

13. Кузнецов А. А. Энтропия ритма сердца: монография. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та. 2009.

14. Кузнецов А. А. Измерительные характеристики и свойства информационной энтропии диаграмм ритма сердца // Измерительная техника. 2011. № 7. С. 65—70; Kuznetsov A. A. Measurement characteristics and properties of information entropy of heart rhythm diagrams // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N. 7. P. 838—845.

15. Кузнецов А. А. Энтропийная шкала регуляции ритма сердца здорового человека // Измерительная техника. 2013. № 5. С. 42—46.

16. Кузнецов А. А. Связь между временными и структурно-топологическими характеристиками диаграмм ритма сердца здоровых людей // Информатика и ее применения. 2010. Т. 4. Вып. 4. С. 39—48.

Дата принятия: 14.06.2013 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

543.55+621.31

Анализ погрешности определения константы первичной эталонной кондуктометрической ячейки

В. Г. ГАВРИЛКИН*, А. И. ГЛУХЕНЬКИЙ **, А. А. МИХАЛЬ**

* Укрметртестстандарт, Киев, Украина, e-mail: solution@ukrcsm.kiev.ua

** Институт электродинамики НАН Украины, Киев, Украина

Приведена функциональная схема системы воспроизведения единицы электролитической проводимости жидкости. Разработана математическая модель погрешности преобразования первичной эталонной четырехэлектродной кондуктометрической ячейки, обусловленной реальной геометрией электродной системы. Определены условия, при которых погрешность не превышает $1 \cdot 10^{-5}$.

Ключевые слова: электролитическая проводимость, эталон, ячейка.

The functional scheme of system for reproduction of the liquid electrolytic conductivity unit is presented. The mathematic model of transformation error for the primary standard four-electrode conductometric cell specified by the electrode system geometry is developed. The conditions at which this error does not exceed $1 \cdot 10^{-5}$ are determined.

Key words: electrolytic conductivity, standard, cell.

Кондуктометрические методы и средства измерений электрических характеристик проводящих жидкостей широко применяют в различных отраслях промышленности, науки и технологий, например, в энергетике, медицине, океанологии и т. д. Основной физической величиной, характеризующей электрические свойства проводящих жидкостей, является электролитическая проводимость (ЭП).

Долгое время обеспечение единства в этом виде измерений было основано преимущественно на эталонах, в качестве которых использовали растворы, приготовленные по стандартной методике и аттестованные по процедуре приготовления. Однако в последние годы в ведущих национальных метрологических институтах созданы эталоны на базе абсолютного (прямого) или первичного метода воспроизведения физической величины [1—3]. Суть его сводится к измерению сопротивления R эталонной кондуктометрической ячейки и последующему вычислению ЭП σ в соответствии с уравнением вычисления сопротивления участка проводника длиной L и площадью поперечного сечения S :

$$\sigma = L/(RS).$$

В мировой практике существует достаточно много способов реализации этого метода, их обзор приведен в [1, 2], а анализ преимуществ и недостатков в [4].

Одной из наиболее перспективных и плодотворных оказалась идея объединить преимущества уравновешенных мостовых измерительных цепей переменного тока и четырехэлектродных первичных кондуктометрических ячеек [5—7]. Это позволило практически полностью исключить влияние на результат измерения приэлектродных процессов на межфазной границе металл — электролит. Предложенные идеи были заложены в конструкцию и методологию воспроизведения единицы ЭП в созданном в Украине государственном первичном эталоне единицы электролитической проводимости жидкости. Аппаратная часть эталона представляет совокупность нескольких измерительных систем, позволяющих воспроизводить, хранить и передавать единицу ЭП средствами измерений более низкого метрологического уровня. Структурная схема, назначение, характеристики отдельных блоков и систем эталона приведены в [5].

Уравнение, связывающее между собой физические величины при воспроизведении единицы ЭП, имеет вид

$$\sigma = G_X K (1 + \alpha \Delta t_{25}), \quad (1)$$

где G_X — измеренное значение электрической проводимости; K — константа ячейки; α — температурный коэффициент раствора электролита; Δt_{25} — отклонение температуры раствора от стандартной 25 °С, принятой при измерении ЭП.

