

Проблемы и решения.

Родионов А.К.

ООО «ВЗОР»

Известно, что удельная электропроводность технологических сред предприятий теплоэнергетики весьма мала. Как правило, она находится в диапазоне значений от величины, близкой к электропроводности теоретически чистой воды (0,055 мкСм/см при 25 °С) до ориентировочно 1 мкСм/см. Электропроводность сред с подщелачивающими реагентами находится в диапазоне (3-5) мкСм/см.

Электропроводность буферных растворов, по которым градуируются и проверяются рН-метры составляет величины порядка тысячи мкСм/см. Таким образом, градуировочные и рабочие среды сильно различаются по своей электропроводности.

Типовые погрешности рН-метрических приборов, измеренные по буферным растворам, находятся в пределах (0,01-0,05) рН. Погрешности измерения рН слабопроводящих сред не контролируются и, как правило, неизвестны. В то же время актуальность контроля качества работы рН-метров на слабопроводящих средах очевидна – нормы на точность поддержания значения показателя рН ряда сред определены достаточно жесткими пределами $\pm 0,1$ рН.

Нами предложен способ приготовления контрольных растворов малой удельной электропроводности, значение рН которых может быть определено по измеренной электропроводности растворов [1]. Данные растворы могут быть использованы как для проверки метрологических характеристик приборов, так и для оперативной градуировки на средах с электропроводностью, близкой к электропроводности контролируемых сред.

Растворы готовятся путем растворения паров легколетучих веществ, способных изменять рН воды, в глубокообессоленной воде. Растворение осуществляется на потоке воды в специальной проточной ячейке, изолирующей среду от контакта с окружающим воздухом. В качестве веществ, изменяющих рН воды, удобно применять аммиак (приготовление щелочной среды) и уксусную кислоту (приготовление кислой среды). Использование глубокообессоленной воды и паров веществ позволяет получить практически однокомпонентный раствор с минимальным количеством возможных загрязнений.

Значение рН и электропроводность однокомпонентного раствора, в котором растворен одновалентный электролит, связаны соотношениями [2]:

$$pH = 7 - \lg \left(\frac{p_b}{2} - \sqrt{\frac{p_b^2}{4} - q_b} \right) \text{ - для щелочного раствора,}$$

$$pH = 7 - \lg \left(\frac{p_a}{2} + \sqrt{\frac{p_a^2}{4} - q_a} \right) \text{ - для кислого раствора,}$$

$$\text{где } p_b = 18,25\kappa \frac{\lambda_{H^+}(25) + \lambda_{OH^-}(25)}{\lambda_{H^+}(t) - \lambda_{M^+}(t)}, \quad q_b = \frac{\lambda_{OH^-}(t) + \lambda_{M^+}(t)}{\lambda_{H^+}(t) - \lambda_{M^+}(t)} K_W(t) \cdot 10^{14};$$

$$p_a = 18,25\kappa \frac{\lambda_{H^+}(25) + \lambda_{OH^-}(25)}{\lambda_{H^+}(t) + \lambda_{A^-}(t)}, \quad q_a = \frac{\lambda_{OH^-}(t) - \lambda_{A^-}(t)}{\lambda_{H^+}(t) + \lambda_{A^-}(t)} K_W(t) \cdot 10^{14},$$

где κ – электропроводность раствора, мкСм/см;

t – температура, °С;

$K_W(t)$ – ионное произведение воды;

$\lambda_{H^+}(t), \lambda_{H^+}(25), \lambda_{OH^-}(t), \lambda_{OH^-}(25)$ – эквивалентные

электропроводности ионов H^+ и OH^- для температуры t и 25 °С;

$\lambda_{M^+}(t)$ – эквивалентная электропроводность катиона, создаваемая растворимым веществом; для аммиака это катион аммония NH_4^+ ;

$\lambda_{A^-}(t)$ – эквивалентная электропроводность аниона, создаваемая растворимым веществом; для уксусной кислоты это ацетат-ион CH_3COO^- .

Таким образом, результаты кондуктометрических измерений позволяют определить значение рН раствора.

Погрешность, с которой известно значение рН раствора (погрешность воспроизведения рН), определяется в основном двумя факторами – качеством очистки воды, на которой готовится раствор, и погрешностью кондуктометрических измерений.

В [2] оценивается возможная погрешность воспроизведения рН раствора (верхняя граница погрешности) в зависимости от этих факторов. Можно полагать, что реально достижимым на практике является получение контрольных растворов электропроводностью (0,1-0,3) мкСм/см с погрешностью воспроизведения рН в пределах $\pm 0,04$ рН, а растворов электропроводностью более 0,3 мкСм/см с погрешностью $\pm 0,025$ рН и менее.

Подобные растворы позволяют проводить экспериментальные исследования рН-метров на слабопроводящих средах, более соответствующих реальным средам теплоэнергетических предприятий.

