

УДК 681.5.07
DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-2-679-687

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

© Е.И. Глинкин, А.А. Одинокова

Доказана метрологическая эффективность определения вольтамперных характеристик по диффузионным электрическим параметрам для выбора рациональных постоянно-токовых методов аналитического контроля.

Ключевые слова: кондуктометрические методы; диффузионные ток и напряжение; сопротивление и проводимость; вольтамперные характеристики; аналитический контроль; математические модели; бинарные напряжения; кратные токи; образцовые меры; линейные измерения; виртуальные характеристики.

Постоянно-токовые методы кондуктометрии [1–10] основаны на включении исследуемого вещества в цепь источника постоянного тока. Простота конструкции кондуктометрической ячейки в измерительной цепи позволяет широко использовать постоянно-токовые методы кондуктометрии в различных сферах производства и научно-исследовательских лабораториях. К недостаткам этих методов относятся низкая точность и диапазон измерения из-за нелинейности электрических преобразований, обусловленной диффузионным слоем носителей заряда границы измерительного электрода и исследуемого вещества.

Нелинейные измерения ярко выражены на II участке вольтамперной характеристики (ВАХ), описываемой алгебраической моделью [1, с. 156–163] экспоненциального вида

$$I = I_0 \left(\exp \frac{U}{U_0} - 1 \right) \quad (1)$$

с информативными параметрами I_0, U_0 – диффузионным током и напряжением, а также режимными характеристиками I, U – амплитудой тока и напряжения,

$5 \leq U \leq 27\text{В}$. Низковольтное напряжение, безопасное для человека, выделяет эти постоянно-токовые методы относительно других кондуктометрических измерений, однако нелинейность ВАХ (см. табл. 1, рис. 1а) и взаимозависимость режимных характеристик, двойной электрический слой и неуправляемость диффузионных параметров до настоящего времени тормозят развитие нелинейных измерений, что ограничивает ширину диапазона и точность измерений. Применение традиционных линейных методов на нелинейном II участке ВАХ без учета его нелинейности регламентирует приемлемую точность в узком диапазоне коррекции [1; 6; 9] и требует неоправданно высоких интеллектуальных, материальных и экономических затрат.

Информационные технологии для линеаризации результатов нелинейного II участка ВАХ реализуют современные методы образцовых мер [2; 5; 10], развивающиеся от бинарных напряжений и кратных токов к методам образцов (см. табл. 1, рис. 1–3).

1. МЕТОДЫ БИНАРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Методы бинарных напряжений состава и свойств организуют измерение диффузионного сопротивления (проводимости) исследуемого вещества кондуктометрическим анализом [5–8]. Название методов определяется отношением последовательности прикладываемых к кондуктометрической ячейке напряжений кратных двум $U_2/U_1 = 2$, что позволяет привести к линейному соотношению степенные уравнения и получить в явном виде алгоритмы расчета информативных параметров. Методы [Пат. РФ № 2187098, № 2442530, № 2515534] отличаются простотой реализации последовательных измерений по одному каналу на низких напряжениях $5 \leq U \leq 27\text{В}$ нелинейного II участка ВАХ.

Прикладывают напряжение U_i к измерительной ячейке (см. табл. 1, рис. 1) и определяют силу тока I_i по падению напряжения на образцовом сопротивлении, где $i = 1, 2$ – число измерений. Изменяют напряжение кратно двум $U_{i+1} = 2U_i$ и измеряют второй ток I_{i+1} . По двум напряжениям U_i, U_{i+1} и токам I_i, I_{i+1} с помощью вольтамперной характеристики (ВАХ) находят диффузионное сопротивление R_0 (или проводимость $Y_0 = 1/R_0$) исследуемого вещества. Алгоритмы расчета информативных параметров определяют из системы уравнений, получаемых из модели ВАХ (1):

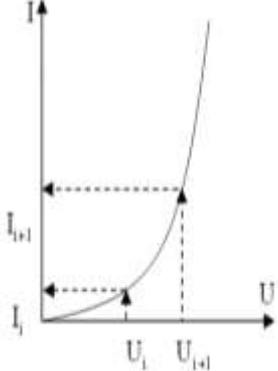
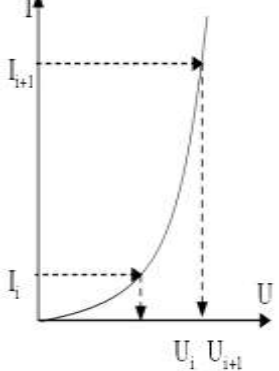
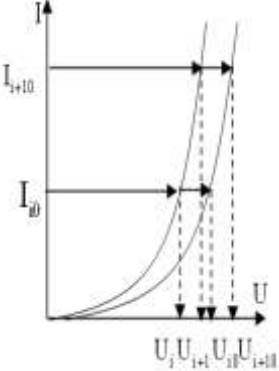
$$\begin{cases} I_i = I_0 [\exp(U_i/U_0) - 1] \\ I_{i+1} = I_0 [\exp(U_{i+1}/U_0) - 1] \end{cases} \quad (2)$$

