

ОБЧИСЛЕННЯ ПОПРАВОК ДИФЕРЕНЦІЙНИХ ДВОХЕЛЕКТРОДНИХ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ КОМІРОК ІЗ РОЗРАХУНКОВОЮ КОНСТАНТОЮ

О.О. Міхаль^{1*}, докт. техн. наук, Д.В. Мелешук^{1**}, канд. техн. наук, О.Ю. Стеннік^{2***}

¹ Інститут електродинаміки НАН України,
пр. Перемоги, 56, Київ, 03057, Україна.

E-mail: a_mikhal@ukr.net.

² ДП «Укрметртестстандарт»,
вул. Метрологічна, 4, Київ, 03143, Україна.

Об'єктом дослідження є диференційна двохелектродна кондуктометрична комірка із розрахунковою константою, що призначена для відтворення одиниці довжини – метра в національних еталонах одиниці електролітичної провідності рідин. Диференційна комірка складається з двох трубок однакового діаметра але різної довжини. В статті приведена ідеалізована модель обчислення констант комірок та визначення електролітичної провідності. Наявність отворів для заповнення комірки, що спотворює рівномірність розподілу щільності струму в середині комірки та значна діелектрична провідність водних розчинів призводить до суттєвих похибок вимірювання опору стовпів рідини. Наведено математичні вирази для обчислення двох типів поправок. По-перше, поправка, що зумовлена порушенням рівномірності поля від впускних та випускних отворів комірки. По-друге, поправка, що зумовлена наявністю струмів зміщення в водних розчинах електролітів. Наведено зовнішній вигляд макету комірки на двох трубках діаметром 9 мм і довжиною 50 та 100 мм відповідно, що проходить апробацію в складі національного еталона України. Бібл. 7, рис. 5, табл. 2.

Ключові слова: кондуктометрія, кондуктометрична комірка, електролітична провідність, вимірювання, похибка, диференційний метод.

Вступ. Для відтворення одиниці фізичної величини електролітичної провідності рідин (далі - ЕПР) національними еталонами держав використовується "прямий" метод відтворення фізичної величини [1]. Метод має три основні конструктивні рішення кондуктометричних комірок: комірки поршневого типу (piston type), комірки із змінною центральною подовжувальною трубкою (with removable central extension tube) та диференційні комірки, що складаються із двох окремих двохелектродних комірок різної довжини. Комірки першого типу використовуються в національних метрологічних інститутах (НМІ) Німеччини та Бразилії. Комірки другого типу використовуються в НМІ США, Данії, Італії, Словаччини та Японії. Принципи їхньої побудови та варіанти зовнішнього вигляду докладно розглянуто у [2, 3]. Найбільш простими за конструкцією залишаються комірки третього типу. Вони були застосовані в державному еталоні РФ [4]. В основі принципу дії комірки покладено формування стовпа рідини ідеального профілю за допомогою рухомих верхніх електродів. Але під час міжнародних звірень ССQM К-36 [5] в результатах еталона було виявлено неприпустимо велику похибку. В той же час можливості таких комірок далеко не вичерпані. Тому дослідження саме таких (простих) варіантів конструкції, що можуть привести до створення сучасних еталонних комірок із покращеними метрологічними характеристиками, можуть бути фінансово обгрунтовані та виступати як актуальна задача державного рівня.

Відзначимо, що принцип дії еталонних кондуктометричних комірок всіх відомих типів практично однаковий і заснований на вимірюванні опору віртуального стовпа рідини, що виникає як результат диференційного методу вимірювання. Ефективність диференційного методу очевидно напряму залежить від декількох факторів, зокрема: від точності компенсації електрохімічних явищ на межі електрод\розчин, від особливостей вимірювання опору змінному струму, зокрема наявності струмів зміщення у водних розчинах електролітів, та нерівномірності поля а саме щільності струму, що зумовлено конструкцією комірки. Тому **мета** роботи полягає у розгляді принципу дії диференційної комірки, що складається із двох окремих двохелектродних комірок, та розробці методів корекції до опору змінному струму стовпа розчину із ідеальним профілем у вигляді відповідних поправок.

