

UNIVERSITATEA TEHNICA "GHE. ASACHI" IASI

Programul:	IDEI
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare exploratorie
Cod proiect:	ID_320

RAPORT DE DEMONSTRARE

DENUMIREA PROIECTULUI:

SPECTROSCOPIA DIELECTRICA DE BANDA LARGA, CA METODA COMPARATIVA, NEDISTRUCTIVA SI NEINVAZIVA DE DETERMINARE A COMPUSILOR CU POTENTIAL DE RISC DIN PRODUSELE ALIMENTARE

2009

1. Evaluarea datelor

Într-o măsurare dielectrică sau de impedanță o tensiune U_0 cu o frecvență fixată $\omega/2\pi$ este aplicată unei celule de probă care conține materialul supus testării. U_0 cauzează un curent I_0 la aceeași frecvență în celula de probă. În plus, va fi în general o fază comutată între curent și tensiune descrisă de faza unghiulară φ .

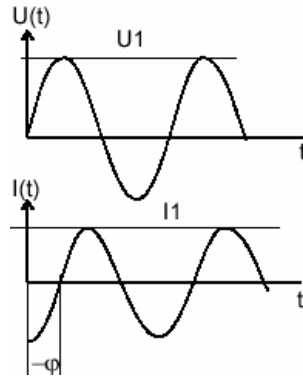


Fig. 1 Descrierea tensiunii U_1 , curentului I_1 și fazei unghiulare φ

Raportul lui U_1 și I_1 și faza unghiulară φ este determinat de proprietățile electromagnetice a materialului de probă și de geometria probei. Pentru un calcul și o reprezentare a formulelor ușoară este convenabil utilizarea notației complexe.

$$u(t)=U_1\cos(\omega t)=\text{Re}(U^*\exp(i\omega t)) \quad (1)$$

$$i(t)=I_1\cos(\omega t+\varphi)=\text{Re}(I^*\exp(i\omega t)) \quad (2)$$

cu

$$U^*=U'+iU'', \quad U'=U_1, \quad U''=0 \quad (3)$$

și

$$I^*=I'+iI''; \quad I'=I_1\cos(\varphi); \quad I''=I_1\sin(\varphi) \quad (4)$$

Pentru o probă cu răspuns electromagnetic liniar, impedanța probei depinde de proprietățile materialului și de geometria mostrei, dar nu depinde de amplitudinea tensiunii U^* .

$$Z^*=U^*/I^* \quad (5)$$

Această informație poate fi exprimată în loc de Z^* în reprezentări echivalente variate (variabilele dependente) care sunt descrise mai jos în detaliu. Valorile lui U^* și I^* se referă direct la tensiunile și curenții celulei de probă. Sunt incluse de asemenea proceduri posibile de calibrare a dispozitivului care consideră erorile datorate liniilor și celulelor de probă neideale.

WinDETA suportă următoarele trei tipuri de celule de probă:

1. Celula dielectrică cu un condensator cu plăcuțe paralele rotund umplut cu materialul de probă:

C_p^* denotă capacitatea complexă paralelă a condensatorului de probă umplut fără influența distanțatoarelor.

C_s denotă o capacitate adițională cauzată de capacitatea parazită externă a celulei și de capacitatea distanțatorilor opționali din condensatorul de probă. Capacitatea parazită a celulei este datorată capacității de conectare a electrodului care este în jur de 1 pF. Pentru celula de probă lichidă BDS 1308, se ia în considerare o capacitate parazită adițională de aproape 5.5 pF de la izolația de teflon și de la plăcuța superioară și inferioară de prindere.

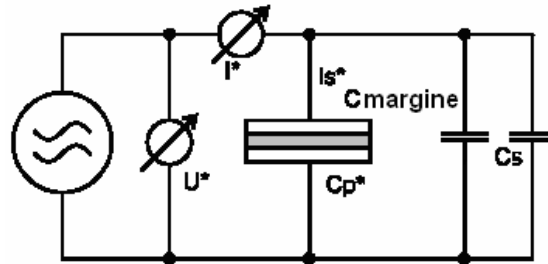


Fig. 2 Celula dielectrică cu un condensator cu plăcuțe paralele rotund umplut cu materialul de probă

C_{margin} este o capacitate adițională datorată abaterii câmpurilor electrice de la extremitățile condensatorului de probă. C_{margin} va fi luat în considerare numai dacă se utilizează Compensarea de Margine din dialogul Specificația Probei pentru detalierea calculelor capacității de margine.

Capacitatea probei este dependentă de tensiunea și curentul măsurat prin

$$C_p^* = -i \frac{I^*}{\omega U^*} - C_{margin} - C_s^* \quad (6)$$

2. Celula de probă dielectrică cu un electrod condensator interdigitat acoperit de materialul de probă:

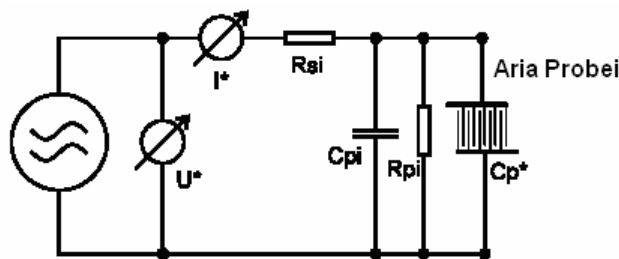


Fig. 3 Celula de probă dielectrică cu un electrod condensator interdigitat

Capacitatea complexă C_p^* a ariei probei este corectată prin trei elemente:

- Pre-Rezistența R_{si} corespunzătoare rezistenței materialului electrod evaporat;
- Rezistența Paralelă R_{pi} corespunzătoare rezistenței obiectului purtător de material;

- Capacitatea Paralelă C_p corespunzătoare capacității paralele datorate obiectului purtător de material.

