

## Метод калибровки рН-метров с использованием эталонных растворов с малой удельной электропроводностью

Родионов А.К., инж.

ООО «Взор»<sup>1</sup>

**Предложена методика получения эталонных растворов с малой удельной электропроводностью, воспроизводящих значения рН как в кислой, так и в щелочной областях. Получены оценки максимальной возможной погрешности воспроизведения рН данных растворов.**

Химический контроль качества технологических вод в теплоэнергетике предполагает определение показателя рН как одного из важнейших параметров, характеризующих коррозионную активность водной среды и оптимальность режимов водоподготовки.

Обычно измерение рН основано на использовании стеклянного ионоселективного электрода, чувствительного к ионам водорода. Измерение потенциала электрода относительно вспомогательного (опорного) электрода непосредственно дает информацию о значении рН контролируемой среды [1].

Аналитическая практика подтвердила высокие метрологические характеристики подобного метода измерений. Большой динамический диапазон, селективность, хорошая точность, стабильность и воспроизводимость измерений обеспечили рН-метрам, оснащенным стеклянным рН-электродом, широкое распространение, в том числе и в теплоэнергетике [2].

Специфика химического контроля в теплоэнергетике обусловлена исключительно высокой чистотой контролируемой воды. Электропроводность  $\chi$  воды на атомных станциях составляет 0,06 мкСм/см, т.е. приближается к электропроводности теоретически чистой воды (0,055 мкСм/см). Для обычных тепловых электростанций типовыми значениями являются 0,3...0,5 мкСм/см, что существенно ниже электропроводности дистиллированной воды (5 мкСм/см).

Измерение показателя рН подобных сверхчистых вод, как правило, осуществляется в потоке контролируемой жидкости, что исключает влияние загрязняющих веществ, способных попасть из воздуха (в первую очередь углекислого газа).

Тем не менее существуют проблемы, обусловленные, по-видимому, спецификой работы датчиков в слабопроводящей среде. Известно, что показания рН-метров на сверхчистой воде долго устанавливаются. Кроме того, иногда можно наблюдать необъяснимое изменение показаний, а в некоторых случаях аномальные показания приборов, т.е. такие значения рН, какие в

принципе не могут быть у воды с данной электропроводностью.

Калибровка рН-метров осуществляется с помощью буферных растворов, которые являются эталонами с точно известными и хорошо воспроизводимыми значениями рН. Однако  $\chi$  буферных растворов составляет более 1000 мкСм/см, т.е. существенно превосходит электропроводность контролируемой воды в теплоэнергетике. Вопрос о том, сохраняет ли свои характеристики измерительная электродная пара в слабопроводящей среде, является, по существу, открытым.

В изобретении [3] предлагается способ калибровки рН-метров непосредственно в потоке контролируемой среды. При этом в среду дозируют аммиак с изменяющейся в 1,5—2,0 раза концентрацией и измеряют электропроводность и температуру исходной и Н-катионированной проб. Результаты измерений, в том числе и показания калибруемого прибора, обрабатывают на ЭВМ. Конечный результат этой процедуры — вычисление истинного значения рН среды, которое в дальнейшем устанавливается на индикаторе прибора.

Без сомнения, предложенный способ позволяет существенно повысить качество измерений рН слабопроводящей среды. Однако он не всегда удобен из-за трудоемкости самой процедуры калибровки, а также из-за того, что для расчетов требуется определенная модель контролируемой среды, которая не всегда адекватна реальной.

Обычно калибровка по эталонам технически более проста, понятна и может быть при необходимости повторена многократно при постоянных условиях. Поэтому получение эталонов рН, имеющих электропроводность, близкую к электропроводности воды в теплоэнергетике, — актуальная практическая задача.

В [4] предложены способ калибровки рН-метров и устройство для его осуществления, в котором воспроизводятся слабопроводящие растворы с известным значением рН. Суть предложенного метода заключается в том, что высокоочищенную на ионообменниках воду насыщают парами легколетучего вещества, раствор которого обладает кислотными или щелочными

<sup>1</sup>603106, г. Нижний Новгород, а/я 253. ООО «Взор».

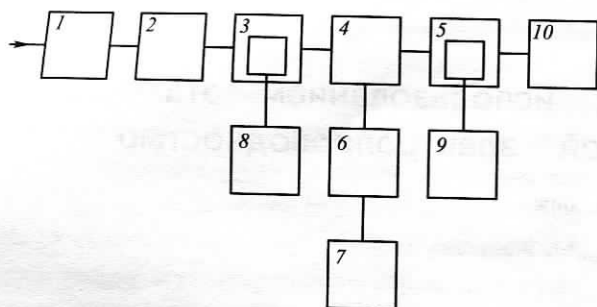


Рис. 1. Схема устройства для получения слабопроводящих растворов с известным значением рН.

