

Istraživanje utjecaja visokih amplituda ulaznog signala kod impedancijskog ispitivanja sustava zaštitnih premaza

Bera, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:046019>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Luka Bera

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA VISOKIH AMPLITUDA ULAZNOG
SIGNALA KOD IMPEDANCIJSKOG ISPITIVANJA SUSTAVA
ZAŠTITNIH PREMAZA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Martinez

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, 2021.

Diplomski rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na Zavodu za elektrokemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Martinez.

Najiskrenije zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc Sanji Martinez na prenesenom znanju, beskompromisnoj pomoći te na stručnim savjetima i sugestijama tijekom izrade ovog rada.

Veliko hvala svim članovima Zavoda za elektrokemiju na pristupačnosti, pruženoj pomoći i uvijek prisutnom dobrom radnom okruženju.

Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi uvijek bili velika podrška.

SAŽETAK

Zaštita metalnih površina ključna je za održivi razvoj društva. Potreba za što većim količinama metala javlja se iz dana u dan i ako ne osiguramo ispravnu zaštitu već postojećih metalnih konstrukcija može doći do značajnih šteta na imovini kao i do ugrožavanja sigurnosti ljudi i okoliša.

Sastav i nanošenje organskih premaza imaju veliki značaj u zaštiti metalnih površina od korozije, ali također karakterizacija i konstantno praćenje ponašanja premaza igra veliku ulogu. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) kao metoda na bazi izmjenične struje ne narušava zaštitna svojstva sustava i omogućuje karakterizaciju stanja premaza pomoću ekvivalentnih električnih krugova. Kako bi dobili ispravne rezultate važno je obratiti pozornost na utjecaj smetnji, odnosno, elektromagnetskih interferencija koje djeluju induktivnim putem. Električni vodovi ili izvori napajanja najčešći su izvori elektromagnetskih smetnji koji mogu utjecati na točnost i preciznost EIS mjerenja.

U ovom istraživanju provedena su ispitivanja utjecaja povećanja amplitude ulaznog signala na EIS mjerenja, pri različitim razinama interferencija, u laboratoriju i na terenu. Provedena su ispitivanja na tri istovrsne slijepa ćelije s četiri električna kruga različitih kombinacija kapaciteta i otpora. Laboratorijska ispitivanja provedena su u elektromagnetski izoliranim uvjetima – Faradayevom kavezu, a terenska ispitivanja provedena su u trafostanici, pored željeznice na izmjeničnu vuču i u laboratoriju van Faradayevog kaveza.

Ključne riječi: organski premazi, elektrokemijska impedancija spektroskopija, slijepa ćelija, smetnje

ABSTRACT

The protection of metal surfaces is crucial for the sustainable development of society. The need for as much metal as possible arises from day to day, and if we do not ensure proper protection of already existing metal structures, there can occur significant damage to the property as well as endangering the safety of people and the environment.

The composition and application of organic coatings are of great importance in protecting metal surfaces from corrosion, but also the characterization and constant monitoring of the behavior of the coatings plays a major role. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a method based on alternating current does not impair the protective properties of the system and allows the characterization of the coating state by means of equivalent electrical circuits. In order to obtain correct results, it is important to pay attention to the influence of electromagnetic interference that act through induction. Power lines or power sources are the most common sources of electromagnetic interferences that can affect the accuracy and precision of EIS measurements.

In this study, the effect of increasing the amplitude of the input signal on EIS measurements under various levels of interference was investigated in laboratory and field conditions. Tests were performed on three simultaneous dummy cells with four electrical circuits of different combinations of capacitance and resistance. Laboratory tests were conducted under electromagnetically isolated conditions - Faraday's cage, field tests were conducted in the power substation, close to the AC traction rail and in the laboratory outside the Faraday cage.

Keywords: organic coatings, electrochemical impedance spectroscopy, blind cell, noises

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. PRINCIP ZAŠTITE OD KOROZIJE ORGANSKIM PREMAZIMA.....	2
2.2. IMPEDANCIJA PREMAZA	6
2.3. NORMA HRN EN ISO 16773-3.....	11
2.3.1. SLIJEPA ĆELIJA	12
2.4. ODNOS SIGNALA I ŠUMA	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.2. SHEMA PROVEDBE MJERENJA	21
3.3. UVJETI I OKRUŽENJE TIJEKOM PROVEDBE MJERENJA.....	23
4. REZULTATI.....	24
4.1. REZULTATI MJERENJA U FARADAYEVOM KAVEZU.....	24
4.1.1. 1. ĆELIJA	25
4.1.2. 2. ĆELIJA	27
4.1.3. 3. ĆELIJA	30
4.2. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA NISKE RAZINE SMETNJI	33
4.3. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA SREDNJE RAZINE SMETNJI	36
4.4. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA VISOKE RAZINE SMETNJI.....	39
4.5. USPOREDNI PRIKAZ REZULTATA.....	42
4.6. USPOREDNI PRIKAZ Z-VRIJEDNOSTI.....	44
5. RASPRAVA.....	49
5.1. USPOREDBA AMPLITUDA SMETNJI	49
5.2. USPOREDBA SREDNJIH LOGARITAMA IMPEDANCIJE I STANDARDNIH DEVIJACIJA.....	49
5.3. USPOREDBA RELATIVNIH STANDARDNIH DEVIJACIJA LOGARITAMA IMPEDANCIJE.....	50
5.4. USPOREDBA OMJERA SIGNALA I ŠUMA	50
5.5. USPOREDBA POGREŠKI OTPORA I KAPACITETA S REZULTATIMA MEĐULABORATORIJSKOG ISPITIVANJA IZ NORME ISO 16773.....	51
6. ZAKLJUČAK	53
7. LITERATURA.....	54

1. UVOD

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uslijed djelovanja fizikalnih, kemijskih i bioloških agenasa. To je spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Obradom metala i modernizacijom dolazi do sve veće zastupljenosti metala u izradi raznih predmeta. Skoro svaki uređaj ili objekt ima metalne sastavnice. Kako bi se metal zaštitio od propadanja i produžio njegov vijek trajanja razvijani su razni načini zaštite metala od korozije. Organski premazi su smjese polimera, veziva, pigmenata, otapala, aditiva i punila koje štite metal od korozije. Predstavljaju najstariju i najčešće korištenu metodu zaštite metala od korozije.

Pomno praćenje ponašanja metala i premaza u korozivnim sredinama omogućeno je razvojem elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) kao napredne, nedestruktivne, tehnike na bazi izmjenične struje. Glavna prednost EIS tehnike je mogućnost opisa stanja premaza pomoću ekvivalentnih električnih krugova. Daljnjim razvojem i napretkom elektrokemijske impedancijske spektroskopije otvorile su se mogućnosti provedbe mjerenja na terenu u realnim uvjetima. Provedbom mjerenja u raznim okruženjima također je moguća pojava smetnji prilikom mjerenja. Najčešći izvor smetnji su izmjenični vodovi, a drugi mogući izvori smetnji su električni alati, krugovi paljenja u benzinskim motorima, itd.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj pojave povećanja amplitude ulaznog signala na EIS mjerenja pri različitim razinama interferencija, u laboratoriju i na terenu. Mjerenja su provedena na slijepim ćelijama koje simuliraju premaze s različitim stupnjevima oštećenja.

2. OPĆI DIO

2.1. PRINCIP ZAŠTITE OD KOROZIJE ORGANSKIM PREMAZIMA

Zadatak organskih premaza je osigurati površinsku zaštitu metala od korozije. Glavni razlog zaštite metala od korozije je ekonomske i sigurnosne prirode. Kako premazi pomažu održanju vrijednosti i produljuju vijek trajanja gotovo svih metalnih površina, vidljiv je veliki ekonomski značaj [1]. Kako bi zaštita metala bila što učinkovitija potrebno je uzeti u obzir svojstva premaza, karakter metala, pripremu površine metala i tehnologiju pomoću koje se nanosi premaz [2]. Izvedba premaza općenito se temelji na stvaranju barijere između metala i korozivne sredine [3]. Usporedno glavnoj funkciji zaštite metala od korozije premazi se koriste i u estetske svrhe kako bi poboljšali izgled metalne površine, a premaze koji imaju samo tu svrhu naziva se dekorativnim premazima [1].

Organski premazi se sastoje od:

- veziva – neisparljivih organskih tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sustava [2,4]
- pigmenata – najčešće anorganski oksidi netopljivi u vezivu koji imaju ulogu davanja boje premazu, te poboljšavaju mehanička i zaštitna svojstva premaza [2,4]
- otapala – smjese organskih kapljevinu u kojima se otapa vezivo, ali pritom nema kemijske promjene veziva i otapala [2,4]
- aditiva i punila – dodaju se premazima kako bi se poboljšalo neko od svojstva premaza [1,5].

Otapala dijelimo u tri skupine: ugljikovodici (aromatski, alifatski i trepeni), derivati ugljikovodika s kisikom (alkoholi, esteri, ketoni, glikoli) i klorirani ugljikovodici [6].

Aditive dijelim u slijedeće skupine ovisno o nedostatku na koji djeluju: svjetlosni i korozijski inhibitori, sušila, konzervansi i katalizatori, okvašivači i disperzanti te reološki aditivi i aditivi protiv pjenjenja i za poboljšanje izgleda površine [6].

Općenita podjela premaza jest:

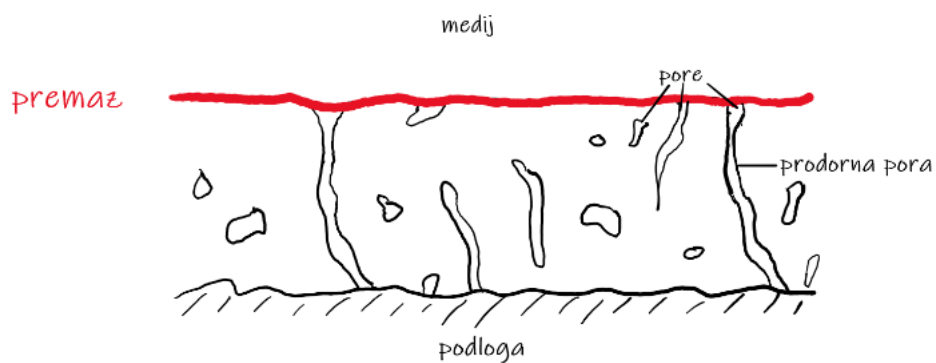
- prema sastavu – ovisno o vrsti veziva ili pigmenta
- prema osnovnoj namjeni – zaštita od korozije, mehaničkog oštećenja, požara, i biološkog obraštanja, estetski premazi i premazi za električnu izolaciju
- prema izgledu – ovisno o vrsti pigmenta (bezbojni ili obojeni, mat ili sjajni)
- prema podlogama na koje se nanose (metal, drvo, beton)
- prema broju sastojaka koji se miješaju (jednokomponentni, dvokomponentni i višekomponentni)
- prema ulozi u premaznom sustavu – temeljni, međuslojni i završni premazi, te kitovi
- prema mehanizmu sušenja – fizikalno isparavanje otapala ili kemijsko otvrdnjivanje reakcijama s vezivom [7].

Podjela premaza prema vezivnom sredstvu:

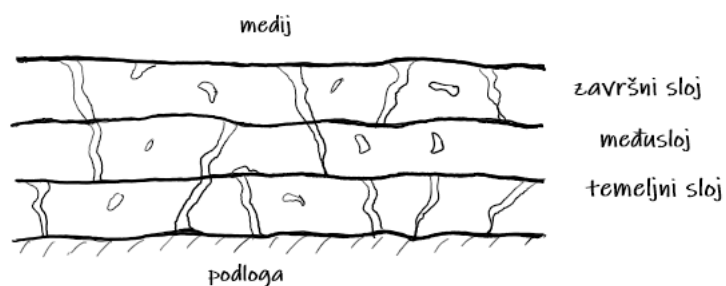
1. Oksidirajući premazi
2. Fizički sušivi ili jednokomponentni premazi
3. Kemijski sušivi ili dvokomponentni premazi [8].

Svi premazi trebaju imati ista svojstva kao što su vlaženje podloge, stvaranje zatvorenog filma, te učvršćivanje i postizanje željene mehaničke i kemijske zaštite metala[1].

Kako bi se postigla odgovarajuća zaštita metala od korozije potrebno je postići dovoljnu debljinu premaza što manje poroznosti. Ovisno o izgledu konstrukcije metala nailazi se na poteškoće postizanja odgovarajuće debljine premaza, a sukladno tome i poroznost premaza je veća. Na takvim mjestima dolazi to smanjenja lokalnog zaštitnog učinka premaza i do pojave korozije [7].



Slika 1. Prikaz poroznosti jednog sloja premaza.



Slika 2. Prikaz poroznosti troslojnog premaza.

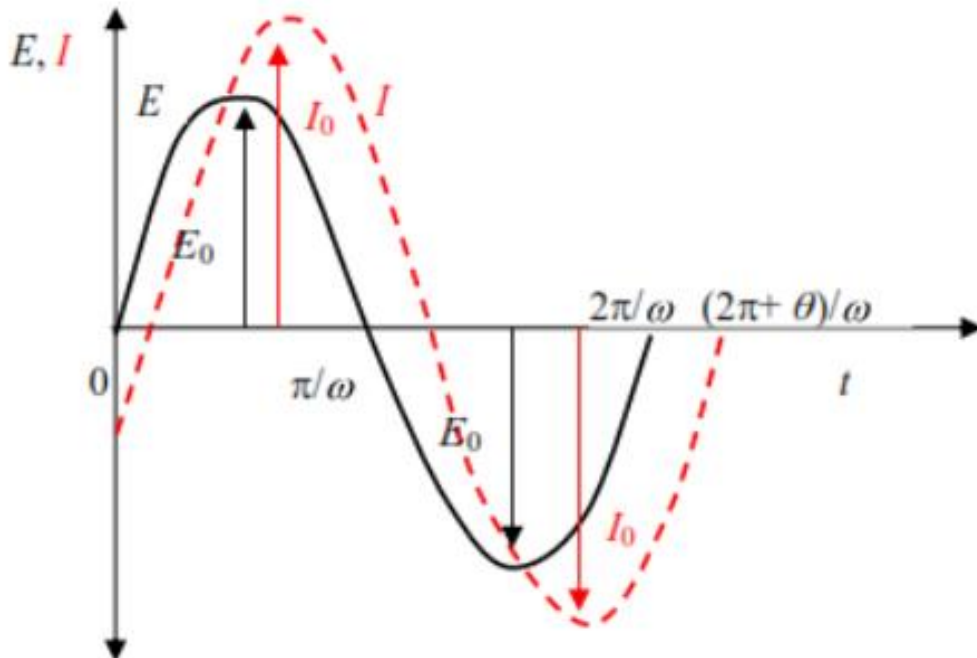
Povećanjem broja slojeva premaza svakim novim slojem smanjuje se poroznost premaza i time se povećava zaštitna moć premaza. Na slici 1 prikazana je poroznost jednog sloja, a na slici 2 prikazana je poroznost troslojnog premaza. Sa slika je vidljivo da prodorne pore ne postoje kroz sva tri sloja, te je stoga metal zaštićen od prodiranja vode i nastajanja korozivskih produkata [7].

Organski premazi pružaju korozivnu zaštitu kao rezultat jednog od tri djelovanja: učinak barijere, učinak inhibitora ili galvanski učinak.

Prvi način postizanja korozivne zaštite je učinak barijere koji se postiže primjenom debelih premaza (0,25 – 0,5 nm). Premaz karakterizira vrlo niska propusnost vode što čini barijeru između metala i korozivne sredine. Dodavanjem karakterističnih pigmenta može se postići i učinak barijere pri manjim debljinama sloja premaza. Učinak barijere prvi je izbor prilikom zaštite metalnih konstrukcija koje su neprekidno uronjene. Suprotno od učinka barijere, učinak inhibitora primjenjuje se na metalima koji nisu uronjeni u otopine. Dodatkom aditiva kao inhibitora korozije usporava se proces korozije i time se štiti metal. Treći mehanizam, galvanski učinak, postiže se dodavanjem premazu određene količine metalnog cinka. Korištenjem takvog premaza u zaštiti čelika, cink kao neplemilitiji metal će korodirati, a čelik će ostati zaštićen[2].

2.2. IMPEDANCIJA PREMAZA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija za razliku od drugih klasičnih elektrokemijskih tehnika ne mjeri parametre u funkciji vremena nego predstavlja signal kao funkciju frekvencije. Prednosti korištenja EIS-a su mnogobrojne. EIS metodom dobivamo informacije o ponašanju uzorka za svaku pojedinu frekvenciju. Za razliku od DC-tehnika EIS kao metoda koja je temeljena na izmjeničnoj struji, spada u nedestruktivne metode. Prilikom provedbe mjerenja EIS metodom ne dolazi do narušavanja svojstava sustava, a moguća su mjerenja i u otopinama male provodnosti, jer se otpor elektrolita očitava kao zasebni parametar [9, 10].



Slika 3. Odziv struje na narinuti potencijal u ovisnosti u vremenu kod EIS mjerenja [11].

Slika 3 prikazuje primijenjeni sinusoidalni val potencijala kroz neki strujni krug i dobiveni sinusoidalni odziv strujnog vala. Sinusoidalni strujni val može se opisati jednadžbom 1 [12]:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (1)$$

gdje je: $I(t)$ – trenutna struja, A

A – amplituda vala

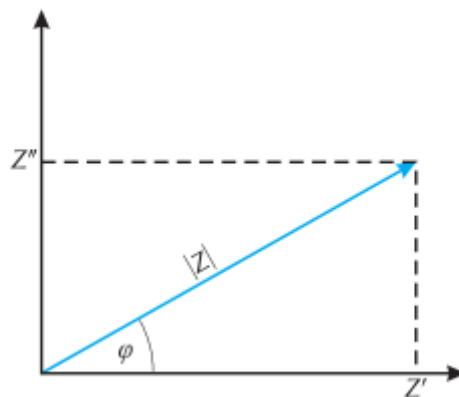
ω - frekvencija u rad/s = $2\pi f$

f – frekvencija u Hz

t – vrijeme, s

φ - fazni kut

Sinusoidalna struja odziva kao i narinuti napon prikazuju se kao vektori u kompleksnoj ravnini. Vektorske veličine se definiraju kao zbroj realne i imaginarne komponente [17]. Na slici 4 prikazane su realna Z' i imaginarna Z'' vrijednost te modul $|Z|$ i fazni kut φ vektora Z .



