

Измерение концентрации аммиака в водных растворах

Аммиак, благодаря своим термодинамическим характеристикам, широко используется в первичных контурах промышленных холодильных установок. Во вторичном контуре циркулирует, как правило, раствор гликоля. Для безупречной работы холодильной установки необходима постоянная диагностика возможного наличия аммиака во вторичном контуре, т.к. попадание аммиака во вторичный контур может привести к коррозии стенок трубопровода. Для мониторинга наличия аммиака во вторичном контуре предлагается надежная и недорогая измерительная система, состоящая из газочувствительного ионоселективного электрода и измерительного преобразователя.

Dr. Jürgen Schleicher, JUMO GmbH & Co. KG (Фульда, Германия)
Яков Суханов, к.ф.-м.н, JUMO (Москва)

Устройство и принцип работы газочувствительного электрода

На рис. 1 схематически изображено устройство сенсора. Из рисунка видно, что сенсор состоит из индикаторного рН-электрода и электрода сравнения, находящихся в одном и том же электролите, отделенном от измеряемой среды гидрофобной газопроницаемой мембраной. Между гидрофобной мембраной и рН-чувствительным стеклом индикаторного электрода находится тонкий слой электролита, величина рН которого увеличивается при прохождении молекул аммиака через мембрану. Стеклопленочная мембрана является плоской или слегка выпуклой. Это делается для того, чтобы слой электролита между рН-чувствительным стеклом и гидрофобной PTFE-мембраной был как можно более тонким, что обеспечивает высокую чувствительность и малое время отклика. Благодаря очень малому объему электролита между PTFE-мембраной и рН-чувствительным стеклом электрод быстро реагирует даже на незначительные концентрации аммиака. Конструктивно колпачок с мембраной выполнен в качестве единого элемента, что делает процесс смены мембраны очень удобным, отпадает необходимость вручную, с помощью пинцета и перчаток, придавать мембране необходимое натяжение.

При измерении сенсор может находиться непосредственно в жидкости. Если же измеряемая среда содержит такие вещества, как масла, жиры, поверхностно-активные вещества, способные повредить мембрану, тогда измерения необходимо проводить так называемым методом «head space». В этом случае отсутствует непосредственный контакт сенсора с жидкостью, измерения проводятся в газонепроницаемом объеме непосредственно над измеряемой средой. Относительно аммиака этот газонепроницаемый объем находится с измеряемой средой в состоянии равновесия.

Основные технические характеристики газочувствительного электрода: диапазон измерений 0,01...20000 ppm, температура 0...50°C, точность $\pm 2\%$, длина 120 мм, диаметр 12 мм.

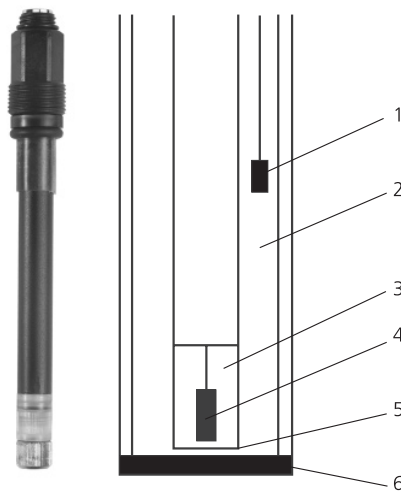


Рис. 1 Устройство газочувствительного электрода

1. Токоотвод системы сравнения (Ag/AgCl)
2. Электролит
3. Внутренний буфер
4. Внутренний токоотвод (Ag/AgCl)
5. Стеклянная мембрана
6. Газопроницаемая мембрана из PTFE

Зависимость результатов измерений от величины рН среды

В водных растворах аммиак (NH_3) находится с ионами аммония (NH_4^+) в состоянии равновесия, зависящего от величины рН. Зависимость соотношения концентраций NH_3 и NH_4^+ от величины рН представлена на рис. 2. Если раствор содержит преимущественно ионы аммония, что имеет место в относительно кислой среде, тогда необходимо добавлением сильной щелочи (напр. NaOH) сместить равновесие в сторону аммиака, т.к. мембрана является проницаемой только для NH_3 .

