



A Yokogawa Commitment to Industry  
**vigilance**<sup>™</sup>

# Introduction pH

May 2007

**Yokogawa Europe BV**



# pH

## Basic and theory



- ⇨ Что такое pH ?
- ⇨ Как осуществляется измерение pH : ЭС и измерительный электрод
- ⇨ Зачем нужна температурная компенсация
- ⇨ Yokogawa выбор электродов
- ⇨ Sensor Diagnostics of our analyzer(s)
- ⇨ On-line and in-line measurement

\_\_\_\_\_ +  
pH test



## ❖ Что такое pH ?

❖ Измерение количества  $H^+$  и  $OH^-$  ионов

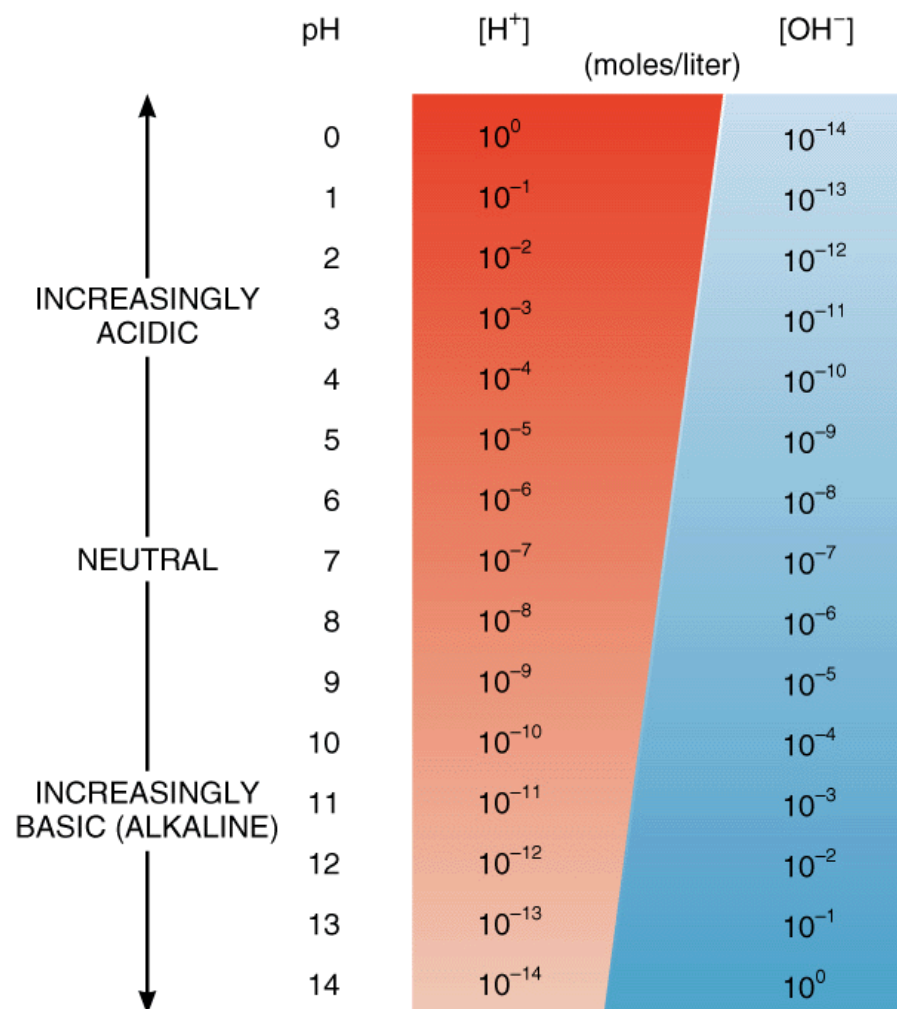


❖  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l молекул воды

будут диссоциированы

❖ Добавление  $H^+$  или  $OH^-$

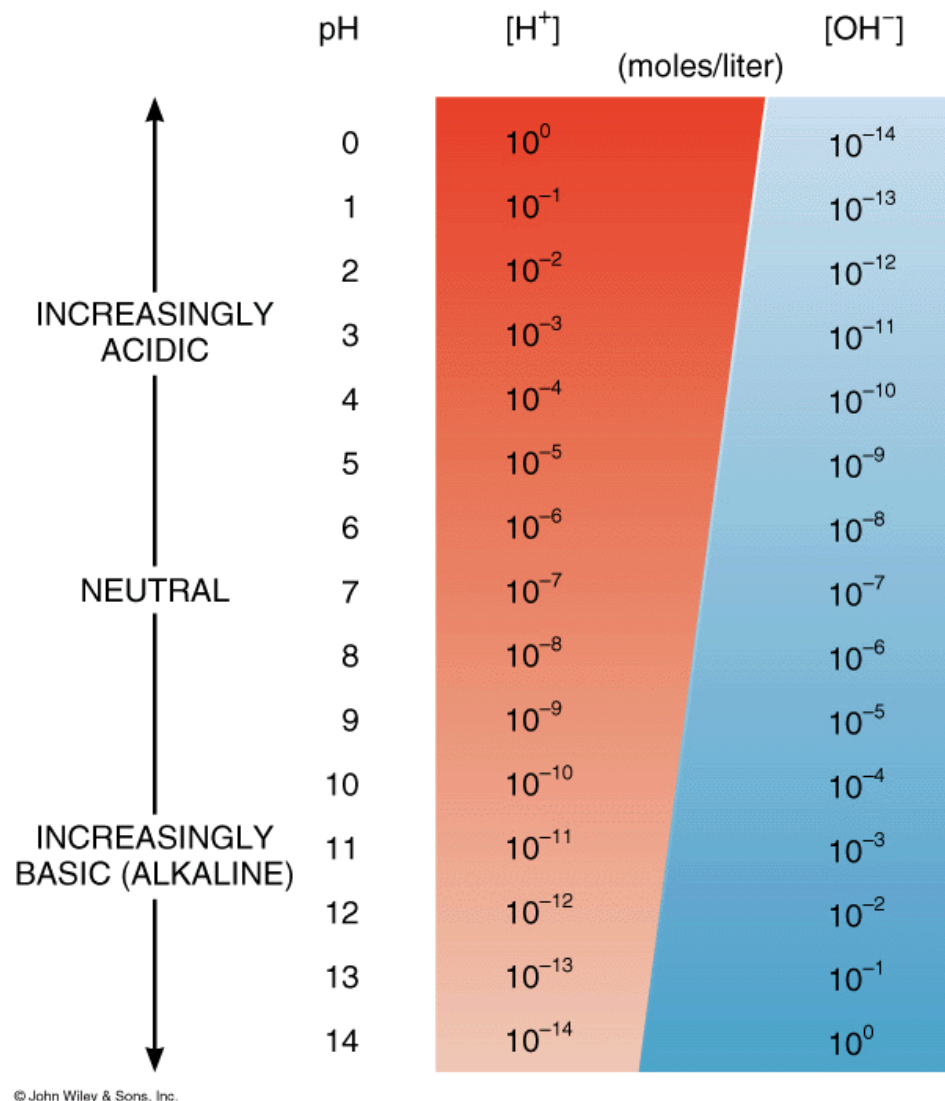
изменяет этот баланс



© John Wiley & Sons, Inc.

# Что такое pH ?

- ⇒  $pH = -\log [H^+]$
- ⇒  $pH = -\log [1 \cdot 10^{-7}] \rightarrow pH = 7$
- ⇒  $pOH = -\log [1 \cdot 10^{-7}] \rightarrow pOH = 7$
- ⇒ pH чистой воды = 7 @ 25°C
- ⇒ pH чистой воды = 6.92 @ 35°C
- ⇒ Измерение кислотности и щелочности растворов

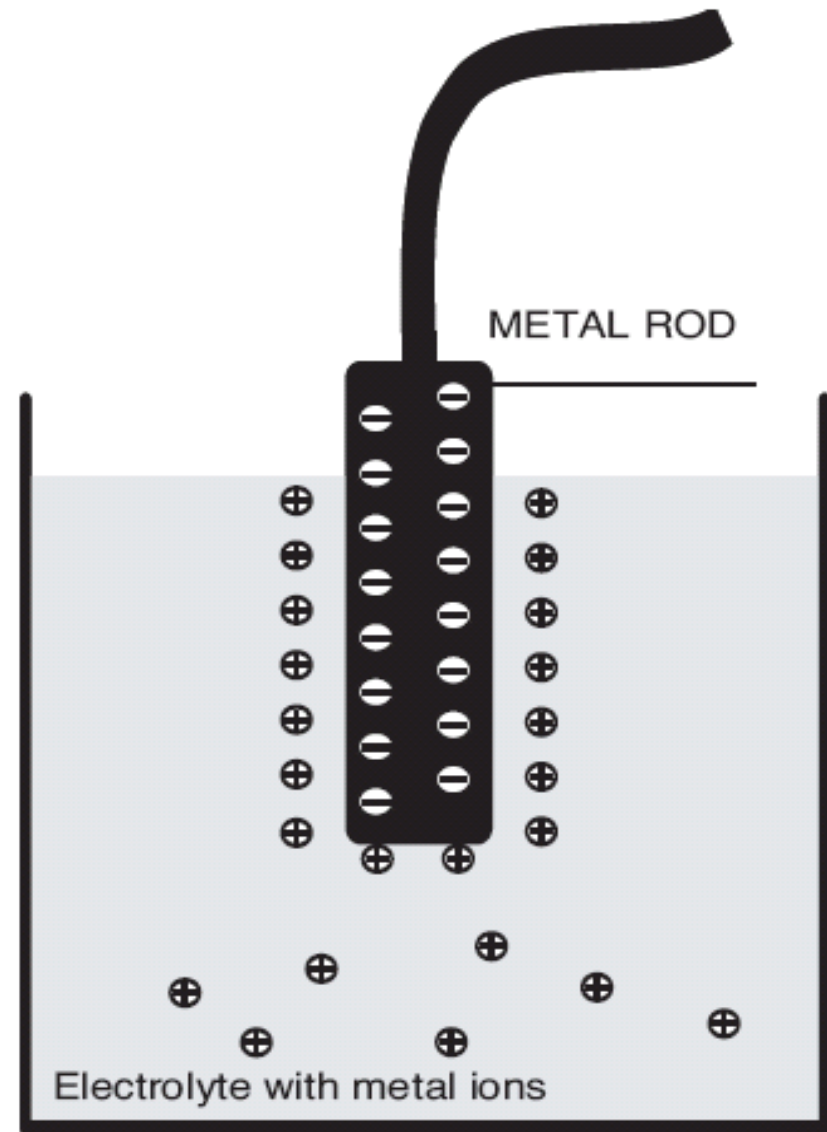


# pH растворов

<b>Кислые</b>	4% HCl	<b>pH</b>	
	0,4 % HCl	<b>0</b>	
	0,04 % HCl	<b>1</b>	
	0,004 % HCl	<b>2</b>	
		<b>3</b>	
		<b>4</b>	
		<b>5</b>	
		<b>6</b>	
<b>Нейтральные</b> pure water		<b>7</b>	
		<b>8</b>	
		<b>9</b>	
		<b>10</b>	
		<b>11</b>	
		<b>12</b>	
		<b>13</b>	
	4 % NaOH	<b>14</b>	
<b>Щелочные</b>		<b>pH</b>	



- ⇒ Metal bar in solution
- ⇒ Ions will dissolve in solution  
$$M \leftrightarrow M^{n+} + n \cdot e$$
- ⇒ Balance after some time
- ⇒ More H<sup>+</sup> ions in the solution,  
Larger potential difference will  
be between the liquid and  
sensor



