

在线 pH 分析仪在氯化钠盐水中的应用

摘要： 本文针对氯碱及氯产品生产中高浓度氯化钠盐水 pH 值测量的腐蚀、结晶、污染、非常温等多种复杂特点，着重介绍了 pH 在线分析仪玻璃电极、电极护套的选择和应用，介绍了安装和维护经验。

关键词： 高浓度盐水 pH 测量 双膜 pH 电极 电极护套 安装维护

赢创三征（营口）精细化工有限公司是一个精细化工生产企业，主导产品三聚氯氰。公司自备有 6 万吨/年烧碱生产装置。生产中氯化钠盐水的在线 pH 测量占有很重要的地位，工艺流程中有几十个在线 pH 测量点。pH 分析仪大部分为梅特勒-托利多公司（METTLER-TOLEDO）的产品。经过几年的实践验证，针对生产中氯化钠盐水的测量和不断的改进，选择合适的 pH 电极以及与其配套的仪表和材料对测量结果准确、延长使用寿命、减少维护量、环保等要求具有极其重要的作用。我公司选择的分析仪较好的起到了指导生产的作用。

我公司的氯化钠盐水具有浓度较高、含有游离氯、温度相对较高等特点，部分工序氯化钠盐水还具有易结晶、粘稠、颗粒物质、内部成分比较复杂的特性，相比一些水处理行业 pH 系统选择和应用要难一些。因此，测量电极及电极护套结构的选择是十分重要的问题，是涉及到测量成败的关键因素。

pH 检测部分的仪表器件选择和维护不好会影响其正常使用，甚至于安装后几天就因为测量不准确和腐蚀等原因下线。

工业中大量使用的是玻璃电极 pH 分析仪。一般的玻璃电极在线 pH 分析仪由显示转换单元（变送器）和测量发送单元（传感器）以及连接电缆三部分组成。三部分组成关键的是测量发送单元的选择。测量发送单元一般由电极护套和电极二部分构成。

在线 pH 分析仪玻璃电极的应用选择

我公司的某生产工艺，反应后的盐水介质温度较高、氯化钠含量 18% 以上、含有游离氯、含有悬浮的碳灰、含有一定的氰根和有机物质。

尽可能在介质常温条件使用玻璃电极。 被测介质的温度较高，玻璃电极的使用寿命会比温度较低情况下下降而且维护时不安全。玻璃电极的使用温度一般在 5~60℃ 内使用，超出这个范围，玻璃膜的电阻变化较大。温度升高，膜电阻减小。制造厂提供的技术指标，玻璃电极的使用上限温度有 95℃，有 130℃ 等。为了提高玻璃电极使用寿命，在工艺条件允许的情况下，70~80℃ 以上的介质温度，采用旁通的取样方式，用板式换热器换热等方式降低被测介质的温度；低于上述温度采用直接测量方式。

要选择合适的膜电阻、玻璃膜材质、玻璃电极结构、电解液及浓度、隔膜等。 电极的选择对于测量的准确性、可靠性、寿命至关重要。

根据被测液体存在颗粒状的盐粒，对于温度变化范围不大的测量场合，尽量选择玻璃膜较厚的电极。 玻璃电极抗冲击较弱，现场使用中经常由于校正拆卸电极；还有的情况为密封环老化变形在拆卸和安装过程中损坏电极；也有的工况由于结晶流动在液体中冲撞碰碎电极玻璃膜。当然，首先要根据被测介质的性质选择合适的膜电阻。玻璃膜厚度越厚抗冲击性能越好，不易破碎，尤其是氯化钠盐水温度降低较多或停车再开车时液体中含有结晶的盐粒，对于电极玻璃膜的破坏不可忽视。

针对不同的测量介质和测量范围，选择不同的敏感膜玻璃材质。用氧化锂材料的玻璃敏感膜，有着较宽的测量范围。含锂玻璃的碱误差据资料介绍要在 pH=14 以上才出现碱误差。高碱的玻璃电极比较适合氯化钠盐水的 pH 测量，相比钠玻璃膜降低了 Na⁺的对测量的干扰。

