

De meest gestelde vragen over pH.

(bron : Yokogawa)

Wat doet temperatuurcompensatie bij een pH-meting?

pH is een spanningsmeting met een meetelektrode van (meestal) pH-gevoelig glas. Een pH-versterker (omvormer) zet de gemeten elektrode-spanning om in een pH-waarde. Dit gebeurt volgens een vaste relatie tussen spanning en pH van de vloeistof : de zogenaamde Wet van Nernst. Hierbij verandert de glaselektrode-spanning 59,16 mV per pH-eenheid, bij 25°C! Is de temperatuur anders dan 25°C dan varieert de spanning aan de elektrode meer (bij hogere temperatuur) of minder (bij lagere) dan de 59,16 mV per pH-eenheid. Voorbeeld : bij 50°C is de glaselektrode-spanning 64,12 mV per pH-eenheid.

De temperatuurcompensatie compenseert voor deze verandering van spanningsverschil per pH-eenheid, zodat de gemeten spanning altijd ondubbelzinnig omgerekend wordt naar de juiste pH-waarde van de vloeistof.

Verandert de pH van de vloeistof zelf, bij veranderende temperatuur?

Deze vraag kan niet met een simpel 'ja' of 'nee' beantwoord worden. In realiteit is het antwoord : soms wel, soms niet. In ieder geval kun je zeggen dat je dit per (proces-)vloeistof moet bekijken.

Er zijn vele procesvloeistoffen waarbij pH niet verandert als de temperatuur varieert. Er zijn echter ook vele processen waarbij stoffen oplossen of juist een neerslag vormen bij veranderende temperatuur, waardoor de pH rechtstreeks verandert. Ook bijvoorbeeld water met een heel laag zout (mineralen)-gehalte is bekend om de sterke verandering van de pH, bij temperatuur veranderingen. De mate waarin de pH beïnvloed wordt door de temperatuur is per soort procesvloeistof verschillend : bij demi-water is dit een afname van de pH van circa 0,3 per toename van 10°C in temperatuur. De pH omvormers uit de EXA-serie (PH202 en PH402) maken een procesafhankelijke temperatuurcompensatie mogelijk door gebruik te maken van een (programmeerbaar) coëfficiënt , dat per processituatie kan worden ingesteld. Op deze manier worden niet alleen lastige discussies tussen proces en lab opgehelderd, ook worden in de praktijk grote hoeveelheden chemicaliën bespaard door nauwkeuriger pH-sturing in neutralisaties bij hoge temperaturen.

Hoe installeer je een doorstroomarmatuur?

De doorstroomarmaturen hebben een aanstroomopening aan de onderkant en een uitstroom aan de zijkant. Op deze wijze werken ze als een 'overloop' waardoor de elektroden altijd in de vloeistof staan, onafhankelijk van het debiet door de fitting en eventuele lucht(/gas)bellen in de vloeistof. In de omgekeerde situatie bestaat de mogelijkheid dat de elektroden droogvallen door syphonwerking of ophoping van lucht/gas in het (afgesloten) hoogste punt van de fitting. Zorg er ook altijd voor dat, met het oog op onderhoud, de fitting op een bereikbare plaats wordt gemonteerd.

De pH wordt gemeten aan de zogenaamde 'gellaag' van de glaselektrode.

Kun je deze gellaag er af poetsen?

Nee, je kunt de gellaag en daarmee de gevoeligheid niet van een glaselektrode af poetsen. De gellaag is een 'chemisch gebonden' grenslaag die ontstaat als pH-glas in de (waterige) vloeistof staat. Deze is niet 'mechanisch' te verwijderen. Dit wil overigens niet zeggen dat het aan te bevelen is een pH-elektrode met bijvoorbeeld een doek of papieren tissue's schoon te maken: een breuk is snel ontstaan! Slechts door uitdroging (langere tijd droogstand, of contact met hygroscopische vloeistoffen) of door etsen met een zure fluoride-oplossing verdwijnt de gellaag. De gellaag wordt echter weer spontaan gevormd als de glaselektrode 'normaal' in water staat.

De gellaag kan wel chemisch worden aangetast: contact met een hete natronloog-oplossing doet de gevoeligheid van de glaselektrode vrijwel geheel verdwijnen doordat de gellaag wordt verzadigd met Natrium-ionen (Na^+) in plaats van Hydronium-ionen (H_3O^+).