Atât pentru condensatorul plăcuță rotund și cât și pentru electrodul interdigit, impedanța mostrei Z_S^* și admitanța Y_p^* sunt calculate din capacitatea complexă paralelă a probei C_p^* prin:

$$Z_S^* = \frac{1}{Y} = -\frac{1}{\omega C_p^*} \quad (7)$$

Constanta dielectrică complexă este ϵ^* fiind dependentă de capacitatea complexă a mostrei prin

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{C_p^*}{C_0} \quad (8)$$

cu capacitatea celulei goale C_0 . Pentru o celulă de probă conținând plăcuțe paralele rotunde cu diametrul D și distanța d , C_0 este calculat prin:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 - A_{\text{distanțator}}}{d} \quad (9)$$

unde $A_{\text{distanțator}}$ indică aria medie în interiorul condensatorului de probă ocupat de materialul distanțatoarelor. Pentru electrodul interdigit, valoarea lui C_0 trebuie să fie măsurată înainte ca materialul de probă să fie atașat electroduului.

Modulul dielectric complex este definit ca:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (10)$$

Conductivitatea specifică s^* este dependentă de constanta dielectrică prin

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i 2 \pi f \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) \quad (11)$$

Rezistența specifică a materialului este calculată prin

$$\rho = 1/\sigma' \quad (12)$$

3. Celula magnetică încărcată parțial cu material de măsură:

Inductivitatea probei L_S^* este dependentă de tensiunea și curentul măsurat prin

$$\frac{U^*}{i\omega I^*} = L_S^* - L_{S_0} + L_0 \quad (13)$$

L_0 este inductivitatea volumului total gol a celulei de probă și L_{S0} este inductivitatea volumului gol al celulei de probă ocupat de materialul de probă.

L_0 este determinat printr-o calibrare a măsurării celulei de probă goale.

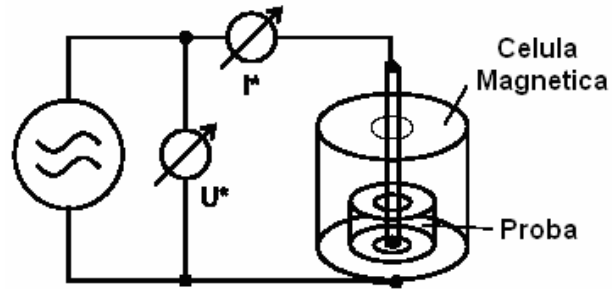


Fig. 4 Celula de probă magnetică

De aici, impedanța mostrei Z_S^* și admitanța Y_p^* sunt calculate prin:

$$Z_S^* = 1/Y_p^* = i \omega L_S^* \quad (14)$$

Permeabilitatea probei este dependentă de inductivitate prin

$$\mu^* = \mu' - i\mu'' = L_S^*/L_S^0 \quad (15)$$

Pentru o probă magnetică cu o geometrie sub formă de inel deschis cu înălțimea h , diametrul interior b și cel exterior c rezultă:

$$L_{S_0} = \frac{\mu_0}{2\pi} h \ln\left(\frac{c}{b}\right) \quad (16)$$

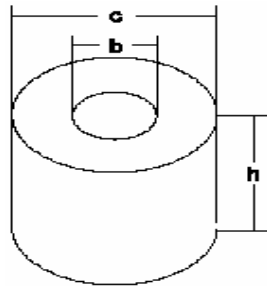


Fig. 5 Probă magnetică cu o geometrie tubulară

În schimbul impedanței complexe a probei Z_S^* , răspunsul electric al probei poate fi reprezentat printr-o rezistență, conductanță, capacitatea sau inductivitate serie sau paralelă, așa cum se arată în Fig. 6.

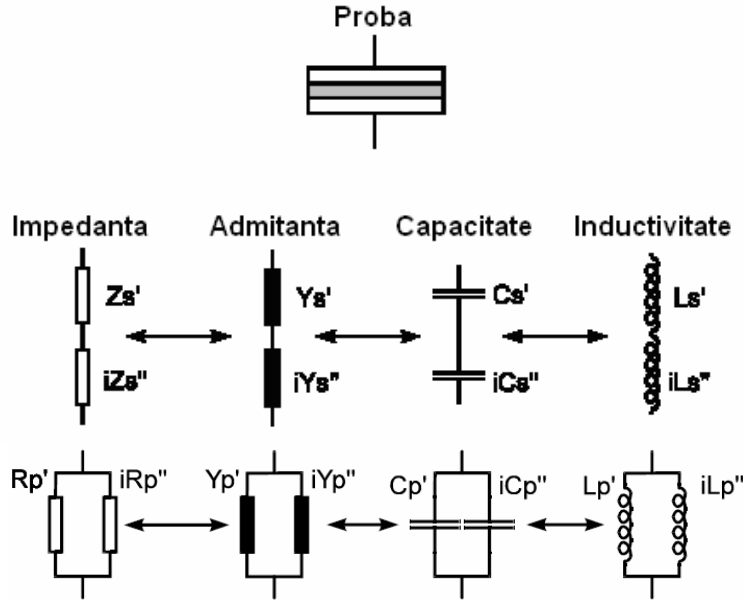


Fig. 6 Răspunsul electric al probei reprezentat printr-o rezistență, conductanță, capacitate sau inductivitate serie sau paralelă

Pentru partea serială, componentele sunt conectate la impedanța mostrei prin:

$$Z_s^* = Z_s' + iZ_s'' = \frac{1}{Y_s'} + i \frac{1}{Y_s''} = \frac{1}{i\omega C_s'} + \frac{1}{i\omega C_s''} = i\omega L_s' + i\omega L_s'' \quad (17)$$

Pentru părțile paralele, componentele sunt conectate la admitanța probei prin:

$$Y_p^* = \frac{1}{Z_p'} + i \frac{1}{Z_p''} = Y_p' + iY_p'' = i\omega C_p' + i\omega C_p'' = \frac{1}{i\omega L_p'} + \frac{1}{i\omega L_p''} \quad (18)$$

Valorile absolute sunt calculate pentru Z_s , L_s , Y_p și C_p . Factorul de pierdere $\tan(\delta)$ este calculat prin:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{Z_s'}{Z_s''} \quad (19)$$

Din factorul de pierdere este calculat, unghiul de pierdere δ este $\delta = \frac{180^\circ}{\pi} \arctan\left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)$.

În contrast cu unghiul de pierdere δ , faza unghiulară $\varphi = \frac{180^\circ}{\pi} \arctan\left(\frac{Z_s''}{Z_s'}\right)$

specifică unghiul în planul complex dintre tensiunea aplicată U^* și curentul celulei de probă I_s^* . φ este schimbat cu 90° cu respectarea lui δ .

