

**На правах рукописи**

**Смирнов Алексей Михайлович**

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

Специальность: 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2019

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

**Научный руководитель:**

Конопелько Леонид Алексеевич, доктор технических наук.

**Официальные оппоненты:**

Первухин Борис Семенович, доктор технических наук, профессор кафедры информационных технологий ФГБОУ «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», г. Барнаул.

Собина Алена Вячеславовна, кандидат технических наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации СО ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», г. Екатеринбург.

**Ведущая организация:**

Акционерное общество «Морские неакустические комплексы и системы», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «19» июня 2019 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 308.004.01 в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 190005, Россия, Санкт-Петербург Московский пр., 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19 и на сайте <http://vniim.ru/work-sovet.html>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Чекирда К.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Работы по обеспечению единства электрохимических измерений были начаты в метрологических институтах в начале 70-х годов прошлого века. В конце 90-х годов специалистами ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Суворовым В.И., Хажуевым В.Н. и ФГУП «ВНИИФТРИ» Овчинниковым Ю.А. и Левцовым В.И. был разработан и утвержден государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99, возглавивший государственную поверочную схему (далее – ГПС) для средств измерений удельной электрической проводимости (далее – УЭП) жидкостей (1).

Развитие и становление Северного морского пути, как национальной транспортной коммуникации привело к росту парка гидрологических зондов, предназначенных для физико-химических исследований свойств морской воды, которые на основе измеренных значений температуры, гидростатического давления и УЭП «in situ» позволяют определить все основные (соленость, скорость звука, плотность) и производные (температуры замерзания, содержание и поток пресноводных вод) характеристики морской воды.

Метрологические характеристики гидрологических зондов в части измерения удельной электрической проводимости жидкостей находятся на уровне рабочих эталонов 1-го разряда и выше, поэтому рост парка зондов поставил актуальную задачу по их метрологическому обеспечению в Российской Федерации, разработки новых схем и методов передачи единицы УЭП жидкостей.

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

В связи с вышеизложенным в 2014 году во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» были начаты исследования, направленные на совершенствование ГЭТ 132-99 и последующую модернизацию системы передачи единицы УЭП средствам измерений, в том числе гидрологическим зондам.

### **Цель и задачи**

Разработка методов и средств метрологического обеспечения гидрологических зондов для измерений удельной электрической проводимости морской воды.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

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

## **Научная новизна**

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

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

Разработана, создана и исследована эталонная установка на основе переменноточковой кондуктометрии с 4х-электродными ячейками. Включение в состав ГПЭ единицы УЭП ГЭТ 132-2018 данной установки позволило улучшить метрологические характеристики первичного эталона в 2-2,5 раза, а также расширить его функциональные возможности.

В предложенной ГПС введены новые пути передачи единицы удельной электрической проводимости жидкостей, добавлены рабочие эталоны, заимствованные из других ГПС, и предусмотрена передача единицы удельной электрической проводимости жидкостей для средств измерений, которые отсутствуют в предыдущей ГПС, в том числе гидрологическим зондам.

## **Практическая значимость работы**

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

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

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

Новая государственная поверочная схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей охватывает весь парк анализаторов кондуктометрического типа и предусматривает улучшение метрологических характеристик разрядных рабочих эталонов. Решена задача метрологического обеспечения гидрологических зондов.

### **Положения, выносимые на защиту**

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

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

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

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

Результаты исследований эталонной установки с целью установления ее метрологических характеристик подтверждены первичными эталонными растворами УЭП жидкостей, приготовленные в соответствии с рекомендациями UIRAS (2).

Поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей включает новые группы СИ и предлагает методы и средства передачи единицы УЭП жидкостей.

### **Личный вклад автора**

Все выносимые на защиту результаты и положения диссертационной работы получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Автором разработаны структура и состав эталонной установки, совместно со специалистами ООО «Сибпромприбор-Аналит» разработана конструкция кондуктометрических ячеек. Автор непосредственно разрабатывал новую поверочную схему. Доля участия автора в трудах, опубликованных в соавторстве, не менее 65 %.

### **Апробация и реализация результатов диссертации**

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

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

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

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

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

Результаты экспериментальных исследований установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов представлены на межведомственной комиссии по проведению государственных испытаний государственного первичного эталона единицы удельной электрической

проводимости жидкостей ГЭТ 132-99 и НТК Росстандарта, Санкт-Петербург, 2017 г.