Принцип дії диференційної двохелектродної комірки. Складність реалізації диференційного методу в кондуктометричних вимірюваннях полягає в особливості моделі інтерфейсу комірки з гальванічним контактом. Докладно імпедансна модель і характер частотних залежностей були розглянуті

© Міхаль О.О., Мелешук Д.В., Стеннік О.Ю., 2023

ORCID ID: * <https://orcid.org/0000-0001-7816-8880>; ** <https://orcid.org/0000-0003-2591-1583>;

*** <https://orcid.org/0000-0002-2351-3381>

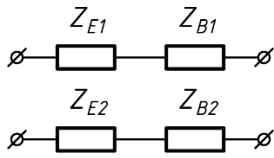


Рис. 1

в [6]. Проблеми точних вимірювань створюють невизначеність положення межі між електрохімічним та об'ємним імпедансами і відсутність точки доступу для зняття падіння напруг на відповідних імпедансах. Задля покращення ефективності диференційного методу звернемося до електричної моделі диференційної комірки. Виходячи із імпедансної моделі кондуктометричного інтерфейсу [5], електрична модель диференційної комірки (Z_{C1} , Z_{C2}) повинна складатися із двох послідовно включених імпедансів: електрохімічних Z_{E1} , Z_{E2} та об'ємних Z_{B1} , Z_{B2} , як це представлено на рис. 1.

Оскільки опір комірки в загальному вигляді є комплексною величиною, то основне рівняння диференційного методу має вигляд

$$Z_{C1} - Z_{C2} = \operatorname{Re}(Z_{C1} - Z_{C2}) + j \operatorname{Im}(Z_{C1} - Z_{C2}). \quad (1)$$

Вектормірні засоби вимірювання дають змогу отримувати результат окремо для активної та реактивної складових комірки, а саме параметри послідовної схеми заміщення $R_{E,S}$ та $R_{B,S}$. Саме ці параметри відповідають принципу адитивності. Тож маємо право записати

$$\operatorname{Re}(Z_{C1} - Z_{C2}) = (R_{E,S1} - R_{E,S2}) + (R_{B,S1} - R_{B,S2}). \quad (2)$$

Ефективність диференційного методу залежить від того, наскільки можна вважати рівним нулю вираз в першій круглій скобці. Задля досягнення цієї мети необхідно забезпечити декілька умов. Складові електрохімічного імпедансу кожної комірки $R_{E,S1}$ та $R_{E,S2}$ повинні мати мінімальні значення, бути температурно незалежними, однаковими або стабільними у часі на інтервалі двох вимірювань. Перша умова досягається шляхом збільшення робочої частоти. В цій частині треба бути обережними, оскільки вибираючи частоту 10 кГц і більше можна погіршити метрологічні характеристики як комірки, так і засобів вимірювання. Друга умова залежить від характеристик термостата (а саме стабільності температури). Зважаючи на значний температурний коефіцієнт опору розчину (для хлориду калію він складає 2,6 % на один градус Цельсія) стабільність температури повинна бути не гірше 0,01°C. Третя умова пов'язана з вибором типу метала, з якого виготовляють електроди. Найбільш стабільний та мінімальний за розміром електрохімічний імпеданс має електрод із платини. Але таке рішення потребує спеціальних дозволів та значних фінансових затрат. Тож виходом може бути використання інших типів металів, збільшення ефективної площі електродів або нанесення платини на металеві чи кварцові електроди. Врахування всіх цих умов дає змогу вважати першу складову у круглих скобках рівняння (2) рівною нулю з похибкою до одиниці найменшого розряду прецизійного засобу вимірювання. Але остаточне підтвердження цього висновку має бути перевірено експериментально. Виходячи із наведеного, можемо записати

$$\operatorname{Re}(Z_{C1} - Z_{C2}) = (R_{B,S1} - R_{B,S2}) \stackrel{\text{def}}{=} R_1 - R_2. \quad (3)$$

