

Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132–2018

А. М. СМЕРНОВ, В. И. СУВОРОВ, И. Г. ЧЕРНИКОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия, e-mail A.M.Smirnov@vniim.ru

Представлены итоги работ, проведённых в 2015–2017 гг. в рамках совершенствования Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132–99. Описан состав нового утверждённого Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132–2018. Приведены решения, позволившие улучшить метрологические характеристики первичного эталона.

Ключевые слова: кондуктометрия, кондуктометрическая ячейка, эталон.

The results carried out within the framework of improvement of the state primary standard of the unit of conductivity of liquids for 2015–2017 are presented in the work. The structure of the new standard is given. The solutions are described, due to which the metrological characteristics of the standard have been improved.

Key words: conductivity, conductivity cell, standard.

Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости (УЭП) жидкостей ГЭТ 132–99 разработан почти 20 лет назад усилиями специалистов ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и ВНИИФТРИ в рамках работ по созданию эталонной базы Российской Федерации в области электрохимических измерений. ГЭТ 132–99 возглавил государственную поверочную схему для средств измерений УЭП жидкостей [1].

Расширение круга задач в гидрометеорологии, экологии, в сфере обороны и безопасности и других областях привело к росту парка гидрологических зондов, изготовленных как отечественными, так и иностранными разработчиками. В результате в Российской Федерации возникла необходимость метрологического обеспечения этой аппаратуры и разработки новых схем и методов передачи единицы УЭП жидкостей. Поставленная задача была решена в рамках работ по со-

