

Научная статья
УДК 006.91:544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВОСПРОИЗВЕДЕНИИ НИЗКИХ ЗНАЧЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Андрей Борисович Глебов^{1✉}, Татьяна Егоровна Алимова²,
Владимир Иванович Добровольский³, Сергей Викторович Прокунин⁴,
Михаил Валентинович Балаханов⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., Россия

¹ glebov@vniiftri.ru✉, SPIN-код: 9237-4187, ORCID: 0000-0003-4259-9747

² ate@vniiftri.ru

³ vid@vniiftri.ru, SPIN-код: 1527-2138, ORCID: 0000-0001-6741-6252,

Scopus ID: 57193670832

⁴ prokunin@vniiftri.ru, SPIN-код: 3783-7250, ORCID: 0000-0001-6858-2842

⁵ balah@vniiftri.ru, SPIN-код: 8249-4331, ORCID: 0000-0003-4228-8607

Аннотация. В статье представлены результаты исследования характеристик неводных растворов с целью расширения рабочего диапазона Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018 в область низких значений. Дана информация о выборе материалов и методах приготовления эталонных растворов, а также об установлении значений удельной электрической проводимости эталонных растворов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м с соответствующими бюджетами неопределённости измерений при воспроизведении единицы удельной электрической проводимости жидкостей.

Ключевые слова: эталон, удельная электрическая проводимость, кондуктометрическая ячейка, постоянная ячейки, неопределённость, метрологическая прослеживаемость

Для цитирования: Глебов А.Б., Алимова Т.Е., Добровольский В.И., Прокунин С.В., Балаханов М.В. Исследование характеристик неводных растворов при воспроизведении низких значений удельной электрической проводимости жидкостей // Альманах современной метрологии. 2026. № 2 (46). С. 117–134.

Original article

STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS IN REPRODUCING LOW VALUES OF SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

Andrey B. Glebov^{1✉}, Tatyana E. Alimova², Vladimir I. Dobrovolskiy³,
Sergey V. Prokunin⁴, Mikhail V. Balakhanov⁵

© Глебов А.Б., Алимова Т.Е., Добровольский В.И., Прокунин С.В., Балаханов М.В., 2026

Almanac of Modern Metrology № 2 (46) 2026

^{1, 2, 3, 4, 5} FSUE “VNIIFTRI”, Mendeleevo, Moscow region, Russia

¹ glebov@vniiftri.ru[✉], SPIN-code: 9237-4187, ORCID: 0000-0003-4259-9747

² ate@vniiftri.ru

³ vid@vniiftri.ru, SPIN-code: 1527-2138, ORCID: 0000-0001-6741-6252,
Scopus ID: 57193670832

⁴ prokunin@vniiftri.ru, SPIN-code: 3783-7250,
ORCID: 0000-0001-6858-2842

⁵ balah@vniiftri.ru, SPIN-code: 8249-4331, ORCID: 0000-0003-4228-8607

Abstract. The article presents the results of a study on the characteristics of non-aqueous solutions aimed at expanding the work range of the State Primary Standard for the Unit of Specific Electrical Conductivity of Liquids GET 132-2018 to low values. The information on the selection of materials and methods for preparing reference solutions as well as on establishing specific electrical conductivity values for reference solutions in the range from $1 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-4}$ S/m with corresponding measurement uncertainty budgets for reproducing the unit of specific electrical conductivity of liquids is provided.

Keywords: standard, specific electrical conductivity, conductometric cell, cell constant, uncertainty, metrological traceability

For citation: Glebov A.B., Alimova T.E., Dobrovolskiy V.I., Prokunin S.V., Balakhanov M.V. Study of the characteristics of non-aqueous solutions in reproducing low values of specific electrical conductivity of liquids. *Almanac of Modern Metrology*. 2026; 46 (2): 117–134.

Введение

Средства измерений удельной электрической проводимости (УЭП) жидкостей, широко применяемые при контроле качества теплоносителей контуров атомных электростанций, контроле чистоты исходных веществ и растворителей при производстве микросхем и чипов, а также используемые в фармацевтике, клинической диагностике и др., требующие метрологического обеспечения, имеют нижний предел измерений — $1 \cdot 10^{-7}$ См/м. При этом в настоящее время диапазон воспроизведения единицы УЭП Государственным первичным эталоном единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018 составляет от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м. Эталонные растворы, являющиеся неотъемлемой частью ГЭТ 132, представляют собой водные растворы хлорида калия, изготавливаемые согласно Р 50.2.021-2002¹. Высокоочищенная, например деионизированная, вода степени чистоты 1 согласно ГОСТ Р 52501-2005² обладает УЭП около $1 \cdot 10^{-5}$ См/м. Однако

¹ Р 50.2.021-2002. Рекомендации по метрологии. Эталонные растворы удельной электрической проводимости жидкостей. Методика приготовления и первичной проверки. М.: Госстандарт России, 2002. 13 с.

² ГОСТ Р 52501-2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. 13 с.

согласно публикации¹ американского Национального института стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology, NIST) УЭП чистой воды, уравновешенной с углекислым газом, содержащимся в атмосфере, составляет приблизительно $1 \cdot 10^{-4}$ См/м. При работе с водными растворами, имеющими значение УЭП ниже $1 \cdot 10^{-4}$ См/м, наблюдается достаточно интенсивное растворение атмосферного углекислого газа в их объеме с образованием ионов H^+ и $(HCO_3)^-$, что приводит к существенному повышению УЭП раствора и, соответственно, не позволяет применять такие растворы в качестве эталонных для воспроизведения и передачи единицы УЭП целому ряду средств измерений, имеющих нижнюю границу диапазона измерений $1 \cdot 10^{-7}$ См/м.