В подальшому, аби не ускладнювати роботу з формулами, індекси В та S не будемо записувати. Але всюди, де під параметрами R_1 та R_2 мають на увазі результати вимірювання, необхідно пам'ятати, що мова йде про активну складову об'ємного імпедансу у двохелементній послідовній схемі заміщення.

Конструктивно диференційна комірка (рис. 2) складається із двох окремих двохелектродних комірок, які в свою чергу складаються із кварцових трубок 1, 2, що мають однакову площу перетину S , але різну довжину L_1 і L_2 , і металевих електродів 3, 4, що розташовуються на торцях трубок.

Математичний вираз для обчислення опорів рідин в середині двохелектродних комірок представлений системою (4). Це ідеалізована модель, яка справедлива за умов, що поле всередині двохелектродної комірки є однорідним, а лінії щільності струму – колінеарні

$$\begin{cases} R_1 = k^{-1}(L_1 / S) \\ R_2 = k^{-1}(L_2 / S) \end{cases}. \quad (4)$$

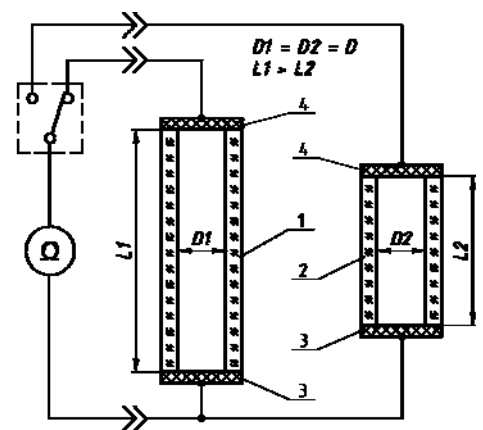


Рис. 2

Первинна кондуктометрична комірка є прецизійним вимірювальним перетворювачем. Відношення вхідної фізичної величини ЕПР k до вихідної електричної провідності $G=1/R$ (що обернена опору) в кондуктометрії називають константою комірки. Константа є параметром обернено пропорційним до коефіцієнту перетворення вимірювального перетворювача. Але, так історично склалося, що саме параметр "константа" широко використовується в кондуктометрії. Тож константа ідеалізованої комірки K , виходячи із системи (4), буде за визначенням обраховуватися за наступною формулою:

$$K = \frac{L}{S} = \frac{4L}{\pi D^2} \quad (5)$$

Останнє рівняння справедливе для комірки з формфактором у вигляді прямого кругового циліндра, тобто циліндричної трубки з внутрішнім діаметром D .

Якщо знайти параметр k , використовуючи систему (4), то неважко отримати математичний вираз диференційного методу визначення ЕПР, що використовується в більшості національних еталонів провідних держав світу

$$k = \frac{(L_1 - L_2)}{(R_1 - R_2)} \frac{1}{S} \quad (6)$$

В термінах константи комірки останнє рівняння виглядає наступним чином:

$$k = \frac{K_1 - K_2}{R_1 - R_2} \quad (7)$$

Обчислення поправки, що зумовлена порушенням рівномірності поля від наявності впускних та випускних отворів комірки. Диференційна комірка на рис. 2 має суттєвий недолік, пов'язаний із процедурою заповнення комірки розчином. Тож в конструкції з постійно закріпленими електродами повинні бути передбачені отвори для заповнення комірки розчином електроліту. На рис. 3 наведено схематичне зображення двохелектродної кондуктометричної комірки з боковими отворами у перерізі, що є однією частиною диференційної комірки. Друга частина, за аналогією із рис. 2, буде відрізнятися лише довжиною L .