1 — устройство регулирования скорости потока; 2 — блок фильтрации; 3, 5 — проточные ячейки с датчиками электропроводности; 4 — смешительная камера; 6 — газодиффузионный канал; 7 — емкость с легколетучим веществом; 8, 9 — кондуктометры А и В; 10 — калибруемый рН-метр

свойствами. Такими веществами могут быть аммиак, уксусная или соляная кислота и т.п. Значение рН получаемого однокомпонентного раствора, как правило, однозначно связано с его электропроводностью. Поэтому, зная эту связь, можно получить точное значение рН данного раствора, осуществляя только измерение  $\chi$ . Измерение электропроводности водных растворов, даже слабопроводящих, не вызывает каких-либо принципиальных затруднений и характеризуется высокими точностью и воспроизводимостью. Столь же точными и надежными, как данные по электропроводности, в этом случае должны быть и получаемые значения рН раствора.

Возможная схема реализации устройства, позволяющего воспроизводить слабопроводящие растворы с известным значением рН, показана на рис. 1. Блок фильтрации предназначен для получения глубоководной обессоленной воды и выполняется с использованием ионообменных колонок по классической схеме — колонка с активированным углем, далее с катионом, с анионом и колонка со смесью смол [5]. Контроль степени очистки осуществляется кондуктометром А. Затем очищенная вода поступает в смешительную камеру, где смешивается с парами легколетучего вещества, попадающего в камеру из специальной емкости по отдельному газодиффузионному каналу. Последний может представлять собой просто отрезок трубопровода. Изменяя длину и диаметр этого канала, можно регулировать скорость поступления паров в смешительную камеру. Растворяясь в воде, пары легколетучего вещества создают раствор с определенным значением рН, которое рассчитывается на основе измерения электропроводности, выполненного кондуктометром В. Некоторые особенности технической реализации смешительной камеры и емкости с легколетучим веществом описаны в [6].

Степень насыщения воды легколетучим веществом, а следовательно, и электропроводность получаемых

растворов, можно менять, варьируя концентрацию вещества в емкости, параметры газодиффузионного канала и регулируя скорость потока воды.

В предлагаемом методе воспроизведения слабопроводящих растворов с известным значением рН принципиальным является вопрос о точности воспроизведения рН. В теплоэнергетике предъявляются достаточно жесткие требования к качеству рН-метрических измерений. Максимальная погрешность обычно составляет  $\pm 0,05$  рН. Очевидно, что погрешность воспроизведения эталонов рН, предназначенных для проверки и калировки рН-метров, должна быть в 2—3 раза меньше этого значения.

С учетом возможности использования высокочистых реактивов, а также того, что насыщение воды осуществляется парами (что значительно уменьшает вероятность загрязнения), основными факторами, определяющими погрешность воспроизведения рН, можно считать погрешность, обусловленную неидеальностью (загрязненностью) исходной воды (которая используется для приготовления раствора), и погрешность измерения электропроводности.

Далее проводится анализ влияния этих факторов.

Необходимо отметить, что возможность использования ионных равновесий в растворе для различных практических задач, а также связь между  $\chi$  раствора и его рН неоднократно рассматривались ранее [7—10]. Все они базируются на фундаментальных уравнениях электрохимии — электронейтральности раствора и материального баланса по каждой компоненте, присутствующей в растворе, а также на известных соотношениях для электропроводности раствора и констант диссоциации [11]. Эти уравнения и соотношения, а также принятые в указанных работах модельные представления водных растворов используются и в настоящей работе. Конечная цель исследования — решение вопроса о точности воспроизведения рН растворов, предлагаемых для калировки рН-метров.

Принимается, что в случае сильноразбавленных растворов активности и концентрации совпадают, поэтому в дальнейшем для определенности будем оперировать концентрациями. Сначала рассматривается вещество, создающее щелочной раствор (например, аммиак или летучий амин). Тогда в растворе будут присутствовать три иона — катион  $M^+$  (который считается одновалентным), катион водорода  $H^+$  и ион гидроксила  $OH^-$ . Концентрации (моль/дм<sup>3</sup>) катионов  $M^+$  и  $H^+$  обозначаются  $m$  и  $\zeta$ , а концентрация иона гидроксила записывается в виде  $K_w/\zeta$  [где  $K_w$  — ионное произведение воды, (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>].

