Записки Санкт-Петербургского горного института имени Г.В.Плеханова.
Т.130. СПб, 1992

УДК 550.849.085.75

Н.И.БЕЗЗУБОВ

# ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО КАРОТАЖА

Методика измерения концентрации растворенного в воде кислорода при помощи полярографического каротажа для случаев, когда его максимальная концентрация определяется равновесием с атмосферным воздухом, рассмотрена в ряде работ и широко применяется для решения различных практических задач [2, 3].

При использовании растворенного кислорода в качестве окислителя в процессе добычи полезных ископаемых способом подземного выщелачивания (ПВ) его концентрация в технологических растворах в глубоких скважинах может достигать нескольких сотен миллиграммов на литр. Применяемые при ПВ растворы в ряде случаев имеют повышенную кислотность. В этих условиях проведение полярографического каротажа на кислород связано с определенными трудностями: необходимостью градуировки аппаратуры в широком диапазоне концентраций и учета влияния кислотности растворов на результаты измерений.

Для обеспечения градуировки аппаратуры в требуемом диапазоне концентраций разработана установка (рис.1), содержащая герметичную камеру, заполненную водой. В нижней части камеры находится диспергатор, соединенный шлангом с кислородным баллоном. В боковой стенке камеры имеется специальный кран, служащий для отбора проб на химанализ. Контроль за давлением внутри камеры осуществляется установленным на крышке манометром. Кабель, соединяющий скважинный прибор с измерительной панелью, и кислородный шланг пропущены через обеспечивающие герметичность сальниковые устройства в крышке камеры.

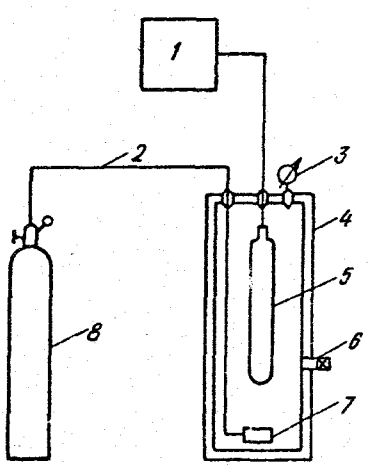



Рис.1. Градуировочная установка
1 – измерительная панель; 2 – шланг; 3 – манометр; 4 – герметичная камера; 5 – скважинный прибор; 6 – кран; 7 – диспергатор; 8 – баллон

Изменение концентрации растворенного кислорода производится путем регулирования давления, под которым кислород подается в камеру из баллона. Пробы для химического анализа отбирают в герметичные колбы, снабженные устройством для ввода химикатов, связывающих растворенный кислород. Если по каким-либо причинам химический анализ проб невозможен,

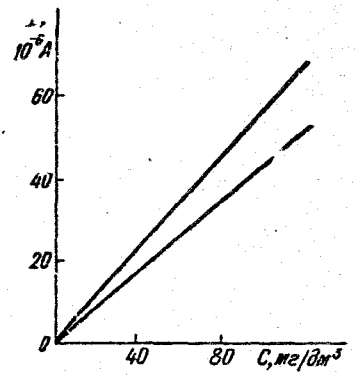



Рис.2. Градуировочные графики

то концентрация растворенного кислорода может рассчитываться по формулам, связывающим растворимость с давлением [4]:

$$S = 0{,}028\,p,$$

где $S$ – растворимость кислорода, см³ в 100 мл воды; $p$ – давление, созданное внутри камеры за счет подачи кислорода, Па.

Для удобства пользования эта формула может быть преобразована к виду

$$C = 40{,}012 \cdot 10^{-5} p,$$

где $C$ – концентрация растворенного кислорода, мг/дм³.

В этом случае процесс градуирования становится более длительным. Это связано с необходимостью проведения замеров после полного насыщения раствора кислородом при данном давлении в камере. Исследования показывают, что насыщение происходит через 1,5–2 ч после установления давления. Предельная концентрация, на создание которой рассчитана градуировочная установка, составляет 600 мг/дм³.