Для достижения цели расширения диапазона измерений эталона ГЭТ 132 были сформулированы и решены следующие задачи:

- подобраны материалы и разработаны методики приготовления эталонных растворов УЭП жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м;
- изготовлены и исследованы эталонные растворы жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м.

Материалы и реактивы

При экспериментальных исследованиях использовали следующие материалы и реактивы:

- стандартный образец состава калия хлористого ГСО 9969-2011;
- калий хлористый, массовая доля основного вещества не менее 99,8 %;
- этиленгликоль, массовая доля основного вещества не менее 99,8 %;
- 1,4-диоксан стабилизированный, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %;
- вода деионизированная, УЭП при температуре 25 °С не более 0,01 мСм/м, ГОСТ Р 52501-2005;
- вода дистиллированная, ГОСТ Р 58144-2018².

Калий хлористый перед применением помещали в фарфоровую выпарительную чашку и прокаливали в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 8 ч.

Дистиллированную воду получали с помощью дистиллятора LAUDA Puridest PD 12 R; деионизированную — с помощью системы очистки воды Milli-Q IQ 7000.

¹ Standard Reference Materials: Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity / R.H. Shreiner, K.W. Pratt. National Institute of Standards and Technology Special Publication. 260-142, 2004 Ed.

² ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.

Методика приготовления эталонных растворов

Анализ литературных источников указал на целесообразность использования органических неполярных соединений в качестве растворителей при приготовлении растворов с низким значением удельной электрической проводимости. В качестве таких растворителей был выбран этиленгликоль, обладающий УЭП на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ См/м [1], а для воспроизведения более низких значений УЭП — 1,4-диоксан, УЭП которого согласно ГОСТ 22171-90¹ составляет менее $1 \cdot 10^{-7}$ См/м. Этиленгликоль перед применением дважды перегоняли в аппарате для перегонки, что позволило снизить его УЭП до $2 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Эталонные растворы для диапазона от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м приготавливали путём разбавления необходимого количества водного раствора хлорида калия массовой концентрацией 10 г/дм³ 1,4-диоксаном с последующим тщательным перемешиванием.

Эталонные растворы для диапазона от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м приготавливали путём разбавления необходимого количества раствора хлорида калия в этиленгликоле массовой концентрацией 10 г/дм³ этиленгликолем с последующим тщательным перемешиванием.

Приготовленные эталонные растворы разливали в упаковочную тару — стеклянные (для растворов на основе 1,4-диоксана) или полиэтиленовые (для растворов на основе этиленгликоля) бутылки плотно закрывали крышками с заглушкой и дополнительно герметизировали парафиновой лентой до проведения экспериментальных исследований.

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Для воспроизведения единицы удельной электрической проводимости рабочая камера термостата заполняется теплоносителем (дистиллированной водой) и в ней размещается кондуктометрическая ячейка, заполненная исследуемым раствором. На одном уровне с платиновыми электродами в ячейке в термостат погружается платиновый термометр, подключённый к многоканальному измерителю температуры. Сопротивление исследуемого раствора в кондуктометрической ячейке измеряется с помощью анализатора компонентов. Данные, полученные от многоканального измерителя температуры и анализатора компонентов, регистрируются и обрабатываются персональным компьютером при помощи специализированного программного обеспечения.

¹ ГОСТ 22171-90. Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1990. 22 с.

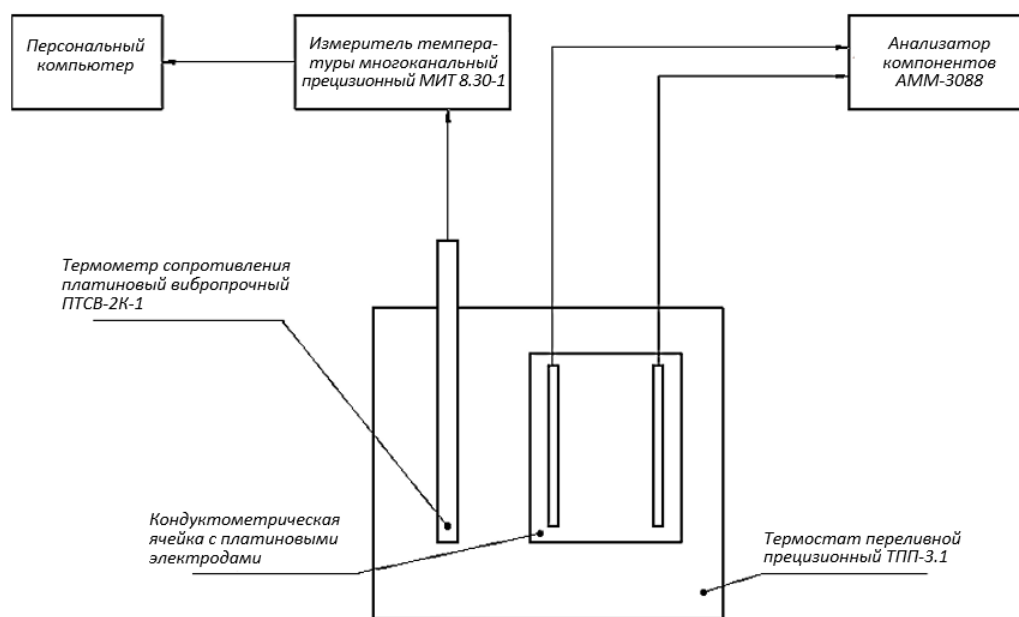


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерений удельной электрической проводимости жидкостей

Fig. 1. Scheme of experimental setup for measuring of the specific electrical conductivity of liquids

На результаты измерений УЭП существенное влияние оказывает температура исследуемого раствора. Для оптимизации внешних условий эксплуатации ГЭТ 132 был изготовлен термостатируемый бокс, в котором было размещено оборудование ГЭТ 132. Рабочее место оператора вывели за пределы бокса для обеспечения лучшей термостабилизации при выполнении измерений.

