

## ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

УДК 543.07

### Экспериментальные исследования влияния электропроводности среды на качество работы рН-метров

© 2013 г. Родионов А.К., Каращук С.А.

ООО “Взор”<sup>1</sup>

Представлены результаты испытаний рН-метров в аммиачных средах с малой удельной электропроводностью (менее 5.0 мкСм/см). Контрольные среды для испытаний готовились определенным способом, позволяющим воспроизводить значение рН раствора с погрешностью, не превышающей  $\pm 0.04$  рН в диапазоне электропроводностей более 0.1 мкСм/см. Определялась погрешность измерения прибора при различных значениях электропроводности среды. Испытывались различные электроды, в основном отечественного производства общепромышленного применения. Некоторые результаты получены и для одного специализированного электрода зарубежного производителя. Результаты испытаний показывают, что оценка значения рН, получаемая прибором в подобных средах, оказывается смещенной. Значение смещения является случайным, но в большинстве случаев стабильным, зависит от электропроводности контролируемой среды и для малых электропроводностей может быть весьма существенным (0.5 рН и более). Делается вывод о необходимости градуировки приборов по эталонным средам, имеющим электропроводность, близкую к электропроводности контролируемой среды. Приводятся аналитические соотношения, характеризующие контрольные среды, использованные для испытаний (контрольные растворы).

**Ключевые слова:** слабопроводящие среды, погрешность измерения рН, смещение оценки рН, проверка, градуировка рН-метров, слабопроводящие эталонные растворы, расчет рН эталонных растворов.

DOI: 10.1134/S0040363613070102

Значение рН технологических сред энергетических объектов является одним из важнейших показателей, характеризующих коррозионную активность данных сред. Этот показатель нормируется и подлежит обязательному периодическому (ручному) либо непрерывному (автоматическому) контролю [1–3]. По результатам измерений осуществляется коррекция водной среды, когда добавлением соответствующих реагентов значение рН приводят к требуемому уровню.

Требования по точности поддержания рН среды определяют и требования к допускаемой погрешности измерительных приборов. Для некоторых сред диапазон возможного изменения рН от заданного значения не должен превышать  $\pm 0.1$  рН [1]. С помощью прибора, погрешность измерения которого укладывается в пределы  $\pm 0.05$  рН, возможно поддерживать значения рН на заданном уровне. При большей погрешности измерения решение подобной задачи становится затруднительным.

Аппаратурное измерение рН осуществляется, как правило, потенциометрическим методом с использованием классической электродной пары: стеклянного рН-электрода и электрода срав-

нения с соевым мостиком. Типовые погрешности измерения, определяемые на стандартных буферных растворах, составляют (0.01–0.03) рН. В технической документации погрешность на приборы нормируется, как правило, значением  $\pm 0.05$  рН. Формально подобные приборы вполне соответствуют задачам рН-метрического контроля в теплоэнергетике.

В то же время общеизвестно, что электропроводность водных сред теплоэнергетических предприятий находится в основном в диапазоне от значения электропроводности теоретически чистой воды 0.055 мкСм/см (при 25°C) до примерно 1.0 мкСм/см. Среда с подщелачивающим реагентом имеют электропроводность на уровне 3.0–5.0 мкСм/см. Подобные среды резко отличаются от стандартных буферных растворов, электропроводность которых превышает значение 1000 мкСм/см. Можно ожидать, что и погрешности измерения в слабопроводящих средах могут сильно отличаться от погрешностей, зафиксированных в буферных растворах.

Получение оценки качества работы рН-метрических приборов на слабопроводящих средах связано с известными трудностями, обусловленными

<sup>1</sup> 603106, Нижний Новгород, а/я 253. ООО “Взор”.

ми отсутствием необходимых буферных растворов с подобной электропроводностью.

Оценить погрешность измерения рН в слабопроводящих средах возможно, построив соответствующую модель контролируемой среды, и по результатам измерения других параметров этой среды (электропроводности, температуры, концентрации конкретных реагентов) теоретически вычислить значение рН. После этого погрешность аппаратного измерения определяется как разность показаний индикатора прибора и вычисленного значения рН.

Значительная работа в этом направлении была выполнена специалистами ВТИ [4]. На основе полученных экспериментальных данных и известных справочных материалов были рассчитаны значения электропроводностей и рН для разнообразных сред, применяемых в теплоэнергетике. Такие данные позволяют оценить правильность результатов измерений рН водных сред теплоэнергетических предприятий в реальных условиях и для различных водно-химических режимов и при необходимости скорректировать показания приборов.

