

## Методика измерения метрологических характеристик датчика растворенного кислорода

Родионов А.К., инж.

ООО «Взор»<sup>1</sup>

**Предложена и математически обоснована методика измерения такой характеристики датчика растворенного кислорода, как линейность. В качестве примера использования предложенной методики представлены результаты экспериментального исследования одного из серийно выпускаемых анализаторов растворенного кислорода.**

Контроль содержания растворенного кислорода является важнейшей технологической операцией на предприятиях теплоэнергетики. Это связано с необходимостью защиты от коррозии металла оборудования. Максимальное содержание кислорода в технологических водах нормируется весьма жестко и не должно превышать нескольких микрограмм на килограмм жидкости. Химические методы анализа в этих условиях являются весьма трудоемкими и подчас приводят к значительным погрешностям.

Современные аналитические приборы позволяют существенно повысить качество измерений этого важнейшего параметра, предоставляя технологам значительно больше возможностей для объективной оценки процессов, происходящих в системе водоподготовки [1]. Наряду со снижением трудоемкости измерительного процесса и повышением его точности появляется возможность реализации непрерывного контроля.

Метрологические характеристики анализатора растворенного кислорода всецело зависят от его датчика, который должен обеспечить линейное преобразование измеряемой величины в широком диапазоне ее изменения и в широком температурном диапазоне при возможном воздействии различных искажающих факторов. В связи с этим вопрос корректной оценки погрешностей измерения кислородного датчика весьма актуален. В стандартной методике проверки газоанализатора предлагается использовать эталоны — поверочные

газовые смеси (ПГС). Как правило, исчерпывающей считается проверка в трех точках измерительного диапазона — на начальном участке (0...10 % диапазона), среднем (45...55 % диапазона) и конечном (85...100 % диапазона). Даже при такой трехточечной оценке по диапазону использование ПГС для проверки датчика растворенного кислорода является весьма трудоемкой процедурой. Это связано с необходимостью насыщения соответствующей ПГС водной среды, контроль которой осуществляется датчиком. Возможно измерение в газовой фазе, но перенос результатов измерения характеристик датчика в газовой фазе на характеристики в водной среде будет корректным только при специальном его обосновании. В некоторых случаях желательна более подробная информация о поведении датчика в точках, промежуточных к указанным ранее диапазонам. Подобная необходимость возникает, например, при оценке влияния на датчик различных искажающих факторов, в частности растворенных электроактивных газов, различных летучих неорганических и органических соединений, способных проникать через газопроницаемую мембрану и в той или иной степени воздействовать на работу датчика. Немаловажными являются оценка верхней и нижней измерительных границ по кислороду и определение факторов, влияющих на эти границы.

Одна из важнейших и для практики почти исчерпывающая характеристика датчика — его линейность, проверка которой с помощью ПГС весьма затруднительна. Необходимо иметь в своем распоряжении зна-

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

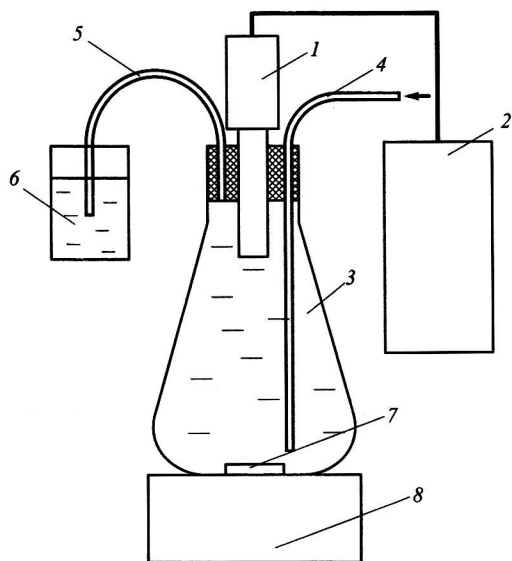


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для проверки линейности кислородного датчика.

1 — кислородный датчик; 2 — блок преобразовательный с индикатором измеренной концентрации растворенного кислорода; 3 — сосуд с контролируемой водой; 4 — капиллярный ввод для подачи реагента; 5 — капиллярный ввод для слива избыточной жидкости; 6 — водяной затвор; 7 — магнитная мешалка; 8 — основание магнитной мешалки

чительное количество ПГС. Кроме того, как показывает опыт, проверить работоспособность датчика в диапазоне микрограммовых концентраций кислорода с помощью ПГС не представляется возможным просто из-за отсутствия соответствующих ПГС.

