

Раденков Тимофей Александрович

**КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ ГРУНТА В МОБИЛЬНОМ
КОРРОЗИОННОМ МОНИТОРИНГЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ
ТРУБОПРОВОДОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ pH**

Специальность 05.11.13 —

Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и
изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск — 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) на кафедре экологии и безопасности жизнедеятельности

Научный руководитель: Романенко Сергей Владимирович, доктор химических наук

Официальные оппоненты: Якунин Алексей Григорьевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г. Барнаул), заведующий кафедрой информатики, вычислительной техники и информационной безопасности

Екимова Ирина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (г. Томск), доцент кафедры конструирования узлов и деталей радиоэлектронной аппаратуры

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Защита состоится 25 декабря 2017 года в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215 (актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/916>

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н. доцент

Е.А. Шевелева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время, одним из наиболее распространённых способов транспортировки является трубопроводный транспорт. Значительный ущерб трубопроводу наносит коррозия. Для трубопроводного транспорта, в основном, характерна атмосферная и подземная коррозия, а также коррозия блуждающими токами. Каждый вид определяется специфическими условиями протекания процесса коррозии.

Контроль коррозионной активности грунтов является обязательным мероприятием для различных предприятий добывающей, строительной и транспортной отраслей. При прокладке и обслуживании трубопроводов, строительстве зданий и сооружений, коррозионная активность грунтов является ключевым параметром, влияющим на долговечность оборудования и строений. Одним из важнейших параметров коррозионной активности почвы определяющих скорость и интенсивность коррозии является pH почвы. Потенциометрия является одним из наиболее перспективных методов определения pH грунтов. Благодаря мощному развитию метода и его эффективности, на рынке существует достаточное количество оборудования для контроля pH почв. Вместе с тем, существует затруднение применения датчиков pH в различных полевых и производственных условиях.

Рекомендованный в ГОСТ 26423-85 для контроля pH почв стеклянный электрод пригоден для проведения измерений в лабораторных условиях, но обладает рядом недостатков, ограничивающих его применение в полевых условиях:

- хрупкость;
- низкая помехозащищённость;
- необходимость соблюдения специальных условий перевозки и подготовки к работе;
- долгое время установки потенциала (около 3-х минут).

Необходима разработка датчика, способного производить контроль непосредственно на месте пробоотбора. Также, одной из наиболее приоритетных задач в области измерения рН грунтов является разработка рН датчиков не требующих предварительной калибровки.

Целью диссертационной работы является разработка специализированного датчика и методики контроля рН в мобильном коррозионном мониторинге магистральных трубопроводов.

В рамках достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Анализ существующих способов определения рН применительно к коррозионному мониторингу.
2. Разработка датчика для контроля рН грунтов в мобильном коррозионном мониторинге.
3. Разработка дифференциальной схемы измерительного датчика для упрощения подготовки оборудования к работе.
4. Создание опытного образца датчика, определение его метрологических характеристик.
5. Разработка методики контроля рН для задач мобильного коррозионного мониторинга.

Объектом исследования является состояние грунта, прилегающего к магистральным трубопроводам (МТ). Предметом исследования является методика и средство контроля рН грунтов в районе МТ.

Методы исследования. Использовались теоретические и экспериментальные методы исследования, основанные на электрохимическом анализе природных объектов, пробоотборе, физическом моделировании, проведении экспериментов. Большая часть исследований проведена в лабораториях кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ИНК ТПУ.

Достоверность полученных результатов. В процессе разработки датчика контроля pH использовали методики ГОСТ 29269-91 для приготовления почвенных проб. При проведении контроля руководствовались ГОСТ 26423-85. Для лабораторных исследований использовались поверенные средства измерения. Для приготовления растворов с известным значением pH использовался набор рабочих эталонов pH третьего разряда, соответствующий ГОСТ 8.135-2004. Полученные в работе экспериментальные результаты обработаны статистически и соответствуют современному представлению о проведении потенциометрического анализа природных объектов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны твердотельные датчики для контроля pH природных объектов на основе хингидронного и сурьмяного электродов, совместимые со стандартным потенциометрическим оборудованием.
2. Разработана дифференциальная схема измерительного датчика, позволяющая упростить подготовку оборудования к работе, исключая необходимость периодической калибровки датчика по серии буферных растворов.
3. Предложена методика определения pH грунтов при проведении мобильного коррозионного мониторинга, исключая необходимость проведения пробоотбора и учитывающая неоднородность грунта, связанную с нарушением почвенных горизонтов по глубине залегания трубопровода.

Практическая значимость. Разработанный твердотельный датчик для контроля pH грунтов может быть использован в составе комплекса для проведения мобильного коррозионного мониторинга трубопроводов в условиях отсутствия необходимости проведения процедуры пробоотбора.

Применение дифференциальной измерительной системы с использованием внутреннего стандарта позволяет упростить

процедуру проведения периодической калибровки датчика в полевых условиях.

