

РОЗВИТОК ПРИНЦИПІВ ПОБУДОВИ АПАРАТУРИ ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ  
МЕТОДУ АМПЕРОСТАТИЧНОЇ КУЛОНОМЕТРІЇ

О.Л. Ламеко<sup>1\*</sup>, канд. техн. наук, А.В. Петренко<sup>2,3\*\*</sup>, В.Г. Мельник<sup>2\*\*\*</sup>, докт. техн. наук,  
О.Д. Василенко<sup>2\*\*\*\*</sup>, канд. техн. наук, О.О. Мельников<sup>3\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ДП "Науково-виробничий центр "Енергоімпульс",

пр. Берестейський, 56, Київ, 03057, Україна,

e-mail: [nvc@ied.org.ua](mailto:nvc@ied.org.ua).

<sup>2</sup> Інститут електродинаміки НАН України,

пр. Берестейський, 56, Київ, 03057, Україна,

e-mail: [melnik@ied.org.ua](mailto:melnik@ied.org.ua).

<sup>3</sup> Державне підприємство "Укрметртестстандарт",

вул. Метрологічна, 4, Київ, 03680, Україна.

*Проаналізовано методи амперостатичної кулонометрії і побудова існуючого обладнання для їхнього застосування. Запропоновано новий підхід до побудови кулонометричної системи для національного електрохімічного еталону кількості речовини. Він полягає в об'єднанні засобів виконання основних операцій методу первинної амперостатичної кулонометрії в єдиному апаратно-програмному блоці, що здійснює титрування та автоматизоване управління цим процесом, а також одержання та обробку вимірювальних сигналів, необхідних для цього. Розроблено структурну та функціональну схеми вимірювального блоку прецизійного автоматичного титратора-кулонометра із застосуванням новітньої елементної бази. Наведено зовнішній вигляд і коротко описано створену компактну вимірювальну систему. Описано запропонований алгоритм інверсії вимірюваної напруги, що дало можливість суттєво покращити точність вимірювання струму титрування. Представлено новий варіант медіанної фільтрації вимірювального сигналу, який дав можливість підвищити точність фіксації змін потенціалу розчину і визначення моменту закінчення електрохімічної реакції. Ефективність розроблених технічних рішень підтверджено результатами міжнародних звірень, на які надано посилання. Бібл. 18, рис. 4.*

**Ключові слова:** еталонна база, метрологія, амперостатична кулонометрія, похибка, цифрова фільтрація, титрування.

**Вступ.** За допомогою електрохімічних методів вимірювання можна отримати різнобічну інформацію про хімічні, біохімічні та фізичні об'єкти. Через це такі методи застосовують як для простого щоденного лабораторного вимірювання у різних галузях промислового виробництва, охорони довкілля, охорони здоров'я, контролю безпечності умов праці, контролю якості харчових продуктів і ліків тощо, так і для складних наукових досліджень. Забезпеченням для вимірювання кількості речовини на найвищому метрологічному рівні займаються Національні метрологічні Інститути. Одним з основних електрохімічних методів вимірювання, що в них застосовують для створення національних еталонів, є амперостатична кулонометрія (або кулонометрія з постійним струмом) [1-12].

Амперостатична кулонометрія – це прямий метод, який використовується для визначення кількості речовини, присутньої в досліджуваному розчині у вимірювальній комірці, шляхом пропускання через розчин електричного струму задля здійснення електрохімічної реакції за участю цієї речовини. Кількість досліджуваної речовини визначається кількістю електрики, яку необхідно витратити для повного, наближеного до 100 %, завершення вказаної реакції [5, 6]. В основі методу лежить закон електролізу Фарадея

© Ламеко О.Л., Петренко А.В., Мельник В.Г., Василенко О.Д., Мельников О.О., 2024  
ORCID: \* <https://orcid.org/0000-0003-4427-2318>; \*\* <https://orcid.org/0000-0003-2418-1363>;  
\*\*\* <https://orcid.org/0000-0002-4470-4339>; \*\*\*\* <https://orcid.org/0000-0002-1043-9426>;  
\*\*\*\*\* <https://orcid.org/0009-0006-1675-1812>

© Видавець Інститут електродинаміки НАН України, 2024



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk>

$$W = \frac{I \times t}{\frac{m}{M} F \times n}, \quad (1)$$

де  $W$  – масова частка,  $\text{кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час, с;  $m$  – маса, кг;  $M$  – Молярна маса,  $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $F$  – стала Фарадея,  $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $n$  – валентність.

В методі амперостатичної кулонометрії титрування розчину здійснюється пропусканням через нього порцій електрики до досягнення точки еквівалентності ЕР (скорочення від англ. – *equivalent point*). Задля її точної фіксації значення струму в порціях регулюється (поступово зменшується). Для контролю перебігу електрохімічної реакції та визначення ЕР зазвичай використовують метод другої похідної змін потенціалу розчину, що визначається за допомогою індикаторного електроду, або метод Левенберга-Марквардта [3].

Вміст речовини в аналізованому розчині можна визначати напряму (електроактивно) або шляхом електроперетворення відповідного допоміжного реагенту, спеціально внесеного в електрохімічну комірку у достатньо великій концентрації [4]. Це розширює можливості застосування даного методу.

