

Электрохимия OHAUS в вопросах и ответах



Оглавление

I. Вопросы и ответы об измерении уровня pH	4
1. Что такое pH? Как измеряется уровень pH?	4
2. Что означают эти часто встречающиеся коды ошибок?.....	6
3. С чего начинать устранение неисправностей в pH-метрах?	6
4. Какие правила необходимо соблюдать при работе с буферными растворами?	7
5. Почему при проверке pH-электрода на экране отображается "— — —"?	8
6. Каковы основные причины нестабильных измерений pH?.....	8
7. Какая группа буферных растворов используется по умолчанию? Можно ли ее поменять?.....	8
8. Как следует хранить электроды?	8
9. Какие pH-электроды следует использовать?	9
10. Сколько может прослужить электрод?.....	9
II. Вопросы и ответы о проводимости	10
1. Что такое проводимость?.....	10
2. Что такое автоматическая температурная компенсация?	11
3. Что такое эталонная температура?	11
4. Зачем нужна калибровка?	11
5. Что такое конечная точка (в автоматическом и ручном режиме)?.....	11
6. Что такое константа кондуктометрической ячейки для кондуктометрических электродов Ohaus?	11
7. Как выбрать кондуктометрический электрод?	12
8. Как выбрать раствор для калибровки кондуктометрических электродов?	12
9. Почему кондуктометр показывает "- - -"?	12
10. Одинаковы ли показания проводимости при калибровке и измерении?	12
III. Вопросы и ответы о растворенном кислороде.....	13
1. Что такое растворенный кислород?.....	13

2. Как откалибровать кислородомер?	13
3. Какие факторы влияют на содержание растворенного кислорода?	14
4. Какие факторы влияют на измерения содержания растворенного кислорода?	14
5. Как подготовить к работе электрод кислородомера?	15
6. Как хранить электроды кислородомера?	15
Приложение 1. Группы буферных растворов.....	17
Приложение 2. Выбор рН-электродов.....	18
Приложение 3. Значения проводимости для разной температуры	18

I. Вопросы и ответы об измерении уровня pH

1. Что такое pH? Как измеряется уровень pH?

а) pH и pH-чувствительные электроды

По определению, уровень pH равен отрицательному логарифму концентрации ионов водорода.

(Точнее говоря, логарифму активности ионов водорода.)

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Из этого уравнения следует, что при изменении концентрации ионов H_3O^+ в десять раз значение pH изменяется на единицу. Вот почему важно уметь измерять даже небольшие изменения уровня pH в образце.

Для измерения уровня pH необходим измерительный инструмент, чувствительный к присутствию ионов водорода, от числа которых зависит значение pH.

Таким инструментом служит датчик со стеклянной мембраной, чувствительной к ионам водорода. Исследователь погружает его в изучаемый раствор и наблюдает за реакцией.

Однако потенциал чувствительного к уровню pH электрода сам по себе не позволяет вычислить значение pH. Для этого требуется второй датчик. Он дает эталонный сигнал или потенциал для датчика pH. По разнице потенциалов этих двух электродов мы можем определить значение pH для изучаемого раствора. Первый датчик называется pH-электродом, а второй — электродом сравнения.

В настоящее время часто используются датчики с двумя электродами: pH-электродом и электродом сравнения. Такие датчики называются комбинированными электродами, или электродами типа «2-в-1».

Все перечисленные типы электродов отличаются друг от друга и обладают собственными важными свойствами.

б) Калибровка

pH-электроды необходимо регулярно калибровать. Рекомендуется проводить калибровку по крайней мере раз в день перед началом работы. В процессе калибровки определяется крутизна и сдвиг характеристики электрода.

Крутизна и сдвиг характеристики входят в качестве коэффициентов в уравнение Нернста:

$$E = E_0 + 2,3RT / n F * \lg [H_3O^+] = E_0 + 2,3RT / n F * pH$$

$$\text{Крутизна} = 2,3RT / n F$$

$$\text{Сдвиг} = \text{должен быть } 0 \text{ мВ при } pH = 7$$

Рис. 1. Крутизна и сдвиг характеристики pH-электрода.

