YOKOGAWA

www.yokogawa.com

pH-метрия: настоящее и будущее

Обучающее руководство по pH и ОВП

vigilantplant.®

Верный путь к совершенству производства

TI 12B00A20-01R

© Авт. право март 2014

1-е издание

Содержание

1. Введение 4

2. Основы теории pH 4

2.1 ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ ПРИНЦИПЫ pH 4
2.2 ШКАЛА pH 5
2.3 ИЗМЕРЕНИЕ pH 6
2.3.1 Колориметрический метод измерения pH 6
2.3.2 Потенциометрический метод измерения pH 6
2.3.3 Ионоселективный метод измерения pH (ИСПТ) 6
2.4 ПРИНЦИП ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ PH 7
2.5 СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД, ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ 7
2.5.1 Конструкция стеклянного электрода 9
2.5.2 Конструкция электрода сравнения 9
2.5.3 Измерительный контур со стеклянным и сравнительным электродом 10
2.5.4 Более подробная информация о стеклянном электроде pH 11
2.5.5 Более подробная информация об электроде сравнения 12
2.5.6 Конструкция температурного электрода 15
2.5.7 Комбинированные сенсоры pH 15
2.6 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 16
2.6.1 Влияние температуры на стеклянный и сравнительный электроды 16
2.6.2 Влияние температуры на измеряемую среду 16
2.6.3 Влияние температуры на диапазон применений стеклянного электрода 17
2.6.4 NEN6411 матрица температурной компенсации 17
2.7 СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ 18
2.8 БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ 18
2.9 ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ И КАЛИБРОВКА PH ЭЛЕКТРОДОВ 19
2.9.1 Зачем необходимо обслуживание? 19
2.9.2 Общие правила обслуживания электродов – очистка – проверка – калибровка 20
2.9.3 Калибровка по двум точкам 20
2.9.4 Калибровка по одной точке 21
2.9.5 3 способа калибровки 21
2.9.6 Параметры калибровки 22
2.10 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ 23
2.10.1 Различные типы дифференциальных сенсоров 23
2.10.2 Как работает электрод сравения с ионоселективной мембраной и каковы его преимущества 24
2.10.3 Калибровка 27
2.10.4 Калибровка по буферным растворам 27
2.10.5 Калибровка по измеряемой среде 27

3. Базовые принципы ОВП 28

3.1 ПРИНЦИП ИЗМЕРЕНИЯ ОВП 28
3.2 ШКАЛА ОВП 28
3.3 ИЗМЕРЕНИЕ ОВП 29
3.4 КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОДА ИЗМЕРЕНИЯ 31
3.5 КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ 32
3.6 ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОНТУР 32
3.7 СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ОВП И pH СКОМПЕНСИРОВАННОЕ ПО ОВП - ОВП (RH) 32
3.8 СТАНДАРТНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ И КАЛИБРОВКА 33

4. Преимущества 36
4.1 ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ/АНАЛИЗАТОР 36
4.2 СЕНСОРЫ/ЭЛЕКТРОДЫ 39

5. Срок службы и условия хранения электродов 46
5.1 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХРАНЕНИЮ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ 46
5.2 ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХРАНЕНИЮ 46

6. Диагностика и устранение неисправностей 48
6.1 ОШИБКИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПО ПРИЧИНЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ МЕМБРАНЫ 48
6.2 ЗАГРЯЗНЕНИЕ СЕНСОРА pH 48
6.3 ЗАЩИТА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ 49
6.4 ОТРАВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТА СРАВНЕНИЯ 49
6.5 ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С ПОВРЕЖДЕНИЕМ КАБЕЛЯ ЭЛЕКТРОДА ИЛИ НАРУШЕНИЕМ СВЯЗИ 50
6.6 ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С УКОРАЧИВАНИЕМ КАБЕЛЯ ЭЛЕКТРОДА 50
6.7 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОМЕХ 50
6.8 ОШИБКИ, СВЯЗАННЫЕ С УСТАНОВКОЙ 50

7. Часто задаваемые вопросы и ответы 51

Приложение 1: Химическая совместимость 61

Приложение 2: Определения 65

Приложение 3: Опросный лист 67

1. ВВЕДЕНИЕ

Измерения pH и ОВП относятся к наиболее распространенным в промышленности, но их точность и правильная интерпретация не всегда бывают однозначны. Без учёта определённых факторов результаты могут оказаться ошибочными.

Целью настоящего издания является стремление помочь лучше понять сам метод измерения pH/ОВП и природу факторов, оказывающих негативное влияние на точность результатов. Здесь вы сможете найти основные сведения о принципах измерения pH/ОВП, о конструкции чувствительных элементов и примеры использования pH-метрических систем в различных процессах.

Для получения точных и надёжных измерений pH/ОВП требуется надлежащее техническое обслуживание и соблюдение особых условий хранения. Немаловажным является постоянная диагностика всех частей системы, а также предотвращение распространённых ошибок при эксплуатации pH анализаторов. В настоящем руководстве описано, как избежать и как обнаружить различные негативные явления.

Кроме того, в конце пособия приведен раздел с часто задаваемыми вопросами и ответами, а также приложения, в которых представлены таблица химической совместимости материалов и форма опросного листа для оформления запроса.

Надеемся, что эта книга поможет вам в работе!

---

2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ PH

2.1 ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ ПРИНЦИПЫ pH

Датский учёный Сёренсен дал следующее определение pH:

Водородный показатель (pH) численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода, согласно формуле:

$$\mathbf{pH = -10log\ [H^+] = paH}^{1)} \qquad (1)$$

Впоследствии Сёренсен обнаружил, что данное определение не совсем корректно, так как для более концентрированных растворов обнаруживалось несоответствие между теоритическими и полученными значениями pH.

Таким образом, он изменил определение на следующее:

Водородный показатель (pH) численно равен отрицательному десятичному логарифму **активности**[2]) ионов водорода, согласно формуле:

$$\mathbf{pH = -10log\ aH^+ = pH}^{3)} \qquad (2)$$

Активность ионов водорода не всегда линейно зависит от концентрации, так как на неё воздействует не только концентрация ионов, но и другие факторы, такие, как:

- Активность других ионов, присутствующих в растворе
- Температура раствора
- Природа раствора

Для более точного измерения pH и представления значений в виде шкалы, используются “стандартные жидкости” или “буферные растворы”.

Эти жидкости, состав которых точно определён, имеют устойчивые известные значения pH.

Несмотря на то, что выше упоминаются ионы водорода, исследования показали, что правильнее говорить об активности ионов гидроксония (H_3O^+). В водных растворах не образуются свободные ионы H^+, они всегда связаны с молекулами воды.

$$\mathbf{H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+}$$

Таким образом, более точным определением pH будет:

$$\mathbf{pH = -10log\ aH_3O^+} \qquad (3)$$

Для упрощения, в данной книге для обозначения иона гидроксония будет использоваться H^+

Сёрен Педер Лауриц Сёренсен (1868-1939)

Родился в местечке Хауребьерг в Дании. Сёренсен – датский биохимик, основатель принципов современной pH-метрии, автор шкалы для измерения кислотности и щёлочности. С 1901 по 1938 возглавлял престижную лабораторию Карлсберг в Копенгагене. Работая в лаборатории исследовал влияние концентрации ионов на белки, и, поскольку ионы водорода оказывали на них наибольшее воздействие, представил шкалу pH как наиболее удобный способ продемонстрировать влияние pH среды на активность ферментов в 1909.

Примечание 1.	Обозначение -10log .... также может быть записано как p ....
Примечание 2.	Смотрите ПРИЛОЖЕНИЕ 2: Определения.
Примечание 3.	Смотрите Главу 2.8: Буферные растворы.

2.2 ШКАЛА PH

Начальной точкой шкалы pH является чистая вода, значение pH которой взято как нейтральное. Молекула воды диссоциирует[1]) на:

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ (4)

Выражение константы диссоциации воды[2])[3]) имеет следующий вид:

$$Kw = \frac{[H^+] * [OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14} \quad (5)$$

или:

-log Kw = pKw = -log $[H^+]$ + -log $[OH^-]$

= 14 log 10 (6)

В чистой воде содержится равное количество ионов H^+ и OH^- и, соответственно, концентрация ионов каждого вида составляет 10^{-7}:

pH = pOH = 7

Следовательно, значение pH чистой воды равно 7.

Это определение является неполным, так как константа диссоциации зависит от температуры. Таким образом, определение должно иметь следующий вид: значение pH чистой воды равно 7 при 25°C.

На рисунке 2.2a. и в таблице показана зависимость значений pH чистой воды от температуры.

Если концентрация ионов H+ в растворе увеличена (например, до 10^{-4}), то раствор имеет кислотную среду. В таком случае величина pH будет меньше 7.

Примеры растворов с кислотной средой:

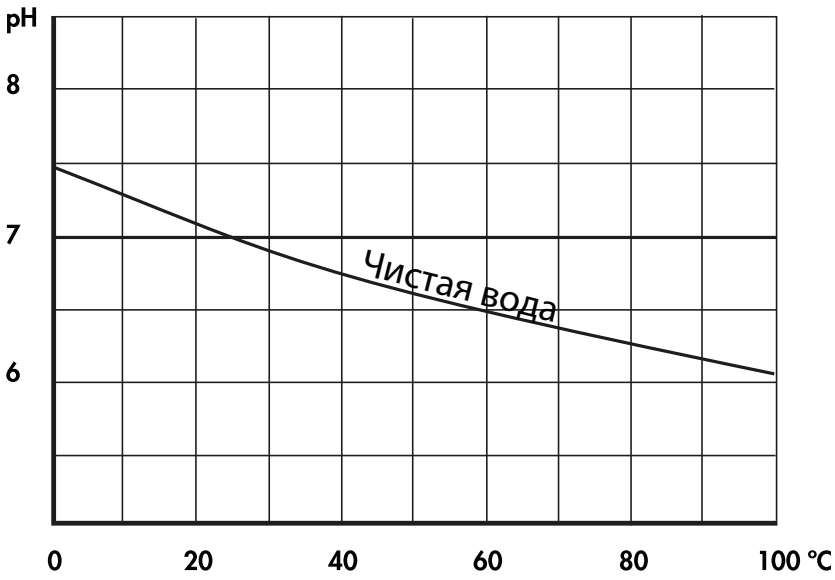


Рисунок 2.2a. Значение pH чистой воды в зависимости от температуры.

$H_2SO_4 \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
Серная кислота
$HCl \leftrightarrow Cl^- + H^+$
Соляная кислота

Если концентрация ионов OH– в растворе увеличена (например, до 10^{-10}), то раствор имеет щелочную среду. В таком случае величина pH раствора будет больше 7.

Примеры растворов:
$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$
Гидроксид натрия (едкий натр)
$NH3 + H2O \leftrightarrow NH4^+ + OH^-$
Аммиак Нашатырный спирт

T(°C)	pKw	pH
0	14,94	7,47
18	14,22	7,11
25	14,00	7,00
50	13,22	6,61
100	12,24	6,12

Примечание 1. См. ПРИЛОЖЕНИЕ 2: Определения
Примечание 2. Константа диссоциации - это отношение между скоростью диссоциации и скоростью ассоциации.
Примечание 3. Концентрация H_2O считается равной 1.

Таблица pH
На рисунке 2.2b приведены примеры значений pH для некоторых жидкостей, пищевых продуктов и фруктов.

Их можно сравнить со значениями pH известных химических соединений, растворённых в воде.

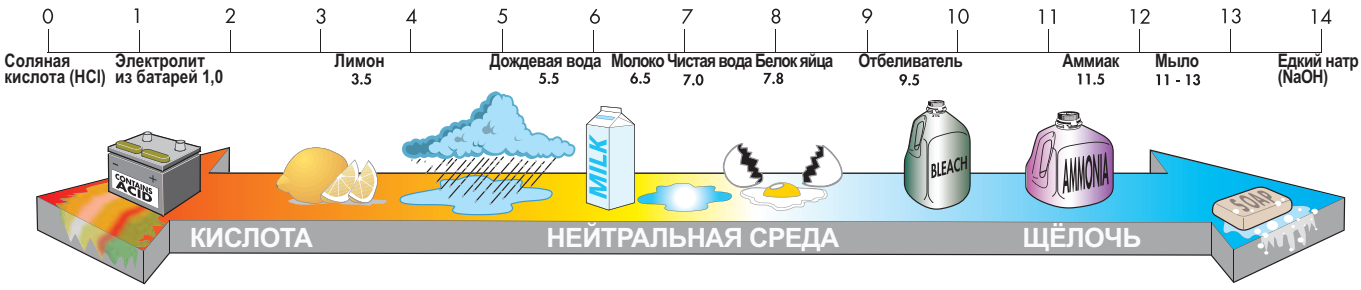


Рисунок 2.2b

2.3 ИЗМЕРЕНИЕ PH

Значение pH можно измерять различными методами, например:

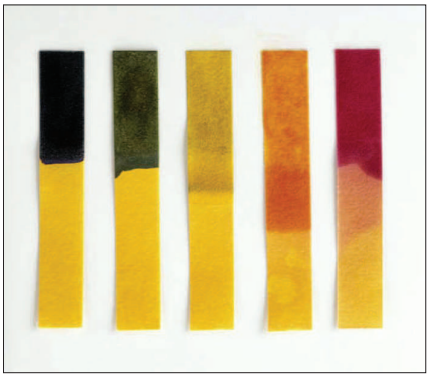
A. Колориметрический метод
B. Потенциометрический метод

2.3.1 Колориметрический метод измерения PH

Принцип колориметрического определения значения pH основан на изменении окраски индикатора в зависимости от величины pH.

Примеры:

Лакмусовая бумага
При погружении в кислотную среду становится красной, при погружении в щелочную – синей. Индикаторная бумага для определения pH – это бумага, пропитанная соответствующим веществом. После погружения в измеряемую жидкость цвет бумаги сравнивают с цветовым диском, на котором отображены соответствующие цвету значения pH.



Природные индикаторы:

Красная капуста
Красная капуста имеет красный оттенок в кислотной среде и синий/фиолетовый – в нейтральной. В сильно щелочной среде её цвет меняется на зелёный.
Грибы заметно белеют в уксусе (кислоте). В щелочной среде они приобретают коричневый оттенок.

2.3.2 Потенциометрический метод измерения PH

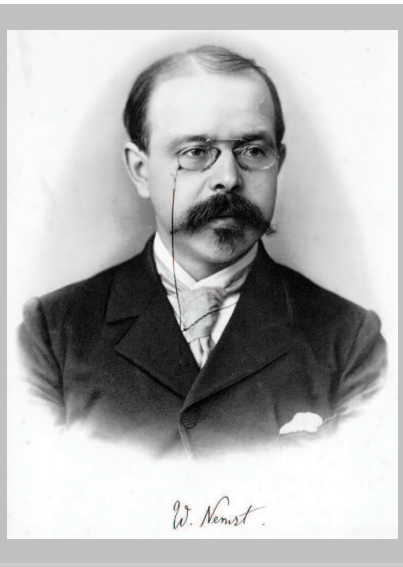
Чаще всего для определения pH используются чувствительный стеклянный электрод. Другие типы электродов pH (например, сурьмяный электрод, ИСПТ) используются в тех случаях, если стеклянный сенсор не может быть применен. Более подробно потенциометрический метод определения PH будет рассмотрен в следующих главах.

2.3.3 Ионоселективный метод измерения PH (ИСПТ)

ИСПТ – это полупроводниковое устройство (транзистор), без стеклянной мембраны, чувствительное к изменению концентрации ионов в растворе. Ток, проходящий через транзистор, меняется в зависимости от изменения концентрации ионов.

2.4 ПРИНЦИП ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ pH

Принцип потенциометрического метода измерения pH описывается законом Нернста.



Вальтер Герман Нернст (1864-1941) Родился в Бризене, в Западной Пруссии, в 1864 году. Закончил гимназию в Грауденце, после чего учился в университетах Цюриха, Берлина и Граца, где изучал физику и математику у Людвига Больцмана и Альберта фон Эттингхаузена.

Нернст установил, что при погружении металла в раствор его соли, возникает разность потенциалов на границе раздела двух фаз (металл – раствор). Разность потенциалов (E) или электродный потенциал, возникающий при обмене ионами между металлом и раствором, Нернст определил следующим образом:

$$E = E_o + RT/nF * \ln [Mn^+] \quad (7)$$

R - универсальная газовая постоянная (R=8,314Дж/моль*K)
F - постоянная Фарадея (F = 96493 Кл/моль)
n - число электронов, участвующих в процессе
$[Mn^+]$ - концентрация ионов металла
T - абсолютная температура по шкале Кельвина
E_o - “Стандартный электродный потенциал”

“Стандартный электродный потенциал” – это разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, при активности иона металла, равной 1 моль Mn^+/литр.

Так как поведение газообразного водорода имеет определённое сходство с металлами (в обоих случаях образуются положительно заряженные ионы), закон Нернста также может применяться для “водородного электрода”[1]), погружённого в раствор, содержащий ионы водорода.

В этом случае формулу можно представить следующим образом:

$$E = E_0^2) + RT/nF*\ln [H^+] \text{ (Вольт)}$$

или:

$$E = RT/ F*\ln [H^+] \text{ (Вольт)}$$

С учетом постоянных величин, уравнение имеет следующий вид:

$$E = E_0 + 0{,}059 \text{ Ln } [H^+] \text{ (Вольт)}$$

2.5 СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД, ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

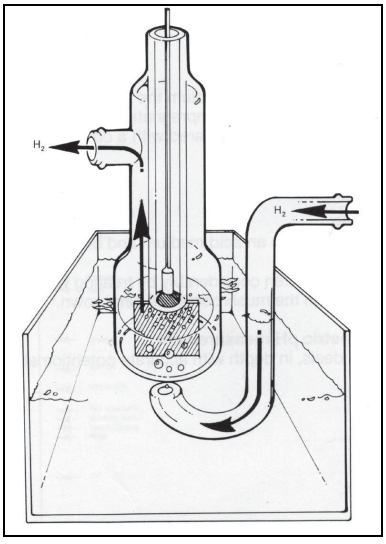


Рисунок 2.5a “Водородный электрод”

В 1906 году Макс Кремер обнаружил, что некоторые типы стекла имеют разность потенциалов, величина которого зависит от кислотности жидкости, в которую погружается это стекло.

Позднее, Фриц Хабер и Зигмунд Клеменсивиц доказали, что эта разность потенциалов в фиксированном диапазоне pH подчиняется закону Нернста так же, как и “водородный электрод”.

Стекло может рассматриваться как “переохлаждённый” электролит, имеющий неупорядоченную структуру SiO_2 с примесью небольших количеств других компонентов, перемещающихся в промежуточном пространстве. Этими примесями, как правило, являются ионы Na^+,Ca^{2+} и Li^+, которые и обеспечивают электробаланс стеклянной мембраны (рис. 2.5a).

Примечание 1. “Водородный электрод” состоит из платиновой пластины покрытой платиновой чернью, омываемой потоком газообразного водорода, и помещенной в раствор кислоты с определенной концентрацией H^+. Между ионами водорода, поглощенными платиновой чернью и ионами водорода в растворе возникает электродный потенциал. (рис. 2.5a).

Примечание 2. Стандартный потенциал E_0 “водородного электрода” в 1 H растворе H^+ условно принято считать равным нулю при любой температуре.

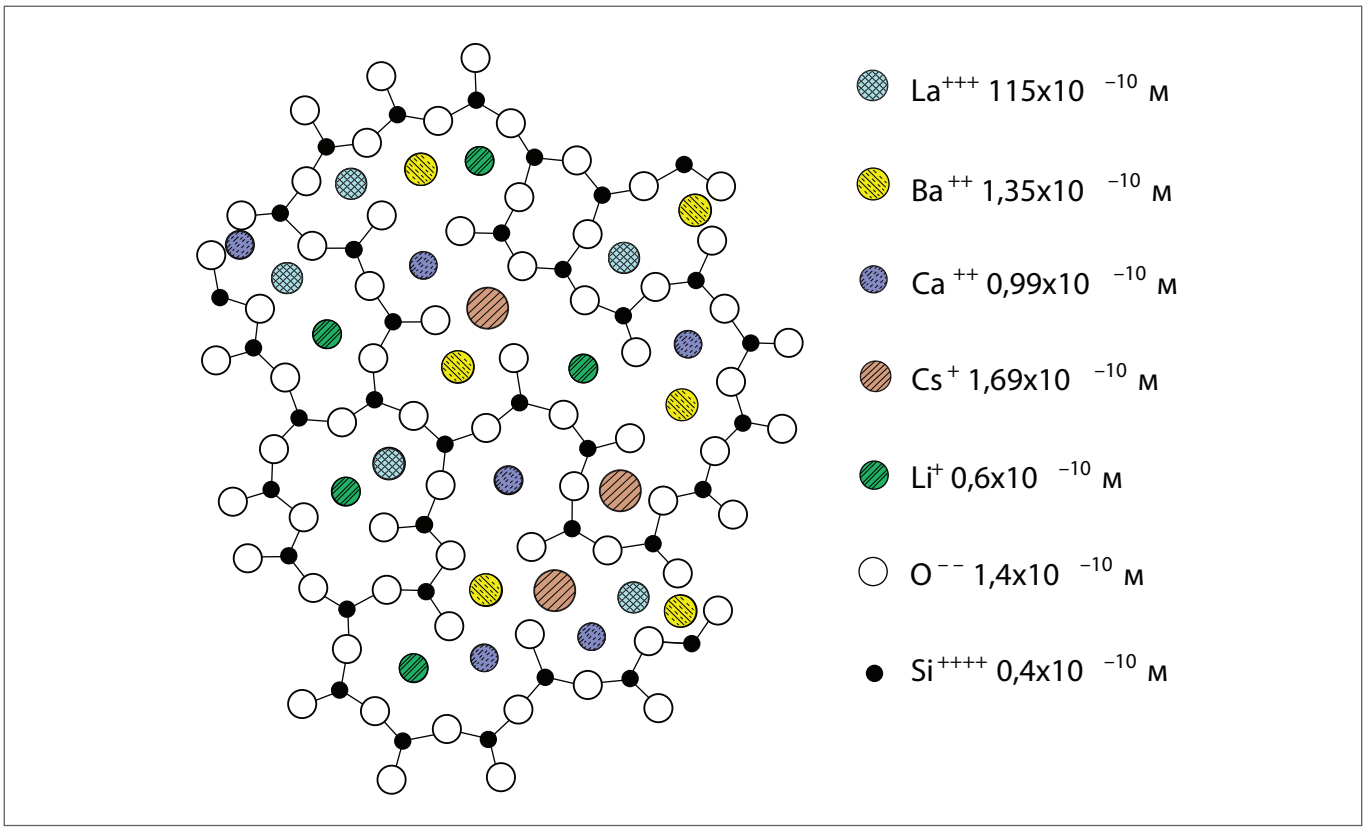


Рисунок 2.5b. Текстура стеклянной мембраны для определения pH.

При погружении в водные растворы, все типы стеклянных мембран для измерения pH обмениваются ионами металла с ионами H^+ в растворе.

Поскольку ионы H^+ связаны с молекулами H_2O и не могут существовать в свободном состоянии, структура кремниевой кислоты изменяется при обмене с большими ионами гидроксония H_3O^+.

В результате этой реакции на поверхности мембраны стекла образуется так называемый “гелевый слой”. Этот слой согласно теории Нернста является эквивалентом металла, и необходим для работы стеклянного электрода.
Через один-два дня устанавливается равновесие, и гелевый слой достигает толщины от 10 до 40 нм.

Скорость этого процесса зависит от нескольких факторов, например, состава стекла и температуры раствора, в который погружён электрод.

Возникновение напряжения на стеклянной мембране, в общем, объясняется теорией строения двойного электрического слоя [1]).

После достижения равновесия концентрации (активности) ионов водорода между наружной поверхностью стекла и гелевым слоем перемещение ионов H^+ больше не происходит, таким образом напряжение на стеклянной мембране составляет 0 Вольт.

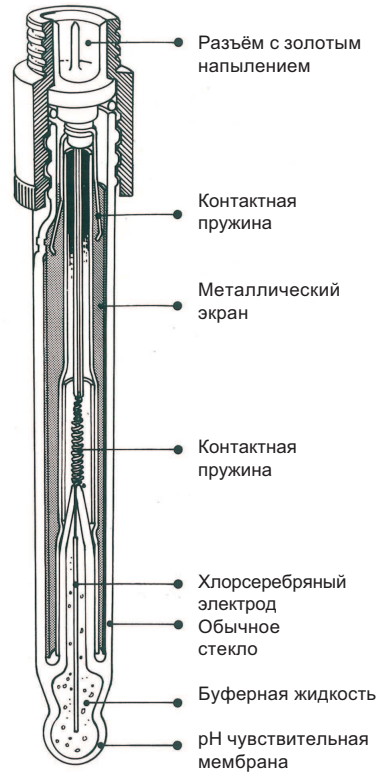
Если концентрация ионов водорода в этих двух фазах отличается от концентрации в растворе, перемещение ионов водорода продолжается.

Перемещение ионов сказывается на нейтральности гелевого слоя. В результате возникает напряжение, препятствующее дальнейшему перемещению ионов H^+.

Величина напряжения зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Так как это напряжение нельзя измерить непосредственно, необходимо добавить в измерительный контур потенциал для сравнения, не зависящий от pH. Это позволит измерить разность потенциалов на стеклянной мембране.

Примечание 1: Для упрощения, другие теоретические объяснения, такие, как теории потенциалов адсорбции и потенциал мембраны, а также статистическая механика, будут опущены.

2.5.1 Конструкция стеклянного электрода



Стандартный стеклянный электрод состоит из мембраны, сферической формы, выполненной из специального “pH-чувствительного” стекла и “припаянной” к стеклянной трубке из обычного стекла. Изнутри мембрана заполнена буферным раствором, в который помещен хлорсеребряный электрод. Чувствительный элемент полностью изолирован от других частей электрода и соединен с разъемом электрода с помощью платиновой проволоки, запаянной в стеклянную трубку.

Таким образом, буферный раствор не может проникнуть в другие части электрода.

Так как стеклянная мембрана характеризуется высоким значением импеданса, в сенсоре предусмотрен металлический экран (пластина), для защиты от электрических помех, которая также используется для нанесения маркировки.

“pH чувствительные стеклянные мембраны” могут быть изготовлены разной формы.

Yokogawa предлагает следующие виды pH чувствительных мембран:

- Сферическая (ударопрочная)
Универсальный электрод, подходящий для большинства применений pH.

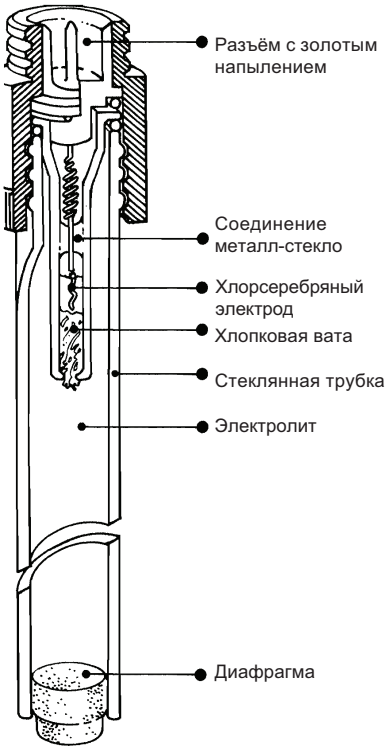
- Куполообразная
pH чувствительная мембрана с повышенной механической прочностью (толщина около1 мм) для измерения в агрессивных средах.

- Плоская
Применяется в комбинированных сенсорах для использования в средах со значительным содержанием твёрдых частиц.

Примечание: Для лучшего понимания в данной главе рассматриваются конструкции стеклянного и сравнительного электродов как отдельных электродов. Как будет показано далее, сейчас оба электрода могут быть объединены в один корпус для применения в большинстве технологических процессах.

Рисунок 2.5.1. Стеклянный электрод

2.5.2 Конструкция электрода сравнения



Нернст обнаружил, что при погружении металлической пластины покрытой слоем нерастворимой соли этого металла в соляной раствор возникает постоянный потенциал мВ.

Если такую систему (называемую системой сравнения) погрузить непосредственно в измеряемую среду, потенциал может меняться из-за присутствия в ней других ионов.

Кроме того, система сравнения может быть нарушена в следствии проникновения “нежелательных ионов” в солевой раствор. Чтобы избежать этих проблем, электрод, состоящий из металла, с нанесенной на него нерастворимой солью, и погруженный в электролит, отделяется от измеряемой среды диафрагмой (рис. 2.5.2).

Постоянный поток электролита через электрод сравнения позволяет защитить систему от загрязнения электролита вблизи хлорсеребрянного электрода.

Система сравнения в электроде присоединена к разъему с золотым напылением платиновой проволокой, припаянной к стеклянной соединительной планке.

С помощью электрода сравнения можно с высокой точностью измерять потенциал стеклянного электрода, зависящий от pH измеряемой среды.

Примечание: Электродный потенциал зависит от температуры.

Рисунок 2.5.2 Электрод сравнения

2.5.3 Измерительный контур со стеклянным и сравнительным электродом

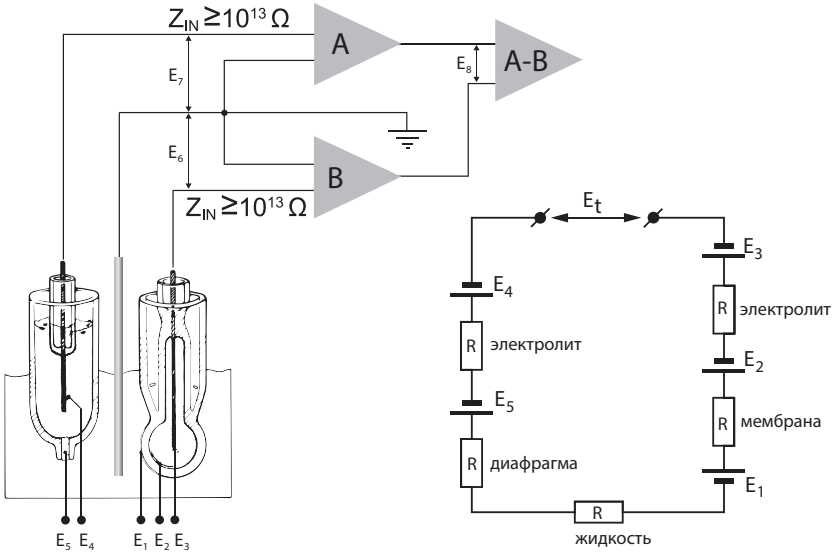


Рисунок 2.5.3a и 2.5.3b Контур измерения.

На рисунке показан контур для измерения pH с помощью анализатора pH производства Yokogawa. Он состоит из стеклянного электрода для измерения pH, электрода сравнения, элемент электролитического заземления и анализатора pH с сдвоенным усилителем. На рисунке показаны потенциалы, влияющие на окончательную разность потенциалов (E_t) между стеклянным и сравнительным электродами.

Наиболее важными являются следующие потенциалы:

E_1 = разность потенциалов между pH чувствительной стеклянной мембраной и измеряемой средой.
E_2 = разность потенциалов между буферным раствором в стеклянном электроде и внутренней поверхностью стеклянной мембраны.
E_3 = разность потенциалов между хлорсеребряным электродом и буферным раствором в стеклянном электроде.
E_4 = разность потенциалов между электролитом и хлорсеребряным электродом в сравнительном электроде.
E_5 = разность потенциалов между поверхностями двух жидкостей с различными концентрациями, а именно между электролитом и измеряемой средой.
E_6 = разность потенциалов между стеклянным электродом и измеряемой средой на входе B сдвоенного усилителя.
E_7 = разность потенциалов между электродом сравнения и измеряемой средой на входе A сдвоенного усилителя.

Сумма (E_t) разностей потенциалов измеряется анализатором pH:

$$\mathbf{Et = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5} \quad (8)$$

Потенциал (E6) – это разность потенциалов между стеклянным электродом и сенсором электролитического заземления:

$$\mathbf{E_6 = E_1 - E_2 - E_3}$$

Потенциал (E7) – это разность потенциалов электрода сравнения и сенсором электролитического заземления:

$$\mathbf{E_7 = E_4 + E_5}$$

Так как нас интересует только разность потенциалов между стеклянной мембраной и измеряемой средой (E1), остальные потенциалы должны быть скомпенсированы, чтобы не влиять на измерение значения pH. Пересмотр возникающих потенциалов показывает, что:

Если электроды в стеклянном и сравнительном сенсорах идентичны и имеют одинаковую температуру[1]), то возникающие разности потенциалов (E3 и E4) будут равны, но иметь противоположные знаки:

$$\mathbf{E_{(3)} = E_4 \Longrightarrow E_{(3)} - E_4 = 0}$$

Потенциалы E_3 и E_4 описываются следующим образом,

$$E = E^{0}_{Ne} + \frac{Rt}{F} \times ln\left[\frac{LmZ}{Cz^{-}}\right]$$

где
Lmz = произведение растворимости умеренно растворимой соли
Cz^- = концентрация солевого раствора

Тогда уравнение (8) можно упростить до:

$$\mathbf{E_t = E_1 + E_2 + E_5} \quad (9)$$

При правильном выборе электролита в электроде сравнения, и надлежащем потоке через диафрагму, разностью потенциалов E5 можно пренебречь, следовательно:

$$\mathbf{E_t = E_1 + E_2} \quad (10)$$

$$\mathbf{E_1 = E_0 + RT/F * ln\,[H^+]_{внеш.}} \quad (11)$$

Или

$$\mathbf{E_1 = E_0 - 0{,}05916 \bullet pH_{внеш.}}$$

аналогично E2 можно определить как:

$$\mathbf{E_2 = E_0 - 0{,}05916 \bullet pH_{внутр.}}$$

Так как E1 и E2 в контуре измерения pH имеют противоположную полярность, уравнение принимает вид:

$$\mathbf{E_t = E_2 - E_1}$$

$$\mathbf{E_t = 0{,}05916\ (pH_{внутр.} - pH_{внеш.})} \quad (12)$$

Потенциал **RT/F* $pH_{внутр.}$** остаётся постоянным при заполнении стеклянной мембраны электролитом со стабильными буферными свойствами, и, следовательно, интересующее нас значение E1 будет зависеть только от разности потенциалов между стеклянной мембраной и измеряемой средой.
Не всегда удаётся реализовать идеальные условия, описанные выше. Небольшая разность потенциалов может возникать, когда стеклянный и сравнительный электроды погружены в жидкость при одинаковых условиях, и с одинаковым значением pH электролита.

$$\mathbf{E_t = 0{,}05916\ (pH_{внутр.} - pH_{внеш.}) + E_{acc}} \quad (13)$$

Эту разность потенциалов называют ассиметричным потенциалом измерительной системы.

Ассиметричный потенциал E_{acc} может возникать по следующим причинам:
- из-за жидкостной диффузии (E5 ≠ 0). Разность потенциалов возникает в результате разности концентраций вдоль диафрагмы, и называется разностью потенциалов диффузии.
- из-за различной структуры внутренней и внешней сторон pH чувствительной мембраны.

$$\mathbf{E_1 + E_2 \neq 0}$$

Примечание: 1. См. главу 2.6: “Влияние температуры”.
Примечание: 2. Ошибки, связанные с E_{acc} компенсируются при калибровке с помощью буферных растворов.

2.5.4 Более подробная информация о стеклянном электроде pH

Правильный выбор стеклянного электрода для определённого применения может быть сделан только тогда, когда есть полное понимание о всех компонентах измерительного контура и их основных свойствах. Рассмотрим подробно следующие параметры:

- выбор стеклянной мембраны
- чувствительность стеклянного электрода (мВ/pH)
- щелочная ошибка
- кислотная ошибка
- химическая стойкость стеклянной мембраны
- электрическое сопротивление стеклянной мембраны

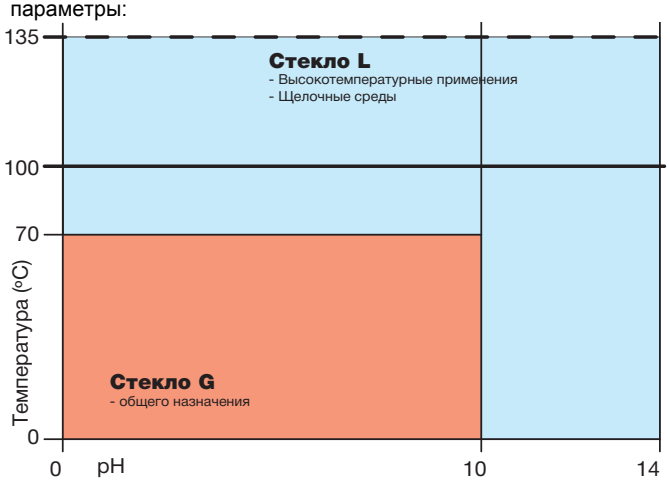


Рисунок 2.5.4. Типы pH чувствительных стеклянных мембран и их диапазоны применений.

