримання значення електролітичної провідності із мінімальним рівнем невилученої систематичної похибки виконують розрахунок за формулою (2) з використанням скорегованих результатів вимірювань опору R_1 та R_2 .

Для підтвердження реалізації розглянемо фіг. 6, на якій представлено фото зовнішнього вигляду диференційної КК. КК була розроблена в рамках науково-технічного проекту "Розробка та дослідження кондуктометричної диференційної комірки Джонса для державного еталона одиниці електролітичної провідності рідин", виконаного відповідно до результатів загальноакадемічного конкурсу науково-технічних проектів та розпорядження Президії НАН України від 20.01.2021 № 31 та договору від 01 лютого 2021 р. № 20/547-21. Наразі ця конструкція проходить апробацію як кондуктометрична комірка для національного первинного еталона одиниці електролітичної провідності рідин.

Наведений приклад підтверджує можливість реалізації з одержанням нового технічного результату. Оскільки, порівняно з аналогом, нерухомість верхніх електродів усуває вплив людського фактора на результат вимірювання, а теоретично обчислена поправка повертає розрахунковість шляхом компенсації нелінійності поля від наявності отворів, що, в результаті, дозволяє досягти надійності результатів вимірювання та зменшити систематичну похибку вимірювання.

Джерела інформації:

1. Jones G., Bollinger G.M., The measurement of the conductance of electrolytes III, The design of cells. J. Am. Chem. Soc. - 1931. - Vol. 53. - P. 411-451.
2. Wu Y.C., Koch W.F., Pratt K.W. Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. - 1991. - Vol. 96. - P. 191-201.
3. Овчинников Ю.А., Суворов В.И., Левцов В.И. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей. Измерит. техника. 2000. - № 9. - С. 18.
4. Стеннік О.Ю., Гаврилкін В.Г., Мелешук Д.В. Аналіз факторів впливу на розрахунковість коефіцієнту перетворення диференційної кондуктометричної комірки Джонса. Тези доповідей 9-ї Міжнародної науково-технічної конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ - 9). - Одеса: Національний університет ім. І. І. Мечнікова, 2021. - С. 57.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

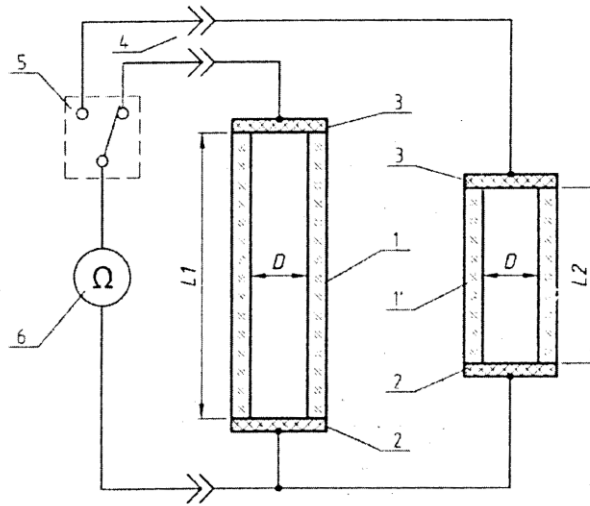
1. Диференційна кондуктометрична комірка із розрахунковою константою, що складається із двох трубок однакового діаметра D та різної довжини L_1 і L_2 , двох пар однакових металевих електродів із мінімальним електрохімічним імпедансом, в якій одна пара електродів герметично закріплена на торцях в нижній частині кожної із трубок, яка відрізняється тим, що друга пара електродів також герметично закріплена у верхній частині кожної із трубок на їх торцях, кожна із трубок має пару отворів із відомим однаковим діаметром d , центри яких мають відоме однакове положення відносно краю кожної трубки.

2. Комірка за п. 1, яка відрізняється тим, що пари отворів розташовані на боковій поверхні кожної трубки.