З використанням методу амперостатичної кулонометрії можливо визначити концентрацію широкого спектру хімічних елементів (Be, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Th, U, Am, Hs) і сполук (амідосульфатна кислота, бензойна кислота, щавлева кислота, соляна кислота, калій гідрофталат, борна кислота, трис(гідроксиметил)амінометан, натрій карбонат, натрій хлорид, калій хлорид, натрій бромід, калій йодид, натрій пероксид, EDTA, триоксид миш'яку, калій біхромат, амоній церій(IV) нітрат).

Надзвичайно актуальним є метод первинної амперостатичної кулонометрії. Метод первинної амперостатичної кулонометрії – це реалізація методу амперостатичної кулонометрії за умов, максимально наближених до ідеальних (електроперетворення досліджуваної речовини має бути практично 100 %; наявність надійного способу визначення завершення перебігу електрохімічної реакції – чутливий індикаторний електрод і низький вплив завад; точне визначення кількості електрики  $Q$ , що пройшла крізь комірку до моменту завершення електрохімічної реакції; відносна випадкова складова похибки – менше 0,025 %). Референтні матеріали, одержані за допомогою цього методу, дають можливість забезпечити простежність результатів послідовних вимірювань в багатьох важливих галузях [7, 8]. Метод забезпечує найкращу відтворюваність результатів вимірювань, близьку до 0,001 % для сполук з чистотою понад 99,9 %, що використовуються для виготовлення референтних матеріалів. Можлива розширена непевність у цьому випадку становить менше 0,01%.

Прикладом застосування референтних матеріалів, одержаних за допомогою метода первинної амперостатичної кулонометрії, може бути низка екологічних програм, що здійснюються під егідою EURAMET в рамках *European Partnership in Metrology (EPM) Green Call Deal*, зокрема, океанографічний проект *Metrology for a consistent measurement of the parameters of the inorganic carbonate system in ocean observation*. Метою цього проекту є забезпечення метрологічної простежності в процесі контролю/вимірювання  $\text{pH}_T$  (від англ. «*total pH*» – загальне рН), лужності, загального неорганічного вуглецю і вмісту  $\text{CO}_2$  в океанічній та морській водах. Перші три досліджувані параметри простежні до методу первинної амперостатичної кулонометрії.

Обладнання для первинної амперостатичної кулонометрії не випускається серійно. Кожна існуюча вимірювальна система представляє собою комплекс приладів, які забезпечують виконання операції даного методу: формування опорної напруги живлення вимірювального кола та регульованого струму у вимірювальній комірці; визначення рН розчину та точного значення струму в ньому; виконання титрування розчину і управління цим процесом; точне визначення кількості електрики, пропущеної через розчин на кожному інтервалі процесу титрування з фіксованим значенням струму. Такі комплекси є унікальними, незважаючи на схожість принципів дії, які реалізують даний метод [9-12]. Вони розробляються окремо для потреб конкретної вимірювальної лабораторії. Важливим є і те, що задля одержання високих метрологічних характеристик, крім відповідного обладнання, експлуатація таких комплексів потребує висококваліфікованого персоналу, якісного допоміжного устаткування і належного приміщення, яке повинно відповідати вимогам щодо чистоти/запиленості, температури і вологості повітря.

**Метою роботи** є відпрацювання важливих принципів побудови компактного, автоматизованого

вимірювального блоку на основі методу первинної амперостатичної кулонометрії, розробка його структури, нових методів підвищення завадостійкості, точності, автоматизації вимірювальних операцій, що забезпечують досконалість розробки за метрологічними та техніко-економічними характеристиками і дають можливість застосовувати її в прецизійних та еталонних системах.

#### **Загальний підхід до принципів побудови кулонометричної системи та її реалізація.**

Науковою задачею роботи є розвиток принципів побудови кулонометричної апаратури. Цей розвиток базується на новому підході до цього питання з урахуванням важливих аспектів таких розробок, які впливають з їхньої комплексності та міждисциплінарного характеру (загальна хімія, електрохімія, електроніка та вимірювання електричних величин, метрологія), а також з сучасних потреб у таких вимірюваннях та вимог до них в умовах нашої країни. Зокрема, для розширення області застосування важливо забезпечити функціональну гнучкість і серійноспроможність приладів, їхню прийнятну вартість, автоматизацію вимірювань та відсутність особливих вимог до експлуатації (спеціальні приміщення, висока кваліфікація персоналу, спеціалізована технічна підтримка складових частин вимірювального комплексу). Вказаний вище підхід до побудови еталонних кулонометричних систем, що згідно наших даних використовують в країнах ЄС, в сучасних умовах, особливо в Україні, не може забезпечити одночасно оптимальність характеристик та економічну ефективність розробок.