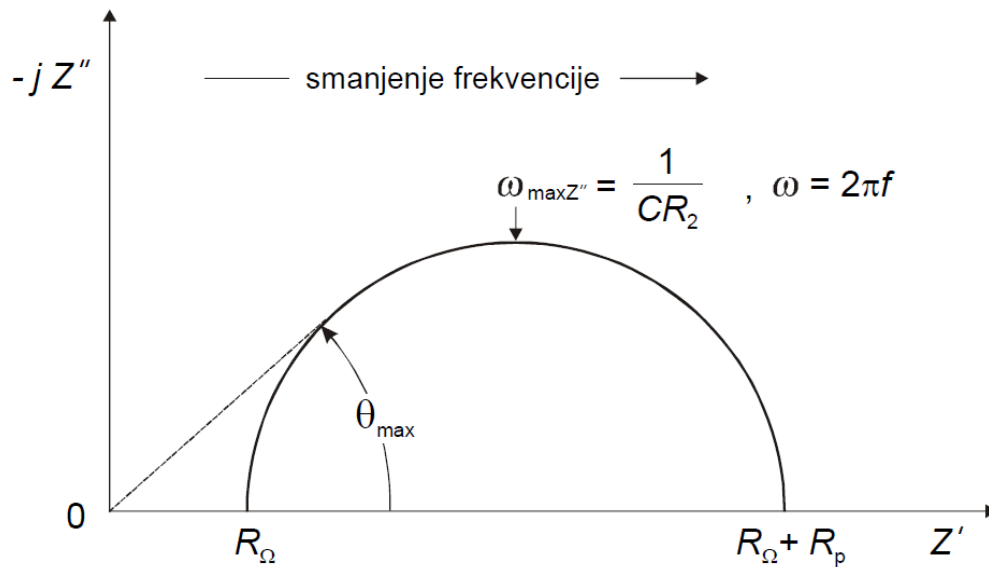
Slika 4. Prikaz impedancije kao vektorske veličine u Kartezijevom sustavu [10].

Grafički prikaz impedancijskih spektara:

1. Nyquistov prikaz
2. Bodeov prikaz.

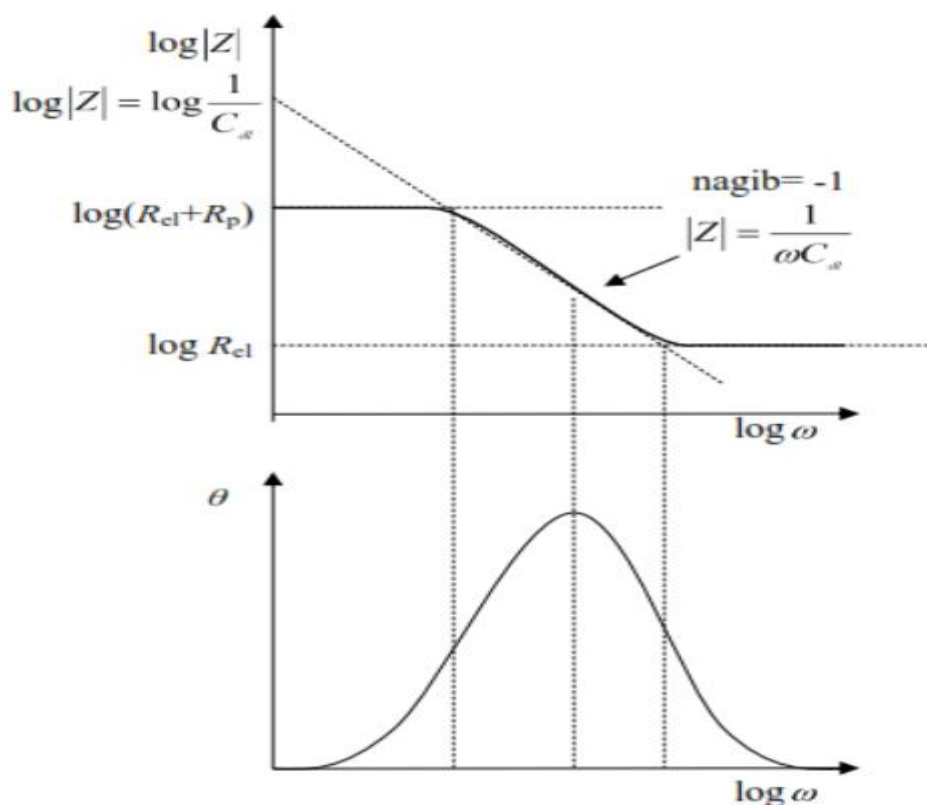
Nyquistov prikaz uzima u ovisnost imaginarnu i realnu komponentu impedancije za svaku izmjerenu frekvenciju [9]. Na slici 5 vidljiv je Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav, vidljive su imaginarna i realna komponenta impedancije, R_Ω - omski otpor, R_p – polarizacijski otpor.

Iz Nyquistovog prikaza vidljivo je da pri najvišim frekvencijama (lijeva strana) gdje polukrug sječe os- x impedancija uvjetovana samo omskim otporom R_{Ω} , a na desnoj strani sjecišta polukruga i osi- x pri nižim frekvencijama impedancija je uvjetovana zbrojem $R_{\Omega} + R_p$ [12].



Slika 5. Nyquistov prikaz [12].

U Bodeov prikaz ulaze dva grafa (slika 6), ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije – $\log |Z|$ i $\log f$ i faznog kuta φ i $\log f$ [9]. Prednosti Bodeovog prikaza u odnosu na Nyquistov je to što sadrži frekvenciju na x -osi te je stoga moguće vidjeti kako impedancija i fazni kut ovise o frekvenciji.

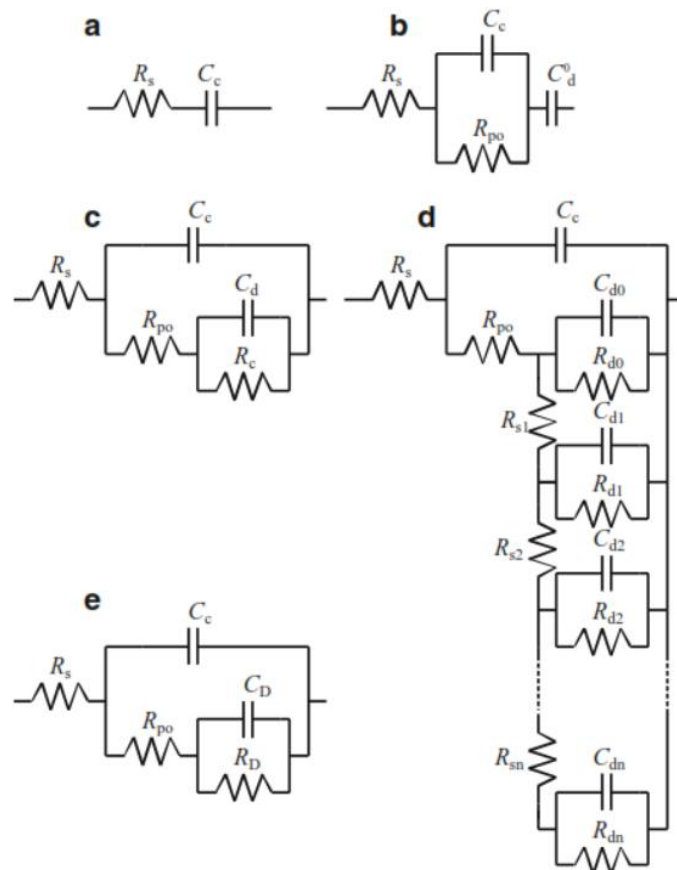


Slika 6. Bodeov prikaz [12].

Glavna prednost EIS tehnike je mogućnost analize izmjerenih podataka pomoću ekvivalentnih električnih krugova. Pomoću konstrukcije ekvivalentnih električnih krugova koji imaju jednako ponašanje kao i ispitivani uzorak prilikom EIS analize, možemo izjednačiti kapacitete ekvivalentnog kruga s kapacitetima premaza i metalne podloge i otpore ekvivalentnog kruga s otporom premaza i otporom prijenosu naboja podloge[13].

Kako bi odredili navedene parametre premaza kao i otkrili utjecaj oštećenja premaza kroz pojavu odziva metalne podloge, ugađamo parametre modela ekvivalentnih električnih krugova EIS spektru do postizanja najboljeg slaganja izmjerenih podataka sa podacima dobivenim računalnim programom, te dobivamo povratnu informaciju u kakvom je stanju naš premaz.

Idealnim premazom (slika 7a) smatra se premaz koji predstavlja čisti kondenzator, a otpor u seriji predstavlja otpor otopine. Međutim, u stvarnosti nemamo pojavu idealnog premaza. Dolazi do pojave nedostataka ili područja niskog umrežavanja. Takav premaz opisan je slikom 7 b, odnosno paralelnim spojem kapaciteta premaza s otporom premaza koji su spojeni u seriji s kapacitetom difuznog sloja na prevlaci koji sadrži ione i otporom otopine. Daljnjom degradacijom premaza dolazi do pojava pora u premazu koje su lokalizirane, a ekvivalentni električni krug prikazan je na slici 7c. Do izražaja dolazi kapacitet dvosloja na granici metal – otopina u dnu pora. Kapacitet dvosloja značajno je veći od kapaciteta premaza. Otporom R_c opisuju se faradejska reakcija korozije. Ukoliko dolazi do daljnjeg oštećenja premaza, otopina prodire ispod premaza te u takvom slučaju ekvivalentni električni krug izgleda kao na slici 7d. Daljnjim smanjenjem otpora ispod filma shema sa slike 7d, može se pojednostaviti na model sa slike 7e gdje je $C_d = \text{suma } C_{di}$ i $1/R_d = \text{suma } 1/R_{di}$ [9].



Slika 7. Prikaz ekvivalentnih električnih krugova za organske premaze: a) idealan premaz, b) realni premaz bez korozije, c) prijanjajući premaz s malim udjelom korozije u oštećenjima, d) premaz koji slabije prijanja (odvajajući), e) slabo prijanjajući premaz malog R_s [9].

Parametri koji se pojavljuju u gore opisanim ekvivalentnim električnim krugovima ovise o površini, a razlikujemo dvije površine: A_0 – geometrijsku površinu uzorka i A_d –površinu ispod odvojenog premaza [9].

2.3. NORMA HRN EN ISO 16773-3

Norma HRN EN ISO 16773 opisuje upotrebu metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Norma je namijenjena za ispitivanja na metalnim uzorcima prevučenim visokootpornim premazom i za karakterizaciju premaza. Točan naziv norme je „Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima“. Norma se sastoji od četiri dijela:

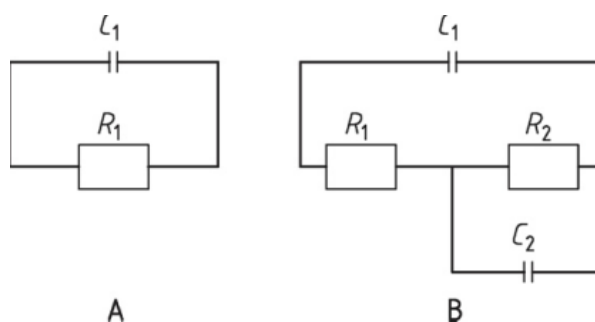
1. HRN EN ISO 16773-1 Nazivi i definicije
2. HRN EN ISO 16773-2 Prikupljanje podataka
3. HRN EN ISO 16773-3 Obrađivanje i analiza podataka iz slijepih ćelija
4. HRN EN ISO 16773-4 Primjeri spektara polimerom prevučenih uzoraka

Norma ključna za ovaj rad je HRN EN ISO 17663-3, Obrađivanje i analiza podataka iz slijepih ćelija. Norma specificira proceduru provedbe ispitivanja, prikupljanja i obrade podataka EIS metodom na uzorcima prevučenim premazima visoke impedancije. Za simulaciju uzoraka prevučenih premazima visoke impedancije može poslužiti slijepa ćelija, a u normi su opisani ekvivalentni električni krugovi i dane su smjernice za korištenje slijepa ćelije koje uključuju mjerenja, prikaz krivulja i prezentaciju podataka [14].

2.3.1. SLIJEPA ĆELIJA



Slika 8. Prikaz slijepa ćelije korištene u istraživanju.



Slika 9. Ekvivalentni električni krugovi slijepa ćelije[14].

Slijepa ćelija (slika 8) sastoji se od četiri ekvivalentna električna kruga različitih vrijednosti otpornika i kondenzatora. Izgled ekvivalentnih električnih krugova prikazan je na slici 9, a vrijednosti otpora i kapaciteta pojedinih sastavnica prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti otpora i kapaciteta sastavnica slijepa ćelije [14].

Slijepa ćelija	Krug	$R_1 / G\Omega$	$R_2 / G\Omega$	C_1 / nF	C_2 / nF
1	A	50	-	0,15	-
2	B	1	10	0,15	0,47
3	B	1	0,2	0,1	20
4	B	0,1	0,1	10	10

Komponente u ekvivalentnim krugovima odabrane su tako da prvi A krug provjerava ulazni otpor i kapaciteta mjerne opreme, a slijedeća tri kruga provjeravaju sposobnost razlučivanja programa i mjerne opreme između sličnih vrijednosti otpornika i kondenzatora.

Norma također sadrži međulaboratorijsko ispitivanje ponovljivosti i obnovljivosti provedeno na uzorku od 4 slijepe ćelije u 15 različitih laboratorija. Tablice 2 – 5 prikazuju rezultate dobivene u tim laboratorijima.

Tablica 2. Prikaz rezultata dobivenih u 15 različitih laboratorija za 1. ekvivalentni električni krug slijepe ćelije [14].

Laboratorij	R/GΩ	C/nF	Amplituda/ mV	Pogreška za R/%	Pogreška za C/%
1	28	0,195	50	44,0	30,0
2	44	0,180	50	12,0	20,0
3	50	0,155	20	0,0	3,3
4	50	0,150	20	0,0	0,0
5	52	0,170	20	4,0	13,3
6	52	0,155	20	4,0	3,3
7	52	0,155	20	4,0	3,3
8	52	0,160	20	4,0	6,7
9	54	0,155	20	8,0	3,3
10	54	0,155	20	8,0	3,3
11	54	0,210	14	8,0	40,0
12	56	0,160	20	12,0	6,7
13	58	0,155	20	16,0	3,3
14	/	/	20	/	/
Srednja vrijednost	50,46	0,166			
Standardna devijacija	7,53	0,155			

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih u 15 različitih laboratorija za 2. ekvivalentni električni krug slijepe ćelije [14].

Laboratorij	$R_1/G\Omega$	C_1/nF	$R_2/G\Omega$	C_2/nF	Amplituda/ mV	Pogreška za $R_1/\%$	Pogreška za $C_1/\%$	Pogreška za $R_2/\%$	Pogreška za $C_2/\%$
1	1,01	0,15	10,4	0,46	14	1	0	4	2
2	0,995	0,16	10	0,48	20	0,5	7	0	2
3	1,005	0,18	10,7	0,47	20	0,5	20	7	0
4	1,01	0,155	10,6	0,465	20	1	3	6	1
5	1,005	0,15	10,7	0,46	20	0,5	0	7	2
6	1,01	0,16	10,2	0,47	20	1	7	2	0
7	1,01	0,15	10,3	0,46	20	1	0	3	2
8	1	0,15	10,4	0,465	20	0	0	4	1
9	1,01	0,155	10,4	0,47	20	1	3	4	0
10	1,01	0,15	10,5	0,46	20	1	0	5	2
11	1	0,2	10,2	0,44	20	0	33	2	6
12	1,005	0,16	10,3	0,47	20	0,5	7	3	2
13	1,09	0,18	10,2	0,4	50	9	20	2	15
14	0,87	0,18	9,1	0,45	50	13	20	9	4
Srednja vrijednost	1,00	0,16	10,29	0,46					
Standardna devijacija	0,04	0,02	0,40	0,02					

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih u 15 različitih laboratorija za 3. ekvivalentni električni krug slijepe ćelije [14].

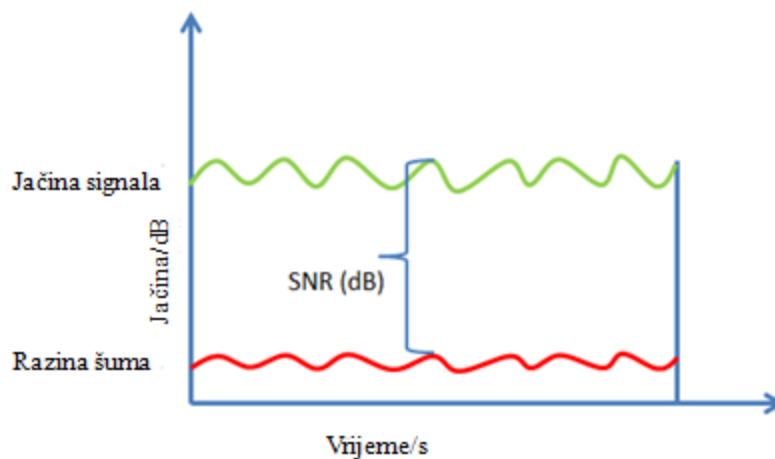
Laboratorij	$R_1/G\Omega$	C_1/nF	$R_2/G\Omega$	C_2/nF	Amplituda/ mV	Pogreška za $R_1/\%$	Pogreška za $C_1/\%$	Pogreška za $R_2/\%$	Pogreška za $C_2/\%$
1	1,000	0,101	0,200	20,0	14	0	1	0	0
2	0,970	0,103	0,195	19,0	20	3	3	2,5	5
3	1,010	0,100	0,220	24,0	20	1	0	10	20
4	1,000	0,099	0,200	20,0	20	0	1	0	0
5	1,005	0,101	0,200	20,0	20	0,5	1	0	0
6	0,990	0,100	0,200	19,0	20	1	0	0	5
7	1,000	0,100	0,200	21,0	20	0	0	0	5
8	1,000	0,101	0,200	20,0	20	0	1	0	0
9	0,980	0,100	0,400	30,0	20	2	0	100	50
10	1,000	0,101	0,200	20,0	20	0	1	0	0
11	1,000	0,170	0,200	20,0	20	0	70	0	0
12	1,000	0,102	0,195	21,0	20	0	2	2,5	5
13	6,000	0,120	1,200	0,5	50	500	20	500	98
14	4,000	0,110	1,000	31,0	50	300	10	400	55
Srednja vrijednost	1,57	0,11	0,34	20,39					
Standardna devijacija	1,51	0,02	0,33	6,90					

Tablica 5. Prikaz rezultata dobivenih u 15 različitih laboratorija za 4. ekvivalentni električni krug slijepe ćelije [14].

Laboratorij	$R_1/G\Omega$	C_1/nF	$R_2/G\Omega$	C_2/nF	Amplituda/ mV	Pogreška za $R_1/\%$	Pogreška za $C_1/\%$	Pogreška za $R_2/\%$	Pogreška za $C_2/\%$
1	0,100	10	0,1	10	14	0	0	0	0
2	0,105	9,9	0,1	10,9	20	5	1	0	9
3	0,205	11,5	0	0	20	105	15	100	100
4	0,100	9,9	0,1	9,6	20	0	1	0	4
5	0,100	9,7	0,1	9,7	20	0	3	0	3
6	0,095	9,85	0,105	9,2	20	5	1,5	5	8
7	0,100	9,7	0,1	9,7	20	0	3	0	3
8	0,100	10	0,1	9,5	20	0	0	0	5
9	0,100	9,7	0,1	9,7	20	0	3	0	3
10	0,100	9,7	0,1	9,6	20	0	3	0	4
11	0,105	10	0,1	10,5	20	5	0	0	5
12	/	/	/	/	20	/	/	/	/
13	0,180	10	0,19	3	50	80	0	90	70
14	0,130	9,9	0,17	4	50	30	1	70	60
Srednja vrijednost	0,12	9,99	0,11	8,11					
Standardna devijacija	0,03	0,47	0,04	3,43					

2.4. ODNOS SIGNALA I ŠUMA

Odnos signala i šuma (SNR) je definiran kao omjer snage signala što predstavlja značajnu informaciju s obzirom na snagu pozadinskog šuma [15]. Pod pojmom buke ili šuma smatramo pozadinske transmisije koje proizvode drugi uređaji ili izmjenični dalekovod. Mjerna jedinica za izražavanje jačine šuma su decibeli – dB, a na slici 10 prikazan je grafički odnos signala i šuma.