Необходимо отметить, что значительные исследования, посвященные вопросам рН-метрии, выполнены в свое время специалистами ВТИ. В [3] представлены результаты расчетов значений электропроводности и величины рН различных сред, характерных для предприятий теплоэнергетики. Имеющиеся материалы и сам подход позволяют в принципе оценить качество работы рН-метров в реальных условиях, опираясь на определенную модель среды и определенные измеренные параметры (электропроводность, температуру, концентрацию реагентов в среде и т.п.). Подобный подход является более универсальным, но и значительно более трудоемким.

Проведенные нами исследования опирались в основном на указанные выше однокомпонентные растворы. Первоначальные результаты, полученные при работе с подобными контрольными растворами, показали, что погрешность измерения рН классическими рН-метрами со стеклянными датчиками очень сильно зависит от электропроводности контролируемой среды. Оказалось, что для сред с электропроводностью ориентировочно менее 3 мкСм/см погрешности измерения рН могут существенно превышать ожидаемую (и определяемую по буферам) погрешность $\pm 0,05$ рН. Более того, погрешности для разных датчиков в одинаковых средах могут быть различными, и, таким образом, невозможно рекомендовать (предусмотреть) какую-либо единую регулярную поправку к результатам измерений, позволяющую компенсировать наблюдаемую погрешность.

Тем не менее, несмотря на определенную случайность наблюдаемой погрешности, показания индикатора сохраняются достаточно стабильными, если электропроводность контролируемой среды не слишком мала (ориентировочно более 0,1 мкСм/см). Таким образом, речь идет о систематической ошибке измерения, которую в принципе можно скомпенсировать соответствующей градуировкой по контрольному раствору близкой электропроводности.

Для сред меньшей электропроводности (менее 0,1 мкСм/см) измерения становятся по существу случайными, и какая-либо градуировка становится бессмысленной.

Нами были предприняты усилия по проведению исследований возможностей создания прибора, позволяющего принципиально улучшить качество измерения показателя рН слабопроводящих сред.

Результатами данных исследований явилось создание нового рН-метра МАРК-9010, в котором отсутствуют классические рН электроды. Прибор предназначен для контроля водных сред с электропроводностью менее 10 мкСм/см, в том числе и сред с предельно малой электропроводностью вплоть до электропроводности теоретически чистой воды. Пределы погрешности, заданные в документации,

составляют $\pm 0,05$ рН, за исключением участка диапазона от 7 до 7,3 рН, где пределы определены величиной $\pm 0,15$ рН. Экспериментальная проверка показала, что типовые погрешности (вне диапазона 7-7,3) составляют $\pm (0,01 - 0,02)$ рН. Данный рН-метр не требует градуировки.

На рисунках 1-4 представлены некоторые наиболее характерные результаты реальных измерений.

Везде обозначено:

1 – результаты измерений прибором МАРК-9010,

2 – результаты измерений прибором с отдельными стеклянными электродами,

3 – результаты измерений прибором с комбинированным непроточным электродом,

комб. – результаты измерений прибором с проточным комбинированным электродом.