Застосований в даній роботі підхід полягає в об'єднанні виконання основних операцій методу амперостатичної кулонометрії в єдиному апаратно-програмному блоці, що включає засоби для титрування і автоматизованого управління цим процесом, а також для виконання функції одержання та обробки вимірювальних сигналів, необхідних для цього. Такий підхід потребував розробки нових принципів побудови вимірювального каналу кулонометричної системи. Основним з них є застосування принципу балансування іонного складу досліджуваного розчину у вимірювальній комірці шляхом титрування до досягнення нейтрального значення рН  $\sim 7,0$ . В результаті електрохімічної окисно-відновної реакції у водному розчині відбувається нейтралізація іонів досліджуваної речовини, тому концентрації іонів водню і гідроксила у середовищі вимірювальної комірки стають однаковими. В цьому стані співвідношення між концентраціями іонів водню і гідроксила та молекул води є динамічно-рівноважним, що можна відобразити виразом:  $n(\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow n(\text{H}^+ + \text{OH}^-)$ .

Титрування здійснюється спеціальним електричним вимірювальним колом з автоматичним керуванням, в який включено комірку. Елементи цього кола задають грубо нормований за величиною електричний струм в комірці та контролюють час його протікання. Точне значення струму в комірці вимірюється спеціальною прецизійною схемою. Поточний стан об'єкту регулювання (розчину) визначається безперервним контролем рівня рН. В колі здійснюється автоматичне управління окислювально-відновлюваною реакцією, яка протікає в розчині під дією струму з постійним обліком кількості електричного заряду, що пропущений через розчин на поточний час. Задля досягнення високої точності цього обліку необхідне точне визначення значень струму в кожний момент часу та точна фіксація моменту досягнення нейтрального значення рН. Це вимагає створення в ході розробок відповідних методів підвищення точності засобів отримання та обробки інформативних сигналів. Ще один принцип, якого доцільно притримуватися під час розробки апаратно-програмного блоку, є універсальність вимірювального кола: його базова конфігурація та алгоритми управління ним повинні мати можливість пристосовуватися до реалізації суміжних методів кулонометрії. Це дає змогу легко змінювати функціональність кулонометричної системи і розширяти таким чином область застосування.

В процесі досліджень і розробок, проведених авторами з використанням викладених вище принципів, створено вимірювальну установку для реалізації методу первинної амперостатичної кулонометрії, що є основою національного електрохімічного еталонну кількості речовини в ДП "Укрметртестстандарт". Її фото наведено на рис. 1. Розробка проводилася у співпраці з ІЕД НАН України та НВЦ "Енергоімпульс" ІЕД НАН України.

Кулонометрична установка складається з вимірювального блоку ВПКТ-145 у комплекті з блоком управління та зв'язку БУКТ-145 (титратора-кулометра), горизонтальної кулонометричної комірки, індикаторного комбінованого рН-електрода, платинового робочого (анод) електрода і срібного противоелектрода (катод). Далі розглянемо основні принципи їхньої побудови.

Для створення компактною і економічною вимірювальною апаратури останнім часом отримали широке застосування інтегральні твердотільні електронні компоненти (цифро-аналогові перетворювачі – ЦАП і аналого-цифрові перетворювачі – АЦП). Схеми на цій елементній базі з успіхом працюють і на



Рис. 1

змінному, і на постійному струмі. На їхній основі принципово можливо створити спеціалізовані блоки вимірювального кола з необхідними функціями. Однак вказані компоненти недостатньо точні задля застосування в метрологічній апаратурі (зазвичай відносна похибка не краще  $10^{-4} - 10^{-5}$ ), що обумовлено технологічним рівнем сучасних ЦАП і АЦП. Разом з тим можливі рішення з їхнім використанням [16], які дають змогу отримати дуже високу стабільність функції перетворення (варіації параметрів в межах  $10^{-7} - 10^{-6}$  %) на відносно короткому часовому інтервалі (до одиниць годин). Зокрема, це реалізується шляхом розробки

відповідних методів автоматичної самокалібровки, якими можна досягти дуже високої точності вимірювання в частотному діапазоні від постійного струму до сотень герц змінного струму. Також зараз легкодоступні високопродуктивні цифрові компоненти (мікропроцесори), які дають можливість реалізувати досить складні алгоритми обробки даних і керування процесом вимірювання. Використання цієї елементної бази, як буде показано нижче, дає змогу створити компактний і економічний апаратно-програмний блок кулонометричної системи.

Нижче розглядаються нові технічні рішення на основі зазначених вище підходу та принципів, що були застосовані для побудови прецизійного титратора-кулонометра. Такий кулонометр, реалізований у вигляді готового до використання приладу, здатний замінити кілька одиниць стандартної апаратури, що спростить кулонометричний комплекс і дають можливість підвищити рівень автоматизації вимірювань. Розглянемо структуру та алгоритм роботи розробленого приладу за допомогою функціональної схеми на рис. 2.