Удельная электропроводность данного раствора  $\chi$  (мкСм/см) равна:

$$\chi = \beta \left( \lambda_{H^+} \zeta + \lambda_{OH^-} \frac{K_w}{\zeta} + \lambda_{M^+} m \right),$$

где  $\beta$  — постоянный нормирующий коэффициент, зависящий от выбранных размерностей входящих в уравнение величин;  $\lambda_{H^+}$ ,  $\lambda_{OH^-}$ ,  $\lambda_{M^+}$  — ионные электропроводности,  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ .

Так как  $\zeta + m = K_w/\zeta$  (уравнение электронейтральности раствора), то выражение для электропроводности будет иметь вид

$$\chi = \beta \left[ (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \zeta + (\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}) K_w/\zeta \right]. \quad (1)$$

В результате решения уравнения (1) относительно переменной  $\zeta$  и логарифмирования получается следующее:

$$\text{pH} = -\lg \zeta = 7 - \lg \left( \frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \right); \quad (2)$$

$$\text{pH} = -\lg \zeta = 7 - \lg \left( \frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \right), \quad (3)$$

$$\text{где } p = \frac{10^7 \chi}{\beta (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+})}; \quad q = \frac{\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}}{\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}} K_w \cdot 10^{14}.$$

Выражения (2) и (3) определяют соотношения между pH и электропроводностью щелочного раствора.

Численное значение коэффициента  $\beta$  можно вычислить по известной электропроводности теоретически чистой воды при температуре 25 °С, равной 0,055 мкСм/см. В этом случае концентрации ионов водорода и гидроксидов равны между собой и составляют  $\sqrt{K_w(25)} = 1,004 \cdot 10^{-7}$ . Тогда легко показать, что

$$\beta = \frac{0,05478 \cdot 10^7}{\lambda_{H^+}(25) + \lambda_{OH^-}(25)},$$

где  $\lambda_{H^+}(25)$ ,  $\lambda_{OH^-}(25)$  — электропроводности ионов при 25 °С,  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ .

Выражение для  $p$  приобретает вид

$$p = 18,25 \chi \frac{\lambda_{H^+}(25) + \lambda_{OH^-}(25)}{\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}}.$$

Следует отметить, что выражение (3) применимо только тогда, когда расчеты с его использованием дают  $\text{pH} \geq 7$ . В противном случае решения не имеют физического смысла в силу того, что формально они соответствуют отрицательной концентрации катиона. Существование решений (3) зависит от значения электропроводности катиона. Так, например, для катиона  $\text{Na}^+$

для электропроводности  $\chi = 0,055$  мкСм/см при температуре 25 °С расчет по (2) дает значение  $\text{pH} = 7,08$ , а по выражению (3) —  $\text{pH} = 7$ . Оба решения имеют физический смысл. В первом случае это раствор  $\text{NaOH}$ , а во втором — чистая вода. Можно показать, что минимальное значение электропроводности, равное 0,05476 мкСм/см, достигается не для абсолютно чистой воды, а для раствора с  $\text{pH} = 7,04$ . Таким образом, в общем случае для щелочного раствора зависимость  $\text{pH}(\chi)$  является неоднозначной. Эта неоднозначность наблюдается в узкой зоне значений  $\chi$ , близких к электропроводности теоретически чистой воды. Неоднозначность более выражена для катионов, имеющих значение  $\lambda_{M^+}$  меньше электропроводности катиона натрия, и совсем отсутствует, например, для иона аммония.

Пусть исходная вода, которая используется для приготовления щелочного раствора, очищена не полностью и в ней присутствуют электропроводящие примеси, представленные катионом  $X^+$  с концентрацией  $x$  и электропроводностью  $\lambda_{X^+}$  и анионом  $Y^-$  с концентрацией  $y$  и электропроводностью  $\lambda_{Y^-}$ .

Предполагается также, что концентрация примесных ионов не изменяется при растворении дополнительного вещества. Тогда можно записать следующее выражение для электропроводности щелочного раствора, который готовится на данной воде:

$$\chi = \beta \left( \lambda_{H^+} \zeta + \lambda_{OH^-} K_w/\zeta + \lambda_{M^+} m + \lambda_{X^+} x + \lambda_{Y^-} y \right).$$

С учетом уравнения электронейтральности раствора  $\zeta + m + x = K_w/\zeta + y$  выражение для  $\chi$  можно переписать в виде

$$\chi = \beta \left[ (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \zeta + (\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}) K_w/\zeta + (\lambda_{X^+} - \lambda_{M^+}) x + (\lambda_{Y^-} + \lambda_{M^+}) y \right].$$

Обозначив

$$\xi_b = \beta \left[ (\lambda_{X^+} - \lambda_{M^+}) x + (\lambda_{Y^-} + \lambda_{M^+}) y \right], \text{ получим}$$

$$\chi - \xi_b = \beta \left[ (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \zeta + (\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}) K_w/\zeta \right]. \quad (4)$$

Очевидно, что уравнение (4) идентично выражению (1), определяющему связь между электропроводностью и концентрацией ионов водорода для раствора, приготовленного на чистой воде, за исключением члена  $\xi_b$ .



