

УДК 621.317.39+541.132.308.001.572

В. А. ГОЛАНТ, В. М. КАНТЕРЕ

(Москва)

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДАТЧИКА ВЕЛИЧИНЫ pH

Величина pH является одним из наиболее важных и распространенных физико-химических параметров ведения процессов, однако автоматический контроль этого параметра еще далеко не налажен, а во многих производствах вообще отсутствует.

Между тем, по данным зарубежных фирм*, автоматический контроль величины pH имеет значительный удельный вес в объеме контролируемых параметров.

Для облегчения исследования работы датчика величины pH целесообразно представить его электрическую модель.

Электрическая модель датчика величины pH метрологического класса 0,05—0,1 pH приведена на рисунке. Измерения этого класса имеют наибольшее распространение в производственных и лабораторных условиях. Датчик включает чувствительный элемент с арматурой и измерительным первичным преобразователем с высокоомным входом.

Рамки модели, а именно: количество элементов и степень приближения их функциональных зависимостей — определяются классом точности измерения.

Рассмотрим поэлементно составляющие модели (см. рисунок).

$R_{с.э}$ — электрическое сопротивление стеклянной мембраны — индикаторной части стеклянного электрода. Величина сопротивления мембраны зависит от величины ее поверхности, толщины, химического состава стекла и температуры.

$E_{с.э}$ — результирующая э. д. с. потенциалообразующего участка электродной системы, которая состоит из нескольких последовательно включенных элементов:

$$E_{с.э} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где E_1 — потенциал вспомогательного электрода в растворе внутриэлектродной жидкости; E_2 — потенциал внутренней поверхности стеклянного электрода в растворе приэлектродной жидкости; его природа

* По данным Петерсона [1], в 1960 году только на одном крупном химическом производстве в ФРГ имелось больше 250 pH-метров и их количество быстро возрастает с каждым годом. По свидетельству фирмы Electronic Instrument Limited, в Англии по распространению в промышленности контроль величины pH уступает только контролю температуры.

одинакова с индикаторной частью; E_3 — потенциал индикаторной части стеклянного электрода, возникающий на границе электрод — раствор, который определяется уравнением Б. П. Никольского [2]:

$$E_3 = E_0 + \frac{2,3 RT}{F} \lg (a_{\text{H}^+} + ka_{\text{Na}^+})$$

(здесь a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; k — константа обмена водорода и натрия; a_{Na^+} — активность иона натрия в стекле); E_a — потенциал асимметрии, возникающий из-за различия структуры внутренней и внешней поверхности стеклянной мембраны.

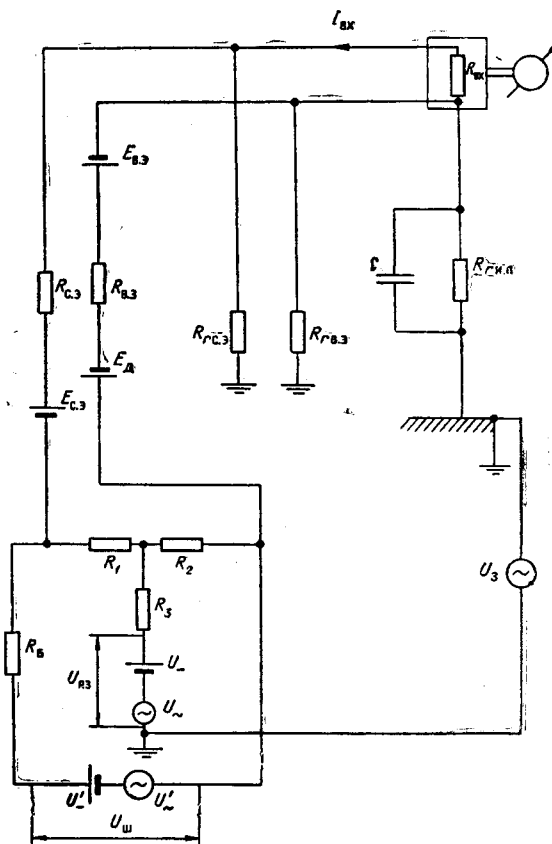
Электрическое сопротивление контролируемой жидкости представлено последовательным соединением трех элементов R_1 , R_2 и R_3 , причем R_1 и R_2 — сопротивления приэлектродного участка жидкости относительно цепи заземления R_3 . Сопротивления R_1 , R_2 и R_3 зависят от величины электропроводности жидкости и могут изменяться в широких пределах, достигающих значений, эквивалентных разрыву электрической цепи.