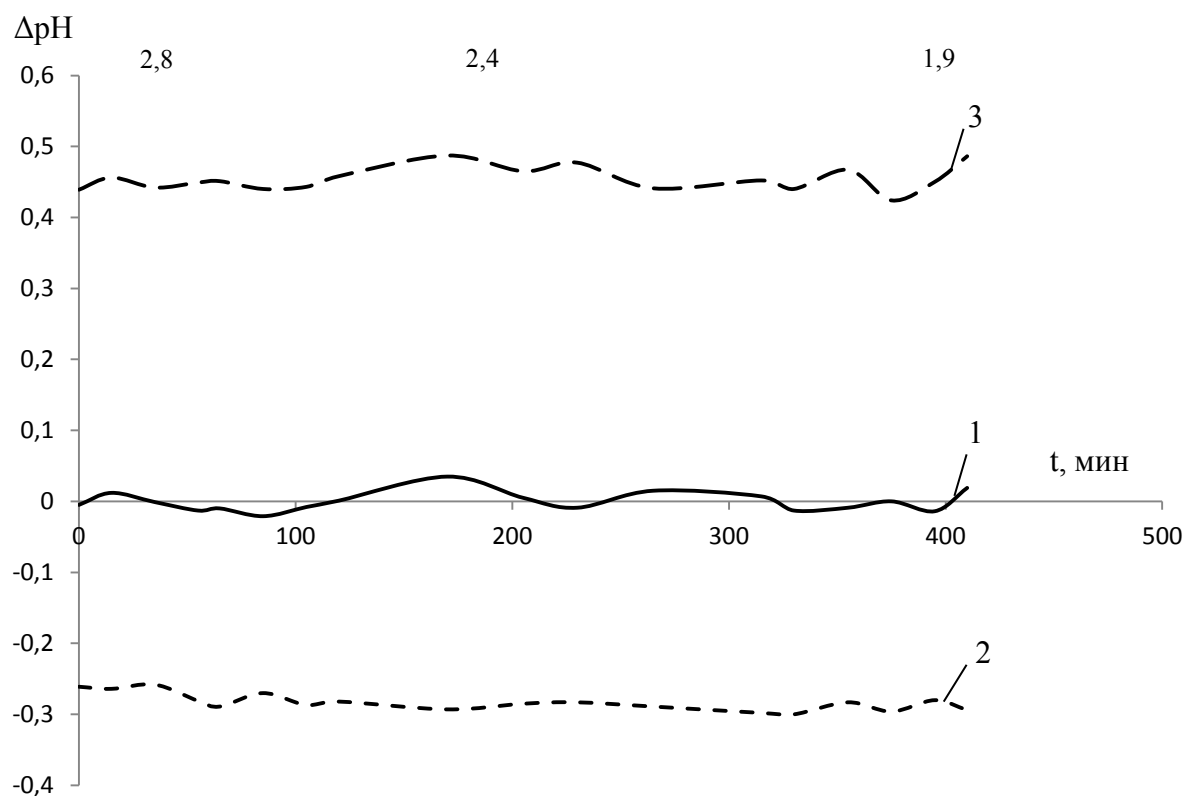


Рис. 1. Аммиачная среда. Электропроводность (2,8-1,9) мкСм/см

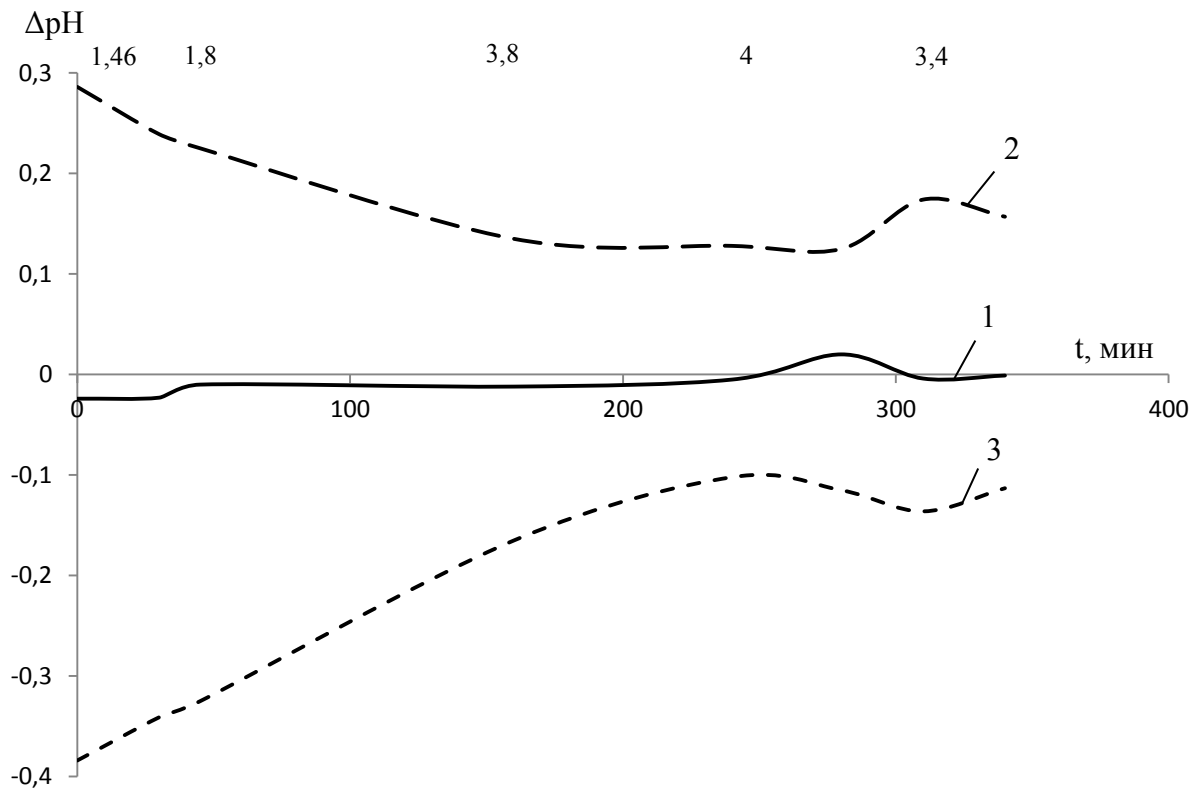


Рис. 2. Аммиачная среда.
 Электропроводность увеличивается от 1,46 мкСм/см до 4 мкСм/см