根据被测介质温度变化范围选择是否带温度电极的 pH 电极 在一定的温度范围内，温度变化 10℃，pH 变化 0.15。温度影响 pH 的准确测量，一般情况需要温度补偿，选择带有温度补偿元件的复合电极。如果确有需要还可外置温度热电阻测量元件，不一定非要选择带温度元件的三合一电极。笔者在部分测量中，没有选择带温度元件的电极。在温度变化范围较大的测点，在管路的表面贴敷一支热电阻元件，用普通导线连接到变送器上，代替电极内的温度元件。表面贴敷的热电阻与管道或设备进行保温处理，基本上反映被测液体的温度变化。经过实际效果验证，很好用，且价格也不贵。

针对氯化钠盐水的特点选择电极结构 对于我公司的氯化钠盐水含有游离氯，ClO⁻等能与氯化钾反应生成沉淀物。这些沉淀物往往沉积在玻璃电极的隔膜上。双盐桥和双膜 pNa/pH 电极结构能够很好的解决这些问题。双盐桥电极内部填充不与 ClO⁻反应的电解质溶液，使得参比液与被测溶液分开。而双膜 pNa/pH 电极使用盐水中的钠离子作为参比基准，不再需要隔膜孔，因此不会有任何氧化物或沉淀物损坏参比系统。同样，也可避免由隔膜堵塞造成的不稳定和漂移。

我公司选择双盐桥 HA465 玻璃电极和双膜 pNa/pH InPro 4850i 智能电极。现场实际应用中，这几种电极能够很好的完成测量任务。我公司在高盐溶液中双盐桥 pH 电极的使用年限一般在 1.5 年左右。

近几年我们陆续选择了智能自诊断玻璃电极，对于长期生产稳定运行、减轻维护工作量以及环境保护都起到了较大作用。

传感器安装方式、护套及结构形式的选择

除了实验室采用直接插入式以外，工业现场 pH 大都采用护套安装方式。pH 电极与护套一起构成 pH 传感器。传感器部分的现场安装方式有顶插式、侧插式、流通式。护套的结构又可分为伸缩式和固定式两种。一般在塔器、釜器、容器等采用顶插式和侧插式，管道安装选用流通式，流通式的流动方向有底进侧出、水平。底进侧出的流通方式好处在于电极能够浸没液体中。水平方向要注意不能正立安装，保持电极与垂直方向有 15~60°夹角，防止电极球头触不到液体。还要注意填充型电极的电解液的容器的加液口在电极的上方，要保证倾斜的角度不至于使得电解液外漏。

护套的结构有固定式和伸缩式。固定式护套应用很普遍。伸缩式护套除了价格稍高以外有很多优点，可以随时调换、维修校正电极，十分适合在管道上的直接安装。METTLER-TOLEDO 有款护套 Infit777 非常适合在线更换检修电极。当把电极拔出时，护套的密封件完全将介质封堵，没有泄露。不仅方便电极的更换、校验，而且很环保没有液体外泄，尤其适合介质温度不高直接在管道上的安装。既不需要旁通形式，亦不需要无谓的动力消耗。我公司近几年伸缩式护套应用较多。

护套的材质金属、非金属的选择。根据盐水系统的特点，温度较高、存在游离氯等，我们金属护套选用钛材质。护套本体材质 TA2，法兰或螺纹连接带有密封面的材质 TA9 或钛钯合金，防止钛的缝隙腐蚀。非金属护套选择 PFA 衬里或者本体是 PVDF 的材质。钛材质的护套垫片不能选用 PTFE 材质的垫片。

传感器的密封材料选择。密封环一般有两处，电极和护套的密封，另一处是护套和工艺设备或管路的密封。密封环的材质有多种，有硅橡胶、氟橡胶等等。在盐水系统选择氟橡胶的密封环。