Примечание 1: Диаграмма на рис. 2.5.4 позволяет подобрать наиболее подходящий тип стеклянной мембраны для соответствующего применения. Выбор конкретного типа мембраны также зависит от толщины. Доступны три варианта по толщине.

2.5.4.1 Выбор стеклянной мембраны

Стеклянная мембрана – это важнейшая часть контура измерения pH. pH чувствительное стекло имеет определённые свойства, благодаря которым ионы щелочных металлов, присутствующие в его структуре, обмениваются с ионами H^+ измеряемой среды.
Для упрощения этого процесса необходимо, чтобы вдоль поверхности pH чувствительной мембраны образовался тонкий гелевый слой из ионов водорода.
Это достигается вымачиванием электрода в воде в течение минимум 24 часов.
Выбор надлежащего типа стеклянного электрода зависит от типа и толщины стеклянной мембраны. Доступны два типа стёкол:

- Стекло ”G”

Используется для процессов с номинальным значением pH около 7. Поскольку такой тип стекла применяется в широком диапазоне применений, его называют стеклом общего назначения.

- Стекло “L”

Используется для измерений в щелочных средах при высокой температуре.

Примечание 2: Стеклянные электроды Yokogawa предварительно подготовлены и могут использоваться без вымачивания. Для формирования и сохранения гелевого слоя, электроды поставляются с защитным колпачком с небольшим количеством воды.

2.5.4.2 Чувствительность стеклянного электрода

Важнейшим требованием для каждой электродной системы измерения pH является максимальное приближение фактического отношения мВ/pH к теоретическому.
Потенциал, возникающий на стеклянном электроде, выражается следующим образом:

$$E = RT/nF * 2{,}303 * (pH_{внутр.} - pH_{внеш.})\ мВ$$

При температуре 25°C это уравнение принимает вид:

$$E = 59{,}16*(273+25)/298 * (pH_{внутр.} - pH_{внеш.})\ мВ$$

Где $pH_{внеш.}$ – это величина pH на внешней стороне стеклянной мембраны, а $pH_{внутр.}$ – на её внутренней стороне.

Отношение мВ/pH называют чувствительностью или угловым коэффициентом электрода.
Качество стеклянной мембраны – это важнейший фактор, отвечающий за точность измерений.
Снижение чувствительности стеклянного электрода может быть скомпенсировано с помощью подстройки отношения мВ/pH или углового коэффициента в анализаторе pH.
Снижение чувствительности, как правило, бывает связано с загрязнением стеклянной мембраны. Очень важно регулярно очищать электрод перед проведением калибровки в буферных растворах и производить подстройку чувствительности.

Если электрод хранился в течение долгого времени в сухом состоянии, его чувствительность не будет оптимальной без предварительного вымачивания в воде на протяжении нескольких часов.
Если снижение чувствительности связано со старением стеклянной мембраны, электрод можно “оживить”, травлением поверхности мембраны.
Для этого электрод погружают на 10 секунд в раствор уксуса (1M) и фторида калия (1M) с отношением 1:1.

Примечание: Электрод следует аккуратно очистить до и после травления. (Правила очистки и травления см. в инструкции, прилагаемой к электроду. Частое травление сокращает срок службы электрода.

2.5.4.3 Щелочная ошибка

Кроме правильного отношения мВ/pH немаловажно, чтобы на разность потенциалов влияла только активность ионов H^+, а не присутствие других одновалентных катионов, таких, как Li^+, Na^+ и т.д.
Низкая концентрация (или активность) ионов H^+ (при pH = 13) и высокая активность ионов щелочных металлов может привести к ошибкам измерения от 0,5 до 1,0 pH.
На практике, щелочная ошибка обычно возникает под воздействием натрия, вследствие чего для описания этого эффекта также применяется термин “натриевая ошибка”.
Щелочная ошибка может быть значительно снижена при помощи определённых добавок к pH чувствительному стеклу, повышающих селективность электрода. На рисунке 2.5.4.3 показана щелочная ошибка различных типов стёкол при различных значениях pH.
Кроме улучшения селективности, вышеупомянутые добавки также влияют и на другие свойства, такие, как химическая стойкость и сопротивление стекла.

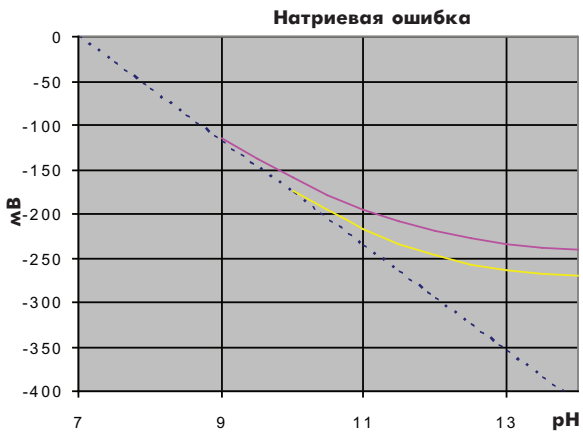


Рисунок 2.5.4.3 Щелочные и кислотные ошибки стеклянного электрода.

2.5.4.4 *Химическая стойкость стеклянной мембраны*

На химическую стойкость стеклянной мембраны значительно влияют условия процесса. Высокая температура и концентрация солей, а также применение в сильных щелочных растворах существенно сокращает срок службы электрода.

Для увеличения стойкости стеклянной мембраны с целью применения электрода в концентрированных растворах кислот и оснований вводятся определенные добавки. В агрессивных средах предпочтительно использовать электроды с мембраной повышенной прочности куполообразной формы.

2.5.4.5 *Электрическое сопротивление стеклянной мембраны*

Так как стекло является хорошим изолятором, обычное стекло не может быть использовано для потенциометрических измерений.

В pH метрии применяются специальные мембраны, с невысоким значением сопротивления, ниже 1000 МОм, для снижения влияния электрических помех при измерении. Это может быть достигнуто за счет добавления специальных компонентов. Состав стекла, его толщина, поверхность и температура влияют на сопротивление мембраны.
Ниже приведены значения сопротивления стеклянных мембран сферической формы при 25°C.

Тип стекла	Сопротивление мембраны
Стекло G	50-100 МОм
Стекло L	300-500 МОм

Электрическое сопротивление мембраны G в зависимости от толщины имеет следующие значения:
Сферическая (ударопрочная):
50-100 МОм
Куполообразной (повышенной прочности):
120-200 МОм

2.5.4.6 *Время отклика стеклянного электрода*

Время отклика стеклянного электрода показывает способность электрода реагировать на любые изменения величины pH. Как правило, это время определяется как время, необходимое для достижения 63% от величины скачкообразного изменения входа. Однако, на практике, время реакции зависит от многих факторов, таких, как: используемый электрод сравнения, проводимость измеряемой среды, температура, положение электрода в процессе, ход процесса, скорость потока и т.д. Время отклика, указанное для каждого типа, является приблизительным.
Пример: Стеклянный электрод типа SM21-AG4 (ударопрочная мембрана).

Изменение pH	63% от верхнего значения шкалы достигается через
1,68 … 7	5 секунд
7 … 1.68	5 секунд

2.5.5 Более подробная информация об электроде сравнения

2.5.5.1 *Общая информация*

В предыдущих главах были подробно описаны различные требования к стеклянным электродам для получения точных измерений pH. Точность измерений также зависит от свойств используемого электрода сравнения. Таким образом, для правильного выбора электрода сравнения немаловажно знать его характеристики.

Электрод сравнения должен удовлетворять следующим требованиям:
- выходное напряжение должно подчинятся закону Нернста
- выходное напряжение должно быть стабильным

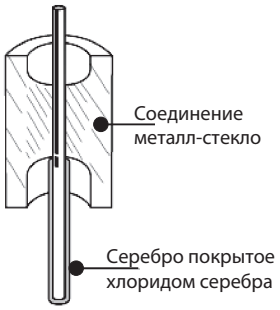
Ниже описываются различные типы систем сравнения, диафрагм и электролитов, используемых в сравнительных электродах.

2.5.5.2 *Система сравнения*

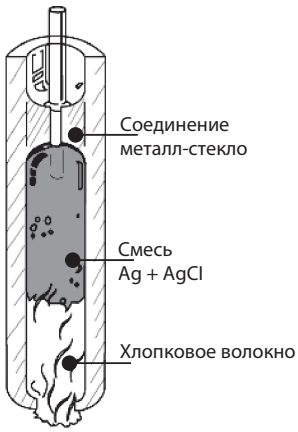
Как правило, в сравнительных электродах используются следующая система:

Серебро/Хлорид серебра-Хлорид калия: (Ag/ AgCI-KCI)

Диапазон применений и спецификации приведены в таблице 2.5.5.2.



Общего назначения



Высокотемпературный

Эта система состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра путем электролиза и погруженная в раствор хлорида калия (KCl).

Второй вариант конструкции состоит из серебряной проволоки, погруженной в пасту из смеси хлорида серебра, серебра и хлорида калия, изолированную внутри трубки пробкой из хлопкового волокна, вымоченной в KCl. Такая система также погружена в раствор KCl.

Тип системы сравнения	Выходное напряжение относительно водородного электрода при 25°C	Диапазон применений
Проволока из хлорида серебра (AgCl) в 1 M KCl	+223 мВ ±5 мВ	до 100°C
Паста из хлорида серебра (AgCl) в 1 M KCl	+230 мВ ±5 мВ	до 120°C
Серебро / хлорид серебра в насыщенном KCl	+198 мВ ±5 мВ	до 120°C

Таблица 2.5.5.2. Области применения и спецификации различных систем сравнения

2.5.5.3 *Диафрагма электрода сравнения*

Выбор типа диафрагмы электрода сравнения зависит от условий процесса, при которых он будет эксплуатироваться. Доступны следующие типы диафрагм: (рис. 2.5.6).
1. Керамическая диафрагма.
2. Керамическая диафрагма.
3. Тефлоновая диафрагма.
4. Стеклянная пустотелая капиллярная диафрагма

Назначение диафрагмы – обеспечение контакта между системой сравнения в электроде и измеряемой средой.

При выборе типа диафрагмы необходимо учитывать, что измеряемая среда не должна проникать внутрь электрода, из-за возможности его отравления, что в свою очередь приводит к неустойчивому потенциалу на диафрагме.
Диафрагмы первых двух типов, указанных выше характеризуются достаточно медленной скоростью истечения раствора KCl в процесс. Скорость потока электролита зависит от избыточного давления на электроде и температуры процесса.

Скорость истечения электролита увеличивается с ростом температуры.
Для использования в очень загрязнённых жидкостях применяется стеклянная пустотелая капиллярная диафрагма ввиду большей поверхности потока. Капиллярную диафрагму легко очищать, для этого достаточно сместить нижнее кольцо вверх, после чего протереть поверхность.

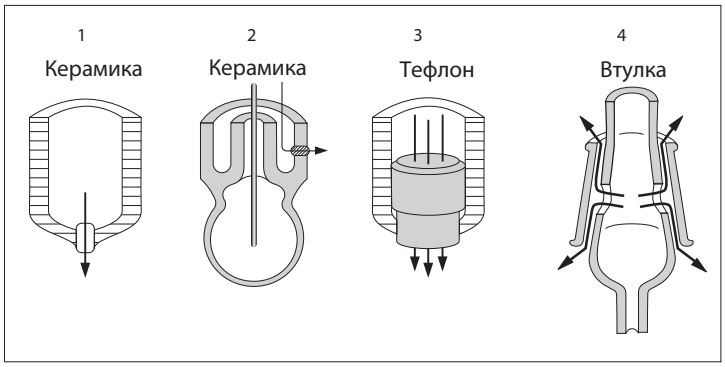


Рисунок 2.5.6

Непроточные электроды сравнения с пористыми тефлоновыми диафрагмами также широко применяются в загрязнённых средах. Грязеотталкивающие свойства тефлона защищают диафрагму от засорения.

2.5.5.4 *Электролит электрода сравнения*

Электролит электрода сравнения должен удовлетворять следующим требованиям:
- химическая инертность и нейтральность
- не реагирует с измеряемой средой
- постоянное значение активности ионов
- равный перенос: т.е. ионы электролита должны проходить через диафрагму с равной скоростью
- низкое электрическое сопротивление

Наиболее широко применяемые электролиты в электродах сравнения:
- Раствор 1 моль KCL (с или без геля)
- Раствор 3,3 моль KCl
- Насыщенный раствор KCl.

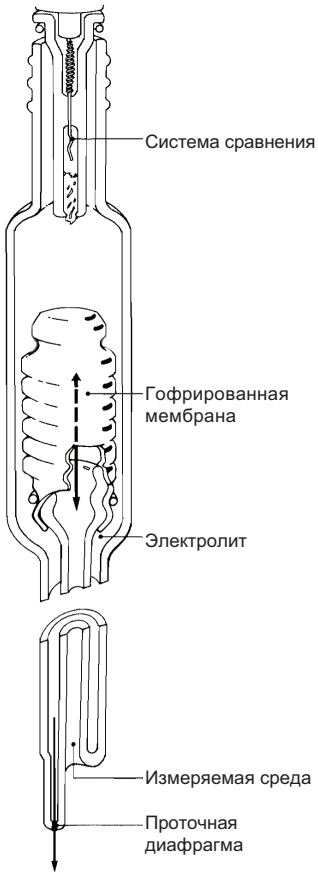


Рисунок 2.5.5.5 Эталонный электрод с компенсацией давления (SR20-AC32)

2.5.5.5 Электрод сравнения с компенсацией давления

В процессах с переменным давлением состав электролита может меняться в результате попадания рабочей жидкости в электрод.

Любые изменения состава электролита могут приводить к ошибкам измерений и даже отравлению сравнительной системы электрода.

Электрод с внутренней системой компенсации давления (SR20-AC32) является идеальным решением, позволяющим избежать подобных проблем. См. рисунок 2.5.5.5.

Встроенная система компенсации давления работает за счёт гофрированной резиновой мембраны, расположенной внутри резервуара с электролитом, сжатой в рабочем состоянии. Одной стороной гофрированная мембрана контактирует с процессом через керамическую диафрагму, а другой через внутреннюю трубку.

Таким образом давление внутри мембраны равно давлению в процессе, благодаря своей эластичности мембрана воспринимает избыточное давление и сжимаясь выравнивает скорость потока электролита.

Когда гофрированная мембрана полностью «растянута», это значит, что весь электролит израсходован и требуется его доливка. Во время залива электролита мембрана должна быть предварительно сжата.

Примечание: Электрод сравнения с компенсацией давления также может применяться в процессах с давлением ниже атмосферного.

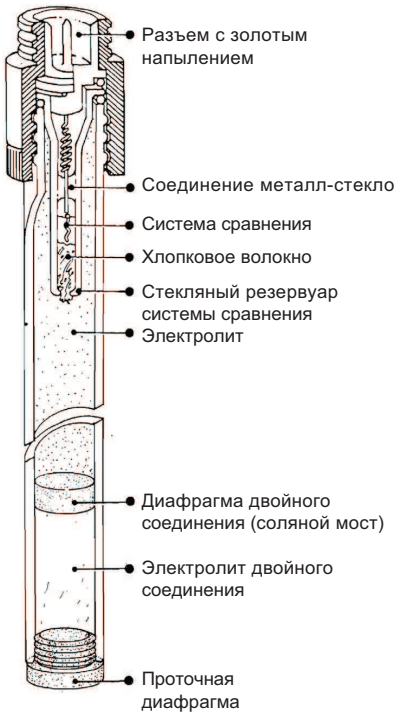


Рисунок 2.5.5.6 Эталонный электрод с двойным соединением (SR20-AP24)

2.5.5.6 Электрод сравнения со встроенным соляным мостиком и с двойной диафрагмой

В главе 2.5.5.4 было описано, почему в электролит электрода сравнения не должна проникать измеряемая среда.

Например, ионы ртути (Hg_2^{2}+), меди (Cu+), свинца (Pb2+) и серебра (Ag+), присутствующие в измеряемой среде, реагируют с раствором KCl электрода сравнения, образуя малорастворимые соединения.

Для решения этой проблемы раствор KCl и измеряемая среда должны быть отделены друг от друга двойной диафрагмой и соединяющим их электролитом, который не реагирует со средой, такая система называется соляным мостиком.

Среды, с содержанием цианидов, бромидов, йодидов и сульфидов – второй пример, когда критичен выбор KCl в качестве электролита.

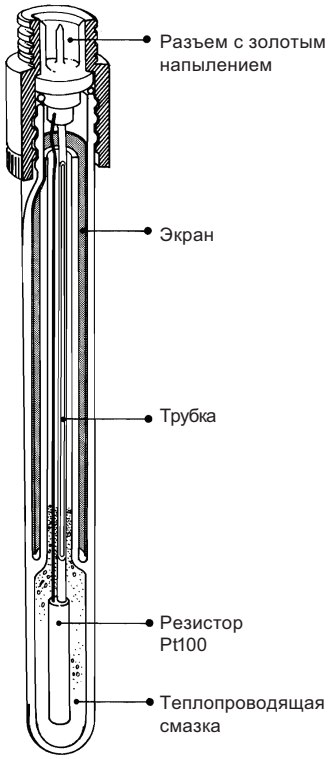
Чёрный цвет диафрагмы может служить индикатором, что используемый электрод сравнения используется без двойной диафрагмы.

Чёрное вещество – это осадок сульфида серебра внутри или сразу после диафрагмы. Такой осадок может вызывать следующие проблемы:

- увеличенное время отклика pH системы
- невоспроизводимое диффузионное напряжение и соответственно смещение показаний.
- невозможность проведения калибровки (образующееся диффузионное напряжение зависит от pH).
- повышенное сопротивление диафрагмы (низкая скорость измерения).

Примечание: Большинство сред биологических процессов содержат компоненты серы.

2.5.6 Конструкция температурного электрода



Измерения pH зависят от температуры по следующим двум причинам:

a. влияние температуры на контактные потенциалы стеклянного и сравнительного электрода.
b. влияние температуры на измеряемую среду.

Таким образом, необходимо включить в систему температурный электрод, назначение которого – обеспечить автоматическую компенсацию влияния температуры на измерительную систему.

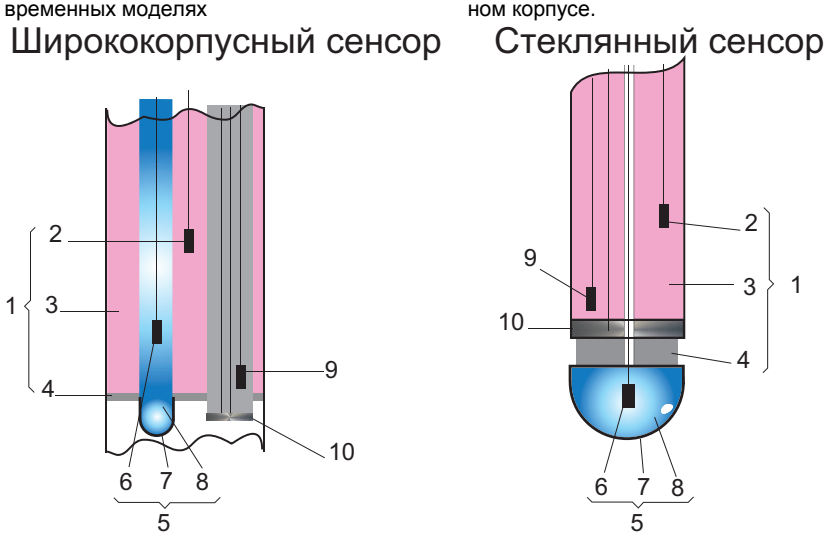
Температурные электроды имеют такую же форму, как и другие чувствительные элементы, что позволяет устанавливать их в те же фитинги, что и основные электроды. Температурный электрод состоит из платинового термометра сопротивления (например, PT100, PT1000), установленного внутри стеклянной трубки. Трубка заполнена белой силиконовой смазкой, теплопроводные свойства которой обеспечивают быстрый температурный отклик.

Альтернативой автоматической термокомпенсации является ручная компенсация изменений температуры.

Рисунок 2.5.6. Термометр сопротивления

2.5.7 Комбинированные сенсоры pH

В данный момент наблюдается тенденция к использованию комбинированных сенсоров вместо отдельных электродов. В современных моделях стеклянный, сравнительный и температурный электроды, а также элемент электролитического заземления, находятся в одном корпусе.



1 Электрод сравнения
2 Элемент сравнения
3 Электролит
4 Диафрагма
5 Стеклянный электрод pH
6 Внутренний эталонный элемент
7 Стеклянная мембрана
8 Внутренний буферный раствор
9 Термоэлемент
10 Заземление раствора

Системы сравнения стеклянного и сравнительного электродов состоят из Ag/AgCl с одним и тем же раствором KCL. Принципы работы идентичны тем, которые используются в отдельных электродах.

Преимуществом комбинированных сенсоров является простота обслуживания.

Конструкция комбинированных сенсоров эволюционировала от объединения только стеклянного и сравнительного электрода в 12 мм корпусе до включения термосопротивления и элемента электролитического заземления. Yokogawa удалось поместить все необходимые элементы в корпус размером 12 мм при разработке сенсоров SC24V и SC25V.

При наличии электролитического заземления расширяются эксплуатационные возможности такие, как прогнозирование периода обслуживания и расширенные функции диагностики.

Рисунок 2.5.7. Комбинированные сенсоры pH

2.6 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

2.6.1 Влияние температуры на стеклянный и сравнительный электроды

Стеклянный и сравнительный электроды имеют несколько контактных потенциалов, зависящих от температуры; очевидно, что напряжение измерительной системы зависит от температуры.
Данная зависимость определяется коэффициентом **RT/F** в уравнении Нернста.

Напряжение измерительной системы:

$$E_t = E_{acc}*2{,}303\ RT/F*(pH_{внутр} - pH_{внеш})$$

$$E_t = E_{acc}*59{,}16*(T+273)/298*(pH_{внутр} - pH_{внеш})$$

Значение $pH_{внутр}$ стандартизировано при pH 7.
T – температура в °C

Если стеклянный и сравнительный электроды погружены в растворы с одинаковой температурой, значения потенциалов их идентичных сравнительных систем будут равными, но с противоположными знаками.

E3 = -E4

Таким образом, колебания температуры не будут влиять на систему.
Влияние температуры на контактный потенциал диафрагмы электрода сравнения

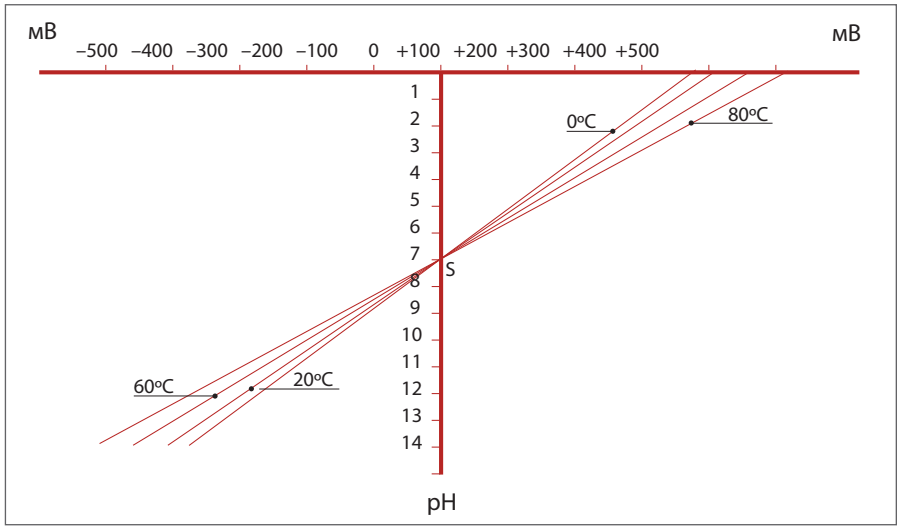


Рисунок 2.6 Влияние температуры на отношение мВ/pH.

сохраняется минимальным благодаря правильному выбору диафрагмы и электролита.
На рис. 2.6 показаны температурные графики, полученные путем погружения сенсоров в различные стандартные растворы с разными температурами.
Из графиков видно, что:

a. отношение мВ/pH увеличивается с ростом температуры в измеряемой среде.
   При 25°C мВ/pH = 59,16
   При 20°C мВ/pH = 58,16
   При 80°C мВ/pH = 70,08
b. все изотермические линии пересекаются в одной точке S (изотермическая точка)
c. точка пересечения зависит от pH буферного раствора, применяемого в стеклянном электроде (как правило pH=7). Важно, чтобы изотермы пересекались все в одной точке. Таким образом, выбор соответствующего буферного раствора исключительно важен для получения точки пересечения изотерм S с надлежащей точностью, как показанной на рисунке 2.6.

В случаях, когда измерение pH выполняется в процессе с флуктуациями pH и температуры, необходима автоматическая температурная компенсация. Для реализации компенсации в систему измерения включен термочувствительный элемент, заключённый в корпус сенсора, что позволяет компенсировать наклон изотермы мВ/pH.

Примечание 1. Точка пересечения изотерм стандартных электродов Yokogawa pH=7. В зависимости от используемого буферного раствора она может в некоторых случаях быть равной pH=3.

2.6.2 Влияние температуры на измеряемую среду

В предыдущей главе мы рассмотрели влияние температуры на измерительную систему и её точность. Кроме того, температура оказывает воздействие на химическое равновесие в самом процесса.

Ранее было сказано, что значение pH чистой воды при 0°C отличается от значения pH при 100°C. Это связано с изменением химического равновесия.

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH$$

при 0°C для чистой воды.

pK = 14,94 или pH = pOH = 7,47

при 100°C для чистой воды

pK = 12,24 или pH = pOH = 6,12

Для сравнения значений pH, полученных различными методами (например, в лаборатории и в условиях промышленного процесса), необходимо указать, при какой температуре эти измерения выполнялись.

Так как влияние температуры на любой раствор сильно зависит от его состава, автоматическая компенсация настоящего воздействия невозможна.

2.6.3 Влияние температуры на диапазон применений стеклянного электрода

Температура процесса – это основной критерий выбора типа стеклянного электрода, используемого для конкретного применения. Также для высоких и низких температур используются разные системы сравнения.
Кроме того, от температуры зависит химическая стойкость стеклянной мембраны, что также должно учитываться при подборе электрода.
Меняется и электрическое сопротивление мембраны стеклянного электрода. Оно значительно увеличивается при низких температурах процесса, что может значительно снизить время отклика.
При грубой оценки сопротивление стеклянной мембраны увеличивается в два раза при падении температуры на 10°C.
На рисунке 2.6.3 показано влияние температуры на сопротивление различных видов стеклянных мембран.

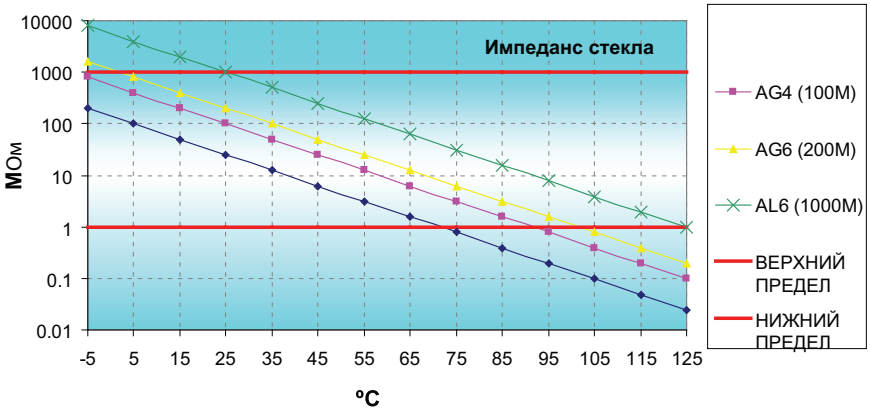


Рисунок 2.6.3 Влияние температуры на сопротивление стеклянных мембран.

2.6.4 NEN6411 матрица температурной компенсации

Метод NEN6411 позволяет рассчитать компенсацию температуры для разнообразных применений. Данный алгоритм может быть применен для компенсации pH в водных растворах, при использовании стеклянного электрода.

Также он работает для всех концентрированных кислот и оснований. Однако одним из главных применений данного метода является деминерализованная и котловая вода/конденсат, используемая для подпитки котлов.

Нескомпенсированное значение pH равно:

$$pH_{некомп} = -\log\left(c\left[H_3O^+\right]\right) \Rightarrow c\left[H_3O^+\right] = 10^{-pHнекомп}$$

где:

$$c\left[H_3O^+\right].c\left[OH^-\right] = Kw \Rightarrow c\left[OH^-\right] = \frac{Kw}{c\left[H_3O^+\right]}$$

Можно вывести следующее отношение (при эталонной температуре):

$$\left(\ c\left[H_3O^+\right] < d\ \right).\left(\ c\left[OH^<\right] < d\ \right) = Kw_{при\ эт.\ темп.}$$

где:

$$Kw_t = 10^{<A} \quad \cdots\cdots A = \frac{4471.33}{t + 273.15} + 0.017053 \cdot \left(t + 273.15\right) < 6.0846$$

где: t, эт.темп. = температура в °C

Компенсированное значение pH равно:

$$pH_{ref} = <\log\left(10^{<pH} < d\ \right)$$

формула: 3.1.1.1

для d можно решить следующее уравнение:

$$d = \frac{\left(10^{<pH} + \frac{Kw_{@\ temp}}{10^{<pH}}\right) < \sqrt{\left(10^{<pH} + \frac{Kw_{@\ temp}}{10^{<pH}}\right)^2 < 4 \cdot \left(Kw_{@\ temp} < Kw_{@}\right.}}{2}$$

формула: 3.1.2.2

где:

$Kw_{@temp}$ = f (Temp)

$Kw_{@ref\ temp}$ = f (RefTemp)

NEN 6411 Зависимость значений pH от температуры для конц. кислот и оснований

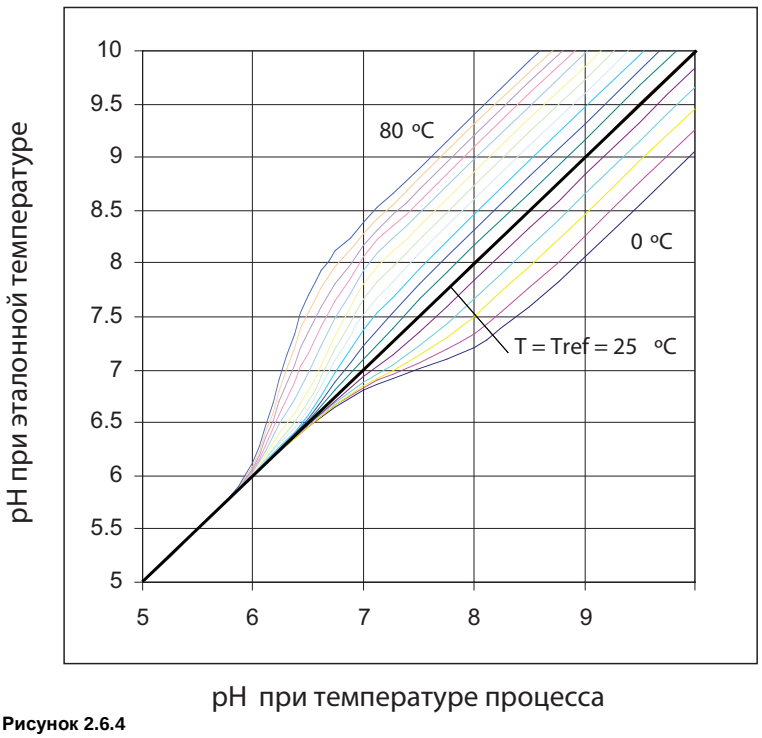


Рисунок 2.6.4

2.7 СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ

Ввиду относительно высокого сопротивления pH чувствительной стеклянной мембраны необходимо использовать анализатор с высоким входным импедансом. Этот импеданс должен быть, по крайней мере, в 1000 раз выше, чем сопротивление мембраны (сопротивление электрода сравнения намного ниже и им можно пренебречь).

Изоляция и экранирование всех кабелей, а также соединения между измерительным электродом и анализатором должны быть выполнены с надлежащим качеством. В промышленных применениях анализатор должен быть установлен максимально близко к точке измерения (сенсору).

Соединения между электродами и анализатором всегда должны оставаться сухими. Сопротивление изоляции значительно уменьшается при наличии влажности.

Сопротивление изоляции электрода сравнения менее критично, поскольку его сопротивление относительно измеряемой среды намного ниже. Обычно достаточным является сопротивление изоляции 10^7Ом[1]).

Сопротивление между электродом сравнения и измеряемой средой обычно лежит в диапазоне от 1 до 10 кОм при 25°C, в зависимости от типа диафрагмы.

При более высоких значениях сопротивления чувствительность системы измерения будет снижена, что может привести к нестабильности измерений.

Примечание 1: Измерение pH в жидкостях с низкой проводимостью с помощью анализатора с высокими входными импедансами, как для стеклянного, так и для сравнительного электрода требует хорошего сопротивления изоляции.

2.8 БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферные растворы являются обязательным инструментом для получения точных pH измерений. Данные реагенты используются в качестве эталона для калибровки и корректировки измерений pH для компенсации старения и износа стеклянной мембраны.
Буферные растворы - это смеси слабых кислот и солей этих кислот с сильными основаниями, или смеси слабых оснований и солей этих оснований с сильными кислотами. Следовательно, если буферные растворы не точны сами по себе, калибровка будет бесполезной.
Буферные растворы подразделяются на три категории. Их основными отличиями являются точность и емкость (способность сохранять свой pH при разбавлении).
Высококачественный буферный раствор
Этих растворов нет в продаже, они используются только в метрологических институтах и имеют наименьшую погрешность значений pH, ±0,003.
Стандартный буферный раствор (вторичный буферный раствор)
Настоящие реагенты используются как эталон для точных измерений, например, в лабораториях и при производстве технических буферных растворов.

Они схожи с высококачественными растворами. Их состав определяется такими международными стандартами, как DIN19266, IEC 726 и NIST. Погрешность значений pH составляет 0,002 и 0,004 (при 25°C), в зависимости от состава.
Технический буферный раствор
Это коммерческие буферные растворы, используемые, главным образом, для калибровки промышленных анализаторов pH.
Характеристики технических растворов близки к стандартным и описаны в стандарте DIN19267. Погрешность pH составляет 0,02 (при 25 °C), в зависимости от состава.

Примеры буферных растворов, применяемых Yokogawa, приведены в таблице ниже. Буферные растворы, приготовленные из указанных веществ, соответствуют рекомендациям Комитета по Стандартам DIN и Национального института стандартов и технологий (NIST) и наиболее подходят для калибровки промышленных PH систем.

Примечание 1: N.B.S. Национальное бюро стандартов США
Примечание 2, 3: См. приложение 2: Определения.

СТАНДАРТНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ[1])

СОСТАВ	Молярность	pH при 25°C	Растворение (pH1/2)[2])	Буферность[3])	Темп. коэфф. dpH/dT
Тригидроген диоксалат калия (тетроксалат) $KH_3(C_20_4)2•2H_2O$	0.0496	1.679	+0,186	0,070	+0,0010
Боракс $Na_2B_40_7 • 10H_2O$	0.00997	9.180	+0,010	0.200	+0.0082
Дигидроген фосфат калия+ вторичный кислый фосфат натрия	0.02490+	6.865	+0.080	0.029	-0.0028
$Na2HP04 • 2H_20 + KH_2P0_4$	0.02490				
Калия гидроген фталат $KHC_8H_40_4$	0.05	4.008	+0.052	0.016	+0.0012

Влияние температуры
Зависимость pH буферного раствора от температуры, как правило, определяется путем измерения значений pH при различных температурах.
В анализаторах Yokogawa запрограммированы различные буферные таблицы. Так что если при калибровке в буферный раствор также погружён температурный электрод, то компенсация будет выполнена автоматически.