Напряжение между электродной системой и заземленным резервуаром $U_{\text{р.э}}$ и шаговое напряжение $U_{\text{ш}}$ содержат как постоянные (U_- и U'_-), так и переменные (U_{\sim} и U'_{\sim}) составляющие. К постоянным составляющим относятся: потенциалы гальванических пар, возникающие при коррозии аппаратуры и арматуры датчика, статические заряды, возникающие от трения жидкости о

стенки аппарата или трубопровода, окислительный потенциал жидкости на корпусе аппарата, напряжение электролиза и т. п. Переменные составляющие складываются за счет блуждающих токов и воздействий внешних электромагнитных связей. Величина этого напряжения может достигать нескольких вольт и в общем случае определяется конструктивными особенностями аппарата и арматуры датчика, условиями эксплуатации, природой контролируемой жидкости и различными ее параметрами, например электропроводностью, и т. д.

$R_{\text{в.э}}$ — электрическое сопротивление раствора в цепи шагового напряжения, находящееся вне приэлектродного участка.

$R_{\text{в.э}}$ — электрическое сопротивление вспомогательного электрода опорного потенциала, которое в нормальных условиях составляет



4—10 ком. В общем случае оно определяется конструкцией ключа и состоянием его поверхности.

E_d — диффузионный потенциал, возникающий на границе раздела раствор КСl — контролируемая жидкость. Величина диффузионного потенциала зависит от состава среды, наличия ионов с различной подвижностью, скорости истечения КСl, конструкции и состояния электролитического ключа и т. д. и может изменяться в широких пределах, достигая значительной величины [3]. Так, например, для системы NaOH (1 н.) || ||КСl(0,1 н.) диффузионный потенциал составляет -45 мв. Если же в реакционных массах содержатся ионы, близкие по своей подвижности к ионам K^+ и Cl^- , то E_d становится значительно меньше, например, в системе NaCl(0,1 н.) || КСl (3,5 н.) он будет равен 0,2 мв.

$E_{в.э}$ — потенциал вспомогательного электрода в растворе электролита, величина которого при постоянной концентрации электролита (насыщенного раствора КСl) зависит только от температуры.

$R_{г.с.э}$ и $R_{г.в.э}$ — электрические сопротивления изоляции соответственно стеклянного и вспомогательного электродов.

$R_{г.и.п}$ — электрическое сопротивление изоляции измерительного преобразователя относительно земли, зашунтированное емкостью C .

U_3 — переменное напряжение между различными точками металлоконструкций.

Зависимость э. д. с. электродной системы от величины pH_x и температуры раствора t_p сложна и рассмотрена подробно в [4, 5]. Эта зависимость упрощенно может быть представлена в виде

$$E = E_n - (G + \alpha t_p) (pH_x - pH_n) + \varphi(t_p),$$

где E_n и pH_n — координаты изопотенциальной точки;

G — крутизна характеристики электродной системы при $0^\circ C$;

α — температурный коэффициент крутизны характеристики электродной системы;

$\varphi(t_p)$ — полином третьей степени, зависящий от температуры раствора, диффузионного потенциала, температурного гистерезиса электродной системы, флюктуационных помех и т. д.

Математическая модель датчика рН-метра на основании допущения ряда параметров в рамках оговоренного метрологического класса и калибровки датчика по эталонным растворам может быть представлена

$$E = f(E_3, \Delta U_{ш}, \Delta U_{р.з}, \Delta U_{I_{вх}}, R_{вх}), \quad (1)$$

где $\Delta U_{ш}$ и $\Delta U_{р.з}$ — падения напряжений от $U_{ш}$ и $U_{р.з}$, искажающие измерения; $\Delta U_{I_{вх}}$ — падение напряжения на эквивалентном сопротивлении электродной системы от протекания по нему тока $I_{вх}$; $R_{вх}$ — входное сопротивление измерительного преобразователя.