Решают систему (2) стандартным образом, поделив второе уравнение на первое с учетом бинарности напряжений

$$\frac{I_{i+1}}{I_i} = \frac{e^{2U_i/U_0} - 1}{e^{U_i/U_0} - 1} = e^{U_i/U_0} + 1,$$

Таблица 1

Методы образцовых мер

I	1. Бинарных напряжений	2. Кратных токов	3. Образцовых мер
а)			
б)	$I = I_0 \left(e^{U/U_0} - 1 \right)$ $I_i = I_0 \left(e^{U_i/U_0} - 1 \right)$ $U_i = U_0 \ln(I_i/I_0 + 1)$ $U_{i+1} = 2U_i, i = \overline{1, 2}$ $\{I_0, U_0\} \{I_i, U_i\}$ $R_0 = U_0/I_0 = 1/Y_0$	$I = I_0 \left(e^{U/U_0} - 1 \right)$ $I_i = I_0 \left(e^{U_i/U_0} - 1 \right)$ $U_i = U_0 \ln(I_i/I_0 + 1)$ $I_{i+1} = nI_i, n \geq 3$ $\{I_0, U_0\} \{I_i, U_i\}, i = \overline{1, 2}$ $R_0 = U_0/I_0 = 1/Y_0$	$\begin{cases} I_i = I_{0i} \left(e^{U_i/U_{0i}} - 1 \right) \\ I_{i0} = I_0 \left(e^{U_{i0}/U_0} - 1 \right) \end{cases}$ $\{I_{0i}, U_{0i}\} \{I_{i0}, U_{i0}, I_0, U_0\}$ $R_{0i} = R_0 U_i / U_{i0}$

откуда следует экспоненциальное уравнение

$$\frac{I_{i+1}}{I_i} - 1 = e^{U_i/U_0}.$$

После логарифмирования находим алгоритм расчета диффузионного напряжения в явном виде

$$U_0 = \frac{U_i}{\ln(I_{i+1}/I_i - 1)}. \quad (3)$$

Второй информативный параметр находят из обратной выражению (2) системы уравнений

$$\begin{cases} U_i = U_0 \ln(I_i/I_0 + 1) \\ U_{i+1} = U_0 \ln(I_{i+1}/I_0 + 1). \end{cases} \quad (4)$$

После деления уравнений (4), с учетом кратности двум напряжениям, получим логарифмическое уравнение

$$2\ln(I_i/I_0 + 1) = \ln(I_{i+1}/I_0 + 1),$$

а после экспоненцирования – квадратное

$$(I_i/I_0 + 1)^2 = I_{i+1}/I_0 + 1. \quad (5)$$

При кратности напряжений больше двух получают n -мерные или дробной степени уравнение, что приводит к алгоритмам неявного вида, требующим итерационных вычислений или разложения в ряд Тейлора для линеаризации степенных полиномов, из-за чего появляются дополнительные методические и инструментальные погрешности.

Для бинарной кратности напряжений квадратное уравнение (5) приводится к линейному за счет сокращения единиц

$$(I_i/I_0)^2 + 2I_i/I_0 + 1 = I_{i+1}/I_0 + 1$$

и понижения степени искомого параметра I_0 :

$$I_i^2/I_0 + 2I_i = I_{i+1}.$$

Несложные математические преобразования приводят к алгоритму вычисления диффузионного тока I_0 в явном виде

$$I_0 = \left(\frac{I_i}{I_{i+1}/I_i - 2} \right). \quad (6)$$

Представим алгоритмы (3) и (6) информативных параметров системой уравнений

$$\begin{cases} U_0 = U_i / \ln m \\ I_0 = I_i / (m-1), \end{cases} \quad (7)$$

где принято сокращение

$$m = \frac{I_{i+1}}{I_i} - 1. \quad (7a)$$

Уникальным свойством, отражающим однозначно характер вольтамперной характеристики (1), обладает диффузионное сопротивление R_0 (или проводимость $Y_0 = \frac{1}{R_0}$), которое является информативным параметром, кодом в цифровом эквиваленте состава и свойств веществ:

$$R_0 = U_0 / I_0 = f(N). \quad (7b)$$

Диффузионное сопротивление R_0 определяют по математической модели ВАХ (1) из системы уравнений (7) по алгоритму

$$R_0 = R_i \frac{m-1}{\ln m}. \quad (8)$$

Диффузионное сопротивление R_0 не зависит от приложенного напряжения U , но является информативным кодом вещества. Мгновенное электрическое сопротивление R_i зависит от режимных характеристик, например, от силы тока, как видно из выражения (8)

$$R_i = R_0 \cdot \eta_I, \quad (9)$$

где η_I – нелинейность по току

$$\eta_I = \ln m / (m-1). \quad (10)$$

Качественный анализ соотношения (9) показывает, что линейное преобразование выполняется при постоянной единичной нелинейности для максимального предельного сопротивления:

$$\begin{cases} \text{opt} R_i = R_0 \\ \text{opt} \eta_I = 1. \end{cases} \quad (11)$$

Закономерности (11) выполняются, когда

$$\eta_I = \frac{\ln m}{m-1} \cong \frac{m}{m-1} = \frac{1}{1-1/m} = 1,$$

что возможно для $m \gg 1$ при $1/m \rightarrow 0$.