Градуировочные графики для двух комплектов аппаратуры в диапазоне от 0 до 120 мг/дм³ (рис.2) линейные; коэффициент корреляции между предельным током полярографов $I$ и концентрацией кислорода $C$, определенной химическим анализом, равен 0,98. Наклон графиков, характеризующий чувствительность полярографов, определяется качеством капилляра, установленного в скважинном приборе. В большинстве случаев чувствительность составляет $(4\text{–}5)\cdot 10^{-6}$ А на 1 мг/дм³.

С целью контроля достоверности результатов измерений в ряде скважин одновременно с полярографическим каротажем на кислород проводился отбор проб растворов для химического анализа. Для этого использовался специальный пробоотборник, обеспечивающий отбор проб в герметичные колбы. Пробы анализировались на кислород непосредственно на скважине, сразу после подъема с глубины. В табл.1 приведены выборочные парные данные анализов в диапазоне концентраций кислорода от 0,7 до 42,1 мг/дм³.

Статистическая обработка [1] данных табл.1 дает следующие результаты (данные химанализа считаются контрольными, не несущими случайной погрешности): стандартное отклонение

$$S = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(C_{\Pi_i} - C_{x_i}\right)^2}{n-1}} = \pm 1{,}58 \text{ мг/дм}^3;$$

коэффициент вариаций (относительная погрешность)

$$V = \pm\frac{S n \cdot 100}{\sum_{1}^{n} C_{x_i}} = \pm 14{,}6\%,$$

где $n$ – число парных замеров; $i$ – номер замера.

Таблица 1

Сравнение полярографических измерений растворенного кислорода в скважинах $C_п$ с данными химического анализа проб $C_х$

| Номер замера | $C_п$, мг/дм³ | $C_х$, мг/дм³ | Номер замера | $C_п$, мг/дм³ | $C_х$, мг/дм³ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 7,8 | 7,2 | 13 | 26,0 | 24,5 |
| 2 | 9,3 | 8,5 | 14 | 6,2 | 6,2 |
| 3 | 15,2 | 15,0 | 15 | 0,85 | 0,67 |
| 4 | 1,2 | 1,2 | 16 | 0,70 | 0,63 |
| 5 | 5,8 | 5,7 | 17 | 1,4 | 1,5 |
| 6 | 2,6 | 2,5 | 18 | 1,4 | 1,33 |
| 7 | 2,3 | 2,3 | 19 | 1,4 | 1,30 |
| 8 | 6,2 | 6,4 | 20 | 6,2 | 6,4 |
| 9 | 12,0 | 12,8 | 21 | 30,4 | 28,8 |
| 10 | 17,8 | 15,2 | 22 | 28,8 | 29,7 |
| 11 | 17,2 | 16,3 | 23 | 42,1 | 38,0 |
| 12 | 7,6 | 8,1 | 24 | 42,0 | 36,0 |

Таким образом, относительные случайные погрешности полярографического каротажа не превышают ±15 %, что можно признать удовлетворительным. Следует учесть, что часть указанной погрешности обусловлена ошибками пробоотбора и химического анализа. Аналогичные работы, выполненные в лабораторных условиях, дали относительную погрешность $V = \pm 6$ %.

Систематическая погрешность полярографии относительно химического анализа отсутствует, поскольку критерий Стьюдента не превышает табличного значения $t_{табл} = 2,07$ (при $n = 24$ и уровне значимости 0,95):

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{S} = 1,94,$$

где $\bar{d} = \bar{C}_п - \bar{C}_х$; $\bar{C}_п$ и $\bar{C}_х$ – среднее значение концентрации кислорода по полярографическому каротажу и химическому анализу (см. табл.1).

Более высокие расхождения между двумя методами при измерениях в скважинах по сравнению с измерениями в лаборатории объясняются рядом причин. Как упомянуто выше, это связано с погрешностями пробоотбора вследствие перемешивания растворов по глубине скважины. При больших концентрациях возможно занижение данных химического анализа из-за дегазации при проведении его в полевых условиях. Кроме того, в растворах могут присутствовать элементы, искажающие результаты химического анализа.