Приказ № 2771 от 27.12.2018 г. «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей».

### **Публикации**

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

### **Структура диссертации**

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

В диссертационной работе изложены и обобщены результаты работы, выполненной в период с 2015 по 2018 гг.

### **Основное содержание работы**

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

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

Гидрологические зонды применяются для исследования мирового океана и позволяют получать в процессе зондирования профили вертикального распределения температур и электропроводности. Одним из основоположников гидрологических зондов является Н. Браун, который в 1962 году разработал индуктивный преобразователь для работы под водой, а позже и платиновый термометр сопротивления с двойным мостом для компенсации влияния температуры, схему компенсации давления и фазосдвигающий генератор «Paraloc». В 1963 году была создана первая автоматизированная система ASWEPS, измеряющая УЭП, температуру, давление, на основании которых рассчитывалась соленость «in situ». Наиболее удачной является 4х-электродная ячейка NBIS, конструкция которой была предложена Н. Брауном. На современных зондах модели Mark-III и некоторых других используются ячейки NBIS усовершенствованной конструкции (рис. 1).

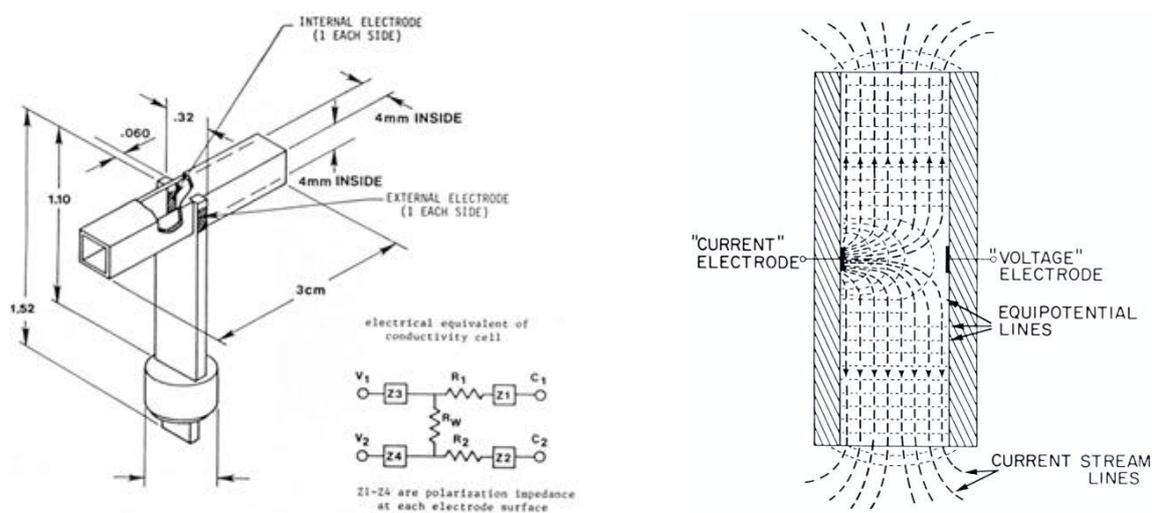


Рисунок 1. – Схема кондуктивной 4х-электродной ячейки NBIS и распределение силовых линий в ней.

Зонды предназначены для измерения параметров морской воды в следующих диапазонах:

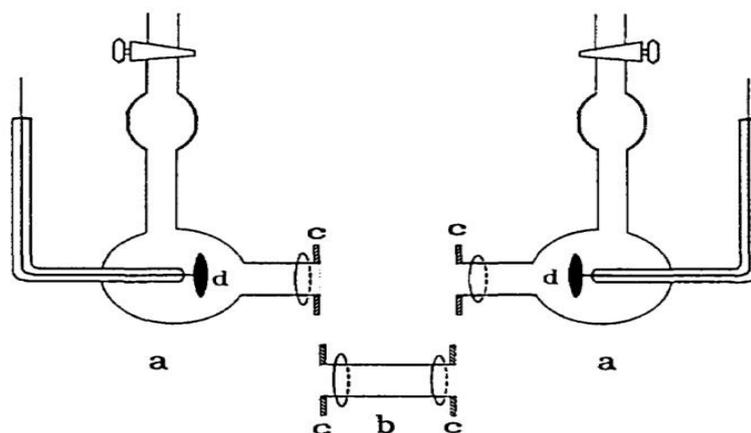
- УЭП жидкостей в диапазоне от 0,3 до 10 См/м с относительной погрешностью не более  $\pm 0,1$  %;

- температура в диапазоне от -5 до +35 °С с абсолютной погрешностью не более  $\pm 0,005$  °С;
- гидростатическое давление в диапазоне от 0 до 100 МПа с приведенной погрешностью  $\pm 0,1$  %.

