

## 高溫水環境 pH 監測技術

劉文燦\* · 李淑幸\* 著

### The pH Monitoring Technique in High Temperature Aqueous Environment

W. T. Liu\* & S. S. Lee\*

#### 摘 要

由於 8%  $Y_2O_3 \cdot ZrO_2$ (YSZ) 具有導氧之性質，以 Cu/Cu<sub>2</sub>O 粉末做為參考點，利用外載式高溫參考電極量測外部水質 pH 改變。在實驗室高溫高壓系統中，利用 YSZ 和 Pt 電極量測九種溶液在 250°C，270°C 和 300°C 下之 pH 值，並與理論 MULTEQ 軟體計算之 pH 值做比較。結果顯示 YSZ 電極對大部分的溶液可提供可靠之 pH 量測，且 YSZ 和 Pt 所量測之電位比較，呈現線性關係，意即 YSZ 電極之反應符合可逆之 Nernstian 關係。

#### ABSTRACT

The high temperature pH monitor is set up by filling the 8%  $Y_2O_3 \cdot ZrO_2$ (YSZ) tube with the Cu/Cu<sub>2</sub>O powder which acts as a reference point. Due to the oxygen conducting property of YSZ in high temperature environment, the pH value can be obtained by measuring the potential difference across the YSZ wall. In laboratory testing system, the pH values of 9 different solutions have been measured at temperature of 250°C, 275°C and 300°C by using YSZ and Pt electrodes. The results have also been compared with the theoretical values calculated by MULTEQ program. It shows the YSZ electrode can offer reliable pH measurement in high temperature aqueous environment.

#### 一、前 言

高溫高壓水環境材質常發生腐蝕問題，尤其在核電廠壓力容器更是重要，腐蝕型態一般以沿晶應力腐蝕破裂 (IGSCC) 和間隙腐蝕 (Crevice Corrosion) 為主。因此針對高溫高壓水環境，發展可靠之腐蝕監測技術有其必要性，因為直接與安全和經濟效益有重要的關係。電化學腐

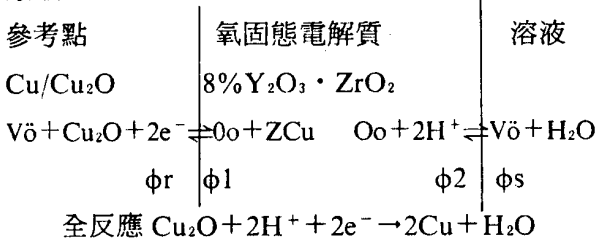
蝕監測技術，最基本之數據為材質表面腐蝕電位和水質的 pH，此二數據可提供系統維護者控制材質之腐蝕和水質之依據。在國外 GE 的 Niedrach<sup>(2)</sup> 和 SRI 的 Macdonald<sup>(1)</sup> 均有利用氧化鋯 (8%  $Y_2O_3$ ) 陶瓷材料高溫導氧的性質，分別以 Cu/Cu<sub>2</sub>O 和 Hg/HgO 做為內部的參考點，以量測高溫水環境之 pH 值。Niedrach<sup>(2)</sup> 亦利用此電極在定 pH 值下有穩定半電位的特性，將此種

\*工業技術研究院工業材料研究所  
MRL, ITRI Hsinchu, Taiwan, R.O.C.

電極當做高溫參考電極，以提供 Ag/AgCl 以外之另一種選擇。有鑑於對高溫高壓水環境腐蝕之重視，工材所進行對高溫參考電極和高溫 pH 電極之瞭解，試作及測試。本文將就高溫 pH 電極原理，組裝和測試結果做一簡單說明。