Геометричні параметри (рис. 3) можуть, з одного боку, набувати варіацій і впливати на розрахунок константи та систематичну похибку вимірювання, а з іншого боку можуть бути чітко виміряні. Вплив цих параметрів на зміну опору може бути теоретично оцінений і врахований, застосовуючи поправку. В основі конструкції двохелектродної комірки кварцова трубка 1 довжиною L та внутрішнім діаметром D . На торцях трубки закріплені дискові металеві електроди 2 з виводами 5 для під'єднання вимірювача опору b , що дає змогу вимірювати активну складову повного імпедансу стовпа рідини $\text{Re}(Z)$ у відповідності до рівнянь (2, 3). На боковій поверхні трубки зроблено два отвори 3 діаметром d та вклеєні два патрубкі 4, що розташовані від краю трубки на відстані x . Під час обчислення опору стовпа рідини в середині трубки будемо вважати, що об'єкт є однорідним за складом (з постійною концентрацією електроліту) та ізотропним середовищем i , отже в системі рівнянь (4) параметр $k = \text{const}$.

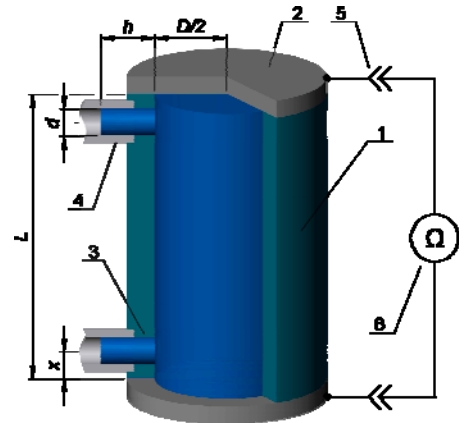


Рис. 3

Наявність отворів призводить до збільшення ефективної площі перетину. Відповідно опір заповненої комірки R_{Ci} із боковими отворами буде меншим для кожної трубки від опору ідеалізованої моделі R_i без бокових отворів на відносну величину (зсув), яку можна вважати відносною систематичною похибкою. Цей зсув за визначенням можна обчислити за формулою

$$\delta_i^{\text{def}} = (R_{Ci} - R_i) R_i^{-1}, \quad (8)$$

де i – відповідає номеру трубки.

Очевидно бокові отвори викривлюють електричне поле в певній частині внутрішнього об'єму. Вони зумовлюють тривимірний характер розтікання змінних електричних струмів у трубках комірки,

що, в свою чергу, вимагає розгляду тривимірної польової електромагнітної задачі. Обчислення зсуву опору стовпа рідини (8) основане на тому, що фактор нерівномірності щільності струму, який зумовлений наявністю отворів 3 (рис. 3), може бути повністю врахований завдяки точному вимірюванню діаметра отвору d та його відстані від краю трубки x .

Результати обчислень (отримані в середовищі програмного забезпечення Comsol Multiphysics) та зсув значення опору відносно ідеалізованої моделі для комірки, заповненої розчином хлориду калію з ЕПР $0,1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ діелектричною проникністю розчину $\epsilon_r = 78$ [7] і конкретними геометричними параметрами, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Геометричні параметри комірки, мм	Опір комірки без отворів R_i , Ом	Опір комірки з отворами та стовпами рідини довжиною h у патрубках комірки R_{Ci} , Ом				Відносний зсув опору спричинений наявністю отворів δ_i , долі одиниці
		$h = 0,5 \text{ мм}$	$h = 1 \text{ мм}$	$h = 2 \text{ мм}$	$h = 5 \text{ мм}$	
$L_1 = 100,$ $D_1 = 9, d_1 = 2,$ $x_1 = 2$	15719,0067	15715,060	15714,413	15714,291	15714,286	-0,000300
$L_2 = 50,$ $D_2 = 9, d_2 = 2,$ $x_2 = 2$	7859,50336	7855,5562	7854,9116	7854,7875	7854,7830	-0,000601