Максимально широко данная аппаратура представлена в Дальневосточном регионе, Южно-Черноморском, а также в северных портах. И если метрологические характеристики рабочих эталонов единиц давления (ГОСТ Р 8.802-2012) и температуры (ГОСТ 8.558-2009) обеспечивают проведение поверки, калибровки и испытаний зондов, то рабочие эталоны единиц УЭП жидкостей нет, поэтому для решения задачи по метрологическому обеспечению гидрологических зондов в нашей стране необходимо: разработать новые стандартные образцы УЭП жидкостей, включить зонды в поверочную схему и улучшить метрологические характеристики ГПЭ.

Представлена информация о государственном первичном эталоне единицы УЭП жидкостей ГЭТ 132-99, рассмотрено строение кондуктометрических ячеек эталонов различных метрологических центров. В состав эталонов единицы УЭП жидкостей многих национальных метрологических центров (NIST, SMU, DFM) входит кондуктометрическая ячейка, получившая название «ячейка Джонса». Конструкция такой ячейки представляет собой цилиндр, в котором предусмотрена возможность извлекать центральную секцию, что сокращает расстояние между электродами (расположенными на краях цилиндра), тем самым снижая удельное сопротивление между ними. Схематично такая ячейка представлена на рисунке 2. (3)

Недостатком данной конструкцией является регулярный процесс сборки-разборки для промывки перед каждым измерением, что приводит к износу всей конструкции. Кроме того, невозможно обеспечить две идентичные сборки, что влияет на повторяемости результатов измерений.



а – боковая часть ячейки, б – съемный центральный цилиндр, с – фланцы для скрепления, d – платиновые электроды.

Рисунок. 2 – Схема «ячейки Джонса»

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

Во второй главе интерпретированы электрохимические процессы, протекающие внутри кондуктометрической ячейки и в окружающем ее значащем пространстве, возникающие в результате прохождения переменного электрического тока. Проанализировано влияние параметров переменного тока на процессы идущие, как в «глубине» ячейке, так и на границе раздела фаз (электрод-раствор). Представлена методика подбора параметров эквивалентных электрических схем замещения (далее – ЭЭСЗ) и обосновано их применение для определения кондуктивной постоянной кондуктометрических ячеек. На примере проанализирована ЭЭСЗ, дана система электрических уравнений, соответствующая ей, представлен алгоритм подбора ее параметров.

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

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

– реактивным емкостным сопротивлением  $C_{\Pi}$ , состоящим из параллельно соединенных емкостей двойного электрического слоя  $C$  (ДЭС) и поляризационной емкости  $C_s$ .

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

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

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

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

2. Экспериментальное определение импеданса при вариации частоты переменного тока.

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

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

Алгоритм методики состоит из следующих этапов:

- 1) установка начальных значений параметров ЭЭСЗ;
- 2) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии грубого приближения;
- 3) определение среднего расхождения для каждой точке экспериментальных данных и расчетных значений;
- 4) приравнивание начальных значений к значениям, полученным в ходе грубого приближения, п.п. 2;
- 5) подбор значений параметров ЭЭСЗ при условии точного приближения;
- 6) повторение п.п. 5 до окончания изменений значений параметра сопротивления в допустимых пределах

Третья глава посвящена реализации эталонной установки для метрологического обеспечения гидрологических зондов, приведена структурная схема и описание ее основных узлов и принципа их действия.