# Уравнение NERNST ?????

- ⇨  $E = E_0 + R \cdot T / F \cdot \ln (M^{n+} / M)$  volt
- R = газовая постоянная
  - F = число Фарадея
  - N = число электронов
  - $[M^{n+}]$  = концентрация ионов металла
  - T = абсолютная Absolute temperature (Kelvin)
  - $E_0$  = нормальный потенциал

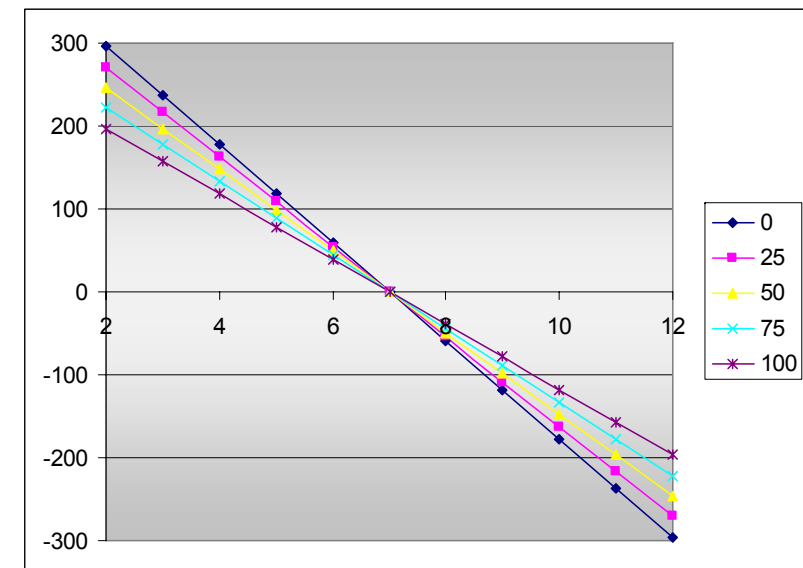


⇨  $E = E_0 + 0.059 \cdot \ln (H^+)$  volt

⇨ Разность потенциалов между электродом и раствором.