Любое измеренное значение pH будет иметь смысл, только если указана также температура, при которой выполнялись измерения.

Внимание
Буферные растворы с pH фактором выше 7 особенно чувствительны к атмосферному CO_2. От использования буферного раствора с признаками помутнения нужно немедленно отказаться.

Не рекомендуется использовать буферный раствор более чем через месяц после его открытия. Буферные растворы должны храниться в плотно запечатанных, предпочтительно воздухонепроницаемых емкостях, выполненных из полиэтилена или боросиликатного стекла. Буферные растворы не должны повторно заливаться в бутылки из-под использованных растворов.

2.9 ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ И КАЛИБРОВКА PH ЭЛЕКТРОДОВ

2.9.1 Зачем необходимо обслуживание?

Выбор pH чувствительных электродов и держателей (фитингов) основывается на особенностях применения, где они будут использоваться. Основным требованием к системе измерения является получение точного, надёжного измерения в течение длительного срока службы при минимальном техобслуживании. В случае правильного выбора pH электродов, при отсутствии каких-либо повреждений, при использовании очищенного и должным образом откалиброванном сенсора, система будет выполнять измерения точно и надёжно. Данное условие кажется достаточно простым, но поддержание системы в надлежащем состоянии иногда требует существенного объёма работ по техобслуживанию. Загрязнение или поломка электродов может привести к любым последствиям от уменьшения времени отклика до абсолютно неверных результатов.

Контрольная диаграмма (Рис. 2.9.1), показывает, что частота обслуживания зависит от требуемой точности. Измерение pH проводилось ежедневно в буферном растворе без какой-либо корректировки.

Из диаграммы видно, что измерения колебались вблизи калибровочных значений.

Чтобы гарантировать точность 5%, необходима калибровка как минимум два раза в неделю. Если достаточно точности 10%, можно производить калибровку раз в две недели.

Таким образом для точных измерений необходима периодическая калибровка.

Калибровка помогает корректировать ошибки измерений, связанные со старением и износом сенсора.

Обычно необратимые изменения чувствительных частей сенсора происходят медленно, поэтому, как правило, калибровка требуется не чаще, чем один раз в месяц. Данное правило распространяется почти на все типовые применения. Если требуется более частая калибровка, обычно, это связано с неэффективной очисткой, некорректно проведённой предыдущей калибровкой, в случае зависимости показаний pH от температуры или неверным выбором электродов.

Если на pH сенсоре остается пленка после очистки, то ошибка измерений может интерпретироваться как потребность в перекалибровке.

Таким образом надлежащая очистка является ключевым моментом процесса техобслуживания.

Примечание:	Настоящие указания по периодичности обслуживания являются общими, в каждом конкретном случае потребность в обслуживании сенсора pH зависит от применения.

Рисунок 2.9.1 Контрольная диаграмма

2.9.2 Общие правила обслуживания электродов – очистка – проверка – калибровка

Очистка:
Первым шагом процесса технического обслуживания является надлежащая очистка pH электродов. В зависимости от особенностей процесса и природы загрязнений могут использоваться различные очистительные растворы. Как правило, это 5-10% раствор HCl.

1) Сперва необходимо промыть сенсор в простой водопроводной воде, чтобы удалить крупные загрязнения.
2) Затем следует опустить электроды в очищающий раствор на 1-2 минуты, регулярно помешивая. Для удаления налипших частиц рекомендуется использовать мягкую щётку, чтобы не повредить электроды.
3) Перед началом калибровки следует снова тщательно промыть электроды водопроводной водой, чтобы избежать загрязнения буферного раствора чистящими средствами.

Проверка:
Часто погрешность измерений возникает вследствие загрязнения электродов, в таких случаях достаточно только очистки, а калибровкой можно пренебречь. После промывки от моющего раствора водопроводной водой электроды следует опустить в буферный раствор и оставить там на некоторое время пока показания не стабилизируются. После чего проверить показания! Ополоснуть снова и поместите электроды во второй раствор (с другим значением pH) на некоторое время. Если в обоих случаях показания находятся в пределах, например, +/-0,1pH, электроды можно вернуть в работу. В противном случае требуется калибровка.

Калибровка:
Система измерения pH требует регулярной калибровки электродов для компенсации факторов, возникающих в результате их старения и износа. Обычно она выполняется один раз в месяц. Рекомендуется использовать свежие буферные растворы, во избежание возникновения ошибок, связанных с ненадлежащим качеством растворов (загрязнённых или просроченных). Растворы, поставляемые в готовом виде, имеют ограниченный срок хранения, особенно это касается щелочных растворов, способные поглощать CO_2 из воздуха. Yokogawa рекомендует использовать буферные растворы, отвечающие стандартам NIST или DIN, чтобы обеспечить высокую точность и буферную ёмкость. Для большинства применений мы советуем делать калибровку по двум точкам.

1 Требуется тщательно промыть электроды водопроводной водой, чтобы удалить остатки моющего раствора. Затем погрузить их в первый буферный раствор (обычно нейтральный, pH=7), постоянно помешивая в течение нескольких секунд, для того, чтобы гелевый слой стеклянной мембраны полностью смочился буферным раствором, и компоненты других жидких сред были из него удалены. Следует оставить сенсор в буферном растворе до стабилизации показаний. Для качественной калибровки рекомендуется избегать любых контактов стеклянной мембраны с нижней частью калибровочной ёмкости.
2 Затем необходимо скорректировать показания в анализаторе согласно значению pH буферного раствора, используя один из доступных методов: автоматический или ручной.
3 После промывки электродов водопроводной водой, чтобы удалить следы первого буферного раствора необходимо опустить электроды во второй буферный раствор (например, 4.01 или 9.18 в зависимости от диапазона измерений) и повторить шаг 1.

Примечание: Щелочные растворы часто бывают неточны вследствие поглощения CO2 во время хранения после первого использования. Таким образом, калибровка с кислыми растворами является более предпочтительной во избежание ошибок вследствие старения буферных растворов.

4 Далее необходимо скорректировать показания в анализаторе согласно значению pH буферного раствора, используя один из доступных методов: автоматический или ручной.

В конце калибровки необходимо выполнить проверку правильности калибровки, опустив датчик снова в первый буферный раствор (после промывки), чтобы убедиться в точности показаний. Если они не верны, калибровку следует повторить.

ВНИМАНИЕ: Во время калибровки сенсор электролитического заземления и температурный сенсор также должны быть подключены к системе. Температура буферного раствора должна поддерживаться в диапазоне согласно спецификации, поставляемой с раствором.

2.9.3 Калибровка по двум точкам

Линия “3” на рисунке 2.9.3 соответствует зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрода от pH при идеальных условиях, но из-за различных негативных эффектов или старения сенсора зависимость, полученная при реальных условиях будет отличаться от идеальной и соответствовать линии “1”. Для того чтобы, скорректировать линию “1” требуется калибровка нуля (настройка потенциала асимметрии, E_{acc}) и калибровка углового коэффициента (настройка отношения мВ/pH). Сначала выполняется корректировка нуля, для этого используется буферный раствор со значением pH, близкий 7.
Линия теперь сместится от “1” к “2”, и будет проходить через нулевую точку.

Затем выполняется корректировка шкалы, используя буферный раствор со значением pH 4 или 9, в зависимости от диапазона измерения.

После корректировки наклона линия сместится от “2” к “3”. Таким образом, нулевая точка будет скорректирована к pH = 7 за счет генерации ЭДС на pH сенсоре, а шкала будет скорректирована относительно отличия pH от 7 в анализаторе pH.

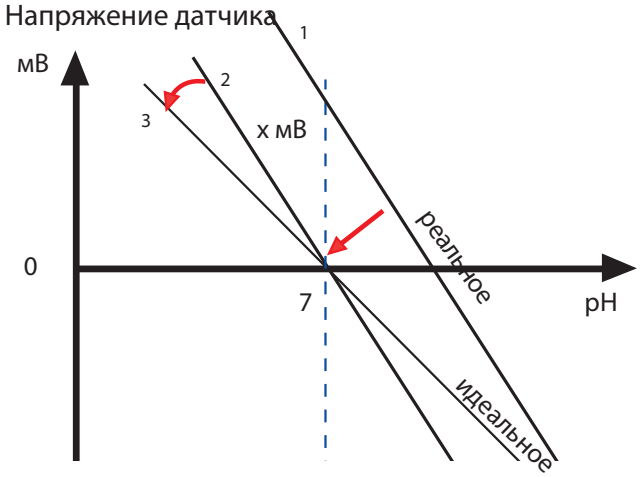


Рисунок 2.9.3 Калибровка по двум точкам

2.9.4 Калибровка по одной точке

В качестве более простого метода возможна калибровка по одной точке. Скорость изменения ЭДС в зависимости от pH (угловой коэффициент) стеклянного электрода обычно мала по сравнению с изменением потенциала асимметрии. При калибровке по одной точке корректировка углового коэффициента не проводится, в отличии от калибровки по двум точкам. Есть два способа выполнить калибровку по одной точке. Один из них, как показано на рисунке 2.9.4, выполняется с использованием буферного раствора с известным значением pH. Другой – используя образец измеряемой среды. Сперва PH в образце определяется вручную, например, с помощью портативного анализатора, и затем производится подстройка анализатора PH таким образом, чтобы измеряемое значение pH в образце совпадало со значением, полученным с помощью портативного анализатора.

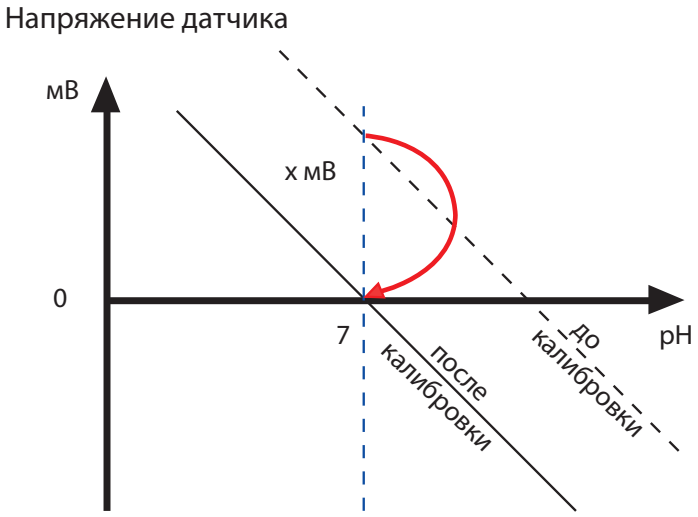


Рисунок 2.9.4 Калибровка по одной точке

2.9.5 3 способа калибровки

Автоматическая калибровка
В анализаторах Yokogawa запрограммированы буферные таблицы, позволяющие скорректировать показания при фактической температуре во время калибровки. Кроме того, автоматически определяется момент стабилизации измерений, и после их полного выравнивания выполняется автоматическая корректировка углового коэффициента и потенциала асимметрии. Данная функция помогает оператору не думать о времени, которое он должен потратить на проведение калибровки по каждой из точек. Система меню позволяет выполнять эту процедуру просто и без случайных ошибок.

Ручная калибровка
В анализаторах Yokogawa также предлагается ручной метод, с помощью которого оператор сам определяет и вводит фактическое значение pH. Ручная калибровка чаще всего используется для корректировки потенциала асимметрии по одной точке, (методом сравнения). Ручная калибровка также может использоваться для выполнения полной процедуры калибровки по двум точкам с применением буферных растворов не соответствующих NIST, для которых не предусмотрены калибровочные таблицы в анализаторе. В этом случае растворы применяются последовательно, как при автокалибровке, но пользователь сам определяет время стабилизации показаний и вводит их в анализатор вручную.

Калибровка по измеряемой среде
В случае использования измеряемой среды для калибровки применяют метод “ОБРАЗЕЦ”. После измерения pH в данном образце независимыми методами (например, в лаборатории) показания анализатора могут быть скорректированы. В нормальном рабочем режиме, введенное значение pH хранится в памяти, и контроль процесса происходит в соответствии с данным значением.

2.9.6 Параметры калибровки

Потенциал асимметрии/Нулевая точка
Потенциал Асимметрии (ПА) также называемый милливольтным смещением - это показатель состояния **электрода сравнения**. Теоретически, когда сенсор pH помещён в буферный раствор с тем же значением pH, что и в растворе стеклянного электрода (обычно, pH7), милливольтное смещение сенсора (pH и сравнительного электродов) должно быть нулевым. Причины милливольтного смещения:

- истощение хлорида калия (KCl) в электроде сравнения
- загрязнение электролита компонентами измеряемой среды.

Если милливольтное смещение составляет более +/- 30мВ, рекомендуется заменить электрод сравнения. Пределы коррекции в анализаторе pH Yokogawa запрограммированы на +/-120мВ. В случае превышения данного диапазона на экране отобразится сообщение об ошибке.

Часто для определения состояния электрода сравнения используется нулевая точка вместо потенциала асимметрии. Нулевая точка показывает значение pH при нулевом напряжении сенсора.

Наклон:
Наклон (угловой коэффициент), также называемый эффективностью стеклянного электрода, является показателем состояния **измерительного (стеклянного) электрода**. Наклон отображается в виде процентов (%), причём 100%-е значение углового коэффициента соответствует идеальному состоянию. Когда электрод новый, наклон должен быть выше 90%. По мере старения чувствительного элемента теряется эффективность электрода в результате чего наклон и его время отклика уменьшаются.

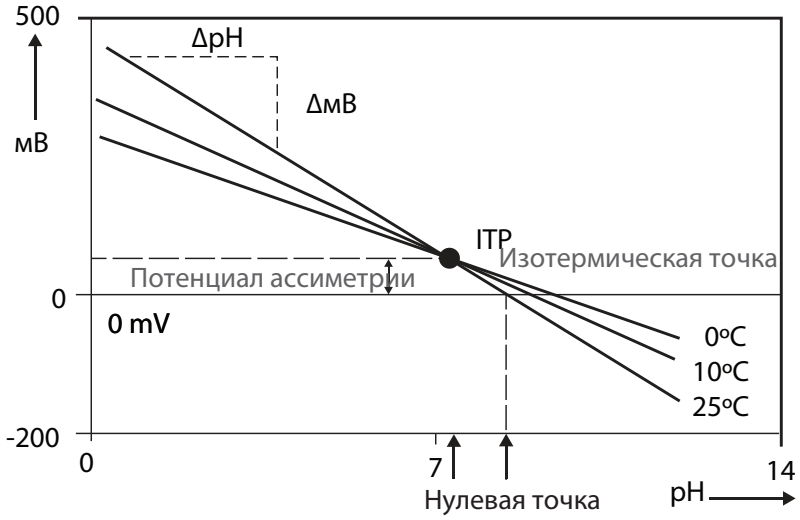


Рисунок 2.9.6 Параметры калибровки

Величина наклона обновляется при каждой калибровке по двум точкам, при этом обычно имеют место небольшие изменения этого значения. Одна из главных причин снижения величины углового коэффициента заключается в том, что он не был очищен перед калибровкой, и загрязнения повлияли на его эффективность.

При значительном снижении величины наклона следует очистить электрод 5-10% раствором HCl в течение минуты, затем тщательно промыть его чистой водой и перекалибровать. В зависимости от применения и требуемого времени отклика, желательно заменить стеклянный электрод, когда наклон снижается до 80% и ниже. В pH анализаторе по умолчанию установлен диапазон 70% - 110% от теоретически рассчитанного, но также имеется возможность его программировать на уровне пользователя.

Когда реальное значение наклона выходит за пределы запрограммированного диапазона, на дисплее появляется сообщение об ошибке.

Сопротивление диафрагмы:
Увеличение сопротивления диафрагмы электрода сравнения является показателем загрязнения диафрагмы или отложения нерастворимых компонентов на ней, и служит индикатором необходимости очистки электрода. Величина сопротивления также зависит от проводимости рабочей среды. Обычно чистая мембрана имеет сопротивление менее 10-15кОм, но в растворах с низкой проводимостью это значение возрастает до 200 и 500 кОм. Когда сопротивление приближается к 30-35 кОм, изотерма начинает смещаться вверх. Когда значение превышает 100 кОм, на дисплее отображается сообщение об ошибке. Величина сопротивления диафрагмы может быть запрограммирована в диапазоне 50 - 999 кОм.

2.10 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

pH сенсор измеряет напряжение, которое генерируется на стеклянной мембране как функция значения pH в среде. Затем это напряжение сравнивается со значением мВ электрода сравнения, не зависящим от значения pH в среде. В стандартном сенсоре электрод сравнения представляет собой систему металл/нерастворимая соль металла/раствор соли, помещенную в раствор электролита (или гель), который изолирован от процесса диафрагмой, как было описано в предыдущих главах. Подобная конструкция гарантирует, что состав электролита не меняется под влиянием процесса, и поэтому значение мВ также остается постоянным.
Однако электрод сравнения находится в открытом электролитическом контакте с процессом, и состав электролита со временем изменяется в результате диффузии, таким образом, требуется регулярная калибровка.

Также процесс может содержать ионы, способные отравлять элемент сравнения, и они могут проникают в него посредством диффузии, особенно при высоких температурах.

Это означает, что большинство проблем в меньшей степени связаны со стеклянным электродом, и почти всегда связаны с электродом сравнения. Поэтому одним из решений может быть использование альтернативных способов генерации эталонного напряжения, которое будет устойчивым в течение долгого времени и независимым от значений pH.

Лучшим решением является применение герметичного электрода сравнения, такого, как дифференциальный сенсор. Дифференциальный сенсор также имеет pH чувствительный элемент для измерения pH. Однако для генерации стабильного эталонного напряжения теперь используется элемент, чувствительный к катионам.

Преимущество использования такого рода сравнительного элемента заключается в том, что у него **НЕТ** диафрагмы, **НЕТ** электролитического контакта между внутренним элементом и процессом; таким образом, **НЕТ** возможности отравления электрода. Также, из-за **ОТСУТСТВИЯ** диафрагмы, не возникает **НИКАКИХ** проблем с ее загрязнением, и **НЕТ** проблемы с возможным истощением электролита, потому что нет **НИКАКОГО** электролита.

2.10.1 Различные типы дифференциальных сенсоров

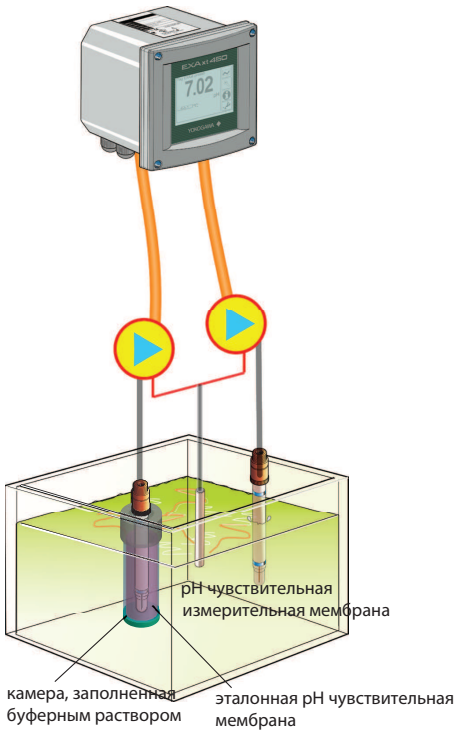


Рисунок 2.10.1 Дифференциальный сенсор с pH чувствительными электродами

Известны разные типы дифференциальных сенсоров.
Один из них использует второе pH чувствительное стекло в качестве электрода сравнения (рис. 2.10.1). Эта стеклянная мембрана находится в буферном растворе. Буферный раствор вытекает через диафрагму непосредственно в процесс. Сравнительный потенциал создаётся между стеклянной мембраной и буферным раствором. Преимущество данного принципа состоит в том, что на внутренний сравнительный элемент не влияют электрические помехи, и он не может быть отравлен. Не смотря на все преимущества электрод сравнения находится в контакте с процессом и для его работы требуется буферный раствор.

Чтобы увеличить срок истечения буферного раствора, иногда устанавливают солянной мостик между процессом и буферным раствором. С помощью данной конструкции достигается более длительные сроки службы по сравнению со стандартными электродами, но сохраняется непрерывное смещение потенциала асимметрии, и необходима частая калибровка.

Другой тип дифференциальных сенсоров использует ионоселективную мембрану, в качестве сравнительного элемента, чтобы генерировать эталонный сигнал. Электрод сравнения непосредственно контактирует с процессом. Широко применяемый датчик производства компании Pfaudler модель PH18 использует чувствительную к pH и ионоселективную эмаль, которые соединены непосредственно с металлическим стержнем, в данном случае нет необходимости в электролите. Сенсоры Pfaudler PH18 продаются через некоторые представительства компании Yokogawa.

Другим примером дифференциального сенсора является FU20-FST производства Yokogawa, который представляет собой ширококорпусный сенсор, включающий стеклянный электрод в сочетании со стеклянной ионоселективной мембраной электрода сравнения. В следующих главах будет описано, как работает ионоселективная мембрана и каковы ее преимущества.

2.10.2 Как работает электрод сравнения с ионоселективной мембраной и каковы его преимущества

FU20-FTS (рис. 2.10.2a) - это комбинированный дифференциальный стеклянный сенсор pH, который использует в качестве сравнительного элемента ионоселективную стеклянную мембрану, чувствительную к катионам. Также в него встроен термоэлемент PT1000 и платиновый контакт заземления раствора.

Рисунок 2.10.2a.

Ранее Yokogawa использовала данное стекло для производства отдельного электрода, чувствительного к ионам натрия, pNa, который был предназначен для измерения концентрации ионов натрия в процессе. Впоследствии было обнаружено, что, как и со стеклянным сенсором pH, аналоговый сигнал на выходе с ионоселективной мембраны подчиняется закону Нернста.

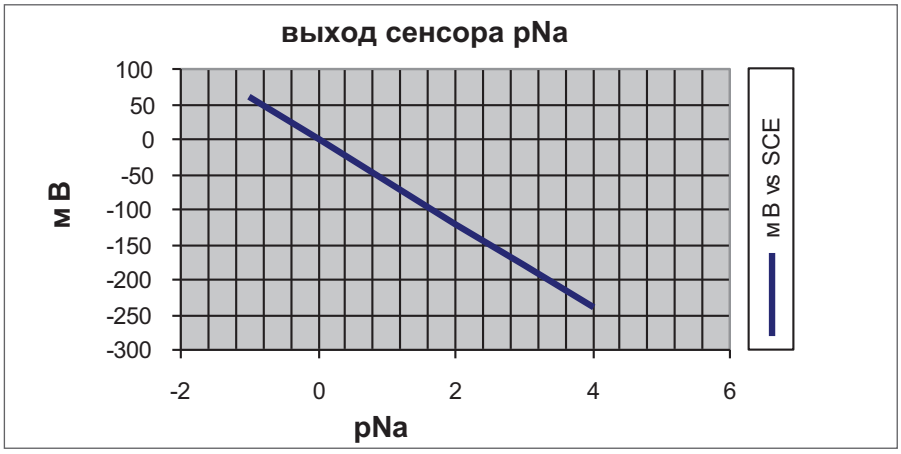


Рисунок 2.10.2b.

Однако выходное напряжение ионоселективной сравнительной мембраны зависит от концентрации соли в образце. Оказалось, что мембрана pNa также чувствительна к другим катионам, содержащимся в процессе, таким, как Li+, K+ и Ca2+. (рис. 2.10.2c); так что применение данного эталонного стекла не ограничено ионами натрия. Оно может применяться, как сравнительный элемент в достаточно концентрированных растворах и способно генерировать устойчивый выходной сигнал в мВ.

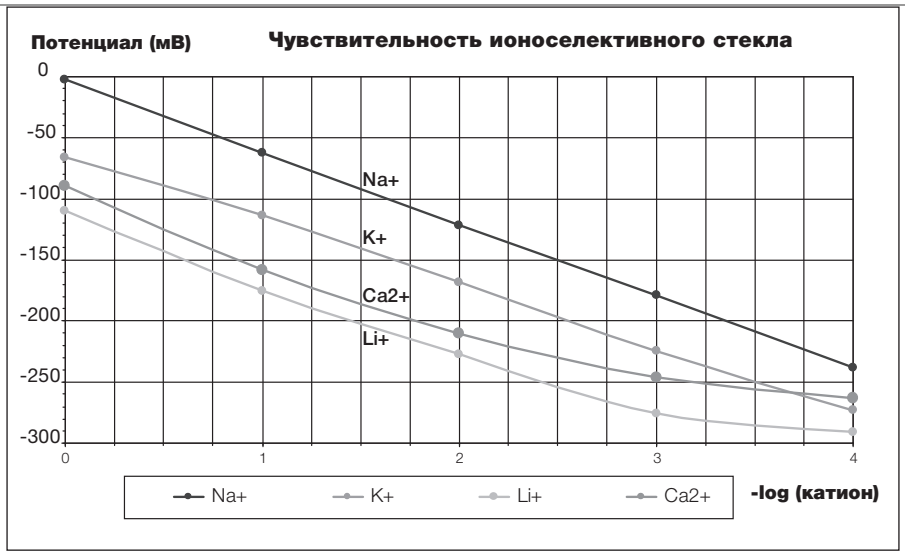


Рисунок 2.10.2c.

На графике (рис. 2.10.2d) показан выходной сигнал pH чувствительного стекла и ионоселективной сравнительной мембраны. График выглядит красиво, когда выходной сигнал сравнительного элемента устойчив и не зависит от изменения pH, следовательно, может применяться для измерения pH.

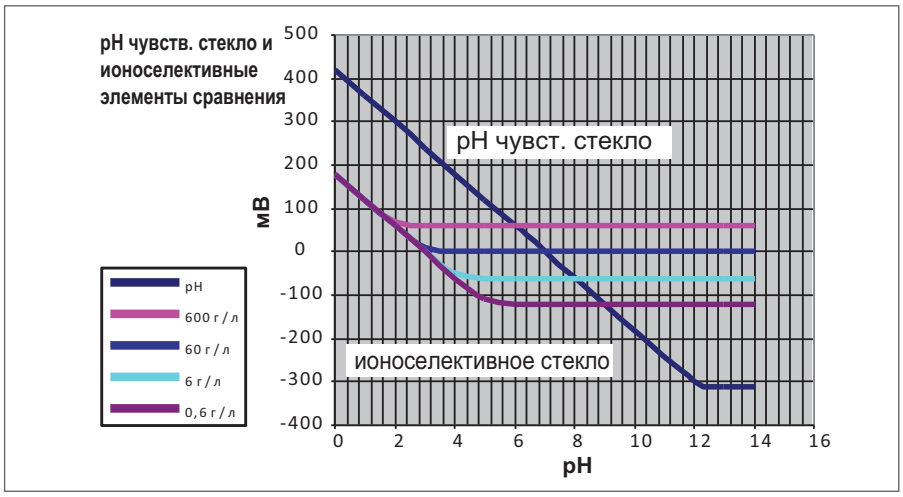


Рисунок 2.10.2d

Важно знать, что ионоселективное стекло чувствительно к ионам H^+. Допустимый диапазон (рис. 2.10.2e) – это область, где можно пренебречь влиянием H^+ на выходные значения. Кроме того, чтобы гарантировать быстрый отклик, концентрация Na^+ в измеряемой среде должна быть не менее 0,0001M.

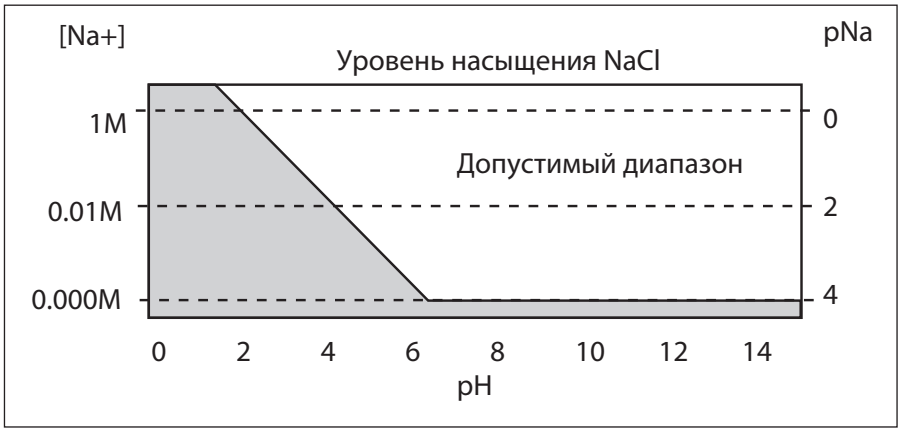


Рисунок 2.10.2e: Диапазон применений ионоселективного электрода сравнения при измерении Ph

На рисунке 2.10.2f показаны выходные значения сенсора с pH чувствительным стеклом в сравнении с ионоселективной мембраной в зависимости от значения pH в 1M растворе NaCl (60 г/л).

Из графика видно, что в этом случае электрод ведёт себя как любой стандартный электрод pH с изотермической точкой в pH=7, 0 мВ, и имеет линейную зависимость во всём диапазоне до pH=2. Ниже 2 наблюдается небольшая нелинейность. Между pH 0 и 1 чувствительность датчика слишком низкая, чтобы получать достоверные измерения.

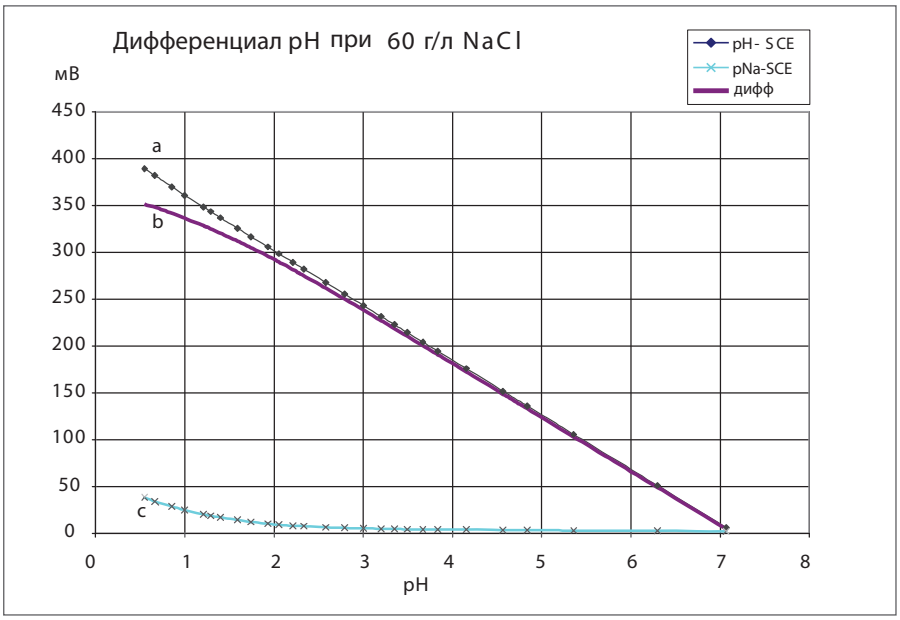


Рисунок 2.10.2f: Дифференциал pH в растворе NaCl 60 г/л

В концентрированных соляных растворах (рис. 2.10.2g) концентрация NaCl значительно выше, и выходные значения электрода pNa, будут иными.

Выходной сигнал сенсора будет иметь линейную зависимость практически во всём диапазоне pH с небольшой потерей чувствительности ниже pH 1. В данном случае асимметричный потенциал будет равен -50 мВ при pH=7, а не 0 мВ. Таким образом рекомендуется установить изотермическую точку в анализаторе равную 5.6. В результате можно добиться более точной температурной компенсации, при которой потенциал асимметрии будет равен 0 мВ.

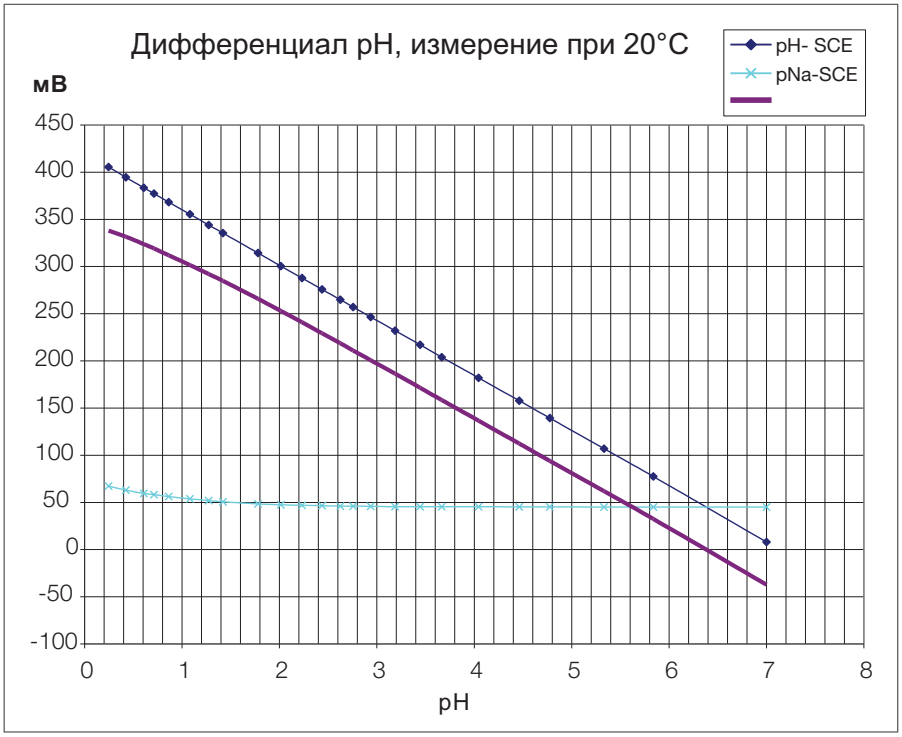


Рисунок 2.10.2g: Дифференциал pH в концентрированном соляном растворе

В некоторых процессах концентрация соли достаточно низкая, в качестве примера рассмотрим зависимость выходного сигнала сенсора в растворе 6 г/л NaCl. На графике (рис. 2.10.2h) показано, что линейность датчика сохраняется вплоть до pH =3, а изотермическая (изопотенциальная) точка смещается в pH=8, при этом потенциал асимметрии при pH 7 составляет + 60 мВ.
Из данных примеров видно, что потенциал асимметрии и изотермическая точка отличаются в зависимости от концентрации соли в среде.
Это может показаться существенной проблемой, так как в большинстве применений концентрация соли не будет постоянной.
Однако, это не повод для беспокойства, так как изменение концентрации соли на +/- 25% приведёт к смещению показаний только лишь на 5 мА, при этом ошибка составит 0,1 pH. Для большинства применений это не принципиально, даже если концентрация соли действительно изменится на 25%.

