

**ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ КАК СРЕДСТВО ПОВЕРКИ,
КАЛИБРОВКИ И ИСПЫТАНИЙ
АНАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОСТЕЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ**

Ю.А. Овчинников

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская область

Изложен метод аттестации водных растворов, применяемых при передаче размера единицы методом прямых измерений анализаторам жидкостей кондуктометрическим.

The method of certification of water solutions used is stated at transfer of the of unit by a method of direct measurements to conductivity meter.

Ключевые слова: водный раствор, анализаторы жидкостей кондуктометрические, аттестация, удельная электрическая проводимость.

Key words: water solution, analyzers of conductometric liquids, verification, calibration, testig.

Анализаторы жидкости кондуктометрические, далее кондуктометры, измеряют коэффициент пропорциональности между плотностью электрического тока и напряжённостью электрического поля, обычно задаваемого потенциалом на электродах, погруженных в жидкость. Коэффициент называется удельной электрической проводимостью (УЭП) жидкости.

Значение УЭП, полученное при измерении, не зависит от количества вещества, то есть является интенсивной величиной и, следовательно, УЭП является внутренним свойством вещества. Кондуктометрические измерения имеют практическую ценность в том, что на основе этих измерений можно рассчитывать значения, определяющие свойства жидкостей, связанных зависимостью с УЭП.

Единство этого вида измерений в настоящее время обеспечивается государственной поверочной схемой единицы УЭП жидкостей См/м – сименс на метр [1]. Верхним звеном этой поверочной схемы является Государственный первичный эталон ГЭТ 132-99 [2]. В действующей поверочной схеме растворы сохранили свое значение как средство передачи размера единицы. Согласно поверочной схеме, передача размера единицы от первичного эталона осуществляется методами: непосредственного сличения или прямых измерений.

В 2002 году Госстандартом России была утверждена рекомендация Р 50.2.021-2002 [3], разработанная во ФГУП «ВНИИФТРИ». Практика приготовления и аттестации водных растворов хлористого калия показала эффективность их применения при поверке, калибровке и испытаниях кондуктометров.

Так как измерения УЭП жидкостей не позволяют разделить вклад в измеренное значение каждого типа ионов, имеющих в растворе, то концентрацию раствора, которую необходимо получить для требуемого значения УЭП проще определить для бинарного раствора. Зависимость УЭП жидкостей от температуры приводит к необходимости учитывать её при оценке результатов измерений и проведения метрологических работ с их использованием. Растворы с аттестованным значением УЭП для определенных температур практически являются образцовыми мерами или в современной трактовке рабочими эталонами.

В связи с изменением процедуры аттестации эталонов для проведения поверки средств измерений, следует учесть специфику аттестованных растворов, которая заключается в ограниченном сроке годности – не более года, при этом аттестованное значение УЭП раствора гарантируется при первом разовом использовании. При дальнейшем применении гарантия не может быть обеспечена в полном объеме. Поэтому следует сохранить достаточность наличия сертификата калибровки на комплект аттестованных растворов при применении их в качестве рабочих эталонов по ГОСТ 8.457-2015.

Наибольшее распространение в качестве эталонных растворов кондуктометрии жидкостей получили водные растворы калия хлористого. Они являются основным средством, обеспечивающим сравнение метрологических характеристик национальных эталонов при международных сличениях.

Действующая поверочная схема позволяет расширить номенклатуру бинарных эталонных растворов, аттестованных по УЭП. Основным методом аттестации является калибровка. Калибровка проводится на Государственном первичном эталоне единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-99. При калибровке эталонных растворов 2-го разряда допускается применение рабочего эталона 1-го разряда по ГОСТ 8.457-2015.

При проведении калибровки водного раствора следует соблюдать определенную последовательность операций.

При внешнем осмотре определяется герметичность и отсутствие механических повреждений емкости с калибруемым раствором. Проверяется отсутствие загрязнений на внешней поверхности емкости, возможность герметичного закрытия емкости после отбора пробы. В случаях, когда материал емкости прозрачен, оценивается однородность раствора, отсутствие посторонних включений в виде нерастворенных объектов в растворе.

Перед проведением измерений необходимо промыть дистиллированной водой и высушить кондуктометрическую ячейку – далее ячейка, входящую в состав эталона.

Емкость с калибруемым раствором помещается на платформу перемешивающего устройства. Наиболее распространенный вид перемешивания орбитальный. Время перемешивания не менее десяти минут. После окончания перемешивания раствор из емкости заливается в ячейку.

Постоянная ячейки, входящей в первичный эталон, определяется предварительно при аттестации эталона. При измерениях на первичном эталоне измеряется активное сопротивление. Дальнейшие процедуры описываются для этого случая.