Поправка  $\xi_b$  зависит от концентраций и значений  $\chi$  малых примесей в очищенной воде и поэтому трудно-определима и в большинстве случаев неизвестна. Следует также отметить, что величина  $\xi_b$  может быть как положительной, так и отрицательной.

Представляет интерес оценка максимально возможной погрешности воспроизведения рН приготовленного раствора в условиях, когда значение  $\xi_b$  неизвестно и для расчета рН используются выражения (2) и (3). При этом предполагается также, что электропроводность  $\chi_{исх}$  исходной очищенной воды, на которой готовится раствор, известна.

Далее определяются экстремумы величины  $\xi_b$  по априори неизвестным параметрам  $x, y, \lambda_{X^+}, \lambda_{Y^-}$  при условии  $\chi_{исх} = \text{const}$ .

Вводится обозначение  $\Delta = x - y$ . Тогда выражение для  $\xi_b$  имеет вид

$$\xi_b = \beta \left( \lambda_{X^+} x + \lambda_{Y^-} y - \lambda_{M^+} \Delta \right). \quad (5)$$

С учетом условия электронейтральности раствора исходной воды

$$\zeta_{исх} + x = K_w / \zeta_{исх} + y, \quad (6)$$

где  $\zeta_{исх}$  — концентрация ионов водорода в исходной воде, электропроводность исходной воды запишется следующим образом:

$$\chi_{исх} = \beta \left[ \lambda_{H^+} \zeta_{исх} + \lambda_{OH^-} (\zeta_{исх} + \Delta) + \lambda_{X^+} x + \lambda_{Y^-} y \right]. \quad (7)$$

Выражая отсюда сумму двух последних членов и подставляя в (5), легко получить:

$$\xi_b = \chi_{исх} - \beta \left[ \lambda_{H^+} \zeta_{исх} + \lambda_{OH^-} (\zeta_{исх} + \Delta) + \lambda_{M^+} \Delta \right].$$

Из (6) следует, что  $\Delta = (K_w / \zeta_{исх}) - \zeta_{исх}$ , и выражение для  $\xi_b$  приобретает вид

$$\xi_b = \chi_{исх} - \beta \left[ \left( \lambda_{H^+} - \lambda_{M^+} \right) \zeta_{исх} + \left( \lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+} \right) K_w / \zeta_{исх} \right]. \quad (8)$$

Таким образом,  $\xi_b$  зависит только от одного неопределенного параметра — концентрации ионов водорода в исходной воде. Второй член правой части выражения (8) всегда положителен и имеет единственный минимум, соответствующий максимуму функции  $\xi_b$ . Условие этого экстремума —  $\partial \xi_b / \partial \zeta_{исх} = 0$ . После дифференцирования выражения (8) с учетом того, что  $\partial \chi_{исх} / \partial \zeta_{исх} = 0$ , получается значение  $\zeta_{исх}^{\max} =$

$$= \sqrt{\frac{\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}}{\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}}} K_w, \quad \text{соответствующее максимуму}$$

функции  $\xi_b$ . Значение функции в точке максимума будет равно

$$\xi_b^{\max} = \chi_{исх} - 2\beta \sqrt{\left( \lambda_{H^+} - \lambda_{M^+} \right) \left( \lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+} \right) K_w},$$

что легко преобразовать к виду

$$\xi_b^{\max} = \chi_{исх} - \beta \left( \lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-} \right) \sqrt{\left( 1 - \varepsilon_b^2 \right) K_w}, \quad (9)$$

$$\text{где } \varepsilon_b = 1 - 2 \frac{\lambda_{OH^-} + \lambda_{M^+}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}}.$$

Оценки показывают, что во многих случаях параметр  $\varepsilon_b$  весьма мал. Действительно, если катион  $M^+$  является катионом аммония, то для 25 °C  $\varepsilon_b = 0,00803$ .

Тогда приближенно  $\xi_b^{\max} = \chi_{исх} - \beta \left( \lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-} \right) \sqrt{K_w}$ .