Для автоматизации процесса регистрации результатов измерений и их обработки было разработано специализированное программное обеспечение, которое позволяет в автоматическом режиме решать три задачи (рис. 2): 1) определение постоянной кондуктометрической ячейки с использованием эталонных растворов (рис. 2а); 2) определение температурного коэффициента анализируемого раствора (рис. 2б); 3) измерение УЭП анализируемого раствора (рис. 2в).

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ [2].

Результаты экспериментов

Измерения УЭП исследуемых растворов выполнялись с использованием оборудования из состава ГЭТ 132. В качестве кондуктометрической ячейки использовали ячейку типа А на основе наливного первичного преобразователя.

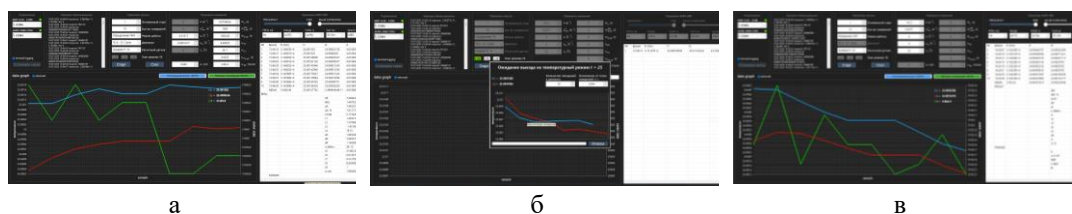


Рис. 2. Экранные формы программы: а — определение постоянной кондуктометрической ячейки; б — определение температурного коэффициента анализируемого раствора; в — измерение удельной электрической проводимости анализируемого раствора

Fig. 2. Program screen forms: а — determination of the conductivity cell constant; б — determination of the temperature coefficient of the analyzed solution; в — measurement of the specific electrical conductivity of the analyzed solution

Величину постоянной кондуктометрической ячейки, входящую в уравнение измерений УЭП, характеризующую отношение расстояния между электродами в ячейке к площади поперечного сечения электрода, определяли с использованием растворов, рекомендованных документом OIML R 56 Edition 1981¹ Международной организации законодательной метрологии (International Organization of Legal Metrology, OIML). Гравиметрическим методом с использованием ГСО 9969-2011 приготавливали три водных раствора хлорида калия в деионизированной воде, которые содержат 0,37329; 0,14932 и 0,07466 г KCl в 1000 г раствора и обеспечивают при температуре 25 °С значения УЭП 0,07182; 0,02916 и 0,01469 См/м соответственно. Заполняли кондуктометрическую ячейку приготовленным раствором, помещали её в термостат и выдерживали до достижения температуры раствора в ячейке $(25,000 \pm 0,005)$ °С. Последовательно регистрировали не менее 10 результатов измерений температуры раствора в ячейке и соответствующее ей значение сопротивления раствора.

Постоянную кондуктометрической ячейки (A_i , м^{-1}) для каждого зарегистрированного результата измерений рассчитывали по формуле:

$$A_i = \kappa \cdot R_i \cdot [1 + \alpha \cdot (t_{\text{ф}i} - 25)], \quad (1)$$

где R_i — i -е зарегистрированное значение сопротивления раствора (Ом); κ — значение УЭП раствора (См/м), рассчитанное по формуле:

$$\kappa = -1,11844 \cdot 10^{-2} m_{\text{ф}}^2 + 0,196317 m_{\text{ф}} + 9,53133 \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

где $m_{\text{ф}}$ — значение массы хлорида калия, принятое для расчёта УЭП раствора (г), рассчитанное по формуле:

$$m_{\text{ф}} = w \cdot \frac{m_{\text{н}} \cdot m_{\text{р-ра}}^{R56}}{m_{\text{р-ра}}}, \quad (3)$$

¹ OIML R 56 Edition 1981 (E). Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes / International Organization of Legal Metrology.

где w — массовая доля хлорида калия в исходном реактиве (г/г); m_n — масса отобранной навески хлорида калия (г); $m_{p-ра}^{R56}$ — масса раствора хлорида калия, рекомендованная OIML R 56 Edition 1981 (г); $m_{p-ра}$ — фактическая масса раствора хлорида калия (г); $t_{\phi i}$ — фактическое значение температуры для i -го зарегистрированного значения сопротивления раствора ($^{\circ}\text{C}$); α — температурный коэффициент ($^{\circ}\text{C}^{-1}$), который для водных растворов хлористого калия рассчитывали по аппроксимирующей формуле (4), используя данные из [3]:

$$\alpha = 1,9169 \cdot 10^{-2} - 1,3846 \cdot 10^{-4} \alpha. \quad (4)$$

Постоянную кондуктометрической ячейки для каждого j -го раствора рассчитывали по формуле:

$$A_j = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}, \quad (5)$$

где n — количество повторных измерений сопротивления раствора.

Постоянную кондуктометрической ячейки для рабочего диапазона рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{\sum_{j=1}^N A_j}{N}, \quad (6)$$

где N — количество растворов, используемых для определения постоянной кондуктометрической ячейки ($N = 3$).

Бюджет неопределённости при определении постоянной кондуктометрической ячейки типа А на основе наливного первичного преобразователя представлен в таблице 1.

Стандартную неопределённость по типу А (u_A) для j -го раствора рассчитывали как среднеквадратическое отклонение (СКО) результата измерений среднего значения.