Подобный подход является достаточно универсальным (хотя и трудоемким) в силу того, что позволяет проверить качество работы приборов на весьма разнообразных средах. Кроме того, он дает возможность корректно сформулировать нормы качества соответствующей среды, в том числе и по показателю рН.

В то же время, несмотря на возможную многофакторность процесса влияния среды на работу датчиков рН-метров, представляет интерес оценка влияния на них одного из наиболее существенных факторов – электропроводности. Очевидно, что для проведения таких исследований требуется среда с малой электропроводностью и известным значением рН. В [5] предложен способ приготовления подобных растворов, основанный на растворении в потоке воды паров летучих реагентов, способных изменять рН таких сред, как, например, аммиак и уксусная кислота. Это позволяет создать при необходимости как щелочную, так и кислую среды с малой электропроводностью. При использовании глубокообессоленной воды можно получать однокомпонентный раствор, значение рН которого может быть рассчитано по измеренному значению электропроводности. Погрешность, с которой известно значение рН раствора (погрешность воспроизведения рН), определяется в основном двумя факторами – качеством очистки воды, на которой готовится раствор, и погрешностью кондуктометрических измерений.

В [6] оценивается возможная погрешность воспроизведения рН раствора (верхняя граница погрешности) в зависимости от этих факторов. Можно полагать, что реально достижимым на практике является получение контрольных аммиачных растворов электропроводностью 0.1–0.3 мкСм/см

с погрешностью воспроизведения рН в пределах  $\pm 0.04$  рН, а растворов электропроводностью более 0.3 мкСм/см с погрешностью  $\pm 0.025$  рН. Подобные растворы позволяют выполнять экспериментальные исследования рН-метров на слабопроводящих средах. Результаты некоторых исследований представлены в данной статье.

Необходимо отметить, что, как показывает практика, особенности работы рН-метров на чистых средах обусловлены собственно электродами. Аппаратурная часть реализует, как правило, известные стандартные алгоритмы обработки, и поэтому особенности ее конкретной реализации в данном случае являются малосущественными.

Электродные системы, используемые в приборах, могут быть различными. Если конструктивно электроды выполнены раздельно, то говорят об использовании раздельной электродной пары. Если оба электрода объединены в единую конструкцию, то получается комбинированный электрод (датчик) рН.

Солевой мостик опорного электрода, соединяющий потенциалообразующую систему электрода с контролируемой средой, может быть проточным или непроточным. В первом случае через него в контролируемую среду осуществляется проток раствора соли (обычно КСl), во втором подобный проток отсутствует. Для краткости часто пользуются терминами “проточный” или “непроточный” электрод, указывая тем самым на то, какой тип солевого мостика применяется в опорном электроде рассматриваемой электродной пары.

Погрешности измерения рН, которые нормируются на различные типы электродных систем и определяются на практике в буферных растворах, заметно различаются. Если для электродных систем, в которых осуществляется проток КСl через опорный электрод, погрешность находится в интервале от  $\pm 0.05$  рН до  $\pm 0.1$  рН, то для системы с непроточным опорным электродом пределы погрешности, как правило, больше, чем  $\pm 0.2$  рН. Тем не менее, как будет показано далее, погрешность, определенная в буферных растворах, по-видимому, слабо связана с погрешностью, которая наблюдается при измерениях на слабопроводящих средах.

Испытывались достаточно распространенные (общепромышленные) электродные системы трех типов: раздельная электродная пара – измерительный и опорный электроды, комбинированный электрод с непроточным опорным электродом и комбинированный электрод с проточным опорным электродом. Все электроды – отечественного производства. Некоторые результаты получены и для комбинированного проточного электрода одного известного зарубежного производителя.

Электроды подключались к преобразовательному блоку и градуировались по двум буферным

растворам с номинальными значениями рН при 25°C: 1.65 и 9.18. Качество градуировки проверялось по третьему буферному раствору с иным значением рН. Погрешность измерения рН третьего буферного раствора для проточных электродов не превосходила  $\pm 0.05$ рН. Термокомпенсация температурной зависимости потенциала электродов осуществлялась по стандартным формулам в предположении Нерстовой характеристики электродной функции, хотя большого значения необходимость термокомпенсации не имела в силу того, что испытания всегда проходили при комнатной температуре и при незначительном изменении температуры окружающей и контролируемой среды (в пределах 2°C). Измерение рН контрольного раствора с малой электропроводностью, в качестве которого использовался аммиачный раствор, осуществлялось в соответствующей проточной ячейке, обеспечивающей изоляцию контролируемой среды от окружающего воздуха и экранирующей электроды от электромагнитных помех. Результаты испытаний показаны далее на соответствующих графиках.