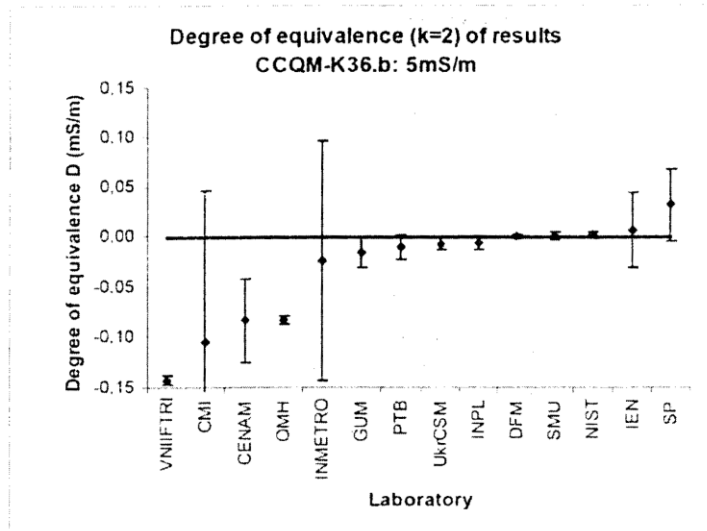
3. Комірка за п. 1, яка відрізняється тим, що пари отворів розташовані в центрі кожного із електродів на осі кожної трубки.