Определение pH грунтов, реализованное в соответствии с разработанной методикой и применением предлагаемого твердотельного датчика в составе мобильного измерительного комплекса для проведения коррозионного мониторинга, позволяет проводить корректировку параметров электрохимической защиты непосредственно на месте.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. pH-чувствительный датчик на основе оловянно-сурьмяного сплава позволяет проводить определение pH почвы непосредственно на необходимом участке трубопровода *at-site* с относительной погрешностью $\pm 4\%$.
2. Благодаря использованию в качестве электролита электрода сравнения буферного раствора с известным значением pH, разработанная дифференциальная схема измерения pH грунтов позволяет избежать проведения ежедневной калибровки потенциала по серии буферных растворов.
3. Разработанная методика определения pH почв при проведении мобильного коррозионного мониторинга позволяет получить усреднённое и пограничные значения pH в районе залегания трубопровода. Методика характеризует коррозионную активность почвы, учитывая разброс значения pH в зависимости от глубины и точки проведения измерения. Получаемые значения pH грунтов могут быть использованы при оптимизации электрохимической защиты трубопровода.

Реализация результатов работы. Результаты исследований по теме диссертации использовались при выполнении НИОКР по программе «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2015–2016 гг.) и выполнении проекта РФФИ 16-48-700230 «Теоретико-методические основы автоматизированного

скринингового контроля состояния водных ресурсов удаленных районов нефтегазодобычи» на 2015–2016 год.

Разработанные в диссертационной работе датчик и методика измерения рН грунтов вошли в состав измерительного комплекса для проведения мобильного коррозионного мониторинга «Кортес» ООО «Техноаналит» г. Томска.

Апробация результатов. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах:

- XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке».
- XVII Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность».
- II Всероссийской научно-практической конференции «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (работа отмечена дипломом II степени).
- XVI международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр».
- II Всероссийской научно-практической конференции школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых «Исследования молодых – регионам» (работа отмечена дипломом I степени).
- X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».
- Научных семинарах кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ИНК ТПУ.

Публикации и интеллектуальная собственность. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 6 рецензируемых статей в центральной печати (1 из списка рекомендованных ВАК, 2 статьи, индексируемые в SCOPUS, 1 патент на полезную модель).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка источников, включающего 110 библиографических ссылок. Текст диссертации изложен на 105 страницах, 19 таблицах и иллюстрирован 27 рисунками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Сформулированы цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор текущих методов защиты магистральных трубопроводов от коррозии и текущей системы коррозионного мониторинга трубопроводов. Отмечена необходимость контроля значения рН почвы в районе залегания трубопровода. Потенциал – рН диаграмма для железа является полезным инструментом при определении возможных коррозионных реакций на трубопроводе, а также при определении потенциала катодной защиты.

Анализ литературных источников позволил систематизировать существующие методы определения рН почв для коррозионного мониторинга МТ. Рассмотренные методы имеют ограничения связанные с необходимостью применения хрупкого лабораторного оборудования (в процессе титрования), высокими требованиями к квалификации персонала (при проведении титриметрических измерений), сложностью количественной интерпретации полученных результатов (изменение цвета индикаторных полосок после контакта со средой), химическим взаимодействием компонентов почвенного раствора с индикаторными составами.

При разработке средства измерения, может быть использован потенциометрический метод, позволяющий с достаточной точностью определить рН почвы в районе залегания трубопровода.

Обзор литературных источников позволил сформулировать требования, предъявляемые к потенциометрическим датчикам для определения рН почвы:

- удовлетворительные метрологические характеристики, позволяющие определить рН почв с погрешностью до 0.4–0.5 ед. рН;

- прочностные характеристики, позволяющие использование датчика в полевых условиях;
- возможность определения pH почвы без предварительного пробоотбора – at site;
- упрощённая процедура калибровки, снижающая время подготовки к работе;
- отсутствие специфических требований к транспортировке и хранению датчика;

В заключении первой главы описана проблема поиска опорного электрода сравнения. Наиболее распространённый в настоящее время хлоридсеребряный электрод обладает рядом недостатков:

- Относительно высокая скорость истечения электролита из электрода.
- Благоприятная питательная среда для развития микроорганизмов.
- Разбавление внутреннего раствора через мембрану, что приводит к изменению концентрации внутреннего раствора, вызывающему изменение электродного потенциала.

Во второй главе описывается разработка потенциометрического датчика для определения pH почв.

Описана наиболее распространённая методика проведения потенциометрического определения pH при помощи стеклянного электрода. Рассмотрен процесс калибровки измерительной системы по серии буферных растворов. Приведена методика расчета значения pH по полученным данным значений потенциалов.