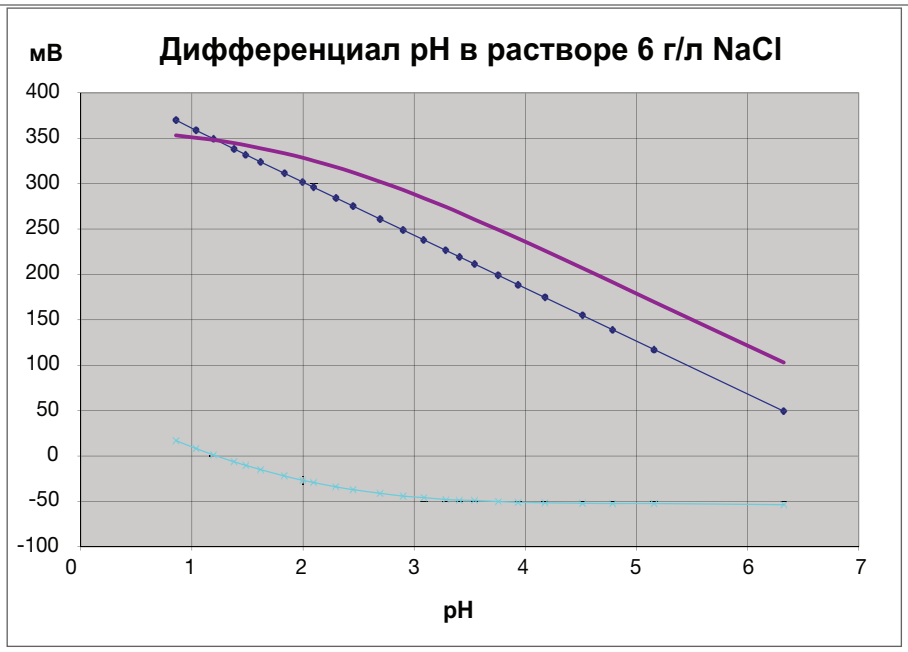


Рисунок 2.10.2h: Дифференциал pH в растворе NaCl 6 г/л

2.10.3 КАЛИБРОВКА

Обычно значения pH стандартных буферных растворов запрограммированы в анализаторе pH и используются для калибровки электродов с помощью функции “Автокалибровка”. FU20-FTS относится к дифференциальным сенсорам и требует использование буферных растворов с одинаковой ионной силой, так как потенциал натрий-селективного электрода сравнения изменяется при изменении ионной силы. Данные буферные растворы не запрограммированы в анализаторе pH, следовательно, требуется выполнение калибровки с использованием специальных буферных растворов в режиме “Ручной”.

Более подробную информацию см. в инструкции по эксплуатации анализатора. Стандартные буферные растворы могут использоваться для функциональной проверки сенсора, однако если они используются для калибровки, значения асимметрии и наклона будут определены неверно.
Для калибровки дифференциальных сенсоров используются специальные буферные растворы:

- **pH 2.00 (ионная сила – 1 моль NaCl)**
- **pH 4.00 (ионная сила – 1 моль NaCl)**
- **pH 7.00 (ионная сила – 1 моль NaCl)**
- **pH 9.00 (ионная сила – 1 моль NaCl)**

2.10.4 КАЛИБРОВКА ПО БУФЕРНЫМ РАСТВОРАМ

Для калибровки сенсора FU20-FTS требуется два буферных раствора с известными значениями pH. Рекомендуется, чтобы один из буферных растворов имел значение pH близкое к 7.00. В зависимости от диапазона pH в процессе, второй буферный раствор выбирается либо кислотным (pH ниже 7.00), либо щелочным (pH выше 7.00). Доступны следующие буферные растворы: pH 2.00, pH 4.00, pH 7.00 и pH 9.00.

Далее описывается общая процедура калибровки в ручном режиме с помощью буферных растворов по двум точкам:

1. Очистите сенсор 5% раствором HCl;
2. Тщательно промойте сенсор водопроводной водой (НЕ используйте деминерализованную воду);
3. Погрузите датчик в первый буферный раствор (рекомендуемое значение pH 7.00), регулярно помешивая в течение несколько секунд, для того чтобы гелевый слой pH чувствительной стеклянной мембраны полностью смочился буферным раствором, и все компоненты других жидких сред были из него удалены. Оставьте сенсор в калибровочном растворе для стабилизации показаний. Скорректируйте показания анализатора pH в соответствии со значением pH, указанным на флаконе (в данном случае 7.00). Возьмите второй раствор для двухточечной калибровки;
4. Тщательно промойте сенсор водопроводной водой;
5. Погрузите сенсор во второй буферный раствор (рекомендуемое значение pH 4.00), регулярно помешивая несколько секунд, чтобы гелевый слой pH чувствительной стеклянной мембраны полностью смочился буферным раствором, и все компоненты других жидких сред были из него удалены. Оставьте сенсор в калибровочном растворе для стабилизации показаний. Скорректируйте показания анализатора pH в соответствии со значением pH, указанным на флаконе (в данном случае 4.00). Покиньте режим ручной калибровки, сохранив новые калибровочные значения нуля и наклона.
После калибровки верните сенсор в процесс.

Примечание: Важно понять, что дифференциальный сенсор FU20-FTS после калибровки по буферным растворам, вероятно, будет выдавать показания с некоторой ошибкой. Причина состоит в том, что ионная сила калибровочных растворов равна 1 моль/л NaCl, что может не соответствовать ионной силе среды процесса. Для точного измерения pH, необходимо произвести калибровку по дополнительной точке (калибровку по измеряемой среде), чтобы скомпенсировать различия ионной силы растворов.

2.10.5 КАЛИБРОВКА ПО ИЗМЕРЯЕМОЙ СРЕДЕ

В данном разделе описывается процедура специальной калибровки по одной точке с использованием измеряемой среды в качестве эталонного раствора.
Переведите анализатор в ручной режим калибровки (“Ручной”). Дождитесь стабилизации показаний pH.
Скорректируйте показания pH анализатора в соответствии со значением pH измеряемой среды, предварительно определенной в лаборатории. Для лабораторных измерений рекомендуется использовать портативный pH метр (Yokogawa PH72) калиброванный согласно стандарту (например, ASTM D5464, DIN 19266 или DIN 19267).
Выйдите из ручного режима калибровки, сохранив новое значения нуля. Значение наклона останется неизменным.

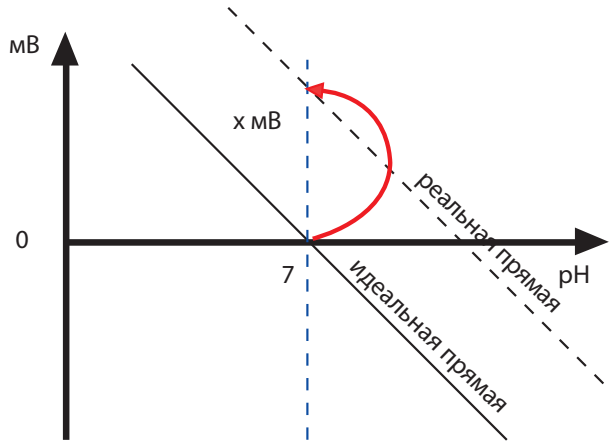


Рисунок 2.10.5: Калибровка по измеряемой среде

3. БАЗОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ОВП

3.1 ПРИНЦИП ИЗМЕРЕНИЯ ОВП

Вы когда-либо задавались вопросом, что придаёт сапфиру его темно-синий цвет? Он возникает вследствие простой окислительно-восстановительной реакции между примесями титана (IV) и железа (II). Окислительно-восстановительная реакция может быть записана следующим образом:

$$Ti^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ti^{3+} + Fe^{3+}$$

Однако, для реакции необходима энергия. Её источником может служить обычный белый свет, проходящий через кристалл. При окислительно-восстановительной реакции между титаном и железом поглощаются красный, оранжевый и жёлтый области светового спектра, пропуская через кристалл только синий свет, вследствие чего сапфир приобретает свой тёмно-синий оттенок.

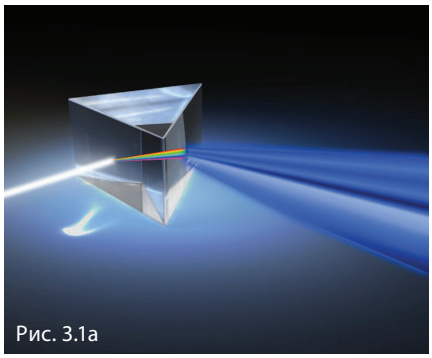


Рис. 3.1a

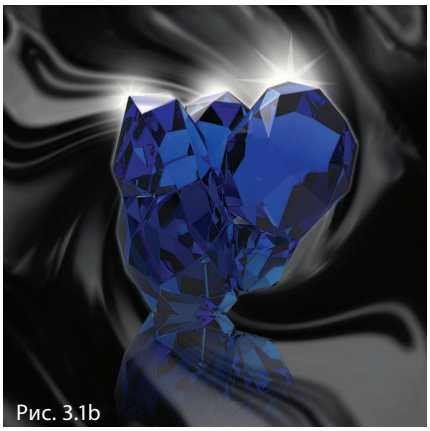


Рис. 3.1b

ОВП (окислительно-восстановительный потенциал) - измеряется в милливольтах и характеризует способность раствора переносить электроны. ОВП также часто называется редокс-потенциалом (от английского RedOx – **RED**uction **OXI**dation). Само название данного явления отображает зависимость реакций окисления и восстановления, они всегда дополняют друг друга и не могут протекать по отдельности. Если один химический элемент подвергается окислению (теряет электроны), другой должен принять их и восстановиться (получить электроны).

В случае окислительно-восстановительных реакций мы можем говорить о силе окислителей и восстановителей. У окислителей есть способность присоединять электроны, в результате чего окислитель восстанавливается, то есть атом приобретает дополнительные электроны, что приводит к снижению его степени окисления.

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

Восстановители отдают электроны и, следовательно, окисляются. Окисление означает потерю электронов атомом, что приводит к увеличению его степени окисления.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Так как реакции восстановления и окисления происходят одновременно, формулы для двух полуреакций, приведенных выше, (реакция между железом и раствором сульфата меди (II), можно объединить и представить следующим образом:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

Медь (Cu) является окислителем, в то время как железо (Fe) восстановителем.

Другим примером является реакция между водородом и фтором с образованием фторида водорода (HF). При этом водород (H_2) окисляется, а фтор (F_2) восстанавливается:

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2\,HF$$

Две полуреакции имеют следующий вид:

Реакция окисления:

$$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2\,e^{-}$$

Реакция восстановления:

$$F_2 + 2e^{-} \rightarrow 2F^{-}$$

Когда химически инертный металлический электрод помещён в раствор, где происходит окислительно-восстановительная реакция, на нём возникает электрический потенциал. Этот потенциал называется окислительно-восстановительным.

В то время как измерение pH происходит в течение нескольких секунд, получение устойчивого значения ОВП может занять до нескольких минут и даже часов, достижение равновесия системы зависит от типа реакций и ее скорости. Измерение ОВП сильно зависит от состояния поверхности металла. Например, новый, неподготовленный электрод ОВП покажет значение, отличное от электрода ОВП, обработанного и подготовленного к использованию.

3.2 ШКАЛА ОВП

ОВП - это способность раствора переносить электроны, и служит показателем его окислительных или восстановительных свойств, выражается в милливольтах. Измерение ОВП - это определение разницы потенциалов между измерительным и сравнительным электродами. В зависимости от среды, ОВП электрод будет отдавать или принимать электроны. ОВП подобен pH в том смысле, что pH показывает степень кислотности или щелочности раствора, на основе поведения ионов водорода, а ОВП показывает окислительно-восстановительный потенциал раствора на основе общей активности электронов в растворе.

На рисунке 3.2 показана часть стандартной шкалы ОВП. Полный спектр обычно составляет от 1500 мВ до -1500 мВ. Точно так же, как для pH, выходной сигнал всех электродов ОВП при pH=7 составляет 0 мВ. Из шкалы pH, можно сделать вывод, что кислота - это вещество, которое способно высвобождать ионов водорода, а щёлочь является веществом, способным их поглощать.

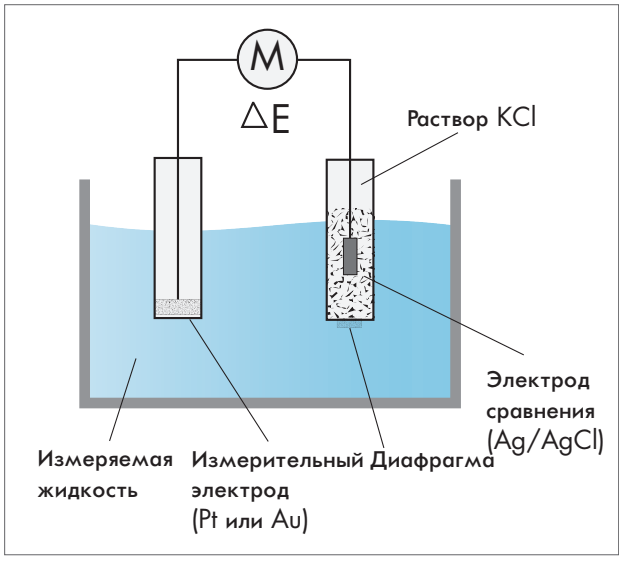


Рисунок 3.1c

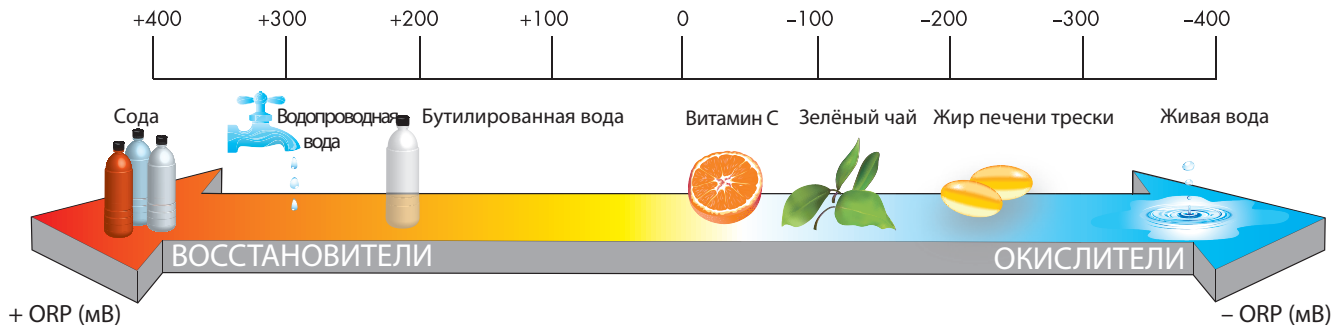


Рисунок 3.2

Таким образом каждая кислота имеет дополняющее её основание. На шкале pH, показано, что при 0 мВ раствор является нейтральным (т.е. он является ни кислым, ни щелочным), выше 0 мВ раствор считается кислотным, ниже 0 мВ раствор считают щелочным или основным. На рисунке 3.2 приведены некоторые известные жидкости и соответствующие им значения ОВП. Например, значение pH соды, как известно, составляет примерно 2.00; а соответствующее ей значение ОВП равно 400 мВ. Таким образом, положительные значения мВ (или pH ниже 7) связаны с активностью иона водорода H^+, и раствор считается кислотным. Область отрицательных значений мВ (или pH выше 7) связана с активностью гидроксил ионов OH^-, и раствор считается щелочным или основным.

Система ОВП может быть определена таким же образом. В отличие от pH, значения ОВП зависят от всех окислителей и восстановителей, а не только от кислот и оснований, которые влияют на измерение pH. Поскольку ОВП - это прямое измерение активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, в окислительной среде измерительный электрод отдаёт электроны раствору, вследствие чего на нем возникает положительный заряд; а в восстановительной среде электрод получает электроны, соответственно, возникает отрицательный заряд. Так как восстановитель способен получать электроны, в окислитель способен их отдавать; можно сказать, что чем сильнее восстановитель, тем ниже будет отрицательное значение ОВП, и чем сильнее окислитель, тем выше будет положительное значение ОВП.

Например:

Кислотный раствор перманганата является сильным окислителем: он сильно оттягивает электроны от редокс-электрода, таким образом, окислительно-восстановительный потенциал является высоко положительным.

И наоборот: **растворы сульфитов являются сильными восстановителями**. Они отдают электроны редокс-электроду, так что **окислительно-восстановительный потенциал является сильно отрицательным**.

В то время как pH является специфической мерой концентрации ионов водорода в растворе, ОВП представляет собой относительную меру количества химических веществ раствора и не позволяет качественно разделить их друг от друга. Даже при том, что ОВП не позволяет определить тип ионов, он является недорогим и полезным методом для контроля и мониторинга различных компонентов, таких как хлор, озон, бром, цианид, хромат и многие другие.

3.3 ИЗМЕРЕНИЕ ОВП

ОВП измеряется в милливольтах (мВ) без поправки на температуру раствора. Аналогично pH, ОВП является мерой активности, а не концентрации. ОВП показывает отношение активности окислителей и восстановителей в растворе. Величина ОВП определённого вещества выражается как положительный или отрицательный выходной сигнал в мВ; который зависит от размера атома вещества и числа электронов на его внешней электронной оболочке. Время отклика при измерении зависит от концентрации окислителей и восстановителей в системе; высокая концентрация обеспечивает более быструю реакцию, низкая - более медленную.

Как уже было сказано ранее, немецкий химик и физик Вальтер Хеман Нернст обнаружил возникновение разности потенциалов между металлическим объектом и раствором, содержащим ионы того же металла, при погружении объекта в раствор.

В электрохимии **уравнение Нернста** (в сочетании с другими данными), используется для определения равновесного потенциала восстановления в полуэлименте[1)] гальванического элемента[2)]. Оно также может применяться для определения общего напряжения (электродвижущей силы) системы.

Уравнение Нернста:

$$\mathbf{E_h = E_0 + RT/nF \log A_{ox}/A_{red}}$$

где:

$\mathbf{E_h}$ =	окислительно-восстановительный потенциал реакции
$\mathbf{E_0}$ =	стандартный потенциал серии реакций, имеющий постоянное значение, не зависящее от A_{ox}/A_{red}, температуры, и т.д.
RT/nF =	число Нернста
$\mathbf{A_{ox}}$ =	активность окислителя
$\mathbf{A_{red}}$ =	активность восстановителя

Примечание 1: Полуэлемент - это система, которая состоит из проводящего электрода и окружающего его проводящего электролита, на границе фаз которых возникает естественный двойной слой Гельмгольца. Химические реакции в этом слое моментально образуют электрические заряды между электродом и электролитом, что приводит к разности потенциалов между ними.

Примечание 2: Гальванический элемент - это устройство, способное получать электроэнергию из химических реакций или усиливать химические реакции с помощью электроэнергии.

Стандартные восстановительные потенциалы в водном растворе при 25°C

Сила окислителя

Самый сильный окислитель

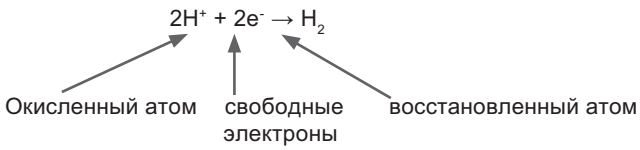
Элемент	Полуреакция восстановления	Стандартный ОВП E_0(V)
F_2	$F2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ F^-$	2.870
Au	$Au^{3+} + 3\ e \rightarrow Au$	1.420
Cl_2	$Cl2 + 2\ e \rightarrow 2\ Cl^-$	1.358
Br_2	$Br2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-$	1.065
Hg	$Hg^{2+} + 2\ e \rightarrow Hg$	0.851
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.800
I_2	$I2 + 2\ e \rightarrow 2\ I^-$	0.535
Cu	$Cu^{2+} + 2\ e \rightarrow Cu$	0.340
H_2	$2\ H^+ + 2\ e \rightarrow H2$	0.000
Pb	$Pb^{2+} + 2\ e \rightarrow Pb$	-0.126
Sn	$Sn^{2+} + 2\ e \rightarrow Sn$	-0.136
Ni	$Ni^{2+} + 2\ e \rightarrow Ni$	-0.230
Cd	$Cd^{2+} + 2\ e \rightarrow Cd$	-0.403
Fe	$Fe^{2+} + 2\ e \rightarrow Fe$	-0.409
Cr	$Cr^{3+} + 3\ e \rightarrow Cr$	-0.740
Zn	$Zn^{2+} + 2\ e \rightarrow Zn$	-0.763
Al	$Al^{3+} + 3\ e \rightarrow Al$	-1.706
Mg	$Mg^{2+} + 2\ e \rightarrow Mg$	-2.375
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.710
Ca	$Ca^{2+} + 2\ e \rightarrow Ca$	-2.760
K	$K^+ + e^- \rightarrow Lk$	-2.292
Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.040

Самый сильный восстано-витель

Сила восстановителя

Стандартные (справочные) значения всех реакций окисления и восстановления получены при сравнении с реакцией ион водорода /водород (H +/H2); которая имеет нулевой потенциал, E_0=0мВ.

Таблица 3.3a



Значения стандартных потенциалов, E_0, как показано в таблице 3.3a, для различных реакций и соответствующих полуреакций можно найти в учебных пособиях по общей химии[3)].

Обычно в таблицах полуреакции записаны как реакции восстановления с указанием свободных электронов и окисленного атома слева, и восстановленного атома справа.

Стандартная система для измерения ОВП, применяемая в промышленных условиях аналогична системе для измерения pH. Она включает анализатор с высоким входным импедансом, электрод сравнения, электрод измерения и элемент электролитического заземления.

Электрод сравнения, как правило, представляет собой стандартный электрод сравнения для измерения pH, состоящий из хлорсеребряной проволоки, погруженной в раствор хлорида калия. Электрод может быть проточным или заполненным гелем. Электрод измерения, как правило, выполнен из платины, но также могут быть применены другие исследованные инертные материалы.

Следует помнить, что при измерении ОВП, в отличие от pH, температурная компенсация обычно не используется. Хотя температура действительно влияет на измерения ОВП, показания не компенсируются по следующим причинам:

- Изопотенциальная точка (точка независящая от температуры) системы ОВП относится только к определённой окислительно-восстановительной реакции, стандартной изопотенциальной точки для нескольких реакций ОВП нет.
- Так как ОВП не является селективным измерением по отношению к определенному типу ионов, механизм окислительно-восстановительной реакции может быть довольно сложным, особенно при наличии различных типов ионов, вовлеченных в процесс передачи электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции и создании потенциала.
- Большинство измерений ОВП выполняются при постоянной температуре, в том числе для контроля и управления процессом.

Примечание 3: Oxtoby, Nachtrieb, Freeman. 1994. Chemistry Science of Change. Philadelphia: Saunders College Publishing.

3.4 КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОДА ИЗМЕРЕНИЯ

ОВП/Редокс является потенциометрическим методом измерения способности жидкости к окислению или восстановлению. Электрод измерения ОВП подобен стеклянному электроду pH, за исключением того, что ОВП электрод обычно состоит из инертного (благородного) металла.

Чаще всего используется платина. Платина считается стандартным металлом, используемым в электродах, она имеет превосходное химическое сопротивление, но её недостатком является хемосорбция[1)] кислорода; что замедляет время отклика измерения. Также это может привести к адсорбции органических соединений на поверхности и воздействию сульфидов и цианидов в сильно восстановительных растворах, таких, как растворы с окислительно-восстановительными потенциалами менее -500 мВ.

Кислород адсорбируется на поверхности в сильно окислительных растворах, а водород - в сильно восстановительных. Некоторые антикоррозийные вещества, используемые в градирнях и процессах пастеризации, воспринимают активную электронную поверхность платины как коррозию, и пассивирует её. Такие поверхностные реакции могут привести к замедлению отклика. Любые адсорбирующие компоненты, которые изолируют поверхность платины от раствора, уменьшают скорость отклика.

Основной принцип измерения заключается в том, что электрод измерения отдаёт электроны окислителю или принимает их от восстановителя, не принимая участия в химических реакциях, которые происходят в растворе.

Металлические электроды ОВП подразделяются на три различные типа.

I) Электрод первого рода состоит из металла, контактирующего с раствором ионов того же металла, т.е. серебряный электрод находится в растворе нитрата серебра, который генерирует потенциал, пропорциональный активности иона серебра.

II) Электрод второго рода состоит из металлического электрода, покрытого умеренно растворимой солью металла, контактирующего с раствором, содержащим анион соли металла, т.е. электрод из серебра/хлорида серебра находится в растворе хлорида калия.

III) Электрод третьего рода, наиболее распространённый, состоит из благородного металла, контактирующего с раствором, содержащим окислённые и восстановленные формы окислительно-восстановительной системы. Обычно используется платина.

Электрод измерения ОВП может быть отдельным электродом (как показано на рисунке 3.4a), комбинированным ОВП и pH измерительным электродом (как показано на рисунке 3.4b) или комбинированным электродом ОВП и электродом сравнения (как показано на рисунке 3.4c). Выбор зависит от применения, а также требований технологического процесса.

Примечание 1: Хемосорбция (или химическая адсорбция) – это адсорбция, в которой задействованы силы валентности того же типа, что участвуют в формировании химических соединений.
Хемосорбция означает притягивание и химическое связывание (вещества), в данном случае кислорода, к поверхности другого вещества.

Рисунок 3.4a: ОВП электрод в отдельном корпусе

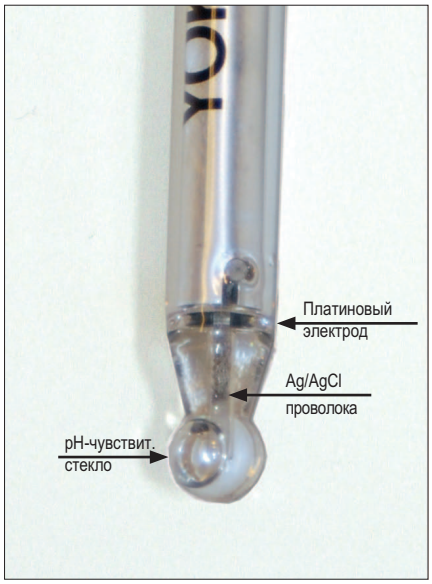


Рисунок 3.4b: Комбинированный PH и ОВП измерительный электрод

Рисунок 3.4c: Комбинированный ОВП электрод и электрод сравнения

3.5 КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ

ОВП может измеряться относительно любого реального или теоретического электрода сравнения, такого, как Ag/AgCl или SHE (стандартный водородный электрод), как описано в разделах 2.5.2 и 2.5.5.

3.6 ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОНТУР

ОВП электрод является милливольтметром, измеряющим очень маленькие напряжения, генерируемые в контуре, которые образуются измерительным электродом (положительный полюс контура, как правило, платиновый) и электродом сравнения (отрицательный полюс), между которыми находится рабочий раствор. Разница напряжений между этими двумя электродами и есть то, что фактически измеряется анализатором.

Эти напряжения показывают силу окислителей или восстановителей в растворе. Скорость отклика меняется в зависимости от концентрации окислительно-восстановительной системы; высокие концентрации приводят к более быстрому отклику, низкие концентрации - к более медленному.

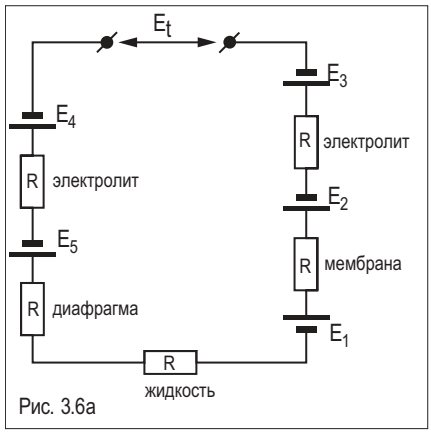


Рис. 3.6a

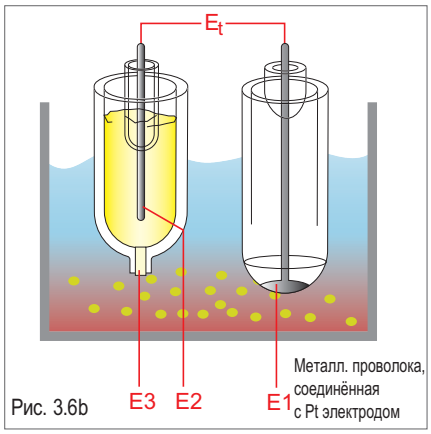


Рис. 3.6b

На рисунках 3.6a/b показано, что следующие потенциалы имеют наибольшую важность:

E1 = Потенциал между металлической поверхностью ОВП электродом и процессом

E2 = Потенциал между электродом сравнения и электролитом

E3 = Потенциал, который возникает между электролитом и измеряемой средой

Сумма этих разностей потенциалов измеряется преобразователем сигнала.

Et =E1 + E2 + E3

Также немаловажно, чтобы в используемом анализаторе был высокий импеданс (сопротивление), для измерения очень маленьких напряжений (или возникающего заряда), генерируемого при постоянном получении и отдаче электронов электродом ОВП.

Идеальные условия, описанные выше, не всегда можно полностью реализовать на практике. Небольшая разность потенциалов может возникать в эталонном электроде, что приемлемо, потому что большинство значений mV, измеряемых ОВП в растворах, велики.

3.7 СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ОВП И pH СКОМПЕНСИРОВАННОЕ ПО ОВП - ОВП (RH)

ОВП измеряет отношение активности окислителей и восстановителей в растворе. Это мера способности раствора окислять или восстанавливать другое вещество. Когда окислитель добавляется к процессу, он “крадёт” электроны с поверхности электрода измерения ОВП, делая его более положительно заряженным. При дальнейшем добавлении окислителя генерируется всё более высокое положительное напряжение. Роль системы ОВП заключается в измерении этих малых напряжений, генерируемых в контуре, состоящем из электрода измерения (положительный полюс, обычно платина), и электрода сравнения (отрицательный полюс), погруженных в раствор.

Система ОВП обычно является надёжной, но имеет некоторые ограничения. Например, когда ОВП используется в процессе обеззараживания с применением хлора, он не покажет концентрацию хлора в миллионных долях. Однако, ОВП будет измерять эффективность хлора как окислителя.

ОВП может использоваться для определения активности хлора в растворе.

Так как добавление хлора увеличивает окисляющую способность воды, измерение ОВП является полезным индикатором количества активного хлора. Это очень важно, когда хлор используется в качестве биоцидного реагента, чтобы ограничивать рост водорослей в процессе. Недостаток заключается в том, что pH среды также влияет на окислительную способность хлора и соответственно на значение ОВП.

Ниже значения 1.9 pH хлор существует в воде в виде двухатомной молекулы (Cl_2). Когда pH увеличивается до 1.9, хлор вступает в реакцию с водой, образуя HOCl, и показания ОВП в мВ снижаются. Если pH продолжает увеличиваться, HOCl распадается на OCl^- выше значения pH=7.3.

HOCl более активное вещество, чем OCl^- и характеризуется более высоким значением ОВП. Таким образом когда pH увеличивается, значение ОВП снижается, указывая на уменьшение HOCl.

Поэтому, в случае использования ОВП для контроля количества двухатомного Cl2 начальное значение mV будет достаточно высоким, но поскольку хлор окисляется в водной среде реагируя с тиосульфитом кальция с образованием соли, показания mV уменьшаются.
Так как ОВП меняется не только от содержания хлора, но и от изменения pH, воздействие pH на показание ОВП должно быть скомпенсировано. Это можно сделать, измерив pH и ОВП независимо друг от друга и затем вычислить воздействие изменения pH на ОВП с помощью формул и графиков. Более простой и более прямой метод компенсации изменения pH заключается в замене стандартного электрода сравнения Ag/AgCl, на электрод pH. Этот метод называется pH скомпенсированный ОВП (rH).
Так как выходной сигнал электрода измерения pH меняется в зависимости от изменении pH среды, это действует как подвижный эталон, эффективно компенсирующий изменения pH и выдающий только значения mV, которые возникают вследствие изменения содержания двухатомного хлора (Cl_2).

3.8 СТАНДАРТНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ И КАЛИБРОВКА

Обслуживание и калибровка систем ОВП схожи с методами, применяемыми для pH систем и систем измерения электропроводности. Основные проблемы и правила технического обслуживания системы ОВП, как и в случае с измерением pH обычно связаны с электродом сравнения. Однако, обслуживание электрода измерения ОВП производится почти таким же способом как для обычного сенсора электропроводности. Калибровка системы ОВП также подобна процедуре, применяемой в случае системы электропроводности.

Очистка электрода измерения повышает точность измерения и время отклика. Частота обслуживания, которое включает очистку и калибровку, определяется воздействием процесса на электрод. Для удаления маслянистых или органических загрязнений могут применяться метанол, изопропиловый спирт или моющие средства, в то время как для процессов, где требуется удаление любых противокоррозийных веществ или минерального осадка, рекомендуется погрузить электрод в 10%-й раствор азотной кислоты в течение 10-15 минут перед установкой его в процесс.

Если недостаточно очистки с помощью различных химических реагентов для получения измерений надлежащей точности и времени отклика, то следует отполировать поверхность платинового электрода с помощью наждачной бумаги с зернистостью 600 или корундовым полирующим порошком 1-3 микрона, чтобы удалить любую точечную коррозию или трудноудаляемые загрязнения с поверхности.

После процедуры очистки необходимо погрузить электрод в чистую водопроводную воду, по крайней мере, на 30 минут, чтобы смыть остатки химикатов и восстановить датчик.

После калибровки и установки электродов обратно в процесс, им нужно дать возможность прийти в равновесное состояние в течение, по крайней мере, 15 минут. Для оптимальной работы датчики должны быть установлены в точке с хорошим перемешиванием, поскольку поток среды вокруг электрода помогает сохранять платиновый элемент чистым.

Электроды ОВП требуют менее частой калибровки, чем стандартный pH сенсор, так как редокс потенциал является характеристикой взаимодействия между платиной и окислительно-восстановительным равновесием. Однако рекомендуется периодически проверять правильность показаний системы измерения, помещая электрод в раствор с известным потенциалом, и калибровать его по мере необходимости с внесением поправок для электрода сравнения ОВП сенсора.

Калибровочные растворы ОВП

Для проверки или калибровки сенсора ОВП, могут быть использованы два вида калибровочных растворов. К первому типу относятся предварительно подготовленные растворы с определённым стабильным значением mV, обычно находящиеся в пределах рабочего диапазона ОВП. Второй тип растворов, наиболее распространённый - это стандартные буферные растворы со значениями pH 4 и 7 с растворенными в них кристаллами хингидрона до уровня насыщения. Буферные растворы, указанные выше, могут использоваться как для калибровки систем измерения ОВП, так и для обслуживания систем измерения pH. Подготовка и применение обоих типов растворов описаны ниже:

Раствор хингидрона[1)]

Чтобы приготовить калибровочный раствор для ОВП из буферного раствора pH (4.0 или 7.0), добавьте небольшое количество, приблизительно < 0,5 г хингидрона к 200 мл раствора. Хингидрон не очень хорошо растворяется, поэтому в буферный раствор можно добавить только небольшое его количество, при этом раствор изменит цвет на янтарный. Если весь хингидрон растворится, добавьте ещё немного и перемешайте. Насыщение будет достигнуто тогда, когда хингидрон не будет растворяться после очередного добавления.

В таблице 3.8a приведены показания в мВ, которые должен показывать анализатор в зависимости от используемого буферного раствора pH 4.0 или 7.0, и от типа используемого электрода сравнения. Например, раствор хингидрона/pH 4.0 должен иметь значение 253 мВ (± 30 мВ) при 25°C при использовании электрода сравнения с заполнением 3M KCl.

Примечание 1: Порошок хингидрона является умеренно опасным веществом, вызывающим раздражение лёгких с пролонгированным действием. Предварительно смешанные растворы для калибровки относительно безвредны. Оба типа растворов требуют осторожного обращения и соблюдения правил безопасности при работе с ними в лаборатории.

Примечание 2: SCE = каломельный электрод

Примечание 3: SHE = стандартный водородный электрод

Таблица 3.8a Значение ОВП (мВ) растворов, приготовленных при растворении хингидрона в буферных растворах pH

Электрод сравнения	Величина ОВП (мВ)					
	Буферный раствор pH 4			Буферный раствор pH 7		
	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F
Ag/AgCl (1M KCl)	236	231	226	61	54	47
Ag/AgCl (3M KCl)	257	253	249	82	76	70
Ag/AgCl (нас. KCl)	268	263	258	92	86	79
Хлорид ртути (нас. KCl)	---	218	---	---	41	---
SCE [2)]	223	218	213	47	41	34
SHE [3)]	470	462	454	295	285	275

Растворы с заданным значением ОВП

Электроды сравнения, заполненные различными растворами, будут генерировать различные значения мВ при помещении их в один и тот же стандартный раствор. Это связано с тем, что стандартный (калибровочный) раствор был приготовлен с помощью использования электрода сравнения с определённым электролитом. В таблице 9.2 в крайней левой колонке приведены наиболее часто применяемые электроды сравнения, с разными электролитами. В верхней строке таблицы приведены электролиты, которыми могут быть заполнены электроды сравнения при приготовлении стандартных растворов.