Slika 10. Osnovni prikaz omjera signala i šuma [15].

SNR izračuni mogu biti jednostavni ili složeni, a to ovisi o uređajima i dostupnim podacima. Jednostavan proračun predstavlja oduzimanje jačine šuma od jačine signala, a koristi se ukoliko su mjerenja već izražena u decibelima. Složeniji proračuni koriste logaritamske vrijednosti omjera signala i šuma budući da imaju vrlo širok dinamički raspon vrijednosti, a formula 2 predstavlja jednadžbu izračuna SNR [16, 17]. Račun prema formuli 3. koristi se ako je amplituda signala i šuma izražena u voltima ili amperima. Vrijednost struje i napona potrebno je kvadrirati kako bi se dobila količina proporcionalna snazi i bila izražena u dB [17].

$$\text{SNR}_{\text{dB}} = 10 * \log_{10}(P_{\text{signal}}/P_{\text{sum}}) \quad (2)$$

$$\text{SNR}_{\text{dB}} = 20 * \log_{10}(A_{\text{signal}}/A_{\text{sum}}) \quad (3)$$

Najčešći izvor smetnji su izmjenični vodovi, koji odašilju šum na frekvenciji napajanja voda od 50 - 60 Hz. Drugi mogući izvori smetnji su električni alati, krugovi paljenja u benzinskim motorima, oprema za električno zavarivanje. Smetnje se prenose elektromagnetskim zračenjem, a kao zaštita od smetnji prilikom mjerenja koristi se Faradayev kavez prikazan na slici 11 [18].



Slika 11. Faradayev kavez [19].

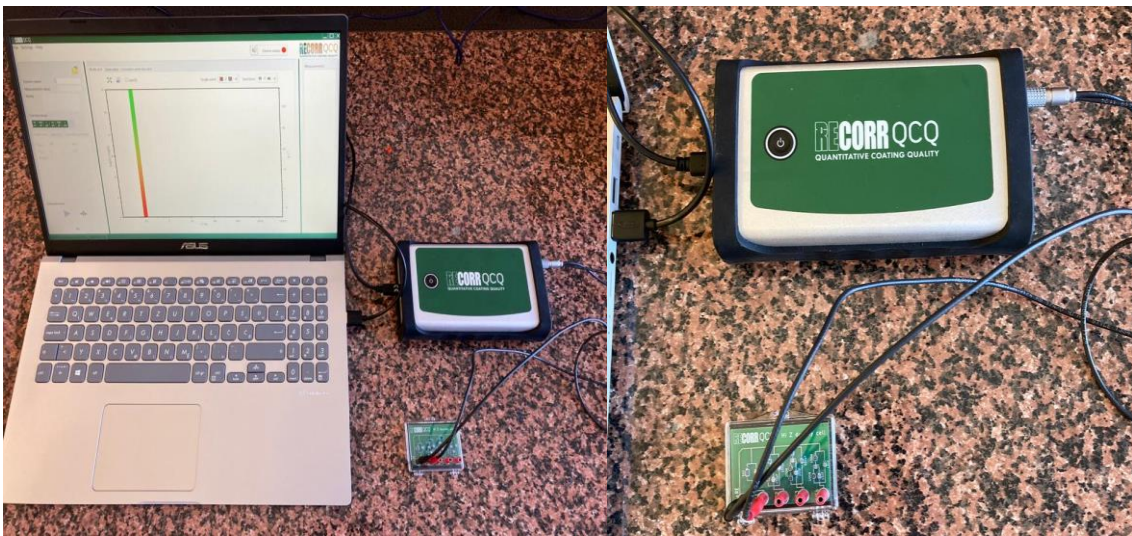
Faradayev kavez predstavlja barijeru za elektromagnetsko zračenje i time omogućava mjerenja s isključenim utjecajem smetnji [19].

U bežičnoj tehnologiji ključ izvedbe uređaja je sposobnost uređaja da razlikuje primijenjene signale kao legitimne informacije od bilo kojeg pozadinskog šuma [16]. Mjerenje odnosa signala i šuma je jedno od ključnih mjerenja za kvantificiranje performansi medicinskih uređaja. Prva bitna stavka prilikom provođenja mjerenja ili uporabe nekog od medicinskih uređaja ili pomagala je sposobnost razlikovanja signala od šuma [15]. Bitna upotreba SN omjera na primjeru analiza mozga pomoću niza mikroelektroda (MEAs) je ta da se pomoću SNR omjera odabire najbolja lokacija gdje će mjerenja biti izvršena kako ne bi došlo do velikih odstupanja rezultata [15].

Također EIS mjerenja u kombinaciji sa drugim mjerenjem trebaju biti usklađena odnosno imati isti SN omjer kako bi ta mjerenja bila ispravna [20].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

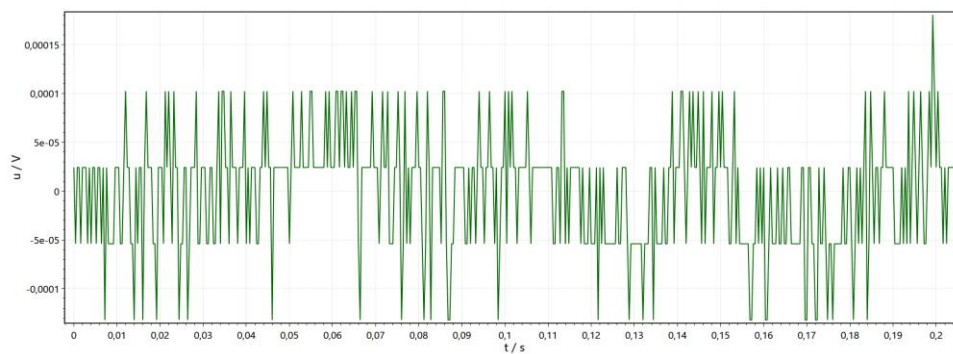
U eksperimentalnom dijelu rada istraživana je utjecaj amplituda ulaznog signala na EIS spektre i skupove 10 uzastopnih mjerenja pri frekvenciji od 0.1 Hz. Za provedbu ispitivanja korištene su tri istovrsne slijepe ćelije označene brojevima 1, 2 i 3. Za mjerenja je korišten uređaj ReCorr QCQ (slika 12), a preko računalnog programa ReCorr QCQ zabilježeni su rezultati.



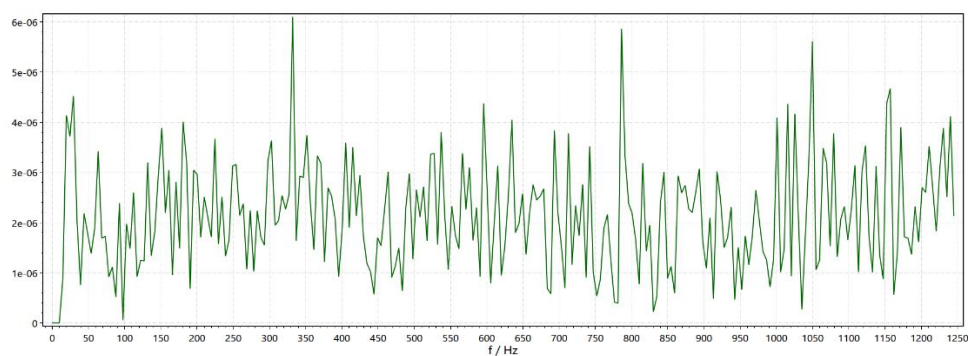
Slika 12. Aparatura za elektrokemijsko impedancijsko mjerenje

Eksperimentalni dio rada sastojao se od mjerenja impedancijskog spektra u području od 100000 Hz do 0,01 Hz te deset uzastopnih mjerenja pri 0.1 Hz u raznim sredinama. Prilikom svakog mjerenja ispitivane su razine smetnji uzrokovane okruženjem u kojem se nalazi aparatura. Primjeri mjerenja smetnji i frekvencijske analize smetnji u Faradayevom kavezu i izvan kaveza prikazani su na slikama 13. a), b), c), d). Programsko sučelje za mjerenje impedancije prikazano je na slici 14., a u tablici 6 prikazane su postavke parametara za mjerenje impedancijskog spektra i pojedinačnih mjerenja pri 0.1 Hz. Za svaki ekvivalentni krug mjerenja su rađena pri amplitudama $E_{ac} = 10$ i 250mV .

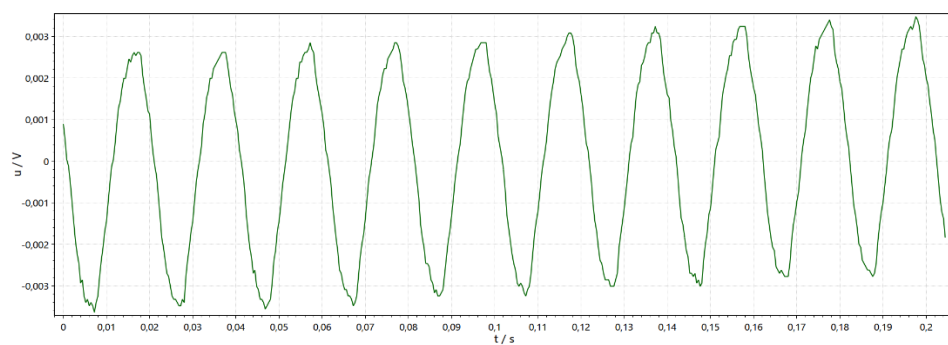
a)



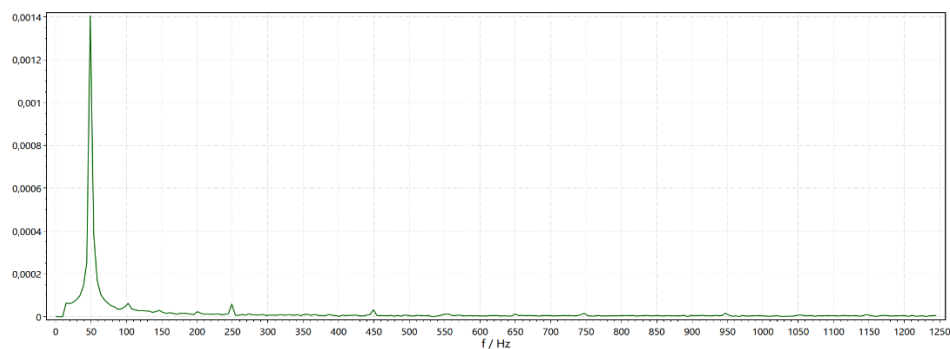
b)



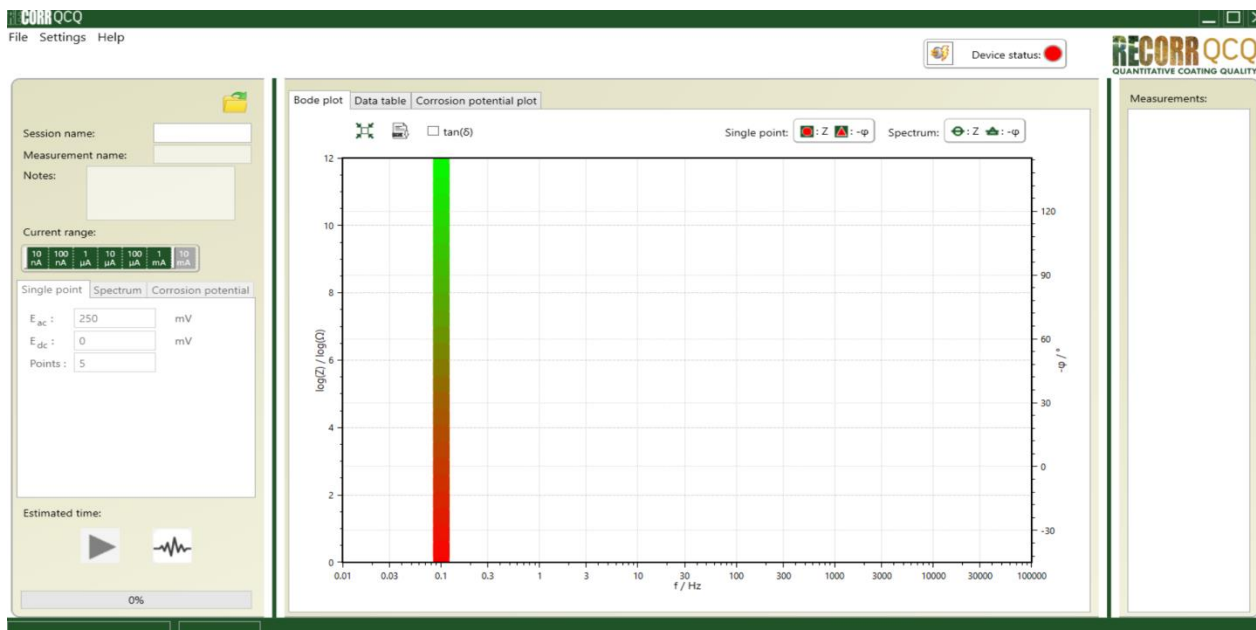
c)



d)



Slika 13. a) smetnje unutar Faradayevog kaveza i b) pripadajući spektar smetnji te c) smetnje van Faradayevog kaveza i d) pripadajući spektar smetnji.



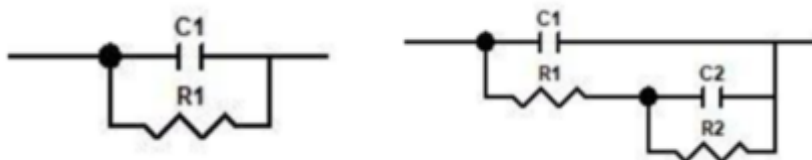
Slika 14. Sučelje programa ReCorr QCQ

Tablica 6. Postavke parametara za mjerenje impedancijskog spektra i pojedinačnih točaka.

Postavke za mjerenja spektra su:	Postavke za pojedinačne točke su:
E_{ac} = 10 mV ili 250 mV E_{dc} = 0 mV f_{max} = 100000 Hz f_{min} = 0.01 Hz PPD = 5	E_{ac} = 10 mV ili 250 mV E_{dc} = 0 mV Broj točaka = 10

3.2. SHEMA PROVEDBE MJERENJA

Sva mjerenja provedena su na tri slijepa ćelije s 4 ekvivalentna kruga. Na slici 15 prikazani su ekvivalentni krugovi, a u tablici 7 ispisani su parametri ekvivalentnih krugova zadanih normom.



Slika 15. Ekvivalentni krugovi

Tablica 7. Vrijednosti otpornika i kondenzatora u slijepoj ćeliji zadani normom uz istaknutu traženu točnost provedenih ispitivanja.

Strujni krug	$R_1/G\Omega$	$R_2/G\Omega$	C_1/nF	C_2/nF
1	$50 \pm 5\%$	-	$0.15 \pm 5\%$	-
2	$1 \pm 5\%$	$10 \pm 5\%$	$0.15 \pm 5\%$	$0.47 \pm 5\%$
3	$1 \pm 5\%$	$0.2 \pm 2\%$	$0.1 \pm 5\%$	$20 \pm 5\%$
4	$0.1 \pm 2\%$	$0.1 \pm 2\%$	$10 \pm 5\%$	$10 \pm 5\%$

Svi otpornici imali su toleranciju od $\pm 25\%$ od nominalne vrijednosti jednake onoj u tablici i točnost od $\pm 5\%$. Točne vrijednosti otpora ćelijama preuzete su iz umjernih listova tih ćelija. Svi kapaciteti imali su toleranciju od $\pm 1\%$, pa su za vrijednosti kapaciteta uzete one iz tablice 7.

Mjerni rezultati obrađeni su u programu SINMODE i PStRace te je preciznost i točnost izmjerenih otpora i kapaciteta uspoređena sa preciznošću međulaboratorijskog ispitivanja iz norme ISO 16773.

3.3. UVJETI I OKRUŽENJE TIJEKOM PROVEDBE MJERENJA

Kako bi se dokazao utjecaj okoline na rezultate mjerenja provedena su ispitivanja u Faradayevom kavezu kao izolirano (standardno mjerenje), te u sredinama sa visokom, srednjom i niskom razinom smetnji. Na slici 16 prikazan je Faradayev kavez te okoline u kojima su provedena tri vanjska ispitivanja.



Slika 16. Prikaz uvjeta provedbe ispitivanja: A) Faradayev kavez, B) trafostanica, C) pored željeznice i D) laboratorij.

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI MJERENJA U FARADAYEVOM KAVEZU

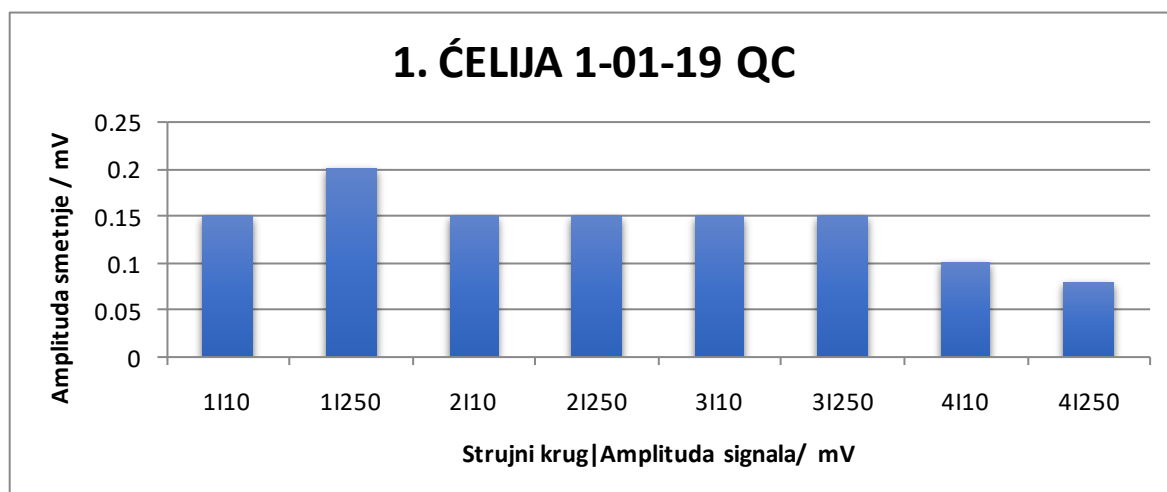
U tablicama 8 – 10 prikazane su vrijednosti parametara otpornika i kondenzatora za tri slijepe ćelije i četiri pripadajuća ekvivalentna električna kruga. Pod stupcem NOM prikazane su vrijednosti za otpornike propisane certifikatom ćelije i vrijednosti za kapaciteta propisane normom HRN EN ISO 16773-3, a pod stupcem FIT prikazane su vrijednosti dobivene prilagodbom modela ekvivalentnih krugova izmjerenim impedancijskim spektrima programu SINMODE ili PStTrace 5.8.