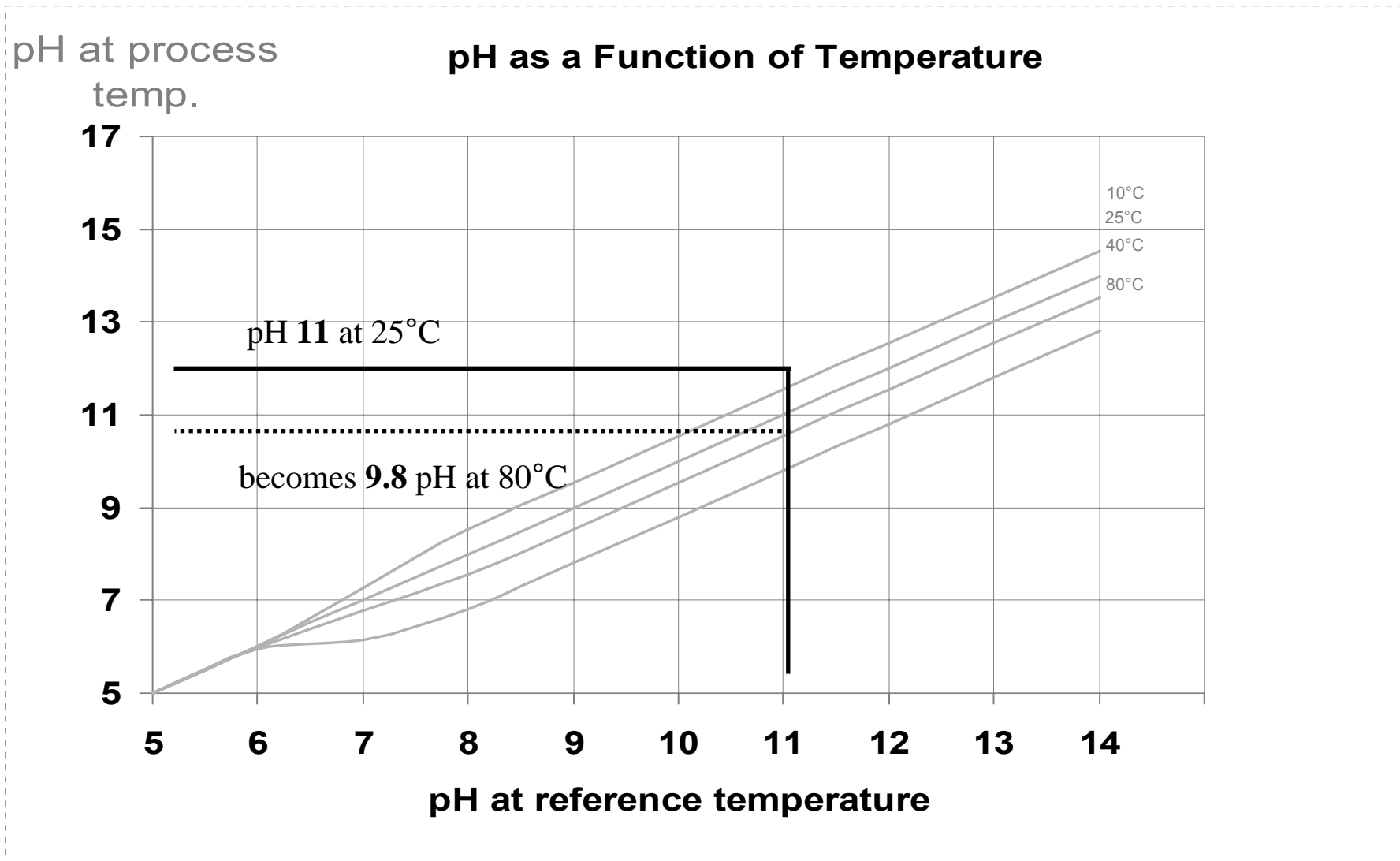
**Slope @ 20°C = 58.16 mV/pH**

**Slope @ 25°C = 59.16 mV/pH**

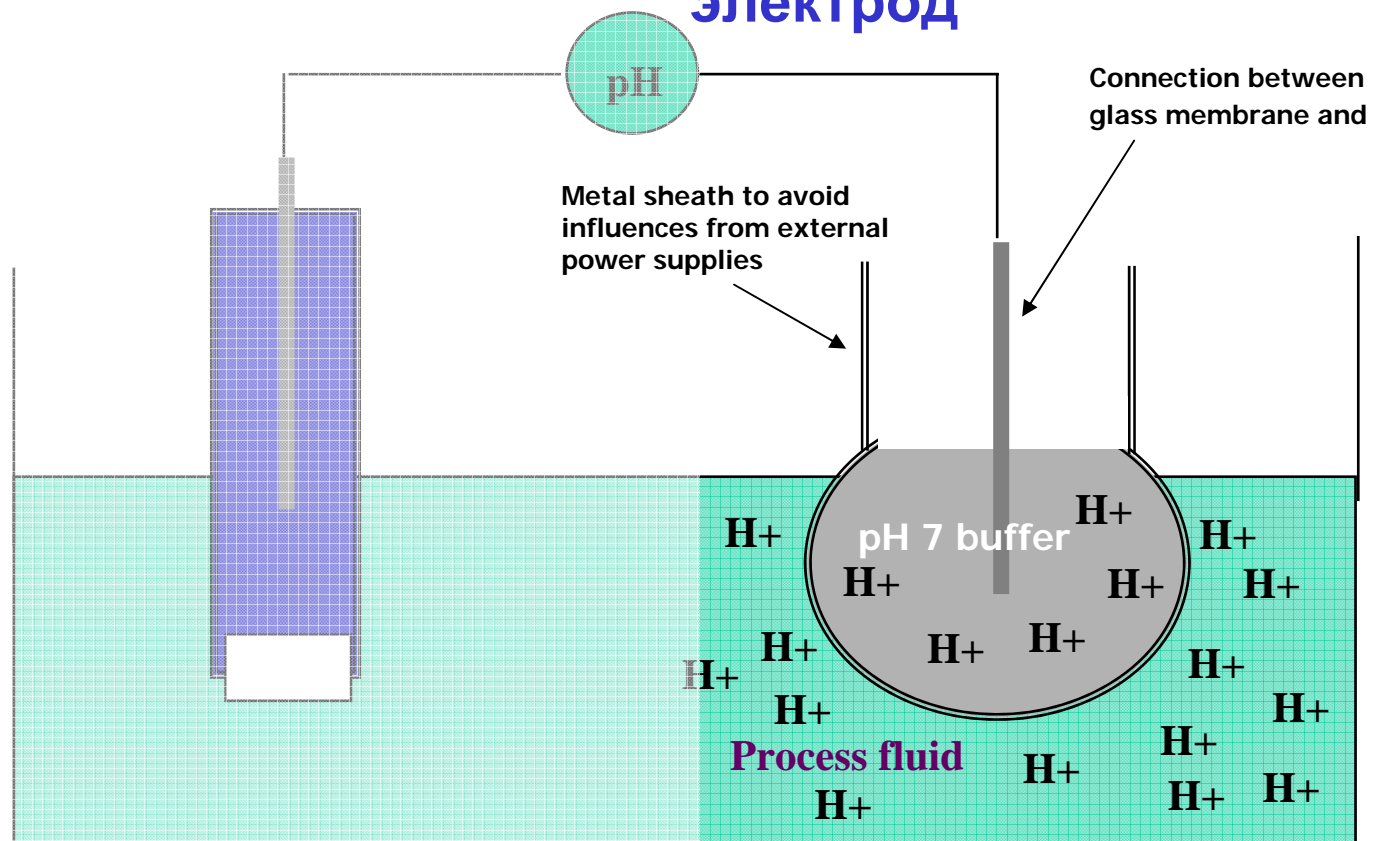




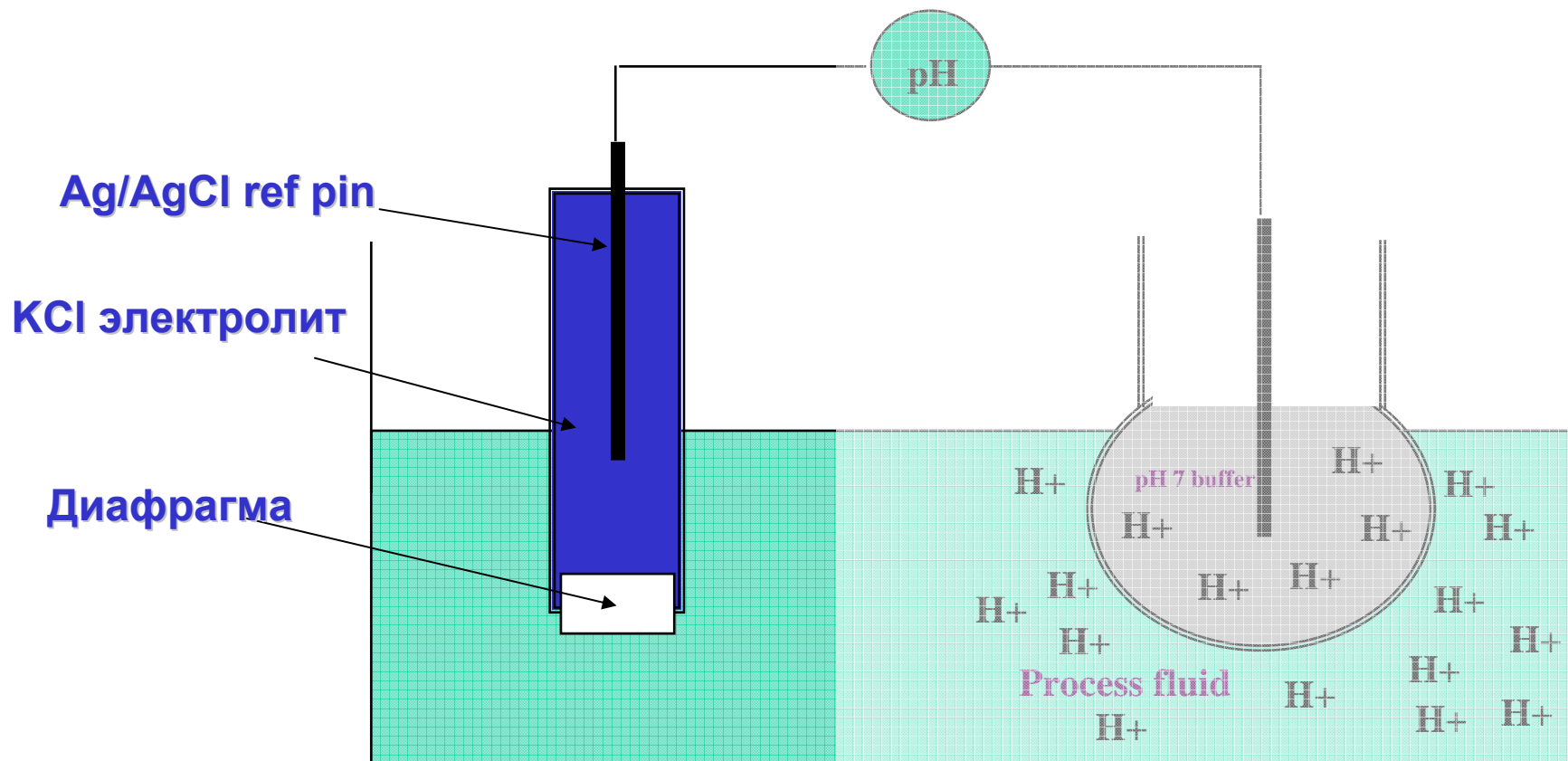
# pH reading is temperature dependant

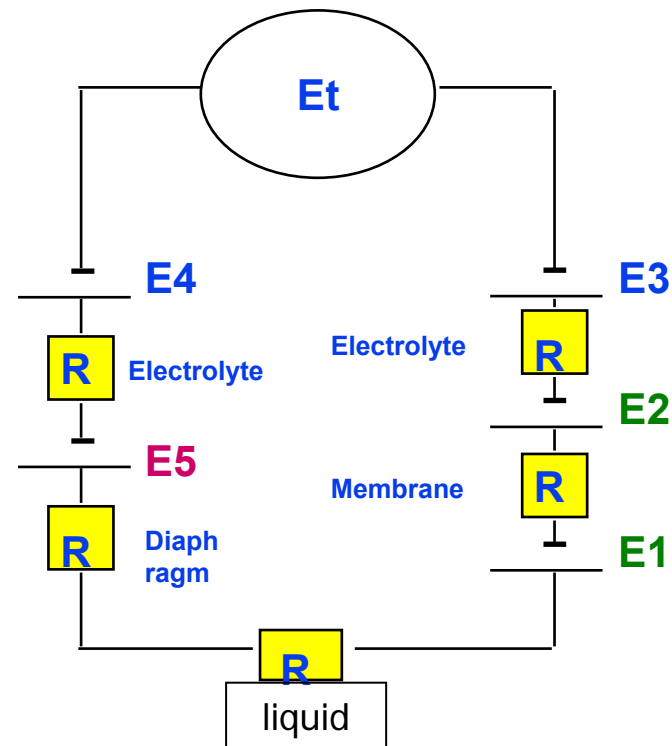
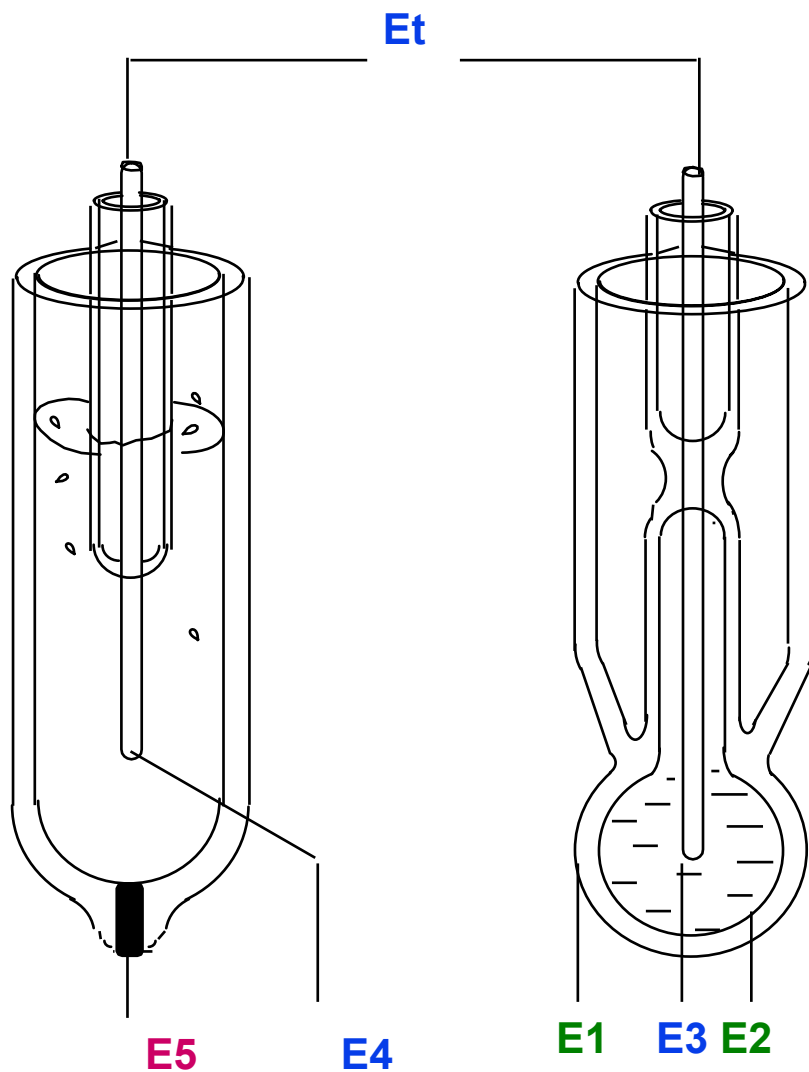


## Стеклянный pH электрод



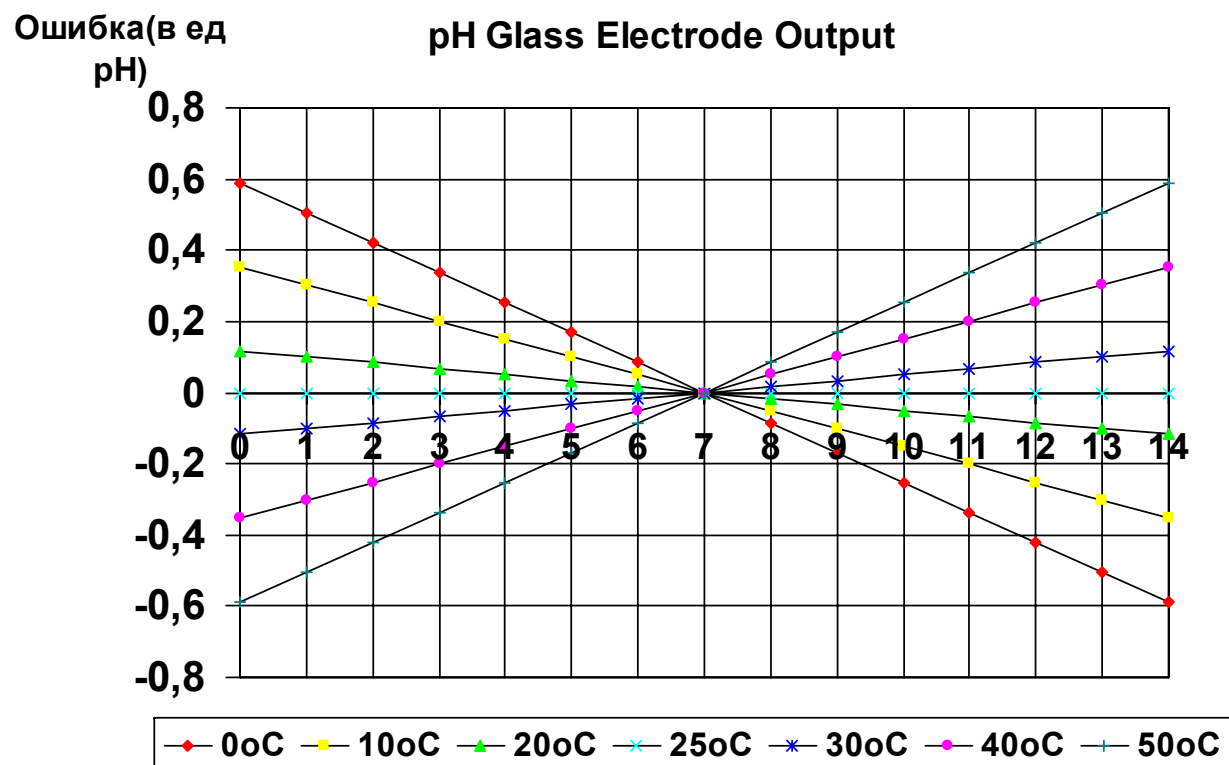
## Электрод сравнения





- E1** = E между стеклом и процессом
- E2** = E между электролитом в СЭ и внутренней пов-тью СМ-ны
- E3** = E между внутренним ЭС и электролитом
- E4** = E между внутренним ЭС электрода сравнения и электролитом
- E5** = E жидкостного соединения ~ 0mV

- At pH 7 the potential is 0 mV
- At pH 0 or 14 + / - 414 mV



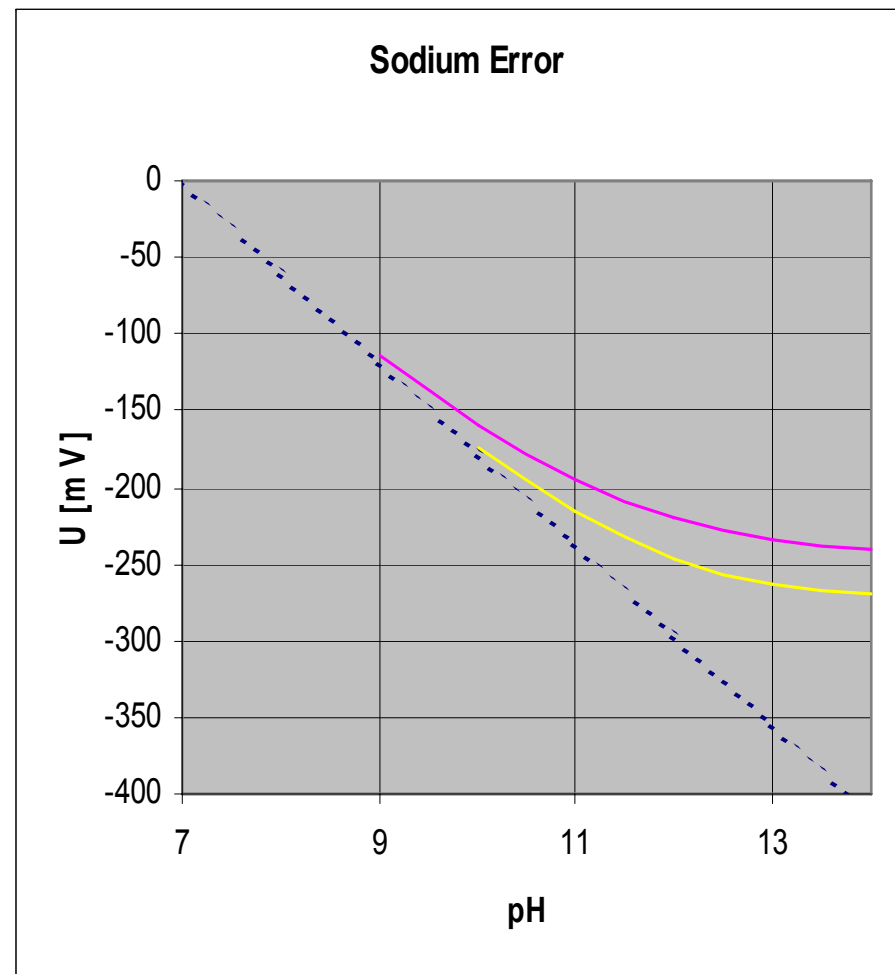
## ❖ Why process temp.compensation ?