В настоящее время, измерение значений pH почв с помощью стеклянного электрода наиболее часто встречается в лабораторной практике. Несмотря на ряд достоинств, стеклянный электрод имеет ряд недостатков. Основной недостаток это хрупкость, также, минусом является достаточно долгое установление равновесного значения потенциала (в течение пяти минут). Отдельным аспектом, который необходимо учитывать при выборе

преобразователя потенциометрического сигнала является сопротивление стеклянного электрода. Оно может достигать значений от десятков до сотен МОм, что вызывает необходимость использования потенциометров с высоким входным сопротивлением.

Далее, в работе приведены данные определения вариативности значения pH в зависимости от почвенных горизонтов в различных типах почвы. Данные позволяют сделать вывод о том, что в пределах одного типа почвы, в зависимости от горизонта, pH почвы может изменяться более, чем на 1 ед. pH. Далее, рассматривается вопрос неравномерности распределения pH в зависимости от точки отбора в пределах одного типа почвы на примере почв в районе газопровода, располагающегося между АГРС «Апрель» и ул. Нахимова г.Томска. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что в пределах одного типа почвы, с учётом происходивших естественных и антропогенных изменений и нарушений почвенного покрова в исследуемой местности, разброс значений pH почв может составлять более 1 ед. pH. Данные воспроизводимы и справедливы для большинства почвенных объектов.

Полученные результаты свидетельствуют о сложности точного определения pH на объектах транспортировки углеводородного сырья. Не представляет сложности задача точного определения pH в данной конкретной точке. Эта задача успешно решается потенциометрическим методом с помощью стеклянного электрода. При определении pH почвы в мобильном коррозионном мониторинге необходим более нетривиальный подход. Магистральный трубопровод располагается на глубине до 2 м, что приводит к контакту материала трубы с рядом почвенных горизонтов. Также, структурно неоднороден исходный рельеф местности, на которой расположен объект трубопроводного транспорта. Главным препятствием точного определения pH в районе залегания магистрального трубопровода является нарушение естественной структуры почвенного покрова и перемешивание почвенных горизонтов в процессе монтажа объекта.

Необходимо решение, позволяющее определить значение рН непосредственно на месте проведения анализа. Эту задачу можно решить с помощью выбора электродной системы, чувствительной к ионам водорода. Таким образом, для определения рН почв в мобильном коррозионном мониторинге необходим поиск датчика обладающего следующими характеристиками:

- удовлетворительные метрологические характеристики, позволяющие определить рН почв с погрешностью $\pm 0,25$ ед. рН;
- прочностные характеристики, позволяющие использование датчика в полевых условиях;
- возможность определения рН почвы без предварительного пробоотбора – at site;
- упрощённая процедура калибровки, снижающая время подготовки к работе;
- отсутствие специфических требований к транспортировке и хранению датчика;

В литературе известно использование твердотельных датчиков на основе хингидрона для измерения рН объектов окружающей среды. В качестве замены стеклянному электроду был разработан композитный хингидронный датчик, обладающий лучшими прочностными характеристиками. Датчики на основе силикона и пентэласта показали результат, коррелирующий с данными классического хингидронного и стеклянного электродов. Погрешность при проведении измерения в водных растворах не превышает 0.2 ед. рН. Таким образом, существует возможность выбора матрицы для различных вариантов технического исполнения датчика.

При контроле рН грунтов, корректной работе ХГЭ мешает сложный химический состав почвы, который вступая в реакцию с хиноном и гидрохиноном смещает баланс их концентраций, что вызывает дрейф потенциала электрода, и, как следствие, увеличение погрешности (Табл. 1).

Например, солевая ошибка, также влияющая на степень диссоциации гидрохинона, может увеличить погрешность измерения до ± 1 ед. рН.

Таблица 1. Результаты определения рН кислых, нейтральных и щелочных почв стеклянным и композитным хингидронным датчиками ($\alpha = 0,95$, $n = 15$).

	СЭ	ХГЭ
К-1	5,25 $\pm$ 0,06	5,31 $\pm$ 0,25
К-2	5,89 $\pm$ 0,08	5,60 $\pm$ 0,29
К-3	6,50 $\pm$ 0,09	6,22 $\pm$ 0,31
Н	7,24 $\pm$ 0,12	6,75 $\pm$ 0,26
Щ-1	8,33 $\pm$ 0,08	7,73 $\pm$ 0,32
Щ-2	8,00 $\pm$ 0,16	7,61 $\pm$ 0,45
Щ-3	8,44 $\pm$ 0,08	7,69 $\pm$ 0,48

Другим электродом, пригодным для определения рН почв, является **сурьмяный электрод**. Исходя из прочностных и эргономических характеристик, превосходящих стеклянный и хингидронный электрод, было принято решение о разработке твердотельного датчика на основе сурьмяного электрода.