2. Compensarea de margine

Celulele de probă dielectrice furnizate de Novocontrol utilizează un condensator plăcuță ca o celulă de măsură. Materialul de măsurat este plasat între plăcuțele unui condensator extern. Prin intermediul acestei tehnici pregătirea probei este foarte ușoară și simplă. Electrozii exteriori, ce sunt de diverse diametre, pot fi folosiți pentru o adaptare optimă a dimensiunilor probei la impedanța sistemului de măsură. În plus, electrozii celulei nu sunt contaminați de materialul de măsură.

Funcția dielectrică a materialelor este calculată prin:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = C_p^*/C_0 \quad (20)$$

de la măsurarea capacității complexe a probei C_p^* . C_0 este o capacitate determinată de geometria probei.

Ecuția (20) poate fi una exactă dacă distribuția câmpului electric este omogenă în interiorul condensatorului de probă și zero în exterior. În practică, vor fi însă câteva câmpuri neomogene la extremitățile condensatorului reducând astfel capacitatea probei, deci câmpul din exteriorul condensatorului nu va fi zero. În schimb, va exista și un câmp parazit care va contribui ca o capacitate externă adițională la măsurarea capacității probei. Ambele contribuții pot fi considerate ca o capacitate adițională C_{margine} . Capacitatea măsurată poate fi scrisă ca:

$$C_m^* = C_p^* + C_{\text{margine}} \quad (21)$$

unde C_p^* este capacitatea unui condensator ideal.

Capacitatea C_{margine} poate fi redusă dacă se utilizează o celulă de probă cu un inel de protecție. Dezavantajul acestui montaj este că prepararea probei devine mai dificilă dacă nu se pot folosi electrozii exteriori. În plus, la frecvențe foarte înalte pot apărea probleme tehnice. Pe de altă parte, erorile pot fi ușor păstrate sub alte surse de erori dacă se alege o probă de măsură cu o geometrie convenabilă și dacă capacitatea din afara marginilor celulei este luată în considerare la evaluare. Dacă se compară cele două metode, cu inel de gardare și fără inel, este recomandată cea de-a doua soluție. Capacitatea C_{margine} poate fi calculată exact pentru un condensator rotund plasat în centrul unei sfere metalice cu o rază infinită (condensatorul nu este umplut cu materialul de probă):

$$\frac{C_{\text{margine}}}{C_0} = \frac{2d}{\pi D} \left| \ln \frac{8\pi D}{d} - 3 + z(x) \right| \quad (22)$$

$$z(x) = (1+x)\ln(1+x) - x\ln(x), \quad x=t/d \quad (23)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{d} \quad (24)$$

unde D reprezintă diametrul electrodului, d spațiul dintre electrozi, t grosimea electrodului, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ As/Vm.

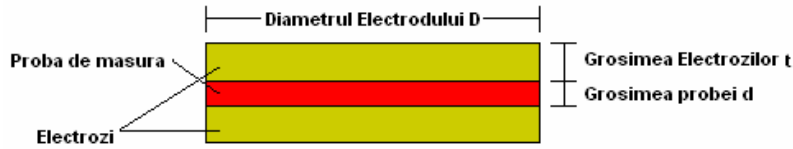


Fig. 7 Condensatorul de măsură

Dacă volumul dintre plăcuțele condensatorului este umplut cu material dielectric, care nu depășește diametrul plăcuțelor, așa cum este prezentat în Fig.7, se poate presupune că valoarea capacității C_{marginie} nu va fi modificată de material [134]. În acest caz, capacitatea ideală a probei C_p^* este calculată din Ec. (23) și Ec. (22). Acest lucru a fost verificat pentru câteva geometrii și materiale dielectrice. Rezultatul pentru această metodă a avut erori reziduale, mai mici de 1.1 % din valorile măsurate, pentru toate probele măsurate. Aceste erori reziduale sunt mai mici în aceleași regiuni ca alte erori de măsură care pot apărea (inexactitatea geometriei probei, probleme de contact, etc.).

Metoda de corecție a marginilor de mai sus este aplicată automat de WinDETA dacă Compensarea de Margine din dialogul Specificația Probei a meniului Măsurare este activat. Totuși, există niște limitări a metodei care trebuie luate în considerare. În practică, condensatorul de măsură este înconjurat de conductoare suplimentare împământate. Acestea sunt, pentru celule de frecvență joasă BDS 1200, de exemplu pereții criostatului și pentru celula RF BDS 2100, pereții celulei. În plus, pentru celula de probă RF, o parte din capacitatea de margine este deja compensată de deschiderea calibrării celulei de probă. De aceea, Ec. (23) în practică va fi îndeplinită aproximativ. În special pentru raporturi mari ale C_{marginie}/C_0 , Ec. (23) poate deveni inexactă.

Ca o regulă generală, geometria probei ar trebui să fie selectată în așa fel încât să fie evitate capacitățile de margine mari. Acest lucru se poate face prin mărirea diametrului și micșorarea grosimii probei (Ec. (23)).

Raportul C_{marginie}/C_0 poate fi utilizat pentru a aprecia eroarea maximă fără compensarea de margine. Eroarea $\Delta\epsilon'$ a unei funcții dielectrice măsurate ϵ' datorată efectului de margine (fără compensare) este:

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'} = \frac{C_{\text{marginie}}}{C_p'} = \frac{C_{\text{marginie}}}{C_0\epsilon'} \quad (25)$$

Eroarea reziduală cu compensarea de margine activată va fi mai mică. Cu toate acestea, o acuratețe mai mare se va obține dacă este selectată o geometrie a probei cu un raport C_{marginie}/C_0 mic. C_{marginie}/C_0 este afișat pentru actuala geometrie a probei în dialogul Specificația Probei din meniul Măsurare. Această metodă poate fi utilizată de asemenea pentru alte geometrii ale probei (de exemplu dacă electrodul inferior este mai mare decât cel superior). În acest caz, vor apărea ușoare modificări ale ecuațiilor față de aplicarea Ec. (23), dar ordinul de mărime a capacității de margine va fi același.