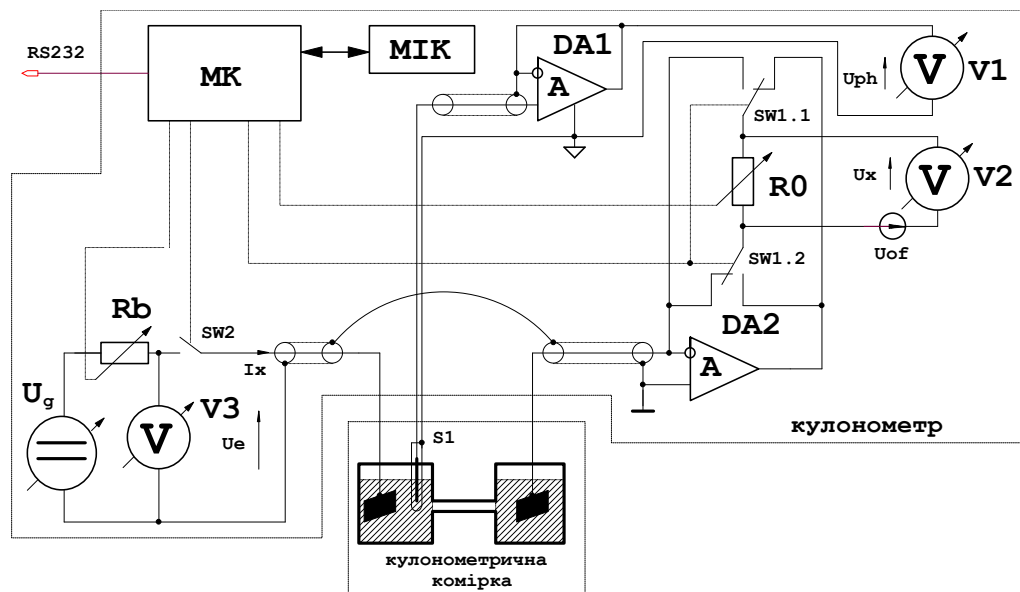


Рис. 2

Титратор-кулонометр складається з:

- регульованого генератора  $U_g$  напруги постійного струму;

- комутатора SW1;
- розмикача струму SW2;
- вольтметра V1 (АЦП), що призначений для вимірювання напруги рН-селективного сенсора S1;
- вольтметра V2 (АЦП), що призначений для вимірювання падіння напруги на внутрішній зразковій мірі опору  $R_0$ ;
- вольтметра V3 (АЦП), що призначений для вимірювання напруги на електродах кулонометричної комірки;
- внутрішніх еталонних резисторів  $R_0$ ;
- внутрішніх баластних резисторів  $R_b$  для задання струму комірки в необхідних межах;
- захисний підсилювач DA2, який забезпечує еквіпотенційний захист тракту вимірювання струму;
- мікроконтролера МК;
- модуля індикації і клавіатури МІК;
- повторювача напруги захисту DA1 рН-селективного сенсора S1;
- інтерфейса RS-232 (RS-485).

Набір еталонних резисторів  $R_0$  дає можливість точно вимірювати струми титрування в широкому діапазоні від одиниць мікроампер до ампер шляхом визначення падіння напруги на цих резисторах, викликаного струмом через кулонометричну комірку.

Мікроконтролер здійснює перетворення команд, що вводяться з клавіатури кулонометра або з ПК, в сигнали управління модулями і блоками кулонометра, розраховує за відліками з вольтметрів V3, V1 і V2 значення визначених величин, представляє їх на дисплеї кулонометра, а також передає в комп'ютер (ПК) кулонометричної системи виміряні значення: струму титрування (V2); напруги  $U_e$  на електродах кулонометричної комірки; напруги  $U_{ph}$ , що формується рН-селективним сенсором S1, а також часові мітки для прив'язки до шкали часу отриманих відліків. Взаємодія з ПК здійснюється через інтерфейс RS-232.

Усі складові частини кулонометра розроблено на основі вказаної вище елементної бази та реалізовано у вигляді інтегрованого апаратного блоку, мікроконтролера з розробленим програмним забезпеченням, що дає змогу виконувати операції титрування досліджуваного розчину та обмінюватися даними з комп'ютером кулонометричної системи. Описане рішення дає можливість досягти спрощення цієї системи і підвищення ступеня її автоматизації.

#### Забезпечення необхідної точності вимірювань.

Розглянемо ще два нових технічних рішення, спрямованих на досягнення мети роботи, що полягають в усуненні двох важливих джерел похибок, які діють під час виконання титрування розчину.

На першому етапі титрування за допомогою регулювання напруги  $U_g$  генератора постійного струму і величини баластного опору  $R_b$  встановлюється максимальний струм титрування, який викликає відповідне падіння напруги  $U_e$  на кулонометричній комірниці (контролюється вольтметром V3). Зазвичай, в кулонометрах робоча напруга лежить в межах 5-25 В. Значення струму титрування  $I_x$  розраховується за формулою

$$I_x = \frac{U_x + U_{of}}{R_0} = \frac{U_x}{R_0} + \frac{U_{of}}{R_0}, \quad (2)$$

де  $U_x$  – виміряне вольтметром V2 падіння напруги на опорі внутрішнього еталонного резистора  $R_0$ ;  $U_{of}$  – напруга зміщення показів вольтметра.

У формулі (2) присутня похибка  $U_{of}/R_0$  вимірювання струму титрування  $I_x$  викликана наявністю паразитних термо-ЕРС в тракці вимірювання (рис. 2). Задля усунення цього джерела похибки розроблено алгоритм інверсії вимірюваної напруги за допомогою комутатора SW1. Як показано на рис. 3, вимірювання падіння напруги на опорі  $R_0$  проводиться в два такти:

- вимірюється падіння напруги  $U_{x+}$ , яке є сумою  $U_x + U_{of}$  (комутатор SW1 на рис. 1 знаходиться у вихідному стані);
- вимірюється падіння напруги  $U_{x-}$ , яке є різницею  $U_x - U_{of}$  (комутатор SW1 переключений у протилежний стан).