На рис. 1 представлены результаты измерений для электродной пары и комбинированного непроточного электрода. Данные получены в течение наблюдений за одну рабочую смену. В нерабочее время электроды оставались в исходной среде, но проток отсутствовал. По вертикальной оси отложена погрешность измерения  $\Delta$ рН, которая определялась как разность показаний индикатора прибора и значения, рассчитанного по измеренным температуре и электропроводности раствора. Расчет осуществлялся по формуле, приведенной в приложении. На рис. 1 также приведены над графиками значения электропроводности  $\chi$ , мкСм/см, для отдельных моментов времени. В промежуточные моменты времени электропроводность плавно менялась от одного значения до другого.

Как следует из представленных данных, погрешности измерения значений рН среды, даваемые обоими приборами, весьма значительны, существенно превосходят ожидаемое (и требуемое) значение  $\pm 0.05$ рН. Можно отметить наличие как случайных медленных флуктуаций (доходящих до 0.2рН), так и среднего значительного смещения. Смещение для разных типов электродов имело разные знаки. В частности, для комбинированного непроточного электрода его можно оценить значением 0.4рН, а для отдельных электродов — значением  $-0.3$ рН. Электропроводность среды оказывает сильное влияние на смещение, что видно из рис. 1, в. В процессе данного испытания была увеличена концентрация аммиака в растворе. Если первоначальная электропроводность раствора была равна примерно 1.5 мкСм/см, то в последующем (после увеличения концентрации аммиака) она выросла до 4.0 мкСм/см, а затем

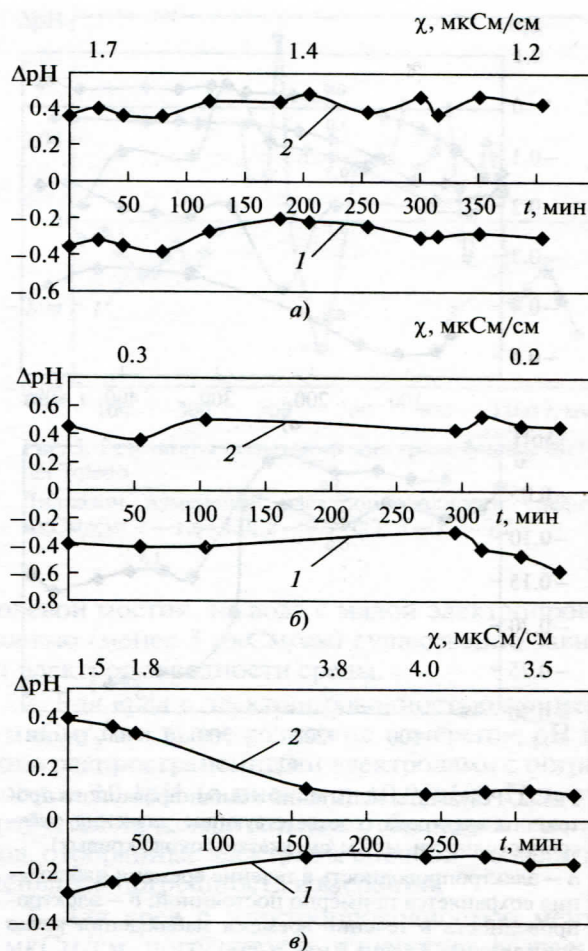


Рис. 1. Результаты испытаний электродов в средах с различной электропроводностью.

1 — электродная пара с проточным опорным электродом; 2 — непроточный комбинированный электрод.

Диапазон электропроводности, мкСм/см: а — 1.7—1.2; б — 0.3—0.2; в — 1.5—4.0 (электропроводность в течение времени наблюдения резко увеличивается)

снова начала медленно падать. По мере роста электропроводности  $\Delta$ рН в среднем уменьшается и стремится к значению  $\pm 0.1$ рН (для разных электродов знаки разные).