При этом, как следует из выражения (7a),

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\frac{I_{i+1}}{I_i} - 1} = \frac{I_i}{I_{i+1} - I_i},$$

что соответствует условиям:

$$a) I_{i+1} \gg I_i \rightarrow 0; \quad (12)$$

$$б) I_i \ll I_{i+1} \rightarrow \infty.$$

Условия (12) не противоречат друг другу, а подтверждают закономерность:

$$m I_0 \gg I_0,$$

где $m \geq \overline{2, \infty}$, – кратность оптимальных линейных измерений диффузионных параметров I_0 и U_0 , Y_0 и R_0 , соответствующих виртуальным компенсационным измерениям предельных электрических характеристик тока и напряжения, проводимости и сопротивления.

Адекватность методов бинарных напряжений физике эксперимента подтверждается аппроксимацией экспериментальной ВАХ аналитической моделью по диффузионным параметрам, рассчитанным по оптимальным алгоритмам за счет измерения двух токов при кратным двум напряжениям с погрешностью не более 0,1 %. К недостаткам методов напряжений относятся низкая их гибкость и универсальность, ограничивающих точность и диапазон измерений, из-за фиксированной кратности двоичного кода. Указанные недостатки устраняют методы кратных токов за счет замены двоичного кода позиционным линейным.

2. МЕТОДЫ КРАТНЫХ ТОКОВ

Методы кратных токов [6; 9; 10], в отличие от методов бинарных напряжений, устанавливают минимальный ток I_i , при котором возможно изменение падения напряжения U_i на образце с заданной погрешностью (см. табл. 1, рис. 2). Ток изменяют по линейному закону $I_{i+1} = n I_i$ и измеряют следующее напряжение $U_{i+1}(I_{i+1})$. По двум токам и напряжениям находят диффузионное сопротивление R_0 (проводимость Y_0) вещества. Методы кратных токов [Пат. РФ № 2211748, № 2240545] отличает гибкость алгоритма и универсальность счисления режимных характеристик для определения информативных параметров. Информативные параметры I_0 и U_0 определяют из системы уравнений, полученных из экспоненциальной модели (1) ВАХ:

$$\begin{cases} I_i = I_0 \left(e^{U_i/U_0} - 1 \right) \\ I_{i+1} = I_0 \left(e^{U_{i+1}/U_0} - 1 \right) \end{cases} \quad (13)$$

Приводим систему уравнений (13) к виду, удобному для логарифмирования

$$\begin{cases} I_i/I_0 + 1 = e^{U_i/U_0} \\ I_{i+1}/I_0 + 1 = e^{U_{i+1}/U_0}, \end{cases}$$

и поделив второе уравнение на первое, получим выражение:

$$\frac{I_{i+1} + I_0}{I_i + I_0} = e^{\frac{U_{i+1} - U_i}{U_0}}.$$

После логарифмирования и несложных преобразований получим алгоритм расчета диффузионного напряжения:

$$U_0 = \frac{U_{i+1} - U_i}{\ln \frac{I_{i+1} + I_0}{I_i + I_0}}. \quad (14)$$

Для определения диффузионного тока найдем I_0 из второго уравнения системы (13) и подставим в него выражение (14):

$$I_0 = \frac{I_{i+1}}{\left(\frac{I_{i+1} + I_0}{I_i + I_0} \right)^{\frac{U_{i+1}}{U_{i+1} - U_i}} - 1}. \quad (15)$$

Зависимость (15) относительно тока I_0 получена в неявном виде и имеет решение только при численном моделировании по итерационному алгоритму, поэтому приведем ее для пошагового исчисления к виду:

$$I_{0,k+1} = \frac{I_{i+1}}{\left(\frac{I_{i+1} + I_{0,k}}{I_i + I_{0,k}} \right)^{\frac{U_{i+1}}{U_{i+1} - U_i}} - 1}. \quad (16)$$

По соотношениям (16) и (14) рассчитаем величину тока I_0 и напряжения U_0 . Для определения диффузионного тока, представленного в неявном виде (16), введем критерий оценки адекватности последующего $I_{0,k+1}$ с предыдущим значением $I_{0,k}$ ($k = \overline{1, m}$ – число итераций):

$$\frac{I_{0,k+1} - I_{0,k}}{I_{0,k} + 1} \leq \varepsilon_0, \quad (17)$$

где $\varepsilon_0 = 0,0001$ – допустимая погрешность.

