

ПОХИБКИ ВІД ОСЬОВОГО ЗМІЩЕННЯ ТРУБОК КОНДУКТОМЕТРИЧНОЇ ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ КОМІРКИ ДЖОНСА

О.О. Міхаль¹, Д.В. Мелешук²

¹Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги, 56, м. Київ-57, 03680, Київ, Україна, a_mikhal@ukr.net

²Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги, 56, м. Київ-57, 03680, Київ, Україна, mdim@meta.ua

Анотація

Об'єктом досліджень є двоелектродна комірка Джонса із змінною центральною частиною, що використовується в національних метрологічних інститутах провідних держав світу (США, Італія, Данія, Словаччина.) як первинний перетворювач (комірка) в державних еталонах одиниці електролітичної провідності розчинів електролітів. Метод відтворення заснований на вимірюванні різниці опорів двох стовпів рідини однакового перетину але різної довжини. Для реалізації методу використовується кварцова трубка, на торцях якої закріплені електроди. В центрі вирізається частина трубки довжиною L . Довжина і діаметр саме цієї частини трубки відповідають за розмір константи комірки за умов рівномірного розподілу силових ліній поля. В доповіді розглянуті основні фактори, що впливають на нерівномірність щільності струму в середині комірки. В свою чергу нерівномірність призводить до похибки вимірювання. Одним із головних чинників є осьове зміщення трубок. Для оцінки похибки цього виду розроблено комп'ютерну модель, в якій використано коло-польову задачу на основі рівняння Лапласа. Результати досліджень, де похибка є функцією від осьового зміщення, представлені у вигляді графіків. Вони свідчать, що максимальне значення похибки при зміщенні на 0,6 мм може сягати 0,1 %.

Ключові слова: кондуктометрія, похибка, комірка Джонса, несоосність трубок.

Вступ

У 30-ті роки минулого століття Джонс для прецизійних вимірювань електролітичної провідності (ЕП) запропонував комірку із скла у формі двох кульових колб, з'єднаних циліндричною трубкою. У кульових колбах на деякій відстані від отворів циліндричної трубки, закріплювалися дискові електроди з платини [1]. Джонс прагнув створити поле всередині циліндричної трубки з максимально колінеарними силовими лініями. Однак константа його комірки не була розрахунковою величиною і вимагала калібрування. Для калібрування використовували стандартні розчини хлористого калію, електролітична провідність яких встановлювалась за методикою приготування. Однак такий підхід не відображав взаємозв'язку між одиницями основних фізичних величин системи SI. Тому, надалі, був розроблений стандарт [2], відповідно до якого питома провідність розчинів (надалі в стандартах названа як електролітична провідність k) була визначена як відношення щільності струму J , [A/m²] до напруженості електричного поля E , [В/м]. У системі основних фізичних величин ЕП має наступну розмірність: $\dim k = L^{-3} M^{-1} T^3 I^2$. Цей вираз відображає зв'язок ЕП з еталонами довжини, маси, часу і електричного струму. Але на практиці використовувати перераховані вище величини, так як і щільність струму і напруженість електричного поля, вкрай незручно. Тому згодом у провідних економічно розвинених країнах були створені еталони, в основі яких використано "прямий" метод відтворення фізичної величини [3]. На практиці застосовуються два найбільш поширених способи реалізації цього методу. Це диференціальна комірка Джонса із змінною центральною частиною та комірка типу "piston". Перша застосовується для відтворення одиниці ЕП в метрологічних інститутах (НМІ) США, Данії, Італії, Словаччини а друга – в НМІ Німеччини [4] та Мексики. Але принцип роботи для обох варіантів практично одна-

ковий і заснований на вимірюванні опору стовпа рідини заданої геометрії з рівномірною щільністю силових ліній струму [4]. Основні варіанти конструкції наведені на рис. 1.