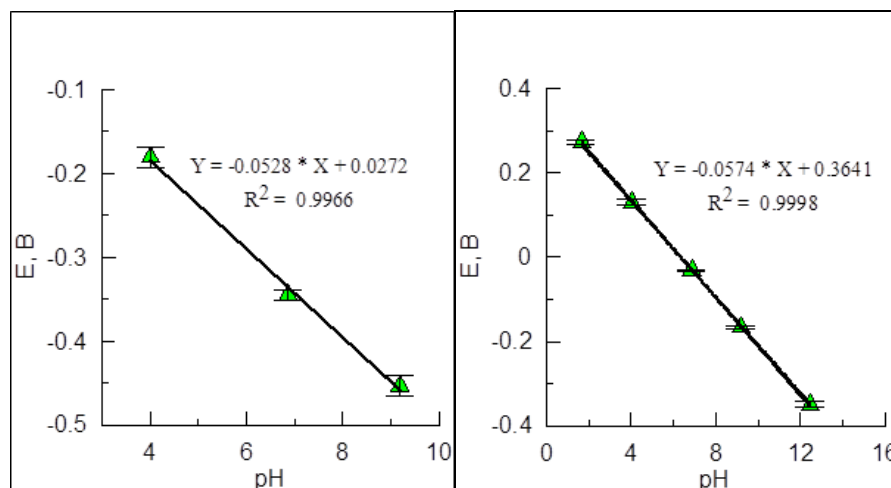


Рис. 1. Сравнение зависимостей потенциала E от рН буферных растворов при использовании сурьмяного и стеклянного электродов

Из графика видно (Рис. 1), что сурьмяный электрод обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками при проведении измерений на водных растворах.

Далее, было проведено сравнение эффективности сурьмяного электрода для определения рН почв сравнительно со стеклянным электродом. С точки зрения метрологических характеристик сурьмяного электрода, также, как и в случае с хингидронным, корреляция с результатами измерения стеклянным электродом наблюдается в кислой и нейтральной областях (Табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения рН кислых, нейтральных и щелочных почв стеклянным и сурьмяным датчиками ($\alpha = 0,95$, $n = 15$).

Почвы	рН СЭ	Δ СЭ	рН SbЭ	Δ (SbЭ)
К-1	5,2527	0,1141	5,2439	0,0611
К-2	5,8943	0,0270	5,7913	0,0853
К-3	6,5087	0,0459	6,175	0,0135
Н	7,8099	0,1314	6,8026	0,1290
Щ-1	9,3397	0,0167	8,7228	0,1097
Щ-2	8,0065	0,0464	7,0179	0,2955
Щ-3	8,4421	0,0549	7,2486	0,0141

Попытки использования сурьмы в полевых условиях показали неудовлетворительную надежность датчиков, сделанных на ее основе, в силу хрупкости чистой сурьмы по причине крупнокристаллической структуры. Таким образом, было отмечено, что для оптимальной работы в полевых условиях необходима модификация сурьмяного электрода с целью увеличения его прочностных характеристик.

Далее, в работе была проанализирована возможность создания сплавов сурьмы с металлами, обладающими близкой электроотрицательностью, следует ожидать схожего с сурьмой отклика при изменении рН среды. Такой металл должен обладать низкой химической активностью в водных средах. Требуемыми свойствами обладают такие металлы как: свинец, олово, висмут, кадмий, индий. При этом, наиболее подходящим металлом в целях коррозионного мониторинга является олово, потому как свинец и кадмий обладают высокой биотоксичностью, висмут имеет низкие прочностные

характеристики, а индий существенно дороже олова при сходных характеристиках (более 200\$ за 1 кг).

Из диаграммы видно, что при половинном смешивании сурьмы и олова, можно получить устойчивое состояние сурьмы – β форма. Диаграмма системы олово – сурьма (Рис. 2) иллюстрирует возможность получения сплава, имеющего мелкокристаллическую структуру с повышенными относительно чистой сурьмы прочностными характеристиками без потери метрологических характеристик.