По найденному значению диффузионного тока I_0 из формул (16) и (17) определяют по алгоритму (14) напряжение U_0 и по формуле (76) – сопротивление R_0 .

Для оценки точности метода кратных токов определим нелинейность электрического сопротивления R_i ($i = \overline{1, n}$) относительно диффузионного R_0 . Найдем величину отклонения от точности электрофизических

характеристик, а для наглядности рассуждения введем обозначения для кратных токов $I_{i+1}/I_i = n$, считая $\frac{I_{i+1} + I_0}{I_i + I_0} = m$, и перепишем алгоритмы (14) и (15) с учетом принятых обозначений:

$$\begin{cases} U_0 = \frac{U_{i+1} - U_i}{\ln m} \\ I_0 = \frac{I_{i+1}}{m^{\frac{U_{i+1}}{U_{i+1} - U_i}} - 1} \end{cases}$$

Согласно закону Ома рассчитаем R_0 , поделив первое уравнение системы на второе:

$$R_0 = \frac{U_{i+1} - U_i}{I_{i+1} \ln m} \left(m^{\frac{U_{i+1}}{U_{i+1} - U_i}} - 1 \right).$$

После несложных преобразований с учетом $R_{i+1} = U_{i+1}/I_{i+1}$, получим

$$R_{i+1} = R_0 \cdot \eta_U, \quad (18)$$

где η_U – нелинейность (отклонение от точности) на всем диапазоне эксперимента:

$$\eta_U = \frac{\ln m \left(m^{\frac{U_{i+1}}{U_{i+1} - U_i}} - 1 \right)^{-1}}{1 - U_i/U_{i+1}}. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что нелинейность сопротивления R_{i+1} является сложной функцией от характеристик напряжения U_i , U_{i+1} и тока I_i , I_{i+1} . В то же время, как видно из соотношения (18), оптимальным значением сопротивления R_{i+1} служит диффузионное сопротивление R_0 при постоянном единичном значении нелинейности η_U , или закономерности

$$\begin{cases} \text{opt } R_{i+1} = R_0 \\ \text{opt } \eta_U = 1 \end{cases}. \quad (20)$$

Методы кратных токов отличаются от бинарных напряжений гибкостью алгоритма и универсальностьючисления режимных характеристик для определения информативных параметров за счет реализации линейного позиционного кода. Повышение метрологической эффективности методов достигается введением нормируемых мер в виде образцовых веществ и процессов с эквивалентными параметрами и характеристиками в виде амплитуд и длительностей сигналов, топологических и математических соотношений.

3. МЕТОДЫ ОБРАЗЦОВЫХ МЕР

Методы образцовых мер [3, с. 204-219] повышают точность измерений посредством исключения случай-

ной погрешности за счет коррекции температурного, временного и параметрического дрейфа по тождественным эквивалентам. Сущность тождественности по эквивалентам соответствует дифференциальным измерениям по двум параллельным каналам при оценке исследуемого сигнала относительно образца. Иницируют мостовые измерения, компенсирующие одинаковые дрейфы сигналов в измерительной диагонали за счет условия равновесия моста [2, с. 56-58]. Образцовыми мерами могут служить амплитудные пороги напряжения и тока, времяимпульсные параметры широты и частоты, число – и кодоимпульсные соотношения [Пат. РФ № 2125258, № 2240545, № 2249798].

Методы образцовых мер иллюстрируют способ [Пат. РФ № 2240545] измерения комплекса диффузионных параметров ВАХ по двум порогам токов относительно эквивалента с нормированными характеристиками (см. табл. I, рис. 3), который компенсирует пороги амплитуд и учитывает их параметрический дрейф. Сущность способа заключается в последовательном задании порогов амплитуд токов I_{i0} и $I_{i+1,0}$ на исследуемом веществе и образце с измеряемой и нормированной ВАХ. Регистрируют амплитуды напряжения на исследуемом веществе U_i , U_{i+1} , и образце U_{i0} , $U_{i+1,0}$, по которым определяют диффузионное сопротивление относительно нормированных параметров.