Далі, вирахувавши напіврізницю виміряних падінь напруг  $U_{x+}$  і  $U_{x-}$ , знаходимо дійсне значення струму титрування  $I_x$

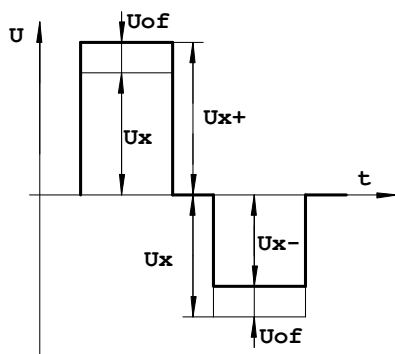


Рис. 3

$$I_x = \frac{U_{x+} - U_{x-}}{2} \cdot \frac{1}{R_0} = \frac{U_x + U_{of} + U_x - U_{of}}{2} \cdot \frac{1}{R_0} = \frac{U_x}{R_0}. \quad (3)$$

Слід зазначити, що часові інтервали вимірювання  $U_{x+}$  і  $U_{x-}$  строго фіксовані і мають тривалість 0,5 с, а час інверсії напруги становить не більше 25 нс. Таким чином, відносна похибка розрахунку кількості електроенергії за двома тактами вимірювання струму титрування  $I_x$  не вище  $5 \times 10^{-7}$ .

Описаний алгоритм компенсації добре працює за наявності статичних паразитних термо-ЕРС. У разі, якщо термо-ЕРС змінюється в процесі вимірювання, з'являється динамічна похибка компенсації. Через те, що час процесу вимірювання становить не більше 1 с, а величина термо-ЕРС, пропорційна різниці температури і швидкості зміни температури навколишнього середовища, низька (десятки хвилин), очевидно, що відносна похибка компенсації динамічної похибки не вище 0,001 (є величиною другого (третього) порядку малості) і нею можна знехтувати. Це джерело похибки таким чином є квазістатичним. Однак, в кулонометрі та поза ним є джерела похибок з широким частотним спектром. Розглянемо засоби боротьби з ними, що запропоновані в цій роботі.

У процесі титрування паралельно з вимірюванням струму титрування  $I_x$  також вимірюється кислотність розчину за допомогою рН-селективного сенсора S1. Повторювач напруги DA1 виконує функції узгодження вихідного опору рН-селективного сенсора S1 з вхідним опором вольтметра V1, а також забезпечує екіпотенціальний захист сигнального дроту самого сенсора. Результати вимірювання потенціалу рН-селективного сенсора S1 спотворюються дією шуму та імпульсних завад. Через те, що кислотність розчину носить динамічний характер, призначити класичне усереднення результатів виміру потенціалу рН-селективного сенсора S1 з відкиданням промахів не можна, тому що це приведе до перетитрування.

Інформативним сигналом, що визначає момент закінчення процесу титрування (і, відповідно, закінчення обліку кількості електрики, що витрачена на проходження реакції в досліджуваному розчині), є вихідна напруга рН-селективного сенсора. Точність її вимірювання обмежена рівнем шумів. Очевидно, що задля її підвищення потрібно створити вимірювальну апаратуру, яка за малого рівня корисного інформативного сигналу забезпечує достатню його фільтрацію на фоні завад і шуму, що присутні на виході рН-селективного сенсора у вигляді неінформативних флуктуацій.

Інформативний сигнал у часі є змінною величиною і його зміни можуть бути досить швидкими. Застосування більш широкосмугової або вузькосмугової оптимальної фільтрації може привести, відповідно, або до незадовільного придушення шумів (і, отже, до недостатньої точності вимірювань), або до зростання динамічної похибки вимірювання. Одночасне задоволення вимогам забезпечення мінімальної похибки вимірювань як за динамічних, так і за статичних вимірювальних сигналах, може бути досягнуто застосуванням їхньої нелінійної цифрової фільтрації [13]. Ця фільтрація може також забезпечити захист від імпульсних завад.

Задля досягнення фільтрації з властивостями, близькими до оптимальної, застосовано паралельне включення цифрових нелінійного і лінійного фільтрів. Нелінійний фільтр здійснює кілька функцій: розпізнавання і виключення викидів, розпізнавання і пропуск на вихід швидких змін сигналу та деяку лінійну фільтрацію сигналу з невеликою постійною часу. Як такий може, з деякою доробкою, використовуватися й медіанний фільтр. Його дія пояснюється на рис. 4.

Розроблена процедура медіанної фільтрації включає локальну обробку вхідної послідовності результатів вимірювання в ковзному вікні, яке включає певну кількість відліків сигналу (у нашому випадку три). У кожному положенні вікна (апертури) виділені у ньому відліки ранжируються за зростанням, і середній відлік видається на вихід фільтра. Таким чином, процес фільтрації здійснює заміну значень вихідних відліків медіанними значеннями вхідної послідовності результатів вимірювання. У середині квадратиків цифрою позначається умовна величина сигналу.