Ячейка размещается в термостате эталона. При выходе термостата в режим стабилизации температуры производится n измерений ($n > 5$) сопротивления ячейки, заполненной калибруемым раствором. Окончательный результат измерений активного сопротивления раствора получается в виде формулы:

$$R = R_u + \sum_i^n \Delta R_i,$$

где R_u – измеренное значение сопротивления ячейки, заполненной калибруемым раствором; второе слагаемое представляет собой сумму поправок, учитывающих влияние условий проведения измерений, и вклад реактивных составляющих импеданса ячейки. Составляющие этого слагаемого определяются по результатам исследования ГЭТ с учетом состава и свойств калибруемого раствора и особенностей конструкции ячейки, по сути это исключаемая неопределенность измерения. Вклад неопределенностей суммы поправок в бюджет неопределенности измерения УЭП калибруемого раствора принимается малой величиной относительно вклада основных источников неопределенностей.

Измеренное значение УЭП для калибруемого раствора рассчитывается по формуле:

$$\alpha_k = A/R,$$

где α_k – результат измерения УЭП калибруемого раствора;

A – постоянная применяемой при калибровке ячейки;

R – активное сопротивление раствора.

Измерения УЭП эталонных растворов проводят при задании двух температур с целью определения коэффициента температурной зависимости УЭП калибруемого раствора. Для значений УЭП, полученных при двух значениях температуры и выполнении условия $t_2 > t_1$, он рассчитывается по формуле:

$$\alpha = [(\alpha_2 - \alpha_1)/(t_2 - t_1)]/\alpha_1,$$

где α_1 – измеренное значение УЭП при температуре t_1 ;

α_n – измеренное значение УЭП при температуре t_2 , которая устанавливается термостатом при задании температуры калибровки,
– которые устанавливаются термостатом при проведении измерений.

Значение УЭП калибруемого раствора при заданной температуре калибровки рассчитывается по формуле:

$$\alpha_k = F(A, R, \alpha, t) = \alpha_t \cdot [1 + \alpha \cdot (t - t_k)],$$

где α_t – результат измерения УЭП калибруемого раствора при температуре, установившейся в рабочей камере термостата t ;

t_k – температура калибровки.

Стандартная неопределенность по типу А рассчитывается для измеренных значений УЭП калибруемого раствора по формуле:

$$u_A(\alpha) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_j^n (\alpha_{uj} - \bar{\alpha}_u)^2},$$

где n – число измерений ($n \geq 5$);

α_{uj} – результат единичного измерения УЭП;

$\bar{\alpha}_u$ – среднее значение результатов измерений УЭП.

Стандартная неопределенность типа В рассчитывается по формуле:

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{dF}{dA}\right)^2 u_{B,A}^2 + \left(\frac{dF}{dR_u}\right)^2 u_{B,R}^2 + \left(\frac{dF}{da}\right)^2 u_{B,a}^2 + \left(\frac{dF}{dt}\right)^2 u_{B,t}^2},$$

где $u_{B,A}^2$ – стандартная неопределенность, связанная с неопределенностью постоянной ячейки;

$u_{B,R}^2$ – стандартная неопределенность измерения сопротивления;

$u_{B,a}^2$ – стандартная неопределенность измерения температуры;

$u_{B,t}^2$ – стандартная неопределенность измерения температурного коэффициента раствора.

Расчет суммарной стандартной неопределенности производится по формуле:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}.$$

Для расчета расширенной неопределенности используются доверительная вероятность $P=0,95$ и коэффициент охвата $k=2$.

$$U_{0,95} = k u_c,$$

Калиброванному раствору приписывается значение, полученное при измерениях УЭП, с рассчитанной неопределенностью и при заданной температуре калибровки.

Водные растворы хлористого калия периодически используются для определения метрологических характеристик национальных эталонов единицы УЭП. На рисунке 1 представлены результаты международных ключевых сличений CCQM – K36.2016 [5]. Руководителем проведения сличения был Steffen Seitz, представляющий PTB (Германия). По большому количеству участников сличений можно судить о практической важности этого вида измерений.