При заданных порогах справедливости системы уравнений для исследуемого вещества

$$\begin{cases} I_{i0} = I_0 \left(e^{U_i/U_0} - 1 \right) \\ I_{i+1,0} = I_0 \left(e^{U_{i+1}/U_0} - 1 \right) \end{cases} \quad (21a)$$

и образца:

$$\begin{cases} I_{i0} = I_{\vartheta} \left(e^{U_{i0}/U_{\vartheta}} - 1 \right) \\ I_{i+1,0} = I_{\vartheta} \left(e^{U_{i+1,0}/U_{\vartheta}} - 1 \right) \end{cases} \quad (21b)$$

Из систем (21) следует система алгоритмов определения диффузионного напряжения вещества U_0 и образца U_{ϑ} :

$$\begin{cases} U_0 = (U_{i+1} - U_i) / \ln(I_{i+1,0}/I_{i0}) \\ U_{\vartheta} = (U_{i+1,0} - U_{i0}) / \ln(I_{i+1,0}/I_{i0}) \end{cases} \quad (22)$$

которые зависят от задаваемых порогов обратно пропорционально отношениям их логарифмов. Поделим уравнения системы (22) и получим алгоритм определения диффузионного напряжения U_0 исследуемого вещества относительно U_{ϑ} образца

$$U_0 = U_{\vartheta} \frac{U_{i+1} - U_i}{U_{i+1,0} - U_{i0}}, \quad (23)$$

с компенсацией заданных порогов и дрейфа.

Аналогично из инверсных выражений (22) системам уравнений для исследуемого вещества

$$\begin{cases} U_i = U_0 \ln \left(\frac{I_{i0}}{I_0} + 1 \right) \\ U_{i+1} = U_0 \ln \left(\frac{I_{i+1,0}}{I_0} + 1 \right) \end{cases} \quad (24)$$

и образца

$$\begin{cases} U_{i0} = U_{\vartheta} \ln \left(\frac{I_{i0}}{I_{\vartheta}} + 1 \right) \\ U_{i+1,0} = U_{\vartheta} \ln \left(\frac{I_{i+1,0}}{I_{\vartheta}} + 1 \right) \end{cases} \quad (24a)$$

рассчитывают диффузионные токи I_0 и I_{ϑ} .

Поделив второе уравнение системы (24) на первое, получают логарифмическое уравнение:

$$k \ln(I_{i0}/I_0 + 1) = \ln(I_{i+1,0}/I_0 + 1),$$

где $k = U_{i+1}/U_i$ – отношение напряжений.

После его экспоненцирования находят степенное уравнение:

$$\left(1 + \frac{I_{i0}}{I_0} \right)^k = 1 + I_{i+1,0}/I_0,$$

которое линеаризуют по биному Ньютона:

$$1 + k \frac{I_{i0}}{I_0} + \frac{k(k-1)}{2} \left(\frac{I_{i0}}{I_0} \right)^2 = 1 + I_{i+1,0}/I_0.$$

Сокращая единицы и понижая степень, после приведения подобных членов, выражают алгоритм расчета диффузионного тока исследуемого вещества:

$$I_0 = \frac{I_{i0} k(k-1)}{2(I_{i+1,0}/I_{i0} - k)}, \quad (25)$$

и по аналогии образца

$$I_0 = \frac{I_{i0} k(k_0-1)}{2(I_{i+1,0}/I_{i0} - k_0)}. \quad (25a)$$

Поделим выражения (25) и получим алгоритм определения диффузионного тока I_0 исследуемого вещества относительно нормированного значения I_{ϑ} образца

$$I_0 = I_{\vartheta} \frac{k}{k_0}$$

или в явной форме от напряжений

$$I_0 = I_{\vartheta} \frac{U_{i+1} U_{i0}}{U_i U_{i+1,0}}, \quad (25b)$$

в котором также как и в (23) скомпенсированы пороги амплитуд токов и их дрейфы.

Следовательно, методы образцовых мер повышают метрологическую эффективность за счет компенсации значений заданных режимов, а также температурного, временного и параметрического дрейфа за счет тождественности эквивалентам исследуемых веществ. Повышают линейность и оперативность измерений комплекса параметров и электрических характеристик линейные методы ВАХ на постоянном токе.

4. ЛИНЕЙНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Линейные измерения [1; 5; 10] организуют на I участке ВАХ с низким напряжением (табл. 2, рис. 4–6) на активных преобразователях с избыточным коэффициентом усиления, инициирующих линейные преобразования по линейной статической модели

$$I = Y_0 U, \quad (26)$$

полученной из выражения (1) при разложении экспоненты в ряд Тейлора [6]

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!},$$

для первых двух членов

$$e^{U/U_0} - 1 = 1 + U/U_0 - 1 = U/U_0,$$

где $Y_0 = I_0/U_0$ – диффузионная проводимость.

Линейные измерения являются логическим развитием нелинейных постоянно токовых методов кондуктометрии на базе информационных технологий по линейным математическим моделям и алгоритмам расчета информативных параметров по образцовым мерам, их рационально классифицировать на линейные методы избыточности усиления, нормировки координат и виртуальных характеристик [2, с. 8-14].