Стандартную неопределённость расчётного значения УЭП j -го раствора, принимаемого для расчёта постоянной ячейки, определяли по формуле:

$$u_{\Sigma} = \sqrt{c_1^2 \cdot u_{\text{KCl}}^2 + c_2^2 \cdot u_{m_n}^2 + c_3^2 \cdot u_{m_{p-ра}}^2 + c_4^2 \cdot u_{reg}^2}, \quad (7)$$

где u_{KCl} — суммарная стандартная неопределённость массовой доли основного вещества (хлорида калия) в ГСО 9969-2011 ($u_{\text{KCl}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot w$ г/г); u_{m_n} — стандартная неопределённость результата взвешивания навески хлорида калия на модульных ультрамикровесах ($u_{m_n} = 1 \cdot 10^{-5}$ г); $u_{m_{p-ра}}$ — стандартная неопределённость результата взвешивания раствора хлорида калия на лабораторных весах ($u_{m_{p-ра}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г); u_{reg} — стандартная неопределённость, связанная с расчётом удельной электрической проводимости раствора по регрессионной формуле (2); значение u_{reg} , исходя из предположения о равномерном законе распределения, составляет:

Таблица 1

Бюджет неопределённости при определении постоянной
кондуктометрической ячейки для j -го раствора

Величина, единица измерения	Оценка	Стандартная неопреде- лённость	Тип оцени- вания/рас- пределение	Коэффициент чувствитель- ности	Вклад в неопре- делён- ность
Результат измерений при определении постоянной ячейки, м^{-1}	A_j	u_A	А/нормальное	1	$1 \cdot u_A$
Расчётное значение УЭП раствора, См/м:	ε	u_ε	В/нормальное	c_5	$c_5 \cdot u_\varepsilon$
–массовая доля хлорида калия в исходном реактиве, г/г;	w	u_{KCl}	В/нормальное	c_1	$c_1 \cdot u_{\text{KCl}}$
–масса отобранной на- вески хлорида калия, г;	m_n	u_{m_n}	В/нормальное	c_2	$c_2 \cdot u_{m_n}$
–масса раствора хлорида калия, г;	$m_{\text{р-ра}}$	$u_{m_{\text{р-ра}}}$	В/нормальное	c_3	$c_3 \cdot u_{m_{\text{р-ра}}}$
–погрешность аппроксимирующего полинома, См/м	Δ_{reg}	u_{reg}	В/равномер- ное	c_4	$c_4 \cdot u_{\text{reg}}$
Сопротивление раствора, Ом	R_j	u_R	В/нормальное	c_6	$c_6 \cdot u_R$
Температурный коэффициент, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	α	u_α	В/нормальное	c_7	$c_7 \cdot u_\alpha$
Температура раствора, $^{\circ}\text{C}$	t_ϕ	u_{t_ϕ}	В/нормальное	c_8	$c_8 \cdot u_{t_\phi}$
Цена младшего разряда анализатора компонен- тов, Ом	Δ_c	u_{Δ_c}	В/равномер- ное	c_9	$c_9 \cdot u_{\Delta_c}$
Суммарная стандартная неопре- делённость определения постоян- ной ячейки, м^{-1}	$u_{\text{con}}^j = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$				

- $2,2 \cdot 10^{-9}$ См/м — для номинального значения УЭП 0,01469 См/м;
 - $4,0 \cdot 10^{-9}$ См/м — для номинального значения УЭП 0,02916 См/м;
 - $7,3 \cdot 10^{-9}$ См/м — для номинального значения УЭП 0,07182 См/м;
- $c_1 - c_4$ — соответствующие коэффициенты чувствительности:

$$c_1 = m_n \frac{m_{\text{р-ра}}^{R56}}{m_{\text{р-ра}}} \left(0,196317 - 0,0223688 \cdot m_n \frac{m_{\text{р-ра}}^{R56}}{m_{\text{р-ра}}} \right);$$

$$c_2 = w \frac{m_{\text{р-ра}}^{R56}}{m_{\text{р-ра}}} \left(0,196317 - 0,0223688 \cdot w \frac{m_{\text{р-ра}}^{R56}}{m_{\text{р-ра}}} \right);$$

$$c_3 = w \frac{m_n \cdot m_{p-pa}^{R56}}{m_{p-pa}^2} \left(0,0223688 \cdot w \frac{m_n \cdot m_{p-pa}^{R56}}{m_{p-pa}} - 0,196317 \right);$$

$$c_4 = 1.$$

Стандартную неопределённость по типу В (u_B) для j -го раствора рассчитывали по формуле:

$$u_B = \sqrt{c_5^2 \cdot u_{\kappa}^2 + c_6^2 \cdot u_R^2 + c_7^2 \cdot u_{\alpha}^2 + c_8^2 \cdot u_{t_{\phi}}^2 + c_9^2 \cdot u_{\Delta_c}^2}, \quad (8)$$

где u_{κ} — стандартная неопределённость значения удельной электрической проводимости, рассчитанная по формуле (7); u_R — суммарная стандартная неопределённость измерений сопротивления раствора согласно сертификату калибровки анализатора компонентов ($u_R = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot R$ Ом, R — среднее арифметическое результатов измерений сопротивления раствора); u_{α} — стандартная неопределённость определения температурного коэффициента водных растворов хлористого калия ($u_{\alpha} = 0,01 \alpha \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); $u_{t_{\phi}}$ — суммарная стандартная неопределённость измерения температуры раствора ($^\circ\text{C}$), рассчитанная по формуле:

$$u_{t_{\phi}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-6} + \left[\frac{0,001 + 3,9 \cdot 10^{-6} \cdot t_{\phi}}{1,96} \right]^2}, \quad (9)$$