Як видно із табл. 1, за довжин стовпів рідини у патрубках (рис. 3) $h > d$ (більше 2 мм) опір комірки вже змінюється лише в сьомому знаку, що відповідає відносному відхиленню на рівні $10^{-5} \%$. Розмір зсуву знаходиться на межі чутливості методу обчислення польової задачі, тому варіаціями зсуву, зумовленими довжиною патрубків більше $h = d$, можна знехтувати. Але зсув від наявності бокових отворів є суттєвим. Для трубки довжиною 50 мм він складає мінус 0,06 %, а для трубки довжиною 100 мм він складає мінус 0,03 %.

Відносний зсув – це систематична похибка, яка теоретично розраховується і тому може використовуватися задля зменшення невилученої систематичної похибки константи комірки або невизначеності типу В результатів вимірювання ЕПР. Задля врахування поправки визначимо опір R_i комірки без отворів, використовуючи визначення (8), та підставимо в ідеалізовану модель (7)

$$k = \frac{K_1 - K_2}{R_{C1}/(1 + \delta_1) - R_{C2}/(1 + \delta_2)}, \quad (9)$$

де δ_1 – відносний зсув опору від нерівномірності поля довгої трубки; δ_2 – відносний зсув опору від нерівномірності поля короткої трубки.

Розкладемо функцію $1/(1+\delta_i)$ в ряд, візьмемо тільки лінійну складову. Тоді наближений вираз для оцінки поправки з похибкою меншою за δ_i^2 набуде вигляду

$$k \approx \frac{K_1 - K_2}{R_{C1}(1 - \delta_1) - R_{C2}(1 - \delta_2)}. \quad (10)$$

Після нескладних перетворень отримаємо

$$k = \frac{K_1 - K_2}{(R_{C1} - R_{C2})(1 + \delta_d)}, \quad (11a)$$

де δ_d – узагальнений відносний зсув різниці опорів, що обраховується за формулою

$$\delta_d = \frac{\delta_2 R_{C2} - \delta_1 R_{C1}}{R_{C1} - R_{C2}}. \quad (11b)$$

Очевидно, коефіцієнт $(1+\delta_d)$ можна віднести як до результатів вимірювання опорів R_{Ci} , так і до результату обчислень різниці констант диференційної комірки і вважати її поправкою до ідеалізованої моделі.

Обчислення поправки, що зумовлена наявністю струмів зміщення від наявності діелектричної проникності розчинів електролітів. Об'єктом вимірювання в кондуктометрії є рідина, що

проводить електричний струм. Такою рідиною виступають розчини сильних кислот або основ, що у воді повністю дисоціюють на окремі іони. Для прецизійних вимірювань, як правило, використовують хлорид калію. Провідники із іонним типом провідності називають провідниками другого роду. За електролітичною (питомою) провідністю провідники другого роду займають проміжне положення між металами та діелектриками. Але вода як розчинник є тим середовищем, в якому поряд із іонами речовин, що дисоціюють, та іонами від авто дисоціації самої води, присутні також молекули води (не дисоційовані). А вони, як відомо, мають дипольний момент. Тому у воді або її розчинах як рідкому середовищі, що проводить електричний струм, існує зсув фази між струмом провідності та струмом зміщення. Задля оцінки цього явища звернемось до закону повного струму

$$\text{rot}\dot{H} = \dot{j}_{total} = \dot{j}_{cond} + \dot{j}_{bias} = k\dot{E} + \frac{\partial\dot{D}}{\partial t}, \quad (12)$$

де k – ЕПР, за умов однорідного середовища є константою, що не залежить від просторових координат.