Na slikama 17 – 28 prikazane su grafičke ovisnosti amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije, relativne standardne devijacije logaritma impedancije i omjer signal/šum za tri slijepe ćelije s pripadajuća četiri ekvivalentna električna kruga. Logaritmi impedancije i njihove standardne devijacije izračunati su iz 10 uzastopnih mjerenja pri 0.1 Hz. Amplitude smetnji očitane su sa grafova signala smetnji, kao što su oni na slikama 13 a i c. Omjer signala i šuma (engl. signal-to-noise ratio ili skrać. SNR) izračunat je prema formuli 2.

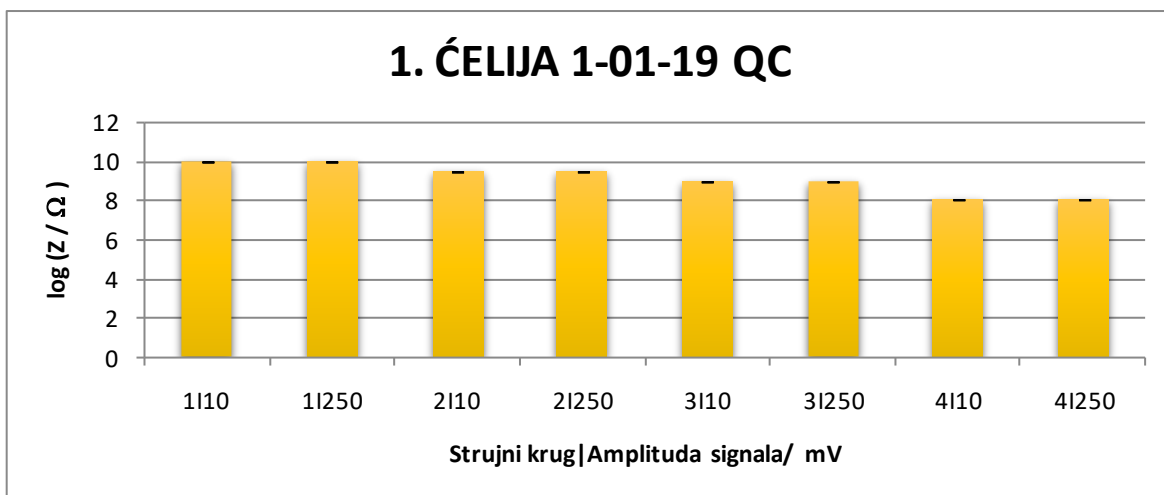
4.1.1. 1. ČELIJA

Tablica 8. Otpori i kapaciteti za 1. ćeliju oznake 1-01-19 QC - nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela.

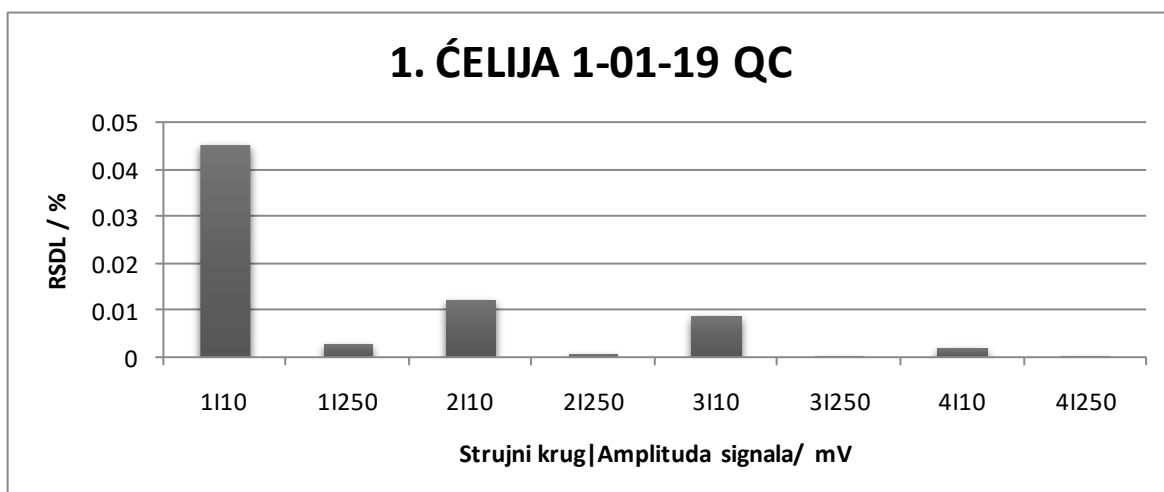
1. ČELIJA 1-01-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.1540	2.6667	66.7000	66.0000	-1.0495
1 250	0.1500	0.1530	2.0000	66.7000	66.0000	-1.0495
2 10	0.1500	0.1530	2.0000	1.0720	1.0700	-0.1866
2 250	0.1500	0.1530	2.0000	1.0720	1.0800	0.7463
3 10	0.1000	0.1042	4.2000	0.9920	0.9854	0.8065
3 250	0.1000	0.1044	4.4000	0.9920	0.9944	0.8065
4 10	10.0000	10.0500	0.5000	0.1004	0.1010	0.5976
4 250	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1020	1.5936
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4800	2.1277	9.9100	9.8700	-0.4036
2 250	0.4700	0.4700	0.0000	9.9100	9.9200	0.1009
3 10	20.0000	20.0000	0.0000	0.2031	0.2036	-2.0187
3 250	20.0000	20.0000	0.0000	0.2031	0.2032	-0.5416
4 10	10.0000	10.1000	1.0000	0.0998	0.1001	0.3006
4 250	10.0000	10.1000	1.0000	0.0998	0.1002	0.4008



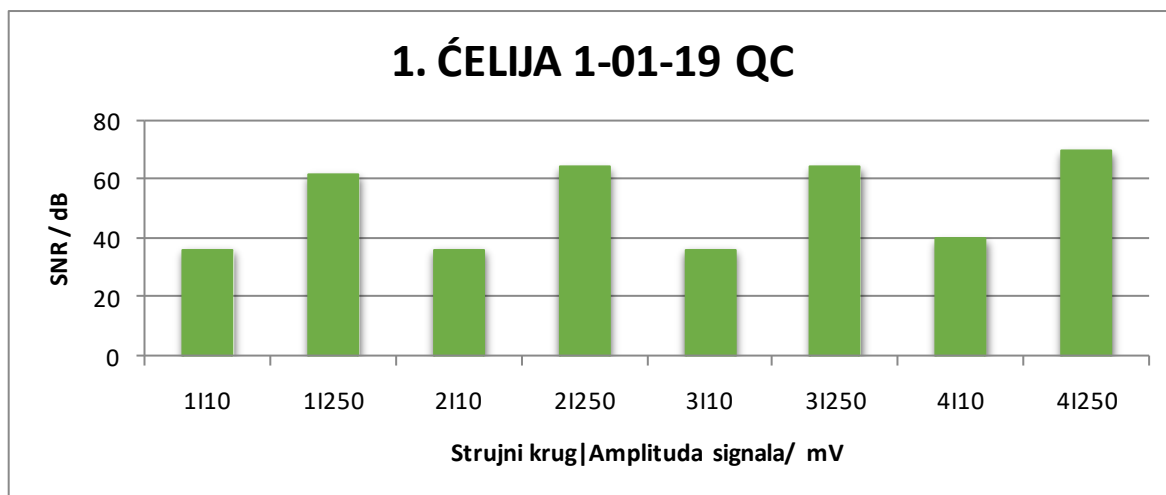
Slika 17. Amplitude smetnji za ćeliju 1-01-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 18. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-01-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 19. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-01-19 QC u Faradayevom kavezu.

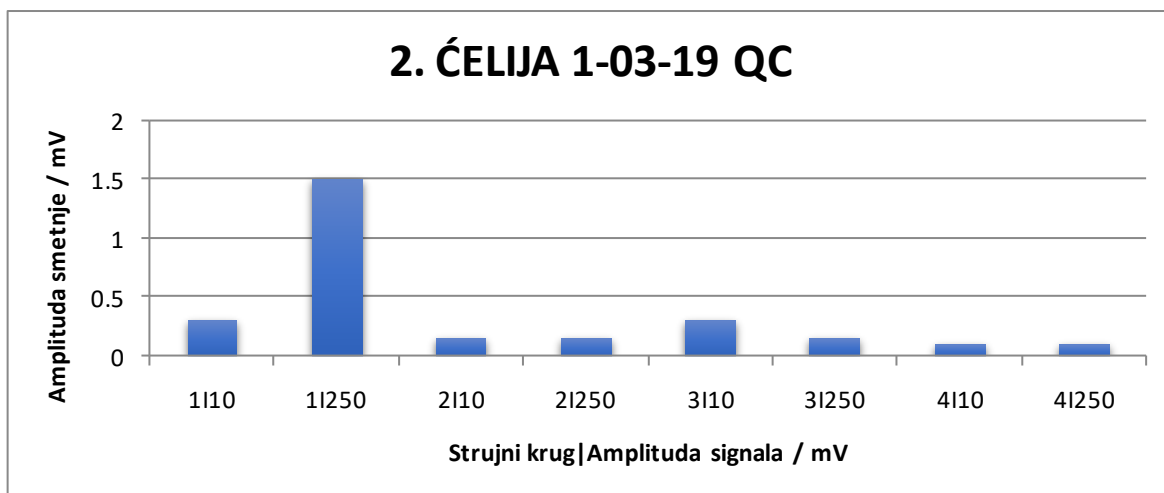


Slika 20. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-01-19 QC u Faradayevom kavezu.

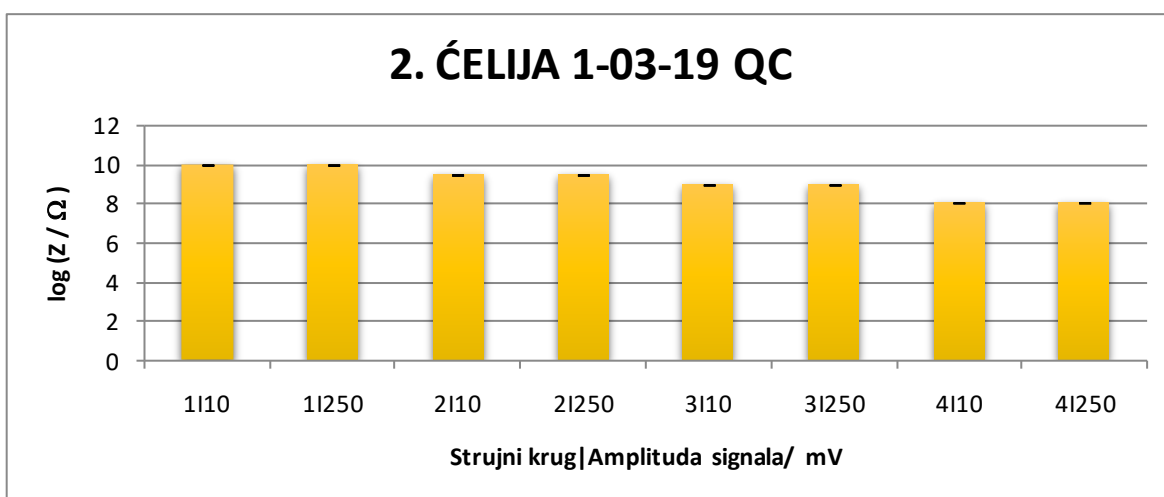
4.1.2. 2. ČELIJA

Tablica 9. Otpori i kapaciteti za 2. ćeliju oznake 1-03-19 QC - nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela.

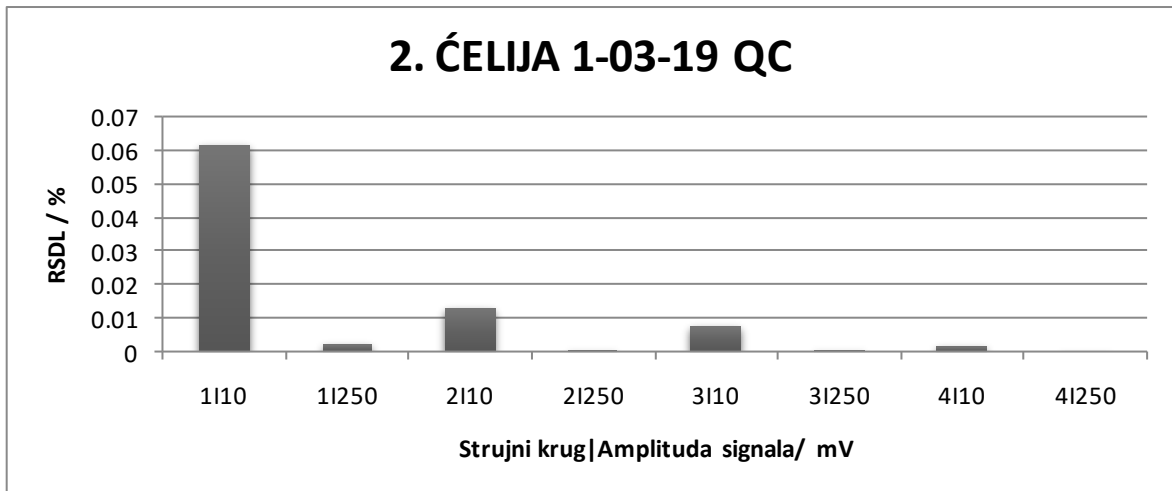
2. ČELIJA 1-03-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.1550	3.3333	62.4000	62.7000	0.4808
1 250	0.1500	0.1540	2.6667	62.4000	62.0000	-0.6410
2 10	0.1500	0.1540	2.6667	0.9600	0.9700	1.0417
2 250	0.1500	0.1540	2.6667	0.9600	0.9700	1.0417
3 10	0.1000	0.1040	4.0000	1.0160	1.0090	-0.6890
3 250	0.1000	0.1040	4.0000	1.0160	1.0100	-0.5906
4 10	10.0000	10.1000	1.0000	0.1021	0.1020	-0.0979
4 250	10.0000	10.1000	1.0000	0.1021	0.1030	0.8815
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4800	2.1277	10.1600	10.1000	-0.5906
2 250	0.4700	0.4700	0.0000	10.1600	10.0000	-1.5748
3 10	20.0000	20.2600	1.3000	0.1981	0.2003	1.1106
3 250	20.0000	19.7000	-1.5000	0.1981	0.2080	4.9975
4 10	10.0000	9.9900	-0.1000	0.1004	0.0998	-0.5976
4 250	10.0000	10.1000	1.0000	0.1004	0.1001	-0.2988



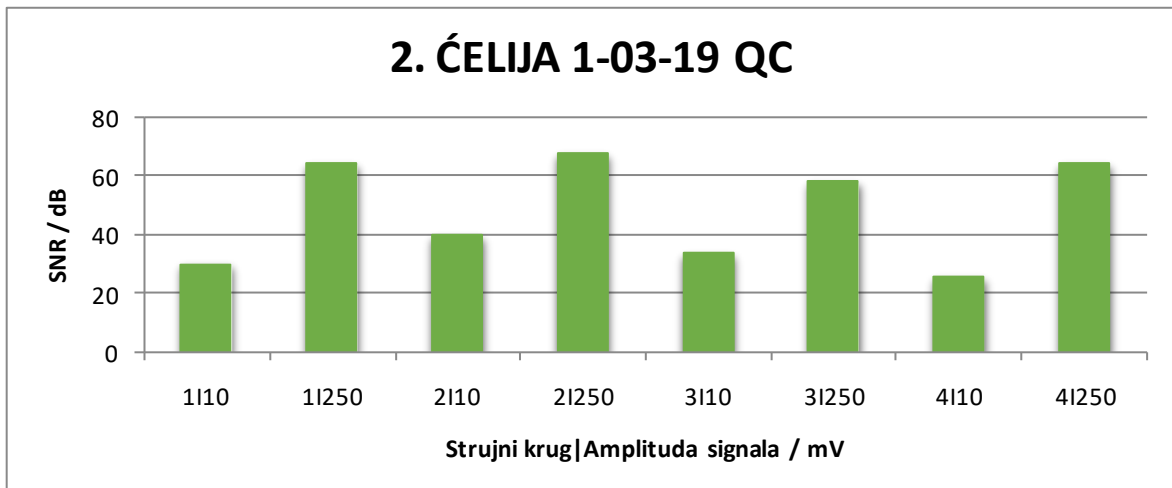
Slika 21. Amplitude smetnji za ćeliju 1-03-19 QC u Faradayevom kavezu



Slika 22. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-03-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 23. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-03-19 QC u Faradayevom kavezu.

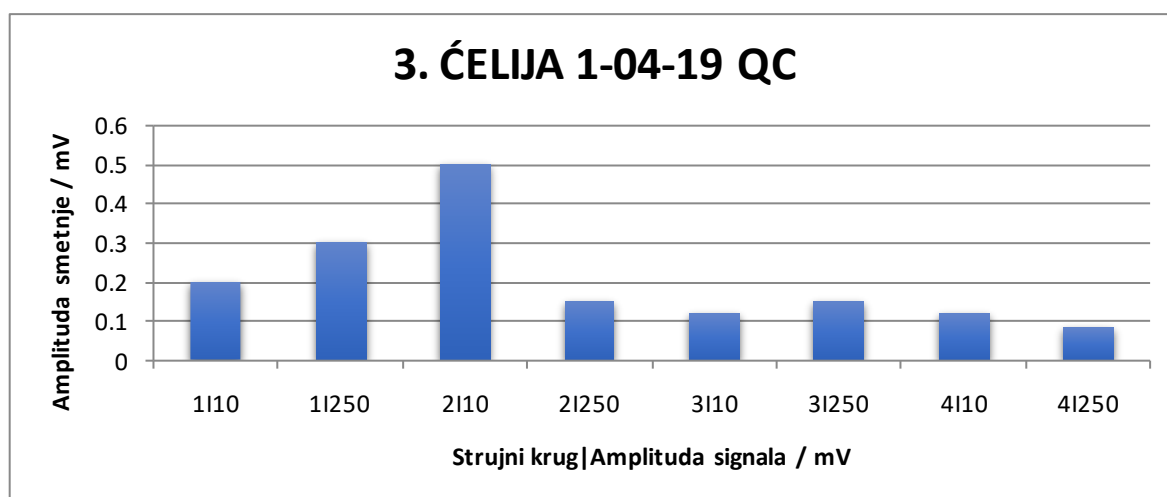


Slika 24. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-03-19 QC u Faradayevom kavezu.