Схема кондуктометрической установки приведена на рисунке 3. В ее основе лежит три ключевых узла:

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

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

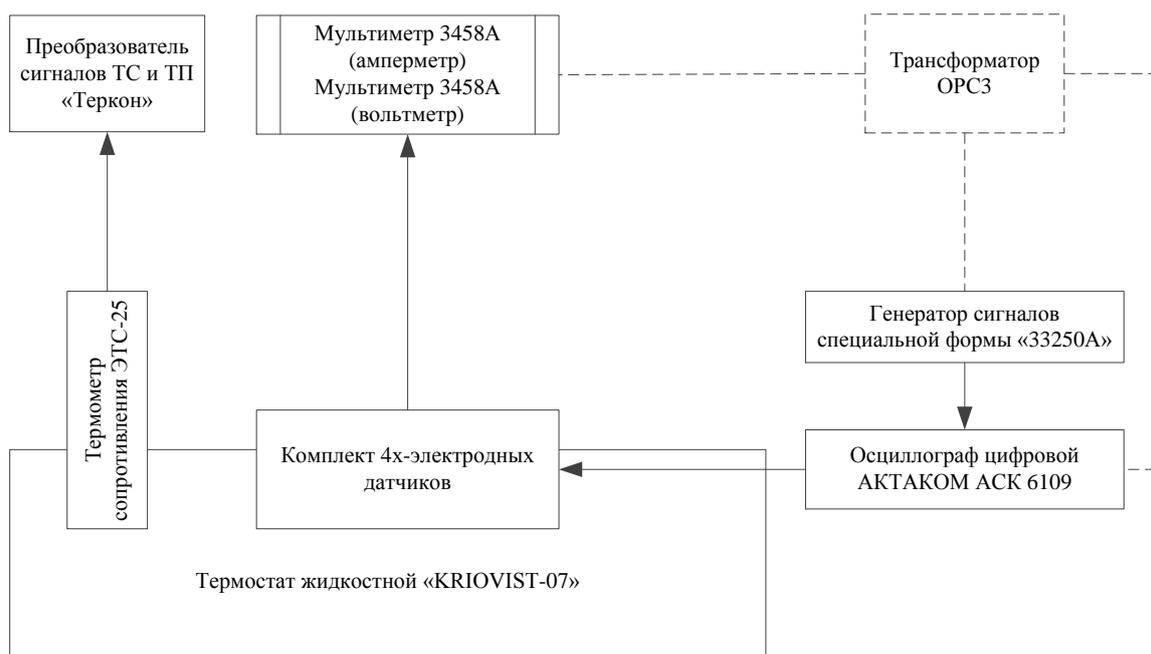


Рисунок 3 – Схема установки

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

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

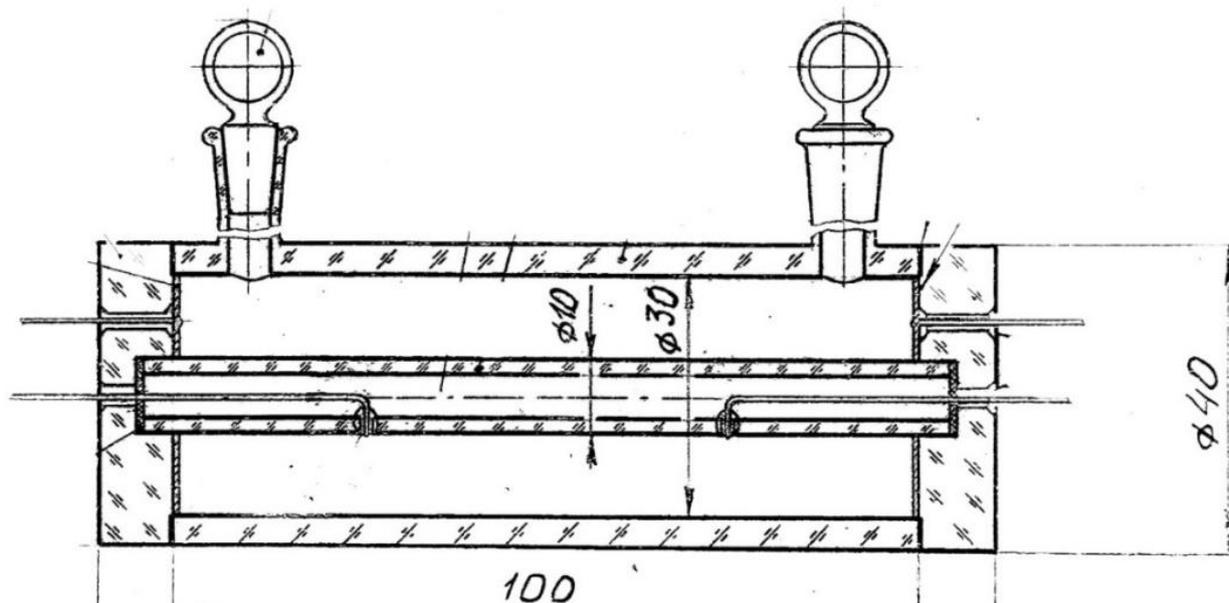


Рисунок 4. – Схема 4х-электродной кондуктометрической ячейки

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

Исследование 4х-электродных ячеек включало моделирование распределения электрического внутри ячейки, экспериментальное и

теоретического определения постоянной ячейки путем разработки ЭЭСЗ и сопоставление результатов теоретического и экспериментального определения.