Учитывая, что второй член в данном выражении — это электропроводность теоретически чистой воды

$$\chi_{т.ч.в} = \beta \left( \lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-} \right) \sqrt{K_w}, \quad \text{получаем}$$

$$\xi_b^{\max} = \chi_{исх} - \chi_{т.ч.в}. \quad (10)$$

При этом концентрация ионов водорода в исходной воде, соответствующая максимуму  $\xi_b$ , будет равна

$$\xi_{исх}^{\max} = 0,992 \sqrt{K_w}. \quad \text{Это значит, что максимальное значение}$$

$\xi_b^{\max}$  для насыщения воды аммиаком достигается тогда, когда примесь в воде представляет собой просто раствор нейтральной соли.

Кроме того, максимальное значение  $\xi_b^{\max}$  не зависит от конкретного вида примесей, содержащихся в исходной воде, и слабо зависит от вида вещества, растворимого в этой воде, т.е. от величины  $\varepsilon_b$ .

Очевидно, что, когда значение параметра  $\varepsilon_b$  не приближается к нулю, необходимо использовать точную формулу (9).

Минимальное значение функции  $\xi_b^{\min}$  может быть отрицательным при условии  $\lambda_{X^+} - \lambda_{M^+} < 0$ , а при достаточно малом  $\lambda_{X^+}$  превзойти по модулю  $\xi_b^{\max}$ . Минимальное значение не соответствует локальному экстремуму и не находится из условия равенства нулю производной. Это означает, что  $\xi_b^{\min}$  достигается на

границе области существования функции, что (в соответствии с определением функции  $\xi_b$ ) отвечает условию  $y = 0$ , т.е. наличие примеси в исходной воде обусловлено какой-либо щелочью. С учетом указанного условия из (7) можно получить:

$$\chi_{\text{исх}} = \beta \left[ (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \zeta_{\text{исх}} + (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{X}^+}) x \right].$$

Выражая отсюда  $x$  и подставляя в (5), будем иметь:

$$\xi_b^{\min} = \frac{\lambda_{\text{X}^+} - \lambda_{\text{M}^+}}{\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{X}^+}} \left[ \chi_{\text{исх}} - \beta (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \zeta_{\text{исх}} \right].$$

Как видно из полученного выражения, величина  $\xi_b$  в этом случае зависит от конкретного вида примеси в исходной воде, а точнее от электропроводности  $\lambda_{\text{X}^+}$  примесного катиона  $x$ . Поэтому для получения численных оценок необходимо сделать определенные предположения о составе примеси. Реально, например, предположить, что примесь обусловлена катионом натрия. Натрий всегда содержится в воде и при недостаточной эффективности работы ионообменного фильтра появляется и в очищенной воде. К тому же  $\lambda_{\text{Na}^+}$  иона натрия ниже электропроводности иона аммония. Поэтому при насыщении воды, содержащей ион натрия, аммиаком значение  $\xi_b$  действительно может стать отрицательным. Результаты более подробных расчетов показали, тем не менее, что величина  $\xi_b^{\min}$ , обусловленная загрязнением исходной воды ионами натрия, по модулю почти в 2 раза меньше, чем  $\xi_b^{\max}$ , обусловленная только соляным загрязнением исходной воды, при условии одинаковой  $\chi_{\text{исх}}$  в том и другом случае. В силу указанного обстоятельства в дальнейшем для оценки максимально возможной погрешности воспроизведения рН щелочного раствора используется только  $\xi_b^{\max}$  в соответствии с (10).

Приведенный анализ выполнялся в предположении, что примеси в исходной воде представлены одним катионом и одним анионом. Можно показать, что выводы не изменятся и для  $\xi_b^{\max}$  также будут справедливы формулы (9), (10), если в растворе находятся  $n$  катионов и  $n$  анионов с концентрациями  $\{x_i\}_{i=1, n}$ ,  $\{y_i\}_{i=1, n}$  и электропроводностями

$$\left\{ \lambda_{x_i}^+ \right\}_{i=1, n}, \left\{ \lambda_{y_i}^- \right\}_{i=1, n}. \text{ В этом случае}$$

$$\begin{aligned} \xi_b &= \beta \sum_{i=1}^n \left[ (\lambda_{\text{X}_i^+} - \lambda_{\text{M}^+}) x_i + (\lambda_{\text{Y}_i^-} + \lambda_{\text{M}^+}) y_i \right] = \\ &= \beta \sum_{i=1}^n (\lambda_{\text{X}_i^+} x_i + \lambda_{\text{Y}_i^-} y_i) - \beta \lambda_{\text{M}^+} \Delta, \end{aligned}$$

$$\text{где } \Delta = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i).$$

Первый член выражается через электропроводность исходной воды  $\beta \sum_{i=1}^n (\lambda_{\text{X}_i^+} x_i + \lambda_{\text{Y}_i^-} y_i) = \chi_{\text{исх}} - \beta (\lambda_{\text{H}^+} \zeta_{\text{исх}} + \lambda_{\text{OH}^-} K_w / \zeta_{\text{исх}})$ , и с учетом  $\Delta = K_w / \zeta_{\text{исх}} - \zeta_{\text{исх}}$  снова получается уравнение (8).