Главная количественная характеристика точности эталона — неопределенность воспроизводимой единицы физической величины. Такие влияющие факторы как температура образца или окружающей среды сведены к минимуму. Поэтому наиболее существенной составляющей неопределенности остаются метрологические характеристики системы воспроизведения ЭП. Константа ячейки в этой системе и эталоне является единственным параметром, который измеряется не напрямую, а определяется косвенным методом с использованием теоретических моделей. Цель данной статьи — анализ модели методической погрешности вычисления константы ячейки и исследование составляющей погрешности, обусловленной неоднородностью силовых линий электрического поля вследствие формы токовых электродов.

Функциональная схема системы воспроизведения ЭП представлена на рис. 1. В ней можно выделить два последовательно включенных измерительных преобразователя: первичный преобразователь — четырехэлектродная кондуктометрическая ячейка (далее — *ячейка*) и вторичный преобразователь — специализированный трансформаторный мост переменного тока с тесной индуктивной связью между плечевыми обмотками (далее — *мост*). Ячейка представляет трубку внутренним диаметром D , внутрь которой заливается раствор электролита, как правило, хлористого калия. Трубка обеспечивает сохранение геометрической формы жидкого проводника и состоит из трех секций: центральной секции 3 длиной L и двух боковых секций 1 одинаковой длины l . На торцах центральной секции нанесены кольцевые потенциальные электроды 2 шириной, соответствующей толщине стенки трубки. На краях трубки закреплены два диска 5, на внутреннюю поверхность которых нанесен тонкий слой металла 4, выполняющий функцию токовых электродов. Диски 5 в центральной части имеют отверстия 6 диаметром d для заливки жидкости. Внутренняя поверхность дисков конусообразной формы и образует с нормалью к поверхности секций 2 угол α . Такая конструкция предназначена для облегчения удаления пузырьков воздуха при заливке жидкости в ячейку. Трубки и диски изготовлены из кварцевого стекла, обладающего хорошими изоляционными свойствами и их временной стабильностью, а также минимальным температурным коэффициентом линейного расширения. В качестве материала для электродов выбрана платина, имеющая минимальный поляризационный эффект для большинства электролитов. Ячейка в четырех точках a, b, c, d подключена к средству измерений, обеспечивающему прохождение переменного тока синусоидальной формы $\dot{I}_{ab}$ между точками a, b и снятие разности напряжений $\dot{U}_{cd}$ с точек c, d . Поскольку измерительные сигналы (токи и напряжения) являются комплексными величинами, в общем виде мост имеет два квадратурных измерительных канала real (Re — активная составляющая) и image (Im — реактивная составляющая). Результат измерения можно представить в общем виде как

$$G_X = \text{Re}(\dot{I}_{ab}/\dot{U}_{cd}); B_X = \text{Im}(\dot{I}_{ab}/\dot{U}_{cd}). \quad (2)$$

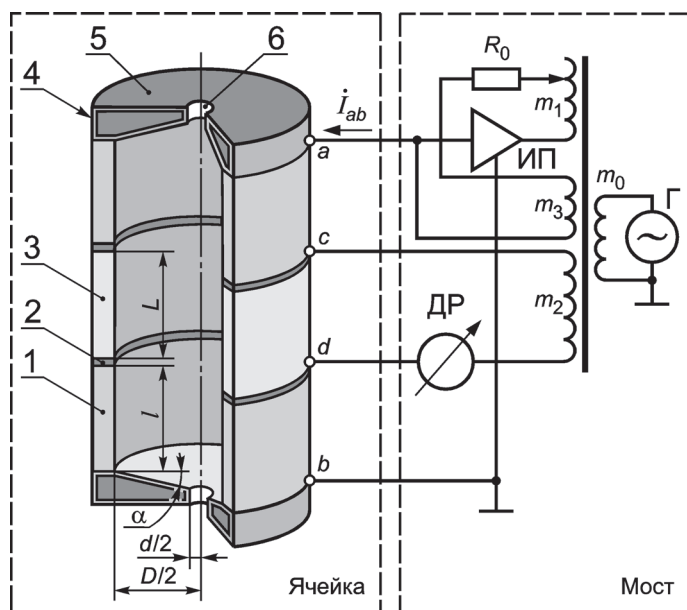


Рис. 1. Функциональная схема измерительной системы:

1 — боковые секции трубки; 2 — потенциальные электроды; 3 — центральная секция трубки; 4 — токовые электроды; 5 — кварцевые диски; 6 — отверстия для заливки жидкости; ИП — измерительный преобразователь; Г — генератор; ДР — детектор равновесия; m_0, m_1, m_2, m_3 — плечевые обмотки

В упрощенном варианте для синфазного канала в соответствии с (2) результат преобразования реализуется следующим образом. Напряжение генератора гармонического сигнала трансформируется из обмотки m_0 с фиксированным числом витков в обмотку m_1 с изменяющимся (с приведенной дискретностью $5 \cdot 10^{-6}$) числом витков. Сопротивление R_0 , обмотка m_3 и измерительный преобразователь (ИП) представляют активный узел с отрицательными обратными связями, выполняющий функцию источника тока, управляемого напряжением (обмотка m_1). Таким образом, через цепь токовых электродов ячейки проходит ток $\dot{I}_{ab}$, значение которого зависит от напряжения генератора Γ и числа витков обмотки m_1 . Ток $\dot{I}_{ab}$ создает на потенциальных электродах падение напряжения, пропорциональное сопротивлению столба жидкости между ними. С другой стороны, в цепи потенциальных электродов действует противофазное напряжение на обмотке m_2 с фиксированным числом витков. Изменяя число витков обмотки m_1 , регулируют $\dot{I}_{ab}$ до тех пор, пока разность напряжений на входах детектора равновесия ДР не станет равной нулю. Используя условие равновесия и (2), запишем

$$G_X = m_1/(m_2 R_0).$$

Результат измерения G_X поступает в компьютер для сбора, хранения и первичной обработки информации в соответствии с (1).

Математическая модель погрешности константы ячейки. Для ячейки, как первичного преобразователя, входной физической величиной является ЭП σ , а выходной —

электрическая проводимость G , следовательно коэффициент преобразования ячейки равен G/σ . В практике кондуктометрических измерений [8] используют параметр, обратный по значению коэффициенту преобразования, который называют константой ячейки и определяют следующим образом:

$$K = \sigma/G_X = \sigma R_X \quad (3)$$

Предположив, что для идеальной модели измеренное сопротивление ячейки R_X совпадает с сопротивлением ячейки в условиях однородного поля R_{DC} :

$$R_X = R_{DC} \stackrel{def}{=} L/\sigma S, \quad (4)$$

из (3) можно получить выражение для вычисления константы, которое является идеальной физической моделью:

$$K = L/S = 4L/\pi D^2. \quad (5)$$

Как правило, уравнение (5) используют для расчета константы первичной ячейки в большинстве национальных эталонов ЭП [1]. Однако (6) справедливо для некоторого идеализированного объекта измерений, поэтому вычисление константы ячейки реальной конструкции (с узлами залива—слива электролита) согласно (5) будет сопровождаться некоторой погрешностью, представленной в виде функции

$$\delta_K = f(\delta_\sigma, \delta_{\text{тех}}, \delta_{\text{отк}}). \quad (8)$$

где δ_σ , $\delta_{\text{тех}}$, $\delta_{\text{отк}}$ — аргументы функции в виде приведенной систематической погрешности, обусловленной точностью эталонных средств измерений при определении длины и диаметра трубки, технологическими особенностями изготовления секций трубки и их сборки, отклонением расчетной модели константы ячейки в реальных условиях от идеализированной, соответственно.

Процедуру вычисления суммарной погрешности (или неопределенности) не приводим, так как она проводится в рамках стандартных алгоритмов.

Погрешности δ_σ , $\delta_{\text{тех}}$, в свою очередь, имеют ряд составляющих. Одна из них, например, погрешность от нецилиндричности профиля центральной части трубки 3 (см. рис. 1), как составляющая погрешности $\delta_{\text{тех}}$, рассмотрена в [7]. Полный анализ всех составляющих представленных погрешностей выходит за рамки одной работы, поэтому более подробно остановимся только на анализе погрешности $\delta_{\text{отк}}$, требующей специальной теоретической проработки.