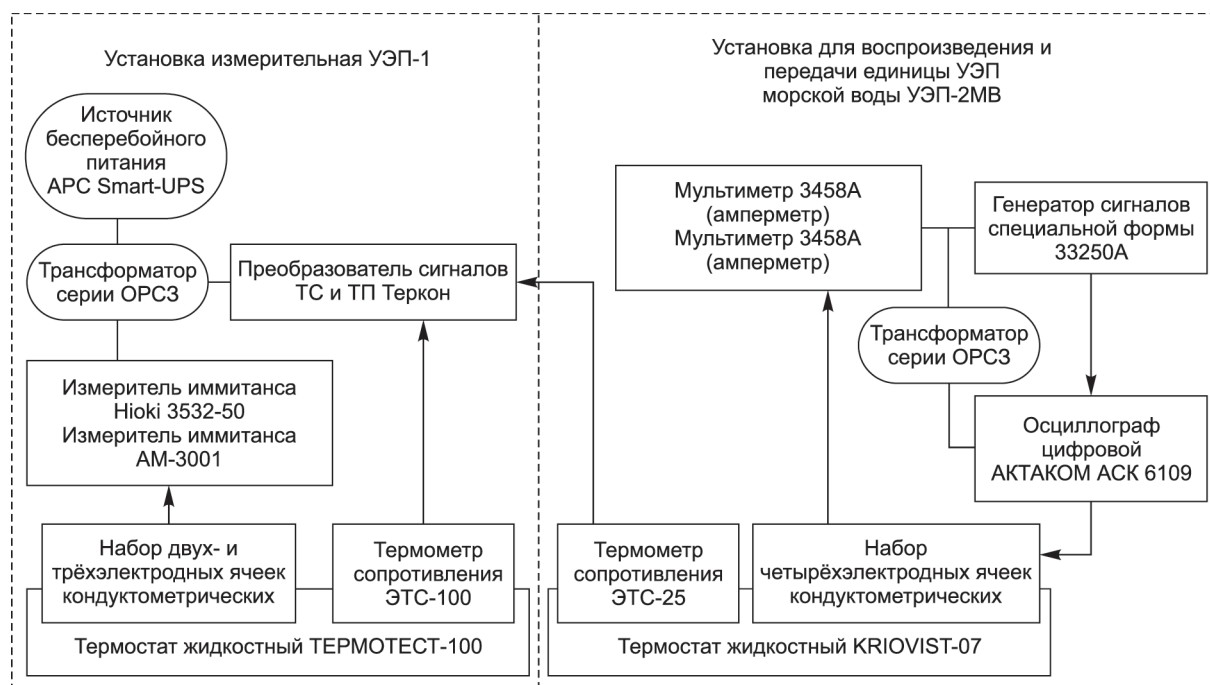


Рис. 1. Функциональная схема измерительного комплекса УЭП-ИК

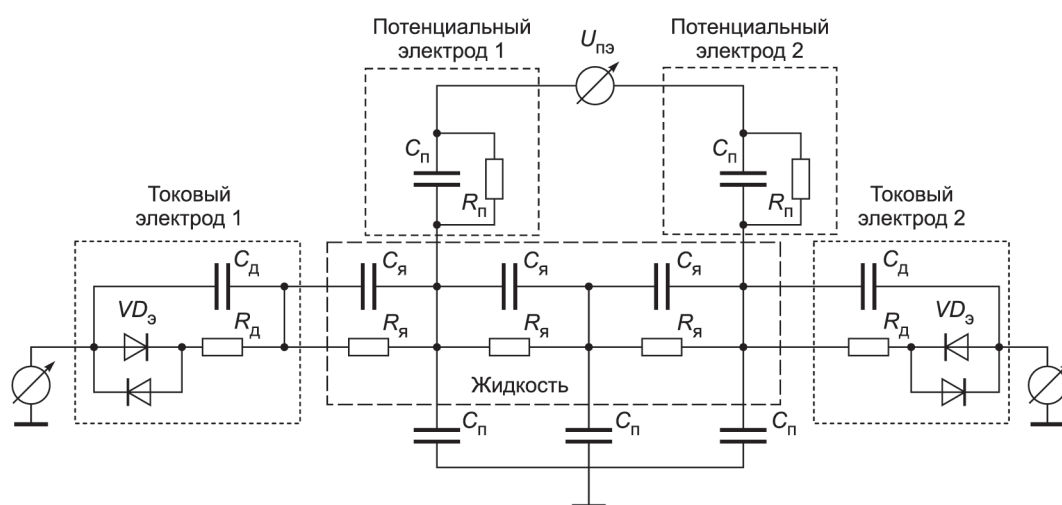


Рис. 2. Эквивалентная схема экспериментального образца ячейки

вершенствованию ГЭТ 132–99, проведённых в 2015–2017 гг. Приказом № 596 от 02.04.2018 был утверждён новый Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от 0,1 до 50 См/м ГЭТ 132–2018.

Состав ГЭТ 132–2018. В состав нового эталона вошли: измерительный комплекс УЭП-ИК; установка УЭП-3-ЭР, два комплекта эталонных растворов; комплект вспомогательного оборудования.

Измерительный комплекс УЭП-ИК, функциональная схема которого приведена на рис. 1, состоит из двух неза-

висимых установок УЭП-1, УЭП-2МВ. Комплекс представляет собой пять кондуктометрических ячеек контактного типа, подключённых к вторичным преобразователям. Для обеспечения температурного режима кондуктометрические ячейки помещают в жидкостный термостат. Температуру ячеек контролирует платиновый термометр сопротивления.

Установка УЭП-3-ЭР предназначена для изготовления высокоточных растворов УЭП. В установку входят высокоточные весы, оборудование для подготовки соли и воды высокой очистки [2]. Эталонные растворы готовят гравиметрическим методом по разработанной методике на основе рекомендаций OIML и IUPAC [3, 4].

Первый комплект эталонных растворов – это 1-, 0,1-, 0,01-моляльные водные растворы хлористого калия, которым соответствуют значения УЭП 0,1; 1,3 и 11,1 См/м. *Второй комплект* – растворы морской воды и водный раствор калия хлористого (32,4356 г в 1 кг раствора), значение солёности которого эквивалентно солёности стандартной морской воды [5].

Новые кондуктометрические ячейки. В ходе мероприятий по совершенствованию ГПЭ ГЭТ 132–99 изготовлены и включены в состав измерительного комплекса УЭП-ИК три новые кондуктометрические ячейки. Таким образом, номенклатура ячеек была расширена до пяти: двух- и трёх-электродная ячейки (из состава ГЭТ 132–99), а также разработанные двухэлектродная с «охранными» электродами и две четырёхэлектродные ячейки. Увеличение номенклатуры ячеек позволило оптимально распределить кондуктометрические ячейки во всём диапазоне измерений и, следовательно, определять константу каждой ячейки в более узком диапазоне.

Электроды двухэлектродных ячеек служат для подведения тока, с них же снимается разность потенциалов, создаваемая в исследуемом растворе. Дополнительные электроды двухэлектродной ячейки с «охранными» электродами обеспечивают выравнивание электрического поля внутри измерительной камеры и снижение паразитных ёмкостей. В трёхэлектродных ячейках внешние электроды замкнуты, на них подаётся одинаковый потенциал, третий электрод добавлен для уменьшения паразитных эффектов в результате лучшей локализации измерительной области. В четырёхэлектродных ячейках питающее напряжение подаётся на токовые электроды, расположенные по краям ячейки. В «глубине» ячейки располагаются потенциальные (измерительные) электроды, с которых снимается разность потенциалов. Напряжение питания подаётся на генератор, амперметр и вольтметр через блоки гальванического разделения DC/DC.