где t_{ϕ} — среднее арифметическое результатов измерений температуры раствора; u_{Δ_c} — стандартная неопределённость квантования (Ом), которую рассчитывали по формуле:

$$u_{\Delta_c} = 0,3 \cdot 10^{-l}, \quad (10)$$

где l — порядковый номер последней значащей цифры результата измерений сопротивления; $c_5 - c_9$ — соответствующие коэффициенты чувствительности:

$$c_5 = R \cdot [1 + \alpha \cdot (t_{\phi} - 25)];$$

$$c_6 = \kappa \cdot [1 + \alpha \cdot (t_{\phi} - 25)];$$

$$c_7 = \kappa \cdot R \cdot (t_{\phi} - 25);$$

$$c_8 = \kappa \cdot R \cdot \alpha;$$

$$c_9 = \kappa.$$

Суммарную стандартную неопределённость постоянной кондуктометрической ячейки для рабочего диапазона рассчитывали по формуле:

$$u_{con} = \sqrt{(u^A)^2 + (u_{con}^j)^2}, \quad (11)$$

где u_{con}^j — максимальное из N значений суммарной стандартной неопределённости, полученное для j -го раствора; u^A — стандартная неопределённость по типу А, рассчитанная по формуле:

$$u^A = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (A_j - A)^2}{N(N-1)}}. \quad (12)$$

Относительную расширенную неопределённость определения постоянной ячейки (при $P = 0,95$) рассчитывали по формуле:

$$U_{con} = 2 \cdot \frac{u_{con}}{A} \cdot 100. \quad (13)$$

Относительная расширенная неопределённость определения постоянной кондуктометрической ячейки типа А на основе наливного первичного преобразователя составила 0,06 %.

Температурный коэффициент α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) определяли для каждой группы эталонных растворов (с этиленгликолем или 1,4-диоксаном в качестве основы) для не менее чем трёх растворов из каждой группы. Для этого выполняли 10 измерений сопротивления раствора при температурах $(24,000 \pm 0,005)$; $(25,000 \pm 0,005)$ и $(26,000 \pm 0,005)$ $^{\circ}\text{C}$, регистрируя значение температуры раствора в ячейке и соответствующее ей значение сопротивления раствора.

Рассчитывали среднее значение сопротивления раствора для серии измерений по формуле:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}, \quad (14)$$

где R_i — i -е зарегистрированное значение сопротивления раствора (Ом); n — количество измерений.

Рассчитывали среднее значение температуры для серии измерений по формуле:

$$t = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n}, \quad (15)$$

где t_i — значение температуры для i -го зарегистрированного значения сопротивления раствора ($^{\circ}\text{C}$).

Рассчитывали значение температурного коэффициента для каждой пары температур по формуле:

$$\alpha^j = \frac{R_{25} - R}{R \cdot (t - t_{25})}, \quad (16)$$

где R_{25} и R — значения сопротивления раствора, измеренные при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$ (t_{25}) и другой температуре (t) из соответствующей пары: 24 и 25 $^{\circ}\text{C}$ ($j = 1$); 25 и 26 $^{\circ}\text{C}$ ($j = 2$) соответственно.

Значение температурного коэффициента раствора рассчитано по формуле:

$$\alpha = \frac{\alpha^1 + \alpha^2}{2}. \quad (17)$$

Стандартная неопределённость определения температурного коэффициента рассчитана по формуле:

$$u_\alpha = \frac{|\alpha^1 - \alpha^2|}{2,77}. \quad (18)$$

Значения температурных коэффициентов согласно экспериментально полученным регрессионным моделям составили:

– для растворов на основе 1,4-диоксана в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м:
 $\alpha = -1044,1\alpha + 0,0067,$ (19)

– для растворов на основе этиленгликоля в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м:
 $\alpha = -2,6683\alpha + 0,0380.$ (20)

Измерение УЭП эталонных растворов выполняли следующим образом. При помощи шейкера в режиме орбитального перемешивания встряхивали раствор не менее 10 мин. Заполняли кондуктометрическую ячейку раствором, помещали в термостат и выдерживали до температуры раствора в ячейке $(25,000 \pm 0,005)^\circ\text{C}$. Регистрировали не менее 10 результатов измерений температуры раствора в ячейке и соответствующего ей значения сопротивления раствора.

УЭП раствора для каждого зарегистрированного результата измерений, приведённого к температуре 25°C , рассчитывали по формуле:

$$\alpha_i^{25} = \frac{A}{R_i \cdot [1 + \alpha \cdot (t_{\phi i} - 25)]}, \quad (21)$$

где R_i — i -е зарегистрированное значение сопротивления раствора (Ом); A — значение постоянной кондуктометрической ячейки (м^{-1}); $t_{\phi i}$ — фактическое значение температуры для i -го зарегистрированного значения сопротивления раствора ($^\circ\text{C}$); α — температурный коэффициент ($^\circ\text{C}^{-1}$).

Значение УЭП раствора рассчитывается по формуле:

$$\alpha^{25} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i^{25}}{n}. \quad (22)$$

Стандартную неопределённость измерений УЭП раствора по типу А (u_A) рассчитывали как СКО результата измерений среднего значения.