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

В результате моделирования кондуктометрической ячейки методом конечных элементов установлено влияние на распределение электрического поля внутри ячейки от следующих факторов:

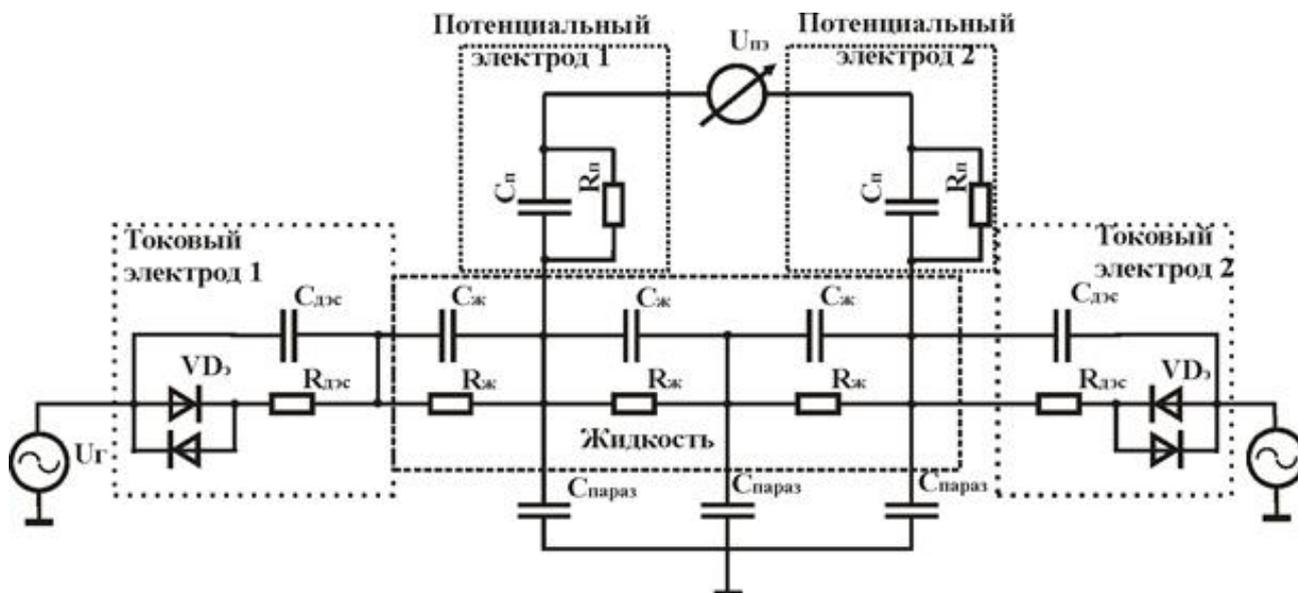
- несоосность центрального стержня относительно колбы, образованной стенками ячейки;
- несимметричность электродов, т. е. отклонение плоскости токового электрода от положения, перпендикулярного оси ячейки
- влияние заливных горловин в зоне между потенциальными электродами и токовыми
- толщины потенциальных электродов на разность напряжения на участке между электродами.

Представленные результаты моделирования распределения электрического тока внутри ячейки подтверждают теоретические расчёты ее конструкции и результаты анализа эквивалентной схемы замещения разработанных ячеек.

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

Для расчетного определения постоянной ячейки на основе стохастического метода получена зависимость, описывающая разработанную эквивалентную схему замещения и отражающая в обобщенном виде совокупность происходящих в ячейке процессов. Данная зависимость позволяет связать полное сопротивление ячейки (т.е. отношения отклика системы, находящейся в равновесии, к слабому возмущению переменным током или напряжением), с

параметрами эквивалентной электрической схемы замещения, которые представляют собой комбинацию элементов электрических цепей и моделируют физико-химические процессы в ячейке, что позволяет исследовать разнообразные «сценарии» работы ячейки.