Цель проведения измерений

Измерение концентрации аммиака может проводиться с различной целью:

- измерение «относительной концентрации аммиака» с пониженными требованиями к точности, например, в холодильных установках. Четкое и

надежное определение присутствия аммиака, увеличения или уменьшения его концентрации.

- измерение «абсолютной концентрации аммиака» с повышенными требованиями к точности: лабораторные измерения с целью как можно более точного определения концентрации аммиака.

Мониторинг содержания аммиака в хладагенте

При измерениях в холодильных установках важны, прежде всего, не абсолютные значения концентрации аммиака, а оперативная диагностика его возможного появления во вторичном контуре, чтобы незамедлительно принять меры для предотвращения пагубного воздействия аммиака на материал трубопровода. Измерение точного значения концентрации является в этом случае второстепенной задачей.

По сравнению с непосредственным измерением величины рН во вторичном контуре, использование газочувствительного электрода является предпочтительным для такого мониторинга из-за возможного буферного действия хладагента. Разумеется, значение величины рН должно быть больше 8, чтобы, по крайней мере, малая часть свободного аммиака находилась в равновесии с ионами аммония. Практика показывает, что при мониторинге утечек аммиака с помощью измерения величины рН во вторичном контуре, приходится считаться с довольно высокой нижней границей обнаружения утечек, именно из-за вышеупомянутого буферного действия.

В измерительный преобразователь интегрирована зависимость измеряемой газочувствительным сенсором разности потенциалов от концентрации аммиака. В полупрозрачном масштабе эта зависимость (см. рис. 3) является линейной в широком диапазоне концентраций. Следует отметить, что интегрированная в прибор характеристика, строго говоря, справедлива для определенных условий, таких как состав и величина рН среды, индивидуальные свойства сенсора также играют определенную роль. Но для применений в холодильных установках эти отклонения являются

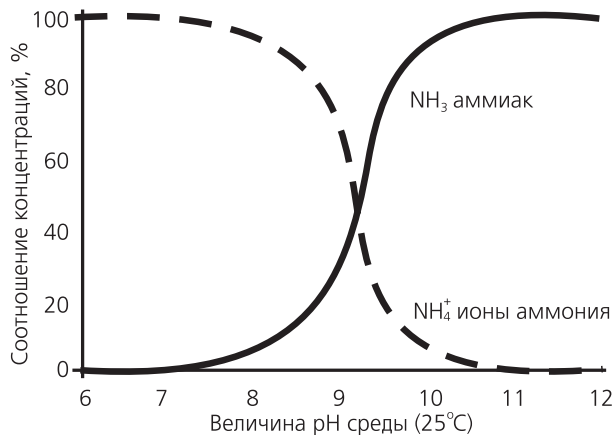


Рис. 2. Соотношение концентраций NH_3 и NH_4^+ в зависимости от величины pH

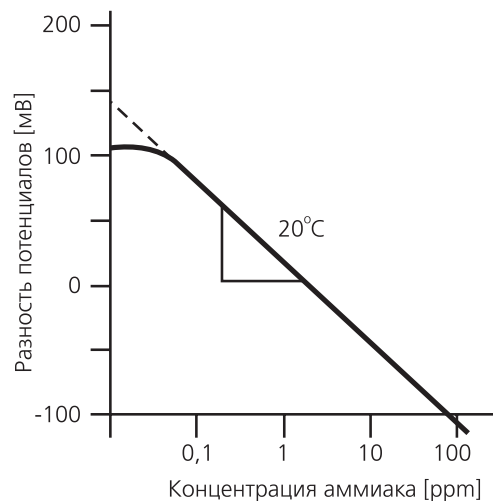


Рис. 3. Зависимость измеряемой разности потенциалов от концентрации аммиака

несущественными, а индивидуальные свойства сенсора учитываются с помощью калибровки по одной точке — измеряется сигнал сенсора в отсутствие аммиака, и характеристика сдвигается на соответствующую величину. Крутизна характеристики соответствует уравнению Нернста, влияние температуры компенсируется с помощью Pt 100 или Pt 1000, возможен также ручной ввод значения температуры.