- ❖ Many pH control applications suffer severely from temperature fluctuations
  
- ❖ Application specific temperature coefficient improves
  - Production yield
  - Product quality
  - Peace of mind for maintenance and process engineers



## ❖ Что такое щелочная ошибка ?

- ❖ Когда анализатор показывает pH=12, это значит  $[H^+] = 10^{-12}$
- ❖ Фактически меньше  $[H^+]$ , т.к.  $Na^+$  действует как  $H^+$
- ❖ Значит pH должно быть даже выше, чем потенциал.



# ❖ pH стеклянные сенсоры

- ❖ Тип стекла
  - G стекло ниже 70 °C
  - L стекло выше 70 °C (непрерывно)

- ❖ Bulb форма
  - 4 “чистые” применения
  - 6 “грязные” применения

- ❖ Тип ЭС
  - Ag/AgCl

SM21 □ - □ □ □

**Membrane shape**

- 2 = Ball (light application)
- 4 = Ball (shockproof)
- 6 = Dome (heavy duty)

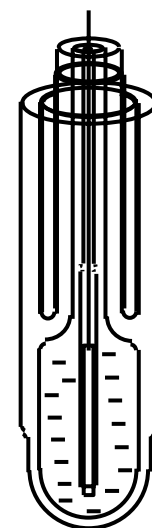
**Kind of membrane**

- G = Universal
- L = High temperature, chemical resistant

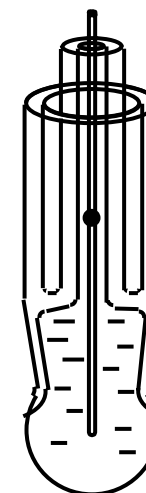
**Reference system**

- A = Ag/AgCl (silver-silverchloride)

- = Yokogawa connector
- D = Din connector
- C = Compact connector

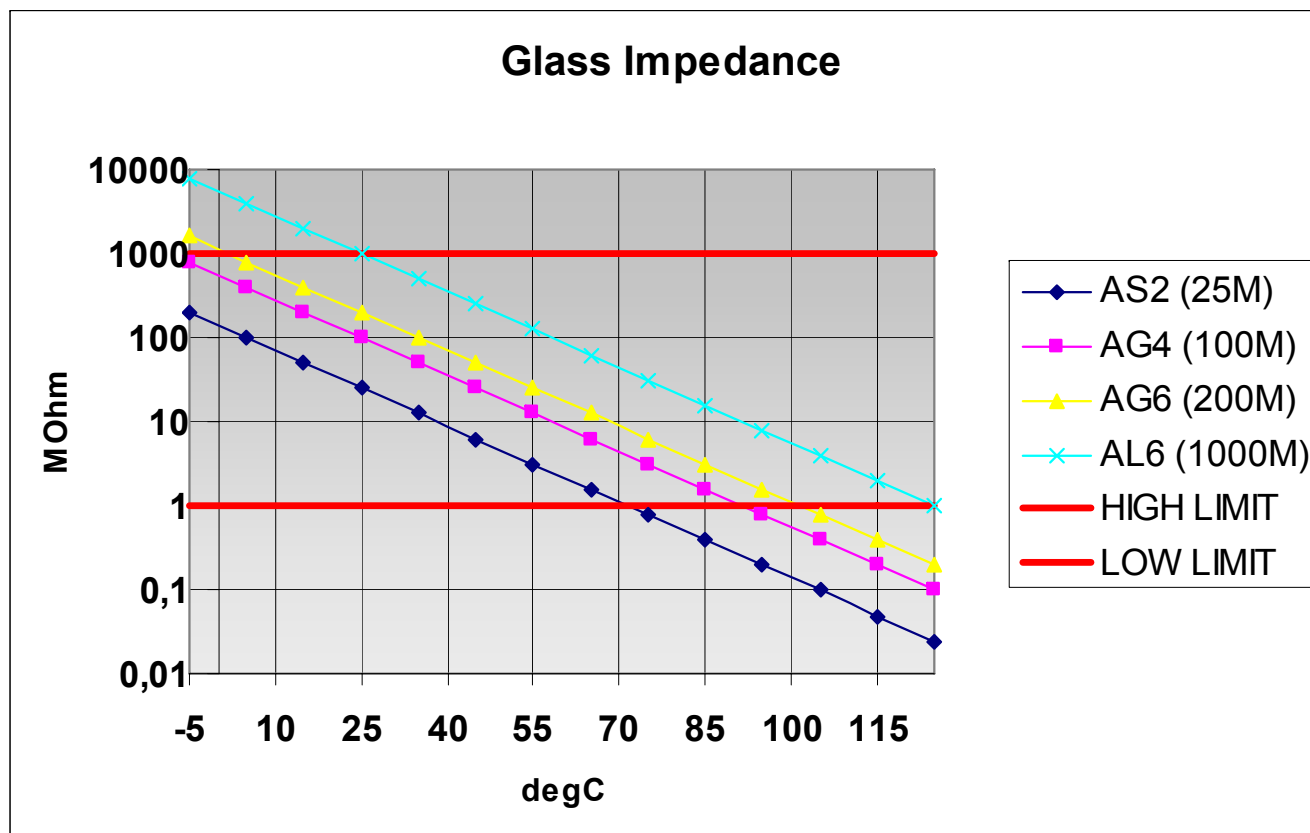


HEAVY DUTY



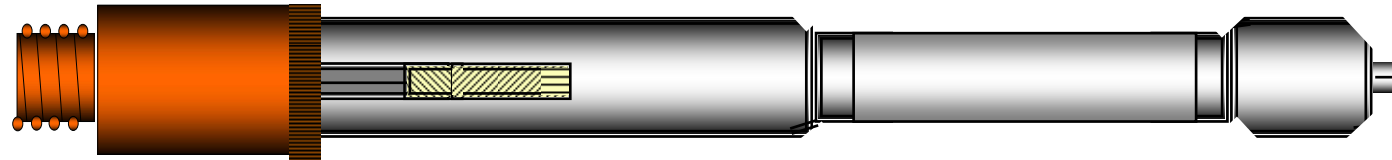
SHOCK PROOF



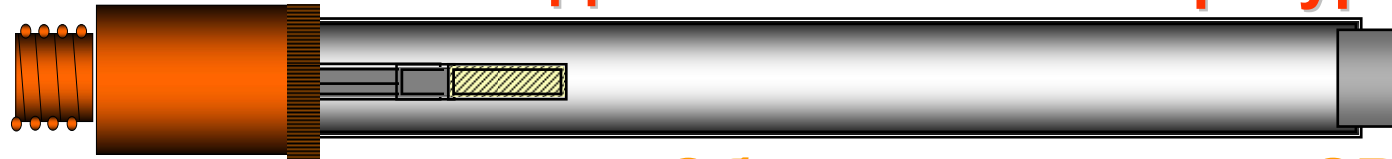


**Сопротивление стекла будет увеличиваться почти на 100% на каждые 10 С уменьшения Т**

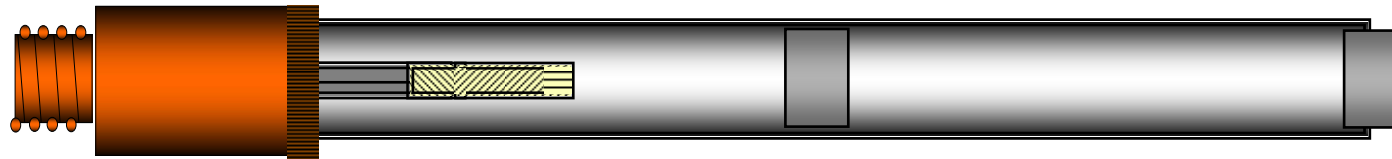
# Электроды сравнения : диффузионного типа