На предприятии «Взор» с 1996—1997 гг. используется весьма эффективная, по мнению авторов, методика проверки линейности датчика в широком диапазоне концентраций растворенного кислорода.

Методика может быть реализована в двух вариантах. Суть одного из них заключается в следующем. Датчик помещается в сосуд (рис. 1), заполненный водой, в которой растворен кислород в концентрации, превышающей ожидаемую верхнюю границу измерительного диапазона датчика. Для исключения попадания внутрь кислорода воздуха сосуд тщательно герметизируется. Делается два капиллярных ввода, через один из которых будет подаваться реагент, а через другой осуществляться слив избыточной жидкости. Далее вода в сосуде приводится в движение магнитной мешалкой, и через определенное время фиксируются установившиеся показания кислородомера (либо ток датчика). Затем через один из капиллярных вводов в сосуд подается строго определенная порция химического реагента, связывающего некоторую порцию растворенного кислорода, находящегося в сосуде. Снова фиксируются установившиеся показания кислородомера, и процедура повторяется. Подача реагента продолжается

до тех пор, пока весь растворенный кислород не будет связан. Возможна подача и дробных (по отношению к исходной) порций реагента. Это оказывается полезным при измерении характеристики датчика в диапазоне малых концентраций растворенного кислорода.

Таким образом, данная методика позволяет поточно «пройти» всю характеристику датчика в любом интересующем нас диапазоне концентраций растворенного кислорода.

Далее предлагаемая методика проверки линейности кислородного датчика рассматривается более подробно и дается ее количественное обоснование. Для этого вводятся следующие обозначения:  $V$  — объем сосуда с контролируемой водой (объем воды);  $V_d$  — объем добавки, подаваемой в сосуд по капиллярному вводу;  $M_i$  — масса растворенного кислорода в жидкости сосуда после  $i$ -й добавки реагента в сосуд;  $M_0$  — исходная масса растворенного кислорода в жидкости сосуда;  $C_i = M_i/V$  — концентрация растворенного кислорода в жидкости сосуда после  $i$ -й добавки реагента;  $M_{d+}$  — масса растворенного кислорода в жидкости добавки;  $M_{d-}$  — масса растворенного кислорода, связываемого жидкостью добавки при поступлении ее в сосуд.

С учетом того что введенная в сосуд порция добавки объема  $V_d$  вытесняет из него имеющуюся там жидкость такого же объема  $V_d$ , можно записать следующее соотношение, определяющее концентрацию растворенного кислорода после  $i$ -й добавки:

$$C_i = \frac{M_{i-1} - C_{i-1}V_d + M_{d+} - M_{d-}}{V}.$$

Полагая, что величина  $M_{d+} - M_{d-}$  связана с объемом добавки линейной зависимостью  $M_{d+} - M_{d-} = -\alpha M_d$ , и обозначая относительный объем добавки  $\xi = V_d/V$ , можно записать:

$$C_i = C_{i-1}(1 - \xi) - \alpha\xi \text{ или } \frac{C_i + \alpha}{C_{i-1} + \alpha} = 1 - \xi. \quad (1)$$

Данное уравнение является линейным разностным уравнением относительно неизвестной функции  $C_i$ . Оно полностью описывает поведение рассматриваемой системы и имеет простой физический смысл. Член  $\alpha\xi$  определяет падение концентрации растворенного кислорода в результате связывания его реагентом вводимой добавки, а член  $\xi C_{i-1}$  — унос кислорода жидкостью, вытесняемой вводимой добавкой. Решение уравнения (1) очевидно:

$$\frac{1 + C_i/\alpha}{1 + C_0/\alpha} = (1 - \xi)^i, \quad (2)$$

где  $C_0$  — исходная концентрация растворенного кислорода в сосуде.

Прологарифмируем полученное выражение (2):

$$\ln(1 + C_i/\alpha) = \ln(1 + C_0/\alpha) + i \ln(1 - \xi). \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что величина  $\ln(1 + C_i/\alpha)$  и номер вводимой порции  $i$  связаны линейной зависимостью.

