

УДК 544.355-13:54.03:62-97/-98

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

А.А. Стахеев, В.И. Добровольский

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
stakheev@vniiftri.ru

Выделены сферы национальной экономики, где требуется контроль массовой концентрации растворенных кислорода и водорода в жидких средах. Для обеспечения единства измерений с требуемой точностью создан Государственный первичный эталон единиц массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах ГЭТ 212-2014. Описан эталон и принцип его работы. Приведены результаты исследований его технических и метрологических характеристик.

The sectors of the national economy are marked, where required the control of the mass concentration of dissolved oxygen and hydrogen in liquid media. To ensure the uniformity of measurements with the required accuracy has been created the state primary standard of the mass concentration of oxygen and hydrogen in liquid media GET 212-2014. Described standard and it's working principle. The results of studies of its technical and metrological characteristics are given.

Ключевые слова: жидкие среды, концентрация кислорода и водорода, государственный эталон

Атомная энергетика является одним из приоритетов в области инновации и модернизации. Здесь на первое место встает вопрос безопасности эксплуатации ядерных реакторов, в том числе контроль за содержанием растворенных кислорода и водорода в охлаждающем контуре водо-водяного реактора. Так, массовую концентрацию растворенного водорода в группе химических параметров можно выделить как интегральный фактор, отражающий параметры работы реакторной установки, который может быть использован для управления водно-химическим режимом теплоносителя первого контура атомных станций. Этому способствует и тот факт, что концентрация водорода, как химический параметр, имеет широкий диапазон нормируемых значений, что и позволяет оптимизировать режим на различных уровнях мощности. Коррозинно-активный химический параметр – массовая концентрация растворенного кислорода также играет существенную роль в активном взаимодействии теплоносителя с конструкционными материалами. Попадание его сверх допустимой нормы, а она очень мала – до 50 мкг/дм³, с подпиточной водой не может быть исключено. При этом для его связывания необходимо достаточное время, за которое уже могут пройти процессы негативного характера. Единственно возможное в настоящее время решение этой проблемы – использование автоматических систем, позволяющих измерять концентрацию кислорода и оперативно корректировать дозировку реагента, либо восстанавливать

Альманах современной метрологии, 2016, №6

параметры работы деаэрата. [1]

На протяжении всей первой половины 20-го века и до наших дней, в ходе лабораторных и полевых работ была собрана большая экспериментальная база по результатам определения растворимости кислорода и водорода в жидких средах. Было выяснено, что кислород и водород в жидких средах можно определить несколькими методами. В табл. 1 представлены основные методы измерений массовой концентрации водорода и кислорода, растворенных в жидких средах, и их качественные характеристики.

Таблица 1

Основные методы измерения массовой концентрации водорода и кислорода, растворенных в жидких средах.

Методы	Воспроизводимость	Селективность	Чувствительность	Инерционность	Трудоемкость
Химические	высокая	низкая	низкая	отсутствует	высокая
Оптические	низкая	высокая	высокая	средняя	низкая
Акустооптические	высокая	низкая	высокая	высокая	средняя
Электрохимические	высокая	высокая	высокая	низкая	низкая

На основании проведенного анализа указанных выше методов определения растворенного кислорода при разработке эталона предложено использовать электрохимический метод, опирающийся на значения растворимости кислорода, определенные йодометрическим титрованием, и рассчитанные значения растворимости водорода. Электрохимический метод обладает высокой воспроизводимостью, селективностью, чувствительностью, а также имеет низкие показатели инерционности и трудоёмкости. [2]

В настоящее время на предприятиях тепловой и атомной энергетики, металлургии, пищевой, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, в биотехнологии и медицине, ЖКХ и службе экологического мониторинга широко используются анализаторы растворенных газов, имеющие электрохимический датчик. Парк этих приборов неуклонно растет. В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений по состоянию на 01.05.2014 года зарегистрировано более 70 типов анализаторов кислорода и водорода, что составляет примерно 50000 штук анализаторов кислорода и около 10000 штук анализаторов водорода.