Для использования настоящих табличных данных, необходимо знать, (1) какой электролит используется в электроде сравнения и (2), каким электролитом был заполнен электрод сравнения при приготовлении стандартного раствора. Например, если предварительно приготовленный раствор со значением 250 мВ был получен с использованием электрода сравнения SHE (стандартный водородный электрод), а электрод сравнения в измерительном контуре заполнен раствором 1M KCl, то преобразователь покажет НЕ 250 мВ, а 19 мВ при 25 ° C.

То есть анализатор покажет разность между значением стандартного раствора (250 мВ) и значением, соответствующим электроду сравнения с электролитом 1M KCl, равное 231 мВ. Разность в данном случае составит 19 мВ.

Примечание 1: SCE = каломельный электрод
Примечание 2: SHE = стандартный водородный электрод

Таблица 3.8b Значение мВ электродов сравнения в зависимости от электролита

	SCE [1]			Ag/AgCl (3MKCl)			Ag/AgCl (насыщ. KCl)			Ag/AgCl 1M KCl			SHE [2]		
	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F	20°C 68°F	25°C 77°F	30°C 86°F	30°C 86°F	30°C 86°F	30°C 86°F
SCE [1]	–	–	–	+34	+35	+36	+45	+45	+46	+13	+14	+16	+241	+241	+241
Ag/AgCl (3M KCL)	-34	-35	-36	–	–	–	+11	+10	+9	-21	-22	-23	+205	+205	+205
Ag/AgCl (насыщ. KCL)	-45	-45	-45	-11	-10	-9	–	–	–	-32	-31	-30	+202	+199	+196
Ag/AgCl (1M KCL)	-13	-14	-16	+21	+22	+23	+32	+31	+30	–	–	–	+234	+231	+228
SHE [2]	-247	-244	-241	-213	-209	-205	-202	-199	-196	-234	-231	-228	–	–	–

Калибровка

Ниже описаны основные этапы наиболее распространённой процедуры выполнения калибровки системы ОВП.

1. ДЛЯ НАЧАЛА очистите электрод ОВП и электрод сравнения.
2. Приготовьте СВЕЖИЕ буферные растворы с кристаллами хингидрона (см. раздел 3.8) или используйте свежеприготовленные стандартные растворы с заданными значениями ОВП.
   A. Буферные растворы для калибровки ОВП сенсоров рекомендуется готовить непосредственно перед использованием.
   B. Не храните растворы для калибровки ОВП.
3. Выполните калибровку по одной точке (1).
   A. Возьмите раствор со значением мВ, максимально близкому к измеряемой величине.
   B. По возможности подогрейте раствор до температуры, указанной в приведённых выше таблицах.
   C. Позвольте измерению стабилизироваться, после чего введите значение в анализатор.
4. Промойте электрод перед калибровкой по второму буферному раствору если необходима калибровка по двум точкам.

В случае получения “узкой шкалы” (т.е. разница между первым и вторым растворами составляет менее, чем +150 мВ), может означать, что поверхность платинового/золотого электрода измерения загрязнена, и электрод необходимо повторно очистить и перекалибровать.

Примечания

4. ПРЕИМУЩЕСТВА

Целью настоящего раздела является подчеркнуть преимущества, которые может получить пользователь, используя ультрасовременные технологии компании Yokogawa. Данная глава включает информацию об электронных устройствах (преобразователях/анализаторах), электродах, и их преимуществах и функциональности.

Примечание: Существуют ограничение на продажу определенных моделей в некоторых странах. Для консультации обратитесь в местный офис.

4.1 ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ/АНАЛИЗАТОР

А) Анализатор с 4–х проводной схемой подключения:

(Модель Yokogawa: серия PH450G)

Тип: 4-х проводной

Источник питания: напряжение переменного тока, допустимый диапазон: от 90 до 264 В; 50/60 Гц, потребление мощности: 15 ВА; ИЛИ напряжение постоянного тока, допустимый диапазон от 10,8 до 26,4 В, потребление мощности 10 Вт.

Возможности: усовершенствованная функция термокомпенсации, предустановленные стандарты калибровки и проверка устойчивости.

Многопараметрический анализатор: измерение pH совместно с температурой и ОВП (Redox), полученные показания передаются через отдельные выходы: два выхода тока мА, четыре независимых контактных выхода SPDT и HART®.

Полная функциональность: PID регулирование на выходах мА и контактных выходах, встроенная функция управления процессом автоматической промывки сенсора (Рис. 4.01).

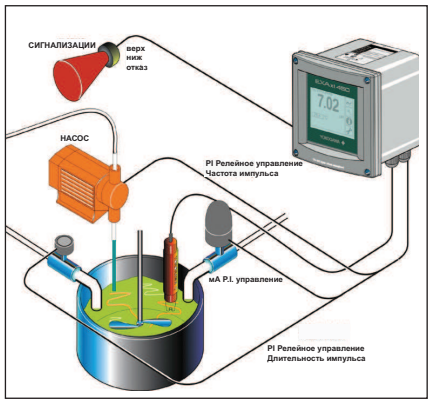


Рисунок 4.01 Функции управления

Мониторинг импеданса: применяется как для электрода измерения, так и для электрода сравнения (Рис. 4.02, 4.03). Кроме того, функция динамической диагностики сенсора и функция автоматической промывки гарантируют безотказную работу системы и точный анализ при минимальном обслуживании.

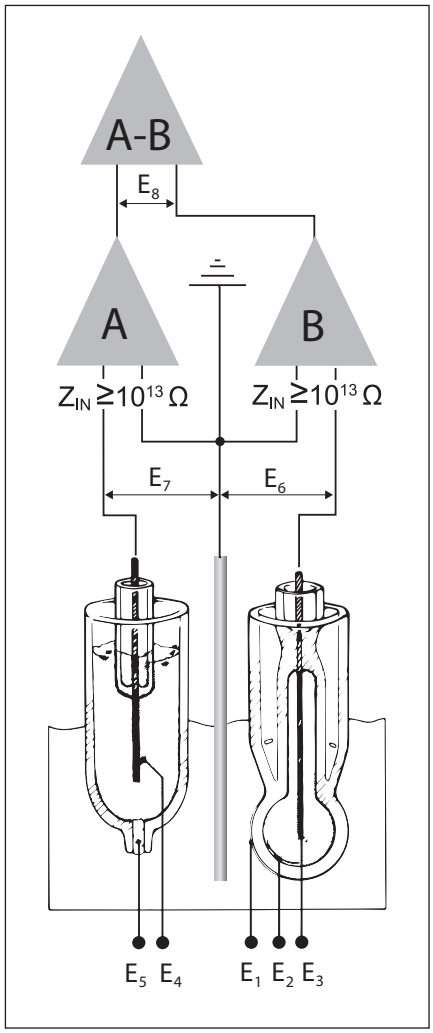


Рисунок 4.02 Минимизация влияния электрических шумов

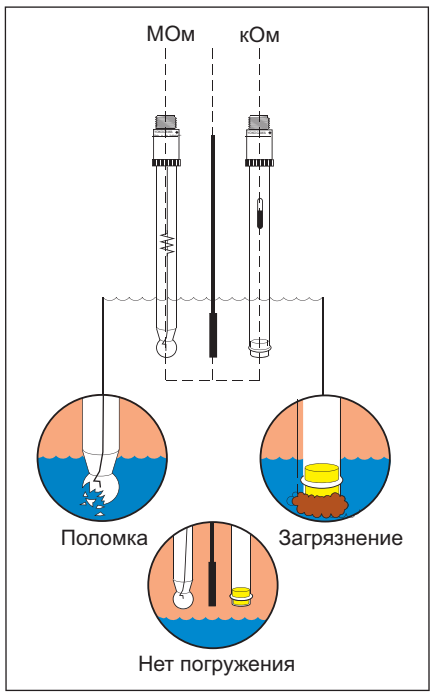


Рисунок 4.03 Мониторинг импеданса

Человеко-машинный интерфейс: Графический дисплей высокого разрешения с сенсорным управлением делает информацию, выводимую на экран, хорошо различимой для оператора. Конфигурирование с помощью сенсорного дисплея выполняется не сложнее, чем управление обычным планшетом (Рис. 4.04, 4.05). Выберите язык (доступно 8 языков), и с помощью кратких инструкций, выводимых на экран, создайте наиболее подходящую конфигурацию для конкретного применения.

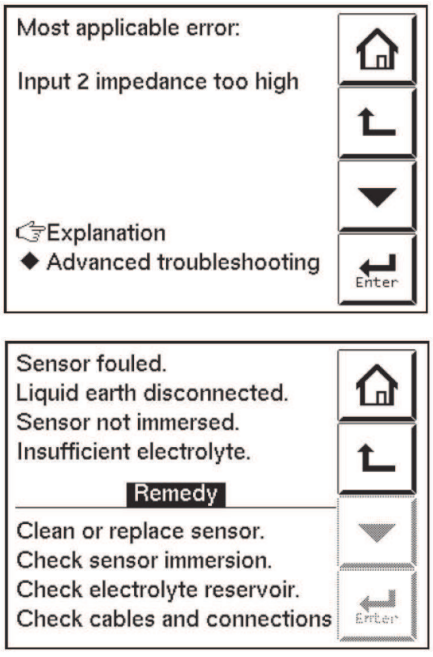


Рисунок 4.04, 4.05 Человеко-машинный интерфейс

Монтаж: IP66/NEMA 4X 1/2DIN корпус подходит для установки в полевых условиях и на панели

Тренд данных: отображение данных до 2 недель

Хранение данных: экранные журналы с калибровочными данными, изменениями конфигурации и событиями

Входные диапазоны: допустимые диапазоны анализатора для pH: -2…16 pH, ОВП: -1500 …1500 мВ, rH: 0…100 rH, температуры - Pt1000: -30…140ºC, Pt100: -30…140ºC, 350Ω (DKK): -30…140ºC, 5k1: -30…140ºC, 6k8: -30…140ºC, PTC10k: -30…140ºC, NTC 8k55: -10…120ºC, 3kBalco: -30…140ºC.

Погрешность: вход pH: ≤ 0,01 pH, вход ОВП: ≤ 1 мВ, температура: ≤ 0,3ºC (≤ 0.4ºC для Pt100), время отклика: реакция на скачок менее 4 сек. для 90% (pH 7 - pH 4)

Стандарты безопасности: EN 61010-1, CSA C22.2 No.61010-1, UL 61010-1

Стандарты ЭМС: EN 61326-1 класс A, таблица 2 (для промышленного применения) EN 61326-2-3 EN 61000-3-2 класс A EN 61000-3-3 Корейский стандарт ЭМС

Окружающие условия: рабочая температура от -20 до +55ºC (-5 - 130ºF), температура хранения от -30 до +70ºC (-20 - 160ºF). Влажность 10…90% RH при 40ºC (100ºF) (без конденсации).

Защита данных: EEPROM для данных конфигураций и журналов и литиевая батарея для часов. Таймер контрольной системы проверяет микропроцессор (рис. 4.06)

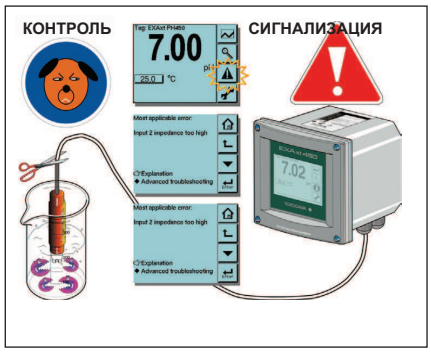


Рисунок 4.06 Таймер контрольной системы

Экран: На главный экран выводится первичная переменная крупным шрифтом (по выбору пользователя), другие переменные процесса - мелким шрифтом, единицы измерения, номер тега (программируется пользователем), название процесса (программируется пользователем), статус сигнализации, индикатор состояния HOLD/УДЕРЖАНИЕ и WASH/ПРОМЫВКА, основные функциональные клавиши.

Рисунок 4.07 FLXA21

Входной контур: входной контур анализатора представляет собой систему с сдвоенным усилителем и с электролитическим заземлением. Сигналы от измерительного и сравнительного электродов усиливаются по отдельности относительно элемента электролитического заземления. После дифференциального усиления производится нормальная обработка сигнала. Эта конфигурация обеспечивает наилучший контур заземления, защиту от электрических шумов и случайных потенциалов раствора (рис. 4.02).

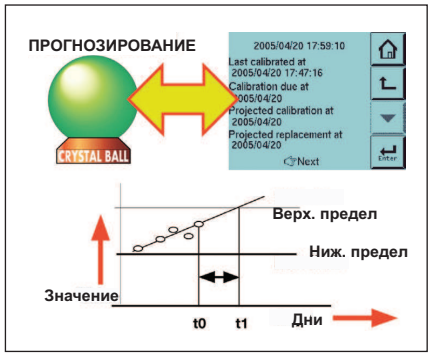


Рисунок 4.08 Прогнозирование

Усовершенствованная температурная компенсация: в анализаторе заложены три дополнительных режима температурной компенсации, а именно: полная компенсация для сильных кислот и щелочей, с использованием алгоритма NEN6411, возможность установить линейного температурного коэффициента и матрица температурной компенсации.

B) Анализатор с 2-проводной схемой подключения:

(Yokogawa, модель: FLXA21, серия FLEXA)

Тип: 2-х проводной

Число входов сенсора: один или два

Источник питания: напряжение постоянного тока 24 В.

Человеко-машинный интерфейс: простое управление с помощью сенсорного экрана и простая структура меню (доступно 12 языков, в том числе русский). Меню дисплея, выполнения и настроек отображаются на выбранном языке.

Быстрое измерение: для быстрого измерения анализатор имеет возможность быстрой настройки. Экран быстрой настройки отображается при включении анализатора в сеть.

Отличительная функция: анализатор имеет продвинутые функции диагностики сенсора и индикаторы его состояния, что позволяет получать надёжные измерения с надлежащей точностью.

Хранение данных: доступен журнал событий и диагностических данных, который является источником необходимой информации для обслуживания.

Устойчивость корпуса анализатора к промышленным условиям: анализатор производится в корпусе из поликарбоната или нержавеющей стали, или нержавеющей стали с антикоррозийным покрытием.

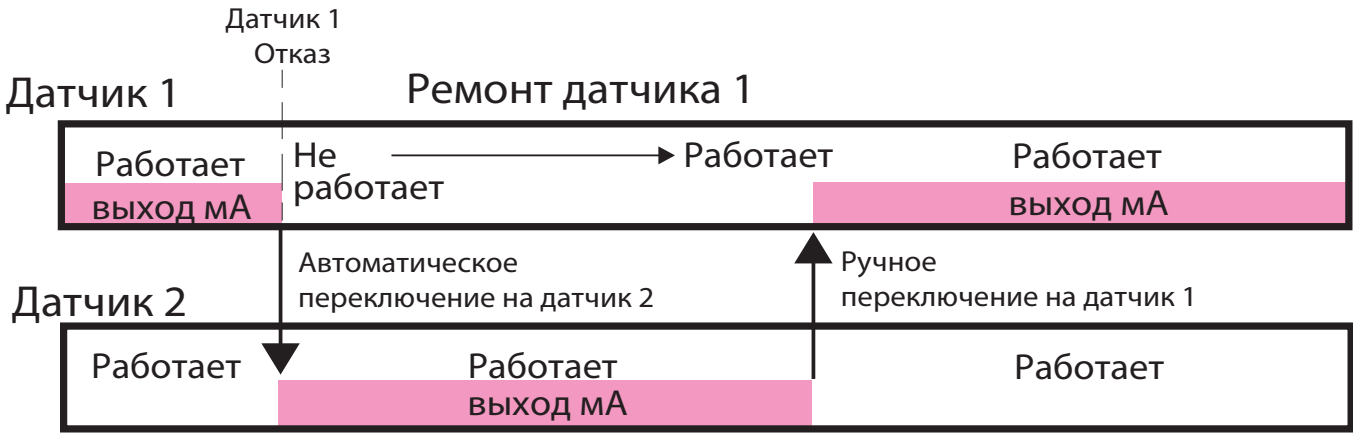


Рисунок 4.09 Режим калибровки сенсоров

Выходной сигнал: двунаправленная связь по стандарту HART накладывается на сигнал мА (4-20мА)

Окружающие условия: Рабочая температура: -20…+55ºC (-5 - 130ºF), температура хранения: -30…+70ºC (-20 - 160ºF). Влажность: 10…95% RH при 40ºC (100ºF) (без образования конденсата).

Стандарты безопасности: EN61010-1, UL 61010-1

Стандарты ЭМС: EN61326-1 класс A, таблица 2 (для промышленного применения), EN61326-2-3, AS/NZS CISPR11, Корейский стандарт ЭМС

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ С ДВУМЯ СЕНСОРАМИ:

Дополнительные функции: запрограммированные математические формулы для расчета разницы, отношения, средней и др. величин, используя показания с двух сенсоров, а также функция резервирования.

Система резервирования: Система резервирования основана на получении измеряемых показаний с двух сенсоров, при этом выходной параметр с главного сенсора автоматически переключается на параметр резервного сенсора в случае отказа первого (рис. 4.09).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОПАСНЫХ ЗОНАХ:

Применяемый стандарт:

a) ATEX стандарт искробезопасности

Применяемые стандарты: электрооборудование, применяемое в потенциально взрывоопасной атмосфере в соответствии с EN 60079-0:2009 Общие требования, EN 60079-11:2007 Искробезопасность “i”, EN 60079-26:2007 Оборудование с уровнем защиты (EPL) Ga, EN 60529:1992 Степень защиты, обеспечиваемая корпусом (IP код) Тип защиты II 1G Ex ia IIC Ga, группа: II, категория: 1G, T4 для температуры окружающей среды: –20…55ºC; T6 для температуры окружающей среды: -20…40ºC, атмосферное давление: 80кПа (0,8бар)…110кПа (1,1бар), класс защиты корпуса: IP66

b) IEC Ex стандарт искробезопасности

Применяемые стандарты: IEC 60079-0: 2007 часть 0: Общие требования, IEC 60079-11: 2006 часть 11: Искробезопасность “i”, IEC 60079-26: 2006 часть 26: Конструкция, тестирование и маркировка группы II зоны 0 электрооборудования IEC 60529: 2001 Степень защиты, обеспечиваемая корпусом (IP код), Тип защиты Ex ia IIC Ga, T4 для температуры окружающей среды: –20…55ºC, T6 для температуры окружающей среды: –20…40ºC, атмосферное давление: 80кПа (0,8бар)…110кПа (1,1бар), класс защиты корпуса: IP66

c) FM стандарт искробезопасности и невоспламеняемости:

Тип защиты:

Класс I, категория 1, группы A, B, C и D (искробезопасность)

Класс I, категория 2, группы A, B, C и D (невоспламеняемость)

Класс I, зона 0, для опасных (закрытых) зон (искробезопасность)

Класс I, зона 2, группа IIC, для опасных (закрытых) зон (невоспламеняемость)

AEx ia IIC

Для всех типов защиты,

T4: окружающая температура: -20 … 55°C

T6: окружающая температура: -20 … 40°C

Атмосферное давление: 80 кПа (0,8 бар)…110кПа (1,1бар), класс защиты корпуса: NEMA Type 4X и IP66

d) CSA стандарт искробезопасности и невоспламеняемости:

Тип защиты:

Класс I, Категория 1, группы A, B, C и D (искробезопасность)

Класс I, Категория 2, группы A, B, C и D (невоспламеняемость)

Для всех типов защиты,

T4: окружающая температура: -20 … 55°C

T6: окружающая температура: -20 … 40°C

Атмосферное давление: 80 кПа (0,8 бар)…110кПа (1,1бар)

Влажность: 0…100% (без конденсации)

Класс защиты корпуса: Type 4X

Тип защиты (E60079)

Ex ia IIC

T4: окружающая температура: -20 … 55°C

T6: окружающая температура: -20 … 40°C

Атмосферное давление: 80 кПа (0,8 бар)…110кПа (1,1бар)

Влажность: 0…100% (без конденсации)

Класс защиты корпуса: IP66

4.2 СЕНСОРЫ/ЭЛЕКТРОДЫ

1) Комбинированный сенсор pH/ОВП для обычных применений:

(Модель Yokogawa: серия FU20)

Элемент сравнения:
Ag/AgCl в пасте, насыщенной хлоридом серебра, длительный срок службы

Диафрагма: тефлоновая диафрагма защищает электролит от загрязнения и таким образом минимизирует возникновение ошибок измерения. Двойная диафрагма и ионная ловушка позволяют значительно продлить срок службы системы сравнения даже в химически неблагоприятных средах.

Термокомпенсация: встроенный элемент Pt1000 для точной термокомпенсации.

Дополнительные измерения: платиновый ОВП электрод, который также играет роль электролитического заземления позволяет одновременно измерять pH и ОВП с высокой точностью.

Электролит: полимеризованный электролит, продлевает срок службы сенсора.

Конструкция: ширококорпусный сенсор (диаметр 26 мм), изготовленный из прочного, химически стойкого материала Ryton™, объединяет в себе четыре отдельных измерительных элемента.

Спецификация:
Диапазон измерения, pH: 0 – 14,
Температура: -10…105ºC (14…212 °F),
Давление: 0…10 бар (0…142 PSIG),
Проводимость: > 50 мкС/см,
Температура хранения: -10…50ºC
(-22…122 °F).

2) Комбинированный сенсор pH/ОВП для измерений в жёстких условиях с флуктуацией давления и/или температуры (пример: водоподготовка):

(Модель Yokogawa: серия FU24)

Элемент сравнения:
Ag/AgCl в пасте, насыщенной хлоридом серебра, длительный срок службы

Диафрагма: тефлоновая диафрагма защищает электролит от загрязнения и таким образом минимизирует возникновение ошибок измерения. Двойная диафрагма и ионная ловушка позволяют значительно продлить срок службы системы сравнения даже в химически неблагоприятных средах.

Термокомпенсация: встроенный элемент Pt1000 для точной термокомпенсации.

Дополнительные измерения: платиновый ОВП электрод, который также играет роль электролитического заземления позволяет одновременно измерять pH и ОВП с высокой точностью.

Электролит: полимеризованный электролит, продлевает срок службы сенсора.

Конструкция: Корпус датчика выполнен из прочного, химически стойкого материала Ryton™. Благодаря встроенной гофрированной резиновой мембране достигается надёжный механизм компенсации перепада давления.

Встроенная гофрированная резиновая мембрана обеспечивает мгновенное выравнивание внутреннего давления по отношению к внешнему, фактически делая сенсор нечувствительным к колебаниям давления процесса.

Небольшое избыточное давление, возникающее при натяжении резиновой мембраны, предотвращает проникновение измеряемой среды внутрь сенсора и обеспечивает постоянный поток электролита через диафрагму.

Спецификация:
Диапазон измерения, pH: 0 – 14,
Температура: -10…105ºC (14…212 °F),
Давление: 0…10 бар (0…142 PSIG),
Температура хранения: -10…50ºC
(-22…122 °F).

3) Комбинированный сенсор pH/ОВП для применений, где крайне необходима химическая стойкость.

(Модель Yokogawa: серия PH20)

Элемент сравнения:
Ag/AgCl в пасте, насыщенной хлоридом серебра, длительный срок службы

Диафрагма: тефлоновая диафрагма защищает электролит от загрязнения и таким образом минимизирует возникновение ошибок измерения. Двойная диафрагма и ионная ловушка позволяют значительно продлить срок службы системы сравнения даже в химически неблагоприятных средах.

Термокомпенсация: встроенный элемент Pt1000 для точной термокомпенсации.

Дополнительные измерения: платиновый ОВП электрод, который также играет роль электролитического заземления позволяет одновременно измерять pH и ОВП с высокой точностью.

Электролит: полимеризованный электролит, продлевает срок службы сенсора.

Конструкция: корпус сенсора выполнен из химически стойкого PVDF. Сенсор имеет систему компенсации перепадов температуры и давления.

Гибкие вставки позволяют компенсировать изменения параметров процесса и не допустить значительного перепада давления на диафрагме, что позволяет предотвратить большинство проблем, связанных с ней.

Спецификация:
Диапазон измерения, pH: 0 – 14,
Температура: -10…105ºC (14…212 °F),
Давление: 0…10 бар (0…142 PSIG),
Проводимость: > 50 мкС/см,
Температура хранения: -10…50ºC
(-22…122 °F).

4) Сенсор pH или ОВП (опционально):

(Модель Yokogawa: серия PH87/97)

Тип сенсора: выдвижной

Элемент сравнения: Ag/AgCl в пасте, насыщенной хлоридом серебра с длительным сроком службы. Опционально: электрод сравнения заполненный деревянными дисками, пропитанными KCl (для целлюлозно-бумажной промышленности)

Диафрагма: Коаксиальная пористая тефлоновая диафрагма защищает электролит от загрязнения и таким образом минимизирует возникновение ошибок измерения.

Температурная компенсация: встроенный элемент Pt1000 для точной термокомпенсации.

Электролит: электролит KCl, позволяющий продлить срок службы сенсора.

Конструкция: комбинированный ширококорпусный сенсор (PH97), изготовленный из прочного и химически стойкого материала PPS 40GF (Ryton™), объединяет в себе три отдельных чувствительных элемента. Выдвижной корпус (PH87) может иметь титановую оболочку и компрессионный фитинг из нержавеющей стали 316SS.

Спецификация:
Диапазон измерения, pH: 0 – 14,
ОВП: -5000 – 5000 мВ,
Температура: 0…105ºC (0…221°F),
Давление: 0…7 бар (0…100 PSIG),
Скорость потока: 3 м/с

5) Сенсоры pH/ОВП в корпусе Ryton™:

(Модели Yokogawa: PH8EFP, PH8ERP, OR8EFG, OR8ERG)

Корпус датчика выполнен из материала Ryton™, прочного технического пластика, имеющего высокие показатели стойкости к коррозии и воздействию тепла.

Конструкция: интегральная конструкция сенсора упрощает процедуру калибровки со стандартными растворами и обслуживание.

Простая замена электродов: Стеклянный pH электрод, платиновый или золотой ОВП электрод и электрод сравнения заменяются независимо друг от друга.

a) Сенсор с заполнением KCl

Модель: PH8ERP

Диапазон измерения: 2…12 pH

Температура процесса: –5…80ºC

Давление процесса: от атмосферного до 50кПа

Температурная компенсация: Pt1000

Материалы, контактирующие с рабочей средой: корпус Ryton™ (полимер PPS), стекло, титан или Hastelloy C, керамика, фторуглеродная резина или Daielperfrow.

b) Сенсор с заполнением KCl

Модель: PH8EFP

Диапазон измерения: 0…14 pH

Температура процесса: от –5 до 105ºC

Давление процесса: в стандартном исполнении сенсор может выдерживать давление от атмосферного до 10кПа, и до 500 кПа при использовании резервуара KCl для среднего давления

Температурная компенсация: Pt1000

Материалы, контактирующие с рабочей средой: корпус Ryton (полимер PPS), стекло, титан или Hastelloy C, керамика, тефлон, фторуглеродная резина или Daielperfrow. Кабель: хлорированный полиэтилен (оплётка)

Трубка для подачи KCl выполнена из теплостойкого мягкого ПВХ

Термокомпенсация: компенсация влияния температуры процесса на измерения pH.

6) Комбинированный датчик pH для воды высокой степени очистки:

(Модель Yokogawa: PH8EHP)

Конструкция держателя: специальный держатель является идеальным решением для измерения pH в воде высокой степени очистки.

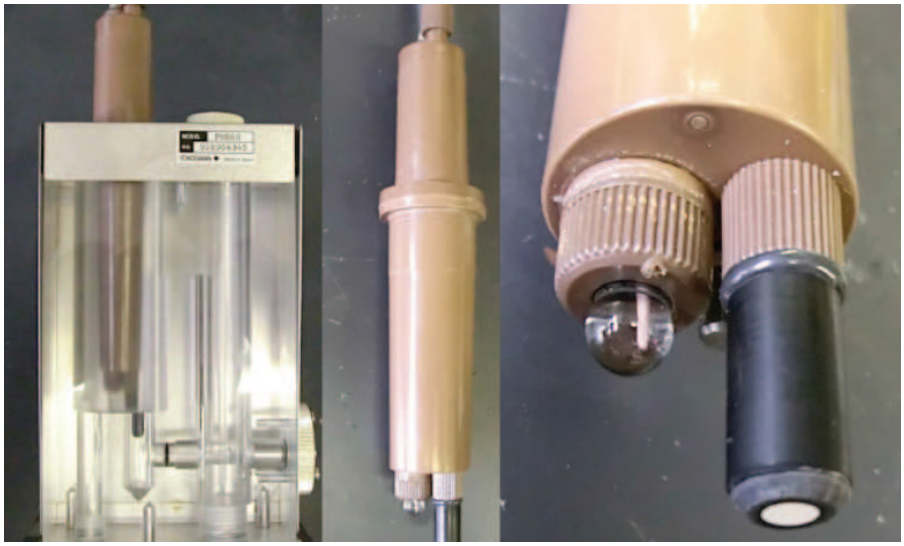


Рисунок 4.10 Комбинированный сенсор pH для воды высокой степени очистки

7) Комбинированный сенсор pH в 12 мм корпусе с наружным элементом электролитического заземления:

(Модель Yokogawa: SC25V)

Диаметр сенсора: 12 мм.

Конструкция: сенсор с наружным элементом электролитического заземления.

Конструкция позволяет вместить большой объём электролита, что значительно продлевает срок службы сенсора в целом, наравне с pH-чувствительной мембраной.

Материал элемента электролитического заземления: титан

Температурная компенсация: Pt1000, размещен внутри чувствительной pH мембраны для обеспечения точной термокомпенсации.

Сертификация: ATEX II1G Ex ia IIC T3...T6 Ga

СИП: возможно применение в процессах с режимами “очистка на месте” и стерилизация.

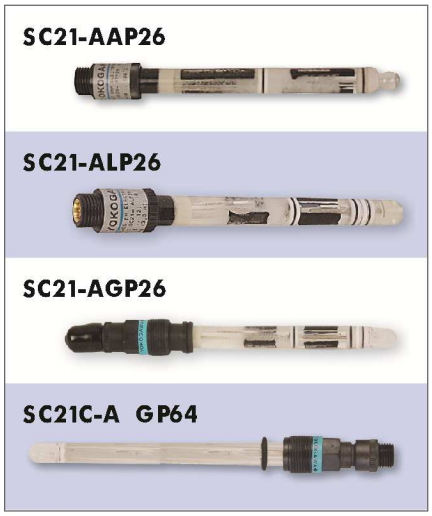
Проводимость: применим в средах с проводимостью от 10 мкС/см

Подключение кабеля: разъём Variopin

Исполнение:
- SC25V-ALP25 для химически жёстких применений и процессов с высокой температурой
- SC25V-AGP25 для общего применения

Спецификация комбинированного pH чувствительного электрода с термоэлементом и элементом электролитического заземления раствора

Тип	Мембрана	Сопротивление МОм/25ºС	Диапазон pH	Температура (ºС)	Давление кПа	Электролит	Элемент сравнения	Диафрагма	ATEX
SC25V-AGP25	Универсальная сферическая (ударопрочная)	175-275	0-14	-10 - 80	0-1000	Перенасыщенный раствор KCl	Ag/AgCl (проволока)	PTFE	Да
SC25V-ALP25	Химически стойкая куполообразная (повышенной прочности)	500-700	0-14	+15 - 130	0-1000	Перенасыщенный раствор KCl	Ag/AgCl (проволока)	PTFE	Да



8) Комбинированный электрод:

(Модель Yokogawa: серия SC21)

a) SC21-AGP24
- Элемент сравнения: Ag/AgCl
- Конструкция: универсальная сферическая мембрана с защитной сеткой
- Электролит и диафрагма: сгущенный гелеобразный электролит (3,3 моль\л) и пористая тефлоновая мембрана позволяют сократить техобслуживание.

b) SC21-AAP26
- Элемент сравнения: высококачественная система сравнения Ag/AgCl, выдерживающая высокую температуру и флуктуацию температуры.
- Электрод сравнения: встроенный солянной мостик, предотвращающий отравление элемента сравнения.
- Тефлоновая диафрагма большой площади, обеспечивающая защиту от сильного загрязнения.

c) SC21(C)-AGP26
- Элемент сравнения: высококачественная система сравнения Ag/AgCl, выдерживающая высокую температуру и флуктуацию температуры.
- Электрод сравнения: двойная диафрагма (сгущенный насыщенный раствор KCl). Встроенный соляной мостик, предотвращающий отравление элемента сравнения. Тефлоновая диафрагма большой площади, обеспечивает защиту от сильного загрязнения.
- pH чувствительная мембрана: химически стойкая, куполообразная (повышенной прочности) мембрана для длительной работы в коррозионных, абразивных и загрязнённых средах (в том числе содержащих следы HF).

d) SC21(C)-ALP26
- Конструкция: химически стойкое стекло, выдерживает стерилизацию паром.

e) SC21C-AGP64
- Элемент сравнения: Ag/AgCl
- Электролит и диафрагма: сгущенный гелеобразный электролит (3,3 моль\л) и пористая тефлоновая мембрана позволяют сократить техобслуживание.

Спецификации комбинированных pH электродов (непроточного типа)

Тип	Мембрана	Сопротивление МОм/25ºС	Диапазон pH	Температура (ºС)	Давление кПа	Электролит	Элемент сравнения	Диафрагма	Поток
SC21-AGP24	Универсальная сферическая (ударопрочная)	50 - 100	0 - 14	0 - 80	1-500	3,3 моль KCl сгущённый	Ag/AgCl (проволока) серебро-хлорид серебра	Пористый тефлон	0
SC21(D)-AAP26	Химически стойкая куполообразная (повышенной прочности) с возможностью стерилизации паром	250 - 400	0 - 14	0 - 110	1-500	Перенасыщенный сгущённый раствор KCl	Ag/AgCl (проволока) серебро-хлорид серебра	Пористый тефлон	0
SC21-ALP26	Химически стойкая куполообразная (повышенной прочности)	500 - 900	0 - 14	10 - 120	1-500	Перенасыщенный сгущённый раствор KCl	Ag/AgCl (проволока) серебро-хлорид серебра	Пористый тефлон	0
SC21-AGP26	Универсальная сферическая (ударопрочная)	120 - 200	0 - 14	-10 - 100	1-500	Перенасыщенный сгущённый раствор KCl	Ag/AgCl (проволока) серебро-хлорид серебра	Пористый тефлон	0
SC21-AGP64	Универсальная сферическая (ударопрочная)	50 - 100	0 - 14	0 - 80	1-500	3,3 моль KCl сгущённый	Ag/AgCl (проволока) серебро-хлорид серебра	Пористый тефлон	0

9) Комбинированный pH электрод проточного типа pH:

(модель Yokogawa: SC21C-AGC55)

Тип сенсора: сенсор с проточным электролитом и керамической диафрагмой

Электролит: 3,3 моль KCl

Применение: для жёстких применений, когда возможно загрязнение системы сравнения. Для применения в средах с низким значением электропроводности, где положительный поток электролита обеспечивает достаточную проводимость для измерения pH (< 50 мкС/см)

Тип стеклянной мембраны: химически стойкая куполообразная (повышенной прочности)

Система сравнения: система сравнения с постоянным потоком электролита, обеспечивает защиту от загрязнения и высокую устойчивость потенциала электрода сравнения.

Резьбовое соединение: стандарт DIN PG13.5.

Резервуар: используется в сочетании с резервуаром для электролита под давлением для обеспечения положительного потока электролита в процесс.

10) Электрод измерения в отдельном корпусе: (Модель Yokogawa: серия SM21)

Доступны следующие два типа стёкол:

"G" стекло: используется для процессов, где номинальное значение pH варьируется между pH0 и pH14. Поскольку такое стекло имеет широкий диапазон применения, его называют стеклом "общего назначения". G-стекло является высокопрочным и устойчивым к химическому воздействию. Сенсоры из G-стекла предназначены для всех общих применений.

"L" стекло: используется для измерений в щелочных средах при высокой температуре. Обладает низким электрическим сопротивлением, быстрым откликом и высокой чувствительностью. Сенсоры из L-стекла предназначены для применений в химически агрессивных средах и высокой температуре.

Конструкция: размеры и конструкция соответствуют требованиям DIN 19263. Изотермическая точка: pH 7 (номинальное значение 0 мВ).

Максимальное давление: 1000 кПа (10 бар).