**Для высоких температур SR20-AC22**



**Общего назначения SR20-AP24**

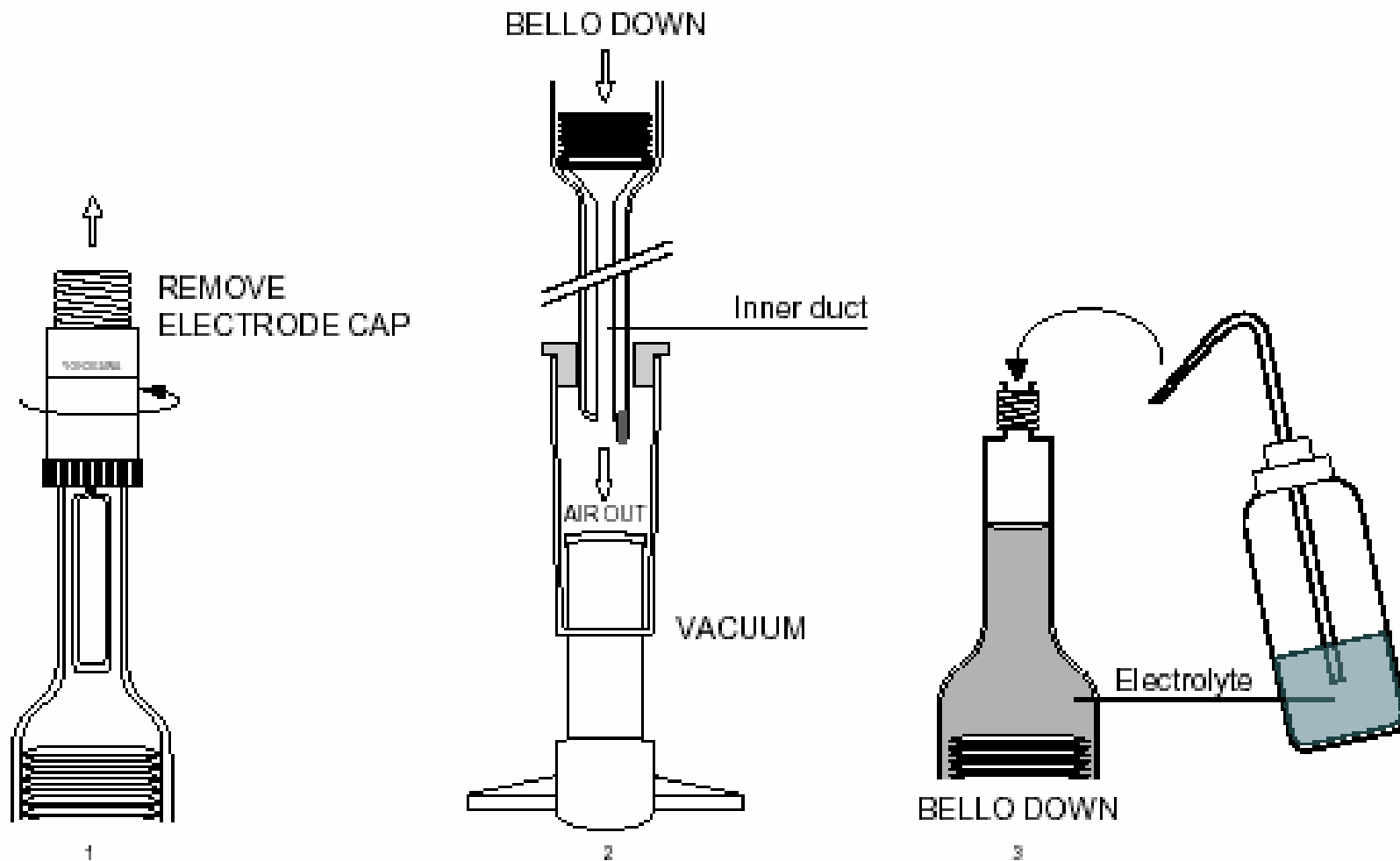


**Heavy duty SR20-AP26**

## Уникальный электрод сравнения : проточный **vigilance™**



- ⇒ **Название:** SR20-AC32 “BELLOMATIC”
- ⇒ **Тип сенсора:** проточный ЭС
- ⇒ **Применение:** промышленные & химические процессы
- ⇒ **pH range:** 0...14
- ⇒ **Температура:** 0...120 °C
- ⇒ **Давление** 0-10 bar (автоматически)
- ⇒ **Другое:** Проток жидкости через солевой мостик предотвращает его загрязнение и отравление референс-системы. Автоматическая компенсация для процессов с колебаниями давления.



### Непроточные (диффузионного типа)



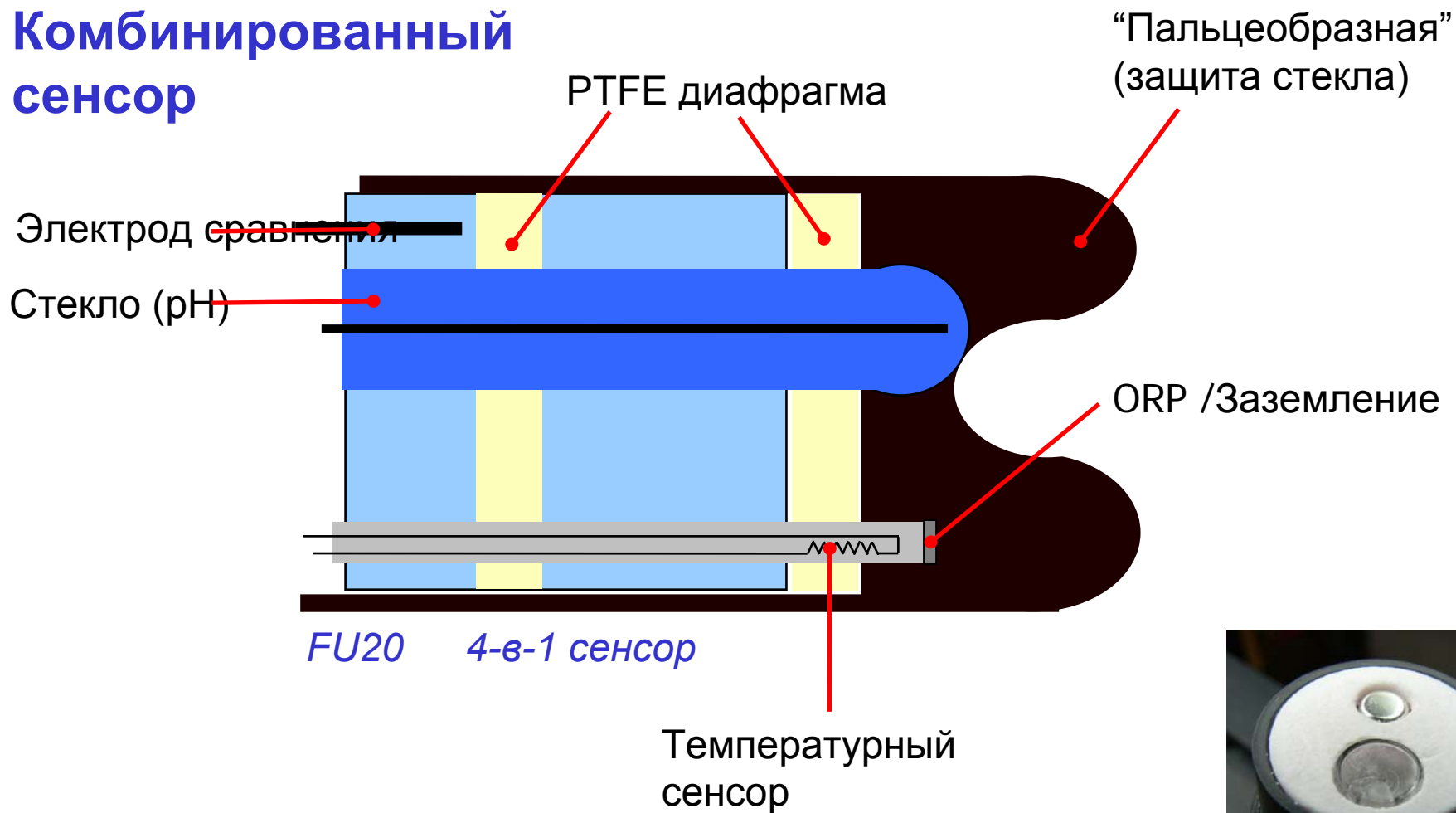
- ⇒ Прямой монтаж
- ⇒ Устойчивый при изменении давления
- ⇒ Не требуют перезаполнения
- ⇒ Превосходны для мягких условий
- ⇒ Достаточна минимальная проводимость
- ⇒ Двойной солевой мостик
- ⇒ Нуждаются в регулярной очистке
- ⇒ Poor at high Temperatures

### проточного типа

- ⇒ Высокая точность
- ⇒ Нет ошибок из-за диффузионного потенциала
- ⇒ Самоочищающийся солевой мостик
- ⇒ Подходит для высоких температур
- ⇒ Требуется подача избыточного давления на резервуар с KCL
- ⇒ Требуется регулярное обслуживание
- ⇒ Для экстремальных условий – решение с вынесенным солевым мостиком



## Комбинированный сенсор



- ❖ Интегрированная конструкция **уменьшает стоимость** полной рН-системы
- ❖ Интегрированная конструкция **упрощает** обслуживание
- ❖ **Высокая устойчивость** гарантирована
- ❖ **Легкость монтажа** в сделанные самим заказчиком держатели благодаря резьбе NPT
- ❖ **Одновременное** измерение рН и ОВП



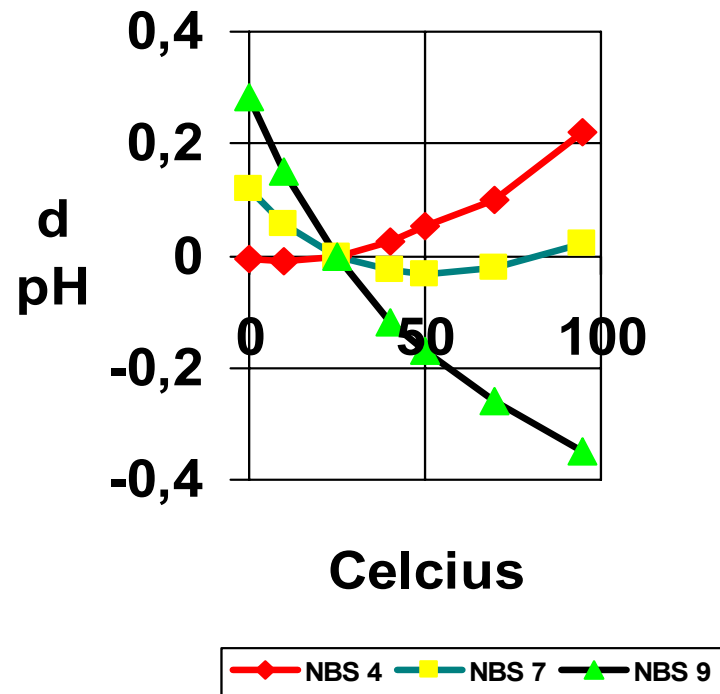
## Сравнение комбинированных и **раздельных** электродов **vigilance™**

- ⇨ Легче обслуживание
- ⇨ Легко заменять
- ⇨ Первоначальная стоимость ниже
- ⇨ **Стоимость замены относительно высока**
- ⇨ **Время жизни меньше, чем у раздельного типа**
- ⇨ **Гибкость ограничена**





## ❖ Почему автоматическая калибровка лучше ?



- ❖ рН буферы не всегда надежны
- ❖ Обслуживающие инженеры не всегда корректируют влияние Т
- ❖ Сервисные инженеры не всегда ждут стабильных показаний
- ❖ Сенсоры не всегда чистые в течение калибровки

### ❖ Как часто ?

- Раз в месяц !

### ❖ Как часто чистить сенсоры?

- В зависимости от применения !

### ❖ Как выполнять калибровку ?

- с использованием свежих NIST pH буферных растворов 4.01 и 6.86 pH
- 1-точечная калибровка обновляет Aspot
- 2-точечная калибровка обновляет Aspot и наклон ЭФ

# The 450 series



- ❖ **Диагностика сенсора по наблюдению за импедансом**
  - Проверка импеданса во время работы
  - Динамическая проверка сенсора во время очистки для определения достаточности очистки
  
- ❖ **Калибровка с автоматическим использованием стандартных таблиц (буферов)**
  - сохранение калибровочных данных и распознавание буферов для оптимизации обслуживания
  
- ❖ **Применение специфической температурной компенсации**
  - Коэффициент температурной компенсации в добавок к нернстовской компенсации для увеличения точности

- ⇨ 60-80% проблем вызвано забивкой, отравлением, загрязнением солевого мостика
- ⇨ Наблюдение за импедансом солевого мостика – это индикатор проблем с солевым мостиком
- ⇨ Стекланный электрод может разбиться. Разбитый сенсор дает сигнал «опасность»

### **Импеданс стеклянного электрода говорит о его целостности**

### Высокий импеданс:

- ❖ **Забивка** = диффузионный потенциал, нестабильность, ошибки
- ❖ **Нет электролита** = ошибки и неправильные показания
- ❖ **Нет пробы** = неправильное значение, неопределенное значение
- ❖ **Проводка** = неопределенность показаний



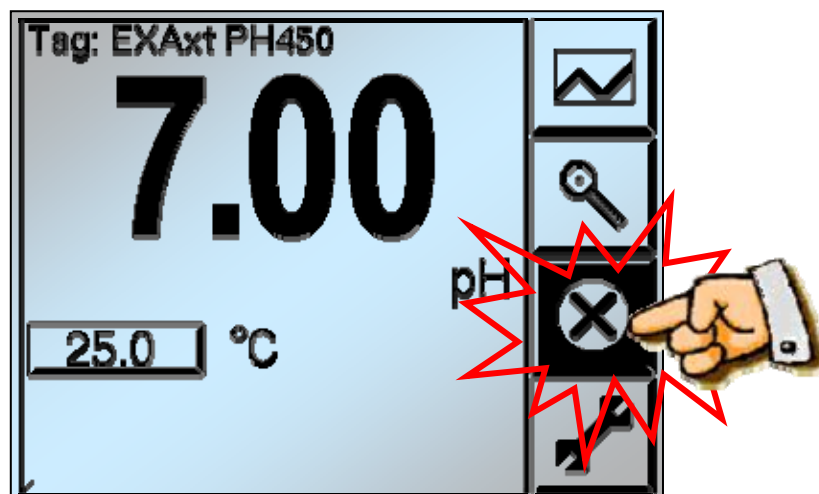


## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Многопараметричность (рН, ОВП, температура)