Относительно наблюдаемых медленных флуктуаций показаний было высказано предположение, что их причина может заключаться в малой длительности проводимого испытания. За одну рабочую смену электроды, возможно, не успевают достигнуть своего стационарного потенциала. В дополнительных испытаниях, когда приборы выдерживались включенными на непрерывном потоке аммиачной среды в течение суток, показания прибора с электродной парой с проточным опорным электродом стабилизировались. При этом смещение оценки рН было значительным ( $-0.5$ рН), но стабильным. Для непроточного электрода по-прежнему наблюдался дрейф показаний.

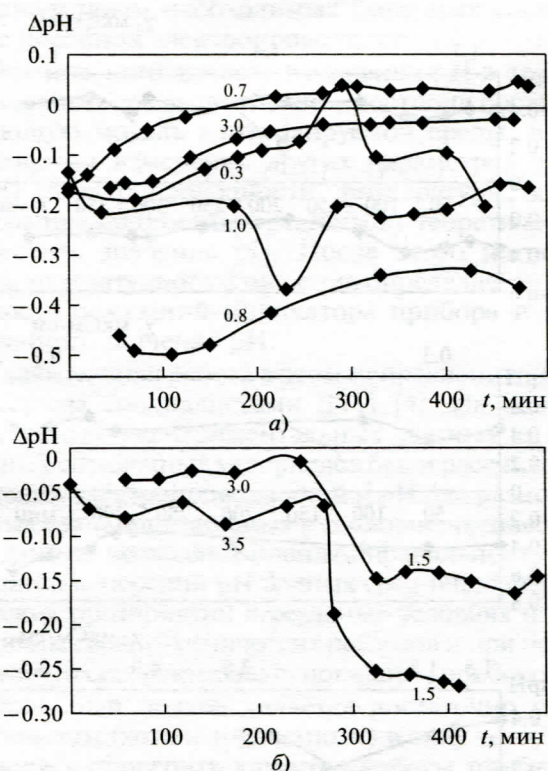


Рис. 2. Результаты испытаний комбинированного проточного электрода (соответствующие значения электропроводности,  $\mu S/cm$ , указаны около кривых). *a* – электропроводность в течение времени наблюдения сохраняется примерно постоянной; *б* – электропроводность в течение времени наблюдения резко снижается от 3.5 до 1.5  $\mu S/cm$

Электроды неоднократно испытывались и на “сверхчистой” воде (с приведенной электропроводностью 0.06  $\mu S/cm$ ). Показания приборов даже при суточной выдержке в данной среде в подавляющем большинстве случаев значительно выходили за допустимый для данной среды диапазон pH (от 6.92 до 7.20). Зафиксировать стационарное состояние электродов не удалось даже при более длительной выдержке в потоке.

Для проточного комбинированного электрода была выполнена серия испытаний также на аммиачной среде в течение 25 дней. Измерения осуществлялись во время рабочей смены. В перерывах (ночью) электрод хранился в дистиллированной воде. В силу того что проточный комбинированный электрод чаще используется в переносных приборах, предназначенных для периодического контроля качества теплоносителя на ТЭС, подобный режим измерений более соответствовал реальному режиму измерений у пользователей приборов. Прибор градуировался только один раз перед началом испытаний. Из всей массы полученных результатов наиболее характерные представлены на графиках рис. 2.

На рис. 2, *a* показаны результаты тех испытаний, в которых электропроводности контрольных растворов сохранялись примерно одинаковыми в течение одной смены. Временные интервалы между испытаниями (кривыми на данном графике) разные и составляли от 1 до 7 дней.

На кривых рис. 2, *б* отображены результаты двух испытаний, в которых происходило изменение электропроводности контрольного раствора в сторону уменьшения. Погрешность измерения при этом всегда возрастала.

После испытаний прибор был проверен в буферных растворах. Получены следующие погрешности: +0.11pH (буферный раствор pH = 1.65); +0.075pH (буферный раствор pH = 6.86); +0.04pH (буферный раствор pH = 9.18). Таким образом, измерения pH буферных растворов показали, что какой-либо катастрофической деградации электрода за время испытаний не произошло.

Из данных результатов следует, что при электропроводности контрольного раствора менее 3  $\mu S/cm$  разброс показаний прибора довольно велик – погрешность измерения иногда достигает 0.5pH. Кроме того, могут наблюдаться внезапные “выбросы” показаний, не связанные с изменением электропроводности. При больших значениях электропроводности показания прибора стабилизируются и погрешности измерений не превышают  $\pm 0.1pH$ .