Толщина стеклянной мембраны

Ударопрочное стекло: сферическая мембрана для общего применения.

Стекло повышенной прочности: куполообразная стеклянная мембрана для применений в процессах с жёсткими условиями и в средах с содержанием абразивных компонентов.

Спецификация стеклянных электродов в отдельном корпусе

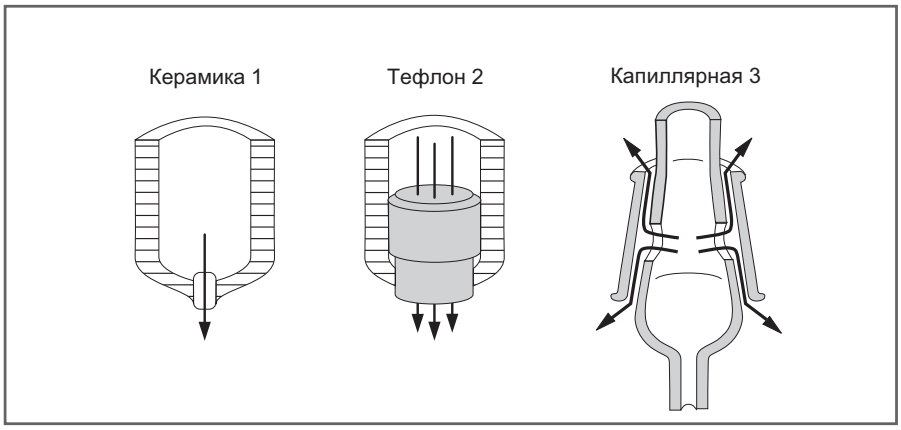
Код модели	Тип мембраны	Сопротивление (МОм)	Температура (°C)	Давление (бар)	Применение	Примечания
SM21(D)-AG2	Универсальная	25-50	0-80	10	чистые неагрессивные среды, лаборатория	быстрая реакция, высокая чувствительность
SM21(D)-AG4	Ударопрочная	50-100	0-100	10	общее применение	универсальный
SM21(D)-AG6	Повышенной прочности	120-200	0-100	10	жёсткие условия	механическая прочность
SM21(D)-AL4	Ударопрочная	300-450	15-130	10	высокая температура	T ≥ 70°C, высокая хим. стойкость
SM21(D)-AL6	Повышенной прочности	600-900	25-130	10	высокая температура, абразивные среды	T ≥ 70°C, высокая хим. стойкость

* все стеклянные сенсоры pH имеют натриевую ошибку (около 0.17pH) для значений свыше pH=13, так как в этом случае стекло воспринимает ион Na+ как H+. Показания pH будут ниже, чем на самом деле.

11) Электрод сравнения в отдельном корпусе

(Модель Yokogawa: серия SR20)

Выбор правильного типа диафрагмы электрода сравнения зависит от условий процесса, в котором будет использоваться данный электрод. Доступны следующие типы диафрагм:
1. Керамическая.
2. Тефлоновая.
3. Стеклянная пустотелая капиллярная диафрагма.



Электрод сравнения

- Электроды проточного типа для "грязных" сред или (ультра) чистой воды (часто требует использования резервуара для электролита).
- Электроды непроточного типа для общих применений.
- Керамическая и тефлоновая диафрагма: скорость потока электролита низкая. Тефлон обеспечивает дополнительную защиту от загрязнения.
- Стеклянная пустотелая капиллярная диафрагма: характеризуется большой скоростью истечения электролита, идеально подходит для очень загрязнённых сред или ультрачистой воды.

Электрод непроточного типа

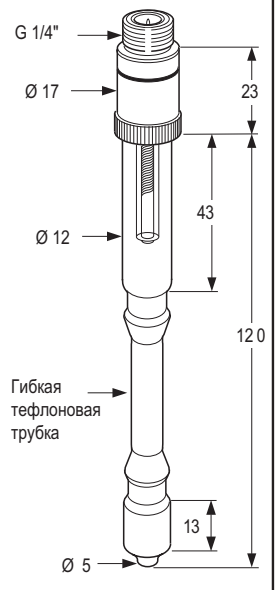
Электроды сравнения непроточного типа разработаны для использования в процессах, не содержащих компонентов, загрязняющих систему сравнения.
Электроды с гелевым электролитом имеют большую площадь тефлоновой мембраны для защиты электрода.

Конструкция электрода сравнения SR20-AC22 предусматривает гибкую тефлоновую трубку. Таким образом, данный электрод может применяться в процессах с частыми флуктуациями температуры и давления.

Отличительные характеристики
- Простое обслуживание.
- Непроизводительный расход электролита сведен к минимуму.
- Максимальное давление процесса: 1000 кПа (10 бар).
- Высококачественная система сравнения Ag/AgCl, выдерживает высокую температуру.

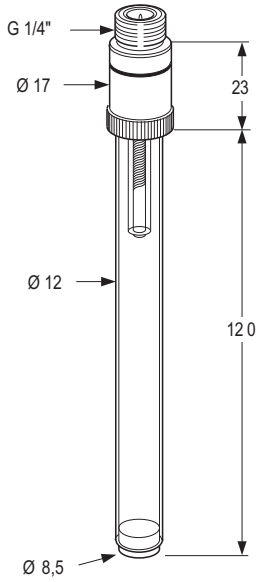
A) Дополнительные характеристики SR20(D)-AC22.
- Компенсация колебаний температуры/давления.
- Для использования в незагрязненных средах.
- Для использования в средах с низким значением электропроводности и при высоких температурах.
- Насыщенный раствор KCl (гранулы).
- Температура процесса: 0…120ºC.
- Сопротивление диафрагмы (25ºC) <5кОм.

SR20-AC22



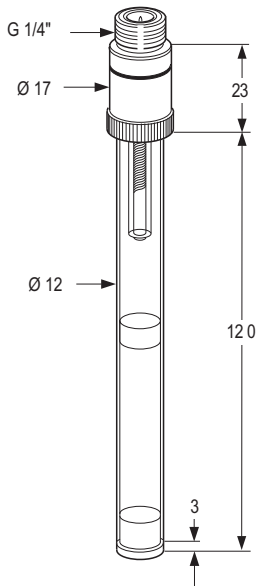
Двухфазный электрод

SR20-AP24



Гелевый электрод

SR20-AP26



Двойная диафрагма, гелевый электролит

Спецификация электродов сравнения в отдельном корпусе (непроточного типа)

Тип	Температура (ºC)	Давление (бар)	Эталонная жидкость	Элемент сравнения Серебро/ хлорид серебра	Диафрагма	Сопротивление диафрагмы/25ºC
SR20(D)-AC22	0 - 120	10	Насыщенный раствор KCl (гранулы)	Ag/AgCl (стержень)	Керамическая	< 5 кОм
SR20(D)-AP24*	0 - 80	10	Сгущенный раствор KCl(3,3моль/л)	Ag/AgCl (стержень)	Тефлоновая (PTFE)	< 5 кОм
SR20(D)-AP26*	0 - 80	10	Сгущенный раствор KCl или KNO (3,3 моль/л)	Ag/AgCl (стержень)	Тефлоновая (PTFE)	< 5 кОм

* При применении в средах с высокими температурами и очень низкими (<2) или высокими (>12) значениями pH срок службы может быть существенно сокращен.

B) Дополнительные характеристики SR20(D)-AP24
- Электрод общего назначения с тефлоновой диафрагмой.
- Тефлоновая диафрагма с большой поверхностью контакта.

C) Дополнительные характеристики SR20(D)-AP26
- Для процессов, где не допустимо применение KCl в качестве электролита.
- Двойная диафрагма, сгущенный раствор KNO3 в камере между двух мембран.
- Тефлоновая диафрагма с большой поверхностью контакта защищает электрод от загрязнения.

Электроды сравнения проточного типа
Электрод сравнения с компенсацией давления

В процессах с переменным давлением состав электролита может меняться в результате попадания рабочей жидкости в электрод. Любые изменения состава электролита могут приводить к ошибкам измерений и даже отравлению сравнительной системы электрода. Электрод с внутренней системой компенсации давления (электрод типа “Bellomatic”) является идеальным решением, позволяющим избежать подобных проблем.

Характеристики
- Поток электролита позволяет защитить диафрагму от засорения и систему сравнения от отравления.
- Высококачественная система сравнения Ag/AgCl выдерживает высокую температуру и флуктуацию температуры.
- Стандартный электролит 3,3 моль/л KCl. При температуре свыше 70°C рекомендуется использовать сгущённый раствор электролита.
- Автоматическая компенсация колебаний давления процесса.
- Химически стойкий материал Viton Bellow.
- Постоянный поток электролита, не меняется при колебаниях давления процесса, что позволяет минимизировать диффузионный потенциал.
- Применим как в ультрачистой воде, так и в загрязнённых средах.
- Вмещает большое количество электролита KCl, благодаря специальной конструкции корпуса сенсора.

Спецификации электродов сравнения в отдельном корпусе (проточного типа)

Тип	Температура (ºC)	Давление	Электролит	Система сравнения	Диафрагма	Сопротивление диафрагмы/25ºC	Поток при 25ºC
SR20(D)-AS52	0 - 100	Атмосферное	Раствор KCl (3,3 моль)	Ag/AgCl (стержень) серебро/хлорид серебра	Капиллярная	< 10 кОм	Макс. 0,2мл/день при изб. давлении 10кПа
SR20(D)-AC32	0 - 120	0 - 1 МПа	Раствор KCl (3,3 моль)*	Ag/AgCl (стержень) серебро/хлорид серебра	Керамика	< 10 кОм	Макс. 0,5 мл/день

12) Электрод измерения pNa в отдельном корпусе:

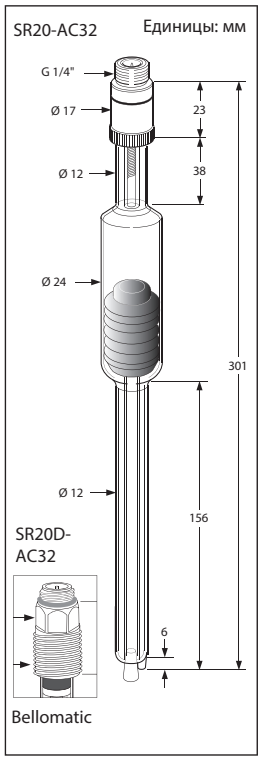
(модель Yokogawa: SM23)

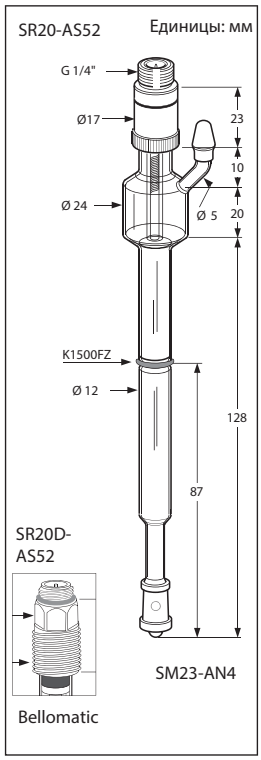
Электрод SM23 является долговечным и надёжным решением для мониторинга ионов натрия, кроме того электрод pNa можно использовать в качестве электрода сравнения для измерения pH совместно с анализатором с высоким двойным входным импедансом. Использование SM23 в качестве электрода сравнения в средах с постоянной концентрацией соли и pH>pNa+2 позволяет значительно сократить затраты на обслуживание.

Измерение pNa используется для различных целей, но чаще всего для контроля качества очистки воды, например, для обнаружения переноса солей в пар или утечки солей из катионных фильтров и конденсаторов.

Также электроды pNa могут применяться для измерений в концентрированных соляных растворах.

Следует отметить, что точное измерение требует, чтобы значение pH было на 2-3 единицы выше значения pNa.





Возможности

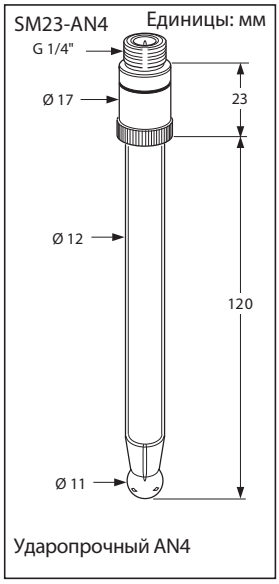
- Размеры и конструкция отвечают требованиям DIN 19263
- Температура процесса: 0 – 100°C
- Ударопрочная мембрана и мембрана повышенной прочности (куполообразная) для жёстких условий процесса
- Диапазон pNa < 0…4
- pH на 2 единицы выше pNa (pH-pNa>2)
- Диапазон Na+: от 0,0001M до насыщения

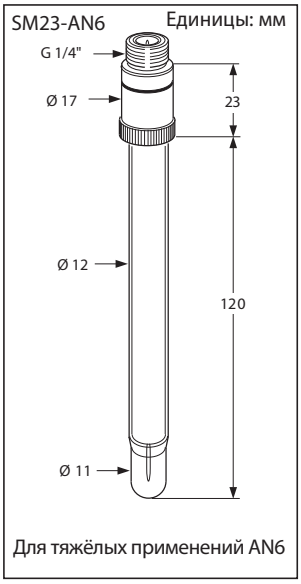
a) Дополнительные характеристики SM23-AN4

- Сопротивление стекла при 25°C: 100-300МОм
- Подходит для применения в ультрачистой воде
- Ударопрочная стеклянная мембрана с быстрым временем отклика

b) Дополнительные характеристики типа SM23-AN6

- Сопротивление стекла при 25°C: 450 - 700 МОм
- Мембрана для жёстких условий процесса гарантирует высокую прочность при надлежащей чувствительности
- Подходит для более тяжёлых процессов, например, для измерений в соляных растворах.





Спецификация стеклянных pNa электродов в отдельном корпусе

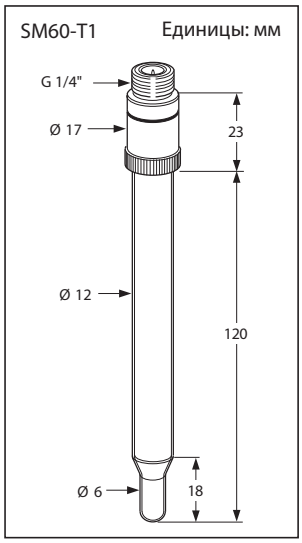
Тип	Мембрана	Сопротивление* мОм/25°C	pH	Температура (°C)	Система сравнения	Натриевая ошибка в 0,1 N[Na+]/25°C
SM23-AN4	Универсальное стекло pNa, сферическое (ударопрочное)	100-300	*	0 - 100	Ag/AgCl (шт.)	н.д.
SM23-AN6	Универсальное стекло pNa, сферическое (для жёстких условий)	450-700	*	0 - 100	Ag/AgCl (шт.)	н.д.

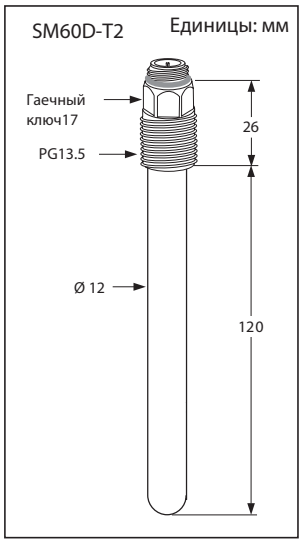
Диапазон pNa < 0…4 (от 0,0001M до насыщения), значение pH на 2-3 единицы выше значения pNa

13) Температурные электроды:

(Модель Yokogawa: серия SM60)

Для точного измерения pH необходима компенсация температуры. Для данной цели используются электроды Pt100 или Pt1000. Для более точных измерений рекомендуется использовать термометр сопротивления Pt1000.





Спецификация температурного электрода

Тип	Температурный элемент	Давление	Температура
SM60-T2 SM60-T1	Pt100 Pt1000	0 - 1 МПа 0 - 1 МПа	-20…150ºC -20…150ºC

14) Дифференциальный датчик pH:

(модель Yokogawa: FU20-FTS)

Дифференциальный электрод: дифференциальный принцип измерения объединяет стандартный потенциал, генерируемый pH чувствительным стеклом и потенциал стекла, чувствительного к pNa. В средах, где присутствуют соли натрия, калия или кальция, ионоселективное стекло будет генерировать устойчивое эталонное напряжение. Это означает, что измерение может выполняться без традиционного электрода сравнения, что позволяет избежать таких проблем, как старение и загрязнения диафрагмы.

Сенсор скорее реагирует на изменение pH, чем определяет точное значение pH. В этом смысле его скорее стоит назвать сенсором контроля pH, а не сенсором измерения pH.

Система сравнения: pNa, ионоселективное стекло. Система сравнения представляет собой цельное стекло без диафрагмы, реагирующее на содержание натрия в образце, а не на изменение pH (в пределах диапазона измерения).

Выходное напряжение: выходное напряжение сенсора зависит только от концентрации соли в процессе.

Влияние концентрации соли: изменение концентрации соли в диапазоне +/- 25% дает ошибку менее чем 0,1 pH.

15) Дифференциальный датчик pH:

(модель Yokogawa: серия PH18)

Тип датчика: дифференциальный с натрий-чувствительным элементом сравнения; стерилизуемый

Конструкция: стержень из нержавеющей стали с нанесенным на него pH чувствительного и натрий-чувствительного эмалевого покрытия.

Система сравнения: без электролита и диафрагмы

Требования к преобразователю: сенсор используется совместно с pH преобразователем с высоким двойным входным импедансом, с функцией программирования изотермической точки и температурного коэффициента.

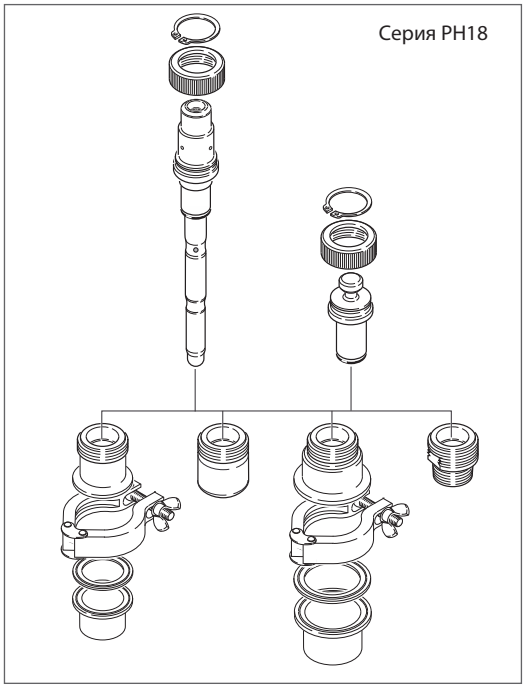
Температурный сенсор: Pt1000 RTD

pH электрод покрыт pH чувствительной эмалью, электрод сравнения имеет Na+ чувствительное эмалевое покрытие.

Диапазон измерения: от 3 до 11 pH.
Диапазон измерения: от 0 до 140 ºC (284 ºF)

Давление: от -1 до 15 бар

Примечание: подробная информация об аксессуарах, таких как кабели и установочные фитинги изложена в технической документации, для консультации обратитесь в представительство компании Yokogawa.



5. СРОК СЛУЖБЫ И УСЛОВИЯ ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Одним из самых распространенных вопросов при эксплуатации сенсора РН при определенных условиях процесса является ожидаемый срок его службы. Также необходимо знать срок хранения сенсора при хранении его на складе.

Поскольку срок службы сенсора зависит от различных параметров, таких, как температура, давление, частота и качество технического обслуживания, определить его точный срок службы очень сложно. Даже для одного и того же применения срок службы может варьироваться от места к месту установки и от процесса к процессу.

Лучший ответ на данные вопросы: соблюдение рекомендаций производителя при хранении и правил эксплуатации сенсоров позволяет увеличить их срок службы до максимального.

5.1 Рекомендации по хранению pH-чувствительных электродов

Обычно сенсоры pH состоят из стеклянного электрода и электрода сравнения, каждый из которых является расходной частью и у каждого из них есть рекомендованный срок хранения и срок службы.

Срок службы зависит от многих факторов, таких как компонентный состав среды, значение pH, температура и давление. В таблицах 5.1a и 5.1b приводятся приблизительные сроки хранения и службы различных моделей электродов. Настоящие сроки являются приблизительными и могут быть использованы для планирования необходимых затрат на их закупку. Сроки хранения и службы не могут быть гарантированы производителем.

Срок хранения и срок службы

Срок хранения определяется как период, в течение которого продукт хранится на складе без потере работоспособности.

Это значит, что при надлежащем соблюдении условий хранения гарантируется полная работоспособность сенсора при установке его в процесс. Условия хранения каждой модели сенсора приведены в соответствующем руководстве пользователя. На упаковке, в которой поставляется сенсор, указана температура хранения и положение сенсора при хранении в виде пиктограмм.

Срок службы определяется как время, в течение которого сенсор показывает высокую производительность в условиях процесса. Ввиду разнообразия процессов гарантировать определенный срок эксплуатации невозможно. Однако, можно сказать, что срок службы сенсора в более мягких условиях будет более продолжительным чем в процессе с более жёсткими условиями (см. таблицу 5.1a).

5.2 Общие рекомендации по хранению

Электрод измерения pH в отдельном корпусе

Во время хранения сенсор измерения pH, должен быть закрыт защитным колпачком, заполненным раствором KCl, для предотвращения высыхания стеклянной мембраны и как следствие ухудшения производительности электрода.

Сенсоры могут храниться приблизительно в течение двух лет, но этот срок не может быть гарантирован. В случае испарения KCl из защитного колпачка стеклянная мембрана высыхает, но в течение двухлетнего периода хранения производительность сенсора может быть восстановлена после повторного погружения стеклянного электрода в раствор KCl. Однако правильность показаний электрода необходимо проверить с помощью калибровки, процедура калибровки должна быть выбрана в соответствии с типом сенсора, как описано в соответствующей главе.

Электрод сравнения в отдельном корпусе

В случае если электрод сравнения не планируется использовать в течение длительного периода времени, необходимо полностью заполнить его раствором электролита, закрыть отверстие для заполнения и защитить диафрагму от высыхания с помощью специального колпачка, также заполненного раствором электролита.

Электрод модели SR20(D)-AC32 имеет внутреннюю трубку (см. страницу 43), через которую осуществляется контакт между измеряемой средой и встроенной гофрированной резиновой мембраной. Во время хранения данная трубка должна быть закрыта резиновой пробкой.

В случае электрода модели SR20-AS52 колпачок должен быть ослаблен и снят. Отверстие в фиксированной части должно быть закрыто с помощью защитной муфты или ленты.

Комбинированный сенсор pH

Чтобы гарантировать оптимальную производительность комбинированных электродов Yokogawa, сенсоры должны храниться с соблюдением всех рекомендаций, приведенных в соответствующих инструкциях по эксплуатации и на внешней стороне оригинальной упаковки, в которой они поставляются.

В таблице ниже указаны сроки хранения для определённых моделей сенсоров, однако эти сроки нельзя рассматривать как гарантируемые.

Таблица 5.1a

Условия		Срок хранения	Срок службы	
Модель		Нормальная температура/ Давление	Нормальная температура/ Давление	80°C pH4 ... 10
Сенсор pH без долива KCl (PH8 ERP) Сенсор pH с доливом KCl (PH8 EFP)	Корпус из Ryton (полимер PPS)	3 ... 5 лет	2 ... 3 года	1 ... 2 года
	Стеклянный электрод (Модель: K9142TN)	2 года	1 ... 2 года	1 месяц ... 1 год
	Диафрагма (Модель: K9142TH)	2 года	1 ... 2 года	0,5 ...1 год

Таблица 5.1b

Группа продуктов Код(ы) модели	Максимальный срок хранения в месяцах	Где указан
Эталонные электроды		
Эталоны проточного типа (например, SR20-AC32)	15	Код на упаковке
Эталоны не проточного типа (например, SR20-AC22)	9	Код на упаковке
Комбинированные электроды		
Комбинированные электроды проточного типа (например, SC21-AGC55)	15	Код на упаковке
Комбинированные электроды не проточного типа (например, SC21(D)-AAP26)		Код на упаковке
Стеклянные электроды		
SM21*-****(все типы)	15	Код на упаковке
SM23-****(все типы)	15	Код на упаковке
Электроды Redox (комбинированные)		
SC29*-****(все типы)	15	Код на упаковке
SM29*-****(все типы)	15	Код на упаковке
Электроды «четыре в одном»		
FU20-****(все типы)	9	Код на упаковке
FU24-****(все типы)	9	Код на упаковке
PH20-****(все типы)	9	Код на упаковке
SC24V-****(все типы)	15	Код на упаковке
SC25V-****(все типы)	9	Код на упаковке

Примечания

6. ДИАГНОСТИКА И УСТРАНЕНИЕ НЕИСПРАВНОСТЕЙ

6.1 Ошибки, возникающие по причине повреждения мембраны

Небольшое повреждение мембраны стеклянного электрода не всегда видно невооружённым взглядом. Такого рода повреждения могут возникать в результате частых механических воздействий, что в свою очередь приводит к ошибкам измерений. При наличии трещины анализатор будет показывать 0 мВ, и соответственно pH 7, так как большинство сенсоров pH заполнены буферным раствором с pH 7.

Для процессов нейтрализации (заданное значение регулируемой величины pH 7) повреждение стеклянной мембраны очень критично и даже опасно для окружающей среды и самого процесса. Без дополнительной диагностики эту ошибку обнаружить не получится. Yokogawa использует запатентованный метод для мониторинга импеданса в режиме реального времени. Анализатор с заданной периодичностью проверяет значение импеданса pH-чувствительной мембраны (и электрода сравнения) по отношению к элементу электролитического заземления. В случае обнаружения повреждения мембраны сработает сигнализация.

Примечание: Подробнее см. главу “4 Преимущества”

6.2 Загрязнение сенсора pH

Для промышленных применений, особенно для автоматизации процесса, крайне важно, чтобы сенсор оставался чистым.

Загрязнение стеклянной мембраны является наиболее частой причиной ошибок любой системы измерения pH. Так как измеряемый потенциал возникает на поверхности pH-чувствительной стеклянной мембраны, крайне важно, чтобы её поверхность всегда оставалась чистой.

Когда диафрагма засоряется, контакт между элементом сравнения электрода и измеряемой средой будет нарушен. Это снизит время отклика и может привести к нестабильным измерениям или получению ошибочных значений.

В большинстве случаев достаточно очистить электрод перед калибровкой. Необходимо периодически очищать электроды вручную, используя следующие чистящие средства:

- **Разбавленный раствор соляной кислоты (10% раствор HCl)**
  Остатки гидроксидов, известковых отложений и т.д. можно удалить погружением электрода в раствор соляной кислоты с последующей промывкой водой.
- **Раствор воды с соляной кислотой и пепсином**
  Остатки глинозёма можно удалить с помощью раствора, состоящего из: 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, 10 г пепсина и 1 л деминерализованной воды.

  После обработки электрод необходимо тщательно промыть чистой водой.
- **Горячая вода**
  Остатки масел и жиров можно удалить с помощью горячей воды. Если этого недостаточно, можно использовать бытовые чистящие вещества, соблюдая аккуратность.

В некоторых случаях необходимо осуществлять очистку с достаточно частой периодичностью, чтобы избежать образования слоя загрязнения на поверхности сенсора. Автоматические системы очистки позволяют значительно уменьшить периодичность обслуживания, и продлить срок службы сенсора. Далее приводятся типы систем автоматической очистки.

- **Механическая очистка**
  Щётка, приводимая в движение за счёт электрического или пневматического привода, периодически очищает мембрану.
- **Струйная очистка**
  Струйная очистка позволяет предотвратить нарастание осадка и загрязнение сенсора, очищая мембрану струёй воды (или воздуха).
- **Камера**
  Датчик извлекается из процесса с заданной периодичностью и промывается в чистящей камере. Поверхность стеклянного электрода поддерживается в чистом состоянии путем периодического омывания чистящим раствором. Используемый раствор, его концентрация и частота очистки зависят от условий процесса. В некоторых процессах необходима стерилизация электродов паром. С помощью пара температура электрода поддерживается на определённом уровне (например, выше 120°C) в течение короткого времени.
- **Ультразвуковая очистка**
  При ультразвуковой очистке жидкость, находящаяся вокруг электрода, начинает вибрировать. Данный тип системы очистки позволяет предотвратить образование любого осадка на электроде. Оптимальная степень очистки достигается в зависимости от частоты колебаний и скорости потока измеряемой среды вдоль электрода.

Эффективность очистки от загрязнений различными системами:

		Система очистки			
		Струйная (вода/воздух)	**Щётка**	**Ультразвук**	**Камера**
Кристаллы	**сахар, удобрения, сода, стекло**	B	B	B	A
Взвесь, волокна	**керамика, бумага и целлюлоза, металлы, обработка воды, сточные воды, молочное производство**	B	B	B	B
Клейкие вещества	**мукомольное и пищевое производство**	B	B	C	A
Водоросли, микроорганизмы	**Речная и морская вода, промышленные сточные воды**	A	B	B	A
Абсорбционный осадок	**Обработка металла, обработка сточных вод (коагуляция с последующим осаждением)**	C	AC		A

Указания: A = рекомендовано; B = относительно применимо, C = неприменимо

Примечание 1: Когда для очистки используются полярные растворители, они воздействуют на гелевый слой, перед использованием электрод необходимо вымочить в течение нескольких часов для восстановления работоспособности. Когда используются неполярные растворители, электрод следует сначала очистить полярным растворителем, затем также вымочить его.

Примечание 2: По возможности следует повысить скорость потока измеряемой жидкости в месте установки электрода. Это позволяет снизить скорость образования осадка на нем (как правило, требуется скорость 2м/с).
Данный способ особенно подходит для процессов с наличием твёрдых частиц в измеряемой среде, которые быстро осаждаются.

6.3 Защита от загрязнения электрода сравнения

Для предотвращения или снижения степени загрязнения электрода сравнения применяют следующие меры:

a. Правильный выбор типа диафрагмы для конкретного процесса. Для сред, содержащих загрязняющие компоненты, лучше подойдет стеклянная пустотелая капиллярная диафрагма, чем керамическая, характеризующаяся меньшим размером, в качестве альтернативы может быть применен электрод сравнения с тефлоновой диафрагмой.

b. Увеличение потока электролита. При повышении давления электролита в электроде сравнения поток увеличится. Таким образом, снизится скорость загрязнения. Электрод сравнения с встроенной гофрированной диафрагмой из витона позволяет решить данную задачу. Для процессов со значительными флуктуациями рабочего давления и повышенной угрозой проникновения измеряемой среды в электрод сравнения необходимо применять электрод типа “Bellomatic”.

c. Очистка (способы очистки электрода см. в разделе 6.2)

Загрязнение диафрагмы можно устранить путем погружения электрода сравнения в 3,3 моль/л раствора электролита. Медленно поднимите температуру раствора до макс. 80°C, после чего охладите электрод вместе с раствором. Таким образом кристаллы электролита, которые могли отложиться в диафрагме, гарантированно снова растворятся.

В случае загрязнения внешней поверхности керамической диафрагмы компонентами измеряемой среды, ее можно очистить мелкозернистой наждачной бумагой, что повысит скорость расхода электролита.

Альтернативным методом очистки является использование подходящего раствора, в котором могут растворяться твёрдые вещества, налипшие на диафрагму. Перед использованием электрод необходимо промыть в чистой воде.

Примечание:	Сопротивление между электродом сравнения и измеряемой средой, как правило, составляет от 1 до 10 кОм при 25°C.

6.4 Отравление элемента сравнения

Проблемы могут возникать не только из-за загрязнения электролита электрода сравнения, но и в результате отравления самого элемента сравнения. Если поток электролита через электрод сравнения недостаточный, химический состав электролита может меняться в результате проникновения измеряемой среды в электрод.

Любые изменения состава электролита в камере элемента сравнения могут привести к ошибкам измерений.

Основные причины загрязнения электрода сравнения:

a. Израсходование электролита, в результате чего измеряемая среда проникает внутрь. Данная проблема, как правило, имеет место у электродов со стеклянной пустотелой капиллярной диафрагмой при недостаточном обслуживании, некачественной очистке и несвоевременном пополнении электрода электролитом.

b. Другой распространённой причиной отравления является повышенное рабочее давление или его краткосрочные флуктуации. Чтобы избежать данную проблему, резервуар с электролитом должен регулярно пополняться для поддержания соответствующего давления электролита. Альтернативным решением является использование электрода с внутренней компенсацией давления, например, “Bellomatic” (см. стр. 43/44).

c. Использование электрода сравнения с насыщенным раствором KCl (в качестве электролита) в среде, температура которой значительно ниже температуры растворения KCl, может произойти кристаллизация электролита.

d. Избыточное формирование кристаллов в электроде может уменьшить поток электролита и привести к проникновению измеряемой среды. Во избежание этой проблемы, электрод сравнения необходимо заполнять электролитом с точкой насыщения выше максимальной температуры процесса.

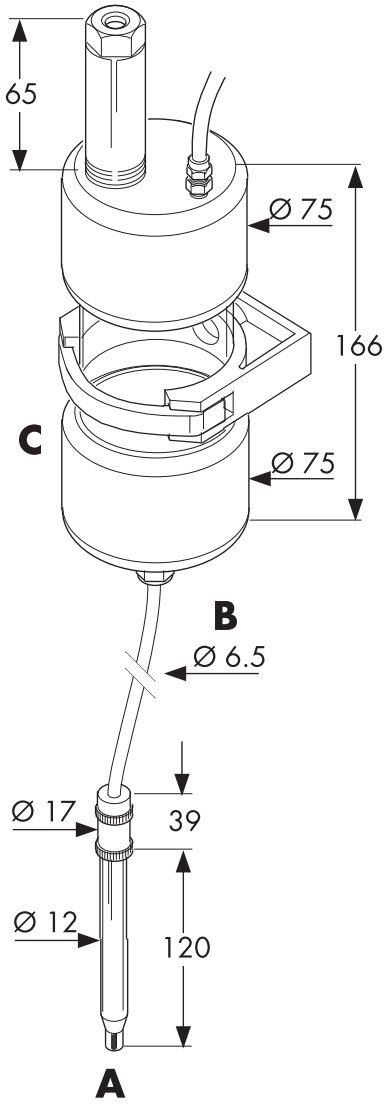


Рисунок 6: Соляной мостик (SB20) защищает электрод сравнения от загрязнения

6.5 *Ошибки, связанные с повреждением кабеля электрода или нарушением связи*

Крайне важно защитить кабель и контакт электрода от проникновения влаги. Влага может привести к снижению сопротивления изоляции соединения кабеля и вызвать короткое замыкание и как следствие ошибки измерения. Такого рода проблемы часто возникают в случае повреждения кабеля. Постоянный мониторинг импеданса позволяет выявить ошибки, связанные с проникновением влаги и повреждением кабеля.

Примечание: Для процессов с высоким содержанием влаги в атмосфере Yokogawa предлагает цифровые pHсенсоры с технологией SENCOM (SENsors with COMmunication).

6.6 *Ошибки, связанные с укорачиванием кабеля электрода*

Часто при монтаже излишнюю длину кабеля просто обрезают, несмотря на возможность выбрать кабель подходящей длины.

Однако это категорически не рекомендуется делать. С целью предотвратить “внутреннее излучение”, кабели поставляются со специальным графитным экраном. Несмотря на то, что этот экран удалить очень трудно, после обрезки кабеля фиксируется регулярное возникновение ошибок (например, нестабильность показаний) или сильная чувствительность к прикосновениям. Причиной ошибки измерений является значительное снижение сопротивления изоляции между жилами и экраном кабеля электрода.
Для кабелей стеклянного электрода значение сопротивления изоляции должно быть более чем в 1000 раз выше сопротивления стеклянной мембраны.

6.7 *Влияние электрических помех*

Во многих промышленных процессах потенциал напряжения жидкостей процесса является значительным и не может игнорироваться при измерении pH фактора. Подобное напряжение может возникать вследствие многих причин, полное исследование которых является слишком сложным, чтобы быть охваченным в данном пособии.

Таким образом, необходимо, обеспечить заземление жидкости в точке измерения значения pH.

Этого легко достичь, когда сенсор установлен в процесс с помощью металлических держателей. В случае использования пластмассовых держателей, они должны быть оснащены электродом заземления из подходящего металла.