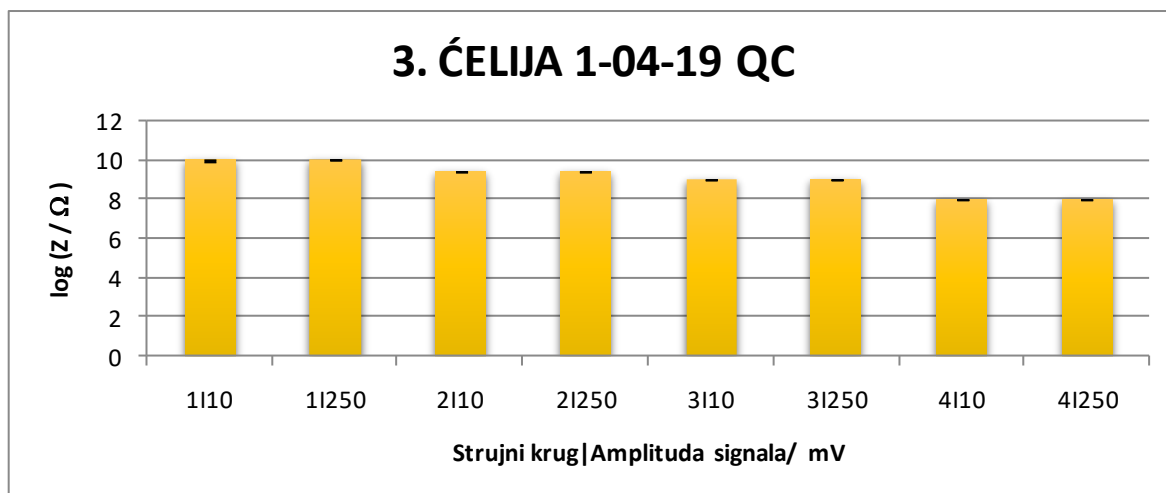
4.1.3. 3. ČELIJA

Tablica 10. Otpori i kapaciteti za 3. ćeliju oznake 1-03-19 QC - nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela.

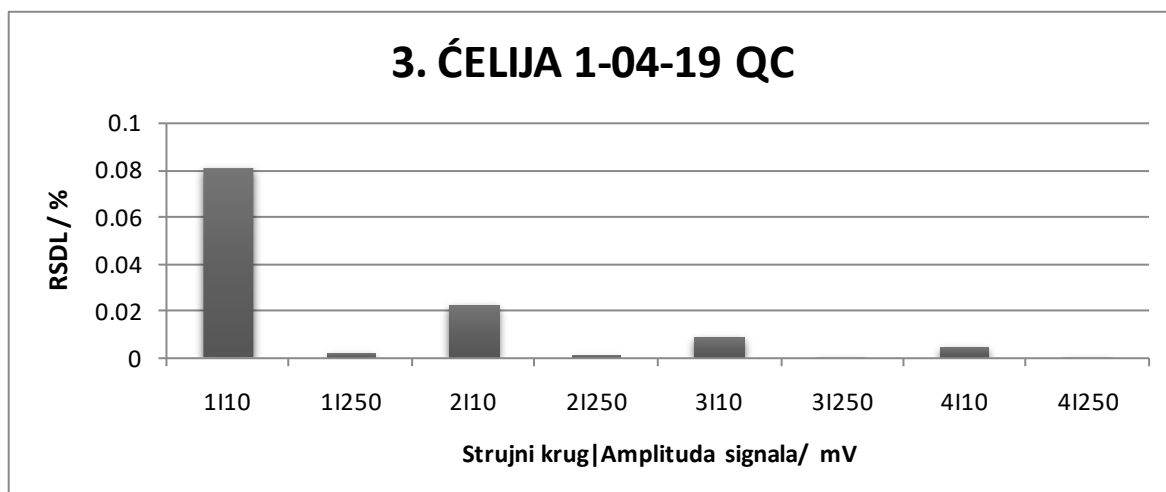
3. ČELIJA 1-04-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.1540	2.6667	54.5000	55.0000	0.9174
1 250	0.1500	0.1540	2.6667	54.5000	54.6000	0.1835
2 10	0.1500	0.1540	2.6667	1.0310	1.0400	0.8729
2 250	0.1500	0.1540	2.6667	1.0310	1.0500	1.8429
3 10	0.1000	0.1054	5.4000	0.9730	0.9791	0.6269
3 250	0.1000	0.1051	5.1000	0.9730	0.9783	0.5447
4 10	10.0000	10.0300	0.3000	0.1011	0.1010	-0.0989
4 250	10.0000	10.0100	0.1000	0.1011	0.1020	0.8902
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4800	2.1277	10.2200	10.1000	-1.1742
2 250	0.4700	0.4700	0.0000	10.2200	10.2000	-0.1957
3 10	20.0000	20.0000	0.0000	0.2020	0.2071	2.5248
3 250	20.0000	20.0000	0.0000	0.2020	0.2077	2.8218
4 10	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1000	-0.3984
4 250	10.0000	9.9900	-0.1000	0.1004	0.1000	-0.3984



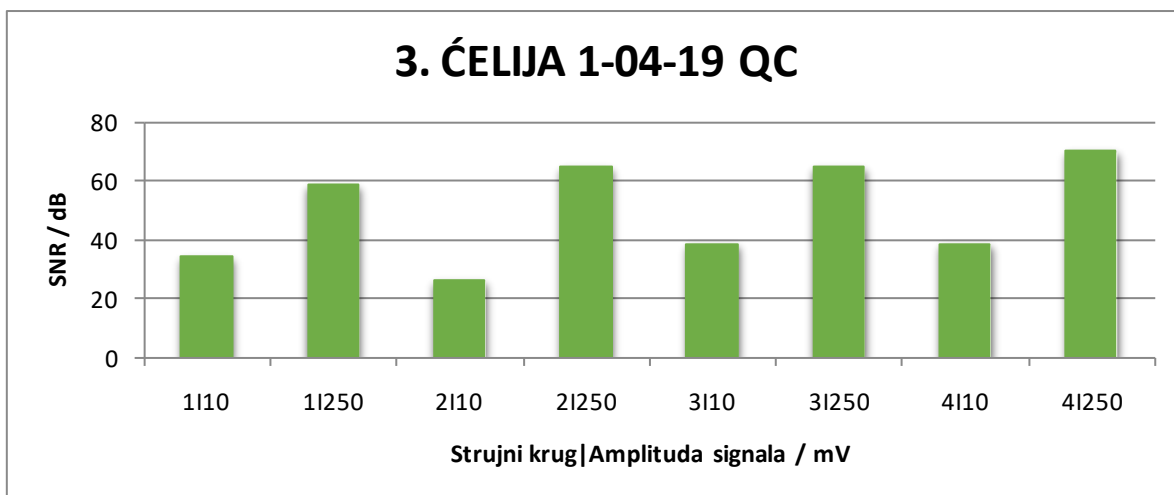
Slika 25. Amplitude smetnji za ćeliju 1-04-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 26. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-04-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 27. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-04-19 QC u Faradayevom kavezu.



Slika 28. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-04-19 QC u Faradayevom kavezu.

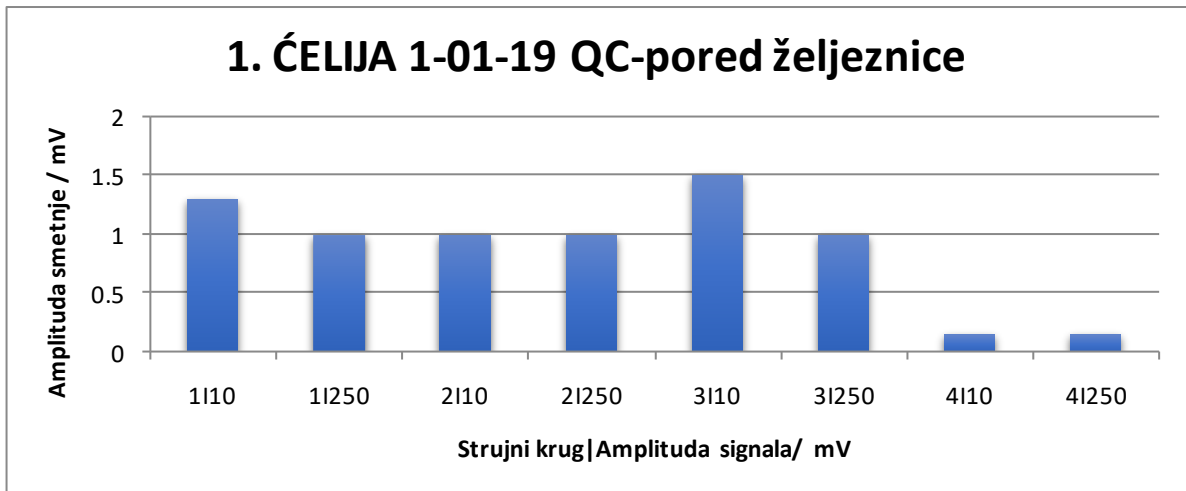
4.2. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA NISKE RAZINE SMETNJI

Provedena su ispitivanja utjecaja niske razine smetnji u blizini željeznice s izmjeničnom vučom i niske i visoke amplitude ulaznog signala na impedancijsko mjerenje. U tablici 11 prikazane su vrijednosti parametara otpornika i kondenzatora za 1. ćeliju, odnosno četiri pripadajuća ekvivalentna električna kruga. Kao i u prethodnom poglavlju prikazane su nominalne vrijednosti, modelirane vrijednosti i postotna pogreška modela.

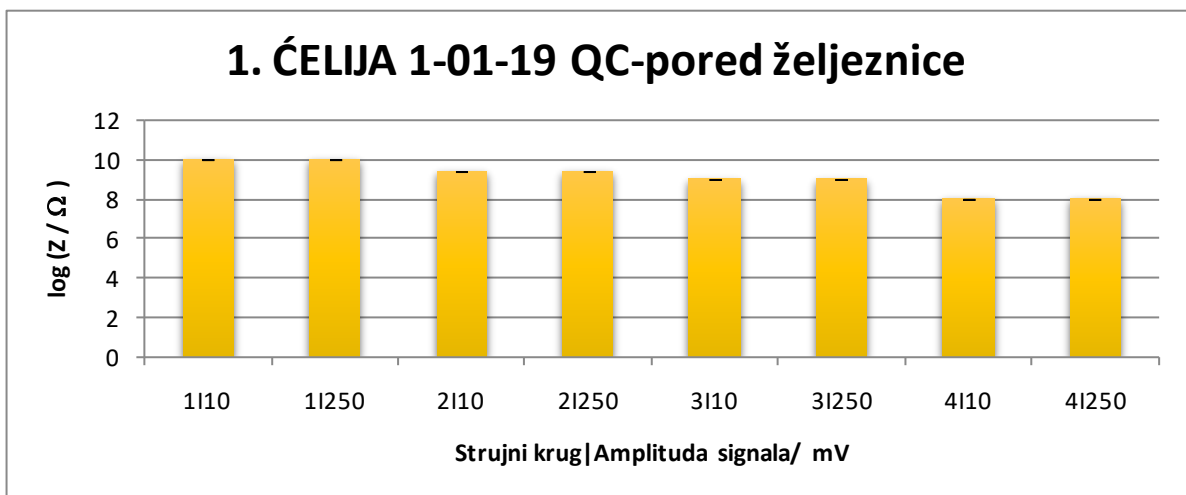
Na slikama 29 – 32 prikazane su za istu ćeliju u istim uvjetima, amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije, relativne standardne devijacije i omjer signala i šuma.

Tablica 11. Otpori i kapaciteti za 1. ćeliju oznake 1-01-19 QC: nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela u blizini željeznice s izmjeničnom vučom.

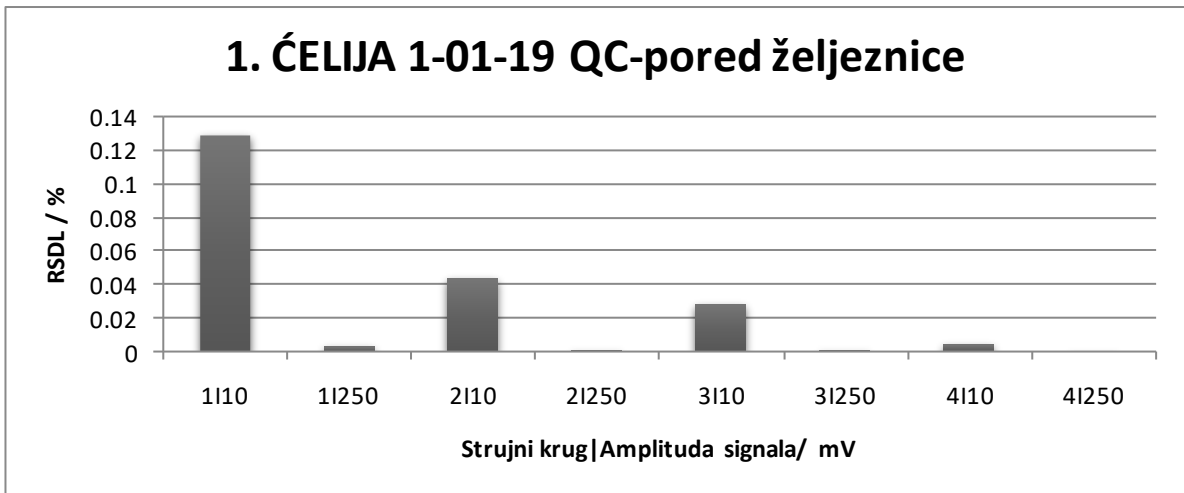
1. ĆELIJA 1-01-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.1542	2.8000	66.7000	80.7300	53.5857
1 250	0.1500	0.1540	2.6667	66.7000	66.5000	-0.2999
2 10	0.1500	0.1520	1.3333	1.0720	1.0700	-0.1866
2 250	0.1500	0.1520	1.3333	1.0720	1.0700	-0.1866
3 10	0.1000	0.1040	4.0000	0.9920	0.9876	-0.4435
3 250	0.1000	0.1040	4.0000	0.9920	0.9930	0.1008
4 10	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1009	0.4980
4 250	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1018	1.3944
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4700	0.0000	9.9100	9.8900	-0.2018
2 250	0.4700	0.4700	0.0000	9.9100	9.9900	0.8073
3 10	20.0000	20.1100	0.5500	0.2031	0.2021	-0.4924
3 250	20.0000	19.9000	-0.5000	0.2031	0.2050	0.9355
4 10	10.0000	10.0500	0.5000	0.0998	0.1004	0.6012
4 250	10.0000	10.1000	1.0000	0.0998	0.1004	0.6012



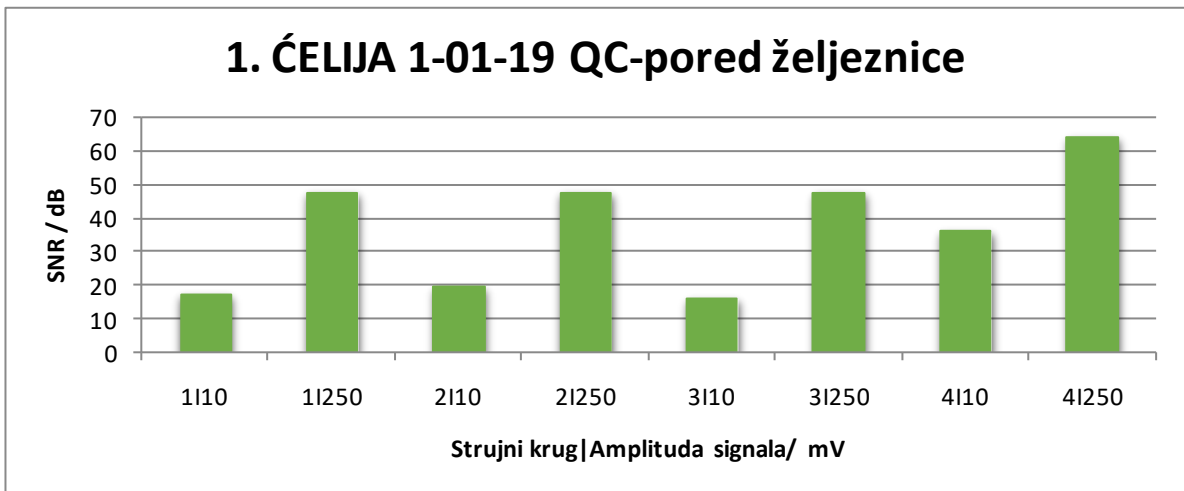
Slika 29. Amplitude smetnji za ćeliju 1-01-19 QC u blizini željeznice s izmjeničnom vučom.



Slika 30. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-01-19 QC u blizini željeznice s izmjeničnom vučom.



Slika 31. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-01-19 QC u blizini željeznice s izmjeničnom vučom.



Slika 32. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-01-19 QC u blizini željeznice s izmjeničnom vučom.

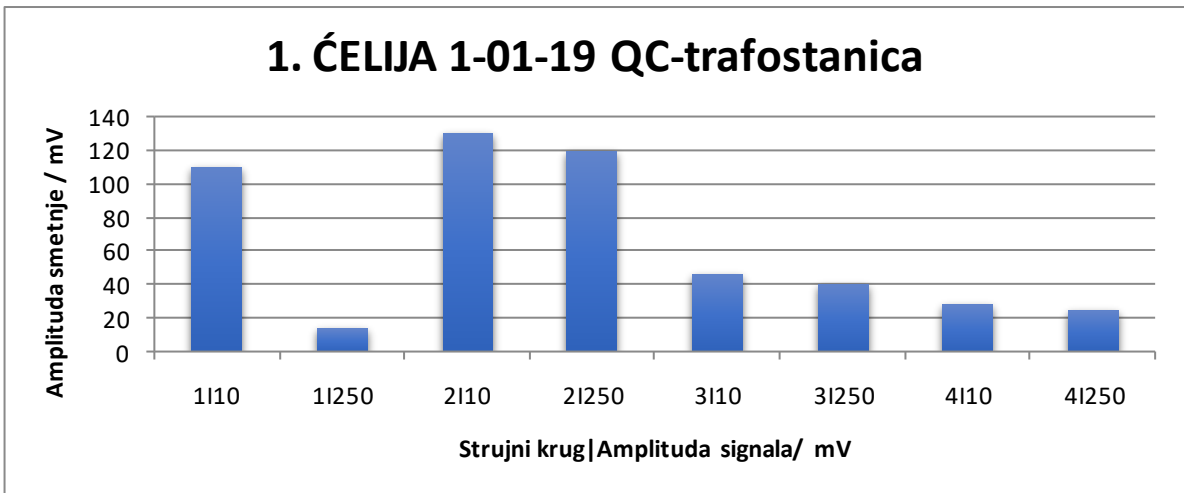
4.3. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA SREDNJE RAZINE SMETNJI

Provedena su ispitivanja utjecaja srednje razine smetnji u trafostanici i niske i visoke amplitude ulaznog signala na impedancijsko mjerenje. U tablici 12 prikazane su vrijednosti parametara otpornika i kondenzatora za 1. ćeliju, odnosno četiri pripadajuća ekvivalentna električna kruga. Kao i u prethodnim poglavljima prikazane su nominalne vrijednosti, modelirane vrijednosti i postotna pogreška modela.