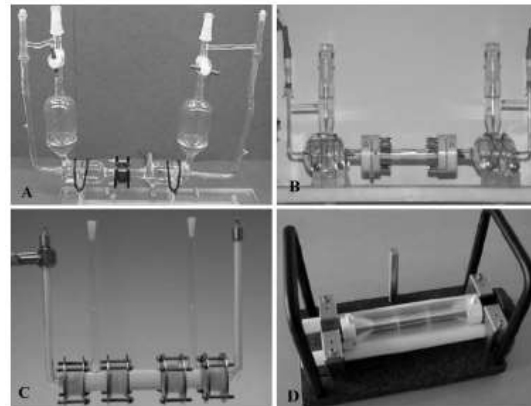


Рис. 1. Зовнішній вигляд первинної кондуктометричної комірки, що використовується для відтворення одиниці ЕП в НМІ: А – США, В – Італії, С - Словаччини, D - Данії [4].

До факторів, що мають найбільший вплив на невизначеність відтворення одиниці ЕП, відносяться: електрохімічні явища на межі електрод\розчин; вплив температури через значний (~2,6 %/°C) температурний коефіцієнт; порушення рівномірного розподілу щільності струму при вимірюванні опору. Найбільш системно нами досліджувався останній фактор. Так в [5] встановлено, що за рахунок змінного характеру сигналу збудження, максимальна похибка від нехтування векторним магнітним потенціалом (поверхневий ефект) не перевищує 10^{-8} для робочих частот до 100 кГц. В [6] встановлено, що електроди на тонких (0,3-0,5 мкм) можуть призводити до похибок на рівні 5×10^{-6} . В [7] показано, що для відповідних конструкцій кондуктометричної комірки похибки, що зумовлені отворами для заливу\зливу проби електроліту в

струмовому електроді не перевищують 10^{-6} . У [8, 9] розглянуті методи зменшення невилученої систематичної похибки від неідеальності профілю циліндричної поверхні, що виникає під час виготовлення елементів комірки. Тож логічним продовженням цих досліджень є результати, що наведені у наступній доповіді.

Проблема і мета доповіді

Оскільки для контактної кондуктометрії на міжфазній межі метал/електроліт діє електрохімічний імпеданс, то результат вимірювання активної складової опору стовпа рідини R_m буде відрізняться від опору ідеалізованої моделі R_{id} об'ємного імпедансу на величину дійсної частини електрохімічного імпедансу $R_m = \text{Re}(Z_E) + R_{id}$. Для максимального виключення впливу дестабілізуючих приелектродних процесів використовують диференційний метод. Комірка, що використовується для реалізації цього методу складається з трьох частин. Перші дві представляють собою комірку Джонса, розрізану навпіл. Кожна із напівкомірок має довжину l . Фізична модель представлена на рис. 2а).

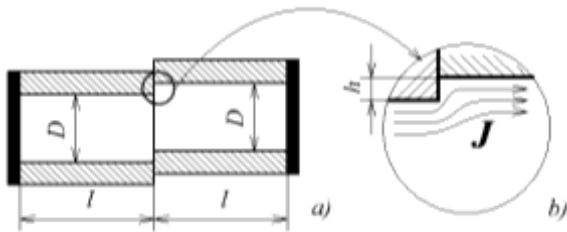


Рис. 2. Фізична модель осевого зміщення трубок без центральної частини.

Третьою частиною є трубка довжиною L , що вставляється всередину, між двома напівкомірками. Алгоритм роботи полягає у наступному: спочатку вимірюють опір R_{m1} при довжині стовпа рідини $2l$. Потім збільшують довжину стовпа $2l + L$ і вимірюють опір R_{m2} . ЕП визначають за такою формулою:

$$k = \frac{L}{S} \frac{1}{R_{m1} - R_{m2}} \quad (1)$$

Це основне рівняння, яке використовується при відтворенні електролітичної провідності практично у всіх національних стандартах з двоелектродною коміркою. Проблема полягає у тому, що за кожного складання трубок в комірку можуть виникати вертикальні зміщення відносно осі. Вони призводять до порушення рівномірного розподілу щільності струму J в середині комірки, рис. 2б). Тож опір ідеалізованої моделі а значить і результат вимірювання не буде відповідати опору стовпа рідини із рівномірним полем всередині $R_{id} \neq R_{hom} = L/kS$. В результаті чого виникає похибка σ вимірювання опору стовпа рідини.

$$k = \frac{L}{S} \frac{1}{R_{m1} - R_{m2}} \quad (2)$$

де R_{hom} – опір стовпа рідини за умов рівномірного поля (ідеалізована модель), R_{m1} – результат вимірювання (опір стовпа рідини за умов не рівномірного поля).