Echter, ook in dit geval geldt: de gellaag herstelt zich weer spontaan als de glaselektrode in water staat met een minder basische pH-waarde.

Hoe merk je dat een referentie-elektrode is uitgewerkt?

Dit merk je aan abnormaal sterke drift van de meting, danwel een plotseling afwijkende proces pH-meetwaarde. Calibratie met buffers is meestal niet meer mogelijk.

Pas echter op: soms kun je nog wel calibreren, omdat buffers voor referentie-elektroden ideale vloeistof zijn. Meten in het proces (vaak niet ideaal voor referentie-elektroden!) laat vervolgens onverbiddeijk een afwijking zien. Om niet verrast te worden door een uitgewerkte referentie-elektrode is het nuttig na elke (routine-) calibratie de zogenaamde 'ASPOT'-waarde te noteren. Loopt de assymetrie- potentiaal waarde te ver weg dan is dat een teken dat de referentie-elektrode uitgewerkt is en vervangen (of nagevuld met elektrolyt) moet worden. Dit is een vorm van preventief onderhoud die veel storingsmeldingen kan voorkomen.

De ASPOT-waarde is op het display van EXA direct af te lezen. Nog makkelijker wordt het door gebruik te maken van de opgeslagen gegevens in het LOGBOEK.

Moet je een referentie-elektrode bewaren in demi-water?

Nee, absoluut niet!

De goede werking van een referentie-elektrode is gebaseerd op een gelijkmatige uitstroom van zout (door diffusie van meestal KCl) naar het proces. De uitstroom vindt plaats van hoge naar lage zoutconcentratie. Op het moment dat er geen zout meer uit de referentie-elektrode kan stromen is deze uitgewerkt.

De levensduur van een referentie-elektrode mag natuurlijk niet bekort worden door verlies van zout tijdens opslag. Daarom dient deze bewaard te worden in een zoutoplossing van dezelfde soort en met dezelfde concentratie als waarmee de referentie-elektrode gevuld is.

Bij bewaren in demi-water zal de referentie-elektrode zout verliezen tot de concentratieverschillen vereffend zijn.

Hoe vaak moet je een pH-meting calibreren?

Het antwoord op die vraag hangt af van een andere vraag : "hoe nauwkeurig moet mijn pH-meting zijn?" Regelmatig calibreren is nodig om een betrouwbare meting te verkrijgen, Maar calibreren kost ook tijd, dus geld. Hoe minder, hoe liever dus. U zou er naar kunnen streven om hooguit 1 keer per maand te calibreren, Dat wil zeggen : een zogenoemde 2-punts calibratie met goed gereinigde elektroden en als het even kan met NIST-standaard vloeistoffen (buffers) pH 6,87 en pH 4,01. De calibratie wordt natuurlijk gevolgd door een controle met pH6,87.

Index

Ik moet meer dan 1 keer per maand calibreren. Hoe komt dat?

In de praktijk bezorgt calibratie van pH-metingen menige E&I - dienst en TD bergen werk, terwijl de kwaliteitsdienst en de proces-operators blijven klagen over de nauwkeurigheid van on-line pH-metingen, Dat ligt meestal aan het gebruik van de verkeerde elektrode(n) voor de betreffende toepassing, De keuze voor de optimale elektrode maakt 1 (één) keer per maand absoluut haalbaar

Moet ik na reiniging van de pH-meetelektrode opnieuw calibreren?

Bij sommige (vooral vervuilende) processen moet de pH-meetelektrode vaker dan normaal worden gereinigd, al dan niet automatisch. Opnieuw calibreren is echter niet nodig. Eventueel kan na reiniging worden volstaan met een controle van de nauwkeurigheid van de meting met standaard vloeistoffen. Bij deze controle wordt de elektrode-karakteristiek niet aangepast.

Waarom moet ik de elektrode-karakteristieken nauwgezet bijhouden?

Het bijhouden (noteren) van de elektrode-karakteristieken in het DISPLAY-menu van de omvormers bij de maandelijkse calibratie is erg belangrijk. Het gaat dan om de slope (SL-waarde) of gevoeligheid, de asymmetry potential (AS-waarde) en de impedantie van de referentie-elektrode. De SL- en AS-waarde worden bij elke 2-punts calibratie aangepast. Bij calibratie op één enkele (monster-) pH- waarde wordt alleen de AS-waarde aangepast. De impedantie-waarden zijn altijd actuele meetwaarden. Deze waarden (en de veranderingen ervan) geven u informatie over de kwaliteit en de snelheid van veroudering van de elektroden.