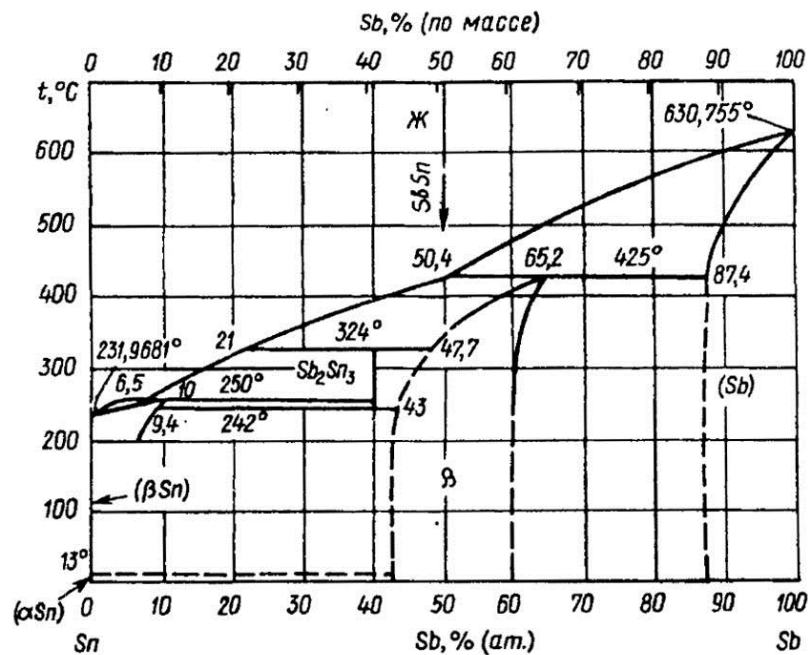


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Sn – Sb

Температура плавления сурьмы - 630 $^\circ\text{C}$, а олова - 232 $^\circ\text{C}$. При этом, температура смеси, находящейся в жидкой форме значительно ниже. При остывании смеси образуется твердый раствор олова и сурьмы, имеющий необходимые для потенциометрического датчика прочностные характеристики.

Наибольший интерес представляет смесь в массовом соотношении Sn к Sb – 50,4 : 49,6. Для обеспечения образования твердого раствора металлов, сурьму расплавляли при 680-700 $^\circ\text{C}$, затем, добавляли необходимое количество олова, и гомогенизировали полученную смесь. Таким образом, путём естественного охлаждения до комнатной температуры был получен

образец, обладающий удовлетворительными метрологическими характеристиками и достаточной прочностью для применения в полевых условиях.

Диапазон pH почв, находящихся в контакте с магистральными трубопроводами составляет 4–9 ед. pH. На основании этого, первичная проверка работоспособности датчика проводилась на буферных растворах, моделирующих данный диапазон. Результаты положительно характеризуют полученный датчик (Рис. 3). Улучшенные прочностные характеристики также положительно повлияли на возможность технологической обработки сплава.

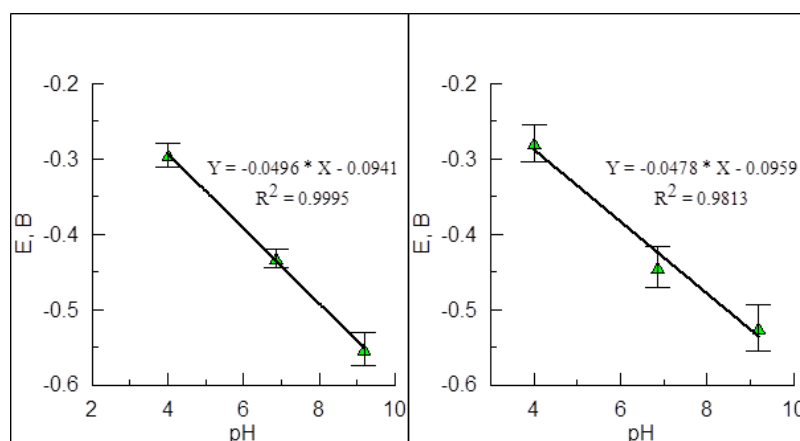


Рис. 3. Зависимость потенциала E от pH с использованием SbSn датчика. Через 20 секунд измерения и через 10 минут

Третья глава посвящена разработке дифференциальной схемы измерения pH датчика.

Разработка автоматизированного аналитического комплекса для контроля ключевых показателей качества почвы и управление процессом анализа является сложной задачей, что связано с необходимостью обеспечения селективности и чувствительности определения компонентов, их многообразием, а также обеспечением надежной длительной работы датчиков и сохранения их чувствительности и калибровки при приемлемой стоимости.

Отдельное внимание уделено общей схеме потенциометрического pH датчика. Использованы материалы патента на полезную модель

RU2016111204U «Устройство для измерения pH с ионоселективными электродами». При использовании в качестве первичного измерительного преобразователя стеклянного электрода измерительная схема должна удовлетворять ряду условий. На входе необходимо использование операционных усилителей с входным сопротивлением более 10 ГОм, малыми токами утечки. В качестве входного усилителя был выбран AD8606. Упрощенная принципиальная измерительная схема дифференциального датчика pH представлена на Рис. 4.

Измерительный электрод подключен к неинвертирующему входу операционного усилителя AD8606. Электрод сравнения соединен с выходом операционного усилителя, потенциал которого относительно потенциала внутренней земли составляет половину питающего напряжения. После RC цепочки с частотой среза 20 Гц отфильтрованный сигнал подается на вход аналогово-цифрового преобразователя AD1115. По шине I2C микроконтроллер получает цифровой сигнал, соответствующий разности потенциалов между индикаторным и электродом сравнения.