За умов гармонічного збудження маємо

$$\dot{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \dot{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E}_m e^{j\omega t}, \quad (13)$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму; ε_r – діелектрична проникність розчину, за умов однорідного середовища є константою, що не залежить від просторових координат; ω – частота джерела, що збуджує поле; \vec{E}_m – амплітуда напруженості електричного поля, що є функцією просторових координат але не залежить від часу (індекс m надалі опускається).

Якщо підставимо рівняння (13) у (12), то отримаємо

$$\dot{j}_{total} = (k + j\omega\varepsilon_r\varepsilon_0)\vec{E} = k\vec{E}. \quad (14)$$

Перехід від диференціальних характеристик поля (j , E , k , ε_r) до інтегральних характеристик електричних кіл (I , U , R , C) можна розглядати як коло-польову задачу з обчислення об'ємного імпедансу стовпа рідини з урахуванням компенсації електрохімічного імпедансу (1-3)

$$Z_B = U_{12}/I_{12}, \quad (15)$$

де напруга та струм між електродами комірки обчислюються за наступними формулами:

$$\dot{U}_{12} = -\int_1^2 \text{grad}\phi dl, \quad \dot{I}_{12} = \int_S (J_{cond} + J_{bias}) ds = (k + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r) \int_S \vec{E} ds. \quad (16)$$

Але для ділянки прямолінійного циліндричного провідника довжиною L_i та площею перетину S з урахуванням отриманого раніше [6] безіндукційного наближення (коли для провідників другого роду можна знехтувати впливом векторного магнітного потенціалу) та рівномірного й однорідного поля можемо вважати, що в будь-якому поперечному перетині стовпа розчину електроліту маємо постійним градієнт скалярного електричного потенціалу $\text{grad}\phi = \text{const}$. За цих умов для рівнянь (14) є очевидними наступні перетворення:

$$\dot{I}_{12} = \int_S (k + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r) \vec{E} ds = \int_S (k + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r) (-\text{grad}\phi) ds = -(k + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r) \cdot \text{grad}\phi \cdot S. \quad (17a)$$

$$\dot{U}_{12} = -\int_1^2 \text{grad}\phi dl = -\text{grad}\phi \cdot L_i. \quad (17b)$$

Тоді, підставивши останні вирази в рівняння (14), для дійсної частини об'ємного імпедансу отримаємо

$$R_B = \text{real} \left(\frac{-\text{grad}\phi \cdot L_i}{-(k + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r) \cdot \text{grad}\phi \cdot S} \right) = R_i \cdot \text{real} \left(\frac{1}{1 + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r/k} \right), \quad (18)$$

де $R_i = L_i/kS$ – опір стовпа електроліту ідеальної моделі без впливу будь-яких факторів, для кожної трубки окремо відповідає системі (4).

Якщо співвідношення $\omega\varepsilon_0\varepsilon_r/k = tg\phi$ – можна вважати тангенсом фазового кута між струмами провідності та зміщення, то вираз для похибки, що зумовлена наявністю струмів зміщення або кінцевого значення діелектричної проникності в імпедансній моделі (14), буде мати наступний вигляд:

$$\delta_\varepsilon = \frac{R_{Bi} - R_i}{R_i} = \frac{-tg^2\phi}{(1 + tg^2\phi)} \approx -tg^2\phi = -\left(\frac{\omega\varepsilon_0\varepsilon}{k} \right)^2. \quad (19)$$