Таким образом, исследуемый проточный комбинированный электрод в режиме циклических измерений при нормальной температуре способен обеспечить стабильные измерения pH “чистых” сред с электропроводностью более 3  $\mu S/cm$  с погрешностью в пределах  $\pm 0.1pH$ . При этом достаточной оказывается градуировка по стандартным буферным растворам. Дальнейшие исследования показали, что существует необходимость отбраковки электродов после их проверки на соответствующем контрольном растворе с электропроводностью примерно 3  $\mu S/cm$ . Оказалось, что в процессе отбраковки можно отобрать электроды, дающие при измерении pH погрешность  $\pm 0.05pH$ .

Некоторые данные были получены для комбинированного электрода фирмы Metter Toledo на среде с электропроводностью от 0.3 до 1.6  $\mu S/cm$ . Для этого электрода производитель рекомендует подавать в емкость с раствором KCl воздух под некоторым избыточным давлением от внешнего компрессора. При первом испытании наблюдалось смещение оценки pH, ориентировочно равное 0.05pH. В силу малости данного смещения решено было проградуировать прибор по одному из контрольных растворов. Результаты последующих трех испытаний представлены на рис. 3. Для удобства восприятия эти результаты приведены на одной временной оси и условно смещены на определенные интервалы времени. Как видно из

рисунка, для этого электрода погрешность в основном находится в пределах  $\pm 0.05\text{pH}$ , хотя иногда наблюдается и более значительная погрешность (в пределах  $\pm 0.1\text{pH}$ ). Можно отметить, что это, пожалуй, лучшие результаты, которые наблюдались для подобных электродов в исследованиях авторов.

Причину случайности наблюдаемой погрешности измерений (в основном случайного смещения) выяснить довольно трудно. Опыт разработки и эксплуатации анализаторов натрия МАРК-1002, МАРК-1002Т, в которых отсутствует опорный электрод с солевым мостиком, показывает, что исключение подобного электрода позволяет уменьшить пределы погрешности измерения с  $\pm 0.15\text{pNa}$  до  $\pm(0.05-0.03)\text{pNa}$  и существенно повысить стабильность градуировки прибора [7]. Поэтому можно предположить, что и в рН-метрах основной причиной нестабильных измерений значений рН чистых сред являются флуктуации потенциала солевого мостика опорного электрода.

Проблематика измерения рН чистых сред давно отмечалась в литературе (см., например, [8, 9]). Указывалось и на значительное время установления показаний прибора, и на влияние скорости потока контролируемой среды, и на влияние вытекающего из солевого мостика раствора КСl. Среди более свежих публикаций можно указать [10, 11].

Современные зарубежные производители рН-метрических приборов уделяют этой проблеме значительное внимание. Специализированные электроды для слабопроводящих сред характеризуются более низким сопротивлением измерительной стеклянной мембраны и солевым мостиком с более стабильным потенциалом. Наименьшие погрешности, приводимые в зарубежных источниках, составляют  $\pm 0.05\text{pH}$  для воды с электропроводностью более  $0.1\text{ мкСм/см}$  и  $\pm 0.1\text{pH}$  при электропроводности менее  $0.1\text{ мкСм/см}$ . Дрейф за 24 ч оценивается значением менее  $0.01\text{pH}$ . Необходимо отметить, что наличие дрейфа свидетельствует о необходимости периодической градуировки электрода.

Проблему измерения рН чистых сред можно решать, изменив сам принцип измерения – отказавшись от использования стеклянных датчиков. В настоящее время специалистами ООО “Взор” прорабатывается один из возможных путей реализации данного подхода.

Факт наличия в большинстве случаев относительно стабильного значения смещения оценки рН позволяет воспользоваться процедурой градуировки для компенсации этого смещения и обеспечения измерения с приемлемой для практики погрешностью.

### Выводы

1. Погрешность измерения рН стеклянными электродами с опорным электродом, имеющим

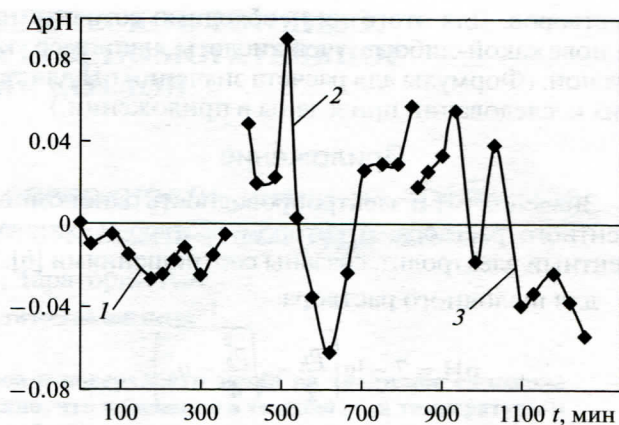


Рис. 3. Результаты испытаний электрода фирмы Mettler Toledo.