Максимальная концентрация, зарегистрированная в скважинах при проведении полярографического каротажа на кислород, составила 290 мг/дм³. Расчетная концентрация в этом случае соответствовала 310 мг/дм³.

Для выяснения влияния кислотности растворов на результаты полярографических измерений были проведены определения концентраций кислорода

Таблица 2

Сравнение полярографических и химических определений концентраций кислорода при различной кислотности раствора

| Номер замера | Концентрация кислоты, г/дм³ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,5 | | 10 | | 30 | |
| | $C_П$, мг/дм³ | $C_Х$, мг/дм³ | $C_П$, мг/дм³ | $C_Х$, мг/дм³ | $C_П$, мг/дм³ | $C_Х$, мг/дм³ |
| 1 | 11,20 | 10,63 | 13,00 | 12,05 | 9,60 | 9,23 |
| 2 | 10,80 | 11,00 | 11,70 | 11,24 | 15,80 | 16,60 |
| 3 | 11,40 | 11,00 | 11,60 | 11,11 | 16,00 | 15,20 |
| 4 | 11,40 | 11,65 | 38,90 | 38,50 | 15,40 | 15,08 |
| 5 | 17,20 | 18,70 | 36,80 | 39,25 | 35,30 | 34,82 |
| 6 | 34,70 | 37,50 | 38,70 | 39,45 | 35,30 | 34,44 |
| 7 | 38,00 | 39,09 | 38,70 | 39,82 | 34,60 | 34,54 |
| 8 | 37,90 | 39,28 | 10,60 | 10,07 | 35,30 | 34,26 |
| 9 | 36,50 | 29,47 | 9,60 | 9,54 | 7,70 | 7,77 |
| 10 | 10,80 | 10,86 | 9,30 | 9,45 | 7,60 | 7,76 |
| 11 | 20,00 | 18,75 | 10,50 | 9,72 | 8,80 | 7,85 |
| 12 | 37,80 | 37,10 | 10,30 | 9,65 | 8,10 | 7,77 |
| 13 | 38,10 | 37,50 | 36,40 | 36,95 | 32,60 | 33,08 |
| 14 | 40,60 | 37,62 | 38,10 | 8 ,41 | 34.00 | 34,35 |
| 15 | 36,32 | 37,00 | 39,59 | 37,50 | 32,80 | 34,30 |
| 16 | 17,20 | 16,60 | 36,70 | 36,88 | 35,40 | 33,96 |
| $\bar{C}_П$, $\bar{C}_Х$ | 25,63 | 25,68 | 24,27 | 24,29 | 22,78 | 22,63 |
| $S$, мг/дм³ | ±1,58 | | ±1,21 | | ±0,83 | |
| $V$, % | ±5,92 | | ±4,97 | | ±3,66 | |
| $t$ | 0,636 | | 0,083 | | 0,730 | |

в растворах с содержанием серной кислоты 0,5; 10 и 30 г/дм³ (табл.2). Во всех трех случаях сходимость результатов хорошая (случайная погрешность в пределах ±(4–6)%), систематические расхождения не значимы ($t < t_{табл}$ = = 2,13). Это говорит о том, что содержание серной кислоты в растворах до 30 г/дм³ не сказывается на результатах полярографических измерений растворенного кислорода.

Подводя итоги, можно сказать, что разработанная установка позволяет производить градуировку аппаратуры в широком диапазоне концентраций. Это обеспечивает применение полярографического каротажа для измерения концентраций кислорода, достигающих сотен миллиграммов на литр. Кислотность растворов с концентрацией серной кислоты до 30 г/дм³ не отражается на его возможностях. Достоверность результатов при определении концентрации кислорода подтверждается химическим анализом и расчетными данными.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев Р.И., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.

2. Путиков С.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки / Ленинградский горный ин-т. Л., 1980. 58 с.

3. Путиков С.Ф. Полярографический каротаж для изучения состава подземных вод // Методика и техника разведки: Сб статей / ВИТР. Л., 1977. № 117. С.37–45.

4. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия. 1979. 391 с.