Стандартную неопределённость измерений УЭП раствора по типу В рассчитывали по формуле:

$$u_B = \sqrt{c_1^2 \cdot u_{con}^2 + c_2^2 \cdot u_R^2 + c_3^2 \cdot u_\alpha^2 + c_4^2 \cdot u_{t_\phi}^2 + c_5^2 \cdot u_{\Delta_c}^2}, \quad (23)$$

где u_{con} — суммарная стандартная неопределённость постоянной кондуктометрической ячейки, рассчитанная по формуле (11); u_R — суммарная стандартная неопределённость измерений сопротивления раствора согласно сертификату калибровки анализатора компонентов ($u_R = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot R$ Ом, R — среднее арифметическое результатов измерений сопротивления раствора); u_α — стандартная неопределённость определения температурного коэффициента; u_{t_ϕ} — стандартная неопределённость измерения температуры раствора ($^{\circ}\text{C}$), которую рассчитывали по формуле (9); u_{Δ_c} — стандартная неопределённость квантования (Ом), которую рассчитывают по формуле (10); $c_1 - c_5$ — соответствующие коэффициенты чувствительности:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{1}{R \cdot [1 + \alpha(t_\phi - 25)]}; \\ c_2 &= -\frac{A}{R^2 \cdot [1 + \alpha(t_\phi - 25)]}; \\ c_3 &= -\frac{A \cdot (t_\phi - 25)}{R \cdot [1 + \alpha(t_\phi - 25)]^2}; \\ c_4 &= -\frac{A \cdot \alpha}{R \cdot [1 + \alpha(t_\phi - 25)]^2}; \\ c_5 &= -\frac{A}{R^2}, \end{aligned}$$

где R и t_ϕ — средние арифметические значения сопротивления и температуры раствора соответственно.

Бюджет неопределённости измерений УЭП растворов на основе 1,4-диоксана и этиленгликоля с использованием кондуктометрической ячейки типа А на основе наливного первичного преобразователя представлен в таблице 2.

Относительную расширенную неопределённость измерений УЭП раствора (при $P = 0,95$) рассчитывали по формуле:

$$U = 2 \cdot \frac{u_\Sigma}{\alpha^{25}} \cdot 100. \quad (24)$$

Относительная стандартная неопределённость по типу А при воспроизведении единицы УЭП составила:

- не более 0,4 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м для эталонных растворов на основе 1,4-диоксана;
- не более 0,04 % в диапазоне свыше $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м для эталонных растворов на основе этиленгликоля.

Таблица 2

**Бюджет неопределённости измерений
удельной электрической проводимости растворов**

Величина, единица измерения	Оценка	Стандартная неопреде- лённость	Тип оцени- вания/рас- пределение	Коэффициент чувствитель- ности	Вклад в неопреде- лённость
Результат измерений УЭП, См/м	α^{25}	u_A	А/нормальное	1	$1 \cdot u_A$
Постоянная кондукто- метрической ячейки, м ⁻¹	A	u_{con}	В/нормальное	c_1	$c_1 \cdot u_{con}$
Сопротивление раствора, Ом	R	u_R	В/нормальное	c_2	$c_2 \cdot u_R$
Температурный коэффициент, °С ⁻¹	α	u_α	В/нормальное	c_3	$c_3 \cdot u_\alpha$
Температура раствора, °С	t_ϕ	u_{t_ϕ}	В/нормальное	c_4	$c_4 \cdot u_{t_\phi}$
Цена младшего разряда анализатора компонен- тов, Ом	Δ_c	u_{Δ_c}	В/равномер- ное	c_5	$c_5 \cdot u_{\Delta_c}$
Суммарная стандартная неопреде- лённость измерений, См/м		$u_\Sigma = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$			

Относительная стандартная неопределённость по типу В при воспроизведе-
нии единицы УЭП составила:

- не более 0,07 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м для эталонных рас-
творов на основе 1,4-диоксана;
- не более 0,06 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м для эталонных рас-
творов на основе этиленгликоля.

В таблицах 3 и 4 приведены примеры бюджетов неопределённости для рас-
творов на основе 1,4-диоксана и этиленгликоля соответственно.

Следует отметить, что растворы на основе 1,4-диоксана проявляли свойства
химических осцилляторов. Поскольку 1,4-диоксан — это органический мало-
полярный апротонный растворитель с низкой диэлектрической проницаемо-
стью [4], в системе «хлорид калия — вода — 1,4-диоксан» происходит соль-
ватирование ионов калия и хлора и снижение их подвижности. Этот процесс
носит обратимый характер, что обуславливает протекание колебательных реак-
ций в указанной системе и подтверждается краткосрочной нестабильностью
УЭП раствора в пределах одного цикла измерений. Этим объясняется доста-
точно высокое значение СКО результатов повторных измерений (неопре-
делённость по типу А) по сравнению с растворами электролитов в других
матрицах: вода, этиленгликоль и др. При этом суммарная стандартная неопре-
делённость измерений при воспроизведении единицы УЭП, полученная с ис-
пользованием растворов на основе 1,4-диоксана, не превышала целевого
значения, установленного для диапазона измерений от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Таблица 3

Бюджет неопределённости измерений при воспроизведении
единицы удельной электрической проводимости в точке $1,1 \cdot 10^{-7}$ См/м

Величина, единица измерения	Оценка	Стандартная неопреде- лённость	Тип оцени- вания/рас- пределение	Коэффициент чувствитель- ности	Вклад в неопреде- лённость
Результат измерений УЭП, См/м	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,95 \cdot 10^{-10}$	А/нормальное	1	$3,95 \cdot 10^{-10}$
Постоянная кондукто- метрической ячейки, м ⁻¹	14,21	0,004	В/нормальное	$8,00 \cdot 10^{-9}$	$3,08 \cdot 10^{-11}$
Сопротивление раствора, Ом	$1,25 \cdot 10^8$	12503	В/нормальное	$-9,10 \cdot 10^{-16}$	$1,14 \cdot 10^{-11}$
Температурный коэффициент, °C ⁻¹	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	В/нормальное	$-1,97 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-15}$
Температура раствора, °C	25	$1,15 \cdot 10^{-3}$	В/нормальное	$-6,82 \cdot 10^{-11}$	$7,82 \cdot 10^{-14}$
Цена младшего разряда анализатора компонен- тов, Ом	1	0,3	В/равномер- ное	$-9,09 \cdot 10^{-16}$	$2,73 \cdot 10^{-16}$
Суммарная стандартная неопреде- лённость измерений, См/м	$u_{\Sigma} = 3,97 \cdot 10^{-10}$				
Относительная расширенная неопределённость измерений, %	$U = 0,70$				