Мета доповіді встановити кількісні показники похибки цього типу в залежності від величини зміщення для корегування невизначеності типу В.

Застосовані методи

Для вирішення задачі використана математична

модель. В її основі знаходиться коло польова задача в якій розподіл скалярного електричного потенціалу, що змінюється за гармонічним законом, $\varphi(r, z) = \varphi_m(r, z)e^{i\omega t}$, відповідає рівнянню Лапласа:

$$\nabla^2 \varphi(r, z) = 0 \quad (3)$$

де r – радіус стовпа рідини, z – відстань між електродами.

Опір стовпа рідини, що вимірюється, визначається як:

$$R_{mi} = \text{Re}(U_X / I_X) \quad (4)$$

Причому вимірювальна напруга U_X задавалась як константа а струм через комірку обчислювався шляхом інтегрування z складової щільності струму

$$k = \frac{L}{S} \frac{1}{R_{m1} - R_{m2}} \quad (5)$$

де:

$$J_z = -k \partial \varphi / \partial z \quad (6)$$

Під час вимірювання опору R_{m1} за алгоритмом (1) можливе тільки одне зміщення. Його фізична модель наведена на рис.2а). Похибка, що може виникати у цьому випадку і визначається у відповідності до рівнянь (2-6), наведена на рис. 3 та 4.

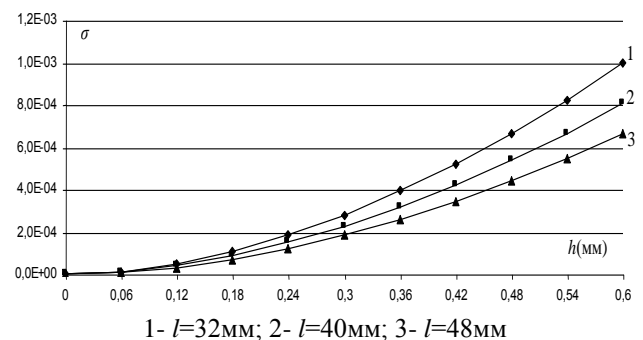


Рис. 3. Граничне значення похибки від зміщення для різних довжин трубок, $D=20$ мм.

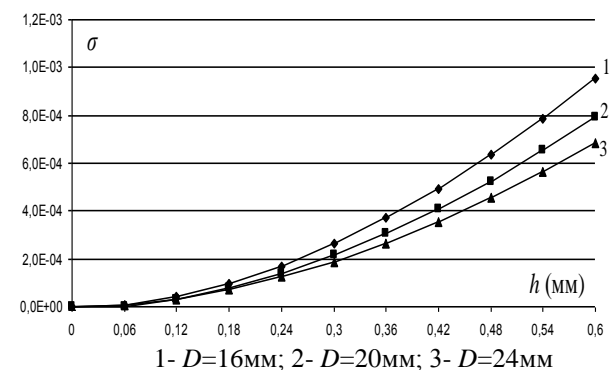


Рис. 4. Граничне значення похибки від зміщення для різних діаметрів трубок, $l=40$ мм.

Під час вимірювання опору R_{m2} за алгоритмом (1) можливе два зміщення. Їх можливі фізичні моделі наведені на рис. 5.

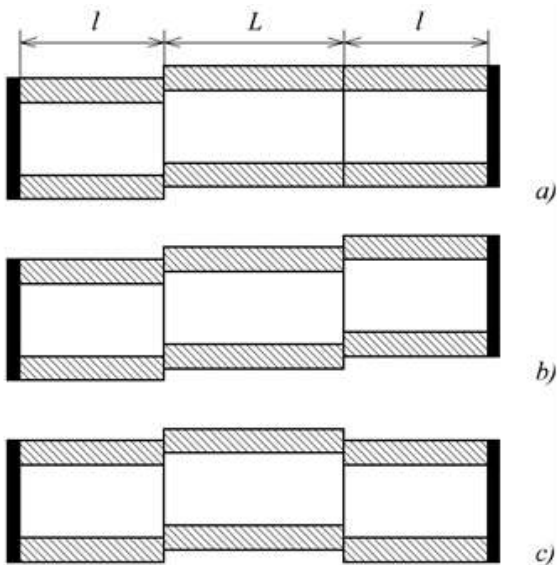
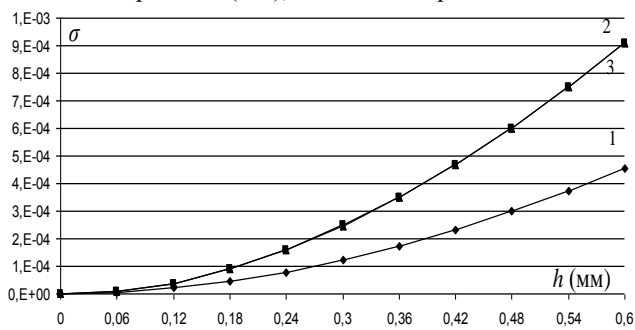