Для установки газочувствительного электрода предлагается шлюзовая арматура, оптимизированная специально для измерений в контурах охлаждения. Эта арматура позволяет понизить давление среды, которое может лежать в диапазоне до 6 бар, до атмосферного давления (газочувствительный сенсор предназначен для работы при атмосферном давлении).

Применение сенсора для лабораторных измерений

Разумеется, газочувствительный электрод можно применять и тогда, когда необходимо провести максимально точное измерение концентрации аммиака. В этом случае надо уделить большее внимание процедуре калибровки, чтобы учесть основные факторы, влияющие на точность измерений. Измерения могут проводиться с помощью прибора, работающего в режиме индикации мВ, или любого так называемого ионметра.

Существует два способа измерения абсолютной концентрации аммиака:

- измерение после серии калибровок по нескольким точкам
- метод стандартной добавки

В первом случае необходимо получение калибровочной кривой с помощью стандартных растворов с известной концентрации аммиака. Для достижения максимальной точности химическое равновесие

между ионами аммония и аммиаком должно быть максимально возможно смещено в сторону аммиака. Этого можно достичь добавлением щелочи, установив тем самым величину pH раствора > 11 . При калибровке и измерениях проба и калибровочные растворы должны иметь одинаковую температуру, в противном случае перенос молекул воды через мембрану может привести к дрейфу показаний. Температура сенсора также имеет значение (температурная зависимость в соответствии с уравнением Нернста). Для изготовления калибровочных растворов лучше всего использовать хлорид аммония.

В методе стандартной добавки к анализируемой пробе с неизвестной концентрацией аммиака добавляют известное количество аммиака в виде раствора хлорида аммония. По увеличению сигнала можно вычислить ранее неизвестную начальную концентрацию. При измерении этим методом вышеупомянутое химическое равновесие также должно быть смещено в сторону аммиака.

Дальнейшие указания по работе с электродом

При очень низких концентрациях аммиака время отклика электрода может существенно увеличиться. При необходимости, время отклика можно уменьшить, разбавив электролит дистиллированной водой в отношении 1 к 10. Опасность получения заниженных значений концентрации особенно велика при высоких концентрациях аммиака в пробе. В этом случае измерения должны проводиться как можно раньше, сразу же после получения пробы. Потери аммиака можно уменьшить, закрывая пробу, или используя соответствующее оборудование для работы в закрытой емкости. Если для измерений требуется добавить в пробу щелочь, то это должно про-

водиться непосредственно перед измерениями.

Если предполагается применение электрода в средах с высокой концентрацией растворенных солей или растворителей, тогда, используя стандартный электролит, необходимо будет считаться с возникновением дрейфа измеряемого значения. Этот дрейф возникает вследствие диффузии молекул воды через мембрану сенсора. Здесь речь идет об осмотическом процессе, при котором молекулы воды диффундируют через полупроницаемую мембрану из среды с меньшей концентрацией в среду с большей концентрацией растворенных веществ. Осмос является коллигативным явлением, зависящим только от общего количества, а не от природы растворенных молекул и ионов. Для измерений в подобных средах (напр. хладагентах на основе гликолей или солей карбоновых кислот) поставляется специальный электролит. Разумеется, невозможно подобрать универсальный электролит, являющийся оптимальным для всех мыслимых составов и свойств измеряемой среды. Но, в любом случае, повышение концентрации электролита, заполняющего электрод, позволяет существенно уменьшить дрейф показаний.

Специальный электролит может применяться при температурах до -5°C . При низкотемпературных измерениях газочувствительный электрод может использоваться в комбинации с преобразователем импеданса, т.к. электрическое сопротивление стеклянной мембраны с понижением температуры увеличивается.

Другими возможными сферами применения газочувствительного сенсора для определения аммиака являются: измерение концентрации аммиака в бассейнах для разведения рыбы, в питательной воде котлов, в гальванических ваннах, при производстве вина и пива.