Таблица 4

Бюджет неопределённости измерений при воспроизведении
единицы удельной электрической проводимости в точке $3,1 \cdot 10^{-6}$ См/м

Величина, единица измерения	Оценка	Стандартная неопреде- лённость	Тип оцени- вания/рас- пределение	Коэффициент чувствитель- ности	Вклад в неопреде- лённость
Результат измерений УЭП, См/м	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	А/нормальное	1	$1,17 \cdot 10^{-9}$
Постоянная кондукто- метрической ячейки, м ⁻¹	14,21	0,004	В/нормальное	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$8,37 \cdot 10^{-10}$
Сопротивление раствора, Ом	$4,60 \cdot 10^6$	460	В/нормальное	$-6,71 \cdot 10^{-13}$	$7,72 \cdot 10^{-10}$
Температурный коэффициент, °C ⁻¹	$5,67 \cdot 10^{-2}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$	В/нормальное	$-4,44 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-12}$
Температура раствора, °C	25	$1,15 \cdot 10^{-3}$	В/нормальное	$-1,75 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-10}$
Цена младшего разряда анализатора компонен- тов, Ом	0,01	0,003	В/равномер- ное	$-6,72 \cdot 10^{-13}$	$2,01 \cdot 10^{-15}$
Суммарная стандартная неопреде- лённость измерений, См/м	$u_{\Sigma} = 1,49 \cdot 10^{-9}$				
Относительная расширенная неопределённость измерений, %	$U = 0,10$				

Исследования стабильности растворов на основе 1,4-диоксана и этиленгликоля проводили классическим методом согласно рекомендации РМГ 93-2015¹. Для этого помещали по 6 экземпляров каждого раствора в рекомендуемые условия хранения (20 ± 5) °С. Измерения УЭП растворов выполняли с интервалом в 1 неделю. Результаты исследования стабильности растворов на основе 1,4-диоксана и этиленгликоля представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

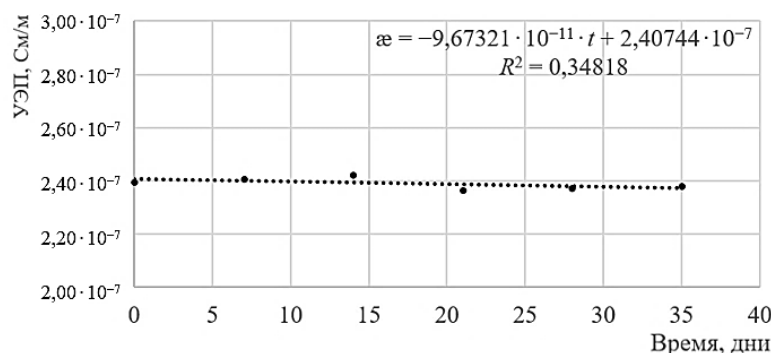


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости раствора на основе 1,4-диоксана ($2,4 \cdot 10^{-7}$ См/м) от времени

Fig. 3. Dependence of the specific electrical conductivity of a solution based on 1,4-dioxane ($2,4 \cdot 10^{-7}$ S/m) on time

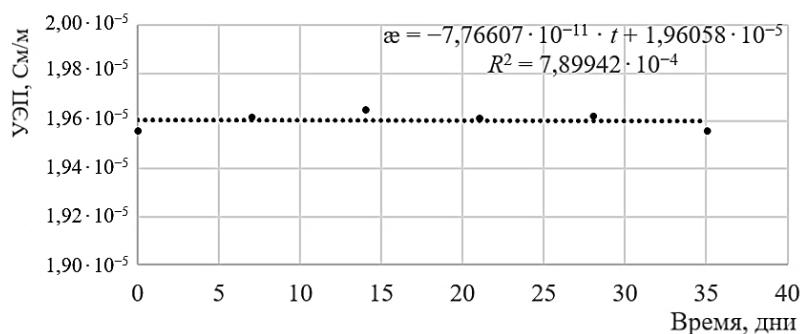


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости раствора на основе этиленгликоля ($2,0 \cdot 10^{-5}$ См/м) от времени

Fig. 4. Dependence of the specific electrical conductivity of a solution based on ethylene glycol ($2,0 \cdot 10^{-5}$ S/m) on time

Относительная стандартная неопределённость, связанная с нестабильностью в течение срока хранения 3 месяца, составила 0,20 % для раствора на основе 1,4-диоксана и 0,068 % для раствора на основе этиленгликоля.

¹ РМГ 93-2015. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.

Заключение

В результате исследований разработаны эталоны сравнения, позволяющие воспроизводить, хранить и передавать единицу УЭП жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м с требуемой для удовлетворения потребностей национальной экономики точностью.

Относительная расширенная неопределённость измерений при воспроизведении единицы УЭП жидкостей составила:

- не более 0,90 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м для эталонов сравнения на основе 1,4-диоксана;
- не более 0,15 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м для эталонов сравнения на основе этиленгликоля.

Предложенный подход ляжет в основу разработки линейки стандартных образцов УЭП жидкостей в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м, включённых в Государственную поверочную схему для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.

Относительная расширенная неопределённость стандартных образцов УЭП жидкостей составит:

- не более 2 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/м для стандартных образцов на основе 1,4-диоксана;
- не более 0,3 % в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м для стандартных образцов на основе этиленгликоля.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Соглашения (договора) о предоставлении из федерального бюджета субсидий организациям на возмещение затрат, связанных с осуществлением расходов в области обеспечения единства измерений от 31.01.2023 г. № 172-11-2023-001.