Если относительный объем вводимой добавки мал, т.е.  $\xi \ll 1$ , последний логарифм в выражении (3) приближенно может быть представлен первым членом разложения в ряд по этому малому параметру. Тогда, вводя обозначение  $A_i = i\xi$  для общего объема добавки на  $i$ -м шаге, получаем

$$\ln(1 + C_i/\alpha) = \ln(1 + C_0/\alpha) - A_i. \quad (4)$$

Для некоторых практически важных случаев выражение (4) может быть еще более упрощено. Полагая, что величина  $\alpha$  может быть как положительной, так и отрицательной, потребуем, чтобы для всех  $i$  выполнялось условие  $|C_i/\alpha| \ll 1$ , что при малых  $\xi$  с учетом уравнения (1) эквивалентно требованию

$$\left| \frac{\xi}{(C_{i-1} - C_i)/C_i} \right| \ll 1. \quad (5)$$

При выполнении условия (5) разложим два оставшихся логарифма выражения (4) в ряд по малому параметру  $C_i/\alpha$  и ограничимся первым членом разложения. В итоге получим

$$C_i = C_0 - \alpha A_i, \quad (6)$$

откуда следует, что при выполнении условия (5) падение концентрации растворенного кислорода в сосуде будет происходить по линейному закону от общего объема вводимой добавки или от номера вводимой порции.

Условие (5) означает, что относительный объем вводимой добавки  $\xi$  должен быть существенно меньше относительного падения концентрации растворенного кислорода  $(C_{i-1} - C_i)/C_i$ . Для многих практически важных случаев оно выполняется. Действительно, обычно

$$\xi = \frac{1}{300} - \frac{1}{1000}, \quad \text{а} \quad \frac{C_i - C_{i-1}}{C_i} = \left( \frac{1}{20} - \frac{1}{10} \right).$$

Тогда  $\frac{\xi}{(C_{i-1} - C_i)/C_i} = \frac{1}{15} - \frac{1}{100} \ll 1$ . При невыполнении условия (5) справедливо более точное выражение (4).

Когда объем вводимой порции добавки не является постоянным, уравнение (1) приобретает вид

$$\frac{C_i + \alpha}{C_{i-1} + \alpha} = 1 - \xi_i,$$

где  $\xi_i = V_i/V$  — относительный объем  $i$ -й добавки.

Легко показать, что данное уравнение имеет следующее решение:

$$\frac{1 + C_i/\alpha}{1 + C_0/\alpha} = \prod_{k=0}^i (1 - \xi_k)$$

или

$$\ln(1 + C_i/\alpha) = \ln(1 + C_0/\alpha) + \sum_{k=0}^i \ln(1 - \xi_k).$$

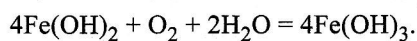
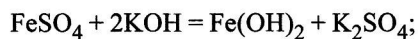
При выполнении условия  $\xi_k \ll 1$  будем иметь:  $\ln(1 + C_i/\alpha) = \ln(1 + C_0/\alpha) - A_i$ , где  $A_i = \sum_{k=0}^i \xi_k$  — суммарный объем введенной добавки на  $i$ -м шаге. При произвольном нормировании суммарного объема  $A_i$  на некую среднюю добавку  $a_0$  значение  $A_i/a_0$  можно интерпретировать как номер вводимой порции добавки, который может быть в этом случае и дробным. Если справедливо также и условие (5) для всех  $\xi_k$ , снова будем иметь выражение (6):  $C_i = C_0 - \alpha A_i$ . Полученные соотношения показывают, что в общем случае концентрация растворенного кислорода в сосуде при введении в него добавок реагента, связывающего кислород, нелинейно зависит от объема введенной добавки. Однако при определенных условиях, которые легко выполнить на практике, значение концентрации растворенного кислорода подчиняется линейной зависимости от общего введенного объема добавки (либо от номера вводимой порции добавки). Это позволяет относительно просто и наглядно экспериментально осуществлять проверку линейности характеристики кислородного датчика.