De exemplu, pentru o probă cu diametrul de 40 mm și de grosime 0.1 mm, C_{marginie}/C_0 este 0.016. Pentru un material dielectric tipic cu funcția dielectrică $\epsilon'=4$, eroarea fără corecția de margine va fi $0.016/4=0.4\%$ din valoarea măsurată. Aceasta poate

fi neglijată față de alte surse de inacuratețe. Dacă compensarea de margine este activată, eroarea poate fi redusă chiar la 0.1%, presupunând că calculul capacității de margine are o acuratețe de 30% din capacitatea reală a capacității de margine. Pe de altă parte, pentru o probă cu un diametru de 4 mm și grosimea de 1 mm, C_{margine}/C_0 este 0.56 și eroarea relativă $0.56/4=14\%$ fără corecția marginilor.

3. Pregătirea probei și măsurarea acurateței

Pentru ambele celule dielectrice BDS 1200 cât și pentru celula RF BDS 2100, proba de material nu trebuie să fie preparată direct între electrozii de măsură a celulei. În schimb, proba de material ar trebui să fie preparată în structură „sandwich” între electrozii suplimentari externi, așa cum se prezintă în Fig. 8. Electrozii placați cu aur externi sunt disponibili de la Novocontrol având diametre cuprinse între 10 mm ... 40 mm pentru sistemele de frecvență joasă (mai jos de 10MHz) și între 3 mm...12mm pentru sistemul RF (mai mari de 1MHz).

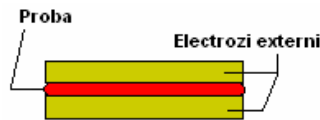


Fig. 8 Proba de material preparată în structură „sandwich” între electrozii

Pentru probele solide, distanța între electrozi este ajustată de către grosimea probei.

Pentru rezultate optime a măsurărilor, geometria probei trebuie aleasă în conformitate cu următoarele reguli:

- Cele mai bune performanțe vor fi obținute cu capacități ale probei de la 50pF...200pF (optimul în jur de 100pF) în domeniul de frecvență de la 100kHz...10MHz. La frecvențe joase, se vor obține de asemenea rezultate bune la capacități mari de până la 2nF.
- Un domeniu bun al capacității probei este între 2pF...10pF (optim în jur de 4 pF). Capacitățile mici oferă rezultate mai bune la frecvențe mari. Capacitatea parazită a probei de măsurat este luată în considerare la deschiderea calibrării celulei și ar trebui să fie setată în 0 în dialogul Specificația Probei.

Dacă constanta dielectrică ϵ' a probei este cunoscută aproximativ, capacitatea probei poate fi aproximată cu

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{\pi D^2}{4d} \quad \text{sau} \quad \frac{C}{pF} \approx 6.95 \cdot \epsilon' \cdot \frac{(D/mm)^2}{(d/\mu m)} \quad (26)$$

unde D este diametrul electrozilor și d este distanța între ei.

- Pentru a micșora erorile datorate efectului de margine la extremitățile condensatorului de probă, raportul d/D ar trebui păstrat cât mai mic posibil. Se aleg diametre mari și grosimi mici. Dacă Compensarea de Margine (Specificația Probei din meniul Măsurare) este validă, diametrele celor doi electrozi exteriori și materialul de probă trebuie să fie toate egale.

- Suprafața probelor solide trebuie să fie pe cât posibil plană pentru a face un contact bun cu electrozii externi. În plus, este recomandat să se metalizeze suprafața probei în regiunile de contact. Acest lucru poate fi făcut prin acoperirea sau prin stropirea probei cu un film metallic. O altă cale ușoară și ieftină este acoperirea suprafeței probei cu o vopsea lichidă conductivă de argint. În acest caz trebuie să se verifice dacă materialul de probă nu este avariat de solventul lichidului de argint.

În final, condensatorul de probă (sau celula de probă lichidă) se montează între electrodul superior și cel inferior a celulei așa cum este arătat în Fig. 9.

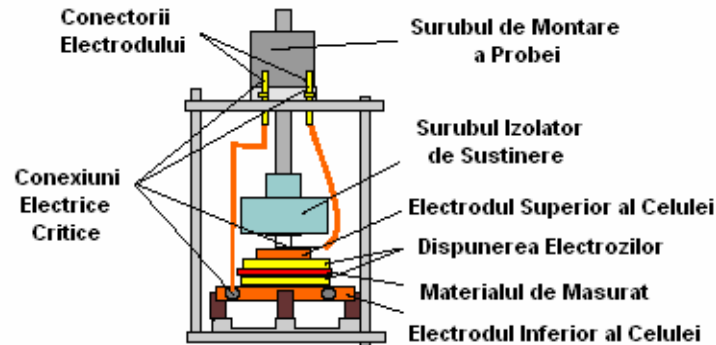


Fig. 9 Montarea Electrozilor externi în celula de probă BDS 1200

4. Sursele tipice de erori

Acuratețea Impedanței Măsurate a Condensatorului de Probă: include acuratețea analizorului de impedanță utilizat și influențele cablurilor și a probelor deținute. Această acuratețe depinde puternic de frecvența de măsurare și de actuala impedanță a probei. În plus, WinDETA suportă acuratețe de bandă largă pentru sistemele analizoare de impedanță.

Actuala impedanță a mostrei poate fi ajustată prin selectarea unei geometrii corespunzătoare în concordanță cu regulile descrise la începutul acestui paragraf. Astfel impedanța probei va fi în bună acuratețe cu scala analizorului.

Acuratețea în Evaluarea Funcției Dielectrice pentru Prepararea Condensatorului de probă: aceasta înseamnă, că sistemul măsoară corect capacitatea complexă C_s^* a condensatorului probă, dar Ec. (27)

$$C_s^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (27)$$

utilizată de WinDETA nu este îndeplinită (ε^* este permitivitatea complexă a probei, ε_0 este permitivitatea vidului, A este aria probei, d grosimea probei).

Următoarele surse de erori sunt unele dintre cele mai importante:

Capacitățile parazite și capacitățile de margine: aceste sunt capacități suplimentare în paralel cu capacitatea condensatorului de probă. Ele se adaugă la partea reală a capacității măsurate C_p' și la permitivitatea ε_s' .