- ⇨ 2 независимых mA выхода
- ⇨ Встроенный PID контроллер
- ⇨ Цифровая связь HART
- ⇨ Динамическая проверка сенсора и автоматическая очистка
- ⇨ Автокалибровка с использованием предустановленных буферных растворов NIST, US, DIN или внесенных Пользователем
- ⇨ Сенсорная панель
- ⇨ Тренды за двухнедельный интервал
- ⇨ Протокол регистрации калибровки, изменений конфигурации, событий
- ⇨ Улучшенная температурная компенсация  
Темп.элементы: Pt100, Pt1000, Ni100, NTC10k, DKK 350, NTC8k55, Valco, Pb36
- ⇨ Уникальный ЧМИ

## На 6 языках



**Most applicable error:**  
Input 2 Impedance too high

Explanation  
Advanced troubleshooting

Home, Up, Down, Enter

**Sensor fouled.**  
Liquid earth disconnected.  
Sensor not immersed.  
Insufficient electrolyte.

**Remedy**

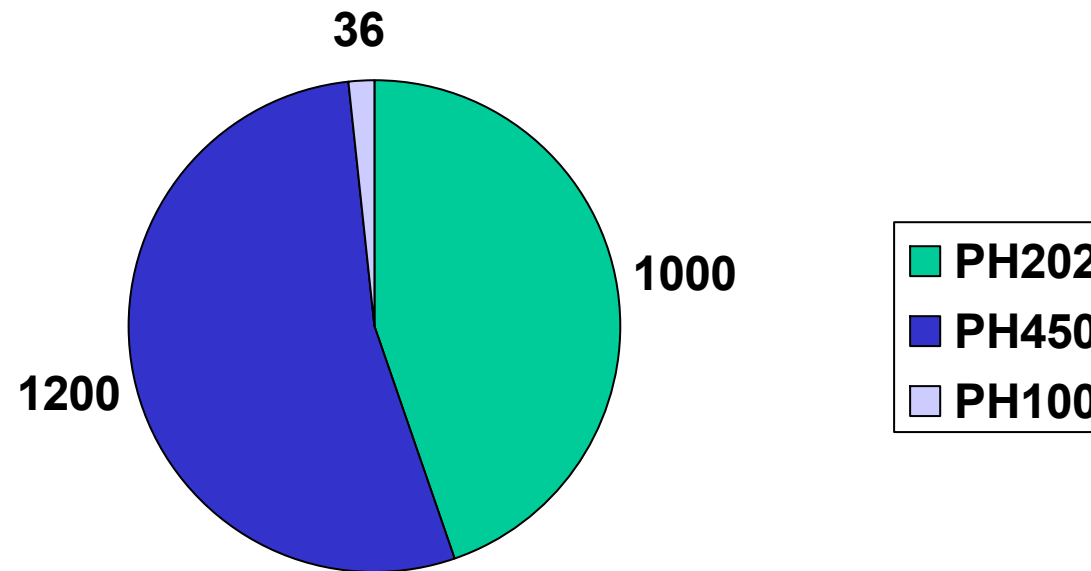
Clean or replace sensor.  
Check sensor immersion.  
Check electrolyte reservoir.  
Check cables and connections

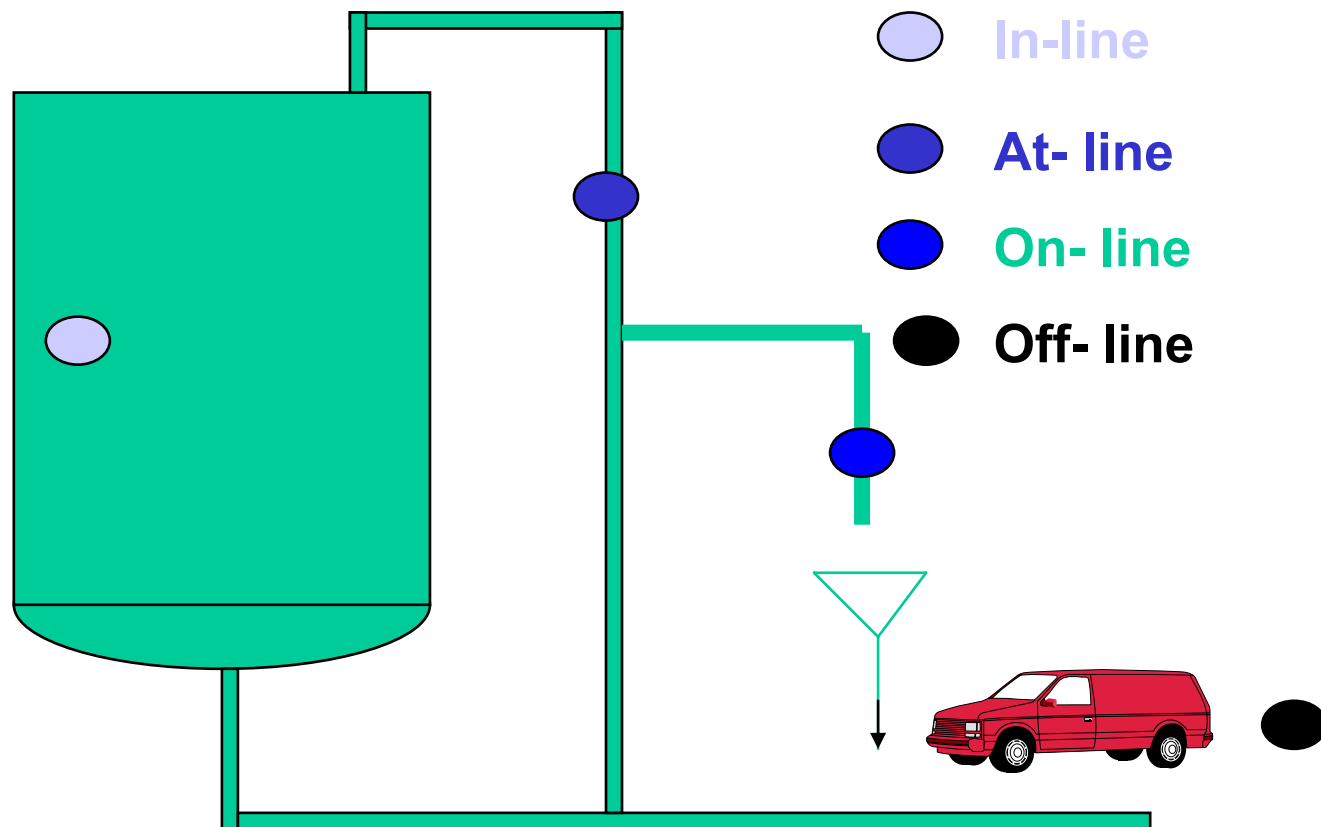
Home, Up, Down, Enter



- ⇨ Дифференциальные усилители с жидкостным заземлением
- ⇨ Программируемые контакты
- ⇨ Функции управления
- ⇨ Мультифункциональные входы-выходы

	<b>2-проводный</b>	<b>4-проводный</b>
Искрозащита	<b>Да</b>	<b>Нет</b>
Электропит	<b>2-w 24 VDC</b>	<b>115/230 VAC 24 VDC</b>
Контактные	<b>None</b>	<b>4 contacts</b>
Коммуникация	<b>HART/DDDL</b>	<b>RS485/HART</b>
Выходы	<b>2-w</b>	<b>(2) 0/4- 20 mA</b>





## ❖ On-line or Off-line ?

### On-line (непосредственно в процессе)

- ❖ Измерения в реальном времени дают лучший контроль процесса
- ❖ Стабильность ниже и меньше время жизни из-за P/T процесса
- ❖ Ограниченный доступ для обслуживания
- ❖ Высокая операционная стоимость при суровых условиях процесса



**On- Line это прямое**

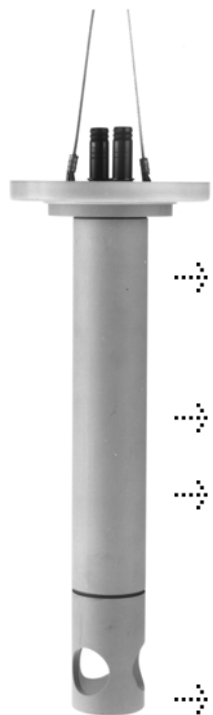
### Off-line (через байпас)

- ❖ Возможны ошибки из-за времени запаздывания, уменьшению давления/темп
- ❖ Высокая стабильность из-за кондиционирования пробы
- ❖ Легкость обслуживания и ремонта
- ❖ Ошибки из-за пробоподготовки при средней сложности процессах

**Off-line легкость обслужи**



## On-line погружной или проточный



### Погружной

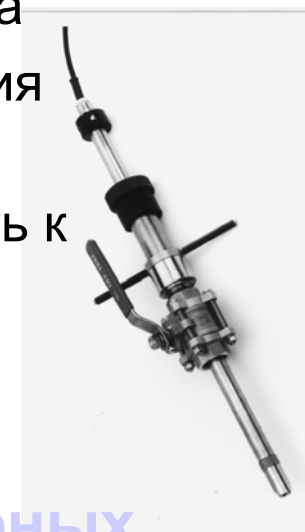
- ❖ Обслуживание возможно во время процесса
- ❖ On-Line очистка возможна
- ❖ Большая длина в больших танках затрудняет обслуживание
- ❖ Длинные пластиковые погружные фитинги требуют направляющие трубки