Вклад авторов. А.Б. Глебов составил план экспериментальных исследований и руководил ими; написал проект статьи. Т.В. Алимова выбрала оборудование, материалы и реактивы для выполнения работы и обеспечила их поставку; провела экспериментальные исследования. В.И. Добровольский осуществил общее руководство работой и обеспечил её необходимыми ресурсами; проверял и корректировал отчётные материалы на каждом этапе и по итогам работы в целом. С.В. Прокунин участвовал в обработке и интерпретации данных экспериментальных исследований, дорабатывал статью. М.В. Балаханов консультировал в части планирования экспериментальных исследований и написания статьи. Все авторы прочитали и одобрили окончательную рукопись.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Funding. The work was carried out within the framework of the Agreement (contract) on the provision of subsidies from the federal budget to organizations to reimburse costs associated with incurring expenses in the field of ensuring the uniformity of measurements dated January 31, 2023 № 172-11-2023-001.

Contribution of the authors. A.B. Glebov developed the experimental research plan, supervised the experimental research; wrote the draft of the article. T.V. Alimova selected equipment, materials, and reagents for the work and ensured the supply of them; conducted experimental research. V.I. Dobrovolskiy contributed overall supervision of the work and provided it with the necessary resources, checked and adjusted the reporting materials at each stage and the work as a whole. S.V. Prokunin participated in the processing and interpretation of the experimental research data, and finalized the article. M.V. Balakhanov consulted on the planning of the experimental research and the writing of the article. All authors read and approved the final manuscript.

Conflict of interests. The authors declare that they have no potential conflict of interest related to the research presented in this article.

Список источников

1. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ УЭП-630. № 2025683998 / А.В. Левский, А.Б. Глебов, Т.Е. Алимова, В.И. Добровольский. Правообладатель: ФГУП «ВНИИФТРИ». Дата регистрации: 10.09.2025. Заявка № 2025682057 от 22.08.2025. Оpubл. 10.09.2025, Бюл. № 9.
3. Hai Wang, Meiling Wang, Xiaoping Song, Steffen Seitz, Michal Máriássy, Daniel Nagy, Jorge Uribe Godínez, José Luis Ortiz-Aparicio, Martina Vičarová, Jose Luis Gonzales Quino, Jimena Patricia Torrez Quispe, Javier Vásquez Arellán, Christian Uribe Rosas, Henry Torres Quezada, Gina Torres, Brigitte Suaza, Fabiano Barbieri Gonzaga, Kleiton da Cruz Cunha, Lic. Ariel Galli, Lic. Mabel Puelles, Angeles Rinaldi, Maulimgazinova Sharbanu, Simone Fajardo, Victoria Gelabert, Yuya Hibino, Nongluck Tangpaisarnku, Emrah Yildirim, Conny Haraldsson, Zuzana Hanková, Zuzana Kodadová, Emrah Uysal, Lokman Liv, Serap Gençtürk Tosun, Alimova T.E., Prokunin S.V., Ovchinnikov Y.A., Dobrovolskiy V.I., Bednova M., Strelnikov A. CCQM-K170 — electrolytic conductivity at 0.5 S m⁻¹ and 20 S m⁻¹ — final report // Metrologia. 2025. V. 62. № 1A. 08002. <http://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1A/08002>.
4. Lowery T.H., Richardson K.S. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Harper Collins Publishers, 1987. 1090 p.

References

1. Dymment O.N., Kazanskiy K.S., Miroshnikov A.M. Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides. Moscow: Khimiya; 1976. 376 p. (In Russ.)
2. Certificate of State Registration of a Computer Program UEP-630. № 2025683998 / A.V. Levskiy, A.B. Glebov, T.E. Alimova, V.I. Dobrovolskiy. Rights holder: FSUE "VNIIFTRI". Registration date: 10.09.2025. Application number: 2025682057, 22.08.2025. Published: 10.09.2025, Bulletin № 9. (In Russ.)
3. Hai Wang, Meiling Wang, Xiaoping Song, Steffen Seitz, Michal Máriássy, Daniel Nagy, Jorge Uribe Godínez, José Luis Ortiz-Aparicio, Martina Vičarová, Jose Luis Gonzales Quino, Jimena Patricia Torrez Quispe, Javier Vásquez Arellán, Christian Uribe Rosas, Henry Torres Quezada, Gina Torres, Brigitte Suaza, Fabiano Barbieri Gonzaga, Kleiton

- da Cruz Cunha, Lic. Ariel Galli, Lic. Mabel Puelles, Angeles Rinaldi, Maulimgazinova Sharbanu, Simone Fajardo, Victoria Gelabert, Yuya Hibino, Nongluck Tangpaisarnku, Emrah Yildirim, Conny Haraldsson, Zuzana Hanková, Zuzana Kodadová, Emrah Uysal, Lokman Liv, Serap Gençtürk Tosun, Alimova T.E., Prokunin S.V., Ovchinnikov Y.A., Dobrovolskiy V.I., Bednova M., Strelnikov A. CCQM-K170 — electrolytic conductivity at 0.5 S m^{-1} and 20 S m^{-1} — final report // Metrologia. 2025; 62 (1A): 08002. <http://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1A/08002>.
4. Lowery T.H., Richardson K.S. Mechanism and Theory in Organic Chemistry. 3rd ed. New York: Harper Collins Publishers; 1987. 1090 p.

Статья поступила в редакцию 27.04.2026; одобрена после рецензирования 22.05.2026; принята к публикации 25.05.2026.

The article was submitted 27.04.2026; approved after reviewing 22.05.2026; accepted for publication 25.05.2026.