Продовж. дод. Е

UA 154166 U



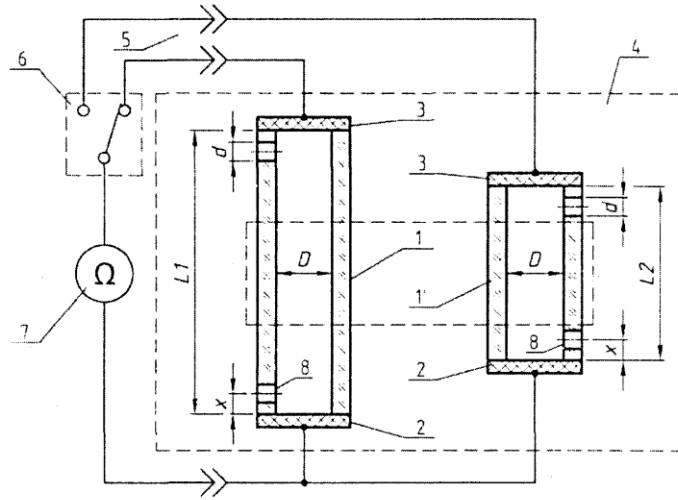
Фиг.1



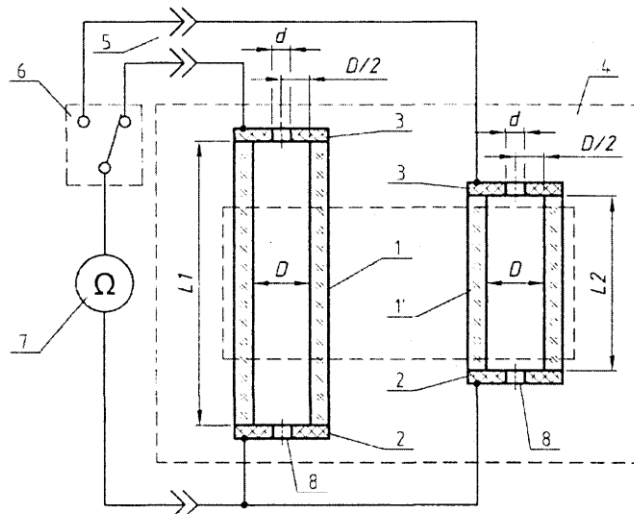
Фиг.2

Продовж. дод. Е

UA 154166 U



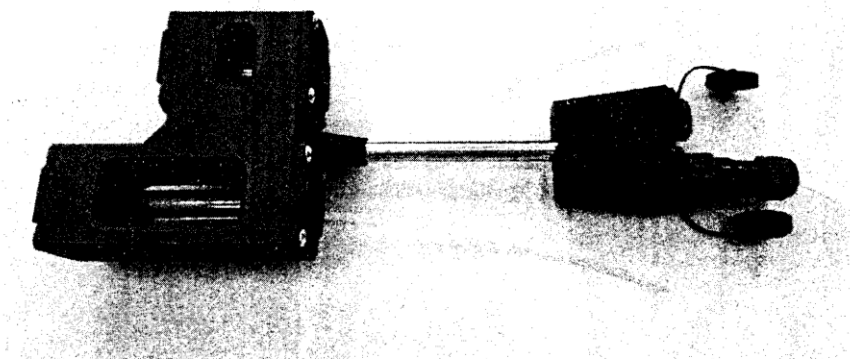
Фиг.3



Фиг.4

Продовж. дод. Е

UA 154166 U



Фиг.5

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

ДО "Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

Додаток Ж

Список публікацій здобувача

1. Міхаль О.О., Мелешчук Д.В., Стеннік О.Ю. Обчислення поправок диференційних двохелектродних кондуктометричних комірок із розрахунковою константою. *Технічна електродинаміка*. 2023. № 3. С. 86 – 92. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2023.03.086>. (Особистий внесок – виконував обрахунки моделей та обчислення поправок до результату вимірювання електролітичної провідності рідини, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму, розраховував константи кондуктометричних комірок за їх геометричними параметрами, розробляв документацію на інструменти та технології прецизійної обробки поверхонь кварцових трубок, розробляв моделі елементів корпусу для 3D друку).

2. Mikhal O.O., Meleshchuk D.V., Stennik O.Yu. Methodological errors due to a non-cylindrical surface in a Jones-type cell with a removable central extension tube. *Acta IMEKO*. 2023. Vol. 12. No. 4. 24. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v12i4.1604>. (Особистий внесок – брав участь в розробці та обрахунках моделей кондуктометричних комірок, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму).

3. Stennik O.Yu., Mikhal O.O. Resistance bias estimation of a liquid column in a cylindrical conductivity cell with lateral liquid supply. *Engineering Research Express*. 2024. Vol. 6. No. 1. 015079 DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad1f12>. (Особистий внесок – розробляв фізичні та математичні моделі, виконував обрахунки моделей кондуктометричних комірок, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму, розраховував константи кондуктометричних комірок за їх геометричними параметрами).

4. Stennik O.Yu., Mikhal O.O. A novel method for measuring electrolytic conductivity with a polarization impedance control function. *Measurements infrastructure*. 2024. No. 8. DOI: [https://doi.org/10.33955/v8\(2024\)-061](https://doi.org/10.33955/v8(2024)-061). (Особистий

внесок – брав участь в розв’язанні системи рівнянь для обчислення поправок).

5. Stennik O.Yu. Comparative analysis of physical models of two-electrode conductivity cells with end and lateral liquid supplies. *Acta IMEKO*. 2024. Vol. 13, No. 4. DOI: <https://doi.org/10.21014/actaimeko.v13i4.1763>. (Особистий внесок – розробляв моделі, виконував обрахунки моделей та обчислення поправок до результату вимірювання електролітичної провідності рідини, досліджував нерівномірність розподілу густини електричного струму).

6. Mikhal O.O., Stennik O.Yu. Optimal operating frequency range for resistance measurements of two-electrode conductivity cells. *Measurements Infrastructure*. No. 11. 2026. DOI: [https://doi:10.33955/v11\(2026\)-088](https://doi:10.33955/v11(2026)-088). (Особистий внесок – теоретично обґрунтовував наявність екстремуму у частотній залежності тангенсу фазового кута імпедансу комірки, виконував експериментальні дослідження параметрів імпедансу кондуктометричної комірки методом електрохімічної імпедансної спектроскопії).

7. Кондуктометрична диференційна комірка із розрахунковою константою : а. с. 154166 Україна : G01N 27/04 (2006.01), G01N 27/28 (2006.01) / О. Ю. Стеннік, О.О. Міхаль. № u 2023 01115 ; заявл. 17.03.2023 ; опубл. 18.10.2023, Бюл. № 42. 4.17 с. (Особистий внесок – співавтор винаходу, у формулі корисної моделі запропонував конструкцію диференційної кондуктометричної комірки, яка відрізняється від прототипу тим, що друга пара електродів комірки також герметично закріплена, а пари отворів для заповнення комірки розташовуються в центрі кожного із електродів).

Продовж. дод. Ж

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-9)» (Одеса, 20–24 вересня 2021 р., форма участі – публікація тез).