## 二、電極原理與組裝

原理：



利用已知之氧的固態電解質 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZrO<sub>2</sub> (簡稱 YSZ) 導氧之特性，以 Cu/Cu<sub>2</sub>O 作為內部之參考點，量測外部因 pH 改變，而改變 YSZ 外部氧缺陷濃度之性質，可得水質 pH 之變化。如上圖所示，在定溫下二界面均達到平衡，如果 YSZ 導氧夠快，則 φ<sub>1</sub> = φ<sub>2</sub>，所以電極內外電位差 φ<sub>r</sub> - φ<sub>s</sub> 即為外界 pH 改變所顯示之電位差。此電位須利用 Ag/AgCl 高溫參考電極量測。因此所得之電位：

$$E_{ZrO_2} = E^{\circ}_{Cu/Cu_2O} - \frac{(2.303RT)}{2F} \log a^{-2H^+}$$

其中 E<sup>°</sup><sub>Cu/Cu<sub>2</sub>O</sub> 為 2Cu + H<sub>2</sub>O → Cu<sub>2</sub>O + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> 之標準電位，由此反應式之 ΔG<sup>°</sup>/2F 求得。

$$\text{所以 } pH = (E_{ZrO_2} - E^{\circ}_{Cu/Cu_2O}) \cdot \frac{F}{2.303RT}$$

組裝：

高溫 pH 電極如圖 1 所示，在 YSZ 管內置入 Cu/Cu<sub>2</sub>O 粉末，以一不銹鋼細棒或銅棒將訊號引出，利用鐵弗龍材質做為防漏之填充材料，將 YSZ 管固定在金屬 Swagelock 上。

## 三、實驗

利用 YSZ 電極和鉑黑化之白金電極實際量

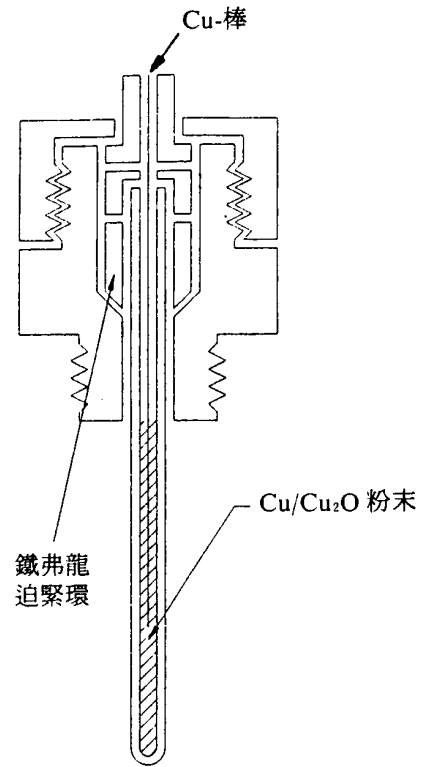


圖 1 高溫 pH 電極

Fig. 1 High Temperature pH Electrode

測溶液之 pH 值，並利用 EPRI 發展之理論 MULTEQ 軟體計算高溫下特定組成溶液下 pH 值做為比較。所選擇之溶液如下九種：

- 0.01M NaHSO<sub>4</sub>
- 0.01M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- 0.01M B(OH)<sub>3</sub>
- 0.01M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.14M NaOH
- 0.01M B(OH)<sub>3</sub> + 0.0001M KOH
- 1.0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 0.01M B(OH)<sub>3</sub> + 0.01M KOH
- 0.01M B(OH)<sub>3</sub> + 0.01M KOH
- 0.01M KOH