Hoe ga ik het beste om met preventief onderhoud?

Hierboven kwam calibratie aan de orde. Tijdens calibratie worden de elektrode-karakteristieken automatisch aangepast : bij een twee-punts calibratie zowel de SLOPE- en de ASPOT- waarde; tijdens één-punts calibratie alleen de ASPOT-waarde. Daarnaast worden de IMPEDANTIE-waarden actueel gemeten. Het noteren van deze waarden in een logboek levert de informatie, nodig voor het uitvoeren van preventief onderhoud.

Wat de SLOPE-, ASPOT- en IMPEDANTIE-waarde over de conditie van de elektrode vertellen.

Mag de SLOPE van de meetelektrode veranderen?

De SLOPE-waarde (SL) is een maat voor de gevoeligheid van de meetelektrode. De SL wordt bijvoorbeeld uitgedrukt in %-van de theoretische gevoeligheid van een glaselektrode : een SL van 98 % betekent 98 % van 59,16 mV/pH = 58,98 mV/pH (@25°C).

De SL van een nieuwe meetelektrode is 96-100 %. In de praktijk mag de SL over de volledige levensduur van de meetelektrode vrijwel niet veranderen. Indien de SL wel verandert is dit aan vervuiling van de meetelektrode te wijten. Vervuiling/scaling is over het algemeen te verwijderen door de elektrode te reinigen met water, alcohol of circa 2%-tig zuur (zout-, salpeter- danwel zwavelzuur). In een enkel geval (bijvoorbeeld bij Silikaat-scaling) helpt slechts het etsen van de meetelektrode.

Hoe kan ik zien of een referentie-elektrode verloopt?

De ASYMMETRIE POTENTIAAL-waarde (AS) is in de praktijk een maat voor het verloop van de referentie-elektrode. De AS wordt uitgedrukt in mV. De AS van een nieuwe referentie-elektrode bedraagt ca +/- 5 mV voor een Ag/AgCl in 1.0 m KCl-type danwel 32 mV +/- 5 mV in verzadigde KCl-type, beide gemeten ten opzichte van een meetelektrode met 1.0 m KCl in de binnenbuffer. In de tijd stabiele AS-waarde betekenen een goed werkende referentie-elektrode. Aan het eind van de levensduur zal de AS-waarde verlopen. De referentie-elektrode moet vervangen worden als het verloop tussen opeenvolgende calibraties meer wordt dan de geëiste nauwkeurigheid : bijvoorbeeld binnen 0.2 pH nauwkeurig, betekent dat de AS niet meer dan circa 12 mV mag verlopen tussen calibraties. Soms is het echter de meetelektrode die het verloop van de AS-waarde veroorzaakt. Processen waar de meetelektrode onderhevig is aan temperatuurschokken of voortdurend hoge temperaturen (>80°C) zorgen ervoor dat op termijn de binnenbuffer verontreinigd raakt met stoffen die uit het pH-glas geloofd worden. Deze stoffen hopen op in het hermetisch afgesloten reservoir in de elektrode. In eerste instantie is dat niet merkbaar, maar raakt de binnenbuffer verzadigd dan verloopt de AS-waarde.

Wat geeft een goede indicatie van vervuiling of vergiftiging van de elektrode?

De on-line gemeten IMPEDANTIE-waarden zijn een zeer krachtige indicatie van de conditie van de elektroden. De meetelektrode heeft een impedantie in het MOhm bereik. Een nieuwe referentie-elektrode heeft een impedantie van 1-3 kOhm, gemeten in een pH-buffer. In processen zoals demi-water is de gemeten impedantie-waarde normaal vaak veel meer dan 100 kOhm. Met name oplopende impedantie-waarden zijn een goede indicatie van vervuiling of vergiftiging van de referentie-elektrode. Bij vervuiling is reiniging van de elektrode gewenst. Vergiftiging betekent vervangen. Komt vervuiling of vergiftiging vaak/te vaak voor dan biedt een uitstromende, navulbare elektrode uitkomst.

Tot zover pH