Неидеальность физической модели вычисления константы ячейки имеет две причины и, следовательно, две составляющие погрешности δ_{AC} , δ_{CH} , обусловленные измерением на переменном токе и нарушением однородности электрического поля в ячейке из-за ее конечных размеров и конструктивных особенностей, соответственно. В свою очередь, погрешность δ_{AC} зависит от явлений электромагнитной индукции (эффектов вытеснения и близости в столбе электролита, наведения ЭДС в потенциальных измерительных проводах), что приводит к погрешности δ_A , и токов смещения, определяющих погрешность δ_ϵ . Составляющие погрешности δ_{CH} : погрешности δ_h , обусловленная неэквипотенциальнос-

тью поверхности электродов при точечном подключении источника питания и детектора равновесия, и δ_d , определяемая реальной конфигурацией электродной системы. Таким образом, обобщенная модель погрешности из-за неидеальности физической модели расчета константы ячейки, имеет вид

$$\delta_{\text{отк}} = \delta_{AC}(\delta_\epsilon, \delta_A) + \delta_{CH}(\delta_h, \delta_d). \quad (6)$$

Результаты анализа показали, что для растворов электролитов как слабо проводящих сред ($\sigma \leq 10^2 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), погрешность δ_A на частоте 1 кГц составляет менее 10^{-10} [9], поэтому во всем диапазоне ЭП этой составляющей можно пренебречь. Погрешности δ_ϵ , δ_h исследованы в [10]. Установлено, что погрешность δ_h даже для очень тонких электродов толщиной 0,3 мкм может быть сведена до уровня $5 \cdot 10^{-6}$ путем изменения расстояния между токовыми и потенциальными электродами. Значение δ_ϵ определяется квадратом тангенса фазового угла двухэлементной параллельной схемы замещения, но данная погрешность носит методический характер. Она зависит от вида измеряемого параметра (импеданс или адмитанс) и полностью устраняется при переходе в режим измерений комплексной проводимости, т. е. измерений с применением вторичных ИП с коэффициентами преобразования в виде (2).

Таким образом, из всей совокупности погрешностей, представленных в (6), дальнейшему анализу подлежит составляющая δ_d . Погрешность этого вида обусловлена формой поверхности токовых электродов, т. е. наличием отверстий в центре электрода и конусных углублений. Такие конструктивные особенности приводят к нарушению однородности электрического поля внутри ячейки и условия (4), т. е. $R_X \neq R_{DC}$. В результате при определении константы согласно (3) возникнет погрешность, которую можно представить как

$$\delta_d = (R_X - R_{DC})/R_{DC}. \quad (7)$$

Математическая модель расчета сопротивления ячейки. При разработке математической модели расчета составляющей погрешности ячейки δ_d исключено влияние поляризационных эффектов на электродах, т. е. не учтены приэлектродные процессы на межфазной границе металл—электролит, так как для четырехэлектродной ячейки результат измерения инвариантен к этим неинформативным параметрам. Основные методы измерений, обеспечение четырехзажимного и четырехпарного подключения представлены, например в [11].

Поскольку составляющие погрешности ячейки, зависящие от измерений на переменном токе, ничтожно малы [9], то вполне оправдан переход к модели постоянного тока. Тогда математическая модель электромагнитных процессов в ячейке может быть сведена к симметричной относительно оси задачи растекания постоянного тока в столбе электролита. В этом случае распределение скалярного электрического потенциала ϕ в среде описывается уравнением Лапласа в цилиндрической системе координат

$$\nabla^2 \phi(r, z) = 0.$$

С учетом осевой симметрии ячейки полевая задача сформулирована как двумерная задача (в координатах r — ра-