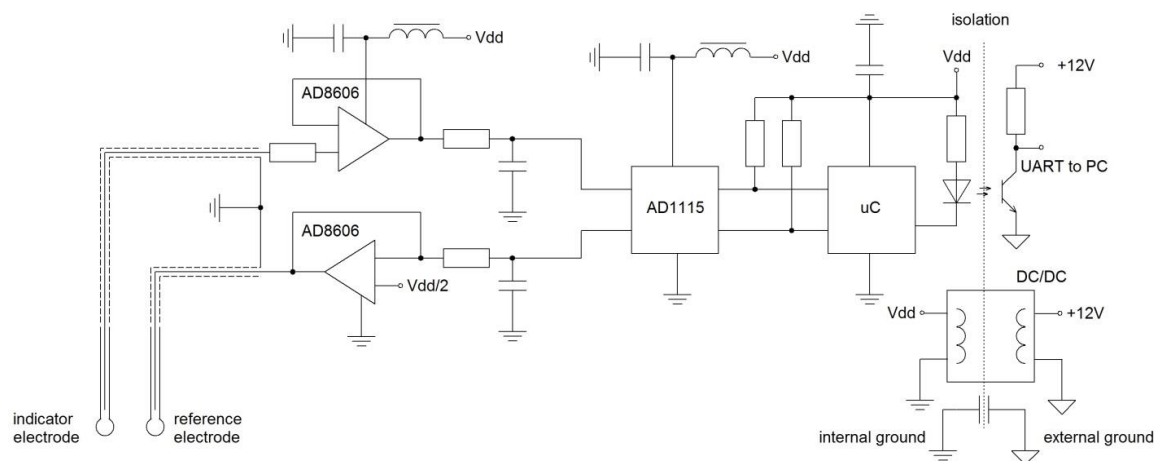


Рис. 4. Упрощенная принципиальная электрическая схема дифференциального датчика для измерения pH

Для учета температурной зависимости электродвижущей силы датчик имеет канал измерения температуры на цифровом термодатчике DS1820. По измеренным значениям разности потенциалов и температуры микроконтроллер вычисляет pH по уравнению (1):

$$pH = pH_{ref} - \frac{298E}{b'T}, \quad (1)$$

где b' – экспериментально полученная крутизна градуировочной характеристики при температуре 298K;

Полученный результат передается по UART на компьютер через оптопару, которая обеспечивает гальваническую развязку внутренней и внешней земли. Изолирующий источник питания преобразует входное напряжение 12 В в выходное 7 В, затем это напряжение поступает на линейный стабилизатор 7805 для формирования напряжения питания 5 В аналоговых и цифровых цепей V_{dd} . Для уменьшения электромагнитных шумов точки внутренней и внешней земли соединены емкостной связью.

Существует проблема поиска опорного электрода сравнения, обладающего стабильным потенциалом. Наибольшее распространение в настоящее время получил хлоридсеребряный электрод. Известно, что одним из главных факторов, снижающих срок эксплуатации датчика рН является нестабильность потенциала электрода сравнения, в частности хлоридсеребряного (далее ХСЭ). Основные недостатки ХСЭ:

- Относительно высокая скорость истечения электролита из электрода.
- Благотворная питательная среда для развития микроорганизмов.
- Разбавление внутреннего раствора через керамическую мембрану, что приводит к изменению концентрации внутреннего раствора, вызывающему изменение электродного потенциала.

Таким образом, для увеличения срока службы датчика рН была предложена дифференциальная измерительная схема, которая позволяет избежать недостатков, характерных для ХСЭ.

Дифференциальный датчик для измерения рН (Рис. 5) с хингидронным и сурьмяным электродами содержит корпус 1, с измерительным сурьмяным электродом 2 и вспомогательным электродом сравнения 4. Измерительный сурьмяный электрод 2 и вспомогательный электрод сравнения 4 соединены со вторичным измерительным преобразователем 5. Вспомогательный

электрод сравнения 4 представляет собой хингидронный электрод 3, находящийся в растворе 6, обладающем буферной ёмкостью. Электроды закреплены в корпусе уплотнительными элементами 7,8. Для определения значения pH корпус датчика с встроенными в него электродами помещён в анализируемую среду 9.

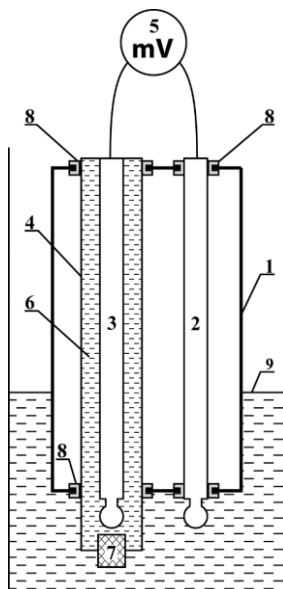


Рис. 5. Функциональная схема дифференциального датчика pH с ионоселективными стеклянными электродами

Датчик работает следующим образом: при его погружении в анализируемую среду на измерительном сурьмяном электроде возникает потенциал, пропорциональный значению pH. Поскольку хингидронный электрод 3 находится в растворе 6, имеющем буферную ёмкость, его потенциал постоянен. Пористая мембрана исключает перемешивание анализируемой среды и эталонного раствора, имеющего буферную емкость.