在實驗室建立高溫、高壓模擬系統如圖 2，利用外載式 Ag/AgCl 高溫參考電極如圖 3 量測 YSZ 電極和 Pt 電極之電位。

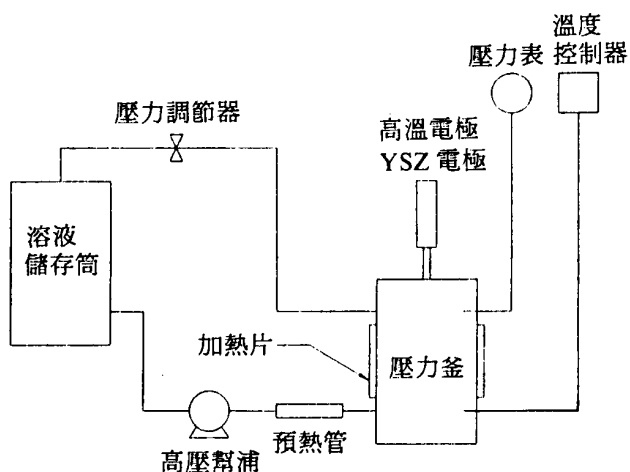


圖 2 高溫高壓水循環系統

Fig. 2 High Temperature High Pressure Circulating System

四、結果與討論

(a)所量測之九種溶液在250°C, 275°C和300°C之 pH 如表1所示, 和理論 MULTEQ pH 值比較, 除了 0.01M B(OH)<sub>3</sub>+0.0001M KOH 和 0.02M B(OH)<sub>3</sub> 的誤差偏大, 其餘誤差在0.8以內, 如圖 4, 造成誤差原因尚未瞭解。

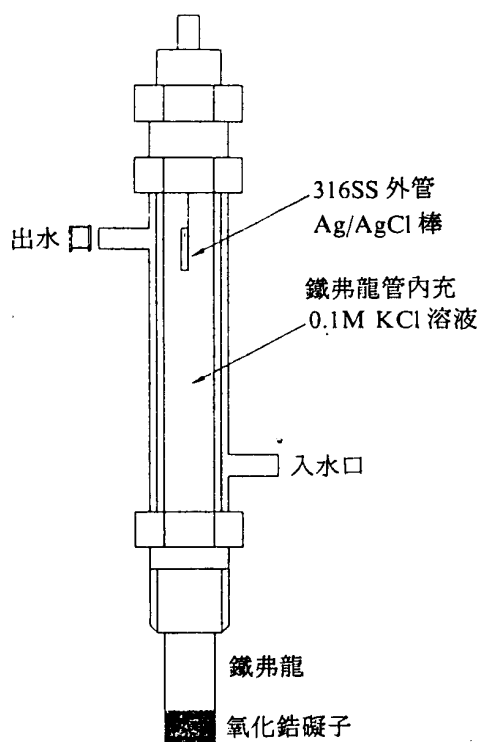


圖 3 外載式高溫參考電極

Fig. 3 External Type High Temperature Reference Electrode

表 1 高溫 pH 電極量測結果

Table 1 Data of High Temperature pH Measurement.

T°C	0.1M NaHSO <sub>4</sub>		0.01M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		*0.02M B(OH) <sub>3</sub>	
	YSZ	NULTEQ	YSZ	MULTEQ	YSZ	MULTEQ
250	3.22	3.3	2.95	2.9	4.01	5.36
275	3.55	3.7	2.91	3.14	3.9	5.42
300	3.73	4.1	3.01	3.24	3.88	5.52
T°C	0.1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.14M NaOH		* 0.01M B(OH) <sub>3</sub> + 0.0001M KOH		1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	YSZ	NULTEQ	YSZ	MULTEQ	YSZ	MULTEQ
250	6.9	6.25	5.32	5.3	6.8	6.3
275	7.1	6.45	5.53	5.33	6.95	6.52
300	7.25	6.7	5.65	5.57	7.1	6.68
T°C	0.1M B(OH) <sub>3</sub> + 0.001M KOH		0.01M B(OH) <sub>3</sub> + 0.01M KOH		0.01M KOH	
	YSZ	NULTEQ	YSZ	MULTEQ	YSZ	MULTEQ
250	7.14	7.75	8	8.8	8.35	8.8
275	7.17	7.85	8.18	8.8	8.48	8.9
300	7.13	7.95	8.14	8.9	8.52	9.05

