

电厂水汽化验中 pH 测量误差来源及校正方法探讨

张 龙

国能锦界能源有限责任公司 陕西 榆林 719319

摘要: pH值作为电厂水汽品质监控的核心指标之一,其测量准确性直接关系到热力设备的安全性、可靠性和经济性。然而,在高温高压、高纯度、低电导率的电厂水汽系统中,pH测量面临着诸多固有和外在的干扰因素,极易产生显著误差。本文旨在系统性地剖析电厂水汽化验中pH测量的主要误差来源,包括参比电极液接电位、温度效应、碱差与酸差、电极污染与老化、样品处理不当以及仪表校准偏差等。在此基础上,深入探讨并总结了针对各类误差的有效校正与控制方法,如采用低阻抗玻璃电极、优化参比系统、实施在线温度补偿、规范校准流程、强化样品预处理及维护策略等。本文强调了建立一套科学、严谨的pH测量质量保证体系的重要性,为提升电厂化学监督水平、预防设备腐蚀结垢提供了技术支持。

关键词: 电厂水汽; pH测量; 误差来源; 液接电位; 温度补偿; 校准

引言

现代化大型火电与核电厂中,水汽循环系统是能量传递转换的核心。为保障锅炉、汽轮机关键热力设备长期安全稳定高效运行,需严格监控水汽品质。pH值是衡量水汽系统腐蚀倾向最直接关键的化学参数,适宜的pH环境(给水9.2-9.6,炉水9.0-9.7)能钝化金属表面,抑制腐蚀。但电厂水汽系统有独特物理化学特性,如超临界/亚临界高温高压、高纯水(电导率常低于 $0.2\mu\text{S}/\text{cm}$)、复杂化学加药处理等。这使得常规pH测量方法在此不适用,测量结果偏差大甚至失真。错误读数会误导运行人员,导致加药不当,引发设备腐蚀、结垢乃至爆管,造成经济损失与安全风险。故深入理解误差机理、掌握校正控制手段,是电厂化学监督工作的关键。

1 pH测量的基本原理与电厂水汽的特殊性

1.1 pH测量基本原理

pH值定义为溶液中氢离子活度的负对数($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$)。在实际测量中,通常采用电位法,即通过由指示电极(玻璃电极)和参比电极组成的复合pH电极来实现。其核心是能斯特(Nernst)方程:

$$E = E^0 + (RT/F) \cdot \ln(a_{\text{H}^+}) = E^0 - (2.303RT/F) \cdot \text{pH}$$

其中:

E为测得的电池电动势(mV)

E^0 为标准电极电位

R为气体常数

T为绝对温度(K)

F为法拉第常数

该方程表明,电极电位E与溶液的pH值呈线性关系,斜率为 $(2.303RT/F)$,即理论上的能斯特斜率(在 25°C 时

约为 $59.16\text{ mV}/\text{pH}$)。

1.2 电厂水汽系统的特殊性对pH测量的挑战

电厂水汽系统对pH测量构成了多重挑战。首先,其补给水经过深度除盐处理,电导率极低,常常低于 $0.2\mu\text{S}/\text{cm}$,导致溶液电阻极高。这种高内阻环境使得测量回路极易受到静电干扰,造成读数漂移和不稳定。其次,主蒸汽、再热蒸汽等介质处于高温高压状态,无法直接测量,必须通过取样冷却减压系统将其降至常温常压后才能分析。这一过程不仅增加了系统复杂性,也引入了新的误差源。更为关键的是,在高温高压下,水的离子积(K_w)显著增大,中性点pH远低于7,同时加入的氨等挥发性碱性物质的解离平衡也会随温度压力移动。这意味着,即使在取样点处的pH是准确的,当样品被冷却至 25°C 后,其pH值也会发生改变。因此,行业标准统一规定报告 25°C 下的“表观pH”(pH₂₅),以便于统一比较和控制^[1]。最后,由于本底离子浓度极低,空气中二氧化碳(CO_2)的微量溶解、取样管路的溶出物等痕量杂质都可能成为主要的离子来源,极大地干扰pH测量结果,例如使高纯水的pH值从理论上的7.0迅速降至5.5-6.0。这些特殊性共同构成了电厂水汽pH测量的复杂背景,使得误差分析与校正工作尤为必要。

2 电厂水汽pH测量的主要误差来源分析

2.1 参比电极液接电位(Liquid Junction Potential, LJP)

参比电极内部填充有高浓度的电解质(如 3.3M KCl 或饱和 KCl),通过多孔陶瓷塞或纤维束等液接界与被测样品接触。由于内外溶液的离子种类和浓度差异悬殊,在液接界处会形成扩散电位,即液接电位。在普通水样中,LJP相对稳定且较小。但在高纯水中,情况截然不同:

(1) 高内阻: 高纯水的高电阻使得LJP变得非常不稳定, 容易随流速、压力微小变化而波动。(2) KCl污染: 参比电解液中的 K^+ 和 Cl^- 会持续向高纯水样品中扩散。对于给水、凝结水等低含盐量样品, 这种污染会显著改变其离子组成, 导致测得的pH值偏离真实值。研究表明, 这种污染可导致高达0.3–0.5 pH单位的正向偏移。

2.2 温度效应

温度对pH测量的影响是多方面的: (1) 能斯特斜率变化: 根据能斯特方程, 电极的响应斜率随温度升高而增大。若pH计不具备自动温度补偿(ATC)功能, 或ATC探头未与样品充分热平衡, 将导致读数错误。(2) 电极零点漂移: 玻璃电极的不对称电位(Asymmetry Potential)会随温度变化而漂移。(3) 参比电极电位变化: $Ag/AgCl$ 参比电极的电位本身也具有温度系数^[2]。(4) 样品pH值的真实变化: 如前所述, 水的离子积 K_w 随温度变化, 导致同一水样的pH值在不同温度下不同。虽然我们报告25°C的pH, 但测量必须在精确控温的条件下进行, 否则无法进行准确换算。

2.3 碱差(Alkaline Error)与酸差(Acid Error)

(1) 碱差: 当测量高pH(>10)溶液时, 玻璃膜对 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子也会产生响应, 导致测得的pH值低于真实值。在炉水pH监测中($pH \approx 9-10$), 若使用普通玻璃电极, 碱差影响不可忽视。(2) 酸差: 在极低pH(<1)溶液中, 测得的pH值会高于真实值。虽然电厂水汽系统很少遇到如此强酸环境, 但在某些化学清洗或异常工况下仍需注意。

2.4 电极污染、中毒与老化

(1) 污染: 水汽系统中的油污、硅化合物、铁氧化物、铜氧化物等杂质会附着在玻璃膜或液接界上, 阻碍离子交换, 导致响应迟缓、斜率下降、零点漂移。(2) 中毒: 硫化物、蛋白质等物质会与玻璃膜或参比电极的 $Ag/AgCl$ 发生不可逆反应, 永久性损坏电极。(3) 老化: 玻璃膜会随着时间的推移而水化层结构发生变化, 内阻增大, 灵敏度下降。参比电解液会逐渐消耗或被样品稀释, 导致参比电位不稳定。老化的电极是系统误差的重要来源。

2.5 样品处理与取样系统问题

(1) CO_2 污染: 这是导致凝结水、给水pH偏低的最常见原因。取样管路密封不严、敞口容器存放、流速过低等都会使空气中的 CO_2 大量溶入。(2) 取样系统材质: 劣质的取样管(如普通塑料管)会溶出有机物或离子, 污染样品。应使用高纯度的PVDF、PTFE或316L不锈钢管。(3) 冷却效果不佳: 样品未能快速、均匀地冷却至25°C, 导致测量温度偏离标准值。(4) 流速不当: 流速过低易

受污染, 流速过高则可能冲刷液接界, 影响LJP稳定性。通常推荐流速为100–300 mL/min。

2.6 仪表校准与操作误差

(1) 校准缓冲液选择不当: 未使用符合NIST标准的高质量缓冲液, 或缓冲液已过期、被污染。(2) 校准程序不规范: 未进行两点或三点校准, 校准间隔过长, 校准前未用去离子水彻底冲洗电极。(3) 操作者误差: 读数时机不当(未等读数稳定), 未正确执行温度补偿, 记录错误等。

3 pH测量误差的校正与控制方法

3.1 针对液接电位(LJP)的校正

首先, 应选用专为高纯水设计的低阻抗玻璃电极, 其采用特殊配方的锂玻璃膜, 可将内阻大幅降低, 从而提高信噪比和响应速度。其次, 优化参比系统至关重要, 应优先选择带有开放式或大孔径液接界的电极, 如双盐桥或套筒式设计, 这类结构有助于形成更稳定、更小的LJP。部分高端解决方案甚至采用流动的 KNO_3 或 $LiOAc$ 作为外盐桥电解液, 利用其相近的离子迁移率来进一步最小化LJP。除了硬件选择, 确保样品以恒定、适中的流速流过电极, 也是维持LJP稳定的有效手段。对于氯离子敏感的超临界机组, 还可考虑选用硫酸钾(K_2SO_4)或醋酸锂($LiOAc$)作为参比电解液, 但需配套专用的pH计和校准方法。

3.2 温度效应的补偿与控制

应对温度效应, 核心在于“精准控温”和“正确理解”。所有用于精确测量的实验室台式pH计和在线pH分析仪, 都必须配备高精度($\pm 0.1^\circ C$)的恒温装置, 无论是水浴还是帕尔贴(Peltier)温控, 都必须确保样品被严格、均匀地控制在25.0°C。同时, 自动温度补偿(ATC)功能不可或缺, 且ATC探头必须与pH电极一同浸入样品中, 并给予足够的热平衡时间, 以确保补偿的准确性^[3]。在此基础上, 操作人员必须深刻理解并接受所测pH值为25°C下的“表观pH”这一概念, 明确其作为统一比较基准的意义, 无需也不应尝试将其换算回高温工况下的pH值, 以免引入不必要的混淆和错误。