Рис. 5. Фізичні моделі осевого зміщення із центральною частиною.

Похибка, що виникає під час вимірювання опору R_{m2} (1) для моделі на рис. 5 та визначається у відповідності до рівнянь (2-6), наведена на рис. 6.



1- модель на рис. 5а; 2- - модель на рис. 5б; 3- - модель на рис. 5с

Рис. 6. Гранічне значення похибки для різних моделей зміщення, $l=40$ мм, $D=20$ мм, $L=40$ мм.

Abstract

The object of research is a two-electrode Jones cell with a removable central part, which is used in the national metrological institutes of the leading countries of the world (USA, Italy, Denmark, Slovatchina) as a primary converter (cell) in the state standards of the electrolytic conductivity unit of electrolyte solutions. The reproduction method is based on measuring the difference in resistance of two columns of liquid of the same section but different lengths. To implement the method, a quartz tube is used, at the ends of which electrodes are fixed. A part of the tube of length L is cut out in the center. The length and diameter of this particular part of the tube are responsible for the value of the cell constant under conditions of uniform distribution of the field lines. The report considers the main factors affecting the unevenness of the current density in the middle of the cell. In turn, unevenness leads to measurement errors. One of the main factors is the axial displacement of the tubes. To estimate this type of error, a computer model has been developed, in which a chain-field problem is used based on the Laplace equation. The results of studies, where the error is a function of the axial displacement, are presented in the form of graphs. They indicate that the maximum value of the error with a displacement of 0.6 mm can reach 0.1%.

Key words: conductometry, error, Jones cell, tube misalignment.

Аннотация

Объектом исследований является двухэлектродная ячейка Дюжона с извлекаемой центральной частью, которая используется в национальных метрологических институтах ведущих государств мира (США, Италия, Дания, Словатчина) как первичный преобразователь (ячейка) в государственных эталонах единицы электролитической проводимости растворов электролитов. Метод воспроизведения основан на измерении разницы сопротивлений двух столбов жидкости одинакового сечения но разной длины. Для реализации метода используется кварцевая трубка, на торцах которой закреплены электроды. В центре вырезается часть трубки длиной L . Длина и диаметр именно этой части трубки отвечают за значение константы ячейки в условиях равномерного распределения силовых линий поля. В докладе рассмотрены основные факторы, влияющие на неравномерность плотности тока в середине ячейки. В свою очередь неравномерность приводит к погрешности измерения. Одним из главных факторов является осевое смещение трубок. Для оценки погрешности этого вида разработана компьютерная модель, в которой использовано цепе-полевую задачу на основе уравнения Лапласа. Результаты исследований,

Слід зазначити, що графіки похибок за моделлю на рис. 5 б) та с), співпадають. Це означає що нерівномірності поля від кожного зміщення не накладаються одна на другу. Відповідно, похибка від двох зміщень не залежить від їх взаємного розташування. Але ця похибка залежить від кількості зміщень. За нашими результатами вона адитивно об'єднується.

Дискусія

Зміщення h не можливо контролювати під час вимірювання. Його величина наперед невідома. Тому похибки, що наведена на рис.3, 4 та 6 слід віднести до випадкових похибок. Закон розподілу щільності такої похибки також наперед невідомий. За інтуїцією він повинен бути "нормальним". Але довести це не має можливості. Тож під час обчислення невизначеності типу В скоріш за все треба використовувати коефіцієнти рівномірного закону розподілу.