Совершенно очевидно, что суть приведенных математических выкладок не изменяется, если значение  $\alpha$  имеет отрицательный знак. Если положительной  $\alpha$  соответствует операция введения реагента, «съедающего» кислород, то отрицательному значению данной величины соответствует операция введения реагента, добавляющего кислород. Таким реагентом может быть просто дистиллированная вода, насыщенная кислородом воздуха. Использование дистиллированной воды, насыщенной кислородом воздуха, и есть второй вариант предлагаемой методики. Для того чтобы выполнялось условие (5) и зависимость концентрации растворенного кислорода в реакционном сосуде являлась линейной функцией объема вводимой дистиллированной воды, необходимо, чтобы в исходной воде в сосуде не было кислорода. Линейность сохраняется в ограниченном диапазоне концентраций кислорода. Практически целесообразно использовать данный вариант методики

для «просмотра» характеристики датчика в диапазоне концентраций кислорода от 0 до 500...1000 мкг/дм<sup>3</sup>. Вариант с дистиллированной водой, насыщенным кислородом воздуха, позволяет проверить не только линейность, но и абсолютную калибровку датчика, так как концентрация кислорода в насыщенной воде заранее известна.

Далее в качестве иллюстрации проведенного анализа представлены результаты экспериментальных работ.

В первом варианте данной методики в сосуд наливается раствор 1 %-ной щелочи КОН. В качестве реагента добавки использовался раствор сернокислого железа II (7-водного) концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>. В принципе значение концентрации сернокислого железа может меняться в зависимости от интересующего участка измерительного диапазона датчика и дискретности по измеряемой величине ( $C_i$ ). Во втором варианте в качестве добавки использовалась дистиллированная вода, насыщенная кислородом воздуха. В первом случае концентрация растворенного кислорода падает, что обусловлено протеканием известных реакций (например, [2]):



Во втором случае концентрация растворенного кислорода возрастает за счет кислорода, растворенного в воде добавки. При этом изначально жидкость в реакционном сосуде была обескислорожена с использованием указанных реагентов. Следует отметить, что если в первом случае значение  $\alpha$  по введенному ранее обозначению является положительным, то во втором случае при добавке дистиллированной воды оно отрицательно. Вообще  $\alpha$  можно интерпретировать как значение эквивалентной отрицательной концентрации растворенного кислорода в добавке.

Для проведения испытаний использовали реакционный сосуд объемом 1110 см<sup>3</sup>, объем добавки составлял для первого варианта методики 1,119 см<sup>3</sup> и для второго варианта 2,403 см<sup>3</sup>. Измерялась характеристика одного из серийных приборов. На рис. 2 показаны результаты испытаний по первому варианту методики, когда в реакционный сосуд добавлялся реагент, связывающий кислород. На рис. 2, а приведены зависимость показаний прибора  $C_i$  от номера порции  $i$  введенного реагента и уравнение прямой, аппроксимирующей полученные экспериментальные данные, — уравнение тренда. На рис. 2, б представлена зависимость относительного отклонения от линейности  $\delta$  от концентрации

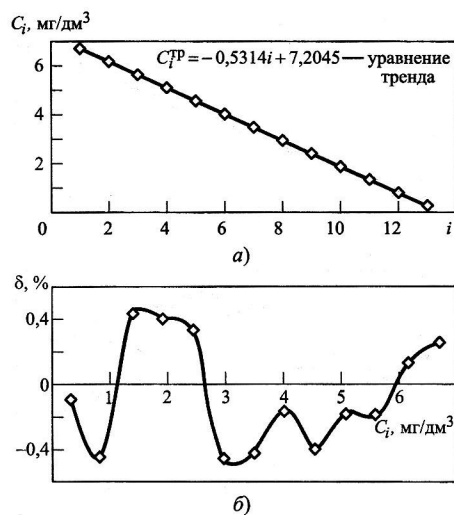


Рис. 2. Результаты испытаний по первому варианту методики.

а — зависимость показаний прибора  $C_i$  от номера порции  $i$  введенного реагента; б — зависимость относительного отклонения от линейности  $\delta$  от концентрации кислорода  $C_i$

кислорода  $C_i$ , рассчитанная по формуле

$$\delta_i = \left( \frac{C_i}{C_i^{\text{TP}}} - 1 \right) 100,$$

где  $\delta_i$  — погрешность, %;  $C_i$  — показания прибора;  $C_i^{\text{TP}}$  — значение, даваемое аппроксимирующей прямой (значение тренда).