Идеальный инструмент  
для открытых  
каналов

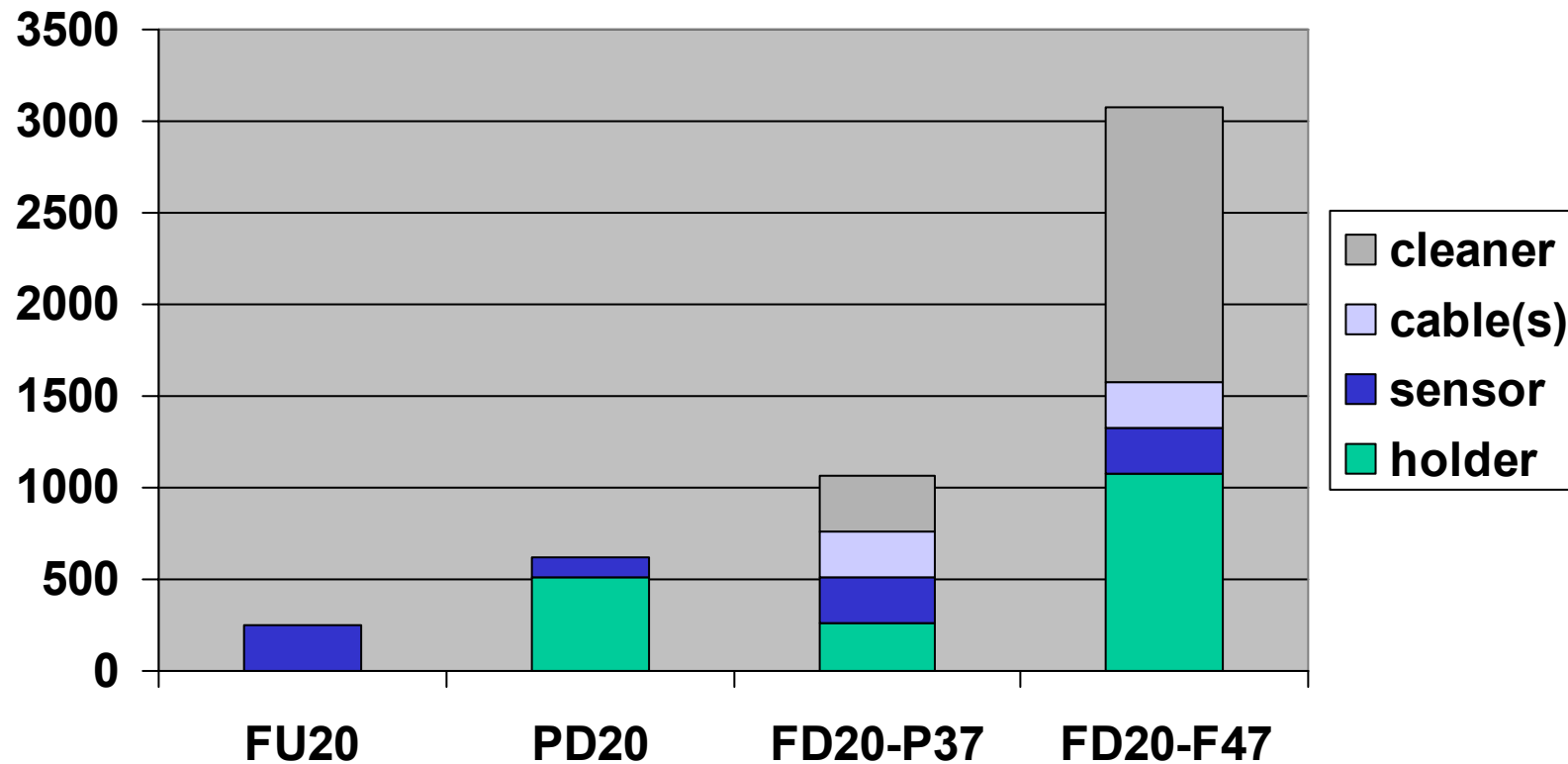
### Выдвижной

- ❖ Обслуживание возможно только при наличии шарового клапана
- ❖ Только ручная очистка
- ❖ Легкость обслуживания между группами.
- ❖ Хорошая устойчивость к перемешиванию

Идеальный  
инструмент для  
низкотемпературных  
групповых  
процессов



# ➤ Погружные фитинги/опции Price in \$



### FU20 сенсор

- Ryton сенсор
- Измерение pH, Temp, ORP/жидкостное заземление
- Интегрированный мультижильный кабель
- Двойной солевой мостик
- Пользователь может подготовить погружную трубу на 3/4"
- Струйная очистка



### PD20 держатель

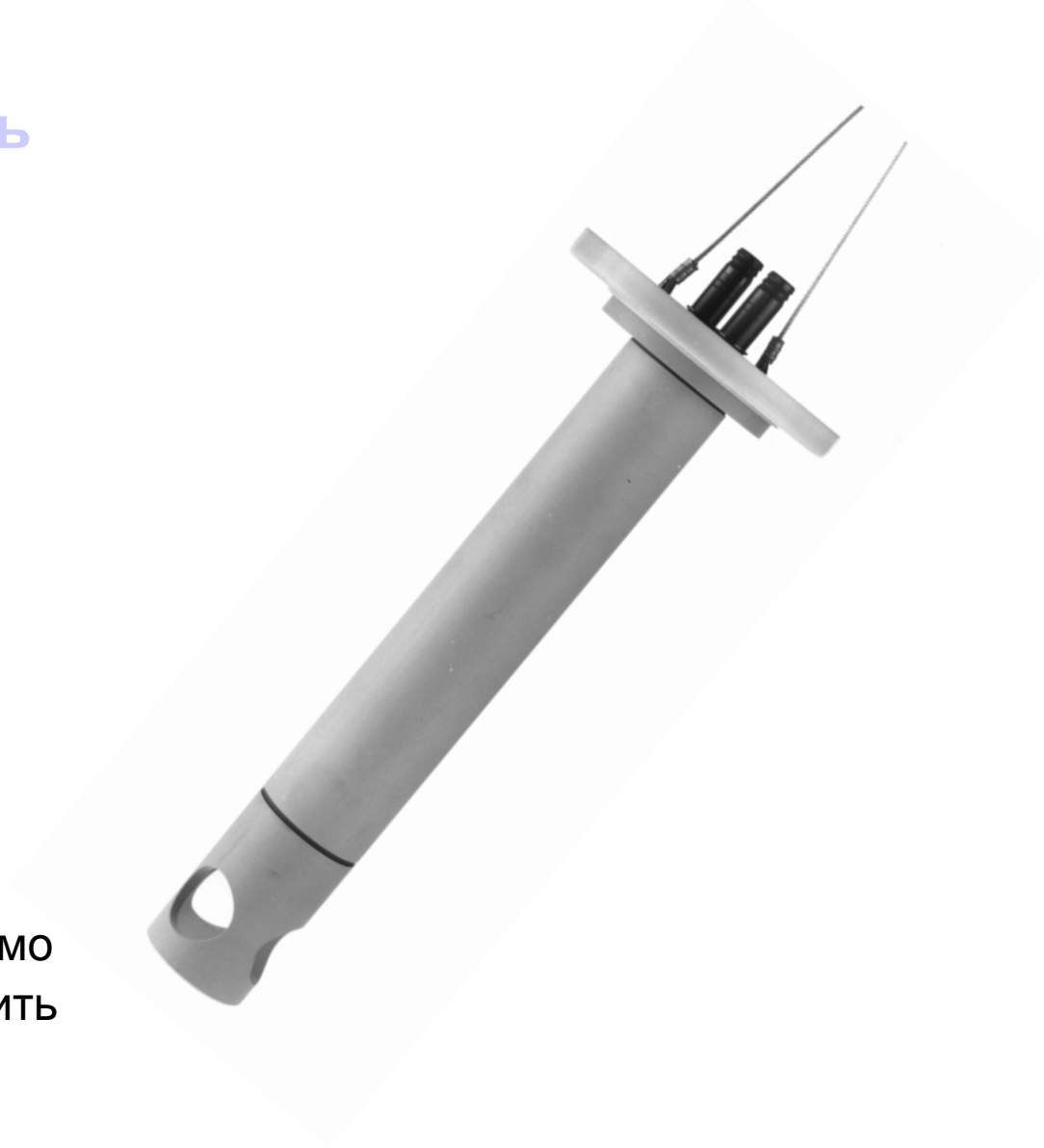
- ⇨ Материал C-PVC
- ⇨ Комбинированные электроды
- ⇨ Проточный сенсор (добавка \$300)
- ⇨ Интегрированные ЖЗ и ТС
- ⇨ Кабель с коннекторами
- ⇨ Интегрированная очистка (носик)
- ⇨ Hastelloy добавляет \$150
- ⇨ Опции фланцы \$70

## → Погружные опции FD20-P37

### FD20-P37 Держатель

- Материал полипропилен
- Электроды для обычных целей
- Жидкостное заземление Ti
- Возможность комплектации очисткой

**Примечание:** необходимо дополнительно обеспечить э/м клапан и насос для автоматической очистки



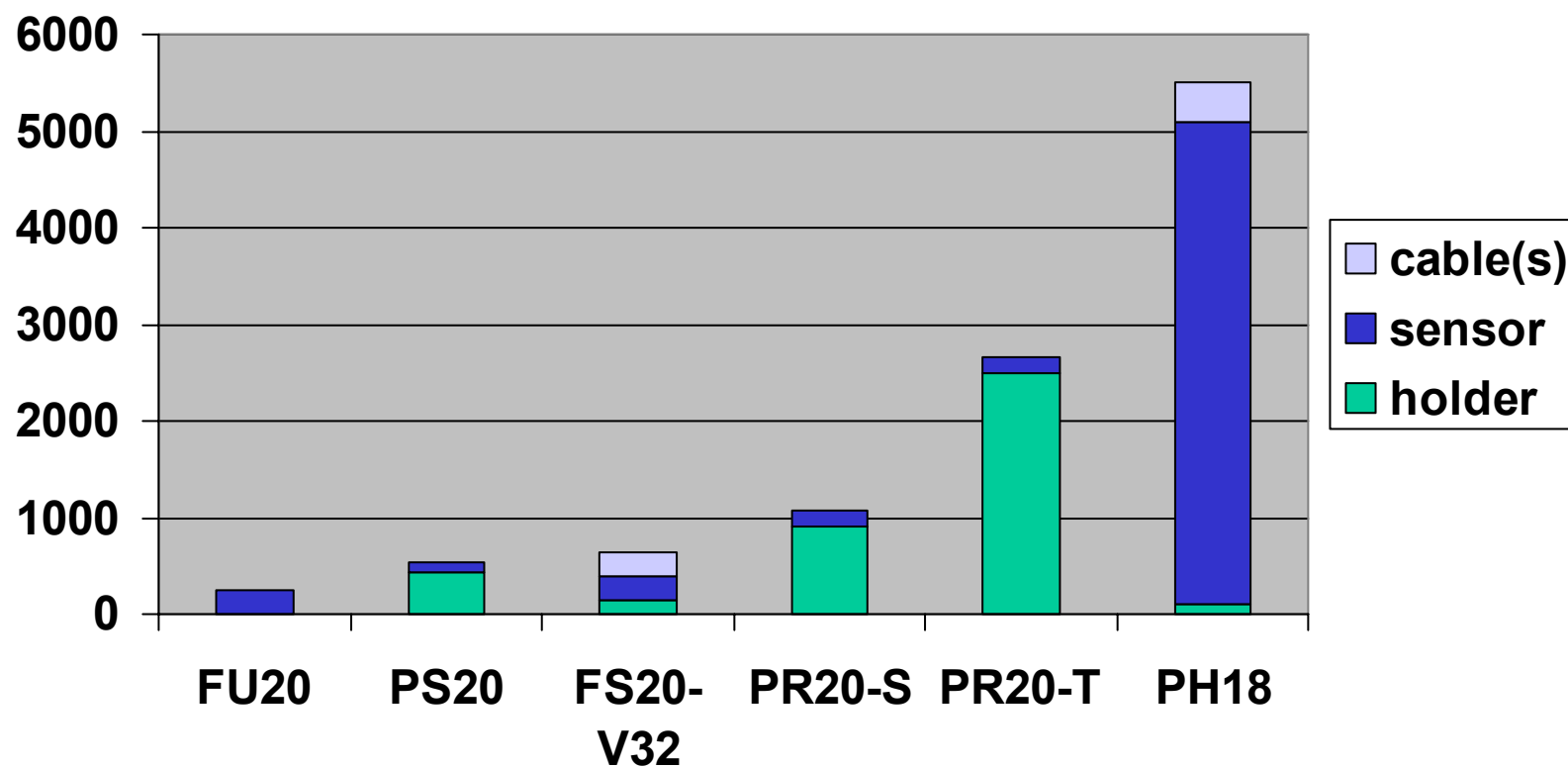
## → Погружные опции FD20-F47

### FD20- F47 держатель

- Материал PVDF или AISI316
- Полипропилен - \$350
- Отдельные электроды
- Жидкостное заземление Ti
- Кабели с коннекторами
- Химическая , УЗ, щеточная очистки
- Фланцы опционально



# Врезные опции Price in \$



## ❖ Врезные опции PR20

### PR20- выдвигная арматура с шаровым клапаном

- ❖ SS или Ti
- ❖ Комбинированные электроды
- ❖ Включен шаровой клапан ( для Ti)
- ❖ Встроенное жидкостное заземление & ТС
- ❖ Кабели с коннекторами.