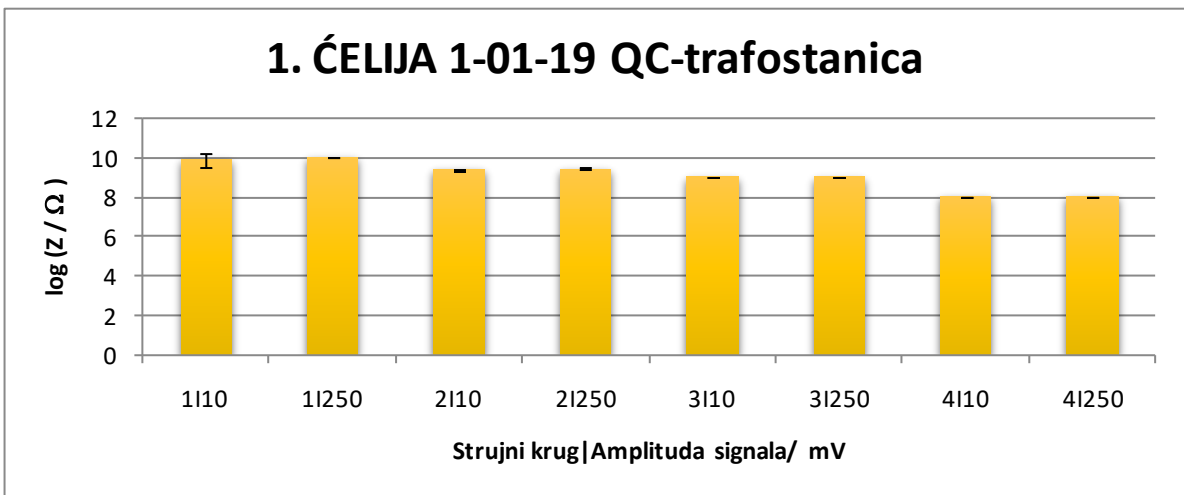
Na slikama 33 – 36 prikazane su za istu ćeliju u istim uvjetima, amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije, relativne standardne devijacije i omjer signala i šuma.

Tablica 12. Otpori i kapaciteti za 1. ćeliju oznake 1-01-19 QC - nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela u trafostanici.

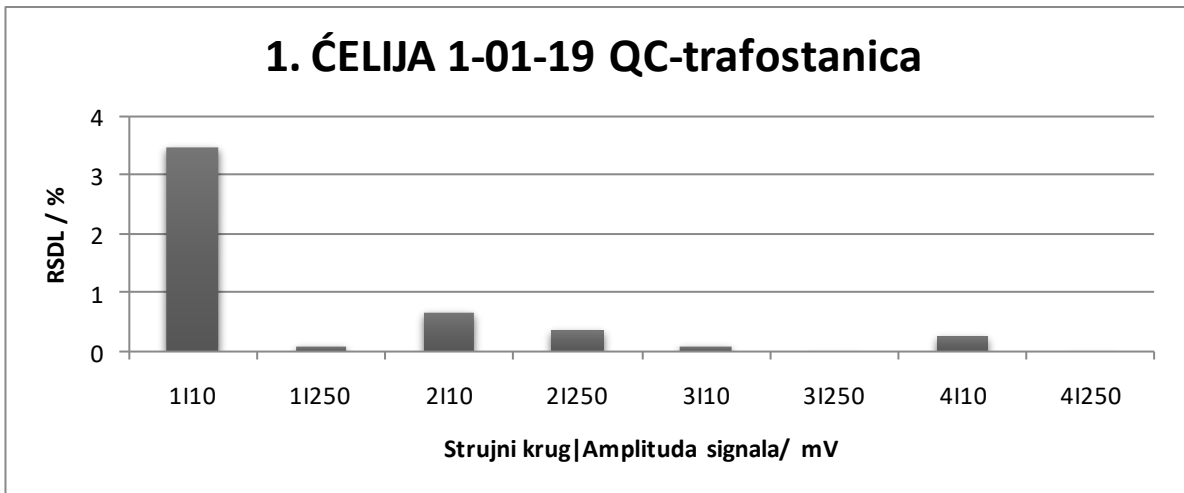
1. ĆELIJA 1-01-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.2030	0.4498	66.7000	65.7000	-1.4993
1 250	0.1500	0.1530	2.0000	66.7000	67.0000	0.4498
2 10	0.1500	0.1540	2.6667	1.0720	0.6600	-2.9263
2 250	0.1500	0.1520	1.3333	1.0720	1.0500	-2.0522
3 10	0.1000	0.1060	6.0000	0.9920	0.9830	-0.9073
3 250	0.1000	0.1050	5.0000	0.9920	0.9920	0.0000
4 10	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1010	0.5976
4 250	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1020	1.5936
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4400	-6.3830	9.9100	9.6200	-2.9263
2 250	0.4700	0.4700	0.0000	9.9100	9.9900	0.8073
3 10	20.0000	20.4000	2.0000	0.2031	0.2030	-0.0492
3 250	20.0000	20.0000	0.0000	0.2031	0.2050	0.9355
4 10	10.0000	10.1000	1.0000	0.0998	0.1001	0.3006
4 250	10.0000	10.1000	1.0000	0.0998	0.1002	0.4008



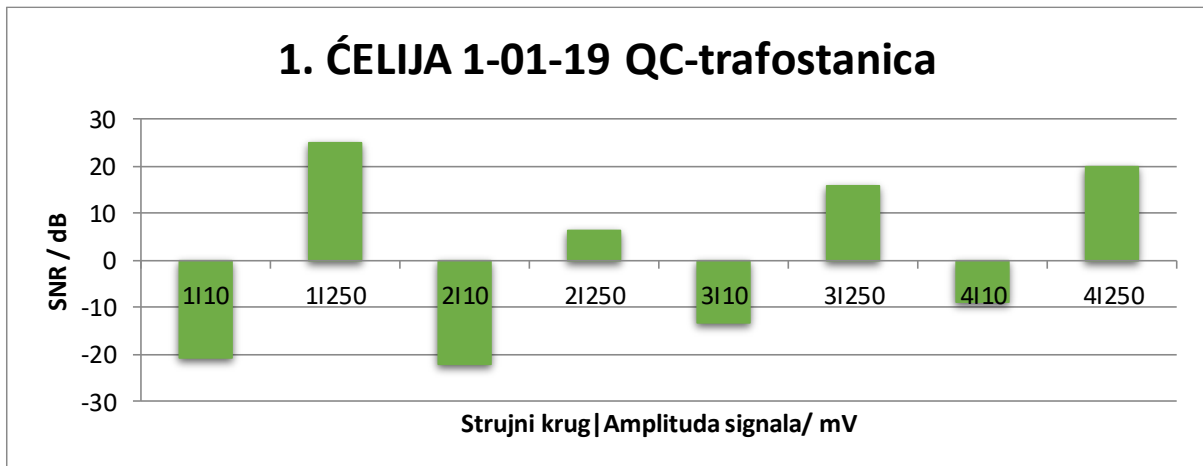
Slika 33. Amplitude smetnji za ćeliju 1-01-19 QC u trafostanici.



Slika 34. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-01-19 QC u trafostanici.



Slika 35. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-01-19 QC u trafostanici.



Slika 36. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-01-19 QC u trafostanici.

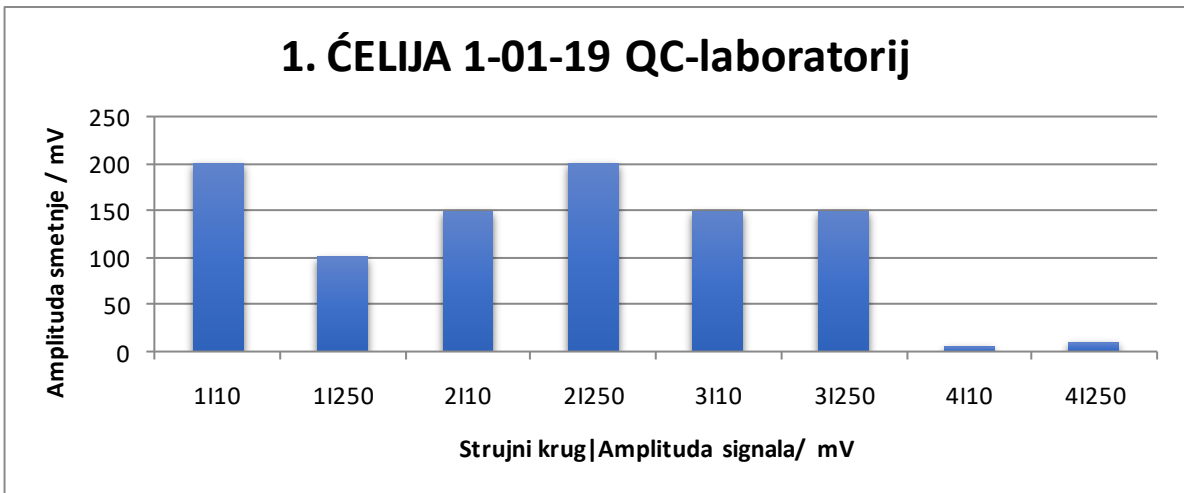
4.4. REZULTATI MJERENJA U UVJETIMA VISOKE RAZINE SMETNJI

Provedena su ispitivanja utjecaja srednje razine smetnji u laboratoriju niske i visoke amplitude ulaznog signala na impedancijsko mjerenje. U tablici 13 prikazane su vrijednosti parametara otpornika i kondenzatora za 1. ćeliju, odnosno četiri pripadajuća ekvivalentna električna kruga. Kao i u prethodnim poglavljima prikazane su nominalne vrijednosti, modelirane vrijednosti i postotna pogreška modela.

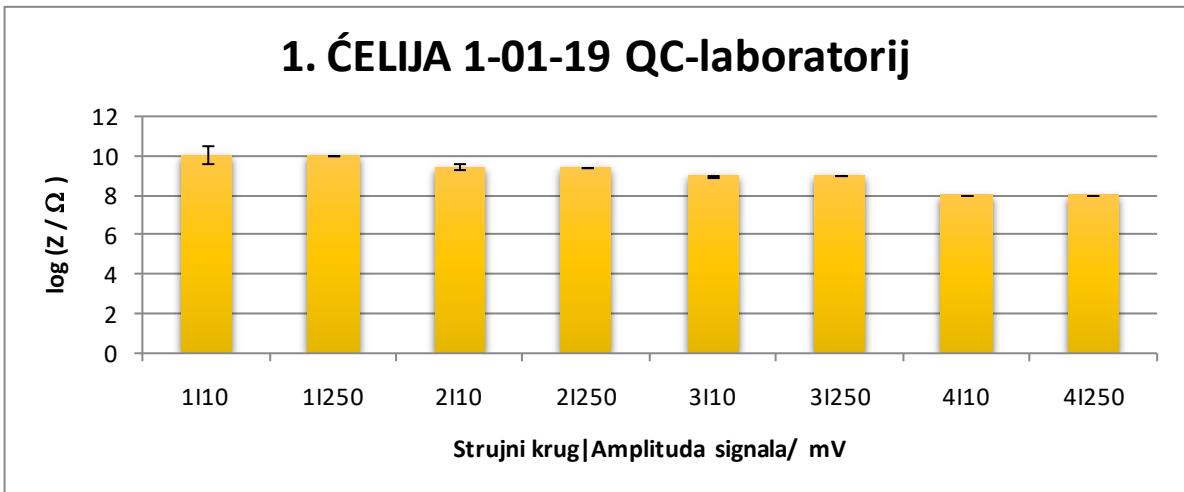
Na slikama 37 – 40 prikazane su za istu ćeliju u istim uvjetima, amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije, relativne standardne devijacije i omjer signala i šuma.

Tablica 13. Otpori i kapaciteti za 1. ćeliju oznake 1-01-19 QC: nominalni (NOM), dobiveni prilagodbom modela (FIT) i postotna pogreška modela u laboratorijskom okruženju.

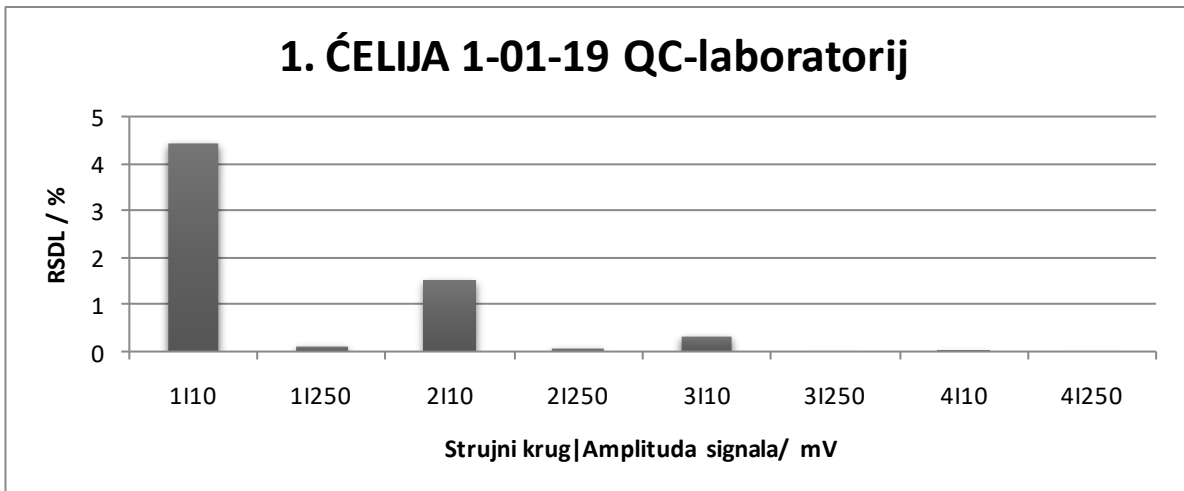
1. ĆELIJA 1-01-19 QC						
Parametri	C ₁ /nF			R ₁ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10	0.1500	0.1260	-16.0000	66.7000	70.8000	6.1469
1 250	0.1500	0.1530	2.0000	66.7000	66.9000	0.2999
2 10	0.1500	0.2065	37.6667	1.0720	1.0070	-6.0634
2 250	0.1500	0.1510	0.6667	1.0720	1.1000	2.6119
3 10	0.1000	0.1060	6.0000	0.9920	1.1600	16.9355
3 250	0.1000	0.1040	4.0000	0.9920	0.9910	-0.1008
4 10	10.0000	10.0400	0.4000	0.1004	0.1007	0.2988
4 250	10.0000	10.0000	0.0000	0.1004	0.1020	1.5936
Parametri	C ₂ /nF			R ₂ /GΩ		
	NOM	FIT	Pogreška/%	NOM	FIT	Pogreška/%
1 10						
1 250						
2 10	0.4700	0.4352	-7.4043	9.9100	10.5900	6.8618
2 250	0.4700	0.4790	1.9149	9.9100	9.8900	-0.2018
3 10	20.0000	20.0000	0.0000	0.2031	0.2031	0.0000
3 250	20.0000	19.9000	-0.5000	0.2031	0.2040	0.4431
4 10	10.0000	10.0900	0.9000	0.0998	0.1000	0.2004
4 250	10.0000	10.1100	1.1000	0.0998	0.1002	0.4008



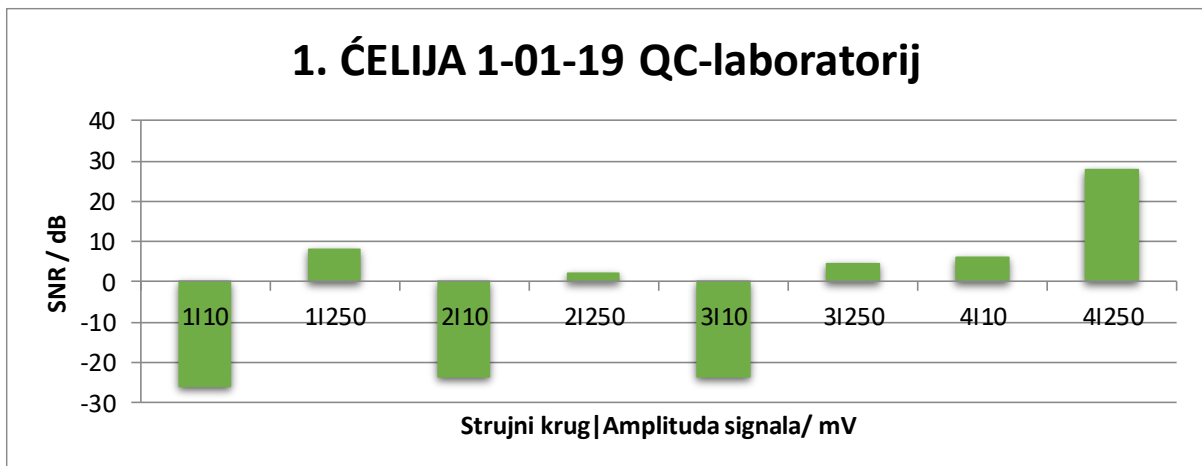
Slika 37. Amplitude smetnji za ćeliju 1-01-19 QC u laboratoriju.



Slika 38. Srednje vrijednosti logaritma impedancije i standardne devijacije za ćeliju 1-01-19 QC u laboratoriju.



Slika 39. Relativna standardna devijacija logaritma impedancije za ćeliju 1-01-19 QC u laboratoriju.

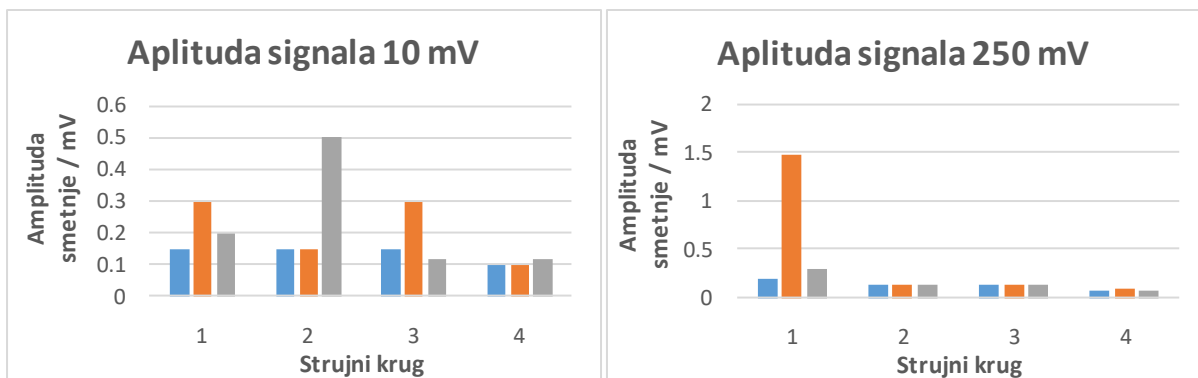


Slika 40. Omjer signala i šuma za ćeliju 1-01-19 QC u laboratoriju.