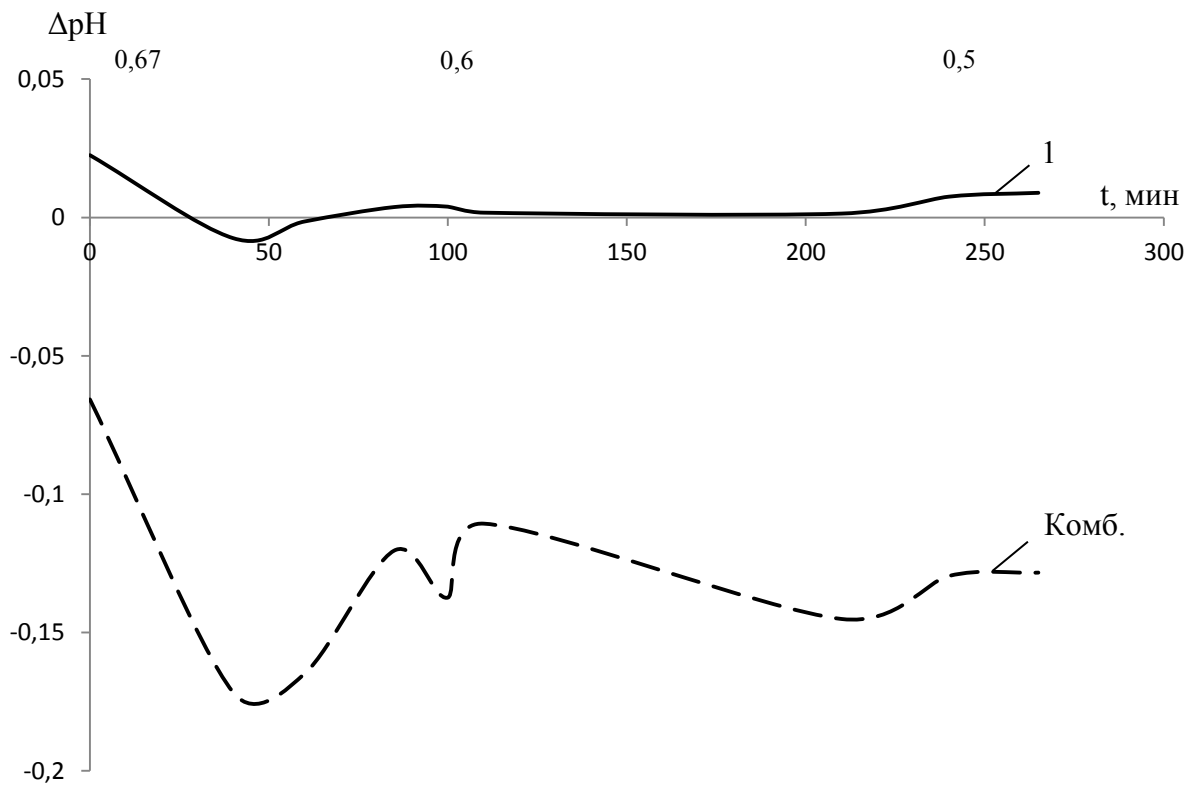


Рис. 3. Аммиачная среда. Электропроводность (0,67-0,5) мкСм/см

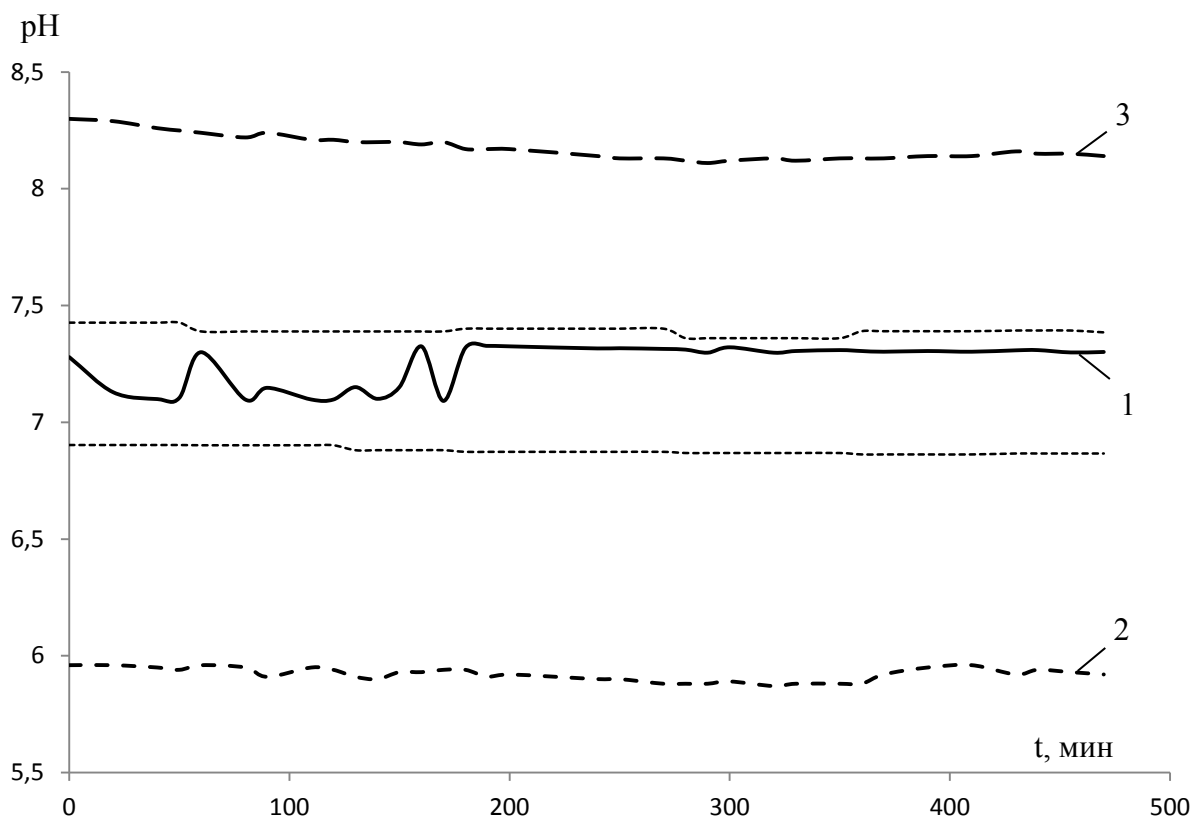


Рис. 4. «Чистая» вода. Приведенная электропроводность 0,068 мкСм/см

На рис. 1, 2, 3 даются погрешности измерения ΔpH в зависимости от времени наблюдения, а на рис. 4 – непосредственно результаты измерений. Кроме того на рис. 4 двумя пунктирными линиями, охватывающими кривую 1, показана зона допустимых значений pH для воды данной электропроводности (зона находится между двумя этими линиями). Значения электропроводности в единицах мкСм/см для отдельных моментов времени даются над графиками.

Измерения проводились с серийно выпускаемыми электродами отечественного производства. Некоторые результаты измерений с одним из зарубежных электродов приведены в [4]. Из них следует, что специализированные зарубежные электроды способны обеспечить существенно меньшую погрешность измерения в слабопроводящих средах, чем общепромышленные отечественные электроды.

Экспериментальная работа показала, что качество измерений всецело определяется электродами. В электронных блоках современных приборов практически идеально (учитывая возможности современной цифровой техники) реализуются требуемые алгоритмы обработки, определяемые, как правило, известными теоретическими соотношениями.

В целом результаты исследований рН-метров с классическими стеклянными электродами на «чистых» средах позволяют сделать следующие выводы:

– при измерениях на «чистых» средах градуировка по буферным растворам оказывается недостаточной; на растворах с электропроводностью ориентировочно менее 3 мкСм/см и более 0,1 мкСм/см могут наблюдаться погрешности до $\pm (0,3-0,5)$ рН;

– для уменьшения погрешности может быть рекомендована процедура дополнительной градуировки прибора по контрольным растворам с электропроводностью, близкой к электропроводности контролируемой среды;

– при измерениях на «предельно чистых» средах (электропроводность менее 0,1 мкСм/см) погрешность измерения становится по существу слабо предсказуемой, и дополнительная градуировка не улучшает положения; результаты измерений, как правило, всегда находятся вне области допустимых значений для среды с данной электропроводностью; иногда наблюдаемая «стабильность» показаний заканчивается внезапным изменением (перескоком) показаний без корреляции с какой-либо предполагаемой причиной.