Методы избыточности усиления [1, с. 143-155] достигают линейности преобразования сигнала нормированием на коэффициент усиления k амплитуды напряжения $\Delta U = U/k$ при гальванической развязке выходного сигнала U от входного ΔU за счет создания виртуальной земли из-за избыточности архитектуры интерфейсов ввода-вывода [2, с. 71-73]. Избыточность параметров (крутизны усиления), дифференциация структур (линеаризация оператора) и интеграция ассоциативных связей (нормирование по эквивалентам, адаптация по диапазону) оптимизируют алгоритмы математического обеспечения и повышают эффективность метрологических средств [Пат. РФ № 2374633, № 2375704, № 2552603]. При этом повышается в k раз оперативность экспресс-анализа благодаря пропорциональному сокращению времени эксперимента $\Delta t = t/k$.

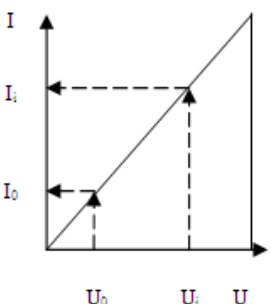
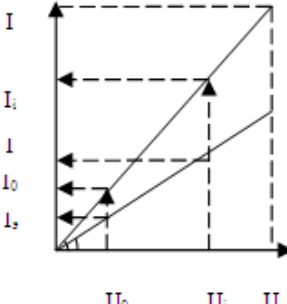
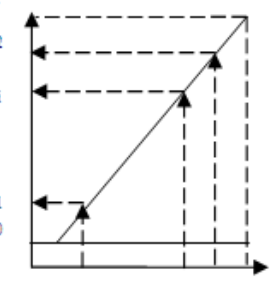
Избыточность усиления нормируется ВАХ (1) до линейной статической зависимости (26) тока I от напряжения U с углом наклона $\tan \alpha = I_0/U_0$, пропорциональным диффузионной электропроводимости Y_0 (табл. 2I, рис. 4). Из модели (26) справедлива линейная пропорциональность между диффузионными параметрами I_0 , U_0 и режимными характеристиками тока I и напряжения U

$$Y_0 = \frac{I_0}{U_0} = \frac{I}{U} = Y, \quad (27)$$

что отождествляет диффузионную Y_0 и статистическую Y проводимости, а также диктует правила комплексного измерения линейных характеристик.

Таблица 2

Линейные методы контроля

II	4. Избыточность усиления	5. Нормировка координат	6. Виртуальность характеристик
а) В А Х			
б) М О	$I = Y_0 U$ $Y_0 = I_0/U_0$ $Y_i = I_i/U_i$ $Y_0 = Y_i, i = 1$ $U = -kE$	$\begin{cases} I = Y_0 U \\ I_i = Y_0 U_i \end{cases}$ $Y_0 = Y_i I / I_i$ $I_0 = I_i I / I_i$ $U_0 = I_0 / Y_0$	$Y_i = Y_0 (1 + U_i / U_0), i = 1, 2$ $U_i = U_0 (Y_i / Y_0 - 1)$ $Y_0 = \frac{U_2 Y_1 - U_1 Y_2}{U_2 - U_1}$ $U_0 = \frac{U_2 - U_1}{m - 1}, m = Y_2 / Y_1$ $I_0 = \frac{U_2 - m U_1}{Y_2 - Y_1}$

Кондуктометрическую ячейку включают в цепь отрицательной обратной связи операционного усилителя с избыточным коэффициентом усиления для линейных преобразований [1, с. 145-150]. Ячейка состоит из последовательного соединения исследуемого вещества сопротивлением R и образцового резистора сопротивлением R_3 , выход делителя подключен к инверсному входу усилителя, охваченного отрицательной обратной связью через образцовый резистор, а вход активного делителя напряжения нагружен на источник питания напряжением E . Сущность методов избыточности усиления определяется линейным участком ВАХ, для измерения угла наклона которого прикладывают на вход активного делителя питания E и регистрируют на выходе усилителя напряжение

$$U = -kE, \quad (28)$$

где $k = R_3/R$ – коэффициент усиления активного делителя, а знак «–» отражает инверсию выходного напряжения относительно питания на входе ячейки. Зная сопротивление R_3 , вычисляют ток ячейки

$$I = U/R_3 = E/R,$$

искомые статическую и диффузионную проводимости

$$Y = I/E = Y_0. \quad (29)$$

К достоинствам методов избыточного усиления относятся оперативность и простота определения комплекса характеристик $Y_0 = Y$ по одному измерению амплитуды тока $I_i = I_0$ и напряжения $U_i = E$ за счет линейного преобразования (27). Недостатками являются ненормированность измерений и сложность определения взаимосвязанных информативных параметров – диффузионного тока и напряжения. Устраняют указанные недостатки нормируемые меры, регламентирующие заданные параметры и характеристики при помощи образцовых веществ и сигналов следующих методов.

Методы нормировки координат [1; 4; 6] обусловлены принципом симметрии линейных преобразований амплитуды, времени и кода относительно соответствующих эталонных мер (см. табл. II, рис. 5). Линейные преобразования разнородных величин достигаются в относительных единицах отсчета на интервале $\overline{0,1}$ при делении исследуемых значений на максимальную меру, соответствующую информативному параметру [Пат. РФ № 2374633].