Калибровка необходима, чтобы уточнить истинные значения крутизны и сдвига характеристики электрода для данной измерительной системы. Калибровочная кривая затем используется, чтобы установить связь измеренных величин мВ электрода с уровнем pH исследуемого раствора.

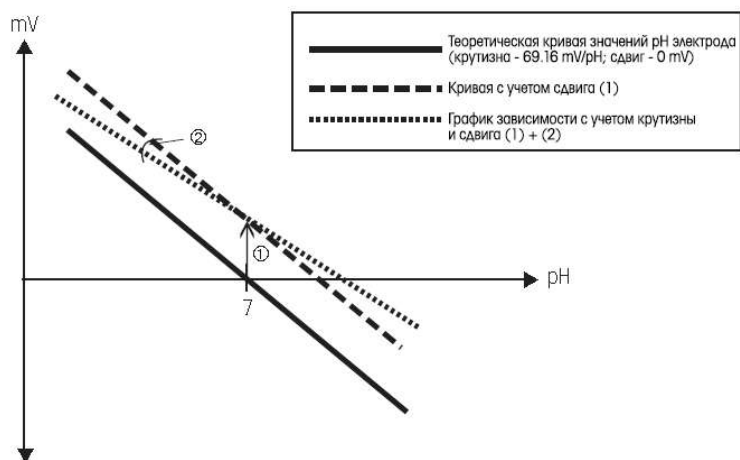



Рис. 2. Связь между величиной мВ, измеренным рН-электродом, и уровнем рН в образце. Показаны теоретическая кривая, кривая с компенсацией сдвига и кривая с компенсацией крутизны и сдвига.

в) Ожидаемая точность измерений

Точность измерений зависит от разных факторов, в том числе от точности буферных растворов, используемых для калибровки, применения температурной компенсации, использования соответствующего электрода, подходящего для данного образца, а также от того, хватило ли электроду времени для достижения равновесия, точно ли задана в рН-метре конечная точка/точка измерения и т. д. Если измерения проводятся с большой тщательностью, можно достичь точности $\pm 0,05$ единиц рН.

2. Что означают эти часто встречающиеся коды ошибок?

Err2	Измеренные значения вне диапазона	Проверьте прибор, кабель, электрод, калибровку и температуру образца.
Err4	Сдвиг вне диапазона Сдвиг больше 60 мВ или меньше -60 мВ	Убедитесь, что в датчик залит подходящий и свежий буферный раствор; почистите или замените рН-электрод.
Err5 / 	Крутизна вне диапазона	Убедитесь, что в датчик залит подходящий и свежий буферный раствор; почистите или замените рН-электрод.
Err6	Прибор не может распознать буферный раствор	Убедитесь, что в датчик залит подходящий и свежий буферный раствор; проверьте, не использовался ли буферный раствор дважды.

3. С чего начинать устранение неисправностей в рН-метрах?

Выход показаний за пределы шкалы, неизменность показаний или полное их отсутствие обычно говорят о неисправности рН-метра или кабеля.

Чтобы определить место неисправности, выполните следующие шаги.

Шаг 1. Проверьте, включается ли рН-метр. Если нет, замените батарею (только для модели ST300) или проверьте источник питания.

Шаг 2. Переключите прибор в режим «mV». Проверьте потенциал с помощью перемычки. Прибор должен показать 0 мВ (в пределах точности прибора).

Если это не так, убедитесь, что прибор заземлен или включен в розетку.

Шаг 3. Подключите имитатор электродной системы и проверьте показания при pH 4,01, 7,00 и 10,00. Показания должны быть равны примерно 0 мВ и ± 180 мВ соответственно. Если показания отличаются, может потребоваться возврат к заводским настройкам или ремонт.

Шаг 4. Проверьте все соединения. Если кабель электрода отсоединяется, проверьте его, заменив на идентичный. Если у электрода несъемный кабель, убедитесь, что при сгибании кабеля уровень напряжения не меняется.