Потенциал сурьмяного электрода линейно зависит от pH (2):

$$E = E^{\circ} - b \text{ pH}, \quad (2)$$

где $E_{\text{ст}}^{\circ}$ — стандартный потенциал сурьмяного электрода; $b = RT \ln 10 / F$ — коэффициент, зависящий от температуры; pH — значение pH среды.

Тогда потенциал измерительного электрода равен (3):

$$E_1 = E_1^{\circ} - b \text{ pH}. \quad (3)$$

Потенциал электрода сравнения равен (4):

$$E_2 = E_2^\circ - b \text{ рН}_{\text{ref}}, \quad (4)$$

где рН_{ref} — потенциал электрода сравнения.

Поскольку раствор, обладающий буферной ёмкостью, имеет известный рН, то исключается необходимость калибровки электродов по серии буферных растворов. В качестве раствора, обладающего буферной ёмкостью, нами был использован фосфатный буфер ($\text{рН}=6,86$), 25-кратное разбавление которого вызывает изменение рН не более чем на 0,08 единиц.

Коэффициент b является единственным параметром, используемым при пересчёте потенциала E в рН. Крутизна градуировочной характеристики b , зависит от температуры, влияние которой может быть учтено во вторичном измерительном преобразователе.

Калибровка дифференциального датчика для измерения рН с сурьмяными электродами может быть выполнена по одной точке. Для этого устройство погружают в анализируемую среду с известным значением рН и измеряют значение разности потенциалов между измерительным сурьмяным электродом и вспомогательным электродом сравнения E . После чего вычисляют коэффициент b (5):

$$b = \frac{E}{\text{рН}_{\text{ref}} - \text{рН}}. \quad (5)$$

При калибровке устройства для повышения точности определения b необходимо, чтобы разность рН анализируемого раствора и рН_{ref} максимальной. Например, при внутреннем растворе $\text{рН}_{\text{ref}} = 6,86$ для калибровки можно использовать буферные растворы 1,65 или 12,43 рН.

Был изготовлен SbSn датчик на основе дифференциальной схемы с использованием электрода сравнения на основе хингидронного электрода. График (Рис. 6) иллюстрирует положительные результаты измерения рН буферных растворов с помощью разработанного датчика.

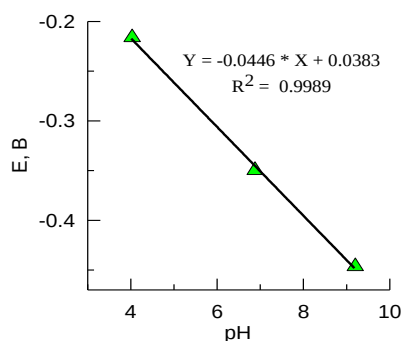


Рис. 6. Зависимость потенциала E SbSn электрода от pH буферных растворов

При последующем проведении анализа pH грунта, были получены данные с погрешностями, указанными в Табл. 3. Данные результаты позволяют рекомендовать разработанный датчик для определения pH для мобильного коррозионного мониторинга магистральных трубопроводов.

Таблица 3. Погрешности SbSn датчика.

Диапазон измерений pH, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), σ_{R_L} , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_L$, %
От 4 до 9 включ.	1	2	4

Четвертая глава посвящена разработке методики определения pH в грунтах.

Для оценки эффективного времени измерения pH грунта при проведении мобильного коррозионного мониторинга описано исследование зависимости pH почвы от длительности экстракции. Также, описано исследование зависимости pH от количества воды в почвенной суспензии.

Как было рассмотрено в первой главе, в зависимости от типа почвы, времени года, точки отбора, глубины отбора рН почвы изменяется в широком диапазоне. Исходя из этого, снижаются требования, предъявляемые к точности электродной системы. Достаточной погрешностью измерения является 0,5 ед. рН.

Максимальное заглубление магистрального трубопровода составляет около двух метров. Диаметр самого трубопровода располагается в пределах одного метра. Таким образом, трубопровод контактирует с почвой на глубине не более 2 метров. В процессе монтажа трубопровода происходит нарушение и перемешивание почвенных горизонтов, что не позволяет пользоваться известными в литературе значениями рН почвы для конкретного типа и горизонта.

Таким образом, можно сформулировать основные пункты методики определения рН грунта в районе залегания магистрального трубопровода:

- Необходимо проведения ряда измерений в нескольких точках вокруг трубопровода и получение усреднённого значения с интервалом разброса. Наибольший интерес представляет граница металл/почвенный электролит, где протекают основные реакции коррозии.
- Таким образом, можно сформулировать основные пункты методики определения рН грунта в районе залегания магистрального трубопровода:
- Необходимо определить три точки проведения анализа, располагающиеся друг от друга в радиусе не менее двух метров.
- Глубина погружения датчика зависит от заглубления самого трубопровода. Первое измерение проводится на глубине 20 см. Второе измерение проводится на глубине, располагающейся на линии, являющейся касательной к верхней стороне трубопровода. Третье измерение проводится на глубине, располагающейся на линии, являющейся касательной к нижней стороне трубопровода.