Для обеспечения растущих потребностей в точности измерений массовой концентрации растворенных кислорода и водорода в жидких средах в интересах различных отраслей промышленности разработан государственный первичный эталон (ГПЭ). Созданный ГПЭ имеет большие перспективы его применения для нужд метрологического обеспечения в сфере технического регулирования.

В результате анализа существующего парка СИ было установлено, что

производители анализаторов используют таблицы растворимости из разных источников, которые зачастую не согласуются друг с другом (вплоть до 4 %) и без указания каких-либо метрологических характеристик. В табл. 2, 3 приведены значения растворимости водорода и кислорода в воде при 15, 20 и 25 °С, указанные в руководствах по эксплуатации на приборы различных производителей.

Таблица 2
Значения массовой концентрации растворенного водорода (мкг/дм³) в воде при 15, 20, 25 °С.

T, оС	МАРК-501	АВП-01	МАВР-501
15,0	1671	1654	1696
20,0	1599	1596	1599
25,0	1528	1540	1549

Таблица 3.
Значения массовой концентрации растворенного кислорода (мг/дм³) в воде при 15, 20, 25 °С

T, оС	КВАРЦ	АЖА	АТОН
15,0	10,07	10,15	10,03
20,0	9,06	9,17	9,02
25,0	8,21	8,38	8,18

Для обеспечения единства измерений единиц концентрации растворенных кислорода и водорода были разработаны проекты таблиц значений концентрации растворенных кислорода и водорода с шагом 0,1 °С. При разработке проекта таблиц растворимости кислорода за основу взяты ИСО 5814-2012 и полученные экспериментальные данные измерений массовой концентрации кислорода в соответствии с ИСО 5813-83. Оценен бюджет неопределенностей измерений: относительная стандартная неопределенность измерений по типу А составляет 0,20 %, относительная стандартная неопределенность измерений по типу В составляет 0,23 %, относительная расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 составляет 0,61 %.

Значения массовой концентрации водорода рассчитаны, основываясь на коэффициенте абсорбции, уравнении Клайперона-Менделеева и законе Авогадро. Для расчета значений коэффициента абсорбции в диапазоне температуры от 15,0 до 25,0 °С с шагом 0,1 °С проведена аппроксимация табличных данных [4] различными функциями. Проведена оценка относительной погрешности результата расчета: δ_1 из-за погрешности определения молекулярной массы водорода, обусловленной изотопным составом ($\pm 0,00027$ г/моль); δ_2 из-за погрешности аппроксимации значений

коэффициента абсорбции водорода ($\pm 0,0001 \text{ м}^3/\text{м}^3$); δ_3 из-за погрешности определения молярного объема ($\pm 0,000039 \text{ дм}^3/\text{моль}$); δ_4 из-за погрешности определения коэффициента абсорбции водорода, ввиду отсутствия информации, взята по единице младшего знака ($\pm 0,0001 \text{ м}^3/\text{м}^3$) [3].

Основой эталона является рабочая камера. Разработанная конструкция рабочей камеры позволяет работать при внутреннем абсолютном давлении до 1200 кПа во всем диапазоне массовых концентраций как кислорода до 100000 мкг/дм³, так и водорода до 20000 мкг/дм³. Рабочая камера обеспечивает: герметичность, возможность создания избыточного внутреннего давления; поддержание температуры раствора с точностью $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Для термостатирования 2 дм³ жидкости предусмотрен змеевиковый погружной теплообменник. При проектировании и создании рабочей камеры осуществлен теплофизический и прочностной расчет, проведены испытания на герметичность, оценена необходимость проведения мероприятий по безопасной эксплуатации сосудов, работающих давлением, разработана конструкторская документация [5].

В ГПЭ задействована следующая методика передачи единицы: передаваемая средствам измерений единица массовой концентрации растворенного кислорода или водорода соответствует растворимости (равновесной концентрации) в конкретном растворе, приготовленном насыщением с помощью системы барботирования из баллонов с ПГС при постоянной температуре и заданном абсолютном давлении в рабочей камере. Методика пригодна для поверки анализаторов, включающих различные датчики кислорода, например, электрохимические или оптические, предусматривающих возможность проведения измерений в рабочих условиях повышенного давления рабочей среды в диапазоне от атмосферного до 1200 кПа.