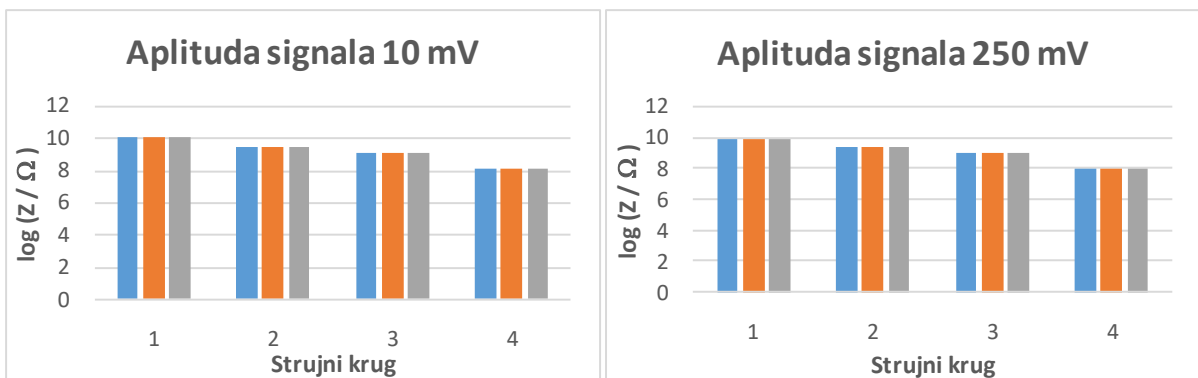
4.5. USPOREDNI PRIKAZ REZULTATA

Na slikama 41 – 43 nalazi se usporedbeni prikaz amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije i relativne standardne devijacije logaritma impedancije za sve tri ćelije, i sva četiri strujna kruga za mjerenja provedena u Faradayevom kavezu. Ćelija 1-01-19 QC označena je brojem 1, ćelija 1-03-19 QC brojem 2, a ćelija 1-04-19 QC brojem 3. Grafički prikazi dani su za amplitude od 10 i 250 mV.

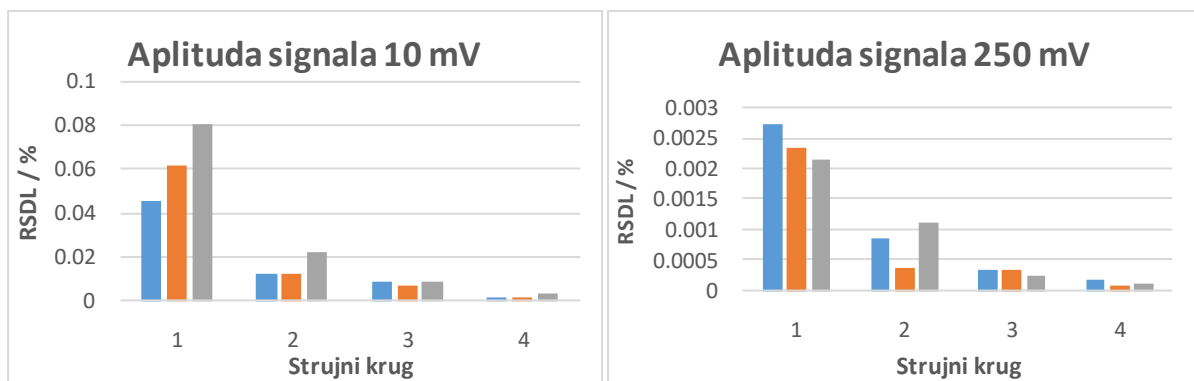
Na slikama 44 – 47 prikazani su usporedni grafovi amplitude smetnji, srednje vrijednosti logaritma impedancije i relativne standardne devijacije logaritma impedancije i omjera signala i smetnje za ćeliju 1-01-19 QC smještenu u Faradayevom kavezu, pored željeznice (niska razina smetnje), u trafostanici (srednja razina smetnje) i laboratoriju (visoka razina smetnje). Grafički prikazi dani su za amplitude od 10 i 250 mV.



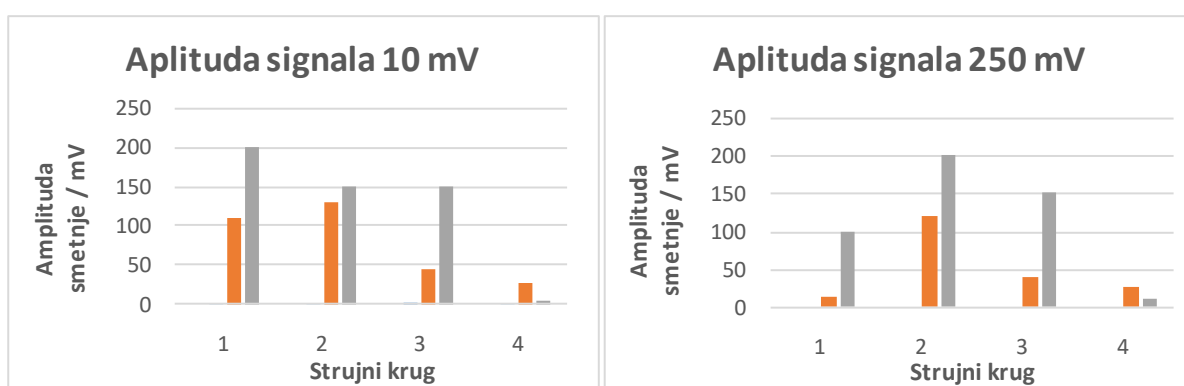
Slika 41. Usporedbe amplitude smetnji kod mjerenja na 1. (■), 2. (■) i 3. (■) ćeliji, za svaki od četiri strujna kruga.



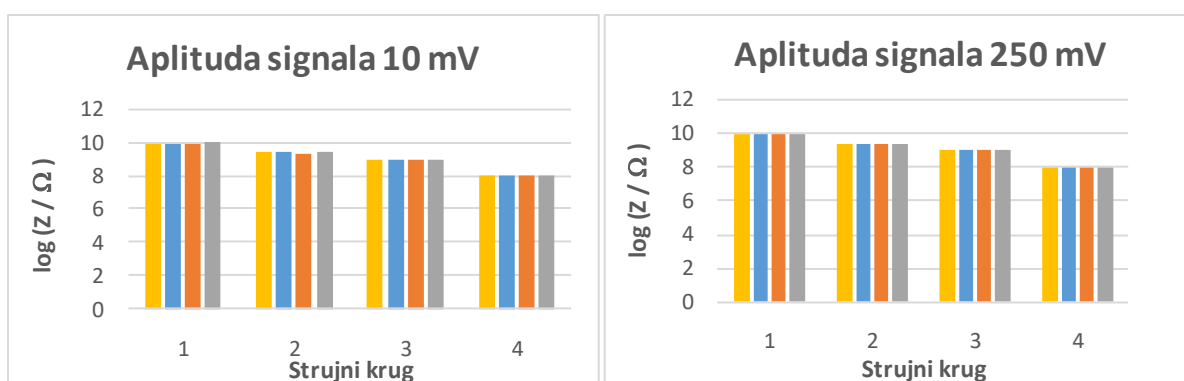
Slika 42. Usporedbe logaritma impedancije za 1. (■), 2. (■) i 3. (■) ćeliju, za svaki od četiri strujna kruga.



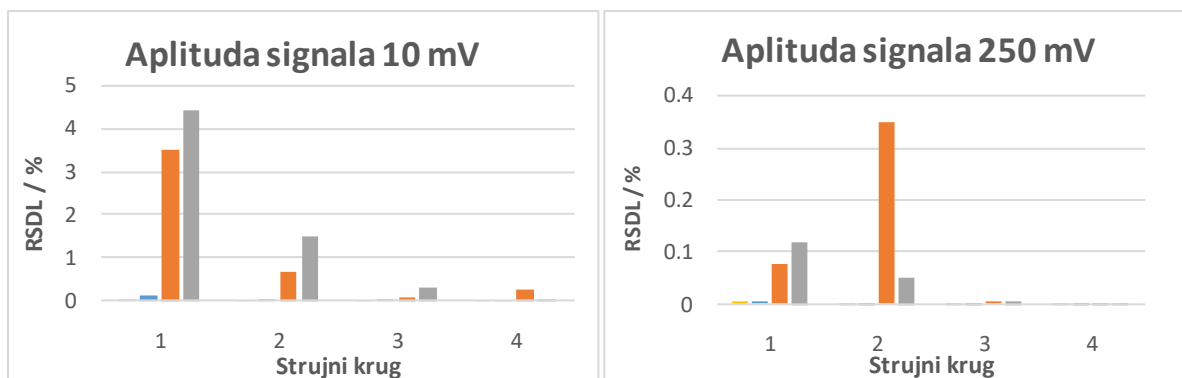
Slika 43. Usporedbe relativne standardne devijacije logaritma impedancije za 1. (■), 2. (■) i 3. (■) ćeliju, za svaki od četiri strujna kruga.



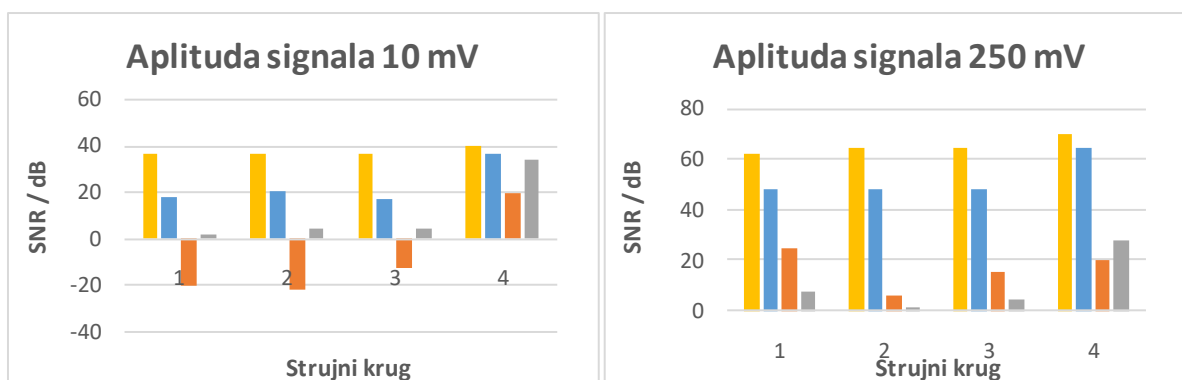
Slika 44. Usporedbe amplitude smetnji kod mjerenja na 1. ćeliji u Faradayevom(■) kavezu, pri niskoj (■), srednjoj (■) i visokoj (■) razini smetnji, za svaki od četiri strujna kruga.



Slika 45. Usporedbe logaritma impedancije za 1. ćeliju u Faradayevom(■) kavezu, pri niskoj (■), srednjoj (■) i visokoj (■) razini smetnji, za svaki od četiri strujna kruga.



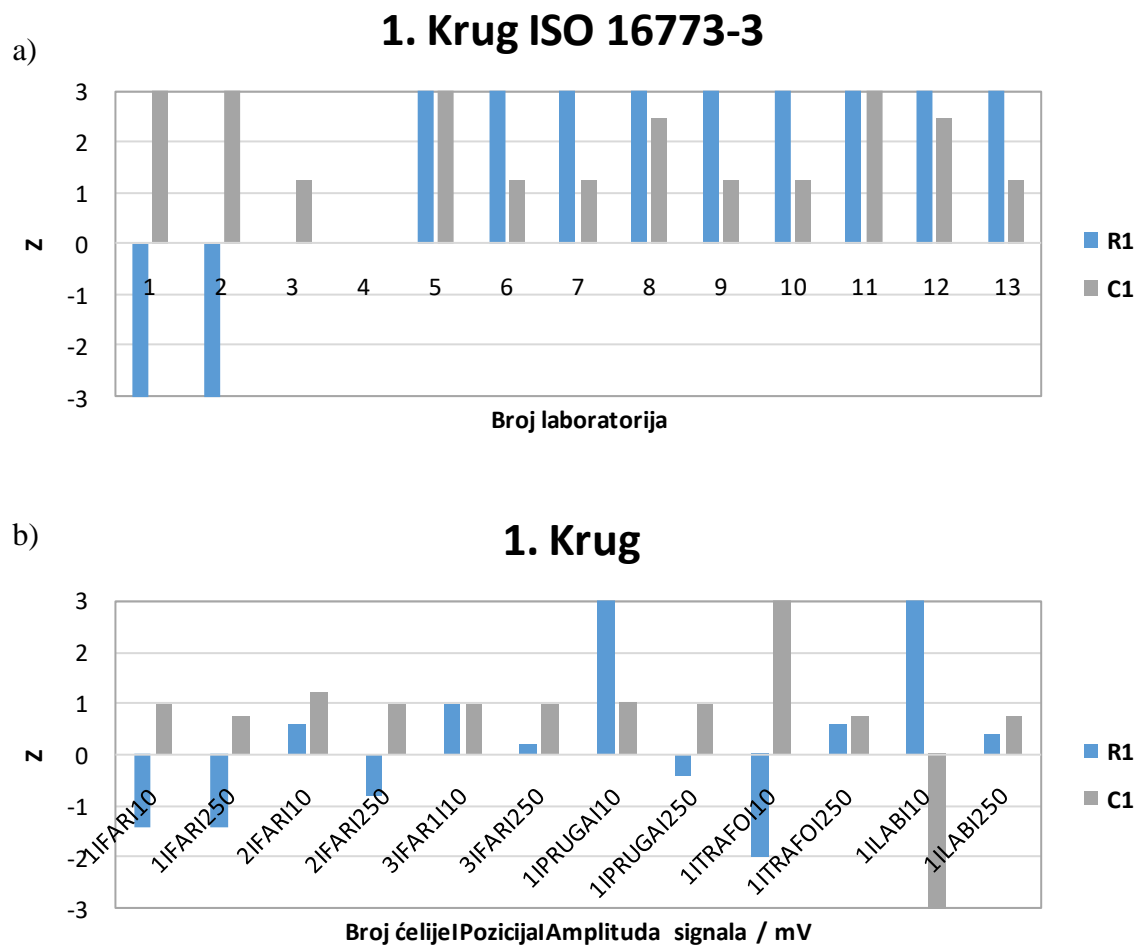
Slika 46. Usporedbe relativne standardne devijacije logaritma impedancije za 1. ćeliju u Faradayevom (■) kavezu, pri niskoj (■), srednjoj (■) i visokoj (■) razini smetnji, za svaki od četiri strujna kruga.



Slika 47. Usporedbe omjera signal/šum za 1. ćeliju u Faradayevom (■) kavezu, pri niskoj (■), srednjoj (■) i visokoj (■) razini smetnji, za svaki od četiri strujna kruga.

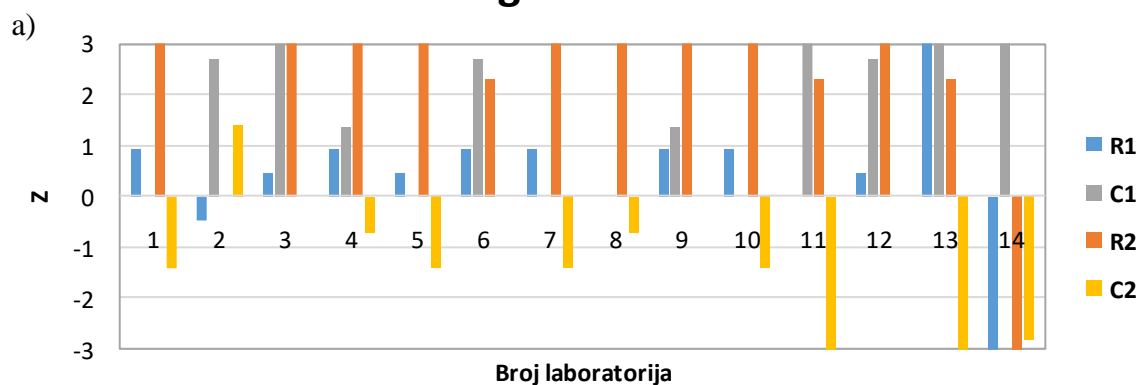
4.6. USPOREDNI PRIKAZ Z-VRIJEDNOSTI

Na slikama 48 – 51 prikazana je usporedba Z-vrijednosti izračunatih iz mjerenja 15 laboratorija, priloženih u normi HRN EN ISO 16773 i mjerenja provedenih u okviru ovog istraživanja. Uspoređene su Z-vrijednosti za svaki od četiri električna kruga ćelija 1-01-19 QC, 1-03-19 QC i 1-04-19 QC u svim okruženjima sa Z-vrijednostima za istovrsne ekvivalentne krugove na kojima su mjerenja provedena u petnaest različitih laboratorija.

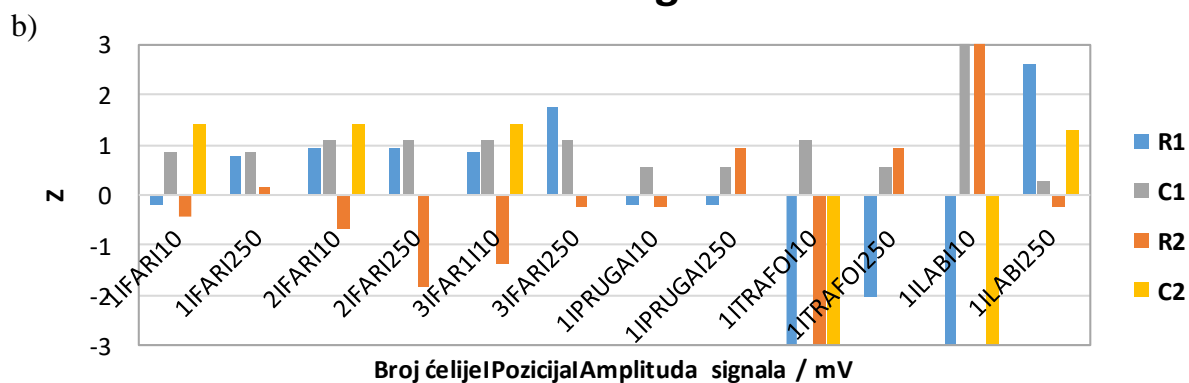


Slika 48. Usporedbe Z-vrijednosti prvog ekvivalentnog kruga za mjerenja a) u petnaest laboratorija prikazanih u normi HRN EN ISO 16773 i b) mjerenja u ovom istraživanju.