Для исследуемого вещества с параметрами I_0, U_0, Y_0 и образца с нормированными значениями I_3, U_3, Y_3 , из модели (26) следует система уравнений

$$\begin{cases} I/I_0 = U/U_0 \\ I_i/I_3 = U_i/U_3 \end{cases}, \quad (30)$$

из которой при тождественных характеристиках, например напряжениях $U = U_i$, организован также линейный алгоритм определения исследуемой проводимости $Y_0 = I_0/U_0$ относительно нормированного параметра

$$Y_3 = I_3/U_3; Y_0 = Y_3 I/I_i, \quad (30a)$$

и алгоритм определения диффузионного тока I_0 относительно эквивалента I_3 образца

$$I_0 = I_3 I/I_i, \quad (30b)$$

при допущении тождественности диффузионных напряжений $U_0 \cong U_3$. Принятое допущение для практических измерений регламентирует приемлемую для производства точность определения комплекса диффузионных параметров с погрешностью не выше 20 %, что недопустимо при прецизионных измерениях и лабораторных исследованиях. Повышают точность аналитического контроля параметров методы виртуальных характеристик за счет бинарных измерений по первообразной ВАХ производной от нее вольт-сименсной характеристики (ВСХ).

5. МЕТОДЫ ВИРТУАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Методы виртуальных характеристик систематизируют в информационную технологию аналитического контроля закономерности дифференциального исчисления экспоненциальных функций: подобия экспонент между собой и прямых от их производных [Пат. РФ № 2374633, № 2375704 № 2504759]. Это позволяет тождественные преобразования производных функций по измерениям их первообразной ВАХ, используя их линейные математические модели в явном виде для определения информативных параметров по линейным алгоритмам без итераций.

Проиллюстрируем методы виртуальных характеристик при моделировании вольт-сименсной характеристики (табл. 2, рис. 6) для измерений ВАХ с линейной аппроксимацией за счет избыточности параметров или структуры преобразования. Организуют, например, метод бинарных напряжений (табл. 1, рис. 1) ВАХ, но при этом моделируют ВСХ линейного вида (табл. 2, рис. 4–6) по ее математической модели

$$Y = Y_0(1 + U/U_0). \quad (31)$$

Для двух напряжений $U_i (i = \overline{1,2})$ и токов I_i регистрируют по линейным соотношениям $I_i/U_i = Y_i$ проводимости и определяют информативные параметры U_0, Y_0 ВСХ, которые находят по модели (31) из системы уравнений

$$Y_i = Y_0(1 + U_i/U_0), i = \overline{1,2}. \quad (31a)$$

Поделив второе уравнение системы (31a) на первое, получают соотношение

$$\frac{Y_2}{Y_1} = m = \frac{1 + U_2/U_0}{1 + U_1/U_0},$$

а затем уравнение

$$m + mU_1/U_0 = 1 + U_2/U_0,$$

и после приведение подобных – алгоритм определения диффузионного напряжения

$$U_0 = \frac{U_2 - U_1}{Y_2/Y_1 - 1}. \quad (31б)$$

Алгоритм проводимости Y_0 вычисляют из инверсной модели (31) системы уравнений

$$U_i = U_0(Y_i/Y_0 - 1), i = \overline{1, 2}. \quad (31в)$$

После делений уравнений (31в)

$$\frac{U_2}{U_1} = k = \frac{Y_2 - Y_0}{Y_1 - Y_0},$$

и несложных преобразований

$$kY_1 - kY_0 = Y_2 - Y_0,$$

рассчитывают алгоритм определения диффузионной проводимости

$$Y_0 = \frac{U_2 Y_1 - U_1 Y_2}{U_2 - U_1}. \quad (31г)$$

Из зависимостей (31б) и (31г) при перемножении находят алгоритм определения диффузионного тока

$$I_0 = \frac{U_2 - mU_1}{Y_2 - Y_1}. \quad (32)$$

ВСХ аппроксимируют по модели (31) и алгоритмам (31б), (31г), а по информативным параметрам (32), (31б) и модели (26) моделируют оптимальную ВАХ. Используя оптимальные статические характеристики проводимости $Y(U)$ и тока $I(U)$ для заданных напряжений U_j с помощью моделей (31) и (26) измеряют действительные значения проводимости Y_j и тока I_j в адап-

тивном диапазоне $U_1 \leq U_j \leq U_2$ с заданной точностью, регламентируемой нормируемой погрешностью образцовых мер.