В основу способа приготовления растворов с заданной концентрацией растворенных в жидкой среде кислорода и водорода в закрытом объеме рабочей камеры положена математическая зависимость закона Генри-Дальтона, характеризующая линейное изменение равновесных концентраций растворенных в воде кислорода и водорода, получаемых как путем изменения содержания кислорода и водорода в поверочных газовых смесях - государственных стандартных образцах (ПГС-ГСО), так и абсолютного давления газов в рабочей камере, а также зависимость растворимости кислорода и водорода в дистиллированной воде от температуры. Значение концентрации C при давлении P , относительном объемном содержании газа X (%) в поверочной газовой смеси и температуре воды T рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \cdot P \cdot X}{P_0 \cdot X_0}, \quad (1)$$

где A – растворимость (равновесная концентрация) кислорода или водорода в воде (мг/дм³) при нормальном давлении и температуре T (°C) (для кислорода согласно ISO 5814: 2012); P – текущее давление (кПа), P_0 – нормальное атмосферное давление, равное 101,3 кПа, X – относительное объемное содержание кислорода или водорода в ПГС, X_0 – константа для кислорода равна 20,94 %, а для водорода – 100 %.

Из соотношения (1) следует, что изменения равновесной концентрации растворенного в жидкой среде кислорода или водорода при постоянной температуре прямо пропорционально изменению величины абсолютного давления в рабочей камере. Следовательно, линейность характеристики преобразования анализатора, подвергаемого поверке, может быть оценена по линейности изменения абсолютного давления в рабочей камере, характеризуемого показаниями образцовых измерителей абсолютного давления.

Проведен расчет метрологических характеристик ГПЭ в соответствии с ГОСТ 8.381-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Эталоны. Способы выражения точности» по следующим формулам:

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$$u_B = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \Theta_i^2}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

$$U = 3 \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2}, \quad (4)$$

где \bar{x} – среднее значение отклика; Θ_i – составляющая неисключенной систематической погрешности; u_A – стандартная неопределенность, выраженная по типу A; u_B – стандартная неопределенность, выраженная по типу B; U – расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 3.

Результаты метрологических исследований приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Метрологические характеристики ГПЭ

	u_A , мг/дм ³	u_B , мг/дм ³	U (k=3), мг/дм ³
водород	0,8 – 80	0,6 – 70	2,0 – 213
кислород	0,2 – 300	0,3 – 75	0,7 – 620

Таблица 5

Значения СКО и НСП эталона

	кислород	водород
СКО, мкг/дм ³	0,1 - 270	0,1 - 75
НСП, мкг/дм ³	0,1 - 120	0,6 - 115

Литература

1. Карпов О.В., Уколов А.А., Гарафутдинов А.Р. Методы поверки и калибровки анализаторов кислорода и водорода, растворенных в воде, используемых в атомной энергетике. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012, с. 227.
2. Балаханов М.В., Уколов А.А., Давыдова Е.В., Стахеев А.А. Метрологическое обеспечение воспроизведения единицы концентрации растворенного в воде кислорода // Пищевая промышленность, 2012, № 9, с. 58–59.
3. Давыдова Е.Д., Добровольский В.И., Стахеев А.А., Уколов А.А. Исследование растворимости водорода в воде при нормальном атмосферном давлении и в диапазоне температуры от 15 до 25 °С // Альманах современной метрологии, 2015, № 2, с. 223–228.
4. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое. — Спб.: Специальная литература, 1998.
5. Патент на изобретение 2552598 Российская Федерация МПК G01W 1/18, G01N 27/00. Устройство для воспроизведения и передачи единиц массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах. В.И. Добровольский, Е.В. Давыдова, А.А. Стахеев. Заявитель и патентообладатель ФГУП «ВНИИФТРИ». — № 2014122783/28; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.06.2015, БИ. № 16, с. 8.