В свою очередь, каждый из параметров (1) соответствует:

$$E_3 = f_1(pH, t_p); \quad (2)$$

$$\Delta U_{ш} = f_2 \left(U_{ш}, \frac{R_1 + R_2}{R_B} \right); \quad (3)$$

$$\Delta U_{p.э} = f_3 (U_{p.э}, R_2, R_{в.э}, R_{r.э}); \quad (4)$$

$$\Delta U_{I_{вк}} = f_4 (I_{вк}, R_{с.э}); \quad (5)$$

$$R_{вк} = f_5 (R_{с.э}, R_{r.э}). \quad (6)$$

Приведенные в (2)—(6) аргументы являются функциями физико-химических параметров контролируемой среды и конструктивных параметров датчиков, например

$$R_1, R_2 = f_6(\kappa, l, \dots),$$

где κ — электропроводность среды;

l — расстояние между электродами.

На основании особенностей измерения величины рН в производственных условиях проанализируем влияние изменений электродной системы в процессе эксплуатации, существенно сказывающихся на результатах измерения.

Основные погрешности, искажающие результаты измерений, возникают на внешних участках электродной системы, находящихся в непосредственном контакте с контролируемой средой. Изменения электродной системы целесообразно рассмотреть в статическом и динамическом состояниях.

В результате воздействия реакционной массы [6] на поверхности мембраны стеклянного электрода происходит химическая и механическая амортизации, приводящие к изменению ее электрического сопротивления и нарушению ионообменного слоя — к искажению водородной характеристики (аномалия наступает раньше).

На индикаторной поверхности стеклянного электрода образуются пленки (смола, жиров, пены, грязи, продуктов коррозии и т. д.). При этом потенциал стеклянного электрода определяется не истинным значением величины рН контролируемой среды, а адсорбированной на его поверхности пленкой. В ряде случаев это приводит к полной потере чувствительности мембраны.

В результате загрязнения контактной части диафрагмы электролитического ключа увеличивается электрическое сопротивление цепи вспомогательного электрода, приводящее к изменению величины падения напряжения на нем из-за токов утечки усилительно-измерительной цепи на «землю» и от воздействия напряжения между электродной системой и аппаратом $U_{p.э}$. В ряде случаев это приводит к полной потере электролитического контакта.

Изменение солевого состава анализируемой среды, состояния диафрагмы электролитического ключа, уменьшение расхода электролита КС1 вызывают существенное увеличение диффузионного потенциала, достигающее иногда величины порядка 100 мВ.

Изменение величины электропроводности контролируемой среды в процессе химической реакции приводит к изменению падения напряжения на составляющей R_2 от токов утечки усилительно-измерительной цепи на землю и от воздействия напряжения между электродной системой и аппаратом $U_{p.э}$, а на составляющих R_1 и R_2 — к шаговому падению напряжения от токов, вызванных $U_{ш}$. Эти изменения напряжений входят в результат измерения.

Как известно [7], стеклянный электрод представляет собой динамическую систему, описываемую передаточной функцией вида

$$W(p) = \frac{k}{(T_1 p + 1)(T_2 p + 1)},$$

где k — коэффициент, зависящий от переходной функции, а именно от направления воздействия величины рН (вверх или вниз по шкале);

T_1 — постоянная времени первого звена, определяемого ионообменными процессами в диффузионном слое;

T_2 — постоянная времени второго звена, определяемого перераспределением зарядов внутри стеклянной мембраны.

В результате динамических изменений величины рН в реакционном аппарате показания определенным образом отстают, причем величина постоянной времени и время установления потенциала в значительной степени зависят от состояния поверхности. Так, у электрода с чистой поверхностью постоянная времени составляет 1—2 сек, а у электродов с загрязненной поверхностью достигает 2—10 мин [8]. Соответственно увеличивается и время установления потенциала.

При динамических изменениях температуры контролируемой среды возникают гистерезисные погрешности, определяющиеся соответствующими изменениями э. д. с. вспомогательных электродов. Отклонения от истинных текущих значений э. д. с. электродной системы достигают 10—20 мВ.