Т а б л и ц а 1

Метрологические характеристики ГЭТ 132–2018

Характеристика	Диапазон воспроизведения единицы УЭП, См/м		
	$1 \cdot 10^{-1} - 1$	$1,01 - 10$	$10,01 - 50$
Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерений при $n=5$, %	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Неисключённая систематическая погрешность (НСП), %	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Относительная стандартная неопределённость, %			
по типу А	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
по типу В	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Относительная суммарная стандартная неопределённость, %	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
Относительная расширенная неопределённость при коэффициенте охвата $k=2$ и доверительной вероятности $P=0,95$, %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2

Бюджет неопределённости ГЭТ 132–2018

Источник неопределённости	Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость, %, в диапазоне воспроизведения единицы УЭП, См/м		
		1·10 ⁻¹ –1	1,01–10	10,01–50
Относительное СКО результатов измерений	A	3,1·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³
Вариация константы A во всем диапазоне	B	1,3·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Измерения RLC-параметров	B	1,7·10 ⁻³ – 6,4·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³ – 7,5·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³ – 8,1·10 ⁻³
Влияние температуры раствора в ячейке и теплоносителя в термостате	B	1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Влияние CO ₂ окружающего воздуха	B	1,8·10 ⁻³	6,4·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻⁴
Относительная суммарная стандартная неопределённость	–	7,5·10 ⁻³	8,2·10 ⁻³	8,8·10 ⁻³
Относительная расширенная неопределённость при k=2, P=0,95	–	1,5·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²

Исследование и определение констант ячеек состоит из следующих этапов:

моделирование распределения электрического поля в кондуктометрической ячейке и анализ искажений в распределении поля внутри неё;

экспериментальное определение констант с применением эталонных растворов УЭП, значение проводимости которых равномерно распределено по всему диапазону измерений;

изучение электрохимических процессов, возникающих внутри ячейки при прохождении переменного тока, составления и анализа электрической схемы замещения.

Моделирование распределения электрического поля в кондуктометрической ячейке методом конечных элементов осуществляется с целью проверки теоретических расчётов конструкции ячейки и предназначено для анализа искажений в распределении электрического тока внутри ячейки. Для проверки корректности измерения необходимо определить распределение потенциала по горизонтали, перпендикулярной к поверхности электродов. Существенные искажения в распределении электрического потенциала способны внести заливные горловины, несоосность центрального стержня и несимметричность электродов.

Для теоретического определения константы ячеек применяли метод импедансной спектроскопии [6], суть которого заключается в том, что модель кондуктометрической ячейки, заполненной электролитом, можно описать уравнением электрических параметров, следовательно, её импеданс необходимо определять на различных частотах сканирующего сигнала. В качестве модели передаточной характеристики ячейки применялась электрическая эквивалентная схема замещения (рис. 2), где C_d , R_d – ёмкость и активное сопротивление двойного электрического слоя в приэлектродной области, соответственно; $C_{я}$, $R_{я}$ – ёмкость и сопротивление ячейки, соответственно; $C_{св}$ – ёмкость связи ячейки с элементами конструкции внешнего оборудования (термостата).

Для корректного определения константы ячейки использовали методику поиска значений параметров функциональной зависимости, в результате было получено следующее уравнение импеданса:

$$Z = \left[R_d \left(\frac{1}{1 + \omega^{3/2} k_1} \right)^{-1} + i\omega C_d (1 + \omega^{1/3} k_2) \right]^{-1} + R_{уэп} + i\omega L,$$

где ω – циклическая частота колебаний сканирующего сигнала; k_1 , k_2 – коэффициенты, реализующие эквивалентную частотную зависимость параметров двойного электрического

слоя (значения определяют в ходе алгоритма подбора параметров); $R_{уэп}$ – сопротивление жидкости в ячейке; L – индуктивность.

Корректность моделирования передаточной характеристики кондуктометрической ячейки определяется сопоставлением с соответствующими экспериментальными данными при использовании ГЭТ 132–99. Экспериментальные данные представляют собой совокупность значений комплексной проводимости ячейки при различных значениях УЭП жидкости на различных частотах сканирующего сигнала.