(b) YSZ 和 Pt 所測得之電位，經換算為 SHE 電位後比較，二者呈線性關係，如圖 5 所示，因

此 YSZ 電極能符合 Nernstian 關係，為一可逆式之高溫 pH 量測電極。

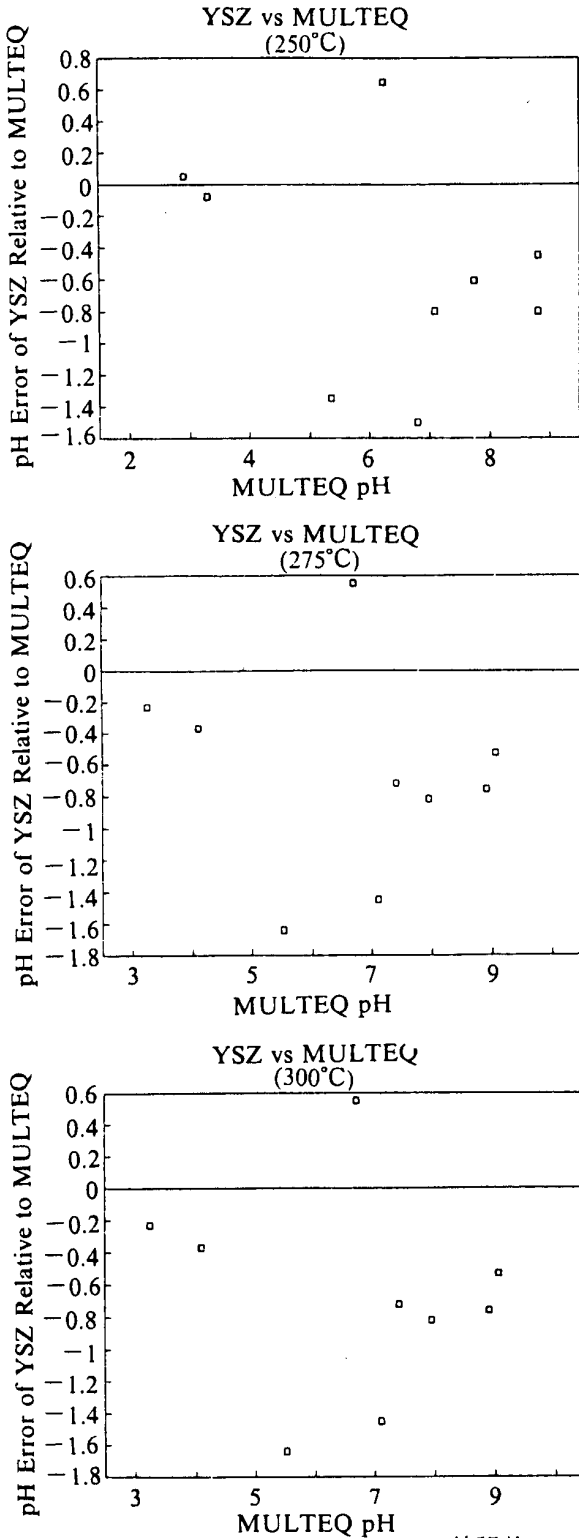


圖 4 測量值與理論 MULTEQ 值誤差

Fig. 4 The Comparison Between Measured And Theoretical Values

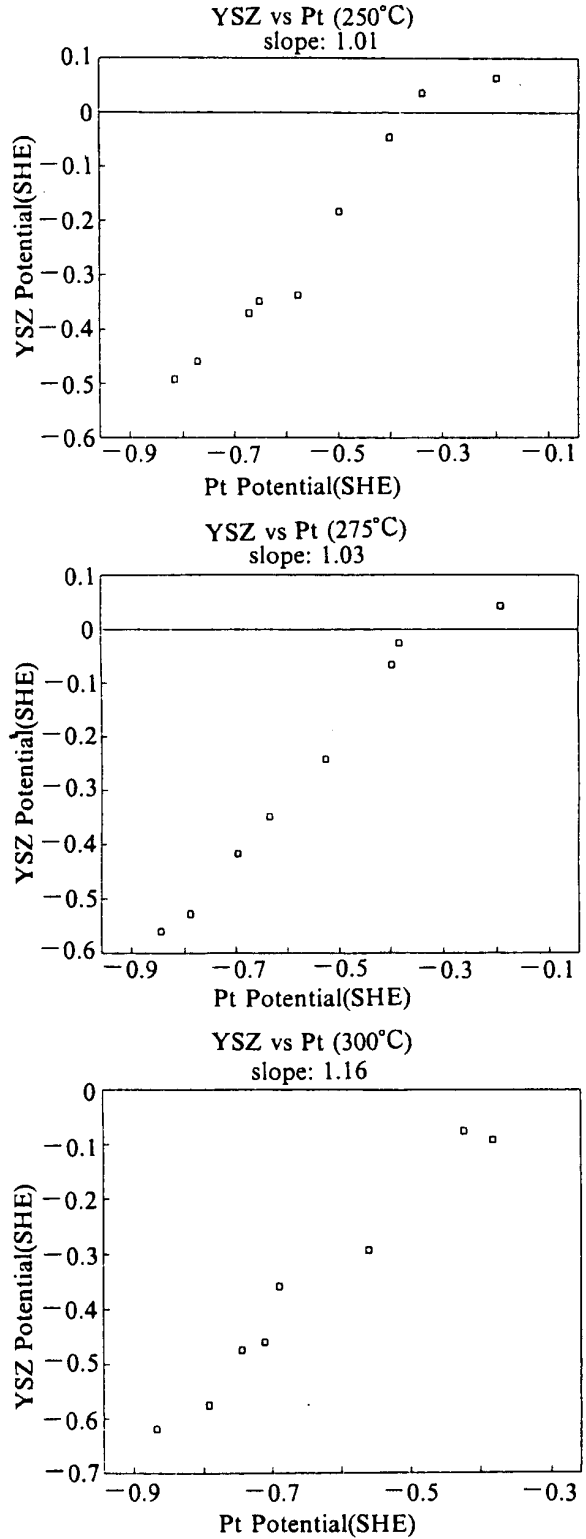


圖 5 YSZ 與 Pt 量測電位比較

(c)所使用之外載式 Ag/AgCl 高溫參考電極，在使用前後有和 SCE 比較，發現偏移量在 4mV 以內，因此因為高溫參考電極半電位偏移而造成之電位量測誤差可忽略。

## 五、結 論

- (1)高溫 pH 電極可提供可靠之高溫水質 pH 量測。
- (2)在高溫環境下，如水質控制穩定，則高溫 pH 電極之半電位固定，此時 YSZ 電極可以當做

高溫參考電極使用，以提供另一種測量高溫環境材質腐蝕電位之選擇。

### 參考資料

- (1)Hettiarachchi, S. I. Lenhart. and D. D. Macdonald, "Electrical Techniques for monitoring pH in High Temperature Aqueous Systems". Proceeding of the 3rd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, 1987.