На рис. 4 наведено приклад обробки (фільтр з апертурою, що дорівнює трьом) вхідної послідовності результатів вимірювання з імпульсними завадами і шумами. На графіку видно, що медіанний фільтр добре пригнічує шуми та імпульсні зовнішні завади.

У зв'язку з тим, що нелінійність медіанної фільтрації (заміна великих відхилень середніми за рангом у вікні аналізу) призводить до підвищення рівня низькочастотних складових спектру шуму [14], сигнал пропускається додатково через адаптивний нелінійний фільтр. Цей фільтр представляє рекурсивний фільтр першого порядку з ваговими коефіцієнтами, що перебудовуються, за методом максимізації співвідношення сигнал/шум.

## Нелінійна цифрова фільтрація

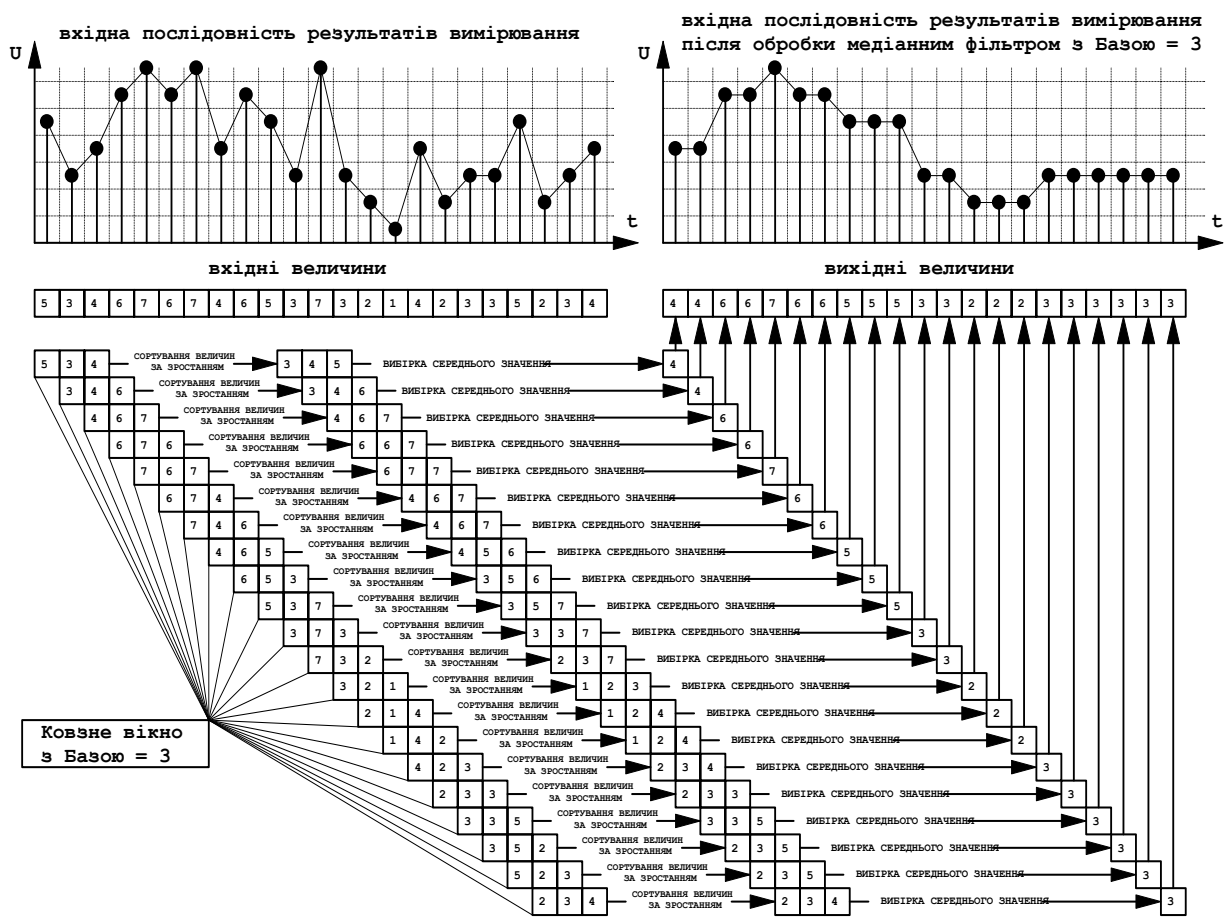


Рис. 4

За малих змін сигналу нелінійна гілка фільтра відключається, цифрова фільтрація здійснюється лінійним рекурсивним фільтром, виконаним у вигляді ковзного вікна [15]. Описаний алгоритм фільтрації сигналу було застосовано у розробленому кулонометрі.

Експериментальні дослідження автоматичного титратора-кулонометра показали, що використання нелінійної цифрової фільтрації (з апертурою рівної п'яти) дає змогу знизити у 3-5 разів вплив завад на результати вимірювання сигналів індикаторного рН-селективного сенсора і одночасно зменшити витрати часу на їхнє отримання. Цим зменшуються динамічні похибки вимірювача у разі швидкої зміни напруги на виході цього сенсора, що можуть виникати під час автоматичного титрування. Таким чином, цифрова нелінійна фільтрація дає можливість автоматизувати обробку результатів у реальному часі та суттєво покращити метрологічні характеристики кулонометричної вимірювальної апаратури. Ця перевага разом із підвищенням ступеню автоматизації комплексу зменшує витрати часу на вимірювання та знижує вимоги до кваліфікації персоналу.