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

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

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

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

Рисунок 5 – Эквивалентная электрическая схема замещения ячейки

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

$R_d$ ,  $C_d$  – сопротивление и емкость ДЭС;

$\omega$  – циклическая частота колебаний сканирующего сигнала;

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

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

$L$  – индуктивность;

$\chi$  – УЭП раствора.

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

Результаты сопоставления экспериментального и теоретического определения постоянной ячейки, где пунктирная кривая соответствует теоретическому определению, а сплошная кривая построена по экспериментальным данным, приведены на рисунке 6. Таким образом ЭЭСЗ достаточно полно отражает процессы, протекающие внутри кондуктометрической ячейки.

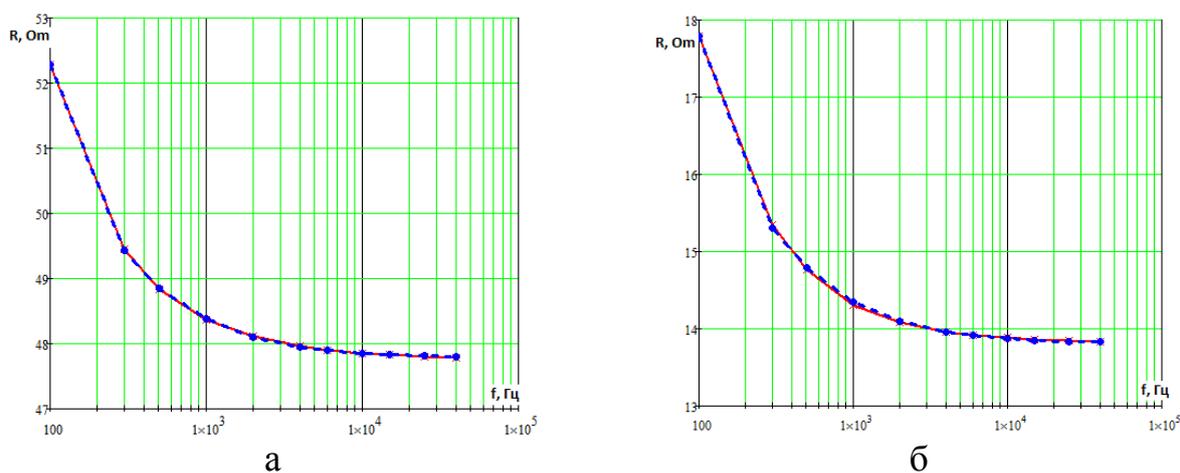


Рисунок 6 – Частотная зависимость активной составляющей импеданса УЭП раствора (а – УЭП раствора 2,3 См/м, б – УЭП раствора 8,1 См/м)

Четвертая глава посвящена метрологическим исследованиям эталонной установки.

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

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

где  $A$  – постоянная ячейки,  $m^{-1}$ ;

$Ra$  – измеренное сопротивление, Ом;

$\chi_{CO_2}$  – влияние  $CO_2$  из окружающей среды, См/м

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

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

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

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

- сопротивление  $Ra$ , которое зависит от опорного сопротивления магазина сопротивлений  $R(a)_{опор}$  и измеренного измерительной системой  $R(a)_{изм}$ ;
- постоянная ячейки  $A$ , на значение которой влияет:
  - погрешность приготовления эталонных растворов  $\Delta_{приг.}$ , которая определяется навеской хлористого калия  $m_{KCl}$  и деионизированной воды  $m_{д.в.}$ , а также чистотой соли (содержание основного вещества 99,999 %, производство MERCK) и УЭП деионизированной воды;
  - погрешность справочных данных  $\Delta\chi_{справ.}$ ;
  - повторяемость результатов определения постоянной ячейки;
- температура, которая характеризуется температурой раствора внутри ячейки  $T_{вн}$ , температурой теплоносителя  $T_{внеш}$  и нестабильностью поддержания температуры в термостате;

- влияние  $\text{CO}_2$  окружающей среды на УЭП жидкостей,  $\chi_{\text{CO}_2}$ ;
- оценка СКО результата измерений УЭП жидкостей ( $n=5$ );