Capacitățile parazite sunt cauzate de izolația imperfectă de la celulă de probă și câteodată de spațiile dintre electrozi.

Ec. (27) presupune că câmpul electric dintre armăturile condensatorului de probă este omogen între plăcuțe și 0 în afara lor. Acest lucru este adevărat numai pentru probele cu plăcuțe infinite. Pentru probele de măsură reale, va exista întotdeauna un câmp neomogen între plăcuțe și un câmp suplimentar în exterior care nu va fi zero. Aceasta va conduce la apariția unei capacități de margine suplimentară paralelă cu capacitatea probei. Valoarea acestei capacități poate fi estimată și luată în considerare de WinDETA.

Suma capacităților de margine, de contact și parazite pot fi determinate din măsurări făcute asupra celulei de probă goale.

Incertitudini în geometria probei: acestea sunt datorate în mod special faptului că nu se cunoaște grosimea probei. Pentru o probă cu o grosime de 0.1 mm eroarea în grosime trebuie să fie mai puțin de 1 mm pentru un rezultat cu o acuratețe de 1%. Grosimea majorității probelor nu va fi omogenă în interiorul acestui domeniu. În plus, dacă proba este construită între electrozii celulei, presiunea ce va fi aplicată probei poate face mai mică grosimea probei.

Contacte electrice defectuase între materialul de probă și electrozi: cum materialele dielectrice sunt în marea lor majoritate izolatori puternici, contactul cu electrozii este foarte des o sursă dominantă de erori. Contactele proaste sunt adesea cauzate de suprafețele de contact care nu sunt plane. În acest caz, numai o parte din proba de material va fi în contact cu electrozii. În plus, contactele proaste pot fi cauzate de straturile microscopice care acoperă fiecare electrod metalic sau materialul de probă. Contactele proaste micșorează în general valorile lui ϵ măsurate și / sau introduc pierdere suplimentară ($\tan(\delta)$ crește).

Problemele legate de contact pot fi soluționate în marea majoritate a cazurilor dacă un film metalic (de exemplu aur) este depus pe ambele suprafețe ale probei. Cel puțin proba ar trebui acoperită cu argint lichid. În acest caz, un singur lucru este sigur și anume că materialul de probă nu este avariat de solvenții argintului lichid. Pentru o acuratețe a măsurării valorilor absolute este necesară evaporarea materialului utilizat pentru acoperirea probei. Cu toate acestea, chiar și în aceste cazuri, rezultatele măsurărilor depind de metalul utilizat pentru evaporare, în special în cazul polarizării electrozilor. Metalizarea probei este importantă în special dacă sunt măsurate materiale cu funcții dielectrice ridicate.

5. Măsurarea lichidelor

În mod normal lichidele sau pudrele pot fi măsurate prin prepararea probei de material între doi electrozi disponibili deschiși așa cum este prezentat în Fig. 10.

Pentru a preveni lichidul sau praful să se scurgă dintre electrozi, este avantajos să se selecteze electrodul inferior cu un diametru mai mare așa cum este prezentat în Fig. 10. În ambele cazuri nu este necesar utilizarea unui lichid special pentru celulă.

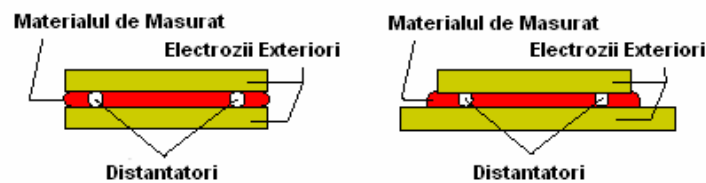


Fig. 10 Măsurarea lichidelor sau pudrelor cu ajutorul electrozilor deschiși

Spațiul dintre electrozi trebuie să fie ajustat cu un distanțator adițional care poate fi, de exemplu sub formă de ac, linii, pătrate mici, inele. Materialul utilizat pentru distanțatori trebuie să aibă un $\tan(\delta)$ mic și o permitivitate constantă. Aceste proprietăți ar trebui să fie păstrate pe întreg domeniul de temperatură și frecvență. Un distanțator bun, dar scump este Silica (Quartz). Teflonul este de asemenea un înlocuitor bun, mai ieftin, dar are un factor de dilatare termică foarte mare.

Distanțatorii sunt un compromis între prepararea ușoară și minimizarea spațiului rezervat materialului în zona de măsură.

Distanțatorul sub formă de inel este ușor de preparat dar are mai mult material sub electrodul superior. Este în special utilizat pentru spații între plăcuțe mai mari de 0.5 mm (Fig. 10).

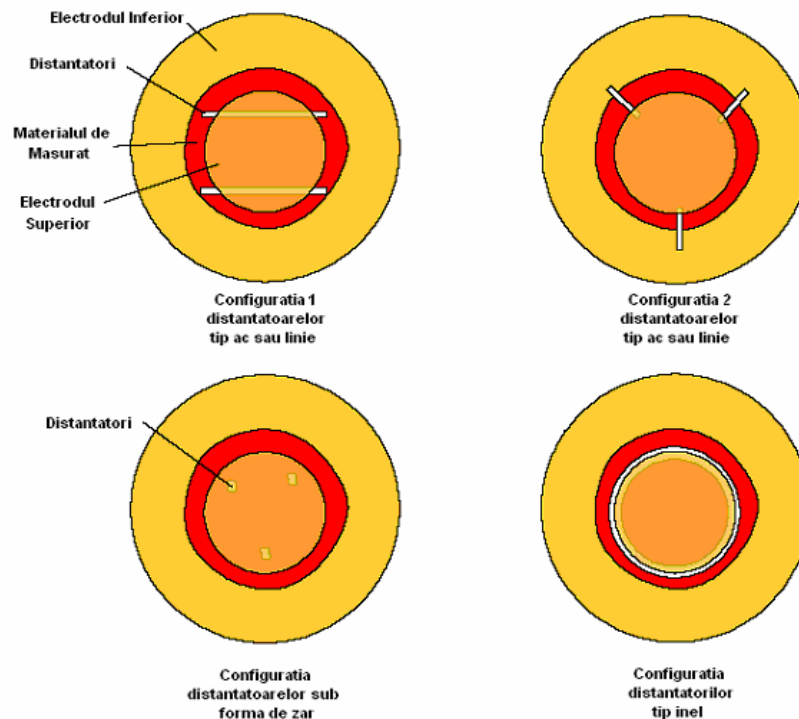


Fig. 11 Configurația distanțatoarelor de diferite modele

Configurația distanțatorului sub formă de pătrat (zar) se folosește numai pentru materialul utilizat de distanțatorul din partea de jos a electrodului superior, dar nu este ușor de preparat (Fig. 11).