**Висновки.**

Запропоновано новий підхід до побудови кулонометричної системи для національного електрохімічного еталону кількості речовини. Він полягає в об'єднанні засобів виконання основних операцій методу первинної амперостатичної кулонометрії в єдиному апаратно-програмному блоці, що здійснює титрування і автоматизоване управління цим процесом, а також одержання та обробку вимірювальних сигналів, необхідних для цього. Задля реалізації такого підходу розроблено нові принципи побудови вимірювального каналу кулонометричної системи. Основним з них є застосування автоматичного балансування іонного складу досліджуваного розчину у вимірювальній комірці шляхом титрування до досягнення нейтрального значення рН  $\sim 7,0$ . Цей процес реалізується мікроконтролером з використанням даних високоточного вимірювання поточного значення рН розчину і реального значення струму в комірці.

Розроблено структуру і функціональну схеми та конструкцію вимірювального блоку

прецизійного титратора-кулометра із застосуванням новітньої елементної бази, що дало можливість створити компактну кулометричну систему задля застосування в національному електрохімічному еталонні кількості речовини.

Алгоритм інверсії вимірюваної напруги надав можливість суттєво покращити точність вимірювання струму титрування.

Цифрове диференціювання дуже чутливе до похибок, викликаних випадковими варіаціями вихідних даних (неінформативні зміни напруги рН-селективного сенсора). Розробка нового варіанту медіанної фільтрації дала можливість застосувати метод другої похідної змін потенціалу розчину для контролю перебігу електрохімічної реакції і визначення точки ЕР.

Створена у співпраці ДП «Укрметртестстандарт», Інституту електродинаміки НАН України та НВЦ «Енергоімпульс» Інституту електродинаміки НАН України кулометрична установка забезпечує якість вимірювання кількості речовини для потреб української промисловості, закладів охорони здоров'я й довкілля, наукових установ на належному рівні, що підтверджено результатами міжнародних звірень [17, 18].

*Роботу виконано за рахунок бюджетної теми "Створення державного первинного еталона одиниць масової (молярної) частки (концентрації) компонентів в рідких та твердих речовинах і матеріалах" (31.37.00.10) за напрямом "Виконання науково-дослідних та дослідно-конструкторських робіт зі створення та вдосконалення державних еталонів, утримання та експлуатації державних первинних еталонів, звірення державних первинних еталонів з національними еталонами інших держав і міжнародними еталонами" (КПКВК 1201220) у межах наукової програми "Наукова і науково-технічна діяльність у сфері економічного розвитку, стандартизації, метрології та метрологічної діяльності" в ДП «Укрметртестстандарт», а також бюджетної теми "Розширення функціональних можливостей та підвищення метрологічних характеристик засобів вимірювання в системах моніторингу і діагностування в електроенергетиці" (шифр – "ПАРАМЕТР-Д") (КПКВК 6541030).*

#### **Заява про авторський внесок.**

О.Л. Ламеко: концептуалізація досліджень, розробка технічних рішень, одержання експериментальних даних, впорядкування даних, формальний аналіз, залучення фінансування, методологія експерименту, перевірка, представлення результатів, написання – оригінальний текст, написання – перегляд і редагування.

А.В. Петренко: концептуалізація створення кулометра, розробка, виготовлення та дослідження апаратури, одержання та аналіз експериментальних даних, формальний аналіз, методологія досліджень, перевірка, представлення даних, написання – оригінальний текст, написання – перегляд і редагування.

В.Г. Мельник: наукове керівництво підготовкою статті, аналіз результатів досліджень, перевірка та узагальнення матеріалів досліджень, написання – оригінальний текст, написання – перегляд і редагування.

О.Д. Василенко: впорядкування експериментальних даних, підготовка та оформлення допоміжних матеріалів, перевірка та підготовка матеріалів статті до друку, написання – перегляд і редагування.

О.О. Мельников: концептуалізація створення еталону, залучення фінансування, методологія робіт, написання – перегляд і редагування.

1. Mariassy M. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologiia*. 2009. Vol. 46. No 3. Pp.199–213. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/46/3/007>.
2. Richter W. Primary methods of measurement in chemical analysis. *Accred. Qual. Assur.* 1997. Vol. 2. Pp. 354–359. DOI: <https://doi.org/10.1007/s007690050165>.
3. Villela R.L.A., Borges P.P., Vyskočil L. Comparison of methods for accurate end-point detection of potentiometric titrations. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 575. Pp. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/575/1/012033>.
4. Máriássy M., Vyskočil L., Mathiasová A. Link to the SI via primary direct methods. *Accred. Qual. Assur.* 2000. Vol. 5. Pp. 437–440. DOI: <https://doi.org/10.1007/s007690000222>.
5. Scholz F., Bond A.M., Compton R.G., Fiedler D.A., Gyorgy Inzelt, Kahlert H., Sebojka Komorsky-Lovric. *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2005. 353 p.
6. Milton M.J.T., Quinn T.J. Primary methods for the measurement of amount of substance. *Metrologiia*. 2001. Vol. 38. No 4. Pp. 289–296. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>.
7. Asakai T., Murayama M. Scheme and studies of reference materials for volumetric analysis in Japan. *Accred Qual Assur.* 2008. Vol. 13. Pp. 351–360. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-008-0375-9>.
8. Asakai T., Murayama M., Tanaka T. Determination of the purity of acidimetric standards by constant-current coulometry, and the intercomparison between CRMs. *Accred Qual Assur.* 2007. Vol. 12. Pp. 151–155. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0203-z>.
9. Pratt K.W. Automated, high-precision coulometric titrimetry. Part I: Engineering and implementation.



- Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 289. Issue 2. Pp.125–134. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80095-2](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80095-2).
10. Pratt K.W. Automated, high-precision coulometric titrimetry. Part II: Strong and weak acids and bases. *Analytica Chimica Acta*. 1994. Vol. 289. Issue 2. Pp. 135–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80096-0](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80096-0).
11. Smith-Osorio J., Castillo A., Torres-Quezada H., Sandoval-Rojas A.P., Ágreda J. Development of a coulometer at the National Metrology Institute of Colombia: determining the amount of substance content of potassium hydrogen phthalate. *Quim. Nova*. 2024. Vol. 47. No 3. Pp. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230104>.
12. Kyungmin Jo, Youngran Lim, Kyoung-Seok Lee, Euijin Hwang. Development of a coulometry system at the Korea Research Institute of Standards and Science and evaluation of the measurement uncertainty originating from the system. *Metrologiia*. 2023. Vol. 60. No 6. Article ID 065004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1681-7575/acff75>.
13. Gutnikov V.S. Filtering of measurement signals. Leningrad: Energoatomizdat, 1990. 194 p. (Rus)
14. Davydov A.V. Digital signal processing: Tematicheskie lektsii. Ekaterinburg: UGGU, IGIg, GIN, Fond elektronnykh dokumentov, 2005. 35 p. (Rus)
15. Kouen K.F.N., Grant P.M. Adaptive filters. Moskva: Mir, 1988. 392 p. (Rus)
16. Surdu M.N., Ahmadov A.A-B., Ahmadov S.A., Kursin S.V., Lameko A.L., Muharovskij M.Ya. Precision comparator for reproducing the inductance unit and transmitting its size in a range of values. *Ukrayinskyi metrologichnyi zhurnal*. 2008. No 4. Pp. 14–22. (Rus)
17. Wu B., Sobina A., Recknagel S., Meinhardt R., Rivera-Sánchez Gr., Ortiz-Aparicio J.L., Rozikova M., Borges P.P., Sobral S.P., Zhou T. Key comparison on Assay of Sodium Carbonate. *Metrologia*. 2023. Vol. 60. No 1A. Article ID: 08004. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/60/1A/08004>.
18. Máriássy M., Hanková Z., Petrenko A., Melnyk O., Melnyk V., Lameko O., Borges P.P., Sobral S.P. Report of subsequent key comparison CCQM - K73.2018.2 amount content of H<sup>+</sup> in hydrochloric acid (0.1 mol/kg-1) *Metrologia*. 2024. Vol. 61. No 1A. Article ID: 08009. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/61/1A/08009>.

#### DEVELOPMENT OF APPARATUS CONSTRUCTION PRINCIPLES FOR THE IMPLEMENTATION OF THE AMPEROSTATIC COULONOMETRY METHOD

O.L. Lameko<sup>1</sup>, A.V. Petrenko<sup>2,3</sup>, V.G. Melnyk<sup>2</sup>, O.D. Vasylenko<sup>2</sup>, O.O. Melnykov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>State Enterprise "Scientific and Production Center "Energoimpuls",

Beresteyskiy Ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine,

e-mail: [nvc@ied.org.ua](mailto:nvc@ied.org.ua).

<sup>2</sup>Institute of electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,

Beresteyskiy Ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine,

e-mail: [melnik@ied.org.ua](mailto:melnik@ied.org.ua).

<sup>3</sup>State Enterprise "UKRMETRTTESTSTANDART",

4, Metrologichna Street, Kyiv, 03680, Ukraine.

*The methods of amperostatic coulometry and the design of existing equipment for their application are analyzed. A new approach to the design of a coulometric system for the National Amount of Substance Electrochemical Standard is proposed. It consists in combining the means for performing the main operations of the primary amperostatic coulometry method in a single hardware and software unit that performs titration and automated control of this process, as well as receiving and processing the measuring signals required for this. The structure and functional diagram of the measuring unit of a precision automatic coulometry titrator using the latest element base are developed. The appearance and brief description of the created compact measuring system are given. The proposed algorithm for inversion of the measured voltage is described, which made it possible to significantly improve the accuracy of titration current measurement. A new version of median filtration of the measuring signal is presented, which made it possible to increase the accuracy of recording changes in the solution potential and determining the moment of end of the electrochemical reaction. The effectiveness of the developed technical solutions is confirmed by the results of international comparisons, to which references are provided. References 18, figures 4.*

**Key words:** measurement standard, metrology, amperostatic coulometry, error, digital filtering, titration.

Надійшла 08.07.2024