Диапазон изменения электропроводности среды, мкСм/см: 1 – 1.6–1.0; 2 – 0.6–0.3; 3 – 1.2–0.2

солевой мостик, на воде с малой электропроводностью (менее  $3\text{ мкСм/см}$ ) существенно зависит от электропроводности среды.

2. Для сред с электропроводностью примерно  $3\text{ мкСм/см}$  и выше возможно измерение рН широко распространенными электродами с погрешностью  $\pm 0.1\text{pH}$  (а иногда и  $\pm 0.05\text{pH}$ ). При этом требуется предварительная отбраковка электродов, отобранные электроды способны обеспечить меньшую погрешность измерений.

3. Для сред с электропроводностью меньше  $3\text{ мкСм/см}$  погрешность измерения возрастает, но в большинстве случаев имеет систематическое смещение, при этом относительно быстрые флуктуации с характерными временами корреляции около нескольких минут или десятков минут, как правило, при длительном наблюдении отсутствуют (за исключением предельно чистых сред – менее  $0.1\text{ мкСм/см}$ ).

4. Смещение оценки рН для каждой электродной пары является случайным, но может быть компенсировано процедурой градуировки. Для градуировки могут быть рекомендованы контрольные растворы, приготовленные методом растворения паров легколетучего реагента в глуктобессоленной воде.

5. Возможны и другие процедуры градуировки. Эффективным, но трудоемким методом градуировки может являться и способ, предложенный в [12], в соответствии с которым рН-метр градуируется непосредственно в потоке контролируемой среды, в которую дозируют аммиак с изменяющейся (в 1.5–2.0 раза) концентрацией. При этом фиксируются электропроводность и температура исходной и Н-катионированной проб, и по полученным данным определяется истинное значение рН среды, которое и устанавливается на рН-метре.

6. Аналогичные исследования могут быть проведены и в области значений  $\text{pH} < 7$ , т.е. для кислых

растворов. Для этого их необходимо готовить на основе какой-либо летучей кислоты, например уксусной. (Формулы для расчета значений рН для таких исследований приведены в приложении.)

### Приложение

Значение рН и электропроводность однокомпонентного раствора, в котором растворен одновалентный электролит, связаны соотношениями [6]:

для щелочного раствора

$$\text{pH} = 7 - \lg \left( \frac{p_b}{2} - \sqrt{\frac{p_b^2}{4} - q_b} \right);$$

для кислого раствора

$$\text{pH} = 7 - \lg \left( \frac{p_a}{2} + \sqrt{\frac{p_a^2}{4} - q_a} \right),$$

$$\text{где } p_b = 18.25\chi \frac{\lambda_{\text{H}^+}(25) + \lambda_{\text{OH}^-}(25)}{\lambda_{\text{H}^+}(t) - \lambda_{\text{M}^+}(t)};$$

$$q_b = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}(t) + \lambda_{\text{M}^+}(t)}{\lambda_{\text{H}^+}(t) - \lambda_{\text{M}^+}(t)} K_w(t) \times 10^{14}; \quad p_a = 18.25\chi \times$$

$$\times \frac{\lambda_{\text{H}^+}(25) + \lambda_{\text{OH}^-}(25)}{\lambda_{\text{H}^+}(t) + \lambda_{\text{A}^-}(t)}; \quad q_a = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}(t) - \lambda_{\text{A}^-}(t)}{\lambda_{\text{H}^+}(t) + \lambda_{\text{A}^-}(t)} K_w(t) \times 10^{14};$$