Distanțatoarele sub formă de ac sunt montate ca în Fig. 11. Ele se folosesc pentru prepararea probelor foarte subțiri cu o spațiere de exemplu de 50 μ m. În acest caz pot fi utilizate distanțatoarele din silica.

Distanțatorul sub formă de linie este ușor de preparat și are distanțatoare foarte mici sub electrodul inferior. Este recomandat în cazul în care electrodul inferior depășește pe cel superior (Fig. 11).

Distanțatoarele ocupă un volum sigur în celula de probă care nu este umplut de către materialul de măsură. Acest lucru poate fi luat în considerare prin extragerea

volumului respectiv din volumul total dintre electrozi. Cum distanțatoarele au, în general, aceeași înălțime ca materialul de măsură, în practică, aria ocupată de distanțatoare este extrasă din aria acoperită de cei doi electrozi.

În plus, capacitatea creată în volumul distanțatorului ar trebui extrasă din capacitatea totală măsurată. Prin utilizarea software-ului WinDETA furnizat de Novocontrol acest lucru se face automat prin introducerea valorilor apropiate în câmpul Capacitatea Distanțatorului și Aria Distanțatorului din dialogul Specificația Probei.

Capacitatea distanțatorului în combinație cu capacitatea parazită a celulei și cu capacitatea de margine a electrozilor pot fi de asemenea determinate de la o măsurare a unui electrod gol cu distanțatori, dar fără lichid sau praf între plăcuțe.

Pentru câteva lichide cu vâscozitate scăzută și cu presiune parțială joasă, materialul de probă se poate evapora în afara condensatorului „sandwich” deschis, în special la temperaturi ridicate. În acest caz, rezultatele de la condensatorul de probă deschis pot deveni imprecise sau invalide. Pentru a preveni evaporarea, se poate folosi celula de presiune cu sigiliu BDS 1308. Această celulă este prezentată în Fig. 12.

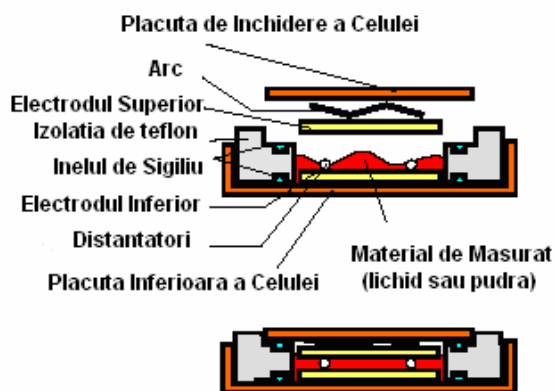


Fig. 12 Celula de presiune cu sigiliu BDS 1308

În stare deschisă, electrodul superior se îndepărtează din celulă și materialul de măsurat acoperă electrodul inferior, montat în partea inferioară a celulei. În stare închisă, lichidul sau pudra care nu a încăput între cei doi electrozi poate curge pe lângă electrodul superior. Distanța dintre cei doi electrozi este ajustată prin distanțatori separați, de exemplu: realizați din Silica sub formă de linii, inele de teflon, sau pătrate. Electrodul superior este presat de un arc și se închide placa de închidere a celulei până la distanțatoare. Cele două inele de sigiliu atașate de izolația de teflon previn evaporarea materialului de probă în afara celulei. Celula este montată, în așa fel încât condensatorul standard „sandwich” să fie între cei doi electrozi ai celulei active ALPHA-S sau a celulei BDS 1200.

Pentru lichide cu permitivitate ridicată, problemele apar când capacitatea clasică a condensatorilor de probă depășește în mod uzual scala capacității optime a sistemului de măsurare a impedanței și deci, domeniul frecvenței disponibile și acuratețea nu sunt optime.

O altă problemă apare, dacă amestecul de lichid conține ioni liberi ce vor duce la o conductivitate ionică în c.c.. Acest lucru conduce la un efectul de polarizare a

electrozilor care limitează măsurarea permitivității la frecvențe joase și reduce acuratețea măsurării conductivității la frecvențe joase.

Ambele efecte (capacitatea mult prea mare și polarizarea electrozului la frecvențe joase) pot fi reduse printr-o celulă cu o geometrie specială unde spațiul selectat dintre electrozi este neobișnuit de mare, de exemplu: similar cu diametrul electrozului. Acest lucru este realizat de o a doua celulă de probă lichidă BDS 1308 prezentată în Fig. 13.

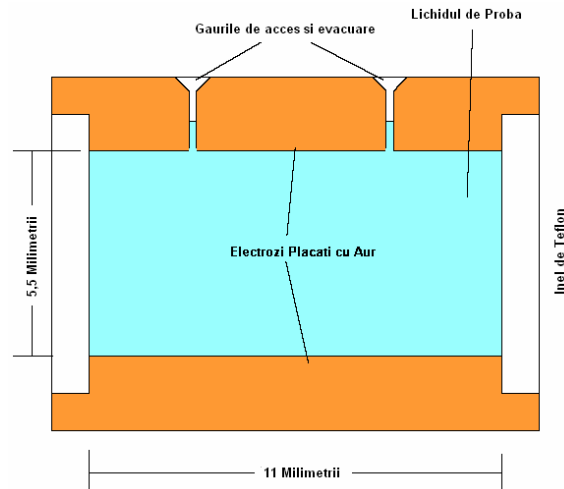


Fig. 13 Celula de presiune cu sigiliu BDS 1308 pentru lichide cu permitivitate ridicată și conductivitate ionică

Această celulă este realizată din doi electrozi care au între ei un inel cu izolație de teflon. Electrozul superior are două mici găuri care sunt utilizate pentru a umple celula. Electrozii sunt foarte bine potriviți în interiorul inelului de teflon astfel încât lichidele să nu poată să se scurgă, dar nu există sigilii de presiune. Celula este montată în același mod ca condensatorul „sandwich” standard între electrozii celulei active ALPHA-S sau a celulei de probă BDS 1200.