Учитывая то, что в уравнение (4), связывающее концентрацию ионов водорода и электропроводность, величина  $\xi_b$  входит как аддитивная поправка к значению  $\chi$ , оценку максимально возможной погрешности воспроизведения  $\Delta \text{pH}_{\text{max}}$  можно найти как разность:

$$\Delta \text{pH}_{\text{max}} = \text{pH}(\chi) - \text{pH}(\chi + \xi_b^{\max}), \quad (11)$$

где  $\xi_b^{\max}$  рассчитывается по формуле (10), а  $\text{pH}(\chi)$  — по формуле (2) или (3).

Далее следует оценить влияние погрешности измерения электропроводности приготовленного раствора на точность определения рН.

Пределы абсолютной погрешности измерения электропроводности, равной разности измеренного и истинного значений  $\Delta_\chi = \chi_{\text{изм}} - \chi_{\text{ист}}$ , обычно записываются в виде  $\Delta_\chi = \pm (a\chi + b)$ , где  $a$  и  $b$  — постоянные положительные числа, которые могут быть названы мультипликативной и аддитивной составляющими погрешности. Поэтому погрешность воспроизведения рН, обусловленную погрешностью определения  $\chi$ , можно также найти по формуле (11), где вместо  $\xi_b^{\max}$  следует подставить  $\xi_{\text{экр}} = |\Delta_\chi| = a\chi + b$ .

Все сказанное относится к щелочному раствору, который создавался растворением щелочного реагента в высокоочищенной воде. Аналогичные соотношения справедливы и для кислого раствора, получаемого растворением одновалентной кислоты в воде высокой чистоты. Такой кислотой может быть уксусная, муравьиная, соляная либо другая кислота. В этом случае в растворе наряду с ионами гидроксила и водорода присутствует одновалентный анион кислоты  $\text{A}^-$ . Формулы, описывающие искомые соотношения для кислого раствора, могут быть получены как прямым расчетом, так и путем преобразования приведенных выше формул для щелочного раствора простой заменой  $\lambda_{\text{M}^+}$  на  $\lambda_{\text{A}^-}$ . Возможность такого преобразования следует из того, что анион кислоты формально может быть представ-

лен как катион, имеющий отрицательную концентрацию. Связь между электропроводностью раствора и концентрацией ионов водорода будет задаваться уравнением

$$\chi = \beta \left[ \left( \lambda_{H^+} + \lambda_{A^-} \right) \zeta + \left( \lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-} \right) K_w / \zeta \right],$$

а соотношение между рН и  $\chi$  будет иметь следующий вид:

$$pH = -\lg \zeta = 7 - \lg \left( \frac{p_a}{2} + \sqrt{\frac{p_a^2}{4} - q_a} \right), \quad (12)$$

где 
$$p_a = 18,25 \chi \frac{\lambda_{H^+}(25) + \lambda_{OH^-}(25)}{\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}}; \quad q_a =$$

$$= \frac{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}} K_w \cdot 10^{14}; \quad \lambda_{A^-} \text{ — электропроводность}$$

аниона кислоты.

Для максимально возможной погрешности воспроизведения рН также будет справедлива формула (11), при этом вместо  $\xi_b^{\max}$  следует подставлять:

$$\begin{aligned} \xi_a^{\max} &= \chi_{\text{исх}} - \beta \left( \lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-} \right) \sqrt{\left( 1 - \varepsilon_a^2 \right) K_w} = \\ &= \chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{т.ч.в}} \sqrt{\left( 1 - \varepsilon_a^2 \right)}, \quad (13) \end{aligned}$$

где 
$$\varepsilon_a = 1 - 2 \frac{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}}{\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}}.$$

Нужно отметить, что значение параметра  $\varepsilon_a$  для кислого раствора, в отличие от щелочного, обычно не близко к нулю. Например, для уксусной кислоты при 25 °С  $\varepsilon_a = 0,4257$ . Однако значение  $\xi_a^{\max}$  не зависит от конкретных примесей, содержащихся в воде, а определяется только видом кислоты, которую растворяют в воде (более точно — от  $\lambda_{A^-}$ ), поэтому оно всегда может быть получено расчетным путем.

Случай возможного отрицательного значения  $\xi_a$ , по модулю превосходящего  $\xi_a^{\max}$ , также не рассматривается, так как он маловероятен (особенно при использовании уксусной кислоты для воспроизведения кислого раствора).