2. X Міжнародна науково-технічна конференція «Датчики, прилади та системи – 2023, присвяченої пам'яті професора Шарапова В.М.» (Черкаси, 12–14 вересня 2023 р., форма участі – публікація тез).

3. VII Міжнародна науково-практична конференція «Professional development: theoretical basis and innovative technologies» (Париж, 20–23 лютого 2024, форма участі – публікація тез).

4. XXIII Міжнародна науково-технічна конференція «*Приладобудування: стан і перспективи*» (Київ, 14–15 травня 2024 р., форма участі – публікація тез).

Результати досліджень та основні положення дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на наукових семінарах відділу електричних і магнітних вимірювань, а також відділу теоретичної електротехніки та діагностики електротехнічного обладнання Інституту електродинаміки НАН України.

Додаток И

Копія документа про використання результатів наукових досліджень



МІНЕКОНОМІКИ

**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР
СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ, СЕРТИФІКАЦІЇ ТА ЗАХИСТУ ПРАВ СПОЖИВАЧІВ»
(ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ»)**

вул. Метрологічна, 4, м. Київ, 03143, тел: (044) 526-52-29, факс: (044) 526-42-60, Код ЄДРПОУ 02568182
e-mail: ukrcsm@ukrcsm.kiev.ua, web: <http://www.ukrcsm.kiev.ua>

від 22.01.2025 р. № 36-52/25-186 На № _____ від _____ 20__ р.

АКТ

впровадження науково-технічного продукту, що створений за проектом
«Розробка та дослідження кондуктометричної диференційної комірки Джонса для державного
еталона одиниці електролітичної провідності рідин»

Чинний акт складений про те, що згідно договору № 20/547-21 від 1 лютого 2021 р., який виконувався відповідно до результатів загальноакадемічного конкурсу науково-технічних проектів та розпорядження Президії НАН України від 20 січня 2021 р. № 31, був створений спільний колектив, який від Інституту електродинаміки НАН України очолював д.т.н. Олександр МІХАЛЬ, а від ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ» вчений зберігач еталона Олексій СТЕННИК. Завдяки спільній роботі були створені наукові принципи побудови та основи конструктивних рішень для виготовлення диференційної кондуктометричної комірки Джонса із розрахунковою константою. Результати роботи у вигляді остаточного звіту та макету диференційної кондуктометричної комірки передані ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ», м. Київ для подальших лабораторних випробувань та впровадження у складі державного еталона одиниці електролітичної провідності рідин. Комірка призначена для відтворення та зберігання та зберігання одиниці довжини (метр) з найвищими показниками невизначеності, і за основними метрологічними показниками не має аналогів в Україні. Комірка має розрахункову константу, розбірну конструкцію, основні елементи якої захищені патентом (Кондуктометрична диференційна комірка із розрахунковою константою: Пат. 154166 Україна, МПК G01N27/04, G01N27/28/ Стеннік О.Ю., Міхаль О.О.)

У 2024 р. зразок комірки як первинний вимірювальний перетворювач державного еталона України використовувався у міжнародних звіреннях CCQM-P228 «Measurement of electrochemical impedance spectra of 0.1 and 10 Sm^{-1} potassium chloride solutions», очолювані РТВ, Німеччина. Після обробки результатів міжнародних звірень нами буде прийматись рішення про включення комірки до складу еталона та розробки програми з подальших досліджень. Основними напрямками цих досліджень мають бути розробка методів зменшення розширеної невизначеності результатів вимірювання, дослідження впливу шаруватості електродів, шляхи розширення діапазону відтворення одиниці в напрямку чистої води (з провідністю 5 мкСм/см і менше).

Результати роботи в перспективі економлять валютні витрати держави на закупівлю еталонних засобів вимірювань, та засвідчують пріоритет вітчизняних вчених у галузі наукоємних технологій. Кінцевим результатом роботи є оновлення матеріально-технічної бази національних органів Міністерства економічного розвитку і торгівлі України, гідрометеорології, екології та вихід на міжнародний ринок наукоємної продукції.

Заступник генерального директора
ДП «Укрметртестстандарт»

М. П.



Юрій КУЗЬМЕНКО

003300