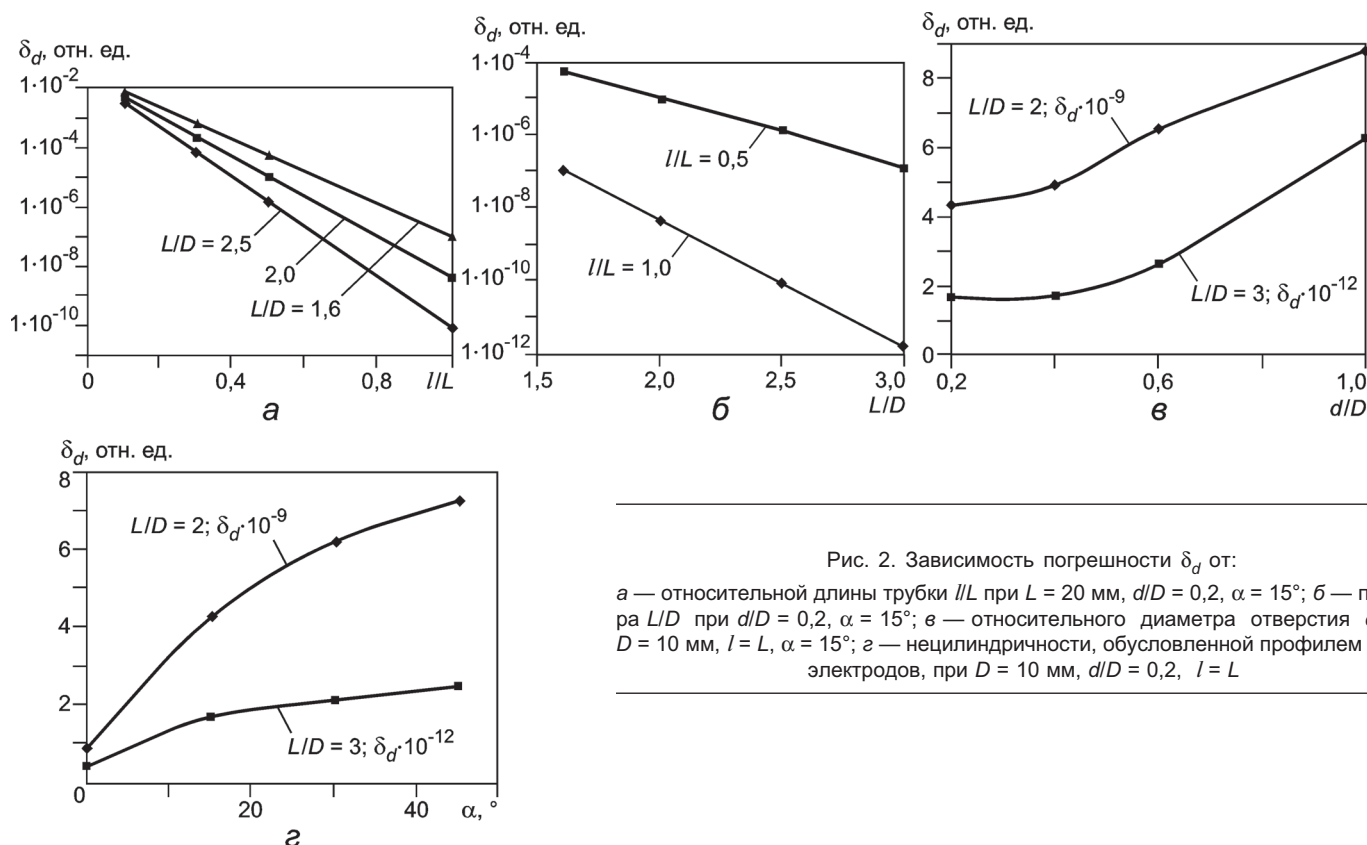


Рис. 2. Зависимость погрешности δ_d от:
 а — относительной длины трубки l/L при $L = 20$ мм, $d/D = 0,2$, $\alpha = 15^\circ$; б — параметра L/D при $d/D = 0,2$, $\alpha = 15^\circ$; в — относительного диаметра отверстия d/D при $D = 10$ мм, $l = L$, $\alpha = 15^\circ$; г — нецилиндричности, обусловленной профилем токовых электродов, при $D = 10$ мм, $d/D = 0,2$, $l = L$

диус трубки, z — расстояние между токовыми электродами) для половины продольного сечения столба электролита и решена численно с применением специализированного программного пакета COMSOL по методу конечных элементов.