Использование прибора МАРК-9010 позволяет осуществлять надежное измерение рН водных сред теплоэнергетических предприятий, в том числе и «предельно чистых» сред. При этом не требуется процедура градуировки. Кроме того, прибор может быть использован для градуировки других рН-метров на слабопроводящих средах.

Концентрация ионов натрия, как и показатель рН, находится в перечне основных параметров, подлежащих контролю при оценке качества водных сред предприятий теплоэнергетики. Измерение «натрия» имеет свои особенности и специфику, связанные как с использованием стеклянных электродов, так и с необходимостью подщелачивания контролируемой среды.

Приборы для измерения концентрации натриевых ионов, так называемые анализаторы натрия, по конфигурации аналогичны классическим рН-метрам. Измерительным электродом является стеклянный натриевый электрод, потенциал которого определяется относительно опорного электрода с жидкостным солевым мостиком. Для исключения влияния на измерительный электрод ионов водорода, контролируемая среда подщелачивается аммиаком или органической щелочью. При этом величина рН полученного раствора поддерживается на уровне, достаточном для нормальной работы измерительного электрода в заданном диапазоне концентраций натриевых ионов.

Электропроводность полученного щелочного раствора составляет величину порядка несколько десятков мкСм/см. Поэтому можно было ожидать, что погрешность анализаторов натрия легко будет укладываться в пределы $\pm 0,05$ рNa (± 12 % по концентрации натрия). По крайней мере приборы, построенные аналогично, то есть рН-метры, в средах столь значительной электропроводности обеспечивают погрешность измерения, не превышающую $\pm 0,05$ рН. Тем не менее испытания показывают, что это не так. Погрешность анализатора натрия (проверяемого сразу же после градуировки) даже на растворах с относительно большой концентрацией натрия (например, 115 мкг/дм³), может достигать величины (20-25) % и более.