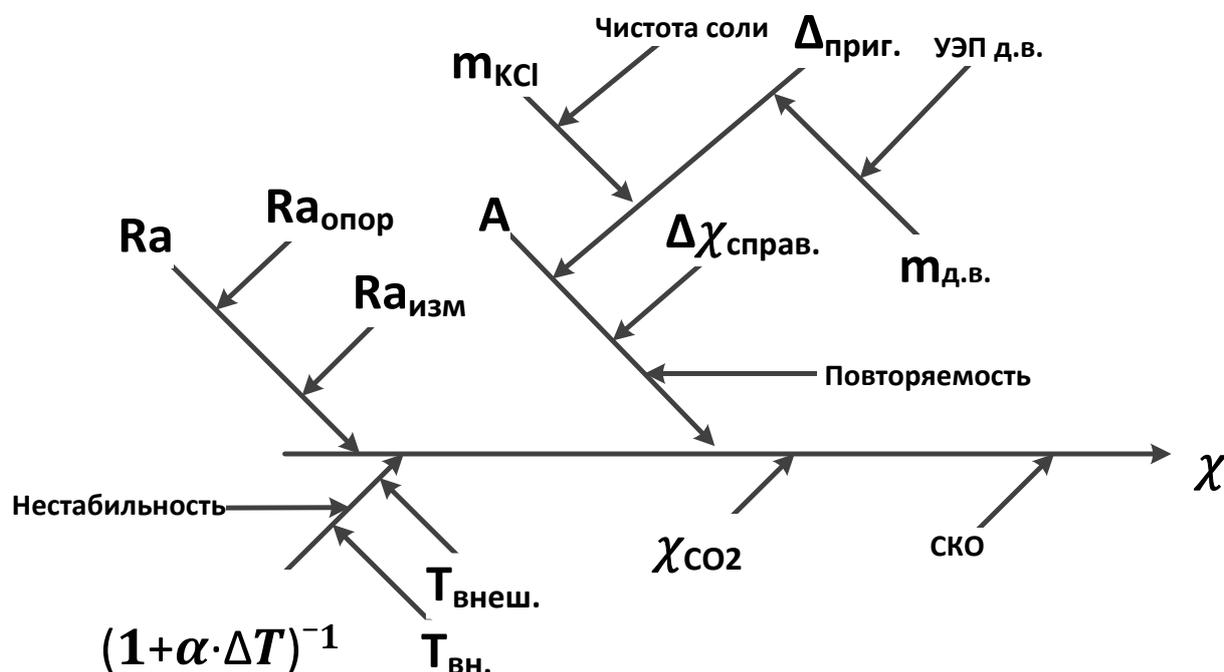


Рисунок 7. – Факторы, влияющие на результат измерений УЭП жидкостей

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

Пятая глава отражает практическую значимость разработанной эталонной установки.

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

В интересах организаций, предприятий и учреждений Росгидромета, Министерства природных ресурсов и экологии, Министерства обороны, предприятий химической, фармакологической и нефтехимической

промышленности разработана новая государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, предлагающая методы и средства для передачи единицы УЭП жидкостей гидрологическим зондам от государственного первичного эталона.

Результаты международных сличений ССQM–K105, ССQM–P142, ССQM–K36.2016, СОOMET 775/RU/19 продемонстрировали, что метрологические характеристики эталона находятся на уровне национальных эталонов ведущих мировых международных центров, это также подтверждается СМС-строками в международной базе данных МБМВ.

### **Заключение**

На основе проведенного анализа метрологических и технических характеристик гидрологических зондов (в части измерения УЭП), состояния эталонной базы в области кондуктометрии РФ и ведущих зарубежных метрологических центров были сформулированы требования к эталонной установке для метрологического обеспечения гидрологических зондов.

Разработаны новые высокоточные кондуктометрические ячейки, конструктивно реализующие принцип «цилиндр в цилиндре», что позволило минимизировать влияние электрохимических и термодинамических процессов, протекающих, как внутри ячейки, так и в окружающем ее значимом пространстве, а также сократить минимальный объем раствора необходимого для измерения.

Разработана и исследована эталонная установка на основе переменноточковой кондуктометрии с новыми 4х-электродными ячейками. Эталонная установка включена в состав ГЭТ 132-2018, что повысило точность воспроизведения единицы УЭП в 2-2,5 раза и расширить функциональные возможности первичного эталона.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования эталонной установки для установления ее метрологических характеристик, выявлены

факторы, влияющие на результат измерений УЭП жидкостей, реализованы методы их минимизации.