Если проверки показали, что прибор или кабель неисправны, обратитесь за помощью к поставщику.

4. Какие правила необходимо соблюдать при работе с буферными растворами?

Используйте только свежий буферный раствор.

- Емкости с буферными растворами должны быть всегда плотно закупорены. Взятый из емкости раствор следует использовать сразу же и только один раз.
- Не допускайте попадания грязи в емкость с буферным раствором.
- Храните калибровочные буферные растворы при комнатной температуре.
- Не оставляйте емкости с буферным раствором под прямыми солнечными лучами.
- Не используйте калибровочные буферные растворы, если срок их годности истек или если в них попала грязь.

5. Почему при проверке рН-электрода на экране отображается "— — —"?

Возможные причины: повреждение электрода, повреждение прибора, использование раствора с истекшим сроком годности или загрязнение.

6. Каковы основные причины нестабильных измерений рН?

На уровень рН влияют изменения температуры. Лучше производить измерения при постоянной температуре.

Химические реакции или изменения концентрации образцов тоже могут привести к изменению рН, например, в летучих средах. Поэтому измерения необходимо проводить по возможности быстро, и для предотвращения протекания реакций в образцах следует соблюдать условия хранения.

Если при первом измерении точка стабилизации не была достигнута на момент снятия показаний, результаты последующего измерения не совпадут с первым.

У старых или поврежденных электродов уровень сигнала иногда колеблется и воспроизводимость результатов может быть плохой.

7. Какая группа буферных растворов используется по умолчанию? Можно ли ее поменять?

По умолчанию используется группа 4-7-10. Можно выбрать другую группу (см. приложение 1).

8. Как следует хранить электроды?

Электроды лучше всего хранить в растворе 3М КСl. Не опускайте колбу электрода в воду и не вытирайте ее.

Для обслуживаемых электродов, имеющих систему сравнения AgCl, в качестве электролита для дозаправки электрода используйте 3М КСl.

Старение электродов: Если время отклика электрода, погруженного в свежий

буферный раствор, превышает одну минуту, электрод необходимо активировать или заменить на новый.

9. Какие рН-электроды следует использовать?

Для работы с образцами, имеющими разные физические или химические свойства, могут потребоваться разные типы электродов. Например, для водопроводной воды, очищенной воды или органических веществ.

См. приложение 2.

10. Сколько может прослужить электрод?

рН-электроды — это расходные материалы. На их срок службы влияют разные факторы: частота использования, условия ухода, физические и химические свойства образцов, температура и т. д.. В среднем рН-электрод, который используется для работы с обычными веществами, служит около года. При работе с сильными кислотными, щелочными, корродирующими, горячими веществами, а также при неправильном уходе электрод может прослужить только несколько месяцев или даже недель.

II. Вопросы и ответы о проводимости

1. Что такое проводимость?

Проводимость — параметр, описывающий способность вещества проводить электрический ток. Проводимость измеряется в сименсах на сантиметр (См/см), но это большая величина, и на практике обычно используются миллисименсы на сантиметр (мСм/см) или микросименсы на сантиметр (мкСм/см). Проводимость чистой воды обычно меньше 10 мкСм/см.

В промышленных системах отопления и охлаждения используется обратная вода. Высокое содержание растворенных в воде твердых веществ ведет к образованию в заводских системах осадка и накипи. Измерение проводимости показывает, насколько эффективно работают эти системы, в особенности бойлеры и градирни. Состояние бассейнов и других систем замкнутого контура тоже контролируют этим методом.

В химической промышленности изменение проводимости сточных вод быстро указывает на утечки. Аналогичным образом с помощью измерения проводимости выявляется загрязнение окружающей среды промышленными стоками.

В химических процессах используется особо чистая вода с низкой проводимостью. Изменение проводимости говорит о загрязнении воды.

Проводимость растворов обеспечивают ионы H^+ и OH^- . Поэтому датчики проводимости (кондуктометры) используются в системах нейтрализации кислых и щелочных вод.