Воздействия указанных выше факторов на датчик рН-метра приводят к возникновению различных ошибок в измерении. В табл. 1 и 2 показано время работы датчика без нарушений и распределение нарушений в зависимости от условий работы [9]. Из табл. 1 и 2 следует, что на долю вспомогательного электрода приходится значительная часть из общего числа нарушений, возникающих при измерении, а на долю стеклянного электрода — меньшая. Количество нарушений, приходящееся на долю вторичного прибора и соединительной линии, составляет 1% от общего числа. Однако они являются наиболее сложными и трудно распознаются.

В результате теоретических и экспериментальных исследований выявились определенные направления в конструировании промышленных

Таблица 1

Контролируемая реакционная масса	Распреде- ление, %	Время работы без нарушений в днях	Количество наруше- ний, %	
			стеклянный электрод	вспомога- тельный электрод
Чистые гомогенные рас- творы без твердых или коллоидных частиц	11	60—90	22	78
Кристаллизирующиеся растворы	17	20	51	49
Концентрированные рас- творы (органические)	22	30	17	83
Суспензии	48	20—30	38	62
Суспензии густые (почти пасты)	2	30—60	20	80

Таблица 2

Диапазон температур в °С и рН	Распределение, %	Время работы без нарушений в днях	Количество нарушений, %	
			стеклянный электрод	вспомогательный электрод
—5—5	2	20—25	39	61
5—20	13	30—60	38	62
20—50	36	60—90	22	78
50—90	32	30	17	83
90—105	17	20	51	49
рН 0—4	21	30—60	44	56
рН 4—9	62	30	22	78
рН 9—14	17	14—21	31	69

датчиков рН-метров. Так, с целью исключения влияния изменения электропроводности реакционной массы при воздействии разного рода искажающих напряжений в аппаратах периодического действия в промышленности органического синтеза созданы датчики погружного типа с минимально возможным (до 8 мм) расстоянием между мембраной стеклянного электрода и диафрагмой электролитического ключа. Для исключения влияния напряжений различных гальванических пар в промышленности органического синтеза созданы датчики проточного типа с V-образным расположением электродов в эквипотенциальной плоскости. С целью исключения влияния пленкообразования в анилинокрасочной промышленности создана потенциометрическая установка, автоматически корректирующая показания прибора по мере их искажения за счет пленкообразования и т. д. [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Peterson. Probleme der technischen pH-Messung in chemischen Betrieben.— Chemie — Ing.— Techn., 1960, Bd. 10.
2. Б. П. Никольский. Обобщенная теория стеклянного электрода.— Журнал физической химии, 1963, т. 27, № 5.
3. K. Swabe. Messung der Wasserstoffionen-Konzentration in stark Sauren und alkalischen Lösungen.— Chemie — Ing.— Techn., 1957, Bd. 29, № 10.
4. К. Швабе. Основы техники измерения рН. М.—Л., Изд-во иностр. лит., 1962.
5. G. Mattock. The Problem of pH-Electrodes.— Society of Instr. Techn., 1959, v. II, № 3.
6. В. М. Кантере. Вопросы точного измерения величины рН (лабораторные и промышленные рН-метры).— Приборы и средства автоматизации, 1962, т. 12, № 31.
7. G. A. Perley. pH Response of Glass Electrodes.— Analytical Chemistry, 1949, v. 21, № 5.
8. A. G. Jiusti, I. O. Hougen. Dynamik Response of the Glass Electrodes.— Control Eng., 1961, v. 4.
9. В. А. Голант. К вопросу построения систем автоматического регулирования величины рН в реакторах полунепрерывного действия.— Медицинская промышленность СССР, 1965, т. 1, № 17.
10. М. Л. Курская, Г. В. Тимофеев. Особенности измерения величины рН в промышленности органического синтеза.— В сб. «Современные методы и приборы для определения состава, свойств и состояния веществ, вып. 1 (рН и гН-метрия). М., ЦИНТИЭлектропром, 1962.

Поступила в редакцию
3 декабря 1965 г.,
окончательный вариант —
12 ноября 1966 г.