Подобные факты потребовали проведения специальных исследований для выяснения причин наблюдаемой нестабильности измерений. Была выдвинута гипотеза, что причиной нестабильности является опорный электрод с солевым мостиком. Исключение его из измерений и использование в качестве опорного электрода рН электрод позволило весьма существенно улучшить метрологические характеристики прибора. Так, оказалось, что типовая относительная погрешность измерения может быть обеспечена на уровне ± 6 %. Периодичность градуировки может быть определена величиной 6 месяцев. Как показал опыт эксплуатации прибора у пользователей, этот интервал достигает значения 12 месяцев. Для сравнения можно указать на анализатор натрия AMI Sodium P фирмы SWAN, в котором процедуру градуировки предписывают проводить каждые 1-2 недели [5].

Однозначно указать на причину нестабильности опорного электрода не представляется возможным. Нестабильным может быть солевой мостик. В то же время нельзя исключить и влияния летучего подщелачивающего реагента на потенциалообразующую систему электрода.

Процедура подщелачивания контролируемой среды представляет собой серьезную техническую задачу, сложность которой обусловлена тем, что растворять в контролируемой среде подщелачивающего реагента необходимо достаточно много. При этом актуальными становятся вопросы экономного использования реагента при условии «качественного» подщелачивания (поддержания стабильного значения рН).

Эта процедура в приборах различных производителей осуществляют различными методами. Относительно того, что касается аммиака: наиболее известный метод основан на естественной диффузии аммиака в поток пробы через стенку силиконового шланга, внутри которого протекает раствор аммиака. Данный метод не позволяет оптимизировать расход аммиака и не подходит для проведения измерений дискретных проб (из стаканчика). Существует техническое решение, когда растворение паров аммиака осуществляется в свободно падающей струе пробы. Степень насыщения

аммиаком легко регулируется высотой струи. Данный метод подходит для измерения дискретных проб, но очевидно сопряжен с дополнительными затратами ручного труда, вызванными необходимостью подстройки требуемой степени насыщения. Для растворения органической щелочи (как правило, какого-либо амина) пропускают пузырьки воздуха, насыщенные парами этой щелочи, через поток пробы. Очевидно, что во всех указанных методах требуется обеспечение стабильного значения потока пробы. Для метода воздушных пузырей требуется также и стабильность потока воздушной смеси. В отсутствие автоматических систем дозирования данные задачи стабилизации потоков возлагаются, очевидно, на пользователей приборов.

Автоматизация данной процедуры упрощает работу с прибором, оптимизирует расход подщелачивающего реагента, снимает критичность дозирования к расходу пробы и позволяет осуществлять дискретные измерения. Кроме того, при автоматическом дозировании легко может быть осуществлен переход от одного подщелачивающего реагента к другому.

В анализаторах натрия серии МАРК изначально использовалось только автоматическое дозирующее устройство. В дальнейшем было выяснено, что стабильность параметров среды, поддерживаемая автоматическим дозатором, является весьма важным фактором, способствующим достижению стабильности измерений и длительности межградуировочного интервала.

Разработанное автоматическое дозирующее устройство позволило также модернизировать существующий прибор МАРК-1002 до прибора, позволяющего измерять концентрацию натриевых ионов в диапазоне от сотых долей мкг/дм^3 (МАРК-1002Т).

Говоря о разработке приборов необходимо отметить, что основными параметрами любого измерительного прибора являются в первую очередь диапазон измерения и достижимая погрешность. Специфика измерительных приборов для теплоэнергетики заключается в том, что подчас измерения необходимы в диапазоне таких концентраций, в которых отсутствуют соответствующие эталоны. Проверка линейности измерительной характеристики прибора (по какой-либо методике) в широком диапазоне в определенной степени снимает вопрос отсутствующих эталонов. Подтвержденная линейность измерительной характеристики позволяет воспользоваться доступными эталонами, воспроизводящими относительно большие концентрации.

Поэтому для любого нового прибора, находящегося в разработке, должен быть, по нашему мнению, подробно исследован вопрос вида его измерительной характеристики. Для анализаторов растворенного кислорода нами в свое время была

предложена соответствующая методика для подобных исследований [6]. Эталонные растворы, о которых упоминалось выше, позволяют проверять рН-метры в любой точке измерительной характеристики на растворах, соответствующим реальным средам.

Характеристики анализаторов натрия также неоднократно исследовались различными методиками. Наиболее точной оказалась методика, основанная на принципе смешения двух потоков жидкости с контролем массового расхода каждого из них. Одним из потоков был поток глубокообессоленной воды с минимальной концентрацией ионов натрия. Другой поток – контрольный раствор соли натрия с относительно большой и известной концентрацией натриевых ионов. Степень разбавления контрольного раствора натрия была равна отношению массовых расходов этих двух потоков. Подобная методика позволяла надежно воспроизводить концентрации натриевых ионов на уровне сотых долей мкг/дм^3 .

Результаты испытаний прибора МАРК-1002Т, а также подробное описание методики представлены в [7]. Испытания подтвердили метрологические характеристики прибора во всем заданном диапазоне измерений, начиная от $0,01 \text{ мкг/дм}^3$.