Кондуктометр может определить общее содержание растворенных веществ, соленость, удельное сопротивление и другие параметры.

Общее содержание растворенных веществ (total dissolved solids) сокращенно именуется TDS. Когда в воде содержится много растворенных веществ, уровень TDS — высокий.

Соленость — доля растворенных в морской воде твердых веществ по отношению к самой воде. Соленость морской воды составляет в среднем 35 ‰, или 35 промилле. Промилле — единица измерения солености, которая соответствует одной тысячной доле.

2. Что такое автоматическая температурная компенсация?

Это автоматическая регулировка прибором отображаемого значения проводимости для устранения влияния изменений температуры. Для этого в датчике проводимости имеется встроенный термистор.

3. Что такое эталонная температура?

Все значения проводимости для сравнения приводятся к определенной температуре. Обычно это 20 °C или 25 °C.

4. Зачем нужна калибровка?

Калибровка необходима для сохранения точности. При калибровке электрода определяется нулевая точка и еще одна базовая точка. При этом используется стандартный калибровочный раствор, чьи характеристики ближе всего к ожидаемому диапазону характеристик образцов. Для оптимальной работоспособности калибровку следует проводить регулярно.

5. Что такое конечная точка (в автоматическом и ручном режиме)?

В автоматическом режиме измерений прибор дожидается стабилизации показателя. Затем показания на дисплее фиксируются и выводится окончательный результат. В ручном режиме оператор должен сам зафиксировать показания на дисплее, нажав клавишу после стабилизации показателя.

6. Что такое константа кондуктометрической ячейки для кондуктометрических электродов Ohaus?

Константа кондуктометрической ячейки — постоянный параметр, связанный с сечением и длиной кондуктометрического электрода.

Для электрода Ohaus STCON3 константа кондуктометрической ячейки составляет от 1,5 до 2 / см, а для электрода Ohaus STCON3 — от 0,05 до 0,1 / см.

7. Как выбрать кондуктометрический электрод?

Для образцов с низкой проводимостью используйте кондуктометрические электроды STCON7 с рекомендованным диапазоном измерений от 0,02 до 200 мкСм/см.

Электрод STCON3 с рекомендованным диапазоном измерений от 70 мкСм/см до 200 мСм/см предназначен для обычных образцов.

8. Как выбрать раствор для калибровки кондуктометрических электродов?

Кондуктометрические электроды калибруются по одной точке, поэтому перед началом измерений следует выбрать точку для калибровки с проводимостью, по возможности близкой к проводимости образца. У кондуктометров ST300С и ST3100С по четыре точки калибровки, а у кондуктометра ST3100М — пять. Смотрите следующую таблицу:

Номер модели	Точки калибровки
ST3100С	10 мкСм/см, 84 мкСм/см, 1413 мкСм/см, 12,88 мСм/см
ST300С	10 мкСм/см, 84 мкСм/см, 1413 мкСм/см, 12,88 мСм/см
ST3100М	10 мкСм/см, 84 мкСм/см, 500 мкСм/см, 1413 мкСм/см.

9. Почему кондуктометр показывает " - - -"?

Это означает, что измеренное прибором значение проводимости лежит за пределами шкалы. Причины могут быть следующими: а) ошибочная калибровка в воздухе; б) уровень раствора недостаточен и все четыре металлических кольца кондуктометрического электрода не погружены в раствор. Эту неисправность можно устранить возвращением прибора к заводским настройкам, как описано в инструкции по эксплуатации, или повторной калибровкой.

10. Одинаковы ли показания проводимости при калибровке и измерении?

Кондуктометр калибруется по реальной электрической проводимости при текущей температуре. После калибровки и возвращения в режим измерений показываемое на экране значение проводимости приводится к температуре 25 °С.

По умолчанию кондуктометр использует компенсационный коэффициент 2 %.

Соответствующая проводимость для разных температур приведена в таблице приложения 2.

III Вопросы и ответы о растворенном кислороде

1. Что такое растворенный кислород?