- В выбранных точках в районе залегания трубопровода в почве вырабатывается шурф круглого сечения для погружения измерительного датчика. Диаметр шурфа составляет два диаметра измерительного датчика.
- В подготовленный шурф заливается дистиллированная вода объёмом, заполняющим 5 см шурфа. Проверяется достигнутая консистенция почвенной суспензии с соотношением вода/почва 1/2. При необходимости, почвенная суспензия заданного состава формируется добавлением дистиллированной воды. Производится выдержка времени в 5 минут.
- Подготовленный к работе датчик с обновлённой поверхностью SbSn электрода погружается в шурф. Датчик должен быть полностью погружен в почвенную суспензию. Данные датчика регистрируются в течение минуты с интервалом в 10 секунд.
- Данные усредняются и используются в расчёте значения pH. Усреднённое и пограничные значения pH грунта (среднее, минимум и максимум) являются индикаторами состояния грунта и используются для корректировки параметров противокоррозионной защиты.

Основные результаты работы и выводы

1. Разработан твердотельный датчик для определения pH почв в мобильном коррозионном мониторинге на основе оловянно-сурьмяного сплава. Датчик позволяет определять pH почвы *at site* с относительной погрешностью 4% непосредственно на необходимом участке трубопровода *at-site*.
2. Разработана система автокалибровки датчика с помощью дифференциальной схемы, позволяющей исключить необходимость калибровки по серии буферных растворов.
3. Разработан электрод сравнения на основе классического хингидронного электрода, с применением вольфрама в качестве

контакта. При наличии нерастворённого хингидрона в растворе, потенциал электрода изменяется на единицы милливольт с погрешностью 2%.

4. Разработана методика определения pH почв при проведении мобильного коррозионного мониторинга, позволяющая получить усреднённое значение pH в месте залегания трубопровода. Методика характеризует коррозионную активность почвы, учитывая разброс значения pH в зависимости от глубины и точки проведения измерения. Получаемые значения pH могут быть использованы для оптимизации электрохимической защиты трубопровода.
5. Результаты, полученные в диссертации, использованы при разработке измерительного комплекса «Кортес» ООО «ТехноАналит» г. Томска.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи из перечня ВАК и индексируемые в Scopus:

1. **Раденков Т.А.** Композитный хингидронный датчик для контроля pH природных вод / С.В. Романенко, А.Г. Кагиров, Т.А. Раденков // Контроль. Диагностика. – 2011.–No Sp.– С. 146–148.
2. **Radenkov T. A.** Differential Sensor for PH Monitoring of Environmental Objects [Electronic resource] / S.V. Romanenko, T.A. Radenkov, E.S. Nevsky, A.G. Kagirov // MATEC Web of Conferences. — 2016. — Vol. 79. – Article number 1008. –6 p.
3. **Radenkov T. A.** Soil ph Control in the Mobile Corrosion Monitoring [Electronic resource] / T.A. Radenkov, S.V. Romanenko, V.A. Kolpakov, O.E. Merzlyakov, V.A. Kabanov, A.G. Kagirov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 189. – Article number 12030.– 5 p.

Тезисы докладов:

1. **Раденков Т. А.** Разработка и усовершенствование композитного хингидронного датчика для измерения pH природных вод/ С.В. Романенко, Т.А. Раденков // Неразрушающий контроль: сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции молодых ученых. – 2011 — С. 92–93.
2. **Раденков Т.А.** Композитный хингидронный датчик для измерения pH почв [Электронный ресурс] / Т.А. Раденков, К.О. Сернецкий// Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность: сборник трудов V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – 2015– Т. 2. — С. 333–335.
3. **Раденков Т.А.** Использование композитного хингидронного датчика для оценки коррозионной активности грунтов [Электронный ресурс] / Т. А. Раденков, К.О. Сернецкий // Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность: сборник трудов V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – 2015. — Т. 2. — С. 316–318.
4. **Раденков Т. А.** Датчик для контроля pH почв для мобильного коррозионного мониторинга трубопроводов / С.В. Романенко, О.Э. Мерзляков, В.А. Колпаков, В.А. Кабанов, А.Д. Карташова, А.Г. Кагиров, Т.А. Раденков // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: сборник научных трудов X всероссийской научной конференции с международным участием. – 2016 — С. 200

Патенты:

- Устройство для измерения pH с ионоселективными электродами : пат. 164491 Рос. Федерация: МПК G01N 27/333 (2006.01). / Раденков Т.А., Кагиров А.Г. – № 2016111204/28; заявл. 25.03.2016; опубл. 10.09.2016. - Бюл. № 25.