Далее проводится оценка максимально возможной погрешности воспроизведения значений рН различных растворов для температуры 25 °С. При необходимости по приведенным формулам расчеты можно выполнить и для других значений температуры, учитывая, что от этого параметры зависят ионное произведение воды

$K_w$  и электропроводности ионов. Считается, что погрешности, обусловленные неидеальностью исходной воды и неточностями измерения  $\chi$ , независимы. Тогда общая погрешность воспроизведения рН раствора будет рассчитываться по формуле (11), в которой функция рН( $\chi$ ) для щелочного раствора определяется выражением (2), а для кислого — по (12). В качестве  $\zeta$  используется величина  $\xi^{\max} = \xi_{a(b)}^{\max} + |\Delta_\chi|$ , где  $\xi_a^{\max}$  определена формулой (10), а  $\xi_a^{\max}$  — формулой (13). Кроме того, полагается, что в силу разбавленности растворов при расчетах возможно использование предельных значений электропроводностей соответствующих ионов [12].

Интервал погрешностей кондуктометрических измерений  $\Delta_\chi$  для прецизионных приборов может быть достаточно малым, и вполне реально оценивать его как  $|\Delta_{\chi 1}| = 0,01\chi + 0,001$ . Для типового лабораторного кондуктометра достижимы значения  $|\Delta_{\chi 2}| = 0,015\chi + 0,003$ , которые служат исходными данными для последующих расчетов.

На рис. 2, а, б показан график зависимости верхней границы погрешности  $\Delta pH$  (модуль максимально возможной погрешности) воспроизведения водородного показателя для раствора аммиака от  $\chi$  получаемого раствора. Аналогичные кривые для раствора уксусной кислоты представлены на рис. 2, в, г.

Видно, что значение верхней границы погрешности воспроизведения рН уменьшается по мере повышения  $\chi$  раствора. Это очевидно, так как с увеличением количества растворяемого летучего вещества снижается относительное влияние загрязняющих примесей, содержащихся в исходной воде. Можно показать, что предельное значение погрешности определяется мультипликативной составляющей погрешности кондуктометрических измерений и будет равно

$$\Delta pH^{\text{предел}} = \lim_{\chi \rightarrow \infty} \Delta pH = \frac{\Delta_\chi}{\chi} \lg e = 0,434 a.$$

Для  $\Delta_\chi = \Delta_{\chi 1}$  значение  $\Delta pH^{\text{предел}} = 0,0043$ , а для  $\Delta_\chi = \Delta_{\chi 2}$  —  $\Delta pH^{\text{предел}} = 0,0065$ .

Для кислого раствора (уксусная кислота) верхняя граница воспроизведения рН существенно выше, чем для щелочного (аммиак). Это объясняется возможным присутствием щелочных загрязнений в исходной воде, не фиксируемых кондуктометрически. Действительно, как указывалось ранее, при определенных загрязнениях исходной воды функция рН( $\chi$ ) может быть неоднозначной. При этом вода, обладая электропроводностью теоретически чистой воды 0,055 мкСм/см, может быть загрязнена и иметь значение рН > 7 (например, 7,08). Это приводит к дополнительным погрешностям и к увеличению верхней границы погрешности воспроизведения рН для кислого раствора. Предельные



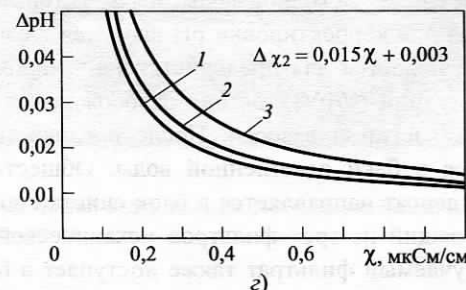
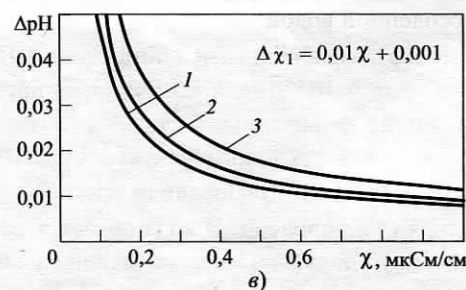
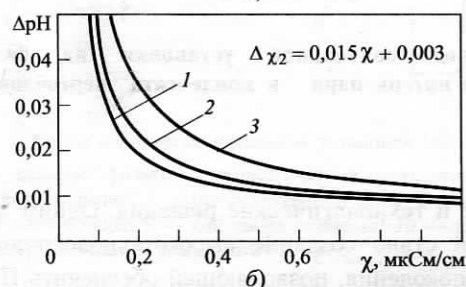
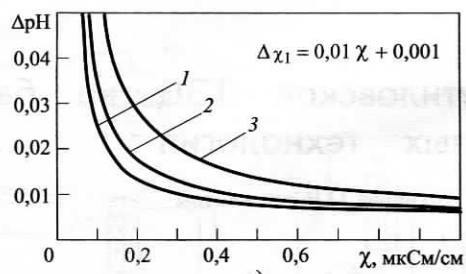