Наближене рівняння має місце для малих значень тангенса. Похибка δ_e є методичною похибкою. Вона зумовлена тим, що в середовищі водних розчинів електролітів складаються саме два струми: провідності та зміщення. Відповідно об'ємний імпеданс представлений двоелементною паралельною ємнісною схемою заміщення. Якщо під час моделювання або вимірювання користуватися не імпедансною (15), а адмітансною формою представлення результатів, тобто вимірювати не складові комплексного опору, а складові комплексної провідності, то похибка δ_e буде відсутньою. Але ж за умов адмітансного представлення не можна виділити окремо об'ємний та електрохімічний імпеданс, як в рівняннях (1, 2). Тому придушення електрохімічного імпедансу в диференційному методі (3) для адмітансної моделі буде не повним. Тож альтернативи імпедансній моделі (15) нема. Похибка δ_e може досягати суттєвих значень. Наприклад, для дистильованої води ($k \approx 2$ мкСм/см) на робочій частоті 1 кГц вона складає 0,05 %. Аби отримати результат наближений до ідеального, необхідно вносити поправку до результатів вимірювання опору, величина якої визначається за аналогією з раніше отриманою моделлю (9). Оскільки похибка δ_e залежить від властивостей розчину та частоти і не залежить від довжин трубки, то вона буде однаковою для обох трубок. З урахуванням поправки на наявність струмів зміщення ідеалізоване рівняння (7) набуде вигляду

$$k = \frac{(K_1 - K_2)(1 + \delta_e)}{(R_{B1} - R_{B2})}, \quad (20)$$

де R_{B1} – вимірний опір довгої двоелектродної комірки; R_{B2} – вимірний опір короткої двоелектродної комірки.

Реалізація досліджень. Формули (5-20) були використані для обчислення і корекції константи комірки та результатів вимірювання. З метою підтвердження результатів дослідження виготовлено макет диференційної двоелектродної кондуктометричної комірки із розрахунковою константою. Її зовнішній вигляд представлений на рис. 4.



Рис. 4



Рис. 5

Габаритні розміри диференційної комірки (д×ш×в): 320мм×120мм×52мм. В основі конструкції комірки лежать дві прецизійно оброблені трубки із оптичного кварцового скла із номінальним внутрішнім діаметром 9 мм та довжинами 50 мм та 100 мм відповідно. Трубки розміщено в спеціально спроектованому герметичному корпусі із модифікованого поліетилен-терефталату (матеріал PETG), який був виготовлений методом друку за технологією пошарового наплавлення (FDM). Конструкція корпусу розроблена таким чином, що кожний кінець трубок розміщується в окремій герметизованій порожнині корпусу, де приклеюються патрубки, платиновані електроди і під'єднуються дроти роз'єму для підключення вимірювача опору. Вимірювання геометричних розмірів трубок проводилося на вимірювальному мікроскопі та прецизійному вимірювачі довжини Precimar 828-500 СІМ фірми Mahr GmbH в лабораторії вимірювань довжин Науково-виробничого інституту геометричних вимірювань ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ».

Номінальні геометричні розміри кварцових трубок, з яких побудована диференційна комірка, а також розраховані значення констант комірок і поправки до них наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Номінальні параметри комірки, мм	Константа комірки без отворів $K_i, \text{м}^{-1}$	Різниця констант $(K_1 - K_2), \text{м}^{-1}$	Відносний зсув опору, спричинений наявністю отворів δ_i , долі одиниці	Відносний зсув різниці опорів δ_d долі одиниці
$L_1=100, D_1=9, d_1=2, x_1=2$	1572,70	786,349	-0,000300	$1,80000 \cdot 10^{-7}$
$L_2=50, D_2=9, d_2=2, x_2=2$	786,349		-0,000601	

Макет виготовленої диференційної кондуктометричної комірки проходить апробацію в складі державного еталона одиниці ЕПР ДЕГУ 05-02-04 (рис. 5).

Висновки. Розглянуто принципи побудови диференційної комірки із розрахунковою константою, що включають ідеалізовану модель комірки та два математичні вирази для обчислення поправки, що зумовлені: неоднорідністю поля від наявності впускних та випускних отворів та наявністю струму зміщення і діелектричної проникності розчинів електролітів дають змогу суттєво зменшити рівень основних складових невилученої систематичної похибки вимірювання ЕПР. Зокрема:

– поправки на нерівномірність розподілу щільності струму, яка зумовлена боковими отворами, залежать від довжини трубки. Для нашої КДК вона складає мінус 0,03 % для трубки довжиною 100 мм і мінус 0,06 % – для трубки довжиною 50 мм;

– поправка, що зумовлена наявністю струму зміщення розчинів електролітів залежить від ЕП розчинів електролітів. Для мало концентрованих розчинів або дистильованої води вона може сягати 0,05 %.