Разработанная методика была использована и для дополнительной проверки выпускаемого анализатора МАРК-1002 (ранее он исследовался по несколько иной методике). Практический интерес представляла задача оценить предельную чувствительность прибора, использующего в качестве подщелачивающего реагента аммиак. Результаты исследований при комнатной температуре представлены на рис. 5, где в координатах потенциал – pNa отложены экспериментально точки (потенциал приводился к температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$), а также аппроксимирующая экспериментальную зависимость прямая с крутизной, равной теоретической по Нерсту. Значение pNa для обессоленной воды принято равным 9,18 на основании измерений, проведенных более чувствительным прибором МАРК-1002Т.

Из графиков видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую вплоть до $\text{pNa}=8$. Более детальная оценка разбросов результатов относительно прямой показывает, что этот разброс укладывается в границы $\pm (0,12C_{\text{Na}}+0,1)\text{мкг/дм}^3$, где C_{Na} – измеряемая величина концентрации, которые и можно принять за оценку границ погрешности прибора. Таким образом, прибором МАРК-1002 (подщелачивающий реагент – аммиак) возможно измерение величины $\text{pNa}=0,2 \text{ мкг/дм}^3$ с погрешностью, не превышающей $\pm 0,12 \text{ мкг/дм}^3$. Проверка линейности при повышенной температуре ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) показала, что пределы допустимой погрешности при этой температуре удваиваются.