Рис. 2. Верхняя граница погрешности воспроизведения значения водородного показателя  $\Delta pH$  в зависимости от  $\chi$  аммиачного раствора (а, б) и раствора уксусной кислоты (в, г) при различных  $\chi_{исх}$  для двух значений погрешности кондуктометрических измерений  $\Delta\chi_1$  и  $\Delta\chi_2$ .

$\chi_{исх}$ , мкСм/см: 1 — 0,058; 2 — 0,06; 3 — 0,065

значения погрешностей при больших  $\chi$  такие же, как для щелочного раствора.

Полученные результаты могут быть оценены с позиций возможностей использования предлагаемых эталонов для контроля и калибровки рН-метрических приборов в теплоэнергетике. Как правило, точность эталонов должна быть в 2—3 раза выше, чем проверяемых с их помощью приборов. Максимальная погрешность измерения должна быть  $\pm 0,05$  рН, поэтому необходимо, чтобы эталоны воспроизводились с погрешностью, не превышающей  $\pm 0,025$  рН. Если погреш-

ность кондуктометрических измерений находится на уровне  $\Delta\chi_1$ , а  $\chi_{исх} \leq 0,058$  мкСм/см, то погрешность воспроизведения эталонных растворов, не превышающая  $\pm 0,025$  рН, достижима для растворов аммиака с  $\chi > 0,1$ , а для растворов уксусной кислоты с  $\chi > 0,2$  мкСм/см. Если же погрешность кондуктометрических измерений  $\Delta\chi_2$  (хуже  $\Delta\chi_1$ ), то значения рН воспроизводятся с погрешностью не более  $\pm 0,025$  рН для растворов аммиака с  $\chi > 0,15$ , а для растворов уксусной кислоты — с  $\chi > 0,25$  мкСм/см.

Указанные погрешности воспроизведения эталонов — максимально возможные и являются верхней границей. На практике они могут быть и меньше.

Таким образом, полученные результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что растворы, приготовленные растворением легколетучего вещества в потоке глубоководной воды, могут использоваться как эталоны для поверки и калибровки промышленных рН-метров. Диапазон электропроводностей данных эталонов соответствует диапазону электропроводности контролируемой среды на предприятиях теплоэнергетики. Это дает возможность проверять приборы в условиях, максимально приближенных к реальным.

Можно также отметить, что методика с использованием предложенных растворов широко используется на предприятии ООО «Взор» при проведении разработок приборов рН-метрического контроля.

#### Список литературы

1. Кантере В.М., Казаков А.В., Кулаков М.В. Потенциометрические и титриметрические приборы. М.: Машиностроение, 1970.
2. Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях / Под ред. О.И. Мартыновой. М.: Энергия, 1980.
3. Пат. RU № 2244294 C2 МПК G 01 N 27/00, G 01 R 35/00. Способ калибровки рН-метров / Е.Н. Бушуев, Е.В. Козюлина, Б.М. Ларин, М.Ю. Опарин // Изобретения. 2005. № 1.
4. Пат. RU № 2324927 C2 МПК G 01 N 27/02, G 01 R 35/00. Способ калибровки рН-метров и устройство для его осуществления / А.К. Родионов // Изобретения. 2008. № 14.
5. ОСТ 34-70-953.2-88. Воды производственные для электростанций. Метод приготовления очищенной воды для химического анализа. М.: Минэнерго, 1988.
6. Пат. RU № 61439 U1 МПК G 05 D 11/00. Дозирующее устройство в проточной среде / А.К. Родионов // Изобретения. 2007. № 6.
7. Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М. Рекомендации по определению электрической проводимости и значения рН для некоторых растворов. М.: ВТИ, 1985.
8. Определение концентрации фосфатов в котловой воде путем измерения электропроводности / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, Ю.Ю. Тихомирова, С.В. Киет // Теплоэнергетика. 2008. № 7. С. 21—27.
9. Расчетный метод определения потенциально кислых веществ в питательной воде прямоточных котлов / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев, А.Б. Ларин и др. // Теплоэнергетика. 2008. № 4. С. 38—41.
10. Бушуев Е.Н. Математическое моделирование ионных равновесий водного теплоносителя с использованием измерений электропроводности и рН // Теплоэнергетика. 2009. № 7. С. 13—18.
11. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991.