В качестве граничных условий на оси задано условие симметрии $r = 0$, а на боковой поверхности столба электролита — условие электрической изоляции $\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = 0$, где $\mathbf{n}$ — вектор нормали к поверхности, $\mathbf{j}$ — вектор плотности тока.

По результатам расчета определены значения электрических потенциалов φ в точках c, d (см. рис. 1), а также напряжение между ними $U_{cd} = \varphi_c - \varphi_d$. Ток в ячейке вычисляли путем интегрирования z -составляющей плотности тока по центральному поперечному сечению столба электролита в соответствии с выражением

$$I_{ab} = \int_r j_z 2\pi r dr,$$

где $j_z = -\sigma d\varphi / dz$.

При определении погрешности согласно (7) сопротивление R_x находили в соответствии с уравнением (2) как $R_x = 1/G_x$.

Анализ результатов расчета. Результаты вычислений погрешности (7) на основе предложенной математической модели представлены на рис. 2, а—г. В общем случае рассматриваемая погрешность — функция геометрических параметров ячейки. Условно они объединены в две группы: первая — параметры, являющиеся возмущающим фактором или источником погрешности, представлена относительной d/D и абсолютной α величинами; вторая — демпфирующий фактор, представлена относительными величинами l/L и L/D .

Зависимости на рис. 2, а получены при условии L — const, D — var. Аналогичные (в данной публикации не приведены) веерообразные зависимости получаются при условии L — var, D — const. Из рис. 2, а, б можно сделать вывод, что зависимость погрешности от демпфирующих факторов носит линейный характер в логарифмической шкале. Значение L/D пропорционально константе (см. (4)). Поэтому использовать эту величину для минимизации погрешности нецелесообразно. Кроме того, крутизна зависимости погрешности от этого аргумента изменяется на 3—5 порядков, в то время как от аргумента l/L — на 5—8 порядков. Таким образом, основным параметром ячейки, при помощи которого можно в широких пределах изменять погрешность вычисления константы, является отношение длин боковой секции к центральной l/L . Пороговым уровнем в оценке значимости погрешности следует признать уровень точности эталонов, с применением которых можно измерить длину и диаметр центральной секции трубки. В настоящее время это значения порядка 10^{-6} . Тогда из рис. 2, а следует, что при условии $l/L = 1$ рассматриваемой погрешностью можно пренебречь. При таких условиях резко возрастают требования к метрологическим характеристикам вторичного ИП — кондуктометрического моста. В частности, выходное сопротивление управляемого источника тока должно быть не менее 1 ГОм, а коэффициент ослабления синфазного сигнала для входного каскада дифференциального детектора равновесия должен быть не менее 120 дБ. Если учесть, что эти характеристики необходимо получить на частоте 1 кГц, то задача выходит за рамки тривиальной.

В результате сложности задач, возникающих при разработке мостов переменного тока, предложить оптимальное

отношение l/L затруднительно. В то же время рассмотренные модели позволяют нивелировать данный тип погрешности. Так, из рис. 2, а следует что, при условии $l/L < 0,6$ погрешность вычислений может быть больше 10^{-5} . В этом случае с целью снижения систематической погрешности при вычислении константы по (4) для реальных размеров центральной секции трубки нужно вносить поправку.

Зависимости погрешности как функции параметров ячейки, определяющих неравномерность поля внутри центральной секции трубки, приведены на рис. 2, в, г. Они подтверждают, что во всем диапазоне изменения аргументов при условии $l/L = 1$ погрешностью вычислений можно пренебречь. При этом следует отметить две особенности. Во-первых, погрешность изменяется в 2—4 раза при вариациях d/D и 5—8 раз при вариациях α , а также на три порядка при изменении L/D в полтора раза. Следовательно, по отношению к возмущающим факторам масштаб шкалы является линейным, а к демпфирующим — логарифмическим. Последнее может быть использовано при определении вида интерполяционной формулы вычисления константы, применяемой при упрощенных оценках в инженерных задачах. Во-вторых, поскольку отношение L/D (например, при $D = 1$ см) с точностью до постоянного множителя $4/\pi$ равно константе ячейки, то, как следует из представленных рисунков, большим значениям константы соответствует меньшее значение погрешности. Таким образом, для повышения точности расчетов необходимо стремиться использовать ячейки с более высокими константами.