$\chi$  — электропроводность раствора, мкСм/см;  $t$  — температура, °С;  $K_w(t)$  — ионное произведение воды;  $\lambda_{\text{H}^+}(t)$ ,  $\lambda_{\text{H}^+}(25)$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-}(t)$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-}(25)$  — эквивалентные электропроводности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  для температуры  $t$  и 25°С;  $\lambda_{\text{M}^+}(t)$  — эквивалентная электропроводность катиона, создаваемая растворимым веществом (в данном случае — электропроводность катиона аммония  $\text{NH}_4^+$ );  $\lambda_{\text{A}^-}(t)$  — эквивалентная электропроводность аниона, создаваемая растворимым веществом, например для уксусной кислоты это — ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Для практических расчетов могут оказаться удобными приближенные формулы, представляющие собой первый член асимптотического разложения (при  $\chi \rightarrow \infty$ ) приведенных выше точных соотношений:

для щелочного раствора

$$\text{pH} = 8.261 - \lg \frac{\lambda_{\text{OH}^-}(t) + \lambda_{\text{M}^+}(t)}{\lambda_{\text{H}^+}(25) + \lambda_{\text{OH}^-}(25)} K_w(t) \times 10^{14} + \lg \chi;$$

для кислого раствора

$$\text{pH} = 5.739 - \lg \frac{\lambda_{\text{H}^+}(25) + \lambda_{\text{OH}^-}(25)}{\lambda_{\text{H}^+}(t) + \lambda_{\text{A}^-}(t)} - \lg \chi.$$

Для температуры 25°С и конкретных веществ (аммиака, уксусной кислоты) эти асимптотические формулы приобретают вид:

для раствора аммиака

$$\text{pH}_{25} = 8.562 + \lg \chi_{25};$$

для раствора уксусной кислоты

$$\text{pH}_{25} = 5.592 - \lg \chi_{25},$$

где  $\chi_{25}$  — электропроводность вещества при 25°С, мкСм/см.

Необходимо отметить, что для  $\chi_{25} \geq 0.3$  мкСм/см значения  $\text{pH}_{25}$ , рассчитанные по последним формулам, отличаются от значений, даваемых точными формулами, не более чем на  $\pm 0.0035 \text{pH}$ .

Все приведенные в данном приложении формулы получены на модели, не учитывающей образование в растворе каких-либо ионных ассоциатов. Поэтому область их применимости ограничивается умеренными значениями электропроводностей раствора — до сотен единиц микросименсов на сантиметр.

### Список литературы

1. **СО 153-34.20501-2003.** Правила технической эксплуатации электрических и тепловых станций Российской Федерации. М.: СПО ОРГРЭС, 2003.
2. **РД 153-34.1-37.532.4-2001.** Общие технические требования к системам химико-технологического мониторинга водно-химических режимов тепловых электростанций. М.: ЗАО "Энергетические технологии", 2002.
3. **РД 153-34.1-37.312-99.** Технические требования на автоматические приборы оперативного химического контроля за показателями качества теплоносителя водопарового тракта ТЭС. М.: ВТИ, 1999.
4. **Кострикин Ю.М., Коровин В.А., Рубчинская С.М.** Рекомендации по определению электрической проводимости и значения рН для некоторых растворов. М.: ВТИ, 1985.
5. **Пат. RU № 2324927 C2 МПК G01N 27/02, G01R 35/00.** Способ калибровки рН-метров и устройство для его осуществления / А.К. Родионов // Изобретения. 2008. № 14.
6. **Родионов А.К.** Метод калибровки рН-метров с использованием эталонных растворов с малой удельной электропроводностью // Теплоэнергетика. 2011. № 7. С. 41–47.
7. **Родионов А.К.** Экспериментальная оценка измерительной характеристики анализатора натрия в области малых значений его концентраций // Теплоэнергетика. 2012. № 10. С. 71–77.
8. **Кантере В.М., Казаков А.В., Кулаков М.В.** Потенциометрические и титриметрические приборы. М.: Машиностроение, 1970.
9. **Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях/** под ред. О.И. Мартыновой. М.: Энергия, 1980.
10. **Gray D.M., Santini Ed.P.** Cycle chemistry pH measurement// Electric Utility Chemistry Workshop, Champaign, Illinois. May 1998. <http://www.snowpure.com>
11. **High-Purity water and pH /** E. Riché, A. Carrié, N. Andin, S. Mabic // American Laboratory News. June – July 2006. <http://www.millipore.com>
12. **Пат. RU № 2244294 C2 МПК G01 № 27/00, G 01 R 35/00.** Способ калибровки рН-метров / Е.Н. Бушуева, Е.В. Козюлина, Б.М. Ларин, М.Ю. Опарин // Изобретения. 2005. № 1.