Следовательно, линейные методы, в отличие от известных постоянно токовых измерений, повышают метрологическую эффективность за счет избыточности усиления и нормировки координат виртуальных статических характеристик, что позволяет по их оптимальным аппроксимациям с помощью информативных параметров регистрировать действительные характеристики состава и свойств веществ в адаптивном диапазоне с регламентированной априори точностью, определяемой нормируемой погрешностью образцовых мер. Развивает постоянно токовые кондуктометрические измерения автоматизация методов аналитического контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинкин Е.И. Техника творчества. Тамбов: ТГТУ, 2010. 168 с.
2. Глинкин Е.И., Глинкин М.Е. Технология АЦП. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 140 с.
3. Чичёв С.И., Калинин В.Ф., Глинкин Е.И. Методология проектирования цифровой подстанции. М.: Спектр, 2014. 228 с.
4. Глинкин Е.И., Глинкин М.Е. Калибровка по нормированной влажности // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2011. Т. 16. Вып. 2. С. 488-492.
5. Глинкин Е.И., Глинкин М.Е. Метрологические средства // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2009. Т. 14. Вып. 3. С. 515-520.
6. Глинкин Е.И., Одиноква А.А. Информационные технологии кондуктометрии // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 2. С. 674-678.
7. Власова Е.В., Глинкин Е.И. Выбор эффективных метрологических средств аналитического контроля глюкозы крови // Вестник ТГТУ. Тамбов, 2014. Т. 20. № 4. С. 720-725.
8. Власова Е.В., Глинкин Е.И. Повышение эффективности компьютерных анализаторов концентрации глюкозы крови // Измерительная техника. 2014. № 12. С. 57-61.
9. Глинкин Е.И., Власова Е.В., Одиноква А.А. Методы анализа вольтамперных характеристик // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2015. Т. 20. Вып. 4. С. 902-909.
10. Глинкин Е.И. Закономерности методов измерения // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2015. Т. 20. Вып. 6. С. 1784-1789.

Поступила в редакцию 11 февраля 2016 г.

UDC 681.5.07
DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-2--679-687

CONDUCTOMETRIC CONTROL METHODS

© E.I. Glinkin, A.A. Odinkova

Metrological efficiency of volt-ampere characteristics definition in diffusive electric parameters for a choice of rational constant and current methods of analytical control is proved.

Key words: conductometric methods; diffusive current and tension; resistance and conductivity; volt-ampere characteristics; analytical control; mathematical models; binary tension; multiple currents; model measures; linear measurements; virtual characteristics.

REFERENCES

1. Glinkin E.I. *Tekhnika tvorchestva*. Tambov, Tambov State Technical University Publ., 2010. 168 p.
2. Glinkin E.I., Glinkin M.E. *Tekhnologiya ATsP*. Tambov, Tambov State Technical University Publ., 2008. 140 p.
3. Chichev S.I., Kalinin V.F., Glinkin E.I. *Metodologiya proektirovaniya tsifrovoy podstantsii*. Moscow, Spektr Publ., 2014. 228 p.
4. Glinkin E.I., Glinkin M.E. Kalibrovka po normirovannoy vlazhnosti. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, Tambov, 2011, vol. 16, no. 2, pp. 488-492.
5. Glinkin E.I., Glinkin M.E. Metrologicheskie sredstva. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, Tambov, 2009, vol. 14, no. 3, pp. 515-520.
6. Glinkin E.I., Odinkova A.A. Informatsionnye tekhnologii konduktometrii. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, Tambov, 2012, vol. 17, no. 2, pp. 674-678.
7. Vlasova E.V., Glinkin E.I. Vybory effektivnykh metrologicheskikh sredstv analiticheskogo kontrolya glyukozy krovi. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, Tambov, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 720-725.
8. Vlasova E.V., Glinkin E.I. Povyshenie effektivnosti komp'yuternykh analizatorov kontsentratsii glyukozy krovi. *Izmeritel'naya tekhnika*, 2014, no. 12, pp. 57-61.
9. Glinkin E.I., Vlasova E.V., Odinkova A.A. Metody analiza vol'tampernykh kharakteristik. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, Tambov, 2015, vol. 20, no. 4, pp. 902-909.
10. Glinkin E.I. Zakonomernosti metodov izmereniya. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, Tambov, 2015, vol. 20, no. 6, pp. 1784-1789.

Received 11 February 2016

Глинкин Евгений Иванович, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор технических наук, профессор кафедры биомедицинской техники, заслуженный изобретатель Российской Федерации, e-mail: bmt@nnn.tstu.ru

Glinkin Evgeniy Ivanovich, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Technics, Professor of Bio-medical Technics Department, Honored Inventor of Russian Federation, e-mail: bmt@nnn.tstu.ru

Одиноква Александра Александровна, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, аспирант, кафедра «Биомедицинская техника», e-mail: odinokovasashkka6310@rambler.ru

Odinkova Aleksandra Aleksandrovna, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Post-graduate Student, "Biomedical Technics" Department, e-mail: odinokovasashkka6310@rambler.ru