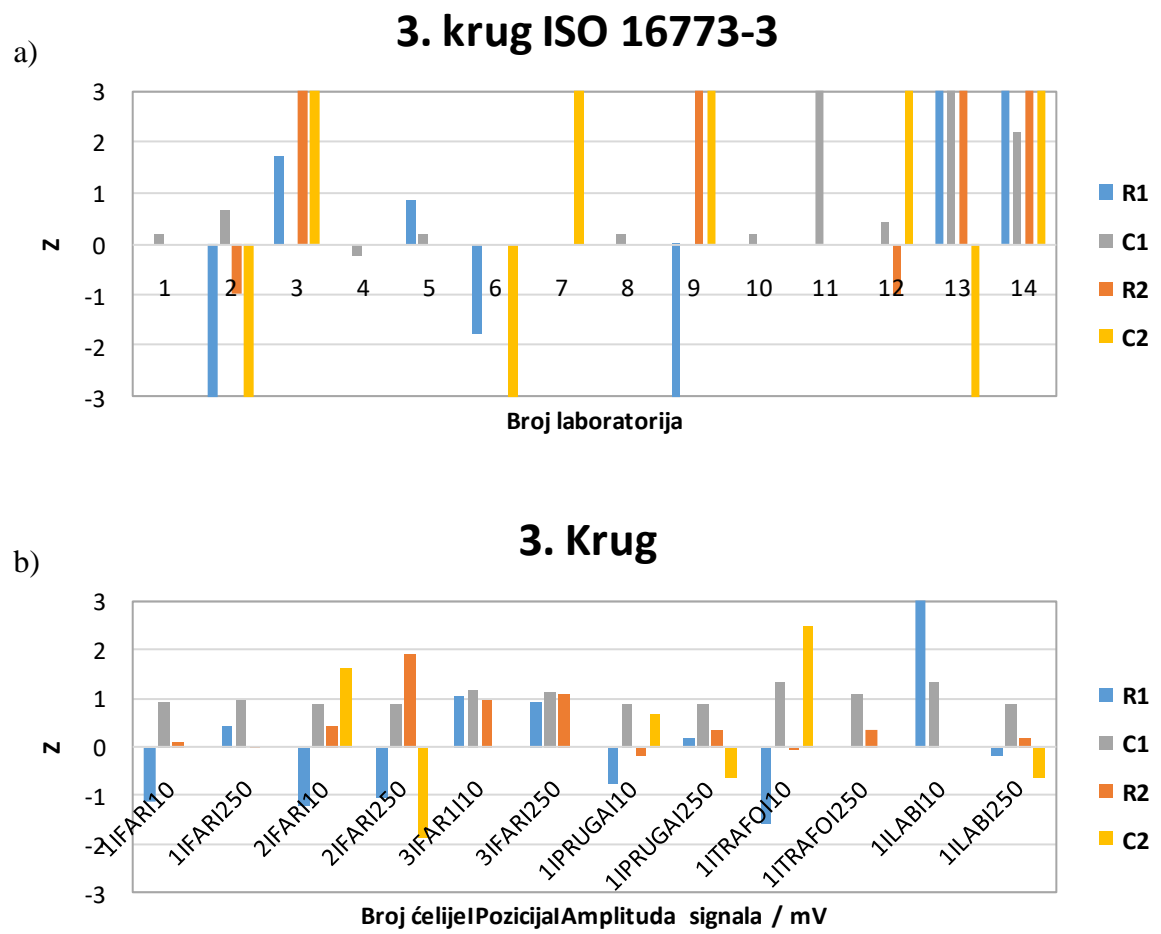
2. krug ISO 16773-3



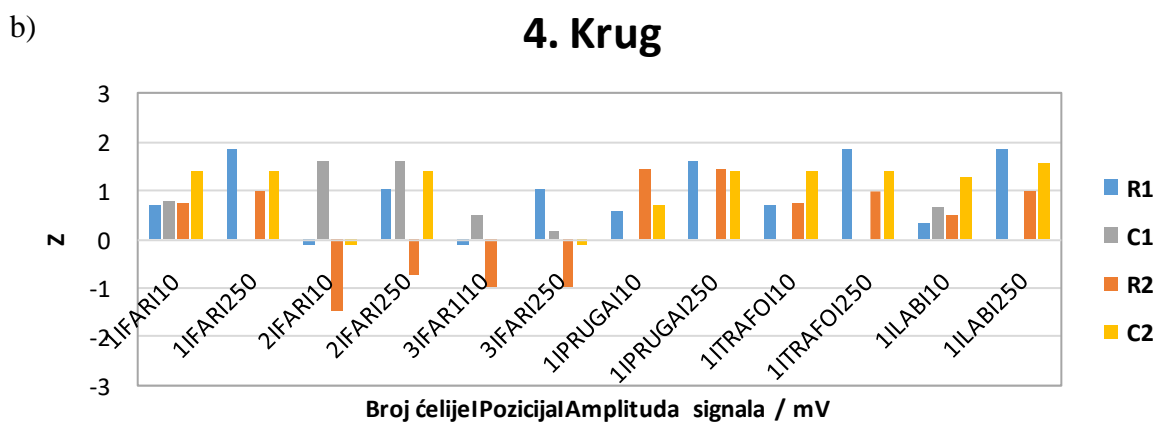
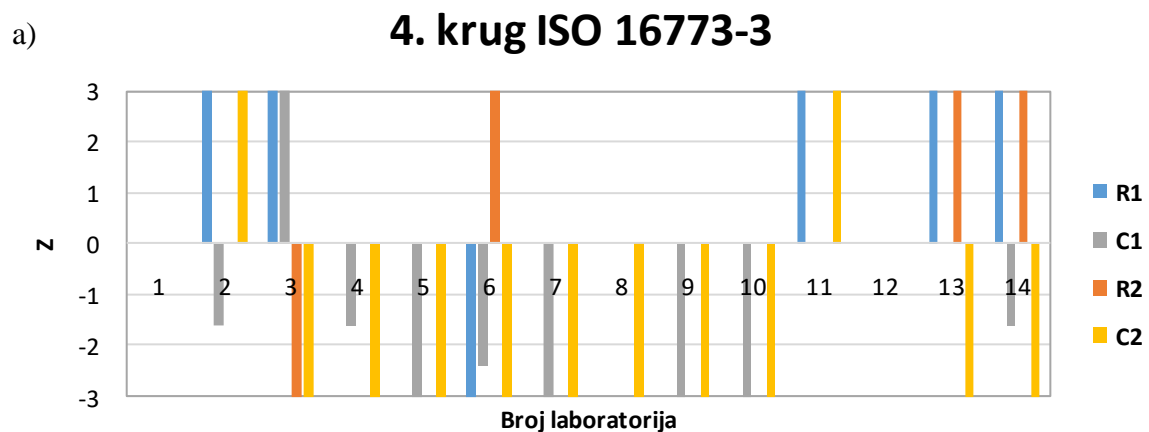
2. Krug



Slika 49. Usporedbe Z-vrijednosti drugog ekvivalentnog kruga za mjerenja a) u petnaest laboratorija prikazanih u normi HRN EN ISO 16773 i b) mjerenja u ovom istraživanju.



Slika 50. Usporedbe Z-vrijednosti trećeg ekvivalentnog kruga za mjerenja a) u petnaest laboratorija prikazanih u normi HRN EN ISO 16773 i b) mjerenja u ovom istraživanju.



Slika 51. Z-vrijednosti četvrtog ekvivalentnog kruga za mjerenja a) u petnaest laboratorija prikazanih u normi HRN EN ISO 16773 i b) mjerenja u ovom istraživanju.

5. RASPRAVA

5.1. USPOREDBA AMPLITUDA SMETNJI

Na slikama 17, 21 i 25, prikazane amplitude smetnji izmjerene prije mjerenja na pojedinom strujnom krugu sa zadanom amplitudom signala. Slike 29, 33 i 37 prikazuju amplitudu smetnji na prvoj ćeliji u različitim okruženjima. Smetnje izmjerene u Faradayevom kavezu i uz prugu su iznosa do 1,5 mV. U trafostanici i u laboratoriju, amplitude smetnji značajno su veće i dosežu vrijednosti do 120, odnosno 200 mV. Međusobni odnos smetnji vidljiv je i na usporednim grafovima prikazanom na slikama 41 i 44.

5.2. USPOREDBA SREDNJIH LOGARITAMA IMPEDANCIJE I STANDARDNIH DEVIJACIJA

Na slikama 18, 22 i 26 prikazane su srednje vrijednosti logaritama impedancije pri 0.1 Hz (sa standardnom devijacijom) izračunate iz deset mjerenja. Primjećuje se isti trend za sve tri ćelije gdje impedancija pada od prvog do četvrtog električnog kruga slijepe ćelije. Iz standardne devijacije logaritamske vrijednosti impedancije izračunate za mjerenja u Faradayevom kavezu, vidljivo je da su odstupanja između deset mjerenja jako mala te da su mjerenja precizna. Veća odstupanja primjećujemo na slikama 30, 34 i 38 za mjerenja u trafostanici i u laboratoriju van Faradayevog kaveza. Uzrok većoj standardnoj devijaciji je veća amplituda prisutnih smetnji. Usporedbom amplitude smetnji i standardne devijacije vidljiva je korelacija - povećanjem amplitude smetnji dolazi i do povećanja standardne devijacije.

5.3. USPOREDBA RELATIVNIH STANDARDNIH DEVIJACIJA LOGARITAMA IMPEDANCIJE

Relativne standardne devijacije logaritama (RSDL) impedancije prikazane su na slikama 19, 23 i 27 za prve tri ćelije u Faradayevom kavezu. Vidljiv je isti trend za sve tri ćelije. Primjećuju se značajno veće vrijednosti RSDL za mjerenja sa amplitudom signala 10 mV u odnosu na mjerenja pri 250 mV. Na slikama 31, 35 i 39 vidljiv je sličan obrazac. Primjećuju se značajno veće vrijednosti RSDL-a za mjerenja provedena u trafostanici i u laboratoriju izvan Faradayevog kaveza nego kod mjerenja uz prugu i u Faradayevom kavezu, što korelira sa razinom smetnji. Za usporedivu razinu smetnji, vrijednosti RSDL-a su niže ukoliko su niže vrijednosti otpornika u električnim krugovima i ukoliko su mjerenja provedena pri većoj amplitudi signala. Stoga RSDL vrijednost opada od 1. prema 4. strujnom krugu zbog toga što dolazi do smanjenja otpora što je vidljivo i iz usporedbenih prikaza na slikama 43 i 46.

5.4. USPOREDBA OMJERA SIGNALA I ŠUMA

Usporedba omjera signala i šuma prikazana je na slikama 20, 24 i 28. Za sve tri ćelije vidljivi su slični obrasci. Vrijednosti SNR-a manje su za mjerenja provedena pri amplitudi signala od 10 mV što ukazuje na veći utjecaj smetnji na mjerenja vidljiv iz vrijednosti RSDL. Manja pozitivna i negativnija vrijednost SNR omjera ukazuje na veći utjecaj smetnji. Na slikama 32, 36 i 40 vidljivo je da mjerenja provedena u trafostanici i u laboratoriju izvan Faradayevog kaveza pri amplitudi signala od 10 mV za imaju negativan SNR omjer što ukazuje da je iznos šuma veći od iznosa signala.

5.5. USPOREDBA POGREŠKI OTPORA I KAPACITETA S REZULTATIMA MEĐULABORATORIJSKOG ISPITIVANJA IZ NORME ISO 16773

Usporedbom pogrešaka parametara ekvivalentnih krugova dobivenih modeliranjem spektara (Tablice 8-10) s pogreškama petnaest različitih laboratorija danih u normi HRN EN ISO 16773-3, vidljivo je da prvi ekvivalentni krug za sve tri slijepe ćelije ima jako mala odstupanja od nominalnih vrijednosti parametara. Odstupanja kapaciteta za sve tri ćelije manje je od 3,4 % što ukazuje na slaganje s pogreškama drugih laboratorija i s dopuštenom granicom točnosti propisanom normom koja iznosi $\pm 5\%$. Pogreške pripadajućih otpornika za sve tri ćelije nisu veće od 1,05 %, a u tablici priloženoj u normi HRN EN ISO 17663 vidljive su značajno veće pogreške. Neslaganje otpornika za drugi ekvivalentni električni krug za sve tri ćelije manje je od 1,8 %, a u većini slučajeva manje i od 1 %, rezultat je znatno ispod dopuštene granice točnosti propisane normom koja iznosi $\pm 5\%$. Pogreške otpornika imaju slično ponašanje kao i za prvi električni krug, ali pogreške prikazane u normi su također znatno manje nego za prvi ekvivalentni krug. Treći i četvrti električni krug pokazuju isti trend kao i prva dva kruga slijepe ćelije. Vidljiva su mala odstupanja vrijednosti otpornika za pojedina mjerenja kao izuzetak, vrijednosti R_2 trećeg ekvivalentnog kruga za sve tri ćelije imaju odstupanje veće od dopuštenog $\pm 2\%$.

Rezultati mjerenja provedenih na terenu i van Faradayevog kaveza (Tablice 11-13) također pokazuju pogrešku manju od 5 % uz pokoji iznimku kod mjerne amplitude od 10 mV. Iz toga je vidljivo da se smetnje koje su izazvane okolinom mogu u većini slučajeva izbjeći mjerenjem amplitudom od 10 mV, a u svim slučajevima mjerenjem amplitudom od 250 mV.

Također na slikama 48 - 51 b prikazane su Z-vrijednosti za provedena mjerenja izračunate prema formuli:

$$Z = \frac{(X_{FIT} - X_{NOM})}{\sigma_P} \quad (4)$$

gdje je: Z – z vrijednost,

X_{FIT} – vrijednost dobivena provedenim istraživanjem,

X_{NOM} – propisana vrijednost u normi,

σ_P – standardna devijacija za ispitivanje osposobljenosti.

Z-vrijednosti predstavljaju usporedbu mjerenja sa srednjom vrijednosti standardne devijacije mjerenja provedenih u Faradayevom kavezu. Takva usporedba daje nam uvid u odstupanje mjerenja u odnosu na najmanju moguću standardnu devijaciju. Vidljivo je da sve vrijednosti otpora i kondenzatora izmjerene u Faradayevom kavezu imaju vrijednost $|Z| < 2$, što ukazuje na visoku preciznost mjerenja postignutu na svim ćelijama. Vrijednosti otpora i kondenzatora snimljene izvan Faradayevog kaveza pri 250 mV, osim R_1 kod 2. kruga, imaju također vrijednosti $|Z|$ manje od 2. Veće Z vrijednosti javljaju se samo za neke parametre prilikom mjerenja provedenih izvan kaveza pri $E_{ac} = 10$ mV. Trend smanjenja vrijednosti Z je od 1. prema 4. krugu, a razlog tome je manji ukupni otpor u električnom krugu i protok veće struje što mjerenje čini manje osjetljivim na smetnje. Na slikama 48 - 51 a prikazana je Z-vrijednost mjerenja priloženih u normi HRN EN ISO 16773-3 koja su provedena u petnaest laboratorija. Vidljive su značajno veće vrijednosti Z te to ukazuje na velika odstupanja od ciljane standardne devijacije. Također nije primjetan trend uočen kod mjerenja provedenih u ovom istraživanju te ne dolazi do smanjenja Z vrijednosti smanjenjem ukupnog otpora ćelije.

6. ZAKLJUČAK

Prikazana je usporedba ispitivanja provedenih na tri slijepe ćelije 1-01-19 QC, 1-03-19 QC i 1-04-19 QC u Faradayevom kavezu, te ispitivanja na slijepoj ćeliji 1-01-19 QC u trafostanici, pored željeznice i u laboratoriju izvan Faradayevog kaveza.

Ispitan je utjecaj smetnji na točnost mjerenja. Odstupanja vrijednosti parametara ekvivalentnih krugova dobivenih modeliranjem impedancijskih spektara od nominalnih manja su odstupanja 15 laboratorija prikazanih u normi HRN EN ISO 16773. Odstupanja dobivena ovim istraživanjem su prihvatljiva i manja od 5 %.

Ispitan je utjecaj smetnji na preciznost mjerenja. Mjerenja provedena u Faradayevom kavezu pokazala su se kao preciznim ($RSDL < 0.08 \%$). Terenska ispitivanja provedena su u svrhu procjene utjecaja realnih uvjeta na mjerenja. Za ova mjerenja, u najgorem slučaju, imaju $RSDL < 5 \%$. Za terenska mjerenja, Z-vrijednost izračunata za odstupanje logaritma impedancije pri 0.1 Hz u odnosu na ciljano minimalno odstupanje dobiveno u Faradayevom kavezu, manja je od 2, te se rezultati smatraju valjanima.

Najveći utjecaj smetnji vidljiv je prilikom provedbe ispitivanja na krugu najvišeg otpora u trafostanici i u laboratoriju van Faradayevog kaveza pri amplitudi od 10 mV. Razlog tome je što kroz električni krug visokog otpora ($\approx 50 \text{ G}\Omega$) teče mala struja te su mjerenja osjetljivija na smetnje, a i mjerenja su provedena pri maloj amplitudi signala koju nije potrebno koristiti prilikom realnih ispitivanja. Također primijećen je trend smanjenja $|Z|$ vrijednosti od 1. do 4. ekvivalentnog električnog kruga, a razlog tome je što se smanjuje ukupan otpor i strujnim krugom teče veća struja.

Može se zaključiti da će se prilikom terenske provedbe impedancijskog ispitivanja sustava zaštitnih premaza otpora do $\approx 50 \text{ G}\Omega$ moći postići uvjeti pri kojima utjecaj smetnji neće biti značajan, čak i pri u uvjetima visokih amplituda ($\approx 200 \text{ mV}$) induciranih naponskih smetnji.

7. LITERATURA

- [1] Goldschmidt, A., & Streitberger, H.-J. (2003). BASF handbook on basics of coating technology. Hannover, Germany: Vincentz Network.
- [2] Juraga I., Šimunović V., Stojanović I., Alar V., (2012), Mehanizmi zaštite od korozije, skripta, FSB, Zagreb.
- [3] Akbarinezhad, E., Rezaei, F., & Neshati, J. (2008). Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations. *Progress in Organic Coatings*, 61(1), str. 45–52.
- [4] Stupnišek-Lisac E., (2007), *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb.
- [5] Grundmeier, G., Schmidt, W., & Stratmann, M. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), str. 2515–2533.
- [6] Rački-Weihnacht N., (2004), *Boje i lakovi - jučer danas sutra*, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb.
- [7] Juraga I., Alar V., Stojanović I., (2014), *Korozija i zaštita premazima*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, Zagreb.
- [8] Juraga I., Šimunović V., Alar V., (2011), *Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite*, skripta, FSB, Zagreb.
- [9] Lasia, A., (2014)., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*.
- [10] Magdić, K. i Horvat-Radošević, V., (2013). Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije. *Kemija u industriji*, 62 (3-4), str. 81-91.
- [11] Otmačić Ćurković H., (2008)., *Konstrukcijski materijali i zaštita*, Interna skripta, FKIT, Zagreb
- [12] Jukić A., (2001), *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije*, FKIT, Zagreb.
- [13] Stupin, D. D., Kuzina, E. A., Abelit, A. A., Koniakhin, S. V., Emelyanov, A. E., Nikolaev, D. M.,... & Dubina, M. V. (2020). *Bio-Impedance Spectroscopy: Basics and Applications*.
- [14] HRN EN ISO 16773-3:2016-02
- [15] Suarez-Perez A, Gabriel G, Rebollo B, Illa X, Guimerà-Brunet A, Hernández-Ferrer J, Martínez MT, Villa R, Sánchez-Vives MV., (2018), Quantification of Signal-to-Noise Ratio

in Cerebral Cortex Recordings Using Flexible MEAs With Co-localized Platinum Black, Carbon Nanotubes, and Gold Electrodes. *Front Neurosci*.

[16] <https://resources.pcb.cadence.com/blog/2020-what-is-signal-to-noise-ratio-and-how-to-calculate-it> - Pristup 06.06.2021.

[17] https://en.wikipedia.org/wiki/Signal-to-noise_ratio#cite_note-2 – Pristup 07.06.2021

[18] Cottis, R., Turgoose, S., & NACE International. (1999). *Electrochemical impedance and noise*. Houston, TX: NACE International.

[19] <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/faraday-cage/> - Pristup 07.06.2021

[20] Rojas-González, Edgar A. & Niklasson, Gunnar. (2019). Setup for simultaneous electrochemical and color impedance measurements of electrochromic films: Theory, assessment, and test measurement. *Review of Scientific Instruments*. 90.