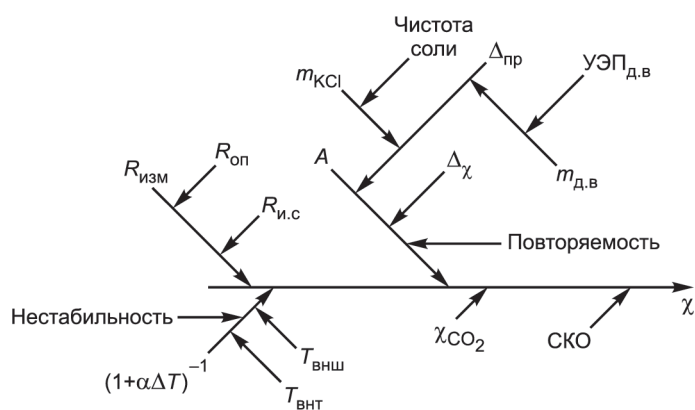


Рис. 3. Факторы, влияющие на результат измерения УЭП жидкостей

Т а б л и ц а 3

Сравнение метрологических характеристик ГЭТ 132–99 и ГЭТ 132–2018

Характеристика	ГЭТ 132–99	ГЭТ 132–2018
Относительное СКО результата измерений при $n=5$, %	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5} - 3,1 \cdot 10^{-5}$
НСП, %	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-4}$
Относительная расширенная неопределённость при $k=2$, $P=0,95$	$2,6 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-4}$

Метрологические характеристики ГЭТ 132–2018.

Метрологические характеристики ГЭТ 132–2018, приведённые в табл. 1, 2, получены исходя из уравнения измерения, связывающего между собой физические величины (представленные на рис. 3) при воспроизведении единицы УЭП жидкостей:

$$\chi = [A/R_{\text{изм}} + \chi_{\text{CO}_2}] [1 + \alpha(T - T_{\text{оп}})]^{-1},$$

где A – константа ячейки; $R_{\text{изм}}$ – измеренное сопротивление; χ_{CO_2} – влияние CO_2 из окружающей среды; T – измеренная температура; $T_{\text{оп}}$ – опорное значение температуры, к которому приводится значение УЭП; α – температурный коэффициент.

Для выявления влияющих факторов, не охваченных уравнением измерений, и оценки адекватности математической модели была составлена причинно-следственная диаграмма Исикавы, на которой показаны выходная и входные величины модели, а также другие влияющие величины:

сопротивление $R_{\text{изм}}$, которое зависит от опорного сопротивления $R_{\text{оп}}$ магазина сопротивлений и измеренного $R_{\text{и.с}}$ измерительной системой;

константа ячейки A ;

температура, обусловленная температурой $T_{\text{внт}}$ раствора внутри ячейки, температурой $T_{\text{внш}}$ теплоносителя и нестабильностью поддержания температуры в термостате;

CO_2 окружающей среды χ_{CO_2} ;

оценка СКО результата измерений УЭП жидкостей (количество независимых измерений $n=5$).

На значение константы A ячейки влияют: погрешность приготовления эталонных растворов $\Delta_{\text{пр}}$, которая определяется навеской хлористого калия m_{KCl} и деионизированной воды $m_{\text{д.в.}}$, а также чистотой соли и УЭП деионизированной воды; погрешность справочных данных Δ_{χ} ; повторяемость

результатов определения константы ячейки.

Заключение. В рамках мероприятий по совершенствованию ГЭТ 132–99 в диапазоне 0,1–50 См/м увеличена его точность в 1,5–3 раза. Метрологические характеристики улучшены в результате следующих работ:

исследования электрохимических процессов, протекающих внутри кондуктометрических ячеек, и реализации гальванически развязанной измерительной схемы;

разработки ячеек нового типа, конструкция которых минимизирует влияние деструктивных факторов (поляризационных эффектов, паразитных емкостей) на измерение УЭП;

расширения номенклатуры кондуктометрических ячеек в составе ГЭТ 132–2018.

Сравнение метрологических характеристик ГЭТ 132–99 и ГЭТ 132–2018 приведено в табл. 3. Метрологические характеристики ГЭТ 132–2018 соответствуют характеристикам лучших мировых аналогов.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ 8.457–2000.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.
2. **ГОСТ Р 52501–2005.** Вода для лабораторного анализа. Технические условия.
3. **Pratt K. W., Koch W. F., Wu Y. C., Berezansky P. A.** Molality-based primary standards of electrolytic conductivity (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2001. V. 73. Iss. 11. P. 1783–1793.
4. **OIML R 56.** Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes.
5. **Калашников П. А.** Первичная обработка гидрологической информации. Л.: Гидрометеиздат, 1985.
6. **Буянова Е. С., Емельянова Ю. В.** Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учебное пособие. Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А. М. Горького, 2008.

Дата принятия: 20.07.2018.