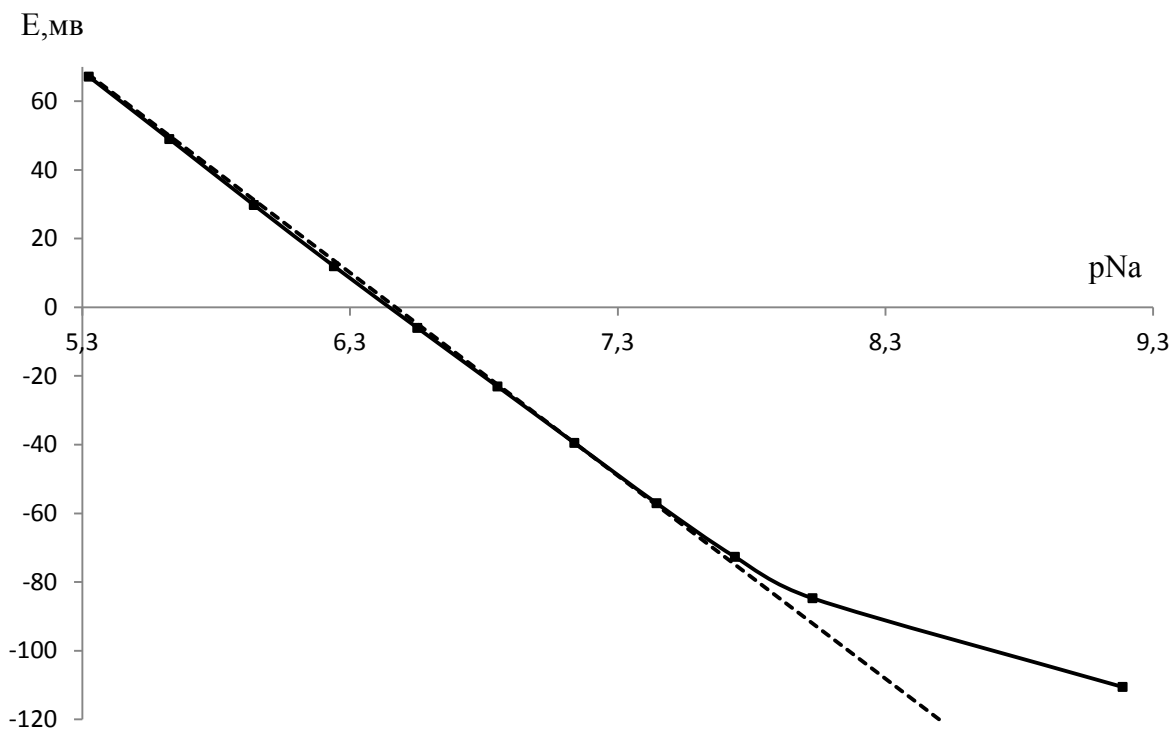


Рис. 5. Подщелачивающий реагент – аммиак.
Пунктир – теоретическая прямая

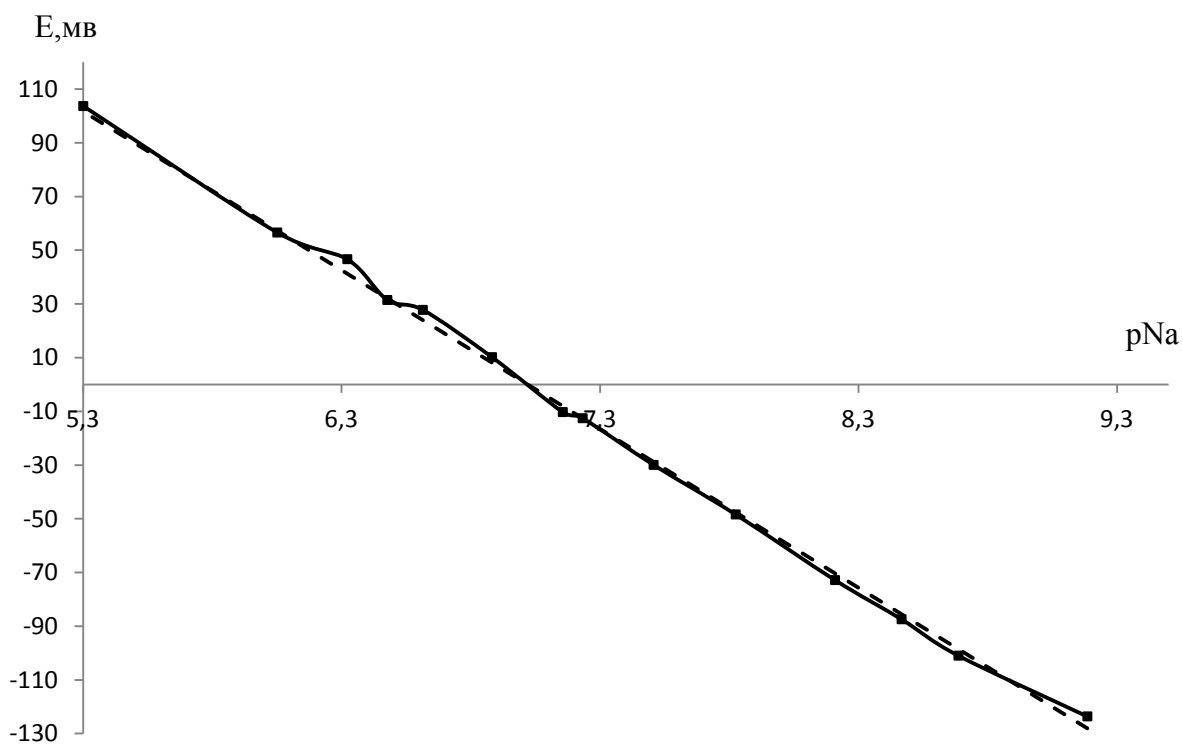


Рис. 6. Подщелачивающий реагент – диизопропиламин.
Пунктир – теоретическая прямая

Для сравнения на рис. 6 представлены результаты аналогичных измерений, выполненных на приборе МАРК-1002Т (подщелачивающий реагент – диизопропиламин). В данном случае измерения возможны с погрешностью $\pm(0,12C_{\text{Na}}+0,03)$ мкг/дм³ в диапазоне от 0,01 до 500 мкг/дм³.

Таким образом, в заключение представленного обзора некоторых тематических направлений в аналитическом приборостроении для теплоэнергетики можно отметить:

- измерение показателя рН «чистых» сред (электропроводность менее 3 мкСм/см) требует более тщательного контроля качества работы прибора и проведения дополнительных градуировок по контрольным растворам малой электропроводности;

- измерение рН «предельно чистых» сред (электропроводность менее 0,1 мкСм/см) возможно, по-видимому, только новыми измерительными средствами, такими, например, как анализатор рН МАРК-9010;

- в области контроля концентрации натриевых ионов перспективными техническими решениями можно назвать такие решения, как автоматическое дозирование подщелачивающего реагента и исключение применения классических опорных электродов с солевым мостиком; подобные решения позволяют качественно улучшить метрологические характеристики прибора, а также уменьшить трудоемкость обслуживания и повысить надежность работы прибора;

- для приборов, работающих в области следовых концентраций контролируемых веществ, принципиально важным является подтверждение линейности их измерительной характеристики; эта линейность должна быть проверена от самых малых значений измеряемой величины до значений, которые уже обеспечиваются доступными эталонами; подобная проверка способна надежно подтвердить метрологические характеристики прибора во всем заявленном диапазоне измерения.

Список литературы

1. Пат. RU №2324927 С2 МПК G01N 27/02, G01R 35/00. Способ калибровки рН-метров и устройство для его осуществления /А.К.Родионов // Изобретения. 2008. №14.
2. Родионов А.К. Метод калибровки рН-метров с использованием эталонных растворов с малой удельной электропроводностью // Теплоэнергетика. 2011. № 7. С. 41 – 47.
3. Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М. Рекомендации по определению электрической проводимости и значения рН для некоторых растворов. М.: ВТИ, 1985.
4. Родионов А.К., Карашук С.А. Экспериментальные исследования влияния электропроводности среды на качество работы рН-метров // Теплоэнергетика. 2013. №7. С. 1 – 6. (Готовится к печати).
5. Monitor AMI Sodium P Руководство пользователя // www.technoanalyt.ru.
6. Родионов А.К. Методика измерения метрологических характеристик датчика растворенного кислорода // Теплоэнергетика. 2009. № 7. С. 2 – 6.
7. Родионов А.К. Экспериментальная оценка измерительной характеристики анализатора натрия в области малых значений его концентраций // Теплоэнергетика. 2012. № 10. С.71 – 77.