Растворенный кислород (РК) — растворенный в жидкости молекулярный кислород. Уровень РК измеряется в мг/л или в процентах. На содержание растворенного кислорода влияет множество факторов: температура, давление, соленость и т. д. В электрохимических методах измерения важен также расход пробы через датчик.

В современных кислородомерах используются три метода измерения: полярографический, гальванический и оптический. Полярографический и гальванический методы называют электрохимическими методами анализа.

В полярографическом методе на электродах создается разность потенциалов. Кислород диффундирует через мембрану, анод испускает электроны, а катод принимает их, в результате чего создается ток. На аноде протекает реакция $4Ag + 4Cl^- = 4AgCl + 4e^-$, на катоде $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$. Полярографические электроды предварительно поляризуются. В оригинальном методе реакции были следующими: на аноде $2Zn = 2Zn^{2+} + 4e^-$, на катоде $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Оптический метод основан на явлении гашения флуоресценции. В процессе измерения растворенный кислород не поглощается.

2. Как откалибровать кислородомер?

Калибровка кислородомеров обычно производится по одной точке при 100 % насыщении. При малом содержании кислорода (меньше 2 мг/л) необходимо провести калибровку и по нулевой точке.

3. Какие факторы влияют на содержание растворенного кислорода?

- а) Растворимость кислорода зависит от температуры, давления и количества растворенной в воде соли. На содержание кислорода влияет расход пробы.
- б) Изменения температуры могут повлиять на растворимость кислорода. Например, при повышении температуры газ выделяется из раствора и его содержание понижается.
- в) Атмосферное давление тоже влияет на растворимость газов. Согласно закону Генри, растворимость газа пропорциональна парциальному давлению газа над жидкостью. Поэтому при измерении необходимо вводить поправку за атмосферное давление.
- г) При постоянной температуре растворимость уменьшается примерно на 1 % с увеличением содержания соли на 100 мг/л. Поэтому при измерении количества растворенного кислорода в соленой воде необходимо вводить поправку на соленость.
- д) Влияние расхода пробы проявляется главным образом в электрохимических методах измерения содержания растворенного кислорода. При протекании реакции на электродах поглощается кислород, поэтому для измерения необходим определенный расход пробы.

4. Какие факторы влияют на измерения содержания растворенного кислорода?

а) Калибровка системы

У современных приборов воздушную калибровку следует проводить ежедневно. Для проверки нулевой точки содержания кислорода иногда используется стандартный раствор, приготовленный из сульфата натрия.

Это быстрая, простая и надежная процедура. Кислород из воздушного слоя снаружи мембраны, покрывающей катод, не улетучивается, поэтому воздух является идеальным стандартным раствором.

б) Измерение образцов

Поместите датчик в образец и дайте выровняться температуре. Перемешивайте в течение 30–60 секунд и зафиксируйте показания, когда они стабилизируются. В зависимости от состояния датчика, температуры и содержания кислорода, на измерение может потребоваться от 30 секунд до двух минут.

с) Помехи

Любое загрязнение мембраны повлияет на результаты. Чтобы снизить вероятность роста водорослей, хранить датчики лучше во влажной атмосфере, а не в воде.

При работе с маслами и суспензиями потребуется более частая чистка датчика. Сильные растворители, кислоты и щелочи могут повредить датчик. Присутствие других газов (хлора, закиси и окиси азота и др.) тоже может повлиять на измерение количества кислорода.

Сернистые соединения (например, H₂S и SO₂) тоже влияют на измерения, как и инертные газы (неон и др.).

d) Окисление электрода

При продолжительном контакте с H₂S и SO₂ катод может окислиться. Анод при окислении темнеет. Это снижает чувствительность и может даже помешать калибровке системы.

Окислившийся серебряный анод можно восстановить вымачиванием в течение ночи в 3 % растворе нашатырного спирта. Анод и катод можно отполировать чистящими средствами.

e) Погрешности измерения

Погрешности измерения вызывают следующие причины:

- 1) Приборные погрешности: нелинейность прибора, неверные поправки на соленость или температуру.
- 2) Ошибки пользователя при калибровке и измерении.
- 3) Ошибки калибровки, вызванные неподходящими стандартными растворами и неучтенными колебаниями температуры и атмосферного давления.