Роботу виконано за проектом "Розробка та дослідження кондуктометричної диференційної комірки Джонса для державного еталона одиниці електролітичної провідності рідин" та договором між ІЕД НАН України та ДП "УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ" № 20/547-21 від 01 лютого 2021 р.

1. 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. Pp. 191–201.
2. Brinkmann F., N. Ebbe Dam, Deák E., Durbiano F., Ferrara E., Fükö J., Jensen H.D., Máriássy M., Shreiner R.H., Spitzer P., Sudmeier U., Surdu M., Vyskočil L. General paper: Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity. *Accred Qual Assur.* 2003. No 8. Pp. 346–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0645-5>
3. Asakai T., Maksimov I., Onuma S., Suzuki T., Miura T., Hioki A. *New Japanese certified reference materials for electrolytic conductivity measurements. Accreditation and Quality Assurance.* 2017. Vol. 22(2). Pp. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-017-1253-0>
4. Ovchinnikov Yu.A., Suvorov V.I., Levstov V.I. State Primary Standard and State Verification Scheme for Instruments for Measuring the Electrical Conductivity of Liquids. *Measure technique.* 2000. No. 9. P. 18. (Rus)
5. Jensen H.D. Final Report of Key Comparison CCQM-K36. *Metrologia.* 2010. No 47(1A):8025–08025. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/1A/08025>
6. Mikhal A.A., Meleshchuk D.V., Analysis of the impedance model of a two-electrode contact conductometric chamber. *Tekhnichna Elektrodynamika.* 2020. No. 1. Pp. 78–86. (Rus) DOI: <https://doi.org/10.15407/techmed2020.01.078>
7. Chen T., Hefter G., Buchner R. Dielectric Spectroscopy of Aqueous Solutions of KCl and CsCl. *The Journal of Physical Chemistry A.* 2003. Vol. 107 (20). Pp. 4025–4031. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp026429p>

CALCULATION OF CORRECTIONS OF DIFFERENTIAL TWO-ELECTRODE CONDUCTIVITY CELLS WITH CALCULATED CONSTANT

O.O. Mikhal¹, D.V. Meleshchuk¹, O.Y. Stennik²

¹Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Peremohy ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine. E-mail: a_mikhal@ukr.net.

²SE "Ukrmetrteststandart", Metrolohichna str., 4, Kyiv, 03143, Ukraine.

The object of study is a differential two-electrode conductivity cell with a calculated constant, designed for the practical realization of the unit of length – a meter in national measurement standards of electrolytic conductivity of liquids. The differential cell consists of two tubes of the same diameter but different lengths. The article presents an idealized model for calculating cell constants and determining electrolytic conductivity. The presence of holes for filling the cell, causing a distortion of the uniformity of the current density distribution in the middle of the cell, and a significant dielectric permeability of aqueous solutions lead to significant errors when measuring the resistance of liquid columns. The article presents mathematical expressions for calculating two types of corrections. First, the correction caused by the distortion of the field uniformity due to the presence of the inlet and outlet holes of the cell. Secondly, the correction caused by the presence of bias currents in aqueous solutions of electrolytes. The appearance of a differential cell based on two tubes with a diameter of 9 mm and a length of 50 and 100 mm, respectively, which is being tested as a part of the national measurement standard of Ukraine, is given. References 7, figures 5, tables 2.

Key words: conductometry, conductivity cell, electrolytic conductivity, measurement, error, differential method.

Надійшла 07.12.2022
Остаточний варіант 23.03.2023