6.8 Ошибки, связанные с установкой

При вводе в эксплуатацию систем измерения pH, следует соблюдать особую осторожность, чтобы в соединение электрода не попала влага или мелкодисперсные загрязнения. В особенности следует соблюдать осторожность, когда электроды извлекаются из процесса для обслуживания, или когда они не защищены при проведении опрессовки труб под давлением.

Если это случилось необходимо очистить соединения электрода и кабеля, тщательно их высушить или заменить.

Примечания

7. ЧАСТО ЗАДАВАЕМЫЕ ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ

I. СЕНСОРЫ:

7.1 Что делать по истечению срока хранения сенсора pH?

Срок хранения сенсора определяется как период, в течение которого сенсор может храниться без потери функциональности. Это не означает, что по истечении данного времени сенсор перестанет работать, но перед установкой его необходимо проверить. Если в защитном колпачке всё ещё содержится электролит, выполните проверку по буферному раствору перед установкой. Если время отклика недостаточно, необходимо провести регенерацию сенсора (см. руководство пользователя).

Если электролит в защитном колпачке высох, существует большая вероятность того, что электролит во внутреннем элементе сравнения также испарился, это значит, что сенсор больше не пригоден к использованию.

7.2 Какой сенсор лучше подходит для измерения pH в 0-20% HCl?

Лучшим методом контроля процесса с содержанием 0-20% HCl является измерение электропроводности с использованием индуктивного сенсора. Данный метод обеспечивает точность измерений 2%. Сенсор pH не является подходящим решением для подобных сред. В концентрированных растворах кислот генерируется высокий диффузионный потенциал и даже с точностью измерения 0,1 pH (логарифмически), ошибка концентрации (линейная) составит около 25%.

7.3 Как измерить концентрацию соли с помощью электрода pNa?

Сенсор pNa, как правило, используется в качестве электрода сравнения для измерения pH.

Также данный электрод может быть использован в качестве измерительного в концентрированных растворах солей.

Основное правило заключается в том, что сенсор pNa работает только в средах со значением pH на 2 единицы выше чем значение pNa.

Например, если измеряемый диапазон составляет 1-100 г/л NaCl (реальный диапазон составляет 1-100 г/л, т.к. измерение pNa описывается логарифмической функцией), молекулярная масса NaCl составляет 60, то логарифм минимальной концентрации NaCl можно представить как log 1/60 = -1,78. Таким образом, значение pNa = 1.78.

Это значит, что в данном диапазоне сенсор pNa может быть использован только в средах с pH выше 4. Если измеряемый диапазон составляет 0-100 мг/л NaCl, то используя аналогичный расчёт можно определить, что измерения возможны только при pH выше 7.

Исходя из вышесказанного можно заключить, что, проводимость является более подходящим и более точным методом для измерения концентраций солевых растворов.

7.4 Что такое ионоселективный электрод?

См. вопрос 7.3. ISE не является селективным, данный сенсор реагирует на изменения концентрации ионов. В спецификациях ISE называется коэффициентом селективности.

7.5 Какой сенсор лучше подходит для измерения pH в 0-20% NaOH?

По сути, вопрос аналогичен вопросу 7.2.

Кроме того, в средах со значением pH выше 13 (4 г/л NaOH) будет иметь место щелочная ошибка.

7.6 Какая максимальная скорость потока допускается при измерении pH?

Обычно максимальная скорость потока ограничивается 5 м/с. Однако, она зависит от применения. В чистой воде скорость потока должна быть максимально низкой, так как слишком сильный поток будет уносить с собой электролит. Когда сенсор установлен перпендикулярно потоку процесса, на сенсор будут воздействовать вихревые вибрации, что значительно сократит его срок службы.

7.7 Почему часто указывается диапазон измерения pH 2-12?

Любой сенсор pH при стандартных условиях (атмосферное давление, температура окружающей среды) обеспечивает точные измерения в диапазоне 0- 14 pH. Однако, при высокой температуре и флуктуациях рабочего давления срок службы сенсора может быть значительно снижен, в особенности, если в сенсоре используется элемент сравнения, заполненный гелием. Таким образом, для подобных сенсоров обычно ограничивают диапазон до 2- 12 pH.

7.8 Какое избыточное давление должно быть приложено к сенсору проточного типа?

Электролит должен протекать в процесс со скоростью, не допускающей попадания рабочей жидкости внутрь сенсора.

Как правило, избыточное давление 0,1 бар = 1 м в.ст. является достаточным, но оно должно быть постоянным во времени. Сенсор типа Bellomatic способен обеспечивать постоянное избыточное давление 0,3 бар независимо от давления процесса.

Во всех других случаях давление электролита должно быть выше максимального рабочего давления: статического и динамического. Статическое давление легко оценить, в отличие от динамического, которое зависит от вязкости, скорости потока среды и размеров трубопровода.

7.9 Как обеспечить постоянный поток электролита в процессе с колебаниями давления?

Сенсоры типа Bellomatic являются идеальным решением для подобных процессов.

Альтернативным вариантом может быть использование резервуаров с электролитом под давлением, но данная система требует значительных затрат.

7.10 Каковы преимущества 3,3 моль KCl ?

Все производители сенсоров pH используют насыщенный или концентрированный раствор KCl в электроде сравнения. Его преимущество заключается в том, что концентрированный раствор снижает электрическое сопротивление элемента сравнения. Растворимость KCl в воде составляет 238 г/л при 0ºC, что приблизительно равно 3,3 моль/л, но при концентрации 3,3 моль/л раствор не достигает насыщения при падении температуры. Образующиеся кристаллы могут остановить поток из-за блокировки диафрагмы.

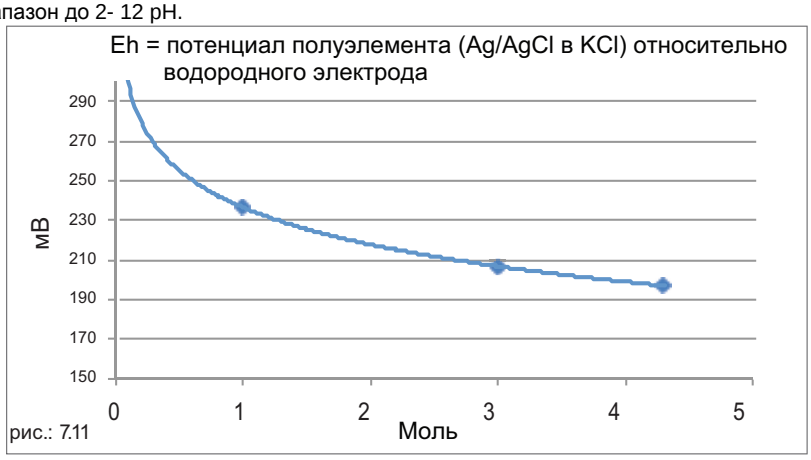


рис.: 7.11

7.11 Допускается ли использование измерительного электрода с 3,3M KCl и электрода сравнения с 1M KCl или наоборот?

На рисунке 7.11 показано, что потенциал электрода сравнения между 1 и 3,3M растворами составляет около 30 мВ.

Чувствительность сенсора pH при стандартной температуре составляет 59мВ/pH. Таким образом, при использовании измерительного элемента, заполненного 3,3M, и элемента сравнения с 1M KCl, будет иметь место смещение (потенциал асимметрии) 30/59мВ = 0,5 pH.

Эту разбалансировку можно скомпенсировать при калибровке сенсора, и задать как потенциал асимметрии.

7.12 Зачем нужен раствор KCl высокой вязкости?

Вязкость электролита уменьшается с ростом температуры. Сенсор Bellomatic может использоваться 2 месяца без пополнения при стандартной температуре, но при 80°C вязкость электролита составит всего 40% от начального значения. При этой температуре пополнение сенсора потребуется через 3 недели. В таком случае, чтобы избежать дополнительного обслуживания, рекомендуется использовать электролит с повышенной вязкостью.

7.13 Какой срок хранения буферного раствора и как долго можно хранить раствор после открытия?

После открытия бутылки раствор подвергается воздействию воздуха, в результате чего происходит абсорбция CO_2, содержание которого в воздухе составляет 0,04%, что приводит к образованию углекислоты. Например, pH чистой воды при соприкосновении с воздухом падает до 5,5.

Буферные растворы с pH 4 и 6.85 не являются чувствительными к воздействию воздуха.

Их качество изменится незначительно после открытия бутылки. Однако, щелочные растворы являются более чувствительными к воздействию воздуха и их значение pH уменьшится. Таким образом, буферные растворы с pH 9,18 должны храниться в закрытых бутылках, и использоваться сразу после открытия.

7.14 Сколько pH сенсоров можно калибровать с помощью одного буферного раствора?

Мы рекомендуем использовать буферные pH растворы однократно. Чтобы использовать их повторно, необходимо избегать какого-либо загрязнения. Сенсоры должны быть тщательно очищены и промыты перед началом калибровки.

Обычно для очистки сенсоров используют растворы кислот или бытовых моющих средств, которые удаляют практически все виды загрязнений. После химической очистки сенсор необходимо промыть деминерализованной водой. Для полной промывки необходимо повторить эту процедуру трижды.

Промывку также необходимо производить между использованием двух буферных растворов с разными значениями pH.

При соблюдении всех правил допускается калибровать до 10 сенсоров в одном комплекте буферных растворов, но в течение короткого времени.

7.15 Чем отличаются термометры сопротивления Pt100 и Pt1000, и какой из них лучше?

Оба термометра сопротивления имеют одинаковую функциональность (см. таблицу ниже), но Pt1000 имеет значение сопротивления в 10 раз выше чем Pt100.

См. таблицу сопротивлений термометра сопротивления Pt100 в зависимости от температуры.

Значение сопротивления Pt100 изменяется только на 0,391 Ом при изменении температуры на 1ºC. Если Pt100 подключен с помощью кабеля pH длиной 10 м, сопротивление которого составляет от 0,7 до 0,8 Ом, то ошибка измерения температуры составит +2 ºC. В свою очередь чувствительность Pt1000 составляет 3,91Ом/ºC, таким образом при подключении Pt1000 с помощью того же кабеля ошибка измерений составит всего +0,2 ºC, что является допустимой ошибкой при измерении pH.

7.16 Можно ли использовать стеклянный электрод в качестве электрода сравнения? Если можно, то как и где?

Если в качестве электрода сравнения используется стеклянный электрод, то такой pH сенсор называется дифференциальным.

Ниже приведены три различных примера:

a: Измерение ОВП скомпенсированное по pH:

Это наиболее широко распространённый пример.

ОВП зависит от величины pH согласно уравнению Нернста-Кларка: E=RT/2F * ln [H+]/[H2]. –log [H+] (где log [H+] = pH). Аналогично определим – log[H2] как rH. Тогда rH= 2*Eh/59.16 + 2.pH. Это значит, что в растворах с одинаковой силой окисления (rH), значение ОВП меняется на 59 мВ при каждом изменении pH на единицу. Таким образом, при использовании pH электрода в качестве электрода сравнения, мы получим автоматическую компенсацию измерения ОВП.

b: Дифференциальное измерение pH.

Некоторые производители помещают стеклянный pH электрод в буферный раствор и используют данную систему в качестве элемента сравнения. Выходной сигнал такого элемента сравнения не зависит от pH, так как электрод помещён в буферный раствор.

Таблица сопротивлений термометра сопротивления Pt100 в зависимости от температуры.

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Сопротивление в Ом
0	100.000	100.391	100.781	101.172	101.562	101.953	102.343	102.733	103.123	103.513	
10	103.902	104.681	104.681	105.071	105.460	105.849	106.238	106.627	107.016	107.404	
20	107.793	108.181	108.570	108.958	109.346	109.734	110.122	110.509	110.897	111.284	
30	111.672	112.059	112.446	112.833	113.220	113.607	113.994	114.380	114.767	115.153	
40	115.539	115.925	116.311	116.697	117.083	117.469	117.854	118.240	118.625	119.01	
50	119.395	119.780	120.165	120.550	120.934	121.319	121.703	122.087	122.471	122.855	
60	123.239	123.623	124.007	124.390	124.774	125.157	125.540	125.923	126.306	126.689	
70	127.072	127.454	127.837	128.219	128.602	128.984	129.366	129.748	130.130	130.511	
80	130.893	131.274	131.656	132.037	132.418	132.799	133.180	133.561	133.941	134.322	
90	134.702	135.083	135.463	135.843	136.223	136.603	136.982	137.362	137.741	138.121	
100	138.500	138.879	139.258	139.637	140.016	140.395	140.773	141.152	141.530	141.908	

Буферный раствор поступает в процесс через диафрагму. Преимуществом такого сенсора является его герметичное исполнение, таким образом он не может быть отравлен. Недостатком является способность буферного раствора генерировать диффузионный потенциал на диафрагме.

c: Элемент сравнения, изготовленный из ионоселективного стекла. Данный принцип используется в сенсоре FU20-FTS. Элемент сравнения должен реагировать на изменение концентрации соли, и не реагировать на изменения pH.

7.17 *Что такое цифровой pH сенсор и каковы его преимущества?*

Цифровой сенсор pH имеет встроенный усилитель и способен преобразовывать аналоговый сигнал в цифровой, который в свою очередь передаётся в анализатор pH. Сенсор pH с технологией SENCOM измеряет показания трёх элементов сенсора pH и термометра сопротивления в мВ. Кроме того система pH измеряет импеданс между этими элементами и вычисляет значения импеданса pH и ОВП. Цифровой сенсор pH выполняет все функции, которые выполняет усилитель и передаёт данные посредством последовательной связи. В сенсоре хранятся последние калибровочные данные, которые автоматически загружаются в анализатор pH при подключении к нему сенсора.

Преимущества:

a: Сенсор можно калибровать в лаборатории и при этом данные будут сохранены в самом сенсоре. После подключения к анализатору pH в полевых условиях калибровочные данные будут автоматически загружены и дополнительная калибровка не требуется.

b: Для подключения сенсора к анализатору используется кабель с низким значением сопротивления, нечувствительный к электрическим шумам и влажности.

c: Ввиду того, что передается цифровой сигнал, а не аналоговый, сенсор и анализатор могут быть разнесены на большее расстояние (до 60 метров).

7.18 *Можно ли подключить сенсоры других производителей к анализаторам Yokogawa? Если да, то при каких условиях?*

Все анализаторы Yokogawa используют открытую архитектуру с возможностью программирования термокомпенсации, изопотенциальной точки, наклона и совместимы со всеми сенсорами измерения pH и ОВП. Исключением являются цифровые сенсоры. Если сенсор имеет встроенный усилитель, его подключить нельзя.

7.19 *Можно ли подключить сенсор pH без элемента электролитического заземления раствора? Если да, то как?*

Да, можно, но мы не рекомендуем это делать. Сенсор pH имеет элемент сравнения с низким импедансом относительно процесса. Если на процесс воздействуют синфазные напряжения, то они могут генерировать токи в заземляющем контуре. Эти токи будут протекать по пути наименьшего сопротивления, которым является элемент сравнения, что приведёт к возникновению ошибок измерения (закон Ома: 1 мкА, протекающий через 10 кОм соответствует 10 мВ и 0,2 pH) и повреждению элемента сравнения. Не рекомендуется использование батарей, подключённых к внешнему источнику питания.

При заземлении раствора ток пройдет через элемент электролитического заземления, таким образом на сенсор pH токи в заземляющем контуре не воздействуют.

Кроме того, функция мониторинга импеданса, наличием которой отличаются анализаторы Yokogawa, будет надлежащим образом работать только при использовании элемента электролитического заземления.

Если необходимо подключить сенсор без элемента электролитического заземления, следует закоротить усилитель элемента сравнения с помощью перемычки на клеммах 13 (вход 2) и 14 (общее напряжение анализатора).

7.20 *Когда необходимо использовать соляной мостик для электрода сравнения проточного типа?*

Электрод сравнения проточного типа и соляной мостик имеют одинаковую функцию: предотвратить проникновение измеряемой среды через диафрагму и загрязнение сенсора. Иногда модернизация существующей системы измерения pH путем дополнительной установки соляного мостика может решить проблемы, возникающие при измерении. Таким образом, сенсор остается прежним, но “надстраивается” соляным мостиком.

Если рабочая среда способна реагировать с KCl, или для процесса является критичным наличие KCl, можно использовать соляной мостик, заполненный другим электролитом, например, $NaNO_3$.

Использование соляного мостика в процессе с высокой температурой может снизить затраты на обслуживание, так как элемент сравнения будет находиться при стандартных условиях, а также резервуар большой емкости достаточно легко заполняется и не требует частого пополнения .

7.21 *Когда следует выбирать стёкла G и L типа?*

Стекло типа G – это наилучший выбор для общих применений.

Оно объединяет в себе хорошую химическую стойкость и широкий диапазон измерений, а также относительно низкое электрическое сопротивление. Стекло типа L имеет более высокую химическую стойкость, и рекомендуется для процессов с высокой температурой. Срок службы при таких условиях будет больше, устойчивость выше, а потребность в обслуживании меньше. «Ценой» улучшенных характеристик L стекла является импеданс, его значение удваивается при уменьшении температуры на каждые 10 градусов. При калибровке такого сенсора в зимнее время отклик будет достаточно медленным. Величина импеданса, указанная в спецификации, относится к 25°C. Не рекомендуется использовать сенсор при температурах, при которых сопротивление превышает 1 ГОм= 1000 МОм.

7.22 *Каковы преимущества использования стёкол для жёстких применений?*

Стекло для «жёстких» применений используется в сенсорах pH с толщиной чувствительной стеклянной мембраны около 1 мм. Таким образом, все заказчики, для которых сенсоры pH являются чересчур хрупкими, могут использовать сенсоры с данным типом стекла. Также это исполнение подходит для едких сред, таких, как щелочные растворы с высоким содержанием солей, или среды с присутствием следовых концентраций HF (фторсодержащие среды с низким pH).

7.23 *Какой сенсор следует выбрать для сточных вод с содержанием нефтепродуктов или маслянистых компонентов?*

Метод pH не подходит для измерения pH в воде с содержанием маслянистых компонентов, так как масло будет образовывать плёнку на pH чувствительной мембране и снижать её чувствительность. Кроме того, масло будет проникать в диафрагму. Следовательно перед измерением образец необходимо подготовить.

Как правило, масло легче воды, так что для подготовки лучше всего использовать метод разделение фаз на основе гравитации. В открытых каналах избегайте измерения на поверхности, и регулярно проводите очистку и диагностику динамического отклика.

7.24 *Можно ли продлить срок службы сенсора pH, используя электрод 225 мм вместо 120 мм?*

Это вполне возможно, так как сенсор 225 мм содержит больше электролита и он будет израсходован за более продолжительное время. С другой стороны механическая поломка более вероятна под воздействием таких факторов, как вибрация или при сборке/разборке.

7.25 Можно ли устанавливать сенсор pH вверх ногами?

Большинство сенсоров pH со стеклянной мембраной нельзя устанавливать вверх ногами. Чтобы скомпенсировать расширение буферного раствора под воздействием температуры, в сенсоре всегда есть соответствующий воздушный пузырь.

Когда сенсор устанавливается вверх ногами, элемент сравнения может потерять контакт с электролитом, и будет окружен воздухом.

Сенсор FU24 Yokogawa можно устанавливать вверх ногами благодаря специальной конструкции и уменьшенному объему воздушного пузыря.

7.26 Предлагает ли Yokogawa не стеклянные pH электроды? Если нет, то почему?

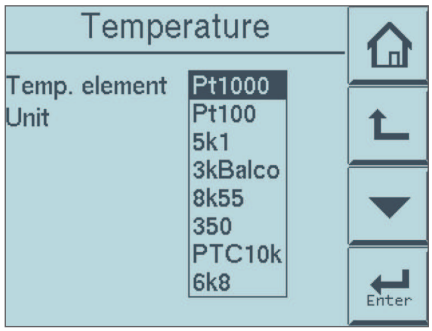
В линейке Yokogawa представлены сенсоры моделей PH3A и PH18, которые относятся к не стеклянным и подходят для использования в регулярных циклах CIP и SIP (очистка и стерилизация на месте).

II. АНАЛИЗАТОРЫ/ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ.

7.27 Почему FLEXA имеет 7 конфигураций термометра сопротивления?

Одной из особенностей EXA и FLEXA является открытая архитектура: одна модель анализатора подходит для всех применений и для всех сенсоров. Очень часто pH сенсоры отличаются друг от друга только типом термометра сопротивления. Наша цель – обеспечить совместимость анализатора Yokogawa с большинством сенсоров pH/ОВП, представленных на мировом рынке.

EXA/FLEXA поддерживает следующие типы термометров сопротивления.



Pt1000, используется Yokogawa в настоящее время

Pt100 используется большинством европейских производителей, таких, как Yokogawa, E&H, MT и Hamilton.

5k1 ранее использовался Yokogawa на японской территории

3k Balco используется производителями США, такими, как ABBTBI и Rosemount

8k55 используется Honeywell-Leeds & Northrup

350 и 6k8 ранее использовались Yokogawa

PTC 10k использовался производителями США, такими, как Inventis-Foxboro.

7.28 Почему двухпроводные анализаторы не имеют подсветки экрана?

Диапазон анализатора с 2-х проводной схемой подключения составляет 4- 20мА при напряжении питания 16 В. Это значит, что мощность составляет всего 4*16= 64 мВт. При использовании связи HART и функции BURN-OUT остаётся только 50 мВт. 50 мВт обеспечивает питание предусилителя, ЦП и экрана. На подсветку просто не хватает.

7.29 Чем отличаются 2-х и 4-х проводные анализаторы? Какой из них выбрать ?

Данная терминология относится только к питанию анализатора, но не к числу проводов. Анализаторы с 4-х проводной схемой подключения имеют отдельные кабели для питания и для передачи показаний. Как минимум, требуется два кабеля для питания и два – для токового выхода анализатора. PH450 имеет два аналоговых и четыре цифровых выхода. Один цифровой вход и, конечно, кабель для подключения сенсора. Поэтому PH450 имеет 6 кабельных вводов. Преимуществом является обеспечение многофункциональности такого прибора, в том числе локальное управление и сигнализация. Для небольших установок, где требуется контроль pH, его использование очень выгодно.

Анализаторы с 2-х проводной схемой подключения имеют один кабель для токового выхода, питания и цифровой связи.

FLXA21 объединяет питание с выходом мА и связью HART®: всего два провода плюс заземление. Преимуществом является безопасность (всего 24В пост. тока) и простота подключения, всего два провода между аппаратной и анализатором. Это удобно для больших установок, когда управление процессом централизовано в системе РСУ.

7.30 Можно ли управлять струйной очисткой через 2-х проводный анализатор?

Это возможно только в комбинации с распределителем PH201. Струйная очистка требует функции удержания сигнала и сигнала начала промывки. PH201 использует специальные цифровые сигналы, передаваемые по мА кабелю, таким образом не может поддерживать протокол связи HART.

PH201 можно также использовать для химической промывки сенсора. PH201 использует цифровой сигнал передаваемый по двухпроводной линии связи, в данном случае связь по протоколу HART также не будет доступна. PH201 предназначен для общего применения и не имеет сертификации CE и CSA.

7.31 Как можно получить второй аналоговый выход с FLXA21 с двумя входами?

С анализатором FLXA21c двумя входами можно использовать HART® конвертер производства P&F для преобразования динамических переменных HART® в токовые или контактные выходы. Полное наименование модели KFD2-HLC-Ex1.D

В меню FLXA21 необходимо выбрать динамические переменные, как SV, TV или QV:

Выберите для FLXA21-pH темп-1; ref imp -1; pH-2; темп-2; ref imp -2; рассчитанное значение; резервирование как пример гибкости конфигурации FLXA21.

Commissioning>Advanced Setup>HART>

7.32 *Можно ли использовать анализатор pH как датчик температуры? Если да, то как?*

Сенсор pH имеет встроенный точный термометр сопротивления для обеспечения термокомпенсации. PH450 позволяет использовать один выход мА для передачи значения температуры. В случае FLXA21 температура может передаваться как динамическая переменная на HART конвертер (см. вопрос №7.31).

Данная информация полезна для диагностики процесса вблизи точки измерения pH, в случае байпаса или экстракции образца, температура является показателем состояния потока, при высокой скорости температура образца имеет большее значение чем при более низкой скорости (когда поток заблокирован). Таким образом температура может использоваться для диагностики.

7.33 *Для чего нужны дифференциальные усилители?*

См. вопрос №7.19.

III. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ (относящиеся к сенсорам и анализаторам) И ОТВЕТЫ:

7.34 *Какая функция анализатора необходима чтобы подключить ионоселективный электрод?*

Необходимы две важные функции. Возможность изменения изопотенциальной точки и возможность создания таблицы концентраций для получения линейного выхода.

7.35 *Можно ли подключить ионоселективный электрод к Flexa ?*

Термин ионоселективный электрод (ISE) не вполне правильный, так как любой ISE также чувствителен и к другим ионам, кроме упомянутого в спецификации. Например, возьмём электрод pNa. Он реагирует на концентрацию ионов натрия, если pH выше pNa на 2 единицы, и в растворе отсутствуют другие ионы солей. Таким образом, правильнее называть его ионочувствительный электрод.
Предположим, что все условия соблюдены, тогда подключим ISE к клемме 1, а электрод сравнения к клемме 2 анализатора FLEXA. Если в качестве примера мы используем сенсор pNa (SM23-AN4), то известно, что ITP (изопотенциальная точка) = 0 (внутренний буферный раствор 1 моль/л NaCl), таким образом необходимо установить ITP как ноль и откалибровать анализатор по 1M раствору (pNa= 0) и 0,01M раствору (pNa= 2). На экране FLEXA отобразятся единицы pH, но следует их читать как pNa вместо pH.

Предположим, что диапазон измерения 1-100 г/л NaCl, и следовательно диапазон выходного сигнала составит -0,22…1,78 pNa/pH. См. вопрос 3.
Теперь воспользуемся режимом концентрации для определения концентрации соли и используем функцию 21 точечной таблицы.

Затем определим шкалу концентраций. Здесь диапазон перевёрнут, так как чем выше значение pNa, тем ниже концентрация, необходимый диапазон 0-100 г/л, что составляет 0-100 ppt (частей на тысячу = г/кг).

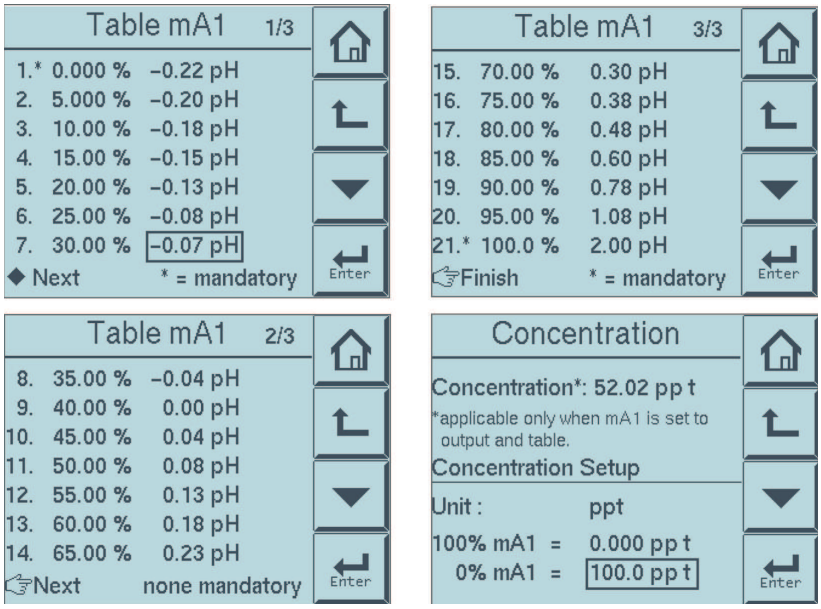


Рисунок 7.35: Функция линеаризации анализатора

IV. ИЗМЕРЕНИЯ:

7.36 Почему измерения в процессе и в лаборатории не совпадают?

Измерения должны совпадать. Если они совпадают, то проблем нет. Если они не совпадают, то, вполне оправдано, поточный анализатор считается «ошибочным», так как в лаборатории используется эталонный метод, а поточный анализатор – средство контроля процесса. В любом случае, если они не совпадают, необходимо определить причину:

1. Точны ли оба анализатора? Чтобы это определить, необходимо их проверить, но не калибровать. Возьмите 2 или 3 свежих буферных раствора и проведите измерения с помощью обоих анализаторов. Не выполняйте никаких настроек. Возьмите лист бумаги, запишите полученные значения и сравните результаты. Если один из них выдает ошибку 0,1 pH или более, то необходимо его откалибровать. После этого необходимо повторить проверку.

2. Обеспечьте измерение с помощью поточного и лабораторного анализаторов в одинаковых условиях: в одной и той же среде при одинаковом давлении и температуре. Допускается проводить измерения в лаборатории при эталонной температуре или выполнять измерения в условиях процесса, но обязательным условием является наличие надлежащей температурной термокомпенсации в поточном анализаторе.

Это можно проверить, путем помещения сенсора в раствор, нагретый до высокой температуры и затем дать образцу остыть до 25 градусов. Если значение PH не изменяется, термокомпенсация работает надлежащим образом. Если pH изменится, необходимо рассчитать отношение ΔpH/Δ°C, и ввести полученный коэффициент в память анализатора (FL)EXA.

3. Необходимо учитывать особенности оборудования. Если оба анализатора имеют погрешность 0,1 pH, то разница в показаниях может достигать до 0,2 pH.

4. Необходимо учитывать особенности процесса. Например, рассмотрим воду для подпитки котла. Это вода сверхвысокой очистки со следами аммиака или морфолина для повышения pH. Данная среда абсолютно небуферная. Таким образом при контакте с атмосферным воздухом диоксид углерода будет абсорбироваться образцом с образованием углекислоты и значение pH уменьшится.

7.37 Какой анализатор рекомендуется использовать в лаборатории?

PH72 – это превосходный выбор для проверки поточного анализатора. Это небольшое устройство с надлежащей точностью, которое позволит выполнить проверку в любых условиях.

7.38 Какова точность анализатора pH?

Как правило, мы говорим, что точность измерения pH зависит от пользователя. При достаточно частом обслуживании можно получить точность 0,05 pH. При обычной частоте - 0,1 pH, а без обслуживания ошибка измерений может достигать 0,5 pH и более. Подробнее см. вопросы 7.36 и 7.37

7.39 Можно ли перенести данные процесса и диагностики в ПК? Как?

Достаточно затруднительно и возможно только при помощи дополнительного устройства типа Field mate и связи по протоколу HART.

7.40 Можно ли одновременно измерять pH и ОВП?

Большинство наших pH сенсоров имеют встроенный элемент электролитического заземления, изготовленного из благородного металла, и его напряжение измеряется независимо от напряжений pH и сравнительного элементов. Таким образом, данный сигнал может быть использован для получения показаний ОВП. Удобство этого решения заключается в том, что имея один сенсор и один анализатор (FL) EXA можно выбрать режим измерения pH и ОВП или только ОВП.

Примечание: Буферность означает, способность растворов слабых кислот или щелочей поглощать некоторое количество кислот или щелочей введенных извне. Например, значение pH раствора карбонатов и фосфатов изменится незначительно при добавлении к нему некоторого количества кислоты. Это принцип pH-буферных растворов, применяемых при калибровки. Небуферный раствор означает, что в растворе нет слабых кислот и при попадании кислоты извне значение pH мгновенно меняется.

V. ОБСЛУЖИВАНИЕ, СЕРВИС И РЕМОНТ:

7.41 *Когда рекомендуется применять автоматическую очистку/калибровку?*

Для высококачественных pH сенсоров обычно достаточно обслуживания 1 раз в месяц. Таким образом нет необходимости в автоматической калибровке пока у пользователя нет доступа к сенсору. Однако, в некоторых процессах сенсор может серьёзно загрязняться, в этом случае есть смысл установить устройство автоматической очистки, такое, как струйная химическая или автовыдвижной фитинг с промывочной камерой.

Использование полностью автоматической системы автокалибровки, вопреки ожиданиям заказчика, приводит даже к увеличению затрат на обслуживание, по сравнению с тем, что требовалось при обычной установке сенсора (без применения системы автокалибровки). Кроме того, система автокалибровки часто бывает недостаточно эффективной. Причиной этого может быть смешивание буферных растворов, недостаточно качественная промывка калибровочной камеры, несвоевременно наполненные емкости с буферными растворами.

7.42 *Какие подробности необходимо выяснить при отказе сенсора pH?*

При отказе сенсора необходимо указать следующие данные: код модели, серийный номер, условия процесса в точке установки, описание отказа, срок службы, срок и условия хранения перед использованием и данные диагностики с анализатора (наклон, потенциал асимметрии, импеданс измерительного электрода, импеданс электрода сравнения).

Затем, в случае если из предоставленных данных понятно, что сенсор необходимо направить на завод-изготовитель для проверки, необходимо тщательно очистить его перед упаковкой, чтобы не подвергать опасности здоровье наших коллег в лаборатории и приложить документ “Декларация о чистоте сенсора”. Также можно указать любую дополнительную информацию, которая кажется вам полезной. Например, результаты проверки, результаты измерений трёх свежеприготовленных буферных растворов с различными значениями pH?

7.43 *Почему показания в процессе неверны, но при этом проверка в буферных растворах правильная?*

Данная проблема является одной из самых распространенных при измерении pH, и причиной является диффузионный потенциал. Если диафрагма сенсора засорена, то электрический контакт между электролитом и процессом будет недостаточный, в результате чего возникнет диффузионный потенциал, который измеряется как ошибка. Химический состав буферных растворов pH отличается от измеряемой среды. Таким образом, когда диафрагма засорена вы компенсируете данную ошибку за счет калибровки в буферных растворах, но не по измеряемой среде. Простой путь подтвердить данное предположение - это проанализировать диагностические данные из анализатора pH. Признаком наличия диффузионного потенциала является высокое значение потенциала асимметрии, и низкое значение наклона.

Другой причиной может служить плохая работа контура заземления. Данная проблемы встречается при использовании сенсора pH без элемента электролитического заземления.

7.44 *Можно ли хранить электрод сравнения в деминерализованной воде?*

Неиспользуемые сенсоры необходимо хранить в растворе, гарантирующем готовность к дальнейшей эксплуатации.

Когда сенсор хранится в деминерализованной воде, солевой раствор (электролит) вымывается через диафрагму электрода сравнения. Таким образом мы не рекомендуем хранить сенсор в деминерализованной воде.

Yokogawa использует тот же раствор электролита в защитном колпачке, что и в электроде сравнения.

Для комбинированных сенсоров мы добавляем немного кислоты, чтобы поддерживать активность стеклянных мембран.

Таким образом, наилучший способ хранения – это наличие защитного колпачка, с которым должен храниться неиспользуемый сенсор.

7.45 *Есть ли особые рекомендации по хранению и транспортировки сенсоров pH?*

Стандартная упаковка предназначена для длительного хранения. Таким образом, если планируется хранить сенсор в течение длительного периода, рекомендуется его хранить в ней.

Большинство проблем, как правило, возникает в зимнее время, когда в местах хранения температура опускается ниже допустимых -10°C. Также сенсоры могут быть повреждены при перевозке самолётом без соблюдения специальных условий хранения.

7.46 *Как часто необходимо калибровать систему измерения pH?*

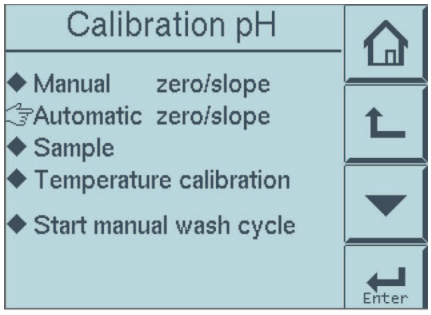
Общее правило заключается в том, что анализаторы необходимо проверять раз в месяц. Калибровка по буферным растворам (после очистки) требуется только тогда, когда проверка показала недостаточную точность. После калибровки проверку необходимо повторить.