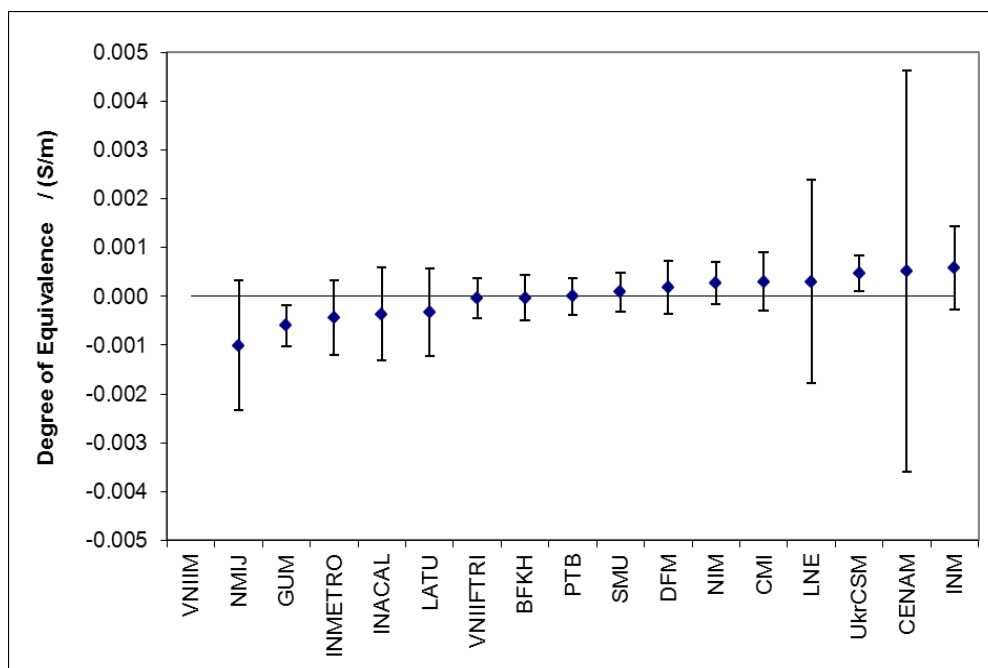


Рис. 1. Результаты международных сличений CCQM – K36.2016 водный раствор хлористого калия для 0.5 См/м

Для расширения номенклатуры водных растворов, способных обеспечивать передачу размера единицы в кондуктометрии жидкостей, в ходе сличений исследовался еще один образец – водный раствор соляной кислоты (рис. 2).

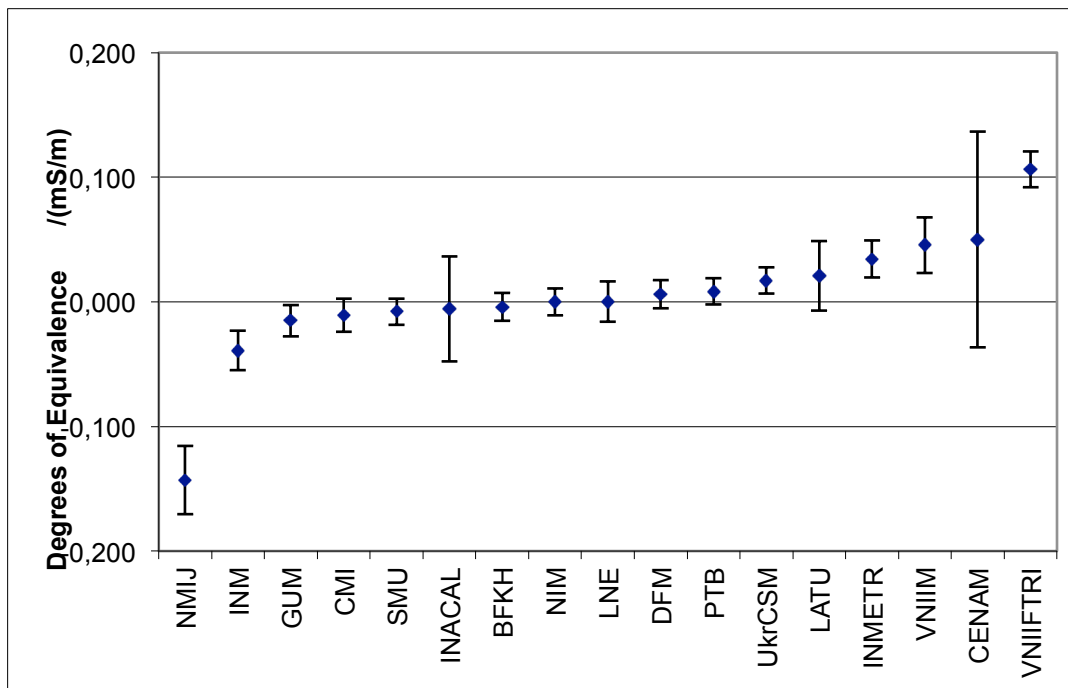


Рис. 2. Результаты международных сличений CCQM – K36.2016 водный раствор соляной кислоты для 5 мСм/м

Из представленного рисунка виден большой разброс полученных результатов, чем для раствора хлористого калия. Вызвано это тем, что даже при стабилизации температуры измеренные значения изменяются с течением времени, не позволяя получить устоявшееся среднее значение измеряемой величины. Причины этого на сегодняшний день – вопрос открытый. Использование подобных растворов как средство передачи размера единицы малоэффективно.

Литература

1. ГОСТ 8.457-2015. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей.
2. Овчинников Ю.А., Суворов В.А., Левцов В.И. Государственный первичный эталон и Государственная поверочная схема для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей // Изм. техника, 2000, № 9, с. 18.

3. Р 50.2.021-2002 Эталонные растворы удельной электрической проводимости. Методика приготовления и первичной поверки.
4. Steffen Seitz, Beatrice Sander and others. CCQM – K36.2016 Electrolytic Conductivity at 0.5 S m^{-1} and 5 mS m^{-1} . Final report – PTB, Germany, 2017.