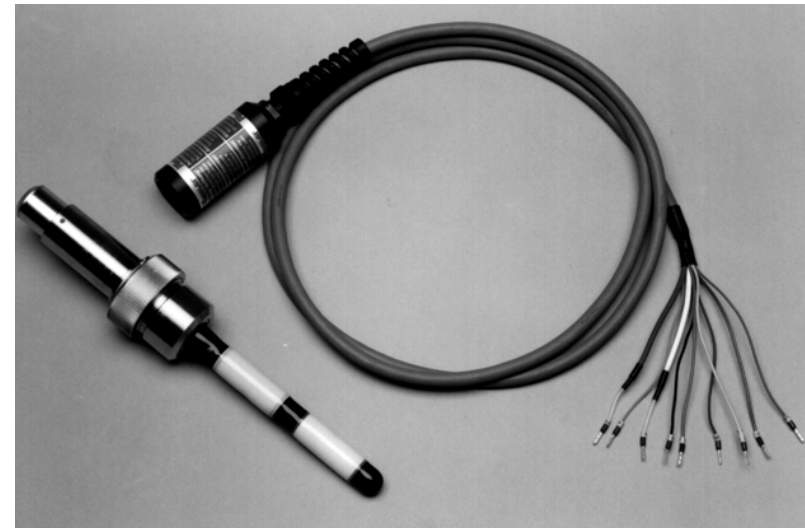


# Insertion Options

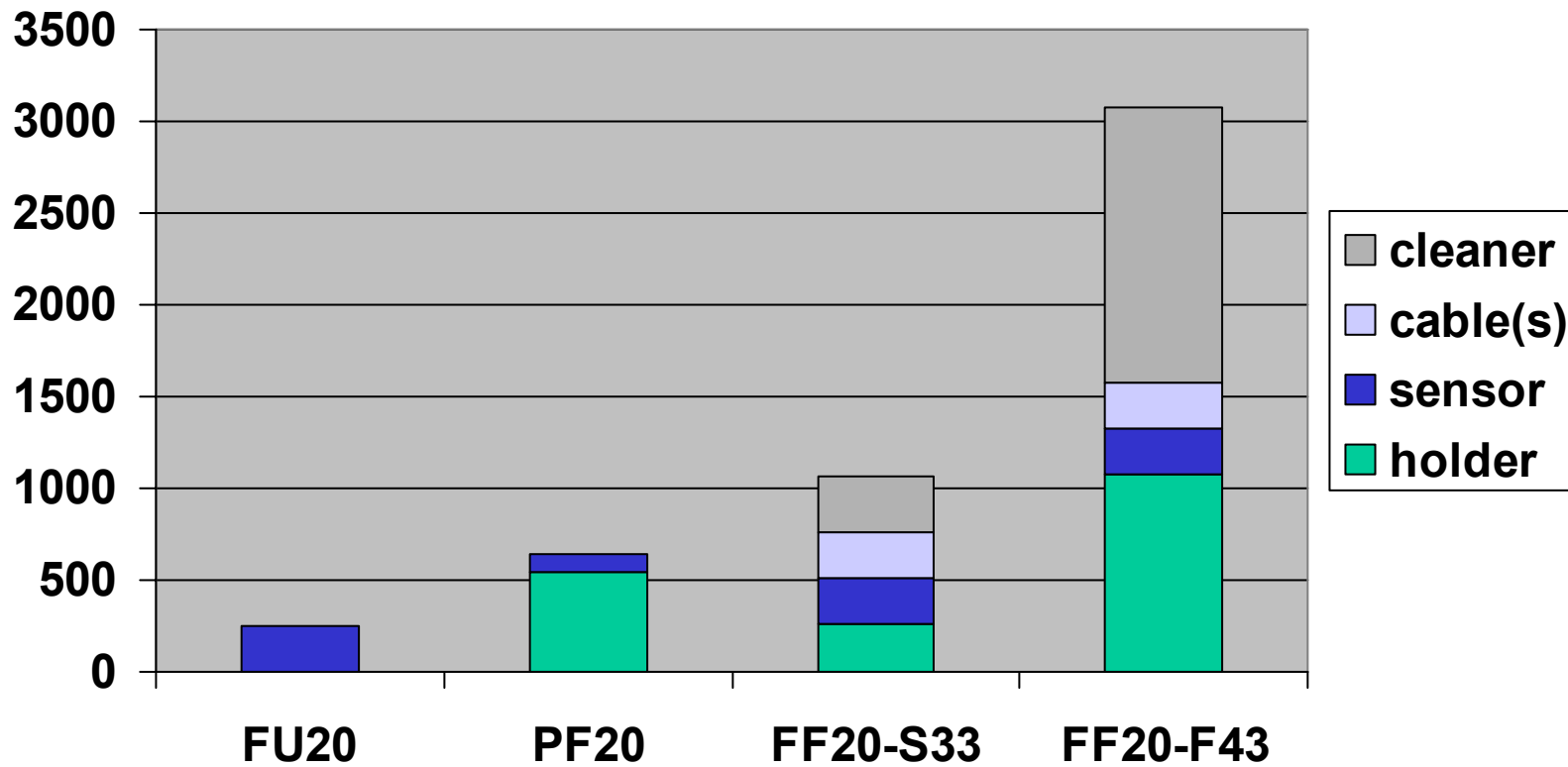
## PH18

### PH18 sensor

- Totally Solid State
- Differential Sensor
- Extreme repeatability
- pH Control sensor rather than pH measurement sensor
- -SE version to meet newest sanitary guidelines
- Application warranty after completion of application data sheet



# Off-Line опции Price in \$



## Off-line опции FF20

### FF20- S33

- Подсоединение к процессу 1/2" FNPT
- Калибровка и очистка с использованием coffee cup держателя
- Раздельные электроды обеспечивают оптимальный выбор
- SS для ультрачистой воды и нефтепереработки





### Combination sensor

- ❖ Trouble shooting is easy
- ❖ Repair by replacement is reliable ( everything is new)
- ❖ Replacement costs are relatively high
- ❖ Lifetime is less than separate electrodes sensor
- ❖ Flexibility is limited



## Summary : How and What

- ⇒ What is pH ?
- ⇒ How do you measure pH : reference and Measuring electrodes
- ⇒ Why Temperature Compensation
- ⇒ Yokogawa electrode selection
- ⇒ Sensor Diagnostics of our analyzer(s)
- ⇒ On-line and in-line measurement

+



1. What does the pH stand for ?
2. Mention 3 possible pH applications
3. You are finished with your Hands-on training. What do you do with the pH electrode ?
4. Your customer tells you his pH electrode is not working. What Questions do you ask him ?
5. What does the temperature compensation do when you measure pH ?
6. Mentions 2 differences between on-line and in-line measurement
7. What doe we mean with the slope of a pH sensor ?
8. What is the temperature effect on the resistance of pH glass ?

## Answers

- 1. What does the pH stand for ?
  - $P = -\log$        $H =$  concentration  $H^+$  ions
  
- 2. Mention 3 possible pH applications
  - Neutralization of waste water
  - Ultra pure water in power plants
  - Scrubber
  
- 3. You are finished with your Hands-on training. What do you do with the pH electrode ?
  - Put the sensor in his wet pocket to prevent drying of the junction.
  
- 4. Your customer tells you his pH electrode is not working. What questions do you ask him ?
  - Ask for the diagnostic data in the analyzer : Assymetry potention. Slope resistance (impedance) of the reference and glass
  - Applications data : Temperature, pressure, content etc.
  - Serialnumber and standtime of the sensor

- ❖ 5. What does the temperature comp. do when you measure pH ?
  - The analyzer will show you always the pH at the same temperature
  
- ❖ 6. Mention 2 differences between on-line and in-line measurement
  - 1. in-line has a faster response
  - 2. The on-line sensor is less subjected to “severe” conditions.
  
- ❖ 7. What do we mean with the slope of a pH sensor ?
  - At pH 4 and pH 7 the potential is measured of the sensor and the difference / slope should be around 59 mv/pH
  
- ❖ 8. What is the temperature effect on the resistance of pH glass ?
  - With every 10 °C decrease of temperature the resistance doubles

If you have questions please **call or email us**

Do you have questions please ask them !

 [Analytical.info@nl.yokogawa.com](mailto:Analytical.info@nl.yokogawa.com)

 0031 – 334641625 or 626

## TYPICAL pH APPLICATIONS & SOLUTIONS

**SEE  
CLEARLY**

**KNOW  
IN ADVANCE**

**ACT  
WITH AGILITY**

	APPLICATION	ELECTRODE SELECTION	ALTERNATIVE
1	<b>High Purity Water or de-mineral water example Boiler feed, semiconductor industry</b>	SM21-AS4 SR20-AC32 with FF20-S33*B...	SC21-ASC52 with FF20-S33*B/R..
2	<b>Waste water treatment for pH control / Cooling tower water</b>	FU20...	SM21-AG4 SR20-AP24or PF20-RS-....
3	<b>Chrome Removal - Electroplating /metal industry treatment plants</b>	for pH <sub>~</sub> 2.0 SM21-AL6 SR20-AP26 for pH <sub>~</sub> 8.5 SM21-AG6 SR20-AP26 with FC20-VE	SC21-AAP26  SC21-AGP25 with FC20-VE
4	<b>Raw water supply, steam blowdown, in Boiler plant</b>	FU20/FU25	SC21-AAP26
5	<b>Reverse Osmosis (membrane separation) in water purification, treatment plants</b>	SC21-AAP26	SM21-AG4 SR20-AP26
6	<b>Sulphur dioxide scrubber in power plant, de- Sulfuration plant</b>	SC21-AGC55 with FP20-ECN2	SM21-AL6 SR20-AC22 FS20-43*A/S FC20-ECN2
7	<b>Sodium sulphite/ Bisulphite - Chemical plants</b>	SM21-AL6 SR20-AC22 FF20-S33*B/S.. FC20-VE +BC10	--

## TYPICAL pH APPLICATIONS & SOLUTIONS

	APPLICATION	ELECTRODE SELECTION	ALTERNATIVE
8	<b>Pulp waste liquor</b>	PR20-S..... /EH	SC21-AGP25 FF20-....
9	<b>Hydro Fluoric acid solutions- semiconductor industry</b>	SM21-AG6 SR20-AC22 FF20-P33	Use conductivity measurement ISC40 (+PTFE)
10	<b>Slurries in Carbonic acid plant / Sugar processing plant</b>	PR20-...../EN	SC21-AGC55 FC20-ECN2 or FC20-VE+BC10
11	<b>Food Industry</b>	SC21-AAP26 steam sterilisable + FS20-....	--
13	<b>Liquid waste /slurries in Petrochemical / Chemical/ Refineries</b>	SM21-AL6 SR20-AP26 FF20-S33*B/S	SM21-AG6 SR20-AP26 FS20-S33*A/S
14	<b>Sour water in Refinery</b>	SM21-AG6 SR20-AP26 FF20-S43*B FC20-VP	SC21-AGP26 FF20-S43*B FC20-VP
15	<b>Acid (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) manufacturing process</b>	SM21-AL4 SR20-AP24	SC21-ASC52

**SEE  
CLEARLY**

**KNOW  
IN ADVANCE**

**ACT  
WITH AGILITY**