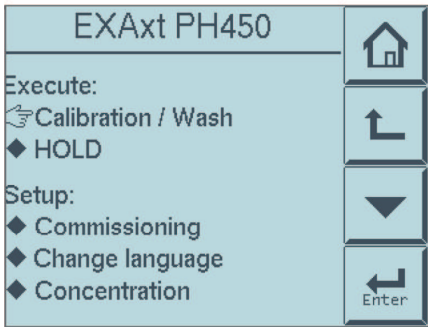
7.47 *Требуется ли калибровка после очистки pH-сенсора?*

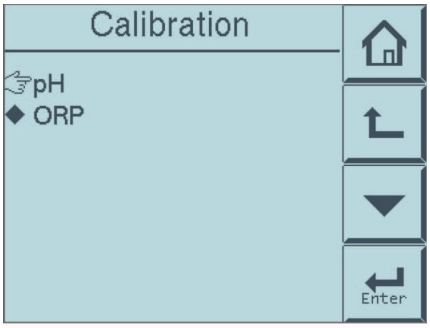
Это широко распространённое заблуждение. Когда необходима очистка сенсора, его требуется только очистить, а калибровка требуется в том случае, если проверка показала неточность показаний.

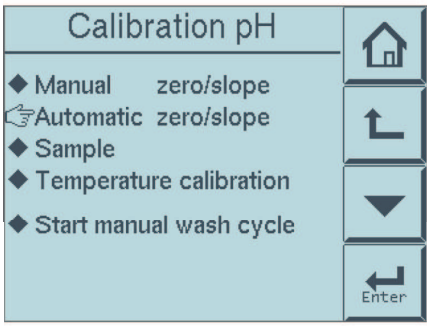
7.48 *Как провести калибровку, чтобы получить точные показания pH и ОВП с одного сенсора?*

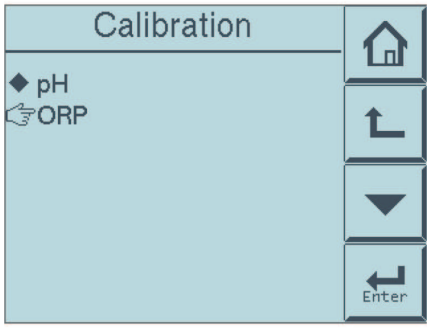
Все анализаторы (FL) EXA имеют независимые процедуры калибровки для pH и ОВП. Таким образом, сначала необходимо калибровать pH с помощью функции автокалибровки с использованием растворов 4.01 и 6.87 pH, затем выполнить ручную калибровку ОВП. Калибровка ОВП, как правило, выполняется по одной точке, но двухточечная калибровка также возможна.

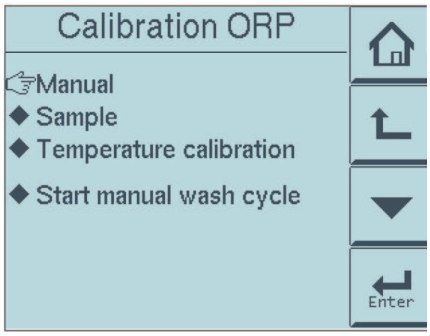












Как правило, для калибровки используется раствор хингидрона, значение ОВП которого зависит от типа электрода сравнения. Необходимо понять, что если pH электрод используется в качестве электрода сравнения, значение pH всегда будет 7.00, так как это и есть эталонное значение pH (88 мВ соответствует элементу сравнения Ag/AgCl в насыщенном растворе, используемом в FU20).
На упаковках доступных в продаже буферных растворов ОВП не указывается значение pH, так что они не могут использоваться для калибровки анализаторов ОВП, в которых сенсор pH используется как электрод сравнения.

7.49 *Какие растворы лучше всего подходит для калибровки?*

Наилучшими являются растворы NIST: 4.01; 6.87; 9.18. Это мировой стандарт, установленный м-ром Бейтсом в NBS много лет назад. Они имеют высокий уровень буферной ёмкости, коэффициент разбавления и минимальный диффузионный потенциал, обеспечивая широкие возможности для применения.
Все другие наборы подходят для некоторых пользователей, но не имеют такого качества и стандартизации.
Буферные растворы 4 и 6.87 являются наиболее устойчивыми и рекомендованы к использованию для калибровки. Растворы с другими значениями рекомендуется использовать для проверки.

Примечание: Более подробную информацию см. в главе 3.8.

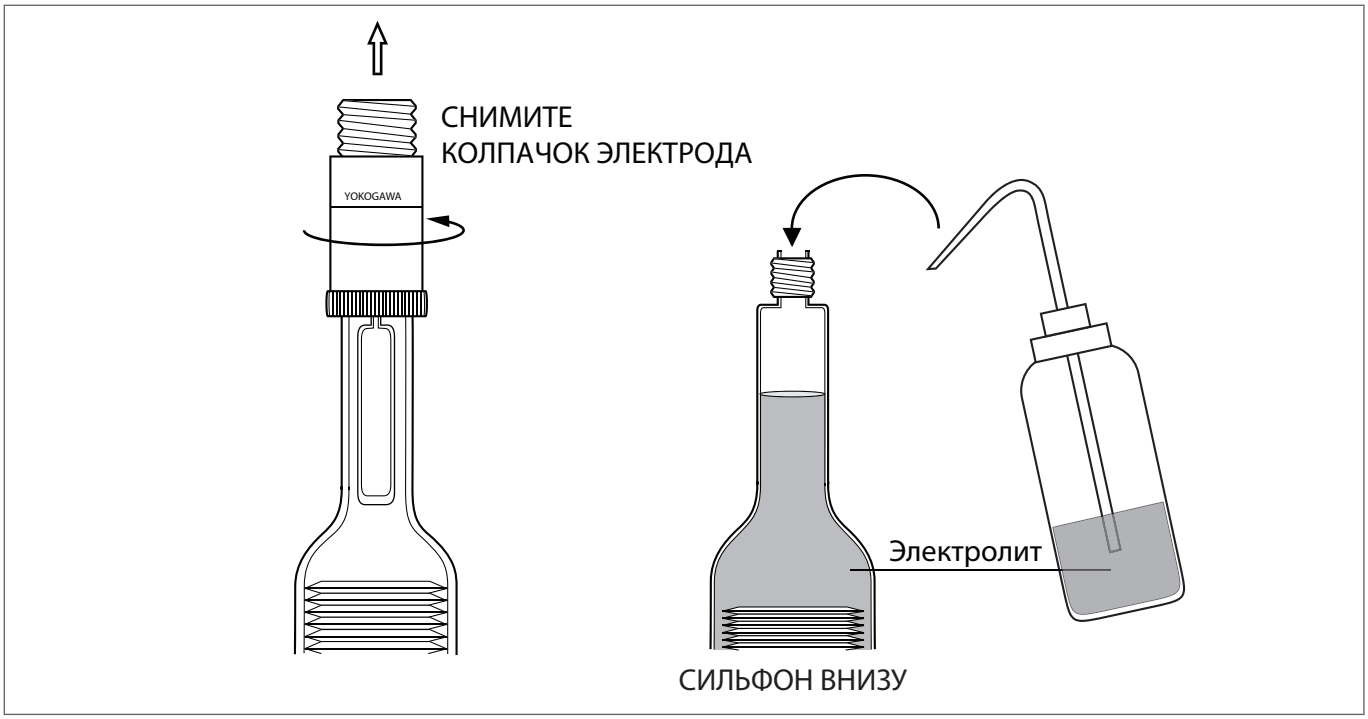


Рисунок 7.50: Заполнение сенсора Bellomatic (SR20(D)-AC32)

7.50. Как заполнить сенсор Bellomatic?

Существует несколько методов, описанных в руководстве и других публикациях. При этом существует самый простой способ, для которого достаточно иметь при себе простой карандаш. Мы исходим из того, что пользователь сохраняет оригинальную упаковку. Сенсор поставляется вместе с резиновой заглушкой, которая изолирует внутреннюю трубку и перед установкой должна быть удалена, но она необходима для пополнения электрода электролитом, поэтому мы настоятельно рекомендуем сохранять ее.

Шаг 1: снимите колпачок электрода: как показано на Рис. 7.50.

Шаг 2: нажмите на резиновую мембрану тупой стороной карандаша и вставьте резиновую заглушку во внутреннюю трубку сенсора Bellomatic.

Шаг 3: вытащите карандаш. Мембрана останется в сжатом положении, пока заглушка будет на месте.

Шаг 4: заполните сенсор соответствующим электролитом, оставив 3 см. сверху.

Шаг 5: установите колпачок электрода.

Как пополнить сенсор Bellomatic раствором электролита? Подробнее см. в руководстве на YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=M9-nUhWBGUM)

Примечания

ПРИЛОЖЕНИЕ 1: ХИМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ

Ответственность за выбор материала лежит на пользователе. В первую очередь следует проверить, из какого материала изготовлены трубы самого процесса.

Данные таблицы следует использовать только в качестве справочного материала, настоящая информация не может гарантировать полную совместимость. В таблице ниже приведены данные о химической стойкости материалов относительно отдельных химических веществ.

Если измеряемая среда представляет собой смесь химических веществ, стойкость материала может отличаться. Рекомендуется сверяться с несколькими таблицами.

		Концентрация и pH		Материал								
	pH Таблица совместимости	W/V (%)	pH (25ºC)	PVC	PVDF	PP	PTFA	316 SS	Ryton	Silicone	Viton	EPDM
Неорганические кислоты	Серная кислота	0.5	1.0	O	O	O	O	X	O	O	O	O
		0.05	2.0	O	O	O	O	X	O	O	O	O
	Соляная кислота	0.4	1.0	O	O	O	O	X	O	O	O	O
		0.04	2.0	O	O	O	O	X	O	O	O	O
	Азотная кислота	0.6	1.0	O	O	O	O	O	O	O	O	O
		0.06	2.0	O	O	O	O	O	*	O	O	O
	Фосфорная кислота	1.0	1.5	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Борная кислота	0.6	5.0	*	O	O	O	*	O	O	O	O
	Углекислота	0.6	3.6	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Хромовая кислота	1.2	0.8	O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Серная кислота	0.8	1.4	O	O	O	O	*	*	O	O	O
Органические кислоты	Уксусная кислота	0.6	2.8	*	*	O	O	*	O	O	*	O
	Муравьиная кислота	0.5	2.3	*	*	O	O	O	O	O	*	O
	Щавелевая кислота	0.9	1.0	*	*	*	O	*	*	O	O	O
	Молочная кислота	0.9	2.4	*	X	O	O	O	O	O	O	O
	Фенол	0.9	5.4	*	O	*	O	O	O	O	*	O
	Монохлоруксусная к-та	0.9	1.8	X	O	O	O	O	*	O	*	O
Щёлочи	Гидроксид кальция	0.21	2.4	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Гидроксид калия	0.5	12.7	O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Гидроксид натрия	0.41	2.9	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Гидроксид аммония	0.5	10.4	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Кислые соли	Хлорид аммония	5		O	O	O	O	X	O	O	O	O
	Хлорид цинка	5		O	O	O	O	X	O	O	O	O
	Хлорид железа (III)	5		O	O	O	O	X	O	O	O	O
	Железо (III нитрат)	5	1.3	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Основные соли	Сульфит натрия	5		O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Карбонат натрия	5	11.8	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Фосфат натрия	5		O	O	O	O	*	O	O	O	O
Нейтральные соли	Хлорид калия	5		O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Сульфат натрия	5		O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Хлорид кальция	5		O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Нитрат натрия	5	8.2	O	O	O	O	*	O	O	O	O
	Хлорид алюминия	5		O	O	O	O	X	O	O	O	O
Окислители	Перикись водорода	1		O	O	O	O	*	*	*	O	O
	Гипохлорит натрия	1	12.5	O	O	*	O	X	*	*	O	*
	Хлорная известь	1		*	O	O	O	*	*	*	O	*
	Дихромат калия	5	4.5	O	O	O	O	*	O	O	O	O
Органич. раство-рители	Спирт	10		O	O	O	O	O	O	O	*	O
	Органические раство-рители и масла (кроме спирта)			*	O	*	O	O	O	*	O	O
	Хлорсодержащий р-тель			X	O	X	O	*	*	*	O	*

O = может использоваться
* = срок службы ограничен
X = не может использоваться

Примечания:
Рекомендации, приведённые в данной таблице, основаны на "однокомпонентных" средах. Проконсультируйтесь дополнительно с технологами.

Таблица 9-2 (из TI 12B07A03-01E)

◎ : Превосходная
○ : Хорошая
△ : Не очень хорошая
X : Непригодная

		Материал держателя				Материал осциллятора ультазвуковой очистки и элемента заземления раствора								Мат-л уплотнит. кольца	Мат-л корпуса электрода				
		Полипропилен				SUS 316				Hastelloy C				Титан				Viton	Ryton				Примечание
		Конц-я	Темп-ра	Оценка		Конц-я	Темп-ра	Оценка		Конц-я	Темп-ра	Оценка		Конц-я	Темп-ра	Оценка			Конц-я	Темп-ра	Оценка		
Неорганические кислоты	Сернистая кислота	100	20	◎		6	30	◎		6	30	○		6	30	◎							
			90	◎																			
	Соляная кислота	5	20	◎		5	30	X		5	30	◎		5	30	◎			5	30	◎		
			80	◎										1	b	X			37	60	○		
											30								37	90	X		
	Хромовая кислота	20	20	△		10	b	○		20	30	○		10	b	◎			20	20	○		
			40	X																			
	Хлороватистая кислота	10	20	◎		14	30	X		15	43	◎		20	40	◎			5	20	○		
			40	○																40	X		
	Бромводор. кислота													40	30	◎		Сильная к-та◎					
	Азотная кислота	10	20	◎		10	30	◎		10	30	◎		10	100	○		Слабая к-та◎	5	20	○		
			80	◎															10	60	X		
	Йодистоводородная кислота	57	20	◎		57	25	X						57	30	○							
			70	◎																			
	Серная кислота	3	20	◎		6	30	◎		5	30	◎		5	30	◎			90	20	◎		
		3	100	◎		5	100	X		5	70	◎		5	100	X			30	90	○		
	Фосфорная кислота	30	60	◎		15	30	◎		5	30	◎		5	30	◎			85	90	◎		
		30	100	△		5	b	◎		5	b	◎		5	60	○							
Щелочь	Аммиачная вода	15	80	◎		10	b	◎		10	b	◎		10	b	◎			15	30	◎		
		15	100	○		28	65	◎		20	65	◎		20	65	◎							
	Гидроксид калия					10	b	◎		10	b	◎		10	b	◎			10	20	◎		
						25	b	◎		25	b	◎		25	b	○			10	90	△		
	Гидроксид калия	20	80	◎		20	30	◎		20	30	◎		20	30	◎		Сильная щелочь X	10	20	◎		
		20	100	◎		20	b	◎		20	b	◎		20	b	◎			10	90	△		
	Гидроокись натрия, гидроксид натрия от 9 до 11 % + хлорид натрия 15 %		100	◎											93	◎		Слабая щелочь △		90	○		
	Карбонат калия					5	b	◎		5	b	◎		5	b	◎			5	b	◎		
						35	b	◎		35	b	◎		35	b	○			35	b	○		
	Карбонат натрия	sat.	100	◎		25	b	◎		25	b	◎		25	b	◎			25	90	◎		
Хлориды	Хлорид цинка					20	b	△		20	b	◎		29	b	◎							
	Хлорид алюминия					25	25	X						10	b	◎							
						25	25	X						25	b	X							
	Хлорид аммония	35	40	◎		25	b	△		25	b	◎		25	b	◎			25	90	◎		
	Хлорид калия					sat.	60	◎		sat.	60	◎		sat.	60	◎			20	90	◎		
	Хлорид кальция	sat.	80	◎		25	b	○		25	b	◎		25	b	◎			25	90	◎		
		sat.	100	◎																			
	Хлорид железа	20	40	◎		30	b	X		30	b	X		30	b	◎			20	60	◎		
			60	◎																			
	Хлорид натрия, 20 % + насыщаемый Cl2 (электролизный раствор)		100	◎			90	X			90	X			90	◎				20	△		
	Морская вода, Хлорид магния		24	◎			24	△							24	◎				24	◎		
		sat.	80	◎		42	b	△		42	b	◎		40	b	◎				80	○		
Сульфаты	Сульфат аммония	5	60	◎		20	b	◎		20	b	◎		20	b	◎			10	90	◎		Под действием кристаллов сульфата аммония полипропилен может иногда корродировать
				◎		sat.	30			sat.	30	◎		sat.	30	◎							
	Сульфат калия					10	b	◎		10	b	◎		10	b	◎			10	90	◎		
	Сульфат натрия					20	b	◎		20	b	◎		20	b	◎			10	90	◎		
Нитраты	Нитрат аммония	Corrsion resistance is good for usual salts.				29	b	◎		20	b	◎		20	b	◎			10	90	◎		
	Нитрат натрия					50	b	◎						50	b	◎							
Прочие	Сульфит натрия					20	b	◎						20	b	◎							
	Перекись водорода					10	30	◎						10	30	◎			10	30	◎		
	Сульфид натрия	30	90	◎		2	60-90	X		2	60-90	△		15	30	◎			5	90	◎		
		20	80	◎																			
	Бихромат калия					10	b	◎		10	b	◎		10	b	◎							
	Сульфид натрия	60	80	◎		10	b	◎						10	b	◎			10	90	◎		
	Бисульфат натрия					10	b	△						10	b	◎							
Газы	Влажный газ хлора		29	○			30	X			30	△			30	◎				20	X		
			40	△																			
			60	X																			
	Морская вода+насыщ. Cl2						95	X			95	△			95	◎							
	Бром										30	◎			30	◎			10	30	X		
	Сульфид водорода						20	◎							20	◎							
	Газ серной кислоты		80	◎											30-90	◎				80	◎		
			100	◎																			

Примечание: символ "b" относится к точке кипения

		Материал держателя			Материал ультразвукового датчика Заземление раствора электрода						Мат-л уплотнит. кольца			Мат-л корпуса электрода			Примеч.
		Полипропилен			SUS 316			Hastelloy C			Титан			Viton			Ryton			
		Конц-я	Темп-ра	Оценка	Конц-я	Темп-ра	Оценка	Конц-я	Темп-ра	Оценка	Конц-я	Темп-ра	Оценка	Конц-я	Темп-ра	Оценка	Конц-я	Темп-ра	Оценка	
Органические вещества	Уксусный альдегид		20	◎	100	30	◎										100	20	○	
	Ацетон	100	20	○	50	25	◎							100	25	X	100	b	○	
					100	110	◎													
	Анилин	100	20	◎																
		100	70	○	100	25	◎										100	90	○	
		100	100	△																
	Эфир	100	20	△	100	25	◎										100	20	◎	
	Этиленгликоль	100	70	◎	100	25	◎													
		100	100	◎																
	Этиловый спирт	96	70	◎	100	b	◎										100	90	◎	
	Метилхлорид	100	20	X	100	25	◎													
	Ледяная уксусная кислота	100	70	◎										100	24	X	100	20	◎	
		100	100	○																
	Глицерин	100	70	◎	100	25	◎													
		100	100	◎																
	Хлорфенол	100	20	◎													100	20	◎	
		100	70	△																
		100	100	X																
	Ксилен	100	20	X													100	20	◎	
	Хлорбензол	100	20	X																
		100	100	X																
	Хлороформ	100	20	X	100	b	◎	100	b	◎	100	b	◎				100	90	△	
	Диоксан	100	20	◎																
		100	70	△																
		100	100	X													100	90	◎	
		100	20	◎																
	Дихлорэтан	100	70	X																
	Этилацетат	100	20	◎	100	105	◎										100	90	○	
		100		△																
	Четыреххлор. углерод	100	20	X	90	b	△				90	b	◎	100	24	X				
	Трихлорэтилен	100	20	X	100	b	○	100	b	◎	100	b	◎				100	90	X	
	Толуол	100	20	X								145	◎				100	90	◎	
	Бензофенон																			
	Бензоальдегид	100	20	◎																
		100	70	○													100	20	△	
		100	100	X													100	90	X	
	Бензиловый спирт бензола	100	20	◎	100	30	△				100	30	○	100	25	○	100	90	◎	
				◎																
	Формальдегид	10	70	◎	37	b	◎	37	b	◎	37	b	◎							
		10	100	◎																
	Метилнафтелен			◎																
	Метилэтилкетон	100	20	○													100	90	◎	
			70	△																
	Метиловый спирт	100	20	◎	100	25	◎										100	25	◎	
	Нитробензол	100	20	◎													100	90	X	
		100	70	○																
		100	100	X																
	Молочная кислота	100	20	◎	10	b	◎				10	b	◎							
		100	70	△																
		100	100	X																
	Фенол	100	20	◎	95	30	◎	95	30	○	95	30	◎				100	90	△	
		100	20	◎																
		100	100	○																
	Бензоновая кислота	100																		
	Моторное масло	100	20	◎													100	20	◎	
		100	70	○																
		100	100	△																
	Нефтяной эфир	100	20	◎													100	20	○	
	Керосин	100	20	○								101	◎				100	20	○	
		100	70	X																
	Винная кислота	10	40	◎	50	100	△	50	100	△	50	100	◎							
		10	60	○																
		10	60	△																
	Масла и жиры	100	70	◎	100	25	◎	100	180	◎	100	180	◎							
	Сероуглерод	100	20	X	100	25	◎							100	25	◎				

Примечание: символ "b" относится к точке кипения

9.2 Ссылка на веб-сайт.

Более подробную информацию смотрите на сайте:
http://www.coleparmer.com/Chemical-Resistance

Примечания

ПРИЛОЖЕНИЕ 2: ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Активность

Активность – это мера количества химически активных ионов среди всех ионов в растворе определённой концентрации. Это означает, что участие ионов в химической реакции определяется не только их концентрацией, но и присутствием других ионов в растворе. В концентрированных растворах активность ионов значительно ниже общей концентрации.

Коэффициент активности

Коэффициент активности (f) – это отношение активности к общей концентрации вещества в растворе.

$$f = \frac{\text{активность}}{\text{общая концентрация}}$$

Анионы

Анионы – это ионы с отрицательным зарядом, например, Cl^-, NO_3^-, OH^-.

Потенциал асимметрии (E_{asy})

Потенциал, возникающий при несимметричной системе сравнения, из-за различной структуры внутренней и внешней сторон pH чувствительной мембраны, и при наличии диффузионного потенциала. Потенциал асимметрии компенсируется с помощью калибровки.

Автоматическая термокомпенсация

Автоматический контроль чувствительности анализатора для компенсации воздействия температуры на систему электродов.

Примечание: Термокомпенсация не компенсирует влияние температуры на сам процесс.

Буферная ёмкость

Буферная ёмкость выражается количеством ммоль эквивалент нормальной соляной кислоты, которое требуется добавить к буферному раствору объемом 1л чтобы понизить значение его pH на 1 при 25°C или, как вариант, количество ммоль нормального раствора гидроксида натрия, необходимое, чтобы повысить pH 1 литра буферного раствора на 1 pH при 25°C.

Буферный порошок

Буферный порошок – это точно взвешенное количество солей, смесь которых при растворении в определенном количестве деминерализованной воды образует буферный раствор с постоянным значением pH.

Буферный раствор

Буферный раствор – это раствор с постоянным и точно определённым значением pH. Использование такого раствора необходимо для определения любых отклонений измерительной системы и для точной калибровки. Важнейшим свойством буферного раствора является то, что его значение pH остаётся постоянным при разбавлении его водой, кислотой или основанием.

Каломель

Каломель – это нерастворимая соль (Hg_2Cl_2), применяется для изготовления электрода сравнения.

Концентрация

Концентрация раствора определяется количеством вещества, растворённого в определённом объёме раствора.

Единицы концентрации

г на *литр* (или кг/м3)
Вес в граммах на литр раствора.
Грамм (г) на килограмм (кг)
Вес в граммах на килограмм раствора.
мг на кг
Вес в миллиграммах на килограмм раствора.

Примечание: Чаще всего выражается как p.p.m. (частей на миллион).

мкг на кг
Вес в микрограммах на килограмм раствора.

Примечание: Чаще всего выражается как p.p.m. (частей на миллион).

Моль на литр или моль.
Вес в граммах, соответствующий молекулярному весу на литр раствора.
Моль на кг или моль
Вес в граммах, соответствующий молекулярному весу на килограмм раствора.
Массовая доля
Вес растворённого вещества на 100 грамм раствора.

Диафрагма

Диафрагма – это часть электрода сравнения, с помощью которой обеспечивается контакт между элементом сравнения и измеряемой средой. Наиболее распространёнными являются следующие типы диафрагм:

- Пористая керамическая
- Пористая тефлоновая
- Стеклянная пустотелая капиллярная

Величина разбавления

Величина разбавления буферного раствора – это изменение величины pH, которое происходит при разбавлении раствора равным объёмом воды.

Двухвалентный ион

Двухвалентный ион – это ион с двумя зарядами, положительными или отрицательными.

Примеры:

$AB \leftrightarrow A+B$

$K= [A]\bullet[B]/[AB]$

Диссоциация

Диссоциация – это распад молекулы вещества на положительный и отрицательный ионы.

Константа диссоциации (K)

Отношение числа диссоциированных ионов вещества к концентрации недиссоциированных молекул.

Электролит

Электролит – это вещество, способное диссоциировать на ионы в водном растворе. Слабые электролиты частично диссоциируют[1)]. Сильные электролиты диссоциируют почти полностью. Растворы электролитов проводят ток, сила которого пропорциональна количеству положительных и отрицательных ионов. Данное свойство используется для получения малого диффузионного потенциала.

Заполняющая жидкость

Заполняющей жидкостью часто называют электролит.

Стеклянный электрод

Стеклянный электрод – это ионоселективный электрод, выполненный из ионочувствительного стекла. Стеклянные электроды предназначены для измерения ионов натрия, калия и водорода.

Гидратация

Гидратация – это присоединение ионов к молекулам воды.

Константа ионизации

См. константу диссоциации.

Ионная сила

Сила ионов в растворе определяется их концентрацией в растворе и их природой. Ионная сила определяет активность каждого иона в растворе.

В уравнении сила ионов:
C = концентрация
Z = квадрат заряда иона.

Ионоселективный электрод

Ионоселективный электрод – это электрод, способный генерировать электрический потенциал, пропорциональный логарифму активности иона.

Изотермическая точка

Изотермическая точка стеклянного электрода – это теоретическая точка пересечения линии зависимости мВ/pH с осью pH при различных температурах. Выбор электролита стеклянного электрода определяет положение этой точки. Как правило, эта точка соответствует pH 7 и 0 мВ.

Примечание: Положение изотермической точки важно для точной температурной компенсации системы электродов.

Одновалентность

Одновалентный ион имеет один положительный или отрицательный заряд (пример: H^+, Na^+, Cl^- и т.д.).

Уравнение Нернста

Данное уравнение используется для определения потенциала ионоселективного электрода.

$$E=E_0 + RT/nF \cdot \ln A$$

E = электродный потенциал
R = универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль K)
T = абсолютная температура,°K
n = число электронов
F = постоянная Фарадея (96493 Кулон) ln = 2,303 log (логарифм)
A = активность иона
E0 = стандартный электродный потенциал

Коэффициент Нернста

Коэффициентом Нернста обычно называют комбинацию постоянных в уравнении Нернста.

RT/nF x 2,303 = (8,314 x 278)/(1 x 96493) x 2,303 = 0,0591

pH электрод

Ионоселективный электрод для измерения активности водорода в растворе.

pH анализатор или pH метр

Электронное устройство, преобразующее разность потенциалов между электродом pH и электродом сравнения в стандартный выходной сигнал.

Поляризация

Поляризация стеклянного электрода возникает при его использовании в сочетании с измерительным прибором со слишком низким импедансом входного контура и при протекании избыточного тока через pH чувствительную мембрану.

Поливалентность

Поливалентный ион – это ион с более чем двумя положительными или отрицательными зарядами, например, PO_4^{3-}, Cr^{6+}, Fe^{3+}.

Электрод сравнения

Электрод сравнения используется в сочетании с ионоселективным электродом. Его функция заключается в генерации устойчивого потенциала, независимого от состава измеряемой среды.

Элемент сравнения

Элемент сравнения – это сочетание металла, нерастворимой соли этого металла и электролита. Элемент сравнения используется в стеклянном pH электроде и электроде сравнения.

Время отклика/реакции

Время отклика стеклянного электрода – это время, в течение которого он реагирует на ступенчатое изменение pH. Как правило, время реакции определяют как время, необходимое для достижения 63% от конечного значения pH при его ступенчатом изменении.

При рабочих условиях время реакции измерительной системы зависит от различных факторов, в том числе положения электрода в потоке процесса, используемого электрода сравнения и т.д., и, следовательно, указанное время не всегда может соответствовать реальному.

Коэффициент селективности

Это количественная характеристика избирательности электрода. Чем меньше коэффициент, тем выше избирательность электрода к ионам, для которых он предназначен.

Чувствительность

Чувствительность стеклянного pH электрода определяется напряжением выхода в мВ при изменении на 1 pH. Теоретически чувствительность pH электрода составляет 59,16 мВ при 25°C.

Стандартный раствор

См. буферный раствор.

Произведение растворимости

Произведение растворимости электролита – это произведение концентрации ионов в насыщенном растворе.
Пример:
Произведение растворимости

$$AgCl = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Сильное основание

Сильное основание – это основание, которое полностью диссоциирует:

$$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$$

Сильная кислота

Сильная кислота –это кислота, которая полностью диссоциирует:

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$$

Кривая титрования

Кривая титрования – это кривая pH, полученная при добавлении количества вещества к предопределённому количеству реагента, необходимого для нейтрализации измеряемого образца.

Хлорид серебра

Хлорид серебра (AgCl) - это нерастворимая соль, используемая в элементах сравнения стеклянного электрода и электрода сравнения.

Соляной мостик

Соляной мостик используется в процессах, где электролит электрода сравнения реагирует с компонентами измеряемой среды. Соляной мостик – это барьерный раствор, совместимый с технологической средой.

Слабое основание

Слабое основание – это основание, частично диссоциирующее на ионы.

Пример:

$$Cu(OH)^2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-$$

Слабая кислота

Слабая кислота – это кислота, частично диссоциирующая на иона.

Пример:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3: ОПРОСНЫЙ ЛИСТ

Данные о заказчике/Общие					
Проект			**№ запроса:**		
Заказчик			**Позиция:**		
Контактное лицо			**Отдел:**		
Город			**Улица:**		
Телефон			**Факс:**		
e-Mail					
Конечный получатель			**Срок доставки**	Месяц:_____ Год :_____	
Требуемая документация (Сертификация и т.д...)			**Требуемые услуги**	ПНР ☐ Yes ☐ No Обучение: ☐ Yes ☐ No	
УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА					
Отрасль промышленности	☐ Энергетика	☐ Химия	☐ Нефтехимия	☐ Вода/сточные воды	
	☐ Нефть/газ	☐ Целлюл./бум.	☐ Фармацевтика	☐ Пищевая	☐ _____
Измеряемые параметры	☐ pH	☐ ORP	☐ контакт. SC	☐ индикатив. SC	☐ Раствор O2
Название процесса			**Название установки**		
Измеряемый диапазон			**Применение**		
Режим работы	☐ Периодический	☐ Непрерывный	☐ Мониторинг	☐ Контроль	☐ _____
Очистка	☐ Химическая	☐ Паровая	☐ Вода	☐ Горячая вода	☐ _____
Возможные проблемы	☐ Загрязнение	☐ Отравление	☐ Налипание	☐ Истирание	☐ _____
Рабочий диапазон	Мин:	Норм:	Макс:		
Температура	Мин:	Норм:	Макс:		
Давление	Мин:	Норм:	Макс:		
Расход	Мин:	Норм:	Макс:		
Проводимость	Мин:	Норм:	Макс:		
Концентрация	Состав (в %):				
	Твёрдые вещества (тип):				
	Органические вещества (тип):				
	Неорганические вещества (тип):				
Установочные данные					
Установка	☐В помещ.☐ Вне помещ. Окр. темп.:_____ Класс опасности:_____ IP:____				
Тип монтажа	☐ В потоке	☐ В байпасной линии	☐ открытый резервуар	☐ закрытый резервуар	☐ У линии
Тип держателя	☐ В трубу	Проточный ☐ Т-образный ☐ камера	Погружной ☐ с шар. поплавком ☐ без шар. поплавка	Выдвижной ☐ ручной ☐ автоматич.	☐ _____
Данные о процессе	Подкл.к процессу (резьба/фланец _____ Глубина погруж./вставки: _____			Монтаж: ☐ Вверху ☐ Сбоку	
Тип системы очистки	☐ Струйный	☐ Щётка	☐ Химич./спрей	☐ Ультразвук	☐ _____
Смачиваемые детали (Фитинги/упл. кольцо)	☐ 316SS	☐ Титан	☐ PVDF/PTFE	☐ PVC	☐ PP
	☐ Силикон	☐ Витон	☐ EPDM	☐ Калрез	☐ _____
Анализатор	☐ Non Ex ☐ Искробез.☐ Невосплам. | Сертификация: _____			Расст. до сенсора: _____	
	☐ 2 пров. | ☐ 4 пров.(24- 30 BDC) ☐ 4 пров.(80- 240 BAC) | ☐ 4-20 мА/Hart ☐ PB ☐ FF				
Примечания:					

Примечания

Примечания

YOKOGAWA

КОРПОРАЦИЯ YOKOGAWA ELECTRIC

Центральный офис
2-9-32, Nakacho, Musashino-shi, Tokyo, 180-8750 JAPAN (Япония)

Торговые филиалы
Нагоя, Осака, Хиросима, Фукуока, Саппоро, Сендай, Ичихара, Тойода, Каназава, Такамацу, Окаяма и Китакюсю.

YOKOGAWA CORPORATION OF AMERICA

Центральный офис
2 Dart Road, Newnan, Ga. 30265, U.S.A. (США)
Телефон: 1-770-253-7000
Факс: 1-770-254-0928

Торговые филиалы
Чэгрии-Фоллс, Элк-Гроув-Виллидж, Санта-Фе-Спрингс, Хоуп-Вэлли, Колорадо, Хьюстон, Сан Хосе

YOKOGAWA EUROPE B.V.

Центральный офис
Databankweg 20, Amersfoort 3812 AL, THE NETHERLANDS (Нидерланды)
Телефон: 31-334-64-1611 Факс 31-334-64-1610

Торговые филиалы
Маарсен (Нидерланды), Вена (Австрия), Завентем (Бельгия), Ратинген (Германия), Мадрид (Испания), Братислава (Словакия), Ранкорн (Соединенное Королевство), Милан (Италия).

YOKOGAWAAMERICA DO SUL S.A.
Praca Acapuico, 31 - Santo Amaro, Sao Paulo/SP - BRAZIL (Бразилия)
Телефон: 55-11-5681-2400 Факс 55-11-5681-4434

YOKOGAWA ELECTRIC ASIA PTE. LTD.

Центральный офис
5 Bedok South Road, 469270 Singapore, SINGAPORE (Сингапур)
Телефон: 65-6241-9933 Факс 65-6241-2606

YOKOGAWA ELECTRIC KOREA CO., LTD.

Центральный офис
395-70, Shindaebang-dong, Dongjak-ku, Seoul, 156-714 KOREA (Южная Корея)
Телефон: 82-2-3284-3016 Факс 82-2-3284-3016

YOKOGAWA AUSTRALIA PTY. LTD.

Центральный офис (Сидней)
Centrecourt D1, 25-27 Paul Street North, North Ryde, N.S.W.2113, AUSTRALIA (Австралия)
Телефон: 61-2-9805-0699 Факс: 61-2-9888-1844

YOKOGAWA INDIA LTD.

Центральный офис
40/4 Lavelle Road, Bangalore 560 001, INDIA (Индия)
Телефон: 91-80-2271513 Факс: 91-80-2274270

ООО «ИОКОГАВА ЭЛЕКТРИК СНГ»

Центральный офис
Грохольский пер.13, строение 2, 129090 Москва, РОССИЯ
Телефон: (+7 495) 933-8590, 737-7868, 737-7871
Факс (+7 495) 933- 8549, 737-7869
URL: http://www.yokogawa.ru
E-mail: info@ru.yokogawa.com

Отпечатано в России
Под редакцией Н.А.Поначевной

Все права сохранены. Авторское право © 2014 Yokogawa Electric Corporation

YOKOGAWA