- (2)Niedrach L. W. and Stoddars W. H., Corrosion 41, 45(1985).

## 防 蝕 工 程 徵 稿

為提昇“防蝕工程”雜誌之水準及可讀性，內容分為論著、論述、防蝕新知三種，每篇文章不得超出約 7,500 字，每千字之稿酬分別為 800、800 和 400 元，論著之圖每幅 30 元，其餘為 10 元，表以字計酬；所有作品之參考資料或出處必須標明清楚。論著主要以中文撰寫，但題目、著者、單位、摘要和圖表均需要有中、英文；若以英文撰寫，題目、著者、單位和摘要需要有中、英文，並附全文之中譯文或中文概述，撰寫規定詳見寫稿說明。論著和論述之作者可獲得 30 份免費單行本，另為提昇雜誌之品質，論著和論述將分別請兩位或一位專家鑑核，並且每篇稿會給作者校稿乙次，來稿盡量以稿紙書寫以利打字排版。此外，為強化雜誌封面效果，歡迎提供和腐蝕、防蝕相關圖片，並附說明，經採用，每幀 1,000 元。雜誌內容與腐蝕或防蝕有關的題目皆受歡迎，如：(1)腐蝕原理、機構，(2)表面處理，(3)防蝕技術，(4)材料選用，(5)損壞分析，(6)技術發展等。歡迎各界學者專家人士踴躍賜稿，來稿請寄“高雄市臨海工業區中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處魏豐義先生”。

附註：各種案例之介紹和解決方法，亦歡迎投稿刊登。另外，對於工業上實際經驗擬撰寫刊登有需協助者，可洽學會（TEL：02-8364000）