Эталонная установка для метрологического обеспечения гидрологических зондов имеет следующий метрологические характеристики

- диапазон измерений УЭП жидкостей от 0,05 до 10 См/м;
- вклады неопределённостей, оцененных по типу А:  $1,29 \cdot 10^{-5} \%$ ;
- вклады неопределённостей, оцененных по типу В:  $1,12 \cdot 10^{-3} \%$ ;
- относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата ( $k=2, P=0,95$ )  $U^0: 2,23 \cdot 10^{-3} \%$ .

За 2018-2019 года на новой эталонной установке проведены испытания в целях утверждения типа системы сбора океанографической информации и экологического мониторинга морской среды, в состав которой входит гидрологический зонд SBE 49 FastCAT, а также калибровка зондов, производства Sea Bird Electronics Inc, RBR Ltd и Valeport Ltd.

Новая поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей утверждена приказом № 2771 от 27.12.2018 г. и охватывает весь парк анализаторов кондуктометрического типа. Введены дополнительные пути передачи единицы удельной электрической проводимости жидкостей, добавлены рабочие эталоны, заимствованные из других ГПС, и предусмотрена передача единицы удельной электрической проводимости жидкостей для средств измерений, которые отсутствуют в действующей ГПС.

Дальнейшее развитие обеспечения единства измерений в области кондуктометрии ориентировано на расширении номенклатуры стандартных образцов и совершенствование ГПЭ единицы УЭП направлено на расширения диапазона воспроизведения единицы в область низких значений.

## **Список работ, в которых опубликованы основные положения диссертации**

1. Кривобоков Д.Е., Смирнов А.М. «Измерение растворов солей с малой электропроводностью». Академическая наука – проблемы и достижения. Материалы XII международной научно-практической конференции Том. 2, 2017, с. 133-139

2. Смирнов А.М., Кривобоков Д.Е., Мамцева М.С. «Разработка и исследования конструкции 4х-электродного первичного измерительного преобразователя эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99». Международная научно-практическая конференция «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и национальной системе обеспечения единства измерений» Сборников аннотаций докладов, 2017, с.108-109

3. Смирнов А.М. «Состояние метрологического обеспечения стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей». Законодательная и прикладная метрология, 2017, 3й выпуск, с. 31-33

4. Конопелько Л.А., Кривобоков Д.Е., Кувандыков Р.Э., Смирнов А.М. «Разработка и исследование конструкции 4х-электродного первичного измерительного преобразователя эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99». Законодательная и прикладная метрология, 2017, 5й выпуск, с. 3-6

5. Кривобоков Д.Е., Соловьев В.А., Смирнов А.М. «Методика определения параметров лабораторного кондуктометрического первичного преобразователя». Сборник материалов конференции Измерение, Контроль, Информатизация 2017, 2017, с. 10-14

6. Смирнов А.М., Суворов В.И., Черников И.Г. «Совершенствование Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99». Измерительная техника, 2018, 9й выпуск, с. 13-16

7. Смирнов А.М., Суворов В.И. «Пути совершенствования государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99». Альманах современной метрологии, 2017, 14й выпуск, с. 35-37.

8. Final report of key comparison CCQM-K105 «Electrolytic conductivity at 5.3 S·m<sup>-1</sup>», A. Zalatarevich, S. Olga, A.R. Lopez, J.L. Sanchez, P.T. Jakobsen, J. Avnskjold, H.D. Jensen, W. Kozlowski, J. Dumańska-Kulpa, F.B. Gonzaga, I.C.S. Fraga, J.C. Lopes, W.B. Silva Jr., E. Kardash, F. Durbiano, E. Orrù, Z.N. Szilágyi, D. Király, T. Asakai, I. Maksimov, T. Suzuki, S. Seitz, P. Spitzer, L. Vyskočil, T. Zacher R. Pyykkö, B. Magnusson, V. Gavrilkin, L. Prokopenko, O. Stennik, Y. Ovchinnikov, L.A. Konopelko, A.M. Smirnov, V.I. Suvorov – Metrologia, Volume 51, Technical Supplement, 2014.

#### **Список использованных источников**

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

2. K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu and P. A. Berezansky, Molality-based primary standards of electrolytic conductivity (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 11, pp. 1783–1793, 2001;

3. F. Brinkmann, N. E. Dam, E. Deák, L. Vyskocil, Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity, Accreditation and Quality Assurance, 2003, Vol. 8, Issue 7–8, pp 346–353.