5. Как подготовить к работе электрод кислородомера?

Внутри пленочной оболочки полярографического электрода ST20D необходимо залить стандартный раствор, а затем в течение не менее 20 минут проводить поляризацию.

Проверьте, не загрязнена ли пленочная оболочка. Если грязь есть, замените оболочку (не для модели STDO11).

6. Как хранить электроды кислородомера?

ST20D	ST20D	Полярографический	Вытереть и хранить после промывки в чистой воде
-------	-------	-------------------	---

STDO11	ST300D	Гальванический	Хранить в 10 % растворе NaCl.
STDO21	ST400D	Оптический	Промыть чистой водой и хранить с установленным увлажняющим колпачком. Не вытирать. В противном случае перед использованием выдержать в чистой воде по крайней мере несколько часов.

Приложение 1. Группы буферных растворов

Группа буферных растворов **b1** — стандарт США

Температура, °C	pH1,68	pH4,01	pH7,00	pH10,00
5	1,67	4,01	7,09	10,25
10	1,67	4,00	7,06	10,18
15	1,67	4,00	7,04	10,12
20	1,68	4,00	7,02	10,06
25	1,68	4,01	7,00	10,01
30	1,68	4,01	6,99	9,97
35	1,69	4,02	6,98	9,93
40	1,69	4,03	6,97	9,89
45	1,70	4,05	6,97	9,86
50	1,71	4,06	6,96	9,83

Группа буферных растворов **b2** — европейский стандарт

Температура, °C	pH2,00	pH4,01	pH7,00	pH9,21	pH11,00
5	2,02	4,01	7,09	9,45	11,72
10	2,01	4,00	7,06	9,38	11,54
15	2,00	4,00	7,04	9,32	11,36
20	2,00	4,00	7,02	9,26	11,18
25	2,00	4,01	7,00	9,21	11,00
30	1,99	4,01	6,99	9,16	10,82
35	1,99	4,02	6,98	9,11	10,64
40	1,98	4,03	6,97	9,06	10,46
45	1,98	4,04	6,97	9,03	10,28
50	1,98	4,06	6,97	8,99	10,10

Группа буферных растворов **b3** — JJG119

Температура, °C	pH1,68	pH4,00	pH6,86	pH9,18	pH12,46
5	1,67	4,00	6,95	9,39	13,21
10	1,67	4,00	6,92	9,33	13,01
15	1,67	4,00	6,90	9,28	12,82
20	1,68	4,00	6,88	9,23	12,64
25	1,68	4,00	6,86	9,18	12,46
30	1,68	4,01	6,85	9,14	12,29
35	1,69	4,02	6,84	9,11	12,13
40	1,69	4,03	6,84	9,07	11,98
45	1,70	4,04	6,83	9,04	11,83
50	1,71	4,06	6,83	9,02	11,70

Приложение 2. Выбор рН-электродов

Таблицы для подбора электродов

Приложение 3. Значения проводимости для разной температуры

T(°C)	10 мкСм/см	84 мкСм/см	1413 мкСм/см	12,88 мСм/см
5	6,1 мкСм/см	53 мкСм/см	896 мкСм/см	8,22 мСм/см
10	7,1 мкСм/см	60 мкСм/см	1020 мкСм/см	9,33 мСм/см
15	8,0 мкСм/см	68 мкСм/см	1147 мкСм/см	10,48 мСм/см
20	9,0 мкСм/см	76 мкСм/см	1278 мкСм/см	11,67 мСм/см
25	10,0 мкСм/см	84 мкСм/см	1413 мкСм/см	12,88 мСм/см
30	11,0 мкСм/см	92 мкСм/см	1552 мкСм/см	14,12 мСм/см
35	12,1 мкСм/см	101 мкСм/см	1667 мкСм/см	15,39 мСм/см