在线 pH 分析仪连接电缆的选择

将 pH 传感器和 pH 变送器连接的电缆不容忽视。由于玻璃电极的高阻抗，连接电缆的长度、材料和接口都要重视。大家知道，玻璃电极的内阻很高约为 $10^9\Omega$ 左右，作为变送器的输入阻抗要达到 $10^{12}\Omega$ 左右。这样高的输入阻抗，任何外界的变化如电磁干扰、接线、脏污都会反映到测量结果，都会引起较大的测量误差。一般的 pH 分析仪都配有专用电缆，而且长度都有限制。为了维护和更换电极方便，选择带有接口的可拆下电缆线比较方便，更换电极不用拆卸变送器的接线。数字智能电极的校验可以不在现场进行，拿来一支知道零点和斜率的智能电极连接到变送器中就能立即使用分析仪了。应用十分方便，只是要注意电缆的绝缘，维护时不得接触到其它潮湿、脏污的物质。保持高的绝缘电阻，保持绝缘体和接线端子的清洁干燥，防止污染。接口的插头一般选用镀金的接触面，防止氧化。

pH 变送器的选择

pH 变送器基本功能是将 pH 传感器的高阻抗 mV 信号经过变送器零点和斜率补偿显示被测介质的 pH 数值信号以及转换出标准的过程信号。一般的工业用 pH 变送器精度、重复性等技术指标都不是难题，差不多都能达到要求，只是在一些变送器的长期运行的可靠性方面存在差距。根据现场的使用环境、防爆等级、电源要求选择变送器。校准方式有一点、两点和现场过程校准，方便选择。近年来的智能化 pH 变送器有了很多的如自动校验、自动维护、无线通讯等新功能，配合智能电极还有即插即用、寿命诊断等在使用周期内的诊断功能。

在线 pH 分析仪的安装与维护

pH 测量的精确性还依赖于维护，pH 分析仪的维护和选型同样重要。

没有使用的或临时下线的 pH 电极要浸泡在 3mol/L 氯化钾溶液中。笔者曾做过一个塑料槽子，槽内盛有 3mol/L 氯化钾溶液，盖子的表面钻透有多孔，将没有使用的多个电极插放孔中，使得电极浸泡在溶液之中，大大的保证了电极玻璃膜不至于干涸。

电极使用前用蒸馏水浸泡活化形成水化胶层。

防止电极反向压差。在现场使用仪表风经过减压连接到 pH 电极的压力补偿口，保证电极内的压力大于外界的压力。但压力过高，渗出的电解液多，需要经常补充，浪费较大。双膜 pNa/pH 电极完全密封，不需要填充电解液和加压过程。

pH 电极变送器的量程选择。主要是根据 pH 被测范围确定量程，尽量选择在线性范围内。大家知道 pH 的曲线在 2~12 范围内接近线性，如果是中性液体可以设定为 2~12；偏酸、偏碱的液体测量把量程分别设定为 0~10；4~14 使得两点校正曲线更接近线性。

分析仪的校验

pH 电极使用一段时间都会漂移、老化，这大部分是与电极玻璃膜内外胶层结构渐进变化有关。表现为反应迟缓，不能正确反映缓冲液的 pH 值。根据被测介质的 pH 范围选择合适的标准溶液，尽量使用两点校准。即选择和被测溶液 pH 值接近的标准溶液。

结束语

要得到正确的 pH 测量值，首先依据被测介质的化学成分、温度、压力、pH 的范围、污染、安装方式、电解液、电极寿命、抗损坏能力等诸多因素先选择好 pH 传感器部分；然后依据所需要的维护、校验、精度、智能化、通讯、使用环境等选择 pH 变送器、连接电缆；其次是加强安装维护、设置有经验的专门、专职技术人员、根据工艺状况、准确性要求和维护经验确定合理的校验周期。总之，现代化工业生产 pH 测量点越来越多，越来越重要，pH 的选择和应用必须得到足够的重视，这对于经济效益、社会效益以及未来效益有着积极重要的作用。

（作者：孙广军）