Pentru ambele celule BDS 1308 capacitatea parazită de la izolația de teflon, dintre plăcuța ce închide celula și placa de bază a celulei, trebuie să fie luate în considerare. Această capacitate este în mod normal 5.5 pF pentru celula cu sigiliu de presiune și 1.5 pF pentru celula de înaltă permitivitate.

Această capacitate ar trebui să fie extrasă din capacitatea totală măsurată. Se introduce valoarea capacității parazite în câmpul Capacitatea Parazită + Capacitatea Distanțatoarelor din dialogul Specificația Probei din WinDETA.

Capacitatea Parazită + Capacitatea Distanțatoarelor trebuie să fie ajustată la o valoare astfel încât permitivitatea (ϵ') să poată fi măsurată în domeniul frecvenței medii, de exemplu: între 10 Hz....100 kHz pentru o celulă goală. Această procedură presupune neglijarea grosimii distanțatoarelor care ajustează spațiul dintre electrozi și aria distanțatoarelor.

În plus, ar trebui luat în considerare faptul că izolația de teflon a celulei și distanțatoarele pot crea pierderi suplimentare care pot fi modelate de un rezistor adițional pus în paralel cu electrozii probei. Pentru lichide cu izolare foarte bună și cu pierderi foarte mici, acest lucru poate duce la crearea unor pierderi adiționale neintrinseci în rezultatul măsurării. Valoarea rezistenței de izolare paralelă poate fi determinată din

valoarea impedanței paralele Z_p' a unei măsurări a celulei goale. Această valoare poate fi comparată cu Z_p' a lichidului măsurat. Pierderile măsurate sunt numai intrinseci dacă Z_p' (celula goală) $\gg Z_p'$ (celula cu lichid). În contrast cu capacitatea parazită, Z_p' (celula goală) va fi foarte puternic dependentă de temperatură. În plus, Z_p' (celula goală) scade foarte puternic dacă izolația celulei sau distanțatoarele nu sunt corespunzător curățate sau sunt contaminate.

Circuitul echivalent pentru o celulă de măsurare a lichidelor BDS 1308 este prezentat în Fig. 14.

Datorită efectelor parazite, celula BDS 1308 ar trebui să fie utilizată numai dacă tehnica de pregătire a celulei deschise nu poate să fie aplicată din motive speciale. Acestea ar putea fi: evaporarea probei de material pentru utilizarea celulei sigiliilor de presiune și pentru permitivitate ridicată sau polarizarea electrozilor pentru utilizarea celulei pentru permitivități înalte.

Dacă nu sunt motive speciale de aplicare, atunci utilizarea preparării deschise cu distanțatori poate oferi rezultate cu acuratețe ridicată, în special în ceea ce privește termenii rezistenței de izolare.

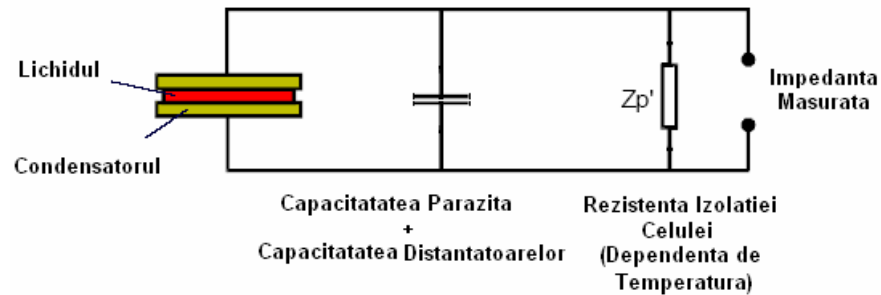


Fig. 14 Circuitul echivalent pentru celula de lichide BDS 1308

O mulțime de lichide conțin, în afară de molecule polare, și ioni liberi. Acești ioni cauzează apariția unui curent care contribuie la măsurarea curentului, la curentul de polarizare a dispozitivelor și moleculelor polare.

Acest lucru este adevărat în special pentru apă, care conține întotdeauna o cantitate considerabilă de ioni liberi, moleculele de apă fiind întotdeauna dissociate în $3H^+$ și ioni OH^- .

De exemplu: pentru o apă perfect curată sau neutră cu o valoare a pH-ului de 7, o cantitate de ioni de 10^{-7} sunt disociați, rezultând un curent foarte puternic care la o frecvență de exemplu de 1 kHz are aceiași valoare ca și curentul de polarizare cauzat de relaxarea dielectrică a moleculelor de apă.

Curentul intern de ioni poate fi descris de o conductivitate c.c. care este în domeniul de interes independentă de frecvență

$$\sigma_{cc} = nem \quad (28)$$

unde n este numărul de ioni pe volum, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C (sarcina electronului) și m este mobilitatea ionului. Pentru apă, numărul de molecule per volum este de 8×10^{28} molecule/ m^3 . Cu o concentrație de ioni de 10^{-7} (cantitatea relativă de molecule dissociate

în apă) se obține o concentrație de ioni de 8×10^{21} ioni/m³. De aici și luând $m \div 25 \times 10^{-8}$ m²/Vs (valori medii pentru H⁺ și OH⁻) rezultă următoarea relație:

$$s_{CC} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ S/m} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm} \quad (29)$$

Această valoare se aplică pentru apa foarte curată (total curată). În practică, pentru a aplica o astfel de formulă trebuie să se facă eforturi foarte mari pentru a crea acest tip de apă curată. Dacă proba nu este preparată sub vid și celula și electrozii nu sunt curățați foarte bine prin metodele prezentate anterior, conductivitatea măsurată este de obicei cu un ordin sau două de mărime mai mare datorită ionilor adiționali introduși de impurități.