3.3 减少碱差与酸差的影响

减轻碱差和酸差的影响, 关键在于选用合适的电极材料。针对电厂炉水等高pH环境的测量, 应专门选用标有“Low Alkaline Error”或“High pH”的特种玻璃电极。这类电极的玻璃膜经过特殊处理, 对 Na^+ 等碱金属离子的选择性更低, 能有效减小在高pH区域的测量负偏差。此外, 校准策略也能起到一定的补偿作用。在进行校准时, 应尽量选择与被测样品pH值接近的缓冲液(例如, 测量

炉水时使用pH 10.01缓冲液进行校准),这样可以在一定程度上抵消由电极选择性带来的系统误差,提高特定测量范围内的准确性。

3.4 电极的维护、保养与更换

当电极受到污染时,应根据污染物的性质选择合适的清洗方案,例如用稀盐酸去除无机盐垢,用中性洗涤剂清除油污,并在清洗后用高纯水彻底冲洗干净。在非使用期间,电极必须正确保存,应浸泡在3M KCl溶液或专用保存液中,绝对禁止干放或长时间浸泡在去离子水中,以免损坏敏感的玻璃膜。更为重要的是建立定期的性能验证制度,通过检查电极的斜率(应在理论能斯特斜率的95%-102%范围内)、零点(在pH 7.00缓冲液中的mV读数应在 ± 30 mV以内)和响应时间等关键指标,来客观评估其状态^[4]。一旦发现性能不达标,应及时更换,切勿因小失大。

3.5 优化取样与样品处理系统

一个高质量的取样与样品处理系统是获得准确pH数据的前提。整个系统必须保持密闭,并维持微正压,这是防止空气(特别是CO₂)渗入的根本措施。所有与样品接触的部件,从取样冷却器出口到分析仪表的管路、阀门和容器,都必须采用化学惰性材质,如PVDF、PTFE或316L不锈钢,以杜绝溶出污染。高效的冷却能力是另一个关键,取样冷却器必须保证出口水温稳定在 $25\pm 1^\circ\text{C}$,在线仪表前还应设置恒温槽以作二次保障。在流路设计上,应采用“溢流式”或“连续流动式”测量池,确保新鲜样品能够持续、稳定地流过电极表面,避免形成死区导致样品变质或读数滞后。

3.6 规范校准流程与操作

首先,必须使用符合NIST标准的高质量缓冲液,并注意其有效期和储存条件。其次,应严格执行两点或三点校准程序,每次测量前或按规程要求,至少使用pH 4.01(或7.00)和pH 9.18(或10.01)两种缓冲液进行校准,对

于高纯水测量,增加pH 7.00点尤为必要。校准过程本身也需规范:校准前用高纯水彻底冲洗电极并吸干;先校准中性点,再校准酸碱性点;待读数完全稳定后再确认;校准后还需进行交叉验证。最后,这一切都依赖于训练有素的操作人员,因此必须加强化验员的专业技能培训,使其不仅知其然,更要知其所以然,能够深刻理解各种误差来源并自觉、严谨地执行标准操作程序(SOP)。

4 结语

电厂水汽系统中pH测量准确性是复杂的系统工程问题,误差来源多元且相互交织,涵盖高纯度特性引发的参比电极液接电位不稳定、温度效应、极端pH条件下的电极选择性误差、电极状态及取样操作干扰等。要获取真实可靠数据,需构建全方位质量保证体系:硬件上,投资低阻抗、低碱差pH电极和高精度恒温在线分析仪表;系统上,建设维护密闭、惰性、恒温、恒流的取样与预处理系统;操作上,制定并严格执行标准化规程;管理上,加强人员技术培训,培养其对不确定度的敏感性与严谨态度。只有将技术装备、管理方法和操作实践有机结合,才能有效控制误差,为电厂运行奠定数据基础。未来,随着相关技术发展,pH测量有望更智能可靠。

参考文献

- [1]李玉楠.某电厂在线pH表测量异常诊断及处理[J].仪器仪表用户,2019,26(12):97-99.
- [2]姜帅.电厂水汽系统中pH和电导率在线校准仪的研究[D].长春工业大学,2024.DOI:10.27805/d.cnki.gccgy.2024.000720.
- [3]王华阳,姚喜亮,王峰,等.某电厂1000MW超超临界机组水汽系统氢电导率异常原因分析[J].全面腐蚀控制,2023,37(10):53-56.
- [4]施一明,黄罡星,何张涛,等.某电厂630MW供热机组水汽氢电导率异常分析及处理[J].全面腐蚀控制,2022,36(11):1-6+24.