Висновки

1. Вимірювання опору первинних кондуктометричних комірок національних еталонів провідних держав (США, Італія, Данія, Словаччина) може супроводжуватись похибкою 0,08 % при зміщенні трубок без центральної частини на 0,6 мм. При вимірюванні опору із центральною частиною за умов двох зміщень похибка може сягати 0,1 %. Оскільки величина зміщення наперед невідома, то ці похибки належать до випадкових. Вони не можуть використовуватися як поправки для зменшення невилученої систематичної похибки але повинні враховуватися при обчисленні розширеної невизначеності під час міжнародних звірянь.

2. При вимірюванні опору із центральною частиною (за вибраних типових розмірах трубок) нерівномірності поля від кожного зміщення не накладаються одна на другу. Вони не залежать від взаємного розташування двох зміщень.

где погрешность является функцией от осевого смещения, представлены в виде графиков. Они свидетельствуют, что максимальное значение погрешности при смещении на 0,6 мм может достигать 0,1%.

Ключевые слова: кондуктометрия, погрешность, ячейка Джонса, несоосность трубок.

Список літератури

1. Jones G., Bollinger G.M., The measurement of the conductance of electrolytes III, The design of cells. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, Vol. 53, pp. 411–451.
2. ISO 31-8:1992. Quantities and units – Part 8: Physical chemistry and molecular physics.
3. 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.
4. 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 10.1007/s00769-003-0645-5.
5. 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.
6. Глухенький А.И., Михаль А.А. Оценка погрешности эталонной кондуктометрической ячейки, обусловленной неэквипотенциальностью поверхности электродов. *Технічна електродинаміка.* 2011. № 1, С.76-82.
7. V.G. Gavrylkin, A.I. Glukhenkiy, A.A. Mikhal, An Analysis of the Error When Determining the Constant of the Primary Standard Conductometric Cell. *Measurement Techniques.* Nov. 2013. Vol. 56. Issue 8. p. 935 -941.
8. Mikhal A.A., Warsza Z.L. Geometric part of uncertainties in the calculation constant of the primary four electrode conductivity cell. *ACTA IMEKO.* 2015. Vol. 4. No 2, pp. 18–22.
9. Mikhal A.A., Warsza Z.L., Gavrylkin V.G. Correction of the Influence of not Ideal Geometric Profile on the Constant of Primary Cell. *Mechatronics: Ideas, Challenges, Solutions and Applications. Advances in Intelligent Systems and Computing* 414. Springer (2016), pp. 239–251. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26886-6_15.

References

1. Jones G., Bollinger G.M., The measurement of the conductance of electrolytes III, The design of cells. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, Vol. 53, pp. 411–451.
2. ISO 31-8:1992. Quantities and units – Part 8: Physical chemistry and molecular physics.
3. 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.
4. 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 10.1007/s00769-003-0645-5.
5. Glukhenkiy A.I., Mikhal A.A. Calculated estimate of the impedance components of a cylindrical conductor when measured on alternating current. *Tekhnichna Elektrodynamika.* 2010. no.1, pp.15-22. (in Ukrainian).
6. Glukhenkiy A.I., Mikhal A.A. Estimation of the error of the reference conductometric cell due to the nonequipotentiality of the electrode surface. *Tekhnichna Elektrodynamika.* 2011. no.1. pp.76-82. (in Ukrainian).
7. V.G. Gavrylkin, A.I. Glukhenkiy, A.A. Mikhal, An Analysis of the Error When Determining the Constant of the Primary Standard Conductometric Cell. *Measurement Techniques.* Nov. 2013. Vol. 56. Issue 8. p. 935 -941.
8. Mikhal A.A., Warsza Z.L. Geometric part of uncertainties in the calculation constant of the primary four electrode conductivity cell. *ACTA IMEKO.* 2015. Vol. 4. No 2, pp. 18–22.
9. Mikhal A.A., Warsza Z.L., Gavrylkin V.G. Correction of the Influence of not Ideal Geometric Profile on the Constant of Primary Cell. *Mechatronics: Ideas, Challenges, Solutions and Applications. Advances in Intelligent Systems and Computing* 414. Springer (2016), pp. 239–251. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26886-6_15.