Как видно из представленных графиков, отклонение от линейности характеристики исследуемого датчика в данном испытании не превышает 0,5 %.

Во втором испытании этот же прибор исследовался в диапазоне малых концентраций растворенного кислорода по второму варианту методики. В реакционный сосуд добавлялась дистиллированная вода. На рис. 3, а представлена зависимость показаний прибора  $C_i$  от номера  $i$  введенной порции дистиллированной воды, а на рис. 3, б — зависимость абсолютной погрешности отклонения от линейности  $\Delta$  от концентрации кислорода  $C_i$  (погрешность отклонения показаний прибора от линейного тренда, рассчитанная по формуле  $\Delta = C_i - C_i^{\text{TP}}$ ). Как видно из представленного графика, отклонение показаний прибора от линейной функции в просмотренном диапазоне концентраций растворенного кислорода не превышает  $\pm 2,5$  мкг/дм<sup>3</sup>. Зависимость относительного отклонения от линейности  $\delta$  от концентрации кислорода  $C_i$  показана на рис. 4.



Рис. 3. Результаты испытаний по второму варианту методики.

*a* — зависимость показаний прибора  $C_i$  от номера введенной порции  $i$  дистиллированной воды; *b* — зависимость абсолютной погрешности отклонения от линейности  $\Delta$  от концентрации кислорода  $C_i$

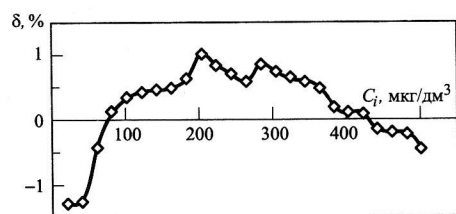


Рис. 4. Зависимость относительного отклонения от линейности  $\delta$  от концентрации кислорода  $C_i$

Рассмотренная методика измерения линейности характеристики кислородного датчика используется с 1996—1997 гг. до настоящего времени как при разработке серийных кислородомеров для теплоэнергетики, так и при создании новых приборов. Она позволяет оптимизировать конструкцию кислородных датчиков, корректно определить и записать в техническую документацию погрешность и обеспечиваемый диапазон измерения. Опыт работы с амперметрическими датчиками и, в частности, с кислородным датчиком свидетельствует о том, что «правильно» спроектированный

датчик обладает высокой линейностью (0,5 %) в широком диапазоне измеряемых концентраций растворенного кислорода (от 1...3 до 20 000 мг/дм<sup>3</sup>). При необходимости этот диапазон может быть расширен. Можно также предположить, что даже лучшие значения измеренных погрешностей отклонения от линейности (0,5 %) не являются предельными характеристиками собственно датчика, а отражают погрешности выполнения опыта (погрешность дозирования добавки, остаточные пузырьки воздуха в реакционном сосуде и т.п.).

Можно отметить, что экспериментальное подтверждение линейности кислородного датчика позволяет сделать два важных вывода. Первый из них очевиден и означает, что датчик является линейным по своему измеряемому параметру. Вторым, быть может не менее важным, что сама водная среда — «линейна». Под «линейностью» среды в данном случае подразумевается пропорциональность между концентрацией растворенного кислорода и парциальным давлением растворенного кислорода, т.е. по существу справедливость закона Генри и для микрограммовых концентраций кислорода. Что касается построения аналитических приборов, измеряющих растворенный кислород, то можно констатировать, что абсолютную привязку (калибровку) показаний прибора достаточно осуществить в двух точках. Весьма удобно в качестве одной из них использовать так называемый «нулевой» раствор — обескислороженную среду. Другая точка — это среда с известной концентрацией растворенного кислорода, например дистиллированная вода, насыщенная кислородом воздуха либо ПГС. Следует также отметить, что совпадение показаний кислородомера только для одного значения концентрации растворенного кислорода при размещении датчика в газовой фазе и в воде, насыщенной этим газом, позволяет осуществлять как калибровку, так и поверку прибора в газовой фазе и в любой поверочной газовой смеси.

#### Список литературы

1. **Шарапов В.И., Макарова Е.В.** Защита от коррозии тракта питательной воды ТЭЦ. Ульяновск: Ульянов. гос. техн. ун-т, 2004.
2. **Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000.