Заключение. Расчетная модель и построенные на ее основе теоретические зависимости позволяют решить две задачи: задавшись требуемой погрешностью расчета константы первичной кондуктометрической ячейки для эталона ЭП, определить требования к геометрическим параметрам электродной системы; если в силу тех или иных причин (снижение требований к метрологическим характеристикам средств измерений (мостов), скорость заливки, технологичность или дешевизна исполнения) геометрические размеры ячейки заданы, а погрешность существенна, то при помощи приведенных зависимостей можно вычислить поправку к константе ячейки. Это дает возможность уменьшить систематическую погрешность ячейки.

Решение двуединой задачи полного учета и снижения всех составляющих систематической погрешности (составления бюджета неопределенности результатов измерений при воспроизведении и передаче размера единицы) является одним из основных требований при создании и хранении эталонов физических величин. Обобщения, сформулированные в настоящей работе, в определенной мере использованы при создании государственного первичного эталона Украины и реализуются при его исследованиях с целью повышения метрологических характеристик в процессе хранения эталона. Доказательством правильности примененных подходов в построении измерительных каналов, хорошей теоретической проработки метрологических характеристик эта-

лона ЭП в целом и адекватности выбранных моделей служат, например, результаты ключевых международных сличений CCQM-K36 [12], которые продемонстрировали эквивалентность эталона Украины с эталонами ведущих в данной области измерений стран.

Л и т е р а т у р а

1. **Brinkmann F. e. a.** General paper: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity // *Accred. Qual. Assur.* 2003. 8:346—353.
2. **Máriássy M., Pratt K. W., Spitzer P.** Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes // *Metrologia.* 2009. V. 46. P. 199—213.
3. **Wu Y. C.** A DC method for the absolute determination of conductivities of the primary standard KCl solution from 0 °C to 50 °C // *J. Res. Nation. Inst. Stand. Technol.* 1994. V. 99. N 3. P. 241—246.
4. **Михаль А. А., Синицкий О. П., Тимошенко О. Л.** Анализ факторов влияющих на метрологические характеристики основных типов кондуктометрических ячеек в эталонах электролитической проводимости // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах.* 2008. № 2(32). С. 23—29.
5. **Гаврилкін В. Г та ін.** Державний первинний еталон одиниці електролітичної провідності рідин // *Український метрологічний журнал.* 2006. № 3. С. 47—51.
6. **Гриневич Ф. Б. и др.** Государственный специальный эталон единицы удельной электрической проводимости растворов электролитов // *Измерительная техника.* 1984. № 12. С. 24—26.
7. **Михаль А. А., Сурду М. Н., Швець Т. В.** Метрологическое обеспечение измерений УЭП растворов в океанологических и промышленных измерениях // *Український метрологічний журнал.* 1998. № 3. С. 21—25.
8. **МОЗМ Р 68:1985.** Методика калибровки ячеек проводимости.
9. **Глухенький А. И., Михаль А. А.** Расчетная оценка составляющих импеданса цилиндрического проводника при их измерении на переменном токе // *Технічна електродинаміка.* 2010. № 1. С. 15—22.
10. **Глухенький А. И., Михаль А. А.** Оценка погрешности эталонной кондуктометрической ячейки, обусловленной неэквивалентностью поверхности электродов // *Технічна електродинаміка.* 2011. № 1. С. 76—82.
11. **Awan S., Kibble B., Schurr J.** Coaxial Electrical Circuits for Interference-Free Measurements. London: Publ. Inst. Eng. and Technol., 2011.
12. **Jensen Hans D.** Final report on CCQM-K36 [Электрон. версия]. http://kcdb.bipm.org/AppendixB/appbresults/ccqm-k36/ccqm-k36_final_report.pdf (дата обращения 25.02.2013 г.).

Дата принятия 25.04.2013 г.