În contrast cu curentul ionic, care este independent de frecvență, curentul de polarizare dielectrică crește la început aproape liniar cu frecvența. Acest lucru se întâmplă datorită faptului că impedanța condensatorului de probă este dependentă de capacitatea probei C^* prin

$$Z^*(\omega) = \frac{U}{I^*(\omega)} = -\frac{j}{\omega C^*(\omega)} \quad (30)$$

($\omega = 2\pi$ frecvența, j = partea imaginară, U tensiunea aplicată, $I^*(\omega)$ curentul de polarizare). Deci, curentul de polarizare devine extraordinar de mic la frecvențe mici. Dacă curentul ionic rămâne constant cu frecvența, raportul dintre curentul de polarizare și curentul ionic de asemenea descrește cu descreșterea frecvenței.

În primă fază, curentul ionic și curentul de polarizare sunt defazate cu 90° datorită factorului $-j$ din Ec. (5.30). Oricum, analizorul va fi capabil să separe acești doi curenți, unul de celălalt, printr-un raport. În practică acest lucru este limitat de acuratețea de fază a analizorului. Analizările de impedanță tipice, pot separa raporturile de curent: curent c.c. / curent de polarizare.

Depinzând de conductivitatea apei, principala limită pentru măsurarea curentului de polarizare, va fi la 10 Hz pentru apa foarte curată și la 1 kHz pentru apa ionizată preparată cu electrozi curățați, dar nu sub vid. Sub această frecvență, curentul de polarizare va fi complet acoperit de curentul de ioni. Pe de altă parte, curentul ionic și conductivitatea c.c. ar trebui măsurate fără probleme.

6. Polarizarea electrozilor

Din păcate, experimentele arată că nici polarizarea și nici curentul ionic nu pot fi măsurate, așa cum se aștepta. În schimb, este măsurată o creștere puternică a curentului de polarizare (și cu aceasta se măsoară permitivitatea) cu descreșterea frecvenței, care nu este intrinsecă atâta timp cât proba este măsurată. În plus, este măsurat curentul ionic (și conductivitatea) care nu este independent de frecvență, dar pare să descrească cu frecvența.

Aceste efecte sunt legate de așa numita polarizare a electrodului sau relaxarea Maxwell Wagner. Acestea sunt cauzate de către ionii care curg pe direcția câmpului aplicat. În contrast cu electronii, ionii nu pot intra în electrozii metalici din cauza dimensiunilor acestora și deci se acumulează la suprafața electrodului. Cum media lungimii drumului liniar a ionilor crește cu descreșterea frecvenței, efectul este mai

proeminent la frecvențe joase. Astfel, se ajunge la o acumulare de sarcini considerabilă pe straturile electrozilor, care acoperă printr-o cantitate considerabilă câmpul intrinsec în proba de măsură.

În plus, unghiul de fază măsurat este schimbat cu 10° . Cum la frecvențe joase curentul de polarizare este foarte mic în comparație cu curentul ionic, unghiul de fază trebuie să fie măsurat cu o precizie mare (de exemplu 0.3°) pentru a separa cei doi curenți. Datorită măsurării fazei într-un mod defectuos, cei doi curenți nu pot fi separați corespunzător și curentul de polarizare pare să crească cu același ordin de mărime ca și curentul ionic. Ca rezultat, este măsurată o puternică creștere a permitivității cu descreșterea frecvenței, care nu este intrinsecă pentru probă.

Pentru reducerea polarizării electrodice pot fi aplicate următoarele proceduri pentru a ține polarizarea electrodică la un nivel cât mai jos posibil:

1. Utilizarea analizorului ALPHA-A + interfața test ZG4 sau Analizorul BETA în patru fire cu o celulă de probă lichidă cu patru fire: Celula de probă trebuie să aibă în plus, față de cei doi electrozi pe care se aplică semnalul electric (conectat la Sig.Out) și se măsoară curentul de probă (conectat la Cur.In), cei doi electrozi suplimentari (conectați la V+ și V-) pentru a sesiza potențialul din lichid. Acești electrozi ar trebui să fie poziționați în respectivul volum fără să conțină sarcini de polarizare. Tensiunea măsurată între electrozii V+ și V- în acest caz nu va fi afectată de către polarizarea electrozilor și sistemul va măsura impedanța adevărată intrinsecă a lichidului.

2. Spațiul dintre electrozi (grosimea probei) ar trebui să fie selectat pe cât posibil foarte mare. Acest lucru se întâmplă deoarece grosimea straturilor de sarcină datorată polarizării electrozilor este independentă de grosimea probei și de raportul dintre impedanța stratului de sarcină și impedanța probei. Acest concept este realizat în celula pentru lichide de înaltă permitivitate BDS 1308.

3. Curățarea lichidelor și a electrozilor: Formarea straturilor sarcinilor de polarizare care depind direct de concentrația ionilor și de cantitatea ionilor trebuie să fie păstrată cât mai jos posibil.

Orice impuritatea, chiar și de la procedurile de preparare a probelor, electrozilor sau celulelor de probă, poate duce la creșterea masivă a curentului ionic și la schimbarea polarizării electrozilor la frecvențe înalte.

De aceea toate suprafețele și volumele care pot avea contact cu lichidul de probă ar trebui păstrate pe cât posibil curate. Dacă este posibil chiar și prepararea probei ar trebui să fie făcută sub vid.

4. Extragerea datelor din două măsurări: Polarizarea electrozilor poate fi parțial corectată, dacă același lichid este măsurat o dată cu spațiul d dintre electrozi și a doua oară cu spațiul dublu $2d$ între electrozi.

Pentru a aproxima impedanța măsurată la prima măsurare Z_{m1} este necesar să se sumeze impedanța straturilor sarcinilor Z_c și impedanța probei Z_s .

$$Z_{m1} = Z_c + Z_s + Z_c \quad (31)$$

Pentru a doua măsurare, impedanța probei se dublează datorită spațiului dublat, dar impedanța straturilor de sarcină rămâne aceeași.

$$Z_{m2} = Z_c + 2*Z_s + Z_c \quad (32)$$

Dacă rezultatele celor două măsurări sunt obținute, impedanța de sarcină se anulează.

$$Z_{m2} - Z_{m1} = Z_s \quad (33)$$

Ar trebui subliniat faptul că acest lucru se întâmplă numai dacă se lucrează foarte bine.